



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114031128 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(21) 申请号 202111584735.X

(22) 申请日 2021.12.22

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

(72) 发明人 杨阳 杨骞楠 朱兵 郭鹏飞

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 房鑫

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/031 (2021.01)

C25B 11/052 (2021.01)

C25B 11/061 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

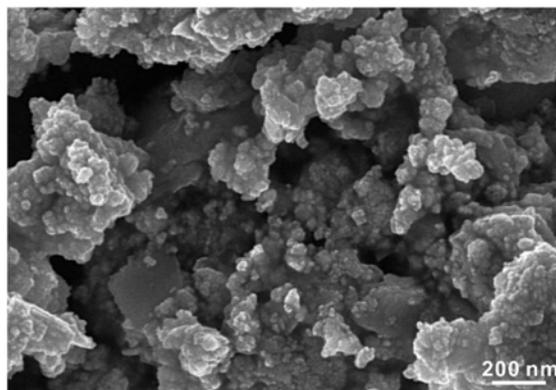
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料、制备方法及应用,属于纳米材料应用领域。该制备方法简单高效,组分比例可调控,成本低廉,很大程度提升析氧反应速率并且具有优异的稳定性。本发明通过水热合成法先一步合成过渡金属镍基水滑石材料,再通过二次溶剂热法将少量贵金属钌还原为单原子并且成功负载在过渡金属镍基水滑石材料上。制得的材料相比于贵金属而言很大程度降低成本并且改善了其稳定性差的缺点。本发明获得的电极可直接应用于碱性及条件下的电催化析氧反应,具有高活性和稳定性。



1. 单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 利用水热法制备镍铁双金属水滑石材料;
 - (2) 将含有三氯化钨的水溶液作为单原子钉的前驱体溶液,经过溶剂热反应将单原子钉负载在镍铁双金属水滑石材料,得到单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料;
溶剂热反应条件为:80~160°C反应2~10h。
2. 根据权利要求1所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)具体为:
配制 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和尿素的水溶液,作为前驱体溶液,在100~160°C下水热反应6~12h得到镍铁双金属水滑石材料。
3. 根据权利要求2所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,其特征在于,水溶液中 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为15~60mM。
4. 根据权利要求2所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,其特征在于, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为5~20mM。
5. 根据权利要求2所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,其特征在于,尿素的浓度为100~400mM。
6. 根据权利要求1所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中单原子钉的前驱体溶液由以下方法配制:
将2mg三氯化钨和30mg镍铁双金属水滑石溶于14mL的0.01M氢氧化钠溶液中,再滴加1mL的1M硼氢化钠水溶液。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的制备方法得到的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料。
8. 根据权利要求7所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的应用,其特征在于,在碱性水溶液中进行电催化析氧反应。
9. 根据权利要求8所述的单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料的应用,其特征在于,将单原子钉负载的镍铁双金属水滑石材料负载在泡沫镍上作为工作电极;
以对电极为铂电极、参比电极为氧化汞电极,在碱性电解液进行电催化析氧反应。

单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料应用领域,尤其是单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着全球的飞速发展,能源问题成为了一直困扰着人们的重要问题之一。煤炭、石油和天然气等不可再生的化石能源负担着全球80%以上的能源消耗。然而,化石能源燃烧过程中的排放对环境造成严重危害,例如全球变暖和空气污染。因此,人们对清洁能源的关注度逐步提高。清洁能源包括很多种,例如风能、太阳能、潮汐能和氢能。其中风能、太阳能等可再生能源通常受地理位置和环境条件的限制,不能有效地利用,造成大量的能源浪费。氢能是一个便利且高能量的能源,尤其是作为最具有潜力的绿色能源,氢气备受关注。目前主流的制氢技术主要有:化石燃料制氢、水电解制氢、生物质制氢、太阳能光解制氢等方式。化石燃料制氢技术是目前应用最多,最广泛的技术,但是由于其面临着资源有限,制氢过程污染严重,初期投资成本高等问题,因此是一种不可发展持续的制氢技术。自18世纪首次发现电解水现象,经过200多年发展,现在已成为重要的可持续制氢技术。

[0003] 电解水分为两个半反应,分别为阴极析氢反应和阳极析氧反应,但是阳极析氧反应存在四电子反应,因此具有缓慢的动力学反应,限制了电解水产氢过程。需要寻找一种高效稳定的析氧催化剂,进而加快析氧反应速率和降低所需过电势来帮助电解水制氢。目前工业上电解水制氢的析氧反应催化剂为氧化钌、氧化铱等贵金属,但是由于贵金属均存在稀缺及稳定性差的缺点,因此需要寻找一种低成本高效且稳定的催化剂来代替贵金属催化剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料、制备方法及其应用。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0006] 单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 利用水热法制备镍铁双金属水滑石材料;

[0008] (2) 将含有三氯化钌的水溶液作为单原子钌的前驱体溶液,经过溶剂热反应将单原子钌负载在镍铁双金属水滑石材料,得到单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料;

[0009] 溶剂热反应条件为:80~160℃反应2~10h。

[0010] 进一步的,步骤(1)具体为:

[0011] 配制 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和尿素的水溶液,作为前驱体溶液,在100~160℃下水热反应6~12h得到镍铁双金属水滑石材料。

[0012] 进一步的,水溶液中 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为15~60mM。

[0013] 进一步的, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为5~20mM。

- [0014] 进一步的,尿素的浓度为100~400mM。
- [0015] 进一步的,步骤(2)中单原子钌的前驱体溶液由以下方法配制:
- [0016] 将2mg三氯化钌和30mg镍铁双金属水滑石溶于14mL的0.01M氢氧化钠溶液中,再滴加1mL的1M硼氢化钠水溶液。
- [0017] 本发明的制备方法得到的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料。
- [0018] 本发明的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的应用,其特征在于,在碱性水溶液中进行电催化析氧反应。
- [0019] 进一步的,将单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料负载在泡沫镍上作为工作电极;
- [0020] 以对电极为铂电极、参比电极为氧化汞电极,在碱性电解液进行电催化析氧反应。
- [0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:
- [0022] 本发明的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料及其制备方法,制备方法简单高效,组分比例可调控,成本低廉,很大程度提升析氧反应速率并且具有优异的稳定性。本发明通过水热合成法先一步合成过渡金属镍基水滑石材料,再通过二次溶剂热法将少量贵金属钌还原为单原子并且成功负载在过渡金属镍基水滑石材料上。制得的材料相比于贵金属而言很大程度降低成本并且改善了其稳定性差的缺点。
- [0023] 本发明的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料,材料原位生长,结合紧密,不易脱落,相比于贵金属催化剂大程度降低成本同时加快析氧反应速率。经材料表征显示催化剂有良好的稳定性。
- [0024] 本发明的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的应用,能够实现碱性条件下的电催化析氧反应,具有高活性和稳定性。

附图说明

- [0025] 图1为实施例1的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的X射线光电子能谱图;
- [0026] 图2为实施例1的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的扫描电子显微镜图;
- [0027] 图3为实施例1制得的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)图;
- [0028] 图4为实施例1的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的析氧反应性能测试图。

具体实施方式

[0029] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范畴。

[0030] 需要说明的是,本发明的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象,而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换,以便这里描述的本发明的实施例能够以除了在这里图示或描述的那些以外的顺序实施。此外,术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆

盖不排除的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0031] 目前,在各类新型催化剂中,水滑石由于具有层间距可控,比表面积大和离子交换等特性而备受关注,但其导电性能也有一定不足。贵金属作为目前工业广泛应用的电催化剂本发明将少量贵金属负载在过渡金属水滑石材料上,首先相比于贵金属大程度降低成本,其次相比于单纯过渡金属基水滑石材料,导电性得到很大程度提高,具有优异的稳定性。

[0032] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0033] 实施例1:

[0034] (1) 镍铁双金属水滑石的制备

[0035] 配制含15mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5mM $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和100mM尿素的40mL水溶液,作为前驱体溶液,在100℃下水热反应6小时,将反应产物进行洗涤过滤,得到镍铁双金属水滑石材料。

[0036] (2) 单原子钌负载的镍铁双金属水滑石的制备

[0037] 将2mg三氯化钌和30mg镍铁双金属水滑石材料溶于14mL的0.01M氢氧化钠溶液中,充分溶解后再缓慢滴加1mL的1M硼氢化钠水溶液,将混合液转移至聚四氟乙烯内衬放入反应釜中,在80℃下溶解热反应2小时,将反应产物进行洗涤过滤,得到单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料。

[0038] 参见图1,图1是实施例1制得的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的XPS图,从图中可以看出,Ni、Fe和Ru的存在,单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的成功制备。

[0039] 参见图2,图2是实施例1制得的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的扫描电子显微镜图,可以看出材料呈纳米片状。

[0040] 参见图3,图3是实施例1制得的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)图,可以看出单原子钌。

[0041] 参见图4,图4是实施例1制得的单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料的电化学线性伏安曲线图,在1.0M KOH溶液中,以扫速为 $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行测试,其中工作电极工作面积为 0.196cm^2 ,从图上可知,在析氧反应过程中,达到电流密度为 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,仅需248mV的过电势。

[0042] 实施例2:

[0043] (1) 镍铁双金属水滑石的制备

[0044] 配制含30mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10mM $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和200mM尿素的40mL水溶液,充分溶解制得前驱体溶液,在120℃下水热反应10小时,将反应产物进行洗涤过滤,得到镍铁双金属水滑石材料。

[0045] (2) 单原子钌负载的镍铁双金属水滑石的制备

[0046] 将2mg三氯化钌和30mg镍铁双金属水滑石材料溶于14mL的0.01M氢氧化钠溶液中,充分溶解后再缓慢滴加1mL的1M硼氢化钠水溶液,将混合液转移至聚四氟乙烯内衬放入反应釜中,在120℃下溶解热反应6小时,将反应产物进行洗涤过滤,得到单原子钌负载的镍铁双金属水滑石材料。

[0047] 实施例3:

[0048] (1) 镍铁双金属水滑石的制备

[0049] 配制含60mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20mM $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和400mM尿素的40mL水溶液,充分溶解制得前驱体溶液,在160°C下水热反应12小时,将反应产物进行洗涤过滤,得到镍铁双金属水滑石材料。

[0050] (2) 单原子钒负载的镍铁双金属水滑石的制备

[0051] 将2mg三氯化钒和30mg镍铁双金属水滑石材料溶于14mL的0.01M氢氧化钠溶液中,充分溶解后再缓慢滴加1mL的1M硼氢化钠水溶液,将混合液转移至聚四氟乙烯内衬放入反应釜中,在160°C下溶解热反应10小时,将反应产物进行洗涤过滤,得到单原子钒负载的镍铁双金属水滑石材料。

[0052] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

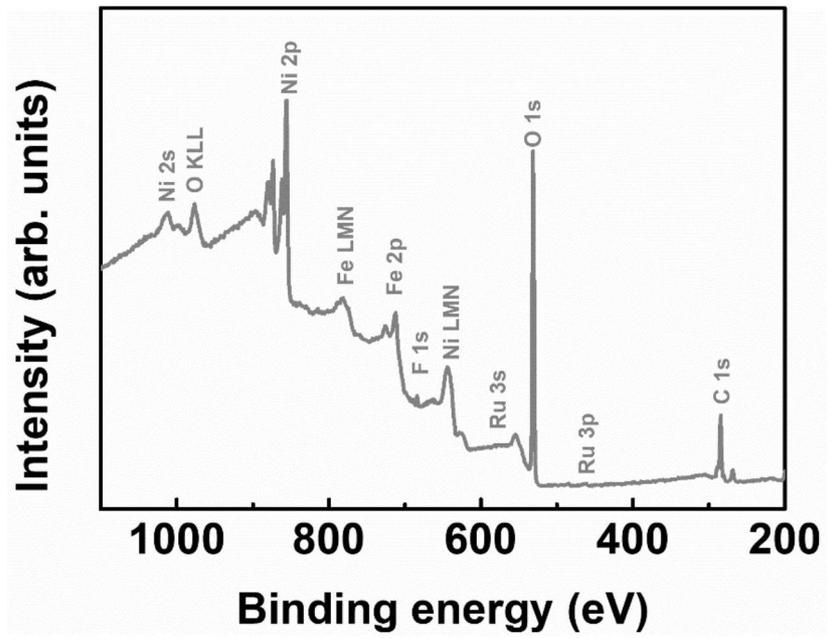


图1

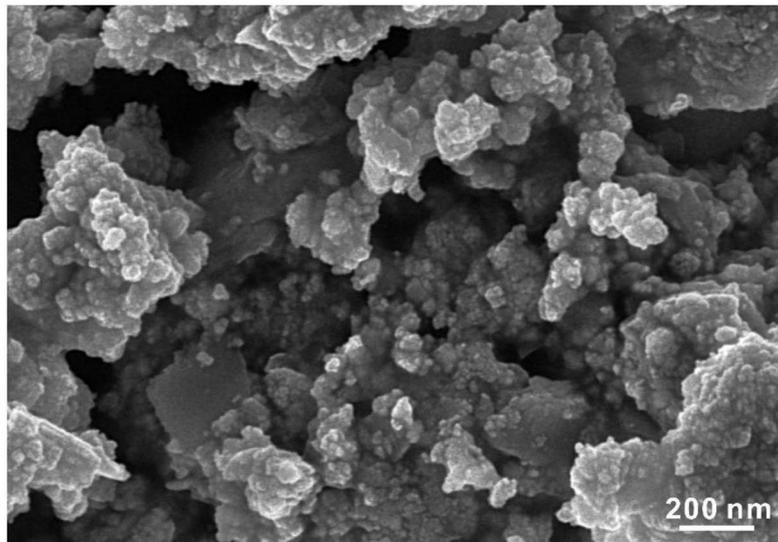


图2

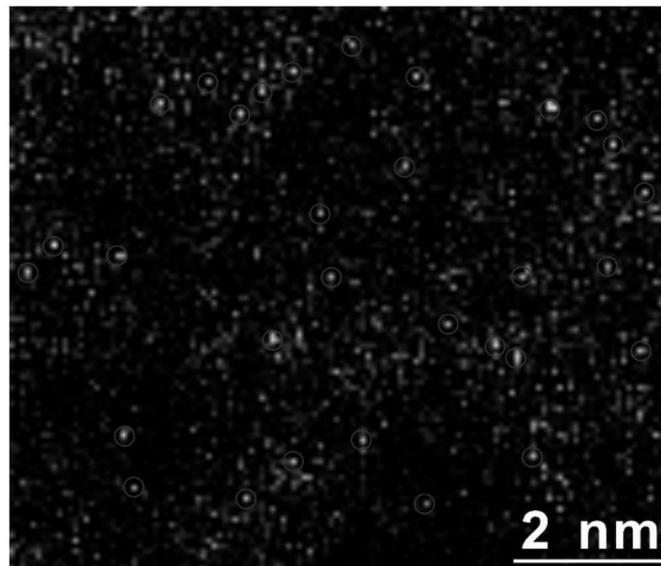


图3

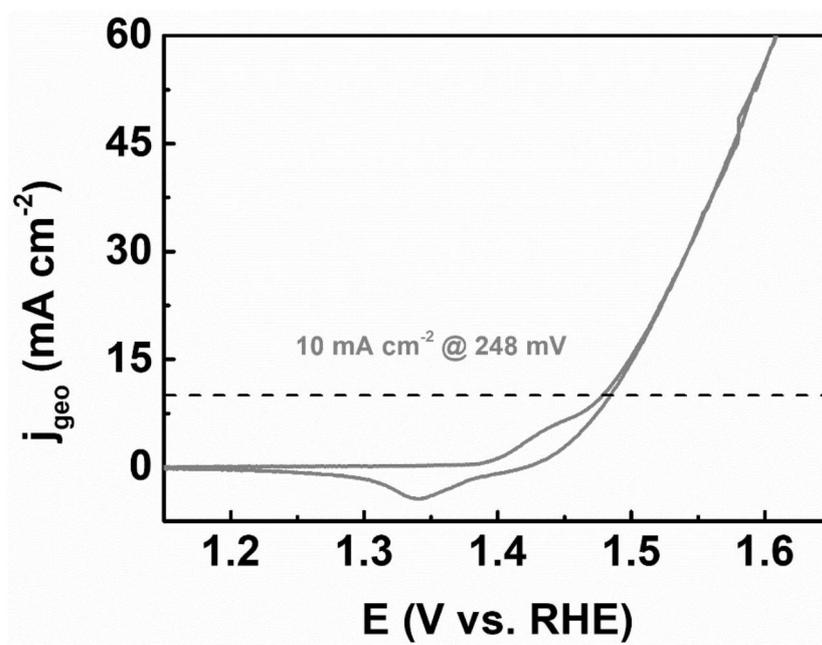


图4