



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972179 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710233121.4

(22)申请日 2017.04.11

(71)申请人 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 刘富德 郑大伟 欧阳文鹏
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

(51)Int.Cl.

H01M 4/90(2006.01)

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的制备方法,包括如下步骤:将碳源加入到金属盐溶液中,搅拌抽滤漂洗干燥后得物质A;将物质A在惰性气氛中于高温处理1-5h,得物质B;将物质B研磨后加入到含有表面活性剂的锰化合物溶液中,搅拌蒸干得物质C;将物质C于200-500℃恒温处理4-10h,得物质D;再用浓度为0.1-2M的酸溶液对物质D进行酸化处理,得物质E;将物质E漂洗至中性,干燥后球磨,即得所述复合催化剂。上述制备方法采用热解法合成催化剂,合成路线简单易行,原料低廉,适合大批量工业化生产。

1. 一种复合催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将碳源加入到0.05-0.35M的金属盐溶液中,搅拌10-48h,抽滤漂洗干燥后得物质A;
将物质A在惰性气体氛围中于550-1100℃恒温处理1-5h,得物质B;
将物质B研磨后加入到含有0.01-0.15M表面活性剂的浓度为0.05-0.2M的锰化合物溶液中,搅拌蒸干得物质C;
将物质C于200-500℃恒温处理4-10h,得物质D;
再用浓度为0.1-2M的酸溶液对物质D进行酸化处理,得物质E;
将物质E漂洗至中性,干燥后球磨,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,所述碳源加入金属盐溶液前还进行粉碎处理,粉碎至粒径为0.5-10 μm ;所述碳源选自花生壳、椰壳或秸秆;所述碳源与所述金属盐溶液的质量体积比为0.5-5g/ml。
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,所述金属盐选自 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。
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,所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠。
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,所述锰化合物为草酸锰、碳酸锰或高锰酸钾;所述物质B与所述锰化合物溶液的质量体积比为0.5-5g/ml。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述酸溶液为硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。
7. 根据权利要求1-5任一项所述的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述物质E的干燥温度为100-300℃,干燥时间为5-48h。
8. 权利要求1-7任一项所述的制备方法制备得到的复合催化剂。
9. 权利要求8所述的复合催化剂在制备金属空气电池或燃料电池中的应用。

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,也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] 将碳源加入到0.05-0.35M的金属盐溶液中,搅拌10-48h,抽滤漂洗干燥后得物质A;

[0008] 将物质A在惰性气体氛围中于550-1100℃恒温处理1-5h,得物质B;

[0009] 将物质B研磨后加入到含有0.01-0.15M表面活性剂的浓度为0.05-0.2M的锰化合物溶液中,搅拌蒸干得物质C;

[0010] 将物质C于200-500℃恒温处理4-10h,得物质D;

[0011] 再用浓度为0.1-2M的酸溶液对物质D进行酸化处理,得物质E;

[0012] 将物质E漂洗至中性,干燥后球磨,即得所述复合催化剂。

[0013] 在其中一个实施例中,所述碳源加入金属盐溶液前还进行粉碎处理,粉碎至粒径为0.5 μ m-10 μ m;所述碳源选自花生壳、椰壳或秸秆;所述碳源与所述金属盐溶液的质量体积比为0.5-5g/ml。

[0014] 在其中一个实施例总,所述金属盐选自FeCl₂·4H₂O、CoCl₂·6H₂O或Ni (Ac)₂·4H₂O。

[0015] 在其中一个实施例中,所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠。

[0016] 在其中一个实施例中,所述锰化合物为草酸锰、碳酸锰或高锰酸钾;所述物质B与所述锰化合物溶液的质量体积比为0.5-5g/ml。

[0017] 在其中一个实施例中,所述酸溶液为硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。

[0018] 在其中一个实施例中,所述物质E的干燥温度为100-300℃,干燥时间为5-48h。

[0019] 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。

[0020] 上述制备方法制备得到的复合催化剂。

- [0021] 本发明的另一目的是提供上述复合催化剂的应用。
- [0022] 上述复合催化剂在制备金属空气电池或燃料电池中的应用。
- [0023] 上述复合催化剂具有如下优点：
- [0024] (1) 选择廉价的碳源，金属盐以及锰的化合物作为合成催化剂的原材料，有效降低了催化剂的成本。
- [0025] (2) 复合催化剂 $M_xO_y/C/MnO_2$ 的结构为： M_xO_y 被C包覆， MnO_2 形成于C的微孔中。 MnO_2 形成于C的微孔中，极大提高了 MnO_2 导电性能，同时，金属氧化物具被C包裹，与 MnO_2 形成协同作用，提高氧还原的催化活性。该结构与锰的氧化物催化剂相比，催化性能更加优越。
- [0026] (3) 该方案采用热解法合成催化剂，合成路线简单易行，原料低廉，适合大批量工业化生产。

附图说明

- [0027] 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；
- [0028] 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；
- [0029] 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

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例一种复合催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[0034] (1) 将粉碎的花生壳(粒径为0.5-10 μ m)加入到0.2M的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶液中(二者的质量体积比为3g/ml)，溶液搅拌30h，抽滤漂洗干燥后得到物质A；

[0035] (2) 将物质A在 N_2 氛围里800 $^{\circ}C$ 恒温处理3h后得到物质B，研磨物质B，而后加入到含有0.01M十二烷基苯磺酸钠的0.1M草酸锰溶液中(所述物质B与所述锰化合物溶液的质量体积比为3g/ml)，80 $^{\circ}C$ 搅拌蒸干，得到物质C；

[0036] (3) 将物质C在400 $^{\circ}C$ 恒温处理7h得到物质D，而后，用1M的硫酸对物质D进行酸化处理3h，制得物质E；

[0037] (4) 将物质E抽滤漂洗至中性，然后在200 $^{\circ}C$ 下干燥30h，最后进行球磨处理，得到复合催化剂 $Fe_2O_3/C/MnO_2$ 。

[0038] 上述复合催化剂 $Fe_2O_3/C/MnO_2$ 可应用于制备金属空气电池或燃料电池。

[0039] 上述复合催化剂 $Fe_2O_3/C/MnO_2$ 与铂碳催化剂的电流-电压的比较如图1所示。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例一种复合催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[0042] (1) 将粉碎的椰壳(粒径为0.5–10 μm)加入到0.3M的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中(二者的质量体积比为1g/ml),溶液搅拌40h,抽滤漂洗干燥后得到物质A;

[0043] (2) 将物质A在 N_2 氛围里1000 $^\circ\text{C}$ 恒温处理3h后得到物质B,研磨物质B,而后加入到含有0.015M十二烷基硫酸钠的0.2M碳酸锰溶液中(所述物质B与所述锰化合物溶液的质量体积比为5g/ml),90 $^\circ\text{C}$ 搅拌蒸干,得到物质C;

[0044] (3) 将物质C在300 $^\circ\text{C}$ 恒温处理8h得到物质D,而后,用1.5M的硫酸对物质D进行酸化处理4h,制得物质E;

[0045] (4) 将物质E抽滤漂洗至中性,然后在300 $^\circ\text{C}$ 下干燥20h,最后进行球磨处理,得到复合催化剂 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{MnO}_2$ 。

[0046] 上述复合催化剂 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{MnO}_2$ 可应用于制备金属空气电池或燃料电池。

[0047] 上述复合催化剂 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{MnO}_2$ 与铂碳催化剂的电流-电压的比较如图2所示。

[0048] 实施例3

[0049] 本实施例一种复合催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0050] (1) 将粉碎的秸秆(粒径为0.5–10 μm)加入到0.15M的 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中(二者的质量体积比为5g/ml),溶液搅拌20h,抽滤漂洗干燥后得到物质A;

[0051] (2) 将物质A在 N_2 氛围里650 $^\circ\text{C}$ 恒温处理5h后得到物质B,研磨物质B,而后加入到含有0.015M十二烷基硫酸钠的0.1M高锰酸钾溶液中(所述物质B与所述锰化合物溶液的质量体积比为1g/ml),90 $^\circ\text{C}$ 搅拌蒸干,得到物质C;

[0052] (3) 将物质C在500 $^\circ\text{C}$ 恒温处理5h得到物质D,而后,用2M的硫酸对物质D进行酸化处理2h,制得物质E;

[0053] (4) 将物质E抽滤漂洗至中性,然后在150 $^\circ\text{C}$ 下干燥45h,最后进行球磨处理,得到复合催化剂 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{MnO}_2$ 。

[0054] 上述复合催化剂 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{MnO}_2$ 可应用于制备金属空气电池或燃料电池。

[0055] 上述复合催化剂 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{MnO}_2$ 与铂碳催化剂的电流-电压的比较如图3所示。

[0056] 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。

[0057] 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。

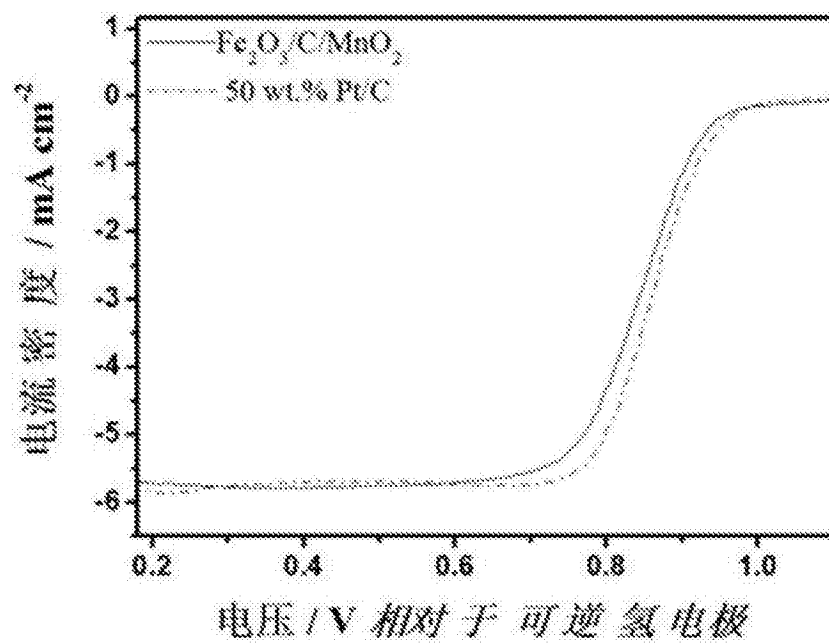


图1

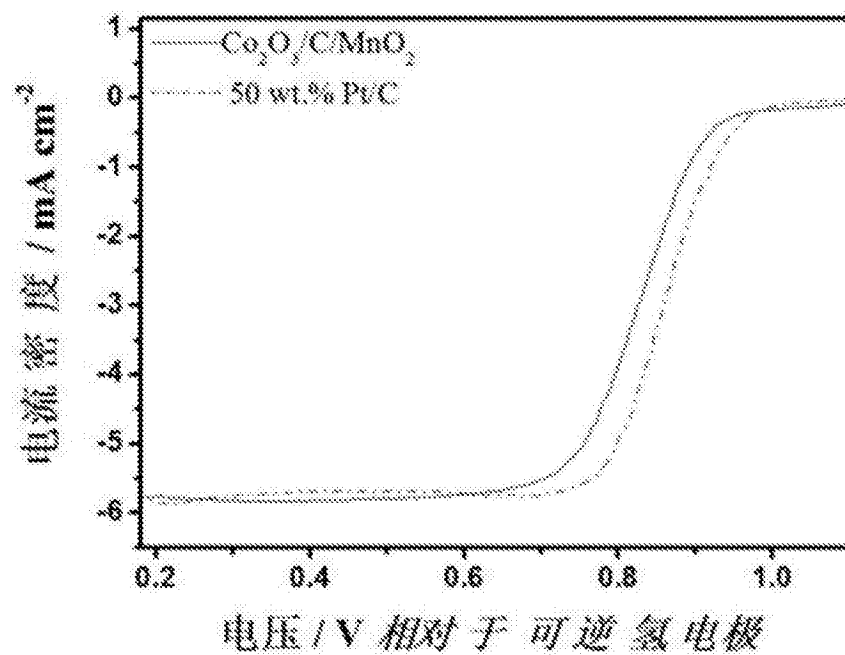


图2

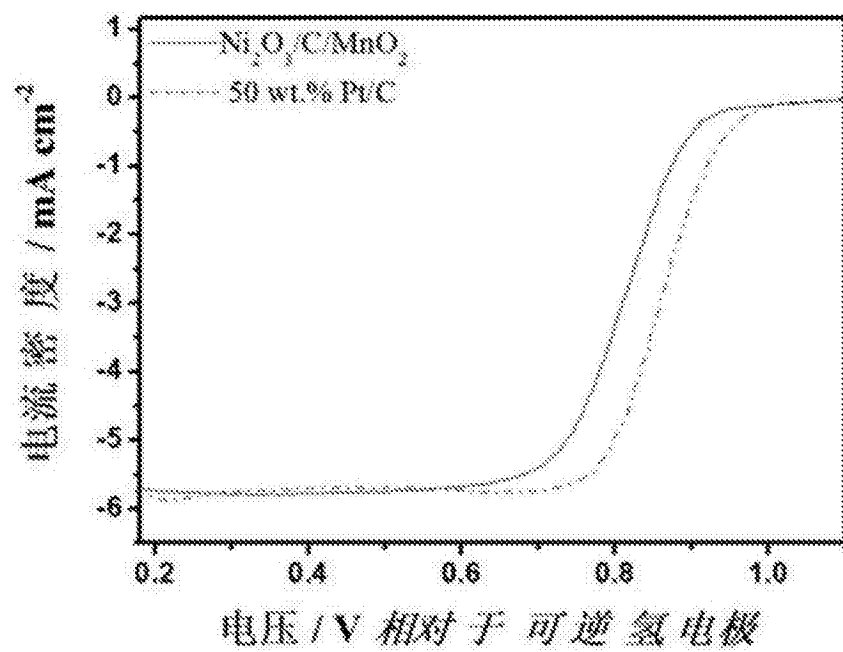


图3