

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 3 月 30 日 (30.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/045218 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25B 11/077 (2021.01) *C25B 1/27* (2021.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/075453
- (22) 国际申请日: 2022 年 2 月 8 日 (08.02.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111131005.4 2021年9月26日 (26.09.2021) CN
- (71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 刘天西(LIU, Tianxi); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。
楚凯斌(CHU, Kaibin); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。 赖飞

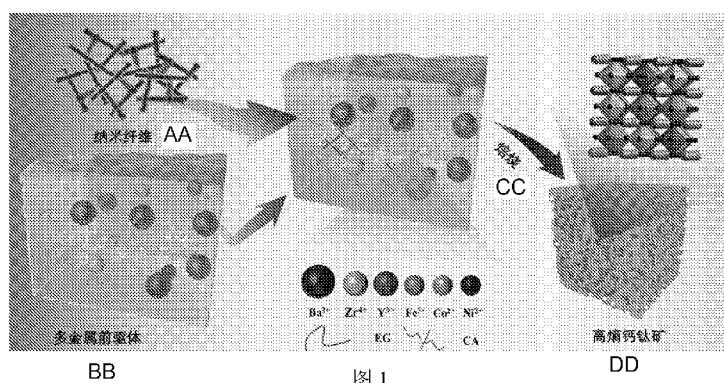
立(LAI, Feili); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E 区 501 张勇, Heilongjiang 150028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) **Title:** ABO₃ TYPE HIGH-ENTROPY PEROVSKITE BA_x(FECONIZRY)_{0.2}O_{3-δ} ELECTROCATALYTIC MATERIAL AND PREPARATION THEREFOR

(54) 发明名称: ABO₃型高熵钙钛矿Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ}电催化材料及其制备



AA Nanofiber
BB Polymetallic precursor
CC Roasting
DD High-entropy perovskite

图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of electrocatalytic materials. Disclosed are an ABO₃ type high-entropy perovskite Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ} electrocatalytic material and preparation therefor. The electrocatalytic material of the present invention is prepared by using cobalt nitrate hydrate, ferric nitrate hydrate, nickel nitrate hydrate, barium nitrate, yttrium nitrate hydrate, zirconium nitrate hydrate and polyacrylonitrile staple fiber as raw materials and performing processes such as liquid phase chelation, gelation, and roasting. The prepared high-entropy perovskite Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ} electrocatalytic material can release more electrochemically active sites due to its special nanostructure, thereby exhibiting more excellent electrocatalytic activity. In addition, by adjusting the stoichiometric ratio of A/B-site metal, the electronic structure change of five metals in the catalytic center and the change of oxygen vacancy content are realized, so that the purpose of adjusting and optimizing the nitrogen reduction performance is achieved, and the excellent performance of electrocatalytic conversion of nitrogen into ammonia is achieved.

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了ABO₃型高熵钙钛矿Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ}电催化材料及其制备, 属于电催化材料技术领域。本发明的电催化材料以水合硝酸钴、水合硝酸铁、水合硝酸镍、硝酸钡、水合硝酸钪, 水合硝酸锆和聚丙烯腈短纤为原料, 经过液相整合, 凝胶化和焙烧等过程制备得到。所制备的高熵钙钛矿Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ}电催化材料因其特殊的纳米结构, 从而能释放出更多的电催化活性位点, 展现出更优异的电催化活性。同时, 通过调节A/B位金属的化学计量比, 实现了催化中心五金属的电子结构变化以及氧空位含量的变化, 达到了对氮气还原性能的调节和优化的目的, 具有优异的电催化转化氮气成氨气的性能。

ABO₃型高熵钙钛矿 Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ} 电催化材料及其制备

技术领域

本发明属于电催化材料技术领域，具体涉及一种 ABO₃ 型高熵钙钛矿 Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ} 电催化材料及其制备。

背景技术

氨是一种重要的化学品，在工业、农业和能源领域均有广泛的应用。目前工业级合成氨的方法主要是Haber-Bosch法，这一方法需要在苛刻的条件下进行（300~500 °C、150~200 atm）。每年用于制备氨的能量消耗约占全球总消耗的1%，同时，在氨的制备工艺过程中，会产生大量的温室气体。

近几年，利用氮气为氮源，水为质子源，在常温常压下以电催化的方式进行氨气的制备，逐渐成为研究人员关注的热点。这类绿色合成的方法，具有原料来源广泛，生产装置不受地域限制，无碳基副产物生成等优势。目前，已经被广泛报道的氮还原催化剂主要包括金属、金属氧化物、金属/碳复合材料等。然而，由于氮氮三键的超强稳定性，破坏氮氮三键需要克服较高的能垒；同时，氮还原反应和析氢反应的还原电位相近，导致了两者存在竞争。这就是目前氮还原催化剂合成氨效率低的原因。

因此，设计开发具有丰富活性位点和提升氮气吸附性，是提高电催化氮还原合成氨效率的前提和关键。

发明内容

为了解决上述问题，本发明通过借助改进的液相法、高温焙烧手段设计合成了一类ABO₃型高熵钙钛矿 Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ}电催化材料。本发明利用改进液相法-高温焙烧法制备的高熵钙钛矿 Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ}电催化材料与传统的高温高压法制备的块体材料相比，不仅能暴露出更多的活性位点，而且具有制备工艺简单、能耗低、均匀度高等优点，有望作为理想的高性能氮气还原的电催化材料。

ABO₃型高熵钙钛矿材料具有价格低廉、组成可调、环境友好、电子结构特殊等优点，逐渐受到广泛关注。尤其是高熵钙钛矿材料的B位金属催化中心种类丰富，结构容忍度高，通过调节A/B位元素的化学计量比可以对其氧缺陷含量进行调控，从而达到催化剂的最佳性价比。

本发明的第一个目的在于提供一种氨合成电催化剂，所述催化剂是ABO₃型高熵钙钛矿 Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-δ}电催化材料；其中，ABO₃型中的A位中金属为Ba；B位包含金属Fe、Co、

Ni、Zr和Y，x为0.9和1， $0 < \delta < 3$ 。

在本发明的一种实施方式中，金属的原子比为：Ba: Fe: Co: Ni: Zr: Y = 1: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2或Ba: Fe: Co: Ni: Zr: Y = 0.9: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2。

本发明的第二个目的在于提供一种制备上述氮合成电催化剂的方法，所述方法包括如下步骤：

(1)将聚丙烯腈粉末溶解在N,N-二甲基甲酰胺中得到聚丙烯腈溶液，然后进行静电纺丝，将静电纺丝得到的膜在高温下预氧化，之后将预氧化的膜打碎分散在水中形成预氧化的聚丙烯腈短纤分散液；

(2)将钡盐、铁盐、钴盐、镍盐、锆盐和钇盐溶解在水中，形成水溶液；然后加入一定量的乙二醇和柠檬酸，使金属盐螯合形成澄清溶液，用氨水调节pH至7-9，加热浓缩成凝胶后，加入步骤(1)得到的预氧化的聚丙烯腈短纤分散液，继续浓缩形成凝胶，然后经过高温去除溶剂，制备得到前驱体粉末；

(3)将步骤(2)所得前驱体粉末经过焙烧，即得 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中聚丙烯腈的重均分子量为150000。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中聚丙烯腈溶液的浓度为0.08-0.12 g/mL，优选为0.1 g/mL。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中静电纺丝的条件为15-20 kV，优选为17 kV，接收器和针头的距离为13cm，推注速度为0.1mm/min。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中预氧化的温度为150-200 °C，时间为2-5 h，优选的，预氧化温度为200 °C，时间为2 h。

在本发明的一种实施方式中，所述步骤(1)中将预氧化的膜打碎采用的是机械破碎，所述机械破碎的参数为：10000-15000 转/分，时间为0.25-1 h，优选的，机械破碎的参数为：13000 转/分，时间为0.5 h。

在本发明的一种实施方式中，步骤(2)中，所述钴盐包括： $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，所述镍盐包括： $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，所述钡盐包括： $Ba(NO_3)_2$ ，所述铁盐包括： $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ，所述锆盐包括： $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ，所述钇盐包括： $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 。

在本发明的一种实施方式中，当x = 0.9时，所述步骤(2)中水溶液中钡盐的质量浓度为4.0-5.0 mg/mL (不包括5.0 mg/mL)；当x = 1时，所述步骤(2)中水溶液中钡盐的质量浓度为5.0-5.5 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中水溶液中钴盐的质量浓度为1.0-1.5 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中水溶液中铁盐的质量浓度为1.5-2.0 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中水溶液中镍盐的质量浓度为1.0-1.5 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中水溶液中锆盐的质量浓度为1.5-2.0 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中水溶液中钇盐的质量浓度为1.5-2.0 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中水溶液中柠檬酸浓度为10.0-15.0 mg/mL,乙二醇浓度为5.0-10.0 mg/mL。

在本发明的一种实施方式中,所述步骤(2)中预氧化的聚丙烯腈短纤分散液的质量浓度为3.0-5.0 mg/mL,优选的,浓度为4.5mg/L,加入的量为5.0-10.0 mL。

在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述浓缩的温度为60-100℃,时间为10-24 h,优选的,浓缩的温度为80℃;时间为24 h。

在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述高温去除溶剂的温度为150-200℃,时间为5-10 h,优选的,温度为200℃,时间为5 h。

在本发明的一种实施方式中,步骤(3)中,所述焙烧的温度为800-1200℃,时间是5-10 h,优选的,焙烧温度是1000℃,时间是5 h。

在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中,钡盐为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,当 $x = 0.9$ 时,用量为470.4 mg;当 $x = 1.0$ 时,用量为522.7 mg;钴盐为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用量为116.4 mg;镍盐为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用量为116.3 mg;铁盐为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,用量161.6 mg;锆盐为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,用量171.7 mg;钇盐为 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用量153.2 mg;当 $x = 0.9$ 时,柠檬酸用量为1095.2 mg;乙二醇用量为707.6 mg;当 $x = 1$ 时,柠檬酸用量为1152.8 mg,乙二醇用量为744.8 mg;水的用量为:100 mL;预氧化的聚丙烯腈分散液质量浓度为4.5mg/L,用量为5 mL。

本发明的第三个目的是提供一种氨气制备的方法,所述方法采用上述催化剂或上述方法制备得到的催化剂作为电催化剂。

本发明的第四个目的是将上述氨合成电催化剂应用于氨气制备领域中。

本发明与现有技术相比,其具有显著的优点:

(1)本发明通过借助改进的液相法、高温焙烧手段设计合成了一类具有孔状结构的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电催化材料;

(2)通过调节A/B位金属的化学计量比,实现了催化中心五金属的电子结构变化以及氧空位含量的变化,达到了对氮气还原性能的调节和优化的目的,具有优异的电催化转化氮气成氨气的性能;

(3) 材料制备工艺简单、重复试验良好，具有能够实际应用的潜在价值。

附图说明

图1是本发明中 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料及其制备方法示意图。

图2是本发明实施例1和2所制备的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料的扫描电子显微镜(SEM)照片，其中A、B分别对应于 $x = 0.9$ 、 $x = 1$ 的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料。

图3是本发明实施例1和2所制备的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料的X射线衍射仪(XRD)谱图。

图4是本发明实施例1和2所制备的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料的X射线能谱分析(EDX)和电感耦合等离子光谱测试(ICP)结果，其中A、B分别对应于 $x = 0.9$ 、 $x = 1$ 的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料。

图5是本发明实施例1和2所制备的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料的X射线光电子能谱分析(XPS)曲线。

图6是本发明实施例1和2所制备的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料的电催化氮气还原成氨气的性能图。

具体实施方式

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明，应理解，这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明做各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

实施例1

将1 g聚丙烯腈粉末溶解在10 mL的 N,N -二甲基甲酰胺中，进行静电纺丝，纺丝电压为17 kV。得到的膜在200℃下预氧化2小时。最后，将预氧化的膜在13000转/分下打碎0.5小时分散在水中形成分散液，分散液浓度为4.5 mg/mL。

在搅拌下，将470.4 mg的 $Ba(NO_3)_2$ 、116.4 mg的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、116.3 mg的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、161.6 mg的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、171.7 mg的 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 、153.2 mg的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在100 mL的去离子水中，得到澄清透明溶液。随后加入1095.2 mg的柠檬酸，707.6 mg的乙二醇，用氨水调节pH至9。上述溶液在80℃浓缩成凝胶状后加入质量浓度为4.5mg/L的预氧化的聚丙烯腈分散液，用量为5 mL。混合后继续浓缩形成均匀分散的凝胶状前驱体。将前驱体加热到200℃，经过5 h干燥，得到固体粉末。最后经1000℃焙烧5 h得到 ABO_3 型高熵钙钛矿

$\text{Ba}_{0.9}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 。

电化学测试方法中相关的工艺参数如下：将6 mg的 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 与Nafion(5 wt%，60 μL)的乙醇(1940 μL)溶液均匀混合形成的墨水。将上述40 μL 的墨水涂在 $1\times 1\text{cm}^2$ 的碳纸后烘干，制备成电极片。

经实验检测， $\text{Ba}_{0.9}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 具有氮气电还原性能，在一定过电势范围内，氨气最高产量和最高的法拉第效率为 $24.37\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ mg}^{-1}_{\text{cat}}$ 和11.70%。

实施例 2

将1 g 聚丙烯腈粉末溶解在10 mL的*N,N*-二甲基甲酰胺中，进行静电纺丝，纺丝电压为17 kV。得到的膜在200℃下预氧化2小时。最后，将预氧化的膜在13000转/分下打碎0.5小时分散在水中形成分散液，分散液浓度为4.5 mg/mL。

在搅拌下，将522.7 mg的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、116.4 mg的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、116.3 mg的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、161.6 mg的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、171.7 mg的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、153.2 mg的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在100 mL的去离子水中，得到澄清透明溶液。随后加入1152.8 mg的柠檬酸，744.8 mg的乙二醇，用氨水调节pH至9。上述溶液在80℃浓缩成凝胶状后加入质量浓度为4.5mg/L的预氧化的聚丙烯腈分散液，用量为5 mL。混合后继续浓缩形成均匀分散的凝胶状前驱体。将前驱体加热到200℃，经过5 h干燥，得到固体粉末。最后经1000℃焙烧5 h得到 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 。

经实施例1所述的实验检测， $\text{Ba}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 具有氮气电还原性能，在一定过电势范围内，氨气最高产量和最高的法拉第效率为 $16.11\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ mg}^{-1}_{\text{cat}}$ 和6.01%。

图1为 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备过程示意图。

使用SEM、XRD、EDX、ICP、XPS、电化学工作站来表征本发明所获得的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电催化材料的形貌特征、电子结构及其用作为氮气还原电催化剂的性能，其测定结果如下：

(1) SEM测试结果表明(见图2)：高熵钙钛矿 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 是熔岩状形貌，孔的尺寸约为300 nm。

(2) XRD测试结果再次表明(见图3)，高熵钙钛矿 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的晶体结构是立方相结构，符合钙钛矿材料的一般结构。

(3) EDX和ICP分析表明(见图4)，高熵钙钛矿 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料表面的Ba、Fe、Co、Ni、Zr、Y、O元素分布均匀，同时表面的金属比例比符合投料比。进一步说明了高熵钙钛矿合成成功。

(4) XPS测试结果进一步证明高熵钙钛矿 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料表面具有Ba、Fe、Co、Ni、Zr、Y、O元素，见图5。

(5) 电化学测试结果表明，所制备的 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料均拥有优异的氮气还原性能。其中，当 $x = 0.9$ 时， $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 具有最高的氨气产量和最高的法拉第效率，分别为 $24.37 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}_{\text{cat}}$ 和 11.70%，见图 6。

实施例 3

将 1.2 g 聚丙烯腈粉末溶解在 10 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺中，进行静电纺丝，纺丝电压为 17 kV。得到的膜在 150℃下预氧化 5 小时。最后，将预氧化的膜在 13000 转/分下打碎 0.5 小时分散在水中形成分散液，分散液浓度为 4.5 mg/mL。

在搅拌下，将 522.7 mg 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、116.4 mg 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、116.3 mg 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、161.6 mg 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、171.7 mg 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、153.2 mg 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 的去离子水中，得到澄清透明溶液。随后加入 1152.8 mg 的柠檬酸，744.8 mg 的乙二醇，用氨水调节 pH 至 9。上述溶液在 80 °C 浓缩成凝胶状后加入质量浓度为 4.5mg/L 的预氧化的聚丙烯腈分散液，用量为 5 mL。混合后继续浓缩形成均匀分散的凝胶状前驱体。将前驱体加热到 150 °C，经过 10 h 干燥，得到固体粉末。最后经 850 °C 焙烧 5 h 得到 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 。

制备得到的 $\text{Ba}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的形貌与实施例 2 类似，且具有和实施例 2 类似的电催化性能。

实施例 4

将 1 g 聚丙烯腈粉末溶解在 10 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺中，进行静电纺丝，纺丝电压为 17 kV。得到的膜在 200℃下预氧化 2 小时。最后，将预氧化的膜在 13000 转/分下打碎 0.5 小时分散在水中形成分散液，分散液浓度为 4.5 mg/mL。

在搅拌下，将 470.4 mg 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、116.4 mg 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、116.3 mg 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、161.6 mg 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、171.7 mg 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、153.2 mg 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 的去离子水中，得到澄清透明溶液。随后加入 1152.8 mg 的柠檬酸，744.8 mg 的乙二醇，用氨水调节 pH 至 9。上述溶液在 80 °C 浓缩成凝胶状后加入质量浓度为 4.5mg/L 的预氧化的聚丙烯腈分散液，用量为 10 mL。混合后继续浓缩形成均匀分散的凝胶状前驱体。将前驱体加热到 200 °C，经过 5 h 干燥，得到固体粉末。最后经 1100 °C 焙烧 5 h 得到 ABO_3 型高熵钙钛矿 $\text{Ba}_{0.9}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 。

制备得到的 $\text{Ba}_{0.9}(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的形貌与实施例 1 类似，且具有和实施例 1 类似的电

催化性能。

对比例 1

当步骤 1 中的聚丙烯腈的浓度进一步提高，或步骤 2 中焙烧温度低于 800℃时，则会造成高熵钙钛矿相的不纯。

对比例 2

当无步骤（1）时，其余操作参数和实施例1一致（步骤（2）中无需添加预氧化的聚丙烯腈短纤分散液），制备得到 $\text{Ba}_x(\text{FeCoNiZrY})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电催化材料，不具备如附图2的形貌结构，且电催化性能很差。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权利要求书⁸

1、一种氨合成电催化剂，其特征在于，所述催化剂是 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料；其中， ABO_3 型中的A位中金属为Ba；B位包含金属Fe、Co、Ni、Zr和Y， x 为0.9和1， $0 < \delta < 3$ 。

2、根据权利要求1所述的一种氨合成电催化剂，其特征在于，金属的原子比为，Ba: Fe: Co: Ni: Zr: Y = 1: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2或Ba: Fe: Co: Ni: Zr: Y = 0.9: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2: 0.2。

3、一种制备权利要求1或2所述的一种氨合成电催化剂的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

(1)将聚丙烯腈粉末溶解在 N,N -二甲基甲酰胺中得到聚丙烯腈溶液，然后进行静电纺丝，将静电纺丝得到的膜在高温下预氧化，之后将预氧化的膜打碎分散在水中形成预氧化的聚丙烯腈短纤分散液；

(2)将钡盐、铁盐、钴盐、镍盐、锆盐和钇盐溶解在水中，形成水溶液；然后加入一定量的乙二醇和柠檬酸，使金属盐螯合形成澄清溶液，用氨水调节pH至7-9，加热浓缩成凝胶后，加入步骤(1)得到的预氧化的聚丙烯腈短纤分散液，继续浓缩形成凝胶，然后经过高温去除溶剂，制备得到前驱体粉末；

(3)将步骤(2)所得前驱体粉末经过焙烧，即得 ABO_3 型高熵钙钛矿 $Ba_x(FeCoNiZrY)_{0.2}O_{3-\delta}$ 电催化材料。

4、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，所述聚丙烯腈溶液的浓度为0.08-0.12 g/mL，静电纺丝的条件为15-20 kV。

5、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述步骤(1)中预氧化的温度为150-200 °C，时间为2-5 h。

6、根据权利要求3~5任一项所述的方法，其特征在于，步骤(2)中，所述钴盐包括： $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，浓度为1.0-1.5 mg/mL；所述镍盐包括： $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，浓度为1.0-1.5 mg/mL；所述铁盐包括： $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ，浓度为1.5-2.0 mg/mL；所述锆盐包括： $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ，浓度为1.5-2.0 mg/mL；所述钇盐包括： $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，浓度为1.5-2.0 mg/mL；所述钡盐包括： $Ba(NO_3)_2$ ，当 $x = 0.9$ 时，钡盐的浓度为4.0-5.0 mg/mL(不包括5.0 mg/mL)，当 $x = 1$ 时，钡盐的浓度为5.0-5.5 mg/mL。

7、根据权利要求3~5任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤(2)中水溶液中柠檬酸浓度为10.0-15.0 mg/mL，乙二醇浓度为5.0-10.0 mg/mL。

8、根据权利要求3~5任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤(2)中预氧化的聚丙烯腈短纤分散液的质量浓度为3.0-5.0 mg/mL。

9、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，步骤（2）中所述高温去除溶剂的温度为150-200 °C。

10、根据权利要求3~5任一项所述的方法，其特征在于，步骤（3）中，所述焙烧的温度为800-1200 °C，时间是5-10 h。

11、根据权利要求10所述的方法，其特征在于，步骤（3）中，焙烧温度是1000 °C，时间是5 h。

12、一种氨气制备的方法，其特征在于，所述方法采用权利要求1或2所述的氨合成电催化剂或权利要求3~11任一项所述的方法制备得到的催化剂作为电催化剂。

13、权利要求1或2所述的氨合成电催化剂或权利要求3~12任一项所述的方法在氨气制备领域中的应用。

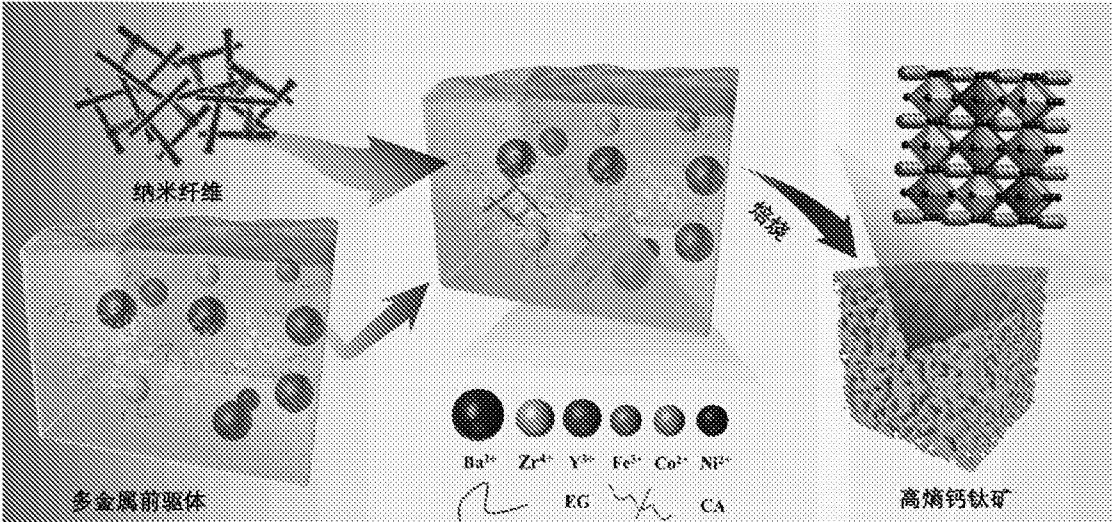


图 1

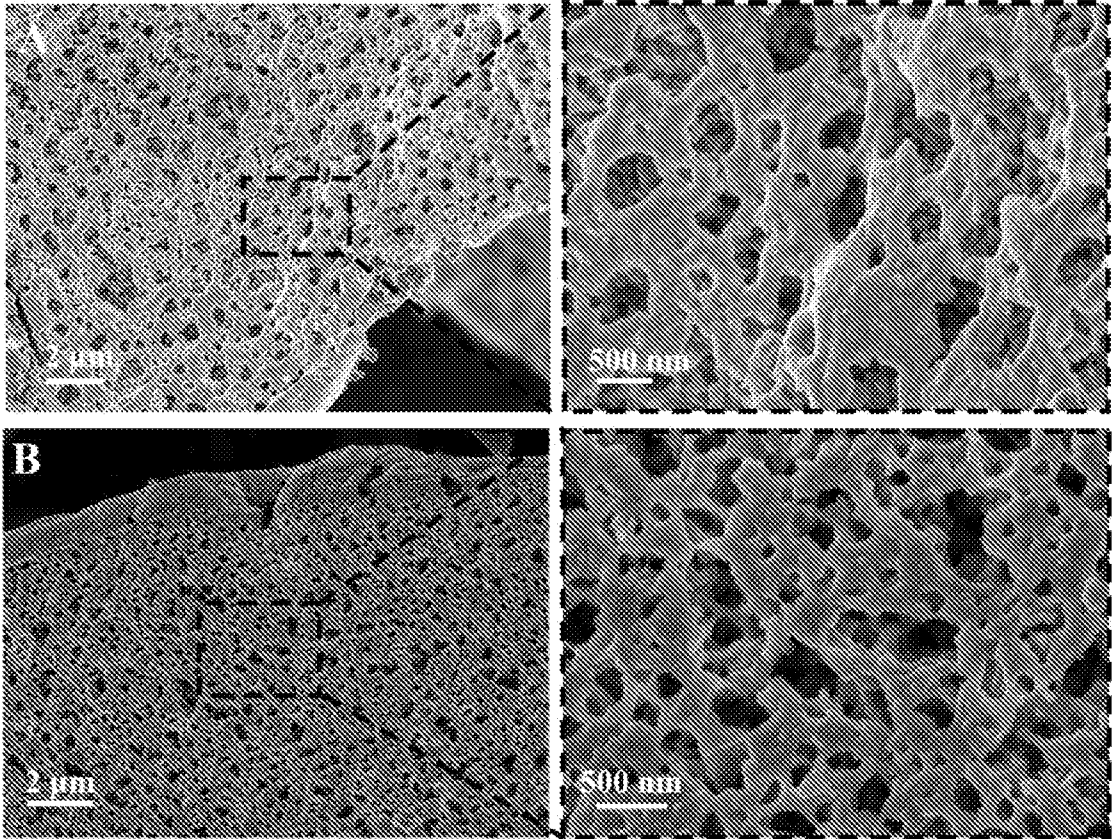


图 2

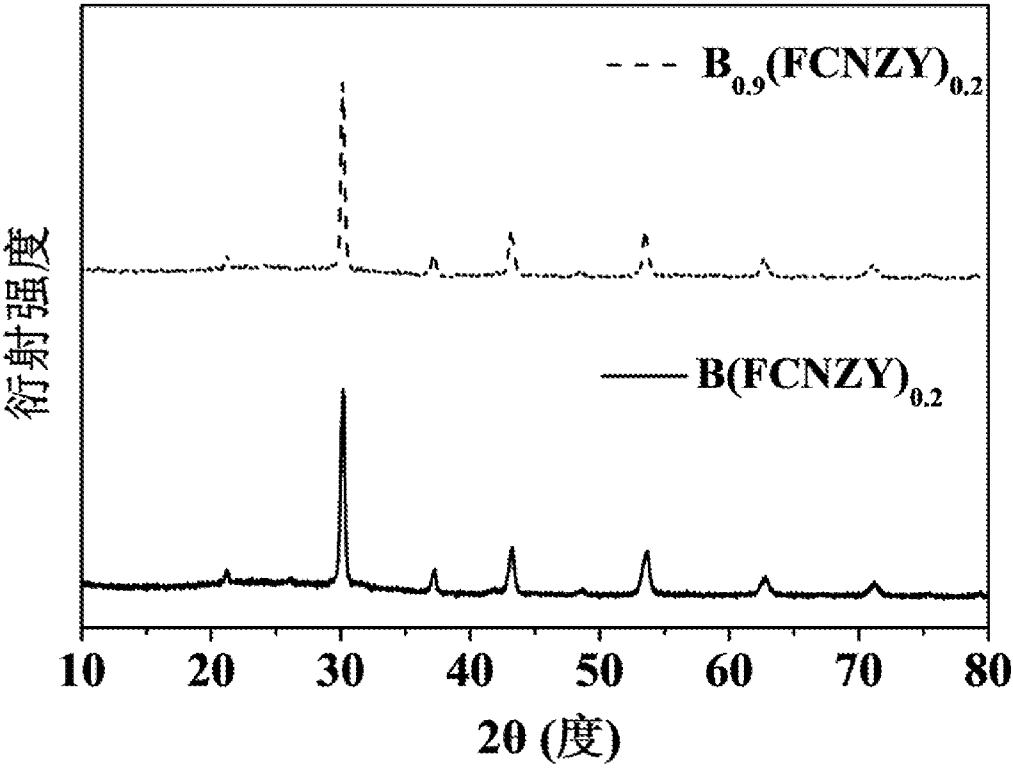


图 3

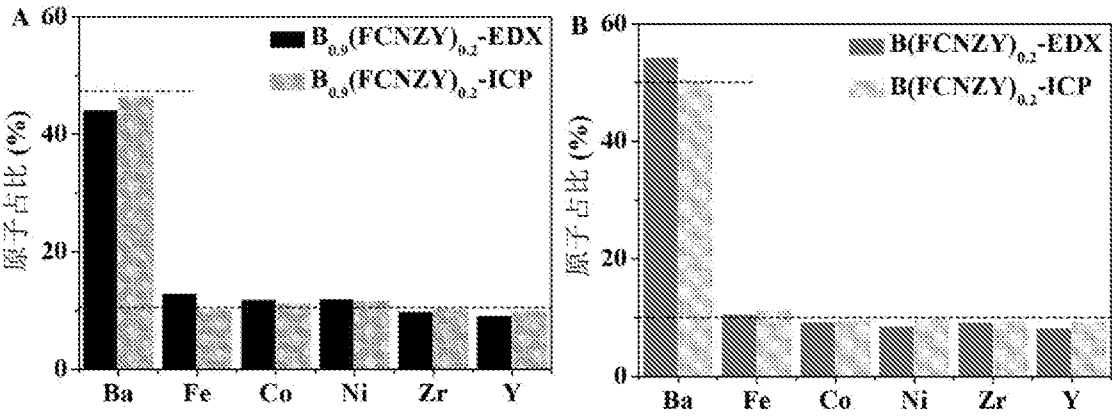


图 4

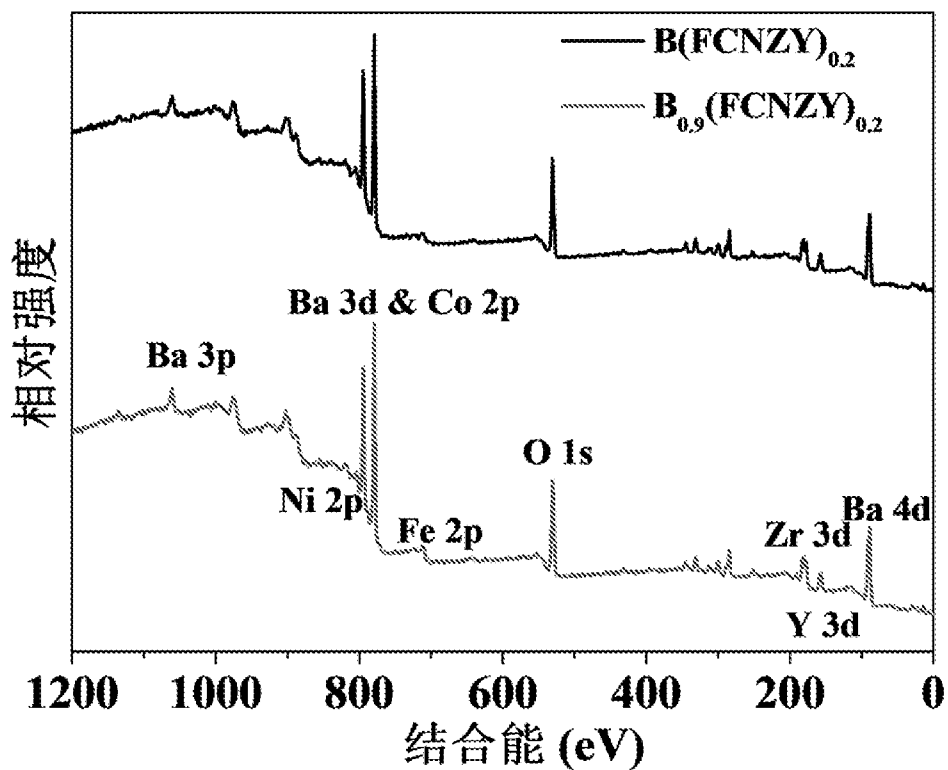


图 5

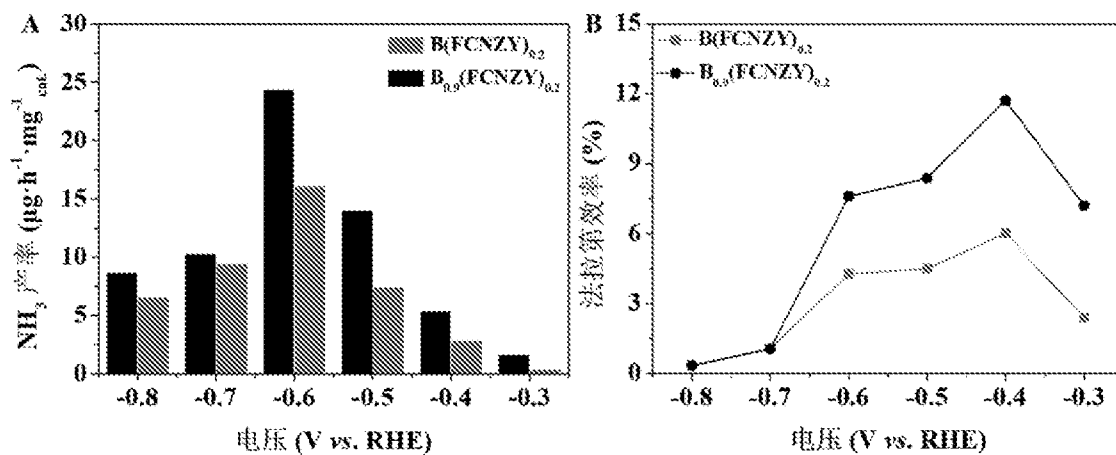


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/075453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/077(2021.01)i; C25B 1/27(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B11/-; C25B1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WPABSC, USTXT, WOTXT, Web of Science: 江南大学, 刘天西, 楚凯斌, 赖飞立, 钙钛矿, 高熵, ABO₃, N₂, 钨, 氨, 氮还原, NRR, Ba, Fe, Co, Ni, Zr, Y, 铁, 钴, 镍, 钨, 钇, 电催化, 五元, Jiangnan university, Liu tianxi, Chu Kaibin, Lai feili, perovskite, ammonia, nitrogen reduction, barium, zirconium, yttrium, high entropy, electrocatalyst+**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113737214 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 03 December 2021 (2021-12-03) claims 1-10, and description, paragraphs 0026 and 0028	1-13
A	CN 113171779 A (DONGGUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27 July 2021 (2021-07-27) entire document	1-13
A	CN 109529873 A (FUZHOU UNIVERSITY) 29 March 2019 (2019-03-29) entire document	1-13
A	US 4812300 A (STANFORD RESEARCH INSTITUTE INTERNATIONAL) 14 March 1989 (1989-03-14) entire document	1-13
A	US 2012129689 A1 (YOSHII TAKESHI et al.) 24 May 2012 (2012-05-24) entire document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2022

Date of mailing of the international search report

16 June 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/075453

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Miyazaki, Kazunari et al. ""Development of Ni-Ba(Zr, Y)O-3 cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells"" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES</i> , Vol. 365, 15 October 2017 (2017-10-15), ISSN: 0378-2775, pages 148-154	1-13
A	Shimoda, Naohiro et al. ""Ammonia synthesis over yttrium-doped barium zirconate and cerate-based perovskite-type oxide supported ruthenium. catalysts"" <i>INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY</i> , Vol. 42, No. 50, 14 December 2017 (2017-12-14), ISSN: 0360-3199, pages 29745-29755	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/075453

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113737214	A	03 December 2021	None			
CN	113171779	A	27 July 2021	None			
CN	109529873	A	29 March 2019	None			
US	4812300	A	14 March 1989	None			
US	2012129689	A1	24 May 2012	JP	2012110800	A	14 June 2012
				JP	5293727	B2	18 September 2013
				US	8951932	B2	10 February 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/075453

A. 主题的分类

C25B 11/077(2021.01) i; C25B 1/27(2021.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25B11/-; C25B1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WPABSC, USTXT, WOTXT, Web of Science:江南大学, 刘天西, 楚凯斌, 赖飞立, 钙钛矿, 高熵, AB03, N2, 锆, 氨, 氮还原, NRR, Ba, Fe, Co, Ni, Zr, Y, 铁, 钴, 镍, 钨, 钼, 电催化, 五元, Jiangnan university, Liu tianxi, Chu Kaibin, Lai feili, perovskite, ammonia, nitrogen reduction, barium, zirconium, yttrium, high entropy, electrocatalyst+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 113737214 A (江南大学) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 权利要求1-10，说明书0026、0028段	1-13
A	CN 113171779 A (东莞理工学院) 2021年7月27日 (2021 - 07 - 27) 全文	1-13
A	CN 109529873 A (福州大学) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 全文	1-13
A	US 4812300 A (STANFORD RES INST INT) 1989年3月14日 (1989 - 03 - 14) 全文	1-13
A	US 2012129689 A1 (YOSHII TAKESHI等) 2012年5月24日 (2012 - 05 - 24) 全文	1-13
A	Miyazaki, Kazunari et al. "Development of Ni-Ba(Zr, Y)O-3 cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells" " 《JOURNAL OF POWER SOURCES》，第365卷，2017年10月15日 (2017 - 10 - 15)， ISSN: 0378-2775， 第148-154页	1-13

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A”认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“F” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“0” 涉及口头公开、使用、展览或以其他方式公开的文件

“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性。

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年4月26日

国际检索报告邮寄日期

2022年6月16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

睦乐萍

电话号码 (86-28) 62968550

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Shimoda, Naohiro et al. " "Ammonia synthesis over yttrium-doped barium zirconate and cerate-based perovskite-type oxide supported ruthenium catalysts" "《INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY》, 第42卷, 第50期, 2017年12月14日 (2017 - 12 - 14), ISSN: 0360-3199, 第29745-29755页	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/075453

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113737214	A	2021年12月3日	无			
CN	113171779	A	2021年7月27日	无			
CN	109529873	A	2019年3月29日	无			
US	4812300	A	1989年3月14日	无			
US	2012129689	A1	2012年5月24日	JP	2012110800	A	2012年6月14日
				JP	5293727	B2	2013年9月18日
				US	8951932	B2	2015年2月10日