



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114086202 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(21) 申请号 202111409709.3

C25B 11/061 (2021.01)

(22) 申请日 2021.11.20

(71) 申请人 南昌航空大学

地址 330063 江西省南昌市红谷滩新区丰
和南大道696号

(72) 发明人 温珍海 冯辛 刘博文

(74) 专利代理机构 南昌丰择知识产权代理事务
所(普通合伙) 36137

代理人 张荣

(51) Int. Cl.

C25B 3/23 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/054 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

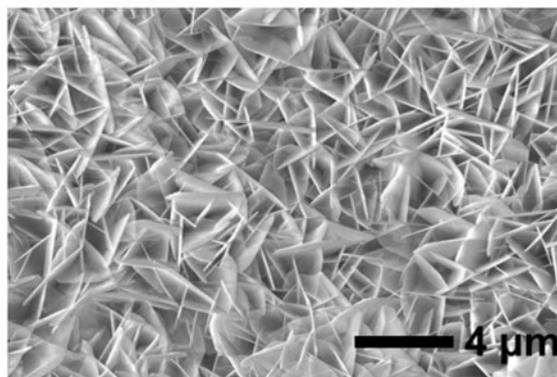
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,制备方法是采用水热法然后在空气氛围下在管式炉中煅烧得到的生长在泡沫镍上的 Co_3O_4 材料。将制备得到的 Co_3O_4 @NF材料放入三电极体系中测试其甘油辅助水分解制氢及甘油氧化性能,测得的起始电位($10\text{mA}/\text{cm}^2$)为 1.22V ,接近于传统电解水的理论电位 1.23V ,减少了产氢的能耗,并且对甘油氧化后的产物进行了核磁氢谱测试,产物为甲酸并且法拉第效率达到了 97.4% 。如果将该催化剂材料利用电化学中和能应用到酸碱不对称电解池测得的起始电位($10\text{mA}/\text{cm}^2$)为 0.55V ,超越了传统电解池中所需电压,极大的降低了电催化反应的能耗。



1. 一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:将 Co_3O_4 催化剂生长在泡沫镍基底上,制备方法包括以下步骤:

步骤一,泡沫镍基底的预处理;

将裁剪好的泡沫镍分别在盐酸、无水乙醇和去离子水中分别超声10分钟进行泡沫镍的预处理;

步骤二, Co_3O_4 @NF的制备;

将六水合硝酸钴和2-甲基咪唑分别溶于甲醇得到溶液A和溶液B,搅拌均匀后将溶液A和溶液B混合搅拌后得到溶液C;

然后将溶液C和清洁的泡沫镍在反应釜中 140°C 反应12h,经过洗涤和真空干燥,在空气中经过煅烧得到生长在泡沫镍上的 Co_3O_4 催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤一中泡沫镍尺寸优选的大小为 $2\text{cm}\times 3\text{cm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤一中盐酸溶液浓度为3M。

4. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中溶液A中的六水合硝酸钴溶液质量浓度为210-220g/L。

5. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中溶液B中的2-甲基咪唑的质量浓度为8.1-8.3g/L。

6. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中溶液A和溶液B的体积比为1:1。

7. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中溶液A和溶液B需要搅拌15-20min。

8. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中溶液C需要搅拌3-5min。

9. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中洗涤过程中使用甲醇和无水乙醇在超声机中各洗涤三次每次20s。

10. 根据权利要求1所述的一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,其特征在于:步骤二中管式炉中煅烧过程以每分钟 2°C 的速率升温至 350°C ,保温2h。

一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,尤其涉及电催化技术领域,具体为一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂。

背景技术

[0002] 化石燃料是一种有限的资源,通过化石燃料发电已经导致了二氧化碳排放造成的污染和气候变化等环境问题。因此,未来的可再生能源基础设施需要清洁和可持续的氢气生产,例如通过电催化制氢就是一个很具有潜力的方式。传统的电解水技术以析氢反应(HER)为阴极反应,析氧反应(OER)作为阳极反应。然而在传统的水电解体系中,阴极HER速度往往受到阳极OER反应速度的限制,因为后者的动力学较慢。通过用其他热力学上更有利的阳极反应,特别是那些可以产生有价值产品的阳极反应来取代OER从而构建混合水电解系统,成为提高电解水制氢整体能量转换效率的创新策略。目前为止,所报道的文献中HER和甘油的电催化氧化最常用的催化剂还是贵金属或贵金属与非贵金属复合材料催化剂,但成本高、稀缺性和稳定性差等限制了它们的大规模生产。以泡沫镍为基底的 Co_3O_4 非贵金属催化剂既可以催化甘油辅助水分解制氢又可以催化甘油氧化,具有很好的应用前景,通过该催化剂将甘油氧化反应(GOR)与HER偶联构成双功能混合杂化水电解体系,可以获得高纯度的甲酸,并在电化学上辅助水的裂解生成氢气。并且以泡沫镍为基底的 Co_3O_4 非贵金属催化剂能够采用电化学方法应用在酸碱不对称装置中,将传统的酸碱中和热能转化为电能,利用电化学中和能够大大降低反应所需能耗。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,针对制备生长在泡沫镍上的 Co_3O_4 非贵金属催化剂用于在电催化甘油氧化,将甘油氧化成甲酸,并辅助阴极析氢反应生成氢气;所解决的技术问题是在制备了一种均匀生长在泡沫镍上的 Co_3O_4 非贵金属催化剂,并且材料通过在空气中煅烧形成的纳米片状具有比表面积大、导电性好和催化活性优秀的特点。

[0004] 本发明采用的技术方案如下:一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,将 Co_3O_4 催化剂生长在泡沫镍基底上,其制备方法包括以下步骤:

[0005] 步骤一,泡沫镍基底的预处理;

[0006] 将裁剪好的泡沫镍分别在盐酸、无水乙醇和去离子水中分别超声10分钟进行泡沫镍的预处理;

[0007] 步骤二, Co_3O_4 @NF的制备;

[0008] 将六水合硝酸钴和2-甲基咪唑分别溶于甲醇得到溶液A和溶液B,搅拌均匀后将溶液A和溶液B混合搅拌后得到溶液C;

[0009] 然后将溶液C和清洁的泡沫镍在反应釜中 140°C 反应12h,经过洗涤和真空干燥,在空气氛围中经过煅烧得到生长在泡沫镍上的 Co_3O_4 催化剂。

- [0010] 进一步的,所述步骤一中泡沫镍尺寸优选的大小为 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 。
- [0011] 进一步的,所述步骤一中盐酸溶液浓度为 3M 。
- [0012] 进一步的,所述步骤二中溶液A中的六水合硝酸钴溶液质量浓度为 $210\text{-}220\text{g/L}$ 。
- [0013] 进一步的,所述步骤二中溶液B中的2-甲基咪唑的质量浓度为 $8.1\text{-}8.3\text{g/L}$ 。
- [0014] 进一步的,所述步骤二中溶液A和溶液B的体积比为 $1:1$ 。
- [0015] 进一步的,所述步骤二中溶液A和溶液B需要搅拌 $15\text{-}20\text{min}$ 。
- [0016] 进一步的,所述步骤二中溶液C需要搅拌 $3\text{-}5\text{min}$ 。
- [0017] 进一步的,所述步骤二中洗涤过程中使用甲醇和无水乙醇在超声机中各洗涤三次每次 20s 。
- [0018] 进一步的,所述步骤二中管式炉中煅烧过程以每分钟 2°C 的速率升温至 350°C ,保温 2h 。
- [0019] 本发明与现有的技术相比,本发明的有益效果是:
- [0020] (1) 该催化剂的制备方法是采用水热法然后在空气氛围下在管式炉中煅烧得到的生长在泡沫镍(NF)上的 Co_3O_4 材料。将 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 放入三电极体系中测试其甘油辅助水分解制氢及甘油氧化性能,测得的起始电位($10\text{mA}/\text{cm}^2$)为 1.22V ,接近于传统电解水的理论电位 1.23V ,减少了产氢的能耗,并且对甘油氧化后的产物进行了核磁氢谱测试,产物为甲酸并且法拉第效率达到了 97.4% 。如果利用电化学中和能使用酸碱不对称电解池测得的起始电位($10\text{mA}/\text{cm}^2$)为 0.55V ,超越了传统电解池中所需电压,极大的降低了电催化反应的能耗。
- [0021] (2) 通过 Co_3O_4 生长在在泡沫镍上,形成了一种均匀生长在泡沫镍上的纳米片状材料,简单,易控,在电催化甘油氧化领域有广阔的应用前景。产物选择性极高,化学性质稳定,制备简单,操作简单,在低电位下可有效的提高催化剂的选择性和催化活性。是一种高效的电催化甘油氧化的催化剂。而且是一种对环境无污染,潜力巨大的催化剂。
- [0022] 本发明的制备成本低,操作简便,具有很高的甘油氧化以及辅助水分解制氢性能。催化剂以纳米片的形式生长在泡沫镍基底上,具有良好的电荷传导能力。以泡沫镍作为基底,拥有良好的催化活性和导电性,具有良好的工业应用前景。

附图说明

- [0023] 图1为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 的扫描电子显微镜(SEM)谱图。
- [0024] 图2为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 的扫描电子显微镜(SEM)谱图。
- [0025] 图3为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 的扫描电子显微镜(SEM)谱图。
- [0026] 图4为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 的X射线衍射(XRD)谱图。
- [0027] 图5为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 的GOR和OER(LSV)对比图。
- [0028] 图6为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 材料电催化甘油氧化产物核磁氢谱(1H NMR)测试图。
- [0029] 图7为本发明实施例1制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NF}$ 材料放入酸碱不对称电解池和对称的碱碱对称电解池中GOR性能对比图。

具体实施方式

- [0030] 下面结合实施例对本发明进行详细阐述,但本发明不局限于这些实施例。

[0031] 本发明中制备 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NF}$;

[0032] 步骤一、泡沫镍的预处理;将泡沫镍裁剪成尺寸大小为 $2\text{cm}\times 3\text{cm}$,将泡沫镍裁剪后的泡沫镍放入浓度为 3M 的盐酸、无水乙醇和去离子水中分别超声 10min ;

[0033] 步骤二、A液:取 4.365g 的六水合硝酸钴,分散于 20ml 的甲醇中,并放在磁力搅拌器下搅拌均匀;B液:取 0.164g 的2-甲基咪唑,分散于 20ml 的甲醇中,并放在磁力搅拌器下搅拌均匀;

[0034] 步骤三、A液处于磁力搅拌器下,将B液倒入A液,搅拌 $3-5\text{min}$ 至均匀得到溶液C。

[0035] 步骤四、将溶液C和处理后的泡沫镍一起放入反应釜,在 140 摄氏度下,水热反应 12h ,然后用甲醇和无水乙醇洗涤三次每次 20s ,然后再 60°C 真空干燥箱中真空干燥 12h ,得到前驱体。

[0036] 步骤五、将干燥后的前驱体放在瓷舟中,然后放置于高温管式炉中以 2°C 每分钟的速率升温至 350°C ,保温 2h 。

[0037] 本发明提供的是一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,该催化剂的制备方法是采用水热法然后在空气氛围下在管式炉中煅烧得到的生长在泡沫镍(NF)上的 Co_3O_4 材料。将制备得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NF}$ 材料放入三电极体系中测试其甘油辅助水分解制氢及甘油氧化性能,测得的起始电位($10\text{mA}/\text{cm}^2$)为 1.22V ,接近于传统电解水的理论电位 1.23V ,减少了产氢的能耗,并且对甘油氧化后的产物进行了核磁氢谱测试,产物为甲酸并且法拉第效率达到了 97.4% 。如果将该催化剂材料利用电化学中和能应用到酸碱不对称电解池测得的起始电位($10\text{mA}/\text{cm}^2$)为 0.55V ,超越了传统电解池中所需电压,极大的降低了电催化反应的能耗。以纳米片的形式生长在泡沫镍基底上,具有良好的电荷传输能力,暴露出了更多的活性位点,以泡沫镍作为基底生长的 Co_3O_4 催化剂材料,具有更高的电流密度和对甘油氧化的催化活性,具有良好的工业应用前景。

[0038] 本发明使用的六水合硝酸钴和2-甲基咪唑相较于传统中制备 Co_3O_4 并长在泡沫镍上使用不同的药品并生长在泡沫镍基底上属于本发明的创新点,首先相较于传统制备出的 Co_3O_4 催化剂本发明的 Co_3O_4 是生长在泡沫镍基底上,并且在泡沫镍上生长出了均一的纳米片阵列,具有更高的比表面积,暴露出了更多的活性位点,具有更高的催化性能。以泡沫镍作为基底的 Co_3O_4 的非贵金属催化剂相较于普通的非贵金属催化剂催化过程中具有更高的电流密度,更快的催化反应速率和大大降低了反应所需能耗,并且对催化甘油具有更高的催化活性和能够更好的降低电催化甘油氧化的所需电位。

[0039] 如无特殊说明,本发明的实施例中用到的原料均通过商业途径购买,除泡沫镍、碳棒以外均无需进一步处理直接使用;仪器的测试条件均采用厂家推荐参数。

[0040] 一种用于甘油氧化辅助产氢的非贵金属催化剂,包括以下步骤:

[0041] 实施例1

[0042] 一、泡沫镍的预处理

[0043] 将泡沫镍裁剪成尺寸大小为 $2\text{cm}\times 3\text{cm}$,然后将泡沫镍裁剪后的泡沫镍放入浓度为 3M 的盐酸、无水乙醇和去离子水中分别超声 10min ;

[0044] 二、制备 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NF}$

[0045] 将 4.365g 的六水合硝酸钴和 0.164g 的2-甲基咪唑分别溶于 20ml 甲醇中得到溶液A和溶液B,搅拌均匀后,将A液处于磁力搅拌器下,将B液倒入A液,搅拌 $3-5\text{min}$ 至均匀得到溶

液C。将溶液C和处理后的泡沫镍一起放入反应釜,在140摄氏度下,水热反应12h,然后用甲醇和无水乙醇洗涤三次,在70°C下真空干燥12h,得到前驱体。最后将干燥后的前驱体放在瓷舟中,然后放置于高温管式炉中以2°C每分钟的速率升温至350°C,保温2h得到如图1、图2、图3和图4所示的生长在泡沫镍上的 Co_3O_4 纳米片催化剂。

[0046] 将得到的 Co_3O_4 @NF纳米片材料作为工作电极,Hg/HgO作为参比电极,碳棒作为对电极,以此三电极体系在1M KOH+0.5M甘油的混合溶液中测试其甘油辅助水分解制氢及甘油氧化性能,如图所示,测得的起始电位(10mA/cm²)为1.22V如图5所示。接近于传统电解水的理论电位1.23V,减少了电化学制氢所需的能耗,并且通过核磁氢谱测试电催化甘油氧化为甲酸的法拉第效率达到了97.4%如图6所示。将制备得到的 Co_3O_4 @NF纳米片材料利用电化学中和能使用酸碱不对称电解池,将得到的 Co_3O_4 @NF纳米片材料作为工作电极,购买商业铂碳作为对电极,中间以双极膜隔开,阳极电解液为1M KOH+0.5M甘油的混合溶液,阴极电解液为0.5M H₂SO₄,以双电极体系测得的起始电位(10mA/cm²)为0.55V如图7所示,超越了传统电解池中所需电压,极大的降低了电催化反应的能耗。

[0047] 以上所述,仅是本发明的几个实施例,并非对本发明做任何形式的限制,虽然本发明以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术范围内,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

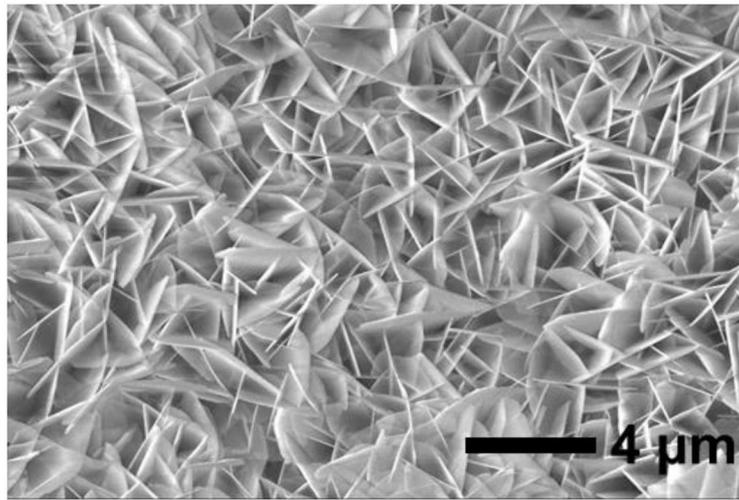


图1

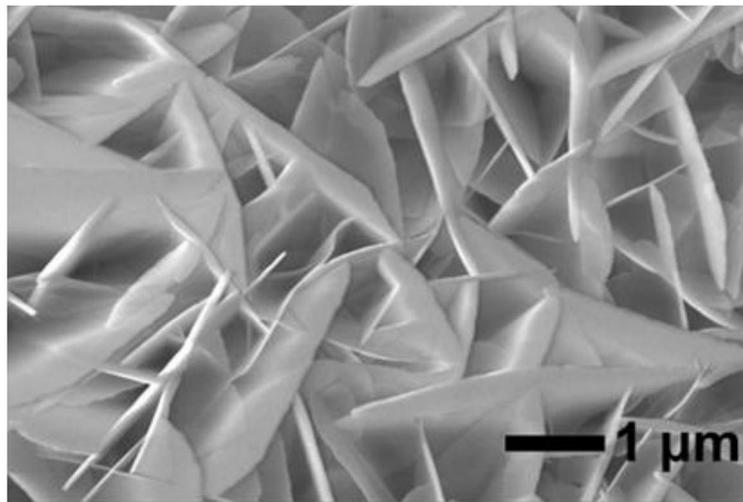


图2

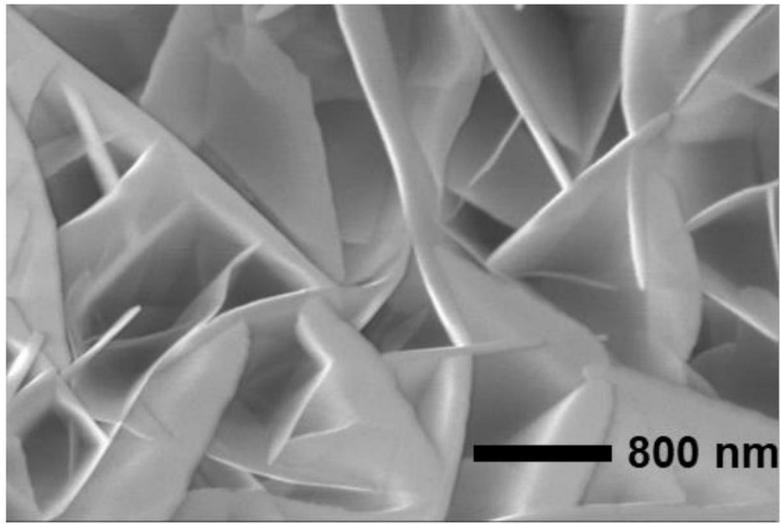


图3

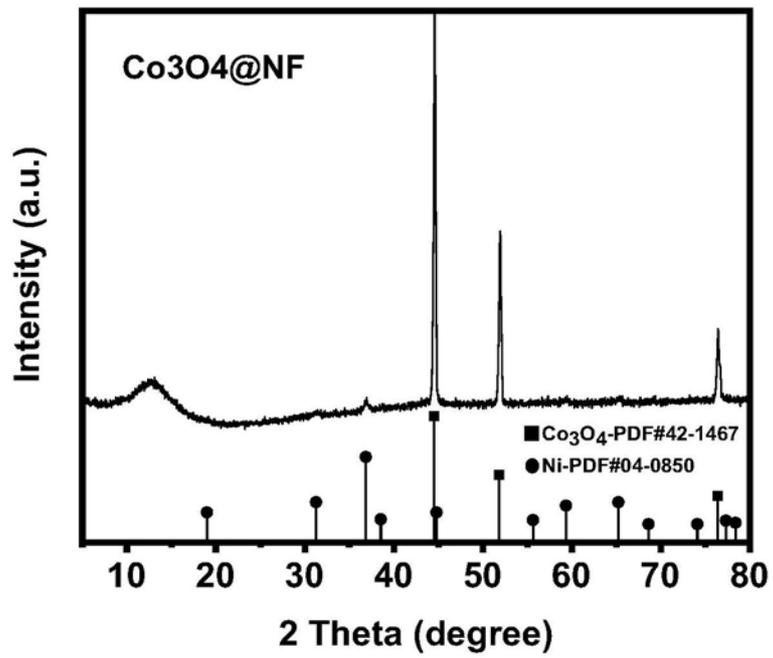


图4

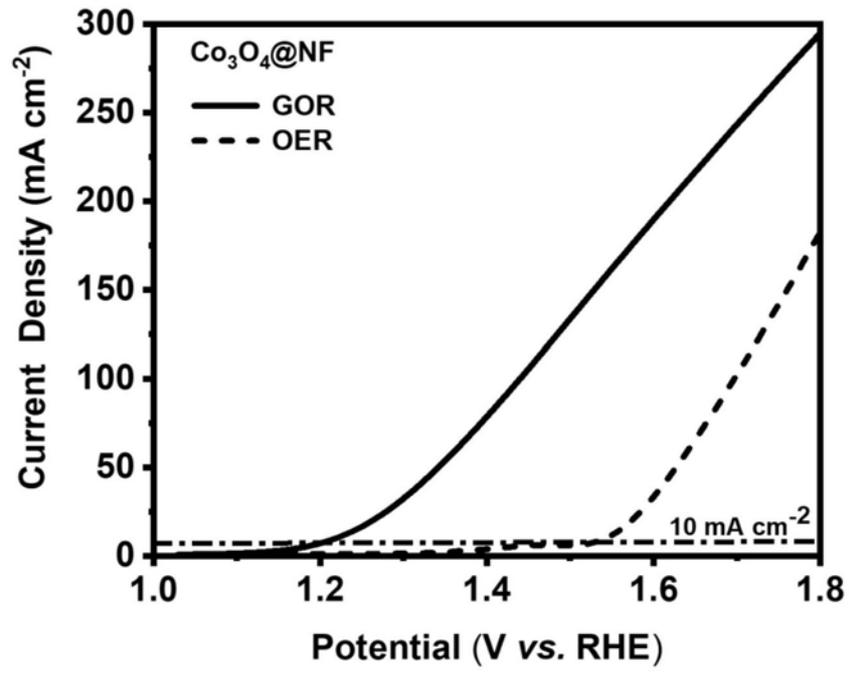


图5

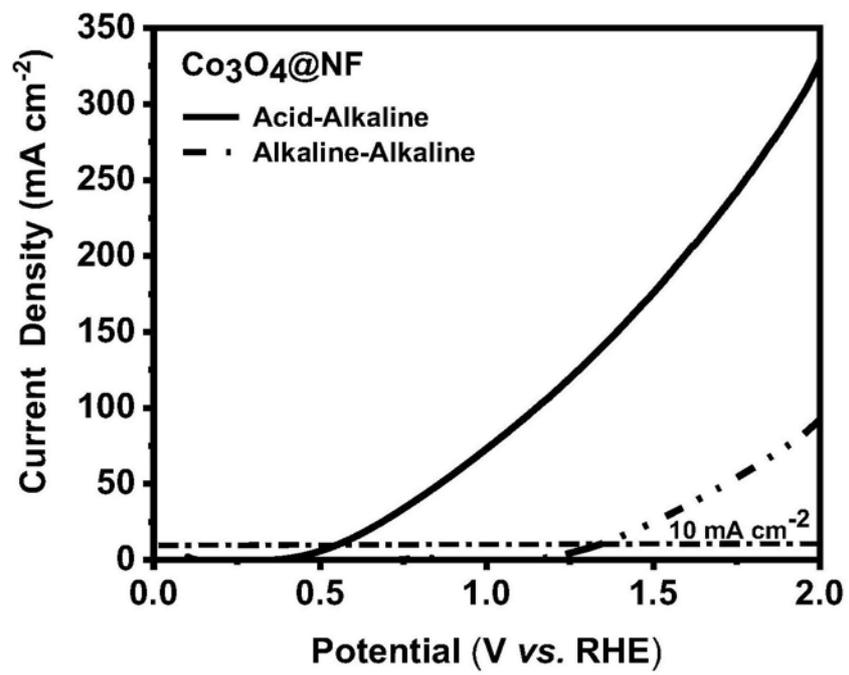


图6

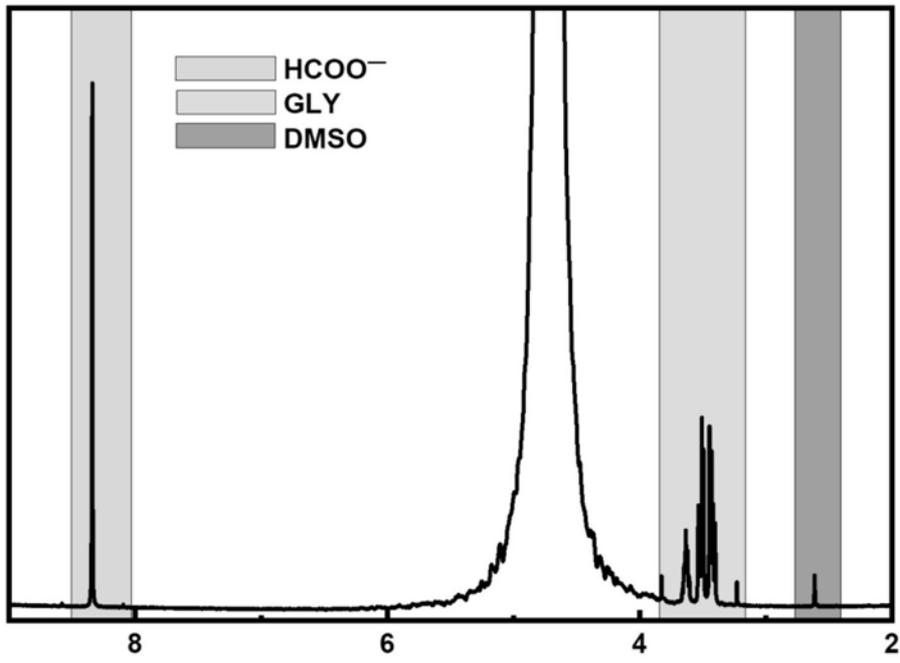


图7