



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935869 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710204891.6

(22)申请日 2017.03.31

(71)申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路88号

(72)发明人 庞欢 李欣冉 魏积蕾 郑莎莎
肖潇

(74)专利代理机构 扬州市锦江专利事务所
32106

代理人 江平

(51) Int. Cl.

H01M 4/90(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

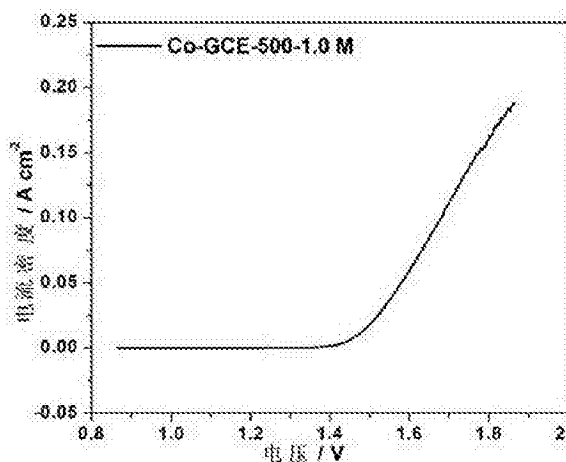
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

三维纳米四氧化三钴、制备方法及应用

(57)摘要

三维纳米四氧化三钴、制备方法及应用,属于电化学催化材料的制备技术领域。将乙酸钴和 α -氨基丙酸先溶解于去离子水中,再加入无水乙醇,搅拌后离心,取得固体经干燥,得Co-MOF前驱物;将Co-MOF前驱物在管式炉中,于空气氛围下进行煅烧,降温后,得三维纳米四氧化三钴,其形貌呈橄榄型狭长颗粒状,其表面聚集有小颗粒,形貌均一的高催化性能的钴基配合物。在OER测试中,显示了较好的性能,可应用在电化学催化中。



1. 三维纳米四氧化三钴,其形貌呈橄榄型狭长颗粒状,其表面聚集有小颗粒。
2. 如权利要求1所述的三维四氧化三钴的制备方法,其特征在于包括如下步骤:
 - 1) 将乙酸钴和 α -氨基丙酸先溶解于去离子水中,再在混合溶液中加入无水乙醇,搅拌后对体系进行离心,取得固体经干燥,得Co-MOF前驱物;
 - 2) 将Co-MOF前驱物在管式炉中,于空气氛围下进行煅烧,降温后,得三维纳米四氧化三钴。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于所述 α -氨基丙酸与乙酸钴的混合质量比为1:1~5。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于所述去离子水与无水乙醇的混合体积比为1:5~10。
5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于将Co-MOF前驱物置于管式炉中,以0.2~5°C/min的升温速率将炉内温度提升至300~800°C进行煅烧。
6. 如权利要求1所述的三维四氧化三钴在电化学催化中的应用。
7. 根据权利要求6所述的三维四氧化三钴在电化学催化中的应用,其特征在于将三维纳米四氧化三钴、无水乙醇和Nafion溶液混合后液滴在玻碳电极或泡沫镍网上,燥后制成电化学传感器。
8. 根据权利要求7所述的三维四氧化三钴在电化学催化中的应用,其特征在于所述三维纳米四氧化三钴、无水乙醇和Nafion溶液的混合比为40 mg:1 mL:20 μ L。

三维纳米四氧化三钴、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学催化材料的制备技术领域。

背景技术

[0002] 随着人类对能源需求和对环境问题关注的增加,引发了许多高效率、低成本、环境友好的能源转换和代储研究。氧电催化是高效能量储存和转换设备的发展核心,如金属空气电池和再生燃料电池等。然而,该发展主要受阻于动力学慢反应:氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR): $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2$ / 及其逆反应。

[0003] 目前为止,最多的OER和ORR催化剂大多是铂族金属,如 RuO_2 , IrO_2 和Pt。然而高成本和资源短缺以及弱稳定性限制了它们的广泛应用。因此,近年来许多研究者都致力于发展低成本和高效率的氧电催化剂。

[0004] 过渡金属纳米材料及其衍生物有着成本低,产量丰富等特点,尤其是不同结构和维度的钴基复合物,是探索有前途的替代OER和ORR催化剂。然而,碱性溶液强腐蚀性以及其本身的低传导率也使钴基材料应用发展缓慢。将钴基材料的尺寸降低到纳米级别,其催化性能得到了进一步的加强。这主要是因为纳米材料特有的性质促进了催化剂与电解质之间的电子传输。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高电催化活性的三维纳米四氧化三钴。

[0006] 本发明提出的三维纳米四氧化三钴的形貌呈橄榄型狭长颗粒状,其表面聚集有小颗粒。

[0007] 三维纳米四氧化三钴具有均匀的橄榄型形貌,颗粒表面并非光滑的,而是具有螺旋形的片层褶皱,即聚集小颗粒。

[0008] 经试验证明,本发明提出的三维纳米四氧化三钴具有良好的电催化性能,是非常有潜力替代贵金属材料的OER催化剂的新产品。

[0009] 本发明的第二个目的还提出具有以上特性的三维纳米四氧化三钴的制备方法。

[0010] 1)将乙酸钴和 α -氨基丙酸先溶解于去离子水中,再在混合溶液中加入无水乙醇,搅拌后对体系进行离心,取得固体经干燥,得Co-MOF前驱物;

2)将Co-MOF前驱物在管式炉中,于空气氛围下进行煅烧,降温后,得三维纳米四氧化三钴。

[0011] 本发明通过搅拌和煅烧两个简单的步骤,制备出形貌均一的高催化性能的钴基配合物。在OER测试中,显示了较好的性能。

[0012] 本发明通过简单的搅拌 Co^{2+} 盐与氨基酸配体的水溶液即可获得Co-MOF前驱物。将前驱物在空气氛中煅烧得到三维 Co_3O_4 纳米颗粒。通过这种简单两步方法得到的 Co_3O_4 纳米颗粒,不仅具有新颖而均匀的形貌,更表现出优异的电催化性能。

[0013] 本发明步骤1)工艺取得的Co-MOF前驱物为玫红色略微结块的固体,在氧气气氛中

煅烧出脱去结晶水及剧烈失重现象,导致其质量降低为原来的20~50%。

[0014] 进一步地,本发明所述 α -氨基丙酸与乙酸钴的混合质量比为1:1~5。本发明采用的两种原料均是廉价易得的常见试剂,采用该用料比原料利用率高,并且不对环境产生污染。

[0015] 所述去离子水与无水乙醇的混合体积比为1:5~10。配合物在去离子水中形成饱和溶液,由于溶解度及离子效应等原因,在溶液中出现大量乙醇溶液时配合物可以最大程度的析出,从而提高了材料的产量。

[0016] 将Co-MOF前驱物置于管式炉中,以0.2~5℃/min的升温速率将炉内温度提升至300~800℃进行煅烧。配合物在缓慢的升温过程中,先脱水再发生配合物分解。氨基酸中的C,H,O等元素以气体的形式溢出,在材料中形成了微纳米孔洞。这些孔洞为性能测试中材料与溶液中的离子交换等提供了有利的帮助。

[0017] 本发明第三个目的是提出以上三维纳米四氧化三钴的应用。

[0018] 本发明的三维四氧化三钴可应用在电化学催化中。

[0019] 将三维纳米四氧化三钴、无水乙醇和Nafion溶液混合后液滴在玻碳电极或泡沫镍网上,燥后制成电化学传感器。

[0020] 所述三维纳米四氧化三钴、无水乙醇和Nafion溶液的混合比为40mg:1mL:20 μ L。Nafion溶液作为粘合剂可以增加电极膜的稳定性,但是作为不导电材料,过多加入会影响电极膜的性质。

附图说明

[0021] 图1为本发明方法制备的Co-MOF前驱物的扫描电子显微镜图。

[0022] 图2为本发明方法制备的三维纳米四氧化三钴的X射线衍射图。

[0023] 图3为本发明方法制备三维纳米四氧化三钴的扫描电子显微镜图。

[0024] 图4为本发明方法制备的三维纳米四氧化三钴的线性扫描涂。

具体实施方式

[0025] 一、三维纳米四氧化三钴的制备工艺及验证。

[0026] (1)将乙酸钴1g和 α -氨基丙酸1~5g加入100 mL去离子水在室温下搅拌溶解后,在溶液中加入无水乙醇0.5~1L,再搅拌后将上述体系离心,所得固体在空气中自然干燥,即得Co-MOF前驱物。

[0027] 图1显示了Co-MOF前驱物的扫描电子显微镜图。

[0028] 可以看出通过简单的室温搅拌反应所得的Co-MOF前驱物具有均匀地橄榄型形貌,颗粒长度约为500 nm,直径大小约为300 nm。并且可以观察到橄榄型的Co-MOF颗粒表面并非光滑的,而是具有螺旋形的片层褶皱。

[0029] (2)将Co-MOF前驱物在管式炉中,于空气氛下,以0.2~5℃/min的升温速率将炉内温度提升至300~800℃进行煅烧0.5~2小时,自然降温后,取出样品,即为三维纳米四氧化三钴。

[0030] 图2为三维纳米四氧化三钴的X射线衍射图,与标准的Co₃O₄晶体特征峰一致(PDF# 2-1079),说明此产物为四氧化三钴材料。

[0031] 图3显示的是经过500℃煅烧温度后取得的三维纳米四氧化三钴的扫描电子显微镜图。该样品同样保存了前驱物原本的类似橄榄形状，且可以观察到sanwei纳米 Co_3O_4 纳米颗粒形状更狭长的橄榄型，表面小颗粒的聚集明显。

[0032] 二、电化学测试：

(1)工作电极制备：取以上方法制备的三维纳米四氧化三钴40 mg、无水乙醇 1 mL及Nafion溶液(全氟磺酸聚四氟乙烯共聚物) 20 μL 进行超声混合10~50分钟，得到悬浊液。

[0033] 用微量进样器取悬浊液滴在玻碳电极上，自然干燥后即可进行电化学测试中工作电极。或用一次性滴管吸取悬浊液滴涂在泡沫镍网上，自然干燥后即可进行电化学中工作电极。

[0034] (2)电化学性能测试：

本实验采用三电极体系在KOH溶液中进行测试，其中以铂丝为辅助电极，饱和甘汞电极为(SCE)参比电极，进行扫描测试。

[0035] 图4显示了本发明三维纳米四氧化三钴作为电催化的电极材料线扫描测试图(扫描速度为5 mV s^{-1} ，参考电极电位为准标“零”电位)。

[0036] 由图4可见本发明产品在很低的电压下即可出现电流响应，证明本发明产品是一种良好的电催化电极材料。



图1

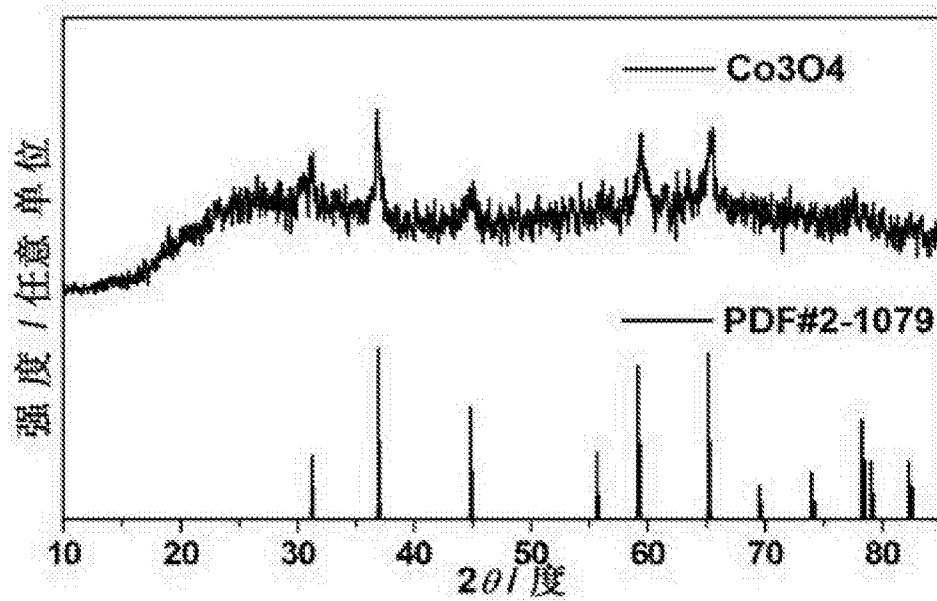


图2

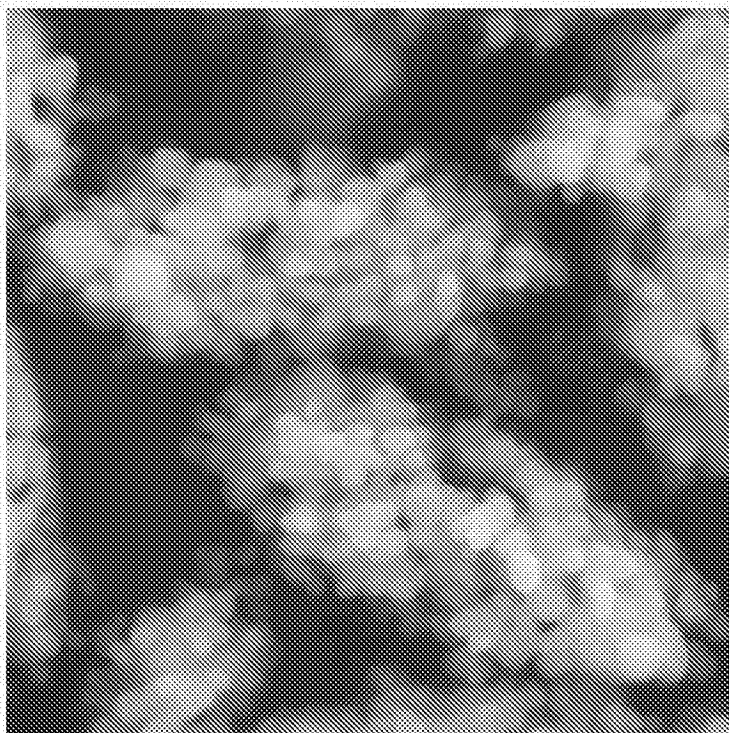


图3

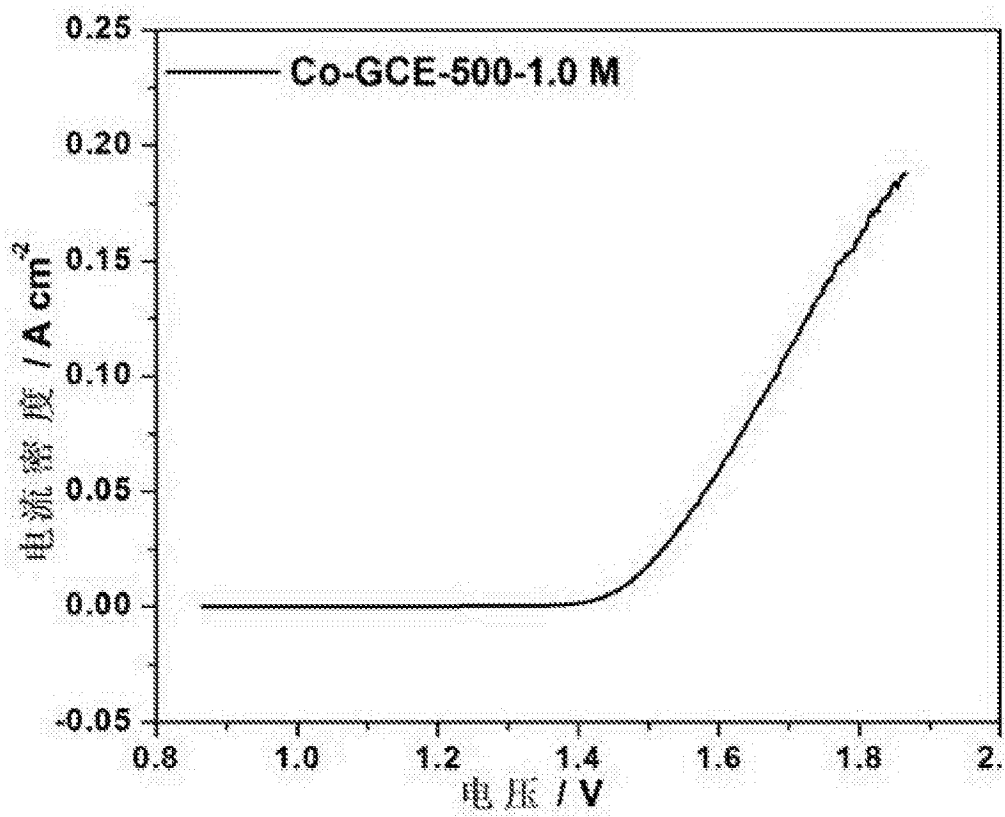


图4