



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112751047 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(21) 申请号 202110058411.6

(22) 申请日 2021.01.16

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72) 发明人 黄慧慧 吴爱民 黄昊

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 刘秋彤 梅洪玉

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

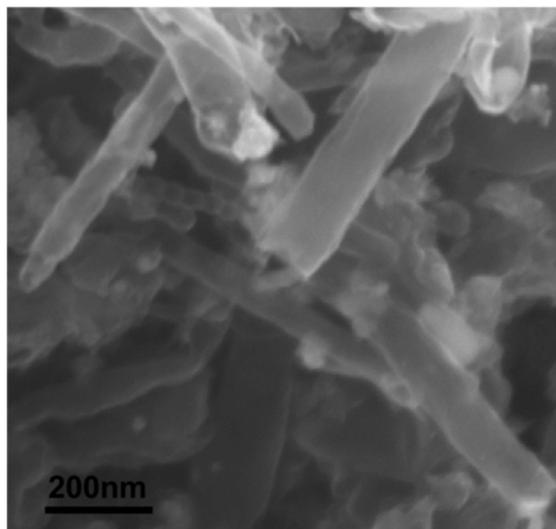
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明属于纳米材料制备领域,提供了一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂、制备方法及应用。发明采用廉价的铁的氧化物、富含氮碳的氰胺类药品为实验原材料,利用球磨法按照一定质量比混合这些前驱体后在半封闭环境下于流动惰性气体氛围下热解,经过酸洗纯化干燥后得到了在碱性电解液中表现出很高的氧还原催化活性的铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂,材料可应用于燃料电池及金属-空气电池领域。与以往铁氮共掺杂碳基催化剂合成过程中需使用大量有机溶剂混匀铁盐及氮碳前驱体且需二次热解的过程相比,该发明创新的以铁的氧化物取代了铁盐,用简易的球磨法混合物料,用半封闭环境下的两步热解法实现了产物有效的铁氮共掺杂,减少了资源的浪费。



1. 一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1: 将铁的氧化物、富含氮碳的氰胺类药品通过球磨法按照一定的质量比混合均匀得到前驱体粉末;

S2: 将混合均匀的前驱体粉末置于热解装置中,使样品在半封闭状态下于流动惰性气体氛围中在不同温度下分两步热解,得到碳化后的黑色粉末;

S3: 将黑色粉末样品进行酸洗纯化,真空干燥后即可得到铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,铁的氧化物为三氧化二铁、四氧化三铁中的一种;所述富含氮碳的氰胺类药品为三聚氰胺、双氰胺、尿素中的一种或两种以上组合;所述铁的氧化物、富含氮碳的氰胺类药品的质量比为1: (1~10)。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,采用球磨法混合物料时,球磨机的转速为100-300rpm/min,研磨时间为30-120min。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,热解装置中装热解样品的瓷舟必须带非密封盖,保证热解过程的半封闭氛围;所述的惰性气体为氮气或氩气。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,热解过程的升温速度为5-10°C/min,热解第一阶段为350-400°C保温30min,热解第二阶段为700-900°C保温1-3h,降至室温后得到黑色粉末。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述酸洗纯化过程采用2-6M盐酸浸泡黑色粉末样品2-12h,再利用抽滤装置进行大量水洗纯化;真空干燥过程是在为80°C下对酸洗纯化后的样品干燥0.5-3h最终得到铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂。

7. 一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂,其特征在于,所述的铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂是由权利要求1-6任一所述的制备方法制得的。

8. 采用权利要求1-6任一所述的制备方法制得的铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂的应用,其特征在于,所述的铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂应用在燃料电池及金属-空气电池领域,用于催化氧还原反应。

一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于氧还原电催化材料制备领域,涉及一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 氧还原反应是燃料电池和金属空气电池等电化学能源转换装置中非常关键的过程。但是由于动力学的限制,氧还原反应的发生较为困难,需要有合适的电催化剂才能保证这一过程的顺利进行。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。因此开发高效所谓非铂基催化剂成为了人们的研究热点。其中,铁-氮-碳体系催化剂由于其成本低、催化活性和稳定性较好等优点,成为了科学家们的重点研究对象。目前,铁-氮-碳体系催化剂通常采用铁盐、氰胺类含氮有机物前驱体和碳载体(如 Vulcan XC-72, Ketjenblack, Black Pearls等)等原材料,然后通过热解的办法得到催化剂产物。目前现有的大多数工艺技术路线都存在一些原材料的浪费、工艺流程不够简单高效甚至不够环保的问题。因此,通过开发和合理设计合成路线,选择新的低成本铁源、氮碳前驱体,优化热处理条件来实现高氧还原催化活性和耐用性催化剂的简单高效制备,对于燃料电池、金属空气电池等的大规模工业化应用具有十分重要的意义。

发明内容

[0003] 针对现有技术存在的不足,本发明提供一种简单高效的铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂的制备方法,本发明采用成本低廉的铁的氧化物、富含氮碳的氰胺类有机前驱体为原料,经过简单混合和热解即可制备得到在碱性电解质中表现出良好的氧还原电催化活性和循环稳定性的氧还原催化剂,在氧还原电催化及其相关电化学装置领域具有重要的意义。

[0004] 本发明的技术方案:

[0005] 一种铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂的制备方法,采用成本低廉的铁氧化物、富含氮碳的氰胺类有机前驱体作为实验原材料。包含以下步骤:

[0006] S1:将铁的氧化物、富含氮碳的氰胺类药品通过球磨法按照一定的质量比混合均匀得到前驱体粉末;

[0007] S2:将混合均匀的前驱体粉末置于热解装置中,使样品在半封闭状态下于流动惰性气体氛围中在不同温度下分两步热解,得到碳化后的黑色粉末;

[0008] S3:将黑色粉末样品进行酸洗纯化,真空干燥后即可得到铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂。

[0009] 进一步的,步骤S1中,铁的氧化物为三氧化二铁、四氧化三铁中的一种或组合;所述富含氮碳的氰胺类药品包括三聚氰胺、双氰胺、尿素等但不限于其中的任一种;所述氧化铁、富含氮碳的氰胺类药品的质量比为1:(1~10)。

[0010] 进一步的,步骤S1中,采用球磨法混合物料时,球磨机的转速为100-300rpm/min,研磨时间为30-120min。

[0011] 进一步的,步骤S2中,热解装置中装热解样品的瓷舟必须带非密封盖,保证热解过程的半封闭氛围;所述的惰性气体为氮气或氩气。

[0012] 进一步的,步骤S2中,热解过程的升温速度为5-10°C/min,热解第一阶段为350-400°C保温30min,热解第二阶段为700-900°C保温1-3h,降至室温后得到黑色粉末。

[0013] 进一步的,步骤S3中,所述酸洗纯化过程采用2-6M盐酸浸泡黑色粉末样品2-12h,再利用抽滤装置进行大量水洗纯化;真空干燥过程是在为80°C下对酸洗纯化后的样品干燥0.5-3h最终得到铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂。

[0014] 本发明通过半封闭两步热解法合成了铁氮共掺杂碳纳米管催化剂,可应用在燃料电池及金属-空气电池领域,用于催化氧还原反应。通过电化学测试发现,Fe/N-CNTs在碱性电解质中表现出良好的氧还原电催化活性和稳定性。本发明具有如下优点:

[0015] (1) 与传统铁-氮-碳体系催化剂制备方法相比,采用铁的氧化物和氰胺类药品作为原材料,在混合均匀前驱体时无需采用有机溶剂溶解,直接用球磨法即可混合均匀粉体物料,减少了资源的浪费。

[0016] (2) 在半封闭状态的分步热解过程中,氰胺类药品本身会释放出氨气,使装有样品的瓷舟内部也处于氨气气氛保护中,在无需外部通入氨气的条件下也可达到氮掺杂的目的,并且可以提高产物的产量。

[0017] (3) 制备铁氮共掺杂碳纳米管氧还原催化剂的原材料铁的氧化物以及氰胺类药品成本低廉、无毒无害,且所采用的两步热解法工艺简单高效,可以工业化生产。

附图说明

[0018] 图1是实施例1合成的Fe/N-CNTs的X射线衍射图谱(XRD)。

[0019] 图2是实施例1合成的Fe/N-CNTs的场发射扫描电镜图(SEM)。

[0020] 图3是实施例1合成的Fe/N-CNTs与商用的20%wtPt/C催化剂在碱性电解质中的线性扫描伏安曲线(LSV)对比图。

[0021] 图4是实施例1合成的Fe/N-CNTs经过循环前后的LSV对比图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0023] 实施例1:

[0024] 一种Fe/N-CNTs催化剂的制备:

[0025] (1) 依次称取2gFe₂O₃和6g三聚氰胺置于玛瑙球磨罐,利用行星式球磨机以300rpm/min球磨30min使原料混合均匀,得到混合均匀的棕黄色前驱体粉末。

[0026] (2) 再称取适量棕黄色粉末置于洁净的带盖(非密封状态)氧化铝瓷舟中,将装有样品的瓷舟放入管式炉中,在流动Ar氛围中进行分步热解,保持升温速度为5°C/min,第一阶段升温至350°C保温30min,第二阶段分别升温至800°C保温120min,最后自然冷却至室温。

[0027] (3) 将所得黑色粉末置于2M盐酸中浸泡12h,用胶头滴管吸取反应后的液体,然后

向样品中加入大量去离子水利用抽滤装置进行洗涤抽滤,抽滤完成后将样品置于真空干燥箱中80℃真空干燥2h得到最终样品Fe/N-CNTs。

[0028] 对本发明的实施例1制备得到的Fe/N-CNTs和样品进行了电化学测试,对比样品为Johnson Matthey公司产的20%Pt/C催化剂。电化学测试方法如下:将4mg催化剂样品与20 μ L质量分数为5%的Nafion分散液以及480 μ L无水乙醇混合,超声2h制成混合均匀的浆料,用移液枪吸取5 μ L浆料涂覆在直径为4mm的玻璃碳电极上,待其在室温下自然干燥。干燥后的样品可利用旋转圆盘电极装置和电化学工作站在三电极电化学测试体系中测试其氧还原电催化性能,所属三电极体系是以涂覆在玻璃碳电极的样品为研究电极、Pt丝为对电极、Ag/AgCl为参比电极,电解质为氧气饱和的0.1M KOH溶液。测试线性扫描伏安曲线时,旋转圆盘电极选择速度为1600rpm,扫描速率为10mV/s。测试催化剂稳定性时,采用循环伏安方法循环测试5000圈后,再测试其线性扫描伏安曲线,通过半波电位的损失来判断催化剂稳定性的好坏。

[0029] Fe/N-CNT的XRD图谱见附图1,可以看出样品的主要组成相为石墨、Fe₃C和FeN_{0.0324}。附图2为Fe/N-CNTs催化剂样品的SEM图像,可以看出样品呈现碳纳米管状。附图3为实施例1制备得到的Fe/N-CNTs催化剂与商用的20%Pt/C催化剂在碱性电解质中的LSV对比图,本发明制备得到的Fe/N-CNTs催化剂半波电位为0.84V高于商用20%Pt/C催化剂的半波电位为0.81V,说明本发明制备的催化剂具有较高的氧还原电催化活性。附图4为实施例1合成的Fe/N-CNTs氧还原电催化剂经过CV循环5000圈前后的LSV对比图,从图中可以看出本发明制备得到的Fe/N-CNTs氧还原电催化剂在多次循环后其半波电位损失18mV,具备较好的循环稳定性。

[0030] 综上,选择铁的氧化物和富含氮碳的氰胺类有机前驱体球磨混合均匀后,在半封闭状态下分步热解可得到具有碳纳米管形貌的铁氮共掺杂碳基高性能氧还原电催化剂。

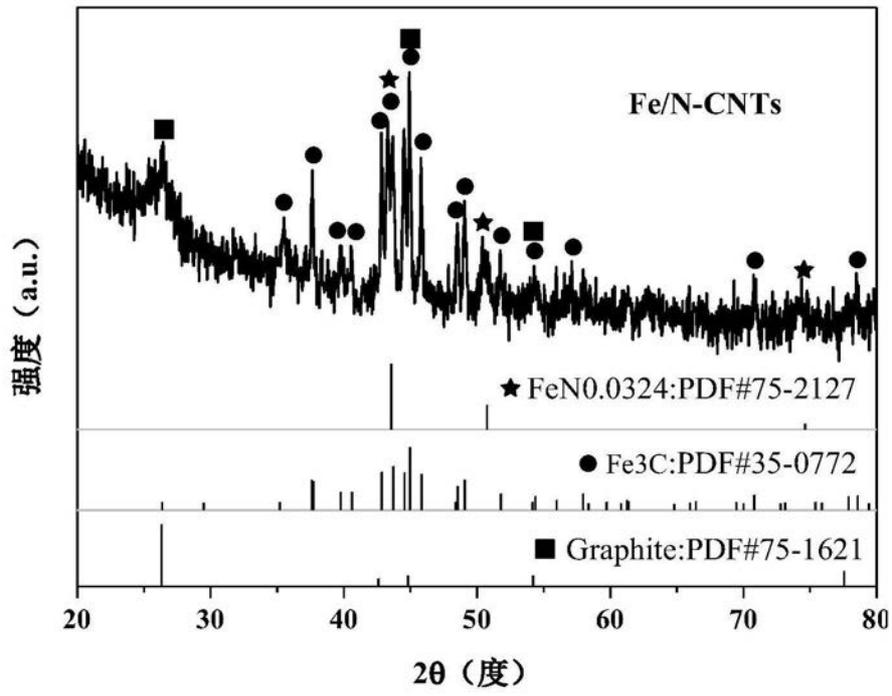


图1

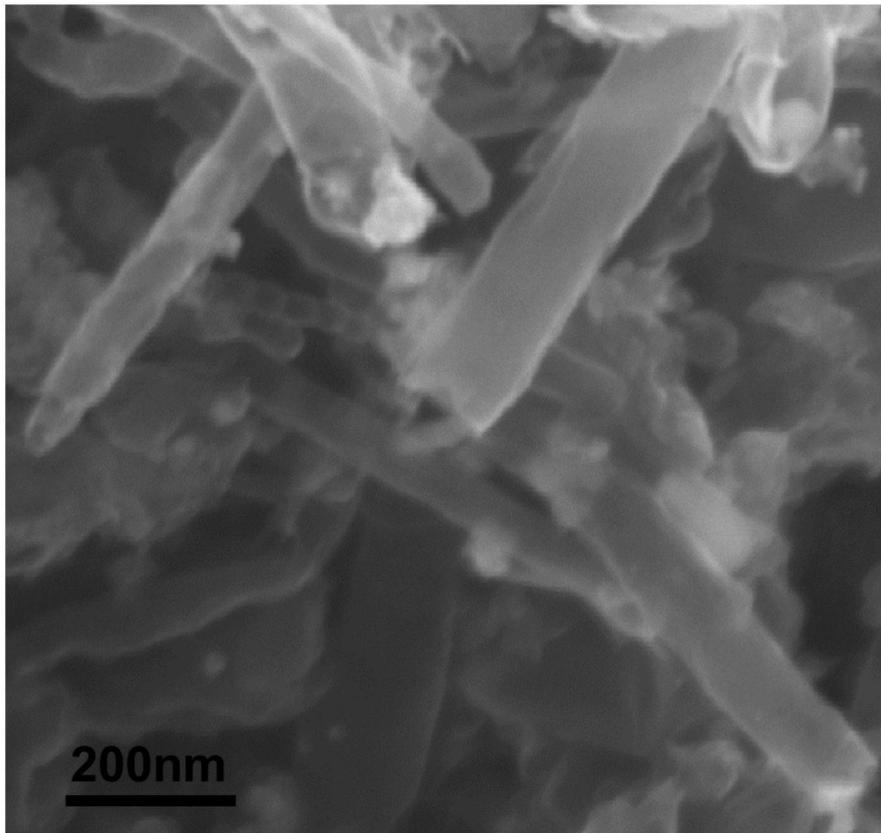


图2

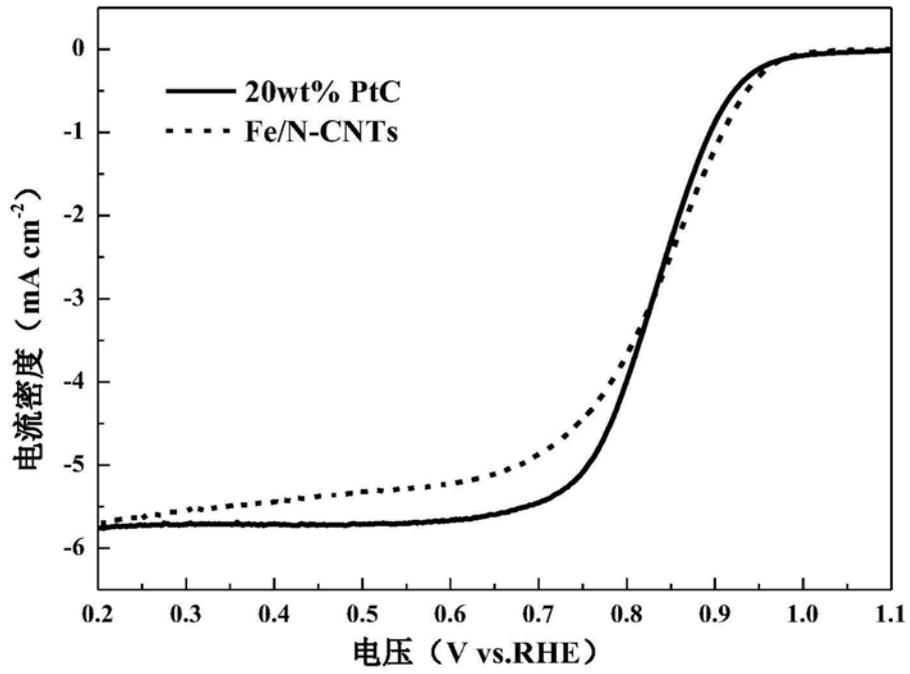


图3

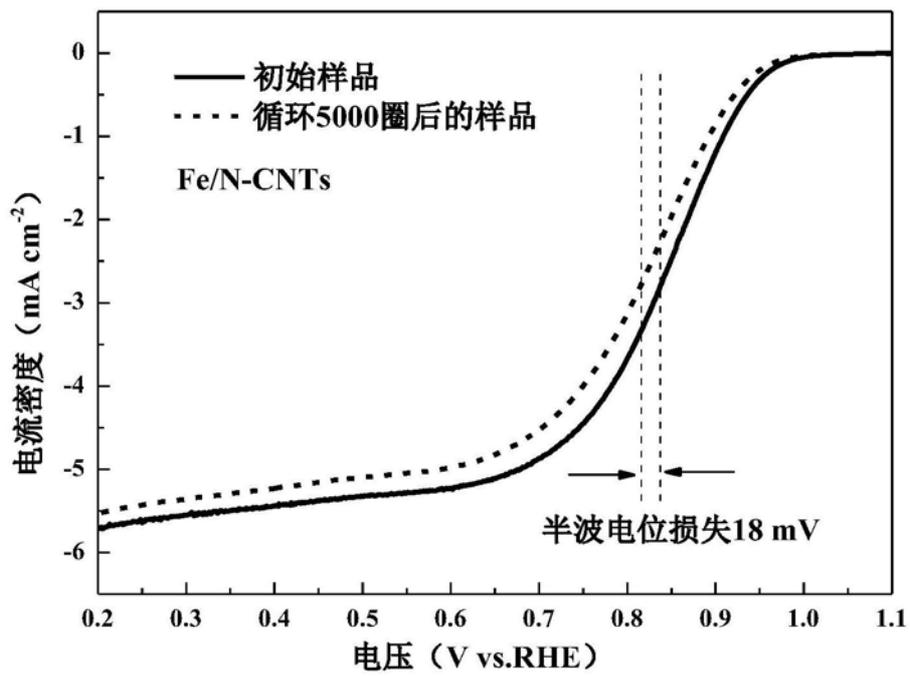


图4