



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110433835 A

(43)申请公布日 2019.11.12

(21)申请号 201910593883.4

(22)申请日 2019.07.02

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路
21号常州大学

(72)发明人 刘长海 孙雷 陈智栋

(51)Int.Cl.

B01J 27/224(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书2页 附图2页

(54)发明名称

一种高效析氢催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种高效析氢催化剂及其制备方法。其特征在于,包括:以壳聚糖为碳源,均苯三甲酸为有机配体,以乙二胺为氮源,四水合钼酸铵为钼源,铁系金属(铁、钴、镍)盐为掺杂金属源,通过将其混合均匀,反应充分之后,通过一步高温热解实现氮化、碳化过程,制备出高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂 Mo_2C 电解水催化剂。通过该方法制备的电催化剂电分解水性能优异,在酸性和碱性水溶液中析氢过电势均很低,且具有很好的稳定性,至少可以稳定工作60个小时。此催化剂可广泛应用于电化学生制氢领域,为氢气的大规模制备奠定了技术基础。

1. 一种高效析氢催化剂及其制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1) 配制壳聚糖和四水合钼酸铵的混合水溶液,然后加入乙二胺作为氮源至混合溶液中,在恒温的条件下不断搅拌至混合均匀;

步骤(2) 配制与钼源不同比例的铁系金属盐和均苯三甲酸的混合溶液,然后将此溶液缓慢滴加至步骤(1)中含乙二胺的混合溶液中,搅拌至混合均匀;

步骤(3) 将步骤(2)中得到的含钼源和铁系金属源的混合溶液移至恒温水浴锅中磁力搅拌反应,将沉淀收集,真空干燥得到紫色固体粉末,然后将固体粉末置于坩埚中用管式炉在氮气中进行高温煅烧,煅烧后研磨即得到铁系金属掺杂 Mo_2C 电解水催化剂。

2. 如权利要求1所述的一种高效析氢催化剂及其制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的碳源壳聚糖与氮源乙二胺的摩尔比例为0.5:1~5:1,四水合钼酸铵溶液的浓度为0.01-2mol/L。

3. 如权利要求1所述的一种高效析氢催化剂及其制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的铁系金属盐为氯化铁、硝酸铁、硫酸铁、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的一种或多种,且溶液的浓度为0.01-0.5mol/L。

4. 如权利要求1所述的一种高效析氢催化剂及其制备方法,其特征在于:催化剂中铁系金属与钼的摩尔比例为0.1~3:1。

5. 如权利要求1所述的一种高效析氢催化剂及其制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的反应条件为20~90°C恒温水浴锅中磁力搅拌反应2~24小时。

6. 如权利要求1所述的一种高效析氢催化剂及其制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的高温煅烧条件为,温度500~900°C,煅烧时间为1-6小时。

一种高效析氢催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电解水技术领域,特别涉及一种高效析氢催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在如今的能源供应当中,氢气是最有前途的清洁能源,具有环保、易存储和能量密度大等特点。而目前工业制氢所采用化石能源制氢的方法通常不符合“绿色可持续发展”的能源发展战略。虽然电催化析氢是绿色、高效制备氢气的方法之一,但是存在催化剂价格昂贵、催化活性低和稳定性差等问题。因而,如何设计一种性能优异、成本低廉的析氢催化剂是当前高速发展社会所面临的挑战之一。

[0003] 碳化钼是目前研究最广泛的一种非贵金属制氢电催化剂,因为其廉价、可观的催化活性、强抗腐蚀性,高机械强度和良好的稳定性等诸多优点,吸引了人们的广泛关注成为当前析氢电催化剂领域的研究热点之一。但是单独碳化钼由于其导电性较差和界面反应动力学缓慢等固有缺点限制了其析氢性能的提升,催化性能远不及Pt基催化剂。为了能够进一步提升碳化钼催化剂的电催化性能,可以通过将碳化钼与高导电的石墨化碳复合或氮掺杂碳复合,进一步提升催化剂体系的导电性和活性位点数量。同时,文献中报道析氢活性与金属-氢键强度密切相关,铁系金属,如Ni元素的氢结合能(HBE)较弱,而碳化钼的HBE较强。因此将Ni和碳化钼化学耦合可将HBE调整到适中的值,从而平衡了氢吸附和解析之间的热力学,提升了析氢催化活性。本发明根据此研究思路,设计了一种高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂Mo₂C电析氢催化剂,此催化剂催化活性接近商业铂碳催化剂,具有较高的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种高效析氢催化剂及其制备方法,通过一步高温热解实现氮化、碳化过程,制备出高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂Mo₂C电析氢催化剂。

[0005] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案,包括以下步骤:

步骤1) 配制壳聚糖和四水合钼酸铵的混合水溶液,然后加入乙二胺作为氮源至混合溶液中,在恒温的条件下不断搅拌至混合均匀。

[0006] 步骤2) 配制与钼源不同比例的铁系金属盐和均苯三甲酸的混合水,然后将此溶液缓慢滴加至步骤1)中含乙二胺的混合溶液中,搅拌至混合均匀。

[0007] 步骤3) 将步骤2)中得到的含钼源和铁系金属源的混合溶液移至恒温水浴锅中磁力搅拌反应,将沉淀收集,真空干燥得到紫色固体粉末,然后将固体粉末置于坩埚中用管式炉在氮气中进行高温煅烧,煅烧后研磨即得到高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂Mo₂C电析水催化剂。

[0008] 进一步的,步骤1)中所述的碳源壳聚糖与氮源乙二胺的摩尔比例为0.1:1~1:1,四水合钼酸铵溶液的浓度为0.01~2mol/L;

进一步的,步骤2)中所述的铁系金属盐为氯化铁、硝酸铁、硫酸铁、氯化钴、硝酸钴、硫

酸钴、氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的一种或多种,且溶液的浓度为0.01~0.5mol/L;

进一步的,所述的催化剂中铁系金属与钼的摩尔比例为0.1~3:1;

进一步的,步骤3)中所述的反应条件为20~90°C恒温水浴锅中磁力搅拌反应2~24小时;

进一步的,步骤3)中所述的高温煅烧条件为,温度500~900°C,煅烧时间为1~6小时。

[0009] 与现有技术相比,本发明的效果及优点是:

(1)本发明制备的高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂Mo₂C电解水催化剂,展现出了优异的催化活性;

(2)本方法在强酸强碱水溶液条件下析氢过电势均很低;

(3)本方法保证了催化剂能够长期稳定保存;

(4)本方法成本低廉、简单易行、可实现大规模工业化应用。

[0010] 由上述优点可见,本发明高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂Mo₂C电解水催化剂对提高作为电解水催化剂的电催化性能有重要意义。

附图说明

[0011] 图1实施例1中,催化剂扫描电镜图。

[0012] 图2实施例1中,催化剂电析氢性能图。

[0013] 图3实施例1中,催化剂电析氢稳定性能图。

具体实施方式

[0014] 以下通过具体实施例结合附图详细说明本发明的技术及特点,但这些实施例并非用以限定本发明的保护范围。

[0015] 采用高温煅烧碳化的方法,制备出高氮掺杂碳包覆的镍钼比例为5:2的电析氢催化剂。提高其电催化性能,包括以下步骤:

步骤1)将摩尔比例为0.1:1的壳聚糖与乙二胺配制混合水溶液,在恒温的条件下不断搅拌至混合均匀;

步骤2)将摩尔比例为1:0.5的四水合钼酸铵和六水氯化镍和均苯三甲酸溶液混合,缓慢将此溶液缓慢滴加至步骤1)中含乙二胺的混合溶液中,搅拌至混合均匀;

步骤3)将步骤2)中得到的混合溶液移至恒温水浴锅中磁力搅拌反应,将沉淀收集,真空干燥得到紫色固体粉末,然后将固体粉末置于坩埚中用管式炉在氮气中进行高温煅烧,煅烧后研磨即得到高氮掺杂碳包覆的铁系金属元素掺杂Mo₂C电解水催化剂;

进一步的,所述的壳聚糖溶液的浓度为0.2mol/L,乙二胺的浓度为2mol/L;

进一步的,所述的四水合钼酸铵溶液的浓度为0.02mol/L,六水氯化镍溶液的浓度为0.05mol/L;

进一步的,所述的退火温度为650°C;

进一步的,所述的退火时间为6 h。

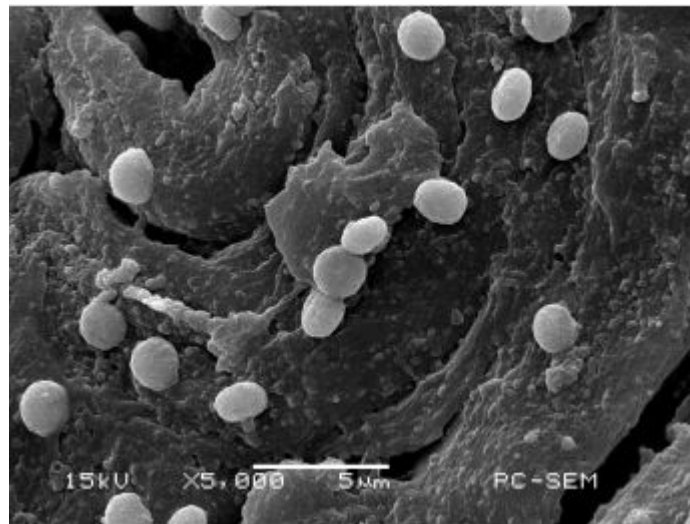


图1

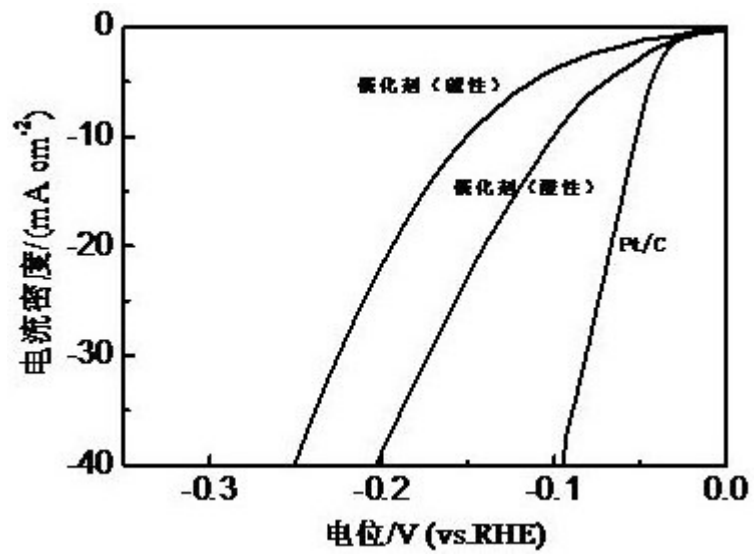


图2

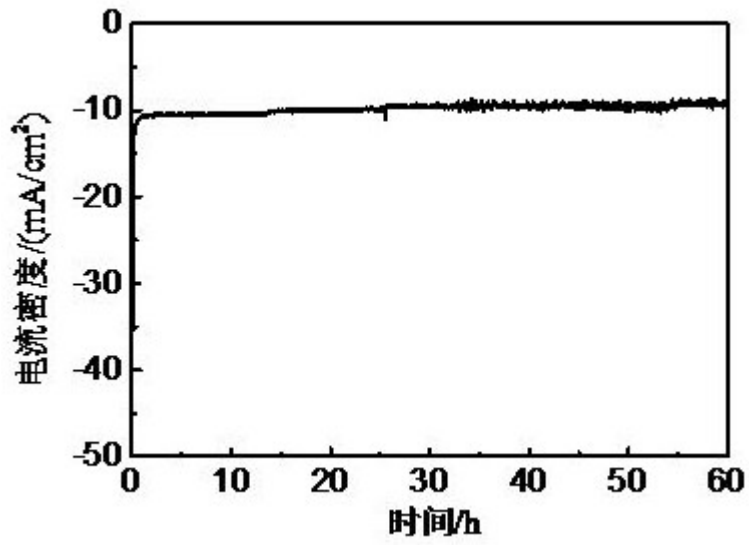


图3