



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110512231 A

(43)申请公布日 2019. 11. 29

(21)申请号 201910814184.8

B01J 27/24(2006.01)

(22)申请日 2019.08.30

(71)申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)
西源大道2006号

(72)发明人 熊杰 张露莹 黄建文 杜新川
陈心睿 邬春阳 王显福 晏超贻

(74)专利代理机构 电子科技大学专利中心
51203

代理人 吴姗霖

(51)Int.Cl.

C25B 11/06(2006.01)

C25B 1/04(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

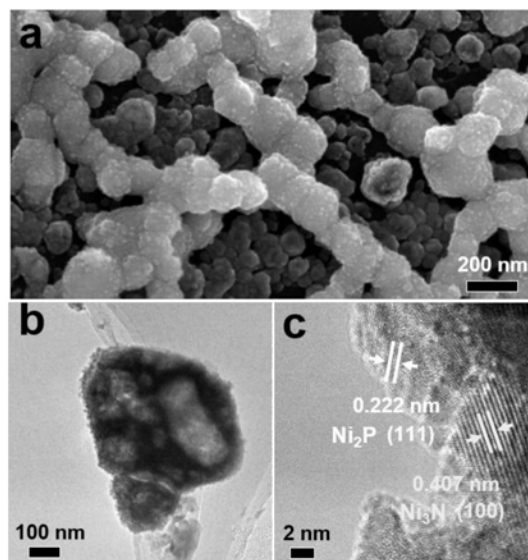
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种镍基复合纳米颗粒及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种镍基复合纳米颗粒及其制备方法和应用,属于催化剂制备技术领域。本发明通过调控在 Ni_3N 纳米颗粒表面原位磷化与硫化形成S掺杂的 Ni_3N 与S掺杂 Ni_2P 纳米晶,实现了高催化活性与电化学稳定性材料制备的目的。本发明提供的负载Ni-NPS复合纳米颗粒的电极在析氧反应中表现出很好的催化活性,从电化学测试结果可以看出负载Ni-NPS复合纳米颗粒的电极在碱性条件下发生析氢反应时仅需260mV来驱动 30mA cm^{-2} 的电流密度,低至 46mV dec^{-1} 的塔菲尔斜率证实了其高的反应活性,同时大电流的100h持续电解证明了电极有很好的催化稳定性与可应用性。



1. 一种镍基复合纳米颗粒,其特征在于,所述复合纳米颗粒包括内部带孔洞的S掺杂 Ni_3N 颗粒,以及附着于 Ni_3N 颗粒表面的S掺杂 Ni_2P 纳米晶,所述 Ni_3N 颗粒的直径为50~400nm,所述 Ni_2P 纳米晶的直径为5~15nm,孔洞的直径为20~200nm。

2. 一种如权利要求1所述的镍基复合纳米颗粒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:在导电基底上制备 Ni_3N 纳米颗粒;

步骤2:将步骤1得到的负载有 Ni_3N 纳米颗粒的导电基底放入石英管加热中心,将5~20mg的磷源和0.5~2mg的硫源放入石英管上游区域,距离石英管加热中心10~15cm处;

步骤3:将石英管内部抽真空至0.1Pa以下,然后通入惰性气体使管内气压保持常压环境,再持续通入惰性气体作为载气流;

步骤4:加热石英管,使其中心温度达到260~300℃,然后在260~300℃下保温1~5min,保温结束后,将石英管以80~100℃/min降温速率冷却至室温,然后取出导电基底,即可在导电基底上得到镍基复合纳米颗粒。

3. 如权利要求2所述的镍基复合纳米颗粒的制备方法,其特征在于,所述基底为碳布或碳纸。

4. 如权利要求2所述的镍基复合纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤2所述的磷源为次亚磷酸钠,硫源为硫粉或硫脲。

5. 如权利要求2所述的镍基复合纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤2所述的硫源的量为1mg~2mg。

6. 如权利要求2所述的镍基复合纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤3中所述的惰性气体为氩气或者氮气。

7. 如权利要求2所述的镍基复合纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤4所述的反应温度为290~300℃。

8. 权利要求1所述镍基复合纳米颗粒材料作为电解水析氧反应电极材料的应用。

9. 权利要求2~7任一项所述方法得到的镍基复合纳米颗粒材料作为电解水析氧反应电极材料的应用。

一种镍基复合纳米颗粒及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,具体涉及一种镍基复合纳米颗粒及其制备方法,以及在电催化氧析出反应中的应用。

背景技术

[0002] 化石能源燃烧所引发的一系列环境问题正发展成为制约未来社会经济发展和人类生存的重大障碍,开发可持续的清洁可再生能源是人类生存与发展的必经之路。作为清洁能源非常重要的一部分,氢能,具有无可争议的优势,因此,发展低成本、高能效比的规模化制氢技术将具有非常重大的社会效益。电催化水分解技术是一种重要的制氢方法,该方法中所使用的催化剂将很大程度上决定反应效率,但是目前的催化剂主要基于贵金属衍生材料,其活性很高,但因贵金属储量稀少,成本高昂,迫切需要开发非贵金属基催化剂材料。目前此类材料由于较高的过电势,产生了较大的电能消耗和低的能源转换率,尤其是在阳极氧析出反应中,所以开发更高效的电催化剂是未来市场的必然要求。

[0003] 镍基纳米材料是一类研究广泛的非贵金属催化剂材料,至今已发展出包括镍单质、合金、硫化物、氮磷化物等多种水分解催化剂。尽管材料性能好,却总存在很多稳定性差、工艺能耗高等不利因素,同时活性机制不明。例如,Yang等(J.Mater.Chem.A,2018,6,8233-8237)报道了一种在NiS/NiS₂界面构筑非晶层的方法来提高镍硫化物催化性能,材料表现出较高的电流密度,但是500个CV循环之后,活性明显衰减;Sathish等(Catal.Sci.Technol.,2017,7,3591-3597)报道了一种纳米结构NiS₂,其析氧反应有较小的过电位,但是代表活性机制的塔菲尔斜率较大(105mV dec⁻¹),本征活性受到限制;同时电化学过程中的表面重构所产生的催化效果长久以来受到忽视。中国专利(申请公布号CN 108950597 A)提出了一种氮化镍/磷化镍复合纳米颗粒作为析氧反应催化剂,材料表现出较高的电催化性能,但仍不能满足高性能的要求,同时电化学过程中的表面重构所产生的催化效果也没有受到重视。

发明内容

[0004] 针对背景技术所存在的问题,本发明的目的在于提供一种镍基复合纳米颗粒及其制备方法和应用,通过调控在Ni₃N纳米颗粒表面原位磷化与硫化形成S掺杂的Ni₃N与S掺杂Ni₂P纳米晶,实现了高催化活性与电化学稳定性材料制备的目的。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种镍基复合纳米颗粒,其特征在于,所述复合纳米颗粒包括内部带孔洞的S掺杂Ni₃N颗粒,以及附着于Ni₃N颗粒表面的S掺杂Ni₂P纳米晶,所述Ni₃N颗粒的直径为50~400nm,所述Ni₂P纳米晶的直径为5~15nm,孔洞的直径为20~200nm。

[0007] 一种镍基复合纳米颗粒的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1:在导电基底上制备Ni₃N纳米颗粒;

[0009] 步骤2:将步骤1得到的负载有Ni₃N纳米颗粒的导电基底放入石英管加热中心,将5

~20mg的磷源和0.5~2mg的硫源放入石英管上游区域,距离石英管加热中心10~15cm处;

[0010] 步骤3:将石英管内部抽真空至0.1Pa以下,然后通入惰性气体使管内气压保持常压环境,再持续通入惰性气体作为载气流;

[0011] 步骤4:加热石英管,使其中心温度达到260~300℃,然后在260~300℃保温1~5min,保温结束后,以80~100℃/min降温速率快速冷却石英管至室温,然后取出导电基底,即可在导电基底上得到镍基复合纳米颗粒。

[0012] 进一步地,上述步骤1在导电基底上制备Ni₃N纳米颗粒的具体实施步骤为:

[0013] 步骤1.1:将Ni源和过硫酸盐按照摩尔比为(3~4):1的比例混合,加入去离子水中,超声混合均匀后得到混合溶液A,然后向混合溶液A中按体积比混合溶液A:氨水=(10~20):1的比例加入氨水,得到混合溶液B;其中,混合溶液B中Ni源的浓度为0.2~0.35mol/L;

[0014] 步骤1.2:将导电基底放入步骤1配制好的混合溶液B中,静置15~25min,然后取出清洗,自然干燥;

[0015] 步骤1.3:将步骤1.2处理后得到的导电基底放入石英管加热中心,将石英管内部抽真空至0.1Pa以下,然后通入惰性气体使管内气压保持常压环境,再持续通入NH₃气作为反应气;

[0016] 步骤1.4:加热使石英管,使其加热中心温度达到450℃~550℃,然后在450℃~550℃温度下保温60~120min,反应完成后,待石英管自然冷却至室温后,取出导电基底即可得到Ni₃N纳米颗粒。

[0017] 进一步地,所述基底可以为碳布等柔性导电基底,或碳纸等硬质导电基底。

[0018] 进一步地,步骤1.1所述的镍源为六水氯化镍、硫酸镍、硝酸镍中的一种或几种。

[0019] 进一步地,步骤1.3所述惰性气体为氩气或者氮气,所述通入NH₃的流量为30sccm~50sccm。

[0020] 进一步地,步骤2所述的磷源为次亚磷酸钠,硫源为硫粉或硫脲等。

[0021] 进一步地,步骤2所述的硫粉的量为1mg~2mg。

[0022] 进一步地,步骤3中所述的惰性气体为氩气或者氮气,载气体流量为40sccm。

[0023] 进一步地,步骤4所述的反应温度为290~300℃。

[0024] 本发明还提供了上述镍基复合纳米颗粒材料作为电解水析氧反应材料的应用。

[0025] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0026] 1、本发明提供了一种镍基复合纳米颗粒的制备方法,通过调节反应中硫粉的量来调控硫化反应的程度,从而获得硫掺杂量合适镍基复合纳米颗粒。由于材料在析氧反应的过程中,会发生氧化和表面重构,形成氢氧化物,这些形成的氢氧化物是真正的催化活性物质,在本发明的镍基复合纳米颗粒结构中,硫掺杂的复合材料表现出更低的表面重构势垒,有利于表面氢氧化物的生成。

[0027] 2、本发明提供的负载镍基复合纳米颗粒的电极在析氧反应中表现出很好的催化活性,从电化学测试结果可以看出,负载镍基复合纳米颗粒的电极在碱性条件下发生析氢反应时,仅需260mV来驱动30mA cm⁻²的电流密度,低至46mV dec⁻¹的塔菲尔斜率证实了其高的反应活性,同时大电流的100h持续电解证明了电极有很好的催化稳定性与可应用性。

附图说明

[0028] 图1为本发明实施例1得到的镍基复合纳米颗粒的微观结构表征图；

[0029] 其中，(a)为SEM图，(b)和(c)为透射电子显微镜TEM。

[0030] 图2为本发明实施例1和对比例1得到的镍基复合纳米颗粒的X射线衍射(XRD)图谱。

[0031] 图3为本发明实施例1得到的镍基复合纳米颗粒在1M KOH溶液中析氧反应的电化学性能表征图；

[0032] 其中，(a)为极化曲线图；(b)为塔菲尔斜率。

[0033] 图4为本发明实施例1得到的负载镍基复合纳米颗粒的电极在1M KOH溶液中连续电解的稳定性测试曲线。

[0034] 图5为本发明实施例1得到的镍基复合纳米颗粒析氧测试后的TEM结构分析图。

具体实施方式

[0035] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面结合实施方式和附图，对本发明作进一步地详细描述。

[0036] 实施例1

[0037] 一种镍基复合纳米颗粒的制备方法，包括以下步骤：

[0038] 步骤1：将硫酸镍和过硫酸铵按照摩尔比为4:1的比例混合，加入去离子水中，超声混合均匀后得到混合溶液A，然后向混合溶液A中按体积比混合溶液A:氨水=12:1的比例加入氨水，得到混合溶液B；其中，混合溶液B中Ni源的浓度为0.33mol/L；

[0039] 步骤2：将碳布放入步骤1配制好的混合溶液B中，静置20min，然后取出清洗，自然干燥；

[0040] 步骤3：将步骤2得到的碳布放入石英管加热中心，将石英管内部抽真空至0.1Pa以下，然后通入Ar气使管内气压保持常压环境，再持续通入NH₃气作为反应气；

[0041] 步骤4：加热石英管，使其加热中心温度达到500℃，然后在500℃温度下保温90min，反应完成后，待石英管自然冷却至室温后，取出导电基底即可得到Ni₃N纳米颗粒。

[0042] 步骤5：将步骤4得到的负载有Ni₃N的碳布放入另一石英管中心，将10mg次亚磷酸钠和1mg硫粉放入石英管上游区域，距离石英管加热中心15cm处；将石英管内部抽真空至0.1Pa以下，然后通入Ar气使管内气压保持常压环境，再持续通入Ar气作为载气流；

[0043] 步骤6：以7℃/min的升温速率加热石英管至中心温度为300℃，然后在300℃下保温1min，保温结束后，以100℃/min降温速率快速冷却石英管至室温，然后取出导电基底，即可在导电基底上得到S掺杂的Ni₃N/Ni₂P复合纳米颗粒。

[0044] 实施例1得到的镍基复合纳米颗粒的电子显微镜SEM图片如图1所示，X射线衍射XRD表征图如图2所示，在1M KOH溶液中的析氧反应电化学性能表征图如图3所示，在1M KOH溶液中析氧反应电解稳定性测试如图4所示，析氧测试后的TEM结构分析图如图5所示。

[0045] 实施例2

[0046] 按照实施例1的步骤制备镍基复合纳米颗粒，将步骤5中硫粉换成硫脲，硫源的量调整为2mg，其他步骤不变。

[0047] 硫源的纯度影响硫源量的选取，越纯，反应所需的量越少。

[0048] 实施例3

[0049] 按照实施例1的步骤制备镍基复合纳米颗粒,将步骤6中反应温度调整为290℃,其他步骤不变。

[0050] 对比例1

[0051] 按照实施例1的步骤制备镍基复合纳米颗粒,将步骤5中硫粉的量调整为3mg,其他步骤不变,制备得到的纳米颗粒硫化程度更高,出现硫化镍。

[0052] 本对比例得到镍基复合纳米颗粒的X射线衍射XRD表征图如图2所示。

[0053] 对比例2

[0054] 按照实施例1的步骤制备镍基复合纳米颗粒,将步骤6中反应温度调整为310℃,其他步骤不变,制备得到的纳米颗粒硫化程度更高,出现少量硫化镍。

[0055] 通过S原子掺杂调控 Ni_3N 和 Ni_2P 的电子结构,从而降低反应中间体的吸附能垒,相比于在基体中形成硫化镍复合纳米材料,掺杂的结构调控能力更好。

[0056] 图1是实施例1得到的镍基复合纳米颗粒的微观结构表征图,从图中可看出,径向尺寸为50~400nm的纳米颗粒表面生长有5~15nm的纳米晶,丰富的纳米结构为催化反应提供了大量的活性位点;纳米颗粒带有孔洞,直径为20~200nm;图1(c)显示了 Ni_2P 与 Ni_3N 的晶体与界面结构,丰富的复合纳米界面为催化反应提供了大量的活性位点。图2是实施例1和对比例1得到的镍基复合纳米颗粒的XRD衍射图谱,从图2可知,随着硫量的增加,出现硫化镍衍射峰。图3(a)和(b)是实施例1得到的负载镍基复合纳米颗粒的电极的析氧反应极化曲线和塔菲尔斜率。从图中的极化曲线可以看出负载镍基复合纳米颗粒的电极在碱性条件下发生析氧反应时仅需260mV来驱动 30mA cm^{-2} 的电流密度,低至 46mV dec^{-1} 的塔菲尔斜率证实了其高的催化反应活性。图4说明了大电流的100h持续电解证明了电极有很好的催化稳定性。另外,图5的结构分析显示镍基复合纳米颗粒在析氧反应中的活性物质是表面重构的镍氧化氢氧化物。

[0057] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,本说明书中所公开的任一特征,除非特别叙述,均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换;所公开的所有特征、或所有方法或过程中的步骤,除了互相排斥的特征和/或步骤以外,均可以任何方式组合。

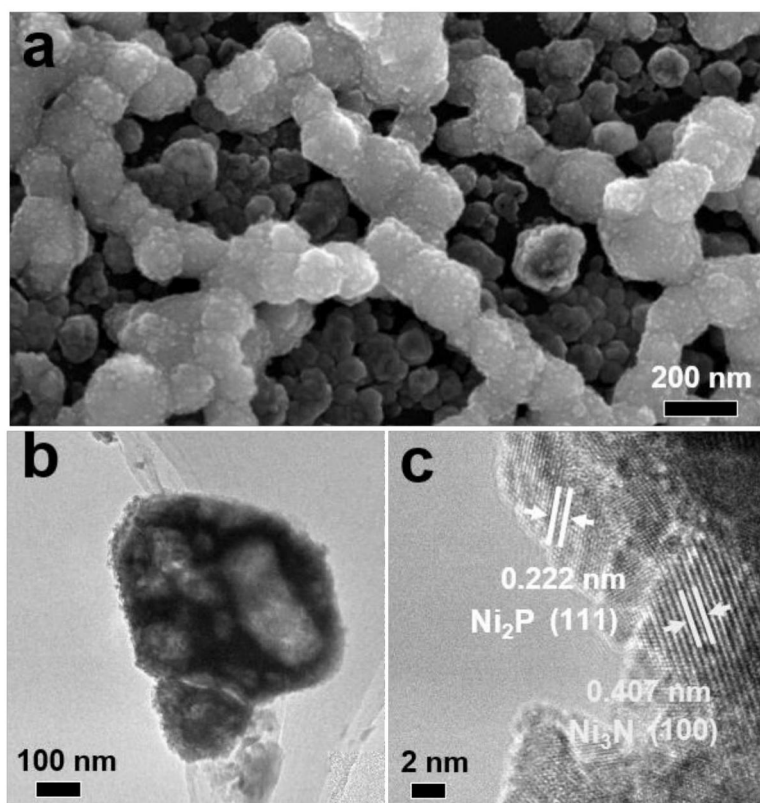


图1

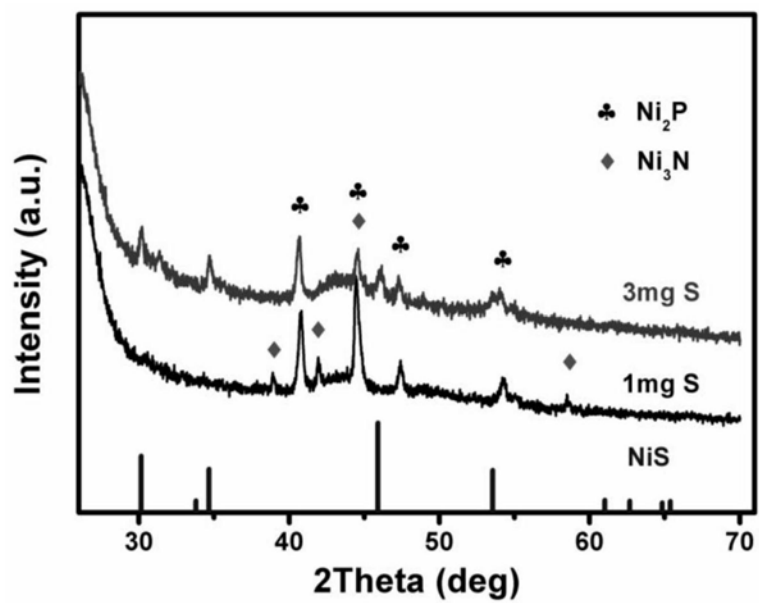


图2

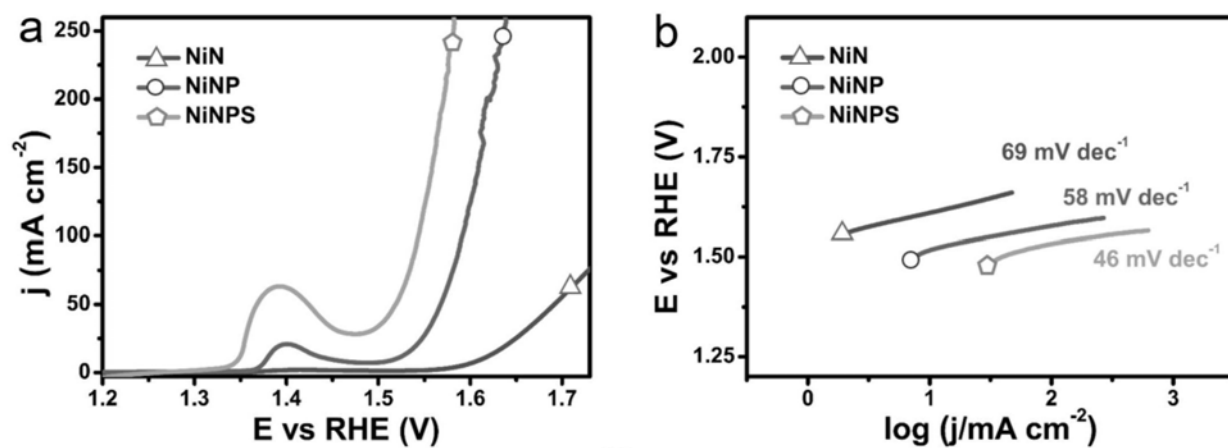


图3

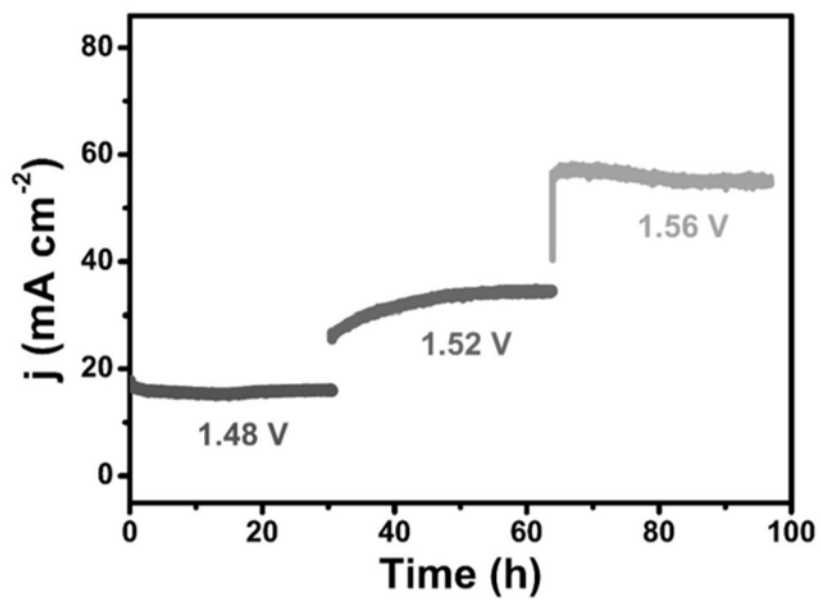


图4

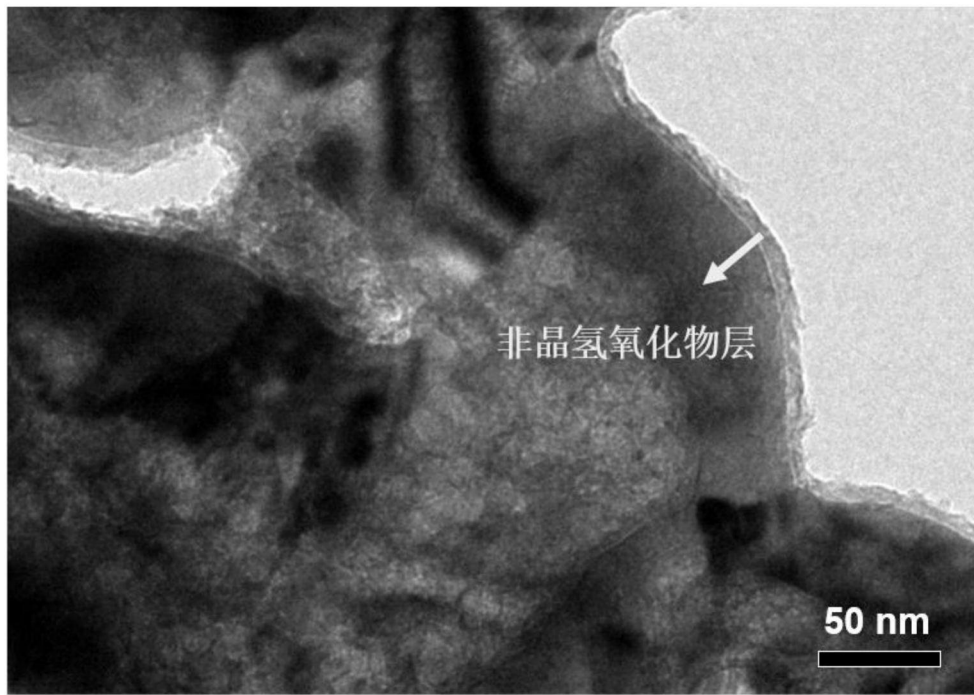


图5