



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110813350 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 18

(21) 申请号 201911020471.8

(22) 申请日 2019.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110813350 A

(43) 申请公布日 2020.02.21

(73) 专利权人 江苏大学  
地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301号

(72) 发明人 陈敏 高梦涵 姜德立 李娣  
孟素慈 徐菁

(51) Int. Cl.  
C25B 1/04 (2021.01)  
C25B 11/065 (2021.01)  
C25B 11/081 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 108889331 A, 2018.11.27  
CN 108039500 A, 2018.05.15  
CN 109449379 A, 2019.03.08  
CN 108807906 A, 2018.11.13  
CN 108736028 A, 2018.11.02  
CN 106040277 A, 2016.10.26  
Yi Peng等. "Hydrogen evolution reaction catalyzed by ruthenium ion-complexed graphitic carbon nitride nanosheets". 《J. Mater. Chem. A》. 2017, 第5卷

审查员 朱佳

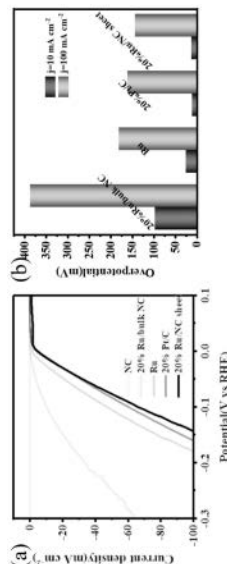
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种碳基复合电催化剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于电催化剂领域,具体涉及一种高性能电催化分解水产氢的碳基复合催化剂的制备方法与应用。通过络合、煅烧、酸洗过程合成的氮掺杂碳(NC),以其为基底材料,乙二醇为还原剂,在回流条件下得到Ru/NC电催化剂。该电催化剂材料具有较低的电荷转移电阻和析氢反应的反应势垒,在电催化析氢反应中具有优越的性能。同时,Ru在Pt系贵金属材料中价格最为低廉该催化剂成本低廉,实验操作简便,工艺简单,催化性能优越,为该类材料在电催化领域提供了基础研究。



1. 一种碳基复合电催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备氮掺杂碳NC:

a: 称取盐酸多巴胺、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于研钵中研磨,待反应物络合充分后转移至磁舟中,将磁舟转移至自动程序控温的升温管式炉中,以 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 $1\sim 3\text{h}$ ;待自然冷却至室温后,取出;

b: 将a中所得样品研磨后置于 $\text{HCl}$ 溶液中搅拌,待样品中的单质铁洗净后离心,水洗醇洗,干燥得到NC;

(2) 制备NC为基底的Ru/NC电解水制氢催化剂:

a: 称取 $\text{RuCl}_3$ ,配成 $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液备用;

b: 称取步骤(1)中干燥的NC,加入乙二醇超声分散,再加入a中配好的 $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液分散均匀,将溶液转移至圆底烧瓶中,于 $180^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 条件下回流 $1\sim 2\text{h}$ ;待自然冷却至室温后,转移至离心管,水洗醇洗数次,干燥得到碳基复合物电催化剂;

所述步骤(2)的步骤a中, $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液浓度为 $5\text{mg}/\text{mL}$ ;

所述步骤(2)的步骤b中,NC在乙二醇溶液中的浓度为 $1\sim 1.5\text{mg}/\text{mL}$ ,NC纳米片和 $\text{RuCl}_3$ 的质量比为 $1:x$ ,其中 $x=0.1\sim 0.5$ 。

2. 如权利要求1所述的一种碳基复合电催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)的步骤a中,盐酸多巴胺和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $1:x$ ,其中 $x=1\sim 14$ 。

3. 如权利要求1所述的一种碳基复合电催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)的步骤b中, $\text{HCl}$ 的浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种碳基复合电催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)的步骤b中,NC纳米片和 $\text{RuCl}_3$ 的质量比为 $1:x$ ,其中 $x=0.5$ 。

5. 如权利要求1所述的一种碳基复合电催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)和(2)中,所述干燥温度均为 $60^\circ\text{C}$ ,干燥时间为 $12\text{h}$ 。

6. 如权利要求1~5任一所述制备方法制备的碳基复合电催化剂的用途,其特征在于,用于碱性条件下电催化分解水产氢。

## 一种碳基复合电催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电催化领域,具体涉及一种高性能电催化分解水制氢的碳基复合电催化剂及其制备方法与应用。

### 技术背景

[0002] 随着化石燃料的不断消耗,为了满足当今巨大的能源需求,各种新能源产出计划受到广泛关注。氢能作为一种没有任何污染的清洁能源,有望成为化石燃料的最有效替代品。电催化分解水制氢(hydrogen evolution reaction,HER)以其高效率、环境友好、产氢纯度高以及能量波动适应性强等优点,在化学储能技术的发展中极具应用前景。

[0003] Pt基催化剂仍是目前最高效的HER催化剂,但其稀缺性以及高成本使他们不能广泛应用于工业生产应用中。因此,多种非铂金属催化剂已被报道,主要包括过渡金属氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、硒化物、磷化物和氢氧化物。但是这些催化剂面临稳定性差,容易失活等缺点,同样不适用于工业上的实际应用。因此,现急需开发一种高效、高寿命、低成本的电催化剂。在Pt系贵金属中,钌(Ru)的价格最为低廉,将钌和碳的复合物作为电解水制氢的催化剂,具有价格适中、产氢效率高、循环稳定好等优点。将氮掺杂到碳基材料中,可以提高碳基材料的给电子性能,有利于钌颗粒的分散,易暴露出更多的活性位点。

[0004] 国内外学者已经在这方面开展了一些卓有成效的工作。例如,Su等人,成功合成了RuCo@NC HER催化剂,当电流密度为 $10\text{mA cm}^{-2}$ 和 $100\text{mA cm}^{-2}$ 时,过电位分别为28mV和218mV,且经过10000次CV稳定性测试后,其过电位仅增加4mV(Su J,Yang Y,Xia G,et al.Ruthenium-cobalt nanoalloys encapsulated in nitrogen-doped graphene as active electrocatalysts for producing hydrogen in alkaline media[J].Nature communications,2017,8:14969.)。Sun等人,成功合成Ru@C<sub>4</sub>N催化剂,该催化剂具有优秀的酸性及碱性HER电催化活性。在酸性条件中,电流密度为 $10\text{mA cm}^{-2}$ 时过电位仅为6mV,以及碱性条件下电流密度为 $10\text{mA cm}^{-2}$ 时过电位仅为7mV(Sun S W,Wang G F,Zhou Y,et al.High-Performance Ru@C<sub>4</sub>N Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Both Acidic and Alkaline Solutions[J].ACS applied materials&interfaces,2019.)。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高性能电催化分解水产氢的Ru/NC电催化剂。该发明制备的催化剂可以大大降低过电势和Tafel斜率,并且具有良好的导电性,可大幅度提高Ru基催化剂分解水催化制氢效率。另以NC为基底原位合成的Ru/NC,可以减小电极内阻,提高其导电能力,并可显著提高材料的催化活性。同时,使用廉价易得的氮掺杂碳(NC)作为催化剂的基底材料可以大大降低催化剂成本。因此,以NC为基底材料、原位合成的Ru/NC电催化剂应用于电解水制氢领域,具有较好的应用前景。

[0006] 本发明技术方案如下:

[0007] (1) 制备氮掺杂碳(NC):

[0008] a:称取盐酸多巴胺、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于研钵中研磨,待反应物络合充分后转移至磁舟中,将磁舟转移至自动程序控温的升温管式炉中,以 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 煅烧 $1\sim 3\text{h}$ ;待自然冷却至室温后,取出;

[0009] b:将步骤a中所得样品研磨后置于 $\text{HCl}$ 溶液中搅拌,待样品中的单质铁洗净后离心,水洗醇洗,干燥得到NC纳米片;

[0010] (2)制备NC为基底的Ru/NC电解水制氢电催化剂:

[0011] a:称取 $\text{RuCl}_3$ ,配成 $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液备用;

[0012] b:称取步骤(1)中烘干的NC纳米片,加入乙二醇超声分散,再加入步骤a中配好的 $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液分散均匀,将溶液转移至圆底烧瓶中,于 $180^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 条件下回流 $1\sim 2\text{h}$ ;待自然冷却至室温后,转移至离心管,水洗醇洗数次,干燥得到Ru/NC催化剂。

[0013] 所述步骤(1)的步骤a中,盐酸多巴胺和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $1:x$ ,其中 $x=1\sim 14$ 。

[0014] 所述步骤(1)的步骤b中, $\text{HCl}$ 的浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 。

[0015] 所述步骤(2)的步骤a中, $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液浓度为 $5\text{mg}/\text{mL}$ ;

[0016] 所述步骤(2)的步骤b中,NC在乙二醇溶液中的浓度为 $1\sim 1.5\text{mg}/\text{mL}$ ,NC纳米片和 $\text{RuCl}_3$ 的质量比为 $1:x$ ,其中 $x=0.1\sim 0.5$ ;优选 $x=0.5$ 。

[0017] 上述步骤(1)和(2)中,所述干燥温度均为 $60^\circ\text{C}$ ,干燥时间为 $12\text{h}$ 。

[0018] 本发明所述的Ru/NC催化剂用于电催化制氢方面的应用。

[0019] 利用X射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM),对产物进行组成形貌分析。采用三电极反应装置,铂丝作为对电极,银氯化银( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )电极作为参比电极,在 $1\text{M KOH}$ 电解液中对产物进行电化学性能测试;

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] (1)本发明的制备方法由简单的煅烧反应和回流反应组成,步骤简单,反应时间短,操作方便,对环境友好,可重复性强。

[0022] (1)Pt/C催化剂仍是目前最高效的电解水制氢电催化剂,而本发明中所用到的Ru作为Pt系贵金属中最便宜的金属,成本不到Pt的 $1/20$ ,却可达到Pt/C的电催化活性,大大降低了催化剂的制备成本。

[0023] (3)由于NC纳米片为Ru单质的生长提供了超大的比表面积,有效限制了颗粒大小,暴露更多的活性位点;以及NC纳米片良好的导电性有助于电子转移,这些因素协同增强了该材料在分解水反应中的电催化能力。

## 附图说明

[0024] 图1为所制备 $20\%\text{Ru}/\text{NC}$ 纳米片电催化剂以及NC纳米片的XRD衍射谱图。

[0025] 图2a、b、c分别为所制备单纯NC纳米片、 $20\%\text{Ru}/\text{NC}$ 纳米片以及 $20\%\text{Ru}/$ 块状NC电催化剂的透射照片。

[0026] 图3a、b分别为所制备电催化剂在 $1\text{M KOH}$ 条件下析氢反应的极化曲线对比图和过电位值对比图。

[0027] 图4为所制备电催化剂在 $1\text{M KOH}$ 条件下析氢反应塔菲尔曲线斜率对比图。

[0028] 图5为所制备电催化剂CV循环3000圈后的循环稳定性对比图。

## 具体实施方式

[0029] 下面结合附图以及具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

### [0030] 实施例1

[0031] NF为基底的20%Ru/NC纳米片(指Ru占总催化剂(NC+Ru)质量的20%)的制备:

[0032] 称取0.5689g盐酸多巴胺、5.6763g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于研钵中充分研磨,将络合物转移至磁舟中置于自动程序控温的升温管式炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $700^\circ\text{C}$ 煅烧2h;待自然冷却至室温后,取出,用1M HCl酸洗至没有单质铁,转移至离心管中离心,水洗醇洗数次,得到NC纳米片。

[0033] 称取100mg上述制得的NC纳米片于65mL的乙二醇溶液中,加入10mL  $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液(5mg/mL)超声分散, $190^\circ\text{C}$ 回流1h。待自然冷却至室温后,离心,水洗醇洗数次, $60^\circ\text{C}$ 干燥12h,该材料命名为20%Ru/NC纳米片。

### [0034] 实施例2

[0035] 该电催化材料的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于:不加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,无需酸洗步骤,材料命名为20%Ru/块状NC。

### [0036] 实施例3

[0037] 该电催化材料的制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于:称取90mg实施例1中制得的NC纳米片于71mL的乙二醇溶液中,加入4mL  $\text{RuCl}_3$ 的乙二醇溶液(5mg/mL),该材料命名为10%Ru/NC纳米片(指Ru占总催化剂(NC+Ru)质量的10%)。

### [0038] Ru/NC电极材料电催化活性实验

[0039] 浓度为1M KOH溶液作为电解液,采用三电极反应装置,Pt丝为对电极,Ag/AgCl为参比电极,扫描速率是 $5\text{mV}/\text{s}$ ,测试铁掺杂镍钴双金属磷化物电极材料在溶液中电催化分解水产氢性能。

### [0040] 实施例Ru/NC催化剂的表征分析

[0041] 图1为所制备20%Ru/NC纳米片以及NC纳米片的XRD衍射谱图,从图中可以看出合成的催化剂材料中无其他杂质。

[0042] 图2a、b、c分别为所制备单纯NC纳米片、20%Ru/NC纳米片以及20%Ru/块状NC电催化剂的透射电镜照片。从图可以看出,随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入可以得到纳米片形貌的NC,有利于Ru的分散。

[0043] 图3a、b分别为所制备电催化剂在1M KOH条件下析氢反应的极化曲线对比图和过电位值对比图。从图可以分析出20%Ru/NC纳米片电催化剂的HER活性与20%Pt/C不分上下,相比于纯Ru,由于Ru颗粒与NC之间的协同作用,复合电催化剂表现出更优异的点催化性能。

[0044] 图4为所制备电催化剂在1M KOH条件下析氢反应塔菲尔曲线斜率对比图。

[0045] 图5为20%Ru/NC纳米片电催化剂CV循环3000圈后的循环稳定性对比图。可以看出循环前后催化剂的活性相差不大。

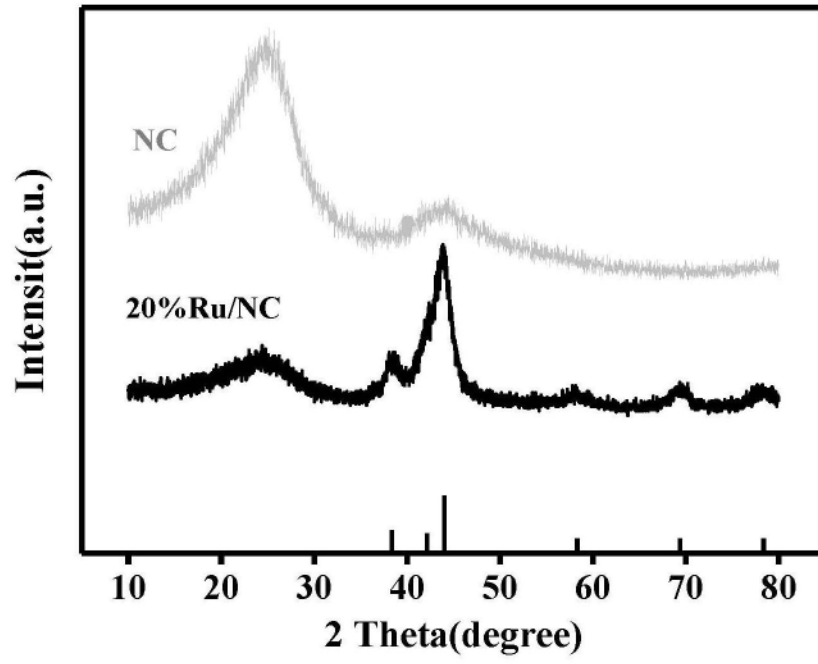


图1

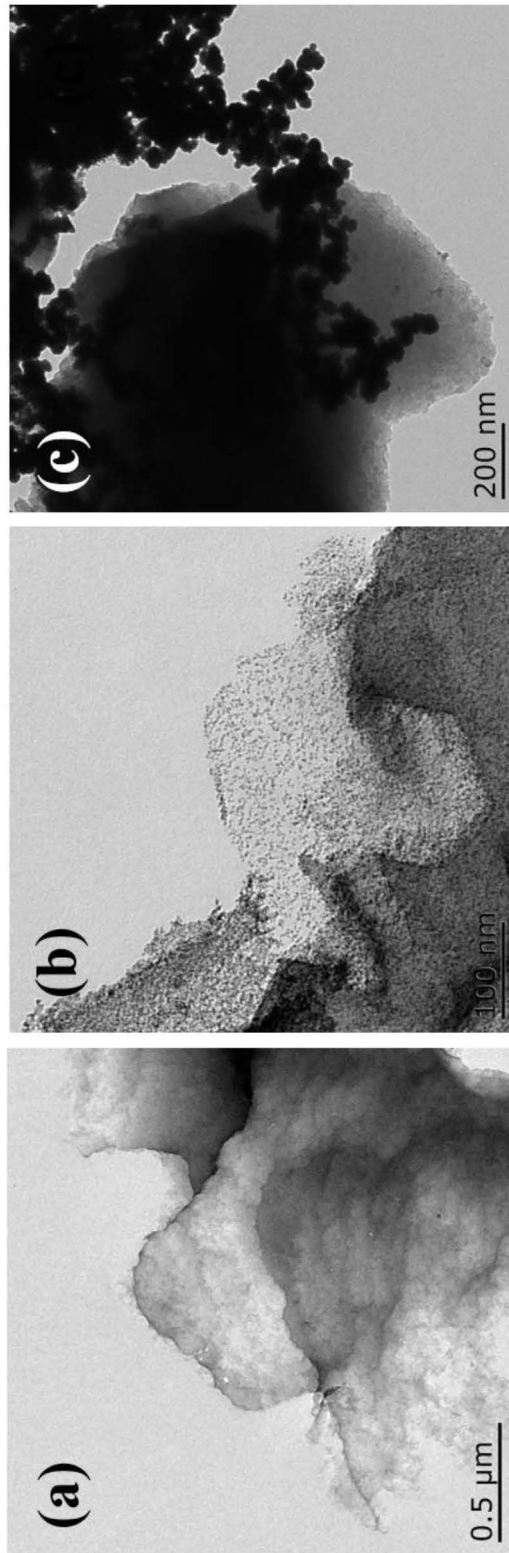


图2

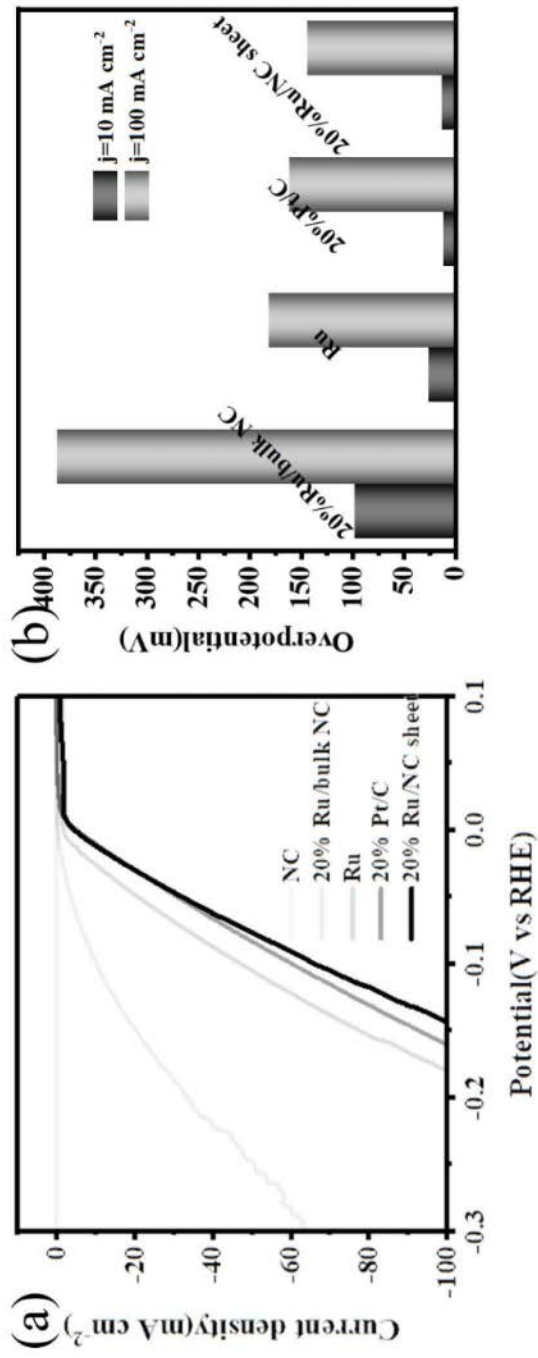


图3



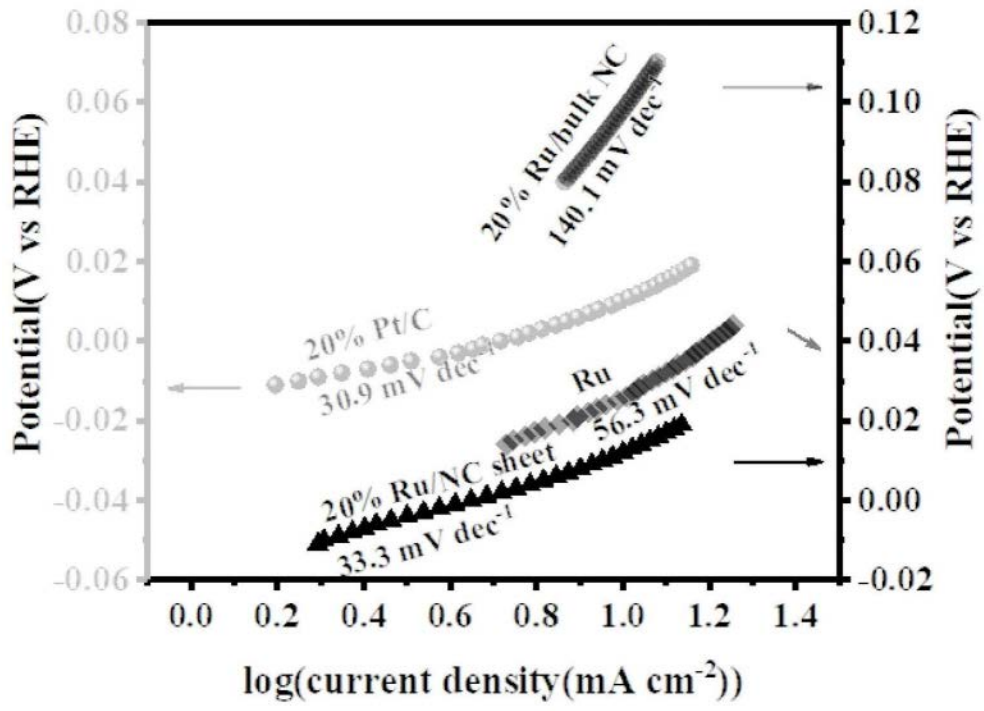


图4

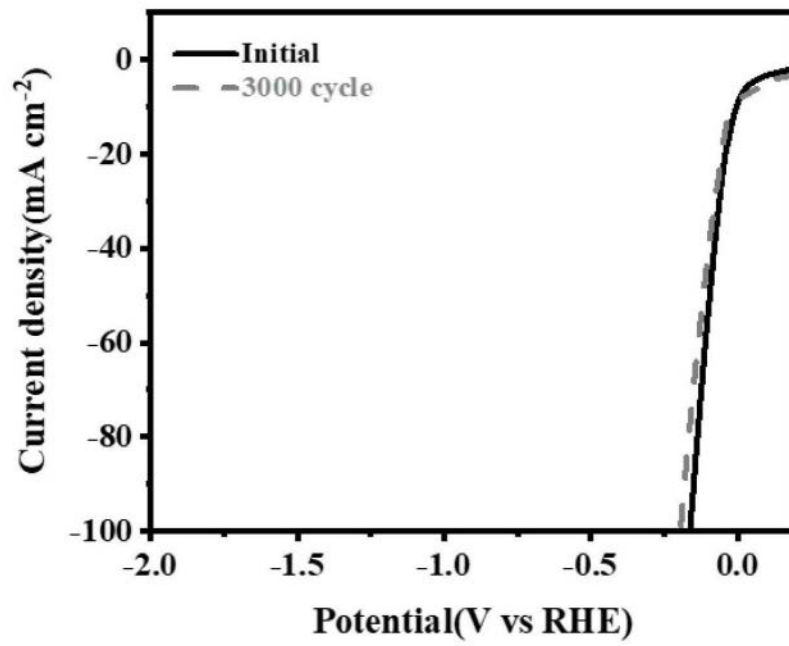


图5