



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119069727 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 03

(21) 申请号 202411052773.4

(22) 申请日 2024.08.02

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民北路2999号

(72) 发明人 乔锦丽 周本基 徐能能 代玲玉

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所(普通合伙) 31233

专利代理师 黄志达

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

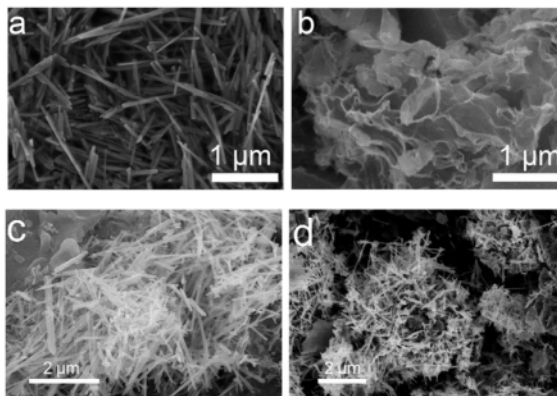
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂及其制备方法和应用,所述催化剂以氮磷掺杂多孔碳NPAC和质子化氮化碳 $p\text{-C}_3\text{N}_4$ 为双碳支撑体,以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为活性体,通过水热自组装和固相烧结而得。本发明利用双碳支撑体分层多孔结构和高比表面积特征,形成了丰富的碳载体与纳米片组成的电化学异质界面,有利于活性位点的充分接触反应物,同时丰富了界面处的电子密度,大幅度提高了电催化性能,由其组装的锌空气电池具有优异的放电功率密度和长时间充放电稳定性,具有良好的市场前景。



1. 一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂,其特征在于:所述催化剂以氮磷掺杂多孔碳NPAC和质子化氮化碳 $p\text{-C}_3\text{N}_4$ 为双碳支撑体,以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为活性体,通过水热自组装和固相烧结而得。

2. 一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将木材粉末与柠檬酸钠、三聚氰胺以及磷酸二氢铵混合,球磨处理后置于管式炉中热处理,冷却至后洗涤干燥,得到氮磷掺杂多孔碳NPAC;

(2) 将尿素经热处理得到氮化碳,随后将氮化碳置于盐酸溶液中进行水热质子化处理,冷却后洗涤干燥,得到质子化氮化碳 $p\text{-C}_3\text{N}_4$;

(3) 将高锰酸钾溶解于盐酸溶液中,充分超声后水热处理,离心洗涤干燥后置于管式炉中热处理,冷却后得到 $\alpha\text{-MnO}_2$;

(4) 将上述NPAC、 $p\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 分散于水和乙醇混合溶液中水热处理,冷却后洗涤干燥;最后将产物进行固相烧结,得到双碳支撑锰基双功能电极催化剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的木材粉末、柠檬酸钠、三聚氰胺、磷酸二氢铵的质量比为2~4:5~8:1:1。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的球磨处理时间为1-10h,转速为200~400rpm。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的热处理温度为800~1000℃,热处理气氛为氮气,升温速率为5~15℃/min,保温时间为1-5h。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的热处理温度为500~600℃,热处理气氛为空气,升温速率为5~10℃/min,保温时间为1~5h。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的水热质子化处理温度为100~200℃,时间为5~10h。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的热处理温度为300~400℃,热处理气氛为氮气,升温速率为5~10℃/min,保温时间为1~5h。

9. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的NPAC、 $p\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的质量比为5:1~2:5。

10. 一种如权利要求1所述的双碳支撑锰基双功能电极催化剂在锌空气电池中的应用。

一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电催化技术领域,特别涉及一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锌空气电池因高比能量密度、锌资源广泛分布、以及使用不可燃的水系电解质,被认为是下一代电化学能量转换器件中有潜力的候选者。然而,由于缺乏高效的双功能空气电极用于提升电催化氧转化过程的反应速率,锌空气电池的发展仍然受到限制。贵金属催化剂Pt/C和RuO₂,分别表现出较高的氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)的催化活性。但由于贵金属催化剂的稀缺性和昂贵性,尤其是稳定性差的缺点很难解决,使得该类贵金属催化剂在锌空气电池中的大规模应用受到较大阻碍。 α -MnO₂具有高成本效益和可调节的电化学性质,是制备低成本空气电极的理想候选材料,其晶体结构中的MnO₆八面体是构建类隧道状晶体结构的基本模块,多价态的Mn位点也使得 α -MnO₂对电催化氧转换过程显示出优秀的催化活性。

[0003] 为了制备高效的空气电极,需要进一步优化 α -MnO₂的双功能性。根据e_g填充理论,当过渡金属的e_g轨道上的占据数接近于1时,过渡金属氧化物可以获得优异的电催化性能,即在 α -MnO₂中,三价Mn位点相比二价和四价Mn位点具有更好的双功能活性,因此,可通过激发 α -MnO₂中的三价Mn位点以增强双功能性。研究表明,采用异质结构、阴阳离子掺杂和形态控制等策略能够提升三价Mn位点的数量,除了上述方法,开发更为简便的激发策略也十分必要,进而可获得高性能且具有成本效益的 α -MnO₂基电催化剂。除上述方法外,氧空位工程是调节金属氧化物电化学性质的有效和经济的方法,金属氧化物表面氧原子的能级较低,容易脱落形成晶体缺陷,这些缺陷就是用于承载聚集电子并形成相邻的三价Mn位点的氧空位。因此,通过氧空位生成三价Mn催化中心来加速分子转化可以大幅度提升反应效率。然而,由于三价Mn位点d轨道上的电子的非对称占据,MnO₆八面体中由于姜-特勒效应导致的轴向张力改变了Mn-O距离,进而引发严重的晶体畸变,使其在长期催化过程中很难避免结构崩溃和伴随的活性恶化。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂及其制备方法和应用,克服 α -MnO₂双功能活性不佳、导电能力不足、耐久性差等技术问题。

[0005] 本发明提供了一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂,所述催化剂以氮磷掺杂多孔碳NPAC和质子化氮化碳p-C₃N₄为双碳支撑体,以 α -MnO₂为活性体,通过水热自组装和固相烧结而得。

[0006] 优选的,所述 α -MnO₂的形貌为纳米棒。

[0007] 本发明还提供了一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将木材粉末与柠檬酸钠、三聚氰胺以及磷酸二氢铵混合,球磨处理后置于管式炉中热处理,冷却至后洗涤干燥,得到氮磷掺杂多孔碳NPAC;

[0009] (2) 将尿素经热处理得到氮化碳,随后将氮化碳置于盐酸溶液中进行水热质子化处理,冷却后洗涤干燥,得到质子化氮化碳p-C₃N₄;

[0010] (3) 将高锰酸钾溶解于盐酸溶液中,充分超声后水热处理,离心洗涤干燥后置于管式炉中热处理,冷却后得到 α -MnO₂;

[0011] (4) 将上述NPAC、p-C₃N₄和 α -MnO₂分散于水和乙醇混合溶液中水热处理,冷却后洗涤干燥;最后将产物进行固相烧结,得到双碳支撑锰基双功能电极催化剂,记作MCC。

[0012] 优选的,所述步骤(1)中的木材粉末、柠檬酸钠、三聚氰胺、磷酸二氢铵的质量比为2~4:5~8:1:1。

[0013] 优选的,所述步骤(1)中的球磨处理时间为1~10h,转速为200~400rpm。

[0014] 优选的,所述步骤(1)中的热处理温度为800~1000℃,热处理气氛为氮气,升温速率为5~15℃/min,保温时间为1~5h。

[0015] 优选的,所述步骤(1)中的洗涤采用硝酸溶液和水洗涤,其中硝酸溶液浓度为3~5M;洗涤时间为12~16h。

[0016] 优选的,所述步骤(1)中的干燥方式为80~90℃下真空干燥12~16h。

[0017] 优选的,所述步骤(2)中的热处理温度为500~600℃,热处理气氛为空气,升温速率为5~10℃/min,保温时间为1~5h。

[0018] 优选的,所述步骤(2)中的氮化碳与盐酸溶液的质量体积比为1~2g:100mL。

[0019] 优选的,所述步骤(2)中的盐酸溶液浓度为8~10M。

[0020] 优选的,所述步骤(2)中的水热质子化处理温度为100~200℃,时间为5~10h。

[0021] 优选的,所述步骤(2)中的洗涤采用水洗涤;干燥方式为冷冻干燥。

[0022] 优选的,所述步骤(3)中的高锰酸钾与盐酸溶液的质量体积比为1.58~3.16g:100mL。

[0023] 优选的,所述步骤(3)中的盐酸溶液浓度为1~2M。

[0024] 优选的,所述步骤(3)中的超声后水热处理参数为温度150~180℃,时间8~10h。

[0025] 优选的,所述步骤(3)中的离心洗涤采用水洗和醇洗;干燥方式为80~90℃下真空干燥8~10h。

[0026] 优选的,所述步骤(3)中的热处理温度为300~400℃,热处理气氛为氮气,升温速率为5~10℃/min,保温时间为1~5h。

[0027] 优选的,所述步骤(4)中的NPAC、p-C₃N₄和 α -MnO₂的质量比为5:1~2:5。

[0028] 优选的,所述步骤(4)中的水和乙醇混合溶液中水和乙醇的体积比为1:1; α -MnO₂与水和乙醇混合溶液的重量体积为10mg:1~5mL。

[0029] 优选的,所述步骤(4)中的水热处理温度为100~200℃,水热时间为3~5h。

[0030] 优选的,所述步骤(4)中的洗涤采用水洗和醇洗;干燥方式为80~90℃下真空干燥8~10h。

[0031] 优选的,所述步骤(4)中的固相烧结参数为温度300~400℃,气氛为氮气,升温速率为5~10℃/min,保温时间为1~5h。

[0032] 本发明还提供了一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂在锌空气电池中的应用。

[0033] 本发明将 α - MnO_2 与纳米碳载体相结合,以稳定晶体结构并通过催化剂-载体相互作用诱导氧空位形成。碳载体丰富了催化剂表面的电荷分布,也可作为电子传输的高速公路,以提高电催化性能,通过合理的纳米-微米设计和紧密的界面接触会提升在长期催化过程中稳定性和活性,刚性纳米结构也会避免电池在循环过程中催化剂发生降解。通过双碳策略,即两种碳载体相互作用与金属氧化物结合,可调控微观形貌和活性Mn位点电子分布,制备出具有高活性和长寿命的双功能碳载锰基催化剂。

[0034] 有益效果

[0035] (1) 本发明为将两种碳载体同锰氧化物结合的三元碳载锰基催化剂,针对 α - MnO_2 电子传导率低、催化稳定性不佳、双功能催化活性差等不足,采用氮磷掺杂多孔碳为支撑载体、质子化的氮化碳为结构增强模块、二氧化锰为催化活性材料,制备双碳支撑锰基双功能电极催化剂,克服了传统空气电极中二氧化锰性能不佳和稳定性不足而导致的性能衰减等问题。

[0036] (2) 本发明采用水热组装法构建三元碳载锰基复合材料,形成三维碳载体、二维纳米片、一维纳米棒组成的电化学异质界面,三维氮磷掺杂多孔碳的多孔特征保证其具有较大比表面积,有利于催化反应过程中气体传输,得以与充分暴露出的催化活性位点结合,从而促进反应进行,二维质子化氮化碳纳米片与一维二氧化锰纳米棒结合,诱导氧化物表面形成氧空位和相邻的三价Mn位点,作为高效的催化活性中心提升了空气电极的双功能充放电性能。

[0037] (3) 本发明将双碳支撑载体和二氧化锰纳米棒有效结合,进一步丰富了电化学异质界面的电子密度,调制Mn位点的本征催化性能,有助于缓解材料在反应过程中的极化现象,提升质荷传输性能,使得本发明制备的空气电极的双功能催化性能大幅度提升。

[0038] (4) 本发明的催化剂在ORR催化过程中具有高达0.88V的半波电位,在OER过程中 10mA cm^{-2} 下电位为1.64V,将MCC直接用于锌-空气电池中,表现出高达 452mW/cm^2 的峰值放电功率密度。

附图说明

[0039] 图1为对比例1(a)、对比例2(b)、对比例3(c)、实施例1(d)所制备的材料的SEM图。

[0040] 图2为实施例1和对比例2、3的电子自旋共振(EPR)曲线对比图。

[0041] 图3a为实施例1和对比例2、3以及Pt/C- RuO_2 的ORR极化曲线对比图。

[0042] 图3b为实施例1和对比例2、3以及Pt/C- RuO_2 的OER极化曲线对比图。

[0043] 图4为实施例1和对比例3以及Pt/C- RuO_2 的放电功率对比图。

具体实施方式

[0044] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0045] 本发明产物的微观形貌通过扫描透射电镜(SEM, Hitachi S-4800)进行测试。电子自旋共振曲线由顺磁共振波谱仪Bruker EMX Plus进行测试。半电池性能以及电池放电性

能使用辰华CHI760系列电化学工作站上进行测试。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供了一种双碳支撑锰基双功能电极催化剂(MCC)的制备方法,包括如下步骤:

[0048] 步骤1):将2g木材粉末(可选用废弃木材粉末)同5g柠檬酸钠、1g三聚氰胺、1g磷酸二氢铵混合;

[0049] 步骤2):将步骤1)中混合粉末转移到球磨装置中,在300rpm下球磨处理5h;

[0050] 步骤3):将充分球磨混合后的粉末放进刚玉舟中,随后置于刚玉舟中使用管式炉在氮气保护下在850℃下热处理,升温速率10℃/min,保温时间2h;

[0051] 步骤4):冷却至室温后使用4M硝酸水溶液持续洗涤12h,随后再水洗,在85℃下真空干燥12h得到氮磷掺杂多孔碳NPAC;

[0052] 步骤5):将20g尿素放置于陶瓷坩埚中,使用马弗炉在空气气氛下,550℃下热处理得到氮化碳,升温速率为5℃/min,保温时间4h;

[0053] 步骤6):将1g氮化碳置于100mL的8M盐酸溶液中进行水热质子化处理,处理温度为100℃,时间为7h,冷却后水洗冷冻干燥12h得到质子化氮化碳p-C₃N₄;

[0054] 步骤7):将1.58g高锰酸钾溶解于1M的100mL盐酸溶液中,充分超声溶解后160℃水热处理9h,离心水洗、醇洗各三次,85℃真空干燥8h后,使用管式炉在氮气保护下于350℃热处理,升温速率为5℃/min,保温时间为1h,冷却后得到 α -MnO₂;

[0055] 步骤8):将步骤4)、6)、7)得到的产物分别取100mg、40mg、100mg分散于30mL水和30mL乙醇组成的60mL水醇溶液中,在160℃下水热处理4h;

[0056] 步骤9):冷却后水洗、醇洗各3次,85℃真空干燥8h后,将产物置于陶瓷坩埚使用管式炉在350℃于氮气气氛中热处理,升温速率为5℃/min,保温时间为1h,冷却后得到MCC。图1d表明在实施例1条件下,MCC表现出了分层多孔的互联互通结构,呈现出类似鸟巢的形态,这种独特的结构有利于活性位点充分显露和物料传输转运,缓解传质极化,氧化物和多孔碳的紧密结合有利于快速的电子转移过程,减缓欧姆极化。

[0057] 对比例1

[0058] 本对比例提供了一种 α -MnO₂催化材料的制备方法,具体制备步骤如下:

[0059] 步骤1):将1.58g高锰酸钾溶解于1M的100mL盐酸溶液中;

[0060] 步骤2):充分超声后的盐酸溶液在160℃水热处理9h,离心水洗醇洗各三次,85℃真空干燥8h;

[0061] 步骤3):使用管式炉在氮气保护下于350℃热处理,升温速率为5℃/min,保温时间为1h,冷却后得到 α -MnO₂,其微观形貌如图1a所示。

[0062] 对比例2

[0063] 本对比例提供了一种氮磷掺杂多孔碳NPAC制备方法,具体制备步骤如下:

[0064] 步骤1):将2g木材粉末同5g柠檬酸钠、1g三聚氰胺、1g磷酸二氢铵混合;

[0065] 步骤2):将步骤1)中混合粉末转移到球磨装置中,在300rpm下球磨处理5h;

[0066] 步骤3):将充分球磨混合后的粉末放进刚玉舟中,随后置于刚玉舟中使用管式炉在氮气保护下在850℃下热解,升温速率10℃/min,保温时间2h;

[0067] 步骤4):冷却至室温后使用4M硝酸水溶液洗涤持续12h,水洗在85℃下真空干燥

12h得到氮磷掺杂多孔碳NPAC,其微观形貌如图1b所示。

[0068] 对比例3

[0069] 本对比例提供了一种NPAC负载 α - MnO_2 的制备方法,具体制备步骤如下:

[0070] 步骤1):将2g木材粉末同5g柠檬酸钠、1g三聚氰胺、1g磷酸二氢铵混合;

[0071] 步骤2):将步骤1)中混合粉末转移到球磨装置中,在300rpm下球磨处理5h;

[0072] 步骤3):将充分球磨混合后的粉末放进刚玉舟中,随后置于刚玉管中使用管式炉在氮气保护下在850°C下热解,升温速率10°C/min,保温时间2h;

[0073] 步骤4):冷却至室温后使用4M硝酸水溶液洗涤持续12h,水洗在85°C下真空干燥12h得到氮磷掺杂多孔碳NPAC;

[0074] 步骤5):将1.58g高锰酸钾溶解于1M的100mL盐酸溶液中,充分超声后160°C水热处理9h,离心水洗醇洗各三次,85°C真空干燥8h后,使用管式炉在氮气保护下于350°C热处理,升温速率为5°C/min,保温时间为1h,冷却后得到 α - MnO_2 ;

[0075] 步骤6):将步骤4)、5)得到的产物分别取100mg分散于30mL水和30mL乙醇组成的60mL水醇溶液中,在160°C下水热处理4h;

[0076] 步骤7):冷却后水洗、醇洗各3次,85°C真空干燥8h后,将产物置于陶瓷坩埚使用管式炉在350°C下于氮气气氛中热处理1h,升温速率为5°C/min,保温时间为1h,冷却后得到MC,其微观形貌如图1c所示。

[0077] 使用SEM考察实施例1制备的MCC,以及对比例1、2、3制备的NPAC、 α - MnO_2 、MC催化材料的微观形貌,NPAC具有蜂窝状多孔特征, α - MnO_2 为棒状纳米结构,通过将NPAC和 α - MnO_2 结合构建MC材料,MC表现出较为严重的纳米棒堆积,不利于活性位点与反应物接触,加入了p- C_3N_4 后作为结构调制框架,大幅度减缓了堆积现象的发生,构建了多孔洞结构的MCC催化剂,这种鸟巢独特的结构可以大幅度提升反应过程中的氧气传输和电解液渗透,进一步改善MCC催化剂在锌空气电池中放电性能。

[0078] 实施例2

[0079] 分别取100mg的实施例1和对比例2、3制备的样品,放置于石英器皿中进行电子自旋共振性质测试。测试结果如图2所示,MCC、MC、 MnO_2 的EPR曲线在g为2.003处均出现氧空位的信号特征峰,证实三种材料中均含有氧空位,对比可发现MCC表现出更高的信号强度,说明其中含有更高的氧空位浓度和含量,加入氮化碳后MCC中 MnO_2 表面更多的氧原子脱离,使得氧空位数量升高,即有更多的三价Mn位点形成于MCC表面,同时也改善了碳锰界面的电子分布特征,使得三价Mn位点可以作为高效双功能催化位点,促进ORR和OER反应的快速进行。

[0080] 实施例3

[0081] 分别将10mg的实施例1和对比例2、3制备的样品以及商业化Pt/C- RuO_2 催化剂分于2mL的乙醇和5%的Nafion组成的溶液中,超声30分钟形成均匀的浆液,随后将制得浆液滴涂在旋转圆盘电极的玻碳表面(载量为0.1mg/cm²),充分干燥后将其作为工作电极,与铂丝对电极、饱和甘汞参比电极组成三电极体系,采用氢氧化钾溶液为碱性电解液,使用辰华公司CHI760系列电化学工作站进行测试,采取线性伏安扫描法(扫速为5mV/s)对ORR和OER性能进行考察。

[0082] 测试结果如图3a、b所示,由图3a可发现MCC在ORR催化过程中的极限电流密度接近6mA/cm²,半波电位为0.88V,优于商业贵金属催化剂的半波电位,并与贵金属材料的极限电

流密度十分接近, 优于对比例所在制备NPAC、 MnO_2 、MC的ORR催化性能。由图3b可看出MCC在OER催化过程中的极限电流密度最大, 以及在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 处的过电势为 420mV , 小于对比材料, 接近商业贵金属催化剂。通过双碳支撑载体和 MnO_2 的有效复合, 形成了具有丰富电子密度异质界面, 在内部结构构建处广泛分布的三维结构电子传输网络, 有助于降低材料自身阻抗, 改善其电子传导性能, 电催化双功能性得以大幅度提升, MCC表现出有最佳的双功能特性。

[0083] 实施例4

[0084] 分别将 10mg 实施例1和对比例3制备的样品以及商业 $\text{Pt}/\text{C}-\text{RuO}_2$ 粉末分散在乙醇和5%的Nafion溶液中, 超声30分钟形成均匀催化剂浆液, 将其喷涂在具备气体扩散层的疏水碳纸上(载量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$), 充分干燥后得到空气电极, 将其做为正极, 随后以锌片作为负极, 6M 的氢氧化钾溶液为电解液, 分别将上述部分组装为锌空气电池。使用配备电流放大器的电化学工作站进行放电功率密度测试(扫速 $5\text{mV}/\text{s}$)。

[0085] 测试结果如图4所示, 为不同形态实施例的放电功率密度对比, 可发现使用MCC组装的锌空气电池在测试过程中, 表现出极高的峰值放电功率密度为 $452\text{mW}/\text{cm}^2$, 优于MC材料组装电池的功率密度 $373\text{mW}/\text{cm}^2$, 和贵金属材料组装电池功率密度 $256\text{mW}/\text{cm}^2$, 体现出MCC电极催化剂优异的放电性能。

[0086] 上述实施例仅为本发明的优选实施例, 并非对本发明任何形式上和实质上的限制, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员, 在不脱离本发明的前提下, 还将可以做出若干改进和补充, 这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。

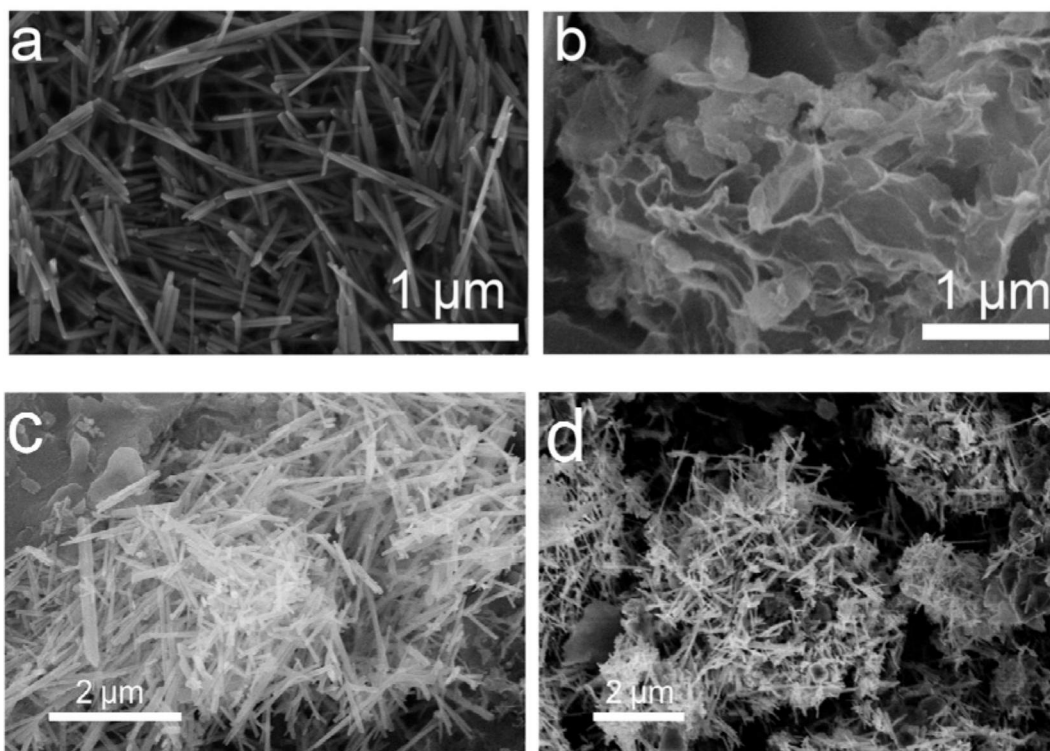


图1

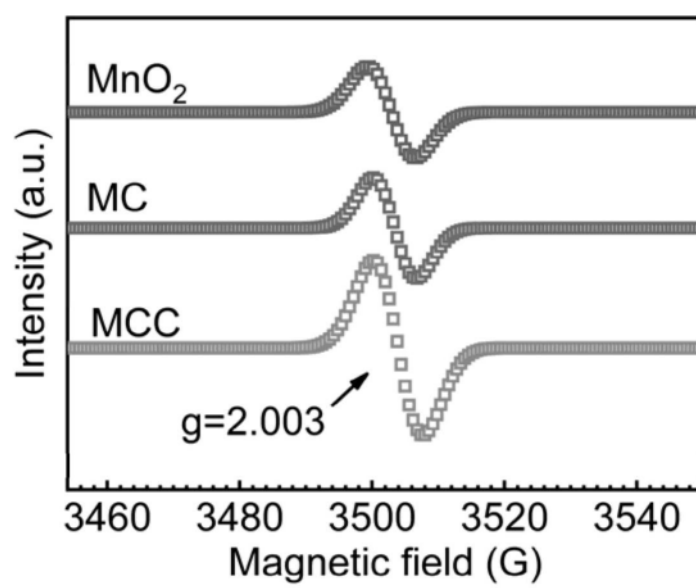


图2

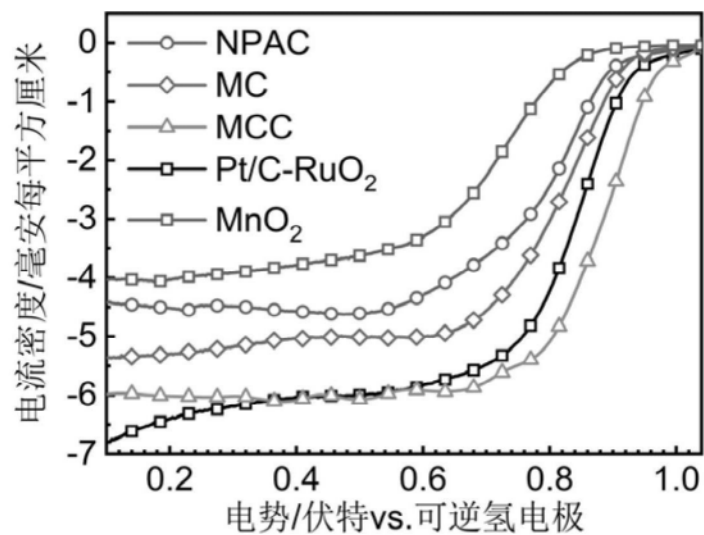


图3a

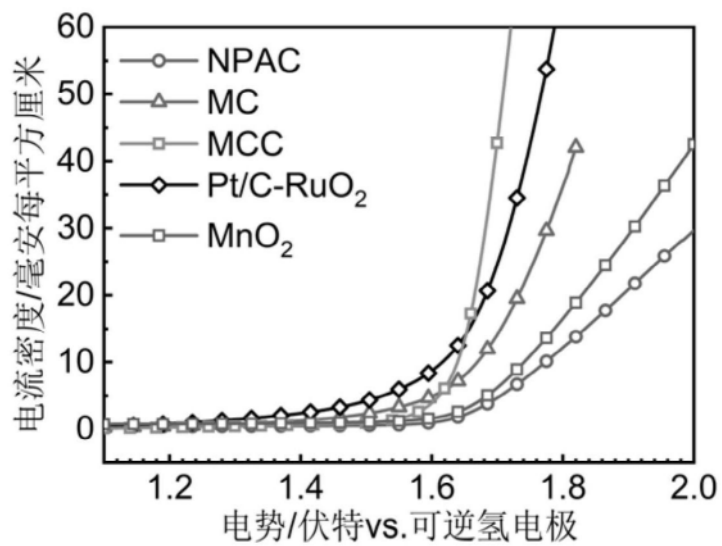


图3b

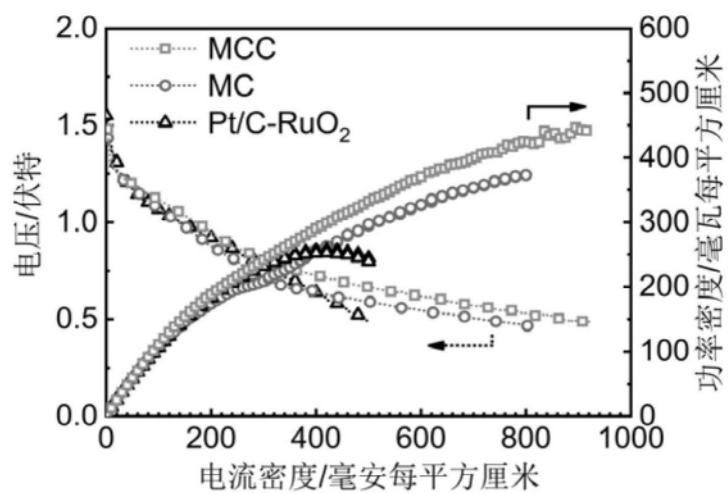


图4