



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108598505 B

(45)授权公告日 2020.10.16

(21)申请号 201810435341.X

(22)申请日 2018.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108598505 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(73)专利权人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园
区陕西科技大学

(72)发明人 曹丽云 张宁 冯亮亮 黄剑锋

杨丹 刘倩倩 贺菊菊 赵亚娟

(74)专利代理机构 西安西达专利代理有限责任

公司 61202

代理人 刘华

(51)Int.Cl.

H01M 4/90(2006.01)

(56)对比文件

US 6514897 B1,2003.02.04

CN 103985850 A,2014.08.13

CN 104495846 A,2015.04.08

CN 106605324 A,2017.04.26

审查员 张秋红

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种碳化钒/碳布复合材料的制备方法及产品

(57)摘要

本发明公开了一种碳化钒/碳布复合材料,其结构包括作为基底的碳布、以及分散在基底表面的碳化钒晶粒。本发明还公开了该碳化钒/碳布复合材料的制备方法,包括:将洁净的碳布浸泡于组分包括碳源、偏钒酸铵、水、及乙醇的混合溶液中,得到前驱体混合液;对前驱体混合液进行水热反应;将水热反应后的碳布在气氛保护下置于700-1200℃下进行热处理,得到碳化钒/碳布复合材料。本发明将碳化钒与碳布复合,碳布具有良好的导电性,并且一定程度上可以引导碳化钒的结构化生长,抑制碳化钒粒子的团聚,使得催化剂暴露更多活性位点,从而提高复合材料的催化活性,得到自支撑电极碳化钒/碳布复合材料。

1. 一种碳化钒/碳布复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将表面洁净的碳布浸泡于按质量计组分包括1-3份碳源、1份偏钒酸铵、水、及乙醇的混合溶液中,去离子水与无水乙醇体积比为2:1,得到前驱体混合液;对前驱体混合液在180℃-200℃下水热反应12h;将水热反应后的碳布在氩气、氮气或真空保护下置于700-1200℃下进行热处理,得到碳化钒/碳布复合材料;

所述碳源为柠檬酸、葡萄糖、尿素、蔗糖中的一种或几种;

表面洁净的碳布由包括以下步骤的方法得到:

将碳布浸泡于硝酸中加热回流2h以上;用水洗清洗碳布;用醇洗清洗碳布;干燥碳布。

2. 根据权利要求1所述的一种碳化钒/碳布复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤包括:

步骤一:对碳布进行预处理,得到表面洁净的碳布;

步骤二:按质量比(1-3):1称取碳源、偏钒酸铵,将其溶于去离子水与无水乙醇体积比为2:1的足量的混合溶剂中,搅拌均匀,放入步骤一得到的碳布,得到前驱体混合液;

步骤三:将前驱体混合液置于180℃-200℃下水热反应12h,冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次,真空干燥,得到中间产物碳布;

步骤四:将中间产物碳布置于瓷舟中,一定气氛下在管式炉中反应,温度范围为700-1200℃,保温时间为2-5h,升温速率为10℃/min,得到碳化钒/碳布复合材料。

3. 权利要求1-2任一项所述方法得到的一种碳化钒/碳布复合材料,其特征在于,其结构包括作为基底的碳布、以及分布在基底表面的碳化钒晶粒。

一种碳化钒/碳布复合材料的制备方法及产品

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂的合成与应用技术领域,具体涉及一种碳化钒/碳布复合材料、制备方法及其在电催化方面的应用。

背景技术

[0002] 近年来,在过渡金属碳化物中,由于过渡金属原子和碳原子的轨道杂化作用导致碳化物在费米能级处的电子态密度较高,使其表现出类似金属铂的特性。因此,碳化物不仅显示出与贵金属铂基材料相似的电催化产氢活性,而且稳定性较好,不易中毒和失活。其中,碳化钒因具有较高的活性、选择性、稳定性以及在烃类反应中抵抗“催化剂中毒”的能力,可作为一种新型的非贵金属产氢电催化材料。然而,碳化钒材料的制备是目前研究的一个难点。在碳化钒材料的合成方法中,无论是碳热还原法、前驱体法、机械合金化法和气相还原法,都是为了增加反应物的接触面积,缩短碳的扩散距离,以达到降低碳化温度阻止晶粒长大的目的。上述方法各有优缺点,现代工业急需开发一种工艺简单、成本低廉、性能良好、适用于大规模生产的制备方法。将碳化钒应用于电催化领域,我们需要对其进行结构调控,来充分发挥碳化钒的活性。

[0003] 根据近些年来的文献报道,目前碳化物的结构调控,主要有以下几个手段:(1) 粒子超小化;(2) 杂原子的修饰;(3) 利用各种载体设计负载型催化剂,提高分散性与活性表面。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种碳化钒/碳布(VC/CC)复合材料、制备方法及其在作为电催化裂解水产氢催化剂方面的应用。为了提高碳化钒的催化活性和稳定性,本工作将碳化钒与碳布复合,碳布具有良好的导电性,并且一定程度上可以引导碳化钒的结构化生长,抑制碳化钒粒子的团聚,使得催化剂暴露更多活性位点,从而提高复合材料的催化活性,得到自支撑电极碳化钒/碳布复合材料。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种VC/CC自支撑电极的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:碳布(0.5cm×4cm)的预处理;

[0008] 步骤二:称取碳源,偏钒酸铵,质量比为(1-3):1,置于烧杯中,加入20去离子水,10ml无水乙醇,磁力搅拌30min,放入步骤一中的碳布,得到前驱体混合液;

[0009] 步骤三:该混合液置于50mL反应釜,180℃-200℃水热反应12h,冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次,真空干燥,得到中间产物碳布;

[0010] 步骤四:将中间产物碳布置于瓷舟中,一定气氛下在管式炉中反应,温度范围为700-1200℃,保温时间为2-5h,升温速率为10℃/min,得到VC/CC自支撑电极。

[0011] 上述步骤一中的碳布预处理是指将剪裁好的碳布条100℃下保温2h硝酸回流,冷却至室温后水洗醇洗数次,真空干燥后备用;

[0012] 上述步骤二中的碳源是指柠檬酸、葡萄糖、尿素、蔗糖中的一种；

[0013] 上述步骤四中的一定气氛是指氩气、氮气、真空中的任意一种。

[0014] 以及一种通过上述方法制备的VC/CC自支撑电极，本发明制备的VC/CC自支撑电极，用于电催化产氢。

[0015] 与现有技术相比，本发明具有以下有益的技术效果：

[0016] 1) 本发明VC/CC的合成策略，为碳化钒电催化剂的设计提供了思路；

[0017] 2) 本发明中的碳布不仅大大提高了催化剂的导电能力，同时分散了碳化钒颗粒，从而提高了VC/CC的催化活性；

[0018] 3) 该方法制备的VC/CC可被应用于电催化领域中的水裂解全pH值产氢自支撑电极。

附图说明

[0019] 图1为实施例1中制备的VC/CC的XRD图。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图及实施实例对本发明作进一步详细说明，应理解，这些实施实例仅用于说明而并不用于限制本发明的范围。此处应理解，在阅读了本发明授权的内容之后本领域技术人员可以对本发明做任何改动或修改，这些等价同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0021] 实施例1

[0022] 步骤一：将碳布(0.5cm×4cm)100℃下保温2h硝酸回流，冷却至室温后水洗醇洗数次，真空干燥备用；

[0023] 步骤二：称取柠檬酸0.6g，偏钒酸铵0.3g，置于烧杯中，加入20ml去离子水，10ml无水乙醇，磁力搅拌30min，放入步骤一中的碳布，得到前驱体混合液；

[0024] 步骤三：该混合液置于50mL反应釜，180℃水热反应12h，冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次，真空干燥，得到中间产物碳布；

[0025] 步骤四：将中间产物碳布置于瓷舟中，一定气氛下在管式炉中反应，温度为700℃，保温时间为5h，升温速率为10℃/min，得到VC/CC自支撑电极。

[0026] 图1是本实施例所制备的VC/CC自支撑电极的XRD图谱，从图中可以看出样品对应的VC标准PDF卡片号为65-8819，四个衍射峰分别对应晶面(111)、(200)、(220)和(311)，衍射峰尖锐，且强度高，说明该实施例得到的碳化钒结晶性很好。

[0027] 实施例2

[0028] 步骤一：将碳布(0.5cm×4cm)100℃下保温2h硝酸回流，冷却至室温后水洗醇洗数次，真空干燥备用；

[0029] 步骤二：称取葡萄糖0.3g，偏钒酸铵0.3g，置于烧杯中，加入20ml去离子水，10ml无水乙醇，磁力搅拌30min，放入步骤一中的碳布，得到前驱体混合液；

[0030] 步骤三：该混合液置于50mL反应釜，200℃水热反应12h，冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次，真空干燥，得到中间产物碳布；

[0031] 步骤四：将中间产物碳布置于瓷舟中，一定气氛下在管式炉中反应，温度为1200

℃,保温时间为1h,升温速率为10℃/min,得到VC/CC自支撑电极。

[0032] 实施例3

[0033] 步骤一:将碳布(0.5cm×4cm)100℃下保温2h硝酸回流,冷却至室温后水洗醇洗数次,真空干燥备用;

[0034] 步骤二:称取尿素0.9g,偏钒酸铵0.3g,置于烧杯中,加入20ml去离子水,10ml无水乙醇,磁力搅拌30min,放入步骤一中的碳布,得到前驱体混合液;

[0035] 步骤三:该混合液置于50mL反应釜,180℃水热反应12h,冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次,真空干燥,得到中间产物碳布;

[0036] 步骤四:将中间产物碳布置于瓷舟中,一定气氛下在管式炉中反应,温度为1000℃,保温时间为1h,升温速率为10℃/min,得到VC/CC自支撑电极。

[0037] 实施例4

[0038] 步骤一:将碳布(0.5cm×4cm)100℃下保温2h硝酸回流,冷却至室温后水洗醇洗数次,真空干燥备用;

[0039] 步骤二:称取蔗糖0.6g,偏钒酸铵0.3g,置于烧杯中,加入20ml去离子水,10ml无水乙醇,磁力搅拌30min,放入步骤一中的碳布,得到前驱体混合液;

[0040] 步骤三:该混合液置于50mL反应釜,190℃水热反应12h,冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次,真空干燥,得到中间产物碳布;

[0041] 步骤四:将中间产物碳布置于瓷舟中,一定气氛下在管式炉中反应,温度为1100℃,保温时间为2h,升温速率为10℃/min,得到VC/CC自支撑电极。

[0042] 实施例5

[0043] 步骤一:将碳布(0.5cm×4cm)100℃下保温2h硝酸回流,冷却至室温后水洗醇洗数次,真空干燥备用;

[0044] 步骤二:称取柠檬酸0.3g,偏钒酸铵0.3g,置于烧杯中,加入20ml去离子水,10ml无水乙醇,磁力搅拌30min,放入步骤一中的碳布,得到前驱体混合液;

[0045] 步骤三:该混合液置于50mL反应釜,200℃水热反应12h,冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次,真空干燥,得到中间产物碳布;

[0046] 步骤四:将中间产物碳布置于瓷舟中,一定气氛下在管式炉中反应,温度为900℃,保温时间为3h,升温速率为10℃/min,得到VC/CC自支撑电极。

[0047] 实施例6

[0048] 步骤一:将碳布(0.5cm×4cm)100℃下保温2h硝酸回流,冷却至室温后水洗醇洗数次,真空干燥备用;

[0049] 步骤二:称取葡萄糖0.9g,偏钒酸铵0.3g,置于烧杯中,加入20ml去离子水,10ml无水乙醇,磁力搅拌30min,放入步骤一中的碳布,得到前驱体混合液;

[0050] 步骤三:该混合液置于50mL反应釜,190℃水热反应12h,冷却至室温后将得到的碳布水洗醇洗交替六次,真空干燥,得到中间产物碳布;

[0051] 步骤四:将中间产物碳布置于瓷舟中,一定气氛下在管式炉中反应,温度为800℃,保温时间为4h,升温速率为10℃/min,得到VC/CC自支撑电极。

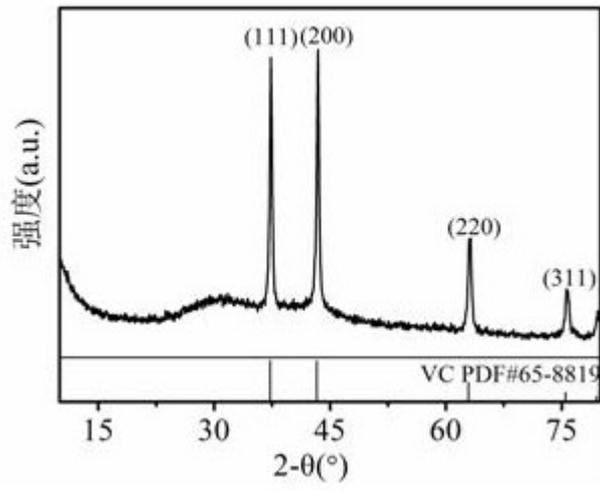


图1