

钙钛矿氧化物氟离子取代/化学还原双活性位点构筑及其电催化析氧研究

摘要

环境污染问题和能源消耗问题是当今时代非常重要的两个问题，氢能作为一种零污染的可再生清洁能源而备受关注。电解水制备氢气技术成熟，其中析氢反应与析氧反应是组成水分解的两个半反应，即在直流电的作用下，阴极析出氢气，同时在阳极析出氧气的过程。和析氢反应相比，电解水析氧反应动力学缓慢，引发的高析氧过电位造成槽电压远高于理论水分解电压，因此成为了控制电解水效率高低的主要因素，发展析氧反应电催化剂是提高水电解制氢技术能效的重要步骤。目前已知，贵金属氧化物阳极析氧材料性能优越，如 RuO_2 和 IrO_2 。但受到储量和价格因素的限制，并不能广泛且持久的使用。钙钛矿氧化物类催化剂（钡锶钴铁化合物），具有优越的催化活性和稳定性。 ABO_3

是钙钛矿氧化物的通式，B 离子与 6 个 O 离子形成配位，其表面存在氧缺陷，B 位离子在 OER 催化过程中起承担催化活性中心的作用。研究表明，B 位离子的电子状态对钙钛矿金属氧化物催化性能影响明显，如 e_g 轨道电子数越接近 1，钙钛矿氧化物对 OER 的催化效果越好。 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 中中心 Co^{2+} 的 e_g 轨道电子数约为 1.2，是目前 OER 性能最好的钙钛矿金属氧化物催化剂。

本论文设计氟离子部分取代 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 中的氧负离子，可以调节 Co (III)、Fe (III) 向较低氧化态转变，并且产生更多的活性氧 O^{2-}/O^- ，增加催化剂活性位点来提高催化剂的电催化活性。在用氟离子掺杂 BSCF 催化剂基础上，再考虑用氢气进行化学还原使 B 位的 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 原位析出金属纳米颗粒，以期产生的钴、铁纳米颗粒原位析出在钙钛矿氧化物催化剂上，再次增加催化活性位点而形成协同催化作用。首先，我们用溶胶-凝胶法制备氟离子掺杂的钙钛矿氧化物 (BSCF-2F) 催化剂，然后在高温下用 H_2 对催化剂进行化学还原。借助 X 射线衍射 (XRD)，X 射线光电子能谱 (XPS) 等物理表征手段，我们证实了 F 离子部分取代氧负离子产生活性氧 O^{2-}/O^- ，且 H_2 还原使 B 位 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 原位析出，成功构筑出双活性位点。电化学催化测试结果也表明，这种拥有双活性位点的新型催化剂的 OER 催化性能高于普通钙钛矿氧化物催化剂的催化性能。

关键词： 电化学析氧；钙钛矿氧化物；氟离子取代；化学还原；催化活性位点；协同作用

Abstract

Environmental pollution and energy consumption are two very important issues in today's era. Hydrogen is a concern for zero-pollution, renewable and clean energy. The technology of preparing hydrogen by electrolyzed water is mature. The hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution reaction are two half reactions which constitute water decomposition, that is, under the action of direct current, the cathode precipitates hydrogen and the oxygen is precipitated at the anode. Compared with the hydrogen evolution reaction, the kinetics of oxygen evolution in electrolysis water is slow, and the high oxygen evolution overpotential causes the cell voltage to be much higher than the theoretical water decomposition voltage. Therefore, it becomes the main factor controlling the efficiency of electrolyzed water, and the development of oxygen evolution reaction Catalysts are an important step in improving the energy efficiency of water electrolysis hydrogen production technology. It is currently known that noble metal oxide anodic oxygen evolution materials are superior in properties such as RuO_2 and IrO_2 . However, it is limited by reserves and

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/875044321303012013>