



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109876846 B

(45) 授权公告日 2022.01.25

(21) 申请号 201910237176.1

C25B 1/04 (2021.01)

(22) 申请日 2019.03.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105513831 A, 2016.04.20

申请公布号 CN 109876846 A

CN 109107597 A, 2019.01.01

CN 108505058 A, 2018.09.07

(43) 申请公布日 2019.06.14

(73) 专利权人 浙江理工大学

Xingxing Ma, 等. Forest-like NiCoP@Cu3P supported on copper foam as a bifunctional catalyst for efficient water splitting. 《J. Mater. Chem. A》. 2017, 第 2100-2106 页.

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 刘爱萍 李帅帅 汪星 程琳 叶方敏

Chun Tang, 等. Ternary FeCo1-xP Nanowire Array as a Robust Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst with Pt-like Activity: Experimental and Theoretical Insight. 《Nano Lett.》. 2016, 第 16 卷第 6617-6621 页.

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所 (普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

审查员 秦晨晨

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

C25B 11/042 (2021.01)

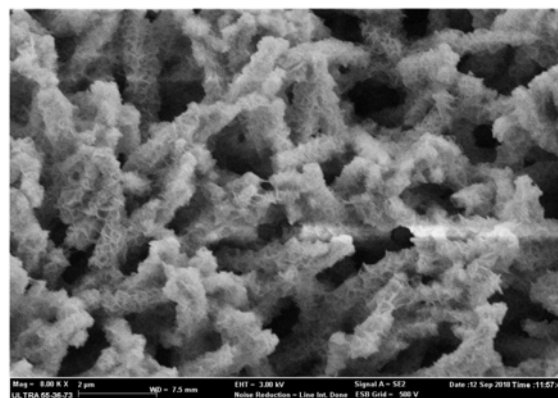
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法, 包括以下步骤: (1) 将铜泡沫依次用盐酸、去离子水和酒精进行超声清洗; (2) 将步骤 (1) 清洗过的铜泡沫放入 NaOH 和硫代硫酸钠中进行氧化处理; (3) 将步骤 (2) 中得到的氢氧化铜纳米线阵列裁剪为工作电极, 在硫酸亚铁和硝酸钴混合溶液中进行电化学沉积, 得到氢氧化铜纳米线的复合材料; (4) 将氢氧化铜纳米线的复合材料和次磷酸钠磷化处理, 即得复合材料。本发明的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法通过金属离子掺杂的协同效应和纳米片与纳米线间活性部位的协同效应使其成为一种潜在的电催化全解水催化剂。



1. 一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将铜泡沫依次用盐酸、去离子水和酒精进行超声清洗,室温干燥;

(2) 将步骤(1)清洗过的铜泡沫放入 NaOH 和硫代硫酸钠中进行氧化处理,得到氢氧化铜纳米线;

(3) 将步骤(2)中得到的氢氧化铜纳米线阵列裁剪为工作电极,在硫酸亚铁和硝酸钴混合溶液中进行电化学沉积,所述电化学沉积的体系为三电极体系,以汞电极为参比电极,以铂片为对电极,所述硫酸亚铁和硝酸钴混合溶液的浓度为 $0.025\sim 0.5\text{mol/L}$,摩尔浓度比为 $1:1$,电沉积电位 $-0.8\sim -1.2\text{V}$,沉积时间 $8\sim 10\text{min}$,得到钴铁层状双金属氢氧化物纳米片包裹的氢氧化铜纳米线的复合材料;

(4) 将步骤(3)中得到的氢氧化铜纳米线的复合材料和次磷酸钠分别放入管式炉中,加热进行磷化处理,即得到所述三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料。

2. 如权利要求1所述的一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中超声清洗的时间为 15min ,盐酸浓度为 $2\sim 3\text{mol/L}$ 。

3. 如权利要求1所述的一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中 NaOH 和硫代硫酸钠的浓度分别为 2.5mol/L 和 0.125mol/L , NaOH 和硫代硫酸钠的总体积为 80ml ,氧化处理的时间为 $15\sim 30\text{min}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中次磷酸钠的重量为 $0.5\sim 1\text{g}$ 。

5. 如权利要求1所述的一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中磷化处理的温度为 $300\sim 350^\circ\text{C}$,磷化时间 $1.5\sim 3\text{h}$ 。

一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于清洁可持续新型能源的制备应用领域,具体涉及到一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着经济社会的高速发展,能源作为人类社会发展的发动机人们对它的需求和依赖不断增加,尤其是进入21世纪以来随着不可再生的化石能源剧烈消耗,以及在这些化石能源的使用下造成的严重的环境问题成为制约着当前全球各国经济发展和生存环境关键因素。而氢气的高热值、可再生和无污染的特性一直以来都被认为是传统化石能源的理想的替代者。在氢气的产生途径中电催化分解水被认为是最佳的产氢途经。作为传统贵金属电化学析氢、析氧催化剂虽然具备高效的催化活性,但是其制备成本的问题严重限制了电催化分解水大规模和实际生产应用中。

[0003] 三维金属泡沫是一种典型的催化剂载体材料,由于其独特的结构、良好的整流效果广泛应用于电池,超级电容器和催化等能源领域。

[0004] 过渡金属磷化物有较好的理化性能(较高的机械强度,导电性和化学稳定性,有更多配位不饱和金属表面原子数量),和独特的催化、电子特性。其作为非贵金属化合物异质电催化剂用于全解水,其中磷和金属位点分别作为质子和氢化物受体,尤其对于磷化铁和磷化钴它们的氢吸附吉布斯自由能分别分布在理想吉布斯自由能值的两边,通过金属原子掺杂可以使得铁钴磷化物的氢吸附吉布斯自由能更接近理论最佳值。另外设计的片状的钴铁磷化物可以增大催化剂比表面积、及催化活性位点数量提高催化性能。

[0005] 引入过渡金属磷化铜纳米线由于它出色的导电性和磷化铜与钴铁磷化物间不同活性部位协同效应共同改善催化剂的稳定性能,通过设计独特的三维自支撑结构可以显著增加催化剂的比表面积、活性部位数量,显著提高催化剂催化性能。

[0006] 本发明针对现有技术的不足,提供一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法。并应用于电化学分解水产氢领域。该三维自支撑的一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 化合物具有独特结构、催化活性高、稳定性好等特性。

发明内容

[0007] 本发明目的在于针对现有技术的不足,提供一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法。

[0008] 本发明通过以下技术方案实现的:

[0009] 一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将铜泡沫依次用盐酸、去离子水和酒精进行超声清洗,室温干燥;

[0011] (2) 将步骤(1)清洗过的铜泡沫放入 NaOH 和硫代硫酸钠中进行氧化处理,得到氢氧化铜纳米线;

[0012] (3) 将步骤(2)中得到的氢氧化铜纳米线阵列裁剪为工作电极,在硫酸亚铁和硝酸

钴混合溶液中进行电化学沉积,得到钴铁层状双金属氢氧化物纳米片包裹的氢氧化铜纳米线的复合材料;

[0013] (4) 将步骤(3)中得到的氢氧化铜纳米线的复合材料和次磷酸钠分别放入管式炉中,加热进行磷化处理,即得到所述三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料。

[0014] 优选的,所述步骤(1)中超声清洗的时间为15min,盐酸浓度为2~3mol/L。

[0015] 优选的,所述步骤(2)中NaOH和硫代硫酸钠的浓度分别为2.5mol/L和0.125mol/L,NaOH和硫代硫酸钠的总体积为80ml,氧化处理的时间为15~30min。

[0016] 优选的,所述步骤(3)中电化学沉积的体系为三电极体系,以甘汞电极为参比电极,以铂片为对电极。

[0017] 优选的,所述步骤(3)中硫酸亚铁和硝酸钴混合溶液的浓度为0.025~0.5mol/L,电沉积电位-0.8~-1.2V,沉积时间8~10min。

[0018] 优选的,所述步骤(3)中硫酸亚铁与硝酸钴的摩尔浓度比为1:1。

[0019] 优选的,所述步骤(4)中次磷酸钠的重量为0.5~1g。

[0020] 优选的,所述步骤(4)中磷化处理的温度为300~350℃,磷化时间1.5~3h。

[0021] 本发明的有益效果是:采用在有磷化铜纳米线的铜泡沫上通过电沉积方法制备前驱体,之后通过简单的磷化处理制备出三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料,具备制备方法简便,适合大规模批量生产,制备成本低等特点。本发明的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料通过金属离子掺杂的协同效应和纳米片与纳米线间活性部位的协同效应使其成为一种潜在的电催化全解水催化剂。本发明通过化学氧化在铜泡沫上形成氢氧化铜纳米线,接着在纳米线上用电沉积技术制备出前驱体,最后通过磷化处理得到复合材料。其中铜泡沫提供载体整流作用,磷化铜通过催化位点间的协同效应和良好的导电性,使钴铁磷化物集流的同时更增加电催化时的活性和稳定性,钴铁磷化物通过磷化钴和磷化铁的协同效应和金属离子掺杂作用调节催化活性,使复合材料具备较好的结构形貌,增加了全解水活性、使用寿命。

附图说明

[0022] 图1是本发明制备的前驱体钴铁双金属氢氧化物包裹的氢氧化铜纳米线复合物的扫描电子显微镜图(SEM);

[0023] 图2是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物的扫描电子显微镜图(SEM);

[0024] 图3是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物的X射线衍射图片(XRD);

[0025] 图4是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物的在1M的氢氧化钾溶液中电化学析氢极化曲线(Polarization curves);

[0026] 图5是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物的在1M的氢氧化钾溶液中电化学析氧极化曲线(Polarization curves)。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步说明本发明的技术解决方案,这些实施例不能理解为是对技术解决方案的限制。

[0028] 实施例1:

[0029] 一种三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{P NW@CoFeP}$ 复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 步骤(1):将 $2 \times 5\text{cm}^2$ 的铜泡沫依次用2M的盐酸、去离子水和酒精进行超声清洗20min,室温干燥;

[0031] 步骤(2):将步骤(1)中清洗过的铜泡沫放入80ml 2.5M的NaOH和0.125M的硫代硫酸钠中进行氧化处理20min,之后即在铜泡沫上得到氢氧化铜纳米线($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{NW/CF}$);

[0032] 步骤(3):将步骤(2)中得到的氢氧化铜纳米线阵列裁剪为 $1 \times 1.2\text{cm}^2$ 大小作为工作电极,在0.025M的硫酸亚铁和0.025M的硝酸钴混合溶液中采用三电极体系进行电化学沉积,以甘汞电极为参比电极、铂片为对电极,沉积电位为-1V、沉积时间9min,得到钴铁层状双金属氢氧化物纳米片包裹的氢氧化铜纳米线的复合材料,之后用去离子水冲洗几次,然后室温干燥;

[0033] 步骤(4):将步骤(3)中得到的反应物和0.5g的次磷酸钠放在两个瓷舟中分别放入管式炉中,次磷酸钠放在管式炉的上气流处,两个瓷舟距离不小于10cm,在300摄氏度下进行磷化处理,即得到三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料电极。

[0034] 其中,图1是本发明制备的前驱体钴铁双金属氢氧化物包裹的氢氧化铜纳米线复合物的扫描电子显微镜图(SEM)。从图中可以看到前驱体双金属钴铁氢氧化物均匀包裹在氢氧化铜纳米线上,纳米线上经过形核生长成为形貌均匀的纳米片。

[0035] 图2是本发明制备三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料扫描电子显微镜图(SEM)。从图中可以看到钴铁磷化物均匀包裹在磷化铜纳米线上,并且相貌经过磷化处理后保持完好。

[0036] 图3是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物的X射线衍射图片(XRD),分别对应铜泡沫的三强峰(Cu),磷化铜(Cu_3P),钴铁磷化物出现的衍射峰位置与磷化钴(CoP_2)在相应衍射峰有稍微的偏移,且没有出现磷化铁(FeP_2)的相,基于此我们得出结论铁原子嵌入磷化钴晶格中取代一些钴原子,从而优化整体电子结构,证明复合材料的合成。

[0037] 实施例2:

[0038] 本实施例采用实施例1制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料作为自支撑的析氢、析氧电极。

[0039] 具体为:将制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合材料裁剪为 $1 \times 0.5\text{cm}^2$ 用于析氢、析氧工作电极(WE)、饱和甘汞电极电极为参比电极(RE)、铂丝为对电极(CE)组成三电极体系,以1M的氢氧化钾为电解液。并对电极进行校准($\text{SCE}=\text{RHE}+1.08\text{V}$)。

[0040] 图4是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物的电化学析氢极化曲线(Polarization curves),从图4中可以看出在电流密度为10、50 mA/cm^2 时过电位分别为100、175mV,具有十分优异的电化学析氢活性。

[0041] 图5是本发明制备的三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物电化学析氧极化曲线(Polarization curves),从图中可以看出在电流密度为10、50 mA/cm^2 时过电位分别为221、358mV,同样具备较好的析氧能力。具备成为高效全水解催化剂的潜力。

[0042] 本发明方法制备三维自支撑的 $\text{Cu}_3\text{PNW@CoFeP}$ 复合物,制备方法简单高效,易于大规模生产制备,制备成本低,表现出优异的析氢、析氧活性。

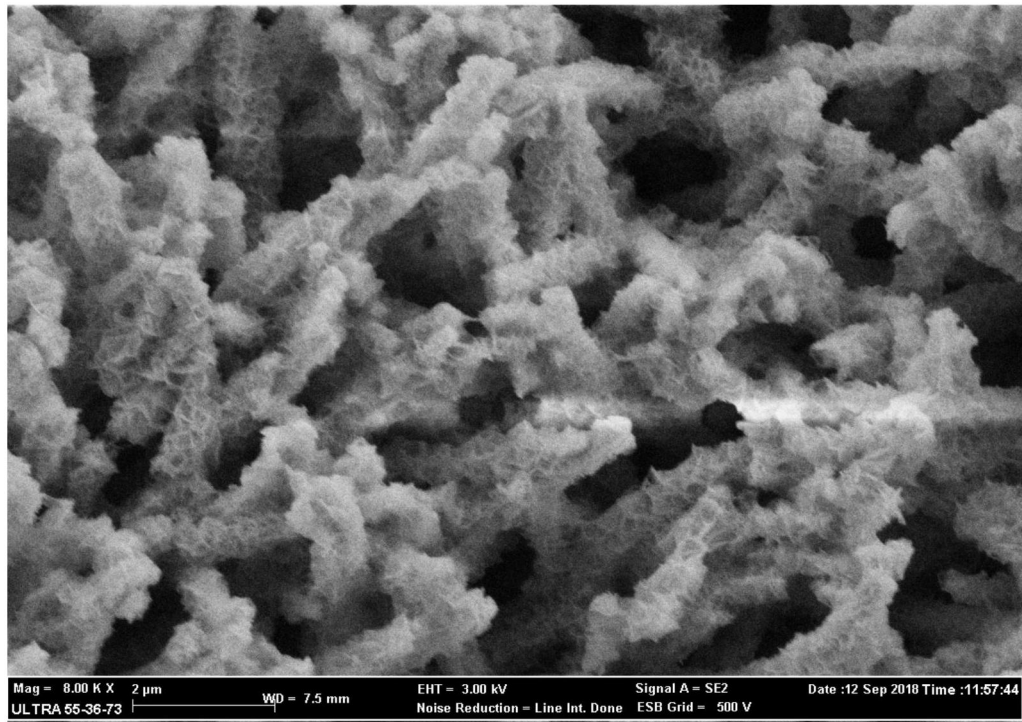


图1

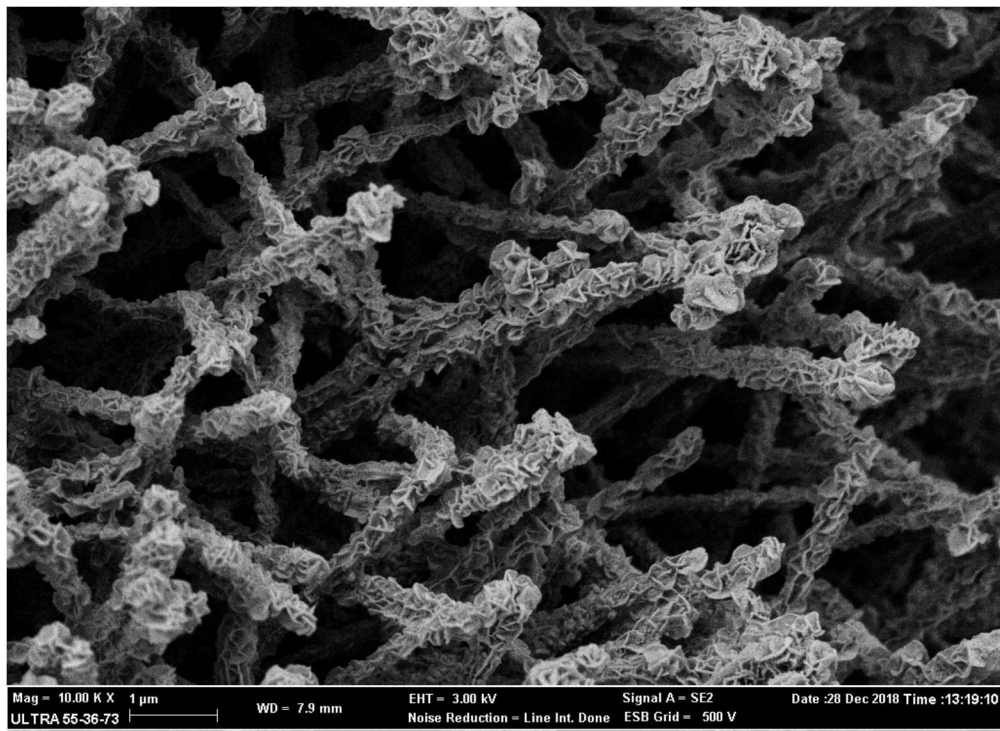


图2

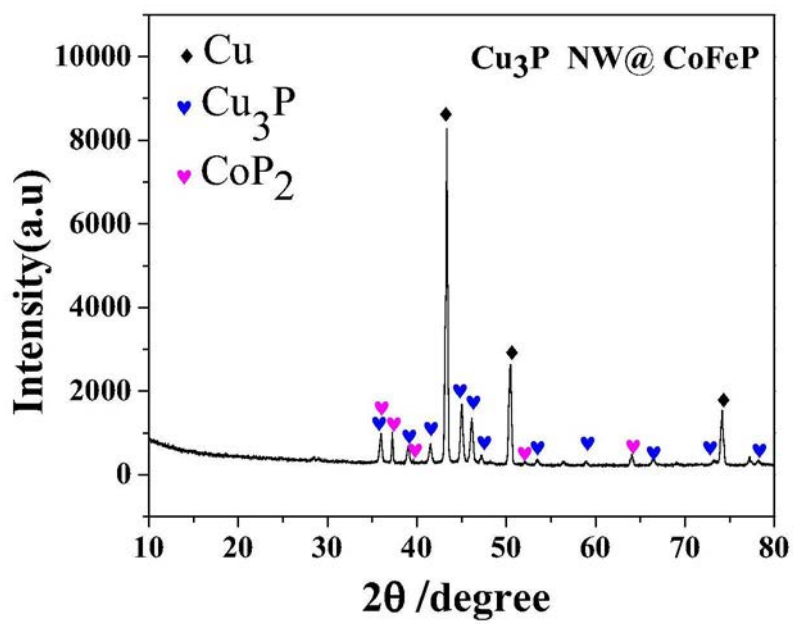


图3

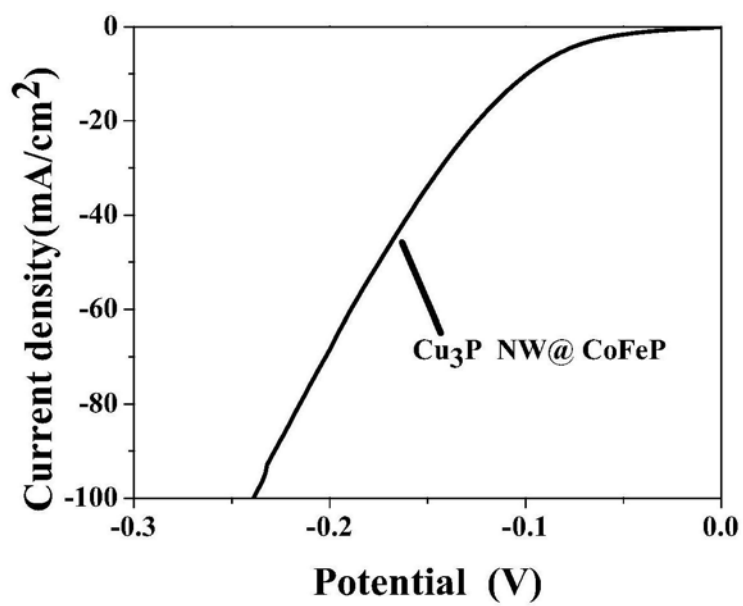


图4

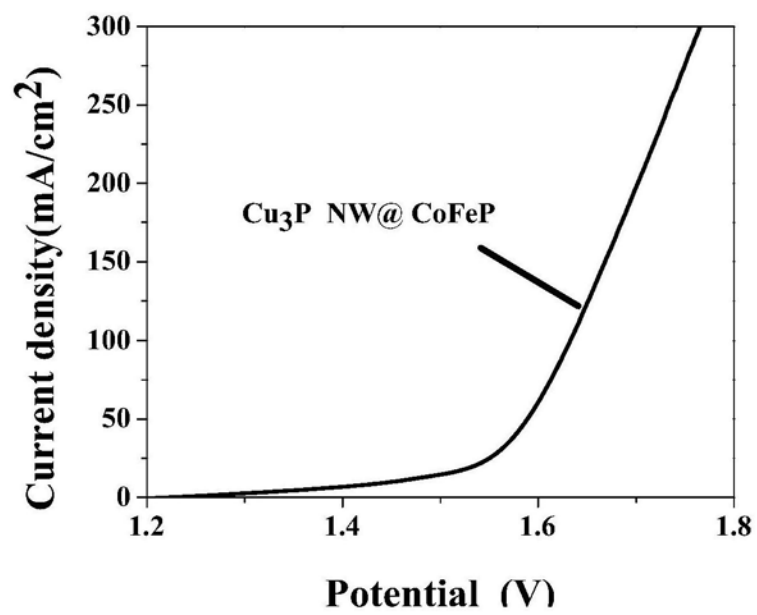


图5