



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111330619 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 202010171235.2

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.12

G25B 1/04 (2021.01)

G25B 11/091 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111330619 A

(56) 对比文件

CN 110420632 A, 2019.11.08

CN 110372872 A, 2019.10.25

(43) 申请公布日 2020.06.26

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

审查员 柳杨璐

(72) 发明人 孟歌 崔香枝 施剑林

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所

(普通合伙) 31261

代理人 郑优丽 熊子君

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

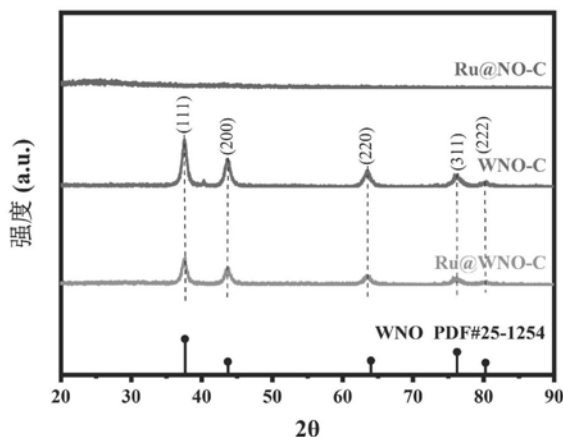
权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

一种用于广pH值高效析氢Ru/WNO催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于广pH值高效析氢Ru/WNO催化剂及其制备方法,该纳米催化剂包括:多孔WNO纳米片、和掺杂于所述多孔WNO纳米片中的Ru纳米粒子。本发明使Ru掺杂在多孔WNO纳米片中,在扩大比表面积的同时实现对WNO材料的电子结构调节,得到在全pH电解液中具有优异HER性能的Ru@WNO纳米催化材料。



1. 一种纳米催化剂的制备方法,其特征在于,所述纳米催化剂,包括:多孔WNO纳米片、和掺杂于所述多孔WNO纳米片中的Ru纳米粒子,且所述Ru纳米粒子的掺杂量为0.5~1wt%,所述制备方法包括以下步骤:

(a) 将含有钨源、氮源和造孔剂的溶液混合均匀后,分离出固体;

(b) 将步骤(a)所得固体在保护气氛下800~1000℃热处理1~3小时,得到多孔WNO纳米片材料;

(c) 将所得多孔WNO纳米片材料溶于水中,加入钌源,在70~90℃搅拌2~6小时后,分离出固体;

(d) 将步骤(c)所得固体在保护气氛下100~200℃热处理1~3小时,得到所述纳米催化剂;

所述氮源为2-甲基咪唑,所述造孔剂为硝酸锌。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述多孔WNO纳米片的长度为150~300 nm。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钨源为钨酸,所述钨源与所述氮源的摩尔比控制为1:0.1~1:1,所述氮源与所述造孔剂的摩尔比控制为 1:2~1:5。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,所述溶液的溶剂为甲醇。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,将所述溶液超声3~10分钟,并在室温下搅拌1~6小时以混合均匀。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钌源为氯化钌。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(c)中,钌源与多孔WNO纳米片材料的摩尔比为1:500~1:5000。

一种用于广pH值高效析氢Ru/WNO催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于广pH值的高效析氢Ru@WNO催化剂及其制备方法,属于无机纳米材料技术领域。

背景技术

[0002] 电解水制氢(HER)以其产物无污染的特点可实现高效制取纯净氢气,是未来绿色氢能开发的关键环节。相较于储量少、价格昂贵的商用Pt催化剂,WNO纳米材料($W_{0.62}O_{0.38}$)由于具有与Pt类似的d带电子态密度,是一种Pt基催化剂的有力替代品。然而现阶段,对WNO材料的HER性能研究表明钨对H的吸附能力过强,需对其进行结构和物相掺杂的巧妙设计,才能扩大其比表面积、改变其电子结构用以减弱氢吸附,得到与贵金属Pt催化剂相当催化活性的析氢材料。

[0003] 然而,在扩大材料比表面积的同时,通过选取合适元素及用量对WNO进行掺杂以巧妙调节其电子结构使H在WNO上的吸附、脱附能适中,来提高氢析出催化性能,对实验设计要求较高。且在制备、实验中掺杂于WNO中的元素会出现团聚等现象,严重影响制得材料的析氢性能及稳定性,因此对WNO纳米材料的形貌设计及物相掺杂具有一定难度,目前尚未报道过可以应用于全pH值的WNO纳米析氢电催化剂。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种可以应用于全pH值的WNO纳米析氢电催化剂及其制备方法。

[0005] 第一方面,本申请提供一种纳米催化剂,其包括:多孔WNO纳米片、和掺杂于所述多孔WNO纳米片中的Ru纳米粒子。

[0006] 根据上述发明,使Ru掺杂在多孔WNO纳米片中,在扩大比表面积的同时实现对WNO材料的电子结构调节,得到在全pH电解液中具有优异HER性能的Ru@WNO纳米催化材料。

[0007] 较佳地,所述多孔WNO纳米片的长度为150~300nm。

[0008] 较佳地,所述Ru纳米粒子的掺杂量为0.5~1wt.%。

[0009] 第二方面,本申请提供上述任一纳米催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (a) 将含有钨源、氮源和造孔剂的溶液混合均匀后,分离出固体;

[0011] (b) 将步骤(a)所得固体在保护气氛下800~1000℃热处理1~3h,得到多孔WNO纳米片材料;

[0012] (c) 将所得多孔WNO纳米片材料溶于水中,加入钌源,在70~90℃搅拌2~6h后,分离出固体;

[0013] (d) 将步骤(c)所得固体在保护气氛下100~200℃热处理1~3h,得到所述纳米催化剂。

[0014] 根据上述发明,通过“MOF(金属-有机框架材料)辅助合成”制得多孔疏松WNO纳米片,即通过氮源与造孔剂作用生成金属骨架,利用金属骨架进行WNO的制备,所得材料为均

匀的多孔状纳米片结构,材料的热处理在保护气氛(例如氩气气氛)下,利于控制无毒无害,然后在WNO纳米片前驱体水溶液中加入钌源,在一定温度下反应一段时间,得到在全pH下具有优异析氢性能的少量钌掺杂多孔WNO纳米片析氢催化剂,其可以在全pH范围内具有高效的电催化析氢活性,且在循环过程中催化性能会出现活化,从而使性能进一步升高且在后续测试中保持,这种现象在中性条件下尤为明显。而目前由于酸碱条件下均有自由移动的离子使得氢离子较易离解出来生成氢气,因此在无自由移动离子的中性条件下,有关水分子的离解的催化具有重要意义。

[0015] 一些实施方式中,在含有钨源的前驱体溶液中加入氮源和造孔剂,通过超声搅拌使其均匀混合,通过在特定气氛下热处理一定时间,使造孔剂挥发得到可暴露大量活性位点的疏松多孔WNO纳米片材料。而后在含WNO纳米片的水溶液中加入钌源,通过在一定温度下搅拌、热处理,使Ru掺杂在WNO纳米片中,在扩大比表面积的同时实现对WNO材料的电子结构调节,得到在全pH电解液中具有优异HER性能的Ru@WNO纳米催化材料。在该方法中,当钌源加入WNO水溶液时,Ru基离子被WNO纳米片原位捕获,通过搅拌和热处理使Ru纳米团簇原位掺杂于WNO纳米片中,形成超小Ru纳米粒子掺杂的WNO纳米片材料。该方法制备条件温和,易于操作。

[0016] 较佳地,所述钨源为钨酸,所述氮源为2-甲基咪唑,所述造孔剂为硝酸锌,所述钨源与所述氮源的摩尔比控制为1:0.1~1:1,所述氮源与所述造孔剂的摩尔比控制为1:2~1:5。

[0017] 较佳地,步骤(a)中,所述溶液的溶剂为甲醇。

[0018] 较佳地,步骤(a)中,将所述溶液超声3~10分钟,并在室温下搅拌1~6小时以混合均匀。

[0019] 较佳地,所述钌源为氯化钌。

[0020] 较佳地,步骤(c)中,钌源与多孔WNO纳米片材料的摩尔比为1:500~1:5000。

[0021] 第三方面,本申请提供上述任一纳米催化剂在全pH值的电解水产氢中的应用。

[0022] 本申请提供的Ru掺杂WNO纳米催化剂,因其W和Ru之间的电子作用,存在电子转移,降低H₂吸附能因而表现出在全pH中优异的HER催化活性和稳定性。尤其在中性和碱性条件下,由于强烈电子作用促进水解产生H⁺,极大的降低了水解势垒,在低Ru使用量的同时表现出优异的HER电催化活性和稳定性,大大降低催化剂成本,具有较高经济效益和实用价值。

[0023] 有益效果:

[0024] (1) 本申请利用“MOF热解法”在成功制备WNO纳米片的同时,制造了丰富的孔洞结构,暴露更多活性位点;

[0025] (2) 该方法制备的Ru@WNO纳米片中Ru用量少(0.5~1wt.%),具有极高的经济效益;

[0026] (3) 本申请得到的Ru@WNO纳米片中Ru与W之间存在强电子作用,在降低传统WNO材料强氢吸附能的同时,还降低了中性、碱性条件下的水解势垒,可以实现全pH电解液中的高效HER反应,且具有极高的稳定性。

附图说明

[0027] 图1为本申请实施例1制备的Ru@WNO纳米片材料和和对比例1制备的WNO纳米片及

对比例2制备的Ru-NC材料的XRD图。

[0028] 图2为本申请制备的Ru@WNO的SEM照片,其中a为实施例1,b为实施例2,c为实施例3,d为实施例4,e为实施例5,f为对比例1,g为对比例2,h为对比例3。

[0029] 图3为本申请制备的Ru@WNO的TEM照片,其中a(标尺200nm),c(标尺50nm)和d(标尺50nm)为实施例1中制备的Ru@WNO纳米片的TEM照片,b为选区电子衍射图。

[0030] 图4为本申请对比例制得材料的TEM照片,其中a和b为对比例1制备的WNO纳米片的TEM照片,c和d为对比例2制备的Ru-NC的TEM照片。

[0031] 图5为本申请实施例1中制备的Ru@WNO(在a、c中记为Ru@WNO-C,在b中记为RuW-NCO)和对比例1中制备的WNO(在a、c中记为WNO-C,在b中记为W-NCO),对比例2中制备的Ru-NC(在a、c中记为Ru@NO-C,在b中记为Ru-NCO)和对比例3中制备的RuW NPs在0.5M H₂SO₄(酸性),1M Na₂SO₄(中性)和1M KOH(碱性)中电解水产氢LSV(线性伏安扫描法)曲线,其中a为0.5M H₂SO₄电解液中氢气析出电催化曲线、b为1M Na₂SO₄电解液中氢气析出电催化曲线、c为1M KOH中氢气析出电催化曲线。

[0032] 图6为本申请实施例1中制备的Ru@WNO在0.5M H₂SO₄,1M Na₂SO₄和1M KOH中循环10000圈后的电解水产氢LSV曲线(表明稳定性),其中a为0.5M H₂SO₄电解液中氢气析出电催化曲线、b为1M Na₂SO₄电解液中氢气析出电催化曲线、c为1M KOH中氢气析出电催化曲线。

[0033] 图7为本申请实施例2、3、4、5中制备的Ru@WNO在0.5M H₂SO₄,1M Na₂SO₄和1M KOH中电解水产氢LSV曲线,其中a为0.5M H₂SO₄电解液中氢气析出电催化曲线、b为1M Na₂SO₄电解液中氢气析出电催化曲线、c为1M KOH中氢气析出电催化曲线。

具体实施方式

[0034] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0035] 为了克服现有WNO材料产氢效率低,比表面积小的缺点,以充分发挥WNO的活性位点,实现足以媲美Pt的HER性能,本申请提供了一种Ru@WNO纳米催化剂,其中,Ru纳米粒子掺杂在WNO纳米片中。

[0036] 所述Ru@WNO纳米催化剂形貌为均匀分散的纳米片状,表面疏松多孔。纳米片长可为约150~300nm,优选为150~250nm。纳米片厚度可为5~30nm。

[0037] Ru均匀掺杂在WNO中,以超小纳米粒子形式存在(例如其粒径为1nm以下),未形成团聚。这种超小的Ru纳米粒子掺杂可以更均匀的分布在WNO纳米片载体上,并与之相互作用从而促进催化反应快速高效发生。

[0038] Ru的掺杂量可为0.5~1wt.%。如果Ru的掺杂量过高,一方面在制备或后续催化过程中,大量负载的Ru颗粒会发生明显团聚或脱落,从而造成催化性能明显衰减;另一方面,Ru的价格相对昂贵,用量增加会导致成本增加,不利于实际生产应用。

[0039] 本公开的Ru@WNO纳米催化剂在酸性条件下电流密度为10mA/cm²时的HER电催化的过电位约为172~225mV,中性条件下过电位约为295~358mV,碱性条件下过电位约为16~69mV。本公开的Ru@WNO纳米催化剂在全pH中具有优异电解水产氢催化活性,并具有良好的HER电催化稳定性。

[0040] 本申请一些实施方式中,利用元素掺杂和“MOF热解”同时实现对WNO电子结构和形

貌的调控,获得微量Ru掺杂WNO的纳米催化材料。以下示例性地说明Ru@WNO纳米催化剂的制备方法。

[0041] 制备含有钨源、氮源和造孔剂的前驱体溶液。钨源可选自钨酸(H_2WO_4)、磷钨酸($12WO_3 \cdot H_3PO_4$)、偏钨酸铵($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$),其中优选钨酸,因为其成分简单,除H、O外无其他杂质元素。氮源可选自2-甲基咪唑($C_4H_6N_2$)、三聚氰胺($C_3H_6N_6$)、尿素(NH_2CONH_2)等,其中优选2-甲基咪唑,因为2-甲基咪唑可作为配体,与其他元素结合合成沸石咪唑骨架。造孔剂可选自硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、碳酸氢铵(NH_4HCO_3)等,其中优选硝酸锌,因为硝酸锌可提供金属离子,与2-甲基咪唑及金属盐共同作用形成沸石骨架,得到具有均匀形貌的材料。钨源与氮源的摩尔比可为1:0.1~1:1,在该摩尔比时可以生成均一的物相为WNO的纳米片材料。氮源和造孔剂的摩尔比可为1:2~1:5,在该摩尔比时造孔剂可与氮源配位生成稳定配体。前驱体溶液的溶剂可为甲醇、乙醇、去离子水等,其中优选甲醇,因为以甲醇为溶剂可有效提高材料的比表面积。钨源与溶剂的用量比可为:1~5mmol钨酸使用20~120mL溶剂。一个示例中,将钨酸溶于含有摩尔比为1:2~1:5的2-甲基咪唑和硝酸锌的20~120mL甲醇溶液中,得到前驱体溶液。

[0042] 将前驱体溶液混合均匀后分离出固体,得到钨前驱体材料。一个示例中,将前驱体溶液超声3~10min,然后在室温下进行搅拌(例如磁力搅拌)1~6h以混合均匀。分离出固体的方法可采用本领域公知的方法,例如离心等。分离出的固体可洗涤、干燥。干燥温度可为50~100°C。

[0043] 将钨前驱体材料进行热处理,得到多孔WNO($W_{0.62}(N_{0.62}O_{0.38})$)纳米片材料。热处理可以是在保护气氛(例如氩气)下于800~1000°C热处理1~3小时。如果热处理温度过低,则无法生成WNO材料;如果热处理温度过高,则纳米片尺寸增加,形貌不均匀。

[0044] 将多孔WNO纳米片材料与钌源溶于溶剂中,均匀搅拌,使Ru均匀负载在WNO纳米片上。钌源可选自氯化钌($RuCl_3 \cdot xH_2O$)、乙酰丙酮钌($Ru(acac)_3$)、金属钌颗粒(Ru),其中优选氯化钌,因为其溶于水,可配成一定量溶液从而精确调控加入量,同时成分简单,不会引入杂质元素。钌源与多孔WNO纳米片材料的摩尔比可为1:500~1:5000。在该摩尔比时,Ru可实现在多孔WNO纳米片上的均匀负载,既不团聚或脱落,也不零星分散。所述溶剂可为水等。多孔WNO纳米片材料与溶剂的用量比可为每克多孔WNO纳米片材料使用0.1~1L溶剂。均匀搅拌时,温度可控制在70~90°C,在该温度搅拌可以在不破坏WNO物相结构的同时实现Ru在WNO纳米片上的均匀负载。搅拌时间可为2~6h。

[0045] 然后,从上述溶液体系中分离出固体材料,将所得固体材料热处理,得到Ru@WNO纳米片材料。分离出固体材料的方法可采用本领域公知的方法,例如离心等。分离出的固体材料可洗涤、干燥。干燥温度可为50~100°C。热处理可以是在保护气氛(例如氩气)下100~200°C中热处理1~3h。如果热处理温度过低,则Ru纳米粒子无法稳定负载在WNO纳米片上;如果热处理温度过高,则易出现Ru纳米粒子的团聚,影响催化性能。

[0046] 作为一个Ru@WNO纳米片的制备方案,包括如下步骤:

[0047] (1) 在室温下,将1~5mmol钨酸加入含有2-甲基咪唑和硝酸锌的20~120mL甲醇溶液中,其中2-甲基咪唑与硝酸锌摩尔比控制在1:2~1:5;

[0048] (2) 将步骤(1)所得溶液超声3~10min,在室温下磁力搅拌1~6h,得均匀混合溶液;

[0049] (3) 将步骤(2)制备的混合液离心并用甲醇洗涤3~5次,于真空干燥箱中烘干;

[0050] (4) 将步骤(3)所得粉末于氩气气氛下800~1000℃热处理1~3h;

[0051] (5) 取一定量热处理后粉末溶于15~30mL去离子水中,加入50mg/L RuCl_3 溶液1~4mL;

[0052] (6) 将步骤(5)制备的混合液置于70~90℃水浴锅中搅拌2~6h,离心并用乙醇洗涤3~5次,于真空干燥箱中烘干;

[0053] (7) 将制得粉末于氩气气氛下100~200℃热处理1~3h,得Ru@WNO纳米片材料。

[0054] 按照以上工艺流程制备的微量Ru掺杂WNO纳米片材料的特点为:形貌为约200~300nm纳米片,Ru均匀掺杂在WNO中,并未形成团聚;且在全pH值中电解水产氢催化活性高,稳定性良好。

[0055] 本发明一些实施方式在含有钨源的前驱体溶液中加入氮源和造孔剂,通过超声及搅拌使其均匀混合,在特定气氛中热处理一定时间,使造孔剂挥发得到可暴露大量活性位点的疏松多孔WNO纳米片材料。而后在含WNO纳米片的水溶液中加入钌源,通过在一定温度下搅拌、热处理使Ru均匀掺杂在WNO纳米片中,在扩大比表面的同时实现对WNO材料的电子结构调节,得到在全pH(酸性、中性和碱性)电解液中具有优异HER性能的Ru@WNO纳米催化材料。

[0056] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0057] 电催化活性测试方法:三电极法(使用上海辰华CHI 760E电化学工作站)。作为性能对照用的Pt/C催化剂购于上海HEPHAS能源公司。

[0058] 实施例1

[0059] 室温下,将0.9466g钨酸溶于含有1.1408g硝酸锌和1.2424g 2-甲基咪唑的105mL甲醇溶液中,超声五分钟于室温下搅拌4h,得均匀混合溶液。将所得溶液离心并用甲醇洗涤5次,于真空干燥箱中70℃烘干12h,而后将所得粉末放入管式炉中在氩气气氛下900℃热处理3h,得WNO纳米片前驱体。取制得的100mg WNO纳米片前驱体溶于26mL去离子水中,加入50mg/L $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 2mL,于70℃水浴锅中搅拌6h,使Ru均匀负载在WNO纳米片上。而后离心并用乙醇洗涤5次,于真空干燥箱中70℃干燥12h,并置于氩气气氛下125℃热处理1h,得Ru@WNO纳米片材料。

[0060] 所制备的材料主相为WNO材料,如图1的XRD图谱(Ru@WNO-C)所示,形貌为纳米片结构,如SEM照片(图2中a)和TEM照片(图3)所示,并且选区电子衍射(图3中b)表现为WNO的特征衍射。其在酸性条件下电流密度为10mA/cm²时的HER电催化的过电位为172mV(如图5a中的Ru@WNO-C的LSV曲线所示),中性条件下过电位为358mV(如图5b中的Ru@WNO-C的LSV曲线所示),碱性条件下过电位为16mV(如图5c中的Ru@WNO-C的LSV曲线所示)。并且,循环10000圈之后,其在酸性、中性和碱性条件下HER电催化的过电位没有明显降低,反而在1000圈之后性能略有抬升(如图6所示),说明该Ru@WNO纳米片电催化材料不仅具有良好的HER电催化活性,还具有良好的电催化稳定性。

[0061] 实施例2

[0062] 按照实施例1中工艺流程所述,在室温下,取0.5680g钨酸溶于含有0.6845g硝酸锌和0.7454g 2-甲基咪唑的63mL甲醇溶液中,其他操作条件同实施例1,获得具有片状结构的Ru@WNO电催化纳米材料,形貌为纳米片结构,如图2中的b所示。其在酸性条件下电流密度为10mA/cm²时的HER电催化的过电位为220mV,中性条件下过电位为315mV,碱性条件下过电位为60mV(如图7中LSV所示)。并且,循环10000圈之后,其在酸性、中性和碱性条件下HER电催化的过电位没有明显降低,反而在1000圈之后性能略有抬升。

[0063] 实施例3

[0064] 按照工艺流程所述(同实施例1),在室温下,取0.4544g钨酸溶于含有0.5483g硝酸锌和0.5963g 2-甲基咪唑的50mL甲醇溶液中,其他操作条件同实施例1,获得的Ru@WNO纳米材料呈现纳米片状结构,如图2的c中SEM照片所示。其在酸性条件下电流密度为10mA/cm²时的HER电催化的过电位为205mV,中性条件下过电位为295mV,碱性条件下过电位为66mV(如图7中LSV所示)。并且,循环10000圈之后,其在酸性、中性和碱性条件下HER电催化的过电位没有明显降低,反而在1000圈之后性能略有抬升。

[0065] 实施例4

[0066] 按照工艺流程所述(同实施例1),与实施例1的不同之处在于第一次热处理的温度为800℃,获得的Ru@WNO纳米材料呈现片状结构,如图2的d中SEM图片所示。其在酸性条件下电流密度为10mA/cm²时的HER电催化的过电位为225mV,中性条件下过电位为300mV,碱性条件下过电位为69mV(如图7中LSV所示)。并且,循环10000圈之后,其在酸性、中性和碱性条件下HER电催化的过电位没有明显降低,反而在1000圈之后性能略有抬升。

[0067] 实施例5

[0068] 按照工艺流程所述(同实施例1),与实施例1的不同之处在于第二次热处理的温度为200℃,获得的Ru@WNO纳米材料呈现松散纳米粒子组装而成的纳米片结构,如图2的e中SEM图片所示。其在酸性条件下电流密度为10mA/cm²时的HER电催化的过电位为223mV,中性条件下过电位为310mV,碱性条件下过电位为53mV(如图7中LSV所示)。并且,循环10000圈之后,其在酸性、中性和碱性条件下HER电催化的过电位没有明显降低,反而在1000圈之后性能略有抬升。

[0069] 对比例1

[0070] 按照工艺流程所述(同实施例1),不添加钨源,其他操作同实施例1,所制备的材料为WNO纳米片材料,如图1中的XRD图谱(WNO-C)所示,形貌如SEM照片(图2中的f)和TEM照片(图4中的a,b)所示,其HER电催化活性较实施例1中制备的Ru@WNO差得多,如图5中的WNO-C及W-NCO的LSV曲线所示。

[0071] 对比例2

[0072] 按照工艺流程所述(同实施例1),不添加钨源,其他操作同实施例1,所制备的材料为Ru-NC正十二面体纳米材料,如图1中的XRD图谱(Ru@NO-C)所示,形貌如SEM照片(图2中的g)和TEM照片(图4中的c,d)所示,其HER电催化活性较实施例1中制备的Ru@WNO差得多,如图5中的Ru@NO-C及Ru-NCO的LSV曲线所示。

[0073] 对比例3

[0074] 按照工艺流程所述(同实施例1),不添加造孔剂,其他操作同实施例1,所制备的材

料为多棱柱状结构,如图2中的h所示。其电催化活性较实施例1中Ru@WNO差得多,如图5中的RuW NPs的LSV曲线所示。

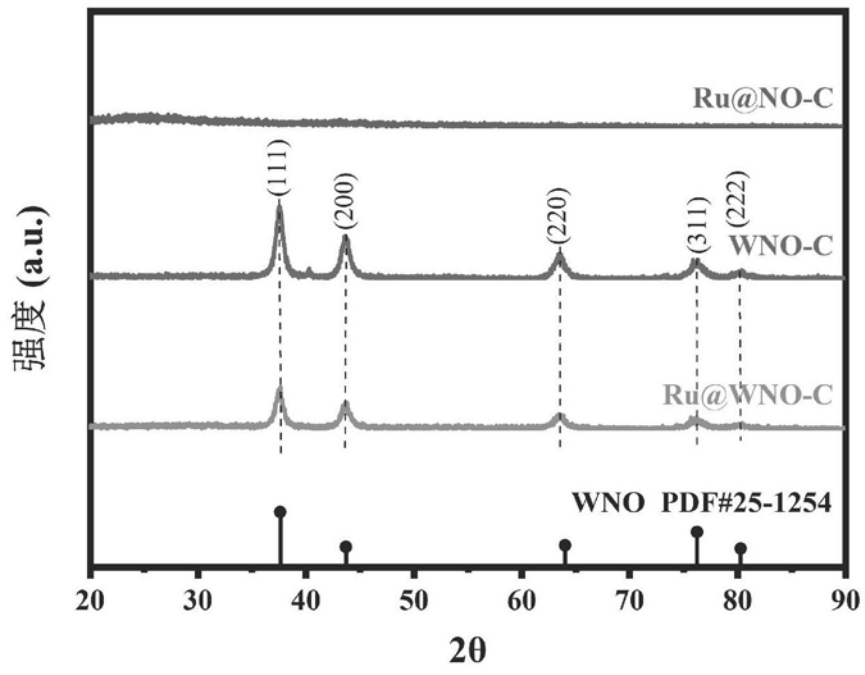


图 1

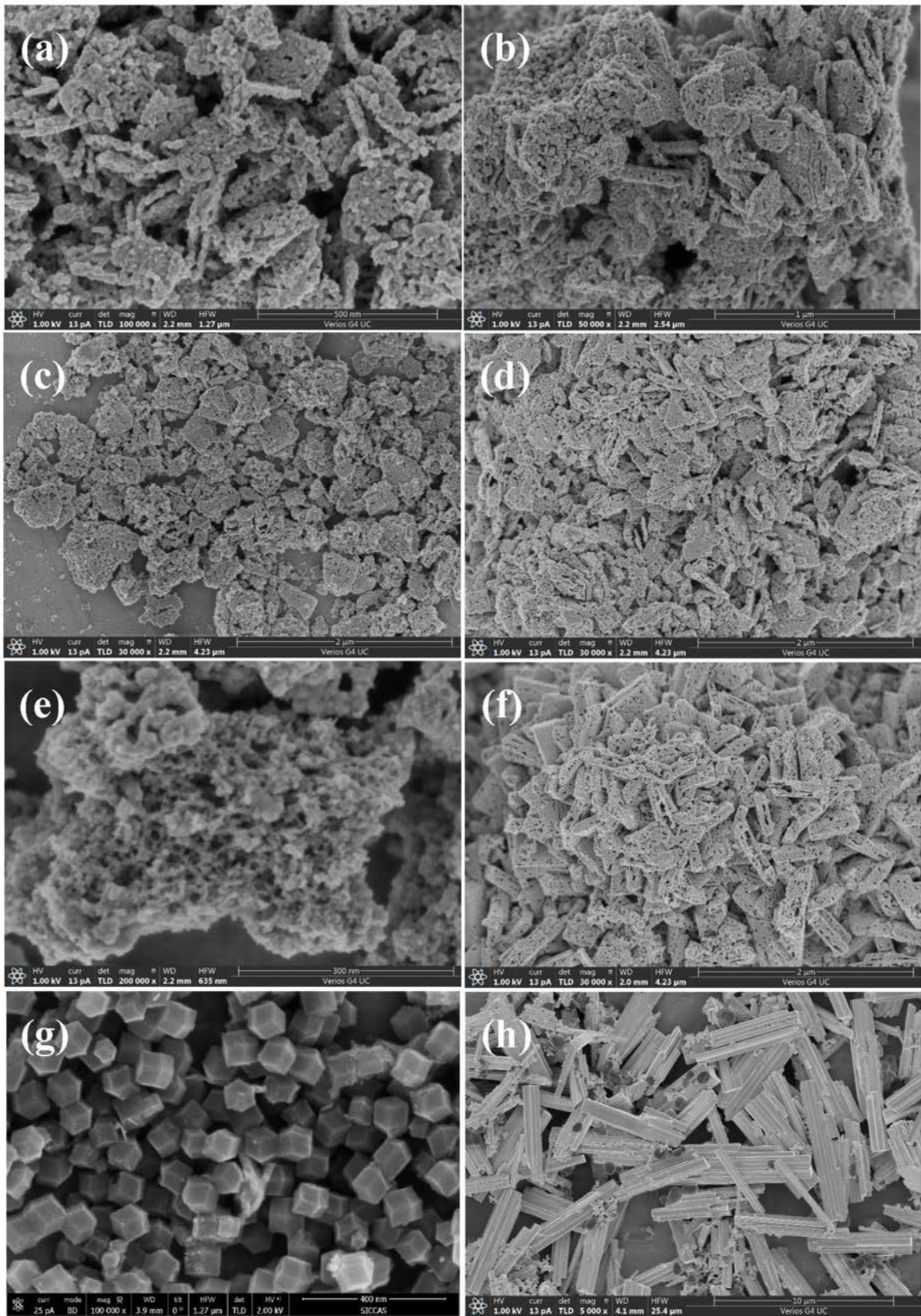


图 2

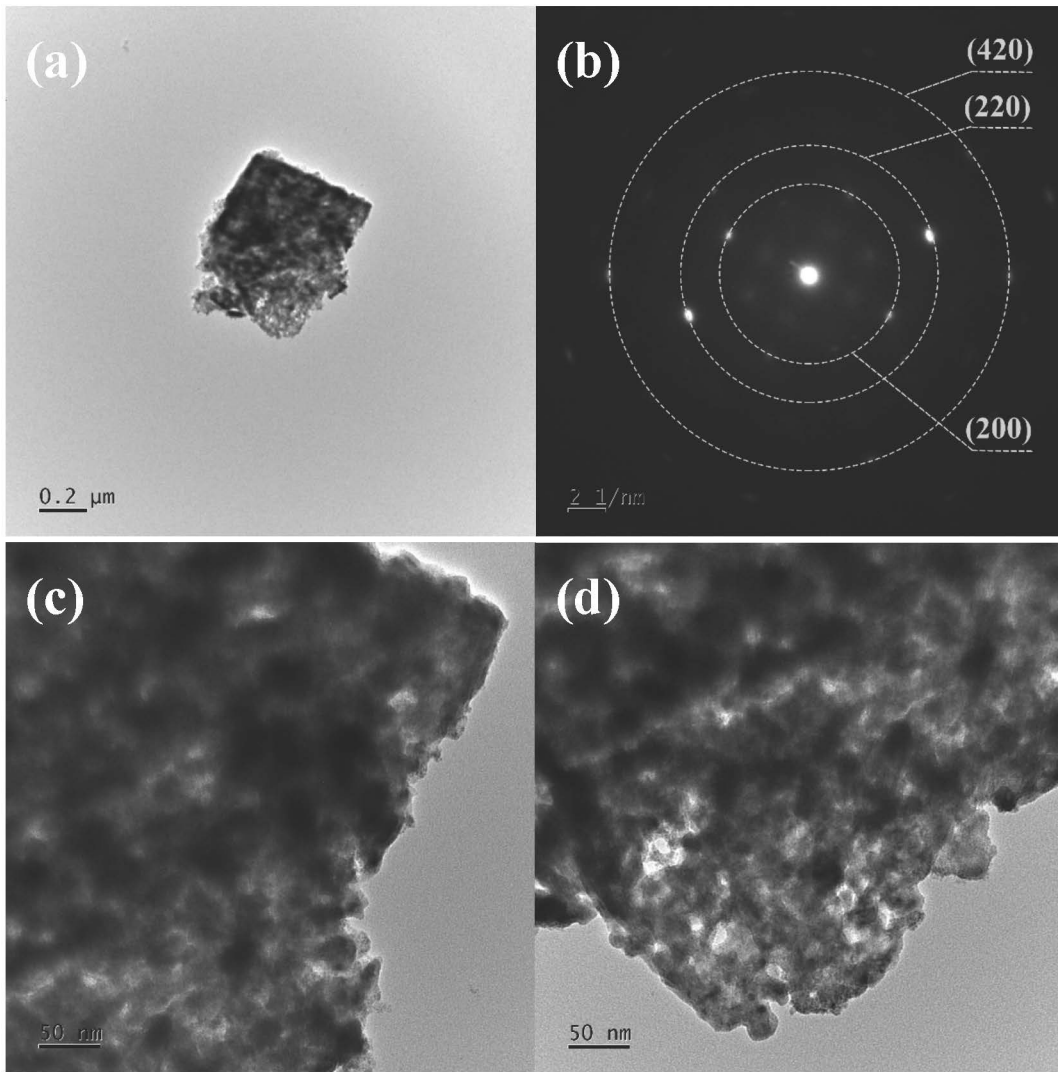


图 3

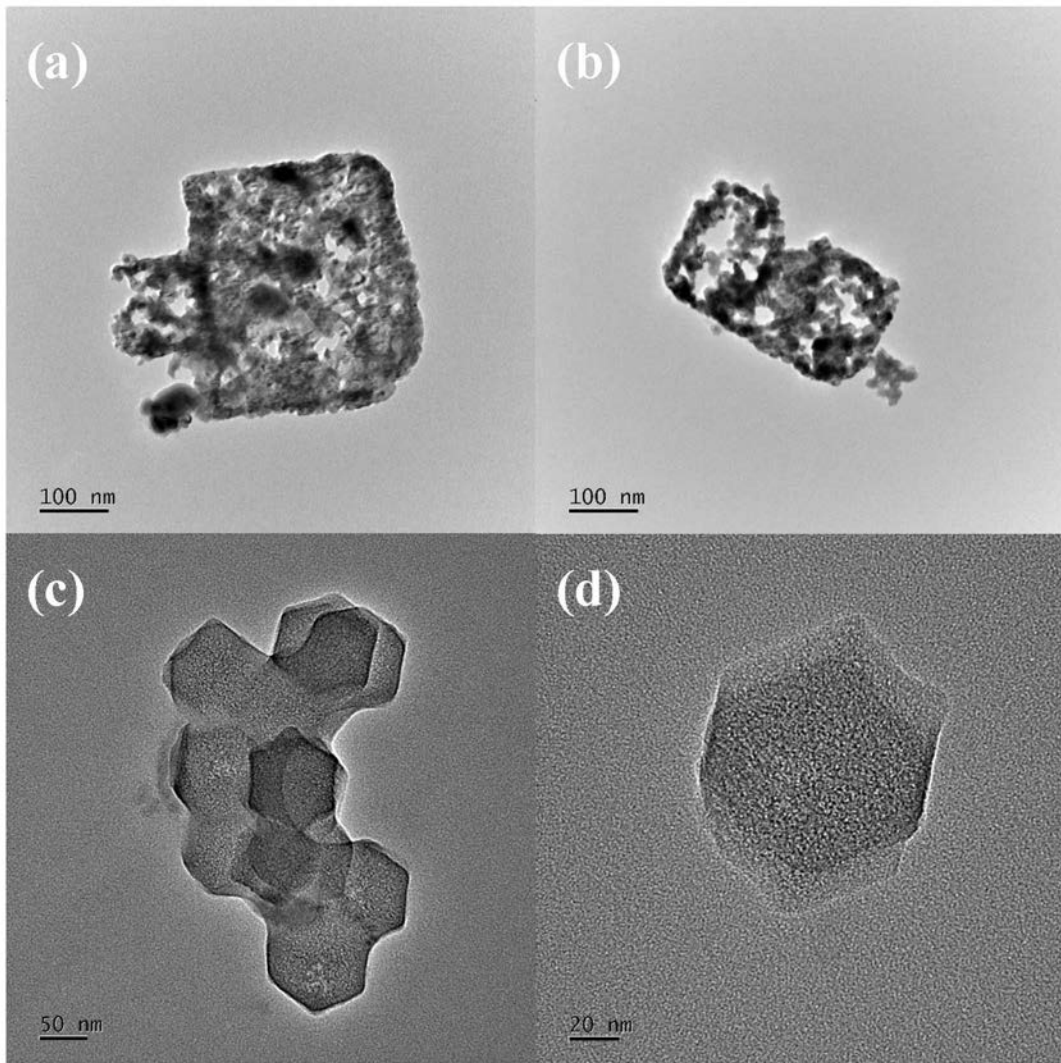


图 4

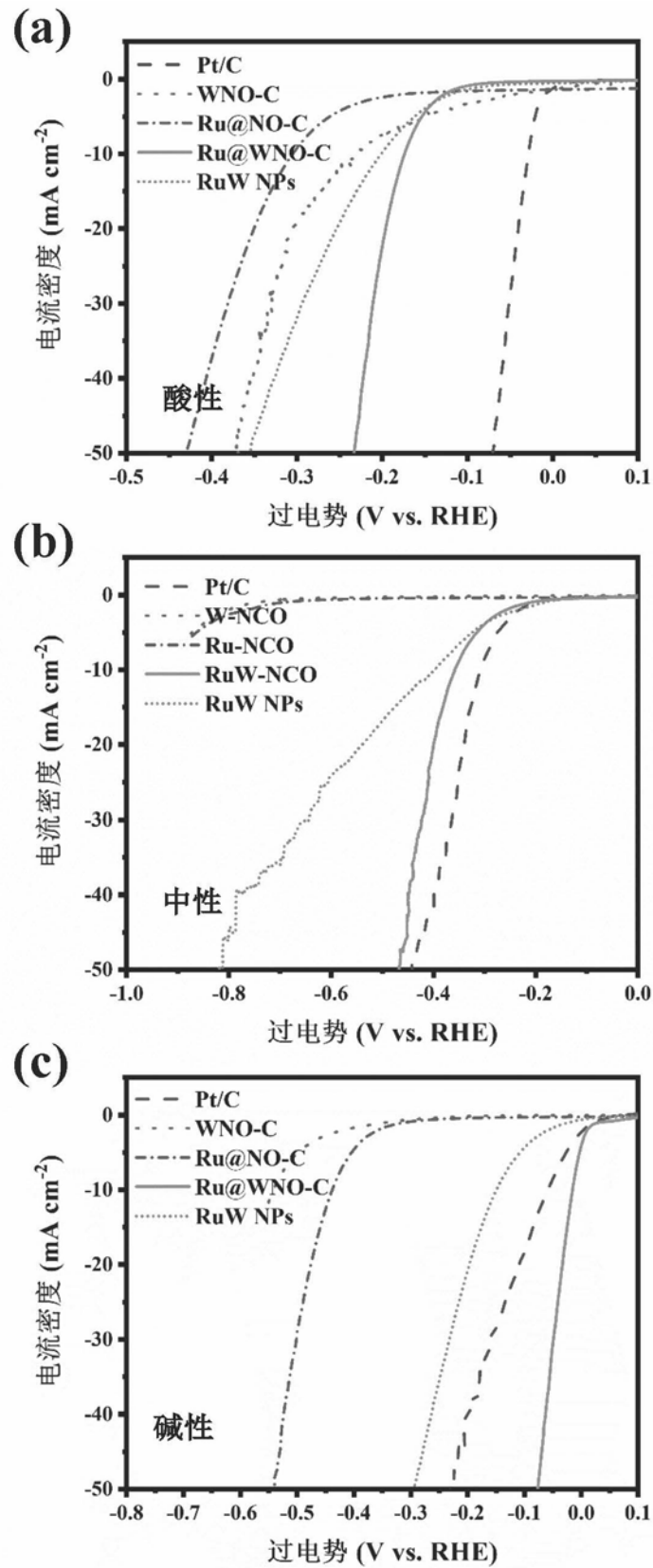


图 5

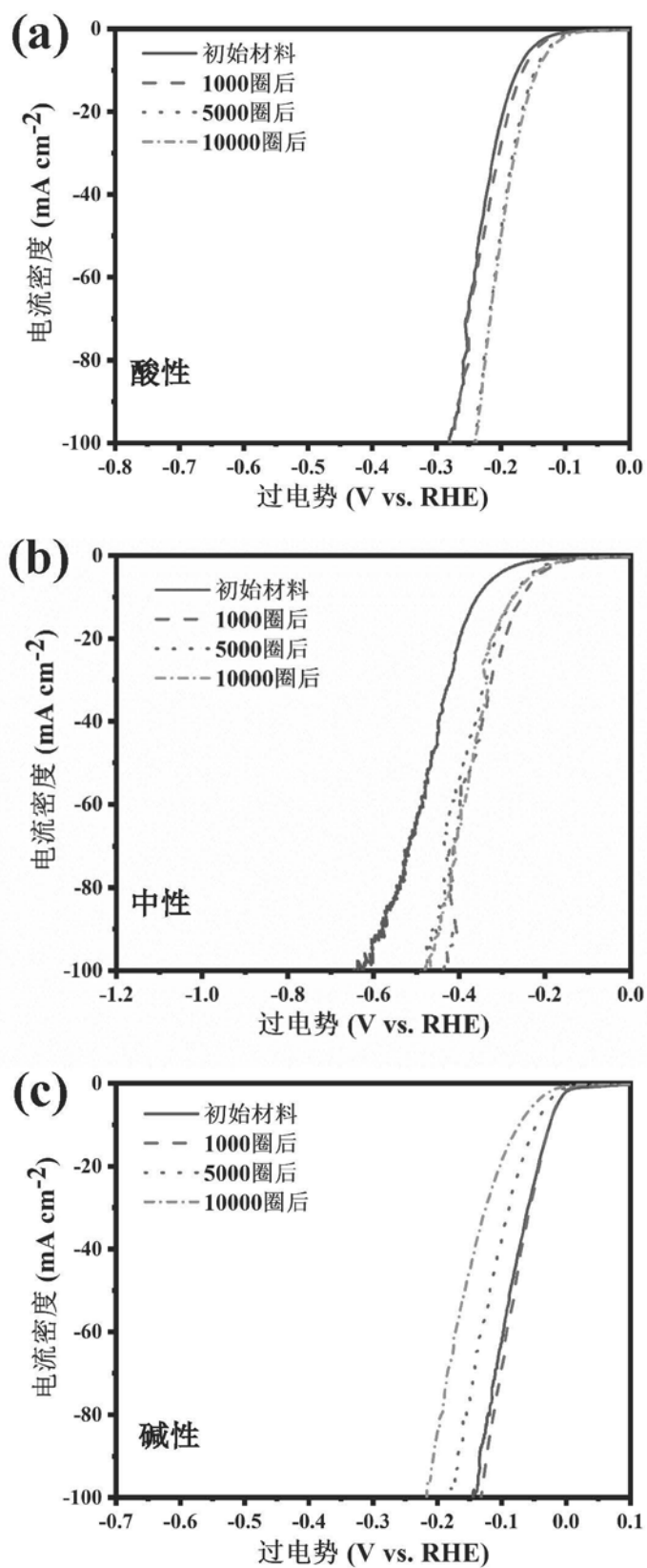


图 6

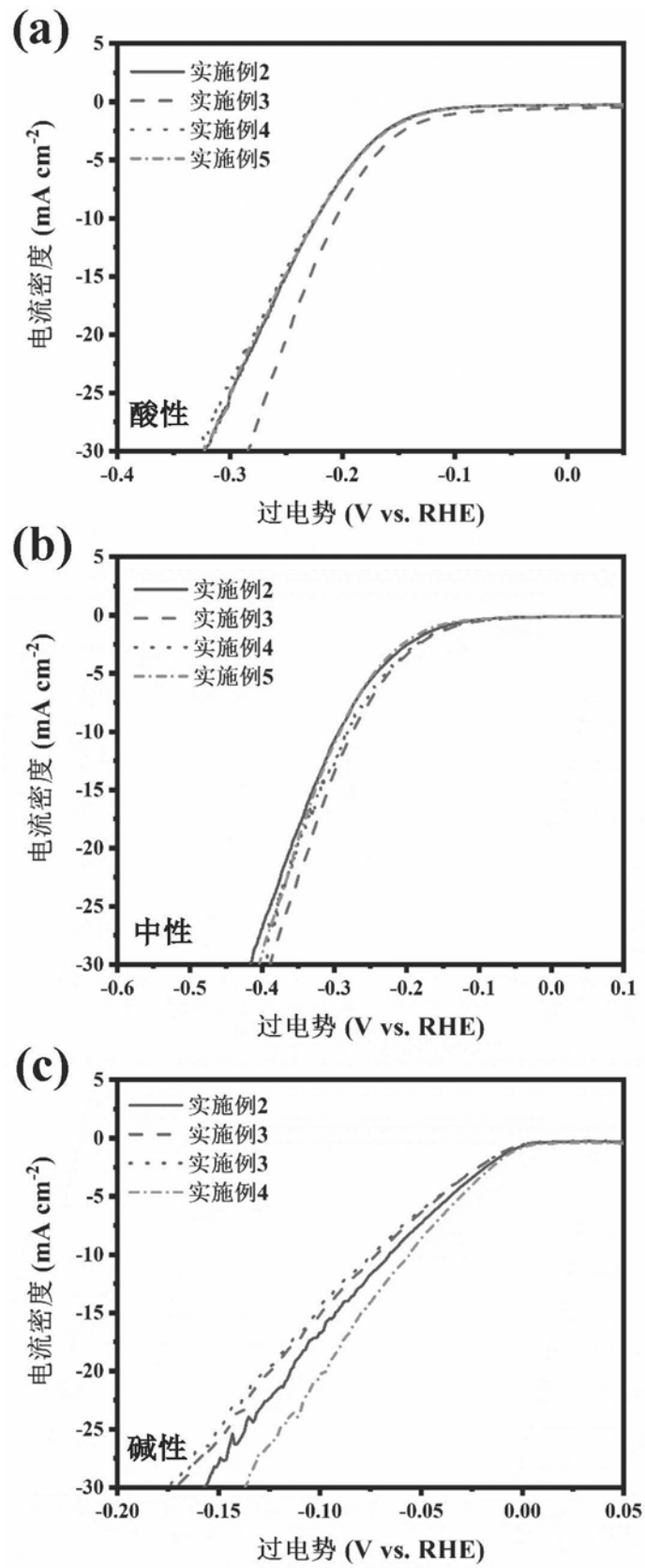


图 7