



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113881965 A

(43) 申请公布日 2022.01.04

(21) 申请号 202111061514.4

(22) 申请日 2021.09.10

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市西大直街
92号

申请人 哈尔滨工业大学重庆研究院

(72) 发明人 秦伟 侯光耀 贾鑫 卢松涛

康红军

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权

代理有限公司 23211

代理人 李恩庆

(51) Int. Cl.

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

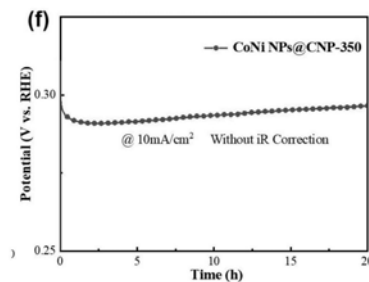
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂及其制备方法和应用,属于新能源材料技术以及电化学催化领域。本发明将酵母菌作为碳模板,在酵母菌表面包覆金属有机框架(MOF)作为前驱体。该方法可以有效地防止活性位点从基底上脱落从而增强催化剂的稳定性。通过控制金属有机框架的负载量、碳化温度等参数,可以对最终产物的性能起到调节作用。本发明制备的催化剂在1mol/L的KOH电解液中,当电流密度为10mA/cm²,反应20h,催化剂的催化活性几乎没有衰减,具有良好的稳定性。



1. 一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂,其特征在于,该催化剂以酵母菌为模板,将ZIF-67包覆在酵母菌外表面,获得前驱体ZIF-67@酵母菌,然后将ZIF-67@酵母菌加热碳化,得到生物质碳、氮、磷源为模板负载金属纳米颗粒的金属NPs@NPC催化剂。

2. 一种权利要求1所述的以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤1,酵母菌的纯化;

将安琪酵母菌分散到去离子水中,在室温下培养24h,弃上层浊液后,使用去离子水进行离心清洗,最后离心、冻干,获得纯化后的酵母菌;

步骤2,金属离子/酵母菌的制备;

取步骤1获得的纯化后的酵母菌,分散在过渡金属盐溶液中,搅拌24h后离心,获得表面吸附有金属离子的酵母菌;

步骤3,ZIF-67@酵母菌的制备;

将步骤2获得的表面吸附有金属离子的酵母菌和2-甲基咪唑溶液混合,搅拌8~12h,使用去离子水进行离心清洗,最后离心、冻干,获得前驱体ZIF-67@酵母菌;

步骤4,金属NPs@NPC的制备;

将步骤3获得的前驱体ZIF-67@酵母菌研磨成粉末,放置在瓷舟中并置于管式炉中在氩气氛围下加热碳化,碳化结束后随炉冷却至室温,获得金属NPs@NPC催化剂。

3. 根据权利要求2所述的以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂的制备方法,其特征在于,所述的步骤2中过渡金属盐溶液为硝酸钴和/或硝酸镍溶液。

4. 根据权利要求2所述的以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂的制备方法,其特征在于,所述的步骤4中加热碳化的处理条件为:以3°C/min的升温速率加热,升温至350~1000°C,保温2h。

5. 根据权利要求2所述的以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂的制备方法,其特征在于,所述的金属NPs@NPC催化剂的粒径大小为25nm~35nm。

6. 如权利要求1所述的以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂应用在碱性电解水阳极OER中。

一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂及其制备方法和应用,属于新能源材料技术以及电化学催化领域。

背景技术

[0002] 氢能是一种很有前途的清洁能源,同时电解水制氢是一种绿色无污染的生产方式。电解水反应包括阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)。虽然理论上,仅需要1.23V电压可使电解水反应顺利进行,但由于OER是复杂的四电子转移过程,导致反应缓慢,需要较高的过电位才能使电解水顺利进行。目前商用OER催化剂主要有 IrO_2 和 RuO_2 ,但是这些贵金属在自然界储备稀少、价格昂贵、在酸性或碱性条件下不稳定,因此,开发稳定的非贵金属催化剂是十分必要的。

[0003] 目前非贵金属催化剂的制备方法为:将预先设计好形貌的前驱体,经过高温煅烧处理可得到微纳米级别的碳材料。经过高温碳化处理后,材料的电子传输能力提高、催化活性提升,该方法在能量转换/存储等领域具有很大的应用价值。但是该制备方法对前驱体的选择要求高。

[0004] 过渡金属纳米颗粒这一类材料,是一种可以替代贵金属催化剂的材料,过渡金属具有如下特点:相较于贵金属自然界储备量丰富、价格低廉、易于制备、对环境友好等。碳材料广泛存在于自然界,具有较高的比表面积和导电性、良好的化学稳定性、价格低廉,尤其是以 sp^2 杂化形式形成的石墨、石墨烯、碳纳米管等,具有良好的导电性,常常作为导电基体用于OER复合催化剂制备。但是该复合催化剂中,金属纳米颗粒在碳材料存在分布不均匀、比表面积小及催化性能低等问题。

发明内容

[0005] 本发明为了解决现有技术中存在的上述技术问题,提供一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂及其制备方法和应用。

[0006] 本发明的技术方案:

[0007] 一种以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂,该催化剂以酵母菌为模板,将ZIF-67包覆在酵母菌外表面,获得前驱体ZIF-67@酵母菌,然后将ZIF-67@酵母菌加热碳化,得到生物质碳、氮、磷源为模板负载金属纳米颗粒的金属NPs@NPC催化剂。

[0008] 上述以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂制备方法,该方法包括以下步骤:

[0009] 步骤1,酵母菌的纯化;

[0010] 将安琪酵母菌分散到去离子水中,在室温下培养24h,弃上层浊液后,使用去离子水进行离心清洗,最后离心、冻干,获得纯化后的酵母菌;

[0011] 步骤2,金属离子/酵母菌的制备;

[0012] 取步骤1获得的纯化后的酵母菌,分散在过渡金属盐溶液中,搅拌24h后离心,获得表面吸附有金属离子的酵母菌;

[0013] 步骤3,ZIF-67@酵母菌的制备;

[0014] 将步骤2获得的表面吸附有金属离子的酵母菌和2-甲基咪唑溶液混合,搅拌8~12h,使用去离子水进行离心清洗,最后离心、冻干,获得前驱体ZIF-67@酵母菌;

[0015] 步骤4,金属NPs@NPC的制备;

[0016] 将步骤3获得的前驱体ZIF-67@酵母菌研磨成粉末,放置在瓷舟中并置于管式炉中在氩气氛围下加热碳化,碳化结束后随炉冷却至室温,获得金属NPs@NPC催化剂。

[0017] 进一步限定,步骤2中过渡金属盐溶液为硝酸钴和/或硝酸钴和硝酸镍的混合溶液。

[0018] 进一步限定,步骤4中加热碳化的处理条件为:以3°C/min的升温速率加热,升温至350~1000°C,保温2h。

[0019] 进一步限定,金属NPs@NPC催化剂的粒径大小为25nm~35nm。

[0020] 上述以生物质碳源为模板负载金属纳米颗粒催化剂应用在碱性电解水阳极OER中。

[0021] 本发明具有以下有益效果:

[0022] 本发明将酵母菌作为碳模板,在酵母菌表面包覆金属有机框架(MOF)作为前驱体。该方法可以有效地防止活性位点从基底上脱落从而增强催化剂的稳定性。通过控制金属有机框架的负载量、碳化温度等参数,可以对最终产物的性能起到调节作用。此外,本发明还具有以下优点:

[0023] (1) 本发明采用含有丰富N、P、C元素的酵母菌作为模板载体,制备了“金属NPs@酵母菌”催化剂,不仅提高了金属纳米颗粒分布均匀性,降低OER催化反应的过电位,而且可以有效固定催化活性位点,提高催化剂的稳定性,是较为理想的催化剂。

[0024] (2) 本发明制备的催化剂为非贵金属复合材料,所用原料易于购买获得和制备,资源丰富且价格低廉,适宜大规模制备。

[0025] (3) 本发明制备的催化剂在1mol/L的KOH电解液中,当电流密度为10mA/cm²,反应20h,催化剂的催化活性几乎没有衰减,具有良好的稳定性。

[0026] (4) 本发明制备的催化剂以生物质碳氮磷源作为载体,负载金属纳米颗粒的复合材料,较目前研究报道的非贵金属OER催化剂具有较好的催化活性。

附图说明

[0027] 图1为实施例1所得ZIF-67@酵母菌和对比例2所得ZIF-67的XRD图谱;

[0028] 图2为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350、实施例3所得CoNi NPs@NPC-800和实施例4所得CoNi NPs@NPC-1000的XRD图谱;

[0029] 图3为实施例1所得ZIF-67@酵母菌和对比例2所得酵母菌傅里叶变换红外光谱图;

[0030] 图4为实施例1所得ZIF-67@酵母菌的SEM图(不同放大倍数下);

[0031] 图5为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350的SEM图(不同位置);

[0032] 图6为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350、对比例1所得酵母菌-350、对比例3所得ZIF-67-350和裸碳纸电极的OER线性伏安曲线;

[0033] 图7为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350、对比例1所得酵母菌-350、对比例3所得ZIF-67-350和裸碳纸电极的Tafel曲线；

[0034] 图8为是实施例2所得CoNi NPs@NPC-350的CV曲线；

[0035] 图9为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350的双层电容拟合估计图；

[0036] 图10为CoNi NPs@NPC-350、对比例1所得酵母菌-350、对比例3所得ZIF-67-350和裸碳纸电极的阻抗图；

[0037] 图11为CoNi NPs@NPC-350修饰碳纸电极于 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的*i-t*曲线图。

具体实施方式

[0038] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0039] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明均为常规方法。所用材料、试剂、方法和仪器，未经特殊说明，均为本领域常规材料、试剂、方法和仪器，本领域技术人员均可通过商业渠道获得。

[0040] 实施例1：

[0041] ZIF-67@酵母菌的制备

[0042] (a) 酵母菌的纯化

[0043] 按照实施例1中步骤(a)的方法和条件制备。

[0044] (b) Co^{2+} 、 Ni^{2+} /酵母菌的制备

[0045] 取步骤(a)中所得到的纯净酵母菌300mg，将其分散到50mL含有5mmol的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和5mmol的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，搅拌24h，使 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附在酵母菌表面。最后在一定转速下离心，去除未吸附的金属盐溶液。

[0046] (c) ZIF-67@酵母菌的制备

[0047] 将步骤(b)中吸附 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的酵母菌分散在50mL含有1g 2-甲基咪唑的溶液中，搅拌12h，最后在3000rpm转速下，用去离子水反复离心清洗3次，并对其冷冻干燥，冻干后即即为ZIF-67@酵母菌。

[0048] 实施例2：

[0049] CoNiNPs@NPC-350的制备

[0050] (a) 酵母菌的纯化

[0051] 按照实施例1中步骤(a)的方法和条件制备。

[0052] (b) Co^{2+} 、 Ni^{2+} /酵母菌的制备

[0053] 取步骤(a)中所得到的纯净酵母菌300mg，将其分散到50mL含有5mmol的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和5mmol的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，搅拌24h，使 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附在酵母菌表面。最后在一定的转速下离心，去除未吸附的金属盐溶液。

[0054] (c) ZIF-67@酵母菌的制备

[0055] 将步骤(b)中吸附 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的酵母菌分散在50mL含有1g 2-甲基咪唑的溶液中，搅拌12h，最后在3000rpm转速下，用去离子水反复离心清洗3次，并对其冷冻干燥，冻干后即即为ZIF-67@酵母菌。

[0056] (d) CoNiNPs@NPC-350制备

[0057] 将步骤(c)中所得到的“ZIF-67@酵母菌”前驱体,取一定量放置在瓷舟于管式炉中,在氩气氛围下,以3°C/min的升温速率加热,升温至350°C,随后保温2h,随炉冷却至室温,可获得CoNi NPs@NPC-350。

[0058] 实施例3:

[0059] CoNiNPs-800的制备

[0060] 本实施例与实施例2不同之处仅为步骤(d)中在800°C保温2h,其余操作步骤以及参数设定均相同。

[0061] 所得CoNi NPs-800催化剂在电流密度为10mAcm⁻²下,过电位为292mV。

[0062] 实施例4:

[0063] CoNiNPs@NPC-1000

[0064] 本实施例与实施例2不同之处仅为步骤(d)中在1000°C保温2h,其余操作步骤以及参数设定均相同。

[0065] 所得CoNi NPs-1000催化剂在电流密度为10mAcm⁻²下,过电位为305mV。

[0066] 对比例1:

[0067] 酵母菌-350的制备

[0068] (a) 酵母菌的纯化

[0069] 将一定量的安琪酵母菌(含有酵母菌营养基质)分散到一定量去离子水中,在室温下培养24h,以消耗完营养物质,获得较为纯净的酵母菌。随后将上层浊液倒掉,在一定转速下,用去离子水反复离心清洗酵母菌,随后对其冷冻干燥,冻干后即纯化后的酵母菌。

[0070] (b) 酵母菌-350的制备

[0071] 将步骤(a)中所得到的“纯净酵母菌”前驱体,取一定量放置在瓷舟于管式炉中,在氩气氛围下,以3°C/min的升温速率加热,升温至350°C,随后保温2h,随炉冷却至室温,可获得酵母菌-350。

[0072] 对比例2:

[0073] ZIF-67的制备

[0074] (a) 配置溶液

[0075] 配置溶液A:2.5mmol Co(NO₃)₃·6H₂O溶解在50mL的甲醇中;

[0076] 配置溶液B:10mmol 2-甲基咪唑溶解在50mL的甲醇中;

[0077] (b) ZIF-67制备

[0078] 将溶液B缓慢加入溶液A中,在室温下搅拌30min后在室温下静置12h,离心得到紫色沉淀,用甲醇洗涤3次,放置于真空干燥箱中,干燥后可获得ZIF-67。

[0079] 对比例3:

[0080] ZIF-67-350的制备

[0081] (a) 配置溶液

[0082] 配置溶液A:2.5mmol Co(NO₃)₃·6H₂O溶解在50mL的甲醇中;

[0083] 配置溶液B:10mmol 2-甲基咪唑溶解在50mL的甲醇中;

[0084] (b) ZIF-67制备

[0085] 将溶液B缓慢加入溶液A中,在室温下搅拌30min后在室温下静置12h,离心得到紫

色沉淀,用甲醇洗涤3次,放置于真空干燥箱中,干燥后可获得ZIF-67。

[0086] (c) ZIF-67-350制备

[0087] 将上述制备好的前驱体,取一定量放置在瓷舟于管式炉中,在氩气氛围下,以3℃/min的升温速率加热,升温至350℃,随后保温2h,随炉冷却至室温,可获得ZIF-67-350。

[0088] 对上述各实施例获得产物进行性能测试并进行分析:

[0089] 所有电化学测试均在辰华电化学工作站上完成。在电解液为1M KOH溶液中采用三电极体系进行测试,在碳纸上负载催化粉末作为工作电极,以饱和Ag/AgCl电极作为参比电极,碳棒作为对电极,本发明所给出的电位值都是相对于可逆氢电极。OER性能测试前需要向电解液进行N₂饱和处理。

[0090] 分别将5mg研磨均匀的实例1、实例2、对比例1和比例2所得的催化剂分散于970μL的无水乙醇和30μL的Nafion溶液中,超声30min混合均匀,取100μL混合液体均匀涂在1×1cm²的碳纸两侧,待其完全干燥后在电化学工作站上测定OER性能。

[0091] 图1为实施例1所得ZIF-67@酵母菌和对比例2所得ZIF-67的XRD图谱。图2为实施例2所得CoNiNPs@NPC-350、实施例3所得CoNiNPs@NPC-800和实施例4所得CoNi NPs@NPC-1000的XRD图谱。从图1中可以看出,在图谱2θ=7.52°、10.53°、12.87°、14.86°、16.61°和18.16°出现了明显的ZIF-67特征衍射峰,说明ZIF-67与酵母菌成功复合。煅烧后,已经失去ZIF-67的特征衍射峰,随之出现了单质Co和单质Ni的衍射峰,说明经过煅烧,合成了CoNi纳米颗粒(CoNi NPs)负载于酵母菌衍生物(CNP)材料上,即CoNi NPs@NPC。

[0092] 图3为实施例1所得ZIF-67@酵母菌和对比例2所得ZIF-67的傅里叶变换红外光谱图。通过FT-IR可知,波长为3357、2930、1648、1538、1400、1240、1066cm⁻¹都属于酵母菌表面官能团的特征吸收峰,其中3357cm⁻¹的信号峰对应酵母菌表面重叠的-OH\NH的伸缩振动;2930cm⁻¹的信号峰对应CH伸缩振动;1400cm⁻¹的信号峰对应羧基的C=O的伸缩振动;1648、1538和1240cm⁻¹的信号峰分别对应酰胺I、酰胺II和酰胺III的振动,表明酵母细胞中存在蛋白质;1066cm⁻¹的信号峰对应P=O的伸缩振动。酵母菌表面丰富的官能团对金属离子的吸附起到重要作用。波长为1305、1143、745、685cm⁻¹都属于ZIF-67相关官能团的伸缩振动和弯曲振动的特征吸收峰,其中1305和1143cm⁻¹的信号峰对应咪唑环的弯曲振动;745cm⁻¹的信号峰对应Co-N的伸缩振动。通过傅里叶红外光谱分析,两个样品的信号峰基本完全吻合,进一步证明ZIF-67与酵母菌复合成功。

[0093] 图4为实施例1所得ZIF-67@酵母菌的SEM图。从图中可看出,酵母菌的球形形貌被维持,同时ZIF-67负载于酵母菌表面,酵母菌表面变得粗糙。图5为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350的SEM图。从图可看出,酵母菌和ZIF-67衍生物表面分布着弥散细小的金属纳米颗粒,这些细小均匀的纳米颗粒在析氧催化反应起着至关重要的作用。

[0094] 图6为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350、对比例1所得酵母菌-350、对比例3所得ZIF-67-350和裸碳纸电极的OER线性伏安曲线。如图6所示,在电流密度为10mAcm⁻²条件下,由纯酵母煅烧制得的NPC具有较差得OER活性,起始过电位为417mV。当ZIF-67与酵母菌复合后经过煅烧处理后得到CoNiNPs@NPC-350的起始过电位降至296mV。这主要是由于在复合过程,金属离子均匀的吸附在酵母菌表面,随后金属离子与2-甲基咪唑有机配体进行配位,在酵母菌表面形成ZIF-67的“外衣”使得作为活性位点的金属离子可以很好的锚定在酵母菌表面。在惰性气氛下高温煅烧,Co²⁺和Ni²⁺在碳的还原作用下转变成CoNi合金纳米颗粒,由

于合金纳米颗粒的存在大大提高了导电性和电催化性能,所以表现出较低的过电位。

[0095] 图7为实施例2所得CoNi NPs@NPC-350、对比例1所得酵母菌-350、对比例3所得ZIF-67-350和裸碳纸电极的Tafel曲线。使用Tafel曲线的斜率对得到的LSV极化曲线的小电流区域进行处理,以评估催化剂动力学性能。结果如图7所示,CoNi纳米颗粒负载在酵母菌衍生物NPC上的Tafel斜率最小,为 58mVdec^{-1} 。Tafel斜率的拟合结果进一步验证了LSV极化曲线所得出的规律。

[0096] 图8和图9分别是实施例2所得CoNiNPs@NPC-350的CV曲线和双层电容拟合估计图。CoNiNPs@NPC-350试样的不同扫速(40mV/s、60mV/s、80mV/s、100mV/s、120mV/s)下的循环伏安曲线。从图8中可以看出,随着扫速的增加,CoNi NPs@NPC-350的电流密度增加;双层电容可以用来反映电化学活性面积的大小,在相同的扫速下,矩形面积越大反映其双层电容越大,反应活性表面积和双层电容值成正比。双层电容值可以通过1.362V处的 $\frac{(j_a - j_c)}{2}$ 与扫描速率的线性拟合曲线的斜率值来估计,从图9可以看出CoNi NPs@NPC-350的双层电容值为 $6.16\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

[0097] 图11为实例2所得CoNiNPs@NPC-800电极于 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的恒定电流测试图。如图所示,经过20h的连续析氧过程,CoNiNPs@NPC-350的OER电位仅发生了较小的变化,这主要是由于氧气泡不断析出,持续冲刷电极表面,造成电极材料微量脱落,由此可见CoNi NPs@NPC在碱性溶液中表现出良好的OER催化稳定性,具有较长的使用寿命。

[0098] 虽然本发明已以较佳的实施例公开如上,但其并非用以限定本发明,任何熟悉此技术的人,在不脱离本发明的精神和范围内,都可以做各种改动和修饰,因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

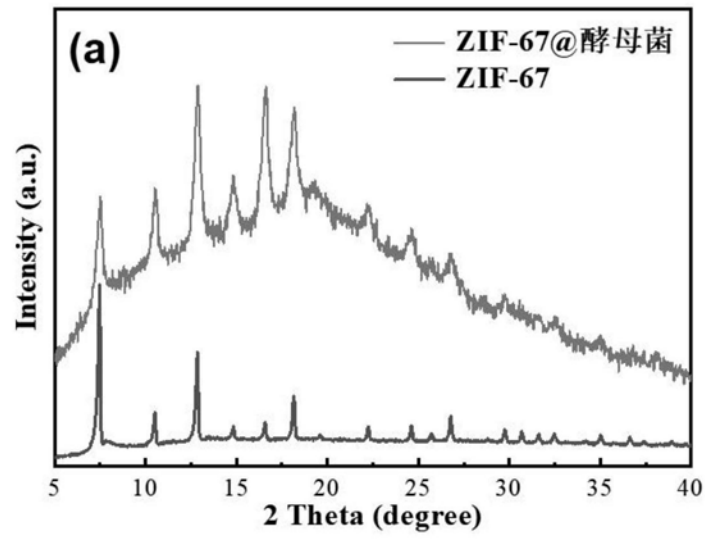


图1

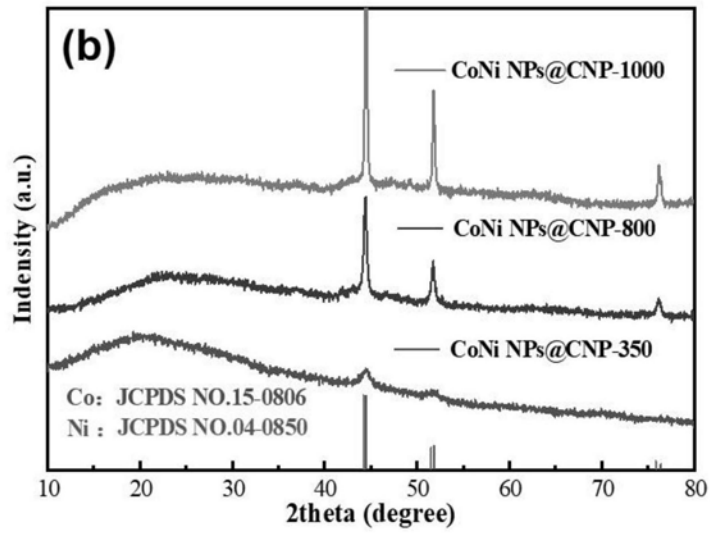


图2

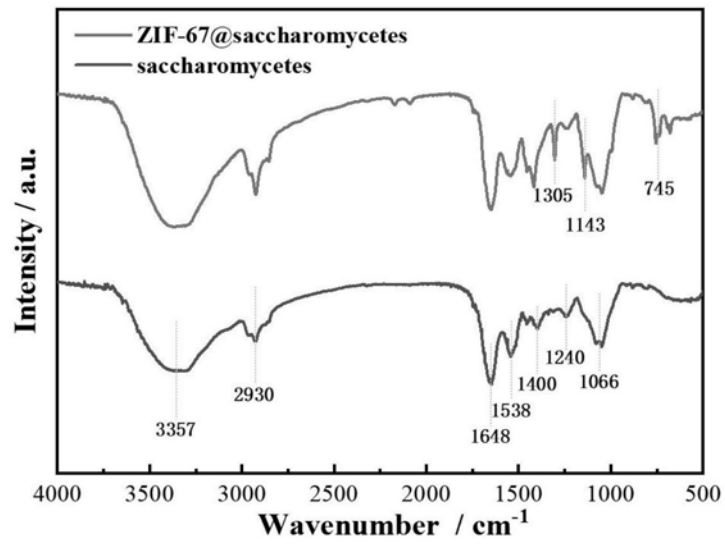


图3

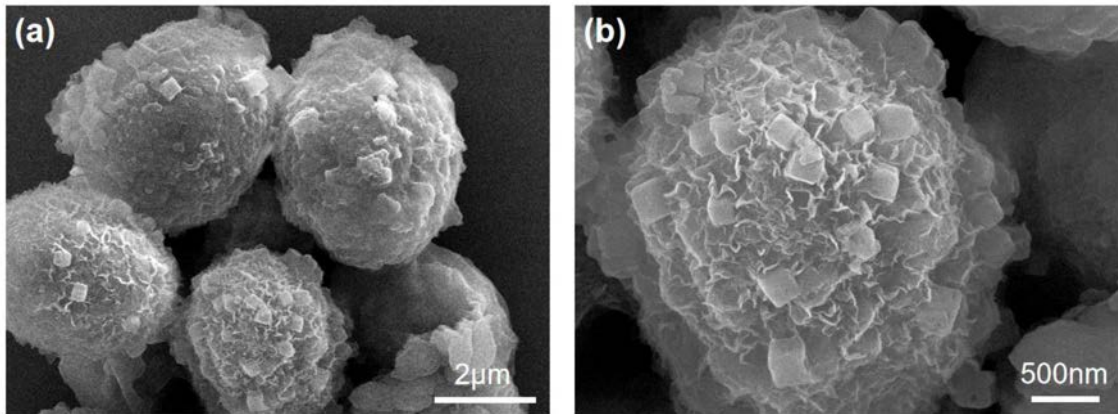


图4

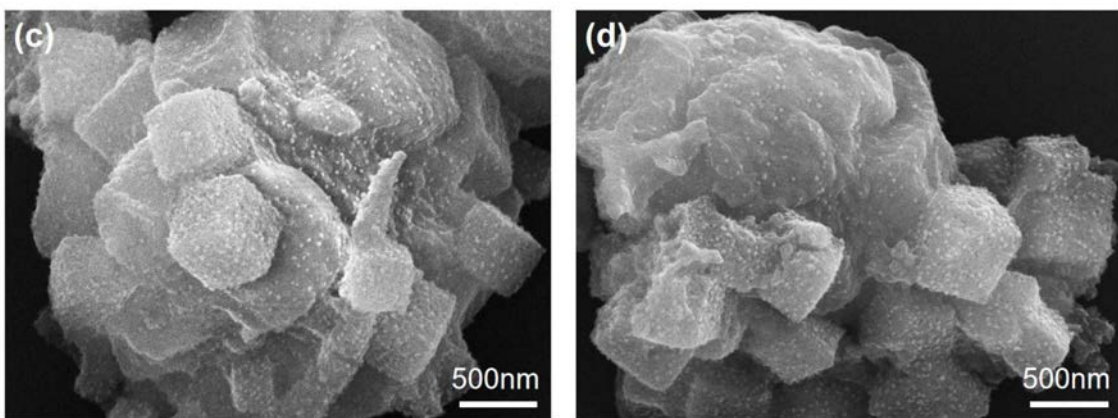


图5

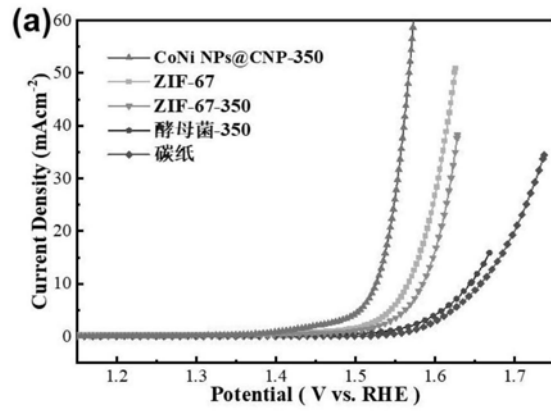


图6

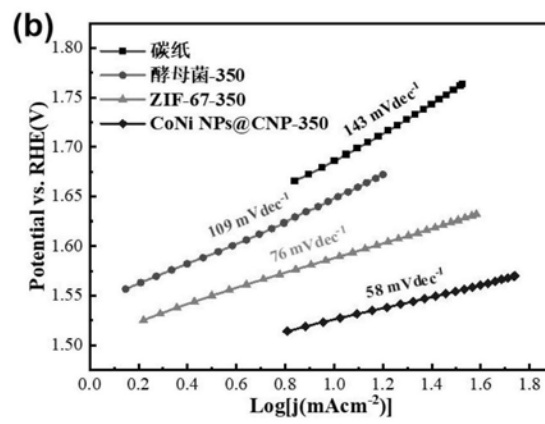


图7

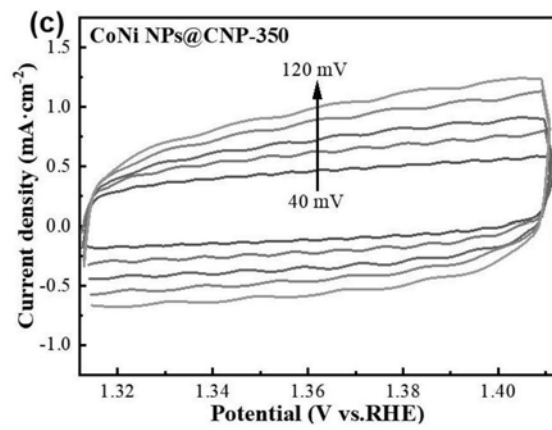


图8

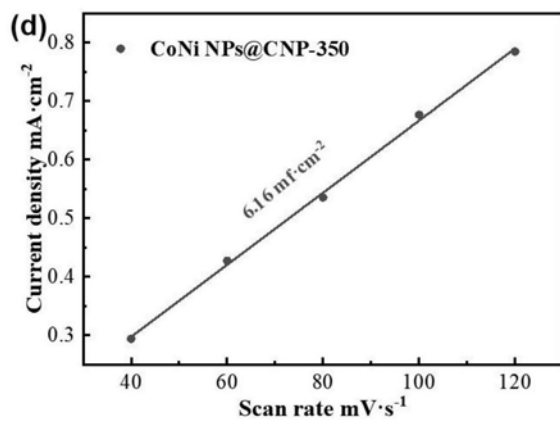


图9

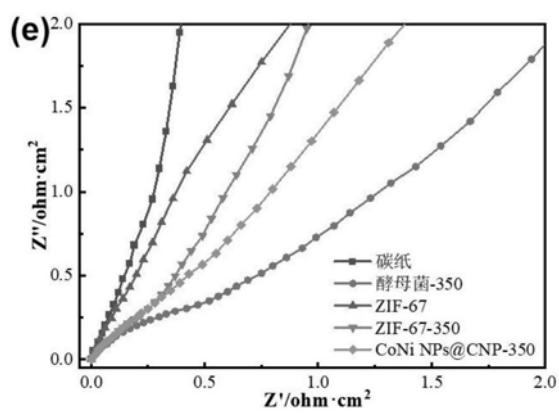


图10

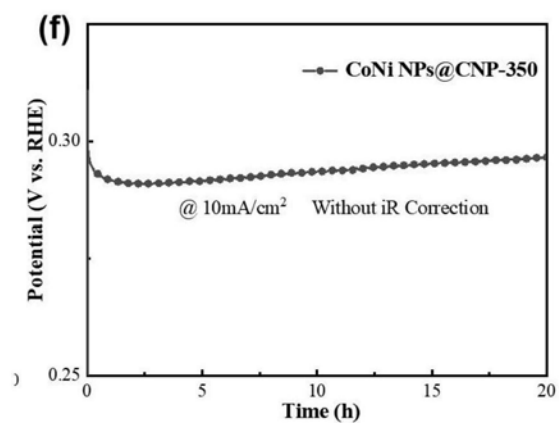


图11