



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113725450 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 30

(21) 申请号 202110768270.7

(22) 申请日 2021.07.07

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工
路2号

(72) 发明人 宋玉江 吕洋

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

代理人 房艳萍 李馨

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂及其制备和在
一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用

(57) 摘要

本发明属于电催化领域,具体涉及一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂及其制备方法和在一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用。通过控制该电催化剂的组分、尺寸及形貌等,得到具有较好的氧还原/氧析出双效氧电催化剂,该Pt-IrO₂电催化剂制备方法简单、环境友好、制备周期短,易于放大合成,可以应用在电催化领域。

1. 一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) Pt纳米线网的制备:将Pt盐水溶液加入到含有表面活性剂的憎水性溶剂中,并在20-30℃、10-300rpm下搅拌0.5h以上;之后向憎水相中加水稀释,使体系中Pt盐的浓度保持为0.1-10mM,调整转速为500-2000rpm,加入还原剂水溶液,反应5min以上,得到黑色悬浊液;

所述Pt盐水溶液的浓度为0.1-500mM;

所述表面活性剂浓度为0.1-500mM;

所述Pt盐水溶液与含有表面活性剂的憎水性溶剂体积比为0.1-10;

所述还原剂水溶液的浓度为1-5000mM;

所述憎水相与还原剂水溶液体积比为0.1-10;

(2) 向上述悬浊液,加入铱盐水溶液,在70℃以上反应5h以上,离心、干燥后得到Pt-IrO₂双效氧电催化剂;

所述Pt-IrO₂双效氧电催化剂中IrO₂载量为0.1-80wt%。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述Pt盐为氯铂酸、氯亚铂酸、氯铂酸钾、氯亚铂酸钾、氯铂酸钠、氯亚铂酸钠、氯铂酸铵、氯亚铂酸铵的一种或两种以上混合。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、聚环氧乙烯月桂酰醚、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基磺酸钠、硬脂酸钾、油酰基多缩氨基酸钠、十二烷基氨基丙酸钠、月桂基硫酸钠、聚环氧乙烯月桂酰醚、月桂酸失水山梨醇酯、油酸二乙醇酰胺、十二烷基二甲基甜菜碱、十四烷基二甲基磺乙基甜菜碱中的一种或两种以上的混合物。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述憎水溶剂为氯仿、丙酮、甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷、环己酮、四氯化碳、甲基异丁酮、醋酸异丙酯中的一种或二种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述还原剂为硼氢化锂、硼氢化钠、硼氢化钾、抗坏血酸、乙二酸、苹果酸、柠檬酸、葡萄糖、蔗糖中的一种或两种以上混合。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铱盐为氯化铱、氯铱酸、氯铱酸钠、六氯铱酸铵、六氯铱(IV)酸钾、六氯铱(III)酸钾、溴化铱中的一种或两种以上混合。

7. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法制备的Pt-IrO₂双效氧电催化剂。

8. 根据权利要求7所述的Pt-IrO₂双效氧电催化剂,其特征在于,所述Pt-IrO₂双效氧电催化剂为纳米线网结构,纳米线直径为1-5nm。

9. 权利要求7或8所述的Pt-IrO₂双效氧电催化剂在一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用。

一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂及其制备和在一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂及其制备和在一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用,属于电催化领域。

背景技术

[0002] 日益增长的能源需求促使人们对储能和能量转换的电化学技术进行了深入的研究,如一体化再生质子交换膜燃料电池(UR-PEMFC)。UR-PEMFC结合了质子交换膜燃料电池(PEMFC)和质子交换膜水电解池(PEMEC),具有较高的比能量(0.4-1.0kWh/kg),由于消除自放电而具有长期储存能力,同时具有电力输出能力与储能能力等优点被广泛关注。尽管如此,UR-PEMFC仍需进一步改进和优化,以期在能源效率和耐久性方面达到燃料电池和电解槽的水平。目前,UR-PEMFC技术面临的主要挑战是:在放电和充电过程中,氧电极涉及复杂的四电子转移过程,其ORR和OER动力学缓慢,需要使用大量贵金属电催化剂(Pt、Ru、Ir及其氧化物相结合而成)以提高其性能,而贵金属价格昂贵阻碍了UR-PEMFC技术的商业化。因此,开发新型的具有高活性及耐久性的电催化剂迫在眉睫。

[0003] 无载体的Pt黑电催化剂,由于其优异的ORR催化性能及在酸性条件下较好的稳定性受到了研究者的特别关注,但是在OER高的正电位下,Pt易变为氧化物而不适用于OER,性能最好的OER催化剂为RuO₂或IrO₂,因此,早期将商业Pt和IrO₂两种电催化剂进行物理混合应用于氧电极,两种活性组分分散较差,且IrO₂的导电性较差,会导致各个有效组分的利用率低、氧电极可逆性差以及催化剂载量高,不利于UR-PEMFC成本的降低。因此,研发一种新型的Pt-IrO₂双效氧催化剂具有重要意义。中国申请专利(申请号:CN201910559444.1)公开了一种采用静电纺丝法制备Pt-IrO₂纳米线电催化剂,但由于静电纺丝制备的效率较低,且纳米线直径尺寸较大,不利于电催化剂的成本降低。

发明内容

[0004] 本发明提供一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂及其制备和在一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用,是一种纳米线网Pt-IrO₂双效氧电催化剂,纳米线网结构有利于提高Pt的利用效率,进而提高氧还原活性,同时,非晶态IrO₂均匀分散在Pt纳米线网表面,有利于Pt-IrO₂电催化剂氧析出活性位的暴露,该电催化剂的形貌为IrO₂非晶态薄层修饰的Pt纳米线网,且IrO₂分散均匀。

[0005] 本发明的技术方案包括:

[0006] 一种Pt-IrO₂双效氧电催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1)Pt纳米线网的制备:将Pt盐水溶液加入到含有表面活性剂的憎水性溶剂中,并在20-30℃、10-300rpm下搅拌0.5h以上,使含Pt离子的化合物完全转移到憎水性溶剂中;之后向憎水相中加水稀释,使体系中Pt盐的浓度保持为0.1-10mM,调整转速为500-2000rpm,快速加入还原剂水溶液,反应5min以上,得到黑色悬浊液;

- [0008] 所述Pt盐水溶液的浓度为0.1-500mM,优选范围为1-100mM;
- [0009] 所述表面活性剂浓度为0.1-500mM,优选范围为1-100mM;
- [0010] 所述Pt盐水溶液与含有表面活性剂的憎水性溶剂体积比为0.1-10;
- [0011] 所述还原剂水溶液的浓度为1-5000mM,优选范围为50-2000mM;
- [0012] 所述憎水相与还原剂水溶液的体积比为0.1-10;
- [0013] (2)向上述悬浊液中加入铱盐水溶液,在70℃以上反应5h以上,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂双效氧电催化剂;通过控制该电催化剂的组分、尺寸及形貌等,得到具有较好的氧还原/氧析出双效氧电催化剂;
- [0014] 所述的Pt-IrO₂纳米线电催化剂中IrO₂载量为0.1-80wt%,优选范围为0.1-30wt%。
- [0015] 上述技术方案中,进一步地,所述Pt盐为氯铂酸、氯亚铂酸、氯铂酸钾、氯亚铂酸钾、氯铂酸钠、氯亚铂酸钠、氯铂酸铵、氯亚铂酸铵的一种或两种以上混合。
- [0016] 上述技术方案中,进一步地,所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、聚环氧乙烯月桂酰醚、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基磺酸钠、硬脂酸钾、油酰基多缩氨基酸钠、十二烷基氨基丙酸钠、月桂基硫酸钠、聚环氧乙烯月桂酰醚、月桂酸失水山梨醇酯、油酸二乙醇酰胺、十二烷基二甲基甜菜碱、十四烷基二甲基磺乙基甜菜碱中的一种或两种以上的混合物。
- [0017] 上述技术方案中,进一步地,所述憎水溶剂为氯仿、丙酮、甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷、环己酮、四氯化碳、甲基异丁酮、醋酸异丙酯中的一种或二种以上的混合物。
- [0018] 上述技术方案中,进一步地,所述还原剂为硼氢化锂、硼氢化钠、硼氢化钾、抗坏血酸、乙二酸、苹果酸、柠檬酸、葡萄糖、蔗糖中的一种或两种以上混合。
- [0019] 上述技术方案中,进一步地,所述铱盐为氯化铱、氯铱酸、氯铱酸钠、六氯铱酸铵、六氯铱(IV)酸钾、六氯铱(III)酸钾、溴化铱中的一种或两种以上混合。
- [0020] 本发明还涉及保护上述的方法制备的Pt-IrO₂双效氧电催化剂,所述Pt-IrO₂双效氧电催化剂为纳米线网结构,纳米线直径为1-5nm。
- [0021] 本发明还涉及保护上述的Pt-IrO₂双效氧电催化剂在一体化再生质子交换膜燃料电池中的应用。
- [0022] 本发明有益效果:
- [0023] 本发明所制备的Pt-IrO₂纳米线网电催化剂同时具备氧还原和氧析出活性。Pt纳米线网具有较高的电化学活性比表面积,有利于Pt原子利用率的提高,还可使电催化剂相对于分散的颗粒具有良好的电子传输能力,从而使其表现出优异的氧还原性能,此外,IrO₂在Pt纳米线网表面分散均匀,可充分暴露氧析出活性位点,有利于氧析出性能的提高。纳米线网Pt-IrO₂双效氧电催化剂的制备方法简单、环境友好、制备周期短,易于大规模合成,可以应用在电催化领域。

附图说明

- [0024] 图1为实施例1中Pt-IrO₂电催化剂的透射电镜照片。
- [0025] 图2为实施例1中Pt-IrO₂电催化剂在(a)氮气饱和的0.1M HClO₄中循环伏安曲线,(b)氧气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧还原极化曲线。

[0026] 图3为实施例1中Pt-IrO₂电催化剂在氮气饱和的0.1M HClO₄中的氧析出极化曲线。

[0027] 图4为实施例2中(a-b)Pt-IrO₂电催化剂的TEM照片,(c)Pt-IrO₂电催化剂的高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)照片,(d-f)分别为图c中Ir和Pt、以及Pt+Ir的元素分布照片;其中(b)中的插图是Pt-IrO₂纳米线直径尺寸分布柱状图。

[0028] 图5为实施例2中Pt-IrO₂电催化剂在(a)氮气饱和的0.1M HClO₄中循环伏安曲线,(b)氧气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧还原极化曲线。

[0029] 图6为实施例2中Pt-IrO₂电催化剂在氮气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧析出极化曲线。

具体实施方式

[0030] 下面的实施例将对本发明予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0031] 实施例1

[0032] (1)Pt纳米线网的制备:将氯亚铂酸钾(20mM,10mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(145.8mg)的10mL氯仿中,并在25℃下150rpm搅拌1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为2mM,调整转速为1600rpm,快速加入NaBH₄(10mL,300mM)溶液,反应10min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0033] (2)取5mL上述悬浊液,加入氯铱酸钠(62.6μL,20mM)水溶液,在100℃反应12h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

[0034] 图1为实施例1中Pt-IrO₂电催化剂的透射电镜照片,Pt-IrO₂为纳米线网结构。

[0035] 图2为实施例1中Pt-IrO₂电催化剂在(a)氮气饱和的0.1M HClO₄中循环伏安曲线,电化学活性比表面积为29.7m²/g_{Pt},Pt-IrO₂电催化剂在(b)氧气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧还原极化曲线,扫描速率10mV/s,转速为1600rpm,半波电位是0.914V,在0.9V vs.RHE时MA为81.1mA/mg_{Pt}。

[0036] 图3为实施例1中Pt-IrO₂电催化剂在氮气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧析出极化曲线,扫描速率10mV/s,转速为2000rpm,在10mA/cm²的电流密度下电位为1.560V,MA为1038.1mA/mg_{Ir}。

[0037] 实施例2

[0038] (1)Pt纳米线网的制备:将氯亚铂酸钾(20mM,10mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(145.8mg)的10mL氯仿中,并在25℃下150rpm搅拌1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为2mM,调整转速为1600rpm,快速加入NaBH₄(10mL,300mM)溶液,反应10min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0039] (2)取5mL上述悬浊液,加入氯铱酸钠(141μL,20mM)水溶液,在100℃反应12h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

[0040] 图4为实施例2中(a-b)Pt-IrO₂电催化剂的TEM照片,(c)Pt-IrO₂的HAADF-STEM照片,(d)为图c中Ir元素分布照片,(e)为图c中Pt的元素分布照片,(f)为图c中Pt+Ir的元素分布图,图b中的插图是Pt-IrO₂纳米线直径尺寸分布柱状图,Pt-IrO₂纳米线直径为2.6±0.5nm,其HAADF-STEM照片及元素分布图,显示Pt和Ir的分布区域基本重合,IrO₂均匀分散

在Pt纳米线网表面,且纳米线网表面没有颗粒沉积。

[0041] 图5为实施例2中Pt-IrO₂电催化剂在(a)氮气饱和的0.1M HClO₄中循环伏安曲线,电化学活性比表面积为38.3m²/g_{Pt},Pt-IrO₂电催化剂在(b)氧气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧还原极化曲线,扫描速率10mV/s,转速为1600rpm,半波电位是0.914V,在0.9V vs.RHE时MA为92.9mA/mg_{Pt}。

[0042] 图6为实施例2中Pt-IrO₂电催化剂在氮气饱和的0.1M HClO₄中的经过内阻校正后的氧析出极化曲线,扫描速率10mV/s,转速为2000rpm,在10mA/cm²的电流密度下电位为1.540V,MA为1255.1mA/mg_{Ir}。

[0043] 实施例3

[0044] (1) Pt纳米线网的制备:将氯铂酸(20mM,10mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(145.8mg)的10mL氯仿中,并在25℃下150rpm搅拌1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为2mM,调整转速为1600rpm,快速加入乙二醇(10mL,300mM)溶液,反应30min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0045] (2) 取5mL上述悬浊液,加入氯化铱(62.6μL,20mM)水溶液,在100℃反应12h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

[0046] 实施例4

[0047] (1) Pt纳米线网的制备:将氯铂酸(0.1mM,10mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(145.8mg)的10mL氯仿中,并在25℃下200rpm搅拌1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为0.01mM,调整转速为1600rpm,快速加入NaBH₄(10mL,300mM)溶液,反应10min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0048] (2) 取5mL上述悬浊液,加入氯铱酸钠(62.6μL,20mM)水溶液,在120℃反应12h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

[0049] 实施例5

[0050] (1) Pt纳米线网的制备:将氯铂酸(500mM,1mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(145.8mg)的10mL氯仿中,并在25℃下300rpm搅拌1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为10mM,调整转速为1600rpm,快速加入NaBH₄(10mL,300mM)溶液,反应10min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0051] (2) 取5mL上述悬浊液,加入氯铱酸钠(8.701mL,20mM)水溶液,在70℃反应5h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

[0052] 实施例6

[0053] (1) Pt纳米线网的制备:将氯铂酸(500mM,1mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(145.8mg)的10mL氯仿中,并在25℃下200rpm搅拌1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为10mM,调整转速为1600rpm,快速加入NaBH₄(1000mM,1mL)溶液,反应10min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0054] (2) 取5mL上述悬浊液,加入氯铱酸钠(8.701mL,20mM)水溶液,在70℃反应5h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

[0055] 实施例7

[0056] (1) Pt纳米线网的制备:将氯铂酸(0.1mM,10mL)水溶液加入到含有十六烷基三甲

基溴化铵 (145.8mg) 的10mL氯仿中,并在25℃下200rpm 1h,使含Pt离子的化合物完全转移到氯仿中,然后取氯仿相,加水稀释,使体系中Pt的浓度保持为0.01mM,调整转速为1600rpm,快速加入硼氢化钾 (1.5mM,10mL) 溶液,反应10min,反应体系逐渐变为黑色悬浊液,留存备用;

[0057] (2) 取5mL上述悬浊液,加入氯化铱 (141 μ L,20mM) 水溶液,在100℃反应12h,然后离心、干燥后得到Pt-IrO₂纳米线网(电催化剂)。

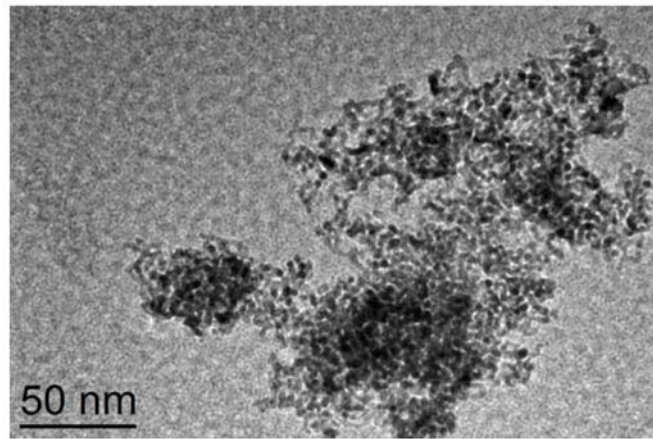


图1

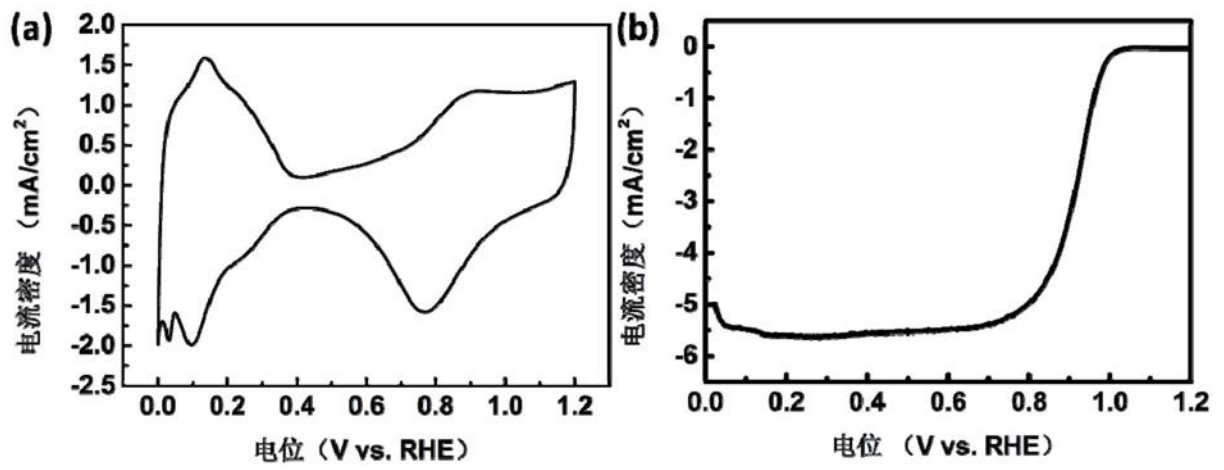


图2

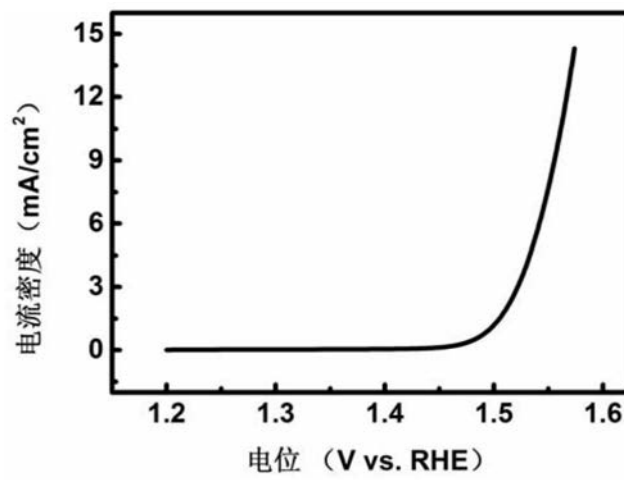


图3

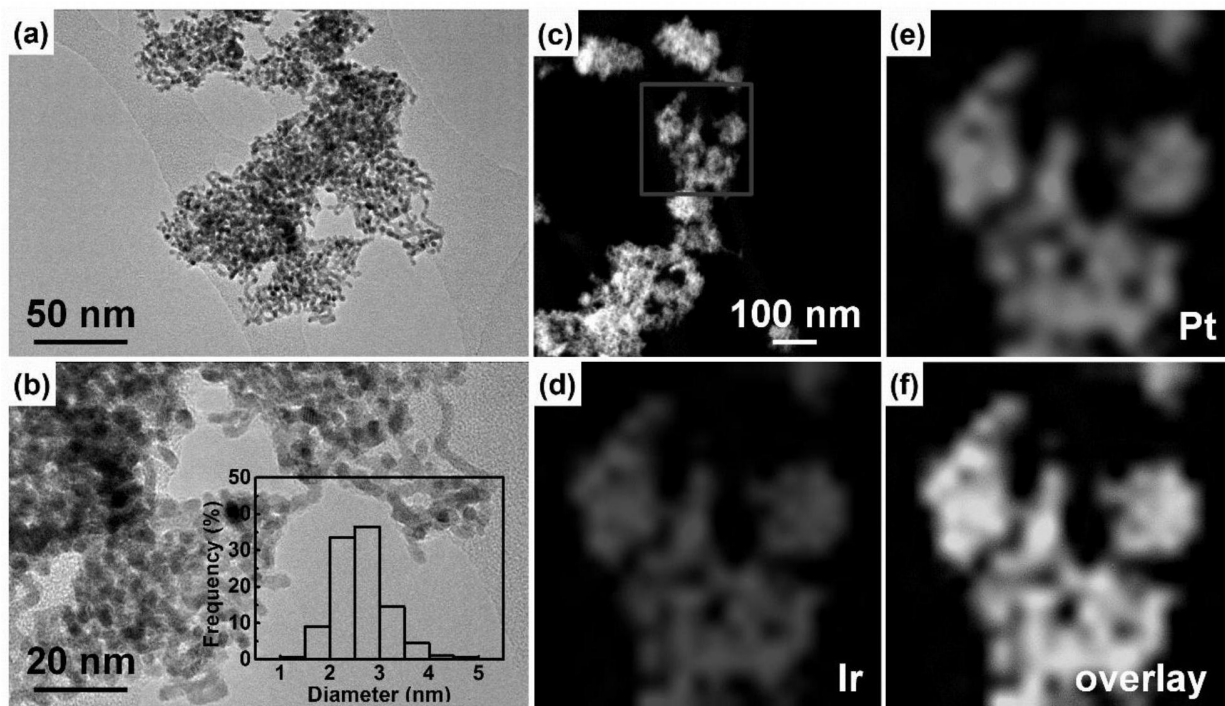


图4

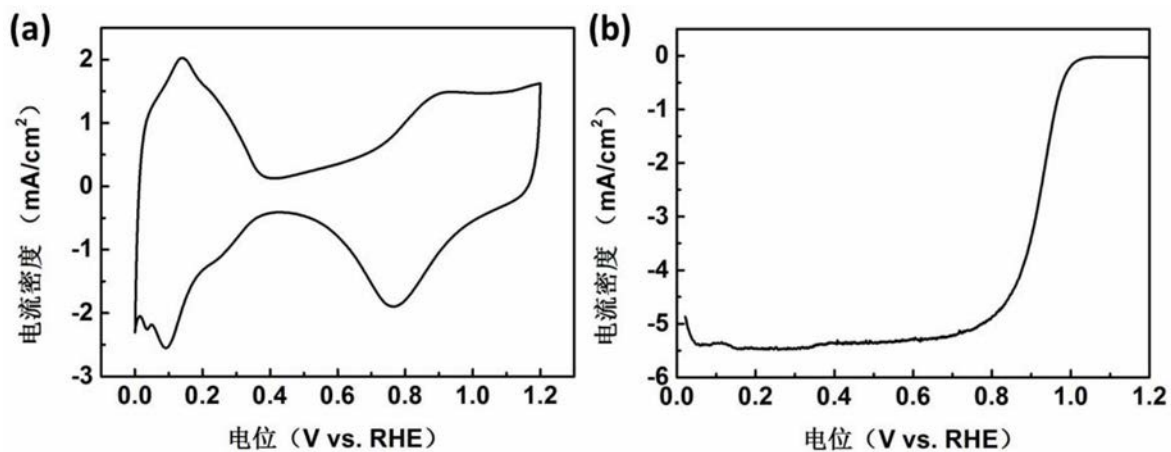


图5

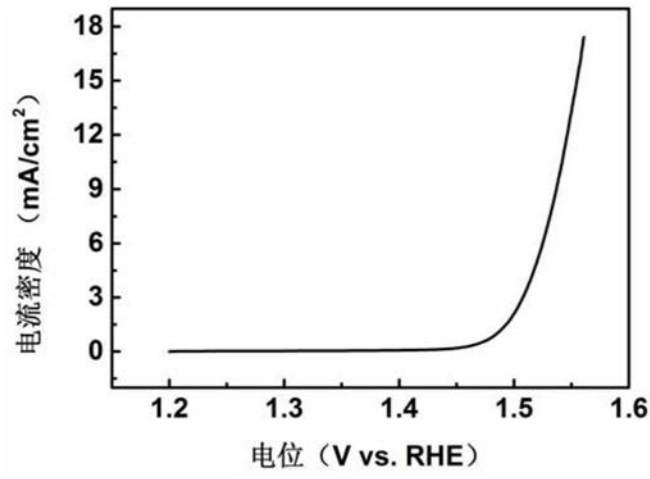


图6