



(21) 申请号 201910575475.6

C25B 11/091 (2021.01)

(22) 申请日 2019.06.28

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108796535 A, 2018.11.13

申请公布号 CN 110180552 A

CN 103474258 A, 2013.12.25

CN 105957730 A, 2016.09.21

(43) 申请公布日 2019.08.30

CN 109468662 A, 2019.03.15

(73) 专利权人 武汉工程大学

CN 106861708 A, 2017.06.20

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

WO 2019018709 A1, 2019.01.24

US 2017349447 A1, 2017.12.07

(72) 发明人 喻发全 童晶 薛亚楠 王建芝
谌伟民 蔡宁

CN 108754532 A, 2018.11.06

Min Kuang et al.. "CuCo Hybrid Oxides as Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Water Splitting". 《advanced functional materials》. 2016, 第26卷第8555-8561页.

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

专利代理师 崔友明 闭钊

周鲁萍等. "电催化氢气析出Mo基催化剂研究进展". 《新型工业化》. 2017, 第7卷(第9期), 第12-21页.

(51) Int. Cl.

B01J 23/885 (2006.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/054 (2021.01)

C25B 11/061 (2021.01)

审查员 孙玉乾

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

铜/氧化亚铜/二氧化钨电催化材料及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明涉及一种铜/氧化亚铜/二氧化钨电催化材料及其制备方法和在电解水析氢方面的应用。首先对泡沫镍进行清洗处理,然后将其置于含铜和钨的酸性溶液中水热反应,最后将其置于还原气氛中高温还原即可。该材料通过金属氢氧根和金属结合产生的协同作用提高了其在碱性条件下的催化析氢效果和耐久性,其中氢氧根促进了水的离解,附近的金属原子促进了氢中间体对H₂分子的吸附和结合。

1. 铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(a)对三维泡沫金属进行预处理,备用;(b)将铜盐和钼盐加入到水中搅拌溶解,利用酸溶液调节其pH为酸性得到混合溶液,加入处理好的三维泡沫金属进行水热反应,得到铜钼双金属氧化物前驱体;(c)将铜钼双金属氧化物前驱体置于还原气氛中还原,所述还原气氛为氢气,还原反应温度为200-600℃,还原反应时间为6h以内;所述三维泡沫金属具体为泡沫镍。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(a)所述预处理包括利用去离子水、酸溶液、醇溶剂中的至少一种对三维泡沫金属进行浸泡清洗,浸泡清洗温度不超过200℃,浸泡清洗的同时还施加了超声处理。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述酸溶液具体为稀盐酸水溶液,混合溶液的pH调节至2-5。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述铜盐选自硝酸铜、氯化铜、硫酸铜、乙酸铜中的一种,所述钼盐选自钼酸钠、钼酸铵中的一种,铜盐与钼盐的摩尔比为0.25-4:1。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(b)水热反应温度为100-200℃,水热反应时间为24h以内。

6. 一种铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料,其特征在于该材料按照权利要求1-5所述任一种方法制备得到。

7. 权利要求6所述铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料在碱性溶液中电解水催化析氢的应用。

铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及复合功能材料技术领域,具体涉及一种铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料及其制备方法和在电解水催化析氢方面的应用。

背景技术

[0002] 氢气是一种清洁、灵活的能源载体,有望在未来的可持续能源体系中发挥关键作用,电化学水裂解技术为生产氢气提供了一种可持续发展的途径。该技术能够将电能从可再生能源转化为化学能,是一种很有前景的氢转化技术,这对于有效和广泛利用可再生能源具有深远意义。可再生能源的特点是其产出多变和间歇性,实现高效能的水裂解关键在于开发出用于析氢反应的高活性、耐用电催化剂。

[0003] 碱性水裂解技术为商业化生产具有成本效益的氢气提供了强有力的支撑。要达到较高的反应速率,需要可忽略的过电位。铂(Pt)是公认的电解水催化析氢的基准催化剂,然而由于铂的稀缺性和高成本,使其大规模工业化应用受到了严重限制。因此,进一步探索开发碱性条件下高效、低成本的电解水催化析氢催化剂具有重要意义。

[0004] 在此之前,发明人团队及其他科研工作者已经公开了诸多金属泡沫基复合材料及其在电解水催化析氢方面的应用。在CN108950585A中,泡沫铜并非作为载体支撑材料,其在后期参与反应转变成为催化剂的一部分活性物质,且生成的硫化物质脆、缺少韧性。CN108754532A公开的电化学材料制备方法较为复杂,生成的LDH本身具有相对较弱的电子传导性,后期碳包覆处理虽然提高了电子导电性,但高温碳化处理可能会破坏LDH的结构覆盖原本活性位点。CN106702425A公开的复合材料仅在酸性溶液中具有优良的催化活性,此外其制备过程复杂,电解水反应需要水分子与催化剂充分接触。不仅如此,该方案在已经形成的二硫化钼表面电镀铜层会覆盖一部分活性位点,降低材料的催化效率。CN109468662A公开的催化剂为粉末或颗粒状,需要借助胶粘剂将其负载在玻碳电极上进行电化学测试和反应,在高电流密度状态下活性物质可能会脱落,影响其催化性能。

[0005] 综上所述,现有同类电催化材料在性能、制备方法、使用过程中均存在一些问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决现有电解水催化析氢催化材料存在的上述问题,通过水热法结合高温还原反应制得了一种非贵重Cu-Mo-O型电催化材料。该材料在碱性溶液中电解水催化析氢时表现出极高的活性和优异的稳定性,具有较好的应用前景。为实现上述目的,本发明所采用的技术方案具体如下:

[0007] 铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料的制备方法,具体包括以下步骤:(a)对三维泡沫金属进行预处理,备用;(b)利用铜盐、钼盐配制混合溶液,加入处理好的三维泡沫金属进行水热反应,得到铜钼双金属氧化物前驱体;(c)将铜钼双金属氧化物前驱体置于还原气氛中还原即可。

[0008] 进一步的,所述三维泡沫金属具体为泡沫镍,其孔隙率为90%以上,纯度为98%以

上。

[0009] 进一步的,步骤(a)所述预处理包括利用去离子水、酸溶液、醇溶剂中的至少一种对三维泡沫金属进行浸泡清洗,浸泡清洗温度不超过200℃,期间施加超声处理以便增强清洗效果。

[0010] 进一步的,步骤(b)中混合溶液的配制方法如下:将铜盐和钼盐加入到水中搅拌溶解,利用稀盐酸水溶液调节其pH至2-5。

[0011] 进一步的,所述铜盐选自硝酸铜、氯化铜、硫酸铜、乙酸铜中的一种,优选硝酸铜;所述钼盐选自钼酸钠、钼酸铵中的一种,优选钼酸钠。铜盐与钼盐的摩尔比为0.25-4:1。

[0012] 进一步的,步骤(b)水热反应温度100-200℃,水热反应时间为24h以内。

[0013] 进一步的,步骤(c)中还原气氛为氢气,还原反应温度为200-600℃,还原反应时间为6h以内。

[0014] 本发明的另一目的在于提供一种按照上述方法制得的铜/氧化亚铜/二氧化钼电催化材料,该材料可用于碱性溶液中的电解水催化析氢。

[0015] 大多数电解水催化析氢催化剂在碱性条件下的催化活性通常明显低于酸性条件下,这一现象可能与碱性或酸性溶液中电解水析氢的反应路径差异有关。更确切的说,电解水析氢反应在碱性溶液中表现出缓慢的动力学特征,可能是由于H中间物从水中而不是从水合氢离子(H_3O^+)中释放所致。这个问题可以通过金属氢氧根与金属原子的结合产生协同催化剂解决,其中金属氢氧根促进了水的离解,而附近的金属原子促进了氢中间体对 H_2 分子的吸附和结合。

[0016] 钼基材料作为电解水催化析氢电催化剂的潜力越来越受到人们的关注。到目前为止,大量的努力一直致力于降低能量势垒($\Delta G(H_2O)$)的水分离步骤。研究报道掺杂杂原子和调整钼的价态是加速碱性HER反应动力学的有效策略,特别是过渡金属钼酸盐($M\text{MoO}_4$)及其水合物是制备活性稀土电催化剂的理想前驱体,这是因为钼基材料活性突出且钼与杂原子(M)之间的电子结构可调。研究还发现,在1.0M KOH溶液中,氧化物中含有价态较低的Mo(表面的 Mo^{5+} 和 Mo^{4+})比含有价态为+6的Mo的双金属氧化物前驱物活性明显增强。

[0017] 本发明提供的铜/氧化亚铜/二氧化钼($Cu/Cu_2O/MoO_2$)电催化析氢催化剂以具有网状结构的三维多孔泡沫镍为载体,一方面增大了催化剂与水的接触表面积,为电子转移提供了良好通道;另一方面提高了杂化催化剂的导电性,增强了电活性相的分散性,使其具有更多的活性位点。在泡沫镍表面原位生长的 $Cu/Cu_2O/MoO_2$ 二维活性纳米片具有开放骨架,与三维导电衬底有着密切的接触。由于在金属/氧化物界面存在强相互作用、电子传递等协同效应,使该材料在氢演化方面表现出优越的活性;氧化物载体通过在金属/氧化物界面上提供双活性位点,强烈影响金属纳米颗粒的物理和化学性质,从而在催化过程中发挥关键作用,最终提高了该催化材料的催化活性、选择性和耐久性。实验表明通过热还原方法制备的低价态铜钼双金属氧化物,在碱性条件下表现出更好的催化活性和稳定性。除此之外,本发明还具有原料廉价易得、制备工艺简单、成本较低等有益效果。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1制得的 $Cu/Cu_2O/MoO_2$ 的XRD图;

[0019] 图2为本发明实施例1制得的 $Cu/Cu_2O/MoO_2$ 的SEM图;

[0020] 图3为本发明实施例1制得的Cu/Cu₂O/MoO₂、对比例1泡沫镍、对比例2铜钼双金属氧化物前驱体的工作电极极化曲线及Tafel对比图；

[0021] 图4为本发明实施例1制得的Cu/Cu₂O/MoO₂在碱溶液中恒电流密度下的计时电位曲线图。

具体实施方式

[0022] 为使本领域普通技术人员充分理解本发明的技术方案和有益效果，以下结合具体实施例进行进一步说明。

[0023] 实施例1

[0024] (1) 将三维泡沫镍放入无水乙醇中超声30min，以便除去表面的油污。取出后放入装有1mol/L稀盐酸水溶液的高压釜中，加热至100℃水热反应6h，以便除去表面的氧化物。待反应结束后取出泡沫镍，用去离子水洗净备用。

[0025] (2) 以去离子水为溶剂，配制硝酸铜、钼酸钠的混合溶液，其中硝酸铜的浓度为0.02mol/L，钼酸钠的浓度为0.01mol/L。用1mol/L的稀盐酸水溶液调节混合溶液的pH至3-4，得到澄清透明的混合溶液。将清洗好的泡沫镍置于装有酸性混合溶液的高压釜中，加热至180℃水热反应6h。反应结束后取出泡沫镍，用去离子水洗净后干燥，得到铜钼双金属氧化物前驱体。

[0026] (3) 在氢气气氛中，将铜钼双金属氧化物前驱体以5℃/min的升温速率从室温升至450℃，在此温度下保持2h，得到Cu/Cu₂O/MoO₂电催化材料。

[0027] 实施例2

[0028] (1) 将三维泡沫镍放入1mol/L稀盐酸水溶液中超声20min以便除去表面的氧化物；取出后用去离子水洗净，接着放入无水乙醇中浸泡20min左右以便脱脂除油，最后放入去离子水中超声10min左右。

[0029] (2) 以去离子水为溶剂，配制硝酸铜、钼酸钠的混合溶液，其中硝酸铜的浓度为0.02mol/L，钼酸钠的浓度为0.01mol/L。用1mol/L的稀盐酸水溶液调节混合溶液的pH至3-4，得到澄清透明的混合溶液。将清洗好的泡沫镍置于装有酸性混合溶液的高压釜中，加热至160℃水热反应6h。反应结束后取出泡沫镍，用去离子水洗净后干燥，得到铜钼双金属氧化物前驱体。

[0030] (3) 在氢气气氛中，将铜钼双金属氧化物前驱体以5℃/min的升温速率从室温升至450℃，在此温度下保持2h，得到Cu/Cu₂O/MoO₂电催化材料。

[0031] 对比例1

[0032] 将三维泡沫镍放入无水乙醇中超声30min，取出后放入装有1mol/L稀盐酸水溶液的高压釜中，加热至100℃水热反应6h，待反应结束后取出泡沫镍，用去离子水洗净备用。

[0033] 对比例2

[0034] (1) 将三维泡沫镍放入无水乙醇中超声30min，取出后放入装有1mol/L稀盐酸水溶液的高压釜中，加热至100℃水热反应6h，待反应结束后取出泡沫镍，用去离子水洗净备用。

[0035] (2) 以去离子水为溶剂，配制硝酸铜、钼酸钠的混合溶液，其中硝酸铜的浓度为0.02mol/L，钼酸钠的浓度为0.01mol/L。用1mol/L的稀盐酸水溶液调节混合溶液的pH至3，将清洗好的泡沫镍置于装有混合溶液的高压釜中，加热至180℃水热反应6h。反应结束后取

出泡沫镍,用去离子水洗净后干燥,得到铜钼双金属氧化物前驱体。

[0036] 为充分了解实施例1制得的Cu/Cu₂O/MoO₂电催化材料的性能,对其进行了XRD和SEM测试,结果如图1-2所示。由图1可知2θ为44.5°、51.8°、76.4°处是泡沫镍的特征峰,2θ为43.3°、50.4°、74.1°处是金属铜的特征峰,2θ为26.3°、37°处是二氧化钼的特征峰,2θ为36.4°处是氧化亚铜的特征峰。图2为Cu/Cu₂O/MoO₂电催化材料的SEM照片,由图中可以看出二氧化钼和氧化亚铜以大小不均一的片层结构堆积在泡沫镍表面。

[0037] 采用三电极体系,分别以实施例1制得的Cu/Cu₂O/MoO₂电催化材料、对比例1预处理过后的泡沫镍、对比例2制得的铜钼双金属氧化物前驱体为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,石墨棒为对电极,在25±0.3℃于1.0mol/L的氢氧化钾水溶液(电解质溶液)中进行了电解析氢性能测试。在测试之前,向KOH溶液中通入N₂使其达到饱和,测试时电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI760E)的扫描速率为2mV/s,扫描电压范围为-0.9V至-1.5V(相对于饱和甘汞电极),结果如图3所示。

[0038] 图3(a)曲线1为Cu/Cu₂O/MoO₂的极化曲线,由图可知在没有电阻补偿的情况下,当析氢电流密度达到-10mA·cm⁻²时过电位仅为52mV;图3(b)中曲线1为Cu/Cu₂O/MoO₂对应的塔菲尔斜率,其具体数值为40mV·dec⁻¹。图3(a)曲线3为对比例1中经过预处理泡沫镍的极化曲线,由图可知当析氢电流密度达到-10mA·cm⁻²时过电位为299mV;图3(b)曲线3为对比例1泡沫镍的塔菲尔斜率,其具体数值为142mV·dec⁻¹。图3(a)中曲线2为对比例2前驱体的极化曲线,由图可知当析氢电流密度达到-10mA·cm⁻²时过电位为266mV;图3(b)曲线2为对比例2前驱体的塔菲尔斜率,其具体数值为155mV·dec⁻¹。这些数据均表明,实施例1制得的Cu/Cu₂O/MoO₂析氢电催化剂在碱性溶液中具有优异的电催化析氢性能,更快的动力学电解水析氢过程。

[0039] 电解析氢性能测试过程中记录的实施例1制得的Cu/Cu₂O/MoO₂恒电流密度计时(条件:-10mA/cm²恒定电流下持续电解24h)电位曲线图如图4所示。从图中可以看出,在特定电流密度下长时间电催化析氢过程中,过电位未有明显衰减,说明本发明提供的Cu/Cu₂O/MoO₂催化材料具有良好的电催化析氢稳定性。

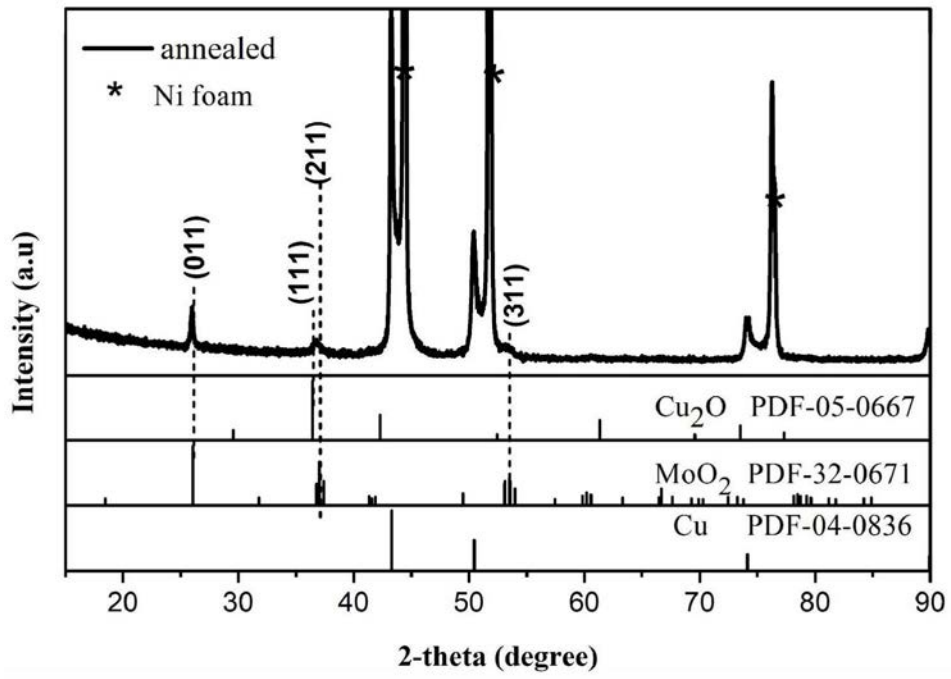


图1

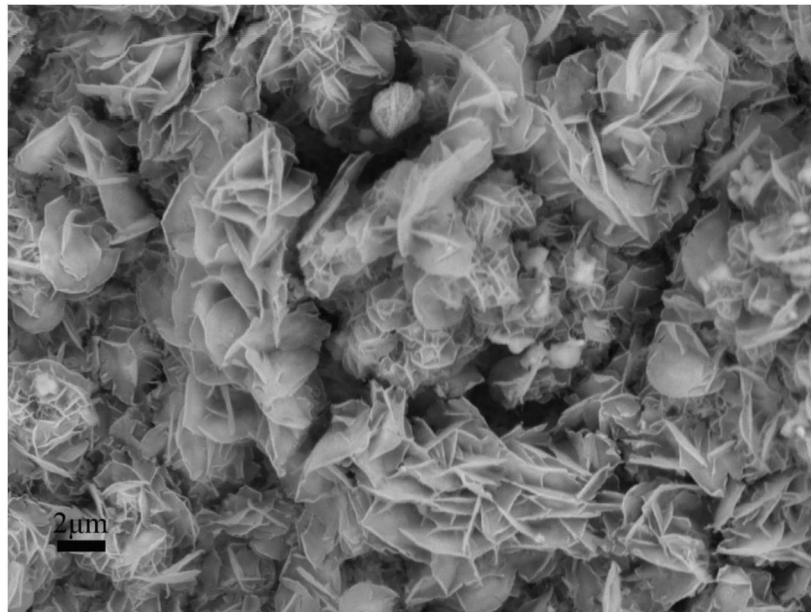


图2

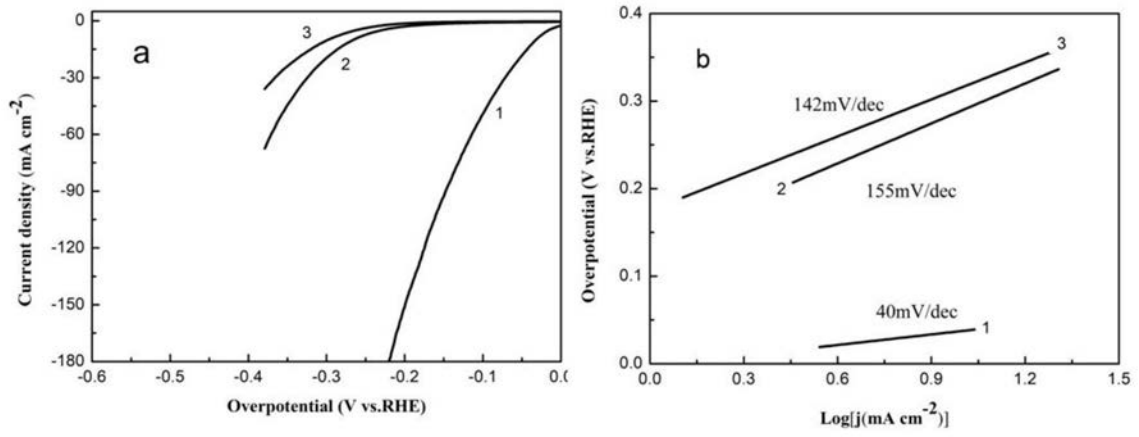


图3

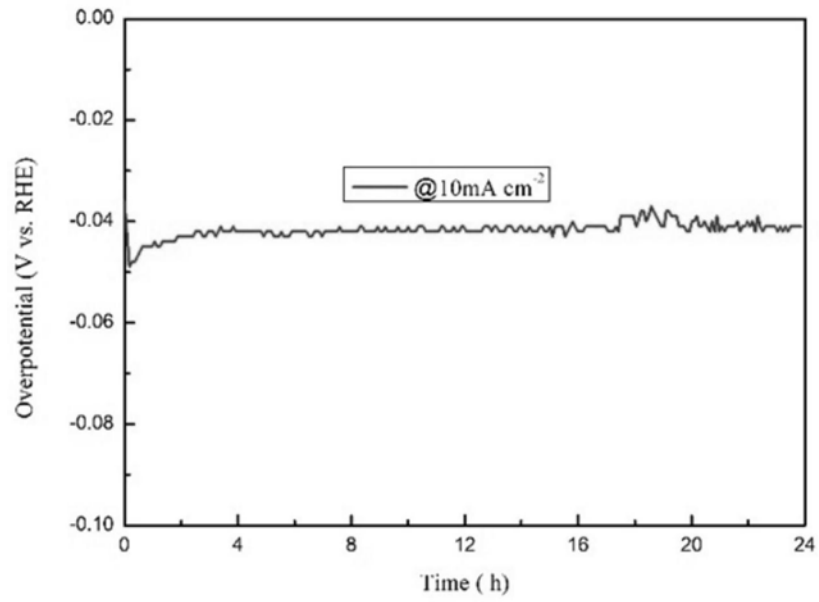


图4