



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108448117 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810187032.5 *C25B 1/04*(2006.01)
(22)申请日 2018.03.07 *C25B 11/06*(2006.01)
(71)申请人 中国科学院上海高等研究院 *B82Y 30/00*(2011.01)
地址 201210 上海市浦东新区海科路99号 *B82Y 40/00*(2011.01)
申请人 中国科学院大学
(72)发明人 孙子罕 向苇凯 李小鹏 杜福平
钱婧
(74)专利代理机构 上海浦一知识产权代理有限公司
公司 31211
代理人 陆红杰
(51)Int.Cl.
H01M 4/86(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
H01M 12/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂,该催化剂掺杂有银,催化剂结构呈纳米片阵列结构,厚度为1~3nm,催化剂表面存在氧缺陷。本发明还公开了上述催化剂的制备方法及用途。本发明通过将催化剂直接原位生长在集流器泡沫镍表面,并在催化剂中掺杂入银,提高了催化剂的电化学比表面积、电导率和电催化性能;同时,在催化剂前聚体热处理后,再进一步在氨气气氛下进行热处理,使催化剂表面富含氧缺陷,增加了暴露的活性位点数量,从而显著提高了催化剂的析氧和氧还原反应催化活性,用于可充放电锌空气电池中,表现出高效的电池效率和循环稳定性。

1. 富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂,其特征在于,所述催化剂中掺杂有银,该催化剂呈纳米片阵列结构,厚度为1~3nm,表面存在氧缺陷。

2. 权利要求1所述催化剂的制备方法,其特征在于,包括:

清洗泡沫镍,并干燥的步骤;

配制含钴离子、氟化铵、尿素、银离子的混合溶液的步骤;

将所述泡沫镍浸没于所述混合溶液,进行水热合成反应,获得催化剂前聚体的步骤;

热处理所述前聚体,再在氨气气氛下热处理,获得富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片阵列催化剂的步骤。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在无水乙醇中采用超声清洗泡沫镍0.5~1h,然后自然风干。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述混合溶液为硝酸钴、氟化铵、尿素和硝酸银的混合溶液。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述硝酸银和水的质量比为0~1.5:1000。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述水热合成反应的条件为:反应温度150℃,反应时间5~10小时。

7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,热处理所述前聚体的条件为:温度300~450℃,时间1~4h。

8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,氨气气氛下热处理的温度为50~800℃,时间为1~4h。

9. 权利要求1所述富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂在可充放电金属空气电池中的应用。

富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属空气电池和电解水领域,特别是涉及用于可充放电锌空气电池的电催化剂,更具体地说,是涉及一种表面富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂及其制备与应用。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,自20世纪90年代以来,绿色电能呈现出快速增长的趋势。绿色电能包括:水力发电、风力发电、太阳能发电、潮汐能发电、核力发电等。但绿色电能有着很强的波动性和地域限制,因此,能量存储与转化技术成为了研究重点。

[0003] 可充放电锌空气电池具有高体积能量密度、高比容量、安全及低成本等优势,可用于电力驱动的电动车等绿色交通工具,在绿色电能储存方面具有发展潜力。可充放电锌空气电池的发展主要受限于高效的电催化剂(催化析氧和氧还原反应)的开发。

[0004] 三维纳米结构阵列空气电极的设计,将催化剂直接原位生长在集流器(泡沫镍、碳布和不锈钢网等)表面,两者的接触界面存在化学键相互作用,极大地降低了界面电阻;阵列具有丰富的孔道结构,有利于氧气和电解液扩散到催化剂表面;相较于传统涂覆法制备电极,等量催化剂下,活性位的暴露数量更多,从而使得其析氧和氧还原反应的催化性能显著提高。但是,目前报道的纳米结构阵列很难实现同时催化氧还原和析氧反应,或催化两种反应的过电位较高。

[0005] 纳米片越薄,越有利于提高比表面积、增加活性位点暴露数量(X.Zhou,Z.Xi,et al.Ultrathin porous Co_3O_4 nanoplates as highly efficient oxygen evolution catalysts.J.Mater.Chem.A 2015,3,8107-8114)。Yang等报道了超薄纳米片阵列的合成方法,其纳米片厚度约为10nm(Q.Yang,Z.Lu,et al.Ultrathin Co_3O_4 nanosheet arrays with high supercapacitive performance.Scientific Reports,2013,3,3537)。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题之一是提供一种富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂,它的电导率高,电化学比表面积大,暴露的活性位点数量多,析氧反应和氧还原催化活性优异。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明的富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂,掺杂有银,表面存在氧缺陷,催化剂结构呈纳米片阵列结构,厚度为1~3nm。

[0008] 本发明要解决的技术问题之二是提供上述富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂的制备方法。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明的富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂的制备方法,包括:

[0010] 清洗泡沫镍,并干燥的步骤;

[0011] 配制含钴离子、氟化铵、尿素、银离子的混合溶液的步骤;

[0012] 将所述泡沫镍浸没于所述混合溶液,进行水热合成反应,获得催化剂前聚体的步骤;

[0013] 热处理所述前聚体,再在氨气气氛下热处理,获得富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片阵列催化剂的步骤。

[0014] 泡沫镍的清洗可以浸没在无水乙醇中进行,超声清洗泡沫镍0.5~1h后自然风干。

[0015] 所述混合溶液的成分包括硝酸钴、氟化铵、尿素和硝酸银。其中,银离子是形成镍钴氧化物纳米片阵列的关键影响因素之一,原溶液中若不添加银离子,得到是镍钴氧化物纳米线阵列;添加银离子后,得到的才是镍钴氧化物纳米片阵列。硝酸银和水(优选超纯水)的质量比优选为0~1.5:1000。

[0016] 所述水热合成反应在水热釜中进行,条件优选为:反应温度150℃恒温,反应时间5~10小时。水热合成反应结束后,取出泡沫镍,可以用去离子水和无水乙醇反复冲洗(优选为冲洗三次),然后干燥,获得镍钴氧化物纳米片阵列催化剂前聚体。

[0017] 可以在马弗炉中热处理所述前聚体,热处理条件为:温度300~450℃,时间1~4h。

[0018] 由于氨气是具有还原性的气体,在一定温度范围内,其还原性与反应体系的温度呈正相关。在氨气气氛中,若镍钴氧化物纳米片阵列的热处理温度过低,纳米片表面难以形成氧缺陷;若热处理温度过高,会造成镍钴氧化物变相,催化活性降低。因此,氨气气氛下热处理的温度优选为50~800℃,时间优选为1~4h。

[0019] 本发明要解决的技术问题之三是提供上述富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片电极阵列催化剂在可充放电金属空气电池(例如,锌空气电池)和电解水中的应用。

[0020] 本发明通过将催化剂直接原位生长在集流器泡沫镍表面,并在催化剂中掺杂入银,使催化剂形成超薄纳米片阵列结构,提高了催化剂的电化学比表面积、电导率和电催化性能;同时,在催化剂前聚体热处理后,再进一步在氨气气氛下进行热处理,使催化剂表面富含氧缺陷,增加了暴露的活性位点数量,从而显著提高了催化剂的析氧和氧还原反应催化活性,用于可充放电锌空气电池中,表现出高效的电池效率和循环稳定性。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例制备的2号催化剂纳米线阵列和7号催化剂纳米片阵列的SEM(扫描电子显微镜)图。

[0022] 图2是本发明实施例7制备的7号催化剂纳米片的原子力显微镜图。

[0023] 图3是本发明实施例制备的1、6-8号催化剂的X射线吸收精细结构谱图。

[0024] 图4是本发明实施例制备的2-5号催化剂的析氧反应极化曲线。

[0025] 图5是本发明实施例制备的1-2、4、6-8号催化剂的氧还原和析氧反应极化曲线。

[0026] 图6是本发明实施例7制备的7号催化剂运用于锌空气电池的充放电曲线。

具体实施方式

[0027] 为对本发明的技术内容、特点与功效有更具体的了解,现结合附图及具体实施例,对本发明的技术方案做进一步详细的说明:

[0028] 实施例1 1号催化剂的制备

[0029] 1) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵和15mmol尿素溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶

解,得到澄清的溶液。

[0030] 2) 将上述步骤1) 所得溶液转移到水热釜中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,产物经洗涤,干燥,获得1号催化剂前聚体。

[0031] 3) 将1号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理1~4h,获得1号催化剂。

[0032] 实施例2 2号催化剂的制备

[0033] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0034] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵和15mmol尿素溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0035] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到2号催化剂前聚体。

[0036] 4) 将2号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理1~4h,获得2号催化剂。

[0037] 实施例3 3号催化剂的制备

[0038] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0039] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵、15mmol尿素和0.5mmol硝酸银溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0040] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到3号催化剂前聚体。

[0041] 4) 将3号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理1~4h,获得3号催化剂。

[0042] 实施例4 4号催化剂的制备

[0043] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0044] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵、15mmol尿素和1mmol硝酸银溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0045] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到4号催化剂前聚体。

[0046] 4) 将4号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理1~4h,获得4号催化剂(超薄镍钴氧化物纳米片阵列)。

[0047] 实施例5 5号催化剂的制备

[0048] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0049] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵、15mmol尿素和2mmol硝酸银溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0050] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到5号催化剂前聚体。

[0051] 4) 将5号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理1~4h,获得5号催化剂。

[0052] 实施例6 6号催化剂的制备

[0053] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0054] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵、15mmol尿素和1mmol硝酸银溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0055] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到6号催化剂前聚体。

[0056] 4) 将6号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理3h,再于氨气环境中,100℃热处理3h,获得6号催化剂。

[0057] 实施例7 7号催化剂的制备

[0058] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0059] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵、15mmol尿素和1mmol硝酸银溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0060] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到7号催化剂前聚体。

[0061] 4) 将7号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理3h,再于氨气环境中,300℃热处理3h,获得7号催化剂(富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片阵列)。

[0062] 从原子力显微镜图(图2)中可以发现,7号催化剂纳米片的厚度平均为1.53nm,证明成功制备了超薄镍钴氧化物纳米片阵列。

[0063] 该7号催化剂的锌空气电池性能如图3所示。从图3可以发现,7号催化剂运用于锌空气电池具有良好的循环稳定,初始的电池效率约为72%,经600圈(200小时)循环充放电后,电池效率71%。

[0064] 实施例8 8号催化剂的制备

[0065] 1) 将泡沫镍浸没于无水乙醇中,超声清洗0.5~1h,自然风干。

[0066] 2) 将1mmol硝酸钴、5mmol氟化铵、15mmol尿素和1mmol硝酸银溶解于80mL超纯水中,电磁搅拌溶解,得到澄清的溶液。

[0067] 3) 将上述步骤2) 所得溶液转移到水热釜中,将经步骤1) 清洗过的泡沫镍浸没于该溶液中,在150℃恒温烘箱中反应5h,自然冷却至室温,取出泡沫镍,洗涤,干燥,得到8号催化剂前聚体。

[0068] 4) 将8号催化剂前聚体放入马弗炉中,在300℃下热处理3h,再于氨气环境中,500℃热处理3h,获得8号催化剂。

[0069] 对比2号催化剂和7号催化剂的SEM图,如图1所示,可以看到,反应溶液未添加硝酸银时,得到的是镍钴氧化物纳米线阵列(2号催化剂);在添加硝酸银后,获得的是镍钴氧化物纳米片阵列(7号催化剂)。从图2原子力显微镜图可以看出,7号催化剂纳米片的厚度为1~3nm。

[0070] 利用X射线近边吸收谱分析上述1号、6-8号催化剂中Co原子的电子结构和配位状态,结果如图3所示。从图3中可以看到,8号催化剂与7号催化剂相比,发生明显偏移,说明8号催化剂已经发生变相。7号催化剂与1号催化剂基本一致,说明7号催化剂可能仅表面被还原,不存在严重变相;R空间Co-O(1-2Å)键峰强度变化,说明7号催化剂出现了大量的氧缺陷。

[0071] 通过对比2-5号催化剂析氧反应的过电位,可以获得硝酸银的最优含量。如图4所示,3号催化剂相较于2号催化剂,反应溶液在添加0.5mmol硝酸银后,在电流密度为10mA/cm²处,析氧反应的过电位由337mV降低为287mV;当硝酸银添加增加到1mmol时(4号催化剂),由于三维纳米片阵列电化学比表面积和电导率提高,电催化性能大幅提升,过电位进一步降低到274mV;将硝酸银的含量进一步增加到2mmol(5号催化剂),其过电位相较于4号催化剂增加至282mV。由此可得,硝酸银的最优添加量为1mmol。

[0072] 从图5各催化剂的氧还原和析氧反应极化曲线可以发现,7号催化剂(富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片阵列)具有最佳的氧还原和析氧反应性能,其氧还原反应性能接近商业化的20wt%Pt/C催化剂,过电位仅高出26mV(电流密度-10mA/cm²下,7号催化剂和商业化的20wt%Pt/C催化剂的过电位分别为-382mV和-356mV);并且7号催化剂的氧还原和析氧反应过电位差值 $\Delta E=621\text{mV}$,优于最近文献报道的过渡金属氧化物电催化剂(如Fu Jing等报道的Co₃O₄-NCNT/SS催化剂,其氧还原和析氧反应过电位差值 $\Delta E=740\text{mV}$,参见Jing Fu, F.M.Hassan et al.Flexible rechargeable Zinc-Air batteries through morphological emulation of human hair array.Adv.Mater.2016,28,6421-6428),说明本发明的富含氧缺陷的超薄镍钴氧化物纳米片阵列催化剂是一种非常优异的双功能催化剂。

[0073] 为了研究氨气气氛下热处理温度对催化性能的影响,我们对比了6-8号催化剂的氧还原和析氧极化曲线。由图5可以发现,经300°CNH₃气氛下热处理得到的7号催化剂,在电流密度10mA/cm²下,其析氧反应过电位为239mV,比100°CNH₃气氛下热处理得到的6号催化剂的过电位降低了35mV,并且其氧还原过电位也大幅降低;进一步增加热处理温度到500°C(8号催化剂),其氧还原和析氧反应的过电位相较于7号催化剂大幅增加,说明在氨气气氛中,最优的热处理温度为300°C。

[0074] 从图6可以发现,7号催化剂运用锌空气电池具有良好的循环稳定,初始的电池效率约为72%,经600圈(200小时)循环中放电后,电池效率仅降低1%。

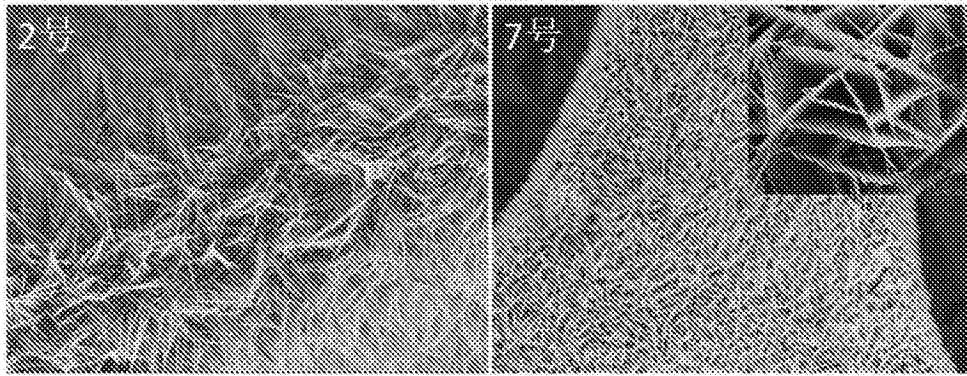


图1

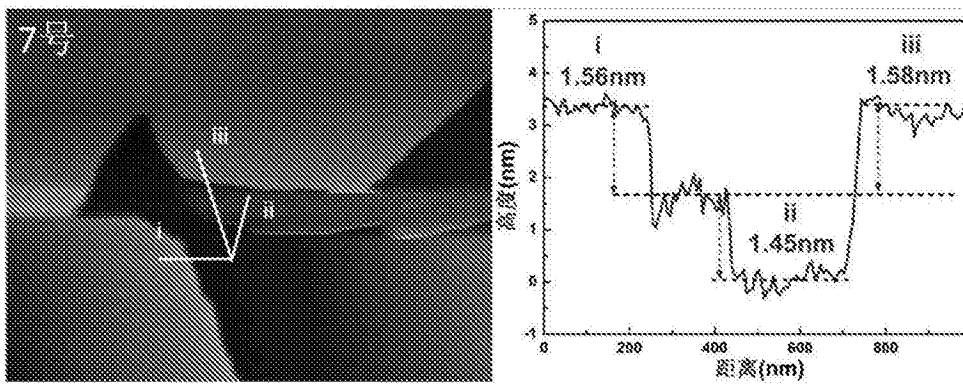


图2

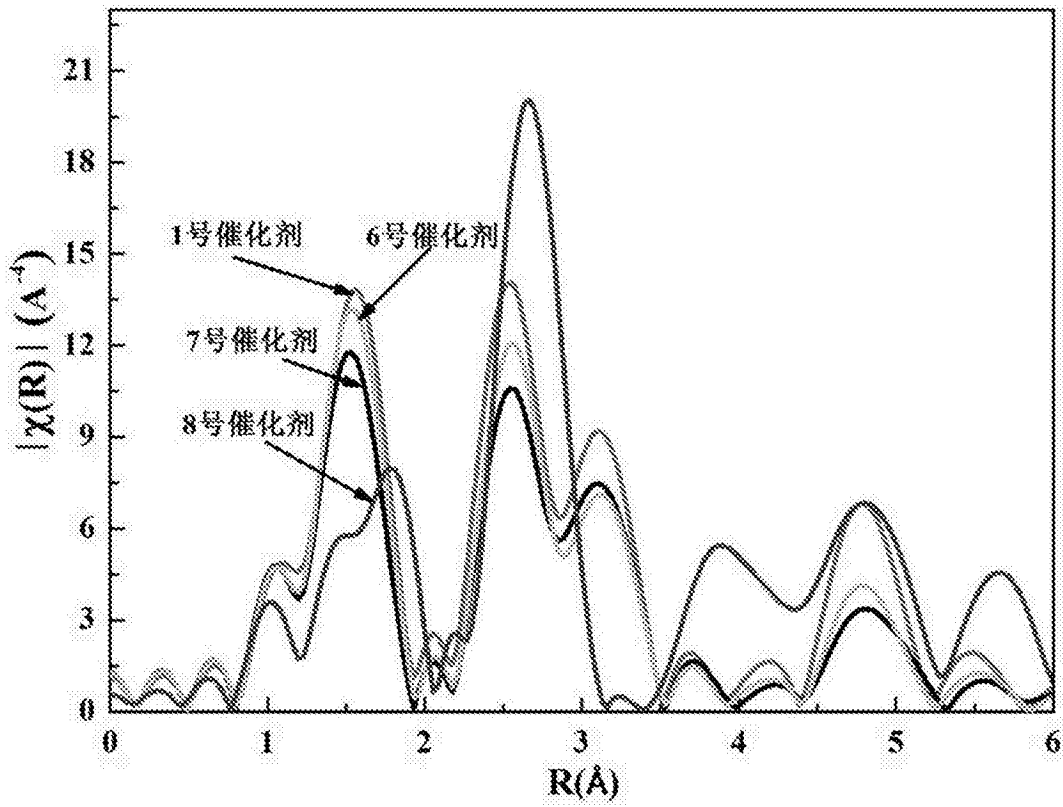


图3

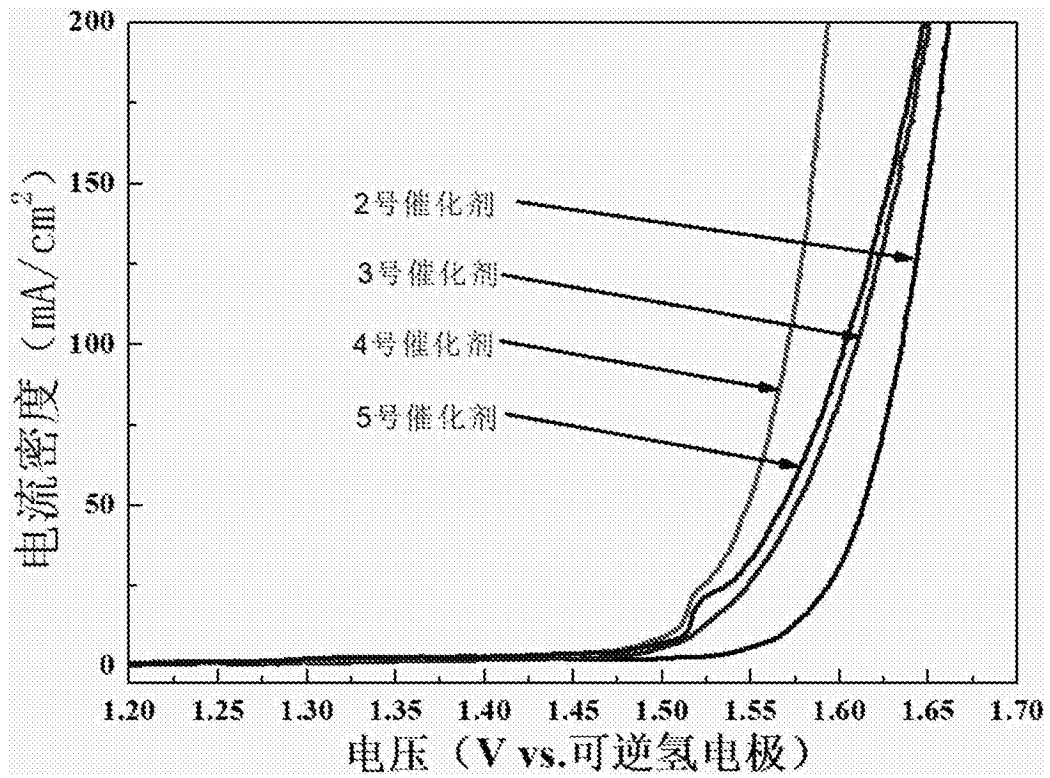


图4

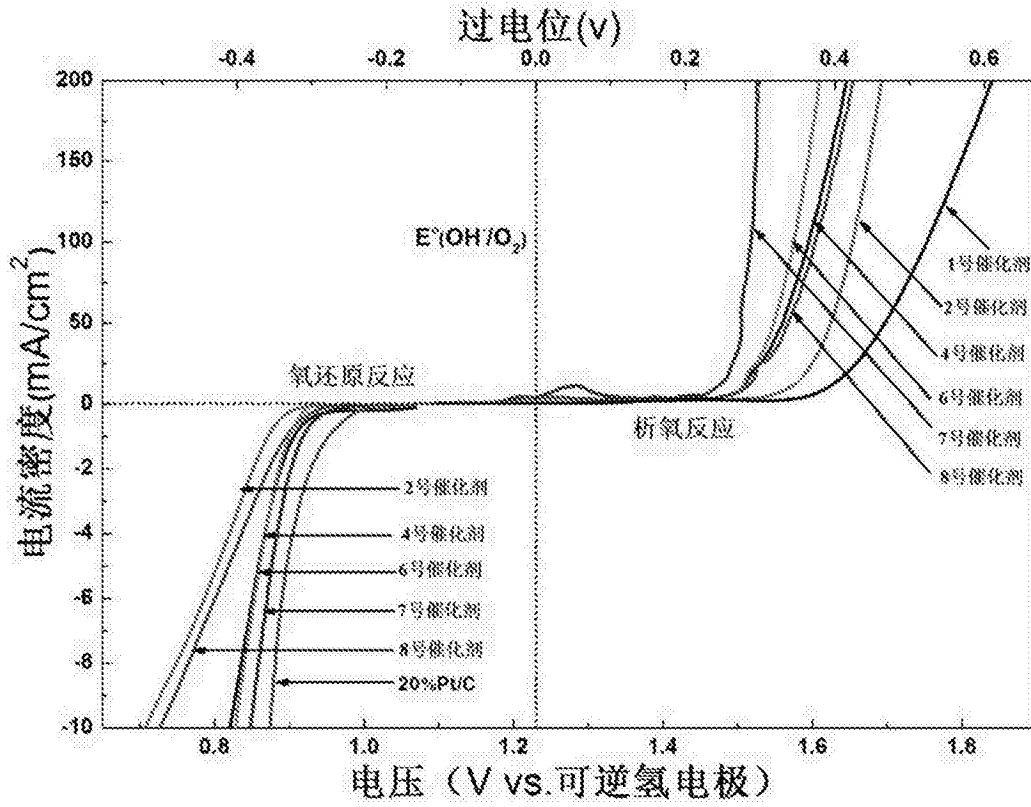


图5

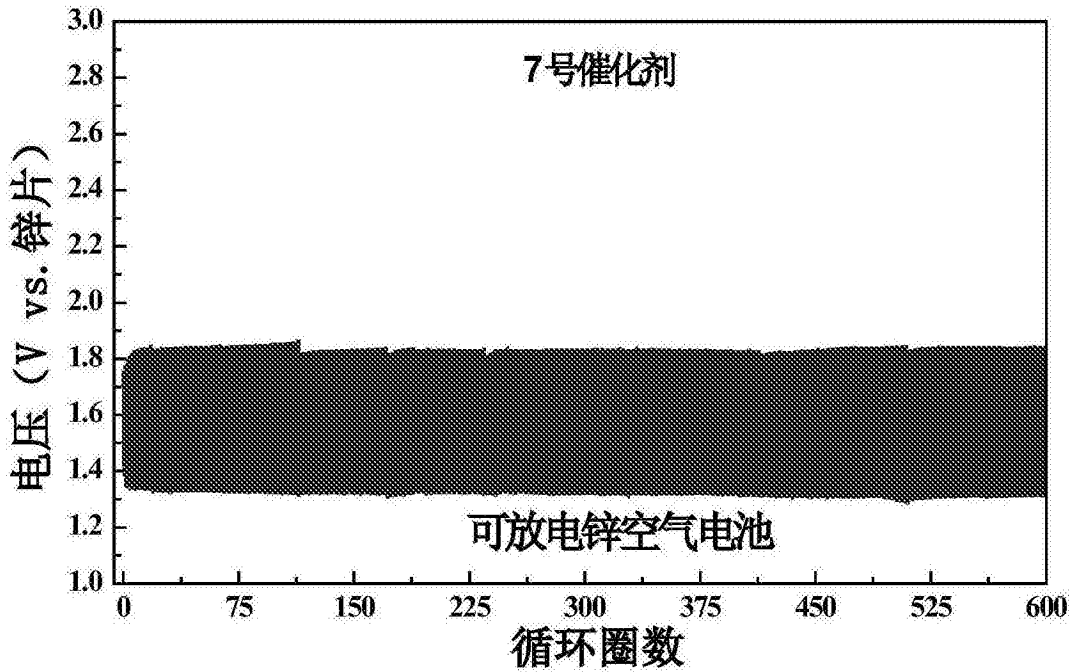


图6