



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111167442 A

(43)申请公布日 2020.05.19

(21)申请号 202010007686.2

(22)申请日 2020.01.05

(71)申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 张龙生 王丽平 张波 彭慧胜

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51)Int.Cl.

B01J 23/58(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

C25B 1/04(2006.01)

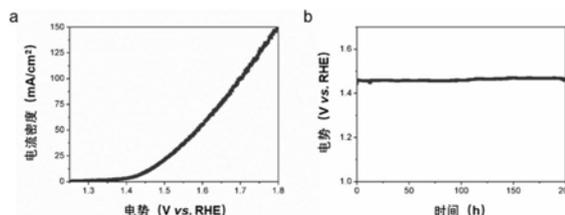
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于析氧反应催化剂技术领域,具体为一种水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料及其制备方法和应用。本发明材料简写为RuIrMO<sub>x</sub>,其中M代表Mg、Ca、Sr或Ba等水合金属。本发明RuIrMO<sub>x</sub>复合氧化物中的水合金属与水/氢氧根离子(H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>)之间会产生非共价相互作用,会增强复合氧化物表面与H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>之间的结合,进而提高氧化物催化剂的反应速率。本发明制备工艺简单,且能实现高活性、长循环的析氧催化剂,在电解水领域具有良好的应用前景。



1. 一种水合金属掺杂的钆铈复合氧化物材料,其特征在于,所述复合氧化物材料中,钆的原子百分含量为20-40%,铈的原子百分含量为30-60%;水合金属为Mg、Ca、Sr或Ba金属的一种,其原子百分含量为10-20%;总原子量为100%。

2. 一种如权利要求1所述的水合金属掺杂的钆铈复合氧化物材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 称取1-5 g三氯化钆、0.5-2.5 g三氯化铈和0.1-0.8 g水合金属盐,溶解在50-200 mL N,N-二甲基甲酰胺溶剂中;所述水合金属盐为 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 或 $BaCl_2$ ;

(2) 然后,将5-50 mL环氧丙烷和1-10 mL去离子水滴加在溶液中,并通过振荡使之充分混合;将溶液静置2-5天,离心得到沉淀产物,并用丙酮清洗沉淀产物;产物干燥;

(3) 将干燥的产物放入管式炉中,在空气氛围中以 $5-20^{\circ}C/min$  的升温速率升至 $300-800^{\circ}C$ ,并煅烧2-6小时,制备得到水合金属掺杂的钆铈复合氧化物材料。

3. 如权利要求1所述的水合金属掺杂的钆铈复合氧化物材料在制备析氧反应催化剂电极中的应用。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于,具体步骤如下:

将水合金属掺杂的钆铈复合氧化物材料与导电剂分散在乙醇和水的混合溶剂中,并加入粘结剂,超声分散后,将催化剂浆料滴涂在催化剂载体上;干燥,即得电解水析氧反应的催化剂电极;其中,导电剂为碳黑、碳纳米管或石墨烯,导电剂的比重为10-30%;粘结剂为5%全氟磺酸型聚合物溶液,粘结剂在催化剂浆料中的比重为5-10%;催化剂载体为碳纸、金属泡沫或金属箔片,催化剂的负载量为 $2-20\text{ mg/cm}^2$ 。

5. 一种中性电解水装置,其特征在于,以权利要求1所述的水合金属掺杂的钆铈复合氧化物材料作为阳极催化剂,以20-60%铂碳催化剂作为阴极催化剂,电解液为5-15 mol/L的硝酸钠或硫酸钠水溶液,隔膜采用沃特曼玻璃纤维滤纸,组装得到中性电解水装置。

## 水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于析氧反应催化剂技术领域,具体涉及一种水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 析氧反应(OER)是电解水,二氧化碳电解池和微生物电合成等装置中的阳极反应。常规电解水装置采用强碱或强酸电解液,会对设备和隔膜产生严重腐蚀,降低了装置的稳定性。此外,由于酶和细菌无法在酸/碱性电解液中生存,为了使微生物电合成装置得以稳定工作,须采用中性电解液体系的OER电极。然而,目前中性OER催化剂的过电位仍较高,反应速率较为缓慢,导致能量转换效率较低。一般而言,OER过程包括四个电子转移步骤,以及反应中间产物(\*OH、\*O和\*OOH)的吸脱附过程。OER过程的第一步是催化剂表面吸附水分子( $H_2O$ )或氢氧根离子( $OH^-$ )。由于中性电解液的 $OH^-$ 浓度比碱性电解液低几个数量级,中性OER体系需要额外的 $H_2O$ 吸附和解离过程,以提供OER所需的 $OH^-$ ,从而产生了更大的势垒。近年来,研究表明水合金属阳离子( $Mn^+$ )和 $H_2O/OH^-$ 之间的非共价相互作用会产生水合作用,会形成 $OH_{ad}-Mn^+(H_2O)_x$ ,从而增强催化剂表面对 $H_2O/OH^-$ 的吸附。因此,在钌铱复合氧化物中引入水合金属,可能会增强催化剂表面对 $H_2O/OH^-$ 的吸附,并提高催化剂的反应速率。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料及其制备方法和应用。

[0004] 本发明提供的水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料,其中,钌的原子百分含量为20-40%,铱的原子百分含量为30-60%;水合金属为Mg、Ca、Sr或Ba等金属的一种,其原子百分含量为10-20%。总原子量为100%。简写为 $RuIrMO_x$ ,其中M代表Mg、Ca、Sr或Ba等水合金属。

[0005] 本发明提供的水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料的制备方法,具体步骤如下:

(1)称取1-5 g三氯化钌( $RuCl_3$ )、0.5-2.5 g三氯化铱( $IrCl_3$ )和0.1-0.8 g水合金属盐( $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 或 $BaCl_2$ 等),溶解在50-200 mL N,N-二甲基甲酰胺溶剂中;

(2)然后,将5-50 mL环氧丙烷和1-10 mL去离子水滴加在溶液中,并通过振荡使之充分混合;待溶液静置2-5天后,离心得到沉淀产物,并用丙酮清洗沉淀产物;

(3)待产物干燥后,将产物放入管式炉中,在空气氛围中以5-20°C/min的升温速率升至300-800°C,并煅烧2-6小时,制备得到水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料。

[0006] 本发明的水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料,其中水合金属与水/氢氧根离子( $H_2O/OH^-$ )之间会产生非共价相互作用,会增强复合氧化物表面与 $H_2O/OH^-$ 之间的结合,进而提高氧化物催化剂的反应速率。该材料可用于析氧反应催化剂电极的制备,具体制备步骤如下:将水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料与导电剂分散在乙醇和水的混合溶剂中,并加入粘结剂,超声分散后,将催化剂浆料滴涂在催化剂载体上。待干燥后,可作为电解水析氧反应的催化剂电极。其中,导电剂为碳黑、碳纳米管、石墨烯等,导电剂的比重为10-30%。

粘结剂为5%全氟磺酸型聚合物溶液,粘结剂在催化剂浆料中的比重为5-10%。催化剂载体为碳纸、金属泡沫、金属箔片等,催化剂的负载量为2-20 mg/cm<sup>2</sup>。

[0007] 以该复合电极作为中性体系电解水装置的阳极,用商业20-60%铂碳催化剂制备的复合电极作为阴极,电解液为5-15 mol/L的硝酸钠或硫酸钠水溶液,隔膜采用沃特曼玻璃纤维滤纸,组装得到中性电解水装置,并进行电化学测试。

[0008] 本发明制备工艺简单,且能实现高活性、长循环的析氧催化剂,在电解水领域具有良好的应用前景。

## 附图说明

[0009] 图1为RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料的透射电镜照片。

[0010] 图2为RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料的能谱分布图。标尺为50 nm。

[0011] 图3为RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料表面结构的表征图。其中,a,为热重分析曲线;b,为氧元素的高分辨光电子能谱曲线及其拟合/分峰曲线。

[0012] 图4为用RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料制备的复合电极的电化学性能图。其中,a为线性扫描伏安曲线;b为采用恒流模式进行稳定性测试的电势曲线。电解液为CO<sub>2</sub>饱和的0.5 M KHCO<sub>3</sub>水溶液,线性扫描伏安测试的扫速为5mV/s,恒流测试的电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>。

[0013] 图5为RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料作为阳极催化剂的中性体系电解水装置的电化学性能图。其中,a为极化曲线;b为采用恒流模式进行稳定性测试的电压曲线,电流密度为200 mA/cm<sup>2</sup>。

## 具体实施方式

### [0014] 实施例1

(1)水合金属掺杂的钌铱复合氧化物材料的制备:称取1.2g三氯化钌(RuCl<sub>3</sub>)、0.5 g三氯化铱(IrCl<sub>3</sub>)和0.2 g氯化钙(CaCl<sub>2</sub>),溶解在50 mL N,N-二甲基甲酰胺溶剂中。然后,将10 mL环氧丙烷和2mL去离子水滴加在溶液中,并通过振荡使之充分混合。待溶液静置3天后,离心得到沉淀产物,并用丙酮清洗沉淀产物。待产物干燥后,将产物放入管式炉中,在空气氛围中以5°C/min 的升温速率升至400 °C,煅烧2小时,制备得到RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料。如图1和图2所示,RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物呈纳米颗粒状,尺寸大小范围2-6 nm,氧化物中的钌、铱、钙和氧元素呈均匀分布。如图3所示,RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料在氮气氛围中加热至150°C时的失重为5%,表明其表面吸附的H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>的比重约为5%。此外,根据氧元素的高分辨光电子能谱的分峰结果,RuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料表面吸附的OH<sup>-</sup>占H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>的比重约为70%;

(2)水合金属掺杂的钌铱复合氧化物催化剂电极的制备:将50 mgRuIrCaO<sub>x</sub>复合氧化物材料与10 mg碳黑分散在5 mL乙醇和水(体积比为1/4)的混合溶剂中,并加入80μL的5%全氟磺酸型聚合物溶液,超声30分钟后,将催化剂浆料滴涂在1.6 mm厚的泡沫镍上。待自然干燥后,制备得到析氧反应催化剂电极,催化剂的负载量为10 mg/cm<sup>2</sup>。如图4所示,该催化剂电极在CO<sub>2</sub>饱和的0.5 M KHCO<sub>3</sub>水溶液中50 mA/cm<sup>2</sup>的电势为1.586 V,即过电位为356 mV。此外,在200小时的恒流测试过程中,电势没有出现明显的增长,表明该催化剂电极具备良好的稳定性。

**[0015] 实施例2**

(1) 水合金属掺杂的钉铱复合氧化物材料的制备:称取2.4g三氯化钌( $\text{RuCl}_3$ )、1 g三氯化铱( $\text{IrCl}_3$ )和0.4 g氯化钙( $\text{CaCl}_2$ ),溶解在100 mL N,N-二甲基甲酰胺溶剂中。然后,将20 mL环氧丙烷和4mL去离子水滴加在溶液中,并通过振荡使之充分混合。待溶液静置3天后,离心得到沉淀产物,并用丙酮清洗沉淀产物。待产物干燥后,将产物放入管式炉中,在空气氛围中以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,煅烧3小时,制备得到 $\text{RuIrCaO}_x$ 复合氧化物材料;

(2) 水合金属掺杂的钉铱复合氧化物催化剂电极的制备:将50 mg $\text{RuIrCaO}_x$ 复合氧化物材料与15 mg碳黑分散在5 mL乙醇和水(体积比为1/4)的混合溶剂中,并加入100 $\mu\text{L}$ 的5%全氟磺酸型聚合物溶液,超声30分钟后,将催化剂浆料滴涂在碳纸上。待自然干燥后,制备得到析氧反应催化剂电极,催化剂的负载量为 $5\text{ mg}/\text{cm}^2$ ;

(3) 基于水合金属掺杂的钉铱复合氧化物催化剂电极的中性电解水装置的组装及其性能测试:将上述得到的 $\text{RuIrCaO}_x$ 复合氧化物催化剂电极作为阳极,以使用商业20%铂碳催化剂负载在碳纸上的电极作为阴极。电解液为10 mol/L的硝酸钠水溶液,隔膜采用沃特曼玻璃纤维滤纸,组装得到中性电解水装置,并进行电化学测试。如图5所示,该中性电解水装置在100、200、300和400  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电压为1.98、2.12、2.24和2.35 V。此外,在恒流测试过程中电压没有出现明显的增长,表明该中性电解水装置具备良好的稳定性。

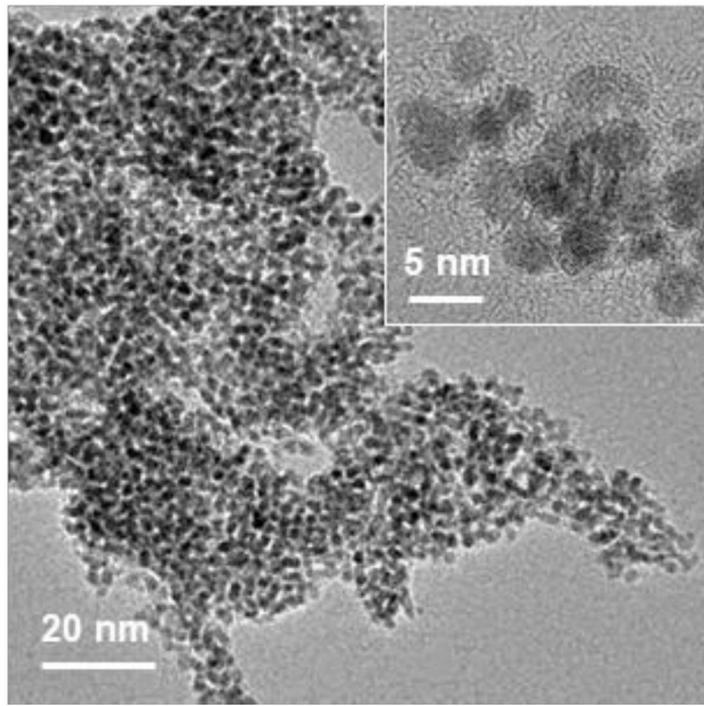


图1

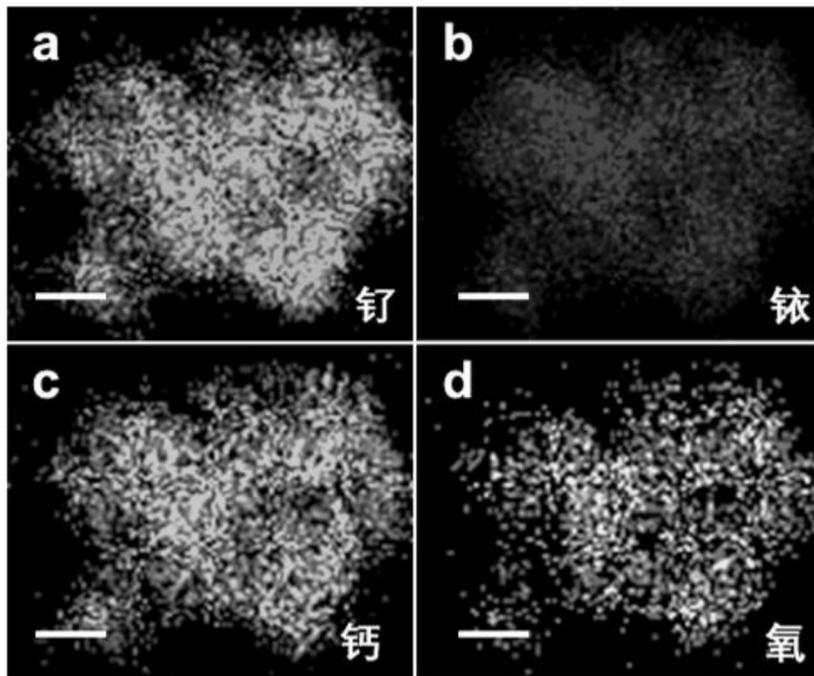


图2

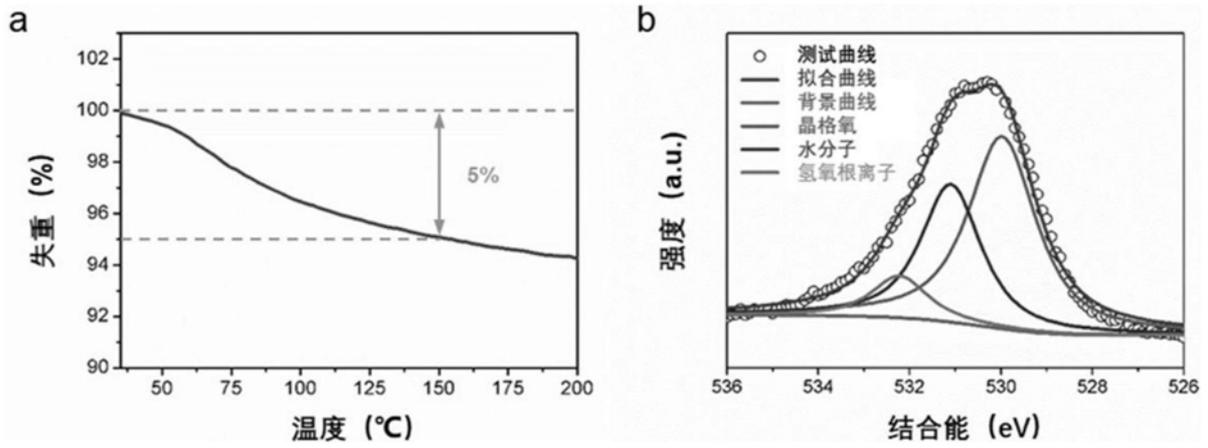


图3

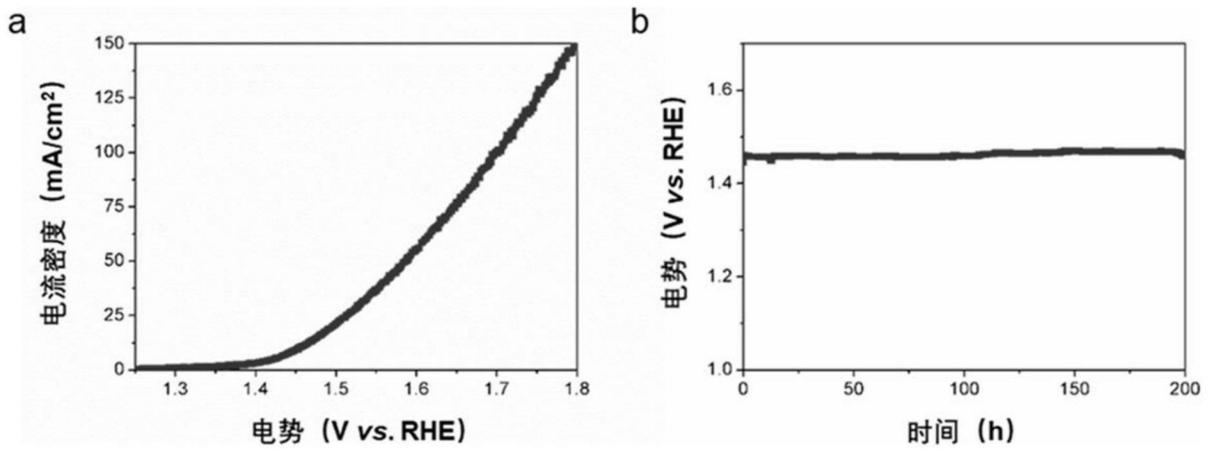


图4

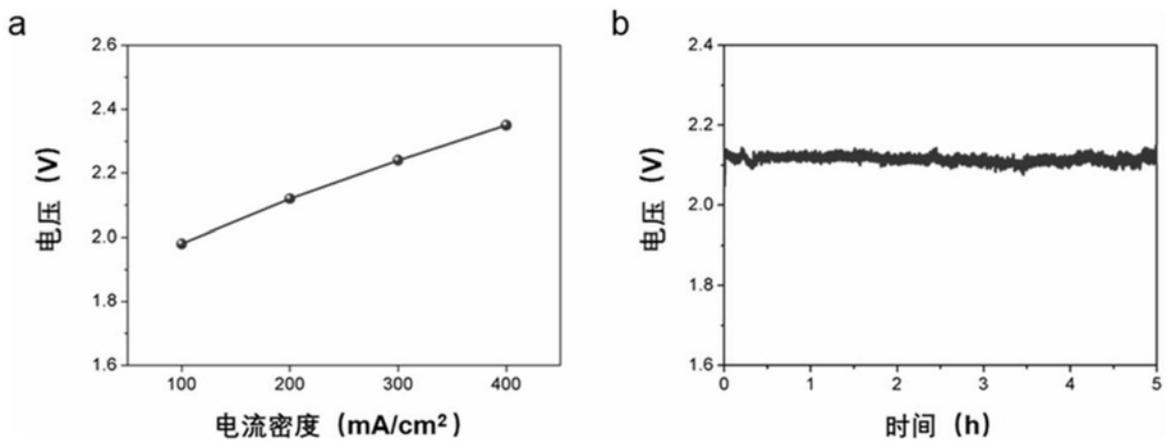


图5