



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910904 B

(45)授权公告日 2019.07.09

(21)申请号 201710233098.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.04.11

H01M 4/90(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 12/06(2006.01)

申请公布号 CN 106910904 A

审查员 贾小丽

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 广州道动新能源有限公司

地址 510000 广东省广州市广州高新技术
产业开发区科丰路31号自编一栋华南
新材料创新园G2栋320号

(72)发明人 欧阳文鹏 郑大伟 刘富德
熊汉琴

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224
代理人 郑彤 张春耀

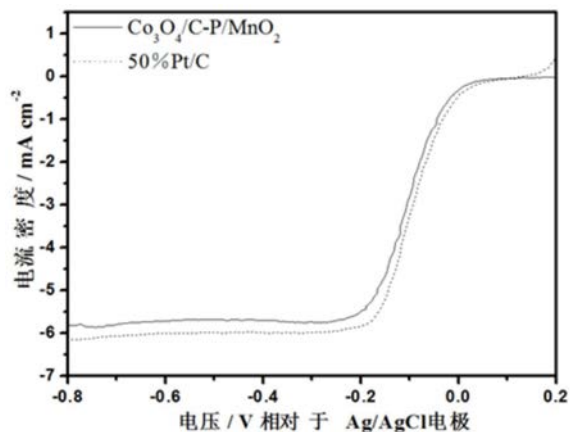
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

复合催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种复合催化剂及其制备方法和应用,包括如下步骤:将碳材料加入碳材料处理溶液,搅拌后高温处理,得物质A;将物质A与含磷化合物混合均匀,高温处理1-5h,得物质B;将钴化合物、锰化合物以及草酸或草酸盐混合,研磨,然后于水浴条件下加热5-12h,得物质C;将物质B与物质C混合,高温处理5-10h,然后球磨即得所述复合催化剂。上述制备得到的复合催化剂的合成路线简单,成本低,催化性能优异适合大规模生产。



1. 一种复合催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将碳材料加入碳材料处理溶液,搅拌2-24h,然后于150-300℃恒温处理1-10h,得物质A;

将物质A与含磷化合物按1-2:1-6的质量比混合均匀,于惰性气体氛围下500-1000℃恒温处理1-5h,得物质B;

将钴化合物、锰化合物以及草酸或草酸盐按摩尔比1:1:1.8-2.2混合,研磨0.2-3h,然后于60-90℃水浴条件下加热5-12h,得物质C;

将物质B与物质C按1-3:3-1的质量比混合,于250-400℃恒温处理5-10h,然后球磨3-72h,即得所述复合催化剂。

2. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述碳材料选自石墨粉、碳黑、硬碳、碳纤维或多孔活性炭。

3. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述碳材料处理溶液选自质量浓度为10%~饱和浓度的 K_2CO_3 水溶液、质量浓度为10%~饱和浓度的KOH水溶液或质量浓度为10%~饱和浓度的双氧水。

4. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述碳材料与所述碳材料处理溶液的质量体积比为0.1-10g/ml。

5. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述含磷化合物选自三苯基磷或磷酸氢二铵。

6. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述钴化合物选自乙酸钴或碳酸钴。

7. 根据权利要求1所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述锰化合物选自乙酸锰或碳酸锰。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述草酸盐选自草酸锂、草酸钾或草酸钠。

9. 权利要求1-8任一项所述制备方法制备得到的复合催化剂。

10. 权利要求9所述的复合催化剂在制备燃料电池或金属空气电池中的应用。

复合催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,特别是涉及一种复合催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,金属空气电池和燃料电池因其具有能量密度高,使用安全等优点,而受到广泛关注。金属空气电池和燃料电池的核心技术之一是如何制备廉价而又性能优异稳定的催化剂。

[0003] 在金属空气电池或燃料电池中,催化剂不仅决定了电池的性能,也决定了电池的成本。铂金作为催化剂,虽然催化活性好,但价格昂贵,很难大规模使用;贵金属银,具有良好的催化活性,但同样因为其成本,难于大规模使用;后来很多研究者在锰的氧化物中,寻找适合的催化剂,锰的氧化物成本低廉,但催化活性并不理想,有待进一步提高。

发明内容

[0004] 基于此,本发明的目的是提供一种催化活性优异的复合催化剂的制备方法。

[0005] 具体的技术方案如下:

[0006] 一种复合催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 将碳材料加入碳材料处理溶液,搅拌2-24h,然后于150-300℃恒温处理1-10h,得物质A;

[0008] 将物质A与含磷化合物按1-2:1-6的质量比混合均匀,于惰性气体氛围下500-1000℃恒温处理1-5h,得物质B;

[0009] 将钴化合物、锰化合物以及草酸或草酸盐按摩尔比1:1:1.8-2.2混合,研磨0.2-3h,然后于60-90℃水浴条件下加热5-12h,得物质C;

[0010] 将物质B与物质C按1-3:3-1的质量比混合,于250-400℃恒温处理5-10h,然后球磨3-72h,即得所述复合催化剂。

[0011] 在其中一个实施例中,所述碳材料选自石墨粉、碳黑、乙炔黑、硬碳、碳纤维或多孔活性炭。

[0012] 在其中一个实施例中,所述碳材料处理溶液选自质量浓度为10%-饱和浓度的 K_2CO_3 水溶液、KOH水溶液或双氧水。

[0013] 在其中一个实施例中,所述碳材料与所述碳材料处理溶液的质量体积比为:0.1-10g/ml。

[0014] 在其中一个实施例中,所述含磷化合物选自三苯基膦或磷酸氢二胺。

[0015] 在其中一个实施例中,所述钴化合物选自乙酸钴或碳酸钴。

[0016] 在其中一个实施例中,所述锰化合物选自乙酸锰或碳酸锰。

[0017] 在其中一个实施例中,其特征在于,所述草酸盐选自草酸锂、草酸钾或草酸钠。

[0018] 本发明的另一目的是提供一种催化性能优异的复合催化剂。

[0019] 上述制备方法制备得到的复合催化剂。

- [0020] 本发明的另一目的是提供上述复合催化剂的应用。
- [0021] 上述复合催化剂在制备燃料电池或金属空气电池中的应用。
- [0022] 上述复合催化剂具有如下优点：
- [0023] 本催化剂先对碳载体进行优化处理，再结合与氮同一主族的元素P产生更多活性位点，再在后续过程中利用简易无污染的合成方法合成具有氧还原活性的 MnO_2 负载于不同修饰后导电性良好的碳载体上，该催化剂相比于单纯的碳/磷催化剂和 MnO_2 催化剂的催化活性更优良。
- [0024] 上述复合催化剂的合成路线简单，成本低，适合大规模生产。

附图说明

- [0025] 图1为实施例1得到的复合催化剂与铂碳催化剂的电流-电压比较图；
- [0026] 图2为实施例2得到的复合催化剂与铂碳催化剂的电流-电压比较图；
- [0027] 图3为实施例3得到的复合催化剂与铂碳催化剂的电流-电压比较图。

具体实施方式

[0028] 为了便于理解本发明，下面将对本发明进行更全面的描述。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0029] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0030] 实施例1

[0031] 本实施例一种复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P}/\text{MnO}_2$ 的制备方法，包括如下步骤：

[0032] (1) 将石墨粉加入至10%的 K_2CO_3 溶液(质量体积比为05g/ml)，搅拌10h，然后再200℃恒温处理5h，得到物质A；

[0033] (2) 将物质A与三苯基膦按质量比为1:1混合均匀，在氮气氛围下，800℃恒温处理3h，得到物质B；

[0034] (3) 将乙酸钴、乙酸锰、以及草酸按摩尔比为1:1:2混合、研磨2h，然后在温度为80℃条件下水浴加热8h，得到物质C；

[0035] (4) 将物质B与物质C按1:3质量比混合均匀，然后于马弗炉中，350℃恒温处理8h，最后球磨50h，制得催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P}/\text{MnO}_2$ 。

[0036] 上述复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P}/\text{MnO}_2$ 可应用于制备金属空气电池或燃料电池。

[0037] 上述复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P}/\text{MnO}_2$ 与铂碳催化剂的电流-电压的比较如图1所示。

[0038] 实施例2

[0039] 本实施例一种复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P}/\text{MnO}_2$ 的制备方法，包括如下步骤：

[0040] (1) 将碳纤维加入至15%的KOH溶液，搅拌15h，然后再250℃恒温处理7h，得到物质A；

[0041] (2) 将物质A与磷酸氢二胺按质量比为1:3混合均匀，在氮气氛围下，600℃恒温处

理3h,得到物质B;

[0042] (3) 将碳酸钴、碳酸锰、以及草酸钠按摩尔比为1:1:2混合、研磨1.5h,然后在温度为60℃条件下水浴加热10h,,得到物质C;

[0043] (4) 将物质B与物质C按1-3:3-1质量比混合均匀,然后于马弗炉中,300℃恒温处理9h,最后球磨60h,制得催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 。

[0044] 上述复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 可应用于制备金属空气电池或燃料电池。

[0045] 上述复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 与铂碳催化剂的电流-电压的比较如图2所示。

[0046] 实施例3

[0047] 本实施例一种复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0048] (1) 将乙炔黑加入至15%的双氧水溶液,搅拌20h,然后再300℃恒温处理4h,得到物质A;

[0049] (2) 将物质A与磷酸氢二胺按质量比为2:1混合均匀,在氮气氛围下,900℃恒温处理1h,得到物质B;

[0050] (3) 将碳酸钴、碳酸锰、以及草酸钾按摩尔比为1:1:2混合、研磨2.5h,然后在温度为90℃条件下水浴加热6h,,得到物质C;

[0051] (4) 将物质B与物质C按1-3:3-1质量比混合均匀,然后于马弗炉中,250℃恒温处理6h,最后球磨40h,制得催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 。

[0052] 上述复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 可应用于制备金属空气电池或燃料电池。

[0053] 上述复合催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C-P/MnO}_2$ 与铂碳催化剂的电流-电压的比较如图3所示。

[0054] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0055] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

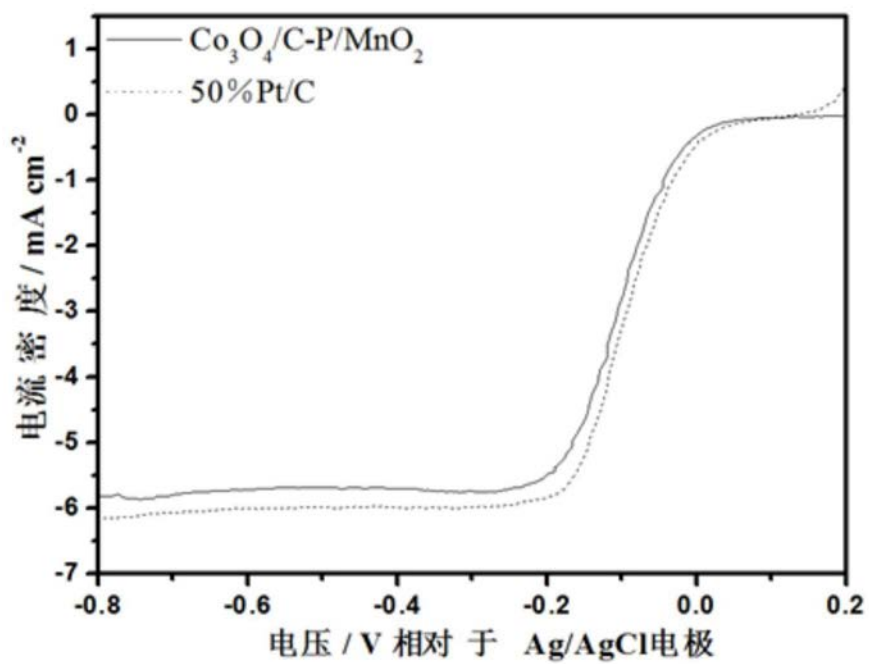


图1

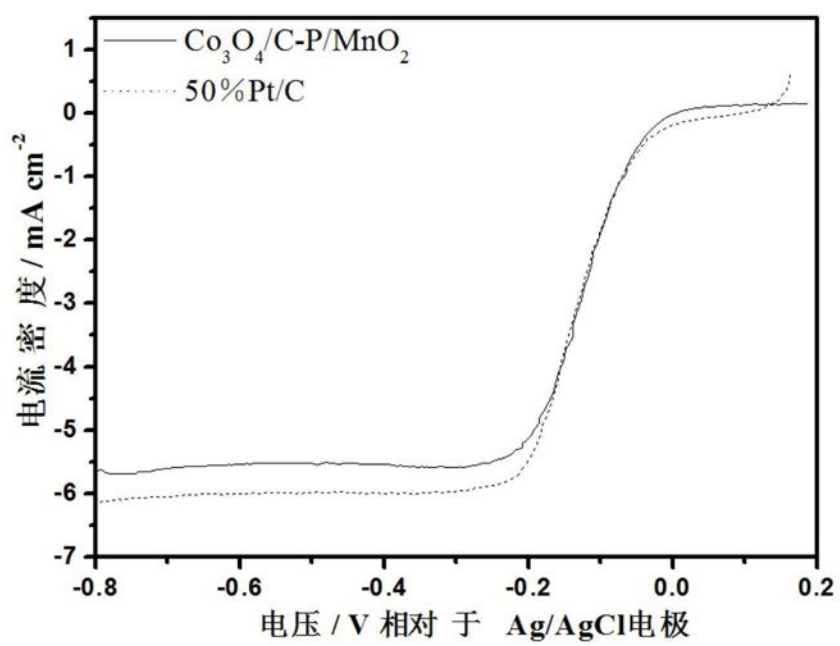


图2

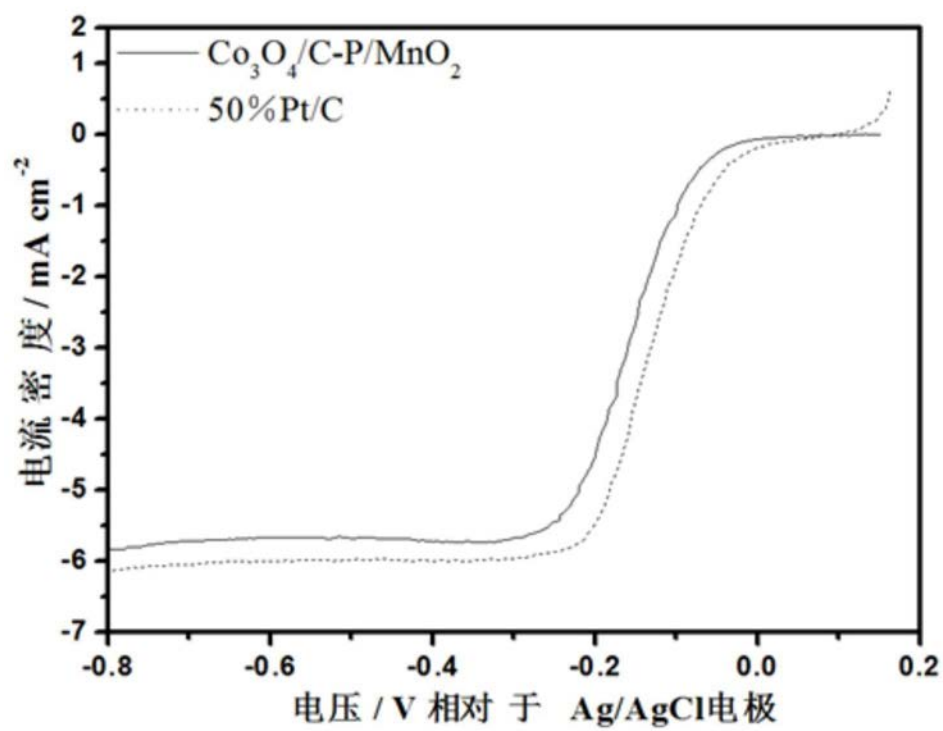


图3