



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108325539 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201810212194.X

C25B 11/06(2006.01)

(22)申请日 2018.03.15

C25B 1/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 吴晗

申请公布号 CN 108325539 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(73)专利权人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园
区陕西科技大学

(72)发明人 曹丽云 杨丹 冯亮亮 黄剑锋

刘倩倩 张宁 何丹阳

(74)专利代理机构 西安西达专利代理有限责任

公司 61202

代理人 刘华

(51)Int.Cl.

B01J 27/043(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种棒状自组装成花球状的钒修饰的 Ni_3S_2
电催化剂的合成方法

(57)摘要

本发明公布了一种棒状自组装成花球状的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂的合成方法,包括以下步骤:将洁净的泡沫镍浸入钒源浓度为5~30 mM、钒源与硫源摩尔比为1:(0.5~12)的悬浊液中,进行微波溶剂热反应,充分反应后,得到棒状自组装成花球状的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料。该方法操作简单,反应条件温和,耗时短,且制备出的棒状自组装成花球状的钒修饰的 Ni_3S_2 产品纯度高,形貌和尺寸均一。

1. 一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将洁净的泡沫镍浸入钒源浓度为5~30 mM、钒源与硫源摩尔比为1:(0.5~12)的悬浊液中,进行微波溶剂热反应,充分反应后,得到棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂材料;所述微波溶剂热反应的反应温度为60~120 °C,功率为200~400 W,反应时间为0.5~2 h;

所述悬浊液的溶剂为无水乙醇、乙二醇、无水乙醇与水的混合物、或乙二醇与水的混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,所述钒源为五氧化二钒、偏钒酸钠、钒酸钠、十二水合钒酸钠、偏钒酸铵、乙酰丙酮氧钒中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,所述硫源为硫脲、硫代乙酰胺、硫化钠、二乙基硫代氨基甲酸钠、硫单质中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,对泡沫镍进行预处理,将泡沫镍依次浸泡在丙酮、盐酸中超声清洗,再用乙醇、去离子水交替冲洗,干燥后得到洁净的泡沫镍。

5. 根据权利要求1所述的一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,反应结束后,冲洗产物,干燥,得到棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

6. 根据权利要求2~5任一项所述的一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,具体步骤包括:

1) 将待处理的泡沫镍浸泡入丙酮中超声清洗,再将泡沫镍浸入到0.5~4 mol/L的盐酸中进行超声清洗,最后分别用乙醇与去离子水交替冲洗,真空干燥后得到预处理的泡沫镍;所述的超声清洗为5~15 min;

2) 称取一定质量的钒源和硫源,控制钒源与硫源摩尔比为1:(0.5~12),溶解于适量的溶剂中,使得的钒源浓度为5~30 mM,搅拌3~20 min,得到悬浊液A;

3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤1)中预处理的泡沫镍置于微波水热仪中反应;

4) 反应结束后,将产物用去离子水和乙醇交替冲洗数次,真空干燥,得到一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

7. 根据权利要求6所述的一种棒状自组装成花球状的V修饰的Ni₃S₂电催化剂的方法,其特征在于,步骤1)、步骤4)所述的真空干燥是10~60 °C下真空干燥3~15 h。

一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属新能源材料制备领域,具体涉及一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂的合成方法。

背景技术

[0002] 电催化水裂解技术是一项能源环境领域的新兴技术,如碳化物、磷化物、硫化物等物质具有优异的电催化性能,受到了人们的广泛关注,其中以WS₂、MoS₂为代表物质,具有优异的电催化产氢活性。但目前,水氧化作为水分解过程中的控速步骤,仍制约着水裂解的整个过程。目前,多数产氧电催化剂仍然具有高的过电势,且成本较高,限制了大规模使用。Ni₃S₂材料由于连续的 Ni-Ni 键网络贯穿于整个结构,所以它具有本征的金属特性。电导率高、廉价的 Ni₃S₂在许多领域得到了广泛的应用。目前报道的已制备出的Ni₃S₂材料形貌包括片状、花型、棒状等。

[0003] 中国发明专利公告第201610552386.6号公开了一种锂离子电池负极GO-PANT-Ni₃S₂复合材料的制备方法,但是操作步骤复杂,且反应周期较长,技术难度大。中国发明专利公告第201610252105.5号公开了一种阵列型二硫化三镍-碳纳米管复合电极及其制备方法和应用,先用水热法进行反应,再热处理的方法得到一种阵列型二硫化三镍-碳纳米管复合电极材料,反应周期长,反应条件苛刻,且成本大。中国发明专利公告第201310320738.1号公开了一种电解水产氧复合催化电极及其制备方法,采用水热的方法制备出了具有棒状的Ni(OH)₂/Ni₃S₂复合电极,但材料过电势较大,无法在大电流条件下使用,催化活性较差。

[0004] 本专利将钒基材料与Ni₃S₂材料相结合,对于开采出具有特殊形貌的、高效、廉价且制备工艺简单的析氧电催化剂具有重要的意义。

发明内容

[0005] 本专利针对上述材料的不足,提出一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂的合成方法,该方法操作简单,反应条件温和,耗时短,且制备出的棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂产品纯度高,形貌和尺寸均一。为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂的合成方法,包括以下步骤:

[0007] (1)将待处理的泡沫镍浸泡入丙酮中超声清洗,再将泡沫镍浸入到0.5~4 mol/L的盐酸中进行超声清洗,最后分别用乙醇与去离子水交替冲洗,真空干燥后得到预处理的泡沫镍;

[0008] (2)称取一定质量的钒源和硫源,控制钒源与硫源摩尔比为1:(0.5~12),溶解于适量的溶剂中,使得的钒源浓度为5~30 mM,搅拌3~20 min,得到悬浊液A;

[0009] (3)将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中预处理的泡沫镍置于微波水热仪中反应;

[0010] (4)反应结束后,将产物用去离子水和乙醇交替冲洗数次,真空干燥,得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料。

[0011] 步骤(1)所述的超声清洗为5~15 min。

[0012] 步骤(1)所述的真空干燥是10~60 °C下真空干燥3~15 h。

[0013] 步骤(2)所述的钒源为五氧化二钒、偏钒酸钠、钒酸钠、十二水合钒酸钠、偏钒酸铵以及乙酰丙酮氧钒中的一种或几种。

[0014] 步骤(2)所述的硫源为硫脲、硫代乙酰胺、硫化钠、二乙基硫代氨基甲酸钠以及硫单质中的一种或几种。

[0015] 步骤(2)所述的溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、乙二醇中的一种或几种。

[0016] 步骤(3)所述的反应温度为60~120 °C,功率为200~400 W,反应时间为0.5~2 h。

[0017] 步骤(4)所述的真空干燥是10~60 °C下真空干燥3~15 h。

[0018] 本发明还提供了上述方法制得的形貌均匀的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料。

[0019] 与现有技术相比,本发明可以得到以下有益效果:

[0020] (1)本发明采用微波溶剂热法直接合成出形貌均匀的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料,合成温度低、合成时间短,原料来源广、成本低,对环境友好,适合大规模生产。

[0021] (2)本发明制备的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料,得到特殊结构的棒状自组装成花球状的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料,增加了材料的比表面积,使得材料的催化活性位点增多,而泡沫镍基底独特的三维多孔结构,降低了材料的接触电阻,提高了电荷的传输能力,使材料的电化学性能增强。

[0022] (3)本发明通过引入合适的钒源,两者产生的协同作用,极大提高了催化剂的催化活性,可作为一种优异的电催化产氧电催化剂,在10 mA/cm²的电流密度下,其过电势可低至180 mV,在100 mA/cm²的电流密度下,其过电势可低至440 mV。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例2制备的生长在泡沫镍上的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料的X-射线衍射(XRD)图谱;

[0024] 图2为本发明实施例2制备的生长在泡沫镍上的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料的放大700倍扫描电镜(SEM)照片;

[0025] 图3为本发明实施例2制备的生长在泡沫镍上的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料的放大4000倍扫描电镜(SEM)照片;

[0026] 图4为本发明实施例2制备的生长在泡沫镍上的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料的放大20000倍扫描电镜(SEM)照片;

[0027] 图5为本发明实施例2制备的生长在泡沫镍上的钒修饰的 Ni_3S_2 电催化剂材料的线性扫描伏安(LSV)性能测试图。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图以及具体实施例对本发明做进一步详细描述,但是本发明不局限于以下实施例。

[0029] 实施例1:

[0030] (1) 将(2×5) cm的泡沫镍依次浸入到丙酮、盐酸中超声清洗5 min,然后分别用乙醇与去离子水交替冲洗3次,盐酸浓度为0.5 mol/L,而后在10 °C下真空干燥3 h后得到处理后的泡沫镍;

[0031] (2) 选取五氧化二钒和硫脲为原料,取乙酰丙酮氧钒为0.075 mmol,控制钒源与硫源的摩尔比为1:0.5,同时加入到15 ml无水乙醇中,在室温下磁力搅拌3 min得到悬浊液A;

[0032] (3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中处理好的金属镍放置于微波反应仪中,在温度为60 °C,功率为200 W下溶剂热反应30 min,

[0033] (4) 待反应结束、冷却后,产物用去离子水和乙醇交替冲洗3次,然后10 °C下真空干燥3 h得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

[0034] 实施例2:

[0035] (1) 将(2×5) cm的泡沫镍依次浸入到丙酮、盐酸中超声清洗5 min,然后分别用乙醇与去离子水交替冲洗3次,盐酸浓度为1 mol/L,而后在10 °C下真空干燥5 h后得到处理后的泡沫镍;

[0036] (2) 选取五氧化二钒和硫代乙酰胺为原料,取乙酰丙酮氧钒为0.15 mmol,控制钒源与硫源的摩尔比为1:1,同时加入到15 ml无水乙醇中,在室温下磁力搅拌5 min得到悬浊液A;

[0037] (3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中处理好的金属镍放置于微波反应仪中,在温度为80 °C,功率为200 W下溶剂热反应60 min,

[0038] (4) 待反应结束、冷却后,产物用去离子水和乙醇交替冲洗3次,然后20 °C下真空干燥3 h得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

[0039] 本实施例制备的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料,从图1中可以看出X射线粉末衍射峰出现的位置表示为Ni₃S₂,几乎没有其他峰出现,表明V以掺杂形式存在于材料中。

[0040] 从图2的放大700倍SEM图中可以看出钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料均匀生长在泡沫镍表面,从图3和图4 SEM照片可以看出钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料是棒状自组装成花球状的阵列,从图5的线性扫描伏安图中可以看出,该样品在电流密度为10 mA/cm²时,它具有180 mV低的过电势,在100 mA/cm²的电流密度下,具有440 mV低的过电势,表明材料具有良好的电催化析氧活性。

[0041] 实施例3:

[0042] (1) 将(2×5) cm的泡沫镍依次浸入到丙酮、盐酸中超声清洗10 min,然后分别用乙醇与去离子水交替冲洗3次,盐酸浓度为2 mol/L,而后在20 °C下真空干燥10 h后得到处理后的泡沫镍;

[0043] (2) 选取偏钒酸钠和硫单质为原料,取乙酰丙酮氧钒为0.3 mmol,控制钒源与硫源的摩尔比为1:4,同时加入到15 ml无水乙醇中,在室温下磁力搅拌10 min得到悬浊液A;

[0044] (3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中处理好的金属镍放置于微波反应仪中,在温度为100°C,功率为300 W下溶剂热反应90 min,

[0045] (4) 待反应结束、冷却后,产物用去离子水和乙醇交替冲洗3次,然后30 °C下真空干燥5 h得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

[0046] 实施例4:

[0047] (1) 将(2×5) cm的泡沫镍依次浸入到丙酮、盐酸中超声清洗10 min,然后分别用乙

醇与去离子水交替冲洗3次,盐酸浓度为2.5 mol/L,然后在40 °C下真空干燥10 h后得到处理后的泡沫镍;

[0048] (2) 选取钒酸钠和二乙基硫代氨基甲酸为原料,取乙酰丙酮氧钒为0.4 mmol,控制钒源与硫源的摩尔比为1:5,同时加入到20 ml无水乙醇与水的混合物中,在室温下磁力搅拌15 min得到悬浊液A;

[0049] (3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中处理好的金属镍放置于微波反应仪中,在温度为100 °C,功率为300 W下微波水热反应90 min,

[0050] (4) 待反应结束、冷却后,产物用去离子水和乙醇交替冲洗3次,然后40 °C下真空干燥10 h得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

[0051] 实施例5:

[0052] (1) 将(2×5)cm的泡沫镍依次浸入到丙酮、盐酸中超声清洗15 min,然后分别用乙醇与去离子水交替冲洗3次,盐酸浓度为3 mol/L,然后在40 °C下真空干燥15 h后得到处理后的泡沫镍;

[0053] (2) 选取十二水合钒酸钠和硫化钠为原料,取乙酰丙酮氧钒为0.4 mmol,控制钒源与硫源的摩尔比为1:10,同时加入到20 ml乙二醇中,在室温下磁力搅拌15 min得到悬浊液A;

[0054] (3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中处理好的金属镍放置于微波反应仪中,在温度为120 °C,功率为400 W下溶剂热反应120 min,

[0055] (4) 待反应结束、冷却后,产物用去离子水和乙醇交替冲洗3次,然后20 °C下真空干燥10 h得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

[0056] 实施例6:

[0057] (1) 将(2×5)cm的泡沫镍依次浸入到丙酮、盐酸中超声清洗15 min,然后分别用乙醇与去离子水交替冲洗3次,盐酸浓度为4 mol/L,然后在60 °C下真空干燥15 h后得到处理后的泡沫镍;

[0058] (2) 选取乙酰丙酮氧钒和硫代乙酰胺为原料,取乙酰丙酮氧钒为0.9 mmol,控制钒源与硫源的摩尔比为1:12,同时加入到30 ml乙二醇与水的混合溶液中,在室温下磁力搅拌20 min得到悬浊液A;

[0059] (3) 将搅拌好的悬浊液A以及步骤(1)中处理好的金属镍放置于微波反应仪中,在温度为120 °C,功率为400 W下溶剂热反应120 min,

[0060] (4) 待反应结束、冷却后,产物用去离子水和乙醇交替冲洗3次,然后60 °C下真空干燥15 h得到一种棒状自组装成花球状的钒修饰的Ni₃S₂电催化剂材料。

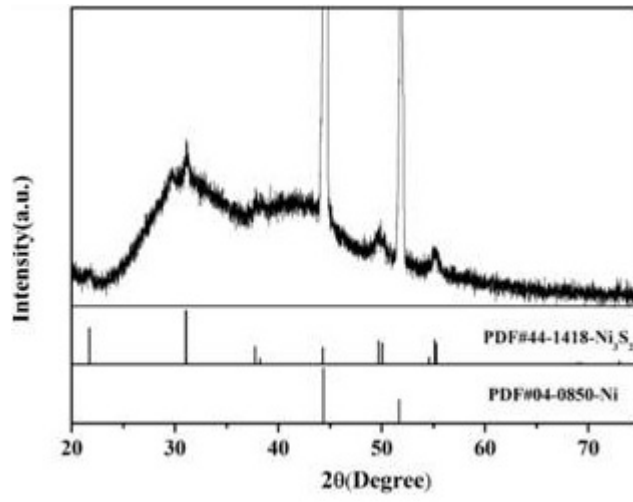


图1

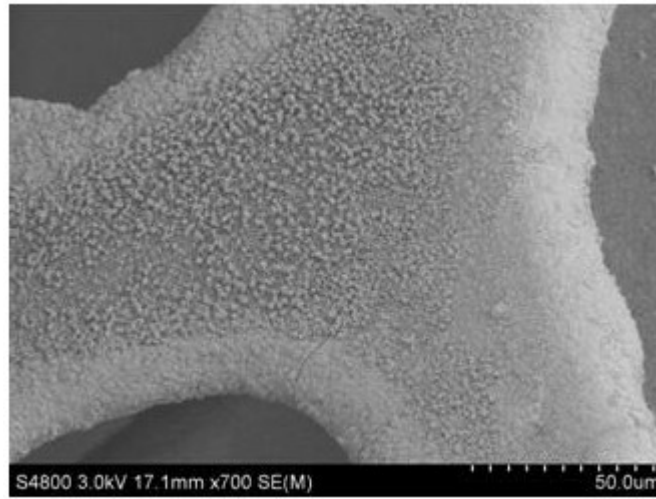


图2

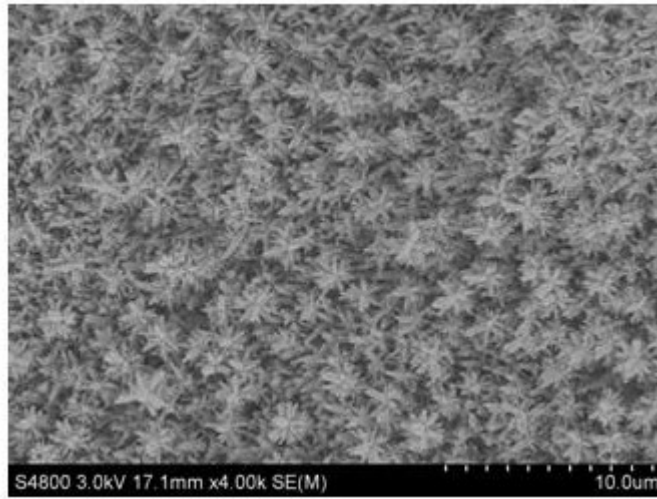


图3

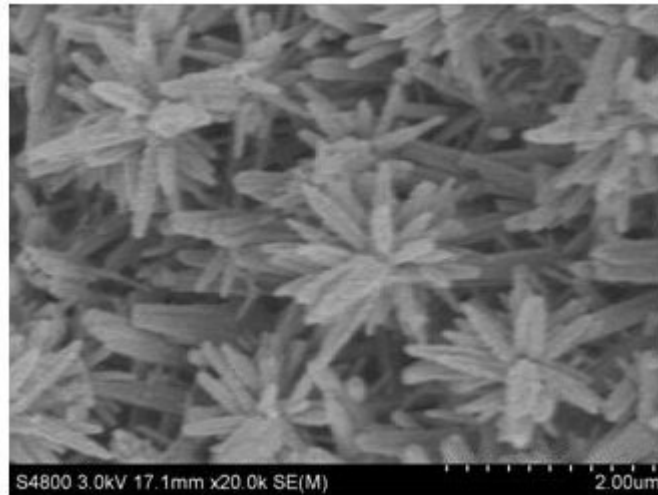


图4

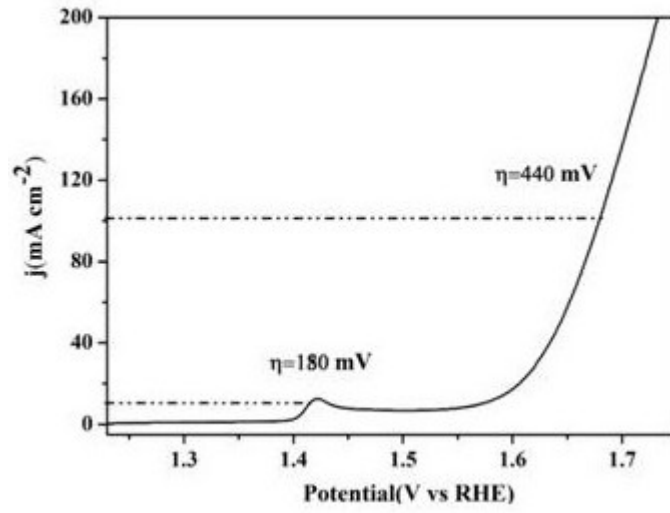


图5