



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113772648 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202111125709.0

(22) 申请日 2021.09.24

(71) 申请人 江南大学

地址 214000 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

(72) 发明人 宋俊玲 郭正瀚 李金昆 黄赛

(74) 专利代理机构 无锡承果知识产权代理有限公司 32373

代理人 万伟清

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

H01G 11/86 (2013.01)

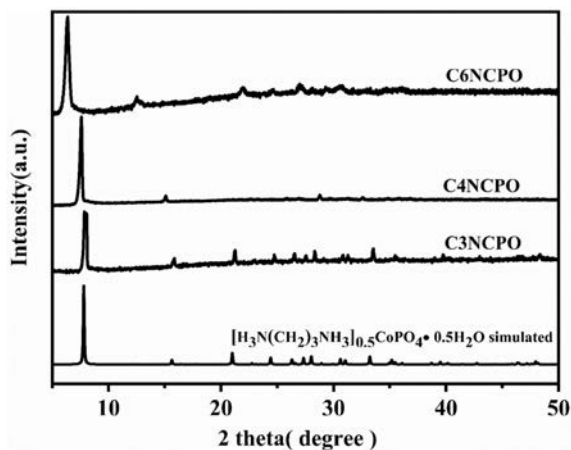
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料及其制备方法与应用,属于电化学催化剂技术领域。本发明利用主客体模板法,提供了一种低温环保条件下具有普适性的制备杂原子掺杂材料的方法,具体为:利用有机胺作为模板插在无机层中间,快速大规模制备了一类2D磷酸盐材料,然后将其退火得均质C,N共掺杂磷酸盐材料。本发明的均质C,N共掺杂磷酸盐材料具有优异的电催化性能和超级电容器性能,可以应用于金属空气电池、燃料电池水系电池中的电极材料等新能源转换材料,以及超级电容器等电化学储能器件。



1. 一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将钴源、磷酸和溶剂按比例混合均匀,加入有机胺,得到凝胶,将凝胶转移至高压管中反应,得到2D磷酸盐材料,然后经退火,得到C,N共掺杂磷酸盐材料。
2. 如权利要求1所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,所述钴源、磷酸、有机胺的摩尔比为(0.8-1.6):(2-4):(2-5)。
3. 如权利要求2所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,所述钴源为 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoF_2 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中的一种或几种。
4. 如权利要求2所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,所述有机胺为1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺中的一种。
5. 如权利要求1所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为 H_2O 、乙二醇、或 H_2O 与乙二醇按体积比1:1-1:3)混合的溶剂,且溶剂总体积占反应器的2/3。
6. 如权利要求1所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,所述反应的条件为:温度100-180℃,转速为600-900rpm,反应时间为0.5-2h。
7. 如权利要求1所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,其特征在于,所述退火的条件为:氮气或氩气保护下,于350-900℃退火1-6h。
8. 如权利要求1-7任意一项所述的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法制得的均质C,N共掺杂的磷酸盐材料。
9. 如权利要求8所述的均质C,N共掺杂磷酸盐材料的应用,其特征在于,所述均质C,N共掺杂磷酸盐材料应用于电催化析氧反应中。
10. 如权利要求8所述的均质C,N共掺杂磷酸盐材料的应用,其特征在于,所述均质C,N共掺杂磷酸盐材料应用于超级电容器中。

一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学催化剂技术领域,具体涉及一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 超级电容器是另一种电化学储能装置,具有能量密度高、循环稳定性好等特点。迄今为止,用作超级电容器的电极材料主要包括过渡金属氧化物、过渡金属含氧酸盐、碳基材料等。作为超级电容器的正极材料,需要实现大的电荷容量和电荷转移能力,使其在不同电流密度下(尤其是在高电流密度下)具有良好的比电容;此外,二维材料具有较大的接触面积和可以与电解质接触的表面不饱和活性位点(如空位的产生),从而进一步提高了电导率。

[0003] 此外,作为电催化分解水的半反应之一,电化学析氧反应(OER)由于其理论电位高,需要开发合适的催化剂来驱动它,从而促进氢能的获取。过渡金属磷酸盐作为一种高效的超级电容器正极材料,具有高效催化氧气产生的潜力,但原始磷酸盐通常具有较高的过电位和较大的传质阻力。

[0004] 杂原子掺杂可以优化催化剂活性位点的电子结构,从而提高活性。至于引入杂原子的方法,先加入模板再去模板是一种简单方便的方法,因为二维结构中的模板可以在退火后去除,同时实现均匀的杂原子掺杂,从而提高电导率,从而提高超级电容器的电容和OER性能。

[0005] 基于此,我们使用有机胺作为模板,将不同碳链的胺插入无机层之间,制备了一系列二维磷酸盐材料,后续的去模板过程可以通过简单的退火来实现。例如,C4NCP0-450展现出优异的电催化析氧反应活性和超级电容器性能。

发明内容

[0006] 本发明的第一个目的在于提供一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法。

[0007] 本发明的第二个目的在于提供一种材料上述方法制备的C,N共掺杂磷酸盐材料。

[0008] 本发明的第三个目的在于提供一种上述C,N共掺杂磷酸盐材料的应用。

[0009] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0010] 本发明公开了一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 将钴源、磷酸和溶剂按比例混合均匀,加入有机胺,得到凝胶,将凝胶转移至高压管中反应,得到2D磷酸盐材料,然后经退火,得到C,N共掺杂磷酸盐材料。

[0012] 进一步地,所述钴源、磷酸、有机胺的摩尔比为(0.8-1.6):(2-4):(2-5)。

[0013] 更进一步地,所述钴源为 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoF_2 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中的一种或几种。

[0014] 更进一步地,所述有机胺为1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺中的一种。

[0015] 进一步地,所述溶剂为 H_2O 、乙二醇、或 H_2O 与乙二醇按体积比1:1-1:3混合的溶剂,

且溶剂总体积占反应器的2/3。

[0016] 进一步地,所述反应的条件为:温度100-180℃,转速为600-900rpm,反应时间为0.5-2h。

[0017] 进一步地,所述退火的条件为:氮气或氩气保护下,于350-900℃退火1-6h。

[0018] 本发明的第二个方面公开了一种采用上述方法制备均质C,N共掺杂的磷酸盐材料。

[0019] 本发明的第三个方面公开了上述均质C,N共掺杂的磷酸盐材料的应用,其可以作为高效的电催化析氧反应催化剂和超级电容器电极。

[0020] 本发明相较于现有技术的优势和有益效果在于:

[0021] 本发明通过有机胺模板法制备2D磷酸盐,再经退火去除模板得到C,N共掺杂磷酸盐,制备方法简单安全迅速,且所得到的C,N共掺杂磷酸盐尺寸小、片层薄、成本低、电导率高、电催化活性好,同时兼有良好的超级电容器性能,可以应用于金属空气电池、燃料电池水系电池中的电极材料等新能源转换材料,以及超级电容器等电化学储能器件。

附图说明

[0022] 图1是实施例1所制备的系列2D磷酸盐C₃NCPO、C₄NCPO、C₆NCPO的粉末XRD衍射图;

[0023] 图2是实施例1所制备的2D磷酸盐C₄NCPO在N₂氛围下,在50-900℃的热重曲线;

[0024] 图3(a)是实施例8-10所制备的C₄NCPO在N₂氛围下于400℃、450℃、550℃煅烧2h得到的样品的粉末拉曼光谱图;图3(b)是C₄NCPO在N₂氛围下于350℃、400℃、450℃、550℃煅烧2h得到的样品的粉末XRD衍射图;

[0025] 图4是实施例9所制备的C₄NCPO和C₄NCPO-450的扫描电镜图;

[0026] 图5(a)是实施例9所制备的C₄NCPO、C₄NCPO-450和商用的IrO₂在1M KOH溶液里测得的电催化析氧反应的LSV曲线;图5(b)是相应的塔菲尔斜率;

[0027] 图6是用实施例9得到的C₄NCPO-450制备的正极材料在3M KOH溶液中用计时电位法测得的充放电曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例,对本发明进行具体描述。应理解,实施例不限制本申请的范围,材料合成过程中原料的比例在一个可控的范围内。

[0029] 实施例1~10

[0030] 本发明实施例1~10所用的主要原料及其用量与反应条件如下表1所示:

[0031] 表1

实施例	原料种类及配比	溶剂 (总体积 10 ml)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	退火温度 (°C)
1	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,4-丁二胺=1: 4: 3	H ₂ O	150	0.5	/
2	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,3-丙二胺=1: 3: 3	H ₂ O	150	0.5	/
3	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,6-己二胺=1: 4: 5	H ₂ O	150	0.5	/
4	CoCO ₃ :H ₃ PO ₄ : 1,4-丁二胺=1: 4: 5	H ₂ O	150	0.5	/
[0032] 5	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,4-丁二胺=1: 4: 3	H ₂ O:乙二醇=1:1	150	0.5	/
6	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,4-丁二胺=1: 4: 3	H ₂ O	110	1	/
7	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,3-丙二胺=0.8: 4: 5	H ₂ O:乙二醇=1:1	120	2	/
8	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ : 1,6-己二胺=0.8: 4: 5	H ₂ O:乙二醇=2:3	150	1	/
8	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ :1,4-丁二胺=1: 4: 3	H ₂ O	150	0.5	400
9	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ :1,4-丁二胺=1: 4: 3	H ₂ O	150	0.5	450
10	CoCl ₂ :H ₃ PO ₄ :1,4-丁二胺=1: 4: 3	H ₂ O	150	0.5	550

[0033] 本发明实施例1~10的一种均质C,N共掺杂磷酸盐材料的制备方法,包括如下步骤:

[0034] 按表1所示配比及反应条件,将钴源、磷酸、溶剂混合后,加入有机胺,得到凝胶,将凝胶转移至高压管中反应,得到的产物用水或者乙醇至少洗涤三次,烘干后得到实施例1-10的2D磷酸盐,记为C_xNCPO。

[0035] 需说明的是,C_xNCPO中的x为3、4或6;当x为3时,表明所制备的2D磷酸盐(C₃NCPO)是以1,3-丙二胺插在层间的2D结构;同理,当x为4时,表明所制备的2D磷酸盐(C₄NCPO)是以1,4-丁二胺插在层间的2D结构;当x为6时,表明所制备的2D磷酸盐(C₆NCPO)是以1,6-己二胺插在层间的2D结构。

[0036] 进一步地,将上述所制备的2D磷酸盐(C_xNCPO)置于管式炉中退火,得到均质C,N共掺杂磷酸盐材料,记作C_xNCPO-y。需说明的是,C_xNCPO-y中C_xNCPO即为上述2D磷酸盐(C_xNCPO),y表示退火温度。

[0037] 本发明的钴源除上述CoCl₂、CoCO₃外,还可以为Co(NO₃)₂、CoF₂、Co(Ac)₂、Co(OH)₂中的一种,或所列举的钴盐的多种混合。

[0038] 产品表征及性能测试

[0039] 1、C_xNCPO的粉末XRD衍射测试

[0040] C_xNCPO的结构由PXRD(Bruker D8,Cu-Kα)确定。光谱记录在2θ=5°~50°的范围内。扫描速度为5°/min,步长为0.02°,电压和电流分别是40kV和40mA。此处,以实施例2、1、3所得到的2D磷酸盐产品C₃NCPO、C₄NCPO、C₆NCPO为例,进行1粉末XRD衍射测试。

[0041] 测试结果如图1所示,C₃NCPO的粉末衍射模式与[H₃N(CH₂)₃NH₃]_{0.5}CoPO₄·0.5H₂O的模拟峰匹配良好,证明合成的C₃NCPO是以1,3-丙二胺插在层间的2D结构,对于C₄NCPO,其粉末衍射模式与C₃NCPO相比,向低角度处偏移;进一步地,对于C₆NCPO,其PXRD向低角度偏移

地更多,根据布拉格方程,这是因为从1,3-丙二胺到1,6-己二胺插入的2D材料的层间距逐渐增大,证明了系列 C_xNCP0 是同构的。

[0042] 2、热重分析

[0043] 热重(TG,1100SF)分析是在 N_2 气氛下以 $10^\circ Cmin^{-1}$ 的加热速率在30-900 $^\circ C$ 之间进行测量的。以实施例1所制备的2D磷酸盐产品 $C4NCP0$ 为例进行热重测试,测试结果如图2所示,对于 $C4NCP0$,样品在250 $^\circ C$ 附近开始分解,当温度达到600 $^\circ C$ 时,它表现出22.4%的质量损失,对应于 $0.5[H_3N(CH_2)_4NH_3]$ 的分解,说明在此温度下,1,4-丁二胺模板完全脱去。

[0044] 3、 $C_xNCP0-y$ 的拉曼测试及粉末XRD衍射测试

[0045] (1) 拉曼测试

[0046] $C_xNCP0-y$ 的拉曼光谱是用拉曼光谱仪(inVia,英国)使用532nm激光收集的。此处,以实施例8或9或10所制备的 $C4NCP0$ 在 N_2 氛围下于400 $^\circ C$ 、450 $^\circ C$ 、550 $^\circ C$ 煅烧2h得到的样品(即 $C4NCP0-400$ 、 $C4NCP0-450$ 、 $C4NCP0-550$)进行拉曼测试。测试结果如图3(a)所示,由于煅烧后产生的无序或结构缺陷和 sp^2 -杂化的石墨碳的存在,煅烧样品中可以观察到明显的D和G带,而且 I_D/I_G 比值先下降后上升,表明不同程度的石墨碳物种的形成,这也影响了所制备材料的导电性。

[0047] (2) 粉末XRD衍射测试

[0048] 此处,以实施例8或9或10所制备的2D磷酸盐产品 $C4NCP0$ 在 N_2 氛围下于350 $^\circ C$ 、400 $^\circ C$ 、450 $^\circ C$ 、550 $^\circ C$ 煅烧2h得到的样品(即 $C4NCP0-350$ 、 $C4NCP0-400$ 、 $C4NCP0-450$ 、 $C4NCP0-550$)进行粉末XRD衍射测试。测试结果如图3(b)所示, $C4NCP0-y$ 的PXRD证明样品为无定形,D和G带的出现是实现C和N掺杂的有利证据, I_D/I_G 的值代表了石墨化的无序程度。 $C4NCP0-y$ 的 I_D/I_G 值按照 $C4NCP0-550$ 、 $C4NCP0-450$ 、 $C4NCP0-400$ 依次增大,说明去除1,4-丁二胺模板可以实现C、N共掺杂。

[0049] 4、 $C4NCP0$ 和 $C4NCP0-450$ 的形貌测定

[0050] 通过扫描电子显微镜(SEM,Hitach S-4800)研究了实施例9所制备的2D磷酸盐产品 $C4NCP0$ 和均质C,N共掺杂磷酸盐材料 $C4NCP0-450$ 的形貌。如图4所示,通过扫描电镜(SEM)观察, $C4NCP0$ 均为层状形态,经过450 $^\circ C$ 退火, $C4NCP0-450$ 的片层中间出现蜂窝状的介孔,这归因于2D结构中的层间的1,4-丁二胺分解。

[0051] 5、 $C4NCP0$ 和 $C4NCP0-450$ 的电催化析氧反应测试

[0052] 所有电化学测试均使用CHI760E电化学工作站(中国上海辰华)在三电极系统中进行。铂丝和 Hg/HgO 分别用作对电极和参比电极。载有制备好的催化剂的玻碳电极(GC)用作工作电极(表面积=0.07 cm^2)。取催化剂5mg加入1mL乙醇和水(1:1,v/v)溶液中,然后加入10 μL nafion(5.0wt%),超声分散该悬浮液。在电化学测试之前,1.0M KOH溶液用 O_2 鼓泡至少30分钟,以在室温下达到 H_2O/O_2 平衡。此外,在LSV测试之前,应用循环伏安法(CV)使电极以100mV/s的扫描速率达到稳态。测得的电压值通过等式 $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059pH + 0.098V$ 转换为可逆氢电极的电极电位。

[0053] 如图5(a)所示为实施例9所制备的 $C4NCP0$ 和 $C4NCP0-450$ 以及商用的 IrO_2 在1M KOH溶液里测得的电催化析氧反应的LSV曲线。在10 $mA cm^{-2}$ 下, $C4NCP0-450$ 展现出最低的过电位(292mV),相比于 $C4NCP0$ (368mV)和 IrO_2 (305mV),说明C,N共掺杂的磷酸盐材料具有最大的析氧反应活性。

[0054] 图5 (b) 是相应的Tafel斜率,其中C4NCPO-450展现出最低的Tafel斜率 (67.45mV dec^{-1}),证明其最优的反应动力学。

[0055] 6、C4NCPO-450的超级电容器性能测试

[0056] 所有测试均在3M KOH中进行,通常,Pt板是对电极,Hg/HgO是参比电极。按催化剂:乙炔黑:聚四氟乙烯(PVDF)=8:1:1(总量为10mg)的比例,加入1mL乙醇超声,直至分散均匀。之后,在 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 泡沫镍上滴入适量浆料,镀层尺寸约为 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 。将负载有活性材料的泡沫镍在 60°C 下干燥过夜,然后使用压片机在 5.0MPa 的压力下将干燥后的泡沫镍压片,使用负载有活性材料的NF作为正极,材料的比电容按质量法计算。

[0057] 如图6所示为实施例9所制备的C4NCPO-450在电流为 0.5Ag^{-1} 、 1Ag^{-1} 、 2Ag^{-1} 、 5Ag^{-1} 、 10Ag^{-1} 时,比电容分别为 348F g^{-1} 、 326F g^{-1} 、 333F g^{-1} 、 290F g^{-1} 、 267F g^{-1} ,经过计算在其功率密度为 399W kg^{-1} 时,其能量密度为 35Wh kg^{-1} 。证明C4NCPO-450是一种有前景的可应用于超级电容器的储能材料。

[0058] 以上所述,仅是本发明的优选实施例,并非对本发明做任何形式的限制,虽然本发明以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

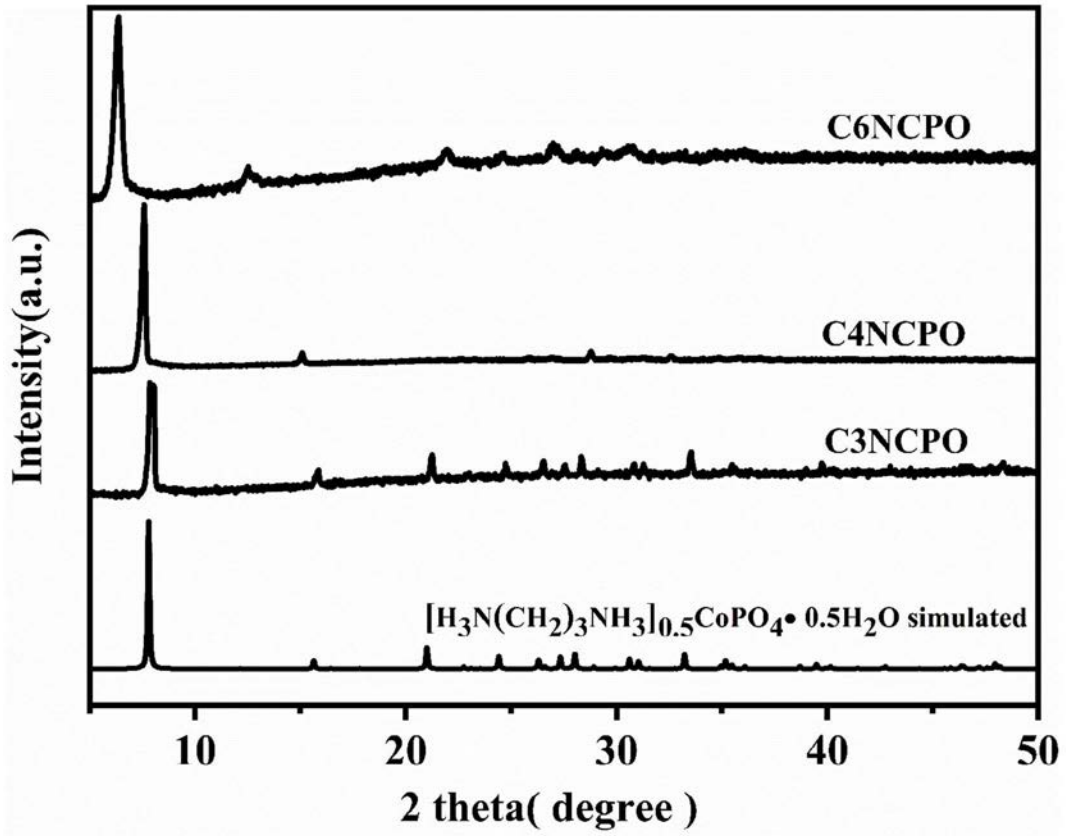


图1

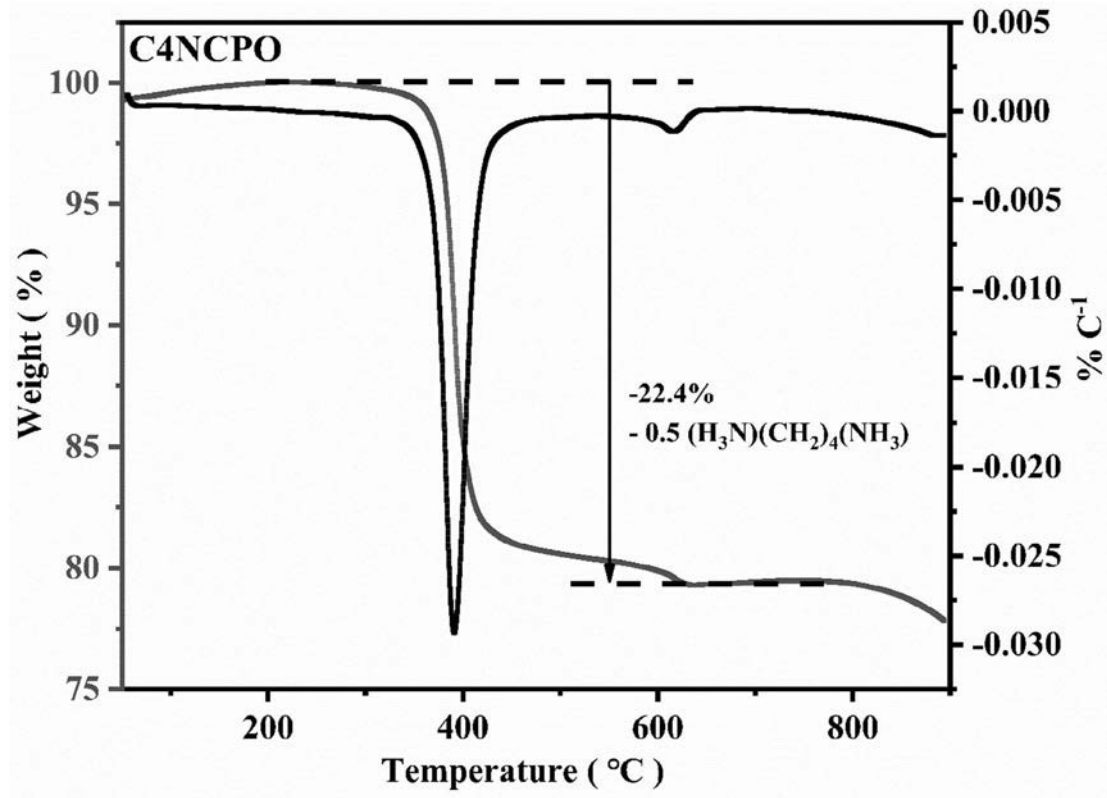


图2

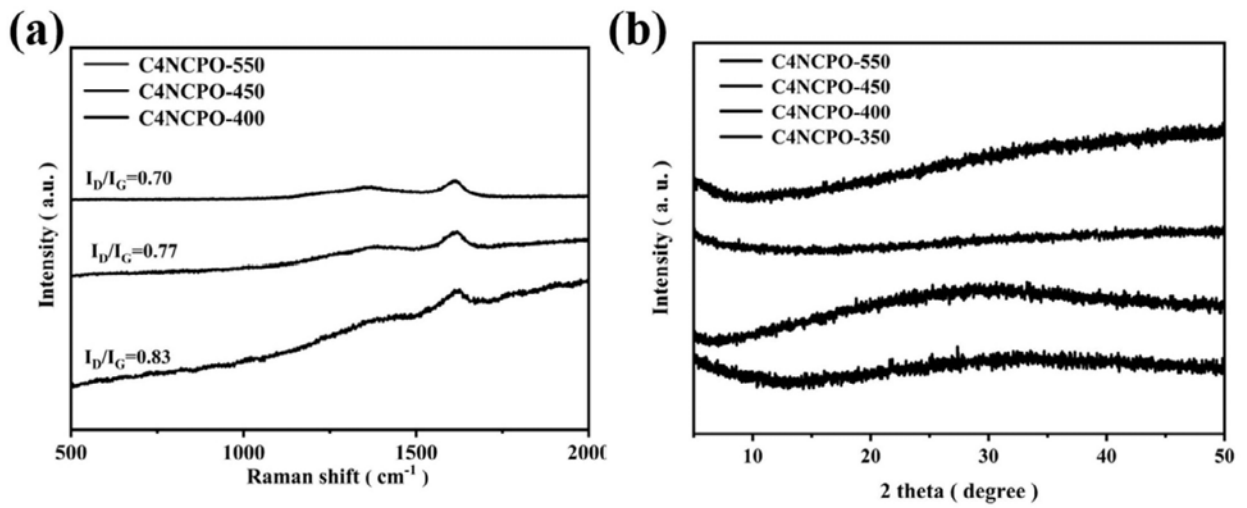


图3

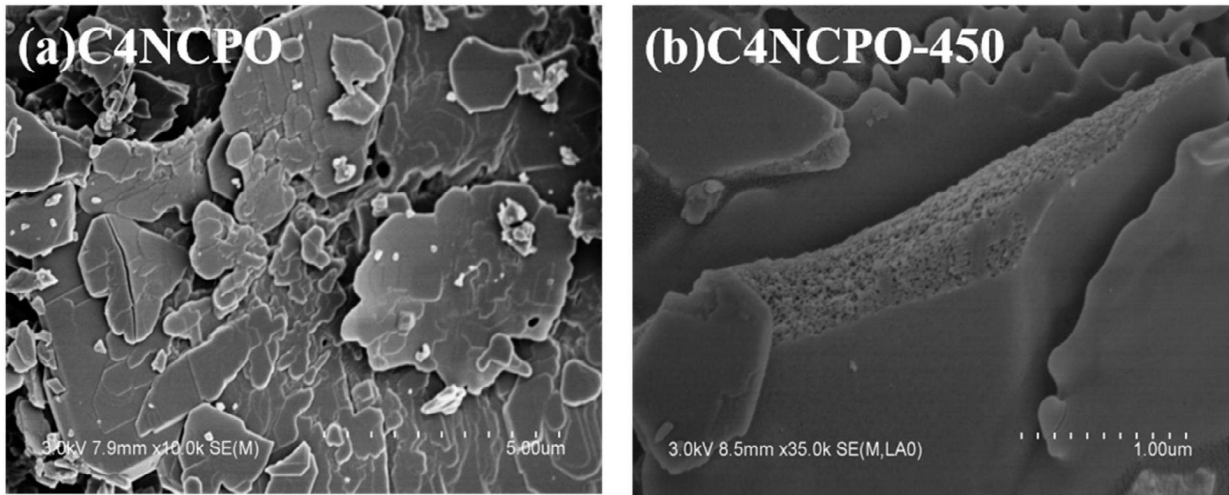


图4

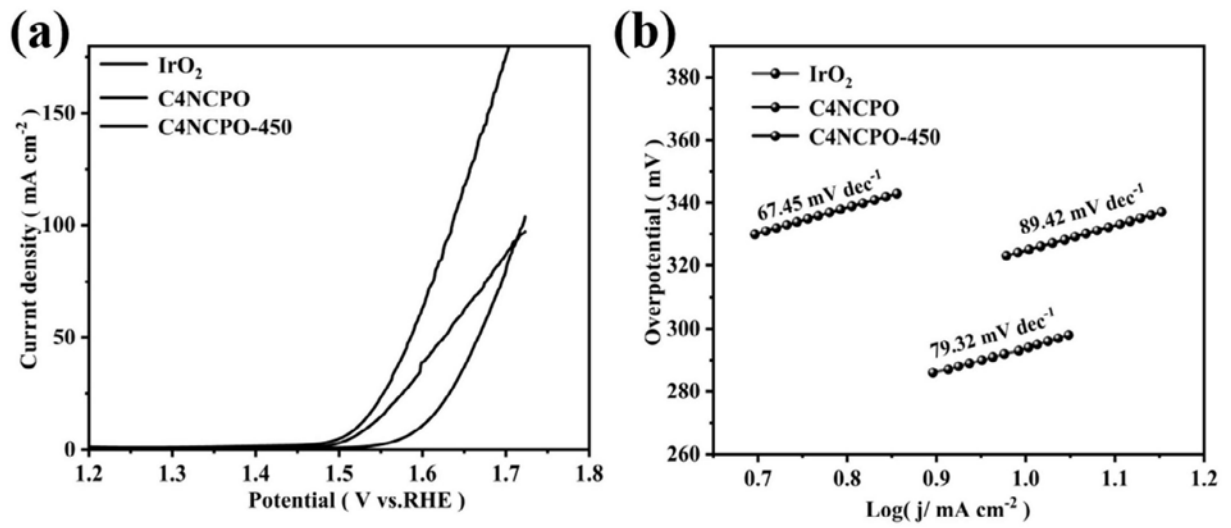


图5

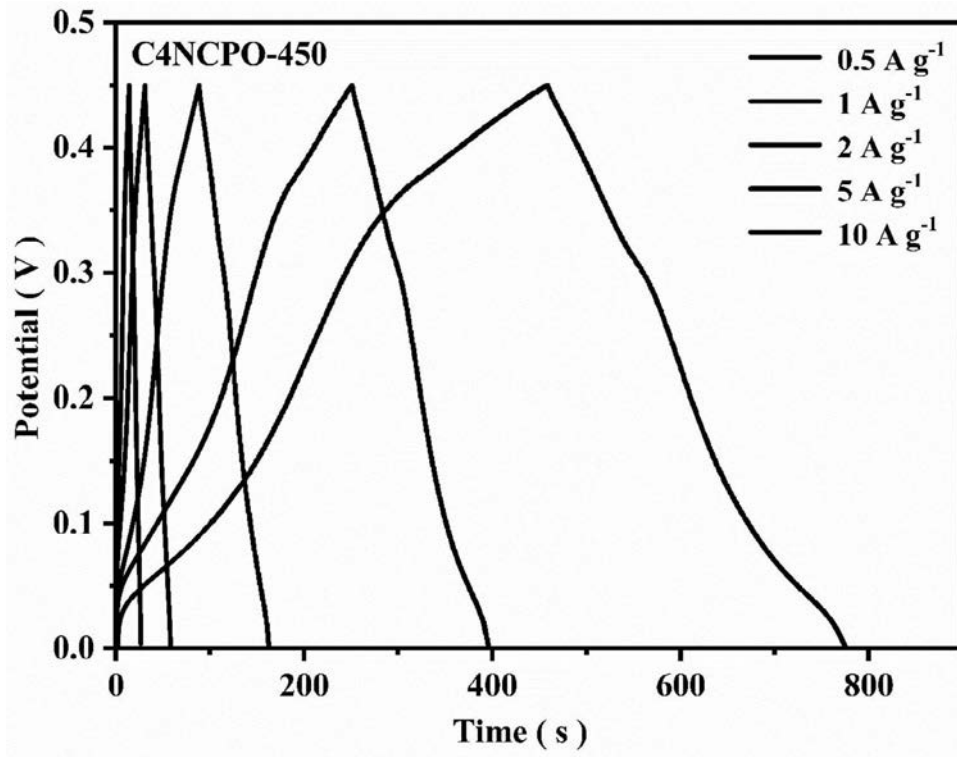


图6