

多维度纳米三元过渡金属氧化物用于 双功能电解水制氢催化剂

毕松虎, 薛明喆, 耿 振, 张存满

(同济大学 汽车学院, 上海 201804)

摘要: 由于低廉的成本、简易的制备方法和优异的电化学性能, 过渡金属氧化物被认为是一种有前景的碱性电解水制氢催化剂, 但其形貌的电化学性能研究目前尚少。本文设计了一种多维度(一维、二维)齿轮形貌的纳米过渡金属氧化物碱性电解水制氢催化剂(NF/NCFO-g)。在 1M KOH 溶液、 100 mA cm^{-2} 电流密度的条件下, NF/NCFO-g 展现出了 0.23 V 的阳极过电位和 0.29 V 的阴极过电位, 以及 196 mV dec^{-1} (阳极) 和 233 mV dec^{-1} (阴极) 的 Tafel 斜率, 优于一维纳米针状结构(NF/NCFO-n)和二维纳米片状结构(NF/NCFO-s)催化剂。NF/NCFO-g 具备优异的电催化性能得益于一维纳米针的“顶端优势”和二维片状结构的表面电荷效应的协同作用。“顶端优势”使得电荷大量聚集在尖端处, 从而压缩了内层电容宽度, 而二维表面电荷有助于形成更多的氧空位活性位点, 进而优化过渡态的反应能量。此外, 在高电流密度下, 一维纳米针结构能够增强亲水性而减小气泡半径, 从而加速了气泡的释放。

关键词: 电解水制氢; 碱性; 催化剂; 过渡金属氧化物; 形貌
中图分类号: O646.51 **文献标志码:** A

Multi-Dimensional Ternary Nano-Transition Metal Oxides as Bifunctional Electrocatalysts for Water Electrolysis to Hydrogen Production

BI Songhu, XUE Mingzhe, GENG Zhen, ZHANG Cunman
(School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Transition metal oxides are considered as potential catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis due to their low cost, easy fabrication, and excellent electrochemical properties. But the investigation of their morphology on catalyst performance is insufficient. In this paper, multi-dimensional (one-

dimensional (1D), two-dimensional (2D)) gear-shaped transition metal oxide catalysts (NF/NCFO-g) are designed and used as bifunctional electrocatalysts for hydrogen production. In the 1 M KOH solution and a 100 mA cm^{-2} current density, NF/NCFO-g exhibited anodic overpotential of 0.23 V and a cathodic overpotential of 0.29 V, as well as Tafel slopes of 196 (anodic) and 233 mV dec⁻¹ (cathode), which are superior to both 1D (NF/NCFO-n) and 2D (NF/NCFO-s) catalysts. The synergistic effect between the “apical advantage” of the 1D nanoneedle and the surface charge effect of the 2D sheet structure are responsible for the excellent electrocatalytic performance of NF/NCFO-g. The “apical advantage” causes a large amount of charge to accumulate at the tip, rendering the inner layer capacitance width being reduced, while the surface charge of 2D sheet structure helps form more oxygen vacancy active sites, resulting in an optimized reaction energy of the transition state. In addition, at high current densities, the 1D nanoneedle structure enhances hydrophilicity and reduces the bubble radius, thus accelerating the bubbles release.

Key words: water electrolysis; alkaline; catalysts; transition metal oxide; morphology

自工业革命以来, 由于大量使用以煤、石油和天然气为代表的化石能源, 导致以 CO_2 为代表的温室气体排放量急剧上升, 近年来的地球升温速率已逼近 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{百年}^{[1-2]}$ 。氢气作为一种“零碳排放”的清洁燃料, 已被认为是未来能源转型的关键角色^[3]。世界能源理事会按照氢气的生产来源与过程, 将产出的氢气分为灰氢、蓝氢和绿氢三种^[4]。其中灰氢和蓝氢的获取仍然离不开化石燃料, 而通过可再生能

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4202200); 中央高校基础研究基金(kx0170020210371)

第一作者: 毕松虎(1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为碱性电解水制氢催化剂设计。E-mail: bsh18208165397@163.com

通信作者: 薛明喆(1982—), 男, 副教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为新能源材料与技术。E-mail: mxzue@tongji.edu.cn

源如风能、太阳能发电、再通过电解水制取得到的绿氢,被认为是未来获得氢气的主要技术路径^[5]。但是,现阶段电解水制氢技术受到电化学反应迟缓、转化效率低等缺点的限制,导致其大范围工业化推广比较困难^[6]。因此,制备能加快电化学反应速率、促进水分子分解的高性能催化剂对于电解水制氢技术至关重要^[7]。

为了获得性能优越的电解水制氢催化剂,前人探索了不同维度形貌的过渡金属纳米催化剂,如零维结构的单原子催化剂,一维结构的纳米针、二维结构的纳米片和三维结构的纳米花等催化剂^[8-10]。研究发现,催化剂的形貌特征对催化性能有着重要影响。合适的形貌赋予催化剂优异的电子特性和较大的催化活性面积。一维纳米针的锥形尖端结构能够赋予催化剂独特的电子传输路径和尖端电荷效应^[11];二维结构表面能够促进氧空位的形成,优化中间过渡态 OOH* 的形成能,从而加速电化学反应^[12]。因此,制备具有一维和二维复合多维形貌的纳米催化剂可能使催化剂获得多维度的优势,并展现出更加优异的电化学性能。

本文利用一种水热法和高温煅烧法制备具有复合维度(一、二维)齿轮形貌的镍钴铁三元氧化物催化剂(NF/NCFO-g)。电化学分析表明,NF/NCFO-g 相比于同样化学组成的一维纳米针(NF/NCFO-n)和二维纳米片(NF/NCFO-s)具有更高的催化活性。在 1M KOH 溶液中,当阳极电流密度为 100 mA cm⁻²,NF/NCFO-g 的过电位为 0.23 V,明显低于 NF/NCFO-n 的 0.39 V 和 NF/NCFO-n 的 0.26 V。NF/NCFO-g 具备优异的催化性能,这来源于一维尖状和二维片状结构的形貌优势的耦合,使得催化剂具有较快的电化学反应动力学特性。

1 实验部分

1.1 实验药品

本实验所用药品全部为分析纯等级,其中 Ni(NO₃)₂·6H₂O、NH₄F、CO(NH₂)₂、Fe(NO₃)₃·9H₂O、FeCl₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、HCl 及高纯铁粉购买于国药试剂有限公司;泡沫镍(NF,厚度 1.5 mm)购买于昆山广嘉源新材料有限公司。首先,将(1×2 cm²)的 NF 浸泡在 3M HCl 溶液中 10 min 以除去表面氧化物,然后在去离子水中超声冲洗 3 次以除去表面 HCl 残留,最后将其水封在密闭容器中备用。

1.2 制备 NF/Ni_{0.28}Co_{0.67}Fe_{0.05}O_x 纳米针

首先,分别称量 2 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O、0.16 mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O、0.84 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 5 mmol 的 CO(NH₂)₂,并将其混合在 40 mL 去离子水中;混合溶液超声 10 min 后转移至 50 ml 反应釜内衬,加入 1 片清洗过的 NF,然后用钢铁外套密封^[13]。然后,将反应釜转移至 180 °C 烘箱中,保温 8 h 后自然冷却至室温,取出产物并用去离子水冲洗多次后放入 60 °C 烘箱中干燥。最后,将干燥后的产物在空气条件下 400 °C 氧化 2 h。最终获得的催化剂命名为 NF/NCFO-n。

1.3 制备 NF/Ni_{0.28}Co_{0.67}Fe_{0.05}O_x 纳米轮

0.36 mmol 高纯铁粉和 0.16 mmol FeCl₂·6H₂O 为铁源、0.84 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O 为镍源、1.2 mmol NH₄F 和 3 mmol CO(NH₂)₂ 为碱源,水热反应温度为 120 °C,保温 6 小时,待煅烧后获得的催化剂命名为 NF/NCFO-g。

1.4 制备 NF/Ni_{0.28}Co_{0.67}Fe_{0.05}O_x 纳米片

以 0.2 mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O 替代 1.3 节所述步骤的铁源^[14],其余不变,最终制备的催化剂命名为 NF/NCFO-s。

1.5 物理特性表征

实验采用 X 射线衍射(X-ray diffraction(XRD))图谱对催化剂进行成分与晶体结构分析。测试设备(型号:Bruker D8 Advanced)搭载一个 Rigaku 2550 光源(射线类型:Cu K α , λ =1.541 8 Å),扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 0.2°/s。利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对催化剂的微观形貌进行观察。电子扫描显微镜设备型号为 FEI SIRION 200/INCA,工作电压为 10 kV,电流为 20 mA。

1.6 电化学性能测试

电化学性能测试是在电化学工作站(CHI660E,上海辰华)的三电极系统中完成,测试环境为室温常压。其中三电极分别为高纯石墨棒(99.99%)对电极,HgO/Hg 为参比电极(参比电位:0.098 V),负载催化剂的电极作为阳极(Pt 电极夹为固定夹具)。电解液为 1 M KOH 溶液。测试系统组装后,将三电极浸没在电解液中,使得阳极电极的浸入长度为 1 cm。然后,检测线性伏安曲线,其扫描范围 1.0~1.9 V (相对于可逆氢电位,*vs.* RHE),扫描速率 5 mV s⁻¹。紧接着静置 5 min,待气泡脱出后再测试电化学阻抗谱,测试电位 1.45 V(*vs.* RHE),测试频率范围为 0.01~100 000 Hz。Tafel 斜率分析是通过线性伏

安曲线求取对数,截取 10 mA cm^{-2} (低电流密度) 和 100 mA cm^{-2} (高电流密度) 附近数值为反应动力特征数据。电位数值进行可逆氢电位的归一化处理,其公式为: $V_{\text{RHE}} = V_{\text{test}} + 0.0591 \text{ pH} + V_{\text{ref}}$

2 结果讨论

通过控制水热合成条件,制备出 3 种不同形貌的镍钴铁三元氧化物,其制备过程如图 1 所示。当仅有尿素作为碱源、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源时,在 180°C 下获得的 NF/NCFO-n 催化剂展现为一维纳米针形貌,其直径约为 $0.2 \mu\text{m}$,长度约为 $15 \mu\text{m}$,如图 1(b) 所示。当使用 NH_4F 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为混合碱源、 Fe^{2+} 和单质 Fe 作为铁源(Fe 能够防止 Fe^{2+} 被过度氧化),并降低反应温度至 120°C 时,可生成具有一维和二维复合形貌的纳米齿轮状催化剂 NF/NCFO-g,其在二维片状结构的上端生长一维纳米尖端,表现出多维度耦合的特征,如图 1(c) 所示。当 Fe^{3+} 离子作为唯一铁源,则可生成明显的二维片状结构 NF/NCFO-s,如图 1(d) 所示。因为在高温低碱环境下,局部极化会使晶体朝一个方向延伸生长而形成一维纳米针结构^[15]。在相对低温和 Fe^{3+} 离子环境下,前期生成的氢氧化物晶核可能会耦合出一个复合磁场,导致过渡金属离子朝两边沉积而形成二维片状结构^[16]。当 Fe^{3+} 离子被 Fe^{2+} 离子取代,耦合磁场被削弱,出现兼有一维和二维结构特征的过渡态,形成复合多维度的齿轮形貌^[17]。因此,可以通过对水热合成条件的适当调控,实现对过渡金属催化剂的形貌控制。

图 2 为 3 种不同形貌的氧化物催化剂的 XRD 衍射图谱。由图可见,3 种催化剂均有明显的高度结晶特性,隶属于 FDM3 晶格点阵,符合 CoNi_2O_4 的晶体晶格参数(PDF#-20-0781)。其中,在 36.65° 表现出最强衍射,其是晶体(311)晶面的特征峰响应。此外,在 58.97° 和 64.68° 有两个衍射峰,分别为晶体(511)和(440)晶面的特征响应。对比这 3 种催化剂的 XRD 数据,特征峰位置并没有明显被改变,表明引入 5 At% 的 Fe 元素不会改变 CoNi_2O_4 晶体的晶格参数和内部原子排布规律。

在 1 M KOH 溶液中,3 种不同形貌的催化剂表现出明显的电化学性能差异。当电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NF/NCFO-g 表现出较低的过电位 (0.23 V), 低于 NF/NCFO-s 的 0.26 V 和 NF/NCFO-n 的 0.39 V , 优于商业 IrO_2 的 0.48 V , 如图 3

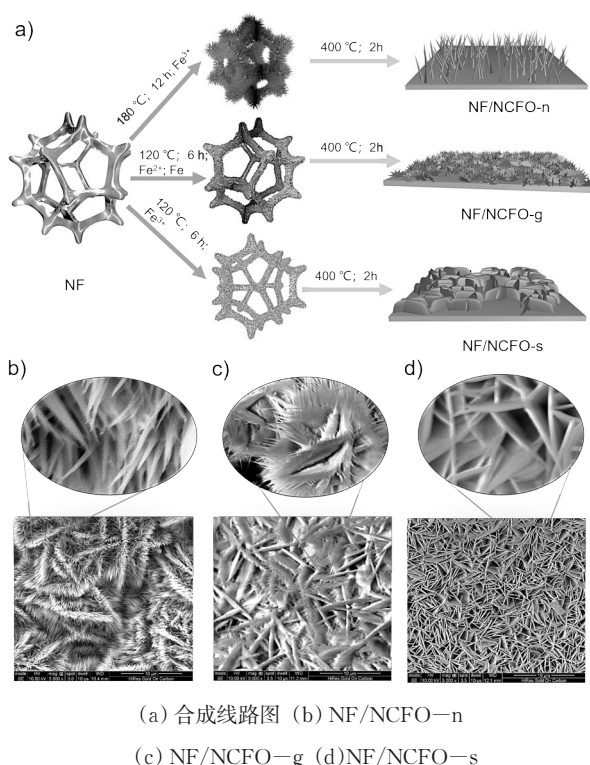


图 1 不同形貌的镍钴铁氧化物(纳米针、纳米轮、纳米片)合成示意图及的 SEM 图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthetic routes of Ni-Co-Fe oxides with three different morphologies (nano-needles, nano-gears, and nano-sheets)

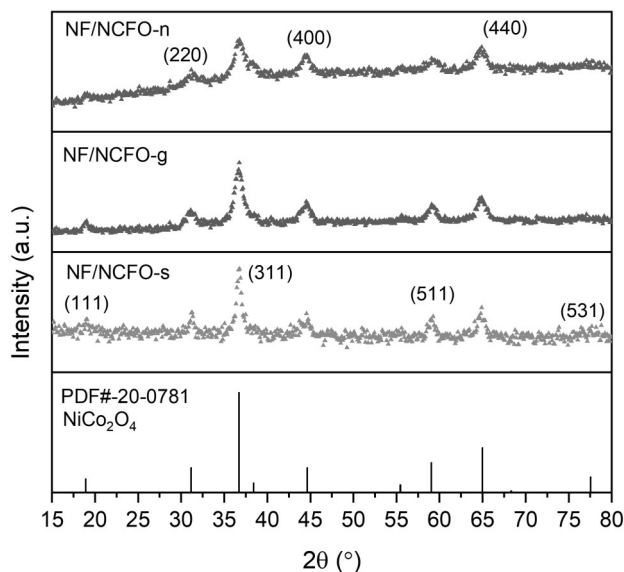


图 2 种不同形貌的镍钴铁氧化物(纳米针、纳米轮、纳米片)的 XRD 衍射图谱

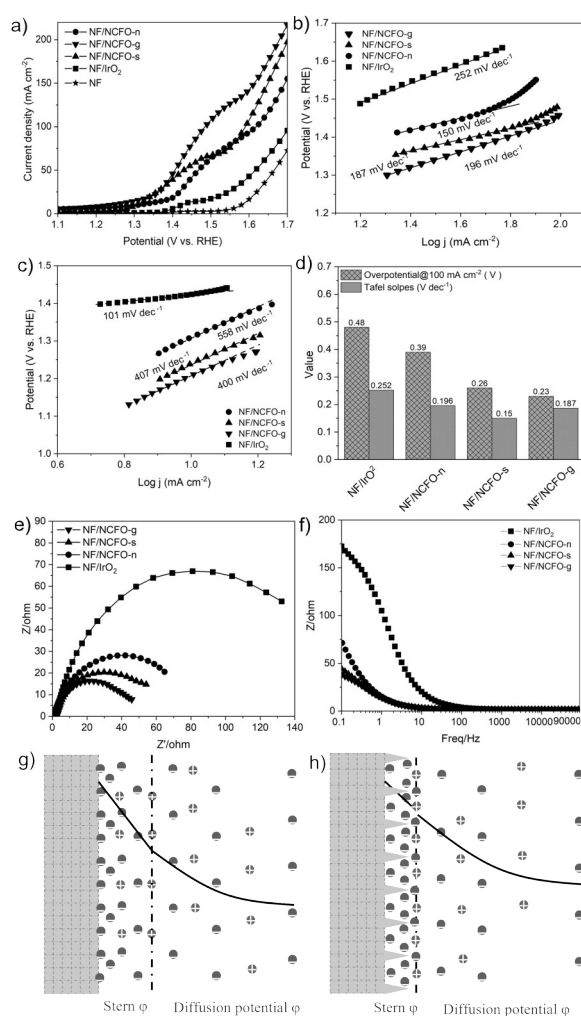
Fig. 2 XRD patterns of Ni-Co-Fe oxides with three different morphologies (nano-needles, nano-gears, nano-sheets)

(a)、3(d)所示。图 3(b)、3(c)分别展示的是不同形貌催化剂在高、低电流密度下的 Tafel 斜率。在高电

流密度($100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)附近,NF/NCFO-n具有最低的Tafel斜率($150 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$),说明在高电流密度下一维针尖形貌具有更快的电化学反应动力学速率。而在低电流密度下,相对于NF/NCFO-s和NF/NCFO-n,NF/NCFO-g具有更小的Tafel斜率($400 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$),说明复合维度(一维、二维)NF/NCFO-g的电化学反应动力学更快。Cheng Yang等人^[18]通过有限元仿真,证明了尖端结构的电荷聚集行为能够增强催化剂的电化学性能。高曲率尖端能够增强局部电场,从而引起一个数量级的OH聚集在尖端,使得OER催化活性提升67%。此外,粗糙的尖端形貌会减小斯特恩电化学内层厚度,反应物可快速吸附在活性位点,如图3(g)、3(h)所示。

图3(e)是制备催化剂的电化学阻抗图谱,NF/NCFO-g(19.7Ω)相比NF/NCFO-s(28.2Ω)和NF/NCFO-n(41.3Ω)具有更小的材料阻抗值,表明NF/NCFO-g具有更好的电子导电性。图3(f)展示了阻抗值和频率的关系,在低频率0.1 Hz处,NF/NCFO-g具有较小的材料阻抗值,表明反应物在NF/NCFO-g的电化学双层内层更容易穿梭。此外,NF/NCFO-s所表现出的更强的电荷转移能力来源于二维表面较多的空穴位点,其中的氧空位能够降低OOH*中间体的形成能量,从而促进了电化学反应^[19]。同时,又因为氧空位带正电荷,正电荷会进一步增强OH的吸附,因此,复合维度(一维、二维)纳米轮结构的催化剂具备更优异的碱性水分解能力。

图4(a)、4(b)分别为平面和尖端结构表面的气泡模型。尖端结构的表面能够增强亲水性,生成气泡半径小且更容易脱附^[20]。在低电流处,气泡形成较慢不足以成为控化学反应速率的控制步骤,此时,电子传输能力是材料的电化学性能的决定性因素。因此,在低电流密度($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),材料阻抗成为电化学反应的主要控制因素(见图4(c)),NF/NCFO-n表现出比NF/NCFO-s和NF/NCFO-g更大的过电位。然而,随着电流密度变大,三相界面大量形成,气泡的脱附和传质成为重要因素。因此,在相对较高的电流密度下,NF/NCFO-n(0.34 V)过电位逐渐接近于NF/NCFO-s(0.31 V)以及NF/NCFO-g(0.29 V),但相对于商业Pt/C催化剂还有较大差距。Tafel斜率分析显示,NF/NCFO-n在高电位具有一个较小的斜率值 $147 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,表明在高电流密度下,尖端形貌能够赋予催化剂更快的电化学反应动力学(如荷传递和气泡传质)。



(a) OER线性伏安曲线 (b) 高电流密度处的Tafel斜率 (c) 低电流密度处的Tafel斜率 (d) $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位和Tafel斜率值 (e) 电化学阻抗图谱 (f) 阻抗值和频率的关系 (g) 理想的斯特恩双电层模型 (h) 尖端形貌的斯特恩双电层模型

图3 三种不同形貌的镍钴铁氧化物(纳米针、纳米轮、纳米片)的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical properties of Ni-Co-Fe oxides with three different morphologies (nano-needles, nano-gears, and nano-sheets)

综上所述,为了制备具有优异电化学性能的碱性电解水制氢催化剂,赋予其尖端形貌是一种合适的技术选择。

4 结论

本文通过优化水热合成条件,实现了对过渡金属三元(Ni、Co、Fe)氧化物催化剂形貌的调控,制备出具有复合维度(一维、二维)的纳米齿轮(NF/NCFO-g)催化剂。催化剂形貌的差异可能来源于

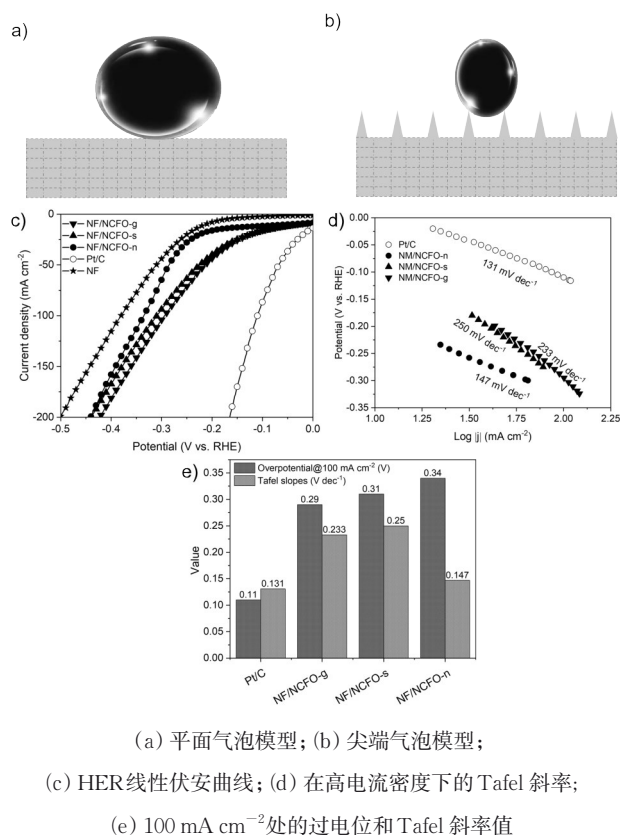


图4 气泡模型及三种不同形貌的镍钴铁氧化物(纳米针、纳米轮、纳米片)的HER性能

Fig.4 Bubble model and HER performances of Ni-Co-Fe oxides with three different morphologies (nano-needles, nano-gears, and nano-sheets)

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的局部耦合磁场,使得催化剂前驱体朝向边缘延伸生长,进而强化二维片状结构的形成。电化学分析表明,催化剂形貌对电化学反应动力学有明显的影 响。在1M KOH溶液、100 mA·cm⁻²电流密度的条件下,NF/NCFO-g展现出0.23 V的阳极过电位和0.29 V的阴极过电位,以及196 mV·dec⁻¹(阳极)和233 mV·dec⁻¹(阴极)的Tafel斜率,优于一维纳米针状形貌(NF/NCFO-w)和二维纳米片状形貌(NF/NCFO-s)催化剂。

NF/NCFO-g优异的电化学性能是源自一维尖端的“顶端优势”和二维结构的“氧空位”机理的协同效应。一维尖端形貌不仅可以增强电荷在尖端聚集,还能够增强亲水性,促进气泡的快速脱附和扩散。二维结构表面能够促进氧空位的形成,加速水分子的分解和OH的吸附。这种多维度耦合的过渡金属三元氧化物催化剂的研究为设计高性能过渡金属碱性制氢催化剂提供了一个新的思路。

参考文献:

- [1] PATEL M, KIM S, NGUYEN T T, *et al.* Transparent sustainable energy platform: Closed-loop energy chain of solar-electric-hydrogen by transparent photovoltaics, photo-electrochemical cells and fuel system [J]. *Nano Energy*, 2021, 90 (Part A): 106496.
- [2] PARTIDARIO P, AGUIAR R, MARTINS P, *et al.* The hydrogen roadmap in the portuguese energy system developing the P2G case [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(47): 25646.
- [3] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: An overview [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3847.
- [4] HOWARTH R W, JACOBSON M Z. How green is blue hydrogen? [J]. *Energy Science & Engineering*, 2021, 9(10): 1676.
- [5] HOSSEINI S E, WAHID M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 850.
- [6] SELVAM C S, DU L, XIA B Y, *et al.* Reconstructed water oxidation electrocatalysts: The impact of surface dynamics on intrinsic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(12): 2008190.
- [7] ANANTHARAJ S, EDE S R, SAKTHIKUMAR K, *et al.* Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: A review [J]. *Acs Catal*, 2016, 6 (12): 8069.
- [8] 张雪茹,姚尚智,肖客松, *et al.* 钴镍合金纳米片分级结构及其双催化电解水性能 [J]. *金属功能材料*, 2019, 26(4): 23.
ZHANG X R, YAO S Z, XIAO K S, *et al.* Hierarchical NiCo alloy with bifunctional electrocatalytic water splitting properties [J]. *Metallic Functional Material*, 2019, 26(4): 23.
- [9] YUAN W J, CUI Z D, ZHU S L, *et al.* Structure engineering of electrodeposited NiMo films for highly efficient and durable seawater splitting [J]. *Electrochim Acta*, 2021, 365. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137366.
- [10] 杨阳,张胜中,王红涛. 碱性电解水制氢关键材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(5): 78.
YANG Y, ZHANG S Z, WANG H T. Research progress on key materials for alkaline water electrolysis to hydrogen [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(5): 78.
- [11] WANG P C, JIA T, WANG B G. A critical review: 1D/2D nanostructured self-supported electrodes for electrochemical water splitting [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 474: 228621.
- [12] LUAN C, LIU G, LIU Y, *et al.* Structure effects of 2D materials on alpha-Nickel Hydroxide for Oxygen evolution reaction [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3875.
- [13] HAO Z W, WEI P K, KANG H Z, *et al.* Nickel cobalt oxide

- nanowires with iron incorporation realizing a promising electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31: 43.
- [14] WANG P, QI J, CHEN X, *et al.* Three-dimensional heterostructured NiCoP@NiMn-Layered double hydroxide arrays supported on Ni foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2020, 12(4): 4385.
- [15] LI J, ZHENG G. one-dimensional earth-abundant nanomaterials for water-splitting electrocatalysts [J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2017, 4(3): 1600380.
- [16] JOO J, KIM T, LEE J, *et al.* Morphology-controlled metal sulfides and phosphides for electrochemical water splitting [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(14): e1806682.
- [17] LI Y, SHEN W. Morphology-dependent nanocatalysis on metal oxides [J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55 (12) : 2485.
- [18] LIU P, CHEN B, LIANG C W, *et al.* Tip-enhanced electric field: A new mechanism promoting mass transfer in Oxygen evolution reactions[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(9): 2007377.
- [19] 原荷峰,马自在,王淑敏,等. 富氧空位 Co_3O_4 纳米线的制备及其电解水性能研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(12): 5831.
- YUAN H F, MA Z Z, WANG S M, *et al.* Engineering oxygen vacancy-rich Co_3O_4 nanowire as high-efficiency and durable bifunctional electrocatalyst for overall alkaline water splitting [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(12): 5831.
- [20] YANG X G, KARNBACH F, UHLEMANN M, *et al.* Dynamics of single hydrogen bubbles at a platinum microelectrode[J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 8184.