



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112442708 A

(43) 申请公布日 2021.03.05

(21) 申请号 202011350676.5

(22) 申请日 2020.11.26

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 乔明华 王丹

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51) Int. Cl.

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 1/30 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

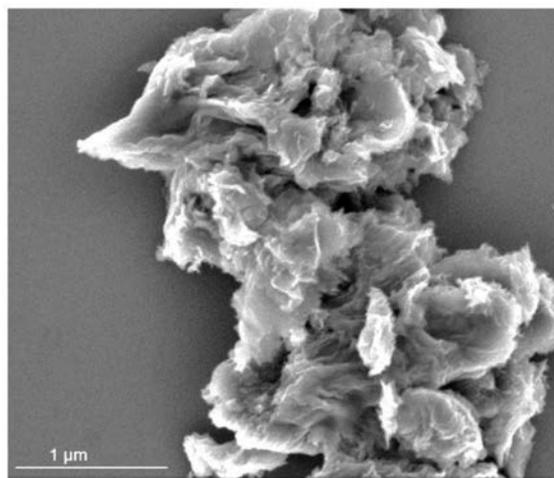
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

电催化氧还原制过氧化氢氮掺杂碳催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于能源化工技术领域,具体为一种电催化氧还原制过氧化氢氮掺杂碳催化剂及其制备方法。本发明的催化剂以糖为碳源,以二氰二胺为氮源,通过一步热裂解法制备的氮掺杂碳材料。本发明具有制备方法便捷、原料易得和氮碳含量易于调节等优点。该催化剂用于电化学氧还原制备过氧化氢的反应时,以葡萄糖为碳源的催化剂与以其他糖为碳源的催化剂相比表现出更高的选择性和活性,选择性最高可达90%,实现在常温、常压液相体系中电催化氧还原合成过氧化氢,具有良好的环保意义和工业应用前景。



1. 一种电化学催化氧还原制备过氧化氢用催化剂,其特征在于,是以糖为碳源,以二氰二胺为氮源,通过一步热裂解法制备得到的氮掺杂碳材料;其中氮掺杂量通过调节葡萄糖和二氰二胺的比例来控制调整。

2. 根据权利要求1所述的电化学催化氧还原制备过氧化氢用催化剂,其特征在于,所述的糖来源于单糖、双糖和多糖,具体选自葡萄糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、麦芽糖、蔗糖、纤维素、淀粉。

3. 根据权利要求2所述的电化学催化氧还原制备过氧化氢用催化剂,其特征在于,所述的糖与二氰二胺的质量比为0.01~0.5。

4. 一种如权利要求1所述电化学催化氧还原制备过氧化氢用催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 取0.1-5 g糖和1-10 g二氰二胺分散于50-200 mL去离子水中,超声分散均匀,再在50-90°C水浴中蒸干;

(2) 然后,置于80-120°C烘箱中干燥过夜;

(3) 最后,置于管式炉在氮气中600-900°C焙烧2.0-5.0 h,降至室温后取出,研磨成粉状,得到氮掺杂碳催化剂。

取0.1-5 g糖和1-10 g二氰二胺分散于50-200 mL去离子水中,超声分散均匀后在50-90°C水浴中蒸干,之后置于80-120°C烘箱中干燥过夜,最后置于管式炉在氮气中600-900°C焙烧2.0-5.0 h,降至室温后取出,研磨成粉状,得到氮掺杂碳催化剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述的糖来源于单糖、双糖和多糖,具体选自葡萄糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、麦芽糖、蔗糖、纤维素、淀粉。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述的糖与二氰二胺的质量比为0.01~0.5。

电催化氧还原制过氧化氢氮掺杂碳催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,具体涉及一种用于电催化氧还原制过氧化氢的氮掺杂碳催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 过氧化氢(H_2O_2)是一种重要的大宗化学品,作为一种绿色清洁的环境友好型氧化剂,广泛应用于医疗杀菌、废水处理、造纸纺织、航天、冶金、电子工业等行业。目前,过氧化氢仍然有许多有益的作用不断被发现:不同于其他的抗感染药物或者杀菌剂,过氧化氢的杀菌作用机制可以显著降低细菌随着时间演变而产生的抗药性风险,这将为过氧化氢作为一种抗菌化学品在全球范围内的广泛应用提供了更多的可能。传统的“蒽醌自氧化法”生产过氧化氢具有能耗高、反应副产物污染环境、生产成本高等缺点。与这种多步骤、高消耗的生产过程相比,采用一步法将氢氧直接合成为 H_2O_2 具有工艺过程简单、环境友好、原料经济等优点。已有研究表明,钯基催化剂具有很好的氢氧直接合成 H_2O_2 性能。然而,氢氧直接合成 H_2O_2 的工艺存在潜在的爆炸风险。因此,开发新型安全、环境友好的 H_2O_2 合成路线具有重要的实际意义。

[0003] 电化学法作为一种氧还原合成过氧化氢的方法,具有效率高、操作安全与可实现更高的电流密度等优点,且合成的过氧化氢溶液无杂质、纯度高,所以被认为有良好的发展前景。氧阴极还原法制备过氧化氢的优势主要体现在便捷经济,其产物过氧化氢可直接用于污水处理及其他方面的应用,不需要进行过氧化氢的转移以及运输,大大节约了过氧化氢的使用成本,具有很强的经济适用性。

[0004] 目前用于电催化合成过氧化氢的催化剂主要包括贵金属及其合金、单原子催化剂、碳基材料。Amal等(Zheng, Z., Ng, Y. H., Wang, D. W., Amal, R. Epitaxial Growth of Au-Pt-Ni Nanorods for Direct High Selectivity H_2O_2 Production[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28, 9949.)证明Au-Ni和Au-Ni-Pt核-壳纳米棒均可以表现出相对高的活性和 H_2O_2 选择性。在150 mV的过电位下,Au-Pt-Ni纳米棒对 H_2O_2 的选择性和活性可达到95%和 1.01 mAcm^{-2} 。Lee等(Yang, S., Kim, J., Tak, Y. J., Soon, A., Lee, H. Single-Atom Catalyst of Platinum Supported on Titanium Nitride for Selective Electrochemical Reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 55, 2058.)制备了负载在氮化钛纳米粒子(Pt/TiN)上的Pt单原子催化剂。DFT计算表明,TiN载体上的N-空位对于稳定单个Pt原子是必不可少的。旋转环盘电极(RRDE)研究结果表明,具有0.35wt%Pt负载量的单原子Pt催化剂(0.35wt%Pt/TiN)表现出最高的 H_2O_2 选择性,质量比活性比Pt纳米粒子高近一个数量级,达到了 78 Ag_{Pt}^{-1} 。Cui等(Lu, Z., Chen, G., Siahrostami, S., Chen, Z., Liu, K., Xie, J., Liao, L., Wu, T., Lin, D., Liu, Y., Jaramillo, T. F., Nørskov, J. K., Cui, Y. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1, 156.)通过表面氧化处理来改善碳材料的电催化合成 H_2O_2 性能。与常

规的碳纳米管相比,氧化碳纳米管(O-CNTs)在碱性和中性介质中的过电位(约130mV,0.2 mA)显著降低,选择性提高至约90%。表征表明,C-O和C=O官能团的存在对促进H₂O₂生成起着关键作用。作者还发现,催化剂的活性和选择性与氧含量正相关,进一步表明了含氧官能团的重要性。

[0005] 由O₂阴极还原法制备H₂O₂无爆炸风险、无污染,可将来自可再生能源(水、风、太阳光)的电能为化学能,是新一代绿色环保、安全可靠的H₂O₂合成技术。对于该反应,贵金属催化剂和碳基催化剂具有选择性高、过电位低、电催化性能好等优势。但目前该反应的催化剂仍存在下述主要问题:贵金属纳米催化剂的原子利用效率不高;单原子催化剂具有比其相应的纳米粒子和团簇高得多的表面能,这可能导致在催化反应过程中发生严重的团聚;活性组分之间的相互作用及活性组分与载体之间的相互作用及对反应的作用机制仍有待阐明等。

[0006] 因此,发展一种以糖类为碳源,二氰二胺为氮源通过一步热裂解法制备的氮掺杂碳材料的新型电催化氧化还原制过氧化氢催化剂具有重要的实用价值。研究结果表明当以葡萄糖为碳源时制备的材料其选择性和活性明显高于以其他糖为碳源制备的催化剂。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提出一种具有良好催化性能的可用于电化学催化氧化还原合成过氧化氢的催化剂,并提出该催化剂的制备方法。

[0008] 本发明提供的可用于电催化氧化还原合成过氧化氢的催化剂,是一种非贵金属催化剂,是以各种糖为碳源,二氰二胺为氮源,通过一步热裂解法制备得到的氮掺杂碳材料;其中氮掺杂量可以通过调节葡萄糖和二氰二胺的比例来控制调整。

[0009] 本发明中,所述的糖来源于单糖、双糖和多糖,包括葡萄糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、麦芽糖、蔗糖、纤维素、淀粉。

[0010] 本发明中,所述的糖与二氰二胺的质量比为0.01~0.5。

[0011] 本发明提出的电化学氧化还原制过氧化氢催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1)取0.1-5 g糖和1-10 g二氰二胺分散于50-200 mL去离子水中,超声分散均匀,再在50-90℃水浴中蒸干;

(2)然后,置于80-120℃烘箱中干燥过夜;

(3)最后,置于管式炉在氮气中600-900℃焙烧2.0-5.0 h,降至室温后取出,研磨成粉状,得到氮掺杂碳催化剂。

[0012] 本发明中,所述的糖来源于单糖、双糖和多糖,包括葡萄糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、麦芽糖、蔗糖、纤维素、淀粉。

[0013] 本发明中,所述的糖与二氰二胺的质量比为0.01~0.5。

[0014] 基于本发明所提出的催化剂设计策略制备得到的催化剂,能够以90%的选择性将氧气两电子还原为过氧化氢,在0-0.6 V电压范围内其选择性基本保持不变,催化性能提升显著。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果主要体现在以下三个方面:

(1)本发明提出的过氧化氢制备方法与“葱醌法”、氢氧直接合成法相比,具有环境友好、不易爆炸、常温常压操作等显著优点。同时通过该工艺合成的低浓度过氧化氢可直接应

用于医疗杀菌、污水处理等领域,实现过氧化氢的原位分布式绿色生产和绿色应用,降低运输安全风险;

(2) 本发明提出的氮掺杂碳材料为非贵金属催化剂,通过各种糖与二氰二胺一步热解制得,原料来源广泛,催化剂成本低廉;

(3) 本发明提出的反应在常温、常压下进行。反应体系为高氯酸溶液组成的非均相液相催化体系,合成的过氧化氢能稳定存在,反应稳定性良好。

[0016] 本发明提供的催化剂可用如下方法进行评价:

用PINE的旋转环盘电极及电化学工作站考察催化剂的催化性能。将催化剂分散在水、异丙醇和nafion混合溶液中,超声分散均匀后,取一定量的均匀溶液滴到旋转环盘电极上,置于空气中晾干。然后在H型电解池中倒入0.1 M的高氯酸溶液,先通入氮气出去溶液中溶解的氧气,用电化学工作站进行CV及LSV扫描,再在溶液中持续通入氧气至饱和进行CV及LSV扫描。反应中电极转速为1600 rpm,环电流为1.2V。

附图说明

[0017] 图1为本发明催化剂的SEM电镜照片。

[0018] 图2为不同催化剂电催化氧还原制过氧化氢反应测试例的活性(a)及选择性(b)结果。

[0019] 图3为不同催化剂电催化氧还原制过氧化氢反应对比测试例的活性(a)及选择性(b)结果。

具体实施方式

[0020] 下面通过实施例进一步描述本发明,但并不因此限制本发明。

[0021] 实施例1:

(1) 取1.25 g糖和5 g二氰二胺分散于200 mL去离子水中,超声分散均匀后在80 °C水浴中蒸干,之后置于80°C烘箱中干燥过夜,最后置于管式炉在氮气中800 °C焙烧2.0 h,降至室温后取出,研磨成粉状,得到催化剂,记为Glc-DICY;

(2) 将催化剂分散在水、异丙醇和nafion混合溶液中,超声分散均匀后,取一定量的均匀溶液滴到旋转环盘电极上,置于空气中晾干。然后在H型电解池中倒入0.1 M的高氯酸溶液,先通入氮气出去溶液中溶解的氧气,用电化学工作站进行CV及LSV扫描,再在溶液中持续通入氧气至饱和进行CV及LSV扫描。反应中电极转速为1600 rpm,环电流为1.2 V。

[0022] 该实施例的反应结果见图2。从图中可见,葡萄糖与二氰二胺的比例会显著影响氧气两电子还原的活性和选择性,最优的葡萄糖与二氰二胺的比例制备的催化剂选择性为90%,同时活性也能达到最高。

[0023] 实施例2:

将实施例1中的葡萄糖更换为果糖,其他制备条件同实施例1。所得催化剂记为Fru-DICY。

[0024] 实施例3:

将实施例1中的葡萄糖更换为半乳糖,其他制备条件同实施例1。所得催化剂记为Gal-DICY。

[0025] 实施例4:

将实施例1中的葡萄糖更换为阿拉伯糖,其他制备条件同实施例1。所得催化剂记为Ara-DICY。

[0026] 实施例5:

将实施例1中的葡萄糖更换为核糖,其他制备条件同实施例1。所得催化剂记为Rib-DICY。

[0027] 实施例6:

将实施例1中的葡萄糖更换为木糖,其他制备条件同实施例1。所得催化剂记为Xyl-DICY。

[0028] 实施例7:

将实施例1中的葡萄糖更换为甘露糖,其他制备条件同实施例1。所得催化剂记为Man-DICY。

[0029] 通过以上实施例结果分析,1.25克七种单糖分别与5克二氰二胺混合焙烧后得到的氮掺杂碳材料对氧还原反应活性及选择性的影响。以葡萄糖为碳源时,活性最高,环电流可达0.17 mA,同时在0~0.5 V 范围内其选择性也保持在90%左右。

[0030] 对比实施例1:

(1)取0.5 g糖和5 g二氰二胺分散于200 mL去离子水中,超声分散均匀后在80 °C水浴中蒸干,之后置于80 °C烘箱中干燥过夜,最后置于管式炉在氮气中800 °C焙烧2.0 h,降至室温后取出,研磨成粉状,得到催化剂,记为0.5Glc-DICY;

(2)将催化剂分散在水、异丙醇和nafion混合溶液中,超声分散均匀后,取一定量的均匀溶液滴到旋转环盘电极上,置于空气中晾干。然后在H型电解池中倒入0.1 M的高氯酸溶液,先通入氮气出去溶液中溶解的氧气,用电化学工作站进行CV及LSV扫描,再在溶液中持续通入氧气至饱和进行CV及LSV扫描。反应中电极转速为1600 rpm,环电流为1.2 V。

[0031] 该对比实施例的结果如图3所示,结果表明,0.5克葡萄糖与5克二氰二胺混合时产生过氧化氢的选择性较低,当1.25克或1.5克葡萄糖与5克二氰二胺混合时,选择性最高,达到90%在0~0.5 V 之间。结合电流的大小得出1.25克糖与5克二氰二胺的混合比例是最佳的混合比例。

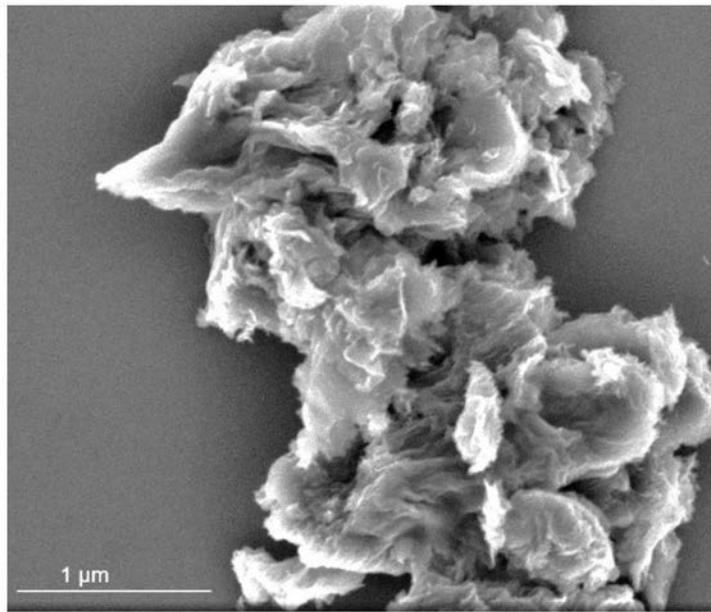
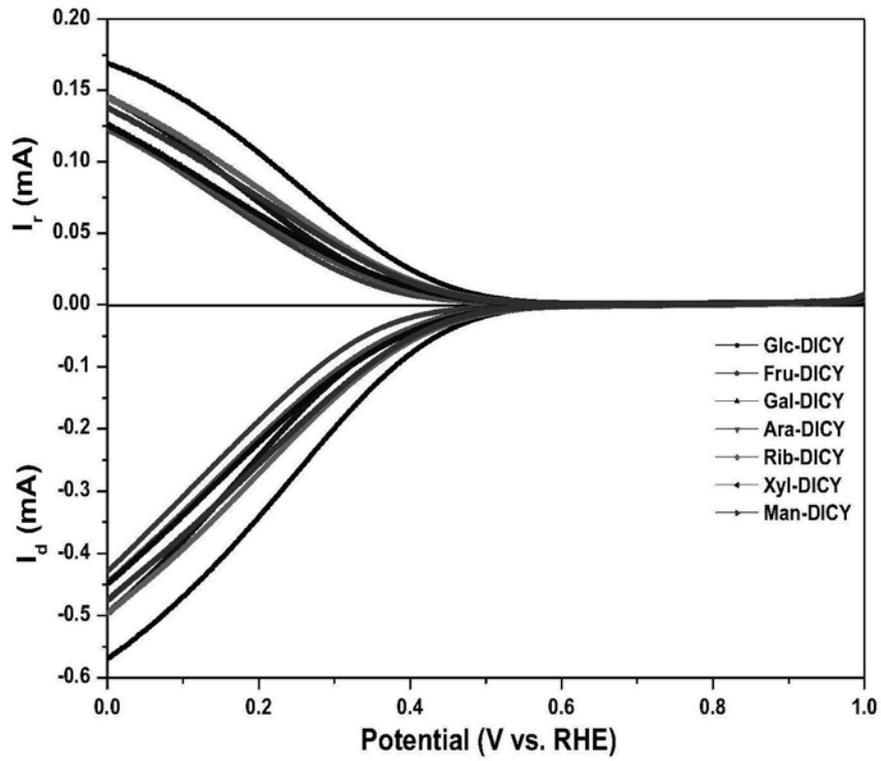
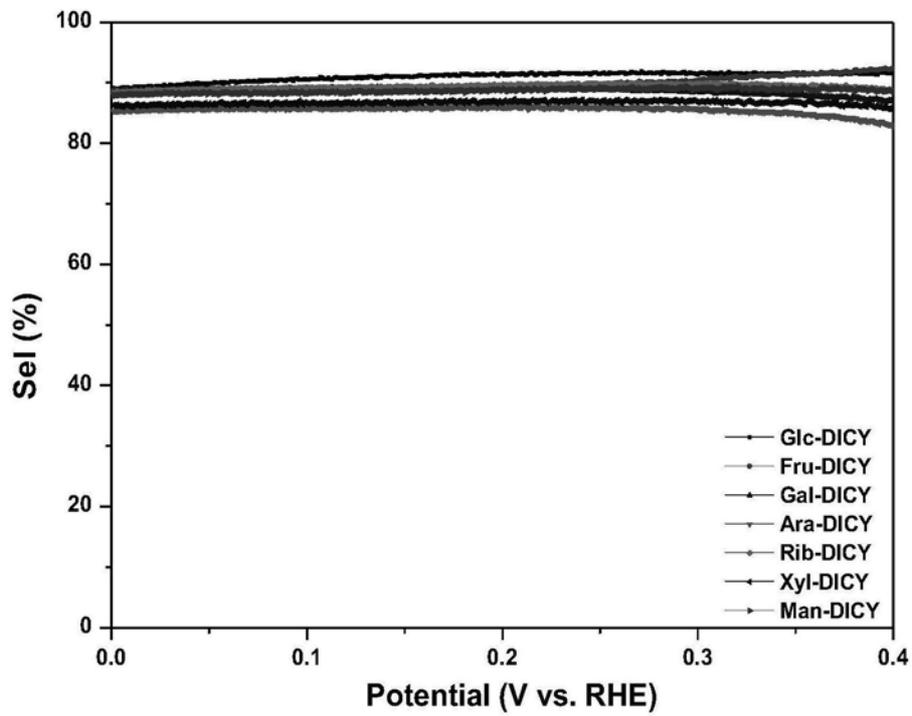


图1



(a)



(b)

图2

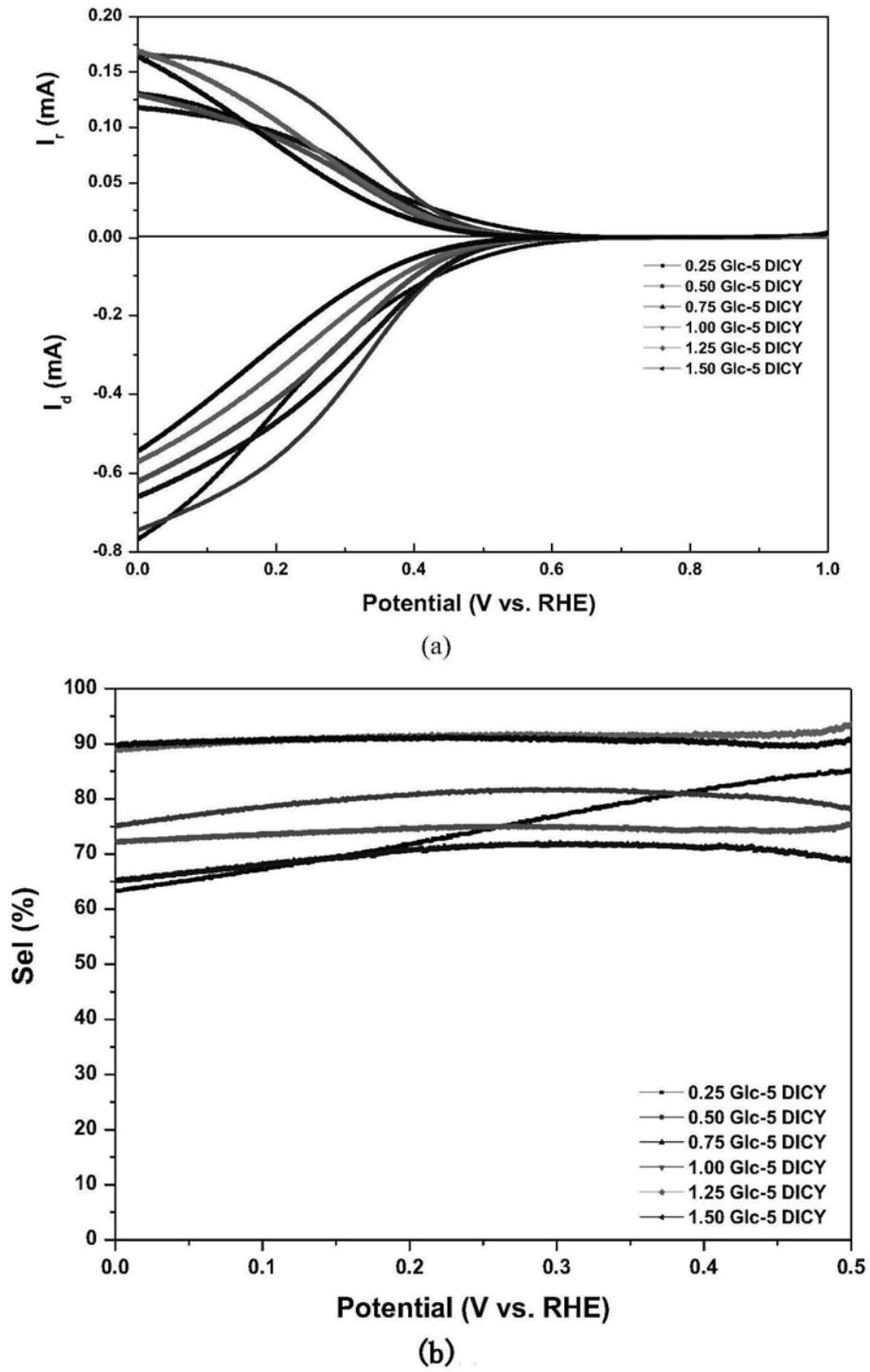


图3