



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112077334 A

(43) 申请公布日 2020.12.15

(21) 申请号 202010917568.5

B01J 23/652 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.03

B01J 23/656 (2006.01)

(71) 申请人 南京晓庄学院

B01J 23/89 (2006.01)

地址 210000 江苏省南京市江宁区弘景大道3601号

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(72) 发明人 刘苏莉 崔雨佳 徐子瀚 穆雪琴
陈昌云 张娟

(74) 专利代理机构 南京先科专利代理事务所
(普通合伙) 32285

代理人 缪友菊

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 11/08 (2006.01)

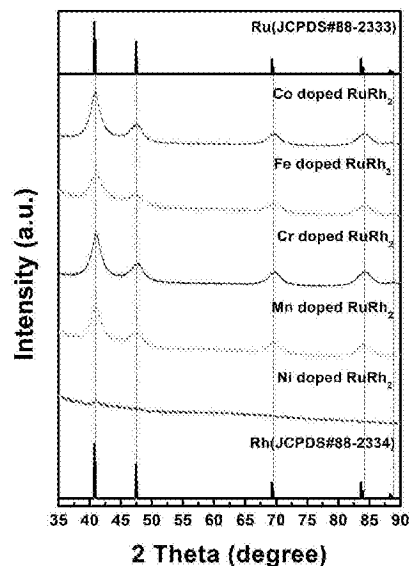
权利要求书1页 说明书4页 附图8页

(54) 发明名称

一种过渡金属掺杂钌铑合金的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供一种过渡金属掺杂钌铑合金的制备方法,所述制备方法包括下述步骤:将双分子表面活性剂与三氯化钌、三氯化铑、过渡金属无机盐进行反应得到过渡金属掺杂钌铑合金。本发明所得过渡金属掺杂钌铑合金作为电催化剂能够高效催化燃料电池中的析氢和析氧反应。



1. 一种过渡金属掺杂钕铈合金的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括下述步骤: 将双分子表面活性剂与三氯化钕、三氯化铈、过渡金属无机盐进行反应得到过渡金属掺杂钕铈合金。

2. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括下述具体步骤: 将双分子表面活性剂、三氯化钕、三氯化铈和过渡金属无机盐加入蒸馏水和乙二醇溶液的混合液中, 加入苯甲酸溶液, 升温后恒温反应, 反应物经分散沉降、离心分离、真空干燥后得到过渡金属掺杂钕铈合金。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法, 其特征在于, 所述双分子表面活性剂为聚乙二醇-b-聚丙二醇-b-聚乙二醇。

4. 如权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述恒温反应中, 反应温度为140-150 °C, 反应时间为12 h。

5. 如权利要求1或2所述的制备方法, 其特征在于, 所述过渡金属无机盐为六水合氯化钴、四水合氯化锰、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铬中的一种。

6. 如权利要求1或2所述的制备方法, 其特征在于, 所述三氯化钕、三氯化铈、过渡金属无机盐的摩尔比为1:2:1。

7. 如权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述分散沉降中, 依次采用蒸馏水与无水乙醇进行分散沉降。

8. 一种将权利要求1-7任一项所述制备方法制得的过渡金属掺杂钕铈合金作为燃料电池析氢反应的电催化剂的应用。

一种过渡金属掺杂钌铈合金的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电催化剂技术领域,具体涉及一种过渡金属掺杂钌铈合金的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着世界能源需要和环境问题的日益增加,寻找清洁能源迫在眉睫。近年来,氢燃料电池的开发利用,进一步拓宽了能源领域的研究范围。在电-氢能源体系中,电化学分解水起到桥梁和纽带作用,通过电能将太阳能、风能、潮汐能等转化成化学能。电化学反应水具有操作简单、制氢效率高、产品纯度高优点,引起了人们的广泛关注。

[0003] 电化学反应水是利用电能将水分子分解成氢气和氧气的过程。电解水包括阴极的析氢反应和阳极的析氧反应。而在设计氢燃料电池的过程中,提高析氢反应(HER)的反应效率(降低HER过电位)成为商业化应用的关键。文献研究表明,Pt-基金属催化剂具有最小HER过电位,最高的反应效率,然而Pt价值昂贵,限制了催化剂的广泛应用,因此开发低成本,高性能及高稳定性电催化剂是目前氢燃料电池亟待解决的问题。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的技术问题,本发明提供一种过渡金属掺杂钌铈合金的制备方法以及应用,所得过渡金属掺杂钌铈合金具有优异的析氢和析氧性能,能够作为电催化剂高效催化燃料电池中的析氢和析氧反应。

[0005] 本发明提供的一种过渡金属掺杂钌铈合金的制备方法,所述制备方法包括下述步骤:将双分子表面活性剂与三氯化钌、三氯化铈、过渡金属无机盐进行反应得到过渡金属掺杂钌铈合金。

[0006] 优选地,所述制备方法包括下述具体步骤:将双分子表面活性剂、三氯化钌、三氯化铈和过渡金属无机盐加入蒸馏水和乙二醇溶液的混合液中,加入苯甲酸溶液,升温后恒温反应,反应物经分散沉降、离心分离、真空干燥后得到过渡金属掺杂钌铈合金。

[0007] 优选地,所述双分子表面活性剂为聚乙二醇-b-聚丙二醇-b-聚乙二醇。

[0008] 优选地,所述恒温反应中,反应温度为140-150 °C,反应时间为12 h。

[0009] 优选地,所述过渡金属无机盐为六水合氯化钴、四水合氯化锰、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铬中的一种。

[0010] 优选地,所述三氯化钌、三氯化铈、过渡金属无机盐的摩尔比为1:2:1。

[0011] 优选地,所述分散沉降中,依次采用蒸馏水与无水乙醇进行分散沉降。

[0012] 本发明还公开了一种将所述制备方法制得的过渡金属掺杂钌铈合金作为燃料电池析氢反应的电催化剂的应用。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

1、本发明针对现有技术的不足,提供一种过渡金属掺杂钌铈合金的制备方法,所得的过渡金属掺杂钌铈合金作为电催化剂具有优异的析氢和析氧性能,能够高效催化燃料电池

中的析氢和析氧反应。

[0014] 2、由文献报道可知,尺寸均一的金属纳米颗粒裸露较多活性位点参与电催化反应。本发明利用双分子表面活性剂优选聚乙二醇-b-聚丙二醇-b-聚乙二醇控制纳米片的中空结构,利用苯甲酸释放的CO进一步限域控制金属纳米颗粒的结构,制得的过渡金属调控贵金属的复合纳米颗粒具有优异的析氢性能,能够高效催化燃料电池中的析氢反应,同时水热法具有工艺简单,反应温度低,适合于批量生产的工业化特点,对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。商用催化剂Pt-C价格高昂,本发明采用贵金属与非贵金属杂化的方式,降低了所需成本,能够有效得到尺寸均一的纳米颗粒催化剂,其电催化析氢性能在碱性条件下甚至超越了商用铂碳,具有良好的应用发展前景,对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。

附图说明

[0015] 图1为本发明实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铈合金的XRD图。

[0016] 图2为本发明实施例1得到的过渡金属钴掺杂钌铈合金的XPS图。

[0017] 图3为本发明实施例2得到的过渡金属锰掺杂钌铈合金的XPS图。

[0018] 图4为本发明实施例3得到的过渡金属铁掺杂钌铈合金的XPS图。

[0019] 图5为本发明实施例4得到的过渡金属镍掺杂钌铈合金的XPS图。

[0020] 图6为本发明实施例5得到的过渡金属铬掺杂钌铈合金的XPS图。

[0021] 图7为本发明实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铈合金的TEM图。

[0022] 图8为本发明实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铈合金的OER性能测试图。

[0023] 图9为本发明实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铈合金的HER性能测试图。

具体实施方式

[0024] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体图示,进一步阐述本发明。

[0025] 实施例1

一种过渡金属钴掺杂钌铈合金的制备方法,操作步骤如下:室温下,称量0.0200g聚乙二醇-b-聚丙二醇-b-聚乙二醇、0.0332g(0.16mmol)三氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)粉末、0.0670g(0.32mmol)三氯化铈($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)粉末和0.16mmol乙酰丙酮钴加入20mL二次蒸馏水和4mL乙二醇溶液的混合液中,加入0.0130g苯甲酸溶于12mL二次蒸馏水后的苯甲酸溶液,将所得反应体系转移至反应釜后放入烘箱中,逐步升温至150℃,保温12 h至反应结束。待反应釜自然冷却至室温,分别加入适量二次蒸馏水 and 无水乙醇分散沉降后,离心分离固体,将所得固体洗涤后得到黑色产物,将所得黑色产物在真空干燥箱里真空干燥过夜后,得到过渡金属掺杂钌铈合金。

[0026] 实施例2

一种过渡金属锰掺杂钌铑合金的制备方法,将实施例1中的乙酰丙酮钴换成四水合氯化锰,温度替换成140℃,其他操作均与实施例1相同。

[0027] 实施例3

一种过渡金属铁掺杂钌铑合金的制备方法,将实施例1中的乙酰丙酮钴换成乙酰丙酮铁,温度替换成145℃,其他操作均与实施例1相同。

[0028] 实施例4

一种过渡金属镍掺杂钌铑合金的制备方法,将实施例1中的乙酰丙酮钴换成乙酰丙酮镍,其他操作均与实施例1相同。

[0029] 实施例5

一种过渡金属铬掺杂钌铑合金的制备方法,将实施例1中的乙酰丙酮钴换成乙酰丙酮铬,其他操作均与实施例1相同。

[0030] 对实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铑合金采用X射线衍射仪(XRD)和X射线光电子能谱分析(XPS)表征其组份和结构;采用扫描电子显微镜(TEM)分析其尺寸、形貌和微结构,结果分别如图1-7所示;图1为样品的XRD图,XRD显示其主要产物为立方晶系,主要峰位于面心立方Rh(JCPDS#88-2334)和Ru(JCPDS#88-2333);图2-6为样品的XPS图,从图中可以看出Rh、Ru均为0价金属;图7为样品的TEM图,其中,(a)为过渡金属钴掺杂钌铑合金的TEM图;(b)为过渡金属铁掺杂钌铑合金的TEM图;(c)为过渡金属锰掺杂钌铑合金的TEM图;(d)为过渡金属镍掺杂钌铑合金的TEM图;(e)为过渡金属铬掺杂钌铑合金的TEM图,从图中可以看出样品为尺寸均一的颗粒;基于上述分析可知,所述方法得到的产物为过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂的RuRh₂合金纳米颗粒。

[0031] 试验例1

对实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铑合金进行电化学实验,所述电化学实验在辰华CHI660E型电化学工作站上进行,采用标准的三电极测试体系,相应的工作电极为实施例1-5所获取的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铑合金作为电催化剂的铂碳电极,对电极为石墨棒电极,参比电极为银/氯化银(Ag/AgCl)(0.1989 V vs. RHE)。本试验例所有的电势均相对于RHE,所有电化学测试均在25℃条件下进行。每次实验时,所有的修饰电极均在N₂饱和的1.0 mol/L KOH溶液中进行测试。电化学实验前,取4 μL的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铑合金分散溶液(5 mg/mL)滴在铂碳电极上,全部滴完后烘干,再滴加2 μL 0.1%的萘酚溶液覆盖在催化剂表面,烘干备用。检测结果如图8、9所示,在相同电流密度下比较过电位的大小,过电位越小,析氢和析氧的催化活性越高。在同等碱性环境下,10 mA/cm²时商用铂碳的过电位为30 mV,实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铑合作为电催化剂的过电位分别为8 mV(Co)、24.3 mV(Mn)、24.3 mV(Fe)、29.4 mV(Ni)、32.6 mV(Cr)。在同等碱性环境下,10 mA/cm²时商用二氧化钌的过电位为300 mV,实施例1-5得到的过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)掺杂钌铑合作为电催化剂对应的过电位分别为310 mV(Co)、328 mV(Mn)、313 mV(Fe)、321 mV(Ni)、280 mV(Cr)。总体来看,过渡金属(钴、锰、铁、镍、铬)调控RuRh合金的复合材料在析氢和析氧反应过程中都能够表现出优异的催化活性,其中钴最优。

[0032] 总之,过渡金属掺杂钌铑合金作为电催化剂经检测性能好,能够高效催化燃料电池中的析氢和析氧反应,同时利用水热法可控合成的过渡金属掺杂钌铑合金作为电催化

剂,具有工艺简单,反应温度低,适合于批量生产的工业化特点,对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。

[0033] 以上仅为本发明的实施方式,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构,直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理在本发明的专利保护范围之内。

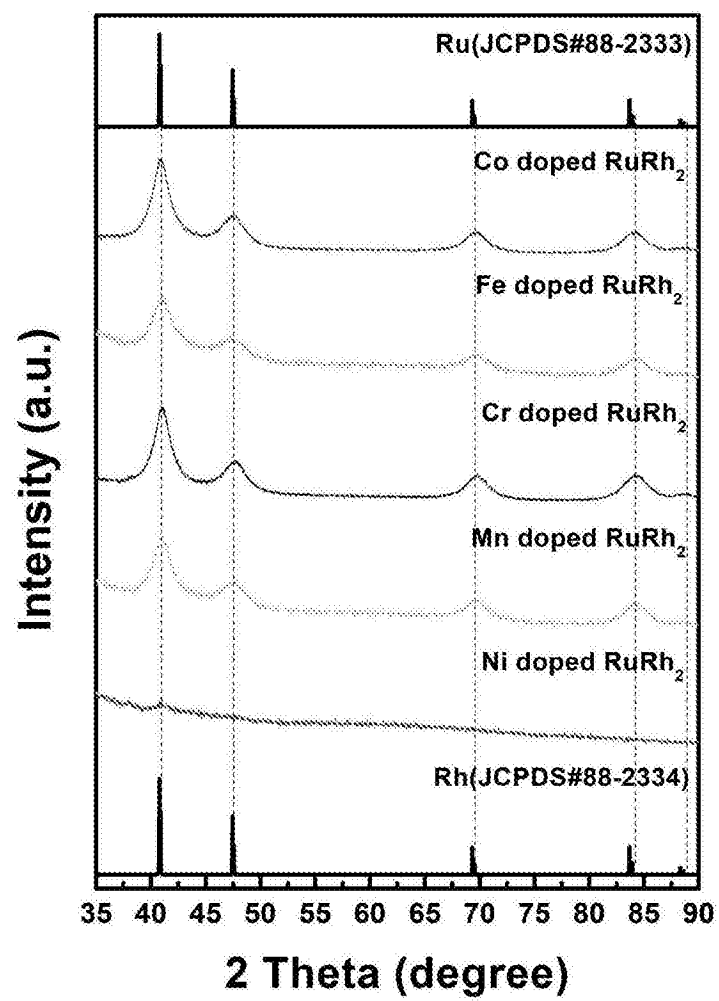


图1

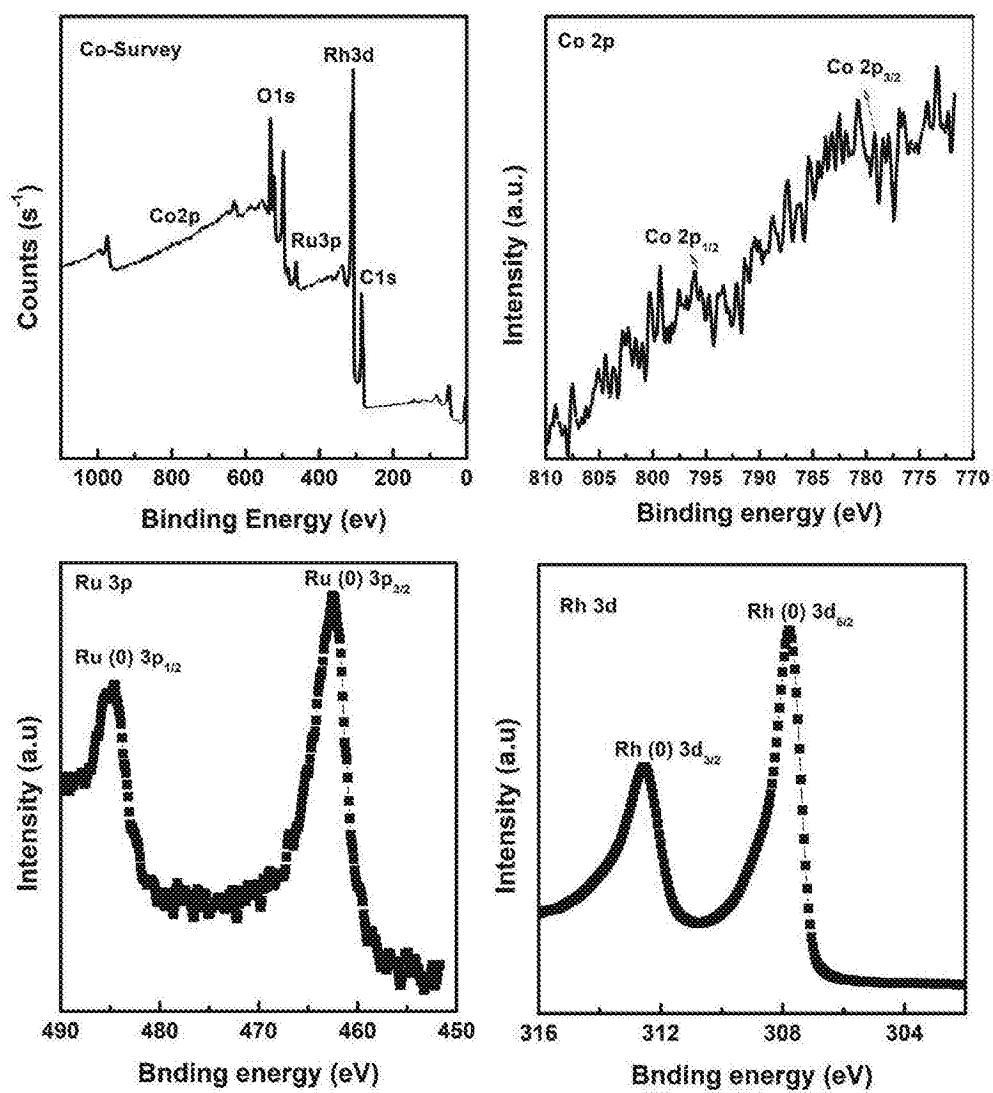


图2

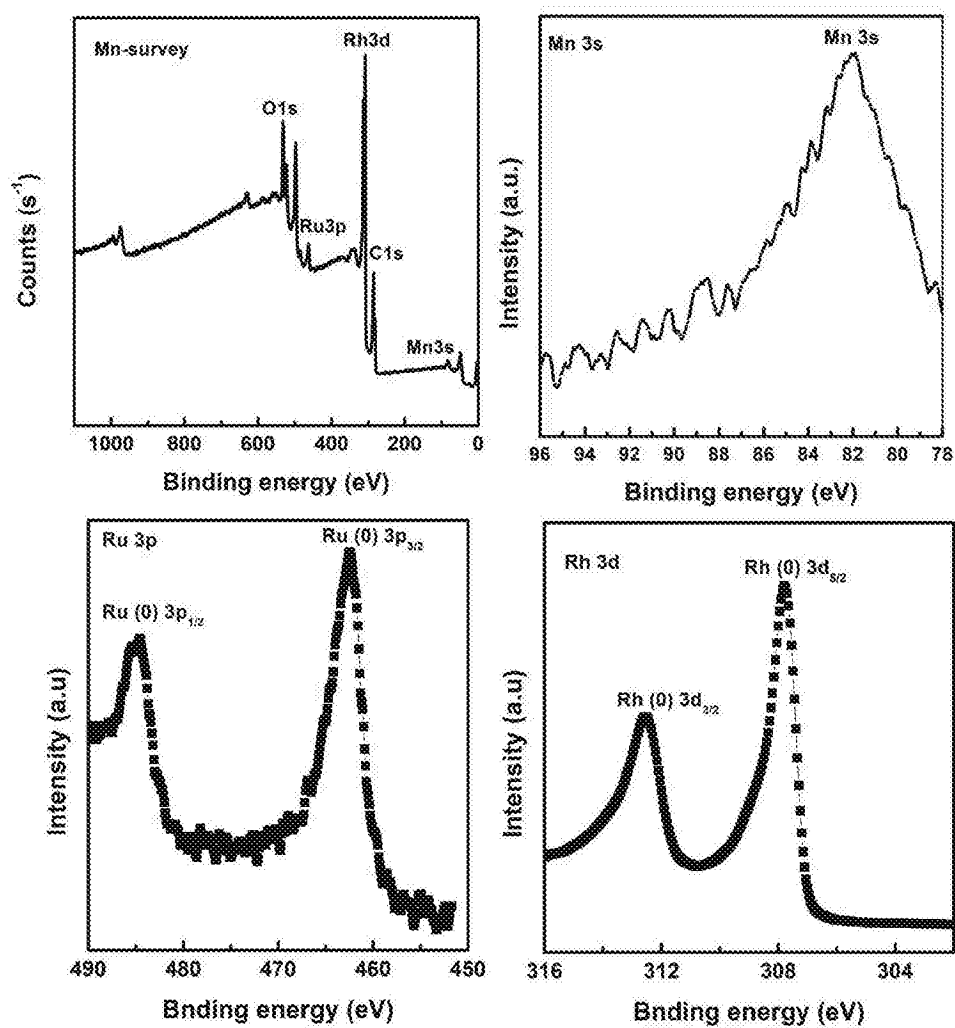


图3

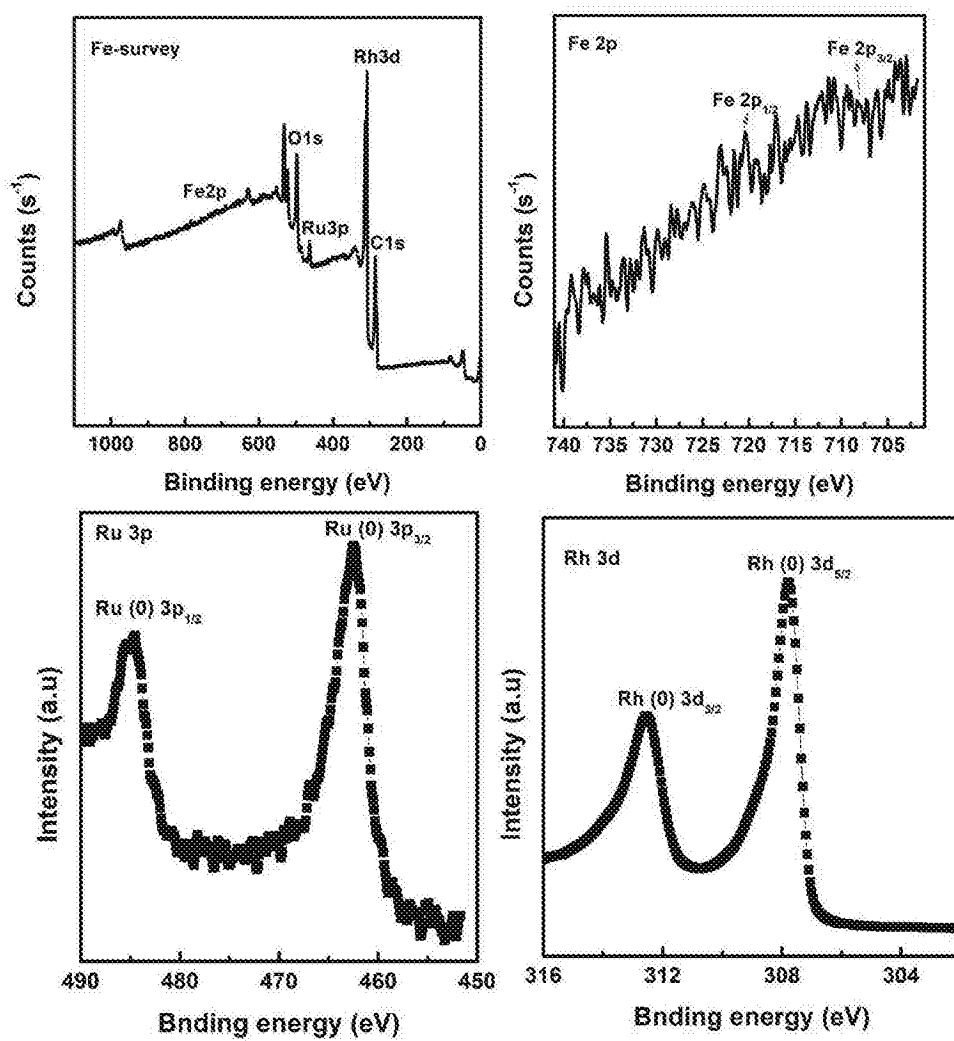


图4

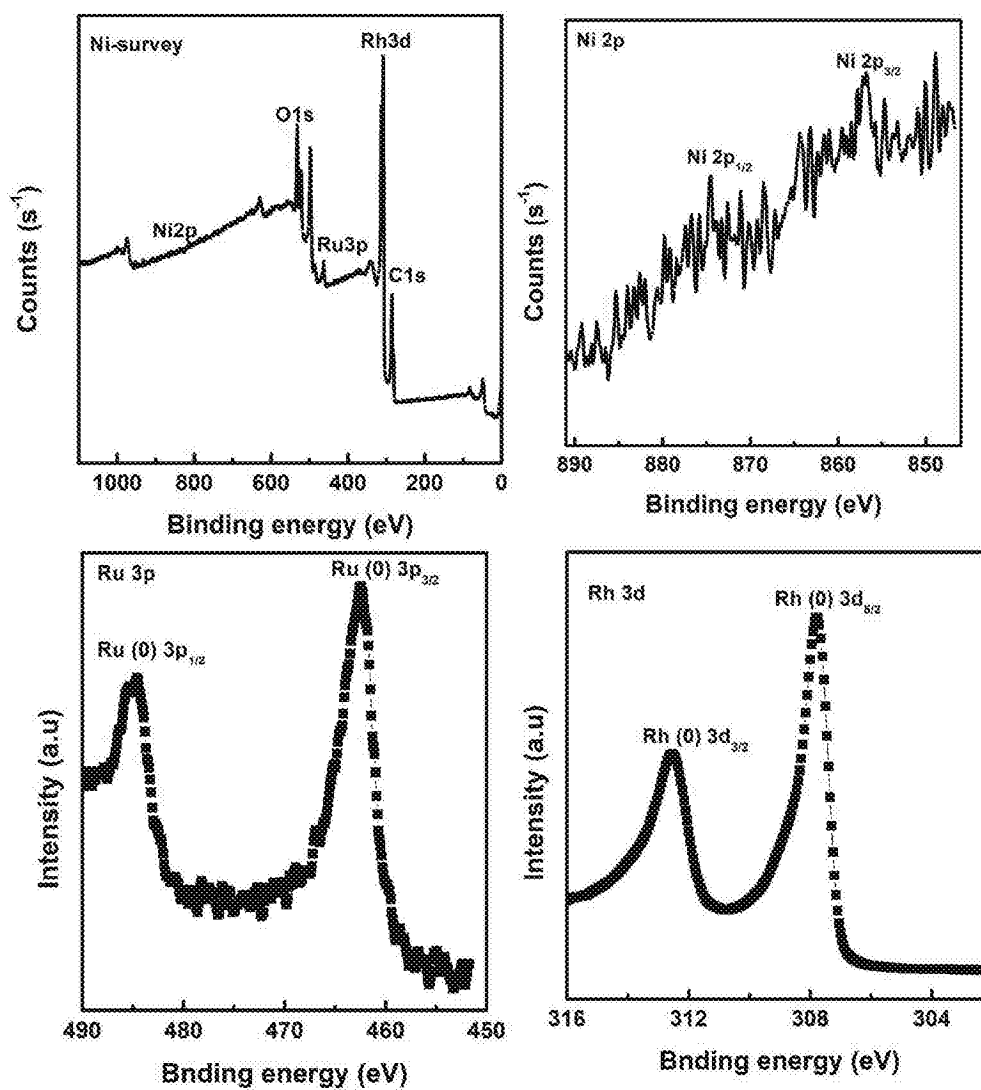


图5

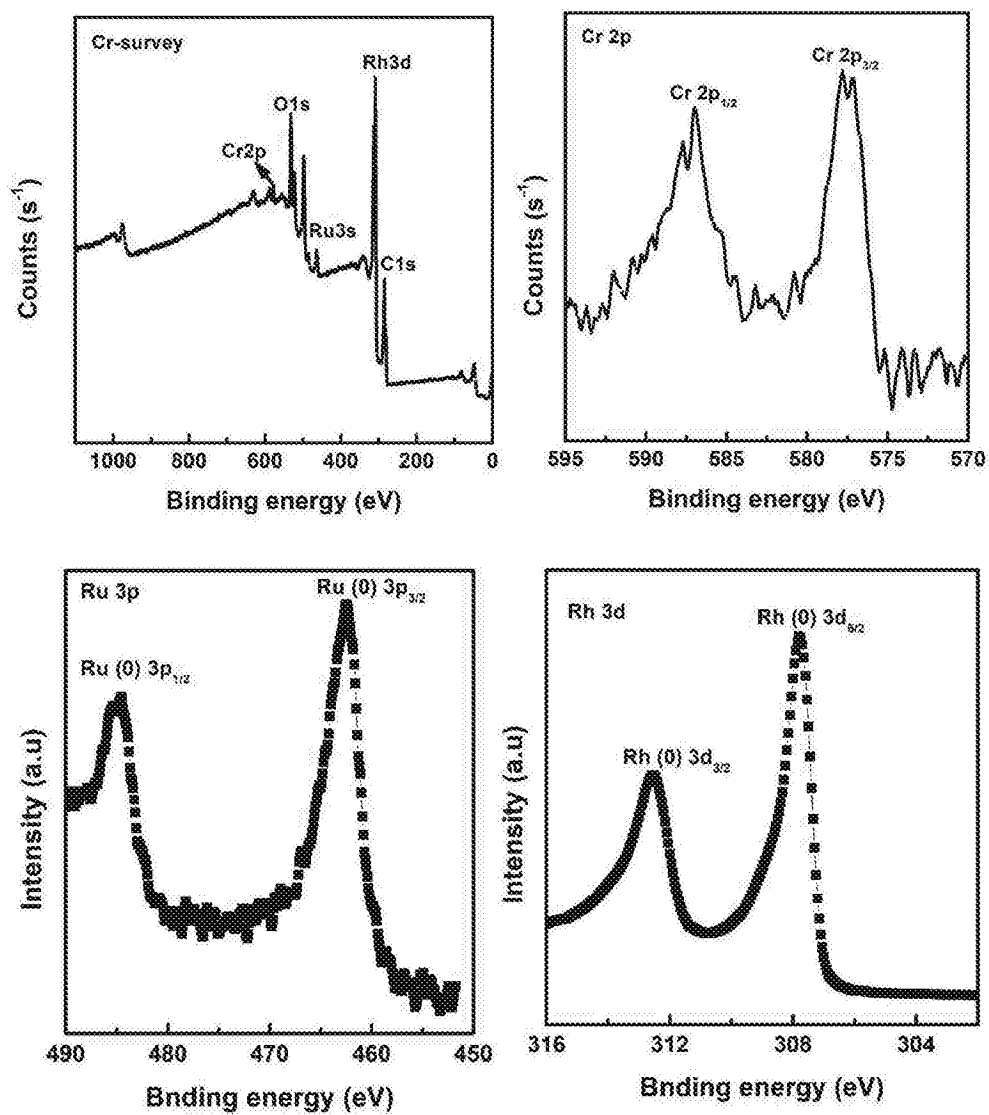


图6

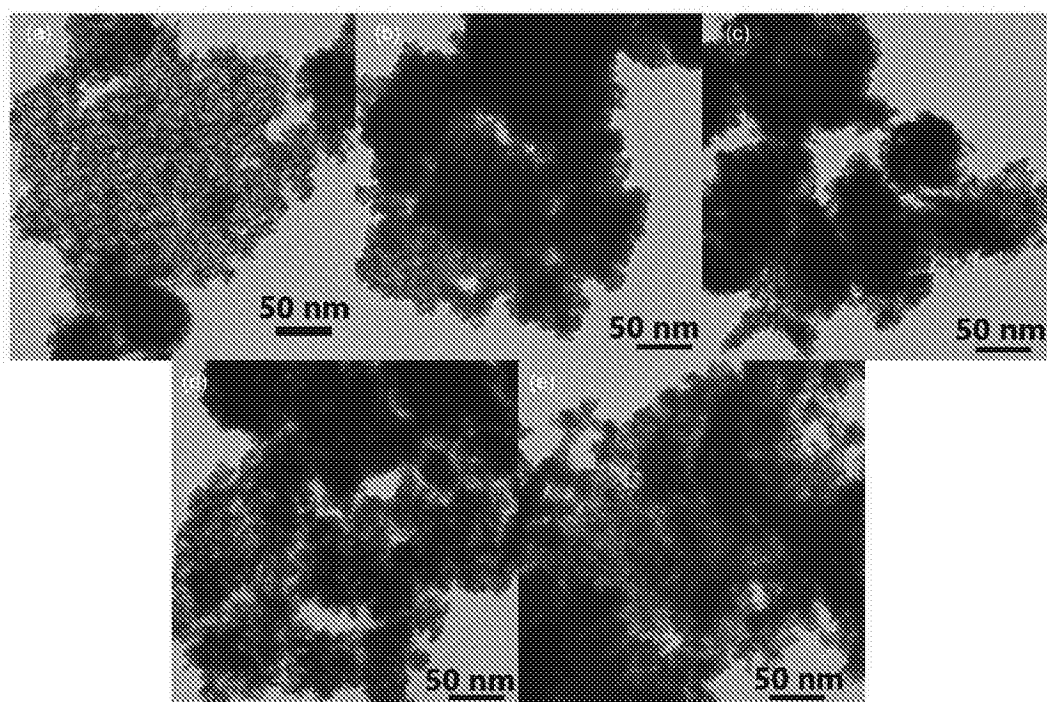


图7

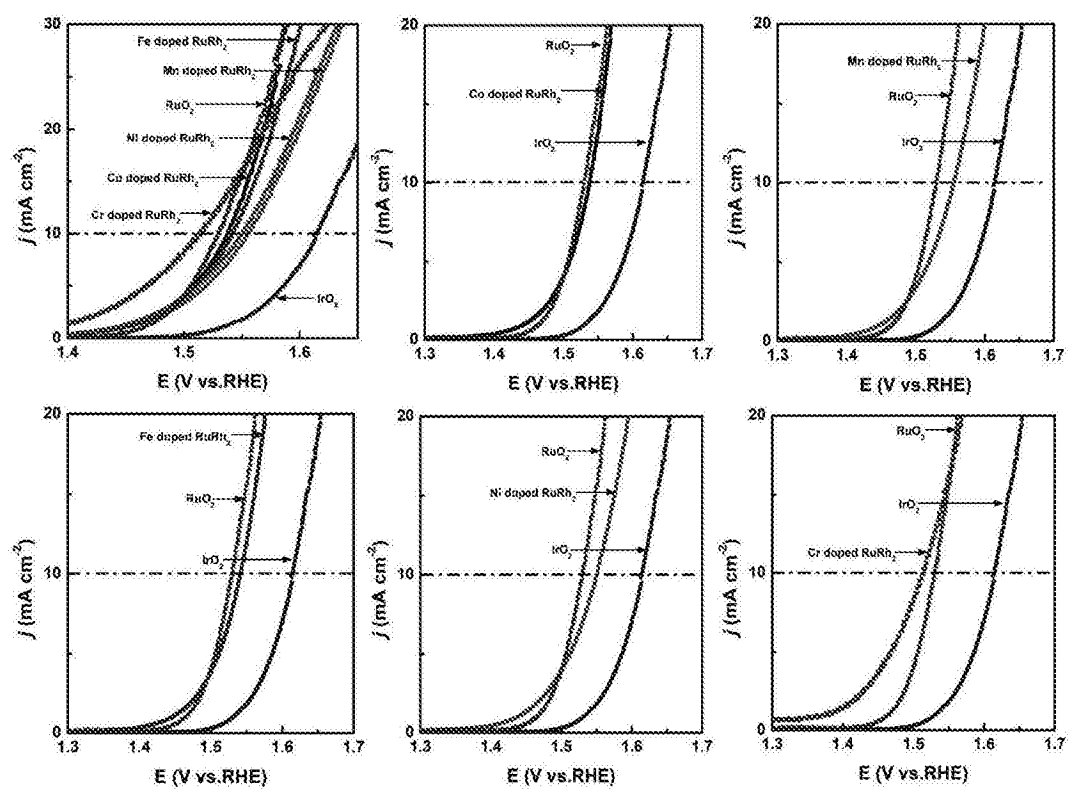


图8

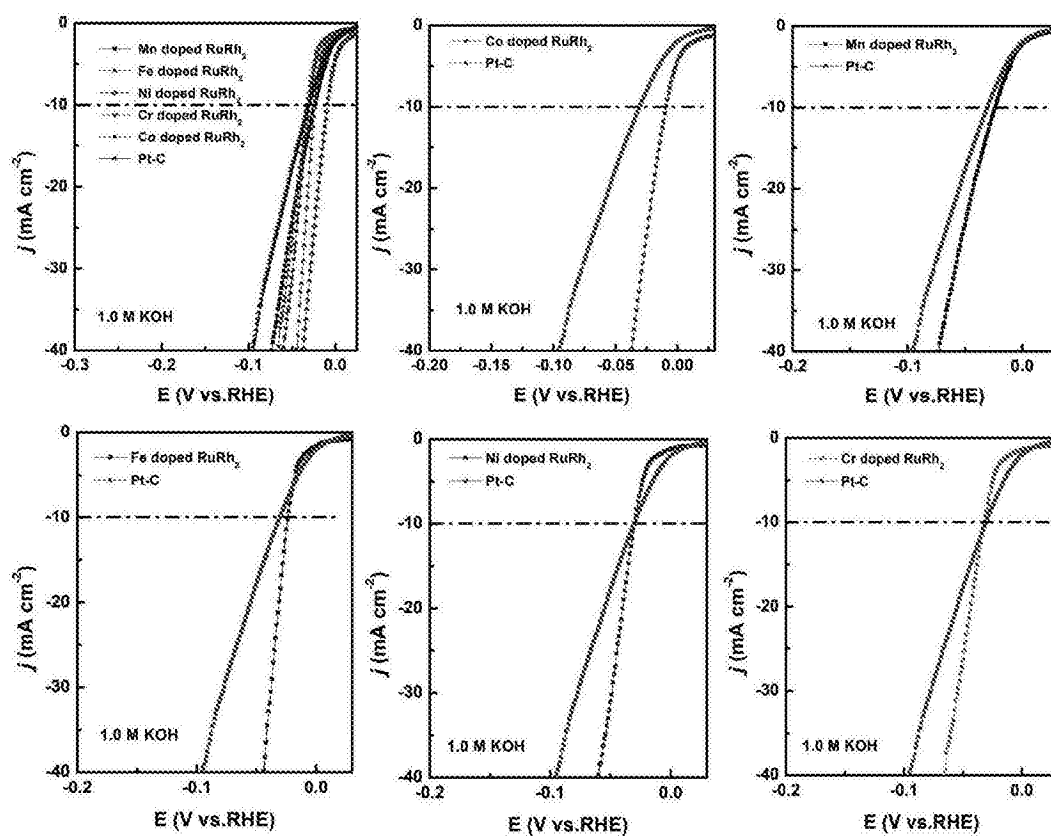


图9