



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115249818 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 28

(21) 申请号 202211034966.8

H01M 12/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.26

(71) 申请人 重庆艾普防腐技术有限公司

地址 402244 重庆市江津区德感街道平溪  
支路6号重庆源丰塑胶有限责任公司1  
幢1/2/3-1号,2幢1-1号

申请人 重庆理工大学

(72) 发明人 胡小林 严军 王平

(74) 专利代理机构 成都正德明志知识产权代理  
有限公司 51360

专利代理师 雷正

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

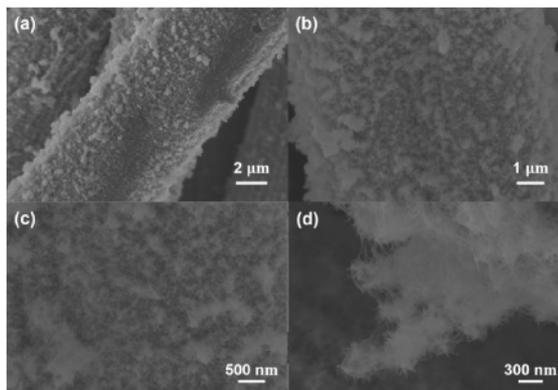
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

### (54) 发明名称

一种层状双金属氢氧化物复合材料及其制备方法和应用

### (57) 摘要

本发明公开了一种层状双金属氢氧化物复合材料及其制备方法和应用,其制备方法包括以下步骤:将六水硝酸钴、六水硝酸镍和尿素依次加入去离子水中,混合均匀后,浸入碳布,水热反应,然后冷却、洗涤和真空干燥,再加入次亚磷酸钠,加热并保温,冷却,制得NiCoP@CC;将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,浸入制得的NiCoP@CC,水热反应,然后冷却、洗涤和干燥,制得NiCoP/NiFe LDH@CC,即层状双金属氢氧化物复合材料。本发明制得的复合材料作为析氧催化剂,具有较高的催化活性;同时作为锌空气电池正极催化剂时,可稳定循环约240h,充放电电压差约为0.80V,充放电效率约为60%。



1. 一种层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将六水硝酸钴、六水硝酸镍和尿素依次加入去离子水中,混合均匀后,浸入预处理的碳布,水热反应6-10h,然后冷却、洗涤和真空干燥,再加入次亚磷酸钠,加热并保温1.5-2.5h,自然冷却至室温,制得NiCoP@CC;

(2) 将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,混合均匀后,浸入步骤(1)制得的NiCoP@CC,水热反应2-5h,然后冷却、洗涤和干燥,制得NiCoP/NiFe LDH@CC,即层状双金属氢氧化物复合材料。

2. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,六水硝酸钴、六水硝酸镍、尿素、次亚磷酸钠和去离子水的摩尔体积比为0.8-1.2mmol:0.8-1.2mmol:5-7mmol:0.9-1.1mmol:30-40mL。

3. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,预处理的碳布通过以下方法制得:将碳布依次采用4-6wt%盐酸溶液、去离子水和乙醇超声5-15min,然后在60-80wt%硝酸溶液中浸泡1.5-2.5h,再清洗和干燥,制得预处理的碳布。

4. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,于100-150℃条件下水热反应。

5. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,在惰性气氛中加热并保温。

6. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,以4-6℃/min的升温速度加热至300-380℃。

7. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,六水硝酸镍、七水硫酸亚铁、尿素和去离子水的摩尔体积比为0.5-1mmol:0.1-0.3mmol:2-6mmol:25-35mL。

8. 根据权利要求1所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,于80-120℃条件下水热反应。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法制得的层状双金属氢氧化物复合材料。

10. 权利要求9所述的层状双金属氢氧化物复合材料在作为析氧催化剂方面的应用。

## 一种层状双金属氢氧化物复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及层状双金属氢氧化物制备技术领域,具体涉及一种层状双金属氢氧化物复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,我国的能源消耗与日俱增,石油、天然气等化石能源的进口比例逐年攀升,较高的化石能源依存度已然危及国家的能源安全,因此,亟待可替代的新能源及技术的突破性发展。电解水技术是绿色制取氢能的重要途径,有着巨大的发展潜力,电解水的热力学平衡电位为1.23Vvs.RHE,在碱性条件下,电解水过程包含了析氧反应(oxygen evolution reaction,OER)和析氢反应(hydrogen evolution reaction,HER)电化学反应,在实际应用中,较大的过电位使得驱动电解水的电压远远高于平衡电位(1.23Vvs.RHE),这带来了电解水过程能耗高、效率低的问题,而过电位的主要来源为OER过程,因为其四电子质子反应比HER过程(两电子反应)更为缓慢和复杂,因此,高活性OER催化剂的研究对降低电解水的过电位和提高其能量效率显得至关重要。此外,相较于铅酸电池、碱性电池、锂离子电池等常见电池体系,可充电的锌空气电池在能量密度、安全性、绿色环保和成本等方面都具有较大的优势,其是一种通过锌负极和正极的氧气进行氧化还原反应来释放或储存能量的新型金属空气电池,其使用水系电解液和半开放的电池设计,在电池安全性上具有绝对的优势,同时,具有极高的理论能量密度,使其在电池重量与体积上相较其他二次电池也存在显著的优势。虽然可充电锌空气电池具有如此多的优点,但是其在放电功率、充放电效率以及循环寿命上存在的问题也极大阻碍着其进行大规模商业化应用,要想解决可充电的锌空气电池现存的问题,最重要的就是找到一种优越的正极催化剂。

[0003] 层状氢氧化物(layered double hydroxides,LDHs)又被称作水滑石,是一类具有二维结构的天然矿物材料,其结构由带正电的金属阳离子主层( $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2$ )和带负电的水合阴离子( $(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ )层间构成,在LDHs材料中,NiFe LDH被认为是最具潜力的析氧催化剂,有望替代商业化的贵金属催化剂(如, $IrO_2$ 和 $RuO_2$ ),然而,其本征活性偏低,且NiFe LDH的粒径或厚度较大(>20nm),而OER过程发生于电催化剂的表面或近表面范围内,这就导致NiFe LDH中能参与OER的活性位点数量极其有限,因此,研究一种新的层状双金属氢氧化物复合材料具有重要的意义。

### 发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明的目的是提供一种层状双金属氢氧化物复合材料及其制备方法和应用,以解决现有析氧催化剂NiFe LDH活性低及稳定性差的问题。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:提供一种层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1)将六水硝酸钴、六水硝酸镍和尿素依次加入去离子水中,混合均匀后,浸入预处理的碳布,水热反应6-10h,然后冷却、洗涤和真空干燥,再加入次亚磷酸钠,加热并保温

1.5-2.5h,自然冷却至室温,制得NiCoP@CC;

[0007] (2)将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,混合均匀后,浸入步骤(1)制得的NiCoP@CC,水热反应2-5h,然后冷却、洗涤和干燥,制得NiCoP/NiFe LDH@CC,即层状双金属氢氧化物复合材料。

[0008] 本发明的有益效果为:本发明制得的复合材料作为析氧催化剂时,通过异质界面调控催化剂的电子结构,从而改变催化剂的物化性质,进而优化其氧电催化电化学性能,提升锌空气电池储能催化转换效率。

[0009] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进:

[0010] 进一步,步骤(1)中,六水硝酸钴、六水硝酸镍、尿素、次亚磷酸钠和去离子水的摩尔体积比为0.8-1.2mmol:0.8-1.2mmol:5-7mmol:0.9-1.1mmol:30-40mL。

[0011] 进一步,步骤(1)中,预处理的碳布通过以下方法制得:将碳布依次采用4-6wt%盐酸溶液、去离子水和乙醇超声5-15min,然后在60-80wt%硝酸溶液中浸泡1.5-2.5h,再清洗和干燥,制得预处理的碳布。

[0012] 进一步,步骤(1)中,于100-150℃条件下水热反应。

[0013] 进一步,步骤(1)中,在惰性气氛中加热并保温。

[0014] 进一步,步骤(1)中,以4-6℃/min的升温速度加热至300-380℃。

[0015] 进一步,步骤(2)中,六水硝酸镍、七水硫酸亚铁、尿素和去离子水的摩尔体积比为0.5-1mmol:0.1-0.3mmol:2-6mmol:25-35mL。

[0016] 采用上述进一步技术方案的有益效果为:通过水热反应制备方法制备NiFe LDH的工艺简单、易放大,其中尿素作为生长剂,在该比例下有利于生成均匀的NiFe LDH纳米片。

[0017] 进一步,步骤(2)中,于80-120℃条件下水热反应。

[0018] 进一步,步骤(1)-(2)中,电磁搅拌25-35min混合均匀。

[0019] 进一步,步骤(1)-(2)中,自然冷却至室温。

[0020] 进一步,步骤(1)-(2)中,采用去离子水和乙醇交替洗涤。

[0021] 进一步,步骤(1)-(2)中,于50-70℃条件下真空干燥6-10h。

[0022] 本发明还提供上述层状双金属氢氧化物复合材料的制备方法制得的复合材料。

[0023] 本发明还提供上述层状双金属氢氧化物复合材料在作为析氧催化剂方面的应用。

[0024] 本发明具有以下有益效果:

[0025] 1、本发明的制备方法简单、易操作,容易推广。

[0026] 2、本发明制得的复合材料NiCoP/NiFe LDH@CC为纳米片组成的纳米花状结构,纳米片的直径在1 $\mu$ m左右,纳米片的厚度大约为10-15nm。

[0027] 3、本发明制得的复合材料NiCoP/NiFe LDH@CC作为析氧催化剂具有较高的的催化活性。

[0028] 4、本发明制得的复合材料NiCoP/NiFe LDH@CC作为锌空气电池正极催化剂时,可稳定循环约240h,充放电电压差约为0.80V,充放电效率约为60%,充分体现了NiCoP/NiFe LDH@CC作为锌空气电池正极催化剂具有较好的前景。

## 附图说明

[0029] 图1为实施例1制得的复合材料的XRD图;

- [0030] 图2为实施例1制得的复合材料的SEM图；
- [0031] 图3为将实施例1和对比例1-2制得的复合材料的OER极化曲线；
- [0032] 图4为图3中曲线对应的Tafel斜率；
- [0033] 图5为实施例1的复合材料作为锌空气电池正极催化剂的放充电循环曲线。

### 具体实施方式

[0034] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0035] 实施例1:

[0036] 一种层状双金属氢氧化物复合材料,其制备方法包括以下步骤:

[0037] (1) 将碳布裁剪成 $3 \times 3 \text{cm}^2$ 的大小方块,依次采用5wt%盐酸溶液、去离子水和乙醇超声10min,然后在70wt%硝酸溶液中浸泡2h,再用去离子水清洗干净,最后干燥,制得预处理的碳布;

[0038] (2) 将六水硝酸钴、六水硝酸镍和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌30min混合均匀后,浸入步骤(1)制得的预处理的碳布,转移到不锈钢高压反应釜中,于 $120^\circ\text{C}$ 条件下水热反应8h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于 $60^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥8h,转移至管式炉中,再加入次亚磷酸钠,在惰性气氛中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热至 $350^\circ\text{C}$ 并保温2h,自然冷却至室温,制得NiCoP@CC;其中,六水硝酸钴、六水硝酸镍、尿素、次亚磷酸钠和去离子水的摩尔体积比为 $1\text{mmol}:1\text{mmol}:6\text{mmol}:1\text{mmol}:35\text{mL}$ ;

[0039] (3) 将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌30min混合均匀后,浸入步骤(2)制得的NiCoP@CC,转移到不锈钢高压反应釜中,于 $100^\circ\text{C}$ 条件下水热反应4h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于 $60^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥8h,制得NiCoP/NiFe LDH@CC,即层状双金属氢氧化物复合材料;其中,六水硝酸镍、七水硫酸亚铁、尿素和去离子水的摩尔体积比为 $0.8\text{mmol}:0.2\text{mmol}:4\text{mmol}:30\text{mL}$ 。

[0040] 实施例2:

[0041] 一种层状双金属氢氧化物复合材料,其制备方法包括以下步骤:

[0042] (1) 将碳布裁剪成 $3 \times 3 \text{cm}^2$ 的大小方块,依次采用4wt%盐酸溶液、去离子水和乙醇超声15min,然后在60wt%硝酸溶液中浸泡2.5h,再用去离子水清洗干净,最后干燥,制得预处理的碳布;

[0043] (2) 将六水硝酸钴、六水硝酸镍和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌25min混合均匀后,浸入步骤(1)制得的预处理的碳布,转移到不锈钢高压反应釜中,于 $100^\circ\text{C}$ 条件下水热反应10h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于 $50^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥10h,转移至管式炉中,再加入次亚磷酸钠,在惰性气氛中,以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热至 $300^\circ\text{C}$ 并保温2.5h,自然冷却至室温,制得NiCoP@CC;其中,六水硝酸钴、六水硝酸镍、尿素和去离子水的摩尔体积比为 $0.8\text{mmol}:0.8\text{mmol}:5\text{mmol}:0.9\text{mmol}:30\text{mL}$ ;

[0044] (3) 将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌25min混合均匀后,浸入步骤(2)制得的NiCoP@CC,转移到不锈钢高压反应釜中,于 $80^\circ\text{C}$ 条件下水热反应5h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于 $70^\circ\text{C}$ 条件下真空干

燥10h,制得NiCoP/NiFe LDH@CC,即层状双金属氢氧化物复合材料;其中,六水硝酸镍、七水硫酸亚铁、尿素、次亚磷酸钠和去离子水的摩尔体积比为0.5mmol:0.1mmol:2mmol:25mL。

[0045] 实施例3:

[0046] 一种层状双金属氢氧化物复合材料,其制备方法包括以下步骤:

[0047] (1) 将碳布裁剪成 $3 \times 3\text{cm}^2$ 的大小方块,依次采用6wt%盐酸溶液、去离子水和乙醇超声5min,然后在80wt%硝酸溶液中浸泡1.5h,再用去离子水清洗干净,最后干燥,制得预处理的碳布;

[0048] (2) 将六水硝酸钴、六水硝酸镍和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌35min混合均匀后,浸入步骤(1)制得的预处理的碳布,转移到不锈钢高压反应釜中,于150℃条件下水热反应6h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于70℃条件下真空干燥6h,转移至管式炉中,再加入次亚磷酸钠,在惰性气氛中,以6℃/min的升温速度加热至380℃并保温1.5h,自然冷却至室温,制得NiCoP@CC;其中,六水硝酸钴、六水硝酸镍、尿素、次亚磷酸钠和去离子水的摩尔体积比为1.2mmol:1.2mmol:7mmol:1.1mmol:40mL;

[0049] (3) 将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌35min混合均匀后,浸入步骤(2)制得的NiCoP@CC,转移到不锈钢高压反应釜中,于120℃条件下水热反应2h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于70℃条件下真空干燥6h,制得NiCoP/NiFe LDH@CC,即层状双金属氢氧化物复合材料;其中,六水硝酸镍、七水硫酸亚铁、尿素和去离子水的摩尔体积比为1mmol:0.3mmol:6mmol:35mL。对比例1:

[0050] 一种NiCoP@CC复合材料,其制备方法包括以下步骤:

[0051] 同实施例步骤(1)-(2)。

[0052] 对比例2:

[0053] 一种NiFe LDH@CC复合材料,其制备方法包括以下步骤:

[0054] (1) 将碳布裁剪成 $3 \times 3\text{cm}^2$ 的大小方块,依次采用5wt%盐酸溶液、去离子水和乙醇超声10min,然后在70wt%硝酸溶液中浸泡2h,再用去离子水清洗干净,最后干燥,制得预处理的碳布;

[0055] (2) 将六水硝酸镍、七水硫酸亚铁和尿素依次加入去离子水中,室温下电磁搅拌30min混合均匀后,浸入步骤(1)制得的预处理的碳布,转移到不锈钢高压反应釜中,于100℃条件下水热反应4h,然后自然冷却至室温,采用去离子水和乙醇交替洗涤,于60℃条件下真空干燥10h,制得NiFe LDH@CC;其中,六水硝酸镍、七水硫酸亚铁、尿素和去离子水的摩尔体积比为0.8mmol:0.2mmol:4mmol:30mL。

[0056] 试验例

[0057] 实施例1-3制得的层状双金属氢氧化物复合材料表征和性能基本一致,下面以实施例1制得的复合材料为例进行如下检测。

[0058] 一、表征检测

[0059] 1、将实施例1制得的层状双金属氢氧化物复合材料进行X射线衍射仪(XRD,Rigaku D/max-2500)检测,结果见图1。由图1可知,本发明制得的复合材料中有类水滑石NiFe LDH@CC的生成。

[0060] 2、将实施例1制得的层状双金属氢氧化物复合材料进行聚焦离子束扫描电镜(Zeiss Auriga FIB/SEM,5kV)检测,结果见图2。由图2可知,本发明制得的复合材料的微观

形貌是纳米片组成的纳米花状结构,纳米片的直径在1 $\mu$ m左右,纳米片的厚度大约为10-15nm。

## [0061] 二、性能检测

[0062] 1、将实施例1和对比例1-2制得的复合材料分别作为析氧催化剂,进行催化性能检测,具体方法为:用三电极测试方法,分别采用对比例1制得的NiCoP@CC、对比例2制得的NiFe LDH@CC和实施例1制得的NiCoP/NiFe LDH@CC(有效面积为1 $\times$ 1cm<sup>2</sup>)作为工作电极,Pt丝电极作为对电极,Ag/AgCl电极(填充10wt%的KNO<sub>3</sub>溶液)作为参比电极,采用0.1mol/L的氢氧化钾溶液作为电解液,在测试前先通入氧气20min,直到整个体系处于达到O<sub>2</sub>饱和,并且整个测试过程也持续处于O<sub>2</sub>饱和状态。

[0063] 催化剂电位的可逆氢电极电位根据以下公式进行计算:

$$[0064] E_{(RHE)} = E_{(Ag/AgCl)} + E_{(Ag/AgCl, 0.199V)}^0 + 0.0591 \times pH$$

[0065] 其中, $E_{(RHE)}$ 为可逆氢电极电位, $E_{(Ag/AgCl)}$ 为在Ag/AgCl作为参比电极下读出的电位, $E_{(Ag/AgCl, 0.199V)}^0$ 为在Ag/AgCl参比电极电位,pH为电解液的酸碱度。

[0066] 采用线性伏安法(LSV)测试析氧反应(OER)的极化曲线,扫描速率为1mV/s,由极化曲线可得到其Tafel斜率,结果见图3-4。由图3-4可知,电流密度为10mA/cm<sup>2</sup>时,实施例1制得的NiCoP/NiFe LDH@CC所需要的电位仅为270mV,对比例1制得的NiCoP@CC的过电位为340mV,对比例2制得的NiFe LDH@CC的过电位为470mV,可见,本发明复合材料的过电位和Tafel斜率性能参数相比对比例1-2均有所改善,说明本发明制得的复合材料NiCoP/NiFe LDH@CC作为析氧催化剂的催化活性被提高。

[0067] 2、将实施例1制得的复合材料NiCoP/NiFe LDH@CC作为锌空气电池正极催化剂,进行性能检测,具体测试方法为:锌空气电池测试采用典型的两电极体系,包括可允许O<sub>2</sub>进入体系的NiCoP/NiFe LDH@CC正极催化剂和锌金属负极,6mol/L的KOH溶液和0.2mol/L的Zn(Ac)<sub>2</sub>作为电解液(以确保可逆的Zn负极反应),结果见图5。由图5可知,本发明制得的复合材料NiCoP/NiFe LDH@CC作为锌空气电池正极催化剂时,可稳定循环约240h,充放电电压差约为0.80V,充放电效率约为60%,充分体现了NiCoP/NiFe LDH@CC作为锌空气电池正极催化剂具有较好的前景。

[0068] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

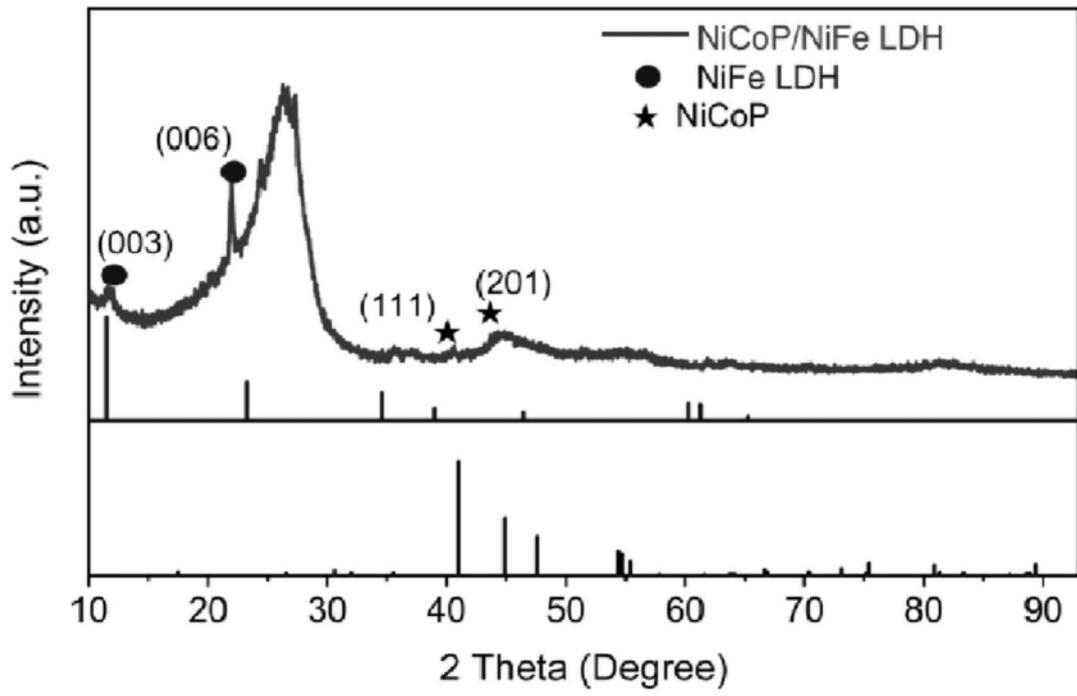


图1

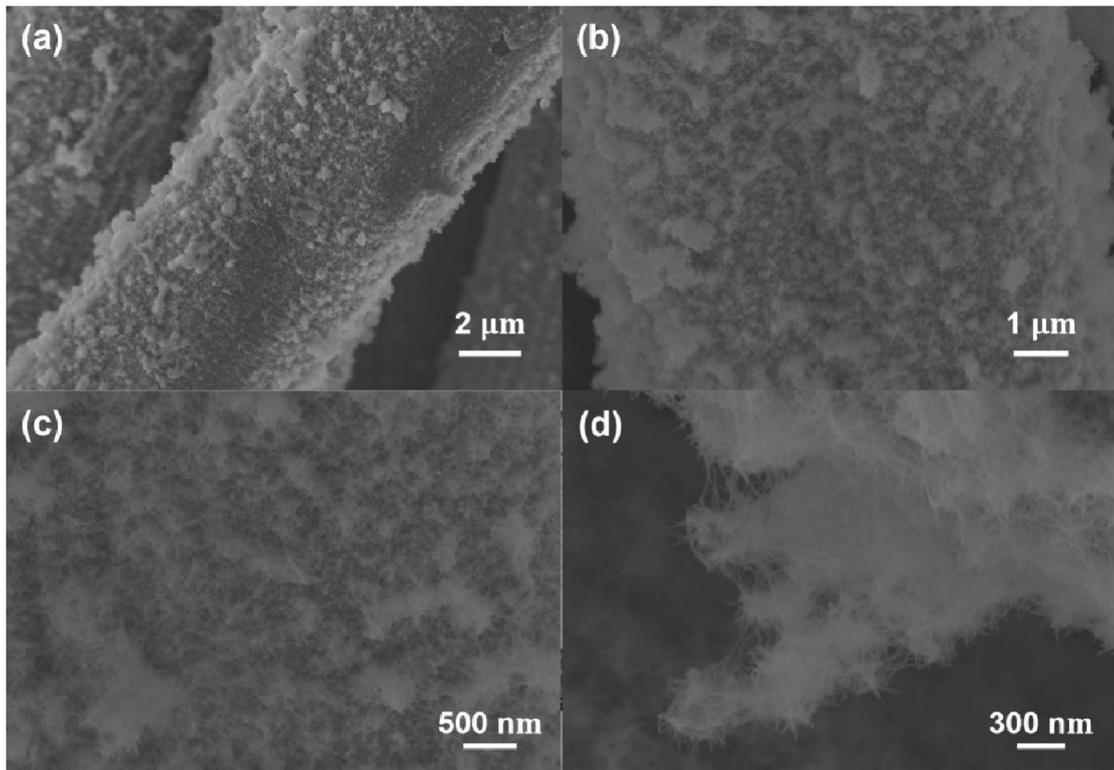


图2

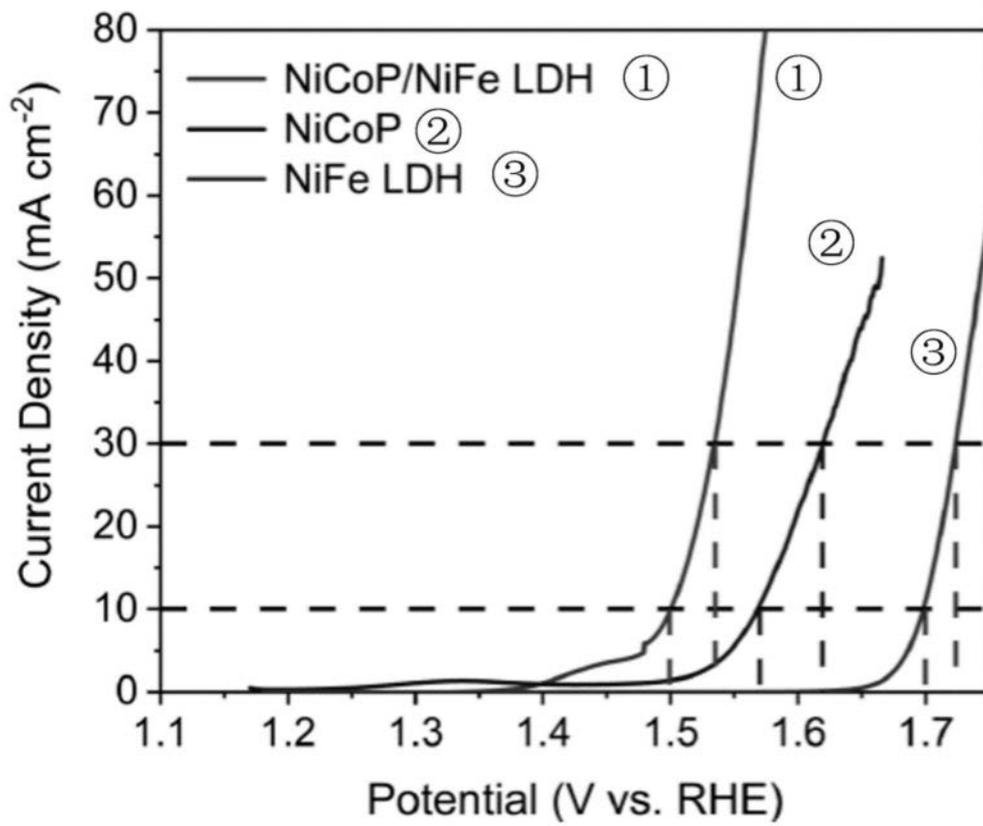


图3

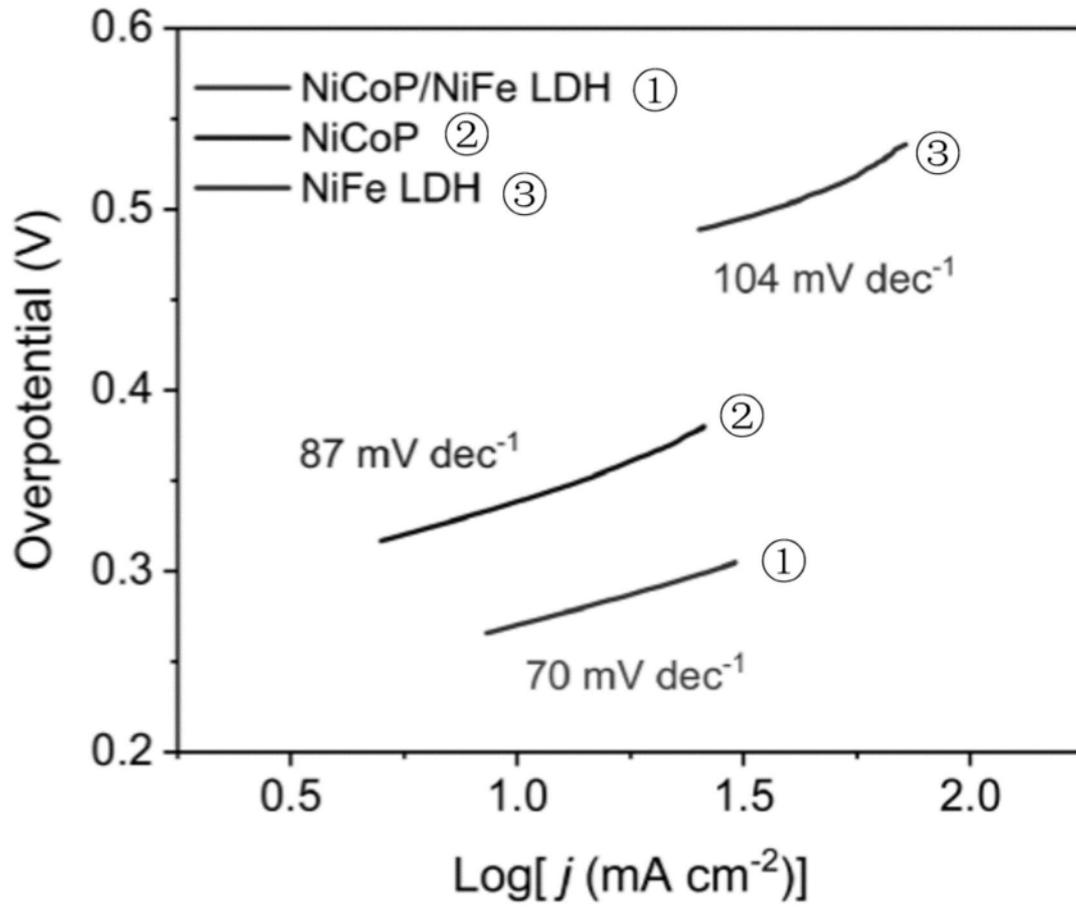


图4

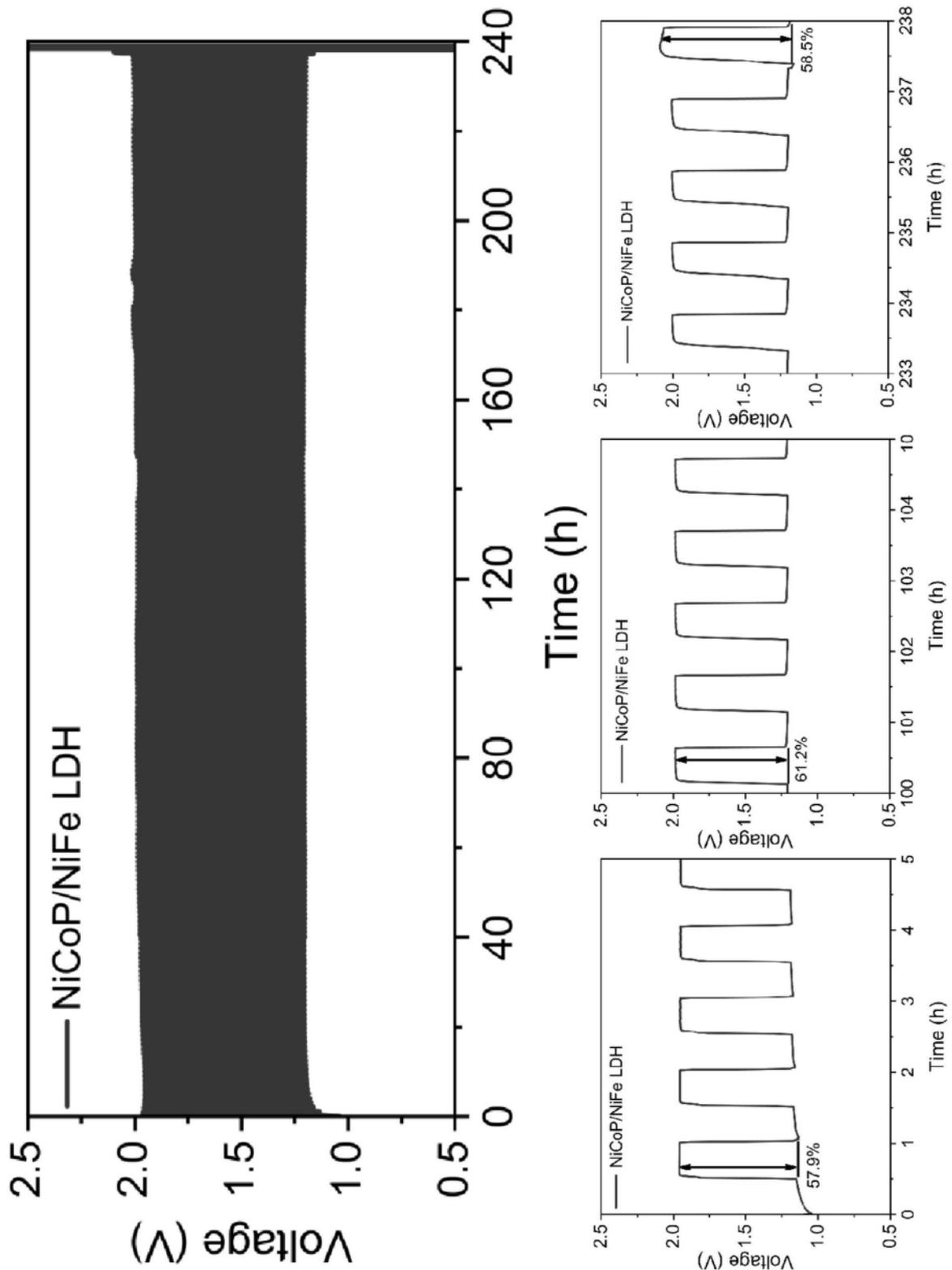


图5