



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105107536 B

(45)授权公告日 2017. 11. 21

(21)申请号 201510650717.5

C25B 1/04(2006.01)

(22)申请日 2015.10.09

审查员 张海峰

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105107536 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(73)专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区100084信箱82

分箱清华大学专利办公室

(72)发明人 李景虹 刘梦佳

(74)专利代理机构 西安智大知识产权代理事务

所 61215

代理人 贾玉健

(51)Int.Cl.

B01J 27/185(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

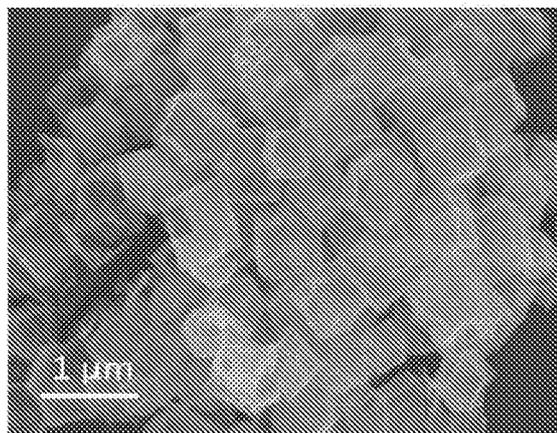
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法

(57)摘要

一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2-甲基咪唑分别溶于甲醇中,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌后室温下老化,产物离心分离,用甲醇洗涤后真空干燥,即得多面体形金属有机框架ZIF-67;然后将多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下煅烧得到四氧化三钴,将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下煅烧,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,制备的磷化钴催化剂材料结晶度高,保持了金属有机框架模板的多面体形貌,在电催化析氢反应中表现出优良的性能,制备工艺流程简单。



1. 一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌8~15min,停止搅拌后室温下老化18~24h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于60~120℃真空干燥8~12h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为600~900nm;

2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下300~500℃煅烧2~6h,得到黑色的多面体形的四氧化三钴;再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为2~10℃/min从室温升至250~450℃,并在升温终点温度保温2~4h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:20~1:50。

2. 根据权利要求1所述的一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌8min,停止搅拌后室温下老化18h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于60℃真空干燥8h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为600nm;

2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下300℃煅烧2h,得到黑色的多面体形的四氧化三钴;再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为2℃/min从室温升至250℃,并在升温终点温度保温2h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:20。

3. 根据权利要求1所述的一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌12min,停止搅拌后室温下老化20h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于80℃真空干燥10h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为750nm;

2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下400℃煅烧4h,得到黑色的多面体形的四氧化三钴;再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为5℃/min从室温升至350℃,并在升温终点温度保温3h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:30。

4. 根据权利要求1所述的一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.312g 2-甲

基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌15min,停止搅拌后室温下老化24h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于120℃真空干燥12h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为900nm;

2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下500℃煅烧6h,得到黑色的多面体形的四氧化三钴;再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为10℃/min从室温升至450℃,并在升温终点温度保温4h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:50。

一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料、能源领域,具体涉及一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 氢气(H₂)由于具有高能量密度及在能量转化过程中无CO₂排放等优点而越来越引起人们的关注,被广泛应用于石油化工行业,包括合成氨、甲醇、石油炼制过程的加氢反应以及能源技术中的燃料电池和太阳能电池等。大部分工业生产用的H₂产自天然气或甲烷的蒸汽重整反应,但该方法所用的天然气为不可再生资源,且CO₂排放问题很严重,至今没有得到很好解决。当前热分解制氢、太阳能制氢和生物质制氢等方法相继出现,但从转换效率的角度来说,电分解制氢的效率为最高,可达到75%~85%,且技术可靠、工艺过程简单、不产生污染、产品纯度高。由于阴极析氢过电位的存在,导致水电解制氢的槽电压增加,电能消耗增大,在很大程度上限制了其大规模的发展和应用。

[0003] 为了降低电解能耗,提高析氢效率,必须采用高效的阴极析氢催化剂材料。目前在析氢反应(HER)的实际应用中,仍需依赖贵金属Pt基催化剂。贵金属材料储量有限、价格昂贵,并不能满足能源领域对HER的需求,发展高效的非贵金属HER催化剂成为解决这一难题的有效途径。类似于其它异相催化剂,HER催化剂催化性能受活性位点的密度和反应活性的影响,目前催化剂中低导电性、低比表面积、工作电压下的不稳定等因素是导致催化活性低的重要原因。过渡金属元素具有稳定性高、储量丰富、成本低等优点,有希望成为良好的HER催化剂。这些过渡金属的氮化物、碳化物和磷化物具有高抗腐蚀性、高稳定性、高熔点和高机械性能等优点,成为电催化剂、锂离子电池及太阳能电池等应用的理想备选材料。

[0004] 在工业催化领域,过渡金属的硫化物、氮化物和碳化物都是应用于加氢脱硫和加氢脱氮反应的高效催化剂,已得到广泛应用。除此之外,过渡金属磷化物也是一种高效低廉的催化材料,在加氢脱硫反应中,磷化物催化剂表面很可能生成金属的磷硫活性相,从而加强了金属的催化活性,这可能是其活性的本质。此外,过渡金属磷化物作为催化剂还应用于催化烯烃、炔烃、二烯烃以及硝基化合物加氢反应等。据此来看,过渡金属磷化物对氢的亲合力较高,有潜力成为优良的HER电催化剂。但在实际应用中,由于传统方法制备的过渡金属磷化物颗粒尺寸较大、形貌不规则,使得表面活性位点暴露不多,不能充分发挥出其催化性能;另外,经过长程操作后,催化剂颗粒容易发生团聚、表面易污染,导致催化活性降低、稳定性较差。因此,在纳米尺度上对磷化物催化剂的结构和形貌进行设计调节,增大其比表面积、增加表面暴露的催化活性位点、提高结构稳定性,是目前科研人员提高和改善磷化物催化剂性能的主要途径。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,制备的磷化钴催化剂材料,结晶度高,很好地保持了金属有机框

架模板的多面体形貌,具有较高的比表面积和多孔性,在电催化析氢反应中表现出优良的性能。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0007] 一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌8~15min,停止搅拌后室温下老化18~24h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于60~120℃真空干燥8~12h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为600~900nm;

[0009] 2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下300~500℃煅烧2~6h,得到黑色的多面体形的四氧化三钴;再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为2~10℃/min从室温升至250~450℃,并在升温终点温度保温2~4h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:20~1:50。

[0010] 本发明的优点及有益效果为:

[0011] (1) 制备的磷化钴催化剂材料结晶度高,很好地保持了金属有机框架模板的多面体形貌,具有较高的比表面积和多孔性,在电催化析氢反应中表现出优良的性能;

[0012] (2) 制备原料只需 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,2-甲基咪唑, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和甲醇等常用的试剂,产物纯度高,无副产物混入,工艺流程简单,低温煅烧能耗小,适合工业化大规模生产。

附图说明

[0013] 图1是多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的扫描电镜图片,采用SU8010型场发射扫描电子显微镜。

[0014] 图2是分别利用多面体形和普通颗粒状的磷化钴催化剂进行电催化析氢测试的线性扫描伏安图,内插图为相应的Tafel曲线图。

[0015] 图3是多面体形和普通颗粒状的磷化钴催化剂分别在3000次电催化析氢循环扫描前后的线性扫描伏安曲线图。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明。

[0017] 实施例1

[0018] 一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0019] 1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌8min,停止搅拌后室温下老化18h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于60℃真空干燥8h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为600nm;

[0020] 2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机

框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下300℃煅烧2h,得到黑色的多面体形的三氧化二钴;再将三氧化二钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至250℃,并在升温终点温度保温2h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:20。

[0021] 本实施例的有益效果:

[0022] (1) 制备的磷化钴催化剂材料结晶度高,很好地保持了金属有机框架模板的多面体形貌,具有较高的比表面积和多孔性,在电催化析氢反应中表现出优良的性能;

[0023] (2) 制备原料只需 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,2-甲基咪唑, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和甲醇等常用的试剂,产物纯度高,无副产物混入,工艺流程简单,低温煅烧能耗小,适合工业化大规模生产。

[0024] 参照图1,按上述方法合成的磷化钴催化剂保持了良好的多面体形貌,比表面积和多孔性较高,和普通颗粒状磷化钴催化剂相比表现出更高的电催化析氢性能。将制备得到的多面体形和普通颗粒状磷化钴催化剂分别进行电催化析氢测试,具体操作如下:玻碳电极(直径5mm)在使用之前要先用 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末进行打磨抛光,得到镜面光滑的表面,之后依次用无水乙醇和去离子水超声洗涤10min,然后用氮气气流吹干备用。称取2mg催化剂溶于2ml 0.5%的Nafion水溶液中,超声分散1~2h得到均匀分散的电极液。取 $20\mu\text{l}$ 的电极液滴加到预抛光的玻碳电极表面(负载量约 0.102mg cm^{-2}),在室温下放置晾干12h以进行电化学测试。本发明是以电化学工作站(CHI 1030B)为测试仪器,利用三电极体系来进行测试,采用铂丝作对电极、银/氯化银(饱和氯化钾)电极为参比电极、修饰了催化剂的玻碳电极为工作电极。电催化析氢测试是在 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行,在测试之前先将溶液通氮气饱和和以除氧,并且在测试过程中一直通氮气,排除氧气的干扰。测试方法选用线性扫描伏安法,测试范围为 $0\sim-0.7\text{V}$ (相对于银/氯化银(饱和氯化钾)电极),扫描速度为 2mV s^{-1} 。

[0025] 实验结果表明:本发明制备的多面体形磷化钴电解水制氢催化剂具有优良的电催化析氢性能,无论在催化反应的过电位、Tafel斜率及交换电流密度等参数方面都显著优于普通颗粒状的磷化钴催化剂,说明多面体形貌提供的高比表面积和多孔性有利于暴露出更多的催化活性位点,促进电子和物质的传递,进而有效地提高了电催化性能。参照图2,图2是多面体形和颗粒状磷化钴电解水制氢催化剂的线性扫描伏安图,内插图分别为相应的Tafel曲线图,图中标明了二者的Tafel斜率;参照图3,图3中a和b曲线分别是多面体形磷化钴在3000次循环扫描前后的线性扫描伏安曲线,c和d曲线分别是颗粒状磷化钴在3000次循环扫描前后的线性扫描伏安曲线,从中可以看出多面体形磷化钴催化剂的结构稳定性较强,在长时间工作后仍能保持较高的电催化析氢性能。

[0026] 实施例2

[0027] 一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取 $0.996\text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于100ml甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌12min,停止搅拌后室温下老化20h,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于 80°C 真空干燥10h,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为750nm;

[0029] 2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下 400°C 煅烧4h,得到黑色的多面体形的三氧化二钴;

再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 350°C ,并在升温终点温度保温3h,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:30。

[0030] 本实施例的有益效果为:

[0031] (1) 制备的磷化钴催化剂材料结晶度高,很好地保持了金属有机框架模板的多面体形貌,具有较高的比表面积和多孔性,在电催化析氢反应中表现出优良的性能;

[0032] (2) 制备原料只需 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,2-甲基咪唑, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和甲醇等常用的试剂,产物纯度高,无副产物混入,工艺流程简单,低温煅烧能耗小,适合工业化大规模生产。

[0033] 实施例3

[0034] 一种多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 1) 多面体形金属有机框架ZIF-67的制备:称取 0.996g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.312g 2-甲基咪唑,分别溶于 100ml 甲醇中,待搅拌溶解后,将2-甲基咪唑溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌 15min ,停止搅拌后室温下老化 24h ,将产物离心分离,用甲醇洗涤3次,最后置于 120°C 真空干燥 12h ,所得产物即为多面体形金属有机框架ZIF-67,产物呈蓝紫色,形状为菱形十二面体形,颗粒尺寸为 900nm ;

[0036] 2) 多面体形磷化钴电解水制氢催化剂的制备:将步骤1)制备的多面体形金属有机框架ZIF-67放入管式炉中,空气气氛下 500°C 煅烧 6h ,得到黑色的多面体形的四氧化三钴;再将四氧化三钴和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别放置在瓷舟的两端, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处于管式炉的上风处,在惰性气氛下,以升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 450°C ,并在升温终点温度保温 4h ,得到多面体形磷化钴电解水制氢催化剂,其中钴与磷的摩尔比为1:50。

[0037] 本实施例的有益效果为:

[0038] (1) 制备的磷化钴催化剂材料结晶度高,很好地保持了金属有机框架模板的多面体形貌,具有较高的比表面积和多孔性,在电催化析氢反应中表现出优良的性能;

[0039] (2) 制备原料只需 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,2-甲基咪唑, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和甲醇等常用的试剂,产物纯度高,无副产物混入,工艺流程简单,低温煅烧能耗小,适合工业化大规模生产。

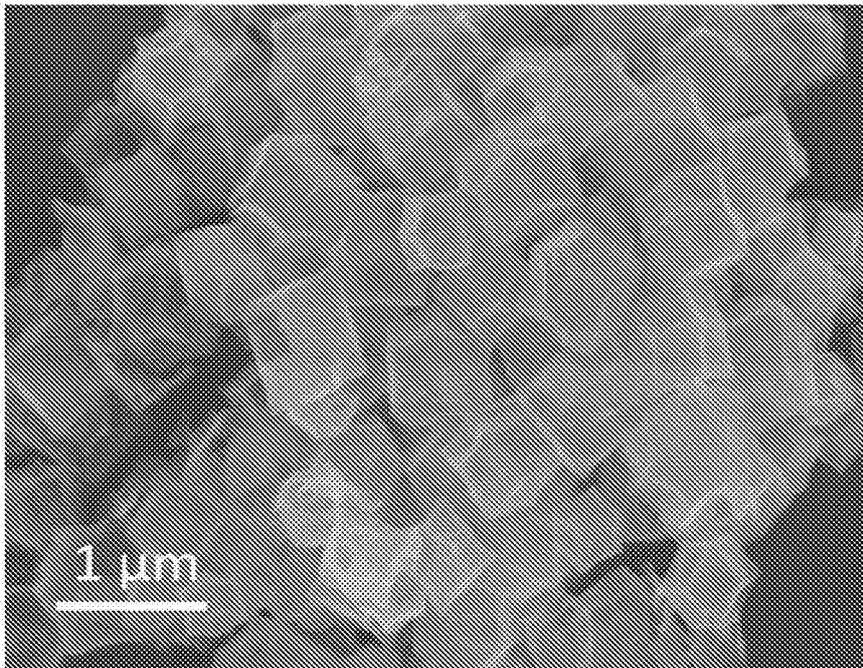


图1

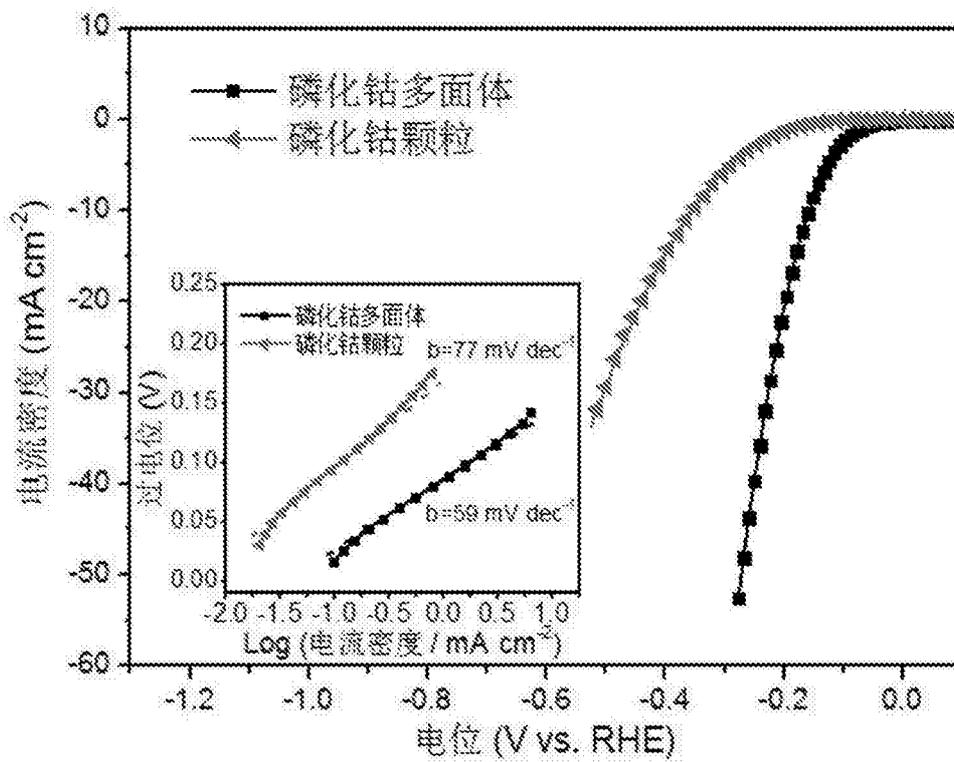


图2

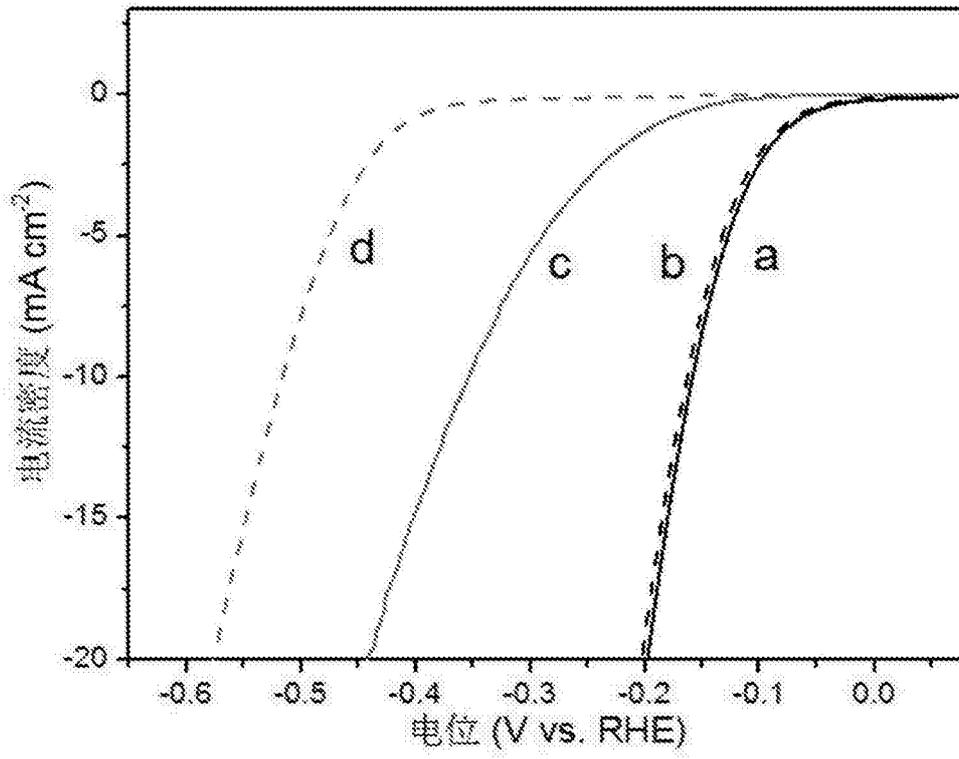


图3