



(21) 申请号 202411906070.3

(22) 申请日 2024.12.23

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区西平道5340号

(72) 发明人 吕宏虹 董志江 沈伯雄

(74) 专利代理机构 天津赛凌知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 12270

专利代理师 李蕊

(51) Int. Cl.

C07D 487/22 (2006.01)

C10K 3/02 (2006.01)

G25B 11/095 (2021.01)

G25B 1/23 (2021.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图6页

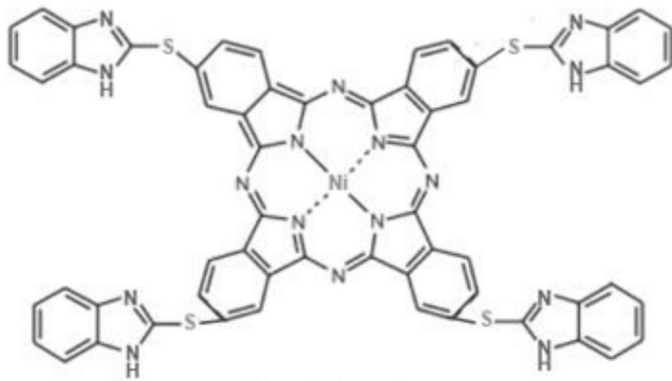
(54) 发明名称

一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂及其制备方法和应用,苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备方法包括以下步骤:将苯并咪唑改性酞菁镍溶解在第二溶剂中,得到酞菁镍溶液,碳纳米管分散在第三溶剂中,得到碳纳米管溶液,将酞菁镍溶液和碳纳米管溶液混合,超声,搅拌,抽滤,洗涤,冷冻干燥,得到苯并咪唑改性酞菁镍催化剂,该苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的一氧化碳法拉第效率高达94%以上,最高能达到98%,在酸性条件下,可有效的抑制体系中产生的析氢反应的发生,在较宽的电压范围内,其氢气法拉第效率控制在7%以下,具有出色的产物选择性。

1. 一种苯并咪唑改性酞菁镍, 其特征在于, 其结构式如下:



2. 一种苯并咪唑改性酞菁镍的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤1, 将4-硝基邻苯二甲腈溶于无水DMF, 在氮气气氛下, 加入2-巯基苯并咪唑, 于50~60°C搅拌20~30分钟, 再分多次加入无水碳酸钾, 在搅拌下, 于50~55°C反应72~84小时, 反应结束后, 得到混合物, 将混合物倒入冰水中搅拌, 静置至少12小时, 过滤, 清洗, 冷冻干燥, 得到4- {[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇}邻苯二甲腈, 其中, 按质量份数计, 4-硝基邻苯二甲腈和2-巯基苯并咪唑的比为(1~2):(1~2);

步骤2, 在氮气气氛下, 将4- {[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇}邻苯二甲腈、无水NiCl₂和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯分散在超干正戊醇中, 在搅拌下, 于70~90°C回流20~24小时, 反应结束后, 得到反应溶液, 冷却至室温, 用第一溶剂稀释以使出现固体沉淀物, 过滤, 洗涤, 冷冻干燥, 得到苯并咪唑改性酞菁镍, 其中, 4- {[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇}邻苯二甲腈的质量份数、无水NiCl₂的质量份数和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯的体积份数比为(0.2~0.3):(0.1~0.2):(0.5~0.6), 所述质量份数的单位为g, 所述体积份数的单位为mL。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述4-硝基邻苯二甲腈的质量份数、无水碳酸钾的质量份数和无水DMF的体积份数比为(1~2):(4~8):(35~40), 所述质量份数的单位为g, 所述体积份数的单位为mL。

4. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 分多次加入无水碳酸钾的操作包括: 在2~3小时内分6~8次加入所述无水碳酸钾。

5. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 混合物倒入冰水中搅拌的时间为1~2小时; 所述第一溶剂为甲醇。

6. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 无水NiCl₂的质量份数、超干正戊醇的体积份数和第一溶剂的体积份数的比为(0.1~0.2):(20~30):(100~150), 所述质量份数的单位为g, 所述体积份数的单位为mL。

7. 一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

将权利要求1中苯并咪唑改性酞菁镍和权利要求2~6中所述制备方法得到的苯并咪唑改性酞菁镍中的一种溶解在第二溶剂中, 得到酞菁镍溶液, 通过超声使碳纳米管分散在第三溶剂中, 得到碳纳米管溶液, 将酞菁镍溶液和碳纳米管溶液混合, 超声, 搅拌12~24小时, 抽滤, 洗涤, 冷冻干燥, 得到苯并咪唑改性酞菁镍催化剂, 其中, 按质量份数计, 苯并咪唑改性酞菁镍和碳纳米管的比为(0.003~0.004):(0.03~0.04)。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,苯并咪唑改性酞菁镍的质量份数、第二溶剂的体积份数和第三溶剂的体积份数为(0.003~0.004):(30~40):(20~30),所述质量份数的单位为g,所述体积份数的单位为mL,第二溶剂为DMF,第三溶剂为DMF。

9. 如权利要求7所述的制备方法得到的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂。

10. 如权利要求9所述苯并咪唑改性酞菁镍催化剂在电催化CO₂中的应用。

一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于环境功能材料和电化学技术领域,具体来说涉及一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 自19世纪工业革命以来,化石燃料(例如石油、煤炭和天然气)的过度使用造成了一系列的问题。一方面,由于人口的不断增长以及科学技术的快速发展,人类对化石燃料的需求越来越大,然而化石燃料它们都属于不可再生能源,并且储量有限,这也就导致了能源危机加剧。另一方面,由于化石燃料的不断利用,使大量的CO₂被排放到大气中,同时导致了全球变暖的加剧。将CO₂电还原为可持续燃料或者高附加值化学品(例如一氧化碳、甲烷、乙醇和乙烯等)是有一种具有前景的策略,在电催化还原CO₂生成的化学品中,CO是一种很有前途的工业原料,在许多工业过程中发挥关键作用。

[0003] 金属酞菁负载在碳纳米管表面所形成的酞菁镍催化剂常用于电催化还原CO₂,其具有着优异的表现,尤其是,酞菁镍催化剂在催化过程中有着优秀的产物选择性和电流密度。不过酞菁镍在电催化还原CO₂的过程中普遍都是在中性或弱碱性下进行,且反应过程中会有难溶的碳酸盐形成,这会导致酞菁镍催化剂表面的活性位点被覆盖,从而影响酞菁镍催化剂的稳定性以及催化效率。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种苯并咪唑改性酞菁镍。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种苯并咪唑改性酞菁镍的制备方法,该制备方法利用含有碱性官能团的咪唑基团来改性普通的酞菁镍,得到苯并咪唑改性酞菁镍。

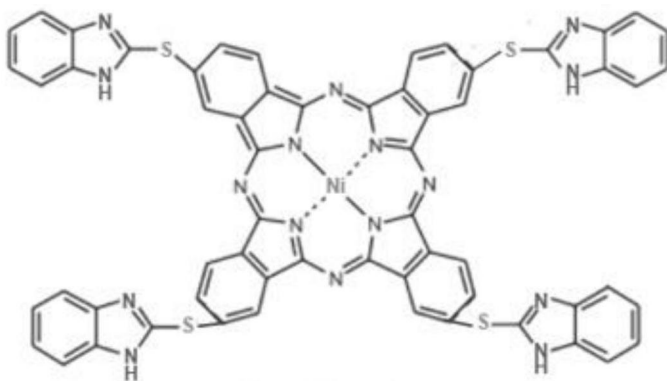
[0006] 本发明的另一目的在于提供一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂在电催化CO₂中的应用,该苯并咪唑改性酞菁镍催化剂可在酸性条件下电催化CO₂中抑制析氢反应的发生,并且还可以优化中心活性金属的电流密度,促进电子的溢出和转移,进一步提高CO₂的催化转化率。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案予以实现。

[0009] 一种苯并咪唑改性酞菁镍,其结构式如下:

[0010]



[0011] 一种苯并咪唑改性酞菁镍的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤1,将4-硝基邻苯二甲腈溶于无水DMF,在氮气气氛下,加入2-巯基苯并咪唑,于50~60°C搅拌20~30分钟,再分多次加入无水碳酸钾,在搅拌下,于50~55°C反应72~84小时,反应结束后,得到混合物,将混合物倒入冰水中搅拌,静置至少12小时,过滤,清洗,冷冻干燥,得到4-[[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇]邻苯二甲腈,其中,按质量份数计,4-硝基邻苯二甲腈和2-巯基苯并咪唑的比为(1~2):(1~2);

[0013] 在所述步骤1中,所述4-硝基邻苯二甲腈的质量份数、无水碳酸钾的质量份数和无水DMF的体积份数比为(1~2):(4~8):(35~40),所述质量份数的单位为g,所述体积份数的单位为mL。

[0014] 在所述步骤1中,分多次加入无水碳酸钾的操作包括:在2~3小时内分6~8次加入所述无水碳酸钾。

[0015] 在所述步骤1中,混合物倒入冰水中搅拌的时间为1~2小时。

[0016] 在所述步骤1中,所述静置的时间为12~16小时。

[0017] 在所述步骤1中,清洗的操作包括:用水冲洗过滤所得固体至滤液为中性,再用甲醇洗涤3~5次。

[0018] 步骤2,在氮气气氛下,将4-[[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇]邻苯二甲腈、无水NiCl₂和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)分散在超干正戊醇中,在搅拌下,于70~90°C回流20~24小时,反应结束后,得到反应溶液,冷却至室温,用第一溶剂稀释以使出现固体沉淀物,过滤,洗涤,冷冻干燥,得到苯并咪唑改性酞菁镍,其中,4-[[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇]邻苯二甲腈的质量份数、无水NiCl₂的质量份数和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯的体积份数比为(0.2~0.3):(0.1~0.2):(0.5~0.6),所述质量份数的单位为g,所述体积份数的单位为mL。

[0019] 在所述步骤2中,所述第一溶剂为甲醇。

[0020] 在所述步骤2中,无水NiCl₂的质量份数、超干正戊醇的体积份数和第一溶剂的体积份数的比为(0.1~0.2):(20~30):(100~150),所述质量份数的单位为g,所述体积份数的单位为mL。

[0021] 在所述步骤2中,洗涤包括:用正己烷、甲醇、乙醇和水依次各清洗1~2次。

[0022] 在所述步骤1和步骤2中,冷冻干燥的温度为-80~-50°C,冷冻干燥的时间为36~48小时。

[0023] 一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 将上述苯并咪唑改性酞菁镍溶解在第二溶剂中,得到酞菁镍溶液,通过超声使碳纳米管分散在第三溶剂中,得到碳纳米管溶液,将酞菁镍溶液和碳纳米管溶液混合,超声,搅拌12~24小时,抽滤,洗涤,冷冻干燥,得到苯并咪唑改性酞菁镍催化剂,其中,按质量份数计,苯并咪唑改性酞菁镍和碳纳米管的比为(0.003~0.004):(0.03~0.04)。

[0025] 在上述技术方案中,第二溶剂为DMF,第三溶剂为DMF。

[0026] 在上述技术方案中,苯并咪唑改性酞菁镍的质量份数、第二溶剂的体积份数和第三溶剂的体积份数为(0.003~0.004):(30~40):(20~30),所述质量份数的单位为g,所述体积份数的单位为mL。

[0027] 在上述技术方案中,所述超声的频率为80~100Hz,所述超声的时间为1~2小时。

[0028] 在苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备方法中,洗涤包括用DMF、乙醇和水依次各清洗1~2次。

[0029] 在上述技术方案中,所述冷冻干燥的温度为-80~-50℃,所述冷冻干燥的时间为36~48小时。

[0030] 上述苯并咪唑改性酞菁镍催化剂在电催化CO₂中的应用。

[0031] 在上述技术方案中,电催化电解液为pH小于8,优选为小于7.2,再优选为酸性。

[0032] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0033] (1) 本发明的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂具有高电流密度和高结合能,有利于电子传输,使其具有更好的催化活性。

[0034] (2) 本发明的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂在-1.20~-1.00V(vs.RHE)电压和电解液pH=1.85下,其一氧化碳法拉第效率均高达94%以上,最高能达到98%,在酸性条件下,可有效的抑制体系中产生的析氢反应的发生,在较宽的电压范围内,其氢气法拉第效率控制在7%以下,具有出色的产物选择性,为在实际酸性环境下进行电催化CO₂还原提出了新的见解。

附图说明

[0035] 图1为实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂的Co2p图;

[0036] 图2为实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的(a)为透射电镜(TEM)图和(b~e)能量色散X射线扫描光谱,其中,(b)为C元素,(c)为N元素,(d)为Ni元素,(e)为S元素;

[0037] 图3为对比例1制备的酞菁镍催化剂的(a)为TEM图和(b~d)能量色散X射线扫描光谱,其中,(b)为C元素,(c)为N元素,(d)为Ni元素;

[0038] 图4为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池的线性伏安扫描图;

[0039] 图5为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池的循环伏安图;

[0040] 图6为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池的阻抗图(EIS);

[0041] 图7为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池在电解液pH=1.85下的(a)一氧化碳法拉第效率(FE_{CO})图和(b)氢气法拉

第效率 (FE_{H_2}) 图;

[0042] 图8为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的H型电解池在电解液pH=1.85下电催化20小时的电流密度和一氧化碳法拉第效率 (FE_{CO}) 图;

[0043] 图9为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的H型电解池在不同电解液下的 (a) 一氧化碳法拉第效率 (FE_{CO}) 图和 (b) 氢气法拉第效率 (FE_{H_2}) 图;

[0044] 图10为采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池在电解液pH=7.2下的 (a) 一氧化碳法拉第效率 (FE_{CO}) 图和 (b) 氢气法拉第效率 (FE_{H_2}) 图;

[0045] 图11为实施例1制备的苯并咪唑改性酞菁镍和对比例1中的酞菁镍的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱。

具体实施方式

[0046] 下面结合附图和实施例进一步对本发明的技术方案进行详细说明。

[0047] 下述药品的购买源如下:

[0048] 4-硝基邻苯二甲腈、2-巯基苯并咪唑和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯均购自于上海麦克林生化科技有限公司。

[0049] 下述实施例中,用X射线光电子光谱仪(厂家:Thermo Fisher Scientific K-Alpha)测试XPS光谱。其中,X射线光电子光谱仪的测试条件:分析室的真空度为 5×10^{-10} Pa,激励源为Al-ka射线 ($h\nu = 1486.68\text{eV}$),工作电压为15kV,灯丝电流为10mA,进行5-10次信号积累。测试通过能量为50eV,步长为0.05eV,充电校正以C1s=284.80eV结合能为能量标准。

[0050] 下述实施例中,使用透射电子显微镜(TEM,型号:FEI-Tecnai G2 F20 S-Twin)在200kV的加速电压下分析微观形态,得到透射电镜(TEM)图。

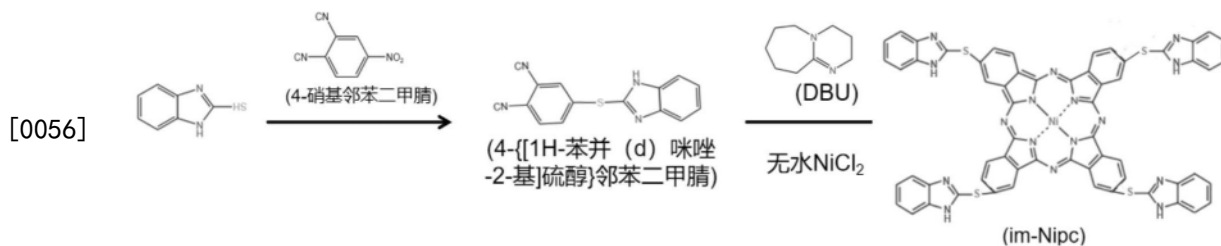
[0051] 下述实施例中,nafion膜溶液(型号:D520)购自杜邦DuPontont。

[0052] 下述实施例中,制备工作电极的方法,包括:将2mg催化剂、1990uL的乙醇和10uL的nafion膜溶液置于2mL的离心管中,超声1小时,得到油墨状的混合液,将300uL的混合液均匀滴涂在 1cm^2 碳布的两面,于 60°C 烘箱干燥5分钟,将两面滴涂有混合液的碳布用铂电极夹固定,得到工作电极,其中,催化剂为实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂或对比例1制备的酞菁镍催化剂。

[0053] 下述实施例中,H型电解池包括:工作电极,参比电极和对电极,电解液为KCl-HCl混合溶液(pH=1.85)、 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液(pH=2.19)和 KHCO_3 水溶液(pH=7.2)中的一种,KCl-HCl混合溶液为KCl、HCl和水的混合物,KCl-HCl混合溶液中KCl的浓度为0.5M,KCl-HCl混合溶液中HCl的浓度为0.01M; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液为 K_2SO_4 、 H_2SO_4 和水的混合物, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中 K_2SO_4 的浓度为0.5M, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中 H_2SO_4 的浓度为0.01M; KHCO_3 水溶液为 KHCO_3 和水的混合物, KHCO_3 水溶液中 KHCO_3 的浓度为0.5M,工作电极中催化剂为实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂或对比例1制备的酞菁镍催化剂,参比电极采用饱和甘汞电极,对电极采用石墨电极。

[0054] 实施例1

[0055] 一种苯并咪唑改性酞菁镍的制备方法,包括以下步骤:



[0057] 步骤1,将4-硝基邻苯二甲腈(1.73g,0.01mol)溶于无水DMF(35mL)中,在氮气气氛下,加入2-巯基苯并咪唑(1.50g,0.01mol),于50℃搅拌20分钟,再在2小时内分8次加入无水碳酸钾(4.14g,0.03mol),在搅拌下,于50℃反应72小时,反应结束后,得到混合物,将混合物倒入冰水中搅拌2小时,静置12小时,过滤收集到灰色固体,用水冲洗灰色固体至滤液为中性,再用甲醇洗涤3次,于-80℃冷冻干燥48小时,得到4-[[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇]邻苯二甲腈;

[0058] 步骤2,在氮气气氛下,将4-[[1H-苯并(d)咪唑-2-基]硫醇]邻苯二甲腈(0.221g,0.8mmol)、无水NiCl₂(0.104g,0.8mmol)和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.5mL)分散在超干正戊醇(20mL)中,在搅拌下,于80℃回流24小时,反应结束后,得到深绿色的反应溶液,冷却至室温,用甲醇(100mL)稀释以使反应溶液中出现固体沉淀物,过滤,用正己烷、甲醇、乙醇和水依次将固体沉淀物各清洗2次,于-80℃冷冻干燥48小时,得到苯并咪唑改性酞菁镍(编号:im-Nipc)。

[0059] 实施例2

[0060] 一种苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 将实施例1制备的苯并咪唑改性酞菁镍(0.003g)溶解在DMF(30mL,第二溶剂)中,得到酞菁镍溶液;

[0062] 通过在100Hz频率下超声1小时使碳纳米管(0.03g)分散在另外一份DMF(30mL,第三溶剂)中,得到碳纳米管溶液。

[0063] 将酞菁镍溶液和碳纳米管溶液混合并在100Hz频率下超声1小时,超声后搅拌12小时,抽滤,用DMF、乙醇和水依次各清洗2次,于-80℃冷冻干燥48小时,得到苯并咪唑改性酞菁镍催化剂(编号:im-Nipc/CNT)。

[0064] 对比例1

[0065] 一种酞菁镍催化剂(编号:Nipc/CNT)的制备方法,包括以下步骤:

[0066] 步骤1,在氮气气氛下,将邻苯二甲腈(0.102g,0.8mmol)、无水NiCl₂(0.104g,0.8mmol)和1.8二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.5mL)分散在超干正戊醇(20mL)中,在搅拌下,于80℃回流24小时,反应结束后,得到深绿色的反应溶液,冷却至室温,用甲醇(100mL)稀释以使反应溶液中出现固体沉淀物,过滤,用正己烷、甲醇、乙醇和水依次将固体沉淀物各清洗2次,于-80℃干燥48小时,得到酞菁镍(编号:Nipc)。

[0067] 步骤2,将酞菁镍(0.003g)溶解在DMF(30mL)中,得到酞菁镍溶液。通过在100Hz频率下超声1小时使碳纳米管(0.03g)分散在另外一份DMF(30mL)中,得到碳纳米管溶液。将酞菁镍溶液和碳纳米管溶液混合并在100Hz频率下超声1小时,超声后搅拌12小时,抽滤,用DMF、乙醇和水依次各清洗2次,于-80℃冷冻干燥48小时,得到酞菁镍催化剂(编号:Nipc/CNT)。

[0068] 用X射线光子光谱仪对实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制

备的酞菁镍催化剂进行测试,得到Ni位点电子结构的XPS光谱(即Co2p图),如图1所示,由图1可知,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的Ni2p_{3/2}拟合峰在856eV处,Ni2p_{1/2}拟合峰在873.89eV处,而对比例1制备的酞菁镍催化剂的Ni2p_{3/2}拟合峰在855.05eV处,Ni2p_{1/2}拟合峰在872.63eV处,可以看出与对比例1制备的酞菁镍催化剂相比,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍具有更高的结合能,并且更有利于中心金属Ni和导电基底(碳纳米管)之间的电荷转移。

[0069] 用透射电子显微镜对实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂进行能量色散X射线扫描(TEM-EDS)测试,测试结果如图2和图3所示,由图2的(a)可知,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂中有碳纳米管的结构,由图2的(b-e)可知,由于实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂中苯并咪唑改性酞菁镍含有巯基苯并咪唑结构,因此含有S元素,其S元素的清晰分布,同时C元素、N元素和Ni元素也均匀分布在碳纳米管上,这证明了实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的制备成功和均匀的负载在碳纳米管的表面,由图3可知,对比例1制备的酞菁镍催化剂中各元素均匀分布,其制备成功。

[0070] 实施例3

[0071] 在-1.45~-0.25V可逆氢电压范围下,对分别采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为KCl-HCl混合溶液)进行线性伏安扫描,以获取各催化剂在不同电压下的电流密度,测试结果如图4所示,由图4可知,在-1.45V可逆氢电压下,采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的H型电解池的电流密度可以达到49.6mA cm⁻²,然而采用对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池的电流密度仅仅达到27.3mA cm⁻²,实施例2中优化了中心金属Ni的活性、加强了电子传输和电子转移能力,这能使实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂具有高催化活性。

[0072] 实施例4

[0073] 在-1.35V~1.6V可逆氢电压范围内下,对分别采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为KCl-HCl混合溶液)以0.05V/s速率进行循环伏安扫描,测试结果如图5所示,由图5可知,采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的H型电解池的还原峰出现在1.16V(vs. RHE)处,采用对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池的还原峰出现在1.22V(vs. RHE)处,经苯并咪唑基团改性后,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂中苯并咪唑改性酞菁镍电子结构发生改变,其还原峰正向移动60mV,这是由于H型电解池中电解液呈酸性,电解液中的质子(H⁺)与苯并咪唑基团中1-位N原子结合形成有机阳离子结构,因此实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂呈现出强吸电子性质,这也意味着在酸性条件下,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂更有利于电催化中CO₂的还原以及可以更好的抑制电催化还原CO₂过程中的析氢反应。

[0074] 实施例5

[0075] 在-1.00V可逆氢电压下,对分别采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为KCl-HCl混合溶液)进行阻抗测试,测试结果如图6所示,由图6可知,采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催

化剂的H型电解池比采用对比例1制备的酞菁镍催化剂的H型电解池有着更小的半圆半径,说明相比对比例1制备的酞菁镍催化剂,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂具有更小的电阻,将其数据拟合后得到实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的电阻为 $50.8\ \Omega$,对比例1制备的酞菁镍催化剂的电阻为 $460\ \Omega$,进一步表明在实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂中,电子在苯并咪唑改性酞菁镍和碳纳米管之间的传输反应速度更快,表面反应活性更高。

[0076] 实施例6

[0077] 通过恒压电流法在不同可逆氢电压G下对分别采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为KCl-HCl混合溶液)进行电催化 CO_2 还原测试,其产生气体(一氧化碳和氢气)通过气相色谱检测成分和浓度,利用其浓度根据文献(朱佳佳,芮家亮,石文文,等.镍/氮共掺杂自支撑泡沫碳电极的构建及电催化 CO_2 还原性能[J].高等学校化学学报,2024,45(10):20-28.)中法拉第效率计算公式,得到一氧化碳法拉第效率(FE_{CO})和氢气法拉第效率(FE_{H_2}), FE_{CO} 测试结果和G如表1和图7的(a)所示, FE_{H_2} 测试结果和G如表2和图7的(b)所示。

[0078] 表1

[0079]

G	实施例2	对比例1
-0.95V (vs. RHE)	81 %	21 %
-1.00V (vs. RHE)	91 %	26 %
-1.05V (vs. RHE)	98 %	26 %
-1.10V (vs. RHE)	98 %	34 %
-1.15V (vs. RHE)	95 %	47 %
-1.20V (vs. RHE)	94 %	47 %
-1.25V (vs. RHE)	73 %	39 %

[0080] 由表1和图7的(a)可知,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂具有更高的一氧化碳法拉第效率 FE_{CO} ,在-1.05V可逆氢电压时 FE_{CO} 达到98%,远高于对比例1制备的酞菁镍催化剂的 FE_{CO} (26%),并且在不同可逆氢电压范围下,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的 FE_{CO} 均高于对比例1制备的酞菁镍催化剂,到达2~3倍之多,这证明了实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂具有优异的 CO_2 还原性能。

[0081] 表2

[0082]

G	实施例 2	对比例 1
-0.95 V (vs.RHE)	4%	42%
-1.00V (vs.RHE)	2%	47%

[0083]	-1.05V (vs.RHE)	5%	39%
	-1.10V (vs.RHE)	4%	25%
	-1.15V (vs.RHE)	4%	23%
	-1.20 V (vs.RHE)	6%	23%
	-1.25 V (vs.RHE)	4%	22%

[0084] 在不同可逆氢电压下,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的 FE_{H_2} 都小于6%,而对比例1制备的酞菁镍催化剂的 FE_{H_2} 最低也达到了22%,这正是由于苯并咪唑基团改性才使得实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂在酸性条件下可以有效的抑制析氢反应的发生。因此,在酸性电解液下本发明的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂有着更为出色的产物选择性。

[0085] 实施例7

[0086] 通过恒压电流法在-1.00V可逆氢电压下,对实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为KCl-HCl混合溶液)进行了稳定性测试,测试结果图8所示,由图8可知,在20小时的测试过程中,电流密度在 75mA cm^{-2} 附近稳定波动,并且一氧化碳法拉第效率一直平均稳定在91%。

[0087] 实施例8

[0088] 通过恒压电流法在不同可逆氢电压G下对采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为 $K_2SO_4-H_2SO_4$ 混合溶液)进行电催化 CO_2 还原测试,得到一氧化碳法拉第效率(如图9中 $FE_{CO}(H_2SO_4)$ 和表3所示)和氢气法拉第效率(如图9中 $FE_{H_2}(H_2SO_4)$ 和表3所示),将其与实施例6中实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂的 FE_{CO} (如图9中 $FE_{CO}(HCl)$ 所示)和 FE_{H_2} (如图9中 $FE_{H_2}(HCl)$ 所示)进行统计,以分析不同电解液pH下的电催化情况,由表3和图9可知,在-1.15V~-1.00V可逆氢电压范围内,一氧化碳法拉第效率均在90%以上,其氢气法拉第效率控制在7%以下。

[0089] 表3

	G	FE_{CO}	FE_{H_2}
[0090]	-0.95 V (vs.RHE)	76%	4%
	-1.00V (vs.RHE)	92%	6%

[0091]	-1.05V (vs.RHE)	94%	7%
	-1.10V (vs.RHE)	91%	5%
	-1.15V (vs.RHE)	93%	5%
	-1.20 V (vs.RHE)	87%	7%
	-1.25 V (vs.RHE)	81%	5%

[0092] 实施例9

[0093] 通过恒压电流法在不同可逆氢电压G下对分别采用实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂和对比例1制备的酞菁镍催化剂作为“催化剂”的H型电解池(电解液为KHC₃O₃水溶液)进行电催化CO₂还原测试,得到一氧化碳法拉第效率(FE_{CO})和氢气法拉第效率(FE_{H₂}),FE_{CO}测试结果和G如表4和图10的(a)所示,FE_{H₂}测试结果和G如表4和图10的(b)所示,由表4和图10可知,在中性条件下,实施例2制备的苯并咪唑改性酞菁镍催化剂仍比对比例1制备的酞菁镍催化剂具有更好的一氧化碳法拉第效率。

[0094] 表4

G	FE _{CO}		FE _{H₂}	
	实施例 2	对比例 1	实施例 2	对比例 1
-0.95 V (vs.RHE)	79%	50%	13%	19%
-1.00V (vs.RHE)	82%	55%	16%	26%
[0095] -1.05V (vs.RHE)	74%	66%	14%	37%
-1.10V (vs.RHE)	66%	52%	17%	42%
-1.15V (vs.RHE)	62%	58%	12%	41%
-1.20 V (vs.RHE)	52%	50%	14%	51%
-1.25 V (vs.RHE)	48%	34%	15%	55%

[0096] 使用Thermo Scientific Nicolet iS20光谱仪以4cm⁻¹的分辨率,分别对实施例1制备的苯并咪唑改性酞菁镍和对比例1中的酞菁镍进行FT-IR分析,测试结果如图11可知,由图11可知,在酞菁镍的傅里叶变换红外光谱中,在2914cm⁻¹处的吸收峰归因于C-H伸缩振动,在1603cm⁻¹处的吸收峰归因于苯环的内部伸缩振动,在1524cm⁻¹处的吸收峰归因于苯环的平面变形振动、在1392cm⁻¹处的吸收峰归因于C-C伸缩振动、在1093cm⁻¹处的吸收峰归因于N-N伸缩振动和在716cm⁻¹处的吸收峰则归因于酞菁共轭环上C-N的振动。在实施例1制备的苯并咪唑改性酞菁镍的傅里叶变换红外光谱中,在2959cm⁻¹、1604cm⁻¹、1531cm⁻¹、1406cm⁻¹、1102cm⁻¹和725cm⁻¹分别也发现了类似酞菁镍的振动峰,这些峰位相较酞菁镍显示出轻微的蓝移,这可能是由于引入苯并咪唑基团引起的电子结构变化,这可以更好地降低苯并咪唑改性酞菁镍的反应势垒。此外,在3062cm⁻¹处和934cm⁻¹处还分别发现了苯并咪唑基团中C-H伸缩振动峰和C-H弯曲振动峰。这证明了实施例1制备的苯并咪唑改性酞菁镍的成功合成。

[0097] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

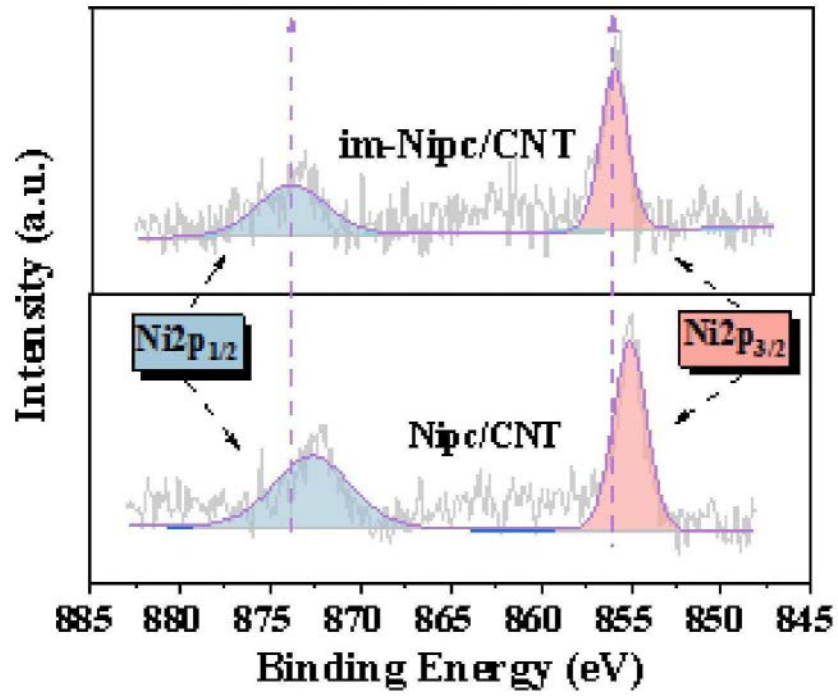


图1

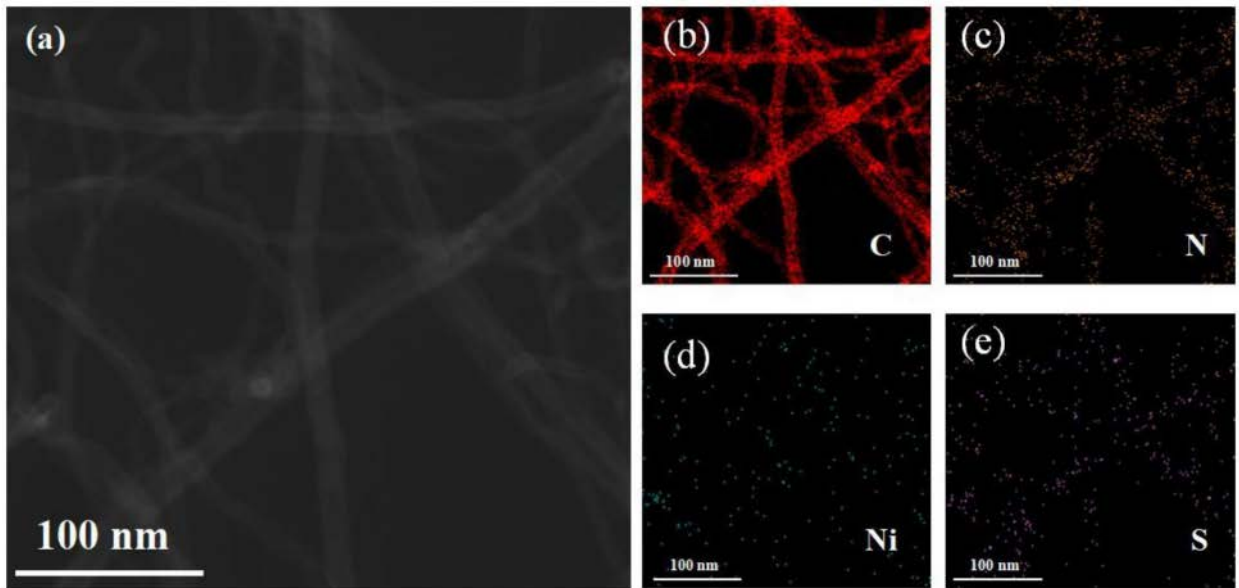


图2

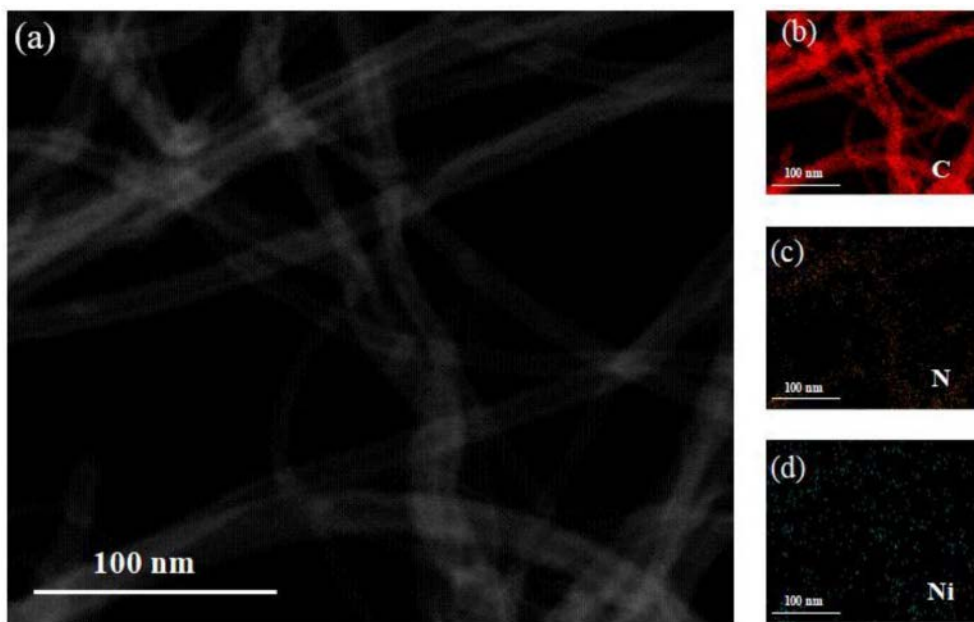


图3

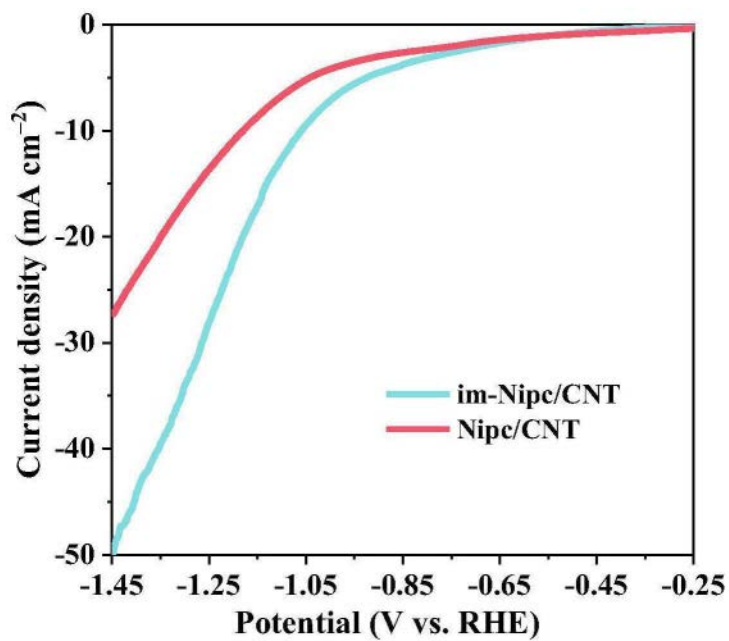


图4

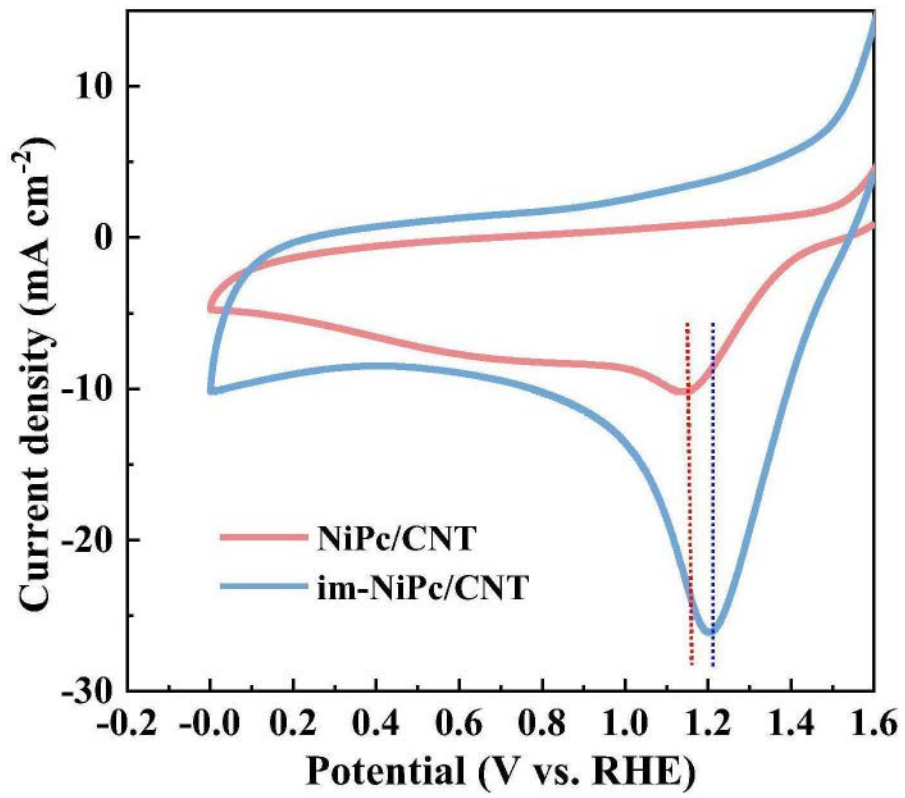


图5

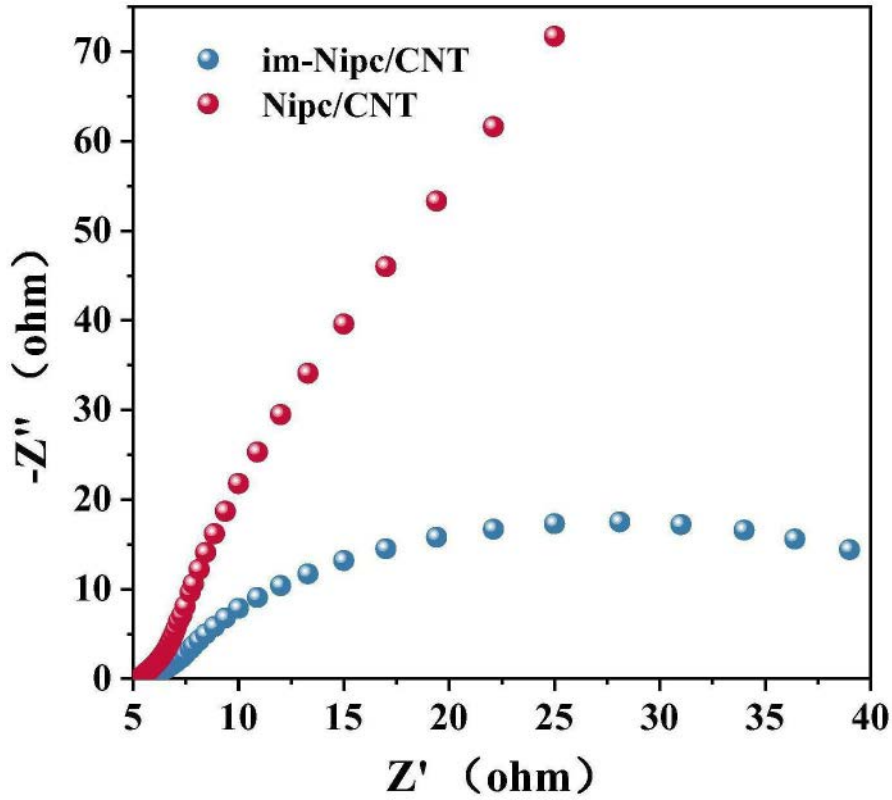


图6

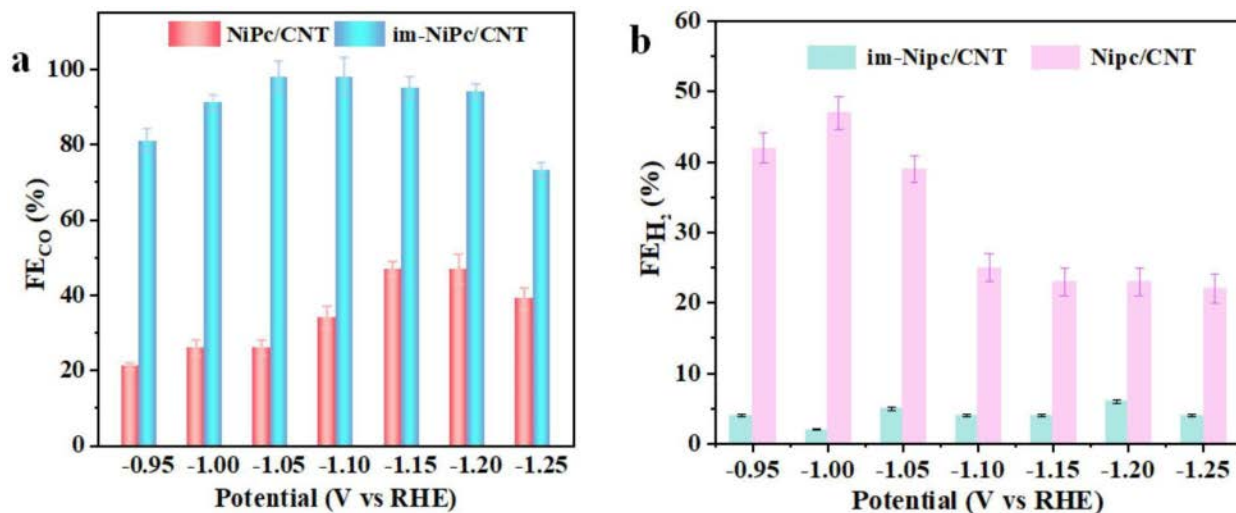


图7

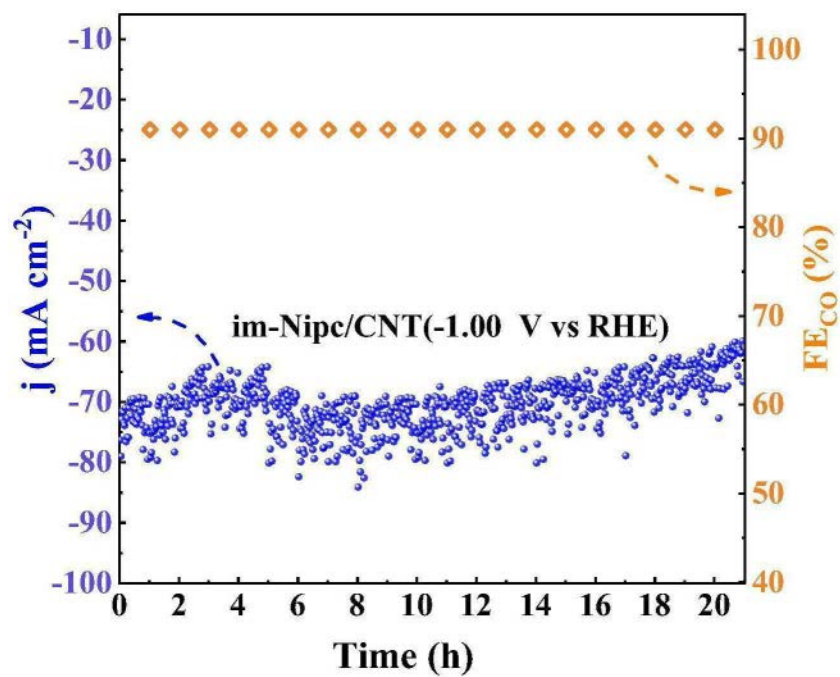


图8

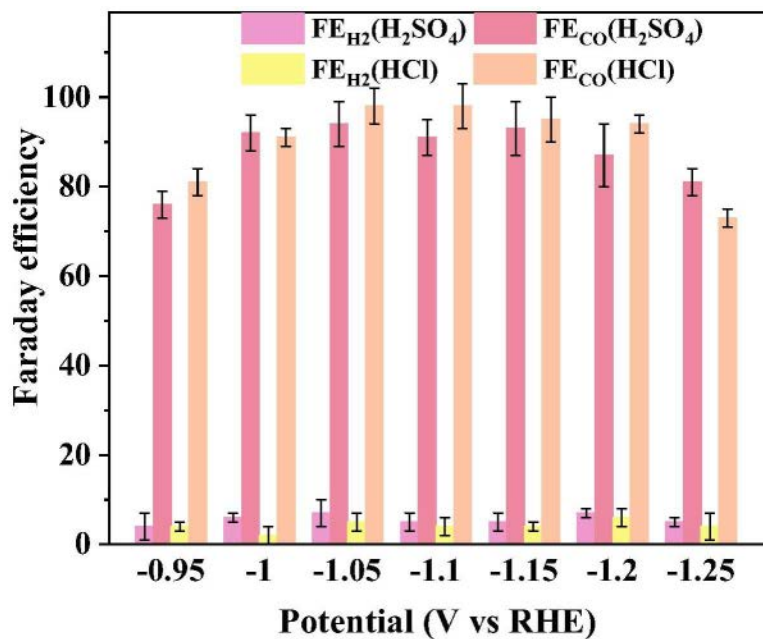


图9

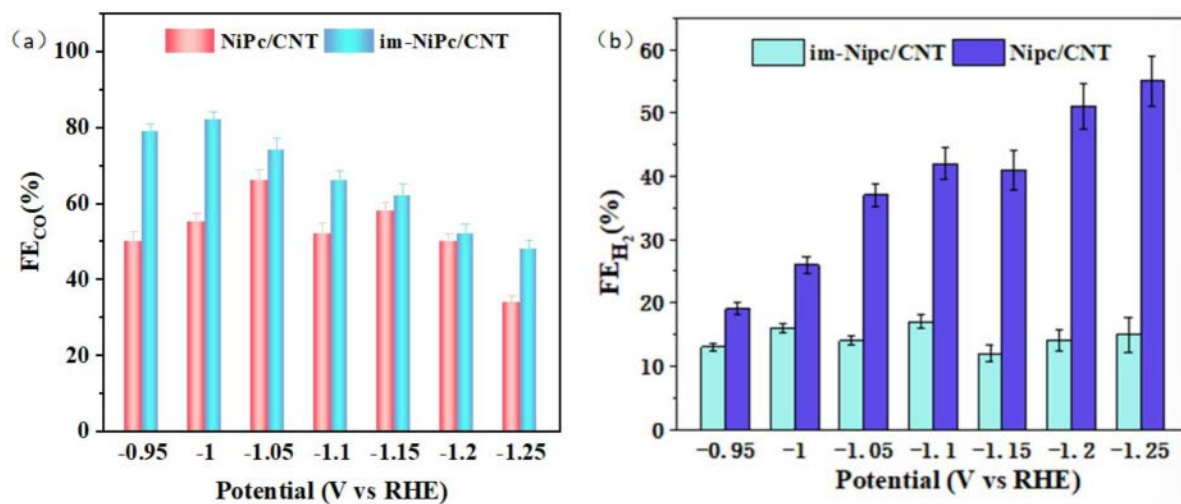


图10

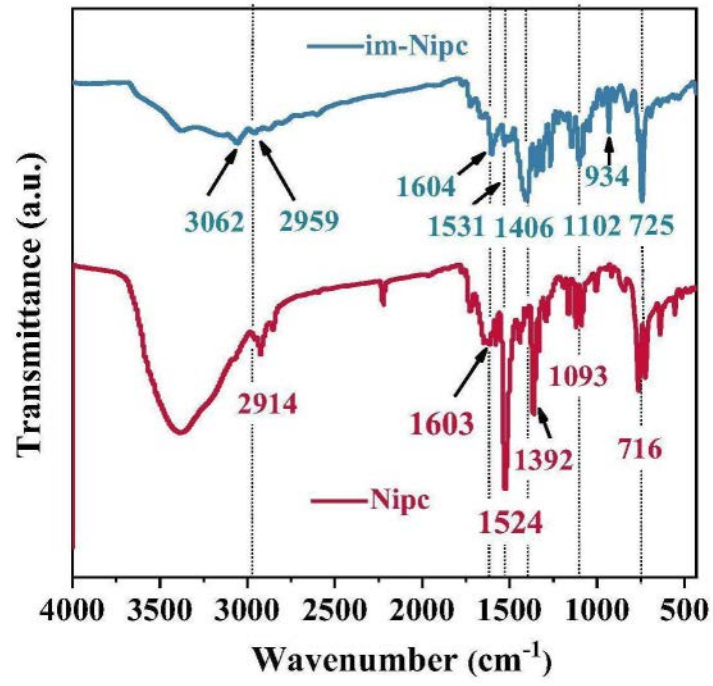


图11