



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114561663 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202011352598.2

CN 110791772 A, 2020.02.14

(22) 申请日 2020.11.27

CN 110863211 A, 2020.03.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 刘欣怡

申请公布号 CN 114561663 A

(43) 申请公布日 2022.05.31

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 孙艳芝 常翠萍 潘军青 陈咏梅

(51) Int. Cl.

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 110639534 A, 2020.01.03

CN 110711583 A, 2020.01.21

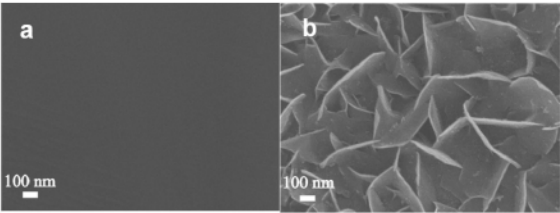
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种通过化学氧化法制备纳米薄片结构
NiFeCr复合氢氧化物析氧材料

(57) 摘要

本发明提出一种用于碳酸盐体系中电催化水分解析氧催化剂的制备方法,属于化学氧化以及电催化水分解析氧领域。包括:以含有镍、铁和铬源的不锈钢材料为基底,通过去除其表面的油污以及氧化物,然后在含有过硫酸盐氧化剂的碱性溶液中,在20-110℃下反应0.25-3h,取出产物,洗涤干净后进行真空干燥,得到具有纳米薄片结构的NiFeCr复合氢氧化物析氧材料,该电极可大大降低碳酸盐体系中催化水分解的析氧过电位,测试结果表明采用过硫酸钾氧化剂处理过的电极具有优异的析氧催化性能,在 $0.5\text{molL}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中,电流密度为 10mA cm^{-2} 和 100mA cm^{-2} 时,析氧过电位分别为263mV和384mV。本发明所使用的不锈钢基底廉价易得,处理方法简单易操作,条件温和,适合于大规模生产。



1.一种通过化学氧化法制备纳米薄片结构NiFeCr复合氢氧化物析氧材料,其特征在于,包括以下步骤:

(1)对不锈钢基底预处理,用来除去不锈钢表面的油污和氧化物;

(2)将预处理后的不锈钢基底放入溶有过硫酸盐氧化剂的碱性溶液中,在20-110℃下进行搅拌氧化处理不锈钢基底,搅拌0.25-3h后,取出产物,用去离子水洗涤干净,然后进行真空干燥,得到具有纳米薄片结构的NiFeCr复合氢氧化物析氧材料;

步骤(1)中基底预处理方法为,首先用无水乙醇超声处理5-20分钟,然后在1mol L⁻¹HCl中超声处理3-20分钟;

步骤(2)中所述的过硫酸盐氧化剂是过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或两种或三种混合物;

步骤(2)中所述的过硫酸盐氧化剂的浓度为0.05-0.5mol L⁻¹。

2.根据权利要求1所述的一种化学氧化法制备纳米薄片结构NiFeCr复合氢氧化物析氧材料,步骤(1)中所述的基底是不锈钢片,不锈钢网以及不锈钢纤维毡含有镍、铁、铬源的材料。

3.根据权利要求1所述的一种化学氧化法制备纳米薄片结构NiFeCr复合氢氧化物析氧材料,步骤(2)中所述的碱溶液为NaOH,KOH碱性氢氧化物。其浓度为1-7mol L⁻¹。

一种通过化学氧化法制备纳米薄片结构NiFeCr复合氢氧化物析氧材料

技术领域

[0001] 本发明通过简单快速的化学氧化处理,制备出具有优异电催化性能的阳极材料,用于碳酸盐体系中电催化分解水。

背景技术

[0002] 传统的化石燃料的消耗殆尽和对环境造成的污染使得人们需要寻找一种诸如氢气的可持续能源来代替传统的化石燃料。在目前所有的制氢工艺中,电催化水分解制氢的方法因其过程高效无污染而受到研究者的青睐。与传统电解液相比,电解碳酸盐体系不仅可以产生氢气和氧气,还可以产生氢氧化钠和碳酸氢盐产品,并将产物用于工业中,但由于析氧反应涉及到四电子转移过程,在碳酸盐体系中的析氧动力学性能差,电解过程中需要更多的能耗,因此需要寻找合适的电催化剂来降低析氧过电位,从而减少能源的消耗。

[0003] 目前二氧化铱、二氧化钌、铱、钌等贵金属催化剂被认为具有较高的析氧催化活性,但由于其在自然界中储量少、价格昂贵,阻碍了工业化应用,因此迫切需要开发出高活性高稳定性的非贵金属催化剂。近年来,过渡金属(Ni、Fe)及其氢氧化物等因在碱性溶液中具有良好的析氧催化性能而引起研究者的广泛关注。不锈钢的组成成分主要为Ni、Fe、Cr等活性物质,因此可以通过表面直接处理作为析氧催化剂来电催化水分解。目前多数采用水热法、电化学处理法、高锰酸钾/氯气和次氯酸钠氧化法等对其表面改性,但由于水热法需要长时间且高温高压的过程,电解槽等电解装置的限制使得电化学处理法不能被大尺寸、大规模地使用,因此我们通过碱性条件下添加过硫酸盐氧化剂的方法,在温和条件下进行表面氧化处理,值得注意的是,与传统的化学氧化法相比,过硫酸盐氧化剂比含氯氧化剂更加环保,而且在碱性溶液中的氧化能力更强,从而容易形成具有高析氧催化活性的NiFeCr氢氧化物。并且该方法不需要额外进行电解装置设计,不受电极尺寸的限制,可进行大规模制备,适用于工业化生产。

发明内容

[0004] 本发明目的在于有效降低在碳酸盐体系中电催化水分解过程中的析氧过电位,通过提供一种不外加镍、铁、铬源的方式,采用自我牺牲模板的制作方法,简单快速地制备出具有纳米薄片结构的NiFeCr复合氢氧化物析氧材料。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明采用了以下的技术方案,包括以下步骤:

[0006] (1) 不锈钢基底的预处理:将不锈钢基底用无水乙醇超声除去表面油污,然后在HCl中超声除去其表面的氧化物。

[0007] (2) 将预处理后的不锈钢基底放入溶有过硫酸盐氧化剂的碱性溶液中,在一定的温度下进行搅拌氧化处理不锈钢基底,一定时间后,取出产物,用去离子水洗涤干净,然后进行真空干燥,得到具有纳米薄片结构的NiFeCr复合氢氧化物析氧材料。

[0008] 步骤(1)中所述的基底可以是不锈钢片,不锈钢网或者不锈钢纤维毡等含有镍、

铁、铬源的材料。

[0009] 步骤(1)中所述的预处理方法为:首先用无水乙醇超声处理5-20分钟,然后在 $1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 中超声处理3-20分钟。

[0010] 步骤(2)中所述的氧化剂可以是过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或两种或三种混合物。所述的氧化剂的浓度为 $0.05\text{--}0.5\text{mol L}^{-1}$,优选 $0.1\text{--}0.3\text{mol L}^{-1}$ 。

[0011] 步骤(2)中所述的碱溶液可以为 NaOH , KOH 等碱性氢氧化物。其浓度为 $1\text{--}7\text{mol L}^{-1}$,优选 $3\text{--}7\text{mol L}^{-1}$ 。

[0012] 步骤(2)中所述的反应温度为 $20\text{--}90^{\circ}\text{C}$,时间为 $0.25\text{--}3\text{h}$ 。

[0013] 本发明的优点在于:(1)通过碱性溶液中过硫酸盐的强氧化性,可以在温和条件下简单快速地获得高析氧活性物质 NiFeCr 复合氢氧化物,并且该方法不需要额外进行电极装置设计,可进行大规模制备,适用于工业化生产。(2)析氧活性金属来自于不锈钢基底本身,这种自牺牲模板处理法有利于实现 NiFeCr 复合氢氧化物在基底原位生长,避免了粘结剂的实用,降低了电极内阻,提高了析氧电流密度,同时避免了依靠粘合力连接的催化剂易脱落问题,提高了析氧稳定性;而且这种处理方法也避免了额外使用金属盐,节省了处理成本。(3)该电极可以有效地应用在碳酸盐体系中,大大降低析氧过电位,节省电解能耗。

附图说明

[0014] 图1是实施例1中所获得的纳米薄片结构电极以及空白不锈钢纤维毡(SSFF)的SEM图。

[0015] 图2是实施例1中所获得的纳米薄片结构电极以及空白不锈钢纤维毡在碳酸盐体系中的阳极析氧极化曲线。

具体实施方式

[0016] 实施例1

[0017] (1)将不锈钢纤维毡裁剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的形状在无水乙醇中超声10分钟除去表面油污,然后在 1mol L^{-1} 的 HCl 中超声5分钟,除去表面氧化物,最后用去离子水洗净,真空干燥以备使用。

[0018] (2)将 0.1mol L^{-1} 的过硫酸铵和 5mol L^{-1} 的氢氧化钠混合溶液作为反应溶液,将处理好的不锈钢纤维毡放在上述反应溶液中, 80°C 条件下反应45min取出不锈钢纤维毡用去离子水反复冲洗干净后,真空干燥得到具有纳米薄片结构的 NiFeCr 复合氢氧化物析氧材料。所获得的电极材料在 0.5mol L^{-1} 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中展示了很好的析氧催化性能,在 10mA cm^{-2} 和 100mA cm^{-2} 的电流密度下仅需要273mV和397mV的过电位。

[0019] 实施例2

[0020] 参照实施例1的电极制备方法,在不同氢氧化钠浓度下制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。氢氧化钠的浓度分别为 $1\text{--}7\text{mol L}^{-1}$,其余条件与实施例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后进行真空干燥,所得电极材料在 0.5mol L^{-1} 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中的析氧催化性能如表1所示。

[0021] 表1不同氢氧化钠浓度处理不锈钢纤维毡电极的析氧催化性能

[0022]	NaOH 浓度 (mol L^{-1})	过电位 (mV)	
		10 mA cm^{-2}	100 mA cm^{-2}
	1	321	476
	3	297	419
[0023]	5	273	397
	7	311	435

[0024] 实施例3

[0025] 参照实施案例1的电极制备方法,改变过硫酸铵浓度制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。过硫酸铵的浓度为 0.05 mol L^{-1} ,其余条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后真空干燥。所获得的电极材料在 0.5 mol L^{-1} 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中展示了良好的析氧催化性能,在 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 的电流密度下需要362mV和495mV的过电位。

[0026] 实施例4

[0027] 参照实施案例1的电极制备方法,改变过硫酸铵浓度制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。过硫酸铵的浓度为 0.3 mol L^{-1} ,其余条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后真空干燥。所获得的电极材料在 0.5 mol L^{-1} 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中展示了很好的析氧催化性能,在 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 的电流密度下需要312mV和419mV的过电位。

[0028] 实施例5

[0029] 参照实施案例1的电极制备方法,改变过硫酸铵浓度制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。过硫酸铵的浓度为 0.5 mol L^{-1} ,其余条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后真空干燥。所获得的电极材料在 0.5 mol L^{-1} 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中展示了很好的析氧催化性能,在 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 的电流密度下仅需要343mV和456mV的过电位。

[0030] 实施例6

[0031] 参照实施案例1的电极制备方法,在不同反应时间下制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。反应时间分别为0.25、0.5、0.75、1、2、3h,其余条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后真空干燥。所得电极材料在 0.5 mol L^{-1} 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 中的析氧催化性能如下表所示。

[0032] 表2不同反应时间下得到不锈钢纤维毡电极的析氧催化性能

反应时间 (h)	过电位(mV)	
	10 mA cm ⁻²	100 mA cm ⁻²
[0033]	0.25	345
	0.5	330
	0.75	273
	1	277
	2	305
	3	313

[0034] 实施例7

[0035] 参照实施案例1的电极制备方法,在不同反应温度下制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。反应温度分别为20、50、80、110℃,其余条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后真空干燥。所得电极材料在0.5mol L⁻¹的Na₂CO₃/NaHCO₃中的析氧催化性能如下表所示。

[0036] 表3不同反应温度下得到不锈钢纤维毡电极的析氧催化性能

反应温度 (℃)	过电位(mV)	
	10 mA cm ⁻²	100 mA cm ⁻²
[0037]	20	402
	50	370
	80	273
	110	314

[0038] 实施例8

[0039] 参照实施案例1的电极制备方法,通过使用不同基底来制备金属氧化物/氢氧化物电极材料。改变基底为316不锈钢片,其余条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗后真空干燥,以备使用。所得电极材料在0.5mol L⁻¹的Na₂CO₃/NaHCO₃中,在10mA cm⁻²和100mA cm⁻²的电流密度下需要410mV和543mV的析氧过电位。

[0040] 实施案例9

[0041] 参照实施案例1的电极制备方法,改变氧化剂为过硫酸钾来制备金属氢氧化物析氧电极材料,其余制备条件与实施案例1相同。所制备的电极材料取出后用去离子水反复冲洗干净后真空干燥。所得电极材料在0.5mol L⁻¹的Na₂CO₃/NaHCO₃中,在10mA cm⁻²和100mA cm⁻²的电流密度下需要263mV和384mV的析氧过电位。

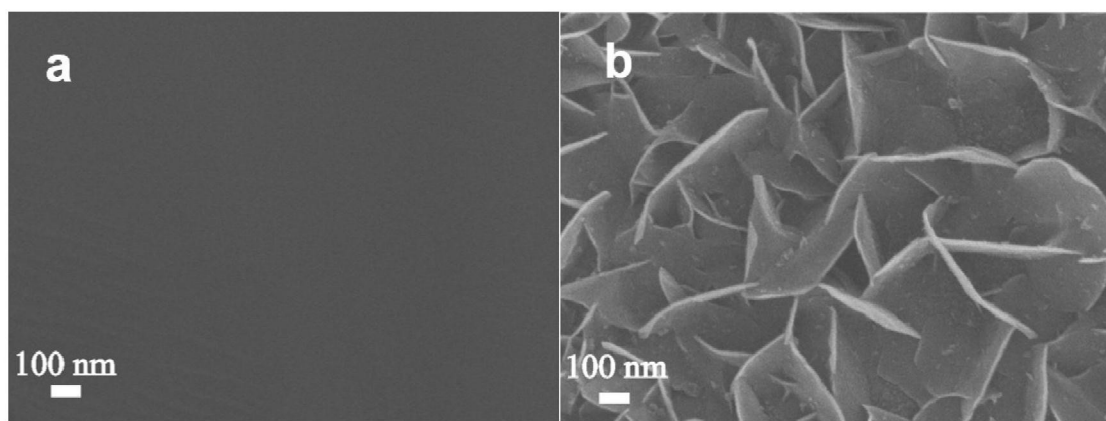


图1

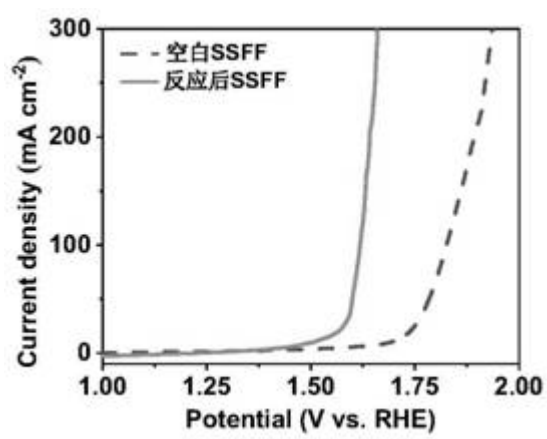


图2