



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110354876 B

(45) 授权公告日 2022.05.20

(21) 申请号 201910656815.8  
 (22) 申请日 2019.07.19  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110354876 A  
 (43) 申请公布日 2019.10.22  
 (73) 专利权人 南京理工大学  
 地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号  
 (72) 发明人 郝青丽 何斌 雷武 夏锡锋  
 丹尼尔·曼德勒  
 (74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心  
 32203  
 专利代理师 赵毅  
 (51) Int. Cl.  
 B01J 27/185 (2006.01)  
 C25B 11/091 (2021.01)  
 C25B 1/04 (2021.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 109999861 A, 2019.07.12

CN 108091875 A, 2018.05.29  
 CN 109243852 A, 2019.01.18  
 CN 109985648 A, 2019.07.09  
 CN 109647458 A, 2019.04.19  
 CN 109437338 A, 2019.03.08  
 CN 105951123 A, 2016.09.21  
 CN 108133832 A, 2018.06.08  
 Yanna Guo et al..Hollow Porous  
 Heterometallic Phosphide Nanocubes for  
 Enhanced Electrochemical Water Splitting.  
 《Small》.2018,第14卷第1802442-1802449页.  
 HyukSu Han et al..Electronically  
 Double-Layered Metal Boride Hollow  
 Nanoprism as an Excellent and Robust  
 Water Oxidation Electrocatalysts.《Adv.  
 Energy Mater.》.2019,第9卷第1803799-  
 1803809页.

审查员 郑夏蓉

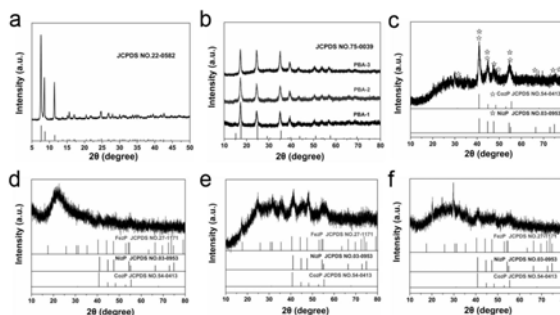
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的制备方法。该方法是:以醋酸镍、醋酸钴和聚乙烯吡咯烷酮为反应原料,乙醇为反应溶剂制备镍钴前驱体,再用镍钴前驱体做为模板,加入铁氰化钾,以乙醇和水做为反应溶剂,通过室温搅拌制备出空心普鲁士蓝类似物;以次亚磷酸钠作为磷源,将PBA在管式炉中低温磷化可以制备得到的空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合材料。本发明制备的空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的方法具有可重复性高,且制备过程简单高效等优点,在电催化析氧反应中具有优越的催化活性和稳定性。



1. 一种空心 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ 纳米复合电催化剂的制备方法,其特征在于,该方法为:首先采用冷凝回流的方法,将醋酸镍、醋酸钴和聚乙烯吡咯烷酮为反应原料,乙醇做为反应溶剂制备前驱体;再用前驱体做为模板,加入铁氰化钾,以乙醇和水做为反应溶剂,通过室温搅拌制备出空心普鲁士蓝类似物纳米方块;以次亚磷酸钠作为磷源,将空心普鲁士蓝类似物纳米方块在中低温磷化制备得到空心 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ 纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,镍钴前驱体的制备方法如下:

采用无机盐醋酸镍、醋酸钴和聚乙烯吡咯烷酮,以乙醇为溶剂,分别配成摩尔浓度为 $0.001\sim 0.02\text{M}$ 的醋酸镍,摩尔浓度为 $0.001\sim 0.02\text{M}$ 的醋酸钴,再经分散形成均一的溶液,搅拌 $30\text{min}$ ,将上述混合溶液转移至容器中,通过冷凝回流反应,在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 下,反应 $2\sim 6\text{h}$ ,待自然冷却至室温后,用去离子水无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到镍钴前驱体纳米方块。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,醋酸钴与醋酸镍的摩尔比为1比2。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,空心PBA的制备方法具体为:

将镍钴前驱体溶解于乙醇中分散超声,取铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )溶解于乙醇和水中分散超声,将铁氰化钾溶液倒入镍钴前驱体溶液中,室温搅拌 $5\sim 30\text{min}$ ,用去离子水和无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到目标产物空心PBA纳米方块。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,乙醇与水的体积比为1:1。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,空心 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ 纳米复合材料具体步骤如下:

以次亚磷酸钠作为磷源,将PBA在管式炉中低温磷化,反应温度为 $250\sim 350^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,即得到目标产物空心 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ 纳米复合材料。

## 一种空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料、电催化剂的制备技术及应用领域,具体一种空心 Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 电催化析氧反应(oxygen evolution reaction,OER),在能源转化及储存方面起着重要作用,对于OER反应来说最大的瓶颈就是其动力学过程缓慢,常用贵金属Ru基、Ir 基作为催化剂。然而,贵金属基催化剂的稀缺性、高成本、选择性低大大限制了它们的广泛应用。因此,开发一种代替贵金属的电催化剂是该领域的研究重点。为了找到低成本、高化学稳定性且性能优异可以代替传统贵金属催化剂的理想OER催化剂,过渡金属氮化物、硫化物、氧化物、磷化物等非贵金属催化剂逐渐进入人们视野。在这些催化剂中,过渡磷化物(Ni<sub>2</sub>P、CoP、Co<sub>2</sub>P、Cu<sub>3</sub>P、FeP等)其基本构筑单位为各向同性的晶体结构,结构易暴露更高的活性位点,因此具有较好的电化学电导率以及化学稳定性。专利(CN 106552654 A)公开报道了一种碳包覆过渡金属Co<sub>2</sub>P纳米颗粒作为电催化析氧电极材料,在1M KOH碱性条件下,在10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下过电势为320mV,塔菲尔斜率为70mV/dec。其电催化析氧性能较差,且并未给出稳定性数据。文献(Adv.Funct. Mater.2018,28,1706008)公开了利用氧化亚铜作为模板转化及后修饰得到空心的 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>1.4</sub>P纳米方块,相对于单一金属磷化物,双金属磷化物发挥不同金属的协同效应,改变催化剂的电子结构,提供更高的活性位点来提高电催化析氧性能。以玻碳作为工作电极,在10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下过电势为300mV,并对催化剂进行10小时的循环稳定性的测试。但是其合成过程复杂,产量较低,并且电催化析氧性能一般。

### 发明内容

[0003] 本发明目的是提供了一种合成过程简单、低成本、重复性好的空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的制备方法。

[0004] 本发明提供了如下的技术方案:

[0005] 一种空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合电催化剂的制备方法,首先采用溶剂热的方法,醋酸镍(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)、醋酸钴(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为反应原料,乙醇做为反应溶剂制备前驱体,再用前驱体做为模板,加入铁氰化钾(K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]),以乙醇和水做为反应溶剂,通过室温搅拌制备出空心普鲁士蓝类似物(PBA)。以次亚磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)作为磷源,将PBA在管式炉中低温磷化可以制备得到的空心Ni<sub>2</sub>P/Co<sub>2</sub>P/Fe<sub>2</sub>P纳米复合材料。

[0006] 该方法包括以下具体步骤:

[0007] (1) 镍钴前驱体的制备方法

[0008] 采用无机盐醋酸镍(Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)、醋酸钴(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP),采用乙醇为溶剂,分别配成醋酸镍(Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)摩尔浓度为0.001~0.02M,醋酸钴(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)摩尔浓度为0.001~0.02M,经超声分散形成均一的溶液,再搅拌30分钟,然后

将上述混和溶液转移至圆底烧瓶中,通过冷凝回流反应,经80~120℃,反应2~6个小时,待自然冷却至室温后,用去离子水无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到镍钴前驱体纳米方块。

[0009] (2) 空心PBA的制备方法

[0010] 取镍钴前驱体溶解于5ml的乙醇中分散超声,再取铁氰化钾( $K_3[Fe(CN)_6]$ )溶解于乙醇和水中分散超声,将铁氰化钾( $K_3[Fe(CN)_6]$ )溶液倒入镍钴前驱体溶液中,室温搅拌5~30min,用去离子水和无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到目标产物空心PBA 纳米方块。

[0011] (3) 空心 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ 纳米复合材料的制备

[0012] 以次亚磷酸钠( $NaH_2PO_2$ )作为磷源,将PBA在管式炉中低温磷化,反应温度为 250~350℃,升温速率为1~5℃/min,即得到目标产物空心 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ 纳米复合材料。

[0013] 进一步的,空心PBA的制备中,乙醇与水的体积比为1:1。

[0014] 本发明相对于现有技术相比具有显著的优点:1、本发明所提供的空心  $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ 纳米复合材料具有合成过程简单,易控制,重复性高的优点;2本发明合成的空心结构具备低密度、形貌均一、并具备高的电催化性能以及稳定性。三金属之间的协同作用降低了电荷的转移内阻,提高了电子传输能力进而提高了催化剂的反应活性;3、本发明拓展了金属有机框架材料在电解水制氢制氧的开发领域的应用。

## 附图说明

[0015] 图1为实施例1-3中所制备的产物的XRD图谱(a,b,c,d,e和f分别对应着实施例1,2和3所得样品的XRD图谱,a为镍钴前驱体的XRD,b PBA-1,PBA-2,PBA-3 的XRD图,c为 $Co_2P$ 和 $Ni_2P$ 的XRD图,d为 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -1的XRD图,e为 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -2的XRD图图f为 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -3的XRD图)。

[0016] 图2为实施例1-3中所制备的产物的SEM和TEM图谱(a,b,c,d,e和f分别对应着实施例1,2和3所得样品的SEM和TEM图谱a,b为镍钴前驱体的SEM和TEM 图,c,d为PBA的SEM和TEM图,e,f为 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -2的SEM和TEM图)。

[0017] 图3为实施例2中制备的 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -2的XPS图谱。

[0018] 图4为实施例2中制备的 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -2的EDS图谱。

[0019] 图5为实施例1-3中制备的样品与商业化 $RuO_2$ 在1M KOH溶液中对比的OER曲线。

[0020] 图6为实施例2中制备的 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ -2稳定性曲线图。

## 具体实施方式

[0021] 下面通过实施例对本发明的一种空心 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P$ 纳米复合电催化剂制备方法上做进一步详细说明,但不限于这些实施例。

[0022] 实施例1

[0023] (1) 称取0.86g醋酸镍( $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ),0.43g醋酸钴( $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ )和3g聚乙烯吡咯烷酮(PVP),溶解在200ml乙醇中,经超声分散形成均一的溶液,再搅拌30分钟,然后将上述混和溶液转移至圆底烧瓶中,通过冷凝回流反应,经85℃,反应4个小时,待自然冷却至室温后,用去离子水无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到镍前驱体纳米方块。

[0024] (2) 取40mg的镍钴前驱体溶解于5ml的乙醇中分散超声,再取30mg的铁氰化钾( $K_3[Fe(CN)_6]$ )溶于20ml乙醇和20ml水中,经超声分散后将含 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液倒入镍钴前驱体中。在室温下,反应10分钟,用去离子水和无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到目标产物PBA-1。

[0025] (3) 取次亚磷酸钠( $NaH_2PO_2$ ) 400mg置于管式炉的上游侧,将镍钴前驱体(20mg)置于管式炉的下游,通入氮气保护,应温度为 $300^\circ C$ ,升温速率为 $2^\circ C/min$ ,即得到目标产物 $Ni_2P/Co_2P$ 。

[0026] (4) 取次亚磷酸钠( $NaH_2PO_2$ ) 400mg置于管式炉的上游侧,将PBA-1(20mg)置于管式炉的下游,通入氮气保护,应温度为 $300^\circ C$ ,升温速率为 $2^\circ C/min$ ,即得到目标产物 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P-1$ 。

[0027] 对于本实例中XRD测试结果表明:如图1a,b,c和d中所示,图1a中即得到镍钴的羧基乙酸化合物前驱体XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:22-0582相一致。图1b中即得到PBA-1的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:75-0039相一致。图2c中即得到 $Ni_2P/Co_2P$ 的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:03-0953,54-0413相一致。图1d中即得到 $Ni_2P/Co_2P$ 的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:03-0953,54-0413,27-1171相一致。

[0028] 对于本实施例中制备的镍钴前驱体作场发射扫描电镜分析和透射电子显微镜分析,得到的电镜照片如图2a和图2b所示,可以看出产物呈方块,形貌尺寸均匀并且为实心结构。本实施例制备的镍钴前驱体的长度范围为 $1\sim 1.2\mu m$ ,宽度范围为 $450\sim 550nm$ 。

[0029] 对于本实施例中所制备的产物进行电解水性能的测试,图5是所制备样品的氧析出(OER)曲线,从图中可以看出, $Ni_2P/Co_2P$ 和 $Ni_2P/Co_2P/FeP-1$ 在 $1M KOH$ 中 $10mA cm^{-2}$ 的过电势分别为360和330mV。商业化的 $RuO_2$ 在 $1M KOH$ 中 $10mA cm^{-2}$ 的过电势为330mV。

[0030] 实施例2

[0031] (1) 称取0.86g醋酸镍( $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ),0.43g醋酸钴( $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ )和3g聚乙烯吡咯烷酮(PVP),溶解在200ml乙醇中,经超声分散形成均一的溶液,再搅拌30分钟,然后将上述混和溶液转移至圆底烧瓶中,通过冷凝回流反应,经 $85^\circ C$ ,反应4个小时,待自然冷却至室温后,用去离子水无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到镍前驱体纳米方块。

[0032] (2) 取40mg的镍钴前驱体溶解于5ml的乙醇中分散超声,再取40mg的铁氰化钾( $K_3[Fe(CN)_6]$ )溶于20ml乙醇和20ml水中,经超声分散后将含 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液倒入镍钴前驱体中。在室温下,反应10分钟,用去离子水和无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到目标产物空心PBA纳米方块。

[0033] (3) 取次亚磷酸钠( $NaH_2PO_2$ ) 400mg置于管式炉的上游侧,将PBA-2(20mg)置于管式炉的下游,通入氮气保护,应温度为 $300^\circ C$ ,升温速率为 $2^\circ C/min$ ,即得到目标产物 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P-2$ 。

[0034] 对于本实施例中XRD测试结果表明:如图1b和图1e中所示,图1b中即得到PBA-2的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:75-0039相一致。图1e中即得到 $Ni_2P/Co_2P/Fe_2P-3$ 的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:03-0953,54-0413,27-1171相一致。

[0035] 对于本实施例中制备的产品作场发射扫描电镜分析和透射电子显微镜分析。从图2c, d可以看出,制备的PBA-2长度范围为1~1.2 $\mu\text{m}$ ,宽度范围为450~550nm,并且显示了非常明显的空心结构。从图2e, f可以看出,制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -2长度范围为1~1.2 $\mu\text{m}$ ,宽度范围为450~550nm,并且显示了非常明显的空心结构。

[0036] 对于本实例中制备的产品进行X射线光电子能谱仪测试。图3是所制备的空心 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -2纳米方块的XPS谱图。EDS谱图(图4)进一步证明了所制备PBA成功磷化,得到 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -2复合材料。

[0037] 对于本实例中所制备的产物进行电解水性能的测试,图5是所制备样品的氧析出(OER)曲线, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -2在1M KOH中10mA  $\text{cm}^{-2}$ 的过电势为294mV。

[0038] 图6是 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -2样品的稳定性测试,在长达12小时的测试中并没有明显的衰减。

[0039] 实施例3

[0040] (1)称取0.86g醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),0.43g醋酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和3g聚乙烯吡咯烷酮(PVP),溶解在200ml乙醇中,经超声分散形成均一的溶液,再搅拌30分钟,然后将上述混和溶液转移至圆底烧瓶中,通过冷凝回流反应,经85 $^\circ\text{C}$ ,反应4个小时,待自然冷却至室温后,用去离子水无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到镍前驱体纳米方块。

[0041] (2)取40mg的镍钴前驱体溶解于5ml的乙醇中分散超声,再取50mg的铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )溶于20ml乙醇和20ml水中,经超声分散后将含 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液倒入镍钴前驱体中。在室温下,反应10分钟,用去离子水和无水乙醇洗涤样品,干燥沉淀物,即得到目标产物空心PBA纳米方块。

[0042] (3)取次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )400mg置于管式炉的上游侧,将PBA-3(20mg)置于管式炉的下游,通入氮气保护,应温度为300 $^\circ\text{C}$ ,升温速率为2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,即得到目标产物 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -3。

[0043] 对于本实施例中XRD测试结果表明:如图1b和图1f中所示,图1b中即得到PBA-3的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:75-0039相一致。图1f中即得到 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -3的XRD衍射图,与国际标准粉末XRD衍射片中的JCPDS:03-0953,54-0413,27-1171相一致。

[0044] 对于本实例中所制备的产物进行电解水性能的测试,图5是所制备样品的氧析出(OER)曲线, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ -3在1M KOH中10mA  $\text{cm}^{-2}$ 的过电势为320mV。

[0045] 上述结果表明,采用本发明方法所制备得到的空心 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}$ 纳米方块,具备较高的电催化析氧性能以及稳定性,对于金属磷化物在电解水的开发领域及研究方向起到了一定的指导和推动作用。

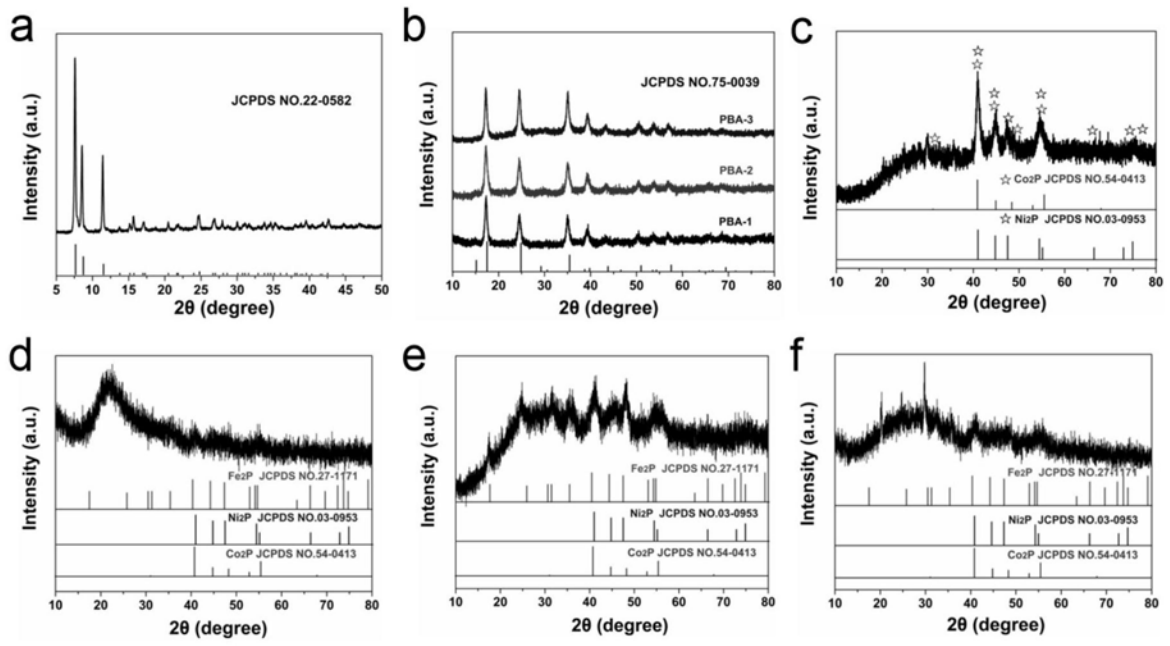


图1

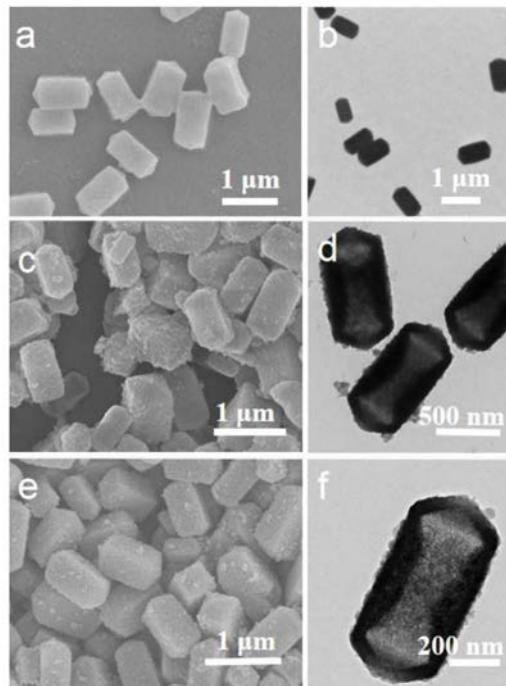


图2

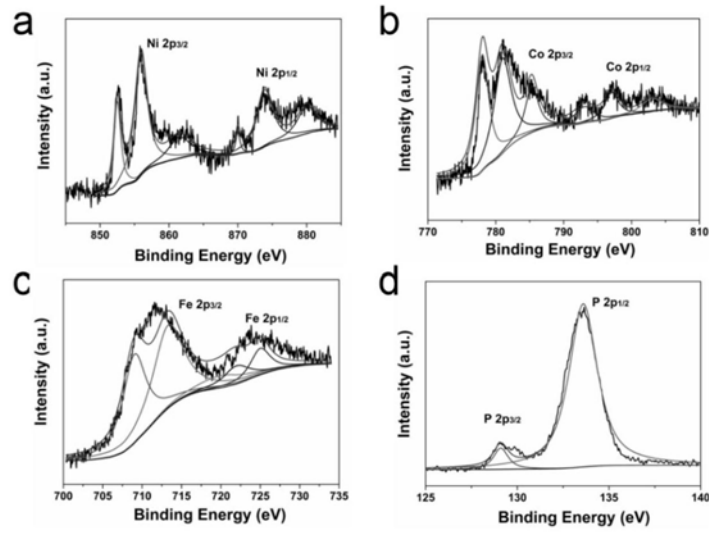


图3

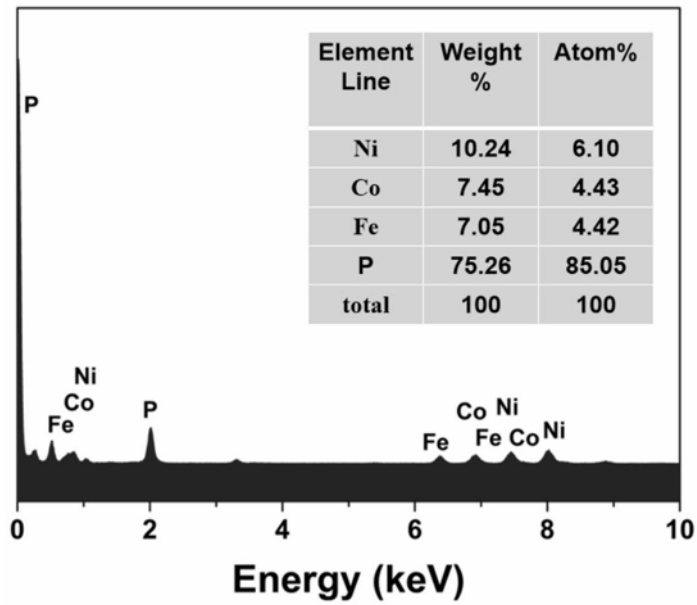


图4



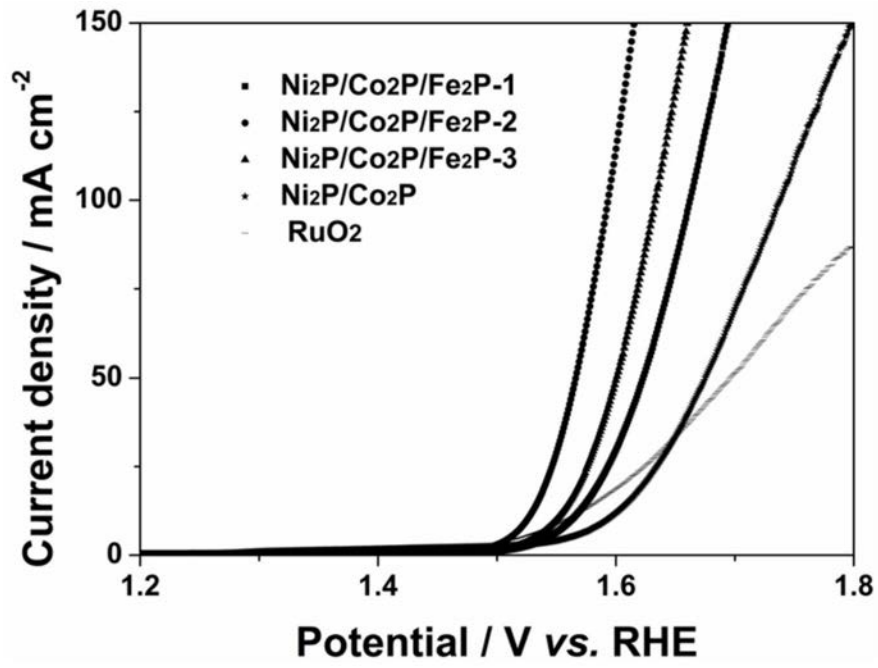


图5

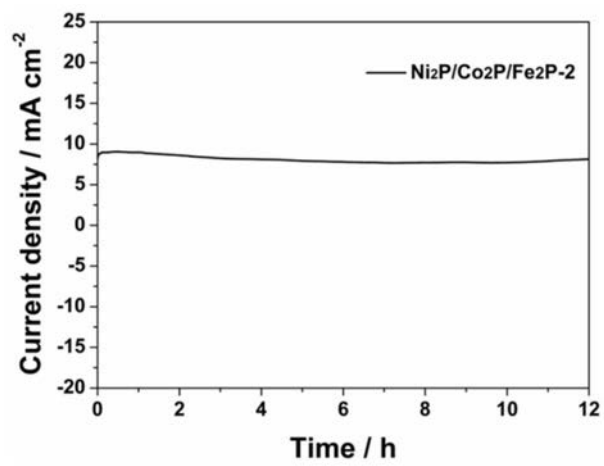


图6