



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114941156 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 09

(21) 申请号 202210526726.3

C01B 25/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.16

G23C 18/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 赵小明

申请公布号 CN 114941156 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(73) 专利权人 深圳大学

地址 518060 广东省深圳市南山区南海大道3688号

(72) 发明人 符显珠 郭学贤 张岩 骆静利

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事

务所(普通合伙) 44268

专利代理师 徐凯凯

(51) Int. Cl.

G25B 11/091 (2021.01)

G25B 1/04 (2021.01)

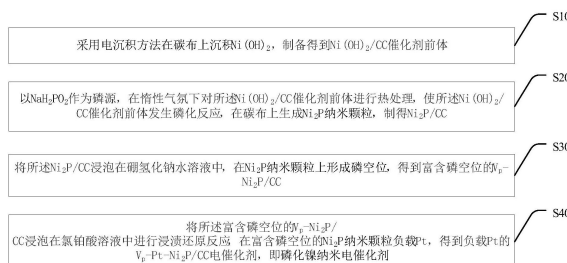
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

一种磷化镍纳米电催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种磷化镍纳米电催化剂及其制备方法,其中,制备方法包括步骤:以NaH2PO2作为磷源,在惰性气氛下对Ni(OH)2/CC催化剂前体进行热处理,使所述Ni(OH)2/CC催化剂前体发生磷化反应,制得Ni2P/CC;将Ni2P/CC浸泡在硼氢化钠水溶液中,得到富含磷空位的Vp-Ni2P/CC;将富含磷空位的Vp-Ni2P/CC浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应得到负载Pt的Vp-Pt-Ni2P/CC电催化剂。本发明有效地解决了MOR电催化剂当前所面临的的贵金属载量高、催化剂稳定性差、产物选择性差等问题。为MOR电催化剂的开发和贵金属催化剂的设计提供了全新的设计思路和理念。



1. 一种磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其特征在于,包括步骤:

采用电沉积方法在碳布上沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,制备得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体;

以 NaH_2PO_2 作为磷源,在惰性气氛下对所述 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体进行热处理,使所述 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体发生磷化反应,在碳布上生成 Ni_2P 纳米颗粒,制得 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$;

将所述 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在硼氢化钠水溶液中,在 Ni_2P 纳米颗粒上形成磷空位,得到富含磷空位的 $\text{V}_p\text{-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$;

将所述富含磷空位的 $\text{V}_p\text{-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应,在富含磷空位的 Ni_2P 纳米颗粒负载Pt,得到负载Pt的 $\text{V}_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 电催化剂,即磷化镍纳米电催化剂;

所述采用电沉积方法在碳布上沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,制备得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体的步骤包括:

将碳布浸泡于硝酸水溶液中,用去离子水冲洗直至pH为7;

再将碳布置于马弗炉中在空气氛围下加热至300-400℃,并保持2-4h;最后用高纯水将所述碳布洗净,置于烘箱中烘干;

配置 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,使用碳布作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,在-1Vvs.SCE电位下进行电沉积,制得 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体。

2. 根据权利要求1所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其特征在于,以 NaH_2PO_2 作为磷源,在惰性气氛下对所述 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体进行热处理的步骤中,热处理温度为300-400℃,热处理时间为1-3h;升温速度为1-3℃ min^{-1} 。

3. 根据权利要求1所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其特征在于,将所述 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在硼氢化钠水溶液的步骤中,浸泡时间为4-8min,所述硼氢化钠水溶液的浓度为0.05-0.1M。

4. 根据权利要求1所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其特征在于,将所述富含磷空位的 $\text{V}_p\text{-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应的步骤中,浸泡时间为30min-2h,所述氯铂酸溶液的浓度为0.5-1mM。

5. 一种磷化镍纳米电催化剂,其特征在于,采用权利要求1-4任一所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法制得。

一种磷化镍纳米电催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电催化剂技术领域,尤其涉及一种磷化镍纳米电催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着能源危机和环境污染的日益严重,氢能因其能量密度高,燃烧产物无污染,易于获得等原因被认为是最受瞩目的能源载体之一。在制氢气的诸多方法中,电解水制氢气一直是人们研究的热点。电解水反应由析氢反应(HER)和析氧反应(OER)两个半反应组成,其中OER反应需要较高的过电位(1.23V vs. HER)成为决定电解水的关键,也因此阻碍了电解水制氢气的发展和应用。近年,研究人员在降低阳极侧反应电位方面作出了许多努力,如使用小分子有机物氧化与OER发生竞争进而降低阳极反应电位;开发贵金属电催化剂从而达到更好的电催化效果等等。目前较高的过电位、贵金属的加入致使催化成本陡增、贵金属催化剂稳定性差等问题仍困扰着研究人员。

[0003] 为了降低阳极反应的电位,采用小分子有机物的氧化反应取代OER正被人们所瞩目并且已经成为一种非常有前途降低电解水能耗的策略。常见的被用于氧化反应的有机物有醇类(甲醇、乙醇)、尿素、胺类、糠醛等。该类反应底物的共同特点是基于有机小分子物质,相比于OER反应有着更好的动力学表现,从而降低阳极电位。另外,利用小分子有机物的氧化反应取代OER反应还有其他的优势比如减小了电解水产生的 O_2 和 H_2 混合而发生爆炸的风险等。但是在众多的反应底物中,甲醇因其是结构最简单的醇类,且可以通过生物或化学工业大量合成而备受瞩目。甲醇氧化反应(MOR)一方面由于甲醇良好的溶解性致使其具有很快速的动力学,使得MOR可以很好的与OER发生竞争并优先反应。另一方面在甲醇氧化的众多产物中,甲酸或甲酸盐具有一定的经济价值,因此MOR成为OER的理想取代反应。研究显示Pt对于MOR具有非常优秀的电催化性能,但是其依然需要面对Pt成本高、容易被反应中的CO吸附而失活、氧化产物为温室污染物 CO_2 等问题。为提高Pt催化剂的催化活性科研人员做出了巨大的努力,最近由P. Deng, et al. 的研究表明应用简单的solvothermal方法合成三元 Pt_3Bi_3Zn NPLs电催化剂,该催化剂应用于MOR过程中其质量活性可以达到 $3.29 A mg^{-1}_{Pt}$ 。另外,L. Yan, et al. 在 $Ni(OH)_2$ 纳米片上,以Pt为载体合成Pt/ $Ni(OH)_2$ /氮掺杂石墨烯催化剂。该催化剂具有多维多孔的设计结构,丰富的羟基化合物,因此可以促进中间体CO的氧化,在推动MOR进行的同时,也使催化剂减少CO吸附中毒的可能。在MOR催化方面该催化剂的质量活性可以达到 $2.99 A mg^{-1}_{Pt}$ 。这些研究虽然在提高MOR催化性能和降低Pt载量上都有了很大进步,但是在产物选择性、进一步降低Pt载量、优化催化剂结构等方面依然有很大的提升空间。

[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种磷化镍纳米电催化剂及其

制备方法,旨在解决现有磷化镍电催化剂的贵金属载量高、催化剂稳定性差以及产物选择性差的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其中,包括步骤:

[0008] 采用电沉积方法在碳布上沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,制备得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体;

[0009] 以 NaH_2PO_2 作为磷源,在惰性气氛下对所述 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体进行热处理,使所述 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体发生磷化反应,在碳布上生成 Ni_2P 纳米颗粒,制得 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$;

[0010] 将所述 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在硼氢化钠水溶液中,在 Ni_2P 纳米颗粒上形成磷空位,得到富含磷空位的 $\text{V}_p\text{-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$;

[0011] 将所述富含磷空位的 $\text{V}_p\text{-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应,在富含磷空位的 Ni_2P 纳米颗粒负载Pt,得到负载Pt的 $\text{V}_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 电催化剂,即磷化镍纳米电催化剂。

[0012] 所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其中,采用电沉积方法在碳布上沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,制备得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体的步骤包括:

[0013] 将碳布浸泡于硝酸水溶液中,用去离子水冲洗直至pH为7;

[0014] 再将碳布置于马弗炉中在空气氛围下加热至300-400 $^\circ\text{C}$,并保持2-4h;最后用高纯水将所述碳布洗净,置于烘箱中烘干;

[0015] 配置 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,使用碳布作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,在-1V(vs.SCE)电位下进行电沉积,制得 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体。

[0016] 所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其中,以 NaH_2PO_2 作为磷源,在惰性气氛下对所述 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 催化剂前体进行热处理的步骤中,热处理温度为300-400 $^\circ\text{C}$,热处理时间为1-3h;升温速度为1-3 $^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 。

[0017] 所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其中,将所述 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在硼氢化钠水溶液的步骤中,浸泡时间为4-8min,所述硼氢化钠水溶液的浓度为0.05-0.1M。

[0018] 所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法,其中,将所述富含磷空位的 $\text{V}_p\text{-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应的步骤中,浸泡时间为30min-2h,所述氯铂酸溶液的浓度为0.5-1mM。

[0019] 一种磷化镍纳米电催化剂,其中,采用本发明所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法制得。

[0020] 有益效果:本发明提供了一种以碳布为载体利用磷空位引入贵金属Pt的 $\text{V}_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 纳米电催化剂,该纳米电催化剂不但表现出优异的OER性能,而且也可以在极低的电位下进行甲醇氧化反应(MOR)。在催化MOR反应时当电流密度为50 mA cm^{-2} ,其电位仅为0.72V(vs.RHE)。相比于相同电流密度下的OER反应,MOR负移931mV,节约能源可达到40~55%。同时值得注意的是该纳米电催化剂的Pt载量仅为12.97 $\mu\text{g cm}^{-2}$,由于与磷空位和 Ni_2P 的协同作用,使其不但可以具有优秀的电催化性能同时还可以在长时间MOR反应时避免被CO吸附毒化。为应用于MOR反应的贵金属Pt催化剂的开发提供新的思路。

附图说明

[0021] 图1为一种磷化镍纳米电催化剂的制备方法流程图。

[0022] 图2为本发明磷化镍纳米电催化剂制备原理图。

[0023] 图3为本发明制得的 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 纳米电催化剂的特征结构图,其中a为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 在500nm标尺下的SEM图像,b为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 在150nm标尺下的SEM图像;c为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 的XRD谱图;d为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 的HRTEM图像;e为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 的HRTEM图像对应的SAED模式;f为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 对应的元素映射图像。

[0024] 图4为本发明制得的 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 纳米电催化剂的XPS表征结果图,其中,a为Ni 2p的XPS高分辨率光谱;b为P2p的XPS高分辨率光谱;c为Pt 4f的XPS高分辨率光谱;d为不同电催化剂的电子顺磁共振(EPR)模式;e为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 纳米电催化剂的拉曼光谱。F为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 纳米电催化剂的EXAFS谱。

[0025] 图5为本发明制得的 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 纳米电催化剂的电催化性能结果图,其中,a为1M KOH中不同电催化OER的阳极LSV曲线和Tafel斜率;b为50和100mA cm^{-2} 电位;c为不同电催化的Tafel斜率,d为与以前报道的OER催化剂的性能比较图。

[0026] 图6为本发明制得的 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 纳米电催化剂与对比例1中制得的NV-Pt-Ni₂P/CC催化剂催化活性对比结果图,其中,a为不同催化剂对MOR的极化曲线图;b为不同催化剂对OER的极化曲线图;c为不同催化剂电催化作用的EIS光谱图;d为不同催化剂电催化的峰值电流和电阻的比较图。

[0027] 图7中a为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}||V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}$ 双电极电解槽的极化曲线比较图;b为HER&MOR在不同电流密度下节省的能耗图;c为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}$ 电池|| $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P}$ 电池在1m KOH和2m甲醇中稳定性试验的i-t曲线图;d为 $V_p\text{-Pt-Ni}_2\text{P/CC}$ 在电池电压为1.50V时,IC测得甲酸酯与阳极电荷的函数关系的色谱曲线图;e为阴极气相色谱法测得的氢色谱曲线图;f为甲酸和H₂的法拉第效率计算结果图。

[0028] 图8中a为Pt、NV-Pt-Ni₂P、V_p-Ni₂P和V_p-Pt-Ni₂P表面位的Pt 5d和Ni 3d态;b为MeOH在不同表面氧化成HCOOH的自由能分布图;c为MeOH在不同表面氧化成CO的自由能分布图;d为MeOH在不同表面氧化成CO₂的自由能分布图;e为HCOOH与表面之间的电荷密度差映射,绿色和红色等值面分别代表负电荷和正电荷,电荷密度等值面设置为0.001 e Å⁻³。

具体实施方式

[0029] 本发明提供一种磷化镍纳米电催化剂及其制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0030] 请参阅图1,图1为本发明提供的一种磷化镍纳米电催化剂的制备方法流程图,如图所示,其包括步骤:

[0031] S10、采用电沉积方法在碳布上沉积Ni(OH)₂,制备得到Ni(OH)₂/CC催化剂前体;

[0032] S20、以NaH₂PO₂作为磷源,在惰性气氛下对所述Ni(OH)₂/CC催化剂前体进行热处理,使所述Ni(OH)₂/CC催化剂前体发生磷化反应,在碳布上生成Ni₂P纳米颗粒,制得Ni₂P/CC;

[0033] S30、将所述Ni₂P/CC浸泡在硼氢化钠水溶液中,在Ni₂P纳米颗粒上形成磷空位,得到富含磷空位的V_p-Ni₂P/CC;

[0034] S40、将所述富含磷空位的V_p-Ni₂P/CC浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应,在

富含磷空位的Ni₂P纳米颗粒负载Pt,得到负载Pt的V_p-Pt-Ni₂P/CC电催化剂,即磷化镍纳米电催化剂。

[0035] 具体来讲,如图2所示,本发明富含磷空位的V_p-Pt-NixP/CC电催化剂制备过程主要分为4个步骤:首先,利用电沉积方法在碳布上沉积Ni(OH)₂,制备得到Ni(OH)₂/CC催化剂前体,之后使用NaH₂PO₂作为磷源,磷化合成Ni₂P/CC;为了得到足够的磷空位,使用硼氢化钠水溶液浸泡Ni₂P/CC;最后,在室温下将富含磷空位的V_p-Ni₂P/CC浸泡于氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应以获得低负载Pt的V_p-Pt-Ni₂P/CC电催化剂。这种特殊的结构使得该电催化剂保持了过渡金属优秀的导电性,同时由于P的加入大大增强了其结构的稳定性,最后由于Pt以极少量的形式镶嵌于磷空位之中,使得该催化剂可以在低载量Pt的情况下在低电位发生催化反应。

[0036] 本发明通过研究发现,缺陷中常见的空位对于Pt在MOR反应中的CO毒化改善同样有不容忽视的作用。磷空位能够产生新的电子状态和有源结构,可以有效的提高电导率和表面活性。因此磷空位是调节促进磷化物电催化剂的有效方法。本发明首次提出通过磷空位引入贵金属元素Pt作为MOR电催化剂开发的设计思路,制得V_p-Pt-Ni₂P/CC纳米电催化剂,本发明采用磷空位为重要的表面缺陷调节手段,利用磷空位设计引入极少量Pt作为MOR反应活性位点,Pt载量仅为12.97μg cm⁻²,且与催化剂基底物质Ni₂P进行协同作用使其可以在低电位下(0.6V vs. RHE)发生高效的MOR,Pt的质量活性可以达到9.16A mg⁻¹_{Pt},不但使Pt保持优秀的MOR催化性能,通过化学计算表明同时利用磷空位独特的缺陷结构和电子结构有效的降低了Pt对于MOR反应中间体CO的吸附性,在6h稳定性实验中本催化剂V_p-Pt-Ni₂P/CC电流密度没有出现明显衰减。对反应产物进行分析,结果表明该催化剂可以在HER产H₂的同时MOR生成具有高附加价值的甲酸盐,且生成二者的法拉第效率接近100%,同时没有将其氧化成为CO₂,确保反应的绿色无污染,使得反应整体的价值得到提升。本发明有效的解决了MOR电催化剂当前所面临的的贵金属载量高、催化剂稳定性差、产物选择性差等问题。为MOR电催化剂的开发和贵金属催化剂的设计提供了全新的设计思路和理念。

[0037] 在一些实施方式中,采用电沉积方法在碳布上沉积Ni(OH)₂,制备得到Ni(OH)₂/CC催化剂前体的步骤包括:将碳布浸泡于硝酸水溶液中,用去离子水冲洗直至pH为7;再将碳布置于马弗炉中在空气氛围下加热至300-400℃,并保持2-4h;最后用高纯水将所述碳布洗净,置于烘箱中烘干;配置Ni(NO₃)₂溶液,使用碳布作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,在-1V(vs. SCE)电位下进行电沉积,制得Ni(OH)₂/CC催化剂前体。

[0038] 在一些实施方式中,以NaH₂PO₂作为磷源,在惰气氛下对所述Ni(OH)₂/CC催化剂前体进行热处理的步骤中,热处理温度为300-400℃,热处理时间为1-3h;升温速度为1-3℃ min⁻¹。

[0039] 在一些实施方式中,将所述Ni₂P/CC浸泡在硼氢化钠水溶液的步骤中,浸泡时间为4-8min,所述硼氢化钠水溶液的浓度为0.05-0.1M。

[0040] 在一些实施方式中,将所述富含磷空位的V_p-Ni₂P/CC浸泡在氯铂酸溶液中进行浸渍还原反应的步骤中,浸泡时间为30min-2h,所述氯铂酸溶液的浓度为0.5-1mM。

[0041] 在一些实施方式中,还提供一种磷化镍纳米电催化剂,其中,采用本发明所述磷化镍纳米电催化剂的制备方法制得。

[0042] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的解释说明:

[0043] 实施例1

[0044] 1、将碳布(1cm*1.5cm)浸泡于1M硝酸水溶液中12h,用去离子水(DIW)冲洗直至pH为7。再将碳布置于马弗炉中空气氛围下350℃,3h。最后用DIW(超纯水)洗净,置于烘箱中烘干,备用;

[0045] 2、配置0.1M Ni(NO₃)₂溶液,使用碳布作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极Saturated Calomel Electrode (SCE)作为参比电极,在-1V(vs.SCE)电位下进行电沉积electrodeposition100 s。使用DIW充分清洗,置于60℃烘箱烘干,制得Ni(OH)₂/CC催化剂前体;

[0046] 3、将制备好的Ni(OH)₂/CC置于陶瓷舟中,称取0.5g NaH₂P₂O₇作为磷源,在管式炉中氮气保护下进行磷化反应。升温速度2℃min⁻¹,350℃下反应2h。待冷却至室温后使用DIW冲去表面附着的杂质,置于烘箱中烘干,制得Ni₂P/CC;

[0047] 4、为得到富含磷空位Phosphorus Vacancies (V_p)的Ni₂P纳米颗粒,将Ni₂P/CC用0.1M NaBH₄水溶液处理5min,处理后迅速用DIW进行清洗干净,得到富含磷空位的V_p-Ni₂P/CC;

[0048] 5、将制备好的V_p-Ni₂P/CC置于浓度为0.75mM的氯铂酸水溶液中,充分浸泡1h。取出后用DIW洗净,置于烘箱中烘干,最终得到V_p-Pt-Ni₂P/CC电催化剂。

[0049] 对比例1

[0050] 为证明V_p在电催化剂中的重要作用,我们还制备了不具备V_p的电极材料NV-Pt-Ni₂P/CC作为对照。其制备方法为将磷化后的Ni₂P/CC直接置于氯铂酸水溶液中浸泡,最终得到NV-Pt-Ni₂P/CC电极。

[0051] 材料特征测试方法

[0052] 1、使用field emission scanning electron microscopy (FESEM,Hitachi,SU-70)和装配有energy dispersive spectroscopy (EDS)的high-resolution transmission electron microscopy (TEM,JEOL F200)对所制备材料的纳米形貌进行表征。

[0053] 2、材料的表面组成和元素价态由The X-ray photoelectron spectroscopy (Thermo Scientific K-Alpha Nexsa)进行确定。

[0054] 3、使用RENIDHAW invia Raman Microscope对碳元素的D和G binding进行扫描。Electron paramagnetic resonance (EPR)是使用Bruker A300进行检测。Temperature-programmed desorption of hydrogen (H₂-TPR)是由Micrometrics AutoChem II chemisorption analyzer进行测定。Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP MS)是使用Agilent7700s进行检测的。

[0055] 电化学性能测量方法

[0056] 1、电化学测量(OER/HER/MOR)均使用CHI 760E电化学工作站进行检测,Linear sweep voltammetry (LSV)和cyclic voltammetry (CV)的扫描速度均为5mV s⁻¹。OER和MOR测量,使用附载催化剂的CC作为工作电极,面积为1cm²铂片作为对电极,Hg/HgO (RHE)作为参比电极组成完整的三电极体系。此外,HER的测量将对电极更换为石墨电极。

[0057] 产物定量与定性分析方法

[0058] 1、使用Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR,Bruker 400M)对反应的液相产物进行定性分析。使用ion chromatography (IC,Shenghan Chromatography

Technology Co.)对反应的液相产物进行定量分析。使用gas chromatography (GC, FULI Instruments 9720S)对反应的气象产物进行定量和定性分析。

[0059] 结果与讨论:

[0060] 通过SEM对实施例3中制备的 V_p -Pt-Ni₂P/CC电催化剂记得纳米结构进行表征,结果如图3中a和b所示,从图中可以看出,Ni(OH)₂/CC呈明显的纳米颗粒状,颗粒直径约为20-30nm,根据EDS结果显示镍、磷原子呈均匀分散。磷化后可以观察到颗粒明显增多,证明致密的磷化镍颗粒附着在基底表面,如图3中c和d所示。最后通过硼氢化钠处理后可以观察到,催化剂获得更多粗糙的边缘以制造缺陷。在高倍镜下观察,在氯铂酸浸渍还原后的 V_p -Pt-Ni₂P/CC表面均匀的附着这Pt纳米颗粒,如图3中a和b所示。因此磷化不仅可以获得更多的活性位点,提高电子在催化剂间的传递速度,另外由于磷空位的生成,磷原子还能协同镍原子和铂原子获得更高的催化性能。

[0061] 为了进一步研究催化剂的晶体结构,采用XRD对样品进行了表征,结果如图3中c所示,从图中可以清晰的看到样品的所有衍射图都彼此重合,衍射峰出现在30.4°、31.5°、34.6°、36.1°特别是53.0°和54.0°的2θ角可以归因为Ni₂P(PDF:03-0953)。因此,我们可以明确的得出,在催化剂内部Ni和P以Ni₂P两种化合物形式存在。另外,在XRD结果中没有发现明显的Pt吸收,表明Pt以超细的尺寸和载量付再在Ni₂P纳米颗粒上,这一点与ICP所显示的结果12.97μg cm⁻²相吻合。 V_p -Ni₂P/CC的TEM结果中也显示铂均匀的分布在催化剂表面,在纳米颗粒表面可以观察到一些非常微小的Pt团簇(被圈标记),这也再次表明Pt高度分散于缺陷中,如图3中d所示。此外在HRTEM结果中可以看到由Ni₂P由来的0.24nm的晶格间距,和有Pt由来的0.22nm的晶格间距,如图3中e所示。Mapping images结果也再次证明镍、磷和铂元素均匀的分布在整个结构上,如图3中f所示。

[0062] XPS是一种检测材料表面结构的有效手段,为了了解催化剂的电子状态变化,我们进行了XPS表征。结果表明在 V_p -Ni₂P/CC表面Ni、O、P和Pt元素的共存,再次证明贵金属Pt成功嵌入设计的磷空位中。Ni 2p的fine-scanned spectra呈现出两个主要的特征峰,分别为Ni 2p 3/2(856.3eV)和Ni 2p 1/2(874.7eV)。可以分别归属于Ni²⁺(856.1和873.9ev)和Ni³⁺(858.4和876.1eV),如图4中a所示。134.1eV和135.2eV处的两个峰,可以归属于P 2p3/2和P 2p1/2,对应样品中磷化后的Ni₂P,如图4中b所示。值得注意的是,相较于不含有磷空位的催化剂NV-Pt-Ni₂P/CC, V_p -Pt-Ni₂P/CC在132.6eV出现一个特殊的峰,这可能与Ni₂P与Pt间的电子相互作用有关。在Pt的fine-scanned spectra中71.2和74.3处出现的双峰为Pt 4f,通过拟合可以确认为Pt⁰和Pt^{δ+},如图4中c所示。对比发现,富含磷空位的样品 V_p -Pt-Ni₂P/CC向正向发生偏移,说明通过磷空位体系促使Pt与Ni₂P的电子之间发生相互作用,结合能变高。另外在68.9eV处观察到Ni₂P的Ni 3p峰。

[0063] 为进一步证明磷空位的形成与铂离子还原形成缺陷材料的可行性,利用magnetic resonance (EPR)和Raman对材料的进行表征。首先利用EPR对材料进行表征,一般而言具备空位的金属磷化物的未配对电子g=2.08处,且信号强度于空位数量呈正相关。结果显示 V_p -Pt-Ni₂P/CC的g值为2.08,证明催化剂中具有未配对的电子,进而进一步证明磷空位被成功生成,如图4中d所示。另外通过不同样品的对比发现,相较于未经NaBH₄处理的样品NV-Pt-Ni₂P/CC的信号强度更高,证明NaBH₄处理有利于空位的生成。对比 V_p -Ni₂P/CC与 V_p -Pt-Ni₂P/CC的信号强度可以发现,由于Pt原子嵌入磷空位中使得暴露的磷空位数量变少,使得

V_p -Ni₂P/CC的信号强度明显高于 V_p -Pt-Ni₂P/CC,证明了人为制造的磷空位可以成功引导Pt嵌入其中形成新的催化结构。

[0064] Raman光谱中清晰地观察到carbon的D and G bands,分别位于1351和1598cm⁻¹处,如图4中e所示。同时我们注意到,与没有空位的NV-Pt-Ni₂P/CC相比,催化剂 V_p -Pt-Ni₂P/CC的I_D/I_G明显增加,并且D and Gbands均向正向发生偏移,这说明碳原子sp²杂化轨道被部分还原,而此破坏过程促使基底表面有更多的空位生成。 V_p -Pt-Ni₂P/CC中的磷空位的产生能够极大地促进空穴的产生和电子的转移,加速反应过程中电子的传递增强催化剂性能,从而提高OER和HER反应的速率。为了验证 V_p -Pt-Ni₂P/CC的局部原子和电子结构,使用synchrotron extended X-ray absorption fine structure(EXAFS)对不同催化剂进行了分析,如图4中f所示。结果表明虚线区域 V_p -Pt-Ni₂P/CC最靠近低能量区域,因此具有最低的价格态或氧化态,P含量最少可以证明具有最多的磷空位。同时也可以证明由于Pt的诱导,致使Ni的还原价态变高导致Ni-P变得不稳定,进而导致空位变多。

[0065] 为了进一步研究催化剂的电催化性能,以合成电催化剂为工作电极,铂片电极作为对电极,Hg/HgO为参比电极,1.0M KOH溶液中对催化剂的OER电催化性能进行比较。首先图5中a显示磷化、制造磷空位和引入贵金属原子Pt三个不同阶段,催化剂性能逐步得到提升。观察催化剂的LSV曲线可以发现,在1.35~1.45V处有比较明显的金属镍的变价峰,为降低变价峰对对比结果的影响,我们分别选取电流密度为50、100mV cm⁻²所对应的电位进行比较,如图5中b所示。当电流密度为50mA cm⁻²时, V_p -Pt-Ni₂P/CC、NV-Pt-Ni₂P/CC、Ni₂P/CC、Ni(OH)₂/CC的over potential为400、420、433和476mV,而当电流密度增大到100mV cm⁻²时,对应的over potential为509、532、556和633mV,因此我们可以得出,通过磷空位的修饰和低载量Pt的附载,催化剂的OER催化性能得到了显著的提升。为比较催化OER电流增长的速率,我们比较了不同催化剂的塔菲尔斜率,如图5中c所示, V_p -Pt-Ni₂P/CC的塔菲尔斜率仅为24.4mV dec⁻¹,低于NV-Pt-Ni₂P/CC、Ni₂P/CC和Ni(OH)₂/CC的26.3、26.7和38.0mV dec⁻¹。因此可以证明具有磷空位的 V_p -Pt-Ni₂P/CC不但在低电位下可以进行OER,同时还可以保持非常优秀的电流增长速率。通过比较结果可以证明通过磷化、制造空位和导入贵金属元素Pt可以提高催化剂对于OER的催化性能。 V_p -Pt-Ni₂P/CC良好的OER催化性能,得益于Ni₂P活泼的核外电子与磷空位结构的相互作用,促使电子能够在催化剂表面更快的得到传递。同时由于贵金属元素Pt的引入也是催化剂的OER性能得到了明显的改善。

[0066] 与此同时,我们也对比了催化剂对于HER的催化活性。结果显示, V_p -Pt-Ni₂P/CC通过结构的修饰,对于HER反应的催化行能也得到了提升,可以看出磷空位的引入和贵金属原子Pt的掺杂提高了电子在催化剂表面的传输速度,有利于HER反应的进行。

[0067] 最近的一些研究表明,设计引入缺陷有利于增加催化剂的活性位点,提高催化剂性能。为考察催化剂活性位点的变化,我们采用CV曲线对double-layer capacitances(C_{dl})进行评估。结果显示 V_p -Pt-Ni₂P/CC催化剂的C_{dl}=18.97mF cm⁻²是没有修饰的前驱体Ni(OH)₂/CC的3倍,磷化后虽然活性面积有所增多但是仍小于 V_p -Pt-Ni₂P/CC。值得注意的是,没有通过硼氢化钠处理的NV-Pt-Ni₂P/CC催化剂,虽然表面附载了Pt原子一定程度的增加了其活性位点(7.76mF cm⁻²)但远低于 V_p -Pt-Ni₂P/CC催化剂的活性比表面积。因此可以表明,经过硼氢化钠处理生成磷空位后引入Pt原子能够有效的增加催化剂的活性位点,从而更好的发挥其催化性能。因为硼氢化钠的处理使得大量的活性面积被暴露了出来,由此所

产生的可调节的电子结构和改进的反应物吸附能,显著的提升了该催化剂在OER和HER中的催化性能,使其具有更低的过电位和塔菲尔斜率。

[0068] MOR反应作为OER反应的竞争反应,为了降低OER反应的能量壁垒,我们向电解液中加入1M MeOH,对比该催化剂对于MOR反应的催化活性。结果如图6中a所示, V_p -Pt-Ni₂P/CC催化剂在0.8V处有着非常明显的甲醇氧化峰,同时我们观察到NV-Pt-Ni₂P/CC催化剂在相同电位处也具有一个类似的甲醇氧化峰,但是峰值电流仅为 V_p -Pt-Ni₂P/CC的9%。证明磷空位的生成暴露了更多的活性位点,并且由于磷空位和Pt的协同作用,使得在具有相同的附载量基本情况下, V_p -Pt-Ni₂P/CC催化剂表现出更加优异的点催化性能。之后我们比较了MOR和OER的LSV曲线,结果表明在电流密度为50mA cm⁻²时,MOR电位出现了显著的左移,降低了931mV,如图6中b所示。阳极侧氧化电位的降低,都得益于Pt贵金属原子的催化作用,为证明这一点我们利用原位拉曼对反应的活性中间体进行了测定,结果显示随着反应点位的逐渐升高,体系内并没有NiOOH活性中间体生成,因此可以直接证明本催化剂的直接反应位点为Pt。

[0069] 另外,我们对于催化剂的电化学阻抗Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)进行了测定,得到相应的The corresponding Nyquist plots如图6中c所示,与催化动力学(electrocatalytic kinetics)相关的电荷转移电阻(Charge transfer resistance)由高频范围内的半圆表示,电阻越低表示电极与电解质之间的界面处有效的电子转移(efficient electron)越明显。因此,相比之下 V_p -Pt-Ni₂P/CC的电阻仅为2.5Ω,远小于NV-Pt-Ni₂P/CC(213.0Ω)。表明Ni作为催化剂基底有着优良的导电性,磷空位和Pt的修饰形成了更加快速的电子传输结构,使得电子可以在催化剂表面快速移动,形成高效的电子传输结构,使其具有很小的电阻的同时可以产生较大的电流,因此表现出优异的电催化性能,如图6中d所示。

[0070] 由于 V_p -Pt-Ni₂P/CC优异的双工功能催化活性,我们将其应用与双电极体系,阴极HER产生氢气的同时在阳极MOR产生甲酸盐。对比有无添加甲醇的两条LSV曲线(如图7中a所示)可以发现含有甲醇体系的LSV曲线明显发生了负移,当电流密度为50mA cm⁻²时,MOR相较于OER降低了900mV,比较不同电流密度下MOR所节约能耗(如图7中b所示),节能比约为57~40%。这表明在磷空位的连接作用下,Pt与Ni₂P之间相互协同作用,使得MOR催化性能得到大幅提升,极大的降低了阳极反应的过电势。值得注意的是根据以往的经验Pt催化MOR反应容易被中间体CO吸附而中毒失活,为此我们对催化剂的长期稳定性进行了考察。我们使用循环泵以保证反应体系内MeOH的浓度稳定,选取电位0.8V,进行恒电位实验。经过6h长期稳定性实验,其电流密度无明显衰减,如图7中c所示。使用SEM对其稳定性试验后的形貌进行表征,结果显示 V_p -Pt-Ni₂P纳米颗粒形貌完整,没有崩坏脱落的迹象。因此可以表明,通过磷化后催化剂的结构稳定性得到了提升,同时磷空位对于低载量的Pt有着保护作用,避免其在反应中与CO发生吸附而中毒失活。这之后我们采用Ion Chromatography (IC)和GC-MS分别对反应的气相和液相产物进行了定性和定量分析。结果表明,反应产生的液相产物为甲酸盐,其生成的法拉第效率接近100%,如图7中d所示。对反应体系所生成的气相产物进行分析的结果表明,反应体系内唯一的气相产物H₂,反应没有O₂的产生,证明OER反应没有进行,如图7中e所示。同时通过继续算得出H₂生成的法拉第效率接近100%,如图7中f所示。

[0071] 为了了解磷空位调节下Pt在MOR反应中的催化机制,我们根据催化剂的晶型结构

进行了理论计算。计算PDOS结构表明,在Ni₂P中引入P缺陷将负载的Pt纳米颗粒的5d状态转移到比NV-Pt-Ni₂P/CC中Pt 5d更负的区域,如图8中a所示。这种效应可以有效的改善表面Pt活性位点的还原状态。更值得注意的是, V_p -Pt-Ni₂P/CC中的Ni 3d位于过多的负区域,这很容易降低MeOH氧化中Ni原子的电子俘获能力。甲醇成功氧化成HCOOH的自由能曲线表明, V_p -Pt-Ni₂P/CC具有最低的势垒(0.18eV)表明其催化活性较高,如图8中b所示。尤其是HCOOH的生成和解吸步骤是主要的速率决定步骤。HCOOH和 V_p -Pt-Ni₂P/CC表面之间的电荷密度差映射显示出中等的电荷转移,这可以有效的平衡HCOOH的形成和解吸能(Fig.6e and S9)。此外,作为甲醇氧化的两种主要副产物,甲醇过度氧化容易产生CO和CO₂,尤其是生成的CO容易毒害催化剂表面。然而通过计算的能量分布表明, V_p -Pt-Ni₂P/CC可以大大降低CO的解吸能,或进一步将CO转化为游离CO₂分子,如图8中c和d所示。这些特征使 V_p -Pt-Ni₂P/CC对目标HCOOH具有更高的稳定性和选择性。

[0072] 综上所述,本发明成功的合成了一种通过磷空位低附载Pt的Ni₂P纳米颗粒,该催化剂具有非常优秀的HER和MOR双功能催化活性,可以高选择性的将甲醇氧化生成具有更高附加价值的甲酸盐。物理表征表明,该催化剂由直径20-30nm的纳米颗粒组成,作为活性中心的贵金属Pt均匀的分散在其表面。 V_p -Pt-Ni₂P催化MOR可在0.72V电位下产生50mA cm⁻²的电流。在HER&MOR双电极体系下, V_p -Pt-Ni₂P可以在1.1V电位下驱动反应产生50mA cm⁻²的电流,在阴极产H₂的同时阳极产生甲酸,且二者的法拉第效率接近100%。结合原位拉曼光谱、EXAFS和DFT计算,明确了 V_p -Pt-Ni₂P将MeOH氧化生成甲酸有着非常低的能垒,且由于 V_p -Pt-Ni₂P独特的结构特点大大的降低了其CO的吸附性,因此在长时间稳定实验后 V_p -Pt-Ni₂P的活性依然保持良好。因此这种由磷空位引入低载量Pt的设计结构不但提高了催化剂的MOR催化性能,同时也很好的解决了Pt催化剂成本高且容易被CO吸附失活等问题,为开发设计碱性条件下工业化MOR电催化剂提供了新的方法。

[0073] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

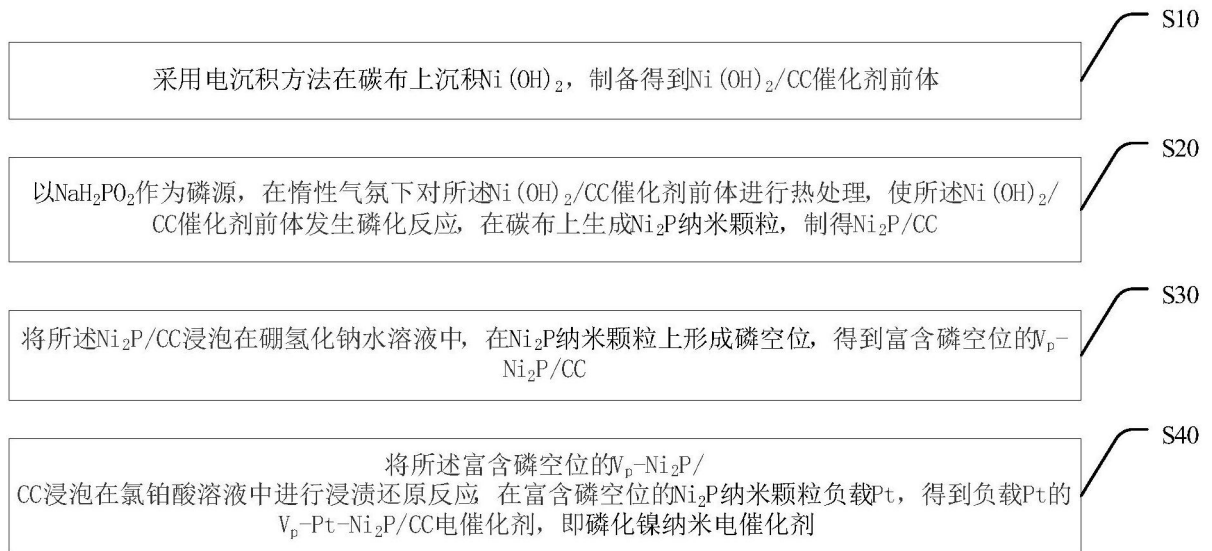


图1

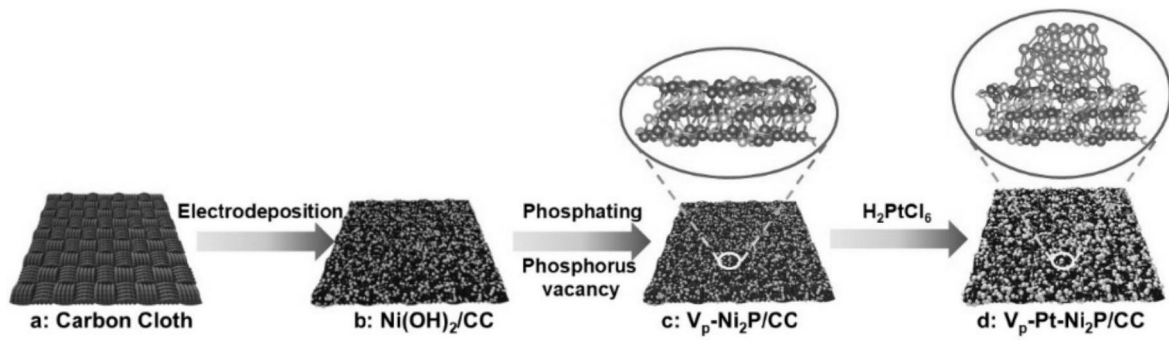


图2

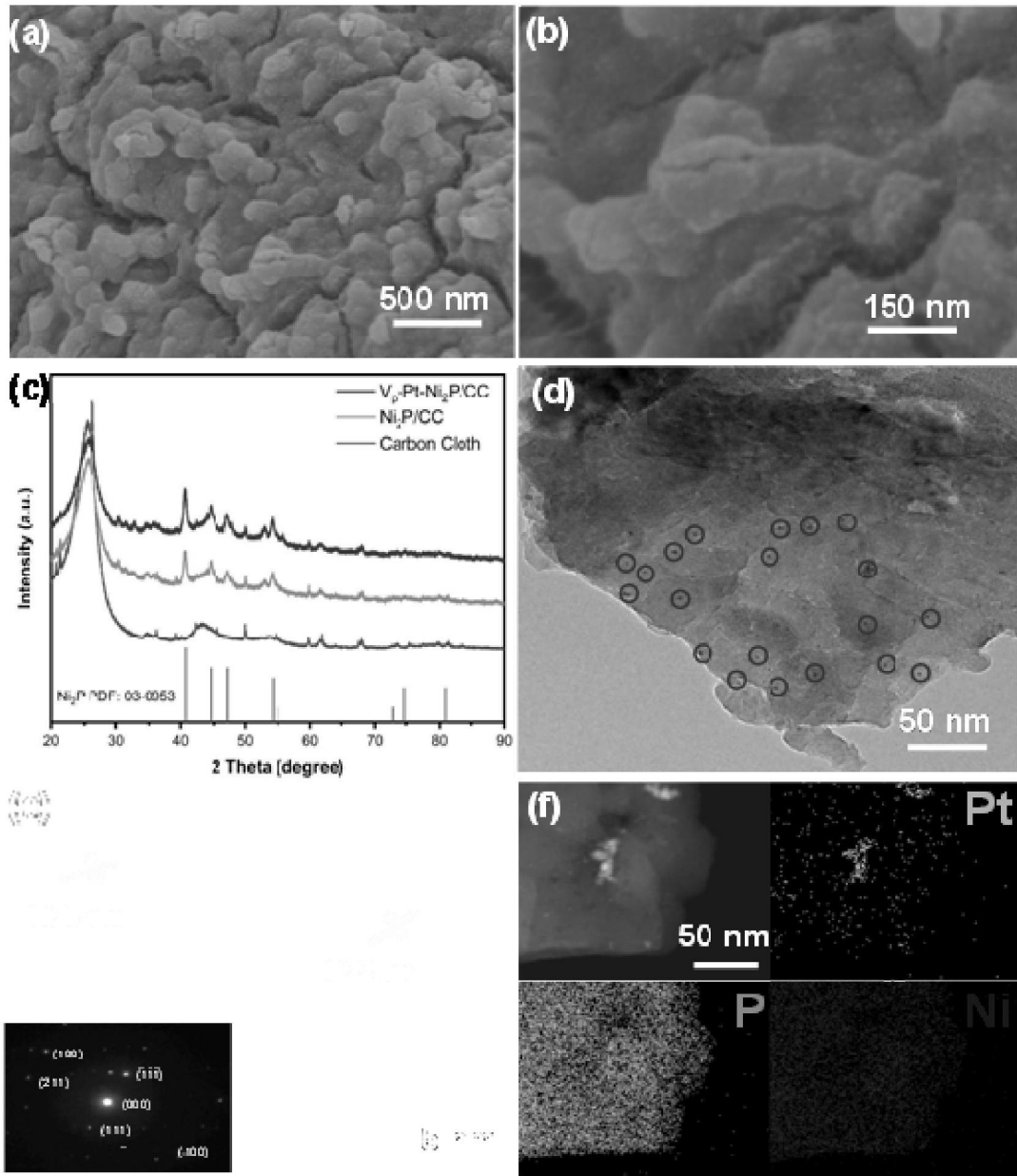


图3

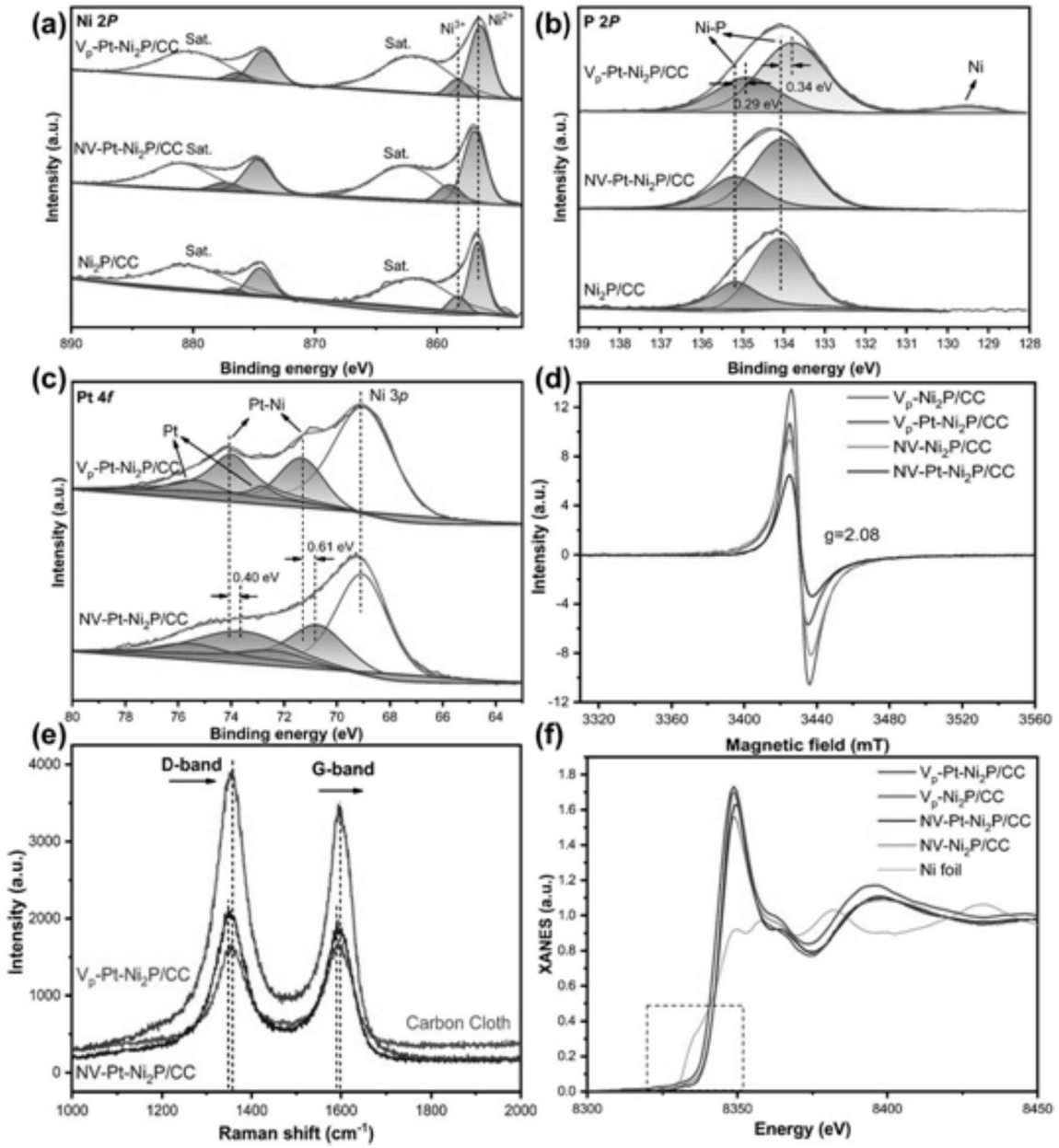


图4

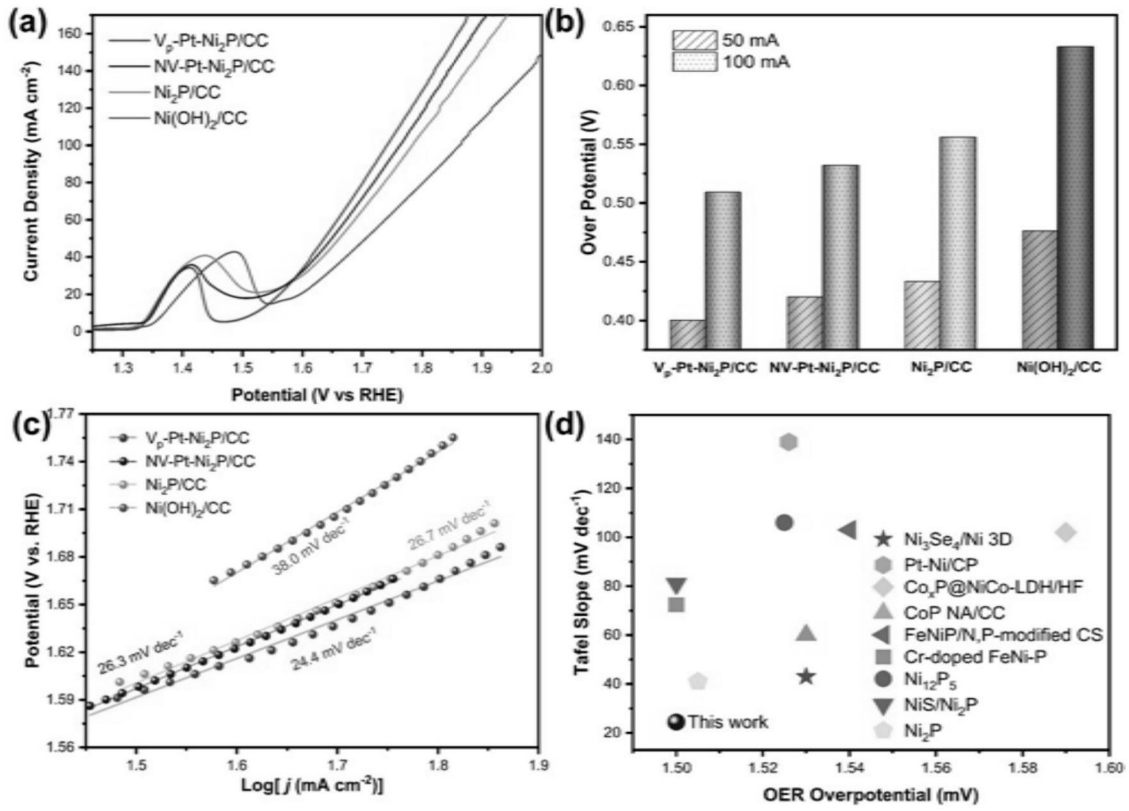


图5

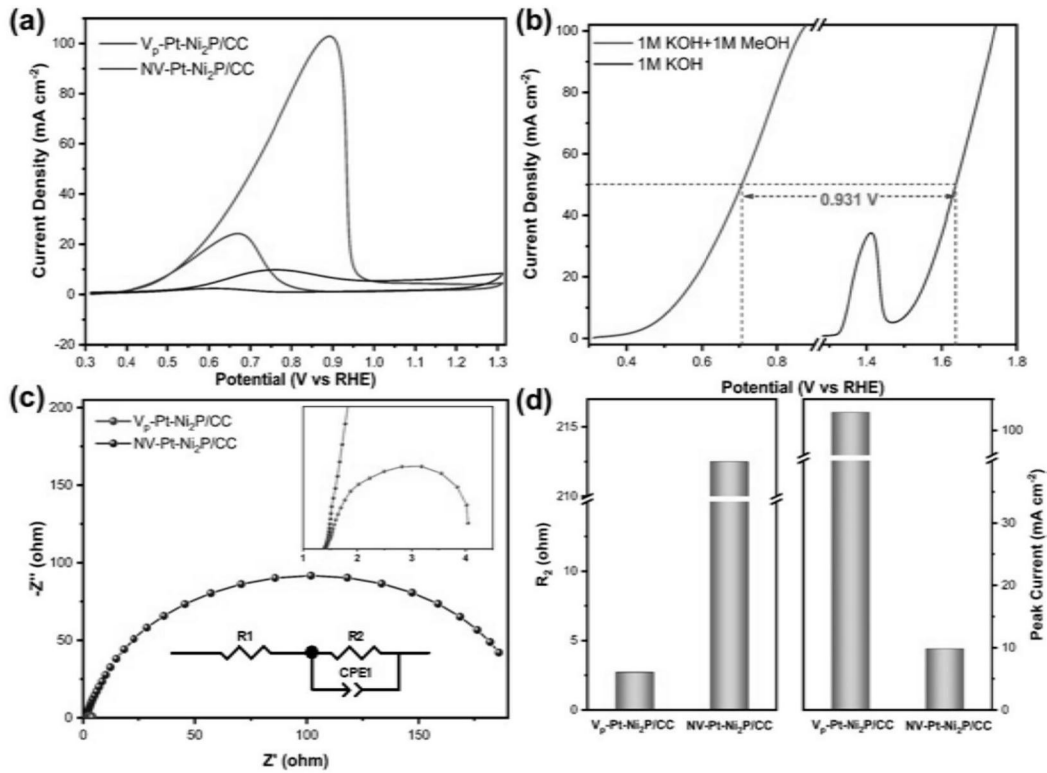


图6

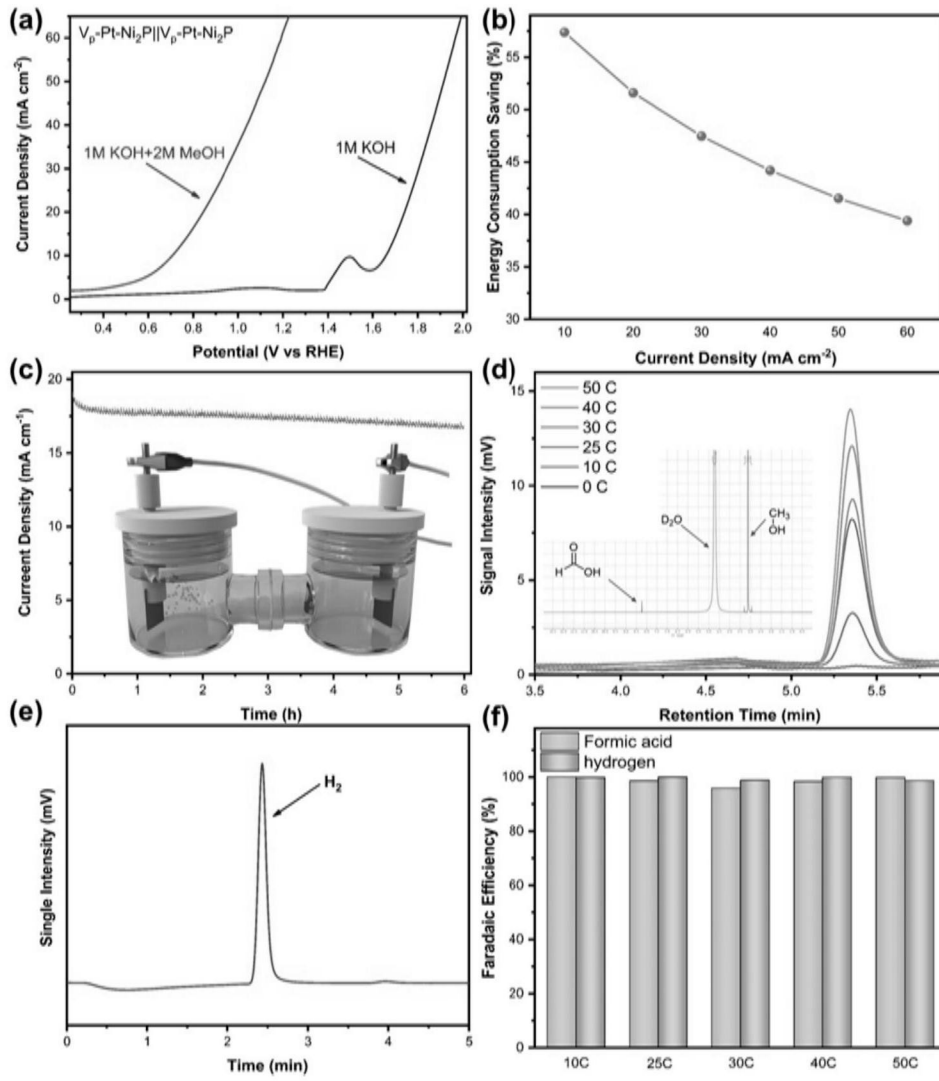


图7

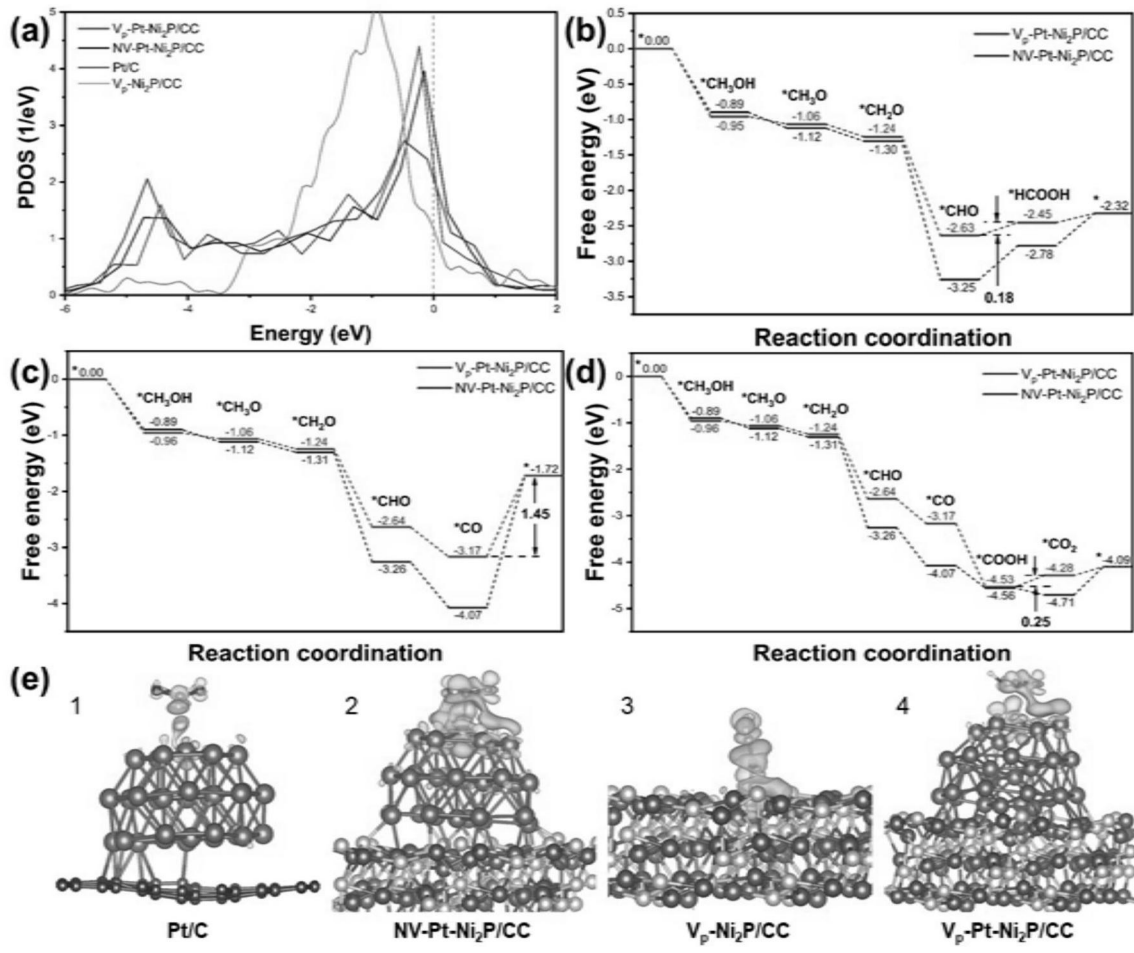


图8