



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108385124 B

(45)授权公告日 2020.01.10

(21)申请号 201810101088.4

C01B 32/16(2017.01)

(22)申请日 2018.02.01

C01B 32/184(2017.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 危灿

申请公布号 CN 108385124 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(73)专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 吴仁兵 刘洋 陈子亮 哈媛

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(51)Int.Cl.

C25B 1/04(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

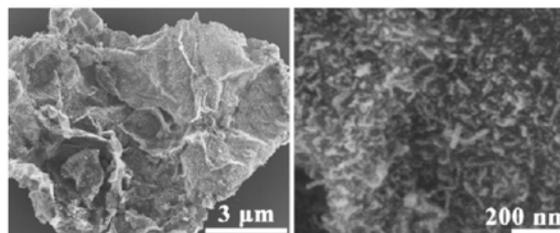
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种用于析氢反应的过渡族金属/碳管/石墨烯电催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于析氢反应的过渡族金属/碳管/石墨烯电催化剂的制备方法。采用氧化石墨烯包覆的核壳双金属沸石咪唑基骨架作为前驱体,并通过一步加热法将GO热还原为rGO,同时将ZIF-67@ZIF-8纳米粒子原位碳化包覆超细Co纳米粒子的N掺杂的碳纳米管,制备出Co@N-CNTs@rGO复合材料。该复合材料由于其独特的三维分级结构、高孔隙率、丰富的N掺杂、rGO的高导电性以及Co纳米粒子的均匀分散等优点,当其作为催化剂用于HER时,显示出优异的电催化特性。本发明所得复合材料不仅导电性强,活性位点多,电催化性能好,而且制备所用原料成本低,工艺简单,反应能耗低,可实现大规模制备,是一种高效经济的新型HER电催化剂制备方法。



(a)

(b)

1. 一种用于析氢反应的过渡族金属/碳管/石墨烯电催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 采用共沉淀法制备复合石墨烯的立方体ZIF-8模板ZIF-8@GO:将150~300 mg的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和5 mg的CTAB分别加入到10 mL,4.5 mg/mL的氧化石墨烯悬浊液中,充分搅拌,得到混合液;将所述混合液加入到50~100 mL的2-甲基咪唑溶液中,在室温下搅拌30 min,将产物离心分离,用乙醇溶液清洗3~4次,最后置于-50 °C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-8@GO;

(2) 石墨烯包裹的核壳双金属沸石咪唑基骨架的制备ZIF-67@ZIF-8@GO:称取100~200 mg的步骤(1)得到的ZIF-8@GO,均匀分散于10~30 mL的甲醇溶液中,超声20 min,接着向所得溶液中加入2~5 ml的2-甲基咪唑溶液,搅拌10 min,得到混合液;随后将混合液转移至100 mL的高压反应釜中,放置于80~100°C的恒温箱中,反应10~15 h,室温冷却,将产物离心分离,用甲醇溶液清洗3~4次;最后将产物置于-50°C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-67@ZIF-8@GO;其中:所述甲醇溶液含有2~10 mg CTAB以及150~300 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$;

(3) 过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料的制备Co@N-CNTs@rGO:将步骤(2)制备好的ZIF-67@ZIF-8@GO作为前驱体,称取适量置于瓷舟中,将瓷舟放进管式炉中,通入氩气,以2°C/min的速度加热至800~1000°C,在此温度下保温6h,即得到Co@N-CNTs@rGO复合材料。

2. 一种由权利要求1所述制备方法得到的Co@N-CNTs@rGO复合材料。

3. 一种如权利要求1所述制备方法得到的Co@N-CNTs@rGO复合材料在析氢反应催化剂中的应用。

一种用于析氢反应的过渡族金属/碳管/石墨烯电催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料、能源技术领域,具体涉及一种用于高效析氢反应的过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着环境问题的日益严峻和能源紧缺问题的突显,发展绿色、可持续的能源转化和存储技术成为了目前众多科研工作者研究的中心。氢气由于热值高,环境友好性等优点成为科学界关注的一个焦点。电解水产氢由于其高效、便捷、环保而尤为令人关注。然而电解水阴极反应涉及到多步的质子耦合电子转移过程,其反应热力学和动力学较慢,导致在电解水析氢反应(HER)的过程中需要较高的过电势。因此为解决这一问题,迫切的需要我们开发一种新型的电催化剂,用于降低反应能垒和提高反应速率。目前铂族金属是HER电催化剂中最有效的一种,但是由于Pt在自然界的储备有限,成本较高严重阻碍了它们在商业电解液中的广泛应用。

[0003] 因此,近年来为了寻找替代贵金属HER催化剂的方法,研究者也进行了大量的研究,如3d过渡族金属(Fe、Co、Ni)及其相应的化合物如硫化物、磷化物等。这其中,特别过渡族金属与氮掺杂的碳基体形成的杂化复合材料因其独特的结构和组成,相对低的金属消耗,使其在HER中备受关注。尽管如此,这些杂化复合材料也面临一些问题,比如制备过程繁琐、成本昂贵、金属颗粒尺寸较大、分散性差、易团聚等缺点,从而导致催化活性和稳定性的降低,因此亟待开发新型的经济高效电解水HER电催化剂。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术缺陷,本发明的目的在于提供一种高效、低成本、催化活性高、稳定性好的过渡族金属/碳管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂的制备方法。

[0005] 本发明提供的一种过渡族金属/碳管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂,其制备原料包括:氧化石墨烯、锌盐、钴盐、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、二甲基咪唑。

[0006] 本发明提供的一种用于高效HER的过渡族金属/碳管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂,其制备过程包括:利用石墨烯包裹的核壳双金属有机框架(ZIF-67@ZIF-8@GO)作为模板,惰性气氛保护下,在高温下同步进行GO的热还原和ZIF-67@ZIF-8的碳化过程,原位制备过渡族金属/碳纳米管/石墨烯复合材料电催化剂Co@N-CNTs@rGO。制备的该复合材料具有独特的三维分级结构和高比表面积,有效地抑制了过渡金属Co纳米粒子团聚,使钴的活性位点得到充分暴露;其次,该复合材料由于其自身优良的导电性能有利于电子的传输,提高了复合材料整体的导电性;并且该材料具有丰富的N掺杂可以实现更好的协同作用,使该复合材料作为催化剂用于析氢反应时,显示出优异的电催化特性(分别为108 mV (1 M KOH)和86 mV (0.5 M H₂SO₄) vs. RHE达到10毫安每平方厘米的电流密度)。

[0007] 上述用于高效析氢反应的过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料电催

化剂(Co@N-CNTs@rGO)的制备方法,具体步骤为:

[0008] (1)采用共沉淀法制备复合石墨烯的立方体ZIF-8模板(ZIF-8@GO):将150~300 mg的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和5 mg的CTAB分别加入到10 mL的氧化石墨烯悬浊液中,充分搅拌,得到混合液;将所述混合液加入到40 mL的2-甲基咪唑溶液中,在室温下搅拌30 min,将产物离心分离,用乙醇溶液清洗3-4次,最后置于-50 °C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-8@GO;

[0009] (2)石墨烯包裹的核壳双金属沸石咪唑基骨架的制备(ZIF-67@ZIF-8@GO):称取100 mg的步骤(1)得到的ZIF-8@GO,均匀分散于甲醇溶液中,超声20 min,接着向所得溶液中加入3 ml一定量的2-甲基咪唑溶液,搅拌10 min,得到混合液;随后将混合液转移至100 mL的高压反应釜中,放置于90~100°C的恒温箱中,反应12 h,室温冷却,将产物离心分离,用甲醇溶液清洗3-4次;最后将产物置于-50°C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-67@ZIF-8@GO;其中:所述甲醇溶液含有3 mg CTAB以及一定量的 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$;

[0010] (3)过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料的制备(Co@N-CNTs@rGO):将步骤(2)制备好的ZIF-67@ZIF-8@GO作为前驱体,称取适量置于瓷舟中,将瓷舟放进管式炉中,通入氩气,以2°C/min的速度加热至800~1000°C,在此温度下保温6 h,即得到Co@N-CNTs@rGO复合材料。

[0011] 本发明制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料,可用于催化析氢反应中,具体步骤为:将制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极。在氩气饱和的1.0 M KOH溶液以及0.5 M的硫酸溶液中测试其电化学性能。

[0012] 本发明的优势在于:(1)制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料中,过渡金属纳米颗粒尺寸非常小(小于10 纳米),与N-CNTs形成了很强的界面耦合作用;(2)Co@N-CNTs@rGO复合材料具有独特的三维分级结构和较大的比表面积,使其在电催化方面的应用能够保持较高的催化活性和优良的稳定性;(3)制备原料只涉及到六水合硝酸锌、六水合氯化钴、二甲基咪唑、石墨烯、CTAB和甲醇、乙醇等常用的试剂,成本低,产物纯度高,制备工艺简单,易于工业化生产,且本发明的制备工艺还可拓展到其他过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂的制备。

[0013] 本发明提供了一种高效、低成本、稳定性好、易于工业化生产的Co@N-CNTs@rGO复合材料的制备方法及其应用。

附图说明

[0014] 图1 为本发明实施例1所制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料的扫描电镜图(SEM)。其中:(a)为低倍扫描电镜图,(b)为高倍扫描电镜图。

[0015] 图2为本发明实施例1所制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料的透射电镜图(TEM)。其中:(a)为低倍透射电镜图,(b)为高分辨透射电镜图,(c)为局部放大图。

[0016] 图3为本发明实施例1所制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料的能谱元素分析图(EDS)。

[0017] 图4为本发明实施例1所制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料的X射线衍射能谱分析图(XRD)。

[0018] 图5为本发明实施例1所制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料,以5毫伏每秒的扫描速率

在1.0摩尔每升的氢氧化钾电解液中的线性扫描伏安曲线图。

[0019] 图6为本发明实施例1所制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料,以5毫伏每秒的扫描速率,在0.5摩尔每升的硫酸电解液中的线性扫描伏安曲线图。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。为了进一步理解本发明,下面结合实例和附图对本发明进一步说明。

[0021] 实施例1,Co@N-CNTs@rGO复合材料及其制备方法和应用,包括以下步骤:

[0022] (1)采用共沉淀法制备复合石墨烯的立方体ZIF-8模板(ZIF-8@GO):将150~300 mg的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和5 mg的CTAB分别加入到10 mL的氧化石墨烯悬浊液中,充分搅拌,得到混合液;将所述混合液加入到40 mL的2-甲基咪唑溶液中,在室温下搅拌30 min,将产物离心分离,用乙醇溶液清洗3~4次,最后置于-50 °C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-8@GO;

[0023] (2)石墨烯包裹的核壳双金属沸石咪唑基骨架的制备(ZIF-67@ZIF-8@GO):称取100 mg的步骤(1)得到的ZIF-8@GO,均匀分散在甲醇溶液中,超声20 min,接着向所得溶液中加入3mL的2-甲基咪唑溶液,搅拌10 min,得到混合液;随后将混合液转移至100 mL的高压反应釜中,放置于90~100°C的恒温箱中,反应12 h,室温冷却,将产物离心分离,用甲醇溶液清洗3~4次;最后将产物置于-50°C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-67@ZIF-8@GO;其中:所述甲醇溶液含有3 mg CTAB以及一定量的 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$;

[0024] (3)过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料的制备(Co@N-CNTs@rGO):将步骤(2)制备好的ZIF-67@ZIF-8@GO作为前驱体,称取适量置于瓷舟中,将瓷舟放进管式炉中,通入氩气,以2°C/min的速度加热至900°C,在此温度下保温6 h,即得到Co@N-CNTs@rGO复合材料。

[0025] 本发明制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料,可用于催化析氢反应中,具体步骤为:将制备的复合材料负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极。在氩气饱和的1.0 M KOH溶液以及0.5 M的硫酸溶液中测试其电化学性能。

[0026] 本实施例的有益效果为:(1)制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料中,钴纳米颗粒尺寸非常小(小于10 nm),与N-CNTs形成了很强的界面耦合作用;(2)Co@N-CNTs@rGO复合材料具有独特的三维分级结构和较大的比表面积,使其在电催化方面的应用能够保持较高的催化活性和优良的稳定性;(3)制备原料只涉及到六水合硝酸锌、六水合氯化钴、二甲基咪唑、石墨烯、CTAB和甲醇、乙醇等常用的试剂,成本低,产物纯度高,制备工艺简单,易于工业化生产,且本发明的制备工艺还可拓展到其他过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂的制备。

[0027] 实施例2,Co@N-CNTs@rGO复合材料及其制备方法和应用,包括以下步骤:

[0028] (1)采用共沉淀法制备复合石墨烯的立方体ZIF-8模板(ZIF-8@GO):将300~400 mg的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和5 mg的CTAB分别加入到10 mL的氧化石墨烯悬浊液中,充分搅拌,得到混合液;将所述混合液加入到40 mL的2-甲基咪唑溶液中,在室温下搅拌30 min,将产物离心分离,用乙醇溶液清洗3~4次,最后置于-50 °C的冷冻干燥机中,冷冻干燥36~72 h,所得产物即为ZIF-8@GO;

[0029] (2) 石墨烯包裹的核壳双金属沸石咪唑基骨架的制备(ZIF-67@ZIF-8@GO):称取100 mg的步骤(1)得到的ZIF-8@GO,均匀分散于23 mL的甲醇溶液中,超声20 min,接着向所得溶液中加入3 mL,895 mg的2-甲基咪唑溶液,搅拌10 min,得到混合液;随后将混合液转移至100 mL的高压反应釜中,放置于90~100℃的恒温箱中,反应12 h,室温冷却,将产物离心分离,用甲醇溶液清洗3-4次;最后将产物置于-50℃的冷冻干燥机中,冷冻干燥48 h,所得产物即为ZIF-67@ZIF-8@GO;其中:所述甲醇溶液含有3 mg CTAB以及一定量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

[0030] (3) 过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料的制备(Co@N-CNTs@rGO):将步骤(2)制备好的ZIF-67@ZIF-8@GO作为前驱体,称取适量置于瓷舟中,将瓷舟放进管式炉中,通入氩气,以2℃/min的速度加热至900℃,在此温度下保温6 h,即得到 Co@N-CNTs@rGO 复合材料。

[0031] 本发明制备的 Co@N-CNTs@rGO 复合材料,可用于催化析氢反应中,具体步骤为:将制备的复合材料负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极。在氩气饱和的1.0 M KOH溶液以及0.5 M的硫酸溶液中测试其电化学性能。

[0032] 本实施例的有益效果为:(1)制备的 Co@N-CNTs@rGO 复合材料中,钴纳米颗粒尺寸非常小(≤ 10 nm),与N-CNTs形成了很强的界面耦合作用;(2) Co@N-CNTs@rGO 复合材料具有独特的三维分级结构和较大的比表面积,使其在电催化方面的应用能够保持较高的催化活性和优良的稳定性;(3)制备原料只涉及到六水合硝酸锌、六水合氯化钴、二甲基咪唑、石墨烯、CTAB和甲醇、乙醇等常用的试剂,成本低,产物纯度高,制备工艺简单,易于工业化生产,且本发明的制备工艺还可拓展到其他过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂的制备。

[0033] 实施例3, Co@N-CNTs@rGO 复合材料及其制备方法和应用,包括以下步骤:

[0034] (1) 采用共沉淀法制备复合石墨烯的立方体ZIF-8模板(ZIF-8@GO):将82.5 mg的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和5 mg的CTAB分别加入到10 mL的氧化石墨烯悬浊液中,充分搅拌,得到混合液;将所述混合液加入到40 mL,2.825 g的2-甲基咪唑溶液中,在室温下搅拌30 min,将产物离心分离,用乙醇溶液清洗3-4次,最后置于-50℃的冷冻干燥机中,冷冻干燥72 h,所得产物即为ZIF-8@GO;

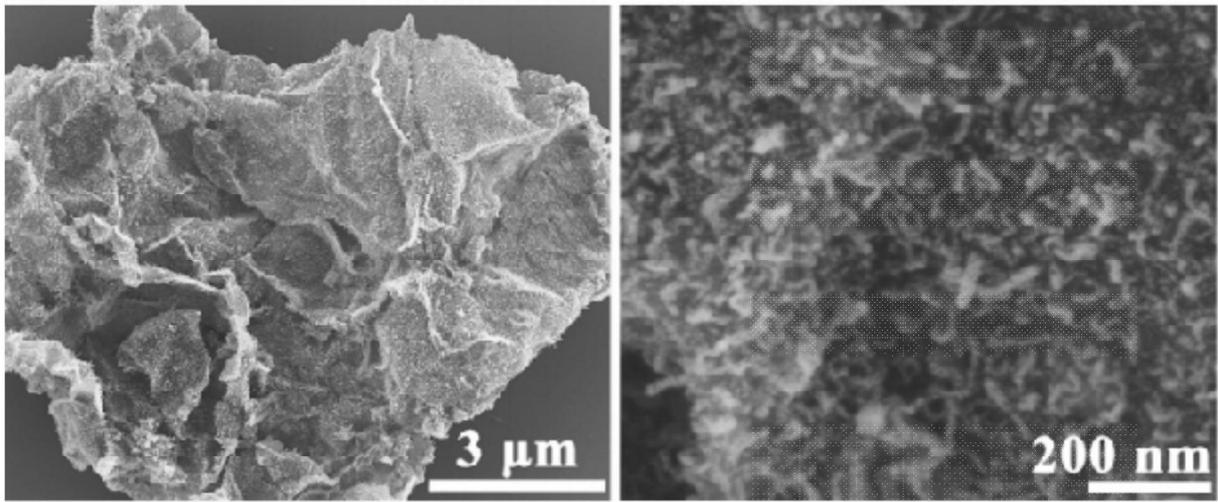
[0035] (2) 石墨烯包裹的核壳双金属沸石咪唑基骨架的制备(ZIF-67@ZIF-8@GO):称取50 mg的步骤(1)得到的ZIF-8@GO,均匀分散于23 mL的甲醇溶液中,超声20 min,接着向所得溶液中加入3 mL,一定量的2-甲基咪唑溶液,搅拌10 min,得到混合液;随后将混合液转移至100 mL的高压反应釜中,放置于90~100℃的恒温箱中,反应12 h,室温冷却,将产物离心分离,用甲醇溶液清洗3-4次;最后将产物置于-50℃的冷冻干燥机中,冷冻干燥48 h,所得产物即为ZIF-67@ZIF-8@GO;其中:所述甲醇溶液含有3 mg CTAB以及一定量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

[0036] (3) 过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料的制备(Co@N-CNTs@rGO):将步骤(2)制备好的ZIF-67@ZIF-8@GO作为前驱体,称取适量置于瓷舟中,将瓷舟放进管式炉中,通入氩气,以2℃/min的速度加热至800~1000℃,在此温度下保温6 h,即得到 Co@N-CNTs@rGO 复合材料。

[0037] 本发明制备的 Co@N-CNTs@rGO 复合材料,可用于催化析氢反应中,具体步骤为:将

制备的复合材料负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极。在氩气饱和的1.0 M KOH溶液以及0.5 M的硫酸溶液中测试其电化学性能。

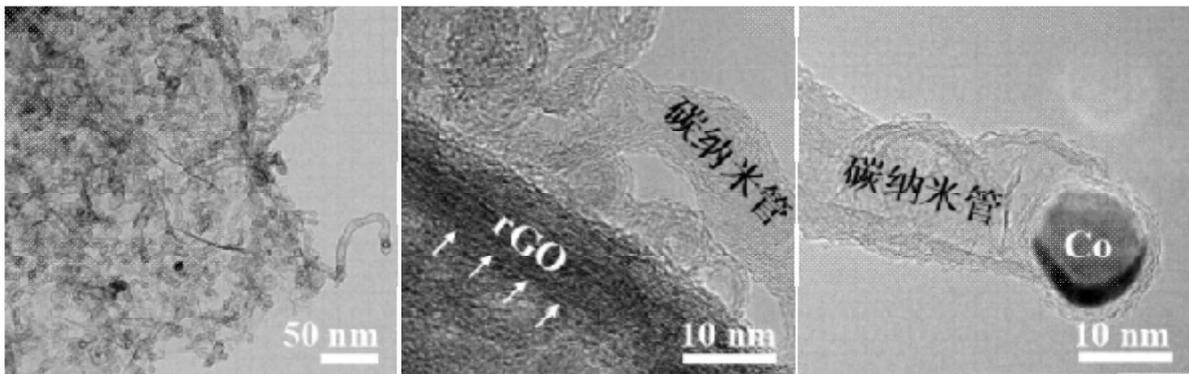
[0038] 本实施例的有益效果为:(1)制备的Co@N-CNTs@rGO复合材料中,钴纳米颗粒尺寸非常小(小于10 nm),与N-CNTs形成了很强的界面耦合作用;(2)Co@N-CNTs@rGO复合材料具有独特的三维分级结构和较大的比表面积,使其在电催化方面的应用能够保持较高的催化活性和优良的稳定性;(3)制备原料只涉及到六水合硝酸锌、六水合氯化钴、二甲基咪唑、石墨烯、CTAB和甲醇、乙醇等常用的试剂,成本低,产物纯度高,制备工艺简单,易于工业化生产,且本发明的制备工艺还可拓展到其他过渡族金属/碳纳米管/石墨烯三维分级复合材料电催化剂的制备。



(a)

(b)

图1



(a)

(b)

(c)

图2

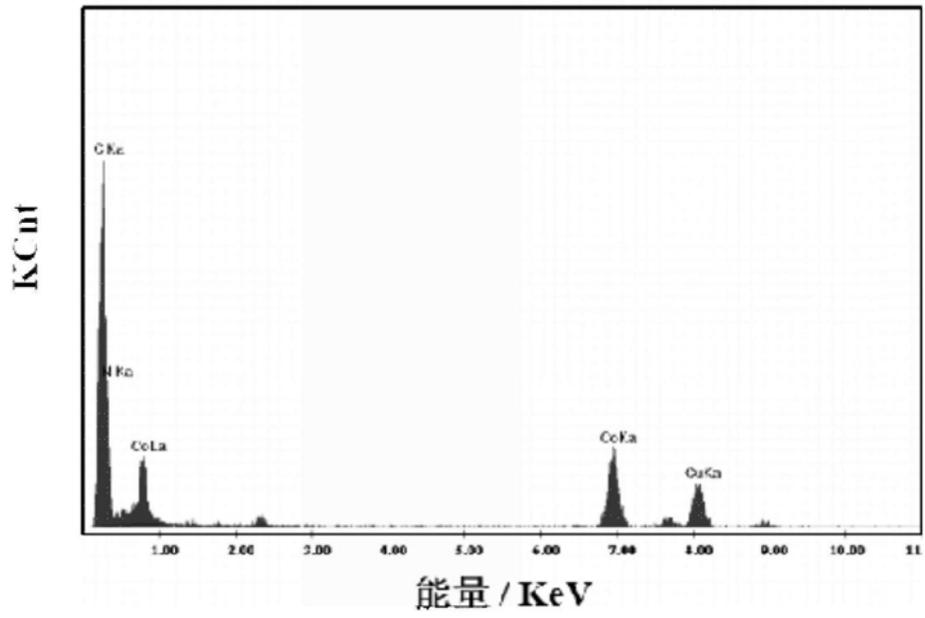


图3

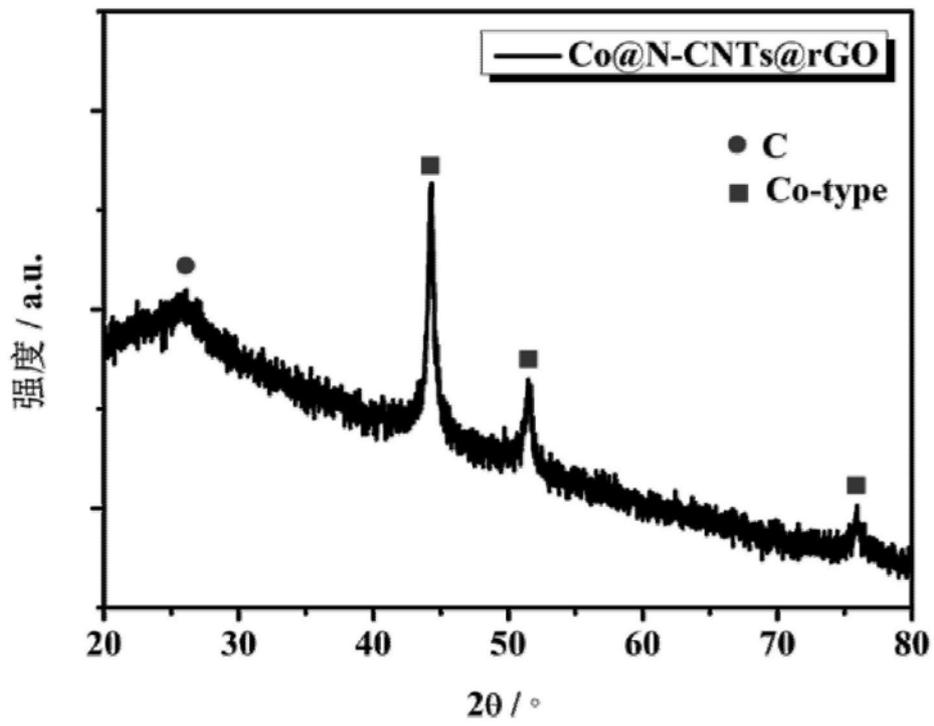


图4

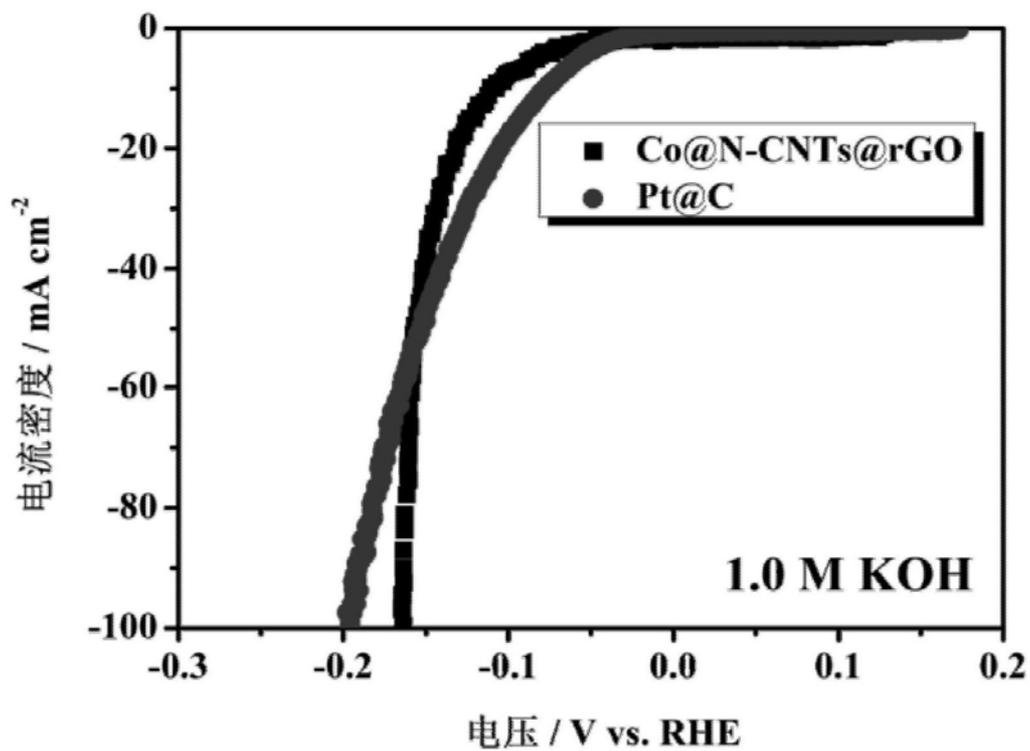


图5

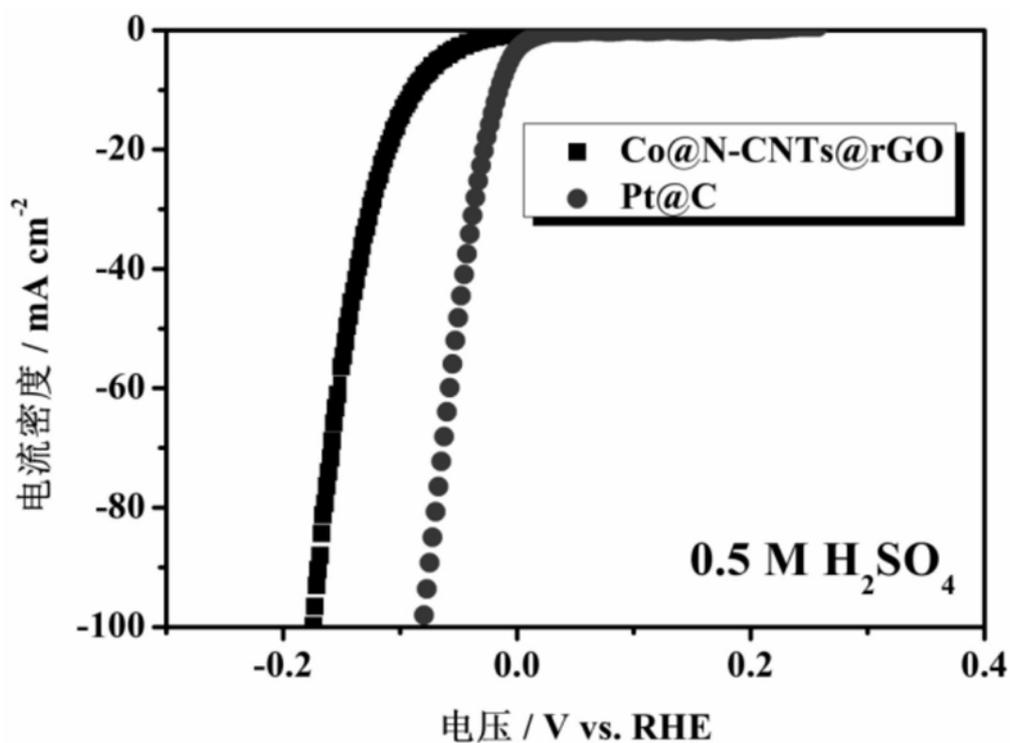


图6