



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115990495 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 21

(21) 申请号 202211467307.3

B01J 37/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.22

B01J 37/34 (2006.01)

(71) 申请人 深圳大学

地址 518000 广东省深圳市南山区粤海街
道南海大道3688号

(72) 发明人 王进 叶陈良

(74) 专利代理机构 深圳市精英专利事务所
44242

专利代理师 李莹

(51) Int. Cl.

B01J 27/14 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/656 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

B01J 23/644 (2006.01)

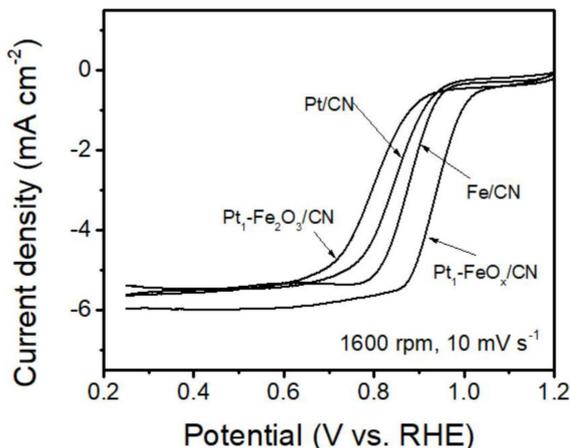
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂、合成方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂、合成方法及应用,涉及单原子催化剂技术领域。本发明提供的合成方法具体采用分步浸渍法先把M金属盐浸渍到载体上,得到前驱体;再将含Pt的溶液用浸渍法使Pt浸渍到前驱体上;最后通过电脉冲法合成得到分散于 MO_x 上的单原子Pt。通过本发明合成方法得到的 MO_x 颗粒尺寸极小,可以做到1.5nm以下,有助于提供更多的不饱和位点以锚定和稳定活性金属Pt,并能够有效调控活性金属Pt的几何结构和电子结构。本发明提供的单原子催化剂在电催化氧还原反应中的半波电位达到0.94VvsRHE并且能够维持高稳定性。



1. 分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1: 将含有M金属的盐溶液采用浸渍法负载到载体上,对产物进行真空干燥处理,得到分散于载体上的金属前驱体;

S2: 将Pt盐或Pt的络合物用溶剂溶解后采用浸渍法负载到S1所得的金属前驱体中,然后进行真空干燥处理;再进行电脉冲处理,得到分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂;

所述M金属选自V, Mn, Fe, Co, Ni, Co, Zn, Sn或Sb中的一种。

2. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述单原子催化剂中,Pt含量为0.5-5wt%,M金属的含量为5-30wt%。

3. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述载体选自分子筛、氧化铝、活性碳或氮掺杂的碳。

4. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述浸渍法为等体积浸渍。

5. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述电脉冲处理的参数为,通电电流5-30A,电压7-70V,通电时间1-10s。

6. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂具有 Pt_1-MO_x /载体结构,其中, Pt_1 表示Pt处于以单原子位点状态存在; MO_x 表示M金属氧化物团簇,x为M金属与O的原子比,且, MO_x 的颗粒尺寸小于1.5nm。

7. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述Pt盐或Pt的络合物选自硝酸铂、氯化铂、醋酸铂、乙酰丙酮铂或氯络合物。

8. 如权利要求1所述的分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,其特征在于,所述步骤S1中,真空干燥的温度为50~200℃;步骤S2中,真空干燥的温度为100~150℃。

9. 一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂,其特征在于,所述分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂具有 Pt_1-MO_x /载体结构;其中, Pt_1 表示Pt处于以单原子位点状态存在; MO_x 表示M金属氧化物团簇,x为M金属与O的原子比,且, MO_x 的颗粒尺寸小于1.5nm;所述M金属选自V, Mn, Fe, Co, Ni, Co, Zn, Sn或Sb中的一种。

10. 由权利要求1-8任一项合成方法得到的单原子催化剂或如权利要求9所述的单原子催化剂在电催化氧还原反应中的应用。

分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂、合成方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及单原子催化剂技术领域,尤其涉及分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂、合成方法及应用。

背景技术

[0002] 单原子催化剂,是金属以单原子的形式均匀单一地分散在金属、金属氧化物、二维材料和分子筛等载体上,以单原子作为催化活性中心进行催化的反应。

[0003] 单原子催化剂的特点有急剧增大的表面自由能、量子尺寸效应、不饱和配位环境和金属-载体的相互作用等。

[0004] 正是这些与纳米或亚纳米级粒子显著不同的特性,赋予单原子催化剂优越的催化性能,单原子具有独特电子结构和不饱和配位环境的单原子催化剂(SAs),不仅可以暴露出丰富的活性催化位点和更高的原子使用率,而且可以提供一个原子尺度视角来理解催化活性和结构特性之间的关系。

[0005] 目前单原子在氧化反应、电催化、光电催化和加氢催化领域应用较广。但是单原子催化剂同样也存在不足,当金属粒子减小到单原子水平时,比表面积急剧增大,导致金属表面自由能急剧增加,在制备和反应时极易发生团聚耦合形成大的团簇,从而导致催化剂失活。因此,如何锚定和稳定活性金属,这是制备单原子催化剂的关键。

[0006] 采取一些有效措施,如分散于金属氧化物或多孔碳材料上使活性金属进行空间隔离和限制迁移等方式。相对于大颗粒金属氧化物,小尺寸金属氧化物团簇具有高度不饱和的位点,这有助于锚定和稳定活性金属,调控活性金属的几何结构和电子结构,从而有效提高活性金属的催化活性和稳定性。然而,将活性金属以单原子形式分散于小尺寸金属氧化物团簇是一项充满挑战性的工作,目前文献报道将单原子Pt分散在金属氧化物上的催化剂,其金属氧化物的颗粒尺寸通常都大于10nm;催化活性和稳定性还有提升空间。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是如何将活性金属以单原子形式分散于小尺寸金属氧化物团簇。

[0008] 为了解决上述问题,本发明提出以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂的合成方法,包括以下步骤:

[0010] S1:将含有M金属的盐溶液采用浸渍法负载到载体上,对产物进行真空干燥处理,得到分散于载体上的金属前驱体;

[0011] S2:将Pt盐或Pt的络合物用溶剂溶解后采用浸渍法负载到S1所得的金属前驱体中,然后进行真空干燥处理;再进行电脉冲处理,得到分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂;

[0012] 所述M金属选自V,Mn,Fe,Co,Ni,Co,Zn,Sn或Sb中的一种。

[0013] 进一步地,本发明所用的M金属的盐溶液为可溶性金属盐溶解于溶剂中得到。包括但不限于所述M金属的硝酸盐、盐酸盐、硫酸盐、有机酸盐、络合物,如氯化锌、硫酸锌、磷酸锌、硝酸锌、草酸锌、柠檬酸锌、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、磷酸铁、硫酸亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、草酸铁、氯化锡、氯化亚锡、硫酸锡、硝酸锡、草酸锡、柠檬酸锡等。所述溶剂可以是水或有机溶剂,有机溶剂优选甲醇,乙醇或异丙酮。

[0014] 其进一步地技术方案为,所述单原子催化剂中,按质量百分数计,Pt含量为0.5-5wt%,M金属的含量为5-30wt%,其余为载体的质量。

[0015] 其进一步地技术方案为,所述载体选自分子筛、氧化铝、活性碳或氮掺杂的碳。

[0016] 其进一步地技术方案为,所述浸渍法为等体积浸渍。

[0017] 其进一步地技术方案为,所述电脉冲处理的参数为,通电电流5-30A,电压7-70V,通电时间1-10s。具体操作中,将S2中真空干燥后的产物放于碳布上,将碳布两端连接直流电源,通电电流5-30A,电压7-70V,通电时间1-10s,得到所述分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂。

[0018] 其进一步地技术方案为,所述分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂具有 Pt_1-MO_x /载体结构,其中, Pt_1 表示Pt处于以单原子位点状态存在; MO_x 表示M金属氧化物团簇,x为M金属与O的原子比,且, MO_x 的颗粒尺寸小于1.5nm。

[0019] 其进一步地技术方案为,所述Pt盐或Pt的络合物选自硝酸铂、氯化铂、醋酸铂、乙酰丙酮铂或氯络合物;优选氯铂酸、硝酸铂或醋酸铂。

[0020] 其进一步地技术方案为,所述步骤S1中,真空干燥的温度为50~200℃;步骤S2中,真空干燥的温度为100~150℃。

[0021] 第二方面,本发明提供一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂,所述分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂具有 Pt_1-MO_x /载体结构;其中, Pt_1 表示Pt处于以单原子位点状态存在; MO_x 表示M金属氧化物团簇,x为M金属与O的原子比,且, MO_x 的颗粒尺寸小于1.5nm;所述M金属选自V,Mn,Fe,Co,Ni,Co,Zn,Sn或Sb中的一种。

[0022] 本发明还提供由第一方面的合成方法得到的单原子催化剂或如第二方面所述的单原子催化剂在电催化氧化还原反应中的应用。

[0023] 与现有技术相比,本发明所能达到的技术效果包括:

[0024] 本发明采用分步浸渍法先把M金属盐浸渍到载体上,得到前驱体;再将含Pt的溶液用浸渍法使Pt浸渍到前驱体上;最后通过电脉冲法合成得到分散于 MO_x 上的单原子Pt。通过本发明合成方法得到的 MO_x 颗粒尺寸极小,可以做到1.5nm以下,有助于提供更多的不饱和位点以锚定和稳定活性金属Pt,并能够有效调控活性金属Pt的几何结构和电子结构。

[0025] 本发明提供的单原子催化剂中,单原子的Pt被金属氧化物团簇中的O原子完全孤立,催化剂中不存在毗邻的Pt-Pt键,并且Pt-O的配位数低于5,有效提高了活性金属Pt的催化活性和稳定性;实验数据证明,本发明提供的单原子催化剂在电催化氧化还原反应中的半波电位达到0.94V vs RHE并且能够维持高稳定性。

附图说明

[0026] 图1为实施例1和对比例1-3的催化剂样品的氧化还原极化曲线;

[0027] 图2为实施例1制得的 Pt_1-FeO_x/CN 催化剂的TEM图,氧化物团簇的颗粒尺寸约1nm;

[0028] 图3为对比例3制得的 $Pt_1-Fe_2O_3/CN$ 催化剂的TEM图,氧化物团簇的颗粒尺寸约15nm;

[0029] 图4为实施例1制得的 Pt_1-FeO_x/CN 催化剂的EXAFS图,图中可见Fe主要以 FeO_x 团簇形式存在,Pt被O完全孤立,不存在毗邻的Pt-Pt键。

具体实施方式

[0030] 下面将结合本发明实施例中的附图,对实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,以下将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作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。

[0031] 应当理解,当在本说明书和所附权利要求书中使用时,术语“包括”和“包含”指示所描述特征、整体、步骤、操作、元素和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元素、组件和/或其集合的存在或添加。

[0032] 术语解释:

[0033] 本发明催化剂 $Pt_1-MO_x/载体$ 中, Pt_1 的下角标1表示Pt处于以单原子位点状态存在; MO_x 是指金属氧化物团簇,下标x是指M金属与O的原子比。所述单原子位点是指活性金属元素呈现金属原子(离子)间彼此独立分离的状态,活性金属原子(本发明指Pt原子)之间彼此不形成直接连接的金属-金属键。

[0034] 需要说明的是,关于 MO_x 金属氧化物团簇,x为M金属与O的原子比,在大尺寸颗粒的金属氧化物中(如颗粒尺寸大于10nm),金属和O的原子比例是确定的;当颗粒尺寸变小(如颗粒尺寸小于5nm)时,由于金属原子的高度不饱和,金属和O的原子比例会发生改变。例如 Fe_2O_3 ,当颗粒尺寸在15nm时,Fe和O的比例为2:3;当颗粒尺寸降低至2nm时,Fe和O的比例为2:2.8。因此,对于本发明的 MO_x 金属氧化物团簇,由于通过本发明合成方法得到的 MO_x 颗粒尺寸极小,可以做到1.5nm以下,这种小尺寸的金属氧化物是难以确定金属和O的原子比例的。

[0035] 等体积浸渍:本发明中将贵金属盐负载到载体上,当溶液质量与载体吸附量为1倍,载体浸渍在溶液时,溶液被等体积吸附在载体上,成为等体积浸渍;当溶液质量超过载体吸附量时,载体浸渍在过量的溶液中,称为过体积浸渍。实际操作中,往往通过事先测量载体的吸附量,计算吸附量与载体重量的比例,再按照溶液与载体重量比来计算加入溶液的量。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例提供一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂及其合成方法,具体步骤如下:

[0038] (1)将0.507g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解于1.2ml去离子水中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0039] (2)将0.08g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶解于1.2ml去离子水中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时;对干燥后的产物进行电脉冲处理,获得 Pt_1-FeO_x/CN 催化剂,其中电脉冲处理的电流为13.7A,电压为15.3V,脉冲时间为1s。

[0040] 由图2的TEM图可知,实施例1制得的 Pt_1-FeO_x/CN 的催化剂中,氧化物团簇的颗粒尺寸约1nm。

[0041] 实施例1制得的Pt₁-FeO_x/CN催化剂的EXAFS图见图4,图中可见Fe主要以FeO_x团簇形式存在,Pt被O完全孤立,不存在毗邻的Pt-Pt键。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例提供一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂及其合成方法,具体步骤如下:

[0044] (1)将0.411g MnCl₂·4H₂O溶解于1.2ml甲醇中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0045] (2)将0.08g H₂PtCl₆·6H₂O溶解于1.2ml甲醇中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时;对干燥后的产物进行电脉冲处理获得Pt₁-MnO_x/CN催化剂,其中电脉冲处理的电流为11.3A,电压为12.6V,脉冲时间为1.5s。

[0046] 实施例3

[0047] 本实施例提供一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂及其合成方法,具体步骤如下:

[0048] (1)将0.888g Co(NO₃)₂·6H₂O溶解于1.2ml去离子水中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0049] (2)将0.08g H₂PtCl₆·6H₂O溶解于1.2ml去离子水中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时;对干燥后的产物进行电脉冲处理,获得Pt₁-CoO_x/CN催化剂,其中电脉冲处理的电流为21.2A,电压为23.7V,脉冲时间为2.0s。

[0050] 实施例4

[0051] 本实施例提供一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂及其合成方法,具体步骤如下:

[0052] (1)将1.22g SnCl₂·2H₂O溶解于1.2ml甲醇中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0053] (2)将0.08g H₂PtCl₆·6H₂O溶解于1.2ml去离子水中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时;对干燥后的产物进行电脉冲处理,获得Pt₁-SnO_x/CN催化剂,其中电脉冲处理的电流为29.8A,电压为33.3V,脉冲时间为3.5s。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例提供一种分散于金属氧化物团簇的单原子催化剂及其合成方法,具体步骤如下:

[0056] (1)将2.11g SbCl₃溶解于1.2ml甲醇中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0057] (2)将0.08g H₂PtCl₆·6H₂O溶解于1.2ml去离子水中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时;对干燥后的产物进行电脉冲处理,获得Pt₁-SbO_x/CN催化剂,其中电脉冲处理的电流为18.8A,电压为30.0V,脉冲时间为1s。

[0058] 对比例1

[0059] 本对比例提供一种催化剂,其合成的具体步骤如下:

[0060] (1)将0.507g Fe(NO₃)₃·9H₂O溶解于1.2ml去离子水中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0061] (2)对步骤1得到的样品进行电脉冲处理,获得Fe/CN催化剂,其中电脉冲处理的电

流为13.7A,电压为15.3V,脉冲时间为1s。

[0062] 对比例2

[0063] 本对比例提供一种催化剂,其合成的具体步骤如下:

[0064] (1)将0.08g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶解于1.2ml去离子水中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0065] (2)对步骤1得到的样品进行电脉冲处理,获得Pt/CN催化剂,其中电脉冲处理的电流为13.7A,电压为15.3V,脉冲时间为1s。

[0066] 对比例3

[0067] 本对比例提供一种催化剂,其合成的具体步骤如下:

[0068] (1)将1.448g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解于1.2ml去离子水中,并将该溶液等体积浸渍到1g氮掺杂碳(CN)载体上,于120℃下真空干燥12小时,得到前驱体;

[0069] (2)将0.08g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶解于1.2ml去离子水中,并等体积浸渍到步骤1所获得的前驱体中,于120℃下真空干燥12小时;

[0070] (3)将步骤(2)所获得的产物在300℃焙烧3h;

[0071] (4)将步骤(3)所获得的产物在200℃下,用10% H_2 还原1h获得 $Pt_1-Fe_2O_3/CN$ 催化剂,在该催化剂中Pt是以单原子形式分散于15nm的 Fe_2O_3 纳米颗粒上。由图3可知,对比例3的 Fe_2O_3 的颗粒尺寸约15nm。

[0072] 测试实验

[0073] 将实施例和对比例制得的催化剂在电化学工作站旋转圆盘电极上进行电催化氧还原测试。测试过程为,先将0.005g催化剂和水/异丙醇/萘酚溶液配成浆料,然后把浆料滴定电极进行氧还原测试,反应液为碱性溶液,包含 $0.1mol L^{-1}$ 的KOH溶液,参比电极为Ag/AgCl电极。

[0074] 各催化剂的性能评价结果如表1所示。

[0075] 表1各催化剂的ORR性能

[0076]

样品名称	颗粒尺寸 (nm)	半波电位 (V vs RHE)	i-t 曲线 12 h 后电流保持率 (%)
Pt_1-FeO_x/CN	1.1	0.94	98
Pt_1-MnO_x/CN	1.3	0.92	98
Co_1-MnO_x/CN	1.3	0.92	96
Sn_1-MnO_x/CN	1.4	0.91	97

[0077]	Sb ₁ -MnO _x /CN	1.0	0.95	95
	Pt/CN	2.6	0.86	88
	Fe/CN	2.4	0.88	90
	Pt ₁ -Fe ₂ O ₃ /CN	15.2	0.80	71

[0078] 实施例1和对比例1-3的催化剂样品的氧化还原极化曲线见图1。

[0079] 根据表1和图1的结果可知,本发明实施例提供的单原子催化剂的半波电位和催化稳定性远优于对比例1-3。

[0080] 进一步地,本发明实施例提供的单原子催化剂是分散于小尺寸金属氧化物团簇上的单原子催化剂,金属氧化物团簇的尺寸极小($<1.5\text{nm}$),有助于锚定和稳定活性金属Pt,使其在氧化还原反应中的半波电位和稳定性都比对比例3(金属氧化物为 15nm)的效果好。

[0081] 可见,本发明提供的分散于小尺寸金属氧化物团簇上的单原子催化剂的合成方法得到的催化剂中,得到的金属氧化物团簇尺寸极小($<1.5\text{nm}$),能够有效提高活性金属的催化活性和稳定性,实验验证了催化剂的半波电位高而且稳定性好,具有很高的应用前景。

[0082] 在上述实施例中,对各个实施例的描述都各有侧重,某个实施例中未详细描述的部分,可以参见其他实施例的相关描述。

[0083] 以上所述,为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

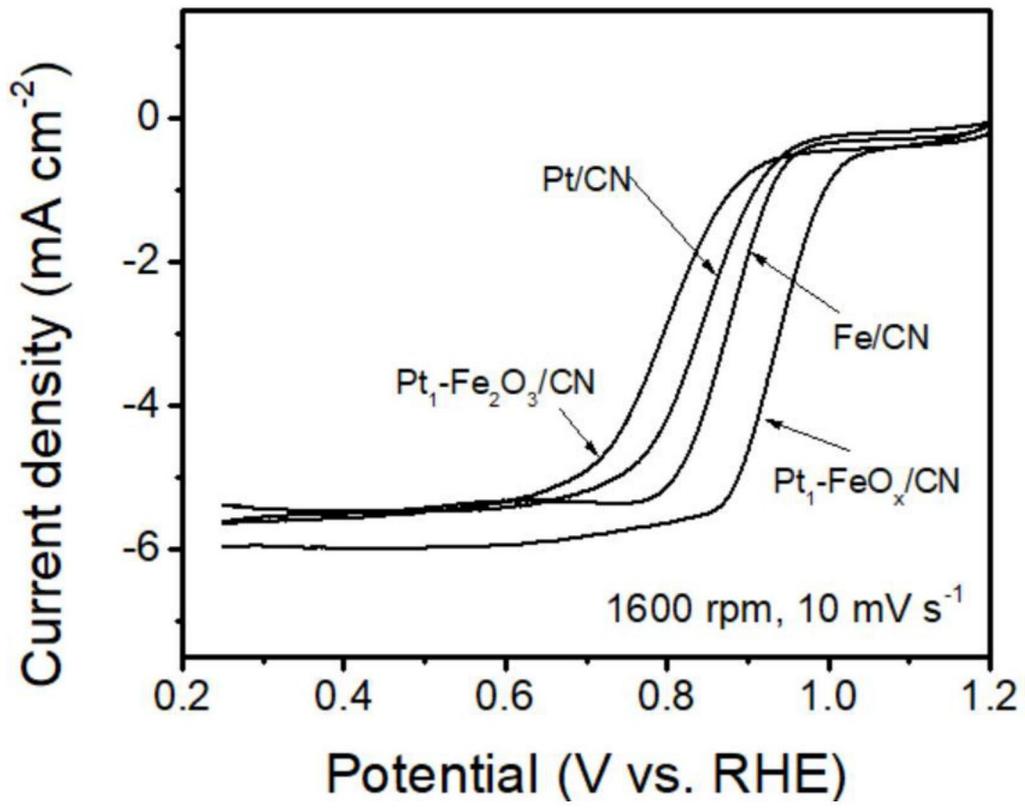


图1

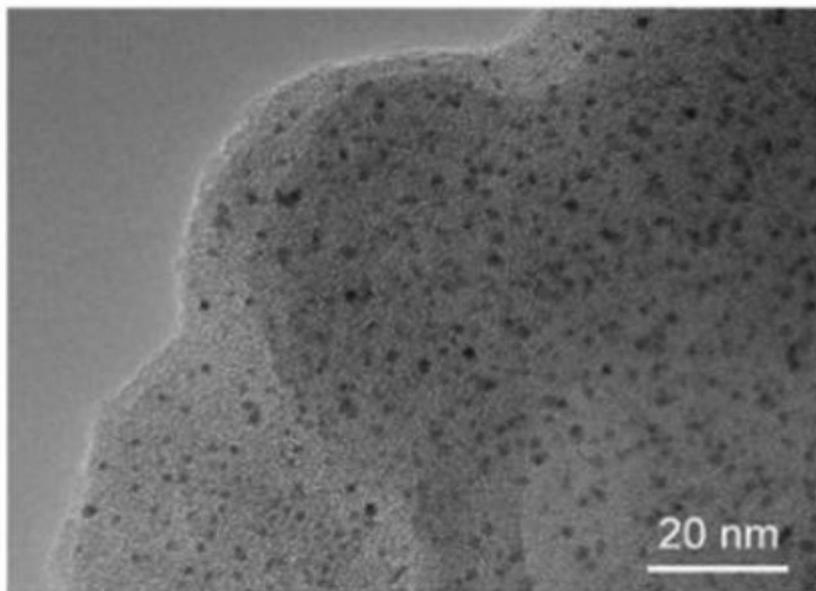


图2

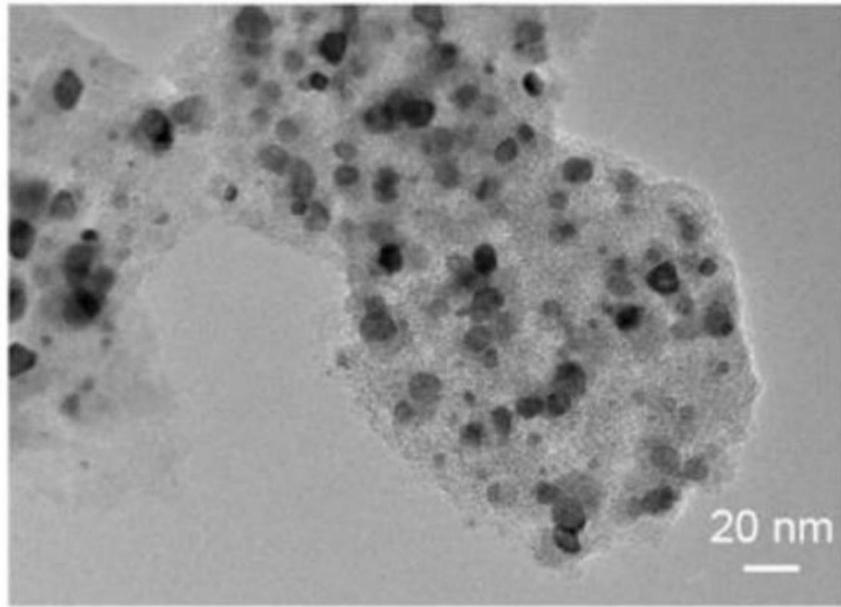


图3

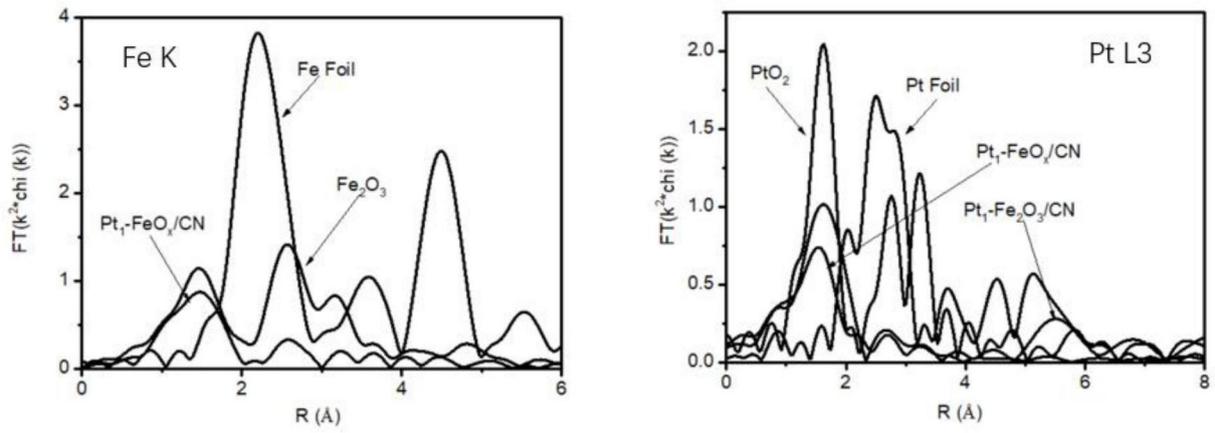


图4