



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112563515 B

(45) 授权公告日 2022.02.11

(21) 申请号 202011448384.5

H01M 4/90 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.11

H01M 4/88 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112563515 A

(56) 对比文件
CN 111420691 A, 2020.07.17

(43) 申请公布日 2021.03.26

审查员 吕广珍

(73) 专利权人 苏州大学张家港工业技术研究院
地址 215699 江苏省苏州市张家港市杨舍
镇长泾路10号
专利权人 苏州大学

(72) 发明人 田景华 王文涛 杨瑞枝

(74) 专利代理机构 苏州根号专利代理事务所
(普通合伙) 32276
代理人 仇波

(51) Int. Cl.
H01M 4/86 (2006.01)

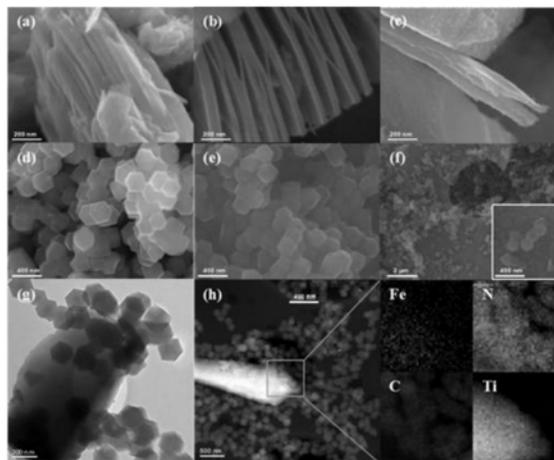
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物及其制备方法和应用。该制备方法包括：制备铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架；制备Fe-N-C；将Fe-N-C与Ti₃C₂T_x混合后分散于N,N-二甲基甲酰胺中，超声处理；抽滤、洗涤、干燥后，在氮气气氛下加热至300℃-400℃并保温0.5h-2h，得到铁氮共掺杂碳与MXene复合物Fe-N-C@Ti₃C₂T_x。通过上述制备方法制备得到的铁氮共掺杂碳与MXene复合物可以有效催化氧化还原反应。



1. 一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法,该制备方法包括:
将2-甲基咪唑溶解于甲醇中,得到溶液A;
将六水合硝酸锌与乙酰丙酮铁溶于甲醇中,得到溶液B;
将所述溶液A与溶液B混合搅拌20h-30h,抽滤、洗涤后,于50°C-70°C下干燥过夜,得到铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架;
将所述铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架在氮气气氛下加热至1000°C-1200°C并保温0.5h-2h,得到Fe-N-C;
将所述Fe-N-C与少层 $Ti_3C_2T_x$ 混合后分散于N,N-二甲基甲酰胺中,超声处理1h-3h;其中,Fe-N-C与少层 $Ti_3C_2T_x$ 的混合质量比3-6:1;
抽滤、洗涤、干燥后,在氮气气氛下加热至300°C-400°C并保温0.5h-2h,得到铁氮共掺杂碳与MXene复合物Fe-N-C@ $Ti_3C_2T_x$ 。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述溶液A的浓度为1g/16mL-1g/10mL。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述溶液B中,六水合硝酸锌、乙酰丙酮铁、甲醇的混合比例为2g-4g:0.2g-0.5g:30mL-50 mL。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,制备所述Fe-N-C时,加热的升温速率为2°C/min-10°C/min。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,制备所述Fe-N-C@ $Ti_3C_2T_x$ 时,加热的升温速率为2°C/min-10°C/min。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述少层 $Ti_3C_2T_x$ 为2-3层的 $Ti_3C_2T_x$ 。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,所述少层 $Ti_3C_2T_x$ 是通过以下步骤制备得到的:
将 Ti_3AlC_2 分散于HF溶液中,搅拌68h-80h,反复洗涤,离心,直至溶液pH为6.8-7.2;
在50°C-70°C下真空干燥10h-15h,得到叠层 $Ti_3C_2T_x$;
将所述叠层 $Ti_3C_2T_x$ 分散在水中,超声处理10h-15h,将产物离心收集,得到少层 $Ti_3C_2T_x$ 。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中, Ti_3AlC_2 与HF溶液的混合比为0.3g-0.8g:10mL-30mL;所述HF溶液的浓度为30%-50%。
9. 一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物,其是通过权利要求1-8任一项所述的铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法制备得到的。
10. 权利要求9所述的铁氮共掺杂碳与MXene复合物的应用,该铁氮共掺杂碳与MXene复合物用于催化氧化还原反应。

一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料的制备方法,尤其涉及一种铁氮共掺杂的碳与MXene的复合物的制备方法,属于复合材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 随着人类文明和工业的快速发展,环境污染和能源危机日益严重。开发高效、清洁的新能源势在必行。燃料电池和金属-空气电池因其具有清洁、高能量密度等优点而受到广泛关注。氧还原反应(ORR)作为这些电池中最重要的一半反应之一,直接决定着这些器件的性能。但是,由于其动力学速度缓慢,氧还原反应往往具有很高的过电位。因此,开发高效催化剂以促进反应过程便显得尤为重要。

[0003] 近年来,金属有机框架(MOFs)材料及其衍生物由于其低廉的成本、简易的合成方法以及较高的催化活性引起了科研人员的广泛关注。然而,其较差的导电性与稳定性却成为了其商业化道路上的绊脚石。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种可以有效催化氧还原反应(ORR)的催化剂及其制备方法。

[0005] 为了实现上述技术目的,本发明首先提供了一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法,该制备方法包括:

[0006] 将2-甲基咪唑溶解于甲醇中,得到溶液A;

[0007] 将六水合硝酸锌与乙酰丙酮铁溶于甲醇中,得到溶液B;

[0008] 将溶液A与溶液B混合搅拌20h-30h,抽滤、洗涤后,于50℃-70℃下干燥过夜,得到铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架;

[0009] 将铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架在氮气气氛下加热至1000℃-1200℃并保温0.5h-2h,得到Fe-N-C;

[0010] 将Fe-N-C与 $Ti_3C_2T_x$ 混合后分散于N,N-二甲基甲酰胺中,超声处理1h-3h;其中,Fe-N-C与少层 $Ti_3C_2T_x$ 的混合质量比3-6:1;

[0011] 抽滤、洗涤、干燥后,在氮气气氛下加热至300℃-400℃并保温0.5h-2h,得到铁氮共掺杂碳与MXene复合物(Fe-N-C@ $Ti_3C_2T_x$)。

[0012] 本发明的铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法通过简单的分步热解合成方法制备得到铁氮共掺杂碳与MXene复合物。首先通过碳化反应将铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架(ZIF-8)转化为铁氮共掺杂碳(Fe-N-C),再与层状 $Ti_3C_2T_x$ 混合热解得到Fe-N-C@ $Ti_3C_2T_x$ 复合材料。

[0013] 在本发明的一具体实施方式中,溶液A的浓度为1g/16mL-1g/10mL。

[0014] 在本发明的一具体实施方式中,溶液B中,六水合硝酸锌、乙酰丙酮铁、甲醇的混合比例为2g-4g:0.2g-0.5g:30mL-50mL。

[0015] 在本发明的一具体实施方式中,制备所述Fe-N-C时,加热的升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0016] 在本发明的一具体实施方式中,制备所述Fe-N-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 时,加热的升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0017] 在本发明的一具体实施方式中,采用的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为2-3层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。

[0018] 在本发明的一具体实施方式中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是通过以下步骤制备得到的:

[0019] 将 Ti_3AlC_2 分散于HF溶液中,于室温下搅拌68h-80h,反复洗涤,离心,直至溶液pH为6.8-7.2(接近7);

[0020] 在 50°C - 70°C 下真空干燥10h-15h,得到叠层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$;

[0021] 将叠层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散在水中,超声处理10h-15h,将产物离心收集,得到少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。

[0022] 在本发明的一具体实施方式中, Ti_3AlC_2 与HF溶液的混合比为0.3g-0.8g:10mL-30mL;优选HF溶液的浓度为30%-50%。

[0023] 本发明还提供了一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物,其是通过本发明的上述铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法制备得到的。

[0024] 本发明的铁氮共掺杂碳与MXene复合物可以用于催化氧还原反应(ORR)。本发明的铁氮共掺杂碳与MXene复合物具有较高的电化学活性面积与较小的电化学阻抗,在ORR中表现为更高的半波电位与极限电流密度,更低的塔菲尔斜率以及优异的稳定性。

[0025] 本发明的铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法以分步热解的方法制备铁氮共掺杂碳与过渡金属碳化物复合催化剂,该催化剂在酸性与碱性环境下表现出了优异的ORR催化活性与稳定性。该催化剂成本低廉,合成简便,性能优异,展示了其在储能和转换系统中广阔而光明的应用前景。

[0026] 本发明的铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法通过分步热解法引入过渡金属碳化物MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)作为Fe-N-C的基底,通过Fe-N-C与MXene之间的协同效应,有效地提高了Fe-N-C催化剂的导电性与稳定性,使得复合物在氧还原应用中有着优异的表现。实验数据表明,分步热解的方法既能保证Fe-N-C获得较高温度的煅烧后的高活性,又能防止MXene在过高温度下发生分解。

[0027] 本发明的铁氮共掺杂碳与MXene复合物的制备方法的工艺简便,原材料成本低廉,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0028] 图1中的(a) Ti_3AlC_2 , (b) 叠层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (c) 少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (d) 铁掺杂咪唑啉酸盐骨架, (e) Fe-N-C和(f) Fe-N-C@MXene的SEM图像,Fe-N-C@MXene的(g) TEM图像和(h) 元素分布示意图。

[0029] 图2中的(a) Fe-N-C, MAX, MXene和Fe-N-C@MXene的XRD谱和(b) Fe-N-C和Fe-N-C@MXene的 N_2 吸脱附等温曲线。

[0030] 图3中的(a) MXene、Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C在0.1M的KOH中的LSV曲线, (b) 0.1M的KOH中Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C的Tafel曲线, (c) Fe-N-C和Fe-N-C@MXene在0.1M的KOH中的电子转移数和 HO_2^- 产率, (d) Fe-N-C和Fe-N-C@MXene在0.1M的KOH的电化学阻抗谱曲线及相应的模拟电路图, (e) Fe-N-C、Fe-N-C@MXene在0.1M的KOH中的电流与扫描速率,

(f) Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C在0.1M的KOH中的电化学稳定性比较。

[0031] 图4中的(a) MXene、Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C在0.1M的 HClO_4 中的LSV曲线, (b) 0.1M的 HClO_4 中Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C的Tafel曲线, (c) Fe-N-C和Fe-N-C@MXene在0.1M的 HClO_4 中的电子转移数, (d) Fe-N-C和Fe-N-C@MXene在0.1M的 HClO_4 的电化学阻抗谱曲线及相应的模拟电路图, (e) Fe-N-C和Fe-N-C@MXene在0.1M的 HClO_4 中的电流与扫描速率, (f) Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C在0.1M的 HClO_4 中的电化学稳定性比较。

具体实施方式

[0032] 本实施例提供了一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物,其是通过以下步骤制备得到的:

[0033] 1. 少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备方法:称取0.5g Ti_3AlC_2 ,均匀分散于20mL 40%HF溶液中,于室温下搅拌72h。反应结束后,将产物通过离心收集,并用去离子水反复洗涤,离心,直至溶液pH接近7。所得产物在60°C下真空干燥12h,得到叠层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。再将所得的黑色粉末分散在去离子水中,超声处理12h,将产物离心收集,得到少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (2-3层)。

[0034] 2. 将6.5g的2-甲基咪唑溶解于80mL甲醇中,记为溶液A;将3g六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)与0.4g乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$)溶于40mL甲醇中,记为溶液B。将溶液A与溶液B混合,与室温下搅拌24h,随后进行抽滤,用甲醇洗涤后于60°C下干燥过夜,得到前驱体-铁掺杂的咪唑啉酸盐骨架(Fe-doped ZIF-8)。

[0035] 3. 将所得前驱体用管式炉在氮气气氛下以5°C/min的升温速率加热至1100°C并保温1h,得到Fe-N-C。

[0036] 4. 将所得Fe-N-C与少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 以4:1的质量比混合,均匀分散于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,随后将所得悬浊液超声处理2h,使得Fe-N-C均匀负载于MXene上。随后抽滤收集产物,用去离子水洗涤,干燥。将所得黑色粉末用管式炉在氮气气氛下以5°C/min的升温速率加热至350°C并保温1h,得到Fe-N-C@MXene。

[0037] 图1中的a,b和c分别展示了原始MAX,叠层MXene和少层MXene的SEM形貌图,可以看到刻蚀后的叠层MXene每层的厚度约为50至80nm,经超声处理剥离后的少层MXene为2至3层。图1中的d,e显示了铁掺杂ZIF-8与煅烧后Fe-N-C的SEM形貌图,可以看到煅烧之后,颗粒的粒径从200nm减小至150nm左右,发生了较为严重的团聚,塌缩现象。图1中的f显示了Fe-N-C@MXene的SEM形貌图,可以看到颗粒均匀的负载在MXene基底上,团聚现象的到改善。图1中的g和h现实的TEM图像更清晰的显示了Fe-N-C与MXene的空间关系。

[0038] 图2中的a显示了Fe-N-C,MAX,MXene和Fe-N-C@MXene的XRD谱,图中MAX相位于39°的对应于铝(104)晶面的特征峰在刻蚀后消失,证明了铝层的去除,且属于MXene的特征峰在Fe-N-C@MXene的XRD谱中依旧可见,说明MXene在第二部热解中并未发生分解。图2中的b显示了Fe-N-C和Fe-N-C@MXene的 N_2 吸脱附等温曲线,其中Fe-N-C和Fe-N-C@MXene的比表面积分别为809 cm^2/g 与720 cm^2/g ,这表明,复合材料催化性能的提升并非是由于比表面积的增长。

[0039] 图3中的a为MXene、Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C在0.1M的KOH中的LSV曲线,从图上可以看出,MXene本身并不具备催化活性,而复合后的Fe-N-C@MXene则具有优异的ORR催化活性,表现为几乎与商用铂碳持平的半波电位(0.887V vs RHE)和最高的极限电流密度

($6.3\text{mA}/\text{cm}^2$)。图3中的b展示了测量并计算得到的塔菲尔曲线,其中Fe-N-C@MXene具有最低的塔菲尔斜率,表明其良好的反应动力学过程。图3中的c,d展示了Fe-N-C@MXene的四电子反应路径与优异的导电性。图3中的e显示了Fe-N-C@MXene相较于Fe-N-C更高的电化学活性面积。图3中的f显示了Fe-N-C@MXene在碱性环境下优异的稳定性(10000次循环后半波电位未发生明显衰减)。

[0040] 图4中的a为MXene、Fe-N-C、Fe-N-C@MXene和Pt/C在0.1M的 HClO_4 中的LSV曲线,可以看出,即便在更为苛刻的酸性环境下,Fe-N-C@MXene依旧表现出了优异的催化性能(半波电位为0.792V,极限电流密度为 $5.7\text{mA}/\text{cm}^2$)。图4中的b中Fe-N-C@MXene最小的塔菲尔斜率显示了其在酸性条件下良好的反应动力学。图4中的c,d,e分别显示了Fe-N-C@MXene在酸性条件下的四电子反应路径,优异的导电性与更高的电化学活性面积。图4中的f显示了Fe-N-C@MXene在酸性环境下优异的稳定性(10000次循环后半波电位衰减11mV)。

[0041] 对比例1

[0042] 本对比例提供了一种铁氮共掺杂碳复合物,其是通过以下步骤制备得到的:

[0043] 本对比例与实施例1的区别在于,不添加少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。以此得到的复合物进行实施例1的测试,结果显示所得复合物在碱性与酸性系统中的催化性能大大衰减:在碱性系统中,催化剂的半波电位为0.809V,极限电流密度为 $-5.3\text{mA}/\text{cm}^2$,且10000次循环后半波电位衰减为12mV;在酸性系统中,催化剂半波电位为0.726V,极限电流密度为 $-4.7\text{mA}/\text{cm}^2$,且10000次循环后半波电位的衰减为13mV。其催化性能远差于优化后的Fe-N-C@MXene。

[0044] 对比例2

[0045] 本对比例提供了一种铁氮共掺杂碳与MXene复合物,其是通过以下步骤制备得到的:

[0046] 本对比例与实施例1的区别在于,将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 直接加入到A,B溶液的混合液中,将所得固体直接以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 1100°C ,保温1小时。一步煅烧法得到产物中金属元素被还原,使得最终催化剂催化活性大大降低。

[0047] 以上实施例说明,本发明的以分步热解的方法制备铁氮共掺杂碳与过渡金属碳化物复合催化剂的方法,该催化剂在酸性与碱性环境下表现出了优异的ORR催化活性与稳定性。该催化剂成本低廉,合成简便,性能优异,展示了其在储能和转换系统中广阔而光明的应用前景。

[0048] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

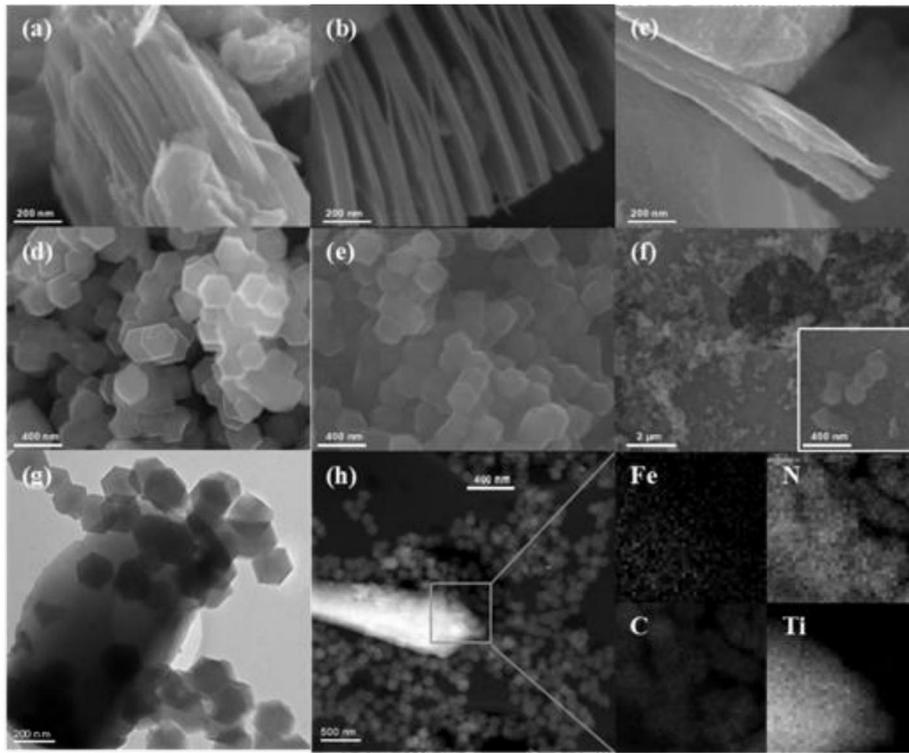


图1

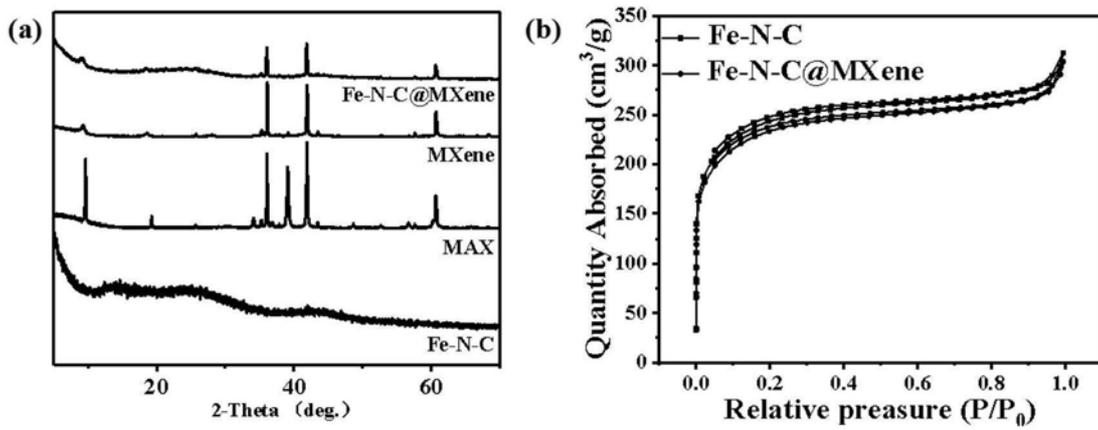


图2

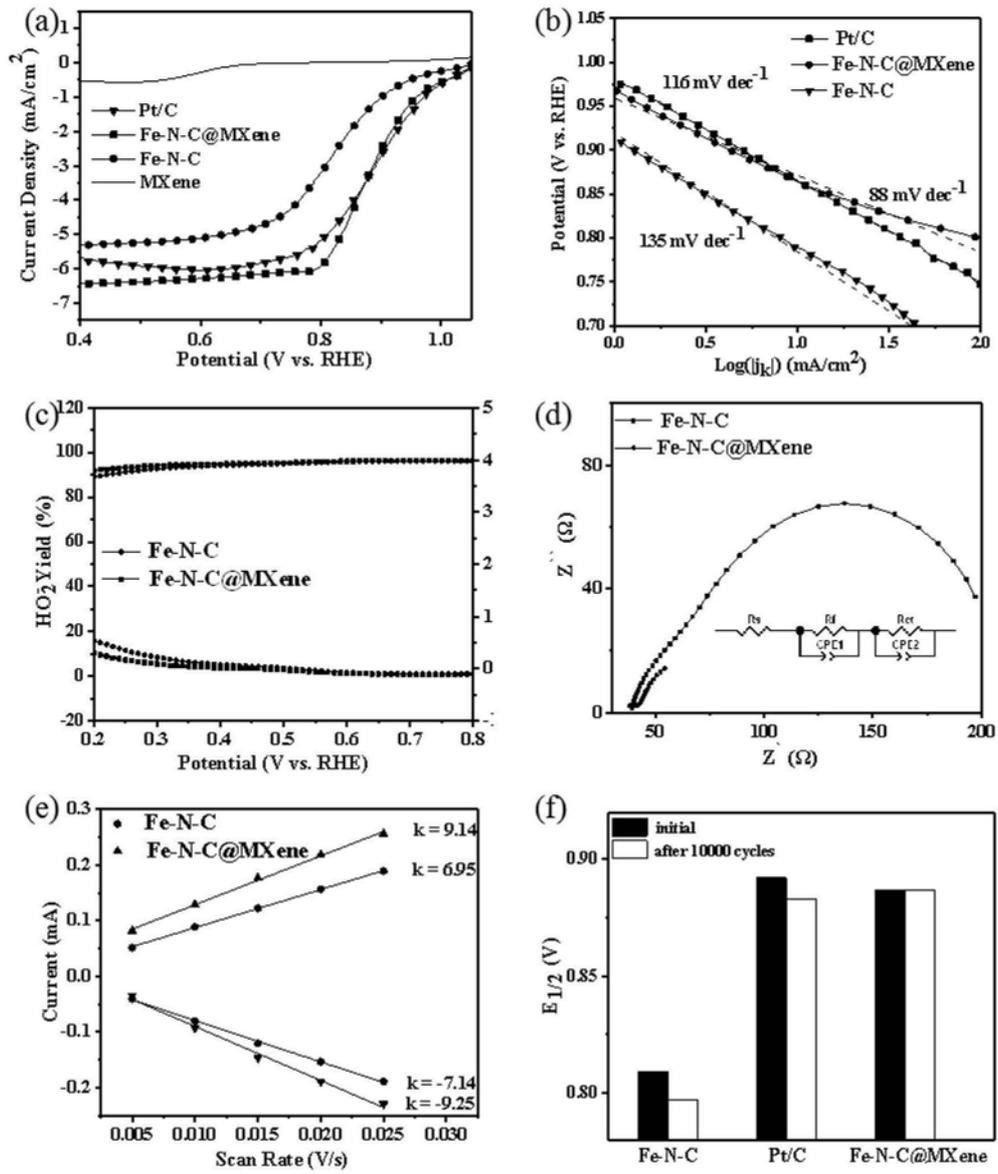


图3

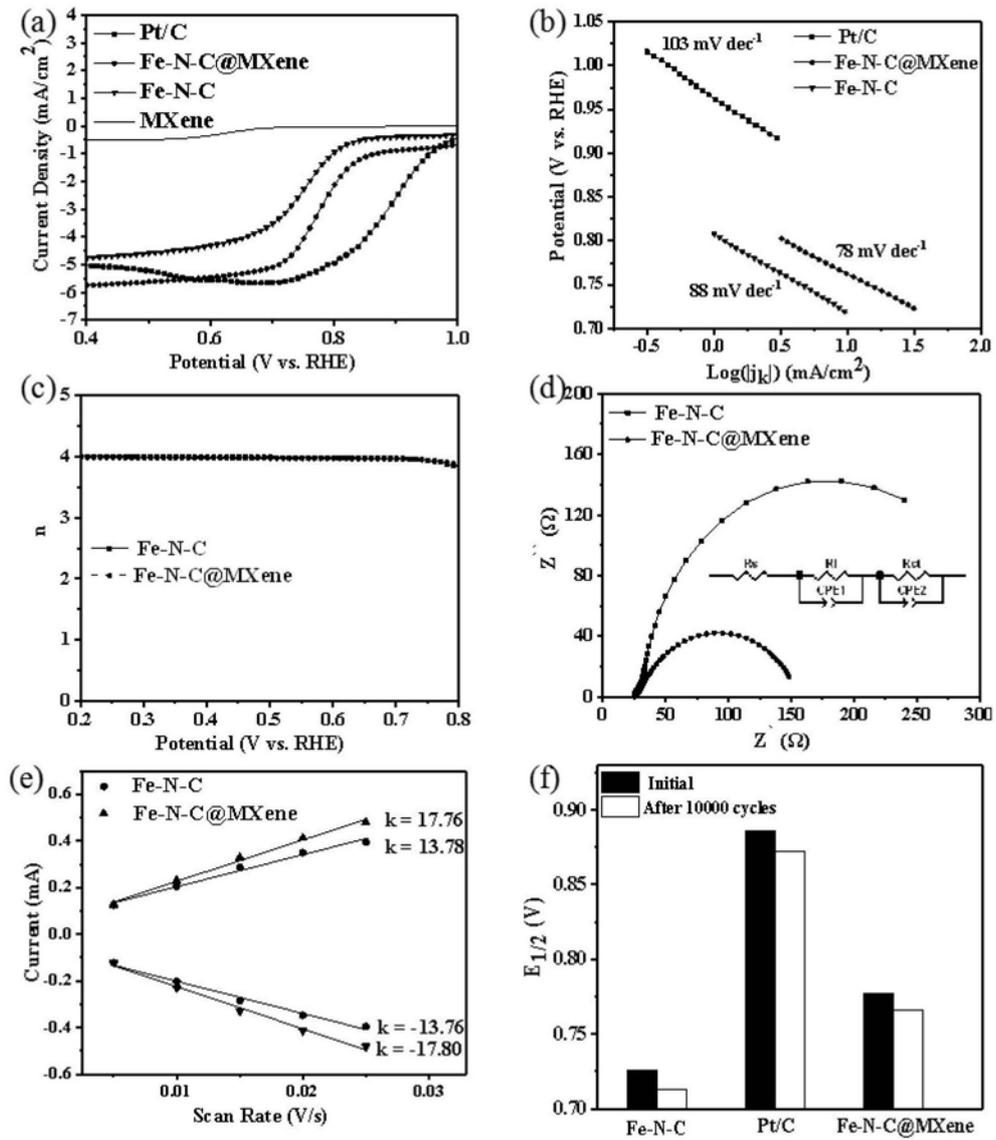


图4