



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103657648 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210336543. 1

(22) 申请日 2012. 09. 12

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 侯明 窦美玲 梁栋 邵志刚
衣宝廉

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

B01J 23/652 (2006. 01)

H01M 4/92 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种燃料电池催化剂 Pt/WO₃/C 的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种燃料电池催化剂 Pt/WO₃/C 的制备方法。该催化剂以 XC-72 作为活性组分载体，以 Pt 纳米粒子为主活性组分，以介孔 WO₃ 为助剂，催化剂中 Pt 的质量分数为 10~30%，Pt 和 W 的摩尔比为 1:0.1~1:1。其制备方法是将已还原的 Pt/乙二醇浆料浇注于添加了介孔金属氧化物 WO₃ 的碳载体上，得到 Pt/WO₃/C 电催化剂，介孔 WO₃ 采用分子筛模板法制备。制备出的 Pt/WO₃/C 可作为质子交换膜燃料电池阴极和阳极催化剂。

1. 一种燃料电池催化剂 Pt/WO₃/C 的制备方法,所述催化剂是以 XC-72 作为载体,以 Pt 纳米粒子为活性组分,以 WO₃ 为助剂,催化剂中 Pt 的质量分数为 10~30%, Pt 和 W 的摩尔比为 1:0.1~1:1;其特征在于:

(1) 以介孔氧化硅分子筛为模板,加入 W 前驱体,于溶液中,通过浸渍的方法制备介孔金属氧化物 WO₃;

(2) 将上述介孔金属氧化物 WO₃ 与碳载体均匀分散于非水溶剂中,得到 WO₃ 与碳载体的混合浆料;

(3) 将氯铂酸溶解于乙二醇溶液中,滴加氢氧化钠的乙二醇溶液将 pH 调至 9~13;其中氢氧化钠的乙二醇溶液浓度为 1~4M, Pt 在乙二醇溶液中浓度为 0.0005M~0.005M;

(4) 采用微波加热法将上述溶液中的 Pt 前驱体还原,冷却搅拌至室温;

(5) 将上述还原的 Pt/乙二醇浆料加入于所述介孔 WO₃ 与碳载体的混合溶液中, Pt 和 W 的摩尔比为 1:0.1~1:1;

滴加硝酸溶液使体系 pH ≤ 3, 搅拌 24~48h 后,静置 3~6 天;

硝酸溶液浓度为 0.1~2.5M;

(6) 将所得悬浊液经离心、洗涤、真空干燥后,得到最终产物 Pt/WO₃/C 催化剂。

2. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述助剂 WO₃ 是以氧化硅分子筛为模板制备的介孔金属氧化物,于溶液中,将 W 前驱体浸渍到氧化硅孔道内,通过蒸发、焙烧后,刻蚀除去氧化硅模板制备而成;所述方法制备的介孔金属氧化物 WO₃ 复制了模板剂介孔分子筛的孔道结构。

3. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:

(1) 以介孔氧化硅分子筛为硬模板,将分子筛均匀分散于非水溶剂中,加入可溶性钨前驱体,搅拌使其充分溶解,钨前驱体盐溶于乙醇中的金属摩尔浓度为 0.03~1.0M,氧化硅与金属钨的摩尔比控制在 1~10;

所述分子筛是各种去除表面活性剂的氧化硅分子筛,如 SBA-15、KIT-6 或 MCM-41;所述的可溶性钨前驱体为硅钨酸;所述的非水溶剂为无水乙醇;

(2) 将上述溶液在 10~50°C 下搅拌 12~48h,在 20~80°C 下蒸干溶剂后,获得钨前驱体与氧化硅的复合固体粉末;

(3) 在空气或氧气气氛下,将上述固体粉末高温焙烧,焙烧温度 300~800°C,程序升温速率 1~5°C min⁻¹,焙烧时间 3~8h,获得金属氧化物 WO₃ 与氧化硅的复合体;

(4) 将复合体加入到 HF 或 NaOH 溶液中,以 HF 或 NaOH 溶液为氧化硅的刻蚀剂,除去上述金属氧化物 WO₃ 与氧化硅复合体的氧化硅成分,分离,固体产物用水洗涤后置于 40~80°C 的真空烘箱中,得到最终产物金属氧化物 WO₃;HF 或 NaOH 溶液的浓度为 1~40%,处理时间为 5~48h,温度为 10~60°C,金属氧化物与氧化硅复合体中的氧化硅与 HF 或 NaOH 的摩尔比为 0.01~1.0。

4. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的非水溶剂为无水乙醇或乙二醇,碳载体于其中的摩尔浓度为 0.1~0.5M。

5. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述微波法包括连续微波和间隙微波法,20~50 毫升溶液采用微波功率 50~100W;

其中连续微波加热时间为 0.5~5min;

间隙微波法为加热 5 ~ 20s, 间隙停止 5 ~ 20s, 重复 3 ~ 15 次。

6. 按照权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于: 所述真空干燥温度为 40 ~ 80° C, 干燥时间为 5 ~ 24h。

7. 按照权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(5) 滴加硝酸溶液使体系 pH=1-3。

一种燃料电池催化剂 Pt/WO₃/C 的制备方法

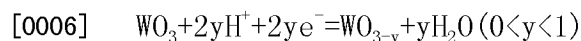
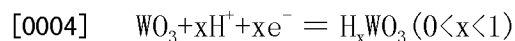
技术领域

[0001] 本发明涉及一种燃料电池催化剂 Pt/WO₃/C 的制备方法,具体地说是以 XC-72 作为活性组分载体,以 Pt 纳米粒子为主活性组分,以介孔 WO₃ 为助剂,其制备方法是将已还原的 Pt/乙二醇浆料浇注于添加了介孔金属氧化物 WO₃ 的碳载体材料上,得到 Pt/WO₃/C 电催化剂,介孔 WO₃ 采用分子筛模板法制备。本发明的催化剂可用作质子交换膜燃料电池阴极和阳极催化剂,可广泛应用于燃料电池领域。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 作为一种新型的能源转化装置,具有操作温度低、无污染、比功率大、响应迅速等优点,已成为世界各国竞相研究和开发的热点技术。金属 Pt 以其高的电催化活性和化学稳定性,广泛应用于燃料电池催化剂的活性组分。但是由于金属 Pt 资源稀少,价格昂贵,造成低温燃料电池制造成本高;同时,Pt 催化剂选择性差,易受阳极燃料中微量的 CO 毒化,降低输出性能,限制了其广泛应用。因此,制备具有高催化活性同时抗 CO 中毒的燃料电池催化剂具有重要的实际意义。在传统的贵金属催化剂中添加或掺杂过渡金属氧化物,可以改善催化剂的抗 CO 中毒性能,提高电催化性能。近年来一些金属氧化物作助催化剂在燃料电池催化剂中得到了广泛的研究,例如 TiO₂, SnO₂, CeO₂, WO₃ 等。

[0003] 有关文献研究报道表明 WO₃ 可以显著增强 Pt/C 催化剂的电催化活性和抗 CO 中毒性能。WO₃ 具有较好的电子导电性和离子导电性能,在酸性溶液中可形成一种非化学计量比导电的化合物钨青酮,可在较低电位下释放出质子(见反应式 1 和 2);同时,WO₃ 在酸性环境中相当稳定,并且具有优异的抗 CO 性能。因此,将 WO₃ 掺杂或添加到 Pt/C 催化剂中制备成 Pt/WO₃/C 用于质子交换膜燃料电池阳极催化剂,WO₃ 与 Pt 可形成一定的协同催化作用,提高其氢氧化催化活性,同时增强其抗 CO 性能。(N. P. Lebedeva, V. Rosca, G. J. M. Janssen, CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported Pt/WO₃ catalyst. *Electrochimica Acta* 55(2010)7659-7668.)



[0008] 将 Pt/WO₃/C 催化剂用作质子交换膜燃料电池阴极,当 Pt 不能和 Nafion 充分接触时,WO₃ 可充当质子导体,促进氧还原过程中质子的传导,增加三相反应界面,从而提高电池阴极性能。Sun 等人制备了高分散的 Pt/WO₃/C 催化剂,并将其用作质子交换膜燃料电池阴极,结果表明掺杂了 WO₃ 的 Pt/C 复合催化剂在氧还原性能上要优于未掺杂的 Pt/C 催化剂(Z. Sun, H. C. Chiu, A. C. C. Tseung. Oxygen reduction on teflon bonded Pt/WO₃/C Electrode in sulfuric acid. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4(2001) E9-E12)。

[0009] 目前,对于Pt/WO₃/C的制备方法主要有两种,一种是将WO₃的前驱体和Pt/C催化剂混合,在酸性条件下制得Pt-WO₃/C催化剂。该方法制备的催化剂,WO₃并未直接参与Pt催化剂形成过程(Joongpyo Shim, Chang-Rae Lee, Hong-Ki Lee, Ju-Seong Lee, Elton J. Cairns, Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. J. Power Sources, 102(2001)172-177.)。另一种方法是通过两步法合成Pt/WO₃/C催化剂,先通过固相法合成WO₃/C复合载体材料,然后再将Pt前驱体通过浸渍还原、硼氢化钠或氢气还原法负载在复合载体上(Jilei Ye, Jianguo Liu, Zhigang Zou, Jun Gao, Tao Yu. Preparation of Pt supported on WO₃-C with enhanced catalytic activity by microwave-pyrolysis method. J. Power Sources 195(2010)2633-2637)。采用浸渍-还原法制备担载型Pt催化剂需要在碱性条件下高温还原,由于WO₃可溶于浓热的强碱性(如氢氧化钠)溶液中,这个方法对于制备Pt/WO₃/C催化剂并不完全适用。采用硼氢化钠还原时,Pt颗粒易发生团聚,难以控制Pt粒子的大小,因此在Pt担量相对较高时无法获得Pt粒子均一分散的催化剂。而当Pt前驱体在氢气气氛中高温还原时(T. Maiyalagan, B. Viswanathan. J. Power Sources. 2008, 175, 789-793),由于WO₃向Pt表面迁移,易覆盖Pt纳米颗粒上的活性位。

[0010] WO₃的形貌和尺寸是改进催化剂分散性和稳定性的有效方法。控制形貌除了可以提高催化剂的分散性和催化活性,还可以提高氧化物的抗氧化能力和抗溶解性能。现有报道中,WO₃作为助剂制备Pt/WO₃/C催化剂,多以纳米粒子形式存在。我们以氧化硅分子筛为硬模板制备的介孔WO₃纳米簇作为助剂,采用一种微波还原浇注法制备了Pt/WO₃/C催化剂,这种催化剂具有高的氢氧化和氧还原活性,可作为质子交换膜燃料电池阳极和阴极催化剂。目前,国内外尚未见这类材料,特别是用于质子交换膜燃料电池催化剂中的报道。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种燃料电池催化剂Pt/WO₃/C的制备方法。

[0012] 该催化剂中以XC-72作为活性组分载体,以Pt纳米粒子为活性组分,以介孔WO₃为助剂。其制备方法是将已还原的Pt/乙二醇浆料浇注于添加了介孔金属氧化物WO₃的碳载体材料上,得到Pt/WO₃/C电催化剂,介孔WO₃采用分子筛模板法制备。本发明制备的催化剂可作为质子交换膜燃料电池阴极和阳极催化剂。

[0013] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0014] (1)以介孔氧化硅分子筛为模板,加入W前驱体,于溶液中,通过浸渍的方法制备介孔金属氧化物WO₃;

[0015] (2)将上述介孔金属氧化物WO₃与碳载体均匀分散于非水溶剂中,得到WO₃与碳载体的混合浆料;

[0016] 所述的非水溶剂为无水乙醇或乙二醇;

[0017] 碳载体于其中的摩尔浓度为0.1~0.5M。

[0018] (3)将氯铂酸溶解于乙二醇溶液中,滴加氢氧化钠的乙二醇溶液将pH调至9~13;其中氢氧化钠的乙二醇溶液浓度为1~4M,Pt在乙二醇溶液中浓度为0.0005M~0.005M;

[0019] (4)采用微波加热法将上述溶液中的Pt前驱体还原,冷却搅拌至室温;

[0020] 所述微波法包括连续微波和间隙微波法,20~50毫升溶液采用微波功率50~

100W；

[0021] 其中连续微波加热时间为 0.5 ~ 5min；

[0022] 间隙微波法为加热 5 ~ 20s, 间隙停止 5 ~ 20s, 重复 3 ~ 15 次。

[0023] (5) 将上述还原的 Pt/乙二醇浆料加入于所述介孔 WO_3 与碳载体的混合溶液中, Pt 和 W 的摩尔比为 1:0.1~1:1；

[0024] 滴加硝酸溶液使体系 pH=1-3, 搅拌 24 ~ 48h 后, 静置 3 ~ 6 天；

[0025] 硝酸溶液浓度为 0.1 ~ 2.5M；

[0026] (6) 将所得悬浊液经离心、洗涤、真空干燥后, 得到最终产物 Pt/ WO_3 /C

[0027] 催化剂。

[0028] 所述真空干燥温度为 40 ~ 80° C, 干燥时间为 5 ~ 24h。

[0029] 上述步骤(1)所述催化剂助剂 WO_3 是以氧化硅分子筛为模板制备的介孔金属氧化物, 于溶液中, 将 W 前驱体浸渍到氧化硅孔道内, 通过蒸发、焙烧后, 刻蚀除去氧化硅模板制备而成; 所述方法制备的介孔金属氧化物 WO_3 复制了模板剂介孔分子筛的孔道结构。其特征在于:

[0030] (1) 以介孔氧化硅分子筛为硬模板, 将分子筛均匀分散于非水溶剂中, 加入可溶性钨前驱体, 搅拌使其充分溶解, 钨前驱体盐溶于乙醇中的金属摩尔浓度为 0.03 ~ 1.0M, 氧化硅与金属钨的摩尔比控制在 1 ~ 10；

[0031] 所述分子筛是各种去除表面活性剂的氧化硅分子筛, 如 SBA-15、KIT-6 或 MCM-41；

[0032] 所述的可溶性钨前驱体为硅钨酸；

[0033] 所述的非水溶剂为无水乙醇。

[0034] (2) 将上述溶液在 10 ~ 50° C 下搅拌 12 ~ 48h, 在 20 ~ 80° C 下蒸干溶剂后, 获得钨前驱体与氧化硅的复合固体粉末；

[0035] (3) 在空气或氧气气氛下, 将上述固体粉末高温焙烧, 焙烧温度 300 ~ 800° C, 程序升温速率 1 ~ 5° C min⁻¹, 焙烧时间 3 ~ 8h, 获得金属氧化物 WO_3 与氧化硅的复合体；

[0036] (4) 将复合体加入到 HF 或 NaOH 溶液中, 以 HF 或 NaOH 溶液为氧化硅的刻蚀剂, 除去上述金属氧化物 WO_3 与氧化硅复合体的氧化硅成分, 分离, 固体产物用水洗涤后置于 40 ~ 80° C 的真空烘箱中, 得到最终产物金属氧化物 WO_3 ; HF 或 NaOH 溶液的浓度为 1 ~ 40%, 处理时间为 5 ~ 48h, 温度为 10 ~ 60° C, 金属氧化物与氧化硅复合体中的氧化硅与 HF 或 NaOH 的摩尔比为 0.01 ~ 1.0。

[0037] 本发明较好的实施条件是:

[0038] 所述助剂介孔 WO_3 是以氧化硅分子筛为模板制备, 具有大的比表面积 (30 ~ 100m²g⁻¹), 均一的孔道结构与高的热稳定性, 有利于 Pt 纳米粒子的分散。

[0039] 所述助剂介孔 WO_3 具有较好的电子导电性和快离子导电性能, 尤其是其水合化合物往往具有质子导电性能, 同时在酸性条件下亦相当稳定, 有利于催化剂活性的提高。

[0040] 所述的非水溶剂为无水乙醇或乙二醇, 可提高载体材料的分散程度。

[0041] 所述的还原方法采用微波法, 可有效控制 Pt 前驱体的还原。

[0042] 静置过程中, 将发生 Pt 纳米颗粒的 Oswald 老化, 有利于 Pt 粒子的均匀担载。

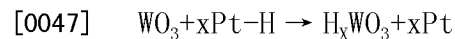
[0043] 本发明的优点主要体现在:

[0044] 本发明利用微波还原浇注法制备 Pt/ WO_3 /C 催化剂, 与现有的合成方法比较具有快

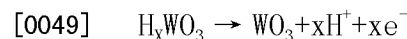
速、简单、节能和经济等优点,不仅可实现 Pt 纳米粒子的均匀担载,同时也避免了催化剂助剂及载体材料在高温状态下可能发生的变化。

[0045] 本发明获得的 Pt/WO₃/C 催化剂以介孔金属氧化物 WO₃ 作为助剂,所述介孔 WO₃ 反向复制了介孔氧化硅的孔道结构,呈现纳米簇状结构,纳米簇由平行的纳米棒组成,纳米棒直径约为 8~9nm。在 Pt/WO₃/C 催化剂的合成过程中,加入的介孔 WO₃ 纳米簇,可细化 Pt 纳米颗粒的粒径(粒径达 1.5~2.0nm),有利于其在载体上高分散。

[0046] 本发明获得的 Pt/WO₃/C 催化剂以介孔金属氧化物 WO₃ 作为助剂,所述介孔 WO₃ 在酸性溶液中可形成一种非化学计量比的化合物钨青酮,有利于氢的吸脱附过程,对于氢氧化反应,可与 Pt 协同催化(见反应 3 和 4),有助于提高催化剂的氢氧化活性。



[0048] (3)



[0050] (4)

[0051] 本发明获得的 Pt/WO₃/C 催化剂以介孔金属氧化物 WO₃ 作为助剂,所述介孔 WO₃ 在酸性溶液中可形成一种非化学计量比的化合物 W 氢酮,可在较低电位下释放出质子,当 Pt 不能和 Nafion 充分接触时,WO₃ 可充当质子导体,增加三相反应界面,使 Pt 的表面活性位点利用率提高,从而提高氢氧化和氧还原催化活性,有助于提高电池性能。

[0052] 本发明获得的 Pt/WO₃/C 催化剂比 Pt/C 催化剂具有更高的氢氧化和氧还原催化活性,更好的抗 CO 性能,作为质子交换膜燃料电池的电催化剂可广泛应用。

[0053] 本发明制备的燃料电池催化剂 Pt/WO₃/C 在质子交换膜燃料电池阴极和阳极侧应用。

附图说明

[0054] 图 1. 介孔 WO₃ 的 XRD 图谱。

[0055] 图 2. Pt/C 及 Pt/WO₃/C (Pt :W=1:0.21, 1:0.42, 1:0.84) 催化剂的 XRD 谱图。

[0056] 图 3. (a)WO₃, (b)Pt/C, (c)Pt/WO₃/C (Pt :W=1:0.21), (d)Pt/WO₃/C (Pt :W=1:0.42) 和 (e)Pt/WO₃/C (Pt :W=1:0.84) 催化剂的 TEM 图。

[0057] 图 4. Pt/WO₃/C (Pt :W=1:0.21) 催化剂的 EDX 图。

[0058] 图 5. Pt/C 与 Pt/WO₃/C 催化剂 (Pt :W=1:0.21, 1:0.42, 1:0.84) 的循环伏安曲线,电解液为 0.5M H₂SO₄,扫描范围为 0 ~ 1.2V vs. NHE,扫描速度为 50mV s⁻¹。

[0059] 图 6. Pt/C 与 Pt/WO₃/C 催化剂 (Pt :W=1:0.21, 1:0.42, 1:0.84) 的氧还原曲线,电解液为 0.5M H₂SO₄,扫描范围为 0.2 ~ 1.0V vs. NHE,扫描速度为 5mV s⁻¹,转数为 1600rpm min⁻¹。

[0060] 图 7. 质子交换膜燃料电池的极化曲线,催化剂分别为 Pt/C 与 Pt/WO₃/C (Pt :W=1:0.21, 1:0.42, 1:0.84) 催化剂,阴阳极 Pt 担载量皆为 0.2mgcm⁻²,电极面积 5cm²,测试温度 60° C,压力 0.05MPa,阴阳极均饱和增湿,氢气流量为 20ml min⁻¹,氧气流量为 100ml min⁻¹。

具体实施方式

[0061] 实施例 1

[0062] 采用连续微波法制备 Pt/WO₃/C 催化剂,具体实施方法为:

[0063] 以 SBA-15 为模板制备介孔金属氧化物 WO₃,具体实施方法为:2g SBA-15 充分分散于 40mL 乙醇溶液中,加入 6g 金属前驱体硅 W 酸,充分搅拌后蒸干溶剂,将所得粉末材料移入管式炉中,空气中 600° C 焙烧 4h,程序升温速率 2° C min⁻¹。冷却后,用质量浓度 15%HF 除去氧化硅模板,离心分离,去离子水洗涤 4~6 次,40° C 干燥 12h,得到纳米簇状结构的介孔金属氧化物 WO₃,其 XRD 图谱(如附图 1)结果表明所制备的 WO₃ 具有高度的结晶性,TEM 形貌表征可以看到所制备的介孔金属氧化物 WO₃ 呈现纳米簇状结构,纳米簇由平行的纳米棒组成,纳米棒直径约为 8~9nm (如附图 3)。

[0064] 称取 46.8mg XC-72 与 3.2mg 介孔 WO₃ 充分分散于 10mL 乙醇溶液中,超声 1h,搅拌 2h,得到介孔 WO₃ 与碳载体的混合溶液。将 3.4ml 氯铂酸 / 乙二醇溶液(3.7mg ml⁻¹)与 30ml 乙二醇搅拌混合均匀,令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.21。然后滴加 2M 氢氧化钠 / 乙二醇溶液至 pH=10,将其放置微波炉中连续微波加热 1min 后,自然降至室温,得到 Pt/乙二醇浆料。将上述还原的 Pt/乙二醇浆料逐滴浇注于含有介孔 WO₃ 的碳载体上,加入 2M 硝酸使溶液 pH=2,搅拌 36h 后,静置 3 天。将所得悬浊液经离心、洗涤、60° C 真空干燥 8h 后,得到最终产物 Pt/WO₃/C,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.21),Pt 担量为 20%。

[0065] 作为比较,在合成溶液中不加入介孔 WO₃ 纳米簇,用上述相同的方法合成 Pt/C 催化剂(铂的质量分数为 20%)。

[0066] 实施例 2

[0067] 用与实施例 1 相同的方法进行实验,但改变投料比,令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.42,合成 Pt/WO₃/C 催化剂,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.42)

[0068] 实施例 3

[0069] 用与实施例 1 相同的方法进行实验,但改变投料比,令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.84,合成 Pt/WO₃/C 催化剂,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.84),按实施例 1、2、3 所制备的催化剂从 XRD 图谱上可检测到 Pt 和 WO₃ 及 C 的存在,如附图 2。从 TEM 图上也可以看到 WO₃ 加入后,Pt 和 WO₃ 均匀的分散在碳载体材料上,Pt 粒径约为 1.5~2nm,如附图 3。

[0070] 实施例 4

[0071] 用与实施例 1 相同的方法进行实验,但采用乙二醇做溶剂分散介孔 WO₃ 和 XC-72,合成 Pt/WO₃/C 催化剂。从 EDX 图中可检测到 Pt 和 W 的存在(如图 4)。

[0072] 实施例 5

[0073] 将实施例 1、2、3 中制备的 Pt/WO₃/C 催化剂于室温下用循环伏安法(CV)和氧还原(ORR)测试表征催化剂的电化学性能。将 1ml 异丙醇和 50 μ L 的 Nafion[®]溶液(5wt%)加入到 5mg 待测催化剂中,超声分散均匀。然后用微量进样器移取 10 μ L 浆料,分四次涂于面积为 0.1256cm² 的玻碳电极表面,红外灯下烘干。采用三电极体系常温下测试,电解质溶液为 0.5mol L⁻¹ 的硫酸溶液,测试催化剂的循环伏安时,其扫描范围为 0-1.2V 相对于标准氢电极(vs. NHE),扫描速度为 50mV s⁻¹。氧还原测试时,扫描范围为 0.2-1.0V vs. NHE,扫描速度为 5mV s⁻¹,转速为 1600rpm min⁻¹。其 CV 和 ORR 曲线如图 5 和图 6 所示,可以看到,Pt/WO₃/C 相对于 20%Pt/C 催化剂具有更高的氢氧化和氧还原活性。

[0074] 实施例 6

[0075] 将实施例 1、2、3 中制备的 Pt/WO₃/C 催化剂作为质子交换膜燃料电池阴极和阳极催化剂,将其和 5%的 Nafion[®]溶液、乙醇超声混合均匀后,刷涂于 Torry 炭纸表面,60° C 烘干 2h,分别作为质子交换膜燃料电池的阴极和阳极,两侧 Pt 担量均为 0.2mg cm⁻²。将阴极和阳极置于 Nafion[®] 212 膜的两侧,在 140° C,10atm 下,压制成膜电极。

[0076] 电池评价参数如下:操作温度 60° C,阴阳极增湿温度为 65° C,0.05M Pa 下操作,氢气流量为 20ml min⁻¹,氧气流量为 100ml min⁻¹,电极有效面积为 5cm²。

[0077] 测试结果:由 Pt/WO₃/C 作为质子交换膜燃料电池阴阳极催化剂组装的电池,图 7 为其在 60° C,0.05M Pa 操作时的极化曲线,相对 20%Pt/C 电极,获得了高的电池性能和功率密度。

[0078] 实施例 7

[0079] 采用间隙微波法制备 Pt/WO₃/C 催化剂,具体实施方法为:

[0080] 称取 46.8mgXC-72 与 3.2mg 介孔 WO₃ 充分分散于 10mL 乙醇溶液中,超声 1h,搅拌 2h,得到介孔 WO₃ 与碳载体的混合溶液。将 3.4ml 氯铂酸/乙二醇溶液(3.7mg ml⁻¹)与 30ml 乙二醇搅拌混合均匀,令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.21。然后滴加 2M 氢氧化钠/乙二醇溶液至 pH=10,将其放置微波炉中间隙微波加热,即加热 10s,停 10s,重复 6 次,降至室温,得到 Pt/乙二醇浆料。将上述还原的 Pt/乙二醇浆料逐滴浇注于含有介孔 WO₃ 的碳载体上,加入 2M 硝酸使溶液 pH=2,搅拌 36h 后,静置 3 天。将所得悬浊液经离心、洗涤、60° C 真空干燥 8h 后,得到最终产物 Pt/WO₃/C,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.21),Pt 担量为 20%。

[0081] 实施例 8

[0082] 用与实施例 7 相同的方法进行实验,但改变投料比,令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.42,合成 Pt/WO₃/C 催化剂,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.42)。

[0083] 实施例 9

[0084] 用与实施例 7 相同的方法进行实验,但改变投料比,令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.84,合成 Pt/WO₃/C 催化剂,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.84)。

[0085] 实施例 10

[0086] 作为比较,按常规浸渍还原法制备 Pt/WO₃/C 催化剂,具体步骤为:称取 46.8mg XC-72 与 3.2mg 介孔 WO₃ 充分分散于 30mL 乙二醇溶液中,超声 1h,搅拌 2h,得到介孔 WO₃ 与碳载体的混合溶液,加入 3.4ml 氯铂酸/乙二醇溶液(3.7mg ml⁻¹),令 Pt 和 W 摩尔比为 1:0.21。然后滴加 2M 氢氧化钠/乙二醇溶液至 pH=10,将上述混合溶液放置微波炉中连续微波加热 1min 后,自然降至室温。加入 2M 硝酸使溶液 pH=2,搅拌 36h 后,静置 3 天。将所得悬浊液经离心、洗涤、60° C 真空干燥 8h 后,得到最终产物 Pt/WO₃/C,记为 Pt/WO₃/C(Pt:W=1:0.21),Pt 担量为 20%。经表征可知由常规浸渍还原法所制备的催化剂 Pt 纳米颗粒粒径约为 2~4nm,将制备的 Pt/WO₃/C 催化剂作为质子交换膜燃料电池阴阳极催化剂组装成电池(具体电极制备方法及电池评价参数与实施例 6 相同),在电压为 0.6V 时,电流密度为 1000mA cm⁻²,功率密度达 0.6W cm⁻²。

[0087] 相对于常规方法,本发明方法所制备的 Pt/WO₃/C 催化剂获得了较小的粒径,约为 1.5~2.0nm。将其作为质子交换膜燃料电池阴阳极催化剂组装电池,获得了更高的电池性能和功率密度,在电压为 0.6V 时,电流密度为 1190mA cm⁻²,功率密度为 0.72W cm⁻²,如图 7 所示。

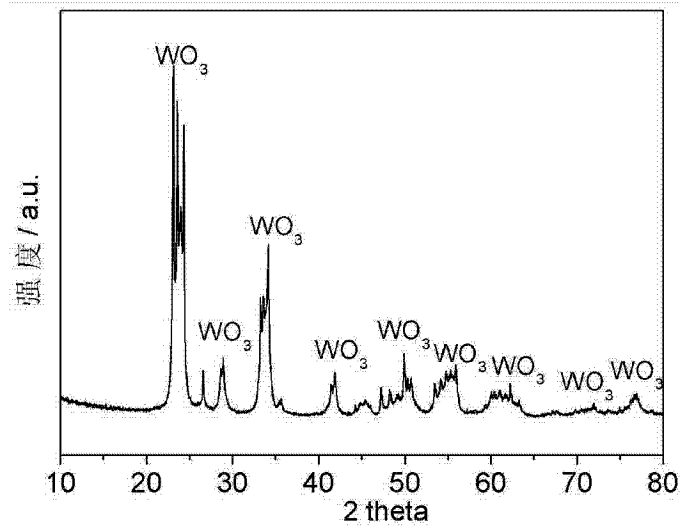


图 1

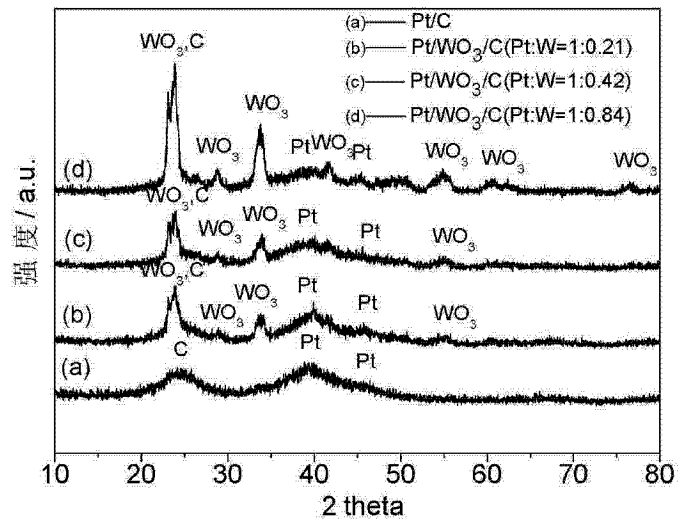


图 2

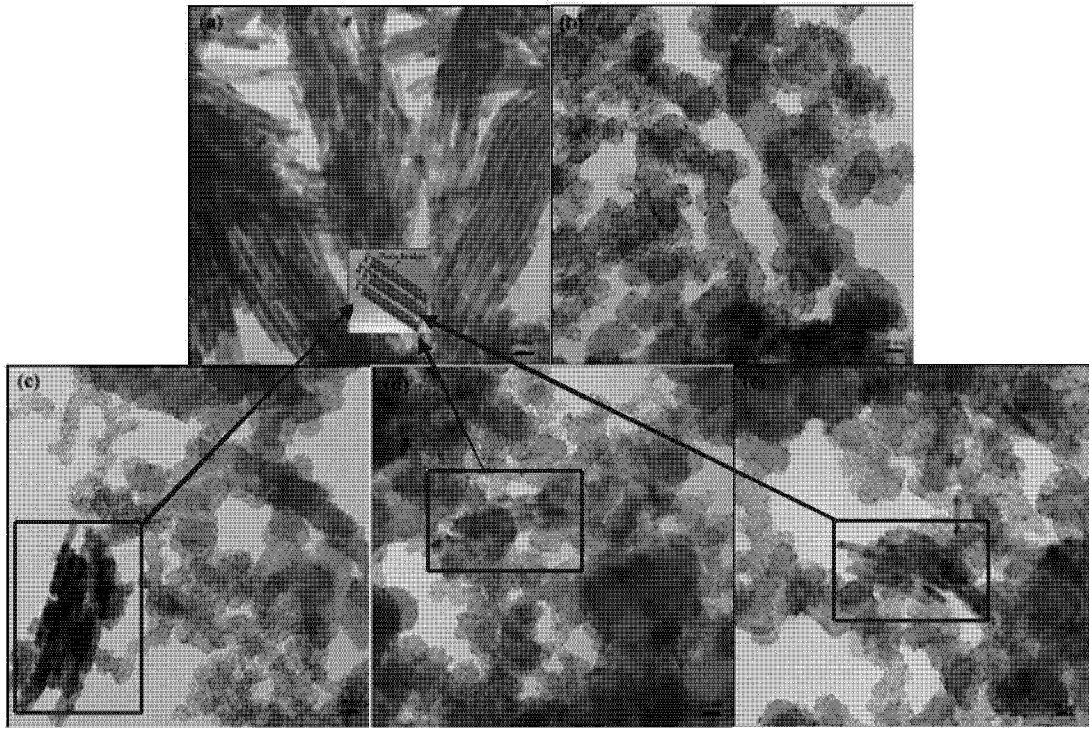


图 3

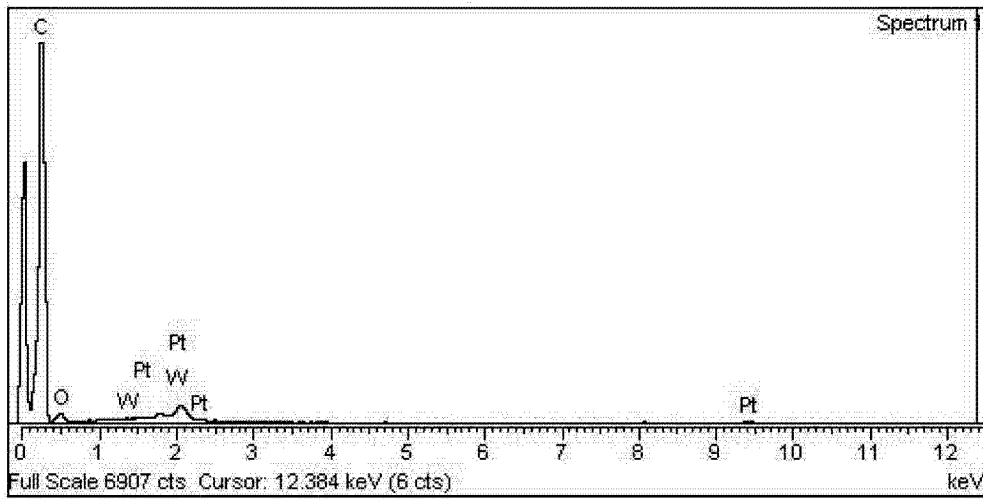


图 4

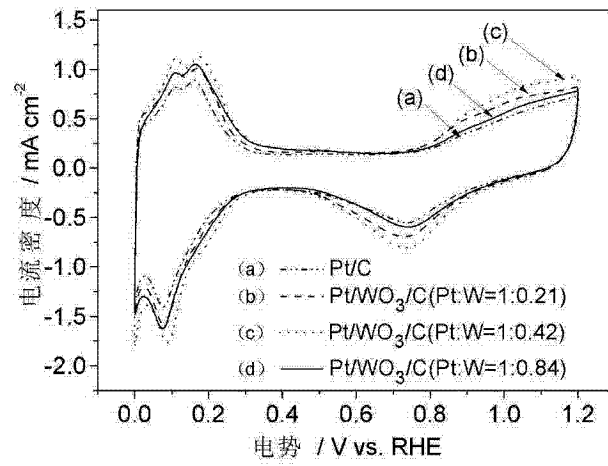


图 5

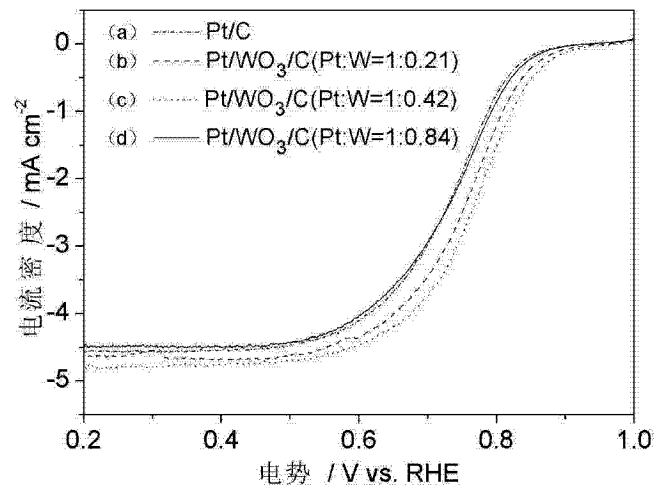


图 6

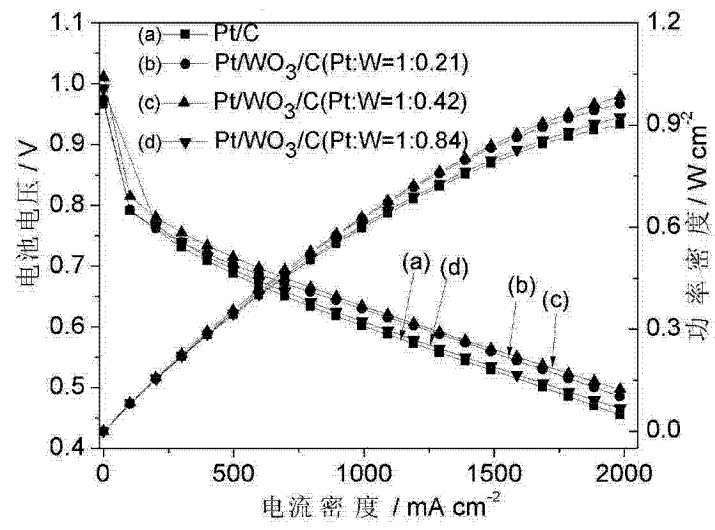


图 7