(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103703166 B
(45)授权公告日 2019.08.16

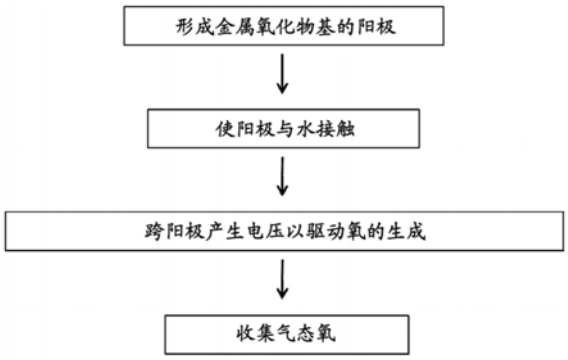
(21)申请号 201280036315.0
(22)申请日 2012.06.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103703166 A
(43)申请公布日 2014.04.02
(30)优先权数据
13/207,998 2011.08.11 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/044152 2012.06.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/022524 EN 2013.02.14
(73)专利权人 丰田北美设计生产公司
地址 美国肯塔基州
(72)发明人 贾鸿飞 D·班纳吉
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 彭飞 林柏楠
(51)Int.Cl.
C25B 1/04(2006.01)
C25B 1/10(2006.01)
C25B 11/06(2006.01)
C02F 1/46(2006.01)
(56)对比文件
US 4061549 ,1977.10.06,
Andreas kay.New benchmark for water photooxidation by nanostructured a- Fe2O3 films.《J. AM.CHEM.SOC.》.2006,第128卷(第49期),
审查员 张竞赛
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

有效的水氧化催化剂和能量生产方法

(57)摘要

本发明提供了由水释放氧和氢的方法,该方法能够使用丰富的催化剂材料来源大规模生产。通过将金属加热指定时间,在空气中将金属简单氧化以形成金属氧化物基阳极。然后使所得阳极与水接触并对其施以来自外部来源的电压或以电磁能驱动,以通过水的氧化在阳极表面制氧。这些方法提供了有效和稳定的制氧或制氢。



CN 103703166 B

1.由水制氧的方法,包括:

形成包含金属氧化物的阳极,所述金属氧化物包含金属离子物类和氧阴离子物类,所述金属离子物类包含Co、Fe、Zn或Cu,所述金属离子物类不是Ir,所述形成包括在氧存在下将选自由Co、Fe、Zn和Cu组成的组的固体单质金属离子物类加热至400℃或更低的温度达氧化时间;和

在强度和波长合适的光存在下使所述阳极与水接触,以由所述水制氧。

2.权利要求1的方法,其中所述金属离子物类是Co^{2+}或Co^{3+}。

3.权利要求1的方法,其中所述加热为250℃至400℃。

4.权利要求1的方法,其中所述氧化时间为2小时或更长。

5.权利要求1的方法,其中所述氧化时间为3至6小时。

6.权利要求1的方法,其中所述氧化时间为在350℃下4小时。

7.权利要求1的方法,其中所述氧从空气中提供。

8.权利要求1的方法,其中所述氧以基本纯化的源提供。

9.权利要求1的方法,其中所述金属离子物类是Co且所述氧来自空气。

10.权利要求1的方法,其中所述金属离子物类包含至少第一和第二类型的金属离子物类。

11.权利要求1的方法,其中所述阳极包含基底,所述金属氧化物涂布所述基底的至少一部分。

12.权利要求11的方法,其中所述基底是硅珠或CuO纳米线。

13.权利要求1的方法,其中所述金属氧化物是Co_3O_4。

14.权利要求1的方法,其中所述加热为250℃至400℃且所述氧化时间为2小时或更长。

15.由水制造氧气的方法,包括:

形成包含金属氧化物的阳极,所述金属氧化物包含金属离子物类和氧阴离子物类,所述形成包括在氧存在下将选自由Co、Fe、Zn和Cu组成的组的固体单质金属离子物类加热至400℃或更低的温度达氧化时间;

在所述阳极内产生电压;

在所述电压存在下使所述阳极与水接触,以由所述水制造氧气。

16.权利要求15的方法,其中所述金属离子物类是Co且所述氧来自空气。

17.权利要求15的方法,其中所述金属是Co^{2+}或Co^{3+}。

18.权利要求15的方法,其中所述加热为250℃至400℃。

19.权利要求15的方法,其中所述氧化时间为2小时或更长。

20.权利要求15的方法,其中所述氧从空气中提供。

21.权利要求15的方法,其中所述金属离子物类包含至少第一和第二类型的金属离子物类。

22.权利要求21的方法,其中所述第一离子物类是Co且所述第二离子物类是Fe。

23.权利要求21的方法,其中所述加热为250℃至400℃且所述氧化时间为2小时或更长。

24.权利要求1的方法,其中所述阳极进一步包含Ti芯,该Ti芯被所述金属氧化物涂覆。

25.权利要求15的方法,其中所述阳极进一步包含Ti芯,该Ti芯被所述金属氧化物涂覆。

有效的水氧化催化剂和能量生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水氧化的有效方法和容易形成的、有效的并在商业上可用于大规模能量生产或储存的催化剂。电化学装置在此用于由水催化形成气态氧或氢。

背景技术

[0002] 由于当前人口数的增加以及发展中国家的进步，预计未来50年对运输燃料的需求会急剧提高。由于化石燃料的易得性和相对便宜的成本，其供应了当前运输能源消耗的超过70％。化石燃料能够暂时满足将来的需求增加，但由于它们与大气中提高的CO_2浓度的关系，继续使用化石燃料预计会造成无法预测的和可能破坏性的气候变化。因此，迫切需要来自清洁能源的替代燃料或能源。在各种可能的清洁燃料源中，太阳能由于最有前途达到不久的将来期望的terra-瓦特级能隙而引人注目。Lewis N.S.和G.Nocera Daniel,Proc Natl Acad Sci U S A,2006;103(43):15729-35.

[0003] 太阳能作为运输能源面临的一个主要困难是其需要强入射阳光。目前缺乏以有效方式储存太阳能的方法。使用太阳能分解水代表储存和利用太阳能作为运输燃料的理想途经。太阳能水分解的技术方法属于热或热化学循环种类，或遵循光电化学途径。这两种方法都在快速发展，对用于水分解过程的氧化半反应的新型催化剂作出大量研究。

[0004] 在天然光合作用中，在PSII的放氧中心通过含Mn配体促进水氧化。尽管非常有效，但配体在人工系统的极端氧化条件下不稳定，并且需要快速再生以维持光合作用的连续运行。此外，在人工光合系统中，催化剂的原位再生几乎不可能。RuO_2和IrO_2催化剂属于这些人工系统用的最公知的现有催化剂。但是，由于材料的低天然丰度，这些络合物不适合大规模使用。因此，需要用于水氧化的有效、稳定和易得的催化剂和在有效的水氧化反应中使用这些催化剂的方法。

[0005] 发明概述

[0006] 提供了下述发明概述，以利于理解本发明特有的一些创新特征，但这并非完整描述。通过总体参考整个说明书、权利要求书、附图和摘要，可以充分理解本发明的各种方面。

[0007] 提供了通过水电解制造氧气和/或氢气的方法，包括形成金属氧化物基电极，其中该金属氧化物包括金属离子物类和氧阴离子物类。所述形成包括在氧存在下将金属离子物类加热至400℃或更低的温度达氧化时间。通过在该电极内的电压存在下使该电极与水接触，由水产生氧气。任选地，通过用电磁辐射(例如太阳光或人造光)照射电极，或通过由外部电源(例如光电池)或其它人工电源施加电压来产生电压。

[0008] 金属离子物类是数种金属的一种或多种，例如包括Co、Fe、Zn和Cu。在一些实施方案中，该金属离子物类是Co^{2+}或Co^{3+}。任选地，所得金属氧化物是Co_3O_4。在一些实施方案中，存在多于一种的金属离子物类，且它们各自被加热达氧化时间，以产生多金属氧化物基电极。任选地，使用两种金属离子物类，任选地为Co和Fe。

[0009] 任选地，通过将金属离子物类加热至250℃至400℃的温度来实现形成电极的方法。一些实施方案在350℃加热金属离子物类。任选地，氧化时间为2小时或更长，任选地，3

至6小时。氧来自任何含氧源，任选地来自空气。任选地，该氧被净化。

[0010] 任选地，阳极包括基底，其涂有或嵌有金属离子物类或金属氧化物。在一些实施方案中，基底是硅珠或CuO纳米线。

[0011] 附图简述

[0012] 图1显示根据本发明的一个实施方案由水制造氧气的方法；

[0013] 图2图解一种电池，其用于在所形成的包括金属氧化物催化剂的电极处由水生成氧气；

[0014] 图3图解通过在空气气氛中加热而在钴膜表面上生长Co_3O_4纳米结构；

[0015] 图4图解在热处理法和生成Co_3O_4纳米结构的过程中Co金属片的表面形态在各种时间的变化；

[0016] 图5是Pt和Co_3O_4纳米结构的电化学活性的比较；

[0017] 图6显示使用通过加热形成的阳极通过水电解生成氧气。

[0018] 本发明的实施方案的详述

[0019] 具体实施方案的下列描述仅是示例性的，并且无论如何不是为了限制本发明的范围、其应用或用途，这些当然可变。参照本文中包括的非限制性定义和术语描述本发明。这些定义和术语不是为了限制本发明的范围或实践，而是仅发挥示例性和描述性作用。尽管以各步骤的一定次序或使用具体材料描述该方法，但要认识到，所述步骤或材料可互换，以使本发明的描述包括以本领域技术人员容易认识到的许多方式排列的多个部件或步骤。

[0020] 本发明可用作有效和成规模地生产燃料的方法以及用于生产电能或化学能的电极。提供了一种方法，其满足对使用容易生成的催化表面制造氧气或氢气的长期需求。制造了金属氧化物基催化剂，并用在用于制造气态氧和/或氢的人工光合系统或水电解系统中。所提供的水氧化催化剂是金属基化合物，任选地为金属氧化物。金属基电极有望用于催化水电解。例如，电化学合成的磷酸钴经证实在低的过电位催化水氧化。Kanan,M.W.和D.G.Nocera,Science,2008;321(5892):1072-1075。来自Lawrence Berkeley National Lab的Jiao和Frei也证实，Co_3O_4纳米簇可驱使水氧化至与天然光合作用相当的周转率。Jiao,HF,Angewandte Chemie International Edition,2009;48(10):1841-1844。Jiao和Frei的用于制造电极的条件复杂，并难以以对可行的集中储能系统而言足够大的规模进行。最近报道了合成纳米结构化Co_3O_4的简单得多的方法，但未被认可作为有效的水分解催化剂。Yu,T.,J.Mater.Sci.Technol,2008;24(4):597-602。

[0021] 总体而言，水的分解不是热力学有利的。通过下列方程描述阳极处的氧化反应：

[0022] $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$ (I)

[0023] 其中在标准温度和压力下E^o_{ox}=-1.23V。这相当于正吉布斯自由能，表明需要向该系统供应外部能量以使水分解。外部能量以电或光能形式供应。

[0024] 金属氧化物催化剂用于降低氧化水所需的额外能量(即过电位)。如果其在接近相关半反应的热力学值(E^o)的电压下工作，催化剂最有效。因此，在1.23eV附近工作的催化剂提供了最高的效率。例如，金属氧化物充当催化剂。作为本文所述的方法的一部分形成的金属氧化物具有比标准铂丝或其它阳极低得多的过电位。

[0025] 催化剂还应具有充足的稳定性，并以相对较低的过电位工作。最好由丰富的土族元素形成催化剂，以使催化剂的形成成本低并适合大规模生产。最后，合适的催化剂可耐受

长时间暴露在阳极处所需的氧化条件下。创造有效和稳健的水电解或光化学分解方法的主要考虑因素是制造大规模系统的成本和能力——研究催化剂形成方法的研究人员与研究能量生产的研究人员之间缺乏联系使得问题复杂化。本文所述的方法解决了对使用丰富易得原材料的简单大规模生产方法和确定它们作为氧气或氢气生产或有机燃料(例如甲醇)生产的催化剂的能力的长期需求。

[0026] 本发明提供了由水制造氧或氢的方法,其包括形成金属氧化物基电极,并使该电极与水在合适的条件下接触以使水分解成气态氧。所提供的方法解决了对不需要化石燃料的满足能量需求的有效能量生产方法的长期需求。

[0027] 在一些实施方案中,本发明的方法包括形成金属氧化物基电极,其中该金属氧化物包括金属离子物类和氧离子物类,它们结合形成金属氧化物。该形成电极的方法是无需专用设备简单和容易实现的。例如,在含氧气氛存在下加热金属离子物类以形成金属氧化物。然后在将水分解成氧和氢的条件下使所得金属氧化物与水接触。形成的电极用作阳极以催化水电解反应。

[0028] 在一些实施方案中,分解水所需的额外能量由具有充足强度和适当波长的电磁辐射提供以由水释放氧气。金属氧化物基催化剂在水存在下暴露在电磁辐射下。光激发阳极中的半导体材料,以致形成带电载体(例如电子/空穴对)。水在形成的金属氧化物电催化剂存在下被阳极处生成的电子空穴氧化,以形成氧气。第二电极(相对于阳极偏负)允许电子与释放的氢结合以还原氢,以形成氢气。

[0029] 形成金属氧化物基的电极,其中该金属氧化物包括金属离子物类和氧离子物类。该金属离子物类任选地为氧化形式,例如具有氧化态(n),其中(n)是1、2、3或更大。任选地,该金属离子物类可以达到大于(n)的氧化态,例如,(n+1)和/或(n+2)。(n)可以是任何整数,包括但不限于0、1、2、3、4、5、6、7、8等。在一些情况中,(n)不是0。在一些实施方案中,(n)是1、2、3或4。(x)可以是任何整数,例如0、1、2、3、4等。任选地,(x)是1、2或3。在美国专利申请公开No.2010/0133111中阐述了对金属离子物类的其它考虑。

[0030] 金属离子物类的示例性实例包括Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Rh、Ru、Ag、Cd、Pt、Pd、Ir、Hf、Ta、W、Re、Os和Hg。金属离子物类任选地是镧系元素或锕系元素(例如Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U等)。在一些实施方案中,该金属离子物类包括钴离子。任选地,钴离子是Co(II)或Co(III)形式。在一些实施方案中,该金属离子物类不是Mn、Fe、Cu、Ir或Rh。任选地,金属氧化物包括多于一种的金属离子物类。任选地,包括2、3、4、5、6或更多种金属离子物类。任选地,金属氧化物包括Co和Fe。在一些情况中,金属离子物类仅是Co,或仅是Co和Fe的组合。

[0031] 本发明的方法使用丰富的土族元素廉价地形成金属氧化物基电极。这种方法在根本上是用易得的阴离子物类氧化金属离子物类。不同于现有的大规模系统,本文所述方法中所用的金属氧化物的阴离子物类是氧阴离子物类。因此,在该方法中形成的阳极包括金属氧化物,其充当氧气或氢气制造中的电化学或光化学水分解反应的催化剂。

[0032] 该金属氧化物可具有以一种或多种金属:氧化物比率(相对于彼此的量)结合的金属离子物类和阴离子物类。任选地,以小于或等于20:1、15:1、10:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1;或大于或等于1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:10等比率形成金属离子物类和阴离子物类。

[0033] 在一些实施方案中,该金属氧化物可包括一种或多种添加剂,例如抗衡阳离子和/

或抗衡阴离子。例如，金属离子物类、阴离子物类和抗衡阳离子和/或阴离子为2:1:1、3:1:1、3:2:1、2:2:1、2:1:2或1:1:1的比率。当添加剂作为掺杂剂存在时，该比率任选为X:1:0.1、X:1:0.005、X:1:0.001、X:1:0.0005等，其中X是1、1.5、2、2.5或3等。说明书中描述的各比率被认为在制造或实验误差内，并可以按需要在一定程度上改变，以基本不改变具有本文所述的确切比率的金属氧化物的特性。

[0034] 在一些实施方案中，形成金属氧化物基电极以包括多于一种类型的金属离子物类。任选地，金属离子物类数为两类、三类、四类、五类或更多。在一些实施方案中，第一类型的金属离子物类是Co，第二类型的金属离子物类是Ni或Fe。如果第一和第二类型的金属离子物类一起使用，则各自可选自本文所述的金属离子物类。

[0035] 可以改变第一类型的金属离子物类与第二类型的金属离子物类的比率，例如1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:20或更大。在一些实施方案中，第二类型的物类以非常少的量存在，以充当掺杂剂，例如用于改变该材料的电导率或其它性质。在这些情况中，第一类型的金属离子物类与第二类型的金属离子物类的比率可以为1:0.1、1:0.005、1:0.001、1:0.0005等。

[0036] 一种方法包括形成包含金属氧化物的电极。通过以合适形式提供金属离子物类以便可暴露在含氧气体中，实现形成电极的方法。在一些实施方案中，在Yu T和Shen,Z,J.Mater.Sci.Technol.,2008;24(4):597-602中描述了形成电极的方法。如本文所述，本发明人已对这些方法做出改进以提供具有优异特性的电极。

[0037] 通过提供金属离子物类(其中该金属离子物类不处在液体中)，在含氧气体存在下将该金属离子物类加热至氧化温度达氧化时间，形成具有金属氧化物的电极。任选地，合适的氧化温度为200℃至400℃。所述温度任选地为200、225、250、275、300、325、350、375、400℃，或在200℃至400℃之间的任何值或范围。在一些实施方案中，加热温度为350℃。

[0038] 将金属离子物类加热达氧化时间。任选地，氧化时间为1小时至10或更多小时。氧化时间任选地为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0或更多小时，或在0.10至10小时之间的任何值或范围。在一些实施方案中，氧化时间为3至6小时并且不超过6小时。任选地，氧化时间为4小时。本发明人发现，超过6小时的氧化时间不进一步增强金属氧化物纳米结构的形成。在加热5分钟内观察到金属氧化物纳米结构形成。在一些实施方案中，氧化时间为2小时或更低。超过6小时的氧化时间不进一步增强纳米结构形成，本文所述的方法能在2小时或更短时间内产生优异的金属氧化物纳米结构。因此，在一些实施方案中，氧化时间为2小时或更低。

[0039] 在本文中描述为氧化气体的包括氧或仅为氧的气体中进行金属离子物类的加热。例如，氧化气体是纯氧或含氧气体。例如，含氧气体是空气。氧化气体的其它组分任选包括氮气、氩气、二氧化碳、臭氧、甲烷、氖气、氦气、氢气、氪气或其它气态组分。氧化气体中氧的百分比按体积计任选地为0.1％至100％或它们之间的任何值或范围。在一些实施方案中，该氧化气体为按体积计至少5％、6％、7％、8％、9％、10％、11％、12％、13％、14％、15％、16％、17％、18％、19％、20％、21％、22％、23％、24％、25％、26％、27％、28％、29％、30％、35％、40％、45％、50％或更多。

[0040] 任选地在基底上形成金属氧化物以形成电极，例如阳极。基底是适合包含或形成金属氧化物、光活性材料或其组合的任何材料。基底材料可以是导电或不导电的。用作基底

的材料的示例性实例包括:无机基底,例如石英、玻璃等;和聚合基底,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯等;和导电材料,例如金属、金属氧化物等。所用基底的示例性实例在一些实施方案中包括硅珠或纳米线,例如CuO基纳米线。

[0041] 电极可以是各种形状中的一种或多种。电极形状的示例性实例包括箔、片、带、线、球体、立方体、圆柱体、中空管、泡沫、网、织物或任何其它二维或三维形状。在一些实施方案中,电极为箔或线的形式。电极尺寸任选为任何合适的尺寸,进一步表明本发明如何满足本领域中对以大规模、例如商业上可行的规模由水释放氧的方法的长期需求。另外,电极可包括与另一电极、电源和/或另一电气设备的一个或多个连接器或连接线。

[0042] 光活性组合物任选嵌在基底材料内或涂布到基底材料上。光活性组合物的示例性实例例如可见于美国专利申请公开No:2010/0133111。例如,此类材料可以是透明的、基本透明的、基本不透明的或不透明的。任选地光活性材料是实心、半多孔或多孔的。光活性组合物的示例性实例包括TiO_2、WO_3、$SrTiO_3$、TiO_2—Si、$BaTiO_3$、$LaCrO_3$—TiO_2、$LaCrO_3$—RuO_2、TiO_2—In_2O_3、GaAs、GaP、p-GaAs/n-GaAs/p$Ga_{0.2}In_{0.48}$P、AlGaAs/SiRuO_2、PbO、$FeTiO_3$、$KTaO_3$、$MnTiO_3$、SnO_2、Bi_2O_3、Fe_2O_3(包括赤铁矿)、ZnO、CdS、MoS_2、CdTe、CdSe、CdZnTe、ZnTe、HgTe、HgZnTe、HgSe、ZnTe、ZnS、HgCdTe、HgZnSe或它们的复合材料。

[0043] 任选地,光活性材料被掺杂。例如,TiO_2任选被Y、V、Mo、Cr、Cu、Al、Ta、B、Ru、Mn、Fe、Li、Nb、In、Pb、Ge、C、N、S等掺杂,$SrTiO_3$任选被Zr掺杂。该光活性组合物可以以任何合适的形态或布置提供,例如包括单晶片、涂层(例如薄膜)、纳米结构化阵列、纳米线等。例如,可以通过Ti的溅射、溶胶-凝胶和/或阳极化制备掺杂TiO_2。其它掺杂材料,如光敏剂例如可见于美国专利申请公开No:2010/0133111。

[0044] 任选地,该金属氧化物通过形成键与基底结合,例如离子键、共价键(例如碳-碳、碳-氧、氧-硅、硫-硫、磷-氮、碳-氮、金属-氧或其它共价键)、氢键(例如在羟基、胺、羧基、硫醇和/或类似官能团之间)、配价键(例如金属离子与单齿或多齿配体之间的络合或螯合)、范德华相互作用、或其组合。

[0045] 与本文所述的方法中形成的金属氧化物相关联的电极(例如阳极)在电光化学电池中用于由水产生O_2。典型的电化电池显示在图2中。电化电池10任选包括开放或封闭的外壳12。外壳12包括包含水的电解质24。例如,电解质24是水性的。存在阳极14,其已被形成为包括金属氧化物涂层16,其暴露在电解质中的水中。存在阴极18。在阳极14与阴极18之间提供电连接20,其提供从阳极到阴极的电子通道,以之后用于在阴极18处形成氢气。任选提供电源22,以向阳极14供应电压以驱使水氧化。一些实施方案在阳极14与阴极18之间包括氢可透膜、分隔膜、凝胶或其它分隔体。

[0046] 用作基质的水是任何形式,例如液体或气体(即蒸汽)。该水任选是净化或基本净化的,例如蒸馏水、去离子水、化学级水,或包括一种或多种其它组分。水的纯度可以使用电阻率、碳含量、UV吸收度、氧吸收度试验、蛮变形细胞溶解物试验之类的方法测定。

[0047] 在一些实施方案中,该水可能含有至少一种杂质。杂质任选是在来自各种已知来源的水,例如自来水、瓶装水、海水等中常见的任何附加组分。在一些实施方案中,水是海水且杂质之一是氯离子。

[0048] 包括金属氧化物的电极任选与电解质一起用于形成O_2、H_2或它们二者。电解质任选

包括水，并充当用于制造O_2和/或H_2的水源。该电解质任选是液体、凝胶和/或固体。该电解质任选包括甲醇、乙醇、硫酸、甲磺酸、硝酸；HCl、有机酸如乙酸等的混合物。在一些实施方案中，该电解质包含溶剂(例如水、有机溶剂和胺)的混合物。电解质的示例性实例可见于美国专利申请公开No.2010/0133111。

[0049] 任选地通过强度和波长适合提供足以驱动反应的能量的光的存在、或通过对阳极施加电压以驱动反应来驱动由水制造氧气或氢气。对阳极和阴极施加电压会驱动由分别与阳极和阴极接触的水源生成氧和氢。

[0050] 在一些实施方案中，使用外部电源施加电压。外部电源是电能的任何来源，例如电池、经由输电网络连向远程电能源如发电厂，或连向绿色能源如风力发电机、光电池、潮汐能发电机和这些与其它来源的组合。当阳极包括在本文所述的方法下形成的金属氧化物催化剂时，在阳极处制氧所需的电压降低。对阳极、阴极或两者施加的电压任选为0.1至2伏特或它们之间的任何值或范围。在一些实施方案中，电压为0.5至1.8伏特。电压任选大于或处于1.2伏特、1.6伏特或1.8伏特。电压任选是连续、间歇或可变的。例如，金属氧化物涂布的钴丝在相同电压下产生比传统铂丝阳极多几倍的氧。

[0051] 在一些实施方案中，能源是光，例如太阳光或人造光，例如由氙灯或其它人工光源生成的光。阳极暴露在适合将电磁辐射转化成电能的组合物中可用于驱动金属氧化物表面处的制氧反应。在这些实施方案中，金属氧化物的存在促进了水的电解，和由此由系统形成氧气和/或氢气。不限于一种特定理论，包括遍布在该金属氧化物中或与该金属氧化物相邻的半导体材料(例如n型半导体)的阳极在曝光时会从价带向导带传递电子，以在价带中制造空穴和在该材料中产生电压。这些空穴可转移至表面，在此它们经由金属氧化物与水分子反应，并用于驱动在阳极表面处形成氧气。自由的分离电子可通过电连接导向充当阴极的第二电极，以由阳极处制成的游离氢或由电解质(例如酸)中的其它氢源形成氢离子。

[0052] 水电解反应任选在适合此类反应的容器或装置中进行。本领域普通技术人员可以由本领域技术人员已知的各种部件制造用于本发明的各种部件，例如阳极、阴极、电源、电解质、隔膜、容器、电路、绝缘材料、栅极等。本发明的部件可以模制、机械加工、挤出、压制、等静压、浸润、涂布、为生坯或烧制状态或通过任何其它合适的技术形成。例如在美国专利申请公开2010/0133111中描述了装置、技术、方法、组装件、试剂、电解质、基底材料等。

[0053] 通过下列非限制性实施例例示本发明的各种方面。实施例用于举例说明并且不限制本发明的任何实践。要理解的是，可以在不背离本发明的实质和保护范围的情况下作出变动和修改。

[0054] 实施例1：在钴基底上形成Co_3O_4催化涂层

[0055] 钴箔片和钴丝获自American Elements,Los Angeles,CA。将钴箔或片在环境条件下在暴露在空气中的预热至350℃的电热板表面上放置6小时。在金属表面上观察到形成黑色氧化物层。用Fe、Cu和Zn丝或箔重复氧化物的形成，各自具有类似结果。

[0056] 所得Co_3O_4/Co材料通过SEM(扫描电子纤维术)表征表面形态，并通过电化学测量表征以验证对水氧化的催化活性。加热之前和加热之后钴箔表面的表面形态显示在图3中。在空气存在下加热产生具有在纳米范围内的尺寸的壁状结构。

[0057] 在350℃下对Co丝(1毫米直径)施以加热最多14小时，同时在加热过程中以各种时间间隔观察纳米结构化的氧化钴的生长。如图4中所示，早在初始加热后5分钟观察到纳米

片并在大约2小时完全形成。纳米片的壁通常为10-20纳米厚和最多半微米长。图4。

[0058] 实施例2:循环伏安法

[0059] 在两室电池中分析实施例1的金属氧化物基阳极的循环伏安法。作为比较,也研究了作为工作电极的Pt。电解质(pH7.0,磷酸盐缓冲液)在使用前用氩气充分吹扫。对电极施加电压并以通常在10～100mV/s范围内的不同扫描速率扫描。CV分析证实,在类似的物理尺寸(表观表面积)下,Co丝/Co_3O_4电极与Pt丝电极相比提供了高得多的电流密度或低得多的过电位。图5。

[0060] 实施例3:金属氧化物基阳极处的制氧

[0061] 将实施例2的电化电池与邻接Co丝/Co_3O_4电极安装的光学氧传感器(OceanOptics,Inc.,Dunedin,FL)一起使用。该氧传感器置于Co丝/Co_3O_4工作电极上～2毫米。使用附加到电化电池外壳上的磨口玻璃接头中的橡胶隔膜将整个系统与环境隔绝,并通过用氦气(或其它惰性气体,例如N_2、Ar)鼓泡清除空气。使工作电极相对于Ag/AgCl参考电极处于0.6、0.8、1.0、1.2、1.4和1.6V下,在各外加电位下大约15分钟。在各试验过程中连续记录电极中的氧浓度。图6表明当工作电极的电位以0.2V为间距从0.6升至1.6V(每一步15分钟)时,在相对于Ag/AgCl的1.2V下检测到显著的氧形成。氧浓度变化趋势也与电流变化一致。当没有对工作电极施加电位时(在90分钟后),观察到氧浓度降低。通过目测也观察到Co丝/Co_3O_4电极周围的气泡形成,对应于在该系统中测得的氧生成。这些数据表明在金属氧化物基阳极表面处产生显著量的氧气。

[0062] 实施例4:使用Ti芯阳极的制氧

[0063] 基本如O'Regan等人,J.Phys.Chem.,1990,94,8720-8726所述,在导电FTO玻璃基底上形成介孔二氧化钛(TiO_2)薄膜,并使RuL_3(L＝2,2′-联吡啶-4,4′-二羧酸)燃料作为光敏剂吸附到TiO_2薄膜上。然后通过RF溅射将钴薄膜沉积到敏化的TiO_2基底上。然后将所得材料如实施例1中那样在空气中加热2小时的氧化时间。

[0064] 然后将所得电极置于与环境隔绝并通过用氦气鼓泡清除空气的光化电池中,其中该电极与Ag/AgCl参考电极和Pt丝(在另一隔室中作为释氢电极)一起浸在1M NaOH水性电解质中。然后用Xe弧灯照射所得电池以透过透明光学石英窗产生AM1.5模拟太阳能辐射,并施加偏压和相对于Ag/AgCl参考电极从-0.2扫至0.6V。测量入射光子/电流效率。

[0065] 或者,在不存在光的情况下,通过外部电压发生装置(例如太阳能电池)使TiO_2基电极偏压至0至1.5伏特之间。从反应器中提取生成的氧气和氢气,并使用连接到质谱仪上的气相色谱仪分析。

[0066] 在基于照射的激发能和基于远程电压的激发能下,都观察到氧和氢生成。

[0067] 实施例5:使用掺杂Ti芯电极的制氧

[0068] 通过溅射用氮将氧化钛基电极掺杂。然后对该材料施以钴溅射,以使钴材料定位到该结构上。然后如实施例1中那样加热该结构以形成CoO_2纳米结构化电极。如实施例4中那样测试这种电极催化光辅助或电压辅助的制氧的能力。观察到成功的氧和氢生成。

[0069] 除本文显示和描述的那些外,本发明的各种修改是上述说明书领域的技术人员显而易见的。此类修改也意欲落在所附权利要求书的范围内。

[0070] 要认识到,除非另行指明,所有试剂可通过本领域中已知的来源获得。

[0071] 说明书中提到的专利和公开指示本发明所属领域的技术人员的水平。这些专利和

公开经此引用并入本文，就像各个申请或公开明确并逐一地经此引用并入本文。

[0072] 上述说明书例示本发明的具体实施方案，但无意限制其实践。下述权利要求，包括其所有等同物，旨在界定本发明的范围。

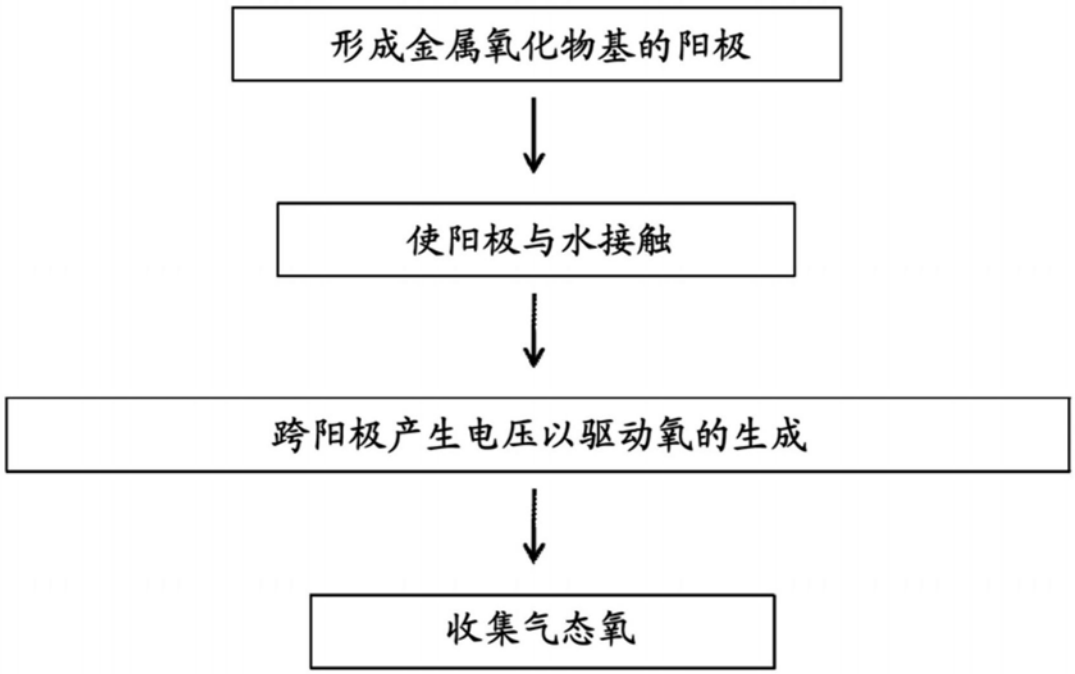

形成金属氧化物基的阳极
使阳极与水接触
跨阳极产生电压以驱动氧的生成
收集气态氧

图1

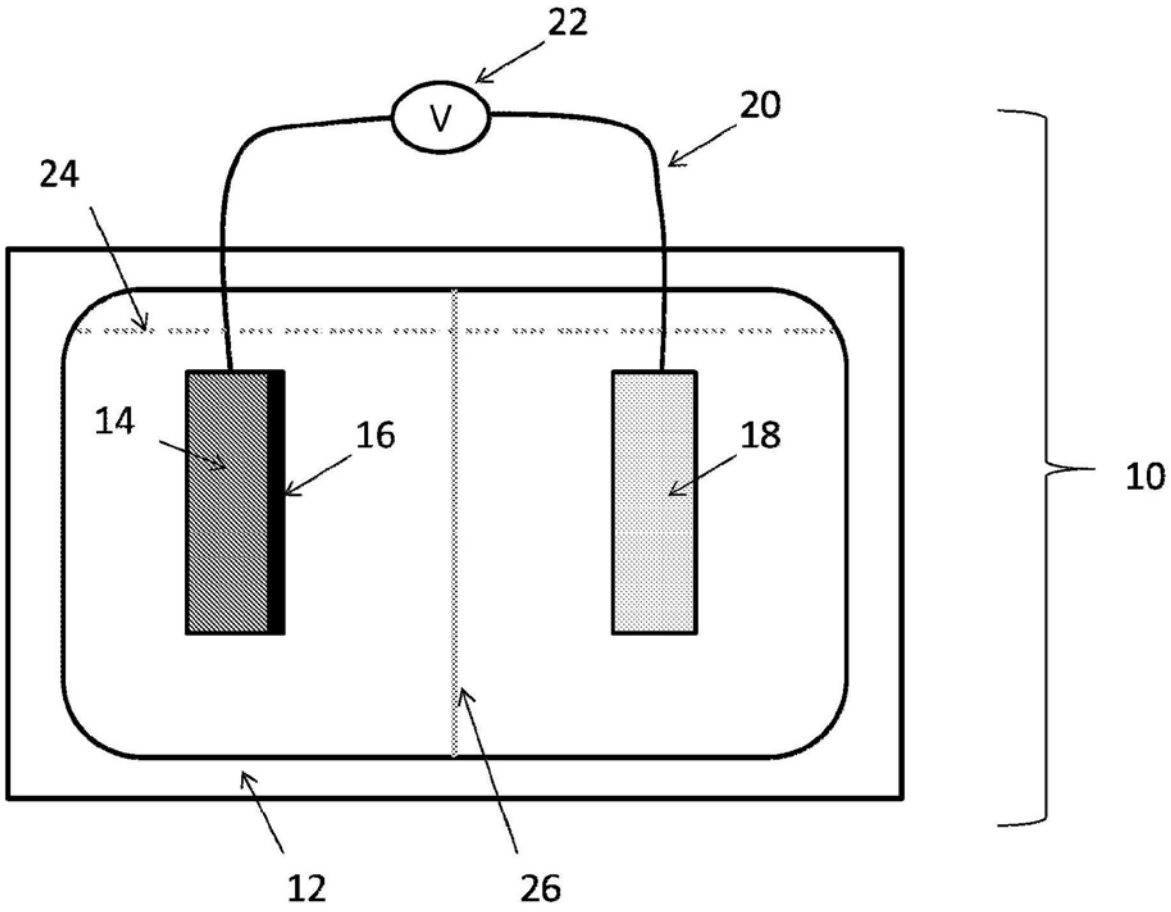

22
V
20
24
14
16
18
10
12
26

图2

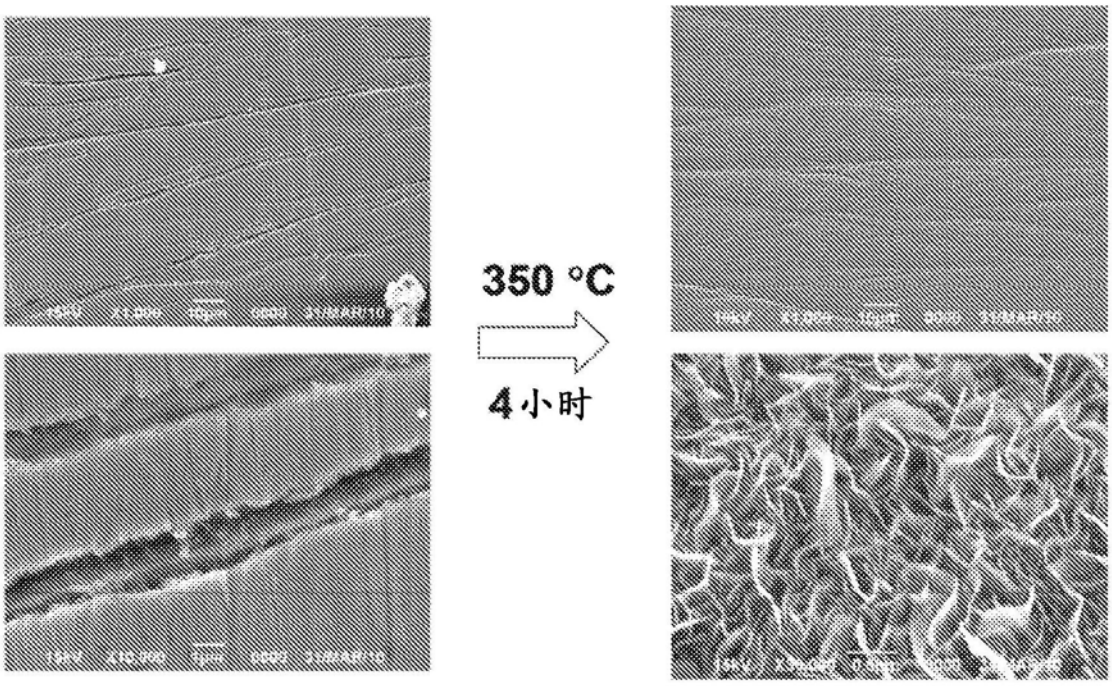


图3

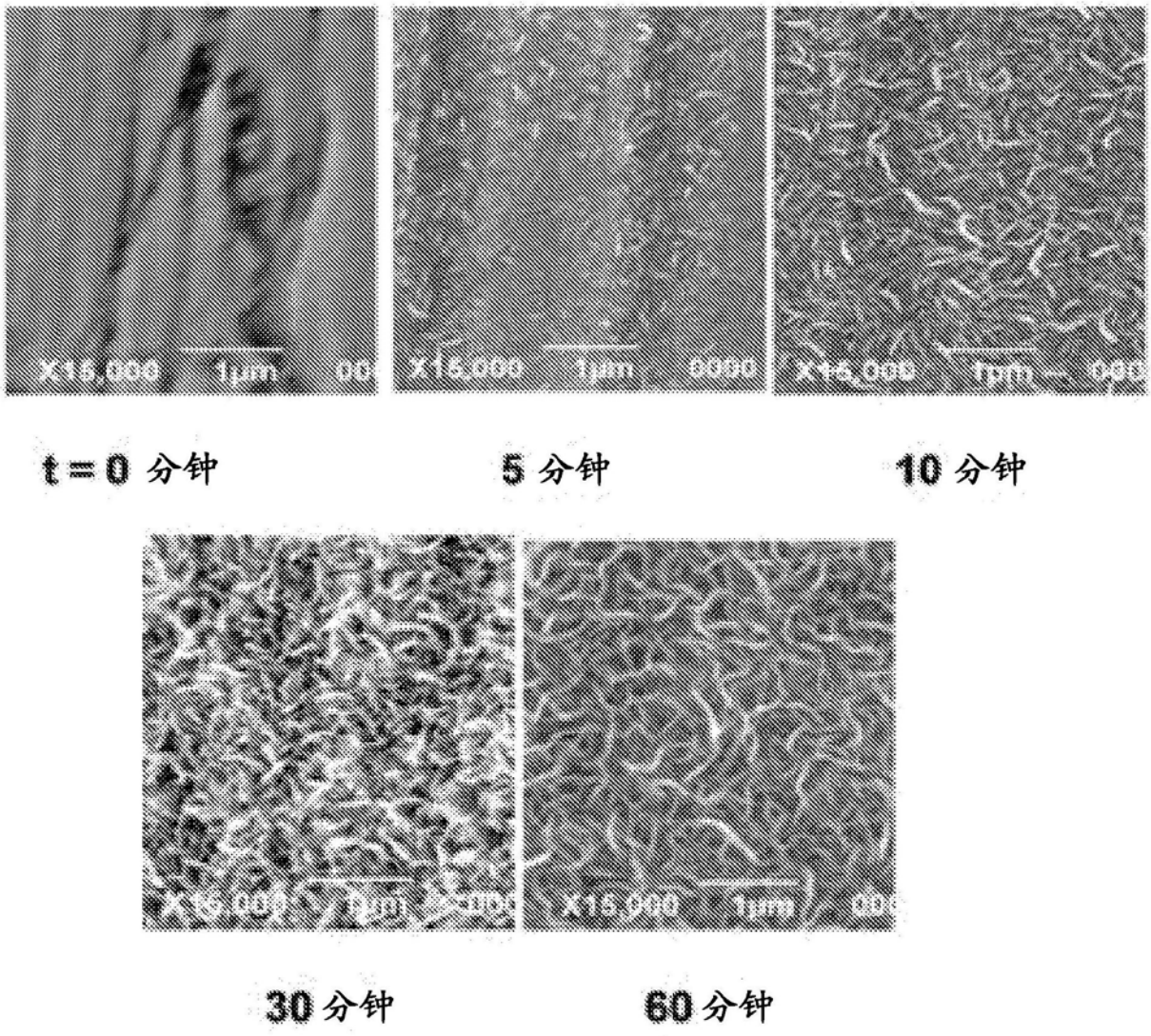

X15,000 1μm
X15,000 1μm
X15,000 1μm
t = 0 分钟
5 分钟
10 分钟
X15,000 1μm
X15,000 1μm
30 分钟
60 分钟

图4

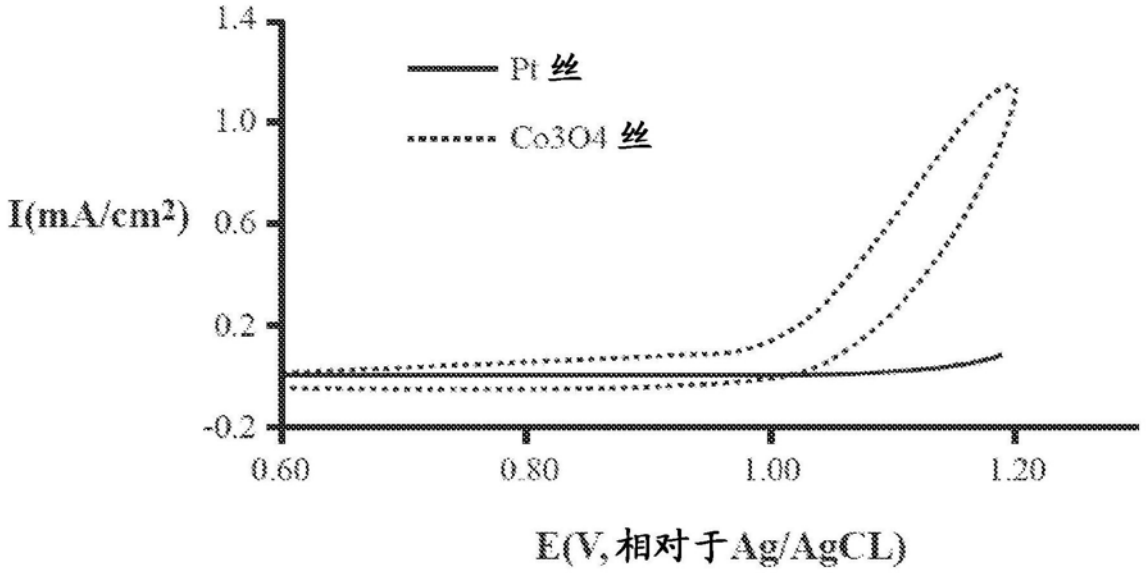

1.4
1.0
0.6
0.2
-0.2
I(mA/cm²)
Pt 丝
Co3O4 丝
0.60
0.80
1.00
1.20
E(V,相对于Ag/AgCL)

图5

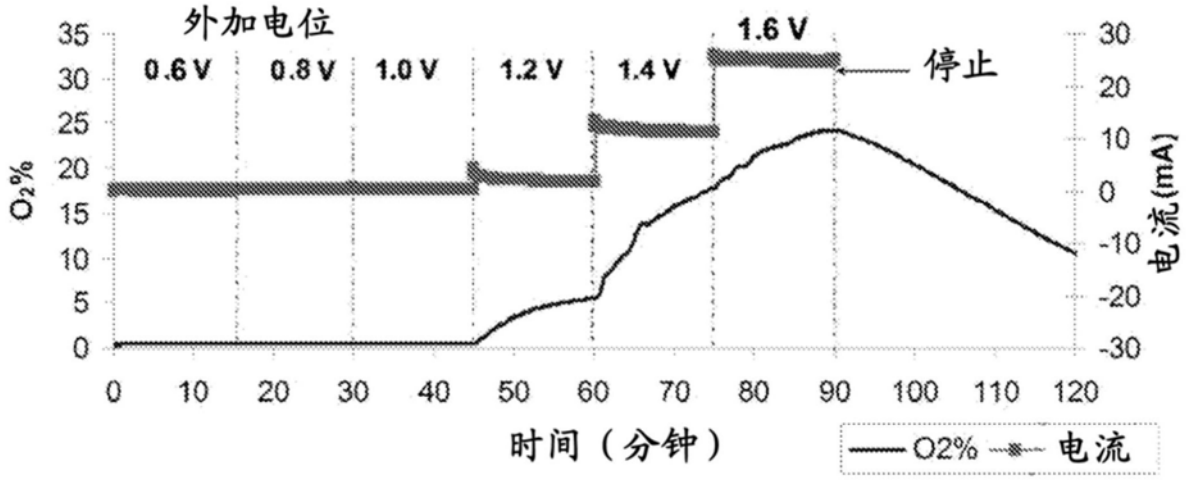

外加电位
0.6 V
0.8 V
1.0 V
1.2 V
1.4 V
1.6 V
停止
O₂%
电流(mA)
时间（分钟）
O2%
电流

图6