



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856427 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：111144248

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl. : **B01J27/26 (2006.01)****B01J37/03 (2006.01)****C25B1/04 (2021.01)****C25B11/073 (2021.01)**(71)申請人：國立成功大學(中華民國) NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY (TW)
臺南市東區大學路 1 號

(72)發明人：丁志明 TING, JYH MING (TW)；楊凱翔 YANG, KAI HASIANG (TW)

(74)代理人：潘柏均

(56)參考文獻：

期刊 Lu-Lu Zhang, Cheng Wei, Xin-Yuan Fu, Zhao-Yao Chen, Bo Yan, Pan-Pan Sun, Kai-Jun Chang, Xue-Lin Yang. Ternary Ni-based Prussian blue analogue with superior sodium storage performance induced by synergistic effect of Co and Fe. Carbon Energy. Volume3, Issue5. 2021. 827-839.

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：14 共 43 頁

(54)名稱

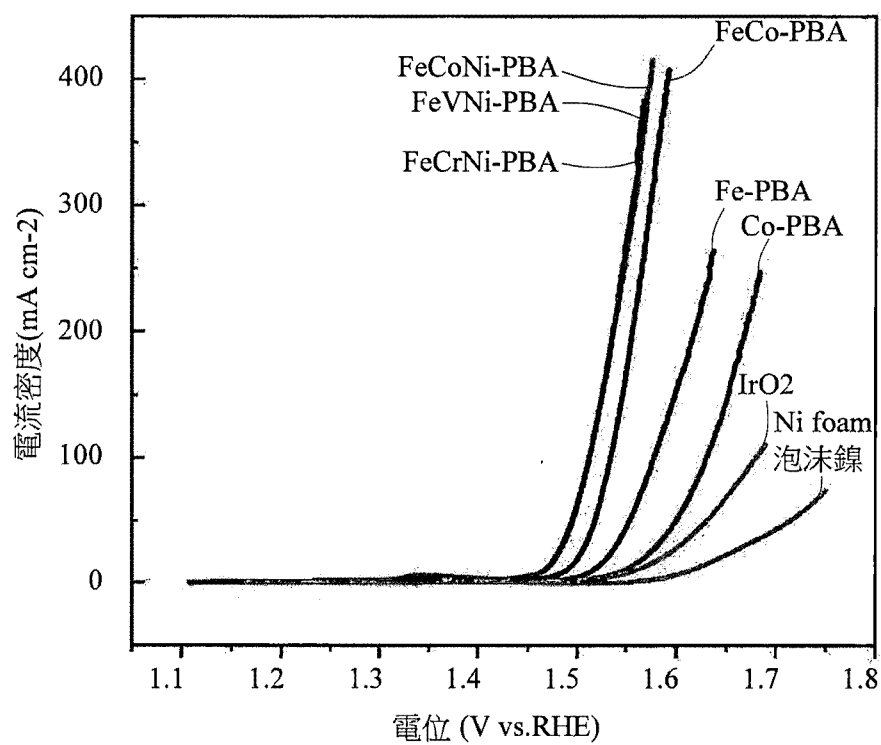
一種三元普魯士藍類似物及其製備方法

(57)摘要

本揭露係提供一種催化劑及其製備方法，該催化劑包括三元普魯士藍類似物，且該三元普魯士藍類似物之結構如本文所定義。本揭露通過簡易且低耗能的共沉澱法來製備三元普魯士藍類似物催化劑，可藉由多元素的協同作用而令其具有出色的電催化能力。

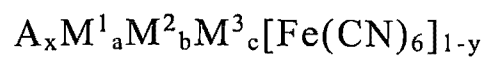
Provided are a catalyst and a method of preparing the same, and the catalyst comprises a ternary Prussian blue analogue and the structure of the ternary Prussian blue analogue is as defined herein. The present disclosure prepares the ternary Prussian blue analogue catalyst by a simple and low-energy-consuming co-precipitation method, and the ternary Prussian blue analogue exhibit excellent electrocatalytic property through the synergistic effect of multiple elements.

指定代表圖：



【圖 1】

特徵化學式：



I856427

【發明摘要】

【中文發明名稱】 一種三元普魯士藍類似物及其製備方法

【英文發明名稱】 TERNARY PRUSSIAN BLUE ANALOGUE AND METHOD
OF PREPARING THE SAME

【中文】

本揭露係提供一種催化劑及其製備方法，該催化劑包括三元普魯士藍類似物，且該三元普魯士藍類似物之結構如本文所定義。本揭露通過簡易且低耗能的共沉澱法來製備三元普魯士藍類似物催化劑，可藉由多元素的協同作用而令其具有出色的電催化能力。

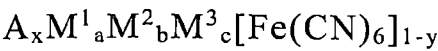
【英文】

Provided are a catalyst and a method of preparing the same, and the catalyst comprises a ternary Prussian blue analogue and the structure of the ternary Prussian blue analogue is as defined herein. The present disclosure prepares the ternary Prussian blue analogue catalyst by a simple and low-energy-consuming co-precipitation method, and the ternary Prussian blue analogue exhibit excellent electrocatalytic property through the synergistic effect of multiple elements.

【指定代表圖】 圖 1

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 一種三元普魯士藍類似物及其製備方法

【英文發明名稱】 TERNARY PRUSSIAN BLUE ANALOGUE AND METHOD
OF PREPARING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於一種普魯士藍類似物、三元普魯士藍類似物催化劑及其製備方法，尤係關於一種三元普魯士藍類似物，其能以常溫常壓的環境下合成，並用於析氧反應之催化劑。

【先前技術】

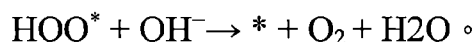
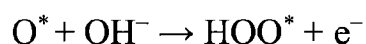
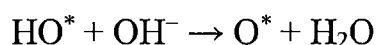
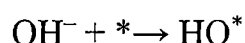
【0002】 減少二氧化碳排放以及節約能源已成為廣泛討論的議題。在過去，廣泛使用的能源多半來自於石化燃料，例如天然氣、煤炭及石油等，然而，大量的使用石化燃料不但使得有限的石化資源日益減少，同時還會排放出大量的二氧化碳、甲烷、氧化亞氮等溫室氣體。因此，為了逐步地減緩溫室效應以保護地球免於受到異常氣候變化所致的生態劇烈變遷及浩劫，世界莫不積極地開發可取代傳統石化燃料的新能源。目前，常使用的能源來源包括太陽能、風力、水力、地熱、生質能源或是開發新穎製程用以生產氫能等綠色能源。由於綠色能源的來源取自大自然，可以源源不絕、周而復始的即取即用，是為一種低成本、低污染、高經濟價值的乾淨能源。

【0003】 當前，業界正積極開發可大量生產氫能的設備及方法，因氫能具有儲量豐富、潔淨而無污染以及高效率等優異特徵，故氫能是一種極有前景的綠

色能源。業界使用的方法有甲醇重整產氫、天然氣蒸氣產氫、水煤氣產氫以及電解水產氫等方法，而這些方法當中僅有電解水產氫可以不經由石化燃料，本揭露因此著眼於電解水產氫的技術。

【0004】電解水主要有兩個半反應，一個為陽極產生氧的析氧反應(OER)以及陰極產生氫的析氫反應(HER)，其中，由於受到陽極最後步驟產生 O-O 鍵的高活化能限制，導致電解水具有緩慢的動力學。

【0005】造成電解水的活化門檻主要由熱力學理論來解釋，水分解之氧化還原反應電位差為 1.23V，代表需要施加 1.23V 才可使反應發生，此高電位是陽極反應導致，陽極反應是多質子耦合電子轉移步驟(multiproton-coupled electron-transfer steps)，如下列反應式表示(*為活性位點)：

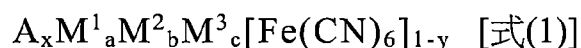


【0006】因此，需要可以降低活化能並提高反應速率的催化劑，而以往析氧反應電催化劑多半使用貴重金屬二氧化銻(IrO_2)或二氧化鈦(RuO_2)，其雖具有良好的催化效果，但在高陽極電位下不夠穩定，且價格昂貴。另外，也有使用過渡金屬作為催化劑的報導被提出，例如包括過渡金屬的氮化物、磷化物、氧化物、硫化物以及氫氧化物，不過，過渡金屬催化劑雖取得較為容易、價格便宜且效能高，然而，當前常用於製備過渡金屬的催化劑的方法(如水熱法及電鍍法)不但製作過程非常繁瑣複雜，而且還需要使用高溫高壓等需要額外消耗能源的手段，與節約能源、永續發展的目標背道而馳。再者，催化劑的電催化性

能也有必要持續改進，以符合日漸擴大的需求。

【發明內容】

【0007】鑒於上述，本揭露提供一種新穎的催化劑，其包括下述式(1)所表示之三元普魯士藍類似物：



其中，A 為鹼金屬；

其中， M^1 、 M^2 及 M^3 各自獨立地為過渡金屬，且 M^1 、 M^2 及 M^3 互為相異；

$0 < x \leq 2$ ；

$0 < y \leq 1$ ；以及

a、b 及 c 為 >0 ，且 $a + b + c = 1$ 。

【0008】於一具體實施態樣中，A 係選自 Li、Na、K、Rb、Cs 及 Fr；於其他具體實施態樣中，A 為 Li、Na 或 K；於另一具體實施態樣中，A 為 Na 或 K；於又一具體實施態樣中，A 為 Na。

【0009】於一具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物之 M_1 、 M_2 及 M_3 係各自獨立地選自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag 及 Cd；於其他具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物之 M^1 、 M^2 及 M^3 各自獨立地選自由 Fe、V、Cr、Co 及 Ni；於另一具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物之 M^1 、 M^2 及 M^3 為 Fe、Co 及 Ni 之組合；Fe、Cr 及 Ni 之組合；Fe、V 及 Ni 之組合。

【0010】於一具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物之 $M^1 : M^2 : M^3$ 之莫耳比為 1:0.2:1 至 1:5:1；於其他具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物

之 $M^1:M^2:M^3$ 之莫耳比為 1 : 1 : 0.2 至 1 : 1 : 5 ; 於另一具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物之 $M^1:M^2:M^3$ 之莫耳比為 0.2 : 1 : 1 至 5 : 1 : 1 ; 於又一具體實施態樣中，該三元普魯士藍類似物之 $M^1:M^2:M^3$ 之莫耳比為 1 : 1 : 1 。

【0011】 於一具體實施態樣中，該催化劑係顆粒狀，並具有 5 至 150 nm 之粒徑。於其他具體實施態樣中，催化劑具有 5 至 100 nm 之粒徑、5 至 80 nm 之粒徑或者 10 至 80 nm 之粒徑。例如，催化劑具有 5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、130、140、150nm 之粒徑。此處，粒徑可指平均粒徑，也指各顆粒的分布粒徑。

【0012】 於一具體實施態樣中，該催化劑係立方晶系之結晶形式。

【0013】 於一具體實施態樣中，該催化劑係作為析氧反應催化劑，亦即，本揭露還提供一種析氧反應之催化劑，其係包括該三元普魯士藍類似物。

【0014】 於一具體實施態樣中，該催化劑於析氧反應中，在電流密度為 10 mA/cm² 時，過電位為 250 mV 以下、或者過電位為 240 mV 以下。例如，該催化劑在電流密度為 10 mA/cm² 時，過電位為 250、249、248、247、246、245、244、243、242、241、240、239、238、237、236、235、234、233、232、231、230 mV，或位於所述過電位構成之範圍，例如 230 至 250 mV。

【0015】 於一具體實施態樣中，該催化劑於析氧反應中，在電流密度為 100 mA/cm² 時，過電位為 300 mV 以下、或者過電位為 290 mV 以下。例如，該催化劑在電流密度為 100 mA/cm² 時，過電位為 300、299、298、297、296、295、294、293、292、291、290、289、288、287、286、285、284、283、282、

281、280 mV，或位於所述過電位構成之範圍，例如 280 至 300 mV。

【0016】於一具體實施態樣中，該催化劑於析氧反應中，在電流密度為 10 mA/cm²時，具有 75 小時以上之耐久性。

【0017】於一具體實施態樣中，該催化劑於析氧反應中，在電流密度為 100 mA/cm²時，具有 75 小時以上之耐久性。

【0018】於一具體實施態樣中，該催化劑於析氧反應中，塔菲爾斜率(Tafel slope)為 45 mV/dec 以下。例如，該催化劑於析氧反應中塔菲爾斜率(Tafel slope)為 45、45.00、44.75、44.50、44.25、44.00、43.77、43.75、43.50、43.25、43.00 mV/dec，或位於所述塔菲爾斜率(Tafel slope)構成之範圍，例如 43 至 45 mV/dec。

【0019】於一具體實施態樣中，該催化劑於析氧反應中，電化學活性面積(ECSA)為 1.18 mF/cm² 以上，顯示本揭露催化劑除了在耐久性方面顯著優於習知二元 FeCo-PBA 之外，ECSA 也達到與習知二元普魯士藍類似物催化劑相同的水準（FeCo-PBA 為 1.12 mF/cm²，如本揭露後述實施例所示），且有微幅的提升。於其他具體實施態樣中，本揭露催化劑於析氧反應中 ECSA 為 1.18 至 1.25 mF/cm²。例如，於析氧反應中 ECSA 為 1.18、1.19、1.20、1.21、1.22、1.23、1.24、1.25 mF/cm²。

【0020】本揭露復提供一種用於製備催化劑之方法，該催化劑係包括該三元普魯士藍類似物，該方法係包含以下步驟：

- (a) 將各過渡金屬之硫酸鹽溶解於水，以形成第一溶液；
- (b) 另將鹼金屬之亞鐵氰化物溶解於水中，以形成第二溶液；
- (c) 另將鹼金屬鹽和分散劑溶解於水中，以形成第三溶液；
- (d) 將該第一溶液及該第二溶液加入到該第三溶液中，並攪拌混合；

(e) 靜置沉澱；以及

(f) 乾燥沉澱物，以製得該催化劑。

【0021】於一具體實施態樣中，該鹼金屬鹽係選自氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、溴化鈉、溴化鉀及溴化鋰所組成群組。於一具體實施態樣中，該鹼金屬鹽係氯化鈉。

【0022】該分散劑係用以協助奈米材料的生成，且於一具體實施態樣中，該分散劑為聚乙烯吡咯烷酮。

【0023】於一具體實施態樣中，該第一溶液及該第二溶液各者係分批加入到該第三溶液中，例如該第一溶液及該第二溶液各者用滴加的方式添加至該第三溶液中。

【0024】於一具體實施態樣中，進行該步驟(e)之靜置沉澱時，須對添加有該第一溶液及該第二溶液的第三溶液遮光。

【0025】於一具體實施態樣中，該步驟(e)之靜置沉澱係進行至少 6 小時、至少 8 小時、至少 10 小時、至少 12 小時、至少 16 小時、至少 18 小時、至少 20 小時、至少 24 小時。

【0026】於一具體實施態樣中，該步驟(a)之各該第一溶液中，具有相同莫耳數之各該過渡金屬。

【0027】於一具體實施態樣中，該步驟(a)係包括攪拌，以促進該過渡金屬之硫酸鹽之溶解。

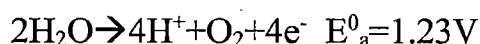
【0028】於一具體實施態樣中，該步驟(e)之靜置沉澱係形成共沉澱物。

【0029】於一具體實施態樣中，該步驟(a)至步驟(e)係在 15 至 25°C 下進行。

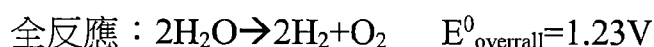
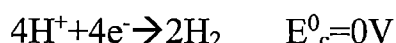
【0030】於一具體實施態樣中，該方法復包括步驟(g)，其於步驟(e)及步驟(f)之間，將該沉澱物以水和酒精離心，以除去雜質。

【0031】本揭露復提供一種析氧反應(OER)之方法，係包含下述式(2)：

陽極 OER(Oxygen Evolution Reaction)：



陰極 HER(Hydrogen Evolution Reaction)：



[式(2)]

其中， E^0_a 為標準陽極電位， E^0_c 為標準陰極電位， E^0_{overall} 為總電位，其中，該析氧反應係在本揭露之催化劑之存在下進行，該催化劑包括三元普魯士藍類似物。

【0032】本揭露通過提供一種新穎催化劑，其具體地包括三元普魯士藍類似物，該催化劑可作為析氧反應電催化劑進而提升電解水的效能。本揭露之三元普魯士藍類似物係將三種過渡金屬硫酸鹽之水溶液加入至鹼金屬之亞鐵氰化物之水溶液，經歷共沉澱來合成。藉三元普魯士藍類似物中三種過渡金屬的協同效應，可達成低過電位、高耐久性，即便在高電流密度下也可保持優異之催化效果。

【圖式簡單說明】

【0033】圖 1 為本揭露的三元普魯士藍類似物的線性掃描伏安法(LSV)圖。

【0034】圖 2 為本揭露所有樣品的過電位柱狀比較圖。

【0035】圖 3 為本揭露單元到三元普魯士藍類似物的塔菲爾斜率圖。

【0036】圖 4A 為單元到三元普魯士藍類似物的電化學阻抗譜 EIS 圖；圖 4B 為單元到三元普魯士藍類似物的電化學活性表面積(ESCA)圖。

【0037】圖 5A 為本揭露三元普魯士藍類似物不同電流密度下之耐久性測試圖；圖 5B 為單元至三元普魯士藍類似物在電流密度為 100 mA/cm^2 下之耐久性測試比較圖。

【0038】圖 6 為單元到三元普魯士藍類似物的熱重分析(TGA)圖。

【0039】圖 7 為單元到三元普魯士藍類似物的 X 光繞射(XRD)圖。

【0040】圖 8 為單元到三元普魯士藍類似物的傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)圖。

【0041】圖 9(a)至(h)為單元到三元普魯士藍類似物的掃描式電子顯微鏡(SEM)照片圖；(a)及(e) Fe-PBA；(b)及(f) Co-PBA；(c)及(g) FeCo-PBA；(d)及(h) FeCoNi-PBA。

【0042】圖 10(a)至(d)為三元普魯士藍類似物的穿透式電子顯微鏡(TEM)照片；(e)為三元普魯士藍類似物的能量色散 X 光成像(EDS mapping)圖。詳細地，(a)為 TEM 照片；(b)及(c)為高解析度 TEM (HRTEM)照片；(d)為對 TEM 照片進行縮減快速傅立葉轉換(FFT)得到的繞射結果；(e)為能量色散 X 光成像圖。

【0043】圖 11A 為析氧反應後之三元普魯士藍類似物的 SEM 圖；圖 11B 為析氧反應後之三元普魯士藍類似物的 TEM 圖。

【0044】圖 12(a)至(c)為析氧反應後之三元普魯士藍類似物的 TEM 照片；(e)為析氧反應後之三元普魯士藍類似物的能量色散 X 光成像圖。詳細地，(a)及(b)為 HRTEM 照片；(c)為選區電子繞射(SAED)圖；(d)為能量色散 X 光成像圖。

【0045】圖 13(a)至(d)為析氧反應後之三元普魯士藍類似物的 X 光光電子

能譜(XPS)圖；(a) Co 2p；(b) Fe 2p；(c) Ni 2p；(d) O 1s。

【0046】圖 14(a)至(d)為三元普魯士藍類似物的原位(in situ)拉曼光譜(Raman)分析；(a) Fe-PBA；(b) Co-PBA；(c) FeCo-PBA；(d) FeCoNi-PBA。

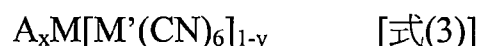
【實施方式】

【0047】以下藉由特定的具體實施例說明本揭露的實施方式，所屬技術領域中具有通常知識者可由本說明書所公開的內容輕易地瞭解本揭露的優點及功效。本揭露也可藉由其它不同的實施方式加以施行或應用，本說明書中的各項細節也可基於不同觀點與應用，在不悖離本揭露所公開的構思下賦予不同的修飾與變更。此外，本文所有範圍和值都包含及可合併的。落在本文中所述的範圍內的任何數值或點，例如任何整數都可以作為最小值或最大值以導出下位範圍等。

【0048】須瞭解，本說明書所附圖式所繪示之結構、比例、大小等，均僅用以配合說明書所揭示之內容，以供熟悉此技藝之人士之瞭解與閱讀，並非用以限定本揭露可實施之限定條件，故不具技術上之實質意義，任何結構之修飾、比例關係之改變或大小之調整，在不影響本揭露所能產生之功效及所能達成之目的下，均應仍落在本揭露所揭示之技術內容能涵蓋之範圍內。

【0049】在本文中，除非另外規定，否則數量的單位：莫耳(mole)，是經由質量/原子(分子)量(g/Mw)得出；體積以毫升(ml)為單位；常溫是指 15 至 25°C。

【0050】一般普魯士藍類似物(PBA)之通式如下所示：



其中，A 為鹼金屬、M 及 M' 為過渡金屬、y 為空位數， $0 < x \leq 2$ ， $0 < y \leq 1$ 。PBA 具有兩個金屬中心，其中一個為 M，可為二價或三價且與周圍六個氮配位；另一個為 M'，可為二價或三價且與周圍六個碳配位，而這兩個金屬中心形

成的八面體堆疊組成三維開放結構。A 則填入 PBA 結構中的間隙。還有兩個常被提到的是 PBA 的缺陷和水，PBA 的結構缺陷即 $M'(CN)_6$ 空位，而水也可以三種形式存在於 PBA 結構中：吸附水(吸附在 PBA 結構表面)、間隙水(填於 PBA 結構中的間隙)、配位水(占據空位位置與金屬中心 M 配位)。

【0051】 本揭露具體是令金屬中心 M 為三種不同的過渡金屬，從而製得三元普魯士藍類似物。藉由三種過渡金屬的協同效應，可達成低過電位、高耐久性，即便在高電流密度下也可保持優異之電催化效果。

【0052】 以下藉由具體實施例對本揭露詳細說明，但本揭露的範圍不僅僅限於該等具體實施例。

【0053】 實施例 1：三元普魯士藍類似物的製備

【0054】 本揭露之三元普魯士藍類似物係採用共沉澱法合成。首先，將 5 毫莫耳的硫酸亞鐵 $FeSO_4$ 、硫酸鈷 $CoSO_4$ 、硫酸鎳 $NiSO_4$ 、硫酸釩(II) VSO_4 、硫酸鉻(II) $CrSO_4$ 等過渡金屬硫酸鹽各自溶解於 25 毫升的去離子水(DI water)中，形成第一溶液。類似地，將 5 毫莫耳的亞鐵氰化鈉 $Na_4Fe(CN)_6$ 溶解於 25 毫升的去離子水中，形成第二溶液。另外，將 50 毫莫耳的氯化鈉和 4 克聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解於 100 毫升的去離子水中，形成第三溶液。

【0055】 上述第一至第三溶液各自攪拌 40 分鐘，以令粉末晶體完全溶解。之後，自第一溶液中選擇三種，並且將第一溶液和第二溶液同時緩慢滴加到第三溶液中，繼續攪拌 3 小時。接著，以鋁箔紙包覆容器以阻擋光線照射進混合溶液，靜置沉澱 18 個小時。出現液層以及共沉澱物後，取出共沉澱物，並用水和酒精各離心兩次以去除雜質。放入真空烘箱以 $60^\circ C$ 烘乾過夜，最終得到如表 1 所示的三元普魯士藍類似物粉末。

【0056】 表 1：第一溶液之選擇以及所形成的三元普魯士藍類似物

第一溶液					所製得之三元普魯士藍類似物
Fe	Co	Ni	V	Cr	
●	●	●			FeCoNi-PBA
●		●		●	FeCrNi-PBA
●		●	●		FeVNi-PBA

【0057】 工作電極(working electrode)的製備以及電化學量測設備的建置

【0058】 泡沫鎳基板：泡沫鎳在空氣中容易氧化生成氧化鎳於表面，因此合成前需要經過酸洗處理去除表面氧化物。首先，將泡沫鎳切成 2 x 1 cm² 尺寸並浸泡於 3M 鹽酸(HCl)清洗 5 分鐘，然後置於超音波震盪槽內震盪 15 分鐘 4 次以去除表面的氧化鎳，其中震盪槽內前兩次為去離子水、後兩次為酒精浸泡。然後，用氮氣將泡沫鎳吹乾，再置於真空烘箱中以 60°C進行乾燥。

【0059】 將 5 毫克三元普魯士藍類似物催化劑加入含有 340 微升去離子水、150 微升乙醇和 40 微升 Nafion(黏著劑)的溶液中，並震盪 1 小時，確保粉末均勻散佈於溶液中。均勻滴加 150 微升溶液於清洗乾淨後的泡沫鎳基板上，範圍為 1 x 1cm²，使泡沫鎳基板兩面與側邊都分布均勻。並以止瀉帶纏繞沒有塗佈三元普魯士藍類似物催化劑的其餘 1 x 1 cm² 的部分，並用銅膠帶作為電流傳導的橋樑以連接工作電極與電化學測量裝置。

【0060】 本揭露使用附帶內置電化學阻抗譜(EIS)分析儀的 Autolab 電化學工作站(Muti Autolab / M204)進行電化學性質分析。採用標準的三極式電解槽量測系統，分別為工作電極：三元普魯士藍類似物催化劑形成於泡沫鎳基板上、相對電極(counter electrode)：碳棒、參考電極(reference electrode)：Ag/AgCl，並使用 1M 氫氧化鉀(KOH)作為電解質液。線性掃描伏安法(LSV)極化曲線上以 5

mV/s 的掃描速率進行，根據公式 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.1976 + 0.059 \times \text{pH}$ 來作電位 ($E_{\text{Ag/AgCl}}$) 與可逆氫電極電動勢 (E_{RHE}) 的轉換。

【0061】 實施例 2：電流密度-電位圖及過電位

【0062】 請參閱圖 1，其係本揭露之三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA、FeCrNi-PBA 和 FeVNi-PBA 作為析氧反應催化劑，與其他比較例：單元普魯士藍類似物 Fe-PBA 及 Co-PBA 作為催化劑、二元普魯士藍類似物 FeCo-PBA 作為催化劑、無催化劑(純泡沫鎳)、以及 IrO_2 作為催化劑並以線性掃描伏安法(LSV)得到之電流密度-電位圖。

【0063】 本揭露之三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA、FeCrNi-PBA 和 FeVNi-PBA 皆表現相當好電催化能力，在較低的施加電位即可以獲得所需的電流密度。而且，從單元、二元到三元普魯士藍類似物的結果來看，可得出電催化能力隨過渡元素的種類而有明顯提升。

【0064】 接著請參閱下述表 2 及圖 2，經線性掃描伏安法，可從單元到三元普魯士藍類似物觀察到所需的過電位逐漸下降，代表電催化能力提升。並且，本揭露之三元普魯士藍類似物在 10 mA/cm^2 電流密度下，析氧反應過電位僅 236-237 mV；在 100 mA/cm^2 電流密度下，析氧反應過電位僅 282 mV；在 200 mA/cm^2 電流密度下，析氧反應過電位僅 306 mV，電催化效果非常優異。

【0065】 表 2：不同電流密度下之過電位之比較

催化劑種類	析氧反應 OER 之電流密度				
	10 mA/cm ²	100 mA/cm ²	200 mA/cm ²	300 mA/cm ²	400 mA/cm ²
比較例: Fe-PBA	284 mV	347 mV	387 mV	-	-
比較例: Co-PBA	319 mV	399 mV	438 mV	-	-
比較例: FeCo-PBA	258 mV	304 mV	326 mV	343 mV	361 mV
FeCoNi-PBA	236 mV	282 mV	306 mV	325 mV	344 mV
FeCrNi-PBA	237 mV	282 mV	306 mV	328 mV	-
FeVNi-PBA	237 mV	282 mV	306 mV	325 mV	-

【0066】 實施例 3：塔菲爾斜率

【0067】 請參閱圖 3 及表 3，對於塔菲爾斜率的計算，本揭露之三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 表現出最低的斜率，代表其析氧反應(OER)的速率最佳，且在電流密度 10 mA/cm²時僅需 236 毫伏特(mV)的過電位。

【0068】 表 3：塔菲爾斜率之比較

催化劑種類	在 10 mA/cm ² 的過電位 (mV)	塔菲爾斜率 mV/dec
比較例: Fe-PBA	284	51.89
比較例: Co-PBA	319	73.15
比較例: FeCo-PBA	258	45.47
FeCoNi-PBA	236	43.77

【0069】 實施例 4：電化學阻抗譜(EIS)及電化學活性表面積(ESCA)

【0070】 首先，在電化學工作站測量電化學阻抗譜，施加一微弱交流電位，透過交流電正弦波之微小振動做擾動，在同一頻率範圍內，隨著頻率的變化，進而量測阻抗變化並繪製阻抗圖譜。其中，主要常見之電阻參數有溶液電阻(R_s)、電荷轉移電阻(R_{ct})，R_s 與電解液在工作電極與參考電極之間的電阻有關，R_{ct} 為

電極與電解液之間的介面電荷轉移的阻抗。電化學阻抗譜如圖 4A 所示，本揭露之三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 相較於單元及二元普魯士藍類似物具有更低的電荷轉移電阻。

【0071】其次，以電化學活性表面積作為評估活性位點多寡之參數，催化劑之表面形貌、結構缺陷、孔隙率等皆能有效促進更多活性位點的暴露。為瞭解催化劑的電化學活性表面積，在法拉第區域中，以不同掃描速率執行循環伏安法 (CV)，透過繪製 CV 曲線來獲取雙電層電容值(C_{dl})，並進一步由以下公式計算來獲得 ECSA 值： $ECSA = C_{dl}/C_s$ ，其中 C_s 為比電容值，溶液環境影響比電容值，通常鹼性環境中會以 0.04 mF/cm^2 做為比電容值。從圖 4B 來看，本揭露之三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 相較於單元及二元普魯士藍類似物具有更高的活性表面積。

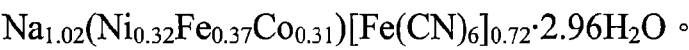
【0072】實施例 5：耐久性測試

【0073】電化學耐久性也是電催化性能中頗為重要的參數。本揭露以持續地 10 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 的電流密度下進行測試耐久性，結果如圖 5A 及圖 5B 所示。根據圖 5A，本揭露三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 在 10 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 的電流密度下均能於 75 個小時之中表現出優異的電催化能力，分別只有 0.7% 和 1.25% 的衰減，故沒有顯著劣化的趨勢。圖 5B 比較本揭露三元普魯士藍類似物以及作為比較例的單元及二元普魯士藍類似物和 IrO_2 在電流密度 100 mA/cm^2 時的耐久性，可以觀察到 IrO_2 的電催化能力在較短時間內即顯現非常明顯的電催化能力衰減，其次是單元普魯士藍類似物 Fe-PBA，二元普魯士藍類似物在 60 小時微幅增加施加電位且在耐久性測試中所需施加電位高於三元普魯士藍類似物的電位，而三元普魯士藍類似物的電位相較於其他組別於 75 個小

時之中非常平穩，顯示出優異的耐久度。

【0074】 實施例 6：元素分析及熱重分析(TGA)

【0075】 請參閱下表 4，其係以感應耦合電漿(ICP)對本揭露三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 和作為比較例的單元和二元普魯士藍類似物進行元素分析之結果。表 4 為普魯士藍類似物(PBA)之 M 和 M'兩個金屬中心整體來看，數據顯示，Fe 和 Co 的元素百分比%從單元普魯士藍類似物到三元普魯士藍類似物的比例逐漸下降，代表成功摻入不同種金屬元素。接著，可將下表 4 之結果與下表 5 所示之 C 及 N 的重量百分比及圖 6 所示的熱重分析(可得出水含量)結合進行計算分析，進而可得出普魯士藍類似物所含有的 Fe(CN)₆ 空位比例：Fe-PBA 的 Fe(CN)₆ 空位比例為 18%；Co-PBA 為 25%；FeCo-PBA 為 31%；本揭露之三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 為 28%。由此來看，由 Co 和 Ni 占據部分的金屬中心 M 的位置，會使結構的 FeCN₆空位增加。另外，根據這些結果，可得到本揭露三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 之結構式為：



【0076】 表 4：Fe、Co、Ni 的原子百分比(atomic%)

催化劑種類	Fe	Co	Ni	Na/(Fe+Co+Ni+Na)
比較例: Fe-PBA	100%	-	-	0.33
比較例: Co-PBA	47%	53%	-	0.42
比較例: FeCo-PBA	72%	28%	-	0.41
FeCoNi-PBA	64%	18%	18%	0.37

【0077】 表 5：N、C 的重量百分比(wt%)

催化劑種類	N	C
比較例: Fe-PBA	19.4%	18.3%
比較例: Co-PBA	19.98%	18.9%
比較例: FeCo-PBA	19.41%	18.1%
FeCoNi-PBA	19.56%	18.5%

【0078】 實施例 7：X 光繞射 (XRD) 晶體結構分析

【0079】 使用 X 光繞射儀(型號:D8 DISCOVER with GADDS (Brucker AXS Gmbh, Karlsruhe, Germany))來測定本揭露三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 以及作為比較例之單元和二元普魯士藍類似物的晶體結構。如圖 7 所示，所有樣品皆表現出三個高強度的特徵峰，分別約略位於 18°、24°、36°，並且整個 XRD 圖譜均類似於普魯士藍(JCPDS 52-1907)的 XRD 圖譜，即具有和普魯士藍相同或極為相似的結構：屬立方晶系且為 Fm-3m 空間群。再者，各普魯士藍類似物相比，Co 和 Ni 占據部分的金屬中心 M 的位置會影響鍵結的對稱性及晶體結構，使結晶度降低。

【0080】 實施例 8：傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)的分析

【0081】 利用傅立葉轉換紅外光譜儀(型號：PerkinElmer Frontier)測定本揭露三元普魯士藍類似物 FeCoNi-PBA 以及作為比較例之單元和二元普魯士藍類似物的分子結構。如圖 8 所示，在 2066 cm⁻¹ 處狹窄且突出的峰為 C≡N 碳氮三鍵的震動，在 593 cm⁻¹ 處的峰則為金屬-腈基(Metal-CN)的震動。因此，由 FTIR 分析的結果可再次確認普魯士藍類似物係成功形成。

【0082】 實施例 9：掃描式電子顯微鏡(SEM)照片、穿透式電子顯微鏡(TEM)照片以及能量色散 X 光成像(EDS mapping)圖

【0083】 使用掃描式電子顯微鏡(型號：JEOL 6710F)觀察普魯士藍類似物催化劑之表面形貌及微結構。掃描式電子顯微鏡原理為發射高能電子束至樣品表面，電子束與樣品發生作用後產生不同的二次電子以及背向散射電子，這些電子訊號經由偵測器被接收後即可呈現獲得樣品表面形貌影像。從圖 9(a)至(h)所示的 SEM 照片可觀察到單元至三元普魯士藍類似物均為小於 150 奈米(nm)的小顆粒，並且小顆粒彼此團聚而形成不規則的大顆粒。

【0084】 另使用穿透式電子顯微鏡(型號：JEOL JEM-2100F)觀察三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 之形態及結構。穿透式電子顯微鏡通過高能量的電子束入射至樣品內部，電子束與樣品內部發生作用產生不同的彈性散射電子，這些電子訊號經由偵測器被接收後即可呈現樣品內部型態及結構的影像。從圖 10(a)到(d)所示的 TEM 照片及縮減快速傅立葉轉換分析，可得出本揭露三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 為奈米尺度的顆粒，且所測得具有(400)晶面和(422)晶面、以及(400)面晶格面距值(d-spacing)為 0.253 nm，與普魯士藍的立方晶體結構(JCPDS.52-1907)吻合。

【0085】 由於各元素造成的能量散失不同，因此使用 TEM/HRTEM 來蒐集因能量散失而發出的 X 光訊號，從而達成能量色散 X 光成像，可提供樣品元素分布訊息。圖 10(e)利用能量色散 X 光成像來觀察本揭露三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 中各個元素之分布，可以看到 Fe、Co、Ni、C、N、Na、O 等各元素均勻分布在材料中。

【0086】 **實施例 10：三元普魯士藍類似物催化劑在析氧反應後之 SEM 照片、TEM 照片以及 EDS mapping**

【0087】 從圖 11A 所示之 SEM 照片以及圖 11B 所示之 TEM 照片，可以看

出本揭露三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 在析氧反應後形貌發生變化，外觀似花椰菜(cauliflower shape)。

【0088】 實施例 11：三元普魯士藍類似物催化劑在析氧反應後之 TEM 照片、選區電子繞射(SAED)及 EDS mapping

【0089】 以高解析度 TEM(HRTEM)、選區電子繞射來分析本揭露三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 之微觀型態與晶體結構。圖 12(b)中的得出(121)面晶格面距值為 0.212，和 M-OOH 的特徵(121) 晶面吻合，確認羥基氧化物的生成。另一方面，圖 12(c)所示的選區電子繞射圖觀察到(130) 晶面、(121) 晶面和(231) 晶面，更進一步確認羥基氧化物的存在。而圖 12(d)所示的 EDS mapping 也可發現氮的比例明顯下降、氧的比例上升，說明金屬中心 M 位置的過渡金屬可能先進行反應並形成羥基氧化物。

【0090】 實施例 12：三元普魯士藍類似物催化劑在析氧反應後之 X 光光電子能譜(XPS)

【0091】 XPS 用於分析樣品表面之電子結構，原理為以 X 光照射樣品表面，藉由樣品表面游離發射光電子，進而推算其束縛能，進而得知樣品表面鍵結訊息。本揭露使用型號 Versaprobe PHI 5000 進行，將所得之 XPS 光譜利用軟體 XPS PEAK41 分析其特徵峰。

【0092】 從圖 13(a)至(d)觀察到活化不同時間之本揭露三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 的 XPS 變化。隨著析氧反應時間拉長，發現各元素三價的比例均逐漸提高(例如 Fe、Co、Ni)，而 O 的 XPS 結果也展現出 M-O 峰隨時間增大，代表羥基氧化物逐漸生成。特別的是， Fe^{2+} 在 708.4eV 減少但在反應 10 小時後並未完全消失，說明部分 Fe^{2+} 反應較慢。

【0093】 實施例 13：原位拉曼分析(in-situ Raman)

【0094】 拉曼光譜使用單一波長作為激發光，入射樣品後與分子產生非彈性散射，光子和分子發生能量交換，散射光的頻率與入射光的頻率改變，稱之為拉曼散射(Raman scattering)，而頻率的變化差則稱為拉曼位移(Raman shift)，其中，位移大小與振動模式有關，因此，可藉由拉曼位移觀察樣品的結構與鍵結。

【0095】 如圖 16(a)至(d)所示的原位拉曼光譜中，本揭露三元普魯士藍類似物催化劑 FeCoNi-PBA 在較低施加電位就出現 MOOH 的峰，說明其較快轉變成羥基氧化物以利產氧反應，而且，相比單元普魯士藍類似物催化劑 Fe-PBA 和 Co-PBA、二元普魯士藍類似物催化劑 FeCo-PBA 為更大的 MOOH 峰也說明越多羥基氧化物生成。

【0096】 上述實施例僅用以例示性說明本揭露的原理及其功效，而非用於限制本揭露。任何所屬技術領域中具有通常知識者均可在不違背本揭露的精神及範疇下，對上述實施例進行修改。因此，本揭露的保護範圍應如申請專利範圍所列。

【符號說明】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種催化劑於析氧反應之用途，其中該催化劑包括由下述式(1)所表示之三元普魯士藍類似物：



其中，A 為 Na 或 K；

其中， M^1 、 M^2 及 M^3 各自獨立地為 Fe、Co 及 Ni 之組合，Fe、Cr 及 Ni 之組合，或 Fe、V 及 Ni 之組合；

$$0 < x \leq 2；$$

$$0 < y < 1；$$

$$a、b \text{ 及 } c \text{ 為 } >0，\text{ 且 } a + b + c = 1，$$

其中，該催化劑在電流密度為 10 mA/cm² 時，過電位為 250 mV 以下；在電流密度為 100 mA/cm² 時，過電位為 300 mV 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述之用途，其中，該三元普魯士藍類似物之 $M^1 : M^2 : M^3$ 之莫耳比為 1 : 1 : 0.2 至 5。

【請求項3】 如請求項 1 所述之用途，其中，該三元普魯士藍類似物係顆粒狀，並具有 5 至 150 nm 之粒徑。

【請求項4】 如請求項 1 所述之用途，其中，該三元普魯士藍類似物係立方晶系之結晶形式。

【請求項5】 如請求項 1 所述之用途，其中，該催化劑在電流密度為 10 mA/cm² 時，過電位為 240 mV 以下；在電流密度為 100 mA/cm² 時，過電位為 290 mV 以下。

【請求項6】 如請求項 1 所述之用途，其中，該催化劑在電流密度為 10 mA/cm²時，具有 75 小時以上之耐久性。

【請求項7】 如請求項 1 所述之用途，其中，該催化劑在電流密度為 100 mA/cm²時，具有 75 小時以上之耐久性。

【請求項8】 如請求項 1 所述之用途，其中，該催化劑之塔菲爾斜率 (Tafel slope) 為 45 mV/dec 以下。

【請求項9】 如請求項 1 所述之用途，其中，該催化劑之電化學活性表面積(ECSA)為 1.18 mF/cm² 以上。

【請求項10】 一種製備如請求項 1 所述之用途之催化劑之方法，其中該催化劑包括由下述式(1)所表示之三元普魯士藍類似物：



其中，A 為 Na 或 K；

其中，M¹、M² 及 M³ 各自獨立地為 Fe、Co 及 Ni 之組合，Fe、Cr 及 Ni 之組合，或 Fe、V 及 Ni 之組合；

$$0 < x \leq 2 ;$$

$$0 < y < 1 ;$$

$$a、b \text{ 及 } c \text{ 為 } >0, \text{ 且 } a + b + c = 1 ,$$

該方法包括以下步驟：

(a) 將各過渡金屬之硫酸鹽溶解於水，以形成第一溶液；

(b) 另將鹼金屬之亞鐵氰化物溶解於水中，以形成第二溶液；

(c) 另將鹼金屬鹽和分散劑溶解於水中，以形成第三溶液；

(d) 將該第一溶液及該第二溶液加入到該第三溶液中，並攪拌混合；

(e) 靜置沉澱；以及

(f) 乾燥沉澱物，以製得該催化劑，

其中，該步驟(a)至步驟(e)係在 15 至 25°C 下進行。

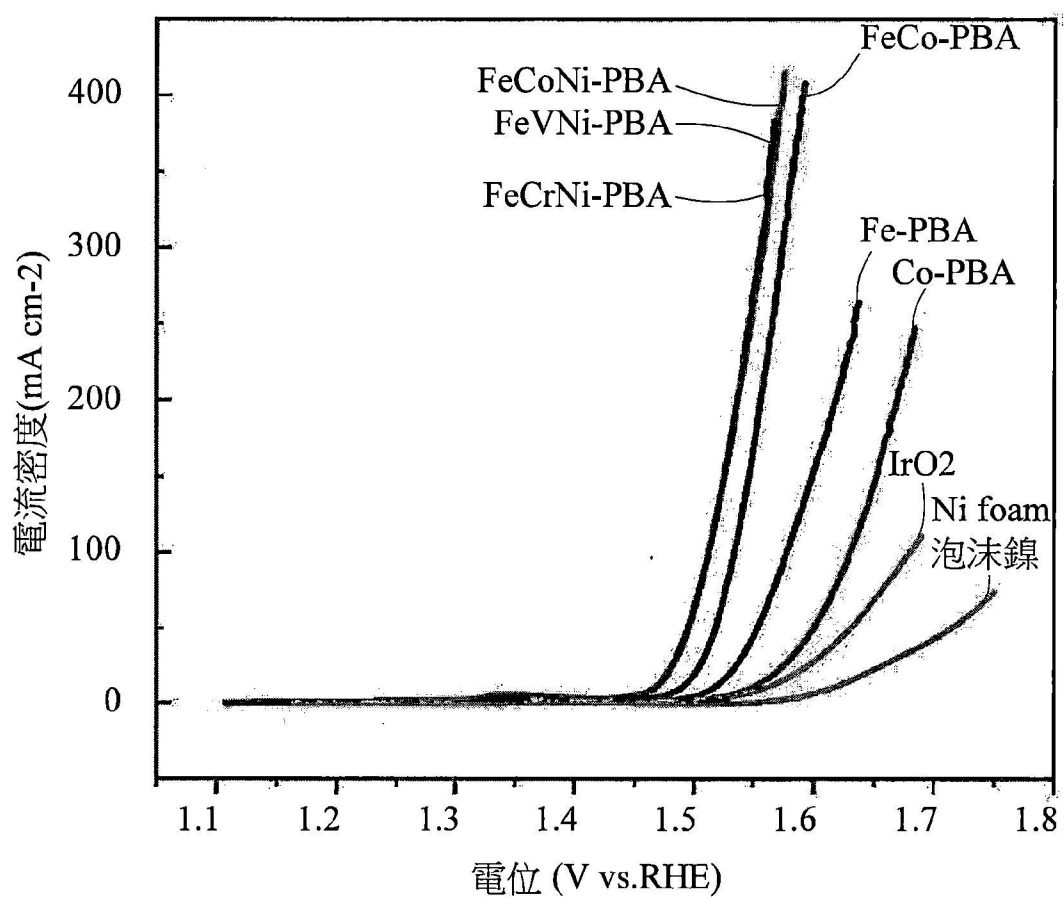
【請求項11】 如請求項 10 所述之方法，其中，該第一溶液及該第二溶液各者係分批加入到該第三溶液中。

【請求項12】 如請求項 10 所述之方法，其中，進行該步驟(e)之沉澱時，須對添加有該第一溶液及該第二溶液的第三溶液遮光。

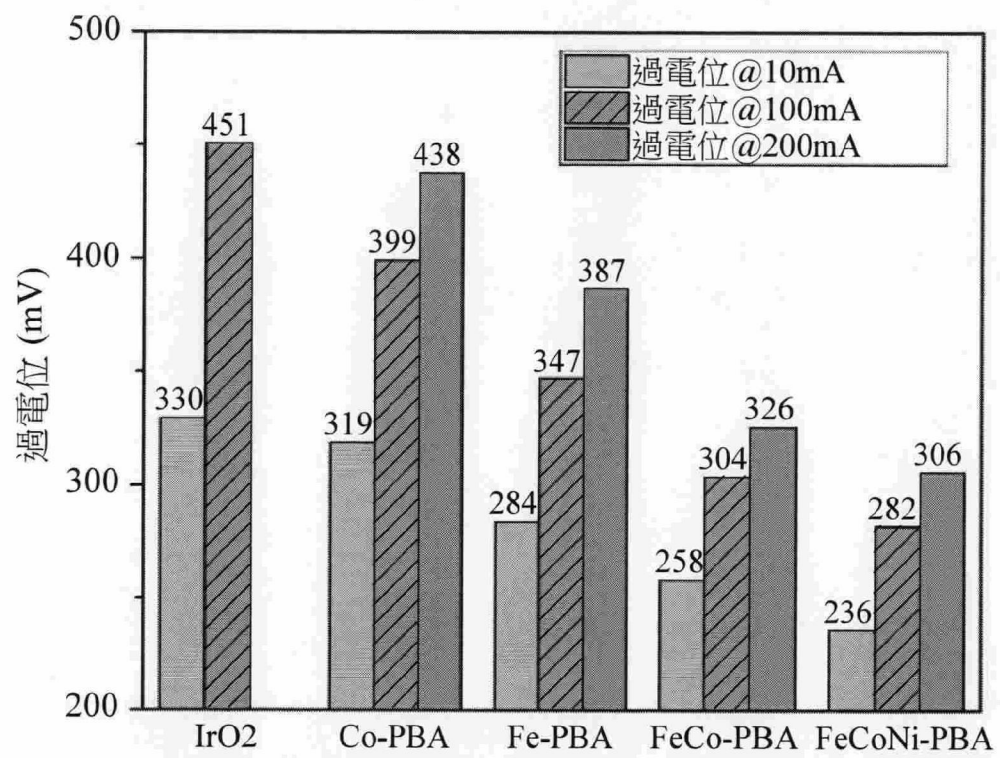
【請求項13】 如請求項 10 所述之方法，復包括：

(g) 於步驟(e)及步驟(f)之間，將該沉澱物以水和酒精離心，以除去雜質。

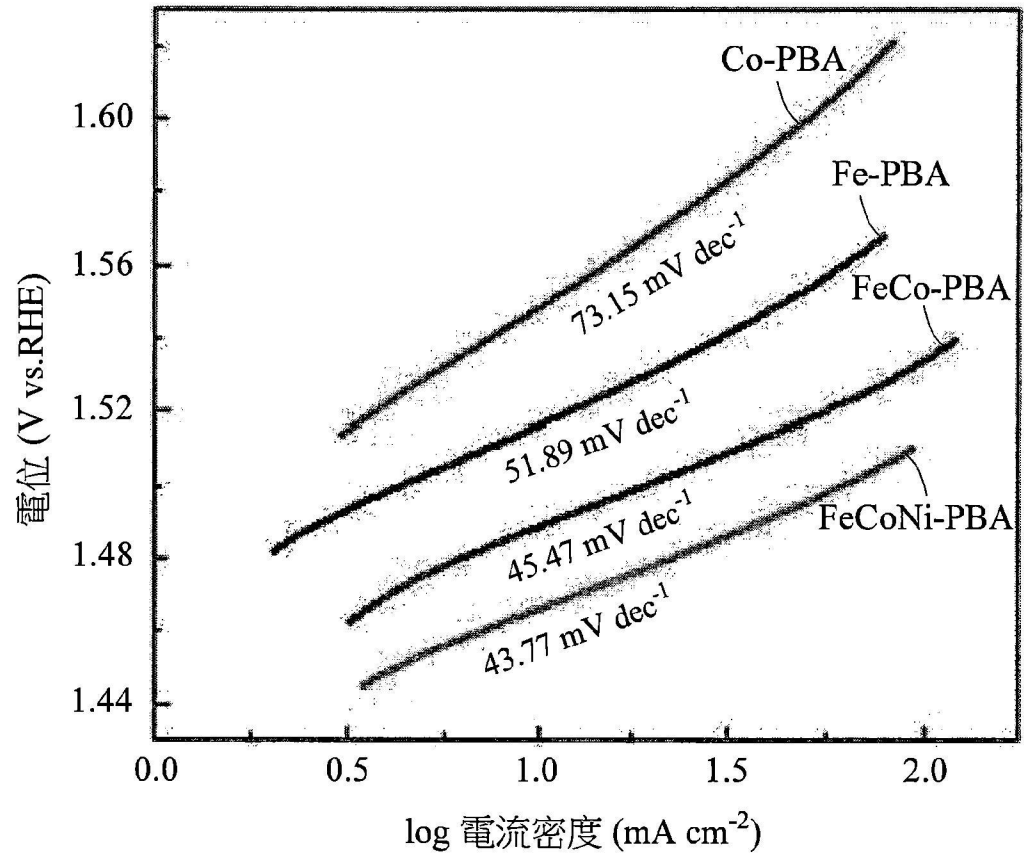
【發明圖式】



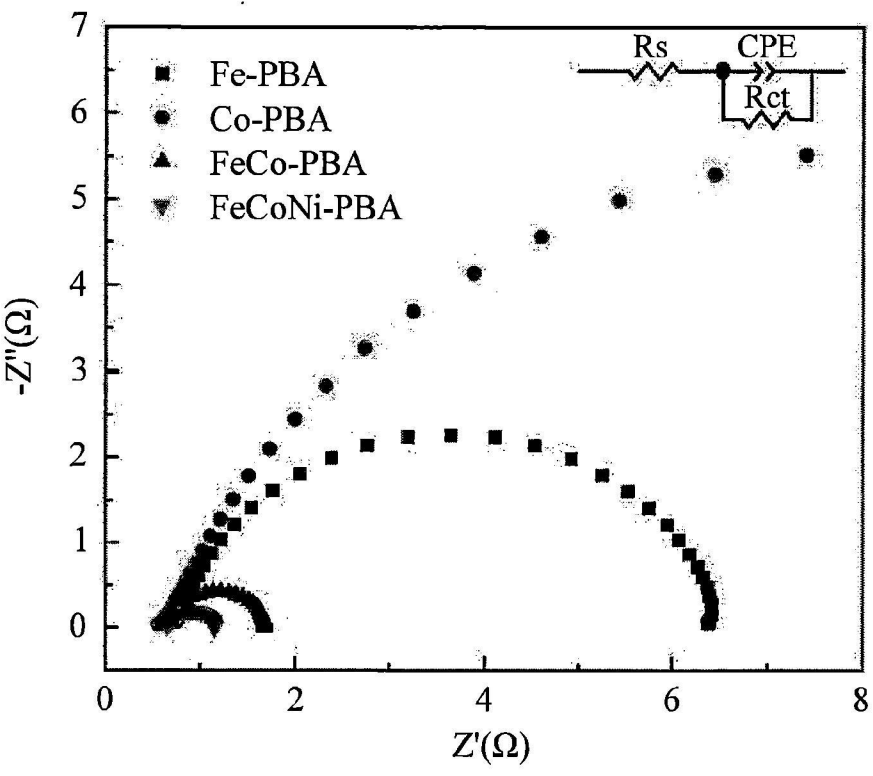
【圖 1】



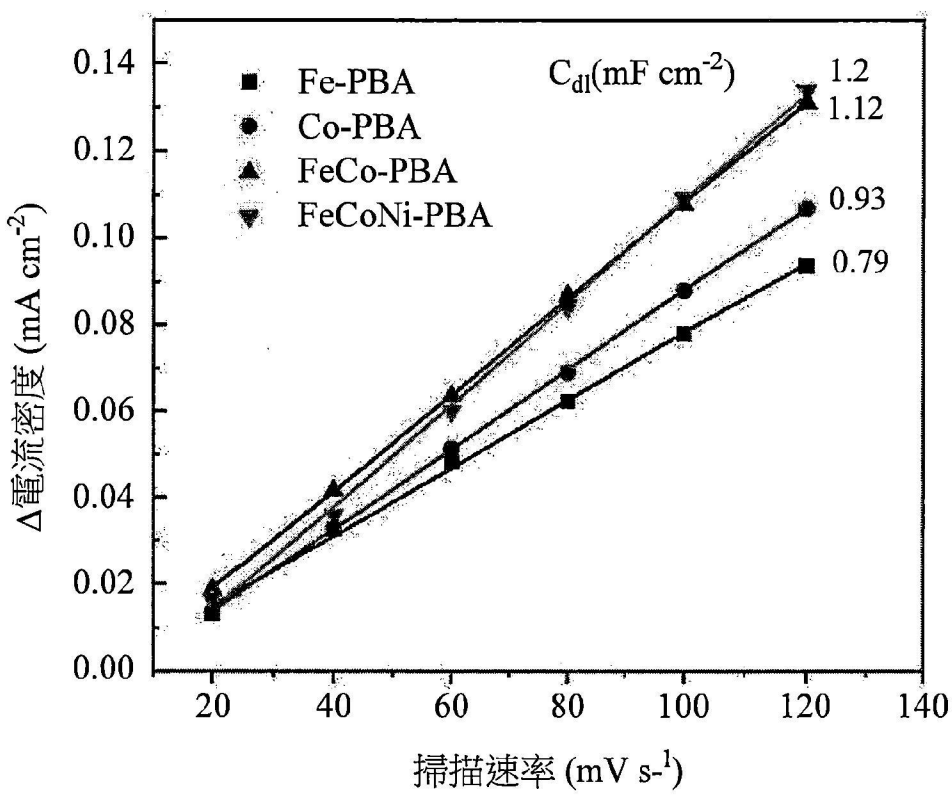
【圖 2】



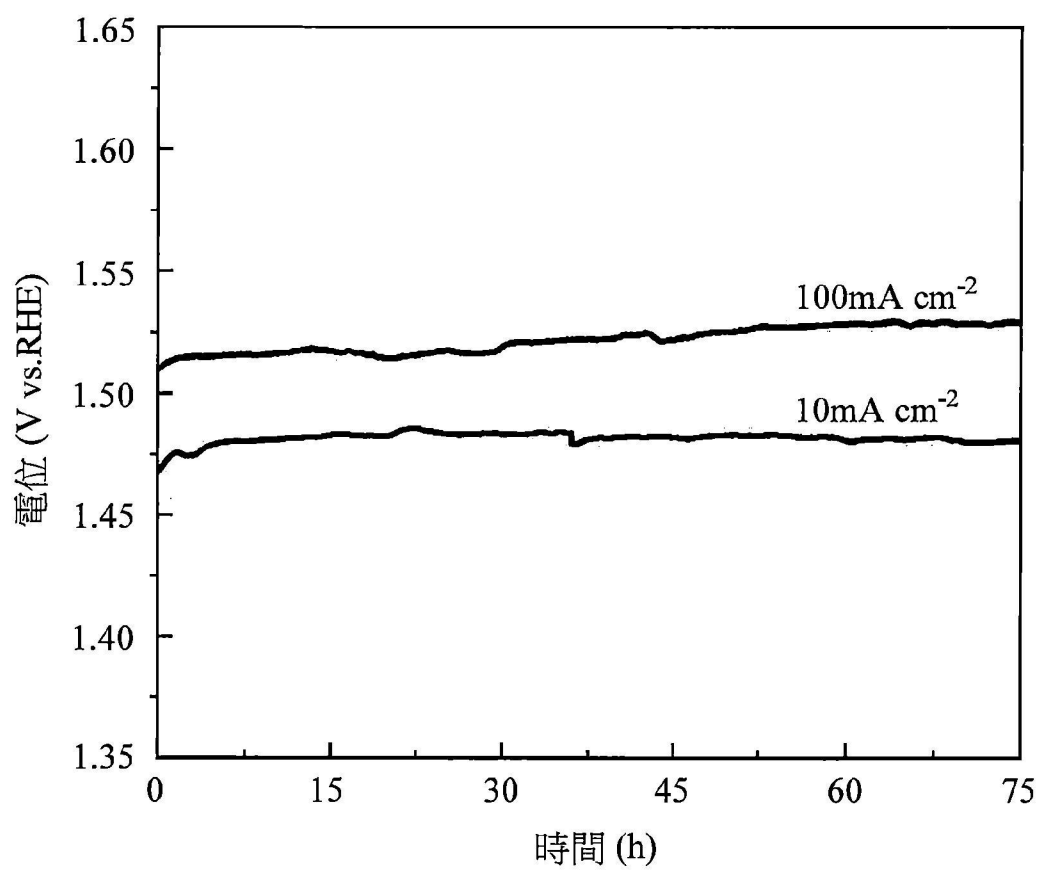
【圖 3】



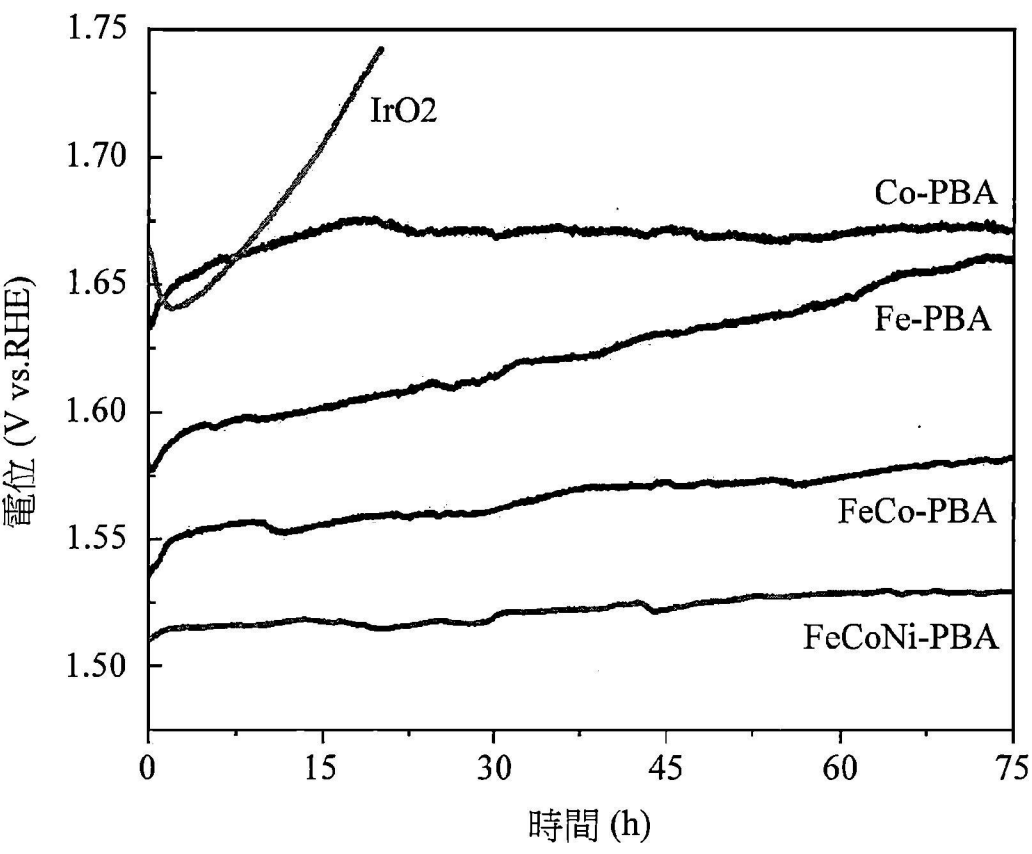
【圖 4A】



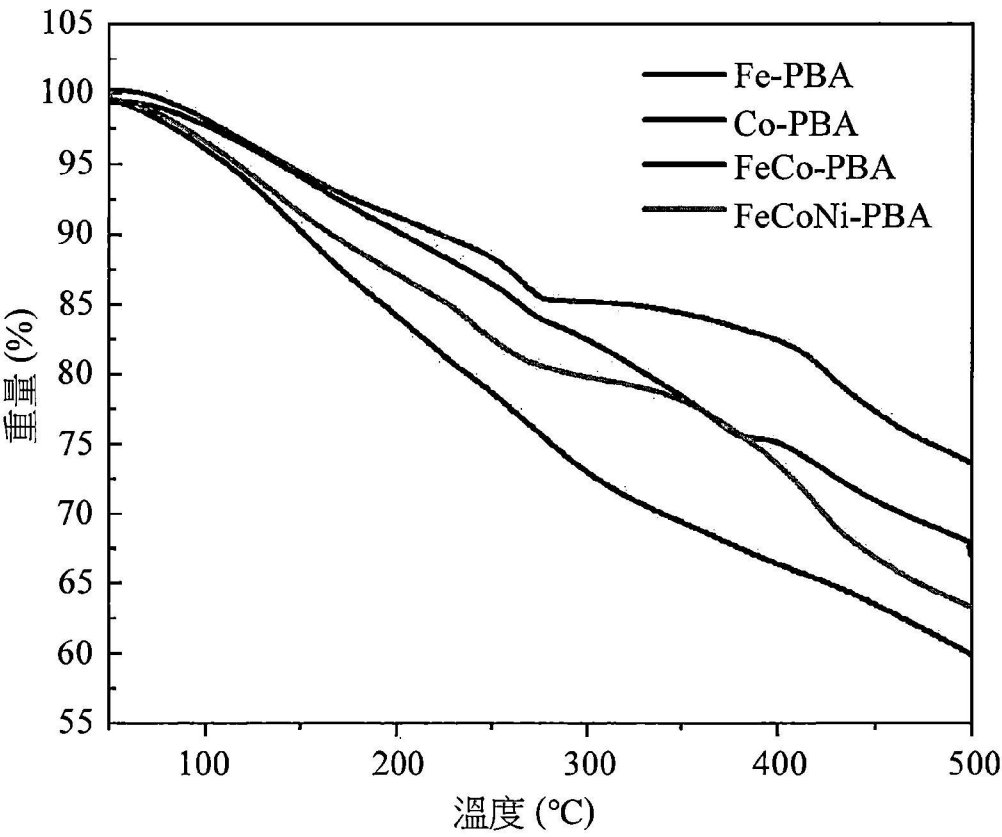
【圖 4B】



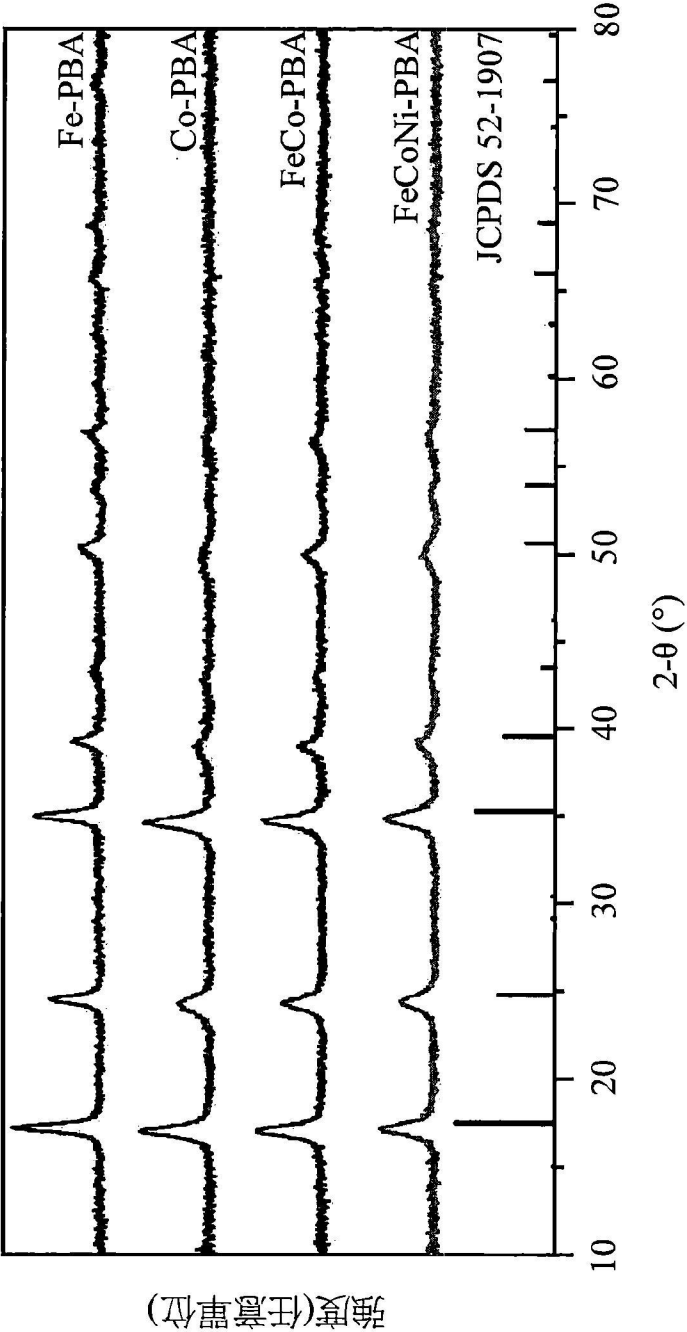
【圖 5A】



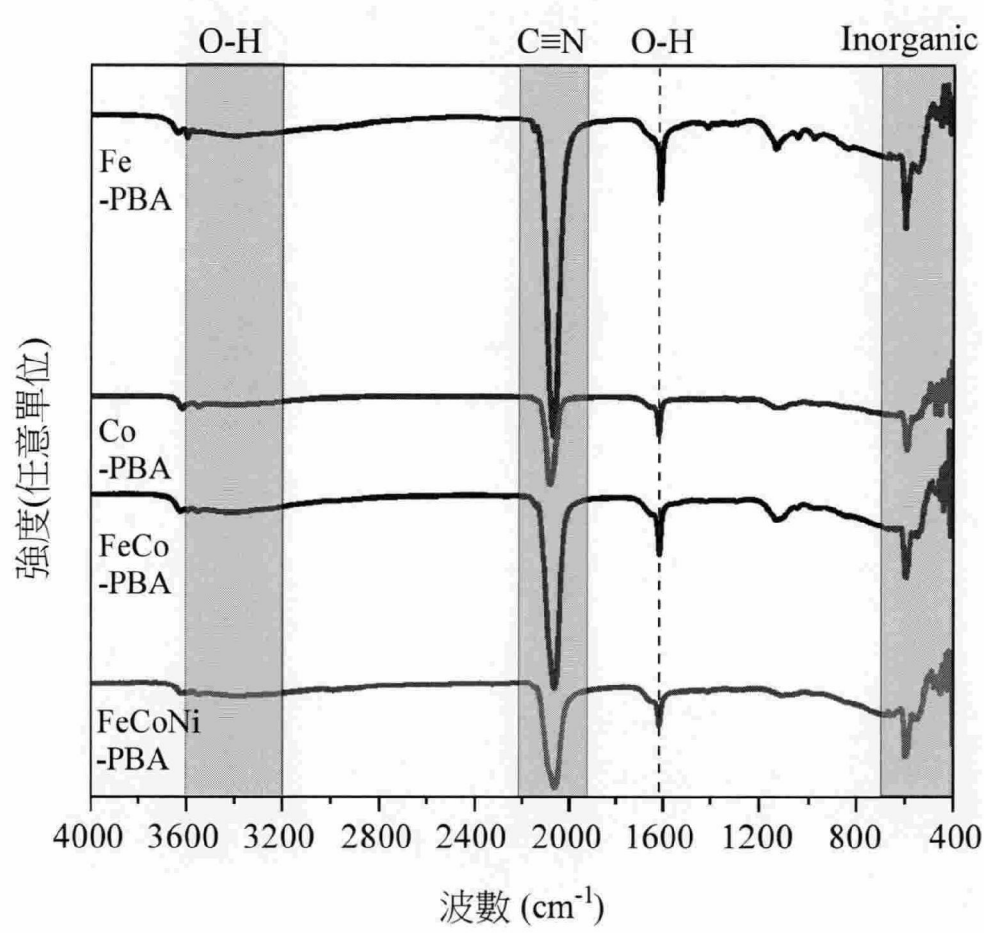
【圖 5B】



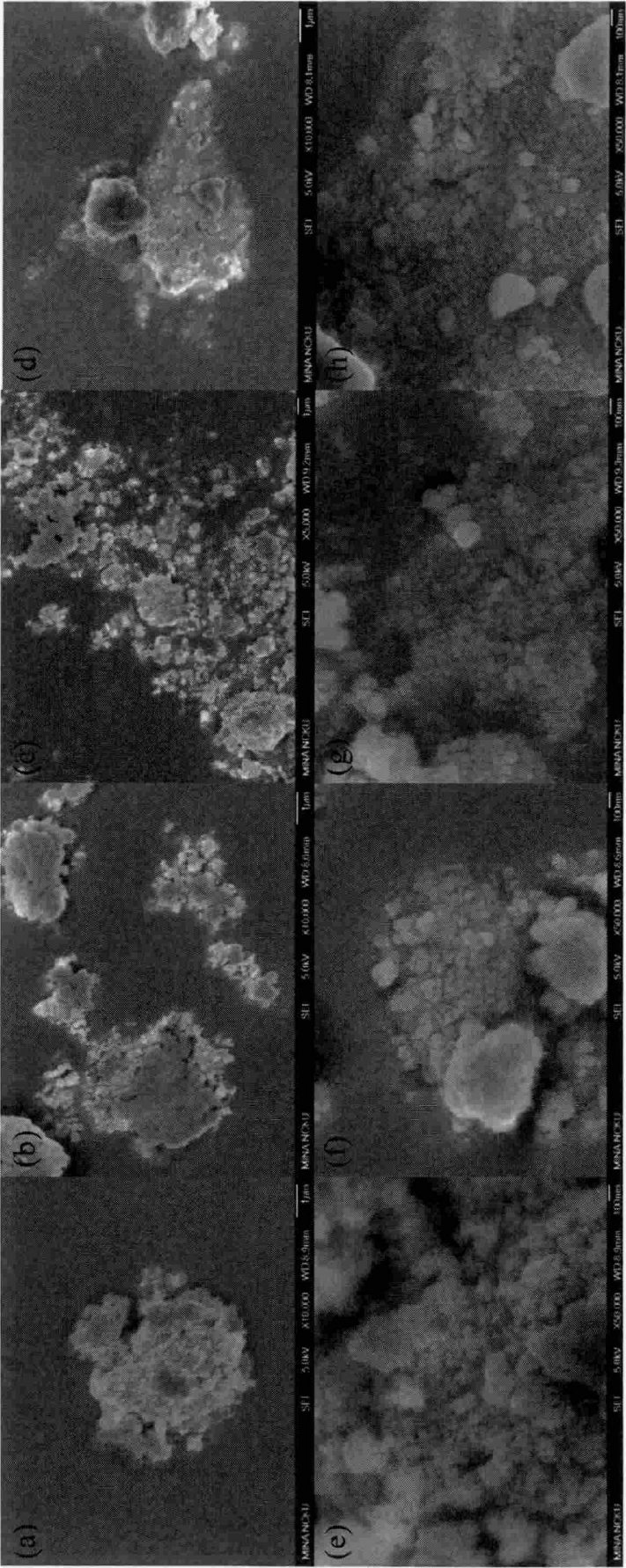
【圖 6】



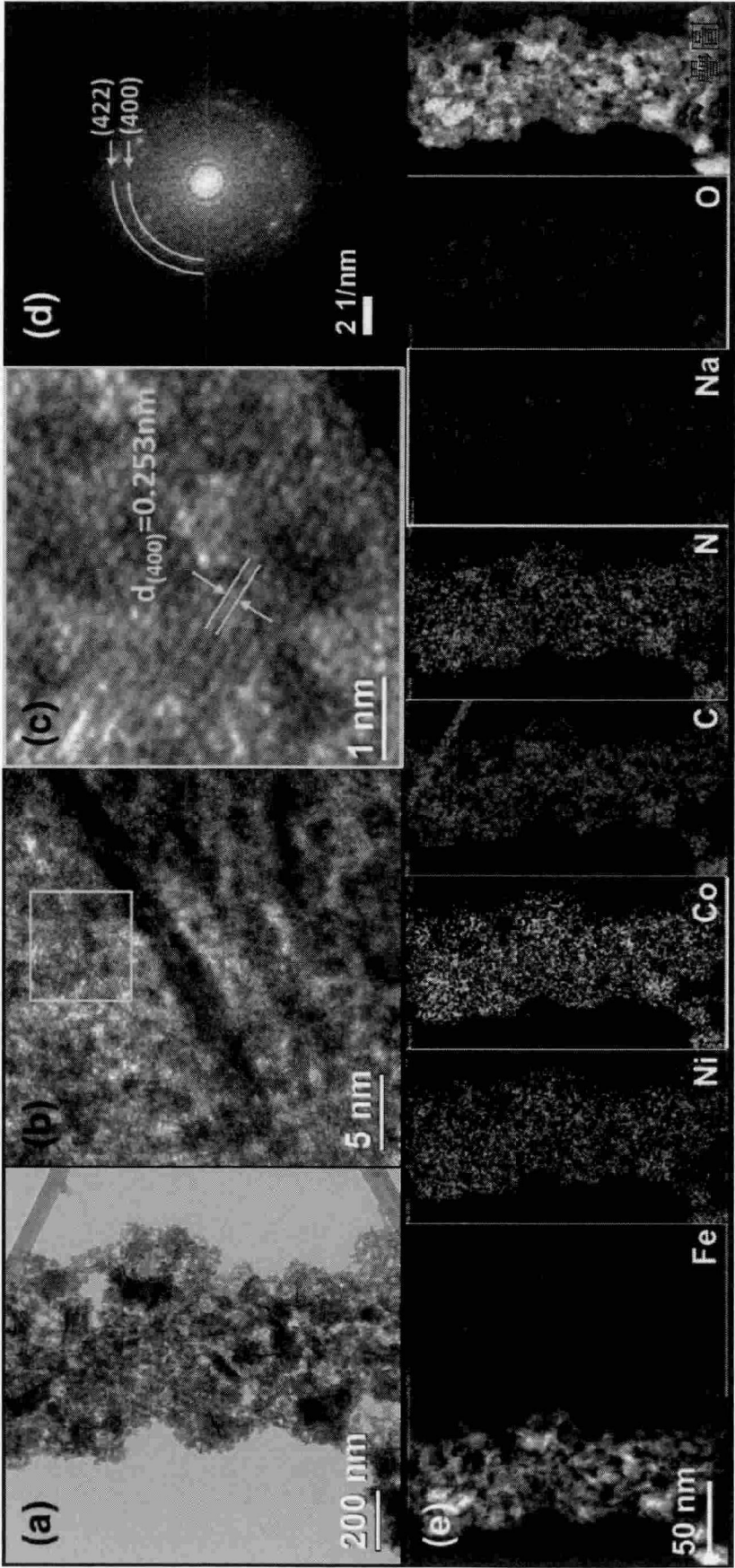
【圖 7】



【圖 8】



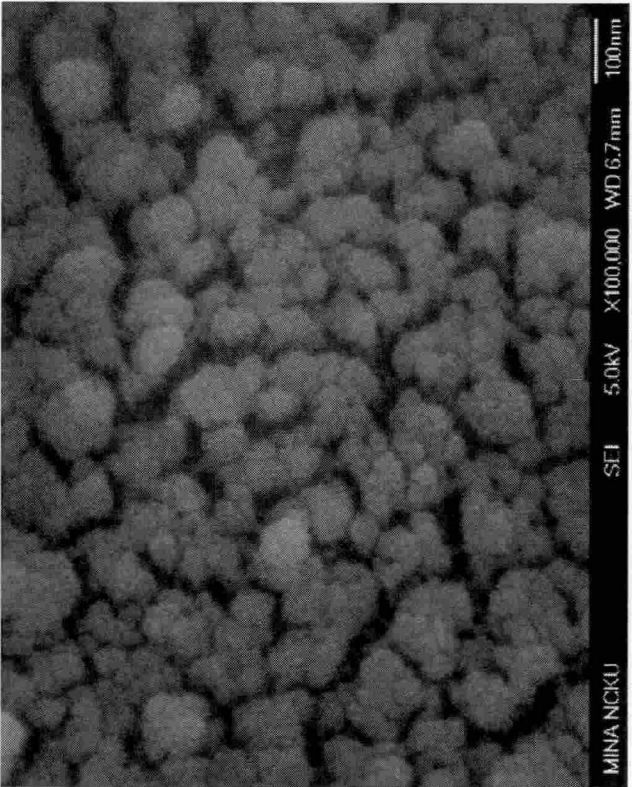
【圖9】



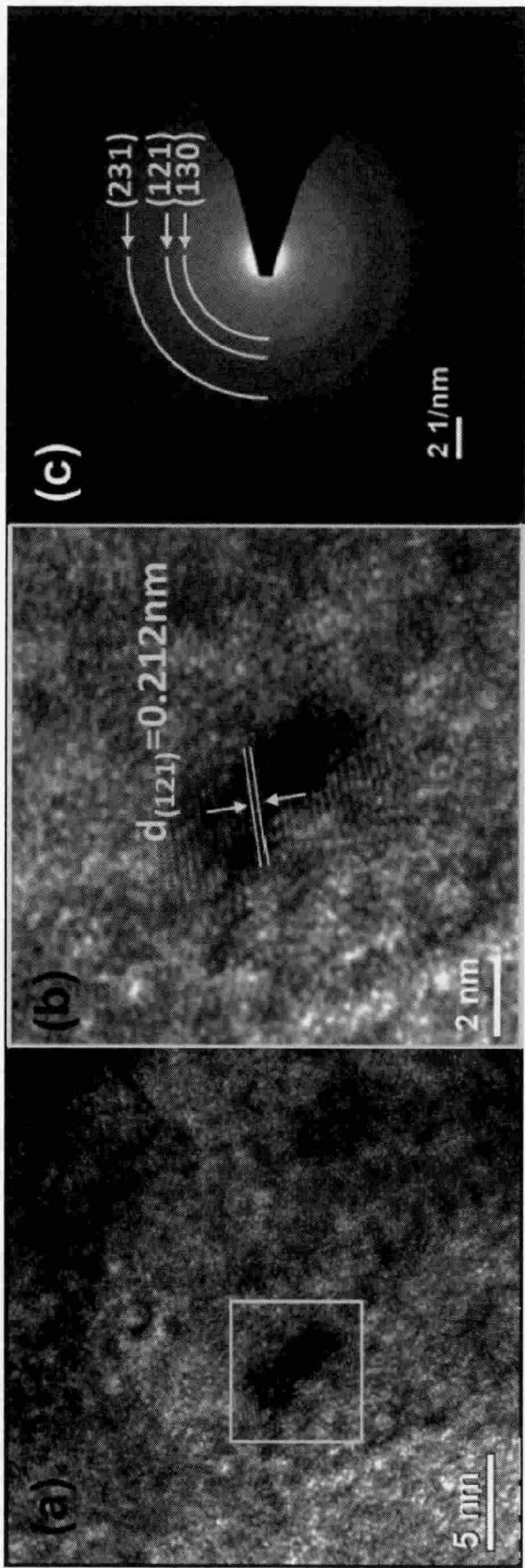
【圖 10】



【圖 11B】



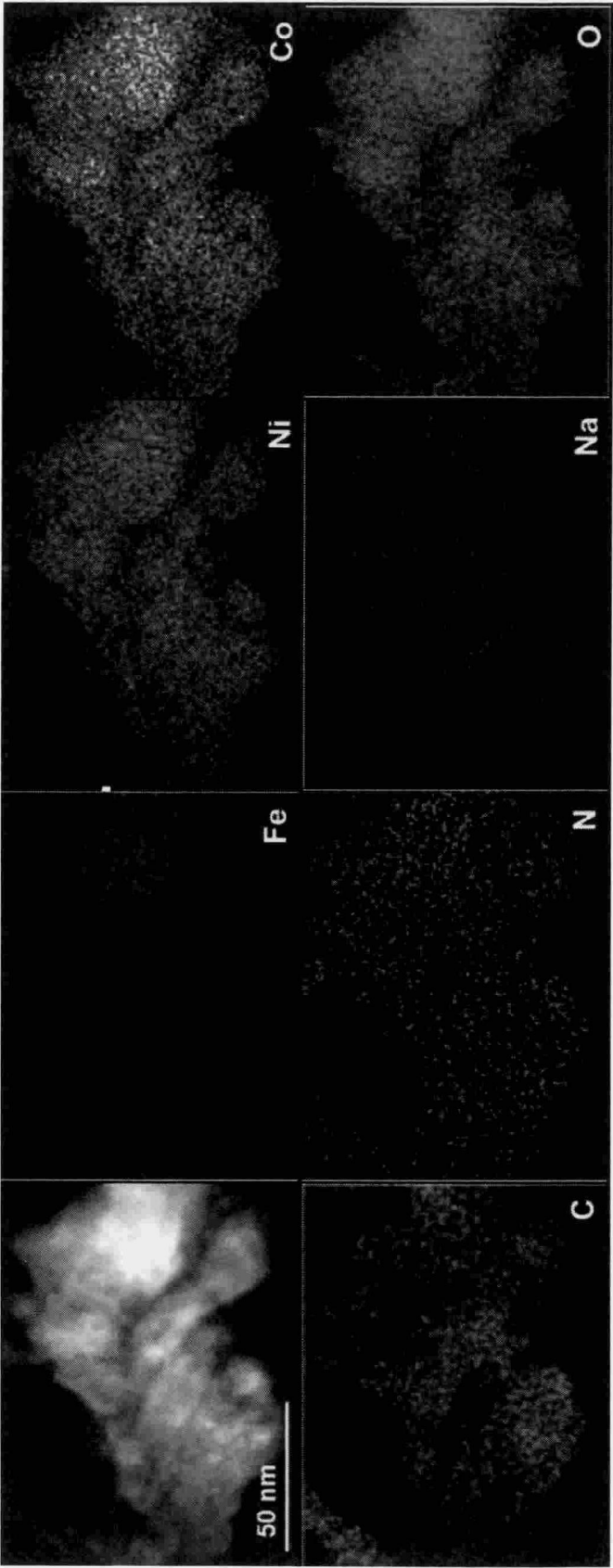
【圖 11A】



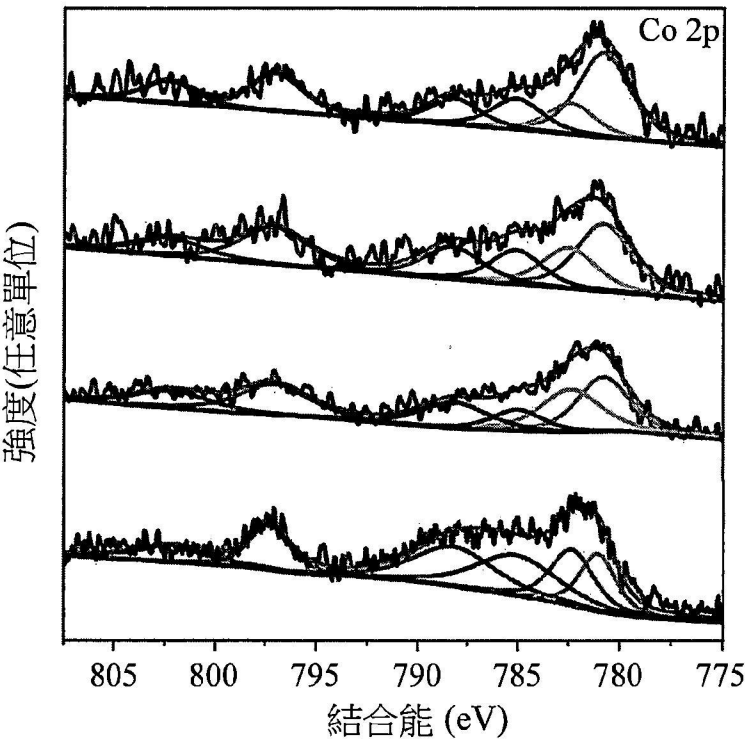
【圖 12c】

【圖 12b】

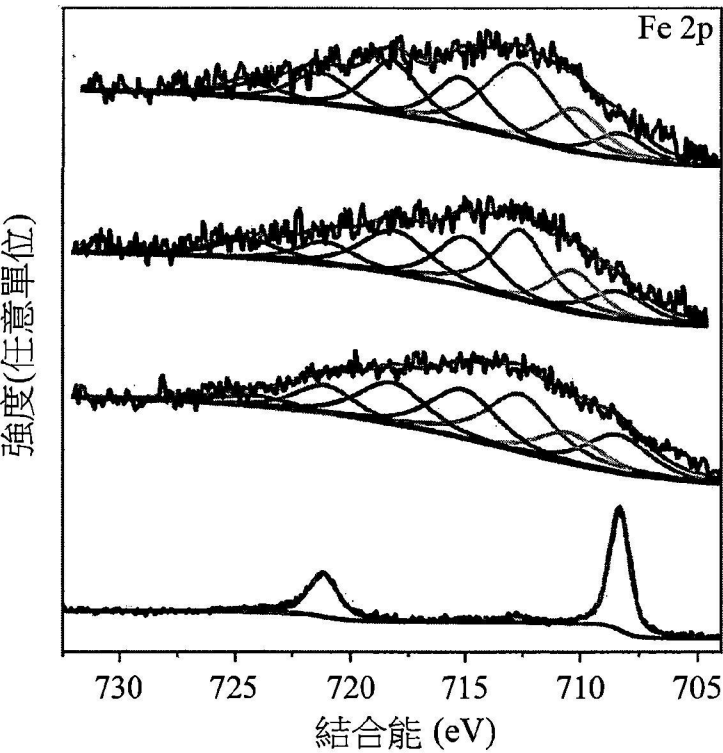
【圖 12a】



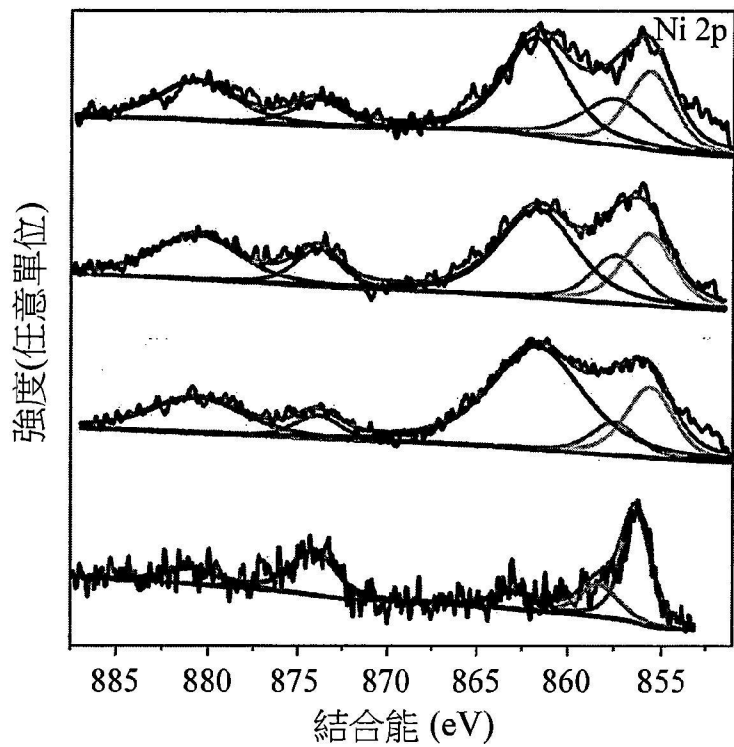
【圖 12d】



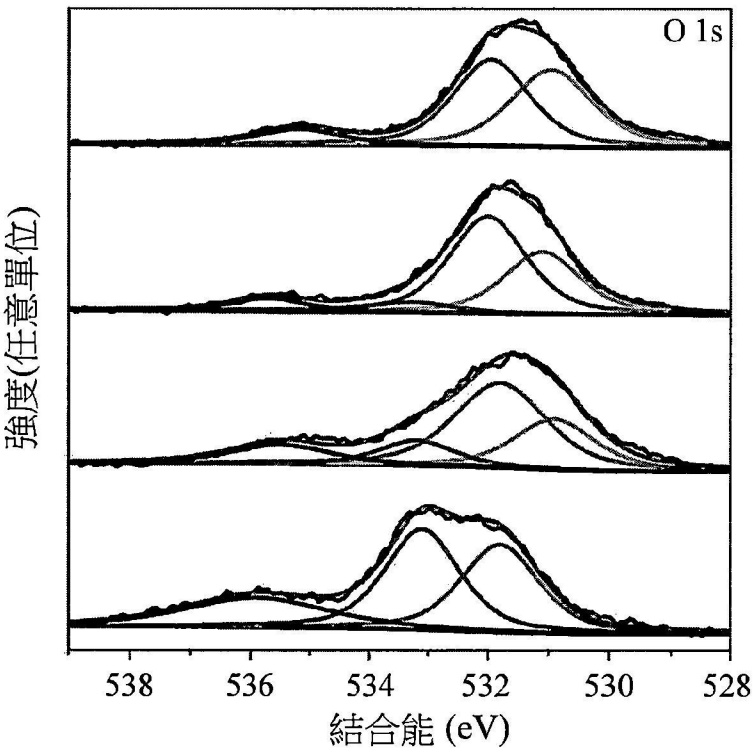
【圖 13a】



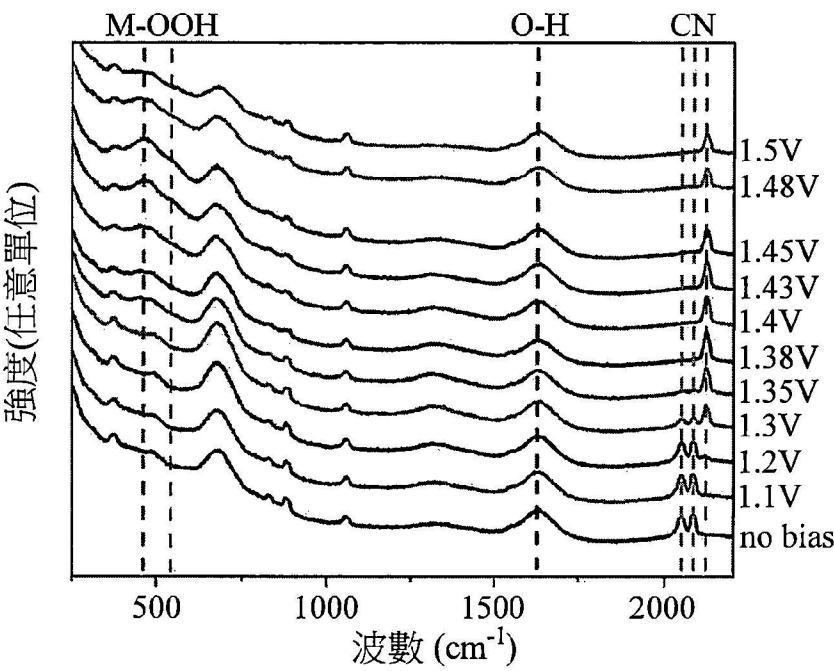
【圖 13b】



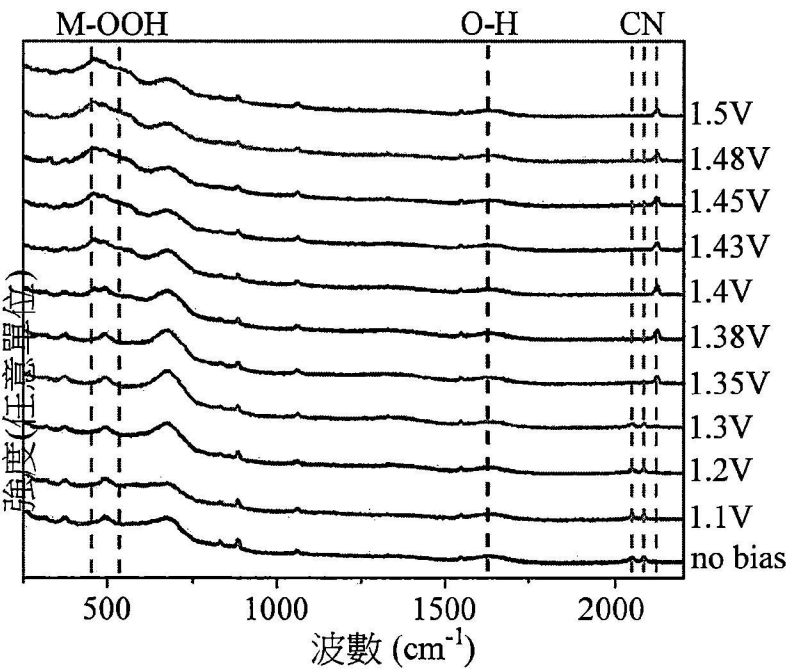
【圖 13c】



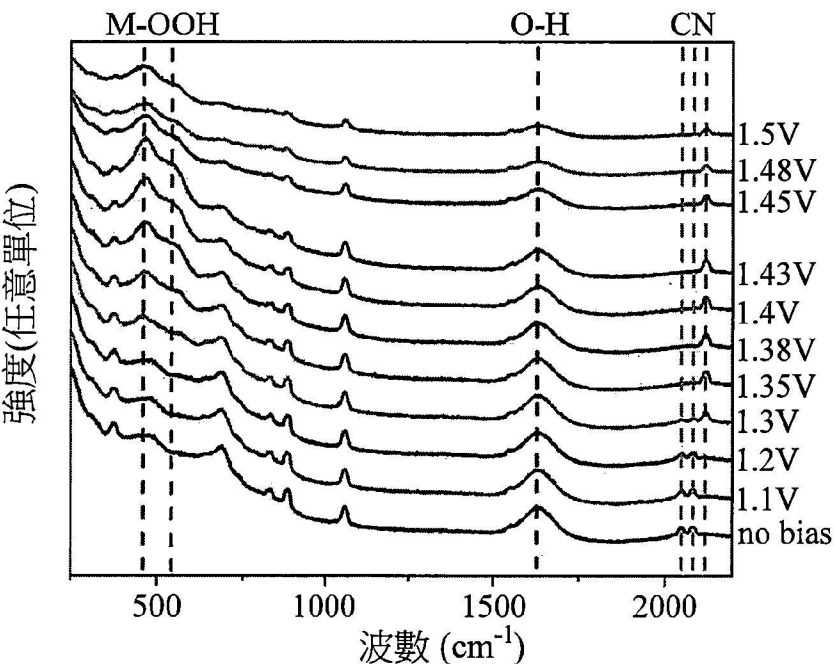
【圖 13d】



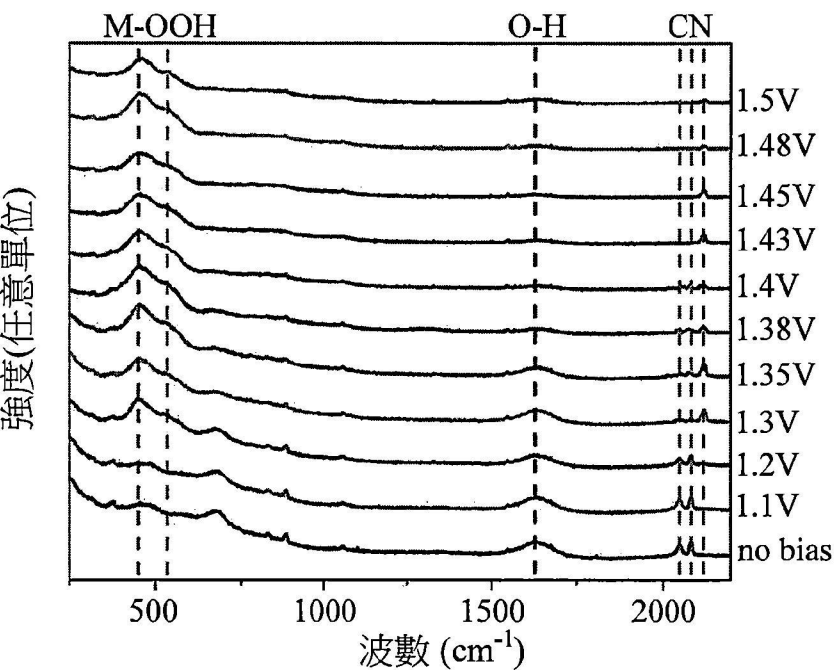
【圖 14a】



【圖 14b】



【圖 14c】



【圖 14d】