



申请人信息

发明名称：一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法和应用

申请人：南京晓庄学院

发明人：封飞艳，毛启昕，钱春竹，杨浩，曹佳，段海宝，刘苏莉，陈昌云

第一发明人的身份证号码：32072420000211482X

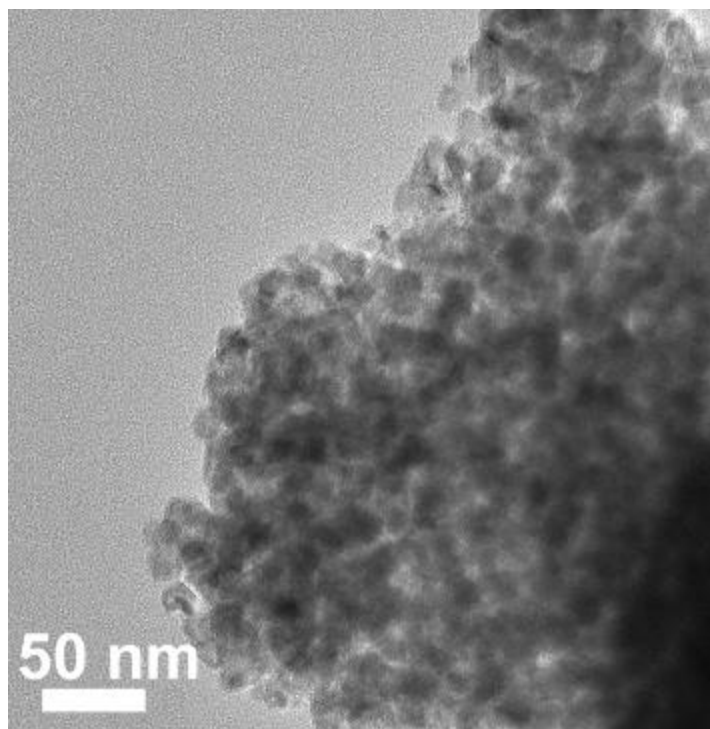
申报类型：发明



代理质量反馈

说明书摘要

本发明提供一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法，包括下述步骤：将硝酸铈铵、乙酰丙酮钴、油酸、正十二硫醇、三正辛基膦混合，升温至 320℃，保温反应，得到的产物经分散沉降、离心分离得到 Ce-Co-S-P 纳米晶。本发明中制得的 Ce-Co-S-P 纳米晶具有优异的 OER 性能，能够高效催化燃料电池中的 OER。且本发明采用“一锅煮”方法，利用 Ce 有效调节了 Co-S-P 纳米片的相变，同时调节了催化性能，工艺简单，反应温度低，时间短，适合于批量生产，对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。



权利要求书

1、一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括下述步骤:将硝酸铈铵、乙酰丙酮钴、油酸、正十二硫醇、三正辛基膦混合,升温至 320 °C,保温反应,得到的产物经分散沉降、离心分离得到 Ce-Co-S-P 纳米晶。

2、如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述保温反应的时间为 30 min。

3、如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述升温为按照 7 °C /min 的速率逐步升温。

4、如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述升温为直接升温。

5、如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,各原料的添加比例为:硝酸铈铵 0.375 mmol,乙酰丙酮钴 0.7 mmol,油酸 1.5 mL,正十二硫醇 8 mL,三正辛基膦 5 mL。

6、如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,采用正庚烷和乙醇溶液进行分散沉降。

7、如权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述正庚烷和乙醇溶液的体积比为 3:1。

8、一种如权利要求 1-7 任一项制备的 Ce-Co-S-P 纳米晶作为燃料电池反应催化剂的应用。

9、如权利要求 8 所述的应用,其特征在于,所述反应为析氧反应。

说明书

一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法和应用

技术领域

本发明涉及纳米晶技术领域，具体涉及一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法和应用。

背景技术

氢作为一种理想的清洁能源燃料，当应用于燃料电池等能源转换装置时不仅能量密度高，而且无碳排放，环境友好。在诸多产氢方法中，电解水制氢因具有绿色、高效等特点，受到人们的广泛关注。电解水制氢主要包含阴极析氢反应（HER）和阳极析氧反应（OER）两个半反应，其中 OER 因电化学动力学过程最为缓慢，成为速率决定步骤。目前，Pt 族活性金属基材料仍然是催化 HER（Pt、Ir、Ru 等）/OER（Ir/Ru 氧化物等）效率最高的催化剂，但其成本高且稳定性差，严重影响了电解水制氢产业发展。因此，寻找一种价格低廉、性能相对较高的材料一直是人们关注的热点。

过渡金属磷化物具有半金属特性，在酸碱环境中较为稳定，同时还具有良好的光、热稳定性，是继过渡金属碳化物和过渡金属氮化物之后出现的一类新型催化材料。近年来，过渡金属磷化物在光/电催化分解水析氢、催化加氢和去氢等反应中表现出与贵金属铂媲美的催化活性，被誉为“准铂催化剂”。然而传统的制备方法诸如低温磷化、液相水热等制备的磷化物尺寸较大，催化位点仅位于催化剂表面，故其活性位点利用率低，并且制备的单组分磷化物导电性较差。因此，如何更高效地利用过渡金属磷化物繁冗活性位点以达到其催化剂利用率最大化；如何更好地提高磷化物的导电性；如何使其催化稳定性进一步提高等问题成为目前限制其工业化应用的几大难题。

以往的研究表明，过渡金属阳离子掺杂是提升磷化物电催化剂催化活性的有效手段。然而，利用稀土元素铈丰富的氧化还原性能、良好的电子导电性、灵活的配位能力，触发磷化物相变及调控电催化的性能却鲜有报

说明书

道。

发明内容

针对现有技术存在的技术问题，本发明提供一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法，将制得的 Ce-Co-S-P 纳米晶作为燃料电池的析氧反应催化剂，具有新型、高效、廉价的特点。

本发明提供的一种 Ce-Co-S-P 纳米晶的制备方法，所述制备方法包括下述步骤：将硝酸铈铵、乙酰丙酮钴、油酸、正十二硫醇、三正辛基膦混合，升温至 320℃，保温反应，得到的产物经分散沉降、离心分离得到 Ce-Co-S-P 纳米晶。

优选地，所述保温反应的时间为 30min。

优选地，所述升温为按照 7℃ /min 的速率逐步升温。

优选地，所述升温为直接升温。

优选地，每份 Ce-Co-S-P 纳米晶各原料的添加比例为：硝酸铈铵 0.375 mmol，乙酰丙酮钴 0.7 mmol，油酸 1.5 mL，正十二硫醇 8 mL，三正辛基膦 5 mL。

优选地，采用正庚烷和乙醇溶液进行分散沉降，其中采用正庚烷和乙醇分散沉降、离心分离的操作可以各重复 3-4 次。

优选地，所述正庚烷和乙醇溶液的体积比为 3: 1。

本发明还提供一种所述 Ce-Co-S-P 纳米晶作为燃料电池的反应催化剂的应用。

优选地，所述反应为析氧反应。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：

1、本发明采用 Ce 有效调节 Co-S-P 纳米片相变，Ce 掺杂后 Co-S-P 纳米晶为孪晶片状结构，具有较多位错，台阶缺陷位点，具有优异的 OER 性能，能够高效催化燃料电池中的 OER。经检测，其性能优于目前市售的 IrO₂，对于可再生能源发展技术发展具有重要的指导意义。

说明书

2、本发明通过固液相化学反应，在常压和较低的温度下可控制地合成了 Ce-Co-S-P 纳米晶；同时采用“一锅煮”的方式，利用程序控温模式得到具有片状的 Ce-Co-S-P 纳米晶体，工艺简单，反应温度低，时间短，适合于批量生产。

附图说明

为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本发明实施例中 Ce-Co-S-P 纳米晶的 TEM 图。

图 2 为本发明实施例中 Ce-Co-S-P 纳米晶的 HRTEM、Mapping 图。

图 3 为本发明实施例中 Ce-Co-S-P 纳米晶的 XRD、XPS 图。

图 4 为本发明实施例中 Ce-Co-S-P 纳米晶的 EPR 图。

图 5 为本发明实施例中 Ce-Co-S-P 纳米晶的 OER 性能测试图。

具体实施方式

提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明，并不局限于所述最佳实施方式，不对本发明的内容和保护范围构成限制，任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品，均落在本发明的保护范围之内。

实施例

室温下，称量 203.5 mg (0.375 mmol) 硝酸铈铵、178.2 mg (0.7 mmol)

说明书

乙酰丙酮钴，并将全部原料一起加入干燥的容量为 250 mL 的三颈圆底烧瓶中，再用胶头滴管量取 1.5 mL 油酸、8 mL 正十二硫醇和 5 mL 三正辛基磷，加入到三颈圆底烧瓶中，混合均匀，得到溶液。

将三颈圆底烧瓶转移至沙浴中，程序控温下以 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 320°C 下保温 30 min，反应结束，待反应器自然冷却至室温，加入适量体积比为 3: 1 的正庚烷和乙醇分散，离心分离固体。将固体洗涤后得到产物为 Ce-Co-S-P 纳米晶， 60°C 真空干燥，用于分析表征。

采用 XRD, XPS, Mapping, TEM 和 HRTEM, EPR 测试分别对产品进行分析，结果如图 1 至图 4 所示。图 1 为样品的 TEM 图，从图中可以看出样品为片状结构。图 2 为样品的 HRTEM 图，从图中可以看出样品为孪晶片状结构，且具有较多位错，台阶等缺陷位点，文献研究表明，缺陷位点对提高催化活性具有重要作用，Mapping 图显示主要元素是 Ce、Co、S 和 P。图 3 XRD 图表明所合成的物质为 Co_3S_4 (JCPDS# 47-1738) 和 Co_9S_8 (JCPDS# 19-364)。立方相 Co_3S_4 的衍射峰位于 26.71° , 31.41° , 38.16° , 50.25° 和 55.23° 分别归属于 (220), (311), (400), (511) 和 (440) 晶面；立方相 Co_9S_8 的衍射峰位于 30.02° , 47.99° , 52.15° , 分别归属于 (311), (511), (440) 晶面。

XPS 图表明 Ce-Co-S-P 纳米片 Co 2p 在结合能 778.5 eV 和 793.5 eV 处两个主峰分别归属于 Co^{3+} 的 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ ，在结合能 780.7 eV 和 796.5 eV 处的峰被认为是 Co^{2+} 的 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 。其余两个峰在结合能 784.5 eV 和 802.8 eV 处为卫星峰。Co 的 XPS 结果表明 Ce-Co-S-P 纳米片

说明书

中 $\text{Co}^{2+}:\text{Co}^{3+}$ 为 1: 1.36, 大于 Co-S-P 纳米片的 1: 1.09, 说明 Ce-Co-S-P 纳米片具有低配位数的 S, 这证实了有 S 空位的存在。Ce-Co-S-P 纳米片 S 2p 以 161.5 eV 和 164.2 eV 为中心的两个峰分别对应于 S^{2-} 的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}; 在 162.5 eV 和 163.5 eV 处的两个峰可归属于 S_2^{2-} 的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}。在 168.9 eV 处观察到的宽峰可以被认为是由于空气接触而导致的 S 氧化。而在 Co-S-P 的 XPS 谱图中 161.4 eV 和 162.5 eV 处的峰分别对应于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}, 表明 Co-S 键的存在。Ce-Co-S-P 和 Co-S-P, 其中 P 的引入含量都很少, 相比于 Co-S-P, Ce-Co-S-P 纳米片 Ce 的掺杂含量也及其微弱。图 4 EPR 图表明与 Co-S-P 相比, Ce-Co-S-P 纳米片表现出丰富的 S 空位, 在 $g=2.004$ 处 EPR 信号较强。

基于上述分析可知, 我们所得到的晶体产物是 Ce-Co-S-P 纳米晶, 为孪晶片状结构。

试验例

在三电极体系中通过循环伏安法和极化曲线法, 测试样品的电化学性质, 具体过程如下:

电化学实验在 AUTOLAB-PGSTAT302N 型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文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)。本试验中所有的电势均相对于 HgO, 电解液为 0.1 M 的 KOH 溶液, 所有电化学测试均在 25°C 下进行。每次实验时, 所有的修饰电极均在 0.1 M KOH 溶液中进行测试。

样品修饰电极的制备方法如下:

说明书

每次实验前，将直径为 5 mm 的旋转圆盘电极依次用 1.0 μm 、0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉磨至镜面，然后超声清洗，最后用二次蒸馏水淋洗干净，在室温 N_2 气氛下干燥待用。将 5 mg 的产物分散到 0.25 mL 乙醇中然后加入 0.7 mL 的水和 0.25 mL 1% 萘酚溶液，获得 5 mg/mL 的产物的悬浮液。10 μL 该悬浮液和 5 μL 0.1% 萘酚溶液，先后被分散在旋转圆盘电极表面 N_2 氛围中干燥，得到产物 Ce-Co-S-P 纳米晶修饰电极。

OER 测试前，先向溶液中通入高纯 O_2 30 min，以除去溶液中溶解的其它气体，并在实验过程中继续通 O_2 以保持溶液的 O_2 氛围。LSV 也是在 O_2 氛围中进行，相应的电化学扫描速率为 10 mV/s，转速设定为 1600 rpm，扫描范围为 0 V-1.0 V。

检测结果参看图 5 和表 1。测试结果表明，C-Co-S-P 纳米晶在催化 OER 中的催化活性优于市售 IrO_2 催化剂。

表 1 催化剂在不同电流密度下的过电位

Catalysts	η_{10} (mV)	η_{20} (mV)	η_{30} (mV)
Ce-Co-S-P	312	339	361
Co-S-P	337	357	372
IrO_2	382	420	453
RuO_2	297	330	355

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可

说明书

以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

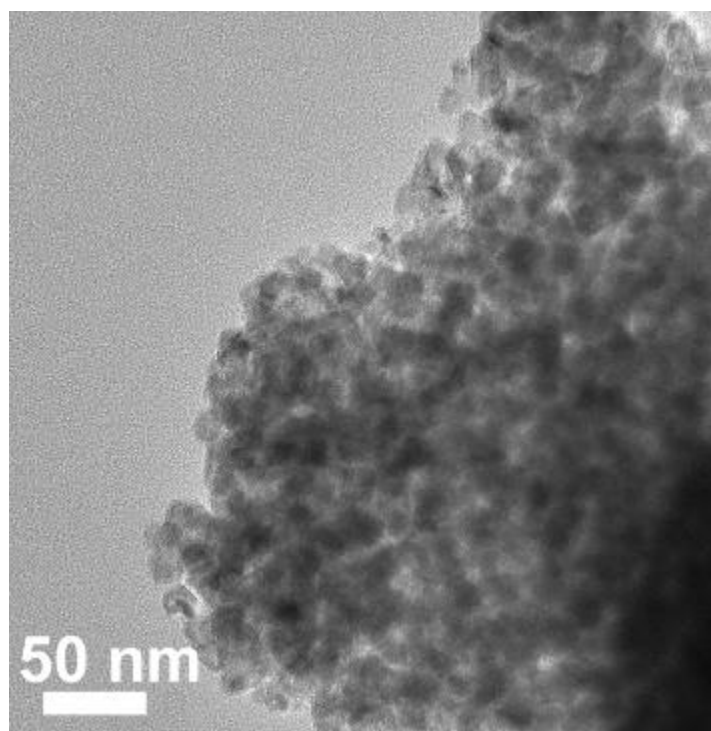


图 1

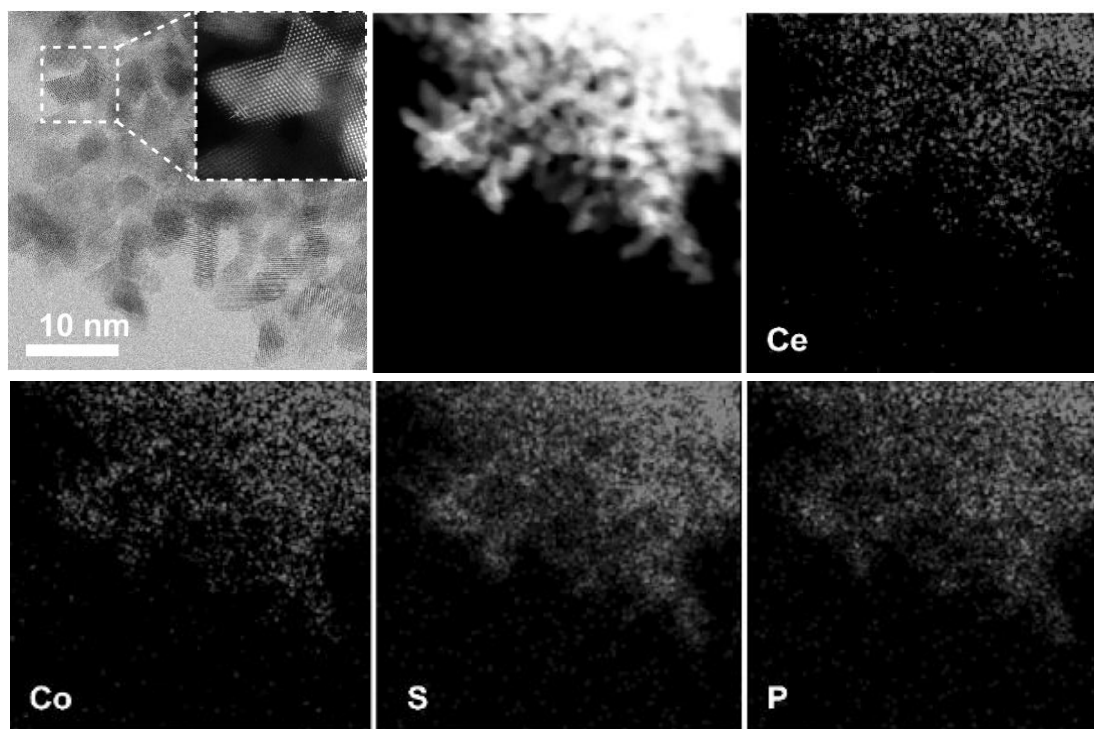


图 2

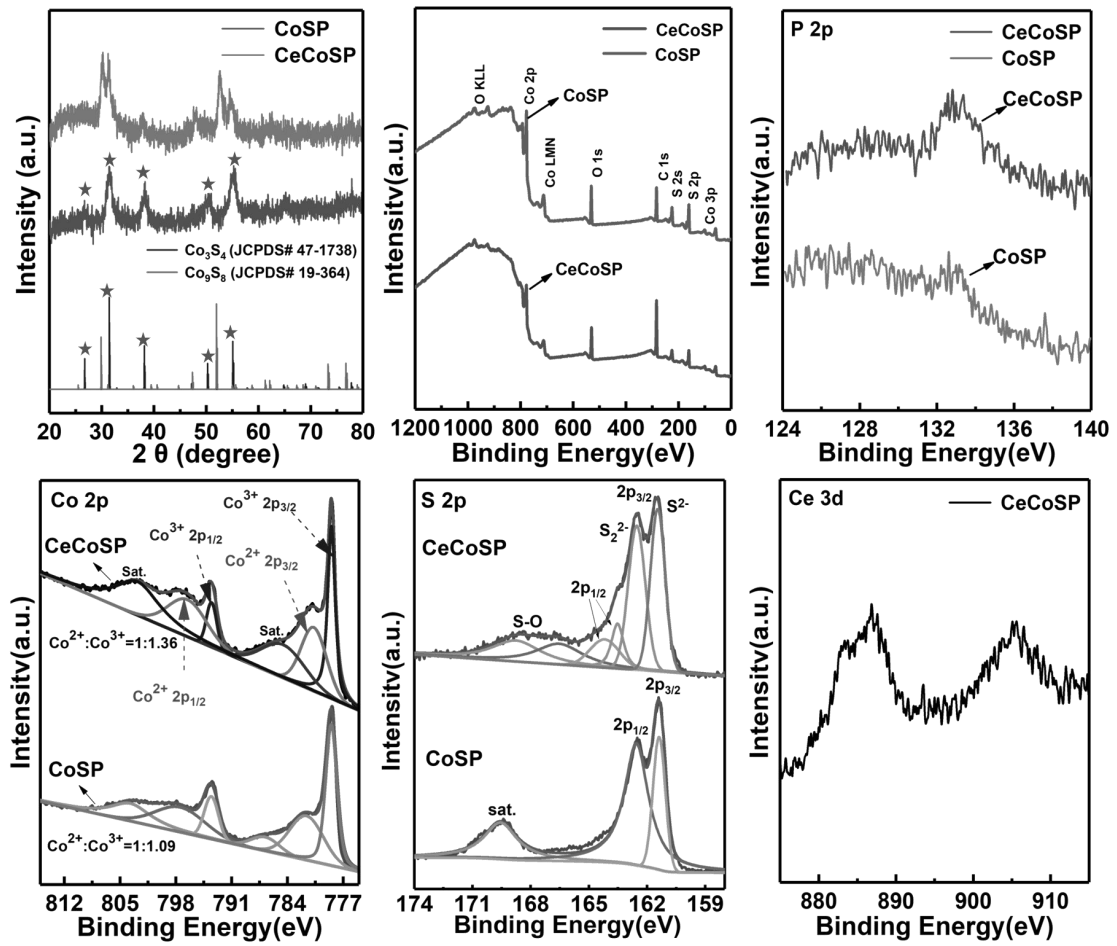


图 3

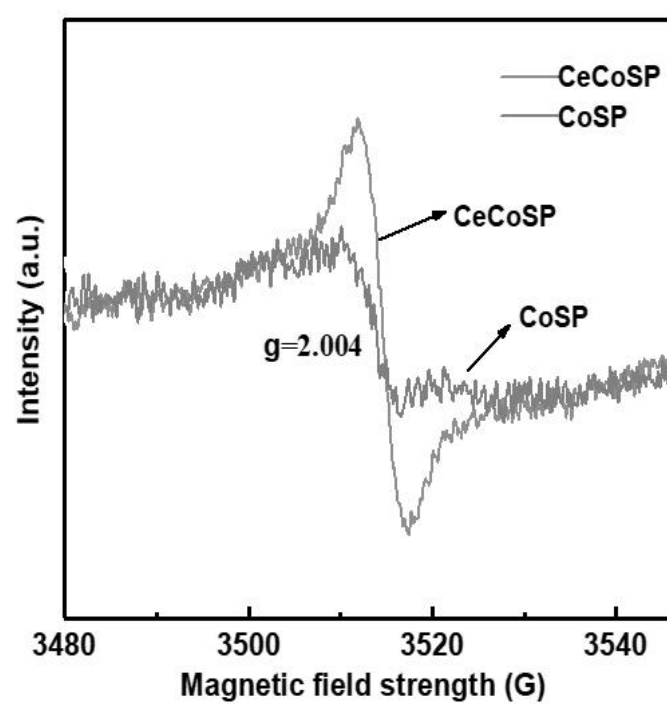


图 4

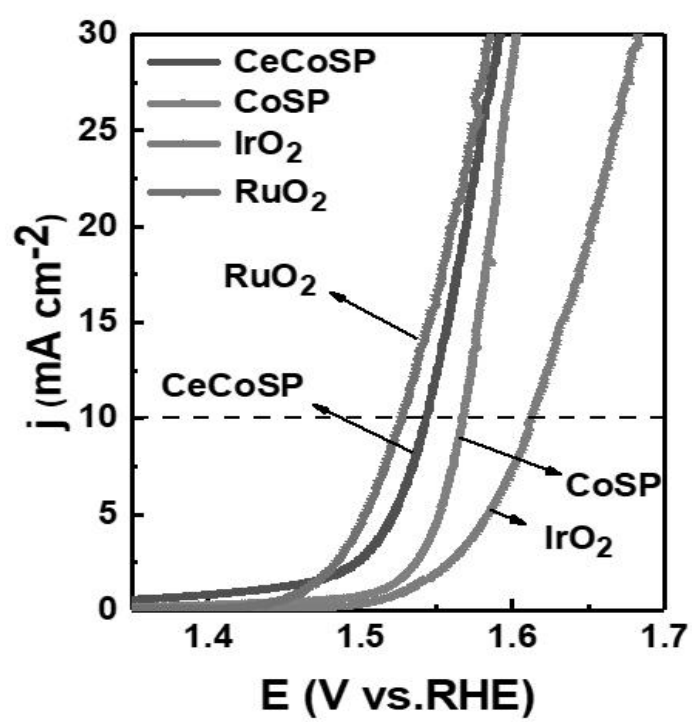


图 5