



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111889118 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 202010531103.6

C25B 11/091 (2021.01)

(22) 申请日 2020.06.11

C25B 1/04 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111889118 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.11.06

CN 110359271 A, 2019.10.22

CN 110773173 A, 2020.02.11

(73) 专利权人 安徽师范大学

CN 108654657 A, 2018.10.16

CN 110562942 A, 2019.12.13

地址 241000 安徽省芜湖市弋江区花津南路安徽师范大学

CN 109647460 A, 2019.04.19

CN 107988617 A, 2018.05.04

JP 2005111452 A, 2005.04.28

(72) 发明人 吴正翠 许慧 高峰

审查员 孙玉乾

(74) 专利代理机构 芜湖安汇知识产权代理有限公司 34107

代理人 尹婷婷

(51) Int. Cl.

B01J 27/185 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

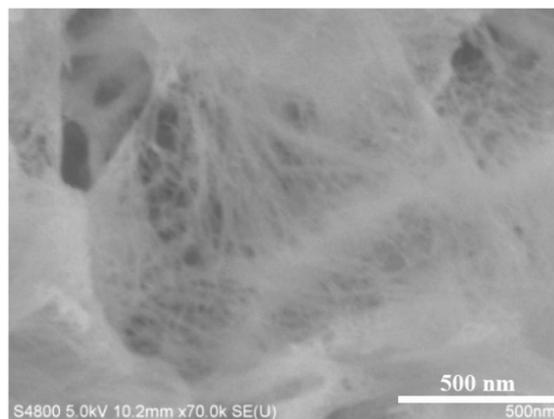
权利要求书1页 说明书7页 附图11页

(54) 发明名称

一种Cu负载羟基亚磷酸镍核壳纳米线结构材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种Cu负载羟基亚磷酸镍核壳纳米线结构材料及其制备方法和应用,将铜盐、镍盐和次磷酸钠溶解于水和异丙醇的混合溶剂中,将溶液转移至反应釜中,将泡沫镍倾斜置于溶液中,进行溶剂热反应,反应结束后冷却至室温,产物经洗涤、干燥,即可制得Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料;其结构中,包裹在纳米线外的铜壳层能够增强导电性,加快电子传输速率,暴露更多的活性位点,提高亲水性,有利于水分子的吸附和气体产物的快速释放;异质结构中界面上的强电子相互作用能够降低H-OH键分裂的能量势垒,提高电催化活性;其作为析氧、析氢或全水分解反应的电催化剂,具有催化活性高、耐久性好、制备工艺简单、成本低廉的优点。



1. 一种Cu负载羟基亚磷酸镍核壳纳米线结构材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

将铜盐、镍盐和次磷酸盐溶解于水和异丙醇的混合溶剂中,将溶液转移至反应釜中,将泡沫镍倾斜置于溶液中,进行溶剂热反应,反应结束后冷却至室温,产物经洗涤、干燥,即可制得Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铜盐为三水合硝酸铜;所述镍盐为六水合硝酸镍;所述次磷酸盐为次磷酸钠。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述铜盐、镍盐和次磷酸盐物质的量之比为0.2~0.6:1~2:2。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述次磷酸盐在水和异丙醇的混合溶剂中的浓度为0.05M。

5. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述水和异丙醇的体积比为1~3:3~1。

6. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂热反应的条件为160℃下反应4-8h。

7. 一种如权利要求1-6任意一项所述的制备方法制备得到Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料。

8. 如权利要求7所述的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为析氧反应(OER)电催化剂的应用。

9. 如权利要求7所述的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为析氢反应(HER)电催化剂的应用。

10. 如权利要求7所述的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为全水分解反应电催化剂的应用。

一种Cu负载羟基亚磷酸镍核壳纳米线结构材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备方法及电催化应用领域,具体涉及一种Cu负载羟基亚磷酸镍核壳纳米线结构材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着工业的加速发展,化石燃料快速消耗以及环境污染日益严重,成为当下社会亟待解决的问题。氢气具有清洁、高效、可再生等优点,是最具有替代化石燃料潜力的能源之一。电催化水分解是一种环境友好生产氢气的方法,但因为相应的阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应(HER)具有较大的过电位,目前仍需要消耗较大的能量来驱动。因此,开发高活性的双功能催化剂来同时驱动HER和OER非常关键。

[0003] 羟基亚磷酸镍 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 的晶体结构是由三角形和六角形孔组成的三维八面体阵列结构,有利于有效的电子传递和活性位点在电解液中的暴露。羟基和亚磷酸根两种质子受体可以加速质子和电子的快速转移。镍基亚磷酸盐材料在进行OER催化反应时,表面易产生少量的羟基氧化镍物种,有利于提高OER的催化活性。在 Ni^{2+} 阳离子的协同作用下,亚磷酸根阴离子能够促进HER反应,这些显著的特征使得镍基亚磷酸盐材料在电催化水分解中具有很好的应用前景。

[0004] 现有技术中羟基亚磷酸镍 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 催化剂制备方法复杂,且单一的 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 的导电性差,OER和HER催化活性仍较低,不能实现全水分解的工业化应用。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料及其制备方法和应用。以泡沫镍为基底,通过一步液相法在去离子水和异丙醇混合溶剂中设计合成Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构,合成工艺简单,成本低,其可应用于OER、HER和全水分解应用。壳层包裹的Cu纳米薄膜增强了催化剂的导电性,为电子输运提供了通道,提高了催化剂的亲水性,加速了反应动力学。

[0006] 本发明提供的一种Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将铜盐、镍盐和次磷酸盐溶解于水和异丙醇的混合溶剂中,将溶液转移至反应釜中,将泡沫镍倾斜置于溶液中,进行溶剂热反应,反应结束后冷却至室温,产物经洗涤、干燥,即可制得Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料。

[0008] 进一步地,所述铜盐为三水合硝酸铜;所述镍盐为六水合硝酸镍;所述次磷酸盐为次磷酸钠。

[0009] 所述铜盐、镍盐、次磷酸盐的物质的量之比为0.2~0.6:1~2:2,优选为0.4:2:2。

[0010] 所述次磷酸盐在水和异丙醇中的浓度为0.05M。

[0011] 所述溶剂水和异丙醇的体积比为1~3:3~1,优选为2:2。

[0012] 所述溶剂热反应的条件为160℃下反应4-8h,优选为160℃反应6h。

[0013] 所述泡沫镍(NF)使用前需进行清洗,具体清洗步骤为:先用6M盐酸浸泡15min除去外层的氧化膜,然后用去离子水和无水乙醇各清洗3-5次;使用时,泡沫镍裁剪成2×3cm大小。

[0014] 所述洗涤为用去离子水和无水乙醇各清洗3-5次。

[0015] 所述干燥为在空气氛中自然晾干。

[0016] 本发明还提供了一种如上述制备方法制备得到的Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料,其是由Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆纳米线为核,Cu纳米薄层包裹在Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆纳米线外形成壳结构;当Cu负载量为9.2%时,所述Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料的形貌由平均尺寸为10nm的纳米线组合而成。

[0017] 本发明还提供了所述Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料作为析氧反应或析氢反应或全水分解反应电催化剂的应用。

[0018] 所述Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料作为析氧反应(OER)电催化剂的应用时,具体方法为:将在泡沫镍上制备的Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料剪成0.5×0.5cm大小作为工作电极,以1M KOH溶液为电解液,用CHI 760E电化学工作站进行测试。用铂丝和Ag/AgCl电极分别作为对电极和参比电极。采用线性扫描伏安法(LSV)在5.0mV·s⁻¹的扫描速率且欧姆补偿为90%下获得极化曲线;通过在恒定电压下测定电流密度时间曲线获得稳定性。电化学活性面积(ECSA)通过无明显法拉第区域不同扫描速率下(20,40,60,80,100,120和140mV·s⁻¹)的循环伏安(CV)测量双电层电容(C_{dl})进行评估;在10⁵Hz至0.01Hz的频率范围之间进行电化学阻抗谱(EIS)测试。分别以商业RuO₂负载在泡沫镍上和泡沫镍上制备的Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆纳米线作为工作电极,测量OER性能作为比较。

[0019] 所述Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料作为析氢反应(HER)电催化剂的应用时,具体方法为:将在泡沫镍上制备的Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料剪成0.5×0.5cm大小作为工作电极,以1M KOH溶液为电解液,用CHI 760E电化学工作站进行测试。用碳棒和Ag/AgCl电极分别作为对电极和参比电极。采用线性扫描伏安法(LSV)在5.0mV·s⁻¹的扫描速率且欧姆补偿为90%下获得极化曲线;通过在恒定电压下测定电流密度时间曲线获得稳定性。电化学活性面积(ECSA)通过无明显法拉第区域不同扫描速率下(20,40,60,80,100,120和140mV·s⁻¹)的循环伏安(CV)测量双电层电容(C_{dl})进行评估;在10⁵Hz至0.01Hz的频率范围之间进行电化学阻抗谱(EIS)测试。分别以商业Pt/C负载在泡沫镍上和泡沫镍上制备的Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆纳米线作为工作电极,分别测量HER性能作为比较。

[0020] 所述Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料作为全水分解反应电催化剂的应用时,具体方法为:将在泡沫镍上制备的Cu负载Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆核壳纳米线结构材料剪成2个0.5×0.5cm大小分别作为阴极和阳极组装在双电极电解槽中,通过90%iR补偿的LSV极化曲线和在恒定电压下电流密度时间曲线测试全水分解性能。作为对比,研究了双电极电解槽中负载在泡沫镍上的贵金属RuO₂作为阳极和Pt/C作为阴极的LSV极化曲线。

[0021] 本发明中,负载的Cu纳米薄壳层减小了催化剂的电阻,加速了有效电子转移和气体产物的释放。而Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆因具有独特的三角形和六角形微孔通道,能够将更多的活性位点暴露于电解液中,实现快速的界面电荷转移。Cu与Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆形成的相界面上的强电子相互作用能够降低H-OH键分裂的能量势垒,提高电催化活性。羟基和亚磷酸根

质子受体能够与水分子形成氢键,导致催化剂表面具有较高的润湿性,有利于电解液渗透,进一步增进电解质和催化剂之间的电荷转移,从而提高催化活性。

[0022] 与现有技术相比,本发明采用简单的化学液相法, H_2PO_2^- 离子部分水解产生 OH^- 离子, OH^- 离子随后与未水解的 H_2PO_2^- 离子通过歧化反应产生 PH_3 分子和 HPO_3^{2-} 离子。 HPO_3^{2-} 离子进一步与 Ni^{2+} 离子以及 OH^- 离子反应产生 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 。此外溶液中的 H_2PO_2^- 能够将 Cu^{2+} 还原成单质Cu,包裹在 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线外,形成清晰稳定的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构。本发明所提供的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料对析氧反应、析氢反应和全水分解反应均表现出卓越的催化活性以及稳定性,而且制备工艺简单、环境友好、成本低,对研究水分解电催化电极材料的实际应用非常具有价值。

附图说明

[0023] 图1为实施例1制备的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的X-射线粉末衍射(XRD)图;

[0024] 图2为实施例1制备的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的能量色散X射线光谱(EDX)图;

[0025] 图3为实施例1制备的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的扫描电子显微镜(SEM)图;

[0026] 图4为实施例1制备的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的透射电子显微镜(TEM)图;

[0027] 图5为实施例1制备的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的高分辨晶格条纹(HRTEM)图像;

[0028] 图6为实施例1制备的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的扫描电镜图和相应的元素分布图;

[0029] 图7为实施例1中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料接触角测量结果图;

[0030] 图8为实施例2制备的Cu负载量为4.8%和13.2%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的X-射线粉末衍射(XRD)图;

[0031] 图9为实施例2制备的Cu负载量为4.8%和13.2%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的能量色散X射线光谱(EDX)图;

[0032] 图10为实施例2制备的Cu负载量为4.8%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的扫描电子显微镜(SEM)图;

[0033] 图11为实施例2制备的Cu负载量为13.2%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的扫描电子显微镜(SEM)图;

[0034] 图12为实施例1和实施例2制备的不同Cu含量(4.8%,9.2%和13.2%)的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的析氧反应(OER)的LSV曲线图;

[0035] 图13为实施例3中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氧反应(OER)的LSV曲线图(插图为高电流密度下的极化曲线);

[0036] 图14为实施例3中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氧反应(OER)的电流密度时间曲线图;

[0037] 图15为实施例3中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氧反应(OER)在

不同扫速下的电容电流图；

[0038] 图16为实施例3中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氧反应(OER)的阻抗图；

[0039] 图17为实施例1和实施例2制备的不同Cu含量(4.8%, 9.2%和13.2%)的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的析氢反应(HER)的LSV曲线图；

[0040] 图18为实施例4中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氢反应(HER)的LSV曲线图(插图为高电流密度下的极化曲线)；

[0041] 图19为实施例4中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氢反应(HER)的电流密度时间曲线图；

[0042] 图20为实施例4中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料析氢反应(HER)的阻抗图；

[0043] 图21为实施例5中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料在两电极系统中全水分解的极化曲线图(插图为高电流密度下的极化曲线)；

[0044] 图22为实施例5中Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料在两电极系统中全水分解的电流密度时间曲线图。

具体实施方式

[0045] 下面结合实施例和说明书附图对本发明进行详细说明。

[0046] 实施例1

[0047] 一种Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的制备方法,包括以下步骤:

[0048] 将 $2 \times 3\text{cm}$ 大小的泡沫镍在6M盐酸溶液中浸泡15min后,用去离子水和无水乙醇分别冲洗3次,室温下晾干待用。准确量取20mL去离子水和20mL异丙醇加入洁净的小烧杯中,然后分别称取0.4mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及2mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入小烧杯,持续搅拌20min,获得均匀溶液。将溶液转移至50mL聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,把预先处理好的泡沫镍斜插入溶液中,密封并在 160°C 烘箱中反应6h,待反应结束后自然冷却至室温,将覆盖样品的泡沫镍用去离子水及无水乙醇各清洗3遍,然后将该泡沫镍放在真空干燥箱中 60°C 干燥8h,即可得到Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料。

[0049] 用X-射线粉末衍射仪对实施例1所得产物进行物相表征,结果如图1所示,所有衍射峰均与JCPDS No.44-1327卡片中的六方相 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 吻合,Cu负载之后出现了两个新的峰对应于单质Cu(JCPDS No.65-9023)。

[0050] 使用能量色散X射线光谱(EDX)对实施例1所得产物进行分析,如图2,Cu、Ni和P元素原子百分比为0.2:1.0:0.62,表明Cu负载在 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线上,据此计算出Cu负载量为9.2%。

[0051] 使用扫描电子显微镜(SEM)对实施例1制备的样品进行形貌分析,如图3所示,表明样品由纳米线组成,纳米线平均尺寸为10nm。

[0052] 使用透射电子显微镜(TEM)进一步观察样品的形貌,结果如图4所示,进一步表明样品由均尺寸为10nm的纳米线组成。

[0053] 核壳纳米线的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像如图5所示,显示了两组相邻的

晶格条纹,其中晶面间距 d 为0.209nm的晶面对应于Cu的(111)面;晶面间距 d 为0.414nm的晶面对应于 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 的(210)面,其是由 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线为核,Cu纳米薄层包裹在 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线外形成壳结构。

[0054] 图6为Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线的扫描电镜图和相应的元素分布图。说明材料中Ni、P、O和Cu元素均匀分布,其中Cu元素分布密度明显比Ni、P、O元素低。

[0055] 采用接触角法测量了Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构的表面润湿性。图7为水滴到Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 薄膜表面后瞬间的水滴轮廓图,显示Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 膜的接触角为25°,表明产物的亲水性。

[0056] 实施例2

[0057] Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的制备方法,包括以下步骤:

[0058] 准确量取20mL去离子水和20mL异丙醇加入洁净的小烧杯中,然后分别称取0.2mmol或0.6mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,2mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及2mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入小烧杯,搅拌均匀。将干燥后的泡沫镍斜插入50mL聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,待溶液充分溶解后转移至反应釜中,密封后在烘箱中160°C反应6小时。待反应完全,自然冷却至室温,将覆盖样品的泡沫镍用去离子水及无水乙醇清洗几遍,再将泡沫镍放在真空干燥箱中60°C干燥8h, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为0.2mmol时,得到Cu负载量为4.8%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为0.6mmol时,得到Cu负载量为13.2%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料。

[0059] 用X-射线粉末衍射仪对实施例2所得产物进行物相表征,结果如图8所示,所有衍射峰均与六方相 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ (JCPDS No.44-1327)以及单质Cu(JCPDS No.65-9023)吻合。

[0060] 使用能量色散X射线光谱(EDX)对所合成的核壳纳米线进行分析,如图9所示,Cu、Ni和P元素原子百分比分别为0.1:1.0:0.83和0.3:1.0:0.61,据此计算出Cu负载量为4.8%和13.2%。

[0061] 使用扫描电子显微镜(SEM)对实施例2制备的样品形貌进行分析,图10和图11分别是Cu负载量为4.8%和13.2%的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 的SEM图,表明样品均由核壳纳米线组成。

[0062] 实施例3

[0063] 一种Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为析氧反应(OER)催化剂的应用。

[0064] 具体应用方法为:将面积 $0.5 \times 0.5\text{cm}$ 的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为工作电极,用铂丝和Ag/AgCl电极分别作为对电极和参比电极在1.0M KOH电解质溶液中使用CHI 760E电化学工作站进行测试。分别以商业 RuO_2 负载在泡沫镍上和泡沫镍上制备的 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线作为工作电极,分别测量OER性能作为比较,泡沫镍上的 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线的制备是在实施例1的基础上省去了原料中的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 制备得到的。采用线性扫描伏安法(LSV)在 $5.0\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率且欧姆补偿为90%下获得极化曲线。

[0065] 图12为具有4.8%,9.2%和13.2%不同Cu含量的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线的析氧反应(OER)极化曲线。表明Cu负载量显著地影响OER活性,Cu负载量9.2%的样品优

于4.8%和13.2%的样品。

[0066] 图13为Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料、 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线、 RuO_2 和泡沫镍的析氧反应(OER)极化曲线,从图中可以看出,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料只需要251mV低的过电位就可以实现 $50\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,分别比 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 和商业 RuO_2 小122mV和77mV。

[0067] 此外,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料可以在292mV较小的过电位下达到 $800\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度,图14是在过电位220,270和283mV下采用电流密度时间曲线评估OER电催化稳定性,从图中可以看出,经过13小时的连续电解反应,电流密度均保持为最初的97%以上,表现出优异的电催化稳定性。

[0068] 图15为不同扫速下的电容电流图,用双电层电容评估材料的电化学活性面积,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 双电层电容为 $3.70\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,大于 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 的 $1.45\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,表明Cu负载增大了样品的电化学活性表面积。

[0069] 图16的电化学阻抗(EIS)图表明Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的半圆直径小,说明Cu负载提高了催化剂的导电性,有利于促进电子转移。

[0070] 实施例4

[0071] 一种Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为析氢反应(HER)催化剂的应用。

[0072] 具体应用方法为:将面积 $0.5 \times 0.5\text{cm}$ 的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为工作电极,用碳棒和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极,在 1.0M KOH 电解质溶液中使用CHI 760E电化学工作站进行测试。分别以商业 Pt/C 负载在泡沫镍上和泡沫镍上制备的 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线作为工作电极,分别测量它们的HER催化性能作为比较,泡沫镍上的 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线的制备是在实施例1的基础上省去了原料中的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 制备得到的。采用线性扫描伏安法(LSV)在 $5.0\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率且欧姆补偿为90%下获得极化曲线。

[0073] 图17为具有4.8%,9.2%和13.2%不同Cu含量的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线的析氢反应(HER)极化曲线。表明Cu负载量显著影响催化剂的HER活性,Cu负载量9.2%的样品达到最佳。

[0074] 图18为Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料、 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 纳米线、 Pt/C 和泡沫镍的析氢反应(HER)极化曲线,从图中可以看出,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构在68mV过电势下就能达到 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度,远小于 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 催化剂的130mV。尽管 Pt/C 电极在低电流密度下显示出突出的HER活性,但在高电流密度下,材料极易脱落而影响活性。此外,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构可以在274mV较小的过电位下达到 $800\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度。

[0075] 采用恒定过电位118,223和251mV下电流密度时间曲线评估HER电催化的稳定性,如图19所示,经过13小时的连续电解反应,电流密度均保持为最初的98.2%以上,在低、高电流密度下均表现出优异的HER稳定性。

[0076] 图20的电化学阻抗(EIS)图表明Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料的半圆直径小,说明Cu负载提高了催化剂的导电性,有利于促进电子转移。

[0077] 实施例5

[0078] 一种Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料作为全水分解反应催化剂的应用。

[0079] 具体应用方法为:将2个面积为 $0.5 \times 0.5\text{cm}$ 的Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构分别作为阳极和阴极组装在双电极电解槽中,在 1.0M KOH 电解质溶液中测试全水分解性能。并以 RuO_2 和 Pt/C 分别作为阳极和阴极组成电对作为比较。

[0080] 图21为90% iR补偿的LSV极化曲线。从图中可以看出,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料在 1.491V 的电压下就能达到 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,仅需要 1.69V 的电压就能驱动 $200\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度。尽管商业 RuO_2 和 Pt/C 组成的电对在低电流密度下活性稍高,但因材料极易脱落而无法达到 $500\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度。

[0081] 图22为恒定电压下电流密度时间曲线,从图中可以看出,Cu负载 $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 核壳纳米线结构材料在恒定电压 $1.518, 1.69$ 和 1.771V 下连续电解13小时并没有发生明显的衰减,电流密度均保持为最初的96.5%以上,说明在双电极电解槽中具有优异的耐久性。

[0082] 上述参照实施例对一种Cu负载羟基亚磷酸镍核壳纳米线结构材料及其制备方法和应用进行的详细描述,是说明性的而不是限定性的,可按照所限定范围列举出若干个实施例,因此在不脱离本发明总体构思下的变化和修改,应属本发明的保护范围之内。

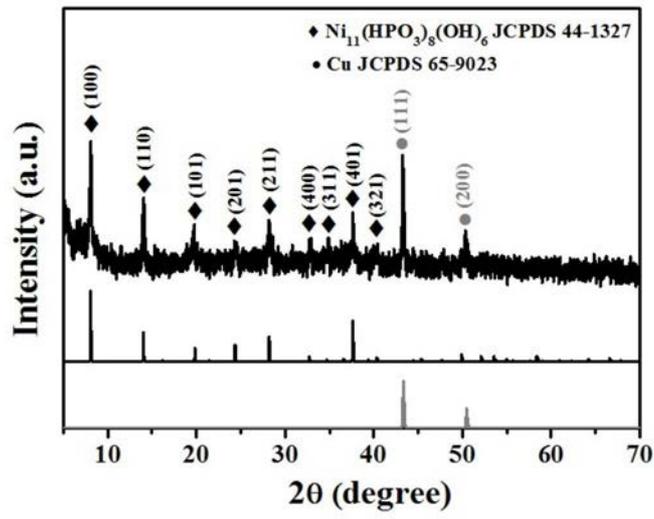


图1

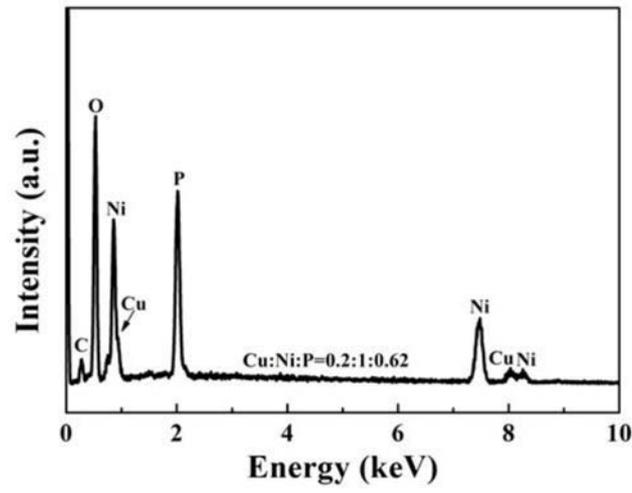


图2

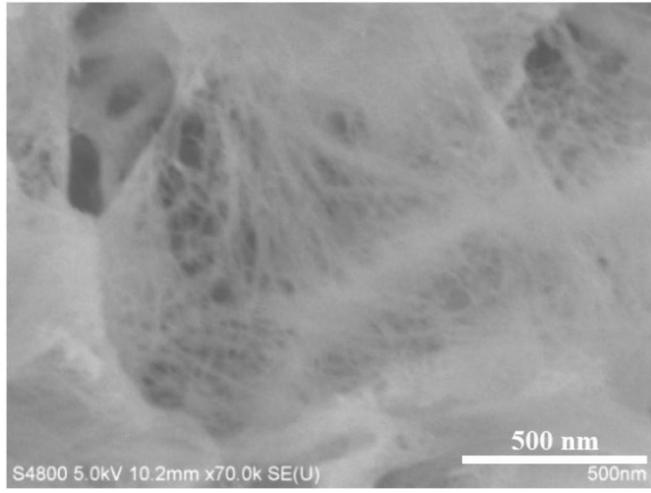


图3

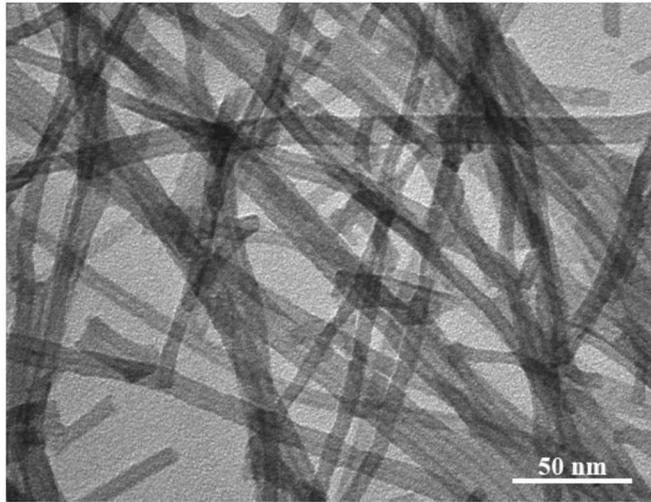


图4

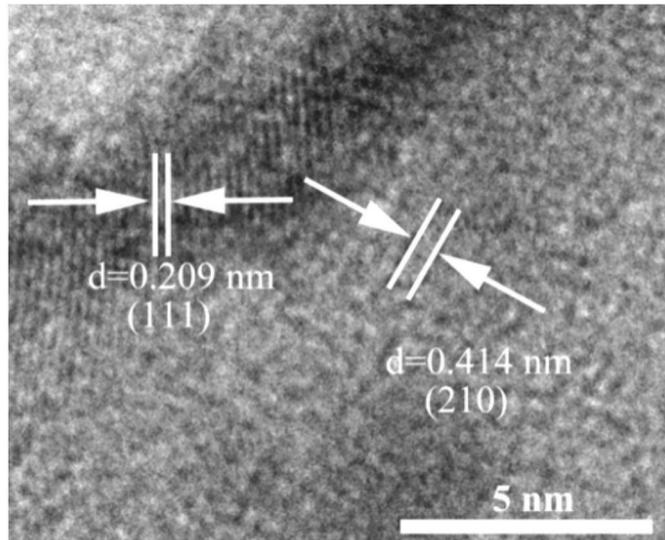


图5

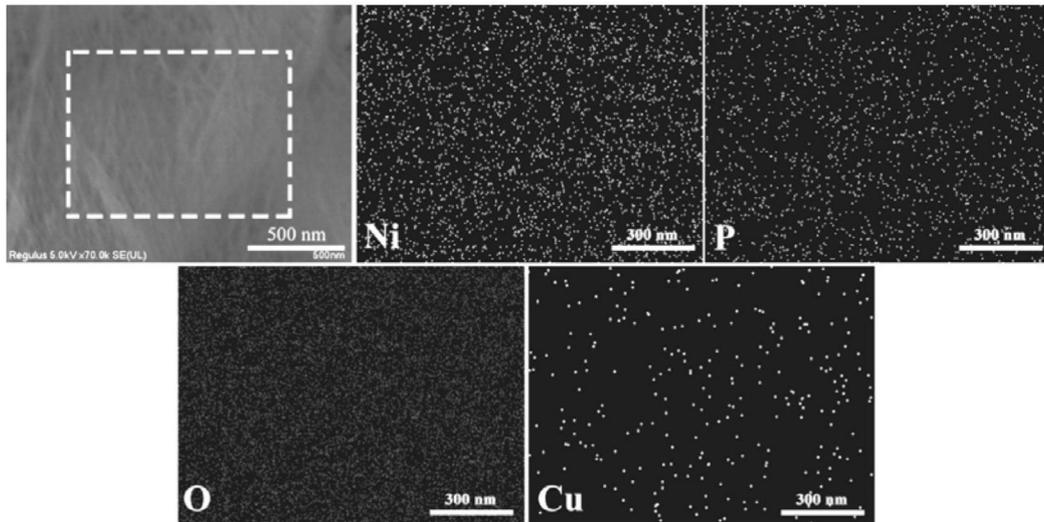


图6



图7

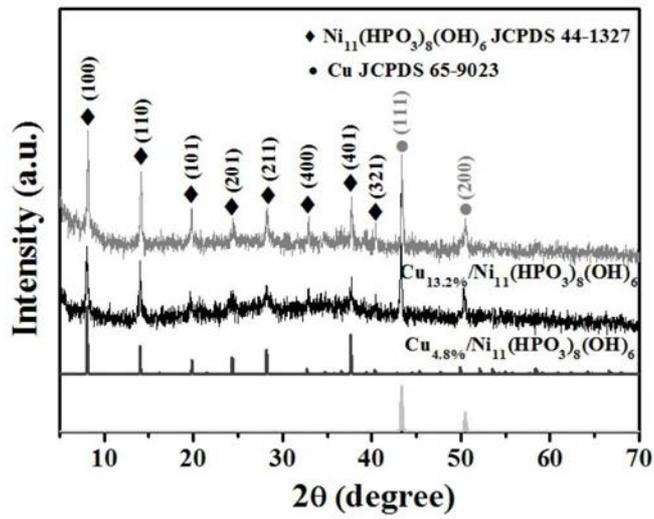


图8

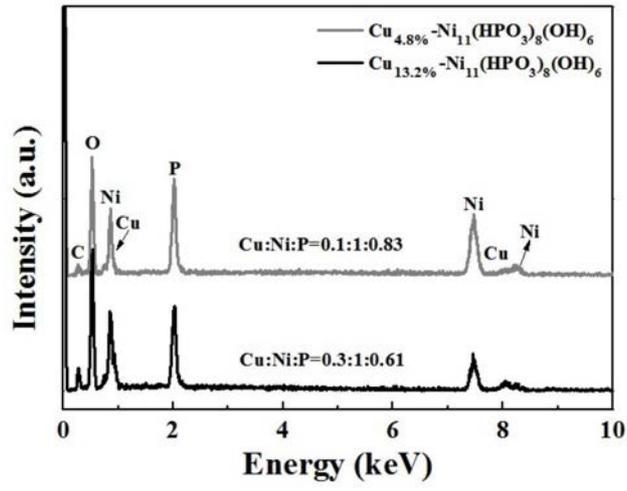


图9

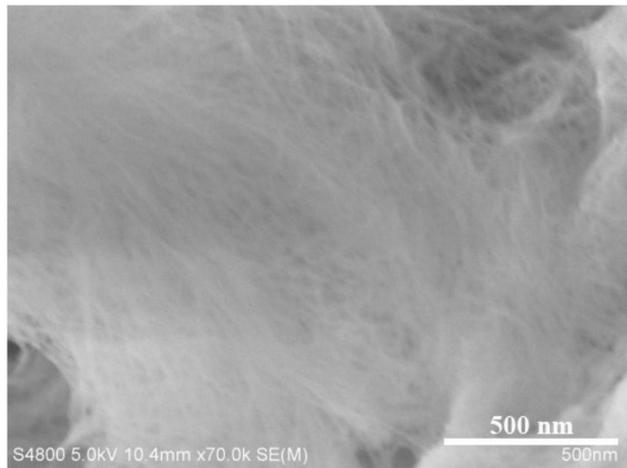


图10

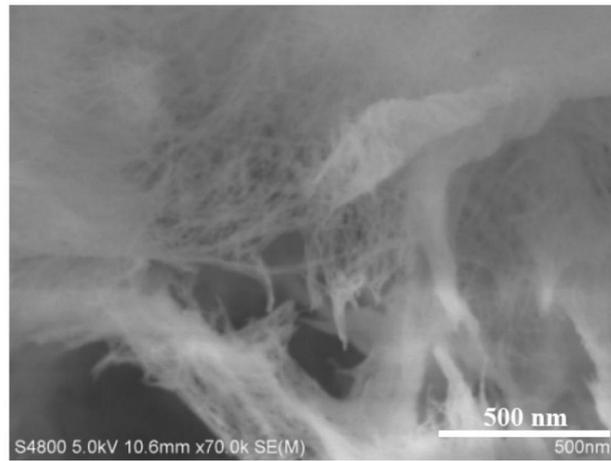


图11

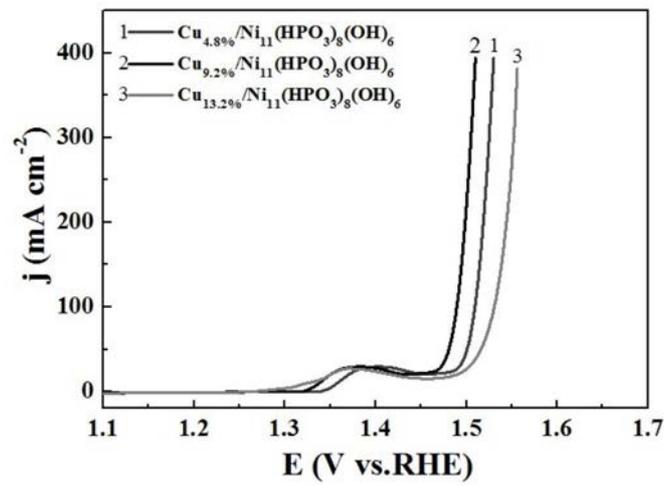


图12

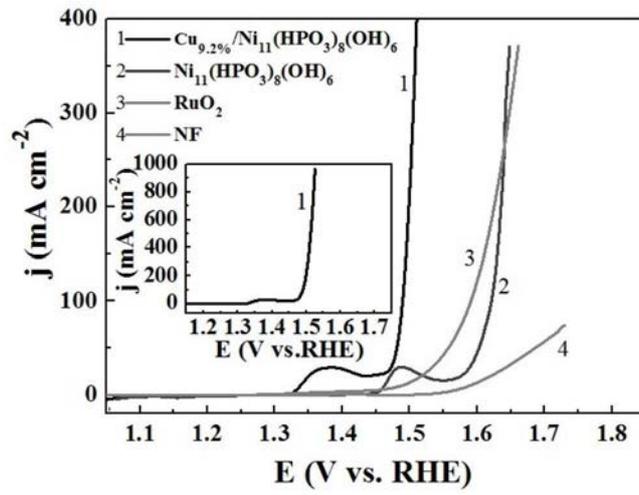


图13

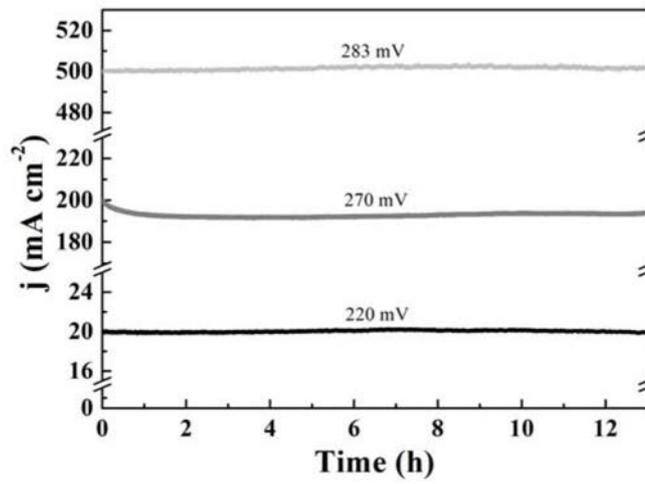


图14

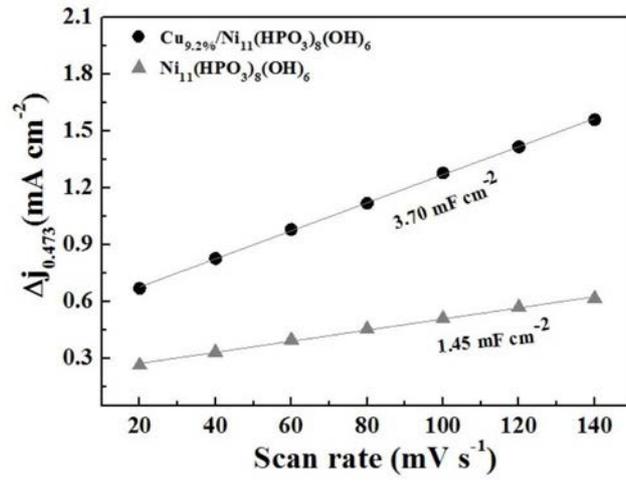


图15

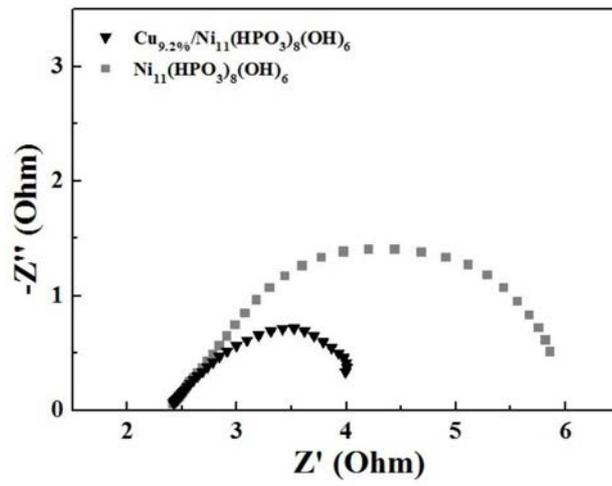


图16

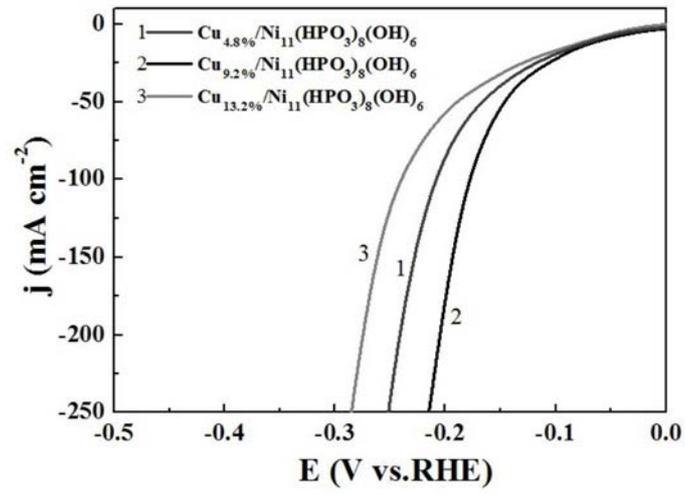


图17

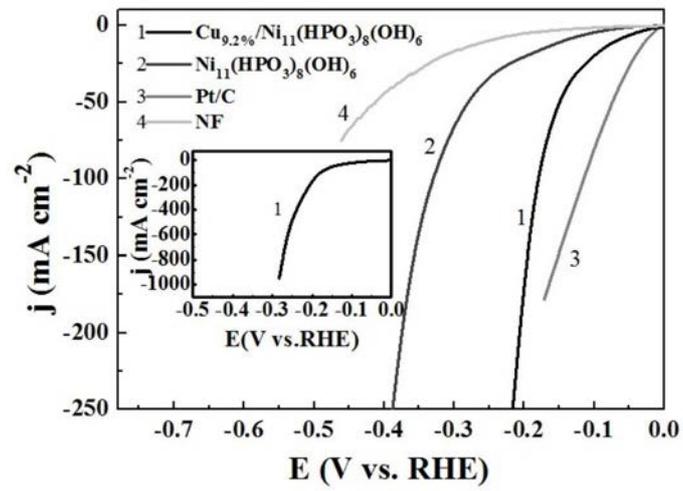


图18

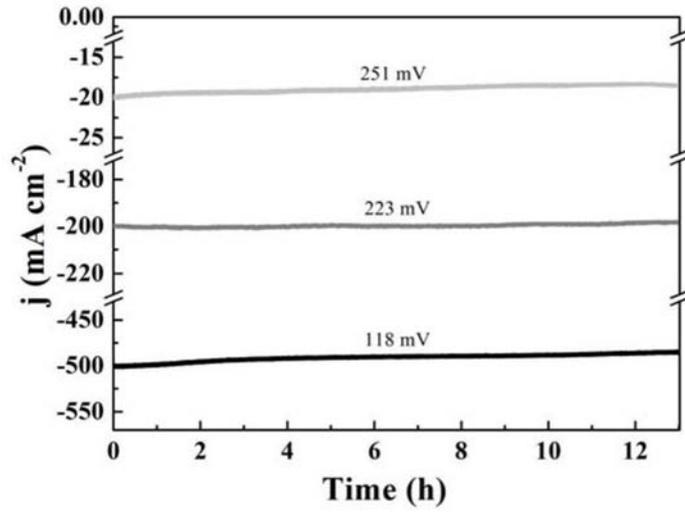


图19

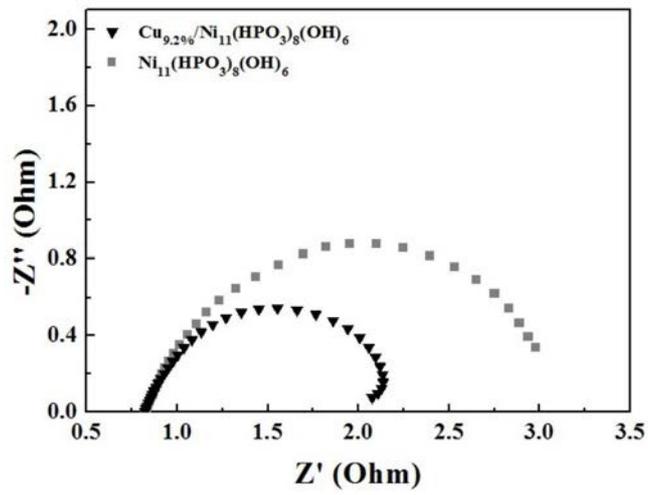


图20

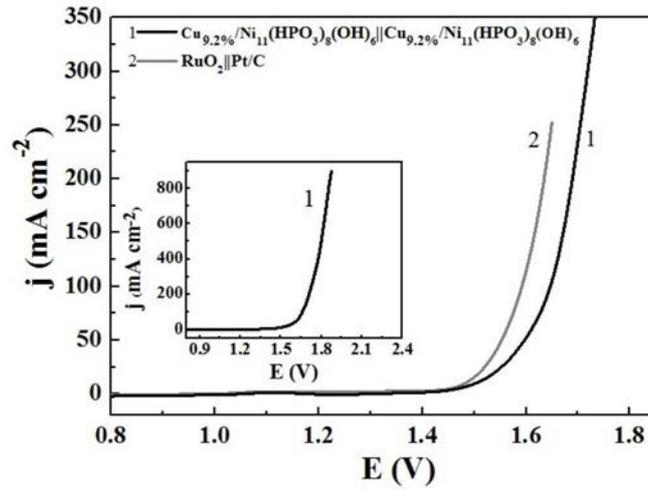


图21

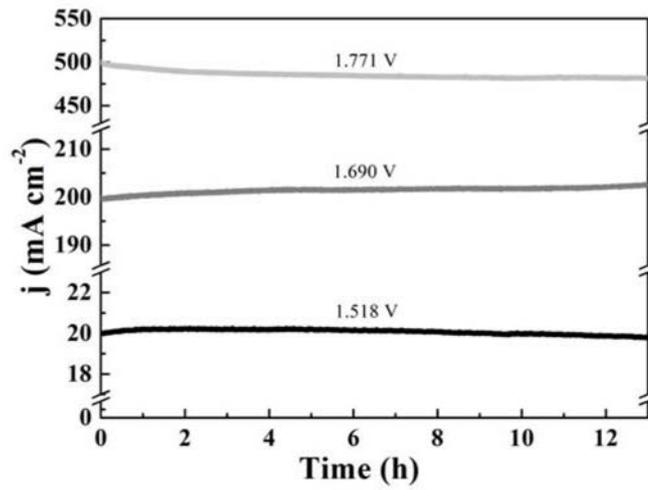


图22