



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109939718 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910298767.X

(22)申请日 2019.04.15

(71)申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街2号

(72)发明人 宋卫国 李会宁 曹昌燕

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

C07C 211/46(2006.01)

C07C 209/36(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种具有高催化活性的单原子催化剂及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种具有高催化活性的单原子催化剂及其制备方法与应用。该催化剂的制备方法包括如下步骤：(1)通过溶剂热法制备含有Zn的双金属或多金属金属有机骨架化合物(MOF)；(2)将上述MOF包覆聚合物；(3)将上述包覆后的材料在惰性气氛中进行高温处理，即得到分散于氮掺杂的空心碳壳上的金属单原子催化剂。由上述制备方法得到的钴单原子催化剂在硝基苯的加氢反应中表现出优异的活性与选择性。

1. 一种制备具有空壳结构的单原子催化剂的方法,包括:

1) 将金属盐、硝酸锌与配体进行溶剂热反应,所得产物记为 M_xZn_y -MOF;所述 M_xZn_y -MOF中, x 与 y 的比值为0.2-1; M 选自Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pt和Pd中至少一种;

2) 将所述 M_xZn_y -MOF溶于溶剂中得到 M_xZn_y -MOF的分散液,再包覆聚合物,所得产物记为 M_xZn_y -MOF@PDA;

3) 将所述 M_xZn_y -MOF@PDA在惰性气氛中进行高温处理,得到所述具有空壳结构的单原子催化剂,记为MSAs/NCHS。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤1)所述金属盐中,所述金属选自Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pt和Pd中至少一种;所述盐为硝酸盐、乙酰丙酮盐、盐酸盐、乙酸盐和硫酸盐中至少一种;

所述配体为2-甲基咪唑;

所述金属盐与硝酸锌的摩尔比为1:4~1:1;

所述金属盐与配体的摩尔比为0.2-10;

所述溶剂选自水、乙醇和甲醇中至少一种;

所述溶剂热反应步骤中,时间为2~24h;温度为25~120°C;

所述 M_xZn_y -MOF的颗粒的最长边尺寸为50~300nm。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述步骤2)中,溶剂选自水、乙醇和甲醇中至少一种;

所述包覆聚合物步骤中,所述聚合物为聚多巴胺;

所述包覆聚合物的步骤包括:将三羟甲基氨基甲烷与多巴胺盐酸盐的溶液在搅拌下依次加入至 M_xZn_y -MOF的分散液中;

具体的,所述搅拌步骤中,搅拌速率为500-800r/min;将三羟甲基氨基甲烷与多巴胺盐酸盐溶液加入后的搅拌时间为4-10h。

所述加入方式为滴加或缓慢倒入;所述滴加中,滴加速率具体为0.5-10滴/秒或3滴/秒;

所述三羟甲基氨基甲烷与所述多巴胺盐酸盐的质量比为13:9-13:3;具体为13:5;

所述多巴胺盐酸盐与 M_xZn_y -MOF的质量比为1:3~3:1;

所述三羟甲基氨基丙烷溶液的浓度为15-50g/L;

所述多巴胺盐酸盐溶液的浓度为30-100g/L;

所述 M_xZn_y -MOF分散液的浓度为0.5-3g/L。

4. 根据权利要求1-3中任一所述的方法,其特征在于:所述步骤3)高温处理步骤中,所用气氛为惰性气氛;具体为氮气或氩气气氛;

温度为300~1100°C;时间为1-4小时;

由室温升温至高温处理的温度的升温速率为1-5°C/min。

5. 权利要求1-4任一所述方法制备得到的具有空壳结构的单原子催化剂。

6. 根据权利要求5所述的具有空壳结构的单原子催化剂,其特征在于:所述具有空壳结构的单原子催化剂中,与氮原子配位的单原子均匀锚定在氮掺杂的空心碳壳上;

所述具有空壳结构的单原子催化剂的负载量为0.5~3wt%;具体为0.5~1.9wt%。

7. 权利要求5或6所述具有空壳结构的单原子催化剂作为催化剂在催化芳香硝基化合

物的加氢反应或多相催化反应中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于:所述芳香硝基化合物选自硝基苯、3-碘硝基苯和3-硝基苯甲醛中至少一种;

所用溶剂选自乙醇、四氢呋喃、水和甲醇中至少一种;

所述芳香硝基化合物、溶剂和催化剂的用量比为0.5mL:30mL:0.05~0.2g;

所述加氢反应中,温度为40-100℃;氢气压强为3~5MPa;

时间为10-360分钟。

一种具有高催化活性的单原子催化剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,涉及一种具有高催化活性的单原子催化剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 单原子催化剂是多相催化领域的一个研究热点,是指单一原子负载于载体上的催化剂,这些载体通常是具有较多缺陷位点的金属氧化物或含有杂原子的碳载体,载体的缺陷位点用于锚定表面自由能非常高的单原子。单原子催化剂具有最大的原子利用率和独特的电子、几何结构,因此具有优异的催化活性和选择性,并且对于催化过程的机理研究意义重大。自2011年张涛及其合作者首次报道了Pt₁/FeO_x单原子催化剂应用于CO氧化以来,单原子催化剂得到了广泛的研究,目前发展出的单原子催化剂制备方法有:湿化学法、高温原子捕获法、原子层沉积法、光介还原法以及金属有机复合物热解法。各种金属的单原子催化剂也见诸报道,包括贵金属单原子催化剂(如:Pt/FeO_x,Pd/CeO₂,Pd/TiO₂,Rh/ZnO等),和非贵金属单原子催化剂(如:Fe,Co,Ni,Cu等),这些单原子催化剂被应用于各种多相催化反应体系中。

[0003] 芳香胺是精细化工中一种非常重要的化学品,可由芳香硝基化合物加氢反应制得。但当芳香硝基化合物中含有另一种易被还原的官能团(如:卤素、羰基等)时,通常的贵金属催化剂就无法选择性还原硝基,2014年,张涛报道了Pt₁/FeO_x单原子催化剂可以选择性催化芳香硝基化合物的加氢反应,但是当反应时间继续增长,另外的不饱和基团仍旧会被还原。针对这一问题,2013年Beller课题组发展了钴或铁的催化剂可以高选择性地催化芳香硝基化合物的加氢反应,很好地解决了上述问题,但这些非贵金属基的催化剂的活性较低。基于上述的研究工作,寻找一种高活性、高选择性的非贵金属单原子催化剂具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有高催化活性的单原子催化剂及其制备方法与应用。

[0005] 本发明提供的制备具有空壳结构的单原子催化剂的方法,包括:

[0006] 1) 将金属盐、硝酸锌与配体进行溶剂热反应,所得产物记为M_xZn_y-MOF(也即金属有机骨架化合物);所述M_xZn_y-MOF中,x与y的比值为0.2-1;M选自Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pt和Pd中至少一种;

[0007] 2) 将所述M_xZn_y-MOF溶于溶剂中得到M_xZn_y-MOF的分散液,再包覆聚合物,所得产物记为M_xZn_y-MOF@PDA;

[0008] 3) 将所述M_xZn_y-MOF@PDA在惰性气氛中进行高温处理,得到所述具有空壳结构的单原子催化剂,记为MSAs/NCHS。

[0009] 上述方法的步骤1)所述金属盐中,所述金属选自Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pt和Pd中至少一种;所述盐为硝酸盐、乙酰丙酮盐、盐酸盐、乙酸盐和硫酸盐中至少一种;

- [0010] 所述配体为2-甲基咪唑；
- [0011] 所述金属盐与硝酸锌的摩尔比为1:4~1:1；
- [0012] 所述金属盐与配体的摩尔比为0.2-10；
- [0013] 所述溶剂选自水、乙醇和甲醇中至少一种；
- [0014] 所述溶剂热反应步骤中,时间为2~24h;温度为25~120℃；
- [0015] 所述 M_xZn_y -MOF的颗粒的最长边尺寸为50~300nm。
- [0016] 所述步骤2)中,溶剂选自水、乙醇和甲醇中至少一种；
- [0017] 所述包覆聚合物步骤中,所述聚合物为聚多巴胺；
- [0018] 所述包覆聚合物的步骤包括:将三羟甲基氨基甲烷与多巴胺盐酸盐的溶液在搅拌下依次加入至 M_xZn_y -MOF的分散液中；
- [0019] 具体的,所述搅拌步骤中,搅拌速率为500-800r/min;将三羟甲基氨基甲烷与多巴胺盐酸盐溶液加入后的搅拌时间为4-10h。多巴胺即可在 M_xZn_y -MOF表面自聚合一定时间后得到 M_xZn_y -MOF@PDA；
- [0020] 所述加入方式为滴加或缓慢倒入;所述滴加中,滴加速率具体为0.5-10滴/秒或3滴/秒；
- [0021] 所述三羟甲基氨基甲烷与所述多巴胺盐酸盐的质量比为13:9-13:3;具体为13:5；
- [0022] 所述多巴胺盐酸盐与 M_xZn_y -MOF的质量比为1:3~3:1；
- [0023] 所述三羟甲基氨基丙烷溶液的浓度为15-50g/L；
- [0024] 所述多巴胺盐酸盐溶液的浓度为30-100g/L；
- [0025] 所述 M_xZn_y -MOF分散液的浓度为0.5-3g/L。
- [0026] 所述步骤3)高温处理步骤中,所用气氛为惰性气氛;具体为氮气或氩气气氛；
- [0027] 温度为300~1100℃;具体可为500~1000℃;时间为1-4小时;具体可为2小时；
- [0028] 由室温升温至高温处理的温度的升温速率为1-5℃/min;具体可为2℃/min；
- [0029] 另外,按照上述方法制备得到的具有空壳结构的单原子催化剂及该具有空壳结构的单原子催化剂作为催化剂在催化芳香硝基化合物的加氢反应中的应用及在多相催化反应中的应用,也属于本发明的保护范围。
- [0030] 具体的,所述具有空壳结构的单原子催化剂中,与氮原子配位的单原子均匀锚定在氮掺杂的空心碳壳上；
- [0031] 所述具有空壳结构的单原子催化剂的负载量为0.5~3wt%；具体为0.5~1.9wt%。
- [0032] 所述芳香硝基化合物选自硝基苯、3-碘硝基苯和3-硝基苯甲醛中至少一种；
- [0033] 所用溶剂选自乙醇、四氢呋喃、水和甲醇中至少一种；
- [0034] 所述芳香硝基化合物、溶剂和催化剂的用量比为0.5mL:30mL:0.05~0.2g；
- [0035] 所述加氢反应中,温度为40-110℃;氢气压强为3~6MPa；
- [0036] 时间为10-360分钟。
- [0037] 本发明具有以下优点：
- [0038] 本发明利用聚合物包覆与高温热解的方法制得了分散于氮掺杂的碳载体上的金属单原子催化剂,该方法制得的催化剂具有空心结构,大的比表面积和介孔结构以及单原子分散的活性位点,这些特性使其在催化反应中表现出优异的活性;而且该方法适用于多

种金属,有望应用于更多的催化反应中。

附图说明

- [0039] 图1为单原子催化剂制备示意图。
[0040] 图2为Co单原子催化剂的球差校正的高角环形暗场像。
[0041] 图3为Co单原子催化剂的面扫分布图。
[0042] 图4为Co单原子催化剂的XANES谱图。
[0043] 图5为Co单原子催化剂的EXAFS谱图。
[0044] 图6为Co单原子催化剂在硝基苯加氢反应中的动力学曲线。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

[0046] 实施例1、Co单原子催化剂的制备

[0047] 按照如图1所示的制备方法,具体步骤如下:

[0048] 称取5.63mmol六水合硝酸钴与5.63mmol六水合硝酸锌于150mL烧杯中,加入90mL甲醇,搅拌至完全溶解。称取22.5mmol 2-甲基咪唑于250mL锥形瓶中,搅拌至完全溶解。剧烈搅拌下将金属盐的甲醇溶液倒入2-甲基咪唑溶液中,搅拌1min,超声10min,将得到的悬浊液装入3个100mL的水热釜中,水热120℃保持4h。自然冷却至室温后,将所得固体离心分离并用乙醇洗涤3次,室温真空干燥12h,得到尺寸约为100nm的CoZn-MOF。

[0049] 称取300mg CoZn-MOF超声分散于265mL甲醇中,得到CoZn-MOF分散液。称取0.3996g三羟甲基氨基甲烷(Tris)溶解于55mL甲醇中,称取0.15g多巴胺盐酸盐(DA)溶解于50mL甲醇中,搅拌下将Tris与DA的甲醇溶液依次滴加至CoZn-MOF分散液中,搅拌6h后将所得固体离心分离,甲醇洗涤4次后室温真空干燥12h,得到尺寸约为100nm的CoZn-MOF@PDA。

[0050] 将CoZn-MOF@PDA置于瓷舟中,在管式炉中进行热解。在氩气气氛中,以2℃/min的升温速率升温至1000℃保持2h,之后自然冷却至室温,得到负载量为1.82wt%的单原子钴催化剂CoSAs/NCHS。

[0051] 该催化剂的球差校正的高角环形暗场像如图2所示,图中的一个亮点即代表一个个的Co原子,从该催化剂的面扫分布图3可以证明该催化剂中Co、N、C元素是均匀分布的。如图4、图5所示,从X射线精细结构表征可以看出本发明材料中只存在Co-N键,不存在Co-Co键,进一步证明了单原子的存在。

[0052] 将上述方法制得的单原子钴催化剂CoSAs/NCHS应用于硝基苯的加氢反应,具体实施步骤为:称取5mg单原子钴催化剂CoSAs/NCHS置于15mL的聚四氟反应釜中,加入6mL乙醇,超声分散5min后加入0.5mmol的硝基苯底物,加入磁子,将反应釜密闭,向反应釜中充入2MPa氢气后排出,重复4次后,将反应釜加热至110℃,然后充入5MPa氢气,设置搅拌速率为800r/min,反应时间为1小时,反应结束后将反应釜置于冷水中冷却1小时,取出反应液进行气相色谱分析,结果为1小时后底物硝基苯完全转化为苯胺。图6是相应的动力学曲线。计算了上述单原子钴催化剂CoSAs/NCHS对于硝基苯加氢反应的TOF值为388.3h⁻¹,高于现有文献

报道的TOF值10倍,表现出了优异的活性和选择性。

[0053] 以上实施例的说明只是用于说明本申请的方法与核心技术,本发明并不局限于此。对于本领域的技术人员而言,凡在本申请原理以内的任何修改,替换和改进等,均在本申请的保护范围之内。

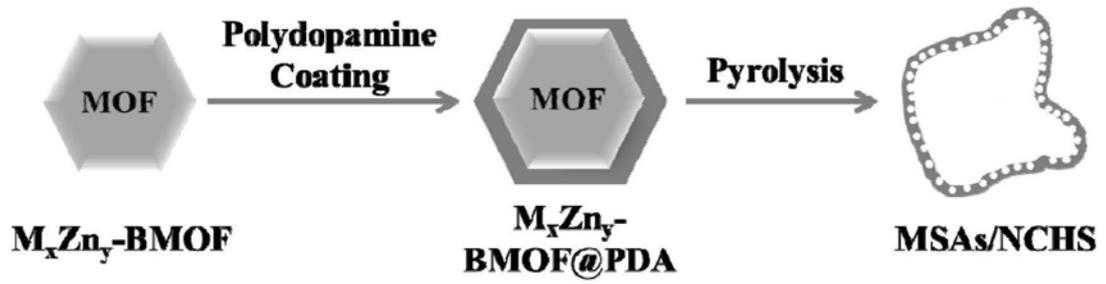


图1

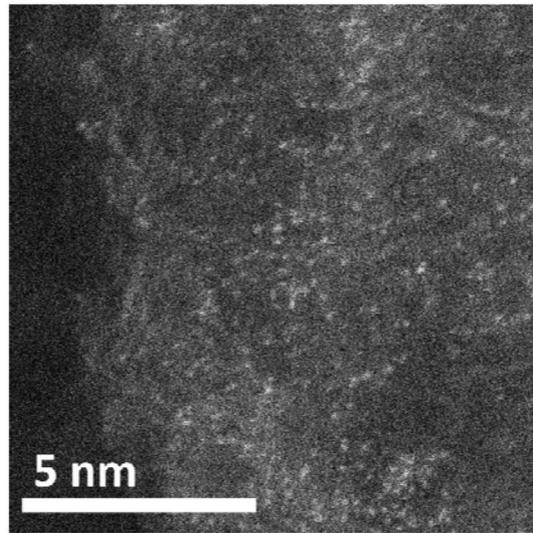


图2

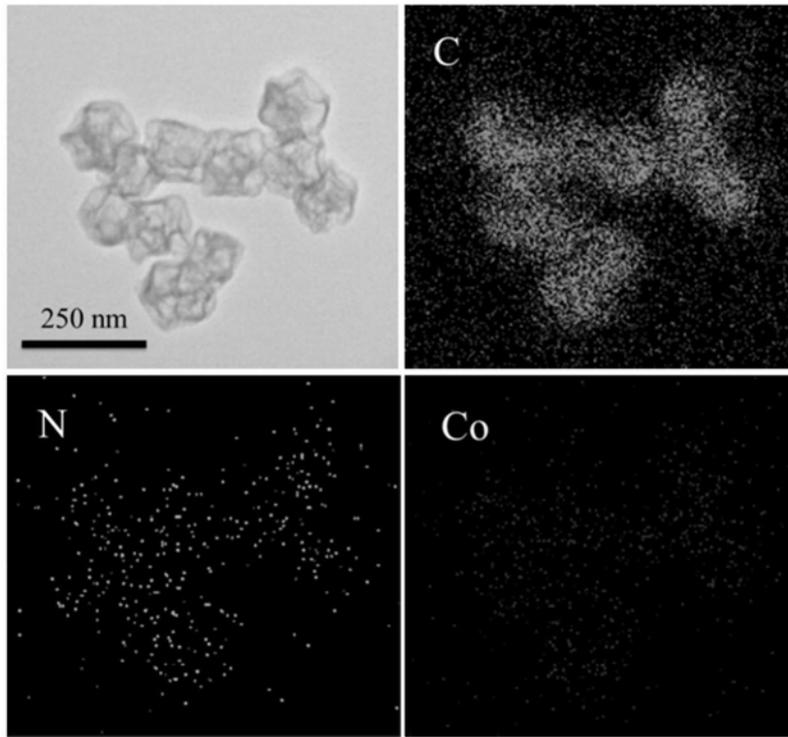


图3

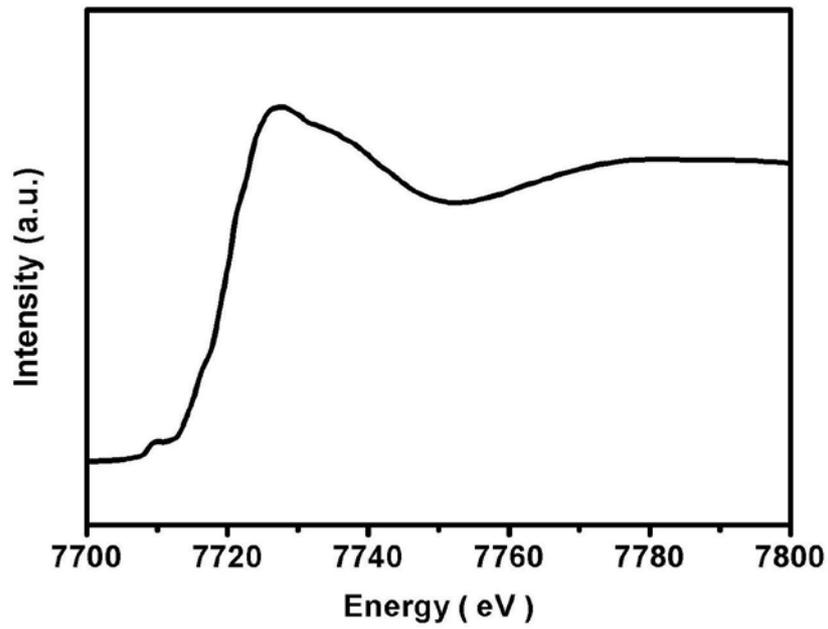


图4

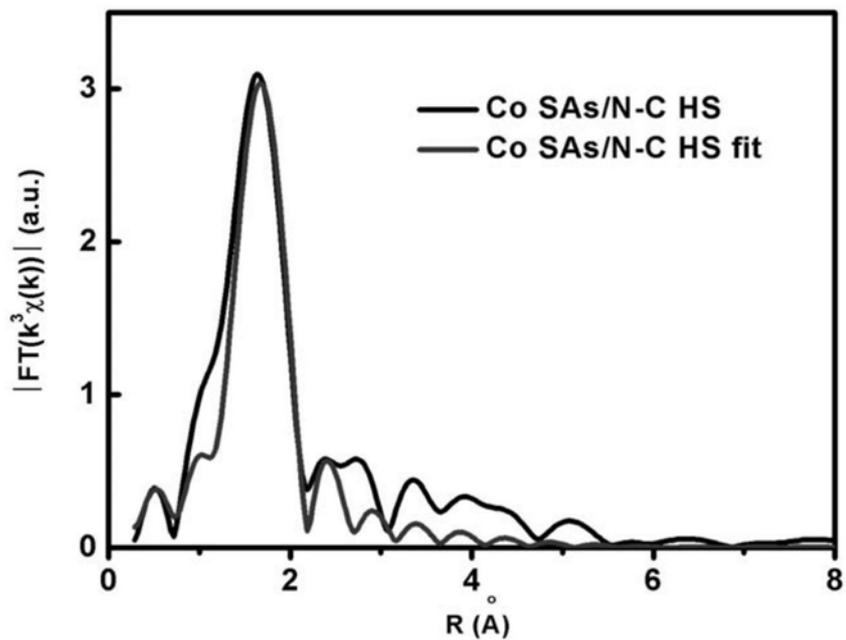


图5

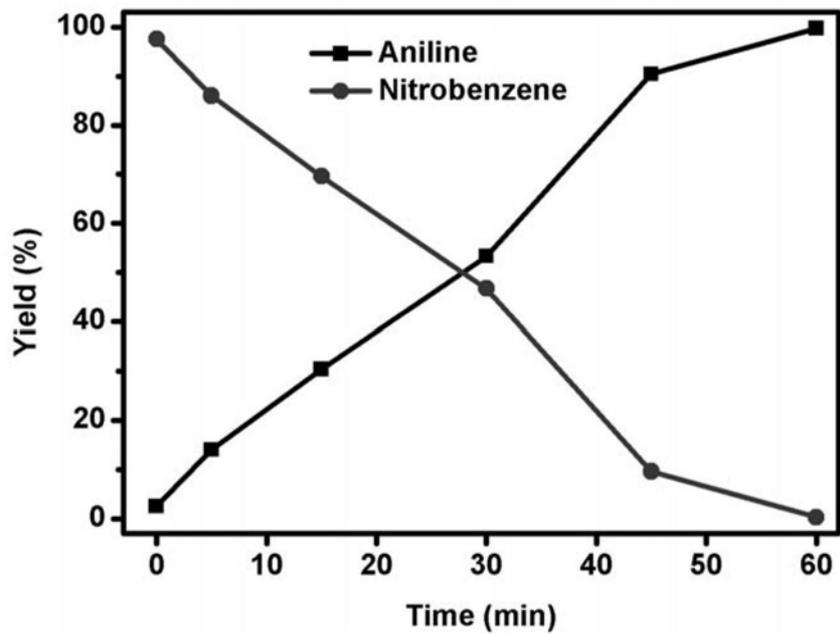


图6