



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110408947 B

(45) 授权公告日 2021.12.03

(21) 申请号 201910655151.3

C25B 11/054 (2021.01)

(22) 申请日 2019.07.19

C25B 11/093 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 23/89 (2006.01)

申请公布号 CN 110408947 A

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2019.11.05

(56) 对比文件

(73) 专利权人 武汉工程大学

CN 108448117 A, 2018.08.24

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

CN 108754532 A, 2018.11.06

CN 106807379 A, 2017.06.09

(72) 发明人 喻发全 王蕾 王建芝 张肖笑 谌伟民

CN 107146711 A, 2017.09.08

CN 106807378 A, 2017.06.09

JP S60159184 A, 1985.08.20

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

审查员 阮斌

代理人 崔友明

(51) Int. Cl.

C25B 1/04 (2021.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种复合氧化银的镍钴氧化物电极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种复合氧化银的镍钴氧化物电极材料及其制备方法与应用。所述电极材料以泡沫镍为基底,在基底表面生长着层状氢氧化镍,所述层状氢氧化镍上附着氧化银纳米粒子,片层上又生长着纳米线,纳米线上生长着镍钴氧化物的纳米花。所述材料的制备方法包括:先配制第一步前驱体盐溶液,放入经预处理的泡沫镍,采用水热法生成掺杂银的层状氢氧化镍;再配制第二步前驱体盐溶液,放入第一步得到的泡沫镍,采用水热法生成掺杂银的镍钴双氢氧化物;最后在空气中退火,得到复合氧化银的镍钴氧化物。本发明实现表面活性物质与泡沫镍基底相结合,制备工艺简单、省时、能耗低、节能环保;具备较大的活性面积与优异的析氧催化活性,在碱性条件下耐腐蚀。

1. 一种复合氧化银的镍钴氧化物电极材料,其特征在于,其以泡沫镍为基底,在所述泡沫镍的表面生长着层状氢氧化镍,在所述层状氢氧化镍上附着氧化银纳米粒子,在所述层状氢氧化镍上还生长着镍钴氧化物纳米线,在所述纳米线上生长着镍钴氧化物的纳米花。

2. 权利要求1所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将泡沫镍放入硝酸银溶液中,进行水热反应,将产物洗涤干燥,得到掺杂银的层状氢氧化镍电极材料;

2) 以镍盐、钴盐、脲和去离子水为原料配制成前驱体盐溶液;

3) 将步骤1) 所得的掺杂银的层状氢氧化镍电极材料放入步骤2) 所得的前驱体溶液中,进行水热反应,将产物洗涤干燥,得到掺杂银的镍钴双氢氧化物电极材料;

4) 将步骤3) 所得的掺杂银的镍钴双氢氧化物电极材料在空气中进行退火处理,得到复合氧化银的镍钴氧化物电极材料。

3. 根据权利要求2所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1) 中所述硝酸银溶液的浓度为 $0.001\sim 0.002\text{mol/L}$ 。

4. 根据权利要求2所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1) 中所述泡沫镍纯度为99.8%以上,面密度为 $300\sim 450\text{g/cm}^2$ 。

5. 根据权利要求2所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1) 中所述水热反应的温度为 160°C ,时间为 $6\sim 8\text{h}$ 。

6. 根据权利要求2所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,步骤2) 中所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍或氯化镍;所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴或氯化钴。

7. 根据权利要求6所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,更优选地,所述镍盐与钴盐、脲的摩尔比为 $1:2:3$;所述镍盐与所用去离子水的用量比为 $0.05\sim 0.1\text{mol}:1\text{L}$ 。

8. 根据权利要求2所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,步骤3) 中所述水热反应的温度为 120°C ,时间为 $6\sim 8\text{h}$ 。

9. 根据权利要求2所述的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,步骤4) 中所述退火处理温度为 $250^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$,保温时间为 $2\sim 3\text{h}$ 。

10. 权利要求1所述复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的应用,其特征在于,所述电极材料可用作电解水制氧的电极或催化剂。

一种复合氧化银的镍钴氧化物电极材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合氧化银的镍钴氧化物电极材料及其制备方法与应用,属于电解水催化析氧技术领域。

背景技术

[0002] 能源作为人类社会各种生产活动的基石,是人类生产力发展的最主要的推动力。从古至今,化石能源作为人类主要利用的能源,其消耗速度随着人类的发展变得越来越快,特别是进入工业化社会以来,现有的储存即将在几个世纪内消耗殆尽。化石能源的消耗也带来了环境污染问题,因此,发展可持续清洁的替代能源是当务之急。由于氢气燃烧过程能释放巨大的能量且产物是水,因此,氢气被认为一种可持续清洁能源。从环境友好的角度来讲,电化学催化分解水制氢是制备氢气的理想途径之一。电解水包括阳极的产氧反应(OER)和阴极的析氢反应(HER),其中OER反应是一个四电子转移的动力学缓慢过程,往往需要消耗较高的能量。目前,贵金属基催化剂($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$)是一种高效的产氧催化剂,然而这些贵金属基催化剂的价格昂贵,储量有限,限制了其大规模工业化应用。因此,为了满足发展可持续能源的要求,开发应用高效廉价的析氧催化剂来替代昂贵的贵金属催化剂显得十分重要。

[0003] 近年来,已有一些非贵金属被用来作为析氧催化剂,但是催化稳定性和催化性能并不能达到工业化生产要求。因此,发展一种廉价、易于制备且高性能的非贵金属催化剂对促进析氧反应工业化发展有着重要意义。研究发现碱性条件下的析氧反应具有无污染、操作方便、技术成熟、易于规模化生产等优点,成为研究热点之一。但碱性条件下析氧反应的催化剂存在催化活性与稳定性差等问题,还需要进一步的研究。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种掺杂银的镍钴氧化物电极材料及其制备方法与应用,所述电极材料在碱性条件下耐腐蚀能力强、具有较大的活性面积和优异的析氧能力,其制备方法通过水热法实现表面活性物质与泡沫镍基底的结合,制备工艺简单、设备要求低、能耗低,可实现工业化大规模生产。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:一种复合氧化银的镍钴氧化物电极材料,其特征在于,其以泡沫镍为基底,在所述泡沫镍的表面生长着层状氢氧化镍,在所述层状氢氧化镍上附着氧化银纳米粒子,在所述层状氢氧化镍上还生长着镍钴氧化物纳米线,在所述纳米线上生长着镍钴氧化物的纳米花。

[0006] 本发明还提供上述复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 1)将泡沫镍放入硝酸银溶液中,进行水热反应,将产物洗涤干燥,得到掺杂银的层状氢氧化镍电极材料;

[0008] 2)以镍盐、钴盐、脲和去离子水为原料配制成前驱体盐溶液;

[0009] 3)将步骤1)所得的掺杂银的层状氢氧化镍电极材料放入步骤2)所得的前驱体溶液中,进行水热反应,将产物洗涤干燥,得到掺杂银的镍钴双氢氧化物电极材料;

[0010] 4)将步骤3)所得的掺杂银的镍钴双氢氧化物电极材料在空气中进行退火处理,得到复合氧化银的镍钴氧化物电极材料。

[0011] 按上述方案,优选地,步骤1)中所述硝酸银溶液的浓度为0.001~0.002mol/L。

[0012] 按上述方案,优选地,步骤1)中所述泡沫镍纯度为99.8%以上,面密度为300-450g/cm²。

[0013] 按上述方案,优选地,步骤1)中所述泡沫镍经过去除表面油污和氧化物污染层的预处理,具体为采用有机溶剂和酸溶液浸泡后超声的方法去除。更优选地,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、四氢呋喃或氯仿的一种或多种,所述酸为稀盐酸,所述超声的时间为10-50min。

[0014] 按上述方案,优选地,步骤1)中所述水热反应的温度为160℃,时间为6~8h。

[0015] 按上述方案,优选地,步骤2)中所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍或氯化镍;所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴或氯化钴。更优选地,所述镍盐与钴盐、脲的摩尔比为1:2:3。更优选地,所述镍盐与所用去离子水的用量比为0.05~0.1mol:1L。

[0016] 按上述方案,优选地,步骤3)中所述水热反应的温度为120℃,时间为6~8h。

[0017] 按上述方案,优选地,步骤4)中所述退火处理温度为250℃~350℃,保温时间为2~3h。

[0018] 本发明还提供上述复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的应用,其特征在于,所述电极材料可用作电解水制氧的电极或催化剂。

[0019] 与现有技术相比,本发明的技术方案具有如下有益效果:

[0020] (1)本发明以泡沫镍为基底,采用水热法制备,所制备的电极材料耐腐蚀性好、形貌可控;且镍基金属价格低廉,碱性条件下催化性能稳定。

[0021] (2)本发明提供的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料的制备方法,工艺简单,制备过程能耗低,便于实现工业化生产。

[0022] (3)本发明所制备的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料形貌独特,由零维的氧化银纳米粒子,一维的纳米线,二维纳米片,三维纳米花构成,能暴露更多的活性位点,具有较大的活性面积。

[0023] (4)本发明所制备的复合氧化银的镍钴氧化物电极材料具有较高的催化活性。与单纯镍钴氧化物材料相比,本发明提供的电极材料在电流密度为10mA/cm²时,析氧性能提高了57mv。可广泛作为碱性电解水析氧电极材料,具有广阔应用前景。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1所制备的NiCoO/AgO/泡沫镍复合电极材料表面形貌扫描图。

[0025] 图2为本发明对比实施例1所制备的NiCo LDH/泡沫镍电极材料表面形貌扫描图。

[0026] 图3为本发明对比实施例2所制备的NiCoO/泡沫镍复合电极材料表面形貌扫描图。

[0027] 图4为本发明测试得到的纯泡沫镍、对比实施例1~2和实施例1所制备的复合电极材料的线性扫描伏安曲线图。

具体实施方式

[0028] 为进一步理解本发明,下面结合具体实例对本发明作详细说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种NiCoO/AgO/泡沫镍复合电极材料的制备,包括以下步骤:

[0031] I、泡沫镍基底的预处理:选取裁剪好的 $1 \times 3 \text{cm}^2$ 的泡沫镍(纯度为99.8%,面密度为 400g/cm^2)浸泡在无水乙醇中,超声处理15min,然后换用2mol/L的盐酸继续超声处理15min,除去表面的油污与氧化物污染层,最后将泡沫镍基底用去离子水冲洗干净。

[0032] II、在经过预处理的泡沫镍上两步水热反应形成NiCo LDH/Ag(掺杂银的镍钴双氢氧化物):

[0033] 1) 配制稀释后的硝酸银溶液:取0.5mL浓度为0.15mol/L的硝酸银溶液,加入39.5mL去离子水中,得到稀释后的硝酸银溶液。

[0034] 2) 再将经步骤I预处理后的泡沫镍基底放入所述稀释后的硝酸银溶液中,于高压反应釜中,160°C下水热反应6h,将产物洗涤干燥,得到表面生长了附着银的层状氢氧化镍的泡沫镍材料。

[0035] 3) 将2.5mmol氯化镍、5mmol硝酸钴和7.5mmol脲溶于30ml去离子水,得前驱体盐溶液。

[0036] 4) 将经步骤2)水热后的表面生长了附着银的层状氢氧化镍的泡沫镍材料放入所述前驱体盐溶液中,于高压反应釜中,120°C下水热反应6h,反应结束后将产物洗涤干燥,得到表面生长了NiCo LDH/Ag的泡沫镍材料。

[0037] III、退火处理:将步骤II得到表面生长了NiCo LDH/Ag的泡沫镍材料放入管式炉中,在空气氛围下以5°C/min的升温速率加热到300°C,保温2h,再以5°C/min的降温速率降到室温,得NiCoO/AgO/泡沫镍复合电极材料。

[0038] 图1为本实施例制备得到的泡沫镍上生长附着氧化银的层状氢氧化镍,片层上又生长着纳米线,纳米线上生长着镍钴氧化物的纳米花的电极材料的表面形貌扫描电镜图。

[0039] 对比实施例1

[0040] 一种NiCo LDH/泡沫镍电极材料的制备,包括以下步骤:

[0041] I、泡沫镍基底的预处理:具体同实施例1步骤I。

[0042] II、在经过预处理的泡沫镍上水热反应形成NiCo LDH:

[0043] 将2.5mmol氯化镍、5mmol硝酸钴和7.5mmol脲溶于30ml去离子水,得到前驱体盐溶液。将经步骤I预处理后的泡沫镍基底放入所述前驱体盐溶液中,于高压反应釜中,120°C下水热反应6h,反应结束后将产物洗涤干燥,得到表面生长了线状NiCo LDH的泡沫镍材料。

[0044] 图2为本对比实施例1制备得到的NiCo LDH/泡沫镍复合纳米材料的表面形貌扫描电镜图。

[0045] 对比实施例2

[0046] 一种NiCoO/泡沫镍复合电极材料的制备,包括以下步骤:

[0047] I、泡沫镍基底的预处理:具体同对比实施例1步骤I。

[0048] II、在经过预处理的泡沫镍上水热反应形成NiCo LDH:具体同对比实施例1步骤II。

[0049] III、退火处理形成NiCoO:将经步骤II水热得到的NiCo LDH/泡沫镍放入管式炉

中,在空气氛围下以5°C/min的升温速率加热到300°C,保温2h,再以5°C/min的降温速率降到室温。

[0050] 图3为本对比实施例2制备得到的NiCoO₂/泡沫镍电极材料的表面形貌扫描电镜图。

[0051] 结果分析:

[0052] 由图1-3扫描电镜照片中可以清楚地看到,对比实施例1中,镍钴双氢氧化物的纳米线均匀生长在泡沫镍上;对比实施例2中纳米线均匀生长在泡沫镍上,纳米线上生长着镍钴氧化物的纳米花;实施例1中泡沫镍上生长附着氧化银的层状氢氧化镍,片层上又生长着纳米线,纳米线上生长着镍钴氧化物的纳米花,可极大地增加材料的活性面积和催化活性。

[0053] 效果测试:

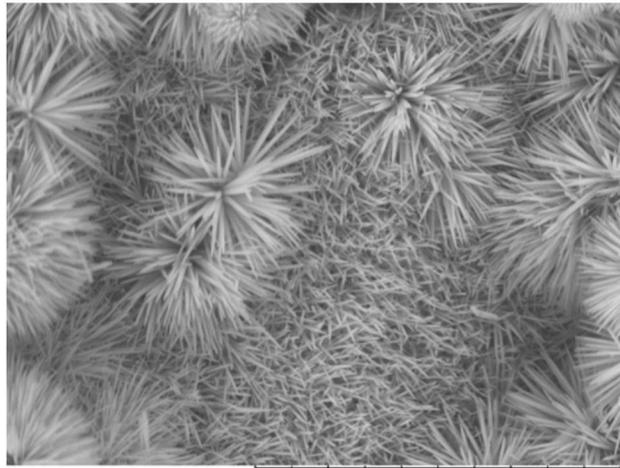
[0054] 将上述对比实施例1~2和实施例1中所制备的电极材料作为电解水电极应用于电解水催化制氧,并以纯泡沫镍作为空白对照。

[0055] 对纯泡沫镍、上述三个实施例分别制备的复合电极材料进行线性扫描伏安曲线测试:

[0056] 测试过程中采用三电极系统,以1mol/L KOH作为电解液,其中,碳棒作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,将泡沫镍、三个实施例分别制备的复合电极材料分别依次作为工作电极进行测试,其中保证泡沫镍、三种实施例所制备的复合电极材料具有相同的几何面积,测试结果如图4所示。

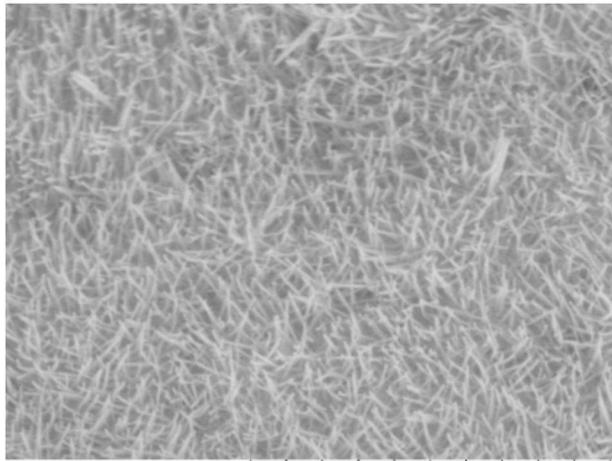
[0057] 由图4可知,当电流密度为10mA/cm²时,银掺杂的镍钴氧化物电极材料的性能相比于纯泡沫镍而言有较大提升。通过上述对比可以得出,本发明实施例1中所制备的掺杂银的镍钴氧化物电极材料作为电解水催化剂时,与对比实施例1中所制备的镍钴双氢氧化物和对比实施例2中所制备的镍钴氧化物的泡沫镍材料相比,活性面积大,催化性能优良,有希望能够在电解水制氧领域中替代贵金属催化剂。

[0058] 以上所述是本发明的优选实施方式而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和变动,这些改进和变动也视为本发明的保护范围。



TM3030_0678 2019/04/13 16:14 N D4.5 x5.0k 20 μm

图1



TM3030_9922 2019/03/07 17:28 N D6.2 x10k 10 μm

图2

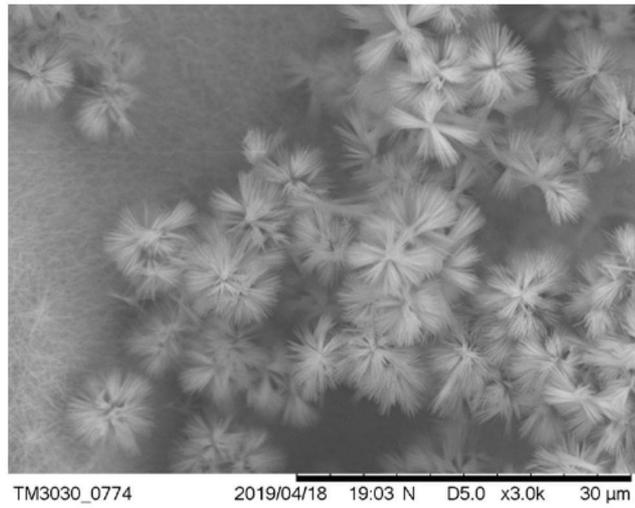


图3

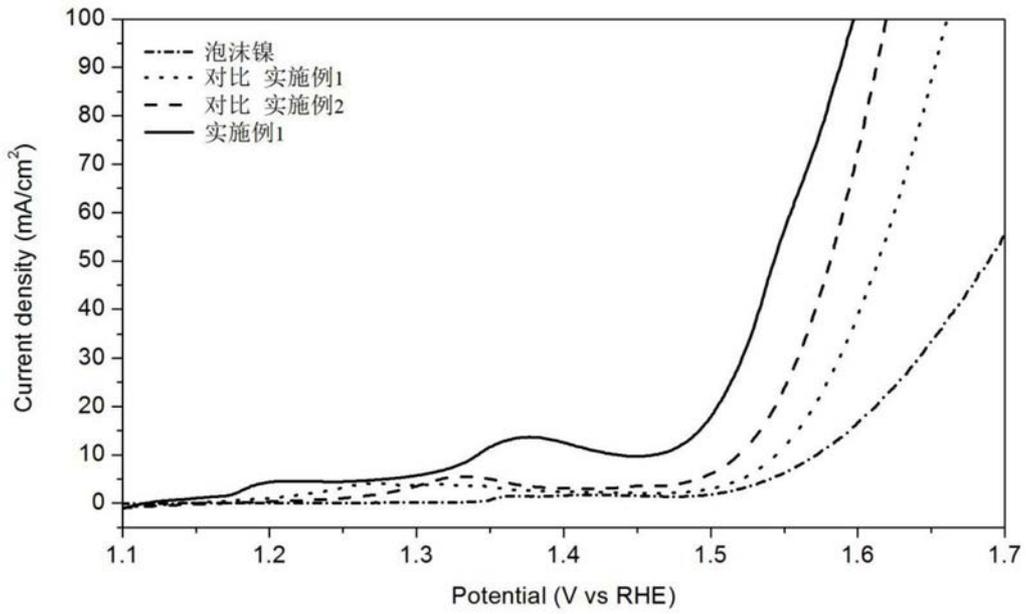


图4