



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113772644 B

(45) 授权公告日 2024.10.25

(21) 申请号 202010518266.0

C25B 1/04 (2021.01)

(22) 申请日 2020.06.09

C25B 11/075 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 27/185 (2006.01)

申请公布号 CN 113772644 A

B01J 35/33 (2024.01)

(43) 申请公布日 2021.12.10

B01J 35/63 (2024.01)

B01J 35/64 (2024.01)

(73) 专利权人 东莞理工学院

(56) 对比文件

地址 523000 广东省东莞市松山湖大学路1号

CN 109985648 A, 2019.07.09

CN 109999861 A, 2019.07.12

(72) 发明人 邱永福 花开慧 陈孝东 陈易
范洪波 金具涛

审查员 周洋

(74) 专利代理机构 广东恩典律师事务所 44549

专利代理师 张绍波

(51) Int. Cl.

C01B 25/08 (2006.01)

C01C 3/12 (2006.01)

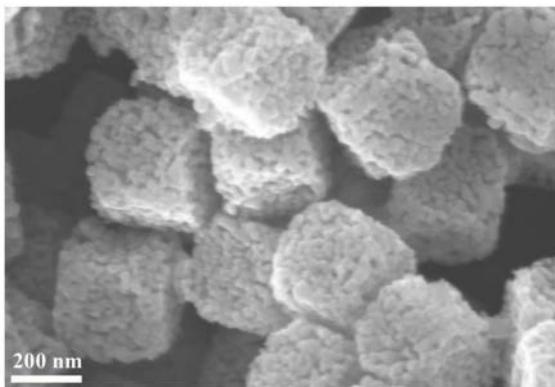
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

双金属磷化物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种双金属磷化物及其制备方法和应用。该双金属磷化物的制备方法包括以下步骤：将铁氰化钾和钴盐进行共沉淀反应，制成铁钴普鲁士蓝；及在保护气氛下，将铁钴普鲁士蓝进行磷化处理，制成双金属磷化物。该双金属磷化物的制备方法简便，采用的原材料成本低、容易获得，可实现工业化规模生产，按照该方法制得的双金属磷化物具有丰富的多孔结构，呈规则的立方块形貌，粒径较为均匀，在催化剂领域或电极材料领域具有广阔的应用前景。



1. 一种双金属磷化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将络合剂、铁氰化钾、钴盐和水混合反应,制成铁钴普鲁士蓝,所述铁钴普鲁士蓝的化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$,所述络合剂选自柠檬酸钠及柠檬酸中的至少一种,络合剂、铁氰化钾与钴盐的质量之比为2:1:0.8~1.2;及

在保护气氛下,采用次磷酸钠对所述铁钴普鲁士蓝进行磷化处理,制成双金属磷化物,所述磷化处理的温度为600°C。

2. 根据权利要求1所述的双金属磷化物的制备方法,其特征在于,所述将络合剂、所述铁氰化钾、所述钴盐和水混合反应的步骤包括:

将铁氰化钾溶于水,形成铁氰化钾溶液;

将钴盐溶于水,形成钴盐溶液;及

将所述铁氰化钾溶液、所述钴盐溶液和络合剂混合反应。

3. 根据权利要求1所述的双金属磷化物的制备方法,其特征在于,所述钴盐选自硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴、氯化钴、溴化钴、碘化钴及氟化钴中的至少一种。

4. 一种双金属磷化物,其特征在于,所述双金属磷化物为多孔立方块状的铁钴磷化物,所述双金属磷化物的粒径为300nm~350nm,所述双金属磷化物的孔容为 $0.65\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $0.75\text{cm}^3/\text{g}$,所述双金属磷化物的孔径为45nm~55nm;所述双金属磷化物为在保护气氛下采用次磷酸钠对铁钴普鲁士蓝进行磷化处理的磷化产物,所述铁钴普鲁士蓝的化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$,所述磷化处理的温度为600°C。

5. 一种电解水制氢的催化剂,其特征在于,包括权利要求1~3任一项所述的双金属磷化物的制备方法制得的双金属磷化物或权利要求4所述的双金属磷化物。

6. 一种电极,其特征在于,包括电极活性材料,所述电极活性材料包括权利要求1~3任一项所述的双金属磷化物的制备方法制得的双金属磷化物或权利要求4所述的双金属磷化物。

双金属磷化物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及金属磷化物技术领域,特别是涉及一种双金属磷化物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着化石燃料的不断消耗,为了满足当今巨大的能源需求,各种新能源产出计划受到广泛关注。氢能作为一种污染少的清洁能源,有望成为化石燃料的最有效替代品。

[0003] 氢能的制备方法主要为电化学分解水制氢(hydrogen evolution reaction, HER),电化学分解水制氢是在充满电解液的电解槽中通入直流电,以使水分子在电极上发生电化学反应而分解成氢气和氧气。该方法具有效率高、环境友好、产气纯度高以及能量波动适应性强等优点。为了进一步降低分解水的过电位,减少反应消耗的能量,一般会添加催化剂,Pt、Pd等贵金属及其氧化物等对于电催化分解水具有优异的催化活性,但贵金属基催化剂的稀缺性和高成本使其不能广泛用于工业生产中。

发明内容

[0004] 基于此,有必要提供一种成本较低的可应用于制备电解水制氢的催化剂的双金属磷化物及其制备方法。

[0005] 一种双金属磷化物的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 将铁氰化钾和钴盐进行共沉淀反应,制成铁钴普鲁士蓝;及

[0007] 在保护气氛下,将所述铁钴普鲁士蓝进行磷化处理,制成双金属磷化物。

[0008] 上述双金属磷化物的制备方法简便,采用的原材料成本低、容易获得,可实现工业化规模生产,按照该方法制得的双金属磷化物具有丰富的多孔结构,呈规则的立方块形貌,粒径较为均匀,在催化剂领域或电极材料领域具有广阔的应用前景。

[0009] 此外,上述双金属磷化物的制备方法以普鲁士蓝类似物为双金属前驱体,通过磷化处理制备出独特的双金属磷化物可发挥两种不同金属离子的协同作用,改变催化剂电子结构,提供更多表面反应活性位点,从而提高催化剂的催化效率与稳定性。所以,相对于单金属磷化物,双金属磷化物不仅具有更好的导电性,更有利于电子传输,还可进一步降低电荷转移的界面电阻和表面反应动力学能垒,进一步提高电催化活性。

[0010] 在其中一个实施例中,所述铁钴普鲁士蓝的化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 。

[0011] 在其中一个实施例中,所述将铁氰化钾和钴盐进行共沉淀反应的步骤包括:将络合剂、所述铁氰化钾、所述钴盐和水混合反应。

[0012] 在其中一个实施例中,所述将络合剂、所述铁氰化钾、所述钴盐和水混合反应的步骤包括:

[0013] 将铁氰化钾溶于水,形成铁氰化钾溶液;

[0014] 将钴盐溶于水,形成钴盐溶液;及

[0015] 将所述铁氰化钾溶液、所述钴盐溶液和络合剂混合反应。

- [0016] 在其中一个实施例中,所述络合剂选自柠檬酸钠及柠檬酸中的至少一种。
- [0017] 在其中一个实施例中,所述钴盐选自硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴、氯化钴、溴化钴、碘化钴及氟化钴中的至少一种。
- [0018] 在其中一个实施例中,所述磷化处理中的磷源选自次磷酸钠、次磷酸钾及磷化氢中的至少一种。
- [0019] 在其中一个实施例中,所述磷化处理的温度为 $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 。
- [0020] 一种双金属磷化物,所述双金属磷化物为多孔立方块状的铁钴磷化物,所述双金属磷化物的粒径为 $300\text{nm} \sim 350\text{nm}$,所述双金属磷化物的孔容为 $0.65\text{cm}^3/\text{g} \sim 0.75\text{cm}^3/\text{g}$,所述双金属磷化物的孔径为 $45\text{nm} \sim 55\text{nm}$ 。
- [0021] 上述的双金属磷化物的制备方法制得的双金属磷化物或上述的双金属磷化物在制备催化剂或电极材料中的应用。
- [0022] 一种电解水制氢的催化剂,包括上述的双金属磷化物的制备方法制得的双金属磷化物或上述的双金属磷化物。
- [0023] 一种电极,包括电极活性材料,所述电极活性材料包括上述的双金属磷化物的制备方法制得的双金属磷化物或上述的双金属磷化物。

附图说明

- [0024] 图1为实施例1的铁钴普鲁士蓝的扫描电镜图;
- [0025] 图2为实施例1的铁钴普鲁士蓝的透射电镜图;
- [0026] 图3为实施例1的双金属磷化物的扫描电镜图;
- [0027] 图4为实施例1的双金属磷化物的透射电镜图;
- [0028] 图5为对比例1的金属磷化物的扫描电镜图。

具体实施方式

- [0029] 为了便于理解本发明,下面将对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使本发明公开内容更加透彻全面。
- [0030] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。
- [0031] 本发明一实施方式提供一种双金属磷化物的制备方法,该双金属磷化物的制备方法简便,采用的原材料成本低、容易获得,可实现工业化规模生产。按照该方法制得的双金属磷化物具有丰富的多孔结构,呈规则的立方块形貌,粒径较为均匀。与传统的方式制备的金属磷化物相比,该方法的前驱体可在常温下制备,且按照该方法制得的双金属磷化物形貌更加规整,三维多孔结构更加突出,在催化剂领域或电极材料领域具有广阔的应用前景。
- [0032] 具体地,该双金属磷化物的制备方法包括步骤S110~步骤S120:
- [0033] 步骤S110:将铁氰化钾和钴盐进行共沉淀反应,制成铁钴普鲁士蓝。
- [0034] 具体地,将铁氰化钾和钴盐溶于水中进行共沉淀反应,制成铁钴普鲁士蓝。
- [0035] 普鲁士蓝(Prussian Blue, PB),又名亚铁氰化铁(ferric ferrocyanide)、柏林蓝

(Berlin Bue)、贡蓝、铁蓝、米洛丽蓝、密罗里蓝、中国蓝 (Chinese Blue)、华蓝、矿蓝,其化学式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$,是一种结构简单、制备简便、价格便宜且历史悠久的金属有机框架化合物(MOF)。选择适当的过渡金属离子(Co、Fe、Ni、Mn、Pt、Cr等)来取代普鲁士蓝中的二价铁离子和三价铁离子,可以制备大量的普鲁士蓝类似物。

[0036] 普鲁士蓝类似物具有形貌可调控、很好的分子级调谐能力、孔隙率高和比表面积较高等优点。以普鲁士蓝类似物为双金属前驱体,通过磷化处理制备出独特的双金属磷化物可发挥两种不同金属离子的协同作用,改变催化剂电子结构,提供更多表面反应活性位点,从而提高催化剂的催化效率与稳定性。所以,相对于单金属磷化物,双金属磷化物不仅具有更好的导电性,更有利于电子传输,还可进一步降低电荷转移的界面电阻和表面反应动力学能垒,进一步提高电催化活性。

[0037] 具体地,钴盐为可溶于水的二价钴盐。进一步地,钴盐选自硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴、氯化钴、溴化钴、碘化钴及氟化钴中的至少一种。需要说明的是,酸钴可以是无水硝酸钴,也可以是六水硝酸钴。更进一步地,钴盐选自硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴、氯化钴、溴化钴、碘化钴及氟化钴中的一种。

[0038] 更具体地,将络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应,制成铁钴普鲁士蓝。络合剂与金属离子络合,缓慢释放金属离子,避免制得的铁钴普鲁士蓝因反应速度极快引起的晶体结构缺陷。

[0039] 在其中一个实施例中,络合剂选自柠檬酸钠及柠檬酸中的至少一种。优选地,络合剂选自柠檬酸及柠檬酸钠中的一种。

[0040] 在其中一个实施例中,将络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的步骤包括:将铁氰化钾溶于水,形成铁氰化钾溶液;将钴盐溶于水,形成钴盐溶液;及将铁氰化钾溶液、钴盐溶液和络合剂混合反应。将铁氰化钾和钴盐分别溶于水之后与络合剂混合反应,利于铁氰化钾和钴盐反应均匀,形成的铁钴普鲁士蓝形貌均匀。当然,在其他一些实施例中,不必分别将铁氰化钾和钴盐制成溶液之后再混合反应,也可以将铁氰化钾、钴盐和络合剂一起溶于水。

[0041] 具体地,络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的温度为 $15^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 。在其中一个实施例中,络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的温度为 $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。在较低的温度下进行反应,利于提高形成的铁钴普鲁士蓝的形貌均匀性。

[0042] 具体地,络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的混合方式为搅拌混合。当然,在其他一些实施例中,络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的混合方式不限于搅拌混合,还可以是本领域常用的其他混合方式。

[0043] 具体地,络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的反应时间为 $5\text{h} \sim 30\text{h}$ 。在其中一个实施例中,络合剂、铁氰化钾和钴盐混合反应的反应时间为 $24\text{h} \sim 30\text{h}$ 。

[0044] 在其中一个实施例中,钴盐为六水硝酸钴,铁氰化钾与钴盐的质量之比为 $1:0.8 \sim 1.2$ 。优选地,钴盐为六水硝酸钴,铁氰化钾与钴盐的质量之比为 $1:1$ 。

[0045] 在其中一个实施例中,将铁氰化钾和钴盐进行共沉淀反应制成的铁钴普鲁士蓝的化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 。

[0046] 当然,在铁氰化钾和钴盐进行共沉淀反应结束后,还包括将共沉淀反应的产物进行洗涤和干燥的步骤。

[0047] 步骤S120:在保护气氛下,将铁钴普鲁士蓝进行磷化处理,制成双金属磷化物。

[0048] 具体地,磷化处理中的磷源选自次磷酸钠、次磷酸钾及磷化氢中的至少一种。在其中一个实施例中,磷化处理中的磷源选自磷酸钠、次磷酸钾及磷化氢中的一种。优选地,磷化处理中的磷源选自磷酸钠和次磷酸钾中的一种。

[0049] 具体地,磷化处理的温度为 $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 。在其中一个实施例中,磷化处理的温度为 $580^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 。

[0050] 具体地,保护气氛的气体为惰性气体。在其中一个实施例中,保护气氛的气体为氮气或氩气。

[0051] 在其中一个实施例中,铁钴普鲁士蓝与磷源的质量之比为1:10。进一步地,铁钴普鲁士蓝与磷源的质量之比为1:4~10。

[0052] 在其中一个实施例中,磷源为次磷酸钠,铁钴普鲁士蓝与磷源的质量之比为1:2~10。优选地,磷源为次磷酸钠,铁钴普鲁士蓝与磷源的质量之比为1:4~10。

[0053] 在一个实施例中,按照质量之比为1:5的比例将铁钴普鲁士蓝和次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氩气,在 600°C 反应两小时,制成双金属磷化物。

[0054] 本发明还提供一种双金属磷化物,该双金属磷化物由上述双金属磷化物的制备方法制得。具体地,该双金属磷化物为多孔立方块状的铁钴磷化物,该双金属磷化物的粒径为 $300\text{nm} \sim 350\text{nm}$,该双金属磷化物的孔容为 $0.65\text{cm}^3/\text{g} \sim 0.75\text{cm}^3/\text{g}$,该双金属磷化物的孔径为 $45\text{nm} \sim 55\text{nm}$ 。

[0055] 上述双金属磷化物具有丰富的多孔结构,呈规则的立方块形貌,粒径较为均匀,可应用于催化剂领域或电极材料领域。

[0056] 本发明一实施方式还提供一种上述双金属磷化物在电解水制氢中的应用。

[0057] 本发明一实施方式还提供一种上述双金属磷化物在制备催化剂或电极材料中的应用。

[0058] 具体地,上述双金属磷化物在制备电解水制氢的催化剂或制备锂电池的电极材料中的应用。

[0059] 本发明一实施方式还提供一种电解水制氢的催化剂,该催化剂包括上述双金属磷化物。

[0060] 本发明一实施方式还提供一种电极,该电极材料包括电极活性材料,该电极活性包括上述双金属磷化物。

[0061] 具体地,电极还包括导电剂、分散剂和粘结剂中的至少一种。

[0062] 在其中一个实施例中,粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯及羧甲基纤维素钠中的至少一种。当然,可以理解的是,在其中实施例中,粘结剂不限于上述,还可以是本领域常用的他粘结剂。

[0063] 在其中一个实施例中,分散剂选自N-甲基吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮及去离子水中的至少一种。当然,可以理解的是,在其中实施例中,分散剂不限于上述,还可以是本领域常用的他分散剂。

[0064] 在其中一个实施例中,导电剂选自炭黑、活性炭及介孔碳中的至少一种。当然,可以理解的是,在其中实施例中,导电剂不限于上述,还可以是本领域常用的他导电剂。

[0065] 上述电极包括上述双金属磷化物,由于上述双金属磷化物具有丰富的多孔结构,

呈规则的立方块形貌,粒径较为均匀,使得上述电极的比电容较大,稳定性能更好。

[0066] 具体实施例

[0067] 以下结合具体实施例进行详细说明。实施例中采用药物和仪器如非特别说明,均为本领域常规选择。实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规条件,例如文献、书本中所述的条件或者生产厂家推荐的方法实现。

[0068] 实施例1

[0069] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0070] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.65g六水硝酸钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0071] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照,结果如图1和图2所示。图1为步骤(1)制得的铁钴普鲁士蓝的扫描电镜图,图2为步骤(1)制得的铁钴普鲁士蓝的透射电镜图。

[0072] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氩气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0073] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照,结果如图3和图4所示。图3为步骤(3)制得的双金属磷化物的扫描电镜图,图4为步骤(3)制得的双金属磷化物的透射电镜图。

[0074] 由图1和图2可以看出,步骤(1)所制备的铁钴普鲁士蓝粒径均一,约为200nm,而且表面平滑。

[0075] 由图3和图4可以看出,步骤(3)所制备的双金属磷化物维持了普鲁士蓝的立方块结构,而且在磷化过程中产生了丰富的孔结构。

[0076] 实施例2

[0077] 与实施例1相比,实施例2将制备铁钴普鲁士蓝的反应物的量为实施例1的两倍,具体如下:

[0078] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0079] 将1.3g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有1.3g六水硝酸钴和2.6g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0080] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0081] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氩气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0082] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0083] 将实施例2制得的铁钴普鲁士蓝和双金属磷化物与实施例1制得的铁钴普鲁士蓝、双金属磷化物相比发现,实施例2制备的铁钴普鲁士蓝与实施例1制得的铁钴普鲁士蓝并无明显差别,实施例2制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物也并无明显差别。由此可看出,按照上述的方法制备双金属磷化物的原料可以成倍增加,该制备方法稳定,可

用于大规模生产。

[0084] 实施例3

[0085] 与实施例1相比,实施例3的钴盐为硝酸钴,具体如下:

[0086] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0087] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.41g硝酸钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0088] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0089] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氩气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0090] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0091] 将实施例3制得的铁钴普鲁士蓝和双金属磷化物与实施例1制得的铁钴普鲁士蓝、双金属磷化物相比发现,实施例3制备的铁钴普鲁士蓝与实施例1制得的铁钴普鲁士蓝并无明显差别,实施例3制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物也并无明显差别。

[0092] 实施例4

[0093] 与实施例1相比,将次磷酸钠的用量增加至200mg,具体如下:

[0094] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0095] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.65g六水硝酸钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0096] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0097] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和200mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氩气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0098] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0099] 将实施例4制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例4制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0100] 实施例5

[0101] 与实施例1相比,将保护气氛由氩气改为氮气,具体如下:

[0102] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0103] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.65g六水硝酸钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0104] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0105] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0106] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0107] 将实施例5制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例5制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0108] 实施例6

[0109] 与实施例1相比,将钴盐由六水硝酸钴改为硫酸钴,具体如下:

[0110] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0111] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.63g硫酸钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0112] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0113] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0114] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0115] 将实施例6制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例6制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0116] 实施例7

[0117] 与实施例1相比,将钴盐由六水硝酸钴改为碳酸钴,具体如下:

[0118] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0119] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.27g碳酸钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0120] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0121] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0122] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0123] 将实施例7制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例7制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0124] 实施例8

[0125] 与实施例1相比,将钴盐由六水硝酸钴改为氯化钴,具体如下:

[0126] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0127] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.29g氯化钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0128] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0129] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0130] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0131] 将实施例8制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例8制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0132] 实施例9

[0133] 与实施例1相比,将钴盐由六水硝酸钴改为溴化钴,具体如下:

[0134] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0135] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.53g溴化钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0136] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0137] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0138] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0139] 将实施例9制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例9制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0140] 实施例10

[0141] 与实施例1相比,将钴盐由六水硝酸钴改为碘化钴,具体如下:

[0142] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0143] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.70g碘化钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0144] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0145] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0146] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0147] 将实施例10制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例10制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0148] 实施例11

[0149] 与实施例1相比,将钴盐由六水硝酸钴改为氟化钴,具体如下:

[0150] (1) 制备立方块状的铁钴普鲁士蓝,具体操作步骤如下:

[0151] 将0.65g铁氰化钾溶解于100mL水中,然后在搅拌条件下倒入100mL含有0.22g氟化钴和1.3g的柠檬酸钠中,然后在室温下搅拌反应24h,得到化学式为 $\text{Fe}_{0.667}\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ 的铁钴普鲁士蓝。

[0152] (2) 将步骤(1)得到的铁钴普鲁士蓝经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0153] (3) 制备双金属磷化物,具体步骤如下:取20mg步骤(1)制得的普鲁士蓝和100mg次磷酸钠分别放入两个瓷舟中,其中装有次磷酸钠的瓷舟放入气流上方,然后通入氮气,在600°C反应两小时,得到双金属磷化物。

[0154] (4) 将步骤(3)制得的双金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照。

[0155] 将实施例11制得的双金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,实施例11制备的双金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物并无明显差别。

[0156] 对比例1

[0157] (1) 合成四氧化三钴前驱体:取0.5M的六水硝酸钴溶于100mL的去离子水中,然后在80°C下搅拌15分钟,随后往上述溶液中加入5mL乙酰丙酮和4.75mL 85%的水合肼,然后搅拌反应10钟,之后将所得沉淀过滤和用去离子水洗涤,最后在60°C干燥24h,得到四氧化三钴前驱体。

[0158] (2) 合成金属磷化物:将上述四氧化三钴前驱体和次磷酸钠在350°C条件下加热2小时,得到金属磷化物。其中,四氧化三钴前驱体和次磷酸钠的质量比为1:4。

[0159] (3) 将步骤(2)制得的金属磷化物经扫描电镜和透射电镜拍照,其中扫描电镜图片如图5所示。将对比例1制得的金属磷化物与实施例1制得双金属磷化物相比发现,对比例1制备的金属磷化物与实施例1制得的双金属磷化物有明显差别,实施例1的金属磷化物的形貌更加规整,粒径更加均匀。

[0160] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0161] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

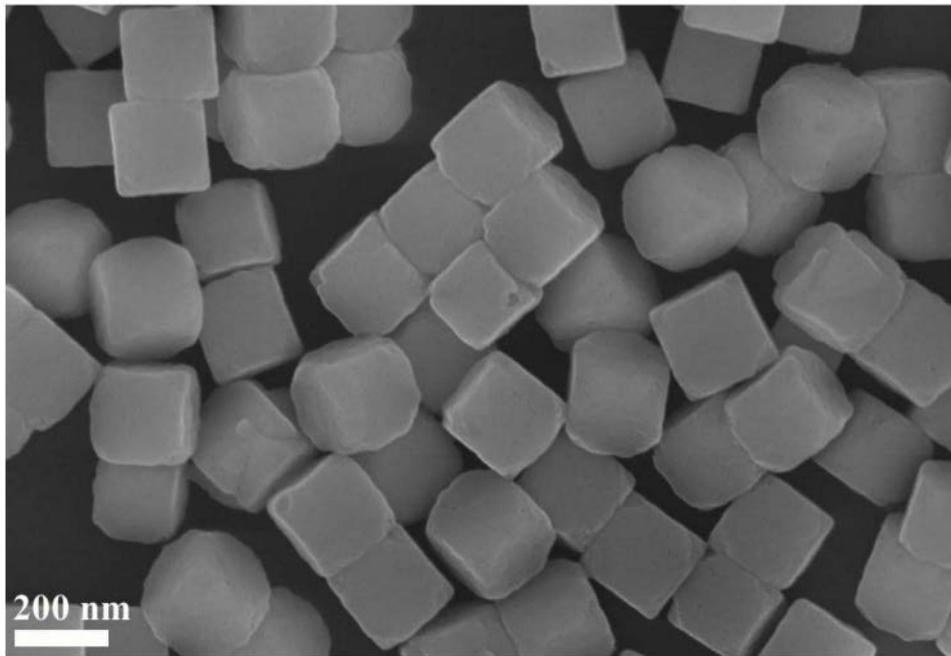


图1

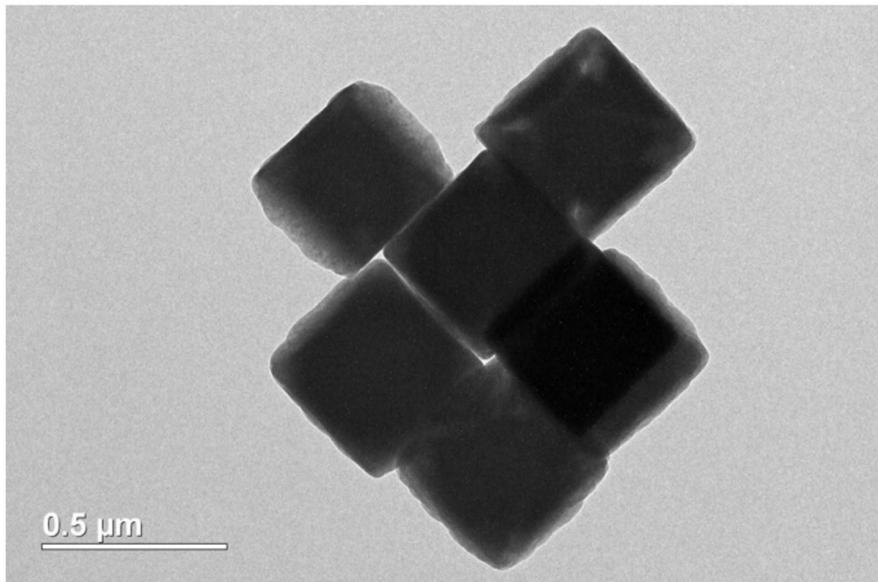


图2

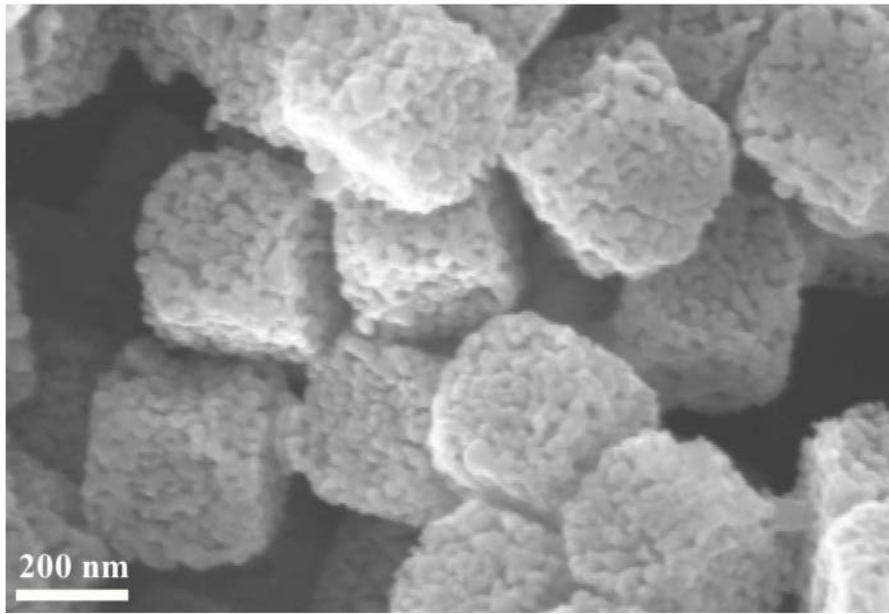


图3

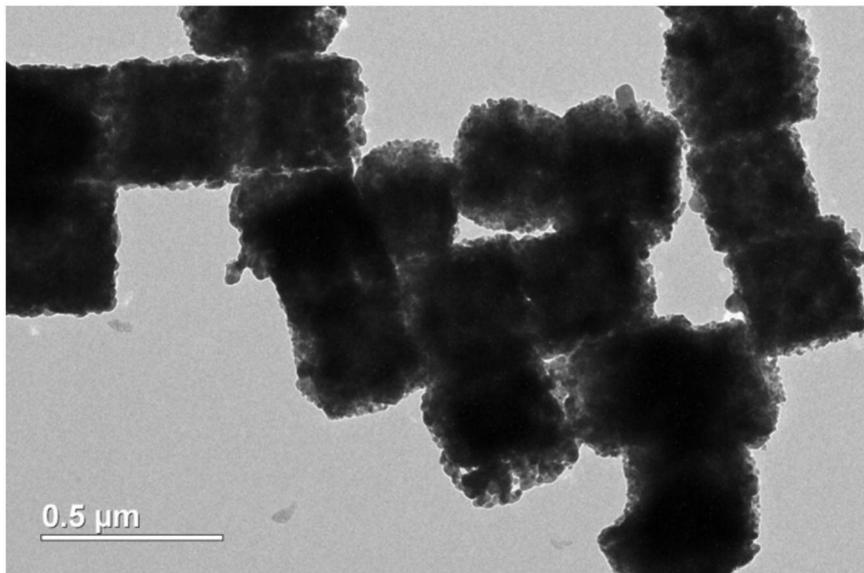


图4

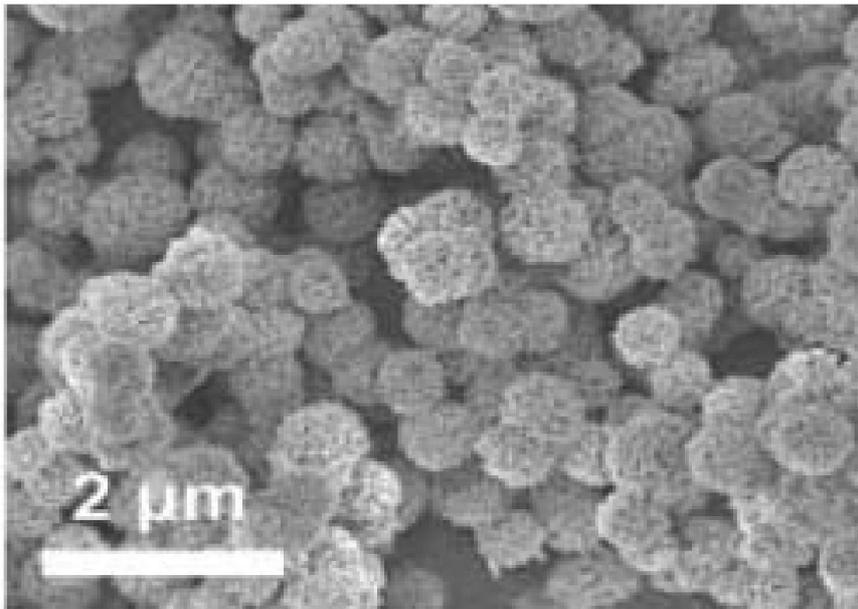


图5