



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111659430 B

(45) 授权公告日 2023.04.07

(21) 申请号 202010375568.7

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.07

B01J 37/16 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/28 (2006.01)

申请公布号 CN 111659430 A

B01J 37/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.09.15

C25B 1/04 (2021.01)

(73) 专利权人 黑龙江大学

C25B 11/065 (2021.01)

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路74号

C25B 11/067 (2021.01)

C25B 11/081 (2021.01)

审查员 袁琳

(72) 发明人 闫海静 付宏刚 杨淦曾 田春贵

(74) 专利代理机构 杭州润涑知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 33358

专利代理师 李磊

(51) Int. Cl.

B01J 27/19 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

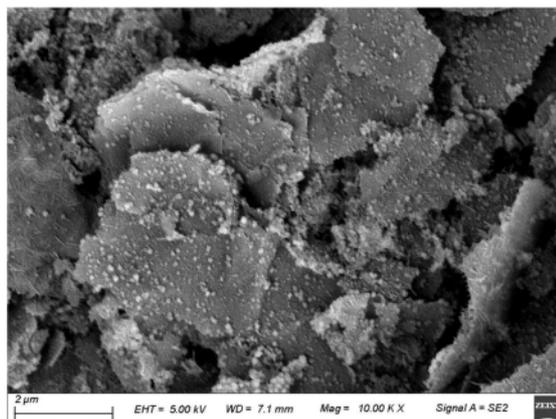
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及解决目前酸性电解水析氢催化剂成本高、活性较低等问题,而提供的一种低贵金属负载的磷化物/石墨烯材料的制备方法,以氧化石墨为载体,利用聚乙烯亚胺修饰氧化石墨使其表面带正电荷,随后加入磷钼酸,经静电组装和水热处理获得磷钼酸/氧化石墨复合物,将磷钼酸/氧化石墨复合物进行高温磷化,冷却后洗涤得到磷化钼/石墨烯复合物,将获得的磷化钼/石墨烯复合物分散于氯铂酸溶液中,在氙灯照射条件下进行光照还原,最终获得低铂负载的磷化钼/石墨烯复合物。通过本方法制得的低铂负载的磷化钼/石墨烯材料具有纳米颗粒尺寸小、高分散的特点,并且展现出优异的酸性电解水析氢活性。



1. 一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,是按下列步骤实现:

步骤一,将事先制备好的氧化石墨加入去离子水中搅拌形成均匀的分散液;

步骤二,将聚乙烯亚胺加入到氧化石墨分散液中,由于两者所带电荷不同相互吸引而相互结合得到聚乙烯亚胺与氧化石墨混悬液;

步骤三,将磷钼酸溶液在搅拌下加入到聚乙烯亚胺与氧化石墨混悬液中,由于静电吸引获得磷钼酸-聚乙烯亚胺-氧化石墨混悬液并继续搅拌以保证充分结合;磷钼酸与氧化石墨-聚乙烯亚胺的质量比为(0.5~2):1之间调控,搅拌12~24小时之间调控;

步骤四,将上个步骤得到的混悬液置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢制反应釜中,在160~200℃下水热12~24小时,冷却后抽滤得到磷钼酸/氧化石墨复合材料;

步骤五,在得到的磷钼酸/氧化石墨复合体放入管式炉中,以次亚磷酸钠热分解的产生的磷化氢为磷源,在500~900℃进行磷化煅烧2~4小时,然后随炉自然冷却至室温,用稀硫酸浸泡洗涤去除杂质,即可得到磷化钼/石墨烯复合体;

步骤六,将上个步骤得到的复合体加入一定量的7.72mM氯铂酸溶液,再加入20mL去离子水,在搅拌下使两者充分结合,获得氯铂酸和磷化钼/石墨烯混悬液;

步骤七,将上个步骤得到的混悬液在搅拌下在一定光照强度的氙灯照射下并在持续搅拌下进行光还原10~30min,使氯铂酸在体系中均匀发生还原,随后进行离心,洗涤并烘干得到低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体。

2. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一的氧化石墨与去离子水质量比为1:(100~200)之间调控。

3. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤二中的聚乙烯亚胺与氧化石墨的质量比在(0.5~2):1之间调控。

4. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤三中的磷钼酸与氧化石墨-聚乙烯亚胺的质量比为(0.5~2):1之间调控,搅拌12~24小时之间调控。

5. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤四中水热温度在160~200℃之间调控,水热时间在12~24小时之间调控。

6. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤五中的磷化煅烧温度为500~900℃,煅烧时间为2-4小时之间调控。

7. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤六中氯铂酸溶液的量在2.4~9.6mL之间调控,搅拌时间在3-6小时之间调控。

8. 根据权利要求1所述的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤七中氙灯光源的光照强度在200~300W/m²,光源离体系的距离在10~30cm,照射时间在10~30min之间调控。

一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低贵金属负载的复合材料的制备方法,特别是一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 氢气是一种绿色清洁的新型能源,具有代替传统的化石燃料的潜力。通过气体重整法和水溶液电解法获得氢气。与甲烷蒸汽重整制氢和碱性分解水制氢相比,酸性分解水制氢的转化效率更高(90%)、响应速度更快、制氢纯度更高,同时酸性电解池隔膜技术(质子交换膜)已经成熟并且质子交换膜已经大量生产应用,因此酸性分解水制氢在技术上是十分可行的。传统的贵金属(Pt)基酸性制氢催化剂的成本过高,稳定性相对不理想。因此开发酸性介质中廉价的高催化活性和稳定性的催化剂十分必要。过渡金属磷化物因为其电子结构,优异的导电性和在酸性条件下优良的稳定性等特点。在工业催化加氢还原,加氢异构化,电解水等领域有着广泛的应用。磷化物可用作贵金属助催化剂,提升贵金属催化性能。因为贵金属与磷化物结合时,由于电子转移和协同作用,其催化活性得以显著提升。催化剂的尺寸是影响其催化性能的一个非常重要的因素。选择合适的基底(如碳基底)有利于磷化物助催化剂的可控生长。但当前在碳基材料上生长合成尺寸可控、分散均匀的磷化物的合成方法较少并且制备过程相对复杂、繁琐。同时生长贵金属纳米粒子也存在因为还原不均匀而引起的粒子聚集,不利于性能发挥。探索新型有效的合成方法来实现磷化物的制备以及贵金属的负载对高效电解水制氢商业化应用具有重要的理论和实际意义。

发明内容

[0003] 本发明目的是为了解决现有酸性分解水制氢电催化剂的成本较高而活性较低的问题,而提供的一种用于酸性电解水制氢的低铂复合材料的制备方法。

[0004] 本发明制备低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体的方法按下列步骤实现:

[0005] 步骤一,将事先制备好的氧化石墨加入去离子水中搅拌形成均匀的分散液;

[0006] 步骤二,将聚乙烯亚胺加入到氧化石墨分散液中,由于两者所带电荷不同相互吸引而相互结合得到聚乙烯亚胺与氧化石墨混悬液;

[0007] 步骤三,将磷钼酸溶液在搅拌下加入到聚乙烯亚胺与氧化石墨混悬液中,由于静电吸引获得磷钼酸-聚乙烯亚胺-氧化石墨混悬液并继续搅拌以保证充分结合;

[0008] 步骤四,将上述步骤得到的混悬液置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢制反应釜中进行水热,冷却后抽滤得到磷钼酸/氧化石墨复合材料;

[0009] 步骤五,在得到的磷钼酸/氧化石墨复合体放入管式炉中,以次亚磷酸钠热分解的产生的磷化氢为磷源进行磷化煅烧,然后通过洗涤干燥即可得到磷化钼/石墨烯复合体;

[0010] 步骤六,将上述步骤得到的复合体加入一定量的氯铂酸溶液和去离子水,在搅拌下使两者充分结合。获得氯铂酸和磷化钼/石墨烯混悬液;

[0011] 步骤七,将上述步骤得到的混悬液在搅拌下用进行光还原,使氯铂酸在体系中均

匀发生还原。随后进行离心,洗涤并烘干得到的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体。

[0012] 本发明是基于静电组装和光还原的方法制备低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体,所得到的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体具有组分间结合紧密、磷化钼和铂纳米粒子尺寸小、高度分散以及组分容易调控等优势,并将其用作酸性条件下分解水制氢的电催化剂。该复合体作为酸性电解水制氢催化剂时,10mA cm⁻²的电位为18mV比购买的商业Pt/C活性(39mV)要低,其在-0.1V电位下质量活性(60.2mA μg Pt⁻¹)是商业Pt催化剂(5.45mA μg Pt⁻¹)的11.6倍。该催化剂在大幅度提升了Pt基催化剂催化酸性条件下电解水制氢反应的活性,同时降低了贵金属Pt的用量,因此具有一定的应用意义,并且为今后开发高效酸性制氢催化剂奠定了基础。

[0013] 综上所述本发明还包含以下有益效果:

[0014] 1. 本发明使用的贵金属的量远低于商业催化剂的贵金属载量,因此成本相对低廉。

[0015] 2. 本发明可以通过对物料投料比例、热处理温度和时间,光还原时间等变量进行调控来实现对复合体材料的可控合成。

[0016] 3. 本发明通过简单的静电吸附作用合成低铂负载的磷化钼/石墨烯复合材料。与传统制备方法相比,该复合体材料的合成方法具有相对简便,能耗较低,对环境友好等特点。并且此方法可应用于该复合材料的大量合成。

[0017] 4. 本发明方法制备的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体,磷化钼作为助催化剂,有效地提升了Pt基催化剂的催化活性,初步达到了在降低Pt用量的同时大幅度提升了Pt催化剂催化酸性分解水制氢反应活性的目的,对今后电催化酸性分解水制氢的设计与实际商业应用具有重要的指导意义。

附图说明

[0018] 图1是实施例一得到的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体的扫描电子显微镜图;

[0019] 图2是低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体与商业Pt/C催化剂的线性扫描伏安曲线;

[0020] 图3是低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体与商业Pt/C催化剂的质量活性比较。

具体实施方式

[0021] 具体实施方式一:本实施方式制备低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体的方法按下列步骤实现:

[0022] 步骤一,将事先制备好的氧化石墨加入去离子水中搅拌形成均匀的分散液;

[0023] 步骤二,将聚乙烯亚胺加入到氧化石墨分散液中,由于两者所带电荷不同相互吸引而相互结合得到聚乙烯亚胺与氧化石墨混悬液;

[0024] 步骤三,将磷钼酸溶液在搅拌下加入到聚乙烯亚胺与氧化石墨混悬液中,由于电荷吸引获得磷钼酸-聚乙烯亚胺-氧化石墨混悬液并继续搅拌以保证充分结合;

[0025] 步骤四,将上个步骤得到的混悬液置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢制反应釜中进行水热,冷却后抽滤得到磷钼酸/氧化石墨复合材料;

[0026] 步骤五,在得到的磷钼酸/氧化石墨复合体放入管式炉中,以次亚磷酸钠热分解产生的磷化氢为磷源进行磷化煅烧,然后通过洗涤干燥即可得到磷化钼/石墨烯复合体;

[0027] 步骤六,将上个步骤得到的复合体加入一定量的氯铂酸溶液和去离子水,在搅拌下使两者充分结合。获得氯铂酸和磷化钼/石墨烯混悬液;

[0028] 步骤七,将上个步骤得到的混悬液在搅拌下用进行光还原,使氯铂酸在体系中均匀发生还原。随后进行离心,洗涤并烘干得到铂负载的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体。

[0029] 本实施方式制备得到的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体是通过正负电荷吸引的方式将一定量的聚乙烯亚胺与石墨烯复合,然后,再加入一定量的磷钼酸,由于电荷吸引的原因能够继续结合。通过水热得到磷钼酸和氧化石墨烯复合体前驱体。再通过磷化煅烧得到磷化钼/石墨烯复合材料,将之与氯铂酸均匀分散后经光还原得到低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体。

[0030] 本实施方式所得的磷化钼与氧化石墨烯复合材料,具有磷化钼分散性好,尺寸可控,与石墨烯接触好等优势,表现出优良的助催化性能。以其为载体材料,担载Pt后可显著增强Pt的催化活性和稳定性。

[0031] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一按氧化石墨和蒸馏水质量比为1:(100~200)。其它步骤及参数与具体实施方式一相同。

[0032] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一至二之一不同的是步骤二按质量比为(0.5~2):1将聚乙烯亚胺加入到氧化石墨分散液,经静电吸附得到聚乙烯亚胺和氧化石墨混悬液。其它步骤及参数与具体实施方式一至二之一相同。

[0033] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是步骤三按质量比为(1~5):1将磷钼酸加入到聚乙烯亚胺和氧化石墨的混悬液中,得到磷钼酸和聚乙烯亚胺-氧化石墨混悬液。其它步骤及参数与具体实施方式一至三之一相同。

[0034] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是步骤三中所述的搅拌时间为12~24小时。其它步骤及参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0035] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是步骤四中所述的水热的控制温度为160-200℃。其它步骤及参数与具体实施方式一至五之一相同。

[0036] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是步骤四中所述的水热时间为12~36小时。其它步骤及参数与具体实施方式一至六之一相同。

[0037] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是步骤五磷化的控制温度为500~900℃。其它步骤及参数与具体实施方式一至七之一相同。

[0038] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是步骤五煅烧时间的调控区间为2~4小时。其它步骤及参数与具体实施方式一至八之一相同。

[0039] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是步骤六的磷钼酸加入量的调控范围为2.4~9.6mL。其它步骤及参数与具体实施方式一至九之一相同。

[0040] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式一至十之一不同的是步骤六的混合搅拌时间的调控区间为3~6h。其它步骤及参数与具体实施方式一至十之一相同。

[0041] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式一至十一之一不同的是步骤六的光照强度的调控范围为200~300W/m²。其它步骤及参数与具体实施方式一至十一之一相同。

[0042] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式一至十二之一不同的是步骤七的光源与分散体系的距离的调控区间为10~30cm。其它步骤及参数与具体实施方式一至十二

之一相同。

[0043] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式一至十三之一不同的是步骤七的照射时间调控区间为10~30min。其它步骤及参数与具体实施方式一至十三之一相同。

[0044] 步骤一，将已知公认的Hummer法制备的160mg的氧化石墨加入20mL去离子水中，在搅拌下制成氧化石墨分散液；

[0045] 步骤二，量取5ml聚乙烯亚胺溶液(3.2g/100mL)，将聚乙烯亚胺溶液加入到氧化石墨溶液中，由于两者所带电荷不同，经静电吸附作用得到聚乙烯亚胺-氧化石墨混悬液；

[0046] 步骤三，按磷钼酸与氧化石墨的质量比为1:1，将磷钼酸配成10mL溶液逐滴加入到聚乙烯亚胺-氧化石墨混悬液中，获得磷钼酸-氧化石墨混悬液，持续搅拌24小时以确保其充分结合；

[0047] 步骤四，将上述步骤得到的反应悬浊液置于聚四氟乙烯内衬的水热釜进行水热处理，得到磷钼酸/氧化石墨复合体；

[0048] 步骤五，将上述步骤得到的磷钼酸/氧化石墨复合体放入管式炉中，以次亚磷酸钠热分解的产生的磷化氢为磷源，在700℃磷化煅烧温度下处理3小时，然后随炉自然冷却至室温，洗去杂质后得到磷化钼/石墨烯复合体。

[0049] 步骤六，将上述步骤得到的磷化钼/石墨烯复合体加入4.8mL氯铂酸(7.72mM)溶液，加入去离子水20mL并搅拌使两者均匀分散，持续搅拌6小时获得均匀分散的氯铂酸和磷化钼/石墨烯混悬液。

[0050] 步骤七，将步骤六得到的分散液在搅拌下用氙灯光照(光照功率为300W/m²，光源与体系距离15cm，照射时间20min)下光还原其中的氯铂酸，使之在体系中发生均相还原形成高分散的铂纳米粒子，随后进行离心，洗涤并烘干得到铂负载的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体。

[0051] 本实施例一制备的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合材料的扫描电子显微镜图如图1所示，从图中可以看出，磷化钼纳米粒子在石墨烯上展现出良好的分散性，均匀的分布在石墨烯表面。而且在复合体表面存在着小尺寸、高分散的纳米粒子。说明合成了低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体。

[0052] 图2显示了通过线性扫描伏安法的扫描曲线比较了所制备的低铂负载磷化钼/石墨烯(铂的负载量为2.5%)与商业Pt/C(铂的负载量为20%)的酸性电解水制氢性能。从图中看出，低铂负载磷化钼/石墨烯在10mA cm⁻²的过电位仅为18mV低于比商业Pt/C催化剂(39mV)，说明低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体对酸性电催化制氢反应的活性优于商业Pt/C催化剂。

[0053] 图3显示低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体与商业Pt/C催化剂的质量活性对比，通过从图中可以看出该低铂负载的磷化钼/石墨烯催化剂的质量比活性为60.2mA μg⁻¹Pt，是商业Pt/C活性(5.45mA μg⁻¹Pt)的11.04倍。说明小尺寸、高分散的低铂负载的磷化钼/石墨烯复合体对提高Pt基催化剂催化酸性电催化制氢反应的活性具有促进作用。

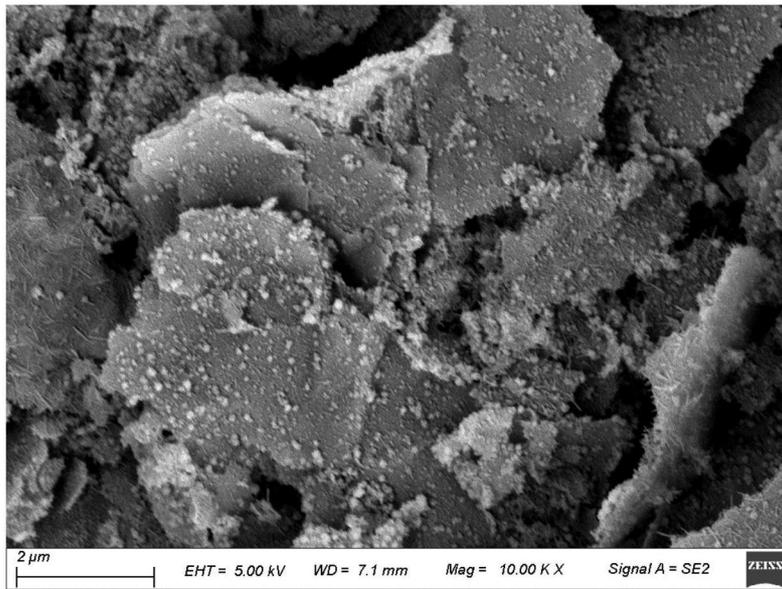


图1

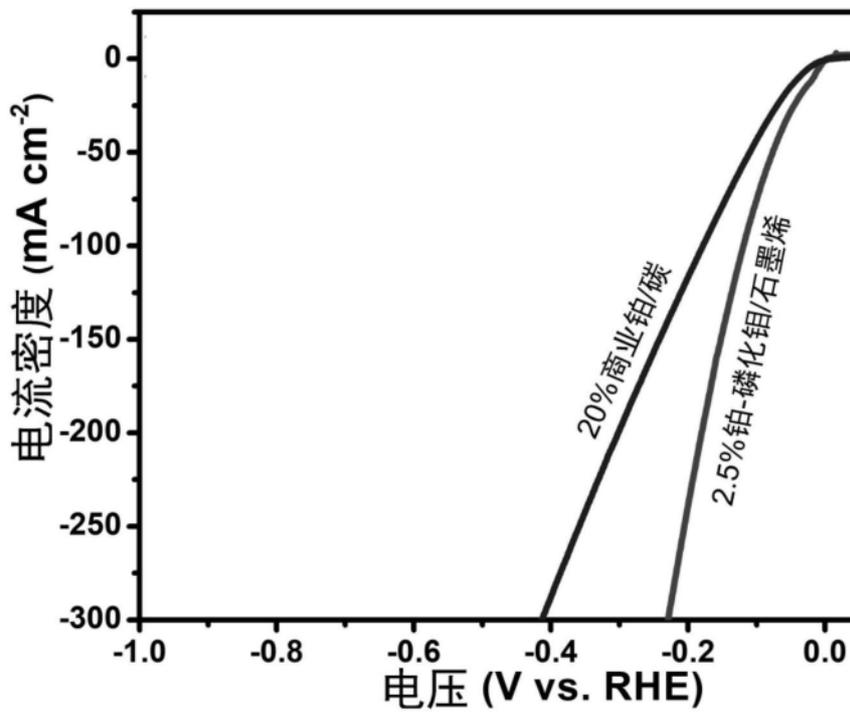


图2

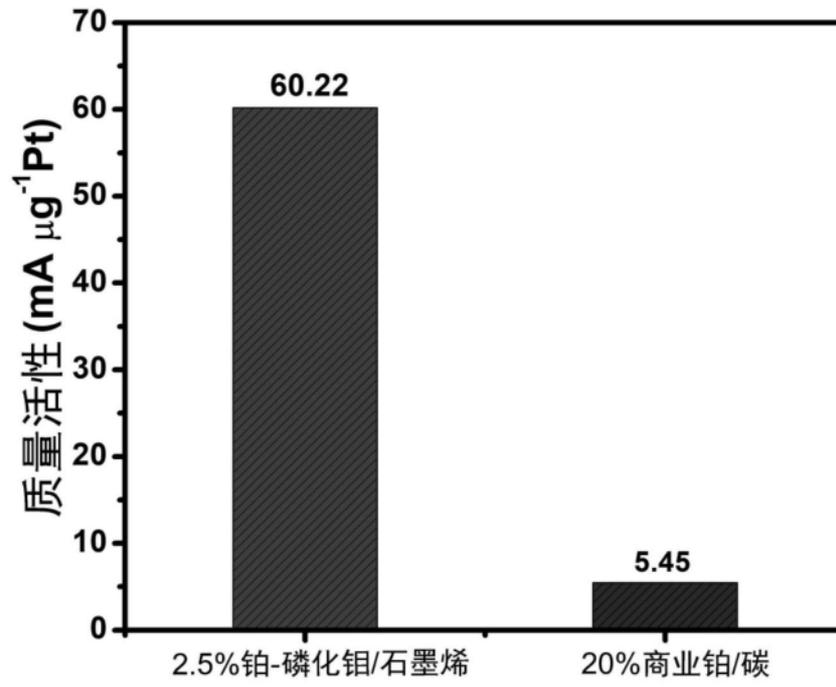


图3