



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114162780 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111400318.5

B01J 23/83 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.19

(71) 申请人 郑州中科新兴产业技术研究院

地址 450000 河南省郑州市金水区杨金路
牛顿国际A座10层

申请人 中国科学院过程工程研究所

(72) 发明人 郭强 李会林 李永利 赵俊利

张灵 朱顺伟

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限

公司 41125

代理人 孙诗雨

(51) Int. Cl.

C01B 3/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01B 3/04 (2006.01)

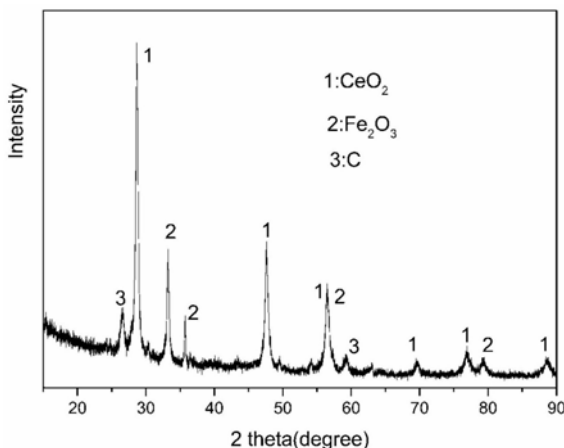
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

兼有产氢储氢功能的复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种兼有产氢储氢功能的复合材料及其制备方法,属于复合材料技术领域。该复合材料由氧化铈、氧化铁、定向碳纳米管和石墨烯组成,其中定向碳纳米管和石墨烯形成气凝胶,氧化铈和氧化铁掺杂或嵌入其中。该复合材料的不同成分之间有互相促进的协同效应,定向碳纳米管/石墨烯可以提高氧化铈/氧化铁的光催化性能,从而提高制氢效率,复合材料用作储氢材料时,具有低质量密度和高化学稳定性的优点,在碳纳米管和石墨烯中掺杂或嵌入金属氧化物氧化铈和氧化铁可以增强其对氢气的吸附能力,提高其储氢性能,实现产氢储氢功能一体化。



1. 一种兼有产氢储氢功能的复合材料,其特征在于:该复合材料由氧化铈、氧化铁、定向碳纳米管和石墨烯组成,其中定向碳纳米管和石墨烯形成气凝胶,氧化铈和氧化铁掺杂或嵌入其中。

2. 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将可膨胀石墨加入可溶性铈盐溶液中,再将可溶性铁盐溶液加入含有可膨胀石墨的铈盐溶液中,蒸干溶液水分,制得固体混合物;

(2) 将步骤(1)制得的固体混合物进行瞬时高温反应,制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料;

(3) 将步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在水中超声剥离,并向水中加入表面活性剂,制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

(4) 将步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入定向碳纳米管水性分散液中,搅拌均匀,冷冻干燥,制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

3. 根据权利要求2所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中可膨胀石墨的制备方法为:将鳞片石墨、硫酸溶液、高锰酸钾在温度为35-45℃时进行水浴反应,待反应结束,收集沉淀、洗涤、烘干,制得可膨胀石墨;所述硫酸溶液的浓度为60-90%;所述鳞片石墨、硫酸溶液与高锰酸钾的质量体积比为1g:(5-20)mL:(0.1-2)g。

4. 根据权利要求2或3所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述可溶性铈盐为氯化铈或硝酸铈中的任意一种;所述可溶性铈盐溶液的浓度为0.1-100g/L。

5. 根据权利要求2或3所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述可溶性铁盐为氯化铁或硝酸铁中的任意一种;所述可溶性铁盐溶液的浓度为0.1-100g/L。

6. 根据权利要求2或3所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述可膨胀石墨、可溶性铈盐溶液与可溶性铁盐溶液的质量体积比为1g:(10-100)mL:(10-100)mL。

7. 根据权利要求2所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述瞬时高温反应的温度为600-1000℃,反应时间为20-120s。

8. 根据权利要求2或7所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述超声剥离的超声频率为20k-50k Hz。

9. 根据权利要求2或7所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵或聚乙烯吡咯烷酮中的任意一种;所述表面活性剂的加入量为混合液总质量的0.1-2%。

10. 根据权利要求2或3所述的兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液与定向碳纳米管水性分散液的体积比为100:(10-60);所述定向碳纳米管水性分散液固含量为1-5wt%。

兼有产氢储氢功能的复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,尤其涉及一种兼有产氢储氢功能的复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢能是一种理想的可再生二次能源,具有无污染、热值高、来源广、通用性强等优点。环境、资源、能源安全因素以及双碳目标使发展氢能成为国家战略。当前全球96%氢气来源于化石燃料,属于有碳排放问题的“灰氢”或“蓝氢”,需要大力发展零碳排放的“绿氢”。光解水制氢是一种理想的制氢技术,在光催化剂的协助下,直接利用太阳能将水分解产生氢气,是极具潜力的“绿氢”发展方向。然而,这种制氢方法最主要的问题是制氢效率低,氢气收集及储存困难。目前光解水制氢一般在密闭容器内进行小型试验,借助封闭系统收集产生的氢气,设备成本高,难以产业化。研制高性能光催化剂提高制氢效率、解决氢气收集及储存问题,才能使光解水制氢技术走向实用化。

[0003] 将不同带隙结构的半导体材料结合起来制备异质结光催化剂是研制高性能光催化剂的重要途径。氧化铈(CeO_2)和氧化铁(Fe_2O_3)是极有应用潜力的半导体光催化材料,均有低成本、无毒无害、环境友好、热力学稳定等优点,是构建具有强吸光能力和高电荷分离效率的异质结光催化剂的良好材料。由 CeO_2 和 Fe_2O_3 构成的异质结可以保留 CeO_2 更强的还原电子和 Fe_2O_3 更强的氧化空穴,具有直接Z-scheme电荷转移模式,带来更强的光吸收效率和更高的光生载流子分离效率,从而显著提高光催化性能。只是目前报道的 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 异质结催化剂合成方法不够简单方便,难以扩大化生产,而且也只能在密闭体系内进行小型光解水产氢试验,无法解决大规模应用时氢气收集及储存困难的问题。

[0004] 应用稳定高效的储氢材料是解决氢气收集及储存困难的有效途径。碳纳米管和石墨烯可以吸附氢气,用作储氢材料,具有低质量密度和高化学稳定性的优点。然而,纯净的碳纳米管和石墨烯不利于氢气的直接吸附,在碳纳米管和石墨烯中掺杂或嵌入金属氧化物可以增强其对氢气的吸附能力,提高其储氢性能。

发明内容

[0005] 针对上述背景技术中的不足,本发明提出了兼有产氢储氢功能的复合材料及其制备方法,解决了现有技术中氢气收集及储存困难的问题。碳纳米管和石墨烯可以吸附氢气,用作储氢材料,具有低质量密度和高化学稳定性的优点,在碳纳米管和石墨烯中掺杂或嵌入金属氧化物氧化铈和氧化铁可以增强其对氢气的吸附能力,提高其储氢性能,实现产氢储氢功能一体化,解决了光解水制氢效率低以及储氢困难的技术瓶颈问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明公开了一种兼有产氢储氢功能的复合材料,该复合材料由氧化铈、氧化铁、定向碳纳米管和石墨烯组成,其中定向碳纳米管和石墨烯形成气凝胶,氧化铈和氧化铁掺杂或嵌入其中。该氧化铈/氧化铁/定向碳纳米管/石墨烯气凝胶材料产氢速率达到 $68\text{mmol}/$

g*h, 储氢质量分数达到8.2%。

[0008] 本发明还公开了一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法, 具体包括以下步骤:

[0009] (1) 将可膨胀石墨加入可溶性铈盐溶液中, 再将可溶性铁盐溶液加入含有可膨胀石墨的铈盐溶液中, 蒸干溶液水分, 制得固体混合物;

[0010] (2) 将步骤(1)制得的固体混合物进行瞬时高温反应, 制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料;

[0011] (3) 将步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在水中超声剥离, 并向水中加入表面活性剂, 制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0012] (4) 将步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入定向碳纳米管水性分散液中, 搅拌均匀, 冷冻干燥, 制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0013] 优选的, 步骤(1)中, 所述可膨胀石墨的具体制备方法为: 将鳞片石墨、硫酸溶液、高锰酸钾在温度为35-45℃时进行水浴反应, 待反应结束, 收集沉淀、洗涤、烘干, 制得可膨胀石墨; 所述硫酸溶液的浓度为60-90%; 所述鳞片石墨、硫酸溶液与高锰酸钾的质量体积比为1g: (5-20) mL: (0.1-2) g。

[0014] 优选的, 步骤(1)中, 所述可溶性铈盐为氯化铈或硝酸铈中的任意一种; 所述可溶性铈盐溶液的浓度为0.1-100g/L。

[0015] 优选的, 步骤(1)中, 所述可溶性铁盐为氯化铁或硝酸铁中的任意一种; 所述可溶性铁盐溶液的浓度为0.1-100g/L。

[0016] 优选的, 步骤(1)中, 所述可膨胀石墨、可溶性铈盐溶液与可溶性铁盐溶液的质量体积比为1g: (10-100) mL: (10-100) mL。

[0017] 优选的, 步骤(2)中, 所述瞬时高温反应的温度为600-1000℃, 反应时间为20-120s。

[0018] 优选的, 步骤(3)中, 所述超声剥离的超声频率为20k-50k Hz。

[0019] 优选的, 步骤(3)中, 所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵或聚乙烯吡咯烷酮中的任意一种; 所述表面活性剂的加入量为混合液总质量的0.1-2%。

[0020] 优选的, 步骤(4)中, 所述氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液与定向碳纳米管水性分散液的体积比为100: (10-60); 所述定向碳纳米管水性分散液固含量为1-5wt%。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] (1) 本发明公开了兼有产氢储氢功能的碳基氧化铈氧化铁复合材料, 即氧化铈/氧化铁/定向碳纳米管/石墨烯气凝胶材料, 其中氧化铈/氧化铁做为异质结光催化剂可以利用太阳能进行光解水产氢, 其中定向碳纳米管/石墨烯可以吸收储存产生的氢气; 这种复合材料应用不局限于密闭体系, 可以在开放空间大规模应用, 通过光催化将水分解生成氢气, 同时自身吸附储存氢气; 该复合材料的不同成分之间有互相促进的协同效应, 定向碳纳米管/石墨烯可以提高氧化铈/氧化铁的光催化性能, 从而提高制氢效率, 实现产氢储氢功能一体化, 解决光解水制氢效率低以及储氢困难的技术瓶颈问题。

[0023] (2) 本发明利用定向碳纳米管/石墨烯作为氧化铈/氧化铁异质结催化剂的载体、锚定点和封端剂, 提高其比表面积, 增强其导电性, 降低光生电子-空穴复合率, 提高制氢效

率。

[0024] (3) 本发明在膨胀石墨层间生成纳米金属氧化物,可以将石墨层分隔,有助于在液相剥离过程中提高单层/少层石墨烯产率,从而提高其储氢性能。本发明将氧化铈/氧化铁掺杂/嵌入到碳纳米管/石墨烯中,可以增强其对氢气的吸附能力,有效提高其储氢性能。

[0025] (4) 本发明采用冷冻干燥技术,可以冻结纳米颗粒在液态时的分散状态,防止纳米材料在干燥过程中团聚堆叠。引入定向碳纳米管抑制石墨烯团聚堆叠,形成三维导电网络,更高效的提升复合材料的电导率,增强光催化过程中的电荷传输。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为氧化铈/氧化铁/定向碳纳米管/石墨烯气凝胶材料的SEM照片。

[0028] 图2为氧化铈/氧化铁/定向碳纳米管/石墨烯气凝胶材料的XRD图谱。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1

[0031] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料,该复合材料由氧化铈、氧化铁、定向碳纳米管和石墨烯组成,其中定向碳纳米管和石墨烯形成气凝胶,氧化铈和氧化铁掺杂或嵌入其中。

[0032] 实施例2

[0033] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0034] (1) 将鳞片石墨、硫酸溶液、高锰酸钾在温度为35-45℃时进行水浴反应,待反应结束,收集沉淀、洗涤、烘干,制得可膨胀石墨;其中,硫酸溶液的浓度为60-90%,鳞片石墨、硫酸溶液与高锰酸钾的质量体积比为1g:(5-20)mL:(0.1-2)g;再将可膨胀石墨加入浓度为0.1-100g/L的可溶性铈盐溶液中,再将浓度为0.1-100g/L的可溶性铁盐溶液加入含有可膨胀石墨的铈盐溶液中,蒸干溶液水分,制得固体混合物。

[0035] (2) 将步骤(1)制得的固体混合物在温度为600-1000℃进行瞬时高温反应,反应时间为20-120s,制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材;

[0036] (3) 将步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在水中超声剥离,超声频率为20k-50k Hz,并向水中加入表面活性剂,其中,表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵或聚乙烯吡咯烷酮中的任意一种,其加入量为混合液总质量的0.1-2%,制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0037] (4) 将步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入定向碳纳米管水性分散液中,其中,定向碳纳米管水性分散液固含量为1-5wt%,氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液与定向碳纳米管水性分散液的体积比为100:(10-60),搅拌均匀,冷冻干燥,制得碳基氧化铈

氧化铁复合材料。

[0038] 图1为该碳基氧化铈氧化铁复合材料的SEM图片,从图中可以看出,氧化铈、氧化铁为纳米尺寸的颗粒,在定向碳纳米管/石墨烯气凝胶中分布的比较均匀。

[0039] 图2为该碳基氧化铈氧化铁复合材料的XRD图谱,从图中可以看出,该复合材料的XRD图谱主要由氧化铈、氧化铁和碳材料(定向碳纳米管/石墨烯)的峰组成,氧化铈氧化铁晶型较好,基本没有杂峰,表明制得的碳基氧化铈氧化铁复合材料中基本没有杂质。

[0040] 实施例3

[0041] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0042] (1) 将10g鳞片石墨与200mL浓度为60%的硫酸溶液在40℃水浴反应10min,再逐渐加入1.0g高锰酸钾固体,在温度为40℃时水浴反应90min,待反应结束,过滤收集沉淀、洗涤沉淀到PH值为5-7、烘干沉淀,制得可膨胀石墨;再将1.0g可膨胀石墨加入100mL浓度为0.1g/L的氯化铈溶液中,再加入100mL浓度为0.1g/L的氯化铁溶液,室温搅拌3小时,蒸干溶液水分,制得氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物。

[0043] (2) 将步骤(1)制得的氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物置于马弗炉中,在温度为600℃高温反应,反应时间为120s,石墨膨化,氯化铈分解为氧化铈,氯化铁分解为氧化铁,制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材。

[0044] (3) 将1.0g步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在100mL水中进行超声剥离,超声频率为20k Hz,并向水中加入0.1g十二烷基苯磺酸钠,制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0045] (4) 将50ml步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入30ml固含量为1%的定向碳纳米管水性分散液中,搅拌均匀,冷冻干燥,制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0046] 将本实施例制备的氧化铈/氧化铁复合材料用于光解水制氢实验,产氢速率为50mmol/g*h,储氢质量分数为5.6%。

[0047] 实施例4

[0048] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0049] (1) 将10g鳞片石墨与50mL浓度为90%的硫酸溶液在40℃水浴反应10min,再逐渐加入20g高锰酸钾固体,在温度为40℃时水浴反应90min,待反应结束,过滤收集沉淀、洗涤沉淀到PH值为5-7、烘干沉淀,制得可膨胀石墨;再将1g可膨胀石墨加入10mL浓度为100g/L的氯化铈溶液中,再加入10mL浓度为100g/L的氯化铁溶液,室温搅拌3小时,蒸干溶液水分,制得氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物。

[0050] (2) 将步骤(1)制得的氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物置于马弗炉中,在温度为1000℃高温反应,反应时间为20s,石墨膨化,氯化铈分解为氧化铈,氯化铁分解为氧化铁,制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材。

[0051] (3) 将1.0g步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在100mL水中进行超声剥离,超声频率为50k Hz,并向水中加入2.0g十二烷基苯磺酸钠,制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0052] (4) 将50ml步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入5ml固含量为5%的定向碳纳米管水性分散液中,搅拌均匀,冷冻干燥,制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0053] 将本实施例制备的氧化铈/氧化铁复合材料用于光解水制氢实验,产氢速率为

42mmol/g*h, 储氢质量分数为5.3%。

[0054] 实施例5

[0055] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法, 具体包括以下步骤:

[0056] (1) 将10g鳞片石墨与200mL浓度为60%的硫酸溶液在40℃水浴反应10min, 再逐渐加入1.0g高锰酸钾固体, 在温度为40℃时水浴反应90min, 待反应结束, 过滤收集沉淀、洗涤沉淀到PH值为5-7、烘干沉淀, 制得可膨胀石墨; 再将1.0g可膨胀石墨加入100mL浓度为1g/L的氯化铈溶液中, 再加入100mL浓度为1g/L的氯化铁溶液, 室温搅拌3小时, 蒸干溶液水分, 制得氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物。

[0057] (2) 将步骤(1)制得的氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物置于马弗炉中, 在温度为600℃高温反应, 反应时间为120s, 石墨膨化, 氯化铈分解为氧化铈, 氯化铁分解为氧化铁, 制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材。

[0058] (3) 将1.0g步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在100mL水中进行超声剥离, 超声频率为20k Hz, 并向水中加入0.5g十二烷基苯磺酸钠, 制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0059] (4) 将50ml步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入30ml固含量为2%的定向碳纳米管水性分散液中, 搅拌均匀, 冷冻干燥, 制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0060] 将本实施例制备的氧化铈/氧化铁复合材料用于光解水制氢实验, 产氢速率为52mmol/g*h, 储氢质量分数为6.7%。

[0061] 实施例6

[0062] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法, 具体包括以下步骤:

[0063] (1) 将10g鳞片石墨与150mL浓度为70%的硫酸溶液在40℃水浴反应10min, 再逐渐加入3.0g高锰酸钾固体, 在温度为40℃时水浴反应90min, 待反应结束, 过滤收集沉淀、洗涤沉淀到PH值为5-7、烘干沉淀, 制得可膨胀石墨; 再将1.0g可膨胀石墨加入50mL浓度为60g/L的氯化铈溶液中, 再加入50mL浓度为30g/L的氯化铁溶液, 室温搅拌3小时, 蒸干溶液水分, 制得氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物。

[0064] (2) 将步骤(1)制得的氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物置于马弗炉中, 在温度为800℃高温反应, 反应时间为60s, 石墨膨化, 氯化铈分解为氧化铈, 氯化铁分解为氧化铁, 制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材。

[0065] (3) 将1.0g步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在100mL水中进行超声剥离, 超声频率为20k Hz, 并向水中加入0.5g十二烷基苯磺酸钠, 制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0066] (4) 将50ml步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入30ml固含量为2%的定向碳纳米管水性分散液中, 搅拌均匀, 冷冻干燥, 制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0067] 将本实施例制备的氧化铈/氧化铁复合材料用于光解水制氢实验, 产氢速率为49mmol/g*h, 储氢质量分数为5.8%。

[0068] 实施例7

[0069] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法, 具体包括以下步骤:

[0070] (1) 将10g鳞片石墨与120mL浓度为80%的硫酸溶液在40℃水浴反应10min, 再逐渐加入10g高锰酸钾固体, 在温度为40℃时水浴反应90min, 待反应结束, 过滤收集沉淀、洗涤

沉淀到PH值为5-7、烘干沉淀,制得可膨胀石墨;再将1.0g可膨胀石墨加入60mL浓度为40g/L的氯化铈溶液中,再加入30mL浓度为60g/L的氯化铁溶液,室温搅拌3小时,蒸干溶液水分,制得氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物。

[0071] (2) 将步骤(1)制得的氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物置于马弗炉中,在温度为700℃高温反应,反应时间为60s,石墨膨化,氯化铈分解为氧化铈,氯化铁分解为氧化铁,制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材。

[0072] (3) 将1.0g步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在100mL水中进行超声剥离,超声频率为20k Hz,并向水中加入1.5g十二烷基苯磺酸钠,制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0073] (4) 将50ml步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入20ml固含量为4%的定向碳纳米管水性分散液中,搅拌均匀,冷冻干燥,制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0074] 将本实施例制备的氧化铈/氧化铁复合材料用于光解水制氢实验,产氢速率为63mmol/g*h,储氢质量分数为7.6%。

[0075] 实施例8

[0076] 一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0077] (1) 将10g鳞片石墨与100mL浓度为90%的硫酸溶液在40℃水浴反应10min,再逐渐加入15g高锰酸钾固体,在温度为40℃时水浴反应90min,待反应结束,过滤收集沉淀、洗涤沉淀到PH值为5-7、烘干沉淀,制得可膨胀石墨;再将1.0g可膨胀石墨加入80mL浓度为60g/L的氯化铈溶液中,再加入70mL浓度为80g/L的氯化铁溶液,室温搅拌3小时,蒸干溶液水分,制得氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物。

[0078] (2) 将步骤(1)制得的氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物置于马弗炉中,在温度为900℃高温反应,反应时间为120s,石墨膨化,氯化铈分解为氧化铈,氯化铁分解为氧化铁,制得氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材。

[0079] (3) 将1.0g步骤(2)制得的氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料在100mL水中进行超声剥离,超声频率为20k Hz,并向水中加入0.2g十二烷基苯磺酸钠,制得氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液;

[0080] (4) 将50ml步骤(3)制得的氧化铈/氧化铁/石墨烯混合液加入30ml固含量为2%的定向碳纳米管水性分散液中,搅拌均匀,冷冻干燥,制得碳基氧化铈氧化铁复合材料。

[0081] 将本实施例制备的氧化铈/氧化铁复合材料用于光解水制氢实验,产氢速率为68mmol/g*h,储氢质量分数为8.2%。

[0082] 对比例1

[0083] 将10g鳞片石墨加入100ml浓度为90%的硫酸溶液中,在40℃水浴中搅拌10min,逐渐加入高锰酸钾固体15g,在40℃水浴中搅拌90min,过滤收集沉淀,洗涤沉淀到PH值为5-7,烘干沉淀,得到可膨胀石墨。

[0084] 取1g可膨胀石墨倒入80mL氯化铈溶液(60g/L)中,再加入70mL氯化铁溶液(80g/L),室温搅拌3小时,蒸干溶液水分,得到氯化铈、氯化铁插层的石墨层间化合物;将其置于900℃的马弗炉中120s,石墨膨化,氯化铈分解为氧化铈,氯化铁分解为氧化铁,生成氧化铁/氧化铈/膨胀石墨复合材料。

[0085] 将氧化铁/氧化铈/膨胀石墨复合材料用于光解水制氢实验,产氢速率为32mmol/

g*h, 储氢质量分数为0.1%。

[0086] 对比例2

[0087] 将50ml固含量为1%的石墨烯水性分散液与30ml固含量为2%的定向碳纳米管水性分散液混合,搅拌均匀,冷冻干燥,得到定向碳纳米管/石墨烯气凝胶材料。

[0088] 将定向碳纳米管/石墨烯气凝胶材料用于光解水制氢实验,产氢速率为0mmol/g*h, 储氢质量分数为3.7%。

[0089] 将本发明实施例2-6制备的碳基氧化铈氧化铁复合材料与对比例1-2制备的复合材料进行对比,产氢、储氢性能数据如下表所示。

测试项目 序号	产氢速率 mmol/g*h	储氢质量分数 wt.%
实施例 2	50	5.6
实施例 3	42	5.3
实施例 4	52	6.7
[0090] 实施例 5	49	5.8
实施例 6	63	7.6
实施例 7	68	8.2
对比例 1	32	0.1
对比例 2	0	3.7

[0091] 本发明对比例1参照实施例6的实验条件制备氧化铈/氧化铁/膨胀石墨复合材料,比例1其产氢速率为32mmol/g*h, 储氢质量分数为0.1%。对比例1与实施例6不同的是未将膨胀石墨剥离为石墨烯,也没有添加定向碳纳米管,其产氢速率及储氢能力都低于本发明制备的碳基氧化铈氧化铁复合材料。通过对比,明确了氧化铈/氧化铁的光催化产氢功能和定向碳纳米管/石墨烯的储氢功能,不同成分各有功能,而且之间有互相促进的协同效应,定向碳纳米管/石墨烯可以提高氧化铈/氧化铁的光催化性能,从而提高制氢效率,氧化铈/氧化铁可以提高定向碳纳米管/石墨烯的储氢性能。

[0092] 以上对本发明所提供的一种兼有产氢储氢功能的复合材料的制备方法进行了详细介绍。本文中应用了具体的个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

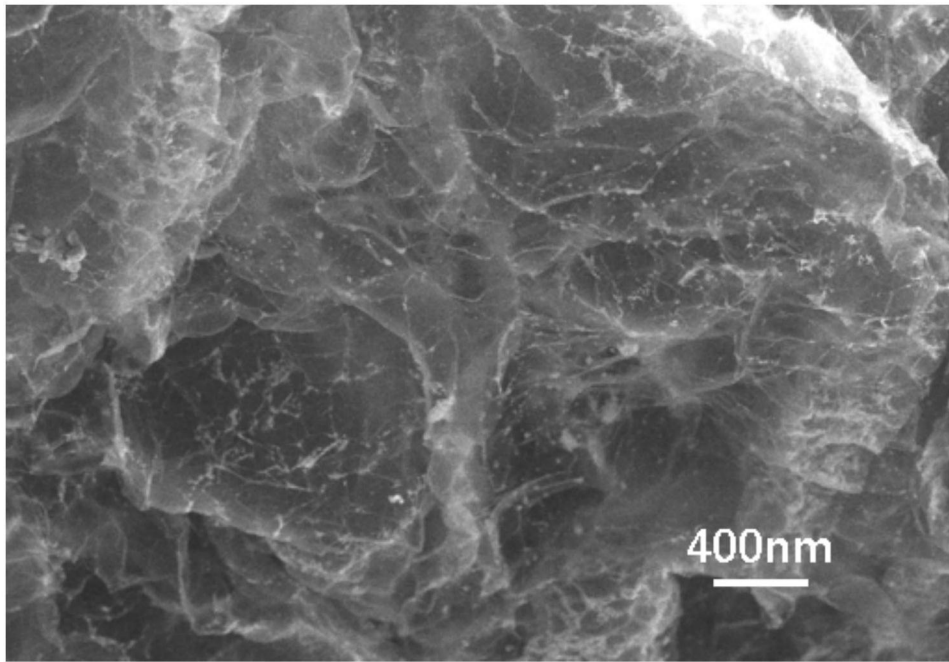


图1

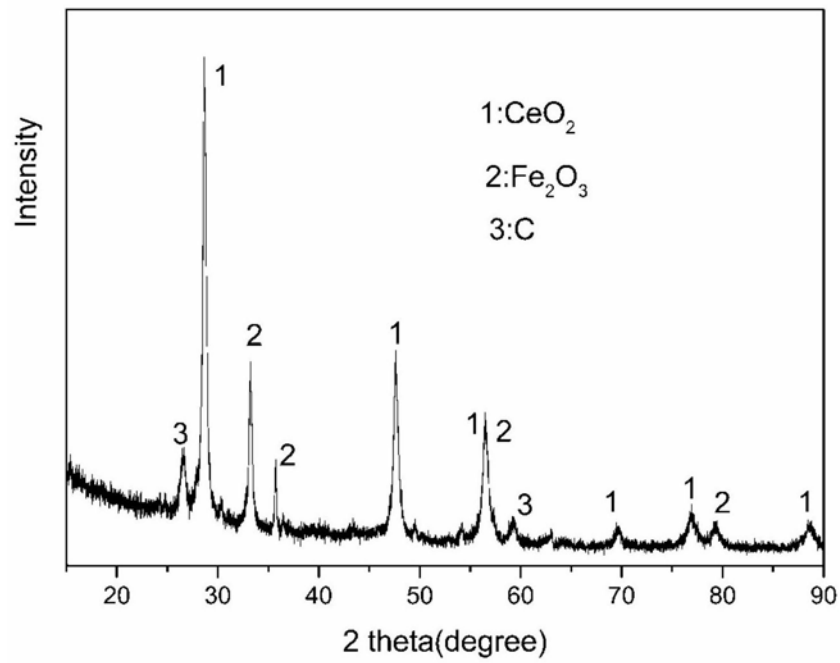


图2