



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114182292 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(21) 申请号 202111595373.4

(22) 申请日 2021.12.23

(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 朱兵 杨骞楠 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.

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

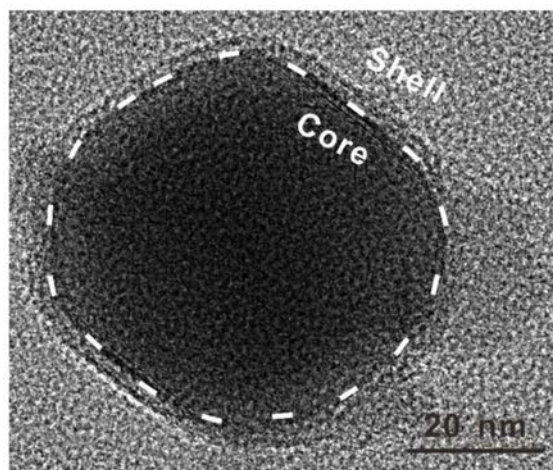
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料、制备方法及其应用,属于纳米材料制备领域。本发明制备方法简单,组分比例可控,成本低廉,且材料原位生长,结合紧密,不易脱落,无需粘结剂,在提高催化剂的导电性的同时,也很大程度上提升了材料的稳定性。由于硒化物作为核层,能够极大的提高电极的导电性,同时对其表面的电化学原位转化,在保护核层稳定的同时,也能大大提高电极在碱性条件下析氧反应的稳定性,此外,壳层的无定型氢氧化物具有大量的缺陷与活性位点,在很大的程度上提高了材料的催化活性。



1. 包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 基于化学气相沉积法,在惰性气体的保护下,利用硒粉升华而成的硒蒸气对镍铁钒三金属水滑石材料进行硒化,得到铁钒共掺杂二硒化镍材料;

(2) 利用电化学法原位阳极氧化铁钒共掺杂二硒化镍材料的表面,得到包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)的具体操作为:

将质量比为5:1的硒粉和镍铁钒三金属水滑石材料混合后置于管式炉中,以升温至400~500°C,保温1~5小时,降温至室温,得到铁钒共掺杂二硒化镍材料。

3. 根据权利要求2所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,升温 and 降温速率均为1~10°C/min。

4. 根据权利要求1所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)的具体操作为:

将包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料负载在碳纸上;

采用标准三电极体系,以所述碳纸为工作电极,铂片电极为对电极,氧化汞电极为参比电极,电解液为碱性电解液;

使用循环伏安模式进行扫描,扫描电位范围为0.2~0.8V相对于氧化汞电极,扫速为1~10mV·s<sup>-1</sup>,进行2~10次循环,得到包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

5. 根据权利要求4所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,电解液为1.0M KOH。

6. 根据权利要求1所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的镍铁钒三金属水滑石材料的制备方法为:

配制含30mM NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、10mM FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、5mM VCl<sub>3</sub>和225mM尿素的水溶液,作为前驱体溶液,在100~180°C下水热反应4~12小时制得镍铁钒三金属水滑石材料。

7. 一种包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料,其特征在于,根据权利要求1-6任一项所述的制备方法制备得到。

8. 根据权利要求7所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的应用,其特征在于,在碱性水溶液中进行电催化析氧反应。

## 包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料、 制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备领域,尤其是包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料、制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 随着人口的增长和全球发展的需要,全世界的能源需求仍然在继续迅速增加。尤其是对化石燃料的依赖,将导致其迅速的枯竭,同时伴随的是有毒有害物质对环境的破坏以及温室效应引起的全球变暖问题等。所以当今世界迫切需要开发可再生资源和清洁能源作为传统化石燃料的替代品,以解决当前能源需求的增长和环境污染问题,达到绿色化学和可持续性发展。氢气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。氢气具有许多潜在的用途,它是一种有潜力的能源载体,可以整合不同的基础设施系统,以提高经济效率、可靠性、灵活性且能够做到环境保护。这些用途中,任何一种都将有助于减少电力和交通方面的碳排放。水电解或电化学水分解产生氢和氧被认为是一种清洁、高效和可持续的替代化石燃料的策略。

[0003] 但是在电解水制氢的过程中,阳极发生析氧反应为四电子反应,相对于二电子的析氢反应需要更多能量,大大限制了制氢过程。而因此迫切需要寻找一种高效稳定的析氧催化剂,以满足制氢需求。目前工业上电解水制氢的析氧反应催化剂是钌、铱等贵金属及其氧化物,但是由于贵金属的稀缺以及低稳定性,急需一种廉价高效且稳定的催化剂来代替贵金属催化剂。

[0004] 目前,在各类新型催化剂中,金属硒化物由于其高金属性和高本征活性而备受关注,同时,相比单金属硒化物,多金属掺杂后硒化物由于独特的电子结构,大大提高了硒化物的导电性,同时多金属的协同调控更加有利于其在电化学催化上的催化活性,但是硒化物也有不足之后,在析氧反应过程中,极易失电子而发生氧化反应。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料、制备方法及其应用。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 基于化学气相沉积法,在惰性气体的保护下,利用硒粉升华而成的硒蒸气对镍铁钒三金属水滑石材料进行硒化,得到铁钒共掺杂二硒化镍材料;

[0009] (2) 利用电化学法原位阳极氧化铁钒共掺杂二硒化镍材料的表面,得到包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

[0010] 进一步的,步骤(1)的具体操作为:

[0011] 将质量比为5:1的硒粉和镍铁钒三金属水滑石材料混合后置于管式炉中,以升温至400~500℃,保温1~5小时,降温至室温,得到铁钒共掺杂二硒化镍材料。

[0012] 3、根据权利要求2所述的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,其特征在于,升温和降温速率均为1~10℃/min。

[0013] 进一步的,步骤(2)的具体操作为:

[0014] 将包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料负载在碳纸上;

[0015] 采用标准三电极体系,以所述碳纸为工作电极,铂片电极为对电极,氧化汞电极为参比电极,电解液为碱性电解液;

[0016] 使用循环伏安模式进行扫描,扫描电位范围为0.2~0.8V相对于氧化汞电极,扫速为1~10mV·s<sup>-1</sup>,进行2~10次循环,得到包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

[0017] 进一步的,电解液为1.0M KOH。

[0018] 进一步的,步骤(1)中的镍铁钒三金属水滑石材料的制备方法为:

[0019] 配制含30mM NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、10mM FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、5mM VCl<sub>3</sub>和225mM尿素的水溶液,作为前驱体溶液,在100~180℃下水热反应4~12小时制得镍铁钒三金属水滑石材料。

[0020] 一种包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料,根据本发明的制备方法制备得到。

[0021] 本发明的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的应用,在碱性水溶液中进行电催化析氧反应。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0023] 本发明的包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备方法,制备方法简单,组分比例可控,成本低廉,材料原位生长,结合紧密,不易脱落,无需粘结剂,在提高催化剂的导电性的同时,也很大程度上提升了材料的稳定性。本发明利用硒蒸气与氢氧化物的化学气相法合成核层硒化物,再通过电化学原位阳极氧化操作,最终实现包覆过渡金属氢氧化物的掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备。

[0024] 本发明包覆有镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料,能够实现碱性条件下的电催化析氧反应。由于硒化物作为核层,能够极大的提高电极的导电性,同时对其表面的原位转化,在保护核层稳定的同时,也能大大提高电极在碱性条件下的析氧反应的稳定性,此外,壳层的无定型氢氧化物具有大量的缺陷与活性位点,在很大的程度上提高了材料的催化活性。

## 附图说明

[0025] 图1是实施例1制得的生长在碳纸上的铁钒共掺杂二硒化镍的X射线衍射(XRD)图;

[0026] 图2是实施例1制得的生长在碳纸上的铁钒共掺杂二硒化镍的X射线光电子能谱(XPS)图;

[0027] 图3是包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料XPS图;

[0028] 图4是实施例1制得的包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的透射电子显微镜(TEM)图;

[0029] 图5是实施例1制得的包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的

电化学线性伏安曲线图。

### 具体实施方式

[0030] 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围。

[0031] 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，意图在于覆盖不排他的包含，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。

[0032] 本发明将硒化物材料表面包覆一层稳定同时能够提高电催化性能的氢氧化物材料，形成一种核壳结构，在促进析氧反应的同时，提高改电极的稳定性。相比于硒化物来说，该材料的具有优异的稳定性；相比于氢氧化物来说，该材料的导电性也有大大提高。

[0033] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述：

[0034] 实施例1

[0035] (1) 镍铁钒三金属水滑石的制备

[0036] 配制含30mM  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5mM  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、10mM  $\text{VCl}_3$ 和225mM尿素的20mL水溶液，充分溶解制得前驱体溶液，在120℃下水热反应6小时制得镍铁钒三金属水滑石材料。

[0037] (2) 铁钒共掺杂二硒化镍的制备

[0038] 将100mg硒粉和20mg镍铁钒三金属水滑石材料的混合物置于管式炉中，以5℃/min的升温速率升温至450℃，在450℃下恒温3小时，然后再以5℃/min的速率降温至室温，得到铁钒共掺杂二硒化镍材料。

[0039] (3) 包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备

[0040] 使用的电化学仪器型号为CHI760E电化学工作站(上海辰华仪器公司)，采用标准三电极体系，工作电极为负载硒化物的碳纸，参比电极为氧化汞电极，对电极为铂片电极，电解液为1.0M KOH。使用循环伏安模式进行电化学实验，扫描电位为0.2~0.8V(相对于氧化汞电极)，扫速为 $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，进行3次循环后得到包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

[0041] 参见图1，图1是实施例1制得的生长在碳纸上的铁钒共掺杂二硒化镍的X射线衍射(XRD)图，从图中可以看出，Fe、V共掺杂后的 $\text{NiSe}_2$ 与 $\text{NiSe}_2$ 的晶型一致，没有多余峰的出现，证明过渡金属掺杂后，材料是 $\text{NiSe}_2$ 主体相，其中Fe、V过渡金属的掺入并未改变其晶型。

[0042] 参见图2，图2是实施例1制得的生长在碳纸上的铁钒共掺杂二硒化镍的X射线光电子能谱(XPS)图，从图中可以看出，Ni、Fe、V和Se的存在，并且能够说明Fe、V已经成功掺入材料中。

[0043] 参见图3,图3是包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料XPS图。从图中可以看出,Ni、Fe和氧的存在。V,Se的峰消失,证明在原位转化过程中,表面被原位氧化成镍铁氢氧化物。

[0044] 参见图4,图4是实施例1制得的包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的透射电子显微镜(TEM)图,可以看出材料呈纳米颗粒状,并且有清晰的核壳结构,能看出核壳的界面。

[0045] 参见图5,图5是实施例1制得的包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米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,其中工作电极的工作面积为 $1 \times 1\text{cm}^2$ ,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。

[0046] 实施例2:

[0047] (1) 镍铁钒三金属水滑石的制备

[0048] 配制含 $30\text{mM NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $10\text{mM FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $5\text{mM VCl}_3$ 和 $225\text{mM}$ 尿素的 $20\text{mL}$ 水溶液,充分溶解制得前驱体溶液,在 $100^\circ\text{C}$ 下水热反应4小时制得镍铁钒三金属水滑石材料。

[0049] (2) 铁钒共掺杂二硒化镍的制备

[0050] 将 $100\text{mg}$ 硒粉与 $20\text{mg}$ 镍铁钒三金属水滑石材料混合后置于管式炉中,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $400^\circ\text{C}$ ,在 $400^\circ\text{C}$ 下恒温1小时,然后再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至室温,得到铁钒共掺杂二硒化镍材料。

[0051] (3) 包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备

[0052] 使用的电化学仪器型号为CHI760E电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用标准三电极体系,工作电极为负载硒化物的碳纸,参比电极为氧化汞电极,对电极为铂片电极,电解液为 $1.0\text{M KOH}$ 。使用循环伏安模式进行电化学实验,扫描电位为 $0.2 \sim 0.8\text{V}$ (相对于氧化汞电极),扫速为 $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,进行2次循环后得到包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

[0053] 实施例3

[0054] (1) 镍铁钒三金属水滑石的制备

[0055] 配制含 $30\text{mM NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $7.5\text{mM FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $7.5\text{mM VCl}_3$ 和 $225\text{mM}$ 尿素的 $20\text{mL}$ 水溶液,充分溶解制得前驱体溶液,在 $180^\circ\text{C}$ 下水热反应12小时制得镍铁钒三金属水滑石材料。

[0056] (2) 铁钒共掺杂二硒化镍的制备

[0057] 将 $100\text{mg}$ 硒粉与 $20\text{mg}$ 镍铁钒三金属水滑石混合后置于管式炉中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $500^\circ\text{C}$ ,在 $500^\circ\text{C}$ 下恒温5小时,然后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至室温,得到铁钒共掺杂二硒化镍材料。

[0058] (3) 包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备

[0059] 使用的电化学仪器型号为CHI760E电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用标准三电极体系,工作电极为负载硒化物的碳纸,参比电极为氧化汞电极,对电极为铂片电极,电解液为 $1.0\text{M KOH}$ 。使用循环伏安模式进行电化学实验,扫描电位范围为 $0.2 \sim 0.8\text{V}$ (相对于氧化汞电极),扫速为 $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,进行10次循环后得到包覆镍铁氢氧化物的铁钒共掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

[0060] 实施例4

[0061] (1) 镍铁水滑石的制备

[0062] 配制含30mM  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10mM  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和200mM尿素的20mL水溶液,充分溶解制得前驱体溶液,在140℃下水热反应8小时制得镍铁水滑石材料。

[0063] (2) 铁掺杂二硒化镍的制备

[0064] 将100mg硒粉与20mg镍铁水滑石的混合物置于管式炉中,以8℃/min的升温速率升温至450℃,在450℃下恒温2小时,然后再以8℃/min的速率降温至室温,得到铁掺杂二硒化镍材料。

[0065] (3) 包覆镍铁氢氧化物的铁掺杂二硒化镍核壳纳米材料的制备

[0066] 使用的电化学仪器型号为CHI760E电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用标准三电极体系,工作电极为负载硒化物的碳纸,参比电极为氧化汞电极,对电极为铂片电极,电解液为1.0M KOH。使用循环伏安模式进行电化学实验,扫描电位为0.2~0.8V(相对于氧化汞电极),扫速为 $8\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,进行8次循环后得到包覆镍铁氢氧化物的铁掺杂二硒化镍核壳纳米材料。

[0067] 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。

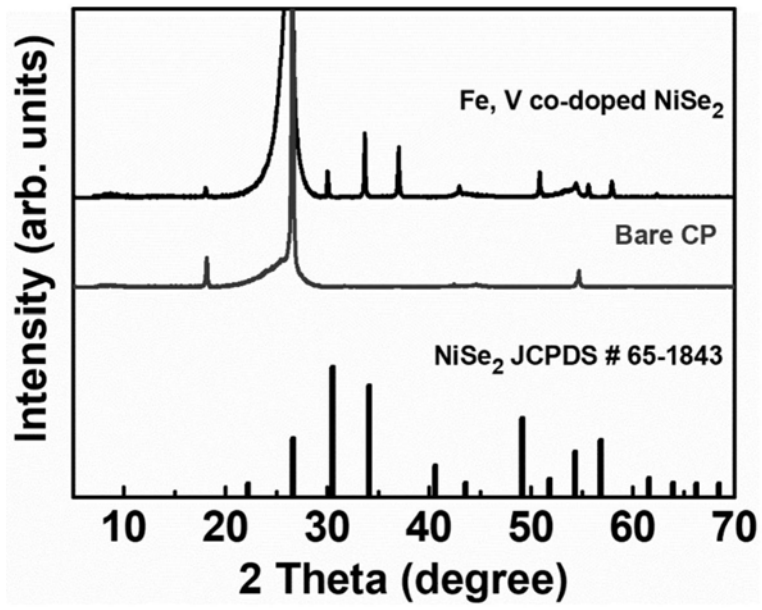


图1

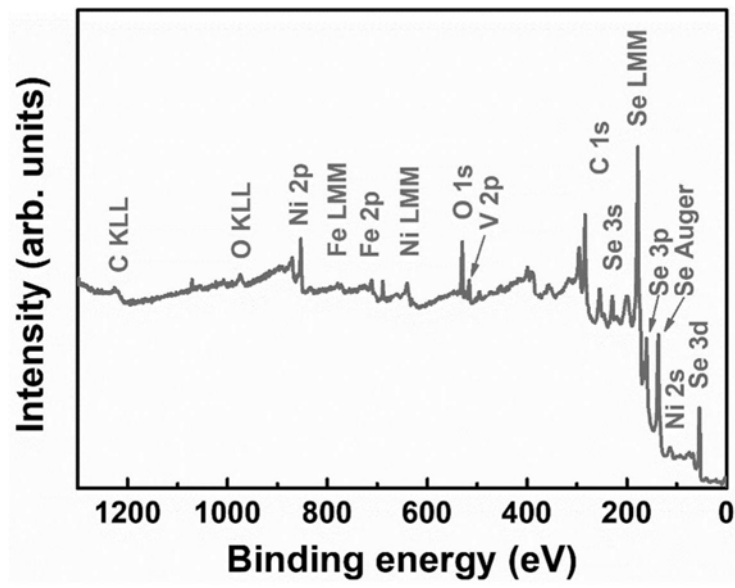


图2



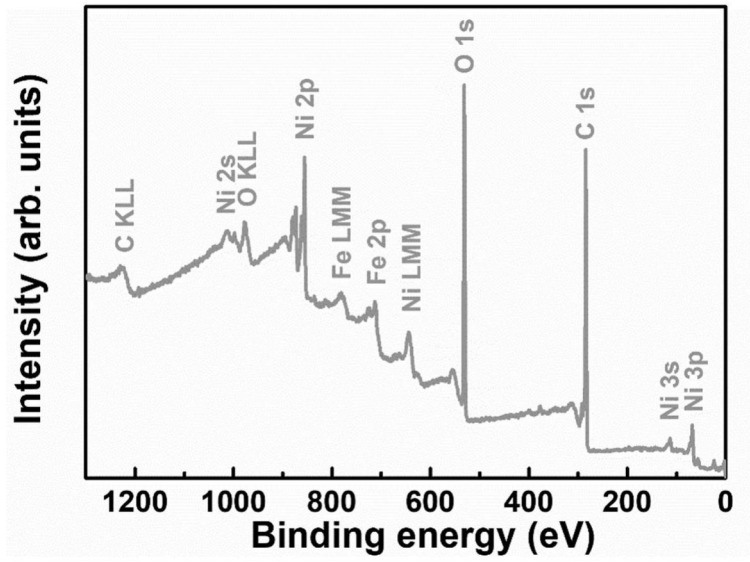


图3

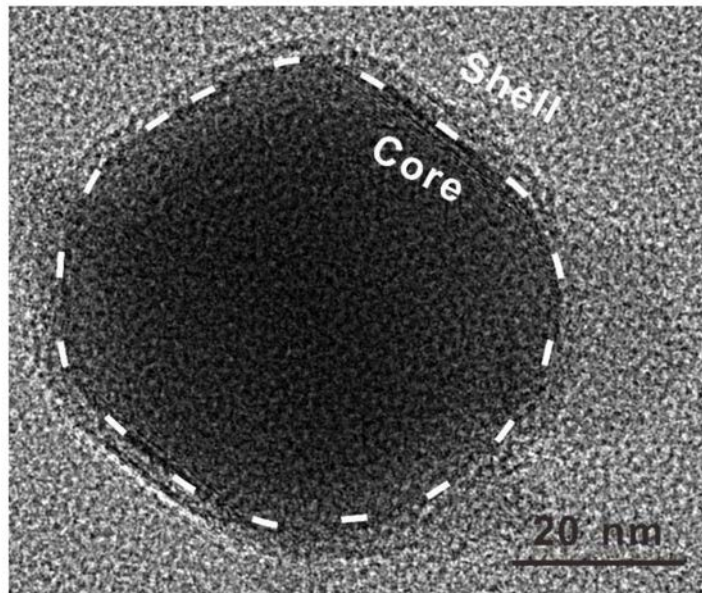


图4

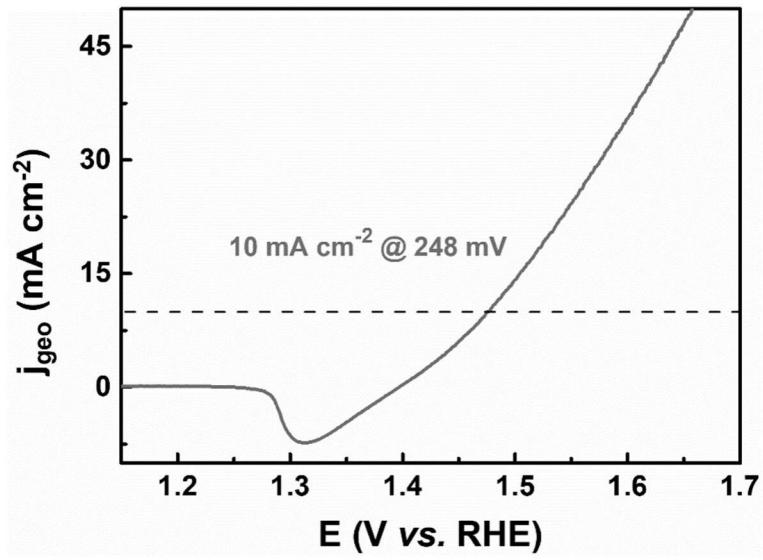


图5