



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115472846 A

(43) 申请公布日 2022.12.13

(21) 申请号 202211035137.1

(22) 申请日 2022.08.26

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72) 发明人 王得丽 申涛 王双

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心

42201

专利代理师 孙杨柳

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

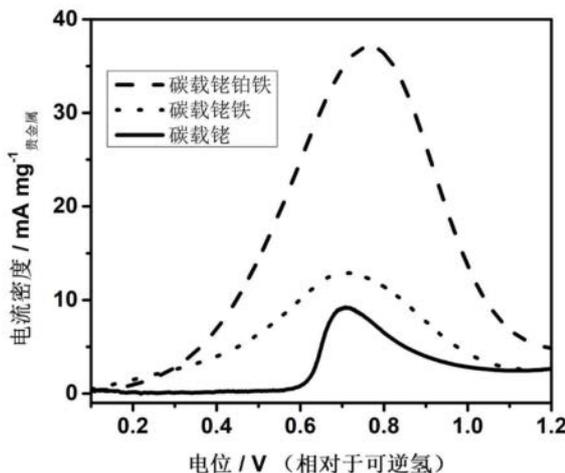
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

碳载铈基有序金属间化合物及制备与作为
催化剂的应用

(57) 摘要

本发明涉及碳载铈基有序金属间化合物及制备与作为催化剂的应用,属于液体燃料电池技术领域。制备方法为将碳载体分散于铈盐和非贵金属盐的溶液中,或者将碳载体分散于铈盐、其他铂族金属盐和非贵金属盐的溶液中,使金属盐负载于碳载体上;将干燥后的样品研磨并在还原性气氛下,先后在低温和高温下进行两步热处理,得到碳载的铈基金属间化合物。本发明铈基金属间化合物电催化剂降低了甲酸氧化反应的过电位,并提升催化活性,显著优于单金属铈的催化性能,且催化剂合成方法简单可行,适合大批量制备。



1. 一种碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将碳载体分散于金属盐溶液中,所述金属盐溶液含有铑盐和非贵金属盐,充分混匀后,蒸干溶剂,使金属盐被吸附在碳载体上;

(2) 将步骤(1)得到的中间产物研磨后置于还原性气氛中,先在150℃~300℃的低温条件下加热,使金属盐还原为无序的纳米颗粒;然后在500℃~700℃的高温条件下加热,得到碳载铑基有序金属间化合物。

2. 如权利要求1所述的碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,所述金属盐溶液还含有除铑之外的其它铂族金属盐。

3. 如权利要求1或2所述的碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,所述铑盐为氯化铑、硝酸铑、醋酸铑和三乙酰丙酮铑中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,低温条件下加热的时间为1~3h,高温条件下加热的时间为2~10h;所述低温条件下加热和高温条件下加热的升温速率均为5~10℃/min。

5. 如权利要求1或2所述的碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,所述除铑之外的其它铂族金属盐为铂盐、铱盐或钌盐;

优选地,所述铂盐为氯铂酸、氯铂酸钠、氯铂酸钾、氯亚铂酸钾、乙酰丙酮铂、二氯化铂和四氯化铂中的至少一种;所述铱盐为醋酸铱、氯化铱、氯酸铱钠、四氯化铱水合物、乙酰丙酮铱和六氯铱酸钾中的至少一种;所述钌盐为氯化钌、乙酰丙酮钌、醋酸钌、二茂钌、钌酸钾、氯钌酸铵、氯钌酸钠和氯钌酸钾中的至少一种。

6. 如权利要求1或2所述的碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,所述非贵金属盐为铁盐、锌盐或铋盐;

优选地,所述铁盐为氯化铁、氯化亚铁、乙酰丙酮铁、醋酸铁、硫酸铁和硝酸铁中的至少一种;所述锌盐为氯化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌水合物、硫酸锌和硝酸锌水合物中的至少一种;所述铋盐为氯化铋、醋酸铋、硫酸铋和硝酸铋五水合物中的至少一种。

7. 如权利要求1所述的碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,其特征在于,所述碳载体为碳纳米管、碳纳米纤维、炭黑、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯中的至少一种。

8. 如权利要求1-7任一项所述方法制备得到的碳载铑基有序金属间化合物。

9. 如权利要求8所述的碳载铑基有序金属间化合物,其特征在于,所述碳载铑基有序金属间化合物中铑元素的质量分数为20%~50%。

10. 如权利要求8或9所述的碳载铑基有序金属间化合物的应用,其特征在于,用于甲酸燃料电池阳极催化剂。

碳载铑基有序金属间化合物及制备与作为催化剂的应用

技术领域

[0001] 本发明属于液体燃料电池技术领域,更具体地,涉及碳载铑基有序金属间化合物及制备与作为催化剂的应用,尤其涉及一种碳载铑基有序金属间化合物的制备方法及其作为甲酸电氧化反应电催化剂的应用。

背景技术

[0002] 燃料电池具有能量转化效率高,环境友好等优点。使用液体作为燃料时,能量密度进一步提升,并液体运输更加便携。甲酸作为燃料时,其不易透过聚合物膜向阴极扩散。阳极甲酸电氧化的反应为甲酸分子释放出两个电子生成二氧化碳,主要分为直接途径和经历一氧化碳中间体的间接途径。由于吸附态的一氧化碳中间体进一步被氧化为二氧化碳需要极高的过电位,因此一氧化碳中间体被认为是一种毒性中间体,避免其形成有利于提升能量转化效率。然而,具有催化活性的铂族金属通常以间接途径催化甲酸氧化反应进行。为促进铂族金属通过直接途径催化甲酸氧化,通过抑制连续的金属位点可减弱对一氧化碳中间体的结合强度,改善催化甲酸氧化反应选择性。当前铑催化甲酸氧化的研究有限,并且单金属的铑催化甲酸氧化的过电位较大,如何同时提升铑催化甲酸氧化的选择性与活性需进一步优化铑基催化剂的配位环境。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种碳负载铑基有序金属间化合物及其制备方法,碳负载铑基有序金属间化合物中铑原子被其他金属原子所孤立,该催化剂催化甲酸电氧化反应选择性与活性明显提升,可应用于直接甲酸燃料电池阳极催化剂。

[0004] 根据本发明第一方面,提供了一种碳载铑基有序金属间化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 将碳载体分散于金属盐溶液中,所述金属盐溶液含有铑盐和非贵金属盐,充分混匀后,蒸干溶剂,使金属盐被吸附在碳载体上;

[0006] (2) 将步骤(1)得到的中间产物研磨后置于还原性气氛中,先在150℃~300℃的低温条件下加热,使金属盐还原为无序的纳米颗粒;然后在500℃~700℃的高温条件下加热,得到碳载铑基有序金属间化合物。

[0007] 优选地,所述金属盐溶液还含有除铑之外的其它铂族金属盐。

[0008] 优选地,所述铑盐为氯化铑、硝酸铑、醋酸铑和三乙酰丙酮铑中的至少一种。

[0009] 优选地,步骤(2)中,低温条件下加热的时间为1~3h,高温条件下加热的时间为2~10h;所述低温条件下加热和高温条件下加热的升温速率均为5~10℃/min。

[0010] 优选地,所述除铑之外的其它铂族金属盐为铂盐、铱盐或钌盐;

[0011] 优选地,所述铂盐为氯铂酸、氯铂酸钠、氯铂酸钾、氯亚铂酸钾、乙酰丙酮铂、二氯化铂和四氯化铂中的至少一种;所述铱盐为醋酸铱、氯化铱、氯酸铱钠、四氯化铱水合物、乙酰丙酮铱和六氯铱酸钾中的至少一种;所述钌盐为氯化钌、乙酰丙酮钌、醋酸钌、二茂钌、钌

酸钾、氯钨酸铵、氯钨酸钠和氯钨酸钾中的至少一种。

[0012] 优选地,所述非贵金属盐为铁盐、锌盐或铋盐;

[0013] 优选地,所述铁盐为氯化铁、氯化亚铁、乙酰丙酮铁、醋酸铁、硫酸铁和硝酸铁中的至少一种;所述锌盐为氯化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌水合物、硫酸锌和硝酸锌水合物中的至少一种;所述铋盐为氯化铋、醋酸铋、硫酸铋和硝酸铋五水合物中的至少一种。

[0014] 优选地,所述碳载体为碳纳米管、碳纳米纤维、炭黑、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯中的至少一种。

[0015] 根据本发明另一方面,提供了任一项所述方法制备得到的碳载铈基有序金属间化合物。

[0016] 优选地,所述碳载铈基有序金属间化合物中铈元素的质量分数为20%~50%。

[0017] 根据本发明另一方面,提供了所述的碳载铈基有序金属间化合物的应用,用于甲酸燃料电池阳极催化剂。

[0018] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,主要具备以下的技术优点:

[0019] (1) 本发明碳负载铈基有序金属间化合物的制备方法,将碳载体分散在含有铈与非贵金属(铁、锌或铋)的溶液中,将碳载体分散在含有铈、其他铂族金属(铂、铱或钌)与非贵金属(铁、锌或铋)的溶液中,溶剂蒸干后研磨并置于还原性气氛中,经历低温与高温两步热处理步骤获得碳负载的二元或三元铈基金属间化合物纳米颗粒。本发明中碳负载铈基有序金属间化合物中铈原子被其他金属原子所孤立,对一氧化碳中间体以及氢原子的结合减弱,而具有连续铈位点的单金属铈对一氧化碳中间体的结合较强,因此制备铈基有序金属间化合物使得甲酸分子被直接氧化为二氧化碳,过电位下降。

[0020] (2) 二元的金属间化合物通过集团效应使铈活性位点孤立,降低了甲酸氧化反应发生的过电位,进一步通过制备三元的铈基有序金属间化合物,具有两种活性位点并相互之间优化电子结构,可使得活性与稳定性提升。

[0021] (3) 本发明制备得到的碳负载铈基有序金属间化合物纳米颗粒,降低了甲酸氧化反应的过电位,并提升催化活性,使铈基催化剂成为一种潜在新型阳极燃料电池催化剂。

附图说明

[0022] 图1为碳负载二元铈铁金属间化合物、铈锌金属间化合物、铈铋金属间化合物、三元铈铂铁金属间化合物、铈铱铁金属间化合物、铈钌铁金属间化合物的X射线衍射图。

[0023] 图2为碳负载铈铁在不同温度处理后的X射线衍射图。

[0024] 图3为碳负载二元与三元铈基金属间化合物相对于单金属铈电催化甲酸氧化的线性扫描伏安曲线。

[0025] 图4为碳负载铈、二元铈铁、三元铈铂铁金属间化合物电催化甲酸氧化的线性扫描伏安曲线。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并

不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0027] 本发明一种用于甲酸电氧化反应的碳载铑基金属间化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 将碳载体分散于铑盐和非贵金属(铁、锌或铋)盐的溶液中,或者将碳载体分散于铑盐、其他铂族金属(铂、铱或钌)盐和非贵金属(铁、锌或铋)盐的溶液中,经过搅拌、超声、加热至溶剂蒸干,得到固体;

[0029] (2) 将步骤(1)得到的固体粉末研磨后在还原性气氛中先进行低温预还原,后进行高温热处理,得到碳载的铑基金属间化合物纳米颗粒。

[0030] 一些实施例中,步骤(1),所述加热温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$;溶解金属盐的溶剂为水、乙醇、甲醇中的至少一种。

[0031] 一些实施例中,所述还原性气氛主要包括体积分数为 $2\sim 10\%$ 的 H_2/Ar 。

[0032] 一些实施例中,所述铑盐为氯化铑、硝酸铑、醋酸铑、三乙酰丙酮铑中的至少一种。

[0033] 一些实施例中,所述其他铂族金属(铂、铱、钌)盐中铂盐为氯铂酸、氯铂酸钠、氯铂酸钾、氯亚铂酸钾、乙酰丙酮铂、二氯化铂、四氯化铂中的至少一种,铱盐为醋酸铱、氯化铱、氯酸铱钠、四氯化铱水合物、乙酰丙酮铱、六氯铱酸钾中的至少一种,钌盐为氯化钌、乙酰丙酮钌、醋酸钌、二茂钌、钌酸钾、氯钌酸铵、氯钌酸钠、氯钌酸钾中的至少一种。

[0034] 一些实施例中,所述非贵金属(铁、锌、铋)盐中铁盐为氯化铁、氯化亚铁、乙酰丙酮铁、醋酸铁、硫酸铁、硝酸铁中的至少一种,锌盐为氯化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌水合物、硫酸锌、硝酸锌水合物中的至少一种,铋盐为氯化铋、醋酸铋、硫酸铋、硝酸铋五水合物中的至少一种。

[0035] 一些实施例中,所述碳载体为碳纳米管、碳纳米纤维、炭黑、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯中的至少一种。

[0036] 一些实施例中,步骤(2)中加热过程中低温温度为 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,高温热处理过程温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 。

[0037] 一些实施例中,铑-其他铂族金属-非贵金属的原子比为 $(0.9-1):(0-0.1):1$ 。

[0038] 一些实施例中,低温还原时间为 $1\sim 3\text{h}$,高温热处理加热时间为 $2\sim 10\text{h}$,升温速率为 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0039] 本发明制备得到的碳负载铑基金属间化合物,催化剂中铑元素的质量分数为 $20\%\sim 50\%$ 。

[0040] 本发明制备得到的碳载铑基金属间化合物的应用,用于直接甲酸燃料电池阳极催化剂。

[0041] 实施例1

[0042] 第一步:将氯化铑、氯铂酸和氯化铁溶解在水中,随后将Vulcan碳分散在该溶液中,控制铑、铂、铁的原子比为 $0.9:0.1:1$,通过交替地进行超声和搅拌加热处理将溶剂蒸干;

[0043] 第二步:将第一步的样品进一步干燥后研磨,在氢气体积分数为 10% 氩氢混合气中于 200°C 还原 2h 将至室温,再由室温升温至 700°C 热处理 4h ,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,自然冷却至室温后得到碳负载的三元铑铂铁金属间化合物纳米颗粒。

[0044] 实施例2

[0045] 第一步:将氯化铈和氯化铁溶解在水中,随后将Vulcan碳分散在该溶液中,控制铈、铁的原子比为1:1,通过交替地进行超声和搅拌加热处理将溶剂蒸干;

[0046] 第二步:将第一步的样品进一步干燥后研磨,在氢气体积分数为10%氩氢混合气中于200℃还原2h将至室温,再由室温升温至700℃热处理4h,升温速率为10℃/min,自然冷却至室温后得到碳负载的二元铈铁金属间化合物纳米颗粒。

[0047] 实施例3

[0048] 第一步:将氯化铈、氯化铈和氯化铁溶解在水中,随后将Vulcan碳分散在该溶液中,控制铈、铈、铁的原子比为0.9:0.1:1,通过交替地进行超声和搅拌加热处理将溶剂蒸干;

[0049] 第二步:将第一步的样品进一步干燥后研磨,在氢气体积分数为10%氩氢混合气中于200℃还原2h将至室温,再由室温升温至700℃热处理4h,升温速率为10℃/min,自然冷却至室温后得到碳负载的三元铈铈铁金属间化合物纳米颗粒。

[0050] 实施例4

[0051] 第一步:将氯化铈和氯化铈溶解在水中,随后将Vulcan碳分散在该溶液中,控制铈、铈的原子比为1:1,通过交替地进行超声和搅拌加热处理将溶剂蒸干;

[0052] 第二步:将第一步的样品进一步干燥后研磨,在氢气体积分数为10%氩氢混合气中于200℃还原2h将至室温,再由室温升温至700℃热处理4h,升温速率为10℃/min,自然冷却至室温后得到碳负载的二元铈铈金属间化合物纳米颗粒。

[0053] 实施例5

[0054] 第一步:将氯化铈和氯化铈溶解在水中,随后将Vulcan碳分散在该溶液中,控制铈、铈的原子比为1:1,通过交替地进行超声和搅拌加热处理将溶剂蒸干;

[0055] 第二步:将第一步的样品进一步干燥后研磨,在氢气体积分数为10%氩氢混合气中于200℃还原2h将至室温,再由室温升温至700℃热处理4h,升温速率为10℃/min,自然冷却至室温后得到碳负载的二元铈铈金属间化合物纳米颗粒。

[0056] 实施例6

[0057] 第一步:将氯化铈、氯化铈和氯化铁溶解在水中,随后将Vulcan碳分散在该溶液中,控制铈、铈、铁的原子比为0.9:0.1:1,通过交替地进行超声和搅拌加热处理将溶剂蒸干;

[0058] 第二步:将第一步的样品进一步干燥后研磨,在氢气体积分数为10%氩氢混合气中于200℃还原2h将至室温,再由室温升温至700℃热处理4h,升温速率为10℃/min,自然冷却至室温后得到碳负载的三元铈铈铁金属间化合物纳米颗粒。

[0059] 实施例7

[0060] 将5mg的催化剂粉末分散在1mL的Nafion质量分数为0.1%的Nafion/异丙醇混合溶液中,超声处理5~10min使催化剂分散均匀后,吸取10μL的分散液,滴涂于玻碳电极上,自然干燥形成均匀致密的薄层。以涂覆催化剂层的玻碳电极作为工作电极,以可逆氢电极作为参比电极,碳棒作为对电极,在氮气饱和的含有0.5mol/L的硫酸和0.5mol/L的甲酸溶液中,以5mV/s的扫描速度,测定催化甲酸氧化反应的极化曲线。

[0061] 图1为实施例1-6中碳载(a)铈铈、(b)铈铈、(c)铈铁、(d)的X射线衍射(XRD)图谱,

通过与相应的标准卡片对比相吻合,说明形成了二元与三元的铑基有序金属间化合物结构。

[0062] 图2为实施例2中碳载铑铁在初步加热还原处理(200℃)和后续热处理(700℃或400℃)的X射线衍射(XRD)图谱,通过400℃与200℃处理样品相比较,最强衍射峰的偏移以及衍射峰数量的变化表明发生晶相转变,由面心立方转变为体心立方。通过400℃与700℃处理样品相比较,衍射峰增加,表明原子排布向有序度更高转变。

[0063] 图3为实施例1-7碳载(a)二元铑基金属间化合物与(b)三元铑基金属间化合物以及铑的催化甲酸氧化的线性扫描伏安曲线,结果表明制备的铑基金属间化合物催化甲酸氧化反应的起始电位下降,表明过电位减小,有利于提升直接加酸燃料电池的输出电压。三元铑基金属间化合物相比于二元铑基金属间化合物电催化甲酸氧化的电流密度更大,表明通过引入第二种活性贵金属使得催化性能进一步改善。

[0064] 图4为实施例1,2,7中碳负载二元铑铁、三元铑铂铁金属间化合物与铑电催化甲酸氧化的线性扫描伏安曲线,结果表明相对于单金属铑,形成二元铑铁金属间化合物孤立铑活性位点可以使甲酸氧化反应发生的过电位下降。通过部分铑被铂替代制备得到相同晶型的三元铑铂铁金属间化合物,在保持降低过电位的优势同时使催化活性进一步提升。

[0065] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

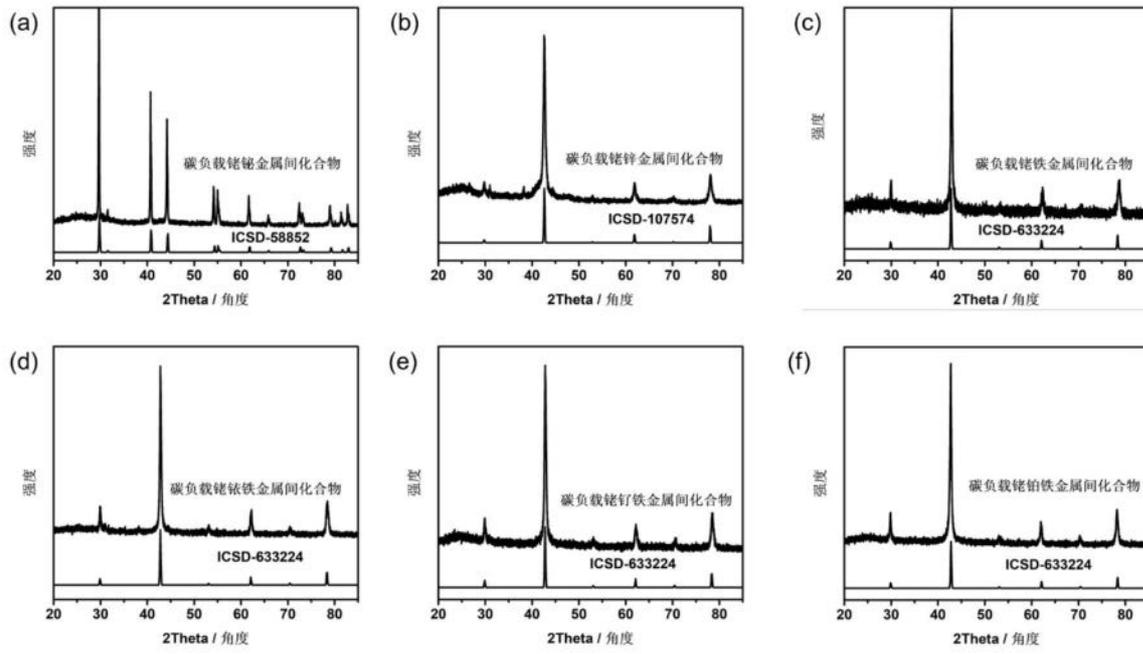


图1

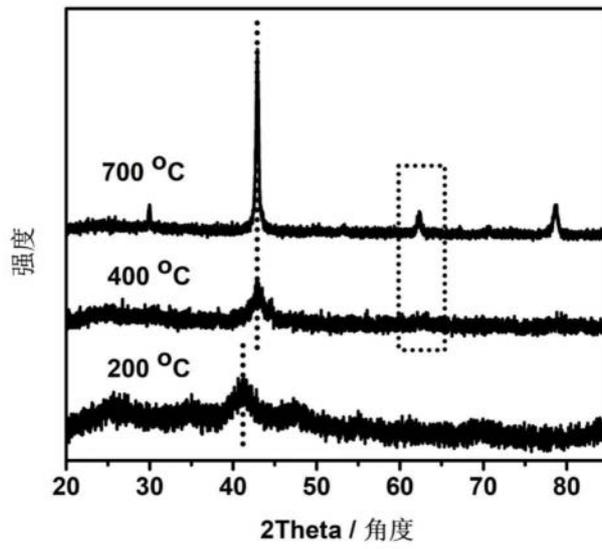


图2

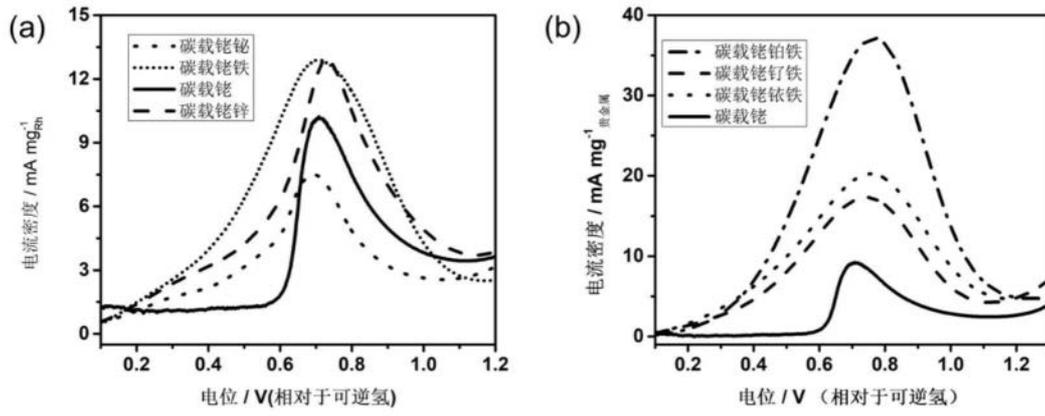


图3

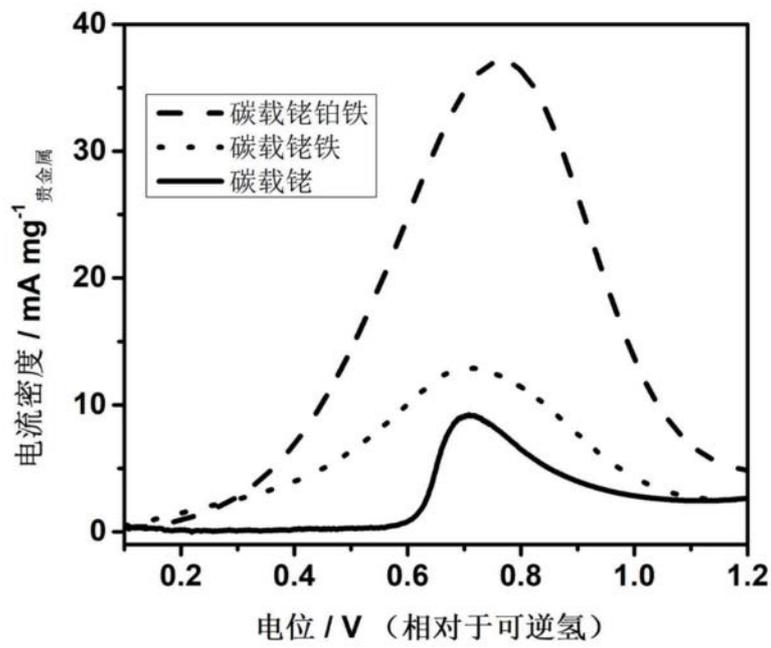


图4