



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116479466 A

(43) 申请公布日 2023.07.25

(21) 申请号 202310331015.5

(22) 申请日 2023.03.30

(71) 申请人 云南贵金属实验室有限公司
地址 650000 云南省昆明市高新区科技路
988号

申请人 昆明贵金属研究所

(72) 发明人 刘锋 陈慧 高世鑫 张潇
栗云彦 奚金燕 刘健 唐玲

(74) 专利代理机构 昆明今威专利商标代理有限
公司 53115

专利代理师 赛晓刚

(51) Int. Cl.

C25B 11/093 (2021.01)

C25B 11/065 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

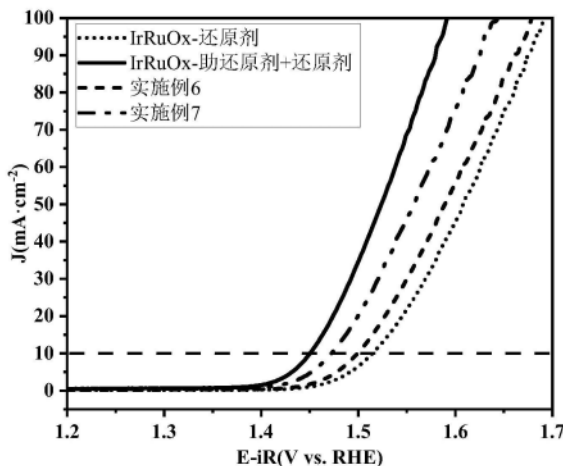
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的制备方法,属于电化学和新能源技术领域。主要涉及解决铱钌基催化剂在制备过程中由于活性组分铱价态多而导致催化剂在使用过程中性能重复性差、催化活性较差、稳定性差的问题。本发明采用常温液相辅以热氧化的方法制备了铱钌基电催化剂,在还原反应之前创造性的添加了适量的助还原剂,简化合成工艺的同时大大地提升了催化活性,最终制得了催化性能好、重复性能良好的无载体型IrRuOx催化剂。本发明方法简易,制备时间较短,重现性强,为商业化生产提供了研究基础。



1. 一种PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、铱钌前驱体的预处理:将一定比例的铱前驱体盐水溶液和钌前驱体盐水溶液混合形成铱钌前驱体混合盐水溶液并加入表面活性剂与有机溶剂混合溶液中,搅拌使其充分混合以使得铱钌基得到充分保护,得到预处理后的铱钌基混合液的体系A;

步骤2、水解过程:向体系A中加入pH缓冲剂,致使体系保持pH呈弱酸性环境,得到体系B;

步骤3、还原过程:先用助还原剂对体系B进行铱钌基络合处理,搅拌络合,得到体系C;

步骤4、再还原过程:再使用强还原剂对体系C进行络合物还原沉淀处理,搅拌沉淀,得到体系D;再将体系D洗涤干燥处理,得到体系E;

步骤5、热氧化过程:将体系E置于管式炉中进行氧化处理,得到铱钌基催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述铱前驱体盐选自三氯化铱、四氯化铱、氯铱酸、醋酸铱、六氯铱酸钠等铱盐中的一种或者两种以上组合。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述铱前驱体盐和钌前驱体盐中金属的物质的质量之比为Ir:Ru=1:1~3。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述铱钌前驱体混合盐溶液中铱元素的浓度为1.5~6mmol/L。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述体系A的溶剂为丙酮、乙二醇、乙醇、异丙醇、去离子水中的一种或者两种以上组合。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述体系A的表面活性剂为十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、葡萄糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚二乙烯醇中的一种或者两种以上组合。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述缓冲剂为碳酸氢钠、氯化铵、磷酸二氢铵、月桂酸中的一种或者两种以上组合。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述助还原剂为主要为盐酸羟胺。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述强还原剂为硼氢化钠/水合肼。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤5中:

所述热氧化处理的气氛为空气/氧气。

所述热氧化过程中炉子升温速率为2.5~10°C/min;

所述热氧化温度为350~500°C;

所述热氧化时间为0.5~2h。

一种PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学和新能源技术领域,涉及一种制备PEM(质子交换膜)电解水阳极析氧用电催化剂的方法,尤其涉及一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法。

背景技术

[0002] PEM电解水制氢技术因电流密度高、能耗低、启停速度快的优势与可再生能源光伏、风电等(发电的波动性和随机性较大)耦联,组成了碳排放最低的产氢路线。相比于碱性电解水制氢技术,PEM电解水技术以高电流密度、强安全性、高能量效率与高达99.99%的产氢纯度等优势,成为近几年制氢技术的研究热点。

[0003] 然而,在酸性的PEM电解水制氢系统中,相较于阴极析氢的双质子转移反应,阳极析氧的四电子和四质子耦合的电化学反应,需要更高的能量(即更高的过电位)来克服动力学障碍,使得阳极环境的酸性更强,氧化性更高。目前,在强酸性、高氧化性、高电位下的阳极环境中,多数非贵金属Ni、Co等极易被氧化或腐蚀溶解,而贵金属因其易形成配合物、高稳定性及氧化物导电(除PtO₂外)而成为PEM电解水阳极环境催化的不二之选,其中铱(Ir)氧化物因其独特的性质成为析氧电极的研究重点。Ir基催化剂是PEM电解水中的重要组成部分,但因Ir低储量、高成本问题,还未找到替代元素,故而提升Ir的催化活性、降低Ir的使用量、提高Ir利用率和延长使用寿命均是研究的热点。目前,报道最多的方法是加入惰性廉价金属氧化物形成二元合金或作为载体使用。如IrO₂可分别与Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂等惰性组分结合以获得稳定的固溶体结构。然而,此类组成的二元复合催化剂虽然成本得到了降低,但析氧活性与稳定性仍然较差。

[0004] 近来,双贵金属掺杂的铱钌基催化剂性能表现良好,可提升催化活性和稳定性,然而在保证催化性能的同时,制备工艺复杂,可重复性较差。而若将催化剂应用于生产,基础研究过程中就需要简化生产工艺,降低生产成本和提高生产速度,且保证批量重复性。

[0005] 中国专利CN114164458A公开了一种铱钌基析氧催化剂的制备方法,该方法添加造孔剂和硝酸钠,使用了酸浸+多次热氧化蒸干的方式,制备出10mA·cm⁻²电流密度下过电势优于商业氧化铱的铱钌基析氧催化剂,大幅度降低了Ir的用量。但是,造孔剂的添加使制备过程不可控因素增加,重现性较差;酸浸过程需要强酸添加,有安全隐患;同时多次热氧化过程耗能较大,整体工艺较为复杂,重现性差,难以为商业化生产提供基础。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对PEM电解水技术中,现有IrO₂商业催化剂催化活性低,稳定性差以及IrRu基催化剂工艺复杂,重现性差的缺点,提供一种工艺简单,能耗低,有批量化放大生产前景的铱钌基电催化剂的制备方法。

[0007] 为了达到本发明的目的,本发明的技术方案的具体步骤如下:

[0008] 步骤1、铱钌前驱体的预处理:将一定比例的铱前驱体盐水溶液和钌前驱体盐水溶

液混合形成铱钌前驱体混合盐水溶液并加入表面活性剂与有机溶剂混合溶液中,搅拌0.5~1.5h使其充分混合以使得铱钌基得到充分保护,得到预处理后的铱钌基混合液的体系A;

[0009] 步骤2:水解过程。向体系A中加入pH缓冲剂,致使体系保持pH的相对酸性环境,得到体系B。

[0010] 步骤3:还原过程。使用助还原剂组合强还原剂的方式获得性能优良的铱钌基络合物。先用助还原剂对体系B进行铱钌基络合处理,搅拌络合1~5h,得到体系C。再使用强还原剂对体系C进行络合物还原沉淀处理,搅拌沉淀3~6h,得到体系D。再将体系D,洗涤干燥处理,得到体系E。

[0011] 步骤4:热氧化过程。将体系E置于管式炉中于空气/氧气气氛下进行氧化处理,得到性能良好的铱钌基催化剂。

[0012] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤1中,铱前驱体盐选自三氯化铱、四氯化铱、氯铱酸、醋酸铱、六氯铱酸钠等铱盐中的一种或者两种以上组合;钌前驱体盐选自三氯化钌、四氯化钌、六氯钌酸钾和氯钌酸铵等钌盐中的一种或者两种以上组合。

[0013] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤1中,铱前驱体盐和钌前驱体盐中金属的物质的量之比为 $n(\text{Ir}) : n(\text{Ru}) = 1 : 1 \sim 3$ 。

[0014] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法,所述步骤1中,铱钌前驱体混合盐溶液中铱的浓度为10~20mmol/L。

[0015] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法,所述步骤1中,体系A的溶剂为丙酮、乙二醇、乙醇、异丙醇、去离子水中的一种或者两种以上组合。

[0016] 优选的是,所述的一种用于制备PEM电解水铱钌基催化剂的方法中,所述步骤1中,体系A的表面活性剂为十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、葡萄糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚二乙烯醇中的一种或者两种以上组合。

[0017] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤2中,缓冲剂为碳酸氢钠、氯化铵、磷酸二氢铵、月桂酸中的一种或者两种以上组合。

[0018] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤3中,弱还原剂为抗坏血酸、甲酸、乙酸、盐酸羟胺、葡萄糖、聚丙烯酸钠中的一种或者两种以上组合。

[0019] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤3中,强还原剂为硼氢化钠/水合肼。

[0020] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤3中,所述洗涤干燥过程中,采用去离子水进行洗涤,干燥温度25~40℃,干燥时间5~10h。

[0021] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤4中,热氧化气氛为空气/氧气。

[0022] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤4中,热氧化过程中炉子升温速率为2.5~10℃/min。

[0023] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤4中,热氧化温度为350℃~500℃。

[0024] 优选的是,所述的一种简易制备PEM电解水阳极析氧用铱钌基电催化剂的方法中,所述步骤4中,热氧化时间为0.5~2h。

[0025] 本发明具有的有益效果:

[0026] (1)合成过程无强酸强碱等强腐蚀性药品的使用,选用的药品常温性质稳定,使用较为安全稳定,选取溶剂、添加剂易挥发或者分解,加热至350℃~500℃时不会有残留;

[0027] (2)合成过程中助还原剂氯化铵的添加,大大提升了催化活性;

[0028] (3)整体合成工艺简易,并且处于常温常压环境,可以保证催化剂制备的重现性;

[0029] (4)仅采用去离子水洗涤催化剂,使得干燥可以在40℃以内完成,甚至常温晾干也可,干燥时间得到缩短,同时避免了高温干燥对催化剂活性稳定性的不良影响;

[0030] (5)本发明操作简易,原料成本显著降低,能耗低,生产周期缩短至1天内,有于实现工业批量化的前景。

附图说明

[0031] 图1是本发明实施例2~3、6~7所得IrRuO_x的电催化剂析氧(OER)性能评价图。

[0032] 图2是本发明实施例3~5所得IrRuO_x的电催化剂析氧(OER)性能评价图。

[0033] 图3是本发明实施例3所得IrRuO_x的电催化剂恒电流性能评价图。

[0034] 图4是本发明实施例3所得IrRuO_x的电催化剂减速寿命试验前后对比图。

[0035] 图5是本发明实施例3与对比例2所得的电催化剂析氧(OER)性能评价图。

具体实施方式

[0036] 本发明是通过以下实施例得以详细说明的:

[0037] 实施例1

[0038] 称取200mg的十二烷基三甲基溴化铵溶于120mL有机溶剂中得到第一溶液,再称取275mg的氯铱酸水合物(Ir含量35wt%)与138mg三氯化钌水合物(Ru含量37wt%)溶于100mL去离子水中得到第二溶液,将第二溶液加入到第一溶液中,搅拌0.5h,使其充分混合,得到的铱钌基混合的体系A;

[0039] 向体系A中加入pH缓冲剂0.5g,致使体系保持pH的相对酸性环境,得到体系B。

[0040] 向体系B中,滴加20mL纯水溶解的助还原剂2.3g,搅拌络合5h,得到体系C。

[0041] 将体系C真空抽滤,未见固体产物滤出。

[0042] 实施例2

[0043] 称取200mg的十二烷基三甲基溴化铵溶于120mL有机溶剂中得到第一溶液,再称取275mg的氯铱酸水合物(Ir含量35wt%)与138mg三氯化钌水合物(Ru含量37wt%)溶于100mL去离子水中得到第二溶液,将第二溶液加入到第一溶液中,搅拌0.5h,使其充分混合,得到的铱钌基混合的体系A;

[0044] 向体系A中加入pH缓冲剂0.5g,致使体系保持pH的相对酸性环境,得到体系B。

[0045] 向体系B中,滴加20mL纯水溶解的强还原剂1.3g,搅拌沉淀6h,得到体系C。再将体系C,真空抽滤,常温干燥10h,得到体系E。

[0046] 将体系E置于管式炉中,升温速率为10℃/min,在500℃下空气/氧气气氛中氧化1h,自然冷却,得到性能良好的铱钌基催化剂。

[0047] 实施例3

[0048] 称取200mg的十二烷基三甲基溴化铵溶于120mL有机溶剂中得到第一溶液,再称取275mg的氯铱酸水合物(Ir含量35wt%)与138mg三氯化钌水合物(Ru含量37wt%)溶于100mL去离子水中得到第二溶液,将第二溶液加入到第一溶液中,搅拌0.5h使其充分混合,得到的铱钌基混合的体系A;

[0049] 向体系A中加入pH缓冲剂0.5g,致使体系保持pH的相对酸性环境,得到体系B。

[0050] 向体系B中,滴加10mL纯水溶解的助还原剂1g,搅拌络合1h,得到体系C。再向体系C中,滴加10mL纯水溶解的强还原剂380mg,搅拌沉淀3h,得到体系D。再将体系D,真空抽滤,常温干燥10h,得到体系E。

[0051] 将体系E置于管式炉中,升温速率为10℃/min,在500℃下空气/氧气气氛中氧化1h,自然冷却,得到性能良好的铱钌基催化剂。

[0052] 实施例4~5

[0053] 在实施例3的基础上,投料量及溶剂同比放大2倍,4倍,其余反应及处理条件相同。

[0054] 实施例6

[0055] 称取27.9mg的聚乙烯吡咯烷酮溶于30mL有机溶剂乙醇中得到第一溶液,再称取50mg的氯铱酸水合物(Ir含量35wt%)与73mg三氯化钌水合物(Ru含量37wt%)溶于30mL去离子水中得到第二溶液,将第二溶液加入到第一溶液中,搅拌1h,使其充分混合,得到的铱钌基混合的体系A;

[0056] 向体系A中加入pH缓冲剂氯化铵100mg,致使体系保持pH的相对酸性环境,得到体系B。

[0057] 向体系B中,滴加2mL纯水溶解的葡萄糖155mg,搅拌1h,得到体系C。再向体系C中,滴加2mL纯水溶解的强还原剂水合肼85mg,搅拌沉淀6h,得到体系D。再将体系D,真空抽滤,常温干燥10h,得到体系E。

[0058] 将体系E置于管式炉中,升温速率为2.5℃/min,在350℃下氧气气氛中氧化2h,自然冷却,得到性能良好的铱钌基催化剂。

[0059] 实施例7

[0060] 称取112mg的十二烷基三甲基氯化铵溶于30mL有机溶剂中得到第一溶液,再称取200mg的氯铱酸水合物(Ir含量35wt%)与146mg三氯化钌水合物(Ru含量37wt%)溶于30mL去离子水中得到第二溶液,将第二溶液加入到第一溶液中,搅拌1h,使其充分混合,得到的铱钌基混合的体系A;

[0061] 向体系A中加入pH缓冲剂月桂酸100mg,致使体系保持pH的相对酸性环境,得到体系B。

[0062] 向体系B中,滴加2mL纯水溶解的助还原剂乙酸621mg,搅拌络合5h,得到体系C。再向体系C中,滴加2mL纯水溶解的强还原剂硼氢化钠330mg,搅拌沉淀3h,得到体系D。再将体系D,真空抽滤,常温干燥10h,得到体系E。

[0063] 将体系E置于管式炉中,升温速率为7.5℃/min,在450℃下空气气氛中氧化0.5h,自然冷却,得到性能良好的铱钌基催化剂。

[0064] 实施例8

[0065] 称取实施例3~5的析氧催化剂各5mg,分别溶于400 μ L超纯水和600 μ L乙醇的混合液中,超声分散5分钟,滴加25 μ L的5wt%的Nafion[®]溶液,继续超声分散1h,取20 μ L涂覆于 $\phi = 5$ mm的玻碳工作电极上,并以汞-硫酸亚汞电极为参比电极,石墨电极为对电极,组成经典三电极体系,在0.5M H₂SO₄溶液中,氧气饱和状态下,对实施例3~5制备的析氧铱钌基催化剂进行线性扫描(图2)。

[0066] 测试结果,实施例3~5制备的析氧铱钌基催化剂的LSV曲线几乎完全重合,说明重现性良好。

[0067] 实施例9

[0068] 称取实施例3的析氧催化剂各5mg,分别溶于400 μ L超纯水和600 μ L乙醇的混合液中,超声分散5分钟,滴加25 μ L的5wt%的Nafion[®]溶液,继续超声分散1h,取20 μ L涂覆于 $\phi = 5$ mm的玻碳工作电极上,并以汞-硫酸亚汞电极为参比电极,石墨电极为对电极,组成经典三电极体系,在0.5M H₂SO₄溶液中,氧气饱和状态下,对实施例3制备的析氧铱钌基催化剂进行恒电流测试(图3),并对实施例3制备的析氧铱钌基催化剂进行20000圈CV测试,并比较寿命测试前后LSV曲线变化(图4),并计算前后衰减率(见表2)。

[0069] 测试结果,实施例3制备的析氧铱钌基催化剂的恒电流测试在22h后,过电势仅升高30mV,过电势基本在一条水平线,并且衰减率仅为17.7%,说明实施例3制备的催化剂稳定性较好。

[0070] 对比例1

[0071] 称取实施例1~3、6~7的析氧催化剂各5mg,分别溶于400 μ L超纯水和600 μ L乙醇的混合液中,超声分散5分钟,滴加25 μ L的5wt%的Nafion[®]溶液,继续超声分散1h,取20 μ L涂覆于 $\phi = 5$ mm的玻碳工作电极上,并以汞-硫酸亚汞电极为参比电极,石墨电极为对电极,组成经典三电极体系,在0.5M H₂SO₄溶液中,氧气饱和状态下,对实施例2、3、6、7制备的析氧铱钌基催化剂进行线性扫描(图1),并列10mA \cdot cm⁻²电流密度下的过电势(见表1)。

[0072] 测试结果,实施例3、6、7制备的析氧铱钌基催化剂在10mA \cdot cm⁻²对应的电压均低于实施例2的对应电压,说明助还原剂的添加能够明显提升催化剂的性能。

[0073] 对比例2

[0074] 称取商业TEC IrO₂(ZrO₂)析氧催化剂5mg,溶于400 μ L超纯水和600 μ L乙醇的混合液中,超声分散5分钟,滴加25 μ L的5wt%的Nafion[®]溶液,继续超声分散1h,取20 μ L涂覆于 $\phi = 5$ mm的玻碳工作电极上,并以汞-硫酸亚汞电极为参比电极,石墨电极为对电极,组成经典三电极体系,在0.5M H₂SO₄溶液中,氧气饱和状态下,进行线性扫描,与实施例3的LSV进行比较(图5),并列10mA \cdot cm⁻²电流密度下的过电势(见表1)。

[0075] LSV结果表明,商业IrO₂在10mA \cdot cm⁻²的电流密度下,过电势为305mV,而同样测试条件下本发明的批量化铱钌基催化剂过电势仅为220mV。

[0076] 综上,本发明中铱钌基析氧催化剂的制备工艺简单,在常温常压下的弱酸环境中,运用了两步还原法并焙烧的制备工艺,制得的催化剂的性能优于当前商用催化剂IrO₂(ZrO₂),在PEM电解水领域,具有优良的商业应用潜力。

[0077] 表1:不同IrRuO_x和商业IrO₂(ZrO₂)电催化剂在10mA \cdot cm⁻²的电流密度下对应过电势

	名称	10mA · cm ⁻² 对应过电势 (mV)
[0078]	实施例 2 (IrRuO _x -还原剂) 催化剂	285
	实施例 3 (IrRuO _x -助还原剂+还原剂) 催化剂	220
	实施例 6 (IrRuO _x -助还原剂+还原剂) 催化剂	269
[0079]	实施例 7 (IrRuO _x -助还原剂+还原剂) 催化剂	243
	商业 IrO ₂ (ZrO ₂) 催化剂	305

[0080] 表2:实施例3所得IrRuO_x的电催化剂减速寿命试验过电势衰减率计算表

	名称	10mA · cm ⁻² 对应过电势 (mV)	衰减率
[0081]	Initial	220	17.7%
	After 20000CV cycles	259	

[0082] 最后应说明的是:以上实施例的说明只适用于帮助理解本发明的方法及其核心思想并非限制本发明所描述的技术方案,因此,尽管本说明书参照上述的各个实施例对本发明已进行了详细的说明,但是,本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换,而由此所引伸出的显而易见的变化或变动,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

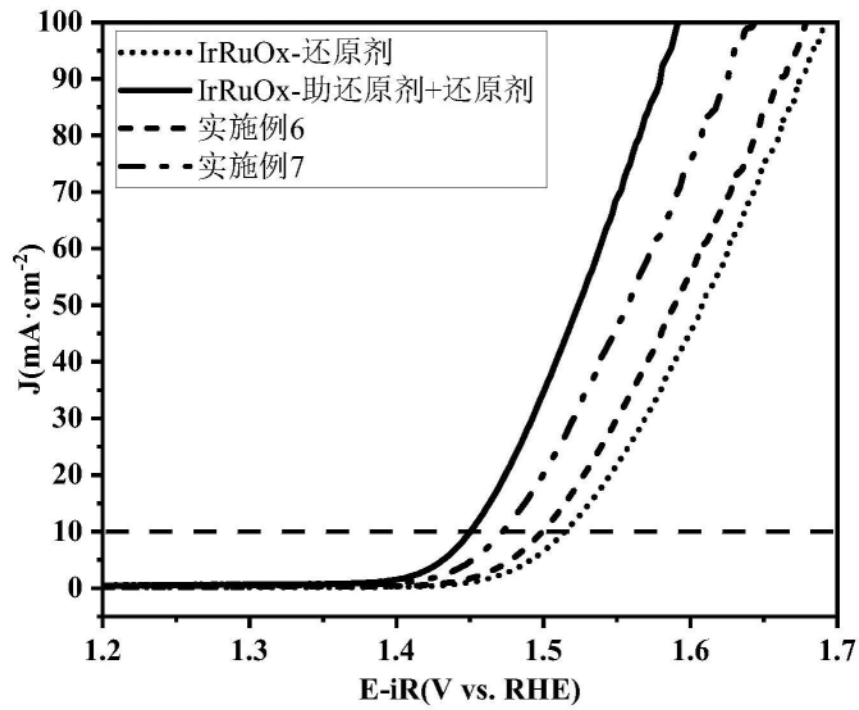


图1

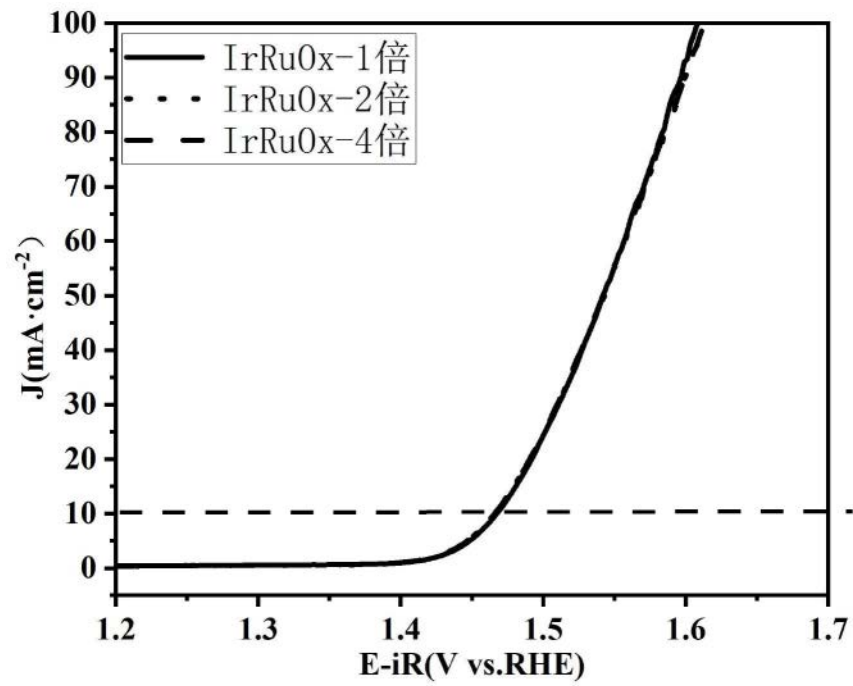


图2

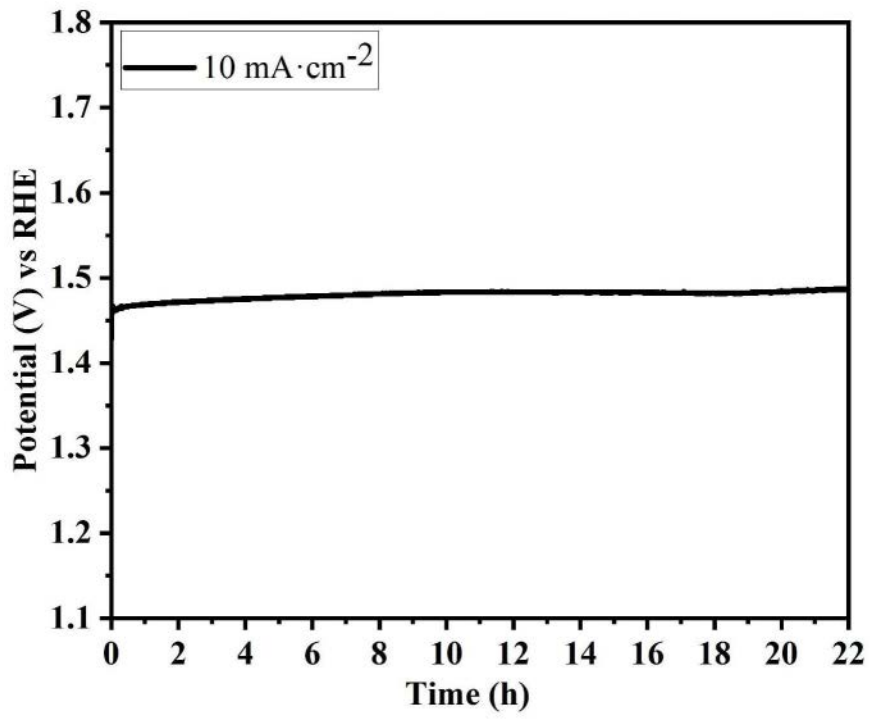


图3

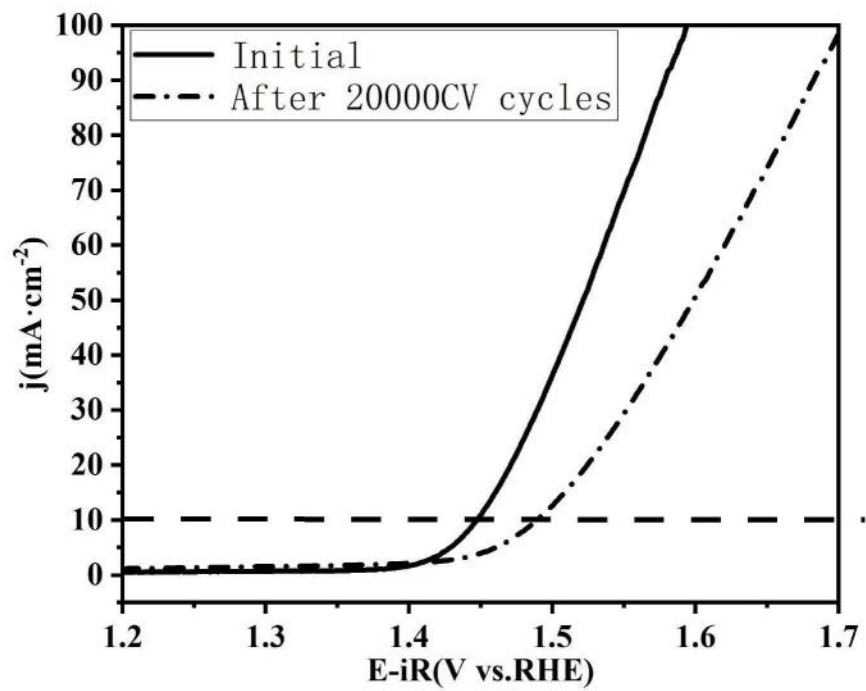


图4

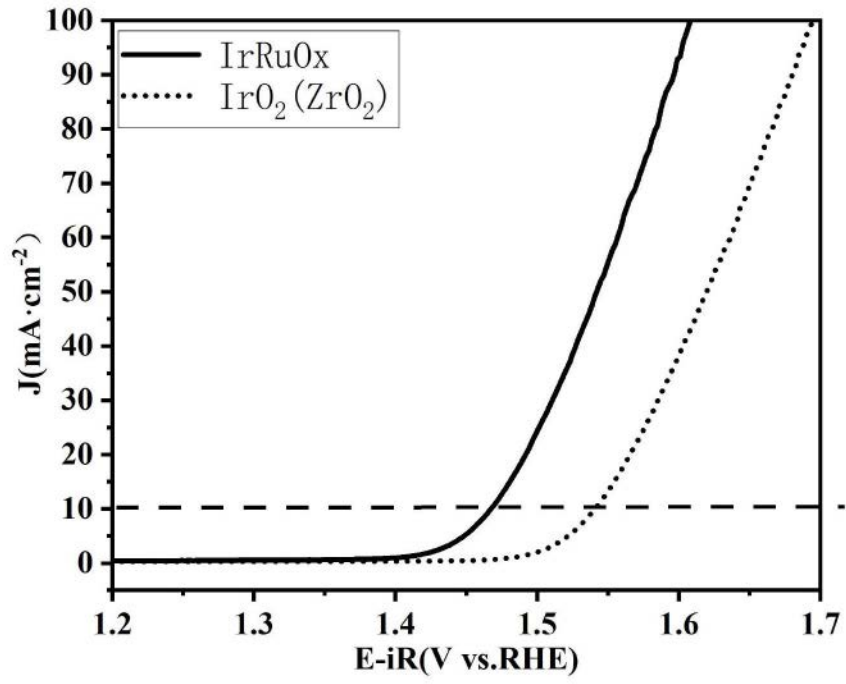


图5