

文章编号 1672-6634(2023)05-0069-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023010012

焦耳热诱导高效 Co-NC 电催化剂的合成 及裂解海水产氢性能研究

孙建鹏,秦世雨,孟祥超

(中国海洋大学 化学化工学院,山东 青岛 266100)

摘要 受限于海水中复杂的离子环境,电催化裂解海水要求电催化剂在具有高催化活性的同时,还需要具有高的稳定性。通过焦耳热效应的方法,设计合成了一种 MOF 衍生的新型 Co-NC 电催化剂。值得注意的是,该新型的加热方式可以在 10 s 内达到高温(1 400 ℃),有效地解决了长时间加热过程中活性位点聚集和失活问题。同时,该催化剂还具有丰富的吡啶氮,可以提高催化剂的活性。总之,该催化剂在 10 mA/cm² 的电流密度下仅需要 161 mV,远优于传统的管式炉加热 Co-NC 的 207 mV。同时,该催化剂在稳定性测试中,表现出了优异稳定性。

关键词 电催化剂;析氢反应;过渡金属;焦耳热

中图分类号 O612

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Joule Heating-Induced Synthesis of Co-NC Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Seawater Splitting

SUN Jianpeng, QIN Shiyu, MENG Xiangchao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract Due to the complex ionic environment in seawater, electrocatalytic seawater splitting requires high catalytic activity and stability of electrocatalyst. A novel MOF derived Co-NC electrocatalyst was designed and synthesized by the Joule heating method. It is worth noting that the Joule heating method can reach high temperature(1 400 ℃) within 10 s, which effectively solves the issues of reunion and inactivation the active sites during the long-time heating process. Meanwhile, the catalyst has rich pyridine nitrogen, which can improve the activity of the catalyst. Overall, the catalyst requires only 161 mV at a current density of 10 mA/cm², which is higher than conventional tubular furnace heating Co-NC(207 mV). Meanwhile, the catalyst shows excellent stability in the long-term stability test.

Key words electrocatalysis; hydrogen evolution reaction; transition metal; Joule heating

收稿日期:2023-01-29

基金项目:国家自然科学基金项目(22002146)资助

通讯作者:孟祥超,男,汉族,博士,教授,博士生导师,山东省“泰山学者”青年专家,研究方向:光/电催化, E-mail: mengxiangchao@ouc.edu.cn。

1 引言

氢(H_2)是最具吸引力的绿色燃料之一,被认为是一种极好的能量载体,是零碳排放系统的潜在候选者。自 1789 年以来,由于电解的起始分子和反应产物都是水(H_2O),电催化裂解水产氢(HER)表现出了取代化石燃料的潜力^[1]。然而,水资源短缺极大地限制了电催化裂解水的广泛应用^[2]。因此,有必要寻找一种新型的电解液去替代淡水作为电解质的替代品。海水电解被认为是一种绿色有效的氢气产生方法。同时,海水储量约占地球水资源的 97%。电催化海水电解可切实解决淡水短缺问题。值得注意的是,高离子导电性(33.9 mS/cm, 25 °C)的海水是一种优良的电解质,有利于降低成本,提高效率。此外,海水电解还有望生产高纯度的饮用水,以解决沿海地区的水资源短缺问题。近年来,高性价比的电催化材料的设计受到了广泛的关注。但是受限于海水中复杂的离子环境,催化剂的活性和稳定性极易受到破坏^[3-5]。基于此,设计高效和高稳定的电催化剂变得尤其重要。

近年来,过渡金属(TM)基电催化剂(如硫系化合物、氮化物、硼化物、碳化物和磷化物)因其低廉的使用价格、独特的电子结构和较高的活性适应性而受到人们的广泛关注^[5-10]。其中,将 TM 与掺杂的导电碳基质(如非晶态碳颗粒、碳纳米管、石墨烯)配位可以显著提高其电催化产氢性能^[11]。导电碳基体的存在可以促进离子和电子的输运,同时防止 TM 纳米颗粒聚集。此外,在碳基体中掺杂杂原子(如 N、S、P 和 B)可以进一步修饰碳基材料的电子结构和表面缺陷,从而获得更高的电催化活性^[12]。例如,Du 等人通过将 Ni 纳米颗粒包裹在二维 N 掺杂石墨碳中构建了一种杂化物,在 1.0 mol/L KOH 溶液中,纳米复合材料在 10 mA/cm² 处表现出 181 mV 过电位^[13]。此外,研究表明 N 掺杂碳的 N 种类包括吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N^[14,15]。对于 N 掺杂的碳,吡啶 N 可以通过增加费米能级附近 p 态的密度和降低功函数来影响碳材料的电子结构,从而增强电催化活性。尽管大量的工作已经被用于设计 TM-NC 催化剂,但是往往需要长时间的高温热解,很容易导致活性位点团聚和杂质碳在金属表面沉积,进而影响活性位点的数量,降低催化活性。因此,需要寻找一种高效的加热方法,进一步提高 TM-NC 基催化剂 HER 性能。

近年来,焦耳加热效应因其能在短时间内达到极高的温度($T > 3\ 000\ K$),避免了长时间加热过程中活性位点的聚集而受到广泛关注^[16-19]。我们选用金属-有机框架材料(MOFs)作为前驱体,通过快速焦耳加热在 15 s 内合成了 Co-NC 催化剂,实现了高效催化剂的设计合成,并详细对比了管式炉长时间热解(2 h)和焦耳效应热解对催化剂电子结构和催化性能的影响,为高效稳定电催化剂的设计合成提供了一种有效的方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用到的主要仪器有管式炉(KMIF-1200-I-60-440,安徽科幕仪器有限公司),焦耳加热装置(JH3.2,合肥原位科技有限公司),电化学工作站(Chi660e,上海辰华仪器有限公司),扫描电子显微镜(SEM,捷克 TESCAN MIRA LMS),X-射线光电子能谱(XPS,美国 Thermo Scientific K-Alpha),X-射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku Smartlab SE)。

所用到的主要试剂有六水合硝酸钴(99.99%,上海麦克林生化科技有限公司),2-甲基咪唑(98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),十六烷基三甲基溴化铵(99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),无水乙醇(AR,国药集团),质量浓度为 5%的 Nafion 溶液(西格玛奥德里奇贸易有限公司)。

2.2 样品合成

方形 ZIF-67 的制备:取 58 mg 六水合硝酸钴溶于 2 mL 纯水,再加入 1 mg 十六烷基三甲基溴化铵。将所得溶液快速倒入溶有 908 mg 2-甲基咪唑的 14 mL 纯水中,搅拌 20 min。将所得沉淀用纯水和无水乙醇各洗涤三次,在 60 °C 下烘干,研磨,得到方形 ZIF-67 粉末。

Co-NC-J 的制备:取 30 mg 方形 ZIF-67 于焦耳热装置钼舟中,在氩气氛围中以 350 A 电流进行加热,当温度达到 1 400 °C 时停止,得到样品 Co-NC-J。

Co-NC-C 的制备:取 30 mg 方形 ZIF-67 于管式炉中,在氩气氛围中加热 2 h,升温速率为 5 °C/min,得到样品 Co-NC-C。

2.3 电化学测试方法

电催化性能测试在碱性(1.0 mol/L KOH)海水中以三电极体系进行,铂片电极和汞/氧化汞电极作为对电极和参比电极,将催化剂滴涂在玻碳电极上作为工作电极。分别取 5 mg 催化剂 Co-NC-J 和 Co-NC-C 分散在 0.5 mL 含有 Nafion 的乙醇溶液(Nafion 溶液与无水乙醇的体积比为 1:4)中,超声 30 min 分散后,取 10 μ L 分散液滴涂在直径 3 mm 的玻碳电极上制成工作电极。线性伏安曲线测试(LSV)的扫描速率为 5 mV/s。循环伏安曲线测试(CV)分别在不用扫描速率(20、40、60、80、100 mV/s)下进行。电化学阻抗谱测试(EIS)范围为 100 kHz ~ 0.05 Hz,振幅值为 5 mV。利用计时电位法($E-t$)进行稳定性测试,测试时长 24 h。

3 结构与讨论

3.1 形貌和晶体结构分析

图 1 展示了 Co-NC-J 催化剂的合成步骤。首先,由于 ZIF-67 富含 C、N 元素和多孔的纳米结构,ZIF-67 被用作合成 Co-NC-J 前驱体,并通过室温搅拌反应的方法合成。随后,通过焦耳热快速加热的方法合成表面粗糙的 Co-NC-J 电催化剂。

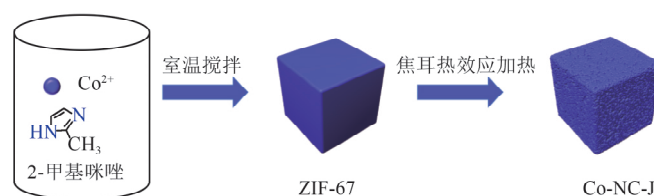


图 1 Co-NC-J 合成示意图

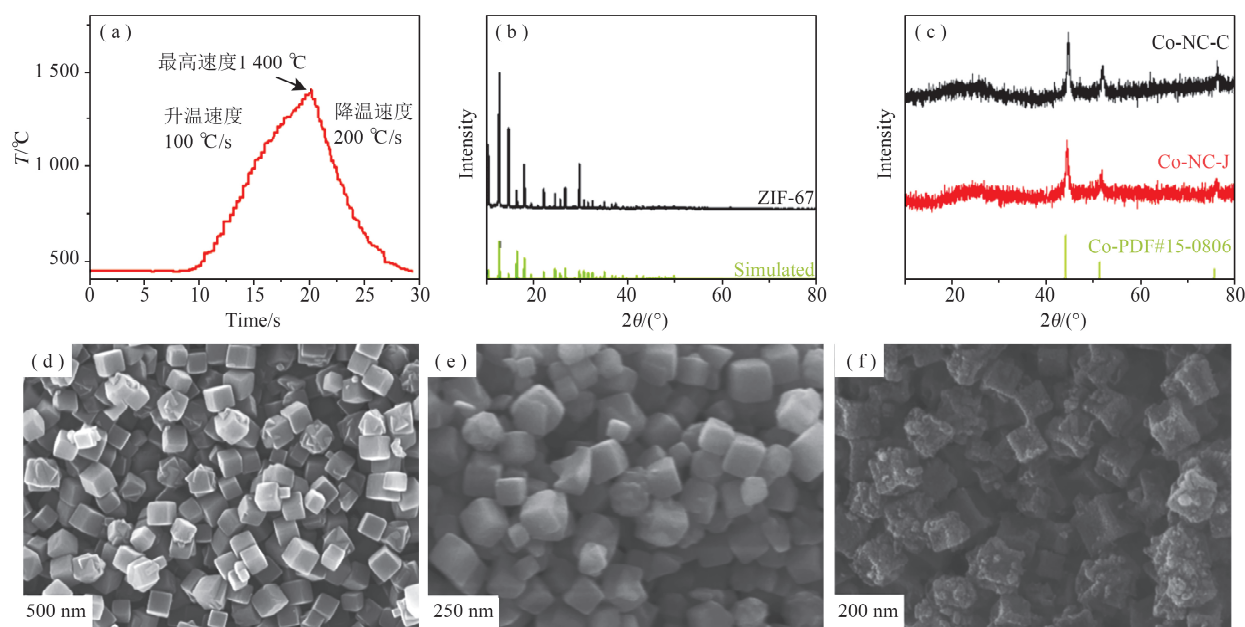


图 2 (a) 焦耳热效应加热的实际反应温度;(b) ZIF-67 的 XRD 谱图;(c) Co-NC-J 和 Co-NC-C 的 XRD 谱图;
(d) ZIF-67、(e) Co-NC-C 和 (f) Co-NC-J 的 SEM 图

图 2(a)是焦耳热加热过程中温度变化曲线,可见样品在 10 s 内达到 1 400 °C,并迅速降温。值得注意的是,焦耳热过程中具有快的升温速度(100 °C/s)和降温速度(200 °C/s),整个反应过程仅需要 15 秒。作为对比,ZIF-67 也被放在管式炉中进行长时间煅烧得到催化剂(Co-NC-C)。图 2(b, c)是样品用 XRD 谱图,用于研究 ZIF-67、Co-NC-C 和 Co-NC-J 的晶体结构。可以看出,Co-NC-C 和 Co-NC-J 都表现出了明显 Co

的衍射峰,证明了快速加热合成方式和长时间管式炉加热合成的催化剂具有相同的晶体结构。图 2(d~f) 分别展示了 ZIF-67、Co-NC-C 和 Co-NC-J 的表观形貌。可以明显地看出,不同于 Co-NC-C,在快速加热之后,Co-NC-J 的表面出现了纳米颗粒,这将极大提高 Co-NC-J 的比表面积,暴露更多活性位点。

3.2 XPS 分析

为了进一步了解快速加热合成方式和长时间管式炉加热合成对催化剂电子结构的改变,图 3 通过 XPS 分析了 Co-NC-C 和 Co-NC-J 样品的元素组成和表面化学价态。在图 3(a)中可以看到两种样品中都存在 Co、N 和 C 元素。在图 3(b)中,位于 778.3 eV 的峰来自金属 Co,位于 782.8 eV 的峰来自二价 Co 离子,位于 780.2 eV 的峰来自 Co 离子(II)和表面的氧化相 Co 离子(III),在 786.7 eV 附近的峰是 Co 2p_{3/2} 的卫星峰^[20,21]。在图 3(c)的高分辨 N 1s 图谱中,位于 398.6、400.8 和 404.7 eV 的特征峰分别对应吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N^[22,23]。相比于管式炉加热的 Co-NC-C,快速加热合成的 Co-NC-J 使吡啶 N 含量由 45% 增加到 57%,研究表明,吡啶 N 可以通过增加费米能级附近 p 态的密度和降低功函数来影响碳材料的电子结构,从而增强电催化活性^[24]。图 3(d)为复合材料中 C 的 XPS 谱图。值得注意的是,Co、N、C 的峰均发生了偏移,这意味着快速加热可以有效地调节催化剂的电子结构。

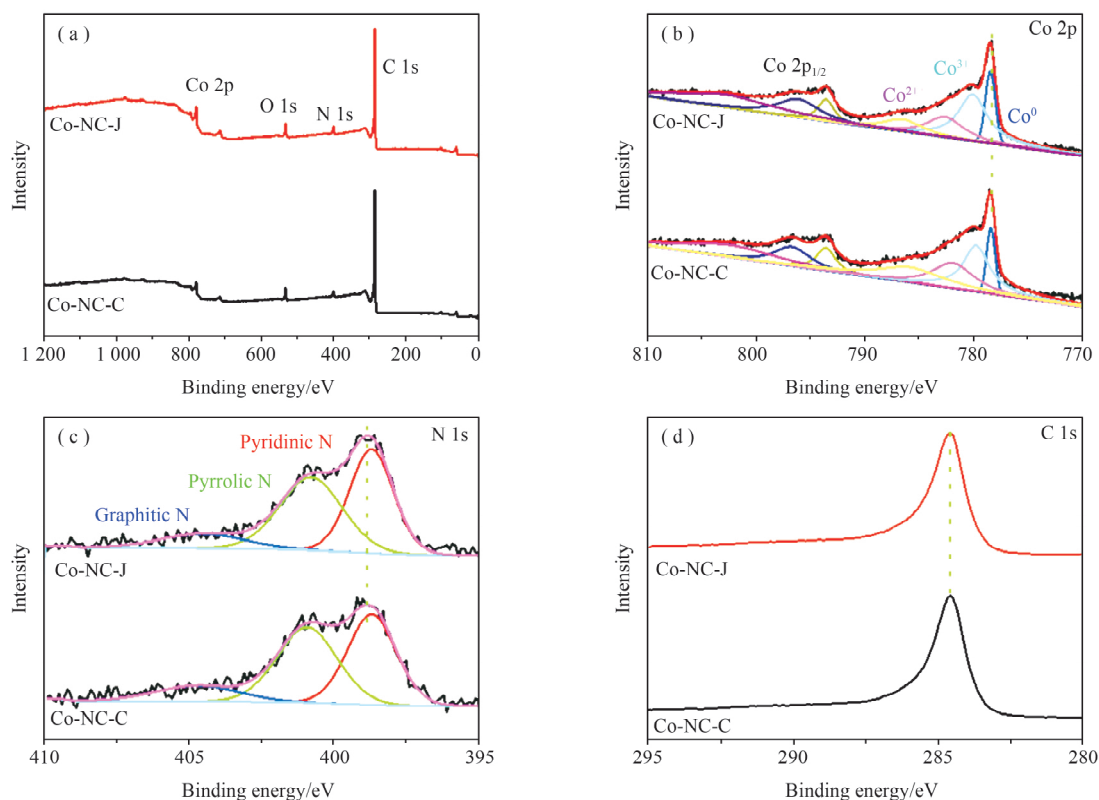


图 3 样品的 XPS 谱图(a) 总谱图;(b) Co 2p;(c) N 1s;(d) C 1s

3.3 电催化性质分析

图 4 为用三电极测试系统对催化剂的 HER 性能进行评估的结果。为了便于比较,在相同的测试条件下测试了 Co-NC-C 和 Co-NC-J 的电化学性能。图 4(a)为在碱性海水溶液中扫描速率为 5 mV/s 下的 LSV 曲线,相比 Co-NC-C(207 mV, 10 mA/cm²),Co-NC-J 过电势仅 161 mV。其中,此处的电流密度是电流与测试电极面积的比值。通过拟合 Tafel 方程($\eta = b \lg j + a$, 其中 η , b , j , a 分别代表过电位, Tafel 斜率, 电流密度和塔菲尔常数), 计算 Tafel 斜率。如图 4(b)所示, Co-NC-J 和 Co-NC-C 的 Tafel 斜率分别是 141 和 186 mV/dec。显然, Co-NC-J 的 Tafel 斜率更小, 反应动力学更快。材料的电化学活性面积是反映材料内在催化活性的重要参数, 可以通过测试催化剂的双电层电容(C_{dl}) 计算得到。不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 4(c)所示, 可以看出随着扫描速度的增加, 电流密度也逐渐增大, 通过计算得到图 4(d)的 C_{dl} 值, Co-NC-J 和 Co-NC-C 的 C_{dl} 分别为 29.3 和 20.0 mF/cm², 表明 Co-NC-J 电化学活性面积更大, 换句话说, Co-

NC-J 表面具有更多的催化活性位参与到电催化析氢的反应过程中。

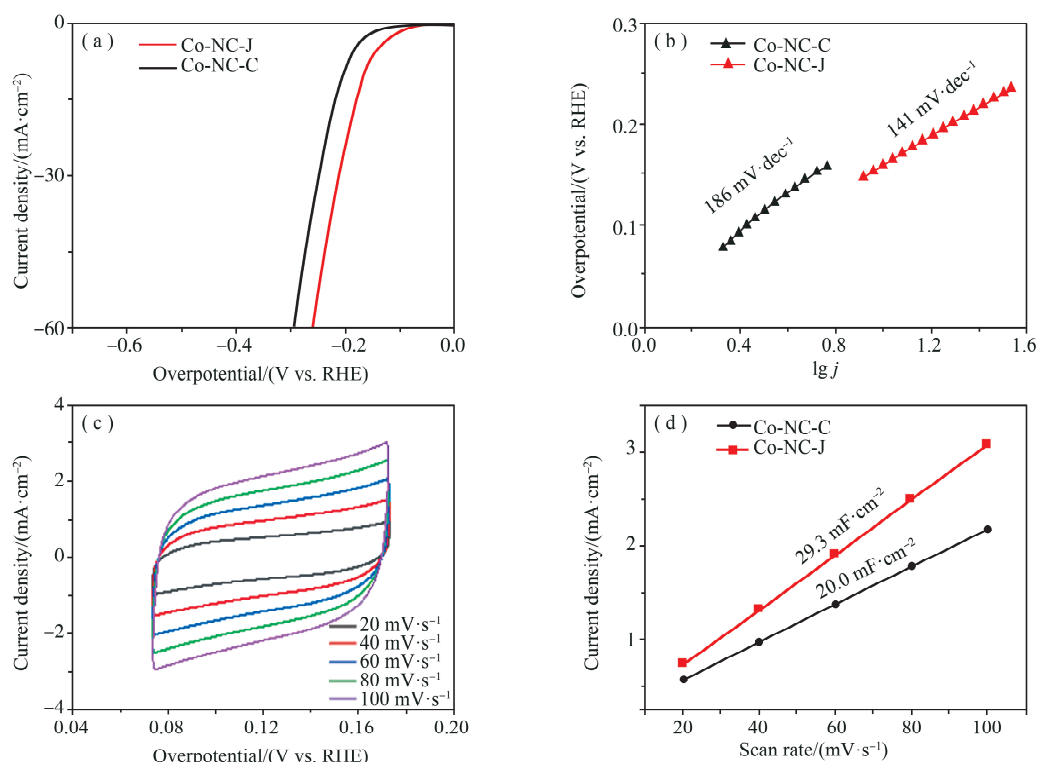


图 4 (a) Co-NC-J 和 Co-NC-C 在 1 mol/L KOH 海水中的极化曲线; (b) Tafel 曲线; (c) 不同扫描速度下的循环伏安曲线; (d) 双电层电容

EIS 图谱是表征界面反应和电极动力学的另一种有效方法,如图 5(a)所示。Co-NC-J 的电荷转移电阻比 Co-NC-C 的电阻小得多,这进一步表明在制氢的电化学过程中,Co-NC-J 的电荷传递速度更快。稳定性是影响催化剂实际应用的重要参数,为此测试了 Co-NC-J 在碱性海水溶液中的稳定性。为了进一步保证在碱性海水溶液中长期工作时催化剂的耐久性,测试了 10 mA/cm^2 电流密度时电压随时间的变化 ($E-t$)。如图 5(b)所示,在 10 mA/cm^2 电流密度下,24 h 内电压总体波动很小,说明 Co-NC-J 具有良好的稳定性。

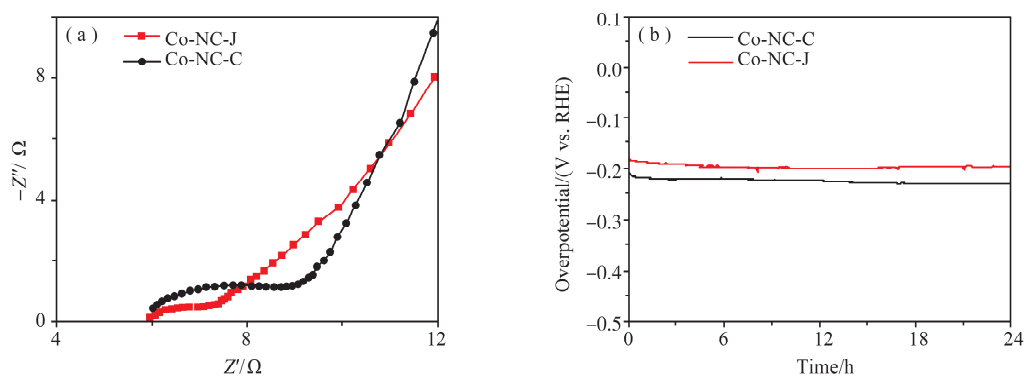


图 5 Co-NC-J 和 Co-NC-C 的 (a) EIS 图谱和 (b) 计时电位曲线

4 结论

通过焦耳热效应的方法,设计合成了一种 MOF 衍生的新型 Co-NC 电催化剂。该新型的加热方式可以在 10 s 内达到高温 (1 400 $^{\circ}\text{C}$),显著减少了催化剂的合成时间,避免了长时间加热过程中活性位点团聚和失活问题。同时,该催化剂还具有丰富的吡啶氮可以提高催化剂的活性。总之,该催化剂在 10 mA/cm^2 电流密度下过电位仅 161 mV,远高于传统管式炉加热 Co-NC 的 207 mV。同时,该催化剂稳定性优异,在长时间测试中性能衰减较小。焦耳热加热为新型 Co-NC 催化剂的合成提供了一种高效的手段。

参 考 文 献

- [1] VAN DER SPEK M, BANET C, BAUER C, et al. Perspective on the hydrogen economy as a pathway to reach net-zero CO₂ emissions in Europe[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(3): 1034-1077.
- [2] BOUDRIES R. Analysis of solar hydrogen production in Algeria; case of an electrolyzer-concentrating photovoltaic system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11507-11518.
- [3] KHATUN S, HIRANI H, ROY P. Seawater electrocatalysis: activity and selectivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(1): 74-86.
- [4] ZANG W, SUN T, YANG T, et al. Efficient hydrogen evolution of oxidized Ni-N₃ defective sites for alkaline freshwater and seawater electrolysis[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(8): 2003846-2003853.
- [5] ZHU L L, LI C D, LI H, et al. Adjustable antiperovskite cobalt-based nitrides as efficient electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(29): 15520-155207.
- [6] QIE Y Q, LIU Y X, KONG F Q, et al. High coercivity cobalt carbide nanoparticles as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Research*, 2022, 15(5): 3901-3906.
- [7] WU L, SHEN X P, JI Z Y, et al. Facile synthesis of medium-entropy metal sulfides as high-efficiency electrocatalysts toward oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 22081-22090.
- [8] ZHAO Y R, MA F H, WANG Z Y, et al. Borate-modulated amorphous NiFeB nanocatalysts as highly active and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163741-163747.
- [9] XIANG H Y, CHEN W, LI T T, et al. High-performance CoNb phosphide water splitting electrocatalyst on plasma-defect-engineered carbon cloth[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137419-137428.
- [10] SUN J, ZHOU Y, ZHAO Z, et al. Modification strategies to improve electrocatalytic activity in seawater splitting: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 19243-19259.
- [11] 王佳宇, 陈方方, 马芬. Mo₂C@W₂C@C的制备及其电催化性能影响因素研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(3): 24-28.
- [12] LI J S, WANG Y, LIU C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11204-11211.
- [13] CHENG N, WANG N, REN L, et al. In-situ grafting of N-doped carbon nanotubes with Ni encapsulation onto MOF-derived hierarchical hybrids for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Carbon*, 2020, 163: 178-185.
- [14] ZHANG S, GAO M, ZHAI Y, et al. Which kind of nitrogen chemical states doped carbon dots loaded by g-C₃N₄ is the best for photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 662-674.
- [15] PILLAR-LITTLE T, KIM D Y. Differentiating the impact of nitrogen chemical states on optical properties of nitrogen-doped graphene quantum dots[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(76): 48263-48267.
- [16] LIU Q M, CHEN S W. Ultrafast synthesis of electrocatalysts[J]. *Trends in Chemistry*, 2022, 4(10): 918-934.
- [17] LI J A, SUN W B, ZHANG M, et al. Ultrafast synthesis of NiFe electrocatalysts via a fenton-assisted corrosion strategy for alkaline water and urea oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(40): 14868-14872.
- [18] QIU Y S, HU Z, LI H, et al. Hybrid electrocatalyst Ag/Co/C via flash Joule heating for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132769-132775.
- [19] WULAN B, CAO X Y, TAN D X, et al. To stabilize oxygen on In/In₂O₃ heterostructure via Joule heating for efficient electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33: 220911-220919.
- [20] SUN J P, LI J, LI Z Z, et al. Phase transition in cobalt selenide with a greatly improved electrocatalytic activity in hydrogen evolution reactions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(12): 4022-4030.
- [21] SUN J P, LI J, LI Z Z, et al. Modulating the electronic structure on cobalt sites by compatible heterojunction fabrication for greatly improved overall water/ seawater electrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(30): 9980-9990.
- [22] 杨钦, 于跃, 邢双喜. 基于镍/氮掺杂碳复合材料的双功能电催化剂合成及电化学性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(3): 486-492.
- [23] 李婧晗, 宋亚乘, 周亚洲, 等. 氮掺杂泡沫碳电催化剂的制备及氧还原性能[J]. *无机化学学报*, 2021, 37(3): 457-464.
- [24] LV Q, SI W, YANG Z, et al. Nitrogen-doped porous graphdiyne: a highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 29744-29752.

(责任编辑:蒲锡鹏)