



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109647458 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201910026784.8

(22)申请日 2019.01.11

(71)申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

(72)发明人 孙剑辉 吴宇涵 孙靖宇 禹崇菲
董淑英

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代
理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51)Int.Cl.

B01J 27/185(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 37/04(2006.01)

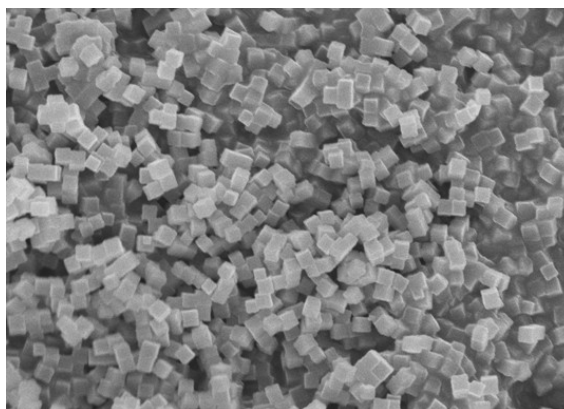
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法

(57)摘要

本发明公开了一种自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法,属于新能源电催化剂的合成技术领域。本发明的技术方案要点为:选取刻蚀剂一水合氨溶液8mL、次磷酸钠量为100mg、退火温度为350℃、退火时间2h条件合成的电催化剂性能最优,通过进一步的表征研究,该条件下制备的双金属磷化物具有特殊的中空结构。相比于多数的过渡金属磷化物催化材料,该制备方法所得的Ni-Fe PBA纳米笼具有较大的比表面积,更多的催化活性位点,促进的电荷转移等优势。



1. 自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法,其特征在于具体步骤为:

步骤S1:将0.3g乙酸镍四水合物和0.441g柠檬酸三钠二水合物溶于40mL去离子水中得到溶液A,将0.264g六氰基铁酸钾溶于60mL去离子水中得到溶液B,将溶液B加入到溶液A中并搅拌混合均匀,将混合溶液于室温老化24h,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60°C干燥得到Ni-Fe PBA纳米立方体;

步骤S2:将20mL含有2.5-8mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的氨水溶液加入到10mL含有20mg Ni-Fe PBA纳米立方体的乙醇分散液中,搅拌混合均匀,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60°C干燥得到Ni-Fe PBA纳米笼;

步骤S3:将10mg Ni-Fe PBA纳米笼和100mg次磷酸钠放置于石英舟的两个不同位置,其中次磷酸钠放置在上游侧,在氮气气氛下以2°C/min的升温速率升温至350°C退火2h,冷却至室温得到具有中空结构的双金属磷化物电催化剂。

2. 根据权利要求1所述的自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法,其特征在于:步骤S2所述氨水溶液中含有8mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,该条件下制备的具有中空结构的双金属磷化物电催化剂经过标准三电极体系的电化学性能测试,在10mA/cm²的电流密度条件下过电位为1.53V。

自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源电催化剂的合成技术领域,具体涉及一种自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法。

背景技术

[0002] 随着经济的迅速发展,传统化石燃料(石油、天然气和煤等)的消耗日益增加使得这些不可再生资源濒临枯竭并伴随一系列的环境污染问题。在已发展的新能源中,氢能因具有燃烧热值高、来源广泛和环境友好等优点引起各界的广泛关注。电解水制氢析氧被认为是一种理想的制备高纯氢气的方法,其反应物为水,产物是氧气和氢气,对环境没有污染危害,是一个环境友好型的绿色能源系统。

[0003] 用于制氢的水电解方法一直被认为是可再生能源转换和储存的一种理想策略,但由于其缓慢动力学效应使氢气和氧气释放受阻,阴极上的析氢反应受到阳极上的析氧反应产生的缓慢动力学的严重制约。铂(Pt)和铱(Ir)基材料分别是具有最高的HER和OER活性的材料,然而这类贵金属材料的稀缺性和不稳定性使它们难以被大规模的引入能量转换和存储应用中。因此,现在致力于设计和合成高活性、耐用且低成本的非贵金属基析氧电催化材料。

[0004] 大量研究表明,不同的合成方法不仅影响Ni-Fe PBA的颗粒大小、形状及其晶型等结构形态特征,还会影响其电学性质及催化活性。中空结构的合成主要依赖于模板法,无论是硬模板还是软模板,内部模板的去除需要依靠煅烧或者溶解来实现,耗时较长且易产生二次污染。Ni-Fe PBA通常为纳米立方体形态,通过自模板方式,改变刻蚀试剂或刻蚀剂用量会得到不同的中空结构。增强的催化性能归因于其增大的比表面积,活性位点数量的增多,较少阻碍的电解质渗透,促进的电荷转移和促进的气体释放。因此寻求一种新的高效电催化剂的合成策略是至关重要的。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供了一种自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法,该方法最终制得更高性能的析氧电催化剂,从而有效提高氧析出效率,降低能耗。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,自模板法合成具有中空结构的双金属磷化物电催化剂的方法,其特征在于具体步骤为:

步骤S1:将0.3g乙酸镍四水合物和0.441g柠檬酸三钠二水合物溶于40mL去离子水中得到溶液A,将0.264g六氰基铁酸钾溶于60mL去离子水中得到溶液B,将溶液B加入到溶液A中并搅拌混合均匀,将混合溶液于室温老化24h,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60℃干燥得到Ni-Fe PBA纳米立方体;

步骤S2:将20mL含有2.5-8mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的氨水溶液加入到10mL含有20mg Ni-Fe PBA纳米立方体的乙醇分散液中,搅拌混合均匀,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60℃干燥得

到Ni-Fe PBA纳米笼；

步骤S3:将10mg Ni-Fe PBA纳米笼和100mg次磷酸钠放置于石英舟的两个不同位置,其中次磷酸钠放置在上游侧,在氮气气氛下以2°C/min的升温速率升温至350°C退火2h,冷却至室温得到具有中空结构的双金属磷化物电催化剂。

[0007] 进一步优选,步骤S2所述氨水溶液中含有8mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,该条件下制备的具有中空结构的双金属磷化物电催化剂经过标准三电极体系的电化学性能测试,在10mA/cm²的电流密度条件下过电位为1.53V。

[0008] 本发明的技术构思为:推测一水合氨应该通过位置选择性化学蚀刻在立方体到笼式转换过程中作为空腔产生者。在室温下5min转化为中空纳米笼,经XRD和EDX分析证实,蚀刻后的产物仍然是具有立方晶体结构的Ni-Fe PBA和与纳米立方体几乎相同的Ni/Fe原子比。进行傅里叶变换红外(FTIR)光谱以跟踪产品在不同反应时间的化学组成变化。随着蚀刻时间的推移从0-5min,材料的形貌从纳米立方体到纳米笼再到坍塌的盘状并推测出化学键能的变化。通过离子交换反应和随后次磷酸钠的磷化作用,从而获得性能优异的具有中空结构的双金属磷化物。

[0009] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:采用自模板法制备出具有中空结构的双金属磷化物电催化材料,具有较为优异的电催化性能,是一种能够通过较简单制备工艺获得中空结构电催化剂的方法。

附图说明

[0010] 图1是实施例3制得Ni-Fe PBA电催化剂的XRD图;

图2是实施例3制得Ni-Fe PBA电催化剂的SEM图;

图3是实施例3制得Ni-Fe PBA电催化剂的SEM图。

具体实施方式

[0011] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0012] 实施例1

步骤S1:将0.3g乙酸镍四水合物和0.441g柠檬酸三钠二水合物溶于40mL去离子水中得到溶液A,将0.264g六氰基铁酸钾溶于60mL去离子水中得到溶液B,将溶液B加入到溶液A中并搅拌混合均匀,将混合溶液于室温老化24h,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60°C干燥得到Ni-Fe PBA纳米立方体;

步骤S2:将20mL含有2.5mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的氨水溶液加入到10mL含有20mg Ni-Fe PBA纳米立方体的乙醇分散液中,搅拌混合均匀,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60°C干燥得到Ni-Fe PBA纳米笼;

步骤S3:将10mg Ni-Fe PBA纳米笼和100mg次磷酸钠放置于石英舟的两个不同位置,其中次磷酸钠放置在上游侧,在氮气气氛下以2°C/min的升温速率升温至350°C退火2h,冷却至室温得到具有中空结构的双金属磷化物电催化剂。经过标准三电极体系的电化学性能测试,在10mA/cm²的电流密度条件下过电位为1.63V。

[0013] 实施例2

步骤S1:将0.3g乙酸镍四水合物和0.441g柠檬酸三钠二水合物溶于40mL去离子水中得到溶液A,将0.264g六氰基铁酸钾溶于60mL去离子水中得到溶液B,将溶液B加入到溶液A中并搅拌混合均匀,将混合溶液于室温老化24h,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60℃干燥得到Ni-Fe PBA纳米立方体;

步骤S2:将20mL含有5mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的氨水溶液加入到10mL含有20mg Ni-Fe PBA纳米立方体的乙醇分散液中,搅拌混合均匀,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60℃干燥得到Ni-Fe PBA纳米笼;

步骤S3:将10mg Ni-Fe PBA纳米笼和100mg次磷酸钠放置于石英舟的两个不同位置,其中次磷酸钠放置在上游侧,在氮气气氛下以2℃/min的升温速率升温至350℃退火2h,冷却至室温得到具有中空结构的双金属磷化物电催化剂。经过标准三电极体系的电化学性能测试,在10mA/cm²的电流密度条件下过电位为1.59V。

[0014] 实施例3

步骤S1:将0.3g乙酸镍四水合物和0.441g柠檬酸三钠二水合物溶于40mL去离子水中得到溶液A,将0.264g六氰基铁酸钾溶于60mL去离子水中得到溶液B,将溶液B加入到溶液A中并搅拌混合均匀,将混合溶液于室温老化24h,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60℃干燥得到Ni-Fe PBA纳米立方体;

步骤S2:将20mL含有8mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的氨水溶液加入到10mL含有20mg Ni-Fe PBA纳米立方体的乙醇分散液中,搅拌混合均匀,离心收集沉淀,用水和乙醇洗涤并于60℃干燥得到Ni-Fe PBA纳米笼;

步骤S3:将10mg Ni-Fe PBA纳米笼和100mg次磷酸钠放置于石英舟的两个不同位置,其中次磷酸钠放置在上游侧,在氮气气氛下以2℃/min的升温速率升温至350℃退火2h,冷却至室温得到具有中空结构的双金属磷化物电催化剂。经过标准三电极体系的电化学性能测试,在10mA/cm²的电流密度条件下过电位为1.53V。

[0015] 基于以上实施例,选取刻蚀剂一水合氨溶液8mL、次磷酸钠量为100mg、退火温度为350℃、退火时间2h条件合成的电催化剂性能最优,通过进一步的表征研究,该条件下制备的双金属磷化物具有特殊的中空结构。相比于多数的过渡金属磷化物催化材料,该制备方法所得的Ni-Fe PBA纳米笼具有较大的比表面积,更多的催化活性位点,促进的电荷转移等优势。

[0016] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

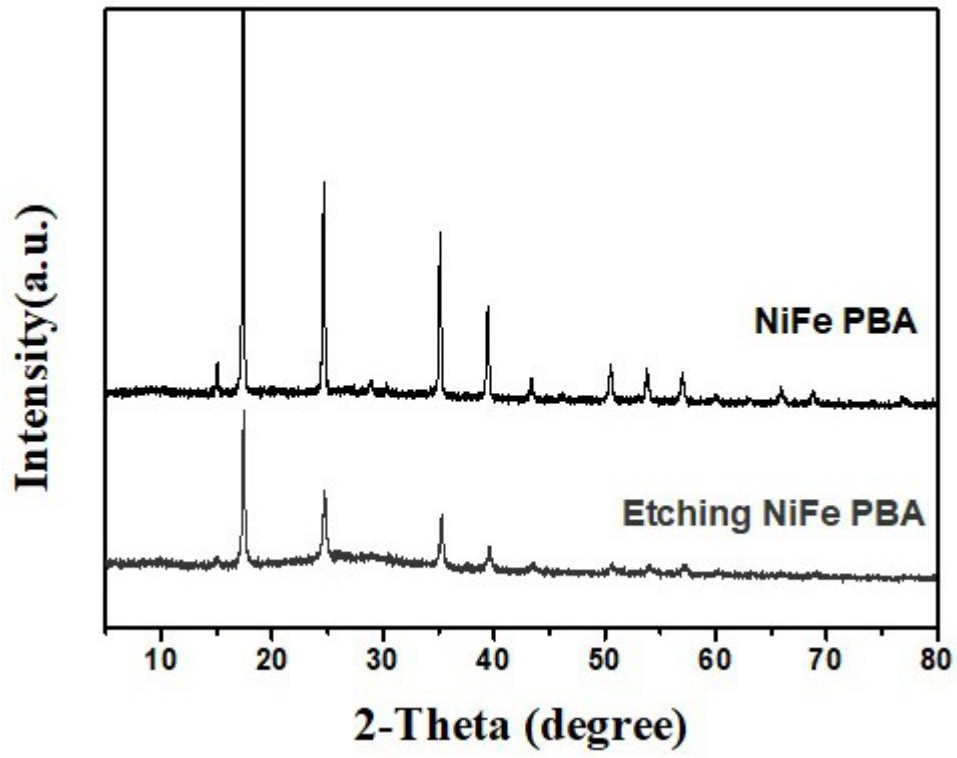


图1

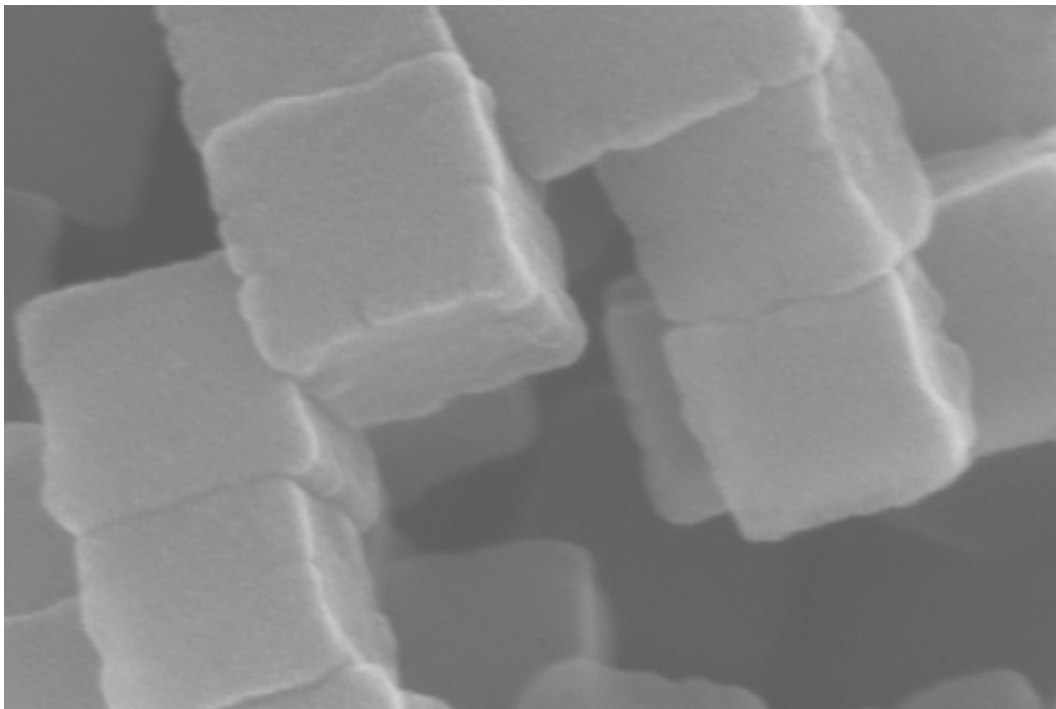


图2

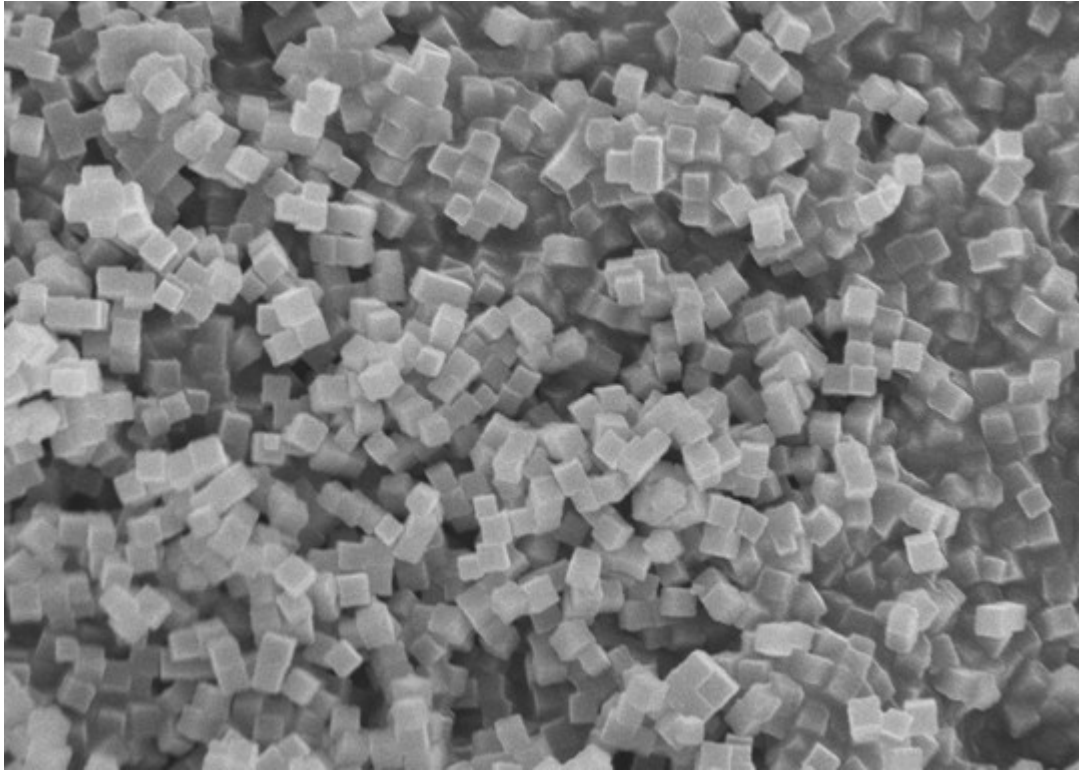


图3