



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110911702 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201911092060.X

H01M 4/88 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.08

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109592666 A, 2019.04.09

申请公布号 CN 110911702 A

CN 109103468 A, 2018.12.28

(43) 申请公布日 2020.03.24

审查员 孙思远

(73) 专利权人 江苏科技大学

地址 212008 江苏省镇江市京口区梦溪路2号

(72) 发明人 卞婷 黄龙 孙标 苏珊 苏石川  
张刘挺 史俊

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所  
(普通合伙) 32204

代理人 李倩

(51) Int. Cl.

H01M 4/96 (2006.01)

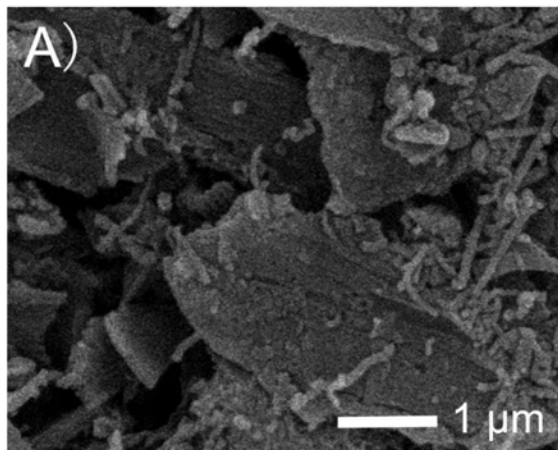
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

二维铁氮共掺杂碳基复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种二维铁氮共掺杂碳基复合材料,所述复合材料通过先在水相中合成金属有机骨架,再以金属有机骨架为前驱体热解而制得。本发明还公开了上述二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法及其作为电催化剂在燃料电池阴极氧还原反应中的应用。本发明制得的铁氮共掺杂碳基复合材料为以二维片状纳米结构作为基底,基底上生长有碳纳米管的复合结构,并且该独特结构的铁氮共掺杂碳基催化剂具有良好的氧还原电催化性能。



1. 二维铁氮共掺杂碳基复合材料,其特征在于:所述复合材料通过先在水相中合成金属有机骨架,所述金属有机骨架为铁基络合物金属有机骨架,再以金属有机骨架为前驱体热解而制得;所述复合材料以二维片状纳米结构为基底,基底为碳基基底,Fe、N掺杂在碳基基底中,基底上生长有碳纳米管;

上述二维铁氮共掺杂碳基复合材料具体采用如下方法制备而成:将铁前驱体、螯合剂、硝酸锌和2-甲基咪唑分别溶于水中,将混合物料于室温下反应2~4h,反应后得到金属有机骨架;将得到的金属有机骨架于惰性气氛下以2°C/min~5°C/min的升温速度升温至600°C~900°C,保温1~3h,得到二维铁氮共掺杂的碳基复合材料。

2. 根据权利要求1所述的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,其特征在于:所述铁前驱体为氯化铁或硝酸铁。

3. 根据权利要求1所述的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,其特征在于:所述螯合剂为葡萄糖或果糖。

4. 根据权利要求1所述的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,其特征在于:铁前驱体与螯合剂的混合摩尔比为1:22~30,铁前驱体与硝酸锌的混合摩尔比为1:4~6。

5. 根据权利要求1所述的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,其特征在于:所述铁前驱体、螯合剂、硝酸锌以及2-甲基咪唑的混合摩尔比为1: 22: 4:32~1:30:6: 36。

6. 权利要求1所述的二维铁氮共掺杂碳基复合材料作为电催化剂在燃料电池阴极氧还原反应中的应用。

## 二维铁氮共掺杂碳基复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种二维铁氮共掺杂碳基复合材料,还涉及上述复合材料的制备方法及其作为电催化剂在燃料电池阴极氧还原反应中的应用,属于纳米材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 能源短缺以及化石燃料燃烧导致的环境污染问题日益尖锐,传统化石能源已经不能满足当前人类社会飞速发展的要求。能源和环境双方面的压力促使人们不断寻求新能源类型以及新的能量存储和转化方式。在众多能量储存和转换类型中,电化学能源转化与存储技术(主要包括金属空气电池、燃料电池、超级电容器等)已被公认为最可行和有效的能源转化与存储方式之一。燃料电池由于能量转换效率高、环境友好、可靠性高等优势受到人们的广泛关注。然而在以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池中,相对于阳极氢气氧化反应,阴极氧还原反应(oxygen reduction reaction,ORR)的动力学过程缓慢,并且高度依赖于储量稀少且价格高昂的Pt基贵金属催化剂,严重阻碍了氢动力燃料电池大规模商业化应用。

[0003] 低成本、高性能ORR(氧还原反应)电催化剂的设计与开发是燃料电池技术领域里的重点研究方向。为打破贵金属Pt的资源壁垒、降低燃料电池成本,非贵金属催化剂的开发受到人们的广泛关注。其中,铁氮掺杂碳基催化剂因其显著的ORR活性,成为了最有潜力的候选者。

### 发明内容

[0004] 发明目的:本发明所要解决的技术问题是提供一种二维铁氮共掺杂碳基复合材料,该复合材料具有良好的氧还原电催化性能。

[0005] 本发明还要解决的技术问题是提供上述二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,该制备方法工艺简单、成本低,适宜规模化生产。

[0006] 本发明最后要解决的技术问题是提供上述二维铁氮共掺杂碳基复合材料作为电催化剂在燃料电池阴极氧还原反应中的应用。

[0007] 发明内容:本发明所采用的技术手段为:

[0008] 二维铁氮共掺杂碳基复合材料,所述复合材料通过先在水相中合成金属有机骨架,再以金属有机骨架为前驱体热解而制得。

[0009] 其中,金属有机骨架在热解过程催生出碳纳米管,热解后得到的复合材料的形貌为以二维片状纳米结构为基底,基底上生长有碳纳米管。

[0010] 上述二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,所述制备方法具体为:将铁前驱体、螯合剂、硝酸锌和2-甲基咪唑分别溶于水中,将混合物料于室温下反应2~4h,反应后离心;将离心后的中间产物于惰性气氛下以2°C/min~5°C/min的升温速度升温至600°C~900°C,保温1~3h,得到二维铁氮共掺杂的碳基复合材料。

[0011] 在制备二维铁氮共掺杂碳基复合材料的金属有机骨架前驱体时,可将铁前驱体和螯

合剂溶解于水中,常温下超声30~60min至均匀溶解,再将硝酸锌加入到的铁前驱体溶液中,常温下搅拌1~2h,促进产物的均匀化;最后,将上述铁前驱体溶液加入到已配制好的2-甲基咪唑溶液中,在水相中合成金属有机骨架。

[0012] 其中,所述铁前驱体为氯化铁或硝酸铁。由于是在水相中制备金属有机骨架前驱体,因此原料的选择均是水溶性的。

[0013] 其中,所述螯合剂为葡萄糖或果糖,螯合剂的作用包括:螯合剂与铁前驱体形成的金属络合物热解产生金属Fe或 $FeC_x$ 催化会碳纳米管的生成;形成保护层防止二维金属有机骨架在高温反应过程中形貌坍塌。

[0014] 其中,铁前驱体与螯合剂的混合摩尔比为1:22~30,铁前驱体与硝酸锌的混合摩尔比为1:4~6。

[0015] 其中,所述铁前驱体、螯合剂、硝酸锌以及2-甲基咪唑的混合摩尔比为1:22:4:32~1:30:6:36。

[0016] 上述二维铁氮共掺杂碳基复合材料作为电催化剂在燃料电池阴极氧还原反应中的应用。

[0017] 本发明复合材料为二维片状纳米结构,二维片状结构具有更小的扩散势垒,这一结构为活性中心与反应物之间的相互作用提供了有利条件。

[0018] 有益效果:本发明制得的铁氮共掺杂碳基复合材料为二维片状纳米结构,该结构可以提供良好的氧气和电解质扩散通道,以促进催化反应过程,使其具有良好的氧还原性能;另外,热解之后获得的二维纳米片状基底承载碳纳米管的复合结构具有高比表面积、高的活性位点等特点,并且碳纳米管具有良好的导电性,其存在能够协同催化剂进行氧还原电催化反应;最后,本发明制备方法工艺简单、成本低,适宜规模化生产。

## 附图说明

[0019] 图1是实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的扫描电镜图;

[0020] 图2是实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的透射电镜图;

[0021] 图3是实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的透射能谱图;

[0022] 图4是实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料与商业Pt/C催化剂的氧还原性能曲线图。

## 具体实施方式

[0023] 下面通过具体实施例对本发明技术方案作进一步说明。

[0024] 实施例1

[0025] 本发明二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,具体为:

[0026] (1) 室温条件下,将硝酸铁和葡萄糖溶解于40mL水中,超声30min后,溶解完全,得到混合溶液A;混合溶液A中,硝酸铁的浓度为0.0125mol/L,葡萄糖的浓度为0.28mol/L;

[0027] (2) 将590mg硝酸锌加入到混合溶液A中,在室温下搅拌1h至溶解完全,得到混合溶液B;

[0028] (3) 室温条件下,将1.3g 2-甲基咪唑溶解于40mL水中,磁力搅拌均匀,得到2-甲基咪唑溶液;

[0029] (4) 将步骤(2)的混合溶液B加入到步骤(3)的2-甲基咪唑溶液中,在室温下磁力搅拌反应4h;

[0030] (5) 将步骤(4)反应后的反应液经去离子水离心洗涤三次,去除上清液,取沉淀物,将沉淀物于60℃下干燥;

[0031] (6) 将步骤(5)干燥后的中间产物在氩气或氮气气氛下以3℃/min升温速度升温至900℃,并保温3h,反应结束后,冷却至室温,获得二维铁氮共掺杂碳基复合材料。

[0032] 图1为实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的扫描电镜图,其放大倍率为10000。

[0033] 图2为实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的透射电镜图,其放大倍率为150000。

[0034] 图3为实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料的透射能谱图,其中红色表示C元素,蓝色表示N元素,绿色表示Fe元素。图3的放大倍率为1800000。

[0035] 从图1可以看出,实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料为二维纳米片状基底承载碳纳米管的复合结构。图2的透射电镜图进一步验证了图1中复合材料为二维纳米片状基底承载碳纳米管的复合结构特征。图3的透射能谱显示实施例1的最终产物为二维铁氮共掺杂碳基复合材料,即二维纳米片状基底为碳基底,Fe、N掺杂在其中。

[0036] 对实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料进行电化学性能测试,图4为对应的氧还原性能曲线图,从图4可以看出,实施例1制得的二维铁氮共掺杂碳基复合材料和商业Pt/C催化剂的起始电位( $E_{\text{onset}}$ )分别为1V vs.可逆氢电极与0.99V vs.可逆氢电极,半波电位( $E_{1/2}$ )分别为0.86V vs.可逆氢电极与0.83V vs.可逆氢电极,由此可知,实施例1得到的二维铁氮共掺杂碳基复合材料氧还原催化性能优于商用Pt/C催化剂,从而说明本发明二维铁氮共掺杂碳基复合材料具有优良的氧还原催化性能。

[0037] 实施例2

[0038] 本发明二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,具体为:

[0039] (1) 室温条件下,将硝酸铁和葡萄糖溶解于40mL水中,超声30min后,溶解完全,得到混合溶液A;混合溶液A中,硝酸铁的浓度为0.025mol/L,葡萄糖的浓度为0.28mol/L;

[0040] (2) 将885mg硝酸锌加入到混合溶液A中,在室温下搅拌1h至溶解完全,得到混合溶液B;

[0041] (3) 室温条件下,将1.46g 2-甲基咪唑溶解于40mL水中,磁力搅拌均匀,得到2-甲基咪唑溶液;

[0042] (4) 将步骤(2)的混合溶液B加入到步骤(3)的2-甲基咪唑溶液中,在室温下磁力搅拌反应4h;

[0043] (5) 将步骤(4)反应后的反应液经去离子水离心洗涤三次,去除上清液,取沉淀物,将沉淀物于60℃下干燥;

[0044] (6) 将步骤(5)干燥后的中间产物在氩气或氮气气氛下以3℃/min升温速度升温至900℃,并保温3h,反应结束后,冷却至室温,获得二维铁氮共掺杂碳基复合材料。

[0045] 本实施例得到的结果与实施例1类似。

[0046] 实施例3

[0047] 本发明二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,具体为:

[0048] (1) 室温条件下,将硝酸铁和葡萄糖溶解于40mL水中,超声30min后,溶解完全,得到混合溶液A;混合溶液A中,硝酸铁的浓度为0.0125mol/L,葡萄糖的浓度为0.28mol/L;

[0049] (2) 将590mg硝酸锌加入到混合溶液A中,在室温下超声1h至溶解完全,得到混合溶液B;

[0050] (3) 室温条件下,将1.3g 2-甲基咪唑溶解于40mL水中,磁力搅拌均匀,得到2-甲基咪唑溶液;

[0051] (4) 将步骤(2)的混合溶液B加入到步骤(3)的2-甲基咪唑溶液中,在室温下磁力搅拌反应3h;

[0052] (5) 将步骤(4)反应后的反应液经去离子水离心洗涤三次,去除上清液,取沉淀物,将沉淀物于60℃下干燥;

[0053] (6) 将步骤(5)干燥后的中间产物在氩气或氮气气氛下以3℃/min升温速度升温至800℃,并保温3h,反应结束后,冷却至室温,获得二维铁氮共掺杂碳基复合材料。

[0054] 本实施例得到的结果与实施例1类似。

[0055] 实施例4

[0056] 本发明二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,具体为:

[0057] (1) 室温条件下,将硝酸铁和葡萄糖溶解于40mL水中,超声30min后,溶解完全,得到混合溶液A;混合溶液A中,硝酸铁的浓度为0.0125mol/L,葡萄糖的浓度为0.28mol/L;

[0058] (2) 将590mg硝酸锌加入到混合溶液A中,在室温下超声1h至溶解完全,得到混合溶液B;

[0059] (3) 室温条件下,将1.3g 2-甲基咪唑溶解于40mL水中,磁力搅拌均匀,得到2-甲基咪唑溶液;

[0060] (4) 将步骤(2)的混合溶液B加入到步骤(3)的2-甲基咪唑溶液中,在室温下磁力搅拌反应3h;

[0061] (5) 将步骤(4)反应后的反应液经去离子水离心洗涤三次,去除上清液,取沉淀物,将沉淀物于60℃下干燥;

[0062] (6) 将步骤(5)干燥后的中间产物在氩气或氮气气氛下以3℃/min升温速度升温至800℃,并保温3h,反应结束后,冷却至室温,获得二维铁氮共掺杂碳基复合材料。

[0063] 实施例5

[0064] 本发明二维铁氮共掺杂碳基复合材料的制备方法,具体为:

[0065] (1) 室温条件下,将硝酸铁和葡萄糖溶解于40mL水中,超声30min后,溶解完全,得到混合溶液A;混合溶液A中,硝酸铁的浓度为0.0125mol/L,葡萄糖的浓度为0.32mol/L;

[0066] (2) 将590mg硝酸锌加入到混合溶液A中,在室温下超声1h至溶解完全,得到混合溶液B;

[0067] (3) 室温条件下,将1.3g 2-甲基咪唑溶解于40mL水中,磁力搅拌均匀,得到2-甲基咪唑溶液;

[0068] (4) 将步骤(2)的混合溶液B加入到步骤(3)的2-甲基咪唑溶液中,在室温下磁力搅拌反应3h;

[0069] (5) 将步骤(4)反应后的反应液经去离子水离心洗涤三次,去除上清液,取沉淀物,将沉淀物于60℃下干燥;

[0070] (6) 将步骤(5)干燥后的中间产物在氩气或氮气气氛下以3°C/min升温速度升温至900°C,并保温3h,反应结束后,冷却至室温,获得二维铁氮共掺杂碳基复合材料。

[0071] 本实施例得到的结果与实施例1类似。

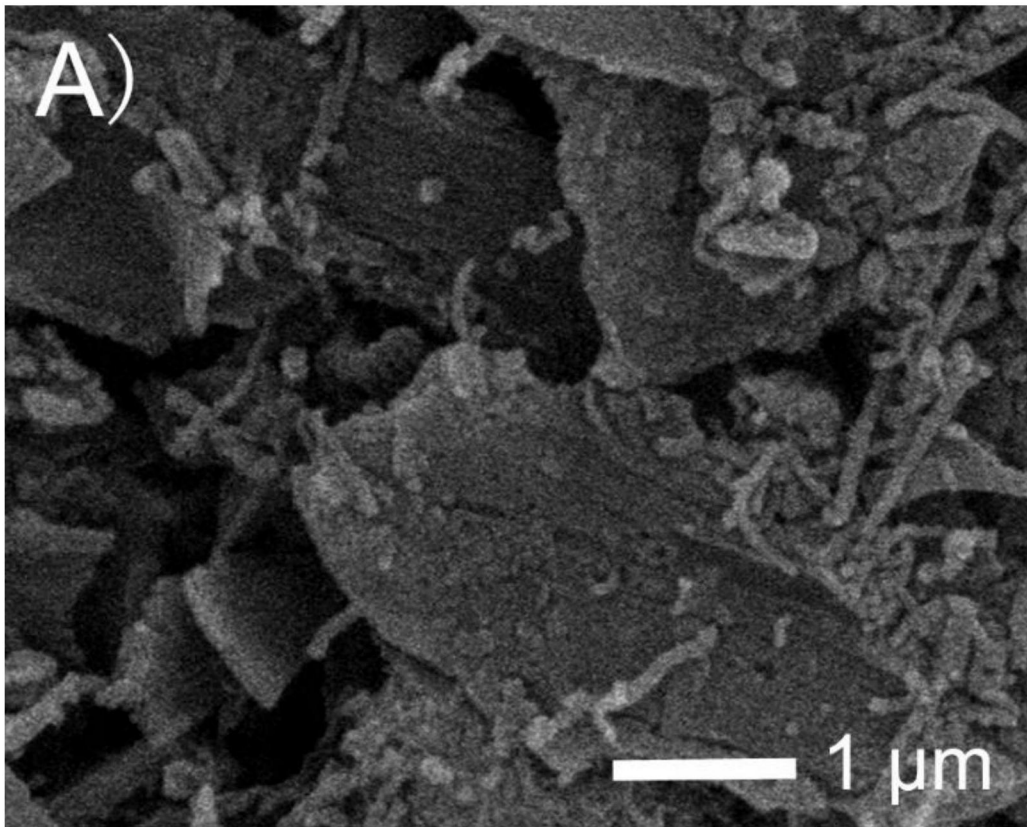


图1



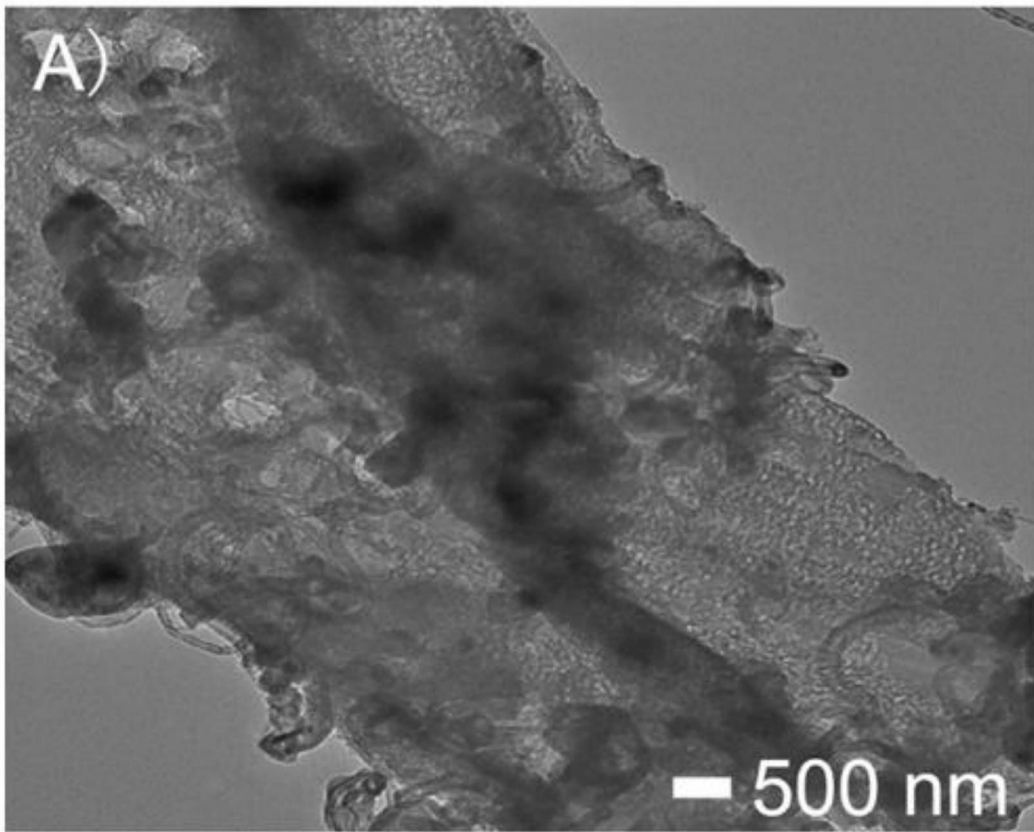


图2

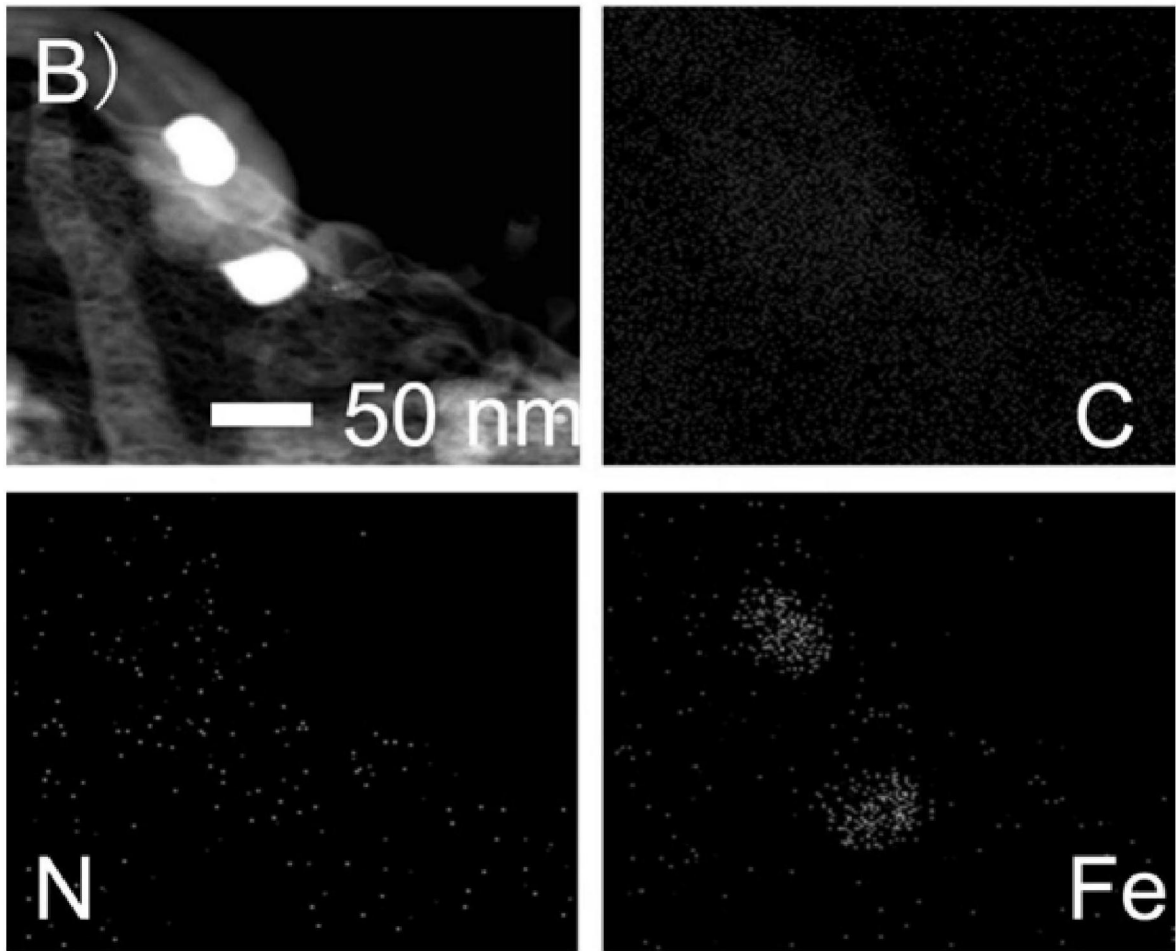


图3

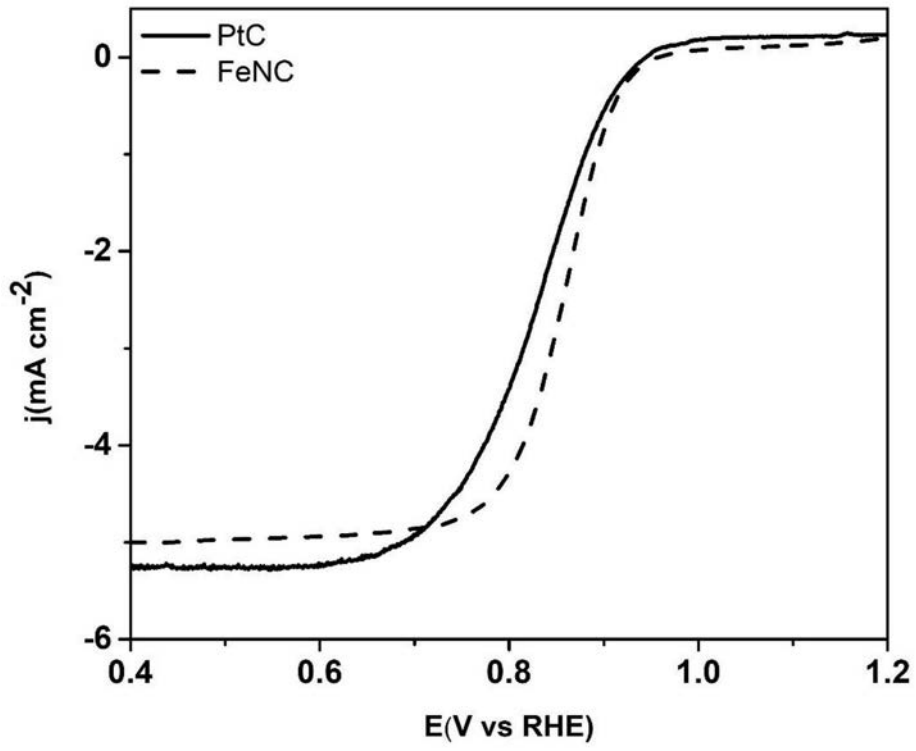


图4