



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105854918 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610190069.4

(22)申请日 2016.03.30

(71)申请人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72)发明人 周崑 喻洁 邵宗平

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

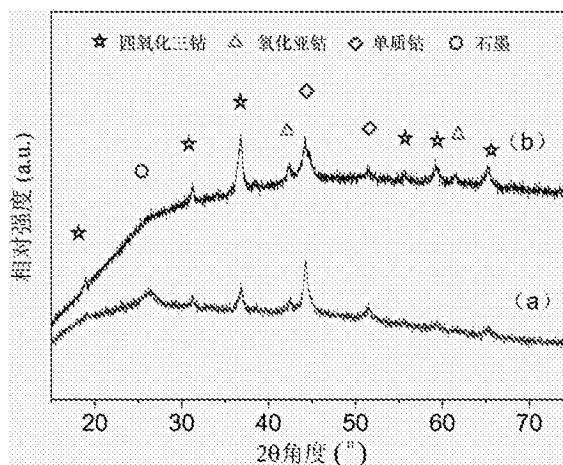
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料、合成方法及用途

(57)摘要

本发明涉及一种纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料、合成方法及用途,其特征在于以钴基粒子为核心,氮掺杂的碳为壳的包裹型复合物,其中钴基粒子的质量含量达到40%-60%,产物中的吡啶氮的质量含量为50%-60%,碳壳保护层的厚度为2-4nm。该材料具有高氧还原(ORR)能力,与储能电池相关,可用作质子交换膜燃料电池、可充电金属-空气电池的阴极电催化剂。



1. 一种纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料,其特征在于以钴基粒子为核心,氮掺杂的碳为壳的包裹型复合物;其中钴基粒子的质量含量达到40%-60%,产物中的吡啶氮的质量含量为50%-60%,氮掺杂的碳壳保护层的厚度为2-4nm。

2. 一种合成如权利要求1所述的复合材料的方法,其具体步骤如下:

1) 将三聚氰胺与氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀;其中三聚氰胺与氨基葡萄糖盐酸盐的质量比为10-40:1;

2) 将乙二胺四乙酸溶解在水溶液中,再将可溶性钴盐加入其中,混合均匀;其中乙二胺四乙酸与可溶性钴盐的质量比为0.5-2:1;

3) 将步骤2)得到的溶液与步骤1)得到的溶液混合均匀,加热搅拌干燥得混合物;其中可溶性钴盐与氨基葡萄糖盐酸盐的质量比为0.5-2:1;

4) 将步骤3)得到的混合物在保护气氛下,在600-800℃焙烧1-5h,得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料。

3. 按照权利2所述的方法,其特征在于步骤2)中所述的可溶性钴盐为硝酸钴、醋酸钴或氯化钴中的至少一种。

4. 按照权利1所述的方法,其特征在于步骤4)所述的保护气氛指氩气、氮气、二氧化碳或氮气中的至少一种。

5. 一种如权利1所述的复合材料在质子交换膜燃料电池中的应用。

6. 一种如权利1所述的复合材料在可充电金属-空气电池中的应用。

纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料、合成方法及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料、合成方法及用途,该材料具有高氧还原(ORR)能力,与储能电池相关,可用作质子交换膜燃料电池、可充电金属-空气电池的阴极电催化剂。

背景技术

[0002] 能源和环境是现代人类社会的经济与文明持续高速发展的依靠和保障,随着工业经济的发展和人类生活水平的日益改善,人类对能源的需求也在不断改变和日益增加,众所周知,目前能源主要来自于不可再生的化石能源,而人们在寻求经济快速发展的同时,对这类能源的过度及不合理利用,使得这些能源的数量在急剧下降,而且能源燃烧排放出的废气对生态环境也造成了巨大污染。因此开发出可持续发展并且清洁的新能源是迫在眉睫的,在目前开发的各种可再生能源生产和存储技术中,燃料电池、金属-空气电池等储能装置以其效率高、结构简单、环境友好和应用范围广等优点受到极大地关注,而氧还原反应又是这些储能装置中一个极为关键的步骤。

[0003] 由于氧还原反应的动力学比较迟缓,这些储能装置特别需要一个具有高效的氧还原能力的催化剂。至今为止,铂为基础的贵金属被认为是最好的氧还原催化剂,但这些贵金属由于高昂的成本,稀缺的产量和不好的耐用性限制了其大规模生产。所以,研究出价格低廉、高效的代替贵金属的催化剂是电化学工作者共同追求的目标。

[0004] 随着合成技术的发展,人们发现过渡金属与氮掺杂的碳的复合物成为氧还原反应催化剂的有前途的候选人,因为其成本低,储量丰富和活性较高。其中,钴基材料本身催化活性就很好,再加上与氮掺杂的碳化学复合后,形成了一定的协同作用,同时氮掺杂修饰了碳的电荷密度(氮物种分为好几种,其中吡啶氮对氧还原能力最为有利),另外具有一定石墨化程度的碳又将金属包裹住,这些既提高了催化活性又增强了耐用性。因此,设计并制备出高活性的纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物来代替贵金属对其大规模商业化应用具有重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了改进现有技术的不足而提供了一种纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料,本发明的另一目的是提供了上述材料的合成方法,本发明还有一目的是提供了上述材料的用途,代替贵金属Pt/C而成为高效的氧还原催化剂,其可用于质子交换膜燃料电池、可充电金属-空气电池等领域。

[0006] 本发明采用的技术方案为:一种纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料,其特征在于在原料中多加入了可以和钴离子发生螯合作用的乙二胺四乙酸,最终形成了以钴基粒子为核心,氮掺杂的碳为壳的包裹型复合物,其中钴基粒子的质量含量达到40%-60%,产物中的吡啶氮的质量含量为50%-60%(吡啶氮占总氮的百分比),同时形成的更致密的厚的碳壳保护层的厚度为2-4nm,从而提高氧还原能力。

[0007] 上述的钴基粒子为氧化亚钴、四氧化三钴和单质钴,这些钴基粒子可以被石墨化的碳紧紧包裹住。

[0008] 本发明还提供了上述的复合材料的合成方法,其具体步骤如下:

[0009] 1)将三聚氰胺与氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀;其中三聚氰胺与氨基葡萄糖盐酸盐的质量比为10-40:1;

[0010] 2)将乙二胺四乙酸溶解在水溶液中,再将可溶性钴盐加入其中,混合均匀;其中乙二胺四乙酸与可溶性钴盐的质量比为0.5-2:1;

[0011] 3)将步骤2)得到的溶液与步骤1)得到的溶液混合均匀,其中可溶性钴盐与氨基葡萄糖盐酸盐的质量比为0.5-2,加热搅拌干燥;

[0012] 4)将步骤3)得到的混合物在保护气氛下,在600-800℃焙烧1-5h,得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料。

[0013] 优选上述的可溶性钴盐为硝酸钴、醋酸钴或氯化钴中的至少一种。

[0014] 优选上述的保护气氛指氩气、氮气、二氧化碳或氢气中的至少一种。

[0015] 本发明还提供了上述的复合材料在质子交换膜燃料电池中的应用。上述的复合材料可在可充电金属-空气电池中的应用。

[0016] 本发明所制得的复合材料拥有高氧还原(ORR)能力,甚至超过了最经典的贵金属Pt/C催化剂。

[0017] 本发明还提供了上述合成的复合物与经典Pt/C在氧还原性能方面的比较,该材料在初始电位,半波电位或极限电流密度等氧还原能力评价参数上超越了经典Pt/C。

[0018] 用本发明所制备的复合物制备电极、评价氧还原(ORR)性能,过程如下:

[0019] 1)催化剂浆料的制备:将该纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物分散在乙醇或者其他有机溶剂中,再向其中加入适量Nafion溶液(质量分数5%), (该复合物的浓度为5~20mg/mL, Nafion在溶液中的浓度为0.2~2mg/mL),然后超声一定时间使其混合均匀,最终得到制备好的催化剂浆料。

[0020] 2)电极制备:将已制备好的催化剂浆料,用小量程的移液枪移取一定量到旋转圆盘电极(RDE)上,使其在RDE上的负载量为0.1~1mg/cm²,然后放在室温下自然吹干。

[0021] 3)氧还原性能的测量:将已制备好的电极装到旋转圆盘装置(Pine公司)上进行电化学测试。

[0022] 测试的过程大概如下:

[0023] 1)电化学测试的体系为三电极体系(玻碳电极为工作电极,铂片或铂丝为对电极,Ag/AgCl为参比电极),电解质为0.1mol/L~1mol/L的KOH溶液。

[0024] 2)在电化学测试之前,不停地向反应器中通氧气(30~60min),通气流量为150~250ml/min,以确保电解质溶液被氧气饱和。而且,在测试过程中也要不停地通氧气。

[0025] 3)评价氧还原(ORR)活性,要进行极化曲线测试(LSV),电压扫描范围为-0.6~0.2V,扫描速度为5mV/s,旋转速度为400~2500rpm。

[0026] 有益效果:

[0027] 本发明通过在原料中多加入了乙二胺四乙酸这种物质,提供了一种具有高氧还原性能的纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合材料及其合成方法,该方法操作简单,不需要复杂、高价的辅助设备,原料低廉且环境友好,产品具有高效的氧还原能力,有望降低成本来

取代最经典的贵金属Pt/C催化剂从而实现商业化大规模生产。

附图说明

[0028] 图1为实施例1产物纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物的X射线衍射(XRD)曲线图,其中(a)为比较例2产物的XRD图,(b)为实施例1产物的XRD图;

[0029] 图2为本发明实施例1产物的扫描电镜图(SEM);

[0030] 图3为本发明实施例1产物的透射电镜图(TEM);

[0031] 图4为实施例1产物的ORR性能图;其中(a)为比较例1中Pt/C的ORR性能图,(b)为比较例2产物的ORR性能图,(c)为实施例1产物的ORR性能图。

[0032] 图5为实施例2产物的ORR性能图;其中(a)为比较例1中Pt/C的ORR性能图,(b)为比较例3产物的ORR性能图,(c)为实施例2产物的ORR性能图。

[0033] 图6为实施例3产物的ORR性能图;其中(a)为比较例1中Pt/C的ORR性能图,(b)为比较例4产物的ORR性能图,(c)为实施例3产物的ORR性能图。

具体实施方式

[0034] 本发明所涉及的方法包含但并不局限于以下实施例中的材料。

[0035] 比较例1

[0036] 为了便于比较,本发明将单一贵金属催化剂商业化的Pt/C也进行氧还原性能评价。称取5mg商业化的Pt/C(Pt质量分数占20%)分散在1mL的乙醇中,再向其中加入0.1mL Nafion溶液(质量分数5%),超声振荡1h使其混合均匀,最终得到制备催化剂的浆料。然后再将催化剂浆料用小量程的移液枪移取5 μ L到直径为5mm旋转圆盘电极(RDE)上,放在室温下1h自然吹干。得到的电极再按照以上发明内容里的电极测试过程进行氧还原性能测试。

[0037] 比较例2

[0038] 为了进行比较,说明乙二胺四乙酸的作用,本发明将原材料中没有加入乙二胺四乙酸而合成出的纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物材料进行氧还原性能评价。

[0039] 将30g三聚氰胺与1g氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀,形成溶液A。另外将1g硝酸钴溶解在水溶液中,形成溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀,加热搅拌至干。将得到的固体混合物在氮气气氛下,800 $^{\circ}$ C焙烧2h,最终得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物。该复合物中钴基粒子的质量含量达到55%,产物中的吡啶氮的质量含量为37%(吡啶氮占总氮的百分比),同时几乎没有形成碳壳保护层。

[0040] 称取上述比较例2制备的样品20mg分散在1mL的乙醇中,再向其中加入0.1mL Nafion溶液(质量分数5%),超声振荡1h使其混合均匀,最终得到制备催化剂的浆料。电极制备、电极测试过程同比较例1。

[0041] 比较例3

[0042] 为了进行比较,说明乙二胺四乙酸的作用,本发明将原材料中没有加入乙二胺四乙酸而合成出的纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物材料进行氧还原性能评价。

[0043] 将40g三聚氰胺与1g氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀,形成溶液A。另外将2g醋酸钴溶解在水溶液中,形成溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀,加热搅拌至干。将得到的固体混合物在氮气气氛下,700 $^{\circ}$ C焙烧3h,最终得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物。

该复合物中钴基粒子的质量含量达到45%，产物中的吡啶氮的含量为35%（吡啶氮占总氮的百分比），同时几乎没有形成碳壳保护层。

[0044] 称取上述比较例2制备的样品20mg分散在1mL的乙醇中，再向其中加入0.1mL Nafion溶液（质量分数5%），超声振荡1h使其混合均匀，最终得到制备催化剂的浆料。电极制备、电极测试过程同比较例1。

[0045] 比较例4

[0046] 为了进行比较，说明乙二胺四乙酸的作用，本发明将原材料中没有加入乙二胺四乙酸而合成出的纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物材料进行氧还原性能评价。

[0047] 将20g三聚氰胺与1g氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀，形成溶液A。另外将0.5g氯化钴溶解在水溶液中，形成溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀，加热搅拌至干。将得到的固体混合物在氮气气氛下，600℃焙烧5h，最终得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物。该复合物中钴基粒子的含量达到49%，产物中的吡啶氮的质量含量为34%（吡啶氮占总氮的百分比），同时几乎没有形成碳壳保护层。

[0048] 称取上述比较例2制备的样品20mg分散在1mL的乙醇中，再向其中加入0.1mL Nafion溶液（质量分数5%），超声振荡1h使其混合均匀，最终得到制备催化剂的浆料。电极制备、电极测试过程同比较例1。

[0049] 实施例1

[0050] 本发明将原材料中加入一定量的乙二胺四乙酸而合成出纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物并进行氧还原性能评价。

[0051] 将30g三聚氰胺与1g氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀，形成溶液A。另外将1g乙二胺四乙酸溶解在水溶液中，再将1g硝酸钴加入其中，混合均匀，形成溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀，加热搅拌至干。将得到的固体混合物在氮气气氛下，800℃焙烧2h，最终得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物。该复合物中钴基粒子的质量含量达到58%，产物中的吡啶氮的含量为57%（吡啶氮占总氮的百分比），同时形成更致密的3.4nm厚的碳壳保护层。

[0052] 称取上述实际例1制备的样品20mg分散在1mL的乙醇中，再向其中加入0.1mL Nafion溶液（质量分数5%），超声振荡1h使其混合均匀，最终得到制备催化剂的浆料。电极制备、电极测试过程同比较例1。

[0053] 实施例2

[0054] 本发明将原材料中加入一定量的乙二胺四乙酸而合成出纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物并进行氧还原性能评价。

[0055] 将40g三聚氰胺与1g氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀，形成溶液A。另外将4g乙二胺四乙酸溶解在水溶液中，再将2g醋酸钴加入其中，混合均匀，形成溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀，加热搅拌至干。将得到的固体混合物在氮气气氛下，700℃焙烧3h，最终得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物。该复合物中钴基粒子的质量含量达到47%，产物中的吡啶氮的质量含量为55%（吡啶氮占总氮的百分比），同时形成更致密的3.1nm厚的碳壳保护层。

[0056] 称取上述实际例2制备的样品20mg分散在1mL的乙醇中，再向其中加入0.1mL Nafion溶液（质量分数5%），超声振荡1h使其混合均匀，最终得到制备催化剂的浆料。电极

制备、电极测试过程同比较例1。

[0057] 实施例3

[0058] 本发明将原材料中加入一定量的乙二胺四乙酸而合成出纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物并进行氧还原性能评价。

[0059] 将20g三聚氰胺与1g氨基葡萄糖盐酸盐在水溶液中混合均匀,形成溶液A。另外将0.25g乙二胺四乙酸溶解在水溶液中,再将0.5g氯化钴加入其中,混合均匀,形成溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀,加热搅拌至干。将得到的固体混合物在氦气气氛下,600℃焙烧5h,最终得到纳米级钴基粒子与氮掺杂碳的复合物。该复合物中钴基粒子的质量含量达到51%,产物中的吡啶氮的质量含量为51%(吡啶氮占总氮的百分比),同时形成更致密的2.8nm厚的碳壳保护层。

[0060] 称取上述实际例3制备的样品20mg分散在1mL的乙醇中,再向其中加入0.1mL Nafion溶液(质量分数5%),超声振荡1h使其混合均匀,最终得到制备催化剂的浆料。电极制备、电极测试过程同比较例1。

[0061] 图1(a)为比较例2产物的XRD图,(b)为实施例1产物的XRD图。这两条XRD曲线的出峰位置几乎一样,只是各个峰的相对强度不一样,表明这两种材料都含有相同的组分种类,只是在不同材料中每种组合含量不一样,而且结果表明钴物种以四氧化三钴,氧化亚钴,单质钴三种形态存在,且碳具有一定的石墨化程度,从而加强了导电能力。

[0062] 图2和图3为本发明实施例1产物的电镜图,结果表明钴基粒子很小,只有几纳米到几十纳米,而且他们均匀地分布在碳上面。图3的内插图可以很明显看出包裹的碳壳。

[0063] 图4为比较例1中Pt/C,比较例2产物和实施例1产物的ORR性能大小的比较。结果表明,在原材料中加入一定量的乙二胺四乙酸而合成出来纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物ORR性能有很大的提高,尤其表现在初始电位和半波电位这两个参数指标上,其中实施例1产物的初始电位为-0.001V,半波电位为-0.097V,而比较例2产物初始电位为-0.026V,半波电位为-0.146V,很明显实施例1产物的初始电位和半波电位得到提高。与Pt/C比较,实施例1产物的ORR性能在半波电位和极限电流密度这三个参数指标上都明显高于商业化Pt/C,初始电位与Pt/C也非常接近,可以取代Pt/C来降低催化剂的成本。

[0064] 图5为比较例1中Pt/C,比较例3产物和实施例2产物的ORR性能大小的比较。结果表明,在原材料中加入一定量的乙二胺四乙酸而合成出来纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物ORR性能有很大的提高,尤其表现在初始电位和半波电位这两个参数指标上,其中实施例2产物的初始电位为0.023V,半波电位为-0.093V,而比较例3产物初始电位为-0.031V,半波电位为-0.127V,很明显实施例1产物的初始电位和半波电位得到提高。与Pt/C比较,实施例1产物的ORR性能在初始电位,半波电位和极限电流密度这三个参数指标上都明显高于商业化Pt/C,可以取代Pt/C来降低催化剂的成本。

[0065] 图6为比较例1中Pt/C,比较例4产物和实施例3产物的ORR性能大小的比较。结果表明,在原材料中加入一定量的乙二胺四乙酸而合成出来纳米级钴基粒子/氮掺杂碳的复合物ORR性能有很大的提高,尤其表现在初始电位和半波电位这两个参数指标上,其中实施例3产物的初始电位为0.025V,半波电位为-0.094V,而比较例4产物初始电位为-0.027V,半波电位为-0.121V,很明显实施例3产物初始电位和半波电位得到提高。与Pt/C比较,实施例3产物的ORR性能在初始电位,半波电位和极限电流密度这三个参数指标上都明显高于商业

化Pt/C,可以取代Pt/C来降低催化剂的成本。

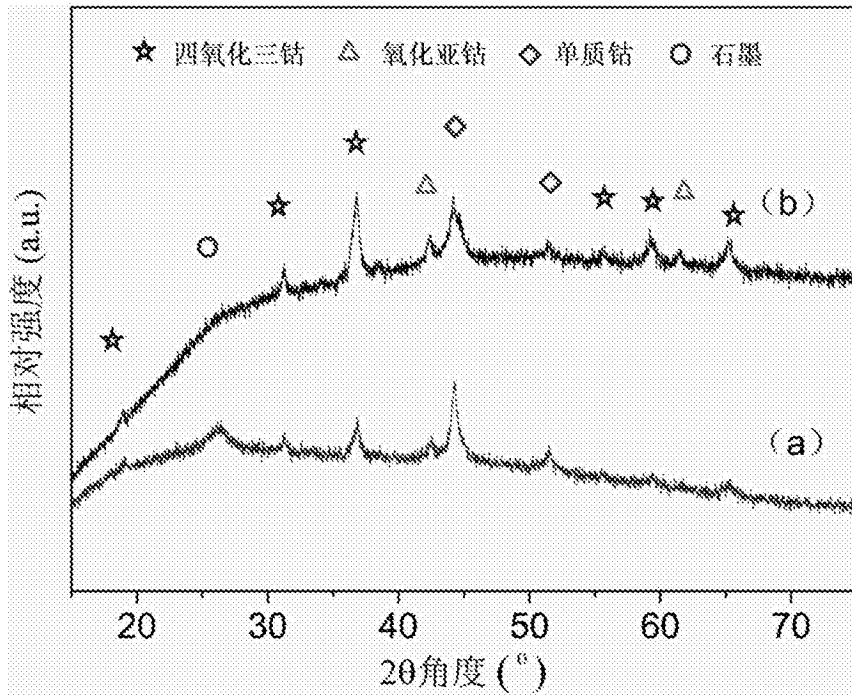


图1

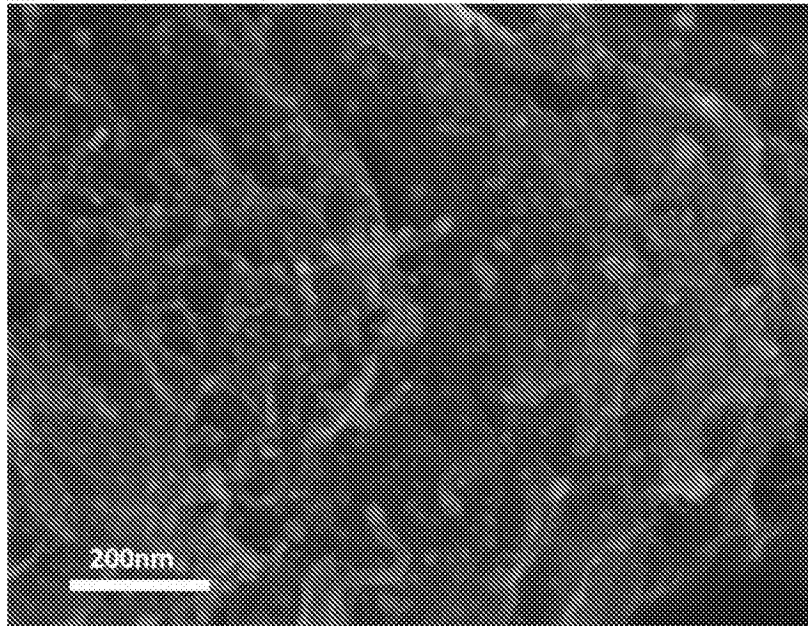


图2

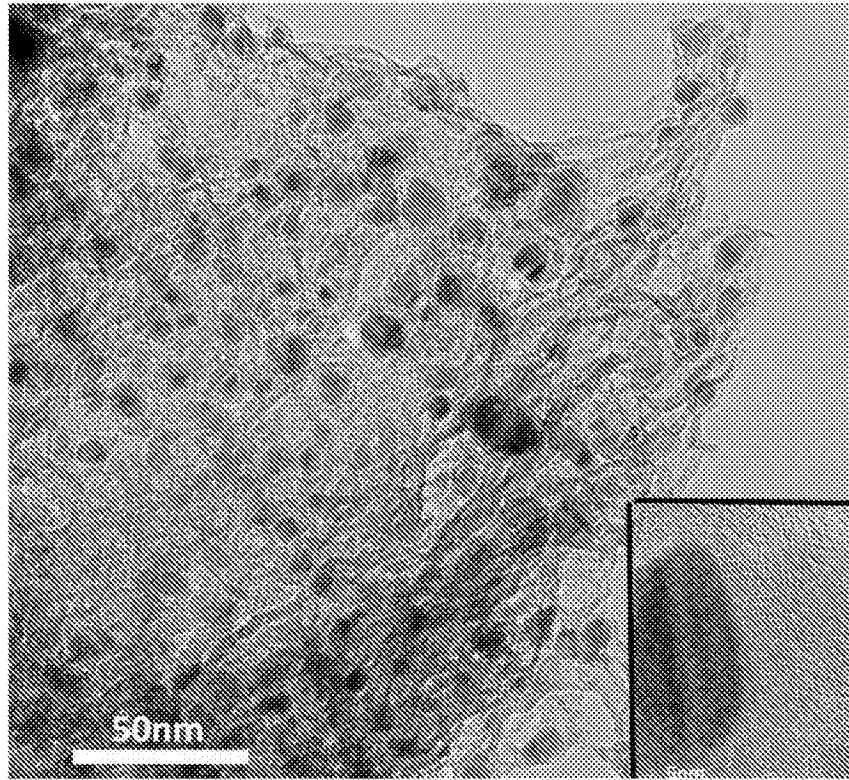


图3

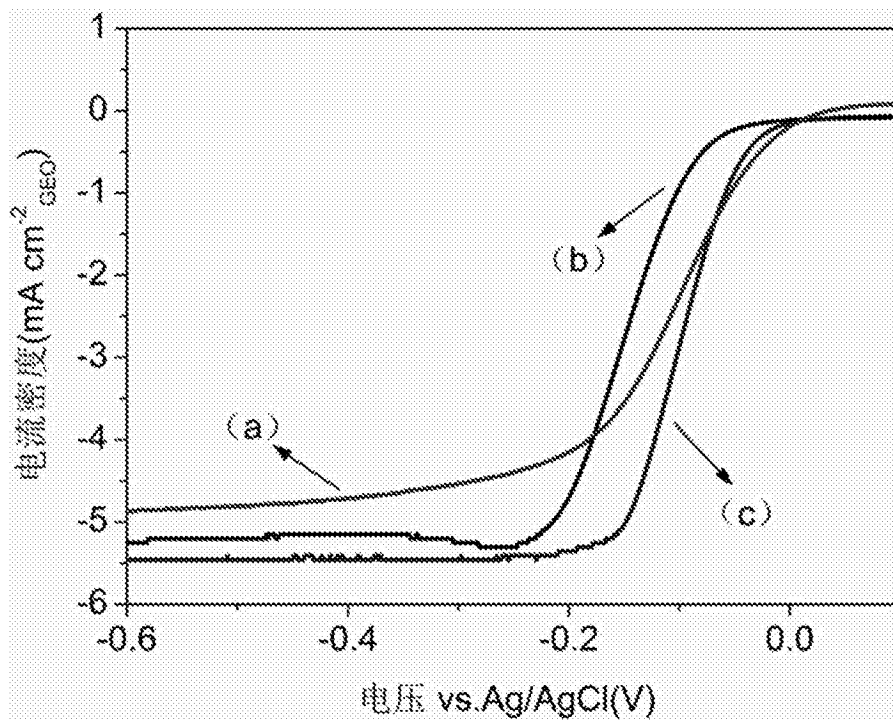


图4

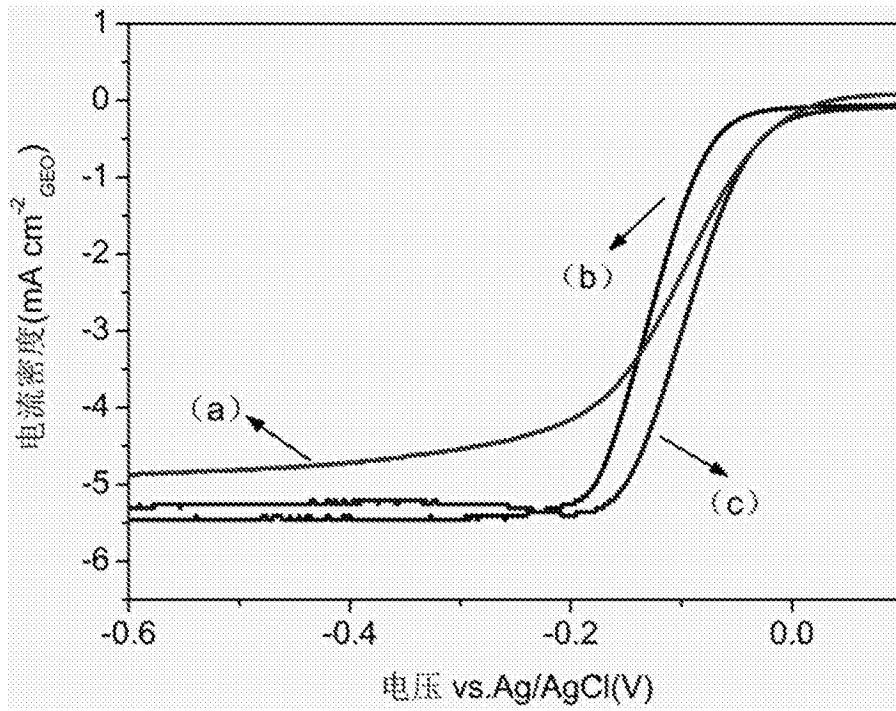


图5

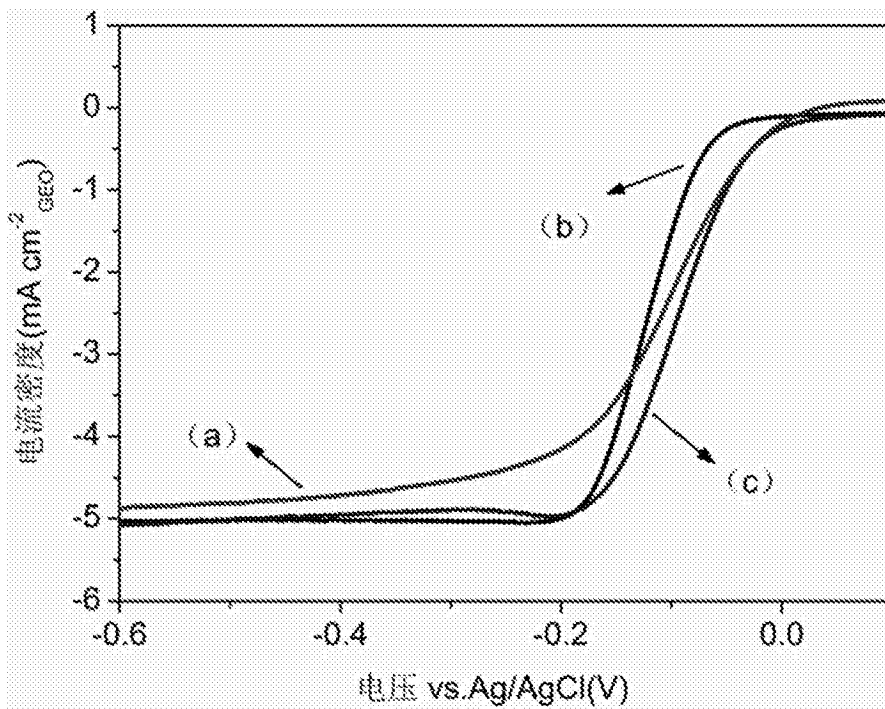


图6