

Co₃O₄/Au 超薄片电子态调控 及电化学析氧性能研究

孙得娟, 陆亚林*

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要:通过溶剂热法以及后续热处理得到 2.6 nm 厚的超薄多孔 Co₃O₄ 纳米片, 这种超薄多孔结构可为反应提供更多的活性位点。并且通过简单的浸渍法在纳米片表面负载金颗粒, 对纳米片进行金修饰实现对 Co²⁺/Co³⁺ 的价态比例调控, 其中 Co²⁺ 更利于提高电催化析氧活性。结果表明, 相比于未负载的 Co₃O₄ 纳米片, 金负载量为 7% 的 Co₃O₄/Au 样品析氧性能提高 20% 以上, 并展示出更好的稳定性。

关键词:电催化析氧; 四氧化三钴; 纳米金; 电子态调控

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0150-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.031

Electron state regulation and electrochemical oxygen evolution performance of Co₃O₄/Au ultrathin nanosheets

SUN De-juan, LU Ya-lin*

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Ultrathin porous Co₃O₄ nanosheets with a thickness of 2.6 nm are synthesized through solvothermal process and subsequent heat treatment. Such ultrathin porous structure can provide more active sites for the reaction. Gold particles are loaded onto the surface of the nanosheet by a simple impregnation method afterwards. XPS results reveal that noble metal Au deposition can adjust the ratio of Co²⁺/Co³⁺, and Co²⁺ is more conducive to improve the oxygen evolution activity. Compared with the pure Co₃O₄ nanosheets, the oxygen evolution performance of Co₃O₄/Au catalyst with 7wt% gold loadings is more than 20 percent enhanced, in addition with much better stability.

Key words: electrochemical oxygen evolution; Co₃O₄; Au nanoparticles; electron state regulation

随着化学能源消耗及环境问题的日益严重, 开发绿色新能源是解决能源和环境问题的重要途径^[1]。电催化分解水制氢技术被认为是可规模化应用的手段之一^[2], 其涉及阴极析氢和阳极析氧 2 个半反应, 其中析氧反应 (Oxygen evolution reaction, OER) 为四电子参与的复杂氧化过程, 反应动力学缓慢, 是水分解反应中的限速步骤^[3]。因此, 研究析氧反应机理、增强析氧效率是实现高效电催化分解水及推动绿色能源开发的先决条件^[4]。

以贵金属为代表的传统析氧催化剂价格昂贵, 限制了其规模化应用。近年来, 3d 过渡金属 (Fe、Co、Ni 等) 氧化物的稳定廉价和相对高效的催化活性成为该领域的热门候选材料^[5]。在尖晶石型氧化物 Co₃O₄ 结构中, Co³⁺ 处于八面体配位中心, Co²⁺ 处于四面体配位中心, 这种独特的晶体电子结构使其成为目前研究较多的一类高效析氧催化剂材料。

Harun Tüysüz 等^[6]通过硬模板法合成具有孔状结构的 Co₃O₄, 样品催化电流达到 10 mA/cm² 时所需过电势为 525 mV, 然而其析氧活性仍不能满足新能源器件对催化剂活性的高要求, 因此, 仍需进一步探索提高 Co₃O₄ 析氧活性的方法。

相较于块状材料, 超薄多孔纳米片具有超薄的厚度和均匀的孔结构, 不仅能赋予材料超大的比表面积, 暴露更多的表面原子作为活性位点, 而且能最大程度地缩短电荷在材料内部的迁移距离, 使其更快地到达材料表面并发生反应^[7]。同时, 通过在纳米片催化剂上负载其他金属或氧化物纳米颗粒, 有利于降低催化过程中的过电势。如金属钛、金属钡、石墨烯、二硫化钼等的负载能够有效地降低四氧化三钴电催化析氧过电势^[8-10]。由此可见, 制备超薄材料负载贵金属是改善 Co₃O₄ 高过电势、低能量转换效率的可选途径。

收稿日期: 2018-04-12; 修回日期: 2018-11-14

基金项目: 中国科学院合肥大科学中心“高端用户培育基金”项目 (2016HSC-IU004)

作者简介: 孙得娟 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料电催化, djsun@mail.ustc.edu.cn; 陆亚林 (1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事新型量子功能材料、纳米能源材料、光电子学及器件等研究, 通讯联系人, 0551-63603194, yllu@ustc.edu.cn。

为了获得高效的 Co_3O_4 基析氧催化剂,笔者利用溶剂热合成制备出厚度为 2.6 nm 的超薄 Co_3O_4 纳米片,并通过简单快捷的浸渍法对纳米片进行不同负载量的贵金属 Au 纳米颗粒修饰。通过对材料形貌、物相、电子结构及电化学性能表征,得出贵金属 Au 负载有利于提高 Co_3O_4 中 Co^{2+} 的含量,从而展示出优异的电催化析氧活性。

1 实验

1.1 样品制备

将 0.2 g 表面活性剂 P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)溶于 13 g 乙醇与 0.8 g 水的混合液中,磁力搅拌 15 min 使其充分溶解,加入 0.125 g 钴源四水合乙酸钴。以 0.07 g 六亚甲基四胺为碱源,磁力搅拌 15 min 后加入 13 mL 乙二醇,形成紫红色透明溶液。静置陈化 1 d,将上述溶液转移到 45 mL 水热釜,170℃ 保温 2 h,自然冷却到室温。所得沉淀用乙醇和水离心洗涤若干次,冷冻干燥后得到前驱体粉末。将上述粉末置于马弗炉中,300℃ 热处理 30 min,得到产物 Co_3O_4 超薄片。

将 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液逐滴加入到氯金酸溶液(4 g/L)中,调节 pH 至 6 左右,称取 20 mg 前驱体粉末并加入到上述溶液中,搅拌吸附 0.5 h 后,置于马弗炉于 300℃ 热处理 30 min,所得粉末为 Au 负载的 Co_3O_4 超薄片样品。在上述方法中,改变氯金酸溶液的体积,得到不同 Au 负载量的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 样品。

1.2 性能表征

利用 Rigaku TTR 型 X 射线衍射仪(XRD)表征样品物相;利用 JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)及 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)表征样品形貌;利用 ESCALAB 250 型 X-射线电子能谱仪(XPS)表征样品的表面电子结构;利用 MultiMode V 型原子力显微镜(AFM)表征样品的厚度;样品的电化学性能表征用 CHI660E 电化学工作站三电极体系,其中,Ag/AgCl(3.5 mol/L KCl)电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极,工作电极为修饰了催化剂的玻碳电极(直径 3 mm),在碱性条件下进行测试,电解液为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液。工作电极的制备:称取 5 mg 样品,分散在 1 mL 水与异丙醇混合液中(体积比为 3:1),加入 80 μL 的 Nifion 溶液,超声 1 h 使其分散均匀,利用移液枪取 3 μL 上述悬浮液,滴于玻碳电极表面,自然干燥。在

0.1 mol/L 的 KOH 溶液中通氧气 30 min 后进行电化学测试,且测试过程中通入氧气。线性伏安法(LSV)测试范围为 0~1.0 V(vs Ag/AgCl),扫描速度为 100 mV/s;循环伏安法(CV)测试范围为 0~1.0 V(vs Ag/AgCl),扫描速度为 5 mV/s,催化剂稳定性的实验是对比循环伏安法测试 1 000 次后催化剂的 LSV 性能变化。

2 实验结果与讨论

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体产物的 XRD 分析与 TEM 图如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,参照标准图谱,前驱体产物的衍射花样对应为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 晶体结构。所得衍射花样具有较大的半峰宽,且衍射峰强度比较低。结果表明,所得样品的尺寸较小,纳米化程度较高,从而出现结晶程度低及衍射峰宽化的现象。为验证上述结论,通过 TEM 电子显微镜技术对样品形貌进行表征,由图 1(b)中可以看出,纳米片具有较低的衬度,呈现几乎透明的特征,证实了纳米片超薄的厚度,与 XRD 分析结果一致。

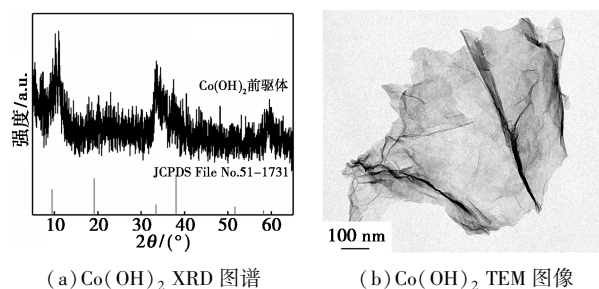


图 1 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体样品物相分析与微观形貌

前驱体样品热处理后及浸渍法负载 Au 的样品 XRD 图谱如图 2(a)所示。由图 2(a)可以看出,前驱体热处理后样品衍射图谱全对应尖晶石型 Co_3O_4 (JCPDS 65-3103) 晶体结构的衍射峰,说明前驱体已经完全转化为目标产物 Co_3O_4 。六强峰对应的晶面指数已在图 2(a)中标出。浸渍法负载 Au 后,XRD 图谱中出现了除 Co_3O_4 特征峰之外的衍射峰,经对比标准 PDF 卡片确认是 Au 单质的衍射峰,对应晶面指数(111)和(220),结果表明通过简单快捷的浸渍法处理成功地在超薄 Co_3O_4 纳米片上负载了金单质。 Co_3O_4 纳米片的扫描电子显微镜 SEM 图如图 2(b)所示。由于二维纳米片具有超薄的厚度,纳米片有卷曲褶皱现象,与前驱体形貌一致,说明通过热处理超薄片发生物相变化的过程并未有明显的形貌变化。高分辨透射电镜 HRTEM 图片如图 2(c)所示。图中有明显的孔隙结构,孔的平均尺寸

在 5 nm 左右。多孔独特的结构将为催化反应带来大的比表面积和更多的催化活性位点。超薄催化剂的表面和介孔位置具有大量低配位钴原子,可为催化析氧反应提供更多的活性位点^[11]。另外,相比于块体材料,超薄纳米片相邻片层原子的束缚弱化,导致晶格结构发生畸变和扭曲,可降低反应所需要的能量,提高催化活性^[5]。通过简单浸渍法处理得到金负载的纳米片的 TEM 形貌图如图 2(d) 所示。由图 2(d) 可以看出,金颗粒均匀地分布在 Co_3O_4 纳米片上。超薄纳米片的原子力显微镜 AFM 表征及厚度分析如图 2(e) 所示。由图 2(e) 可以看出,纳米片的厚度大约为 2.6 nm, Co_3O_4 单胞大小为 0.8 nm,因此,通过本实验方法制备的 Co_3O_4 纳米片约为 4 个单胞厚度。

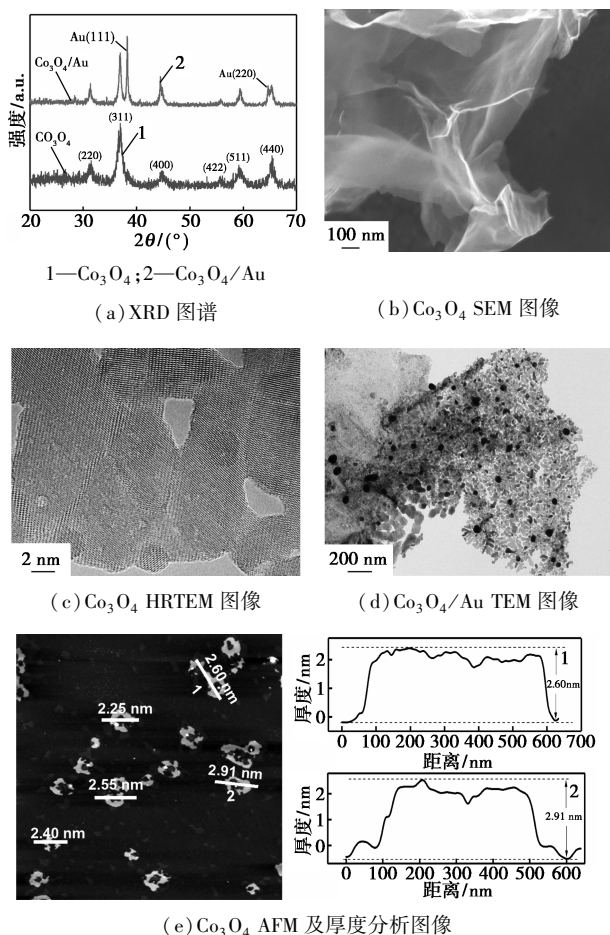


图 2 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 的物相和形貌分析

为了研究 Au 纳米颗粒负载对 Co_3O_4 催化性能的影响,制备了金负载量分别为 3%、5%、7% 及 10% 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米片系列样品,并进行电催化析氧性能(OER)测试,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着金负载量的增加,催化剂 OER 性能增加,当金的负载量达到 7% 之后,OER 性能随着负载量

的增加反而降低。这是因为当金负载量过多时, Co_3O_4 表面的活性位点被覆盖。金负载一方面可以增强 Co_3O_4 的 OER 活性,同时也将覆盖 Co_3O_4 的活性位点,两者存在竞争关系,在负载量为 7% 时达到平衡,展现出最高的析氧活性。

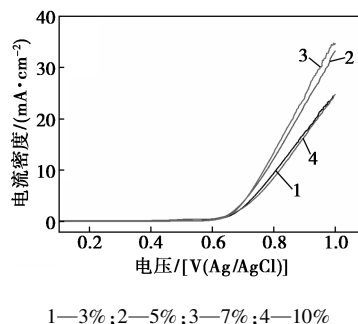


图 3 不同负载量的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米片线性伏安曲线

Co_3O_4 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (7%) 及商用 IrO_2 的线性伏安曲线(LSV)如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出,制备的催化剂的性能相比商用 IrO_2 具有更高的析氧活性。一般地,以催化剂达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流时所需要的过电势作为衡量催化剂性能重要参数之一^[12],所对应的过电势越低,表明该催化剂性能越好。由图 4(a) 中还可以看出,以 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 的 KOH 作为电解质溶液, Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$

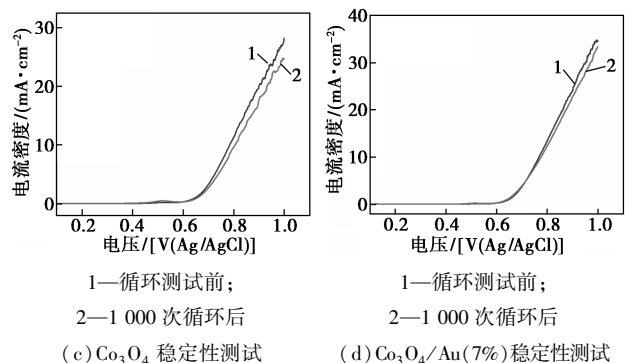
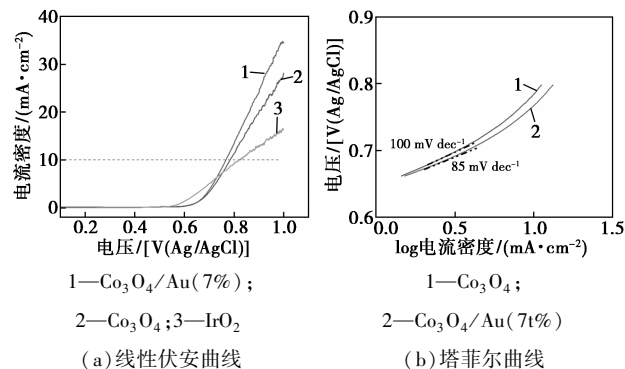


图 4 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米片电化学性能测试(OER)

所需要的过电势分别为 0.51 V 和 0.48 V, 显著低于商用 IrO_2 所对应的过电势 (0.54 V)。塔菲尔曲线可进一步表征催化剂 OER 催化活性, 其斜率代表电流每增加 10 倍时所需要的过电势, 这也意味着塔菲尔斜率越低, 样品的催化性能越好, 如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可以看出, 贵金属金修饰后, 纳米片的塔菲尔斜率为 85 mV/dec, 远低于纯相 Co_3O_4 纳米片所对应的 100 mV/dec, 表明金的负载加快了析氧催化速度。另外, 循环稳定性也是衡量催化剂性能的重要指标, 通过对比循环伏安法测试 1 000 次后催化剂的 LSV 性能变化来表征催化剂的稳定性, 结果如图 4(c)、图 4(d) 所示。由图 4(c) 和图 4(d) 可以看出, 在 1000 次循环后 Co_3O_4 纳米片仍能保持 89% 的催化活性, 而金负载后的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (7%) 纳米片则能保持 96.5% 的催化活性, 显示出更好的稳定性。

为揭示金负载增强四氧化三钴超薄多孔纳米片析氧活性机理, 优选出 Co_3O_4 及 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (7%) 2 个样品进行 XPS 测试。利用外来污染碳 (284.8 eV) 为基准对所得数据荷电校正后的 Co 元素 XPS 图谱如图 5 所示。经过 XPS 分峰拟合处理后可得出样品中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例, 相应峰的面积比即代表了不同的价态的 Co 表面原子比。对比图 5(a) 与图 5(b) 可以看出, 金负载后纳米片的 Co^{2+} 含量更高。电催化的反应过程如图 6 所示, 其中钴离子吸附水分子, 经历四电子过程产生氧气。研究表明, 钴基尖晶石结构中的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比例直接影响电催化 OER 的反应活性^[13-15]。 Co^{2+} 的增加有利于中间产物 CoOOH

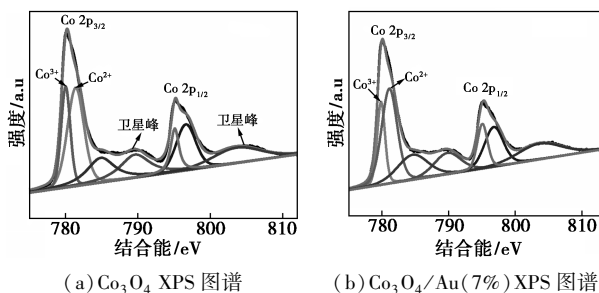


图 5 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (7%) 的 XPS 图谱

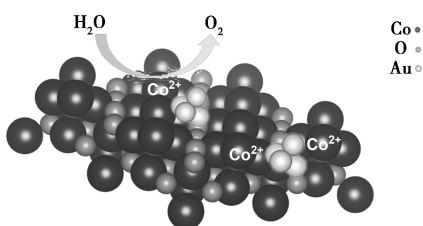


图 6 机理示意图

的形成^[14,16]。而 CoOOH 作为反应活性位点进一步促进析氧过程。通过浸渍法负载金后, 四氧化三钴超薄多孔纳米片中 Co^{2+} 含量增加, 从而提高了析氧反应活性。

3 结论

通过溶剂热法合成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 超薄纳米片, 热处理后得到超薄多孔 Co_3O_4 纳米片。通过浸渍法成功制得不同纳米 Au 颗粒负载量的超薄多孔 Co_3O_4 纳米片。电催化析氧测试表明, 随着 Au 负载量的增加, 析氧活性先增强后减弱, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (7%) 样品得到最优的电化学析氧性能, 相比纯相 Co_3O_4 性能提高 20% 并展示出更好的稳定性。通过 XPS 分析可知, 贵金属 Au 的修饰对样品中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例产生了影响, 即 Au 的负载提高了 Co^{2+} 的含量, 促进了中间活性产物 CoOOH 的生成, 从而提高了电化学析氧性能。为提高 Co_3O_4 电催化析氧剂活性提供了一种简单快捷的方法。

参考文献

- [1] Gupta A, Chemelewski W D, Buddie Mullins C, *et al.* High-rate oxygen evolution reaction on Al-doped LiNiO_2 [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(39): 6063–6067.
- [2] Lim B, Jiang M, Camargo P H, *et al.* Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1302–1305.
- [3] Bao J, Zhang X, Fan B, *et al.* Ultrathin spinel-structured nanosheets rich in oxygen deficiencies for enhanced electrocatalytic water oxidation [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(25): 7399–7404.
- [4] Song F, Hu X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4477–
- [5] Song F, Hu X. Ultrathin cobalt-manganese layered double hydroxide is an efficient oxygen evolution catalyst [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(47): 16481–16484.
- [6] Tüysüz H, Hwang Y J, Khan S B, *et al.* Mesoporous Co_3O_4 as an electrocatalyst for water oxidation [J]. *Nano Research*, 2012, 6(1): 47–54.
- [7] Liang L, Lei F, Gao S, *et al.* Single unit cell bismuth tungstate layers realizing robust solar CO_2 reduction to methanol [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(47): 13971–13974.
- [8] Qu Q, Zhang J H, Wang J, *et al.* Three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 enhanced by Pd for oxygen evolution reaction [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 41542.
- [9] Wu J, Xue Y, Yan X, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on single-walled carbon nanotubes as a highly efficient oxygen-evolving catalyst [J]. *Nano Research*, 2012, 5(8): 521–530.
- [10] Zhang J J, Wang H H, Zhao T J, *et al.* Oxygen vacancy engineering of Co_3O_4 nanocrystals through coupling with metal support for water oxidation [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(14): 2875–2879.

(下转第 155 页)

溪三明精细化工有限公司生产;三氟化硼,巴斯夫股份公司生产。

1.2 实验设备

捏合机,S15型,栗本铁工所株式会社生产;精密烘箱, DN4101C型,日本雅马拓公司生产;电子天平, CPA2245型,德国赛多利斯集团生产;高压反应釜, PARR4767型,美国PARR公司生产;注塑机, ENGEL VICTORY 80T型,奥地利恩格尔机械集团生产;冲击测试试验仪, QTM1000型,深圳三思纵横科技股份有限公司生产;万能材料试验机, CMT4304型,珠海市三思泰捷电气设备有限公司生产;鼓风机干燥箱, PH050A型,上海一恒科技仪器有限公司生产。

1.3 样品制备

三聚甲醛与甲缩醛充分混合均匀后,通入三氟化硼与二氧五环混合所形成的预聚体中混合,然后将混合物料放入捏合机,在90℃条件下进行聚合反应制备聚甲醛。

1.4 测试与表征

按照 GB/T 1043—2008、GB/T 1040—2006、GB/T 9341—2000 分别测试材料的拉伸性能、弯曲性能及冲击性能。

GM的测定方法:准确称取5 g POM放入熔融指数测定仪料筒内,置于熔融指数测定仪底部,组装完成集气瓶装置,观察蠕动泵继续抽气,转速固定在400 r/min左右,而且保证吸收瓶内一直有气泡产生,吸收瓶水位大约在70%~80%,以吸收甲醛气。抽气结束,将吸收瓶内甲醛水溶液转移至500 mL容量瓶内,并加水至刻度,振荡摇匀,得到待测溶液。各取5 mL待测溶液于2个25 mL比色管中,然后加水稀释到25 mL刻度线,并分别加入2.5 mL显色剂,摇匀后置于(60±2)℃水浴锅中保温15 min,结束后冷却至室温,用1 cm比色皿于波长414 nm处测其吸光度A,GM的计算式为:

$$GM = (K \times A \times 500) / (5 \times m)$$

其中: m 为聚甲醛质量,g; K 为标准曲线的系数; A 为样品测定的吸光度值。

2 结果分析

2.1 反应温度对聚甲醛GM值的影响

在各种物料相同、其他反应条件不变的情况下,反应温度对聚甲醛GM的影响如图1所示。

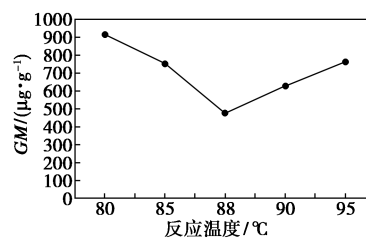


图1 反应温度对聚甲醛GM的影响

从图1可以看出,随着反应温度的升高,聚甲醛GM随之降低,当反应温度为80℃时,聚甲醛GM为912 μg/g;反应温度升至88℃时,聚甲醛GM为475 μg/g;当反应温度超过88℃时,聚甲醛GM随着反应温度升高有升高的趋势。这主要是因为,在反应温度较低时,引发剂活性较低,造成不能参加反应的小分子过多,而反应单体主要为三聚甲醛,在此条件下,三聚甲醛出现解聚而生成甲醛,造成GM较高;随着反应温度的升高,引发剂活性随之升高,不参加反应的三聚甲醛单体减少,从而降低了甲醛的产生;但当反应温度超过90℃时,分子运动剧烈,副产物产生较多,较高分子质量的聚甲醛分子链容易发生裂解,从而生成小分子,引起聚甲醛GM值升高,同时,反应温度过高时,副产物对引发剂活性具有抑制作用,活性变低。因此,反应温度控制在88℃时有利于聚甲醛产品中甲醛分子的产生,降低聚甲醛的GM。

2.2 引发剂质量分数对聚甲醛GM的影响

引发剂质量分数对聚甲醛GM的影响如图2所示。

(上接第153页)

[11] Dou Y, Liao T, Ma Z, et al. Graphene-like holey Co₃O₄ nanosheets as a highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 267-275.

[12] Lu X, Zhao C. Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities [J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6616.

[13] Chen Y, Hu J, Diao H, et al. Facile preparation of ultrathin Co₃O₄/nanocarbon composites with greatly improved surface activity as a highly efficient oxygen evolution reaction catalyst [J]. *Chemistry*, 2017, 23(16): 4010-4016.

[14] Wang W, Kuai L, Cao W, et al. Mass-production of mesoporous Mn-Co₂O₄ spinels with manganese(IV)- and cobalt(II)-rich surfaces for superior bifunctional oxygen electrocatalysis [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(47): 14977-14981.

[15] Xu L, Jiang Q, Xiao Z, et al. Plasma-engraved Co₃O₄ nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(17): 5277-5281.

[16] Wang H Y, Huang S F, Chen H Y, et al. In operando identification of geometrical-site-dependent water oxidation activity of spinel Co₃O₄ [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(1): 36-39. ■