



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103974769 B

(45)授权公告日 2018.11.09

(21)申请号 201280053710.X

专利权人 柯蒂斯·贝林格特

(22)申请日 2012.09.04

(72)发明人 西蒙·特鲁德尔

(65)同一申请的已公布的文献号

柯蒂斯·贝林格特

申请公布号 CN 103974769 A

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

(43)申请公布日 2014.08.06

代理人 杨国强 张淑珍

(30)优先权数据

61/530,289 2011.09.01 US

61/581,303 2011.12.29 US

(51)Int.Cl.

B01J 23/755(2006.01)

B01J 23/745(2006.01)

B01J 23/75(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2012/050609 2012.09.04

(56)对比文件

CN 101386432 A,2009.03.18,

CN 101386432 A,2009.03.18,

US 5534312 A,1996.07.09,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/029186 EN 2013.03.07

(73)专利权人 西蒙·特鲁德尔

审查员 杨慧

地址 加拿大阿尔伯塔

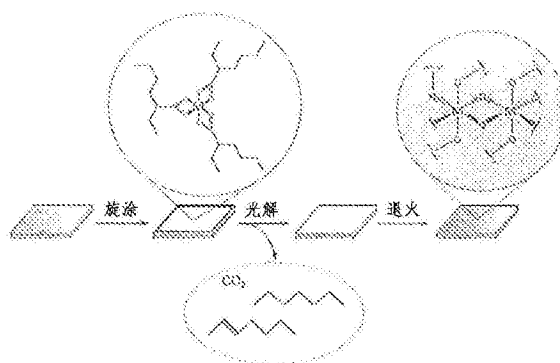
权利要求书2页 说明书21页 附图17页

(54)发明名称

电催化材料及其制造方法

(57)摘要

本发明提供了一种电催化材料以及用于制造电催化材料的方法。本发明还提供了含有无定形金属或混合金属氧化物的电催化材料。本发明还提供了形成电催化剂的方法,所述电催化剂含有无定形金属氧化物膜。



1. 一种用于电催化的材料,所述材料含有无定形金属氧化物膜,其中,所述无定形金属氧化物膜包含:

单一金属氧化物,所述单一金属氧化物选自于由以下金属氧化物所组成的组:铁氧化物、钴氧化物、镍氧化物、钆氧化物以及铈氧化物;

二元金属氧化物体系,所述二元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴、铁/镍、钴/镍、钴/铝、镍/铝、铁/铝、铁/钪、铁/钼、铁/铜、铁/铈、铁/锰、铁/锡以及铁/铈;或者

三元金属氧化物体系,所述三元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴/镍、铁/铝/镍、铝/钴/镍以及铝/钴/铁;或者

掺杂的金属氧化物,所述掺杂的金属氧化物选自于由以下金属氧化物所组成的组:铈掺杂的铁氧化物、铈掺杂的铁氧化物以及钼掺杂的铁氧化物。

2. 如权利要求1所述的材料,其中,所述无定形金属氧化物膜包含选自于由以下金属氧化物所组成的组中的单一金属氧化物:铁氧化物、钴氧化物、镍氧化物、铈氧化物以及钆氧化物。

3. 如权利要求1所述的材料,其中,所述无定形金属氧化物膜包含二元金属氧化物体系,其中,所述二元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴、铁/镍、钴/镍、钴/铝、镍/铝、铁/铝、铁/钪、铁/钼、铁/铜、铁/铈、铁/锰、铁/锡以及铁/铈。

4. 如权利要求1所述的材料,其中,所述无定形金属氧化物膜包含三元金属氧化物体系,其中所述三元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴/镍、铁/铝/镍、铝/钴/镍以及铝/钴/铁。

5. 如权利要求1所述的材料,其中,所述无定形金属氧化物膜包含选自于由以下金属氧化物所组成的组中的金属氧化物:铈掺杂的铁氧化物、铈掺杂的铁氧化物以及钼掺杂的铁氧化物。

6. 一种形成用于电催化的无定形金属氧化物膜的方法,所述方法包括以下步骤:

i. 提供基底;

ii. 使用金属-有机前体溶液涂覆所述基底;

iii. 将所述金属-有机前体转化为氧化态为零的金属;

iv. 将氧化态为零的材料氧化成金属氧化物,以形成所述无定形金属氧化物膜;以及

v. 对电催化剂的性质进行调整,其中,所述调整步骤包括在上至400℃的温度下对所述无定形金属氧化物膜进行退火;

其中,在步骤iv中形成的所述无定形金属氧化物膜包含:

单一金属氧化物,所述单一金属氧化物选自于由以下金属氧化物所组成的组:铁氧化物、钴氧化物、镍氧化物、钆氧化物以及铈氧化物;

二元金属氧化物体系,所述二元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴、铁/镍、钴/镍、钴/铝、镍/铝、铁/铝、铁/钪、铁/钼、铁/铜、铁/铈、铁/锰、铁/锡以及铁/铈;

三元金属氧化物体系,所述三元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴/镍、铁/铝/镍、铝/钴/镍以及铝/钴/铁;或者

掺杂的金属氧化物,所述掺杂的金属氧化物选自于由以下金属氧化物所组成的组:铈

掺杂的铁氧化物、铌掺杂的铁氧化物以及钼掺杂的铁氧化物。

7. 一种形成用于电催化的无定形金属氧化物膜的方法,所述方法包括以下步骤:

i. 提供基底;

ii. 使用金属-有机前体溶液涂覆所述基底;

iii. 将所述金属-有机前体转化为制备态的金属;以及

iv. 将制备态的材料氧化成金属氧化物,以形成所述无定形金属氧化物膜;以及

v. 对电催化剂的性质进行调整,其中,所述调整步骤包括在上至400℃的温度下对所述无定形金属氧化物膜进行退火;

其中,在步骤iv中形成的所述无定形金属氧化物膜包含:

单一金属氧化物,所述单一金属氧化物选自于由以下金属氧化物所组成的组:铁氧化物、钴氧化物、镍氧化物、钆氧化物以及铈氧化物;

二元金属氧化物体系,所述二元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴、铁/镍、钴/镍、钴/铝、镍/铝、铁/铝、铁/钪、铁/钼、铁/铜、铁/铈、铁/锰、铁/锡以及铁/铌;

三元金属氧化物体系,所述三元金属氧化物体系选自于由以下体系所组成的组:铁/钴/镍、铁/铝/镍、铝/钴/镍以及铝/钴/铁;或者

掺杂的金属氧化物,所述掺杂的金属氧化物选自于由以下金属氧化物所组成的组:铈掺杂的铁氧化物、铌掺杂的铁氧化物以及钼掺杂的铁氧化物。

8. 如权利要求6或7所述的方法,其中,所述金属-有机前体溶液含有选自于由以下前体组成的组中的前体:铁前体、钴前体、镍前体、以及上述物质的混合物。

9. 如权利要求6或7所述的方法,其中,所述前体为金属的2-乙基己酸盐衍生物。

10. 权利要求1-5中任一项所述的材料在电催化中的用途。

11. 权利要求1-5中任一项所述的材料在水的电催化中的用途。

12. 一种用于电催化的系统,所述系统包含如权利要求1-5中任一项所述的材料。

电催化材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电催化材料,具体涉及无定形金属氧化物,及其作为催化剂用于水氧化反应的用途。

背景技术

[0002] 为了克服未来几十年不断增长的能源需求,需要清洁可再生的能源。太阳能被认为是具有足够规模的能够满足未来全球能源需求的碳中性能源。然而,局部日照的多变性需要经济高效地将太阳能存储起来,以便将其作为初级能源进行大规模调度。在自然界中,光合作用获取太阳光,并将其转化成无线电流储存起来。人们已经在获取和转化太阳能的能量转化系统中努力重现天然的光合作用。

[0003] 用于太阳能大规模存储的最具前景的方案之一是将水(丰富并且无碳的资源)电化学转化为分子氢和分子氧的燃料。水的电解(即将水拆分成氧气和氢气)是一种能量转化过程,对于氧气和/或氢气的产生以及能量存储都至关重要。在将水拆分为氢气和氧气的过程中消耗能量,而当氢气和氧气重新组合形成水时,释放能量。

[0004] 电催化剂提供了允许电力产生反应以实用的速率(practical rate)发生的低能量活化途径。在电解水的情况下,需要电催化剂来协调质子耦合电子转移步骤以及与水的氧化相关的热力学需要(方程1和2)。

[0005] $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ $E_{\text{阳极}} = 1.23 - 0.059 \cdot (\text{pH}) \text{ V vs. NHE}$

[0006] $4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2$ $E_{\text{阴极}} = 0.00 - 0.059 \cdot (\text{pH}) \text{ V vs. NHE}$

[0007] 由于晶态材料(crystalline materials)提供了晶格的规则性,使得产生更高的电导率和在缺陷处更低的电荷重组,人们认为晶态材料是有效的电催化剂。美国专利申请号10/343,272描述了在铁氧化物光催化性多晶膜的制备中,包括喷雾热解(使用毒性化学品和高温)的方法。

[0008] 无定形合金也被证明是潜在有效的电催化材料,这是因为对于许多催化转变反应,与其晶态对应物相比,这些材料已经显示出更高的活性和选择性。无定形合金有效性的原因在于,相对于晶态固体,在无定形固体中具有更多数量的随机取向的键,使得配位不饱和和位点的密度更高,从而便于吸附反应物。同样地,无定形材料的不连续性可以增加边缘和末端氧原子的数目(并因此扩大反应物质的覆盖范围)和结构灵活性,以促进析出分子氧。

[0009] 美国专利申请号12/486,694描述了在磷酸盐、甲基膦酸盐和硼酸盐电解液中电解 Co^{2+} ,来制备在集流器(current collector)上作为薄膜的无定形高活性水氧化反应催化剂。

[0010] 尽管电催化剂在发展进步,但是由于在很长时间内缺少表现出低超电势和高电流密度的具有商业竞争力的催化材料,商用电解器的有效市场渗透仍受到阻碍。因此,仍然需要开发能量转化率得以提高的改进的材料和设备。

[0011] 此外,尽管已知掺杂剂、纳米结构构建、助催化剂、原子层沉积和/或等离激元(plasmonic)材料提高赤铁矿(一种 α -氧化铁)的光催化活性,但这些方法繁琐、昂贵和/或

导致电催化剂性质的多变和不合需要。优化电催化剂电子特性的替代手段是合乎需要的。

[0012] 提供此背景信息用于表明申请人确信与本发明可能相关的信息。这些信息并非承认、也不应解释为任何先前的信息构成抵触本发明的现有技术。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种电催化材料以及用于制造电催化材料的方法。根据本发明的一个方面,本发明提供了含有无定形的金属或混合金属氧化物的电催化材料。根据本发明的另一个方面,本发明提供了一种形成含有无定形金属氧化物膜的电催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:提供基底;使用金属-有机前体溶液涂覆所述基底;将金属-有机前体转化为氧化态为零的金属;以及,将氧化态为零的材料氧化成金属氧化物,以形成无定形金属氧化物膜;其中,所述金属-有机前体溶液含有选自于由以下前体所组成的组中的前体:铁前体、钴前体、镍前体、以及上述物质的混合物。

[0014] 根据本发明的另一方面,本发明提供了一种形成含有无定形金属氧化物膜的电催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:提供基底;使用金属-有机前体溶液涂覆所述基底;将金属-有机前体转化为制备态(prepared state)的金属;以及,将制备态的材料氧化成金属氧化物,以形成无定形金属氧化物膜。

[0015] 根据本发明的另一方面,本发明提供了金属氧化物膜在电催化中的用途。根据本发明的另一方面,本发明提供了一种用于电催化的系统,所述系统包括含有无定形金属氧化物膜的电催化材料。

附图说明

[0016] 本发明的这些和其它特征在以下参考附图所作的详细说明中将更加清晰。

[0017] 图1给出了根据本发明的实施方式,用于制备电催化剂的方法的示意图。

[0018] 图2给出了根据本发明的实施方式,使用铁(III)-2-烷酸盐 $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CR})_3]$ 制备电催化剂的方法的示意图,所述铁(III)-2-烷酸盐 $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CR})_3]$ 在光解过程中转化为三氧化二铁。

[0019] 图3示出了 Fe_2O_3 膜的光学特性。

[0020] 图4示出了根据本发明的一个实施方式,2-乙基己酸 $\text{Fe}(\text{III})$ 前体在CsI板上光解的过程中,不同时间点的红外光谱图。

[0021] 图5示出了根据本发明的一个实施方式,所制备的在不同温度下退火的 Fe_2O_3 膜的x-射线衍射图。

[0022] 图6是根据本发明的一个实施方式,在不同温度下退火的 Fe_2O_3 膜的一组照片。

[0023] 图7示出了根据本发明的一个实施方式, Fe_2O_3 膜的厚度随退火温度的变化。

[0024] 图8是根据本发明的一个实施方式, Fe_2O_3 膜的带隙(E_g)的曲线/光学测定结果。

[0025] 图9是根据本发明的一个实施方式,空白FTO和 Fe_2O_3 膜的一组扫描电子显微照片。

[0026] 图10是根据本发明的一个实施方式,在FTO上的 Fe_2O_3 膜的循环伏安曲线。

[0027] 图11是根据本发明的一个实施方式,在控制电势电解过程中产生 O_2 的曲线,所述电解过程使用了在 250°C 下退火的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品。

[0028] 图12是根据本发明的一个实施方式,在 1.53V vs. RHE 下,电流密度随退火温度变

化的曲线。

[0029] 图13是根据本发明的一个实施方式,在中性和碱性介质中,无定形金属氧化物膜的(a) Mott-Schottky曲线和(b)电荷载流子密度曲线。

[0030] 图14是根据本发明的一个实施方式,用于水氧化反应的光电催化电池的示意图。

[0031] 图15是根据本发明的一个实施方式,在不同温度下退火的(a)铁氧化物膜和(b)钴氧化物膜的UV和可见光谱。

[0032] 图16是根据本发明的一个实施方式,由在不同温度下退火的铁氧化物膜的紫外光电子光谱和UV-vis数据导出的价带 E_{vb} 和导带 E_{cb} 的位置曲线。

[0033] 图17是根据本发明的一个实施方式,在不同温度下退火的(a)铁氧化物膜和(b)钴氧化物膜的循环伏安曲线研究。

[0034] 图18是根据本发明的一个实施方式,在不同温度下退火的(a)铁氧化物膜和(b)钴氧化物膜的Tafel曲线。

[0035] 图19是根据本发明的一个实施方式,(a)晶态铁氧化物膜和(b)混合的晶态和无定形铁氧化物膜在光条件(1太阳当量)和暗条件下获得的循环伏安曲线。

[0036] 图20是根据本发明的一个实施方式,对于混合的晶态和无定形铁氧化物膜所得到的计时电流数据的曲线图。

[0037] 图21是根据本发明的一个实施方式,下述膜在不同电压下,在光条件(1太阳当量)和暗条件下的计时电流研究中的电流密度值($\mu A/cm^2$)的表:(A1)5层在250℃下退火的无定形铁氧化物的膜;(A2)5层在400℃下退火的无定形铁氧化物的膜;(C)5层在600℃下退火的晶态铁氧化物的膜;以及(CA)4层在600℃下退火的晶态铁氧化物和1层在250℃下退火的无定形铁氧化物的膜。

[0038] 图22是由所制备的 Fe_2O_3 膜、和在250℃和600℃下退火的 Fe_2O_3 膜的XPS研究中得到的一组宽扫描测量光谱。

[0039] 图23A示出了使用在三个不同退火温度下制造的铌氧化物膜和在三个不同退火温度下制造的铌掺杂的铁氧化物膜而得到的循环伏安曲线。

[0040] 图23B示出了使用在三个不同退火温度下制造的钼氧化物膜和在三个不同退火温度下制造的钼掺杂的铁氧化物膜而得到的循环伏安曲线。也将使用FTO裸电极(在300℃下退火)和铁氧化物膜(所制备的)获得的循环伏安曲线列入作为参照。

[0041] 图23C示出了使用在三个不同退火温度下制造的铌氧化物膜和在三个不同退火温度下制造的铌掺杂的铁氧化物膜而得到的循环伏安曲线。也将使用FTO裸电极(在300℃下退火)和铁氧化物膜(所制备的)获得的循环伏安曲线列入作为参照。

[0042] 图24是Fe氧化物膜、FeCo氧化物膜和FeCoNi氧化物膜的Tafel曲线。

[0043] 图25是FTO裸电极与铁氧化物膜对比的Tafel曲线。

[0044] 图26是FeCoNi氧化物膜在中性条件(0.5M KPi, pH7.0)下和在海水(pH8.4)中的Tafel曲线。

[0045] 图27是通过荧光传感器测定的 O_2 产生与理论 O_2 产生的对比。

具体实施方式

[0046] 本发明涉及:电催化材料;用于制备电催化材料的方法;以及本发明的电催化材料

通过以下手段实现,包括但不限于:在选定的温度下退火、在选定的温度下在氧化性或还原性气氛中退火、或者离子束照射。在一个实施方式中,进行了退火步骤,以提高最终电催化材料的催化特性。

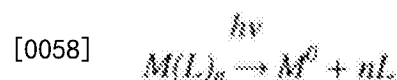
[0053] 正如在本文中所证明的,可通过控制金属氧化物混合物组分的组合和相对比例,对按照本发明制备的电催化材料的催化活性进行调节。

[0054] 本发明所提供的电催化材料由易得和/或廉价的材料制成,并且在温和的条件下即可容易制成。因此,本发明自身使得能够大批量生产,并且在能量捕获、存储和使用以及氧和/或氢的生产和/或其它含氧和/或含氢产品的生产领域中具有商业竞争力。

[0055] 本发明的系统提供了通过电催化材料催化(包括光催化)水的电解(“拆分”)的手段。

[0056] 本发明的方法提供了一类电催化材料,所述电催化材料促进了在低超电势下由水生产氧气和/或氢气。由本发明促进的水的电解,在各个领域(包括能量存储)中是有用的。本发明允许方便地将水以低能量的方式转化为氢气和/或氧气,其中,这个过程可容易地被标准的太阳能电池板(例如,光伏电池)、风力发电机、或任何其它提供电力输出的动力源所驱动。太阳能电池板或其它动力源可用于直接向用户提供能量,和/或通过由本发明的材料催化的反应,将能量以氧气和/或氢气的形式存储。在一些情况下,可在任何时间使得氢气和氧气重新结合(例如使用燃料电池),从而使得氢气和氧气形成水并释放大能量,所述能量能够以机械能、电能等形式被捕获。在其它情况下,可在另一方法中将氢气和/或氧气一起使用或单独使用。

[0057] 参照图1,图1描绘了本发明方法的一个实施方式的示意图,所述方法包括将有机金属前体溶液旋涂于基底上。随后,所述前体在UV光照下光解。在此过程中,有机配体作为挥发性副产物而消失,氧化态为零的金属或制备态前体状态的金属保留在基底上(方程3)。



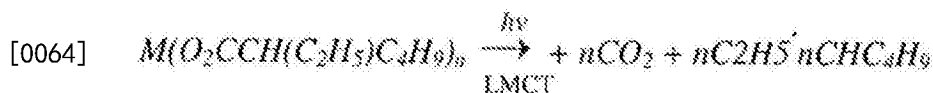
[0059] 然后,很容易通过空气中的氧将金属氧化为金属氧化物。所得到的膜由无定形金属氧化物构成(方程4)。



[0061] 合适的基底的实例为氟掺杂的锡氧化物(FTO)玻璃,其价格低廉,并且具有合适的导电性质。其它合适的基底包括但不限于:钢锡氧化物、透明导电氧化物、半导体基底(例如,Si、Ge、ZnO)、金属表面以及导电塑料。

[0062] 前体有机配体。由于本发明方法中的前体有机配体可以在UV光下降解,因此它是光敏性的。在一个实施方式中,所述有机配体是手性的,所以前体膜由不结晶的非对映异构分子构成。因此,光解发生之后,所沉积的材料是无定形的。在一个实施方式中,所述前体可溶于有机溶剂,所述有机溶剂例如但不限于:己烷、甲基异丁基酮、丙酮、乙酸正丁酯、甲苯、苯甲醚,上述有机溶剂具有比水更容易除去的优点。在一个实施方式中,所述配体为烷酸盐、例如2-乙基己酸盐,它是市售的,相对廉价,在约250nm具有吸光系数,并具有未拆分(unresolved)的手性中心。可以理解的是,在合适的条件下,2-乙基己酸盐按照下列机理分解成挥发性副产物(二氧化碳、庚烷和2-庚烯):

[0063] (方程5)



[0065] (方程6)



[0067] 随后,容易将挥发性副产物从反应中除去,留下沉积在板上的金属氧化物膜,而不必进行清洗或纯化。

[0068] 在进一步的实施方式中,无定形材料的电子特性并非必须是静态的,并且能够以晶态固体不能实现的方式进行改性(“调整”)。PMOD产生稳定薄膜,可以通过改变退火温度对其光响应和催化活性进行调整。本领域技术人员将会理解的是,其它调整方法均在本发明的范围之内。

[0069] 使用退火步骤(在图2中描绘为“Δ”)对膜的电化学特性进行调整。

[0070] 在进一步的实施方式中,本发明不仅提供了电催化材料和组合物,还提供了相应的电极、设备、系统、成套工具、方法等。适于根据本发明所提供的材料用途的电化学设备的非限制性实例包括但不限于:电解设备和燃料电池。可通过光伏电池、风力发电机、或其它能源将能量提供给电解设备。

[0071] 使用多种技术对膜结构进行了研究。所制成的大多数膜是无定形的,使得对它们进行的分析不像晶态情况那样简单。

[0072] 尽管本文所描述的组合物、电极、系统和方法主要涉及水的电解(即由水形成氧气、氢气和/或其它产物)和/或氢(例如,氢气)的氧化反应,但本发明并不限于这种方式。当本发明被描述为涉及第一电极和/或第二电极(两者中的一个可包含电催化材料或两者均可包含电催化材料),通过水的电解在第一电极处产生氧气、和/或在第二电极处产生氢气,可以理解的是,第一电极可以促进任何物质(水或其它物质)的氧化,以产生氧气或其它氧化产物。在该情况下可被氧化的反应物的实例可包括甲醇、甲酸、氨等。氧化产物的实例可包括CO₂、N₂等。在所述第二电极处,可促进水(或氢离子)被还原得到氢气的反应,但要理解的是并不限于水,各种反应物(例如,乙酸、磷酸等)均可被还原,以形成氢气和任意数量的其它还原反应产物(例如,乙酸根、磷酸根等)。在“燃料电池”的运作中,在所述第二电极处的该反应可逆向进行,使得氢气(和/或如上所述的其它典型产物)被氧化,以形成水(和/或如上所述的其它典型反应物)。在一些情况下,组合物、电极、方法和/或系统可用于还原氢气。在一些情况下,组合物、电极、方法和/或系统可以与光电化学电池连接使用。应当理解的是,尽管本文的大部分应用着重于由水形成氢气和/或氧气,但这决非限制性的,并且本文所述的组合物、电极、方法和/或系统可用于本文所述的其它目的。由本发明提供的电化学设备的非限制性实例包括电解设备和燃料电池。可通过光伏电池、风力发电机、或其它能源将能量提供给电解设备。本文对这些和其它设备进行了描述。定义

[0073] 除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的含义。

[0074] 本文所使用的术语“无定形”是指具有原子尺度上无序(disordered atomic-scale)的结构,并且非长程有序(no long-range ordering)的材料。

[0075] 本文所使用的术语“电催化剂”是指参与并提高化学电解反应(或其它电化学反应

应)速率的材料,其自身作为电解的一部分进行反应,但是其本身在很大程度上未被反应所消耗,并且可以参与多个化学转化过程。电催化剂也可称为电催化剂组合物。应当考虑的是,本文所使用的术语电催化剂可包含光催化活性。

[0076] 本文所使用的术语“电极”是指固体电导体,电流通过固体电导体进入或离开电解池或其它介质。

[0077] 本文所使用的术语“电解”是指使用电流驱动的(在无电流情况下)非自发性的化学反应。例如,在一些情况下,电解可包括通过施加电流,造成至少一种物质的氧化还原状态的变化、和/或至少一个化学键的形成和/或断裂。本发明所提供的水的电解,可包括将水拆分成:氧气和氢气;或氧气和另一种含氢物质;或氢气和另一种含氧物质;或上述情况的组合。在一些实施方式中,本发明的设备能够催化逆反应。也就是说,设备可以用于从氢气和氧气(或其它燃料)结合产生水的过程中产生能量。

[0078] 本文所使用的术语“硫族化物”是指含有硫族元素和一个具有更强正电性的元素或原子团的二元化合物。本文所使用的“硫族元素”是指元素氧(O)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、放射性元素钋(Po)和合成元素𐞑(ununhexium, Uuh)。本文使用“硫族元素”和/或“硫族化物”来描述那些本领域普通技术人员所理解的排除了氧和氧化物的化合物,然而应当理解的是,旨在如上定义硫族元素和/或硫族化物。

[0079] 如本文所引用,对于使用水作为催化反应的反应物应理解的是,意味着可将所述水以液态和/或气态的形式提供。所使用的水可以是相对纯的,但不是必需的,并且本发明的一个优点在于可用于相对不纯的水。所提供的水可包含例如至少一种杂质(例如,卤离子、如氯离子)。在一些情况下,所述设备可用于水的脱盐。应当理解的是,尽管本文的大部分应用着重于催化由水形成氧气和氢气和/或其他产物,但这决非限制性的,并且本文所述的组合物、电极、方法和/或系统可用于本文所述的其它催化目的。例如,所述组合物、电极、方法和/或系统可用于催化由氧气形成水的过程。

[0080] 电催化剂

[0081] 本发明涉及电催化剂、用于制备本发明电催化剂的方法、用于电解的系统、以及电催化剂在水的水解作用中的用途。

[0082] 用于制备电催化剂的方法包括:在晶体管设计的直接平版印刷领域中已知的薄膜沉积技术、光化学金属有机沉积(PMOD)技术。

[0083] 当希望调整电催化剂的电子特性时,可通过在升高的温度下、在空气中对电催化剂膜进行退火而实现。

[0084] 电化学设备/系统

[0085] 本发明涉及适于在系统和设备中应用的电催化材料,所述系统和设备包括但不限于:光电化学电池、(光)电催化设备、染料敏化太阳能电池、光伏设备、碳捕获系统、传感器、油升级设施、化学生产设施、电解器、脱盐系统和设备、水净化系统和设备、以及半导体。

[0086] 电催化剂及相关电极

[0087] 本发明涉及作为电极的电催化材料和含有电催化材料的相关电极,包括但不限于:导电玻璃基底、铟掺杂的锡氧化物和金属基底(例如,金属片)。

[0088] 给出下列实施例以更好地理解本文所述的发明。应理解的是,这些实施例是用来描述本发明的示意性实施方式,并非旨在以任何方式对本发明的范围进行限制。

[0089] 实施例

[0090] 单一金属氧化物膜和混合金属氧化物膜的制备

[0091] 实施例1

[0092] 下面的实施例描述了基于无定形铁氧化物膜的制备方法。

[0093] 参照图2,将覆盖有透明导电氧化物(TCO)的基底用作膜的基底和电触头(来自TCO)。在该实施例中,对于厂家切割的(in-house cut)(约 $2\times 2\text{cm}$)氟掺杂的锡氧化物(FTO; TEC8; $8\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$)基底,依次用Alconox™洗涤剂擦洗,在Alconox™中超声处理15分钟,用去离子水漂洗,在去离子水中超声处理5分钟,然后在乙醇中超声处理5分钟,暴露于紫外线和 $\text{O}_3(\text{g})$ 下15分钟,立即旋涂。通过将 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.100g, 6.84mmol)和2-乙基己酸(3.009g, 20.59mmol)加入至含有化学计算量KOH(1.285g, 22.90mmol)的250mL甲醇中,合成前体2-乙基己酸铁(III)。氯化钾迅速沉淀析出,通过过滤将溶液分离,然后浓缩,得到淡红色油状物。然后,再将油状物重新溶解于己烷中,用蒸馏水萃取3次。然后用硫酸镁干燥己烷溶液,并在真空下浓缩红色溶液,得到粘稠的红棕色油状物(2.696g, 收率81.2%)。通过质谱分析,测定所得到的2-乙基己酸铁(III)的分子组成为C58.35、H9.29、N0.87,与计算组成C59.4、H9.3、N0进行比较。对乙基己酸(99.7%, Sigma Aldrich)的研究发现,其分子组成为C66.34、H11.08、N0.88,与计算组成C66.63、H11.18、N0相比,从而说明了氮在 MO_x 前体中存在。

[0094] 将2-乙基己酸铁(III)溶解于己烷(15%w/w)中。对该溶液进行超声处理2分钟,用注射器通过 $0.2\mu\text{m}$ 的尼龙膜(Life Sciences Acrodisc™)进行过滤,并立即使用。用前体溶液对清洁基底的表面进行饱和,然后旋涂(以1000rpm铺展7秒;以3000rpm旋转60秒),以得到具有光学质量的2-乙基己酸铁(III)薄膜。对涂覆后的基底进行曝光前烘烤(60°C , 5分钟),以除去残留的溶剂。将所述涂覆后的基底暴露于深UV光(UVP UVG-54, 6mW低压汞灯, $\lambda=254\text{nm}$)下12小时(除此以外在环境条件下),诱导光化学触发的配体至金属电荷转移,导致复合物的不稳定和随后的分解,从而产生 Fe_2O_3 膜。在此期间,膜颜色由不透明的红色/棕色变成不透明的黄色。

[0095] 本领域技术人员将会理解的是,本发明的范围包括适合用作前体溶液的其它有机-金属溶液,举例来说,其它2-乙基己酸铁(III)溶液包括但不限于市售的52%(w/w)的2-乙基己酸铁(III)的矿油精(mineral spirit)溶液,可在使用前对其稀释。

[0096] 实施例2

[0097] 在另一实施例中,在从室温(即未退火的、所制备的膜)至 600°C 的温度范围内选择的温度下对实施例1的膜进行退火,以达到对膜的特性进行选择的目的。包括退火在内的整个PMOD过程如图2所示。

[0098] 实施例3a

[0099] 然后,在不同温度下对实施例1的膜进行退火,所述不同温度的范围从无退火(即不进行加热-退火)至 600°C 。随着退火温度的升高,膜变暗,说明其结构在分子水平上发生了变化。退火温度超过 600°C 时,玻璃基底开始融化,破坏样品。关于膜的特征所得到的数据示于图5中。

[0100] 然后,将所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜在 100°C 至 600°C 温度范围内、在空气中退火1小时。图5表明无定型材料对于趋向结晶化是非常稳健的,直到 $T_{\text{退火}}\geq 500^\circ\text{C}$ 才能在x-射线衍射图中观

察到归因于 α - Fe_2O_3 的布拉格峰。即使在上至400℃的温度下退火的全部膜均被认为是无定形的,膜的电子特性也是不恒定的,其证据是膜颜色的变化(图6)和不同的吸光系数,颜色的变化和吸光系数的不同与随退火温度的逐渐升高,光吸收的起始点被进一步推向更低的能量有关(如图3所示)。因为x-射线光电子光谱证实,退火的 α - Fe_2O_3 膜仅含有三价铁位点,同所制备的 α - Fe_2O_3 膜与赤铁矿膜谐振(如图22所示),我们将发散的电子特性归因于多型性(polyamorphism);所述多型性即结构无序材料的各种实例具有相同的组成,但产生不同性质。通过退火导致的材料的改性包括材料的致密化(图7)。在足够高的退火温度下,致密化过程使得赤铁矿膜长程有序。对于 $T_{\text{退火}} \geq 500^\circ\text{C}$ 样品所测定的吸光系数显示出赤铁矿的标志性特征(图3b),这也与XRD结果(图3a)相一致。下面对所得到的膜的进一步表征进行讨论。

[0101] 实施例3b

[0102] 在另一实施例中,制成了铁氧化物膜和钴氧化物膜,所使用的前体溶液分别为15%和8% (w/w)的己烷溶液。两种前体的吸收光均为254nm。随后,使用IR光谱跟踪前体的分解,随时间所采集的光谱如图4所示。当样品的IR光谱看起来与空白(对照)基底的光谱一样时,认为光解完成。对两种前体照射过夜(即16小时后)完全光解。

[0103] 实施例4

[0104] 在该实施例中,由2-乙基己酸金属PMOD前体的单一/二元/三元溶液制备三个组合物样品。表1列出了金属前体溶液的特定组成。对各个金属前体的重量百分比进行选择,使得反映其在己烷中的溶解度,并优化所得到的 MO_x 膜的催化效应。

[0105] 表1

样品	前体含量 (% w/w) $\text{Fe}(\text{L})_3 : \text{Co}(\text{L})_2 : \text{Ni}(\text{L})_2$
Fe	15:0:0
FeCo	15:8:0
FeCoNi	15:8:8

[0106] 首先,将FTO基底切割为 $2.5 \times 2.5\text{cm}$,然后在 Alconox[®]洗涤剂溶液中超声处理15分钟,然后用去离子水漂洗,在去离子水中超声处理(5分钟),然后在乙醇中超声处理(5分钟)。然后,将基底暴露于PSD UV3臭氧清洗机(Novascan)中15分钟,立即旋涂。通过将计算量的不同前体溶解于己烷中,以达到表1中所列的重量百分比,制备金属-有机前体溶液。然后,将所述前体溶液旋涂(以1000rpm延展7秒,以3000rpm旋转60秒)至清洁的FTO基底上。将涂覆后的基底暴露于深UV光(UVP UVG-54,6mW低压汞灯)下24小时,使得前体完全转化成金属氧化物。所有的样品的外观都为透明且均匀的。

[0107] 无定形单一金属氧化物膜的表征

[0108] x-射线衍射和x-射线吸收精细结构

[0109] 实施例5

[0110] 使用x-射线衍射(XRD)研究,对在不同温度下退火的所制备 α - Fe_2O_3 膜的无定形性质进行研究,使用Rigaku Multiflex θ -2 θ 衍射仪(扫描速度= $0.016^\circ\text{min}^{-1}$,Cu K α 管,

$\lambda=1.5406 \text{ \AA}$),使用Jade6.5软件进行基线校正。

[0112] 图5示出了在不同温度下退火的 Fe_2O_3 膜的XRD结果,证实了所制备的膜的在上至 400°C 下退火之后的无定形性质。提供空白FTO和赤铁矿作为参照扫描。由在 $2\theta=33.2^\circ$ 和 35.6° (对应于赤铁矿的 $(\bar{1}14)$ 和 $(\bar{1}20)$ 峰)观察到的布拉格反射所表明的,对于膜,在 $T_{\text{退火}}\geq 500^\circ\text{C}$ 时开始有赤铁矿相。因为所述前体分解的光化学性质绕过了晶态固体形成所必需的高温,从而使得动力学上能够捕获亚稳的无定形光产物,实现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成。对由PMOD产生的所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的x-射线吸收精细结构(XAFS)研究已证实金属离子是三价的,表明在超出第二最邻近壳层之外没有长程的有序。

[0113] FTIR分析

[0114] 实施例6

[0115] 使用Nicolet NEXUS470FTIR E.S.P.光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,以监测前体膜的光化学反应。用不同前体量(%w/w)的己酸溶液旋涂CsI和KBr IR板,用FTIR监测前体的分解。图4示出了借助红外光谱,2-乙基己酸 Fe(III) 前体在CsI板上的光解效果。光谱(a)表示空白CsI基底;(b)在CsI上旋涂的2-乙基己酸膜;以及(c)光解之前的15w.t.%的2-乙基己酸 Fe(III) 的旋涂溶液。在($\lambda=254\text{nm}$)处额外光解(d)2.5h和(e)6.3h之后,对相应的膜进行重新分析。 C-H 和 C-O/C=O 振动模式的吸收逐渐减少。 ν_{as} 和 ν_{s} 分别为不对称和对称的伸展。中心在 1323cm^{-1} 处的信号(未标注)为对应于2-乙基己酸根的烃链振动模式。

[0116] 可视化/光学表征

[0117] 实施例7

[0118] 在不同的膜上进行了膜的可视化表征。图6示出了在不同温度下退火的 Fe_2O_3 膜的照片。提供空白FTO作为参照。随退火温度的逐渐升高,膜的红色变得更深。

[0119] 在铁氧化物膜和钴氧化物膜上均进行UV-可见光光谱分析。使用Cary5000分光光度计(Varian)采集UV/Vis吸收光谱。所有光谱以空白FTO基底为参照。

[0120] 铁氧化物膜的光谱示于图15(a)中,钴氧化物膜的光谱示于图15(b)中。对于铁氧化物膜,在高于 400°C 时其光谱的形状彻底改变,这与涉及赤铁矿形成的结构变化是一致的。此外,在2.3eV和3.2eV处的凸起再一次表征了赤铁矿相的形成。铁氧化物膜样品、特别是在更高温度退火的样品在可见光范围内表现出良好的吸收信号,与这种材料所具有的光催化性潜力相一致。与此相反,钴氧化物膜样品在可见光范围内显示出非常弱的吸收,排除了其作为光催化剂的用途。然而,在高于 250°C 退火的样品具有在约1.7eV的吸收增加。基于该材料对应的UV-可见光光谱,这些变化即使比在铁氧化物膜的情况下小得多,也归因于晶态 Co_3O_4 相的形成。

[0121] 图3b示出了铁氧化物膜的吸收光谱随光的入射波长的变化。也测定了最接近的母体晶态铁氧化物为赤铁矿。所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜的吸光系数的检验显示,仅在低于500nm(即, $>2.75\text{eV}$)观察到显著的光吸收。

[0122] 使用紫外光电子能谱(UPS)来研究在不同温度下退火的铁氧化物材料的价带位置。UPS通过从样品的价带中除去电子而将材料表面离子化,并监测它们的能量。用这种技术测定的价带位置示于图16中,相应的导带位置由Tauc分析中推知。

[0123] 电解液和材料的价带之间能量的巨大差异在热力学上有利于电子从电解液中转移到金属氧化物膜的材料中。出于这个原因,在600℃下退火的无定形材料表现出比晶态膜更好的价带位置。更准确地说,在250℃下退火的样品似乎具有对于电催化来说最佳的价带位置。

[0124] 膜厚度

[0125] 实施例8

[0126] 使用光学轮廓测定法来测定在不同温度下退火的膜的厚度。其结果示于图7中。数据表明,对于直至600℃的退火温度,在较高的退火温度下得到较薄的膜。这是因为随着温度升高材料越来越致密化。在500℃和600℃退火的样品之间的厚度急剧下降与在更低温度下观察到的缓慢下降不同。这是由于当在600℃下退火时,材料的结构发生了改变。测量结果表明,该膜极薄,其厚度在纳米量级。黑色数据点($T_{\text{退火}} \geq 500^\circ\text{C}$)表明存在赤铁矿相。这些数据表明,由于退火,所述无定形材料致密化,这被解释为近邻原子壳层填充了长程配位数。这些值在氧化膜的形成的报道中最低。这是由于先前所讨论的光解过程的限制。

[0127] 带隙(E_g)的光学测定

[0128] 实施例9

[0129] 开发Tauc模型从而用参数表示无定形材料在其带间区域中的光学功能。该经验模型考虑到了目前在区域存在的状态,以描述无定形硫化物材料的吸收行为。这些额外的状态产生了带间区域内的吸收拖尾,导致吸光系数表现为不同于晶态材料。Tauc以及其后的Mott和Davis表明,在无定形材料中的吸光系数遵循以下关系:

[0130] (方程7)

$$[0131] \quad \alpha h\nu = K \times (h\nu - E_g^{\text{opt}})^n$$

[0132] 其中, α 为材料的吸光系数, h 为普朗克常数, ν 为入射照射频率, K 为特征常数, E_g^{opt} 为该材料的光学带隙, $n=1/2$ 表示间接跃迁, $n=2$ 表示直接跃迁。

[0133] 吸光系数可以由吸光度与厚度推导:

[0134] (方程8)

$$[0135] \quad A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$$[0136] \quad I = I_0 \times e^{-\alpha z}$$

[0137] 其中, A 为吸光度, I_0 为入射光强度, I 为透射光强度。因此它遵循:

[0138] (方程9)

$$[0139] \quad \alpha = \frac{A}{z} \times \ln 10$$

[0140] 对薄膜进行UV-可见光吸收分析,其中, E_g 可以使用Tauc公式,根据上述方程7而获得。(A=吸光系数; $n=0.5$ 为直接跃迁; $n=2$ 为间接跃迁)。图8示出了曲线的能量截距,图8(a)和图8(b)分别显示出直接和间接带隙。分别由图8(a)和8(b)中所拟合的黑线的能量截距,来测定图8(c)中的直接和间接 E_g 值。退火温度高于500℃的数据点表明赤铁矿相的存在。

[0141] 扫描电子显微术

[0142] 实施例10a

[0143] 使用钨灯丝SEM (FEI XL30, 加速电压20kV) 的扫描电子显微镜 (SEM) 进行形态学表征。

[0144] 图9示出了空白FTO和在不同温度下退火的 Fe_2O_3 膜的电子显微照片。所述膜是无特征的, 并与基底相符。由于与FTO表面附着力较差, 光解之后发生开裂, 该特征在所有的退火的膜中均常见。

[0145] x-射线光电子能谱 (XPS)

[0146] 实施例10b

[0147] 通过在超高真空中用x-射线束照射所述膜, 同时测量由膜上部1nm-10nm处逸出的电子的动能和数量, 得到在不同温度下退火的所制备的 Fe_2O_3 膜的XPS光谱。结果示于图22中。

[0148] 使用PHI VersaProbe5000-XPS来记录XPS光谱, 使用单色Al源、1486.6eV、49.3W且光束直径为200.0 μm 。对于每个样品, 以0-1,350eV的较宽的结合能范围采集高灵敏度模式光谱, 以测定样品的表面元素组成。图例表示各个膜的退火温度。所制备的样品 ($\text{Fe}2\text{p}_{1/2}=724.32$ 、 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}=710.11$) 以及在250 $^\circ\text{C}$ 下退火的样品 ($\text{Fe}2\text{p}_{1/2}=724.15$ 、 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}=710.58$) 和600 $^\circ\text{C}$ 下退火的样品 ($\text{Fe}2\text{p}_{1/2}=724.15$ 、 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}=710.60$) 的 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 区域的高分辨率XPS光谱与 Fe_2O_3 ($\text{Fe}2\text{p}_{1/2}=724.40$ 、 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}=710.95$) 相一致。

[0149] 单一和混合金属氧化物膜的电催化性质

[0150] 已经使用各种电化学测量法对单一和混合金属氧化物作为用于析氧的电催化剂的潜力进行调查: 循环伏安法、在各种超电势下光催化的Tafel分析以及平带电势的Mott-Schottky分析。

[0151] 电流密度随退火温度的变化

[0152] 实施例11

[0153] 在0.1M NaOH(aq) 中, 用1.53V vs. RHE的施加电势对由 Fe_2O_3 膜构造的电解池产生的电流密度进行测量。使用三电极电池和扫描电势计 (Princeton Applied Research Versastat3), 由循环伏安法获得电化学数据。用于在1.0M NaOH(aq) (pH=13.6) 和0.1M NaOH(aq) (pH=13.0) 中测量的参比电极为配有聚乙烯熔块 (Koslow Scientific) 的Hg/HgO, 分别填充有1.0M NaOH(aq) 和0.1M NaOH(aq)。在0.1M KNO_3 (aq) 中进行的测量使用填充有饱和KCl(aq) 的Ag/AgCl参比电极。本文所记载的电势为参比于可逆氢电极 (RHE, $V_{\text{RHE}}=0.000-0.0591 \cdot \text{pH}$)。催化阳极为工作电极, 它具有铂对电极。

[0154] 图12示出了铁氧化物膜的电流密度, 并说明了在200-300 $^\circ\text{C}$ 范围内退火的膜的优越活性。在500 $^\circ\text{C}$ 以上的退火温度下的数据点表明赤铁矿相的存在。

[0155] 循环伏安法

[0156] 实施例12

[0157] 在0.1M氢氧化钠中, 在钴氧化物膜和铁氧化物膜上进行循环伏安实验。相对于参比电极 (如Ag/AgCl或Hg/HgO) 施加电压, 并在0.4V至1.7V之间进行的线性扫描中记载相对于可逆氢电极 (RHE) 的电压, 并测定得到的输出强度 (超电势)。结果示于图18中。

[0158] 铁氧化物膜的伏安曲线显示出与退火温度无关的相同形状: 约0.4V vs. RHE的还原波, 归因于Fe (III) /Fe (II) 电对; 以及位于催化起始点的一个电对, 归因于Fe (IV) /Fe (III)

电对。

[0159] 取决于是在高于还是低于200℃下退火,钴氧化物膜的分析得到不同的伏安曲线形状。在低于200℃退火的钴氧化物膜呈现出三个可逆电对(具有氧化波和还原波):一个约1.1V vs.RHE (I)、一个约1.2V vs.RHE (II)以及一个约1.5V vs.RHE (III)。在高于200℃退火的钴氧化物膜仅呈现出一个约0.6V vs RHE (IV)的还原波以及约1.5V vs RHE (V)的可逆电对。这种差异与UV-可见光谱和样品颜色所看到的差异一致,并且证实了当膜在高于200℃退火时,产生了新的氧化物结构。在低于200℃退火的样品的循环伏安曲线与曾经报道的经电化学沉积的无定形钴氧化物一致。电对I对应于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Co_3O_4 之间的平衡,电对II为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 Co_3O_4 和 CoOOH 之间的平衡,电对III为 CoOOH 和 CoO_2 之间的平衡。最后一种为氧从中析出。另一方面,对于在高于200℃退火的样品,在催化起始前仅有一个可逆电对。这能够再次与晶态 Co_3O_4 材料一致,其中,电对V对应于 Co_3O_4 与 CoOOH 的平衡,波IV为 Co_3O_4 还原为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。催化的起始将会掩盖+IV氧化态的形成。总之,似乎催化物质在任何情况下均为+IV氧化水平。

[0160] 无定形铁氧化物膜在电势方面更早起始(参见图10),作为电催化剂显示出比晶态铁氧化物膜更好的活性。对于钴氧化物膜,由于在相同区域中存在可逆电对,未对起始电势进行明确定义。

[0161] 图10示出了在扫描速度为 $v=50\text{mV s}^{-1}$ 下、在0.1M NaOH(aq) (pH=12.9)中记录的、在不同温度下退火的膜的循环伏安数据,强调了大部分活性无定形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜、赤铁矿和空白FTO基底之间催化活性的差异。

[0162] 图23A示出了所记录的在不同温度下退火的铈氧化物膜和含铈的铁氧化物膜的循环伏安数据,强调了在300℃下退火的、显示出最佳催化活性的样品同所制备的样品与在600℃下退火的膜之间催化活性的差异。

[0163] 图23B示出了使用三个不同退火温度制备的钼氧化物膜和在三个不同退火温度下制备的钼掺杂的铁氧化物膜所记录的循环伏安数据,强调了在300℃下退火的、显示出最佳催化活性的样品同所制备的样品和在600℃下退火的膜之间催化活性的差异。也将所记录的FTO裸电极(在300℃下退火)和铁氧化物膜(所制备的)的循环伏安数据列入作为参照。

[0164] 图23C示出了使用三个不同退火温度制备的铌氧化物膜和在三个不同退火温度下制备的铌掺杂的铁氧化物膜所记录的循环伏安数据。也将所记录的FTO裸电极(在300℃下退火)和铁氧化物膜(所制备的)的循环伏安数据列入作为参照。

[0165] Tafel曲线

[0166] 实施例13

[0167] 通过在0.1M NaOH电解液中,测量电流密度随超电势(η)的变化,说明样品对于水的氧化的电催化行为,如图24所示,图24示出了在0.1MNaOH (pH=12.9)中测定的Tafel曲线。在该图中,超电势 $\eta=(V_{\text{appi}}-iR)-E(\text{pH}12.9)$,其中, V_{appi} 为施加的电势vs.NHE, iR 表示在溶液中的内压降, $E(\text{pH}12.9)$ 是pH12.9析氧的阳极电势,即 $(1.23-0.059\times12.9)\text{V vs NHE}$ 。

[0168] 已知当催化析氧反应(OERs)时,铁氧化物表现出高 η 值,如同本文的情况,样品Fe由纯的无定形铁氧化物所组成。仅在 $\eta>0.4\text{V}$ 才能看到可测的催化电流,并且直至 η 为0.45V,未能观察到 1mA cm^{-2} 的基准。纯铁氧化物在OER中的低催化活性可由形成较高氧配位数的不稳定表面物质从而触发在铁氧化物上析氧,和/或在铁氧化物-电解液界面的缓慢空穴转移

动力学来解释。

[0169] 在无定形铁氧化物中添加Co和/或Ni大大促进了OER催化反应的进行。例如,在相同的析氧电流密度下,与样品Fe相比,样品FeCo降低了约160mV的 η 。通过在氧化物混合物中掺入Ni(样品FeCoNi),进一步增强了电极的催化活性,使得在 1mA cm^{-2} 的电流密度下 η 为0.25V。

[0170] 为了进行比较,使用FTO裸电极作为对照,在图25中绘制了在相同的电解液中,FTO裸电极与样品Fe的Tafel曲线。很明显,F掺杂的锡氧化物对于水的氧化表现出很低的催化活性,图24中给出的0.2-0.5V超电势范围内的电流密度不包括由FTO玻璃基底贡献的任何电流密度。实施例14

[0171] 还在中性条件下对样品FeCoNi的催化活性进行了测试,其Tafel曲线示于图26中,图26示出了在对跨溶液的IR降修正后的0.5M KPi溶液(pH=7.0)和天然海水(pH=8.4,来自温哥华,不列颠哥伦比亚)中的FeCoNi的Tafel曲线。氧化物的无定形性质和/或组成与0.5M KPi缓冲液不相容,发现由于膜对FTO基底的粘附性差,样品FeCoNi溶于中性条件。然而,简单地将膜退火(300°C、空气中、1小时)明显减缓了该现象,这大大提高了在中性条件下,FeCoNi膜在FTO基底上的耐久性,同时保留了膜的无定形性质。在相同的析氧电流密度 1mA cm^{-2} 下,相比于在0.1M NaOH中的值,FeCoNi显示出约230mV至0.48V的更高的超电势。图26还示出了FeCoNi在天然海水(pH8.4,来自温哥华,不列颠哥伦比亚,49°18'N、123°6'W)中保持了中等的表现,在相同的析氧电流密度下将 η 增加了约200mV,正如在另一个Co-OEC催化剂体系中已注意到的¹²。FeCoNi在海水中的催化活性更低可能是由于海水的电导率低,并可能由于溶液中电解质(如KOH、KPi或KBi)的加入潜在地降低。

[0172] 实施例15

[0173] 采用与上述实施例13中所述的相同方案,对在表2和表3中所列出的二元和三元金属氧化物对于水氧化反应的电催化行为进行测定,所不同的是所有测量均在0.1M KOH水溶液中进行。由于这些材料是无定形金属氧化物,氧含量不能准确得知,为了清晰起见在表2和表3中省略了氧含量。

[0174] 表2:

	二元无定形 金属氧化物 组成	催化起始 超电势 V		Tafel 斜率 mV dec ⁻¹	
		平均	St. Dev.	平均	St. Dev.
[0175]	Fe	0.37	0.02	40	4
	Fe ₂₀ Co ₈₀	0.27	0.02	37	4
	Fe ₄₀ Co ₆₀	0.25	0.02	34	3
	Fe ₆₀ Co ₄₀	0.25	0.02	40	7
	Fe ₈₀ Co ₂₀	0.24	0.02	43	9
	Co	0.26	0.02	42	2
	Fe ₈₀ Ni ₂₀	0.27	0.03	33	3
	Fe ₆₀ Ni ₄₀	0.26	0.01	31	3
	Fe ₄₀ Ni ₆₀	0.25	0.01	34	8
	Fe ₂₀ Ni ₈₀	0.23	0.01	46	12
	Ni	0.25	0.01	73	6
	Co ₇₀ Ni ₃₀	0.25	0.01	80	7
	Co ₄₀ Ni ₆₀	0.25	0.01	73	6

	Co ₈₀ Ni ₂₀	0.23	0.01	60	2
	Co ₈₀ Ni ₂₀	0.23	0.01	63	3
	Co ₈₀ Al ₂₀	0.26	0.01	42	1
	Co ₆₀ Al ₄₀	0.27	0.01	46	3
	Co ₄₀ Al ₆₀	0.27	0.01	44	3
	Co ₂₀ Al ₈₀	0.27	0.01	39	1
	Ni ₈₀ Al ₂₀	0.28	0.02	61	1
	Ni ₆₀ Al ₄₀	0.26	0.01	30	3
	Ni ₄₀ Al ₆₀	0.3	0.01	51	7
	Ni ₂₀ Al ₈₀	0.29	0.01	12	2
	Fe ₈₀ Al ₂₀	0.31	0.02	32	6
	Fe ₆₀ Al ₄₀	0.31	0.02	37	1
[0176]	Fe ₄₀ Al ₆₀	0.3	0.01	36	4
	Fe ₂₀ Al ₈₀	0.29	0.01	34	4
	Al	0.4	0.08	89	19
	Fe ₉₈ Ce ₂	0.32	0.01	40	4
	Fe ₉₅ Ce ₅	0.32	0.01	32	1
	Fe ₉₀ Ce ₁₀	0.33	0.01	32	1
	Fe ₈₀ Ce ₂₀	0.33	0.02	32	1
	Fe ₇₀ Ce ₃₀	0.32	0.01	36	1
	Fe ₆₀ Ce ₄₀	0.32	0.01	37	2
	Fe ₅₀ Ce ₅₀	0.31	0.01	40	2
	Ce	0.38	0.01	72	15
	Fe ₈₀ Mo ₂₀	0.32	0.01	43	2
	Fe ₆₀ Mo ₄₀	0.33	0.01	46	1
	Fe ₄₀ Mo ₆₀	0.33	0.01	49	3

	Mo	0.35	0.03	58	9
	Fe ₈₀ Cu ₂₀	0.29	0.01	42	4
	Fe ₆₀ Cu ₄₀	0.29	0.01	46	4
	Fe ₄₀ Cu ₆₀	0.3	0.02	50	15
	Fe ₂₀ Cu ₈₀	0.31	0	45	5
	Cu	0.33	0.02	54	14
	Fe ₈₀ Ir ₂₀	0.21	0.01	50	2
	Fe ₆₀ Ir ₄₀	0.21	0.01	44	3
	Fe ₄₀ Ir ₆₀	0.2	0.01	41	1
	Fe ₂₀ Ir ₈₀	0.22	0.01	44	4
	Ir	0.21	0.01	80	13
[0177]	Fe _{99.5} Mn _{0.5}	0.38	0.04	32	7
	Fe ₉₈ Mn ₂	0.38	0.01	33	5
	Fe ₉₆ Mn ₄	0.37	0.01	32	3
	Fe ₉₄ Mn ₆	0.37	0.01	33	4
	Fe ₉₂ Mn ₈	0.36	0.03	35	5
	Fe ₉₀ Mn ₁₀	0.36	0.01	34	2
	Fe ₈₀ Mn ₂₀	0.36	0.02	37	4
	Fe ₆₀ Mn ₄₀	0.35	0.01	46	2
	Fe ₄₀ Mn ₆₀	0.35	0.02	42	3
	Mn	0.5	0.01	55	4
	Fe _{99.5} Sn _{0.5}	0.39	0.03	57	7
	Fe ₉₈ Sn ₂	0.33	0.01	48	15
	Fe ₉₆ Sn ₄	0.37	0.01	35	4
	Fe ₉₄ Sn ₆	0.38	0.02	42	5
	Fe ₉₂ Sn ₈	0.39	0.02	33	2

[0178]	$\text{Fe}_{99}\text{Sn}_{10}$	0.39	0.01	35	3
	$\text{Fe}_{99.5}\text{Nb}_{0.5}$	0.38	0.02	39	2
	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2$	0.4	0.01	47	3
	$\text{Fe}_{96}\text{Nb}_4$	0.4	0.03	49	4
	$\text{Fe}_{94}\text{Nb}_6$	0.39	0.01	48	5
	$\text{Fe}_{92}\text{Nb}_8$	0.41	0.02	55	3
	$\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$	0.41	0.01	41	3

[0179] 表3

	三元无定形 金属氧化物 组成	催化起始 超电势 V		Tafel 斜率 mV dec^{-1}	
		平均	St. Dev.	平均	St. Dev.
[0180]	$\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{60}$	0.23	0.01	52	5
	$\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{40}$	0.23	0	49	4
	$\text{Fe}_{20}\text{Co}_{60}\text{Ni}_{20}$	0.23	0.01	47	5
	$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{40}$	0.23	0.01	43	1
	$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$	0.24	0	40	1
	$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$	0.25	0	39	2
	$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{60}$	0.27	0.01	20	2
	$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{40}\text{Ni}_{40}$	0.3	0.02	9	2
	$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{60}\text{Ni}_{20}$	0.3	0.01	12	2
	$\text{Fe}_{40}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{40}$	0.3	0.01	16	1
	$\text{Fe}_{40}\text{Al}_{40}\text{Ni}_{20}$	0.31	0.01	23	3

	$\text{Fe}_{60}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}$	0.32	0.01	27	1
	$\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{60}$	0.3	0.01	60	1
	$\text{Al}_{20}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{40}$	0.27	0.01	52	1
	$\text{Al}_{20}\text{Co}_{60}\text{Ni}_{20}$	0.26	0.01	49	2
	$\text{Al}_{40}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{40}$	0.28	0	57	1
	$\text{Al}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$	0.27	0.01	50	2
[0181]	$\text{Al}_{60}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$	0.28	0	52	2
	$\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}$	0.27		42	
	$\text{Al}_{20}\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}$	0.26		36	
	$\text{Al}_{20}\text{Co}_{60}\text{Fe}_{20}$	0.25		35	
	$\text{Al}_{40}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{40}$	0.28		47	
	$\text{Al}_{40}\text{Co}_{40}\text{Fe}_{20}$	0.26		32	
	$\text{Al}_{60}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}$	0.26		39	

[0182] 以上数据表明了一些一般性趋势。例如, Fe的加入趋于改善其它金属氧化物的Tafel斜率(催化性能)。例如, 无定形 NiO_x 显示出 $73+/-6\text{mVdec}^{-1}$ 的Tafel斜率。将Fe加入催化剂使得斜率优于 40mV dec^{-1} (例如, 对于 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}\text{O}_x$ 为 31mV dec^{-1})。同时, 从 FeO_x 开始, 更多富电子元素(Co、Ni、Cu、Al、Ir)的加入引起活化超电势显著降低, 而更多缺电子元素(Mo、Mn、Nb)的加入引起活化超电势的降低较小, 但是可测量。也可将铁加入至有希望的三元催化剂, 以进一步改善其行为, 例如, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}\text{O}_x$ 产生了0.26V的活化超电势和 30mV dec^{-1} 的Tafel斜率, 而将Fe添加至样品 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{60}\text{O}_x$ 则产生了0.27V的活化超电势和 20mV dec^{-1} 的斜率。

[0183] 此外, 铝似乎是有希望进一步改善Tafel斜率的添加剂, 例如, $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{40}\text{Ni}_{40}$ 具有 9mV dec^{-1} 的Tafel斜率, 而其它几种含Al催化剂表现出优于 15mV dec^{-1} 的斜率。

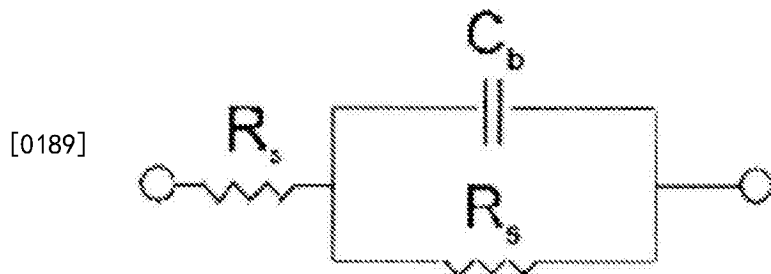
[0184] 电化学阻抗谱分析

[0185] 实施例16

[0186] 用恒电势仪/恒电流仪(使用Gamry Instrument Framework5.61的带有板载控制器PCI4G300-49085的Gamry EIS300)记录对 Fe_2O_3 膜AC阻抗的测量。所施加的偏置电压相对参比电极而变化, Pt对电极和FTO/ Fe_2O_3 工作电极之间的ac振幅的rms为10mV。探测的频率范围为0.1Hz至1000Hz。使用以下关系式对每个样品构建Mott-Schottky曲线(方程10):

$$[0187] \quad \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

[0188] 其中, C 表示电容, ϵ 为铁氧化物的介电常数 (12.5), $^{107}\epsilon_0$ 为真空介电常数 ($8.854 \times 10^{-14} \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), A 为以 cm^2 计的膜面积, e 为电子电荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$), N_D 为供体密度 (cm^{-3}), k_B 为玻尔兹曼常数 ($1.380 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为曲线所依赖的温度, V_{fb} 是平带电势 (V), V 为所施加的电势 (V)。在 0 至 1.1 V vs RHE 电压范围内进行的 1000 Hz 处的恒电势阻抗给出了一组符合简单电路的 Nyquist 曲线:



[0190] 将 C_b 值相对于所施加电压作出曲线, 以给出 Mott-Schottky 曲线, 如图 13a 所示。在 500 °C 下退火的 Fe_2O_3 薄膜的空间电荷电容 vs. 电极电势显示了平带电压 (V_{fb}) 和多数载流子密度 (N_D) 的测定。在这项研究中的所有 Fe_2O_3 薄膜在 Mott-Schottky 曲线中显示与退火温度无关的正斜率, 表明其 n-型半导体的性质。

[0191] 然后, 使用在 Mott-Schottky 曲线中的数据, 来推导在 0.1 M NaOH 和 0.1 M KNO_3 中的多数载流子密度 (N_D), 如图 13b 所示, 从而对溶剂效应进行比较。 Fe_2O_3 膜的供体密度与从 Mott-Schottky 曲线所测定的结果在同一数量级。因此, 催化活性的差异不会以任何显著方式归因于对载流子浓度的调节。500 °C 以上的退火温度表明赤铁矿相的存在。

[0192] 电催化剂的光催化活性

[0193] 实施例 17

[0194] 借助荧光分析对电催化活性、即水的水解作用进行评估。使用光学探针 (Ocean Optics FOXY-OR125-AFMG) 和多频相位荧光计 (Ocean Optics MFPF-100) 每 10 秒进行监测, 从而对分子氧的产生析出进行测量。通过 TauTheta 主程序采集来自传感器的原始数据, 然后由 Ocean Optics I Sensors 应用程序将原始数据转化为以 “% O_2 ” 表示的校准后的 O_2 传感器读数。

[0195] 图 11 示出了使用在 FTO 上于 250 °C 退火的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品在控制电势电解过程中的析氧。在 1.0 M NaOH (aq) 中, 在 2.0 V vs. RHE 的施加电势下, 借助荧光光学探针通过分光镜监测分子氧的析出, 来证实分子氧的催化波产生。

[0196] 实施例 18

[0197] 对铁氧化物膜进行光催化研究。对四种不同的膜进行了测试: 由 5 层在 250 °C 下退火的无定形铁氧化物构成的膜 (样品 A1); 由 5 层在 400 °C 下退火的无定形铁氧化物构成的膜 (样品 A2); 由 5 层在 600 °C 下退火的晶态铁氧化物构成的膜 (样品 C); 由 4 层在 600 °C 下退火的晶态铁氧化物和 1 层在 250 °C 下退火的无定形铁氧化物构成的膜 (样品 CA)。

[0198] 然后在黑暗中和在 1 太阳当量的照度下, 对上述膜进行循环伏安和计时电流实验。

[0199] 在 0.1 M NaOH 中获得循环伏安曲线。对于无定形膜 A1 和 A2, 在暗条件和光条件下获得的伏安曲线之间未出现明显的差异。对于样品 C 和 CA, 当将样品暴露于光下时, 出现了额外的阳极电流, 表明在膜表面发生了光电化学过程。循环伏安曲线结果示于图 19 中。

[0200] 样品 CA 在 1.53 V vs RHE 处获得的计时电流数据, 示于图 20 中; 在相同电压下获得

的每个样品的数据示于图21中。样品C和CA证明了当在光照条件下时,电流上升,显示出光催化行为。无定形样品A1和A2得到较低的光电流。每个样品在1.23V、1.53V和1.73V vs RHE产生的电流密度值汇编于图21中。

[0201] 实施例19

[0202] 如图27所示,在 $\eta=0.5\text{V}$ 、 0.7V 和 1.3V 的计时电流实验开始后,阳极立即析出 O_2 气泡,证实了 O_2 的产生。通过荧光传感器(红点)测定 O_2 产生量, O_2 产生的理论量(黑线)基于100%的法拉第效率。如图27a所示,在 0.1M NaOH 中,在 $\eta=0.5\text{V}$ (即 0.97V vs NHE 的电势)下进行电解。如图27b所示,在 0.1M NaOH 中,在 $\eta=0.7\text{V}$ (即 1.17V vs NHE 的电势)下进行电解。如图27c所示,在 0.1M NaOH 中,在 $\eta=1.3\text{V}$ (即 1.77V vs NHE 的电势)下进行电解。

[0203] 使用基于荧光的 O_2 传感器对FeCo氧化物催化剂的法拉第效率进行测定。绘制实验测定的 O_2 量以及基于法拉第效率一致性的 O_2 析出量理论值对于实验时间的曲线(图27)。30C的电荷通过阳极之后,体系中产生 $76\mu\text{mol O}_2$,与 $78\mu\text{mol}$ 的预期量相符,证实了法拉第效率接近100%。使用光探针(Ocean Optics FOXY-OR125-AFMG)和多频相位荧光计(Ocean Optics MFPP-100)每10秒进行监测,从而对分子氧的析出进行测量。通过TauTheta主程序采集来自传感器的原始数据,然后由Ocean Optics I Sensors应用程序将原始数据转化为以“% O_2 ”计的校准后的 O_2 传感器读数。

[0204] 其它实施方式

[0205] 尽管已参照某些具体实施方式而描述本发明,但在不偏离如所附权利要求所概括的本发明主旨和范围的情况下,对于本领域技术人员来说本发明各种修改是显而易见的。本领域技术人员所知的所有这些修改将包括于所附权利要求的范围之内。

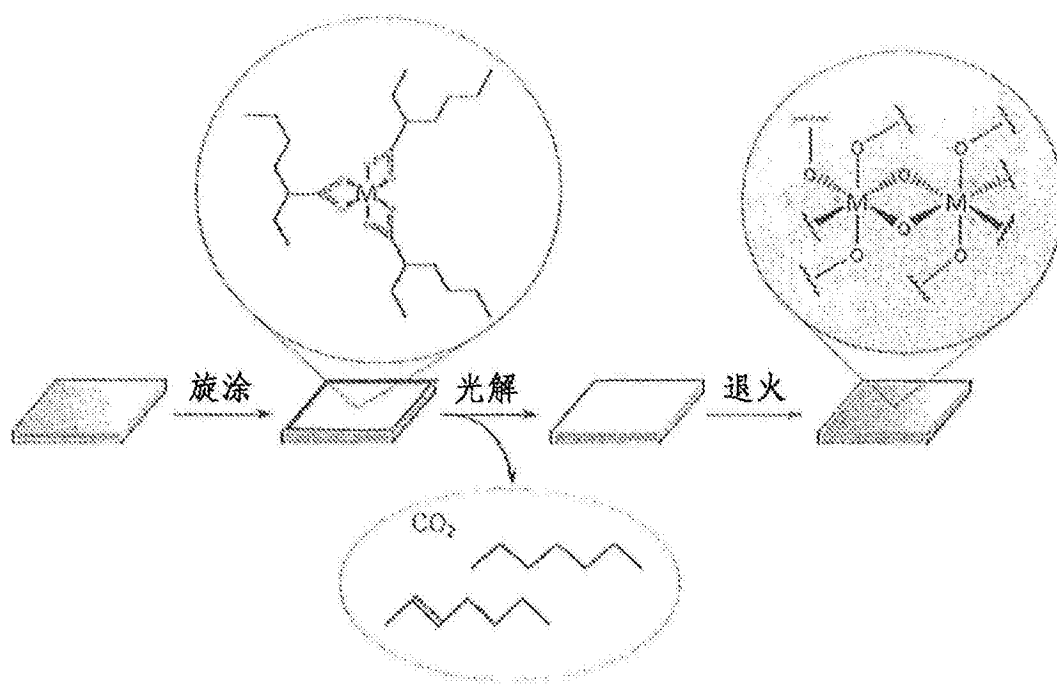


图1

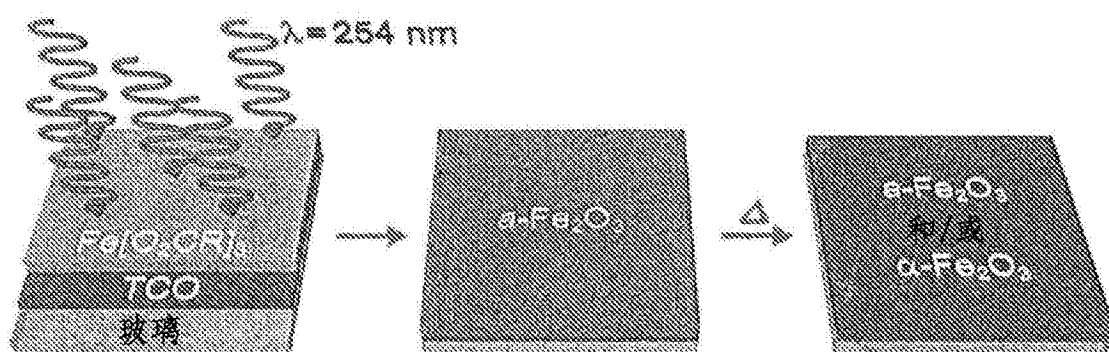


图2

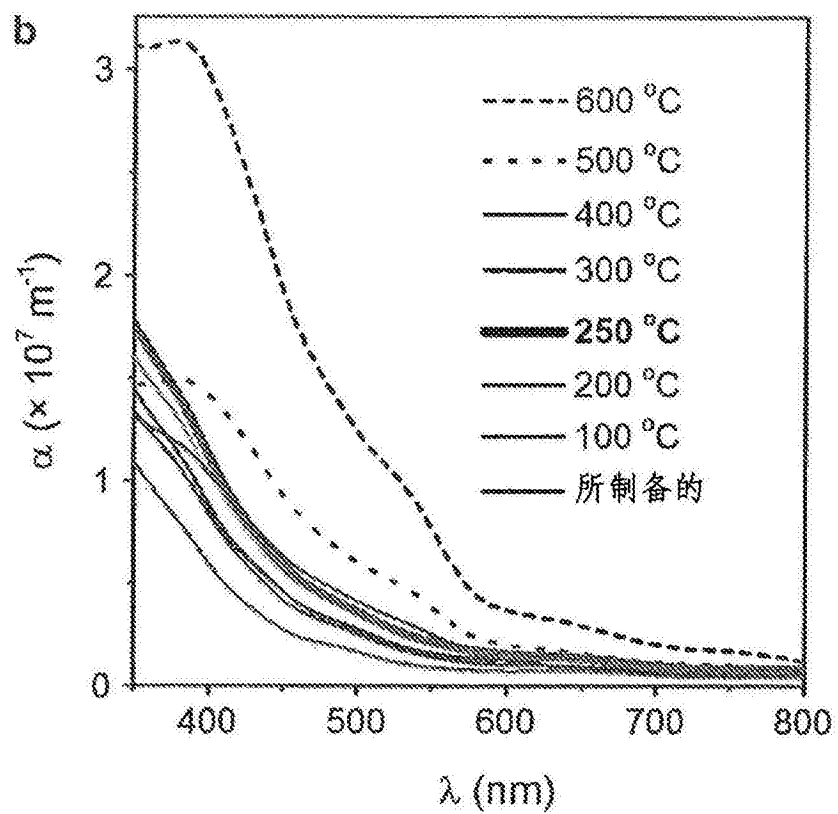


图3

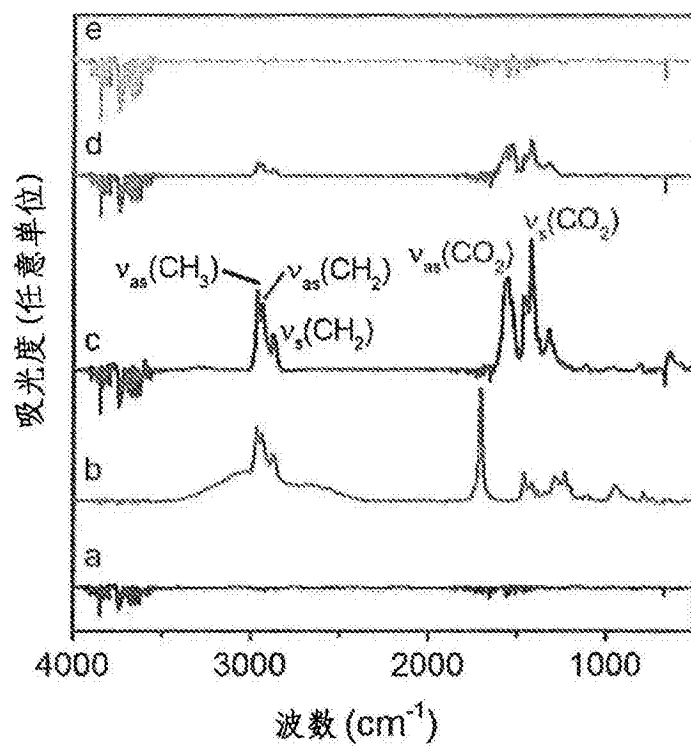


图4

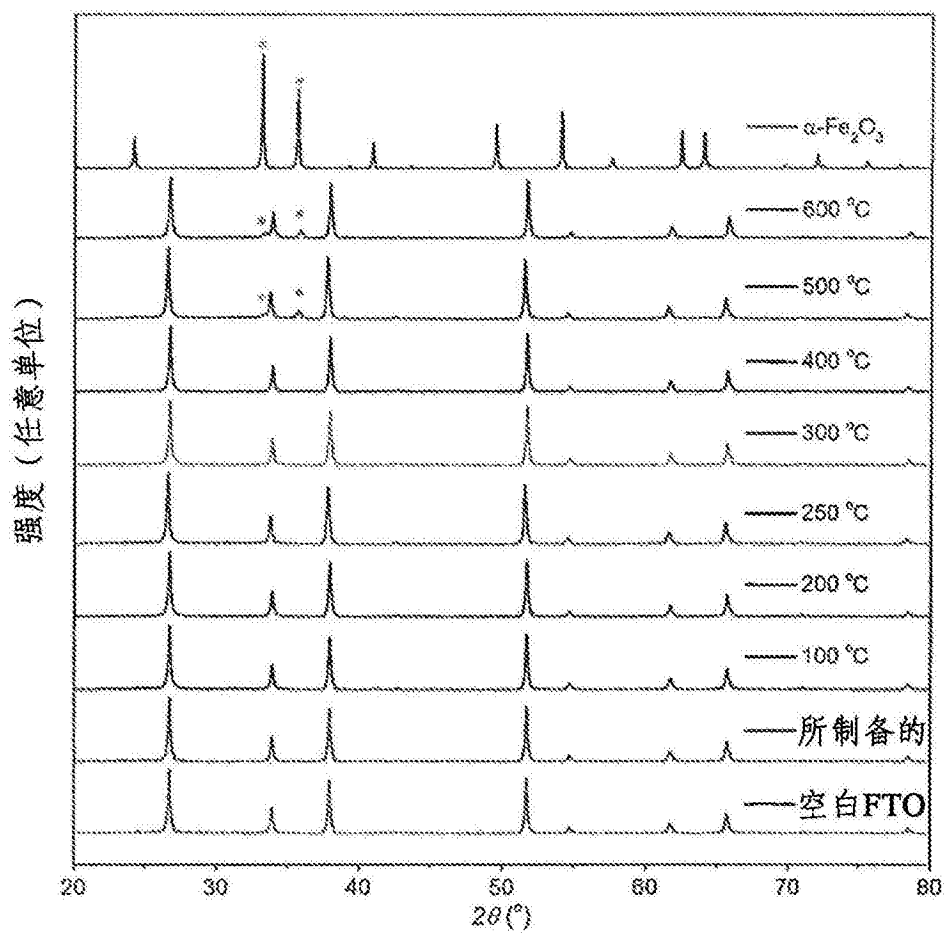


图5

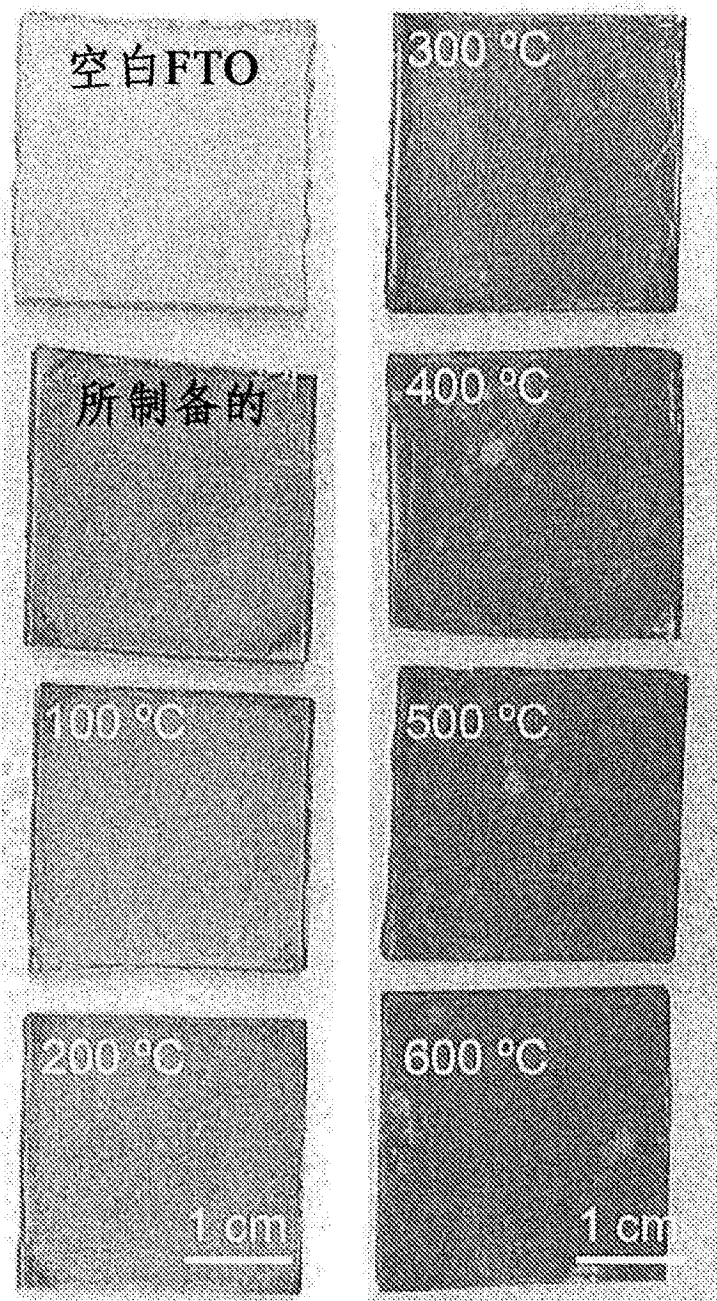


图6

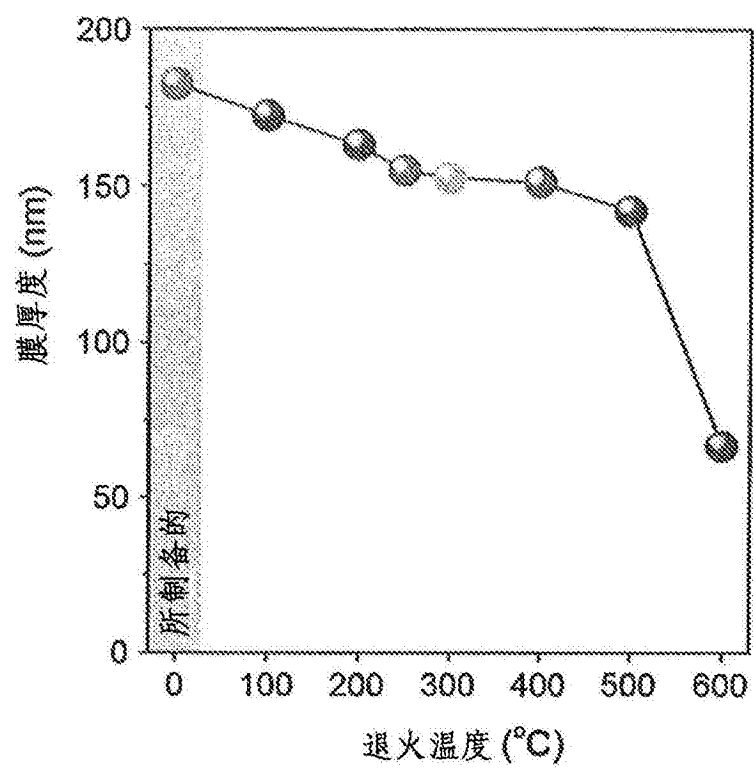


图7

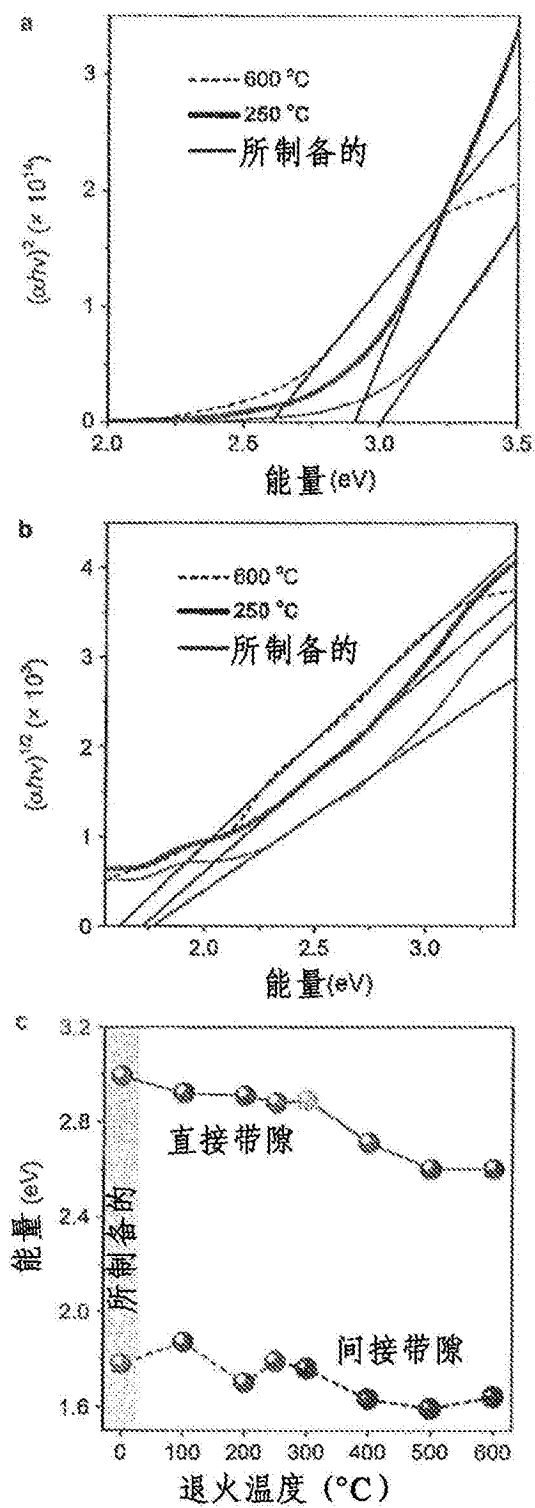


图8

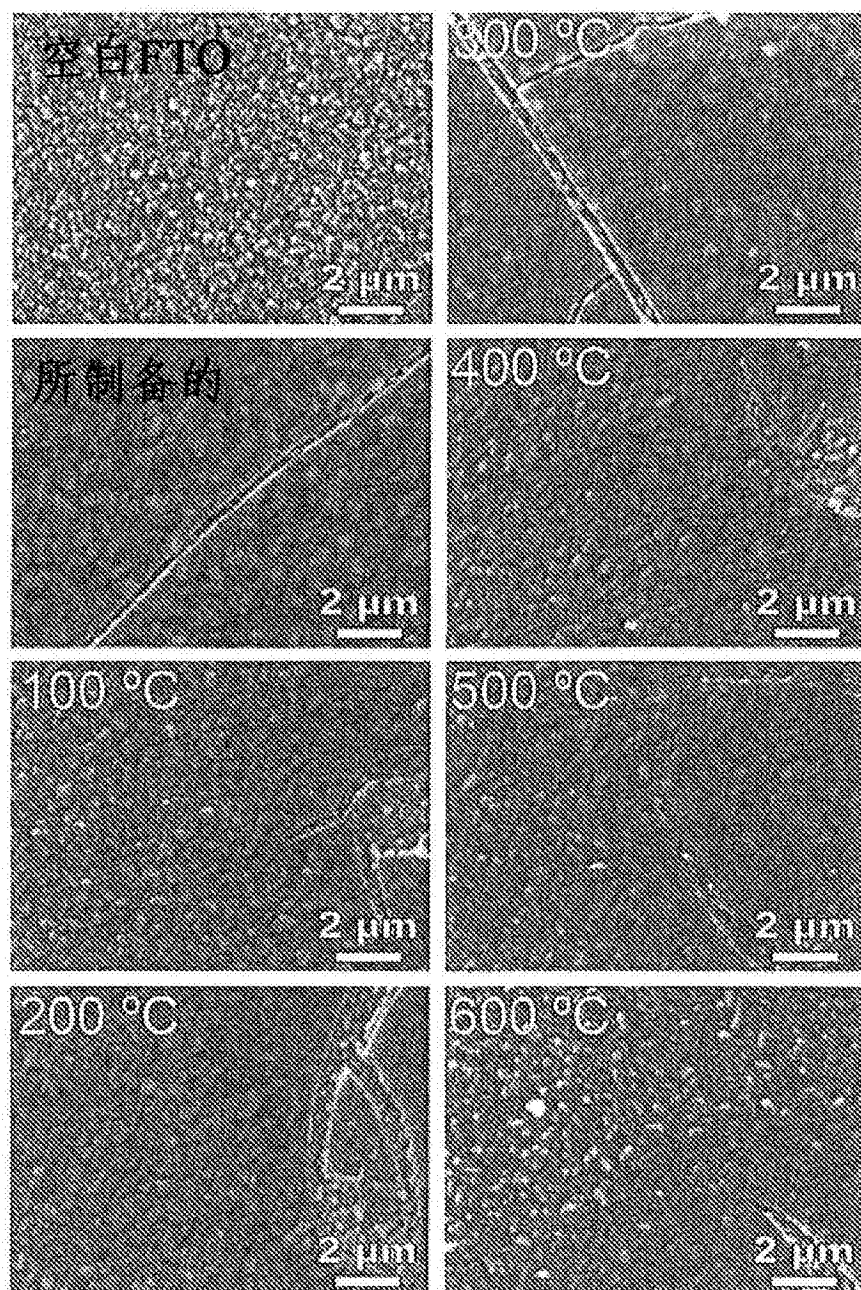


图9

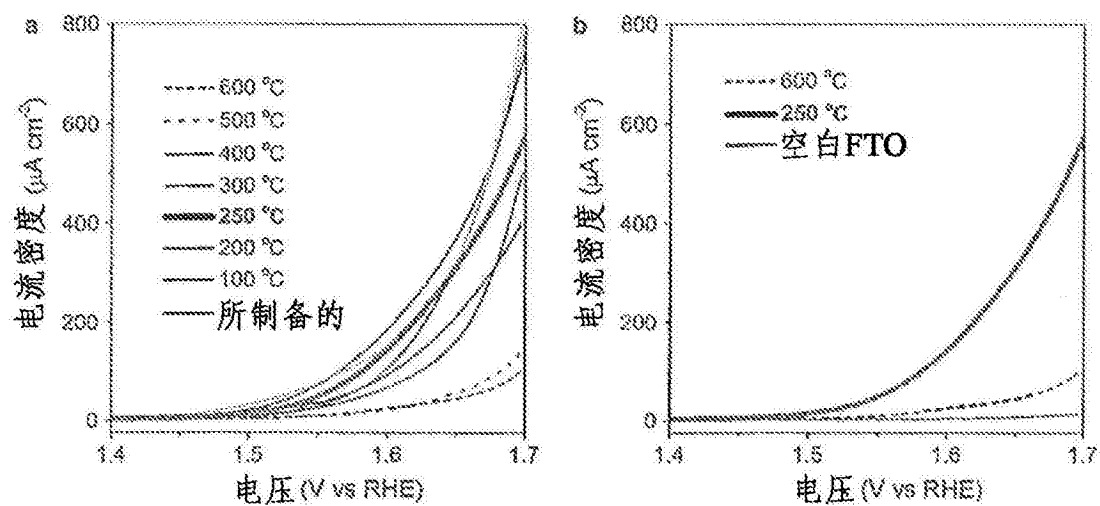


图10

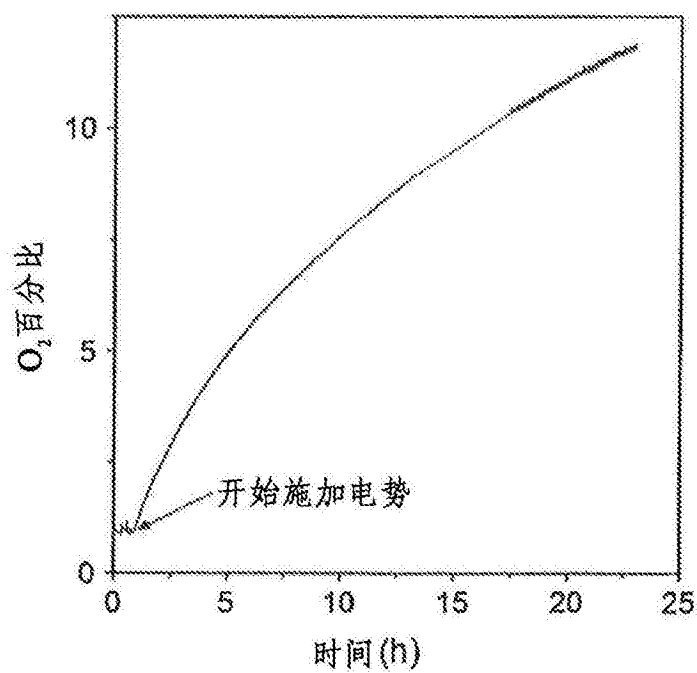


图11

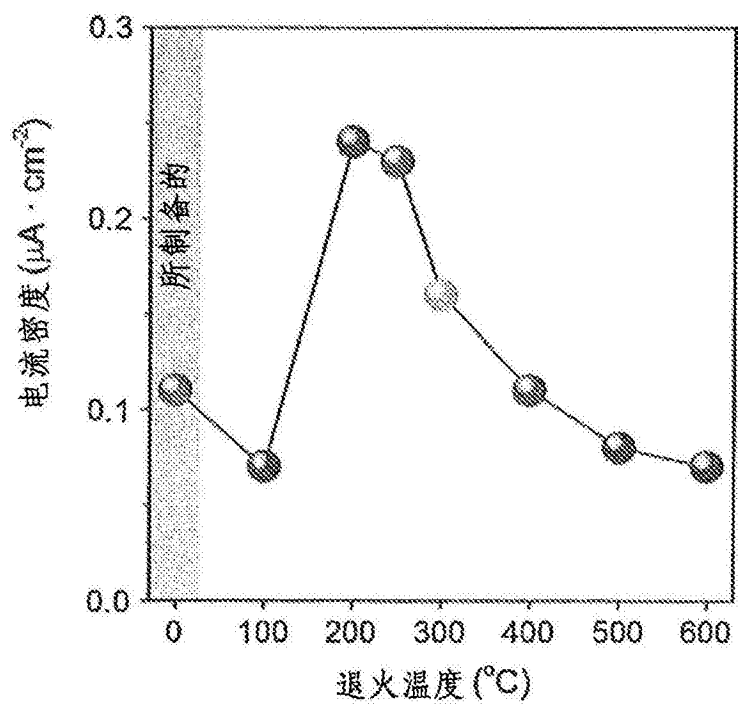


图12

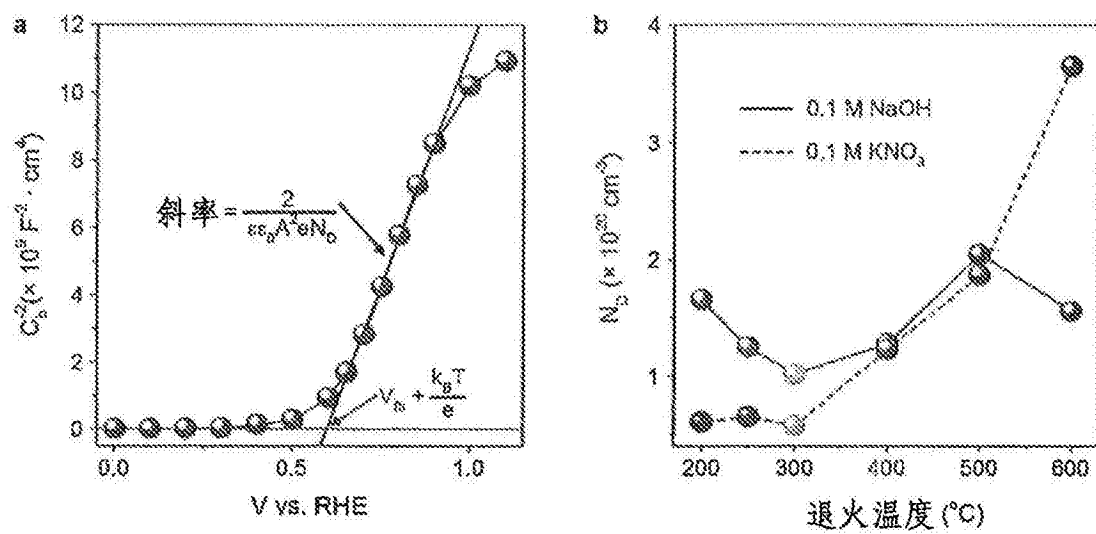


图13

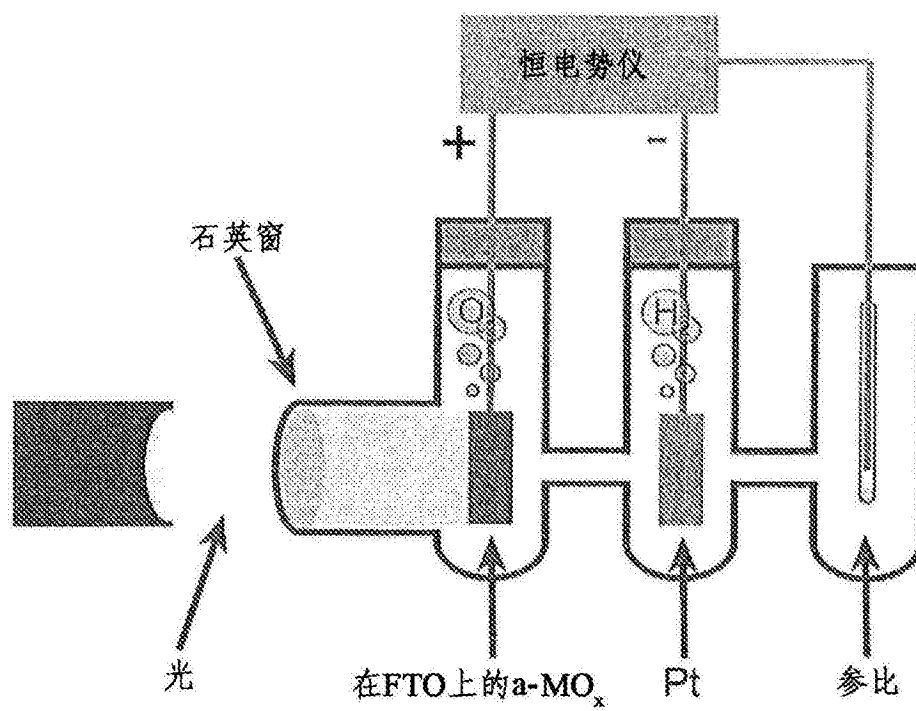


图14

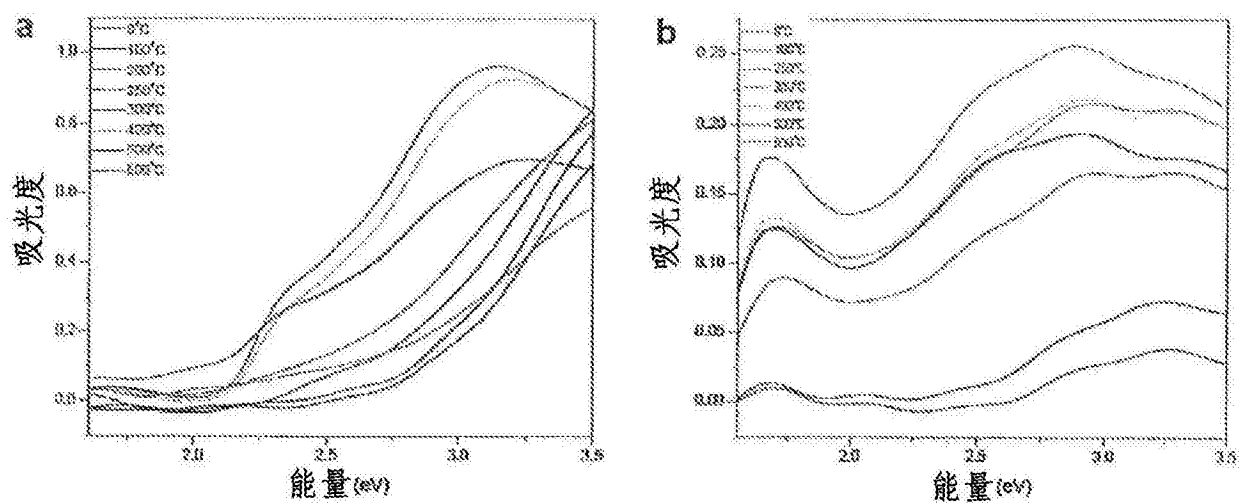


图15

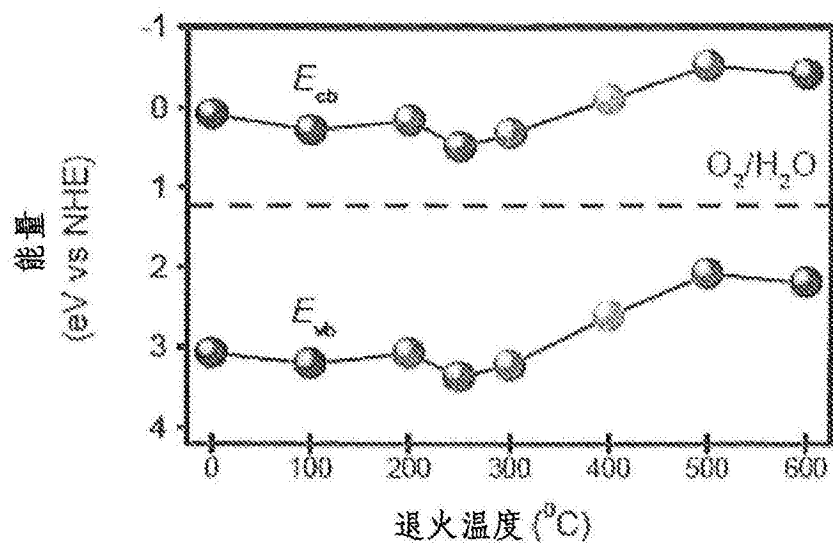


图16

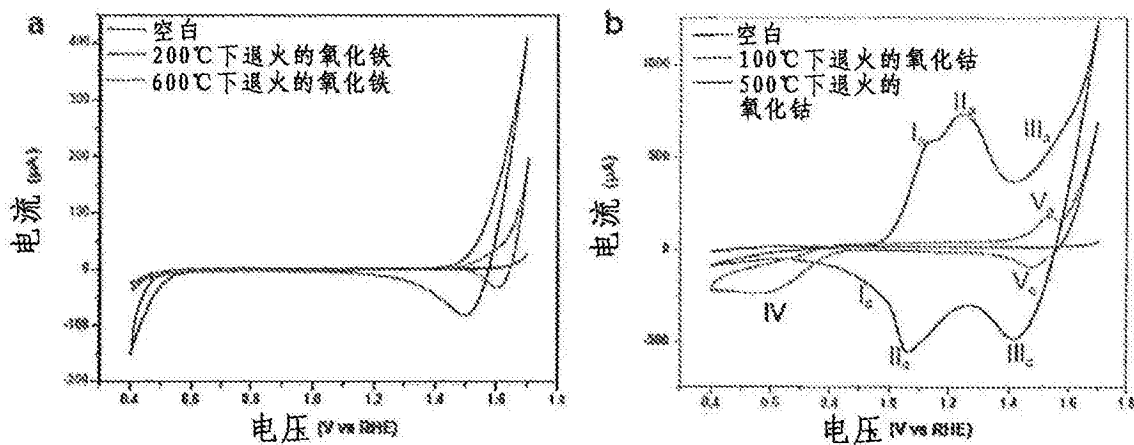


图17

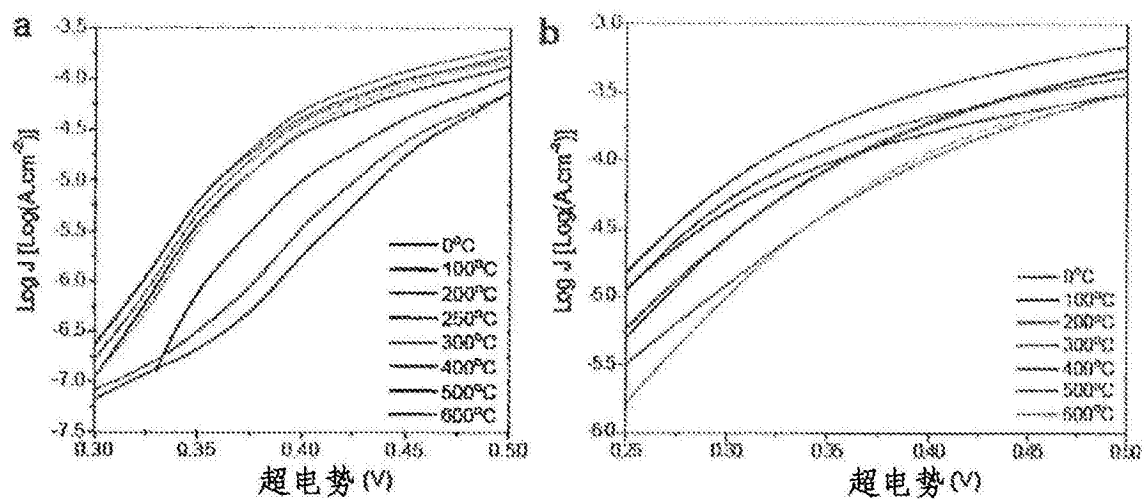


图18

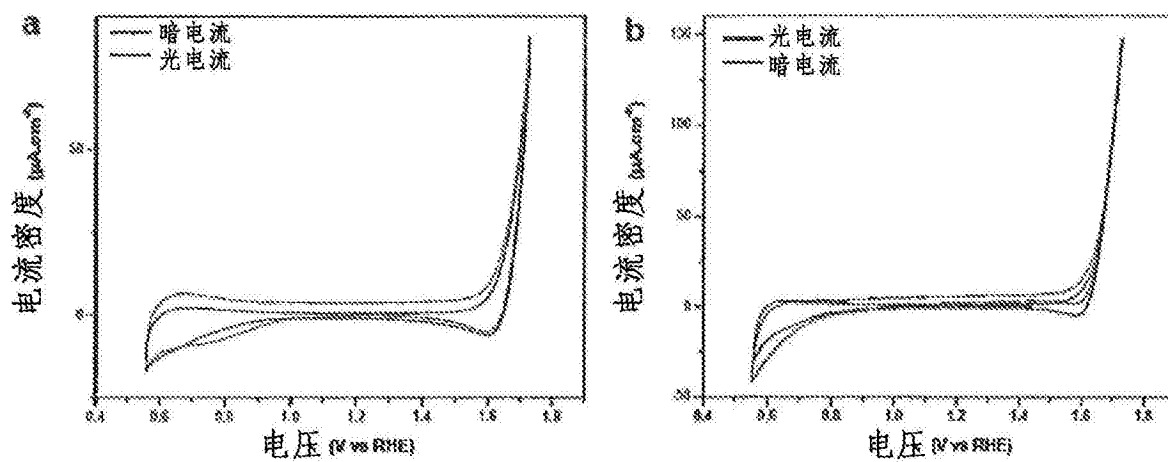


图19

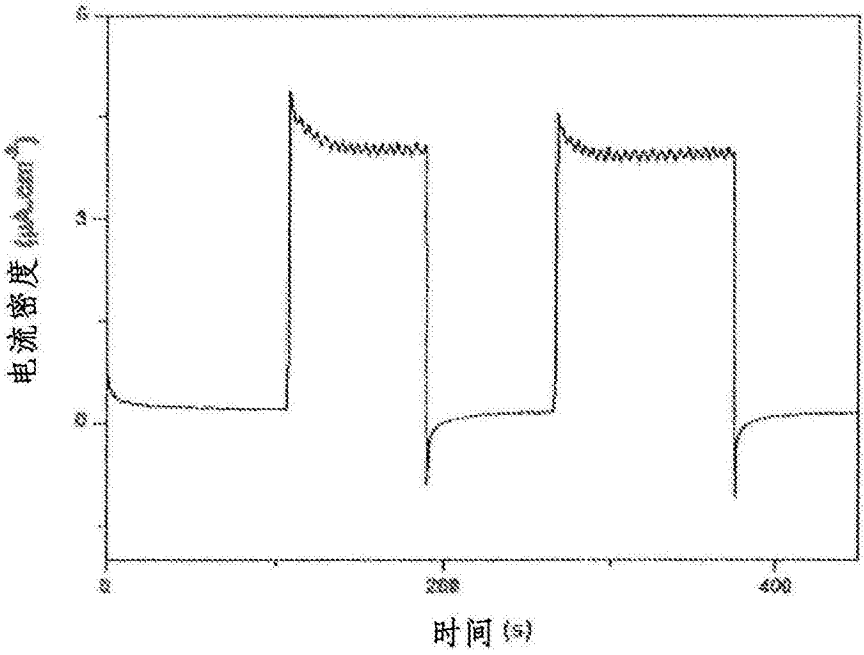


图20

	A1		A2		C		CA	
	暗	光	暗	光	暗	光	暗	光
1.23V	0.04	0.18	0.06	0.15	0.08	1.54	0.06	2.81
1.53V	0.4	0.52	0.31	0.38	0.29	2.31	0.20	4.00
1.73V	386.21	391.43	92.84	93.81	82.13	88.46	140.44	145.51

图21

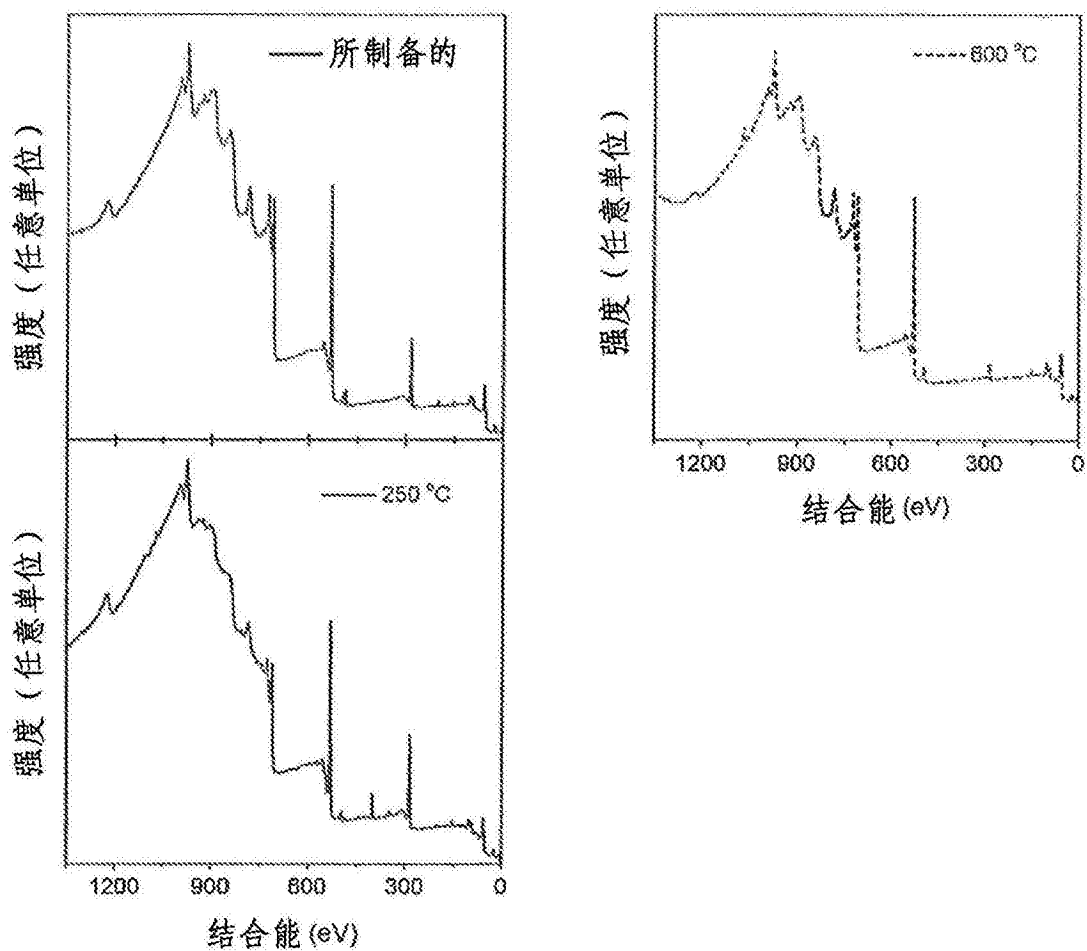


图22

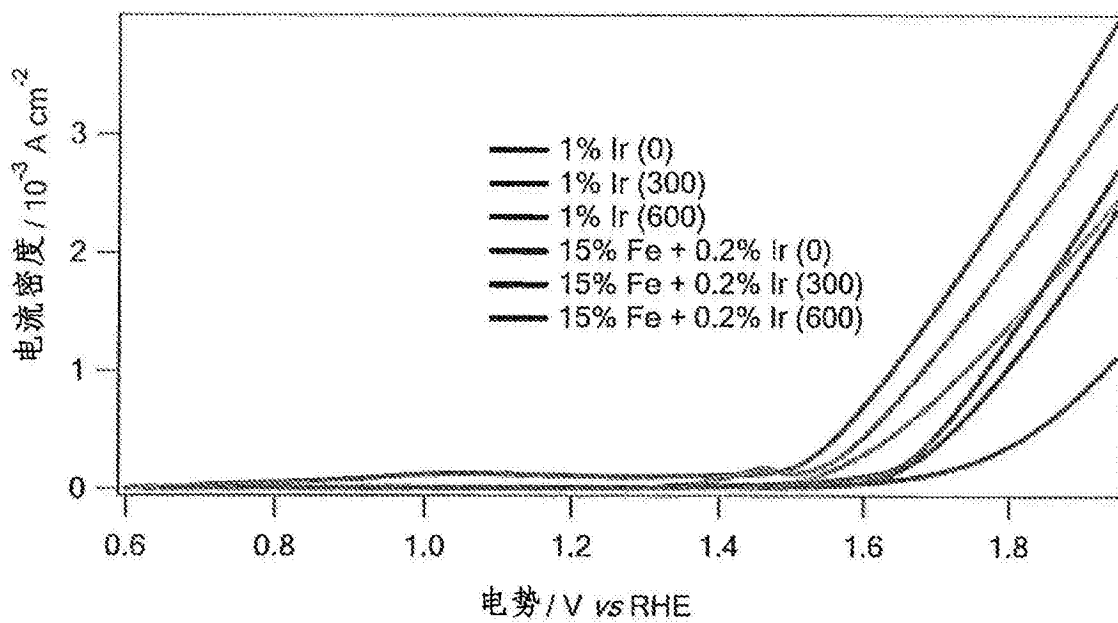


图23A

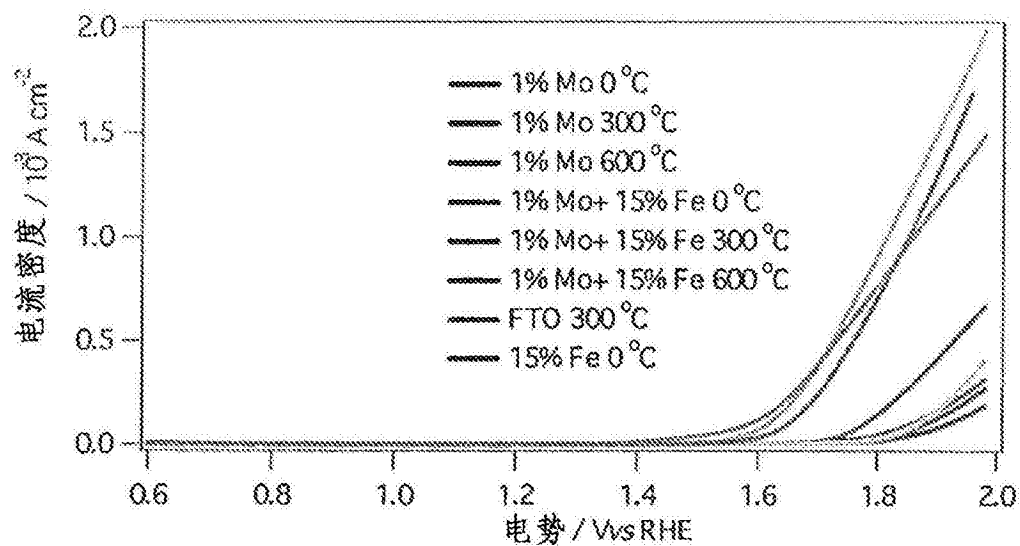


图23B

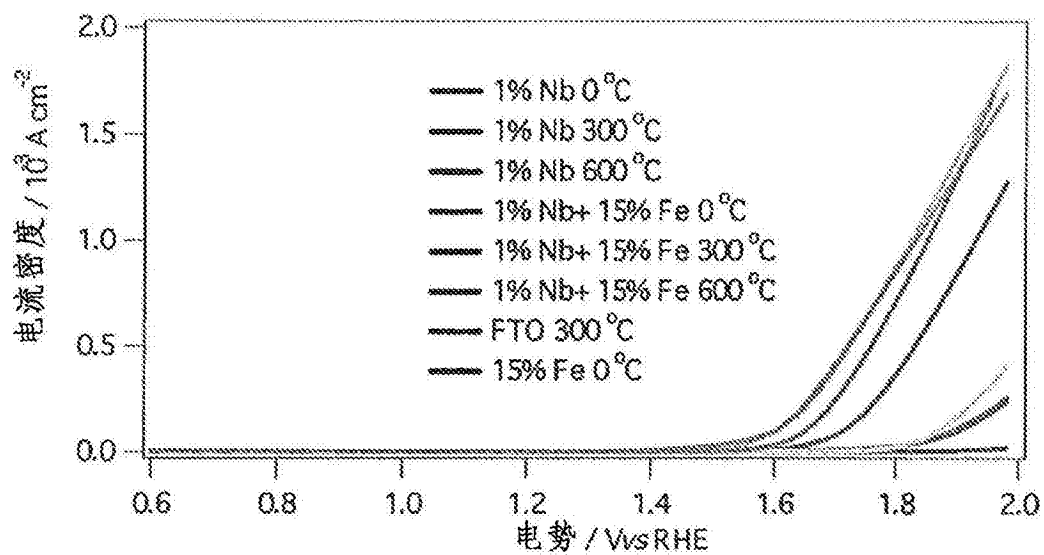


图23C

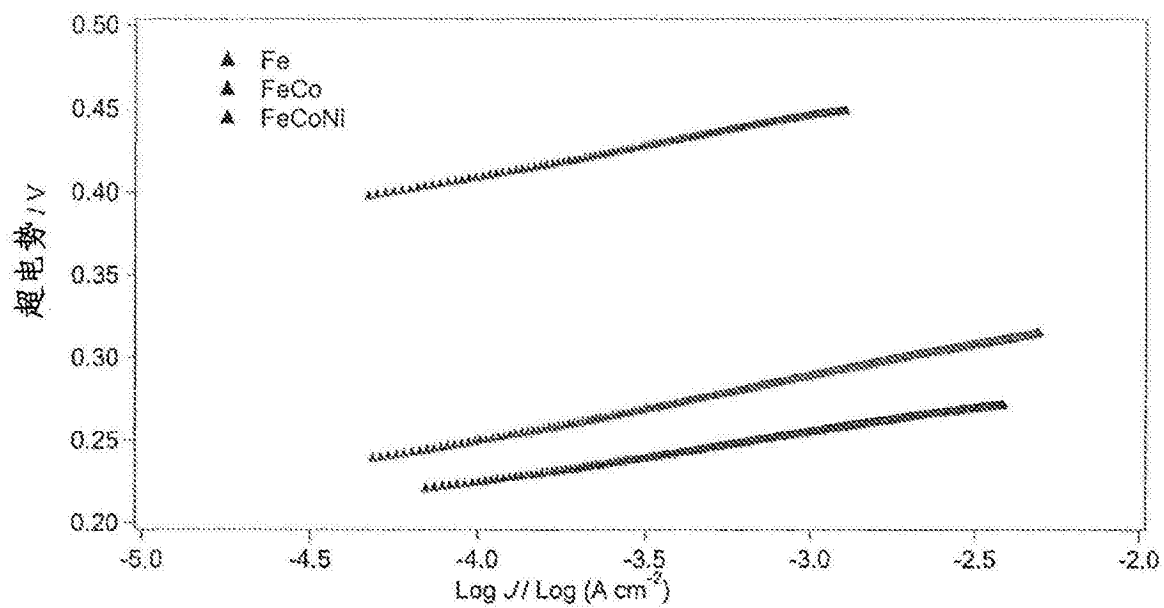


图24

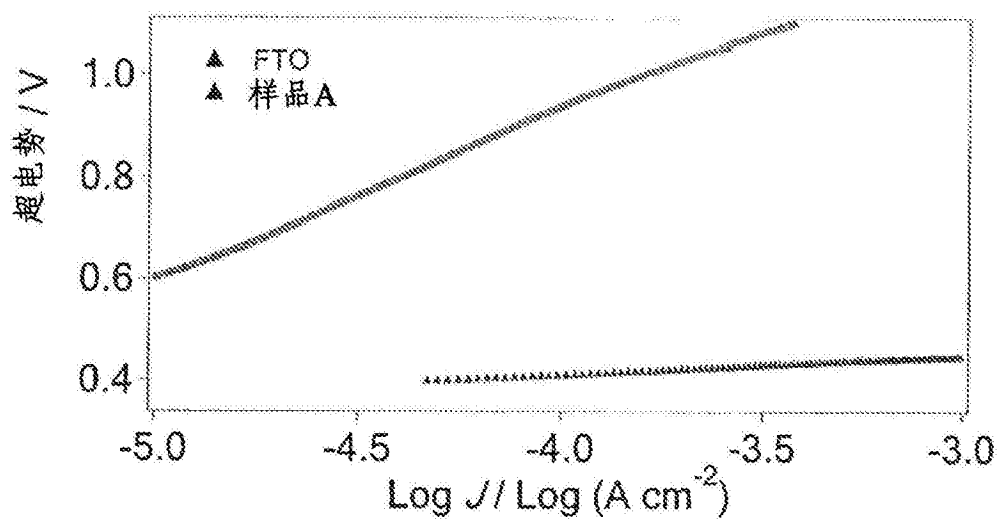


图25

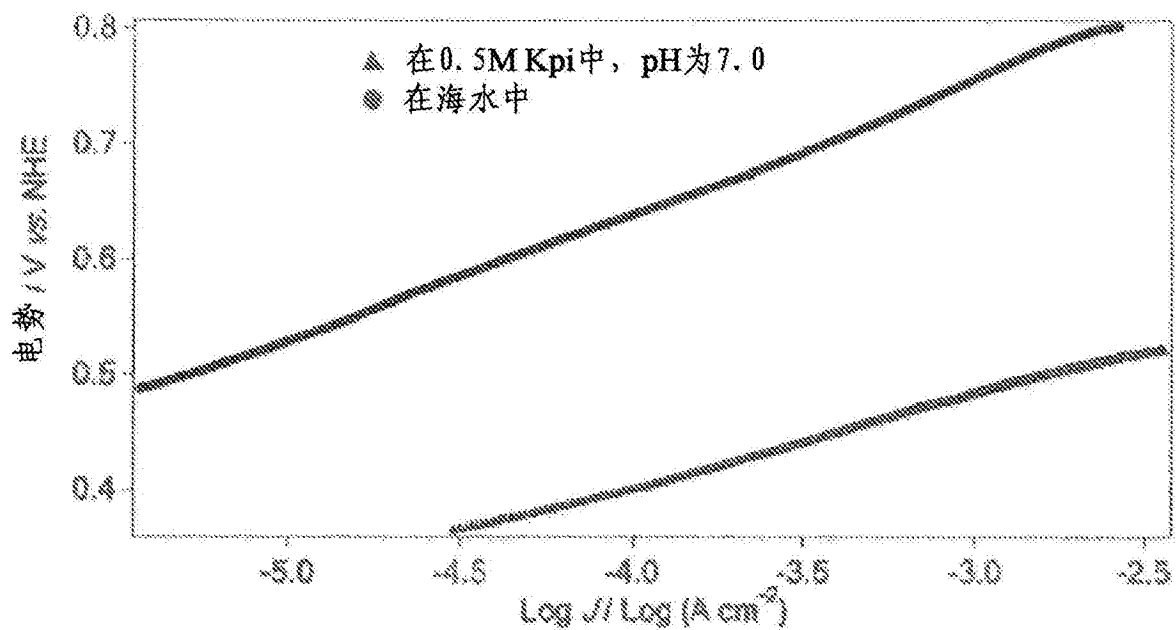


图26

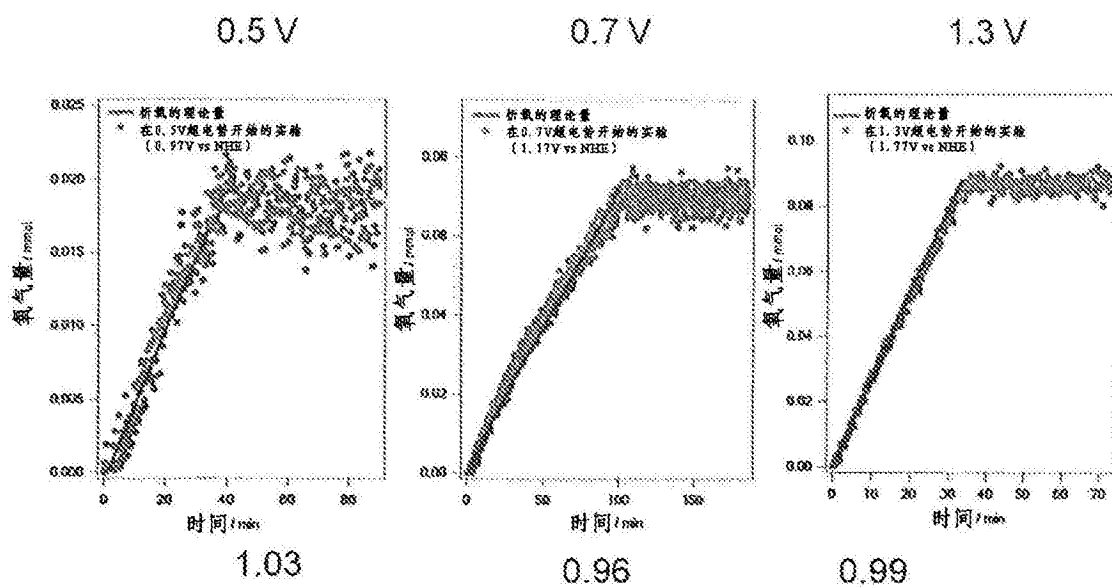


图27