



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108063266 A

(43)申请公布日 2018.05.22

(21)申请号 201711335243.0

(22)申请日 2017.12.14

(71)申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市邗江区大学南路88号

(72)发明人 庞欢 徐玉霞 李妍 詹婧逸
吴平

(74)专利代理机构 南京钟山专利代理有限公司
32252

代理人 郑慧娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 12/06(2006.01)

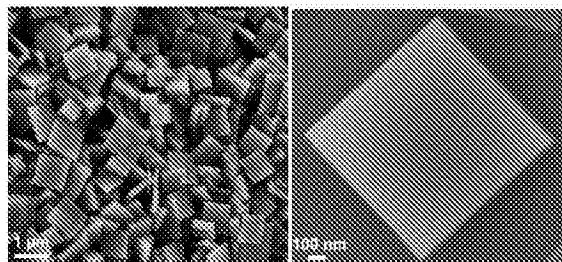
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,是在超声条件下,把 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料溶解在Nafion水溶液中,然后修饰在玻碳电极上,得到普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。本发明制备的普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 具有均匀形态的单晶正方块结构,能够大大提高了在氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)等方面的电催化性能。从而应用于电极制备。



1. 一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,在超声条件下,把 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料溶解在Nafion水溶液中,然后修饰在玻碳电极上,得到普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。

2. 根据权利要求1所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料是通过以下方法制备而得:

1) 溶液A:将二价锌盐和PVP (K-30) 溶解在异丙醇中,得到绝对透明溶液;溶液B:将 $K_3Fe(CN)_6$ 溶解于去离子水中得到均匀溶液;

2) 将溶液B缓慢加入到溶液A中并进行水热反应,得到沉淀物;

3) 将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤后干燥,即得到白色 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料。

3. 根据权利要求2所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述二价锌盐为 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 或 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 。

4. 根据权利要求2所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述异丙醇和去离子水的体积比为1:1。

5. 根据权利要求2所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 的投料摩尔比为3:2。

6. 根据权利要求2所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述水热反应的温度条件为 $80^\circ C-120^\circ C$ 。

7. 根据权利要求2所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述二价锌盐与PVP (K-30)的投料质量比为1:20。

8. 根据权利要求1~7任一所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,所述Nafion水溶液是指由 H_2O 、 C_2H_5OH 和 Nafion组成的溶液。

9. 根据权利要求1~7任一所述的高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,其特征在于,修饰在玻碳电极上的具体过程包括:将5 μL 混合溶液采用涂覆的方法修饰在直径为3 mm的洁净的玻碳电极表面,自然晾干后即得块状普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。

一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电解水、金属-空气电池和燃料电池等技术领域,特别涉及一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法。

背景技术

[0002] 人们越来越关注化石燃料耗尽造成的能源需求和环境污染,这引起了人们对许多能源转换和储存系统的强烈兴趣,特别是在能源转换反应领域,如可再充电的金属-空气电池,燃料电池,锂离子电池,超级电容器。绿色和可持续能源目前是一个国家的研究主题。为了解决对清洁和可持续能源的迫切需求,用于产生氢气和氧气的电化学水分解法是从可再生能源获得清洁燃料的环保替代方案。然而,高效水分解的实现受到氧析出反应(OER)的严重阻碍,这是多级质子耦合电子转移所涉及的瓶颈半反应,并且动力学缓慢。因此探索有效的OER电催化剂是减少活化屏障,加快反应速度,从而提高能量转化效率的关键要求,因此对于氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)的高活性和高稳定性电催化剂的研究仍然是主要挑战。

[0003] 普鲁士蓝(PB)是一种古老的电极材料,具有立方晶体结构。数十年来,对电池和超级电容器中PB及其衍生物(PBA,金属氧化物,金属硫化物等)的电化学性质进行了许多研究。PB和普鲁士蓝类似物(PBAs)是一类重要的多核金属氰化物,它们具有沸石特性,可以在水溶液中快速替代碱金属离子,并可以生成不同价态的金属离子,因此产生氧化还原反应。PB和PBAs因具有优良的电化学可逆性,且容易制备等优点,在电催化方面具有很大的应用潜力。然而,PB及其PBAs修饰电极作为电催化电极材料时,其性能还不够稳定,制成电极经长时间保存后,性能会有所改变。

发明内容

[0004] 针对以上现有技术和缺陷,本发明的目的在于提出一种高性能普鲁士蓝类似物($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$)修饰电极的制备方法的制备方法,进一步提高PBAs修饰电极材料的稳定性。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下技术方案:

一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,具体包括以下步骤:

1) 溶液A:将二价锌盐和PVP(K-30)溶解在异丙醇中,得到绝对透明溶液;溶液B:将 $K_3Fe(CN)_6$ 溶解于去离子水中得到均匀溶液;

2) 将溶液B缓慢加入到溶液A中并进行水热反应,得到沉淀物;

3) 将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤后干燥,即得到白色 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料;

4) 超声条件下,把 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料溶解在Nafion水溶液中,然后修饰在玻碳电极上,得到普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。

[0006] 作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其

中:所述二价锌盐为 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 或 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,经实验证明,由于这几种金属盐所带的酸根易脱去,更易得到所需的产物,因此优先采用这几种金属盐。

[0007] 作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其中:为了取得产物形貌最佳且性能最优,所述异丙醇和去离子水的体积比为1:1。是因为在此比例下,锌盐、 $K_3Fe(CN)_6$ 等能完全溶解。

[0008] 作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其中:所述二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 的投料摩尔比为3:2。此比例下 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的形貌和性能较好,是因为该比例下原料二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 能够反应完全。

[0009] 作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其中:所述水热反应的温度条件为 $80^\circ C - 120^\circ C$ 。经反复实验证明,在此水热温度下,能够合成生长良好、纯度较高的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$,是最佳的工艺条件。低于或高于这个温度范围,样品形貌会发生改变。

[0010] 作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其中:为了获得具有较好形貌的目标产物,所述二价锌盐与PVP(K-30)的投料质量比为1:20。实验发现控制好PVP的量,PVP的量对普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的形貌有较大的影响,经实验证实该普鲁士蓝类似物具有均匀形态的单晶正方形结构,如果PVP的量少结构方块易堆到一起;量多,方块会被破坏掉。

[0011] 作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其中:所述Nafion水溶液是指由 H_2O 、 C_2H_5OH 和 Nafion组成的溶液,

作为本发明所述高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法的一种优选方案,其中:修饰在玻碳电极上的具体过程包括将5 μL 混合溶液采用涂覆的方法修饰在直径为3 mm的洁净的玻碳电极表面,自然晾干后即得块状普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。

[0012] 原理分析:

本发明制备的普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 具有均匀形态的单晶正方形结构,能够大大提高了在氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)等方面的电催化性能。因此可作为修饰电极应用于电解水、金属-空气电池和燃料电池等技术领域。氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)被认为是对环境友好和可再生的能源系统。

[0013] 本发明所具有的有益效果:

1、本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料是由简单水热法制备而成。采用的原材料成本较低,制备工艺简单,易于操作控制,适于连续化大规模生产,制备过程绿色环保。

[0014] 2、经本发明实验证实,这种普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 具有均匀形态的单晶正方形结构,大大提高了在电催化中的性能由于其优良的电导率等优异的电化学性能,可用于电催化。

[0015] 3、普鲁士蓝类似物用于电催化中,是对环境友好、无污染的可再生能源系统环境;

4、利用电子传输,电子通过很薄的正方形就可以到达载体电极上,有助于反应的进行。

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单的地介绍,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性的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。其中:

图1为本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的扫描电镜图(SEM)。

[0017] 图2为本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的透射电镜图(TEM)。

[0018] 图3为本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的X射线衍射图(XRD)。

[0019] 图4为本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的循环伏安曲线图(CV)。

[0020] 图5为本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的OER的线性扫描曲线图。

[0021] 图6为本发明制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的ORR的线性扫描曲线图。

具体实施方式

[0022] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合具体实施例对本发明的具体实施方式做详细的说明。

[0023] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0024] 本发明提供一种高性能普鲁士蓝类似物修饰电极的制备方法,具体包括以下步骤:

1) 溶液A:将二价锌盐和PVP (K-30) 溶解在异丙醇中,得到绝对透明溶液;溶液B:将 $K_3Fe(CN)_6$ 溶解于去离子水中得到均匀溶液;

所述二价锌盐为 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 或 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 。

[0025] 所述异丙醇和去离子水的体积比为1:1。

[0026] 所述二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 的投料摩尔比为3:2。

[0027] 所述二价锌盐与PVP (K-30)的投料质量比为1:20。

[0028] 2) 将溶液B缓慢加入到溶液A中并进行水热反应,得到沉淀物;

所述水热反应的温度条件为 $80^\circ C$ - $120^\circ C$,反应时间为12小时。

[0029] 3) 将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤后干燥,即得到白色 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料。

[0030] 4) 在超声条件下,把 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电极材料溶解在Nafion水溶液中,然后修饰在玻碳电极上,得到普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。

[0031] 所述Nafion水溶液是指由 H_2O 、 C_2H_5OH 和 Nafion组成的溶液,

修饰在玻碳电极上的具体过程包括:将5 μL 混合溶液采用涂覆的方法修饰在直径为3 mm的洁净的玻碳电极表面,自然晾干后即得块状普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极。

[0032] 实施例1:

优选方案制备普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$:

将0.0461 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 和1g PVP (K-30) 溶解在20 mL异丙醇中,搅拌20 min,得到绝对透明溶液A。

[0033] 在搅拌下将0.0461 g $K_3Fe(CN)_6$ 溶解于20 mL去离子水中得到均匀溶液B。

[0034] 将溶液B加入到溶液A中,在室温下搅拌10 min。在120℃条件下水热反应12小时,得到的沉淀用去离子水和乙醇分别洗涤3次后干燥,即得到普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 材料。

[0035] 除了上述二价锌盐 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,还可选用 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,经实验证明,由于这几种金属盐所带的酸根易脱去,更易得到所需的产物,因此优先采用这几种金属盐,但不仅仅限于这几种金属盐。

[0036] 普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的特征:

对 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 进行SEM测试:图1为 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 在1 μm 和100 nm尺寸下的扫描电子显微镜照片,其显示出规整的立方块结构。

[0037] 对 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 进行TEM测试:图2为 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的透射电镜图,其表明样品为无明显孔隙的块状结构。

[0038] 对 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 进行XRD测试:图3为 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 的X射线粉末衍射图,其峰可以和标准峰对上,从而表明所合成的样品为所需要的样品。

[0039] 本发明是通过一步水热法合成PBAs,绿色环保,无污染,并且合成的PBAs正方块较薄,从而有利于进行氧析出反应,提高电催化性能。

[0040] 实施例2:

水热温度的影响:

其他条件同实施例1调节水热反应温度分别为60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃,经反复实验证明,发现温度在80-120℃时,能够合成生长良好、纯度较高的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$,低于或高于这个温度范围,样品形貌会发生改变。同时在此温度下,水热反应的时间也大大缩减了。

[0041] 实施例3:

溶剂比例的影响:

其他条件同实施例1调节溶剂异丙醇和去离子水的体积比,发现比例为1:1时,锌盐、PVP (K-30)、 $K_3Fe(CN)_6$ 等能完全溶解,且溶剂不浪费,副反应少。

[0042] 实施例4

实验过程中还发现二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 的投料摩尔比对样品形貌有着直接影响,最佳比例二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 的投料摩尔比为3:2,是因为该比例下原料二价锌盐和 $K_3Fe(CN)_6$ 能够反应完全。

[0043] 实施例5

实验过程中还发现控制二价锌盐与PVP (K-30)中PVP的量对最终产品形貌有较大的影响,最佳比例二价锌盐与PVP (K-30)的投料质量比约为1:20,经实验证实该普鲁士蓝类似物具有均匀形态的单晶正方形结构,如果PVP的量少结构方块易堆到一起;量多,方块会被破坏掉。

[0044] 实施例6:

普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰电极的制备:

1)将直径为3 mm的玻碳电极用吸附了50 nm的氧化铝悬浮液的砂纸打磨抛光。

[0045] 2)将打磨抛光好的玻碳电极依次放在去离子水中超声清洗2分钟后,在0.5M $KCl+$

$K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中扫描循环伏安曲线,以测试电极是否磨好,最后取得洁净的玻璃碳电极,晾干以待用。

[0046] 3)取6 mg步骤制备的 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 加入由666 μL H_2O 、334 μL C_2H_5OH 和200 μL Nafion组成的溶液中,超声,制成混合溶液,随后将5 μL 混合溶液采用涂覆的方法修饰在直径为3 mm的洁净的玻璃碳电极表面,自然晾干后即得块状普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电催化电极。

[0047] 5)、配置电解液:

以KOH作为电解液,其中,KOH的浓度为1 mol/L。

[0048] 6)、检测电极的电催化性能:

将普鲁士蓝类似物 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 电催化电极放置在1 mol/L的KOH溶液中进行测定。

[0049] 利用电化学工作站(CHI 760E, Shanghai Chenhua),将制备的待测电极在事先通入大约半小时氮气的电解质溶液中,在-0.75~0.05 V之间的电位下,扫描速率控制为0.1 V/s,先进行循环伏安扫描,然后在0.2~1.2 V之间的电位下,扫描速率控制为5 mV/s,进行线性伏安扫描,测试样品的OER性能。

[0050] 利用电化学工作站,将制备的待测电极在事先通入大约半小时氧气的1 mol/L KOH溶液中,在扫速为5 mV/s,电压范围为-0.7~0.1V和转速依次为400、625、900、1225、1600、2025 rpm的情况下测试其ORR性能。

[0051] 对样品 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 进行CV测试:图4为 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 在 N_2 和 O_2 气氛下的循环伏安曲线图,在 O_2 下我们在0.68 V(相对于RHE)可以看到一个明显的阴极还原峰,在 N_2 下不存在氧化还原峰。

[0052] 图5显示了样品 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰的电极在1 mol/L KOH电解质溶液中显示出良好的OER性能,在电流密度为10 $mA\ cm^{-2}$ 时对应的电压为1.56 V。

[0053] 图6显示了样品 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ 修饰的电极在1 mol/L KOH电解质溶液中显示出良好的ORR性能,极限电流密度的绝对值越大和半波电位越小,其性能是越好的。以1600 rpm为例,图中极限电流密度为-1.4 $mA\ cm^{-2}$,其半波电位为0.73 V左右。

[0054] 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限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

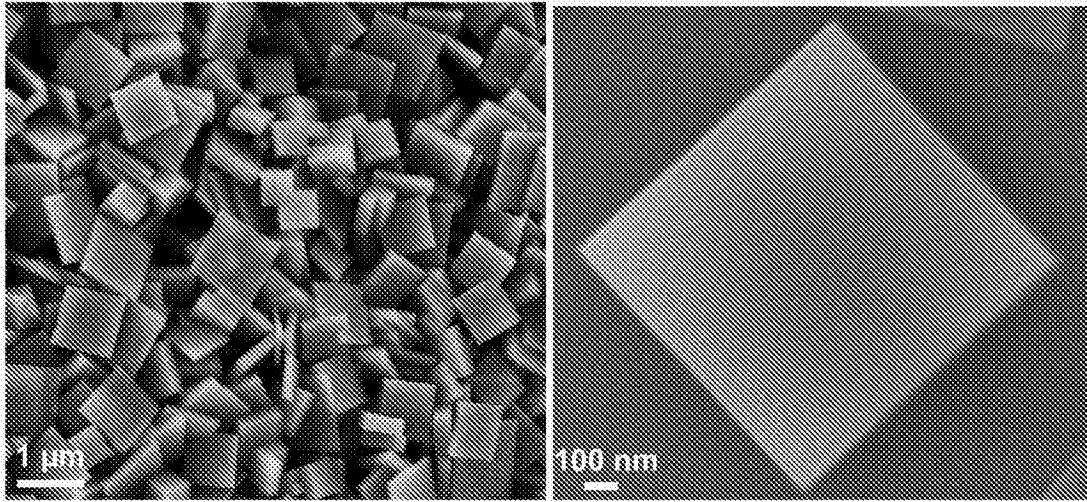


图1

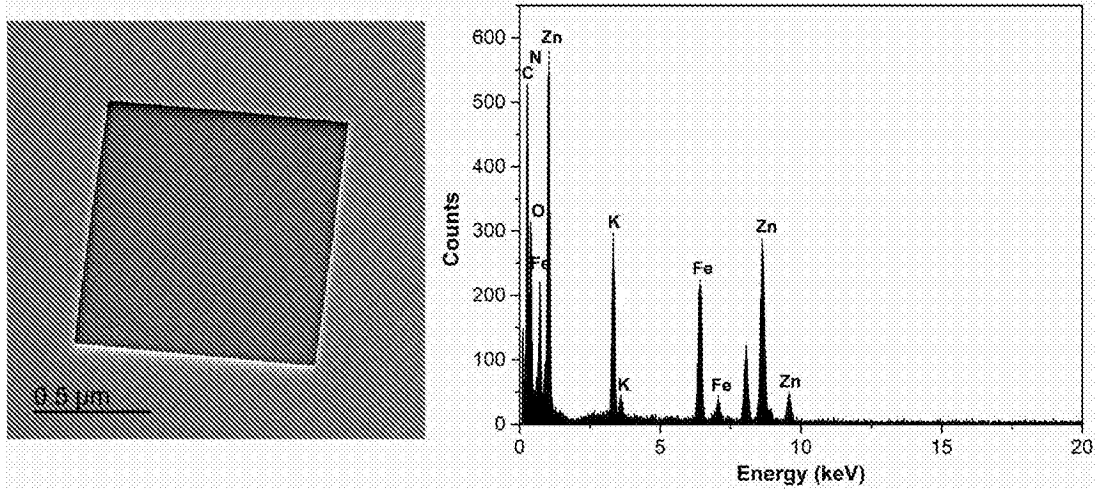


图2

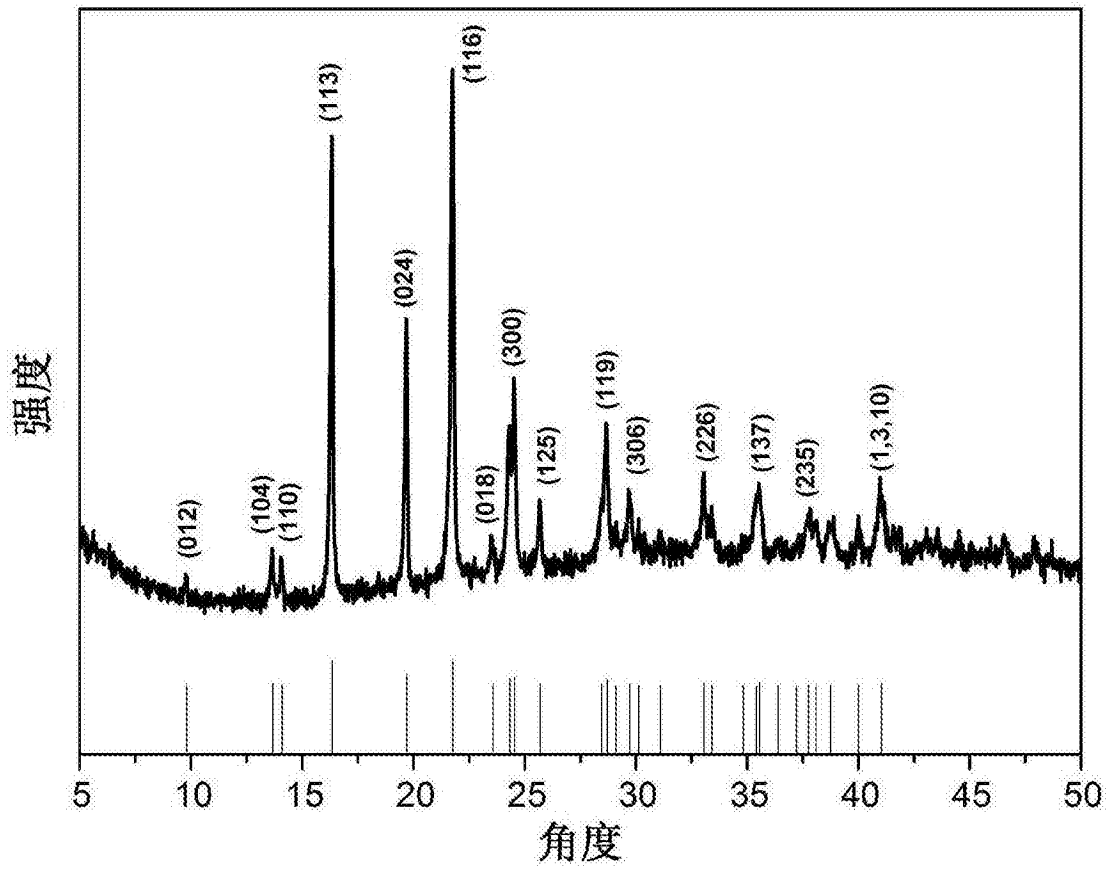


图3

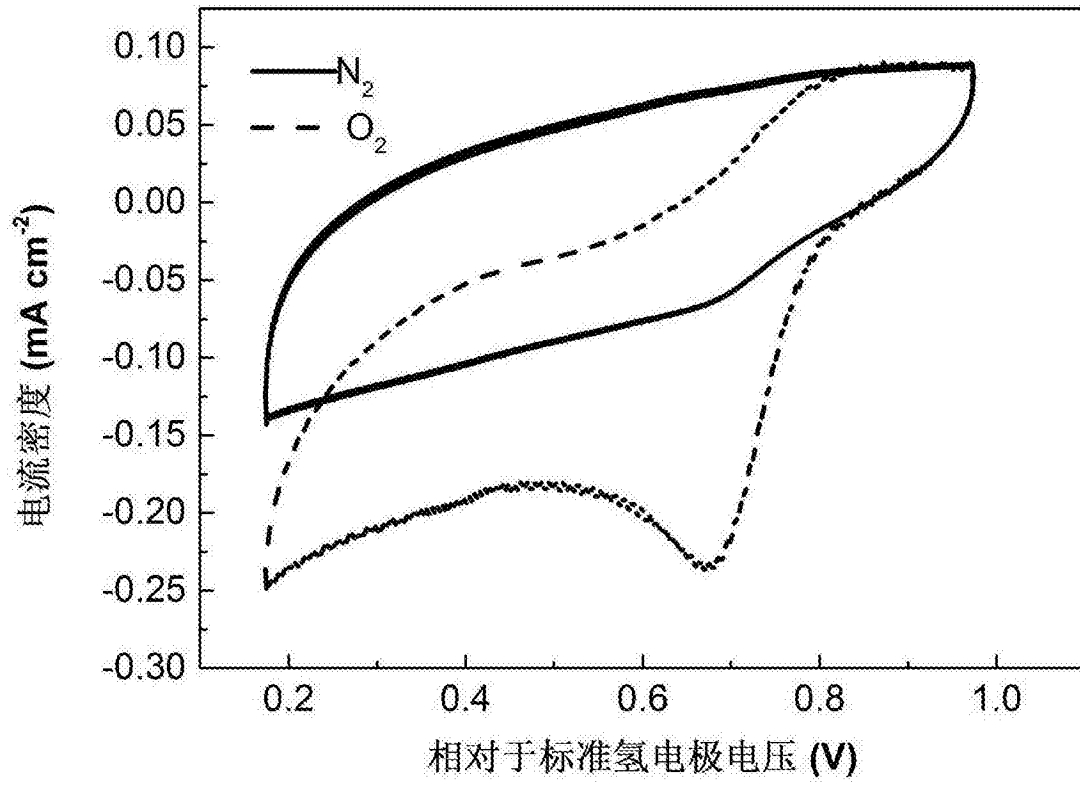


图4

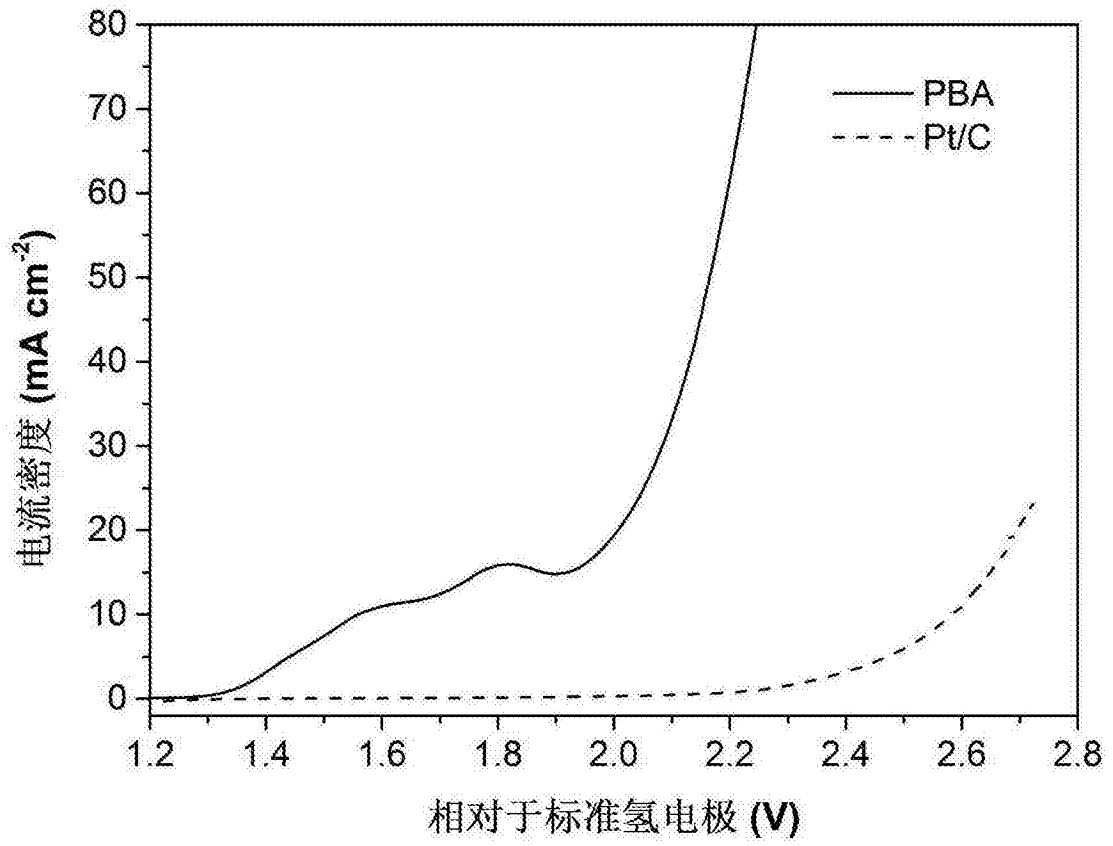


图5

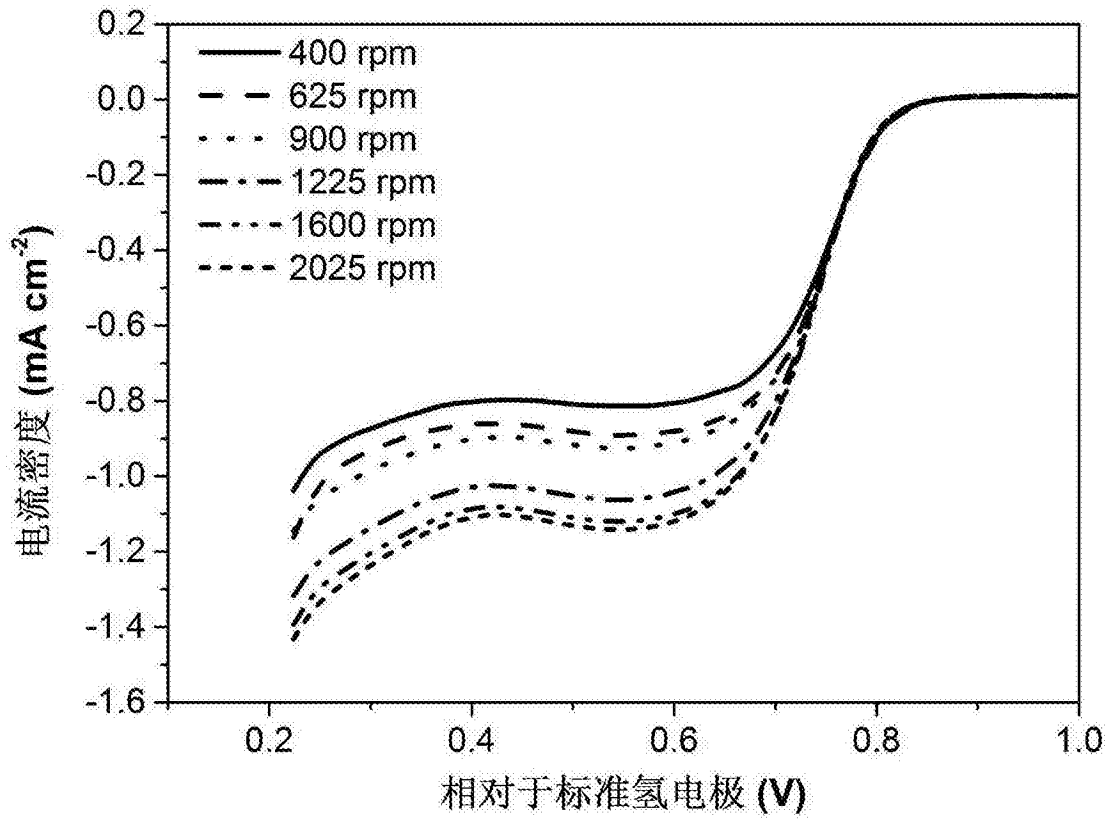


图6