



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107342425 A

(43)申请公布日 2017. 11. 10

(21)申请号 201710541669.5

(22)申请日 2017.07.05

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72)发明人 唐正华 王凯

(74)专利代理机构 深圳快马专利商标事务所  
(普通合伙) 44362

代理人 赵亮

(51) Int. Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 12/06(2006.01)

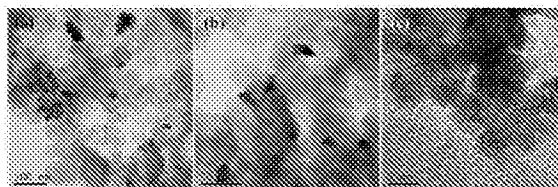
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

## (54)发明名称

双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用

## (57)摘要

本发明公开了一种通过简易方法制备的硅藻土(DTM)限域钴铂基复合材料(CoPt-x/DTM-C)的制备及其电催化应用。该发明的优势在于:(1)制备方法简单:首先利用DTM的孔道吸附Pt<sup>4+</sup>和Co<sup>2+</sup>离子,然后将Pt<sup>4+</sup>和Co<sup>2+</sup>离子还原,用该方法制备的催化剂在反应中结构不易破坏;(2)催化活性高:氧还原反应中,复合材料的质量活性和比活度分别是CoPt-x/C的2.5和1.5倍,是铂碳的4.6和2.2倍。在析氧反应中,CoPt-x/DTM-C的过电势相比CoPt-x/C减小了30mV;(3)成本低廉:该催化剂Pt含量低,硅藻土来源广泛,极大地降低了催化剂的成本,具有良好的商业化应用前景。



1. 双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用,其特征在於:包括以下步骤:

(1) 将硅藻土分散到HCl溶液中,充分搅拌一定时间,然后抽滤,用去离子水洗涤至滤液pH~7,将滤饼在真空烘箱中干燥,产物标记为DTM备用。

(2) 控制Co和Pt的摩尔比,将Co和Pt的前驱体盐添加到EG溶液中,待前驱体盐完全溶解后加入DTM,搅拌一定时间后,开始加热。

(3) 在反应温度下降后加入碳粉,搅拌一段时间,离心洗涤,真空干燥。

(4) 将所制备的系列催化剂应用于电催化氧还原和析氧反应中。

2. 权利要求1所述的双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用,其特征在於:步骤(1)所使用的HCl浓度为 $3\text{mol L}^{-1}$ ,体积为40mL,用HCl处理的目的是除去硅藻土中的杂质。

3. 权利要求1所述的双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用,其特征在於:步骤(2)中Co和Pt的摩尔比为 $\text{Co/Pt}=1$ 、 $\text{Co/Pt}=3$ 及 $\text{Co/Pt}=9$ ,步骤(2)中的前驱体盐为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,所添加的EG体积为20mL,DTM的质量为76mg,步骤(2)所述的加热温度为 $160^\circ\text{C}$ ,搅拌时间为6h。

4. 权利要求1所述的双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用,其特征在於:步骤(3)温度下降到 $40^\circ\text{C}$ ,所加碳粉的质量为76mg,搅拌时间为4h。

5. 权利要求1所述的双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用,其特征在於:步骤(4)测试条件为:取所制备的催化剂涂敷在玻碳工作电极上,其载量为 $80.8\mu\text{g cm}^{-2}$ ,氧还原测试环境为氧气饱和的 $0.1\text{mol L}^{-1}\text{KOH}$ 电解液中旋转条件下测试,析氧反应在 $\text{N}_2$ 饱和的 $1\text{mol L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中。所有测试都在室温下进行。

## 双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明制备的限域钴铂合金纳米材料应用于电催化氧还原和析氧反应,属于新能源材料领域。具体涉及到纳米催化剂的制备,以及在金属-空气电池和质子交换膜燃料电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 新型能量转换和存储设备是解决当前能源与环境问题的有效途径,燃料电池具有能量转化效率高,环境友好,携带方便等特点受到社会的广泛关注。质子交换膜燃料电池具有清洁无污染、工作温度低、启动快、结构简单及操作方便等优点,既可应用于大型发电厂,也可应用于人们日常生活中的手机、笔记本电脑和电动汽车等电源设备。其阳极发生氢燃料的氧化,阴极发生氧气的还原,两极都含有加速电极电化学反应的催化剂,然而阴极反应速率低,是制约燃料电池商业化发展的主要瓶颈。目前阴极氧还原催化剂主要是铂基贵金属材料,然而其活性和稳定性都不能满足燃料电池发展的需要,此外铂为贵金属,地壳含量有限,成本也很高。因此提高铂基催化剂的活性和稳定性,降低铂的使用量,是研究阴极氧还原催化剂的主要方向。金属空气电池是燃料电池的一种,其反应方程为;负极: $M-xe^{-}=M^{x+}$ ;正极: $O_2-xe^{-}=x/2O^{2-}$  (方程1)

由反应方程(1)可知,金属空气电池负极金属失去电子,正极上 $O_2$ 得到电子。负极材料一般为金属Zn、Al等地壳含量高的元素,众所周知,Zn、Al金属单质的制备技术已经成熟,而且Zn、Al等金属在电解液很容易失去电子,因此负极材料不是制约金属空气电池发展的主要因素。相反,正极端 $O_2$ 的还原要比Zn、Al金属的氧化困难很多,需要有催化剂辅助,而且 $O_2$ 在电解液中的浓度越高,电池的性能就越优。这就要求负极材料具备两个基本性能:(1)催化氧气还原的性能;(2)催化电解液产氧的性能。目前的金属-空气电池正极材料价格昂贵,制造工艺繁琐,催化稳定性差,制约了金属-空气电池的商业化发展。所以,廉价、高效以及制备工艺简单的双功能催化剂是推进金属空气电池进一步发展的关键。

[0003] Pt基贵金属与过渡金属M(M=Fe、Co、Ni、Mn、Cu等)组成的合金纳米材料在氧还原性能方面有了很大的改进,然而其性能衰减太快,影响了燃料电池的商业化使用。采用硅藻土限域的合金纳米粒子可以在一定程度上抑制了催化剂活性的衰减,提升了催化剂的长期稳定性。

[0004] 析氧催化剂目前以 $RuO_2$ 和 $IrO_2$ 贵金属氧化物和Fe、Co、Ni等过渡金属氧化物以及过渡金属氢氧化物和碳材料为主,然而 $RuO_2$ 和 $IrO_2$ 贵金属氧化物价格昂贵且稳定性差,过渡金属氧化物及氢氧化物和碳材料虽然降低了成本,但是其性能和稳定性还是不能满足金属-空气电池发展的需要。 $PtCo-x/DTM-C$ 具有良好的氧还原和析氧催化活性,而且Pt含量低,DTM资源丰富,成本低廉,在金属-空气电池的发展方面具有良好的应用前景。

[0005] 燃料电池阴极催化剂一般是铂基贵金属材料,该催化剂制造成本高而且使用量大。因此阴极催化剂的成本是燃料电池价格高昂主要因素。 $PtCo-x/DTM-C$ 催化剂Pt含量低、

采用了硅藻土对金属纳米粒子的限域保护,其活性和稳定性有了改善,而且合成条件温和方法简单,具有工业化生产的前景。

[0006] 本发明采用双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备及其在电催化氧还原和析氧反应中的应用,尚未有公开的文献或专利报道。

### 发明内容

[0007] 双功能催化剂硅藻土限域钴铂基复合材料的制备方法,并将其用于电催化氧还原和析氧反应中。

[0008] 本发明是通过以下技术方案实现的,具体包括以下几个步骤:

[0009] (1) 将硅藻土分散到40mL  $3\text{mol L}^{-1}$ 的HCl溶液中,充分搅拌12h,然后抽滤,用去离子水洗涤至滤液pH $\sim$ 7,将滤饼在真空烘箱中50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,产物标记为DTM备用。

[0010] (2) 控制Co和Pt的摩尔比为Co/Pt=1、Co/Pt=3和Co/Pt=9,将Co和Pt的前驱体盐 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加到20mL EG溶液中,待前驱体盐完全溶解后加入76mg DTM,磁力搅拌30min后,开始从室温加热到160 $^{\circ}\text{C}$ 保持6h。

[0011] (3) 在反应温度下降到40 $^{\circ}\text{C}$ 时加入76mg碳粉,磁力搅拌4h,离心洗涤,真空条件下50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12h。

[0012] (4) 取所制备的催化剂涂敷在玻碳工作电极上,其载量为 $80.8\mu\text{g cm}^{-2}$ ,氧还原测试条件为氧气饱和的 $0.1\text{mol L}^{-1}$ KOH电解液中在旋转条件下测试,析氧反应为 $\text{N}_2$ 饱和的 $1\text{mol L}^{-1}$ KOH溶液,测试温度为室温。

[0012] 步骤(1)所使用的DTM是为了限域CoPt纳米粒子,抑制纳米粒子在反应中出现团聚现象,从而保持催化剂的活性。

[0013] 步骤(2)所使用的EG为还原剂和溶剂,在温度为160 $^{\circ}\text{C}$ 时可还原 $\text{Pt}^{+4}$ 和 $\text{Co}^{+2}$ ,还可将 $\text{Pt}^{+4}$ 和 $\text{Co}^{+2}$ 扩散到DTM的孔道当中。

[0014] 步骤(3)所加的碳粉是为了保护硅藻土,使其在反应中不易被电解液刻蚀,碳粉还可促进电荷在催化剂材料上的传递速率,增强了催化剂CoPt与催化底物间的电荷传递。

[0015] 步骤(4)采用旋转圆盘电极是为了加快 $\text{O}_2$ 在电极上的扩散,更真实地表征材料本身的催化性能。

[0016] 综上所述,与现有的技术相比,本发明的优异之处在于:

[0017] (1) 本发明的制备方法简单,不需要煅烧,避免了因煅烧而产生的污染和能源消耗,既环保又节能,简化了合成工艺。

[0018] (2) 合成的CoPt-x/DTM-C催化剂,CoPt纳米催化剂被限域在DTM孔道当中,在氧还原和产氧过程中具有较大的催化活性,耐受性也得到了显著提高。

[0019] (3) 该方法合成的催化剂在氧还原反应中其起始电位和半波电位均优于商业Pt/C,极限电流密度、电子转移数和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产率也与商业Pt/C媲美,稳定性也远超商业Pt/C,为燃料电池与金属-空气电池提供了一种高效的双功能催化剂,具有良好的应用前景。

### 附图说明

[0020] 图1a、b和c分别为CoPt-9/DTM-C催化剂不同放大倍数的透射电镜(TEM)分析。

[0021] 图2为CoPt-9/DTM-C和CoPt-9/C的X-射线衍射图谱。

[0022] 图3和图4分别为DTM和CoPt-9/DTM-C的氮气吸脱附等温曲线图谱,其中插入图为相应的孔径分布。

[0023] 图5为CoPt-9/DTM-C和CoPt-9/C的X-射线光电子衍射图谱。

[0024] 图6为CoPt-1/DTM-C、CoPt-3/DTM-C和CoPt-9/DTM-C和Pt/DTM-C在O<sub>2</sub>饱和的0.1mol L<sup>-1</sup>KOH溶液中的极化曲线图谱。

[0025] 图7为CoPt-1/DTM-C、CoPt-1/C和Pt/C在O<sub>2</sub>饱和的0.1mol L<sup>-1</sup>KOH溶液中的极化曲线图谱。

[0026] 图8为CoPt-1/DTM-C电极以不同旋转速度在O<sub>2</sub>饱和的0.1mol L<sup>-1</sup>KOH溶液中的极化曲线图谱。

[0027] 图9为CoPt-1/DTM-C在O<sub>2</sub>饱和的0.1mol L<sup>-1</sup>KOH溶液中催化氧气还原时的电子转移数和双氧水产率。

[0028] 图10为CoPt-9/DTM-C和CoPt-9/C在氮气饱和的1mol L<sup>-1</sup>KOH溶液中的极化曲线。

[0029] 图11为CoPt-9/DTM-C、CoPt-9/C、Co/DTM-C和Co/C的塔菲尔曲线及其斜率。

[0030] 图12为CoPt-1/DTM-C和CoPt-1/C的氧还原稳定性对比。

[0031] 图13为CoPt-9/DTM-C和CoPt-9/C的析氧稳定性对比。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合实例对本发明进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0032] 实施例1。

[0033] (1)将硅藻土分散到40mL 3mol L<sup>-1</sup>的HCl溶液中,磁力搅拌12h,然后抽滤,用去离子水洗涤至滤液pH~7,将滤饼在真空烘箱中50℃干燥12h,产物标记为DTM备用。

[0034] (2)控制Co和Pt的摩尔比为Co/Pt=1将Co和Pt的前驱体盐0.25mmol CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.25mol H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O,添加到20mL EG溶液中,待前驱体盐完全溶解后加入76mg DTM,搅拌一定30min后,开始从室温加热到160℃保持6h。

[0035] (3)在反应温度下降到40℃时加入76mg碳粉,搅拌一4h,离心洗涤。真空条件下50℃干燥12h即可得到CoPt-1/DTM-C催化剂。

电化学性能测试:

电化学测试表征是在上海辰华公司生产的CHI 750E电化学工作站,采用三电极体系进行测试,铂片为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,负载有催化剂的玻璃碳电极为工作电极。称取2mg催化剂于1.0mL乙醇溶液中,滴加10μL Nafion配置标准溶液,将混合液超声30分钟,得浓度为2mg/mL的催化剂悬浮液。取10μL催化剂悬浮液均匀涂抹在玻碳电极上并在空气中自然干燥,得到催化剂负载量为80.8μg/cm<sup>2</sup>。氧还原性能测试时将工作电极置于氧饱和的0.1M KOH溶液中进行伏安循环特性测试,析氧性能测试是在N<sub>2</sub>饱和的1M KOH溶液中进行。结构和性能表征如图所示。

图1透射电镜可以看出CoPt合金纳米粒子附着在硅藻土和碳载体上,高放大倍数图(c)表明纳米粒子存在两种不同的晶格条纹,其间距分别是2.30 Å和2.09 Å分别代表PtCo合金的(111)晶面和(200)晶面,这与图2的X-射线衍射图谱相对应。图2中可以观察到加入硅藻土前后CoPt合金的晶型未发生变化,分别都在2θ为40.1°、46.2°和68.2°处出现了CoPt的(111)、(200)和(220)晶面,说明CoPt合金纳米粒子为面型立方(FCC)结构。同时在21.9°

也出现了硅藻土的非晶态衍射峰。

图3和图4的N<sub>2</sub>-吸脱附等温曲线图表明,DTM和CoPt-9/DTM-C的曲线属于典型的IV型曲线,插入图可以看出,硅藻土的孔径分布在10-30nm之间,10nm以内的孔径也有分布,而加入CoPt和碳粉后孔径主要分布在6nm左右和13nm左右,所以CoPt纳米粒子和碳粉减小了硅藻土的孔径。证明纳米粒子可以在硅藻土内合成,而且XC-72颗粒也可以很好地填充到孔道当中,从而增加CoPt合金与催化底物的电子传输能力。

图5X-射线光电子衍射表明硅藻土的加入改变了CoPt的结合能,由图可以看出当加入硅藻土以后Pt 4f<sub>7/2</sub>的结合能正移14eV,已有研究表明费米能级也会随着结合能降低,费米能级的降低会弱化化学吸附键能,使得吸附在CoPt表面的含氧物质,在CoPt的催化作用下含氧的键更易断裂,从而促进了材料对氧的催化性能。

图6为氧还原反应的极化曲线,负载有本实施例制备的催化剂随着Co含量的增加,起始电位逐渐负移,由图可知CoPt-1起始电位为1.0V左右,而CoPt-9在0.95V左右。

图7显示CoPt-1/C催化剂起始电位为0.94V,较CoPt-1/DTM-C过电位增加了40mV左右,而且CoPt-1/DTM-C的过电位比Pt/C小10mV左右。Pt/C在电压0.4V(vs. RHE)时的电流密度为4.8mA cm<sup>-2</sup>,而CoPt-1/DTM-C在相同电压下的电流密度达到5.4mA cm<sup>-2</sup>,CoPt-1/C的为4.7mA cm<sup>-2</sup>。说明硅藻土的加入不仅促进了材料的起始电位而且增加了极限扩散电流。

图8为CoPt-1/DTM-C氧还原性能相应的K-L曲线,由图可知不同旋转速率下的电流表现出良好的线性关系,说明该反应是理想的一级反应过程。

图9为CoPt-1/DTM-C催化氧气还原反应时的电子转移数和副产物双氧水的产率,由图可以看出加入硅藻土后电子转移数由3.85提高到3.92,双氧水的产率也从平均5.5%降到4.5%左右。

本实施例所制备的催化剂在析氧反应中的性能曲线如图10所示,CoPt-9/DTM-C在电流密度10mA cm<sup>-2</sup>时的过电位为380mV而CoPt-9/C是410mV,硅藻土的加入将CoPt-9催化剂的过电位减少了30mV左右,Co/DTM-C的过电位也比Co/C减少了25mV左右,因此硅藻土也提高了催化剂的析氧性能。Tafel曲线对CoPt-9/DTM-C、CoPt-9/C、Co/DTM-C和Co/C的动力学性能做了表征,由图11可以看出相应的斜率为120mV dec<sup>-1</sup>、136mV dec<sup>-1</sup>、132mV dec<sup>-1</sup>和137mV dec<sup>-1</sup>,其中CoPt-1/DTM-C的斜率比CoPt-1/C低16mV dec<sup>-1</sup>,Co/DTM-C也Co/C的低5mV dec<sup>-1</sup>,说明硅藻土的加入从动力上促进了材料的催化性能。

图12和图13为相应的稳定性测试,由图可知,加入硅藻土后材料的氧还原稳定性从CoPt-1/C的81%增加到CoPt-1/DTM-C的95%,析氧稳定性由CoPt-9/C的81.6%增加到CoPt-9/DTM-C的93.4%。这些结果证明了硅藻土在催化反应过程中确实起到了保护CoPt纳米粒子,增强催化剂长期稳定性的作用。

#### [0036] 实施例2。

(1) 将硅藻土分散到40mL 3mol L<sup>-1</sup>的HCl溶液中,磁力搅拌12h,然后抽滤,用去离子水洗至滤液pH~7,将滤饼在真空烘箱中50℃干燥12h,产物标记为DTM备用。

[0037] (2) 控制Co和Pt的摩尔比为Co/Pt=3将Co和Pt的前驱体盐0.75mmol CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.25mmol H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O,添加到20mL EG溶液中,待前驱体盐完全溶解后加入76mg DTM,搅拌一定30min后,开始从室温加热到160℃保持6h。

[0038] (3) 在反应温度下降到40℃时加入76mg碳粉,搅拌4h,离心洗涤。真空条件下50℃

干燥12h即可得到CoPt-3/DTM-C催化剂。

[0039] 实施例3。

(1) 将硅藻土分散到40mL  $3\text{mol L}^{-1}$ 的HCl溶液中,磁力搅拌12h,然后抽滤,用去离子水洗涤至滤液pH $\sim$ 7,将滤饼在真空烘箱中50 $^{\circ}$ C干燥12h,产物标记为DTM备用。

[0040] (2) 控制Co和Pt的摩尔比为Co/Pt=9将Co和Pt的前驱体盐 $2.25\text{mmol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.25\text{mol H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,添加到20mL EG溶液中,待前驱体盐完全溶解后加入76mg DTM,搅拌一定30min后,开始从室温加热到160 $^{\circ}$ C保持6h。

[0041] (3) 在反应温度下降到40 $^{\circ}$ C时加入76mg碳粉,搅拌4h,离心洗涤。真空条件下50 $^{\circ}$ C干燥12h即可得到CoPt-9/DTM-C催化剂。

实例2,3的电化学测试方法与实例1相同。测试结果如图所示。实施例1中所制备的催化剂,具有最佳的氧还原催化剂性能,其起始电位为1.1V,半波电位为0.88V,极限电流密度高达 $5.5\text{mA cm}^{-2}$ ,电子转移数n为3.8 $\sim$ 3.9, $\text{H}_2\text{O}_2$ 产率为2.2% $\sim$ 10%;Pt/C的起始电位为0.98V,半波电位为0.75V,极限电流密度为 $5.8\text{mA cm}^{-2}$ ,电子转移数n为3.88 $\sim$ 3.94, $\text{H}_2\text{O}_2$ 产率为4.8% $\sim$ 5.5%。其起始电位、半波电位高于商业Pt/C,极限电力密度、电子转移数和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产率也与商业Pt/C媲美,稳定性也非常好。CoPt-9/DTM-C具有最优的析氧性能,其在 $10\text{mA cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为380mV,与CoPt-9/C相比较,可以说明硅藻土的加入极大地促进了材料的析氧催化剂性能。

[0042] 上述实施例为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

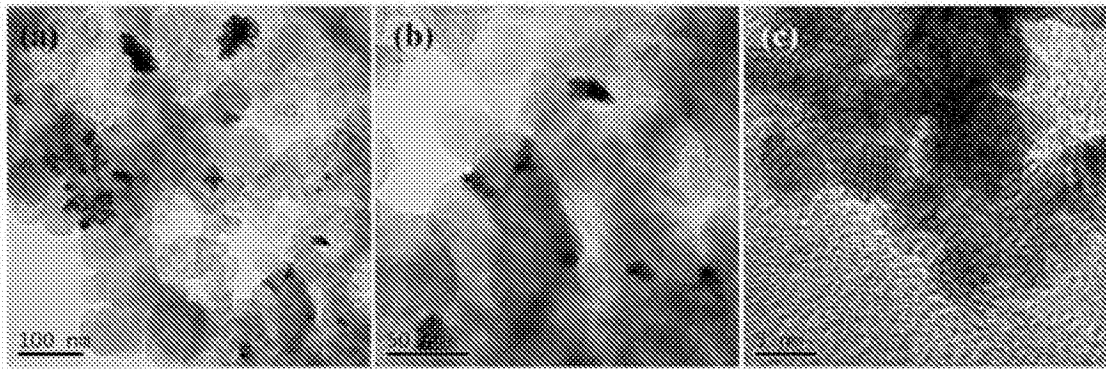


图1

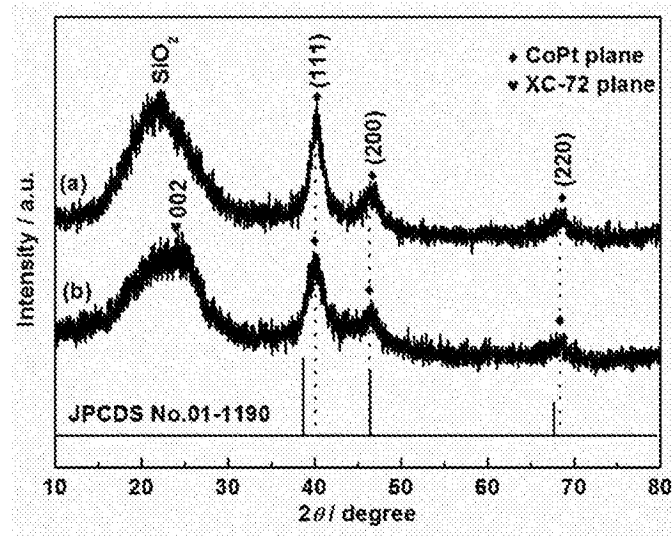


图2

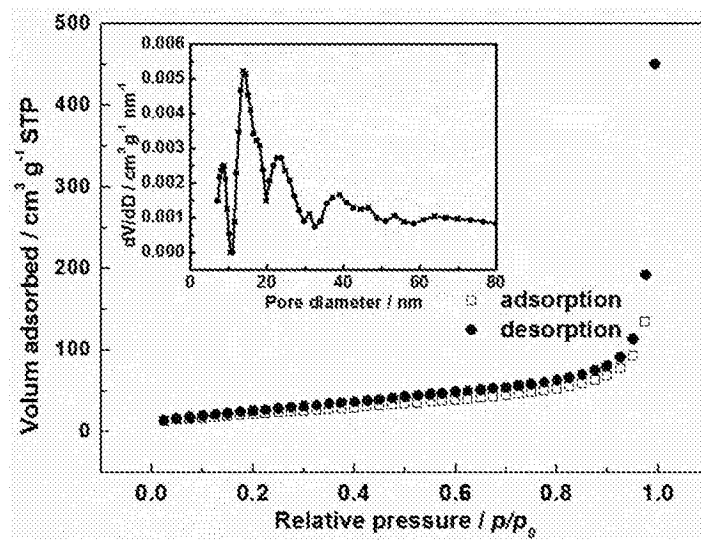


图3

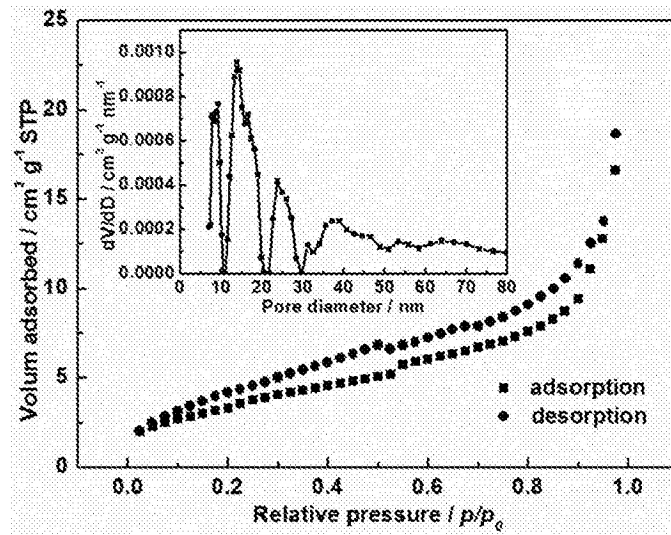


图4

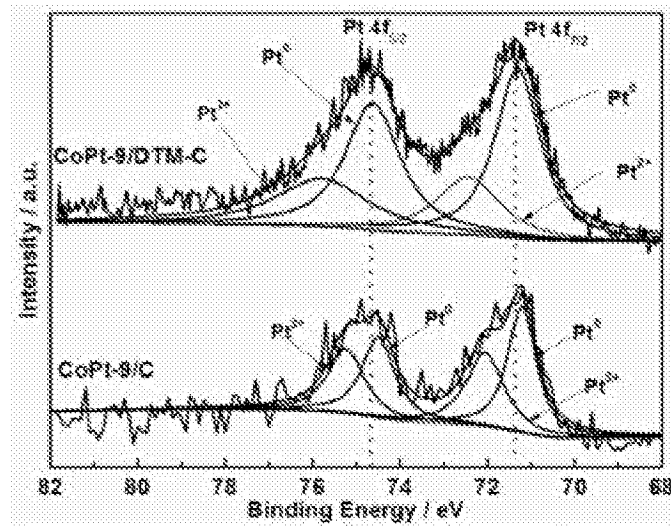


图5

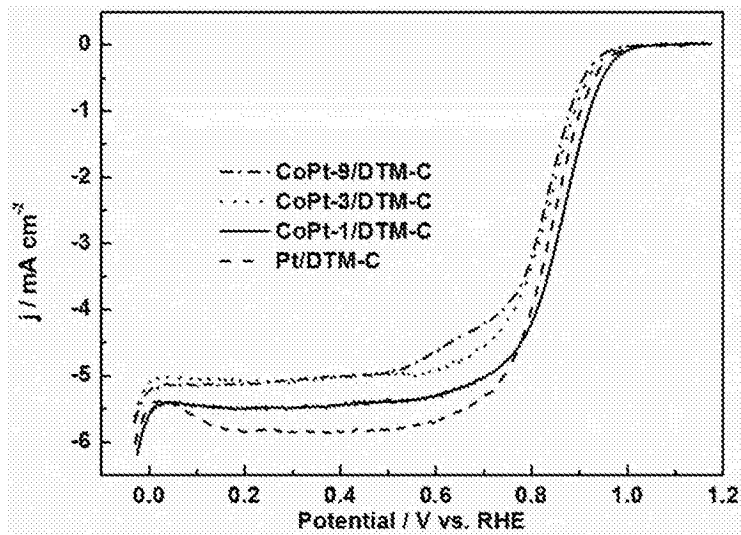


图6

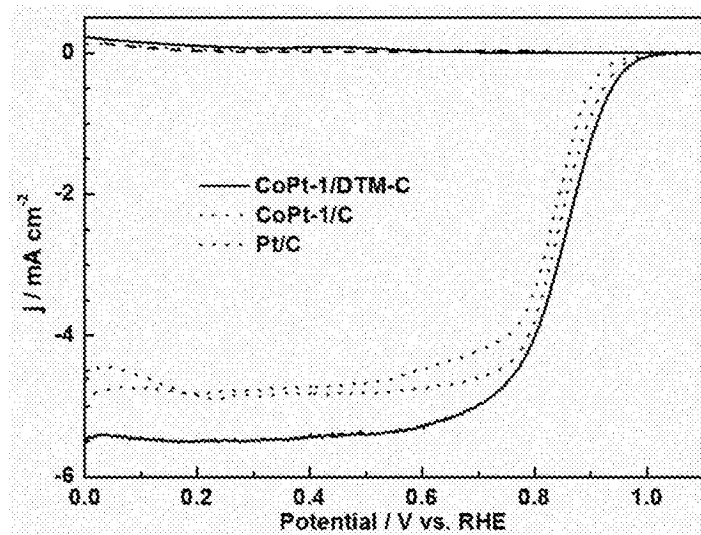


图7

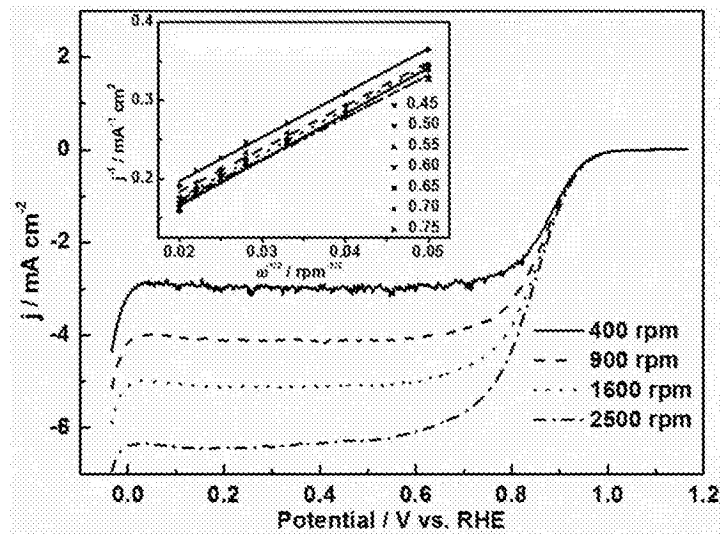


图8

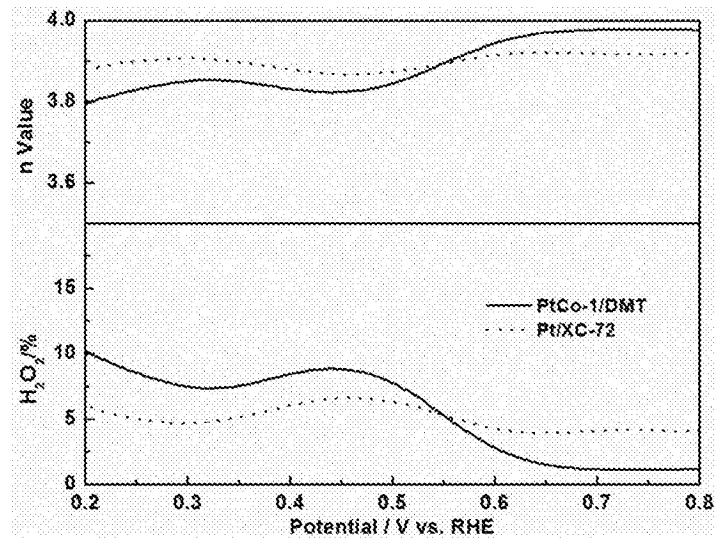


图9

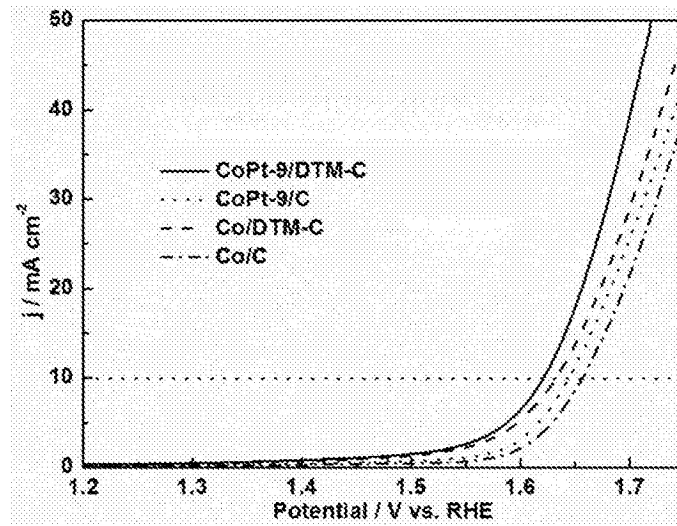


图10

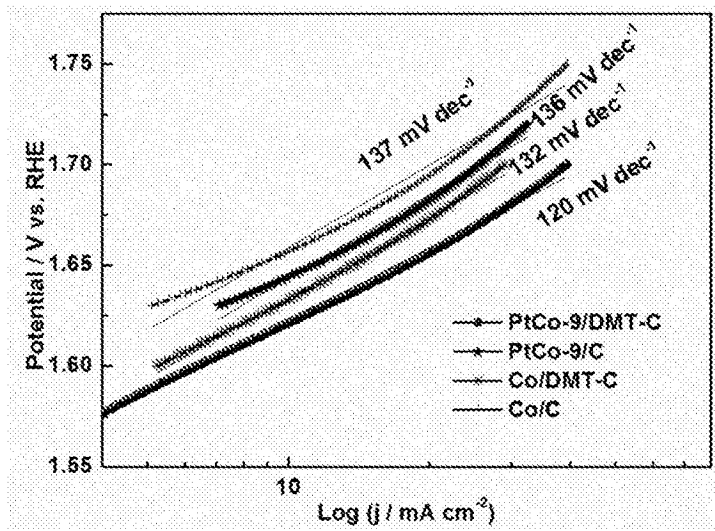


图11

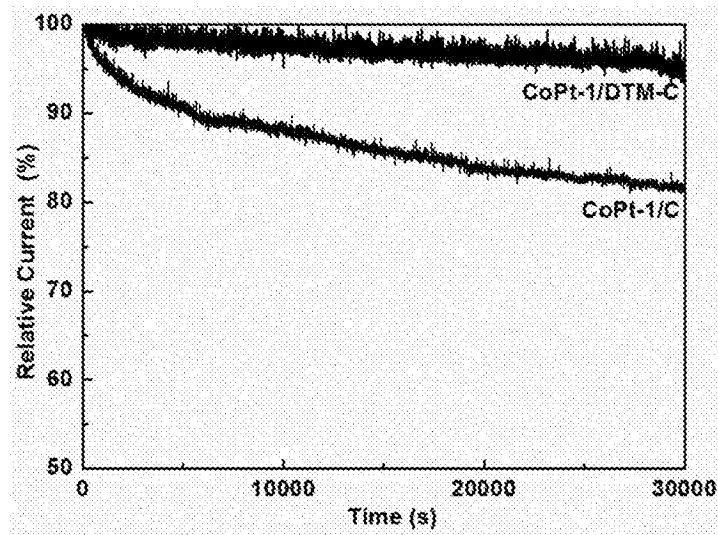


图12

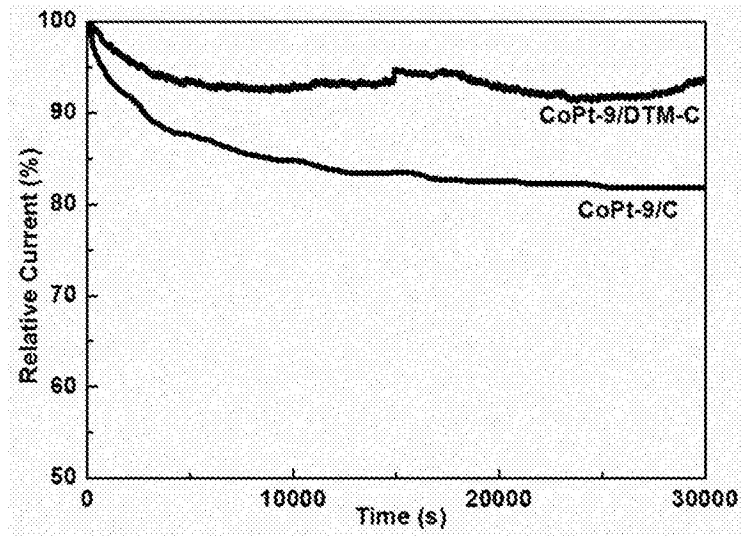


图13