



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111151237 A

(43)申请公布日 2020.05.15

(21)申请号 202010066725.6

(22)申请日 2020.01.20

(71)申请人 云南电网有限责任公司电力科学研究院

地址 650217 云南省昆明市经济技术开发区云大西路105号

(72)发明人 刘荣海 郑欣 郭新良 李寒煜
和庆钢 邱方程 蔡晓斌 焦宗寒
虞鸿江 何运华 许宏伟 杨雪滢
杨迎春 宋玉峰 孔旭晖 陈国坤
代克顺

(74)专利代理机构 北京弘权知识产权代理事务所(普通合伙) 11363

代理人 逯长明 许伟群

(51)Int.Cl.

B01J 23/10(2006.01)

B01J 23/63(2006.01)

C25B 1/04(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

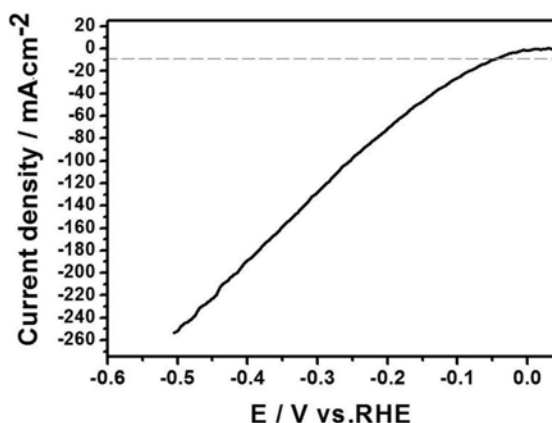
权利要求书1页 说明书5页 附图10页

(54)发明名称

一种贵金属催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种贵金属催化剂的制备方法,以羧甲基纤维素钠和硝酸铈为前驱体,以乙醇和水的混合溶液为溶剂,通过表面活性剂的调控,在N₂氛围下煅烧,得到了纳米级的CeO₂/C复合载体。然后将得到的CeO₂/C载体置于贵金属盐溶液中,通过KOH调节pH,干燥后,在N₂氛围下进行煅烧,分别得到了Pd、Pt/负载于纳米CeO₂/C载体上的HER催化剂。本发明能将贵金属负载于CeO₂/C载体之上,能有效保证HER反应活性同时,降低催化剂生产成本,促进氢能社会迅速发展。



1. 一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1. 以羧甲基纤维素钠和硝酸铈为前驱体制备纳米级的CeO₂/C复合载体;
 - S2. 将所述纳米级的CeO₂/C复合载体溶于贵金属盐溶液中,加入KOH溶液沉淀得到催化剂前体;
 - S3. 将所述催化剂前体高温焙烧,得到CeO₂/C负载的贵金属催化剂。
2. 根据权利要求1所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于,所述CeO₂/C复合载体的制备步骤为:
 - S1.1. 将适量羧甲基纤维素钠充分溶解在适量水中,依次加入适量乙醇和表面活性剂形成分散液;
 - S1.2. 向所述分散液中加入适量硝酸铈和稀硝酸,充分搅拌待硝酸铈和稀硝酸完全溶解得到所述混合液;
 - S1.3. 将所述混合液烘干得到的固体产物在保护气下煅烧得到纳米级的CeO₂/C复合载体。
3. 根据权利要求1所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:所述硝酸铈的浓度和稀硝酸的浓度均为0.1~0.2mol/L,所述乙醇的体积比为3:2~2:3,表面活性剂和羧甲基纤维素钠的质量比为1:1~1:3。
4. 根据权利要求1所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于,步骤S2中制备催化剂前体的具体步骤如下:
 - S2.1. 先将步骤S1得到CeO₂/C复合载体分散在去离子水中并进行超声搅拌0.5~1h;
 - S2.2. 加入适量贵金属盐溶液后,缓慢滴加浓度为2~3mol/L的过量KOH溶液,控制滴加速度为每分钟10~15滴,在CeO₂/C复合载体上得到沉淀物;
 - S2.3. 再次加入适量去离子水后将进行加热为60~100℃的热溶液并保温1~3h;
 - S2.4. 所述热溶液趁热进行真空抽滤和洗涤过程,水洗液呈中性后进行干燥操作得到所述催化剂前体。
5. 根据权利要求1所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S3需在惰性气体保护下将所述催化剂前体高温焙烧1~3h,焙烧温度为600~1000℃。
6. 根据权利要求3所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:所述贵金属盐溶液采用Pt/盐溶液或Pd盐溶液。
7. 根据权利要求2所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S1.1将适量羧甲基纤维素钠充分溶解在适量热水中,热水温度控制在40~100℃之间。
8. 根据权利要求1所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:所述表面活性剂和羧甲基纤维素钠的质量比为1:1~1:3,所述硝酸铈的浓度为0.1~0.2mol/L,所述稀硝酸的浓度为1.0~2.0mol/L。
9. 根据权利要求2所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S1.1中在加入乙醇溶液时,要完全赶出溶液中的气泡。
10. 根据权利要求2所述的一种贵金属催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S1.1中需要边搅拌边加入表面活性剂,保证表面活性剂充分溶解。

一种贵金属催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学试剂领域,具体涉及一种具有高HER催化活性的纳米级CeO₂/C负载的贵金属催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 氢能作为一种新型可再生能源和清洁能源,具有能量密度大、转化效率高、储量丰富和对环境无污染等绿色特性,使得氢能时代离我们愈来愈近,近年来我国加强对氢能研究开发的投入,抓住机遇,有计划有步骤的开发氢能。未来我国氢能源及燃料电池产业将进步迅速,大量创新成果爆发式涌现,氢能实现可持续开发,以燃料电池为核心技术的“氢能社会”正在来临。

[0003] 在氢能发展过程中,氢气的来源问题是最根本的问题,电解水制氢被认为是一种简单、清洁、高效的制氢方式,一直以来都广受人们的关注。电解水反应由两个半反应所组成,即发生在阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER),如何提高析氢催化剂的HER反应活性,降低析氢过电势是电解水制氢的一个重大课题。现有技术在进行电解水制氢时,通常采用Pt/C催化剂加速析氢反应速度,但由于Pt/在地球储量不丰,各行各业需求量又大,供不应求,导致价格昂贵,致使电解水制氢成本较高,严重影响了氢能社会的发展步伐。因此为了降低电解水制氢的成本,发明一种可以代替Pt/的催化剂或者降低Pt/的负载量的方法尤为关键,能促进氢能社会迅速发展。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于发明一种可以代替Pt/的催化剂或者降低Pt/的负载量的贵金属催化剂以提升HER反应活性,提出了一种贵金属催化剂的制备方法。

[0005] 本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种贵金属催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1.以羧甲基纤维素钠和硝酸铈为前驱体制备纳米级的CeO₂/C复合载体;

[0008] S2.将所述纳米级的CeO₂/C复合载体溶于贵金属盐溶液中,加入KOH溶液沉淀得到催化剂前体;

[0009] S3.将所述催化剂前体高温焙烧,得到CeO₂/C负载的贵金属催化剂。

[0010] 作为优选方案,所述CeO₂/C复合载体的制备步骤为:

[0011] S1.1.将适量羧甲基纤维素钠充分溶解在适量水中,依次加入适量乙醇和表面活性剂形成分散液;

[0012] S1.2.向所述分散液中加入适量硝酸铈和稀硝酸,充分搅拌待硝酸铈和稀硝酸完全溶解得到所述混合液;

[0013] S1.3.将所述混合液烘干得到的固体产物在保护气下煅烧得到纳米级的CeO₂/C复合载体;

[0014] 作为优选方案,所述硝酸铈的浓度和稀硝酸的浓度均为0.1~0.2mol/L,所述乙醇

的体积比为3:2~2:3,表面活性剂和羧甲基纤维素钠的质量比为1:1~1:3。

[0015] 作为优选方案,步骤S2中制备催化剂前体的具体步骤如下:

[0016] S2.1.先将步骤S1得到CeO₂/C复合载体分散在去离子水中并进行超声搅拌0.5~1h;

[0017] S2.2.加入适量贵金属盐溶液后,缓慢滴加浓度为2~3mol/L的过量KOH溶液,控制滴加速度为每分钟10~15滴,在CeO₂/C复合载体上得到沉淀物;

[0018] S2.3.再次加入适量去离子水后将进行加热为60~100℃的热溶液并保温1~3h;

[0019] S2.4.所述热溶液趁热进行真空抽滤和洗涤过程,水洗液呈中性后进行干燥操作得到所述催化剂前体。

[0020] 作为优选方案,步骤S3需在惰性气体保护下将所述催化剂前体高温焙烧1~3h,焙烧温度为600~1000℃。

[0021] 作为优选方案,所述贵金属盐溶液采用Pt/盐溶液或Pd盐溶液。

[0022] 作为优选方案,步骤S1.1将适量羧甲基纤维素钠充分溶解在适量热水中,热水温度控制在40~100℃之间。

[0023] 作为优选方案,所述表面活性剂和羧甲基纤维素钠的质量比为1:1~1:3,所述硝酸铈的浓度为0.1~0.2mol/L,所述稀硝酸的浓度为1.0~2.0mol/L。

[0024] 作为优选方案,步骤S1.1中在加入乙醇溶液时,要完全赶出溶液中的气泡。

[0025] 作为优选方案,步骤S1.1中需要边搅拌边加入表面活性剂,保证表面活性剂充分溶解。

[0026] 有益效果:本方案能将贵金属负载于CeO₂/C载体之上,能有效保证HER反应活性同时,降低催化剂生产成本,促进氢能社会迅速发展。

附图说明

[0027] 图1: Pd/C, CeO₂/C, Pd/CeO₂/C的XRD图。

[0028] 图2: Pd/CeO₂/C催化剂的TEM及粒径分布图。

[0029] 图3: Pd/CeO₂/C催化剂的EDS mapping图。

[0030] 图4: Pd/CeO₂/C催化剂的Ce的3d轨道XPS图。

[0031] 图5: Pd/CeO₂/C催化剂的Pd的3d轨道XPS图。

[0032] 图6: Pd/CeO₂/C催化剂在1.0M的Ar饱和的KOH溶液中的极化曲线。

[0033] 图7: CeO₂/C的TEM及粒径分布图。

[0034] 图8: CeO₂/C的Ce的3d轨道XPS图。

[0035] 图9: CeO₂/C催化剂在1.0M的Ar饱和的KOH溶液中的极化曲线。

[0036] 图10: Pd/C的TEM图。

[0037] 图11: Pd/C的Pd的3d轨道XPS图。

[0038] 图12: Pd/C催化剂在1.0M的Ar饱和的KOH溶液中的极化曲线。

[0039] 图13: Pt/ECP的TEM图像

[0040] 图14: Pt/ECP, Pt/CeO₂/C, CeO₂/C的XRD图。

[0041] 图15: Pt/ECP的Pt的4f轨道XPS图。

[0042] 图16: Pt/ECP催化剂在1.0M的Ar饱和的KOH溶液中的极化曲线。

[0043] 图17:Pt/CeO₂/C的TEM图像

[0044] 图18:Pt/CeO₂/C的Ce的3d轨道XPS图。

[0045] 图19:Pt/CeO₂/C的Pt的4f轨道XPS图。

[0046] 图20:Pt/CeO₂/C催化剂在1.0M的Ar饱和KOH溶液中的极化曲线。

具体实施方式

[0047] 为了便于本领域普通技术人员理解和实施本发明,下面结合实施例和附图对本发明作进一步的详细描述,应当理解,此处所描述的实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0048] 本方案的制备方法基本步骤为:

[0049] S1.以羧甲基纤维素钠和硝酸铈为前驱体制备纳米级的CeO₂/C复合载体:量取一定质量的去离子水,加热至刚要产生气泡(85~95℃)。向热水中加入羧甲基纤维素钠,质量分数为3%~4%,搅拌至分散均匀。随后降温,缓慢向溶液中滴加无水乙醇,体系中乙醇和水的体积比为3:2~2:3之间,搅拌至分散均匀。向溶液中加入表面活性剂F127,表面活性剂F127和羧甲基纤维素钠的质量比在1:1~1:2之间,搅拌均匀,随后配制硝酸铈~稀硝酸溶液,其中硝酸铈的浓度为0.1~0.2mol/L,稀硝酸的浓度为1.0~2.0mol/L,加入的硝酸铈~稀硝酸溶液和乙醇、水的体积比为1:2:3,搅拌至分散均匀。持续搅拌并挥发溶剂,真空干燥至溶剂完全挥发后得到纳米级CeO₂/C复合载体。

[0050] S2.将所述纳米级的CeO₂/C复合载体溶于贵金属盐溶液中,加入KOH溶液沉淀得到催化剂前体:将CeO₂/C前驱体研磨成粉末状,使用99.999%的高纯氮气作为保护气,600~1000℃下进行高温煅烧,煅烧时间持续1~3小时,自然冷却后即得纳米尺度的CeO₂/C载体,并将其研磨成粉末状备用;称取贵金属盐粉末,加入去离子水,搅拌超声至完全溶解,配制贵金属盐溶液待用,贵金属离子的摩尔浓度为0.04mol/L。称取适量KOH,配制2.5mol/L的KOH溶液待用;称取一定质量的CeO₂/C载体,通过搅拌和超声处理将其分散在去离子水中,质量分数为8‰;将贵金属盐溶液滴加到CeO₂/C载体的分散液中,搅拌均匀。向前述分散液中滴加氢氧化钾溶液,为使分散液中的贵金属离子充分沉淀,所加的氢氧化钾较贵金属盐过量4倍,搅拌均匀。向分散液中补加去离子水进行稀释,搅拌均匀,在80~90℃下,反应1~2h。对热的分散液进行趁热抽滤,用去离子水水洗至中性后得滤饼,滤饼干燥后即得贵金属/CeO₂/C的催化剂前体。

[0051] S3.将所述催化剂前体高温焙烧,得到CeO₂/C负载的贵金属催化剂:将贵金属/CeO₂/C的催化剂前体研磨成粉末状,使用99.999%的高纯N₂作为保护气,400~600℃下进行高温煅烧,煅烧时间持续3~5小时,自然冷却后即得贵金属负载量在5%左右的纳米级CeO₂/C负载贵金属催化剂。

[0052] 下面结合具体实验对照示例进行补充分析说明:

[0053] 实施例1:

[0054] 1.取30mL水倒入烧杯三口烧瓶中,打开磁力搅拌装置,用油浴锅加热至90℃,向烧瓶中加入1g羧甲基纤维素钠。待羧甲基纤维素钠完全溶解后调节温度至65℃。

[0055] 2.向上述溶液中加入20mL无水乙醇,待乙醇充分溶解后,加入1g重的F127搅拌至完全溶解,调节温度至40℃。

[0056] 3. 取434mg的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶解在约10mL稀硝酸溶液中,稀硝酸溶液通过1mL浓硝酸和9mL去离子水配置,稀硝酸的浓度大约1.5mol/L,完全溶解后逐滴加入到烧瓶中,搅拌2h后将温度调至50℃,搅拌过夜。

[0057] 4. 溶液搅干后放入真空烘箱,保持真空环境,烘干温度为60℃,烘干时间为10~12h。

[0058] 5. 取出后放入坩埚中,在99.999%的高纯 N_2 保护下,以5℃/min的升温速率升温至900℃后焙烧1小时,自然冷却后,得到 CeO_2/C 催化剂载体,其形貌及粒径分布图见说明书附图7,XRD物相表征见说明书附图1,XPS表征图见说明书附图8。

[0059] 取对照样品1用于析氢反应催化剂10mg,分散于4mL乙醇,加入60μL浓度为5wt%的Nafion溶液,超声30min。取16μL,分8次滴涂于直径为3mm的玻璃碳电极上,自然晾干。以标准氢电极为参比电极,碳棒为对电极,组成三电极电化学体系,在1mol/L KOH溶液中,通Ar气条件下,进行电化学性能测试,其HER的性能见图9。

[0060] 实施例2:

[0061] 1. 称1g PdCl_2 加入到33mL去离子水,由于 PdCl_2 在水中溶解度较小,需要补加少量250μL的浓盐酸溶液,充分搅拌30min,超声10min,使 PdCl_2 充分溶解。然后称取经硝酸处理的Vulcan XC 72,分散在溶液中,超声60min后,

[0062] 边加热边搅拌,使溶剂慢慢蒸干,形成均匀润滑的浆料,经过60℃真空干燥。

[0063] 研磨后置于干净的瓷舟中,然后放置到管式炉中,5% H_2/Ar 作为载气,通气

[0064] 30min排走管内空气,使管内完全为氢氟气氛,300℃热处理2小时即可得到目标产物Pd/C,其形貌图见说明书附图10,XRD物相表征见说明书附图1,其Pd的价态见说明书附图11,以方法制备的Pd/C里的Pd主要存在0价和2价两种价态。

[0065] 2. 取对照样品2用于析氢反应催化剂10mg,分散于4mL乙醇,加入60μL浓度为5wt%的Nafion溶液,超声30min。取16μL,分8次滴涂于直径为3mm的玻璃碳电极上,自然晾干。以标准氢电极为参比电极,碳棒为对电极,组成三电极电化学体系,在1mol/L KOH溶液中,通Ar气条件下,进行电化学性能测试,其HER的性能见图12。

[0066] 实施例3:

[0067] 1. 配置四氯铂酸钾的水溶液。使用100mL容量瓶配制浓度为1g/100mL的四氯铂酸钾溶液,备用。

[0068] 2. 配置浓度为2.5mol/L的氢氧化钠的乙二醇溶液。在配制过程中超声并加热以加速溶解。

[0069] 3. 将50mg ECP载体分散到30mL乙二醇中,超声30min。搅拌并逐滴滴加2.15mL四氯铂酸钾溶液,常温下继续搅拌4h。加入氢氧化钠的乙二醇溶液,调节pH大于13。将上述混合溶液在130℃下加热回流3h,反应过程中使用氮气保护。

[0070] 4. 待溶液降至室温后,抽滤并用大量去离子水洗涤。80℃下真空干燥8h,即可得到目标产物Pt/ECP,其形貌图见说明书附图13,XRD物相表征见说明书附图14,其Pt/的价态分布见说明书附图15,其Pt/主要以0价和2价形式的Pt/存在。

[0071] 5. 取对照样品2用于析氢反应催化剂10mg,分散于4mL乙醇,加入60μL浓度为5wt%的Nafion溶液,超声30min。取16μL,分8次滴涂于直径为3mm的玻璃碳电极上,自然晾干。以标准氢电极为参比电极,碳棒为对电极,组成三电极电化学体系,在1.0M KOH溶液中,通Ar气

条件下,进行电化学性能测试,其HER的性能见图16。

[0072] 实施例4:

[0073] CeO₂/C催化剂载体的制备

[0074] 1.取30mL水倒入烧杯三口烧瓶中,打开磁力搅拌装置,用油浴锅加热至90℃,向烧瓶中加入1g羧甲基纤维素钠。待羧甲基纤维素钠完全溶解后调节温度至65℃。

[0075] 2.向上述溶液中加入20mL无水乙醇,待乙醇充分溶解后,加入1g F127搅拌至完全溶解,调节温度至40℃。

[0076] 3.取434mg的Ce(NO₃)₃·6H₂O粉末溶解在约10mL稀硝酸溶液中,稀硝酸溶液通过1mL浓硝酸和9mL去离子水配置,稀硝酸的浓度大约1.5mol/L,完全溶解后逐滴加入到烧瓶中,搅拌2h后将温度调至50℃,搅拌过夜。

[0077] 4.溶液搅干后放入真空烘箱,保持真空环境,烘干温度为60℃,烘干时间为10~12h。

[0078] 5.取出后放入坩埚中,在99.999%的高纯N₂保护下,以5℃/min的升温速率升温至900℃后焙烧1小时,自然冷却后,得到CeO₂/C催化剂载体。待溶液降至室温后,抽滤,并用大量去离子水洗涤。80℃下真空干燥8h,即可得到目标产物。

[0079] 6.配置四氯铂酸钾的水溶液。使用100mL容量瓶配制浓度为1g/100mL的四氯铂酸钾溶液,备用。

[0080] 7.配置浓度为2.5mol/L的氢氧化钠的乙二醇溶液。在配制过程中超声并加热以加速溶解。

[0081] 8.将50mg ECP载体分散到30mL乙二醇中,超声30min。搅拌并逐滴滴加2.15mL四氯铂酸钾溶液,常温下继续搅拌4h。加入氢氧化钠的乙二醇溶液,调节pH大于13。将上述混合溶液在130℃下加热回流3h,反应过程中使用氮气保护。制备得Pt/CeO₂/C,其形貌图见说明书附图17,XRD物相表征见说明书附图14,其Ce的价态分布见说明书附图18,其中V2对应的是Ce³⁺的3d_{5/2}峰,U2对应的是Ce³⁺的3d_{3/2}峰,其余的V1,V3,V4对应的是Ce⁴⁺的3d_{5/2}峰,U1,U3,U4对应的是Ce⁴⁺的3d_{3/2}峰,其Pt/的价态分布见说明书附图19,其Pt/的价态为2价。

[0082] 取Pt/CeO₂/C用于析氢反应催化剂10mg,分散于4mL乙醇,加入60μL浓度为5wt%的Nafion溶液,超声30min。取16μL,分8次滴涂于直径为3mm的玻碳电极上,自然晾干。以标准氢电极为参比电极,碳棒为对电极,组成三电极电化学体系,在1.0M KOH溶液中,通Ar条件下,进行电化学性能测试,其HER的性能见图20。

[0083] 最后需要说明的是,上述描述仅仅为本发明的优选实施例,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不违背本发明宗旨及权利要求的前提下,可以做出多种类似的表示,这样的变换均落入本发明的保护范围之内。

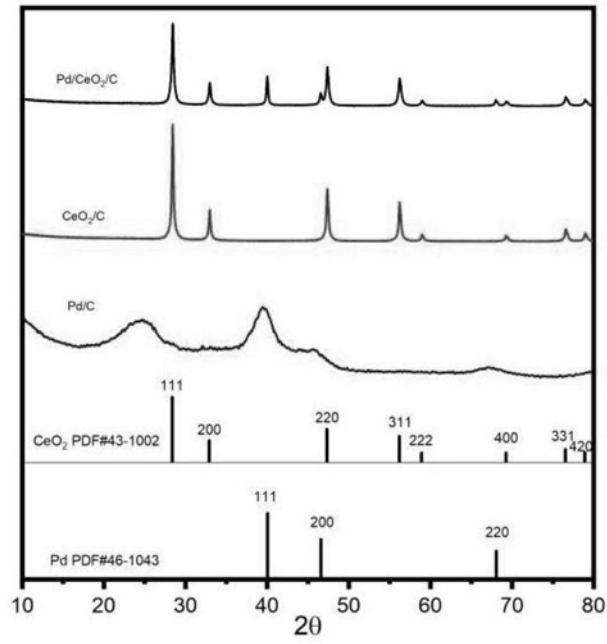


图1

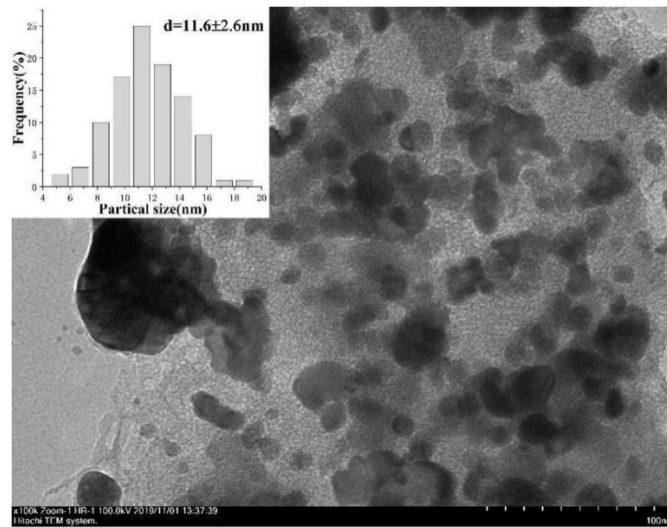


图2

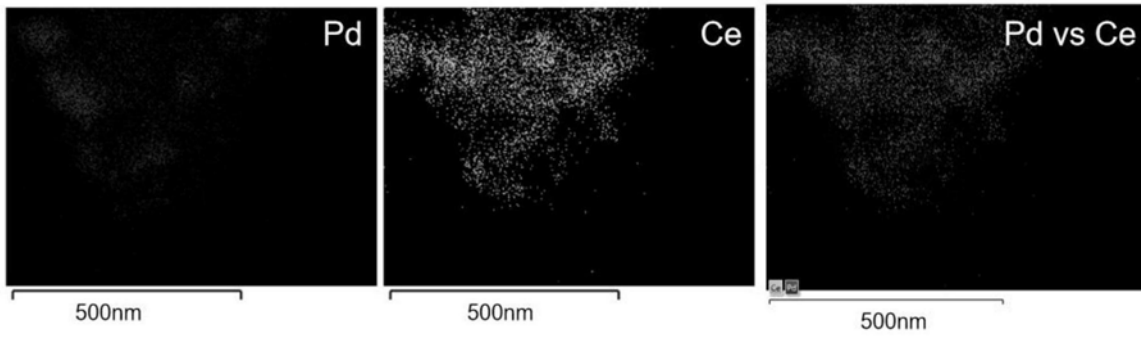


图3

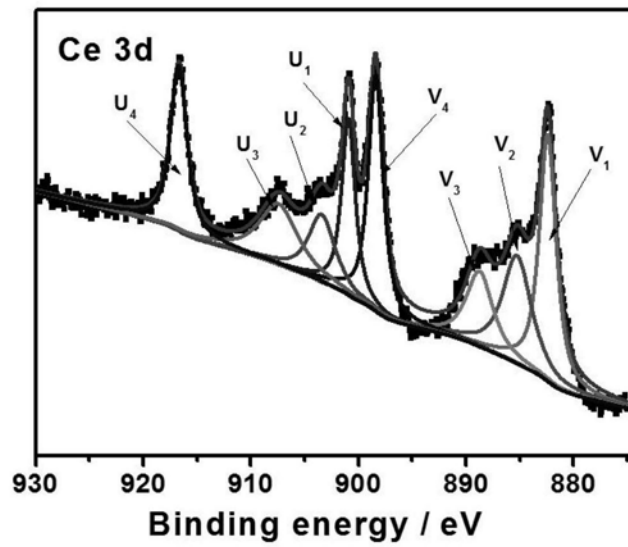


图4

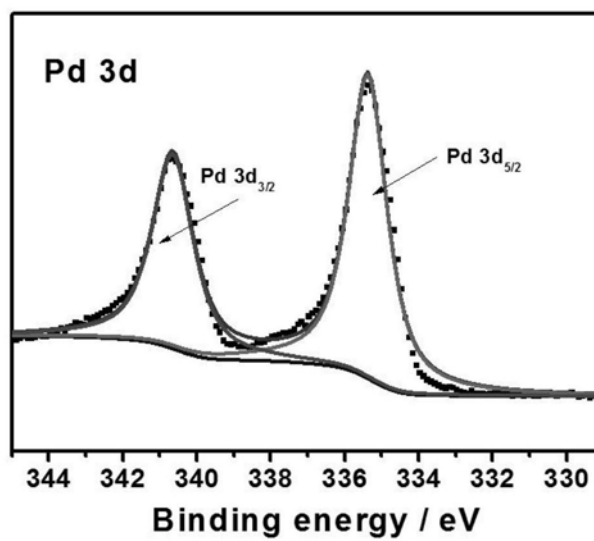


图5

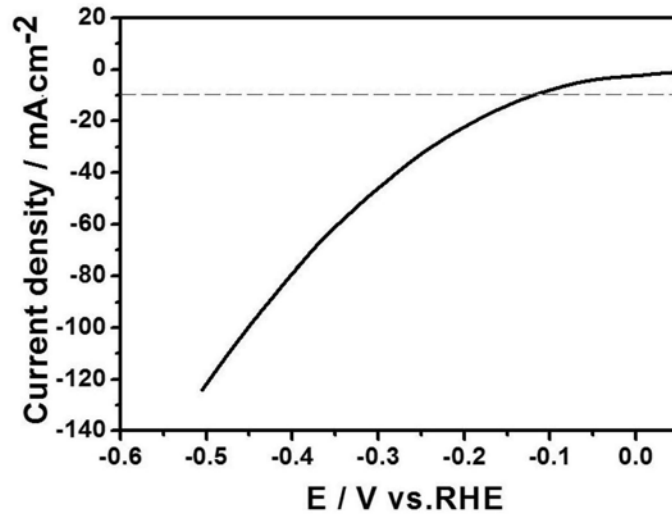


图6

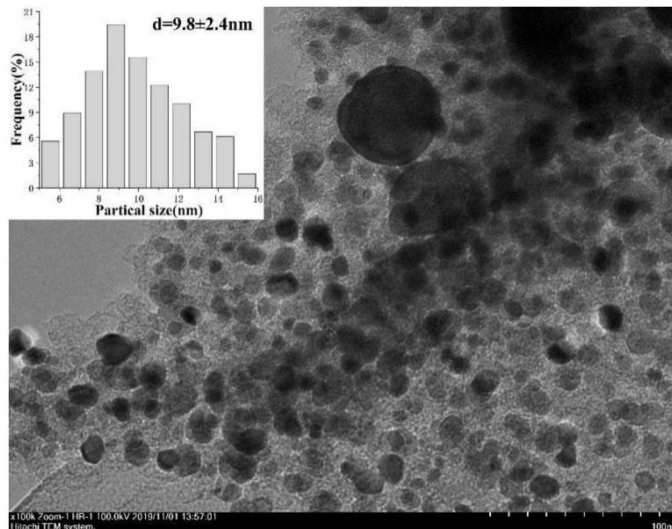


图7

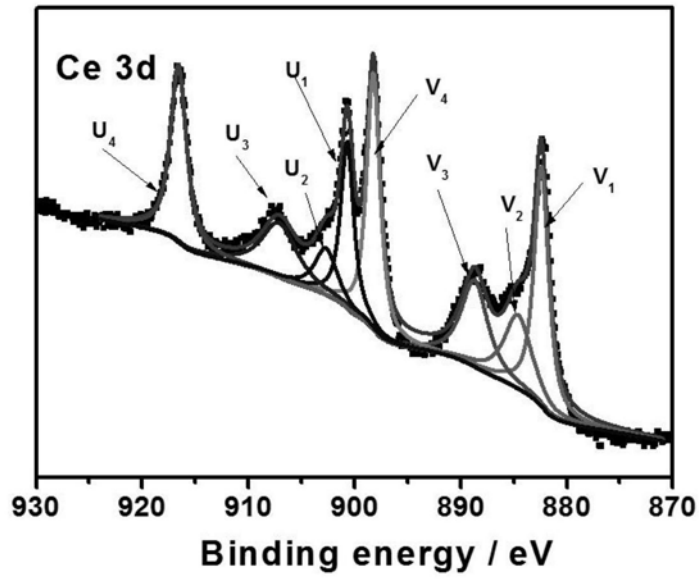


图8

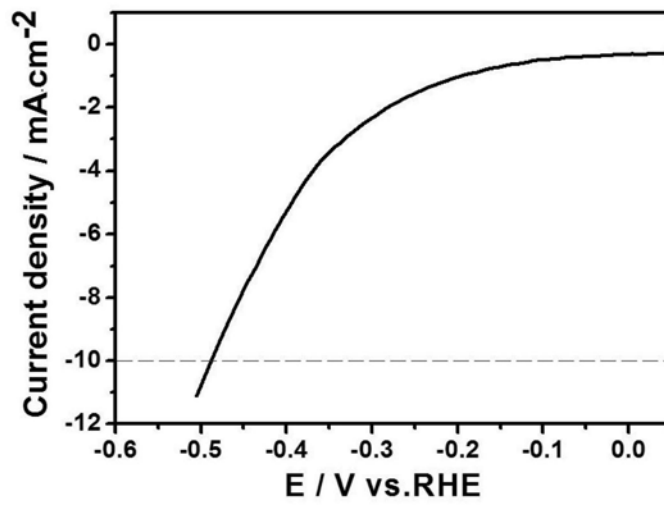


图9

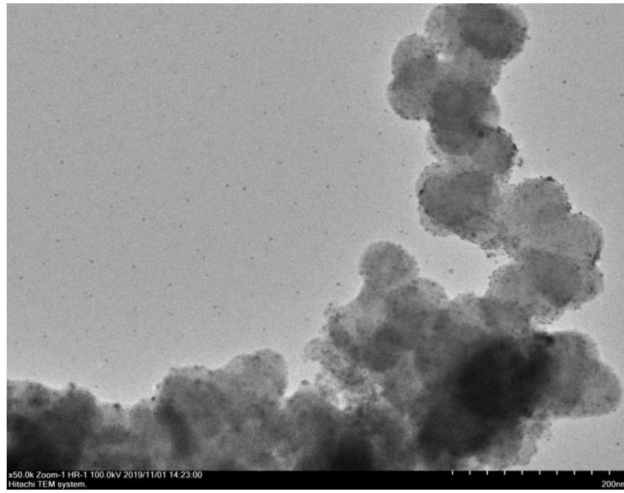


图10

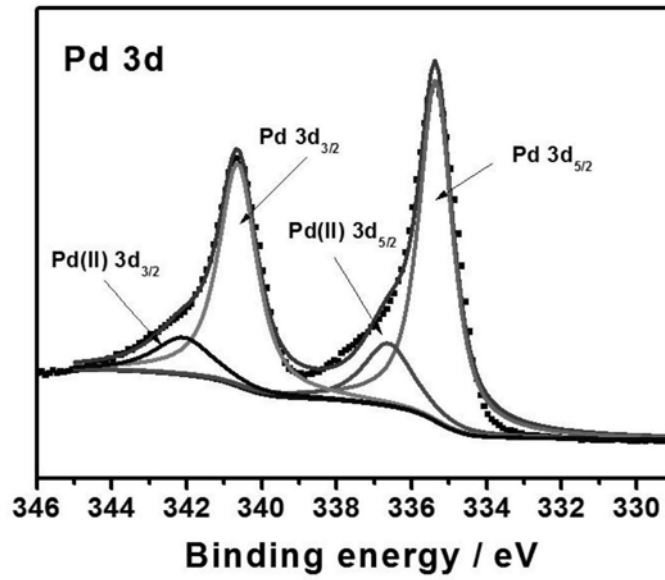


图11

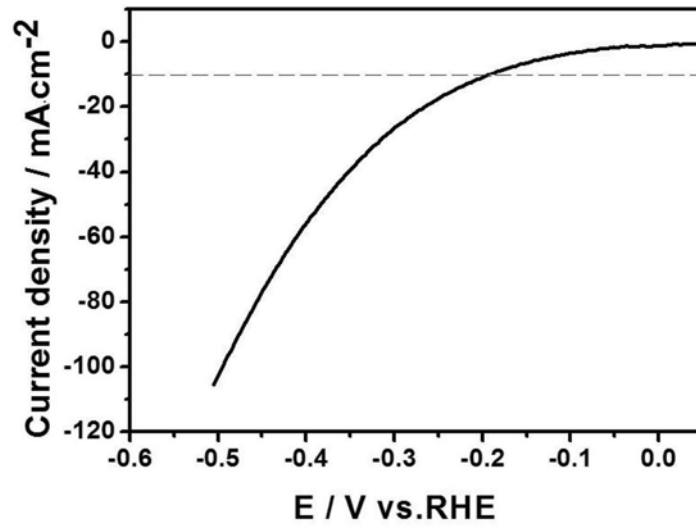


图12

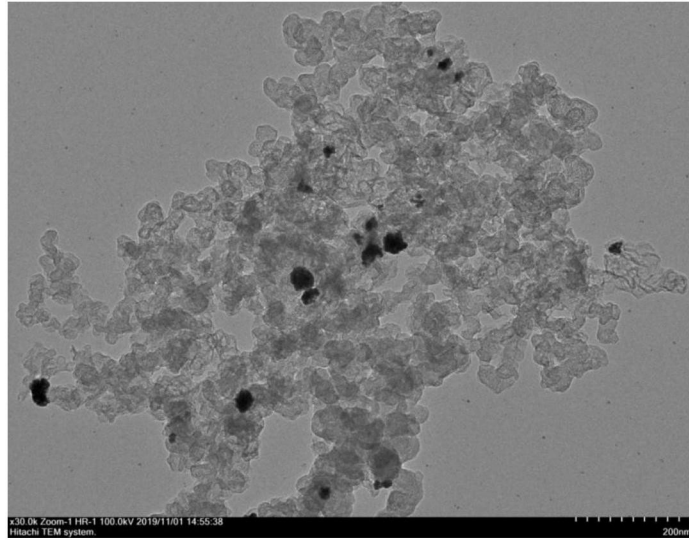


图13

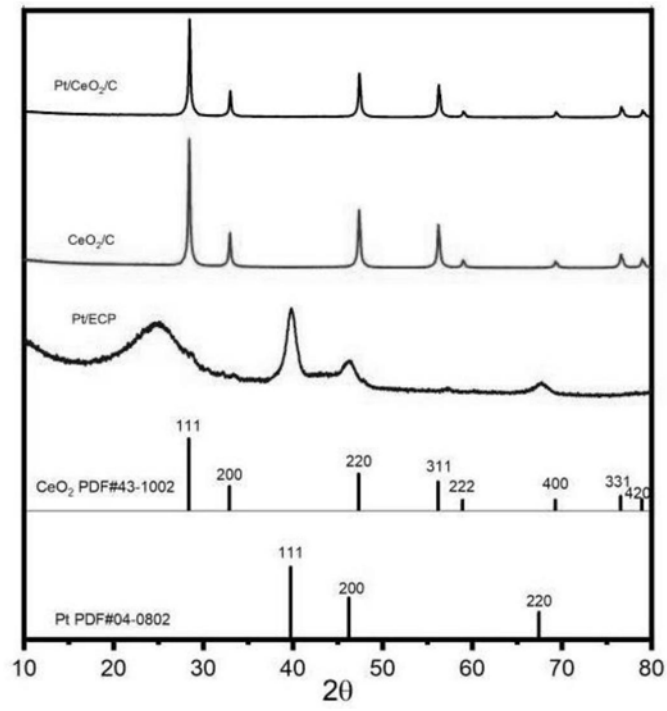


图14

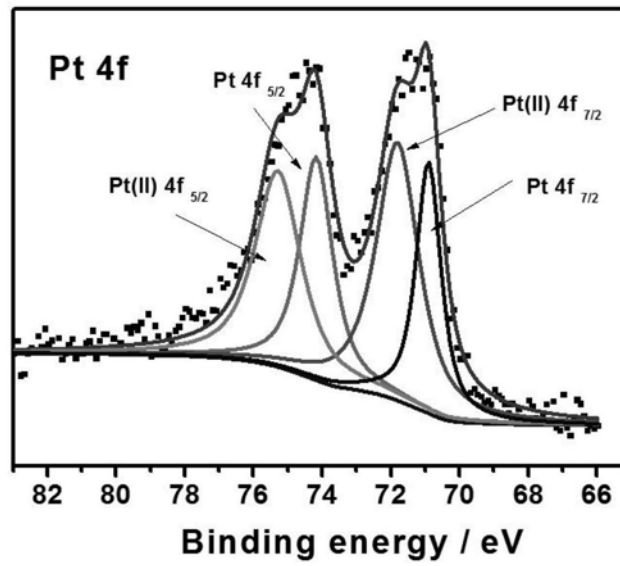


图15

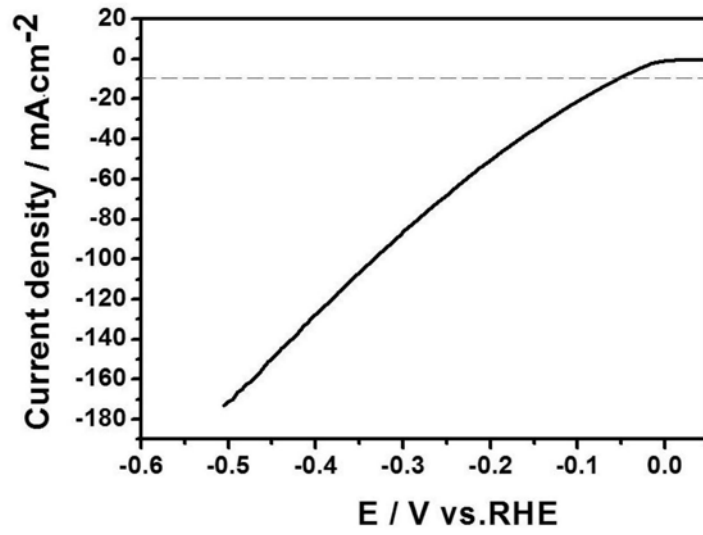


图16

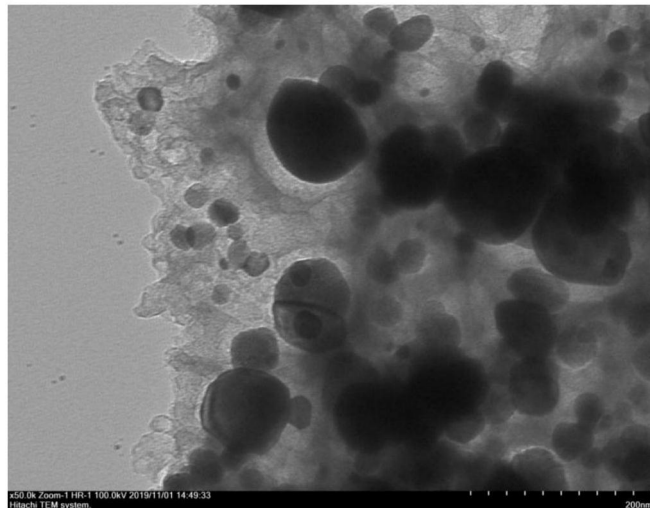


图17

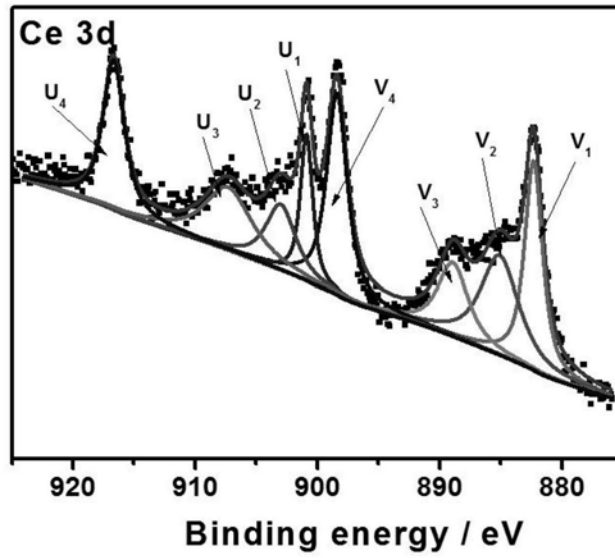


图18

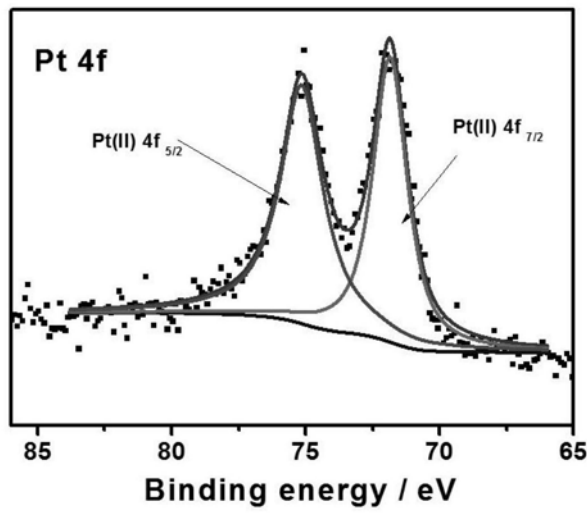


图19

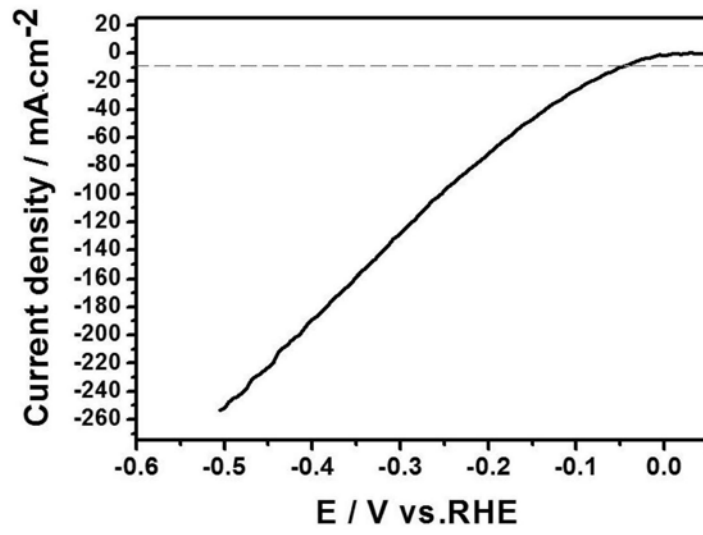


图20