

电沉积铁钴镍基催化剂及其氧析出性能的研究

周 蒙,朱志军,唐建国

(青岛大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266071)

摘 要 能源需求的不断增加以及有害气体的排放带来了一系列能源和环境问题,寻求一种高效可持续的清洁能源来代替传统的石油迫在眉睫。作为最有前途的清洁能源,氢气可以通过电解水的技术制得,但是电解水的反应效率受到了氧气析出反应(OER)缓慢动力学的限制,因此发展具有高性能 OER 的电催化剂对电解水制取氢气的广泛应用具有积极的推动作用。Fe、Co、Ni 等过渡金属氧化物或氢氧化物具有多种氧化态,可以促进反应中间体的结合,是优异的 OER 催化剂。采用电沉积的方法在碳布(CC)衬底上制备了 Fe、Co、Ni 的氢氧化物纳米片,对金属之间的比例进行了优化,最终得到的 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 催化剂具有良好的 OER 性能,当电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需要的过电势较小,仅为 285 mV 。所得 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 还具有良好的稳定性,有望用于商业化电解水制氢气。

关键词 氧气析出反应;非贵金属纳米片;低过电位;高稳定性

中图分类号 O643.36

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Electrodeposition Preparation of Iron Cobalt Nickel-Based Catalyst and Application in Oxygen Evolution Reaction

ZHOU Meng, ZHU Zhijun, TANG Jianguo

(School of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract With the increasing demand for energy and a series of energy and environmental problems caused by the emission of harmful gases, it is extremely urgent to seek a kind of efficient and sustainable clean energy to replace the traditional petroleum energy. As the most promising clean energy source, hydrogen can be produced by electrolysis of water. However, the efficiency of the electrolysis of water is limited by the slow kinetics of oxygen evolution reaction (OER). Therefore, the development of high-performance OER electrocatalyst is of great significance to improve the efficiency of hydrogen production from water electrolysis. Transition metal (such as Fe, Co, Ni, etc.) oxide or hydroxide catalysts have a variety of oxidation states, which are conducive to the combination of reaction intermediates and are considered to be highly active OER catalysts. In this work, Fe, Co, Ni hydroxide nanosheets were prepared on carbon cloth (CC) substrate by electrodeposition method, and the ratio between metals was further optimized. Finally, the $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ catalyst had good OER performance. When the current density is $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,

收稿日期:2022-05-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21804074)资助

通讯作者:朱志军,男,汉族,博士,副教授,研究方向:电催化、电致变色器件,E-mail: zhuzhijun@qdu.edu.cn。

the required overpotential is only 285 mV. The catalyst has good OER catalytic activity and stability, and is expected to be applied in commercial electrolysis of water to produce hydrogen.

Key words oxygen evolution reaction; non-precious metal nanosheet; low overpotential; high stability

1 引言

在“双碳”目标的时代背景下,发展新型清洁能源已成为国家的重要部署。氢能具有质量轻与能量密度高等优势,是一种理想的清洁能源^[1],因此大力发展氢能源是实现“双碳”目标的重要途径^[2]。近年来,通过电解水制备氢气被认为是一种有效的高纯氢气制备技术^[3]。然而作为电解水的半反应之一,氧气析出反应(OER)需要较高的过电位,从而导致电解水制备氢气的转化效率较低^[4]。目前,商用的贵金属催化剂可以在一定程度上降低 OER 过电位,提高 OER 的反应效率,但也提高了电解水装置的造价,这严重制约了电解水制取氢气的推广发展,因此寻求低成本、高性能的 OER 催化剂是当前全解水研究的热点之一^[5,6]。过渡金属氧化物/氢氧化物拥有较高的 OER 催化活性,并且具有价格低廉、高效、催化性能优异等优势,一直被认为是 OER 贵金属催化剂的理想替代品^[7-9]。由此,本工作通过简单的电沉积方法^[10],将金属氢氧化物纳米片负载在碳布(CC)上^[6,11,12],并调整沉积液中金属盐之间的比例,得到高性能的 OER 催化剂。

2 实验部分

2.1 试剂及材料

氢氧化钾(KOH),氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),均从国药化学试剂有限公司购买,碳布(CC,尺寸 25 cm×20 cm)从广东烛光新能源科技有限公司购买。

2.2 实验仪器

本实验用到的电化学工作站的型号为 CHI 760E(上海辰华);扫描电子显微镜(SEM)的型号为 Talos F200i(美国赛默飞世尔科技公司);透射电子显微镜(TEM)的型号为 JEM-2100F(日本电子株式会社);X 射线光电子能谱仪(XPS)的型号为 ESCALAB 250Xi(美国赛默飞世尔科技公司);X 射线衍射(XRD)的型号为 Rigaku Smart Lab 9(日本理学株式会社)。

2.3 实验过程

通过三电极体系进行样品的制备,以碳棒作为对电极,碳布作为工作电极,Ag/AgCl 电极(参比内溶液为饱和的 KCl 溶液)作为参比电极,在含有 FeCl_3 (0.1 mmol/L)、 CoCl_2 (0.05 mmol/L)和 NiCl_2 (0.1 mmol/L)的溶液中进行 40 圈伏安(CV)循环,其中电沉积的电位范围为 0.2~1 V(vs. Ag/AgCl),扫描速率为 5 mV/s,最终产物依次用去离子水和乙醇进行清洗,得到碳布负载的超薄纳米片(记为 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$)。随后,可以通过调整电沉积溶液中的 FeCl_3 、 CoCl_2 和 NiCl_2 的浓度制备出不同金属比例的样品,记为 $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z/\text{CC}$,其中 x 、 y 和 z 之间的比值代表不同的金属比例;将 IrO_2 (2 mg)分散于 1 mL 的混合溶液(792 μL 水、198 μL 异丙醇和 10 μL Nafion)中,超声处理 30 min,取 0.25 mL 溶液滴加在碳布上,得到的催化电极作为对比样。

2.4 电化学测试

本工作中电化学测试都是使用传统的三电极体系。在进行 OER 电化学测试时,将 1 mol/L KOH 溶液用作电解液,Ag/AgCl 电极(参比内溶液为饱和的 KCl 溶液)用作参比电极,碳棒用作对电极,制备的 FeCoNi/CC 用作工作电极^[13]。经 OER 测试后的催化剂记作 $\text{FeCoNiO}_x/\text{CC}$ 。

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构表征

通过高功率超声,将碳布上的纳米片剥离下来并进行 TEM 表征。如图 1(a,b)所示,电沉积在碳布上的纳米结构为均匀的薄片,这种二维结构能够为 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 提供较大的活性比表面积,也将为 OER 过程

中的中间体提供丰富的结合位点,从而提高了催化性能。图 1(c,d)为 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 SEM 图像,可以观察到电沉积的纳米片是均匀地覆盖在 CC 的表面。

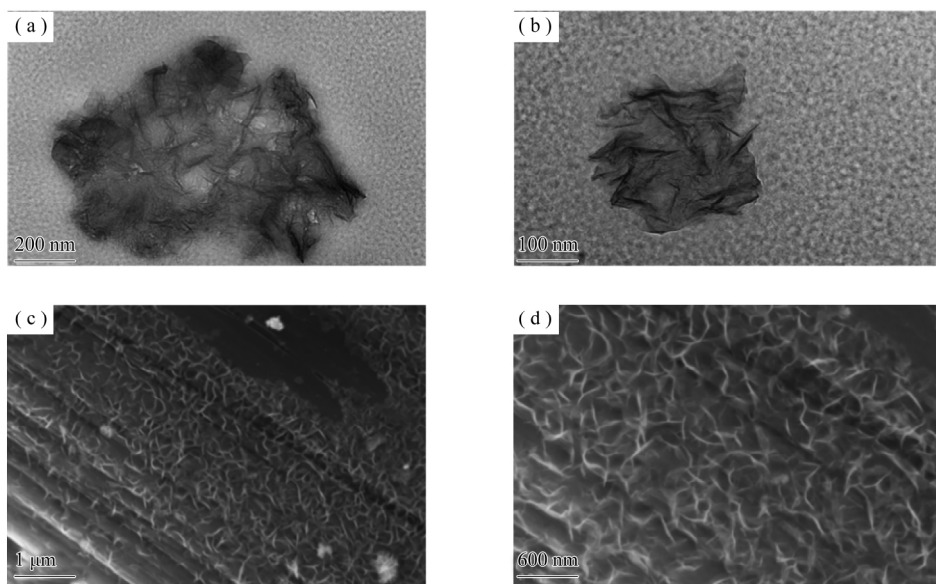


图 1 (a,b)超声剥离得到的 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2$ 纳米片的 TEM 图像; (c,d) $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 SEM 图像

图 2 是 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 和经过 OER 测试后的 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2\text{O}_x/\text{CC}$ 的 XRD 图谱。通过对比 XRD 衍射卡片,可以得到 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 XRD 图谱中的主要衍射峰对应为金属相的氧化峰^[14]。进行 OER 测试后, $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2\text{O}_x/\text{CC}$ 的衍射峰比测试前更尖锐。

通过 XPS 对材料的元素组成以及价态进行研究^[15]。从 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 XPS 谱图可以看出,如图 3(a),催化剂主要含有 C、O、Fe、Co 和 Ni 元素,其中 C 信号主要来源于碳布基底。如图 3(b)所示,位于 711.4 和 724.0 eV 处的两个峰对应于 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ 与 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$,证明 Fe 主要以氧化铁的形式存在。如图 3(c)所示,在图中 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ 分别对应于 XPS 谱图中 781.1 和 797.2 eV 处的峰,这证明了 Co^{2+} 的存在;而位于 779.6 和 794.6 eV 处的衍射峰分别对应 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$ ^[16,17]。如图 3(d)所示,Ni 2p 的 XPS 谱图中的 856.0 和 873.8 eV 峰与氧化镍的 $2p_{2/3}$ 与 $2p_{1/2}$ 相对应,879.1 与 861.4 eV 为氧化镍的卫星峰,证明了 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 中的镍大多以氧化态的形式存在。

3.2 电化学性能

通过调整电沉积溶液中金属盐的浓度,制备了具有不同金属比例的 FeCoNi/CC 催化剂。如图 4(a)所示,首先对 Ni 的比例进行了优化,测试结果表明不同比例 Ni 的催化剂在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位为: $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}(288 \text{ mV}) < \text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_4/\text{CC}(297 \text{ mV}) < \text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_1/\text{CC}(339 \text{ mV})$ 。随后优化了 Fe 和 Co 的比例,如图 4(b), $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位为 285 mV,要低于 $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}(288 \text{ mV})$ 和 $\text{Fe}_1\text{Co}_2\text{Ni}_2/\text{CC}(327 \text{ mV})$,同时也低于商业的 IrO_2 催化剂。结果表明,不同金属比例催化剂的 OER 活性顺序为: $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC} > \text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC} > \text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_4/\text{CC} > \text{Fe}_1\text{Co}_2\text{Ni}_2/\text{CC} > \text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_1/\text{CC}$,因此 $\text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} = 2 : 1 : 2$ 是最佳的金属配比。通过如图 4(c)所示的塔菲尔斜率可以看出,金属比例为 $\text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} = 2 : 1 : 2$ 时,斜率最小 ($36 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$),表明 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 具有较快的反应速率^[18]。而且 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 在较高的电流密度 ($120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下,仍然可以保持较低的 Tafel 斜率。

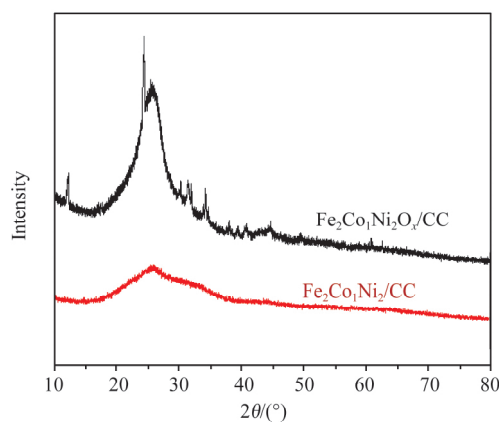


图 2 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 和经过 OER 测试后 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2\text{O}_x/\text{CC}$ 的 XRD 图谱

稳定性是判断催化剂性能的重要指标之一^[19]。如图 4(d) 所示,在碱性条件下经历了 27 h 的连续测试后, $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的电流密度仅下降了 15%; 并且 5 000 个循环 CV 测试前后, $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的极化曲线几乎重叠, 如图 4(e), 说明在碱性条件下 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 具有良好的稳定性。

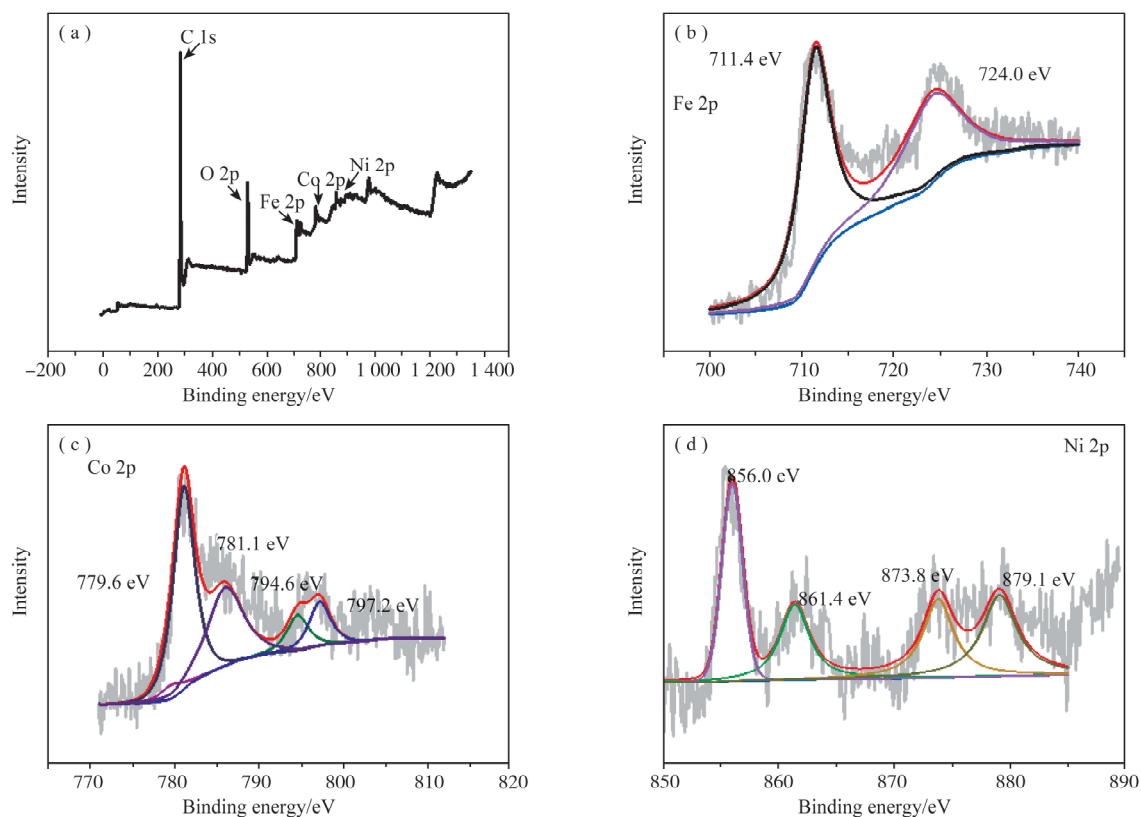


图 3 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 (a) XPS 全谱以及 (b) Fe 2p、(c) Co 2p 和 (d) Ni 2p 的 XPS 谱图

图 4(f) 是催化剂的电化学阻抗谱(EIS), 可以看出, $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 催化剂相比于其他金属比例的 $\text{FeCo-Ni}/\text{CC}$ 具有较小的电荷转移电阻, 说明 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 在 OER 过程中的电子能够在催化剂表面和电解质的界面之间较快的转移, 从而有利于 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 OER 活性的提高。

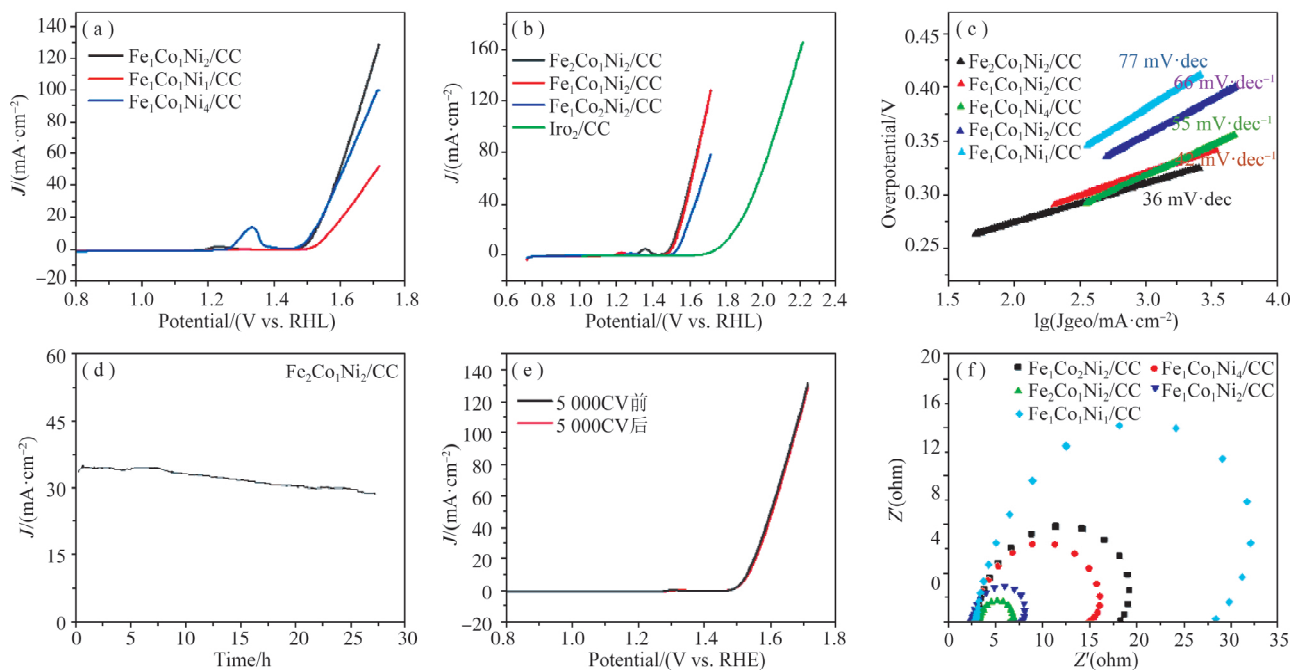


图 4 (a-b) 不同金属比例的催化剂在 1 M KOH 溶液中的 LSV 曲线和 (c) Tafel 曲线; (d) 在过电位为 350 mV 时 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 $i-t$ 曲线; (e) $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 3 000 CV 循环前后的极化曲线; (f) 不同金属比例催化剂的 EIS 曲线

通过不同扫速的 CV 曲线,如图 5(a,b),可以观察到 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 和 $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的氧化峰电流与扫速之间有良好的线性关系,进一步说明这两种催化剂具有较好的稳定性。基于材料的双层电容特性,通过不同扫描速率下的 CV 得到催化剂的电化学活性面积,如图 5(c)^[20]。从图 5(d,e)中可以观察到, $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 相比于 $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的 CV 曲线面积略大,表明 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 相比于 $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 拥有较大的电化学活性面积,如图 5(f),有利于材料 OER 性能的提高。

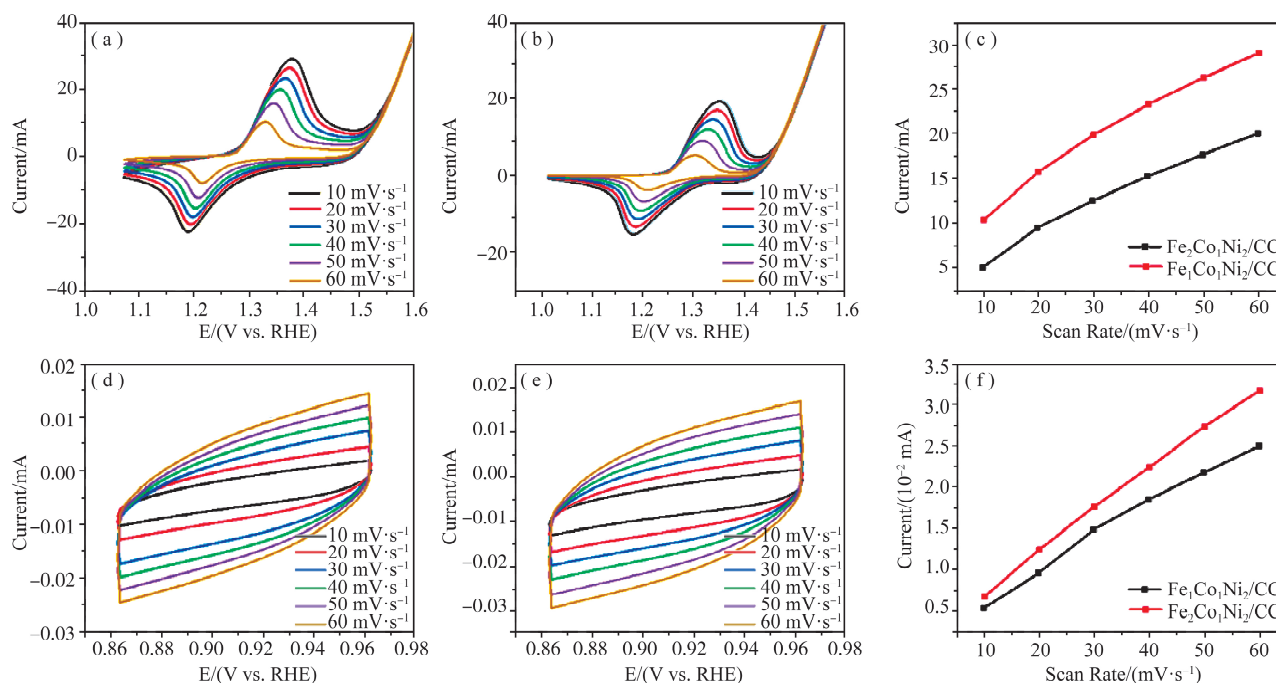


图 5 1 M KOH 中 (a) $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 和 (b) $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 在不同扫速的 CV 曲线; (c) $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 和 $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 的氧化峰电流与扫速之间的关系图; (d) $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 和 (e) $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 在不同扫速下的 CV 曲线以及对应的电流和扫速的关系图 (f)

4 结论

采用电沉积法将 FeCoNi 纳米片负载在 CC 基底表面上,制备了一种具有高效 OER 性能的催化剂电极。当 $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}=2:1:2$ 时,所制备的 $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 催化剂具有较大的活性比表面积和较快的传质过程。在碱性电解质中,电流密度达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Fe}_2\text{Co}_1\text{Ni}_2/\text{CC}$ 电极所需的过电位仅为 285 mV。在 $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下,仍然可以保持较小的 Tafel 斜率,表明该催化剂具有良好的 OER 催化动力学。该催化剂具有优异的 OER 活性和较强的耐久性,有望在电解水制氢气中得到实际应用。

参 考 文 献

- [1] FU J., CANO Z P., PARK M G., et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: progress, challenges, and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(7): 1604685.
- [2] CHEN J., REN B., CUI H., et al. Constructing pure phase tungsten-based bimetallic carbide nanosheet as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Small*, 2020, 16(23): 1907556.
- [3] WU J., YU Z., ZHANG Y., et al. Understanding the effect of second metal on CoM (M=Ni, Cu, Zn) metal-organic frameworks for electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *Small*, 2021, 17(51): 2105150.
- [4] LI Q., GUO B., YU J., et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28): 10878-10884.

- [5] LI S, ZHANG H, WU L, et al. Vacancy-engineered CeO_2/Co heterostructure anchored on the nitrogen-doped porous carbon nanosheet arrays vertically grown on carbon cloth as an integrated cathode for the oxygen reduction reaction of rechargeable Zn-air battery[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 10 (18): 9858-9868.
- [6] MUTHURASU A, CHAE S H, HOON KO T, et al. Highly ordered nanoarrays catalysts embedded in carbon nanotubes as highly efficient and robust air electrode for flexible solid-state rechargeable zinc-air batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 616, 679-690.
- [7] KWON T, HWANG H, SA Y J, et al. Cobalt assisted synthesis of IrCu hollow octahedral nanocages as highly active electrocatalysts toward oxygen evolution reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(7): 1604688.
- [8] LI W, WANG D, ZHANG Y, et al. Defect engineering for fuel-cell electrocatalysts[J]. Advanced Materials, 2020, 32(19): 1907879.
- [9] 施嘉伦, 盛敏奇, 吴琼, 等. 非晶 Co-W-B/碳布复合电极材料的制备及其电解水催化性能[J]. 材料研究学报, 2020, 34(4): 263-271.
- [10] Dong J, Lu Y, Tian X, et al. Genuine active species generated from Fe_3N nanotube by synergistic CoNi doping for boosted oxygen evolution catalysis[J]. Small, 2020, 16(40): 2003824.
- [11] 姚忠平, 侯现金, 姜兆华, 碳布负载铁基类 Fenton 催化剂制备及降解苯酚性能研究[C].// 中国化学会. 中西部地区无机化学化工学术研讨会会议论文集, 2019: 380-381.
- [12] 杨改秀, 王可欣, 张泽珍, 等. 电沉积制备 MnO_2 催化剂及其在微生物燃料电池中的应用[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(7): 889-896.
- [13] YUAN C Z, SUN Z T, JIANG Y F, et al. One-step in situ growth of iron-nickel sulfide nanosheets on FeNi alloy foils: high-performance and self-supported electrodes for water oxidation[J]. Small, 2017, 13(18): 1604161.
- [14] ZHANG Y, KIZILKAYA O, BILAN H, et al., Activity and regeneration of electrodeposited Fe-Ni-Co-based electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3, 7239-7245.
- [15] LIU Z, WAN J, LI M, et al. Synthesis of Co/ CeO_2 hetero-particles with abundant oxygen-vacancies supported by carbon aerogels for ORR and OER[J]. Nanoscale, 2022, 14(5): 1997-2003.
- [16] CHEN M, LU S, FU X Z, et al. Core-shell structured $\text{NiFeSn@NiFe (Oxy)hydroxide}$ nanospheres from an electrochemical strategy for electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. Advanced Science, 2020, 7(10): 1903777.
- [17] KOU Y, LIU J, LI Y, et al. Electrochemical oxidation of chlorine-doped Co(OH)_2 nanosheet arrays on carbon cloth as a bifunctional oxygen electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(1): 796-805.
- [18] AHMED J, ALHOKBANY N, AHAMAD T, et al. Investigation of enhanced electro-catalytic HER/OER performances of copper tungsten oxide@reduced graphene oxide nanocomposites in alkaline and acidic media[J]. New Journal of chemistry, 2022, 46(3): 1267-1272.
- [19] LIU J, DING P, ZHU Z, et al. Engineering self-reconstruction via flexible components in layered double hydroxides for superior-evolving performance[J]. Small, 2021, 17(38): 2101671.
- [20] LI Y, XING L, YU D, et al. Hollow IrCo nanoparticles for high-performance overall water splitting in an acidic medium[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(12): 11916-11922.

(责任编辑:蒲锡鹏)