



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110656349 B

(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 201910941853.8

C25B 1/04 (2021.01)

(22) 申请日 2019.09.29

B01J 31/04 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110656349 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.01.07

CN 108831751 A, 2018.11.16

CN 110791776 A, 2020.02.14

(73) 专利权人 安徽师范大学

CN 109267090 A, 2019.01.25

CN 107324408 A, 2017.11.07

地址 241000 安徽省芜湖市弋江区花津南路安徽师范大学

Tianyi Kou et al..Ni Foam Supported

(72) 发明人 王秀华 何鹏

Fe-doped-Ni(OH)₂ Nanosheets Shows

Ultralow Overpotential for Oxygen

(74) 专利代理机构 芜湖安汇知识产权代理有限公司 34107

Evolution Reaction.《ACS Energy Letters》

.2019,第4卷(第3期),

代理人 任晨晨

方杰.金属氧化物及其复合结构在锂离子电池

负极材料中的应用.《中国优秀硕士学位论文

全文数据库》.2014,(第8期),

(51) Int.Cl.

C25B 11/054 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 11/031 (2021.01)

C25B 11/061 (2021.01)

审查员 钮挺

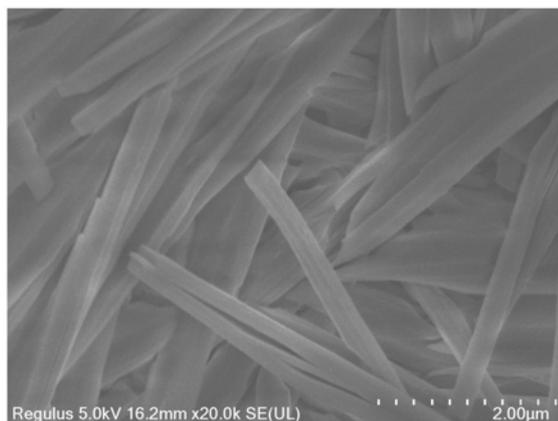
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒、制备方法及其应用。制备方法为:将铁源和草酸分散到甲醇中,再加入泡沫镍,水热反应,得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒。与现有技术相比,本发明制备方法简单、成本低,而且,产物在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒具备电化学活性面积大、导电性好的性能,可作为性能优异的析氧电催化剂。在50mA/cm²的电流密度下,在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料的电势仅仅为231mV。



1. 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:

将铁源和草酸分散到无水甲醇中,再加入泡沫镍,水热反应,得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒;

所述铁源在无水甲醇中浓度为0.01-0.04mol/L;

所述草酸在无水甲醇中浓度为0.03-0.075 mol/L;

所述水热反应条件为:140-180℃温度下反应20-24h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铁源选自六水合三氯化铁。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述草酸为二水合草酸。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述无水甲醇的用量为20~30ml,铁源的摩尔质量为0.4~0.8mmol,草酸的摩尔质量为1~1.5mmol。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将铁源和草酸超声分散到无水甲醇中。

6. 一种权利要求1-5任一项所述制备方法制备得到的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒。

7. 一种权利要求1-5任一项所述制备方法制备得到的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的应用,其特征在于,作为电解水析氧催化剂的应用。

一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及在泡沫镍上制备纳米材料技术及电催化领域,具体为一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着化石燃料的枯竭,人类急需一种清洁能源来代替传统的化石燃料。氢气由于其高能量密度和无碳性质,被认为最有可能取代传统的化石燃料。水电解是目前获得高纯度氢最成熟并且最环保的方法之一。

[0003] 由于析氧反应复杂的反应过程,涉及到四个连续的质子和电子转移步骤,所以析氧反应的进行需要高电位,这就影响了水电解制氢的实际应用。据报道,析氢反应催化剂在最近取得巨大进展,在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,需要的过电位通常在 150mV 左右或以下。目前,最好的OER催化剂是 RuO_2 和 IrO_2 等贵金属氧化物,但它们的实际应用受到本身的稀缺性和高成本的限制。

[0004] 因此,开发高效、低廉的OER催化剂成为水电解制氢的关键。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒及其制备方法,通过设计制备方法参数,控制最终生成物的形貌结构,提供了大的比表面积。

[0006] 本发明另一目的在于提供一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒作为电解水析氧催化剂的应用。

[0007] 本发明具体技术方案如下:

[0008] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,所述制备方法为:

[0009] 将铁源和草酸分散到甲醇中,再加入泡沫镍,水热反应,得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒。

[0010] 进一步的,所述泡沫镍使用前经过处理,去除表面的氧化物;

[0011] 具体处理方法为:泡沫镍置于盐酸中超声清洗后,用无水乙醇、去离子水分别再超声清洗两遍,结束后干燥,即可。

[0012] 进一步的,所述铁源在甲醇中浓度为 $0.01\text{-}0.04\text{mol/L}$;所述铁源选自六水合三氯化铁。

[0013] 所述草酸在甲醇中浓度为 $0.03\text{-}0.075\text{mol/L}$,所述草酸为二水合草酸。

[0014] 优选的,所述甲醇的用量为 $20\sim 30\text{ml}$,铁源的摩尔质量为 $0.4\sim 0.8\text{mmol}$,草酸的摩尔质量为 $1\sim 1.5\text{mmol}$;

[0015] 更优选的,甲醇的用量为 30ml ,六水合三氯化铁用量 0.5mmol 、二水合草酸的摩尔质量为 1.0mmol 。

[0016] 进一步的,将铁源和草酸超声分散到甲醇中。超声时间为 $10\sim 20\text{min}$;优选为

15min。

[0017] 进一步的,所述水热反应条件为:140-180℃温度下反应20-24h。

[0018] 优选的,反应结束后,产物进行清洗和干燥。具体为:用去离子水洗涤3次,再在70℃下真空干燥12小时。

[0019] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒,通过上述方法制备得到,泡沫镍既是导电基底同时还是镍源,生成的Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒均匀地覆盖泡沫镍的高密度骨架。Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒为负载在三维导电基底上的一维棒状结构。

[0020] 本发明提供的一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒作为电解水析氧催化剂的应用。

[0021] OER反应中的热力学和动力学屏障主要来源于不同中间体的高Gibbs自由能。而过渡金属Fe和Ni与这些中间体的键合在一个合适的强度,由于它们具有的独特三维电子结构。对于OER电催化性能的改善可以从两个方面来实现。一方面通过控制形貌和设计电极结构来增加催化活性位点的数量。另一方面金属元素掺杂。元素掺杂是一种有效的策略,它可以通过增加电化学比表面积,增强电子传导性,对中间体的吸附/解吸进行优化等,进一步提高了电催化剂的活性。

[0022] 基于上述考虑,通过合理的设计,在三维(3D)多孔导电基底上直接生长一维材料,其提供高度可接近的表面积,快速离子扩散和优异的电子传导性。本发明泡沫镍和铁盐结合,发明了Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒电催化材料,并研究了其在碱性电解液中的电催化性能。

[0023] 本发明公开的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的制备方法,是一种操作简单、成本低廉、条件温和、绿色环保的水热反应法,用无水甲醇作为溶剂是溶剂在反应的过程中可以控制晶体的生长,而在水系条件下无法合成出棒状形貌。利用草酸分解产生 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子,首先在导电基泡沫镍上生成 NiC_2O_4 纳米棒,同时由于Fe和Ni的原子半径非常接近,少量的 Fe^{3+} 离子掺入 NiC_2O_4 晶格。 Fe^{3+} 作为一种路易斯酸,使得Fe和Ni之间发生部分电子转移,实现了电子结构的调节,从而提高了导电性,增大了电化学活性面积。

[0024] 与现有技术相比,本发明制备方法简单、成本低,而且,产物在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒具备电化学活性面积大、导电性好的性能,可作为性能优异的析氧电催化剂。在 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的电势仅仅为231mV。

附图说明

[0025] 图1为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的扫描电子显微镜(SEM)图;

[0026] 图2为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的透射电镜(TEM)图;

[0027] 图3为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的X-射线衍射谱(XRD)图;

[0028] 图4为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的元素映射(Mapping)图;

[0029] 图5为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的线性扫描循

环伏安图 (LSV) ;

[0030] 图6为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料的电化学双层电容的循环伏安图 (CV) ;图中曲线1扫速为20mV s⁻¹、曲线2扫速为40mV s⁻¹、曲线3扫速为60mV s⁻¹、曲线4扫速为80mV s⁻¹、曲线5扫速为100mV s⁻¹;

[0031] 图7为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料的电化学活性表面积 (ECSA) 图;

[0032] 图8为实施例1制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料的电化学阻抗谱 (EIS) 图。

[0033] 图9为实施例3制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0034] 图10为实施例4制备的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0035] 图11为本发明制备的在泡沫镍上原位生长不同Fe掺杂量的NiC₂O₄纳米棒材料的线性扫描循环伏安曲线图。

具体实施方式

[0036] 本发明所用的泡沫镍、六水合三氯化铁、二水合草酸和无水甲醇等均可从市场上的销售厂家直接购买得到。本发明中草酸镍化学式为NiC₂O₄。

[0037] 泡沫镍的处理:

[0038] 剪一块3×3cm的泡沫镍至50ml烧杯中,加入30ml 3M的盐酸至烧杯中,然后超声清洗15min后,将盐酸倒出,再加入无水乙醇、去离子水,先后分别超声清洗2次,每次15min。清洗结束后在70℃下干燥15min。

[0039] 实施例1

[0040] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,具体为:

[0041] 将0.5mmol六水合三氯化铁和1mmol二水合草酸加入30ml无水甲醇中并超声15min,分散均匀,再将上述处理好的泡沫镍放入溶液中,转移至50ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。将高压釜置于160℃的烘箱中反应22小时后,冷却至室温后,将其中的泡沫镍取出,用去离子水洗涤3次,然后在70℃下真空干燥12小时,即可得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0042] 实施例2

[0043] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,具体为:

[0044] 将0.5mmol六水合三氯化铁和1mmol二水合草酸加入30ml无水甲醇中并超声分散20min,分散均一,再将上述处理好的泡沫镍放入其中,然后将溶液转移至50ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。将高压釜置于140℃的烘箱中22小时后冷却至室温后,将其中的泡沫镍取出,用去离子水洗涤3次,在70℃下真空干燥12小时,即可得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0045] 实施例3

[0046] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,具体为:

[0047] 将0.5mmol六水合三氯化铁和1mmol二水合草酸加入30ml无水甲醇中并超声分散

15min,分散均一,再将上述处理好的泡沫镍放入其中,后将溶液转移至50ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。将高压釜置于180℃的烘箱中22小时后冷却至室温后,将其中的泡沫镍取出,用去离子水洗涤3次,在70℃下真空干燥12小时,即可得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0048] 实施例4

[0049] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,具体为:

[0050] 将0.8mmol六水合三氯化铁和1mmol二水合草酸加入30ml无水甲醇中并超声分散20min,分散均一,再将上述处理好的泡沫镍放入其中,后将溶液转移至50ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。将高压釜置于160℃的烘箱中22小时后冷却至室温后,将其中的泡沫镍取出,用去离子水洗涤3次,在70℃下真空干燥12小时,即可得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0051] 实施例5

[0052] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒的制备方法,具体为:

[0053] 将0.5mmol六水合三氯化铁和1.5mmol二水合草酸加入30ml无水甲醇中并超声分散均一,再将上述制备好的泡沫镍放入其中,后将溶液转移至50ml聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。将高压釜置于160℃的烘箱中22小时后冷却至室温后,将其中的泡沫镍取出,用去离子水洗涤3次,在70℃下真空干燥12小时,即可得到在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0054] 将实施例1制备得到的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料进行表征,结果如下:

[0055] 用扫描电子显微镜(SEM)对实施例1所得产物进行形貌分析,结果如图1所示,表明所制备的样品为一维纳米棒结构。

[0056] 用透射电子显微镜(TEM)对实施例1所得产物进行形貌分析,结果如图2所示,表明所制备的样品为一维纳米棒结构。

[0057] 用X射线衍射(XRD)检测实施例1所得产物,结果如图3所示。得到的谱图与JCPDS标准卡片NO.25-0581所对应的NiC₂O₄衍射峰完全吻合。此XRD图可以很好的证明该物质为Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0058] 用透射电子显微镜(TEM-Mapping)对实施例1所得进行元素映射分析,结果如图4所示。得到的谱图证明Fe元素掺杂的成功,并且Fe、Ni、C、O元素均匀地分布于纳米棒。此Mapping图更好的证明了该物质为Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0059] 同样地,对实施例2-实施例5进行检测,检测结果与实施例1的检测结果基本一致,从而也说明了实施例1-实施例5为在泡沫镍上原位生长Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料。

[0060] 实施例6

[0061] 一种在泡沫镍上原位生长Fe掺杂草酸镍纳米棒作为析氧电催化剂材料的应用,具体如下:

[0062] 以下测试所用仪器均为CHI660E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司制造。

[0063] 以下测试均采用三电极体系,其中,将实施例1制备的Fe掺杂NiC₂O₄纳米棒材料作为工作电极(1×1cm),以Ag/AgCl电极和碳棒电极分别作为参比电极和对电极;以1M KOH溶液作为电解液。

[0064] 线性扫描循环伏安 (LSV) 测试:

[0065] 以 1mV s^{-1} 的扫描速率进行测试, 得出实施例1中的在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的线性扫描循环伏安曲线如图5所示, 该曲线的电势范围为 $0\sim 0.6\text{V}$ (相对于银/氯化银电极)。通过LSV图可以看出在低电势时, 曲线处于平缓的阶段, 并在 0.37V 左右出现一个氧化峰, 后随着电势的增大, 曲线开始出现急剧上升。此现象说明在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料具有优异的电催化析氧效果。

[0066] $0\sim 0.6\text{V}$ 是相对于银/氯化银电极, 图5中的纵坐标电压是相对于可逆氢电极, 只是参比电极不一样, 意思是一样的, 0.33V 改为 1.37V (相对于可逆氢电极)

[0067] 其中, 电势的计算公式为: $E_{\text{RHE}}/\text{V} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + (0.0592\text{pH} + 0.197)$; 过电势的计算公式为 $\eta/\text{V} = E_{\text{RHE}} - 1.23$, pH的值为12。

[0068] 电化学双层电容的循环伏安 (CV) 测试:

[0069] CV图测量的分别在扫速为 20mV s^{-1} 、 40mV s^{-1} 、 60mV s^{-1} 、 80mV s^{-1} 、 100mV s^{-1} 下进行, 其测试电压范围为无法拉第电磁效应的 $-0.1\sim 0\text{V}$ (相对于银/氯化银), 得到实施例1中电化学双层电容的循环伏安图, 如图6所示。

[0070] 电化学活性表面积 (ECSA) 测试:

[0071] 该图由图6变化而来, 其中电化学活性表面积的计算公式为: $\text{ECSA}/\text{cm}^2 = C_{\text{dl}}/C_s$, 其中 C_{dl} 为电化学双层电容, 根据电容电流与扫描速率的关系图获得; 其中 C_s 表示特定电化学双层电容 (0.04mF cm^{-2})。计算后画出得到实施例1中电化学活性表面积图。从图7中可以看出在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的电化学活性表面积为 3.82mF cm^{-2} , 说明该材料具有大的电化学活性表面积。

[0072] 电化学阻抗谱 (EIS) 测试:

[0073] 通过电化学阻抗谱法得出在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料电极的交流阻抗图谱, 如图8所示。阻抗谱与实轴的交点为在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的内阻, 包括活性材料本身的电阻、电解液的电阻和活性材料与电解液的接触电阻。可以看出在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料具有很小的电化学反应电阻, 这得益于优异的电子传输和高表面积, 由此表明了泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料可以作为优异的析氧的电催化剂材料。

[0074] 相同条件下检测不同Fe掺杂量的 NiC_2O_4 纳米棒材料的线性扫描循环伏安曲线如图11所示。从图11可以看出, Fe掺杂量不同的 NiC_2O_4 纳米棒材料均具有优异的电催化析氧效果。图中 0.4 、 0.5 、 0.6 、 0.7 和 0.8 是指在制备过程中六水合三氯化铁所用的摩尔量。

[0075] 上述参照实施例对在泡沫镍上原位生长Fe掺杂 NiC_2O_4 纳米棒材料的制备方法及应用进行的详细描述, 是说明性的而不是限定性的, 可按照所限定范围列举出若干个实施例, 因此在不脱离本发明总体构思下的变化和修改, 应属本发明的保护范围之内。

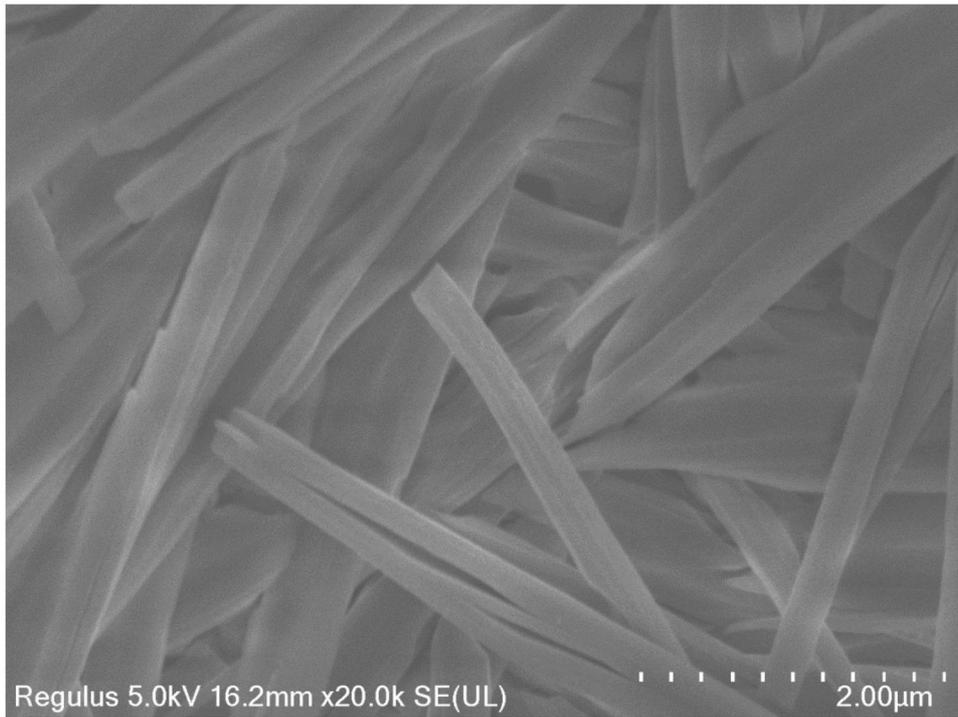


图1

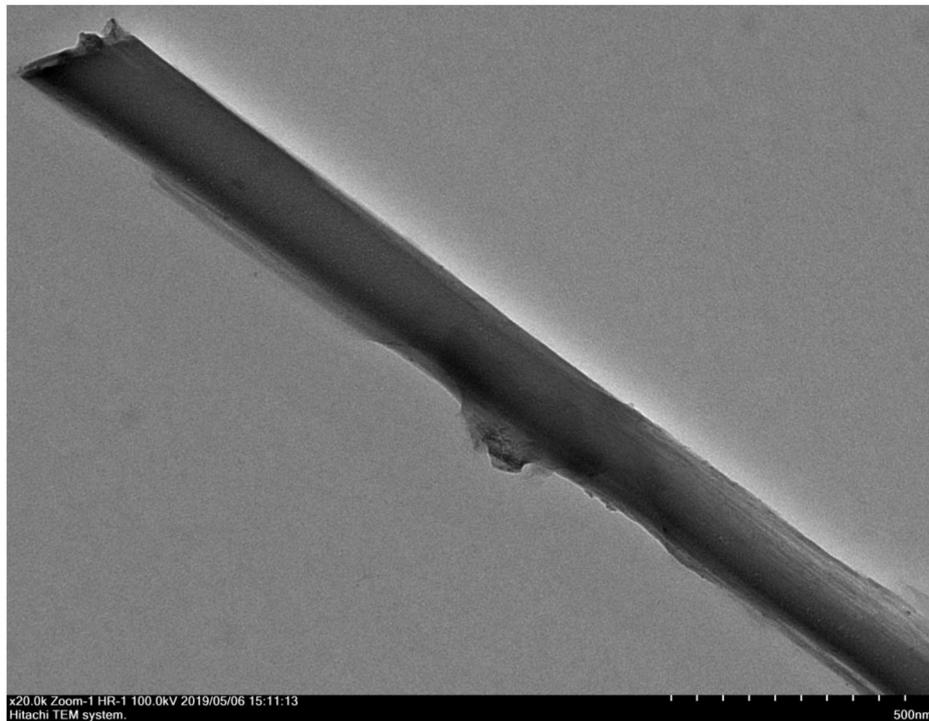


图2

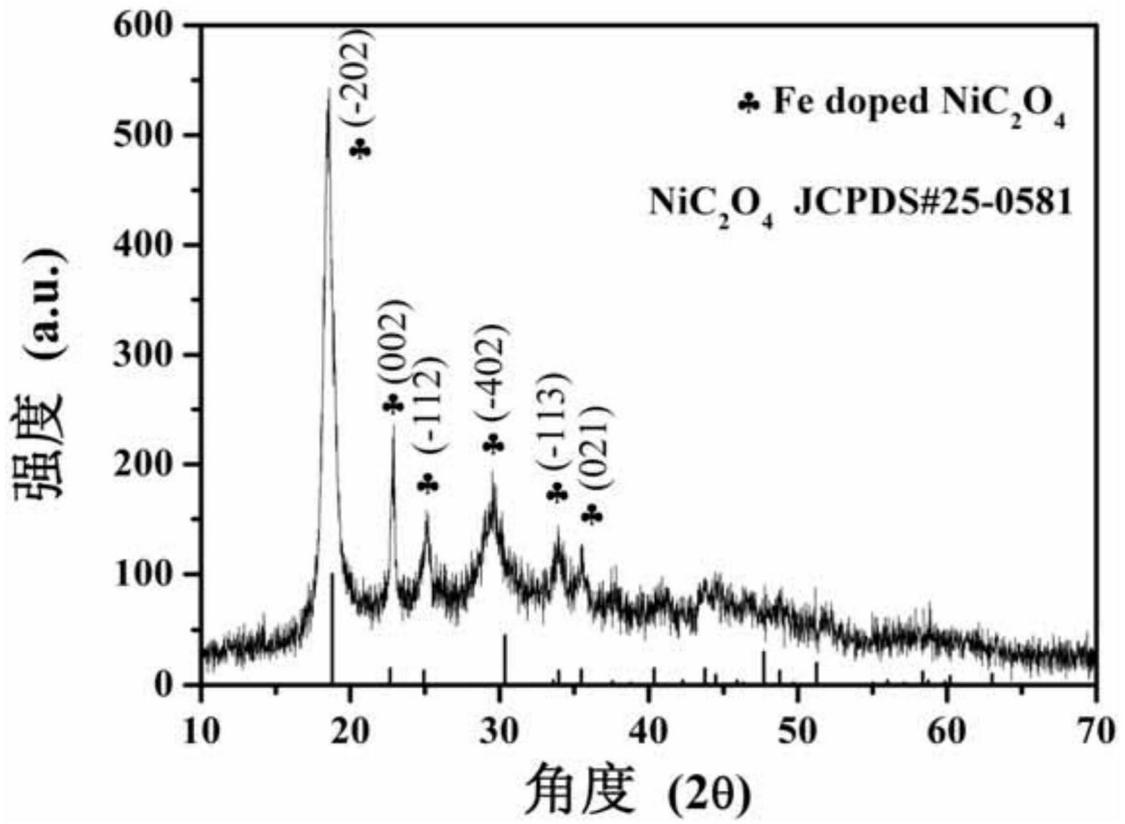


图3

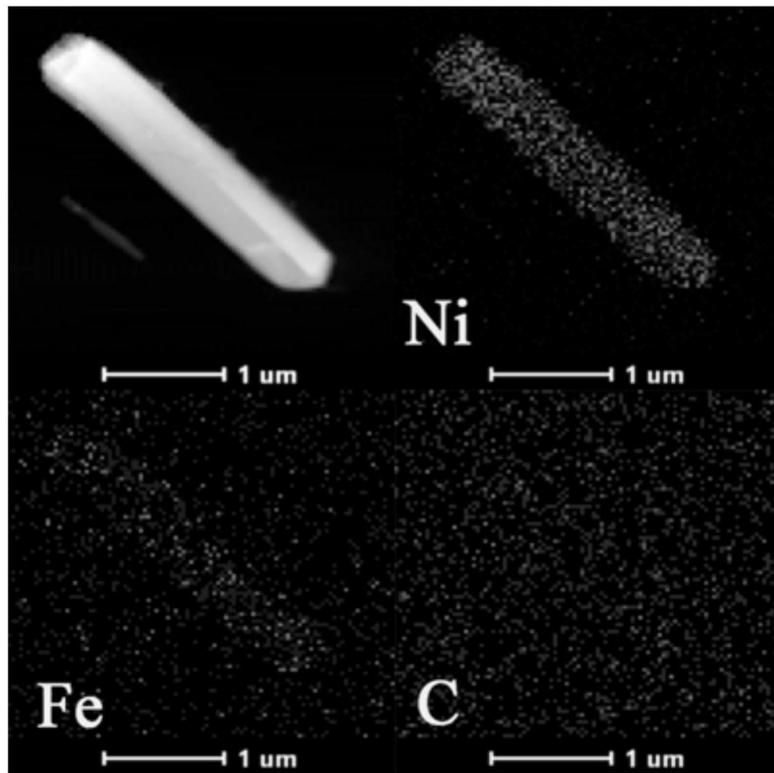


图4

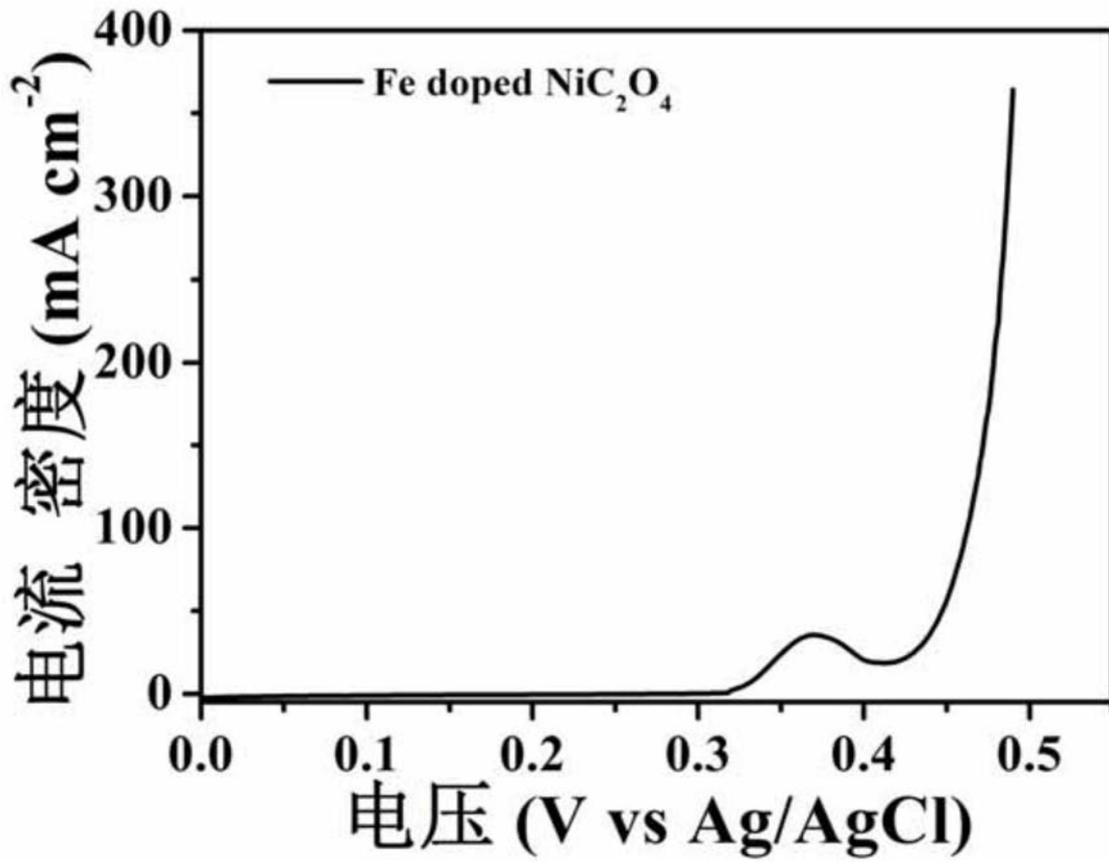


图5

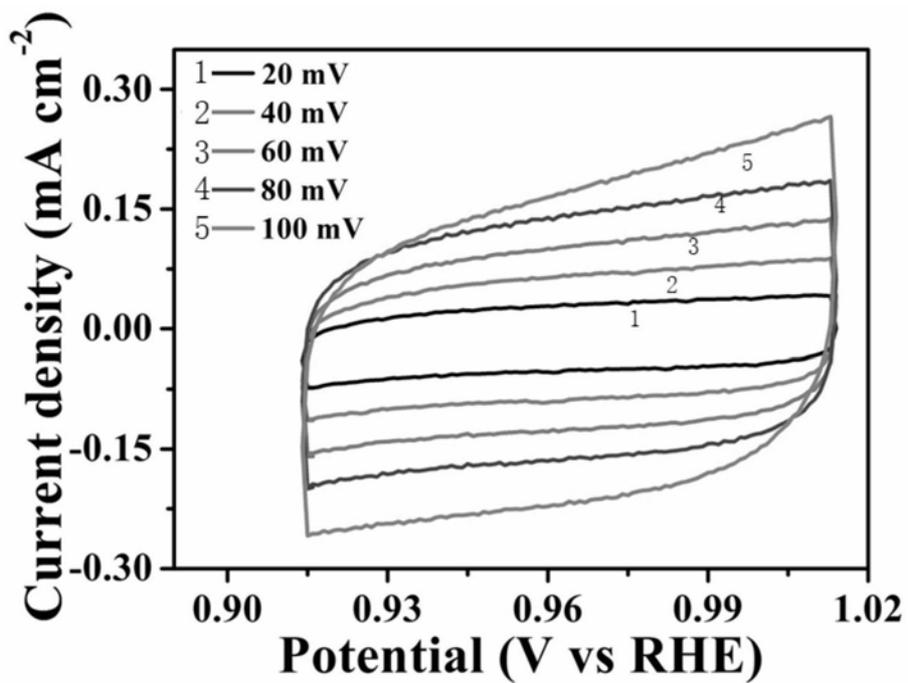


图6

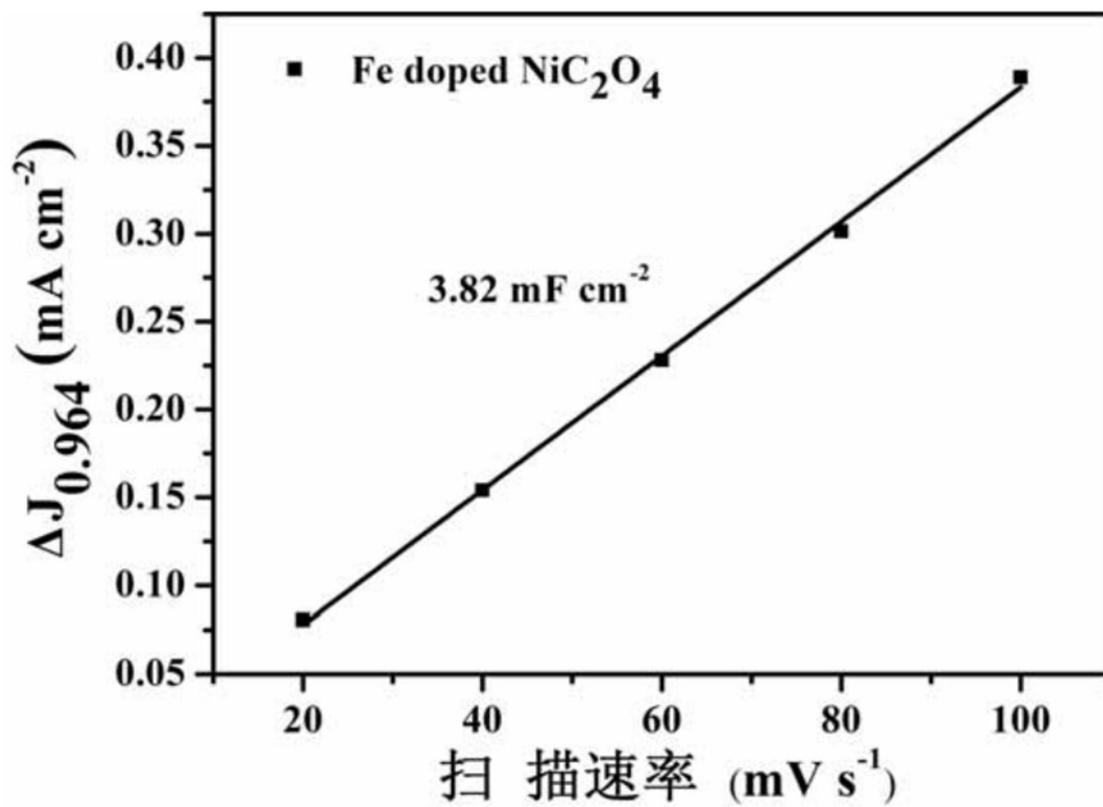


图7

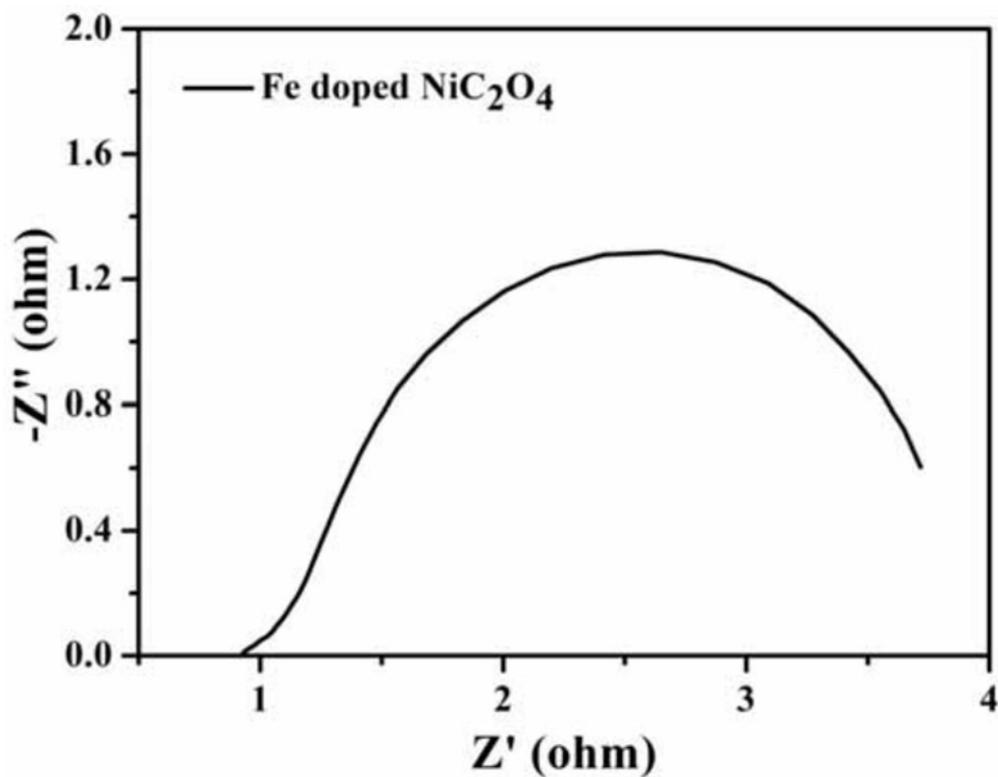


图8

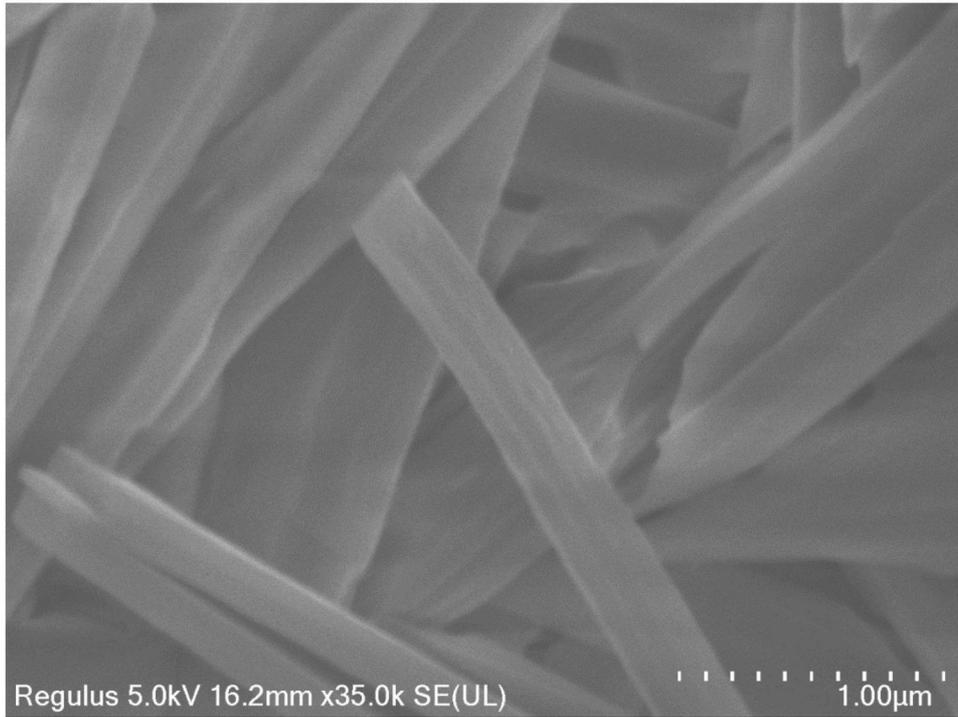


图9

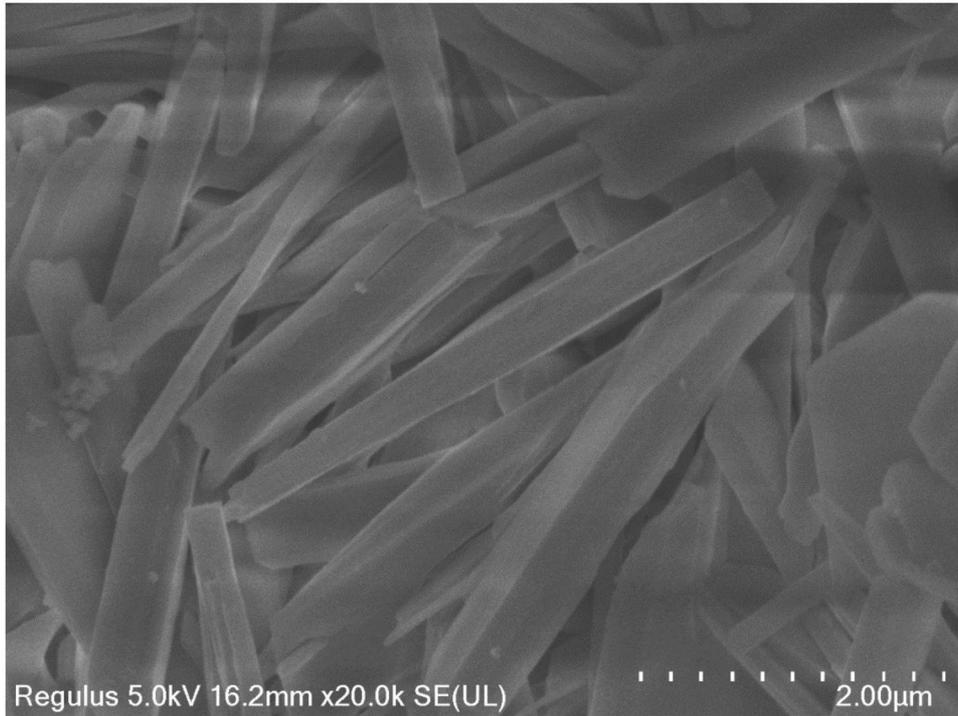


图10

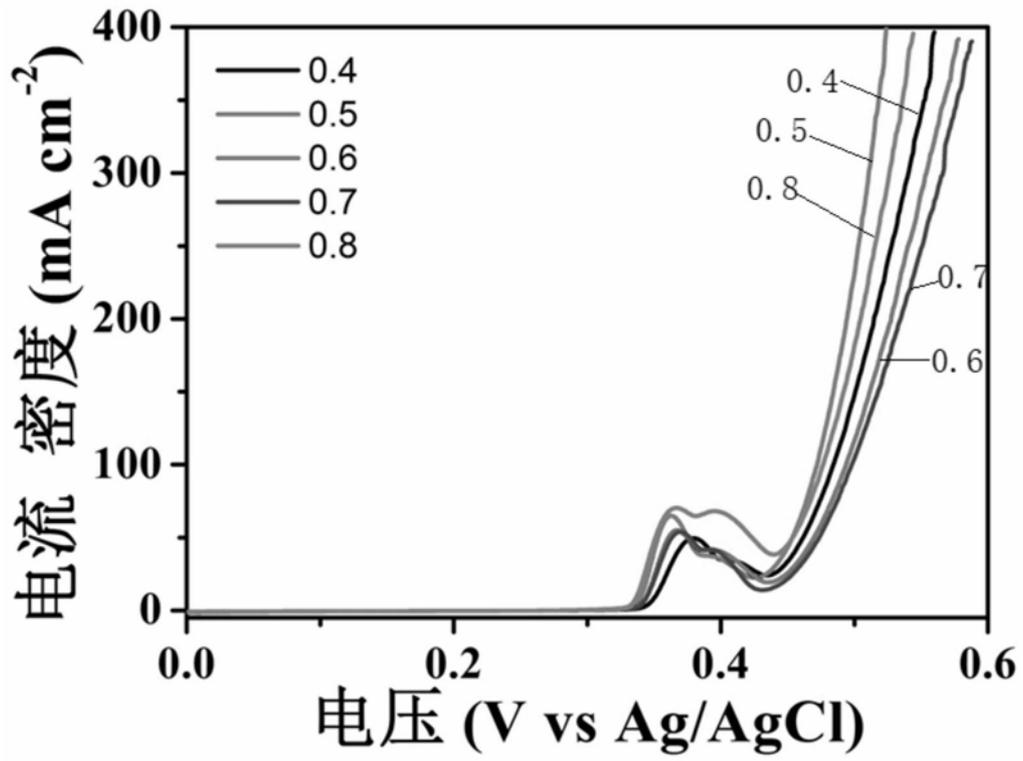


图11