

(19) 国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119913552 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 02

(21) 申请号 202411913205.9

G25B 1/01 (2021.01)

(22) 申请日 2024.12.24

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

申请人 中广核风电有限公司

(72) 发明人 杨化桂 王照亮 林昊阳 刘鹏飞

李晓霞 丁子介 毛芳欣

(74) 专利代理机构 上海申浩律师事务所 31280

专利代理师 赵建敏

(51) Int. Cl.

G25B 11/091 (2021.01)

G25B 11/031 (2021.01)

G25B 11/052 (2021.01)

G25B 9/23 (2021.01)

G25B 1/04 (2021.01)

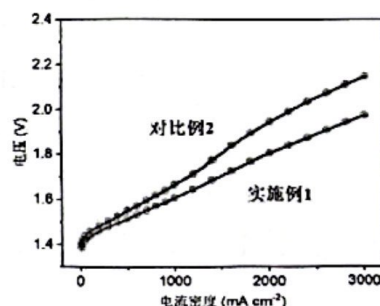
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂的制备方法及应用。催化剂由氮化钛负载的金属铈团簇预催化剂电氧化得到。其中,表面钛氧化物通过氮化钛电化学重构得到,氧化铈由金属铈团簇电氧化得到。本发明的催化剂用于阳极析氧反应时,具有优异催化活性以及显著提升的稳定性。与现有的催化剂相比,本发明提供的催化剂由预催化剂电氧化得到,在PEM电解槽中,预催化剂中的氮化钛载体在电氧化溶出过程中发挥造孔剂的作用,伴随催化层自发增厚效应,解决了PEM电解水超薄催化层电极均一性、机械稳定性差的问题,更容易实现超低铈负载量下的大规模工业应用。



1. 一种表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

A、预催化剂制备

将氮化钛、表面活性剂、铈盐酸混合溶液超声混匀后, 于120°C油浴加热, 同时保持搅拌状态进行反应; 反应结束后冷却至室温, 黑色产物离心分离后, 有机溶剂多次洗涤, 放置60°C真空烘箱中干燥, 得到的黑色粉末为氮化钛负载的金属铈团簇预催化剂;

B、预催化剂电氧化

以氮化钛负载的金属铈团簇预催化剂为阳极, 以Pt/C催化剂为阴极, 在PEM电解槽中进行电氧化, 得到表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于:

其中, 步骤A中, 氮化钛、表面活性剂、铈盐酸混合溶液的制备方法包括如下步骤: (a) 按照投料质量比为1:2准确称取氮化钛和表面活性剂分别分散于乙二醇中, 超声均匀; (b) 准确称取铈盐酸溶解于乙二醇中, 超声得到均匀溶液; (c) 将步骤(1)和(2)中的溶液混合, 继续超声半小时;

进行反应时, 于120°C油浴加热3小时, 同时保持1200转/分转速搅拌状态进行反应;

反应结束后, 黑色产物经离心分离后, 用无水乙醇多次洗涤, 最后在60°C真空烘箱中干燥12小时, 得到氮化钛负载的金属铈团簇预催化剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于:

其中, 表面活性剂选自P123表面活性剂, 氮化钛平均尺寸为20nm; 铈盐酸选自氯铈酸, 步骤(c)中, 氮化钛与铈盐酸的投料摩尔比为0.65:0.1~0.4。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于:

其中, 步骤B中, 预催化剂的喷涂载量为 $0.28\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; 阴极催化剂为40wt%Pt/C, Pt喷涂载量为 $0.4\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电氧化条件为在PEM电解槽中进行 $1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电氧化24h, 通过氮化钛氧化溶出, 得到表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧催化剂。

5. 一种表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂, 其特征在于, 采用权利要求1~4任一所述的方法制备得到。

6. 权利要求5所述表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂在制备酸性电解析氧电极中的应用。

7. 一种酸性电解析氧阳极电极, 其特征在于, 包括阳极载体以及负载在其上的催化剂材料, 其中, 所述催化剂材料为采用权利要求1~4任一项所述方法制备得到的表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂。

8. 根据权利要求7所述的酸性电解析氧阳极电极, 其特征在于, 该酸性电解析氧阳极电极为PEM电解槽的阳极。

9. 一种电解水的方法, 其特征在于: 采用权利要求7或8所述的酸性电解析氧阳极电极作为PEM电解阳极。

10. 根据权利要求9所述的电解水的方法, 其特征在于:

其中, 电解液为0.5M HClO_4 溶液或去离子水。

一种表面钛氧化物锚定的氧化铱析氧电催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于电催化剂技术领域,涉及一种表面钛氧化物锚定的氧化铱析氧电催化剂的制备方法,还涉及其在制备酸性电解质中析氧反应的电催化剂,以及作为PEM阳极在PEM电解水中的应用,在其他能源开发和环境保护等领域也具备潜在的应用价值。

背景技术

[0002] 可再生能源电解水制氢是目前氢气来源方案中碳排放最低的技术,其制氢成本的60%~80%来自于电解槽;其中,高效、稳定且廉价的催化剂可以降低电解能耗、延长器件寿命,是该技术发展的难题。酸性介质PEM电解水技术是高效制备高纯氢的理想手段,具有高能量转化效率、高制氢速率、高氢气纯度,同时在复杂工况环境下具有快速制氢系统动/静态响应特性,符合波动性电源电解水制氢系统的使用需求。

[0003] PEM阳极析氧催化剂材料直接影响器件效率及成本,目前仅高载量Ir基材料在商业化设备上可稳定工作,低Ir载量阳极电极的开发仍然是制约PEM电解水规模化部署的关键。可控制备工况环境稳定的新型阳极材料及相应的膜电极,进而构筑高性能、长寿命PEM电解水制氢设备,实现规模化、低成本制氢过程,有望推动大规模PEM制氢的降本增效及产业化进程。

发明内容

[0004] 本发明针对上述问题进行,目的在于提供一种表面钛氧化物锚定的氧化铱析氧电催化剂制备方法和应用,解决现有PEM电解水技术中阳极催化剂稳定性差、难以构建具有超薄催化层的阳极电极结构的问题。该催化剂材料经济性好,析氧活性高,制备方法简单,具有应用潜力。

[0005] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案概述如下:催化剂由氮化钛负载的金属铱团簇预催化剂电氧化得到。其中,表面钛氧化物通过氮化钛电化学重构得到,氧化铱由金属铱团簇电氧化得到。

[0006] 具体所采用的技术方案如下:

[0007] 本发明第一方面,提供了一种表面钛氧化物锚定的氧化铱析氧电催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] A、预催化剂制备

[0009] 将氮化钛、表面活性剂、铱盐酸混合溶液超声混匀后,于120℃油浴加热,同时保持搅拌状态进行反应;反应结束后冷却至室温,黑色产物离心分离后,有机溶剂多次洗涤,放置60℃真空烘箱中干燥,得到的黑色粉末为氮化钛负载的金属铱团簇预催化剂;

[0010] B、预催化剂电氧化

[0011] 以氮化钛负载的金属铱团簇预催化剂为阳极,以Pt/C催化剂为阴极,在PEM电解槽中进行电氧化,得到表面钛氧化物锚定的氧化铱析氧电催化剂。

[0012] 优选的,上述各步骤的优选工艺条件如下:

[0013] (1) 步骤A

[0014] 氮化钛、表面活性剂、铌盐混合溶液的制备方法包括如下步骤:(a) 按照投料质量比为1:2准确称取氮化钛和P123表面活性剂分别分散于乙二醇中,超声均匀;(b) 准确称取铌盐酸溶解于乙二醇中,超声得到均匀溶液;(3) 将步骤(1)和(2)中的溶液混合,继续超声半小时。其中,氮化钛与铌盐酸的投料摩尔比为0.65:0.1~0.4。

[0015] 进一步优选,氮化钛平均尺寸为20nm;铌盐酸选自氯铌酸。

[0016] 进行反应时,于120℃油浴加热3小时,同时保持1200转/分转速搅拌状态进行反应;

[0017] 反应结束后,黑色产物经离心分离后,用无水乙醇多次洗涤,最后在60℃真空烘箱中干燥12小时,得到氮化钛负载的金属铌团簇预催化剂。

[0018] (2) 步骤B

[0019] 预催化剂的喷涂载量为 $0.28\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$;阴极催化剂为40wt%Pt/C,Pt喷涂载量为 $0.4\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$;电氧化条件为在PEM电解槽中进行 $1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电氧化24h,通过氮化钛氧化溶出,得到表面钛氧物种锚定的氧化铌析氧电催化剂。

[0020] 本发明第二方面,提供了一种表面钛氧物种锚定的氧化铌析氧电催化剂,其采用上述方法制备得到。

[0021] X射线衍射图谱显示,该催化剂存在金属铌和氮化钛两种物相;能量色散X射线光谱显示,钛氧物种主要分布在氧化铌表面;根据高角环形暗场-扫描透射电子显微镜图像可以看到,氧化铌呈现无定形态,表面锚定钛物种,表现为衬度相对暗的原子。

[0022] 将上述催化剂制备成阳极材料进行电催化,结果显示,电氧化后,膜电极阳极催化层厚度明显增大,表明初始制备的超薄催化层可以在电氧化过程中自发增厚,趋于均匀和多孔。

[0023] 本发明材料可应用于酸性电解质条件下质子交换膜(PEM)电解水槽中。

[0024] 将其制备成质子交换膜电解槽阳极电极材料,在质子交换膜酸性水电解槽中,进行全电池测试,模拟工业电解水环境。结果显示,该催化剂作为阳极在PEM电解槽中达到1.0和 $2.0\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度分别需要1.6和1.8V电压,相比以二氧化钛作为载体分别降低了60和140mV。与此同时,该电极材料可以高效平稳运行200h没有明显衰减。

[0025] 因此,本发明第三方面,提供了上述表面钛氧物种锚定的氧化铌析氧电催化剂在制备酸性电解析氧电极中的应用。

[0026] 本发明第四方面,提供了一种酸性电解析氧阳极电极,包括阳极载体以及负载在其上的催化剂材料,其中,催化剂材料为采用上述任一项所述方法制备得到的表面钛氧物种锚定的氧化铌析氧电催化剂。

[0027] 优选的,该酸性电解析氧阳极电极为PEM电解槽的阳极。

[0028] 本发明第五方面,提供了一种电解水的方法,采用上述所述的电解析氧阳极电极作为PEM电解阳极。

[0029] 优选的,电解液为0.5M HClO_4 溶液或去离子水。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0031] (1) 本发明以氮化钛负载的金属铌团簇作为预催化剂,通过电化学氧化重构的方

法,制备了一种结构新颖的表面钛氧化物锚定的氧化铈析氧电催化剂,该催化剂在析氧反应中表现出高催化活性和明显增强的稳定性。

[0032] (2) 本发明提供的催化剂作为PEM水电解槽中的阳极催化剂,可通过预催化剂在电氧化过程自增厚效应,将初始的具有超薄催化层的电极自发转换为厚度合适、结构均一、机械稳定性良好的催化层结构,避免了现有阳极超薄催化层厚度不足导致的催化剂分布不均而接触不良、局部导电性差、结构不稳定的问题。因此更容易实现超低铈负载量下的大规模工业应用。

[0033] (3) 本发明提供的催化剂制备简单,制备原料环境友好,减少有害溶剂的使用,反应过程能耗低,制备得到的催化剂分散均匀,实用性强,易于推广,容易实现大规模工业制备和应用。

附图说明

[0034] 图1为实施例1所制备的氮化钛负载的金属铈团簇预催化剂的X射线衍射图谱。

[0035] 图2为实施例1所制备的表面钛氧化物锚定的氧化铈的高角环形暗场-扫描透射电子显微镜图像。

[0036] 图3为实施例1所制备的表面钛氧化物锚定的氧化铈的能量色散X射线光谱。

[0037] 图4为实施例1中的氮化钛负载的金属铈团簇预催化剂和电氧化后得到的表面钛氧化物锚定的氧化铈膜电极阳极催化层扫描电子显微镜断面图。

[0038] 图5为实施例1所制备的表面钛氧化物锚定的氧化铈催化剂和对比例2制备的催化剂作为PEM电解水阳极催化剂的极化曲线对比图。

[0039] 图6为实施例1所制备的表面钛氧化物锚定的氧化铈作为PEM电解水阳极催化剂的 1Acm^{-2} 稳定性测试结果。

具体实施方式

[0040] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例的附图,对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例,本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0041] 本文所公开的“范围”以下限和上限的形式。可以分别为一个或多个下限,和一个或多个上限。给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的。选定的下限和上限限定了特别范围的边界。所有可以这种方式进行限定的范围是包含和可组合的,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如,针对特定参数列出了 $100 \sim 140$ 和 $500 \sim 900$ 的范围,理解为 $100 \sim 140$ 和 $500 \sim 900$ 的范围也是预料到的。此外,如果列出的最小范围值1和2,和如果列出了最大范围3,4和5,则下面的范围可全部预料到:1~2、1~4、1~5、2~3、2~4和2~5。

[0042] 本发明中,除非有其他说明,数值范围“a~b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示,其中a和b都是实数。例如数值范围“0~5”表示本文中已经全部列出了“0~5”之间的全部实数,“0~5”只是这些数值组合的缩略表示。

[0043] 在本发明中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有实施方式以及优选实施方

式可以互相组合形成新的技术方案。

[0044] 一、催化剂材料制备

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例提供的表面钛氧物种锚定的氧化铌析氧电催化剂制备方法包含如下步骤：

[0047] (1) 准确称取40mg氮化钛,80mg P123表面活性剂分别分散于10mL乙二醇中,超声均匀;

[0048] (2) 准确称取122.1mg氯铌酸溶解于10mL乙二醇中,超声得到均匀溶液;

[0049] (3) 将步骤(1)、(2)中的溶液混合,装入一个50毫升的烧瓶中,继续超声半小时后,于120℃油浴加热3小时,同时保持1200转/分转速搅拌;

[0050] (4) 反应结束后,冷却至室温,黑色产物经离心分离后,用无水乙醇多次洗涤,最后在60℃真空烘箱中干燥12小时,得到氮化钛负载的金属铌团簇预催化剂。

[0051] (5) 以氮化钛负载的金属铌团簇预催化剂为阳极,在PEM电解槽中进行电氧化,喷涂载量为 $0.28\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$;阴极催化剂为40wt%Pt/C,Pt喷涂载量为 $0.4\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$,采用杜邦212质子交换膜,电极面积 5cm^2 ,测试温度为80℃,电氧化条件为 $1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,24h,通过氮化钛氧化溶出,得到表面钛氧物种锚定的氧化铌析氧催化剂。

[0052] 实施例2

[0053] 重复实施例1的操作步骤,不同之处在于在步骤(2)中,氯铌酸的质量为40.7mg。

[0054] 实施例3

[0055] 重复实施例1的操作步骤,不同之处在于在步骤(2)中,氯铌酸的质量为81.4mg。

[0056] 实施例4

[0057] 重复实施例1的操作步骤,不同之处在于在步骤(2)中,氯铌酸的质量为162.8mg。

[0058] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

[0059] 对比例1

[0060] 重复实施例1的操作步骤,不同之处在于在配制前驱体溶液中,不加入氮化钛。

[0061] 对比例2

[0062] 重复实施例1的操作步骤,不同之处在于在配制前驱体溶液中,不加入氮化钛,改加入二氧化钛。

[0063] 二、性能表征测试

[0064] 图1为实施例1所制备的氮化钛负载的金属铌团簇预催化剂的X射线衍射图谱,该电催化剂存在金属铌和氮化钛两种物相。

[0065] 图2为实施例1所制备的表面钛氧物种锚定的氧化铌的高角环形暗场-扫描透射电子显微镜图像。由图2可看到,氧化铌呈现无定形态,表面锚定钛物种,表现为衬度相对暗的原子。

[0066] 图3为实施例1所制备的表面钛氧物种锚定的氧化铌的能量色散X射线光谱。由图3可知,钛氧物种主要分布在氧化铌表面。

[0067] 图4为实施例1中的氮化钛负载的金属铌团簇预催化剂和电氧化后得到的表面钛氧物种锚定的氧化铌膜电极阳极催化层扫描电子显微镜断面图。由图4可见,电氧化后,膜

电极阳极催化层厚度明显增大,表明初始制备的超薄催化层可以在电氧化过程中自发增厚,趋于均匀和多孔。

[0068] 三、电化学性能测试

[0069] 采用PEM电解槽体系测试表面钛氧化物种锚定的氧化铈的电催化性能。对实施例1制备的催化剂进行PEM电解槽极化曲线测试,并在 $1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下测试组装的电解槽稳定性。

[0070] 图5为实施例1所制备的表面钛氧化物种锚定的氧化铈催化剂和对比例2制备的催化剂作为PEM电解水阳极催化剂的极化曲线对比图。由图5可见,实施例1所制备的催化剂作为阳极在PEM电解槽中达到 1.0 和 $2.0\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度分别需要 1.6 和 1.8V 电压,相比对比例2分别降低了 60 和 140mV 。

[0071] 图6为实施例1所制备的表面钛氧化物种锚定的氧化铈作为PEM电解水阳极催化剂的 $1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 稳定性测试结果。由图6可见,实施例1制备的电极材料可以高效平稳运行 200h 没有明显衰减。

[0072] 以上已对本发明创造的较佳实施例进行了具体说明,但本发明创造并不限于所述实施例,熟悉本领域的技术人员在不违背本发明创造精神的前提下还可做出种种的等同的变型或替换,这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

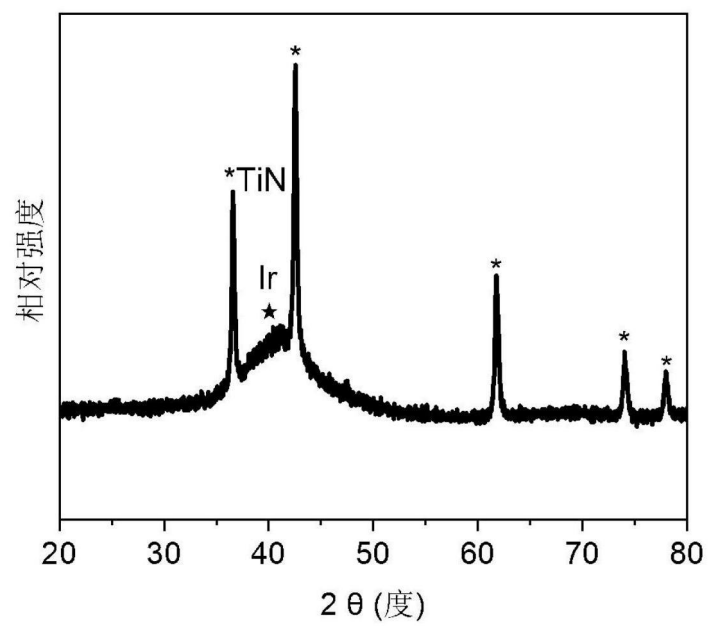


图1

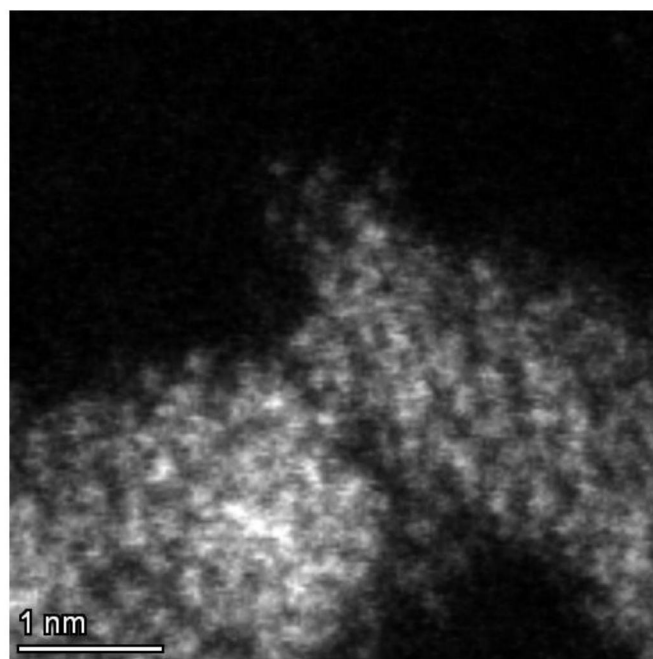


图2

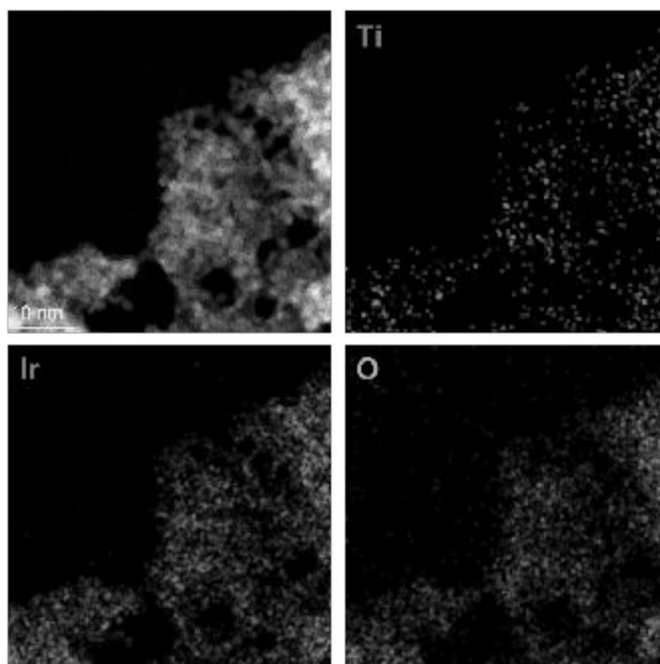


图3

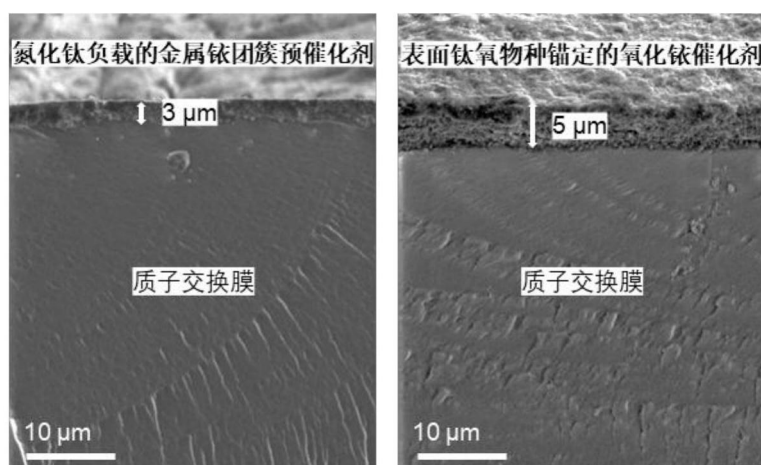


图4

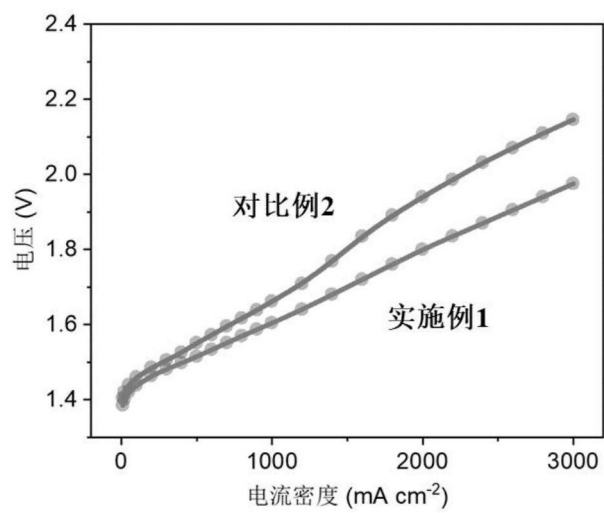


图5

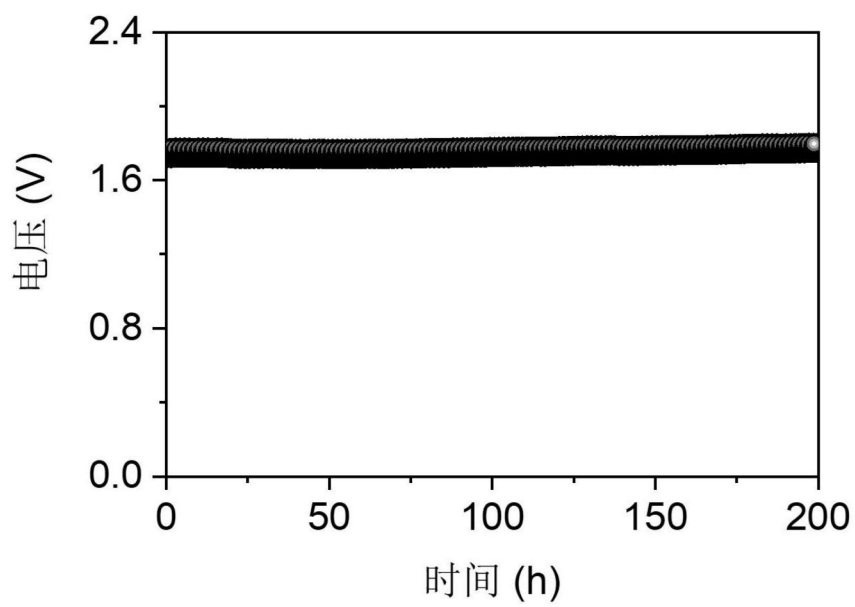


图6