



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106914254 B

(45)授权公告日 2019.08.23

(21)申请号 201611215580.1

(22)申请日 2016.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106914254 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(30)优先权数据

105140556 2016.12.08 TW

62/271,310 2015.12.27 US

62/383,609 2016.09.06 US

(73)专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县

(72)发明人 黄秋萍 蔡丽端 黄炳照 潘俊仁
郑皓升 毛钰翔 蔡孟哲 林俊男

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 秦剑

(51)Int.Cl.

B01J 23/89(2006.01)

G25B 1/04(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

(56)对比文件

CN 104022293 A,2014.09.03,

CN 104022289 A,2014.09.03,

M.R. Tarasevich等.Kinetics of ethanol electrooxidation at RuNi catalysts.

《Electrochemistry Communications》.2005,第7卷(第2期),第141-146页.

Giovanni P.等.Bimetallic RuCo and RuCu catalysts supported on g-Al₂O₃..

《International Journal of Hydrogen Energy》.2011,第36卷(第12期),第7051-7065页.

A.D. Modestov等.MEA for alkaline direct ethanol fuel cell with alkali doped PBI membrane.《Journal of Power Sources》.2009,第188卷(第2期),第502-506页.

A. Yu. Tsivadze等.Prospects of Low-Temperature Platinum-free Fuel Cells.《Russian Journal of General Chemistry》.2007,第77卷(第4期),第783-789页.

审查员 黄晓彤

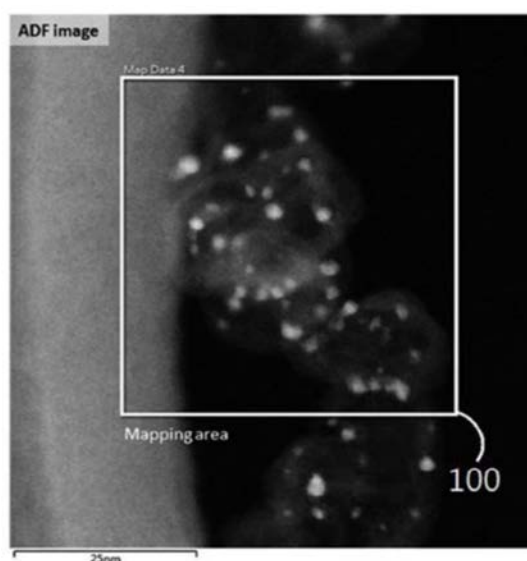
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54)发明名称

碱性电化学能量转换反应应用催化剂组合物及其用途

(57)摘要

一种催化剂组合物及其用途。所述催化剂组合物包括载体以及附着于载体表面的至少一种Ru_xM_y合金,其中M为过渡金属且X≥Y。所述催化剂组合物是用于碱性电化学能量转换反应,可提升电化学能量转换装置的能量转换效率,并可大幅减少材料成本。



1. 一种催化剂组合物的用途,其特征在於所述催化剂组合物是用于碱性电化学能量转换反应,所述催化剂组合物包括:

载体;以及

至少一种 Ru_xM_y 合金,附着在所述载体表面,其中M为过渡金属且选自镍、钴、铁、锰、铬、钒、钛、铜或锌,且 $X \geq Y$,

所述碱性电化学能量转换反应是氢气氧化反应或产氢反应。

2. 如权利要求1所述的用途,其中所述 Ru_xM_y 合金的 X/Y 为1~50。

3. 如权利要求1所述的用途,其中所述 Ru_xM_y 合金占所述催化剂组合物总质量的0.5w%~85w%。

4. 如权利要求1所述的用途,其中所述载体为导电材料或抗腐蚀材料。

5. 如权利要求1所述的用途,其中所述载体包括碳材、金属氧化物或金属材料。

6. 如权利要求1所述的用途,其应用于燃料电池、电解、太阳能产氢或电化学感测器。

7. 一种电化学能量转换的方法,其特征在於所述方法包括:在碱性环境下,使用如权利要求1~6中任一项所述的催化剂组合物,催化进行电化学能量转换反应,其中所述电化学能量转换反应是氢气氧化反应或产氢反应。

碱性电化学能量转换反应应用催化剂组合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明是有关于一种催化剂组合物,且特别是有关于一种碱性电化学能量转换反应应用催化剂组合物及其用途。

背景技术

[0002] 氢经济(hydrogen economy)是以氢为媒介的能源结构,先将太阳能、风力、潮汐能、地热能等再生能源转化成的电力来电解水产生氢气,氢气经过储存、输送通入燃料电池发电,取代当前的石油经济体系。燃料电池(fuel cells)、电解(electrolysers)与太阳能产氢装置(solar hydrogen generators)、电化学感测器(Electrochemical sensors)等电化学能量转换装置,在酸性环境下已发展至商用阶段,但由于使用价格昂贵及地球蕴藏量有限的铂催化剂,造成广泛应用上的阻碍;为了克服此困境,使用非铂催化剂的电化学能量转换装置为最佳取代方案,然而受限于非铂催化剂在碱性环境下的电化学反应速度太慢,导致能量转换效率太低,导致发展迟滞不前。

[0003] 碱性环境下的燃料电池、电解与太阳能产氢装置、电化学感测器的发展关键挑战之一为氢电极反应,氢气氧化反应(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)与产氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)在酸性环境下的反应动力相当快;但在碱性环境下的氢气氧化与产氢反应的反应动力则相当慢。

[0004] 因此,开发高活性的氢气氧化与氢气析出催化剂为碱性环境下的燃料电池、电解与太阳能产氢装置、电化学感测器的首当要务。

发明内容

[0005] 本发明提供一种碱性电化学能量转换反应应用催化剂组合物,具有高反应活性并能降低催化剂成本。

[0006] 本发明另提供一种电化学能量转换的方法,可在碱性环境下具有高反应活性。

[0007] 本发明的碱性电化学能量转换反应应用催化剂组合物,其包括载体以及附着在载体表面的至少一种 Ru_xM_y 合金,其中M为过渡金属且 $x \geq y$ 。

[0008] 本发明的电化学能量转换的方法是在碱性环境下,使用上述催化剂组合物催化进行电化学能量转换反应。

[0009] 基于上述,本发明的催化剂组合物在碱性环境下具有高反应活性,能提升电化学能量转换反应的放电性能,所以可用于燃料电池、电解与太阳能产氢装置、电化学感测器等电化学能量转换装置。而且,本发明的催化剂组合物不含铂,所以可大幅减少催化剂的材料成本。

[0010] 为了让本发明的上述特征和优点能更明显易懂,下文特举实施例,并配合所附图式作详细说明如下。

[0011] 附图简述

[0012] 图1是本发明的制备例中含钌-镍(Ru-Ni)合金的催化剂组合物TEM图。

- [0013] 图2A是图1的催化剂组合物的Ru元素分布图。
- [0014] 图2B是图1的催化剂组合物的Ni元素分布图。
- [0015] 图3是本发明的制备例中含钌-镍 (Ru-Ni) 合金的催化剂组合物另一TEM图。
- [0016] 图4是图3的催化剂组合物的线性扫描(line profile)影像分析图。
- [0017] 图5是制备例1~7的钌-镍合金与比较例1~2的氧化电流密度相对于电位的关系图。
- [0018] 图6是制备例4、8~10的钌-镍合金与比较例1~2的氧化电流密度相对于电位的关系图。
- [0019] 图7是制备例8的钌-镍合金与比较例3的氧化电流密度相对于电位的关系图。
- [0020] 图8是制备例1~7的钌-镍合金与比较例1~2的HER电流密度相对于电位的关系图。
- [0021] 图9是制备例4、8~10的钌-镍合金与比较例1~2的HER电流密度相对于电位的关系图。
- [0022] 图10是制备例8的钌-镍合金与比较例3的HER电流密度相对于电位的关系图。
- [0023] 图11显示 Ru_3M_1 合金表面不同晶格位置的晶体结构示意图。
- [0024] 图12是图11的 Ru_3M_1 合金表面不同晶格位置的氢原子吸附自由能(ΔG_H)的模拟图。
- [0025] 符号说明
- [0026] 100、300:分析区域
- [0027] 实施方式
- [0028] 本发明是关于一种碱性电化学能量转换反应应用催化剂组合物,可在碱性环境下提升电化学能量转换反应的效率。本发明的催化剂组合物包括载体以及附着在载体表面的至少一 Ru_xM_y 合金,其中M为过渡金属且 $X \geq Y$ 。
- [0029] 本发明所谓的“碱性电化学能量转换反应”是指在碱性环境下进行的电化学能量转换反应,例如氢气氧化反应(hydrogen oxidation reaction,HOR)或产氢反应(hydrogen evolution reaction,HER)。
- [0030] 前述 Ru_xM_y 合金的X/Y例如在1~50之间,在一实施例中,X/Y是在1~35之间。前述 Ru_xM_y 合金占催化剂组合物的总质量约为0.5w%(重量百分比)~85w%之间,在一实施例中, Ru_xM_y 合金占催化剂组合物的总质量约为10w%~40w%之间。前述 Ru_xM_y 合金中的M例如:镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、铜(Cu)或锌(Zn)。因此 Ru_xM_y 合金可列举为钌-镍、钌-钴、钌-铁、钌-锰、钌-铬、钌-钒、钌-钛、钌-铜或钌-锌合金。
- [0031] 前述载体可为导电材料或抗腐蚀材料;举例来说,载体包括碳材、金属氧化物或金属材料。
- [0032] 本发明的催化剂组合物可应用于包含燃料电池、电解、太阳能产氢与电化学感测器等相关电化学能量转换反应中。因此,本发明还提供一种电化学能量转换的方法,是在碱性环境下,使用上述催化剂组合物催化进行电化学能量转换反应。
- [0033] 举例来说,可在碱性环境下,催化进行如氢气氧化反应(HOR)的电化学能量转换反应。 $\text{HOR: H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ 。另外,也可在碱性环境下,催化进行如产氢反应(HER)的电化学能量转换反应。 $\text{HER: } 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 。
- [0034] 以下列举数个实验例来验证本发明的功效,但以下实验例并非用以限制发明的范

围。

[0035] 〈催化剂组合物的制备〉

[0036] 利用修饰(modified)Watanabe方法制备催化剂。将适量 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中加入 H_2O_2 后,以1M NaOH调整pH值为6,此为溶液A。取适量 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,以0.6M Na_2CO_3 将溶液pH值调为4,加入适量的 NaHSO_3 ,在80℃下反应30分钟,此为溶液B。将适量碳黑ECP300与溶液B混合后为溶液C,溶液C经超音波震荡30分钟后,将溶液A加入溶液C混合均匀,再以1M NaOH将溶液pH调为6,并在100℃下回流加热8小时后,利用离心将催化剂粉末分离出来,在80℃烘箱中进行干燥,最后再以500℃氢气环境下(10% H_2/Ar)还原2小时,即可得到含 Ru_xM_y 合金的催化剂组合物。

[0037] 按照上述制备方法与下表1记载的材料重量,制作表2制备例1~10的催化剂组合物,其中制备例1~7的催化剂组合物为 Ru_xM_y 合金占催化剂组合物的总质量的20w%(重量百分比),其中制备例8、制备例9、制备例10的催化剂组合物为 Ru_xM_y 合金占催化剂组合物的总质量的10w%、30w%、40w%(重量百分比)。

[0038] 表1

[0039]

	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	ECP300 (g)
制备例1	0.0618	0.0227	0.096
制备例2	0.0357	0.0392	0.096
制备例3	0.0158	0.052	0.096
制备例4	0.0123	0.0542	0.096
制备例5	0.01	0.0556	0.096
制备例6	0.0085	0.0565	0.096
制备例7	0.0816	0.00996	0.096
制备例8	0.0123	0.0542	0.216
制备例9	0.0092	0.0406	0.042
制备例10	0.0246	0.1084	0.072

[0040] 表2

[0041]

	Ru_xM_y 合金占催化剂组合物的总质量的重量百分比(w%)
制备例 1	20
制备例 2	20
制备例 3	20
制备例 4	20
制备例 5	20
制备例 6	20
制备例 7	20

[0042]	制备例 8	10
	制备例 9	30
	制备例 10	40

[0043] 〈分析〉

[0044] 将制备得到的含钌-镍 (Ru-Ni) 合金的催化剂组合物的制备例4,进行电子能量损失谱 (Electron energy loss spectroscopy, EELS) 的元素分布图 (elemental mapping) 分析,其中分析区域100如图1所示。图2A和图2B分别是Ru和Ni的元素分布图,其中亮区即为单一元素存在的位置、暗区是其他元素的位置。从图1可看出分析区域内有数颗催化剂组合物,对照图2A和图2B的结果可得到相同位置,同时有Ru和Ni的存在,因此能推得载体表面有钌-镍合金的存在。

[0045] 而且,对同一催化剂组合物进行线性扫描 (line profile) 影像分析,其中分析区域300如图3所示。图4是线性扫描影像分析图,其上方分析区域300中的亮区为钌-镍合金存在的位置。从图4可得到,分析区域300中的亮区内确实同时存在钌和镍元素,所以载体表面的成分确实是钌-镍合金。

[0046] 另外,经由X光吸收光谱 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 分析制备例1~7的催化剂组合物中的 Ru_xM_y 合金的X/Y,并将数据记载在下表3。

[0047] 表3

[0048]		X/Y (mol 比)
	制备例 1	1.6
	制备例 2	11.7
	制备例 3	19.5
	制备例 4	23.9
	制备例 5	29.8
	制备例 6	34.9
	制备例 7	0.1

[0049] 〈供测试用催化剂电极的制备〉

[0050] 先以1ml的溶剂 (水、PA) 分散3.92mg的催化剂后经搅拌及分散后,取10uL滴在旋转电极的GC上 (glassy carbon substrate of the RDE),真空干燥后进行下列测试。

[0051] 〈测试方法〉

[0052] 1. 氢气氧化反应 (HOR) 测试:

[0053] 测试环境为室温 (约27℃), 电解液为0.1M KOH,持续通入氢气 (H_2) 1小时后,再置入供测试用催化剂电极,电极转速1600rpm下进行电化学线性扫描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV),扫描设定条件如下:

[0054] 扫描速率:10mV/s;

[0055] 电位范围:0至0.2V,对照于可逆氢电极 (Reversible Hydrogen Electrode, RHE)。

[0056] 图谱判断方式则是比对相同电压下的电流值,数值愈大则氧化电流愈大,表示反

应活性越高。

[0057] 2.产氢反应(HER)测试:

[0058] 测试环境为室温(约27℃),电解液为0.1M KOH,置入供测试用催化剂电极,在电极转速1600rpm下进行电化学扫描伏安法(LSV),扫描设定条件如下:

[0059] 扫描速率:10mV/s;

[0060] 电位范围:0至-0.4V,对照于可逆氢电极(RHE)。

[0061] 图谱判断方式则是比对相同电压下的电流值,负值愈大则还原电流愈大,表示反应活性越高。

[0062] 〈实验例1:不同比例的Ru_xM_y合金〉

[0063] 对制备例1~7中含有不同比例(X/Y)的Ru_xM_y合金的催化剂组合物进行前述HOR测试,结果显示在图5。

[0064] 〈比较例1~2:使用纯Ru与纯Ni〉

[0065] 分别使用占催化剂组合物的总质量为20w%的纯Ru与纯Ni进行前述HOR测试,结果显示在图5。

[0066] 因为阳极与阴极的电位差愈大,对于电池效能来说越有利,所以阳极电位愈低愈好。从图5可知,制备例1~7的反应活性都比纯Ni的要高,而且制备例1~6的反应活性也比纯Ru的反应活性高。由于Ni本身为反应活性极差,所以一般认知为Ru加入Ni后会降低其反应活性,但是经实验发现,将Ru与Ni合金化反而会增进反应活性,且比纯Ru的比较例1的结果要佳。

[0067] 〈实验例2:不同重量百分比的催化剂组合物〉

[0068] 对制备例4和8~10中含有不同Ru_xM_y合金重量百分比的催化剂组合物进行前述HOR测试,结果显示在图6。

[0069] 另外,也将比较例1~2的结果显示在图6中做为比较。

[0070] 从图6可知,制备例4、8~10的反应活性明显高于比较例1~2的反应活性。

[0071] 〈比较例3:使用市售Pt催化剂〉

[0072] 使用市售JM Hispec 3000Pt催化剂进行前述HOR测试,结果与制备例8一并显示在图7。

[0073] 从图7可知,制备例8的HOR反应活性非常接近比较例3的反应活性,且制备例8的催化剂组合物的成本远低于Pt催化剂,显示含Ru_xM_y合金的催化剂组合物具有HOR应用发展潜力。

[0074] 〈实验例3:不同比例的Ru_xM_y合金〉

[0075] 对制备例1~7中含有不同比例(X/Y)的Ru_xM_y合金的催化剂组合物进行前述HER测试,结果显示在图8。

[0076] 〈比较例1~2:使用纯Ru与纯Ni〉

[0077] 分别使用占催化剂组合物的总质量为20w%的纯Ru与纯Ni进行前述HER测试,结果显示在图8。

[0078] 从图8可知,制备例1~7的反应活性高于比较例2的反应活性;制备例1~6的反应活性高于比较例1的反应活性。

[0079] 〈实验例4:不同重量百分比的催化剂组合物〉

[0080] 对制备例4和8~10中含有不同 Ru_xM_y 合金重量百分比的催化剂组合物进行前述HER测试,结果显示在图9。另外,也将比较例1~2的结果显示在图9中做为比较。

[0081] 从图9可知,制备例4、8~10的反应活性都高于比较例1~2的反应活性。

[0082] 〈比较例3:使用市售Pt催化剂〉

[0083] 使用市售JM Hispec 3000Pt催化剂进行前述HER测试,结果与制备例8一并显示在图10。

[0084] 从图10可知,制备例8的HER反应活性非常接近比较例3的反应活性,且制备例8的催化剂组合物的成本远低于Pt催化剂,显示含 Ru_xM_y 合金的催化剂组合物具有HER应用发展潜力。

[0085] 虽然上述制备例1~10用的 Ru_xM_y 合金为钌-镍合金,但是本发明并不限于此。

[0086] 图11显示 Ru_3M_1 合金表面不同晶格位置的晶体结构示意图。图12是图11的 Ru_3M_1 合金表面不同晶格位置的氢原子吸附自由能(ΔG_H)的模拟图。

[0087] 在图11中,当纯金属(如Pt、Ru或Ni)的情况下,晶格中的所有金属原子均相同,所以只需考虑金属原子的Top位置以及其周围的位置(sites)的 ΔG_H ,分别为金属原子的Top位置(p-Top)、金属原子与金属原子之间的桥(Bridge)位置(p-B)、金属原子的FCC空位(hollow)(p-FCC)以及金属原子的HCP空位(p-HCP)。若是 Ru_3M_1 合金的情况,晶格中的金属原子会是3个Ru配1个M,所以除了代表Ru的p-Top、p-B、p-FCC和p-HCP,还需考虑M的Top位置(m-Top)、Ru与M之间的桥位置(m-B)、M的FCC空位(m-FCC)(即Ru-Ru-M中间的空位)以及M的HCP空位(m-HCP)(即Ru-Ru-M中间的空位)。

[0088] 因此根据 ΔG_H 的密度泛函理论计算(Density functional theory, DFT calculation)的结果显示在图12,以Pt对氢原子的吸附自由能(ΔG_H)作为基准,判断 Ru_xM_y 合金是否可作为有潜力的HER与HOR催化剂。从图12可得到, $RuNi$ 、 $RuCo$ 、 $RuFe$ 、 $RuMn$ 、 $RuCr$ 、 RuV 、 $RuTi$ 、 $RuCu$ 与 $RuZn$ 中的至少一晶格位置的 ΔG_H 小于0,显示 Ru_xM_y 合金中的M也可为钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、铜(Cu)或锌(Zn)。而且与纯Pt相比,其 ΔG_H 的分布范围接近,所以具有相当的氢吸附能力与氢脱附能力。至于纯Ni的 ΔG_H 虽然小于0,但是过低的 ΔG_H 的氢吸附能力太好,导致氢无法脱附。

[0089] 综上所述,本发明提出附着在载体上的至少一 Ru_xM_y 合金构成的催化剂组合物,其可用于碱性电化学能量转换反应,如燃料电池、电解、太阳能产氢与电化学感测器等应用,且具有高反应活性与降低催化剂成本的效果,所以能提升电化学能量转换反应的能量转换效率,并可大幅减少材料成本。

[0090] 虽然本发明已以实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作些许的更动与润饰,故本发明的保护范围当视后附的权利要求所界定者为准。

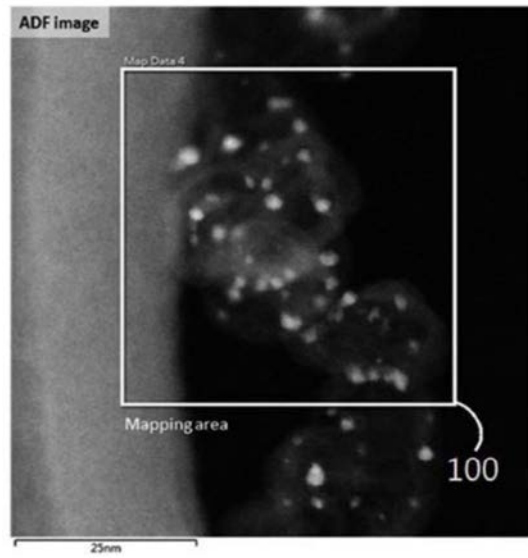


图1

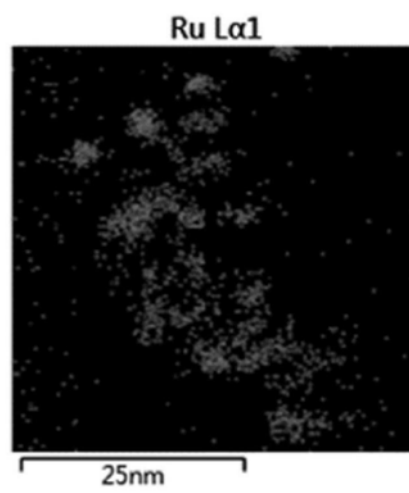


图2A

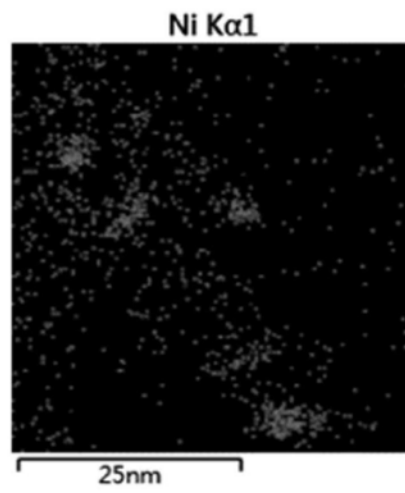


图2B

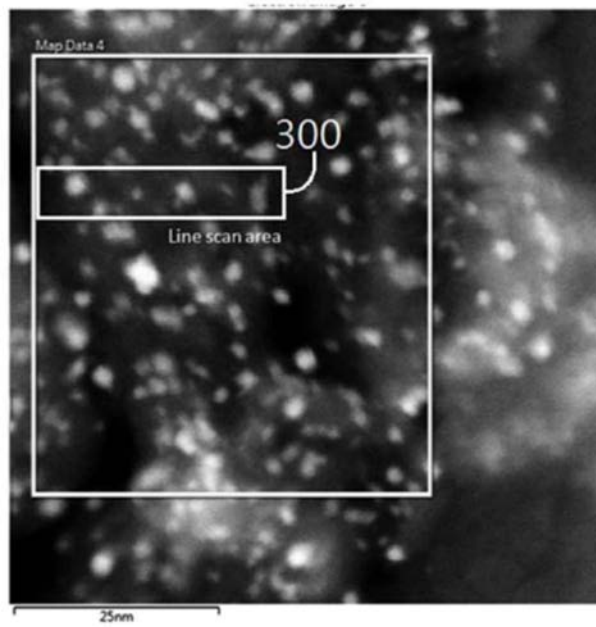


图3

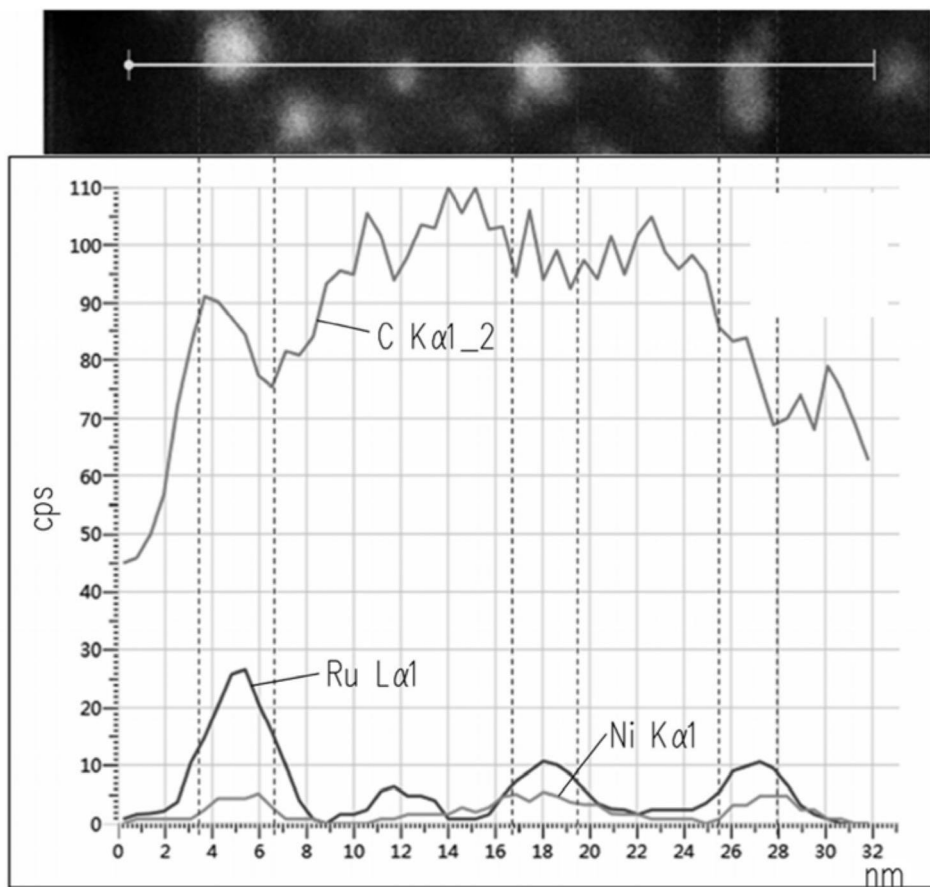


图4

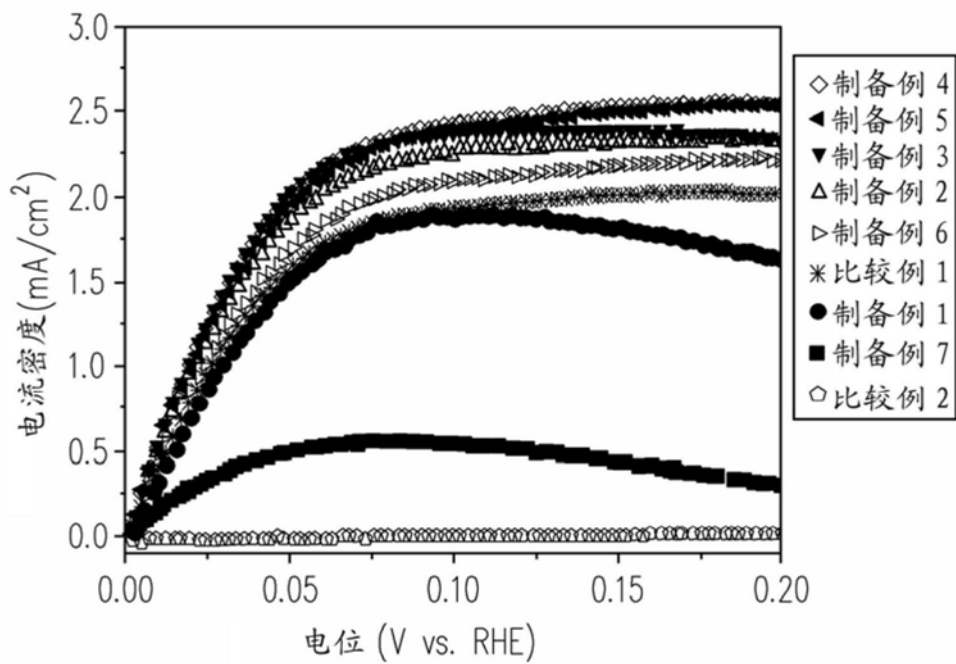


图5

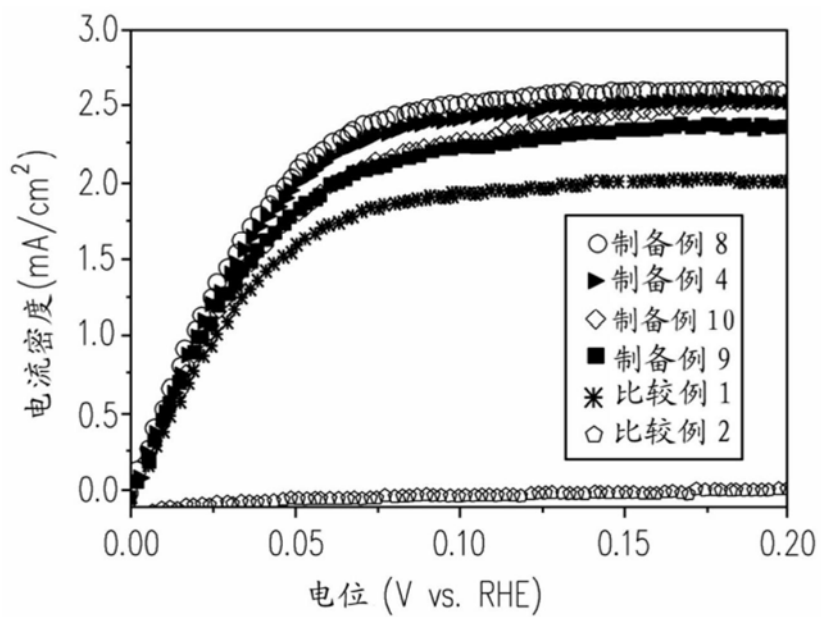


图6

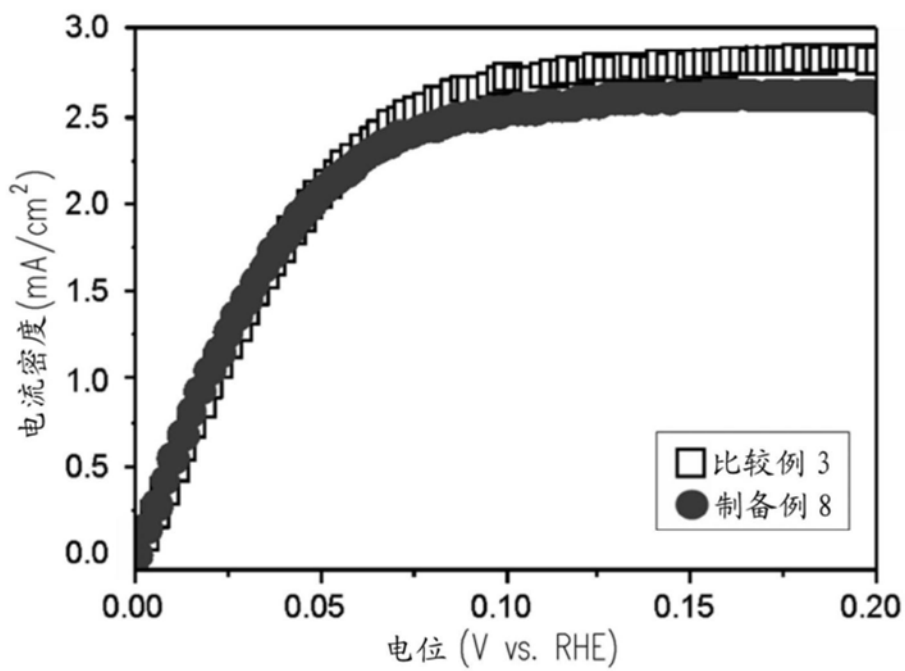


图7

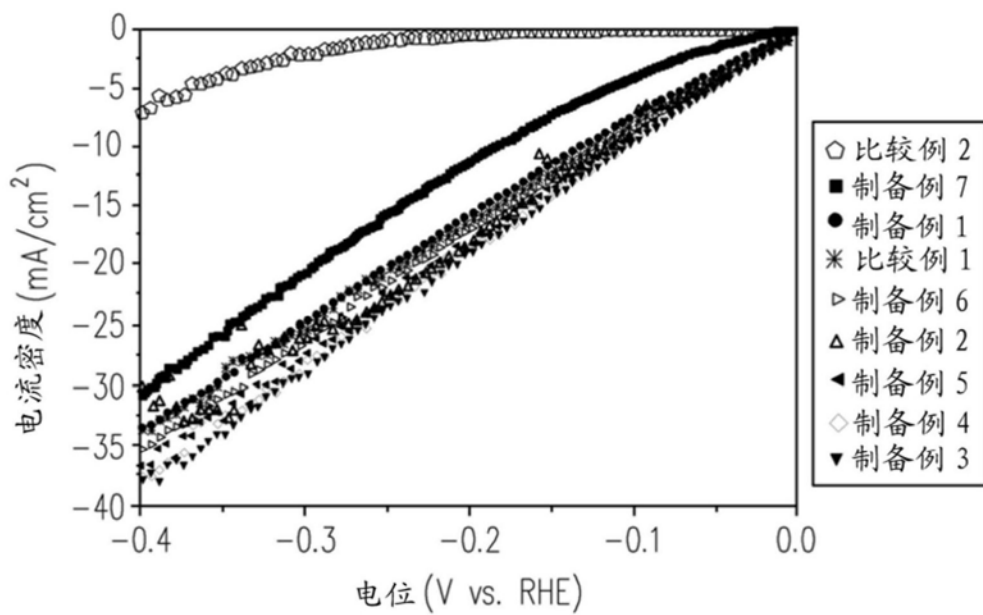


图8

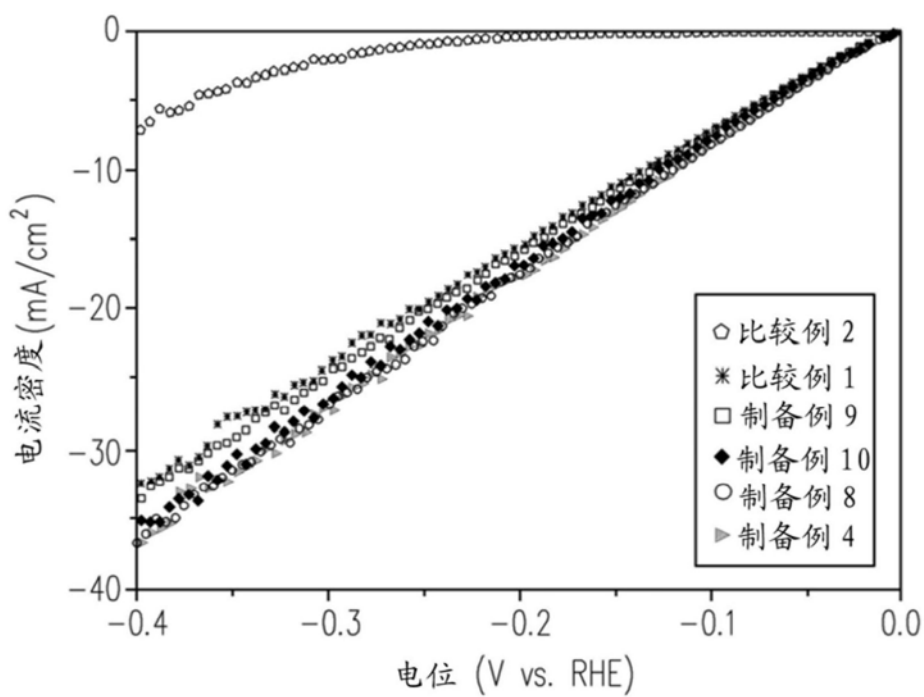


图9

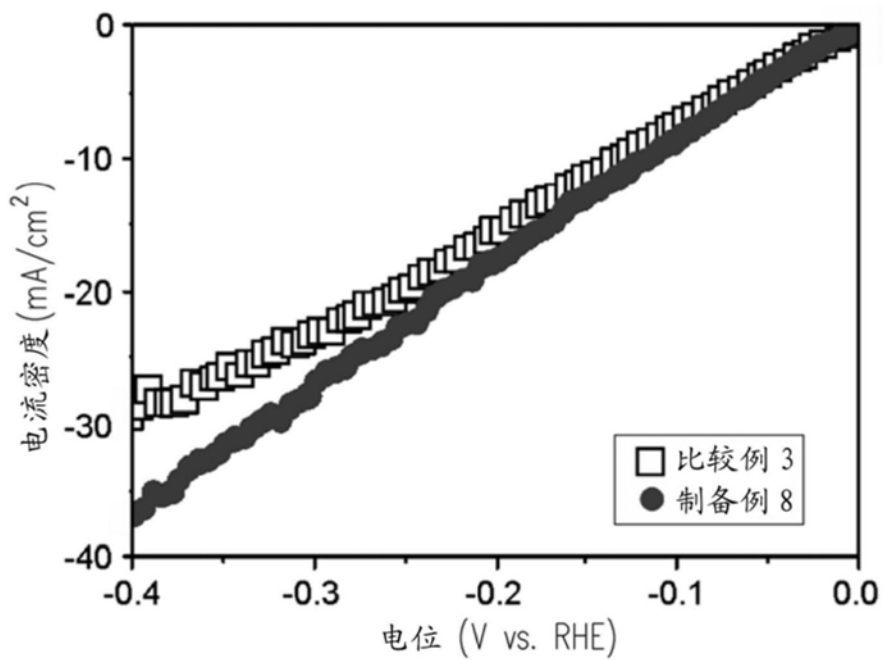


图10

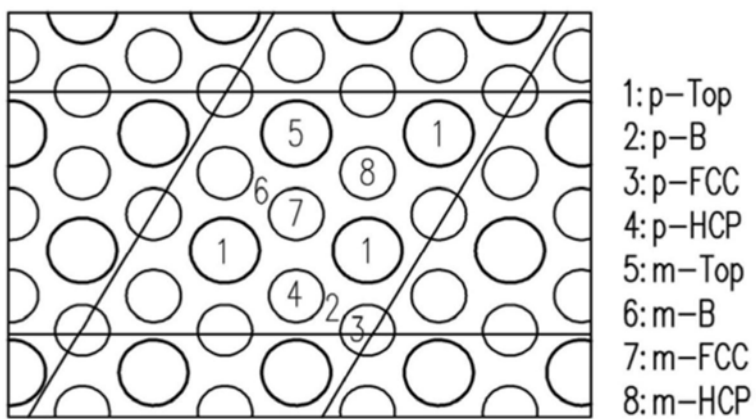


图11

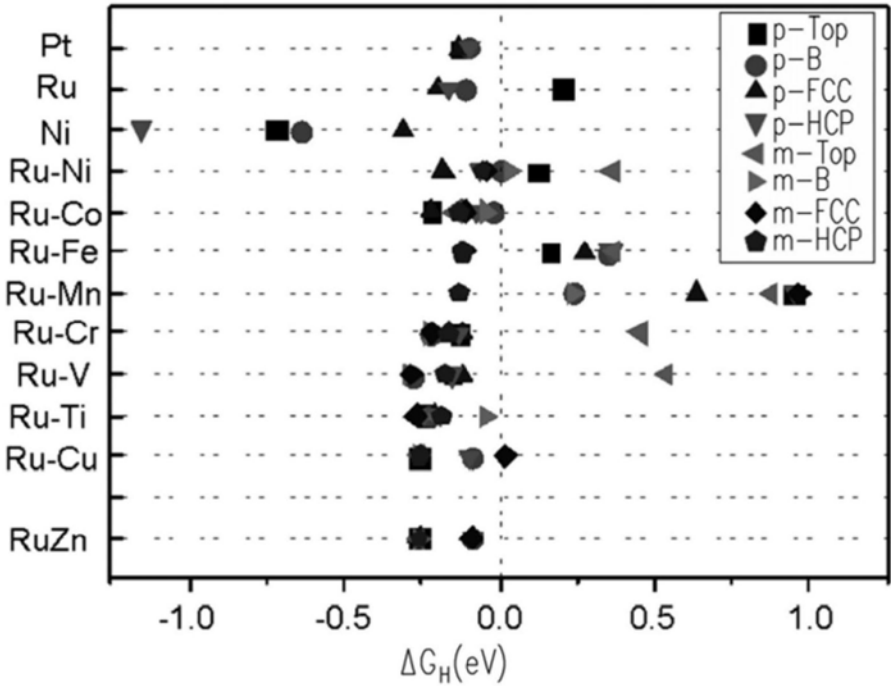


图12