



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113745552 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 202110940405.3

CN 104689852 A, 2015.06.10

(22) 申请日 2021.08.17

CN 112054222 A, 2020.12.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103825034 A, 2014.05.28

申请公布号 CN 113745552 A

CN 103050715 A, 2013.04.17

(43) 申请公布日 2021.12.03

CN 106784901 A, 2017.05.31

(73) 专利权人 西安交通大学

CN 112295580 A, 2021.02.02

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

CN 109824473 A, 2019.05.31

CN 112495394 A, 2021.03.16

US 2003060361 A1, 2003.03.27

(72) 发明人 姜召 野娜

Gao, Fei等. "Universal Surfactant-Free

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务

Strategy for Self-Standing 3D Tremella-

所 61215

Like Pd-M (M = Ag, Pb, and Au) Nanosheets

专利代理师 何会侠

for Superior Alcohols Electrocatalysis".

(51) Int. Cl.

《ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS》. 2020, 第30

H01M 4/92 (2006.01)

卷(第16期), 全文.

H01M 4/88 (2006.01)

谢瑞刚; 兰翠玲; 周伶俐; 范方方; 曾厚新. 低

H01M 8/1011 (2016.01)

温油相合成金钨纳米粒子及其催化性能研究. 云

南化工. 2019, (第03期), 全文.

(续)

(56) 对比文件

审查员 樊金鹏

CN 101945701 A, 2011.01.12

CN 112023937 A, 2020.12.04

CN 111628178 A, 2020.09.04

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

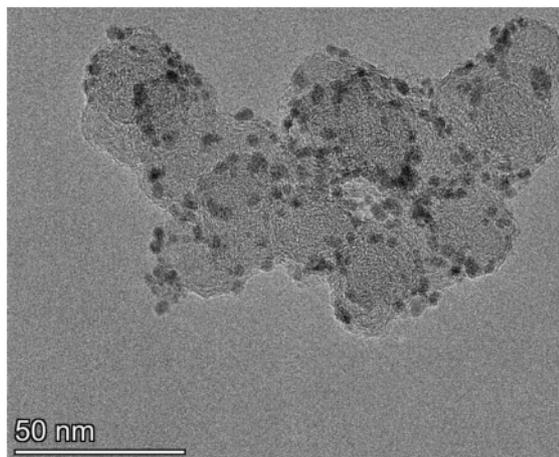
(54) 发明名称

用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钨锡氮化钨纳米电催化剂及其制备方法

为商业钨碳催化活性的26.9倍和15.6倍)、以及强抗CO中毒能力等优点, 具有良好的应用前景。

(57) 摘要

本发明公开了一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钨锡氮化钨纳米电催化剂及其制备方法, 该催化剂由钨、锡、氮化钨、导电炭黑组成, 其制备方法为在碱性乙二醇溶液中制备分散的碳载PdSn@TaN/C纳米电催化剂。本发明为首次制备合成导电炭黑负载氮化钨钨锡电催化剂, 制备方法条件温和, 操作简单可控, 节能环保, 具有良好的应用前景。本发明的电催化剂首次使用作为直接乙醇和甲醇燃料电池阳极材料, 与商业催化剂(负载量为10%)相比, 在贵金属用量(2.86%)显著降低的同时, 依然对碱性条件下乙醇和甲醇的氧化反应具有极高电催化活性分别



CN 113745552 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

马德娜;袁青云;唐亚文;高颖;初园园;陆天虹.直接甲醇燃料电池中甲醇替代燃料的研究进

展.应用化学.2008,(第10期),全文.

李焕芝等.直接甲酸燃料电池Pd阳极催化剂及其电催化稳定性.《高等学校化学学报》.2011,(第07期),

1. 一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂,其特征在于:该催化剂为钯锡氮化钽为壳、碳为核的核壳型催化剂,分子式为PdSn-TaN/C;该催化剂中的钯、锡、氮化钽和导电炭黑组分在催化剂中所占的质量百分比分别为2-10%、2-15%、15-70%和15-70%;

所述的用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂的制备方法,包括如下步骤:

1) 在容器中加入氮化钽、导电炭黑、乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌,然后进行超声处理使氮化钽、导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A;

2) 将氯钯酸钠、氯化亚锡、柠檬酸钠和氢氧化钾溶液加入到步骤1)得到的混合物A中,置于磁力搅拌器上搅拌均匀,得到混合物B,其中按照钯负载量为2-10%质量百分比加入对应质量的氯钯酸钠,按照锡负载量为2-15%质量百分比加入对应质量的氯化亚锡,按照氯钯酸钠质量的5~30倍加入氢氧化钾,按照氯钯酸钠质量的8~10倍加入还原剂柠檬酸钠;

3) 将步骤2)得到的混合物B升温至100-130℃搅拌1-6 h,其中氯钯酸钠和氯化亚锡分别被还原为金属钯和锡,得到固液混合物,然后冷却至室温;

4) 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水和无水乙醇洗涤至无乙二醇、铵根离子以及氯离子残留,放入60~80℃的烘箱中干燥6~12 h,经研磨得到用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂。

2. 如权利要求1所述的用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂,其特征在于:所述钯锡氮化钽均匀分散在载体导电炭黑的表面,催化剂的平均粒径为2-3 nm,其中乙醇和甲醇氧化峰值电流强度分别为13025.84 和3293.46 A g<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>。

3. 如权利要求1所述的用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂法,其特征在于:步骤(1)所述氮化钽和导电炭黑的质量比0.5~3:1,氮化钽和乙二醇量的关系按照每4 mg氮化钽对应1 mL乙二醇。

4. 如权利要求1所述的用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂,其特征在于:步骤(1)中磁力搅拌器上搅拌的时间为15~30 min,步骤(1)中超声处理的时间为60-120 min。

5. 如权利要求1所述的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂的应用,其特征在于:所述催化剂作为碱性条件下直接乙醇和甲醇燃料电池的阳极电催化剂。

## 用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池电催化剂技术领域,具体涉及一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,开发新型可再生能源替代传统化石燃料(煤、石油等)受到广泛关注。燃料电池作为一种很有前景的替代系统,为开发下一代清洁能源设备提供了可持续的机会。新的清洁能源通常包括氢和小的含碳分子(通常是乙醇或甲醇)作为燃料电池分子。其中直接乙醇和甲醇燃料电池是将储存在燃料中的化学能(醇燃料)转变成电能。

[0003] 它们具有理论比能量密度高,燃料来源丰富,价格低廉,环境友好等特点。对于燃料电池而言,催化剂是燃料电池的核心部分。

[0004] 研究表明,贵金属钯(Pd)是碱性介质中乙醇和甲醇氧化反应的有效催化剂。然而,考虑到它是一种贵金属且容易被一氧化碳中毒,有必要进一步提高钯催化剂的催化活性和稳定性,以达到高效和低成本的目的,来满足燃料电池大规模的商业化需求。因此,开发高催化活性、稳定和低成本的催化剂是十分有必要的,但是迄今为止,有关直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂的研究还未见相关文献和专利报道。

[0005] 当前制约直接乙醇和甲醇燃料电池的关键因素在于如何设计开发同时具有高电催化活性、强抗CO中毒能力和较低贵金属用量的催化剂,从而推进直接乙醇和甲醇燃料电池的规模化应用。

### 发明内容

[0006] 为了解决上述现有技术瓶颈,本发明的目的在于提供一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂及其制备方法,本发明首次通过氮化钽修饰钯锡催化剂,制备合成导电炭黑负载氮化钽钯锡纳米电催化剂,制备方法条件温和,操作简单可控,节能环保。本发明电催化剂也是第一次作为直接乙醇和甲醇燃料电池阳极材料,对碱性条件下乙醇和甲醇的电氧化在降低贵金属用量的同时,通过锡和氮化钽的协同作用,依然具有高电催化活性、强抗CO中毒能力等优点,从而降低催化剂成本,提高燃料电池效率和贵金属利用率,加快其商业化应用的进程。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂,该催化剂为钯锡氮化钽为壳、碳为核的核壳型催化剂,分子式为PdSn@TaN/C;该催化剂的钯、锡、氮化钽和导电炭黑组分在催化剂中所占的质量百分比分别为2-10%、2-15%、15-70%和15-70%。

[0009] 所述用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 1) 在容器中加入氮化钽、导电炭黑和乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌,然后进行

超声处理使氮化钽、导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A;

[0011] 2) 将氯钼酸钠(钼的前驱体、钼盐)、氯化亚锡和氢氧化钾溶液加入到步骤1)得到的混合物A中,置于磁力搅拌器上搅拌均匀,得到混合物B,其中按照钼负载量为2-10%质量百分比加入对应质量的氯钼酸钠,按照锡负载量为2-15%质量百分比加入对应质量的氯化亚锡,按照氯钼酸钠质量的5~30倍加入氢氧化钾,按照氯钼酸钠质量的8~10倍加入还原剂柠檬酸钠;

[0012] 3) 将步骤2)得到的混合物B升温至100-130℃搅拌1-6h,其中氯钼酸钠和氯化亚锡分别被还原为金属钼和锡,得到固液混合物,然后冷却至室温;

[0013] 4) 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水和无水乙醇洗涤至无乙二醇、钠离子以及氯离子残留,放入60~80℃的烘箱中干燥6~12h,经研磨得到用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钼锡氮化钽纳米电催化剂。

[0014] 优选地,步骤(1)中磁力搅拌器上搅拌的时间为15~30min;

[0015] 优选地,步骤(1)中超声处理的时间为60-120min;

[0016] 优选地,步骤(1)所述氮化钽和导电炭黑的质量比2:1,氮化钽和乙二醇量的关系按照每4mg氮化钽对应1mL乙二醇。所述催化剂作为直接乙醇和甲醇燃料电池的阳极电催化剂。

[0017] 上述用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钼锡氮化钽纳米电催化剂的制备方法,所用氯钼酸钠、氯化亚锡、氮化钽、乙二醇的剂量可进行等比增加或减少。通过对最终产物进行结构表征分析,钼锡氮化钽均匀分散在载体导电炭黑的表面,催化剂平均粒径约2.7nm。通过对最终产物进行电化学分析测试可得,其中乙醇和甲醇氧化峰值电流强度分别为13025.84和3293.46A  $g_{Pd}^{-1}$ ,分别为商业钼碳的26.9倍和15.6倍。

[0018] 本发明中,引入氮化物以及亲氧金属于碳载钼基催化剂中显著提高了催化剂的活性、抗毒化能力以及稳定性,同时也有效减少了贵金属的使用量,降低了催化剂的制备成本。和现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] 1、本发明为首次制备合成碳载氮化钽钼锡电催化剂,制备方法条件温和,操作简单可控,节能环保,有利于实现工业化生产。其中氮化钽首次与钼锡催化剂掺杂,得到负载在导电炭黑上分散均匀的氮化钽钼锡纳米催化剂,并且表现出极其优异的乙醇和甲醇电催化氧化性能。

[0020] 2、本发明使用乙二醇溶剂热法制备碳载氮化钽钼锡电催化剂,其中乙二醇溶液由于粘度较大,可有效防止团聚,从而使钼金属更加充分地、并均匀分散在导电炭黑上,最终增加了活性位点;本发明用碱性乙二醇溶液作为还原剂,其在100~130℃温度范围内表现出较温和的还原性,避免钼金属因被还原速度过快而团聚,产生较大颗粒。

[0021] 3、本发明在钼锡催化剂中首次添加了过渡金属氮化钽。考虑到氮化钽类钼的电子特性,氮化钽的引入使核壳型钼锡氮化钽更加充分地利用钼锡和氮化钽之间的相互作用,改变了催化剂整体的电子特性,进而改善中间产物的吸附,同时提升了催化活性和稳定性、降低了钼使用量,还提高了催化剂抗中毒能力。

[0022] 4、本发明所制碳载钼锡氮化钽(PdSn-TaN/C)纳米电催化剂首次应用到直接乙醇和甲醇燃料电池方面。具体表现为对碱性条件下乙醇和甲醇的电氧化在较低贵金属用量下(2.86%),依然表现出高电催化活性(分别为商业钼碳催化活性的26.9倍和15.6倍)、强抗

CO中毒能力和稳定性等优点,从而降低了成本,提高了燃料电池的效率和贵金属的利用率,为促进高效和低成本燃料电池催化剂的发展提供了新思路。

### 附图说明

[0023] 图1是实施例一制备得到的碳载氮化钽钡锡纳米电催化剂的X射线衍射照片。

[0024] 图2是实施例一制备得到的碳载氮化钽钡锡纳米电催化剂的X射线光电子能谱图的钡元素分峰拟合。

[0025] 图3是实施例一制备得到的碳载氮化钽钡锡纳米电催化剂的高清透射电子显微镜照片。

[0026] 图4是实施例一制备得到的碳载氮化钽钡锡纳米电催化剂在氮气饱和的1M氢氧化钠和1M乙醇混合液中,扫描速度为50mV/s室温下测得的循环伏安图。

[0027] 图5是实施例一制备得到的碳载氮化钽钡锡纳米电催化剂在氮气饱和的1M氢氧化钠和1M甲醇混合液中,扫描速度为50mV/s室温下测得的循环伏安图。

### 具体实施方式

[0028] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0029] 实施例一:

[0030] 本实施例一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钡锡氮化钽纳米电催化剂的制备方法,在容器中加入270mg氮化钽、135mg导电炭黑和67.5mL乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌15min,并超声处理120min,使氮化钽和导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A。

[0031] 将4.9mg氯钡酸钠、16.38mg氯化亚锡、40mg柠檬酸钠和89.8mg氢氧化钾加入到8mL上述混合物A中,放置于磁力搅拌器上搅拌30min,然后升温至120℃搅拌2h,其中氯钡酸钠和氯化亚锡分别被还原为金属钡和锡,得到固液混合物,随后冷却至室温。

[0032] 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水和无水乙醇洗涤至无乙二醇、钠离子以及氯离子残留,放入60℃的烘箱中干燥12h,经研磨得到用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钡锡氮化钽纳米电催化剂(钡、锡、氮化钽、导电炭黑组分的质量百分比为2.86%、9.56%、58.38%和29.20%)。

[0033] 对本实施例所制备催化剂进行结构表征,X射线衍射照片(如图1)可以看出氮化钽的特征峰、X射线光电子能谱图(如图2)和透射电子显微镜照片(如图3),可以看出该催化剂钡的特征,其中催化剂平均粒径为2.7nm,分散均匀,其中大部分钡以零价态钡在催化剂表面上存在。其中正向扫描中的氧化峰值电流强度(图4、图5、表1)代表着电催化氧化性能,可见碳载钡锡氮化钽纳米电催化剂乙醇和甲醇电催化性能是商业钡碳的26.9倍和15.6倍,说明了氮化钽和锡对钡催化剂的协同作用有效地提升了乙醇和甲醇催化性能。

[0034] 表1直接乙醇和甲醇燃料电池的催化剂性能

电极催化剂	乙醇氧化	甲醇氧化
	峰值电流强度 (A g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	峰值电流强度 (A g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )
碳载钯锡氮化钽 (实施例一)	13025.84	3293.46
[0035] 碳载钯锡 (对比例一)	4922.71	797.45
碳载钯铜氮化钽 (对比例二)	无	1326.95
商业钯碳 (对比例三)	484.21	210.53

[0036] 实施例二：

[0037] 本实施例一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯氮化钽纳米电催化剂的制备方法,在容器中加入270mg氮化钽、135mg导电炭黑和67.5mL乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌30min,并超声处理120min,使氮化钽和导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A。

[0038] 将4.9mg氯钯酸钠、3.42mg氯化亚锡、40mg柠檬酸钠和89.8mg氢氧化钾加入到8mL上述混合物A中,放置于磁力搅拌器上搅拌30min,然后升温至120℃搅拌2h,其中氯钯酸钠和氯化亚锡被还原为金属钯,得到固液混合物,随后冷却至室温。

[0039] 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水 and 无水乙醇洗涤至无乙二醇、铵根离子以及氯离子残留,放入60℃的烘箱中干燥12h,经研磨得到用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂(钯、锡、氮化钽、导电炭黑组分的质量百分比为2.86%、2%、63.43%和31.71%)。

[0040] 对此催化剂的性能进行评价(如表1),其中氧化峰值电流强度代表着电催化氧化性能,可见碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂乙醇和甲醇催化性能是商业钯碳的22.37和7.95倍。

[0041] 实施例三：

[0042] 本实施例一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钽纳米电催化剂的制备方法,在容器中加入270mg氮化钽、135mg导电炭黑和67.5mL乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌20min,并超声处理60min,使氮化钽和导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A。

[0043] 将4.9mg氯钯酸钠、5.46mg氯化亚锡、40mg柠檬酸钠和89.8mg氢氧化钾加入到8mL上述混合物A中,放置于磁力搅拌器上搅拌30min,然后升温至100℃搅拌2h,其中氯钯酸钠

和氯化亚锡分别被还原为金属钯和锡,得到固液混合物,随后冷却至室温。

[0044] 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水和无水乙醇洗涤至无乙二醇、钠离子以及氯离子残留,放入80℃的烘箱中干燥6h,经研磨得到用于直接乙醇乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钼纳米电催化剂(钯、锡、氮化钼、导电炭黑组分的质量百分比为2.86%、3.18%、62.64%和31.32%)。

[0045] 对此催化剂的性能进行评价,其中乙醇和甲醇氧化峰值电流强度分别为9188.37和2256.84 $\text{Ag}_{\text{Pd}}^{-1}$ 。

[0046] 实施例四:

[0047] 本实施例一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钼纳米电催化剂的制备方法,在容器中加入270mg氮化钼、135mg导电炭黑和67.5mL乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌15min,并超声处理70min,使氮化钼和导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A。

[0048] 将4.9mg氯钯酸钠、21.84mg氯化亚锡、70mg柠檬酸钠和89.8mg氢氧化钾加入到8mL上述混合物A中,放置于磁力搅拌器上搅拌30min,然后升温至130℃搅拌2h,其中氯钯酸钠和氯化亚锡分别被还原为金属钯和锡,得到固液混合物,随后冷却至室温。

[0049] 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水和无水乙醇洗涤至无乙二醇、铵根离子以及氯离子残留,放入60℃的烘箱中干燥12h,经研磨得到用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡氮化钼纳米电催化剂(钯、锡、氮化钼、导电炭黑组分的质量百分比为2.86%、12.75%、56.26%和28.13%)。

[0050] 对此催化剂的性能进行评价,其中乙醇和甲醇氧化峰值电流强度分别为9746.59和2748.76 $\text{Ag}_{\text{Pd}}^{-1}$ 。

[0051] 对比例一:

[0052] 本对比例一种用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡纳米电催化剂的制备方法,在容器中加入135mg导电炭黑和67.5mL乙二醇,放置于磁力搅拌器上搅拌20min,并超声处理120min,使导电炭黑在乙二醇中分散均匀,得到混合物A。

[0053] 将1.47mg氯钯酸钠、4.9mg氯化亚锡、40mg柠檬酸钠和89.8mg氢氧化钾加入到8mL上述混合物A中,放置于磁力搅拌器上搅拌30min,然后升温至120℃搅拌2h。其中氯钯酸钠和氯化亚锡分别被还原为金属钯和锡,得到固液混合物,随后冷却至室温。

[0054] 将冷却至室温后的固液混合物用去离子水和无水乙醇洗涤至无乙二醇、钠离子以及氯离子残留,放入60℃的烘箱中干燥12h,经研磨即得到用于直接乙醇和甲醇燃料电池的碳载钯锡纳米电催化剂(钯、锡、导电炭黑组分的质量百分比为2.86%、9.56%、87.58%)。

[0055] 对此催化剂的性能进行评价(如表1),其中氧化峰值电流强度代表着电催化氧化性能,可见碳载钯锡纳米电催化剂的乙醇和甲醇性能是商业钯碳的10.2倍。

[0056] 对比例二:

[0057] 对比例二为已授权专利(申请号或专利号:202010440648.6)描述的碳载钯铜氮化钼催化剂。

[0058] 对比例三:

[0059] 对比例三为购买商业钯碳催化剂。

[0060] 申请人声明,以上实施例仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明。即本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但并不局限于本发明的范围。所属技术

领域的技术人员应该清楚,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均应包含在本发明的保护范围和公开范围之内。

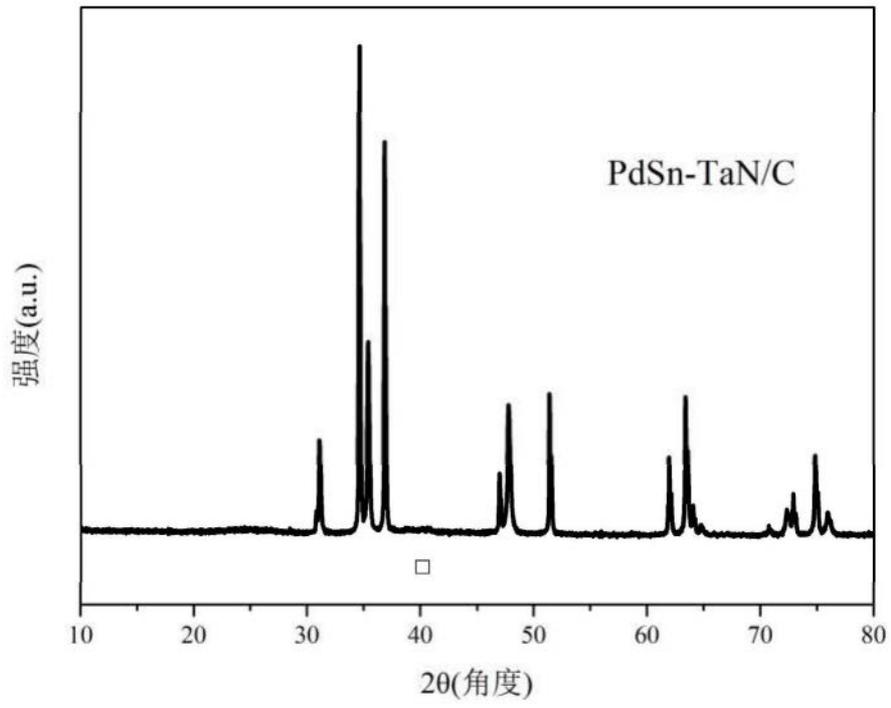


图1

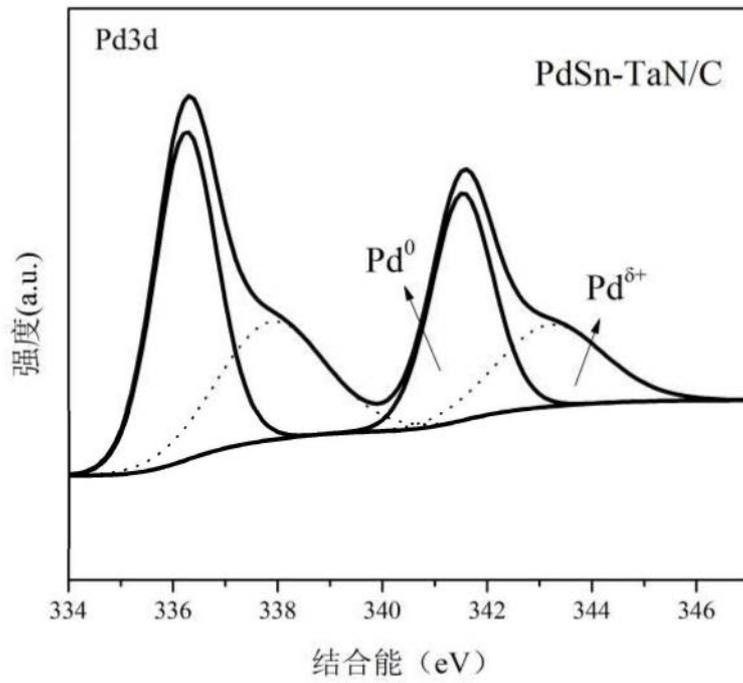


图2

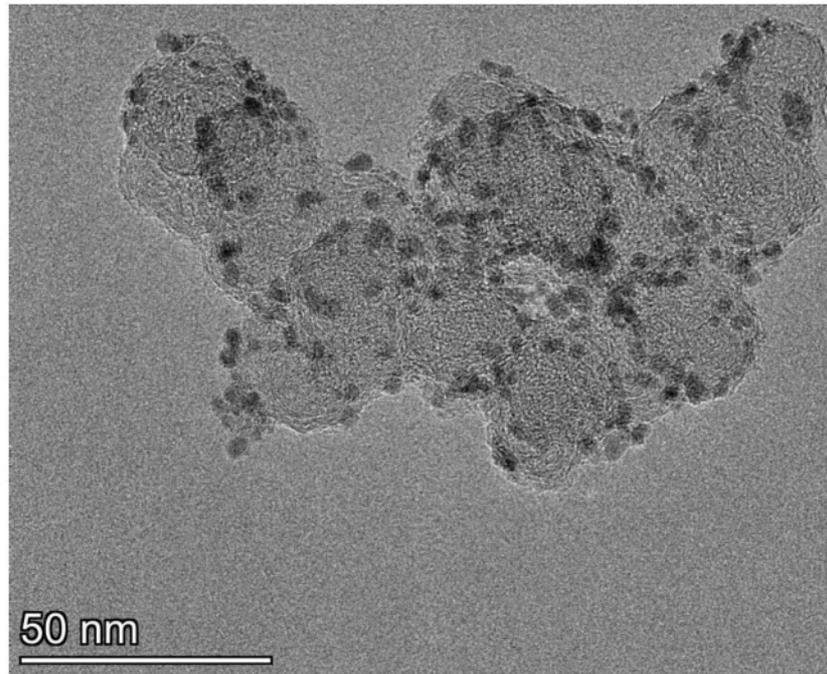


图3

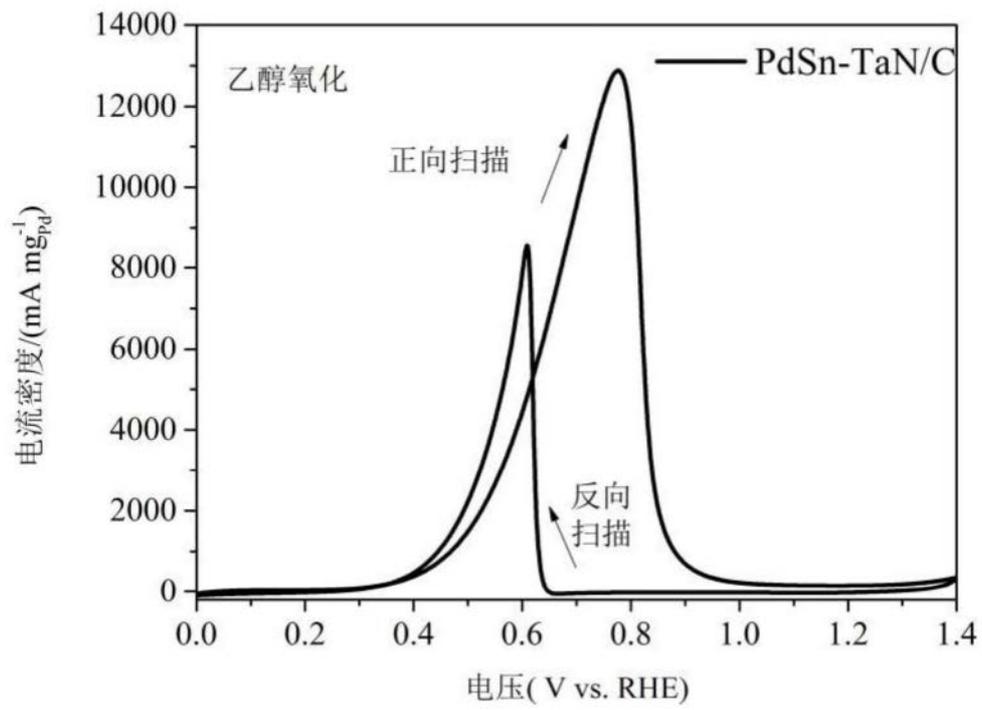


图4

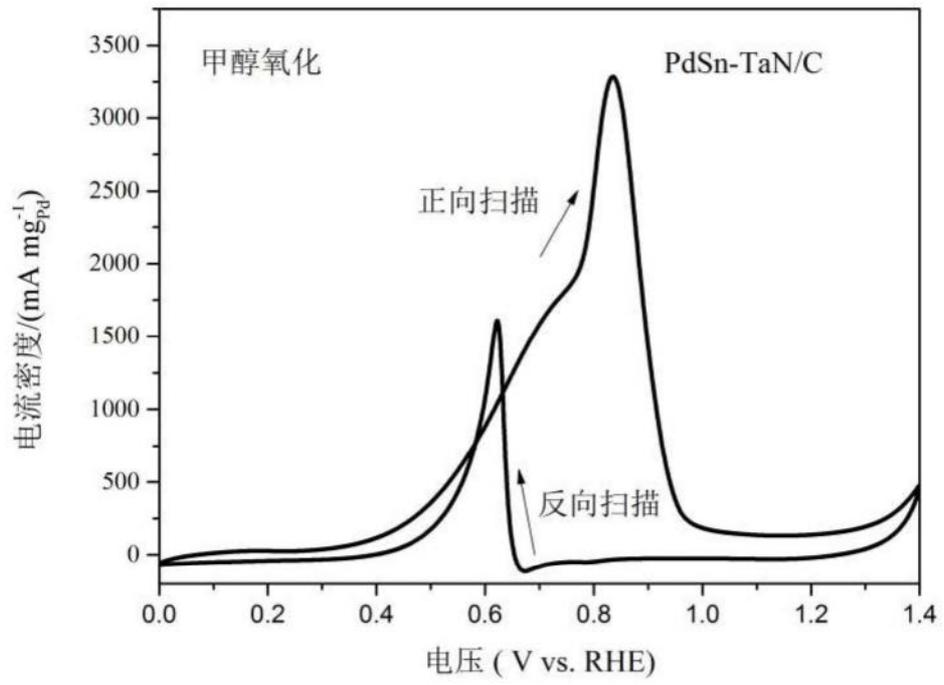


图5