



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107790164 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(21)申请号 201710947923.1

(22)申请日 2017.10.12

(71)申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72)发明人 董喜燕 王锐 李海洋 张宇虹 臧双全

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

C25B 1/04(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

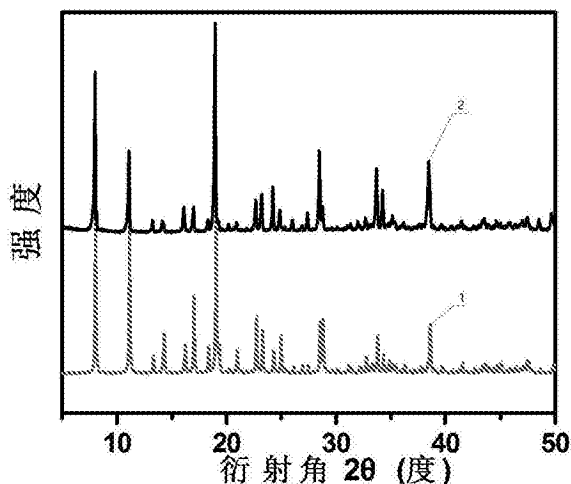
权利要求书1页 说明书4页 附图8页

(54)发明名称

氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂及其制备方法,涉及复合催化剂和电催化技术领域。该复合催化剂以氮磷双杂原子混配型铜基金属-有机框架材料(简称为:Cu-NPMOF)为前驱体制备了一种复合型氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜电催化产氢催化剂,用于高效电解水产氢。在 0.5 mol L^{-1} 的硫酸电解液中,当电流密度达到 10 mA cm^{-2} 时,其析氢过电位为 -89 mV ,具有较低的析氢过电势。并且经过多次循环测试后该催化剂仍能保持较高的催化活性,有较强的稳定性,具有较高的实际应用价值。



1. 一种氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂,其特征在于,通过如下方法制备而成:

(1) 分别将吡嗪、羟基乙叉二膦酸、可溶性铜盐溶于水中,加入碱调节溶液的pH值为3-5,130℃-140℃恒温反应,反应结束后,待体系温度降至室温后得到浑浊溶液;

(2) 将步骤(1)中得到的浑浊溶液过滤,用去离子水反复洗涤至滤液为中性,得到固体经干燥后得Cu-NPMOF前驱体;

(3) 在氮气氛围下将步骤(2)所得的Cu-NPMOF前驱体煅烧,得粉未经稀盐酸超声洗涤,然后用去离子水和乙醇反复离心洗涤,干燥后得到固体粉末;

(4) 将步骤(3)中得到的粉末与次磷酸钠混合,充分研磨后在氮气氛围下煅烧,所得粉末用去离子水洗涤、离心、干燥后得到目标产物。

2. 如权利要求1所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂,其特征在于,

步骤(1)中吡嗪、可溶性铜盐和羟基乙叉二膦酸的摩尔比为1:1:1.3,所述调节pH值的碱选氢氧化钠或氢氧化钾。

3. 如权利要求1所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂,其特征在于,步骤(3)升温速率为10℃/min,前驱体煅烧的温度为600-700℃;步骤(4)中粉末与次磷酸钠的质量比为1:8-12,升温速率为10℃/min,煅烧温度为200-300℃。

4. 如权利要求1-3其中之一所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂,其特征在于,所述可溶性铜盐选硝酸铜、氯化铜、硫酸铜中一种。

5. 制备权利要求1所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂的方法,其特征在于,通过如下方法实现:

(1) 分别将吡嗪、羟基乙叉二膦酸、可溶性铜盐溶于水中,加入碱调节溶液的pH值为3-5,130℃-140℃恒温反应,反应结束后,待体系温度降至室温后得到浑浊溶液;

(2) 将步骤(1)中得到的浑浊溶液过滤,用去离子水反复洗涤至滤液为中性,得到固体经干燥后得Cu-NPMOF前驱体;

(3) 在氮气氛围下将步骤(2)所得的Cu-NPMOF前驱体煅烧,得粉未经稀盐酸超声洗涤,然后用去离子水和乙醇反复离心洗涤,干燥后得到固体粉末;

(4) 将步骤(3)中得到的粉末与次磷酸钠混合,充分研磨后在氮气氛围下煅烧,所得粉末用去离子水洗涤、离心、干燥后得到目标产物。

6. 如权利要求5所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中吡嗪、可溶性铜盐和羟基乙叉二膦酸的摩尔比选1:1:1.3,所述调节pH值的碱选氢氧化钠或氢氧化钾。

7. 如权利要求5所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)升温速率为10℃/min,前驱体煅烧的温度为600-700℃;步骤(4)中粉末与次磷酸钠的质量比为1:8-12,升温速率为10℃/min,煅烧温度为200-300℃。

8. 如权利要求5-7其中之一所述的氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂的制备方法,其特征在于,所述可溶性铜盐选硝酸铜、氯化铜、硫酸铜中一种。

氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合型催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合催化剂和电催化技术领域,具体涉及一种氮磷共掺杂多孔碳包覆磷化亚铜复合催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在全球工业化发展、化石能源日益短缺的当今社会,氢气作为一种高能量密度且清洁环保的可再生能源载体,非常符合未来全球化的能源需求从而受到了全世界范围内科学家的广泛关注。目前,成熟的商用析氢催化剂主要为贵金属材料(例如:铂等),然而其高昂的成本及低储量严重限制了此类材料的广泛应用。

[0003] 广泛应用于脱氢加硫过程的过渡金属磷化物材料由于具有良好的导电率和适中的氢吸附能以及较强的酸碱稳定性受到了催化产氢领域科研工作者的极大关注,并且在近几年已经有越来越多的此类产氢催化剂的研究报道。但是,目前绝大多数的该类析氢催化剂研究集中在铁、钴、镍、钼等金属元素上。与之相比,铜元素是一种价格低廉,地壳储量更加丰富的过渡金属元素,但是基于铜元素的过渡金属磷化物(Cu_3P)材料在该方面的研究还比较少。此外,多孔碳因其独特的多孔结构、高导电性、高比表面积以及高稳定性等优势广泛应用于催化、吸附分离及能源存储等研究领域。多孔碳材料与过渡金属磷化物纳米颗粒的复合,可进一步结合二者的双重优势,大大增强其催化性能,扩展其应用范围。

[0004] 金属有机框架材料(MOFs)是近年来迅猛发展的一种金属离子和有机配体通过配位组装构筑的晶态多孔材料。由于其结构的多样性、构筑单元的可调节性以及晶态MOFs材料中各元素均匀有序分布,因此,以MOFs为前驱体或自牺牲模板通过热解处理制备多孔碳基复合型材料日益受到科学家的关注。然而,在已经报道的大量以各种MOFs为前驱体制备催化材料的研究中,所选用的MOF前驱体主要为:ZIF-8/ZIF-67、MOF-5、HKUST-1、MIL-101等由单一配体与金属离子组装得到的MOFs结构。因此,除了对已经报道的以各种常用MOF为前驱体制备复合型催化剂进行更加深入的研究探索之外,通过合理地选用由包含更多杂原子(如:氮、磷、硫等)的混合配体构筑的MOFs为前驱体来制备高效的复合型产氢催化剂是目前一个非常重要研究方向。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种新型的氮磷共掺杂多孔碳材料包裹的磷化亚铜纳米颗粒复合型电催化产氢催化剂(简称: $\text{Cu}_3\text{P}@NPPC$);另一目的在于提供该催化剂的制备方法。

[0006] 为实现本发明的目的,本发明选用价廉易得的吡嗪和羟基乙叉二膦酸两种配体与硝酸铜构筑的氮磷双杂原子混配型铜基金属-有机框架材料(简称为: Cu-NPMOF)为前驱体制备了一种复合型电催化产氢催化剂,用于高效电解水产氢。

[0007] 所述高效电催化产氢催化剂的制备方法如下:

[0008] (1) 分别将吡嗪、羟基乙叉二膦酸、可溶性铜盐溶于水中,加入碱调节溶液的pH值

为3-5, 130-140℃恒温反应, 反应结束后, 待体系温度降至室温后得到浑浊溶液。

[0009] (2) 将步骤(1)中得到的浑浊溶液过滤, 用去离子水反复洗涤至滤液为中性, 得到固体经干燥后即为所需的Cu-NPMOF前驱体。

[0010] (3) 在氮气氛围下将步骤(2)所得的Cu-NPMOF前驱体煅烧, 得黑色粉末, 经稀盐酸超声洗涤, 然后用去离子水和乙醇反复离心洗涤数次, 干燥后得到固体粉末。

[0011] (4) 将步骤(3)中得到的黑色粉末与次磷酸钠混合, 充分研磨后在氮气氛围下煅烧, 所得黑色粉末用去离子水洗涤、离心、干燥后得到目标产物。

[0012] 步骤(1)中优选吡嗪、硝酸铜和羟基乙叉二膦酸的摩尔比是1:1:1.3, 氢氧化钠调节溶液的pH值为3。

[0013] 步骤(3)升温速率为10℃/min, 前驱体煅烧的温度为600-700℃。

[0014] 步骤(4)中, (3)中得到黑色粉末与次磷酸钠的质量比为1:8-12, 优选1:10, 煅烧温度为200-300℃, 升温速率为10℃/min。

[0015] 所述可溶性铜盐为硝酸铜、氯化铜、硫酸铜中的任一种。

所述调节pH值的碱选氢氧化钠或氢氧化钾。

该复合材料作为催化剂的应用, 主要是在电催化分解水产氢方面。

[0016] 上述应用方法如下: 以所制备的氮磷共掺杂多孔碳材料负载的磷化亚铜复合型材料作为工作电极的催化剂, 采用三电极体系用于其催化析氢反应性能的测试。以银-氯化银(Ag/AgCl)电极为参比电极、石墨棒为辅助电极, 0.5mol L⁻¹硫酸水溶液为电解液。

[0017] 本发明优点在于:

该电催化析氢材料是以新型的氮磷双杂原子混配型铜基金属-有机框架材料(Cu-NPMOF)为前驱体, 经过碳化、磷化制备的氮磷共掺杂多孔碳包覆的磷化亚铜复合型催化材料。碳基框架具有高的比表面积, 与微孔、介孔、大孔并存的多级孔特性。这些结构优势可以为催化剂提供更大的接触面积, 暴露更多的活性位点, 提供更好的传质通道, 同时氮、磷等杂原子在碳基质中的掺杂可以增加催化剂的活性位点, 改善催化剂的导电性从而进一步提升其催化活性。结合金属磷化物的催化优势, 将二者有效复合又进一步提升了材料的电催化活性, 在电催化产氢研究领域具有重要价值和现实意义。

附图说明

[0018] 图1为步骤(1)中所合成的Cu-NPMOF前驱体的粉末X射线衍射(PXRD)图谱和单晶模拟PXRD图谱对比图; 其中, 1为由单晶数据所模拟的PXRD谱; 2为合成的Cu-NPMOF的PXRD谱。

[0019] 图2为本发明所制备的催化剂Cu₃P@NPPC的粉末X射线衍射(PXRD)表征图, 其中1为无机晶体数据库所得的Cu₃P标准卡片所模拟的PXRD谱; 2为本发明所制备的催化剂Cu₃P@NPPC的PXRD谱。

[0020] 图3为本发明所制备的催化剂放大不同倍数的透射电镜图(a, b), (c)为催化剂的选区元素面扫描(Mapping)电镜图。

[0021] 图4为本发明所制备的催化剂在77K温度下的氮气吸附等温线, 插图为根据吸附等温线计算出的催化剂的孔径分布曲线。

[0022] 图5为本发明所制备的催化剂的高分辨透射电镜图, 图中1为外包覆的碳基质层, 2为被碳包覆的磷化亚铜纳米颗粒的晶格衍射条纹。

[0023] 图6为本发明所制备的催化剂作为工作电极活性物质在 0.5mol L^{-1} 硫酸溶液中线性扫描极化曲线,其中1为空白电极的极化曲线,2为本发明催化剂的极化曲线。

[0024] 图7为由图6极化曲线所拟合出的本发明所制备催化剂的塔菲尔斜率曲线。

[0025] 图8为本发明所制备的催化剂作为工作电极活性物质在 0.5mol L^{-1} 硫酸溶液中经过3000圈循环伏安测试前后的线性扫描极化曲线,其中1为首次线性扫描极化曲线,2为本发明催化剂循环3000次后线性扫描极化曲线。

具体实施方式

[0026] 下面通过实例对本发明做进一步的说明:

[0027] 实施例1:合成氮磷共掺杂多孔碳材料包覆磷化亚铜复合型电催化产氢催化剂。

[0028] (1) 将 0.52g 三水合硝酸铜和 0.55g 羟基乙叉二膦酸以及 0.16g 吡嗪溶解在 20mL 去离子水中,在上述溶液中加入氢氧化钠调节体系的 pH 值为3。然后在 140°C 条件下搅拌回流 6h 得到蓝色浑浊溶液。经过滤,水洗至滤液为中性,真空干燥后得到前驱体(Cu-NPMOF)蓝色固体粉末。前驱体的PXRD如图1所示,所制备的前驱体具有很强的衍射峰且与用单晶数据模拟得到的PXRD峰几乎完全吻合,表明所制备的前驱体具有很高的结晶度和纯度。

[0029] (2) 将 200mg 步骤(1)中得到蓝色固体粉末置于石英舟中,将石英舟放置在管式炉内,先通氮气 30min 排掉炉内空气,然后在氮气氛围下管式炉以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 650°C ,并在 650°C 恒温煅烧 4h 。自然冷却至室温,得到的黑色疏松固体经稀盐酸超声洗涤,然后用去离子水和乙醇反复离心洗涤数次,干燥研磨后得黑色固体粉末。

[0030] (3) 将步骤(2)中所得黑色固体粉末与次磷酸钠混合研磨均匀后置于石英舟中,将石英舟放置在管式炉内,先通氮气 30min 排掉炉内空气,然后在氮气氛围下管式炉以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 250°C ,并在 250°C 恒温煅烧 2h 。自然冷却至室温,得到的黑灰色固体用去离子水和乙醇反复离心洗涤数次,干燥研磨后得目标催化剂($\text{Cu}_3\text{P@NPPC}$)。(2)中所得的黑色固体粉末与次磷酸钠的质量比为1:10。

[0031] (4) 氮磷共掺杂多孔碳材料包覆磷化亚铜复合型材料的表征:

[0032] 所制备的复合材料的PXRD如图2所示,图谱中所得材料的特征峰与JCPDS表征卡片No.71-2261的 Cu_3P 相符合,属于六方晶系结构。透射电镜和元素面扫描(Mapping)如图3所示,所得材料为疏松多孔的结构,并在疏松基质上负载很多纳米颗粒。元素面扫描图表明所得材料中碳、氮、磷、氧、铜元素分布均匀。氮气吸附结果如图4所示,表明所得材料具有很高的氮气吸附量,比表面积较大,且具有微孔、介孔、大孔并存的多级孔性质。高分辨透射电镜如图5所示,在碳基质上负载有磷化亚铜纳米颗粒,且被碳层包裹。

[0033] 实施例2:本发明氮磷共掺杂多孔碳材料包覆磷化亚铜复合型材料作为电催化剂的性能测试。

[0034] 电催化剂工作电极的制备:

将 2mg 本发明制得的 $\text{Cu}_3\text{P@NPPC}$ 催化剂加入 $400\mu\text{L}$ 乙醇和 $80\mu\text{L}$ 去离子水的混合溶液中,加入 $20\mu\text{L}$ 质量百分比为5%的Nafion溶液,超声分散 30min 后得到分散均匀的催化剂浆液。将 $5\mu\text{L}$ 浆液滴涂在玻碳电极上并在室温下干燥待用。电催化剂性能测试采用三电极体系,电解液为 0.5mol L^{-1} 的硫酸溶液。测试仪器为上海晨华CHI660E电化学工作站。

[0035] 如图6所示,在 0.5mol L^{-1} 的硫酸电解液中,负载有催化剂的电极具有非常明显电

催化析氢性质。与空白电极相比,效果显著增强。当电流密度达到 10mA cm^{-2} 时,其析氢过电位为 -89mV ,具有较低的析氢过电势。

[0036] 如图7所示,该催化剂具有较低的塔菲尔斜率(76mv/dec),表明其具有较快的电催化反应动力学。并且塔菲尔斜率位于 $40\text{--}120\text{mv/dec}$ 之间,表明了该催化剂电催化析氢的机理为Volmer-Heyrovsky机理,Heyrovsky步骤为该催化剂电催化析氢的控速步骤。

[0037] 如图8所示,该催化剂在 0.5mol L^{-1} 硫酸溶液中经过3000圈循环伏安测试前后的线性扫描极化曲线没有非常明显的变化,表明经过多次循环伏安测试后该催化剂仍能保持较高的催化活性,有较强的稳定性,具有较高的实际应用价值。

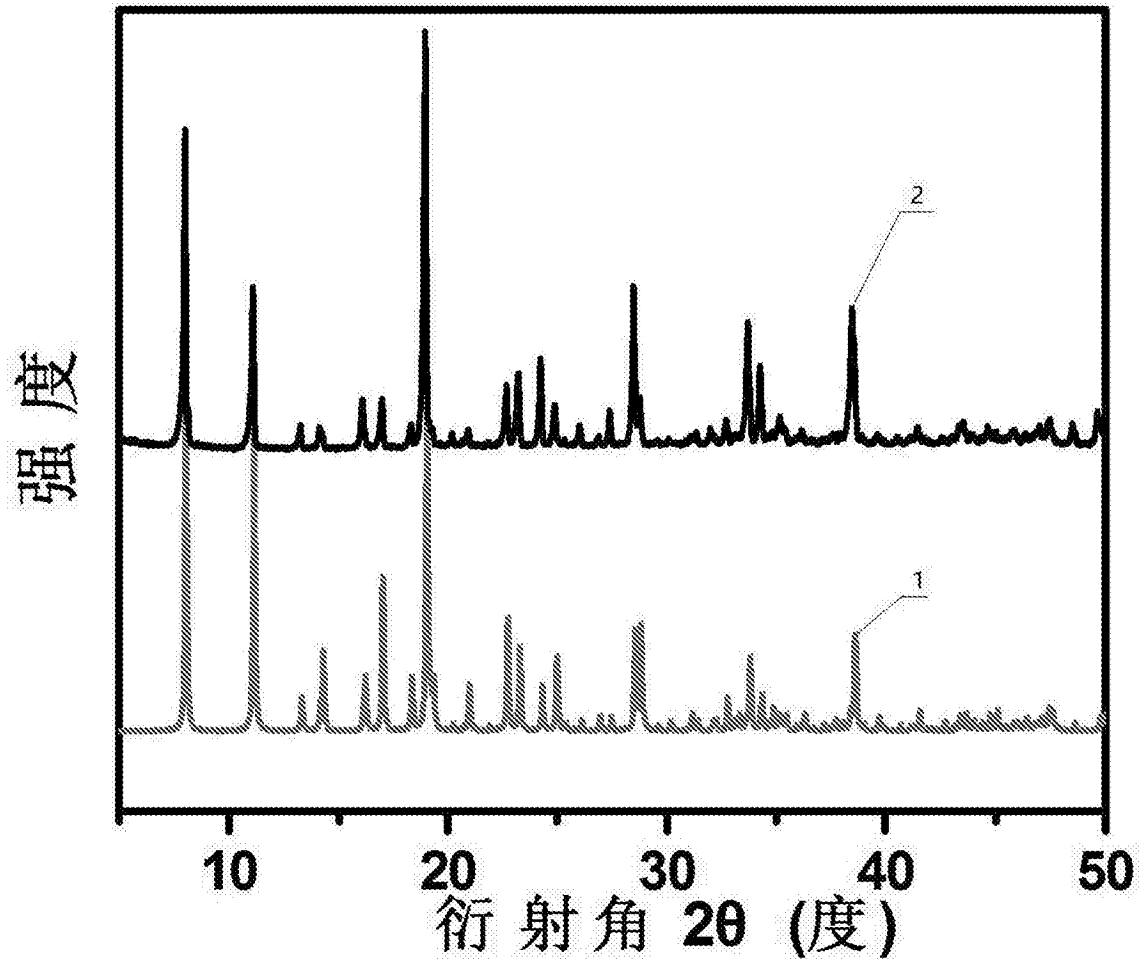


图1

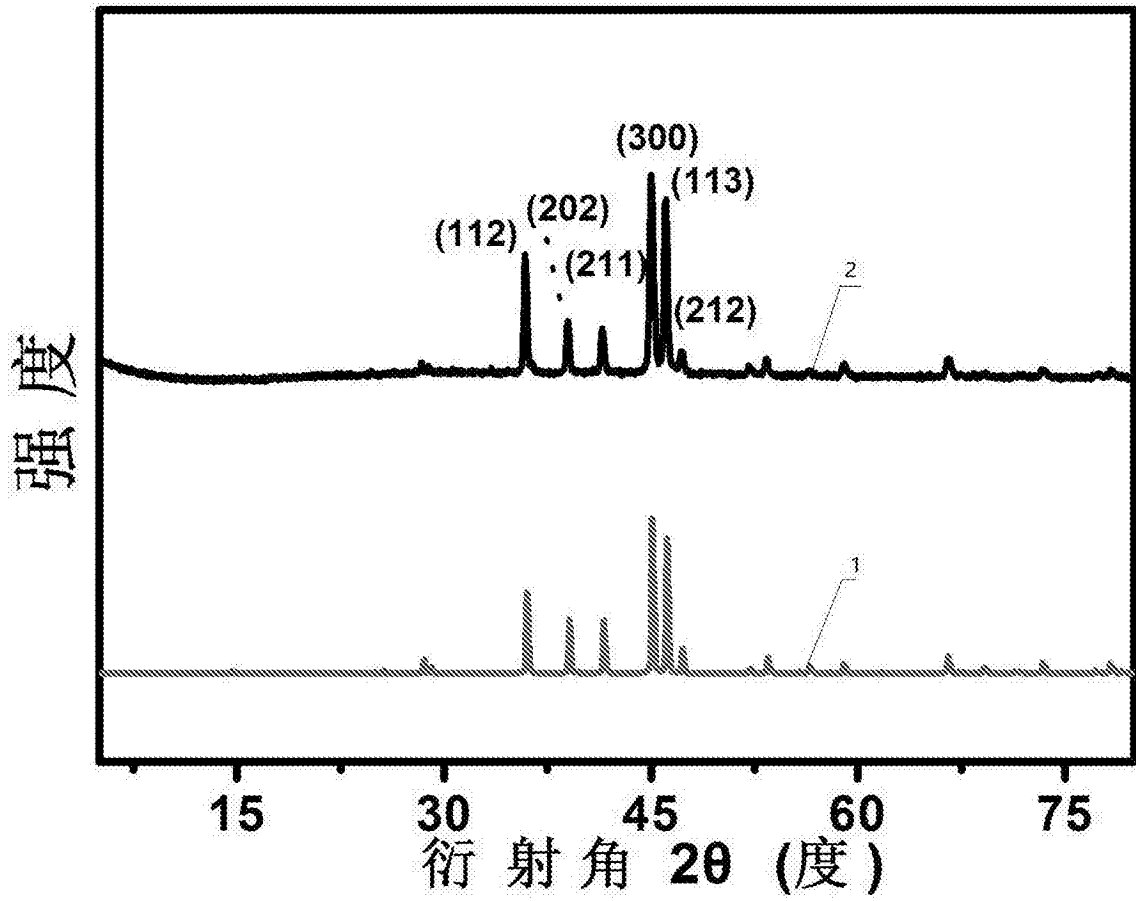


图2

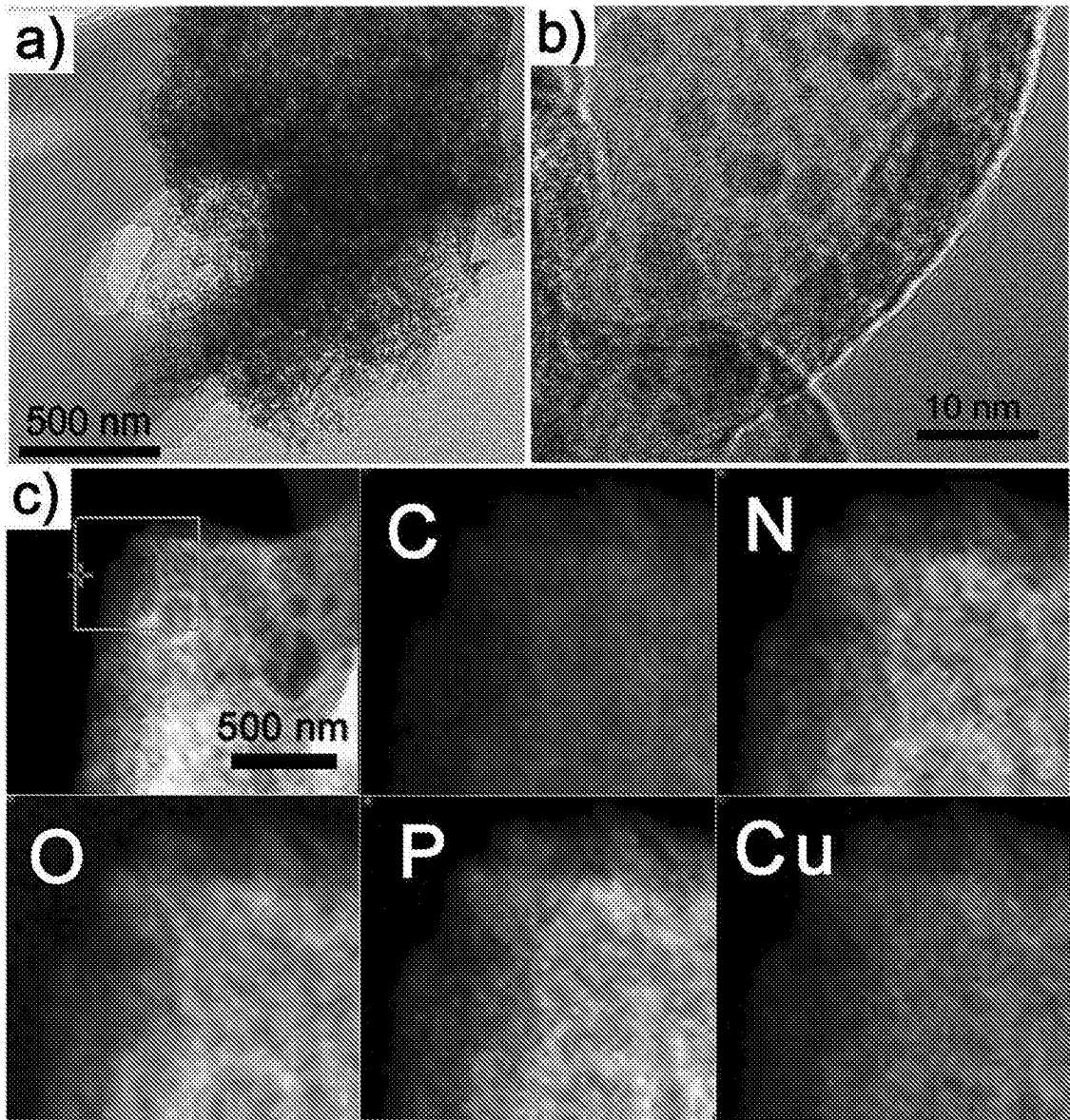


图3

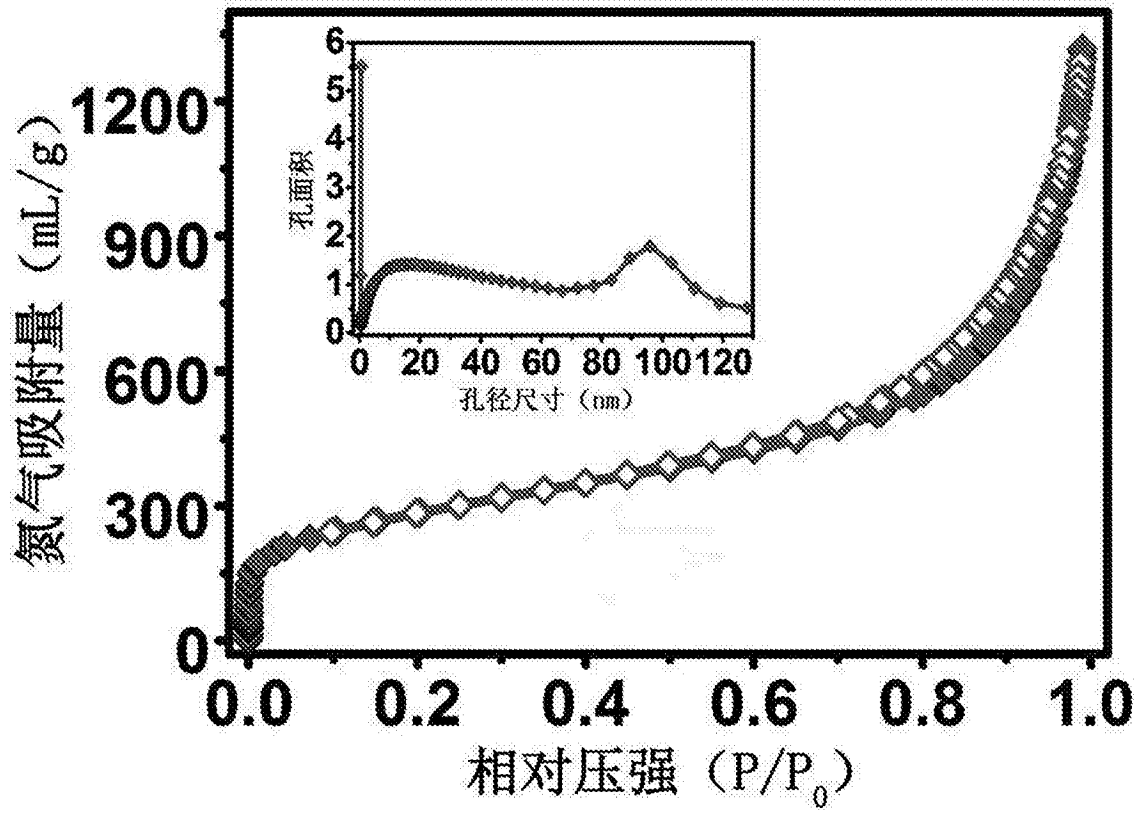


图4

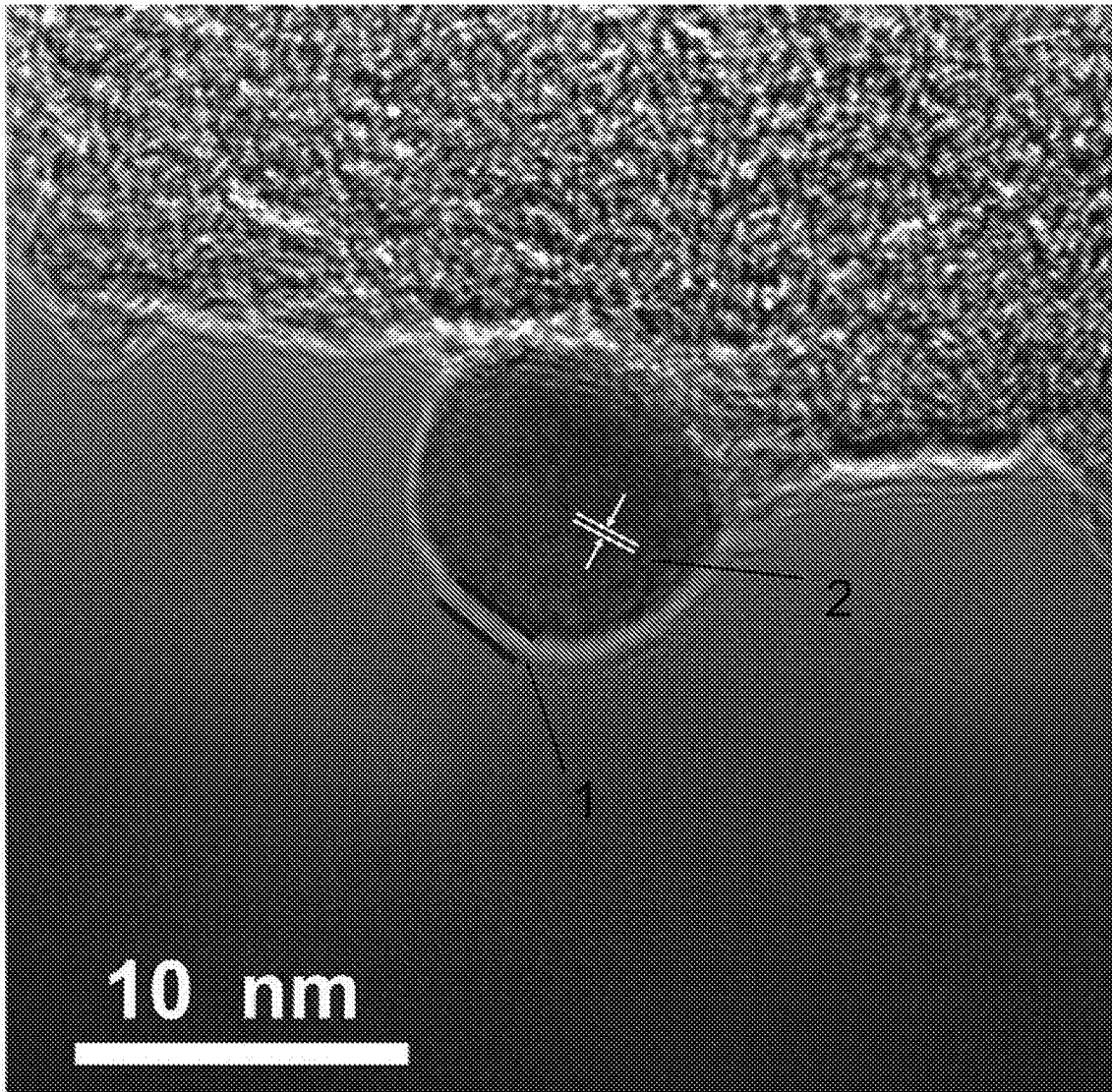


图5

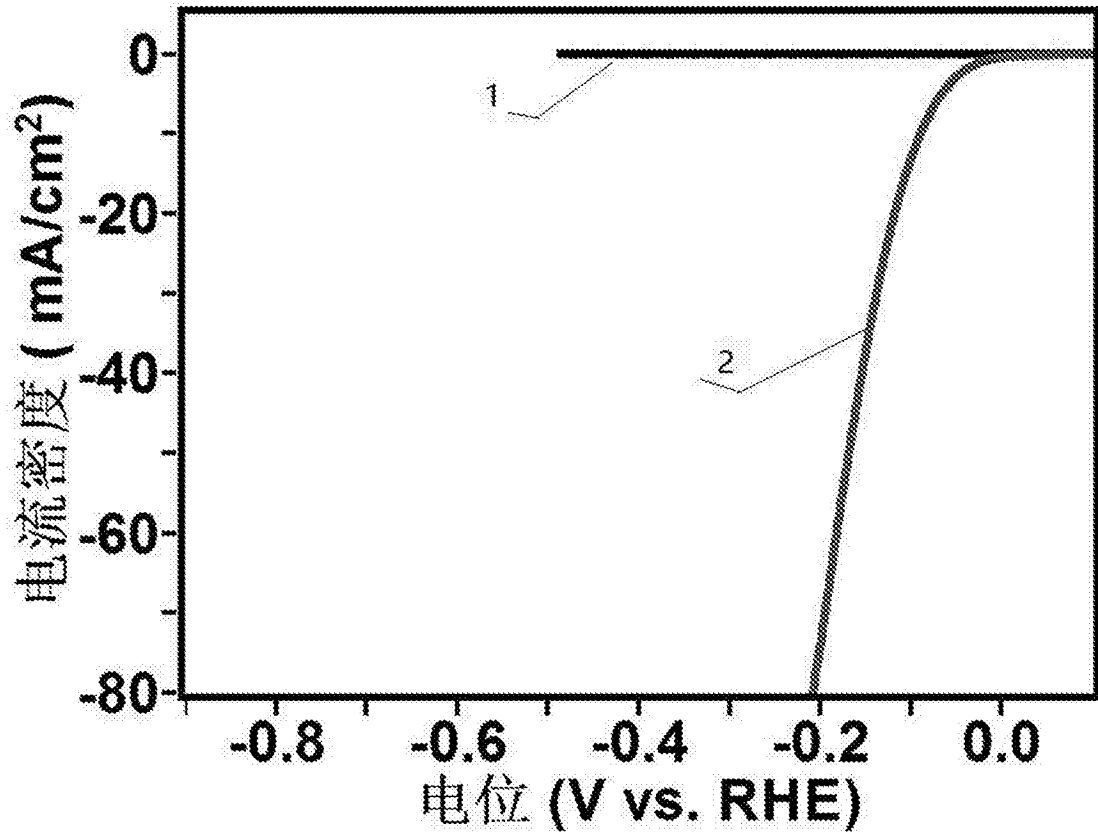


图6

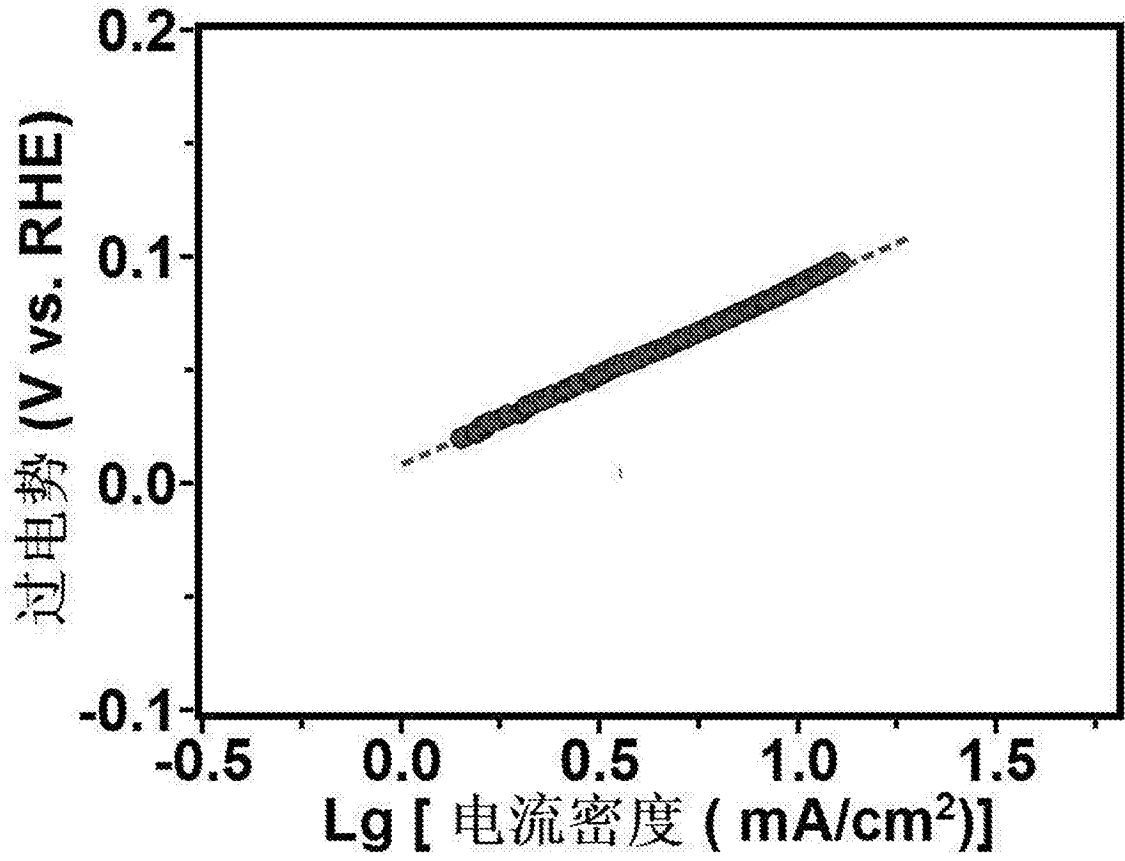


图7

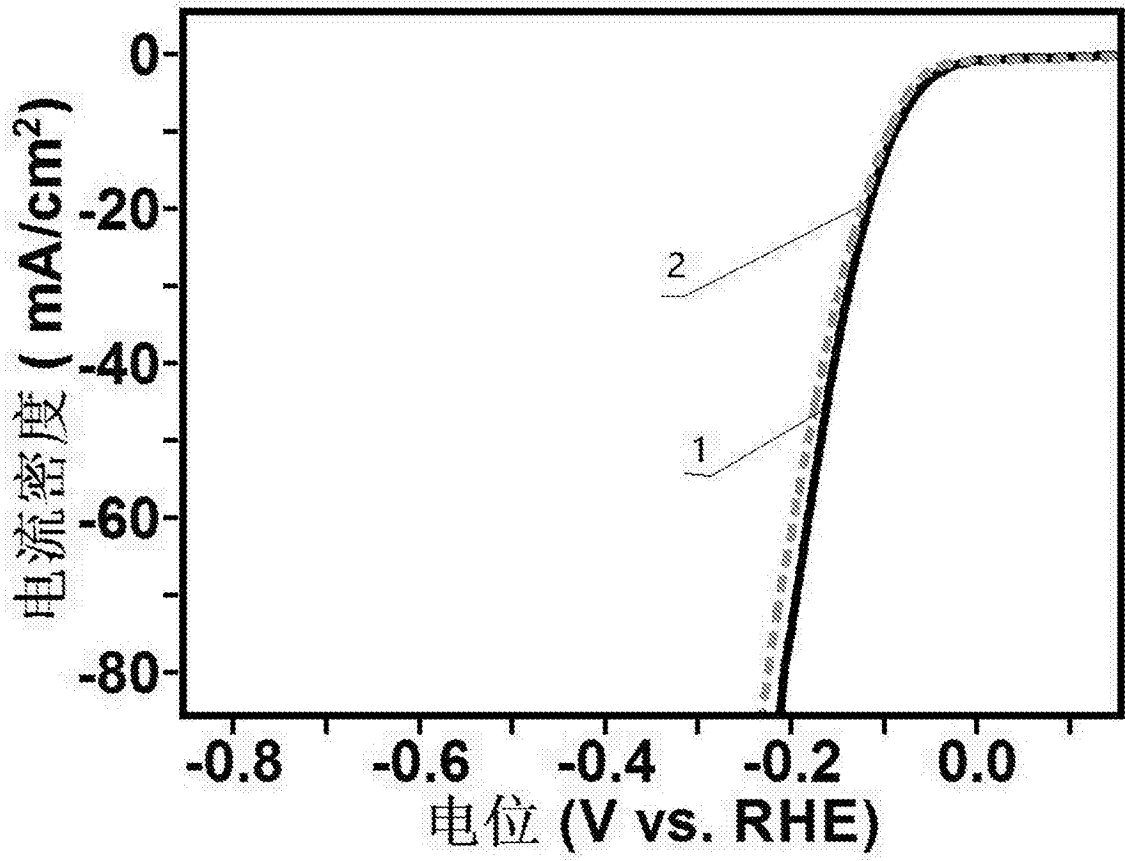


图8