



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110013855 B

(45) 授权公告日 2021.12.24

(21) 申请号 201910395706.5  
 (22) 申请日 2019.05.10  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110013855 A  
 (43) 申请公布日 2019.07.16  
 (73) 专利权人 安徽师范大学  
 地址 241002 安徽省芜湖市九华南路189号  
 (72) 发明人 桑艳 曹汐 戴广东  
 (74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283  
 代理人 张苗 张海应  
 (51) Int. Cl.  
 B01J 23/755 (2006.01)  
 C25B 1/04 (2021.01)  
 C25B 11/091 (2021.01)  
 B82Y 30/00 (2011.01)  
 B82Y 40/00 (2011.01)

WO 9805592 A1,1998.02.12  
 US 2013312255 A1,2013.11.28  
 US 2010181200 A1,2010.07.22  
 尹翠蕾.“纳米钴镍氧化物的制备及其催化H2O2电还原的研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2011,(第S1期),B020-146.

李青.“三维花状金属氧化物纳米材料的合成及其电化学性能研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,(第04期),B020-123.

Liang Huang等.“Nickel-Cobalt Hydroxide Nanosheets Coated on NiCo2O4 Nanowires Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Pseudocapacitors”.《Nano Letters》.2013,第13卷(第7期), (续)

审查员 何晓英

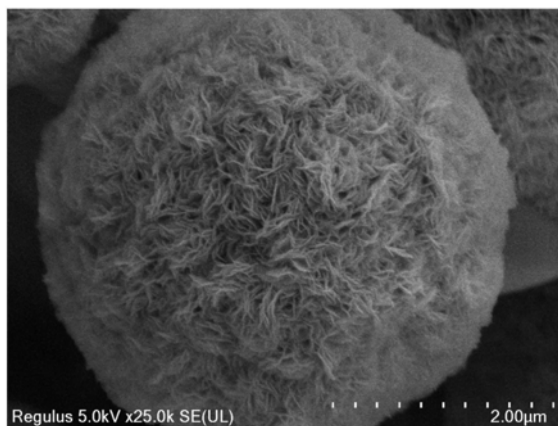
(56) 对比文件  
 CN 108054019 A,2018.05.18  
 CN 108380224 A,2018.08.10  
 CN 103178262 A,2013.06.26  
 CN 104201010 A,2014.12.10  
 CN 106207203 A,2016.12.07  
 EP 0915810 B1,2002.05.15

权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54) 发明名称  
 高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要  
 本发明公开了一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂及其制备方法和应用,该制备方法为:将硝酸钴、硝酸镍、硫源在溶剂中进行溶剂热反应以制得高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂。该高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂具有优异的催化性能进而能够在析氢反应和析氧反应中的应用,同时该制备方法操作简单、反应条件温和、耗时短。

CN 110013855 B



[接上页]

(56) 对比文件

Wei Li等.“Facile synthesis of three-dimensional structured carbon fiber-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> high-performance electrode for pseudocapacitors”.《Scientific Reports》.2015,第5卷

Van Hoa Nguyen等.“3D hierarchical mesoporous NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanosheet arrays for high performance supercapacitors”.《New Journal of Chemistry》.2016,第40卷(第5期),

1. 一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:将硝酸钴、硝酸镍、硫源在溶剂中进行溶剂热反应以制得高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂;

其中,所述硝酸钴、硝酸镍、硫源的摩尔比为(1-3):(1-3):(0.05-0.15);所述溶剂热反应至少满足以下条件:于密闭的条件下进行,反应温度为120-200℃,反应时间为4-12h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述溶剂热反应至少满足以下条件:于密闭的条件下进行,反应温度为140-170℃,反应时间为6-10h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述溶剂热反应于反应釜中进行。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述硫源选自硫代乙酰胺、硫脲、硫化钠、二乙基硫代氨基甲酸钠、硫单质中的至少一者。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述溶剂含有醇和/或水。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述溶剂含有醇和水情形下,所述醇和水的体积比为(0.1-1):1。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述醇选自乙醇、正丙醇、异丙醇中的至少一者。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述溶剂热反应之前,所述制备方法还包括:将所述硝酸钴、硝酸镍、硫源、溶剂进行磁力搅拌以制得透明溶液。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述溶剂热反应之后,所述制备方法还包括:将反应体系冷却至15-25℃,接着将产物进行清洗、真空干燥。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,所述真空干燥满足以下条件:干燥温度为40-70℃,干燥时间为4-24h。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,所述清洗采用去离子水和乙醇分别离心清洗3-5次。

12. 一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂,其特征在于,所述高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂通过权利要求1-11中任意一项所述的制备方法制备而得。

13. 根据权利要求12所述的电催化剂,其中,所述高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂由氧化钴镍和氢氧化镍复合组成,为由纳米片排列组合成的三维球状物。

14. 根据权利要求13所述的电催化剂,其中,三维球状物的直径为2-15 $\mu\text{m}$ ,纳米片的厚度为80-200nm。

15. 一种如权利要求12-14中任意一项所述的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂在析氢反应和析氧反应中的应用。

## 高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电催化剂,具体地,涉及一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 对可再生清洁能源和环境保护的需求不断增加,吸引了大量关于能源生产和转化的研设计高效稳定的电催化剂,已被公认为析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的主要目标之一,为从可再生资源大量生产氢气提供了最有前景的途径。然而,析氢反应和析氧反应都具有缓慢的动力学,受到过电位的极大限制;因此,具有强动力学的电催化剂可以有效地减少过电势,这是析氢反应和析氧反应的焦点。Pt和RuO<sub>2</sub>仍然是析氢反应和析氧反应的基准。但是大规模的实际应用仍然受到稀缺性和高成本的制约。因此,寻求一种高效电解水产氢产氧的催化剂具有重要的研究意义。到目前为止,已经发现一些钴、镍、铁或钼基材料对HER和OER都具有电催化活性。

[0003] 中国专利文献201610362802.6公开了一种部分硫化提高金属氢氧化物析氧电极性能的方法,通过水热合成法在预处理后的镍基底表面原位生长特殊的纳米花状金属氢氧化物,最后将制得的金属氢氧化物和硫源进行水热反应制备经基金属硫化物析氧电极。但该方法过程复杂,需要进行两步反应,而且该方法条件苛刻,需要通氮气,反应周期长。

[0004] 中国专利文献201810212195.4公开了一种3D自组装花球状钒修饰的Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>的组合方法,将洁净的金属镍浸入钒源,钒源与硫源摩尔比为1:(1~12)、PH值为弱酸性或弱碱性的悬浊液,进行微波溶剂热反应,充分反应后,得到一种自组装花球状钒修饰的电催化剂材料。但该方法操作步骤复杂,条件要求苛刻且技术难度大。

[0005] 中国专利文献201810393638.4公开了一种析氧电催化剂及其制备方法和应用,通过水热法和化学气相沉积法,合成了包覆泡沫石墨烯的海绵镍骨架,以此为载体,通过一步水热法和氨气烧结,制备得到。但是该方法操作步骤复杂,且反应周期较长,技术难度大,催化剂结构易坍塌。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂及其制备方法和应用,该高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂具有优异的催化性能进而能够在析氢反应和析氧反应中的应用,同时该制备方法操作简单、反应条件温和、耗时短。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供了一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的制备方法,该制备方法为:将硝酸钴、硝酸镍、硫源在溶剂中进行溶剂热反应以制得高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂。

[0008] 本发明还提供了一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂,该高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂通过上述的制备方法制备而得。

[0009] 本发明进一步提供了一种如上述的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂在析氢反应和析氧反应中的应用。

[0010] 在上述技术方案中,本发明通过简单的一步溶剂热法制备氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂。该制备方法简单方便,易于控制,反应周期短,产率高,成本低,产品质量稳定且形貌均一。

[0011] 本发明制备的一种花片组成的球状复合物电催化剂材料,是由纳米片组成的球状三维结构,增大了比表面积,从而增大电解液与电极的接触面积,提供更大更有效的活性反应面积,加快离子扩散和电子传导速率。该催化剂能有效的降低OER的过电位,有着良好的催化性能。

[0012] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

### 附图说明

[0013] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0014] 图1是实施例3制得的产物放大2000倍的扫描电子显微(SEM)图;

[0015] 图2是实施例3制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物的放大25000倍扫描电子显微(SEM)图;

[0016] 图3是实施例3制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物的放大50000倍扫描电子显微(SEM)图;

[0017] 图4是实施例3制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物的放大6000倍透射电子显微(TEM)图;

[0018] 图5是实施例3制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物的放大30000倍透射电子显微(TEM)图;

[0019] 图6是实施例3制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物的X-射线衍射(XRD)图;

[0020] 图7是硫化镍催化剂、标准 $\text{RuO}_2$ 催化剂和实施例3制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物催化剂进行电化学测试得到的析氧反应性能测试图;

[0021] 图8是对照例1制得氧化钴镍/氢氧化镍复合物的放大11000倍的扫描电子显微(SEM)图;

[0022] 图9是对照例2制得的产物放大12000倍的扫描电子显微(SEM)图。

### 具体实施方式

[0023] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0024] 在本文中披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0025] 本发明提供了一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的制备方法,该制备方法为:将硝酸钴、硝酸镍、硫源在溶剂中进行溶剂热反应以制得高效氧化钴镍/氢氧化镍

复合物电催化剂。

[0026] 在上述制备方法中,各物料的用量可以在宽的范围选择,但是为了进一步提高制得的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的催化性能,优选地,硝酸钴、硝酸镍、硫源的摩尔比为(1-3):(1-3):(0.05-0.15);更优选地,硝酸钴、溶剂的用量比为0.2mmol:15-30mL。

[0027] 在上述制备方法中,溶剂热反应的条件可以在宽的范围选择,但是为了进一步提高制得的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的催化性能,优选地,溶剂热反应至少满足以下条件:于密闭的条件下进行,反应温度为120-200℃,反应时间为4-12h;更优选地,反应温度为140-170℃,反应时间为6-10h。

[0028] 在上述制备方法中,溶剂热反应的反应容器可以在宽的范围选择,但是为了进一步提高制得的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的催化性能,优选地,溶剂热反应于反应釜中进行。

[0029] 在上述制备方法中,硫源的具体种类可以在宽的范围选择,但是为了进一步提高制得的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂的催化性能,优选地,硫源选自硫代乙酰胺、硫脲、硫化钠、二乙基硫代氨基甲酸钠、硫单质中的至少一者;在硫源为硫脲的情形下,反应机理为 $2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_2)_2\text{CS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ ;  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ;  $2\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

[0030] 在上述制备方法中,溶剂的具体种类可以在宽的范围选择,但是考虑到分散性能,优选地,溶剂含有醇和/或水;更优选地,在溶剂含有醇和水情形下,醇和水的体积比为(0.1-1):1;进一步优选地,醇选自乙醇、正丙醇、异丙醇中的至少一者。

[0031] 在上述制备方法中,为了使得原料之间能够充分地反应,优选地,在溶剂热反应之前,该制备方法还包括:将硝酸钴、硝酸镍、硫源、溶剂进行磁力搅拌以制得透明溶液。

[0032] 在上述制备方法中,为了进一步提高制得的产物的纯度,优选地,在溶剂热反应之后,该制备方法还包括:将反应体系冷却至15-25℃,接着将产物进行清洗、真空干燥;更优选地,真空干燥满足以下条件:干燥温度为40-70℃,干燥时间为4-24h;进一步优选地,清洗采用去离子水和乙醇分别离心清洗3-5次。

[0033] 本发明还提供了一种高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂,该高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂通过上述的制备方法制备而得;优选地,高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂由氧化钴镍和氢氧化镍复合组成,为由纳米片排列组合成的三维球状物;更优选地,三维球状物的直径为2-15 $\mu\text{m}$ ,纳米片的厚度为80-200nm。

[0034] 本发明进一步提供了一种如上述的高效氧化钴镍/氢氧化镍复合物电催化剂在析氢反应和析氧反应中的应用。

[0035] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0036] 实施例1

[0037] 1) 称取2mmol的硝酸钴于干净的烧杯中,控制硝酸钴、硝酸镍和硫源(硫代乙酰胺)的摩尔比1:3:0.1加入硝酸镍和硫源,接着加入20mL蒸馏水,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。

[0038] 2) 搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中,在140℃下反应10h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于70℃真空干燥箱中进行干燥8h,

即可得产物氧化钴镍/氢氧化镍复合物。

[0039] 实施例2

[0040] 1) 称取2mmol的硝酸钴于干净的烧杯中,控制硝酸钴、硝酸镍和硫源(硫脲)的摩尔比1:2:0.05加入硝酸镍和硫源,接着加入20mL蒸馏水和乙醇(1:0.3)的混合溶液,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。

[0041] 2) 搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中在150℃下反应6h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于60℃真空干燥箱中进行干燥10h,即可得产物氧化钴镍/氢氧化镍复合物。

[0042] 实施例3

[0043] 1) 称取2mmol的硝酸钴于干净的烧杯中,控制硝酸钴、硝酸镍和硫源(硫化钠)的摩尔比2:1:0.1加入硝酸镍和硫源,接着加入20mL蒸馏水和乙醇(1:0.5)的混合溶液,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。

[0044] 2) 搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中在160℃下反应8h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于50℃真空干燥箱中进行干燥15h,即可得产物氧化钴镍/氢氧化镍复合物。

[0045] 实施例4

[0046] 1) 称取2mmol的硝酸钴于干净的烧杯中,控制硝酸钴、硝酸镍和硫源(二乙基硫代氨基甲酸钠)的摩尔比3:1:0.15加入硝酸镍和硫源,接着加入20mL蒸馏水和乙醇(1:0.7)的混合溶液,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。

[0047] 2) 搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中在170℃下反应8h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于40℃真空干燥箱中进行干燥20h,即可得产物氧化钴镍/氢氧化镍复合物。

[0048] 实施例5

[0049] 1) 称取2mmol的硝酸钴于干净的烧杯中,控制硝酸钴、硝酸镍和硫源(硫单质)的摩尔比1:1:0.1加入硝酸镍和硫源,接着加入20mL蒸馏水和乙醇(1:1)的混合溶液,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。

[0050] 2) 搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中在150℃下反应6h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于60℃真空干燥箱中进行干燥12h,即可得产物氧化钴镍/氢氧化镍复合物。

[0051] 实施例6

[0052] 1) 称取2mmol的硝酸钴于干净的烧杯中,控制硝酸钴、硝酸镍和硫源(硫代乙酰胺)的摩尔比3:2:0.15加入硝酸镍和硫源,接着加入20mL蒸馏水和乙醇(1:1)的混合溶液,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。

[0053] 2) 搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中在140℃下反应10h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产

物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于45℃真空干燥箱中进行干燥18h,即可得产物氧化钴镍/氢氧化镍复合物。

[0054] 对比例1

[0055] 按照实施例3的方法进行,所不同的是,将硝酸钴换成氯化钴。

[0056] 对比例2

[0057] 按照实施例3的方法进行,所不同的是,将硝酸镍换成氯化镍。

[0058] 对比例3

[0059] 硫化镍的制备:称取2mmol的硝酸镍于干净的烧杯中,再加入0.2mmol的硫源,接着加入20mL蒸馏水和乙醇(1:1)的混合溶液,在磁力搅拌器搅拌使其完全溶解。搅拌结束后将所得透明溶液转入容积为25mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中在150℃下反应6h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至25℃,取出釜中沉淀产物、离心,分别用乙醇和蒸馏水洗涤沉淀产物3次,最后置于45℃真空干燥箱中进行干燥18h,即可得硫化镍产物。

[0060] 检测例1制得

[0061] 1) 将实施例3的氧化钴镍/氢氧化镍复合物、对比例1-2的产物进行扫描电镜检测,具体结果见图1-3、图8-9,由图可知实施例3制得的氧化钴镍/氢氧化镍复合物是由纳米片组成的三维球形结构,纳米片厚度约为100nm。每个纳米片的排列形成一定的间隙,这扩大了材料的表面积,同时这种堆叠模式提供了更好的材料稳定性。而对比例1的产物形貌为球体,并不是由纳米片所组成,且表面不规则;对比例2的产物形貌为片状,但无法排列组合成球体。

[0062] 2) 将实施例5制得的氧化钴镍/氢氧化镍复合物进行透射电镜检测,具体结果见图4-5,可以清楚地观察到整个球形结构和球体边缘的片材,可以更好地了解材料形貌和特征。

[0063] 3) 将实施例5制得的氧化钴镍/氢氧化镍复合物进行XRD检测,具体结果见图6,由图可知该复合材料的晶相组成,经过标准卡片分析,可以知道该材料主要是由氧化钴镍和氢氧化镍复合物组成。

[0064] 4) 将硫化镍、标准RuO<sub>2</sub>(市售品)、实施例5制得的氧化钴镍/氢氧化镍复合物作为,测试结果如附图7所示。其中进行电化学测试,电化学测试采用三电极体系测试催化性能,对电极为铂电极,参比电极为Ag/AgCl电极;电解液为1mol/L的氢氧化钾溶液;然后将此三电极体系置于的溶液进行电化学测试,比较催化剂的OER电催化性能。测试结果如图7所示,由图可知氧化钴镍/氢氧化镍催化剂在碱性条件下,电流密度为20mA·cm<sup>-2</sup>时,过电位为268mV,这比硫化镍(452mV)以及标准的RuO<sub>2</sub>(298mV)在相同电流密度下都具有更低的过电位,表现出该材料对OER有优异的催化活性。

[0065] 按照上述检测1)-4)相同的方法进行检测,其中,实施例1-2、4-6的产物检测结果与实施例3的产物基本一致。

[0066] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0067] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可



能的组合方式不再另行说明。

[0068] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

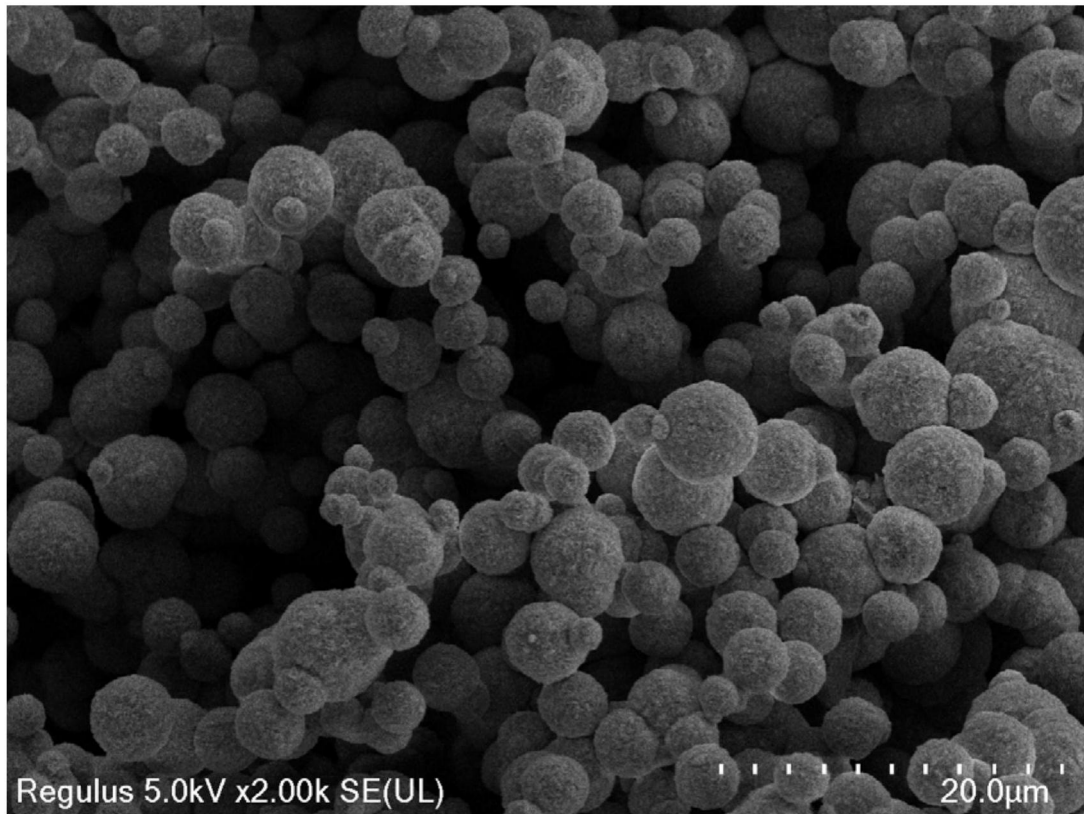


图1

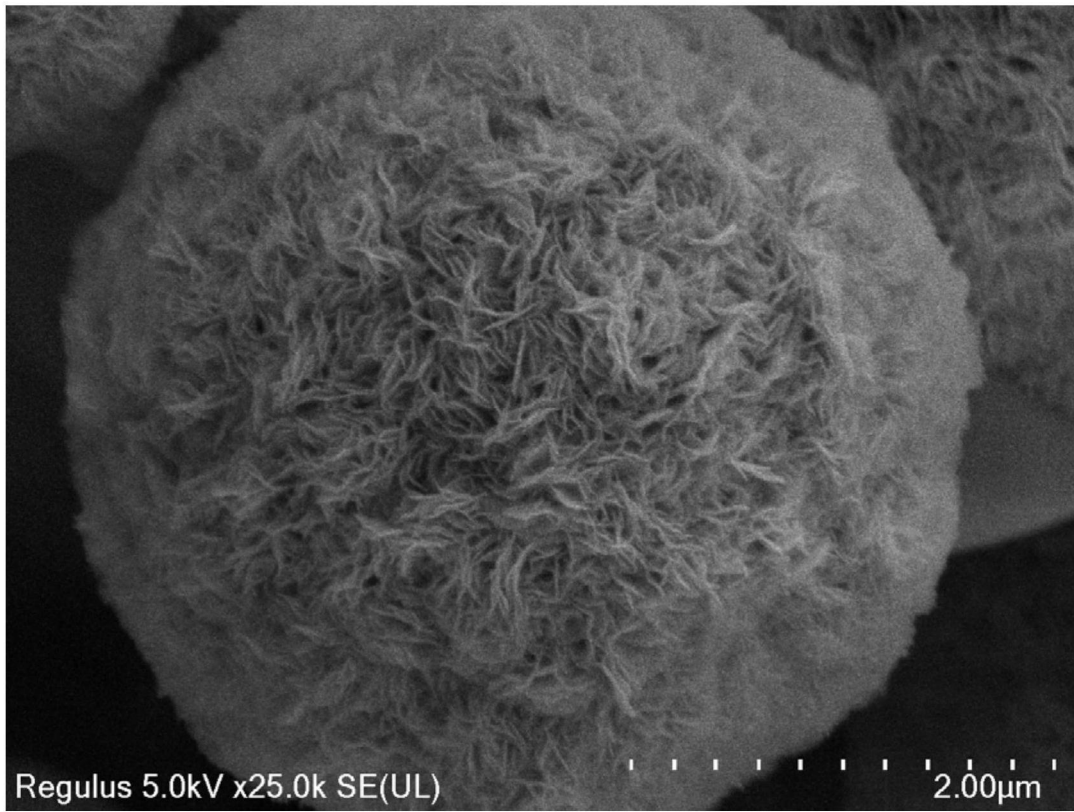


图2

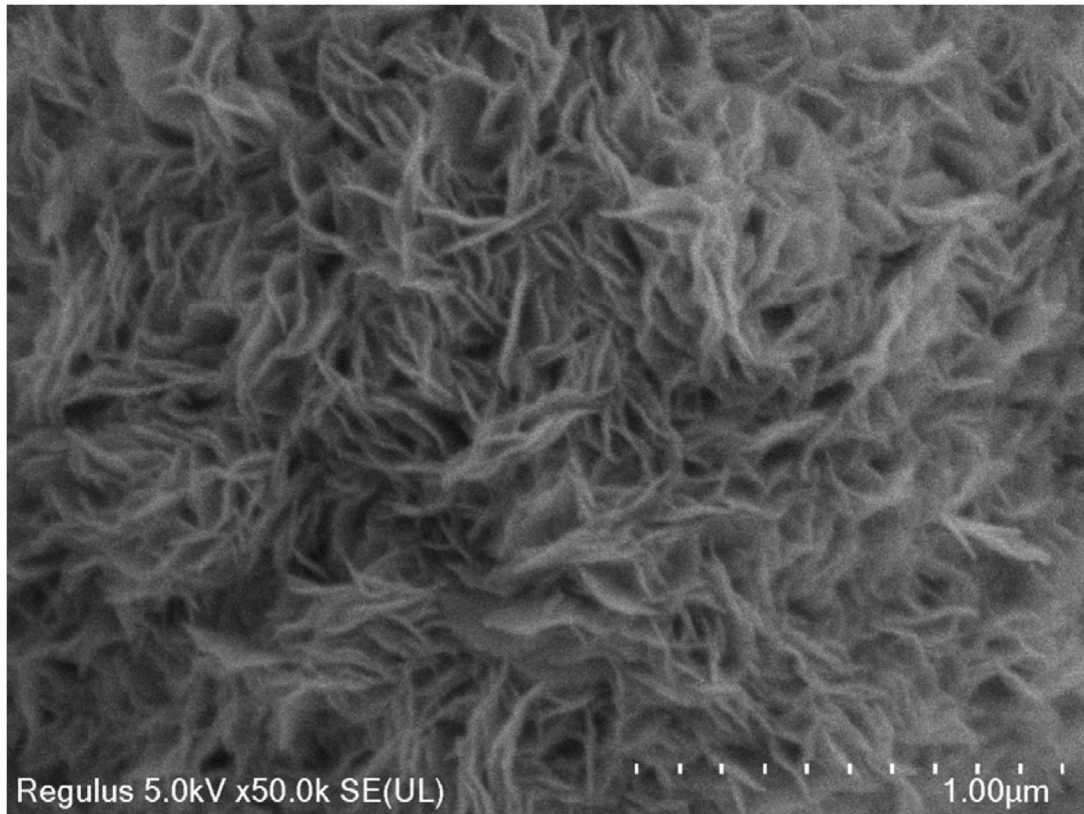


图3

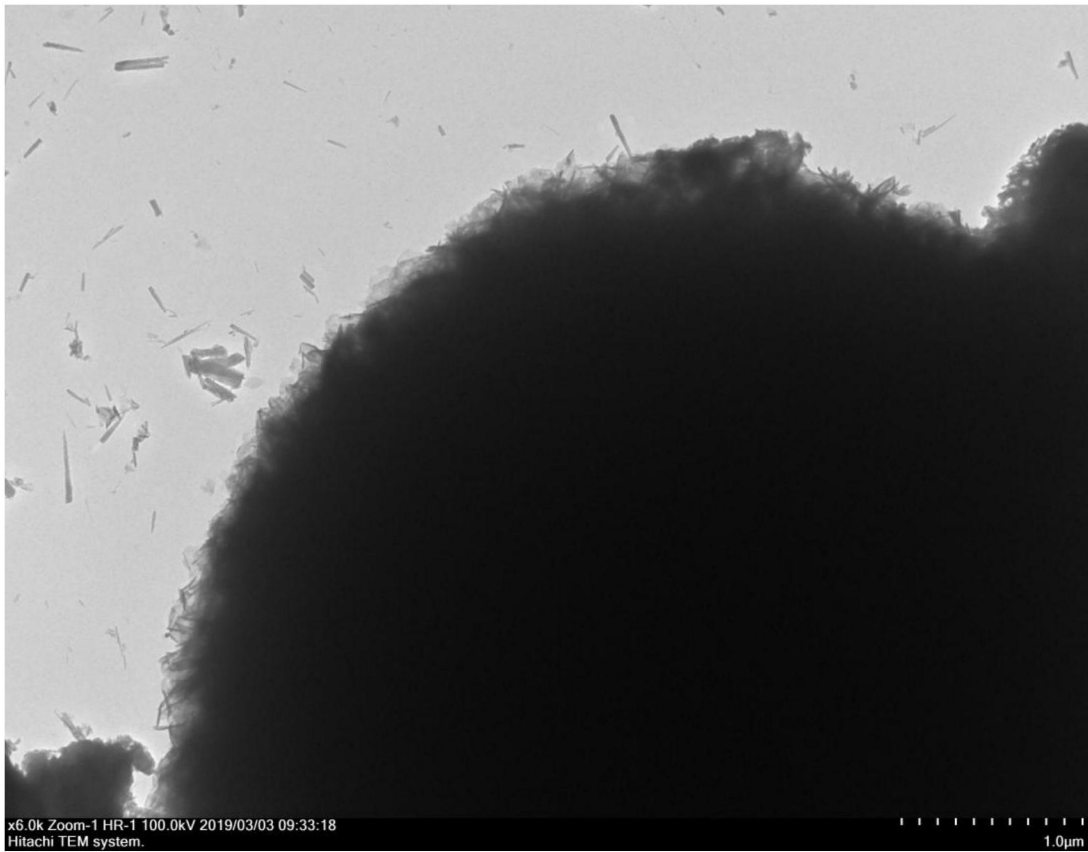


图4

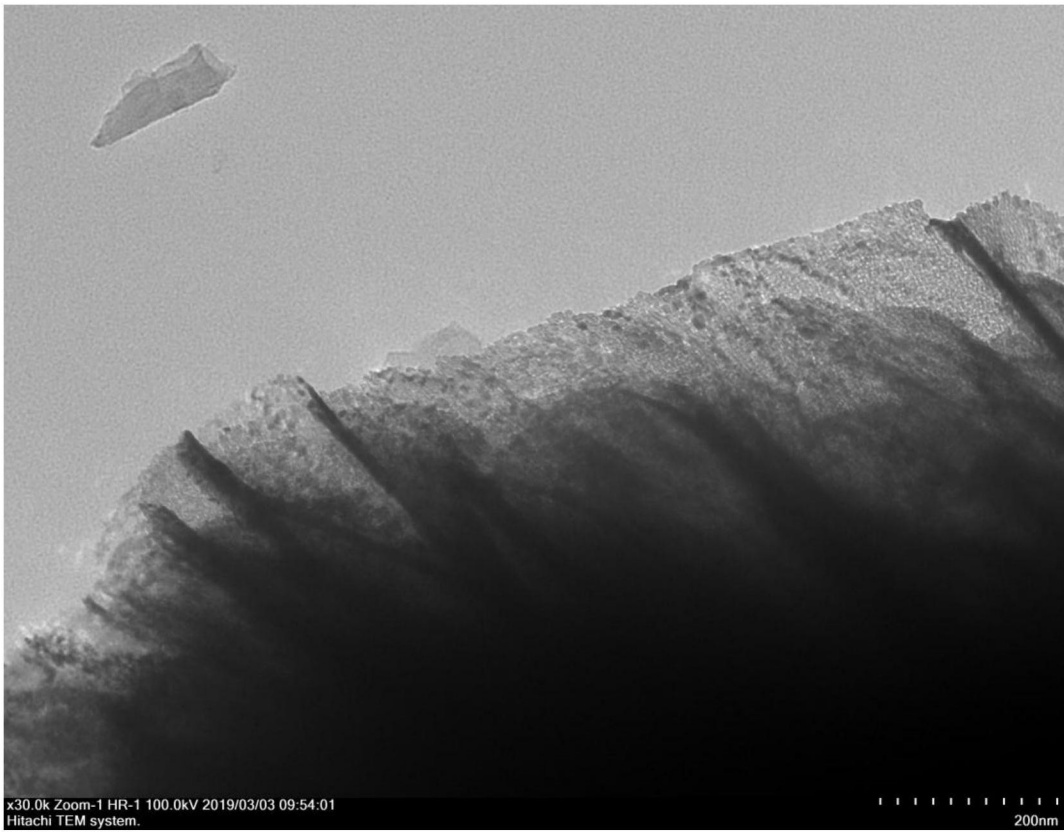


图5

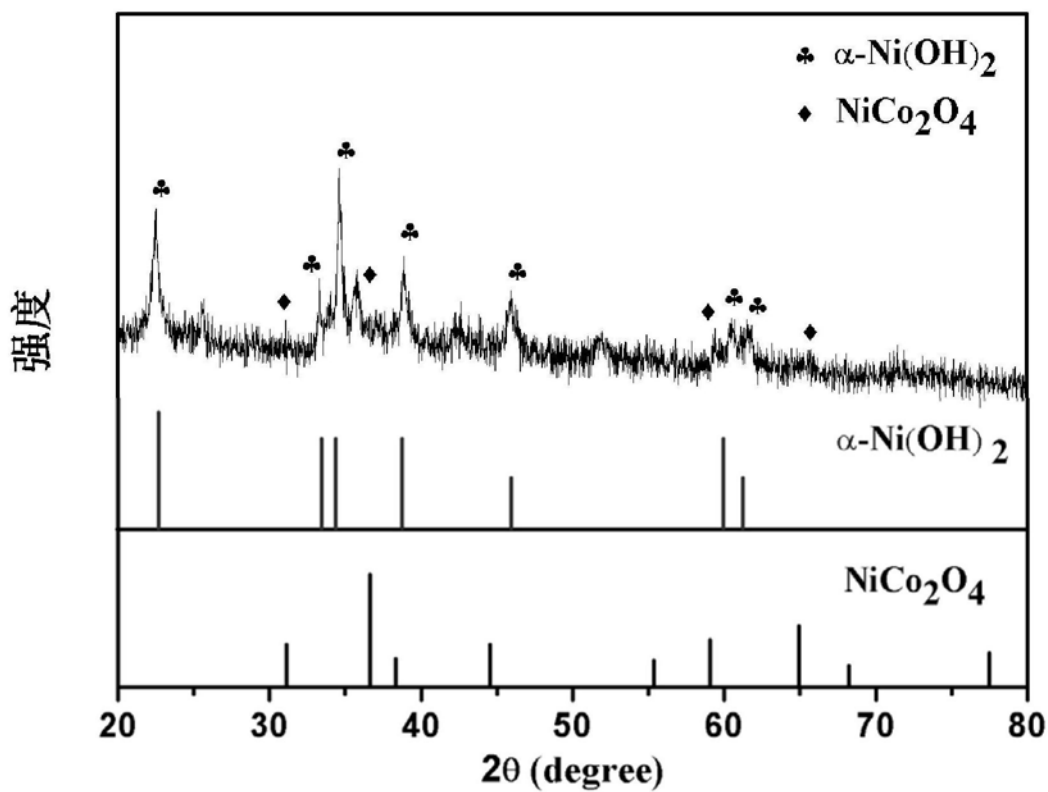


图6

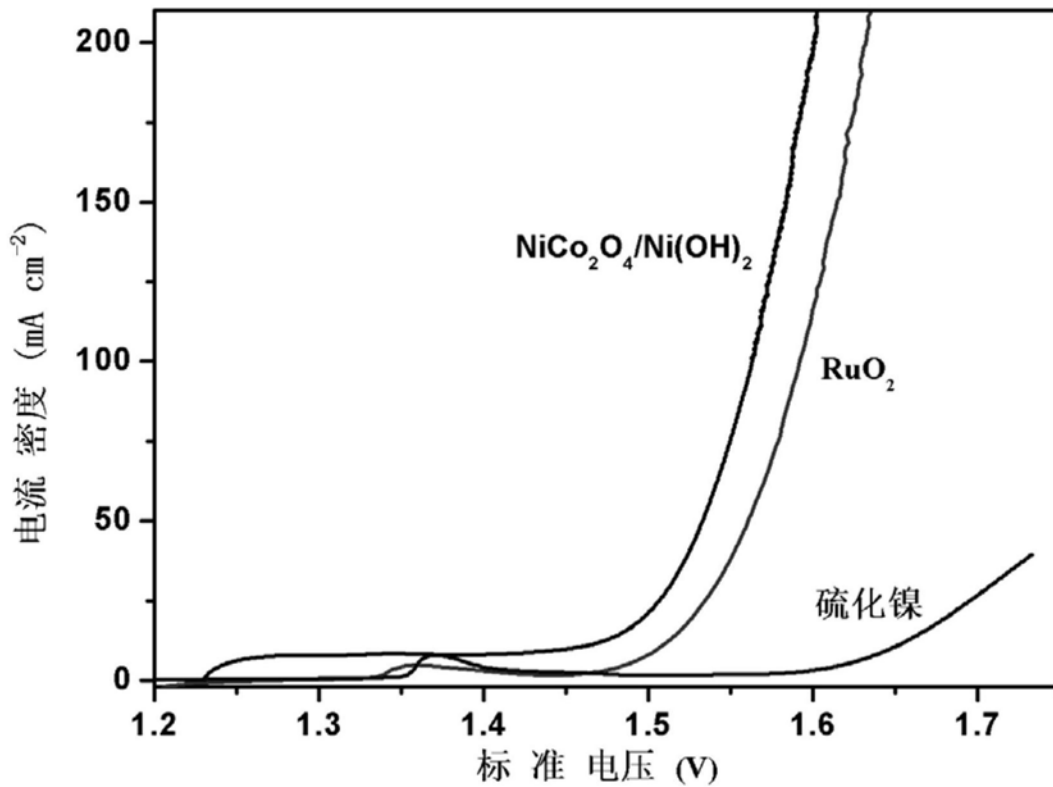


图7

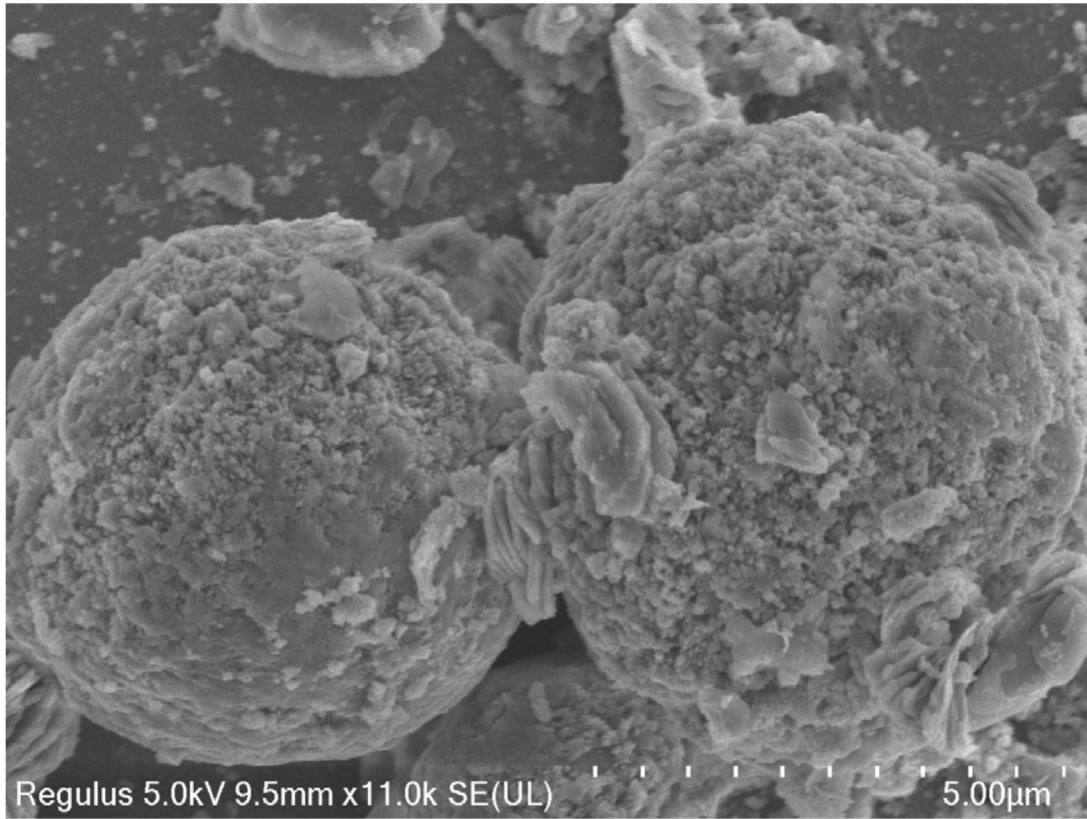


图8



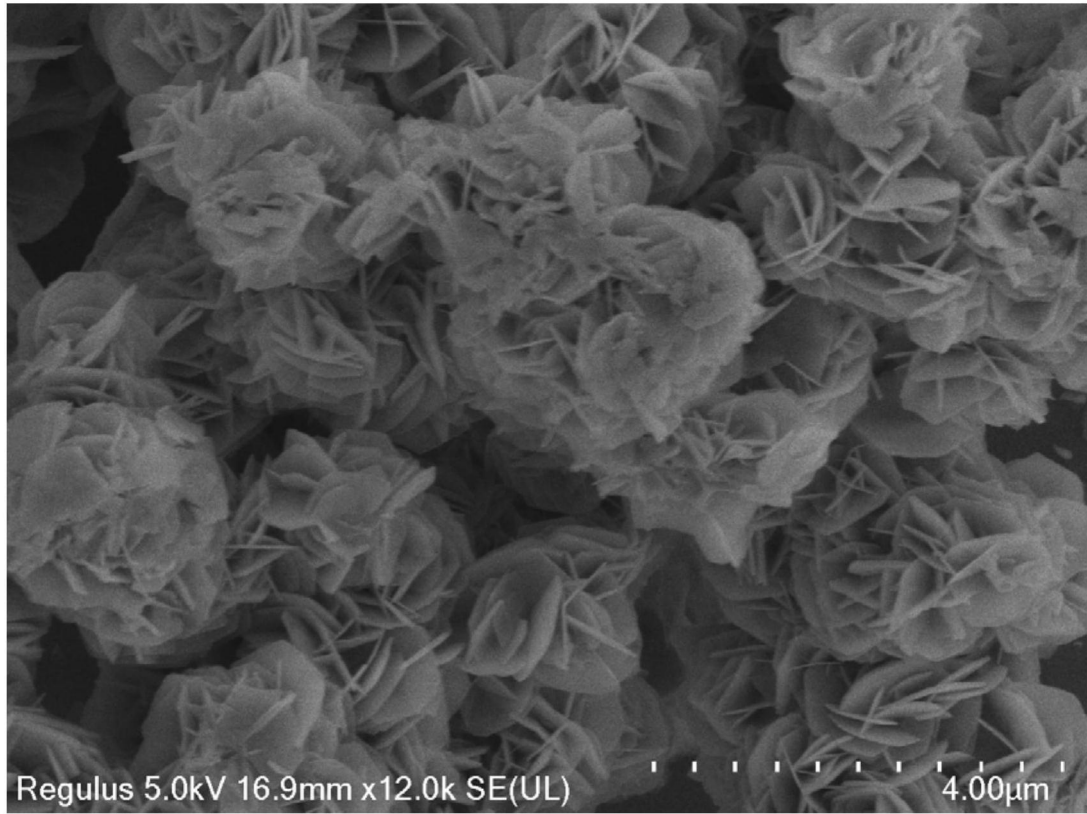


图9