



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114105219 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(21) 申请号 202111581936.4

G25D 5/54 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.22

G25D 5/34 (2006.01)

(71) 申请人 昆明理工大学

G25B 1/04 (2021.01)

地址 650093 云南省昆明市五华区文昌巷
68号

G25B 11/077 (2021.01)

(72) 发明人 张启波 李秀湖 邓蓉蓉 王朝武

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理
事务所(普通合伙) 11562

代理人 许佳

(51) Int. Cl.

C01G 51/04 (2006.01)

G25D 3/12 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

G25D 5/00 (2006.01)

G25D 5/50 (2006.01)

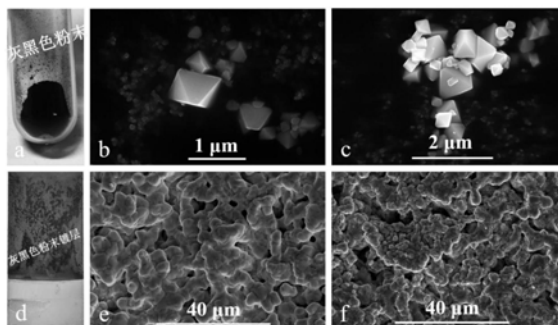
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法

(57) 摘要

本发明公开一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法,属于无机功能材料制备领域,包括以下步骤:步骤1) 配制低共熔型离子液体,将钴盐加入其中,磁力搅拌制备得到深蓝色的离子液体-钴盐复合电镀液;步骤2) 采用该电镀液进行电沉积,在阴极得到含钴镀层,洗涤、干燥后得到墨绿色的钴氢氧化物前驱体;步骤3) 将上述前驱体进行煅烧,即得到黑色的四氧化三钴。本发明基于低共熔型离子液体的溶剂特点,提出一步电沉积辅助煅烧得到纳米级的粉末状或自支撑型的四氧化三钴产品,整个制备过程工艺流程简单,成本低廉,对环境无危害。



1. 一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备低共熔型离子液体,将钴盐加入其中,磁力搅拌制备得到深蓝色的离子液体-钴盐复合电镀液;

(2) 采用离子液体-钴盐复合电镀液进行电沉积,在阴极得到含钴镀层,洗涤、干燥后即可得到墨绿色的钴氢氧化物前驱体;

(3) 对钴氢氧化物前驱体进行煅烧处理,即可得到灰黑色的四氧化三钴。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述低共熔型离子液体为氯化胆碱-乙二醇混合得到的Ethaline体系、氯化胆碱-丙三醇混合得到的Glyceline体系或者氯化胆碱-尿素混合得到的Reline体系中的一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述钴盐为六水合硝酸钴或无水硝酸钴,其在低共熔型离子液体中溶解得到的钴盐电解液的浓度在0.1-0.5mol/L之间。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述电沉积采用两电极体系,包括一个阴极和两个阳极;其中阴极为铜片或碳纸,双阳极为惰性材料。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述铜片的前处理过程:先由95%无水乙醇冲洗除脂、2mol/L盐酸超声5-10min除去表面氧化物,后用纯水冲洗;所述碳纸前处理过程:分别用95%无水乙醇和2mol/L盐酸超声处理10min除去表面油脂和氧化物,后用1%的硝酸浸泡12h,用纯水冲洗干净,烘干备用。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述电沉积温度为333-373K,电流密度为0.5-10mA·cm⁻²,沉积时间为1-96h。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述煅烧具体是:将钴氢氧化物前驱体放置于辊道窑中,空气气氛下,从室温升温至573-773K,升温速率为5-50°C/min,并保温2-4h,降至室温,即得到灰黑色的四氧化三钴。

8. 一种通过权利要求1-7任一项方法所得的四氧化三钴材料,其特征在于,所述的四氧化三钴材料为纳米级,比表面积为12.15-36.2m²/g。

9. 一种如权利要求8所述的四氧化三钴材料在催化析氧电极材料中的应用。

一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机功能材料制备技术领域,具体涉及一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法。

背景技术

[0002] 四氧化三钴外观呈灰黑色或者黑色,不溶于水、盐酸、硝酸、王水,能缓慢溶解于热硫酸中。四氧化三钴是一种拥有独特结构和特殊性能的功能材料,是当下用于制造锂离子电池正极材料钴酸锂的主要原材料。同时,四氧化三钴粉末也广泛应用于催化剂、超级电容器、硬质合金、无机颜料、压敏陶瓷等领域。

[0003] 四氧化三钴材料的制备方法比较多,传统的方法有均匀沉淀法、室温固相反应法、机械球磨法、水热法等,目前,已经实现工业化生产的方法主要为湿法沉淀-煅烧法,即在控制温度、pH值等工艺条件下,以碳酸氢氨(氢氧化钠)为沉淀剂,生成碱式碳酸钴(前驱体)沉淀,经过滤、洗涤和干燥后,在873K左右高温煅烧,得到四氧化三钴粉末。近几年国内外又出现了一些新的制备方法,如喷雾热分解法、还原氧化法、溶剂热法、(ISC-Co)热分解法、有机物改性煅烧法等。但这些方法多处于实验室研究阶段,且工艺复杂,原料使用种类多且复杂而导致其生产成本偏高、污染较大。

发明内容

[0004] 为解决上述现有技术存在的问题,本发明提供一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法。与传统水体系相比,离子液体完全由阴阳离子构成,无质子干扰,其独特的氢键有序结构和软模板效应,在纳米功能材料的制备中起到了重要作用。本发明利用低共熔型离子液体的性质特点,通过使用低共熔型离子液体一步电沉积+煅烧法即可得到四氧化三钴产品,且电镀液体系能多次重复使用。在制备过程中无污染物产生,绿色环保。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 一种通过低共熔型离子液体制备四氧化三钴材料的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 制备低共熔型离子液体,将钴盐加入其中,磁力搅拌制备得到深蓝色的离子液体-钴盐复合电镀液;

[0008] (2) 采用离子液体-钴盐复合电镀液进行电沉积,在阴极得到含钴镀层,洗涤、干燥后,即得到墨绿色的自支撑型含钴前驱体;若刮下镀层进行研磨,可得到的含钴前驱体粉末;

[0009] (3) 对自支撑型含钴前驱体进行煅烧处理,即可得到灰黑色的四氧化三钴。

[0010] 进一步地,步骤(1)所述低共熔型离子液体为氯化胆碱-乙二醇混合得到的Ethaline体系、氯化胆碱-丙三醇混合得到的Glyceline体系或者氯化胆碱-尿素混合得到的Reline体系中的一种。

[0011] 氯化胆碱与乙二醇的摩尔比为1:2或1:3。

[0012] 氯化胆碱与丙三醇的摩尔比为1:2或1:3。

[0013] 氯化胆碱与尿素的摩尔比为1:2或1:3。

[0014] 进一步地,步骤(1)所述钴盐为六水合硝酸钴或无水硝酸钴,其在低共熔型离子液体中溶解得到的钴盐电解液的浓度在0.1-0.5mol/L之间。

[0015] 进一步地,步骤(2)所述电沉积采用两电极体系,包括一个阴极和两个阳极;其中阴极为铜片或碳纸,双阳极为惰性材料。惰性材料为石墨板、铅银合金等。

[0016] 进一步地,步骤(2)所述铜片的前处理过程:先由95%无水乙醇冲洗除脂、2M盐酸超声5-10min除去表面氧化物,后用纯水冲洗;所述碳纸前处理过程:分别用95%无水乙醇和2M盐酸超声处理10min除去表面油脂和氧化物,后用1%的硝酸浸泡12h,用纯水冲洗干净,烘干备用。

[0017] 进一步地,步骤(2)所述电沉积温度为333-373K,电流密度为0.5-10mA·cm⁻²,沉积时间为1-96h。

[0018] 步骤(2)中所述洗涤为将镀层用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗2-3次,以清除表面杂质、冷风干燥。

[0019] 进一步地,将钴氢氧化物前驱体放置于辊道窑中,空气气氛下,从室温升温至573-773K,升温速率为5-50℃/min,并保温2-4h,降至室温,即得到灰黑色的四氧化三钴。

[0020] 利用上述方法,本发明不仅提供一种四氧化三钴粉末,还提供一种高性能的自支撑型四氧化三钴电极材料。所述四氧化三钴粉末粒径为纳米级,比表面积为12.15-36.2m²/g,自支撑型的四氧化三钴电极可用作高效的催化析氧电极,能在0.5mol/LH₂SO₄中稳定工作。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0022] 本发明通过使用低共熔型离子液体一步电沉积制备前驱体,进而通过煅烧即可得到四氧化三钴产品,具有操作方法简单、反应条件温和、反应过程可控;沉积过程无副反应发生因而其反应能耗低,由于低共熔溶剂本身属于绿色环保型溶剂,且电镀液的配制仅需加入上述钴盐而无需使用任何添加剂,故其生产成本低且过程基本无污染等优点。所使用的离子液体电镀液可多次沉积制备前驱体,具有可重复操作性且绿色环保;煅烧得到纳米级四氧化三钴粉末的比表面积在12.15-36.2m²/g之间,可直接用作电池正极的制备原料。同时,煅烧得到的自支撑型的四氧化三钴产品具有良好的酸性催化析氧活性。

附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0024] 图1为实施例1制备的四氧化三钴前驱体的实物图及SEM图;其中a为钴化合物铜基衬底的实物图,b为前驱体粉末的实物图,c为前驱体粉末的SEM图;

[0025] 图2为实施例1制备的四氧化三钴的实物图和SEM图;其中a、b和c分别为四氧化三钴粉末的实物图和SEM图,d、e和f分别为四氧化三钴镀层的实物图和SEM图;

[0026] 图3为实施例1制备出的四氧化三钴粉末和前驱体粉末的XRD图;

[0027] 图4为实施例11制备出的自支撑型三氧化二钴电极的酸性析氧性能测试图。

具体实施方式

[0028] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0029] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0030] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0031] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0032] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0033] 三氧化二钴粉末及自支撑型产品的制备,包括以下步骤:

[0034] (1) 配制出所需的低共熔型离子液体;然后在该离子液体中加入钴盐,磁力搅拌制备得到深蓝色的离子液体-钴盐复合电镀液;

[0035] 其中,所述低共熔型离子液体为一定配比的氯化胆碱-乙二醇混合得到的Ethaline体系、氯化胆碱-丙三醇混合得到的Glyceline体系或氯化胆碱-尿素混合得到的Reline体系。其中所述的一定配比具体为摩尔比1:2或1:3。使用的钴盐为六水合硝酸钴或无水硝酸钴,所述钴盐的用量范围是0.1-0.5mol/L。

[0036] (2) 对电镀液通电进行电沉积,在阴极处得到含钴镀层,洗涤、干燥后可得到自支撑型前驱体。若将镀层刮下研磨,可得到墨绿色的前驱体粉末;

[0037] 其中,所述电沉积是采用三电极体系;其中铜片或碳纸作为阴极,石墨板为双阳极。其中,铜片的前处理过程:先由95%无水乙醇冲洗除脂、2M盐酸超声5-10min除去表面氧化物,后用纯水冲洗。碳纸前处理过程:分别用95%无水乙醇和2M盐酸超声处理10min除去表面油脂和氧化物,后用1%的硝酸浸泡12h,用纯水冲洗干净,烘干备用。

[0038] 电沉积所使用的是恒电流方法,沉积温度为333-373K,电流密度为0.5-10mA·cm⁻²,沉积时间为1-96h。将镀层用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗2-3次,以清除表面杂质、冷风干燥。

[0039] (3) 分别对研磨得到的粉末和自支撑型的前驱体进行煅烧,即得到黑色的三氧化二钴粉末及自支撑型的产品。其中,所述煅烧是指将前驱体放置在辊道窑中,空气气氛下,从室温加温至573-773K,升温速率为5-50°C/min,并保温2-4h,降至室温,即得到灰黑色的

四氧化三钴产品。

[0040] 离子液体电镀液可多次沉积制备前驱体,同时也可继续添加硝酸钴,以实现循环利用,达到节约成本,减少排放的目的。

[0041] 以下实施例中,电沉积过程均在三电极体系下完成,以铜片或碳纸基体作为阴极,石墨板作为双阳极;以下不再重复描述。

[0042] 实施例1

[0043] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:2混合,并在温度为353K、搅拌速率为500r/min条件下反应2h,即得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入8.819g六水合硝酸钴,磁力搅拌,得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0044] 2) 基体预处理:将铜片基体先由纯度为95%的无水乙醇冲洗2min除脂、浓度为2mol/L盐酸超声6min后用纯水冲洗干燥备用;

[0045] 3) 电沉积:以铜片作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温353K、电流密度为 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积2h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0046] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2-3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的前驱体粉末;

[0047] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—773K—常温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,在773K保温2h,得到粒径在400-600nm的灰黑色四氧化三钴粉末,该粉末的比表面积为 $36.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0048] 实施例2

[0049] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:3混合,并在温度为373K、搅拌速率为300r/min条件下反应2h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入7.055g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0050] 2) 基体预处理:将碳纸基体先用95%无水乙醇和2M盐酸超声处理10min除去表面油脂和氧化物,后用1%的硝酸浸泡12h,用纯水冲洗干净,烘干备用。

[0051] 3) 电沉积:以碳纸作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温353K、电流密度为 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积1h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0052] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2-3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的粉末;

[0053] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—573K—常温,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在573K保温2h,粒径在355-564nm的灰黑色四氧化三钴粉末,比表面积为 $29.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0054] 实施例3

[0055] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:2混合,并在温度为353K、搅拌速率为400r/min条件下反应3h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入1.764g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0056] 2) 基体预处理:将铜片基体先由纯度为95%的无水乙醇冲洗2min除脂、浓度为2mol/L盐酸超声6min后用纯水冲洗干燥备用;

[0057] 3) 电沉积:以铜片作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温353K、电流密度为 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积1h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0058] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2-3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的粉末;

[0059] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—773K—常温,升温速率为5°C/min,在573K保温2h,得到灰黑色四氧化三钴粉末,比表面积为32.4m²/g。

[0060] 实施例4

[0061] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和丙三醇按摩尔比为1:2混合,并在温度为353K、搅拌速率为500r/min条件下反应2h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入5.291g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0062] 2) 基体预处理:将铜片基体先由纯度为95%的无水乙醇冲洗2min除脂、浓度为2mol/L盐酸超声6min后用纯水冲洗干燥备用;

[0063] 3) 电沉积:以铜片作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温353K、电流密度为2mA·cm⁻²条件下沉积2h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0064] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2~3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的粉末;

[0065] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—773K—常温,升温速率为50°C/min,在773K保温2h,得到灰黑色的四氧化三钴粉末。

[0066] 实施例5

[0067] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和尿素按摩尔比为1:2混合,并在温度为373K、搅拌速率为500r/min条件下反应4h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入7.055g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0068] 2) 基体预处理:将铜片基体先由纯度为95%的无水乙醇冲洗2min除脂、浓度为2mol/L盐酸超声6min后用纯水冲洗干燥备用;

[0069] 3) 电沉积:以铜片作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温353K、电流密度为2mA·cm⁻²条件下沉积2h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0070] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2-3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的粉末;

[0071] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—773K—常温,升温速率为10°C/min,在773K保温2h,得到灰黑色的四氧化三钴粉末;其比表面积为12.15m²/g。

[0072] 实施例6

[0073] 同实施例1,区别在于,电沉积时条件改变,在电流密度为1mA·cm⁻²条件下沉积96h;煅烧得到的四氧化三钴粉末的比表面积为22.15m²/g。

[0074] 实施例7

[0075] 同实施例1,区别在于,电沉积时条件改变,在电流密度为2.5mA·cm⁻²条件下沉积16h;煅烧得到的四氧化三钴粉末的比表面积为22.75m²/g。

[0076] 实施例8

[0077] 同实施例1,区别在于,电沉积时条件改变,在电流密度为10mA·cm⁻²条件下沉积2h;煅烧得到的四氧化三钴粉末的比表面积为26.62m²/g。

[0078] 实施例9

[0079] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:3混合,并在温度为353K、搅拌速率为400r/min条件下反应2h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入5.291g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0080] 2) 基体预处理:将铜片基体先由纯度为95%的无水乙醇冲洗2min除脂、浓度为2mol/L盐酸超声6min后用纯水冲洗干燥备用;

[0081] 3) 电沉积:以铜片作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温333K、电流密度为 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积6h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0082] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2~3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的粉末;

[0083] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—573K—常温,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在573K保温2h,得到灰黑色纳米级的四氧化三钴粉末。

[0084] 实施例10

[0085] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:3混合,并在温度为353K、搅拌速率为500r/min条件下反应2h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入6.8g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0086] 2) 基体预处理:将铜片基体先由纯度为95%的无水乙醇冲洗2min除脂、浓度为2mol/L盐酸超声6min后用纯水冲洗干燥备用;

[0087] 3) 电沉积:以铜片作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温373K、电流密度为 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积6h后得到墨绿色的粉状镀层;

[0088] 4) 洗涤、干燥、制粉:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2-3次、冷风干燥后刮下镀层并研磨,得到墨绿色的粉末;

[0089] 5) 煅烧:将该粉末放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—573K—常温,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在573K保温2h,得到灰黑色纳米级的四氧化三钴粉末。

[0090] 实施例11

[0091] 1) 电镀液的配制:将氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:2混合,并在温度为353K、搅拌速率为500r/min条件下反应2h即能制备得到低共熔型离子液体;在60mL离子液体中加入6.8g六水合硝酸钴,磁力搅拌制备得到深蓝色离子液体-钴盐的复合电镀液;

[0092] 2) 基体预处理:将碳纸基体先用95%无水乙醇和2mol/L盐酸超声处理10min除去表面油脂和氧化物,后用1%的硝酸浸泡12h,用纯水冲洗干净,烘干备用。

[0093] 3) 电沉积:以碳纸作为阴极,石墨板作为双阳极,以恒温353K、电流密度为 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积1.5h后得到墨绿色的自支撑型含钴前驱体;

[0094] 4) 洗涤、干燥:用纯度为95%的无水乙醇、纯水反复清洗样品2-3次、冷风干燥;

[0095] 5) 煅烧:将该前驱体放置在辊道窑中,在空气气氛下,设置煅烧温度梯度:常温—625K—常温,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在625K保温3h,得到灰黑色的自支撑型四氧化三钴电极。

[0096] 实施例12

[0097] 同实施例11,区别在于,电沉积时条件改变,在电流密度为 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积3h。

[0098] 实施例13

[0099] 同实施例11,区别在于,电沉积时条件改变,在电流密度为 $0.75\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下沉积2h。

[0100] 实施例14

[0101] 同实施例11,区别在于,电沉积时条件改变,沉积温度设置为375K。

[0102] 分别对实施例11-14中制备得到的自支撑型四氧化三钴电极进行电解水析氧测试,即在 $0.5\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 中进行阳极极化曲线扫描,结果见表1。

[0103] 图1为实施例1制备的四氧化三钴前驱体的实物图及SEM图;其中a为钴化合物铜基衬底的实物图,b为前驱体粉末的实物图,c为前驱体粉末的SEM图;可以看出,沉积得到的镀层呈现墨绿色,SEM显示其微观结构呈现纳米级花椰菜结构。

[0104] 图2为实施例1制备的四氧化三钴的实物图和SEM图;其中a、b和c分别为四氧化三钴粉末的实物图和SEM图,d、e和f分别为四氧化三钴镀层的实物图和SEM图;主要指出的是,d、e、f为在铜片基体上将沉积得到的前驱体不经刮片研磨而直接在773K下煅烧2h而得到的黑色的多孔状四氧化三钴粉末产品,沉积样经研磨后煅烧得到的是纳米级方块结构,而不经研磨煅烧得到的是多孔状结构。

[0105] 图3为实施例1制备出的四氧化三钴粉末和前驱体粉末的XRD图,XRD分析结果表明,沉积得到的四氧化三钴前驱体粉末主要成分为前驱体,同时含有少量的四氧化三钴,前驱体粉末煅烧之后的成分为四氧化三钴。

[0106] 图4为实施例11制备出的自支撑型四氧化三钴电极的酸性析氧性能测试图。与惰性的碳纸催化电极相比,相同电流密度下,碳纸上负载四氧化三钴的电极具有较低的过电位,说明本发明制备的自支撑型四氧化三钴产品具有较好的酸性电解水析氧催化性能。

[0107] 表1本发明制备方法得到的高性能四氧化三钴产品的性能测试

实施例	电位(10mA cm^{-2})	塔菲尔斜率
实施例 11	1.59 V	108 mV dec^{-1}
实施例 12	1.68 V	76 mV dec^{-1}
实施例 13	1.64 V	83 mV dec^{-1}
实施例 14	1.60 V	88 mV dec^{-1}

[0110] 综上,采用本发明制备的粉末状及自支撑型四氧化三钴产品,具有操作方法简单,反应条件温和、反应过程可控,原料价格较低,反应能耗低,且无需任何添加剂、无污染。同时,所使用的离子液体电镀液可多次沉积制备前驱体,具有可重复操作性。通过煅烧,均可得到纳米级的四氧化三钴,且该四氧化三钴的比表面积在 $12.15\text{-}36.2\text{m}^2/\text{g}$ 之间,产品质量稳定。该方法制备的超细四氧化三钴粉体材料在电池材料领域具有很大的应用价值。同时,利用该方法获得的自支撑型四氧化三钴电极具有良好的酸性催化析氧活性,在电解水领域具有很好的应用前景。

[0111] 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、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

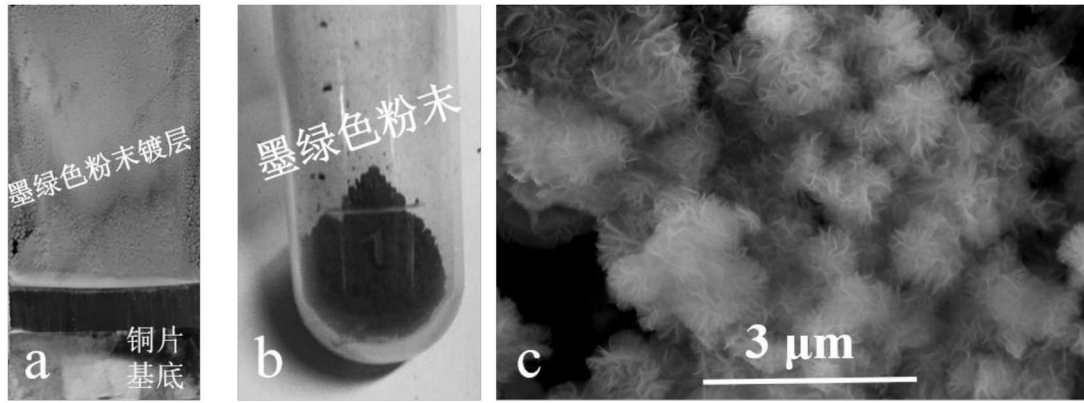


图1

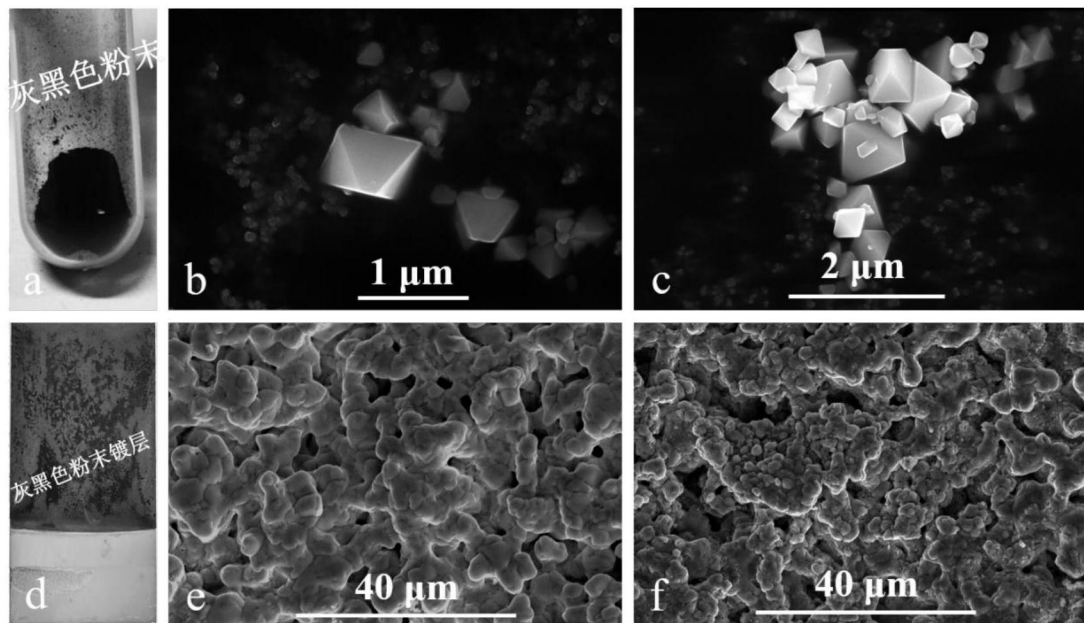


图2

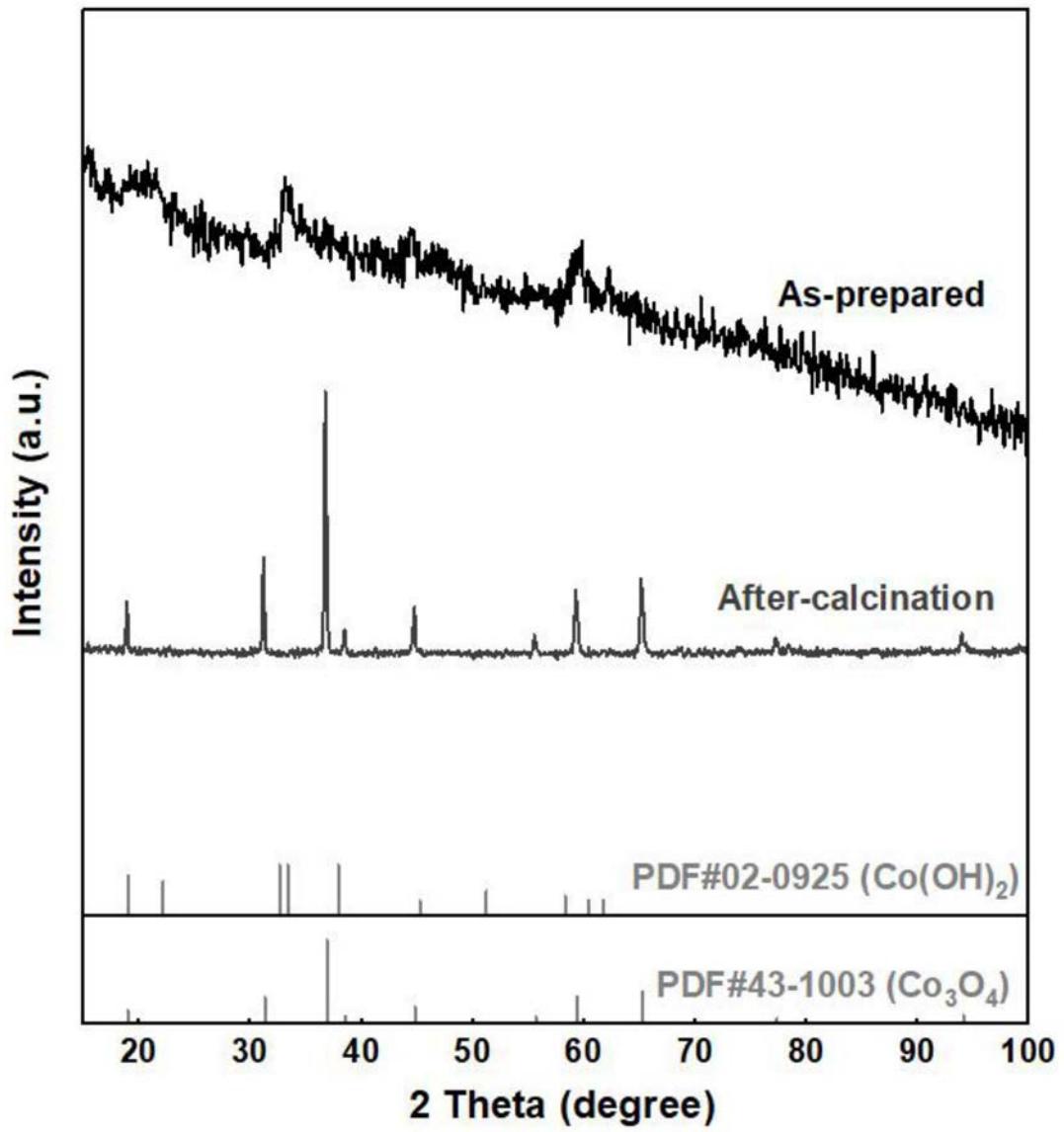


图3

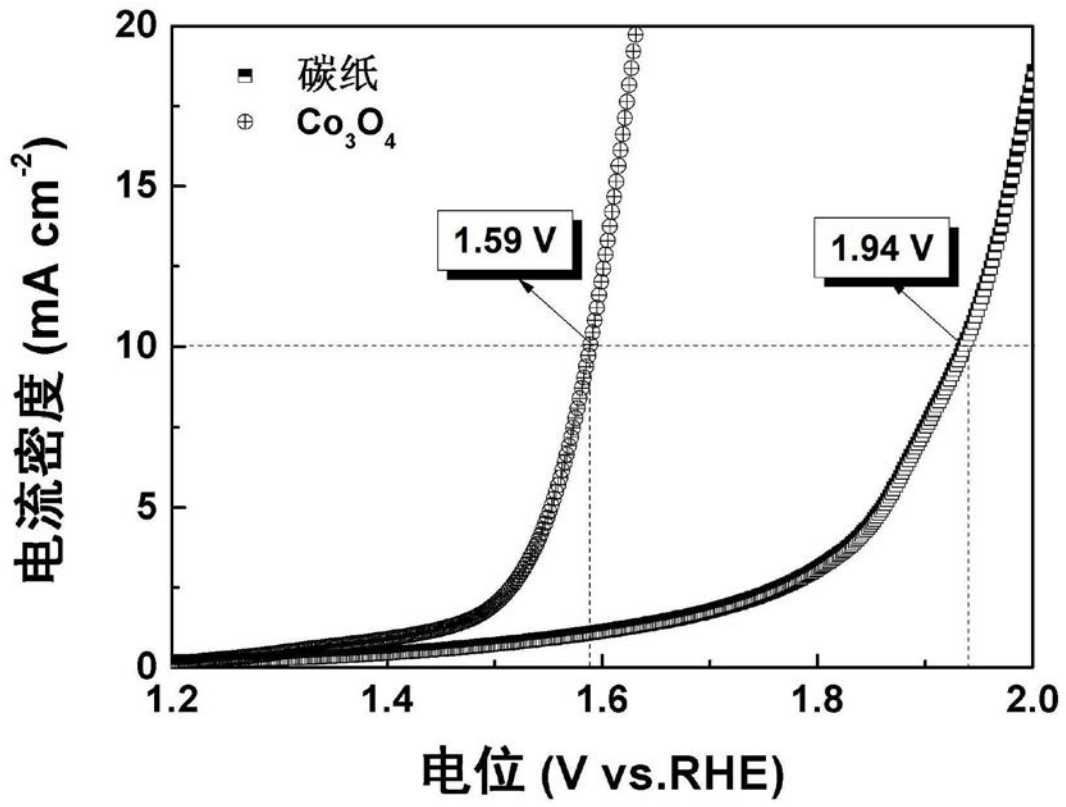


图4