



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109055974 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201810810068.4

C25B 1/04(2006.01)

(22)申请日 2018.07.23

B82Y 40/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 阮斌

申请公布号 CN 109055974 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(73)专利权人 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 黄建文 杜新川 李瑶瑶

邬春阳

(74)专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

代理人 吴姗姗

(51)Int.Cl.

C25B 11/06(2006.01)

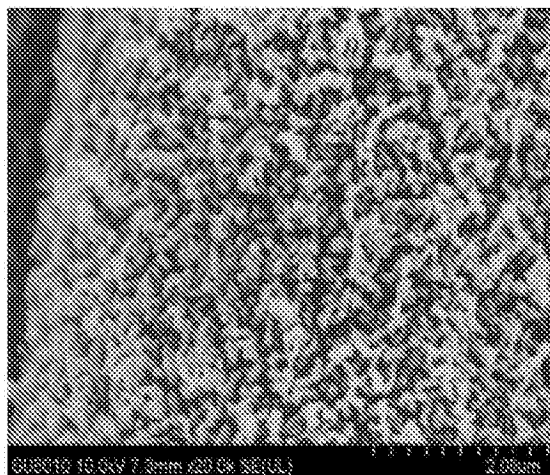
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料及其制备方法和应用,属于催化剂制备技术领域。首先,在导电基底上制备Ni₃N纳米颗粒,然后进行两步氧化反应,通过调节两步氧化反应中的保温时间和二次氧化时间来调控前驱体Ni₃N颗粒的多孔性与Ni₃N/NiO界面结构的形成,从而获得具有孔洞结构的多孔Ni-N-O纳米颗粒。本发明中Ni₃N与NiO构成Ni-N-O复合纳米界面,这种界面增加了活性位点并增强了催化活性;在纳米颗粒内部与表层形成孔洞,为复合纳米界面的形成提供了更多的反应位点。



1. 一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料,其特征在于,所述纳米颗粒材料包括表面和内部带孔洞的Ni₃N颗粒,以及附着于Ni₃N颗粒表面和孔壁上的NiO,所述Ni₃N颗粒的直径为50~100nm,NiO的直径为5~70nm。

2. 一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤1:在导电基底上制备Ni₃N纳米颗粒,具体过程为:

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;

步骤1.2:将导电基底放入步骤1.1配制好的混合溶液B中,静置15~25min,然后取出清洗,自然干燥;

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气作为载气流;

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30~120min,反应完成后,待石英管自然冷却至室温后,取出导电基底;

步骤2:石英管保持两端口打开状态,加热石英管,使其加热中心温度达到300~500℃;

步骤3:将步骤1得到的负载有Ni₃N纳米颗粒的导电基底放置于瓷舟中,并将瓷舟推至石英管加热中心进行氧化反应,在300~500℃温度下保温0~10min,保温结束后,关闭加热电源,1~60min后,从石英管中取出导电基底,即可在导电基底上得到多孔Ni-N-O纳米颗粒材料。

3. 根据权利要求2所述的多孔Ni-N-O纳米颗粒材料的制备方法,其特征在于,步骤1.1所述过硫酸盐为过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵。

4. 根据权利要求2所述的多孔Ni-N-O纳米颗粒材料的制备方法,其特征在于,步骤1.1所述Ni源为六水氯化镍、硫酸镍、硝酸镍中的一种或几种。

5. 根据权利要求2所述的多孔Ni-N-O纳米颗粒材料的制备方法,其特征在于,步骤1.2所述导电基底为柔性基底或硬质基底。

6. 根据权利要求2所述的多孔Ni-N-O纳米颗粒材料的制备方法,其特征在于,步骤1.3所述通入NH₃的流量为30~50sccm。

7. 权利要求1所述多孔Ni-N-O纳米颗粒材料作为电解水阳极材料的应用。

8. 权利要求2至6中任一项所述方法得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒材料作为电解水阳极材料的应用。

一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料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,具体涉及一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料及其制备方法,以及在电催化析氧反应中的应用。

背景技术

[0002] 能源枯竭与环境污染已成为当今急需解决的难题,清洁能源的开发备受关注。氢能作为清洁能源的重要候选方案,发展高效低成本的规模化制氢技术与供能设备具有非常重大的社会经济效益。利用电解水制取氢气是一种重要的制氢方式。根据不同的电极反应,电解池阳极产生氧气,阴极产生氢气。随着技术进步,阳极催化剂的析氧活性成为了限制器件整体工作效率的主要因素。传统贵金属材料成本高昂,而非金属材料电解效率较低,耗电量偏高,以及电催化剂可持续工作时间较短,诸多因素限制了其规模化应用。

[0003] Zheng等(J.Mater.Chem.A 2016,4,5713-5718)报道了一种高催化活性的TiN/NiO纳米枝,但是TiN/NiO纳米枝较低的电解稳定性限制了其进一步应用;同样地,Yu等(Adv.Energy Mater.2017,7,1702734)报道了一种基于MOF模板制备的Pd@PdO-Co₃O₄纳米方块用于电化学析氧,但是大电流持续电解稳定性较差,不适于器件集成;Lee等(ACS Nano 2017,11,5500-5509)报道了一种多金属CuNi@Ir纳米框架结构电极,但是材料合成控制性要求高,工艺复杂。

发明内容

[0004] 本发明针对背景技术中存在的缺陷,提出了一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料及其制备方法。本发明利用氧化反应过程中镍、氮、氧离子的不同迁移速率,从而在Ni₃N纳米颗粒内部和表层形成孔洞,孔洞上附着NiO,Ni-N-O界面的形成提供了更多的反应位点。本发明提供的负载多孔Ni-N-O纳米颗粒的电极在电解水的析氧反应中表现出高催化活性与持续电解稳定性,且具有低成本、合成工艺简单、易于实现大规模生产等优点。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料,其特征在于,所述纳米颗粒材料包括表面和内部带孔洞的Ni₃N颗粒,以及附着于Ni₃N颗粒表面和孔壁上的NiO,所述Ni₃N颗粒的直径为50~100nm,NiO的直径为5~70nm。其中,Ni₃N起结构支撑与加快电子传输的作用;NiO在Ni₃N表面经原位氧化生成,起增强氧催化反应速率的作用。

[0007] 一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料的制备方法,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:石英管保持两端口打开状态,管内由空气充满,加热石英管,使其加热中心温度达到300~500℃;

[0010] 步骤3:将步骤1得到的负载有Ni₃N纳米颗粒的导电基底放置于瓷舟中,并将瓷舟推至石英管加热中心进行氧化反应,在300~500℃温度下保温0~10min,保温结束后,关闭加热电源,1~60min后,从石英管中取出导电基底,即可在导电基底上得到多孔Ni-N-O纳米

颗粒材料。

[0011] 进一步地,步骤1的具体实施步骤为:

[0012] 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;

[0013] 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;

[0014] 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气作为载气流;

[0015] 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30~120min,反应完成后,待石英管自然冷却至室温后,取出导电基底。

[0016] 进一步地,步骤1.1所述过硫酸盐为过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵等。

[0017] 进一步地,步骤1.1所述Ni源为六水氯化镍、硫酸镍、硝酸镍中的一种或几种。

[0018] 进一步地,步骤1.2所述导电基底为碳布等柔性基底或FTO等硬质基底。

[0019] 进一步地,步骤1.3所述惰性气体为氩气或者氮气。

[0020] 进一步地,步骤1.3所述通入NH₃的流量为30~50sccm。

[0021] 本发明还提供了上述多孔Ni-N-O纳米颗粒材料作为电解水阳极材料的电化应用。

[0022] 本发明的有益效果为:

[0023] 1.本发明提供了一种多孔Ni-N-O纳米颗粒材料,Ni₃N与NiO构成Ni-N-O复合纳米界面,这种界面增加了活性位点并增强了催化活性;同时,在纳米颗粒内部与表层形成孔洞,为复合纳米界面的形成提供了更多的反应位点。

[0024] 2.本发明提供了一种多孔Ni-N-O纳米颗粒的制备方法,通过调节原位氧化反应时间来调控前驱体Ni₃N颗粒的多孔性与Ni₃N/NiO界面结构的形成,从而获得具有孔洞结构的多孔Ni-N-O界面纳米颗粒。

[0025] 3.本发明提供的负载有多孔Ni-N-O纳米颗粒的电极在析氧反应中表现出很高的催化性能,电化学测试结果证实多孔Ni-N-O界面纳米颗粒电极在碱性条件下仅需300mV过电势就能产生10mA cm⁻²的电流密度,优化至82mV dec⁻¹的塔菲尔斜率证明结构设计对催化活性的提升作用,同时在增大至60mA cm⁻²的大电流密度下持续60小时的电解曲线进一步证明了电极有很好的催化稳定性与可应用性。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的扫描电子显微镜图。

[0027] 图2为本发明实施例1多孔Ni-N-O纳米颗粒的扫描透射模式下高角环形暗场(STEM-HAADF)表征图。

[0028] 图3为本发明实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的高分辨透射电镜(HRTEM)图。

[0029] 图4为本发明实施例1、实施例2、实施例3、实施例4和实施例5得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的X射线衍射分析图谱。

[0030] 图5为本发明实施例1、实施例2、实施例3、实施例4和实施例5得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒在1M KOH中的析氧反应电化学性能表征图；(a)不同氧化时间下的Ni-N-O纳米颗粒的极化曲线对比；(b)相对应的塔菲尔斜率。

[0031] 图6为本发明实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒电极在1M KOH中多电流连续60h的电解稳定性测试曲线。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和实施例，详述本发明的技术方案。

[0033] 实施例1

[0034] 一种多孔Ni-N-O纳米颗粒电极的制备方法，包括以下步骤：

[0035] 步骤1：将六水氯化镍和过硫酸铵按摩尔比为4:1的比例混合，加入去离子水，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=15:1的比例加入氨水，得到混合溶液B；其中混合溶液B中Ni源浓度为0.25mol/L；

[0036] 步骤2：将碳布放入步骤1配置好的混合溶液B中，静置20min用于Ni(OH)₂纳米片前驱体的生长，然后取出清洗，自然干燥；

[0037] 步骤3：将步骤2处理后得到的负载有Ni(OH)₂纳米片前驱体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，重复“抽真空、通Ar气”的过程3次后，再通入流量为35sccm的NH₃气作为载气流；

[0038] 步骤4：加热使石英管，使其加热中心温度达到500℃，然后在500℃温度下保温60min，在此过程中Ni(OH)₂纳米片反应生成Ni₃N纳米颗粒，反应完成后，待石英管自然冷却至室温后，取出碳布；

[0039] 步骤5：将另外一根石英管保持两端口打开状态，管内由空气充满，加热石英管，使其加热中心温度达到400℃；

[0040] 步骤6：将步骤4得到的负载有Ni₃N的碳布放置于瓷舟中，并将瓷舟推至步骤5处理后的石英管加热中心进行氧化反应，控制保温时间为0min，关闭加热电源，进行二次氧化反应，15min后，从石英管中取出碳布，自然降温，即可在碳布上得到多孔Ni-N-O纳米颗粒材料。

[0041] 实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的电子显微镜SEM图片如图1所示，扫描透射模式下高角环形暗场(STEM-HAADF)表征图如图2所示，高分辨透射电镜HRTEM表征图如图3所示，X射线衍射XRD表征图如图4所示，实施例1得到的负载有多孔Ni-N-O纳米颗粒的碳布电极在1M KOH中的析氧反应电化学性能测试曲线如图5所示，在1M KOH中电解稳定性测试如图6所示。

[0042] 实施例2

[0043] 按照实施例1的步骤制备多孔Ni-N-O纳米颗粒，仅将步骤6中的二次氧化反应时间调整为3min，其他步骤不变。实施例2得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的X射线衍射XRD表征图如图4所示，实施例2得到的负载有多孔Ni-N-O纳米颗粒的碳布电极在1M KOH中的析氧反应电化学性能测试曲线如图5所示。

[0044] 实施例3

[0045] 按照实施例1的步骤制备多孔Ni-N-O纳米颗粒，仅将步骤6中的二次氧化反应时间

调整为7min,其他步骤不变。实施例3得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的X射线衍射XRD表征图如图4所示,实施例3得到的负载有多孔Ni-N-O纳米颗粒的碳布电极在1M KOH中的析氧反应电化学性能测试曲线如图5所示。

[0046] 实施例4

[0047] 按照实施例1的步骤制备多孔Ni-N-O纳米颗粒,仅将步骤6中的二次氧化反应时间调整为30min,其他步骤不变。实施例4得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的X射线衍射XRD表征图如图4所示,实施例4得到的负载有多孔Ni-N-O界面纳米颗粒的碳布电极在1M KOH中的析氧反应电化学性能测试曲线如图5所示。

[0048] 实施例5

[0049] 按照实施例1的步骤制备多孔Ni-N-O纳米颗粒,仅将步骤6中的保温时间调整为10min,二次氧化反应时间调整为60min,其他步骤不变。实施例5得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的X射线衍射XRD表征图如图4所示,实施例5得到的负载有多孔Ni-N-O界面纳米颗粒的碳布电极在1M KOH中的析氧反应电化学性能测试曲线如图5所示。

[0050] 对比例

[0051] 以实施例1步骤4得到的Ni₃N纳米颗粒作为电解水阳极材料。对比例得到的Ni₃N纳米颗粒的X射线衍射XRD表征图如图4所示,对比例得到的Ni₃N纳米颗粒的碳布电极在1M KOH中的析氧反应电化学性能测试曲线如图5所示。

[0052] 图1是实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的电子显微镜SEM图片,从图可看出径向尺寸50~100nm相互连接的纳米颗粒。图2为多孔Ni-N-O纳米颗粒的STEM-HAADF表征图,从图2可以看出,颗粒内部与表面分布的纳米孔,为Ni₃N与NiO界面形成提供了很大的反应区域,同时提供了丰富的活性位点。图3是实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒的高分辨透射电镜HRTEM表征图,从图3可以看出颗粒表面交错分布的Ni₃N与NiO构成的纳米界面,丰富的纳米界面结构为催化反应提供了大量的活性位点。图4是实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5和对比例得到的不同氧化程度的多孔Ni-N-O纳米颗粒的XRD衍射图谱,图中NiNO₀₊₁₅表示保温时间为0min,氧化反应时间为15min的Ni-N-O纳米颗粒,NiNO₁₀₊₆₀表示保温时间为10min,氧化反应时间为60min的Ni-N-O纳米颗粒,从图4可知,随着氧化时间的延长,NiO的衍射峰更清晰,Ni₃N的衍射峰明显减弱,制备得到Ni-N-O纳米颗粒氧化程度与空隙率随氧化时间延长而增大。图5(a)是实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5和对比例得到的不同氧化时间制备的多孔Ni-N-O界面纳米颗粒电极的极化曲线对比;(b)相对应的塔菲尔斜率。从图中的极化曲线可以看出负载NiNO₀₊₁₅纳米颗粒的电极在析氧反应时具有最低为82mV dec⁻¹的塔菲尔斜率,并仅需300mV过电势就能达到10mA cm⁻²以上的电流密度,说明材料具有很好的催化性能,同时相比原始的Ni₃N,制备的多孔界面结构提升了6倍析氧效率。图6是实施例1得到的多孔Ni-N-O纳米颗粒电极在1M KOH中的电解稳定性测试。从图6可知,在不同电流密度下(20mA cm⁻²、40mA cm⁻²、60mA cm⁻²)优异的稳定性表明多孔Ni-N-O界面纳米颗粒电极具有很好的可应用性。

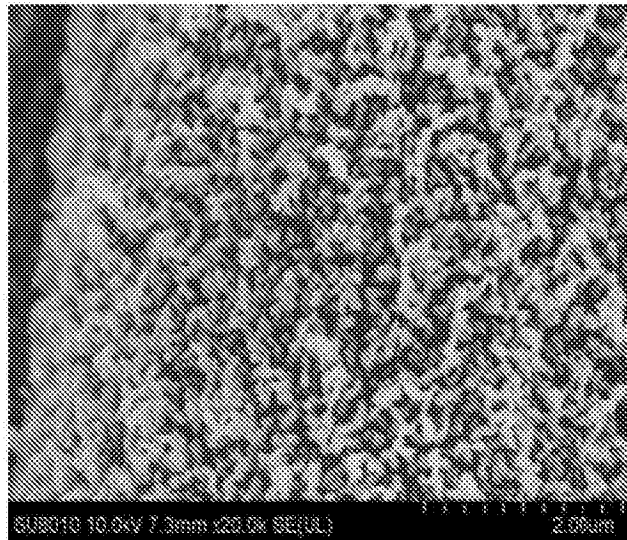


图1

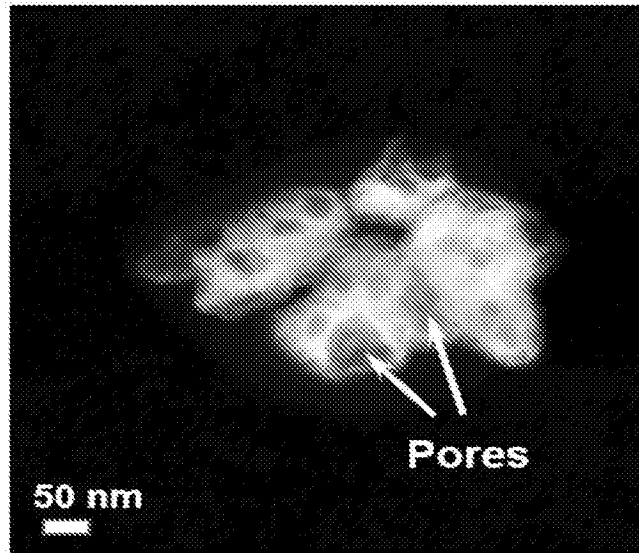


图2

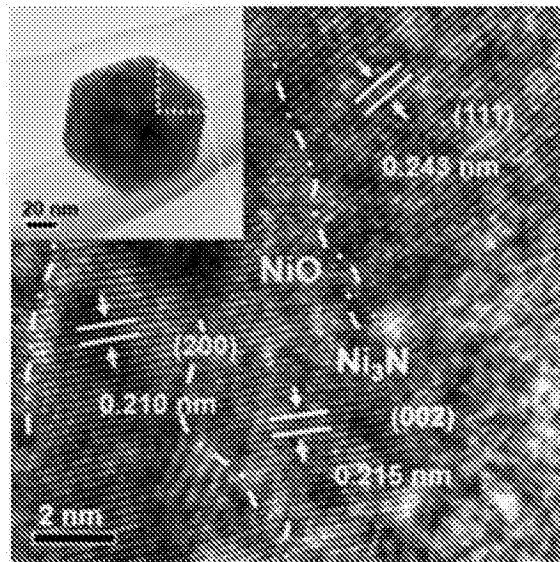


图3

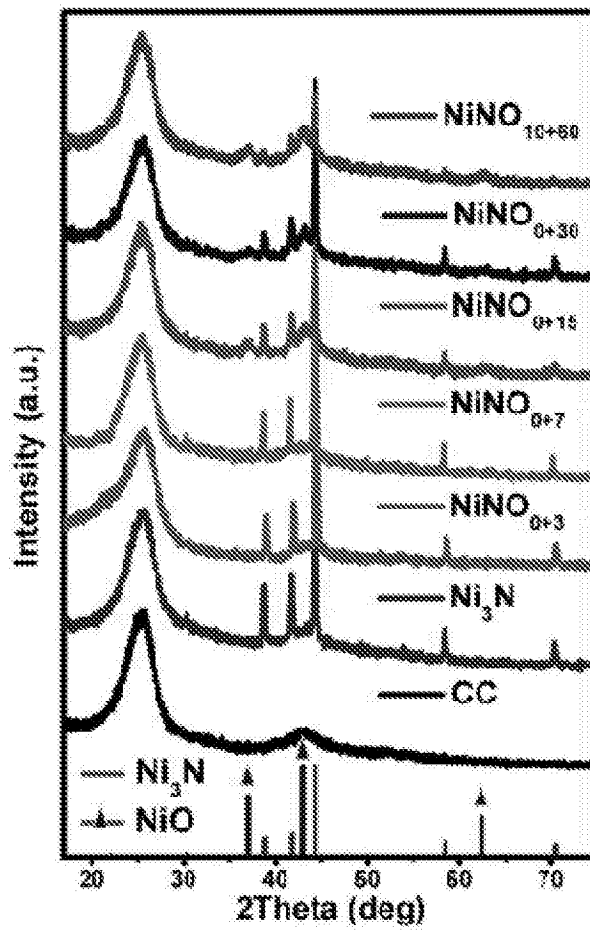


图4

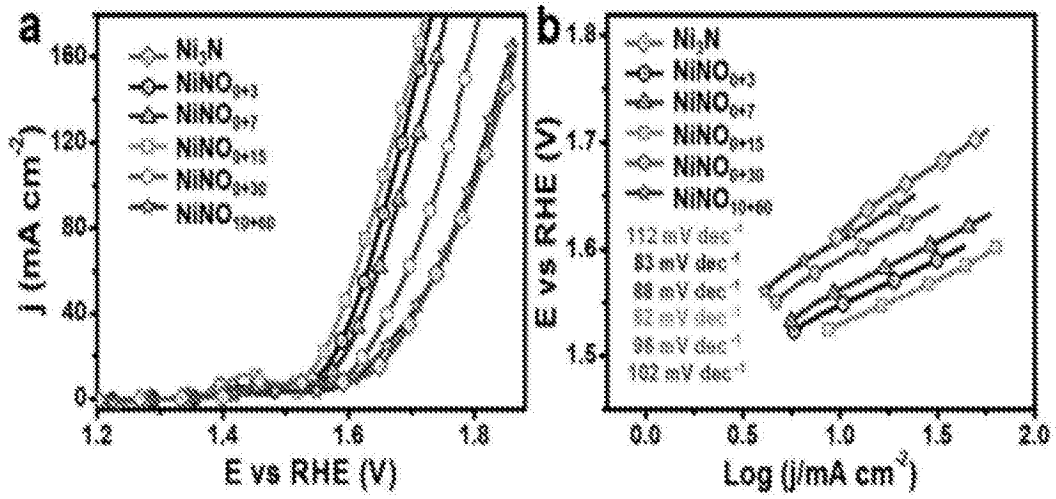


图5

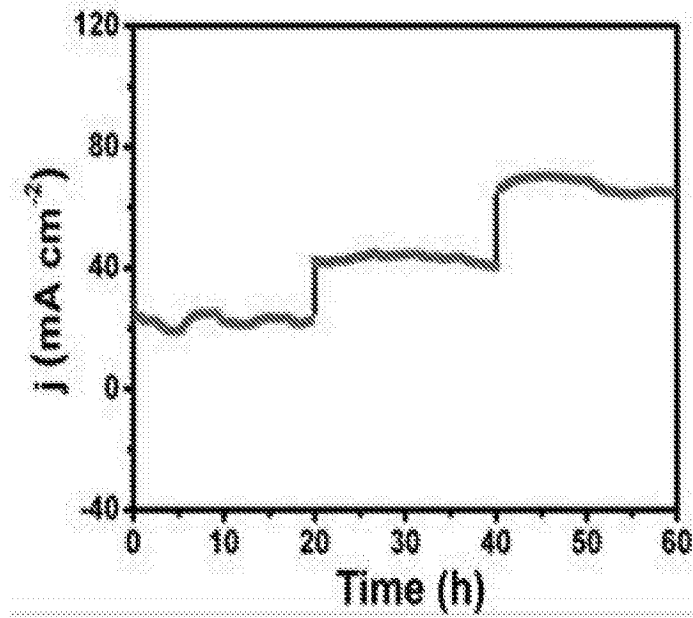


图6