



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113684501 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202110810371.6

(22) 申请日 2021.07.19

(71) 申请人 中国海洋大学

地址 266100 山东省青岛市崂山区松岭路
238号

(72) 发明人 黄明华 王岩 汪兴坤 张树聪

(74) 专利代理机构 青岛智地领创专利代理有限公司 37252

代理人 刘文霞

(51) Int. Cl.

C25B 11/075 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

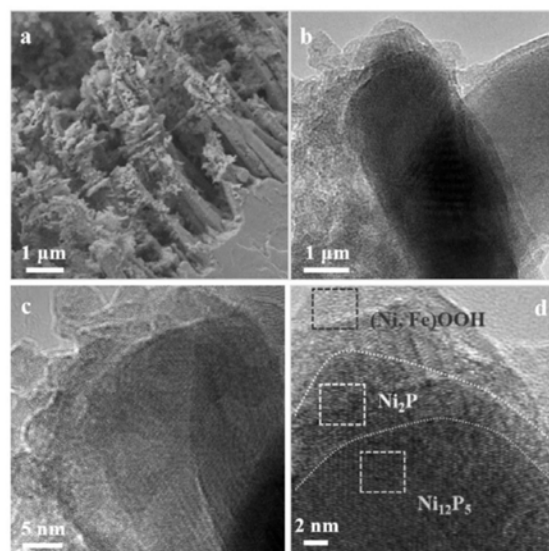
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种镍铁基磷化物电催化材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种镍铁基磷化物电催化材料及其制备方法和应用,首先通过低温磷化法得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫材料($\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$),随后通过电沉积方法在 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 上均匀生长非晶态镍铁(氧)氢氧化物($(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}$ 纳米颗粒,即得到 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 异质结构OER电催化剂。通过该方法得到的 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 材料具有明显的异质界面、丰富的活性位点以及快速的电荷传输能力,在碱性海水中展现了优异的电催化OER活性。同时,该催化剂在电化学反应过程中可以形成磷酸根阴离子来抵抗海水中氯离子的腐蚀,进而使其表现出长期稳定性。 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 制备方法简单高效且成本低廉,这对于开发新型电解海水OER电催化剂具有重要意义。



1. 一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 预处理过程: 将尺寸在 $1 \times 1 \text{ cm}^2 \sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗5~20min, 去除NF表面杂质, 将超声后的NF在 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 下真空干燥以得到清洁的NF;

(2) 磷化过程: 将步骤(1)中的NF与次磷酸钠置于管式炉中, 在氩气气体保护下以 $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温程序升温至 $100 \sim 600^\circ\text{C}$ 并保温30~180min, 待自然冷却至室温后, 超声处理并用去离子水清洗, 干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$;

(3) 电沉积过程: 将步骤(2)中的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 置于预先配制好的镍铁沉积液中, 沉积液中镍铁离子总量为 $0.1 \sim 2 \text{ mM}$, 镍铁离子的摩尔浓度比为 $1 \sim 9:1$, 在 -2.0 V 的电压下以 $100 \sim 500 \text{ rpm}$ 的搅拌速率沉积5~60min, 得到非晶态 $(\text{Ni}, \text{Fe}) \text{OOH}$ 修饰的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电极, 记为 $(\text{Ni}, \text{Fe}) \text{OOH}@\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 。

2. 如权利要求1所述的一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中NF的尺寸为 $1 \times 2 \text{ cm}^2$, 无水乙醇及去离子水超声清洗时间为5~15min, 真空干燥温度为 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

3. 如权利要求1所述的一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中NF与 NaH_2PO_2 的质量比为 $1:3 \sim 6$, 升温速率为 $1 \sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温温度 $150 \sim 400^\circ\text{C}$, 保温30~90min。

4. 如权利要求1所述的一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中搅拌速率为 $100 \sim 300 \text{ rpm}$, 沉积时间为5~35min, 沉积液中镍铁离子总量为 $0.2 \sim 0.8 \text{ mM}$, 镍铁离子的摩尔浓度比为 $2 \sim 5:1$ 。

5. 一种镍铁基磷化物电催化材料, 其采用如权利要求1-4任一项所述的制备方法制备。

6. 如权利要求5所述的一种镍铁基磷化物电催化材料在电解海水析氧反应中的应用。

7. 如权利要求6所述的一种镍铁基磷化物电催化材料在电解海水析氧反应中的应用, 其特征在于, 所述的镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe}) \text{OOH}@\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 作为工作电极, 且电催化过程中的电解液为海水。

8. 如权利要求7所述的一种镍铁基磷化物电催化材料在电解海水析氧反应中的应用, 其特征在于, 所述的海水电解液为碱性海水。

9. 如权利要求8所述的一种镍铁基磷化物电催化材料在电解海水析氧反应中的应用, 其特征在于, 所述的碱性海水是 $0.1 \sim 1.0 \text{ M KOH}$ 和天然海水配制而成。

一种镍铁基磷化物电催化材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学能源材料领域,具体涉及一种镍铁基磷化物电催化材料及其制备方法和应用,尤其涉及一种用于电解海水析氧的镍铁基磷化物电催化材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 为应对化石燃料过渡消耗所造成的全球环境恶化和能源危机,我国提出“二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和”等庄严的“双碳”目标承诺,可再生清洁能源受到了人们越来越多的广泛关注。氢气(H_2)作为一种清洁无污染、来源广泛且应用丰富的绿色能源被认为是未来最理想、最有潜力的能源载体,因此氢能开发利用将是加速推动实现我国“碳达峰”“碳中和”双碳目标的重要媒介。电解水制氢是一种非常有效且可持续的技术,其具有设备简单、所制备 H_2 纯度高以及转换效率高等优势,展现出旺盛的生命力。它主要由阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)两个基本反应组成。与HER相比,OER反应涉及到复杂的多质子/电子耦合过程,其反应动力学较为缓慢,这成为了制约电解水制氢效率的主要瓶颈,开发优异的电催化剂以提高OER的反应动力学具有非常重要的意义。目前最常用的OER电催化剂仍为贵金属基材料(如 RuO_2 , IrO_2),但由于价格高昂且储量稀缺,限制了其大规模的应用和发展。为了提高电解水制氢效率并降低制氢成本,亟需开发一种高效、稳定且廉价的电解水析氧电催化剂。

[0003] 在过去的十几年中,众多科研工作者一直致力于探索低成本且高效稳定的非贵金属基电催化剂(如硒化物、磷化物以及过渡金属(氧)氢氧化物等),用来降低电解水OER所需的过电位,从而提升电解水制氢效率。过渡金属磷化物(TMPs)因其内在的催化活性、可调的结构和组成、理想的电导率以及良好的机械稳定性,在电解水制氢领域表现出了巨大的发展前景。具体来讲,TMPs催化剂与氢化酶具有结构相似性,表面的金属和磷位点分别作为质子受体和氢化物受体中心,能够使其电子结构发生显著变化,进而加快电化学反应动力学,故已经被广泛应用于电解水制氢领域。例如,Tian等(Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.2019,97,200-206.)设计合成了有褶皱的超薄NiFeP纳米片(NSs),优化的 $Ni_{1.1}Fe_{0.8}PNSs$ 在电流密度为 10mA cm^{-2} 时所需的OER过电位为237mV。Lv等(Adv.Funct.Mater.2020,30,1910830.)利用pH控制的湿化学处理、热处理以及磷化处理相结合的策略,制备出大尺寸、多孔且超薄的NiCoP纳米片。该催化剂在1M KOH中电流密度为 10mA cm^{-2} 时所需的OER过电位为245mV。Yang等(ACS Appl.Energy Mater.2020,3,3577-3585.)通过磷化镍泡沫基底上生长的2D-FeOOH,制备出了具有Fe缺陷的超薄FeP纳米片。该催化剂在1M KOH中电流密度为 10mA cm^{-2} 时所需的OER过电位仅为220mV。

[0004] 众所周知,上述已报道的电催化材料主要应用在电解淡水资源配置的溶液中,但地球上淡水资源日益匮乏且分布不均,大规模的淡水消耗将带来沉重的环境压力。海洋水资源占地球水资源总量的96.5%,被视为是一个未完全开发且几乎无限的化学资源宝库。直接电解海水不仅可以产生清洁能源,而且对于海水淡化具有重要意义,特别是对于淡水

资源高度缺乏的沿海地区和热干旱地区尤为重要。但与电解海水的阴极HER相比,阳极OER所面临的挑战更大,主要表现在以下几个方面:(1)海水的平均盐度约为3.5% (其中 Cl^- 约0.5M),导致阳极OER中可能会出现严重的氯氧化(ClER)或次氯酸根(ClO^-)副反应;(2)海水中的氯离子、少量的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 、微生物以及细菌等会对金属基催化剂产生腐蚀作用。综上所述,人们需要开发比表面积大、活性位点多以及抗腐蚀能力强的OER电催化剂,以保证其在远低于490mV的动力学过电位下实现电解海水析氧。

[0005] 由于上述问题,目前对电解海水OER性能优异的电催化剂的报道较少。例如Yu等人(Nat. Commun. 2019, 10, 5106.)制备了具有三维核壳结构的 NiMoN@NiFeN 电催化剂,其在碱性海水中电流密度为 500mA cm^{-2} 时所需的OER过电压为347mV;Ren团队(Energy Environ. Sci., 2020, 13, 3439-3446.)采用简单、可扩展的一步液相法在室温下制备了 S-(Ni, Fe)OOH 电催化剂,在碱性海水中电流密度为100和 500mA cm^{-2} 时所需的OER过电位分别为300mV和398mV;Wu等人(Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2006484.)合成了 $\text{Ni}_2\text{P-Fe}_2\text{P/NF}$ 双功能电催化剂,其在碱性海水中电流密度为 100mA cm^{-2} 时所需的OER/HER过电位分别为305mV/252mV。虽然已取得了上述进展,但所报道的非贵金属基电解碱性海水OER电催化剂仍存在以下问题:(1)海水中存在的 Cl^- 、少量的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 、微生物以及细菌等会对金属基催化剂产生腐蚀作用,导致其稳定性较差;(2)海水中存在的 Cl^- 可能在OER过程中发生严重的氯氧化(ClER)或次氯酸根(ClO^-)副反应,导致其OER选择性较差;(3)电催化剂的合成工艺复杂,过程较为繁琐,制备周期较长,尚不能满足实际应用的需求。因此,非常有必要采用简单方便的合成策略制备出活性高、稳定性好且成本低的电解海水OER催化剂。

发明内容

[0006] 针对上述问题,本发明提供了一种镍铁基磷化物电催化材料及其制备方法和应用。该方法所用的原料价格低廉、储量丰富且合成方法简单,所得到的镍铁基磷化物电催化材料具有丰富的活性位点和快速的电荷传输能力,在碱性海水中表现出优异的电催化OER性能,对于电解海水的商业化应用具有一定指导意义。

[0007] 为了解决上述的技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0008] 本发明提供一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 预处理过程:将尺寸在 $1\times 1\text{cm}^2\sim 2\times 2\text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗5~20min,去除NF表面杂质,将超声后的NF在40~80℃下真空干燥以得到清洁的NF;

[0010] (2) 磷化过程:将步骤(1)中的NF与次磷酸钠置于管式炉中,在氩气气体保护下以1~10℃/min的升温程序升温至100~600℃并保温30~180min,待自然冷却至室温后,超声处理并用去离子水清洗,干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P/NF}$;

[0011] (3) 电沉积过程:将步骤(2)中的 $\text{Ni}_x\text{P/NF}$ 置于预先配制好的镍铁沉积液中,沉积液中镍铁离子总量为0.1~2mM,镍铁离子的摩尔浓度比为1~9:1,在-2.0V的电压下以100~500rpm的搅拌速率沉积5~60min,得到非晶态 $(\text{Ni, Fe})\text{OOH}$ 修饰的 $\text{Ni}_x\text{P/NF}$ 电极,记为 $(\text{Ni, Fe})\text{OOH@Ni}_x\text{P/NF}$ 。

[0012] 优选地,步骤(1)中NF的尺寸为 $1\times 2\text{cm}^2$,无水乙醇及去离子水超声清洗时间为5~15min,真空干燥温度为40~70℃。

[0013] 优选地,步骤(2)中NF与 NaH_2PO_2 的质量比为1:3~6,升温速率为1~4℃/min,升温

温度150~400℃,保温30~90min。

[0014] 优选地,步骤(3)中搅拌速率为100~300rpm,沉积时间为5~35min,沉积液中镍铁离子总量为0.2~0.8mM,镍铁离子的摩尔浓度比为2~5:1。

[0015] 本发明还提供了一种镍铁基磷化物电催化材料,其采用上述的制备方法制备,所制备的镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF,为非晶态(Ni,Fe)OOH修饰的Ni_xP/NF电极,且(Ni,Fe)OOH与Ni_xP之间具有明显异质界面。

[0016] 通过上述技术方案制备的镍铁基磷化物电催化材料具有丰富的活性位点和快速的电荷传输能力,在碱性海水中表现出优异的电催化OER活性。同时,该催化剂在电化学反应过程中可以形成磷酸根阴离子来抵抗海水中氯离子的腐蚀,表现出优异的长期稳定性,使其在电解海水领域中具有潜在的应用价值。

[0017] 本发明还提供了一种镍铁基磷化物电催化材料在电解海水析氧反应中的应用。具体地,将所述的镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF作为工作电极,且电催化过程中的电解液为海水。

[0018] 优选地,所述的海水电解液为碱性海水。

[0019] 优选地,所述的碱性海水是0.1~1.0M KOH和天然海水配制而成。

[0020] 将镍铁基磷化物电催化材料应用于电解海水OER领域,所用的电解液不是由淡水配制而成的,而是由pH约为8.5的天然海水与1M KOH调制而成的碱性海水。但存在多种离子的海水成分较为复杂,会加快电极的腐蚀且阻碍OER的发生,导致催化剂的活性以及稳定性显著下降。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0022] (1) 本发明提供的镍铁基磷化物催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF,在电化学反应过程中可以形成磷酸根阴离子来抵抗海水中氯离子的腐蚀,进而使其在碱性海水中表现出长期稳定性;

[0023] (2) 本发明提供的镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF,其中(Ni,Fe)OOH作为真正的活性位点,展示出OER的电催化活性;Ni_xP具有与氢化酶相似的结构,具有多变组成和结构特性,表面的金属和磷位点分别作为质子受体和氢化物受体中心,能够使其电子结构发生显著变化,加快了电荷传输;(Ni,Fe)OOH与Ni_xP之间形成的明显异质界面,产生了较强的电子相互作用,增强了电荷传输能力,提供了更多的活性位点,进而提高了电解海水OER的动力学,展现出比商业RuO₂更优异的电解海水OER活性;

[0024] (3) 本发明提供的镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF,所采用的原料储量丰富且价格低廉,制备周期短且工艺简单,对于电解海水制氢技术的开发具有重要意义。

附图说明

[0025] 下面结合附图对本发明作进一步说明:

[0026] 图1为实施例1-4制备的镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF在碱性海水中的LSV极化曲线;

[0027] 图2为实施例2制备的镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF的扫描电镜SEM图像(图2a);镍铁基磷化物电催化材料(Ni,Fe)OOH@Ni_xP/NF的透射电镜TEM图像及高分

辨透射电镜HR-TEM图像(图2b-d)；

[0028] 图3为实施例2制备的镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的XRD图像；

[0029] 图4为实施例2制备的镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 及对比例1的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 、对比例2的 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}/\text{NF}$ 、对比例3的 RuO_2/NF 在碱性海水中的LSV极化曲线；

[0030] 图5为实施例2制备的镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 在碱性海水中的稳定性图；

[0031] 图6为实施例2制备的镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 在碱性海水中电催化OER反应后的 ClO^- 检测。

具体实施方式

[0032] 为了使本发明的优点、技术方案更加清楚、明确，下面结合具体实施例及附图，对本发明做进一步说明，但并非仅限于实施例。

[0033] 对比例1、磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $(\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF})$ 的制备

[0034] 为了对比镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 、 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 之间的性能差异，提供了一种磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极的制备方法，包括以下步骤：

[0035] (1) 预处理过程：将尺寸在 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min，去除NF表面杂质，将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF；

[0036] (2) 磷化过程：称量步骤(1)中的NF质量，记为 $m_1 = 0.0515\text{g}$ ，称取 NaH_2PO_2 的质量记为 m_2 ， $m_2 = 5m_1 = 0.2575\text{g}$ ；将两者置于管式炉中，在氩气气体保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温程序升温至 350°C 并保温60min，待自然冷却至室温后，超声处理1min并用去离子水清洗，干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 。

[0037] 对比例2、镍铁(氧)氢氧化物修饰的镍泡沫电极 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}/\text{NF}$ 的制备

[0038] 为了对比镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 、 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 之间的性能差异，提供了一种镍铁(氧)氢氧化物修饰的镍泡沫电极的制备方法，包括以下步骤：

[0039] (1) 预处理过程：将尺寸在 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min，去除NF表面杂质，将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF；

[0040] (2) 电沉积过程：将 0.0873g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0404g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到盛有100mL去离子水的烧杯中，配制成镍铁离子总量为 0.4mM 的镍铁沉积液(镍铁离子的摩尔浓度比为3:1)；然后取50mL镍铁沉积液于电解池中，在 -2.0V 的电压下以100rpm的搅拌速率沉积25min，得到非晶态 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}$ 修饰的镍泡沫电极，记为 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}/\text{NF}$ 。

[0041] 对比例3、二氧化钌修饰的镍泡沫电极 (RuO_2/NF) 的制备

[0042] 为了对比镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 、 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 之间的性能差异，提供了一种二氧化钌修饰的镍泡沫电极的制备方法，包括以下步骤：

[0043] (1) 预处理过程：将尺寸在 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min，去除NF表面杂质，将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF；

[0044] (2) 分散过程：称取10mg购买的商用 RuO_2 催化剂粉末，将其分散在 $10\mu\text{L}$ 5wt% 的Nafion、792 μL 去离子水和198 μL 异丙醇配制的混合溶剂中；

[0045] (3) 将分散均匀的 RuO_2 滴注到干净的NF表面,在空气中干燥后即可得到二氧化钌修饰的镍泡沫电极,记为 RuO_2/NF 。

[0046] 实施例1、镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的制备

[0047] 一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法,包括如下步骤:

[0048] (1) 预处理过程:将尺寸在 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min,去除NF表面杂质,将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF;

[0049] (2) 磷化过程:称量步骤(1)中的NF质量,记为 $m_1=0.0515\text{g}$,称取 NaH_2PO_2 的质量记为 m_2 , $m_2=5m_1=0.2575\text{g}$;将两者置于管式炉中,在氩气气体保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温程序升温至 350°C 并保温60min,待自然冷却至室温后,超声处理1min并用去离子水清洗,干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$;

[0050] (3) 电沉积过程:将 0.0771g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0539g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到盛有100mL去离子水的烧杯中,配制成镍铁离子总量为 0.4mM 的镍铁沉积液(镍铁离子的摩尔浓度比为2:1);然后取50mL镍铁沉积液于电解池中,在 -2.0V 的电压下以100rpm的搅拌速率沉积25min,得到非晶态 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}$ 修饰的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电极,记为 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 。

[0051] 本实施例1中镍铁沉积液的镍铁离子摩尔浓度比为2:1。

[0052] 实施例2、镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的制备

[0053] 一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法,包括如下步骤:

[0054] (1) 预处理过程:将尺寸在 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min,去除NF表面杂质,将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF;

[0055] (2) 磷化过程:称量步骤(1)中的NF质量,记为 $m_1=0.0515\text{g}$,称取 NaH_2PO_2 的质量记为 m_2 , $m_2=5m_1=0.2575\text{g}$;将两者置于管式炉中,在氩气气体保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温程序升温至 350°C 并保温60min,待自然冷却至室温后,超声处理1min并用去离子水清洗,干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$;

[0056] (3) 电沉积过程:将 0.0873g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0404g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到盛有100mL去离子水的烧杯中,配制成镍铁离子总量为 0.4mM 的镍铁沉积液(镍铁离子的摩尔浓度比为3:1);然后取50mL镍铁沉积液于电解池中,在 -2.0V 的电压下以100rpm的搅拌速率沉积25min,得到非晶态 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}$ 修饰的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电极,记为 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 。

[0057] 本实施例2中镍铁沉积液的镍铁离子摩尔浓度比为3:1。

[0058] 实施例3、镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的制备

[0059] 一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法,包括如下步骤:

[0060] (1) 预处理过程:将尺寸在 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min,去除NF表面杂质,将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF;

[0061] (2) 磷化过程:称量步骤(1)中的NF质量,记为 $m_1=0.0515\text{g}$,称取 NaH_2PO_2 的质量记为 m_2 , $m_2=5m_1=0.2575\text{g}$;将两者置于管式炉中,在氩气气体保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温程序升温至 350°C 并保温60min,待自然冷却至室温后,超声处理1min并用去离子水清洗,干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$;

[0062] (3) 电沉积过程:将 0.0971g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0269g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到盛有100mL去离子水的烧杯中,配制成镍铁离子总量为 0.4mM 的镍铁沉积液(镍铁离子的摩尔浓度比为5:1);然后取50mL镍铁沉积液于电解池中,在 -2.0V 的电压下以100rpm的搅拌速

率沉积25min,得到非晶态 (Ni,Fe) OOH修饰的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电极,记为 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 。

[0063] 本实施例3中镍铁沉积液的镍铁离子摩尔浓度比为5:1。

[0064] 实施例4、镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的制备

[0065] 一种镍铁基磷化物电催化材料的制备方法,包括如下步骤:

[0066] (1) 预处理过程:将尺寸在 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 的NF分别用无水乙醇及去离子水超声清洗10min,去除NF表面杂质,将超声后的NF在 50°C 下真空干燥以得到清洁的NF;

[0067] (2) 磷化过程:称量步骤(1)中的NF质量,记为 $m_1=0.0515\text{g}$,称取 NaH_2PO_2 的质量记为 m_2 , $m_2=5m_1=0.2575\text{g}$;将两者置于管式炉中,在氩气气体保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温程序升温至 350°C 并保温60min,待自然冷却至室温后,超声处理1min并用去离子水清洗,干燥后即可得到磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$;

[0068] (3) 电沉积过程:将 0.1048g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0166g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到盛有100mL去离子水的烧杯中,配制成镍铁离子总量为 0.4mM 的镍铁沉积液(镍铁离子的摩尔浓度比为9:1);然后取50mL镍铁沉积液于电解池中,在 -2.0V 的电压下以100rpm的搅拌速率沉积25min,得到非晶态 (Ni,Fe) OOH修饰的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电极,记为 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 。

[0069] 本实施例4中镍铁沉积液的镍铁离子摩尔浓度比为9:1。

[0070] 测定实施例1、2、3、4中不同镍铁离子摩尔浓度比的 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 氧析出电催化剂在碱性海水中的LSV极化曲线,如图1所示,从图1中可以看出当镍铁离子的摩尔浓度比为3:1时,其OER性能更优。

[0071] 实施例5、镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的结构分析

[0072] 图2展示了镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的微观形貌。从图2a扫描电镜SEM图像中可以观察到大量的 (Ni,Fe) OOH纳米颗粒附着在磷化镍纳米棒修饰的镍泡沫电极 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 上。通过TEM图像(图2b-c)以及HR-TEM图像(图2d),可以发现该催化剂是由原子排列较为整齐的晶体 Ni_xP 和非晶 (Ni,Fe) OOH构成,两者之间具有明显的异质界面。

[0073] 图3为镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的XRD图,从图中可以观察到 Ni_xP 是由 Ni_2P 和 Ni_{12}P_5 两种组分构成,且 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 与 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的XRD图几乎完全一致,由此推断出沉积的 (Ni,Fe) OOH可能为非晶态的物质。此外,从 (Ni,Fe) OOH的XRD图中未观察到明显的特征峰,由此进一步证实了沉积上的 (Ni,Fe) OOH为非晶态的物质。

[0074] 实施例6、镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的性能测试

[0075] 图4为实施例2的镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的LSV极化曲线:在天然海水(pH约为8.5)配制的1M KOH电解液中,采用三电极体系对 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电催化材料进行电化学测试。具体操作如下:取适量天然海水配制的1M KOH电解液于电解池中,镍铁基磷化物电催化材料 (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 作为工作电极,饱和Hg/HgO电极作为参比电极,碳棒作为对电极,室温下采用上海辰华CHI-760E电化学工作站对电催化材料进行LSV极化曲线测试。与对比例1的 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 、对比例2的 (Ni,Fe) OOH/NF以及对比例3的 RuO_2/NF 相比, (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 在碱性海水中的OER活性最佳,具体来讲, (Ni,Fe) OOH@ $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 在电流密度为 100mA cm^{-2} 时,其所需的过电位仅为262mV;在 500mA cm^{-2} 的大电流密度下,所需的过电位仅为318mV;对于 (Ni,Fe) OOH氧析出电催化剂,其在电流密度为 100mA cm^{-2} 时,所需的过电位为315mV;对于 $\text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 氧析出电催化剂,其在电流密度为 100mA cm^{-2} 时,所需的过电位为445mV;对于 RuO_2/NF 氧析出电催化剂,其在电流密度为 100mA cm^{-2} 时,所需的过电

位为432mV。

[0076] 图5为镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 的稳定性测试:在电流密度为 500mA cm^{-2} 时,经过100h稳定性测试后性能几乎不变,表明了该电催化材料在碱性海水中具有优异的稳定性。这是由于其表面形成了磷酸根阴离子,其与海水中的氯离子可以产生排斥作用,使得镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 具有抵抗氯离子腐蚀的能力。

[0077] 综合上述实施例和分析测试结果,本发明所提供的一种镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$,其中 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}$ 作为真正的活性位点,展示了OER的电催化活性; Ni_xP 具有与氢化酶相似的结构,表面的金属和磷位点分别作为质子受体和氢化物受体中心,能够使其电子结构发生显著变化,加快了电荷传输; $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}$ 与 Ni_xP 之间形成的明显异质界面,产生了较强的电子相互作用,增强了电荷传输能力,提供了更多的活性位点,进而提高了电解海水OER的动力学,在碱性海水中展现出了优异的电催化OER活性。同时,该电催化材料在电化学反应过程中可以形成磷酸根阴离子来抵抗海水中氯离子的腐蚀,表现出长期稳定性。此外, $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 制备方法简单高效且成本低廉,这为开发新型电解海水OER电催化剂提供了一个新思路。

[0078] 实施例7、镍铁基磷化物材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电催化OER反应后的 ClO^- 检测

[0079] 为检测 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电催化材料在析氧反应后是否生成 ClO^- ,采用如下方法进行测定。

[0080] 将实施例2制备的 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 电催化材料在碱性海水中进行48h的稳定性测试,随后用2M盐酸将稳定性测试后的碱性海水电解液滴定至中性 (pH约为7),记为溶液A;将去离子水作为空白对照,即其内部 NaClO 的浓度为0,记作溶液1,将 NaClO 分别配制成浓度为0.001%、0.002%、0.003%、0.005%、0.007%以及0.01%六个标准溶液,记做溶液2-7。按照下列步骤进行 ClO^- 的检测:

[0081] (1) 向无色的标准溶液1-7和溶液A中分别加入1mL的2M盐酸和1mL的2%碘化钾;

[0082] (2) 轻轻摇动步骤(1)中的标准溶液1-7和溶液A,若溶液变为黄色则表明碘 I_2 生成;

[0083] (3) 继续向步骤(2)中的标准溶液1-7和溶液A分别添加0.5mL的0.05% Rhodamine B (粉红色);

[0084] (4) 继续向步骤(3)中的标准溶液1-7和溶液A分别添加2mL的1M乙酸钠;

[0085] (5) 将步骤(4)中的标准溶液1-7和溶液A分别摇动2min。

[0086] 该检测方法中次氯酸钠与盐酸反应生成次氯酸;碘化钾与盐酸反应生成氢碘酸;生成的次氯酸和氢碘酸反应得到 I_2 , I_2 对 Rhodamine B 产生褪色作用。 NaClO 浓度越高,生成的 I_2 越多,褪色作用越明显。从图6中可以看出, ClO^- 浓度逐渐增加的标准溶液1-7逐渐发生褪色而显现出碘单质的颜色。检测后的溶液A颜色变为粉红色,与检测后的溶液1 (NaClO 浓度为0) 颜色相同,表明镍铁基磷化物电催化材料 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}@ \text{Ni}_x\text{P}/\text{NF}$ 在电解海水OER反应后没有 ClO^- 的生成,因此该电催化材料能够在碱性海水中实现选择性析氧。

[0087] 上述电催化OER反应后的 ClO^- 检测方法成本低廉且简单方便,在检测后续OER反应后是否生成 ClO^- 时,只需按照上述步骤检测待检测溶液,观察溶液颜色是否发生变化即可。

[0088] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征及本发明的优点,本行业的技术

人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内,发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

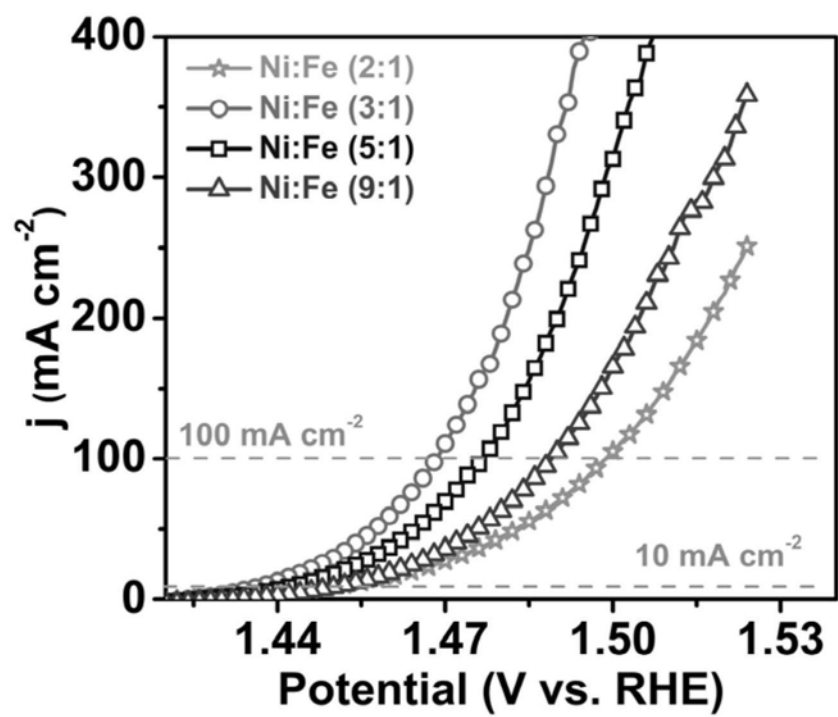


图1

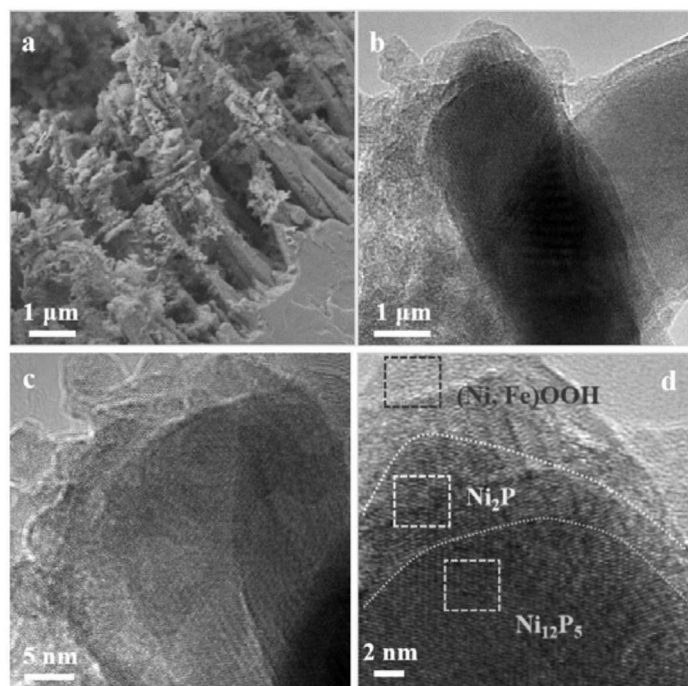


图2

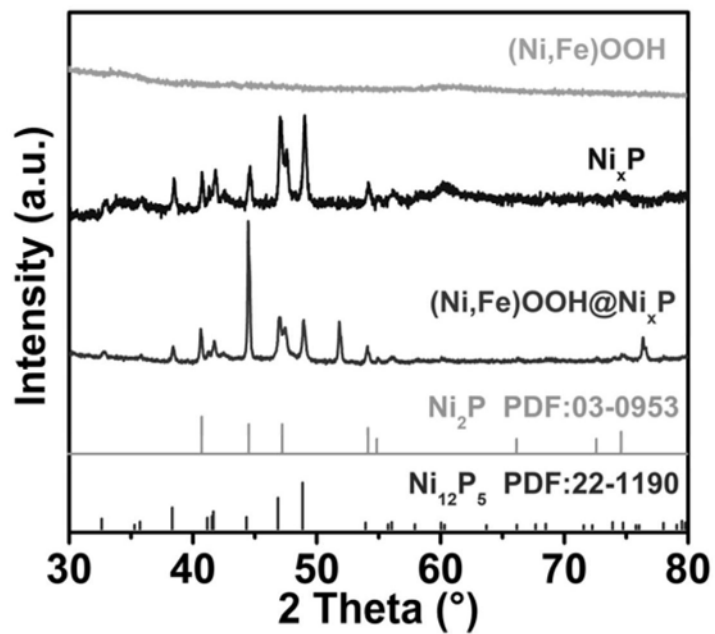


图3

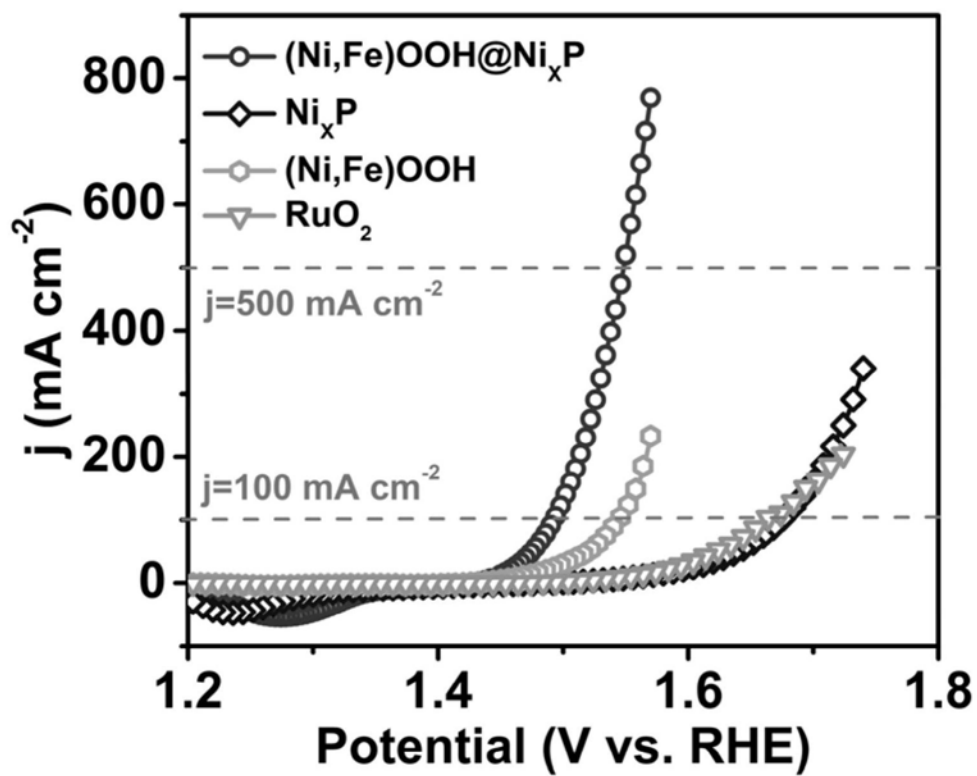


图4

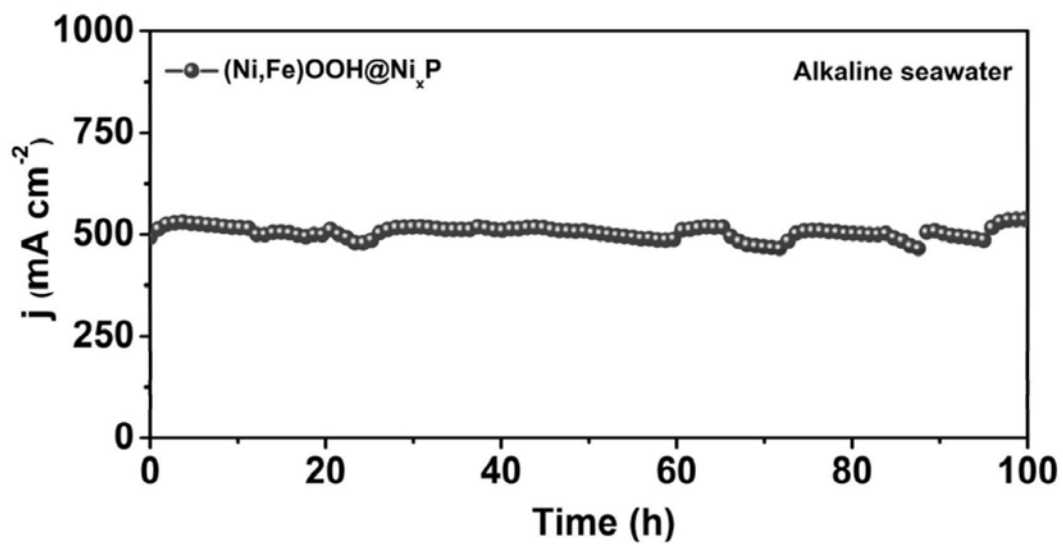


图5

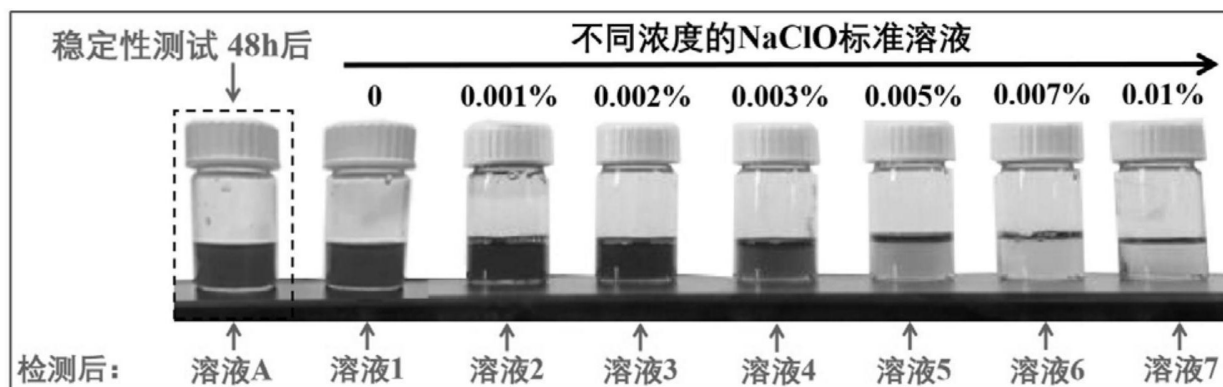


图6