



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112808288 A

(43) 申请公布日 2021.05.18

(21) 申请号 201911127891.6

(22) 申请日 2019.11.18

(71) 申请人 郑州大学

地址 450000 河南省郑州市高新技术开发
区科学大道100号

(72) 发明人 翟贇璞 张蒙 刘永刚

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种氮磷或氮磷硫共掺杂碳负载金属单原子的催化剂及其微波辅助制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化剂及其微波辅助制备方法,制备过程包括以下步骤:1)氮磷或氮磷硫掺杂碳材料载体的制备:将植酸、含氮或含硫有机分子以一定比例混合,并将其置于微波炉中微波加热,获得的黑色产物为氮磷或氮磷硫掺杂的碳载体;2)金属单原子的负载:将一定量金属前驱体与上述步骤1)中的载体、还原剂混合,搅拌,洗涤,干燥得到所述含金属单原子的催化材料。该制备方法具有简便、快捷,制备成本低等优势。制得的金属单原子负载型催化剂在对硝基苯酚的加氢还原反应中具有超高的催化活性和优异的稳定性。

1. 一种氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化剂,其特征在于,所述催化剂的结构包括载体和负载于所述载体上的活性组分金属;所述的载体为氮磷或氮磷硫共掺杂的碳材料,所述的金属包括钨,钒,铈,铟,铂,铁,钴,镍中的任一种。

2. 根据权利要求1所述的氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化剂,其特征在于,按质量百分比计,所述催化剂中,金属的负载量为0.1wt%-5wt%。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化剂的微波辅助制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

1) 将植酸和含氮、含硫有机分子如硫脲,尿素,三聚氰胺,双氰胺,三聚氰酸,苯胺,吡咯之任一种或二种以上之混合物以一定质量比混合,并将其置于微波炉中微波加热,获得的黑色产物为氮磷或氮硫磷掺杂的碳载体;

2) 将一定量金属前驱体溶液与上述步骤1)中的载体、还原剂混合,搅拌,洗涤,干燥得到所述氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中的一定质量比为15:1-1:2。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中的微波加热功率为600W-1500W,微波加热时间为40s-300s。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中混合包括如下步骤:将载体完全分散于溶剂中,然后加入金属前驱体溶液,随后迅速加入还原剂,搅拌洗涤干燥得到氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化材料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述的溶剂为去离子水;所述的干燥温度为60-80℃;所述的搅拌时间大于8小时。

8. 根据权利要求3和6所述的制备方法,其特征在于,所述还原剂选自抗坏血酸、柠檬酸钠、硼氢化钠、水合肼中的一种。

9. 根据权利要求3和6所述的制备方法,其特征在于,所述金属前驱体选自四氯X酸钾、四氯X酸钠、硝酸X、氯化X(X指钨,钒,铈,铟,铂,铁,钴,镍任一种)中的一种。

一种氮磷或氮磷硫共掺杂碳负载金属单原子的催化剂及其微波辅助制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料制备领域,更具体地,涉及一种氮磷或氮磷硫共掺杂碳负载金属单原子的催化剂及其微波辅助制备方法。

背景技术

[0002] 单原子催化剂可以最大限度地提高金属的利用率,从而降低催化剂成本,同时单原子催化剂兼具均相催化剂的均匀单一活性中心和多相催化剂的结构稳定、易分离的特点。自从2011年,张涛课题组成功制备出单原子Pt催化剂,并首次提出“单原子催化”的概念之后,引起了单原子催化研究的热潮,越来越多的单原子催化剂被报道出来。目前,单原子催化剂的制备方法主要有质量分离软着陆法、金属浸出法、湿法化学法、原子层沉积法、有机金属配合物转化法等(ACS Catalysis 2016.7(1):p.34-59)。但是这些方法普遍存在着合成过程繁琐复杂、合成条件苛刻、成本较高等问题,阻止了其商业化的进程。

[0003] 当前已有文献报道了在负载型催化剂中金属和载体之间存在着相互作用,这种相互作用既影响着金属的稳定性,又通过电荷转移影响了催化剂的催化性能。单原子催化剂由于其具有极小的尺寸,非常高的表面能,故容易发生团聚,如果载体上能够提供整合单原子的锚定点,无疑对单原子的分散和稳定将具有很大的帮助。近期研究表明,在碳材料中掺杂氮、磷以及硫等杂原子,这些杂原子将代替碳原子进入碳材料的骨架中,使碳原子网络出现结构缺陷,从而增加活性位点和整合点。然而现有的杂原子掺杂的碳材料大多是在惰性气体保护下通过固相烧结法制备而成,一般耗时较长,条件要求较高且操作过程相对复杂。

[0004] 因此,开发一种简单又快速的氮磷或氮磷硫共掺杂碳负载金属单原子催化剂的制备方法将具有极为重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种氮磷或氮磷硫共掺杂碳负载金属单原子的催化剂及其微波辅助制备方法,该方法操作简单、快捷,且能批量生产,具有良好的应用前景。

[0006] 本发明采用下述技术方案:

[0007] 一种氮磷或氮磷硫共掺杂碳负载金属单原子的催化剂,所述催化剂的结构包括载体和负载于所述载体上的活性组分X(钯,钌,铑,铱,铂,铁,钴,镍中的任一种);所述载体为氮磷或氮磷硫共掺杂的碳材料,所述X(钯,钌,铑,铱,铂,铁,钴,镍中的任一种)在载体上可以呈原子级分散状态。

[0008] 进一步的,所述氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化剂,金属单原子的负载量为0.1wt%-5wt%。

[0009] 本发明实施例还提供了一种所述的氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化剂的制备方法,包括:

[0010] (1) 将植酸和氮源,硫源(硫脲,尿素,三聚氰胺,双氰胺,三聚氰酸,苯胺,吡咯任选其一或其二)以一定质量比混合,将其置于微波炉中加热,获得的黑色产物为载体;

[0011] (2) 将一定量金属前驱体与以上载体、还原剂混合,搅拌,洗涤,干燥得到所述金属负载型催化材料。

[0012] 进一步的,所述步骤(1)中一定质量比例指15:1-1:2之间任一比例。

[0013] 进一步的,所述步骤(1)中微波加热功率为600W-1500W,微波加热时间为40s-300s。

[0014] 进一步的,所述步骤(2)中的混合指将载体完全分散于溶剂中,然后加入金属前驱体溶液,随后迅速加入还原剂,搅拌洗涤干燥得到氮磷或氮磷硫掺杂碳材料负载金属单原子的催化材料。

[0015] 进一步的,所述溶剂为去离子水;进一步的,所述干燥温度在60-80℃;进一步的,搅拌时间大于8小时。

[0016] 进一步的,所述还原剂选自抗坏血酸、柠檬酸钠、硼氢化钠和水合肼等中的一种。

[0017] 进一步的,所述金属前驱体选自四氯X酸钾、四氯X酸钠、硝酸X、氯化X(X指钡,钊,铯,铷,铂,铁,钴,镍任一种)中的一种。

[0018] 在不违背本领域常识的基础上,上述各条件,可任意组合,即可得本发明各较佳实例。

[0019] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0020] 本发明的积极进步效果如下:

[0021] 1) 该法采用微波碳化技术,在40s-300s内即可将有机前驱体完全碳化,得到杂原子掺杂的碳材料,具有合成时间短,操作简便快捷,能耗低等优势;2) 通过改变植酸与含氮有机分子或含氮硫有机分子的质量比,调控微波加热功率和时长,即可有效控制氮磷或氮磷硫的掺入量,从而调节碳材料中C、N、S、P的元素比例;3) 掺杂的氮磷或氮磷硫可以与金属原子形成强的配位键,作为碳载体上的螯合点防止金属原子的团聚,有效提高了催化剂的稳定性;4) 制备该催化剂所用的原料均廉价易得,降低了合成成本;5) 同等条件下,通过该方法获得的单原子催化剂1min内就能使对硝基苯酚的转化率达到99.8%,是商业Pd/C(Pd含量为5wt%)催化剂存在时转化率的18倍,并且八次循环试验后对硝基苯酚的转化率依然高达98%。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备所得单原子催化材料的XRD图;

[0023] 图2为本发明实施例1制备所得单原子催化材料扫描电镜图;

[0024] 图3为本发明实施例1制备所得单原子催化材料的球差校正透射电镜图;

[0025] 图4为本发明实施例1制备所得单原子催化材料的透射电镜EDX图;

[0026] 图5为本发明实施例1,对比例1及对比例2制备所得催化剂催化还原对硝基苯酚的转化率随时间变化图;

[0027] 图6为在本发明实施例1制备所得单原子催化材料存在的情况下,对硝基苯酚的转化率随循环次数的变化图。

[0028] 图7为本发明对比例2制备所得单原子催化材料的球差校正透射电镜图

具体实施方式

[0029] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例、对比例和附图对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,因此并不将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0030] 实施例1

[0031] 称取1.25g硫脲并加水3mL,再加入2.78mL植酸溶液(植酸与硫脲质量比为2:1),超声30分钟后将其放入微波炉以1000W的功率微波加热120s,经洗涤干燥后得到的黑色粉末即为氮磷硫共掺杂的碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Pd负载量为0.5% (质量分数) 加入 Na_2PdCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入抗坏血酸,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到氮磷硫共掺杂碳负载的单原子钯催化剂。

[0032] 上述制备的钯单原子催化剂的XRD图谱如图1所示,在15-35°范围观察到一个较宽的衍射峰,说明该材料为无定型状态,图中并未观察到钯的特征峰,可能是由于其含量低或尺寸小。扫描电镜图(图2)显示,该材料为块状,表面存在大量褶皱。球差校正透射电镜图(图3)显示,钯原子在氮磷硫共掺杂的碳载体上呈单原子分布。从透射电镜的能谱图(图4)看出,在该催化剂中C、N、S、P、Pd元素均匀分布。载体中C、N、P、S、H、O元素的质量含量如表1所示。

[0033] 为了验证该催化剂的性能,采用对硝基苯酚(4-NP)的加氢还原反应进行测试:将0.1g NaBH_4 溶解于100ml含有2ml 20mM 4-NP的水溶液中,然后取2mg催化剂加入到反应体系。每间隔30s取一次样,通过UV-vis检测溶液中4-NP的浓度,并计算其转化率。如图5所示,1min时对硝基苯酚的催化转化率为99.8%。

[0034] 待催化反应结束,溶液颜色退去后,重复上述催化实验,原位加入与上步质量和浓度相同的对硝基苯酚及硼氢化钠,催化反应继续进行,反应1min时检测溶液中4-NP的浓度,并计算其转化率,如图6所示,待8次催化反应后对硝基苯酚的转化率仍保持在98%。

[0035] 实施例2

[0036] 在烧杯中称取1.25g三聚氰胺并加水3mL,再加入2.78mL植酸溶液(植酸与三聚氰胺质量比为2:1),超声30分钟后将烧杯放入微波炉以1000W功率微波加热120s,经洗涤干燥后得到氮磷共掺杂的碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Pt负载量为0.25% (质量分数) 加入 Na_2PtCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入硼氢化钠,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到氮磷共掺杂碳负载的单原子铂催化剂。

[0037] 将该催化剂用于对硝基苯酚的加氢还原反应中,反应条件与实施例1相同,反应1min后,对硝基苯酚的转化率为98%。

[0038] 实施例3

[0039] 在烧杯中称取1.25g硫脲并加水3mL,再加入2.78mL植酸溶液(植酸与硫脲质量比为2:1),超声30分钟后将烧杯放入微波炉以1000W功率微波加热90s,经洗涤干燥后得到氮磷硫共掺杂的碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Pd负载量为5% (质量分数) 加入 K_2PdCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入柠檬酸钠,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到氮磷硫共掺杂碳负载的单原子钯催化剂。

[0040] 将该催化剂用于对硝基苯酚的加氢还原反应中,反应条件与实施例1相同,反应1min后,对硝基苯酚的转化率为97%。

[0041] 实施例4

[0042] 在烧杯中称取1.25g双氰胺并加水3mL,再加入2.78mL植酸溶液(植酸与双氰胺质量比为2:1),超声30分钟后将烧杯放入微波炉以1000W功率微波加热60s,经洗涤干燥后得到氮磷共掺杂的碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Pt负载量为0.5%(质量分数)加入 K_2PtCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入抗坏血酸,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到氮磷共掺杂碳负载的单原子铂催化剂。

[0043] 将该催化剂用于对硝基苯酚的加氢还原反应中,反应条件与实施例1相同,反应1min后,对硝基苯酚的转化率为98%。

[0044] 实施例5

[0045] 称取1.25g硫脲并加水3mL,量取2.78mL植酸溶液(植酸与硫脲质量比为2:1),放入超声池超声30分钟后将其放入微波炉以800W微波加热120s,经洗涤干燥后得到氮磷硫共掺杂的碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Ru负载量为0.5%(质量分数)加入 Na_2RuCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入抗坏血酸,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到氮磷硫共掺杂碳负载的单原子钌催化剂。

[0046] 将该催化剂用于对硝基苯酚的加氢还原反应中,反应条件与实施例1相同,反应1min后,对硝基苯酚的转化率为99%。

[0047] 实施例6

[0048] 称取1.25g硫脲并加水3mL,再加入1.39mL植酸溶液(植酸与硫脲质量比为1:1),放入超声池超声30分钟后将烧杯放入微波炉以1000W微波加热120s,经洗涤干燥后得到氮磷硫共掺杂碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Pd负载量为0.5%(质量分数)加入 Na_2PdCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入抗坏血酸,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到氮磷硫共掺杂碳负载的钯单原子催化剂。

[0049] 将该催化剂用于对硝基苯酚的加氢还原反应中,反应条件与实施例1相同,反应1min后,对硝基苯酚转化率为93%。

[0050] 对比例1

[0051] 与实施例1中的催化反应条件相同,使用市售的商业Pd/C (Pd含量为5wt%) 做催化剂催化还原对硝基苯酚,反应1min时,对硝基苯酚转化率仅为6% (图5)。

[0052] 对比例2

[0053] 取3mL植酸溶液,放入超声池超声30分钟后将其放入微波炉以1000W功率微波加热120s,经洗涤干燥后得到磷掺杂的碳载体;取0.5g上一步得到的载体,将其用水分散开后按Pd负载量为0.5%(质量分数)加入 Na_2PdCl_4 (10mM) 溶液,然后迅速加入抗坏血酸,室温搅拌24h,水洗干燥后,即可得到磷掺杂碳负载单原子钯催化剂。

[0054] 将该催化剂用于对硝基苯酚的加氢还原反应中,反应条件与实施例1相同,反应1min时,对硝基苯酚的转化率为19% (图5)。

[0055] 球差校正透射电镜图显示(图7),在该样品中Pd同样以单原子的形式存在,但分布不均匀且有部分团聚。

[0056] 对上述实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5和实施例6微波制备所得的载体进行元素分析,各含量见表1。

表1 实施例1实施例2、实施例3、实施例4、实施例5和实施例6的元素质量占比

样品	C (%)	N (%)	P (%)	S (%)	H (%)	O (%)
实施例 1	86.0	1.79	5.86	0.25	2.71	3.39
实施例 2	83.5	4.00	4.74	/	2.65	5.11
实施例 3	84.0	1.50	5.00	0.17	3.70	5.63
实施例 4	80.9	4.70	3.82	/	3.00	7.58
实施例 5	82.4	2.44	4.97	0.22	2.81	7.16
实施例 6	85.2	3.82	2.97	0.28	2.41	5.32

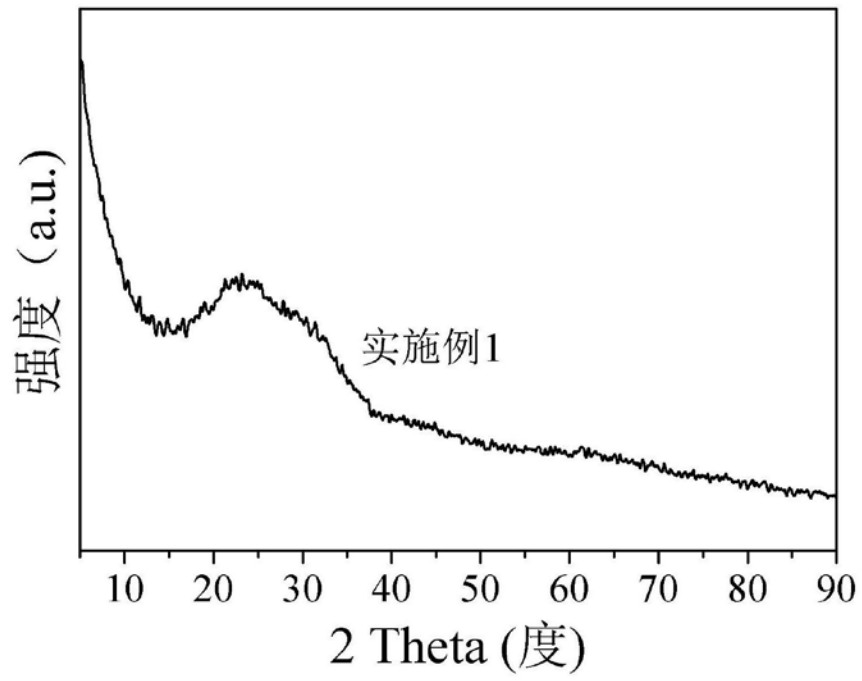


图1

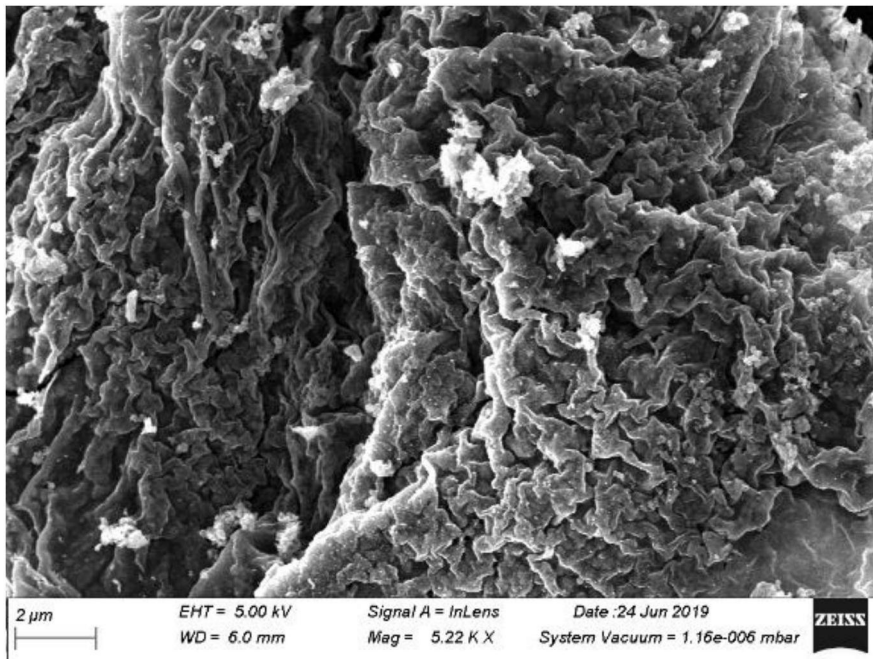


图2

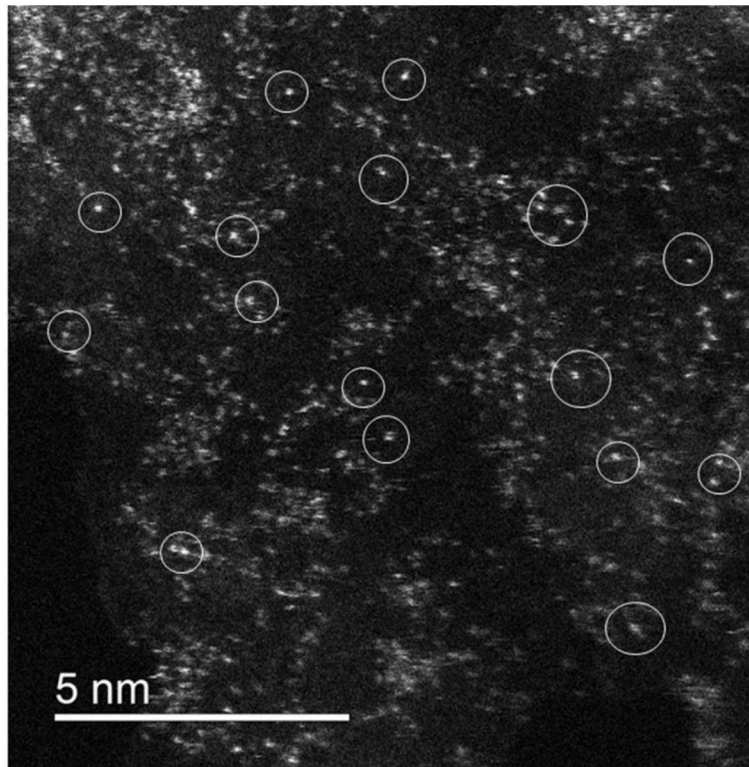


图3

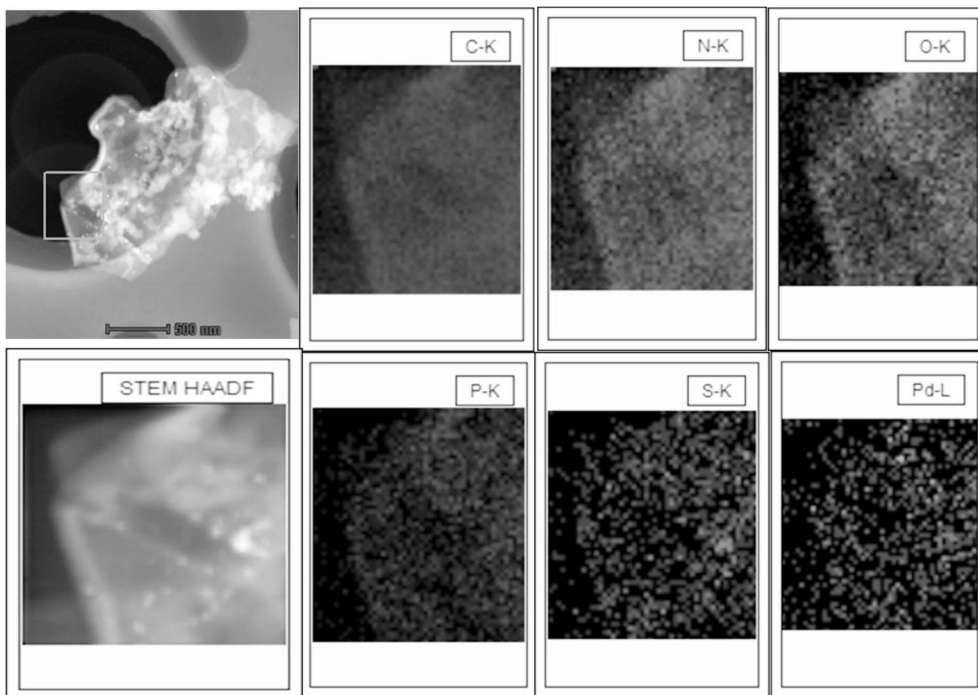


图4

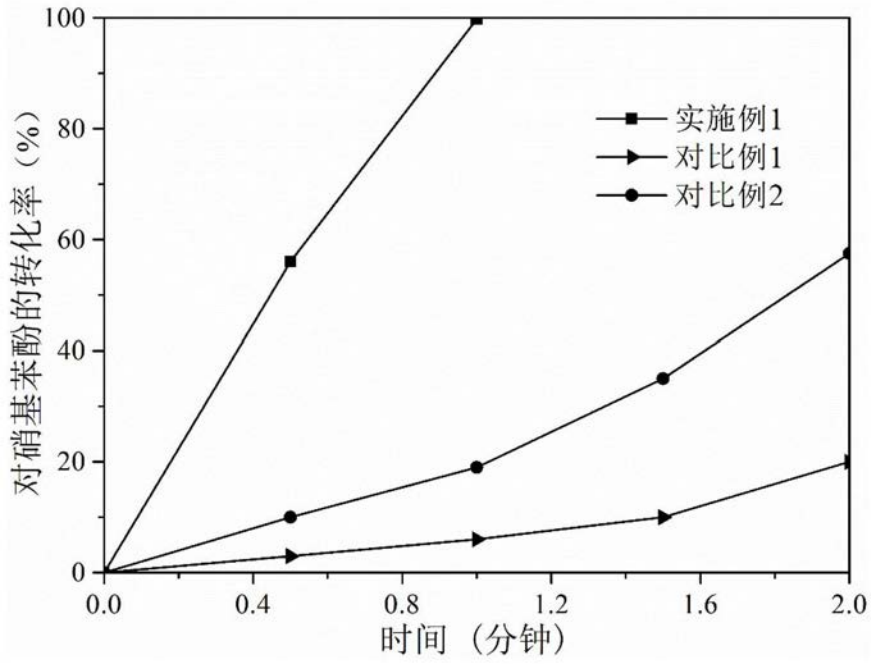


图5

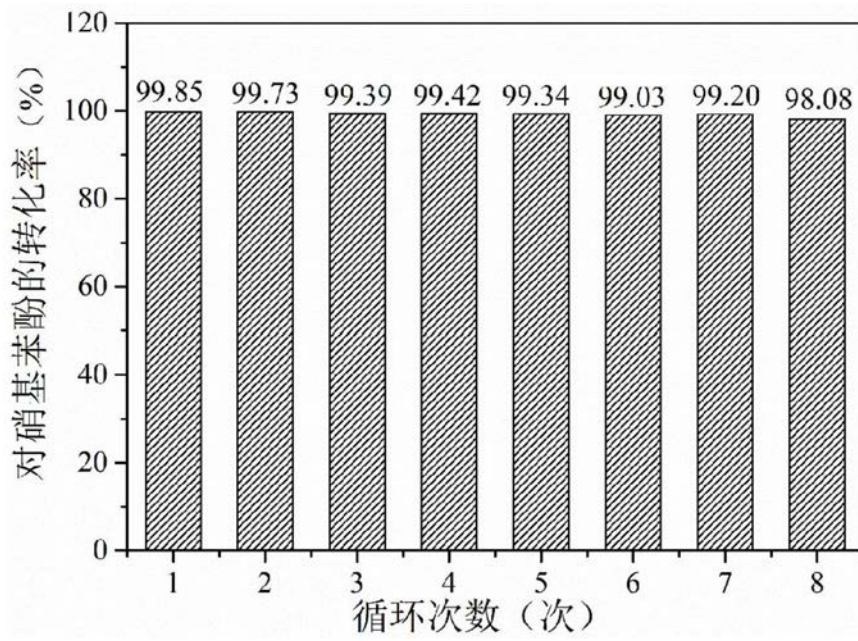


图6

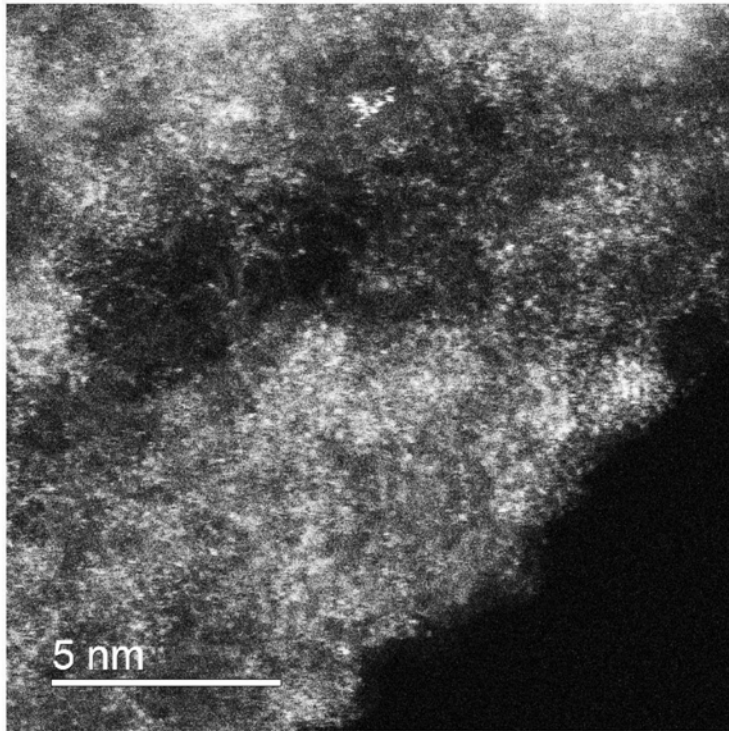


图7