



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115430450 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 06

(21) 申请号 202211045142.0

(22) 申请日 2022.08.30

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

申请人 北京大学

(72) 发明人 周宝文 王新强 李景林 盛博文

(74) 专利代理机构 上海秋冬专利代理事务所

(普通合伙) 31414

专利代理师 张媛媛

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C01B 32/40 (2017.01)

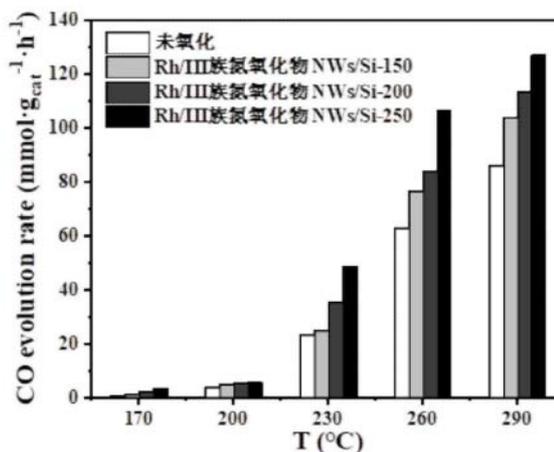
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及热催化剂技术领域,尤其涉及一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法及其应用,通过分子束外延法(MBE)与高温退火相结合,制得III族氮氧化物NWs/Si载体,利用光沉积法在载体表面锚定Rh纳米颗粒(Rh NPs)制得所需热催化剂,通过降低关键基元反应的活化能改变决速步骤,从而获得了较低的反应启动温度。本发明的制备方法具有操作简单,高度可控,制造成本低的优点。将制得的热催化剂应用在CO<sub>2</sub>热催化氢化至CO的反应中,避免了高温高压等严苛的实验条件,且大大提高了CO<sub>2</sub>氢化产CO的速率。Rh NPs具有高度的分散性,确保了高效、长效催化CO<sub>2</sub>氢化反应的发生。与现有的商业催化体系相比,CO<sub>2</sub>氢化活性高出4个数量级,具有很大的应用前景。



1. 一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:具体步骤包括,

步骤1,使用清洗剂对硅晶片进行清洁处理,以硅晶片为衬底,通过分子束外延法,经过生长,制得III族氮化物 NWs/Si载体;

步骤2,将III族氮化物 NWs/Si在空气氛围下,进行高温退火,制得III族氮氧化物 NWs/Si载体;

步骤3,通过光沉积法在III族氮氧化物 NWs/Si上负载Rh,制得Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述清洗剂包括有机溶剂、酸性溶剂中的任意一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述分子束外延法的生长条件包括 $5 \times 10^{-8}$  Torr的Ga束等效压力(BEP)、350W的正向等离子体功率。

4. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述底部III族氮化物层首先原位生长以用作III族氮化物 NWs的模板。

5. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述生长条件还包括衬底温度为 $680^{\circ}\text{C} \sim 720^{\circ}\text{C}$ ,生长时间为45min~75min。

6. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述高温退火的温度为 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,保温1~2小时。

7. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述光沉积法包括,将III族氮氧化物 NWs/Si置于反应器中,分别加入有机醇溶剂和水的混合溶液、Rh前驱体 $\text{H}_2\text{RhCl}_6$ ,在氩气氛围的真空状态下,用氙灯作为光沉积光源,进行照明后,制得Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂。

8. 根据权利要求1所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:所述照明时间为0.5小时。

9. 一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的应用,其特征在于:将由权利要求1的方法制备得到的热催化剂应用于热催化 $\text{CO}_2$ 制CO的反应中。

10. 根据权利要求9所述的一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的应用,其特征在于:所述热催化 $\text{CO}_2$ 制CO的反应可控制在最低 $170^{\circ}\text{C}$ 。

## Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法及其应用

### [0001] 【技术领域】

本发明涉及热催化剂技术领域,尤其涉及一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法及其应用。

### [0002] 【背景技术】

CO<sub>2</sub>的排放是人类目前面临的严峻问题之一。CO<sub>2</sub>的固定与炼化并转化为其他高附加值的化学品和高能量密度的合成燃料,对于解决当前的温室效应和缓解能源短缺问题具有十分重要的意义。作为CO<sub>2</sub>氢化的产品之一,CO是费托合成的主要原料,在化工炼化生产化学品和燃料的过程中具有举足轻重的作用。同时,相对于CO<sub>2</sub>的其它氢化产品,CO的转化过程在动力学和热力学上都相对容易。因此,将CO<sub>2</sub>氢化转化为CO是一个很好的选择。相比于其他的转化技术(生物催化、电催化),热催化技术对CO<sub>2</sub>处理能力大,与现有的工业设施具有高度的兼容性,这在一定程度上降低了使用和推广成本。但是CO<sub>2</sub>的键能较高,在较低温度下高活性高选择性地生产CO是一个很大的挑战。从当前的研究现状来看,绝大多数的热催化炼化手段依然需要高温高压的严苛条件,这对炼化设备有着极高的要求,此外CO的产率低、催化稳定性差,进一步增加了CO<sub>2</sub>氢化技术的应用成本,使得其与工业化仍有不小的差距。

[0003] 在之前的研究中,Rh被认为是一种高效催化CO<sub>2</sub>氢化的金属。但是,在常规的载体(氧化铝、氧化铈等)上负载时,仍然需要高温高压的条件,并且CO的产率较低。这很大程度上归因于常规载体的局限性使其与Rh难以发挥绝佳的协同作用。所以,开发一种新的载体增强与Rh之间的协同能力,将极大的促进CO<sub>2</sub>氢化反应的发生。

### [0004] 【发明内容】

本发明的目的在于提供一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法及其应用,通过分子束外延法(MBE)与高温退火相结合,制得III族氮氧化物 NWs/Si载体,利用光沉积法在载体表面锚定Rh NPs,将制得的热催化剂应用在CO<sub>2</sub>热催化氢化至CO的反应中,避免了高温高压的反应条件,提高了反应速率。

[0005] 通过在分子束外延法(MBE)生长III族氮化物NWs/Si外延片,利用高温退火将III族氮化物NWs/Si外延片表面部分氧化,制备III族氮氧化物 NWs/Si载体,最后通过光沉积法制得Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的制备方法,其特征在于:具体步骤包括,

步骤1,使用清洗剂对硅晶片进行清洁处理,以硅晶片为衬底,通过分子束外延法,经过生长,制得III族氮化物 NWs/Si载体;

步骤2,将III族氮化物 NWs/Si在空气氛围下,进行高温退火,制得III族氮氧化物 NWs/Si载体;

步骤3,通过光沉积法在III族氮氧化物 NWs/Si上负载Rh,制得Rh/III族氮氧化物

NWs/Si热催化剂。

[0007] 作为本发明的进一步改进,所述清洗剂包括有机溶剂、酸性溶剂中的任意一种或两种。

[0008] 作为本发明的进一步改进,所述分子束外延法的生长条件包括 $5 \times 10^{-8}$  Torr的Ga束等效压力(BEP)、350W的正向等离子体功率。

[0009] 作为本发明的进一步改进,所述底部III族氮化物层首先原位生长以用作III族氮化物NWs的模板。

[0010] 作为本发明的进一步改进,所述生长条件还包括衬底温度为 $680^{\circ}\text{C} \sim 720^{\circ}\text{C}$ ,生长时间为45min~75min。

[0011] 作为本发明的进一步改进,所述高温退火的温度为 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,保温1~2小时。

[0012] 作为本发明的进一步改进,所述光沉积法包括,将III族氮氧化物 NWs/Si置于反应器中,分别加入有机醇溶剂和水的混合溶液、Rh前驱体 $\text{H}_2\text{RhCl}_6$ ,在氩气氛围的真空状态下,用氙灯作为光沉积光源,进行照明后,制得Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述照明时间为0.5小时。

[0014] 一种Rh纳米颗粒修饰III族氮氧化物Si催化剂的应用,其特征在于:将由权利要求1的方法制备得到的催化剂应用于热催化 $\text{CO}_2$ 制CO的反应中。

[0015] 作为本发明的进一步改进,所述热催化 $\text{CO}_2$ 制CO的反应可控制在最低 $170^{\circ}\text{C}$ 。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益之处在于:

1、本发明开发了一种全新的III族氮化物载体,区别于传统的氧化铝、氧化铈等催化载体,III族氮化物具有良好的一维形貌和较高的比表面积,有利于助催化剂的高度分散;对线性的 $\text{CO}_2$ 分子具有卓越的吸附和活化作用;能够在原子层级上进行修饰。

[0017] 2、将MBE与空气氛围退火相结合,制备了一种III族氮氧化物NWs/Si载体,并采用光沉积的方式在其表面锚定了Rh NPs。通过降低关键基元反应的活化能改变决速步骤,从而获得了较低的反应启动温度并实现了高效、长效的 $\text{CO}_2$ 氢化炼化。

[0018] 3、本发明的制备方法具有操作简单,制造成本低的优点。

[0019] 4、将本发明制备的Rh负载的III族氮氧化物热催化剂应用于热催化 $\text{CO}_2$ 制CO的反应中,避免了高温高压等严苛的实验条件,且大大提高了 $\text{CO}_2$ 氢化产CO的速率。Rh NPs具有高度的分散性,确保了高效、长效催化 $\text{CO}_2$ 氢化反应的发生。与现有的商业催化体系相比, $\text{CO}_2$ 氢化活性高出4个数量级,具有很大的应用前景。

[0020] **【附图说明】**

图1是不同反应温度下,Rh/III族氮氧化物 NWs/Si和Rh/III族氮氧化物 NWs/Si的 $\text{CO}_2$ 氢化活性。

[0021] 图2是不同反应温度下,Rh/III族氮氧化物 NWs/Si的 $\text{CO}_2$ 氢化转化频率(TOF)。

[0022] 图3是Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250和Rh/III族氮氧化物 TP/Sapphire在 $260^{\circ}\text{C}$ 下的 $\text{CO}_2$ 氢化活性。

[0023] 图4是Rh/III族氮氧化物/ NWs/Si-250和Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $260^{\circ}\text{C}$ 下的 $\text{CO}_2$ 氢化活性。

[0024] 图5是Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250在 $260^{\circ}\text{C}$ 下催化 $\text{CO}_2$ 氢化的稳定性。

[0025] **【具体实施方式】**

下面将结合实施例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

施例仅仅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,都属于本发明的范围。

#### [0026] 实施例1

##### III族氮氧化物载体的制备

使用配备射频等离子体辅助氮源的Veeco Gen II MBE系统外延生长III族氮氧化物 NWs。使用4英寸硅(111)晶片作为衬底。在装入MBE室之前,用丙酮和甲醇清洗硅晶片以去除有机污染物,然后用10%氢氟酸冲洗以去除氧化硅。这些纳米线的生长条件包括 $5 \times 10^{-8}$  Torr 的Ga束等效压力(BEP)和350W的正向等离子体功率。氮气流速设置为1.0 标准立方厘米每分钟(sccm),确保富氮气氛促进纳米线的N端侧表面(m-plane)的形成。此外,使用Ga晶种层来促进Ga极性基面的形成对于N终止。生长的衬底温度约为700°C。通常,底部III族氮氧化物层首先原位生长以用作III族氮氧化物 NWs的模板。生长时间为1小时后,制得III族氮氧化物 NWs/Si载体。

#### [0027] 实施例2

##### Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂的制备

将III族氮氧化物 NWs/Si(几何表面积约 $0.2\text{cm}^2$ )用去离子水冲洗预处理,然后放入配备有顶部石英窗的0.4L玻璃反应器中。将60mL甲醇/水的混合溶液(体积比1/5)倒入反应器中,然后添加70 $\mu\text{L}$ 的Rh前驱体(0.2mol/L的 $\text{H}_2\text{RhCl}_6$ )。将反应器腔室抽真空约2min后,用氩气对腔室进行抽放气5次以除去系统中残余空气。使用300W氙灯(AuLight, CEL-HLF300-T3)作为光沉积的光源,照明时间为0.5小时。用去离子水彻底冲洗以去除碳残留物,制得Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂。

#### [0028] 实施例3-5

##### Rh/III族氮氧化物 NWs/Si催化剂的制备

将III族氮氧化物 NWs/Si放入热反应釜中,保持与空气接触并使釜内处于常压,随后逐渐升至退火温度并保温一个小时,保温结束后降至室温,制得III族氮氧化物 NWs/Si载体。

[0029] 将III族氮氧化物 NWs/Si(几何表面积 $\sim 0.2\text{cm}^2$ )用去离子水冲洗预处理,然后放入配备有顶部石英窗的0.4L玻璃反应器中。将60mL甲醇/水的混合溶液(体积比1/5)倒入反应器中,然后添加70 $\mu\text{L}$ 的Rh前驱体(0.2mol/L的 $\text{H}_2\text{RhCl}_6$ )。将反应器腔室抽真空约2min后,用氩气对腔室进行抽放气5次以除去系统中残余空气。使用300W氙灯(AuLight, CEL-HLF300-T3)作为光沉积的光源,照明时间为0.5小时。用去离子水彻底冲洗以去除碳残留物,制得Rh/III族氮氧化物 NWs/Si热催化剂,具体实验条件及产物命名见如下表1。

[0030] 表1 实施例3-5的实验条件及产物

实施例	退火温度	III族氮氧化物	产物
3	150°C	III族氮氧化物 NWs/Si/Si-150	Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-150
4	200°C	III族氮氧化物 NWs/Si-200	Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-200
5	250°C	III族氮氧化物 NWs/Si-250	Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250

#### 实施例6

##### Rh/III族氮氧化物 TP/Sapphire催化剂的制备

将商用的以蓝宝石为衬底的III族氮化物薄膜(记为III族氮化物 TP/Sapphire, 几何表面积 $\sim 0.2 \text{ cm}^2$ )用去离子水冲洗预处理,然后放入配备有顶部石英窗的0.4L玻璃反应器中。将60mL甲醇/水的混合溶液(体积比1/5)倒入反应器中,然后添加70 $\mu\text{L}$ 的Rh前驱体(0.2mol/L的 $\text{H}_2\text{RhCl}_6$ )。将反应器腔室抽真空约2min后,用氩气对腔室进行抽放气5次以除去系统中残余空气。使用300W氙灯(AuLight, CEL-HLF300-T3)作为光沉积的光源,照明时间为0.5小时。用去离子水彻底冲洗以去除碳残留物,制得Rh/III族氮化物 TP/Sapphire热催化剂,

#### 实施例7

##### 热催化剂的应用实验

分别将实施例2-6制备的热催化剂以及Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (陕西开达化工有限责任公司)进行 $\text{CO}_2$ 催化氢化制CO的实验。具体步骤如下:向密封的0.25L的不锈钢反应器中加入催化剂(商业催化剂Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入量为1g),将釜体密封并完全抽至真空后,向釜内通入 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的混合气( $\text{CO}_2:\text{H}_2=10:1$ )至常压。将温度逐渐升高,在不同反应温度(170 $^\circ\text{C}$ 、200 $^\circ\text{C}$ 、230 $^\circ\text{C}$ 、260 $^\circ\text{C}$ 和290 $^\circ\text{C}$ )下保温一个小时。冷却到室温后,用注射器取出50mL气体注入带有FID检测器的气相色谱仪中,检测出CO的产量。

[0031] 由图1和图2可见,Rh/III族氮化物 NWs/Si和Rh/III族氮氧化物 NWs/Si对 $\text{CO}_2$ 氢化催化活性与反应温度呈正相关:反应温度越高, $\text{CO}_2$ 氢化速率越快。将III族氮化物表面部分氧化后,反应启动的最低温度降低至170 $^\circ\text{C}$ ,并且随着氧化程度的加深(氧化温度的提高),反应活性逐渐提高。当氧化温度达到250 $^\circ\text{C}$ (Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250)时,在反应温度290 $^\circ\text{C}$ 获得了127  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的高CO产率,比Rh/III族氮化物 NWs/Si(85.9  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )提高了47.8%。同时,Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250的转化频率(TOF)达到了270.2 mol CO每摩尔Rh。

[0032] 由图3和4可见,在反应温度为260 $^\circ\text{C}$ 时,Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250获得了106.4  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的CO生成速率,比同温度下以商业化III族氮化物 TP/Sapphire为衬底的Rh/III族氮化物 TP/Sapphire(2.7  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )高39倍,比商业化催化剂Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.017  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )的CO生成速率高了6259倍。这证明我们开发的III族氮化物 NWs催化体系在同温度下与商业催化体系相比具有更高的CO生成速率。

[0033] 从图5可以看到,经过9个循环共计45个小时的稳定性测试,Rh/III族氮氧化物 NWs/Si-250共获得了1.22 mol的CO总产量以及2616 mol CO每摩尔Rh的本征活性(TON),并且催化活性没有明显衰减。

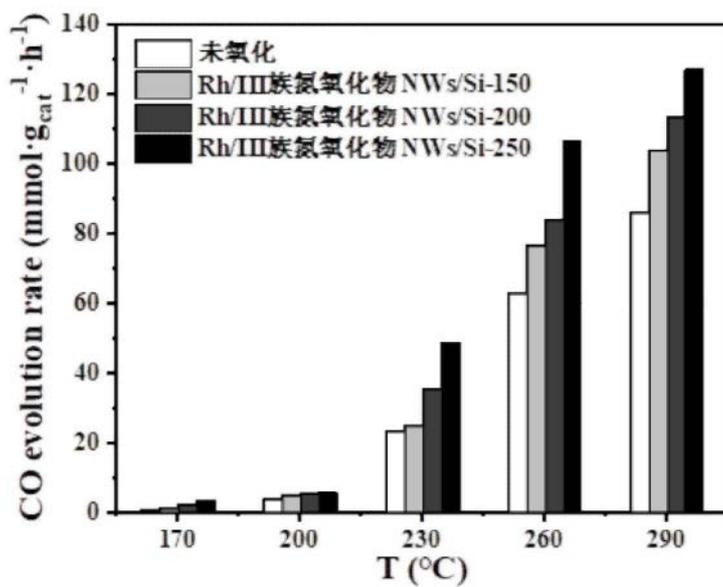


图1

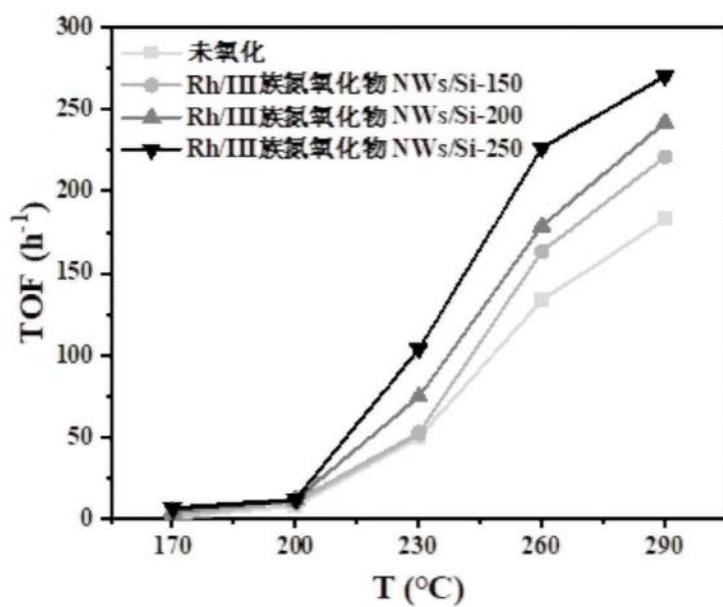


图2

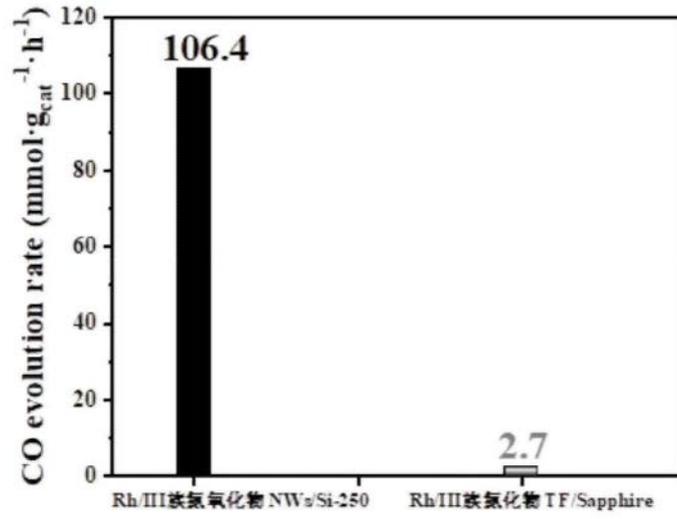


图3

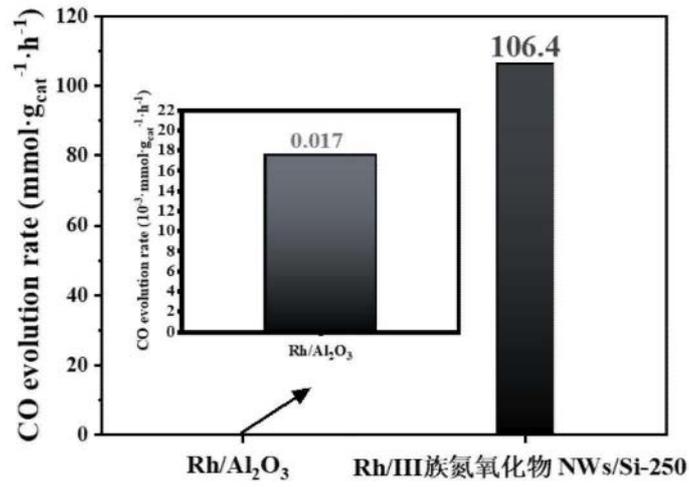


图4

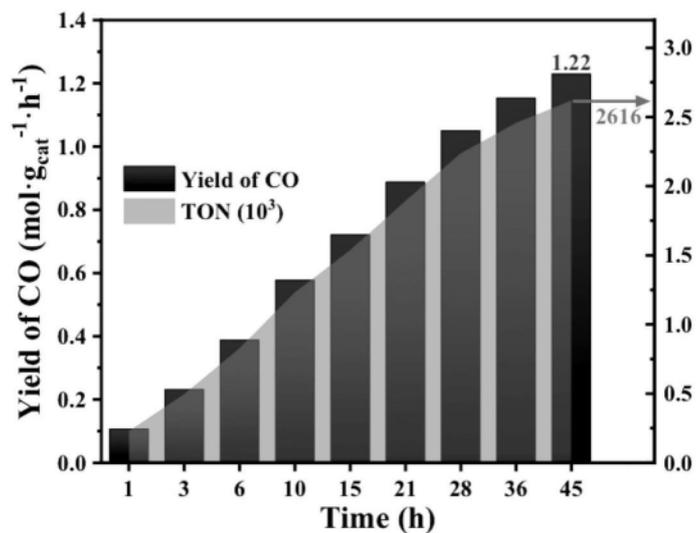


图5