



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109205681 A

(43)申请公布日 2019.01.15

(21)申请号 201811059549.2

(22)申请日 2018.09.12

(71)申请人 嘉兴学院

地址 314001 浙江省嘉兴市越秀南路56号

(72)发明人 季山 王鹏 丁婕婷 王辉

王荣方

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 夏艳

(51) Int. Cl.

C01G 49/06(2006.01)

C01G 53/04(2006.01)

H01G 11/46(2013.01)

H01G 11/24(2013.01)

B82Y 30/00(2011.01)

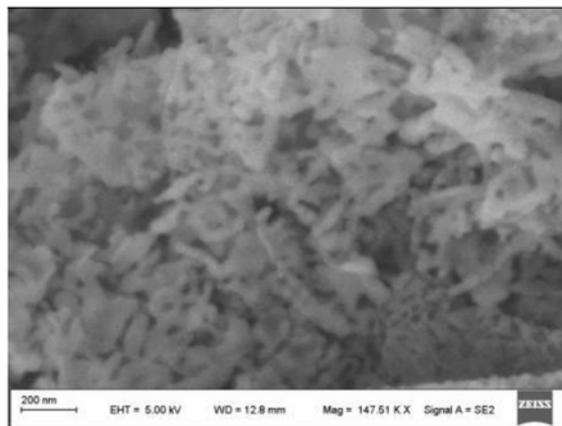
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种三维分级结构金属氧化物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种三维分级结构金属氧化物及其制备方法,是将金属氢氧化物前体超声分散于浓硫酸中,在100℃下浸渍处理6~12h;然后将处理之后的样品置于管式炉当中,在空气中500℃煅烧2h,得到金属氧化物纳米材料。本发明利用浓H₂SO₄的强氧化性和脱水性,在浸渍过程中氧化清除多余杂质同时脱水使得物质内部形成丰富交错的孔结构,从而制备得到具有大比表面积的金屬氧化物。与未处理的金属氢氧化物相比较,经浓硫酸处理的金属氢氧化物在经过煅烧之后有更大的比表面积,更丰富的孔结构,为三维分级结构金属氧化物纳米材料的制备提供了新思路。



1. 一种三维分级结构金属氧化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将金属盐与氢氧化钠以一定的摩尔比加入到水中,搅拌使其混合均匀,于室温下反应4~16h;反应完成后,过滤,干燥,得到金属氢氧化物前体;

(2) 将金属氢氧化物置于浓硫酸中,于100℃下浸泡6~12h,然后将处理之后的样品置于管式炉当中,在空气中进行煅烧,得到金属氧化物纳米材料。

2. 如权利要求1所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述金属盐包括:氯化铁,乙酸镍,乙酸钴或硝酸钴。

3. 如权利要求1所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,其特征在于:步骤(1)中金属氢氧化物前体的干燥条件为:60℃真空干燥24h。

4. 如权利要求1所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,其特征在于:金属盐与氢氧化钠的摩尔比为1:3。

5. 如权利要求1所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,其特征在于:步骤(2)中煅烧的条件为500℃煅烧2h。

6. 一种采用权利要求1-5任一所述方法制备得到的三维分级结构金属氧化物。

一种三维分级结构金属氧化物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种三维分级结构金属氧化物及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属氧化物具有许多奇特的性质,有着广泛的应用前景,在近几十年处于材料科学的研究前沿。纳米尺度下的金属氧化物,其物理与化学性质都会发生很大变化。众所周知,纳米材料的物理、化学性质不仅与其大小尺寸有关,还与其表面结构、裸露晶面、维度等密切相关,所以能够控制这些参数中的任何一个都可以有效地调控它们的性质。为了使这些具有优良特性的金属氧化物纳米材料得到广泛应用,合理设计简单、经济、有效、环境友好的制备方法来实现对纳米材料尺寸、形貌、结构的控制具有十分重要的意义。迄今为止,制备金属氧化物纳米材料的技术方法有很多,例如煅烧、热分解、离子交换、脱水等。

[0003] 金属氧化物纳米材料因其尺寸小、比表面积大、活性中心多,以及独特的晶体结构和特殊的表面特性(高表面活性和表面能),作为催化剂提高体系反应效率。因此,构建纳米材料催化剂及其在催化领域中的应用受到广泛的关注。另外,人类在研究新型高效的能量转换及储存元件中,投入了诸多精力,目前研究最多的主要包括钠离子电池,锂离子电池,锌-空气电池,超级电容器等。电极材料是电池或电容器的核心组成,电荷的存储方式、电容性能、循环寿命由电极材料的性质决定。其中金属氧化物是一种重要的电极材料。金属氧化物具有多种氧化态,可设计的特殊结构,高的理论比电容,低毒性以及低成本等优点而被认为是最有潜力的电极材料之一。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了提供一种新型的三维分级结构金属氧化物纳米材料的制备方法。

[0005] 本发明还有一个目的,就是提供一种以该三维分级结构金属氧化物纳米材料制备的燃料电池电极催化剂,电容器电极材料和重金属吸附材料。

[0006] 一种三维分级结构金属氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将金属盐与氢氧化钠以一定的摩尔比加入到水中,搅拌使其混合均匀,于室温下反应4~16h;反应完成后,过滤,干燥,得到金属氢氧化物前体;

[0008] (2) 将金属氢氧化物置于浓硫酸中,于100℃下浸泡6~12h,然后将处理之后的样品置于管式炉当中,在空气中进行煅烧,得到金属氧化物纳米材料。

[0009] 进一步地,如上所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,所述金属盐包括:氯化铁,乙酸镍,乙酸钴或硝酸钴。

[0010] 进一步地,如上所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,步骤(1)中金属氢氧化物前体的干燥条件为:60℃真空干燥24h。

[0011] 进一步地,如上所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,金属盐与氢氧化钠的

摩尔比为1:3。

[0012] 进一步地,如上所述三维分级结构金属氧化物的制备方法,步骤(2)中煅烧的条件为500℃煅烧2h。

[0013] 如上任一所述方法制备得到的三维分级结构金属氧化物。

[0014] 有益效果:

[0015] 1、采用浓硫酸处理氢氧化物再煅烧形成的氧化物比直接煅烧氢氧化物得到的氧化物具有更多的孔和更大的比表面积。

[0016] 2、浓硫酸处理氢氧化物有利于构造三维分级结构的氧化物。

[0017] 3、实验中浓硫酸可循环重复利用,并且实验工艺简单,损耗小。

附图说明

[0018] 图1为浓硫酸处理后得到的 Fe_2O_3 的SEM图;

[0019] 图2为直接煅烧 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成的 Fe_2O_3 和浓硫酸处理 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 后得到的 Fe_2O_3 的XRD图;

[0020] 图3为20%wtPt/C和 Fe_2O_3 -Pt/C在0.1M KOH溶液中的线性循环伏安测试图;

[0021] 图4为20%wtPt/C和 Fe_2O_3 -Pt/C在0.1M KOH溶液中的循环伏安测试图。

具体实施方式

[0022] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 本发明开发了一种新型的合成方法,引入浓硫酸处理氢氧化物前体。通过浓硫酸处理金属氢氧化物时对其形貌和结构的影响较大,从而实现三维分级结构金属氧化物纳米材料的制备。本发明利用浓硫酸处理金属氢氧化物前体再煅烧得到三维分级结构的金属氧化物。该氧化物具有较多的孔结构,增大比表面积的同时增强了催化活性。在电催化氧还原、电容器以及重金属吸附等方面都有较好的应用前景。

[0024] 本发明的三维分级结构金属氧化物纳米材料的制备方法,包括以下工艺步骤:

[0025] (1) 将金属盐与氢氧化钠以一定的摩尔比加入到水中,搅拌使其混合均匀,于室温下反应4~16h;反应完成后,抽滤,干燥,得到金属氢氧化物前体;

[0026] (2) 将金属氢氧化物前体置于浓硫酸中,于100℃下浸泡6~12h,然后将处理之后的样品置于管式炉当中,空气中500℃煅烧2h,得到金属氧化物纳米材料。

[0027] 本发明的材料是以浓硫酸处理 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 前体,再以高温煅烧处理得到三维分级结构的 Fe_2O_3 。图1为三维分级结构 Fe_2O_3 纳米材料的扫描电镜(SEM)图。从图1中可以看出,材料呈三维网状分布。

[0028] 图2为本发明制备的三维分级结构 Fe_2O_3 纳米材料的XRD图。从图2中可以看出,直接煅烧 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成的 Fe_2O_3 XRD出峰更尖锐,峰宽更窄,说明直接煅烧的材料团聚形成大块,而浓硫酸处理过的样品,XRD出峰相对弱化,峰宽更宽,这也与图1显示形成三维分级结构相互印证。

[0029] 本发明三维分级结构 Fe_2O_3 纳米材料催化剂的制备方法,是将 FeCl_3 与NaOH以1:3的

摩尔比加入到水中,搅拌使其混合均匀,于室温下反应4h;反应完成后,抽滤,干燥,得到Fe(OH)₃前体;将氢氧化铁置于浓硫酸中,于100℃下浸泡12h,将处理之后的样品置于管式炉当中,在空气中500℃煅烧2h,得到Fe₂O₃。

[0030] 上述制备的三维分级结构Fe₂O₃纳米材料催化剂的性能测试:将Fe₂O₃与20%wtPt/C进行混合得到的催化剂在0.1M KOH溶液中进行了线性循环伏安测试,并与单独的20%wtPt/C进行了对比。图3为20%wtPt/C和Fe₂O₃-Pt/C在0.1M KOH溶液中的循环伏安测试图。由图3可以看出Fe₂O₃-Pt/C催化剂在线性循环伏安测试中,氧还原起始电位相比20%wtPt/C相对提前了。说明本发明形成的三维分级结构的氧化铁材料对催化氧还原有一定的贡献。

[0031] 三维分级结构Fe₂O₃纳米材料催化剂对氧还原催化耐久性测试:将Fe₂O₃与20%wtPt/C进行混合得到的催化剂在0.1M KOH溶液中进行了循环伏安测试,并与单独的20%wtPt/C进行了对比。图4为20%wtPt/C和Fe₂O₃-Pt/C在0.1M KOH溶液中的循环伏安测试图。由图4可以看出Fe₂O₃-Pt/C在循环伏安测试中,1000圈的脱氢区面积减小的很少,而20%wtPt/C催化剂1000圈的脱氢区面积有很大的减小,说明本发明形成的三维分级结构的氧化铁材料有利于20%wtPt/C稳定性的提高。

[0032] 综上所述,本发明金属氧化物催化剂稳定性好、活性高、使用寿命长。在氧还原过程中显示出很好的催化活性,可以用于燃料电池催化剂。

[0033] 实施例1

[0034] (1) 三维分级结构Fe₂O₃纳米材料的制备

[0035] 在100ml圆底烧瓶中,加入1mmol FeCl₃和30ml的H₂O,搅拌均匀;加入0.12g氢氧化钠,继续搅拌,于室温反应4h;反应完成后,抽滤,洗涤,70℃干燥10h,得到Fe(OH)₃前体。

[0036] 将Fe(OH)₃置于浓硫酸中,在100℃下浸泡12h,然后将浓硫酸处理后的样品置于管式炉当中,在空气中500℃煅烧2h,最终得到三维分级结构的Fe₂O₃。

[0037] (2) 混合20%wtPt/C催化剂的制备

[0038] 将60mg 20%wtPt/C与15mgFe₂O₃球磨使其混合均匀,使得该催化剂中,Fe₂O₃与20%wtPt/C的质量比为1:4。

[0039] Fe₂O₃-Pt/C催化剂在氧还原性能测试中起始电位比20%wtPt/C提前了。另外,三维分级结构的氧化铁对重金属吸附也有一定的效果。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 三维分级结构NiO纳米材料的制备

[0042] 将2mmol Ni(CH₃COO)₂加入到60mL水中,搅拌至完全溶解,形成绿色透明溶液转至100mL反应釜中,200℃反应6h,离心分离,洗涤,70℃干燥10h,得到Ni(OH)₂前体。

[0043] 将Ni(OH)₂前体置于浓硫酸中,在100℃下浸泡12h,然后将浓硫酸处理后的样品置于管式炉当中,在空气中500℃煅烧2h,最终得到三维网状的NiO。

[0044] (2) 电容器电极材料的制备

[0045] 将8mg NiO,1mg乙炔黑,1微升PTFE混合后制样,再将样品压在泡沫镍上,制得电极。

[0046] 在6M KOH中进行测试,在2A/g的电流密度下NiO电极的比电容达到315F/g。

[0047] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可

以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

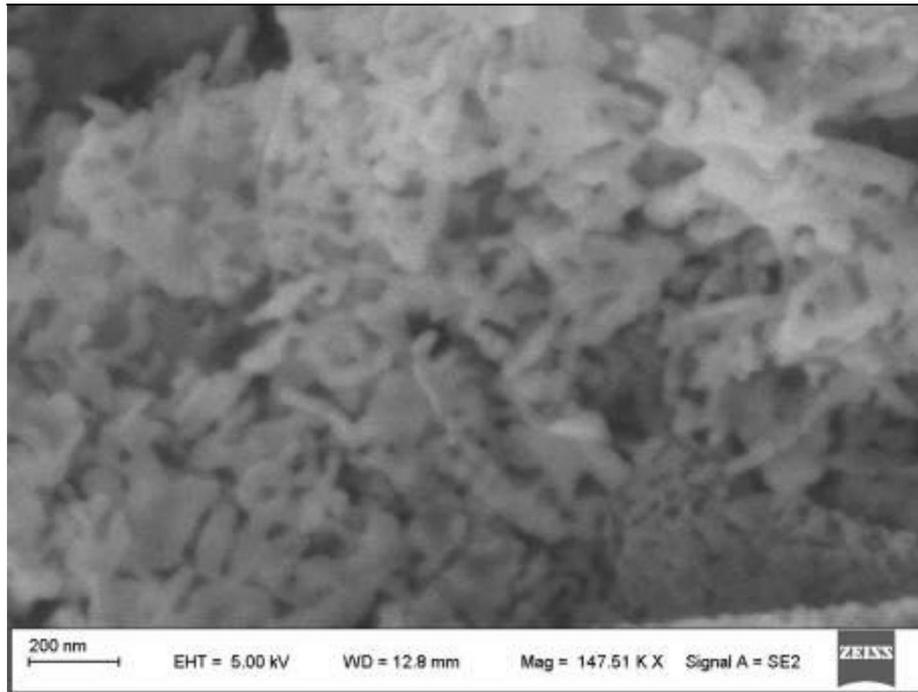


图1

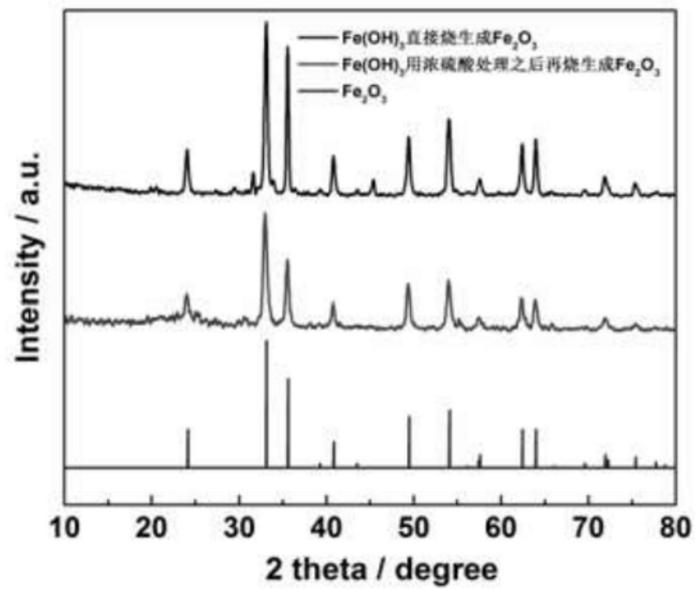


图2

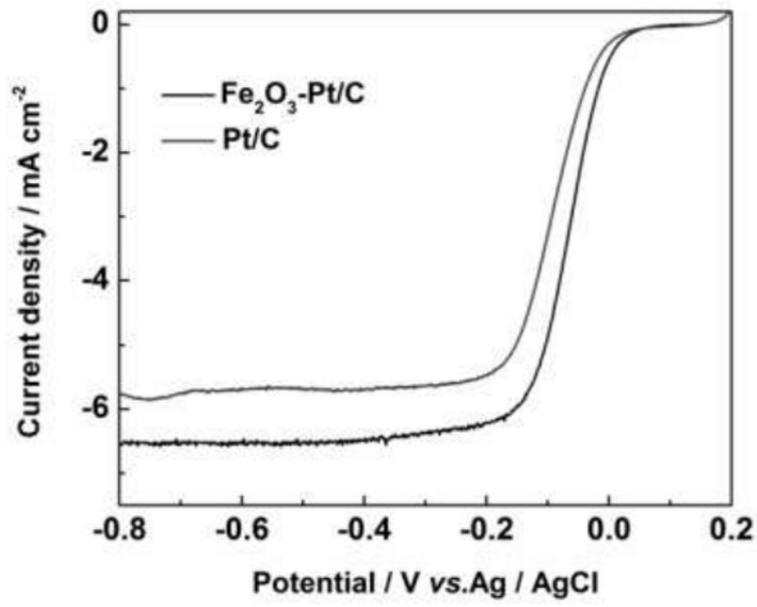


图3

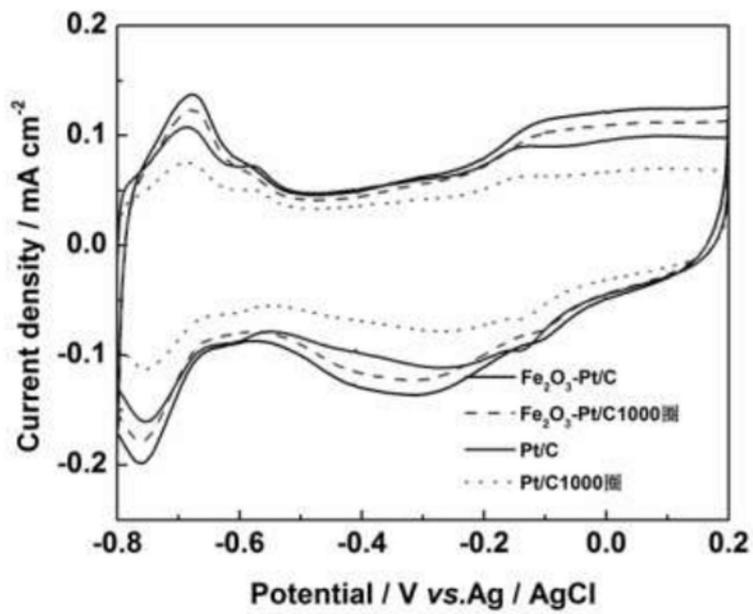


图4