



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114420950 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(21) 申请号 202210106027.3

(22) 申请日 2022.01.28

(71) 申请人 齐鲁工业大学

地址 250353 山东省济南市长清区大学路  
3501号

(72) 发明人 卢启芳 李雪 司聪慧 魏明志  
郭恩言

(74) 专利代理机构 济南格源知识产权代理有限公司 37306

代理人 许静

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

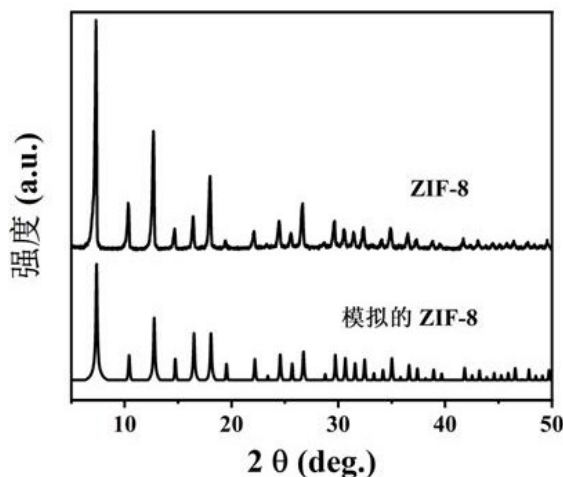
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料及其制备方法与应用,属于电催化材料技术领域。本发明利用沉淀法结合水热法制备了 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。步骤为将锌源,2-甲基咪唑分别溶于甲醇中,之后搅拌混合,静置,洗涤干燥,得到ZIF-8;将钒源溶于去离子水中,再加入ZIF-8,超声分散,进行水热反应;反应完成后,自然冷却到室温,然后经洗涤和干燥,得到中间体;将中间体在空气气氛下煅烧,即得。本发明ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的电催化氧还原(ORR)性能优异;形貌均一、连续性好、绿色无污染,应用过程中不会对环境产生二次污染;且工艺设备简单,操作简便,原料成本低,制备过程无废水废气排放,对环境友好且具有规模化生产的潜力。



1. 一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法的步骤如下:

(1) 将锌源,2-甲基咪唑分别溶于甲醇中,之后搅拌混合,静置,洗涤干燥,得到ZIF-8;

(2) 将钒源溶于去离子水中,再加入ZIF-8,超声分散,进行水热反应;反应完成后,自然冷却到室温,然后经洗涤和干燥,得到中间体;

(3) 将步骤(2)得到的中间体在空气气氛下煅烧,即得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述锌源为乙酸锌。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述锌源与2-甲基咪唑的质量比为:(0.2-0.3):(0.6-0.7);所述锌源和甲醇的质量体积比为:(0.2-0.3)g:(20-30)mL。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述搅拌时间为120-180 min,静置时间为20-30 h;所述洗涤为将沉淀用无水乙醇洗涤3-5次;所述干燥为将洗涤后的产物在40-60 °C下干燥12-18 h。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述钒源为偏钒酸铵。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述钒源与ZIF-8的质量比为(0.01-0.02):(0.03-0.04);所述钒源与去离子水的质量体积比为(0.01-0.02)g:(25-40)mL。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述超声时间为20-40 min;所述水热反应的温度为120-150 °C,反应时间为6-8 h;所述洗涤为将中间体依次用去离子水和无水乙醇各洗涤3-5次;所述干燥为将洗涤后的产物在40-60 °C下干燥12-18 h。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述煅烧温度为300-350 °C,升温速率为1-3 °C/min;保温时间为120-160 min。

9. 如权利要求1-8任一项所述制备方法获得的ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料,所述电催化材料是厚度为10-15 nm的 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片。

10. 如权利要求9所述的ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料在氧还原反应(ORR)中应用。

## 一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片电催化材料及其制备方法与应用,属于电催化材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着人口增长及工业化进程的加快,绝大多数国家面临的最紧迫的问题之一是利用可再生能源来替代传统的化石燃料。随着对可持续能源的迫切需求,质子交换膜燃料电池(PEMFC)和金属-空气电池有望成为一种很有前途的能源存储和转换技术。氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)作为燃料电池和金属-空气电池的重要组成部分,其性能变得非常重要。然而,阴极氧还原反应的缓慢动力学过程限制了这两种技术的应用。在目前的电催化剂中,Pt和Pt基材料已被证明是ORR催化活性最有效的电催化剂,然而,贵金属的稀缺性、高成本和易中毒性严重限制了其工业化应用。因此,寻找非Pt或低Pt负载的电催化剂具有重要意义。高活性、低成本和耐用的非贵金属和无金属材料已经引起了广泛的关注。

[0003] 金属有机框架(MOFs)作为一种多孔的晶体复合物,通常由各种过渡金属离子和配体组成,特别是ZIF-8因其合成简单、成本低、化学稳定性和热稳定性高,已成为应用最广泛的MOFs之一。本发明利用ZIF-8作为前驱体衍生出 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片,制备方法简单,产量丰富,成本低廉,而且具有优异的ORR催化性能,是电化学领域的研究热点。

[0004] 中国专利文献CN104900906A公开了一种钒酸锌的制备方法,称取一定量的乙酸锌、五氧化二钒和六次甲基四胺溶于蒸馏水进行水热反应,然后在氮气气氛下煅烧,得到钒基化合物钒酸锌 $Zn_3V_3O_8$ 并用于锂离子电池负极材料。该专利制备出的钒酸锌的物相不纯,不仅有 $Zn_3V_3O_8$ 还有ZnO,而且形貌不均一,由微米片和纳米颗粒组成,微米片的厚度达到200 nm。中国专利文献CN113457663A公开了一种3D纳米花状 $Zn_3(VO_4)_2$ 的制备方法,通过高温水热和退火处理相结合的方式得到,应用于光催化降解亚甲基蓝。与本发明相比,该发明的水热温度和退火温度更高,水热时间更长,所需能量更高。同时,该发明制备出的纳米花的平均直径为3-5  $\mu m$ 。本发明通过ZIF-8衍生的 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片厚度仅有10-15 nm,形貌单一可控,能提供更多的催化活性位点,而且制备原料和成本较低,无污染,产品氧还原(ORR)催化活性高且具有高稳定性。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料及其制备方法与应用。本发明利用沉淀法结合水热法制备了 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。本发明的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料具有优异的氧还原(ORR)性能,且制备方法简单,有良好的应用前景。

[0006] 术语说明:

室温:具有本领域技术人员公知的含义,指 $25 \pm 5$   $^{\circ}C$ 。

[0007] 本发明的技术方案如下:

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片电催化材料,所述的电催化材料的微观形貌为超薄纳米片,所述纳米片的厚度为10-15 nm。

[0008] 根据本发明,上述ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,包括步骤如下:

(1)将锌源,2-甲基咪唑分别溶于甲醇中,之后搅拌混合,静置,洗涤干燥,得到ZIF-8;

(2)将钒源溶于去离子水中,再加入ZIF-8,超声分散,进行水热反应;反应完成后,自然冷却到室温,然后经洗涤和干燥,得到中间体;

(3)将步骤(2)得到的中间体在空气气氛下煅烧,即得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

[0009] 根据本发明优选的,步骤(1)中所述锌源为乙酸锌。

[0010] 根据本发明优选的,步骤(1)中所述锌源与2-甲基咪唑的质量比为:(0.2-0.3):(0.6-0.7)。

[0011] 根据本发明优选的,步骤(1)中所述锌源和甲醇的质量体积比为:(0.2-0.3)g:(20-30)mL。

[0012] 根据本发明优选的,步骤(1)中所述搅拌时间为120-180 min,静置时间为20-30 h。

[0013] 根据本发明优选的,步骤(1)中,所述洗涤为将沉淀用无水乙醇洗涤3-5次;所述干燥为将洗涤后的产物在40-60 °C下干燥12-18 h。

[0014] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述钒源为偏钒酸铵。

[0015] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述钒源与ZIF-8的质量比为(0.01-0.02):(0.03-0.04)。

[0016] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述钒源与去离子水的质量体积比为(0.01-0.02)g:(25-40)mL。

[0017] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述超声时间为20-40 min。

[0018] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述水热反应的温度为120-150 °C,反应时间为6-8 h。

[0019] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述洗涤为将中间体依次用去离子水和无水乙醇各洗涤3-5次;所述干燥为将洗涤后的产物在40-60 °C下干燥12-18 h。

[0020] 根据本发明优选的,步骤(3)中所述煅烧温度为300-350 °C,升温速率为1-3 °C/min;保温时间为120-160 min。

[0021] 本发明采用沉淀法和水热法相结合制备得到厚度为10-15 nm的 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片。

[0022] 本发明还包括,上述 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料应用于氧还原反应(ORR)。

[0023] 本发明使用的所有化学药品均为分析纯化学试剂,未经进一步处理。

[0024] 本发明的技术特点及有益效果如下:

1、本发明利用沉淀法和水热法相结合制备得到ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片,本发明制备出的 $Zn_3(VO_4)_2$ 纳米片电催化氧还原(ORR)性能优异。

[0025] 2、本发明制备的ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料形貌均一、连续性好、绿色无污染,应用过程中不会对环境产生二次污染。

[0026] 3、本发明的制备方法工艺设备简单,操作简便,原料成本低,制备过程无废水废气排放,对环境友好且具有规模化生产的潜力。

## 附图说明

- [0027] 图1为实施例1制备的ZIF-8的X射线衍射(XRD)谱图。
- [0028] 图2为实施例1制备的ZIF-8的扫描电镜(SEM)照片；  
其中,a是低倍扫描电镜(SEM)照片;b是高倍扫描电镜(SEM)照片。
- [0029] 图3为实施例1制备的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的X射线衍射(XRD)谱图。
- [0030] 图4为实施例1制备的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的扫描电镜(SEM)照片；  
其中,a是低倍扫描电镜(SEM)照片;b和c是高倍扫描电镜(SEM)照片。
- [0031] 图5为对比例1制备的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的X射线衍射(XRD)谱图。
- [0032] 图6为对比例1制备的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的扫描电镜(SEM)照片；  
其中,a是低倍扫描电镜(SEM)照片;b是高倍扫描电镜(SEM)照片。
- [0033] 图7为实施例1制备的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料在 $O_2$ 饱和0.1 M KOH 溶液中,扫描速率为10 mV/s的ORR的LSV曲线图。
- [0034] 图8为对比例1制备的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料在 $O_2$ 饱和0.1 M KOH 溶液中,扫描速率为10 mV/s的ORR的LSV曲线图。

## 具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,本发明的优点和特点将会随着描述而更为清楚。但实施例仅是范例性的,并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人员应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换,但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0036] 实施例中所用原料均为常规原料,所用设备均为常规设备,均可从市售购买获得。

[0037] 实施例1

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,包括步骤如下:

(1)称取0.22 g乙酸锌和0.66 g 2-甲基咪唑分别溶于25 mL甲醇中,将两溶液混合,搅拌120 min,室温静置24 h,然后将沉淀用无水乙醇洗涤3次,40 °C下干燥12 h,得到ZIF-8。

[0038] (2)称取0.012 g偏钒酸铵溶于30 mL去离子水,再加入0.034 g步骤(1)制得的ZIF-8,超声30 min,在120 °C下反应6 h,然后自然冷却到室温,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,洗涤后放在60 °C干燥箱中干燥12 h,得到中间体。

[0039] (3)将步骤(2)制得的中间体置于管式炉中,以2 °C/min的升温速率升温至300 °C,在300 °C下保温120 min,得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

[0040] 本实施例制得的ZIF-8的X射线衍射谱图(XRD)如图1所示。通过图1可知,所得产物的衍射峰与模拟的ZIF-8的衍射峰相吻合。本实施例制得的ZIF-8的扫描电镜(SEM)如图2所示。通过图2可知,制备的ZIF-8为轮廓清晰的菱形十二面体结构。

[0041] 本实施例制得的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的X射线衍射谱图(XRD)如图3所示。通过图3可知,所得产物的衍射峰对应于 $Zn_3(VO_4)_2$ 的标准谱图(JCPDS No. 34-0378)。本实施例制得的 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的扫描电镜(SEM)如图4所示。从图4可以看出,制备的样品为均匀连续的纳米片,厚度为10-15 nm。

[0042] 实施例2

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,包括步骤如下:

(1)称取0.24 g乙酸锌和0.67 g 2-甲基咪唑分别溶于25 mL甲醇中,将两溶液混合,搅拌160 min,室温静置22 h,然后将沉淀用无水乙醇洗涤3次,40 °C下干燥16 h,得到ZIF-8。

[0043] (2)称取0.013 g偏钒酸铵溶于25 mL去离子水,再加入0.035 g步骤(1)制得的ZIF-8,超声35 min,在120 °C下反应8 h,然后自然冷却到室温,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,洗涤后放在60 °C干燥箱中干燥14 h,得到中间体。

[0044] (3)将步骤(2)制得的中间体置于管式炉中,以1 °C/min的升温速率升温至300 °C,在300 °C下保温140 min,得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

[0045] 实施例3

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,包括步骤如下:

(1)称取0.26 g乙酸锌和0.68 g 2-甲基咪唑分别溶于30 mL甲醇中,将两溶液混合,搅拌140 min,室温静置26 h,然后将沉淀用无水乙醇洗涤4次,60 °C下干燥12 h,得到ZIF-8。

[0046] (2)称取0.015 g偏钒酸铵溶于35 mL去离子水,再加入0.037 g步骤(1)制得的ZIF-8,超声25 min,在130 °C下反应6 h,然后自然冷却到室温,用去离子水和无水乙醇各洗涤4次,洗涤后放在40 °C干燥箱中干燥16 h,得到中间体。

[0047] (3)将步骤(2)制得的中间体置于管式炉中,以2 °C/min的升温速率升温至300 °C,在300 °C下保温120 min,得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

[0048] 实施例4

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,包括步骤如下:

(1)称取0.28 g乙酸锌和0.69 g 2-甲基咪唑分别溶于30 mL甲醇中,将两溶液混合,搅拌180 min,室温静置28 h,然后将沉淀用无水乙醇洗涤5次,60 °C下干燥14 h,得到ZIF-8。

[0049] (2)称取0.018 g偏钒酸铵溶于40 mL去离子水,再加入0.039 g步骤(1)制得的ZIF-8,超声40 min,在120 °C下反应6 h,然后自然冷却到室温,用去离子水和无水乙醇各洗涤5次,洗涤后放在40 °C干燥箱中干燥18 h,得到中间体。

[0050] (3)将步骤(2)制得的中间体置于管式炉中,以3 °C/min的升温速率升温至300 °C,在300 °C下保温160 min,得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

[0051] 对比例1

一种ZIF-8衍生 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料的制备方法,包括步骤如下:

(1)称取0.22 g乙酸锌和0.67 g 2-甲基咪唑分别溶于30 mL甲醇中,将两溶液混合,搅拌120 min,室温静置20 h,然后将沉淀用无水乙醇洗涤3次,60 °C下干燥14 h,得到ZIF-8。

[0052] (2)称取0.018 g偏钒酸铵溶于40 mL去离子水,再加入0.039 g步骤(1)制得的ZIF-8,超声20 min,在150 °C下反应6 h,然后自然冷却到室温,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,洗涤后放在40 °C干燥箱中干燥18 h,得到中间体。

[0053] (3)将步骤(2)制得的中间体置于管式炉中,以3 °C/min的升温速率升温至350 °C,在350 °C下保温120 min,得到 $Zn_3(VO_4)_2$ 电催化材料。

[0054] 本对比例制得的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 电催化材料的X射线衍射谱图(XRD)如图5所示。通过图5可知,所得产物的衍射峰对应于 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 的标准谱图(JCPDS No. 34-0378)。

[0055] 本对比例制得的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 电催化材料的扫描电镜(SEM)如图6所示。从图6可以看出, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 是均匀的纳米片。

[0056] 应用例1

ORR的性能LSV测试方法为:采用三电极体系,以 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 为旋转圆盘电极的工作电极、以铂丝为对电极、以Ag/AgCl电极为参比电极,所用电解液为:0.1 M KOH溶液。测试前通入氧气,使电解液中氧气达到饱和。扫描速度为10 mV/s。

[0057] 图7为实施例1制备的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 电催化材料在 $\text{O}_2$ 饱和0.1 M KOH 溶液中,扫描速率为10 mV/s的ORR的LSV曲线图。图8为对比例1制备的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 电催化材料在 $\text{O}_2$ 饱和0.1 M KOH 溶液中,扫描速率为10 mV/s的ORR的LSV曲线图。

[0058] 由图7和图8可知,实施例1制备的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 电催化材料比对比例1制备的 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 电催化材料有更大的ORR极限电流密度,可达到 $4.3 \text{ mA cm}^{-2}$ 。

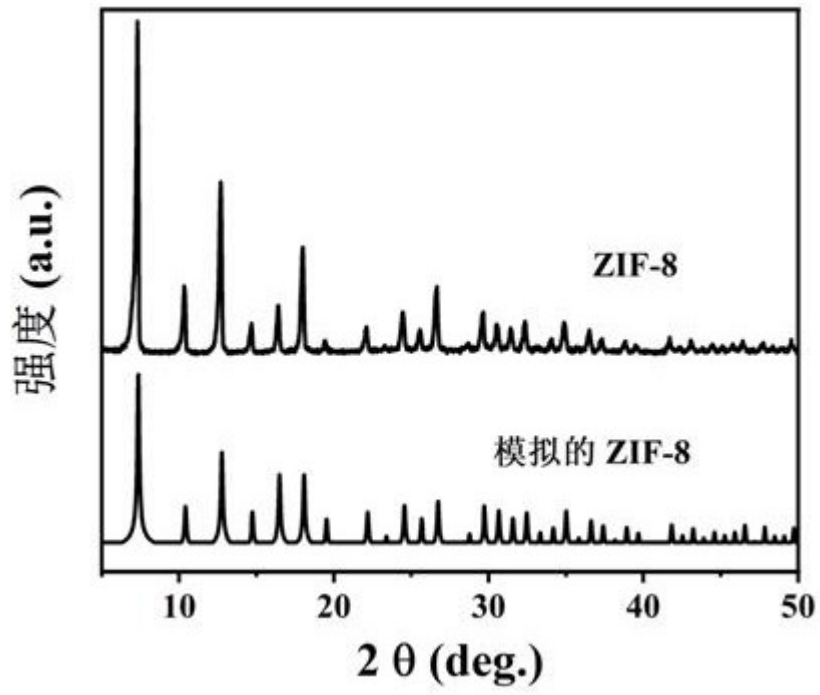


图1

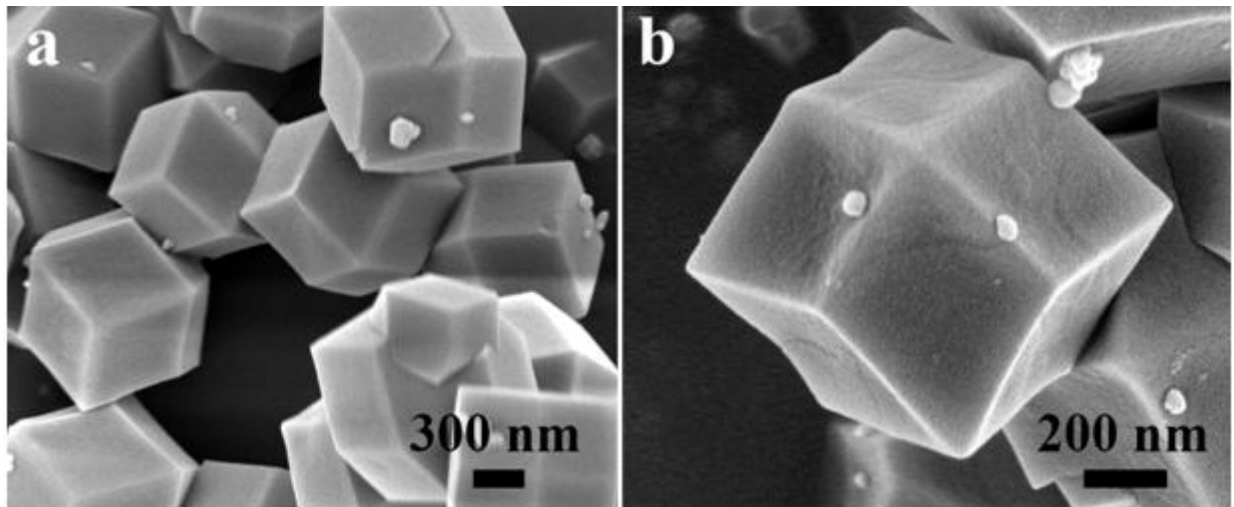


图2



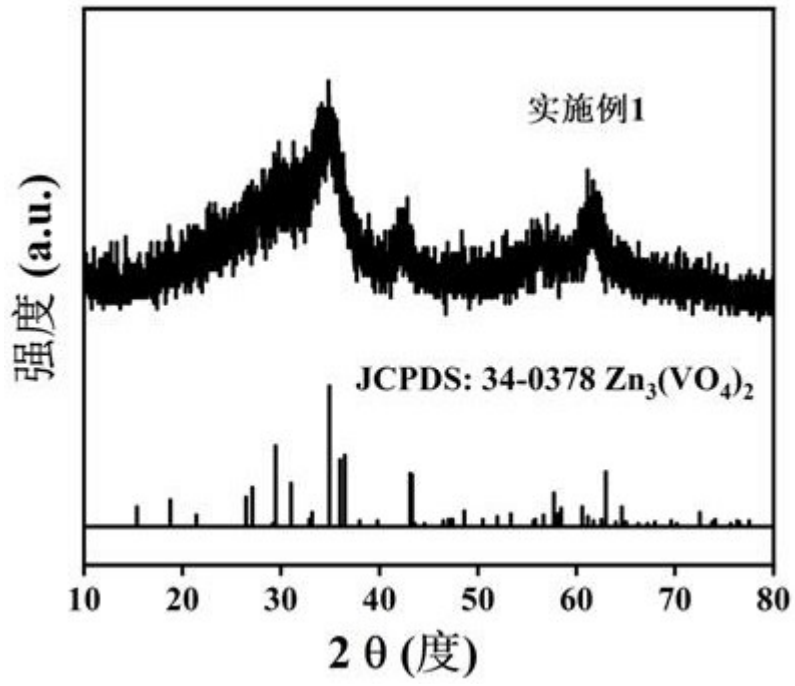


图3

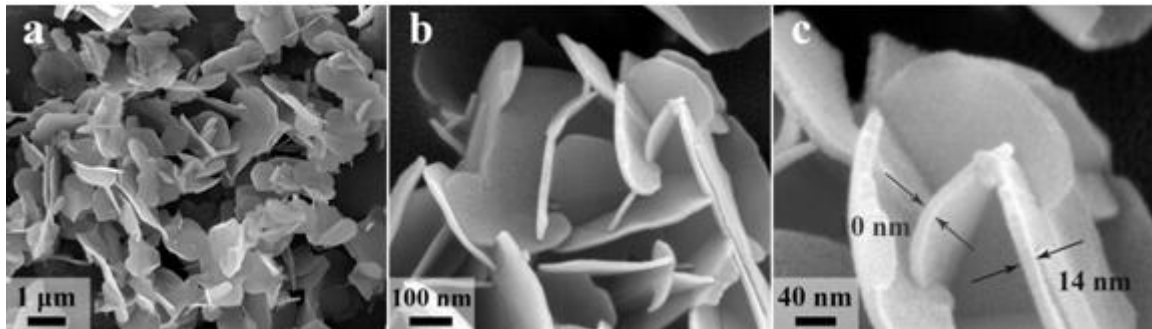


图4

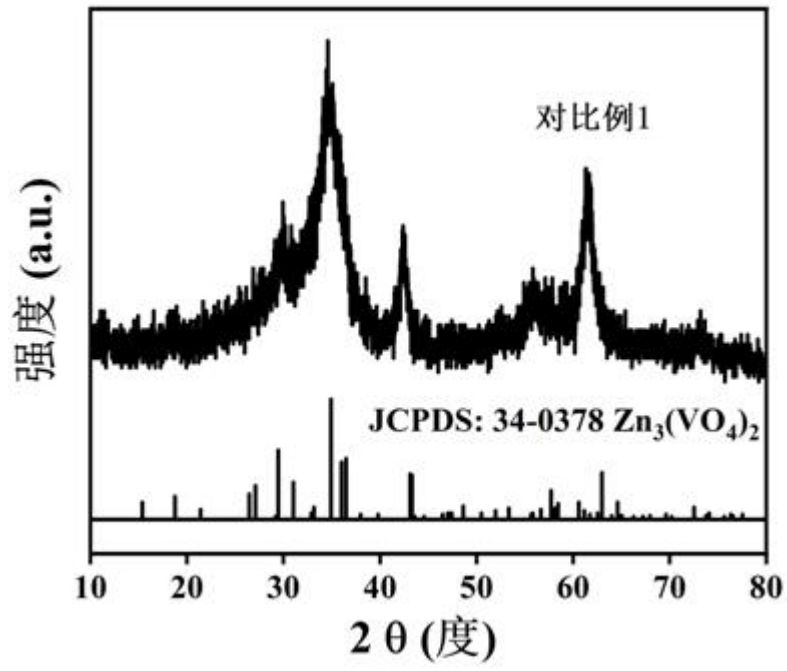


图5

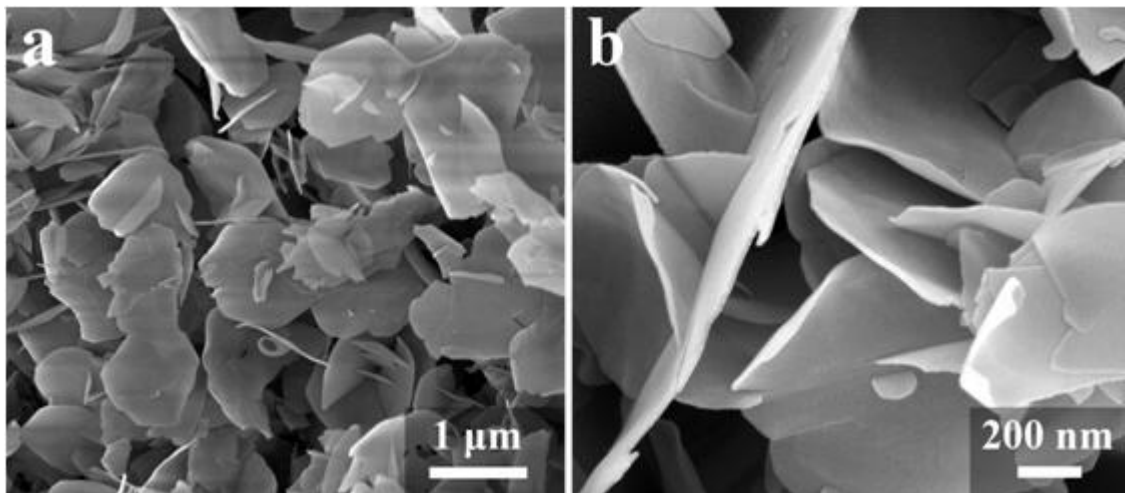


图6

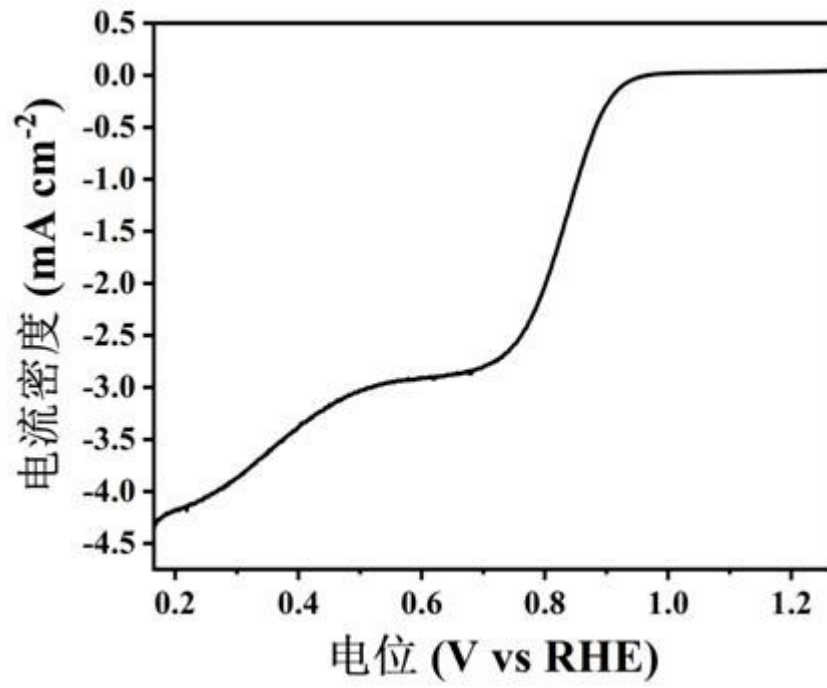


图7

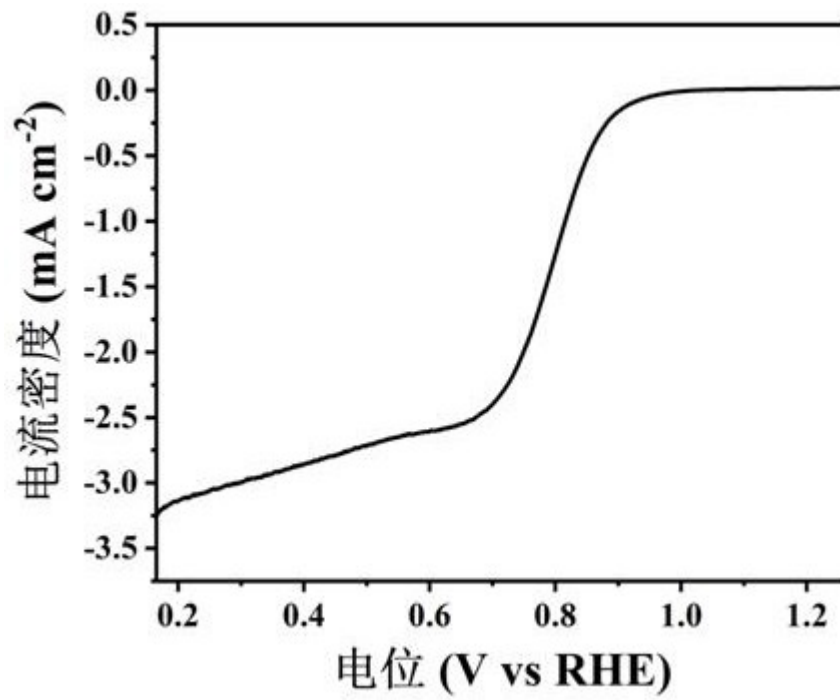


图8