



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103560257 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201310580934. 2

(22) 申请日 2013. 11. 18

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

专利权人 上海问鼎环保科技有限公司

上海问鼎水处理工程有限公司

(72) 发明人 朱以华 张建鹏 苏云鹤 杨晓玲
周颖

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 胡红芳

(51) Int. Cl.

H01M 4/90(2006. 01)

B01J 27/24(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102091661 A, 2011. 06. 15,

CN 101880040 A, 2010. 11. 10, 全文.

CN 1810375 A, 2006. 08. 02, 全文.

JP 2010-247030 A, 2010. 11. 04, 全文.

CN 102698755 A, 2012. 10. 03, 全文.

Jingchun Jia, et al.. A novel structural design of CNx-Fe3O4 as support to immobilize Pd for catalytic oxidation of formic acid. 《Catalysis Communications》. 2011, 全文.

Tongjie Yao, et al.. Preparation of yolk/shell Fe3O4@ - polypyrrole composites and their applications as catalyst supports. 《Chemical Engineering Journal》. 2013, 全文.

Tongjie Yao, et al.. Preparation of acid - resistant core/shell Fe3O4@ C materials and their use as catalyst supports. 《Carbon》. 2012, 全文.

审查员 林娟

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原
催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂及其制备方法, 该催化剂中氮与碳的原子比为0~0.1:1, 四氧化三铁占催化剂总量的质量分数为5~50wt%, 并且, 四氧化三铁颗粒的粒径为5~500nm; 催化剂中氮的含量不为0。本申请通过先溶剂热后高温煅烧的方法原位制备含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳杂化材料, 克服了现有技术中四氧化三铁与氮掺杂碳复合难的问题; 此外, 形成的四氧化三铁纳米粒子与氮掺杂碳材料之间产生了协同耦合作用, 大大提高了氧还原反应催化活性; 该方法成本低廉, 制备过程简单易行。在碱性电解液中, 本发明的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂与商用 Pt/C 催化剂相比, 氧还原催化活性相当, 但氧还原催化稳定性更佳。

CN 103560257 B

1. 一种含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,包含如下步骤:

(1) 将吡咯单体和三氯化铁溶于无水乙醇中,超声搅拌 0.1 ~ 2 小时后形成均匀混合液;其中,吡咯单体、三氯化铁和无水乙醇的质量体积比为吡咯单体:三氯化铁:无水乙醇 = 10 ~ 1000mg : 10 ~ 1000mg : 10 ~ 500mL;

(2) 将步骤(1)所得混合物转入高压反应釜中,于 100 ~ 200℃条件下反应 4 ~ 20 小时,待体系自然冷却至室温,离心分离,并用无水乙醇洗涤,40 ~ 100℃条件下干燥 8 ~ 24 小时,得到含铁中间物掺杂的聚吡咯粉末;

(3) 将步骤(2)所得的含铁中间物掺杂的聚吡咯粉末在氩气氛围中于 600 ~ 1200℃下高温热解,并保温 1 ~ 5 小时,然后自然冷却到室温,得到所述的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂;

所述催化剂中氮与碳的原子比为 0 ~ 0.1 :1,所述四氧化三铁占所述催化剂总量的质量分数为 5 ~ 50wt%,并且,所述四氧化三铁颗粒的粒径为 5 ~ 500nm;所述催化剂中氮的含量不为 0。

一种含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池领域的催化剂研究,具体涉及一种含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧还原反应是燃料电池和金属空气电池等可持续能源装置中非常关键的过程。迄今为止,铂基催化剂被认为是催化活性最高的氧还原催化剂。然而,铂基催化剂高昂的价格、有限的资源以及较差的稳定性,使得它难以成为能够广泛应用的氧还原催化剂。因此开发高效非铂催化剂成为了人们的研究热点。

[0003] M-N/C 类催化剂(M 表示非贵金属,N 表示氮,C 表示碳)材料被认为是一种具有低成本、高稳定性的可替代铂基催化剂的氧还原反应催化剂。氮原子的引入可以赋予碳材料独特的电子特性,从而大大提高氧还原反应活性位点的产生(Science2009, 323, 760;Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 11496.)。这一类催化剂中,尤其是碳载金属聚吡咯(PPy)类氧还原催化剂的研究最为集中。如中国发明专利(公开号 CN102451727A)公开了一种 M-N/C 类催化剂的制备与应用,将钴盐与聚吡咯直接浸渍,使 Co 与 Ppy 上的 N 作用形成催化中心后,再高温热处理使得 Ppy 发生热分解形成碳骨架。得到的 Co-N/C 催化剂,由于 Co 与 N 的配位效率高,单位质量催化剂的催化活性得以提高。在此基础上,中国发明专利(公开号 CN102790223A)公开了一种碳载多金属聚吡咯类氧还原催化剂及其制备方法,通过加入两种或两种以上的金属前驱体的方法,得到多金属负载的催化剂,较单金属的负载的催化剂(Co-N/C 催化剂或 Fe-N/C 催化剂)活性更高。但是,对于目前的大多数氮掺杂碳材料来说,其氧还原活性距离铂基催化剂仍有一定差距。因此开发新的途径来进一步提高氮掺杂碳材料的氧还原反应活性显得尤为重要。

[0004] 另一方面,过渡金属氧化物(四氧化三钴、锰氧化物等)由于其低成本、资源广泛和环境友好等优点同样被人们当作一种非铂氧还原催化剂进行了广泛的研究(Chem. Mater., 2009, 22, 898;Energ. Environ. Sci., 2012, 5, 5333.)。但是,单纯的过渡金属氧化物由于导电性不佳导致其氧还原反应活性不高。研究表明,将过渡金属氧化物负载于导电性优良的碳材料上可以很好的解决这一问题并进一步提高氧还原反应活性(Chem. Commun., 2012, 48, 1892;ChemSusChem, 2012, 5, 2315;Nano Lett., 2011, 11, 5362.)。中国发明专利(公开号 CN102423705A)公开了一种燃料电池氧还原催化剂及其制备方法,将粒径为 0.1 ~ 600nm 的过渡金属氧化物负载在石墨烯上,以石墨烯取代大环化合物作为载体,降低了成本。中国发明专利(公开号 CN103170334A)公开了一种碳载钴氧化物催化剂及其制备和应用,通过溶剂热反应对碳载体表面进行修饰,室温下负载过渡金属氧化物,得到的催化剂,氧还原反应效率高,成本低。

[0005] 为了进一步得到具有更加优异的氧还原反应活性的杂化材料氧还原催化剂,中国发明专利(CN102974380A)公开了一种铁、氮共掺杂炭黑催化剂及其制备方法,使用球磨技

术和高温处理相结合的方法,将铁、氮原子掺杂进入炭黑的层状结构中,形成铁、氮共掺杂炭黑催化剂。其氧还原起始电位和半波电位比商用铂基催化剂要高很多,也比已有的碳为载体的氧还原催化剂的氧还原活性要高。

[0006] 目前,经检索,研究过渡金属氧化物及氮掺杂碳杂化材料氧还原反应活性的报道并不多,并且都只是针对的钴锰氧化物,未见涉及基于铁氧化物,尤其是含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳杂化材料的研究。这可能是因为四氧化三铁与氮掺杂碳的复合比较困难,且单纯的四氧化三铁纳米粒子与氮掺杂碳材料物理混合后所得的杂化材料氧还原反应活性比较差。

发明内容

[0007] 本发明的目的是克服现有技术存在的缺点,提供一种具有较高催化活性的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂及其制备方法,其作为氧还原催化剂具有与铂相当的催化活性和比铂更高的催化稳定性。具体技术方案如下:

[0008] 一种含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂,所述催化剂中氮与碳的原子比为 $0 \sim 0.1 : 1$,所述四氧化三铁占所述催化剂总量的质量分数为 $5 \sim 50\text{wt}\%$,并且,所述四氧化三铁颗粒的粒径为 $5 \sim 500\text{nm}$;所述催化剂中氮的含量不为0。

[0009] 上述含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂的制备方法,包含如下步骤:

[0010] (1)将吡咯单体和三氯化铁溶于无水乙醇中,超声搅拌 $0.1 \sim 2$ 小时后形成均匀混合液;其中,吡咯单体、三氯化铁和无水乙醇的质量体积比为吡咯单体:三氯化铁:无水乙醇= $10 \sim 1000\text{mg} : 10 \sim 1000\text{mg} : 10 \sim 500\text{mL}$;

[0011] (2)将步骤(1)所得混合物转入高压反应釜中,于 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 条件下反应 $4 \sim 20$ 小时,待体系自然冷却至室温,离心分离,并用无水乙醇洗涤, $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $8 \sim 24$ 小时,得到含铁中间物掺杂的聚吡咯粉末;

[0012] (3)将步骤(2)所得的含铁中间物掺杂的聚吡咯粉末在氩气氛围中于 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下高温热解,并保温 $1 \sim 5$ 小时,然后自然冷却到室温,得到所述的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳氧还原催化剂。

[0013] 本发明的优点在于:通过先溶剂热后高温煅烧的方法原位制备出含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳杂化材料,克服了现有技术中四氧化三铁与氮掺杂碳复合难的问题;此外,形成的四氧化三铁纳米粒子与氮掺杂碳材料之间产生了协同耦合作用,大大提高了氧还原反应催化活性;另外,该方法使用的原料普通易得,成本低廉,制备过程简单易行。在碱性电解液中,本发明的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂与商用Pt/C催化剂相比,氧还原催化活性相当,但氧还原催化稳定性更佳。

附图说明

[0014] 图1是实施例1制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂的X射线衍射图(XRD);

[0015] 图2是实施例1制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂的透射电镜图(TEM);

[0016] 图3是实施例1制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂的X射线光电子能

谱图(XPS)；

[0017] 图 4 是线性扫描伏安图,其中：

[0018] 41 为 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂在转速为 1600rpm、扫描速率为 10mV/s 时的线性扫描伏安图；

[0019] 42 为实施例 1 制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂在转速为 1600rpm、扫描速率为 10mV/s 时的线性扫描伏安图；

[0020] 43 为实施例 2 制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂在转速为 1600rpm、扫描速率为 10mV/s 时的线性扫描伏安图；

[0021] 图 5 是时间电流曲线,其中：

[0022] 51 为 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂在转速为 900rpm、电压为 -0.4V、扫描时间为 10000s 的时间电流曲线；

[0023] 52 为实施例 1 制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂在转速为 900rpm、电压为 -0.4V、扫描时间为 10000s 的时间电流曲线。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 将 201.3mg 的吡咯单体、801.9mg 的六水合三氯化铁分别溶于 30mL 无水乙醇,超声混合 40min。所得混合溶液转入 100mL 高压反应釜内,180℃下溶剂热反应 12h。然后自然冷却至室温,用乙醇离心洗涤溶剂热产物 3 次,60℃下干燥 12h。将干燥好的固体样品在氩气气氛中 1000℃下进行高温热解,并保温 4h。然后自然冷却到室温,得到含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂 I。

[0026] 实施例 1 制备的催化剂 I 其 X 射线衍射结果参见图 1。由图 1 可知,实施例 1 制备的催化剂 I,组分中含有碳与四氧化三铁。

[0027] 实施例 1 制备的催化剂 I 的扫描电镜结果参见图 2。由图 2 可知,实施例 1 制备的催化剂 I 中,粒径为 5 ~ 200nm 的四氧化三铁纳米颗粒分布于碳材料片层中。

[0028] 对实施例 1 制备的催化剂 I 进行 X 射线光电子能谱表征,结果参见图 3。由图 3 可知,实施例 1 制备的催化剂 I 中含有碳、氧、铁以及氮元素。

[0029] 对所制备得到的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂的氧还原催化活性的测试方法如下:将 2mg 所制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂与 100 μL 的 5wt%Nafion 乳液和 900 μL 的无水乙醇混合超声 30 分钟,得到分散液;取 10 μL 所述分散液涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极。利用 Ag/AgCl 电极为参比电极、Pt 丝为对电极的三电极体系,在经过氧气饱和的 0.1mol/L KOH 溶液中进行线性扫描伏安测试。转速为 1600rpm,扫描速率为 10mV/s。结果参见图 4 中的 42。

[0030] 由图 4 中的 42 可知,实施例 1 制备的催化剂 I 的氧还原起始电位为 -0.055V,其半波电位为 -0.184V。与 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相比,实施例 1 制备的催化剂的氧还原起始电位仅偏负 31mV。表明实施例 1 制备的催化剂 I 氧还原性能稍弱于 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂(图 4 中的 41)。

[0031] 稳定性测试:在经过氧气饱和的 0.1mol/L KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行计时电流测试。转速为 900rpm,恒电压为 -0.4V,扫描时间为 10000s,结果参见图 5 中的 52。

由图 5 中的 52 可知,实施例 1 制备的催化剂 I 在 10000s 的扫描测试后仍然保持着相对初始电流为 90.4% 的电流响应。与 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂(图 5 中的 51)相比,实施例 1 制备的催化剂 I 的稳定性更好。

[0032] 实施例 2

[0033] 用“将 400mg 的吡咯单体,400mg 的六水合三氯化铁分别溶于 30mL 无水乙醇”取代实施例 1 中的“将 201.3mg 的吡咯单体,801.9mg 的六水合三氯化铁分别溶于 30mL 无水乙醇”,用“将干燥好的固体样品在氩气气氛中 900℃ 下进行高温热解”取代实施例 1 中的“将干燥好的固体样品在氩气气氛中 1000℃ 下进行高温热解”,其余步骤与条件与实施例 1 相同,制备得到含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂 II。

[0034] 对实施例 2 制备的含有四氧化三铁颗粒的氮掺杂碳催化剂 II 的氧还原活性的测试方法同实施例 1。结果表明,实施例 2 制备的催化剂 II 的线性扫描伏安测试结果参见图 4 中的 43,由图 4 中的 43 可知,实施例 2 制备的催化剂氧还原起始电位为 -0.073V,其半波电位为 -0.233V。与 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相比,实施例 2 制备的催化剂 II 的氧还原起始电位仅偏负 49mV,稍弱于 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂。

[0035] 对比例

[0036] 将 2mg 的 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂与 100 μ L 的 5wt%Nafion 乳液和 900 μ L 的无水乙醇混合超声 30 分钟,得到分散液;取 10 μ L 所述分散液涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极。利用 Ag/AgCl 电极为参比电极、Pt 丝为对电极的三电极体系,在经过氧气饱和的 0.1mol/L KOH 溶液中进行线性扫描伏安测试。转速为 1600rpm,扫描速率为 10mV/s,结果参见图 4 中的 41。由图 3 中的 41 可知,对比例中 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂的氧还原起始电位为 -0.024V,其半波电位为 -0.155V,略优于实施例 1 和实施例 2 制备的催化剂 I 和催化剂 II。

[0037] 在经过氧气饱和的 0.1mol/L KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行计时电流测试。转速为 900rpm,恒电压为 -0.4V,扫描时间为 10000s,结果参见图 5 中的 51。由图 5 中的 51 可知,对比例中 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂在 10000s 的扫描测试后保持着相对初始电流为 83.6% 的电流响应,明显差于实施例 1 制备的催化剂 I。

[0038] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明的技术方案所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

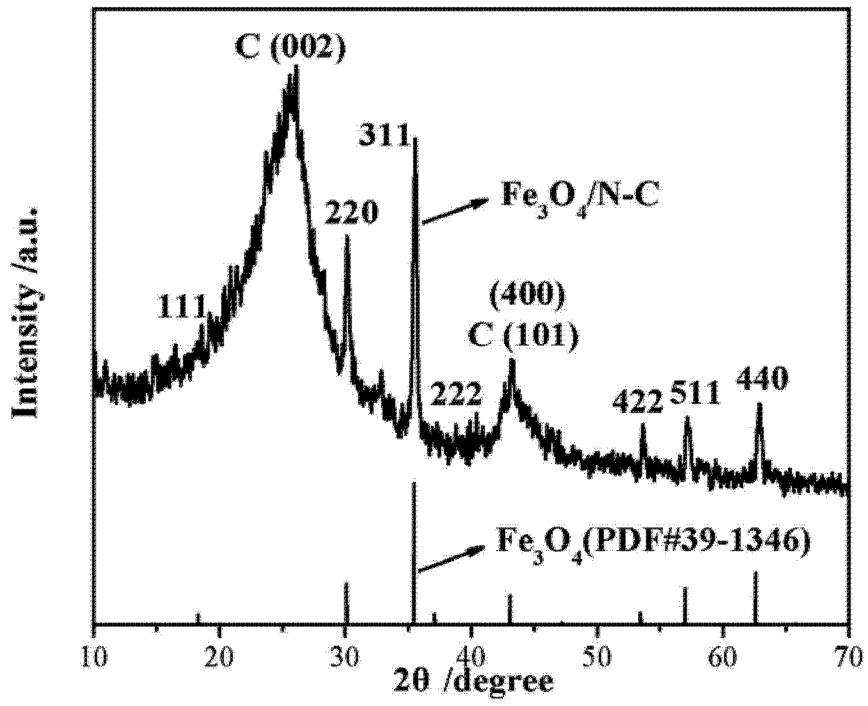


图 1

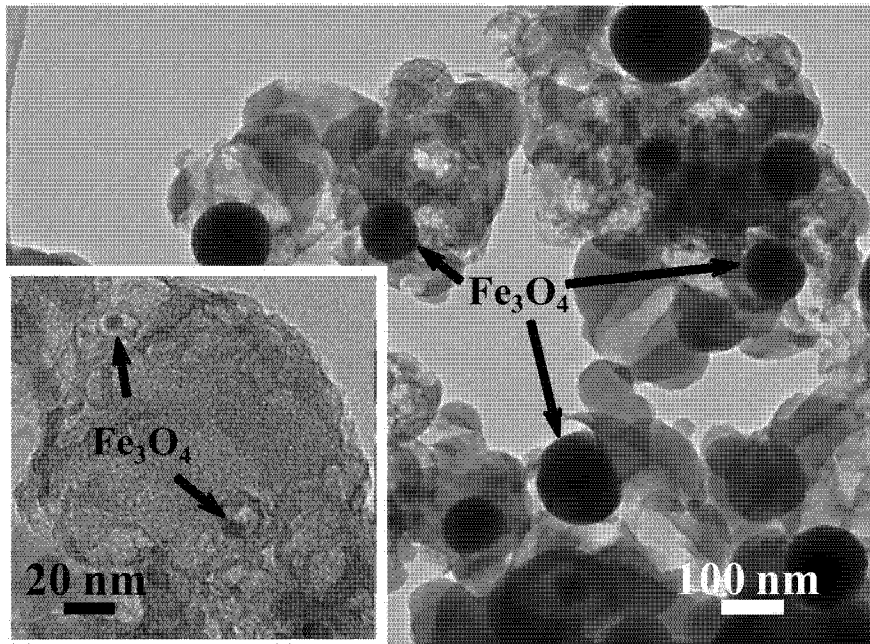


图 2

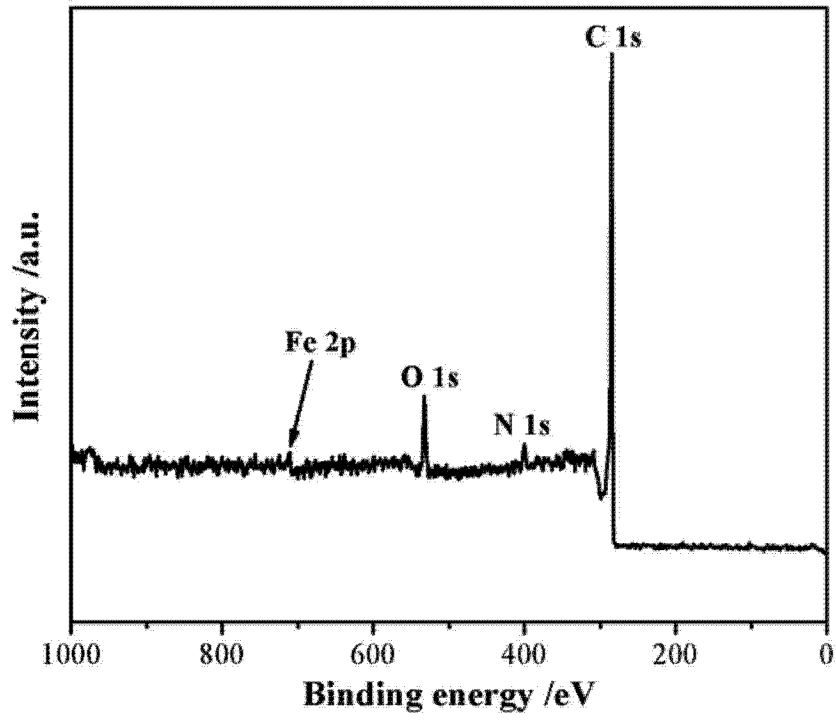


图 3

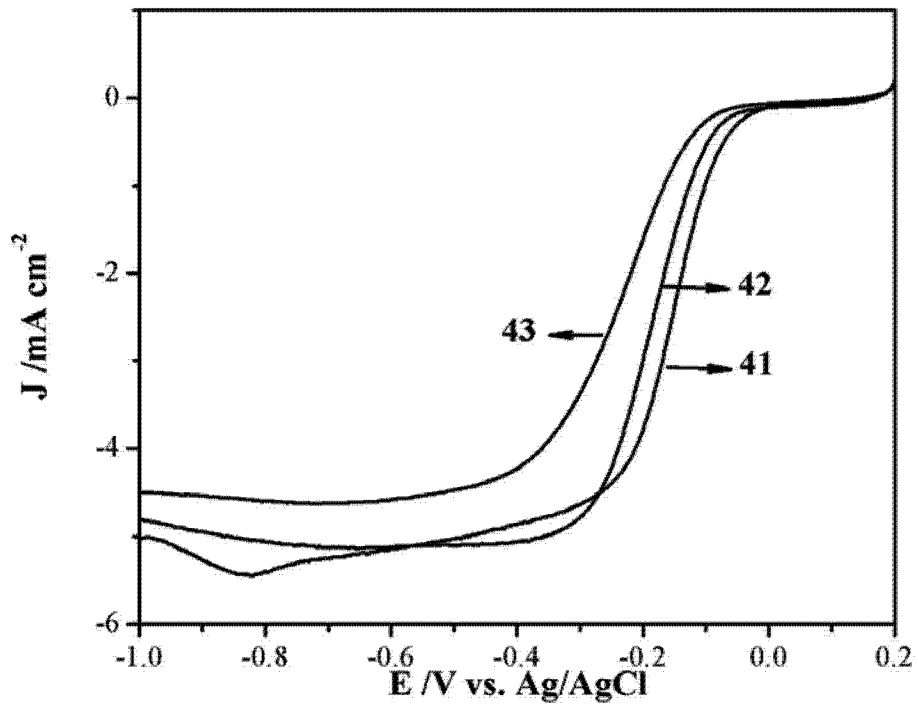


图 4

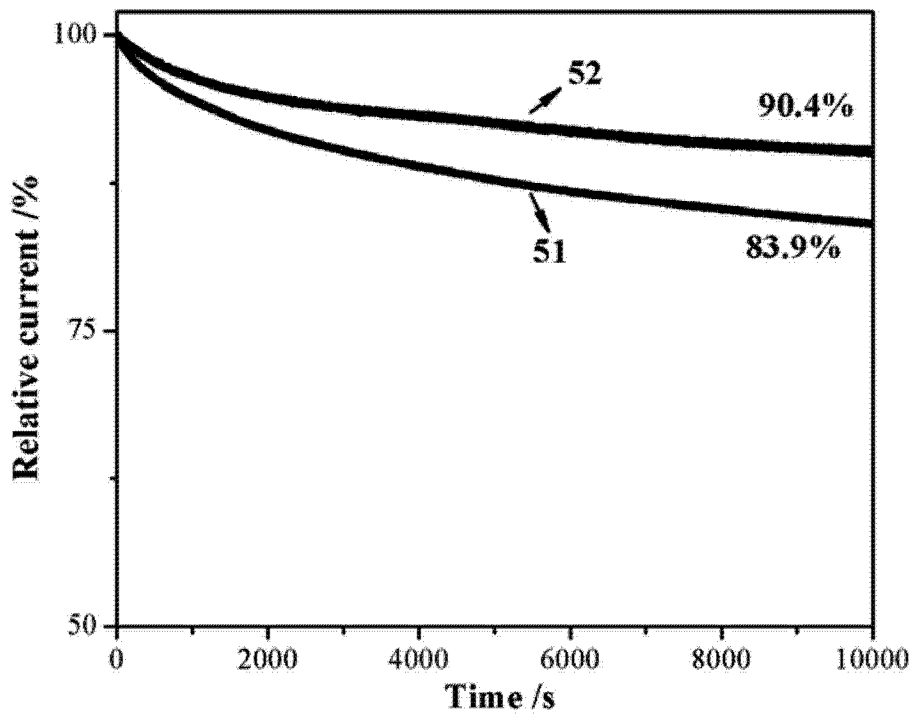


图 5