



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110331414 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

(21) 申请号 201910267713.7

C25B 11/054 (2021.01)

(22) 申请日 2019.04.03

C25B 11/061 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C25B 11/091 (2021.01)

申请公布号 CN 110331414 A

C25B 1/04 (2021.01)

(43) 申请公布日 2019.10.15

(56) 对比文件

(73) 专利权人 武汉工程大学

Guorui Cai.Template-Directed Growth of Well-Aligned MOF Arrays and Derived Self-Supporting Electrodes for Water Splitting.《Chem》.2017,第2卷

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

(72) 发明人 喻发全 李攀 王建芝 谌伟民
蔡宁

审查员 张竞赛

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 崔友明

(51) Int. Cl.

C25B 11/031 (2021.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料及其制备方法和用途。所述MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的特征在于,以泡沫铜为基底,所述泡沫铜的表面生长具有MOF复合的氢氧化铜纳米棒阵列;所述MOF为ZIF-67。其制备方法采用原位合成法直接在泡沫铜基底上生长Cu(OH)₂的纳米棒阵列,再以Cu(OH)₂纳米棒阵列为基底通过模板定向生长在其表面生长MOF粒子,最后通过脱水处理得到具有电催化性能的电极材料。该复合材料在碱性条件下性能稳定,具有较高的重复利用度,较大的电催化活性面积,极大的提高了材料的催化活性;该制备方法制备工艺简单、烧结温度低、制备过程中能耗低,便于工业化生产。

1. 一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,所述MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料,以泡沫铜为基底;所述泡沫铜的表面生长具有MOF复合的氢氧化铜纳米棒阵列;所述MOF为ZIF-67,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将过硫酸铵水溶液和氢氧化钾水溶液配制成前驱体溶液,将泡沫铜浸入所述前驱体溶液中进行反应,反应结束后,洗涤干燥,得到表面生长有金属铜氢氧化物纳米棒阵列的泡沫铜;

2) 将步骤1)所得表面生长有氢氧化铜纳米棒阵列的泡沫铜放入ZIF-67的前驱体溶液中,反应一段时间,水洗干燥,得到未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料;

3) 将步骤2)所得未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料进行退火处理,得到最终产物MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料。

2. 根据权利要求1所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述过硫酸铵和所述氢氧化钾的摩尔比为0.5~4:20~50。

3. 根据权利要求2所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述过硫酸铵和所述氢氧化钾的摩尔比为1:25。

4. 根据权利要求1所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述过硫酸铵水溶液的浓度为0.1-1mol/L;所述氢氧化钾水溶液的浓度为6-15mol/L。

5. 根据权利要求1所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述反应的温度为常温,时间为10-60min。

6. 根据权利要求1所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述ZIF-67的前驱体溶液由下述方法配制得到:

将钴盐和二甲基咪唑分别溶于甲醇中,配制成A、B溶液,再将AB溶液进行混合,得所述ZIF-67的前驱体溶液。

7. 根据权利要求6所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述钴盐与所述二甲基咪唑的摩尔比为1~2:4~8;所述钴盐为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴中的一种或几种。

8. 根据权利要求6所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述A溶液中溶质的浓度范围为0.01~0.1 mol/L,所述B溶液中溶质的浓度范围为0.1~0.4 mol/L。

9. 根据权利要求1所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述反应具体为:先常温搅拌1-10min,然后停止搅拌,避光静置反应10~24h。

10. 根据权利要求1所述的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述退火处理的具体步骤为:通入Ar气条件下,以5°C/min的速率升温至280-320°C,保温1~3h后,以5°C/min的速率降温至室温。

一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料及其制备方法和用途,属于电解水催化析氧技术领域。

背景技术

[0002] 能源作为人类社会各种生产活动的基石,是人类生产力发展的最主要的推动力。从古至今,化石能源作为人类主要利用的能源,其消耗速度随着人类的发展变得越来越快,特别是进入工业化社会以来,现有的储存即将在几个世纪内消耗殆尽。化石能源的消耗也带来了环境污染问题,因此,发展可持续清洁的替代能源是当务之急。由于氢气燃烧过程能释放巨大的能量且产物是水,因此,氢气被认为一种可持续清洁能源。从环境友好的角度来讲,电化学催化分解水制氢是制备氢气的理想途径之一。电解水包括阳极的产氧反应(OER)和阴极的析氢反应(HER),其中OER反应是一个四电子转移的动力学缓慢过程,往往需要消耗较高的能量。目前,贵金属基催化剂($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$)是一种高效的产氧催化剂,然而这些贵金属基催化剂的价格昂贵,储量有限,限制了其大规模工业化应用。因此,为了满足发展可持续能源的要求,开发应用高效廉价的析氧催化剂来替代昂贵的贵金属催化剂显得十分重要。

[0003] 近年来,已有一些非贵金属被用来作为析氧催化剂,但是催化稳定性和催化性能并不能达到工业化生产要求。因此,发展一种廉价、易于制备且高性能的非贵金属催化剂对促进析氧反应工业化发展有着重要意义。研究发现碱性条件下的析氧反应具有无污染、操作方便、技术成熟、易于大规模化生产等优点,成为研究热点之一。但碱性条件下析氧反应的催化剂存在催化活性与稳定性差等问题,还需要进一步的研究。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料(ZIF-67@Cu(OH)_2 @泡沫铜)及其制备方法和用途。所述复合电极材料具有较高的催化活性、较强的稳定性、较高的析氧性能和重复利用度。其制备工艺简单,烧结温度低,制备过程中能耗低,便于工业化生产。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料(ZIF-67@Cu(OH)_2 @泡沫铜),其特征在于,所述复合电极材料以泡沫铜为基底,所述泡沫铜的表面生长具有MOF复合的氢氧化铜纳米棒阵列;所述MOF为ZIF-67。

[0007] 本发明还提供上述MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 1) 将过硫酸铵水溶液和氢氧化钾水溶液配制成前驱体溶液,将泡沫铜浸入所述前驱体溶液中进行反应,反应结束后,洗涤干燥,得到表面生长有金属铜氢氧化物纳米棒阵列

的泡沫铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2@$ 泡沫铜)；

[0009] 2) 将步骤1) 所得表面生长有氢氧化铜纳米棒阵列的泡沫铜放入ZIF-67的前驱体溶液中, 反应一段时间, 通过结晶、老化在所述纳米棒表面负载ZIF-67粒子, 水洗干燥, 得到未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料;

[0010] 3) 将步骤2) 所得未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料进行退火处理, 得到最终产物MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料 (ZIF-67@ $\text{Cu}(\text{OH})_2@$ 泡沫铜)。

[0011] 按上述方案, 优选地, 步骤1) 中所述过硫酸铵和所述氢氧化钾的摩尔比为0.5~4:20~50。更优选地, 所述过硫酸铵和所述氢氧化钾的摩尔比为1:25。

[0012] 按上述方案, 优选地, 步骤1) 中所述过硫酸铵水溶液的浓度为0.1-1mol/L; 所述氢氧化钾水溶液的浓度为6-15mol/L。

[0013] 按上述方案, 优选地, 步骤1) 中所述泡沫铜经过去表面油污和氧化层的预处理, 具体为: 采用有机溶剂和酸浸泡去除泡沫铜表面油污和氧化层。

[0014] 按上述方案, 优选地, 步骤1) 中所述反应的温度为常温, 反应时间为10-60min。

[0015] 按上述方案, 优选地, 步骤2) 中, 所述ZIF-67的前驱体溶液由下述方法配制得到:

[0016] 将钴盐和二甲基咪唑分别溶于甲醇中, 配制成A、B溶液, 再将AB溶液进行混合, 得所述ZIF-67的前驱体溶液。更优选地, 所述钴盐与二甲基咪唑的摩尔比为1~2:4~8。更优选地, 所述A溶液中溶质的浓度范围为0.01~0.1mol/L, 所述B溶液中溶质的浓度范围为0.1~0.4mol/L。更优选地, 所述钴盐为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴中的一种或几种。

[0017] 按上述方案, 优选地, 步骤2) 中, 所述反应具体为: 先常温搅拌1-10min, 然后停止搅拌, 避光静置反应10~24h。

[0018] 按上述方案, 优选地, 步骤3) 中, 所述退火处理的具体步骤为: 通入Ar气条件下, 以5°C/min的速率升温至280-320°C, 保温1~3h后, 以5°C/min的速率降温至室温。

[0019] 本发明还提供上述MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的用途, 其特征在于, 所述复合电极材料可用作电解水析氧的电极或催化剂。

[0020] 与现有技术相比, 本发明的技术方案具有如下有益效果:

[0021] (1) 本发明所述电解水析氧电极材料采用金属铜氢氧化物纳米棒阵列的新型无机功能材料与金属有机框架进行复合的方法生成的复合材料, 能有效提高催化剂的稳定性, 进一步退火处理后, 能显著提升其在碱性条件下的催化析氧性能, 弥补现有非贵金属催化剂的缺陷。

[0022] (2) 本发明所述MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料, 其直接原位生长于泡沫铜骨架结构表面, 作为自载体催化剂, 无需借助任何辅助手段直接作为电极使用。

[0023] (3) 本发明所制备得到的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料具有表面积大的优点, 提供了更多的活性位点, 所以其催化析氧性能较好。

[0024] (4) 本发明所述复合电极材料的稳定性好, 重复利用度高, 可广泛作为碱性电解水析氧电极材料, 具有广阔的应用前景。

[0025] (5) 本发明所述复合电极材料的制备工艺简单, 烧结温度低, 制备过程中能耗低, 便于工业化生产。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1步骤b所制备的中间产物即在泡沫铜上生长的金属铜氢氧化物的阵列的SEM图。

[0027] 图2为本发明实施例1步骤c所制备的中间产物即未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极的SEM图。

[0028] 图3为本发明实施例1步骤d所制备的终产物MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的SEM图。

[0029] 图4为本发明应用实施例1所制备的ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜作为工作电极在碱性条件下的析氧实验极化曲线图。其中曲线1为ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜,曲线2为RuO₂@泡沫铜。

具体实施方式

[0030] 实施例1

[0031] 一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备,包括以下步骤:

[0032] a、泡沫铜的预处理:取泡沫铜,裁剪成1cm×2cm尺寸大小,置于烧杯中,加入无水乙醇至浸没,超声15min后倒出无水乙醇,加入1mol/L的稀盐酸至浸没,超声15min后水清洗备用。

[0033] b、首先,配制前驱体溶液:量取30mL去离子水置于烧杯中,然后加入过硫酸铵1.64g(7.2mmol),搅拌超声15min,至完全溶解后待用;量取30mL去离子水置于烧杯中,然后加入氢氧化钾10.1g(180mmol),搅拌超声15min,至完全溶解后加入过硫酸铵溶液,搅拌均匀得所述前驱体溶液。然后,向所述前驱体溶液中加入经步骤a处理后的泡沫铜,常温反应20min,经分离、水洗、干燥后得到表面生长有Cu(OH)₂纳米棒的泡沫铜(Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0034] c、量取25mL甲醇置于烧杯中,加入0.29g(1mmol)硝酸钴,超声至完全溶解待用;量取25mL甲醇置于烧杯中,加入0.33g(4mmol)二甲基咪唑,超声至完全溶解后加入硝酸钴的甲醇溶液,接着加入步骤b得到的Cu(OH)₂@泡沫铜,常温搅拌5min后避光静置反应24h,反应后分离、水洗、干燥即得未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料(ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0035] d、将步骤c所制备的未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜放入管式炉中,通入氩气15min后以5°C/min的速率升温至300°C,保温3h后以5°C/min的速率降温至室温,得到脱水后的ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜复合材料。

[0036] 图1为本实施例步骤b所制备的泡沫铜上生长的金属铜氢氧化物的阵列的SEM图,图2为本实施例步骤c所制备的未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极的SEM图,图3为实施例步骤d所制备的终产物MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的SEM图。从图1,图2中可以看出复合材料中片层结构阵列明显,具有3D结构,从图3中可以看出复合材料经脱水处理后,仍保持良好的棒状结构阵列,这说明本材料具有良好的热稳定性和多孔性。

[0037] 实施例2

[0038] 一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备,包括以下步骤:

[0039] a、泡沫铜的预处理：取泡沫铜，裁剪成1cm×2cm尺寸大小，置于烧杯中，加入无水乙醇至浸没，超声15min后倒出无水乙醇，加入1mol/L的稀盐酸至浸没，超声20min后水清洗备用。

[0040] b、首先，配制前驱体溶液：量取30mL去离子水置于烧杯中，然后加入过硫酸铵1.64g (7.2mmol)，搅拌超声15min，至完全溶解后待用；量取30mL去离子水置于烧杯中，然后加入氢氧化钾20.2g (360mmol)，搅拌超声15min，至完全溶解后加入过硫酸铵溶液，搅拌均匀得所述前驱体溶液。然后，向所述前驱体溶液中加入经步骤a处理后的泡沫铜，常温反应10min，经分离、水洗、干燥后得到生长有Cu(OH)₂纳米棒的泡沫铜(Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0041] c、量取25mL甲醇置于烧杯中，加入0.29g (1mmol) 硝酸钴，超声至完全溶解待用；量取25mL甲醇置于烧杯中，加入0.66g (8mmol) 二甲基咪唑，超声至完全溶解后加入硝酸钴的甲醇溶液，接着加入步骤b得到的Cu(OH)₂@泡沫铜，常温搅拌5min后避光静置反应20h，反应后分离、水洗、干燥即得未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料(ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0042] d、将步骤c所制备的未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜放入管式炉中，通入氩气15min后以5℃/min的速率升温至300℃，保温2h后以5℃/min的速率降温至室温，得到脱水后的ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜复合材料。

[0043] 实施例3

[0044] 一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备，包括以下步骤：

[0045] a、泡沫铜的预处理：取泡沫铜，裁剪成1cm×2cm尺寸大小，置于烧杯中，加入无水乙醇至浸没，超声15min后倒出无水乙醇，加入1mol/L的稀盐酸至浸没，超声20min后水清洗备用。

[0046] b、首先，配制前驱体溶液：量取30mL去离子水置于烧杯中，然后加入过硫酸铵1.64g (7.2mmol)，搅拌超声15min，至完全溶解后待用；量取30mL去离子水置于烧杯中，然后加入氢氧化钾20.2g (360mmol)，搅拌超声15min，至完全溶解后加入过硫酸铵溶液，搅拌均匀得所述前驱体溶液。然后，向所述前驱体溶液中加入经步骤a处理后的泡沫铜，常温反应20min，经分离、水洗、干燥后得到生长有Cu(OH)₂纳米棒的泡沫铜(Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0047] c、量取25mL甲醇置于烧杯中，加入0.29g (1mmol) 硝酸钴，超声至完全溶解待用；量取25mL甲醇置于烧杯中，加入0.33g (4mmol) 二甲基咪唑，超声至完全溶解后加入硝酸钴的甲醇溶液，接着加入步骤b得到的Cu(OH)₂@泡沫铜，常温搅拌5min后避光静置反应12h，反应后分离、水洗、干燥即得未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料(ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0048] d、将步骤c所制备的未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜放入管式炉中，通入氩气15min后以5℃/min的速率升温至300℃，保温3h后以5℃/min的速率降温至室温，得到脱水后的ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜复合材料。

[0049] 实施例4

[0050] 一种MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料的制备，包括以下步骤：

[0051] a、泡沫铜的预处理：取泡沫铜，裁剪成1cm×2cm尺寸大小，置于烧杯中，加入无水乙醇至浸没，超声15min后倒出无水乙醇，加入1mol/L的稀盐酸至浸没，超声15min后水清洗备用。

[0052] b、首先,配制前驱体溶液:量取30mL去离子水置于烧杯中,然后加入过硫酸铵1.64g (7.2mmol),搅拌超声15min,至完全溶解后待用;量取30mL去离子水置于烧杯中,然后加入氢氧化钾10.1g (180mmol),搅拌超声15min,至完全溶解后加入过硫酸铵溶液,搅拌均匀得所述前驱体溶液。然后,向所述前驱体溶液中加入经步骤a处理后的泡沫铜,常温反应 20min,经分离、水洗、干燥后得到生长有Cu(OH)₂纳米棒的泡沫铜(Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0053] c、量取25mL甲醇置于烧杯中,加入0.29g (1mmol) 硝酸钴,超声至完全溶解待用;量取25mL甲醇置于烧杯中,加入0.33g (4mmol) 二甲基咪唑,超声至完全溶解后加入硝酸钴的甲醇溶液,接着加入步骤b得到的Cu(OH)₂@泡沫铜,常温搅拌5min后避光静置反应10h,反应后分离、水洗、干燥即得未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜基复合电极材料(ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜)。

[0054] d、将步骤c所制备的未经脱水的MOF复合的铜基纳米棒阵列@泡沫铜放入管式炉中,通入氩气15min后以5°C/min的速率升温至300°C,保温1h后以5°C/min的速率降温至室温,得到脱水后的ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜复合材料。

[0055] 应用实施例1

[0056] 将实施例1中制备得到的终产物ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜复合材料作为电解水装置中阳极析氧反应电极(也可称为催化剂),对其进行电化学析氧实验。具体步骤如下:

[0057] 控制测试温度为25°C;将0.5cm×0.5cm尺寸大小的所述ZIF-67@Cu(OH)₂@泡沫铜复合材料直接作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,石墨电极作为对电极组装成三电极体系,分别放入三通电解槽中;配制1mol/L的氢氧化钾溶液,加入三通电解槽;利用循环伏安法对电极进行活化处理,曲线扫描速度为50mV/s,扫描圈数为30圈;测试极化曲线,曲线扫描速度为2mV/s,测试前进行85%的IR补偿。

[0058] 测试与结果分析:

[0059] 采用商业RuO₂@泡沫铜作为对照组实验,其中,商业RuO₂(二氧化钌)购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,含量为99.9%,RuO₂@泡沫铜通过滴涂干燥方法制备,具体步骤为:将4mg商业RuO₂溶于1mL乙醇分散液中超声分散1h,后取500μL分散液滴加在0.5cm×0.5cm的泡沫铜上,自然干燥后使用,RuO₂的负载量为4mg·cm⁻²。

[0060] 应用实施例1所制备的催化剂的电化学析氧实验、商业RuO₂@泡沫铜的电化学析氧实验极化曲线如图4所示。比较两条曲线,可以看出,本发明应用实施例1所制备的催化剂在析氧实验中达到10mA/cm²的电流密度所需要的过电位为250mV,远低于商业泡沫镍324mV的过电位,表现出良好的析氧催化性能,说明所述催化剂在工业上有着较强的应用潜力。

[0061] 以上所述是本发明的优选实施方式而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和变动,这些改进和变动也视为本发明的保护范围。

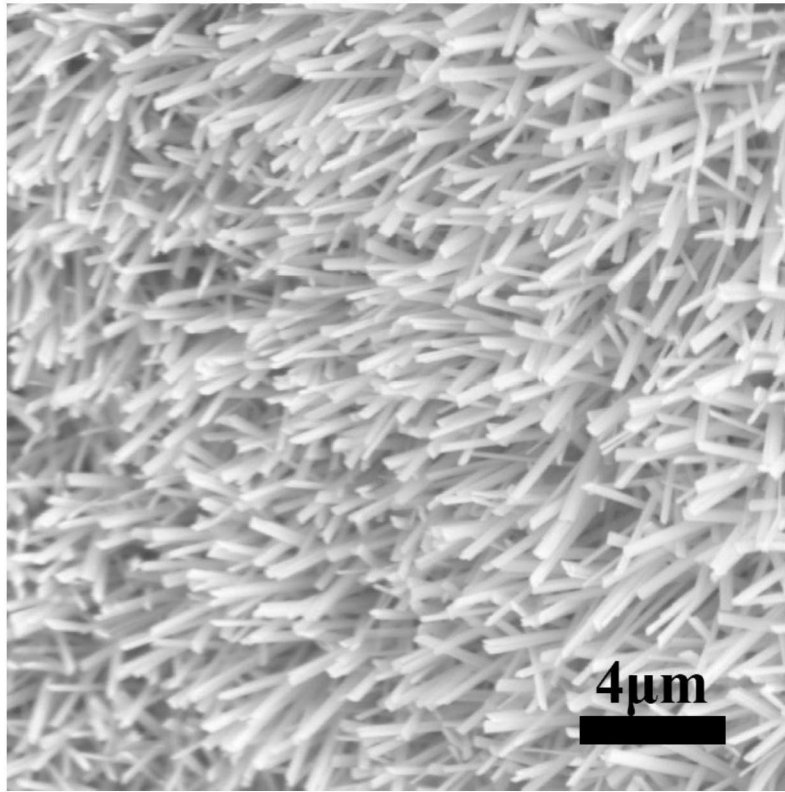


图1

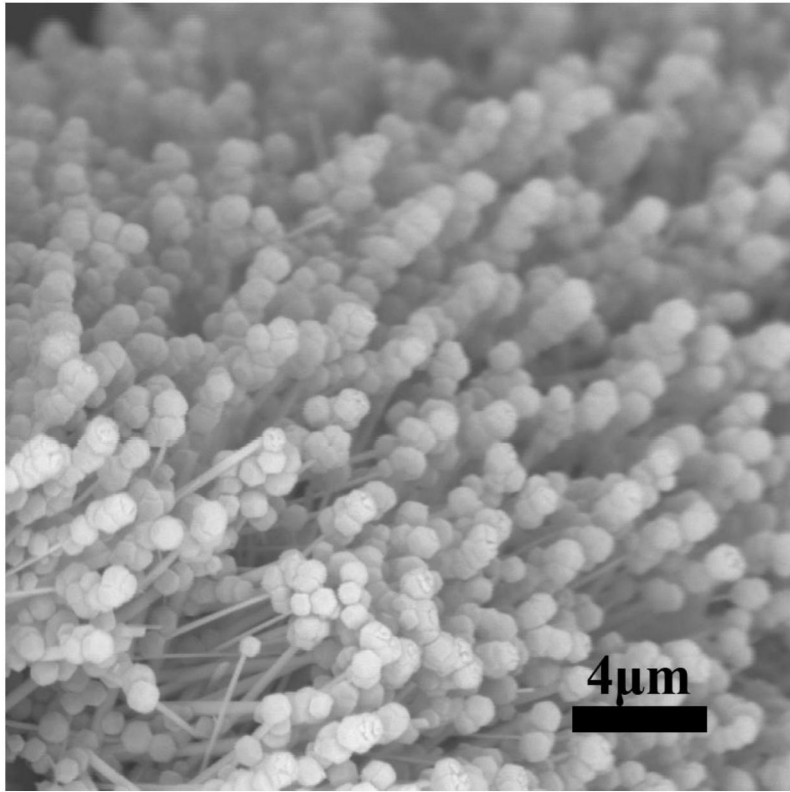


图2

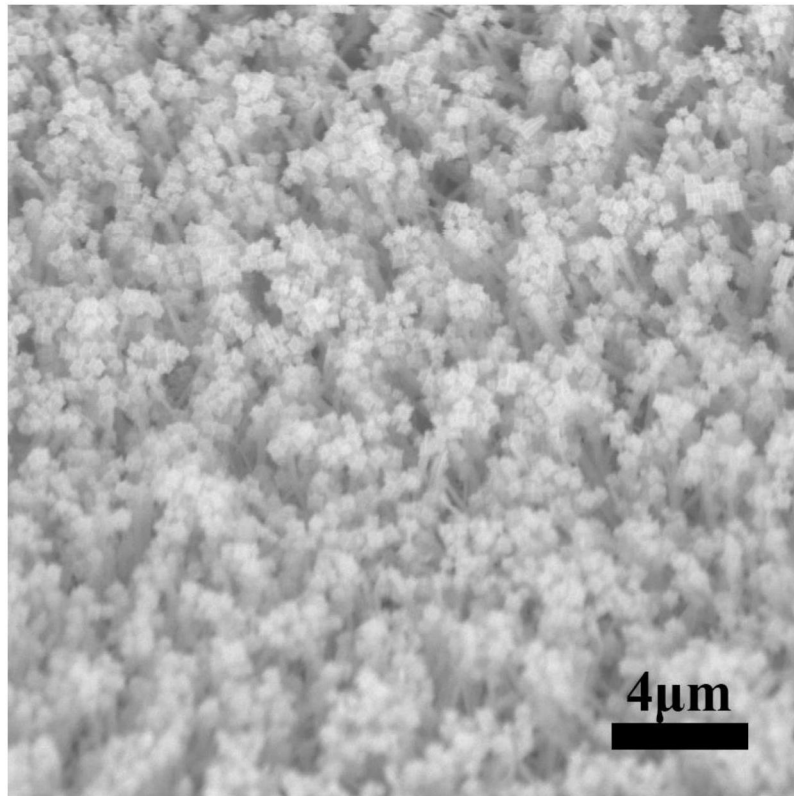


图3

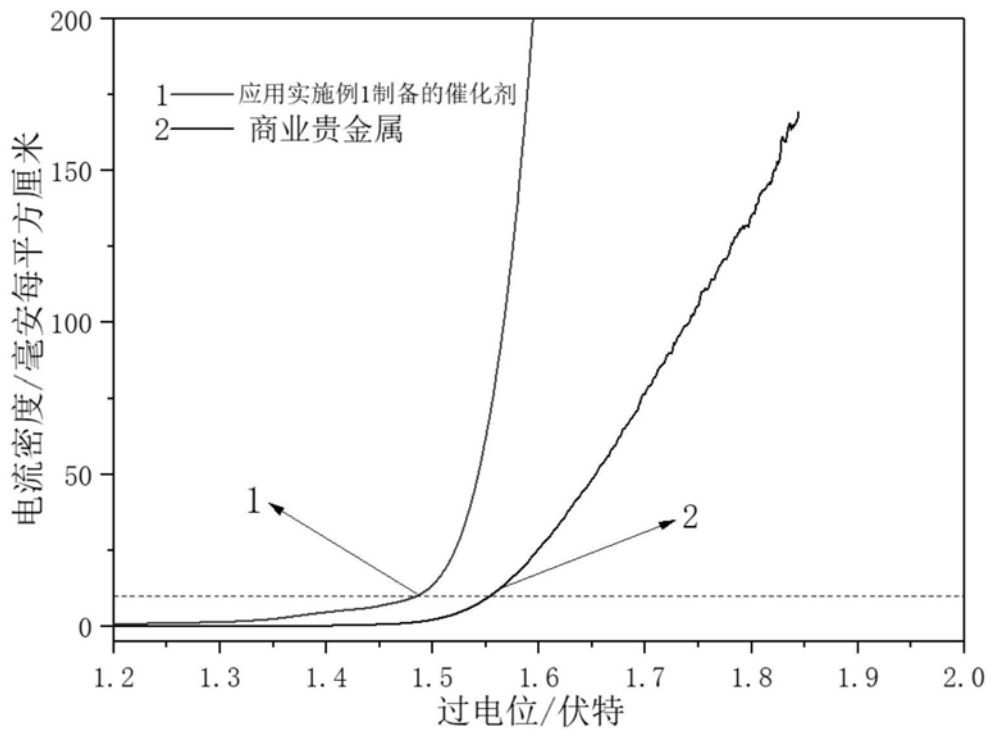


图4