(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972177 A
(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710223640.2

(22)申请日 2017.04.07

(71)申请人 武汉理工大学
地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号

(72)发明人 王洪恩 佘法爽 蔡祎

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102
代理人 唐万荣 李欣荣

(51)Int.Cl.
H01M 4/86(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种CoO/Co/C三元复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种CoO/Co/C三元复合材料，其制备方法包括如下步骤：以油胺和乙酰丙酮钴为主要原料，将二者混合均匀后在保护气氛下加热进行反应；所得产物继续升温并进行二次保温反应，得CoO颗粒与油胺的混合液，然后将所得混合液直接在保护气氛下进行煅烧，即得所述CoO/Co/C三元复合材料。本发明涉及的原料廉价易得，无须额外使用有毒有害的有机表面活性剂和添加剂，安全环保；且制备工艺简单、环保，反应条件温和，可有效简化制备工艺、节约成本；将所得CoO/Co/C三元复合材料应用于氧还原反应中可表现出优异的电催化性能。

CN 106972177 A

1.一种CoO/Co/C三元复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

1)将油胺和乙酰丙酮钴搅拌混合均匀，得墨绿色混合液I，继续搅拌，在保护气氛下加热进行反应得红色混合液II；

2)将步骤1)所得红色混合液II在搅拌条件下继续升温并进行二次保温反应，得CoO颗粒与油胺的混合液III；

3)将步骤2)所得混合液III在保护气氛下进行煅烧，得所述CoO/Co/C三元复合材料。

2.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述乙酰丙酮钴和油胺的摩尔比为1:(50～200)。

3.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤1)中所述反应温度为125～145℃，时间为0.5～5h。

4.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤2)中所述二次保温反应条件为加热至190～210℃保温1～3h。

5.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述煅烧温度为400～900℃，时间为2～3h。

6.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述保护气氛为氮气或氩气。

7.权利要求1～6任一项所述制备方法制备的CoO/Co/C三元复合材料。

8.权利要求7所述CoO/Co/C三元复合材料作为氧还原催化剂在催化氧还原反应领域中的应用。

一种CoO/Co/C三元复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料技术领域，具体涉及一种CoO/Co/C三元复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在过去的几十年中，由于氧还原反应(Oxygen reduction reaction,ORR)在许多可再生能源应用(如燃料电池、锂空气电池等)中的重要性，氧还原反应已经成为电化学的焦点之一。当前，由于ORR缓慢的动力学过程以及铂基催化剂的高成本成为了这些可再生能源商用的主要障碍，因此研究非铂催化剂是非常紧要的。

[0003] 大量的研究表明，过渡金属氧化物负载碳材料是最具潜力取代Pt以及Pt基催化剂的ORR催化剂之一。而Mn、Co、Ni、Fe等3d电子过渡金属氧化物成本低、储量丰富、制备简单，在碱性溶液中对氧还原和氧析出展现出良好的催化性能。CoO在磁性、催化、气敏性方面具有潜在的应用。根据文献报道，由第一性原理计算结果可知，在钴基氧化物中，由于LiO_2更有利于吸附在CoO表面，CoO表现出最佳的催化活性以及循环稳定性，该结果也被许多研究小组认可，CoO被认为是有潜力的新一代锂空气电池催化剂。

[0004] 在过去的几年里，由于CoO/Co纳米结构在ORR催化剂方面表现出优异的催化性能，因此得到了广泛的关注。但是，许多文献报道的CoO/Co纳米结构的合成都需要加入大量不同的合成原料，涉及的制备成本高，耗时长，不利于推广应用。且CoO/Co/C三元复合材料中的碳材料一般通过额外添加石墨材料得到。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术中存在的上述不足，提供一种CoO/Co/C三元复合材料及其制备方法，涉及的原料常见易得、反应条件温和，且制备工艺简单，耗时短、重复率高，能够实现大规模生产。

[0006] 为实现上述目的，本发明采用的技术方案为：

[0007] 一种CoO/Co/C三元复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

[0008] 1)将油胺和乙酰丙酮钴搅拌混合均匀，得墨绿色混合液I，继续搅拌，在保护气氛下加热进行反应得红色混合液II；

[0009] 2)将步骤1)所得红色混合液II在搅拌条件下继续升温并进行二次保温反应，得CoO颗粒与油胺的混合液III；

[0010] 3)将步骤2)所得混合液III在保护气氛下进行煅烧，即得所述CoO/Co/C三元复合材料。

[0011] 上述方案中，所述乙酰丙酮钴和油胺的摩尔比为1:(50～200)。

[0012] 上述方案中，所述乙酰丙酮钴和油胺的摩尔比为1:(50～125)。

[0013] 上述方案中，步骤1)中所述反应温度为125～145℃，时间为0.5～5h。

[0014] 优选的，所述步骤1)中所述反应时间为0.5～1.5h。

[0015] 上述方案中，步骤2)中所述二次保温反应条件为加热至190～210℃保温1～3h。

[0016] 优选的，所述步骤1)中所述反应时间为1～2h。

[0017] 上述方案中，所述煅烧温度为400～900℃，时间为2～3。

[0018] 上述方案中，所述保护气氛为氮气或氩气。

[0019] 上述方案中，所述搅拌速率为400～450rpm。

[0020] 根据上述方案制备的CoO/Co/C三元复合材料，它由100～500nm的纳米颗粒堆积而成。上述方案所述CoO/Co/C三元复合材料作为氧还原催化剂在催化氧还原反应领域中的应用，可增加氧还原反应活性位点，提高催化剂导电性，提高其在氧还原反应中的电化学催化性能。

[0021] 本发明的原理为：

[0022] 本发明仅以油胺和乙酰丙酮为原料，首先原料混合进行保温反应得到CoO颗粒与油胺的混合液(乙酰丙酮钴与油胺反应被还原为CoO，油胺长链断裂)；然后将所得混合液直接进行煅烧，无需将CoO颗粒与油胺进行分离，煅烧过程中残留油胺煅烧所得C单质继续对CoO颗粒进行还原得CoO/Co/C三元复合材料，可有效增加所得复合材料的氧还原反应活性位点，提高催化剂导电性，从而提高其在氧还原反应中的电化学催化性。

[0023] 本发明的有益效果为：

[0024] 1)本发明涉及的原料廉价、易得，原料仅采用乙酰丙酮钴和油胺，无须额外使用有毒有害的有机表面活性剂和添加剂，安全环保。

[0025] 2)本发明涉及的制备工艺简单、环保，且反应条件温和，对反应容器要求低，无需对残留油胺进行洗涤，简化制备工艺、节约成本，并可有效防止清洗CoO颗粒时易造成的颗粒团聚问题。

[0026] 3)将本发明制备的CoO/Co/C复合材料用作氧还原反应催化剂，可增加氧还原反应活性位点，提高氧还原反应催化剂导电性，提高其在氧还原反应中的电化学催化性能，满足实际生产中对高储能器件的需求。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1步骤2)所得CoO颗粒的XRD图。

[0028] 图2为本发明实施例1所得最终产物的XRD图。

[0029] 图3为本发明实施例1步骤2)所得CoO颗粒的SEM图。

[0030] 图4为本发明实施例1所得最终产物的SEM图。

[0031] 图5为本发明实施例1所得最终产物的TEM图。

[0032] 图6为本发明实施例1所得产物的ORR催化性能图。

具体实施方式

[0033] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面结合附图对本发明作进一步详细描述。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0034] 以下实施例中，三元CoO/Co/C复合材料ORR催化性能的测试方法包括以下步骤：将催化剂加入去离子水和异丙醇混合溶液，最后再加入Nafion溶液，放入超声清洗机中超声

30min，将得到的催化剂混合溶液取适量滴到玻碳电极上，使其平铺干燥，制得旋转圆盘电极工作电极，在0.1M的O_2饱和KOH溶液中测试不同转速下的ORR催化性能。

[0035] 以下实施例中，如无具体说明，采用的试剂均为市售化学试剂。

[0036] 实施例1

[0037] 一种CoO/Co/C三元复合材料，其制备方法包括如下步骤：

[0038] 1)在三口烧瓶中称量21.4g油胺，将0.572g乙酰丙酮钴加入油胺中，在智能磁力搅拌加热锅下持续搅拌，得到墨绿色混合液I，然后通入惰性气体N_2，加热至135℃并保温90min，得到红色混合液II(Co-油胺复合体系)；

[0039] 2)在搅拌条件下将所得红色混合液II继续进行升温反应，在200℃保温60min，得CoO颗粒与油胺的混合液III；

[0040] 3)将步骤2)所得混合液III置于管式炉中在保护气氛下进行加热至800℃煅烧2h，得CoO/Co/C三元复合材料。

[0041] 将本实施例步骤2)所得CoO颗粒(与油胺分离、清洗后)和最终产物分别进行X射线衍射分析(见图1和图2)，结果表明：步骤2)所得CoO颗粒为六方相晶体，其衍射峰位置与标准卡片(JCPDS:NO.01-089-2803)相一致；图2为最终产物的XRD图谱，结果表明为CoO/Co/C复合材料。图3为步骤2)所得CoO颗粒的扫描电镜图，其尺寸在20～40n。图4为最终产物的SEM图，图中显示所得产物由50～100nm的纳米颗粒堆积而成；图5为所得最终产物的TEM图，图中可看出产物表面包覆碳层。

[0042] 将本实施例所得CoO/Co/C三元复合材料应用于旋转圆盘测试其氧还原反应催化性能，具体包括以下步骤：将5mg CoO/Co/C三元复合材料(催化剂)加入去离子水(750μL)和异丙醇(250μL)配制而成的混合液中，然后再加入15μl的Nafion溶液，放入超声清洗机中超声30min；将得到的催化剂混合溶液取4μl滴到直径为5mm玻碳电极上制得旋转圆盘电极工作电极，在0.1M的KOH溶液中测试1600rpm转速下的ORR催化性能。

[0043] 本实施例所得产物及步骤2)所得CoO颗粒的ORR催化性能测试结果见图6，结果表明本发明所得产物较CoO颗粒催化性能有明显的提高：所得CoO/Co/C三元复合材料催化剂在-0.8V vs Ag/AgCl的电位处电流密度为6.69mA/cm^2，其显著高于CoO催化剂(4.69mA/cm^2)，而且CoO/Co/C催化剂半波电位为-0.28V vs Ag/AgCl，在相同的负载量下，比CoO的半波电位(-0.59V vs Ag/AgCl)正大约0.31V。

[0044] 实施例2

[0045] 一种CoO/Co/C三元复合材料，其制备方法包括如下步骤：

[0046] 1)在三口烧瓶中称量21.4g油胺，将0.572g乙酰丙酮钴加入油胺中，在智能磁力搅拌加热锅下持续搅拌，得到墨绿色混合液I，然后通入惰性气体N_2，加热至135℃并保温90min，得到红色混合液II(Co-油胺复合体系)；

[0047] 2)在搅拌条件下将所得红色混合液II继续进行升温反应，在200℃保温60min，得CoO颗粒与油胺的混合液III；

[0048] 3)将步骤2)所得混合液III置于管式炉中在保护气氛下进行加热至400℃煅烧2h，得CoO/Co/C三元复合材料。

[0049] 将本实施例所得产物进行ORR催化性能，结果表明：所得CoO/Co/C三元复合材料催化剂在-0.8V vs Ag/AgCl的电位处电流密度为5.95mA/cm^2。

[0050] 实施例3

[0051] 一种CoO/Co/C三元复合材料，其制备方法包括如下步骤：

[0052] 1)在三口烧瓶中称量21.4g油胺，将0.572g乙酰丙酮钴加入油胺中，在智能磁力搅拌加热锅下持续搅拌，得到墨绿色混合液I，然后通入惰性气体N_2，加热至135℃并保温30min，得到红色混合液II(Co-油胺复合体系)；

[0053] 2)在搅拌条件下将所得红色混合液II继续进行升温反应，在200℃保温60min，得CoO颗粒与油胺的混合液III；

[0054] 3)将步骤2)所得混合液III置于管式炉中在保护气氛下进行加热至600℃煅烧2h，得CoO/Co/C三元复合材料。

[0055] 将本实施例所得产物进行ORR催化性能，结果表明：所得CoO/Co/C三元复合材料催化剂在-0.8V vs Ag/AgCl的电位处电流密度为6.22mA/cm^2。

[0056] 实施例4

[0057] 一种CoO/Co/C三元复合材料，其制备方法包括如下步骤：

[0058] 1)在三口烧瓶中称量53.5g油胺，将0.572g乙酰丙酮钴加入油胺中，在智能磁力搅拌加热锅下持续搅拌，得到墨绿色混合液I，然后通入惰性气体N_2，加热至135℃并保温90min，得到红色混合液II(Co-油胺复合体系)；

[0059] 2)在搅拌条件下将所得红色混合液II继续进行升温反应，在200℃保温60min，得CoO颗粒与油胺的混合液III；

[0060] 3)将步骤2)所得混合液III置于管式炉中在保护气氛下进行加热至500℃煅烧2h，得CoO/Co/C三元复合材料。

[0061] 将本实施例所得产物进行ORR催化性能，结果表明：所得CoO/Co/C三元复合材料催化剂在-0.8V vs Ag/AgCl的电位处电流密度为5.42mA/cm^2。

[0062] 本发明所列举的各原料都能实现本发明，以及各原料的上下限取值、区间值都能实现本发明，本发明的工艺参数(如温度、时间等)的上下限取值以及区间值都能实现本发明，在此不一一列举实施例。

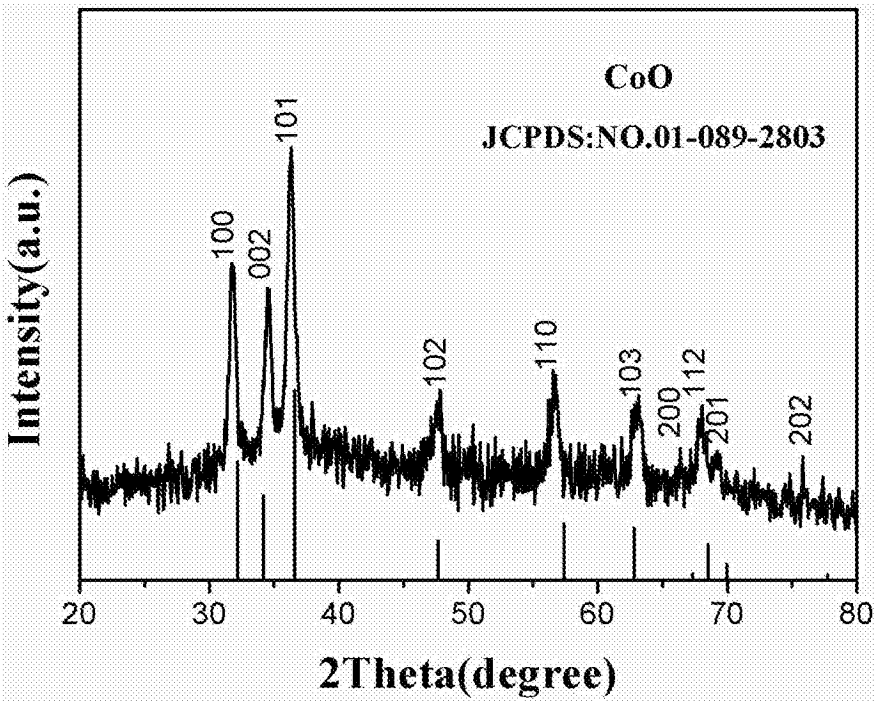
CoO
JCPDS:NO.01-089-2803
Intensity(a.u.)
100
002
101
102
110
103
200
112
201
202
20
30
40
50
60
70
80
2Theta(degree)

图1

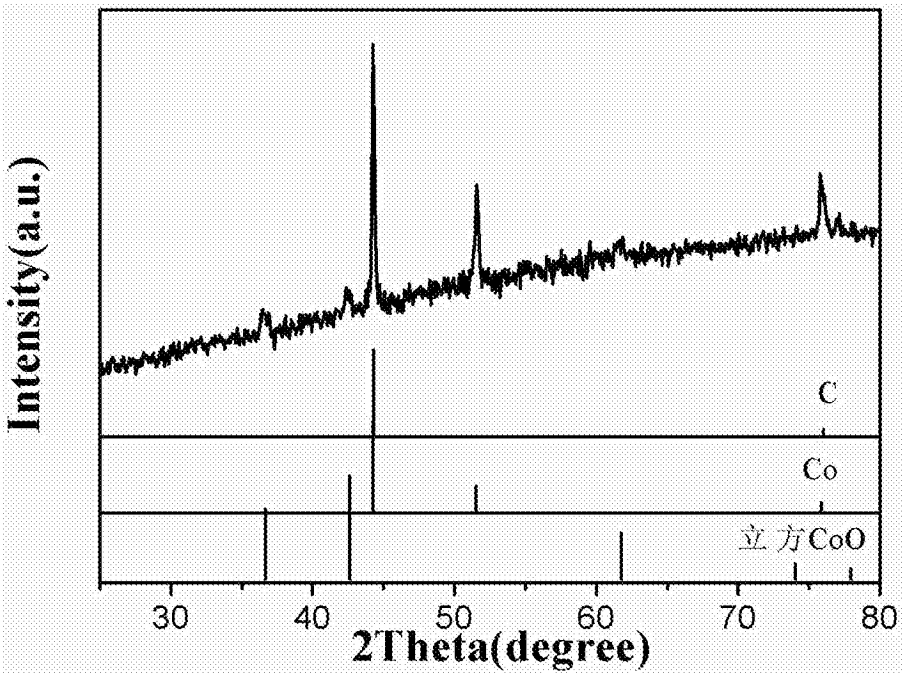
Intensity(a.u.)
C
Co
立方CoO
30
40
50
60
70
80
2Theta(degree)

图2

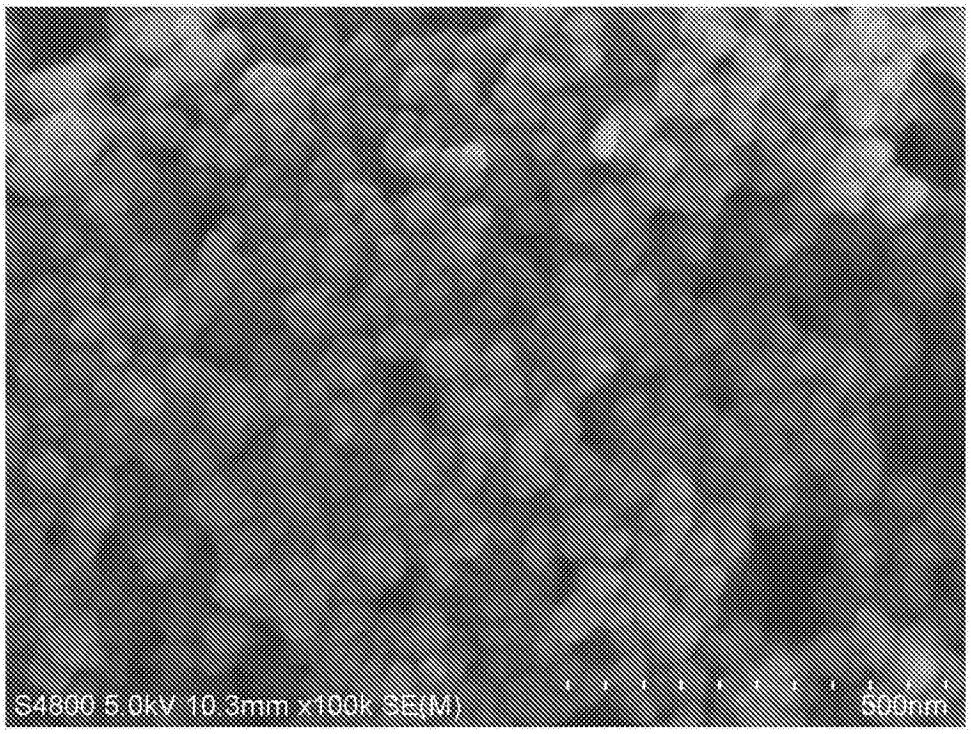
S4800 5.0kV 10.3mm x100k SE(M)
500nm

图3

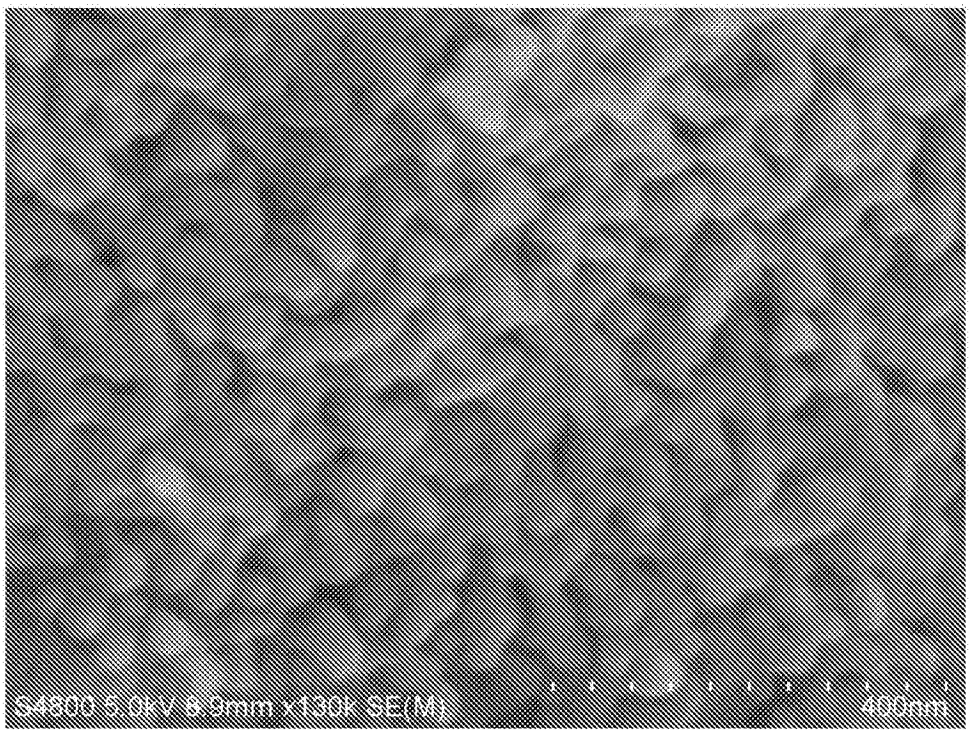
S4800 5.0kV 8.9mm x130k SE(M)
400nm

图4

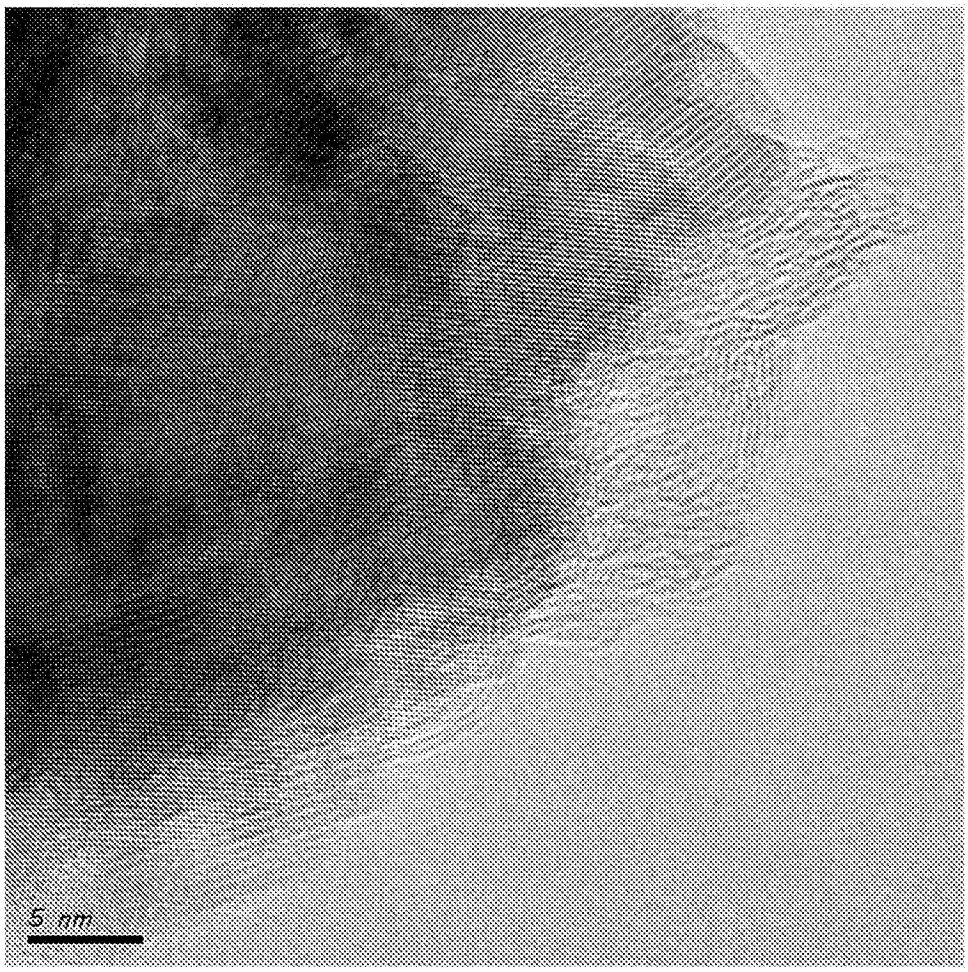
5 nm

图5

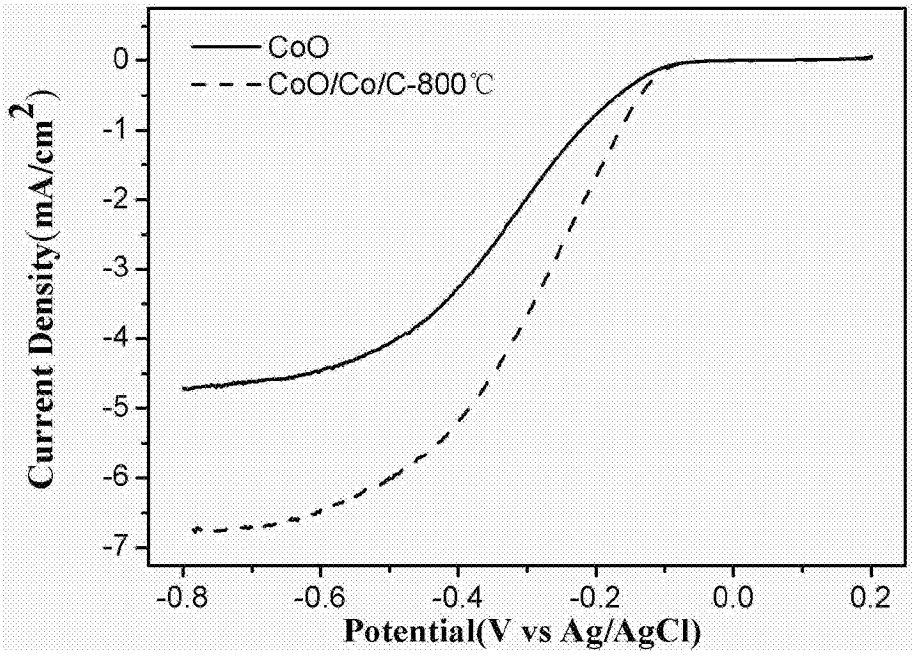
CoO
CoO/Co/C-800℃
Current Density(mA/cm2)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
Potential(V vs Ag/AgCl)

图6