

江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (创新类项目) 结题申请书

学 校	南京晓庄学院			项目编号	202011460061Y
项目名称	通过离子交换反应构建 Co (Fe, Ni) - Sn - X (X = S, Se, Te) 纳米晶及其析氧性能的研究				
项目类型	<input type="checkbox"/> 重点项目 <input type="checkbox"/> 重点自筹项目 <input checked="" type="checkbox"/> 一般项目 <input type="checkbox"/> 指导项目 <input type="checkbox"/> 校企合作项目				
研究期限	项目起始时间：2020 年 5 月			计划完成时间：2022 年 5 月	
				实际完成时间：2022 年 4 月	
项目 负责 人 及 成 员	姓名	年 级	学 号	联系电话	项目分工
	曹佳	18 级	18050716	18083780176	主持人，材料的合成及表征
	聂浩楠	17 级	17050935	15051832832	主持人，材料的合成及表征
	崔雨佳	18 级	18050618	18238906342	电化学性能测试
	石景如	19 级	19050226	13851388273	电化学性能测试
指 导 教 师	姓名	专业技术职务		承担的工作	
	刘苏莉	教授		项目指导	
<p>一、项目实施情况（请就研究目标、研究过程、研究成果、研究心得作全面总结，3000 字以内）：</p> <p>1. 研究目标：</p> <p>随着化学能源消耗及环境问题的日益严重，开发绿色新能源是解决能源和环境问题的重要途径。氢气是目前最清洁环保的二次能源，将氢气应用于燃料电池中将成为主流。然而，氢燃料电池真正的商业化面临一些必须跨越的瓶颈问题，其中最重要的是高成本与发电效率偏低以及铂资源不足等问题，这些均直接与当前使用的催化剂水平相关。</p> <p>由于贵金属成本太高，所以寻找可替代 IrO₂ 的非贵金属 OER 催化剂材料非常重要。基于该实验基础以及我们所查的相关文献，本项目通过合成 S 基复合材料，改变反应原料的组成及比例等条件，从而实现纳米粒子形貌和相结构的调控。为合理设计和合成高性能的过渡金属硫族化合物基电催化剂提供了广阔的前景，可用于未来的能量转换系统。</p>					

2. 研究过程:

实验在已有的基础上,以 S 为基底,掺入 Sn, Co 两种非贵金属元素,进行合成纳米材料,用金属盐为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 硫源为硫脲,还原剂为十二胺,溶剂为蒸馏水,通过油浴,沙浴等程序式控温合成 S-Sn-Co 晶体材料。通过控制变量法改变反应原料的比例及反应环境等条件,以实现纳米粒子形貌和相结构的调控。并运用透射电镜 (TEM)、X 射线粉末衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、红外等多种手段进行表征,获得其形貌及晶相,研究结构与催化性能的关系。并且,以析氧反应为探针,对制得的不同样品及时进行电化学析氧反应性能测试。

3. 实验过程:

3.1 Co、Sn-硫脲络合物前驱体的合成

向烧杯中依次分别加入二水合氯化亚锡、六水合氯化钴、硫脲和去离子水,得到混合溶液,升温至 120°C , 结出晶膜后,产物转移至培养皿, 45°C 烘干,研磨,得到浅蓝色粉末状 Co、Sn-硫脲络合物前驱体。

3.2 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片

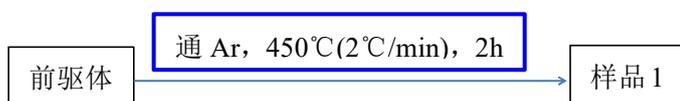
采用“一锅热解法”每份 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 的起始时各物质各组分的添加比例为: Co、Sn-硫脲络合物 250mg、十二胺 10mL,进一步地,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 230°C ,并保温 30min。所述保温反应的产物采用正庚烷和无水乙醇溶液体积比为 3:1 洗涤,再将滤饼放入 60°C 真空干燥箱中烘干 12h,得到 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片。

3.3 条件探索:

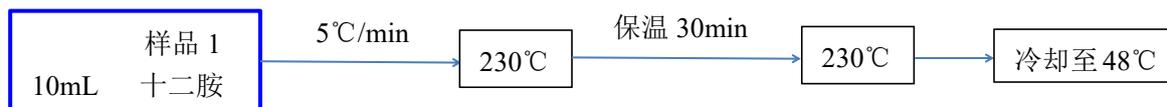
3.3.1 探究前驱体对实验结果的影响

(1) 对前驱体进行改性

①前驱体高温煅烧 (管式炉)



②前驱体高温煅烧后砂浴



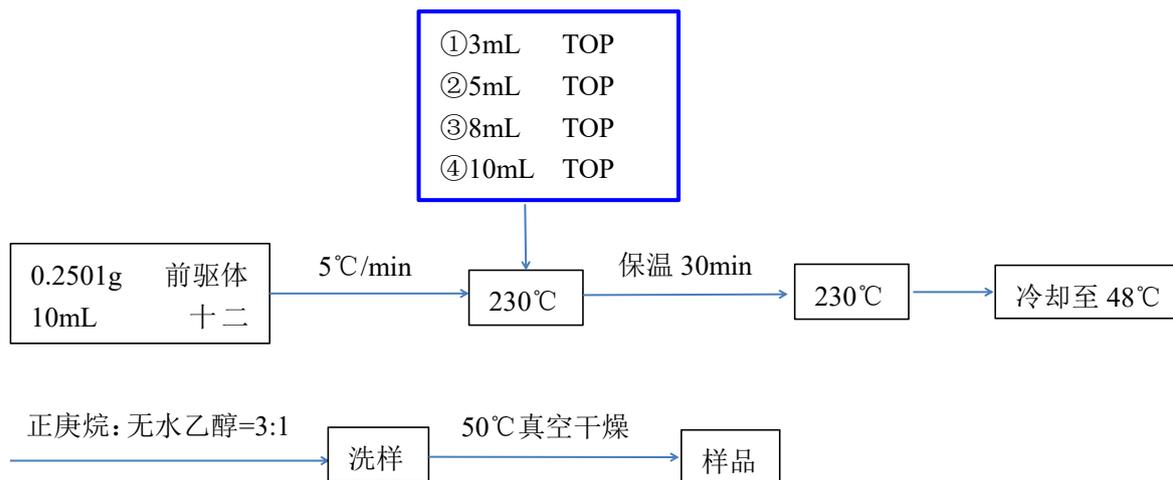
③前驱体管式炉磷化



(2) 改变前驱体的加入量

- ①0.2000g 前驱体
- ②0.2500g 前驱体
- ③0.3000g 前驱体
- ④0.3681g (原始量) 前驱体
- ⑤0.5000g 前驱体

3.3.2 在砂浴达到最高温时改变添加 TOP 的量

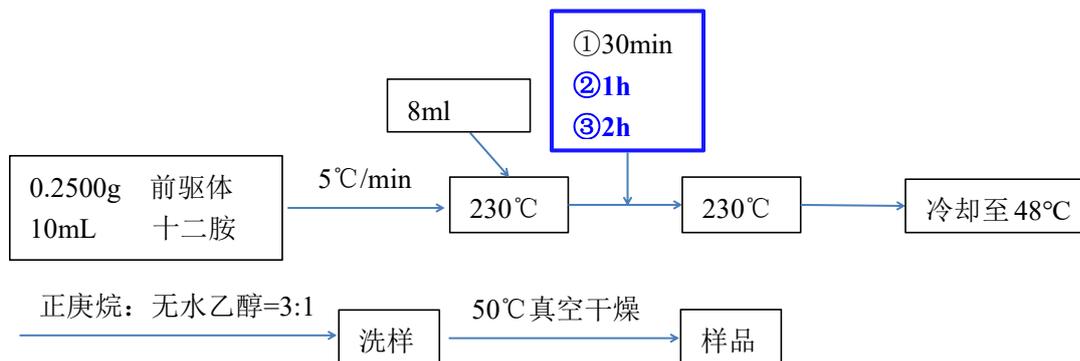


3.3.3 改变添加的金属

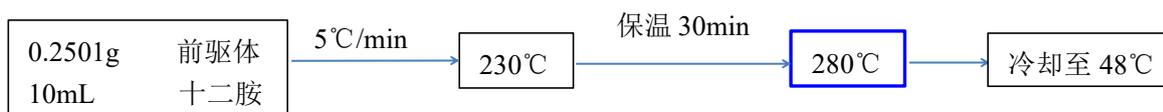
将 Co 分别替换成①Cr ②Mn ③Ni ④W ⑤Mo 其余步骤不变。

3.3.4 改变温度

(1) 改变保温时间 由原先的 30min 改为 1h 或 2h

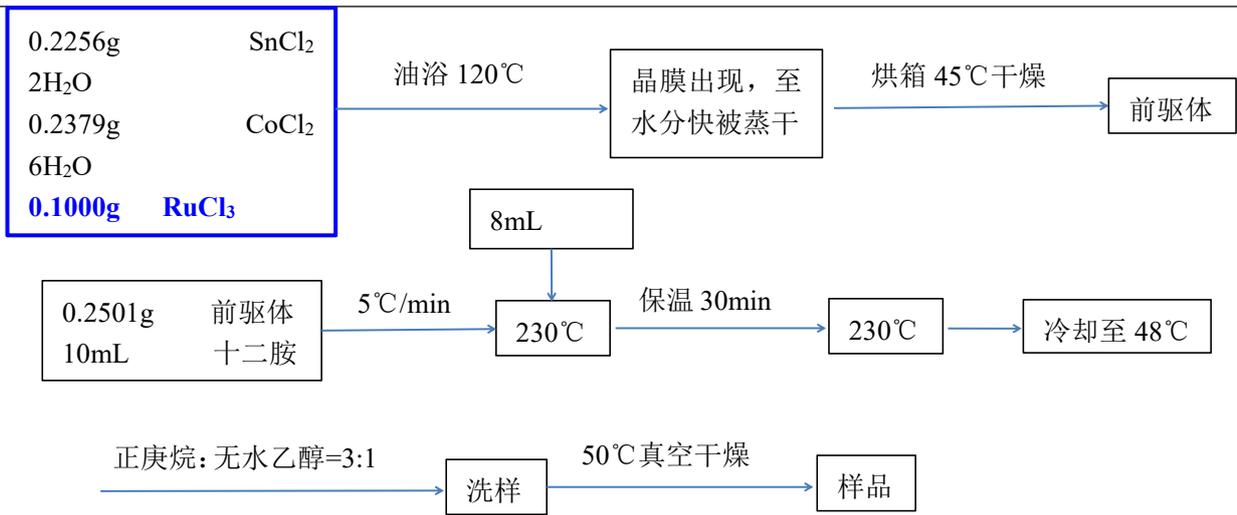


(2) 提高反应温度至 280°C

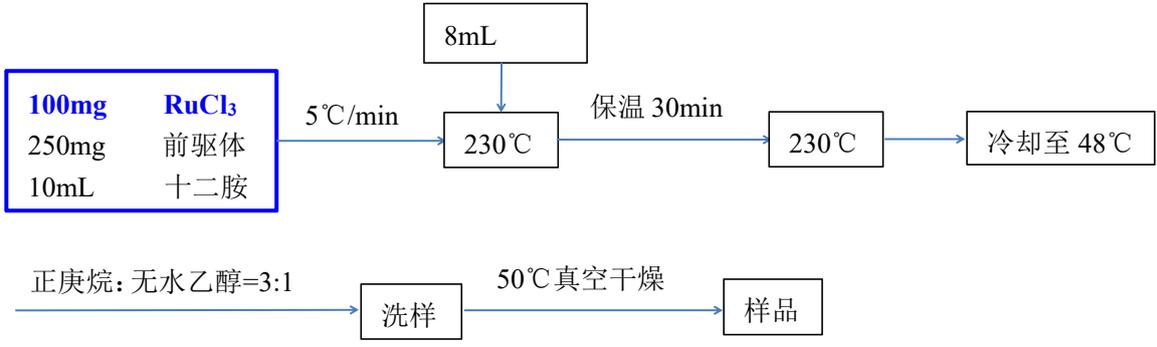


3.3.5 改变 Ru 的掺杂方式和加入的量

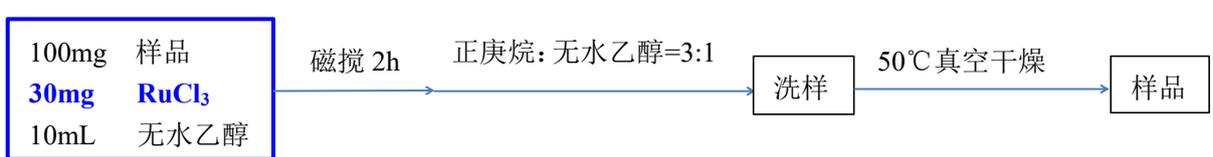
- ①前驱体加 Ru 后砂浴



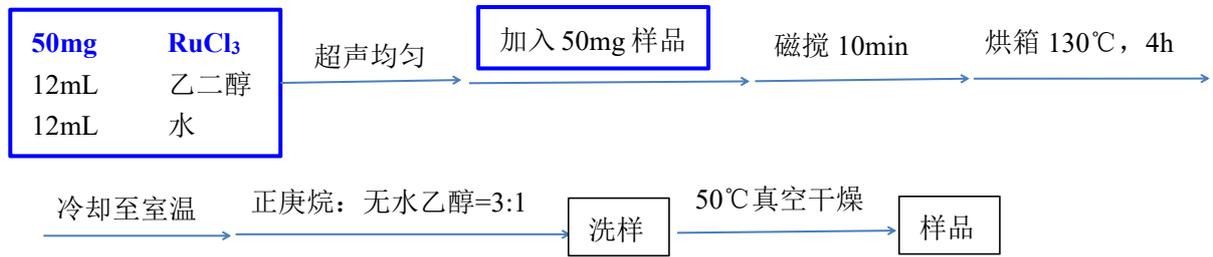
②砂浴开始时加 Ru



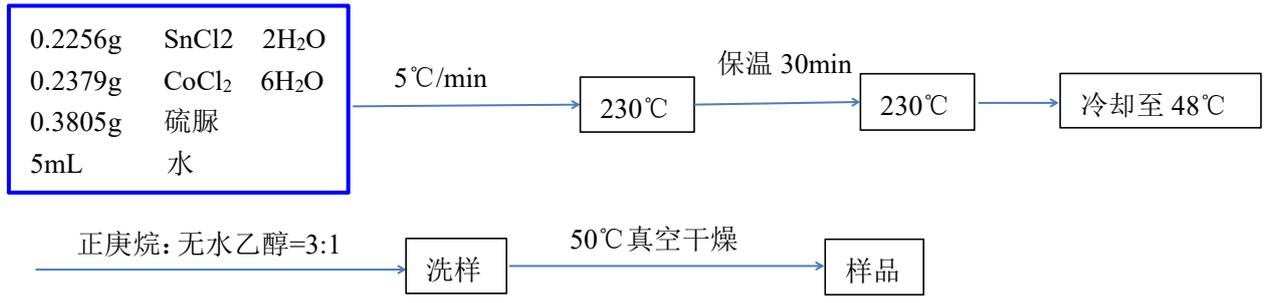
③砂浴后磁搅加 Ru



④砂浴后反应釜加 Ru



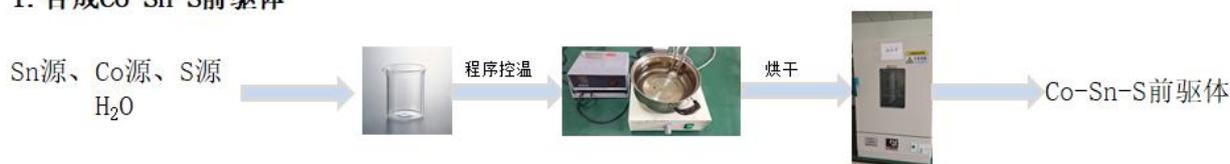
3.3.6 一锅法



3.4 Co₃S₄/SnS_x 异质纳米片电化学测试

Co₃S₄/SnS_x 异质纳米片的电化学实验在 Autolab 电化学工作站上进行，采用标准的三电极测试体系，相应的工作电极为本实施例所获取的样品修饰的玻碳电极，对电极为铂片，参比电极为氧化汞(HgO) (0.098V vs RHE)。本实施例所有的电势均相对于 RHE。所有电化学测试均在 25°C 条件下进行。每次实验时，所有的修饰电极均在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行测试。电化学实验前，取 10 μL 的催化剂分散溶液 (5 mg/mL) 滴在玻碳电极上，烘干，再滴加 5 μL 1% 的萘酚溶液覆盖在催化剂表面，烘干备用。

1. 合成Co-Sn-S前驱体



2. 沙浴高温裂解

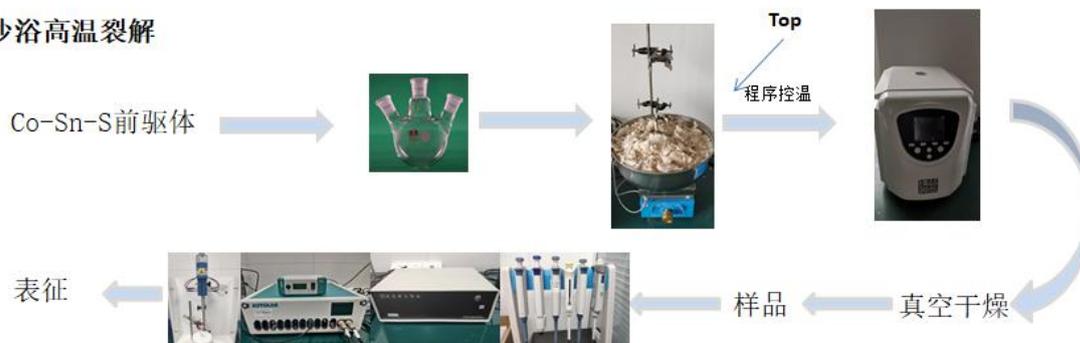


图 1 纳米晶合成及电化学性能测试示意图

4. 研究成果:

4.1 结构表征

4.1.1 红外光谱

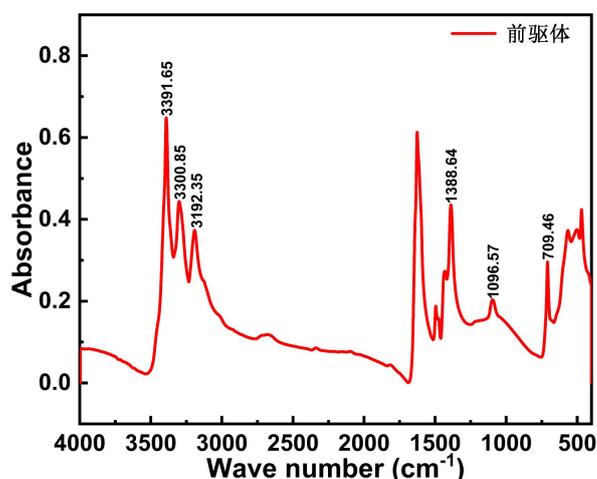


图 2 Co、Sn-硫络合物红外光谱对比图

采用红外光谱表征如图 3.4 所示, 在 3391.65 及 3300.85 cm^{-1} 的双峰归于 NH 伸缩振动、 1622.81 cm^{-1} 的峰归于 NH 弯曲振动、 1388.64 cm^{-1} 处的峰归于 C-N 伸缩振动, 1096.57 cm^{-1} 处的峰归于 Sn^{2+} , 567.74 cm^{-1} 处的峰归于 Co^{2+} , 整体红外光谱图与硫脲标准红外谱图几乎一致, 因此推断前驱体为 Co、Sn-硫脲络合物。

4.1.2 扫描电镜 (TEM)

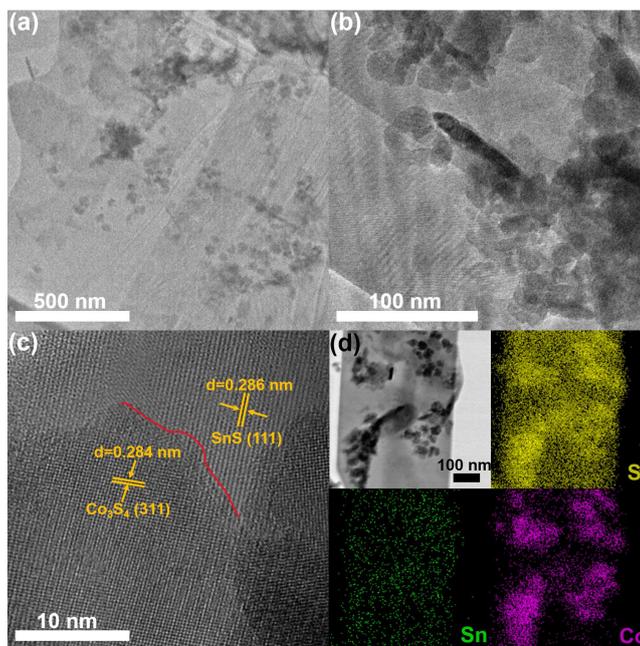


图 3 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片 TEM、HRTEM、Mapping 图

从图 3 (a) 及图 3 (b) 的低倍 TEM 可以看出所制备的 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片的形貌为在 SnS_x 纳米片基底上掺杂了 Co_3S_4 小纳米片颗粒, 从图 3 (c) 的高分辨 TEM 可以看出 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片主要是由 Co_3S_4 的 (311) 型晶面即 SnS 的 (111) 型晶面组成, 正常的 SnS (111) 型晶面的晶格间距应为 0.284 nm , 由于 Co_3S_4 的掺杂使得其晶格发生了膨胀为 0.315 nm , 从图 3 (d) 的 mapping 图可以看出所制备的催化剂主要是由 Co、Sn、S 三种元素组成, 是 SnS 纳米片上长了 Co_3S_4 纳米片小颗粒。

4.1.3 X 射线衍射 (XRD) 测试

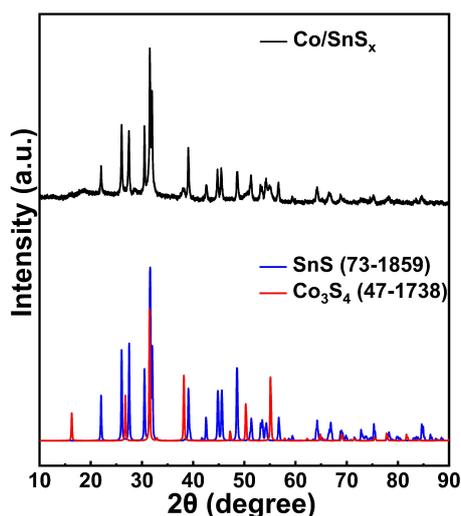


图4 Co、Sn-硫脲络合物及 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片的 XRD 对比图

从图4的XRD粉末衍射的表征结果也得到了相同的结论，所制备的催化剂由 Co_3S_4 (JCPDS#47-1738) 与 SnS (JCPDS#73-1859) 组成。

4.1.4 X 射线光电子能谱 (XPS)

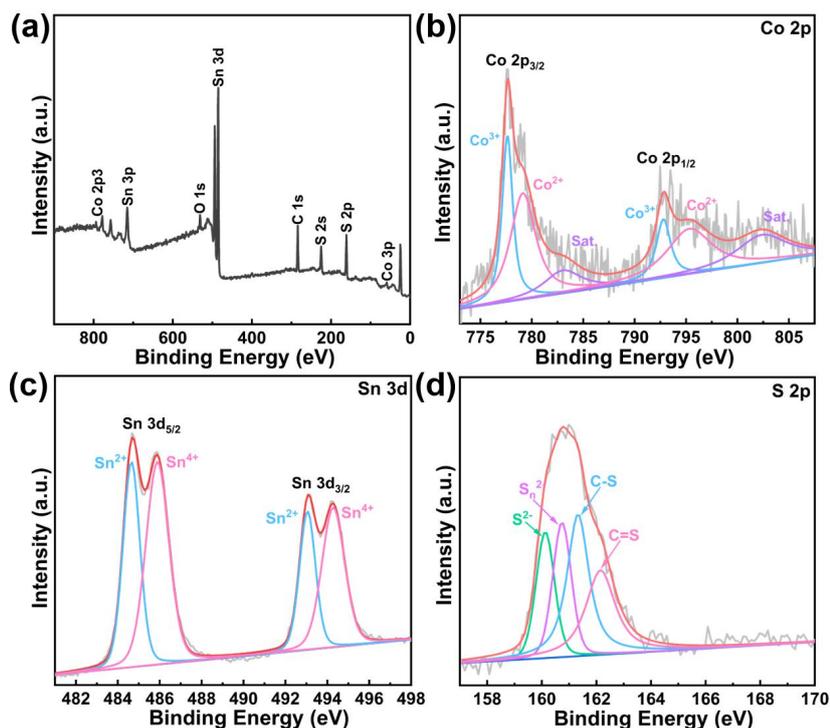


图5 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片的 XPS 图

从图5 (a) 的 XPS 总谱图可以得知 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片主要是由 Co、Sn、S、C 元素组成；图5 (b) 的 Co 2p 峰主要由三组峰组成，第一组峰是位于结合能 777.63、792.80 eV 处的主峰，其代表了样品中含有 Co^{3+} ，第二组峰是位于结合能 779.13、795.32 eV 处的主峰，其代表了样品中含有 Co^{2+} ，第三组峰是位于结合能 783.00、802.38 eV 处的卫星峰；图5 (c) 的 Sn 3d 峰主要由二组峰组成，第一组峰是位于 484.65、493.05 eV 处的主峰，其代

表示了样品中含有 Sn^{2+} ，第二组峰是位于 485.89、494.28 eV 处的主峰，其代表了样品中含有 Sn^{4+} ；图 5 (d) 的 S 2p 峰主要由结合能 160.13 eV 处的 C=S 峰、160.74 eV 处的 C-S 峰、161.33 eV 处的 Sn^{2-} 峰及 162.15 eV 处的 S^{2-} 峰组成。XPS 的表征结果也表明了 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片主要是由 Co_3S_4 与 SnS_x 组成。

4.2 电化学性能测试（析氧 OER 反应测试）

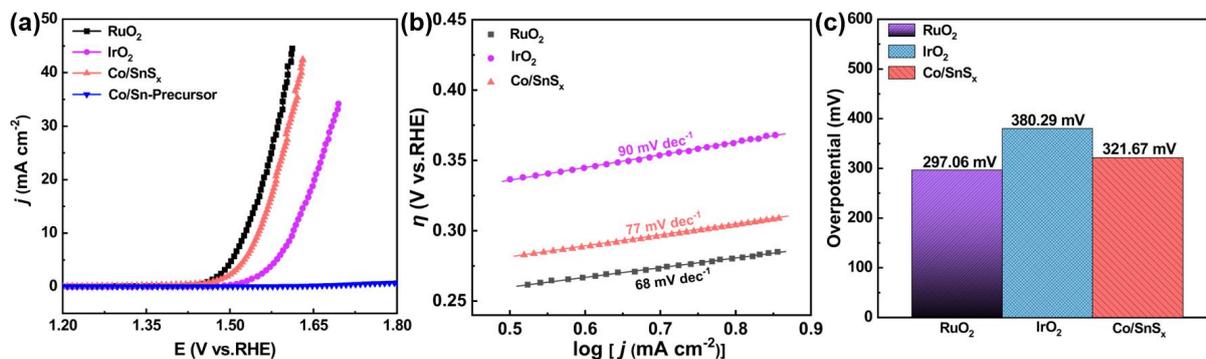


图 6 (a) LSV 曲线 (b) 其相应的塔菲尔斜率，以及 (c) Co、Sn-硫络合物及 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片和 IrO_2 在 10mA cm^{-2} 下的过电位比较

图 6 (a) 的 OER 性能测试可以得出在 0.1M KOH 溶液中，当电流密度为 10 mA/cm^2 时， $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片的过电位为 321.67mV，低于商业 IrO_2 催化剂在相同电流密度下的 380.29mV 略高于商业 RuO_2 催化剂的 297.06mV。在图 6 (b) 中可以看出 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}_x$ 异质纳米片的塔菲尔斜率为 77 mV dec^{-1} ，低于商业 IrO_2 催化剂的 90 mV dec^{-1} 略高于商业 RuO_2 催化剂的 68 mV dec^{-1} 。电化学测试的结果表明其在 0.1M KOH 中的性能均优于商用 IrO_2 催化剂略低于商用 RuO_2 催化剂,表明其具有取代商业 IrO_2 催化剂的潜力。

5. 研究心得:

首先我非常高兴能有幸参加这次的大创项目，在此次大创中，收获了很多，也遇到了很多的困难，对于本科生的我们，第一次接触到大创这一团体类竞赛项目，初出茅庐，没有系统完善的实验思维，从刚开始确立项目方向开始，和老师 and 学长讨论，慢慢搜寻相关的文献，从不熟练到能够慢慢的做到能够总结归纳，遇到问题团队内及时的沟通，共同的商讨出一个解决的方案，团队的凝聚力和团结一步一步建立起来，在实验进程中遇到不能解决的问题老师也会指明方向，但是更多的还是自己去寻找问题的所在，再去进行调整，比如当实验性质重复不出来时，需要一步一步地调整实验条件来找到问题所在。通过这次的项目，感觉到团队里的每个人都一步一步成长起来。

二、项目创新点与特色

通过广泛阅读文献以及对几个典型体系的研究，我们设计了简单的固液相溶剂热法。首先通过结合相关实验数据和理论分析的基础上，讨论了其生长机制，并探索了它们在析氧反应中的催化活性，初步取得一些有意义的研究成果。进而系统深入的开展这方面的研究，有望在开发新的反应体系和方法的基础上，纳米结构的性能等方面获得新的突破。

采用单一配合物高温热解的方法来合成这样一个复合物的，即离子交换法可控合成 S 基复合材料，通过改变反应原料的组成及比例等条件，从而实现纳米粒子形貌和相结构的调控。进一步探索催化性能与纳米结构的联系，为制备性能优良的燃料电池奠定应用基础。

三、项目成果：

项目申请书中的 预期 成果及成果提交形式：	公开发表论文（ 1 ）篇、专利（ 1 ）项、调查报告（ ）份 软件、著作（ ）份、实物（ ）件、竞赛获奖（ ）次 其它（ ）
项目 结题 时取得的成果：	公开发表论文（ ）篇、专利（ 3 ）项、调查报告（ ）份 软件、著作（ ）份、实物（ ）件、竞赛获奖（ ）次 其它（ ）

项目主要研究成果情况

序号	成果名称 (获奖名称及等级)	成果形式	作者 (获奖者)	出版社、发表刊物 或颁奖单位	时间 (刊期)
1	一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法和应用	专利	曹佳	国家知识产权局	2021.07.22 申请号： 20211028117 4X
2	一种过渡金属掺杂钨钨合金的制备方法及其应用	专利	崔雨佳	国家知识产权局	2021.08.30 申请号： 2020109175 68.5
3	硫化物纳米晶的优化方法和 Sn-S-Co 纳米晶及其优化产品	专利	聂浩楠	国家知识产权局	2021.01.29 申请号 20201113405 49
4					
5					
6					

四、研究体会和心得（500字以内）：

这次大学生创新性实验计划项目给我们带来了很多，有能力上的提高，有思维上的创新，有情谊上的收获。我们在忙碌中充实了自己，学到了很多的东西，并坚持认真细致地完成了项目的研究内容。在实验中，尽管困难重重，尽管工作量较大，我们不断鞭策鼓动自己无论怎样都要有始有终，尽最大努力做到最好。

我们相信这次实验会对我们今后的学习、工作和生活产生很重要的影响，真诚地感谢学校给我们提供了这样一个锻炼我们的机会，感谢刘苏莉老师的指导和鼓励，感恩小组成员之间的支持和帮助。

五、经费使用明细情况

项目获批总经费： <u>6000</u> 元	项目实际投入经费： <u>6000</u> 元		
	实际使用资金： <u>6000</u> 元	结余资金： <u>0</u> 元	
项目经费开支情况			
名目	用途	金额	备注
论文版面费	论文版面	2000	
专利申请费	专利申请	500	
调研、差旅费			
打印、复印费	资料打印	200	
资料费	资料查询	300	
试剂等耗材费	购买药品	1000	
元器件、软硬件测试、小型硬件购置费等；	表征测试	2000	
其它			

项目组承诺：

我保证上述填报内容的真实性，经费使用规范合理，项目成果无弄虚作假情况。

主持人签名：

项目组其他成员签名：

年 月 日

指导教师意见（包括项目的组织实施、研究成果、经费使用等情况）：

指导教师签名：

年 月 日

学校评审意见（项目的完成质量、学术水平以及推广应用价值）

年 月 日

综合 评 定	课题 完成 情况	<input type="checkbox"/> 按计划完成，取得预期成果	成果 的 创 新 性	<input type="checkbox"/> 很好
		<input type="checkbox"/> 基本完成，但是与预期目标 尚有差距		<input type="checkbox"/> 较好
		<input type="checkbox"/> 未达到预期目标		<input type="checkbox"/> 一般
	<input type="checkbox"/> 优秀 <input type="checkbox"/> 良好 <input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格			<input type="checkbox"/> 较差
评价等级	<input type="checkbox"/> 优秀 <input type="checkbox"/> 良好 <input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格 <input type="checkbox"/> 建议终止项目			
省教育厅审核意见	<input type="checkbox"/> 同意结题 <input type="checkbox"/> 暂缓结题 <input type="checkbox"/> 终止项目			

“综合评定”所有栏目为学校“工作负责人”进行勾选。

如果评价等级为“优秀”，则自动推荐填写“优秀项目”展示模板或者“论文展示”，提交学校管理员审核后即可预发布，系统管理员审核后正式发布。

如评价等级为“不合格”则至少在3个月后才能再次提交“结题申请书”。