



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109012673 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201810763850.5

C25B 1/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.12

H01M 4/90 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109012673 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2018.12.18

CN 107393725 A, 2017.11.24

CN 104364423 A, 2015.02.18

(73) 专利权人 青岛大学

CN 105289617 A, 2016.02.03

CN 104801307 A, 2015.07.29

地址 266100 山东省青岛市崂山区香港东路7号

CN 107393725 A, 2017.11.24

李朋喜. 有序介孔碳负载过渡金属氧化物催化剂的合成及电催化性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2017, 第B014-1244页.

(72) 发明人 刘爱骅 张艳 王秀秀

车倩等. 有序介孔碳负载NiCo₂O₄电极的制备及其超电容性能.《物理化学学报》.2012, 第28卷(第4期),

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 王志坤

审查员 马芳

(51) Int. Cl.

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

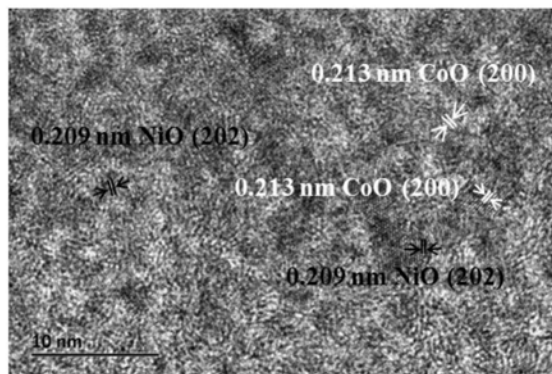
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种析氧催化剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本申请涉及一种析氧催化剂及其制备方法和应用,该析氧催化剂由镍钴金属氧化物与介孔碳组成,其中,所述镍钴金属氧化物在介孔碳上形成;该析氧催化剂具有良好的热稳定性和析氧催化活性。



1. 一种析氧催化剂,其由镍钴金属氧化物与介孔碳复合而成,其中,所述镍钴金属氧化物在介孔碳上形成;

所述镍钴金属氧化物为CoO和NiO;

所述NiO和CoO的摩尔比是1:2;

所述析氧催化剂的结构为NiO · 2CoO@OMC;

所述析氧催化剂的方法,包括:

(1) 将介孔碳粉末加入硝酸,水浴,离心洗涤,得介孔碳;

(2) 将六水合硝酸镍和六水合硝酸钴按照一定的摩尔比称取,溶解于有机溶剂中;

(3) 用有机溶剂将步骤(1)的介孔碳转移到步骤(2)的溶液中,搅拌并超声,然后搅拌至干,得到粉末;

(4) 将步骤(3)的粉末放在管式炉中,氩气气氛煅烧。

2. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,所述镍钴金属氧化物为纳米颗粒,其平均中粒径为3-8nm。

3. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(1)中,所述水浴温度为60℃。

4. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(1)中,所述水浴时间为30min。

5. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(1)中,所述硝酸的浓度为2M。

6. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(1)中,所述硝酸的用量为5mL。

7. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(2)中,所述六水合硝酸镍和六水合硝酸钴的摩尔比为1:2。

8. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(2)中,所述有机溶剂为乙醇。

9. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(3)中,所述搅拌时间为10min。

10. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(3)中,所述超声时间为2h。

11. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(4)中,所述煅烧温度为350℃。

12. 根据权利要求1所述的析氧催化剂,其特征在于,在步骤(4)中,所述煅烧时间为6h。

13. 一种光电解水或可再生燃料或电解产氢装置,其含有权利要求1-12任一项所述的析氧催化剂。

14. 权利要求1-12任一项所述的析氧催化剂在碱性电解水中的应用。

15. 权利要求1-12任一项所述的析氧催化剂在析氧反应中的应用;或者,权利要求1-12任一项所述的析氧催化剂在光电解水、可再生燃料电池和电解产氢装置中的应用。

一种析氧催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本申请涉及电催化水分解析氧技术领域,具体涉及一种析氧催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 全球变暖和气候变化问题受到广泛关注,研究人员致力于开发成本更低,环境友好,相对无毒的电催化剂。电催化水分解是产生清洁燃料的实用且环境友好的方法,水分解包括阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应,其具有严重的过电势要求,在实际应用中受到很大限制,特别是OER过程中固有的慢动力学和多电子转移步骤,显著影响能量转换效率。目前为止,氧化铱(IrO_2)或氧化钌(RuO_2)是最先进的OER催化剂,然而由于它们的稀缺性和较高的成本,使得其在实际工业中的广泛应用受到阻碍,因此,水分解的关键问题主要是研究活性高和成本低的催化剂。

[0003] 在过去的几十年中,过渡金属氧化物在碱性电解质中得到广泛研究,并被认为是有效的水分解候选电催化剂。基于铁(Fe)、钴(Co)和镍(Ni)氧化物的许多材料作为有效的OER电催化剂已经引起了很多关注。

发明内容

[0004] 本申请提供了一种基于介孔碳(OMC)的镍氧化物/钴氧化物的析氧催化剂及其制备方法和应用,该催化剂具有显著提高的析氧催化活性,该催化剂在碱性条件下使用,能够使电解水反应可以在较小的外加偏压下高效进行并保持长时间的稳定性。

[0005] 本申请是通过如下技术方案实现的:

[0006] 一方面,本申请提供了一种析氧催化剂,其由镍钴金属氧化物与介孔碳复合而成,其中,所述镍钴金属氧化物在介孔碳上形成。

[0007] 进一步地,所述镍钴金属氧化物为纳米颗粒,其平均中粒径为3-8nm。

[0008] 进一步地,所述镍钴金属氧化物为 CoO 和 NiO 。

[0009] 进一步地,所述 NiO 和 CoO 的摩尔比是1:2。

[0010] 进一步地,所述析氧催化剂的结构为 $\text{NiCo}_2\text{O}_3@\text{OMC}$ 。

[0011] 另一方面,本申请提供了一种制备上述析氧催化剂的方法,所述方法包括:

[0012] (1) 将介孔碳粉末加入硝酸,水浴,离心洗涤,得介孔碳;

[0013] (2) 将六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)按照一定的摩尔比称取,溶解于有机溶剂中;

[0014] (3) 用有机溶剂将步骤(1)的介孔碳转移到步骤(2)的溶液中,搅拌并超声,然后搅拌至干,得到粉末;

[0015] (4) 将步骤(3)的粉末放在管式炉中,氩气气氛煅烧。

[0016] 进一步地,在步骤(1)中,所述水浴温度为 60°C ;

[0017] 进一步地,在步骤(1)中,所述水浴时间为30min;

[0018] 进一步地,在步骤(1)中,所述硝酸的浓度为2M;
[0019] 进一步地,在步骤(1)中,所述硝酸的用量为5mL;
[0020] 进一步地,在步骤(2)中,所述硝酸镍和硝酸钴的摩尔比为1:2;
[0021] 进一步地,在步骤(2)中,所述有机溶剂为乙醇;
[0022] 进一步地,在步骤(3)中,所述搅拌时间为10min;
[0023] 进一步地,在步骤(3)中,所述超声时间为2h;
[0024] 进一步地,在步骤(4)中,所述煅烧温度为350℃;
[0025] 进一步地,在步骤(4)中,所述煅烧时间为6h。
[0026] 又一方面,本申请还提供了一种光电解水或可再生燃料或电解产氢装置,其含有上述析氧催化剂。

[0027] 再一方面,本申请还提供了析氧催化剂在碱性电解水中的应用。

[0028] 此外,本申请还提供了上述析氧催化剂在析氧反应中的应用;或者,上析氧催化剂在光电解水、可再生燃料电池和电解产氢装置中的应用。

[0029] 此外,本申请还提供了上述析氧催化剂在析氧反应中的应用;或者,上述析氧催化剂在光电解水、可再生燃料电池和电解产氢装置中的应用。

[0030] 钴基氧化物由于其活性高、价格低、稳定性好,被认为是最有前途的OER电催化剂,本申请发明人在以Fe、Zn、Cu和Ni等金属离子试图提高钴基氧化物的催化活性的实验中首次发现,在这些材料中,Ni可以使钴基氧化物具有更好的电子导电性和大量的水分解活性位点。而且,Ni和Co物质可以与水反应形成M-O (M=Ni或Co) 键,并因此促进水分解。除此之外,具有OER性能的Ni-Co氧化物材料优于任何单一氧化物(Ni或Co),且本申请发明人发现当该镍钴氧化物为 NiCo_2O_3 (NiO和CoO的摩尔比为1:2)时,效果最好。此外,本申请将镍钴氧化物 NiCo_2O_3 (NiO和CoO的摩尔比为1:2)创新性地与介孔碳合用,使介孔碳容纳和固定镍钴氧化物,尤其本申请的镍钴氧化物 NiCo_2O_3 (NiO和CoO的摩尔比为1:2)纳米颗粒在介孔碳上形成的技术方案,既避免了金属氧化物导电性不足限制其在实际中的广泛应用的缺陷,也提高了析氧催化剂的整体性能,比如应用时的比表面积大、孔隙率适宜及稳定性高。

[0031] 此外,与现有技术相比,本申请的显著优点在于:

[0032] 1、本申请的制备方法具有工艺简单、成本低廉、便于实现工业化生产等优势,在本申请较温和的条件下,可有效控制合成尺寸大小均一,分散度良好的纳米级基于介孔碳的二元金属氧化物催化剂 $\text{NiCo}_2\text{O}_3@OMC$ (NiO和CoO的摩尔比为1:2),该催化剂经过煅烧后仍可保持原貌,具有良好的热稳定性。

[0033] 2、本申请的镍钴二元过渡金属氧化物析氧电催化剂 $\text{NiCo}_2\text{O}_3@OMC$ (NiO和CoO的摩尔比为1:2)相较于传统单金属氧化物电催化剂拥有更高的析氧催化活性,此外,将镍钴二元过渡金属氧化物 NiCo_2O_3 负载到导电性更强,比表面积更大的介孔碳上(镍钴氧化物 NiCo_2O_3 纳米颗粒在介孔碳上形成),通过两者的协同作用进一步提高了催化剂的析氧催化活性。

附图说明

[0034] 以下,结合附图来详细说明本申请的实施方案,其中:

[0035] 图1为依据本申请制备的镍钴氧化物的高分辨TEM图像;

[0036] 图2为依据本申请制备的镍钴氧化物的XRD图谱;

[0037] 图3为在常温下,在三电极体系中进行电化学测试,以1M NaOH溶液为电解液,0.567mg/cm²本申请的基于介孔碳的镍钴氧化物(NiCo₂O₃@OMC, a)、镍钴氧化物与介孔碳混合(NiCo₂O₃+OMC, b)以及原始OMC(c)为催化剂,进行线性伏安扫描得到的极化曲线图;

[0038] 图4为依据本申请制备的基于介孔碳的镍钴氧化物(NiCo₂O₃@OMC)作为析氧电催化剂,在1.5V(vs RHE)恒电位下进行水分解析氧的稳定性测试结果。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0040] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本申请方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

[0041] 实施例1

[0042] (1) 100mg OMC加入5mL 2M的硝酸水浴60℃ 30min,离心洗涤一次,得到介孔碳。

[0043] (2) 六水合硝酸镍和六水合硝酸钴按照1:2的摩尔比称取,溶解于5mL无水乙醇。

[0044] (3) 用5mL乙醇将步骤(1)的OMC转移到步骤(2)的溶液中,搅拌10min,再超声2h,然后搅拌至干,得到粉末。(搅拌到最后,样品会有点潮,可以在该步骤完成后进行烘干)。

[0045] (4) 将步骤(3)的粉末放在管式炉中,氩气气氛350℃恒温煅烧6h。

[0046] 物性表征:

[0047] 图1显示了实施例1制备得到的NiCo₂O₃@OMC的高分辨TEM图像。

[0048] 如图1所示,在OMC上形成了镍钴氧化物,并且镍钴氧化物颗粒的平均中粒径为3-8nm。

[0049] OMC和NiCo₂O₃@OMC析氧催化剂的XRD谱图如图2所示。

[0050] OMC的XRD图仅在27°2θ处有一个拓宽的衍射峰,表明OMC的无定形特征。而NiCo₂O₃@OMC具有三种宽的衍射图案,其可以被索引到CoO(JCPDS 89-7099)和NiO(JCPDS 89-3080),且暗示了CoO和NiO的纯度。

[0051] 实施例2 NiCo₂O₃@OMC催化剂的催化活性考评

[0052] 以1M NaOH为电解质溶液,Ag/AgCl为参比电极,铂网为对电极,玻碳电极为工作电极,扫速为5mV/s,在AUTOLAB PGSTAT302N电化学工作站上做线性扫描伏安(LSV)测试,如图3所示。采用实施例1制备出的NiCo₂O₃@OMC催化剂(0.567mg/cm²) 在碱性电解质溶液中10mA/cm²电流密度下的电位为1.51V,则相应的过电位为280mV,显著优于NiCo₂O₃+OMC(1200mV)和OMC(1300mV)

[0053] 实施例3 NiCo₂O₃@OMC催化剂在恒电位下的电催化稳定性考评

[0054] 如图4所示,以1M NaOH为电解质溶液,Ag/AgCl为参比电极,铂网为对电极,玻碳电极为工作电极,恒电位1.5V下测其电化学稳定性,经过20000s的测试,电流下降了25.7%,表明实施例1制备出的NiCo₂O₃@OMC催化剂具有良好的稳定性。

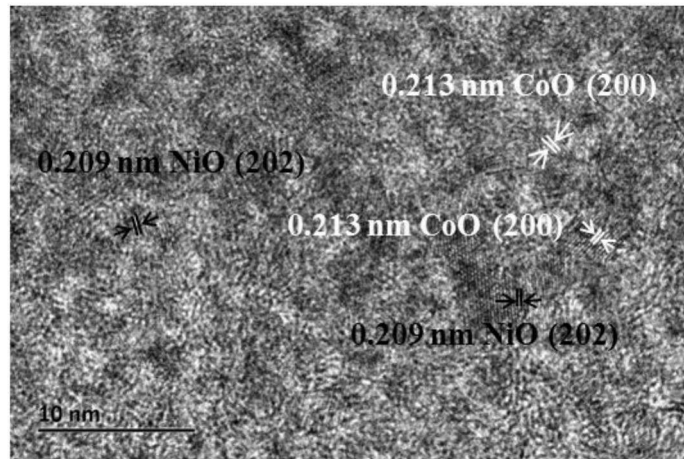


图1

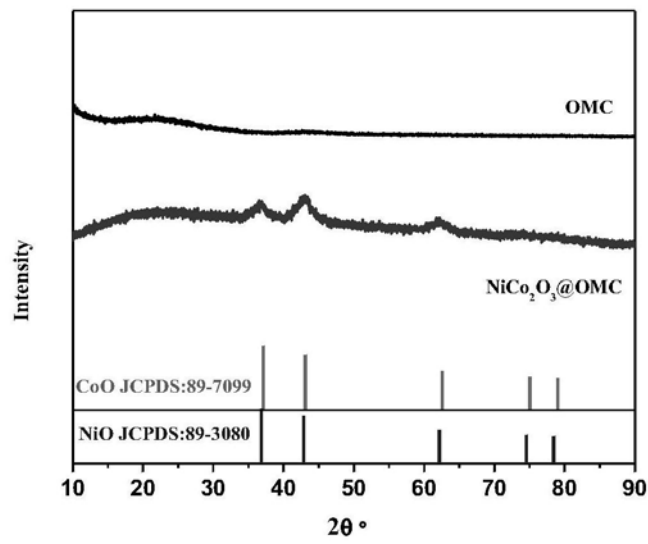


图2

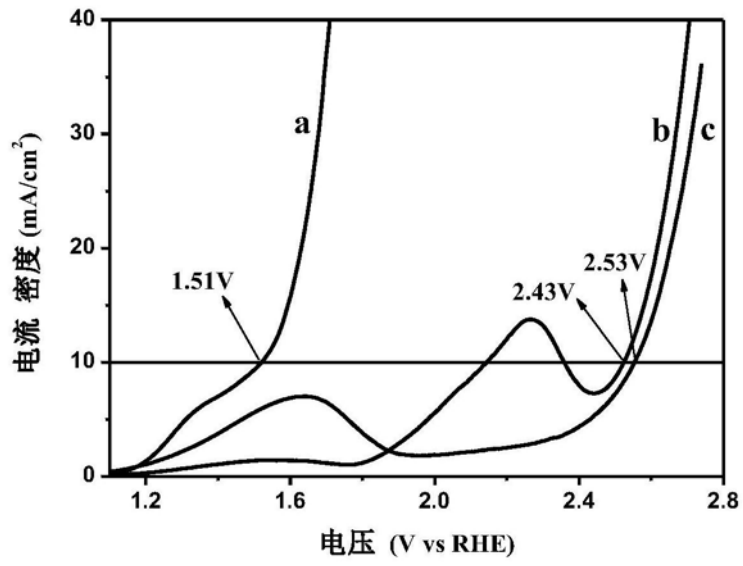


图3

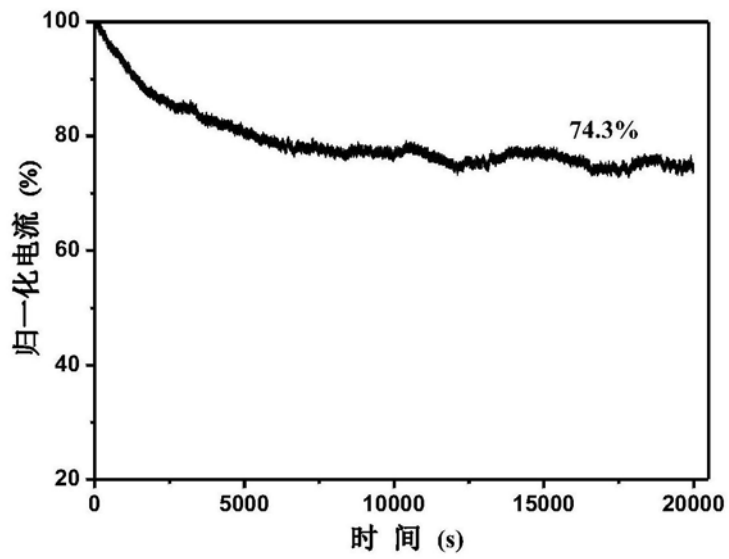


图4