



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108075140 A

(43)申请公布日 2018.05.25

(21)申请号 201611014866.3

(22)申请日 2016.11.18

(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 秦晓平 邵志刚 曹龙生 张洪杰

(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.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种铂基合金电催化剂的制备方法及应用

(57)摘要

本发明属于贵金属电催化剂领域,涉及一种铂基合金电催化剂的制备方法及应用。将含铂量30wt%~70wt%的铂碳催化剂、碱性物质和X盐溶液混合均匀配制悬浊液,所述X为过渡金属;在100~200℃下冷凝回流0.5h以上,静置沉淀,移去上清液,洗涤至中性,真空干燥;在含有氢气的还原性气氛下,600~800℃下热处理0.5~3h;酸洗所述铂X合金碳化合物以得到所述铂基合金电催化剂。本发明操作简单、环境友好,适于大规模生产;有较高的氧还原活性和稳定性,可以应用于燃料电池中。

1. 一种铂基合金电催化剂的制备方法,其特征在于,将含铂量30wt%~70wt%的铂碳催化剂、碱性物质和X盐溶液混合,超声分散10min以上,使其分散均匀得到悬浮液,所述X为过渡金属;在100-200℃下冷凝回流0.5h以上,静置沉淀,移去上清液,洗涤至中性,真空干燥;在含有氢气的还原性气氛下,600-800℃下热处理0.5-3h,获得铂X合金碳化合物;酸洗所述铂X合金碳化合物以得到所述铂基合金电催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的铂碳催化剂、X盐溶液中,铂和X的摩尔比为1:1。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的碱性物质为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铍、氢氧化镁、氢氧化铟、氢氧化钙、氢氧化钡、氨水、尿素中的一种或两种以上混合,调节悬浮液的pH=9。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的X盐为 XF_2 、 XCl_2 、 XBr_2 、 XI_2 、 $\text{X}(\text{NO}_3)_2$ 或 XSO_4 ,X为钴、镍、铁或铬。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,酸洗步骤包括:

将铂X合金碳化合物放入0.5-1M硫酸的水溶液酸洗,在60℃~80℃搅拌14h-40h。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的铂基合金电催化剂的铂含量为40%~70%。

7. 权利要求1所述的制备方法得到的铂基合金电催化剂应用于燃料电池。

一种铂基合金电催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于贵金属电催化剂领域,涉及一种铂基合金电催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 燃料电池是将燃料具有的化学能直接转变为电能的发电装置,由于其不受卡诺循环的限制,使其具有能量转化效率高的优点,且燃料电池还具有环境友好、可持续发电、燃料多样化和比能量高等优点,因此受到世界的广泛关注。电催化剂是燃料电池的一个重要组成部分,目前,质子交换膜燃料电池采用的催化剂主要是铂及其合金催化剂,但是铂的价格昂贵且在我国储量较低,限制了其在燃料电池中的应用。因此,如何提高铂的利用率,制备高活性的铂基电催化剂是我们研究的主要问题。

[0003] 为了降低催化剂的成本和提高催化效率,一个最有效的方法就是采用非昂贵过渡金属(Co、Ni、Fe和Cr等)同铂Pt形成核壳型的催化剂,这种催化剂不仅能改变Pt的几何分布(降低了Pt-Pt键距),而且能改变相关的电子结构(比如Pt的d电子空缺),从而大大地削弱了氧-氧键和金属-氧键的结合力,有利于形成吸收氧的中间体来增强该催化剂的氧化还原(ORR)活性。

[0004] 公开号为US7053021B1的专利申请文件于2006年5月30日公开了一种有机相合成PtVFe合金的方法。该方法制备的Pt核壳不仅降低了Pt的含量,而且大大提高了ORR催化活性。其催化活性较纯Pt/C提高了2-4倍。然而此方法大量使用有机溶剂,而且利用毒性较大的1,2-二羟基十六烷作还原剂。基于安全和环保方面的考虑,此方法不适合大批量工业生产。再者,由于所引入的非昂贵金属在酸液或燃料电池中将会逐渐溶解,致使催化剂的稳定性变差而妨碍其在质子交换膜燃料电池中的应用。

[0005] Stamenkovic等(STAMENKOVIC V R, MUN B S, ARENZ M, et al. Trends in Electrocatalysis on Extended and Nanoscale Pt-Bimetallic Alloy Surfaces. Nature Materials, 2007, 6(3): 241-247.)在超高真空条件下分别以溅射和退火的方法制得了两种体相原子比为3:1的Pt₃M(M=Ni、Co、Fe、Ti、V)多晶。其中,溅射法得到的合金最表面Pt原子比例为75%,而退火法得到的合金最表面Pt原子则为100%,测试发现二者的活性均高于多晶Pt。但是该方法采用了电化学方法合成,需要特殊的装置,不适合大规模生产。

[0006] 公开号为US20090098420A1的专利申请文件于2009年4月16日公开了一种燃料电池催化剂的制备方法,其首先利用冷冻干燥(freeze-dry)和含氢混合气等条件在600℃、800℃或900℃温度高温还原形成合金,再分别通过化学和电化学去合金的方法成功得到了18wt%Pt和22wt%Pt系列的Pt_xCu_y/C催化剂。结果表明Cu的洗脱能导致4倍电催化活性的提高和10倍高的比活性。但是冷冻干燥这种方法不适合大批量工业化生产。

[0007] 本发明采用了热处理还原制备催化剂的方法,不需要特殊的制备装置,制备方法简单,易于大规模生产。同时,由于对热还原处理的催化剂进行了酸洗,去除了表面在酸性

环境中会发生溶解的过渡金属,使表面起到了粗化的作用,提高了催化剂对氧还原反应的催化活性,稳定性也有了一定的提高。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提出一种铂基合金电催化剂的制备方法及其应用,该方法简单,易于控制,适于大规模生产。

[0009] 本发明包含以下步骤:

[0010] 一种铂基合金电催化剂的制备方法,将含铂量30wt%~70wt%的铂碳催化剂、碱性物质和X盐溶液混合,超声分散10min以上,使其分散均匀得到悬浮液,所述X为过渡金属;在100-200℃下冷凝回流0.5h以上,静置沉淀,移去上清液,洗涤至中性,真空干燥;在含有氢气的还原性气氛下,600-800℃下热处理0.5-3h,获得铂X合金碳化物;酸洗所述铂X合金碳化物以得到所述铂基合金电催化剂。

[0011] 所述的铂碳催化剂、X盐溶液中,铂和X的摩尔比为1:1。

[0012] 所述的碱性物质为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铍、氢氧化镁、氢氧化锶、氢氧化钙、氢氧化钡、氨水、尿素中的一种或两种以上混合,调节悬浮液的pH=9。

[0013] 所述的X盐为 XF_2 、 XCl_2 、 XBr_2 、 XI_2 、 $\text{X}(\text{NO}_3)_2$ 或 XSO_4 ,X为钴、镍、铁或铬。

[0014] 所述的酸洗步骤包括:将铂X合金碳化物放入0.5-1M硫酸溶液酸洗,在60℃~80℃搅拌14h-40h。

[0015] 所述的铂基合金电催化剂的铂含量为40%~70%。

[0016] 所述的制备方法得到的铂基合金电催化剂应用于燃料电池。

[0017] 本发明技术方案的有益效果至少包括:

[0018] 本发明采用的加热冷凝回流的方法,不但加速了沉淀物的沉降,而且使X的氢氧化物在铂碳催化剂表面分散的更为均匀。

[0019] 本发明技术方案利用酸洗的化学方法去除铂合金表面层的X金属,最终得到了铂基合金电催化剂。酸洗步骤具体是在60℃~80℃的酸性溶液中,采用惰性气体保护回流,制备的催化剂具有较高的性能。

具体实施方式

[0020] 实施例中的试验方法包括:

[0021] 循环伏安测试:

[0022] 电解质:室温下 N_2 气饱和的0.1M HClO_4 水溶液,扫描速度为50mV/s,电压扫描范围0.03~1.2V(相对于可逆氢电极),采用氢脱付面积计算ECA,测试仪器为搭配旋转圆盘电极系统(Pine Instruments,U.S.)的CHI730D型电化学分析仪(CHI Instruments Inc.,U.S.)。氧还原测试:

[0023] 电解质:室温下 O_2 饱和的0.1M HClO_4 水溶液,旋转圆盘转速1600rpm,正向扫描10mV/s,电压扫描范围为0.2~1V(相对于可逆氢电极),测试仪器为搭配旋转圆盘电极系统(Pine Instruments,U.S.)的CHI730D型电化学分析仪(CHI Instruments Inc.,U.S.)。

[0024] 稳定性测试:

[0025] 电解质: N_2 气饱和的0.1M HClO_4 水溶液,扫描速度为50mV/s,电压扫描范围0.6~

1.2V(相对于可逆氢电极),室温扫描500圈,测试仪器为搭配旋转圆盘电极系统(Pine Instruments,U.S.)的CHI730D型电化学分析仪(CHI Instruments Inc.,U.S.)。

[0026] 实施例1:

[0027] 在烧杯中加入10mL去离子水,然后将0.0746g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到烧杯中,搅拌均匀,加入0.1g 50wt%Pt/C,超声30min,加入按体积比1:4稀释的浓氨水,调节pH=9,110℃冷凝回流2h,静置沉淀,移去上清液,随后将沉淀物离心分离,60℃下真空干燥烘干。然后在600℃、10% H_2/Ar 气氛下热还原处理3h,自然冷却至室温。将得到的催化剂和30mL、1mol/L的 H_2SO_4 溶液混合,超声30min,然后于80℃油浴中搅拌24h。随后离心分离,洗涤数次,60℃下真空干燥烘干。

[0028] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $53\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0029] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $273\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0030] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为15%、氧还原反应的质量活性下降为27%。

[0031] 实施例2:

[0032] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中,X盐的类型为氯化钴(CoCl_2)。

[0033] 在本实施例中, CoCl_2 的加入量为0.0333g。

[0034] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $47\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0035] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $271\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0036] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为16%、氧还原反应的质量活性下降为26%。

[0037] 实施例3:

[0038] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中,X盐的类型为氯化镍(NiCl_2)。

[0039] 在本实施例中, NiCl_2 加入量为0.0332g。

[0040] 对该铂镍合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $48\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0041] 对该铂镍合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $266\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0042] 对该铂镍合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为15%、氧还原反应的质量活性下降为25%。

[0043] 实施例4:

[0044] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中所用的碱性物质为0.05M氢氧化钾的水溶液。

[0045] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂

的电化学表面积为 $40\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0046] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $247\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0047] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为28%、氧还原反应的质量活性下降为31%。

[0048] 实施例5:

[0049] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中冷凝回流的条件为 120°C 冷凝回流2h。

[0050] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $48\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0051] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $269\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0052] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为16%、氧还原反应的质量活性下降为26%。

[0053] 实施例6:

[0054] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中冷凝回流的条件为 160°C 冷凝回流1h。

[0055] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $40\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0056] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $241\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0057] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为15%、氧还原反应的质量活性下降为23%。

[0058] 实施例7:

[0059] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例在进行热处理合金化时,热处理条件为 700°C 、5% H_2/Ar 气氛下热还原处理2h。

[0060] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $46\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0061] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $260\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0062] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为14%、氧还原反应的质量活性下降为23%。

[0063] 实施例8:

[0064] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例在进行热处理合金化时,热处理条件为 800°C 、5% H_2/Ar 气氛下热还原处理1h。

[0065] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $43\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0066] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $250\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0067] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为12%、氧还原反应的质量活性下降为22%。

[0068] 实施例9:

[0069] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例所用的Pt/C为70wt%Pt/C,加入的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的量为0.104g,其他制备过程可参考实施例一。

[0070] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $34\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0071] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $184\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0072] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为8%、氧还原反应的质量活性下降为22%。

[0073] 对比例1:

[0074] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中冷凝回流的条件为 50°C 冷凝回流24h。

[0075] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $38\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0076] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $160\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0077] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为17%、氧还原反应的质量活性下降为29%。

[0078] 对比例2:

[0079] 操作过程同实施例1,不同于实施例1之处在于,本实施例中冷凝回流的条件为 80°C 冷凝回流12h。

[0080] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行循环伏安测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积为 $40\text{m}^2/\text{g Pt}$;

[0081] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行氧还原测试后,得到所述铂碳粒子催化剂氧还原反应的质量活性为 $208\text{mA}/\text{mg Pt}$;

[0082] 对该铂钴合金碳粒子催化剂进行稳定性测试后,得到所述铂碳粒子催化剂的电化学表面积损失为14%、氧还原反应的质量活性下降为26%。

[0083] 基于上述实施例可知,在铂碳催化剂中加入钴等非昂贵过渡金属,通过酸洗去合金步骤形成的铂钴合金电催化剂具有很高的电催化活性,初始的氧化还原反应(ORR)活性和初始的电化学活性面积分别可以达到 $273\text{mA}/\text{mg Pt}$ 和 $53\text{m}^2/\text{g Pt}$ 。依据本申请制备方法所制备得到的铂合金碳催化剂具备较高的铂含量。