



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113201759 A

(43) 申请公布日 2021.08.03

(21) 申请号 202110363070.3

(22) 申请日 2021.04.02

(71) 申请人 浙江大学衢州研究院

地址 324000 浙江省衢州市九华北大道78号行政楼310室

申请人 浙江大学

(72) 发明人 侯阳 胡祥钊 杨彬 雷乐成

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 何秋霞 胡红娟

(51) Int. Cl.

C25B 3/07 (2021.01)

C25B 3/26 (2021.01)

C25B 11/097 (2021.01)

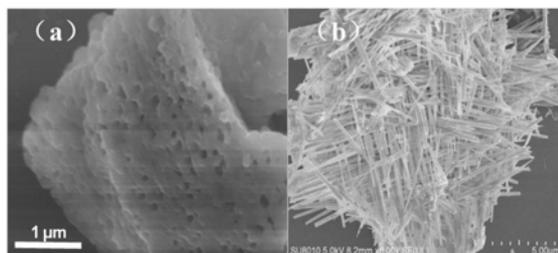
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及能源化工和纳米材料技术领域，公开一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂及其制备方法和应用，所述催化剂中硫化铋和氧化铋以纳米棒形式负载于多孔碳纳米片上，硫化铋和氧化铋纳米棒相互交错；所述多孔碳纳米片表面为多孔状结构，孔道直径为50-100 μm，所述硫化铋或氧化铋的纳米棒长度为3-10 μm，直径为80-120nm；其制备方法包括现将卡拉胶焙烧得到多孔碳纳米片，再与硝酸铋溶液混合进行水热反应，最后将沉淀物水洗、干燥得到复合催化剂，该催化剂以生物质卡拉胶为原料制备，应用于电化学CO₂还原的阴极材料制备HCOOH产物，具有很高的选择性和催化活性。



1. 一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂,其特征在于,所述催化剂中硫化铋和氧化铋以纳米棒形式负载于多孔碳纳米片上,硫化铋和氧化铋纳米棒相互交错;所述多孔纳米片表面为多孔状结构,孔道直径为 $50\sim 100\mu\text{m}$,所述硫化铋或氧化铋的纳米棒长度为 $3\sim 10\mu\text{m}$,直径为 $80\sim 120\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将卡拉胶焙烧后酸洗、水洗、干燥得到硫掺杂的多孔碳纳米片;

(2) 将所述多孔碳纳米片溶解分散在水中,加入硝酸铋溶液混合进行水热反应;

(3) 将步骤(2)得到的溶液过滤得到的沉淀物水洗、干燥得到所述三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂。

3. 根据权利要求2所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述焙烧的温度为 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为 $1\sim 3\text{h}$ 。

4. 根据权利要求2所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述硝酸盐与多孔纳米片的质量比为 $1:5\sim 10:1$ 。

5. 根据权利要求2所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述水热反应的温度为 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $10\sim 14\text{h}$ 。

6. 根据权利要求2所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述焙烧温度为 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$,所述硝酸铋与多孔纳米片的质量比为 $1:1\sim 3$ 。

7. 根据权利要求1所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,所述焙烧温度为 600°C ,所述硝酸铋与多孔纳米片的质量比为 $1:2$ 。

8. 根据权利要求1所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中酸洗采用 $1\sim 3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸,酸洗时间为 $12\sim 24\text{h}$ 。

9. 根据权利要求1所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂作为阴极材料在二氧化碳催化制备甲酸体系中的应用。

一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能源化工和纳米材料技术领域,特别涉及一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,由于化石燃料的大量燃烧,导致大气中CO₂的浓度不断上升,引起了全球变暖和海平面上升等一系列环境问题。电催化还原CO₂技术可以利用风能、太阳能和潮汐能等绿色能源,将CO₂转化为有高附加值的碳基化学品及液体燃料,不但能够减轻温室效应,还能缓解能源危机。在各种CO₂电催化还原产物中,甲酸(HCOOH)具有较高的能量密度和经济效益,同时便于运输和储存,因此是一种理想的CO₂还原产物。

[0003] 近年来,许多研究工作致力于开发具有高选择性的电催化剂,用于将CO₂还原为HCOOH产物。其中,Pb、Hg、In、Sn、Cd、Bi等金属具有较高的析氢过电位,其表面吸附CO的能力非常弱,导致其电催化还原CO₂的主要产物是HCOOH。在上述催化剂中,Bi金属是一种价格较低、绿色无害的金属催化剂,且在自然界中的储量很高,因此得到了研究者的广泛关注,据现有研究报道,金属Bi催化剂对CO₂电催化还原为HCOOH的反应有着较高的选择性,并能在水溶液电解质中保持较好的催化稳定性。但是金属Bi及其化合物的导电性能较差,限制了其在工业上的大规模应用。近年来研究结果表明:通过引入纳米碳材料构建纳米碳基催化剂,可以有效的提高催化剂的导电性能,并且可以提高催化剂对目标产物的选择性。

[0004] 如公开号为CN106964383A的中国专利文献公开了一种具有电催化还原二氧化碳性能的复合材料及其制备方法和应用,该方法先将表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮和水溶性金属钴盐溶于蒸馏水中,得到表面活性剂-金属钴盐混合溶液,再取三维多孔碳支架作为碳基底材料,浸入混合溶液中,然后进行水热反应,得到钴-碳前驱复合材料,最后将前驱复合材料在氢气和氩气的混合气氛下进行热处理,得到具有电催化还原二氧化碳性能的钴-碳复合材料。

[0005] 又如公开号为CN106876730A的中国专利文献公开了一种氮掺杂多孔碳负载的非贵金属电催化剂的制备,该方法以氧化镁为硬模板,以含氮配体作为氮源,以多酸配体作为碳源,通过超声、旋蒸的方法进行混合分散,然后通过高温焙烧进行碳化,再利用酸溶液将模硬板除去,得到多孔碳材料,最后通过旋蒸的方法将非贵金属大环化合物与多孔碳材料进行混合,经热处理、酸洗处理得到负载型的非贵金属电催化剂。

[0006] 生物质是地球上最丰富的可再生能源之一,生物质衍生碳材料与传统化石衍生碳材料相比具有资源丰富、可再生、价格低廉等优势,且对生物质的合理利用有利于环境保护。然而,目前使用生物质作为原材料制备碳载体催化剂的报道较少,因此,尝试通过使用卡拉胶为原料制备碳载体,构建一种多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂用于电催化还原CO₂生产HCOOH具有重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明旨在克服现有技术中铋金属类催化剂导电性差,催化 CO_2 还原制备 HCOOH 的效果不佳,而现有用于提高铋金属导电性的碳载体多为非可再生能源,不利于环境保护等问题,提供一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂,该催化剂以生物质卡拉胶为原料制备,应用于电化学 CO_2 还原的阴极材料制备 HCOOH 产物,具有很高的选择性和催化活性。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0009] 一种三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂,硫化铋和氧化铋以纳米棒形式负载于多孔碳纳米片上,硫化铋和氧化铋纳米棒相互交错;所述多孔纳米片表面为多孔状结构,孔道直径为 $50\sim 100\mu\text{m}$,所述硫化铋或氧化铋的纳米棒长度为 $3\sim 10\mu\text{m}$,直径为 $80\sim 120\text{nm}$ 。

[0010] 本发明还提供所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1) 将卡拉胶焙烧后酸洗、水洗、干燥得到硫掺杂的多孔碳纳米片;

[0012] (2) 将所述多孔碳纳米片溶解分散在水中,加入硝酸铋溶液混合进行水热反应;

[0013] (3) 将步骤(2)得到的溶液过滤得到的沉淀物水洗、干燥得到所述三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂。

[0014] 本发明提供的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂的制备原理为:将生物质卡拉胶在氮气条件下进行焙烧处理,随后用硫酸酸洗去除其中微量的金属离子,得到硫掺杂的多孔碳纳米片。然后,将上述多孔碳纳米片和硝酸铋在水溶液中混合均匀,随后在水热条件下,硝酸铋与多孔碳纳米片中的硫反应生成硫化铋,同时部分硝酸铋与水溶液反应生成氧化铋,最终得到多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋复合催化剂。硫化铋和氧化铋之间具有强界面耦合作用,对 CO_2 还原产 HCOOH 起协同催化作用,多孔碳纳米片可以提高材料的导电性能,同时提供较大的比表面积。

[0015] 所述硝酸铋采用五水硝酸铋,卡拉胶选用生物质卡拉胶产品。

[0016] 所述焙烧的温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$,焙烧时间为 $1\sim 3\text{h}$ 。焙烧温度不仅对多孔碳纳米片的结构起到关键作用,同时也对最终得到的催化剂的催化活性和选择性有很大影响,当焙烧温度过低时,卡拉胶无法完全碳化得到碳纳米片,当焙烧温度过高时,卡拉胶完全碳化,其中的硫元素量降低,最终制备的催化剂电催化性能下降。

[0017] 所述焙烧的升温速率控制在 $2\sim 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,焙烧气氛为惰性气体,如氮气。

[0018] 所述硝酸铋与多孔纳米片的质量比为 $1:5\sim 10:1$ 。两者的比例对催化剂的催化效果影响最大,所用的硝酸铋比例越高,水热得到的催化剂中硫化铋等活性组分质量越高,有利于提高催化剂的选择性。所用的多孔纳米片比例越高,最终得到的催化剂导电性能较好,催化剂活性较高。通过优化两者的比例,最终得到具有高选择性和高活性的催化剂。

[0019] 所述水热反应的温度为 $160\sim 200^\circ\text{C}$,反应时间为 $10\sim 14\text{h}$ 。水热温度过低,原料无法充分反应,生成的硫化铋量减少,催化剂性能降低;水热温度过高会破坏催化剂的结构,使暴露的活性位点数目减少,从而导致催化剂性能下降。优选地,所述水热反应的温度为 $160\sim 180^\circ\text{C}$,该温度下制备的催化剂性能优异。

[0020] 步骤(1)中酸洗采用 $1\sim 3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸,酸洗时间为 $12\sim 24\text{h}$ 。水洗是采用去离子

水对纳米片清洗,去除微量的金属离子以及酸,干燥时可采用50~70℃,在真空烘箱内干燥去除水分。

[0021] 所述多孔纳米片在进行步骤(2)前,可研磨成细粉状,利于分散。步骤(3)中干燥也可采用50~70℃,在真空烘箱内干燥去除水分。

[0022] 优选地,所述焙烧温度为600~700℃,所述硝酸铋与多孔纳米片的质量比为1:1~3。在该焙烧温度下,得到的多孔纳米片结构的碳基底,同时硝酸铋与多孔纳米片在该比例下,水热得到负载在多孔碳纳米片上的纳米棒状的氧化铋和硫化铋,催化剂的催化活性及选择性都较好。

[0023] 最优选地,所述焙烧温度为600℃,所述硝酸铋与多孔纳米片的质量比为1:2。该温度下焙烧且在硝酸铋与多孔纳米片在该质量比下得到的催化剂催化活性和选择性是最佳的,产品导电性能也好,催化二氧化碳制备甲酸在应用电势为-0.9V(相对于可逆氢电极)时,HCOOH法拉第效率达到95%,催化剂的起始电势仅-0.4V(相对于可逆氢电极)。

[0024] 本发明还提供所述的三维多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂作为阴极材料在二氧化碳催化制备甲酸体系中的应用。

[0025] 具体优选地,在电催化CO₂还原制备HCOOH的应用,使用的是三电极体系,以Ag/AgCl电极作为参比电极,以铂丝作为对电极,以负载复合催化剂的碳纸作为工作电极,在0.5M碳酸氢钾溶液中进行电化学测试及应用,发现通过本发明的方法制备的催化剂具有很高的甲酸法拉第效率,在应用电势为-0.9V,最高的法拉第效率达到95%,起始电势低至-0.4V。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0027] (1) 本发明利用卡拉胶制备多孔碳纳米片,再通过简单的水热反应同时获得硫酸铋和氧化铋,使其两者之间形成强烈的协同催化效果,不仅提高催化材料的导电性,还使催化材料的催化活性大大提高。

[0028] (2) 使用来源广泛、价格低廉的生物质卡拉胶作为原料,通过焙烧的方法制备S掺杂的多孔碳纳米片,该催化剂具有较大的比表面积和良好的导电性,且生物质能源具有清洁、低碳的优点,容易实现大规模的工业化应用。

附图说明

[0029] 图1为实施例1制备的多孔碳纳米片(a)以及Bi-CDC1:2条件下制备的复合催化剂(b)的SEM图;

[0030] 图2为实施例1中Bi-CDC1:2条件下制备的复合催化剂XRD图;

[0031] 图3为实施例1中Bi-CDC1:2条件下制备的复合催化剂的XPS图;

[0032] 图4为实施例1不同原料配比条件下制备的复合催化剂在三电极反应池、0.5M碳酸氢钾电解质中的电化学极化曲线图;

[0033] 图5为实施例1不同原料配比条件下制备的复合催化剂在三电极反应池、0.5M碳酸氢钾电解质中的HCOOH法拉第效率图;

[0034] 图6为实施例1中Bi-CDC1:2条件下制备的复合催化剂在-0.9V的恒电压下电流和HCOOH法拉第效率随时间变化曲线图;

[0035] 图7为实施例2中使用不同温度焙烧得到的碳纳米片制备的复合催化剂在三电极

反应池、0.5M碳酸氢钾电解质中的HCOOH法拉第效率图；

[0036] 图8为实施例3中在不同水热温度下制备的复合催化剂在三电极反应池、0.5M碳酸氢钾电解质中的HCOOH法拉第效率图。

具体实施方式

[0037] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。本领域技术人员在理解本发明的技术方案基础上进行修改或等同替换，而未脱离本发明技术方案的精神和范围，均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0038] 以下具体实施方式中所采用的原料购于市场。

[0039] 实施例1

[0040] 步骤(1)：称取500mg粉末状卡拉胶，放入管式炉中煅烧，采用氮气作为保护气，煅烧温度为600℃，升温速率为5℃·min⁻¹，保温时间为2h；

[0041] 量取40mL超纯水和5mL质量分数为98%的浓硫酸，将浓硫酸倒入超纯水中进行稀释，得到浓度为2mol·L⁻¹的稀硫酸；将焙烧后的卡拉胶放入研钵中研磨至均匀，放入上述稀硫酸溶液中进行酸洗处理，磁力搅拌24h，将酸洗后的混合溶液进行抽滤，用超纯水进行洗涤，水洗后的沉淀物放入真空干燥箱中，保持温度为60℃，干燥后得到S掺杂的多孔碳纳米片；

[0042] 步骤(2)：称取40mg步骤(1)的多孔碳纳米片分散在20mL超纯水中，磁力搅拌30min形成溶液一，按照不同的多孔碳纳米片和五水硝酸铋的质量比，称取五水硝酸铋溶解在10mL超纯水中，磁力搅拌30min至完全溶解，形成溶液二；

[0043] 将溶液二加入到溶液一中，磁力搅拌30min至混合均匀，然后将混合溶液转移到50mL的水热釜内衬中，将内衬放入不锈钢外套中并拧紧，再放入烘箱中进行水热反应，水热条件为：180℃和12h；

[0044] 步骤(3)：待水热釜完全冷却后将其打开，水热后的混合溶液进行抽滤，用超纯水进行洗涤，水洗后的材料放入真空干燥箱中，保持温度为60℃，干燥后得到多孔碳支撑的硫化铋/氧化铋的复合催化剂。

[0045] 五水硝酸铋与多孔碳纳米片质量比分别为10:1,4:1,2:1,1:1,1:2,1:4,1:5,(如10:1的记为Bi-CDC 10:1)。

[0046] 将步骤(1)制备的多孔碳纳米片和Bi-CDC1:2条件下制备的复合催化剂进行SEM扫描，观察其表面形貌，结果如图1所示。可以看到多孔碳纳米片(a)成片状结构，表面呈现多孔状，其孔道直径为50-100μm；复合催化剂时在碳纳米片的表面交叉负载有纳米棒状的硫化铋和氧化铋，经测试纳米棒的直径80-120nm，长度为3-10μm。

[0047] 将Bi-CDC1:2条件下制备的复合催化剂进行XRD和XPS测试，结果分别如图2和图3，XRD结果证明制备的复合催化剂同时含有硫化铋和氧化铋两种成分，XPS结果证明制备的复合催化剂中含有Bi,S,O,C元素。

[0048] 应用例1

[0049] 将实施例1制备的复合催化剂作为阴极材料应用于电催化CO₂还原制备HCOOH,进行相关测试：

[0050] 步骤一:用分析天平称取10mg实施例1所制得的催化剂,同时取900 μ L无水乙醇、100 μ L 0.5wt.%Nafion溶液,将三者混合后放入样品瓶中进行超声2h,磁力搅拌24h;

[0051] 步骤二:裁剪出1 \times 3cm²的碳纸,选取100 μ L步骤一所制得的催化剂溶液逐滴加入到1 \times 1cm²区域的碳纸上,室温下干燥,作为工作电极;

[0052] 步骤三:采用Ag/AgCl作为参比电极,铂丝作为对电极,与工作电极共同组成三电极体系放入密封型H型电解池中,使用0.5M碳酸氢钾作为电解质溶液,分别在不同电势下进行测试,通过气相色谱仪分析CO和H₂的产量,通过核磁共振氢谱仪分析HCOOH的产量。

[0053] 不同原料配比条件下制备的复合催化剂在不同电压下的电流密度如图4所示,不同催化剂在不同电压下的HCOOH法拉第效率如图5所示。从图4、5可见在五水硝酸铋与多孔碳纳米片质量比为1:2条件下制备的催化剂电流密度最高,在-1.2V电压下电流密度约为18mA cm⁻²,且HCOOH法拉第效率也优于其他催化剂,最高法拉第效率约为95%。Bi-CDC 2:1催化剂由于所用的多空碳纳米片比例较小,因此催化剂的电流密度较小。Bi-CDC 1:4催化剂由于所用的五水硝酸铋比例较小,催化剂中活性组分较少,因此催化剂的电流密度较小,且催化剂生成HCOOH的法拉第效率也较低。

[0054] 将实施例1中五水硝酸铋与多孔碳纳米片质量比为1:2下制备的催化剂在-0.9V恒定电压下测试电流和HCOOH法拉第效率随时间变化曲线图,结果如图6所示。在10h的测试过程中,催化剂的电流密度和HCOOH法拉第效率没有明显变化,材料稳定性较好。

[0055] 实施例2

[0056] 按照实施例1的制备过程,步骤(2)中取五水硝酸铋与多孔碳纳米片质量比为1:2,将步骤(1)中卡拉胶的焙烧温度替换为500 $^{\circ}$ C,700 $^{\circ}$ C,得到复合催化剂Bi-CDC 500 1:2和Bi-CDC 500 1:2。

[0057] 按照应用例1的制备过程,将实施例2制得的复合催化剂作为阴极材料,两种催化剂在不同电压下的HCOOH法拉第效率如图7所示。Bi-CDC 500 1:2电催化CO₂还原为HCOOH的最高法拉第效率约为90%,Bi-CDC 700 1:2电催化CO₂还原为HCOOH的最高法拉第效率约为89%,与Bi-CDC 600 1:2催化剂相比性能有所降低,说明焙烧温度选择600 $^{\circ}$ C制得的催化剂性能最好。

[0058] 实施例3

[0059] 按照实施例1的制备过程,步骤(2)中取五水硝酸铋与多孔碳纳米片质量比为1:2,将步骤(2)中水热反应温度替换为160 $^{\circ}$ C和200 $^{\circ}$ C,得到复合催化剂Bi-CDC 1:2 160和Bi-CDC 1:2 200。

[0060] 按照应用例1的制备过程,将实施例2制得的复合催化剂作为阴极材料,两种催化剂在不同电压下的HCOOH法拉第效率如图8所示。Bi-CDC 1:2 160电催化CO₂还原为HCOOH的最高法拉第效率约为85%,Bi-CDC 1:2 200电催化CO₂还原为HCOOH的最高法拉第效率约为45%。与Bi-CDC 600 1:2催化剂相比性能有所降低,其中200 $^{\circ}$ C下的催化剂性能下降明显,说明水热温度选择160-180 $^{\circ}$ C制得的催化剂性能相对较好,水热温度太高制备的催化剂性能有所下降。

[0061] 对比例1

[0062] 按照实施例1的制备过程,不进行步骤(1),直接将五水硝酸铋进行水热反应,得到无碳纳米片的催化剂Bi-HT。

[0063] 按照应用例1的制备过程,将实施例2制得的复合催化剂作为阴极材料,得到Bi-CDC 700 1:2电催化CO₂还原为HCOOH的最高法拉第效率约为78%,在-1.2V电压下电流密度约为9mA cm⁻²。水热过程中不添加纳米片制得的催化剂导电性能和催化选择性都较差。

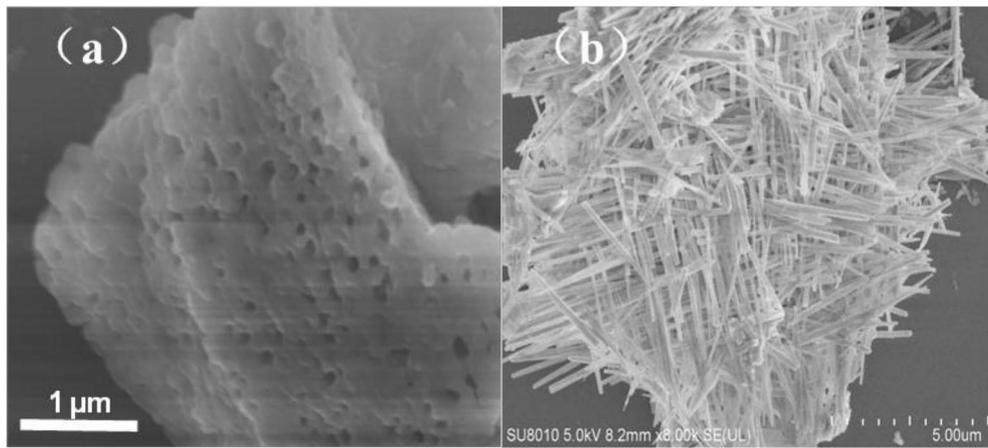


图1

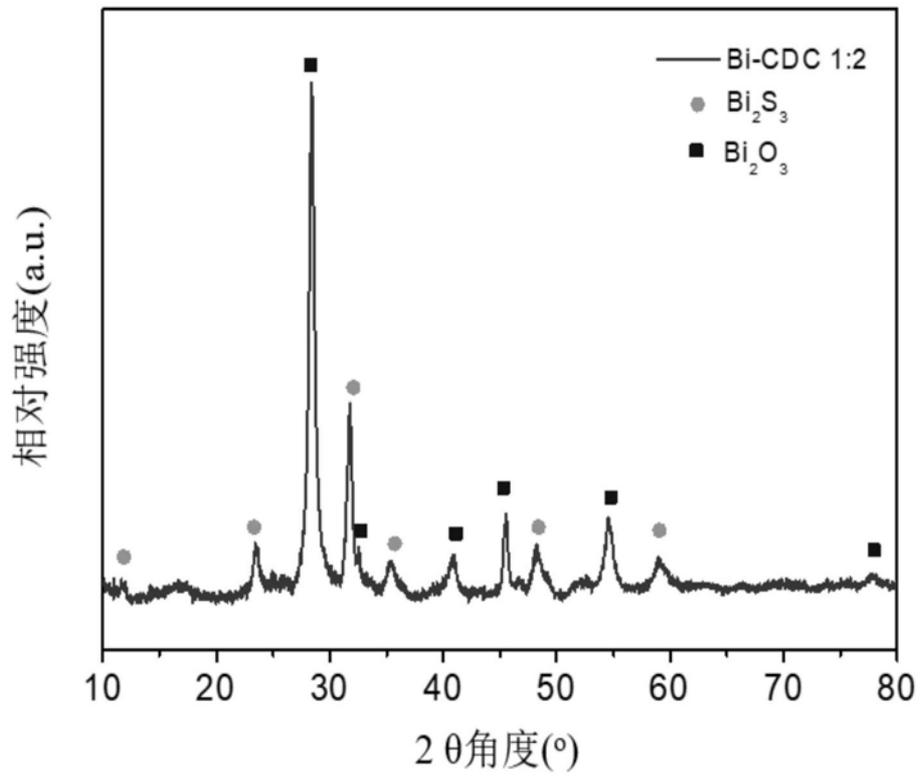


图2

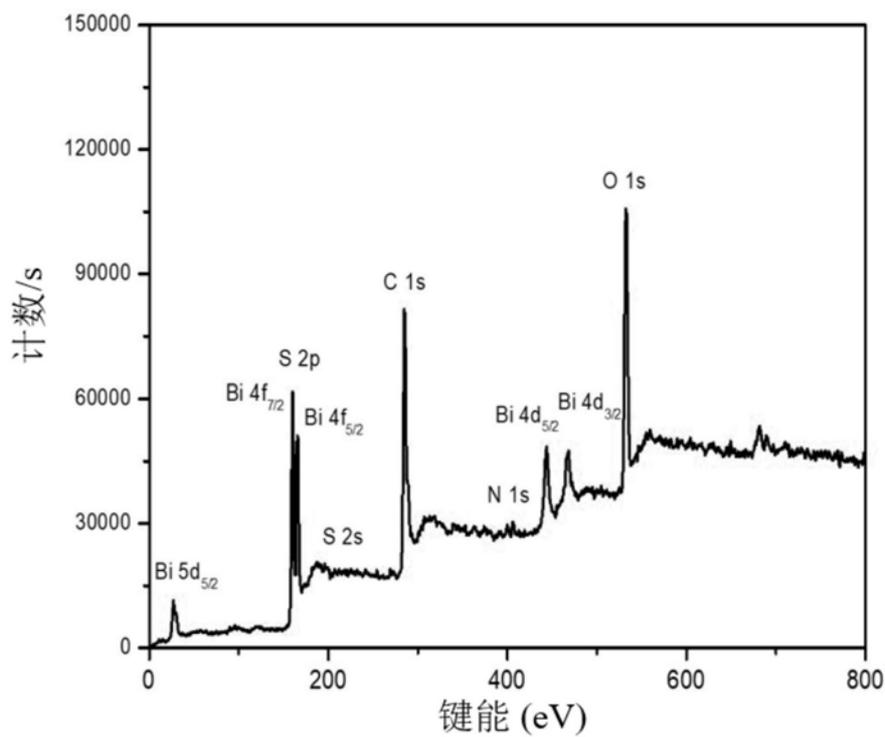


图3

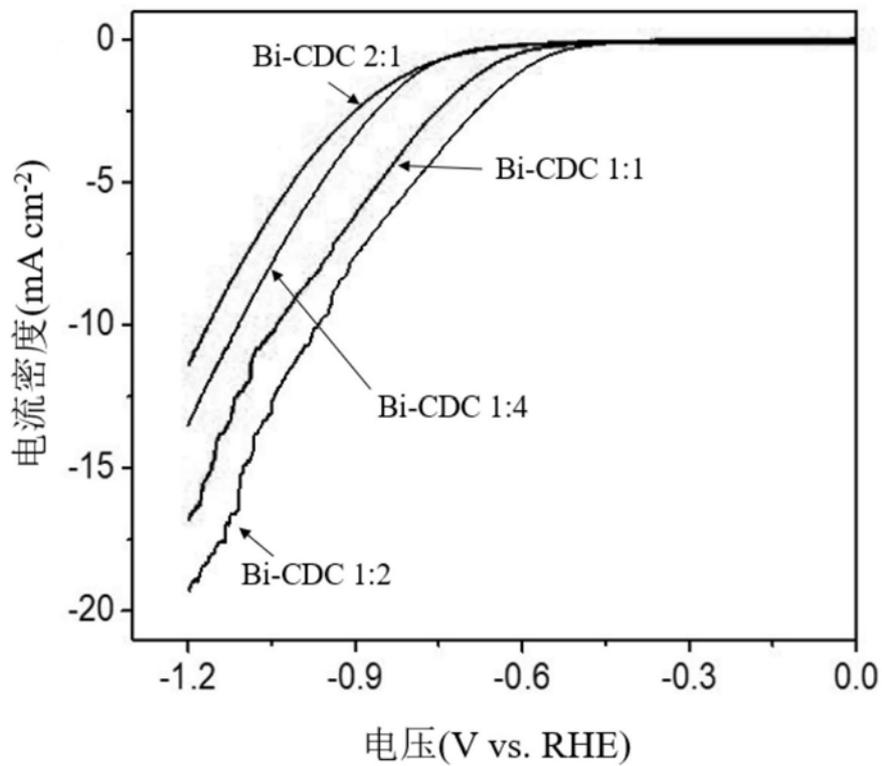


图4

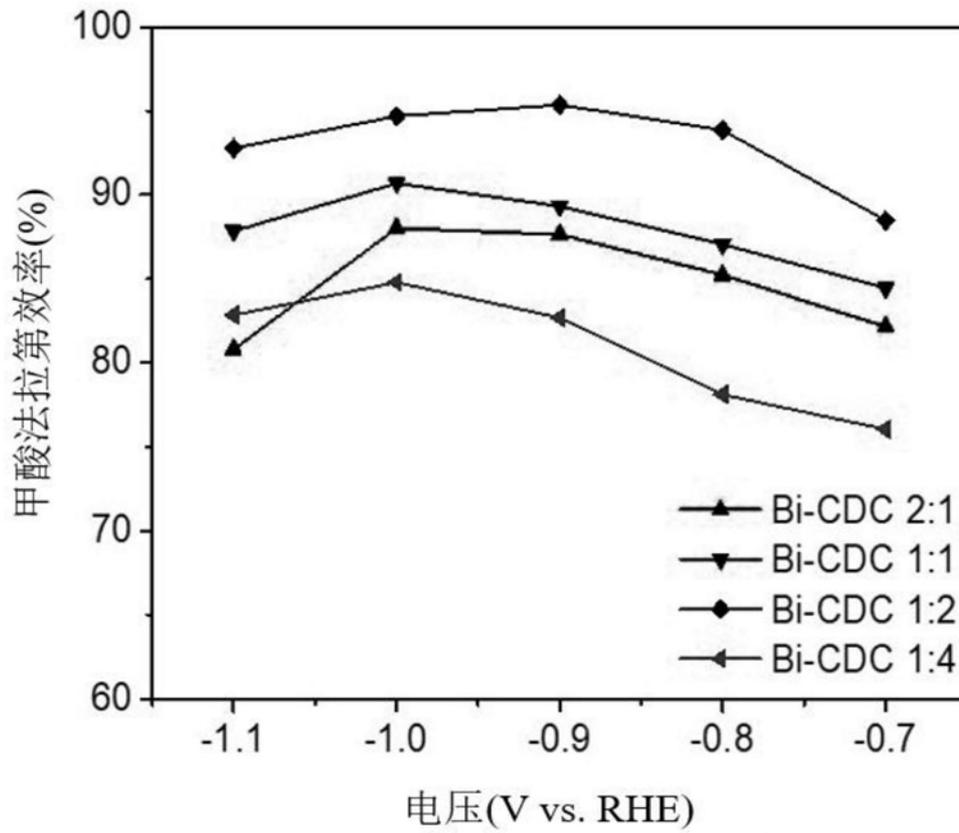


图5

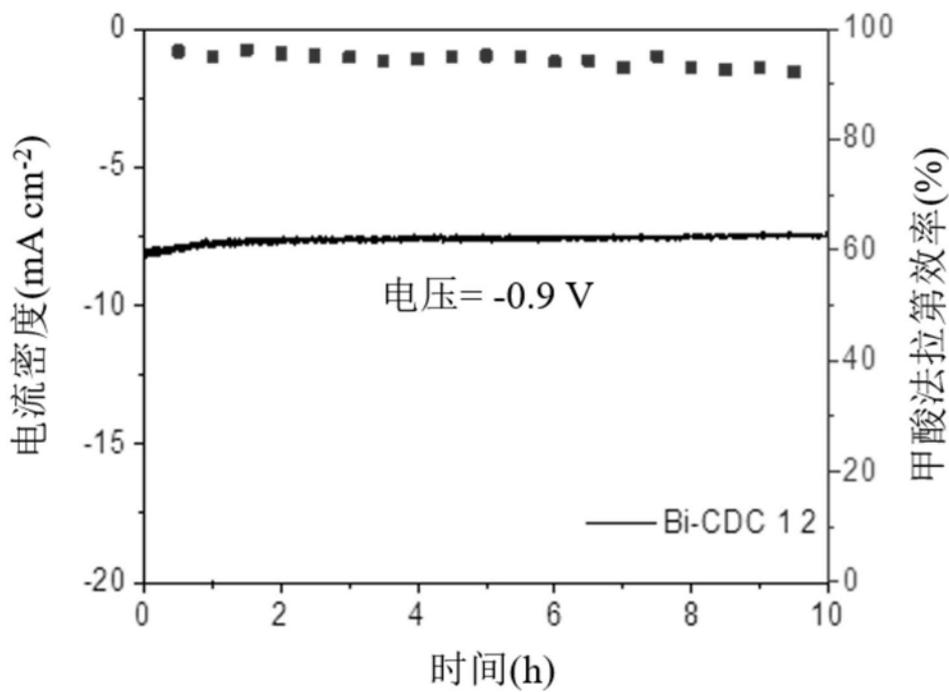


图6

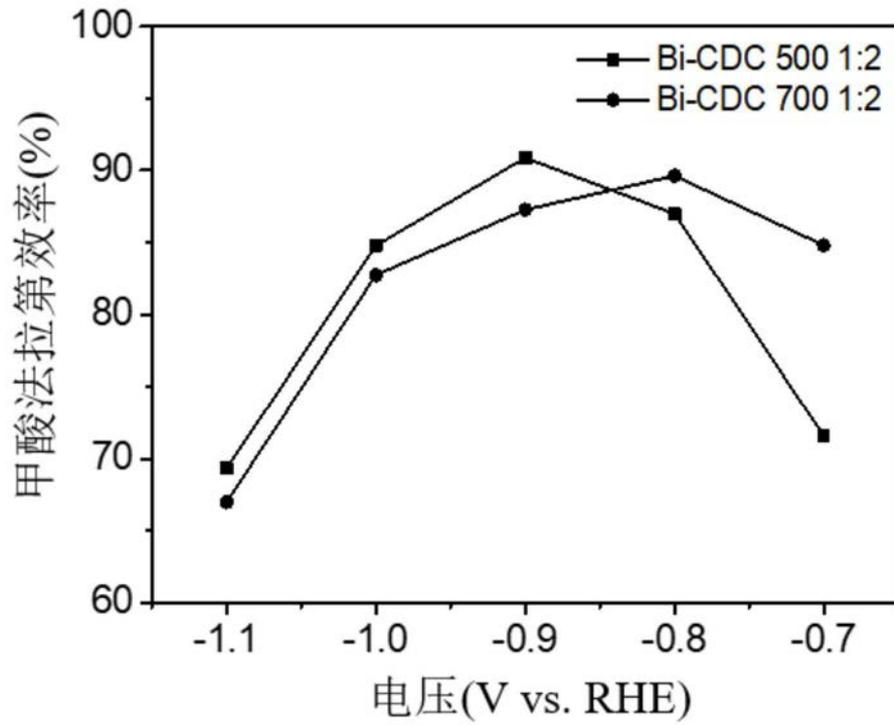


图7

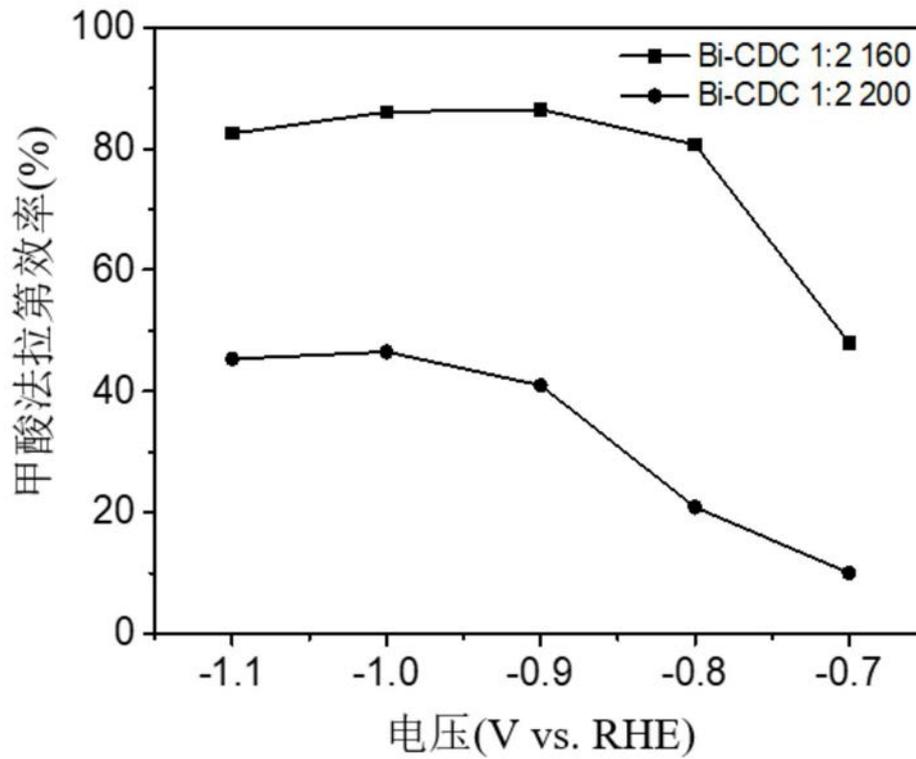


图8