



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117154108 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 01

(21) 申请号 202311186237.9

(22) 申请日 2023.09.14

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业
园区信达街22号

(72) 发明人 李全龙 王世宇 仇进国 刘宗浩
陶媛媛 倪胜蓝

(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
专利代理师 胡景波

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

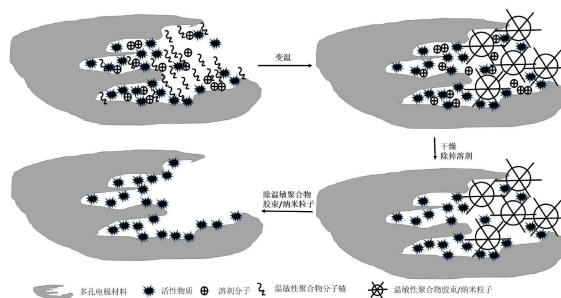
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法

(57) 摘要

本发明属于电化学材料领域,公开了一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法:在一定温度下,将在溶剂中具有温敏性的聚合物溶解在溶剂中形成均一透明溶液;将待负载活性物质溶解/分散到制备的溶液中,充分搅拌或分散;将多孔电极浸泡在上述溶液/分散液中,并对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,随后改变体系温度,使温敏性聚合物发生相转变形成具有一定尺寸的胶束或纳米粒子,然后在此温度下,将体系恢复到常压状态,并从中取出多孔电极,并进行干燥处理;进行高温处理,以分解除去温敏性聚合物。本发明可以显著提高所负载的活性物质在多孔电极表面的均匀性,提升电极的整体性能。



1. 一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,包含以下步骤:

(1) 将在溶剂中具有温敏性的聚合物溶解在溶剂中形成均一透明溶液;

(2) 将待负载活性物质溶解或分散到制备的溶液中,充分搅拌或分散,形成均一的溶液或分散液;

(3) 将多孔电极浸泡在上述溶液或分散液中,并对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,随后改变体系温度,使温敏性聚合物发生相转变形成具有一定尺寸的胶束或纳米粒子,然后在此温度下,将体系恢复到常压状态,并从中取出多孔电极,并进行干燥处理;

(4) 将干燥后的多孔电极在惰性气体氛围中进行高温处理,以分解除去温敏性聚合物,得到具有较高活性物质负载量和分布均匀性的多孔电极,用来进行后续处理与操作。

2. 根据权利要求1所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,所述在溶剂中具有温敏性的物质是指在水中具有最低临界溶解温度的物质,或在甲醇中具有最低临界溶解温度的物质,或在甲醇中具有最高临界溶解温度的物质,或在异丙醇中具有最高临界溶解温度的物质,所述在溶剂中具有温敏性的物质的温敏链段的聚合度在200以上,在溶剂中的溶解浓度为1-10wt%。

3. 根据权利要求1所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,所述在溶剂中具有温敏性的物质为聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)、聚(N,N-二乙基丙烯酰胺)、聚(寡聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)、聚(N-(4-乙炔基苄基)-N,N-二乙基胺)、聚甲基丙烯酸叔丁酯、聚(寡聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)。

4. 根据权利要求1所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,所述活性物质为金属离子溶液、纳米碳材料、金属纳米颗粒、金属化合物颗粒、金属离子盐及氧化物中的任意一种,所述活性物质的浓度范围为1-10wt%。

5. 根据权利要求4所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,所述纳米碳材料为导电炭黑颗粒、碳纳米管、石墨烯。

6. 根据权利要求4所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,所述金属纳米颗粒为铂纳米粒子、铅纳米粒子。

7. 根据权利要求4所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,金属化合物颗粒为三氧化钨、氮化钛。

8. 根据权利要求4所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,金属离子盐及氧化物为铋盐、铂盐、三氧化二铋、氧化铜。

9. 根据权利要求1所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,所述多孔电极是指碳毡、碳布、碳纸、多孔铂电极、多孔泡沫镍中的一种。

10. 根据权利要求1所述的提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,其特征是,步骤4)中高温处理温度是指所述温敏型聚合物的分解温度以上。

一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学材料领域,特别是一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法。

背景技术

[0002] 多孔电极活化一直是各使用多孔电极的电化学领域重要研究方向,其中重要的方法是将电化学活性物质负载到多孔电极中以提高多孔电极电化学催化活性或提高多孔电极比表面积。通常的方法是气相法和溶液/分散液法,气相法是指将活性物质以气相的方式沉积/负载到多孔电极表面,但是这种方法对多孔电极的放置方向和厚度等有较为严格的要求,否则活性物质在多孔电极中将难以分散均匀,对电化学实验结果有较大的影响;溶液/分散液法是指将活性物质溶解或分散在溶剂中,再将多孔电极浸泡在其中,在真空或常压下,通过多孔电极自身吸附以及活性物质与多孔电极相互作用,使得活性物质负载到多孔电极表面。但是,在溶液/分散液状态下,多孔电极的吸附能力有限,并且,即使溶液与多孔电极内部每处空隙可以充分接触,但由于溶液/分散液自身表面张力与电极多孔结构之间的相互作用,在多孔电极从溶液/分散液中取出后,多孔电极内部润湿状态会发生变化,部分活性物质会随着溶液/分散液脱离多孔电极,造成负载量难以提高,并且均匀性难以控制。因此开发一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法是本领域研究的课题之一。

发明内容

[0003] 一种提高活性物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,包含以下步骤:

[0004] (1) 在一定温度下,将在溶剂中具有温敏性的聚合物溶解在溶剂中形成均一透明溶液;

[0005] (2) 将待负载活性物质溶解/分散到制备的溶液中,充分搅拌或分散,形成均一的溶液或分散液;

[0006] (3) 将多孔电极浸泡在上述溶液/分散液中,并对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,随后改变体系温度,使温敏性聚合物发生相转变形成具有一定尺寸的胶束或纳米粒子,然后在此温度下,将体系恢复到常压状态,并从中取出多孔电极,并进行干燥处理;

[0007] (4) 将干燥后的多孔电极在惰性气体氛围中进行高温处理,以分解除去温敏性聚合物胶束或纳米粒子,得到具有较高活性物质负载量和分布均匀性的多孔电极,用来进行后续处理与操作。

[0008] 进一步的,所述在溶剂中具有温敏性的物质是指在溶剂中具有最低临界溶解温度(Lower critical solution temperature,LCST),如在水中具有LCST的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)、聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)(PDMAEMA)、聚(N,N-二乙基丙烯酰胺)

(PDEAAM)、聚(寡聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)(POEGMA)等,以及在甲醇中具有LCST的聚(N-(4-乙基苄基)-N,N-二乙基胺)(PVEA)等;或具有最高临界溶解温度(Upper critical solution temperature,UCST)的聚合物,如在甲醇具有UCST的聚甲基丙烯酸叔丁酯(PtBMA)、在异丙醇中具有UCST的聚(寡聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)(POEGMA)等。所述温敏聚合物应与对应溶剂配合使用。所述温敏性聚合物的温敏链段的聚合度在200以上;所述温敏聚合物在溶剂中的溶解浓度为1-10wt%。

[0009] 进一步的,所述活性物质为有助于提高多孔电极电化学活性的物质,如金属离子溶液、纳米碳材料(如导电炭黑颗粒、碳纳米管、石墨烯等)、金属纳米颗粒(如铂纳米粒子、铅纳米粒子等)、金属化合物颗粒(如三氧化钨、氮化钛等),或有助于后续进行多孔电极活化处理操作的物质如金属离子盐及氧化物(如铋盐、铂盐、三氧化二铋、氧化铜等)等物质。所述活性物质的浓度范围为1-10wt%。

[0010] 所述多孔电极是指碳毡、碳布、碳纸、多孔铂电极、多孔泡沫镍中的一种。

[0011] 进一步的,步骤4)中惰性气体是指氮气、氩气等不参与反应的气体,在此不做限定;

[0012] 进一步的,步骤4)中高温处理温度是指所述温敏型聚合物的分解温度以上,对于常用碳氢结构主链的温敏型聚合物来说,其分解温度通常高于300℃,具体温度在此不做限定。

[0013] 本发明的发明点是:将活性物质和温敏性聚合物溶解/分散到溶剂中并将多孔电极浸入其中,通过减压/负压的方法排出多孔电极内部的气泡,使得溶液完全充满多孔电极的每一个空隙,再利用温敏性聚合物在温度变化时会聚集产生具有一定粒径胶束或纳米粒子,在一定程度上可以部分堵住多孔电极并且吸附部分活性物质,使得多孔电极取出后,减少内部的活性物质随溶剂流失,从而使得更多的活性物质被温敏性聚合物形成的纳米粒子截留在多孔电极内部,再进行干燥和分解温敏聚合物处理,得到具有更高负载量和分布均匀性的多孔电极材料。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0015] 1) 本发明提供的方法可以在一定程度上提高活性物质在多孔电极中的负载量或可以将负载量进行可控化实现,本发明活性物质负载过程中,活性物质损失相对较少,与传统方法相比,其损失量相对可控,因此可以实现负载量的可控,有助于直接电极活化或者后续电极活化处理与操作;

[0016] 2) 本发明提供的方法可以显著提高所负载的活性物质在多孔电极表面的均匀性,提升电极的整体性能。

附图说明

[0017] 图1为传统活性物质负载方法示意图;

[0018] 图2为本发明所述活性物质负载方法示意图。

具体实施方式

[0019] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于以下几个实施例。以下实施例更加详细地描述了本发明中一种提高活性

物质在多孔电极材料中的负载量和分布均匀性的方法,并且这些实施例以说明的方式给出,但这些实施例不限制本发明的范围。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从化学公司购买。

[0020] 实施例1

[0021] 在室温($\sim 25^{\circ}\text{C}$)下,将聚合度为2100的PNIPAM溶解到去离子水中,充分溶解后得到浓度为1wt%的溶液,再将碳纳米管均匀分散到其中,使得碳纳米管的浓度为1wt%,将 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 碳纤维毡(厚度为2.5mm、体密度为 $0.090\text{g}/\text{cm}^3$)浸泡在上述分散液中,对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,温度升高至 45°C ,并保持10分钟后,释放气压,将碳毡取出后,在 45°C 下真空干燥,随后置于 350°C 下氮气氛围中进行煅烧处理,除掉PNIPAM,得到具有本实施例所述具有较高碳纳米管负载量和分布均匀性的电极。

[0022] 注:PNIPAM在去离子水中具有LCST,聚合度为2100的PNIPAM的LCST值约为 $32-35^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 实施例2

[0024] 在室温($\sim 25^{\circ}\text{C}$)下,将聚合度为1300的PNIPAM溶解到去离子水中,充分溶解后得到浓度为5wt%的溶液,再将碳纳米管均匀分散到其中,使得碳纳米管的浓度为3wt%,将 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 碳纤维毡(厚度为2.5mm、体密度为 $0.090\text{g}/\text{cm}^3$)浸泡在上述分散液中,对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,温度升高至 45°C ,并保持10分钟后,释放气压,将碳毡取出后,在 45°C 下真空干燥,随后置于 350°C 下氮气氛围中进行煅烧处理,除掉PNIPAM,得到具有本实施例所述具有较高碳纳米管负载量和分布均匀性的电极。

[0025] 注:PNIPAM在去离子水中具有LCST,聚合度为1300的PNIPAM的LCST值约为 $34-36^{\circ}\text{C}$ 。

[0026] 实施例3

[0027] 在室温($\sim 25^{\circ}\text{C}$)下,将聚合度为200的PNIPAM溶解到去离子水中,充分溶解后得到浓度为10wt%的溶液,再将石墨烯均匀分散到其中,使得石墨烯的浓度为5wt%,将 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 碳纤维毡(厚度为2.5mm、体密度为 $0.090\text{g}/\text{cm}^3$)浸泡在上述分散液中,对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,温度升高至 45°C ,并保持10分钟后,释放气压,将碳毡取出后,在 45°C 下真空干燥,随后置于 350°C 下氮气氛围中进行煅烧处理,除掉PNIPAM,得到具有本实施例所述具有较高石墨烯负载量和分布均匀性的电极。

[0028] 注:PNIPAM在去离子水中具有LCST,聚合度为200的PNIPAM的LCST值约为 $36-38^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 实施例4

[0030] 在室温($\sim 25^{\circ}\text{C}$)下,将聚合度为1500的PDMAEMA溶解到去离子水中,充分溶解后得到浓度为10wt%的溶液,再将三氧化二铋(Bi_2O_3)粉末颗粒均匀分散到其中,使得 Bi_2O_3 的浓度为5wt%,将 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 碳毡(厚度为2.5mm、体密度为 $0.090\text{g}/\text{cm}^3$)浸泡在上述分散液中,对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,温度升高至 60°C ,并保持10分钟后,释放气压,将碳毡取出后,在 60°C 下真空干燥,随后置于 350°C 下氮气氛围中进行煅烧处理,除掉PDMAEMA,得到具有本实施例所述具有较高 Bi_2O_3 负载量和分布均匀性的电极。

[0031] 注:PDMAEMA在去离子水中具有LCST,聚合度为1500的PDMAEMA的LCST值约为 $44-47^{\circ}\text{C}$ 。

[0032] 实施例5

[0033] 在50℃下,将聚合度为350的PtBMA溶解到无水甲醇中,充分溶解后得到浓度为3.5wt%的溶液,再将三氧化钨(WO₃)粉末颗粒均匀分散到其中,使得WO₃的浓度为4.0wt%,将10cm×10cm碳布(厚度为0.80mm)浸泡在上述分散液中,对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,温度降低至常温(~25℃),并保持10分钟后,释放气压,将碳布取出后,在常温下自然干燥,随后置于350℃下氮气氛围中进行煅烧处理,除掉PtBMA,得到具有本实施例所述具有较高WO₃负载量和分布均匀性的电极。

[0034] 注:PtBMA在甲醇中具有UCST,聚合度为350的PtBMA的UCST值约为35-38℃。

[0035] 实施例6

[0036] 在室温(~25℃)下,将聚合度为1300的PNIPAM溶解到去离子水中,充分溶解后得到浓度为5wt%的溶液,再将PdCl₂均匀分散到其中,使得Pd²⁺的浓度为10wt%,将10cm×10cm多孔泡沫镍(厚度为0.5mm,昆山开发区英晖雄电子材料经营部)浸泡在上述溶液中,对体系进行抽气直至体系内气压小于0.5atm,温度升高至50℃,并保持10分钟后,释放气压,将多孔泡沫镍取出后,在50℃下真空干燥,随后置于400℃下氮气氛围中进行煅烧处理,除掉PNIPAM,得到具有本实施例所述具有较高Pd²⁺负载量和分布均匀性的电极。

[0037] 注:PNIPAM在去离子水中具有LCST,聚合度为1300的PNIPAM的LCST值约为34-35℃。

[0038] 取消使用实施例1-6中的温敏聚合物,其他条件同各实施例1-6一致,对应形成对比例1-6。

[0039] 多孔电极活性物质负载量是指单位质量多孔电极负载上的活性物质质量;

[0040] 平方厘米克重标准偏差是指将上述所负载的多孔电极随机选取位置裁切成9块1cm×1cm的样块,分别用精密万分之一天平称量其质量并计算平均数和标准偏差,其标准偏差大小可以反应活性物质在多孔电极中负载的均匀程度。

[0041] 表1实施例1-6和对比例1-6中负载量和平方厘米克重标准偏差数据

| 编号 | 负载量 (mg/g) | 平方厘米克重标准偏差 (%) |
|-------|------------|----------------|
| 实施例 1 | 96.9 | 3.1 |
| 对比例 1 | 40.1 | 9.9 |
| 实施例 2 | 195.4 | 2.9 |
| 对比例 2 | 58.2 | 7.8 |
| 实施例 3 | 231.1 | 3.6 |
| 对比例 3 | 68.9 | 12.2 |
| 实施例 4 | 196.5 | 3.5 |
| 对比例 4 | 29.8 | 10.6 |
| 实施例 5 | 80.1 | 1.6 |
| 对比例 5 | 19.9 | 6.5 |
| 实施例 6 | 165.2 | 5.6 |
| 对比例 6 | 45.9 | 13.6 |

[0044] 从表1中可以看出,同组实施例和对比例相比,各实施例均具有更高的活性物质负载量和分布均匀性,证实本发明所提供的方法具有良好的效果。

[0045] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。

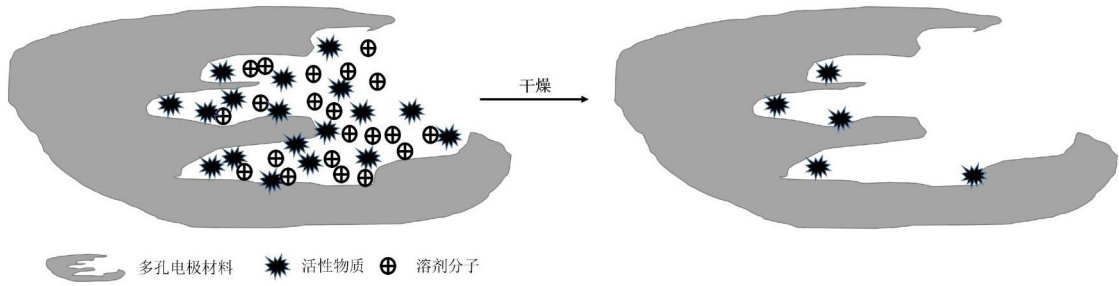


图1

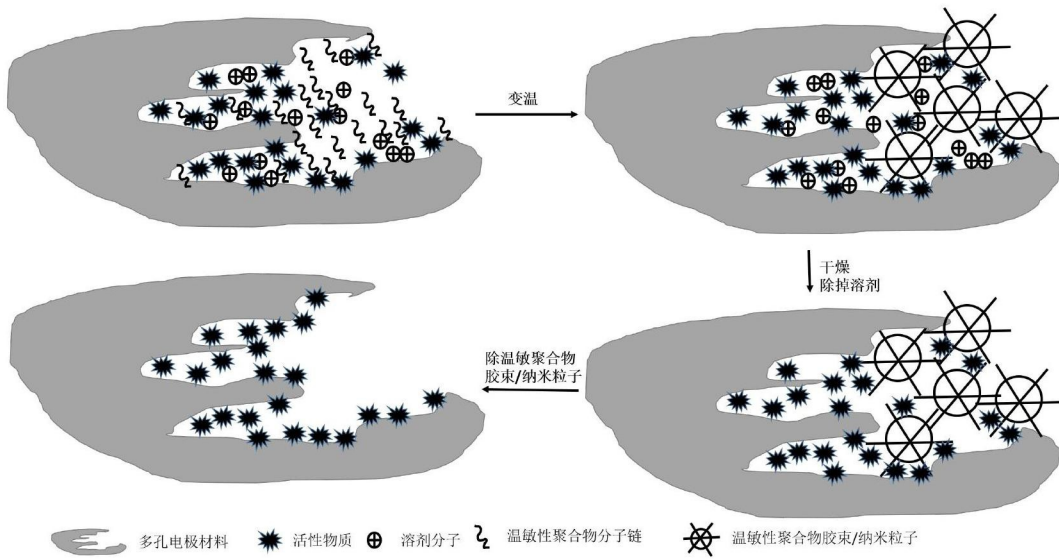


图2