



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114457362 B

(45) 授权公告日 2024.01.19

(21) 申请号 202210234107.7

CN 111663152 A, 2020.09.15

(22) 申请日 2022.03.10

CN 112670093 A, 2021.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114457362 A

于博;李研;刘辉;张晓庆.NiCoP合金纳米棒阵列制备及电催化析氢性能研究.人工晶体学报.2020,第49卷(第02期),270-275.

(43) 申请公布日 2022.05.10

Xiaoqiang Du等.Co304 arrays with tailored morphology as robust water oxidationandurea splitting catalyst.Journal of Alloys and Compounds.2019,第809卷第1节第3段.

(73) 专利权人 河南科技大学

地址 471023 河南省洛阳市洛龙区开元大道263号

(72) 发明人 柳勇 马俊卿 冯凯佳 张万红

钱汉 黄奇祥 刘伟

王志超.过渡金属基纳米结构电催化剂的设计、制备及其电解水应用.中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑.2020,(第02期),第44-45、48、52、55、59-60页.

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司

41119

专利代理师 李宁

Xiaoqiang Du等.Boosting alkaline water splitting and the urea electrolysis kinetic process of a Co304 nanosheet by electronic structure modulation of F, P co-doping.Dalton Transactions.2022,第51卷4909-4918. (续)

(51) Int. Cl.

C25B 11/031 (2021.01)

C25B 11/061 (2021.01)

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 1/02 (2006.01)

审查员 勇雪

(56) 对比文件

WO 2022041852 A1, 2022.03.03

CN 114086202 A, 2022.02.25

CN 111545241 A, 2020.08.18

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

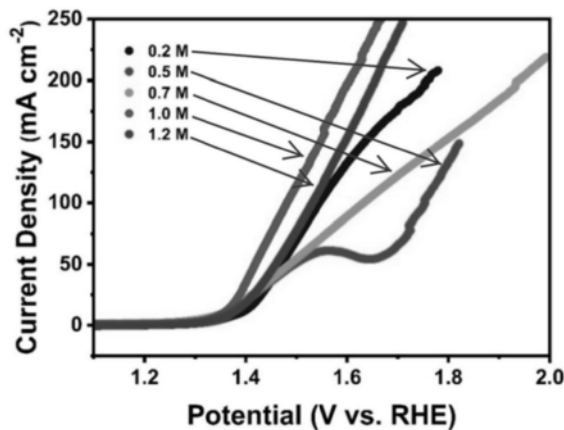
(54) 发明名称

一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用

循环稳定性高的优点。

(57) 摘要

本发明属于电催化剂技术领域,具体涉及一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,所述P-Co₃O₄/NF电催化剂包括泡沫镍和负载在泡沫镍上的磷掺杂Co₃O₄。本发明的P-Co₃O₄/NF电催化剂采用泡沫镍作为基底,加快了电子转移,同时磷掺杂Co₃O₄改善了其电子结构,加速了电催化活性。相比于纯的Co₃O₄/NF材料,P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化反应中表现出更好的电催化活性。并且本申请的P-Co₃O₄/NF电催化剂还具有反应动力学快、电化学比表面积大和



CN 114457362 B

[接上页]

(56) 对比文件

T.V.M. Sreekanth等.Urea

electrooxidation using ZIF-67-derived
Co304 catalyst.Materials Chemistry and
Physics.2022,第295卷127167:1-6.

1. 一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,其特征在于,所述P-Co₃O₄/NF电催化剂包括泡沫镍和负载在泡沫镍上的磷掺杂Co₃O₄;

所述磷掺杂Co₃O₄为磷掺杂Co₃O₄纳米线;

所述P-Co₃O₄/NF电催化剂采用包括以下步骤的方法制得:

(1) Co-MOF/NF材料在氧化气氛下进行煅烧处理,得到Co₃O₄/NF材料;所述Co-MOF/NF材料是在泡沫镍上原位自组装Co-金属有机框架材料后得到;即将泡沫镍在水溶性钴盐和2-甲基咪唑的混合溶液中进行浸没,取出后清洗,干燥即得;

(2) 将步骤(1)得到的Co₃O₄/NF材料进行磷化处理,即得;所述水溶性钴盐的钴离子和2-甲基咪唑的摩尔比为1:15~1:17;

步骤(1)中,所述煅烧的温度为300~400℃,所述煅烧的时间为1~3h;

所述磷化处理是在惰性气氛中,将Co₃O₄/NF材料与次磷酸钠在非接触状态下进行保温以完成磷化处理。

2. 根据权利要求1所述的P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,其特征在于,所述磷掺杂Co₃O₄纳米线的平均直径为60~200nm。

3. 根据权利要求1所述的P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,其特征在于,所述Co-金属有机框架材料的制备方法包括以下步骤:将泡沫镍在水溶性钴盐和2-甲基咪唑的混合溶液中浸没12h,取出后清洗,干燥即得。

4. 根据权利要求1所述的P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,其特征在于,所述磷化处理是在惰性气氛中,将Co₃O₄/NF材料与次磷酸钠在非接触状态下于250~350℃下保温20~60min。

5. 根据权利要求1所述的P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,其特征在于,所述电催化尿素氧化在溶解有尿素的水中进行;水中尿素的浓度为0.2~1.2 mol/L。

一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于电催化剂技术领域,具体涉及一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着人们生活水平的提高,人们对能源的需求日渐迫切,传统的化石能源虽然暂时能满足人们的需要,但随之带来的环境问题和极端气候迫使人们寻求更绿色、更环保的能源获取方式。氢能作为可持续清洁能源之一,近年来作为新能源的代表得到了长足发展。但氢气的运输和储存难度高,并且尤其是其生产制备困难,工业产量低,阻碍了其进一步大规模应用和普及。

[0003] 在众多生产氢气的方法中,水分解被认为是满足不断增长的全球需求的有前途和实用的技术。然而,析氢反应(HER)和析氧反应(OER)需要相当高的过电位,造成了很大的能量损耗。Pt和Ru分别是目前HER和OER反应高效的电催化剂,但是其价格昂贵、储量稀少,也限制了其进一步发展。

[0004] 尿素作为工业和生活废水中的污染物,通过阳极电氧化反应与阴极析氢反应结合,可以同时实现废水处理和氢气的生产,因此需要开发针对尿素氧化的高活性电催化剂。现有技术中,Co₃O₄ arrays with tailored morphology as robust water oxidation and urea splitting catalyst(X.Du,C.Huang,X.Zhang,Journal of Alloys and Compounds (2019))提出了一种用于电催化尿素氧化反应(UOR)的Co₃O₄/NF阵列电催化材料,采用了将泡沫镍在硝酸钴、氟化铵和尿素的混合溶液中制备Co₃O₄/Na前驱体,然后再通过高温退火处理得到。该电催化剂虽然对尿素氧化反应具有一定的电催化作用,但是催化活性较低,无法高效催化尿素氧化反应,难以在工业制氢方面进行应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,该电催化剂对尿素氧化反应具有较高的电催化活性。

[0006] 本发明的P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,所采用的技术方案为:

[0007] 一种P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,所述P-Co₃O₄/NF电催化剂包括泡沫镍和负载在泡沫镍上的磷掺杂Co₃O₄。本发明的P-Co₃O₄/NF电催化剂采用泡沫镍作为基底,利用泡沫镍独特的三维骨架结构,加快了电子转移,显著提高了导电性,还保证了结构的稳定性,具有较大的电化学比表面积;同时磷的掺杂改善了Co₃O₄的电子结构,加速了电催化活性,加快了反应动力学。相比于纯的Co₃O₄/NF材料,P-Co₃O₄/NF电催化剂在电催化尿素氧化反应中表现出更好的电催化活性。并且本发明的P-Co₃O₄/NF电催化剂还具有反应动力学快、电化学比表面积大和循环稳定性高的优点。

[0008] 优选地,所述磷掺杂Co₃O₄为磷掺杂Co₃O₄纳米线。Co₃O₄纳米线为与基底垂直的线状一维结构,在基底上紧密排列成纳米线阵列,进一步提高了比表面积。磷掺杂Co₃O₄纳米线能

够提供更多的活性位点,减少离子扩散路径,缩短反应路径。

[0009] 优选地,为了保证较大的比表面积和较多的活性位点,所述磷掺杂 Co_3O_4 纳米线的平均直径为60~200nm。

[0010] 优选地,所述P- Co_3O_4 /NF电催化剂采用包括以下步骤的方法制得:

[0011] (1) Co-MOF/NF材料在氧化气氛下进行煅烧处理,得到 Co_3O_4 /NF材料;所述Co-MOF/NF材料是在泡沫镍上原位自组装Co-金属有机框架材料后得到;

[0012] (2) 将步骤(1)得到的 Co_3O_4 /NF材料进行磷化处理,即得。

[0013] 本发明采用在泡沫镍上原位自组装形成的Co-MOF/NF材料,制备的P- Co_3O_4 /NF电催化剂相比于其他非自组装方法,不仅为尿素氧化提供了更多的活性位点而且加速了反应动力学;并且形成Co-金属有机框架(MOF)材料后,再经过氧化煅烧和磷化处理,即可得到P- Co_3O_4 /NF电催化剂,制备工艺简单。

[0014] 优选地,所述Co-金属有机框架材料所采用的有机配体为2-甲基咪唑。2-甲基咪唑作为有机桥联配体具有较强的配位能力,与钴金属离子进行自组装形成配合物时,可以产生较多且新颖的Co-金属有机框架结构,具有优异的催化性能。

[0015] 优选地,所述Co-金属有机框架材料的制备方法包括以下步骤:将泡沫镍在水溶性钴盐和有机配体的混合溶液中浸没12h,取出后清洗,干燥即得。通过浸没12h,使钴金属离子和有机配体在泡沫镍基底上进行充分的原位生长,有利于得到孔隙度高、比表面积大的纳米Co-MOF材料。

[0016] 为进一步提高P- Co_3O_4 /NF电催化剂在电催化尿素氧化中的电催化活性,所述水溶性钴盐的钴离子和有机配体的摩尔比为1:15~1:17。

[0017] 优选地,步骤(1)中,所述煅烧的温度为300~400℃,所述煅烧的时间为1~3h。在该温度范围下纳米线能够在泡沫镍表面均匀生长、紧密排列,并且具有合适的直径,有利于增大 Co_3O_4 /NF材料的比表面积,提供更多的活性位点。当煅烧温度高于400℃时,虽然在泡沫镍表面纳米线均匀生长,但是直径变大并且密度有所下降,并且部分纳米线相互接触出现粘结的情况;在低于300℃的条件下,纳米线不能得到充分生长。

[0018] 优选地,步骤(1)中,所述煅烧的温度为350℃,所述煅烧的时间为2h。当煅烧温度为350℃时,在泡沫镍骨架上生长的纳米线更加均匀、致密,纳米线直径约为60~200nm。均匀生长、排列的纳米线阵列进一步为尿素氧化反应提供更多的活性位点。

[0019] 优选地,所述磷化处理是在惰性气氛中,将 Co_3O_4 /NF材料与次磷酸钠在非接触状态下于250~350℃下保温20~60min。磷化处理时,可以将 Co_3O_4 /NF材料与次磷酸钠分别置于瓷舟的两端实现两者的非接触状态,然后将瓷舟置于惰性气氛中进行保温以完成磷化处理。

[0020] 进一步地,所述磷化处理是将 Co_3O_4 /NF材料与次磷酸钠于惰性气氛下在300℃下保温30min。

[0021] 优选地,所述电催化尿素氧化在溶解有尿素的水中进行,例如可以是含尿素的生活污水。

[0022] 进一步地,为保证电催化尿素氧化反应的稳定进行,所述电催化尿素氧化的水中尿素的浓度为0.2~1.2mol/L,例如水中尿素的浓度为0.2mol/L、0.5mol/L、0.7mol/L、1.0mol/L或1.2mol/L。

[0023] 进一步地,所述水中尿素的浓度为1.0mol/L。

附图说明

[0024] 图1为对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料和实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的X射线衍射图谱;

[0025] 图2为对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料(a)和实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料(b)的扫描电子显微镜照片;

[0026] 图3为实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的元素分布图;

[0027] 图4为不同尿素浓度下实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 催化剂在1mol/L KOH下的UOR极化曲线;

[0028] 图5为对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料和实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的线性扫描伏安结果图,(a)为二者的UOR和OER的LSV曲线图,(b)为二者在不同电流密度下的UOR过电位比较图;

[0029] 图6为对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料和 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的UOR塔菲尔斜率图;

[0030] 图7为实验例2测得的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的ECSA测试结果图,(a)为 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 在UOR测试中不同扫描速率下的CV曲线,(b)为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 在UOR测试中不同扫描速率下的CV曲线,(c)为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 和 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的双层电容图(C_{dl});

[0031] 图8为实验例3采用计时电位法测试的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料稳定性结果图,(a)为 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料在 20mA cm^{-2} 电流密度下的计时电位曲线,(b)为循环前后的LSV曲线对比,(c)为循环前后的EIS曲线对比。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明的技术效果做补充说明。

[0033] 以下实施例和对比例中的原料均为常规市售产品。其中,采用的泡沫镍的厚度为1.0mm,孔密度为110PPI,厂家为天津艾维信化工科技有限公司;六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的纯度 $\geq 98.5\%$,厂家为天津市科密欧化学试剂有限公司;二甲基咪唑(2-Methylimidazole)的纯度为98%,厂家为上海阿拉丁生化科技有限公司。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂在电催化尿素氧化中的应用,采用包括以下步骤的方法进行电催化尿素氧化反应:

[0036] (1) 工作电极的制备:裁剪面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂直接用作工作电极;

[0037] (2) 采用石墨棒为对电极, Ag/AgCl 为参比电极与步骤(1)的工作电极组成标准的三电极体系进行电催化尿素氧化反应。

[0038] 本实施例采用的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂采用包括以下步骤的方法制得:

[0039] (1) 将0.29g的六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和1.3g的2-甲基咪唑分别溶解在40mL去离子水中,分别搅拌15分钟形成均匀的溶液;

[0040] (2) 将2-甲基咪唑溶液加入硝酸钴溶液中,并将混合溶液搅拌30分钟以形成均匀溶液;

[0041] (3) 将清洁后的泡沫镍在室温下浸泡在混合溶液中12小时,然后用去离子水清洗数次,并在 60°C 下真空干燥过夜,在 350°C 空气中煅烧2小时后获得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 样品;

[0042] (4) 将100mg的次磷酸钠和面积为 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 置于瓷舟的两个单独位置,以 2°C 每分钟的升温速率在氩气气氛下将样品加热至 300°C ,在 300°C 温度下煅烧30分钟,然后自然冷却至室温,得到 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 样品。

[0043] 对比例1

[0044] 本对比例的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂,与实施例1的区别仅在于:步骤(4)中不采用次磷酸钠,仅将面积为 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 置于瓷舟上进行保温处理。将制备得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂裁剪为面积 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 直接用作工作电极,采用标准三电极体系进行电催化尿素氧化反应。

[0045] 实验例1

[0046] 采用德国Bruker公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪对对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料和实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料进行X射线衍射测试,结果如图1所示,图中可以看出NF基底和 Co_3O_4 骨架没有发生改变。

[0047] 采用日本JSM-5601LV JEOL Akishima型的场发射扫描电子显微镜对对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料和实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料,结果如图2所示,图中可以看出 Co_3O_4 和 $\text{P-Co}_3\text{O}_4$ 纳米线的平均直径约为 $60 \sim 200\text{nm}$,并且经过低温退火后,纳米线阵列得到了很好的保存。

[0048] 采用日本JSM-5601LV JEOL Akishima型的场发射扫描电子显微镜结合能谱分析仪对实施例1的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料的元素分布进行分析,结果如图3所示,图中可以看出 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 材料中的P元素均匀的掺杂在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 骨架上。

[0049] 实验例2

[0050] 1) 线性扫描伏安测试

[0051] 本实验例分别采用实施例1制备的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂和对比例1的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电催化剂为工作电极,采用石墨棒为对电极、 Ag/AgCl 为参比电极组成三电极体系进行测试。

[0052] 在 1.0mol/L KOH溶液中分别加入 0.2mol/L (0.2M)、 0.5mol/L (0.5M)、 0.7mol/L (0.7M)、 1.0mol/L (1.0M)和 1.2mol/L (1.2M)尿素,测试不同尿素浓度下的电催化剂的尿素氧化反应(UOR)活性。用CHI 660C电化学分析仪在 5mV s^{-1} 的扫速下得到极化曲线,结果如图4所示,从图中可以观察到当加入 1mol/L 尿素后, $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 对UOR的极化曲线明显改善。将实施例1与对比例1的电催化剂用于尿素氧化和水氧化,采用CHI 660C电化学分析仪分别得到其各自的线性扫描伏安曲线,结果见图5(a),图中显示了在溶液中加入 1.0mol/L 尿素, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 和 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 催化剂的阳极电流都急剧上升,表明UOR优先发生于OER,通过取代OER,可以在低得多的电位下发生反应。比较UOR和OER的LSV曲线,说明UOR相对于OER的催化活性更高,电催化尿素氧化反应较析氧反应具有更大优势。

[0053] 并且,与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 相比, $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 催化剂在相同电势下能够驱动更高的电流密度,表明其OER和UOR活性都较高。例如 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 只需要 1.356V (vs. RHE) 就可以驱动电流密度为 10mA cm^{-2} ,比 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 在相同电势下的电流密度要高,证实了P掺杂后的催化剂提高了UOR活性。图5(b)对在 1.0mol/L 尿素溶液中, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 和 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极在不同电流密度下的UOR过电位进行比较,结果下表1所示。

[0054] 表1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 和 $\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的电流密度与过电位表

[0055]

电流密度/ mA cm^{-2}	10	20	50	100	150
$\text{P-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 过电位/ V (vs. RHE)	1.356	1.38	1.419	1.48	1.547

Co ₃ O ₄ /NF过电位/V(vs.RHE)	1.391	1.431	1.542	1.707	1.804
过电位差值/V(vs.RHE)	0.035	0.051	0.123	0.227	0.257

[0056] 如表1所示,当达到相同的电流密度时,P-Co₃O₄/NF需要的过电位明显低于Co₃O₄/NF,并且电流密度越大,两种材料的过电位差值越大。因此,在大电流密度下P-Co₃O₄/NF电催化剂更具优势,也表明其具有更优异的尿素氧化活性。

[0057] 2) 塔菲尔斜率分析

[0058] 通过对上述线性扫描伏安曲线进行拟合得到Co₃O₄/NF和P-Co₃O₄/NF催化剂的塔菲尔斜率曲线,进而评价材料在反应过程中的动力学快慢,结果如图6所示,Co₃O₄/NF的塔菲尔斜率为134mV dec⁻¹,而经过低温退火处理后的P-Co₃O₄/NF催化剂的塔菲尔斜率为82mV dec⁻¹,明显小于Co₃O₄/NF,这也表明P的掺杂可以调节Co₃O₄的电子结构,加速反应动力学,促进了尿素氧化的发生。

[0059] 对实施例1制备的P-Co₃O₄/NF电催化剂在0.2~1.2mol/L的不同尿素浓度下电催化尿素氧化反应的过电位和塔菲尔斜率进行分析,结果如下表2所示。

[0060] 表2实施例1在不同尿素浓度下的电催化活性和塔菲尔斜率

尿素浓度	工作电压 (V@mA cm ⁻² vs. RHE)	塔菲尔斜率 (mV dec ⁻¹)
0.2mol/L	1.42@20	95
0.5mol/L	1.408@20	91
0.7mol/L	1.402@20	85
1.0mol/L	1.356@10	82
	1.38@20	
1.2mol/L	1.393@20	90

[0062] 由表2可知,P-Co₃O₄/NF电催化剂在0.2~1.2mol/L的不同尿素浓度下,驱动电流密度为20mA cm⁻²时,所需的过电位仅需1.356~1.42V,塔菲尔斜率在82~95mV dec⁻¹之间,对电催化尿素氧化反应表现出优异的催化活性和较快的反应动力学。

[0063] 实验例3

[0064] 循环伏安测试和双层电容分析

[0065] 对实施例1的P-Co₃O₄/NF样品和对比例1的Co₃O₄/NF样品通过CHI 660C电化学分析仪进行电化学比表面积(ECSA)测试,通过CV曲线得到的双层电容(C_{dl})来反映电化学比表面积,结果如图7(a)和7(b)所示。从图7(a)和7(b)的结果对比可知,在扫描速率为100mV s⁻¹时,P-Co₃O₄/NF样品的电流密度大于Co₃O₄/NF,表明其C_{dl}值较高。

[0066] 图7(a)和图7(b)分别展示了电催化剂P-Co₃O₄/NF和Co₃O₄/NF在非法拉第区间以20、40、60、80、100mV s⁻¹的扫描速率测量得到的CV曲线,计算得到的C_{dl}值如图7(c)所示。图7(c)结果显示了,P-Co₃O₄/NF的C_{dl}值约为117mF cm⁻²,比Co₃O₄/NF(48mF cm⁻²)高约2.4倍,表明P-Co₃O₄/NF样品具有更高的ECSA和更多的暴露活性位点,进而提高了UOR性能。

[0067] 实验例4

[0068] 稳定性测试

[0069] 在CHI 660C电化学分析仪上采用计时电位法对实施例1所得的P-Co₃O₄/NF材料在不同尿素浓度(0.2~1.2mol/L)的溶液中的电催化尿素氧化反应的稳定性进行测试,其中在尿素浓度为1.0mol/L时的结果如图8(a)所示,可见P-Co₃O₄/NF材料能够在20mA cm⁻²的电流密度下稳定循环超过65000s,表明其优越的电催化稳定性。此外,P-Co₃O₄/NF样品经过长期稳定性测试后,得到循环前后的LSV曲线对比,如图8(b)所示,以及循环前后的EIS曲线对比,如图8(c)所示。从图8(b)和图8(c)的结果来看,P-Co₃O₄/NF材料在长期稳定性测试后,过电位(14mV)由测试前的1.356V升高至1.370V,电荷转移电阻由测试前的4.7Ω升高至6.8Ω,均表现为略有升高,进一步表明其具有良好的循环稳定性。实施例1在0.2~1.2mol/L的不同尿素浓度下电催化尿素氧化反应的稳定性测试结果如下表3所示。

[0070] 表3实施例1在不同尿素浓度下的电催化稳定性结果

[0071]	尿素浓度 (mol/L)	0.2	0.5	0.7	1.0	1.2
	稳定性 (s)	39000	47600	58000	65000	54000

[0072] 由表3可知,P-Co₃O₄/NF电催化剂在0.2~1.2mol/L的不同尿素浓度下,电催化尿素氧化反应的稳定性在39000s~65000s之间,具有优异的电催化稳定性。

[0073] 实验例5

[0074] 对现有技术公开的可用于电催化尿素氧化反应的催化剂的相关性能按照实验例1~4的方法进行测试,结果如下表4所示。

[0075] 表4不同电极材料的尿素氧化活性对比

	电极材料	尿素浓度	工作电压 (V@mA cm ⁻² vs. RHE)	稳定性	塔菲尔斜率 (mV dec ⁻¹)	参考文献
[0076]	Co ₃ O ₄ /NF 阵列	0.50 mol/L	1.40@20	12h	139.1	[1]
	Ni-W _x C/CNTs	0.33 mol/L	1.37@10	-	-	[2]
	Ni/SiO _x /NAC	0.33 mol/L	1.384@10	10800s	108	[3]
	VOOH-Ni	0.33 mol/L	1.356@10	10h	18.26	[4]
[0077]	Cu(OH) ₂	0.50 mol/L	1.49@10	12h	86	[5]
	NP-NiFe	0.33 mol/L	1.55@10	-	38.2	[6]
	L-MnO ₂	0.50 mol/L	1.37@10	16h	89	[7]

[0078] 表4中,参考文献[1]为Du, X., C. Huang, and X. Zhang, Co₃O₄ arrays with tailored morphology as robust water oxidation and urea splitting catalyst. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 809: p. 151821;

[0079] 参考文献[2]为Fan, J., et al., Electro-synthesis of tungsten carbide containing catalysts in molten salt for efficiently electrolytic hydrogen generation assisted by urea oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. 46 (28): p. 14932-14943;

[0080] 参考文献[3]为Yuan,M.,et al.,Silicon oxide-protected nickel nanoparticles as biomass-derived catalysts for urea electro-oxidation.Journal of Colloid and Interface Science,2021.589:p.56-64;

[0081] 参考文献[4]为Wei,D.,et al.,Ni-doped VOOH as an efficient electrocatalyst for urea oxidation.Materials Letters,2021.291:p.129593;

[0082] 参考文献[5]为Shi,W.and J.Lian,Mesoporous Cu(OH)₂nanowire arrays for urea electrooxidation in alkaline medium.Materials Chemistry and Physics, 2020.242:p.122517;

[0083] 参考文献[6]为Cao,Z.,et al.,Hydrogen Production from Urea Sewage on NiFe-Based Porous Electrocatalysts.ACS Sustainable Chemistry&Engineering, 2020.8(29):p.11007-11015;

[0084] 参考文献[7]为Chen,S.,et al.,Size Fractionation of Two-Dimensional Sub-Nanometer Thin Manganese Dioxide Crystals towards Superior Urea Electrocatalytic Conversion.Angewandte Chemie International Edition,2016.55 (11):p.3804-3808。

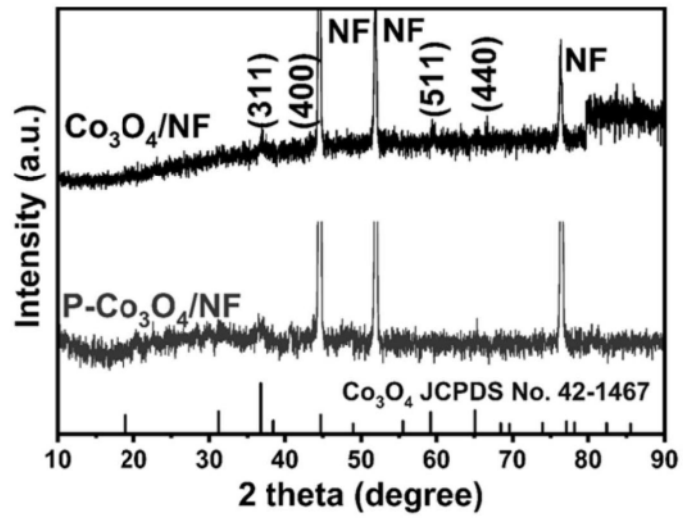


图1

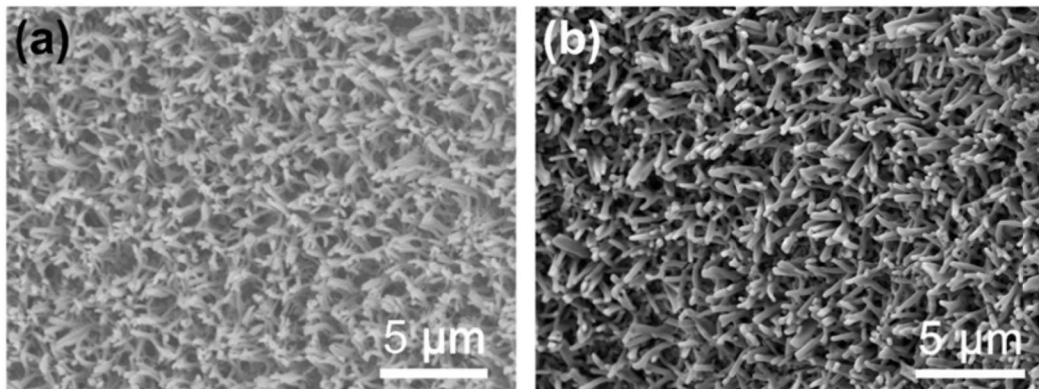


图2

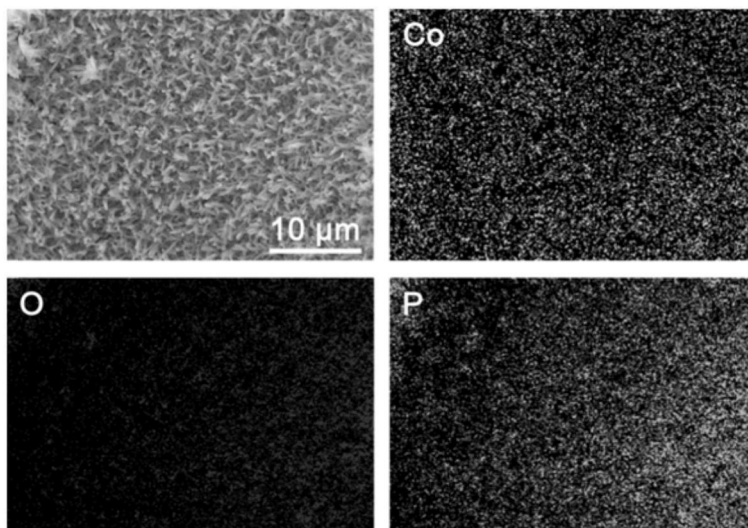


图3

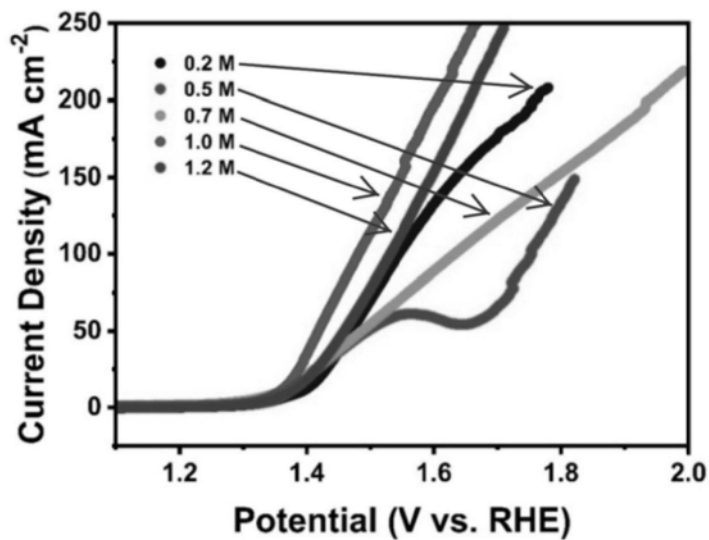


图4

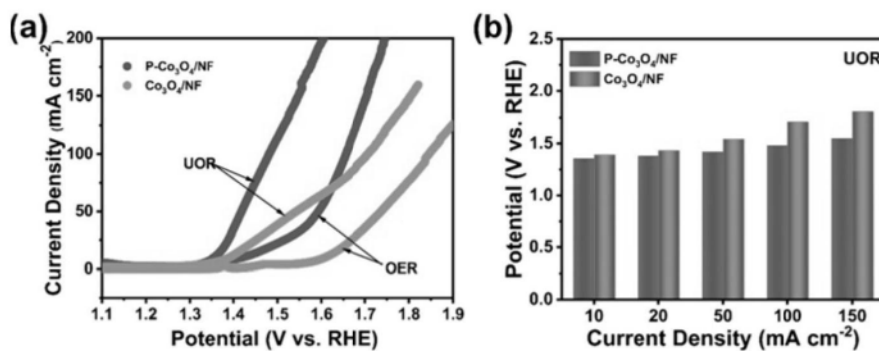


图5

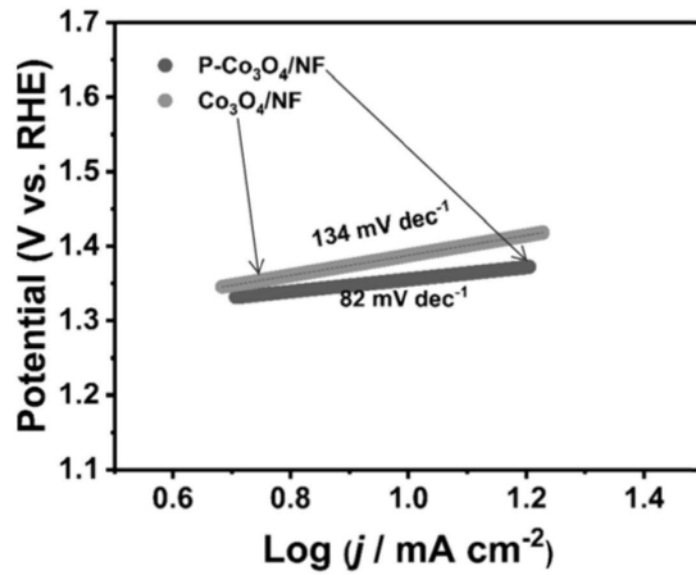


图6

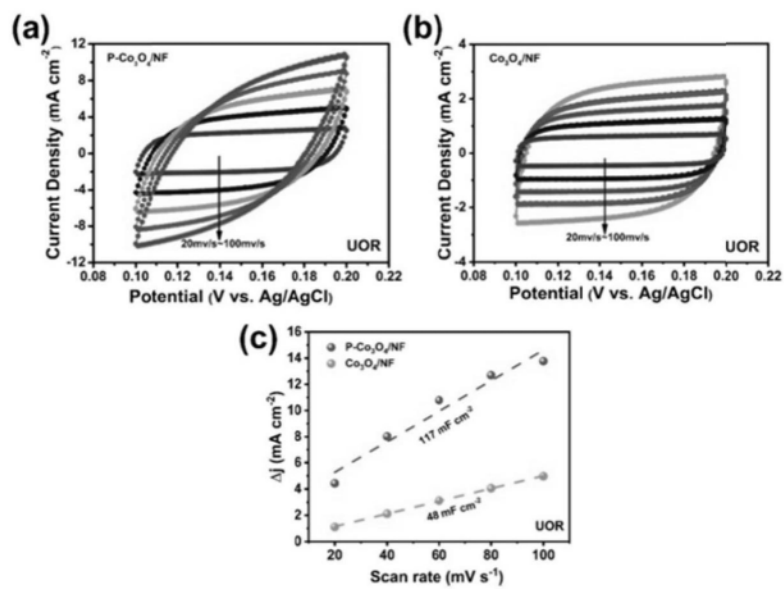


图7

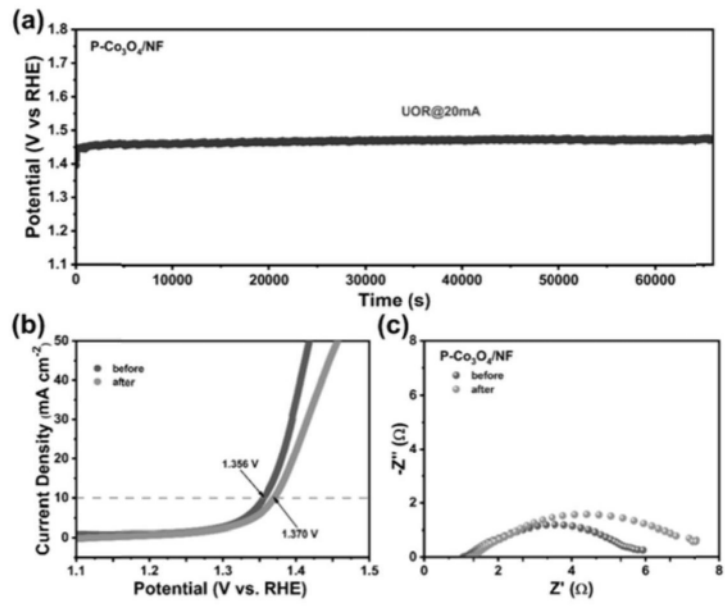


图8