



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106960964 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 18

(21) 申请号 201610019180. 7

(22) 申请日 2016. 01. 12

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路
1219 号

(72) 发明人 薛业建 刘兆平 苗鹤 孙珊珊
王勤 张勤号 李世华

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

H01M 4/90(2006. 01)

H01M 4/88(2006. 01)

H01M 12/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种氧还原催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于催化剂领域,尤其涉及一种氧还原催化剂及其制备方法和应用。本发明提供的氧还原催化剂包括钙钛矿型催化剂和复合在所述钙钛矿型催化剂表面的铈锆复合氧化物;所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$;其中, $0.1 \leq x \leq 0.7$;所述铈锆复合氧化物的通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$;其中, $0.05 \leq y \leq 0.6$ 。本发明通过在钙钛矿型催化剂表面复合铈锆复合氧化物,大幅度提高了催化剂的催化活性,从而提高了采用该催化剂的金属空气的放电性能。实验结果表明,采用本发明提供的催化剂的金属空气电池在放电时的最大功率密度为 $84 \sim 209 \text{ mW/cm}^2$ 。

1. 一种氧还原催化剂,包括钙钛矿型催化剂和复合在所述钙钛矿型催化剂表面的铈锆复合氧化物;

所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$;其中, $0.1 \leq x \leq 0.7$;

所述铈锆复合氧化物的通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$;其中, $0.05 \leq y \leq 0.6$ 。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于, $0.15 \leq x \leq 0.5$; $0.1 \leq y \leq 0.25$ 。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比为 $(0.01 \sim 3):1$ 。

4. 一种权利要求1所述的氧还原催化剂的制备方法,包括以下步骤:

a)、物料在溶剂中混合,得到混合料;

所述物料包括钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物;所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$;其中, $0.1 \leq x \leq 0.7$;

b)、所述混合料在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 进行煅烧,得到氧还原催化剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中,所述物料还包括分散剂和螯合剂。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述分散剂选自聚乙烯醇、聚乙烯缩丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和聚乙二醇中的一种或多种;所述钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物总质量与所述分散剂质量的比为 $100:(0.5 \sim 15)$ 。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述螯合剂包括乙二胺四乙酸、柠檬酸和丙烯酸中的一种或多种;所述钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物总质量与所述螯合剂质量的比优选为 $100:(10 \sim 300)$ 。

8. 一种金属空气电池,其特征在于,所述金属空气电池的阴极催化剂包括权利要求1~4任一项所述的氧还原催化剂或权利要求5~7任一项所述方法制得的氧还原催化剂。

一种氧还原催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,尤其涉及一种氧还原催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 能源是发展国民经济和提高人民生活水平的重要物质基础,也是直接影响经济发展的一个重要因素。进入21世纪以来,人类面临着实现经济和社会可持续发展的重大挑战,如何在资源有限和环保严格要求的双重制约下保持经济的告诉发展已经成为全球热点问题。而传统的能源利用方式所带来的资源短缺、环境污染、温室效应等问题将更为突出,因此传统能源结构及其利用方式越来越难以适应人类生存发展的需要。为了高效、合理地使用不可再生能源而又保持环境和生态平衡,基本途径就是开发以这些资源为燃料的燃料电池技术。

[0003] 金属空气电池是一种介于原电池与燃料电池之间的“半燃料”电池,兼具原电池和燃料电池的特点,并具有容量大、比能量高、成本低等优点,被认为是未来很有发展和应用前景的新型电池材料。

[0004] 金属空气电池一般由金属阳极、电解液及空气阴极组成。其中,空气阴极是金属空气电池的核心部件,对金属空气电池的电池性能有直接影响。金属空气电池的空气阴极的结构较为复杂,一般包含集流层和催化层,其中,催化剂层的性能直接决定了空气阴极的性能。催化剂层活性物质氧的还原是一个复杂的4电子反应过程,交换电流密度小,可逆性差,过电位高,因此阴极的电化学反应,即氧还原反应的速率比金属阳极的电化学反应低近几个数量级。由此可见,氧还原反应过程是影响电池动力学性能的重要因素;氧还原催化剂是金属-空气电池发展的关键,也就成为了相关研究的核心问题。

[0005] 传统催化剂主要有贵金属及其合金、钙钛矿/尖晶石型氧化物等。贵金属催化剂的优点是对氧的还原反应有较高的催化活性,但价格昂贵,容易中毒失活;钙钛矿型氧化物催化剂的分子式为 ABO_3 ,A位阳离子一般为离子半径较大的碱金属、碱土金属或稀土金属等,B位阳离子一般为离子半径较小的高价过渡金属离子。钙钛矿型氧化物催化剂的元素可选择性较多,可搭配性高,且价格相对低廉,但现有钙钛矿催化剂普遍存在氧离子在催化剂中迁移较慢的缺点,从而导致采用钙钛矿型氧化物催化剂的金属空气电池的放电性能较差。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种氧还原催化剂及其制备方法和应用,采用本发明提供的氧还原催化剂的金属空气电池具有优异的放电性能。

[0007] 本发明提供了一种氧还原催化剂,包括钙钛矿型催化剂和复合在所述钙钛矿型催化剂表面的铈锆复合氧化物;

[0008] 所述钙钛矿型催化剂的通式为 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$;其中, $0.1 \leq x \leq 0.7$;

[0009] 所述铈锆复合氧化物的通式为 $Ce_{1-y}Zr_yO_2$;其中, $0.05 \leq y \leq 0.6$ 。

[0010] 优选的, $0.15 \leq x \leq 0.5$ 。

- [0011] 优选的, $0.1 \leq y \leq 0.25$ 。
- [0012] 优选的, 所述铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比为 $(0.01 \sim 3):1$ 。
- [0013] 本发明提供了一种上述技术方案所述的氧还原催化剂的制备方法, 包括以下步骤:
- [0014] a)、物料在溶剂中混合, 得到混合料;
- [0015] 所述物料包括钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物; 所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; 其中, $0.1 \leq x \leq 0.7$;
- [0016] b)、所述混合料进行煅烧, 得到氧还原催化剂。
- [0017] 优选的, 步骤a)中, 所述物料还包括分散剂和螯合剂。
- [0018] 优选的, 所述分散剂选自聚乙烯醇、聚乙烯缩丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和聚乙二醇中的一种或多种; 所述钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物总质量与所述分散剂质量的比为 $100:(0.5 \sim 15)$ 。
- [0019] 优选的, 所述螯合剂包括乙二胺四乙酸、柠檬酸和丙烯酸中的一种或多种; 所述钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物总质量与所述螯合剂质量的比优选为 $100:(10 \sim 300)$ 。
- [0020] 优选的, 所述煅烧的温度为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 。
- [0021] 本发明提供了一种金属空气电池, 所述金属空气电池的阴极催化剂包括上述技术方案所述的氧还原催化剂或上述技术方案所述方法制得的氧还原催化剂。
- [0022] 与现有技术相比, 本发明提供了一种氧还原催化剂及其制备方法和应用。本发明提供的氧还原催化剂包括钙钛矿型催化剂和复合在所述钙钛矿型催化剂表面的铈锆复合氧化物; 传统铈掺杂锰酸镧催化剂虽然其本质氧还原催化性能较优异, 但其复杂的表观四电子反应限制了其催化活性的发挥, 其中催化剂表面的羟基取代和羟基再生为控制步骤, 而铈掺杂锰酸镧催化剂的氧空位在该催化过程中起到了很重要的作用; 而本发明采用具有大量氧空位的铈锆复合氧化物作为复合催化剂的氧离子通道, 改变了催化剂的反应机理, 将氧气直接还原成氢氧根。所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; 其中, $0.1 \leq x \leq 0.7$; 所述铈锆复合氧化物的通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$; 其中, $0.05 \leq y \leq 0.6$ 。本发明通过在钙钛矿型催化剂表面复合铈锆复合氧化物, 大幅度提高了催化剂的催化活性, 从而提高了采用该催化剂的金属空气的放电性能。实验结果表明, 采用本发明提供的催化剂的金属空气电池在放电时的最高功率密度为 $84 \sim 209 \text{mW}/\text{cm}^2$ 。

附图说明

- [0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案, 下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据提供的附图获得其他的附图。
- [0024] 图1是本发明实施例1提供的氧还原催化剂的XRD图;
- [0025] 图2是本发明实施例1提供的氧还原催化剂的SEM图;
- [0026] 图3是本发明实施例1提供的镁-空气电池的放电曲线图;
- [0027] 图4是本发明对比例提供的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 催化剂的SEM图;

[0028] 图5是本发明对比例提供的镁-空气电池的放电曲线图；

[0029] 图6是本发明实施例6提供的催化剂在碱性电解液中转速1600rpm下极化曲线。

具体实施方式

[0030] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0031] 本发明提供了一种氧还原催化剂，包括钙钛矿型催化剂和复合在所述钙钛矿型催化剂表面的铈锆复合氧化物；

[0032] 所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ；其中， $0.1 \leq x \leq 0.7$ ；

[0033] 所述铈锆复合氧化物的通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$ ；其中， $0.05 \leq y \leq 0.6$ 。

[0034] 本发明提供的氧还原催化剂包括钙钛矿型催化剂和复合在所述钙钛矿型催化剂表面的铈锆复合氧化物。其中，所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ， $0.1 \leq x \leq 0.7$ ；在本发明提供的一个实施例中， $0.15 \leq x \leq 0.5$ 。在本发明提供的一个实施例中，所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 或 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。在本发明中，所述铈锆复合氧化物的通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$ ， $0.05 \leq y \leq 0.6$ ；在本发明提供的一个实施例中， $0.1 \leq y \leq 0.25$ 。在本发明提供的一个实施例中，所述铈锆复合氧化物的通式为 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 或 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 。在本发明提供的一个实施例中，所述铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比为 $(0.01 \sim 3):1$ ；在本发明提供的另一个实施例中，所述铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比为 $(0.05 \sim 3):1$ ；在本发明提供的其他实施例中，所述铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比为 $0.05:1$ 、 $0.3:1$ 、 $0.4:1$ 、 $1:1$ 或 $3:1$ 。

[0035] 本发明通过在钙钛矿型催化剂表面复合铈锆复合氧化物，大幅度提高了催化剂的催化活性，从而提高了采用该催化剂的金属空气的放电性能。实验结果表明，采用本发明提供的催化剂的金属空气电池在放电时的最高功率密度为 $84 \sim 209 \text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0036] 本发明提供了一种上述技术方案所述的氧还原催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0037] a)、物料在溶剂中混合，得到混合料；所述物料包括钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物；所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ；其中， $0.1 \leq x \leq 0.7$ ；

[0038] b)、所述混合料进行煅烧，得到氧还原催化剂。

[0039] 在本发明提供的制备方法中，首先将物料在溶剂中混合。其中，所述物料包括钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物。所述钙钛矿型催化剂通式为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ， $0.1 \leq x \leq 0.7$ ，优选为 $0.15 \leq x \leq 0.5$ ；在本发明提供的一个实施例中，所述钙钛矿型催化剂的通式为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 或 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。在本发明中，所述铈源化合物优选为硝酸铈和/或氯化铈；所述锆源化合物优选为硝酸锆、氯化锆和氧氯酸锆中的一种或多种。在本发明中，所述铈源化合物与所述锆源化合物在后续煅烧过程中转化为通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$ 的铈锆复合氧化物，所述铈源化合物与所述锆源化合物的化学计量比与所述通式为 $\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$ 的铈锆复合氧化物中铈元素与锆元素的化学计量

比一致。在本发明中,所述铈源化合物与所述钙钛矿型催化剂的用量比根据煅烧后得到的氧还原催化剂中所述通式为 $Ce_{1-y}Zr_yO_2$ 的铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比进行设计,所述通式为 $Ce_{1-y}Zr_yO_2$ 的铈锆复合氧化物与所述钙钛矿型催化剂的质量比优选为 $(0.01\sim3):1$,更优选为 $(0.05\sim3):1$ 。在本发明中,所述物料优选还包括分散剂;所述分散剂优选包括聚乙烯醇、聚乙烯缩丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和聚乙二醇中的一种或多种;所述钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物总质量与所述分散剂质量的比优选为 $100:(0.5\sim15)$ 。在本发明中,所述物料优选还包括螯合剂;所述螯合剂优选包括乙二胺四乙酸、柠檬酸和丙烯酸中的一种或多种;所述钙钛矿型催化剂、铈源化合物和锆源化合物总质量与所述螯合剂质量的比优选为 $100:(10\sim300)$ 。在本发明中,分散剂主要作用使钙钛矿型催化剂粉末颗粒更均匀分散于溶剂中,螯合剂主要作用为使得锆盐与铈盐螯合成较均匀的溶胶,在干燥过程中能使凝胶有效的均匀分布于钙钛矿型催化剂颗粒表面。在本发明中,所述溶剂优选为水,本发明对所述溶剂的用量没有特别限定,本领域技术人员根据实际情况,适量添加即可。在本发明中,所述物料在溶剂中混合的方式优选为加热搅拌。混合均匀后,得到混合料。

[0040] 得到混合料后,所述混合料进行煅烧。其中,所述煅烧的温度优选为 $400\sim600^{\circ}\text{C}$;所述煅烧的时间优选为 $5\sim240\text{min}$ 。在本发明中,所述混合料在进行煅烧之前,优选先进行干燥。所述干燥的温度优选为 $50\sim220^{\circ}\text{C}$;所述干燥的时间优选为 $1\sim24\text{h}$ 。煅烧结束后,得到本发明提供的氧还原催化剂。

[0041] 采用本发明提供的方法可以制备得到高催化活性的氧还原催化剂,采用该催化剂的金属空气具有优异的放电性能。

[0042] 本发明提供了一种金属空气电池,所述金属空气电池的阴极催化剂包括上述技术方案所述的氧还原催化剂或上述技术方案所述方法制得的氧还原催化剂。

[0043] 本发明提供的金属空气电池包括阳极、阴极和电解液。其中,所述阳极的材料包括但不限于镁合金、铝合金和锌合金。所述电解液包括但不限于氯化钠水溶液、氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。在本发明提供的一个所述电解液为氯化钠水溶液的实施例中,所述氯化钠水溶液中氯化钠的含量为 $3\sim15\text{wt}\%$ 。在本发明提供的一个所述电解液为氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液的实施例中,所述电解液中溶质的浓度为 $3\sim6\text{mol/L}$ 。

[0044] 在本发明提供的金属空气电池中,所述阴极包括集流体和复合在所述集流体表面的浆料层。其中,所述集流体包括但不限于镍网、泡沫镍、铜网、泡沫铜、碳纤维或石墨毡。在本发明中,所述浆料层由阴极浆料在所述集流体表面烧结后形成,所述阴极浆料包括所述氧还原催化剂、导电剂、粘结剂和溶剂。在本发明中,所述导电剂优选为导电碳黑,所述导电碳黑的型号为SP或XC72;所述粘结剂优选为疏水性粘结剂,所述疏水性粘结剂优选为聚四氟乙烯(PTFE)和/或聚偏二氟乙烯(PVDF);所述溶剂优选为松油醇。所述氧还原催化剂、导电剂、粘结剂和溶剂的质量比优选为 $(1\sim2):(1\sim2):(1\sim2):(20\sim50)$,更优选为 $(1.4\sim1.5):(1.4\sim1.5):(1.6\sim1.8):(30\sim40)$ 。在本发明中,所述阴极浆料在所述集流体表面进行烧结的温度优选为 $300\sim330^{\circ}\text{C}$;所述烧结的时间优选为 $30\sim60\text{min}$ 。

[0045] 本发明对所述金属空气电池的制备工艺没有特别限定,本领域技术人员按照本领域熟知的金属空气电池组装方式将所述阳极、阴极和电解液进行组装,即可得到本发明提供的金属空气电池。

[0046] 本发明提供的金属空气电池具有优异的放电性能。实验结果表明,本发明提供的催化剂的金属空气电池在放电时的最高功率密度为 $84\sim 209\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0047] 为更清楚起见,下面通过以下实施例进行详细说明。

[0048] 实施例1

[0049] 先以硝酸铈、硝酸锆作为原料,按照 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 的化学计量比配置成水溶液;再将 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的粉末按照 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3=0.4$ 的质量比混合到上述水溶液中;之后加入聚乙烯醇-400与柠檬酸,其中聚乙烯醇加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的1wt%,柠檬酸加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的200wt%;接着将上述混合浆料放置到水浴锅中搅拌加热,直至浆料成凝胶状;最后将凝胶样品放置在干燥箱中 80°C 干燥24小时后,在再马弗炉 500°C 煅烧240分钟,得到氧还原催化剂。

[0050] 对上述制得的氧还原催化剂进行X射线粉末衍射检测,结果如图1所示,图1是本发明实施例1提供的氧还原催化剂的XRD图。通过图1可以看出,该氧还原催化剂为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 两种组分组成的复合催化剂,两种组分之前无化学反应发生。

[0051] 对上述制得的氧还原催化剂进行扫描电镜观察,结果如图2所示,图2是本发明实施例1提供的氧还原催化剂的SEM图。通过图2可以看出, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 纳米颗粒分散于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 催化剂的颗粒表面。

[0052] 取上述制得的氧还原催化剂1.44g,导电碳黑XC72粉末1.44g,PTFE粉末(数均分子量:400万,平均粒度: $3\mu\text{m}$)1.8g,松油醇30g进行混合后球磨6h,球磨珠粒径为3mm,得到金属空气电池用阴极浆料;以镍网作为集流体导电网络,将上述阴极浆料涂覆到集流体的镍网上,在 330°C 下烧结30min,即可得到金属空气电池的空气阴极。

[0053] 将上述空气阴极与阳极镁板AZ61在自制测试装置中组装电池,电解液为10wt% NaCl水溶液,进行放电性能测试,结果见图3,图3是本发明实施例1提供的镁-空气电池的放电曲线图。从图4可以看出,采用本发明制得的氧还原催化剂组装镁空气电池,测试得到最高功率密度为 $95\text{mW}/\text{cm}^2$,此时对应放电电压为0.7V,电流密度为 $130\text{mA}/\text{cm}$ 。

[0054] 实施例2

[0055] 先以硝酸铈、氧氯酸锆作为原料,按照 $\text{Ce}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 的化学计量比配置成水溶液;再将 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的粉末按照 $\text{Ce}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2/\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3=0.05$ 的质量比混合到上述水溶液中;之后加入聚乙烯吡咯烷酮K-30与丙烯酸,其中聚乙烯吡咯烷酮加入量为硝酸铈、氧氯酸锆和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的0.5wt%,丙烯酸加入量为硝酸铈、氧氯酸锆和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的10wt%;接着将上述混合浆料放置到水浴锅中搅拌加热,直至浆料成凝胶状;最后将凝胶样品放置在干燥箱中 50°C 干燥1小时后,在再马弗炉 400°C 煅烧5分钟,得到氧还原催化剂。

[0056] 取上述制得的氧还原催化剂1.44g,导电碳黑XC72粉末1.44g,PTFE粉末(数均分子量:200万,平均粒度: $1\mu\text{m}$)1.8g,松油醇30g进行混合后球磨6h,球磨珠粒径为3mm,得到金属空气电池用阴极浆料;以镍网作为集流体导电网络,将上述阴极浆料涂覆到集流体的镍网上,在 330°C 下烧结30min,即可得到金属空气电池的空气阴极。

[0057] 将上述空气阴极与阳极镁板AZ61在自制测试装置中组装电池,电解液为10wt% NaCl水溶液,进行放电性能测试,采用本发明所述的催化剂组装镁空气电池,测试得到最高

功率密度为 $89\text{mW}/\text{cm}^2$,此时对应放电电压为 0.72V ,电流密度为 $124\text{mA}/\text{cm}$ 。

[0058] 实施例3

[0059] 先以硝酸铈、硝酸锆作为原料,按照 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 的化学计量比配置成水溶液;再将 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 的粉末按照 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3=3$ 的质量比混合到上述水溶液中;之后加入数均分子量为3万的聚乙烯缩丁醛与柠檬酸,其中聚乙烯缩丁醛加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的 $15\text{wt}\%$,柠檬酸加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的 $300\text{wt}\%$;接着将上述混合浆料放置到水浴锅中搅拌加热,直至浆料成凝胶状;最后将凝胶样品放置在干燥箱中 220°C 干燥48小时后,在再马弗炉 550°C 煅烧240分钟,得到氧还原催化剂。

[0060] 取上述制得的氧还原催化剂 1.44g ,导电碳黑XC72粉末 1.44g ,PTFE粉末(数均分子量:800万,平均粒度: $3\mu\text{m}$) 1.8g ,松油醇 30g 进行混合后球磨6h,球磨珠粒径为 3mm ,得到金属空气电池用阴极浆料;以镍网作为集流体导电网络,将上述阴极浆料涂覆到集流体的镍网上,在 330°C 下烧结30min,即可得到金属空气电池的空气阴极。

[0061] 将上述空气阴极与阳极高纯铝在自制测试装置中组装电池,电解液为 $4\text{mol}/\text{L}$ 水溶液,进行放电性能测试,采用本发明所述的催化剂组装铝空气电池,测试得到最大功率密度为 $162\text{mW}/\text{cm}^2$,此时对应放电电压为 0.9V ,电流密度为 $180\text{mA}/\text{cm}$ 。

[0062] 实施例4

[0063] 先以硝酸铈、硝酸锆作为原料,按照 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 的化学计量比配置成水溶液;再将 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的粉末按照 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3=0.3$ 的质量比混合到上述水溶液中;之后加入数均分子量为2.8万的聚乙烯醇与柠檬酸,其中聚乙烯醇加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的 $2\text{wt}\%$,柠檬酸加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的 $150\text{wt}\%$;接着将上述混合浆料放置到水浴锅中搅拌加热,直至浆料成凝胶状;最后将凝胶样品放置在干燥箱中 90°C 干燥18小时后,在再马弗炉 450°C 煅烧2小时,得到氧还原催化剂。

[0064] 取上述制得的氧还原催化剂 1.44g ,导电碳黑XC72粉末 1.44g ,PTFE粉末(数均分子量:800万,平均粒度: $3\mu\text{m}$) 1.8g ,松油醇 30g 进行混合后球磨6h,球磨珠粒径为 3mm ,得到金属空气电池用阴极浆料;以镍网作为集流体导电网络,将上述阴极浆料涂覆到集流体的镍网上,在 330°C 下烧结30min,即可得到金属空气电池的空气阴极。

[0065] 将上述空气阴极与阳极高纯铝在自制测试装置中组装电池,电解液为 $6\text{mol}/\text{L}$ 水溶液,进行放电性能测试,采用本发明所述的催化剂组装铝空气电池,测试得到最大功率密度为 $209\text{mW}/\text{cm}^2$,此时对应放电电压为 0.95V ,电流密度为 $220\text{mA}/\text{cm}$ 。

[0066] 实施例5

[0067] 先以硝酸铈、硝酸锆作为原料,按照 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 的化学计量比配置成水溶液;再将 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的粉末按照 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3=1$ 的质量比混合到上述水溶液中;之后加入数均分子量为2.8万的聚乙烯醇与丙烯酸,其中聚乙烯醇加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的 $3\text{wt}\%$,丙烯酸加入量为硝酸铈、硝酸锆和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的粉末总质量的 $110\text{wt}\%$;接着将上述混合浆料放置到水浴锅中搅拌加热,直至浆料成凝胶状;最后将凝胶样品放置在干燥箱中 70°C 干燥4小时后,在再马弗炉 600°C 煅烧30分钟,得到氧还原催化剂。

[0068] 取上述制得的氧还原催化剂1.44g,导电碳黑XC72粉末1.44g,PTFE粉末(数均分子量:800万,平均粒度:3 μ m)1.8g,松油醇30g进行混合后球磨6h,球磨珠粒径为3mm,得到金属空气电池用阴极浆料;以镍网作为集流体导电网络,将上述阴极浆料涂覆到集流体的镍网上,在330℃下烧结30min,即可得到金属空气电池的空气阴极。

[0069] 将上述空气阴极与阳极镁板AZ61在自制测试装置中组装电池,电解液为10wt% NaCl水溶液,进行放电性能测试,采用本发明所述的催化剂组装镁空气电池,测试得到最大功率密度为94mW/cm²,此时对应放电电压为0.8V,电流密度为118mA/cm。

[0070] 对比例

[0071] 取La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃催化剂1.44g,导电碳黑XC72粉末1.44g,PTFE粉末(数均分子量:400万,平均粒度:3 μ m)1.8g,松油醇30g进行混合后球磨6h,球磨珠粒径为3mm,得到金属空气电池用阴极浆料;以镍网作为集流体导电网络,将上述阴极浆料涂覆到集流体的镍网上,在330℃下烧结30min,即可得到金属空气电池的空气阴极。

[0072] 将上述空气阴极与阳极镁板AZ61在自制测试装置中组装电池,电解液为10wt% NaCl水溶液。

[0073] 对所述La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃催化剂进行扫描电镜观察,结果如图4所示,图4是本发明对比例提供的La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃催化剂的SEM图。通过图4可以看出,La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃催化剂的颗粒表面未见任何纳米颗粒。

[0074] 对上述组装的电池进行放电性能测试,结果见图5,图5是本发明对比例提供的镁-空气电池的放电曲线图,从图5可以看出,采用对比例所述的催化剂组装镁空气电池,测试得到最大功率密度为72mW/cm²,此时对应放电电压为0.6V,电流密度为120mA/cm。

[0075] 实施例6

[0076] 催化剂的电化学性能测试

[0077] 分别对实施例1制得的氧还原催化剂、商业Pt/C催化剂和La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃催化剂的电化学性能测试,具体测试过程为:取催化剂10mg,导电碳黑CVX-72粉末10mg,乙醇2ml,全氟磺酸型聚合物(Nafion)液40 μ l制备成催化剂浆料,通过旋转盘环技术进行催化剂的电化学性能表征。

[0078] 电解液为0.1mol/L的氢氧化钾溶液,转速在1600rpm条件下的极化测试结果如图6所示,图6是本发明实施例6提供的催化剂在碱性电解液中转速1600rpm下极化曲线。图6中,编号1为实施例1制得的氧还原催化剂的极化曲线,编号2为20%的商业Pt/C催化剂(Johnson Matthey Corp.的导电碳黑XC72R担载20wt.%的铂催化剂)的极化曲线,编号3为对比例制得的La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃催化剂的极化曲线。

[0079] 通过图6可以看出实施例1制得的催化剂性能优异,起始电位比Pt/C催化剂有更正的电位,并可提供比Pt/C更大的极限电流密度,是一种较好的氧还原催化剂。

[0080] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

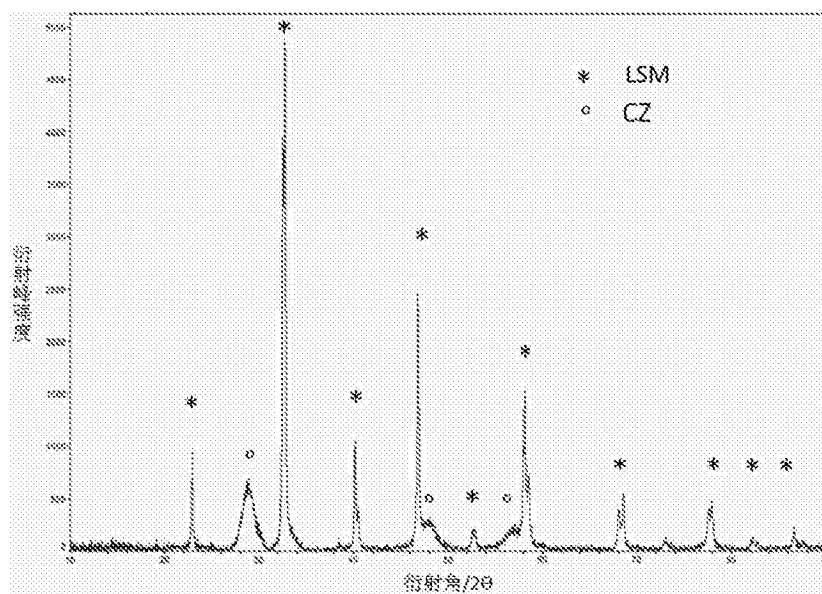


图1

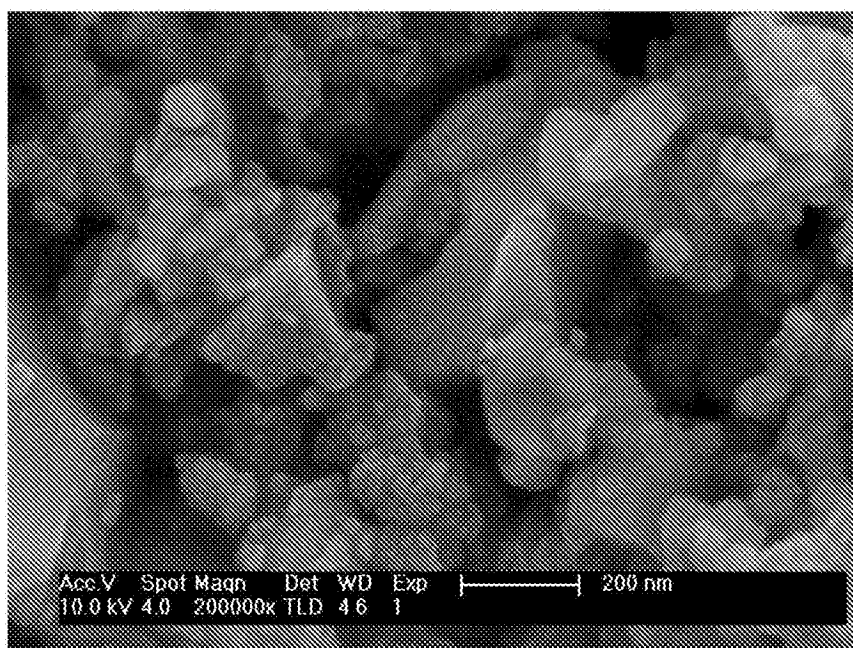


图2

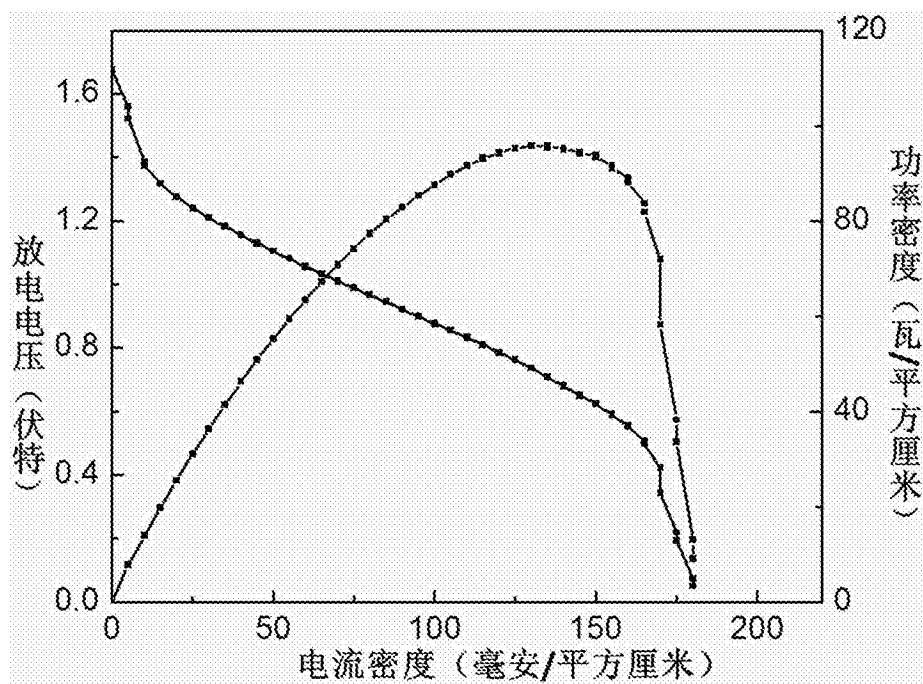


图3

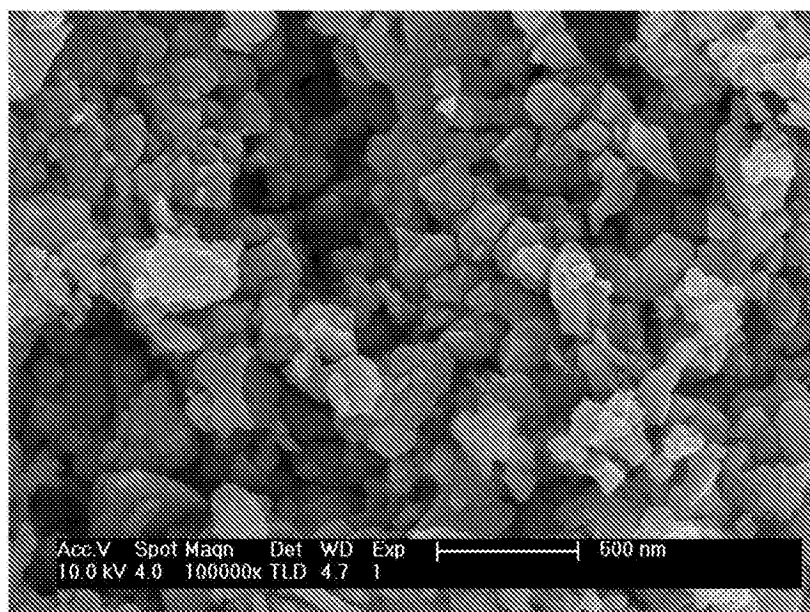


图4

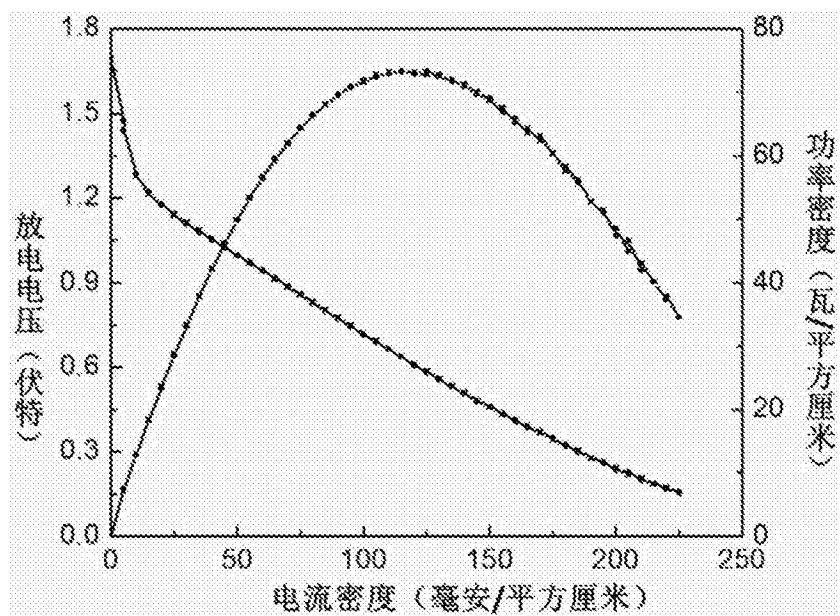


图5

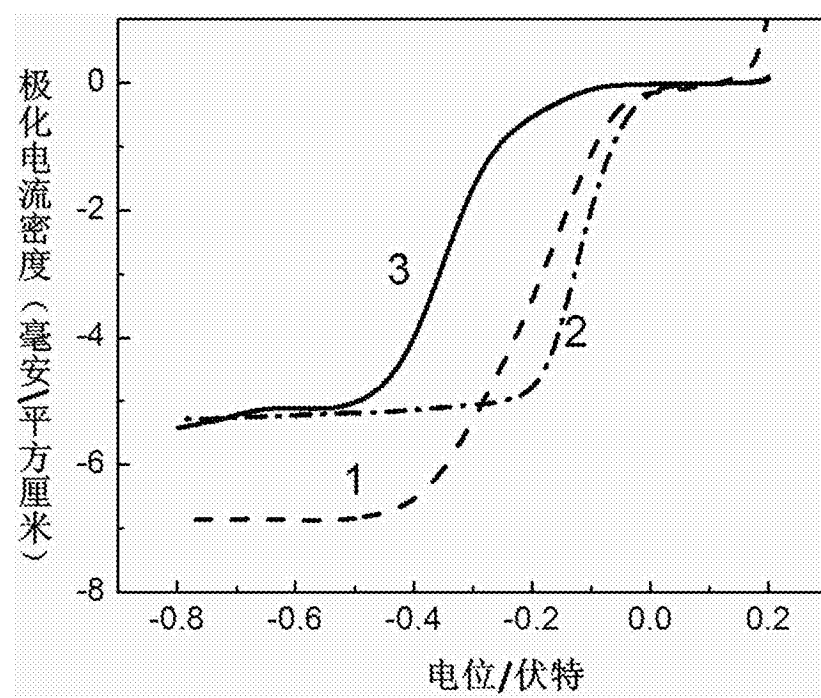


图6