



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113136591 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 202110441290.3

C25B 11/091 (2021.01)

(22) 申请日 2021.04.23

审查员 肖颖

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113136591 A

(43) 申请公布日 2021.07.20

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路  
193号

(72) 发明人 谢建晖 李懿君 刘慧婧 潘运玲  
李兵

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有  
限责任公司 34101

专利代理师 卢敏

(51) Int. Cl.

C25B 1/04 (2021.01)

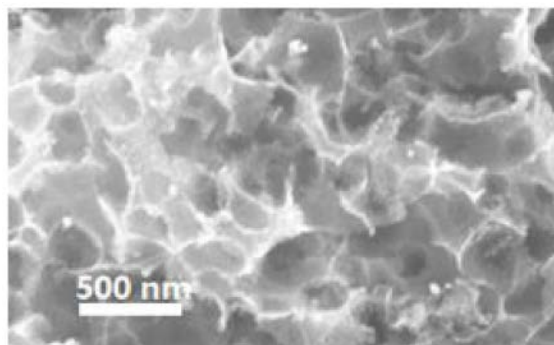
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种钌、氮共掺杂多孔碳催化剂及其制备方法和在电解析氢中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钌、氮共掺杂多孔碳催化剂及其制备方法和在电解析氢中的应用,该催化剂是以乙二胺四乙酸盐为配体和碳源,结合钌盐制备出钌配合物前驱体,然后对其进行高温热解,即获得目标产物。本发明的催化剂具有高效的析氢活性和持久的稳定性,应用前景广泛。



1. 一种钌、氮共掺杂蜂窝状多孔碳催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 在10mL的水中加入1mmol三氯化钌和10mmol四水合乙二胺四乙酸四钠,在室温下超声溶解,然后搅拌反应0.5h;利用旋转蒸发仪将反应溶液的溶剂完全蒸发,最后将剩余固体置于60℃真空干燥箱内真空干燥12h,得到钌配合物前驱体;

(2) 在惰性气体氩气的保护下,将步骤(1)所得前驱体置于管式炉中以5℃/min的速率升温至850°,恒温热解2h,然后自然冷却至室温;

(3) 将步骤(2)所得黑色颗粒状产物研磨至粉末后,分散在0.5M  $H_2SO_4$ 中室温搅拌12h,然后用去离子水清洗、真空干燥,即制得钌、氮共掺杂蜂窝状多孔碳催化剂。

2. 一种权利要求1所述制备方法所获得的钌、氮共掺杂蜂窝状多孔碳催化剂。

3. 一种权利要求2所述钌、氮共掺杂蜂窝状多孔碳催化剂在电解析氢中的应用,其特征在于:用于作为电化学水解析氢催化剂。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述钌、氮共掺杂蜂窝状多孔碳催化剂在碱性条件下表现出优异的电催化析氢性能。

## 一种钌、氮共掺杂多孔碳催化剂及其制备方法和在电解析氢中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域,涉及一种应用于电化学析氢反应的电催化剂的制备方法,具体涉及一种钌、氮共掺杂多孔碳催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 氢气不仅是重要的工业原料,也是一种清洁能源和良好的能源载体,它可以满足电化学储能及储热的长周期、大容量需求,有效保障了未来高比例可再生能源体系的安全稳定运行。氢能的发展前景广阔,但氢气的生产主要依赖于不可再生的化石能源,如甲烷蒸汽重整和水煤气转换等。化石能源的短缺和其造成的环境污染迫使人们寻找环境友好的可再生能源来产氢。可再生能源如风能、水能和太阳能可以提供充沛的电力,利用这些电力来电解水制氢,可以实现氢气的无污染生产以及可再生能源的储存。

[0003] 电解水过程涉及到水的氧化和还原两个电极反应,因此需要析氧催化剂和析氢催化剂分别催化水的氧化和还原。鉴于目前析氧催化剂都只在碱性条件下展现出好的催化性能和稳定性,因此需要发展碱性条件下的析氢催化剂,与析氧催化剂一起完成水分解反应。然而,碱性条件下的非贵金属析氢催化剂受制于水的解离步骤,催化活性和稳定性仍然较差。虽然铂基电催化剂在碱性条件下具有优异的析氢催化活性和稳定性,但铂金属的成本昂贵储量稀缺,极大地限制了其大规模应用。因此,亟需研发其它成本低、性能好的碱性析氢催化剂。

[0004] 钌金属不仅可以很好地催化水解离,而且其价格相对铂更加便宜,因而有望用于设计优异的钌基碱性析氢催化剂。另一方面,多孔碳材料因其优异的导电性、大的比表面积以及良好的耐腐蚀性,被广泛用作各种金属催化剂的骨架。但是直接负载的金属,经常会在催化反应过程中脱落或聚集。以钌配合物前驱体制备钌碳复合材料,有利于得到金属载体强相互作用的催化剂,从而提高所得催化剂的稳定性和催化活性。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供在碱性条件下表现出优异析氢性能的钌、氮共掺杂多孔碳催化剂的制备方法。

[0006] 本发明为实现目的,采用如下技术方案:

[0007] 一种钌、氮共掺杂多孔碳催化剂的制备方法,其特点在于:以钌盐和乙二胺四乙酸盐为原料,在水中混合均匀并室温搅拌反应,然后真空干燥,得到钌配合物前驱体;将所述钌配合物前驱体在惰性气体条件下高温热解,再经酸洗、干燥,制得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂。

[0008] 作为优选,所述的钌盐为三氯化钌,所述的乙二胺四乙酸盐(用于作为配体和碳源)为四水合乙二胺四乙酸四钠。

[0009] 作为优选,所述钌盐和所述乙二胺四乙酸盐的摩尔比为1:5~20,优选为1:8~12。

[0010] 作为优选,所述搅拌反应的时间为0.5~1h。

[0011] 作为优选,所述惰性气体为氮气或者氩气。

[0012] 作为优选,所述高温热解的温度为750℃~950℃(温度优选为800℃~900℃),时间为1~4h。

[0013] 作为优选,所述酸洗是将材料加入到浓度为0.05~1M的硫酸中搅拌12h,优选为浓度为0.1~0.5M的硫酸。

[0014] 本发明按上述制备方法所获得的钌、氮共掺杂多孔碳催化剂中,氮质量掺杂量为3%~4%、钌质量掺杂量为15%~25%,其可以作为电化学析氢催化剂在电化学反应中应用,且其在碱性条件下有优异的电化学析氢效果和稳定性。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0016] 1、本发明首次以含乙二胺四乙酸盐配体的钌配合物为前驱体制备了钌、氮共掺杂多孔碳催化剂,由于配体的螯合作用可以锚定钌原子,提高钌的分散度,限制钌原子的团聚,从而得到较小地钌纳米簇,提高了催化剂的活性和稳定性。

[0017] 2、在前驱体钌配合物的热解过程中,钌金属中心可以催化配体的热解过程,最终所得碳材料具有多孔蜂窝状形貌,此形貌具有大的比表面积和孔隙率,有利于提高和暴露更多的催化活性位点。同时,本发明采用的钌配合物前驱体热解法,可以保证碳骨架与钌金属纳米颗粒同时原位形成碳包覆金属纳米颗粒的结构,从而限制钌金属纳米颗粒的聚集,提高其稳定性。

[0018] 3、本发明的合成工艺简单,重复性好,易于大规模生产。

[0019] 4、本发明制备的钌、氮共掺杂的多孔碳催化剂除了具有高效的析氢活性外,还具有持久的稳定性,甚至优于商用Pt/C催化剂。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例1所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂的扫描电镜图(SEM);

[0021] 图2为实施例1所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂的X射线光电子能谱图(XPS);

[0022] 图3为实施例1所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂的X射线衍射图谱(XRD);

[0023] 图4为实施例1所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂和商用铂碳催化剂在碱中析氢线性扫描伏安曲线;

[0024] 图5为实施例1所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂在碱中析氢电流-时间(i-t)稳定性测试曲线;

[0025] 图6为实施例2所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂在碱中析氢线性扫描伏安曲线;

[0026] 图7为实施例3所得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂在碱中析氢线性扫描伏安曲线。

## 具体实施方式

[0027] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。以下内容仅仅是对本发明的构思所做的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施案例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式代替,只要不偏离发明的构思或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。

[0028] 下述各实施例中所用的化学试剂均为化学纯,可由市场自由购得。

#### [0029] 实施例1

[0030] (1) 在10mL的水中,分别加入20.7mg (1mmol) 三氯化钌和452mg (10mmol) 四水合乙二胺四乙酸四钠,在室温下超声溶解,然后搅拌反应0.5h。利用旋转蒸发仪将反应溶液的溶剂完全蒸发,最后将剩余固体置于60℃真空干燥箱内真空干燥12h,得到钌配合物前驱体。

[0031] (2) 在惰性气体氩气的保护下,将步骤(1)所得前驱体置于管式炉中以5℃/min的速率升温至850°,恒温热解2h,然后自然冷却至室温。

[0032] (3) 将步骤(2)所得黑色颗粒状产物研磨至粉末后,分散在0.5M  $H_2SO_4$ 中室温搅拌12h,然后用去离子水清洗、真空干燥,即制得钌、氮共掺杂多孔碳催化剂。

[0033] 本实施例所得催化剂的比表面积为 $452.916m^2g^{-1}$ ,孔容积为 $0.766cm^3g^{-1}$ 。

[0034] 本实施例所得催化剂中钌的质量掺杂量为22.7%、氮的质量掺杂量为3.3%。

[0035] 本实施例所得催化剂的SEM图如图1所示,可以看出产物具有蜂窝状多孔碳形貌。

[0036] 本实施例所得催化剂的XPS图如图2所示,可以看出催化剂包含Ru、C、N和O元素。

[0037] 本实施例所得催化剂的XRD图如图3所示,可以看出图中包含金属钌峰。

[0038] 按如下方法对本实施例所得催化剂进行电化学测试:

[0039] 取2mg所得催化剂,加入500 $\mu$ L甲醇以及20 $\mu$ LNafion溶液,超声5min分散均匀,再用移液枪移取10 $\mu$ L滴于玻碳电极表面,在室温下干燥。以此电极作为工作电极,饱和甘汞作为参比电极、石墨棒作为对电极,电解液选取1M KOH,反应温度皆为室温25℃。

[0040] 1M KOH溶液中通氩气至饱和,以 $5mV S^{-1}$ 速率在-0.9--1.6V电压窗口进行电化学LSV测试,之后在 $10mAcm^{-2}$ 电流密度下进行稳定性测试。由图4可以看出,本实施例所得催化剂(三氯化钌和四水合乙二胺四乙酸四钠摩尔比为1:10)与商用铂碳Pt/C (20wt%) (商用的含20%质量分数铂的碳催化剂) 催化剂在 $10mA/cm^2$ 电流密度下的过电位分别为14mV和17mV,可知本实施例所得催化剂的析氢性能优异,并好于商用铂碳催化剂。时间-电流稳定性测试(it)记录着14h内,在一定电位下(-1.08V),实验电流随着时间的变化而变化的情况。由图5可以看出,这14小时内,随着时间的延长,电流并没有大的波动,由此可以说明本实施例所得催化剂的性质十分稳定。

#### [0041] 实施例2

[0042] 本实施例按实施例1相同的方法制备钌掺杂多孔碳电催化剂,区别仅在于步骤(1)中的原料四水合乙二胺四乙酸四钠的用量改为226mg (5mmol)。

[0043] 按实施例1相同的方法对本实施例所得电催化剂进行电化学测试。

[0044] 如图6所示,室温下,本实施例的催化剂在1M KOH中达到 $10mAcm^{-2}$ 电流密度需75mV过电势。

#### [0045] 实施例3

[0046] 本实施例按实施例1相同的方法制备钌掺杂多孔碳电催化剂,区别仅在于步骤(1)中的原料四水合乙二胺四乙酸四钠的用量改为678mg (15mmol)。

[0047] 按实施例1相同的方法对本实施例所得电催化剂进行电化学测试。

[0048] 如图7所示,室温下,本实施例的催化剂在1M KOH中达到 $10mAcm^{-2}$ 电流密度需95mV过电势。

[0049] 以上仅为本发明的示例性实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神

和原则之内所做的任何修改,等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

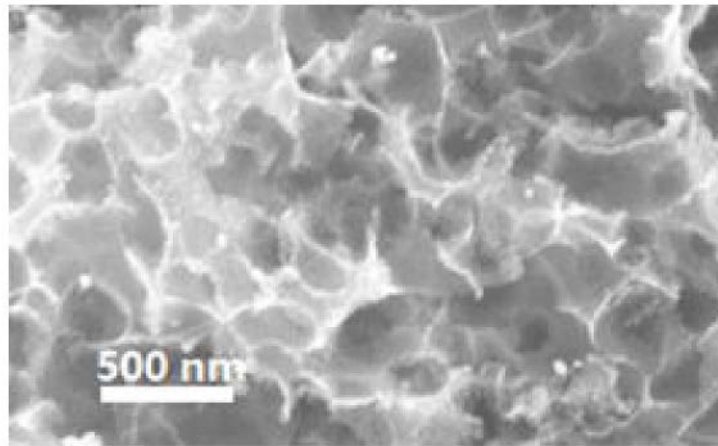


图1

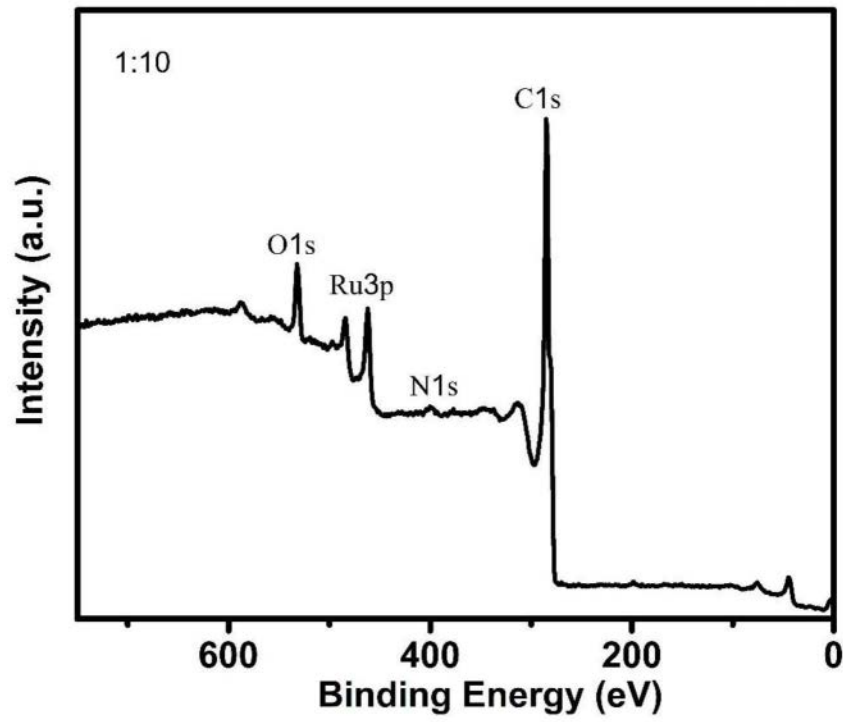


图2

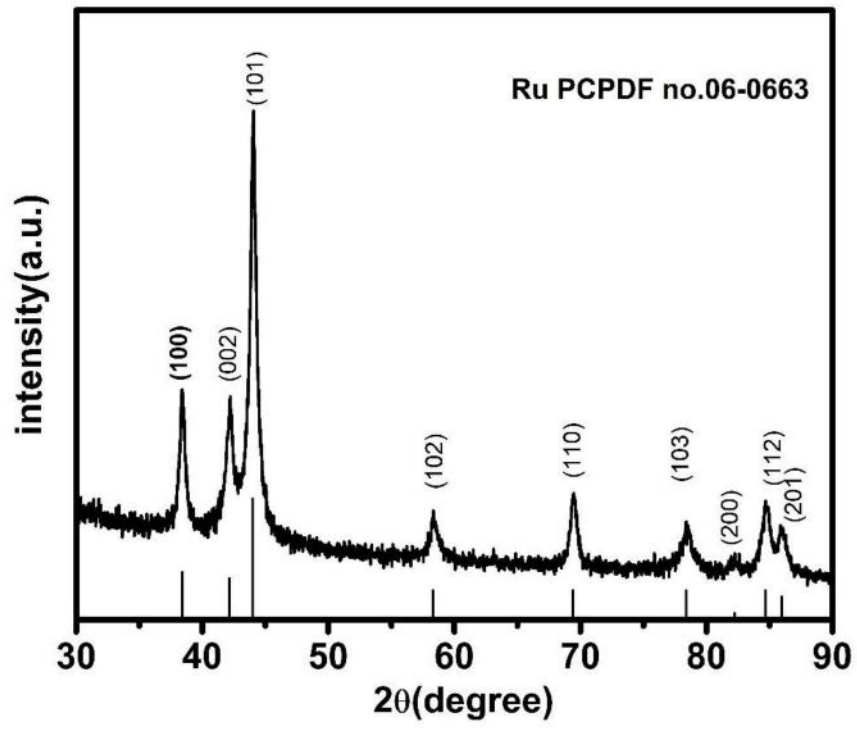


图3

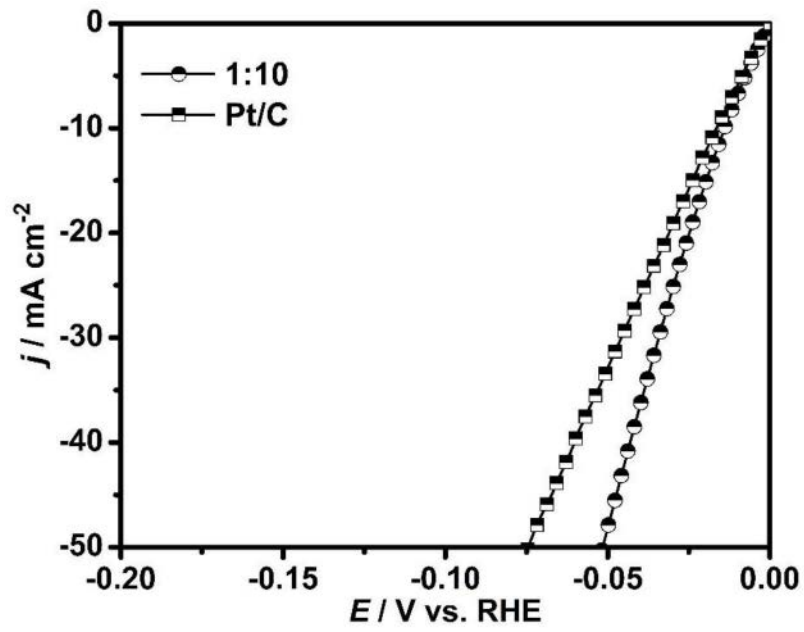


图4



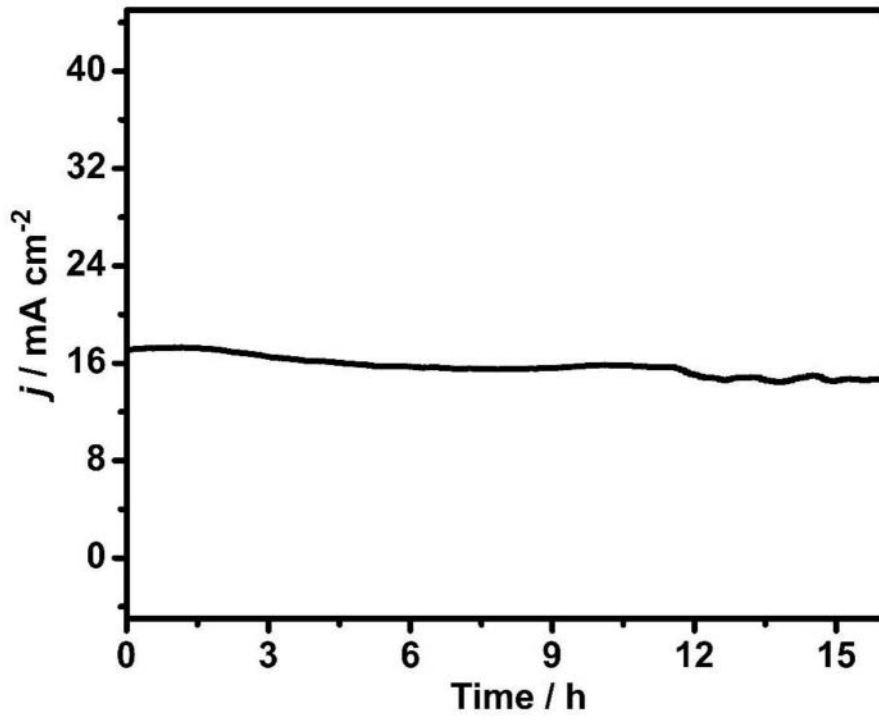


图5

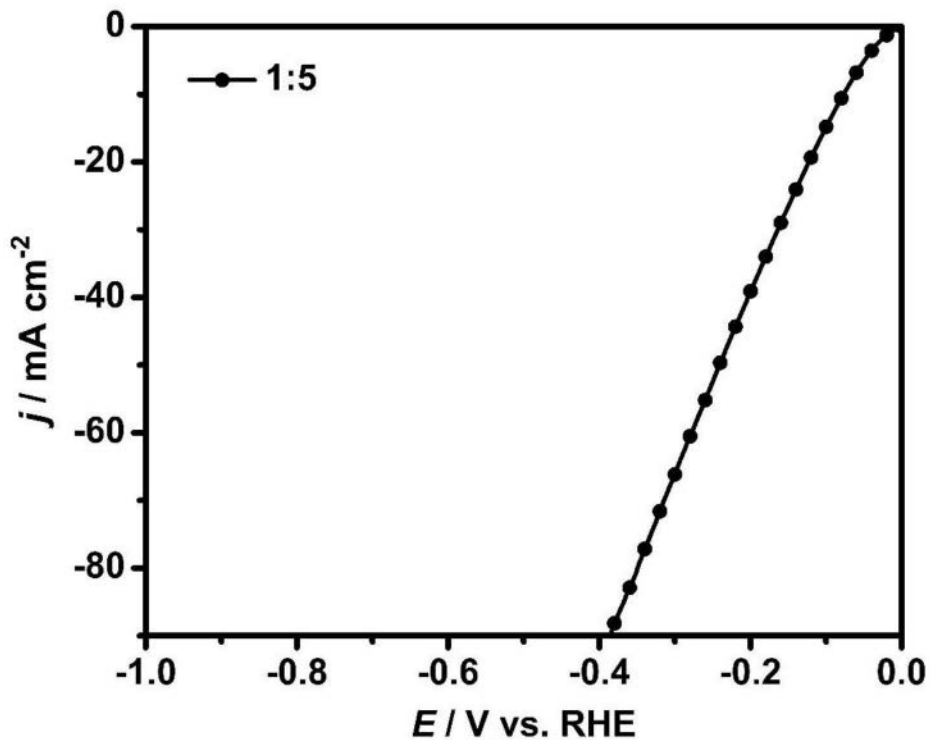


图6

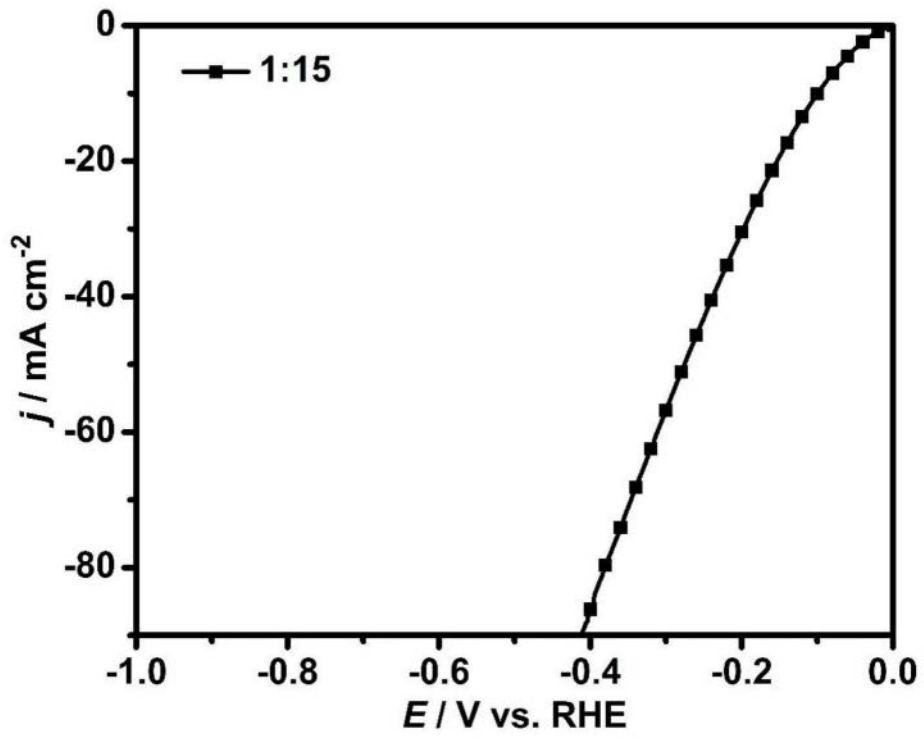


图7