



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112481663 B

(45) 授权公告日 2022.03.11

(21) 申请号 202011480091.5 *C25B 3/03* (2021.01)
(22) 申请日 2020.12.15 *C25B 3/26* (2021.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C25B 11/075* (2021.01)
申请公布号 CN 112481663 A *B82Y 30/00* (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(43) 申请公布日 2021.03.12 审查员 赵小明
(73) 专利权人 中南大学深圳研究院
地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街
道高新技术产业园区南区虚拟大学园
楼B406
(72) 发明人 刘敏 林翌阳 傅俊伟 刘康
(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234
代理人 张志伟
(51) Int. Cl.
C25D 3/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙
烯的铜纳米花的制备方法

(57) 摘要

本发明属于化学催化技术领域,具体涉及一
种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙
烯的铜纳米花的制备方法。该方法包括如下步骤:(1) 选
择微量的铜源前驱体和电解液溶质,铜源前驱体
的摩尔量与电解液溶质的摩尔量之比在0.001~
0.01之间,铜源前驱体和电解液溶质分别用超纯
水进行溶解;(2) 将铜源前驱体溶液加入到电解
液中,搅拌均匀,并通入二氧化碳气体至饱和,通
过电化学沉积技术,在电极上原位制得铜纳米
花。利用本发明的方法制备的铜纳米花均匀分散
于电极材料上,可应用于电催化二氧化碳反应
中,表现出优异的催化活性和最大的原子使用效
率。

1. 一种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,其特征是,包括如下步骤:

(1) 选择微量的铜源前驱体和电解液溶质,铜源前驱体的摩尔量与电解液溶质的摩尔量之比在0.001~0.01之间,铜源前驱体和电解液溶质分别用超纯水进行溶解,得到摩尔浓度0.0001~0.001 mol/L的铜源前驱体溶液和摩尔浓度0.1 mol/L的电解液溶质的电解液;

(2) 将铜源前驱体溶液加入到电解液中,搅拌均匀,并通入二氧化碳气体至饱和,通过电化学沉积技术,在电极上原位制得铜纳米花;

铜源前驱体为铜的硝酸盐及其水合物、铜的硫酸盐及其水合物、铜的氯化盐及其水合物中的一种;

电解液溶质为中性或弱碱性的钾盐或者钠盐;

电化学沉积技术为循环伏安法或线性扫描法;其中,循环伏安法的扫描窗口是:0~-5 V vs. Ag/AgCl,线性扫描法的扫描窗口为:0~-5 V vs. Ag/AgCl,速率均为0.0001 V/s。

2. 如权利要求1所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,其特征是,电极为自支撑碳电极或金属电极。

3. 如权利要求1所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,其特征是,铜源前驱体的摩尔量与电解液溶质的摩尔量之比在0.00125~0.0075之间。

4. 如权利要求1至3之一所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,其特征是,铜纳米花催化剂应用于电催化二氧化碳还原至乙烯反应。

5. 如权利要求4所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,其特征是,铜纳米花催化剂用于电催化二氧化碳还原至乙烯的法拉第转化效率为30%~40%。

一种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学催化技术领域,具体涉及一种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法。

背景技术

[0002] 由于乙烯是一种特别重要的化工原料,在化学工业中有着极高的需求。而在传统化工产业中通常采用石脑油水蒸气裂解制乙烯,这需要非常严苛的反应条件。近年来,以二氧化碳为原料的电化学还原反应合成乙烯的研究受到了越来越多的关注,因为它提供了一种温和、环境友好的乙烯生产途径。到目前为止,研究人员提出了各种策略进行电催化二氧化碳制乙烯,包括构建Cu纳米结构、控制氧化态、使用掺杂剂、合金化和分子修饰。在这些方法中,构建金属Cu的纳米结构(不添加任何添加剂)用于碳二产物,具有合成简单、构效关系易于研究的优点。Kanan等人提出了在单个电催化剂中控制晶界的方法,这已被证明是二氧化碳转化的有效途径。在电化学二氧化碳还原反应中,碳一产物如一氧化碳、甲烷以及碳二产物如乙烷、乙醇等与乙烯同时生成。迄今为止,乙烯的最高法拉第效率为72%,这是由分子修饰铜电催化剂使用流动池系统实现的。通过开发具有理想纳米结构的电催化剂,进一步提高乙烯在电化学二氧化碳还原中的选择性是迫切需要解决的问题。

发明内容

[0003] 针对上述技术现状,本发明提供一种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,其技术路线简单、具有普适性,具有优异的电化学还原二氧化碳至乙烯的催化转化选择性,也可推广作为诸如氧气还原反应等电催化剂。

[0004] 本发明所提供的技术方案为:

[0005] 一种应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 选择微量的铜源前驱体和电解液溶质,铜源前驱体的摩尔量与电解液溶质的摩尔量之比在0.001~0.01之间,铜源前驱体和电解液溶质分别用超纯水进行溶解,得到摩尔浓度0.0001~0.001mol/L M的铜源前驱体溶液和摩尔浓度0.1mol/L的电解液;

[0007] (2) 将铜源前驱体溶液加入到电解液中,搅拌均匀,并通入二氧化碳气体至饱和,通过电化学沉积技术,在电极上原位制得铜纳米花。

[0008] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,铜源前驱体为铜的硝酸盐及其水合物、铜的硫酸盐及其水合物、铜的氯化盐及其水合物中的一种。

[0009] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,电解液溶质为中性或弱碱性的无机盐类。

[0010] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,作为优选,电解液溶质为钾盐或者钠盐。

[0011] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,电化学沉积技术为循环伏安法或线性扫描法。

[0012] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,电极为自支撑碳电极或金属电极。

[0013] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,作为优选,铜源前驱体的摩尔量与电解液溶质的摩尔量之比在0.00125~0.0075之间。

[0014] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,铜纳米花催化剂应用于电催化二氧化碳还原至乙烯反应。

[0015] 所述的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法,铜纳米花催化剂用于电催化二氧化碳还原至乙烯的法拉第转化效率为30%~40%。

[0016] 本发明的设计思想是:

[0017] 本发明通过简单的电化学方法对电解液中痕量的铜源进行重组生长,该物种会在合适电位、特定的气氛下进行生长、组成纳米花,而该种纳米花催化剂在二氧化碳还原过程当中则会针对某种产物进行择优生产。

[0018] 实验证实,本发明提供的应用于高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法具有如下特点和优点:

[0019] (1) 制备得到的铜纳米花具有优良的二氧化碳还原反应生成乙烯的转化效率。

[0020] (2) 与已经报道的非原位制备的铜基纳米材料相比,所需要的铜源量非常微小,能够减少工业化应用的负担。

[0021] (3) 与已经报道的非原位制备的铜基纳米材料相比,该方法制备得到的铜纳米花催化剂,在较长测试时间内仍能够保持>30%的二氧化碳转化至乙烯的法拉第效率。

[0022] (4) 目前已经报道的金属纳米花催化剂的制备方法往往只适用于某一种金属纳米花催化剂的制备,本发明提供的制备方法具有普适性,可以制备任意金属纳米花催化剂,例如:铁纳米花催化剂、钴纳米花催化剂、镍纳米花催化剂等。

[0023] (5) 利用本发明的方法制备的铜纳米花均匀分散于电极材料上,可应用于电催化二氧化碳反应中,表现出优异的催化活性和最大的原子使用效率。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例1制得的负载在碳纸上铜纳米花和纯碳纸的法拉第效率比较图。

[0025] 图2是本发明实施例1制得的负载在碳纸上铜纳米花在-2.0V vs. Ag/AgCl下长时间的法拉第效率图。

[0026] 图3是本发明实施例1制得的负载在碳纸上铜纳米花和纯碳纸在线性扫描测试中的电流比较图。

[0027] 图4是本发明实施例1中制得的负载在碳纸上铜纳米花的扫描电子显微镜形貌图。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例与附图对本发明作进一步详细描述,需要指出的是,以下所述实施例旨在便于对本发明的理解,而对其不起任何限定作用。

[0029] 实施例1:

[0030] 本实施例中,高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法如下:

[0031] 首先,称取铜源前驱体和电解液溶质,使得两者摩尔量之比为0.005,并分别用100mL超纯水进行溶解,得到摩尔浓度0.0005mol/L的铜源前驱体溶液和摩尔浓度0.1mol/L的电解液;其中,铜源前驱体为无水氯化铜,电解液溶质为碳酸氢钾。随后,将铜源前驱体溶液滴定至电解液中,搅拌均匀,并通入高纯二氧化碳气体(体积纯度为99.99%)至饱和。接着,连入标准的三电极体系H型电解池,工作电极为碳纸电极,对电极为铂片电极,参比电极为Ag/AgCl电极,进行循环伏安法(或线性扫描法)进行电化学沉积,在碳纸电极上获得铜纳米花催化剂,其规格尺寸为 0.09cm^2 。其中,循环伏安法的扫描窗口是: $0\sim -5\text{V vs. Ag/AgCl}$,线性扫描法的扫描窗口为: $0\sim -5\text{V vs. Ag/AgCl}$,速率均为 0.0001V/s 。

[0032] 如图4所示,上述制得的铜纳米花催化剂形貌,由图4可以看出,在碳纸基底上形成了均匀纳米花结构的催化剂。同时,其电化学二氧化碳还原性能测试如下:

[0033] 上述制备的负载在碳纸电极上的铜纳米花采用三电极H型电解池进行测试,碳纸电极为工作电极,对电极为铂丝,参比电极为Ag/AgCl电极,电解质为摩尔浓度0.1M的 KHCO_3 水溶液,测试电压为 -2.0vs. Ag/AgCl 。

[0034] 为了比较,在相同测试条件下测试纯碳纸的电化学二氧化碳还原性能。

[0035] 如图1所示,测试结果表明,负载在碳纸电极的铜纳米花在纯碳纸在 -2.0V vs. Ag/AgCl 电位处产乙烯的法拉第效率为37%,而纯碳纸在相同电位下不产乙烯,仅只有氢气产生,氢气的法拉第效率超过100%。

[0036] 同时,如图2所示,测试结果表明,负载在碳纸上的铜纳米花材料在长时间的 -2.0V vs. Ag/AgCl 测试电压下也能保持 $>30\%$ 的乙烯法拉第效率。

[0037] 同时,如图3所示,测试结果表明,负载在碳纸上的铜纳米花材料在线性扫描测试下展现出了比纯碳纸更高的反应电流和优良的过电势。

[0038] 实施例2:

[0039] 本实施例中,高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法如下:

[0040] 首先,称取铜源前驱体和电解液溶质,使得两者摩尔量之比为0.0025,并分别用100mL超纯水进行溶解,得到摩尔浓度0.00025mol/L的铜源前驱体溶液和摩尔浓度0.1mol/L的电解液;其中,铜源前驱体为三水合硝酸铜,电解液溶质为碳酸氢钠。随后,将铜源前驱体溶液滴定至电解液中,搅拌均匀,并通入高纯二氧化碳气体(体积纯度为99.99%)至饱和。接着,连入标准的三电极体系H型电解池,工作电极为碳纸电极,对电极为铂片电极,参比电极为Ag/AgCl电极,进行循环伏安法(或线性扫描法)进行电化学沉积,在碳纸电极上获得铜纳米花催化剂,其规格尺寸为 0.09cm^2 。其中,循环伏安法的扫描窗口是: $0\sim -5\text{V vs. Ag/AgCl}$,线性扫描法的扫描窗口为: $0\sim -5\text{V vs. Ag/AgCl}$,速率均为 0.0001V/s 。

[0041] 所得的铜纳米花形貌和性能与实施例1类似,其性能指标如下:采用该方法合成的铜纳米花生产甲烷的法拉第效率为35%,该种纳米花有着优良的电化学还原二氧化碳至乙烯的催化转化选择性。

[0042] 实施例3:

[0043] 本实施例中,高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法如下:

[0044] 首先,称取铜源前驱体和电解液溶质,使得两者摩尔量之比为0.00125,并分别用

100mL超纯水进行溶解,得到摩尔浓度为0.000125mol/L的铜源前驱体溶液和摩尔浓度0.1mol/L的电解液;其中,铜源前驱体为无水硫酸铜,电解液溶质为硫酸钾。随后,将铜源前驱体溶液滴定至电解液中,搅拌均匀,并通入高纯二氧化碳气体(体积纯度为99.99%)至饱和。接着,连入标准的三电极体系H型电解池,工作电极为碳纸电极,对电极为铂片电极,参比电极为Ag/AgCl电极,进行循环伏安法(或线性扫描法)进行电化学沉积,在碳纸电极上获得铜纳米花催化剂,其规格尺寸为 0.09cm^2 。其中,循环伏安法的扫描窗口是:0~-5V vs. Ag/AgCl,线性扫描法的扫描窗口为:0~-5V vs. Ag/AgCl,速率均为0.0001V/s。

[0045] 所得的铜纳米花形貌和性能与实施例1类似,其性能指标如下:采用该方法合成的铜纳米花生产甲烷的法拉第效率为30%,该种纳米花有着优良的电化学还原二氧化碳至乙烯的催化转化选择性。

[0046] 实施例4:

[0047] 本实施例中,高效二氧化碳还原反应生成乙烯的铜纳米花的制备方法如下:

[0048] 首先,称取铜源前驱体和电解液溶质,使得两者摩尔量之比为0.0075,并分别用100mL超纯水进行溶解,得到摩尔浓度为0.00075mol/L的铜源前驱体溶液和摩尔浓度0.1mol/L的电解液;其中,铜源前驱体为氯化亚铜,电解液溶质为氯化钾。随后,将铜源前驱体溶液滴定至电解液中,搅拌均匀,并通入高纯二氧化碳气体(体积纯度为99.99%)至饱和。接着,连入标准的三电极体系H型电解池,工作电极为碳纸电极,对电极为铂片电极,参比电极为Ag/AgCl电极,进行循环伏安法(或线性扫描法)进行电化学沉积,在碳纸电极上获得铜纳米花催化剂,其规格尺寸为 0.09cm^2 。其中,循环伏安法的扫描窗口是:0~-5V vs. Ag/AgCl,线性扫描法的扫描窗口为:0~-5V vs. Ag/AgCl,速率均为0.0001V/s。

[0049] 所得的铜纳米花形貌和性能与实施例1类似,其性能指标如下:采用该方法合成的铜纳米花生产甲烷的法拉第效率为28%,该种纳米花有着优良的电化学还原二氧化碳至乙烯的催化转化选择性。

[0050] 以上所述的实施例对本发明的技术方案进行了详细说明,应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充或类似方式替代等,均应包含在本发明的保护范围之内。

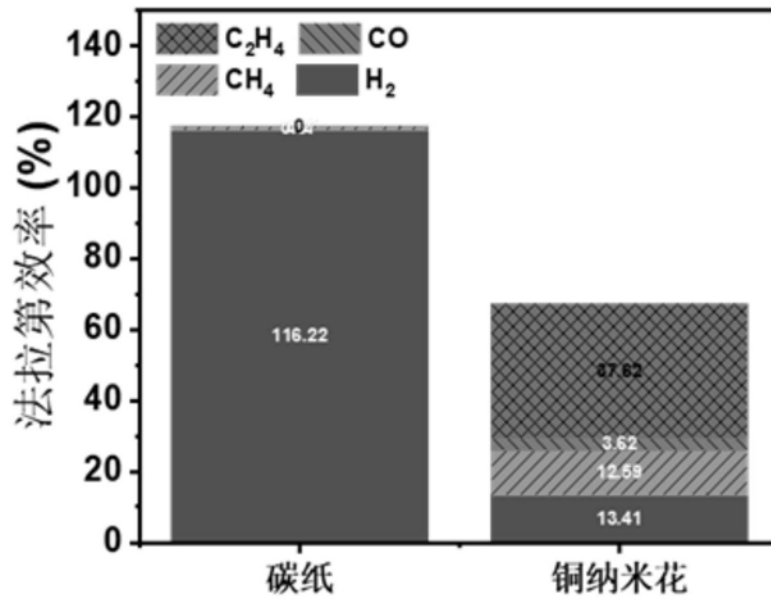


图1

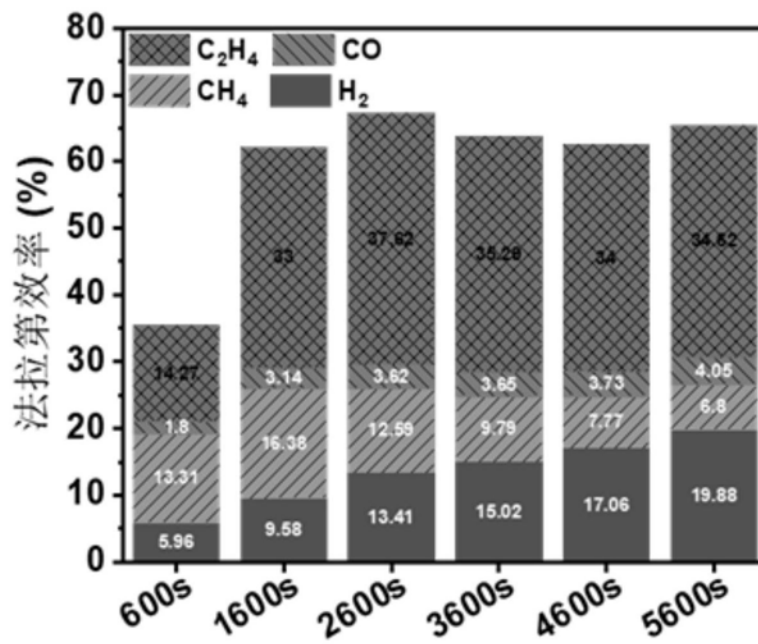


图2

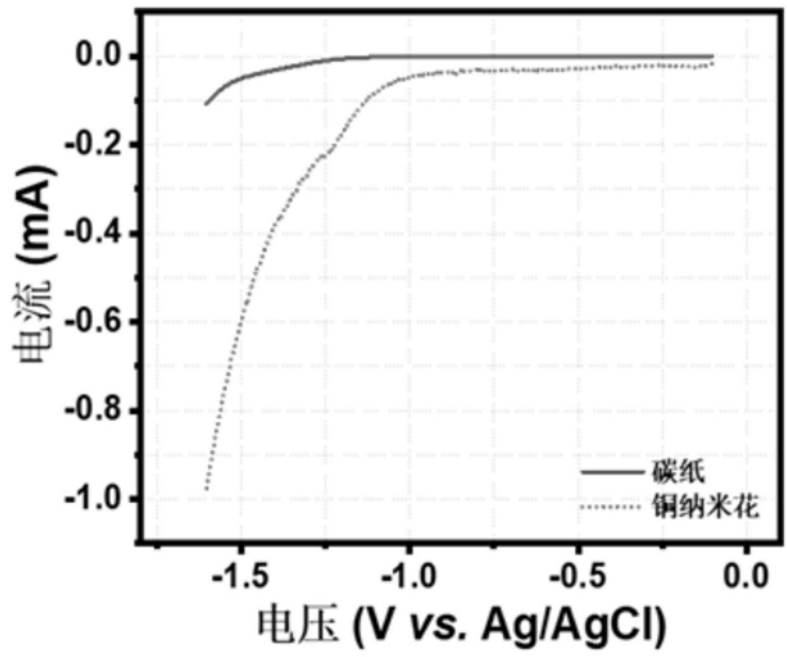


图3

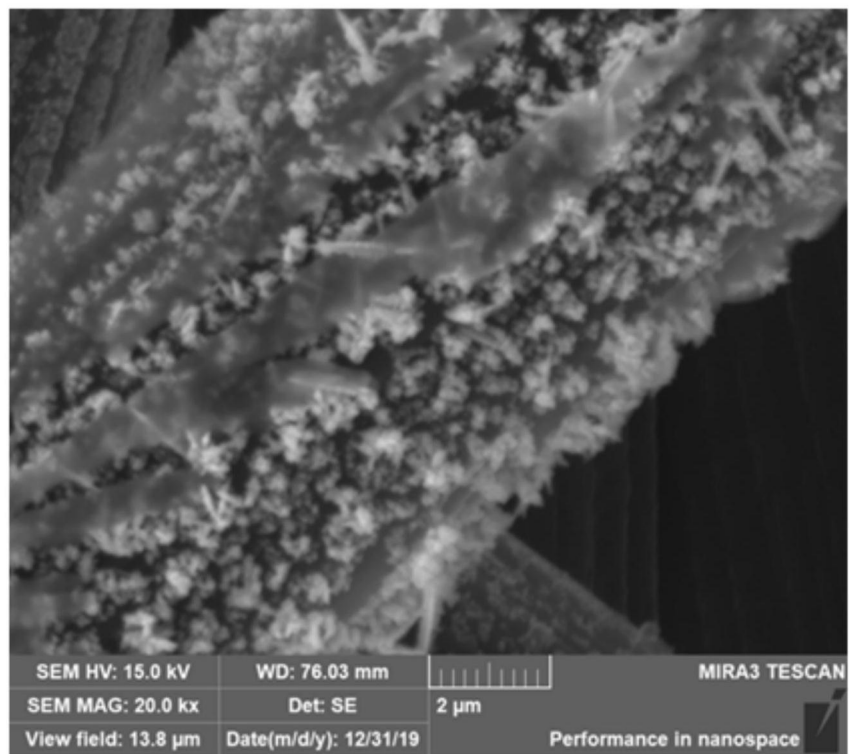


图4