



(21) 申请号 202110355075.1

审查员 彭艳

(22) 申请日 2021.04.01

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113083313 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(73) 专利权人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路29号

(72) 发明人 刘焯赫 刘小明 张文迪 高曼

(74) 专利代理机构 北京亿腾知识产权代理事务

所(普通合伙) 11309

专利代理师 陈霁

(51) Int.Cl.

B01J 23/80 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

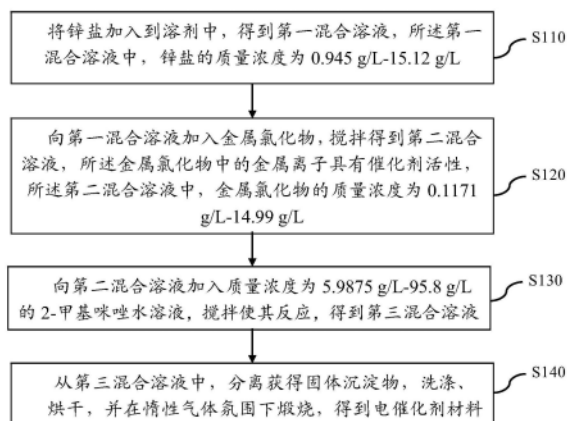
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种电催化剂材料及其制备方法

(57) 摘要

一种电催化剂材料及其制备方法。在实施例中,该方法包括:将锌盐加入到溶剂中,得到第一混合溶液,第一混合溶液中,锌盐的质量浓度为0.945g/L-15.12g/L;向第一混合溶液加入金属氯化物,搅拌得到第二混合溶液,金属氯化物中的金属离子具有催化剂活性,第二混合溶液中,金属氯化物的质量浓度为0.1171g/L-14.99g/L;向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875g/L-95.8g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液;从第三混合溶液中,分离获得固体沉淀物,洗涤、烘干,并在惰性气体氛围下煅烧,得到电催化剂材料。本发明实施例的制备方法具有简单,快速,节能,电催化剂材料性能更加优异,可控制电催化剂材料的微观形貌、相应具有不同的特性、可适用于不同的电催化场景等特点。



1. 一种电催化剂材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将锌盐加入到溶剂中,得到第一混合溶液,所述第一混合溶液中,锌盐的质量浓度为0.945 g/L-15.12 g/L;

向第一混合溶液加入金属氯化物,搅拌得到第二混合溶液,所述金属氯化物中的金属离子具有催化剂活性,所述第二混合溶液中,金属氯化物中的金属离子的浓度为1.5-7.495 g/L;其中,所述金属氯化物中的金属离子用于吸附于ZIFs表面,阻止ZIFs形貌改变,使得ZIFs形貌趋近于二维结构;

向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875 g/L-95.8 g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液;其中,搅拌为磁力搅拌,且转速为200-3000 r/min,时长为180-3000 min;

从第三混合溶液中,分离获得固体沉淀物,洗涤、烘干,得到M-ZIF材料,并在惰性气体氛围下煅烧,得到电催化剂材料,其中,得到的M-ZIF的材料形貌呈中间凹四周凸的超结构,M代表金属氯化物中的金属离子。

2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述溶剂为去离子水、蒸馏水中的一种。

3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述金属离子为 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 中的一种。

4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述向第一混合溶液加入金属氯化物,搅拌得到第二混合溶液,包括:采用磁力搅拌,搅拌时长为5-20 min,转速为200-3000 r/min。

5. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述从第三混合溶液中,分离获得固体沉淀物,洗涤、烘干,并在惰性气体氛围下煅烧,得到电催化剂材料包括:

采用抽滤或离心的方式分离获得固体沉淀物;

采用去离子水和甲醇作为洗涤介质洗涤分离获得固体沉淀物,使用两种介质分别进行至少3次洗涤;

采用鼓风烘干箱烘干或真空烘干箱烘干的方式对上述洗涤后的固体沉淀物进行烘干,其中,烘干温度为25-60℃;

所述惰性气体,为氮气、氩气中的至少一种。

6. 一种电催化剂材料,采用如权利要求1-5任一所述的方法制备得到。

一种电催化剂材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明实施例属于电催化电极材料的制备领域,尤其涉及一种电催化剂材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧还原反应 (ORR) 是燃料电池、金属空气电池上的一个阴极反应,由于其动力学速率缓慢,限制了燃料电池的实际应用。目前,常用铂基催化剂作为催化剂来提高其动力学速率,该催化剂被证明是现阶段最有效的催化剂,但是铂价格高,储量少,稳定性差,易发生一氧化碳中毒,因此寻找可替代的非贵金属的高效催化剂对于燃料电池的实际应用具有重要意义 (Liu,X.,et al.Ultrasonics Sonochemistry,2020,67,105179)。

[0003] 金属有机骨架化合物 (Metal Organic Frameworks,MOFs) 是由金属离子和有机配体通过自组装而形成的周期性网状结构晶体多孔材料,具有大的比表面积,孔径均一、拓扑结构可调,结构多样等优点。沸石型咪唑框架材料 (zeolite-imidazole frameworks,ZIFs) 属于其中的一类,其具有特殊热稳定性和化学稳定性的分子筛结构。

[0004] ZIFs材料是由金属离子 (Zn,Co) 和2-甲基咪唑通过配位形成的一类具有多孔结构的无机-有机杂化材料,ZIFs材料是一类具有菱形十二面体结构的MOFs,其具有优异的耐酸碱性和稳定性,是潜在的优良电催化剂。

[0005] 然而,目前常用的菱形十二面体形貌结构的ZIFs,其结构不利于活性位点的暴露,影响了与电解液的接触,不利于催化性能的提升,限制了它在电催化剂方面的应用。

发明内容

[0006] 通常,ZIF-8和ZIF-67的形貌在以甲醇为溶剂时呈现为菱形十二面体的形貌。也有报道指出以水作为溶剂可以得到叶状ZIF (Jiang,Y.,et al.ACS Appl Mater Interfaces,2017,9,25239-25249.),或在添加表面活性剂后得到六边形盘状结构 (Guan,Yi,et al.Applied Catalysis B:Environmental 2019,256,117871.),这种二维片状形貌与菱形十二面体形貌相比,具有更多暴露的活性位点、独特的二维电子限域性质以及更大的比表面积等优点,在反应过程中反应物具有更高的反应活性。

[0007] 然而在不使用表面活性剂,同时使用去离子水或蒸馏水作为溶剂,获得其他形貌的ZIFs文献或专利并未见报道。

[0008] 基于前述,发明人提出一种电催化剂材料的制备方法,通过搅拌、煅烧等操作,可以实现简单、快速、节能地制备出性能更加优异的电催化剂材料,且通过控制制备步骤中氯盐的金属离子M的含量和所述方法中步骤“向第二混合溶液加入2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液”中搅拌作用的时间还可以控制ZIFs的微观形貌进而控制目的电催化剂材料的微观形貌,相应具有不同的特性,可以适用于不同的电催化场景。

[0009] 可以理解的是,本发明提出了在持续搅拌的状态下在水溶液中合成具有可控形貌的电催化材料的前体ZIFs,其中M在可作为催化活性物种的前提下,通过调节M离子的浓度

(含有金属离子M的氯盐的浓度)和所述方法中步骤“向第二混合溶液加入2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液”中搅拌时间的长短进而控制材料的形貌,得到纳米片,中间凹四周凸的超结构等不同形貌。其原理在于,锌盐溶液与2-甲基咪唑水溶液反应得到ZIFs后,在水溶液中氯盐中的金属阳离子可以类似于表面活性剂吸附于ZIFs表面,造成界面张力的不同,影响其生长,阻止形貌的改变,因而越趋近于二维形貌结构,由于金属离子M的浓度不同,因而控制能力不同,另配合上前述步骤中的不同长短的搅拌时间,方可达到控制电催化剂前体ZIFs形貌的目的。进一步,通过吸附或者镶嵌等方式存在ZIFs表面或者孔道的M离子的催化作用下,煅烧M-ZIF还可产生一维的碳纳米管,该一维结构与前述二维形貌结构以及材料本身多级孔起到了协同作用,更进一步优化了目的催化剂材料的性能。

[0010] 根据本发明实施例,提供了一种电催化剂材料的制备方法,包括以下步骤:将锌盐加入到溶剂中,得到第一混合溶液,所述第一混合溶液中,锌盐的质量浓度为0.945g/L-15.12g/L;向第一混合溶液加入金属氯化物,搅拌得到第二混合溶液,所述金属氯化物中的金属离子具有催化剂活性,所述第二混合溶液中,金属氯化物的质量浓度为0.1171g/L-14.99g/L;向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875g/L-95.8g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液;从第三混合溶液中,分离获得固体沉淀物,洗涤、烘干,并在惰性气体氛围下煅烧,得到电催化剂材料。

[0011] 在一个实施例中,所述溶剂为去离子水、蒸馏水中的一种。

[0012] 在一个实施例中,所述金属离子为 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 中的一种。

[0013] 在一个实施例中,所述向第一混合溶液加入金属氯化物,搅拌得到第二混合溶液,所述金属氯化物中的金属离子具有催化剂活性,所述第二混合溶液中,金属氯化物的质量浓度为0.1171g/L-14.99g/L包括:采用磁力搅拌,搅拌时长为5-20min,转速为200-3000r/min。

[0014] 在一个实施例中,所述向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875g/L-95.8g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液包括:采用磁力搅拌,转速为200-3000r/min。

[0015] 在一个实施例中,所述方法还包括:控制第二混合溶液中金属氯化物的质量浓度和在所述向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875g/L-95.8g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液中控制搅拌的时长,以控制电催化剂材料的结构。

[0016] 在一个实施例中,所述向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875g/L-95.8g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液包括:搅拌的时长为180-3000min。

[0017] 在一个实施例中,所述从第三混合溶液中,分离获得固体沉淀物,洗涤、烘干,并在惰性气体氛围下煅烧,得到电催化剂材料包括:采用抽滤或离心的方式分离获得固体沉淀物;采用去离子水和甲醇作为洗涤介质洗涤分离获得固体沉淀物,使用两种介质分别进行至少3次洗涤;采用鼓风烘干箱烘干或真空烘干箱烘干的方式对上述洗涤后的固体沉淀物进行烘干,其中,烘干温度为25-60℃;所述惰性气体,为氮气、氩气中的至少一种。

[0018] 在一个实施例中,一种电催化剂材料,采用如权利要求1-8任一所述的方法制备得到。

[0019] 本说明书实施例提供的电催化剂材料的制备方法,通过搅拌、煅烧等操作,可以实

现简单、快速、节能地制备出性能更加优异的电催化剂材料,且通过控制M离子的浓度和所述方法中步骤“向第二混合溶液加入2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液”中搅拌作用的时间还可以控制电催化剂材料的微观形貌,相应具有不同的特性,可以适用于不同的电催化场景。同时,该方法具有操作简单,绿色环保的优点,对后续催化剂的设计具有一定的指导意义。

附图说明

[0020] 为了使本申请实施例中的技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图对本申请的示例性实施例进行进一步详细的说明,显然,所描述的实施例仅是本申请的一部分实施例,而不是所有实施例的穷举。

[0021] 图1为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法流程图;

[0022] 图2为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法中实施例一制备得到的Fe-ZIF (60min)的SEM图;

[0023] 图3为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例一制备得到的Fe-ZIF (120min)的SEM图;

[0024] 图4为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例一制备得到的Fe-ZIF (180min)的SEM图;

[0025] 图5为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例一制备得到的Fe-ZIF (960min)的SEM图;

[0026] 图6为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例一制备得到的Fe-ZIF (1440min)的SEM图;

[0027] 图7为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例二制备得到的Fe-ZIF (0.01875g)的SEM图;

[0028] 图8为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例二制备得到的Fe-ZIF (0.1499g)的SEM图;

[0029] 图9为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例二制备得到的c-Fe-ZIF (0.0187g)的线性扫描伏安曲线;

[0030] 图10为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例三制备得到的Co-ZIF的SEM图;

[0031] 图11为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例三制备得到的Ni-ZIF的SEM图;

[0032] 图12为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法实施例三制备得到的c-Cu-ZIF的SEM图。

具体实施方式

[0033] 下面通过附图和实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

[0034] 应理解,本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案;还应当理解,本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,而不是为了限制本发明的保护范围。

[0035] 当实施例给出数值范围时,应理解,除非本发明另有说明,每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义,本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外,根据本技术领域的技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载,还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

[0036] 需要说明的是,以下针对本发明实施例的具体说明中,M-ZIF代表从所述第三混合溶液分离获得的固体沉淀物洗涤烘干后的产物,即镶嵌或者吸附有或以其他方式结合有金属离子M的ZIFs,c-M-ZIF代表将烘干处理得到的M-ZIF在惰性气体氛围下煅烧得到的目标催化剂材料产物,其中,M代表来自方法步骤中所述氯盐的金属离子(元素),可以为 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} (Fe、Co、Ni、Cu)中的1个;c表示碳化。

[0037] 图1为本发明实施例一种电催化剂材料的制备方法的流程图,所述方法可应用于本发明实施例中所述的目的物质的制备,如图1所示,电催化剂材料的制备方法的具体步骤如下:

[0038] 在步骤S110,将锌盐加入到溶剂中,得到第一混合溶液,所述第一混合溶液中,锌盐的质量浓度为0.945g/L-15.12g/L;

[0039] 具体地,所述溶剂可以为去离子、蒸馏水,需要说明的是,优选去离子水。

[0040] 所述锌盐可以为 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的一种;其中,所述第一混合溶液锌盐的质量浓度可以为0.945g/L-15.12g/L。

[0041] 所述第一混合溶液需搅拌均匀。

[0042] 在步骤S120,向第一混合溶液加入金属氯化物,搅拌得到第二混合溶液,所述金属氯化物中的金属离子具有催化剂活性,所述第二混合溶液中,金属氯化物的质量浓度为0.1171g/L-14.99g/L;

[0043] 所述氯盐在溶剂水(去离子水、蒸馏水等)有适宜的溶解度,可满足方法的需要,氯盐可以为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的一种,所述第二混合溶液中氯盐的质量浓度可以为0.1171g/L-14.99g/L。

[0044] 第一混合溶液中加入氯盐后,需将所述混合溶液搅拌均匀,所述搅拌,搅拌的时长可以为5-20min,转速可以为200-3000r/min,至沉淀消失、溶液变澄清。

[0045] 在步骤S130,向第二混合溶液加入质量浓度为5.9875g/L-95.8g/L的2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液;

[0046] 向第二混合溶液中加入的2-甲基咪唑的质量浓度可以为5.9875g/L-95.8g/L。

[0047] 搅拌的方式可以为磁力搅拌,其中,磁力搅拌的转速可以为200-3000r/min,时长可以为180-3000min,目的在于,在室温下,通过持续的搅拌使混合溶液充分反应得到反应后溶液(第三混合溶液)。

[0048] 得到的反应后溶液中的M-ZIF材料形貌随步骤S120M(氯盐中金属离子)的含量增加而由纳米片状逐渐转变为中间凹四周凸的超结构。此处搅拌的时长也是影响目标催化剂材料形貌的重要因素之一。

[0049] 在步骤S140,从第三混合溶液中,分离获得固体沉淀物,洗涤、烘干,并在惰性气体氛围下煅烧,得到电催化剂材料。

[0050] 固体沉淀物的本质是包含金属离子M的ZIFs材料,可以是吸附在ZIFs上、可以是镶嵌在ZIFs的孔道中,可以是被截留在ZIFs晶体内部,也可以是其他不会被洗涤掉的结合方式。

[0051] 分离固体沉淀物的方式可以为抽滤或离心,其中,在采用所述抽滤方式分离固体沉淀物时,其真空度可以为-0.05Mpa~-0.1Mpa。

[0052] 可以使用去离子水和甲醇对所述沉淀物分别洗涤至少3次。

[0053] 可以采用鼓风烘干箱烘干或真空烘干箱烘干,其中,烘干温度可以为25-60℃。

[0054] 可以理解的是,分离、洗涤、烘干后获得的产物含有M-ZIF,将前述产物在惰性气体氛围下煅烧处理,即可得到目标电催化剂材料c-M-ZIF(c表示碳化)。

[0055] 惰性气体氛围可以为氮气、氩气,也可以是其他符合使用要求的惰性气体,温度可以为600-1200℃,碳化时间可以为30-240min。

[0056] 根据上述方法步骤,在一个具体的实施例中,锌盐的质量为37-604mg,氯盐的质量为5-1199mg,2-甲基咪唑的质量为0.246-3.94g,去离子水的体积为10-160ml。接着通过搅拌装置对所述混合溶液进行搅拌处理,使所述混合溶液发生反应,得到反应后溶液,所述反应后溶液中包括固态的M-ZIF。

[0057] 以上方法步骤中,在一个实施例中,搅拌的方式可以为磁力搅拌。

[0058] 根据以上方法步骤,在一个实施例中,可以通过控制M离子的浓度和所述方法中步骤“向第二混合溶液加入2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液”中搅拌处理的时长,控制合成的所述M-ZIF的微观形貌。在一个具体的实施例中,对M离子的浓度为0.1-1g/L,得到的M-ZIF的材料形貌呈纳米片状。在另一个具体的实施例中,M离子的浓度为1.5-7.495g/L,得到的M-ZIF的材料形貌呈中间凹四周凸的超结构。

[0059] 下面结合更加具体的实施例,对所述方法的实施步骤和有益效果进行描述。

[0060] 实施例一

[0061] 制备阶段:

[0062] 1.用分析天平称取0.1512g无水 ZnCl_2 溶解于40ml去离子水中得到白色絮状混合溶液,搅拌均匀。

[0063] 2.用分析天平称取0.1499g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于上述混合溶液中,搅拌均匀,得到亮黄色澄清透明溶液。

[0064] 3.用分析天平称取0.985g 2-甲基咪唑溶解于40ml去离子水。然后加入上述澄清透明溶液,在室温下持续搅拌不同时间(60min,120min,180min,960min,1440min),将产物依次经过抽滤,水洗,甲醇洗,烘干得到Fe-ZIF固体。

[0065] 4.将Fe-ZIF固体在氮气氛围下,900摄氏度保温120分钟,升温速率为5℃/min碳化获得最终的催化剂c-Fe-ZIF。

[0066] 测试阶段:

[0067] 1.对经过烘干以后的产物(搅拌60min)使用扫描电子显微镜拍摄得到图2中示出的SEM图,如图2所示,图中示出Fe-ZIF材料呈现球状结构形貌。

[0068] 2.对经过烘干以后的产物(搅拌120min)使用扫描电子显微镜拍摄得到图3中示出的SEM图,如图3所示,图中示出Fe-ZIF材料呈现块状结构形貌。

[0069] 3.对经过烘干以后的产物(搅拌180min)使用扫描电子显微镜拍摄得到图4中示出的SEM图,如图4所示,图中示出Fe-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构形貌。

[0070] 4.对经过烘干以后的产物(搅拌960min)使用扫描电子显微镜拍摄得到图5中示出的SEM图,如图5所示,图中示出Fe-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构形貌。

[0071] 5.对碳化后的产物(搅拌1440min),使用扫描电子显微镜拍摄得到图6中示出的SEM图,如图6所示,图中示出c-Fe-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构形貌,并且在Fe的催化下产生了碳纳米管。

[0072] 实施例二

[0073] 制备阶段:

[0074] 1.用分析天平称取2份0.1512g无水 ZnCl_2 分别溶解于40ml去离子水中得到2份相同的白色絮状混合溶液,搅拌均匀。

[0075] 2.用分析天平分别称取0.0187g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.1499g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于上述混合溶液中,搅拌均匀,得到2份亮黄色澄清透明溶液。

[0076] 3.用分析天平称取2份0.985g 2-甲基咪唑分别溶解于40ml去离子水。然后分别加入上述澄清透明溶液,在室温下搅拌1440min,将产物依次经过抽滤,水洗,甲醇洗,烘干得到Fe-ZIF固体。

[0077] 4.将Fe-ZIF固体在氮气氛围下,900摄氏度保温120分钟,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 碳化获得最终的催化剂c-Fe-ZIF。

[0078] 测试阶段:

[0079] 1.使用扫描电子显微镜拍摄实施例二制备的Fe-ZIF(0.0187g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)得到其SEM图,如图7所示,图中示出Fe-ZIF材料呈现纳米片的形貌。

[0080] 2.使用扫描电子显微镜拍摄实施例二制备的Fe-ZIF(0.1499g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)得到其SEM图,如图8所示,图中示出Fe-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构形貌。

[0081] 3.在电化学工作站上对c-Fe-ZIF进行测试,最佳载量下的线性扫描伏安曲线(LSV)如图9所示。由图9可知,最佳载量下的c-Fe-ZIF材料具有优于Pt/C的氧还原性能。

[0082] 实施例三

[0083] 制备阶段:

[0084] 1.用分析天平称取3份0.1512g无水 ZnCl_2 分别溶解于40ml去离子水中得到3份相同的白色絮状混合溶液,搅拌均匀。

[0085] 2.用分析天平分别称取0.1320g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.1318g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.0946g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于上述混合溶液中,搅拌均匀,得到3份混合溶液。

[0086] 3.用分析天平称取3份0.985g 2-甲基咪唑分别溶解于40ml去离子水。然后加入上述澄清透明溶液,在室温下搅拌1440min,将产物依次经过抽滤,水洗,甲醇洗,烘干得到M-ZIF固体。

[0087] 4.将Co-ZIF固体在氮气氛围下,900摄氏度保温120分钟,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 碳化获得最终的催化剂c-M-ZIF。

[0088] 测试阶段:

[0089] 1.使用扫描电子显微镜拍摄实施例三制备的Co-ZIF得到其SEM图,如图10所示,图中示出Co-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构的形貌。

[0090] 2.使用扫描电子显微镜拍摄实施例三制备的Ni-ZIF得到其SEM图,如图11所示,图中示出Ni-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构的形貌。

[0091] 3.使用扫描电子显微镜拍摄实施例三制备的Cu-ZIF得到其SEM图,如图12所示,图中示出Cu-ZIF材料呈现中间凹四周凸的超结构的形貌。

[0092] 可以理解的是,本说明书实施例披露的电催化剂材料c-M-ZIF的制备方法,使用2-甲基咪唑提供有机配体,使用金属氯化物提供金属离子M和作为形貌调控剂,合成含有金属离子M的ZIFs材料M-ZIF,然后以M-ZIF作为前体在惰性气体氛围下煅烧获得目标电催化剂材料。通过以上实施例的SEM图可知,c-M-ZIF相比M-ZIF并未发生明显的团聚现象,因此可以通过目标电催化剂材料对应的M-ZIF的形貌定性的表征目标电催化剂材料的形貌,这也是为什么上述部分实施例中仅给出M-ZIF的SEM图的原因。值的说明的是,在表观形貌上,M-ZIF到c-M-ZIF由棱角明显变为表面粗糙,除具有与M-ZIF相同的超结构形貌外,在金属元素(离子)的催化下还产生了碳纳米管结构,该转变可提高电荷转移速率及电流密度进而提高电催化效率。也就是说,本发明实施例通过搅拌、煅烧等操作,实现了简单、快速、节能地制备出性能更加优异的电催化剂材料,相应具有不同的特性,可以适用于不同的电催化场景。目的催化剂材料性能更加优异的原因在于,其制备方法通过控制M离子的浓度和所述方法中步骤“向第二混合溶液加入2-甲基咪唑水溶液,搅拌使其反应,得到第三混合溶液”中搅拌作用的时间可控制电催化剂材料的微观形貌,且通过煅烧M-ZIF可产生一维的碳纳米管,该一维结构与前述二维形貌结构以及材料本身多级孔起到了协同作用,进一步优化了目的催化剂材料的性能。

[0093] 在本说明书披露的实施例中,使用锌盐提供骨架化合物的中心金属离子,使用2-甲基咪唑提供有机配体,使用氯盐(本质为氯盐中的金属离子M)作为形貌调控剂,合成对应的M-ZIF材料,进而在惰性气体氛围和M的催化下,煅烧M-ZIF获得目标催化剂材料c-M-ZIF。

[0094] 所应理解的是,上述实施例仅示例性说明本发明具体实施方式、原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的任何修改、等同替换、改进、一切等效修饰及等效改变等,均应包含在本发明的保护范围之内。

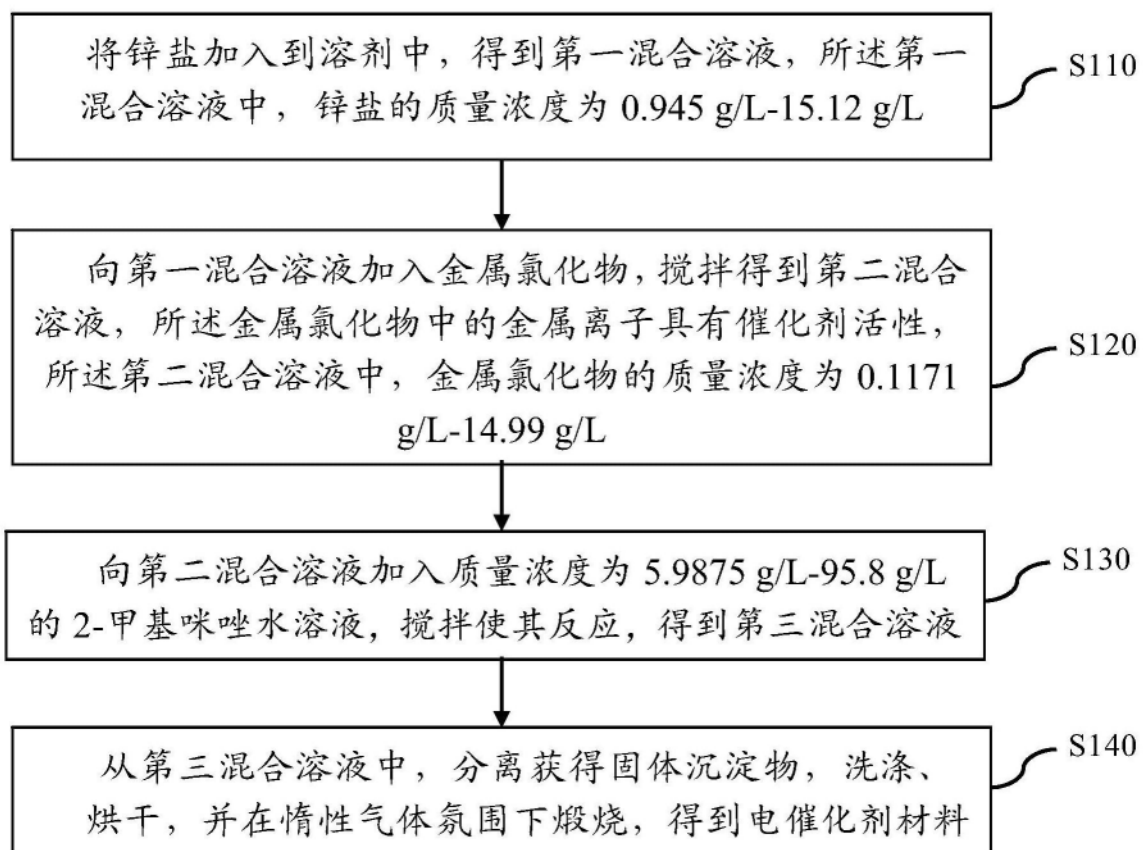


图1

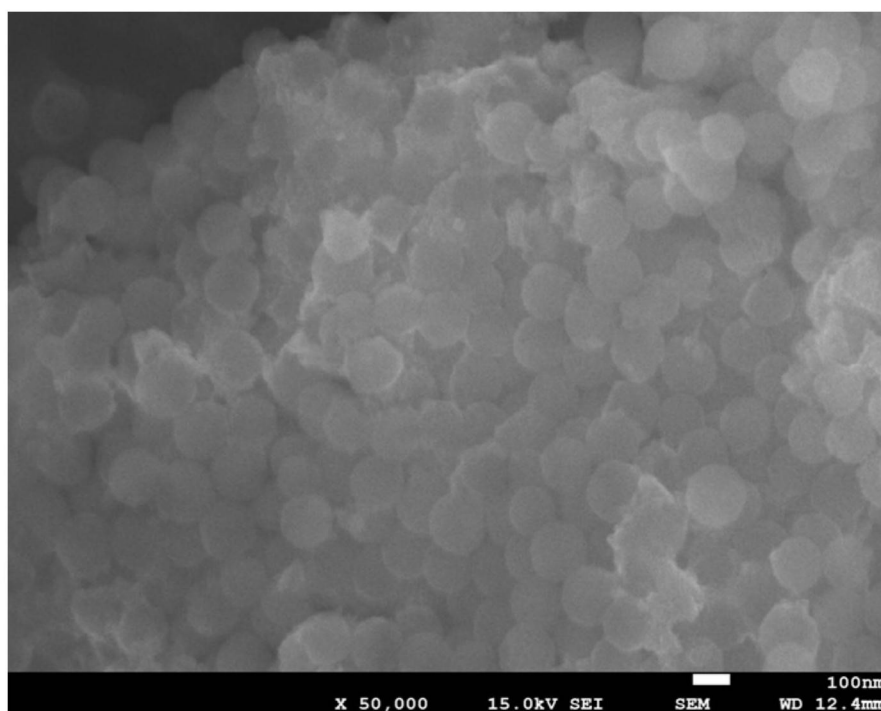


图2

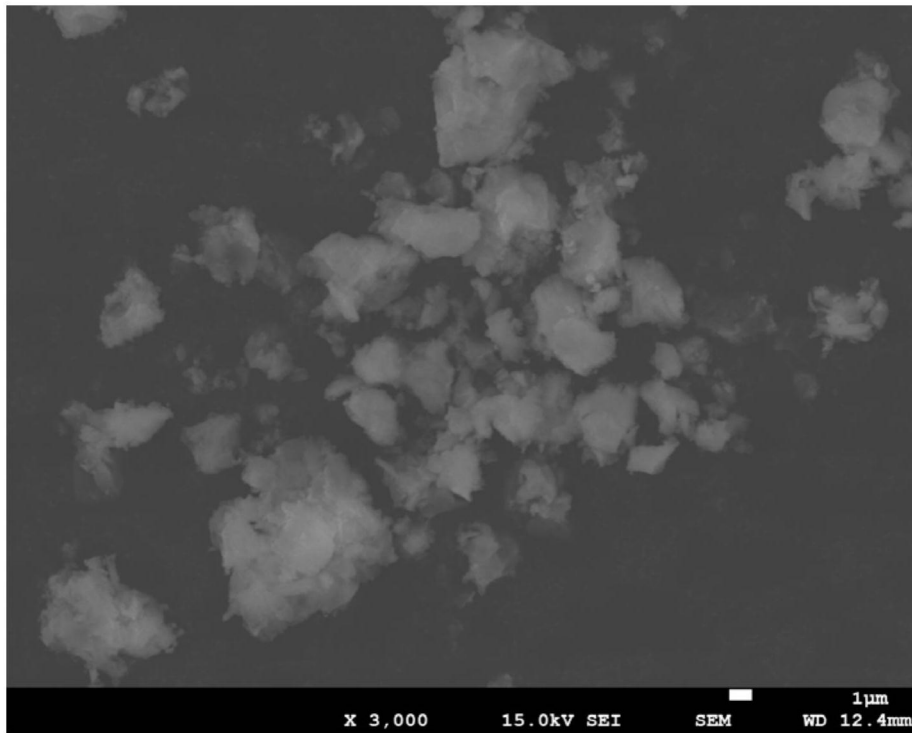


图3

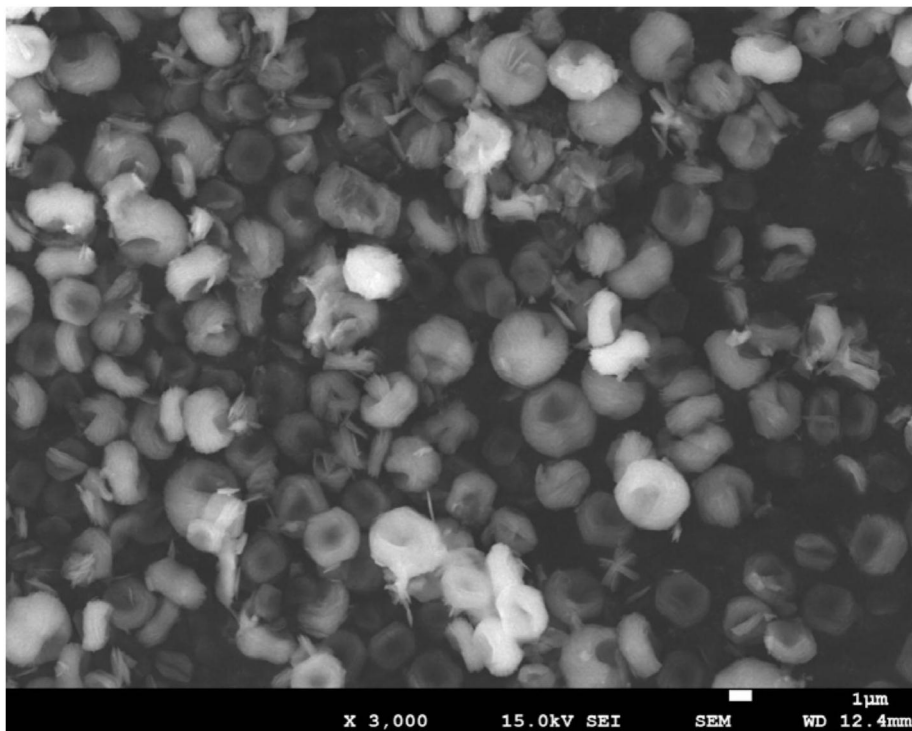


图4

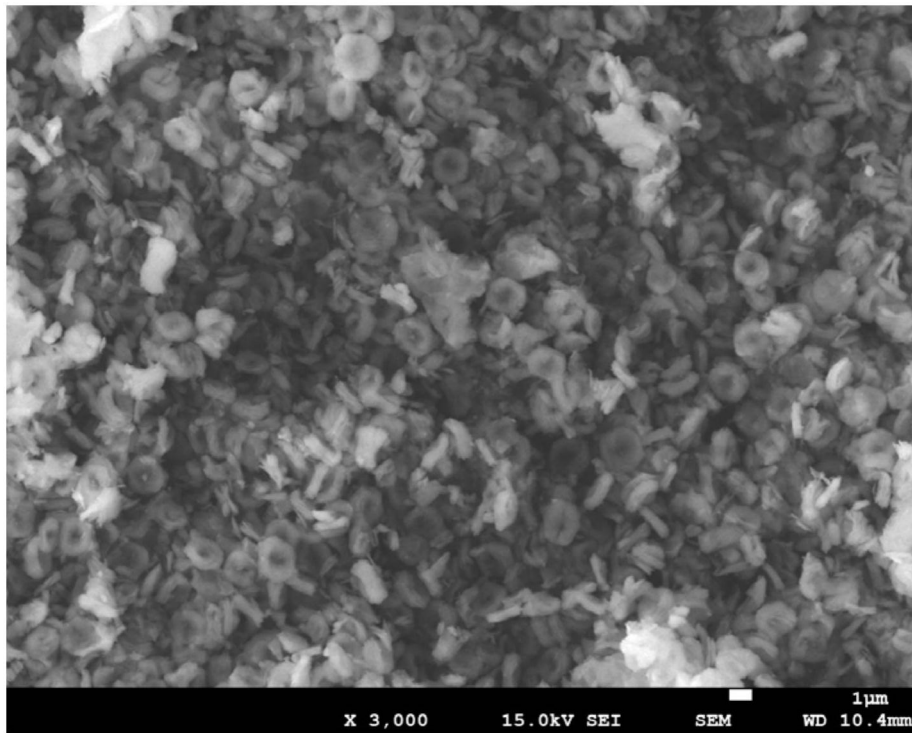


图5

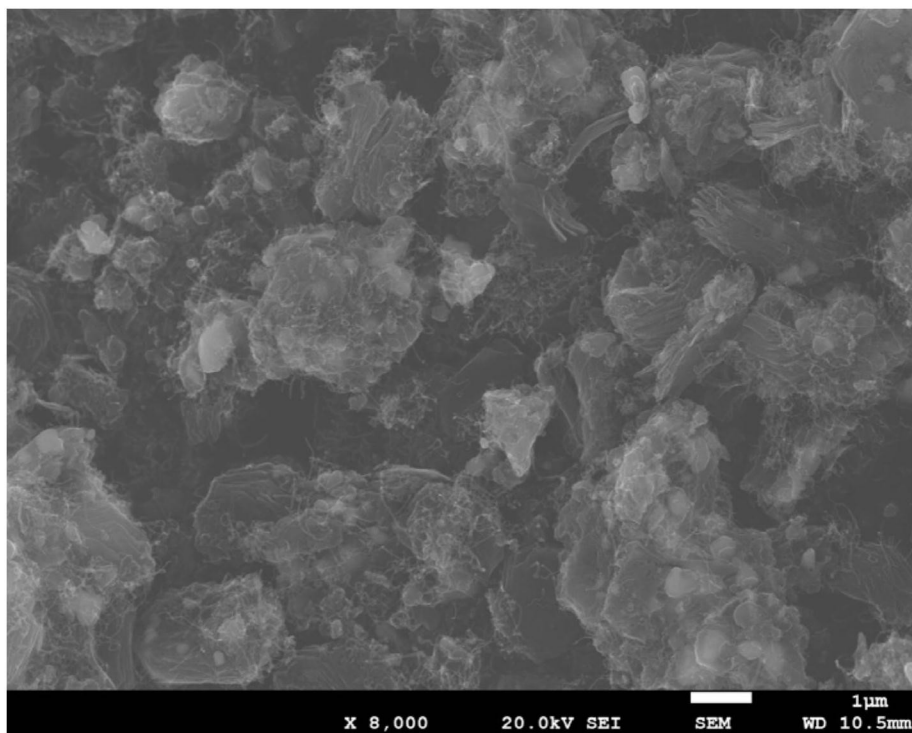


图6

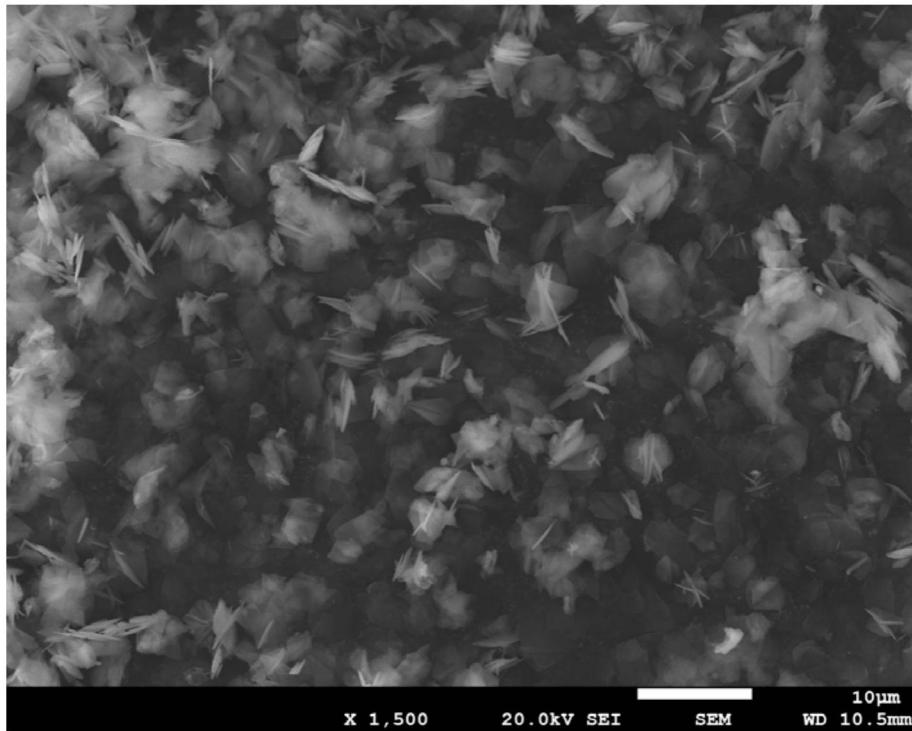


图7

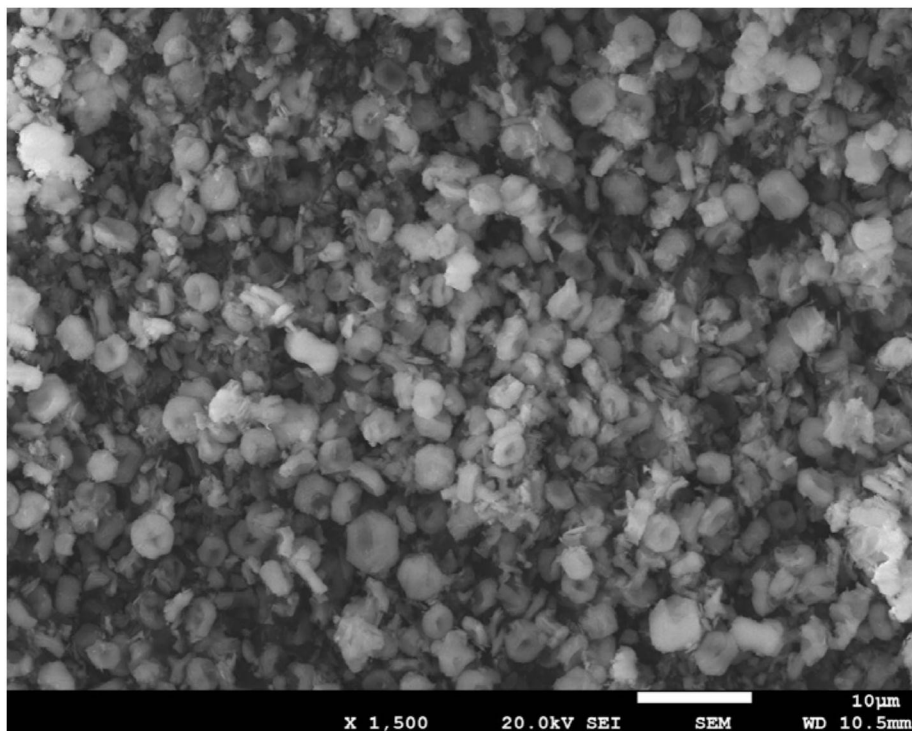


图8

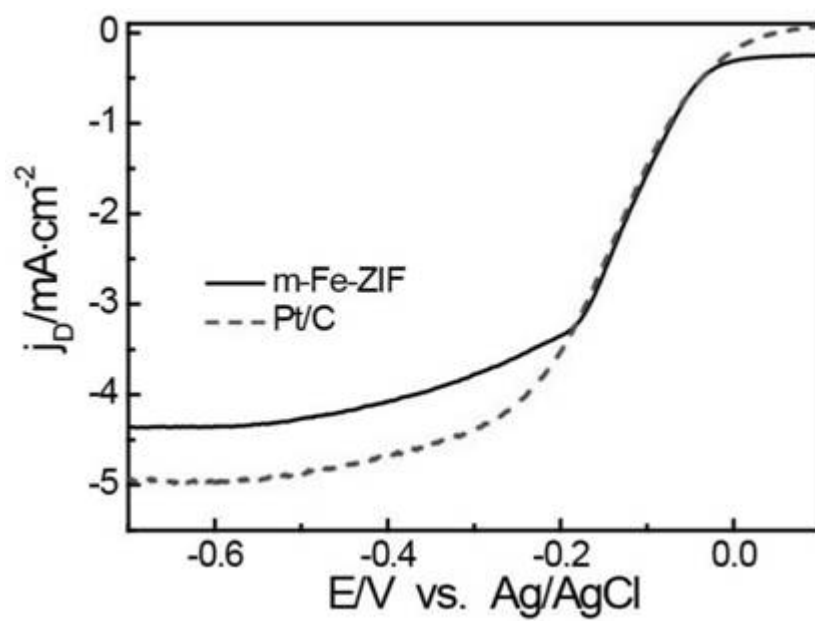


图9

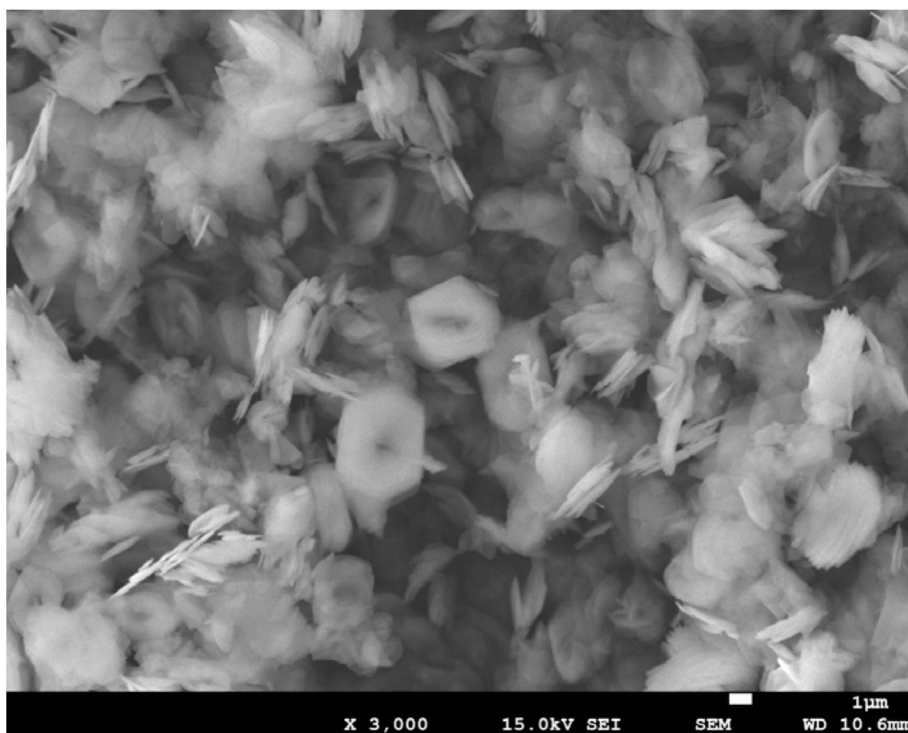


图10



图11

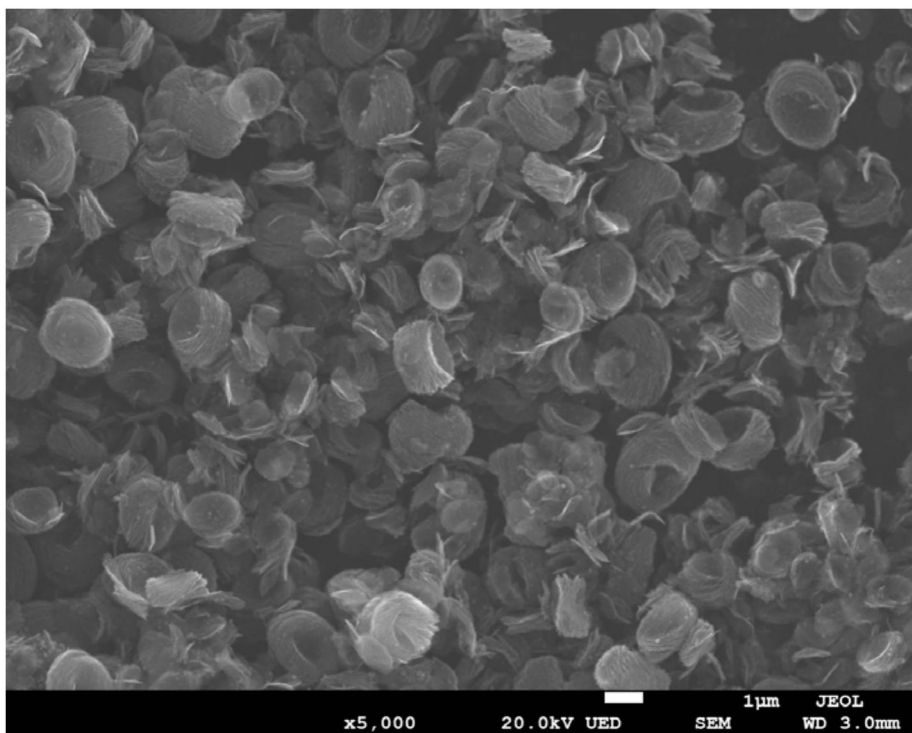


图12