



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113122872 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 202110382962.8

C25B 1/04 (2021.01)

(22) 申请日 2021.04.09

审查员 肖颖

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113122872 A

(43) 申请公布日 2021.07.16

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路
193号

(72) 发明人 谢建晖 刘慧婧 李懿君

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有

限责任公司 34101

专利代理师 卢敏

(51) Int.Cl.

C25B 11/052 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂及其
制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂及其制备方法与应用,属于电催化材料领域,是将2,4-二氨基-6-(2-吡啶基)-1,3,5-三嗪作为碳源,与钴盐进行配位反应,然后在惰性气氛下进行高温热解,即获得目标电催化剂。本发明的催化剂在酸性和碱性条件下均有优异稳定的析氢性能,且本发明的制备方法简单、原料廉价、产量高、重复性好,易于大批量生产。

1. 一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂的制备方法,其特征在于:

以2-氰基吡啶、双氰胺和氢氧化钾为原料,在乙二醇甲醚中加热回流,制得前驱配体2,4-二氨基-6-(2-吡啶基)-1,3,5-三嗪;

将所述前驱配体和钴盐按质量比1~3:1置于乙腈中100~120℃回流搅拌6~10h,然后真空干燥,得到前驱体钴配合物;所述的钴盐为硝酸钴和醋酸钴中的至少一种;

在氮气或者氩气下,将所述前驱体钴配合物于800℃~900℃下高温热解1~4h,冷却至室温,所得固体材料经酸洗、水洗、真空干燥,即获得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:制备前驱配体时,所述2-氰基吡啶、双氰胺和氢氧化钾的摩尔比为1:1.1~1.3:0.1~0.3,所述加热回流的温度为160~180℃、回流时间为4~6h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述酸洗是将固体材料加入到0.05~1M的硫酸中搅拌12h。

4. 一种权利要求1-3中任意一项所述制备方法所制得的钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂。

5. 根据权利要求4所述的钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂,其特征在于:所述电催化剂中,钴的质量掺杂量为2%~3%、氮的质量掺杂量为5%~6%。

6. 一种权利要求4或5所述钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂作为电催化析氢催化剂在电化学反应中的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于:所述钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在酸性和碱性条件下均有优异的电催化析氢效果和稳定性。

一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂材料制备及电化学催化领域,涉及一种应用于电化学析氢反应的电催化剂的制备,具体涉及一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化析氢催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 氢气因其环境友好、零碳排放和高质量能量密度的特点,被认为是替代化石燃料的可持续的理想能源。然而,目前95%以上的氢气是由化石燃料通过甲烷蒸汽重整、烃类部分氧化、自热重整、煤炭气化和水煤气转换等反应产生的,这些制氢过程会浪费大量能量并造成严重的环境问题。利用可再生能源如风能、水能和太阳能来电解水产生高纯度的氢气是理想的产氢和储能手段,但是通过水电解制备氢气需要用到高效的电化学催化剂来克服水分解产氢的能垒。

[0003] 通常,商用的析氢电催化剂都是贵金属铂基催化剂。虽然铂基催化剂具有极高的析氢活性,但铂的稀缺性和高成本严重阻碍了其大规模工业应用。而非贵金属如Mo、W、Co、Fe、Ni、Cu等,在地壳中含量相对较高,价格更加便宜。因此,设计和制造在酸性和碱性条件下皆有优异性能的非贵金属催化剂显得颇为重要。碳材料具有优异的导电性、大的比表面积和高的孔体积,因此可以作为优异的骨架负载各种过渡金属,从而制得优异的金属/碳复合材料电催化剂。然而,直接在碳骨架上负载金属很难保证金属与碳骨架的强相互作用,因此金属活性位点催化效果不高,催化过程中容易聚集导致催化剂稳定性下降。利用有机碳源与金属盐高温碳化的方法可以原位生成金属掺杂的碳材料,可以保证金属和碳骨架的强相互作用,但是碳化过程中金属容易聚集成大的金属颗粒,导致催化剂的金属利用率低,活性不高。

[0004] 利用过渡金属配合物作为前驱体或模板,经高温碳化的方法制备金属/碳材料催化剂得到了广泛关注。利用有机配体氮原子等的螯合作用可以在金属的原位转化过程中进行限域,从而得到高金属分散度的、金属/碳强相互作用的复合材料。另外,金属中心也可以催化有机配体的热解过程,从而调控所得碳材料的形貌,如纳米片、纳米管等具有高比表面积的催化剂,从而综合提高所得材料的催化性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂及其制备方法,使其在酸性条件和碱性条件下均能表现出优异的析氢性能。

[0006] 本发明为实现目的,采用如下技术方案:

[0007] 一种钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂的制备方法,其特点在于:

[0008] 以2-氰基吡啶、双氰胺和氢氧化钾为原料,在乙二醇甲醚中加热回流,制得前驱配体2,4-二氨基-6-(2-吡啶基)-1,3,5-三嗪;将所述前驱配体和钴盐置于乙腈中回流搅拌,然后真空干燥,得到前驱体钴配合物;

[0009] 在惰性气氛下,将所述前驱体钴配合物于750℃~950℃下高温热解1~4h,冷却至

室温,所得固体材料经酸洗、水洗、真空干燥,即获得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂。

[0010] 作为优选,所述的钴盐为硝酸钴和醋酸钴中的至少一种。

[0011] 作为优选,制备前驱配体时,所述2-氰基吡啶、双氰胺和氢氧化钾的摩尔比为1:1.1~1.3:0.1~0.3,所述加热回流的温度为160~180℃、回流时间为4~6h。

[0012] 作为优选,制备前驱体钴配合物时,所述前驱配体和钴盐的质量比为1~3:1,所述回流搅拌的温度为100~120℃、回流时间为6~10h。

[0013] 作为优选,所述高温热解的温度为800℃~900℃,所述惰性气氛为氮气或者氩气。

[0014] 作为优选,所述酸洗是将固体材料加入到0.05~1M的硫酸中搅拌12h,更优选为0.1~0.5M的硫酸。

[0015] 本发明按照上述制备方法所获得的钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂中,钴的质量掺杂量为2%~3%、氮的质量掺杂量为5%~6%,其可以作为电化学析氢催化剂在电化学反应中应用,且其在酸性和碱性条件下均有优异的电化学析氢效果和稳定性。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0017] 1、本发明首次以含2,4-二氨基-6-(2-吡啶基)-1,3,5-三嗪配体的钴配合物为前驱体制备了钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂,该配体具有丰富的氮原子,在热解过程中可形成氮掺杂碳材料。且由于钴氮的相互作用可以锚定钴原子,提高钴的分散度,限制钴原子的团聚,调节钴原子的电子结构,提高其催化活性和稳定性。

[0018] 2、在前驱体钴配合物的热解过程中,钴金属中心可以催化配体的热解过程,最终得到了碳纳米管均匀分散在碳片上的形貌。此形貌具有大的比表面积和孔隙率,有利于提高和暴露更多的催化活性位点。

[0019] 3、本发明工艺简单、成本低廉、重复性好,易于大批量生产。

[0020] 4、本发明制得的钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂只需较低金属钴负载量,就能在酸性和碱性条件下均表现出优异的析氢活性和稳定性,有望未来替代贵金属铂基催化剂,实现商业化大规模生产。

附图说明

[0021] 图1为实施例1所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂的SEM图;

[0022] 图2为实施例1所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂的XRD图;

[0023] 图3为实施例1所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂的XPS图;

[0024] 图4为实施例1所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在碱中的析氢效果图;

[0025] 图5为实施例1所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在酸中的析氢效果图;

[0026] 图6为实施例2所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在碱中的析氢效果图;

[0027] 图7为实施例2所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在酸中的析氢效果图;

[0028] 图8为实施例3所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在碱中的析氢效果图;

[0029] 图9为实施例3所得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂在酸中的析氢效果图。

具体实施方式

[0030] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。以下内容仅仅是对本发明的构思所做的举例和说明,所属

本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式代替,只要不偏离发明的构思或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。

[0031] 下述各实施例中所用的化学试剂均为化学纯,可由市场自由购得。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂的制备方法如下:

[0034] 步骤1、在30mL乙二醇甲醚中分别加入3.23g (0.031mol) 2-氰基吡啶、3.26g (0.0388mol) 双氰胺和347.88mg (6.2mmol) 氢氧化钾,于180°C下回流4h,加去离子水抽滤干燥,获得白色配体2,4-二氨基-6-(2-吡啶基)-1,3,5-三嗪。称取570mg 2,4-二氨基-6-(2-吡啶基)-1,3,5-三嗪配体和291mg硝酸钴于10mL乙腈中混合均匀,回流6h,然后离心干燥得到前驱体钴配合物。

[0035] 步骤2、在惰性气氛下,将步骤1所得的前驱体Co配合物置于管式炉中,以5°Cmin⁻¹的升温速率升至850°C并保温热解2h,自然冷却至室温。

[0036] 步骤3、将步骤2所得固体材料分散在0.5M H₂SO₄中,室温搅拌12h,然后用去离子水清洗、真空干燥,即制得钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂。

[0037] 本实施例所得电催化剂的比表面积为231.97m² g⁻¹,孔容积为0.271cm³ g⁻¹。

[0038] 本实施例所得电催化剂中钴的质量掺杂量为2.6%、氮的质量掺杂量为5.3%。

[0039] 本实施例所得电催化剂的SEM图如图1所示,可以看出碳纳米管均匀分散在碳片上。

[0040] 本实施例所得电催化剂的XRD图如图2所示,可以看出图中包含碳峰和金属钴峰。

[0041] 本实施例所得电催化剂的XPS图如图3所示,可以看出催化剂包含Co、C、N和氧元素。

[0042] 按如下方法对本实施例所得电催化剂进行电化学测试:

[0043] 称取3mg本实施例所得催化剂,加入500μL甲醇和20μL Nafion溶液,超声分散均匀。取5μL滴于玻碳工作电极上,室温干燥,催化剂负载量为0.4mg cm⁻²。以石墨电极和饱和汞/氧化汞电极分别为对电极和参比电极。

[0044] 在1M KOH溶液中通氩气至饱和,以5mV S⁻¹速率在-0.9--1.6V电压窗口进行电化学LSV测试,之后在10mA cm⁻²电流密度下进行稳定性测试。如图4所示,室温下,本实施例的催化剂在1M KOH中达到10mA cm⁻²电流密度只需130mV过电势,且具有良好的稳定性。

[0045] 在0.5M H₂SO₄溶液中通氩气至饱和,以5mV S⁻¹速率在0--0.6V电压窗口进行电化学LSV测试,之后在10mA cm⁻²电流密度下进行稳定性测试。如图5所示,室温下,本实施例的催化剂在0.5M H₂SO₄中达到10mA cm⁻²电流密度只需140mV过电势,且具有优良的稳定性。

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例按实施例1相同的方法制备钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂,区别仅在于步骤2中的热解条件改为:以5°Cmin⁻¹的升温速率升至750°C并保温热解2h。

[0048] 按实施例1相同的方法对本实施例所得电催化剂进行电化学测试。

[0049] 如图6所示,室温下,本实施例的催化剂在1M KOH中达到10mA cm⁻²电流密度只需176mV过电势。如图7所示,室温下,本实施例的催化剂在0.5M H₂SO₄中达到10mA cm⁻²电流密度只需245mV过电势。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例按实施例1相同的方法制备钴、氮掺杂碳纳米管/碳电催化剂,区别仅在于步骤2中的热解条件改为:以 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率升至 950°C 并保温热解2h。

[0052] 按实施例1相同的方法对本实施例所得电催化剂进行电化学测试。

[0053] 如图8所示,室温下,本实施例的催化剂在1M KOH中达到 10mAcm^{-2} 电流密度只需169mV过电势。如图9所示,室温下,本实施例的催化剂在0.5M H_2SO_4 中达到 10mA cm^{-2} 电流密度只需180mV过电势。

[0054] 以上所述仅为本发明较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改,同等替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

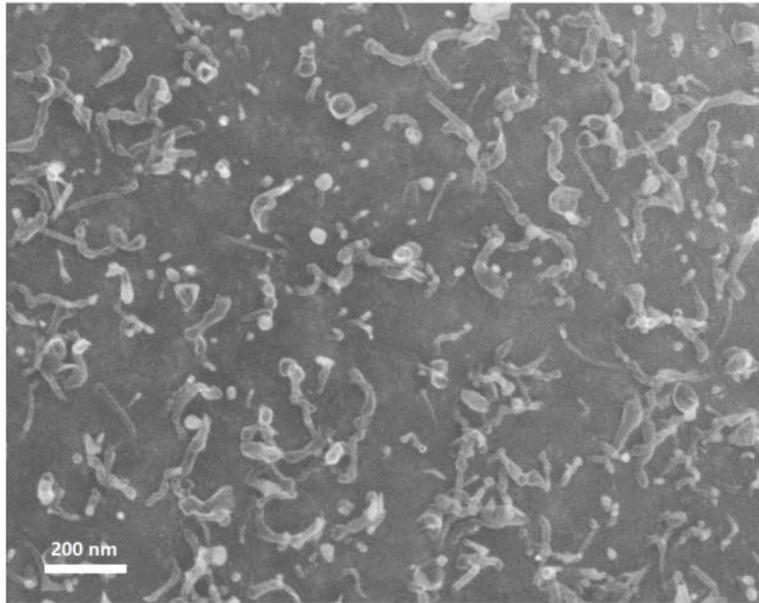


图1

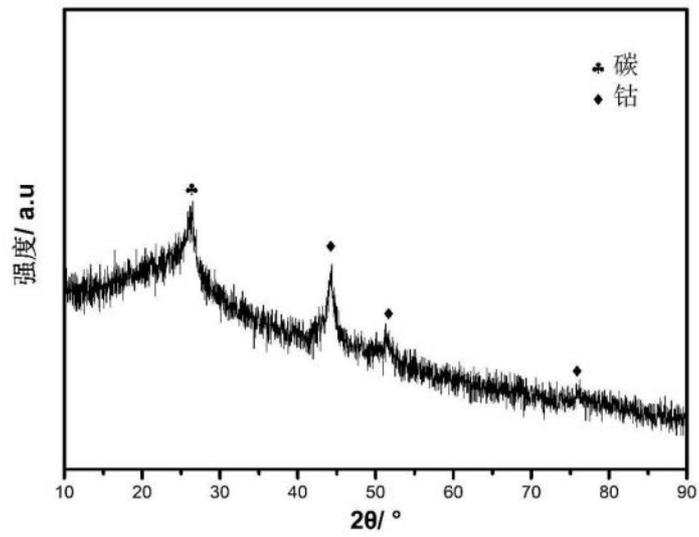


图2

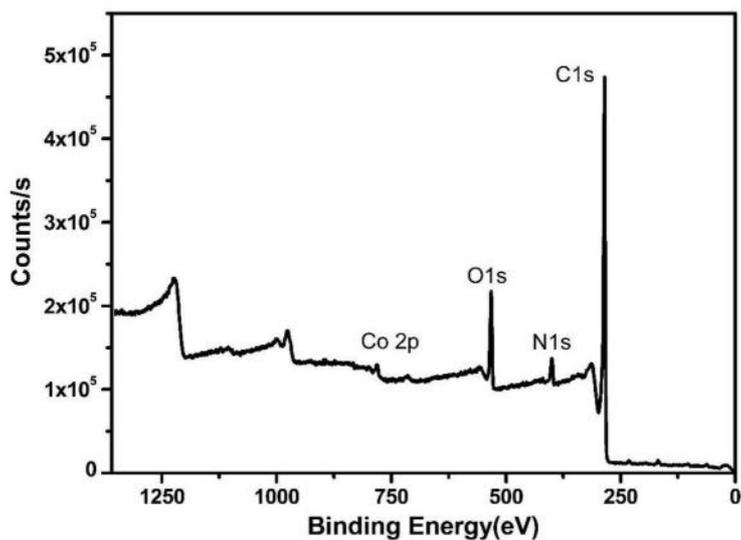


图3

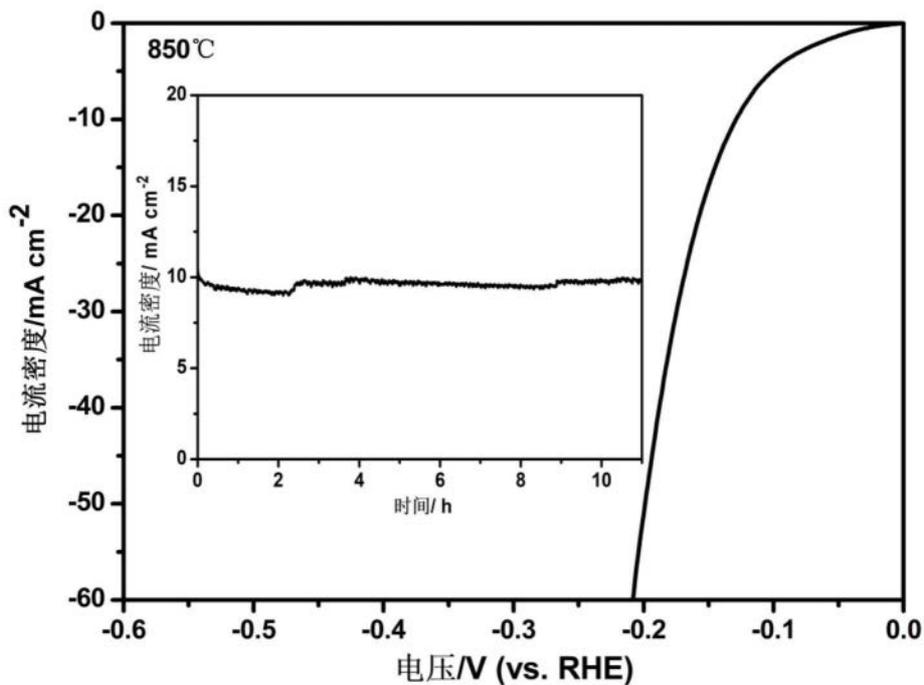


图4

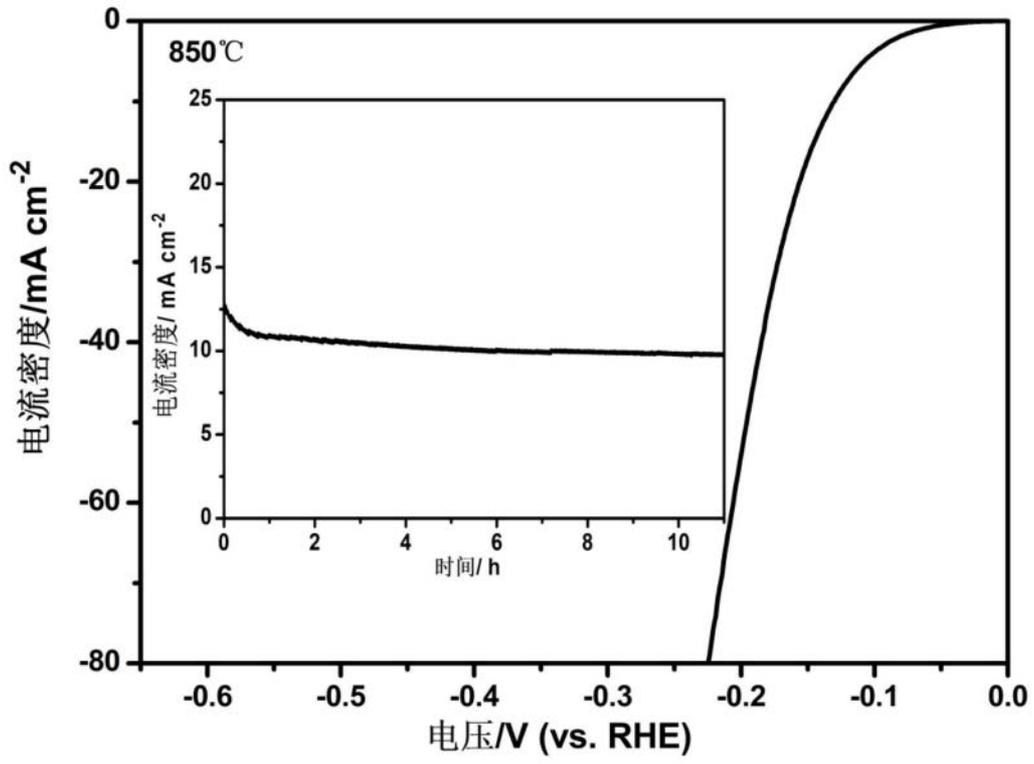


图5

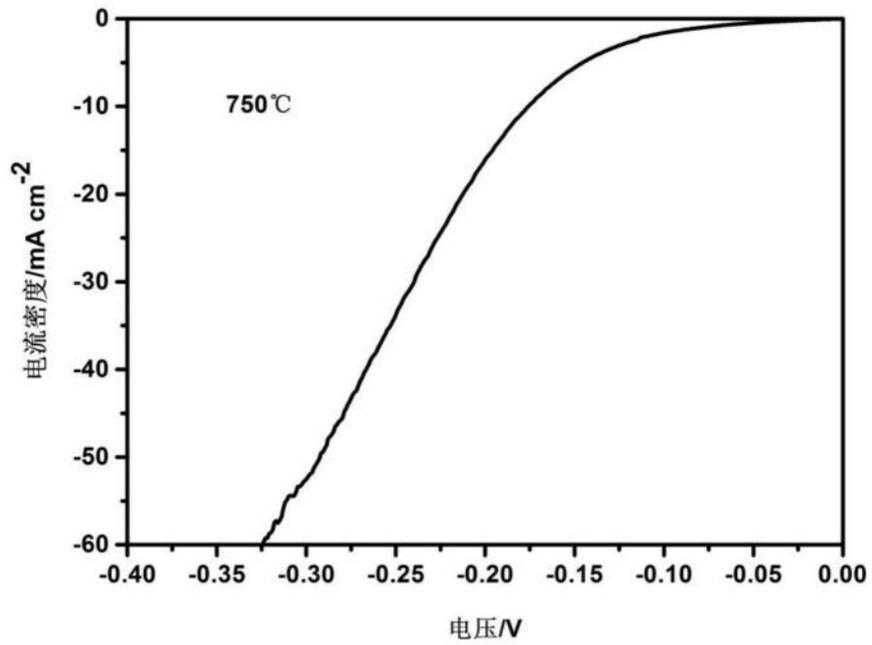


图6

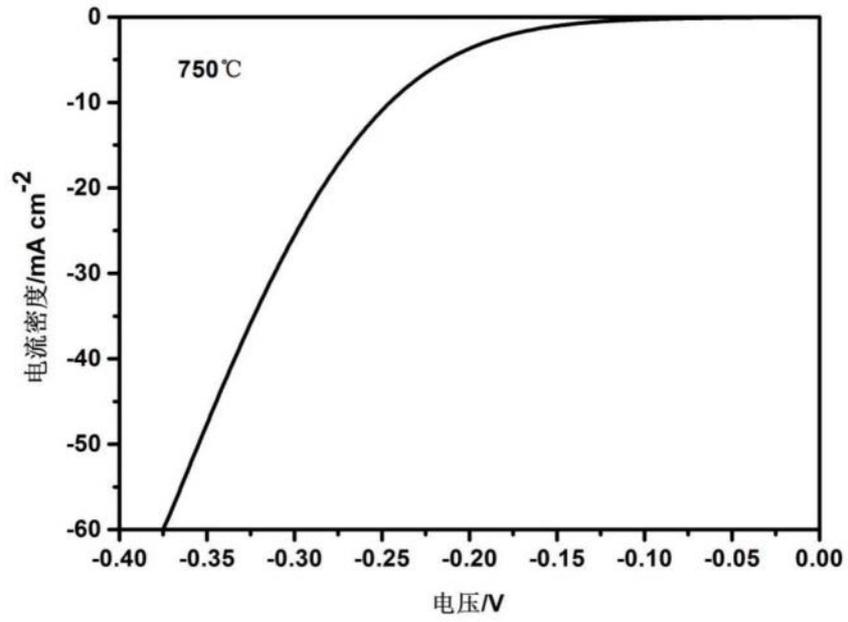


图7

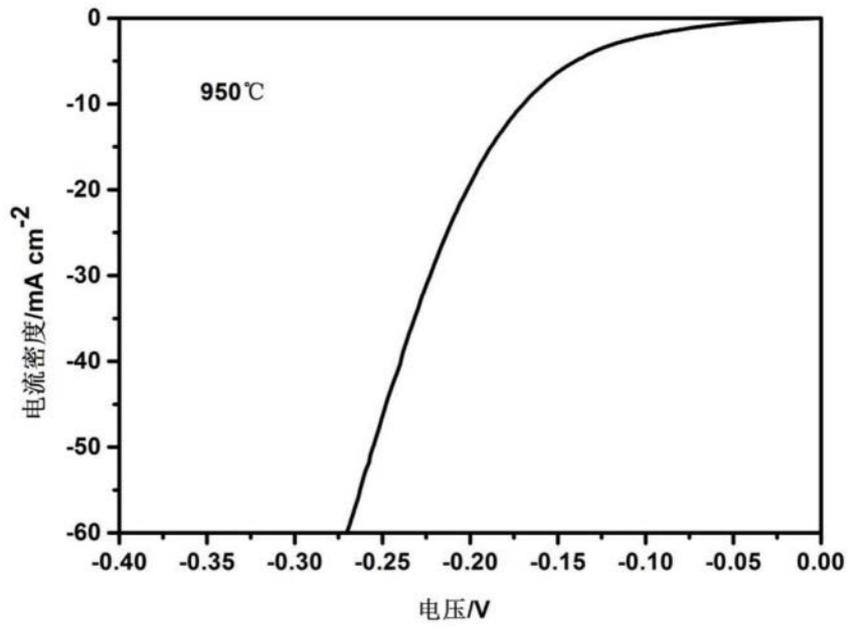


图8

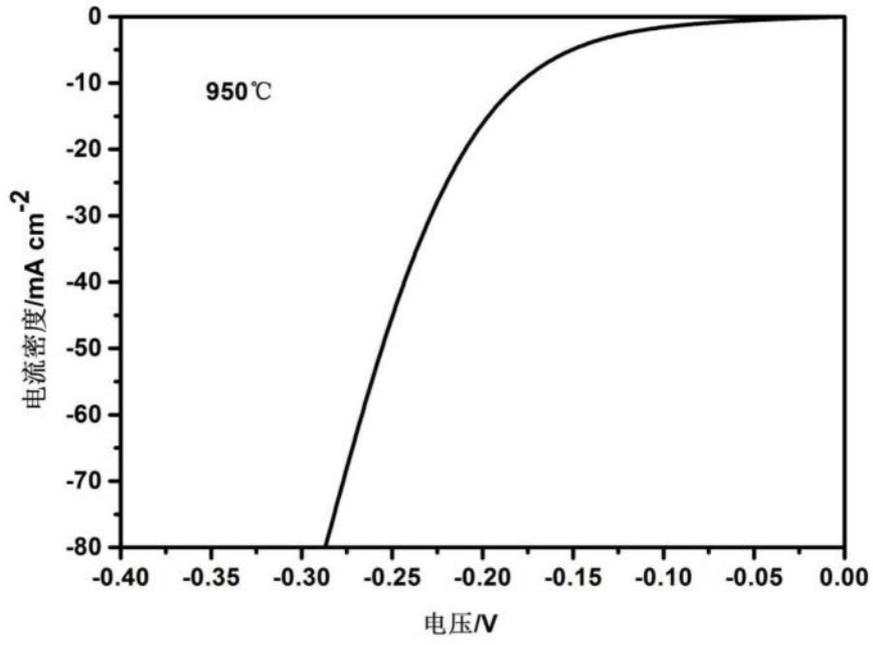


图9