



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111777102 A

(43) 申请公布日 2020.10.16

(21) 申请号 202010569936.1

(22) 申请日 2020.06.21

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 郑耿锋 况敏

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51) Int. Cl.

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C25B 11/06 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

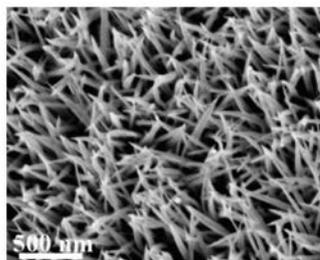
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于金属氧化物的双功能分解水纳米材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于纳米材料技术领域,具体为基于金属氧化物的双功能分解水纳米材料及其制备方法。本发明选择商用集流体作为基底,利用化学共沉淀法制备出含有两种及两种以上金属离子的纳米材料前驱体,然后利用不同金属前驱体的热分解性质不同,通过热转换的方法得到对应的金属氧化物纳米材料。本发明制备的材料能够将具有较强H*吸附能力的金属氧化物整合到具有优异电催化产氧性质的材料体系中,使其最终具备同时催化分解水析氢和产氧的能力,从而达到在碱性环境下全分解水的目的。本发明制备的材料与集流体结合力强、结构规整有序、导电性能优异、机械和化学稳定性好,本发明方法工艺简洁,能耗低,安全可靠,便于规模化制备,利于推广应用。



1. 一种基于金属氧化物双功能分解水纳米材料的制备方法,其特征在于,以过渡族金属盐为原料,首先制备出过渡族金属氢氧化物,然后经过原位热转换过程,进行金属氢氧化物的热分解,得到同时具有优异析氢和产氧性质的金属氧化物纳米材料;具体步骤如下:

(1) 金属氢氧化物前驱体的制备

对基底进行预处理,以去除表面的杂质;将两种或以上不同金属盐和碱性盐按照比例加入到去离子水中,经过1~200 min超声处理,得到混合溶液;然后将基底放入该混合溶液中,超声1~200 min;将混合溶液和基底一起放入反应釜中,于100~200 °C反应1~24 h;反应结束后自然冷却,取出基底,用去离子水和乙醇清洗数次,干燥,得到金属氢氧化物前驱体;

(2) 金属氧化物的制备

将步骤(1)制得的金属氢氧化物前驱体以0.5~50°C/min的升温速率升温至200~600°C,在惰性气体氛围下进行热处理1~5小时,即得具有双功能分解水性质的金属氧化物纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,两种不同金属盐的摩尔比为:1:(0.1~10);三种不同金属盐的摩尔比为:1:(0.1~10):(0.1~10),依次类推。

3. 根据权利要求1-2之一所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述两种不同金属盐分别选自钴盐、铜盐、镍盐、铁盐或钒盐中的两种或几种,且必须含有铜盐。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的基底为泡沫镍、泡沫铜、钛片、不锈钢片或FTO中的一种或几种。

5. 根据权利要求1-3之一所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的碱性盐为尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钾、碳酸氢铵或碳酸氢钠中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述热处理温度为300~500 °C,热处理时间为1~8小时。

7. 一种由权利要求1-6之一所述制备方法得到的基于金属氧化物双功能分解水纳米材料。

一种基于金属氧化物的双功能分解水纳米材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料技术领域,具体涉及基于金属氧化物的双功能分解水纳米材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 双功能分解水材料,由于其能够同时催化分解水产生氢气和氧气,对环境友好、能够极大地节约成本、改善电化学转化效率,受到了人们的广泛关注。

[0003] 现有双功能分解水材料的制备方法主要有:①简单机械混合,通常是将具有优异析氢性质的材料和产氧性质的材料通过简单超声或者搅拌的方式进行机械混合。缺点是:催化活性低、结构有序性差、缺乏材料在纳米尺度的控制等。②原位生长,通常是在具有析氢性质材料的表面生长具有产氧性质的材料或者是在具有产氧性质材料的表面生长具有析氢性质的材料。该方法的缺点主要有:两种材料之间的结合力差,易造成析氢或者产氧材料的分离,使得材料催化活性降低、使用寿命变短,不利于进一步的实际应用。③表面改性,通常是通过表面掺杂的方式引入其它元素,提高材料的催化活性中心,但存在材料稳定性差、掺杂元素含量少等缺点,难以批量生产。

[0004] 因此,提出切实有效的方法来制备催化活性高、结构稳定的双功能金属氧化物纳米材料,无论在基础科学研究中还是电催化分解水技术的应用上都具有非常重要的理论和现实意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对金属氧化物催化析氢效率低的问题,提供一种催化活性高、结构稳定的基于金属氧化物的双功能分解水纳米材料及其制备方法。

[0006] 本发明提供的基于金属氧化物的双功能分解水纳米材料的制备方法,利用原位热转换的方法,制备出具有优异析氢性质和产氧性质的金属氧化物纳米材料。本方法具有操作方便、成本低廉、易于控制、可大量生产等优点;并且该金属氧化物纳米材料具有结构规整、有序性好、结构稳定、催化活性高等优异性能。在电催化分解水制备氢气领域有潜在的商业实用价值。

[0007] 本发明提出基于金属氧化物双功能分解水纳米材料的制备方法,以过渡族金属盐为原料,首先制备出过渡族金属氢氧化物,然后经过原位热转换过程,进行金属氢氧化物的热分解,得到同时具有优异析氢和产氧性质的金属氧化物纳米材料。具体步骤如下:

(1) 金属氢氧化物前驱体的制备

在生长材料之前,对基底进行预处理,即将基底放入稀酸溶液和去离子水中清洗,以去除表面的杂质,然后用惰性气体吹干备用。将两种或以上不同金属盐和碱性盐按照比例加入到去离子水中,经过1~200 min超声处理,得到混合溶液;然后将基底放入该混合溶液中,超声1~200 min;将混合溶液和基底一起放入反应釜中,于100~200 °C反应1~24 h;反应结束后自然冷却,取出基底,用去离子水和乙醇清洗数次,干燥(放入真空箱中),得到金属氢

氧化物前驱体；

(2) 金属氧化物的制备

将步骤(1)制得的金属氢氧化物前驱体以0.5~50 °C/min的升温速率升温至200~600 °C,在惰性气体(如N₂/Ar)进行热处理1~5小时,即得具有双功能分解水性质的金属氧化物纳米材料。

[0008] 本发明步骤(1)中,两种不同金属盐的摩尔比为:1:(0.1~10),优选摩尔比为:1:(0.5~2);三种不同金属盐的摩尔比为:1:(0.1~10):(0.1~10),优选摩尔比为:1:(0.5~2):(0.5~2),依次类推。通常,采用两种、三种或四不同金属盐。

[0009] 本发明步骤(1)中,所述不同金属盐分别选自铜盐、钴盐、镍盐、铁盐或钽盐中的两种或几种,且必须含有铜盐。其中,所述铜盐如硝酸铜、醋酸铜以及氯化铜等,所述钴盐如硝酸钴、醋酸钴以及氯化钴等,所述镍盐如硝酸镍、醋酸镍以及氯化镍等,所述铁盐如硝酸铁、醋酸铁以及氯化铁等。

[0010] 本发明步骤(1)中,所述的基底为商业化的泡沫镍、泡沫铜、钛片、不锈钢片或FTO中的一种或几种。优选,泡沫镍、泡沫铜、钛片。

[0011] 本发明步骤(1)中,所述的碱性盐为尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钾、碳酸氢铵或碳酸氢钠的一种或几种。

[0012] 本发明步骤(2)中,优选热处理温度为300~500 °C,热处理时间为2~4小时。

[0013] 本发明制备的材料能够将具有较强H^{*}吸附能力的金属氧化物整合到具有优异电催化产氧性质的材料体系中,使其最终具备同时催化分解水析氢和产氧的能力,从而达到在碱性环境下全分解水的目的。本发明制备的材料与集流体结合力强、结构规整有序、导电性能优异、机械和化学稳定性好,可应用于能量存储与转换和环境保护等领域。本发明方法工艺简洁,能耗低,安全可靠,便于规模化制备,利于推广应用。

[0014] 本发明方法的优点:

1. 本发明采用化学共沉淀、原位热转换等工序,工艺简单、操作方便,利于规模化生产,便于推广应用;

2. 本发明过程易于调控,可以通过简单的改变加入金属盐的组配,实现对组分和结构的控制;因此,本发明可以广泛应用于各种过渡族金属氧化物基功能材料的制备;

3. 本发明全部采用廉价过渡族金属元素,成本低,容易实现规模化生产;

4. 本发明制备出的金属氧化物纳米材料成分可控、机械稳定性好,相对于简单的机械混合可以更好的实现纳米材料不同组分之间的协同作用,更加便于金属氧化物纳米材料实现功能上的应用。

附图说明

[0015] 图1为实施例1制备出的铜钴基金属氧化物双功能分解水纳米材料的扫描电镜(SEM)图。

[0016] 图2为实施例1制备出的铜钴基金属氧化物双功能分解水纳米材料的透射电镜(TEM)图:a,b为普通TEM图片;c为高分辨TEM图片。

[0017] 图3为实施例1制备出的铜钴基金属氧化物双功能分解水纳米材料析氢(a)和产氧(b)性质图。

[0018] 图4为实施例1制备出的铜钴基金属氧化物双功能分解水纳米材料性能图示。其中, (a)为两电极体系下全分解水性能, (b)为循环稳定性。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施方式,对本发明技术方案做进一步说明。

[0020] 实施例1:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(a) 金属氢氧化物前驱体的制备

将商用泡沫镍基底放入稀酸溶液和去离子水中清洗,以去除表面的杂质,最后用惰性气体吹干备用。将1.0 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、6 mmol尿素溶解于40 mL去离子水溶液中,搅拌15 min,得到分散混合溶液。然后将清洗好的泡沫镍基底放入高温水热反应釜中。将上述分散溶液加入到放有泡沫镍基底的高温水热反应釜中,于120 °C反应6 h。反应结束后自然冷却,取出生长金属氢氧化物前驱体的基底用去离子水和乙醇清洗数次,然后放入真空干燥箱中干燥,即得到铜钴金属氢氧化物前驱体。

[0021] (b) 金属氧化物的制备

将上述步骤制得的铜钴金属氢氧化物前驱体以5 °C/min的升温速率在惰性气氛下(N_2/Ar)热处理,热处理温度为300 °C,热处理时间为2 h。自然冷却后,得到所述的具有双功能分解水性质的铜钴基氧化物纳米材料。

[0022] 选择采用实施例1所述制备过程得到的铜钴基氧化物材料进行扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察(图1-2)、电催化析氢和产氧性能测试(图3)以及双功能全分解水性质测试(图4)。

[0023] 从测试结果分析可知,由实施例1所述制备过程得到的铜钴基氧化物材料是非常规整的一维纳米线阵列结构,每一根纳米线由许多细小的 Cu_2O 、 CoO 以及 CuCo_2O_4 纳米颗粒堆积而成。不同物相的形成能够产生更多的晶界,增加材料活性位点的暴露。进而可推知,通过本发明方法可以制备不同金属氧化物相堆积而成的一维纳米线阵列。同时这种一维纳米线结构具有优良的机械、化学稳定性。其它方法很难实现这样的调控。在三电极体系下,铜钴基氧化物材料在85 mV的过电势下就能够启动析氢反应,只需要140 mV 的过电势就能够获得10 mA cm^{-2} 的电流密度。当作为产氧材料时,启动过电势为250 mV。在两电极体系下,铜钴基氧化物纳米材料作为正负极同时催化分解水析氢和产氧,在1.61 V电压下,电解池就能得到10 mA cm^{-2} 的电流密度,且在1.7 V电压下表现出优良的循环稳定性。

[0024] 实施例2:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,同实施例1,其中:

第(a)步中, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:0.1;水热反应温度为100 °C,反应时间为1 h;第(b)步中,高温热处理温度为300 °C,升温速率为0.5 °C/min,反应时间为2 h。本实施例制备的铜钴基氧化物纳米材料在全分解水反应中,获得10 mA cm^{-2} 的电流密度需要电压1.65 V。

[0025] 实施例3:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,同实施例1,其中:

第(a)步中, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:10;水热反应温度为200 °C,

反应时间为24 h;第(b)步中,高温热处理温度为600 °C,升温速率为50 °C/min,反应时间为5 h。本实施例制备的铜钴基氧化物纳米材料在全分解水反应中,获得10 mA cm⁻²的电流密度需要电压1.82 V。

[0026] 实施例4:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,同实施例1,其中:

第(a)步中,Ni(NO₃)₂·6H₂O和Cu(NO₃)₂·6H₂O的摩尔比为1:0.5;第(b)步中,高温热处理温度为350 °C,升温速率为5 °C/min,反应时间为3 h。本实施例制备的铜镍基氧化物纳米材料在全分解水反应中,获得10 mA cm⁻²的电流密度需要电压1.67 V。

[0027] 实施例5:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,同实施例1,其中:

第(a)步中,FeCl₃和CuCl₂的摩尔比为1:0.5;水热反应温度为120 °C,反应时间为10 h;第(b)步中,高温热处理温度为400 °C,升温速率为5 °C/min,反应时间为3 h。本实施例制备的铜铁基氧化物纳米材料在全分解水反应中,获得10 mA cm⁻²的电流密度需要电压1.75 V。

[0028] 实施例6:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,同实施例1,其中:

第(a)步中,金属盐CoCl₂、VCl₃和CuCl₂的摩尔比为1:0.5:0.5;水热反应温度为180 °C,反应时间为5 h;第(b)步中,高温热处理温度为350 °C,升温速率为10 °C/min,反应时间为3 h。本实施例制备的铜钴钒基氧化物纳米材料在全分解水反应中,获得10 mA cm⁻²的电流密度需要电压1.66 V。

[0029] 实施例7:

一种基于金属氧化物双功能分解水催化剂的制备方法,同实施例1,其中:

第(a)步中,金属盐Co(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂和Cu(NO₃)₂的摩尔比为1:0.5:0.2;基底为不锈钢片;水热反应温度为150 °C,反应时间为6 h;第(b)步中,高温热处理温度为350 °C,升温速率为10 °C/min,反应时间为3 h。本实施例制备的铜钴镍基氧化物纳米材料在全分解水反应中,获得10 mA cm⁻²的电流密度需要电压1.63 V。

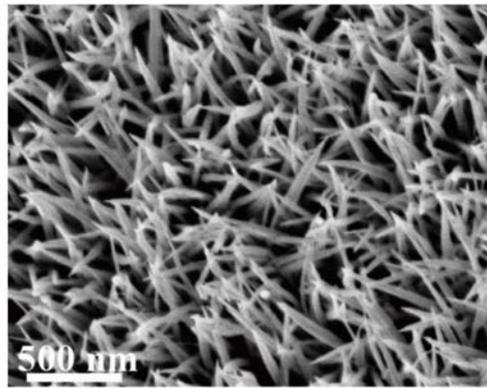


图1

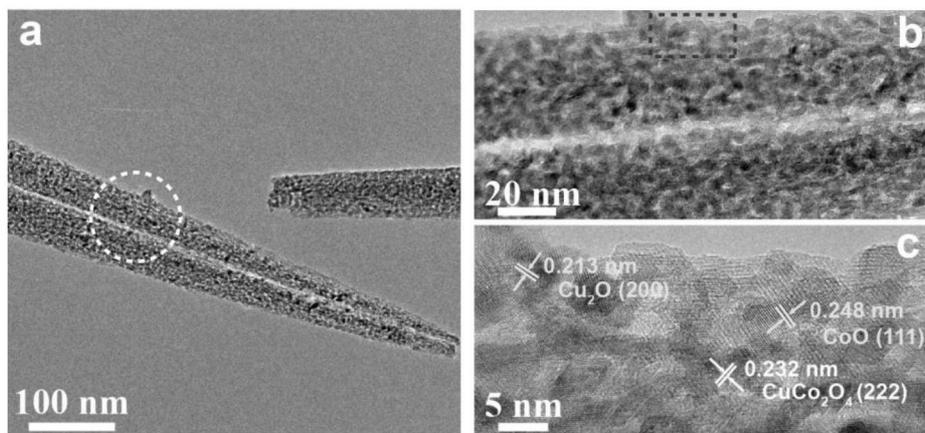


图2

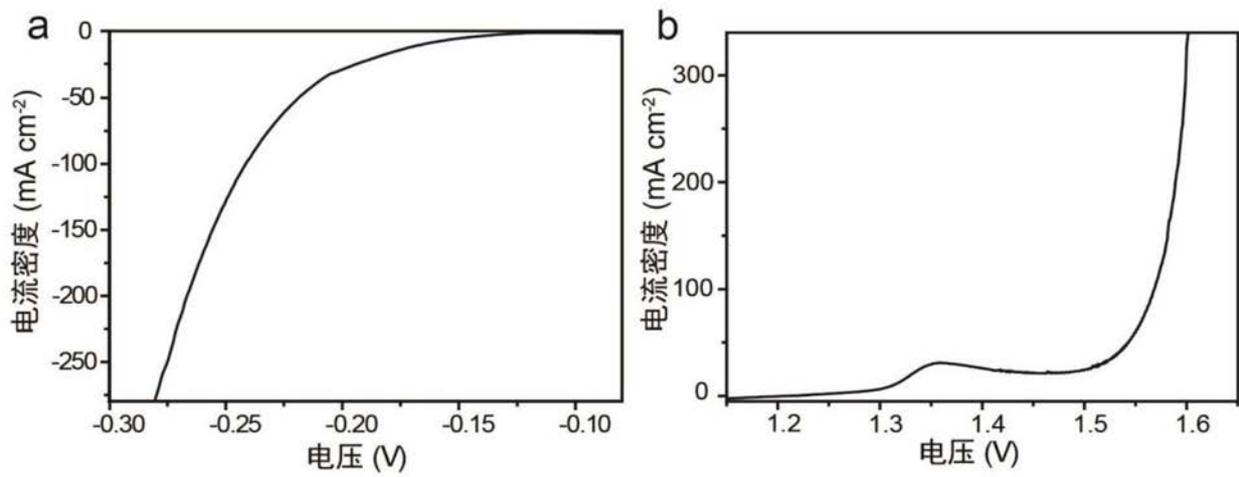


图3

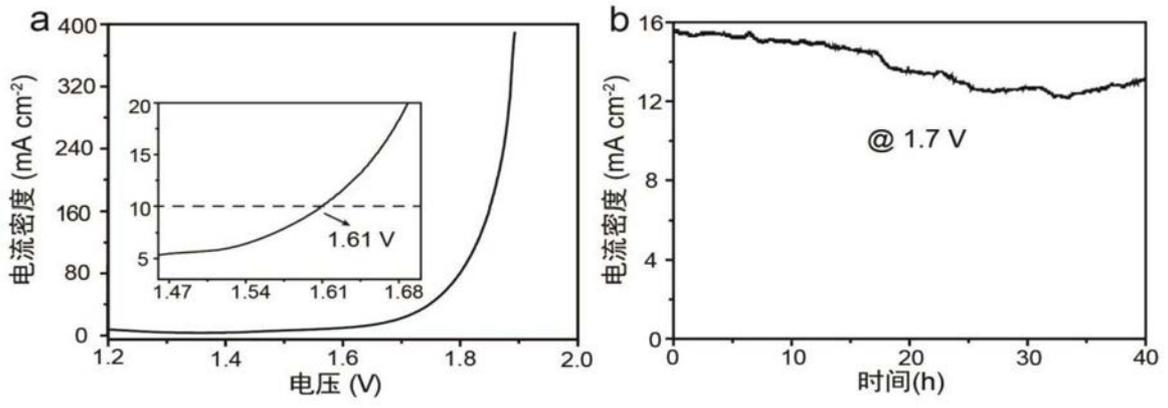


图4