



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108899558 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 201810581484.1

(22) 申请日 2018.06.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108899558 A

(43) 申请公布日 2018.11.27

(73) 专利权人 同济大学
地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72) 发明人 林瑞 闫海旭

(74) 专利代理机构 苏州携智汇佳专利代理事务
所(普通合伙) 32278

专利代理师 温明霞

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106058275 A, 2016.10.26

CN 104466198 A, 2015.03.25

CN 104218250 A, 2014.12.17

CN 101337184 A, 2009.01.07

CN 104475126 A, 2015.04.01

CN 101890347 A, 2010.11.24

CN 1968746 A, 2007.05.23

JP 2011159517 A, 2011.08.18

审查员 陈小玲

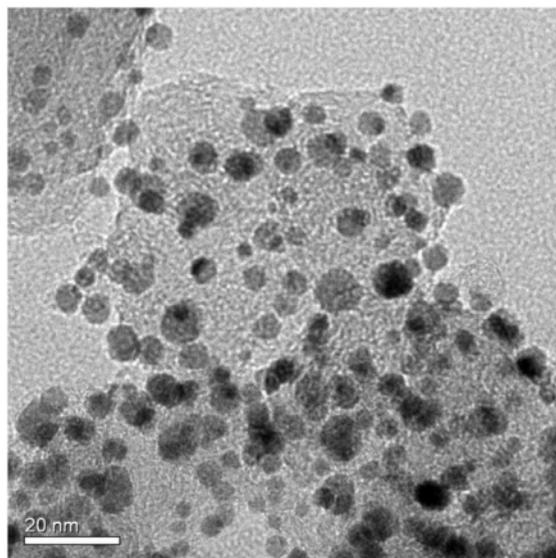
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种PtCo/C电催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种PtCo/C电催化剂及其制备方法,催化剂载体为碳黑材料,活性组分为Pt或可溶性Pt,助剂为Co的可溶性无机盐,Pt占催化剂总体质量的30-50%,Pt与Co的摩尔比为3-1:1,制备方法为:将活性组分前驱体和助剂前驱体分步加入到载体中,经还原剂将活性组分还原,经过滤、洗涤、沉淀、干燥、研磨,再将得到的粉末在高温条件下使用还原性气体将助剂前驱体进一步还原,即得产品。本发明采用水相分散混合制备法和高温气体还原法,利用还原剂将金属Pt和Co从前驱体中还原,负载在载体碳黑材料上,可用于工业化大批量制备,制备的催化剂颗粒分布均匀,尺寸小,氧还原反应催化活性高等特征,操作简单且制备温度低。



1. 一种PtCo/C电催化剂的制备方法,其特征在于,该PtCo/C电催化剂包括载体、活性组分和助剂,Pt占催化剂总体质量的30-50%,Pt与Co的摩尔比为3-1:1,该PtCo/C电催化剂通过以下步骤 制备得到:

(1) 将载体碳黑材料分散到去离子水中,加入碱,使液体pH>8,得到载体悬浮液;

(2) 在磁力搅拌下将活性组分前驱体和助剂前驱体依次加入载体悬浮液中,搅拌均匀后,加入还原剂反应;

(3) 反应结束后,将反应液冷却至室温,过滤并用去离子水洗涤,过滤得到沉淀物,之后将沉淀干燥、研磨,得到PtCo/C电催化剂前驱体;

(4) 将PtCo/C电催化剂前驱体进行热处理,通过高温还原性气体还原Co的氧化物,使催化剂内形成PtCo/C合金,冷却至室温后,通入氮气和空气混合气,使催化剂表面氧化,即得到PtCo/C电催化剂;

所述碳黑材料选自vulcanXC-72、乙炔黑、Ketjen黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米分子筛、石墨纳米纤维、氧化石墨烯或石墨烯的一种;

所述碱为碳酸氢钠或碳酸钠;

所述活性组分前驱体选自氯铂酸或乙酰丙酮铂;

所述助剂前驱体为Co的可溶性无机盐,选自硝酸钴、氯化钴或乙酰丙酮钴;

所述还原剂为乙二醇或甲醛溶液,所述还原性气体为氢气;

所述磁力搅拌的转速为每分钟5000-9000转;

步骤(2) 反应的温度为90-100℃;

步骤(4) 热处理在管式炉中进行,通入400℃以下的氮气和氢气的混合气,还原Co的氧化物,并且通过400℃以上的高温使得催化剂内形成PtCo合金。

2. 根据权利要求1所述的PtCo/C电催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(3) 使用电导率仪检测滤液电导率较低时停止过滤。

一种PtCo/C电催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池技术和新能源材料技术领域,具体涉及一种PtCo/C电催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种环境友好的能源方式,在当今石油资源日益枯竭的形势下,引起了世界各国学术界和工业界的关注。催化剂是PEMFC的关键材料,催化剂的催化效率决定了电极的反应速率,也就决定了燃料电池的效率,同时它对降低燃料电池成本,提高其耐久性有着不可忽视的作用。研发合金催化剂载体分散,并且优化化学合成步骤制备催化剂,是提高其性能及耐久性,使这种催化剂制备方法能够适用于大规模制备,从而降低催化剂成本的关键技术。

[0003] 为了提高贵金属的利用率,常将贵金属负载在某些载体上提高分散性。催化剂载体不仅起到对催化剂活性组分的支撑和分散作用,同时对催化剂的传质、传热以及化学稳定性和热稳定性等具有重要作用。碳黑材料(vulcan XC-72,乙炔黑,Ketjen黑,碳纳米管,碳纳米角,碳纳米分子筛,石墨纳米纤维,氧化石墨烯,石墨烯等碳材料)是燃料电池催化剂理想的载体选择,因为其具备如下条件:(1)较高的比表面积,能有效地分散贵金属活性组分;(2)具有良好的电子传导能力;(3)适当的孔结构,以减小反应物、中间体和产物的传输迁移阻力。

[0004] 传统分散碳载体的方法是将碳载体粉末直接溶于溶剂,在容器外进行超声震荡,得到墨水浆液,再进行接下来的催化剂制备,而事实上,固体形态的碳载体会出现大量团聚,仅仅放入溶剂中超声震荡,并不足以将碳黑颗粒分散至足够均匀与细小,进而会影响催化剂本身的均匀程度。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述问题而提供一种PtCo/C电催化剂及其制备方法。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0007] 一种PtCo/C电催化剂,包括载体、活性组分和助剂,所述载体为碳黑材料,所述活性组分为Pt或可溶性Pt,所述助剂为Co的可溶性无机盐,其中,Pt占催化剂总体质量的30-50%,Pt与Co的摩尔比为3-1:1,该PtCo/C电催化剂通过以下方法制备得到:将活性组分前驱体和助剂前驱体分步加入到载体中,经还原剂将活性组分还原,经过滤、洗涤、沉淀、干燥、研磨,再将得到的粉末在高温条件下使用还原性气体将助剂前驱体进一步还原,即得到PtCo/C电催化剂。

[0008] 进一步地,所述碳黑材料选自vulcan XC-72、乙炔黑、Ketjen黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米分子筛、石墨纳米纤维、氧化石墨烯或石墨烯的一种。

[0009] 进一步地,所述活性组分前驱体选自氯铂酸或乙酰丙酮铂,所述助剂前驱体为Co的可溶性无机盐,选自硝酸钴、氯化钴或乙酰丙酮钴,所述还原剂为乙二醇或甲醛溶液,所

述还原性气体为氢气。

[0010] 一种PtCo/C电催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将载体分散到去离子水中,加入碱,使液体pH>8,得到载体悬浮液;

[0012] (2) 在磁力搅拌下将活性组分前驱体和助剂前驱体依次加入载体悬浮液中,搅拌均匀后,加入还原剂反应;

[0013] (3) 反应结束后,将反应液冷却至室温,过滤并用去离子水洗涤,过滤得到沉淀物,之后将沉淀干燥、研磨,得到PtCo/C电催化剂前驱体;

[0014] (4) 将PtCo/C电催化剂前驱体进行热处理,通过高温还原性气体还原Co的氧化物,使催化剂内形成PtCo/C合金,冷却至室温后,通入氮气和空气混合气,使催化剂表面氧化,即得到PtCo/C电催化剂。

[0015] 进一步地,步骤(1)所述碱为碳酸氢钠或碳酸钠。

[0016] 进一步地,步骤(2)磁力搅拌的转速为每分钟5000-9000转,使用切割搅拌仪器将浆液搅拌至分散均匀。

[0017] 进一步地,步骤(2)反应的温度为90-100℃。

[0018] 进一步地,步骤(3)使用电导率仪检测滤液电导率较低时(50 μ s)停止过滤,以防其中助剂前驱体溶出。

[0019] 进一步地,步骤(4)热处理在管式炉中进行,通入400℃以下的氮气和氢气的混合气,还原Co的氧化物,并且通过400℃以上的高温使得催化剂内形成PtCo合金,还原反应过程使用氮气作为保护,使用氢气将助剂前驱体还原。

[0020] 本发明采用水相分散混合制备法和高温气体还原法,利用还原剂将金属Pt和Co从前驱体中还原,从而负载在载体碳黑材料上,得到PtCo/C复合电催化剂,可用于工业化大批量制备,制备的催化剂颗粒分布均匀,尺寸小,氧还原反应催化活性高等特征,操作简单且制备温度低。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0022] (1) 采用水相分散混合制备和高温气体还原,两种制备方法绿色简单,且前期制备可在100℃条件下进行,Pt、Co的前驱体加入载体碳黑材料的水相浆液中,即可制备,可用于工业化大批量制备;

[0023] (2) PtCo/C电催化剂具有良好的氧还原反应催化性能;

[0024] (3) 催化剂颗粒尺寸小,粒径均匀,热稳定性高。

附图说明

[0025] 图1是实施例1-3所制备的PtCo/C电催化剂的XRD曲线(扫描范围为30°-90°,扫描速率为2°/min);

[0026] 图2实施例1所制备的PtCo/C电催化剂的TEM图;

[0027] 图3实施例2所制备的PtCo/C电催化剂的TEM图;

[0028] 图4实施例3所制备的PtCo/C电催化剂的TEM图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0030] 实施例1

[0031] Pt₃Co/C催化剂 (Pt:Co摩尔比3:1, 质量占催化剂总质量的30%), 称取相当于0.35g vulcan XC-72碳粉的处理后的碳粉浆液, 依次加入0.7g NaCO₃调节pH, 在磁力搅拌下将7ml 氯铂酸溶液、1.5ml 氯化钴溶液以及配置好的1.5g 甲醛溶液 (配制方法: 每1ml 甲醛溶液加入14ml 去离子水稀释) 依次缓慢滴入浆液中, 并均匀搅拌, 控制反应温度在90℃以上反应。经过滤清洗以及热处理, 得到30%Pt₃Co/C催化剂, 催化剂进行XRD测试, 如图1所示, 图2为PtCo/C电催化剂的TEM图。可知催化剂Pt颗粒大小均匀, 分散良好, 基本没有团聚现象, 颗粒的平均粒径为5nm, 通过计算得钴元素占金属比例为27.7%, 理论比例为25%。

[0032] 实施例2

[0033] 改变实施例1中Pt与Co摩尔比, 制备Pt₂Co/C催化剂 (Pt:Co摩尔比2:1, 质量占催化剂总质量的30%), 称取相当于0.35g Ketjen黑碳粉的处理后的碳粉浆液, 按照上述步骤依次加入0.7g NaHCO₃调节pH, 在磁力搅拌下将6ml 乙酰丙酮铂溶液、1.5ml 乙酰丙酮钴溶液以及配置好的0.5g 乙二醇溶液依次缓慢滴入浆液中, 并均匀搅拌, 控制反应温度在90℃以上反应。经过滤清洗以及热处理, 得到30%Pt₂Co/C催化剂, 取催化剂进行XRD测试 (图1), 图3为PtCo/C电催化剂的TEM图, 可知催化剂Pt颗粒大小均匀, 分散良好, 基本没有团聚现象, 颗粒的平均粒径为4.2nm, 合金化率基本满足目标, 通过计算得钴元素占金属比例为32.01%, 理论比例为33.3%。

[0034] 实施例3

[0035] 改变实施例1中Pt与Co摩尔比, 制备PtCo/C催化剂 (Pt:Co摩尔比1:1, 质量占催化剂总质量的30%), 称取相当于0.35g 碳纳米管的处理后的碳粉浆液, 按照上述步骤依次加入0.8g NaHCO₃调节pH, 在磁力搅拌下将5.5ml 氯铂酸溶液、3ml 硝酸钴溶液以及配置好的1.5g 乙二醇溶液依次缓慢滴入浆液中, 并均匀搅拌, 控制反应温度在90℃以上反应。经过滤清洗以及热处理, 得到30%PtCo/C催化剂。取催化剂进行XRD测试 (图1), 图4为PtCo/C电催化剂的TEM图, 可知催化剂Pt颗粒大小均匀, 分散良好, 基本没有团聚现象, 颗粒的平均粒径为3.7nm, 合金化率基本满足目标, 通过计算得钴元素占金属比例为49.4%, 理论比例为50%。

[0036] 表1为实施例1-3所制备的PtCo/C电催化剂通过对氧还原反应的循环伏安曲线图和线性扫描曲线测试得到的质量比活性 (MA)、电化学活性面积 (ECSA)、面积比活性 (SA), 测试扫描范围为0.05-1V (vs. RHE), 扫描速度为5mV · s⁻¹, 电极转速为1600rpm, 溶液为氧气饱和的0.1mol · L⁻¹HClO₄溶液, 可知催化剂具有良好的氧还原催化性能。

[0037] 表1实施例1-3催化剂测试结果

[0038]

编号	Pt:Co比	粒径 (nm)	MA (mA/g)	ECSA (m ² /g)	SA (uA/cm ²)
实施例1	3:1	5	119.9	22.4	535.4
实施例2	2:1	4.2	108.0	31.7	340.7
实施例3	1:1	3.7	154.0	19.9	773.4

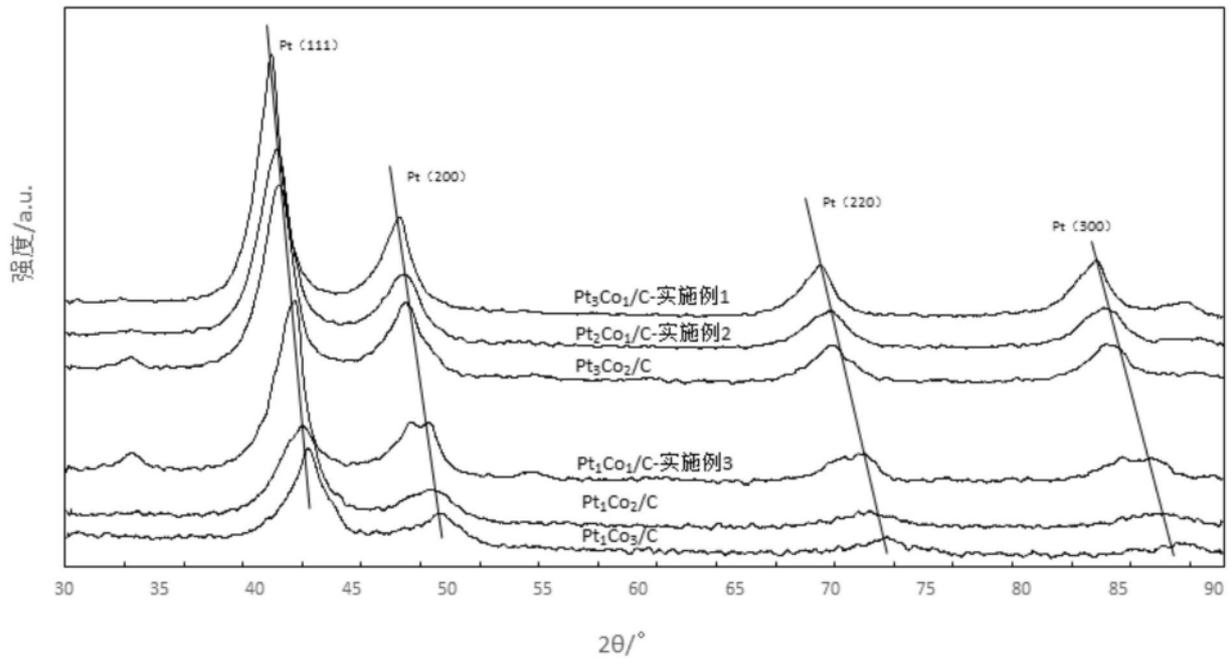


图1

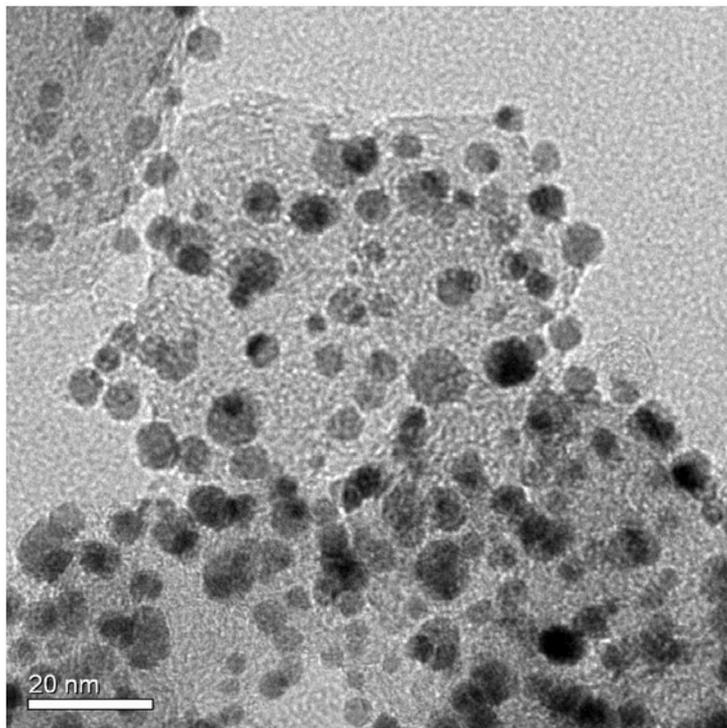


图2

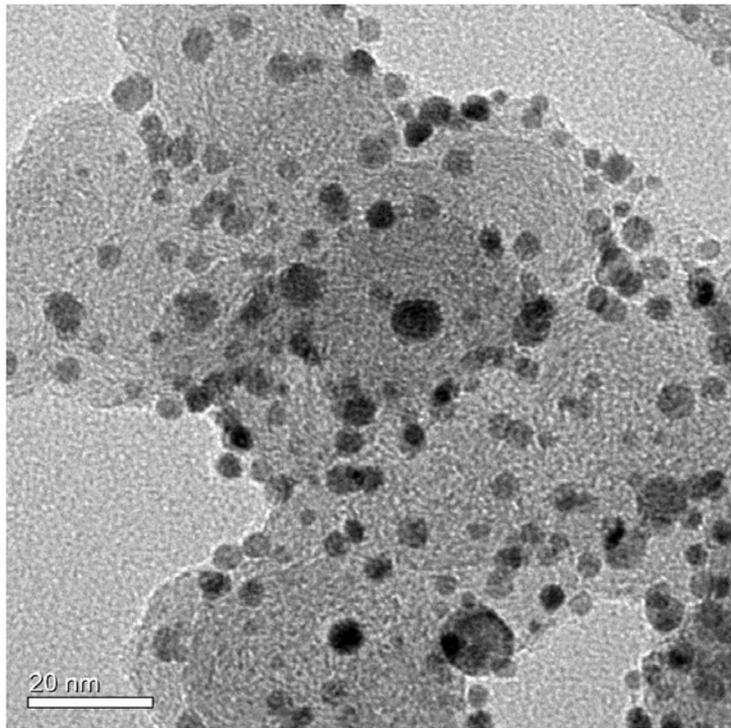


图3

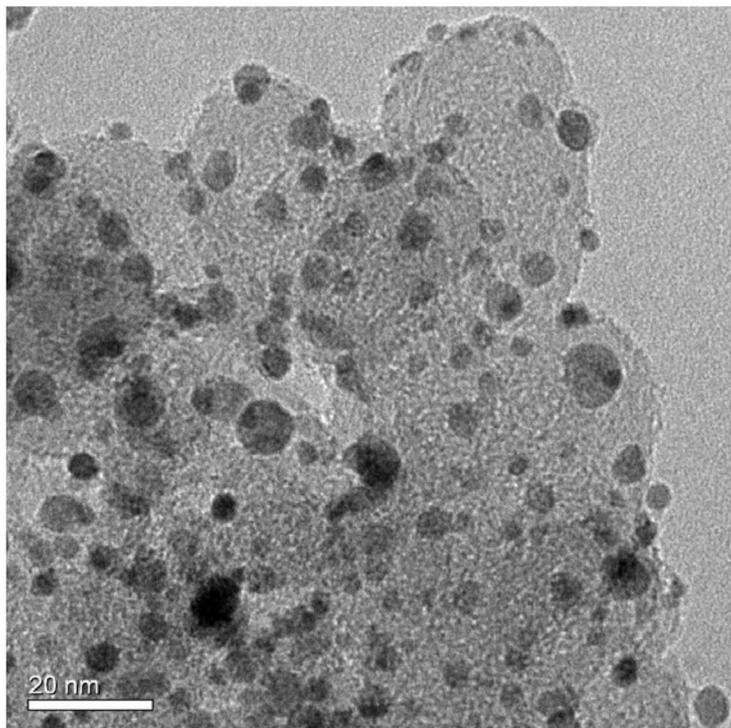


图4