

四氧化三钴 @ 发蓝铁丝自支撑电催化剂用于析氧反应

高 丽 曹珊珊 谢俊峰

(山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014)

摘 要 本文中,我们设计合成了原位负载于发蓝铁丝上的四氧化三钴(Co_3O_4)自支撑电催化剂,获得了较高的析氧反应活性.在该复合催化剂中,尖晶石结构的 Co_3O_4 与发蓝层的主要成分四氧化三铁(Fe_3O_4) 具有高度的结构相似性与晶格匹配度,有效地保证了表面活性层的紧密生长,降低了催化过程中的电荷转移电阻并促进了电荷的快速传导,获得了高效的析氧反应活性与稳定性.受益于上述结构优势,该电催化剂显示出低至 250 mV 的析氧反应起始过电位和较高的催化电流密度.在外加电压为 1.65 V vs. RHE 时,析氧反应电流密度高达 124 mA cm^{-2} .此外,该催化剂也显示出优越的电化学稳定性,使其有望应用于大规模水裂解制氢电解槽.

关键词 发蓝处理;尖晶石;四氧化三钴;复合材料;析氧反应

中图分类号 TM282

文献标识码 A

0 引言

能源与生态环境与人类生活息息相关,开发高效清洁可再生能源已迫在眉睫^[1].析氧反应(OER)在能量转换与储存技术中扮演着非常重要的角色,众所周知,电催化分解水过程包括析氢反应(HER)^[2]与析氧反应^[3],析氧反应是一个多步骤的四电子的反应过程,因其较差的反应动力学,较高的过电势,被认为是实现电催化分解水的瓶颈.目前商用的析氧电催化剂主要基于二氧化铱(IrO_2)和二氧化钌(RuO_2)等贵金属催化剂,因其价格昂贵且储量稀少,限制了电解水工业的进一步发展.因此,开发廉价且高效的析氧反应电催化剂至关重要.

为了寻求贵金属催化剂的廉价替代品,地球储量丰富的过渡金属化合物受到了广泛的研究,其中,铁系金属(铁、钴、镍)化合物显示出了较优的催化性能,被视为最有前途的贵金属催化剂替代品.在众多的铁系金属化合物中,基于尖晶石结构的四氧化三钴(Co_3O_4)在碱性环境中析氧性能稳定且为良好的电导体,因此被视为一种优异的析氧反应催化剂^[4].因此,设计构建基于四氧化三钴的自支撑析氧反应电催化剂有望进一步推动电解水工业的发展.此外,催化剂与基底材料之间的强耦合相互作用有利于提高催化剂的催化活性,使复合电催化剂暴露更多的催化活性位点,并实现快速的电荷转移,是优化电催化剂的重要手段.除此之外,提升催化材料与基底材料的晶格匹配度,有望使催化剂更紧密地生长于基底上,从而大幅提高催化剂的电化学稳定性.

基于以上认识,我们设计合成了一种复合型的尖晶石结构 Co_3O_4 电催化剂.通过利用传统的发蓝工艺对铁丝进行表面处理,铁丝表面能够形成一层致密的尖晶石结构四氧化三铁(Fe_3O_4)薄膜,对铁丝起到一定的保护作用.铁丝的发蓝层与尖晶石结构的 Co_3O_4 具有相似的晶胞参数,因此保证了两者之间的强耦合作用,进而提高了结构的稳定性并保证了电荷的有效

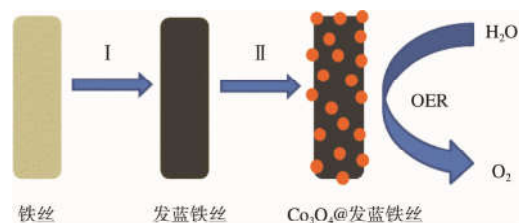


图 1 Co_3O_4 @发蓝铁丝复合材料的合成示意图

收稿日期:2019-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21501112);山东省自然科学基金项目(ZR2018JL009)资助

通讯作者:谢俊峰,男,汉族,博士,副教授,研究方向:能源电催化,E-mail: xiejf@sdnu.edu.cn.

传导,有利于析氧反应催化活性与电化学稳定性的提升.此外,铁丝发蓝层为形成 Co_3O_4 @发蓝铁丝复合材料提供了大量成核中心,保障了催化物种 Co_3O_4 的有效负载.

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用的试剂:化学品购自国药化学试剂有限公司.

1.2 仪器信息

X射线衍射(XRD)在 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的衍射仪($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) Philips XPert Pro Super 上进行.扫描电子显微镜(SEM)图像在 JEOL JSM-6700F SEM 上拍摄.透射电子显微镜(TEM)在 JEM-2100F 场发射电子显微镜上以 200 kV 的加速电压进行操作.X射线光电子能谱(XPS)在具有 $\text{Mg K}\alpha = 1253.6 \text{ eV}$ 的激发源的 VGESCALAB MKII X射线光电子能谱仪上进行分析,并且分辨率水平低于 1 atom%.

1.3 实验步骤

1.3.1 发蓝溶液配制.将 72 g 氢氧化钠与 28 g 亚硝酸钠溶于 100 mL 去离子水.

1.3.2 铁丝的发蓝处理.铁丝先在丙酮中超声 5 min 除去油污,然后在 1 M 稀盐酸中超声 30 min 去除氧化膜.处理后的铁丝放入加热至沸腾(约 165 °C)的发蓝溶液中,并加盖表面皿,加热 3 min 后取出,即得表面覆有蓝黑色致密发蓝层的铁丝.

1.3.3 Co_3O_4 @发蓝铁丝制备.1 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25 wt%)、0.043 g NaNO_3 、0.5 g 聚乙二醇 2000(PEG 2000)和 38 mL 水溶液混合均匀,在空气中搅拌 4 h,然后将溶液转移至容积为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬,发蓝铁丝剪合适长度放入,密封于不锈钢反应釜,并在 180 °C 下水热反应 0.5 h,自然冷却至室温,产物分别用蒸馏水和乙醇洗涤数次,并在真空 65 °C 下干燥过夜.

1.4 电化学测试

所有电化学测量均于室温下条件下,在电化学工作站(CHI660E)连接的三电极系统中进行.电化学测试数据中的电位均为相对于可逆氢电极(RHE)电位,且未进行 iR 校正.线性扫描伏安法(LSV)测试是在含有 1 M KOH 的电解质溶液中进行的,扫描速率为 50 mV s^{-1} .使用 Hg/HgO 电极作为参比电极,使用铂网电极($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, 60 目)作为对电极, Co_3O_4 @发蓝铁丝及对对照产物作为工作电极,由电极夹固定工作电极.在 1.6 V vs. RHE 的电位下进行计时电流法测试,电解质溶液为 1M KOH 的电解质溶液.电化学阻抗谱(EIS)测试电压为 1.5 V vs. RHE,测试频率为 10^{-2} - 10^5 Hz,电解质溶液同上.

2 结果与讨论

在这项工作中,我们对基底材料铁丝进行了传统的发蓝工艺处理,使铁丝表面形成了一层致密的氧化物薄膜.这层致密的氧化物薄膜通常由尖晶石相四氧化三铁构成,一方面对物性活泼的铁丝起到一定的保护作用,另一方面为催化活性物质 Co_3O_4 的有效负载提供了大量的成核中心.通过分析图 2(A)中的 X 射线衍射(XRD)花样,我们发现发蓝处理后的铁丝新增的衍射峰与标准卡片(JCPDS Card No. 26-1136)相一致,且没有其他杂峰出现,说明发蓝层为 Fe_3O_4 ,并且衍射峰均指标其为面心立方结构.通过计算,其晶胞参数 $a = b = c = 0.809 \text{ nm}$,和立方相尖晶石结构的 Co_3O_4 晶胞参数($a = b = c = 0.808 \text{ nm}$)非常接近,因此有望基于该基底实现四氧化三钴活性物质的外延生长.同时,我们还对发蓝铁丝进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析(图 2(B-C)),发现 Fe 2p 光谱 723.1 eV 与 711.0 eV 结合能处有两个主峰,分别对应着 Fe 2p_{1/2} 轨道与 Fe 2p_{3/2} 轨道.732.1 eV 与 718.3 eV 处有两个小峰,为 Fe 2p 轨道卫星峰.值得注意的是,Fe 2p_{1/2} 的峰在 723.5 eV 与 725.9 eV 处可以拟合为两个小峰,分别对应着 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} .同样,Fe 2p_{3/2} 峰在 710.9 eV 与 713.0 eV 处也可以拟合为两个小峰,分别对应着 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} ,证明了在发蓝层中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的共存^[5,6].这与 XRD 的分析结果相吻合.另外,图 2(C)为发蓝处理后铁丝的 XPS 全谱图,证实了除铁、氧及碳标外,无其他元素存在.我们进一步利用硝酸钴、氨水、硝酸钠以及表面活性剂聚乙二醇在水热条件下实现了发蓝铁

丝表面四氧化三钴活性层的生长(见实验步骤). XRD 物相表征显示(图 2(D)), 样品的衍射峰与 Co_3O_4 的标准卡片(JCPDS Card No. 43-1003) 完全吻合. 图 2E 是 Co_3O_4 @ 发蓝铁丝的 XPS 图谱, 在 796.0 eV 和 780.1 eV 结合能处有两个主峰, 分别对应着 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 轨道和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 轨道. 此外, 在 786.2 eV 与 803.0 eV 处有两个卫星峰. 其中, $\text{Co } 2p_{1/2}$ 峰可以拟合为 Co^{2+} (797.0 eV) 与 Co^{3+} (795.4 eV), $\text{Co } 2p_{3/2}$ 峰可以分成 Co^{2+} (782.1 eV) 与 Co^{3+} (780.1 eV), 证明了在 Co_3O_4 @ 发蓝铁丝中 Co^{2+} 与 Co^{3+} 同时存在^[7-8]. 此外, XPS 全谱(图 2(F)) 显示 Co_3O_4 @ 发蓝铁丝中钴、铁、氧同时存在, 进一步证实了 Co_3O_4 @ 发蓝铁丝结构的成功构建.

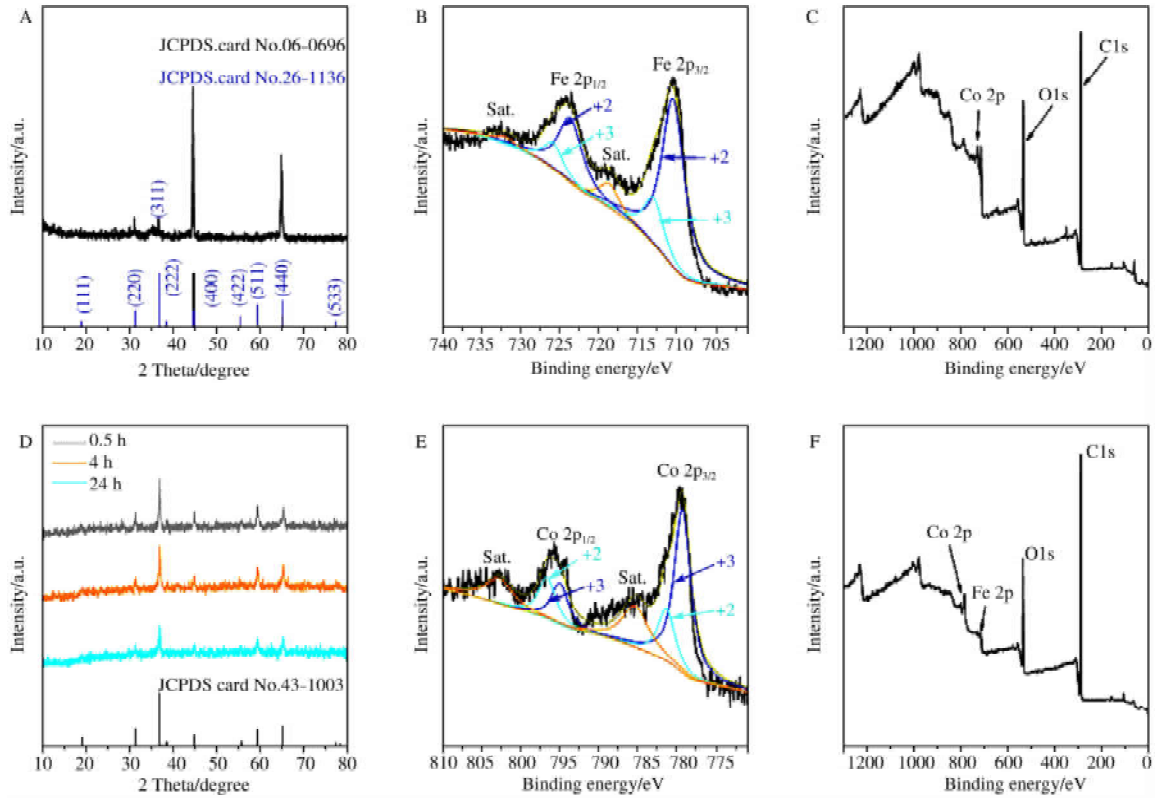


图 2 (A) 发蓝铁丝的 XRD 图谱, (B) 发蓝铁丝的 Fe 2p 的 XPS 图谱, (C) 发蓝铁丝的 XPS 图谱, (D) Co_3O_4 @ 发蓝铁丝的 XRD 图谱, (E) Co_3O_4 @ 发蓝铁丝的 Co 2p 的 XPS 图谱, (F) Co_3O_4 @ 发蓝铁丝的 XPS 图谱

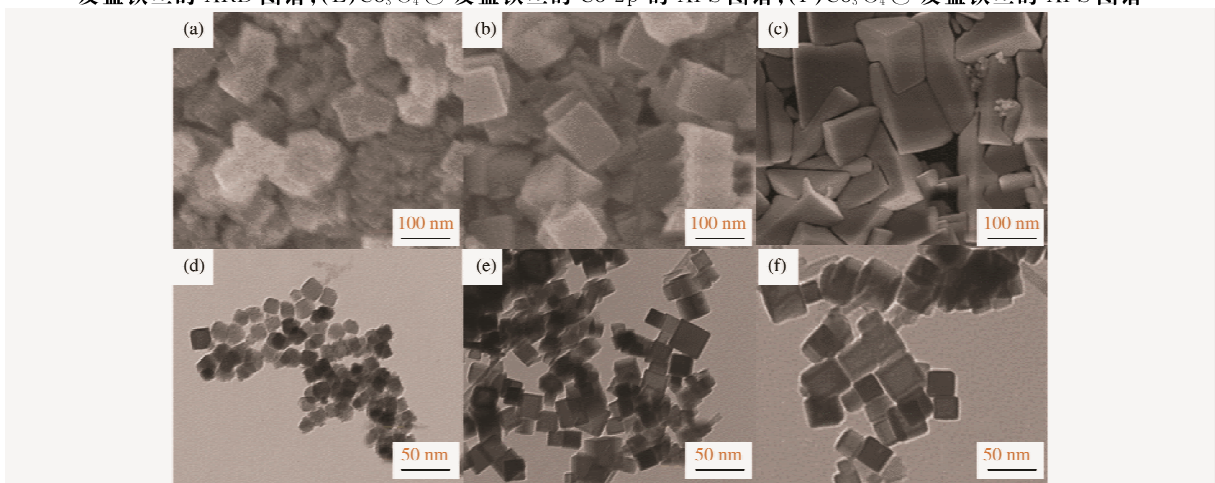


图 3 (a-c) Co_3O_4 @ 发蓝铁丝的 SEM 图像 (a) 为水热反应 0.5 h 获得的样品, (b) 为反应 4 h, (c) 为反应 24 h; (d-f) 自表面刮下的 Co_3O_4 颗粒的 TEM 图像 (d) 水热反应 0.5 h, (e) 反应 4h, (f) 反应 24 h

为了获得材料的形貌信息, 我们对水热反应不同时间的 Co_3O_4 @ 发蓝铁丝催化剂进行了扫描电子显微镜(SEM) 与透射电子显微镜(TEM) 表征. 从图 3(a)-(c) 的 SEM 图像中可以清楚直观的看到, 样品表面形成的 Co_3O_4 为规整的立方体, 形貌均一, 这与其立方晶系的晶体学特点相吻合. 其中, 水热反应 0.5 h 生成的

Co_3O_4 立方块棱长约为 70-80 nm. 随着反应时间的延长,纳米立方体的尺寸也逐渐增大,水热反应 4 h 生成的 Co_3O_4 立方块棱长约为 90-100 nm, 而反应 24 h 后, Co_3O_4 纳米立方体的尺寸增长为 120-130 nm. 通过将 Co_3O_4 @发蓝铁丝的表面结构挂下分散于乙醇中,我们对负载在发蓝层上的 Co_3O_4 纳米结构进行了 TEM 图像的采集,进而更加清晰地观察了 Co_3O_4 的形貌,以及颗粒尺寸与反应时间之间的关系. 如图 3(d)-(f) 所示, Co_3O_4 为规整的纳米立方体,并且随水热反应时间的延长,立方块的尺寸也逐渐增大,这与 SEM 图像的结果相一致. 这种表面纳米结构能够更多的暴露出催化活性位点,进而实现高效的析氧反应. 此外,外延生长的 Co_3O_4 纳米立方体较之于粉体,能够更紧密地附着在导电基底上,从而促进催化过程中的电荷快速传导,并提高催化剂的稳定性.

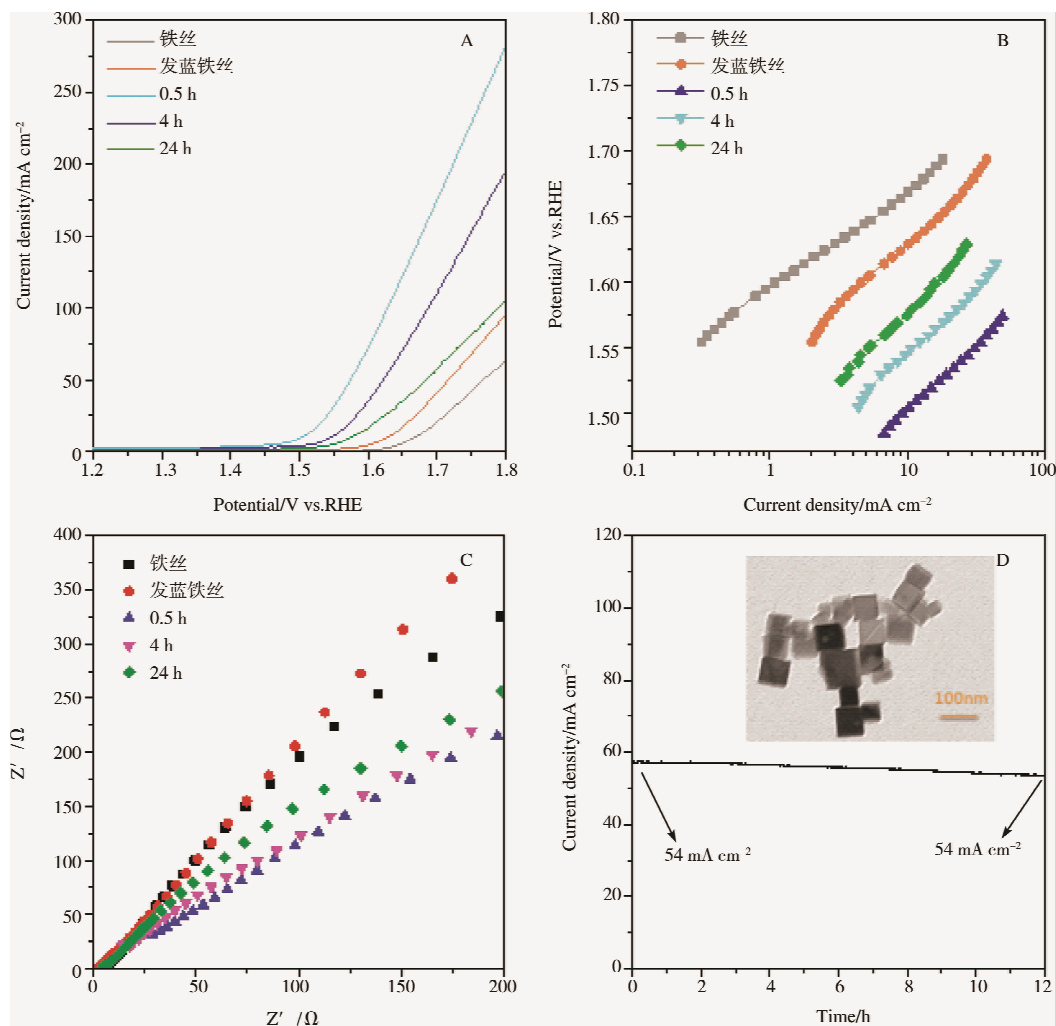


图 4 (a) 催化剂 OER 测试的 LSV 图, (b) 催化剂 OER 的 Tafel 图, (c) 催化剂的阻抗测试图, (d) 催化剂的 OER 稳定性测试图

通过使用 O_2 饱和的 1 M KOH 溶液作为电解质,我们研究了 Co_3O_4 @发蓝铁丝自支撑电催化剂的析氧反应性能. 如图 4(a) 中极化曲线所示, Co_3O_4 @发蓝铁丝电催化剂具有良好的 OER 活性. 其中水热反应 0.5 h 的催化剂 OER 活性最佳,显示出低至 250 mV 的析氧反应起始过电位. 值得注意的是,负载有四氧化三钴的样品相对于铁丝及发蓝铁丝具有明显提高的 OER 活性,显示出 Co_3O_4 作为活性物质能够更高效地催化析氧反应的进行. 此外,与其他对照催化剂相比,在相同电位下,反应 0.5 h 的产物具有更高的催化电流密度. 例如,在 1.65 V vs. RHE 下,其电流密度可达 $124 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,远高于反应时间更长的样品. 其优异的电催化活性一方面得益于基体材料的高导电性,另一方面得益于 Co_3O_4 与铁丝发蓝层高度的晶格匹配度,相似的结构促进了电荷的传输. 此外, Co_3O_4 纳米立方体的表面形貌使催化活性位点得到有效暴露,也对 OER 活性的提高起到了重要作用. 如图 4(b) 所示,不同催化剂 OER 的 Tafel 数值都非常小,分别为 $70, 22 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (铁

丝), $88.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (发蓝铁丝), $87.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (0.5 h), $90.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (4 h), $98.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (24 h), 证明了该自支撑电极体系具有高效的催化反应动力学^[9-12]. 另外, 我们在 1.5 V vs. RHE 电位下对不同产物进行了电化学阻抗(EIS)测试, 发现 Co_3O_4 @发蓝铁丝自支撑电催化剂具有非常小的串联电阻(3-5 Ω). 高效的催化反应动力学与较小的串联电阻为催化剂 OER 反应活性的提升提供了保障^[13-15]. 除此之外, 在 1.6 V vs. RHE 的电位下, 我们在 1 M KOH 电解质溶液中对 Co_3O_4 @发蓝铁丝进行了 OER 性能的稳定测试. 我们发现 Co_3O_4 @发蓝铁丝电催化剂具有优异的 OER 稳定性, 在 12 h 稳定性测试后, 催化电流仅显示出轻微的衰减, 电流值仍为初始催化电流的 95%. 我们还对稳定性测试后的催化剂进行了 TEM 测试(图 4(d)插图所示), 发现催化剂表面的 Co_3O_4 在长时间的催化反应后, 其形貌与初始形貌基本保持一致, 未有明显的变化, 进一步证实了催化剂较好的结构稳定性. Co_3O_4 与发蓝层的强耦合作用, 保证了结构稳定性, 从而大幅度提高了催化剂的电化学稳定性.

3 四氧化三钴 @ 发蓝铁丝自支撑电催化剂析氧机理

我们还对四氧化三钴 @ 发蓝铁丝自支撑电催化剂析氧机理进行了探索, 在典型的 Co_3O_4 尖晶石结构中, Co^{II} 和 Co^{III} 分别位于四面体和八面体位点, 其中占据八面体的 Co^{III} 在催化 OER 反应中发挥重要作用. 在 OER 过程中, Co^{III} 易被氧化成高价活性物种 Co^{IV} , 从而进行高效的 OER 催化反应. 而且, 通过与铁丝发蓝层复合, 使得 Co^{III} 得以有效暴露, 增加了 OER 反应的有效活性表面积, 最终获得了显著增强的 OER 反应活性.

4 结论

通过对铁丝进行传统的发蓝工艺处理, 我们获得了基于发蓝铁丝的高电导、高稳定性催化剂基底. 利用该基底表面尖晶石结构四氧化三铁与四氧化三钴之间的结构相似性, 我们进一步通过水热反应获得了表面生长有四氧化三钴的发蓝铁丝催化剂, 并通过反应条件的控制实现了四氧化三钴微结构的调控. 该四氧化三钴 / 发蓝铁丝催化剂可以直接被用于自支撑水裂解电极, 其复合结构促进了催化过程中的电荷转移, 提高了催化效率与催化稳定性. 最终, 优化后的 Co_3O_4 @发蓝铁丝自支撑电催化剂显示出优异的析氧反应活性与电化学稳定性, 为实现大规模的水裂解制氢提供了材料基础.

参 考 文 献

- [1] Hu E, Ning J, Zhao D, et al. A Room-temperature postsynthetic ligand exchange strategy to construct mesoporous Fe-doped CoP hollow triangle plate arrays for efficient electrocatalytic water splitting[J]. *Small*, 2018, 14:1704233.
- [2] Pu Z, Amiin I S, He D, et al. Activating rhodium phosphide-based catalysts for the pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2018, 10:12407-12412.
- [3] Zhuang L, Ge L, Yang Y, et al. Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction[J]. *Adv Mater*, 2017, 29:1606793.
- [4] Wang X, Yu L, Guan B, et al. Metal-organic framework hybrid-assisted formation of Co_3O_4 /Co-Fe oxide double-shelled nanoboxes for enhanced oxygen evolution[J]. *Adv Mater*, 2018, 30:1801211.
- [5] Zhao Q, Liu J, Wang Y, et al. Novel in-situ redox synthesis of Fe_3O_4 /rGO composites with superior electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 262:233-240.
- [6] Gao B, Sun J, Hu X, et al. Fe_3O_4 CoP_x nanoflowers vertically grown on TiN nanoarrays as efficient and stable electrocatalysts for overall water splitting[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2:40-47.
- [7] Han H, He J, Zhang J, et al. Engineering catalytic active sites on cobalt oxide surface for enhanced oxygen electrocatalysis[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 17:02222.
- [8] Dou Y, Liao T, Ma Z, et al. Graphene-like holey Co_3O_4 nanosheets as a highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2016, 30:267-275.

- [9] Zhang Z, Hao J, Yang W, et al. Iron triad (Fe, Co, Ni) ternary phosphide nanosheet arrays as high-performance bifunctional electrodes for full water splitting in basic and neutral conditions[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(12):9647-9655.
- [10] Du C, Yang L, Yang F, et al. Nest-like NiCoP for highly efficient overall water splitting[J]. *ACS Catal*, 2017, 7:4131-4137.
- [11] Li P, Zeng H C, Bimetallic C, et al. Ni-Fe phosphide nanocomposites with controlled architecture and composition enabling highly efficient electrochemical water oxidation[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6 (5):2231-2238.
- [12] Liu T, Li A, Wang C, et al. Interfacial electron transfer of Ni₂P-NiP₂ polymorphs inducing enhanced electrochemical properties[J]. *Adv Mater*, 2018, 30:1803590.
- [13] Zhang R, Refaei S M, Russo P A, et al. Metal phosphonate coordination networks and frameworks as precursors of electrocatalysts for the hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *J Nanopart Res*, 2018, 20(5):146-152.
- [14] Xue Z H, Su H, Yu Q Y, et al. Janus Co/CoP nanoparticles as efficient Mott-Schottky electrocatalysts for overall water splitting in wide pH range[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7:1602355.
- [15] Jiang N, You B, Sheng M, et al. Electrodeposited cobalt phosphorous- derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(21):6251-6254.

Co₃O₄@Bluing Iron Wire Self-Supported Electrocatalyst for Efficient Oxygen Evolution Reaction

GAO Li CAO Shan-shan XIE Jun-feng

(School of Chemistry Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract In this work, Co₃O₄ nanocubes were in situ loaded on the bluing iron wires to form self-supported electrocatalyst and realizing efficient oxygen-evolving activity. The spinel Fe₃O₄ in the bluing layer possesses similar crystal structure with the spinel Co₃O₄, therefore guaranteeing the intimate growth of the catalytically active layer. Besides, the charge transport ability is also boosted by the intimate connection between Co₃O₄ and the substrate, thus leading to highly efficient and stable oxygen-evolving performance. Benefitted from the above structural advances, the composite catalyst shows low OER onset overpotential of 250 mV and exhibits high catalytic current density. A high current of 124 mA • cm⁻² can be achieved at 1.65 V vs. RHE. Furthermore, excellent electrochemical stability is also achieved, making it a promising candidate for commercial water electrolytic cell.

Key words bluing treatment; spinel; Co₃O₄; composite material; oxygen evolution reaction