



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114164458 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 11

(21) 申请号 202111264578.4

(22) 申请日 2021.10.28

(71) 申请人 中国船舶重工集团公司第七一八研究所

地址 056027 河北省邯郸市展览路17号

(72) 发明人 任航星 李黎明 宋时莉 袁先明
焦文强 孙岳涛 李朋喜 王杰鹏
杨金彭

(74) 专利代理机构 中国船舶专利中心 11026
代理人 王宁

(51) Int.Cl.

C25B 11/093 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

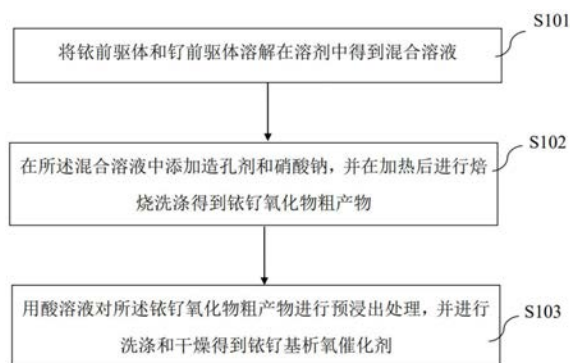
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种铈钨基析氧催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种铈钨基析氧催化剂的制备方法,该方法包括将铈前驱体和钨前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液;在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铈钨氧化物粗产物,用酸溶液对所述铈钨氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铈钨基析氧催化剂。通过上述制备方法作出一种铈负载量低,且高效、高可靠性的催化剂,有助于解决现有技术中铈催化剂铈元素含量高,导致成本过高的技术问题。



1. 一种铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括:
将铈前驱体和钨前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液;
在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铈钨氧化物粗产物;
用酸溶液对所述铈钨氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铈钨基析氧催化剂。
2. 根据权利要求1所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述将铈前驱体和钨前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液包括:
将铈前驱体和钨前驱体分别加入到溶剂中得到铈前驱体溶液和钨前驱体溶液;
将所述铈前驱体溶液逐滴加入到钨前驱体溶液中得到混合溶液。
3. 根据权利要求1或2所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铈钨氧化物粗产物包括:
向所述混合溶液中依次加入造孔剂和硝酸钠;
在第一预定温度下混合后加热,以使所述溶剂烘干后得到干盐;
将所述干盐放入烧结炉中焙烧得到熔盐-氧化物混合物,并在炉内冷却至第二预定温度;
通过去离子水对冷却后的所述熔盐-氧化物混合物进行洗涤得到氧化物;
在第三预定温度下,将洗涤后的所述氧化物进行干燥得到铈钨氧化物粗产物。
4. 根据权利要求3所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述用酸溶液对铈钨氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铈钨基析氧催化剂包括:
用酸溶液将所述铈钨氧化物粗产物中的杂质进行预浸出得到固体产物;
将所述固体产物通过所述去离子水洗涤至酸碱度为中性;
在第四预定温度下,将洗涤后的固体产物干燥得到铈钨基析氧催化剂。
5. 根据权利要求2所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述铈前驱体溶液逐滴加入到钨前驱体溶液的滴加速度为1至15mL/min,其中,所述铈前驱体溶液和所述钨前驱体溶液中的金属浓度为0.05至0.5mol/L。
6. 根据权利要求1所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述硝酸钠和所述混合溶液中的金属前驱体的质量比为5至30:1。
7. 根据权利要求3所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,焙烧的焙烧温度为350至550摄氏度,升温速率为2至10°C/min,焙烧时间为0.5至3小时。
8. 根据权利要求4所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述造孔剂与所述混合溶液的金属摩尔比为10至200:1,所述造孔剂和所述混合溶液中的金属前驱体反应时间为0.5至3小时。
9. 根据权利要求4所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,预浸出的温度为60至120摄氏度,预浸出时间为0.5到6小时。
10. 根据权利要求4所述的铈钨基析氧催化剂的制备方法,其特征在于,所述酸溶液的酸浓度为0.05至2mol/L。

一种铈钌基析氧催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂制备方法,尤其是指一种铈钌基析氧催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 电氢作为一种普遍的能量载体,被认为是未来可持续能源系统的关键元素。目前,以大规模水电解法为基础的氢经济发展迅速,即通过水的电解得到氢气。当来自光伏、风电、水电等可再生能源的电能被用于电解时,产生的绿色氢气甚至可能不会排放温室气体。目前绿色制氢技术(即水电解的技术)有三种主要方式:低温范围内的质子交换膜水电解(PEMWE)和碱性水电解(AWE),以及高温范围内的固体氧化物电解(SOEC)。

[0003] PEMWE由于其广泛的电流密度操作范围,即高操作弹性、快速动态响应和在显著压差下操作的可能性,被认为是未来大规模制氢最有前景的技术。在PEM水电解槽中,由于兼具高活性和高度稳定性,工业上常使用铈作为阳极析氧反应的催化剂,使用铂基催化剂进行阴极析氢反应。铈作为一种铂族金属(PGM),是地球上最稀缺的元素之一,这也导致催化剂相对比较昂贵,在过去的十年里,全球的铈需求波动很大,呈上升趋势。为实现PEMWE的快速工业化和未来大规模应用,需要考虑两个必要的先决条件,以满足未来巨大的铈需求:第一,大幅减少PEM电解槽中的铈催化剂负载,第二,仍然保持其使用时的高效性和稳定性。

[0004] 本领域技术人员正在寻找一种铈钌基析氧催化剂的制备方法,有助于解决现有技术中铈催化剂铈元素含量高,导致成本过高的技术问题。

发明内容

[0005] 有鉴于现有技术中存在的上述问题,本发明实施例提供了一种铈钌基析氧催化剂的制备方法,通过上述制备方法制作出一种铈负载量低,且高效、高可靠性的催化剂,有助于解决现有技术中铈催化剂铈元素含量高,导致成本过高的技术问题。

[0006] 在一实施例中,本发明实施例提供了一种铈钌基析氧催化剂的制备方法,该方法包括:

[0007] 将铈前驱体和钌前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液;

[0008] 在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铈钌氧化物粗产物;

[0009] 用酸溶液对所述铈钌氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铈钌基析氧催化剂。

[0010] 在一实施例中,所述将铈前驱体和钌前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液包括:

[0011] 将铈前驱体和钌前驱体分别加入到溶剂中得到铈前驱体溶液和钌前驱体溶液;

[0012] 将所述铈前驱体溶液逐滴加入到钌前驱体溶液中得到混合溶液。

[0013] 在一实施例中,所述在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铈钌氧化物粗产物包括:

[0014] 向所述混合溶液中依次加入造孔剂和硝酸钠;

- [0015] 在第一预定温度下混合后加热,以使所述溶剂烘干后得到干盐;
- [0016] 将所述干盐放入烧结炉中焙烧得到熔盐-氧化物混合物,并在炉内冷却至第二预定温度;
- [0017] 通过去离子水对冷却后的所述熔盐-氧化物混合物进行洗涤得到氧化物;
- [0018] 在第三预定温度下,将洗涤后的所述氧化物进行干燥得到铈钒氧化物粗产物。
- [0019] 在一实施例中,所述用酸溶液对铈钒氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铈钒基析氧催化剂包括:
- [0020] 用酸溶液将所述铈钒氧化物粗产物中的杂质进行预浸出得到固体产物;
- [0021] 将所述固体产物通过所述去离子水洗涤至酸碱度为中性;
- [0022] 在第四预定温度下,将洗涤后的固体产物干燥得到铈钒基析氧催化剂。
- [0023] 在一实施例中,所述铈前驱体溶液逐滴加入到钒前驱体溶液的滴加速度为1至15mL/min,其中,所述铈前驱体溶液和所述钒前驱体溶液中的金属浓度为0.05至0.5mol/L。
- [0024] 在一实施例中,所述硝酸钠和所述混合溶液中的金属前驱体的质量比为5至30:1。
- [0025] 在一实施例中,焙烧的焙烧温度为350至550摄氏度,升温速率为2至10℃/min,焙烧时间为0.5至3小时。
- [0026] 在一实施例中,所述造孔剂与所述混合溶液的金属摩尔比为10至200:1,所述造孔剂和所述混合溶液中的金属前驱体反应时间为0.5至3小时。
- [0027] 在一实施例中,预浸出的温度为60至120摄氏度,预浸出时间为0.5到6小时。
- [0028] 在一实施例中,所述酸溶液的酸浓度为0.05至2mol/L。

附图说明

- [0029] 图1为本发明一实施例中一种铈钒基析氧催化剂的制备方法的流程100示意图;
- [0030] 图2为本发明另一实施例中一种铈钒基析氧催化剂的制备方法的流程200示意图;
- [0031] 图3为本发明另一实施例中一种铈钒基析氧催化剂的制备方法的流程300示意图;
- [0032] 图4为本发明另一实施例中一种铈钒基析氧催化剂的制备方法的流程400示意图;
- [0033] 图5为本发明实施例中制备的铈钒氧化物的SEM-EDS示意图;
- [0034] 图6为本发明实施例1和对比例3析氧催化剂的N₂吸/脱附曲线;
- [0035] 图7为本发明实施例1和对比例3析氧催化剂的线性扫描伏安曲线;
- [0036] 图8为本发明实施例1析氧催化剂稳定性测试前后的线性扫描伏安曲线;
- [0037] 图9为本发明实施例1和对比例3在质子交换膜电解槽中测试得到的电流密度和电压关系曲线。

具体实施方式

- [0038] 为使本领域技术人员更好的理解本发明的技术方案,下面结合附图和具体实施方式对本发明作详细说明。
- [0039] 此处参考附图描述本申请的各种方案以及特征。
- [0040] 通过下面参照附图对给定为非限制性实例的实施例的优选形式的描述,本申请的这些和其它特性将会变得显而易见。
- [0041] 还应当理解,尽管已经参照一些具体实例对本申请进行了描述,但本领域技术人

员能够确定地实现本申请的很多其它等效形式,它们具有如权利要求所述的特征并因此都位于借此所限定的保护范围内。

[0042] 当结合附图时,鉴于以下详细说明,本申请的上述和其它方面、特征和优势将变得更为显而易见。

[0043] 此后参照附图描述本申请的具体实施例;然而,应当理解,所申请的实施例仅仅是本申请的实例,其可采用多种方式实施。熟知和/或重复的功能和结构并未详细描述以根据用户的历史的操作,判明真实的意图,避免不必要或多余的细节使得本申请模糊不清。因此,本文所申请的具体的结构性和功能性细节并非意在限定,而是仅仅作为权利要求的基础和代表性基础用于教导本领域技术人员以实质上任意合适的详细结构多样地使用本申请。

[0044] 本说明书可使用词组“在一种实施例中”、“在另一个实施例中”、“在又一实施例中”或“在其它实施例中”,其均可指代根据本申请的相同或不同实施例中的一个或多个。

[0045] 图1为本发明一实施例中一种铱钌基析氧催化剂的制备方法的流程100示意图。如图1所示,在一实施例中,本申请提供了一种铱钌基析氧催化剂的制备方法,该方法包括:

[0046] S101,将铱前驱体和钌前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液。

[0047] 在本步骤中提供了一种将铱前驱体和钌前驱体溶解到溶剂的具体步骤。在本步骤中通过搅拌装置的搅拌将所述铱前驱体和所述钌前驱体完全溶解在所述溶剂中并得到所述混合溶液。其中,所述铱前驱体为四氯化铱、三氯化铱、氯铱酸、醋酸铱、氯铱酸铵、氯铱酸钾、氯铱酸钠中的一种或多种。所述钌前驱体为三氯化钌、氯钌酸铵、氯钌酸钾、氯钌酸钠中的一种或多种。所述溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇和水中的一种或多种。

[0048] S102,在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铱钌氧化物粗产物。

[0049] 在本步骤中提供了一种通过在所述混合溶液中添加所述造孔剂和所述硝酸钠,并进行后续处理得到所述铱钌氧化物粗产物的具体步骤。所述造孔剂为碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵、氨水、碳粉、聚乙烯醇、尿素、甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯中的一种或几种。

[0050] S103,用酸溶液对所述铱钌氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铱钌基析氧催化剂。

[0051] 在本步骤中提供了一种对所述铱钌氧化物粗产物进行预浸出处理后,并进行酸碱平衡后干燥,最终得到所述铱钌基析氧催化剂的具体步骤。

[0052] 在本实施例中提供了一种铱钌基析氧催化剂的制备方法的具体制备方法。所述铱钌基析氧催化剂的化学通式为 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$,其中 $0.3 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 0.7$,且 $x+y=1$;所述铱钌基析氧催化剂可应用于PEM电解水、再生型燃料电池、燃料电池抗反极添加剂。

[0053] 另外,本发明通过铱和钌金属前体溶液混合将钌掺入铱中,制备出了铱和钌高度均匀分散的铱钌基氧化物电催化剂,在传统氧化铱中引入了高活性的钌,提高了催化剂的析氧活性,并对铱进行了稀释,减少了铱的用量,同时通过铱和钌的协同作用,提升了钌催化剂的抗腐蚀能力。本发明所开发的多元金属氧化物制备方法,在工业上简单易行,具有较高的可操作性和可放大性,非常适合于大批量生产。通过上述制备方法制作出一种铱负载量低,且高效、高可靠性的催化剂,有助于解决现有技术中铱催化剂铱元素含量高,导致成本过高的技术问题。

[0054] 还需要指出,本发明制备出具有多孔结构和高比表面积析氧催化剂,有助于暴露更多的活性位点,提高电催化性能,且所加造孔剂可在远低于焙烧温度下分解或挥发,从而避免了传统模板法造孔时模板移出困难的问题。

[0055] 在应用于膜电极时,向阳极催化剂,即铱钌基析氧催化剂中加入水、异丙醇、膜溶液,超声配制成催化剂浆料后喷涂到质子交换膜表面;向阴极催化剂中加入水、异丙醇以及膜溶液,超声配制成催化剂浆料后喷涂到质子交换膜的另一面,干燥并热压后得到所述的PEM电解水膜电极。

[0056] 上述PEM电解水膜电极的制备方法为超声波雾化喷涂法,所述 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_2$ 阳极催化剂、水、异丙醇和膜溶液的质量比为1:10:40:2~5;所述阴极催化剂为商业采购的20%Pt/C催化剂,所述阴极催化剂、水、异丙醇和膜溶液的质量比为1:10:40:4~7,所述超声波雾化喷涂在80℃真空吸附平台上进行和干燥,所述热压在热压机上进行,热压温度为120~140℃,热压时间为5min。

[0057] 将本发明所制备的高活性铱钌氧化物析氧催化剂应用于PEM电解水制氢,可将膜电极中铱贵金属用量由现工业的1.5-4mg/cm²降低到0.3mg/cm²以下,且长期寿命考核未出现性能下降,通过电催化剂性能的提高显著降低了贵金属铱的使用量以及膜电极的制造成本,为PEM制氢设备提供了一条实际可行的低成本路径。

[0058] 图2为本发明另一实施例中一种铱钌基析氧催化剂的制备方法的流程200示意图。如图2所示,在一实施例中,所述将铱前驱体和钌前驱体溶解在溶剂中得到混合溶液包括:

[0059] S201,将铱前驱体和钌前驱体分别加入到溶剂中得到铱前驱体溶液和钌前驱体溶液。

[0060] 在本步骤中提供了一种将所述铱前驱体和钌前驱体如何加入到所述溶剂中,分别得到铱前驱体溶液和钌前驱体溶液的具体步骤。

[0061] S202,将所述铱前驱体溶液逐滴加入到钌前驱体溶液中得到混合溶液。

[0062] 在本步骤中提供了一种将所述铱前驱体溶液逐滴加入到钌前驱体溶液中得到混合溶液的具体步骤。

[0063] 在本实施例中提供了一种如何通过所述铱前驱体和所述钌前驱体得到所述混合溶液的具体实施方式。另外,在本实施例中依然可以通过搅拌装置在逐步滴加的过程中进行搅拌,以获得均匀的所述混合溶液。

[0064] 图3为本发明另一实施例中一种铱钌基析氧催化剂的制备方法的流程300示意图。如图3所示,在一实施例中,所述在所述混合溶液中添加造孔剂和硝酸钠,并在加热后进行焙烧洗涤得到铱钌氧化物粗产物包括:

[0065] S301,向所述混合溶液中依次加入造孔剂和硝酸钠。

[0066] 本步骤中提供了一种在所述混合溶液中依次加入所述造孔剂和所述硝酸钠的具体步骤。

[0067] S302,在第一预定温度下混合后加热,以使所述溶剂烘干后得到干盐。

[0068] 在本实施例中提供了一种将加入所述造孔剂和所述硝酸钠的混合溶液进行加热,然后再对其进行烘干处理得到所述干盐的具体步骤。在烘干过程中,也可以搅拌并通过缓慢蒸干所述溶剂的方式得到所述干盐。

[0069] S303,将所述干盐放入烧结炉中焙烧得到熔盐-氧化物混合物,并在炉内冷却至第

二预定温度。

[0070] 在本步骤中提供了一种将所述干盐进行焙烧的具体步骤。焙烧完成后在炉内自然冷却至所述第二预定温度。

[0071] S304,通过去离子水对冷却后的所述熔盐-氧化物混合物进行洗涤得到氧化物。

[0072] 在本步骤中提供了一种对冷却后的所述熔盐-氧化物混合物进行洗涤的具体步骤,洗涤的目的是除去盐并最终得到氧化物。

[0073] S305,在第三预定温度下,将洗涤后的所述氧化物进行干燥得到铈钇氧化物粗产物。

[0074] 在本步骤中提供了一种将洗涤后的氧化物进行干燥的具体步骤,所述第三预定温度为60至100摄氏度。

[0075] 在本实施例中提供了一种通过所述混合溶液得到所述铈钇氧化物粗产物的具体实施方式。

[0076] 图4为本发明另一实施例中一种铈钇基析氧催化剂的制备方法的流程400示意图。如图4所示,在一实施例中,所述用酸溶液对铈钇氧化物粗产物进行预浸出处理,并进行洗涤和干燥得到铈钇基析氧催化剂包括:

[0077] S401,用酸溶液将所述铈钇氧化物粗产物中的杂质进行预浸出得到固体产物。

[0078] 在本步骤中提供了一种用所述酸溶液对所述铈钇氧化物粗产物进行预浸出处理的具体步骤。

[0079] S402,将所述固体产物通过所述去离子水洗涤至酸碱度为中性。

[0080] 在本步骤中提供了一种将所述固体产物进行再次洗涤的具体步骤,由于所述酸溶液的预浸出所以酸碱度变为酸性,本步骤将其酸碱度变为中性。

[0081] S403,在第四预定温度下,将洗涤后的固体产物干燥得到铈钇基析氧催化剂。

[0082] 在本步骤中提供了一种所述固体产物干燥得到所述铈钇基析氧催化剂的具体步骤。所述第四预定温度为60至100摄氏度。

[0083] 在本实施例中提供了一种将所述铈钇氧化物粗产物通过上述步骤,最终得到所述铈钇基析氧催化剂的具体实施方式。本发明对所制备的催化剂进行了后期酸浸出处理,可完全除去可溶性杂质,提高产物结晶度和纯度,并大大减少了催化剂颗粒团聚结块程度和颗粒度,提高了颗粒分散度,使用此催化剂所制备的催化剂浆料沉降时间较商业氧化铈大大延长,从而保证了超声喷涂时浆料的均匀一致性,有利于制备出高一致性的膜电极,进一步提高了催化性能。

[0084] 在一实施例中,所述铈前驱体溶液逐滴加入到钇前驱体溶液的滴加速度为1至15mL/min,其中,所述铈前驱体溶液和所述钇前驱体溶液中的金属浓度为0.05至0.5mol/L。

[0085] 在一实施例中,所述硝酸钠和所述混合溶液中的金属前驱体的质量比为5至30:1。

[0086] 在一实施例中,焙烧的焙烧温度为350至550摄氏度,升温速率为2至10°C/min,焙烧时间为0.5至3小时。

[0087] 在一实施例中,所述造孔剂与所述混合溶液的金属摩尔比为10至200:1,所述造孔剂和所述混合溶液中的金属前驱体反应时间为0.5至3小时。

[0088] 在一实施例中,预浸出的温度为60至120摄氏度,预浸出时间为0.5到6小时。

[0089] 在一实施例中,所述酸溶液的酸浓度为0.05至2mol/L。

[0090] 除了上述的所述铱钌基析氧催化剂外,还可以加入其他金属前驱体在所述混合溶液中,其中,所述其他金属为Pt、Rh、Au、Mn、Fe、Ni、Co、Ti、Zr、Sn、Mo、Ta、W、Sr中的一种或几种以上。

[0091] 基本原理和操作过程:

[0092] 实施例1:

[0093] 按摩尔比Ir (铱):Ru (钌)=3:1比例,称取四氯化铱和三氯化钌,分别搅拌溶解于异丙醇中,得到所述铱前驱体溶液和所述钌前驱体溶液,金属浓度为0.2mol/L;将所述铱前驱体溶液以2mL/min的速度逐滴滴加到所述钌前驱体溶液中,继续搅拌2h,得到铱钌前驱体的所述混合溶液;取铱钌总摩尔量50倍的碳酸氢铵加入到上述所述混合溶液中,搅拌反应1h,再取四氯化铱和三氯化钌总质量20倍的所述硝酸钠加入到上述混合溶液中,搅拌反应2h;将上述溶液在80℃加热和600r/min搅拌下缓慢蒸干溶剂,得到铱钌干盐;将干盐置入高温烧结炉中,以5℃/min的速率升温到500℃,并在500℃下焙烧1h,完毕后随炉冷却至室温,用去离子水多次洗涤离心除去残留的盐,在80℃烘箱中干燥得到铱钌氧化物粗产物;取一定量浓硫酸,加入水中配制成0.5mol/L硫酸溶液,将上述粗产物加入到酸溶液中,80℃回流2h,以完全除去杂质,之后对产物进行固液分离,并用去离子水对其进行多次洗涤至中性,80℃下干燥得到高纯度铱钌氧化物析氧催化剂。

[0094] 采用上述铱钌氧化物析氧催化剂作为阳极催化剂制备膜电极,包括如下步骤:

[0095] 称取一定量实施例1制备的铱钌氧化物催化剂作为阳极催化剂,按质量比为1:10:40:2至5依次加入水、异丙醇、膜溶液,超声和均化各0.5h得到均匀分散的阳极催化剂浆液;称取一定量的20%商业铂碳作为阴极催化剂,按质量比为1:10:40:4至7依次加入水、异丙醇、膜溶液,超声和均化各0.5h得到均匀的阴极催化剂浆液;利用超声喷涂机将阳极催化剂浆液和阴极催化剂浆液分别喷涂到Nafion117膜的两面,在80℃真空吸附平台上干燥10min后取出,放入热压机夹具中,在140℃下热压5min得到阳极负载铱钌氧化物的膜电极。使用称重法,对本实施例制备的膜电极进行催化剂负载量测试,最终折算出阳极铱载量为0.288mg/cm²。

[0096] 图5为本发明实施例中所制备的铱钌氧化物的SEM-EDS示意图。对于上述方式制备所得铱钌氧化物进行SEM-EDX表征,如图5所示,可以看出,铱原子和钌原子高度均匀分散。图6为本发明实施例1和对比例3析氧催化剂的N₂吸/脱附曲线,如图6所示,可见催化剂具有微/介孔共存的多孔结构,微孔含量较多,集中分布在3nm以内,其比表面积高达176m²/g。

[0097] 图7为本发明实施例1和对比例3析氧催化剂的线性扫描伏安曲线。如图7所示,制备的铱钌氧化物催化剂在10mA/cm²时过电势仅为230mV,比商业催化剂低78mV。图8为本发明实施例1析氧催化剂稳定性测试前后的线性扫描伏安曲线。如图8所示,显示10mA/cm²时过电势为243mV,仅下降了13mV,表明该催化剂稳定性良好。

[0098] 图9为本发明实施例1和对比例3在质子交换膜电解槽中测试得到的电流密度和电压关系曲线。如图9所示,可以看出在2A/cm²,80℃下单槽电压为1.87V,电解效率达到79%(HHV)。

[0099] 实施例2:

[0100] 铱钌基析氧催化剂的制备方法及电化学测试方法与之前的方法相同,不同之处在于:铱和钌的摩尔比为Ir:Ru=3:2。在常温0.5mol/L硫酸中进行线性扫描,10mA/cm²时过电

势为256mV。

[0101] 对比例1:

[0102] 铈钨基析氧催化剂的制备方法及电化学测试方法与实施例1相同,不同之处在于:在制备铈钨氧化物析氧催化剂时未加入造孔剂。在常温0.5mol/L硫酸中进行线性扫描,10mA/cm²时过电势为272mV。

[0103] 对比例2:

[0104] 铈钨基析氧催化剂的制备方法及电化学测试方法与之前方法相同,不同之处在于:在制备铈钨氧化物析氧催化剂时未进行后期酸化处理。在常温0.5mol/L硫酸中进行线性扫描,10mA/cm²时过电势为275mV。

[0105] 对比例3:

[0106] 将市场采购的商业氧化铈催化剂按照之前方法相同,进行酸洗回流并烘干后作为阳极析氧催化剂使用,其余催化剂的电化学性能测试,膜电极的制备以及总贵金属担载量,以及水电解槽的测试与之前方法均相同。

[0107] 另外,从图6的N₂吸/脱附曲线,可以看出商业氧化铈的微孔含量很少,其比表面积仅为19m²/g。由图4的线性伏安曲线可以看出,在常温0.5mol/L硫酸中进行线性扫描,10mA/cm²时商业氧化铈的过电势为308mV,远远高于之前所述方法的230mV,说明采用上述方法制备的铈钨基析氧催化剂具有更高的析氧活性。图7显示商业氧化铈在2A/cm²,80℃下单槽电压为1.96V,高于实施例1的1.87V。

[0108] 结果表明采用上述方法制备的铈钨基析氧催化剂具有远远高出商业氧化铈的析氧活性,即使商业氧化铈使用了更多的铈,其电解水效率仍低于之前所述方法。

[0109] 以上实施例仅为本发明的示例性实施例,不用于限制本发明,本发明的保护范围由权利要求书限定。本领域技术人员可以在本发明的实质和保护范围内,对本发明做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本发明的保护范围内。

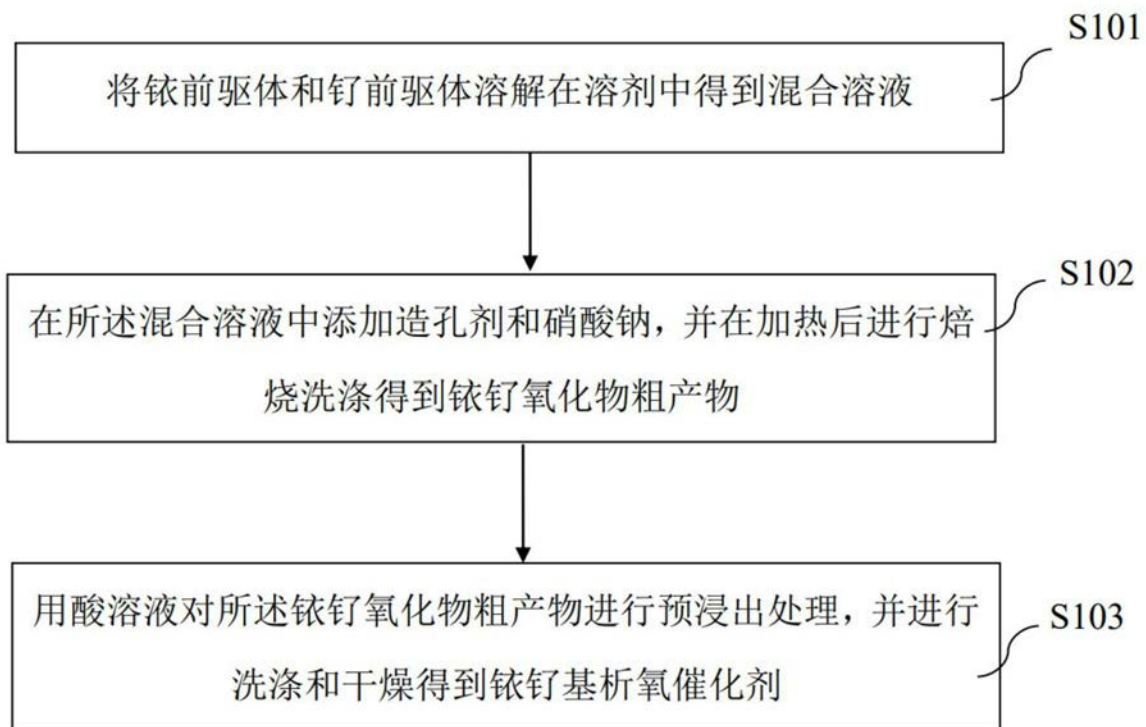


图1

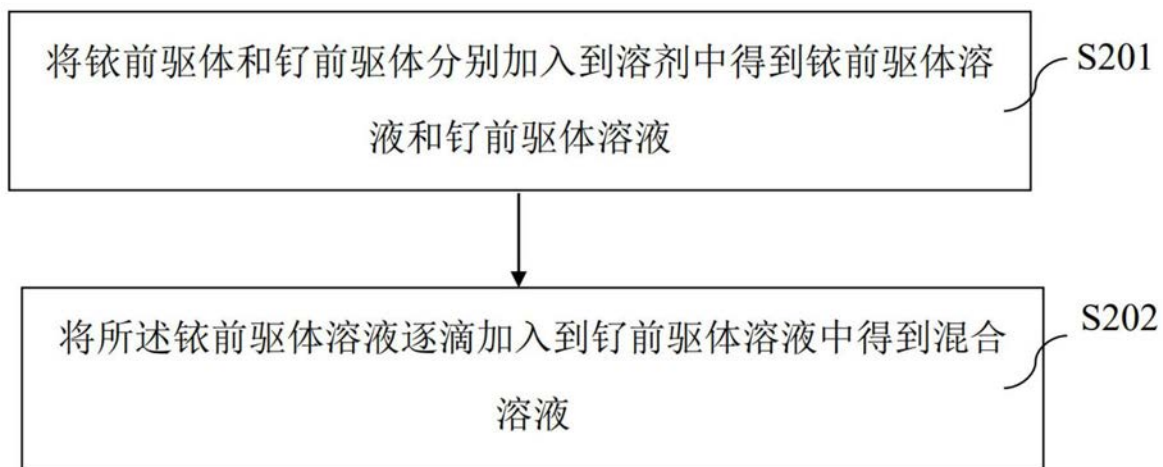


图2

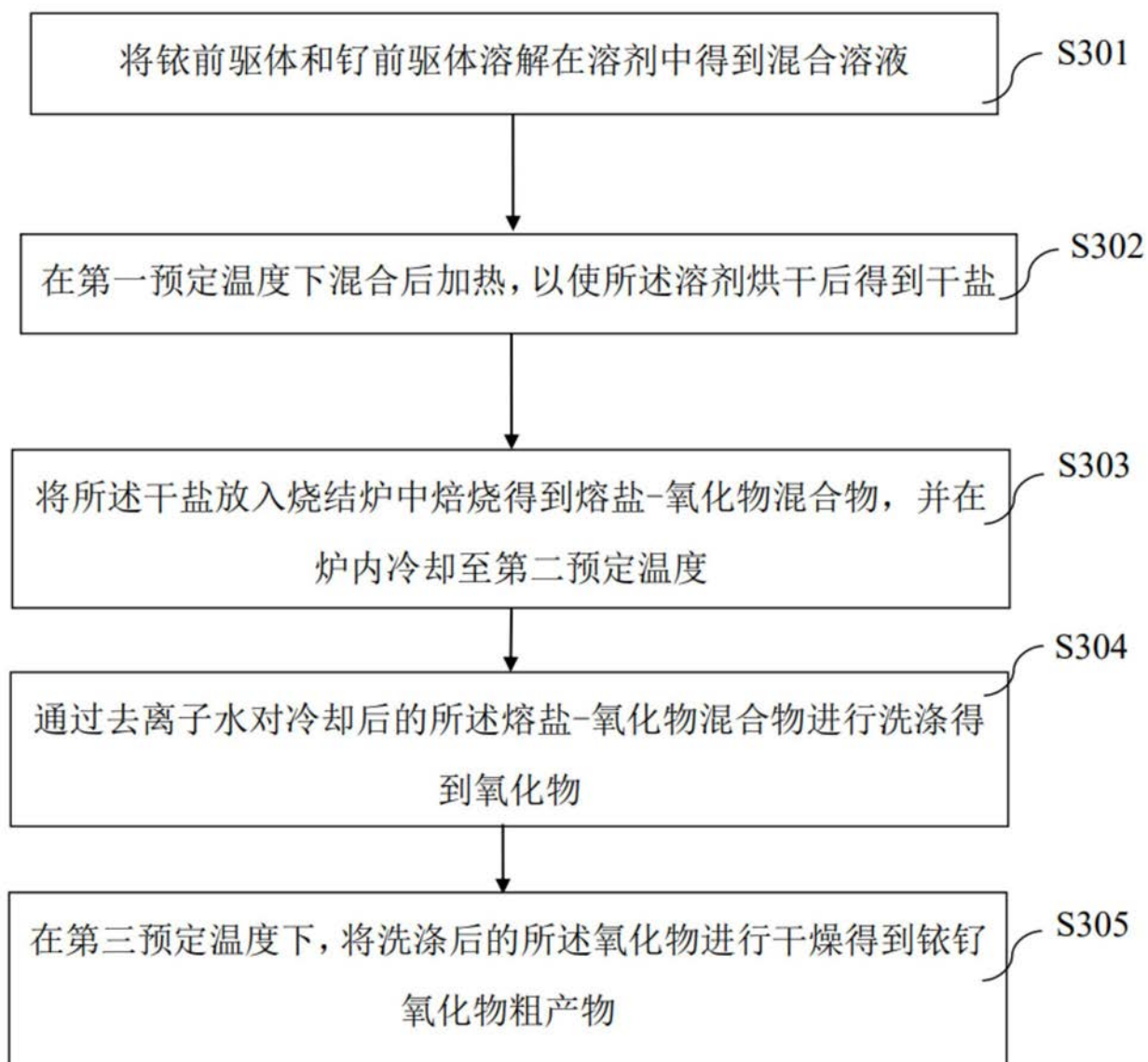


图3

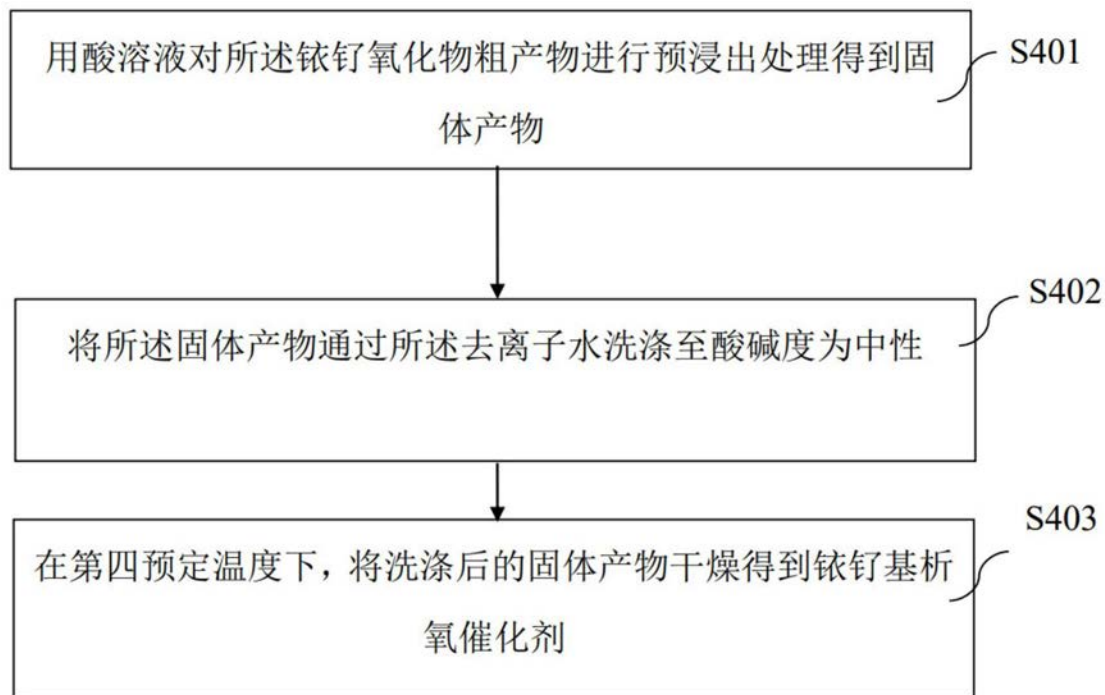


图4

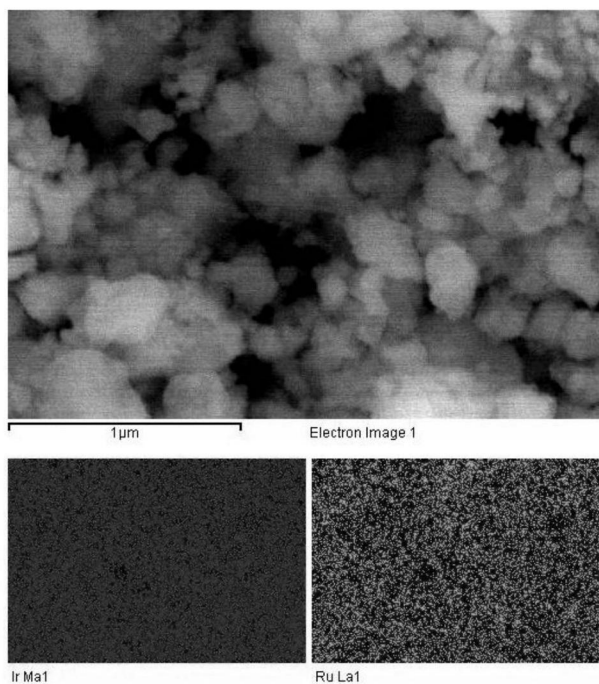


图5

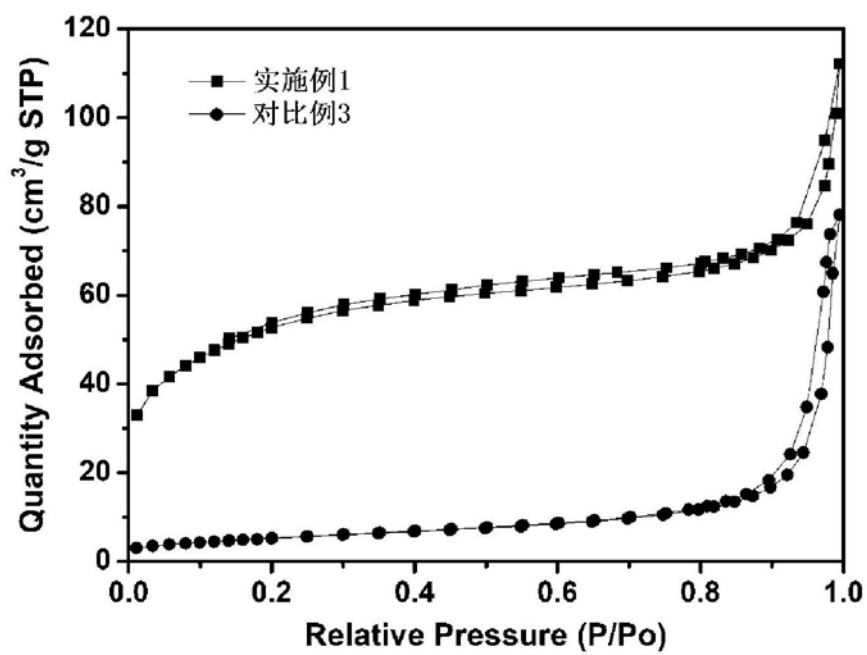


图6

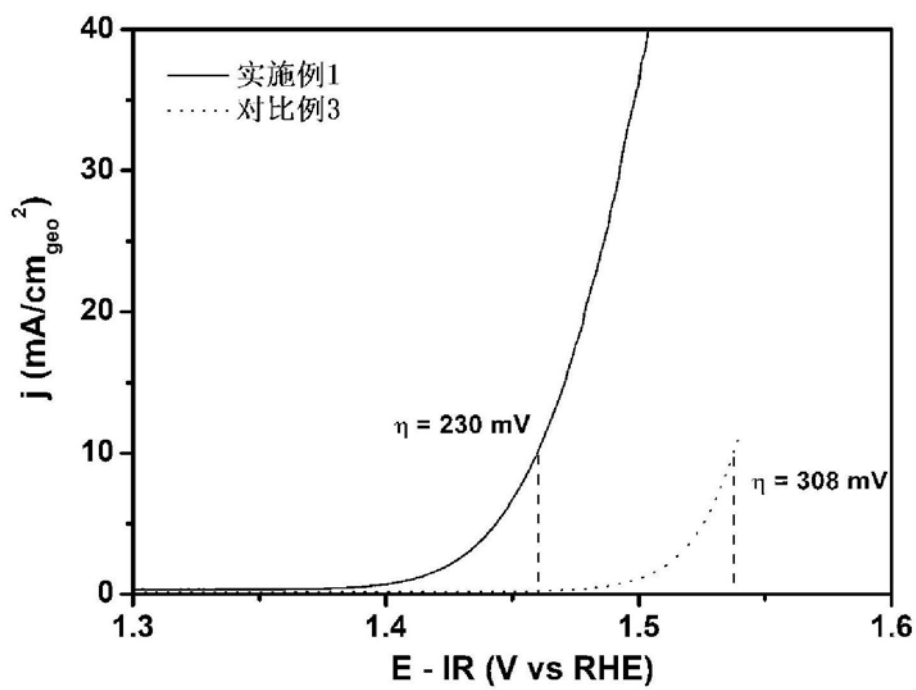


图7

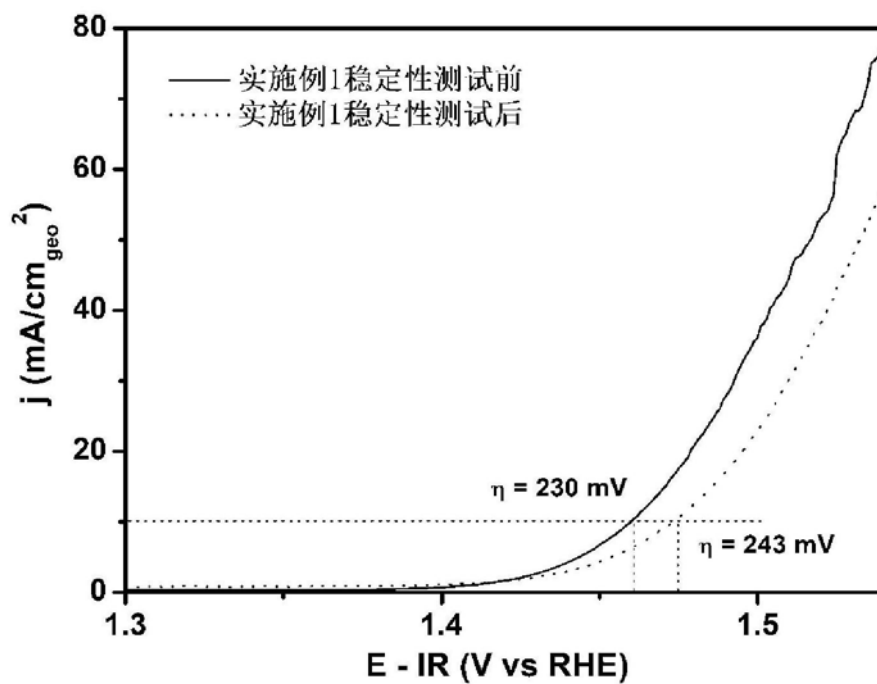


图8

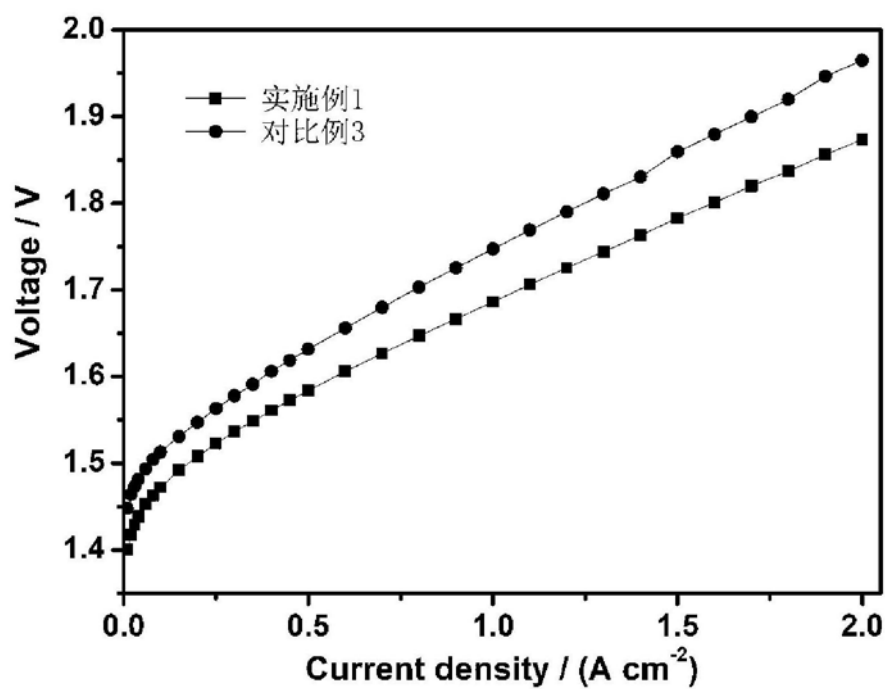


图9