



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103041823 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201210524321. 2

(22) 申请日 2012. 12. 07

(71) 申请人 大连科诺催化有限公司

地址 116033 辽宁省大连市甘井子区张前路
666 号

(72) 发明人 陈安尚 邱再明 孙冰峰

(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

B01J 23/89(2006. 01)

H01M 4/92(2006. 01)

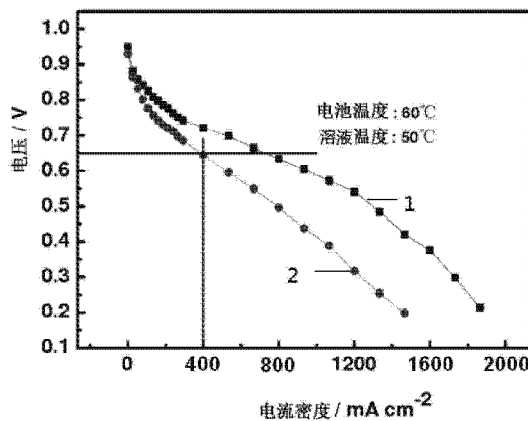
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,载体是活性炭、石墨碳、炭黑或介孔碳的一种,活性组份是 PdM₁@PtM₂, PdM₁是核, PtM₂是壳, M₁和 M₂分别是 Fe、Cu、Co、Ni 等的一种金属或两种以上金属以任意比例的组合而成。活性组份 PdM₁@PtM₂占催化剂总质量的 20 ~ 50%, 贵金属钯铂占催化剂总质量的 1 ~ 5%, 钯占催化剂总质量的 0. 5 ~ 3%, 铂占催化剂总质量的 0. 5 ~ 2%, 催化剂活性组份颗粒大小为 1-3nm。其制备过程为载体预处理, 添加有机分散保护剂制备 PdM₁/C 核, 超声分散二次添加有机分散保护剂制备 PdM₁@PtM₂/C。该方法环境污染小, 工艺简单, 多数步骤在常温常压下进行, 原料成本低廉。



1. 一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,包括载体和活性组份,所述载体为 C,其特征在于,所述活性组份为 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2$,所述 PdM_1 为核,所述 PtM_2 为壳;所述 M_1 和所述 M_2 为 Fe、Cu、Co 和 Ni 中的一种金属或两种以上金属以任意比例组合而成;所述 Pd 和所述 Pt 占所述催化剂总质量的 1 ~ 5%。

2. 如权利要求 1 所述的核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,其特征在于,所述 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2$ 占所述催化剂总质量的 20 ~ 50%。

3. 如权利要求 1 所述的核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,其特征在于,所述 M_1 和 M_2 为相同的组份或不同的组份。

4. 如权利要求 1 所述的核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,其特征在于,所述 Pd 占所述催化剂总质量的 0.5 ~ 3%,所述 Pt 占所述催化剂总质量的 0.5 ~ 2%。

5. 如权利要求 1 所述的核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,其特征在于,所述 C 为活性炭、石墨碳、炭黑或介孔碳。

6. 如权利要求 1 所述的核壳型超低钯铂燃料电池催化剂,其特征在于,所述催化剂活性组份的颗粒大小为 1-3nm。

7. 一种如权利要求 1 ~ 6 之一所述的核壳型超低钯铂燃料电池催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 所述载体的处理

将所述载体分散到乙醇液浸泡 3h,过滤,用 3 倍于所述载体质量的乙醇洗涤,然后用 5 倍于所述载体质量的水洗涤,再分散于酸溶液中处理 1 ~ 12h,加氧化还原剂处理 0.5 ~ 12h,过滤水洗干燥备用;

(2) 所述核的制备

将所述步骤(1)所得的所述载体分散于电导率 $\leq 1 \mu \text{ s/cm}$ 的去离子水中,加入有机分散保护剂,超声分散均匀后,再加入所述 Pd 和所述 M_1 的盐混合液,超声分散,加入碱调节 pH 值到 9 ~ 11,稳定 1 ~ 24h 后,加入还原剂反应 4 ~ 24h,洗涤至无氯离子,制得 PdM_1/C ;

(3) 制备 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2/\text{C}$

将所述步骤(2)制得的 PdM_1/C 加入到乙二醇溶液中,再加入有机分散保护剂,加入所述 Pt 和所述 M_2 的盐混合液,超声分散,加入碱调节 pH 值到 9 ~ 11,稳定 1 ~ 24h,转移至釜中于 90 ~ 120°C 反应 2 ~ 24h,洗涤至无氯离子,于 60 ~ 80°C 真空干燥,制得 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2/\text{C}$ 。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述酸为盐酸、硝酸或磷酸,所述酸浓度为 0.1 ~ 5mol/L。

9. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述盐为盐酸盐或硝酸盐,所述盐混合液的金属离子浓度为 10 ~ 1000mg/L。

10. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述氧化还原剂为双氧水、次氯酸钠和高氯酸之一种或两种以上组合而成,所述氧化还原剂与所述 C 的摩尔比为 1:10 ~ 100。

11. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述有机分散保护剂为 HP- β -CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠、月桂酸甘油酯、豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、邻菲罗啉 phen 和聚吡咯 ppy 的一种溶剂或两种以上溶剂以任意比例组合而成,每克所述催化剂使用所述有机分散保护剂的量为 0.005 ~ 0.08mol。

12. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述还原剂为硼氢化钠,所述硼氢化

钠与所述步骤(2)中的总金属离子的摩尔比为 5 ~ 50:1,所述硼氢化钠的浓度为 0.1 ~ 0.5mol/L。

13. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述碱为氢氧化钾、碳酸钾和磷酸钾中的一种溶液或两种以上溶液按任意比例组合而成,所述碱的质量百分比浓度是 5 ~ 25%。

一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种燃料电池催化剂,特别是涉及一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂及制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池是新能源发展战略的焦点,燃料电池是直接将化学能转化为电能而不经过热机过程,具有能量转化效率高(40 ~ 60%)、系统效率高和能量的影响小、无噪音、可连续工作、功率密度高、输出稳定、使用简便安全等特点,是未来最佳清洁能源。

[0003] 核壳型低铂催化剂是目前最为重要的一类燃料电池用催化剂,开发具有单原子核壳型结构的催化剂,可极大降低燃料电池催化剂成本和钯铂用量,可极大促进燃料电池技术的发展和商业化进程。研究最多的是铂基二元或多元催化剂,研究发现铂容易被 CO_{ads} 毒化,为了减轻毒化作用,科研人员选择第二组分或多组分添加到铂上,提高铂的电催化活性。

[0004] 中国专利 CN102593474A 公开了一种 Pd@Pt/C 燃料电池催化剂,铂壳铂与钯核钯的摩尔比为 1:(100 ~ 300),电催化活性是传统 Pd/C 催化剂的 4.18 倍。该方法虽然减少了贵金属铂但大幅增加了贵金属钯,成本依然很高,难以推广。

[0005] 中国专利 CN101359744A 公开了“一种电沉积制备超低铂催化电极的方法”,在水溶液中通过四步电沉积法将高分散的过渡金属 M(如:Cu、Co、Ni 等)纳米粒子沉积在多孔碳电极(PCE)上,然后将所得 M/PCE 电极浸入到氮气保护的铂盐溶液中,通过置换反应得到高分散的碳载超低铂含量催化电极。该方法充分发挥脉冲电沉积瞬时电流高的优势,克服了两步脉冲电沉积过程中由双电层电容充放电所导致的 M 核晶粒和 M@Pt 晶粒过大、尺寸难以控制的弊端。但此制备方法,仍然存在过程繁琐,影响因素过多,核与壳的金属质量比难以控制等一系列问题,而且铂的用量没有降低。

[0006] 中国专利 CN102500365A 公开了一种低温燃料电池的核壳结构催化剂,利用电沉积法等方法制备了 Pd@Pt/C、Ru@Pt/C、PdFe@Pt/C、PdCo@Pt/C 等催化剂,其甲醇氧化能力和养还原活性较商业 JM4100Pt/C 质量比活性最高提高幅度分别达到 10.8 倍和 8.7 倍。其中,Pt 和 Pd 占催化剂总质量的 15 ~ 25%。

[0007] 中国专利 CN102664275 公开了一种燃料电池用碳载核壳型铜钯-铂催化剂及制备方法,运用两步还原法,通过控制温度和 pH 值,使贵金属在非贵金属表面沉积,并辅以脱合金步骤,制成核壳型催化剂,提高了贵金属的利用率,但钯铂的含量仍然占 7 ~ 20%,与市场化推广的要求还有一定距离,需要进一步降低钯铂含量。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于针对燃料电池用催化剂使用贵金属钯铂量过多,制备过程复杂不易控制,金属核晶粒和金属 M@Pt 晶粒过大、尺寸难以控制的问题,提供一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂及制备方法。

[0009] 本发明的技术方案如下：

[0010] 一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂，包括载体和活性组份，所述载体为 C（即碳载体），所述活性组份为 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2$ （即钯 + 金属 M_1 和铂 + 金属 M_2 ），所述 PdM_1 为核，所述 PtM_2 为壳；所述 M_1 和所述 M_2 为 Fe、Cu、Co 和 Ni 中的一种金属或两种以上金属以任意比例组合而成；所述 Pd 和所述 Pt 占所述催化剂总质量的 1 ~ 5%。

[0011] 所述 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2$ 占所述催化剂总质量的 20 ~ 50%。

[0012] 所述 M_1 和 M_2 为相同的组份或不同的组份。

[0013] 所述 Pd 占所述催化剂总质量的 0.5 ~ 3%，所述 Pt 占所述催化剂总质量的 0.5 ~ 2%。

[0014] 所述 C 为活性炭、石墨碳、炭黑或介孔碳。

[0015] 所述催化剂活性组份颗粒大小为 1-3nm。

[0016] 一种核壳型超低钯铂燃料电池催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0017] （1）所述载体的处理

[0018] 将所述载体分散到乙醇液浸泡 3h，过滤，用 3 倍于所述载体质量的乙醇洗涤，然后用 5 倍于所述载体质量的水洗涤，再分散于酸溶液中处理 1 ~ 12h，加氧化还原剂处理 0.5 ~ 12h，过滤水洗干燥备用；

[0019] （2）所述核的制备

[0020] 将所述步骤（1）所得的所述载体分散于电导率 $\leq 1 \mu \text{S/cm}$ 的去离子水中，加入有机分散保护剂，超声分散均匀后，再加入所述 Pd 和所述 M_1 的盐混合液，超声分散，加入碱调节 pH 值到 9 ~ 11，稳定 1 ~ 24h 后，加入还原剂反应 4 ~ 24h，洗涤至无氯离子，制得 PdM_1/C ；

[0021] （3）制备 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2/\text{C}$

[0022] 将所述步骤（2）制得的 PdM_1/C 加入到乙二醇溶液中，再加入有机分散保护剂，加入所述 Pt 和所述 M_2 的盐混合液，超声分散，加入碱调节 pH 值到 9 ~ 11，稳定 1 ~ 24h，转移至釜中于 90 ~ 120℃ 反应 2 ~ 24h，洗涤至无氯离子，于 60 ~ 80℃ 真空干燥，制得 $\text{PdM}_1\text{@PtM}_2/\text{C}$ 。

[0023] 所述酸为盐酸、硝酸或磷酸，所述酸浓度为 0.1 ~ 5mol/L。

[0024] 所述盐为盐酸盐或硝酸盐，所述盐混合液的金属离子浓度为 10 ~ 1000mg/L。

[0025] 所述氧化还原剂为双氧水、次氯酸钠和 / 或高氯酸，所述氧化还原剂与所述 C 的摩尔比是 1:10 ~ 100。

[0026] 所述有机分散保护剂为 HP- β -CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠、月桂酸甘油酯、豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、邻菲罗啉 phen 和聚吡咯 ppy 的一种溶剂或两种以上溶剂以任意比例组合而成，每克所述催化剂使用所述有机分散保护剂的量为 0.005 ~ 0.08mol。

[0027] 所述还原剂为硼氢化钠，所述硼氢化钠与所述步骤（2）中的总金属离子的摩尔比为 5 ~ 50:1，所述硼氢化钠的浓度为 0.1 ~ 0.5mol/L。

[0028] 所述碱为氢氧化钾、碳酸钾和磷酸钾中的一种溶液或两种以上溶液按任意比例组合而成，所述碱的质量百分比浓度为 5 ~ 25%。

[0029] 本发明的特点：通过引入有机分散保护剂改善载体的表面化学惰性，使金属晶粒牢固且均匀的负载到载体表面，催化剂活性组份颗粒大小为 1-3nm；又引入价格低廉的金

属,结合核壳型负载方式,充分利用纳米廉价金属与纳米贵金属之间的相互作用,将廉价金属 M_1 作为与钯一样的核活性金属使用和将廉价金属 M_2 作为与铂一样的壳层活性金属使用,提高催化剂的催化活性和利用率,将铂的用量降低到 2% 以下和钯的用量降低到 3% 以下,极大的降低催化剂成本;本发明催化剂的制备工艺简单,多数步骤都在常温常压下进行,生产和原料成本低,适合推广,对燃料电池的普及有重要意义。

附图说明

[0030] 图 1 为实施例 1 制备的 $PdM_1@PtM_2$ 的 20nm 透射电镜图;

[0031] 图 2 为实施例 1 制备的 $PdM_1@PtM_2$ 的 10nm 透射电镜图;

[0032] 图 3 为采用实施例 1 制备的 $PdM_1@PtM_2/C$ 催化剂和 J-M 公司的 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 催化剂为阳极的膜电极的单电池性能对比图,其中电池温度 $60^{\circ}C$,溶液温度 $50^{\circ}C$;

[0033] 图中:1 为 $PdM_1@PtM_2/C$ 催化剂为阳极的膜电极的单电池性能曲线图,2 为 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 催化剂为阳极的膜电极的单电池性能曲线图;

[0034] 图 4 为实施例 1 制备的 $PdM_1@PtM_2/C$ 催化剂和 J-M 公司的 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 催化剂在 $0.5M H_2SO_4+0.5M CH_3OH$ 溶液中的循环伏安曲线对比图,其中金属载量 $0.03mg\ cm^{-2}$;

[0035] 图中:3 为 $PdM_1@PtM_2/C$ 催化剂在 $0.5M H_2SO_4+0.5M CH_3OH$ 溶液中的循环伏安曲线图,4 为 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 催化剂在 $0.5M H_2SO_4+0.5M CH_3OH$ 溶液中的循环伏安曲线图。

具体实施方式

[0036] 下面通过具体实施例对本发明做出说明,但本发明的保护范围不受实施例的限制。

[0037] 实施例 1

[0038] 将 10g 活性炭超声分散到 20mL 乙醇溶液(水、醇体积比为 1:1)中浸泡 3h,过滤,用 37.5mL 乙醇溶液洗涤,然后用 30mL 去离子水洗涤,再超声分散于 20mL $0.1mol/L$ 的盐酸溶液中,搅拌浸泡 12h,加 5mL 质量分数 30% 双氧水处理 0.5h,过滤水洗干燥备用。

[0039] 取已经处理好的活性炭 500mg 分散于 200mL 去离子水中,加入 $0.005mol$ 有机分散保护剂(HP- β -CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠和月桂酸甘油酯摩尔比为 1:1:1:1),超声分散均匀,再加入含有 20mg 钯和 350mg 金属 M_1 的混合盐酸盐溶液 200mL(其中, Pd^{2+} 浓度为 $100mg/L$, Fe^{3+} 浓度为 $500mg/L$, Cu^{2+} 浓度为 $800mg/L$, Ni^{2+} 浓度为 $450mg/L$),超声分散,用质量分数是 10% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 9,稳定 24h,滴加 $25mL$ 浓度为 $0.2mol/L$ 硼氢化钠(5 倍于金属离子摩尔数),反应 4h,洗涤至无氯离子得到 PdM_1/C 。

[0040] 将 PdM_1/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中,加 $0.01mol$ 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、phen、ppy 摩尔比为 1:2:1:2),超声分散,再加入含有 20mg 铂和 110mg 金属 M_2 的盐溶液 200mL(其中, Pt^{2+} 浓度为 $100mg/L$, Fe^{3+} 浓度为 $150mg/L$, Cu^{2+} 浓度为 $180mg/L$, Co^{2+} 浓度为 $220mg/L$),用质量百分比浓度为 20% 碳酸钾调节 pH 值到 10,稳定 1h,转移至反应釜中升温到 $90^{\circ}C$ 反应 24h,洗涤至无氯离子, $80^{\circ}C$ 真空干燥

得到 PdM₁@PtM₂/C。

[0041] 经测定,实施例 1 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中活性炭占总质量的 50%,钯占 2%,铂占 2%,铁占 13%,钴占 4.4%,铜占 19.6%,镍占 9%,活性颗粒大小为 1-3nm,对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.5 倍。单电池性能比较中,电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 721mAcm⁻²,比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 80%。

[0042] 如图 1 所示,从实施例 1 制备的 PdM₁@PtM₂ 的 20nm 透射电镜图可以看出,活性组份颗粒大小为 1-3nm。

[0043] 如图 2 所示,从实施例 1 制备的 PdM₁@PtM₂ 的 10nm 透射电镜图可以看出,活性组份颗粒大小为 1-3nm。

[0044] 如图 3 所示,从采用实施例 1 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂和 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 催化剂为阳极的膜电极的单电池性能对比图可以看出,采用实施例 1 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂为阳极的膜电极的单电池的电流密度显著增强。

[0045] 如图 4 所示,从实施例 1 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂和 J-M 公司的 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 催化剂在 0.5M H₂SO₄+0.5M CH₃OH 溶液中的循环伏安曲线对比图(其中金属载量 0.03mg cm⁻²)可以看出, PdM₁@PtM₂/C 催化剂的电流峰值为 2.78A 和 2.8A, Pt/C 催化剂的电流峰值为 0.73A 和 1.13A,显著超出。

[0046] 实施例 2

[0047] 将 10g 活性炭超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h,过滤,先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤,再超声分散于 20mL 0.5mol/L 的盐酸溶液中,搅拌浸泡 8h,加 10mL 质量分数 30% 双氧水处理 1h,过滤水洗干燥备用。

[0048] 取已经处理好的活性炭 500mg 分散于 200mL 去离子水中,加入 0.01mol 有机分散保护剂(HP-β-CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠和月桂酸甘油酯、phen 摩尔比为 2:1:1:2),超声分散均匀,再加入含有 30mg 钯和 300mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 150mg/L, Fe³⁺ 浓度为 400mg/L, Cu²⁺ 浓度为 700mg/L, Ni²⁺ 浓度为 400mg/L),超声分散,用质量分数是 20% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 10,稳定 20h,滴加 25mL 浓度为 0.4mol/L 硼氢化钠(10 倍于金属离子摩尔数),反应 8h,洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0049] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中,加 0.015mol 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、柠檬酸钠、丁基酚聚氧乙烯醚、phen、ppy 摩尔比为 1:3:1:1),超声分散,再加入含有 15mg 铂和 155mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 75mg/L, Fe³⁺ 浓度为 275mg/L, Cu²⁺ 浓度为 280mg/L, Co²⁺ 浓度为 220mg/L),用质量百分比浓度为 25% 碳酸钾调节 pH 值到 11,稳定 2h,转移至反应釜中升温到 100℃ 反应 20h,洗涤至无氯离子,80℃ 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0050] 经测定,实施例 2 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中活性炭占总质量的 50%,钯占 3%,铂占 1.5%,铁占 13.5%,钴占 4.4%,铜占 19.6%,镍占 8%,活性颗粒大小为 1-3nm,对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.4 倍。单电池性能比较中,电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 716mAcm⁻²,比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 79%。

[0051] 实施例 3

[0052] 将 10g 活性炭超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL 1mol/L 的盐酸溶液中, 搅拌浸泡 8h, 加 20mL 质量分数 30% 双氧水处理 2h, 过滤水洗干燥备用。

[0053] 取已经处理好的活性炭 500mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.02mol 有机分散保护剂(柠檬酸钠和月桂酸甘油酯、phen、ppy 摩尔比为 1:1:1:2), 超声分散均匀, 再加入含有 10mg 钯和 400mg 金属 M_1 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd^{2+} 浓度为 50mg/L, Fe^{3+} 浓度为 500mg/L, Cu^{2+} 浓度为 600mg/L, Ni^{2+} 浓度为 450mg/L, Co^{2+} 浓度为 450mg/L), 超声分散, 用质量分数是 5% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 9.5, 稳定 18h, 滴加 25mL 浓度为 0.8mol/L 硼氢化钠 (20 倍于金属离子摩尔数), 反应 12h, 洗涤至无氯离子得 PdM_1/C 。

[0054] 将 PdM_1/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.04mol 有机分散保护剂(HP- β -CD、邻苯二甲酸豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、phen、ppy 摩尔比为 1:1:3:1), 超声分散, 再加入含有 10mg 铂和 80mg 金属 M_2 的盐溶液 200mL (其中, Pt^{2+} 浓度为 50mg/L, Fe^{3+} 浓度为 150mg/L, Cu^{2+} 浓度为 100mg/L, Co^{2+} 浓度为 150mg/L), 用质量百分比浓度为 10% 碳酸钾调节 pH 值到 10.5, 稳定 5h, 转移至反应釜中升温到 110°C 反应 6h, 洗涤至无氯离子, 80°C 真空干燥得 $PdM_1@PtM_2/C$ 。

[0055] 经测定, 实施例 3 制备的 $PdM_1@PtM_2/C$ 催化剂中活性炭占总质量的 50%, 钯占 1%, 铂占 1%, 铁占 13%, 钴占 12%, 铜占 14%, 镍占 9%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.5 倍。单电池性能比较中, 电池工作电压为 0.65V, $PdM_1@PtM_2/C$ 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 701mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 75%。

[0056] 实施例 4

[0057] 将 10g 石墨碳超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL 2mol/L 的硝酸溶液中, 搅拌浸泡 6h, 加 2mol/L 次氯酸钠溶液 200mL 处理 16h, 过滤水洗干燥备用。

[0058] 取已经处理好的石墨碳 500mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.06mol 有机分散保护剂(HP- β -CD、邻苯二甲酸、月桂酸甘油酯摩尔比为 1:3:1:1), 超声分散均匀, 再加入含有 10mg 钯和 250mg 金属 M_1 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd^{2+} 浓度为 50mg/L, Fe^{3+} 浓度为 100mg/L, Cu^{2+} 浓度为 200mg/L, Ni^{2+} 浓度为 950mg/L), 超声分散, 用质量分数是 15% 的磷酸钾溶液调节 pH 值到 9.8, 稳定 10h, 滴加 25mL 浓度为 1.6mol/L 硼氢化钠 (40 倍于金属离子摩尔数), 反应 16h, 洗涤至无氯离子得 PdM_1/C 。

[0059] 将 PdM_1/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.04mol 有机分散保护剂(邻苯二甲酸、豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、ppy 摩尔比为 3:1:2:1), 超声分散, 再加入含有 5mg 铂和 235mg 金属 M_2 的盐溶液 200mL (其中, Pt^{2+} 浓度为 25mg/L, Fe^{3+} 浓度为 655mg/L, Cu^{2+} 浓度为 300mg/L, Co^{2+} 浓度为 220mg/L), 用质量百分比浓度为 25% 碳酸钾调节 pH 值到 11, 稳定 10h, 转移至反应釜中升温到 120°C 反应 2h, 洗涤至无氯离子, 80°C 真空干燥得 $PdM_1@PtM_2/C$ 。

[0060] 经测定, 实施例 4 制备的 $PdM_1@PtM_2/C$ 催化剂中石墨碳占总质量的 50%, 钯占 1%, 铂占 0.5%, 铁占 15.1%, 钴占 4.4%, 铜占 10%, 镍占 19%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.3 倍。单电池性能比较中, 电池工

作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 712mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 78%。

[0061] 实施例 5

[0062] 将 10g 石墨碳超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL4mol/L 的硝酸溶液中, 搅拌浸泡 2h, 加 4mol/L 次氯酸钠溶液 200mL 处理 8h, 过滤水洗干燥备用。

[0063] 取已经处理好的石墨碳 600mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.08mol 有机分散保护剂(HP-β-CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠和月桂酸甘油酯摩尔比为 1:3:1:5), 超声分散均匀, 再加入含有 5mg 钯和 300mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 25mg/L, Fe³⁺ 浓度为 500mg/L, Ni²⁺ 浓度为 1000mg/L), 超声分散, 用质量分数是 20% 的磷酸钾溶液调节 pH 值到 10.5, 稳定 5h, 滴加 25mL 浓度为 2mol/L 硼氢化钠 (50 倍于金属离子摩尔数), 反应 20h, 洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0064] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.06mol 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、ppy 各 5 摩尔), 超声分散, 再加入含有 5mg 铂和 90mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 25mg/L, Fe³⁺ 浓度为 150mg/L, Cu²⁺ 浓度为 100mg/L, Co²⁺ 浓度为 200mg/L), 用质量百分比浓度为 5% 氢氧化钾调节 pH 值到 10, 稳定 8h, 转移至反应釜中升温到 110℃ 反应 4h, 洗涤至无氯离子, 80℃ 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0065] 经测定, 实施例 5 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中石墨碳占总质量的 60%, 钯占 0.5%, 铂占 0.5%, 铁占 13%, 钴占 4%, 铜占 2%, 镍占 20%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.3 倍。单电池性能比较中, 电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 695mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 74%。

[0066] 实施例 6

[0067] 将 10g 石墨碳超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL5mol/L 的硝酸溶液中, 搅拌浸泡 12h, 加 6mol/L 次氯酸钠溶液 200mL 处理 12h, 过滤水洗干燥备用。

[0068] 取已经处理好的石墨碳 700mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.08mol 有机分散保护剂(柠檬酸钠和月桂酸甘油酯摩尔比为 1:1:3:1), 超声分散均匀, 再加入含有 10mg 钯和 200mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 50mg/L, Cu²⁺ 浓度为 600mg/L, Ni²⁺ 浓度为 400mg/L), 超声分散, 用质量分数是 10% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 9.5, 稳定 10h, 滴加 25mL 浓度为 1.6mol/L 硼氢化钠 (30 倍于金属离子摩尔数), 反应 24h, 洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0069] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.06mol 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、phen 摩尔比为 4:1:1:1), 超声分散, 再加入含有 10mg 铂和 80mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 50mg/L, Fe³⁺ 浓度为 150mg/L, Co²⁺ 浓度为 250mg/L), 用质量百分比浓度为 5% 碳酸钾调节 pH 值到 10, 稳定 12h, 转移至反应釜中升温到 100℃ 反应 6h, 洗涤至无氯离子, 80℃ 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0070] 经测定, 实施例 6 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中石墨碳占总质量的 70%, 钯占 1%, 铂占 1%, 铁占 3%, 钴占 5%, 铜占 12%, 镍占 8%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧

化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.5 倍。单电池性能比较中, 电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 723mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 81%。

[0071] 实施例 7

[0072] 将 10g 炭黑超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL4mol/L 的磷酸溶液中, 搅拌浸泡 12h, 加 10mol/L 的高氯酸溶液 200mL 处理 10h, 过滤水洗干燥备用。

[0073] 取已经处理好的炭黑 800mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.05mol 有机分散保护剂(HP-β-CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠和月桂酸甘油酯摩尔比为 1:1:1:1), 超声分散均匀, 再加入含有 15mg 钯和 150mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 75mg/L, Fe³⁺ 浓度为 600mg/L, Cu²⁺ 浓度为 150mg/L), 超声分散, 用质量分数是 15% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 11, 稳定 14h, 滴加 25mL 浓度为 0.6mol/L 硼氢化钠 (15 倍于金属离子摩尔数), 反应 18h, 洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0074] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.03mol 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、phen、ppy 摩尔比为 1:3:1), 超声分散, 再加入含有 15mg 钯和 20mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 75mg/L, Fe³⁺ 浓度为 80mg/L, Co²⁺ 浓度为 20mg/L), 用质量百分比浓度为 25% 碳酸钾调节 pH 值到 10, 稳定 16h, 转移至反应釜中升温到 95°C 反应 22h, 洗涤至无氯离子, 80°C 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0075] 经测定, 实施例 7 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中炭黑占总质量的 80%, 钯占 1.5%, 铂占 1.5%, 铁占 13.6%, 钴占 0.4%, 铜占 3%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.6 倍。单电池性能比较中, 电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 731mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 82%。

[0076] 实施例 8

[0077] 将 10g 炭黑超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL3mol/L 的磷酸溶液中, 搅拌浸泡 6h, 加 8mol/L 的高氯酸溶液 200mL 处理 8h, 过滤水洗干燥备用。

[0078] 取已经处理好的活性炭 650mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.07mol 有机分散保护剂(HP-β-CD 和月桂酸甘油酯摩尔比为 1:4), 超声分散均匀, 再加入含有 20mg 钯和 240mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 100mg/L, Fe³⁺ 浓度为 200mg/L, Cu²⁺ 浓度为 450mg/L, Ni²⁺ 浓度为 550mg/L), 超声分散, 用质量分数是 20% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 10.5, 稳定 12h, 滴加 25mL 浓度为 1.0mol/L 硼氢化钠 (25 倍于金属离子摩尔数), 反应 12h, 洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0079] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.03mol 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、phen、ppy 摩尔比为 1:5:1:1), 超声分散, 再加入含有 15mg 钯和 75mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 75mg/L, Cu²⁺ 浓度为 350mg/L, Co²⁺ 浓度为 25mg/L), 用质量百分比浓度为 25% 磷酸钾调节 pH 值到 9.5, 稳定 8h, 转移至反应釜中升温到 115°C 反应 14h, 洗涤至无氯离子, 80°C 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0080] 经测定, 实施例 8 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中炭黑占总质量的 65%, 钯占 2%, 铂

占 1.5%, 铁占 4%, 钴占 0.5%, 铜占 16%, 镍占 11%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.65 倍。单电池性能比较中, 电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 723mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 81%。

[0081] 实施例 9

[0082] 将 10g 介孔碳超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL 0.1mol/L 的盐酸溶液中, 搅拌浸泡 12h, 加 6mol/L 的高氯酸溶液 200mL 处理 6h, 过滤水洗干燥备用。

[0083] 取已经处理好的介孔碳 500mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.02mol 有机分散保护剂(HP-β-CD、ppy、柠檬酸钠和月桂酸甘油酯摩尔比为 3:1:1:1), 超声分散均匀, 再加入含有 25mg 钯和 300mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 70mg/L, Fe³⁺ 浓度为 300mg/L, Cu²⁺ 浓度为 300mg/L, Ni²⁺ 浓度为 900mg/L), 超声分散, 用质量分数是 5% 的氢氧化钾溶液调节 pH 值到 9, 稳定 4h, 滴加 25mL 浓度为 1.4mol/L 硼氢化钠 (35 倍于金属离子摩尔数), 反应 6h, 洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0084] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.04mol 有机分散保护剂(豆蔻酸甘油酯、丁基酚聚氧乙烯醚、phen 摩尔比为 1:1:2), 超声分散, 再加入含有 20mg 铂和 155mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 100mg/L, Fe³⁺ 浓度为 650mg/L, Cu²⁺ 浓度为 125mg/L), 用质量百分比浓度为 20% 碳酸钾调节 pH 值到 11, 稳定 10h, 转移至反应釜中升温到 12°C 反应 4h, 洗涤至无氯离子, 80°C 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0085] 经测定, 实施例 9 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中介孔碳占总质量的 50%, 钯占 2.5%, 铂占 2%, 铁占 19%, 铜占 8.5%, 镍占 18%, 活性颗粒大小为 1-3nm, 对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.7 倍。单电池性能比较中, 电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 736mAcm⁻², 比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 83%。

[0086] 实施例 10

[0087] 将 10g 介孔碳超声分散到 20mL 乙醇溶液(水醇体积比为 1:1)中浸泡 3h, 过滤, 先后用 37.5mL 乙醇溶液洗涤和 30mL 去离子水洗涤, 再超声分散于 20mL 0.5mol/L 的硝酸溶液中, 搅拌浸泡 2h, 加 30mL 质量分数 30% 双氧水处理 6h, 过滤水洗干燥备用。

[0088] 取已经处理好的介孔碳 600mg 分散于 200mL 去离子水中, 加入 0.06mol 有机分散保护剂(HP-β-CD、邻苯二甲酸、柠檬酸钠和月桂酸甘油酯摩尔比为 1:2:3:1), 超声分散均匀, 再加入含有 30mg 钯和 250mg 金属 M₁ 的混合盐酸盐溶液 200mL (其中, Pd²⁺ 浓度为 150mg/L, Fe³⁺ 浓度为 500mg/L, Co²⁺ 浓度为 600mg/L, Ni²⁺ 浓度为 150mg/L), 超声分散, 用质量分数是 10% 的碳酸钾溶液调节 pH 值到 9.5, 稳定 22h, 滴加 25mL 浓度为 0.4mol/L 硼氢化钠 (10 倍于金属离子摩尔数), 反应 8h, 洗涤至无氯离子得 PdM₁/C。

[0089] 将 PdM₁/C 分散于 200mL 乙二醇溶液(水醇体积比为 3:1)中, 加 0.01mol 有机分散保护剂(HP-β-CD、豆蔻酸甘油酯、ppy 摩尔比为 2:3:1), 超声分散, 再加入含有 20mg 铂和 100mg 金属 M₂ 的盐溶液 200mL (其中, Pt²⁺ 浓度为 100mg/L, Fe³⁺ 浓度为 100mg/L, Cu²⁺ 浓度为 180mg/L, Co²⁺ 浓度为 220mg/L), 用质量百分比浓度为 20% 碳酸钾调节 pH 值到 10, 稳定 16h, 转移至反应釜中升温到 90°C 反应 24h, 洗涤至无氯离子, 80°C 真空干燥得 PdM₁@PtM₂/C。

[0090] 经测定,实施例 10 制备的 PdM₁@PtM₂/C 催化剂中介孔碳占总质量的 60%,钯占 3%,铂占 2%,铁占 12%,钴占 16.4%,铜占 3.6%,镍占 3%。催化剂活性颗粒大小为 1-3nm,对甲醇燃料电池的氧化还原电流是 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 的 2.8 倍。单电池性能比较中,电池工作电压为 0.65V, PdM₁@PtM₂/C 为阳极的膜电极的单电池电流密度是 745mAcm⁻²,比相同条件下用 Johnson Matthey 40wt%Pt/C 为阳极的膜电极单电池电流密度高出 86%。

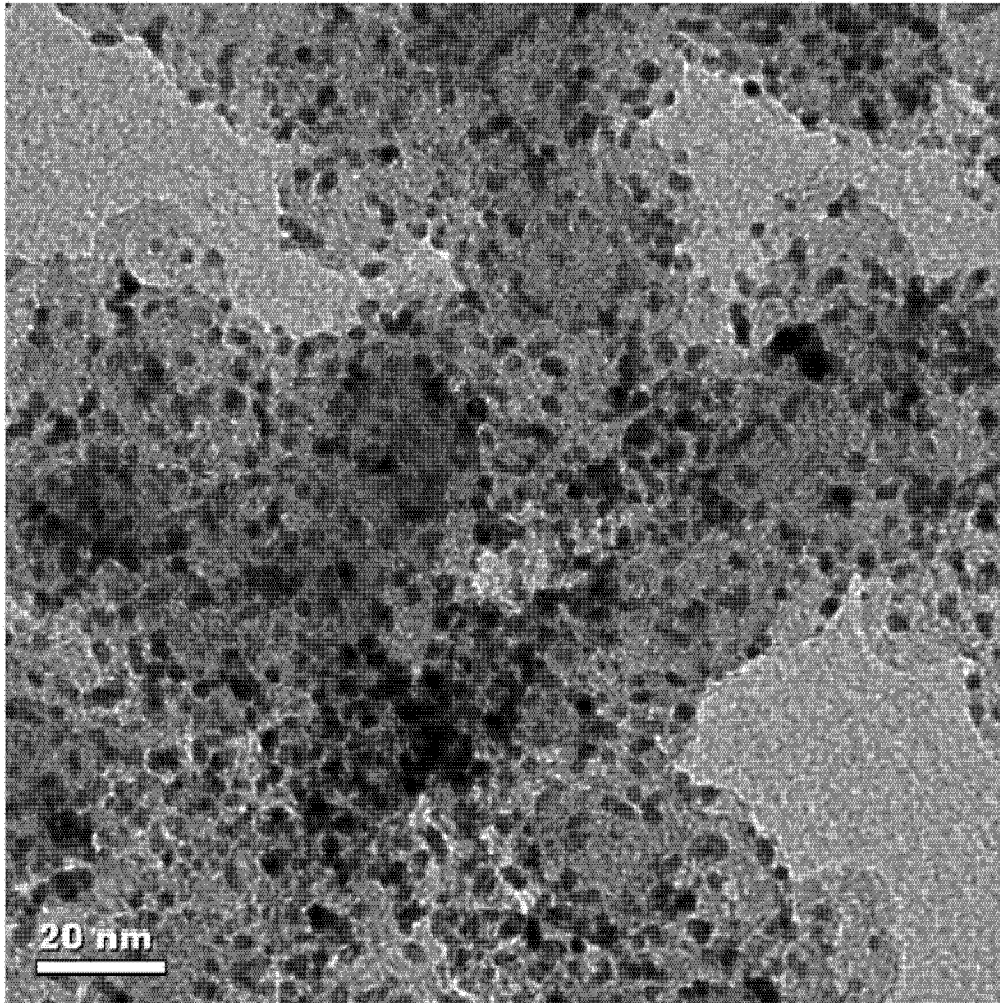


图 1

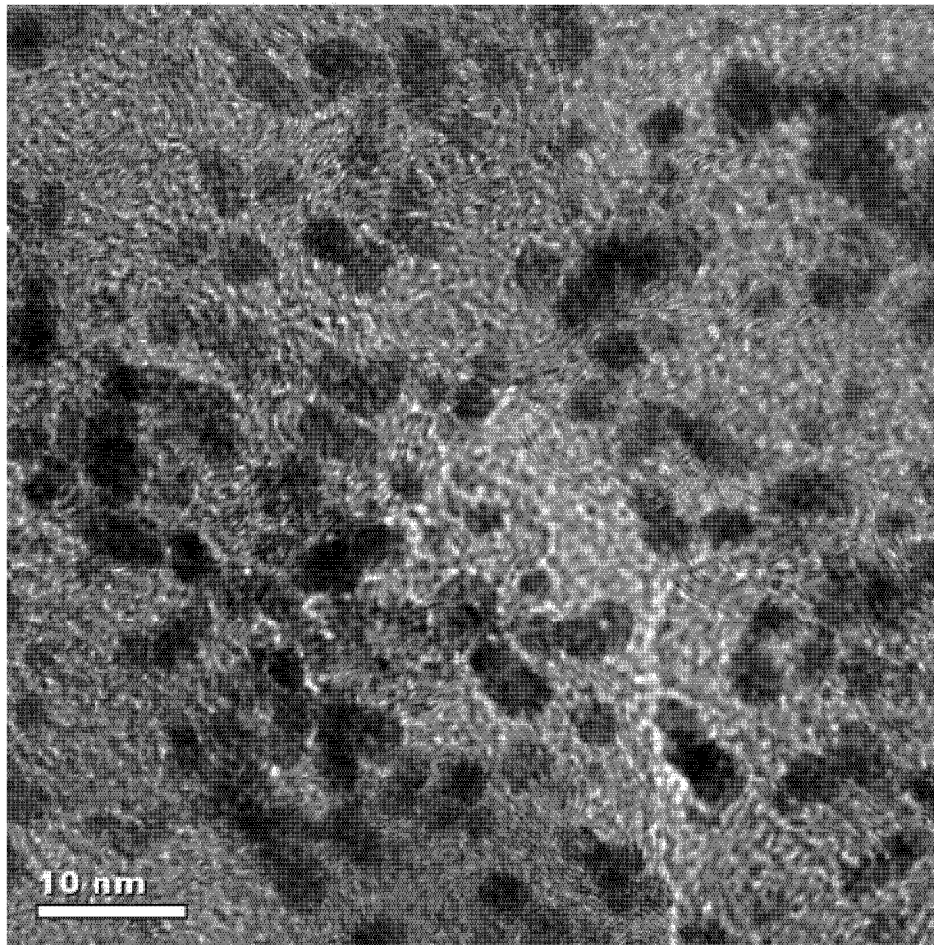


图 2

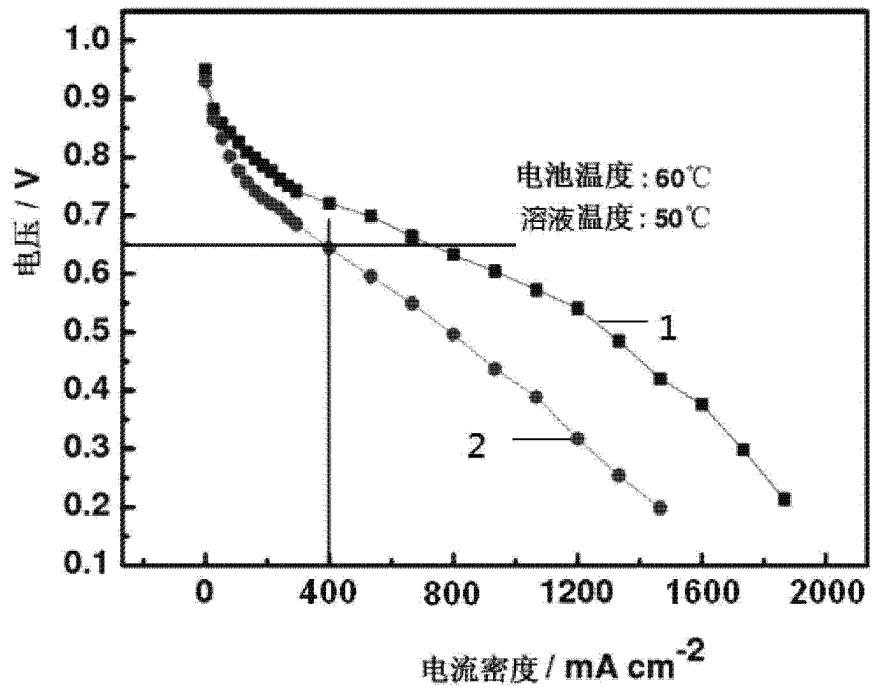


图 3

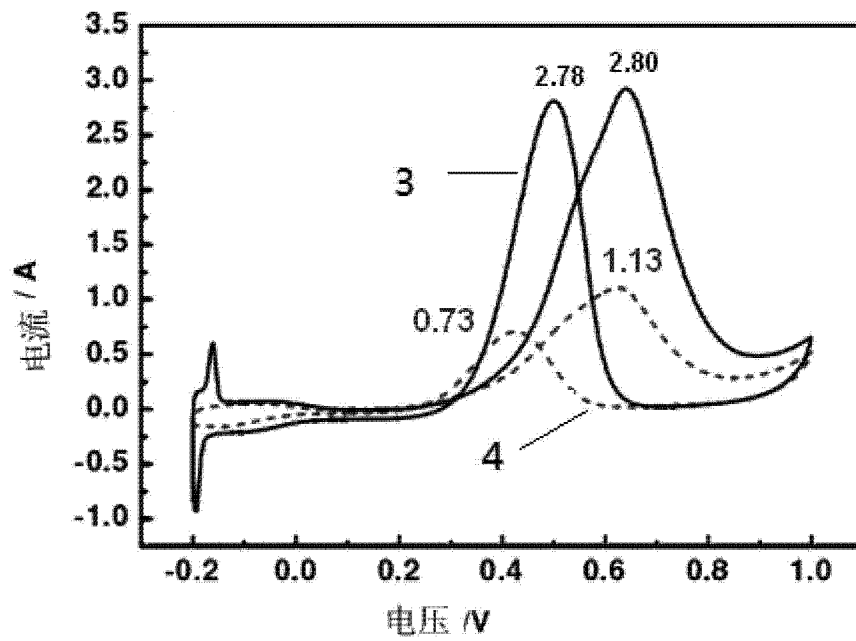


图 4