



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119852425 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202411840792.3

(22) 申请日 2024.12.13

(71) 申请人 上海空间电源研究所

地址 200245 上海市闵行区东川路2965号

(72) 发明人 高少杰 邓呈维 董伟 姬峰

周世豪 刘勇

(74) 专利代理机构 上海元好知识产权代理有限公司

公司 31323

专利代理师 贾慧琴 包姝晴

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

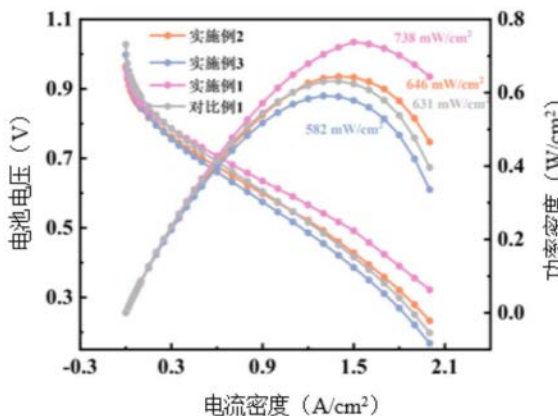
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种燃料电池用三元有序合金催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种燃料电池用三元有序合金催化剂及其制备方法,该方法包含:步骤1,将炭黑分散于水醇溶液和表面活性剂,得到炭黑溶液;步骤2,分别配制铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液;步骤3,混合所述炭黑溶液、铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液,通入还原气体进行热还原,得到三元有序合金催化剂;所述热还原的温度为700°C-1000°C,时间为0.5h-2h。采用上述方法制备的三元有序合金催化剂有序度高,能够大幅减缓金属的溶出,且活性和稳定性高,有助于提高燃料电池的性能。



1. 一种燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包含:
步骤1,将炭黑分散于水醇溶液和表面活性剂,得到炭黑溶液;
步骤2,分别配制铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液;
步骤3,混合所述炭黑溶液、铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液,通入还原气体进行热还原,得到三元有序合金催化剂;所述热还原的温度为700°C-1000°C,时间为0.5h-2h。
2. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,所述铂前驱体至少包括 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_4 、氯铂酸铵、乙酰丙酮铂中的一种或多种;所述钴前驱体至少包括氯化钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或多种;所述镧系元素前驱体为镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铊、铋、铋前驱体中的任意一种。
3. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,铂原子、钴原子和镧系原子的摩尔比例为(1-3):
(0.25-4):(1-1.5)。
4. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤1中,水醇溶液中水与无水乙醇的体积比为(1-2):(1-3),所述炭黑与水醇溶液的质量比为(1-2):(1-3)。
5. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,在所述步骤1之前,还包含用硫酸刻蚀所述炭黑,所述炭黑与硫酸的质量比为(1-1.5):(1-2),刻蚀时间为12h-14h。
6. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤1中,所述表面活性剂至少包括曲拉通X-114、曲拉通X-100、曲拉通X-45、十二烷基硫酸钠、吐温-20中的一种或多种。
7. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,混合的方法包含超声和搅拌,超声时间为60min-180min,搅拌时间为10h-15h。
8. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,在通入还原气体之前还包含去除溶剂;所述去除溶剂的方法为冻干、自然风干、烘干、水浴蒸发、旋转蒸发或油浴蒸发中的任意一种。
9. 如权利要求1所述的燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,还原气体为氮氢混合气、氩氢混合气中的任意一种。
10. 一种根据权利要求1-9中任意一项所述的制备方法得到的燃料电池用三元有序合金催化剂。

一种燃料电池用三元有序合金催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料技术领域,具体涉及一种燃料电池用三元有序合金催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧气还原反应(ORR)是质子交换膜燃料电池(PEMFC)中的关键反应之一,ORR作为主要的阴极反应,负责将氧气还原成水或其他含氧化物,同时释放电子,这些电子随后可以用于产生电力。碳负载的Pt纳米颗粒(Pt/C)催化剂是PEMFC中应用最广泛的阴极催化剂,然而,在PEMFC的酸性工作环境中,Pt纳米颗粒容易发生溶解和迁移,导致活性位点的丧失,使Pt/C催化剂活性/耐久性较差,且Pt在地壳中的储量稀少,价格高昂,导致Pt/C催化剂成本占据整个燃料电池成本的50%以上,阻碍了PEMFC的大规模生产和应用。

[0003] 在过去的十年中,将Pt与其他过渡金属(以下记作“M”)如Fe、Co、Ni和Cu等进行合金化,使得d轨道电子的能量降低,减弱催化剂表面与氧气还原反应(ORR)中间体(如OH*, O*, OOH*等)的吸附强度,显著提高了阴极催化剂的活性并减少了Pt的使用。在无序面心立方固溶结构中,M和Pt随机分布,M电化学稳定性较差,在合金表面的活性高于Pt,使得M在电化学反应中更容易参与反应,从而导致在实际使用过程中M容易溶出,降低催化剂的活性和稳定性。而在有序金属间结构(如四方L10或立方L12结构)中,M和Pt按照特定的化学计量比和高度有序的方式排列,具有较强的原子间相互作用,可以大幅减缓M的溶出,从而显著提高催化剂的活性和稳定性。CN116404182A公开了一种低铂三元合金催化剂及其制备方法,但其合成过程复杂,且合成了无序固溶合金,在实际使用过程中,合金中的金属会逐渐溶出,致使膜电极性能严重衰减。

[0004] 因此,提高合金的有序度可以大幅减缓金属的溶出,提高催化剂的活性和稳定性,从而提高燃料电池的性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的是通过向铂钴二元有序合金催化剂中掺杂镧系元素,提高有序度,抑制金属的溶出,解决催化剂的活性和稳定性降低的问题。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种燃料电池用三元有序合金催化剂的制备方法,该方法包含:

[0007] 步骤1,将炭黑分散于水醇溶液和表面活性剂,得到炭黑溶液;

[0008] 步骤2,分别配制铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液;

[0009] 步骤3,混合所述炭黑溶液、铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液,通入还原气体进行热还原,得到三元有序合金催化剂;所述热还原的温度为700°C-1000°C,时间为0.5h-2h。

[0010] 可选地,所述步骤2中,所述铂前驱体至少包括 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_4 、氯铂酸铵、乙酰丙酮铂中的一种或多种;所述钴前驱体至少包括氯化钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或多种;所

通入还原气体进行热还原,得到三元有序合金催化剂;所述热还原的温度为700°C-1000°C,时间为0.5h-2h。

[0038] 混合炭黑溶液、铂前驱体溶液、钴前驱体溶液和镧系元素前驱体溶液后开始搅拌,搅拌时间为10h-15h,搅拌的目的是使前驱体溶液与炭黑溶液混合更完全,更有利于后续前驱体在炭黑上的负载。搅拌完成后,去除溶剂并通入还原气体进行热还原。

[0039] 一些实施例中,去除溶剂的方法为冻干、自然风干、烘干、水浴蒸发、旋转蒸发或油浴蒸发中的任意一种。

[0040] 一些实施例中,还原气体为氮氢混合气、氩氢混合气中的任意一种。热还原得到的三元有序合金催化剂按照高度有序的方式排列,有序度高;三种金属原子有序占据晶格中的相应格点使得金属间形成更加稳定的化学键,相互作用增强,从而大幅减缓金属的溶出,三元有序合金催化剂的活性和稳定性得以提高。

[0041] 对比例1和实施例1-3中的硫酸、六水合氯铂酸、六水合硝酸钴、硝酸铈均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。配制方法如下:取2.72ml硫酸(18.4mol/L)溶于1L水中得到0.05mol/L硫酸,取20mg六水合氯铂酸溶于1ml水中得到20mg/ml六水合氯铂酸溶液,取20mg六水合硝酸钴溶于1ml水中得到20mg/ml六水合硝酸钴溶液,取10mg硝酸铈溶于1ml水中得到10mg/ml硝酸铈溶液。

[0042] 对比例1

[0043] 将30mg碳黑置于30ml硫酸(0.05mol/L)中超声60min,放置在60°C烘箱中刻蚀12h,离心洗涤后放置于真空干燥箱中干燥。取20mg干燥后的炭黑置于20ml水醇溶液超声60min后加入5mg曲拉通X-114,磁力搅拌10h后得到炭黑溶液。然后向炭黑溶液中依次加入0.734ml六水合氯铂酸溶液(20mg/ml)和0.084ml六水合硝酸钴溶液(20mg/ml),磁力搅拌12h后采用旋转蒸发的方法去除溶剂,最后在氩氢混合气下管式炉内900°C热还原2h,降温后得到二元有序合金催化剂。

[0044] 实施例1

[0045] 将30mg碳黑置于30ml硫酸(0.05mol/L)中超声60min,放置在60°C烘箱中刻蚀12h,离心洗涤后放置于真空干燥箱中干燥。取20mg干燥后的炭黑置于20ml水醇溶液超声60min后加入5mg曲拉通X-114,磁力搅拌10h后得到炭黑溶液。然后向炭黑溶液中依次加入0.734ml六水合氯铂酸溶液(20mg/ml)、0.084ml六水合硝酸钴溶液(20mg/ml)和0.068ml硝酸铈溶液(10mg/ml),磁力搅拌12h后采用旋转蒸发的方法去除溶剂,最后在氩氢混合气下管式炉内900°C热还原2h,降温后得到三元有序合金催化剂。如图1所示,为三元有序合金颗粒的形貌图片。

[0046] 实施例2

[0047] 三元有序合金催化剂的制备方法同实施例1,只是将六水合硝酸钴溶液(20mg/ml)和硝酸铈溶液(10mg/ml)的添加量替换为0.269ml和0.220ml。

[0048] 实施例3

[0049] 三元有序合金催化剂的制备方法同实施例2,只是将热还原温度替换为1000°C。

[0050] 图2为对比例1和实施例1-3的XRD衍射图(其中,b为a的局部放大图),与标准卡片对比,实施例1-2的特征衍射峰发生了偏移,表明铈原子掺杂成功,实施例3表明在700°C-1000°C下,仅改变热还原温度,不影响特征衍射峰,铈原子掺杂成功。

[0051] 实施例4

[0052] 采用三电极体系的电化学工作站,表征三元有序合金催化剂的氧还原活性。三元有序合金催化剂为工作电极,铂为对电极,饱和Ag/AgCl为参比电极,电解液为0.1M HClO₄溶液。采用循环伏安曲线测试对催化剂进行氧还原活性测试,在氮气饱和的0.1M HClO₄溶液中,对+0.05至+1.00V(与可逆氢电极相比)的电势范围进行循环伏安法扫描,扫描速率为50mV s⁻¹,得到电化学活性面积(如图3中的b所示),再采用线性伏安曲线测试可以进一步得到质量活性和比活性(如图3中的a所示)。通过Koutecky-Levich方程以及投料中的铂载量可以计算得到质量活性、比活性以及电化学活性面积等催化剂的本征活性参数。经计算得到,实施例1的三元有序合金催化剂的质量活性为0.57A/mg,比活性为1.18mA/cm²,电化学活性面积为48.5m²/g;实施例2的三元有序合金催化剂的质量活性为0.24A/mg,比活性为0.35mA/cm²,电化学活性面积为68.91m²/g;实施例3的三元有序合金催化剂的质量活性为0.197A/mg,比活性为0.221mA/cm²,电化学活性面积为89.47m²/g;对比例1的二元有序合金催化剂的质量活性为0.105A/mg,比活性为0.035mA/cm²,电化学活性面积为84.67m²/g;表明当铂原子、钴原子和铈原子的摩尔比例适宜时,三元有序合金催化剂具有较佳的质量活性、比活性和电化学活性面积。

[0053] 实施例5

[0054] 采用三电极体系的电化学工作站,表征实施例1的三元有序合金催化剂的稳定性。三元有序合金催化剂为工作电极,铂为对电极,饱和Ag/AgCl为参比电极,电解液为0.1M HClO₄溶液。通过线性伏安曲线测试对催化剂进行稳定性测试,在氧气饱和的0.1M HClO₄溶液中,对+0.6至+1.10V(与可逆氢电极相比)的电势范围进行线性伏安法扫描,扫描速率为100mV s⁻¹,共扫描20000圈。如图4所示,随着电位差的增大,电流密度逐渐增大,但不同扫描圈数下的差异较小,表明实施例1的三元有序合金催化剂稳定性较好。

[0055] 实施例6

[0056] 将三元有序合金催化剂作为低温质子交换膜燃料电池的阴极催化剂测试燃料电池的功率密度。阳极为20%Pt/C催化剂,阴极为三元有序合金催化剂,阳极和阴极的铂载量分别为0.1和0.2mg/cm²,电池温度为60°C,阳极和阴极侧背压均为100kPa。如图5所示,电流密度与电池电压的乘积为功率密度,对比例1和实施例1-3的质子交换膜燃料电池的峰值功率密度分别为631mW/cm²、738mW/cm²、646mW/cm²、582mW/cm²,功率密度相差不大,表明采用本实施例的方法制备的三元有序合金催化剂作为质子交换膜燃料电池的阴极催化剂具有良好的应用前景。

[0057] 综上所述,本发明向铂钴二元有序合金催化剂中掺杂镧系元素形成三元有序合金催化剂,镧系元素改变铂钴体系的压缩应变,从而影响铂、钴和镧系元素的电子结构,使三者按照高度有序的方式排列,提高有序度;三种金属原子有序占据晶格中的相应格点使得金属间形成更加稳定的化学键,相互作用增强,从而大幅减缓钴和镧系元素的溶出,有助于提高三元有序合金催化剂的活性和稳定性。将三元有序合金催化剂作为质子交换膜燃料电池的阴极催化剂,能够提高燃料电池的功率密度,从而提高燃料电池的性能。

[0058] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

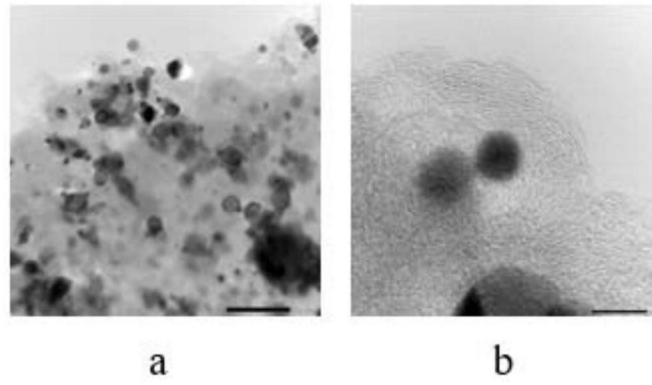


图1

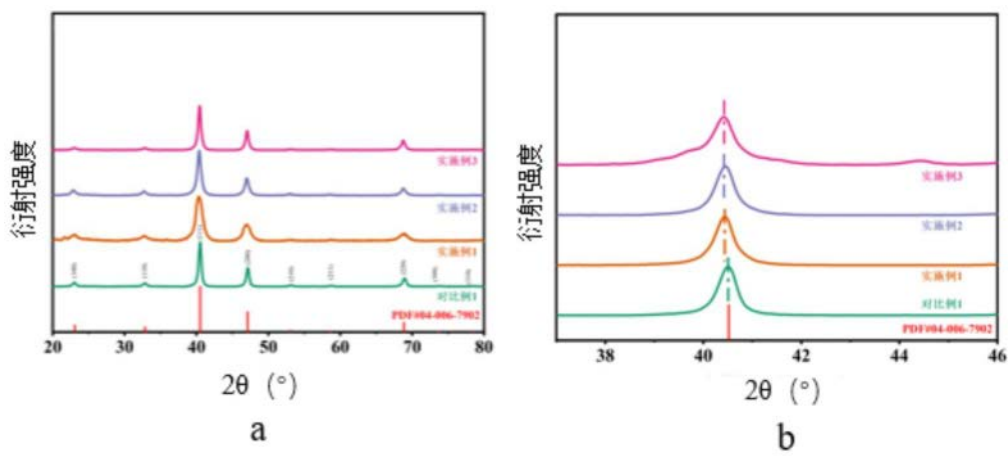


图2

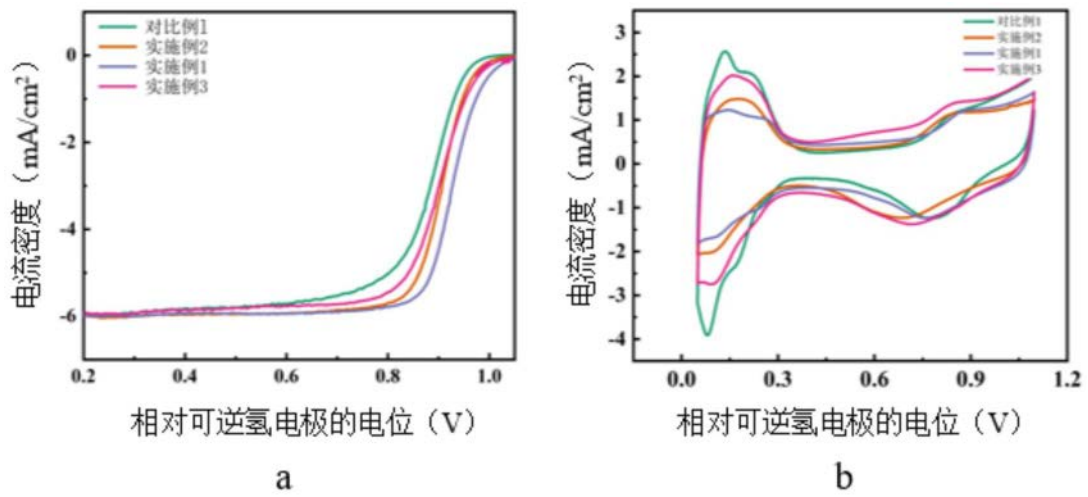


图3

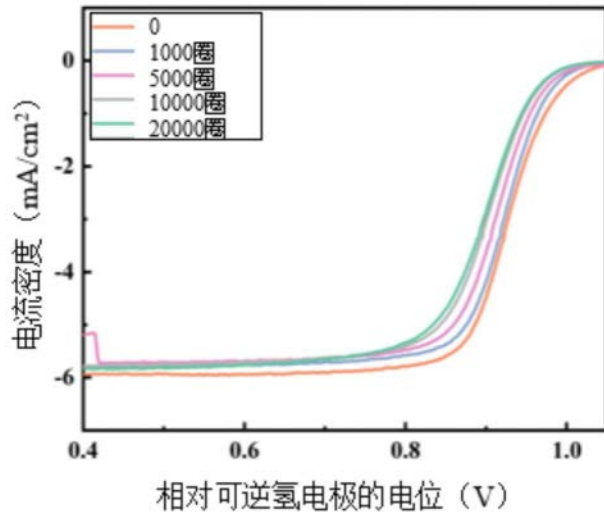


图4

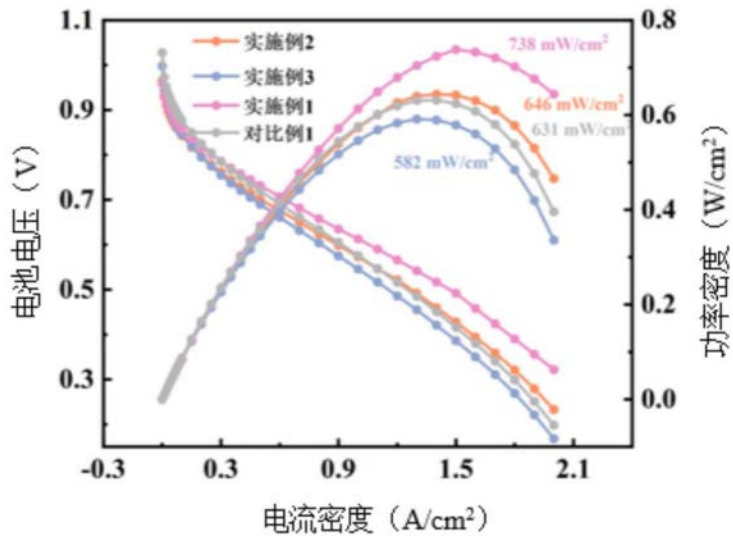


图5