



(21) 申请号 202111199797.9

C25B 11/091 (2021.01)

(22) 申请日 2021.10.14

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 111659443 A, 2020.09.15

申请公布号 CN 113897625 A

CN 110038638 A, 2019.07.23

(43) 申请公布日 2022.01.07

US 2013281285 A1, 2013.10.24

(73) 专利权人 电子科技大学广东电子信息工程
研究院

CN 110813338 A, 2020.02.21

地址 523808 广东省东莞市松山湖高新技术
产业开发区总部二路17号

CN 110639490 A, 2020.01.03

CN 109675595 A, 2019.04.26

CN 107597169 A, 2018.01.19

CN 110721717 A, 2020.01.24

(72) 发明人 杜新川 曹厚华

审查员 阮斌

(74) 专利代理机构 北京成创同维知识产权代理
有限公司 11449

专利代理师 蔡纯 张靖琳

(51) Int.Cl.

C25B 1/27 (2021.01)

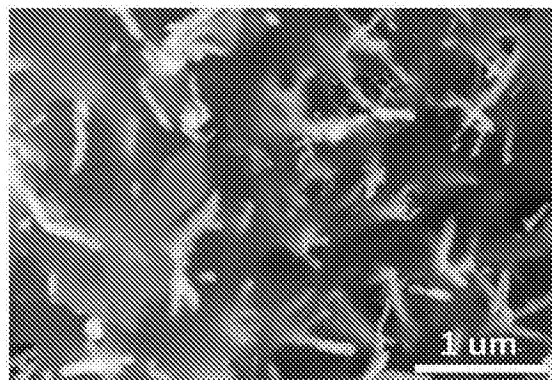
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

复合型催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本申请公开了一种复合型催化剂及其制备方法。该复合型催化剂包括多孔碳和氮化钨双相结构,其中,多孔碳为氮掺杂多孔碳,氮化钨双相结构包括棒状 β 相氮化钨和生长在棒状 β 相氮化钨表面的片状 δ 相氮化钨,多孔碳为基底,氮化钨双相结构的一端插入所述多孔碳。该催化剂具有高比表面积和丰富的催化活性位点,氮化钨双相界面间的强电子相互作用使得 δ 相氮化钨的表面呈现富电子态,这种电子富集的 δ 相氮化钨作为主要活性物质起到了电催化氮还原的作用,实现了高选择性、高产率的氮还原催化。本发明提供的该催化剂的制备方法,其工艺步骤较为简单,安全性高,可以很便捷的进行规模化生产。



1. 一种复合型催化剂,其特征在于,包括多孔碳和氮化钨双相结构,其中,所述多孔碳为氮掺杂多孔碳,所述氮化钨双相结构包括棒状 β 相氮化钨和生长在棒状 β 相氮化钨表面的片状 δ 相氮化钨,所述多孔碳为基底,所述氮化钨双相结构的一端插入所述多孔碳。

2. 根据权利要求1所述的复合型催化剂,其特征在于,所述棒状 β 相氮化钨的长度为0.5-5 μm ,直径为20-500 nm,所述片状 δ 相氮化钨的厚度为20-200 nm,横向尺寸为20-500 nm。

3. 根据权利要求1所述的复合型催化剂,其特征在于,所述多孔碳的孔径为0.5-5 μm ,所述多孔碳中的氮以吡啶氮或吡咯氮的形式存在,其中,氮原子占比为4-15 at%,所述复合型催化剂用于电催化固氮反应。

4. 根据权利要求1所述的复合型催化剂,其特征在于,所述氮化钨双相结构的质量占比为4-20 wt%。

5. 根据权利要求1所述的复合型催化剂,其特征在于,所述氮化钨双相结构中片状 δ 相氮化钨的质量占比为40-80 wt%,棒状 β 相氮化钨的质量占比为20-60 wt%。

6. 一种复合型催化剂的制备方法,其特征在于,包括:

将钨酸和盐酸羟胺进行初步混合,再与小分子糖共同加入水中,获得混合溶液;

对所述混合溶液进行加热以析出固体;

对所述固体进行冷冻干燥、洗涤及抽滤,获得混合物前驱体;

将所述混合物前驱体进行退火处理并冷却至室温,获得半成品;

将所述半成品进行洗涤及离心处理,经真空干燥后获得如权利要求1-5任一项所述的复合型催化剂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述钨酸可采用钨的含氧酸盐替代,所述钨的含氧酸盐为钨酸钠、钨酸铵中的至少一种,其中,所述初步混合中钨原子与氮原子的摩尔比为1:(1-10)。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述小分子糖的质量为所述盐酸羟胺质量的1-50倍,所述小分子糖为葡萄糖、果糖中的至少一种。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述混合溶液的加热温度为60-100 $^{\circ}\text{C}$,所述退火处理包括以2-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至600-900 $^{\circ}\text{C}$ 并保温3-5 h。

10. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述离心处理的转速为3000-5000 rpm,离心时间为5-10min。

复合型催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,更具体地,涉及一种复合型催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着社会的逐步发展,人类对于化石能源的过度依赖已经导致二氧化碳等温室气体的排放正在逐年增多;为减轻温室效应的影响,减少二氧化碳的排放,近年来开始倡导节能减排以及低碳生活,氨作为重要的化工原料可以用来合成化肥、染料、纤维、炸药等重要材料,对人类的生存和发展有着极其重要的作用。另外,由于氨气易于液化且在氧化过程中不会释放含碳尾气,使其成为了一种比较理想的清洁的能源载体。

[0003] 2017年,全球氨的产量已超过1.5亿吨,且保持着稳定的增长。工业上生产氨主要采用哈伯-博施法,在高温高压的环境中通过催化剂的作用将氢气和氮气解离,并进一步合成氨。因为全球制氨工业每年需消耗全球3-5%的天然气产量和1%的能源供应,生产过程中产生的尾气也会造成严重的环境污染,因此,开发简便、可持续的新型制氨方法是当前一个严峻的任务。

[0004] 目前,在常温常压下电能驱动氮气和水反应生成氨的技术受到了越来越多的关注,其电能可利用太阳能、风能、地热能等清洁能源产生,相比于哈伯-博施法,可显著减少环境污染、碳及有害气体的排放。但是该制氨方法发展依赖于高效的氮还原催化剂。现有的催化剂,因其催化效率和产均率较低、制作成本高昂等原因难以满足实际需求,

[0005] 因此,亟需发展一种高效低成本的氮还原催化剂。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种用于固氮的复合型催化剂及其制备方法,其中,采用氮掺杂的多孔碳作为基底并结合氮化钨双相结构,形成具有高比表面积和丰富的催化活性位点的,具有高选择性、高产率的复合型固氮催化剂。

[0007] 根据本发明的一方面,提供一种复合型催化剂,其特征在于,包括多孔碳和氮化钨双相结构,其中,所述多孔碳为氮掺杂多孔碳,所述氮化钨双相结构包括棒状 β 相氮化钨和生长在棒状 β 相氮化钨表面的片状 δ 相氮化钨,所述多孔碳为基底,所述氮化钨双相结构的一端插入所述多孔碳。

[0008] 优选地,所述棒状 β 相氮化钨的长度为0.5-5 μm ,直径为20-500nm,所述片状 δ 相氮化钨的厚度为20-200nm,横向尺寸为20-500nm。

[0009] 优选地,所述多孔碳的孔径为0.5-5 μm ,所述多孔碳中的氮以吡啶氮或吡咯氮的形式存在,其中,氮原子占比为4-15at%,所述复合型催化剂用于电催化固氮反应。

[0010] 优选地,所述氮化钨双相结构的质量占比为4-20wt%。

[0011] 优选地,所述氮化钨双相结构中片状 δ 相氮化钨的质量占比为40-80wt%,棒状 β 相氮化钨的质量占比为20-60wt%。

[0012] 根据本发明的另一方面,提供一种复合型催化剂的制备方法,其特征在于,包括:将钨酸和盐酸羟胺进行初步混合,再与小分子糖共同加入水中,获得混合溶液;对所述混合溶液进行加热以析出固体;对所述固体进行冷冻干燥、洗涤及抽滤,获得混合物前驱体;将所述混合物前驱体进行退火处理并冷却至室温,获得半成品;将所述半成品进行洗涤及离心处理,经真空干燥后获得如上所述的复合型催化剂。

[0013] 优选地,所述钨酸可采用钨的含氧酸盐替代,所述钨的含氧酸盐包括钨酸钠、钨酸铵中的至少一种,其中,所述初步混合中钨原子与氮原子的摩尔比为1:(1-10)。

[0014] 优选地,所述小分子糖的质量为所述盐酸羟胺质量的1-50倍,所述小分子糖包括葡萄糖、果糖中的至少一种。

[0015] 优选地,所述混合溶液的加热温度为60-100℃,所述退火处理包括以2-5℃/min的速率升温至600-900℃并保温3-5h。

[0016] 优选地,所述离心处理的转速为3000-5000rpm,离心时间为5-10min。

[0017] 综上所述,本发明提供了一种可用于电催化固氮反应的复合型催化剂,其中,该催化剂具有氮掺杂多孔碳基底,基底上负载有双相氮化钨,该催化剂具有高比表面积和丰富的催化活性位点,氮化钨双相界面间的强电子相互作用使得 δ 相氮化钨的表面呈现富电子态,这种电子富集的 δ 相氮化钨作为主要活性物质起到了电催化氮还原的作用,实现了高选择性、高产率的氮还原催化。同时原位合成的氮掺杂多孔碳基底为一端插入其内部的氮化钨双相结构提供了充足而坚固的插入位点和优异的电子输运性能,这使得该催化剂整体有着出色的电催化氮还原性能和催化稳定性。

[0018] 本发明提供的该催化剂的制备方法,其工艺步骤较为简单,安全性高,可以很便捷的进行规模化生产。进一步地,本发明提供的催化剂,在常温下不仅在中性电解液环境中,在酸性电解环境下也具有良好的催化性能,还同时具备良好的连续电解稳定性,经历长时间电解仍能保持高催化活性而几乎没有衰减。

附图说明

[0019] 通过以下参照附图对本发明实施例的描述,本发明的上述以及其他目的、特征和优点将更为清楚。

[0020] 图1为本发明制备方法第一实施例的流程示意图;

[0021] 图2a-2c为本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂的显微镜图;

[0022] 图3为本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂的X射线衍射图;

[0023] 图4为本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂在不同电压下的氮气还原法拉第效率和产率数据图;

[0024] 图5为本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂的催化稳定性测试结果;

[0025] 图6为本发明制备方法第二实施例获取的复合型催化剂在不同电压下的氮气还原法拉第效率和产率数据图;

[0026] 图7为本发明制备方法第二实施例获取的复合型催化剂的催化稳定性测试结果。

具体实施方式

[0027] 以下将参照附图更详细地描述本发明。在各个附图中,相同的材料采用类似的附

图标记来表示。此外,为了简明起见,可能未示出某些公知的部分。

[0028] 在下文中描述了本发明的许多特定的细节,例如使用的设备、材料、尺寸、处理工艺和技术,以便更清楚地理解本发明。但正如本领域的技术人员能够理解的那样,可以不按照这些特定的细节来实现本发明。

[0029] 图1为本发明制备方法第一实施例的流程示意图,该复合型催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0030] 在步骤S10中,将钨酸和盐酸羟胺进行初步混合,再与小分子糖共同加入水中,获得混合溶液;其中,钨酸和盐酸羟胺以摩尔比钨原子:氮原子=1:(1-10)的比例进行研磨完成初步混合,再将其与质量为盐酸羟胺质量1-50倍的小分子糖共同加入至去离子水中,以获得盐酸羟胺浓度为73-730g/L的混合溶液。

[0031] 在步骤S20中,对混合溶液进行加热以析出固体;其中,采用加热台对上述混合溶液进行加热,加热温度例如为60-100℃,一边加热一边搅拌至固体完全析出。

[0032] 在步骤S30中,对固体进行冷冻干燥、洗涤及抽滤,获得混合物前驱体;将上述步骤获得的固体进行冷冻干燥(冻干处理),并用无水乙醇清洗冻干处理后的固体,再用布氏漏斗抽滤得到混合物前驱体。

[0033] 在步骤S40中,将混合物前驱体进行退火处理并冷却至室温,获得半成品;其中,在退火处理阶段需要使混合物前驱体处于惰性气体气氛中,退火处理包括以2~5℃/min的速率升温至600-900℃并保温3-5h。

[0034] 在步骤S50中,将半成品进行洗涤及离心处理,经真空干燥后获得复合型催化剂;采用去离子水和无水乙醇清洗对半成品进行多次洗涤,并进行超声处理,使半成品粉末充分分散,再通过离心机进行固液分离获得固体粉末,得到的固体粉末再经过真空干燥即可获得该复合型催化剂。

[0035] 具体地,以下将列举两个详细的实施例,以展示该制备方法中部分可选用的参数和配比。

[0036] 第一实施例

[0037] 本发明的制备方法的第一实施例包括以下步骤:

[0038] 在步骤S10中,将20mmol钨酸与200mmol盐酸羟胺研磨混合均匀,并与15g葡萄糖共同加入100mL去离子水中,得到混合溶液;

[0039] 在步骤S20中,将混合溶液放在100℃加热台上以200rpm的转速搅拌12h,使溶液挥发,固体完全析出;

[0040] 在步骤S30中,将析出的固体在5Pa、-40℃的环境下冷冻干燥12h以去除残留的水分,用无水乙醇清洗冻干处理后的固体,再用布氏漏斗抽滤得到混合物前驱体;

[0041] 在步骤S40中,取上述得到的混合物前驱体放入氧化铝瓷舟中,并将其置于石英管式炉中进行退火处理,退火过程升温速率为5℃/min,保温温度为900℃,保温时间为5h,惰性气体为氩气,流量控制在40ccm,退火结束后自然冷却至室温得到半成品;

[0042] 在步骤S50中,将半成品依次用30mL的去离子水和30mL的无水乙醇洗涤三次,并在超声设备中进行20min的超声处理,直到固体粉末充分分散,再通过离心机进行固液分离,离心机以5000rpm的转速下离心10min,最后收集固体粉末在60℃下真空干燥2h得到该复合型催化剂。

[0043] 第二实施例

[0044] 本发明的制备方法的第二实施例包括以下步骤：

[0045] 在步骤S10中，将20mmol钨酸与20mmol盐酸羟胺研磨混合均匀，并与45g葡萄糖共同加入20mL去离子水中，得到混合溶液；

[0046] 在步骤S20中，将混合溶液放在100℃加热台上以200rpm的转速搅拌12h，使溶液挥发，固体完全析出；

[0047] 在步骤S30中，将析出的固体在5Pa、-40℃的环境下冷冻干燥12h以去除残留的水分，用无水乙醇清洗冻干处理后的固体，再用布氏漏斗抽滤得到混合物前驱体；

[0048] 在步骤S40中，取上述得到的混合物前驱体放入氧化铝瓷舟中，并将其置于石英管式炉中进行退火处理，退火过程升温速率为2℃/min，保温温度为600℃，保温时间为3h，惰性气体为氩气，流量控制在40ccm，退火结束后自然冷却至室温得到半成品；

[0049] 在步骤S50中，将半成品依次用30mL的去离子水和30mL的无水乙醇洗涤三次，并在超声设备中进行20min的超声处理，直到固体粉末充分分散，再通过离心机进行固液分离，离心机以5000rpm的转速下离心10min，最后收集固体粉末在60℃下真空干燥2h得到该复合型催化剂。

[0050] 相比于第一实施例，该第二实施例仅在合成原料配比以及退火过程有所区别。在步骤S10中，原料配比调整为20mmol钨酸、20mmol盐酸羟胺和45g葡萄糖，共同加入至20mL去离子水中；在步骤S40中，退火过程中升温速率调整为2℃/min，保温温度并为600℃，保温时间变为3h。其余步骤均与第一实施例相同，便不再赘述。

[0051] 上述两实施例仅提供了个别可用的参数和比例以制备少量样品，当然地，本发明提供的制备方法中，其步骤S10中的钨酸可以采用钨酸钠、钨酸铵等钨的含氧酸盐进行代替，只需保证其中钨原子与氮原子的摩尔比为1：(1-10)；其中的葡萄糖也可替换为果糖等小分子糖。在步骤S40的退火过程中，也可选用其他稀有气体提供保护，气体流量也可根据需要进行调整；上述各步骤中所涉及的冻干处理以及离心等具体参数均可根据实际情况进行变化。

[0052] 图2a-2c为本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂的显微镜图；其中，图2a采用低倍数扫描电子显微镜获得，图2b采用高倍数扫描电子显微镜获得，图2c采用透射电子显微镜获得；从图2a-2c可见该复合型催化剂中氮化钨双相结构的一端锚定在氮掺杂多孔碳基底内；氮化钨双相结构的表面为片状δ相氮化钨，该第一实施例得到的片状δ相氮化钨的横向尺寸为100-500nm。

[0053] 为进一步确定该第一实施例得到的复合型催化剂为氮掺杂多孔碳负载双相氮化钨，对该合成产物进行了X射线衍射，获得如图3所示的本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂的X射线衍射图，可以看出该第一实施例合成的产物包括δ相氮化钨和β相氮化钨，分别对应标准衍射卡片#25-1256和#75-1012，在衍射图中没有其他物相的衍射峰，表明合成的双相氮化钨有着良好的纯度。

[0054] 为了验证该第一实施例所获取的复合型催化剂的固氮性能，将上述合成的复合型催化剂粉末负载在碳纸电极上进行电化学测试，具体操作包括：

[0055] 首先，取1mg复合型催化剂粉末加入到2mL的无水乙醇中超声均匀，再加入100μL的Nafion溶液(5wt%)继续超声得到悬浊液，取50μL悬浊液均匀滴加在面积为1cm²的碳纸上，

并在60℃的烘箱中干燥20min,得到电极片。将制好的电极片加在电极夹上,使用铂片电极作为对电极,Ag/AgCl作为参比电极、Nafion211隔膜作为质子交换膜的H型电解槽进行电化学固氮性能测试。

[0056] 在流量为100ccm的氮气气流下先对0.1mol/L的硫酸钠(pH=7)电解液进行氮气饱和和处理,再在不同电位(电压)下电解60min,电解结束后用靛酚蓝法测定阴极腔电解液中的氨浓度,并计算催化过程的氮气还原法拉第效率及产率;获得如图4所示的本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂在不同电压下的氮气还原法拉第效率和产率数据图,从图4中的变化趋势可看出,本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂在-0.60V vs.RHE附近有着最优的氮还原催化产率和效率。

[0057] 随后在最优电压-0.60V vs.RHE处进行60min循环电解的催化稳定性测试,结果如图5所示,在16次循环后本发明制备方法第一实施例获取的复合型催化剂的效率、产率以及催化电流都没有明显的下降。

[0058] 结合图4和图5所示,说明本发明制备方法第一实施例获得的复合型催化剂有着稳定的催化性能和持续工作能力。

[0059] 相比于实施例1,对第二实施例得到的复合型催化剂也可进行X射线衍射判断其各组分含量,通过测试可知本发明制备方法第二实施例获得的复合型催化剂中 δ 相氮化钨含量有所下降,在保持双相结构的基础上,氮掺杂多孔碳上氮化钨的负载量有所减少。

[0060] 为进一步确定第二实施例得到的复合型催化剂的固氮性能,参照实施例1中的方法进行催化电极制备和性能测试,仅将电解液调整为0.05mol/L的硫酸溶液(pH=1),其余步骤不变。

[0061] 图6为本发明制备方法第二实施例获取的复合型催化剂在不同电压下的氮气还原法拉第效率和产率数据图;从变化趋势可看出该第二实施例合成的复合型催化剂在-0.55V vs.RHE附近有最优的氮还原催化产率和效率。

[0062] 随后在最优电压-0.55V vs.RHE处进行60min循环电解的催化稳定性测试,结果如图7所示,在16次循环后氮还原催化剂的效率、产率以及催化电流都没有明显的下降,这说明该第二实施例合成的复合型催化剂有着稳定的催化性能和持续工作能力。

[0063] 和第一实施例相比,该第二实施例合成的复合型催化剂在最优电压有更高的法拉第效率,但产率较低。这是由于该第二实施例得到的复合型催化剂在相同质量下具有较低的活性物质含量,导致其产率不高,但由于催化剂在最优电压下的电流会相对较低,而使得其对氮气的选择性还原更加明显,从而效率更高。

[0064] 综上所述,本发明提供了一种可用于电催化固氮反应的复合型催化剂,其中,该催化剂具有氮掺杂多孔碳基底,基底上负载有双相氮化钨,该催化剂具有高比表面积和丰富的催化活性位点,氮化钨双相界面间的强电子相互作用使得 δ 相氮化钨的表面呈现富电子态,这种电子富集的 δ 相氮化钨作为主要活性物质起到了电催化氮还原的作用,实现了高选择性、高产率的氮还原催化。同时原位合成的氮掺杂多孔碳基底为一端插入其内部的氮化钨双相结构提供了充足而坚固的插入位点和优异的电子输运性能,这使得该催化剂整体有着出色的电催化氮还原性能和催化稳定性。

[0065] 本发明提供的该催化剂的制备方法,其工艺步骤较为简单,安全性高,可以很便捷的进行规模化生产。进一步地,本发明提供的催化剂,在常温下不仅在中性电解液环境中,

在酸性电解环境下也具有良好的催化性能,还同时具备良好的连续电解稳定性,经历长时间电解仍能保持高催化活性而几乎没有衰减。

[0066] 在以上的描述中,对于制备中所涉及的各设备,以及设备的样式等技术细节并没有做出详细的说明。但是本领域技术人员应当理解,可以通过各种技术手段,来形成所需的加热和退火环境以及气体氛围等。以上所述,仅为本发明的具体实施方式,这些实施例仅仅是为了说明的目的,而并非为了限制本发明的范围,本说明书中所公开的特征,除非特别叙述,均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换;本发明公开的所有特征、方法或过程中的步骤,除了互相排斥的特征和/或步骤以外,均可以任何方式组合。本发明的范围由所附权利要求及其等价物限定。不脱离本发明的范围,本领域技术人员可以做出多种替代和修改,这些替代和修改都应落在本发明的范围之内。

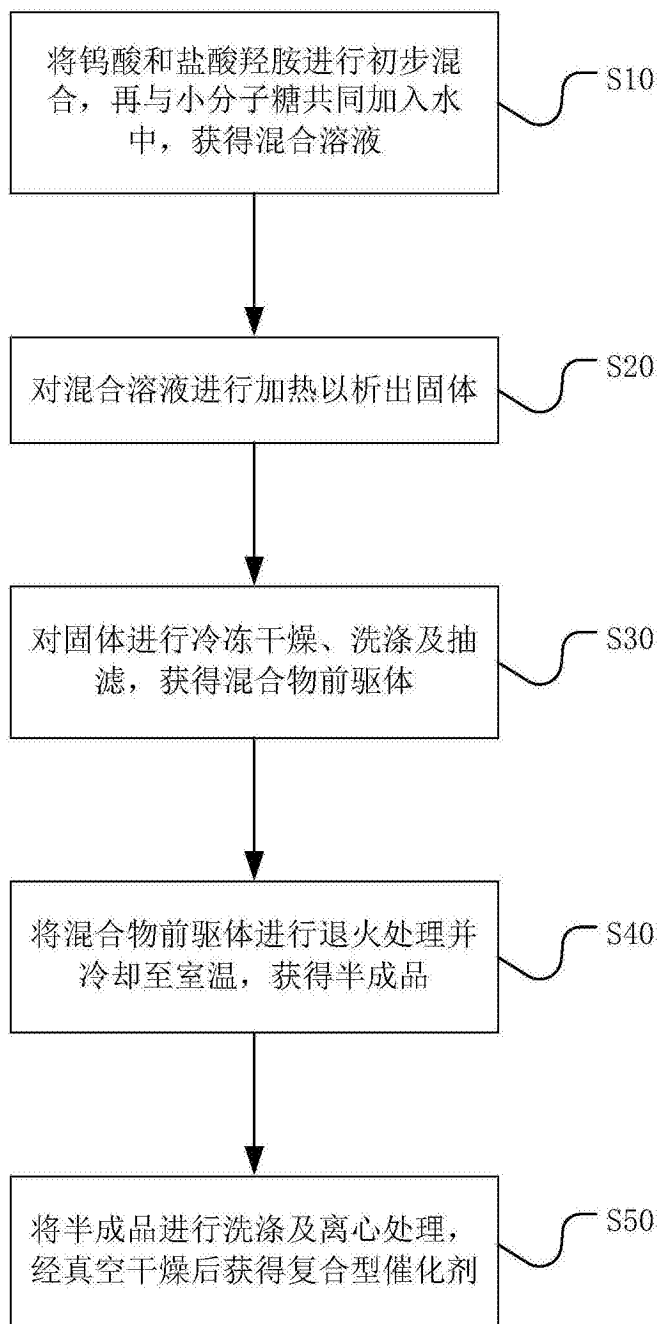


图1

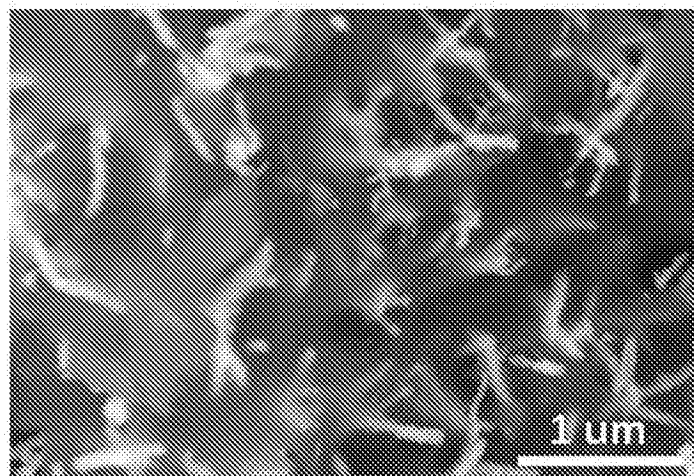


图2a

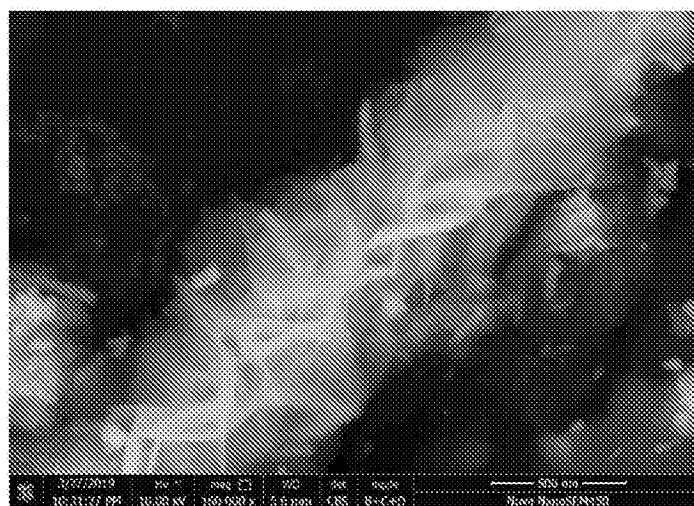


图2b

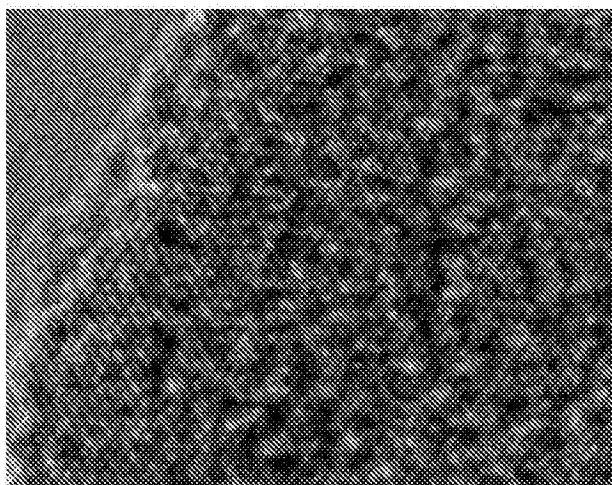


图2c

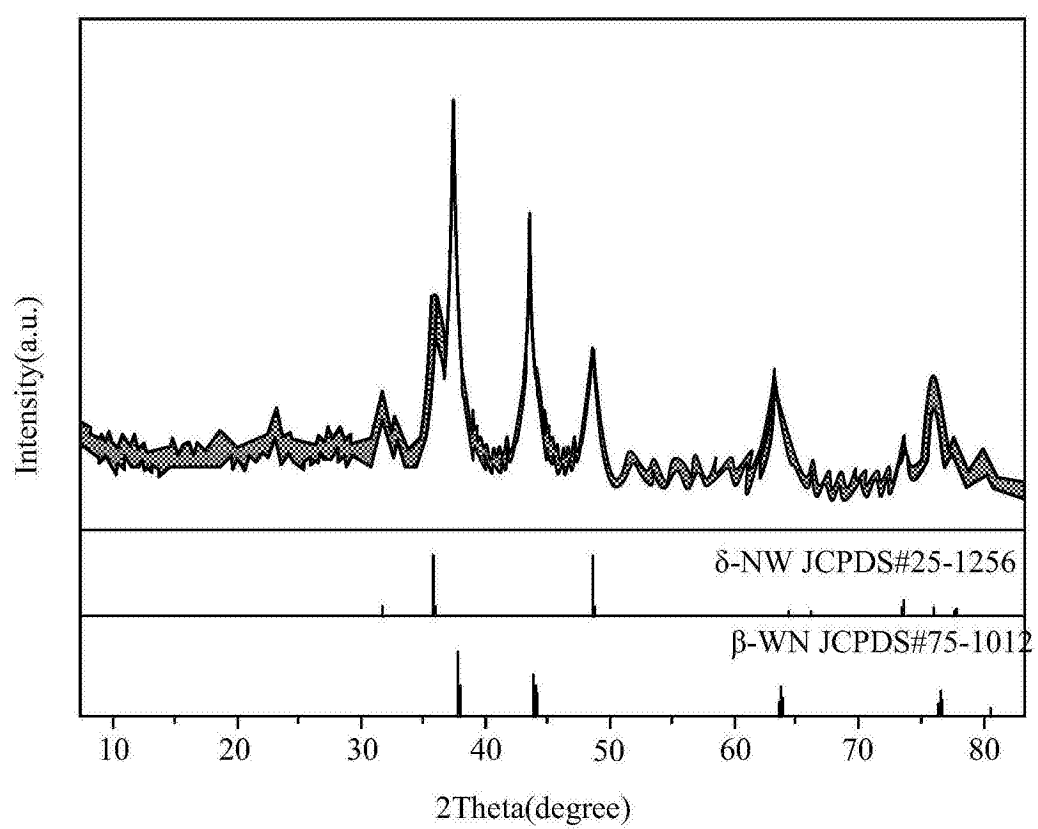


图3

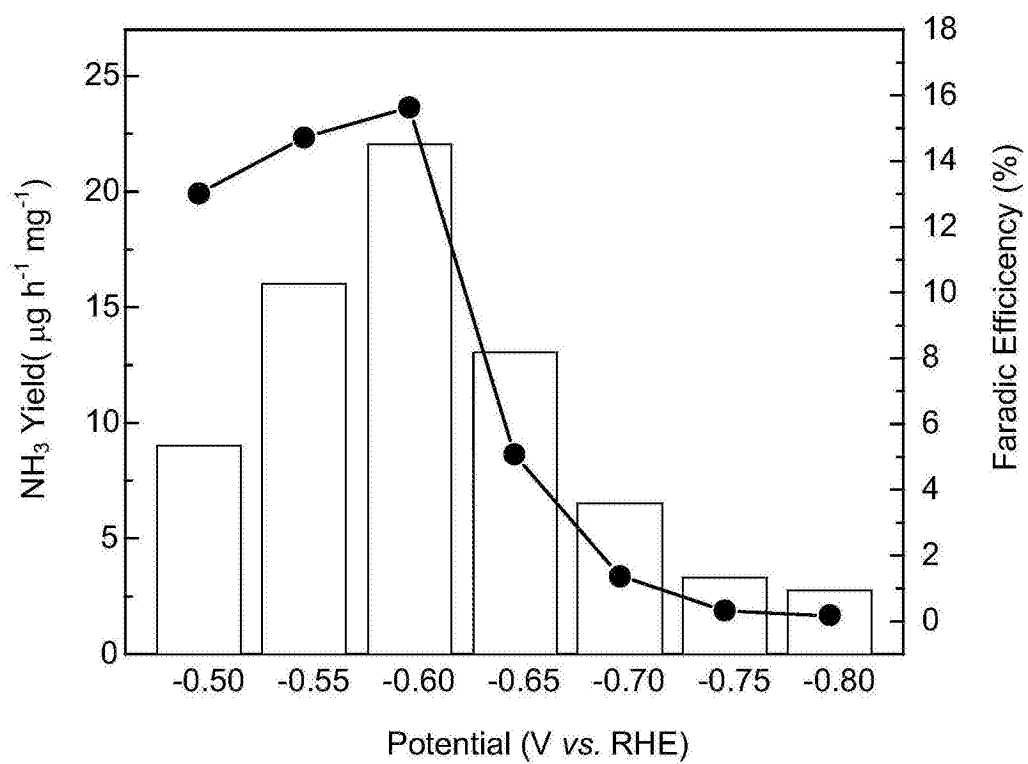


图4

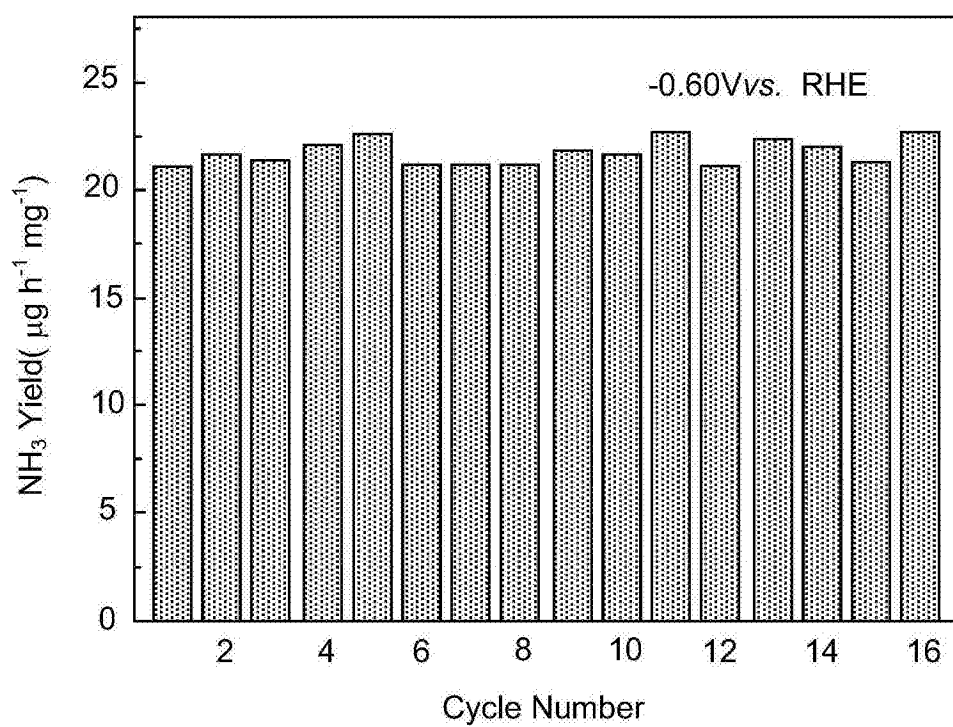


图5

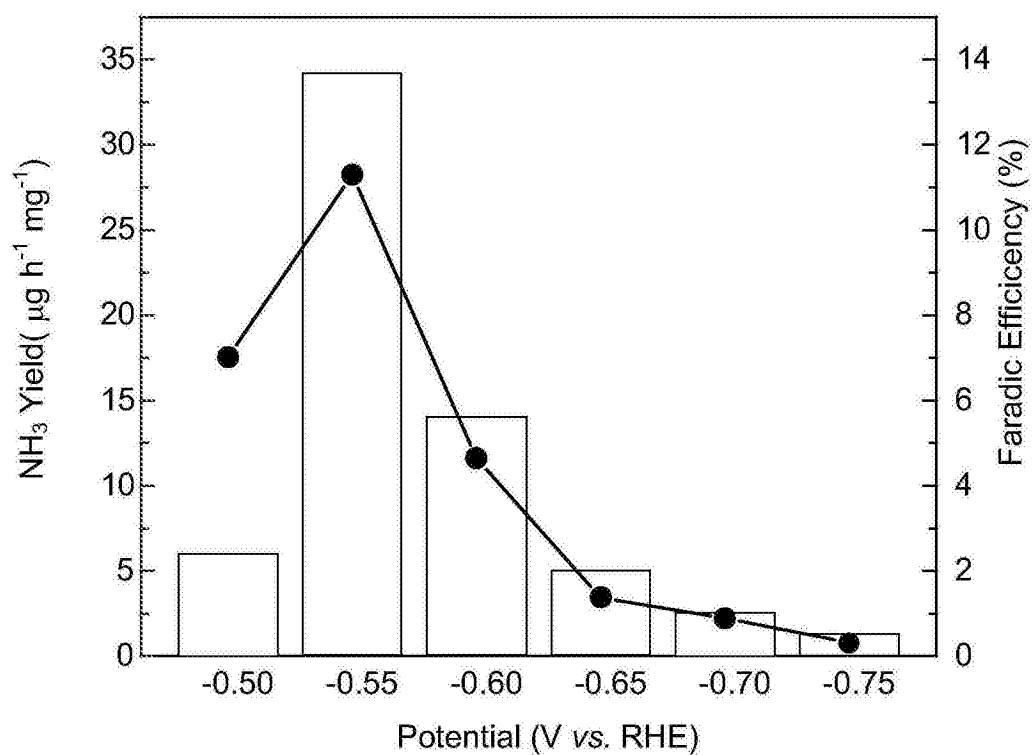


图6

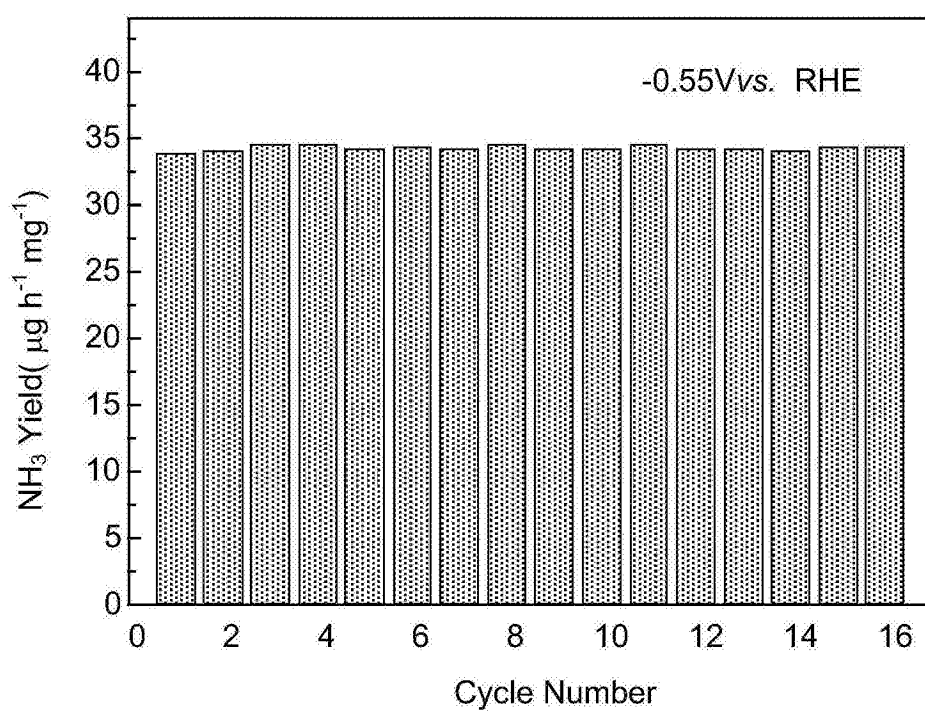


图7