



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105409042 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201480028146.5

专利权人 GM环球技术运作有限责任公司

(22)申请日 2014.05.14

(72)发明人 A·M·伯纳斯特 R·L·欧马雷

(65)同一申请的已公布的文献号

G·H·斯派克斯 F·T·瓦格纳

申请公布号 CN 105409042 A

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(43)申请公布日 2016.03.16

利商标事务所 11038

(30)优先权数据

代理人 王刚

61/823,032 2013.05.14 US

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/88(2006.01)

2015.11.13

H01M 4/92(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/GB2014/051471 2014.05.14

US 2005227128 A1,2005.10.13,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2011020735 A1,2011.01.27,

W02014/184546 EN 2014.11.20

US 2009098420 A1,2009.04.16,

(73)专利权人 庄信万丰燃料电池有限公司

CN 101808735 A,2010.08.18,

地址 英国伦敦

审查员 王敏

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

催化剂

(57)摘要

公开了一种式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%。

1. 式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、V和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的该去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比该去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%。

2. 根据权利要求1所述的去合金化催化剂,其中X是Ni或Co。

3. 根据权利要求2所述的去合金化催化剂,其中X是Ni。

4. 根据权利要求1所述的去合金化催化剂,其中Y是Zn。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的去合金化催化剂,其中体内X和Y的总原子百分比为20-70原子百分比。

6. 根据权利要求5所述的去合金化催化剂,其中体内X和Y的总原子百分比为30-55原子百分比。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的去合金化催化剂,其中表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比该去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低45-75%。

8. 式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的该去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%;所述去合金化催化剂能够通过包括以下步骤的方法获得:

(i) 制备式PtXY的催化剂合金前体;

(ii) 使该催化剂合金前体经历足以使X和/或Y的一部分从该催化剂合金前体浸出的条件,以提供该去合金化催化剂。

9. 催化剂层,其包含根据权利要求1-8中任一项所述的去合金化催化剂。

10. 气体扩散电极,其包括气体扩散层和根据权利要求9所述的催化剂层。

11. 催化膜,其包括质子传导膜和根据权利要求9所述的催化剂层。

12. 催化转移基底,其包括转移基底和根据权利要求9所述的催化剂层。

13. 膜电组件,其包括根据权利要求1-8中任一项所述的去合金化催化剂,根据权利要求9所述的催化剂层,根据权利要求10所述的气体扩散电极,或者根据权利要求11所述的催化膜。

14. 用于制备式PtXY的去合金化催化剂的方法,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、V和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%;所述方法包括步骤:

(i) 制备式PtXY的催化剂合金前体,其中该催化剂合金前体中X和Y的总原子百分比为至少50原子百分比;

(ii) 使该催化剂合金前体经历足以使X和/或Y的一部分从该催化剂合金前体浸出的条件,以提供该去合金化催化剂。

催化剂

发明领域

[0001] 本发明涉及一种改进的催化剂,特别是一种用于在燃料电池阴极的氧化还原反应的改进的催化剂。

[0002] 发明背景

[0003] 燃料电池是包括由电解质分隔开的两个电极的电化学电池。将燃料例如氢、醇例如甲醇或乙醇或者甲酸提供给阳极,并且将氧化剂例如氧或空气提供给阴极。电化学反应在电极进行,并且燃料和氧化剂的化学能转变为电能和热能。电催化剂用于促进在阳极的燃料的电化学氧化以及在阴极的氧的电化学还原。

[0004] 燃料电池通常根据所使用的电解质的种类分类。电解质通常为固体聚合物膜,其中该膜是电绝缘的但是离子传导性的。在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中,该膜是质子传导性的,并且在阳极产生的质子跨越该膜传输到阴极,在这里它们与氧结合以形成水。

[0005] PEMFC的主要部件是膜电极组件(MEA),其基本上由五层构成。中间层为聚合物离子传导膜。离子传导膜的任一侧存在电催化剂层,含有经设计用于具体电解反应的电催化剂。最后,与各电催化剂层相邻存在气体扩散层。该气体扩散层必须允许反应物到达电催化剂层,并且必须传导由电化学反应产生的电流。因此,气体扩散层必须是多孔的和导电的。

[0006] 常规地,MEA可由以下概述的多种方法构成:

[0007] (i) 电催化剂层可用于气体扩散层,以形成气体扩散电极。气体扩散电极位于离子传导膜的每一侧上,并层合在一起以形成五层MEA。

[0008] (ii) 电催化剂层可用于离子传导膜的两面,以形成覆盖涂覆有催化剂的离子传导膜。然后,气体扩散层施加在涂覆有催化剂的离子传导膜的每一面。

[0009] (iii) MEA可由一侧上涂覆有电催化剂层的离子传导膜、与该电催化剂层相邻的气体扩散层、以及该离子传导膜的另一侧上的气体扩散电极形成。

[0010] 通常,需要几十或几百个MEA为大部分应用提供足够的动力,因此组合多个MEA以构建一个燃料电池堆。场流板用来分隔这些MEA。这些板实现多个功能:为MEA提供反应物;移除产物;提供电连接;以及提供物理支撑。

发明内容

[0011] 用于燃料氧化和氧还原的电催化剂通常基于铂或者与一种或多种其他金属形成合金的铂。该铂或铂合金催化剂可以是非支撑纳米尺寸颗粒的形式(例如金属黑),或者可以作为离散的非常高表面积纳米颗粒沉积到载体材料上(负载型催化剂)。电催化剂也能以涂层或延伸膜的形式沉积在载体材料上。一直在不断寻找催化剂,尤其是氧还原催化剂,其具有改进的活性和/或稳定性,因而更为有效地利用昂贵的铂催化剂。这使得MEA性能增加,或者使MEA中采用的催化剂的负载量(和因而成本)减少,或者综合这两个优点。

[0012] 广义的催化剂概念,例如Pt二元合金、Pt单层催化剂、Pt外壳催化剂(skin catalyst)以及纳米结构薄膜(NSTF)催化剂在过去十年一直被研究。近年来报道的高活性催化剂的其他途径是使Pt-M去合金化概念——通过合成富含贱金属(M)的颗粒而获得的材

料,其经历从颗粒表面将少量贵金属选择性浸出的工艺。经去合金化的电催化剂颗粒的所得的富铂外壳表现出压缩应变,其通过电子效应产生高活性氧还原反应(ORR)催化剂。已经报道了旋转圆盘电极(RDE)和MEA实验中有前途的性能。然而,还存在设计进一步改进的催化剂的需求,其对于富铂外壳以及下面的核材料的结构有更好的控制,以能够进一步强化这种催化剂的活性和稳定性。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种改进的催化剂,特别是一种用于在燃料电池阴极的氧化还原反应的改进的催化剂。特别地,该改进的催化剂显示了非常高的活性和稳定性。

[0014] 因此,本发明的第一方面提供了一种式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处的X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%(即去合金化催化剂表面处的X和Y的总原子组成为去合金化催化剂体内X和Y的总原子组成的0.8至0.01)。

[0015] 本发明还提供了一种式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处的X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%;所述去合金化催化剂能够通过包括以下步骤的方法获得:

[0016] (i) 制备式PtXY的催化剂合金前体;

[0017] (ii) 使该催化剂合金前体经历足以使X和/或Y的一部分从该催化剂合金前体浸出的条件,以提供去合金化催化剂。

[0018] 本发明还提供一种用于制备式PtXY的去合金化催化剂的方法,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处的X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%;所述方法包括步骤:

[0019] (i) 制备式PtXY的催化剂合金前体,其中该催化剂合金前体中X和Y总的原子百分比为至少50原子百分比;

[0020] (ii) 使该催化剂合金前体经历足以使X和/或Y的一部分从该催化剂合金前体浸出的条件,以提供该去合金化催化剂。

[0021] 本发明还提供一种催化剂层、气体扩散电极、催化膜、催化转移基底和膜电极组件。

[0022] 发明详述

[0023] 本发明提供了一种式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处的X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%(即去合金化催化剂表面处的X和Y相对于Pt的总原子组成为去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成的0.8至0.01)。

[0024] 适宜地,X是Ni或Co;优选Ni。

[0025] 适宜地,Y是Zn、Al、V或Ti;更适宜地为Zn或Al;优选Zn。

[0026] 在本发明的上下文中,去合金化催化剂的体内和表面的X和Y的总原子组成为相对

于恒定Pt水平的X和Y的原子数或摩尔数；不考虑任何另外的非金属组分（例如碳）。

[0027] 提到的去合金化催化剂体内的原子百分比是指催化剂总质量中的原子百分比（排除任何催化剂载体材料）。去合金化催化剂的体相中的Pt、X和Y中每个的原子百分比由本领域技术人员已知的标准程序测量；例如，通过湿化学分析：蒸煮样品，然后进行电感耦合等离子体发射光谱法。本发明的去合金化催化剂的体相适宜地包括X和Y（总体）的原子百分比为20-70原子百分比，适宜地20-60原子百分比、适宜地25-55原子百分比，以及优选30-55原子百分比。

[0028] 去合金化催化剂表面处的Pt、X和Y中每个的原子百分比由X射线光电子能谱法确定。采用Thermo Escalab 250进行XPS分析。所用的辐射为单色化铝K α 辐射，具有650微米光斑尺寸。通过在2eV设定的镜头式（in-lens）电子潮枪和用于“零能量”氩离子的“401”单元来提供电荷补偿。

[0029] 体内和表面处的总原子组成由上述原子百分比测量来确定，并归一化为恒定Pt水平。

[0030] 去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成低于去合金化催化剂体内。适宜地，表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%，适宜地40-80%，和优选45-75%。相对于体内，去合金化催化剂表面处X和Y总的消耗量采用下式由原子组成计算：

$$\frac{(X+Y)_{\text{体内}} - (X+Y)_{\text{表面}}}{(X+Y)_{\text{体内}}} \times 100$$

[0031]

$$(X+Y)_{\text{体内}}$$

[0032] 去合金化催化剂可以是未负载的或者沉积在载体上，并且适宜地沉积在导电性高表面积载体材料上，例如导电碳，例如油炉黑、额外的导电碳黑、乙炔黑或其经热处理的或石墨化的改型，或者碳纤维或纳米管。如果去合金化催化剂足够好地沉积在该表面上以提供所需的电传导性，或者如果包括其他添加剂以提供必要的导电性，也可以采用非导电性载体材料，例如无机金属氧化物颗粒。去合金化催化剂优选分散在导电碳材料上。示例性的碳包括Akzo Nobel Ketjen EC300J（或其经热处理的或石墨化的改型）、Cabot Vulcan XC72R（或其经热处理的或石墨化的改型）以及Denka乙炔黑。

[0033] 本发明的去合金化催化剂通过以下来制备：制备包含包括Pt、X和Y的催化剂合金前体，并使该催化剂合金前体经历使X和/或Y从催化剂合金前体浸出的工艺以提供去合金化催化剂。适合的浸出工艺包括：使催化剂合金前体与酸溶液接触，例如0.5M硫酸，以溶解X和/或Y的一部分；使催化剂前体合金经历电化学反应，其可以原位进行（例如，进行包含催化剂合金前体的气体扩散电极或MEA的电化学循环）；并且在受控气氛中加热，例如但不限于氮气、氧气、氢气、一氧化碳和一氧化氮。浸出工艺使得本发明的去合金化催化剂体内X+Y（总计）的原子百分比显著小于催化剂合金前体中的。

[0034] 在催化剂合金前体的体内，催化剂合金前体适宜地包含50-90原子百分比的X+Y（总计），适宜地为60-90原子百分比，优选60-85原子百分比。

[0035] 催化剂合金前体可以通过以下来制备：首先制备预成形的负载型铂催化剂（例如Pt/C）在适合的溶剂（例如水）中的分散体，并且在适当的混合下向其中添加溶解在适合的

溶剂(例如水)中的第二和第三金属(X和Y)的盐(例如硝酸盐)。第二和第三金属溶液可以同时添加或者以任一顺序先后添加。一旦完成将金属浸渍到Pt/C催化剂上,则对所形成的材料进行隔离、干燥,然后在升高的温度在惰性气氛中退火以形成催化剂合金前体。

[0036] 可选地,在沉积X和Y之一后,对所形成的材料进行干燥和退火。然后将经退火的材料重新分散在适合的溶剂(例如水)中,并且在适合的混合下添加其他金属的盐溶液。一旦完成第三金属的沉积,则对合金前体材料进行干燥和退火。

[0037] 无论金属同时沉积还是顺序沉积,准确的退火条件都依赖于对应于X和Y所用的具体金属。实际工艺和条件的选择在本领域技术人员能力范围内。

[0038] 可选地,本领域技术人员已知的任何其他常规制备方法都能适用于制备催化剂合金前体,这些方法包括胶体沉积或者受控水解沉积方法,该方法包括合金金属的共沉积或顺序沉积。

[0039] 本发明的第二方面是提供了一种式PtXY的去合金化催化剂,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%;所述去合金化催化剂能够通过包括以下步骤的方法获得:

[0040] (i) 制备式PtXY的催化剂合金前体;

[0041] (ii) 使该催化剂合金前体经历足以使X和/或Y的一部分从该催化剂合金前体浸出的条件,以提供该去合金化催化剂。

[0042] 本发明的去合金化催化剂用在催化剂层中,例如用在电化学电池例如燃料电池(例如PEMFC或磷酸燃料电池(PAFC))的气体扩散电极优选阴极中。因此,还提供了一种包含本发明的去合金化催化剂的催化剂层。该催化剂层可由本领域技术人员已知的多种方法制备,例如,通过制备墨水并通过标准方法例如印刷、喷射、刮刀辊、粉末涂覆、电泳等将该墨水施加到膜、气体扩散层或转移基底。

[0043] 催化剂层还包含另外的组分。这些组分包括但不限于:质子导体(例如聚合型或水性电解液,例如全氟磺酸(PFSA)聚合物(例如**Nafion[®]**)、烃质子传导聚合物(例如磺化聚亚芳基)或磷酸);用来控制水传输的疏水(聚合物例如PTFE或者进行或不进行表面处理的无机固体)或亲水(聚合物或无机固体例如氧化物)添加剂。另外,催化剂层还可以包含其他催化材料,其可以具有或者可以不具有与本发明的去合金化催化剂相同的功能。例如,当本发明的去合金化催化剂用作氧还原催化剂时,可以添加另外的催化材料以减轻由因催化氧形成反应而重复启动/关闭循环而导致的劣化(以及,例如包含基于钌和/或铱的金属氧化物)。在另一个实施例中,另外的催化剂可以促进过氧化氢的分解(以及,例如包含氧化铈或二氧化锰)。

[0044] 本发明还提供一种气体扩散电极,其包括根据本发明的气体扩散层(GDL)和催化剂层。典型的GDL适宜地基于常规的无纺碳纤维气体扩散基底,例如硬板碳纤维纸(例如可从日本Toray Industries Inc.获得的TGP-H系列碳纤维纸)或卷好的碳纤维纸(例如可从德国Freudenberg FCCT KG获得的基于H2315的系列;可从德国SGL Technologies GmbH获得的**Sigracet[®]**系列;可从美国Ballard Material Products获得的**AvCarb[®]**系列;或

者可从台湾CeTech Co.,Ltd.获得的NOS系列),或者基于纺织碳纤维布基底(例如可从意大利SAATI Group,S.p.A.获得的SCCG系列;或者可从台湾CeTech Co.,Ltd.获得的WOS系列)。对于许多PEMFC(包括直接甲醇燃料电池(DMFC))应用,无纺碳纤维纸或纺织碳纤维布基底通常用疏水聚合物处理和/或施加包含嵌入该基底内或覆盖在平面上的颗粒材料的微孔层或者二者的组合来改性,以形成气体扩散层。颗粒材料通常是碳黑和聚合物例如聚四氟乙烯(PTFE)的混合物。适宜地,GDL的厚度为100-400 μm 。优选地,在GDL与催化剂层接触的面上存在颗粒材料例如碳黑和PTFE的层。

[0045] 在PEMFC中,本发明的催化剂层可以沉积在质子传导膜的一面或两面上,以形成催化膜。在本发明的另一方面中,提供一种包含本发明的质子传导膜和催化剂层的催化膜。

[0046] 膜可以是适用于PEMFC中的任何膜,例如该膜可基于全氟磺酸材料,例如**Nafion®**(DuPont)、**Aquivion®**(Solvay Plastics)、**Flemion®**(Asahi Glass)和**Aciplex®**(Asahi Kasei);这些膜可以未改性地使用,或者可以经改性以提高高温性能,例如通过引入添加剂。可选地,该膜可基于磺化炔膜,例如可从FuMA-Tech GmbH以**fumapem®**P、E或K系列产品、JSR Corporation、Toyobo Corporation等获得的那些。该膜可以是复合膜,含有质子传导材料和赋予例如机械强度的性能的其他材料。例如,该膜可包括延伸的PTFE基底。可选地,该膜可基于掺杂有磷酸的聚苯并咪唑,并且包括来自开发者如BASF Fuel Cell GmbH的膜,例如在120°C-180°C的范围内工作的**Celtec®**-P膜。

[0047] 在本发明的另一实施方案中,其上施加有本发明的催化剂层的基底是转移基底。因此,本发明的另一方面提供了一种催化转移基底,其包括转移基底和本发明的催化剂层。该转移基底可以是本领域技术人员已知的任何适合的转移基底,但优选聚合材料,例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺、聚偏氟乙烯(PVDF)或聚丙烯(尤其是双向定向聚丙烯,BOPP)或聚合物涂布纸例如聚氨酯涂布纸。该转移基底也可以是有有机硅离型纸或金属箔例如铝箔。然后将本发明的催化剂层通过本领域技术人员已知的技术转移到GDL或膜。

[0048] 本发明的另一方面提供了一种膜电极组件,其包括催化剂层、电极或根据本发明的催化膜。能以多种方法构成该MEA,包括但不限于:

[0049] (i) 质子传导膜可夹在两个电极(一个阳极和一个阴极)之间,其中至少一个是根据本发明的气体扩散电极;

[0050] (ii) 仅在一侧涂覆有催化剂层的催化膜夹在(a) 气体扩散层和气体扩散电极之间,该气体扩散层与该膜涂覆有催化剂层的一侧接触,或者(b) 两个电极之间,其中催化剂层和电极中的至少一个包括根据本发明的催化剂层;

[0051] (iii) 在两侧涂覆有催化剂层的催化膜夹在(a) 两个气体扩散层之间,(b) 气体扩散层和气体扩散电极之间,或(c) 两个电极之间,其中催化剂层和电极中的至少一个包含根据本发明的催化剂层。

[0052] MEA还可以包含密封和/或加强MEA边缘区域的组分,例如W02005/020356中所述。MEA通过本领域技术人员已知的常规方法组装。

[0053] 本发明的去合金化催化剂可用于多种用途,例如用于PEMFC并且尤其在阴极用于氧还原反应。PEMFC可用阳极处的氢或富氢燃料操作,或者可以炔燃料例如甲醇作为燃料。本发明中的去合金化催化剂也可用在用这些燃料操作的PEMFC的阳极处。可选地,本发明的

去合金化催化剂可用在PAFC的阴极或阳极处。

[0054] 本发明的去合金化催化剂也可用在燃料电池的阴极或阳极处,在该燃料电池中膜采用电荷载体而非质子,例如OH⁻传导膜,如可从Tokuyama Soda Ltd、FuMA-Tech GmbH获得的那些。本发明的去合金化催化剂也可用在其他低温燃料电池中,这些低温燃料电池采用液体离子导电电解液,例如酸和碱的水溶液。

[0055] 相应地,本发明的另一方面提供一种燃料电池,优选质子交换膜燃料电池或磷酸燃料电池或阴离子交换膜燃料电池,其包括去合金化催化剂、催化剂层、气体扩散电极、本发明的催化膜或MEA。

[0056] 本发明的第三方面提供了用于制备式PtXY的去合金化催化剂的方法,其中X选自由Ni、Co和Cr构成的组;并且Y选自由Zn、Al、Sn、Be、Pb、Ga、V、In、Y、Sr和Ti构成的组;其特征在于,由X射线光电子能谱法确定的去合金化催化剂表面处X和Y相对于Pt的总原子组成比去合金化催化剂体内X和Y相对于Pt的总原子组成低20-99%;所述方法包括以下步骤:

[0057] (i) 制备式PtXY的催化剂合金前体,其中催化剂合金前体中全部X和Y的原子百分比为至少50原子百分比;

[0058] (ii) 使该催化剂合金前体经历足以使X和/或Y的一部分从该催化剂合金前体浸出的条件,以提供该去合金化催化剂。

[0059] 现在将结合以下实施例进一步说明本发明。

[0060] 用于实施例1-4和比较例1的通用方法为:采用与W02013/045894中所述的制备碳负载的铂催化剂的通用方法相似的方法来制备预成形的30%Pt/C催化剂。将该Pt/C催化剂分散在水中。添加等份的‘X’金属盐的水溶液,并混合以确保均匀分散。一旦沉积完成,则将PtX催化剂回收、干燥并在惰性气氛下退火,以使铂和‘X’金属形成合金。将PtX催化剂重新分散在水中,并在混合下添加等份的‘Y’金属盐的水溶液,以确保均匀分散。一旦‘Y’金属沉积完成,则将PtXY催化剂干燥并在惰性气氛下退火以提供催化剂合金前体(或在比较例1情况中为最终催化剂合金)。

[0061] 然后在室温下用0.5M H₂SO₄将实施例1-4每个的催化剂合金前体处理24小时,以漫出X和/或Y金属的至少一部分,并分别形成实施例1-4的去合金化催化剂。

[0062] 实施例1:PtNi_{2.5}Zn_{0.5}(前体标称)

[0063] Pt/C=10.0g (2.8g, 0.0144mol Pt)

[0064] Ni(NO₃)₂·6H₂O=10.45g (2.12g, 0.0359mol Ni)

[0065] 水=22ml

[0066] 第一退火温度:1000°C

[0067] Zn(NO₃)₂·6H₂O=2.155g (0.47g, 0.0072mol Zn)

[0068] 水=20ml

[0069] 第二退火温度:至多800°C

[0070] 实施例2:PtNi₂Zn(前体标称)

[0071] Pt/C=5.0g (1.4g, 0.0072mol Pt)

[0072] Ni(NO₃)₂·6H₂O=4.18g (0.840g, 0.0144mol Ni)

[0073] 水=11.5ml

[0074] 第一退火温度:1000°C

- [0075] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2.03\text{g} (0.445\text{g}, 0.0068\text{mol Zn})$
- [0076] 水 = 11.5ml
- [0077] 第二退火温度: 至多800℃
- [0078] 实施例3: PtCo₂Zn (前体标称)
- [0079] $\text{Pt/C} = 23\text{g} (6.44\text{g}, 0.033\text{mol Pt})$
- [0080] $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 19.2\text{g} (3.86\text{g}, 0.066\text{mol Ni})$
- [0081] 水 = 53ml
- [0082] 第一退火温度: 1000℃
- [0083] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.03\text{g} (0.89\text{g}, 0.0136\text{mol Zn})$
- [0084] 水 = 11.5ml
- [0085] 第二退火温度: 800℃
- [0086] 实施例4: PtNi₂Al (前体标称)
- [0087] $\text{Pt/C} = 50\text{g} (14\text{g}, 0.071\text{mol Pt})$
- [0088] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 40.6\text{g} (8.40\text{g}, 0.14\text{mol Ni})$
- [0089] 水 = 115ml
- [0090] 第一退火温度: 1000℃
- [0091] $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 2.55\text{g} (2.55\text{g}, 0.0068\text{mol Al})$
- [0092] 水 = 7ml
- [0093] 第二退火温度: 800℃
- [0094] 比较例1: PtNi₂Zn (标称)
- [0095] $\text{Pt/C} = 10.0\text{g} (2.8\text{g}, 0.0144\text{mol Pt})$
- [0096] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.975\text{g} (0.196\text{g}, 0.0033\text{mol Ni})$
- [0097] 水 = 22ml
- [0098] 第一退火温度: 1000℃
- [0099] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.7\text{g} (0.152\text{g}, 0.0023\text{mol Zn})$
- [0100] 水 = 9ml
- [0101] 第二退火温度: 至多800℃

[0102] 实施例1-4和比较例1每个体内的最终去合金化催化剂的原子百分比通过样品的湿化学分析分解、然后电感耦合等离子体发射光谱法来测量, 并且实施例1-4和比较例1每个表面处的原子百分比由X射线光电子能谱法来确定。计算相对于恒定Pt水平的原子组成。结果显示在表1中。

[0103] 实施例1和2以及比较例1的氧还原活性(即质量活性)可从0.9V的无iR电压获得。这在包括标准Pt/C阳极和薄的、机械增强的PFSA膜的50m²MEA中测量。该MEA在80℃, 在充分湿润(即100%RH) H₂/O₂(阳极化学计量2; 阴极化学计量9.5)下, 以150KPa的总出口压力操作; (Gasteiger等人, Applied Catalysis B: Environmental, 56, (2005) 9-35)。在测量之前, 停止到阴极的氧化剂气体, 使其电压降低到低于0.1V, 从而减少Pt表面氧化物并提高测试可重复性。

[0104]

表 1

实施例	前体原子组成		最终催化剂体内组成		最终催化剂表面组成	表面处相比于体内(X+Y)的原子组成的百分比减少	质量活性(A/mgPt)
	原子百分比	原子组成	原子百分比	原子组成			
实施例 1	Pt (27.7%) Ni (61.7%) Zn (10.6%)	Pt _{3.0} Ni _{6.6} Zn _{1.2}	Pt (51.7%) Ni (41.4%) Zn (6.9%)	Pt _{3.0} Ni _{2.33} Zn _{0.33}	Pt _{3.0} Ni _{0.38} Zn _{0.35}	73%	0.61
实施例 2	Pt (25.5%) Ni (47.1%) Zn (27.4%)	Pt _{3.0} Ni _{5.7} Zn _{3.3}	Pt (62.5%) Ni (16.7%) Zn (20.8%)	Pt _{3.0} Ni _{0.69} Zn _{0.96}	Pt _{3.0} Ni _{0.1} Zn _{1.2}	21%	0.61
实施例 3	Pt (25.2%) Co (51.7%) Zn (23.1%)	Pt _{3.0} Co _{6.2} Zn _{2.8}	Pt (69.2%) Co (7.3%) Zn (23.5%)	Pt _{3.0} Co _{0.3} Zn _{1.0}	Pt _{3.0} Co ₀ Zn _{0.7}	46%	0.56
实施例 4	Pt (27.4%) Ni (47.7%) Al (25.0%)	Pt _{3.0} Ni _{5.2} Al _{2.7}	Pt (47.3%) Ni (48.2%) Al (4.5%)	Pt _{3.0} Ni _{3.06} Al _{0.3}	Pt _{3.0} Ni _{0.28} Al _{0.58}	74%	0.51
比较例 1			Pt (65.2%) Ni (13.0%) Zn (21.8%)	Pt _{3.0} Ni _{0.61} Zn _{0.95}	Pt _{3.0} Ni _{0.19} Zn _{1.12}	16%	0.32

[0105] 从表1可以看到,本发明的实施例1-4具有在Ni+Zn、Co+Zn和Ni+Al方面与体内组成

相比显著减少的表面原子组成。相反地,比较例1具有在Ni+Zn方面与体内组成相比略微减少的表面组成。

[0106] 而且,可以看到,实施例2和比较例1的体内组成基本上相似(分别为 $\text{Pt}_{3.0}\text{Ni}_{0.69}\text{Zn}_{0.96}$ 和 $\text{Pt}_{3.0}\text{Ni}_{0.61}\text{Zn}_{0.95}$)。然而,由漫出工艺制备的实施例2的质量活性几乎是由标准工艺制备的比较例1的两倍。因此,可以看出,本发明的去合金化催化剂的活性显著高于由常规工艺制备的相似体内组成的标准催化剂。