



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114250486 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(21) 申请号 202210063882.0

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) 申请日 2022.01.20

B82Y 30/00 (2011.01)

(71) 申请人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

(72) 发明人 葛性波 晏莎莎 梁梓灏 兰高力  
易洪亮 李玲 张红

(51) Int.Cl.

C25B 11/031 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/04 (2021.01)

C25B 11/046 (2021.01)

C25F 3/02 (2006.01)

G22C 19/03 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

B22D 11/06 (2006.01)

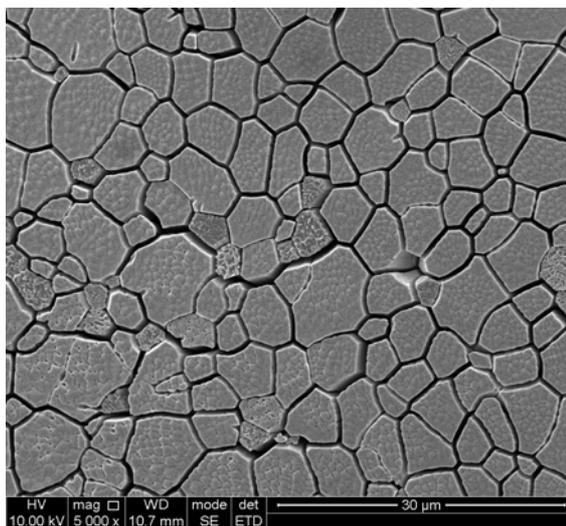
权利要求书1页 说明书2页 附图5页

(54) 发明名称

一种表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种可应用于电解水制氢的表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备方法,属于催化剂材料制备技术领域。首先利用电弧熔炼技术制备Ni<sub>74</sub>Mo<sub>6</sub>Cu<sub>20</sub>母合金条带,在此基础上采用电化学刻蚀的方法制得表面纳米多孔NiMoCu催化剂。本发明制备的NiMoCu催化剂在碱性介质中展现出良好的HER催化活性,并且刻蚀后得到海绵状的纳米多孔微观形貌,优化了活性比表面积从而暴露更多的活性位点,从而达到提高催化剂活性的目的。同时,本发明所涉及的制备工艺简单,原材料丰富便宜,可替代昂贵且稀缺的贵金属基催化剂,促进电解水制氢的商业化应用。



1. 一种表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)  $\text{Ni}_{74}\text{Mo}_6\text{Cu}_{20}$ 母合金条带的制备

通过电弧熔炼技术,将高纯度金属Ni,Cu,Mo按74:20:6的原子比例,制成 $\text{Ni}_{74}\text{Mo}_6\text{Cu}_{20}$ 母合金条带,厚度为 $30\mu\text{m}$ ;

(2) 表面多孔NiMoCu催化剂的制备

先后用丙酮和超纯水超声清洗制得的 $\text{Ni}_{74}\text{Mo}_6\text{Cu}_{20}$ 母合金条带,干燥后与电化学工作站连接,作为三电极体系中的工作电极。同时用相同的方法处理金片,用作辅助电极;Ag/AgCl电极作为参比电极,在 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中进行电化学刻蚀。刻蚀电压为 $1.25\text{V}$ ,刻蚀时间为 $300\text{s}$ 。刻蚀完成后将制得的表面多孔NiMoCu催化剂用超纯水清洗,室温下自然干燥。

2. 按照权利要求1任一项所述的方法制备得到的表面多孔NiMoCu催化剂。

## 一种表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂材料制备技术领域,提出了一种可应用于电解水制氢的表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 氢气能量密度高且唯一的燃烧产物是水,因此被视为传统化石能源的替代品。电解水制氢技术能够利用水为原料制备氢气,受到广泛关注。电解水反应由阴极的析氢反应(HER)与阳极的析氧反应(OER)组成,采用高催化活性的催化剂作为电极材料能够降低反应能垒、减少能量损耗。在非贵金属中,Ni因其具有良好的HER活性而作为阴极催化剂被广泛研究。大量研究表明,相比单金属Ni材料,通过制备二元或多元Ni基合金催化剂能够获得更优异的HER活性。因此以Ni为主要成分之一、引入其它金属元素的制备方法成为了研究热点。现有的Ni基材料受限于活性位点的不足,HER催化性能尚有提升空间。大量的研究被投入到制备Ni基催化剂并改善微观形貌,使其反应面积和活性位点数量增大,从而提升材料的HER活性。

### 发明内容

[0003] 本发明旨在克服现有Ni基HER催化材料的不足,提供一种表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备技术。本发明采用电化学刻蚀的方法,先利用Ni,Mo,Cu在0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中电化学行为的差异,对NiMoCu母合金条带进行电化学刻蚀,制得表面纳米多孔NiMoCu材料。刻蚀得到海绵状的纳米多孔微观形貌,优化了活性比表面积从而暴露更多的活性位点,有利于促进水分解反应的进行。本发明制备的催化剂既能用作电极材料高效催化电解水制氢反应,也有潜力应用于其他类似的电解催化体系。

[0004] 为达到以上技术目的,本发明采用以下技术方案:

[0005] (1) Ni<sub>74</sub>Mo<sub>6</sub>Cu<sub>20</sub>母合金条带的制备

[0006] 将高纯度金属Ni和金属Cu和金属Mo按74:20:6的原子比例,通过电弧熔炼技术制备母合金。然后将母合金放在石英管中,利用单辊旋淬系统将母合金铸锭快速凝固,制备Ni<sub>74</sub>Mo<sub>6</sub>Cu<sub>20</sub>母合金条带1×0.2cm<sup>2</sup>,厚度为30μm;

[0007] (2) 表面纳米多孔NiMoCu的制备

[0008] 先后用丙酮和超纯水超声清洗制得的Ni<sub>74</sub>Mo<sub>6</sub>Cu<sub>20</sub>母合金条带,干燥后与电化学工作站连接作为三电极体系中的工作电极。同时用相同的方法处理金片,用作辅助电极;Ag/AgCl电极作为参比电极,在0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中进行电化学刻蚀。刻蚀电压为1.25V(vs.Ag/AgCl),刻蚀时间为300s。刻蚀完成后将制得的表面多孔NiMoCu用超纯水清洗3次,室温下自然干燥;

### 附图说明

[0009] 图1纳米多孔NiMoCu在5000倍下的SEM图;

- [0010] 图2纳米多孔NiMoCu在200000倍下的SEM图；
- [0011] 图3刻蚀前后材料的XRD衍射花样；
- [0012] 图4纳米多孔NiMoCu的EDS谱图；
- [0013] 图5刻蚀电位为1.25V、不同刻蚀时间下制得材料的HER性能图；
- [0014] 图6图5对应的Tafel曲线图；
- [0015] 图7刻蚀电位为1.25V、不同刻蚀时间下制得材料的EIS图；
- [0016] 图8纳米多孔NiMoCu 1000圈循环伏安扫描前后的对比图；
- [0017] 图9纳米多孔NiMoCu在100mV下进行12小时稳定性测试的*i-t*图；

### 具体实施方式

[0018] 本发明提供了一种表面纳米多孔NiMoCu催化剂的制备方法,具体实施方式如下。

[0019] 将高纯度Ni, Cu, Mo锭块按照74:20:6的原子比例利用电弧熔炼技术制成 $Ni_{74}Mo_6Cu_{20}$ 母合金。使用单辊旋淬及喷铸系统将母合金铸锭快速凝固,制备 $Ni_{74}Mo_6Cu_{20}$ 母合金条带,并将制得的母合金条带剪成 $1 \times 0.2 \text{cm}^2$ 备用。

[0020] 先后用丙酮和超纯水分别超声清洗制得的 $Ni_{74}Mo_6Cu_{20}$ 母合金条带20min,干燥后与电化学工作站连接,作为三电极体系中的工作电极。同时用相同的方法处理金片,用作辅助电极;Ag/AgCl电极作为参比电极,在0.5M  $H_2SO_4$ 中进行电化学刻蚀。刻蚀电压为1.25V (vs. Ag/AgCl),刻蚀时间为300s。刻蚀完成后将制得的表面纳米多孔NiMoCu催化剂用超纯水清洗,室温下自然干燥。

[0021] 为测试材料的催化活性,采用表面纳米多孔NiMoCu催化剂为工作电极,金片为辅助电极,Ag/AgCl电极为参比电极,在1M KOH中进行线性扫描伏安(LSV)测试。测试电位窗口为-0.9~-1.4V (vs. Ag/AgCl),扫描速率为 $5 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,并将电流换算为电流密度。测试结果如图4所示(实验数据经IR补偿)。经计算表面纳米多孔NiMoCu的Tafel斜率为 $96 \text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ,电流密度为 $10 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位为90mV。

[0022] 为了进一步测试表面纳米多孔NiMoCu催化剂的电化学性能,对其进行交流阻抗(EIS)测试。图7为刻蚀电位为1.25V、不同刻蚀时间下制得材料的EIS图。由图可见随着刻蚀参数的逐步优化,相应材料的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )也一致减小,其中300s下制得的表面纳米多孔NiMoCu催化剂具有最小的电荷转移阻抗,说明其具有最高的相界面交换效率和电子传导能力,这也解释了其优异的HER性能。

[0023] 为测试材料的长时间工作下的稳定性,对表面纳米多孔NiMoCu催化剂进行循环伏安扫描和计时电流测试,循环伏安扫描电位区间在-0.2~0.3V vs. RHE,扫描速率为 $0.1 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由图8可以看出,表面纳米多孔NiMoCu催化剂第1000圈的电流密度较第一圈没有明显减小。另外,将表面纳米多孔NiMoCu催化剂置于100mV下长时间工作12个小时,仍保持较大的电流密度,表明其稳定性较好。

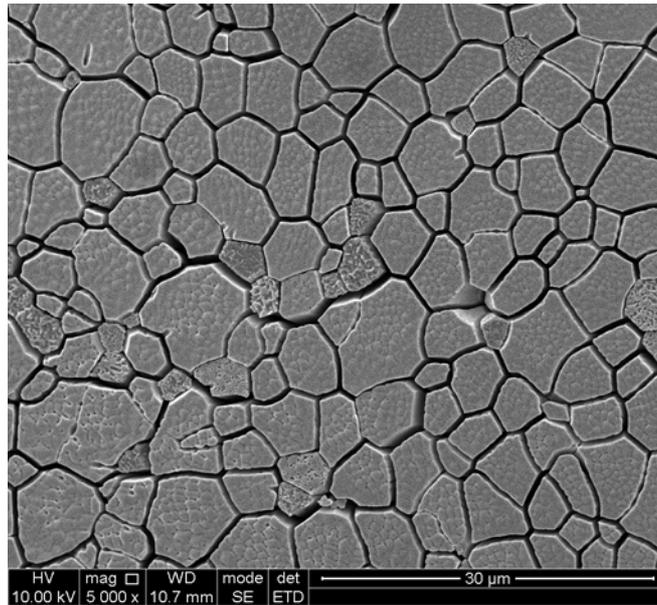


图1

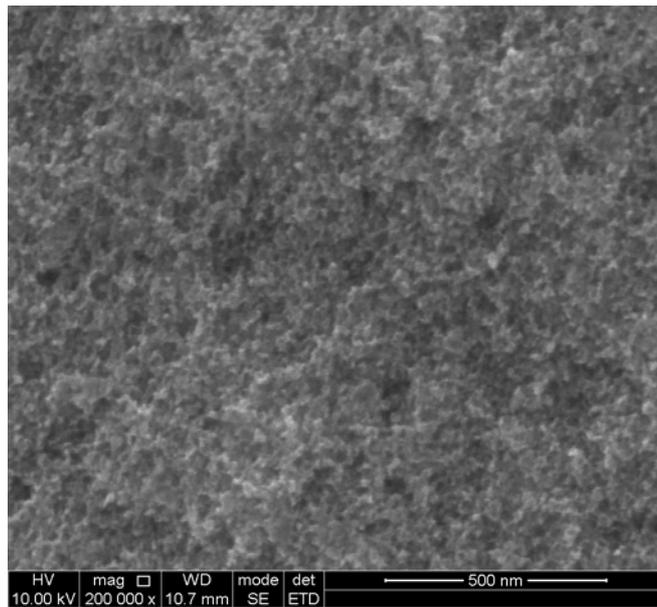


图2

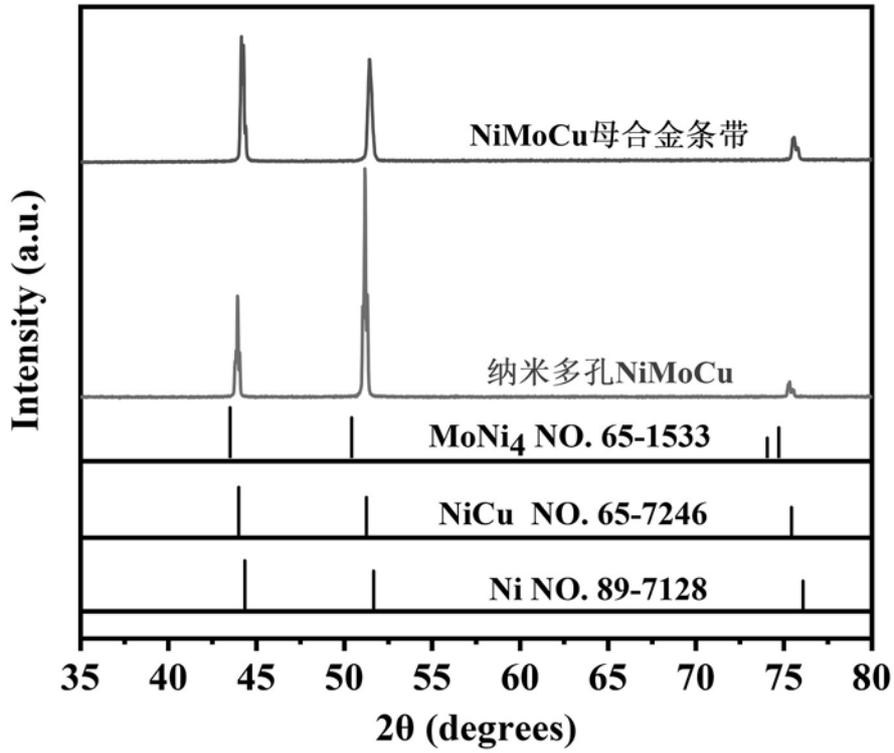
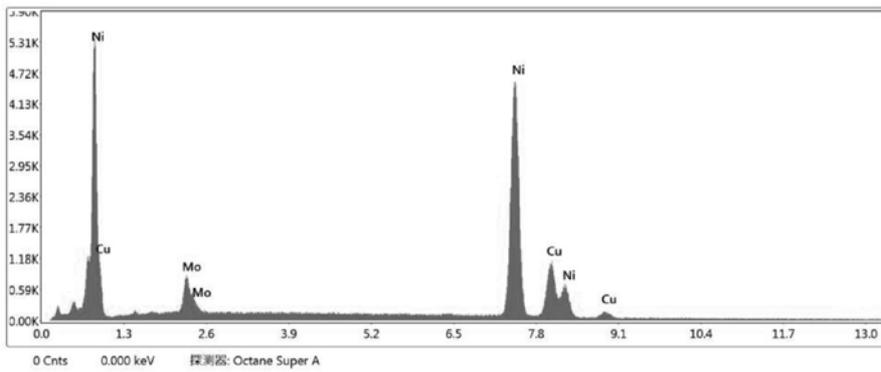


图3

kV:20 放大倍率: 5000 取出 34.3 丢失时间(s): 30 时间常数(μs): 3.84 分辨率:(eV) 129.6



智能定量结果

元素	重量百分比	原子%	净强度	错误%	Kratio	Z	A	F
MoL	6.26	4.00	241.85	7.51	0.0427	0.8978	0.7595	1.0005
NiK	72.03	75.09	2287.05	2.06	0.7407	1.0192	0.9959	1.0132
CuK	21.71	20.92	552.64	3.10	0.2094	0.9699	0.9897	1.0045

图4

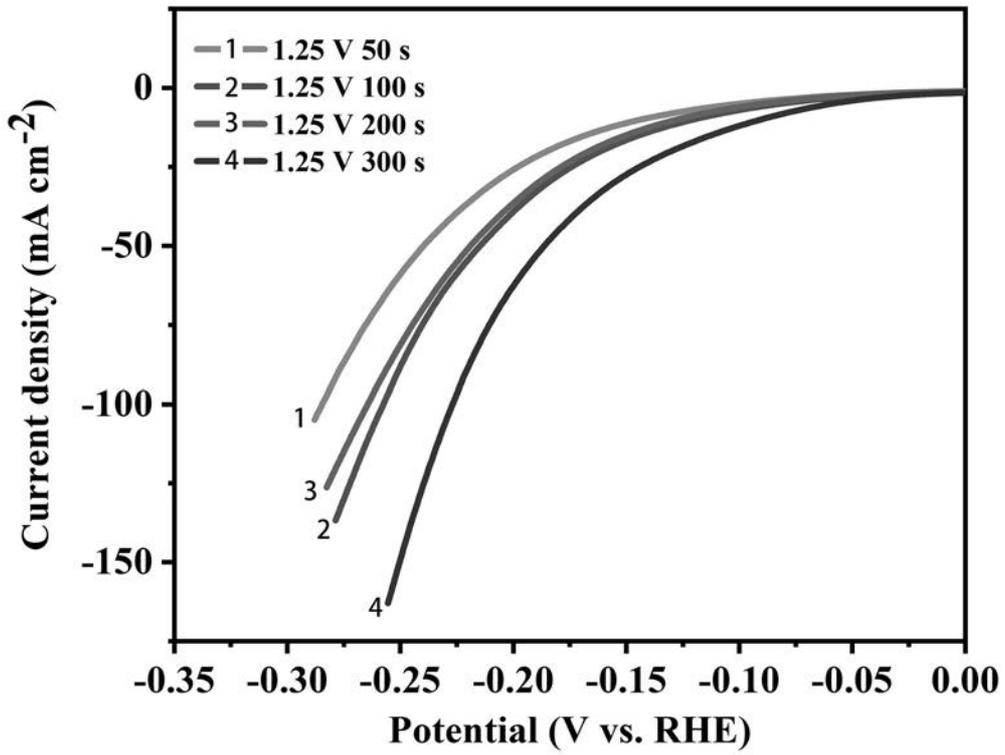


图5

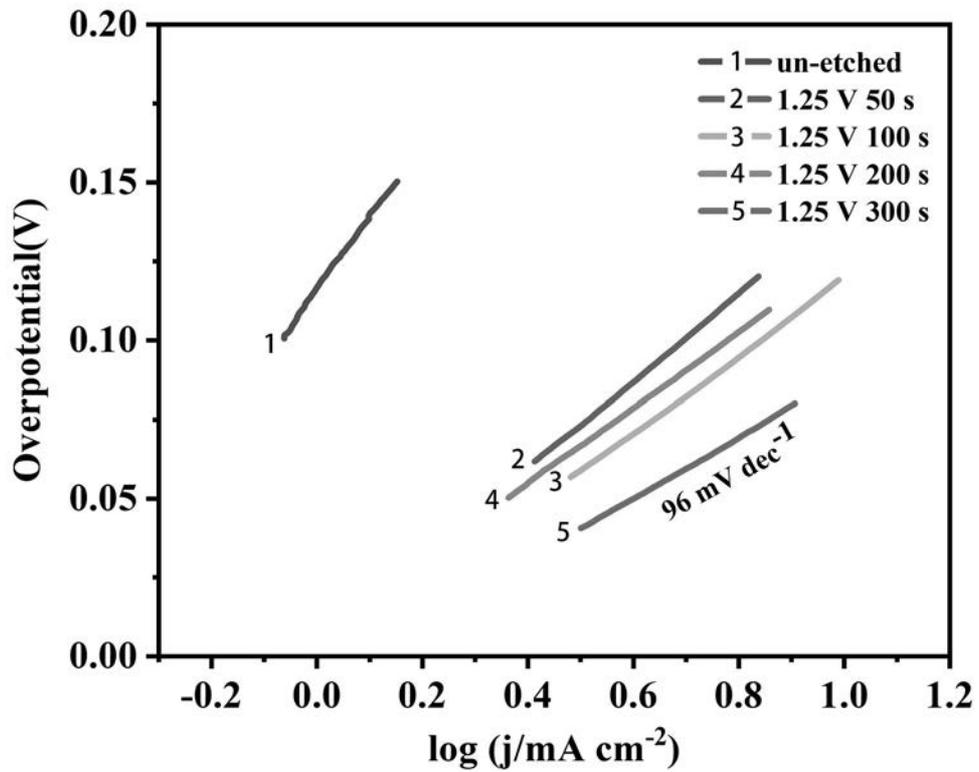


图6

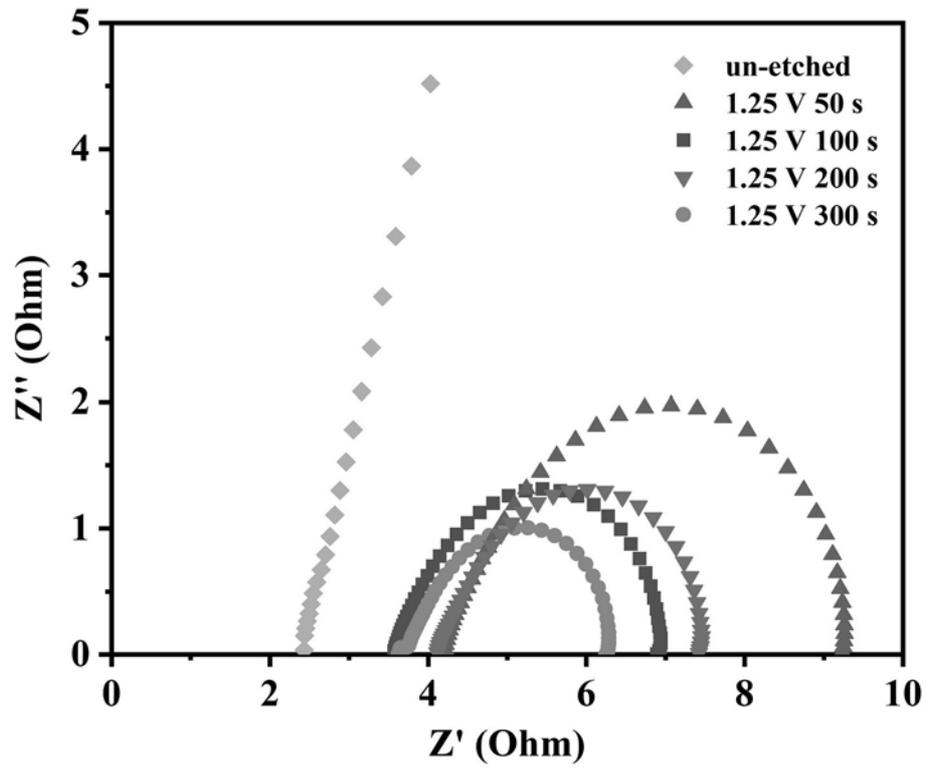


图7

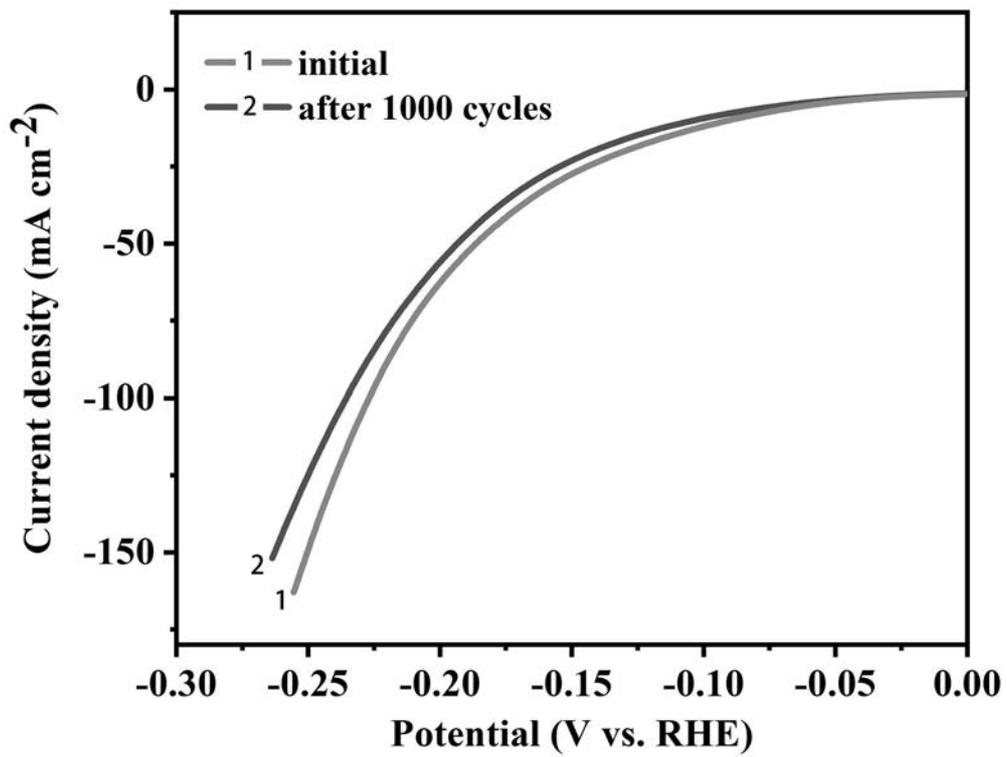


图8

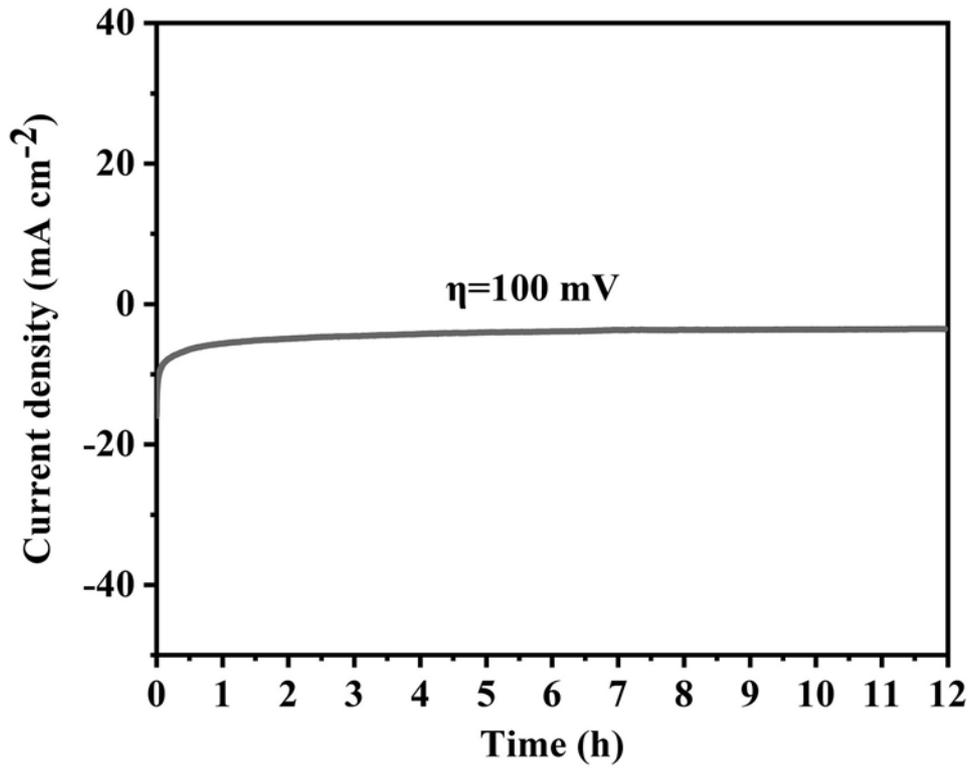


图9