



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113058660 A

(43) 申请公布日 2021.07.02

(21) 申请号 202110346082.5

C25B 1/04 (2021.01)

(22) 申请日 2021.03.31

C25B 11/093 (2021.01)

(71) 申请人 扬州大学

B82Y 30/00 (2011.01)

地址 225000 江苏省扬州市大学南路88号

B82Y 40/00 (2011.01)

(72) 发明人 冯立刚 乔蔚

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理有限公司 11369

代理人 史霞 靳浩

(51) Int. Cl.

B01J 32/00 (2006.01)

B01J 27/057 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

C01B 19/00 (2006.01)

C01B 32/15 (2017.01)

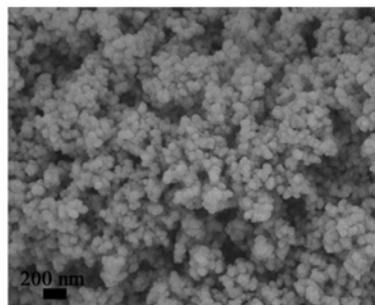
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

催化剂载体及其制备方法、催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本案涉及催化剂载体及其制备方法、催化剂及其制备方法和应用,该发明通过在现有碲纳米棒上加入碳源,热处理碳化来进行碳掺杂,制得一种纳米粒子复合物,其可作为催化剂载体制备析氢催化剂,具有一定的应用价值。本发明中碲纳米棒经碳掺杂后由原先的棒状结构转变为内层为碲、外层为碳的纳米粒子结构,外层碳单质既可以起到保护内层碲在酸碱溶液中免受腐蚀,又可以起到固定表面贵金属的作用,有效提高了催化剂的稳定性;内层碲具有亲氧性,可通过碳单质层的电子转移来调节碳层表面贵金属的电子结构;本案制得的催化剂载体可以避免活性纳米颗粒的聚集,并提供了更多暴露的活性位点,从而有利于提高其催化性能。



1. 一种催化剂载体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将一定量二氧化碲和氢氧化钠溶于乙二醇中,搅拌均匀后加入聚乙烯吡咯烷酮,之后加入抗坏血酸,搅拌均匀得到混合溶液;将混合溶液在145-155℃条件下水热反应6h,反应完成后用水和丙酮冲洗并真空干燥制得所述碲纳米棒;

S2、取所述碲纳米棒置于含有一定量碳源的烧杯中,分散均匀后将溶液转移至水热反应釜中,175-180℃下水热反应3h,随后用水和丙酮冲洗并真空干燥得到灰黑色固体;

S3、将S2中灰色黑固体在惰性气体下进行碳掺杂热处理,得到催化剂载体。

2. 如权利要求1所述的催化剂载体的制备方法,其特征在于,所述二氧化碲、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮和抗坏血酸的质量比为1:2~3:0.5~1:2~3。

3. 如权利要求1所述的催化剂载体的制备方法,其特征在于,所述S2中,碳源为0.08mol/L的葡萄糖,碲纳米棒与碳源的质量体积比为3~5mg:1mL。

4. 如权利要求1所述的催化剂载体的制备方法,其特征在于,所述S3中热处理条件为350~400℃下保温100~200min,升温速率为2~5℃min⁻¹。

5. 一种采用如权利要求1-4中任一项所述的制备方法制得的催化剂载体。

6. 一种析氢催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:取权利要求5所述的催化剂载体分散于乙二醇中,混合均匀后加入聚乙烯吡咯烷酮和含有贵金属的水溶液,搅拌均匀后转移至水热反应釜中,155-165℃下水热反应6h,随后用水和丙酮冲洗并真空干燥,得到析氢催化剂。

7. 如权利要求6所述的析氢催化剂的制备方法,其特征在于,所述催化剂载体、聚乙烯吡咯烷酮和贵金属的质量比为2~3:30~50:1.2~1.6。

8. 一种采用如权利要求6-7中任一项所述的制备方法制得的析氢催化剂。

9. 一种如权利要求8所述的析氢催化剂在催化析氢中的应用。

催化剂载体及其制备方法、催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能源催化领域,更具体而言,涉及一种催化剂载体及其制备方法、催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 节约能源与环境保护是未来建设可持续能源系统所面临的两个重要挑战。为了加速向零碳生态系统的全球过渡并同时减少因过度使用化石燃料引起的环境污染和全球变暖,人们加快清洁和可再生能源的开发和研究。氢气作为一种清洁、可持续、高能量密度的能源载体,被认为是一种很有前景的化石燃料替代品。然而,用于工业制氢的传统氢气或蒸汽甲烷重整路线既不环保,也不可持续,因为它不仅会加速化石燃料的消耗,还会增加二氧化碳的排放。电化学水裂解制氢具有高效、环保、可持续的特点,是一项很有发展前景的技术。

[0003] 在催化剂制备过程中,引入载体是获得优异电导率和提高电化学稳定性的一种有效方法。碲化物材料被报道具有作为催化剂载体的能力,碲的半金属性质为调整复合材料的金属结构和电子结构提供了可能。然而,碲纳米棒并不能暴露较多的活性位点,表现出较差的活性。因此制备一种高效环保、价格低廉,且又具有优异的催化性能的催化剂仍是目前行业需要解决的一大难题。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的不足之处,本发明在现有碲纳米棒上加入碳源,通过在惰性气体氛围下热处理碳化来进行碳掺杂,引发碲纳米棒的结构由原本的棒状转变为纳米粒子,从而暴露出更多的活性位点,制备出一种高效析氢催化剂载体,其可用于负载贵金属制备高效析氢催化剂,具有一定的应用价值。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 一种催化剂载体的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1、将一定量二氧化碲和氢氧化钠溶于乙二醇中,搅拌均匀后加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP),之后加入抗坏血酸,搅拌均匀得到混合溶液;将混合溶液在145-155℃条件下水热反应6h,反应完成后用水和丙酮冲洗并真空干燥制得所述碲纳米棒;

[0008] S2、取所述碲纳米棒置于含有一定量碳源的烧杯中,分散均匀后将溶液转移至水热反应釜中,175-180℃下水热反应3h,随后用水和丙酮冲洗并真空干燥得到灰黑色固体;

[0009] S3、将S2中灰色黑固体在惰性气体下进行碳掺杂热处理,得到催化剂载体。

[0010] 进一步地,所述二氧化碲、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮和抗坏血酸的质量比为1:2~3:0.5~1:2~3。

[0011] 进一步地,所述热处理条件为350~400℃下保温时间100~200min,升温速率为2~5℃min⁻¹。

[0012] 进一步地,所述S2中,所述碳源为制备方法温和的有机化合物,包括但不限于葡萄

糖,碳源的浓度优选为0.08mol/L,碲纳米棒与碳源的质量体积比优选为3~5mg:1mL。

[0013] 本发明提供一种上述技术方案所述的制备方法制得的催化剂载体。

[0014] 本发明还提供了一种析氢催化剂的制备方法,包括如下步骤:取上述技术方案中的催化剂载体分散于乙二醇中,混合均匀后加入聚乙烯吡咯烷酮和含有贵金属的水溶液,搅拌均匀后转移至水热反应釜中,155-165°C下水热反应6h,随后用水和丙酮冲洗并真空干燥,得到析氢催化剂。

[0015] 进一步地,所述催化剂载体、聚乙烯吡咯烷酮和贵金属的质量比为2~3:30~50:1.2~1.6。

[0016] 本发明进一步提供一种采用上述技术方案的制备方法制得的析氢催化剂。

[0017] 本发明还提供了一种如上所述的析氢催化剂在催化析氢中的应用。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 1、本发明以碲纳米棒作为载体,通过热处理进行碳掺杂,热处理在中温条件下就能进行,条件更加温和,适合大规模生产;

[0020] 2、碲纳米棒经碳掺杂后由原先的棒状结构转变为内层为碲、外层为碳的纳米粒子结构,外层碳单质既可以起到保护内层碲在酸碱溶液中免受腐蚀,又可以起到固定表面贵金属的作用,有效提高了催化剂的稳定性;内层碲具有亲氧性,可通过碳层的电子转移来调节碳层表面贵金属的电子结构,提高贵金属的利用率;

[0021] 3、本案制得的催化剂载体可以避免活性纳米颗粒的聚集,并提供了更多暴露的活性位点,从而有利于提高其催化性能;

[0022] 4、该催化剂载体可以负载多种贵金属,这种复合材料制备工艺简单,成本低廉,在催化析氢中具有优异的性能。

附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,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。

[0024] 图1为催化剂载体Te-C和催化剂Te/Ru-C的XRD图。

[0025] 图2为催化剂Te/Ru-G的XRD图。

[0026] 图3为催化剂Te/Ru的XRD图。

[0027] 图4为碲纳米棒的SEM图。

[0028] 图5为催化剂载体Te-C的SEM图。

[0029] 图6为催化剂Te/Ru-G的SEM图。

[0030] 图7为催化剂Te/Ru的SEM图。

[0031] 图8为催化剂Te/Ru-C的SEM图。

[0032] 图9为催化剂Te/Ru-G、Te/Ru和Te/Ru-C在碱性条件下的HER性能曲线图。

[0033] 图10为催化剂Te/Ru-G、Te/Ru和Te/Ru-C在酸性条件下的HER性能曲线图。

[0034] 图11为催化剂Te/Pt-C和Te/Pt在碱性条件下的HER性能曲线图。

[0035] 图12为催化剂Te/Pt-C和Te/Pt在酸性条件下的HER性能曲线图。

[0036] 图13为催化剂Te/Ru-C在碱性条件下进行2000次CV循环前后的极化曲线图。

[0037] 图14为催化剂Te/Ru-C在酸性条件下进行2000次CV循环前后的极化曲线图。

具体实施方式

[0038] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例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做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。

[0039] 此外,下面所描述的本发明不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

[0040] 实施例1、制备碲纳米棒

[0041] 将336mg 二氧化碲和336mg 氢氧化钠溶于60mL 乙二醇中,磁力搅拌均匀后加入200mg PVP,之后加入900mg 抗坏血酸;随后转移至水热反应釜中,在150℃条件下反应6h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60℃下真空干燥10h,得到碲纳米棒。

[0042] 实施例2、制备催化剂载体

[0043] 取实施例1的碲纳米棒200mg置于含有40mL (0.08mol/L) 葡萄糖溶液的烧杯中,分散均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在180℃条件下反应3h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60℃下真空干燥10h,得到灰黑色固体;

[0044] 将灰色黑固体在氮气氛围下进行热处理,温度为400℃,保温时间为120min,升温速率为2℃min⁻¹,得到催化剂载体,记为Te-C。

[0045] 应用例1:

[0046] 取催化剂载体25mg于50mL 乙二醇中,混合均匀后加入0.4g PVP和0.6mL三氯化钌水溶液,钌的含量为20mg/mL,搅拌均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在160℃条件下反应6h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60℃下真空干燥10h,得到碳掺杂的碲负载钌催化剂,记为Te/Ru-C。

[0047] 对比例1:

[0048] 取碲纳米棒200mg置于含有40mL (0.08mol/L) 葡萄糖溶液的烧杯中,分散均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在180℃条件下反应3h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60℃下真空干燥10h,得到灰黑色固体;取灰黑色固体25mg于50mL 乙二醇中,混合均匀后加入0.4g PVP和0.6mL三氯化钌水溶液,钌的含量为20mg/mL,搅拌均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在160℃条件下反应6h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60℃下真空干燥10h,得到的催化剂记为Te/Ru-G。

[0049] 对比例2:

[0050] 取碲纳米棒25mg于50mL 乙二醇中,混合均匀后加入0.4g PVP和0.6mL三氯化钌水溶液,钌的含量为20mg/mL,搅拌均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在160℃条件下反应6h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60℃下真空干燥10h,得到的催化剂记为Te/Ru。

[0051] 图1为催化剂载体Te-C和催化剂Te/Ru-C的XRD图谱,图2和图3分别为Te/Ru-G和Te/Ru的XRD图谱。从图1中可以看出,Ru和Te的特征峰明显清晰,分别符合标准PDF (06-0663) 卡片和标准 (36-1452卡片),表明制得的Te/Ru-C催化剂具有良好的结晶性。而图2和图3中可以看到Ru和Te的特征峰不清晰,表明制得的催化剂Te/Ru-G以及Te/Ru的结晶性相

比于催化剂Te/Ru-C都较差。

[0052] 图4为碲纳米棒的SEM图,从图中可以看出碲纳米棒呈固体纳米棒结构形态,形貌干净而均匀。

[0053] 图5为催化剂载体Te-C的SEM图,与图4相比,可以看出由碳掺杂的碲改变了原先纳米棒状结构,而呈小粒径球状,具有大的表面积,能够有效避免纳米颗粒的聚集。

[0054] 而图6和图7分别为催化剂Te/Ru-G和Te/Ru的SEM图,与图4相比,仅加碳源或未经碳化的催化剂Te/Ru-G和Te/Ru仍然呈纳米棒状结构,并且从图中均可以看到碲纳米棒出现明显聚集,这就降低了载体的表面积,导致有效催化位点减少。

[0055] 从图8中可以看出催化剂载体Te-C负载了贵金属钌得到的催化剂Te/Ru-C,其形貌改变不明显,依然为纳米粒子结构,且能够有效避免纳米颗粒的聚集,提供更多暴露的活性位点,从而有利于提高其催化性能。

[0056] 应用例2

[0057] 取催化剂载体25mg于50mL乙二醇中,混合均匀后加入0.4g PVP和0.4mL氯铂酸水溶液,铂的含量为30mg/mL,搅拌均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在160°C条件下反应6h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60°C下真空干燥10h,得到碳掺杂的碲负载铂催化剂,记为Te/Pt-C。

[0058] 对比例3

[0059] 取25mg碲纳米棒于50mL乙二醇中,混合均匀后加入0.4g PVP和0.4mL氯铂酸水溶液,铂的含量为30mg/mL,搅拌均匀后将溶液转移至水热反应釜中,在160°C条件下反应6h,产物用超纯水和丙酮冲洗后在60°C下真空干燥10h,得到的催化剂记为Te/Pt。

[0060] 对比应用例1制得的催化剂Te/Ru-C和对比例1制得的催化剂Te/Ru-G、对比例2制得的Te/Ru;以及应用例2制得的催化剂Te/Pt-C和对比例3制得的催化剂Te/Pt分别在酸碱条件下催化析氢性能,通过HER性能曲线图进行表征,具体实验步骤如下:

[0061] 水电解析氢反应在电化学工作站上进行,采用标准的三电极体系,在常温下(25°C)进行,电解液为1M KOH/0.5M H₂SO₄,工作电极为玻碳电极,对电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极,具体过程是:取5mg催化剂分散在950μL乙醇和50μL的Nafion溶液里,制成分散性良好的催化剂墨水,在玻碳电极表面滴加5μL催化剂墨水,干燥后用于水电解析氢反应。

[0062] 图9和图10分别为催化剂Te/Ru、Te/Ru-G及Te/Ru-C在碱性和酸性条件下的HER性能曲线图,从图9和图10中可以看出在催化析氢反应电流密度达到10mA cm⁻²时,不论是碱性还是酸性条件下催化剂Te/Ru-C曲线均位于最右侧,即说明Te/Ru-C的过电位相对较小,说明掺碳后的催化剂Te/Ru-C具有比未掺碳的催化剂更好的催化性能。添加碳源的催化剂Te/Ru-G虽然相比于Te/Ru具有更小的过电位,但其形貌上仍呈纳米棒状结构,且表面有纳米粒子聚集,因此性能不及Te/Ru-C。

[0063] 图11和图12则是催化剂Te/Pt-C和Te/Pt分别在碱性和酸性条件下的HER性能曲线图,同上所述Te/Pt-C具有比未掺碳的催化剂更好的催化性能,表明碳掺杂后的碲纳米粒子相较于碲纳米棒作为载体具有明显的优势。

[0064] 图13和图14为Te/Ru-C催化剂在碱性条件和酸性条件下进一步进行2000次CV循环前后的极化曲线图,从图中可以看出催化剂Te/Ru-C在不论是在碱性还是酸性条件下,循环

2000次后的过电位都只是略有增加,表明Te/Ru-C电催化剂在酸碱条件下稳定性良好。

[0065] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的图例。

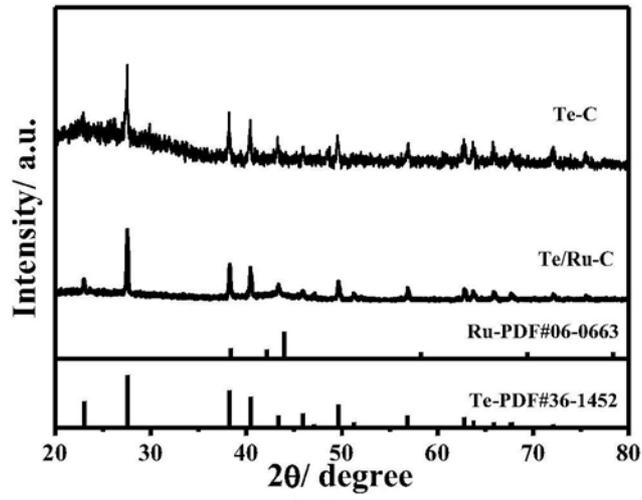


图1

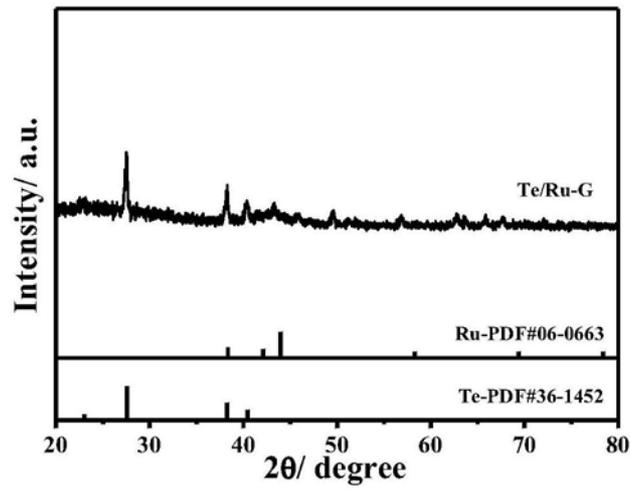


图2

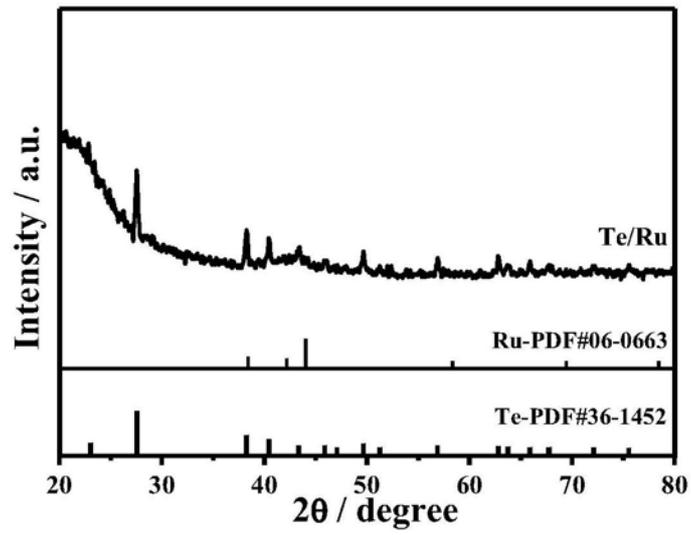


图3

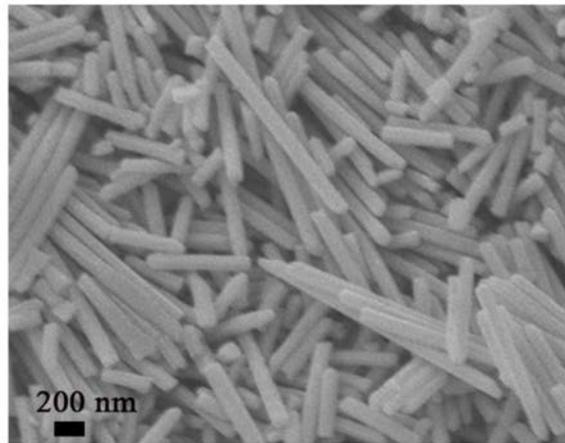


图4

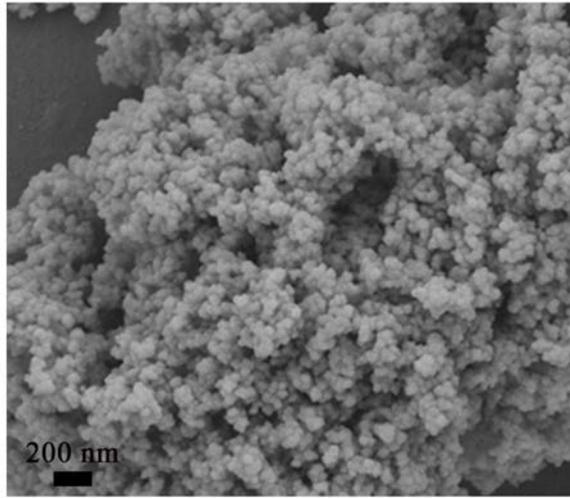


图5

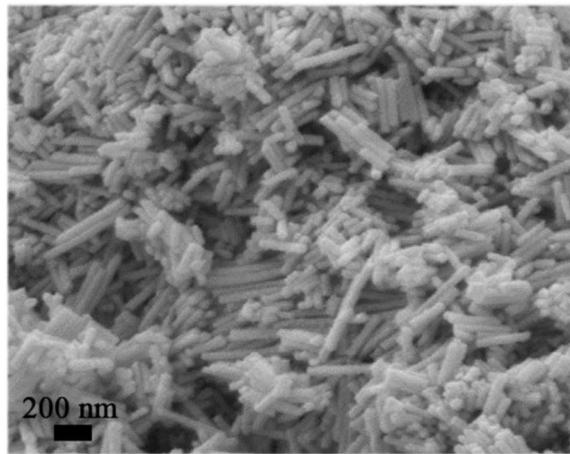


图6

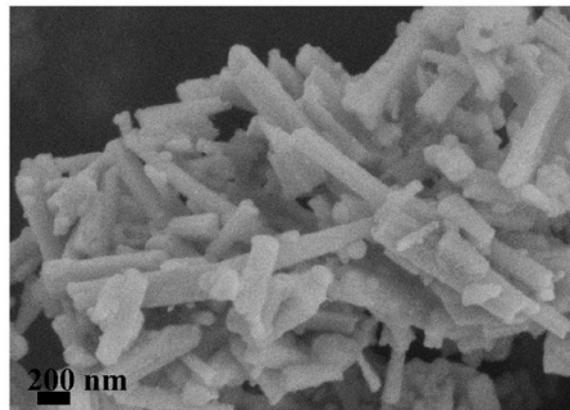


图7

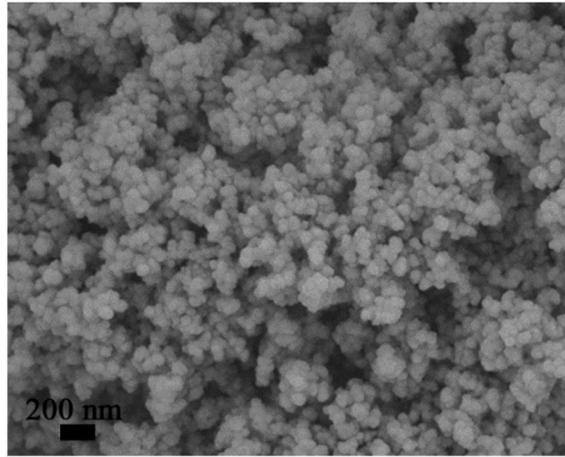


图8

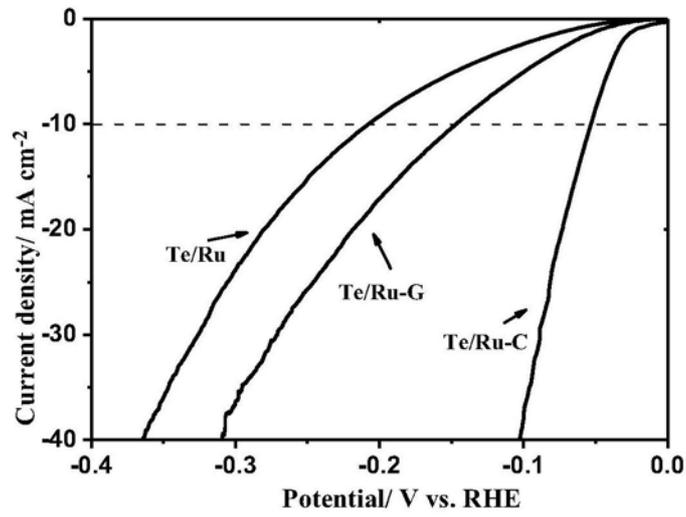


图9

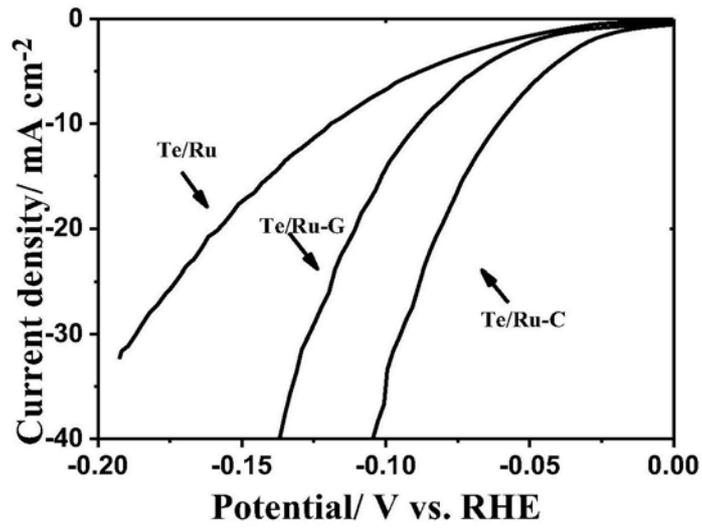


图10

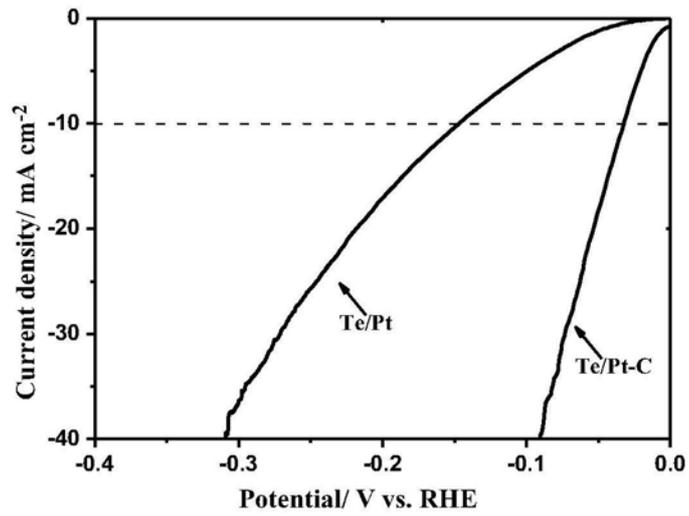


图11

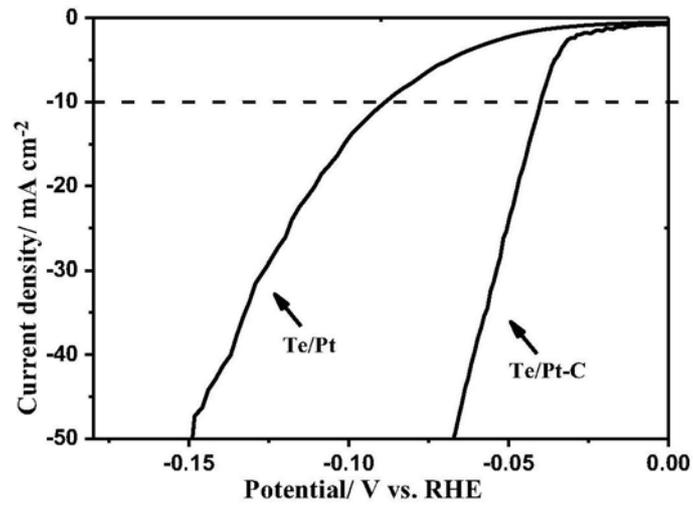


图12

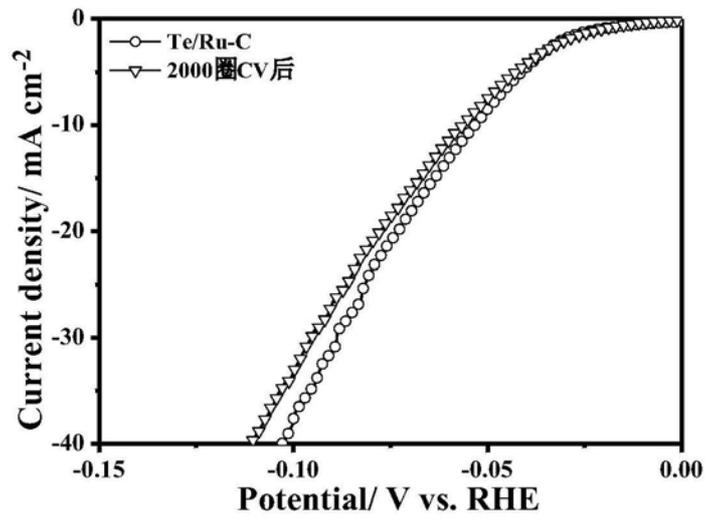


图13

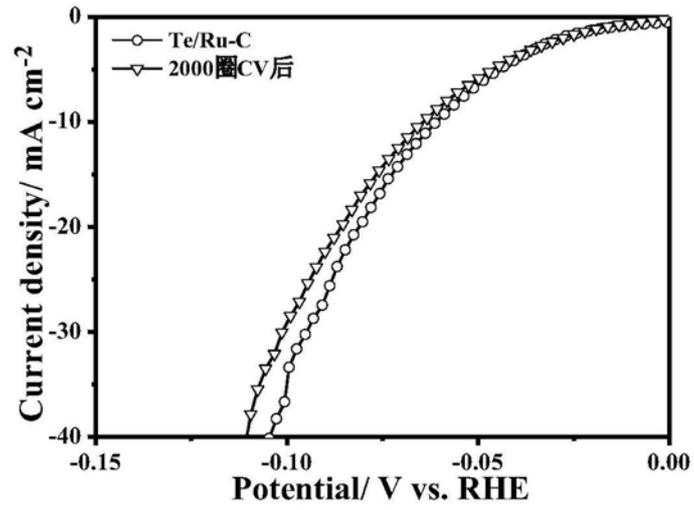


图14