



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114045518 A

(43) 申请公布日 2022.02.15

(21) 申请号 202111613598.8

(22) 申请日 2021.12.27

(71) 申请人 安徽大学

地址 230601 安徽省合肥市九龙路111号安徽大学新区

(72) 发明人 陈平 郝小强 蒋平平 张彬斌  
陈云超 高光亚

(74) 专利代理机构 合肥市科融知识产权代理事务所(普通合伙) 34126

代理人 李慧

(51) Int. Cl.

G25B 11/04 (2021.01)

G25B 11/075 (2021.01)

G25B 1/27 (2021.01)

G25B 1/50 (2021.01)

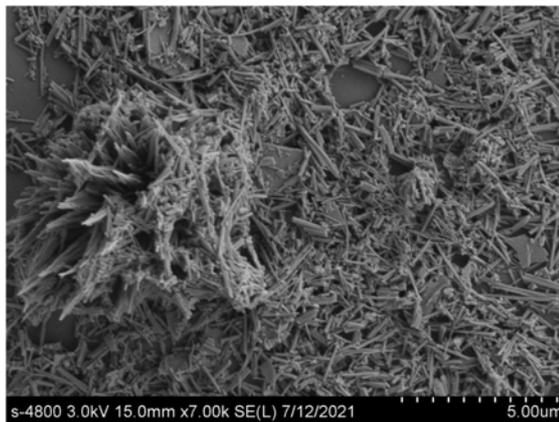
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种钴酸铜催化电极材料及其在硝酸根还原制氨中的应用

(57) 摘要

本发明适用于电极材料制备和电催化技术领域,提供了一种钴酸铜催化电极材料,所述钴酸铜催化电极材料的制备方法包括以下步骤:将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,充分搅拌;然后加入氟化铵和尿素,混匀之后和碳纸一起置于反应釜中,高温反应之后煅烧,钴酸铜催化电极材料即可附着在碳纸表面。本发明还提供了一种钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用。本发明钴酸铜催化电极材料的制备工艺简单,成本低廉,且能在制氨过程中表现出优秀的氨产率、高的法拉第效率和良好的稳定性。在整个反应过程中,装置设备简单,具有广阔的市场应用前景。



1. 一种钴酸铜催化电极材料,其特征在于,所述钴酸铜催化电极材料的制备方法包括以下步骤:

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,充分搅拌;

然后加入氟化铵和尿素,混匀之后和碳纸一起置于反应釜中,高温反应之后煅烧,钴酸铜催化电极材料即可附着在碳纸表面。

2. 根据权利要求1所述的钴酸铜催化电极材料,其特征在于,所述制备方法中采用的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 其物质的量之比为1:1~2。

3. 根据权利要求1所述的钴酸铜催化电极材料,其特征在于,所述制备方法中高温反应的温度为100-140℃,高温反应时间为3~9h。

4. 根据权利要求1所述的钴酸铜催化电极材料,其特征在于,所述制备方法中采用的碳纸的长为3cm,宽为2cm。

5. 根据权利要求4所述的钴酸铜催化电极材料,其特征在于,所述碳纸通过高温处理去除表面的氧化层,所述高温处理的温度为600~800℃。

6. 一种根据权利要求1-5任一所述的钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用。

7. 根据权利要求6所述的钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用,其特征在于,所述硝酸根还原制氨在H型电解池中进行,将所述钴酸铜催化电极材料置于电极夹上,然后放进H型电解池中,通电之后将硝酸根催化还原为氨;

所述电解池包括阳极区、阴极区、隔膜、三电极和电解质溶液。

8. 根据权利要求7所述的钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用,其特征在于,所述阳极区和阴极区由两个特制玻璃杯构成,中间由隔膜隔开,所述隔膜为阳离子交换膜。

9. 根据权利要求7所述的钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用,其特征在于,所述三电极为铂电极、催化剂电极以及 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 电极。

10. 根据权利要求7所述的钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用,其特征在于,所述电解质溶液为0.25M硫酸钠溶液和0.5M硝酸钠溶液,施加电压范围为0~1.0V。

## 一种钴酸铜催化电极材料及其在硝酸根还原制氨中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电极材料制备和电催化技术领域,尤其涉及一种钴酸铜催化电极材料及其在硝酸根还原制氨中的应用。

### 背景技术

[0002]  $\text{NH}_3$ 是一种多功能化合物,可作为肥料,化学物质或燃料使用。它在农业、纺织、塑料、医药和其他行业中发挥着重要作用,同时由于其高能量密度(4.3KWh/kg)和清洁排放,也显示出作为下一代能源载体的巨大潜力,然而传统的哈勃-博世法合成 $\text{NH}_3$ 的工艺需要高温高压,这种工艺的高能耗面临着高成本和高二氧化碳排放等缺点。而电化学氮气还原(NRR)合成 $\text{NH}_3$ 可以在常温常压下操作,但是氮氮三键的断裂需要消耗巨大能量,而且产氨的法拉第效率较低。因此,研究人员在不断寻找高效和可替代的氨合成方法来取代传统方法,一方面,硝酸盐的键能更小,只需消耗更少的能量;另一方面,硝酸盐是水体污染的污染源,从经济和环保角度来看,电化学硝酸盐还原制氨是一个理想的选择。

[0003] 然而,目前缺乏高效的催化剂进行电催化还原硝酸盐产氨,且催化剂的合成复杂,稳定性不强。

### 发明内容

[0004] 本发明实施例的目的在于提供一种钴酸铜催化电极材料,旨在解决目前缺乏高效催化剂,且合成复杂、稳定性不强的问题。

[0005] 本发明实施例是这样实现的,一种钴酸铜催化电极材料,所述钴酸铜催化电极材料的制备方法包括以下步骤:

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,充分搅拌;

然后加入氟化铵和尿素,混匀之后和碳纸一起置于反应釜中,高温反应之后煅烧,钴酸铜催化电极材料即可附着在碳纸表面。

[0006] 优选地,所述制备方法中采用的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 其物质的量之比为1:1~2。

[0007] 优选地,所述制备方法中高温反应的温度为100-140℃,高温反应时间为3~9h。

[0008] 优选地,所述制备方法中采用的碳纸的长为3cm,宽为2cm。

[0009] 优选地,所述碳纸通过高温处理去除表面的氧化层,所述高温处理的温度为600~800℃。

[0010] 本发明实施例的另一个目的在于一种钴酸铜催化电极材料在硝酸根还原制氨中的应用。

[0011] 优选地,所述硝酸根还原制氨在H型电解池中进行,将所述钴酸铜催化电极材料置于电极夹上,然后放进H型电解池中,通电之后将硝酸根催化还原为氨;

所述电解池包括阳极区、阴极区、隔膜、三电极和电解质溶液。

[0012] 优选地,所述阳极区和阴极区由两个特制玻璃杯构成,中间由隔膜隔开,所述隔膜

为阳离子交换膜。

[0013] 优选地,所述三电极为铂电极、催化剂电极以及Ag/AgCl电极。

[0014] 优选地,所述电解质溶液为0.25M硫酸钠溶液和0.5M硝酸钠溶液,施加电压范围为0~-1.0V。

[0015] 本发明实施例提供的一种钴酸铜催化电极材料,其制备工艺简单,成本低廉,能在制氨过程中表现出优秀的氨产率、高的法拉第效率和良好的稳定性。在整个反应过程中,装置设备简单,具有广阔的市场应用前景。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明实施例提供的钴酸铜催化电极材料的扫描电镜图;

图2为本发明实施例提供的不同扫描速率下钴酸铜催化电极材料线性伏安扫描图;

图3为本发明实施例提供的不同摩尔比的钴酸铜催化电极材料线性伏安扫描图;

图4为本发明实施例提供的钴酸铜催化电极材料电化学稳定性图;

图5为本发明实施例提供的钴酸铜催化电极材料电化学反应前后核磁共振氢谱图;

图6为本发明实施例提供的钴酸铜催化电极材料产氨法拉第效率和氨产率图。

## 具体实施方式

[0017] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0018] 以下结合具体实施例对本发明的具体实现进行详细描述。

[0019] 实施例一

一种钴酸铜催化电极材料,其制备方法包括以下步骤:

称取1mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.5mmol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于40ml去离子水中,充分搅拌溶解,然后加入3mmol氟化铵和6mmol尿素,准备一个50ml水热反应釜,将溶液倒入反应釜中,再准备一个长3cm,宽2cm的碳纸,在空气氛围下,700度处理5min,冷却之后一起加入反应釜中。将反应釜置于烘箱中,在120度下水热反应6h。反应结束,待其自然冷却至室温,用水和乙醇各洗涤三遍,使用冷冻干燥机将其冷冻干燥,即可得到钴酸铜( $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ )催化电极材料;

对其进行电镜扫描,结果如图一所示。

[0020] 实施例二

将实施例一中的 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 催化电极材料应用于电催化硝酸根还原制氨,所使用的的电解池为H型三电极电解池,中间用阳离子交换膜隔开,两侧各自为阳极区和阴极区,所用电极为对电极(铂电极),工作电极(催化剂电极),参比电极(Ag/AgCl电极),电解质溶液为0.25M硫酸钠溶液和0.5M硝酸钠溶液,所用工作站为辰华660。

[0021] 主要测试方法为线性伏安扫描法(LSV),施加电压范围为0~-1.0V(相对于可逆氢电极),具体如图二所示,为不同扫描速率下LSV曲线图,从图上可以看出电流密度随着扫描

速率增大而增大。

[0022] 通过控制恒定电压-0.5, -0.6, -0.7, -0.8, -0.9V(相对于可逆氢电极)下,测定其电化学性能,每次控制30min取样,通过核磁共振氢谱(如图五所示)测定其法拉第效率和氨产率,其中计算公式如下:

氨的法拉第效率公式为:  $FE = (8 * F * C * V) / (17 * Q)$

氨产率公式为:  $Y (\text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})) = (C * V / S * t)$

其中8为转移电子数,F为法拉第常数,C为产氨浓度(mg/L),V为电解液体积(L),Q为电荷量(C),S为电极面积( $\text{cm}^2$ ),t为反应进行时间(h)。

[0023] 通过公式计算得出其法拉第效率最好为91.7%,其氨产率为 $6.71 \text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ,将数据制备成组合图如图六所示。

[0024] 综上所述,制备出的 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 催化电极材料具有良好的电催化硝酸根还原制氨性能。

[0025] 实施例三

在实施例二的条件下,控制恒定电压-0.6V(相对于可逆氢电极)进行电极材料稳定性测试,在连续工作30h后,结果如图四所示,依然保持良好的稳定性,说明其能长时间稳定工作。

[0026] 实施例四

在实施例一的条件下,将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量换成1mmol,其他与实施例一相同,将制备出的 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 催化电极材料应用于电催化硝酸根还原制氨,具体如下,所使用的电解池为H型三电极电解池,中间用阳离子交换膜隔开,两侧各自为阳极区和阴极区,所用电极为对电极(铂电极),工作电极(催化剂电极),参比电极(Ag/AgCl电极),电解质溶液为0.25M硫酸钠溶液和0.5M硝酸钠溶液,所用工作站为辰华660。

[0027] 主要测试方法为线性伏安扫描法(LSV),施加电压范围为0—1.0V(相对于可逆氢电极),通过测试发现电流密度在相同电压下得到了提升,如图三所示,在-1.0V电压下能达到 $200 \text{mA} / \text{cm}^2$ ,可见随着铜含量的提高,催化剂的催化性能得到了提高。

[0028] 同样的,通过核磁共振氢谱测试其法拉第效率和氨产率,通过计算公式算出材料的最好法拉第效率为93.3%,氨产率最好为 $7.46 \text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

[0029] 在同类型的材料中处于中等水平,加上稳定性良好,具有良好的应用前景。

[0030] 实施例五

在实施例一的条件下,将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量换成2mmol,其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同,同样进行LSV测试,和核磁共振氢谱测试,计算出其最好法拉第效率为94.1%,氨产率最好为 $7.3 \text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

[0031] 实施例六

在实施例一的条件下,将碳纸处理温度改为 $600^\circ\text{C}$ ,其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同,同样进行LSV测试,和核磁共振氢谱测试,其最好法拉第效率为92.1%,氨产率最好为 $6.55 \text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

[0032] 实施例七

在实施例一的条件下,将碳纸处理温度改为 $800^\circ\text{C}$ ,其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同,同样进行LSV测试,和核磁共振氢谱测试,其最好法拉第效率为

90.9%，氨产率最好为 $6.27\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。

[0033] 实施例八

在实施例一的条件下，将水热反应温度改为 $100^\circ\text{C}$ ，其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同，同样进行LSV测试，和核磁共振氢谱测试，其最好法拉第效率为91.6%，氨产率最好为 $6.92\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。

[0034] 实施例九

在实施例一的条件下，将水热反应温度改为 $140^\circ\text{C}$ ，其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同，同样进行LSV测试，和核磁共振氢谱测试，其最好法拉第效率为95.8%，氨产率最好为 $7.37\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。

[0035] 实施例十

在实施例一的条件下，将水热反应时间改为3h，其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同，同样进行LSV测试，和核磁共振氢谱测试，其最好法拉第效率为89.2%，氨产率最好为 $6.12\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。

[0036] 实施例十一

在实施例一的条件下，将水热反应时间改为9h，其他与实施例一相同。具体测试方法与实施例四相同，同样进行LSV测试，和核磁共振氢谱测试，其最好法拉第效率为90.4%，氨产率最好为 $6.53\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。

[0037] 以上实施例只是其中一部分，不进行一一列举，并不用以限制本发明，本领域的研究人员在此基础上进行发散，均应在本发明的保护范围内。

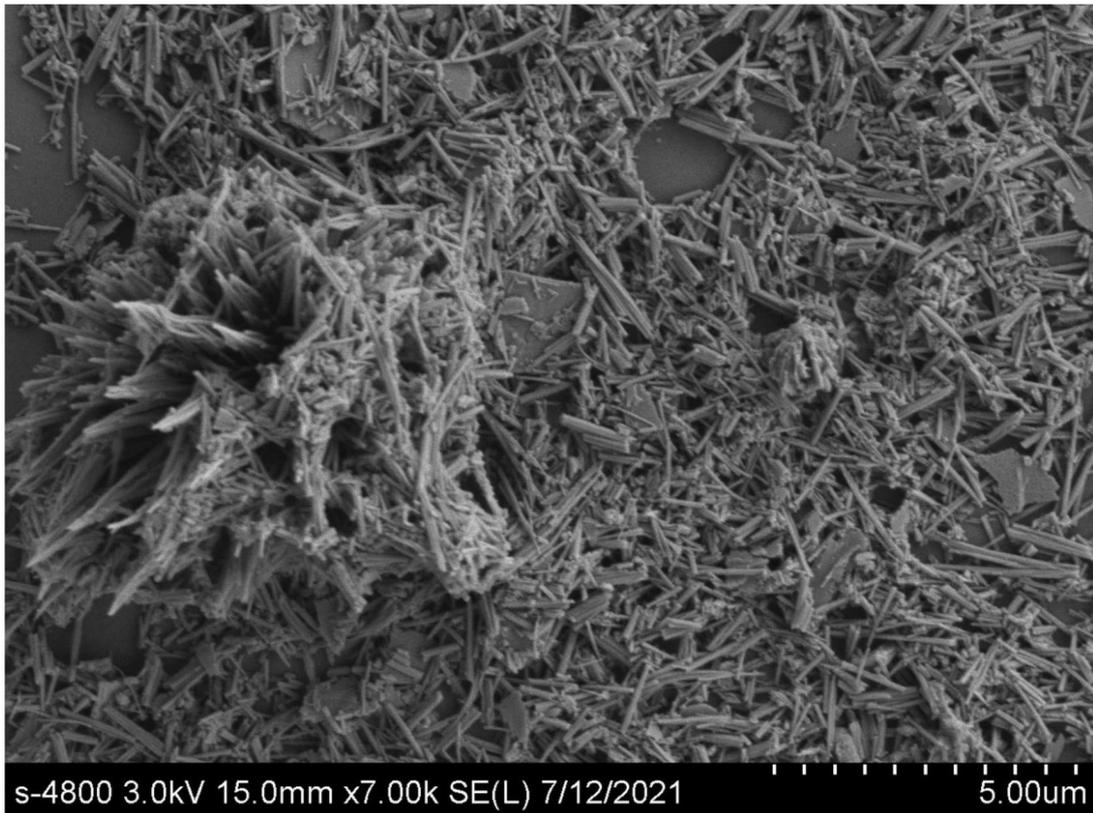


图1

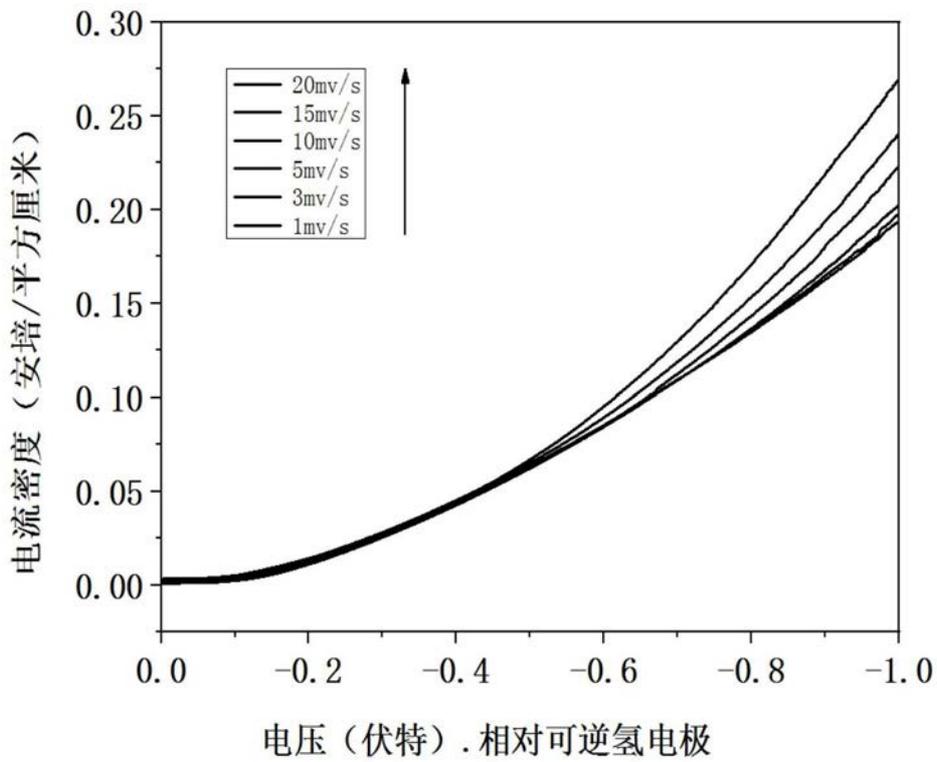


图2

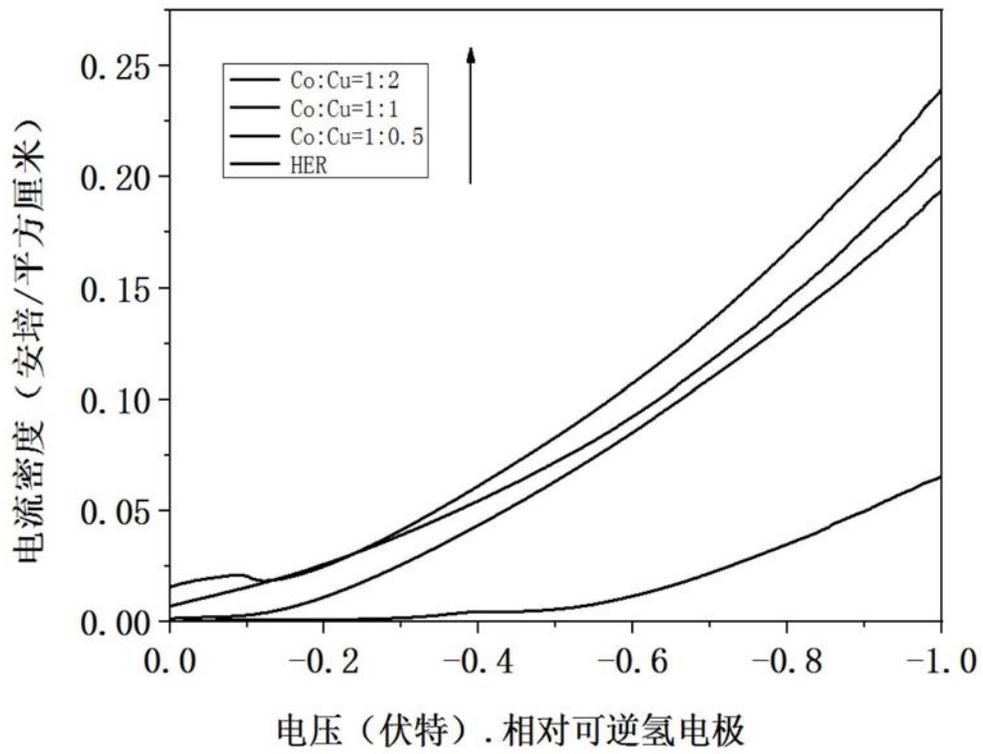


图3

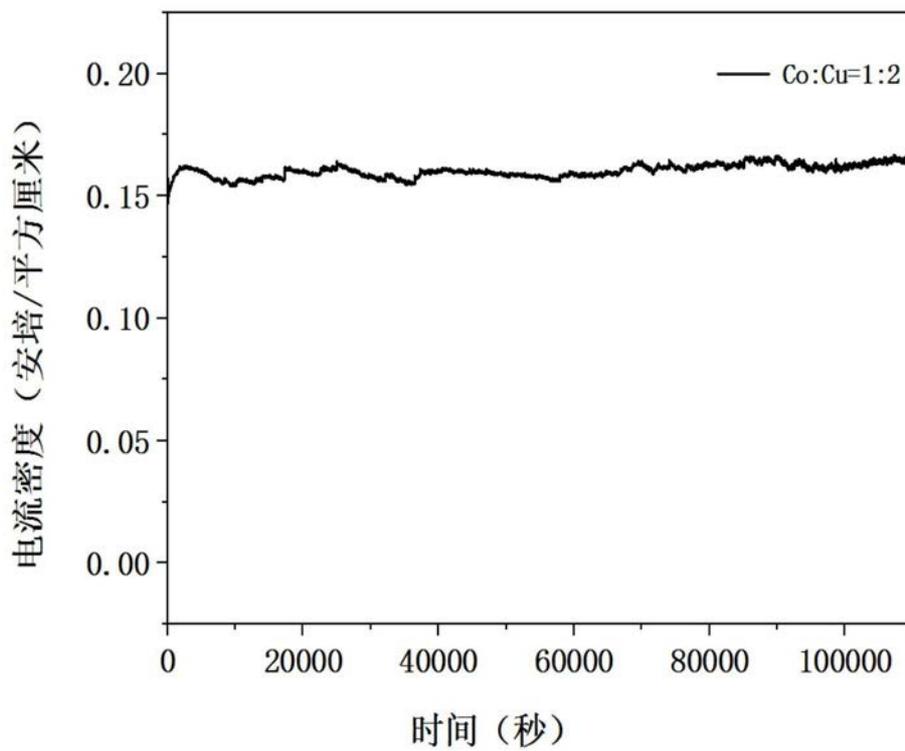


图4

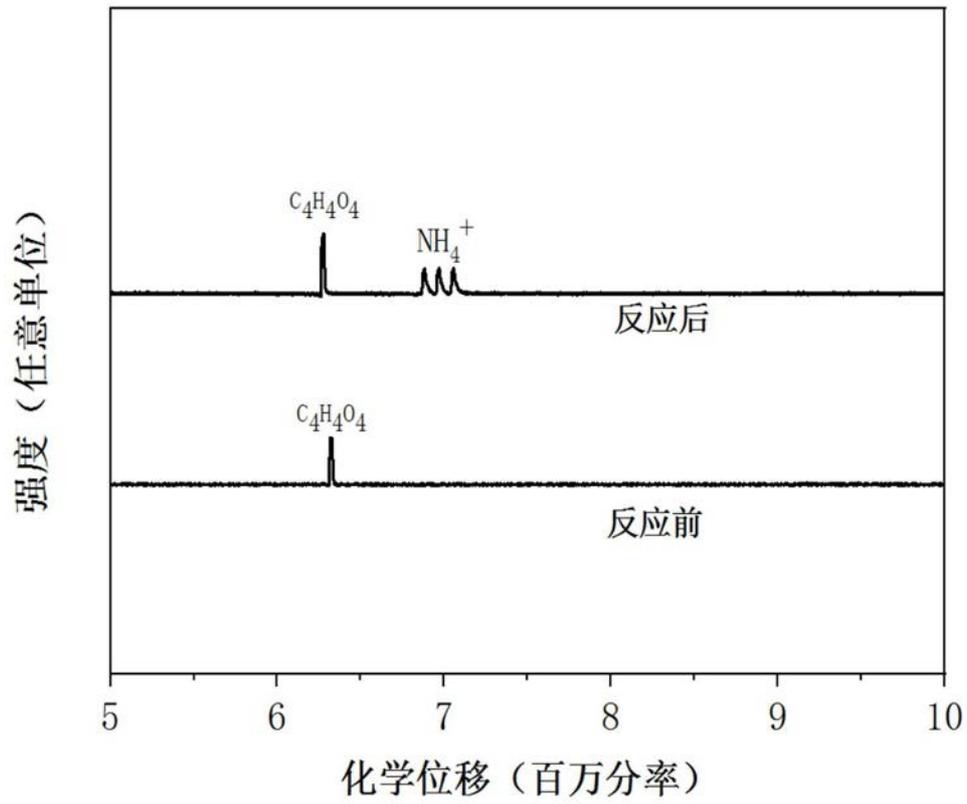


图5

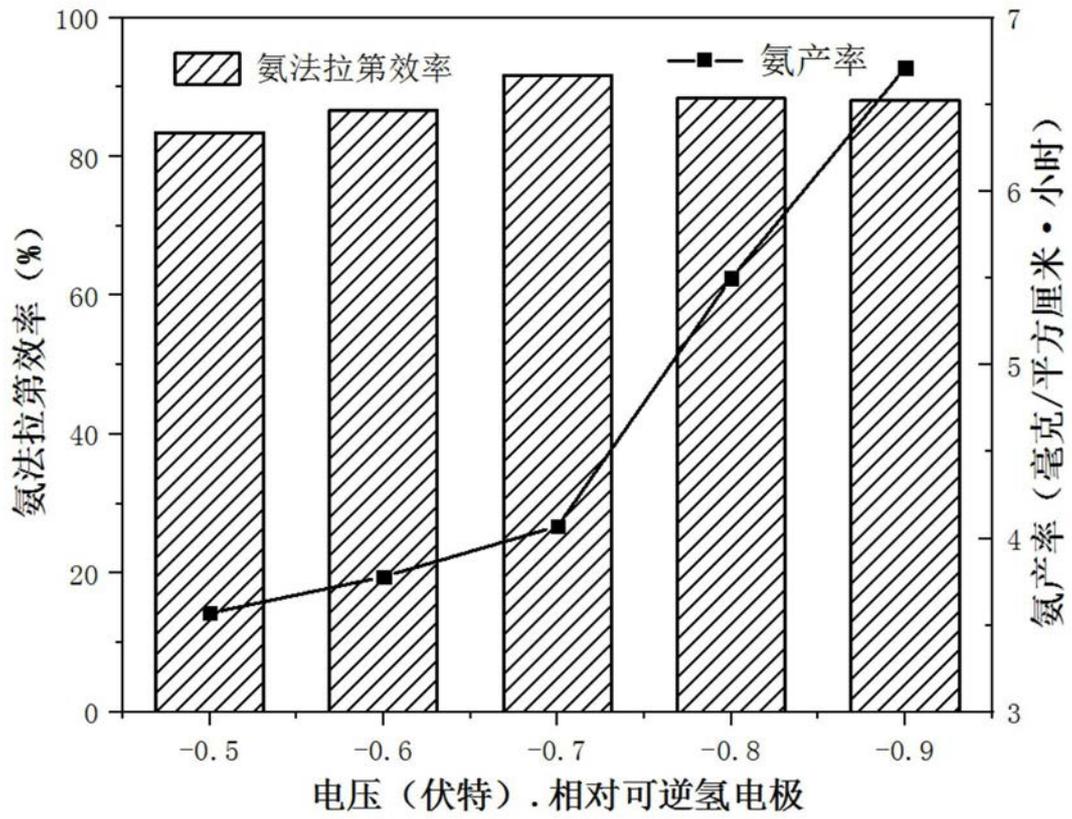


图6