(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113684496 B
(45)授权公告日 2023.03.28

(21)申请号 202110941896.3

(22)申请日 2021.08.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113684496 A

(43)申请公布日 2021.11.23

(73)专利权人 杭州兴态环保科技有限公司
地址 310001 浙江省杭州市余杭区东湖街道红丰路509号一号楼C104

(72)发明人 刘长影 李想

(74)专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通合伙) 33213
专利代理师 龚如朝

(51)Int.Cl.
C25B 11/052(2021.01)
C25B 11/091(2021.01)
C25B 1/04(2021.01)
C25D 9/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 111465581 A,2020.07.28
CN 113061922 A,2021.07.02
Sun, Mao等.Manganese-based oxygen evolution catalysts boosting stable solar-driven water splitting: MnSe as an intermetallic phase.《Journal of Materials Chemistry A》.2020,第8卷(第8期),第25298-25305页.
张伶等.过渡金属氧化物催化析氧反应研究进展.《化工学报》.2020,第71卷(第9期),第3876-3904页.

审查员 徐楠楠

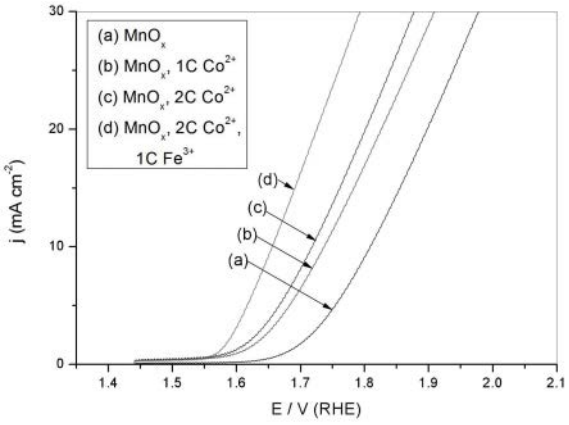
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种非贵金属电解水阳极材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种非贵金属电解水阳极材料及其制备方法和应用,所述阳极材料的制备方法为:在经过老化的含有锰盐、电解质和pH缓冲辅剂的电解液中电解,在导电基体表面电沉积生成锰氧化物,制得锰氧化物电极,再采用浸渍的方式,将金属M离子负载到锰氧化物电极上,最后以碱性电解质溶液作为电解液,进行电解,原位生成高活性超薄活化层MOOH负载的锰氧化物电极。本发明电极的制备过程不经过高温处理,且活化层的负载也是原位生成,不经过热处理,制备过程节能降耗,有望替代传统的贵金属氧化物电极及其它非贵金属氧化物电极,应用于电解水产氧和产氢中。



CN 113684496 B

1.一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1)锰氧化物电极的制备:

配制含有锰盐、电解质和pH缓冲辅剂的电解液,将电解液放置在暗处室温老化0.5-10天后加入至电解槽中,以导电基体作为阳极,饱和甘汞电极为参比电极,石墨电极、铂电极或碳电极作为阴极组成电极系统,采用动态沉积的方式进行电解反应,在导电基体表面电沉积生成锰氧化物,制得锰氧化物电极;

步骤1)中动电位沉积的电位为0~0.8V vs SCE,循环次数5-20次;所述电解液中的pH缓冲辅剂为乙酸,电解质为硫酸钠或硝酸钠,电解液中的乙酸的质量浓度为0.1-10%,硫酸钠或硝酸钠的浓度为0.05-1mol/L,锰盐的浓度为0.01-0.5mol/L;

2)活化组分的负载

以金属M盐的水溶液作为浸渍液,以步骤1)制得的锰氧化物电极作为载体,采用浸渍的方式,将金属M离子负载到锰氧化物电极上;其中,所述金属M为铁、钴两种元素,先在锰氧化物电极上负载浸渍Co离子,然后再负载浸渍Fe离子;

步骤2)中的浸渍过程为:

步骤a:把锰氧化物电极浸入到钴盐水溶液中静置浸渍10-3600s后,取出锰氧化物电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗10-3600s,随后取出锰氧化物电极,即完成一次Co离子的循环负载;再次重复负载Co离子的过程0~1次,使得在锰氧化物电极上总计进行1~2次的Co离子循环负载;

步骤b:步骤a处理结束后,再将负载Co离子的锰氧化物电极浸入到铁盐水溶液中静置浸渍10-3600s,再取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗10-3600s,随后取出电极,即完成一次Fe离子的循环负载;再次重复负载Fe离子的过程0~1次,使得在锰氧化物电极上总计进行1~2次的Fe离子循环负载;

其中,每种活性元素的盐溶液浓度为10-500mM;

3)活化层的原位生成

以碱性电解质溶液作为电解液,以步骤2)负载金属M离子的锰氧化物电极作为阳极,石墨电极、铂电极或碳电极作为阴极,进行电解,原位生成高活性超薄活化层MOOH负载的锰氧化物电极;

步骤3)中,所述碱性电解质溶液为浓度0.5~1.5M的KOH或NaOH水溶液;步骤3)电解水的电压为1.45-2.0 V vs.RHE。

2.如权利要求1所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤1)中,导电基体为FTO玻璃电极,老化时间为4-8天,锰盐为乙酸锰。

3.如权利要求1所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤1)所述电解液中,乙酸的质量浓度为0.5-3%,硫酸钠或硝酸钠的浓度为0.05-0.5mol/L,锰盐的浓度为0.05-0.3mol/L。

4.如权利要求1所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤2)的浸渍过程中,每种活性元素总计进行1-2次循环负载,每种活性元素的盐溶液浓度为20-200mM。

5.如权利要求2所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤a或步骤b中,用于负载Co离子或Fe离子的浸渍时间为60-300s;浸泡水洗时间为60-300s;钴盐

水溶液或铁盐水溶液的浓度为10-500mM。

6.如权利要求5所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法，其特征在于步骤a或步骤b中，用于负载Co离子或Fe离子的浸渍时间为100-150s；浸泡水洗时间为100-150s；钴盐水溶液或铁盐水溶液的浓度为20-200mM。

7.如权利要求1~6任一所述的方法制备的非贵金属电解水阳极材料。

8.如权利要求7所述的非贵金属电解水阳极材料在电解水制备氢气和氧气中的应用，其特征在于以浓度0.5~1.5M的KOH或NaOH水溶液作为电解液，以所述非贵金属电解水阳极材料作为阳极，以石墨电极、铂电极或碳电极作为阴极，进行电解反应，生成氢气和氧气。

一种非贵金属电解水阳极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非贵金属电解水阳极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 电解水制氢和氧气，是新能源，清洁生产领域的重要方向，特别是符合国家提出碳达峰、碳中和的目标，解决化石燃料作为能源带来的碳排放问题。电解水过程阳极产生氧气，阴极产生氢气，产氧过程是整个电解水的速控步骤，因为阳极产氧需要四电子转移，同时还产生复杂的中间体，过电位高，阳极环境腐蚀性强，因此解决了阳极材料的问题，电解水面临的技术问题也就解决了。

[0003] 传统的电解水制氢和氧，主要采用的是贵金属氧化物涂层电极，因其性能优异，耐腐蚀性强等优点，但是近年来，贵金属市场需求量大，价格持续攀升，极大的限制了电解水的规模化应用发展。因此，如何降低涂层电极贵金属的用量或者寻找可替代的非贵金属氧化物电解水成为重要的研究方向。

[0004] 过渡金属来源丰富，价格较低，又具有一定的性能，是一直研究作为电解水阳极材料的热门方向，一般而言，贵金属氧化物涂层电极的析氧过电位为200-300mV，过渡金属氧化物电极的析氧过电位为300-500mV，根本性上而言，过渡金属氧化物作为电解水阳极性能与贵金属氧化物阳极是存在一定差距的。如何提高非贵金属氧化物阳极材料的性能及稳定性是关系到其能否作为电解水阳极材料的关键因素。本发明克服电解水电解材料成本问题，电沉积制备的锰氧化物阳极未经过高温处理，浸渍活性组分溶液，在外加电位的条件下，原位生成超薄活性功能层，有望规模化应用非贵金属电解水制氢和氧领域。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的上述技术问题，本发明的目的在于提供一种非贵金属电解水阳极材料及其制备方法和应用，主要目的在于降低电解水阳极材料对贵金属材料的依赖性，推动非贵金属电解水阳极材料的发展。传统电解水制氢阳极材料制备不论是贵金属氧化物涂层还是非贵金属氧化物涂层，均要经过高温焙烧工艺，能量消耗巨大，对环境造成一定的污染，同时增加了电极材料的制备成本，对于活性层的负载也是需要高温处理的步骤，更进一步加大了能源的消耗，还带来环境污染，以及成本增加的问题。因此，本发明从节能环境，清洁生产的理念出发，寻找低成本，性能优异的阳极材料。锰氧化物材料，因存在不同价态的转换，具有较高的析氧效率及稳定性，通过浸渍活性组分，经过电化学过程，在表面原位生成超薄活性功能层(MOOH)，大幅提高电解水的效率及稳定性。

[0006] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

[0007] 1)锰氧化物电极的制备：

[0008] 配制含有锰盐、电解质和pH缓冲辅剂的电解液，将电解液放置在暗处室温老化0.5-10天后加入至电解槽中，以导电基体作为阳极，饱和甘汞电极为参比电极，石墨电极、铂电极或碳电极作为阴极组成电极系统，采用稳态沉积或者动态沉积的方式进行电解反

应,在导电基体表面电沉积生成锰氧化物,制得锰氧化物电极;

[0009] 2)活化组分的负载

[0010] 以金属M盐的水溶液作为浸渍液,以步骤1)制得的锰氧化物电极作为载体,采用浸渍的方式,将金属M离子负载到锰氧化物电极上;

[0011] 3)活化层的原位生成

[0012] 以碱性电解质溶液作为电解液,以步骤2)负载金属M离子的锰氧化物电极作为阳极,石墨电极、铂电极或碳电极作为阴极,进行电解,原位生成高活性超薄活化层MOOH负载的锰氧化物电极。

[0013] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤1)中,导电基体为FTO玻璃电极,老化时间为4-8天;步骤1)所述电解液中的pH缓冲辅剂为乙酸,电解质为硫酸钠或硝酸钠,锰盐为乙酸锰。

[0014] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤1)所述电解液中,乙酸的质量浓度为0.1-10%,优选为0.5-3%,硫酸钠或硝酸钠的浓度为0.05-1mol/L,优选为0.05-0.5mol/L,乙酸锰的浓度为0.01-0.5mol/L,优选为0.05-0.3mol/L。

[0015] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤1)中采用动态沉积的方式进行电解反应,动电位沉积的电位为-0.2~1.0V vs SCE,循环次数1-50次,优选的,沉积电位0~0.8V vs SCE,循环次数5-20次。

[0016] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤2)中,所述金属M为锰、铁、钴、锌、铜、铌、钽中的一种或多种活性元素,优选为锰、铁、钴中的一种或两种以上活性元素;

[0017] 步骤2)中的浸渍过程为:先将锰氧化物电极浸入到含有一种活性元素的盐溶液中静置浸渍一段时间,随后用去离子水静置浸泡水洗一段时间,即完成一次活性元素的循环负载;若再次负载同一种或者不同种类的活性成分,重复以上操作,依次类推,将所述活性元素的离子负载到锰氧化物电极上;每种活性元素总计进行1-5次循环负载,优选为1-2次循环负载;其中,每种活性元素的盐溶液浓度为10-500mM,优选为20-200mM。

[0018] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于所述金属M为铁、钴两种元素,先在锰氧化物电极上负载浸渍Co离子,然后再负载浸渍Fe离子,具体过程如下:

[0019] 步骤a:把锰氧化物电极浸入到钴盐水溶液中静置浸渍10-3600s后,取出锰氧化物电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗10-3600s,随后取出锰氧化物电极,即完成一次Co离子的循环负载;再次重复负载Co离子的过程0~1次,使得在锰氧化物电极上总计进行1~2次的Co离子循环负载;

[0020] 步骤b:步骤a处理结束后,再将负载Co离子的锰氧化物电极浸入到铁盐水溶液中静置浸渍10-3600s,再取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗10-3600s,随后取出电极,即完成一次Fe离子的循环负载;再次重复负载Fe离子的过程0~1次,使得在锰氧化物电极上总计进行1~2次的Fe离子循环负载。

[0021] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤a或步骤b中,用于负载Co离子或Fe离子的浸渍时间为60-300s,优选为100-150s;浸泡水洗时间为60-300s,优选为100-150s;钴盐水溶液或铁盐水溶液的浓度为10-500mM,优选为20-200mM。

[0022] 所述的一种非贵金属电解水阳极材料的制备方法,其特征在于步骤3)中,所述碱

性电解质溶液为浓度0.5~1.5M的KOH或NaOH水溶液；步骤3)电解的电压为1.45-2.0 V vs.RHE。

[0023] 按照上述任一方法制备的非贵金属电解水阳极材料。

[0024] 所述的非贵金属电解水阳极材料在电解水制备氢气和氧气中的应用，其特征在于以浓度0.5~1.5M的KOH或NaOH水溶液作为电解液，以所述非贵金属电解水阳极材料作为阳极，以石墨电极、铂电极或碳电极作为阴极，进行电解反应，生成氢气和氧气。

[0025] 与现有技术相比，本发明的具有以下有益效果：

[0026] 贵金属电解水制氢阳极材料成本过高，限制规模化应用，寻求可替代的低成本、性能优异的电解水阳极材料是发展其普适化应用的重要方向。一般而言，电解水非贵金属阳极，过电位高，能耗大，稳定性差是制约其发展的根本原因，如何提高非贵金属电解水阳极的性能及寿命是关系到其电解水能否大规模化应用的重要因素。因此开发稳定、可靠的低成本阳极材料尤为重要。本发明的解决思路，锰氧化物作为催化的基底层，外加原位负载活性功能层。第一，老化处理的电解液，电沉积后得到的锰氧化物，无需高温焙烧，降低能耗和环境污染问题；第二，浸渍负载活性组分，活性组分选择性的负载在锰氧化物能量较高，有缺陷的表面，有效解决锰氧化物因缺陷部分导致的电解水效率低及不稳定问题；第三，后经测试，在电化学的作用下，原位形成超薄高活性负载活化层(MOOH)，此功能层显著提高电解水效率及稳定性。

附图说明

[0027] 图1为实施例1中MnOx电极、(MnO_x,1C Co^{2+})电极与(MnO_x,2C Co^{2+})电极与实施例2中(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极的电解水测试的线性扫描伏安曲线对比结果图；

[0028] 图2为实施例3中MnOx电极、(MnO_x,1C Fe^{3+})电极与(MnO_x,2C Fe^{3+})电极的电解水测试的线性扫描伏安曲线对比结果图；

[0029] 图3为实施例4中稳态测试下的电流密度随时间的变化关系曲线对比图；

[0030] 图4为实施例5中(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极稳态测试下的电流密度随时间的变化关系曲线图；

[0031] 图5为实施例6中不同电极下电解水测试的线性扫描伏安曲线对比结果图。(a)：MnOx；(b):MnOx,2C Co^{2+},1C Fe^{3+}；(c)：曲线(b)的阳电极在0.7V vs SCE电位下经过18小时的稳态测试后进行的暂态测试；(d)：曲线(c)的阳电极在150mM硝酸铁溶液中浸渍120s，水洗120s后进行的暂态测试。图5中曲线(c)与曲线(b)比较说明，在0.7V vs SCE条件下，电解经过18h后，电极的性能有所衰减，通过曲线(d)的方式经过再次操作，可恢复电极的电解水性能，意在说明，当电极经过较为苛刻条件测试后，尽管电极性能有所衰减，但是有具体可操作的办法来恢复电极的电解水性能。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但本发明的保护范围并不限于此。

[0033] 实施例1

[0034] 第一、锰氧化物阳极制备：

[0035] 将3.2g硫酸钠、5.7g乙酸锰溶解于300ml水中，然后加入乙酸，形成的混合液中乙

酸质量浓度为2.5%,放置在暗处室温老化8天,得到电解液备用。

[0036] 将FTO玻璃电极(电极为长方形,有效面积为0.4×0.5cm^2)用乙醇清洗后,再用30%双氧水洗涤,最后用纯水超声清洗后作为阳极,备用。

[0037] 将上述老化后的电解液加入至电解槽中,插入上述清洗后的阳极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极作为阴极组成电极系统,采用动态沉积的方式进行电解反应,动电位沉积的电位为0-0.8V vs SCE,循环次数11次,沉积完成后,用清水清洗,放置在室温至电极颜色变为金黄色,制备得到MnO_x电极。

[0038] 第二、活化层负载:

[0039] 将上述制备的MnO_x电极浸入到150mM硝酸钴水溶液中静置浸渍120s,然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s,再将电极取出,即完成一次Co离子的循环负载,将一次循环负载Co离子的MnO_x电极标记为(MnO_x,1C Co^{2+})电极。

[0040] 再次重复负载Co离子的过程1次,使得在MnO_x电极上总计进行2次的Co离子循环负载,将两次循环负载Co离子的MnO_x电极标记为(MnO_x,2C Co^{2+})电极,依次类推。

[0041] 第三:电解测试活化

[0042] 以1M氢氧化钾水溶液作为电解液,将上述制备的MnO_x电极、(MnO_x,1C Co^{2+})电极或(MnO_x,2C Co^{2+})电极作为阳极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极作为阴极组成电极测试系统,对电极体系暂态测试,进行电解水产氧测试实验,线性扫描伏安法的扫描速率为50mV/s,在电解测试的过程中,电极上的Co离子在电化学作用下活化形成金属Co羟基化合物活化层,完成活化功能层负载锰氧化物电极的制备。

[0043] 按照上述测试过程,MnOx电极、(MnO_x,1C Co^{2+})电极与(MnO_x,2C Co^{2+})电极的电解水测试的线性扫描伏安图对比结果汇总于图1中,分别如图1中的曲线(a)、曲线(b)和曲线(c)所示。从图1可以看出:电解水产氧性能而言,曲线(b)相对于曲线(a)的催化性能有明显提高,但是曲线(c)与曲线(b)相比两者的催化性能相差不明显,这说明在在MnOx电极上负载超薄的一层金属Co羟基化合物活化层(CoOOH)即可满足很好的电催化效果。

[0044] 实施例2:

[0045] 第一、锰氧化物阳极制备:

[0046] MnO_x电极的制备步骤重复实施例1中。

[0047] 第二、活化层负载:

[0048] 将上述制备的MnO_x电极浸入到150mM硝酸钴水溶液中静置浸渍120s,然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s,再将电极取出;重复以上操作一次,使得在MnO_x电极上总计进行2次的Co离子循环负载,标记为(MnO_x,2C Co^{2+})电极。

[0049] 然后将上述制备的(MnO_x,2C Co^{2+})电极浸入到150mM硝酸铁水溶液中静置浸渍120s,然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s,再将电极取出,即完成一次Fe离子的循环负载。由此,在MnO_x电极表面先负载2次Co离子,再负载一次Fe离子,将该电极标记为(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极;

[0050] 第三、电解测试活化

[0051] 以1M氢氧化钾水溶液作为电解液,将上述制备的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极作为阳极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极作为阴极组成电极测试系统,对电极体系暂态测试,进行电解水产氧测试实验,线性扫描伏安法的扫描速率为50mV/s,在电解测试的过程

中，电极上的Co离子在电化学作用下活化形成金属Co羟基化合物活化层，完成活化功能层负载锰氧化物电极的制备。

[0052] 按照上述测试过程，(MnO_x，2C Co^{2+}，1C Fe^{3+})电极的电解水测试的线性扫描伏安图对比结果汇总于图1中，如图1中的曲线(d)所示。从图1可以看出：电解水产氧性能而言，曲线(d)相对于曲线(c)的催化性能有明显提高，这说明在在MnOx电极上负载CoFe形成的羟基氧化物(MOOH)，能够显著提高电解水的电催化性能。

[0053] 实施例3：

[0054] 第一、锰氧化物阳极制备：

[0055] MnO_x电极的制备步骤重复实施例1中。

[0056] 第二、活化层负载：

[0057] 将上述制备的MnO_x电极浸入到150mM硝酸铁水溶液中静置浸渍120s，然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s，再将电极取出，即完成一次Fe离子的循环负载，将一次循环负载Fe离子的MnO_x电极标记为(MnO_x，1C Fe^{3+})电极。再次重复负载Fe离子的过程1次，使得在MnO_x电极上总计进行2次的Fe离子循环负载，将两次循环负载Fe离子的MnO_x电极标记为(MnO_x，2C Fe^{3+})电极，以此类推。

[0058] 第三、电解测试活化

[0059] 以1M氢氧化钾水溶液作为电解液，将上述制备的MnO_x电极、(MnO_x，1C Fe^{3+})电极或(MnO_x，2C Fe^{3+})电极作为阳极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极作为阴极组成电极测试系统，对电极体系暂态测试，进行电解水产氧测试实验，线性扫描伏安法的扫描速率为50mV/s，在电解测试的过程中，电极上的Fe离子在电化学作用下活化形成金属Fe羟基化合物活化层，完成活化功能层负载锰氧化物电极的制备。

[0060] 按照上述测试过程，MnOx电极、(MnO_x，1C Fe^{3+})电极与(MnO_x，2C Fe^{3+})电极的电解水测试的线性扫描伏安图对比结果汇总于图2中，分别如图2中的曲线(a)、曲线(b)和曲线(c)所示。从图2可以看出：电解水产氧性能而言，曲线(b)相对于曲线(a)的催化性能有明显提高，但是曲线(c)与曲线(b)相比两者的催化性能相差不明显，这说明在在MnOx电极上负载超薄的一层金属Fe羟基化合物活化层(FeOOH)即可满足很好的电催化效果。

[0061] 根据实施例1-3的实验结果进行对比可以看出：在MnOx电极表面负载羟基铁氧化物功能层，对于提高电极的电催化活性的性能最佳，特别是CoFe双组分形成羟基氧化物负载的情况下，电催化性能更为突出。

[0062] 实施例4：

[0063] 第一、锰氧化物阳极制备：

[0064] MnO_x电极的制备步骤重复实施例1中。

[0065] 第二、活化层负载：

[0066] 将上述制备的MnO_x电极浸入到150mM硝酸钴水溶液中静置浸渍120s，然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s，再将电极取出；重复以上操作一次，使得在MnO_x电极上总计进行2次的Co离子循环负载，将其标记为(MnO_x，2C Co^{2+})电极。

[0067] 然后将上述制备的(MnO_x，2C Co^{2+})电极浸入到150mM硝酸铁水溶液中静置浸渍120s，然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s，再将电极取出，重复以上操作一次。由此，在MnO_x电极表面先负载2次Co离子，再负载2次Fe离子，将该电极标记为(MnO_x，2C

Co^{2+},2C Fe^{3+})电极。

[0068] 第三、电解水测试

[0069] 以1M氢氧化钾水溶液作为电解液,在电解液中插入阳极电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极作为阴极,连接测试装置的外电源,组成电极测试系统,对电极体系稳态测试,进行电解水产氧测试实验,测试过程中的外加电位是0.64V vs SCE,评估电极电解水性能及稳定性。

[0070] 按照上述电解水测试过程连续电解反应12h,当阳极电极分别选用实施例1步骤一制备的MnO_x电极、实施例1步骤二制备的(MnO_x,2C Co^{2+})电极、实施例3步骤二制备的(MnO_x,2C Fe^{3+})电极,以及实施例4步骤二制备的(MnO_x,2C Co^{2+},2C Fe^{3+})电极时,电流密度随时间的变化关系曲线分别如图3中的曲线(a)、曲线(b)、曲线(c)和曲线(d)所示。从图3中可以看出:经过12小时的稳态测试,电流密度均未发现明显衰减。但是,曲线(a)的电流密度信号强度最小,曲线(b)、曲线(c)和曲线(d)的电流密度信号强度均得到明显的提高,曲线(b)、曲线(c)和曲线(d)对应的阳极电极均显著提高了电解水的催化性能,在MnO_x电极上负载金属羟基氧化物活性层能够显著提高电解水的产氧效果,而CoFe活化组分浸渍,经过电化学作用在MnO_x表面形成稳定的负载活化功能层电解水性能约是MnO_x电解水性能的将近4倍。

[0071] 实施例5:

[0072] 对实施例2步骤二制备的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极进行性能测试,电解水测试过程如下:

[0073] 以1M氢氧化钾水溶液作为电解液,以(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极作为阳极,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极作为阴极,连接测试装置的外电源,组成电极测试系统,对电极体系稳态测试,进行电解水产氧测试实验,测试过程中的外加电位是0.7V vs SCE,评估电极电解水性能及稳定性。

[0074] 按照上述电解水测试过程连续电解反应18h,测试结果如图4所示(一般来说,电压越高析氧越剧烈,对电极的稳定性要求更高,图4采用了比图3更高的电压来考察电极寿命)。由图4稳态测试可见,在高电位条件下,经过18小时的稳态测试,未发现明显衰减,CoFe活化组分浸渍,经过电化学作用在MnO_x表面形成稳定的负载活化功能层,提高电解水性能。

[0075] 实施例6

[0076] 将实施例5在0.7V vs SCE电位下经过18小时的稳态测试后的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极收集起来,并进行再次活化处理,处理过程为:将所述稳态测试后的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极浸入到150mM硝酸铁水溶液中静置浸渍120s,然后取出电极并浸入到去离子水静置浸泡水洗120s,再将电极取出,即得稳态测试-活化处理后的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极。

[0077] 电解测试活化,过程如下:

[0078] 以1M氢氧化钾水溶液作为电解液,在电解液中插入阳极电极,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极作为阴极组成电极测试系统,对电极体系暂态测试,进行电解水产氧测试实验,线性扫描伏安法的扫描速率为50mV/s。

[0079] 按照上述测试过程,当阳极电解分别选用实施例1步骤一制备的MnO_x电极、实施例2步骤二制备的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极、实施例5在0.7V vs SCE电位下经过18小时的稳态测试后的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极、以及实施例6中稳态测试-活化处理后的(MnO_x,

2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极时,电解水测试的线性扫描伏安图对比结果汇总于图5中,分别如图1中的曲线(a)、曲线(b)、曲线(c)和曲线(d)所示。从图5可以看出:对比曲线(b)和曲线(c)可见,实施例2步骤二制备的(MnO_x,2C Co^{2+},1C Fe^{3+})电极经过18小时的测试性能有一定的衰减,再次浸渍到150mM硝酸铁溶液中120s、去离子水洗涤120s,对原有性能衰减进行修复,测试结果如图5中的曲线(d)可见,电催化性能超过图5中的曲线(b),为电解过程中电极寿命的衰减提供了强有力的对策。

[0080] 本说明书所述的内容仅仅是对发明构思实现形式的列举,本发明的保护范围不应当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式。

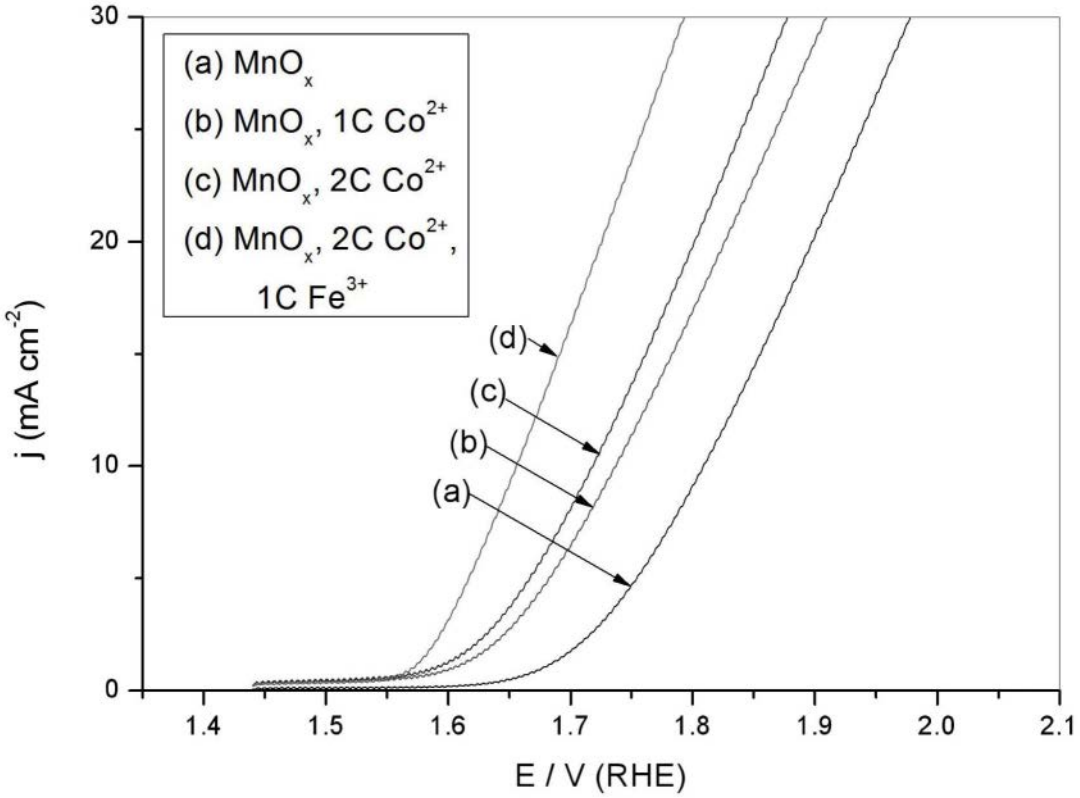

(a) MnO_x
(b) MnO_x, 1C Co^{2+}
(c) MnO_x, 2C Co^{2+}
(d) MnO_x, 2C Co^{2+}, 1C Fe^{3+}
(d)
(c)
(b)
(a)
j (mA cm^{-2})
E / V (RHE)
0
10
20
30
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1

图1

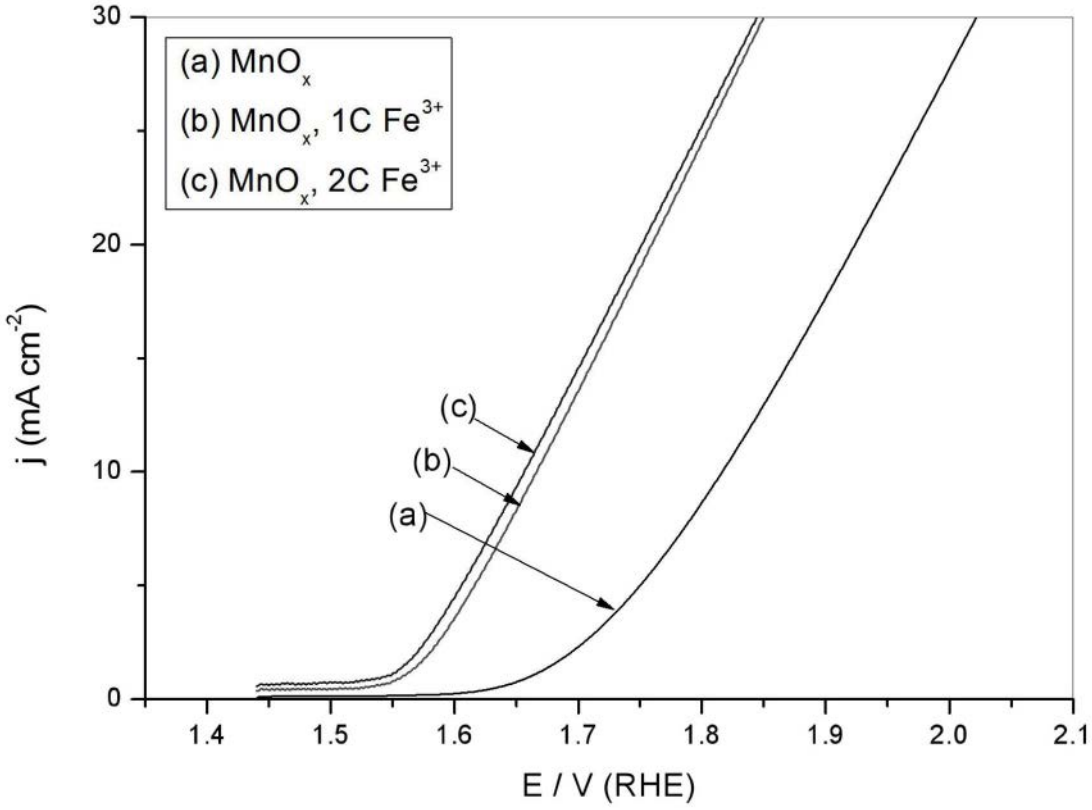

(a) MnO_x
(b) MnO_x, 1C Fe^{3+}
(c) MnO_x, 2C Fe^{3+}
(c)
(b)
(a)
j (mA cm^{-2})
E / V (RHE)
0
10
20
30
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1

图2

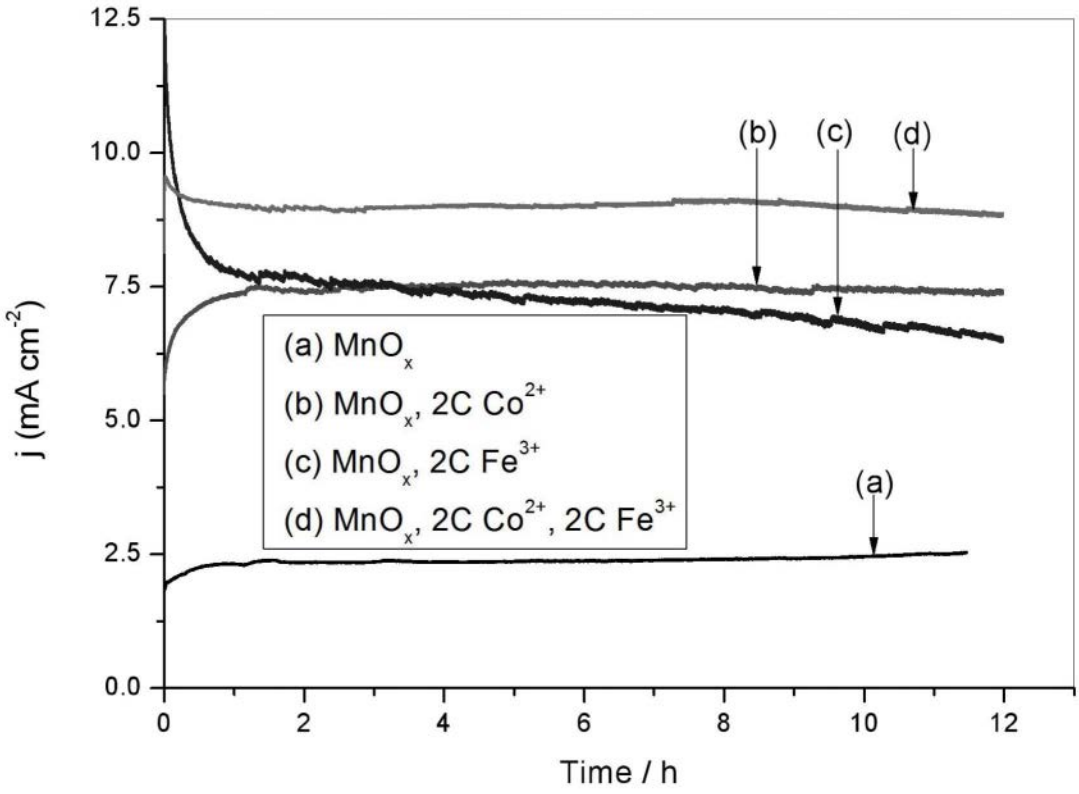

12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
0
2
4
6
8
10
12
j (mA cm-2)
Time / h
(a) MnOx
(b) MnOx, 2C Co2+
(c) MnOx, 2C Fe3+
(d) MnOx, 2C Co2+, 2C Fe3+
(a)
(b)
(c)
(d)

图3

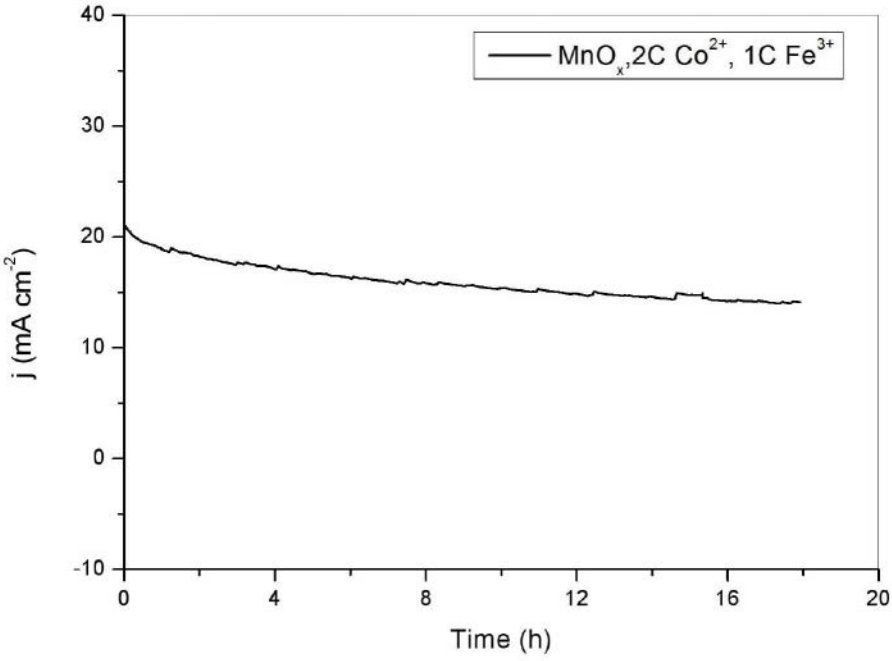

40
30
20
10
0
-10
0
4
8
12
16
20
j (mA cm-2)
Time (h)
MnOx,2C Co2+, 1C Fe3+

图4

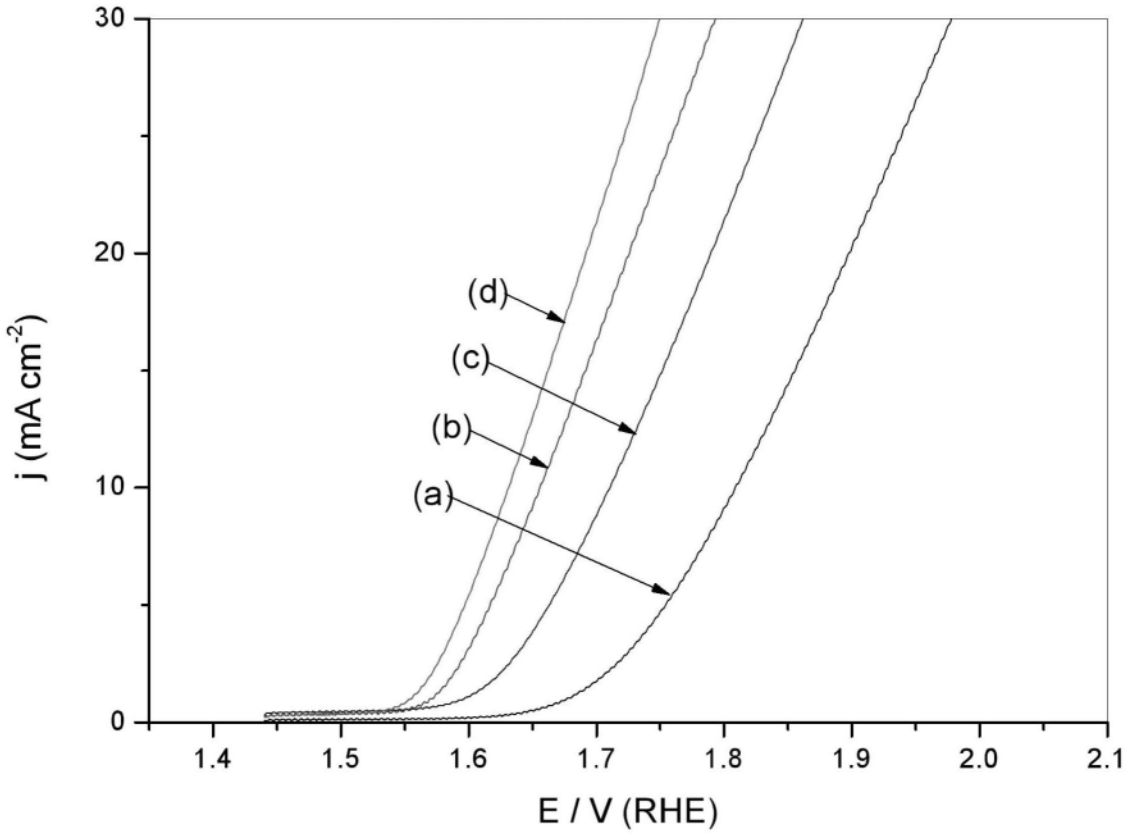


图5