



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114196978 B

(45) 授权公告日 2022.10.28

(21) 申请号 202111361159.2

C25B 11/065 (2021.01)

(22) 申请日 2021.11.17

C25B 1/04 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C01B 19/00 (2006.01)

申请公布号 CN 114196978 A

审查员 睦乐萍

(43) 申请公布日 2022.03.18

(73) 专利权人 南京晓庄学院

地址 210000 江苏省南京市江宁区弘景大道3601号

(72) 发明人 刘苏莉 喻敏 陈思琪 费蓉碧

葛郁 朱金晶 陈雨 邵文倩

(74) 专利代理机构 南京先科专利代理事务所

(普通合伙) 32285

专利代理师 缪友菊

(51) Int. Cl.

C25B 11/075 (2021.01)

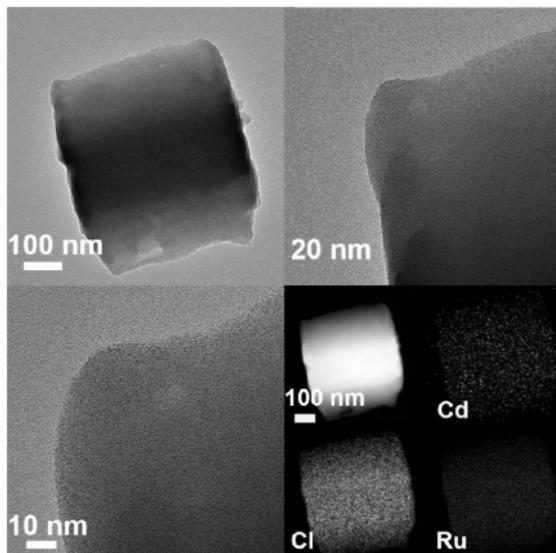
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法,包括下述步骤:将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、 KCl 、二次蒸馏水和无水乙醇混合,常温反应,得到前驱体;向所述前驱体中加入硒粉、十八烯和十二胺,升温反应,得到Ru-CdSe异质纳米晶。本发明所制得的Ru-CdSe异质纳米晶在海水中具有优异的制氢能力,并能够高效催化电解水中的析氢反应,经检测性能优于市售的商用催化剂:20%Pt/C催化剂,对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。



1. 一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、 KCl 、二次蒸馏水和无水乙醇混合,常温反应,得到前驱体;向所述前驱体中加入硒粉、十八烯和十二胺,升温反应,得到Ru-CdSe异质纳米晶;所述 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、 KCl 、硒粉的摩尔比为2:2:1:0.1。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述常温反应的具体操作为:将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、 KCl 、二次蒸馏水和无水乙醇混合,常温下磁力搅拌,一次分散沉降,离心分离,真空干燥,得到前驱体。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述一次分散沉降中,采用无水乙醇进行分散沉降。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述升温反应的具体操作步骤为:将所述前驱体和硒粉混合后加入十八烯和十二胺,升温后恒温反应,得到的反应物进行二次分散沉降,离心分离,真空干燥,得到Ru-CdSe异质纳米晶。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述恒温反应中,反应温度为 280°C ,反应时间为1h。

6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述升温的速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述二次分散沉降中,依次采用正己烷、无水乙醇和二次蒸馏水进行分散沉降。

8. 一种如权利要求1-7任一项所述的制备方法制得的Ru-CdSe异质纳米晶作为电解海水制氢中催化剂的应用。

一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米晶技术领域,具体是一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 氢作为一种理想的能源载体,具有能量密度高,零污染、零碳排放等优点,是最具有发展潜力的清洁能源之一。由可再生能源驱动的电解水制氢是一种生产绿色氢能的重要方式。电催化水解包括两个半反应,阳极析氧反应和阴极析氢反应。但是这两种反应都需要高效的电催化剂来降低能量消耗的过电位。目前,Pt被认为是最有效的电解水制氢的催化剂,但由于严重迟缓的动力学,Pt在碱性溶液中的析氢反应性能并不令人满意,因此在碱性介质中制氢仍然是一个挑战。

[0003] 另外,地球上淡水资源稀少,大规模制氢给有限的淡水资源带来了巨大的压力。所以为了可持续的工业制氢,最好是利用地球上一些丰富的资源作为替代。据报道,地球上可用的水资源约97%为海水。因此,电催化海水制氢便为低成本、清洁能源的转化提供了一条途径。但是现在大多数实验性能测试还仅仅是在高纯水中进行,主要是因为天然海水中有许多不明杂质,会破坏催化剂的性能,并产生一系列的副反应。所以目前有关用于海水制氢的催化剂的研究还很少,尽管多个课题组已经开始研究在海水中具有高性能、高选择性、高稳定性及低成本的纳米催化剂,但是取得的成果远远少于在蒸馏水中进行测试取得的成果。因此如何制备能在海水中高效制氢的催化剂成为了研究的重点。

[0004] Ru作为Pt族的一员,具有类Pt的析氢活性,而且其价格仅为Pt的4%,具有非常广阔的应用前景。特别是,如何提高Ru基催化剂海水中的活性和稳定性成为一个研究热点。目前如电子科技大学牛晓滨课题组的通过Ru掺杂和磷化修饰 Co_3O_4 纳米阵列提高其水分裂性能,使得所制备的CoRuPO/NF在1.0M KOH的海水中有了不错的HER性能,在电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其过电位为62mV;意大利萨勒诺大学Maria Sarno课题组通过协同合金化效应在石墨烯上负载了三金属NiRuIr合金纳米颗粒,所制备的NiRuIr-GO催化剂在真实的海水中也有着相对不错的HER性能,在电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其过电位为80mV。虽然这些催化剂的性能尚可,但是没有表现出明显的优势,活性不是很高,也不能在海水中长时间高效作用。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术,本发明提出一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法及应用,制得的Ru-CdSe异质纳米晶具有高活性、高稳定性的特点。

[0006] 本发明提供的一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法,包括下述步骤:将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、KCl、二次蒸馏水和无水乙醇混合,常温反应,得到前驱体;向所述前驱体中加入硒粉、十八烯和十二胺,升温反应,得到Ru-CdSe异质纳米晶。

[0007] 优选地,所述 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、KCl的摩尔比为2:2:1。

[0008] 优选地,所述常温反应的具体操作为:将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CdCl_2 、KCl、二次蒸馏水和无水乙醇混合,常温下磁力搅拌,一次分散沉降,离心分离,真空干燥,得到前驱体。

[0009] 优选地,所述一次分散沉降中,采用无水乙醇进行分散沉降。

[0010] 优选地,所述升温反应的具体操作步骤为:将所述前驱体和硒粉混合后加入十八烯和十二胺,升温后恒温反应,得到的反应物进行二次分散沉降,离心分离,真空干燥,得到Ru-CdSe异质纳米晶。

[0011] 优选地,所述恒温反应中,反应温度为280℃,反应时间为1h。

[0012] 优选地,所述升温的速率为2℃/min。

[0013] 优选地,所述二次分散沉降中,依次采用正己烷、无水乙醇和二次蒸馏水进行分散沉降。

[0014] 本发明还公开一种如所述的制备方法制得的Ru-CdSe异质纳米晶作为电解海水制氢中催化剂的应用。

[0015] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0016] 1、本发明所制得的Ru-CdSe异质纳米晶在海水中具有优异的制氢能力,并能够高效催化电解水中的析氢反应,经检测性能优于市售的商用催化剂:20%Pt/C催化剂,对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。

[0017] 2、本发明所涉及的Ru-CdSe异质纳米晶通过固液相化学反应制备,在常压和较低的温度下可控地合成了Ru-CdSe异质纳米晶,工艺简单,反应温度低,产率高,适合于批量生产。

[0018] 3、本发明具有高活性、高稳定性的特点。在电流密度为10mA/cm² (1.0M KOH)时,Ru-CdSe异质纳米晶的过电位仅为6.3 mV,在含有氯化钠、氯化镁和氯化钙混合氯化物的人工碱性海水电解液中具有令人印象深刻的催化活性和稳定性(至少50 h)。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例1中前驱体的TEM及元素Mapping图。

[0020] 图2为本发明实施例1中Ru-CdSe异质纳米晶的TEM及元素Mapping图。

[0021] 图3为本发明实施例1中Ru-CdSe异质纳米晶的XRD图。

[0022] 图4为本发明实施例1中Ru-CdSe异质纳米晶的XPS图。

[0023] 图5为本发明实施例1中Ru-CdSe异质纳米晶的电化学性能对比图。

具体实施方式

[0024] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体图示,进一步阐述本发明。

实施例

[0025] 一种Ru-CdSe异质纳米晶的制备方法,包括下述步骤:室温下,称量0.2074g (1mmol)RuCl₃·xH₂O、0.1833g (1mmol)无水CdCl₂、0.0373g (0.5mmol)KCl、3mL二次蒸馏水和30mL无水乙醇加入到干燥洁净的烧杯中,磁力搅拌30min,用无水乙醇洗涤4次,离心分离固体,固体洗涤后得到棕色产物,将其置于60℃的真空干燥箱中干燥,得到前驱体。

[0026] 称量0.048g得到的前驱体,加入0.004g (0.05mmol)硒粉,用移液枪分别量取4mL十二胺和10mL十八烯于三颈烧瓶中,利用程序控温技术,在砂浴中以2℃/min的升温速率加热

至280℃,并在280℃下保温60min。待冷却至室温后,依次使用无水乙醇、正己烷、二次蒸馏水各离心分离2次,洗涤后将得到的黑色产物放在60℃的真空干燥箱中干燥,得到Ru-CdSe异质纳米晶。

[0027] 采用透视电子显微镜(TEM)及元素Mapping等表征手段进行前驱体的测试,结果如图1所示,所制备的前驱体形貌为规则方形纳米片,通过元素Mapping测试可以得出所制备的前驱体由Ru、Cd、Cl元素组成。

[0028] 采用TEM及元素Mapping等表征手段进行Ru-CdSe异质纳米晶的测试,结果如图2所示,所制备的Ru-CdSe异质纳米晶的形貌为小尺寸颗粒组装的异质纳米花。进一步观察放大的TEM,发现Ru-CdSe异质纳米晶存在较多孪晶晶界(GBs),有效增加了催化活性位点。元素Mapping测试图可以看出,Ru、Cd、Se元素均匀的分布在了该纳米花上,这表明上述方法成功合成了Ru单质掺杂CdSe异质纳米花。另外尺寸较小的纳米颗粒组装成的纳米花状结构具有较大比表面积也是其具有优异HER性能的一个重要因素。

[0029] 参照图3,XRD测试结果可以得出本实施例所合成的材料为Ru单质掺杂CdSe合金,其主要组成为六方相的单质Ru(JCPDS#65-7646)与立方相的CdSe(JCPDS#19-191),主要晶面为Ru单质的101晶面及002晶面。

[0030] 参照图4,XPS光电子能谱表征结构显示,Ru 3p轨道由结合能462.05eV处的Ru 3p_{5/2}及484.34eV处的Ru 3p_{3/2}组成,其结果表明Ru元素主要是以0价的Ru单质为主;Se 3d轨道由两组峰组成,第一组峰由结合能54.81eV处的Se 3d_{5/2}及55.73eV处的Se 3d_{3/2}组成,这表明了Se元素主要是以Se²⁻的形式存在的,第二组峰由结合能57.59eV与59.42eV处的Se-O峰组成,这可能是表面的Se被氧化形成的SeO₂;Cd 3d轨道由结合能405.82eV处的Cd 3d_{5/2}及412.63eV处的Cd 3d_{3/2}组成,其结果表明Cd的主要价态应为Cd²⁺,应是与一部分的Se²⁻形成了CdSe化合物;O 1s轨道由结合能530.95eV及532.87eV处的两个峰组成,分别对应于金属氧键及羟基氧键。这些结果均表明,本实施例制备了Ru单质掺杂CdSe异质纳米晶结构的纳米花。

[0031] 对比例1

[0032] 室温下,称量0.1833g(1mmol)无水CdCl₂、0.0373g(0.5mmol)KCl、3mL二次蒸馏水以及30mL无水乙醇加入到干燥洁净的烧杯中,搅拌30min,用无水乙醇洗涤4次,离心分离固体,固体洗涤后得到白色产物,将其置于60℃的真空干燥箱中干燥,得到前驱体。

[0033] 称量0.048g前驱体和0.004g(0.05mmol)硒粉,用移液枪分别量取4mL十二胺及10mL十八烯于三颈烧瓶中,在砂浴中以2℃/min的升温速率加热至280℃,在280℃下保温60min。待冷却至室温后,使用无水乙醇、正己烷、二次蒸馏水各离心分离2次,洗涤后将得到的灰黑色产物放在60℃的真空干燥箱中干燥,得到CdSe合金。

[0034] 对比例2

[0035] 称量0.048g RuCl₃·xH₂O和0.004g(0.05mmol)硒粉,用移液枪分别量取4mL十二胺及10mL十八烯于三颈烧瓶中,在砂浴中以2℃/min的升温速率加热至280℃,在280℃下保温60min。待冷却至室温后,使用无水乙醇、正己烷、二次蒸馏水各离心分离2次,洗涤后将得到的黑色产物放在60℃的真空干燥箱中干燥,得到RuSe化合物。

[0036] 试验例

[0037] 对实施例1得到的Ru-CdSe异质纳米晶、对比例1得到的CdSe合金、对比例2得到的

RuSe化合物和商业20%Pt/C催化剂分别进行电化学性能测试,测试方法如下:实验前,称取2mg待测物分散到100 μ L无水乙醇中,分散均匀后加入300 μ L的二次蒸馏水,获得5mg/mL的悬浮液。将直径为3 mm的玻碳电极采用Al₂O₃粉磨至镜面,采用二次蒸馏水淋洗干净,在45 $^{\circ}$ C烘箱中干燥待用。将4 μ L所述悬浮液分两次滴在电极表面,最后再用2 μ L的0.1wt%萘酚溶液分散在直径为3 mm的玻碳电极表面并在烘箱中干燥,得到修饰电极。

[0038] HER测试前,先向溶液中通入30min的高纯N₂,以除去溶液中溶解的其它气体,并在实验过程中继续通N₂以除去溶解氧。LSV测试同样在N₂氛围中进行,相应的电化学扫描速率为5mV/s,扫描范围为-1.2V至-0.5V。

[0039] 参照图5,HER性能测试可以得出在1M KOH海水中,Ru-CdSe异质纳米晶当电流密度为10mA/cm²时,其过电位为6.3mV、塔菲尔斜率为43mV dec⁻¹,远小于商业Pt/C(过电位为29.1mV、塔菲尔斜率为52mV dec⁻¹)及RuSe(过电位为37.36mV、塔菲尔斜率为56mV dec⁻¹)。此外Ru-CdSe异质纳米晶具有优异的交换电流密度7.17mA/cm²,远高于商业Pt/C(3.59mA/cm²)及RuSe(2.15mA/cm²),这表明所制备的Ru-CdSe异质纳米晶具有很高的本征活性。从*i-t*性能测试图中可以看出,在1M KOH海水中,当电流密度为10mA/cm²时Ru-CdSe异质纳米晶能稳定工作长达50个小时,表明其具有良好的稳定性,其优异的HER性能及出色的稳定性表明其具有取代商业Pt/C的潜力。

[0040] 以上仅为本发明的实施方式,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构,直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理在本发明的专利保护范围之内。

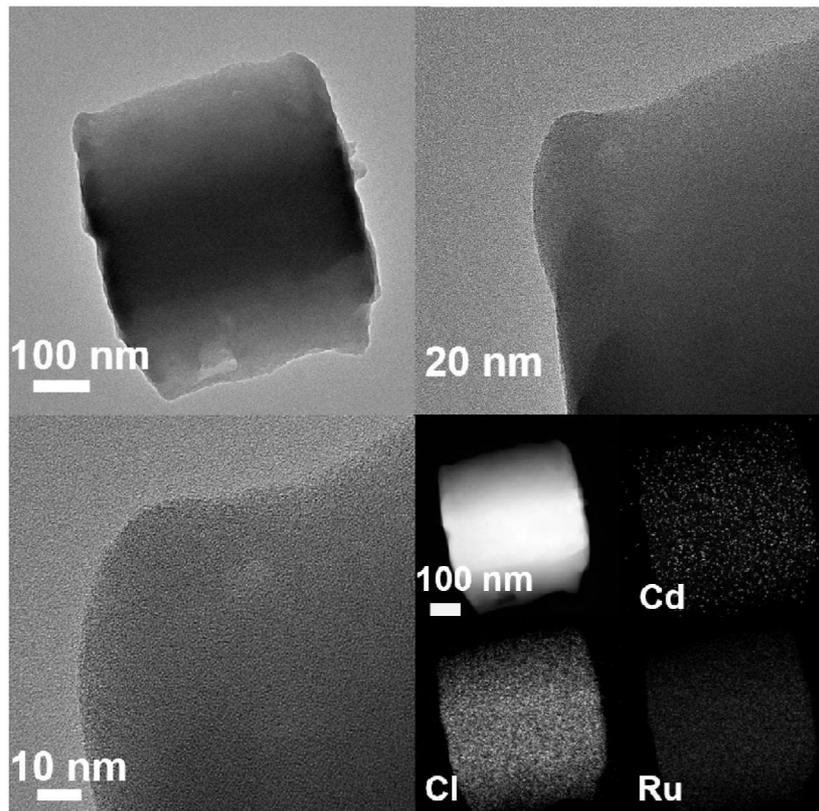


图1

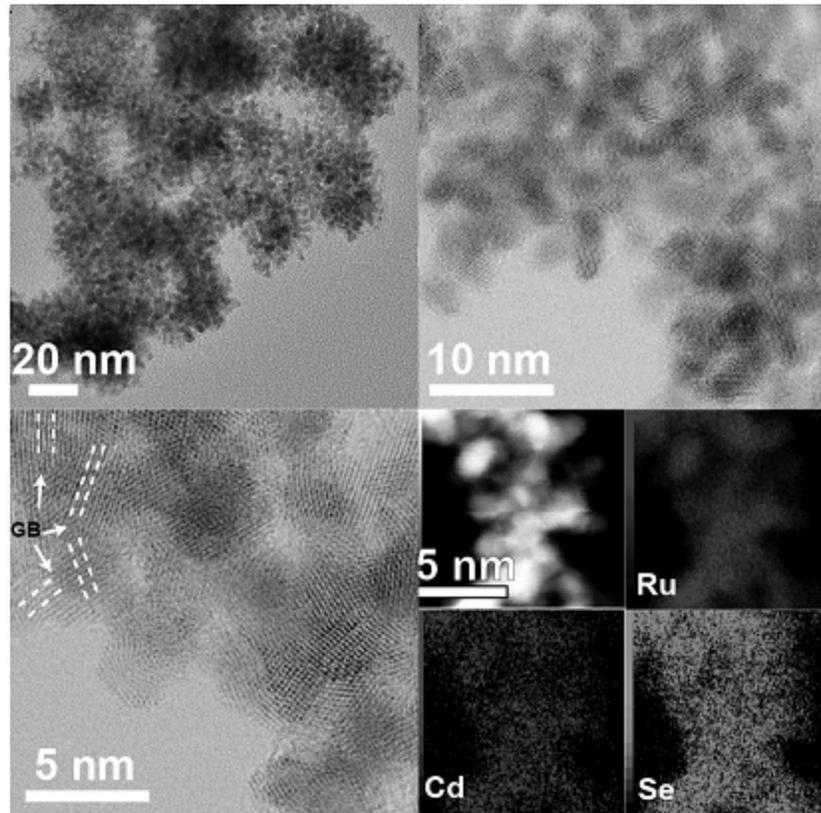


图2

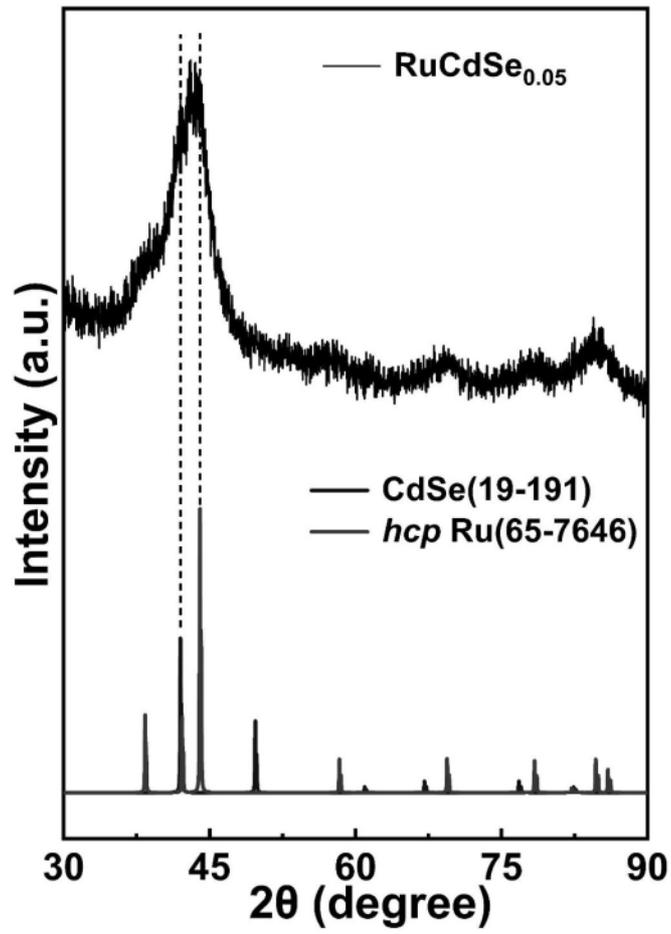


图3

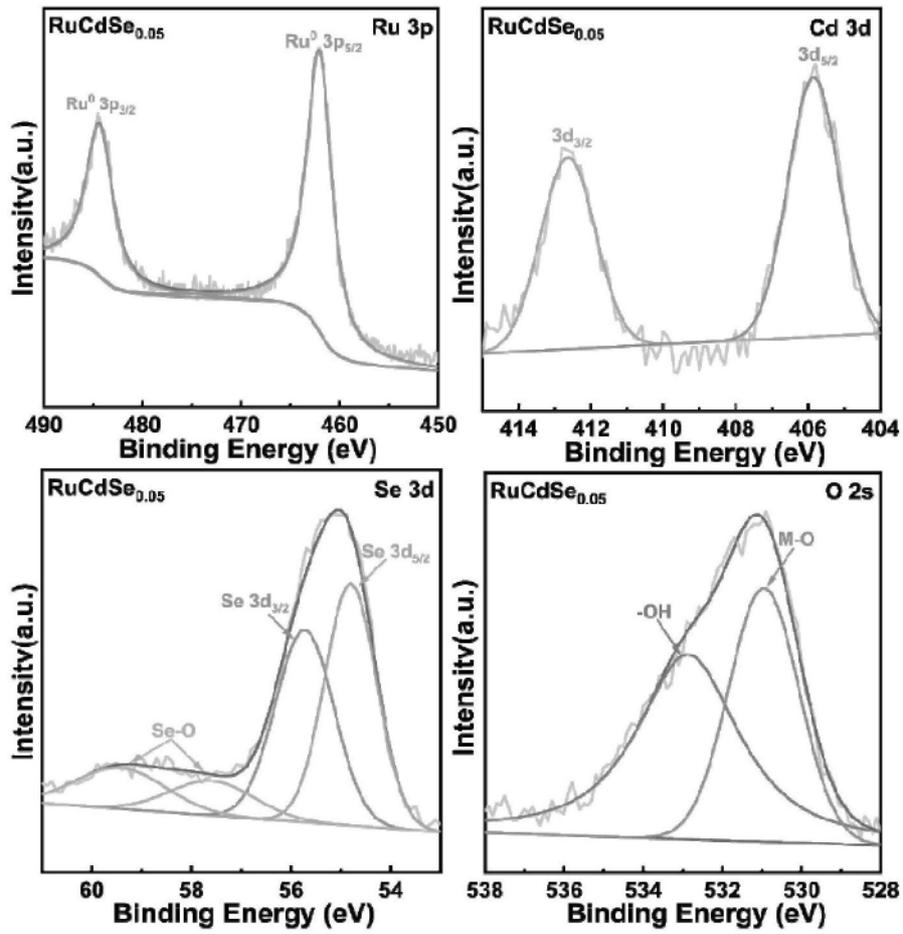


图4

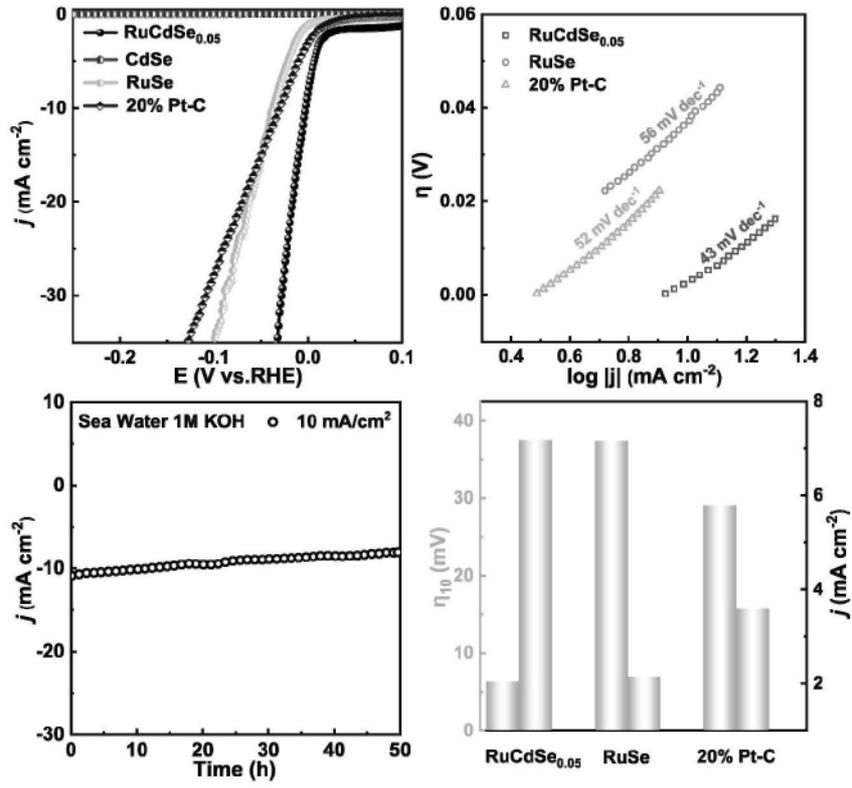


图5