

电沉积 CoCuP 催化水氧化性能研究

陈俊池, 张培立*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以铜片为基底,通过变电位沉积方法制备了 CoP 和 CoCuP 电极。在 1 mol/L KOH 中,CoCuP 催化水氧化电流达到 10 mA/cm² 所需的过电势为 238 mV,明显优于 CoP 催化剂。结果表明,铜掺杂能够调节电极表面形貌,CoCuP 形成独特的纳米片层堆积结构,具有更高的电活性面积。此外,铜掺杂还能调节催化活性位点,CoCuP 相对于 RHE 表现出 pH 依赖的 OER 活性,表明晶格氧作为催化活性位点参与了 OER 反应,进而提高了催化剂的 OER 活性。

关键词:水氧化;电催化水分解;过渡金属磷化物;电催化剂;电沉积

中图分类号:TQ151.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0170-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.034

Electrodeposited CoCuP as efficient catalysts for oxidation of water

CHEN Jun-chi, ZHANG Pei-li*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract:CoP and CoCuP electrodes are prepared through potentiodynamic deposition method with copper foil as substrates.CoCuP electrode exhibits an excellent activity toward oxidation of water in 1 M KOH with an overpotential of only 238 mV at a current density of 10 mA·cm⁻², which is significantly better than CoP electrode.Systematic research shows that Cu doping into Co-P can adjust the surface morphology of the electrode.CoCuP forms a unique nano-sheet stacking structure with a higher electrochemically active surface area compared with CoP.In addition,CoCuP exhibits pH-dependent OER activity relative to RHE, indicating that the lattice oxygens participate in the OER reaction as active sites, which enhances the OER activity of the catalyst.

Key words:oxidation of water; electrocatalytic water splitting; transition metal phosphides; electrocatalysts; electrodeposition

以绿色电能为驱动力的电催化水分解制氢是一种绿色无污染的技术。水分解包括 2 个半反应:阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)。其中,OER 涉及 4 个电子、4 个质子的转移过程,是水分解反应中的决速步骤。钌、铱等贵金属催化剂具有优异的催化水氧化性能,但由于贵金属储量少、价格高,无法大规模应用。因此需要开发廉价、高效、稳定的水氧化催化剂来推动电催化制氢技术的产业化应用。目前报道的过渡金属催化剂包括过渡金属碳化物^[1]、氮化物^[2]、硫化物^[3-4]、磷化物^[5-7]、硒化物^[8]、氧化物^[9-10]和氢氧化物^[11]等。其中,过渡金属磷化物包括 Ni₂P、FeP、Cu₃P、MoP₂ 和 CoP^[6-7,12-13]等。从本质上讲,过渡金属磷化物的活性和导电性完全取决于其电子结构^[14]。而在这些磷化物中,磷化钴因其特定的电子结构和高效的催化性能而备受关注。Ji 等^[6]通过沉淀、化学腐蚀和

低温磷化等步骤制备了 CoP 空心纳米结构催化剂,在 1 mol/L KOH 中达到 10 mA/cm² 仅需 323 mV。这种内部中空结构能够暴露更多的活性位点,增强电解质溶液的渗透作用、气体的扩散和内部容积,从而提高催化活性。Dutta 等^[15]使用 PH₃ 气体作为磷源合成了针状 Co₂P 纳米结构催化剂。Beltrán-Suito 等^[13]提出一种基于分子的新型合成方法,通过热注射 Co₂P₄ 环状配合物得到无定型 CoP 电催化剂,在碱性条件下具有更优异的催化性能,在 1 mol/L KOH 中达到 10 mA/cm² 仅需 284 mV。

为了进一步增强催化活性,通常使用掺杂的方式调节催化剂的电子结构改善电子传输效率^[16-18]。近年来,廉价且储量丰富的铜常作为杂原子掺杂以增加额外的电催化活性位点,改善催化剂活性^[19]。Tian 等^[20]证明铜掺杂的 Cu-Co₃O₄ 纳米片相对于 Co₃O₄ 活性具有明显提升。Zhang 等^[21]同样证实了

收稿日期:2020-05-11;修回日期:2021-01-19

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(DUT17RC(3)083);生态化工重点实验室开放课题基金(STHG1801)

作者简介:陈俊池(1995-),女,硕士研究生,研究方向为电催化水氧化材料,chenjunchi@mail.dlut.edu.cn;张培立(1982-),男,博士,副教授,研究方向为电催化与电合成,通讯联系人,peilizhang@dlut.edu.cn。

FeCoCuO_x 相对于 FeCoO_x 具有更高的水氧化催化活性。因此,铜掺杂是调节催化剂电子结构,提高电子传输效率的有效手段。

笔者通过变电位沉积法制备了 CoCuP 催化剂。CoCuP 催化剂表现出优异的电催化水氧化性能,在 1 mol/L KOH 电解液中,催化水氧化达到 10 mA/cm² 的电流密度所需过电势仅为 238 mV。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

七水合硫酸钴、五水硫酸铜、次磷酸钠、氢氧化钾,阿拉丁生产;无水乙酸钠,安耐吉生产;盐酸、去离子水(≥18.0 Ω);所有的化学品均按原规格使用,无需进一步纯化。实验前将铜片(5 mm×10 mm×0.5 mm)在丙酮中超声清洗 5 min,随后浸入 2 mol/L HCl 中清洗 15 min,以除去表面的有机物和氧化层等,最后在去离子水中清洗 5 min。

1.2 CoP 电极的制备

CoP 电极参考文献[7]中所述的方法进行制备。沉积液由 25 mmol/L 硫酸钴、0.5 mol/L 次磷酸钠和 0.1 mol/L 无水乙酸钠组成。使用 CHI660E 电化学工作站,电化学沉积过程在三电极体系中进行。以铂片为对电极,Ag/AgCl(0.19 V vs. RHE)为参比电极。沉积电位在 -0.3 ~ -1.0 V 之间,以 5 mV/s 扫速循环沉积 17 圈,搅拌速度为 500 r/min。电化学沉积完成后用去离子水洗去电极表面的沉积液,所制备的电极负载量为 1.2 mg/cm²。

1.3 CoCuP 电极的制备

CoCuP 电极的制备方法与 CoP 电极的制备过程类似。不同的是沉积液由 25 mmol/L 硫酸钴、12.5 mmol/L 硫酸铜、0.5 mol/L 次磷酸钠和 0.1 mol/L 无水乙酸钠组成。所制备的电极负载量为 6 mg/cm²。

1.4 物理表征方法

电极的形貌通过场发射扫描电子显微镜(SU8220)进行表征。电极的组分分析使用等离子发射光谱仪(Optima 2000DV)和智能 X 射线衍射仪(SmartLab 9 kW)进行表征。

1.5 电化学测试方法

所有的电化学测试均在常温下进行。电化学测试在 CHI 660E 工作站上进行,测试时使用标准的三电极体系,工作电极为上述所制备的电极,铂片为对电极,Hg/HgO(0.089 V vs. RHE)为参比电极。所有

测量电势结果均转化为可逆氢电极电势(RHE)。转换公式为: $E = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.059\text{pH} + 0.089\text{V}$,测试均以 5 mV/s 的扫速在 1 mol/L KOH 中进行。塔菲尔斜率由极化曲线数据代入塔菲尔方程($Z = b \log j + a$,其中: Z 为电位, j 为电流密度, b 为塔菲尔斜率)后拟合得到。 iR 补偿(86%× R_u)通过 CHI 660E 工作站自动进行。通过计时电位测量法评价催化剂的稳态活性和稳定性。

2 结果与讨论

2.1 CoP 的 SEM 和 XRD 分析

通过 SEM 观察 CoP 催化剂在铜片上的分布情况,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,CoP 催化剂在铜片上呈球形堆积,直径约为 2 μm。CoP 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 43.3°、50.4°、89.9° 和 95.1° 处能够观察到 Cu 的衍射峰。同时,在 44.8°、47.6°、75.9°、84.2°、92.5° 和 94.7° 处能够观察到 Co 的特征峰,在 40.7°、41.0° 和 43.3° 处存在 Co₂P 的衍射峰。这是因为制备的电极材料组分并不单一,同时存在 Co 和 Co₂P。

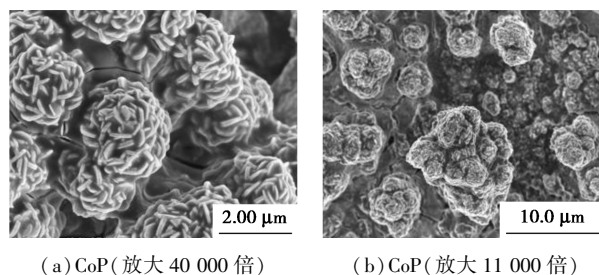
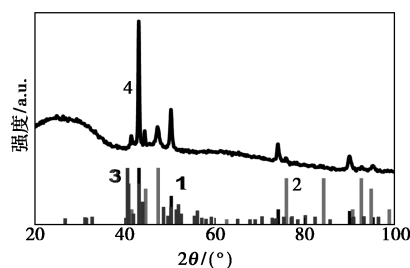


图 1 CoP 电极的 SEM 图



1—Cu PDF 标准卡;2—Co PDF 标准卡;3—Co₂P PDF 标准卡;
4—CoP XRD 实测

图 2 CoP 催化剂的 XRD 谱图

2.2 CoCuP 的 SEM 和 XRD 分析

CoCuP 催化剂的表面形貌图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,CoCuP 催化剂呈片状堆积成球形,片层的厚度约为 100 nm,堆积成的球体直径约为 10 μm。CoCuP 催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,在 2θ 为 43.3° 、 50.4° 、 89.9° 和 95.1° 处能够观察到 Cu 的衍射峰。除此之外没有观察到明显的衍射峰,这是由于制备的 CoCuP 材料的是无定型的。离子发射光谱仪(ICP-OES)检测结果表明,CoCuP 中 Co、Cu、P 的摩尔比为 $n(\text{Co}) : n(\text{Cu}) : n(\text{P}) = 0.6 : 2.2 : 1$ 。

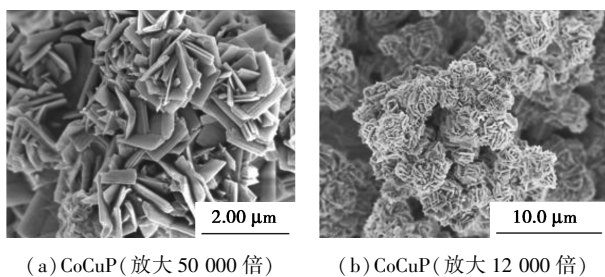


图 3 CoCuP 电极的 SEM 图

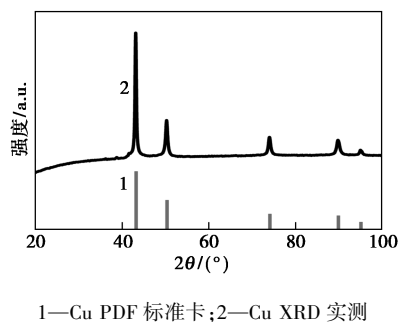


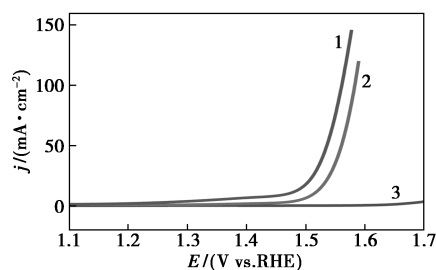
图 4 CoCuP 催化剂的 XRD 图像

2.3 CoCuP、CoP 电极和 Cu 片的电化学和 XRD 分析

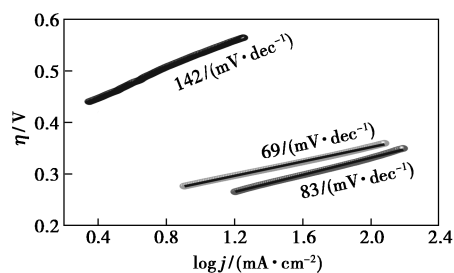
CoCuP、CoP 电极和 Cu 片的电化学测试结果如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,在水氧化前存在 1 个小的氧化还原峰电势,与水氧化起始电位重合,这是由于 Co^{III} 和 Co^{IV} 的出现。阳极峰对应反应: $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$, 最终, CoOOH 会进一步的被氧化为 CoO_2 , 发生反应: $\text{CoOOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ [13]。CoCuP 达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度仅需 238 mV, 相对于 CoP 和铜片分别提升了 45 mV 和 296 mV。在 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的高电流密度下, CoCuP 仅需要 330 mV 过电位, 相对于 CoP 提升了 23 mV。由图 5(b)中可以看出, CoCuP 的塔菲尔斜率为 $83 \text{ mV}/\text{dec}$, 相对于 CoP ($69 \text{ mV}/\text{dec}$) 有所降低。Chauhan 等 [22] 利用水热法制备的 CuCo_2S_4 纳米片在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下过电位为 310 mV, 同时塔菲尔斜率为 $86 \text{ mV}/\text{dec}$ 。当具有相似的塔菲尔斜率时, CoCuP 明显具有更低的过电位。Chen 等 [23] 将 Cu 掺杂到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中得到 $\text{Cu-Co}(\text{OH})_2$ 纳米

片,在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的过电位为 300 mV。因此, CoCuP 在钴铜双金属催化剂中有着较好的催化活性。

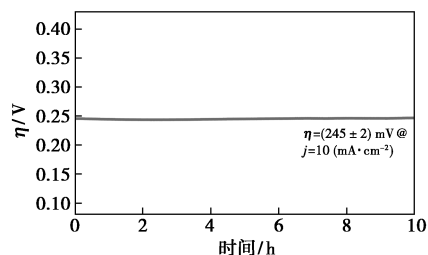
为了测试电极的稳态活性和耐久性,对 CoCuP 电极在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下进行水氧化耐久性测试 10 h, 如图 5(c) 所示。由图 5(c) 中可以看出, 过电位保持在 $(245 \pm 2) \text{ mV}$ 。CoCuP 催化剂电解前后的 XRD 谱图如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 在



(a) LSV 曲线



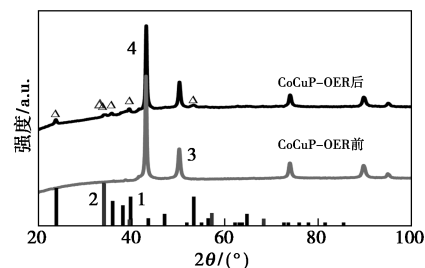
(b) 塔菲尔斜率



(c) 电位法测试结果

1—CoCuP; 2—CoP; 3—Cu

图 5 CoCuP、CoP 电极和 Cu 片的电化学测试结果



1— $\text{Cu}(\text{OH})_2$ PDF 标准卡; 2—CoO PDF 标准卡;
3—CoCuP OER 反应前; 4—CoCuP OER 反应后

图 6 CoCuP 催化剂电解前后 XRD 图谱

OER 反应后, XRD 谱图具有明显变化, 在 23.8、34.1、35.9、39.8° 和 53.3° 处都有明显的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的衍射峰(JCPDS: 35-0505)。同时, 在 34.1° 处观察到 CoO 特征峰(JCPDS: 42-1300)。结果表明在 OER 过程中有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CoO 生成。

电化学活性面积(ECSA)是水氧化催化活性的影响因素^[24]。ECSA 的增加通常会导致催化剂活性位点的增加, 进而导致催化活性的增加。在非法拉第电位下, 电容电流与扫速呈线性相关, 并且线性斜率与双层电容(C_{dl})呈正相关, 因此, 常用来衡量电极的 ECSA。对比每个电极的 C_{dl} , 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, CoCuP 的 ECSA 明显优于 CoP。CoCuP 电极的双层电容(C_{dl})能够达到 25.4 mF/cm^2 , 是 CoP 的 9.77 倍。ECSA 明显偏高是由于 CoCuP 特殊的片层结构, 增大了催化剂的活性面积。

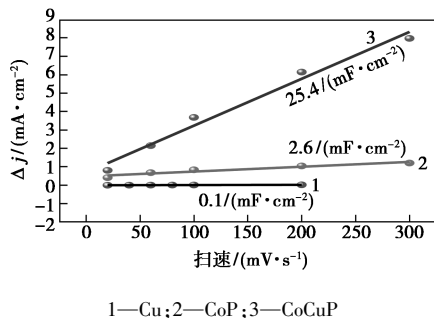
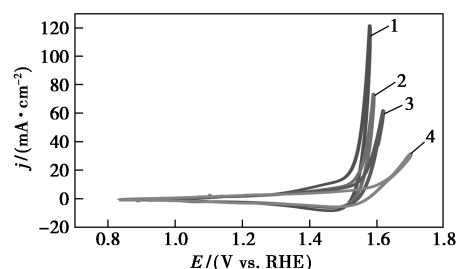


图 7 CoCuP、CoP 电极和 Cu 片电容电流与扫速的线性关系

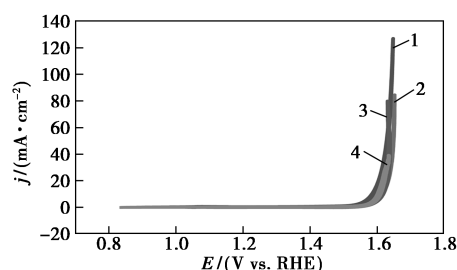
2.4 CoCuP 和 CoP 电极在不同 pH 的循环伏安曲线

根据 OER 活性与 pH 间的关系, 将 OER 机理分为 2 种类型^[24]: 一种表现为 OER 活性与 pH 无关, 表明存在质子耦合电子转移路径, OER 活性由表面金属离子中心决定^[25]; 另一种表现为活性对 pH 具有依赖性, 表明在 OER 期间存在非耦合质子-电子转移步骤, 活性与表面金属离子中心和氧空位有关^[26]。分别在 pH 12.5~14 的 KOH 条件下记录 CoP 和 CoCuP 电极的 CV 曲线, 结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 在 1.56 V vs. RHE 的电位下, CoCuP 表现为 pH 依赖现象, 表明非耦合质子电子转移参与 OER 催化作用^[26]。表明 CoCuP 的表面金属离子中心和氧空位促进了 OER 活性。当催化剂中不含铜时, CoP 明显显示出与 pH 无关的 OER 活性。表明 CoP 的 OER 过程存在质子耦合电子转移步骤, OER 活性由表面金属离子中心形成的反应中

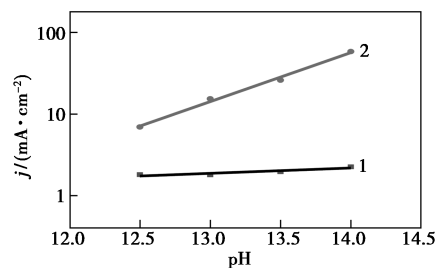
间体的结合强度决定^[25]。结果表明铜掺杂导致 OER 机理产生根本性变化。



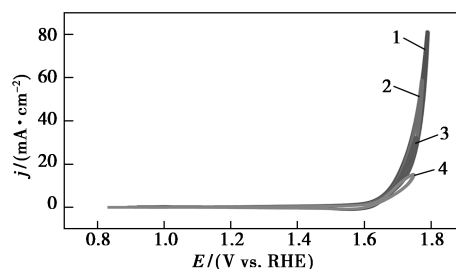
1—pH 14; 2—pH 13.5; 3—pH 13; 4—pH 12.5
(a) CoCuP 电极循环伏安曲线



1—pH 14; 2—pH 13.5; 3—pH 13; 4—pH 12.5
(b) CoP 电极循环伏安曲线



1—CoCuP; 2—CoP
(c) CoCuP 和 CoP 电极电流密度与 pH 关系曲线



1—pH 14; 2—pH 13.5; 3—pH 13; 4—pH 12.5
(d) CuP 电极循环伏安曲线

图 8 CoCuP 和 CoP 电极在不同 pH 的循环伏安曲线

3 结论

通过变电位电沉积方法在铜片上制备了 CoP 和 CoCuP 纳米催化剂。CoCuP 的高活性与电化学活性面积有关。Cu 的掺杂改变了电极表面的形貌,

CoCuP 特殊的纳米片层堆积结构具有更高的活性面积,能够为 OER 提供更多的活性位点。CoCuP 具有优异的 OER 活性和稳定性,达到 10 mA/cm^2 的电流密度仅需要 238 mV 过电位,同时保持 10 mA/cm^2 电流密度下电解 10 h 后电位无明显变化。

参考文献

- [1] Ting Ouyang, Ye Yaqian, Wu Chunyan, *et al.* Heterostructures composed of N-doped carbon nanotubes encapsulating cobalt and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ nanoparticles as bifunctional electrodes for water splitting [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2019, 58(15): 4923–4928.
- [2] Chen Pengzuo, Xu Kun, Fang Zhiwei, *et al.* Metallic Co_4N porous nanowire arrays activated by surface oxidation as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2015, 54(49): 14710–14714.
- [3] Zhu M, Zhang Z, Zhang H, *et al.* Hydrophilic cobalt sulfide nanosheets as a bifunctional catalyst for oxygen and hydrogen evolution in electrolysis of alkaline aqueous solution [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 509: 522–528.
- [4] Guo P, Wu Y X, Lau W M, *et al.* CoS nanosheet arrays grown on nickel foam as an excellent OER catalyst [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 772–778.
- [5] Indra A, Menezes P W, Zaharieva I, *et al.* Detecting structural transformation of cobalt phosphonate to active bifunctional catalysts for electrochemical water-splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5): 2637–2643.
- [6] Ji L, Wang J, Teng X, *et al.* CoP nanoframes as bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 10(1): 412–419.
- [7] 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 Engl*, 2015, 54(21): 6251–6254.
- [8] Tang C, Cheng N, Pu Z, *et al.* NiSe nanowire film supported on nickel foam: An efficient and stable 3D bifunctional electrode for full water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(32): 9351–9355.
- [9] Liang Z, Huang Z, Yuan H, *et al.* Quasi-single-crystalline CoO hexagons with abundant defects for highly efficient electrocatalytic water oxidation [J]. *Chem Sci*, 2018, 9(34): 6961–6968.
- [10] Yuan X, Ge H, Wang X, *et al.* Controlled phase evolution from Co nanochains to CoO nanocubes and their application as OER catalysts [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(5): 1208–1213.
- [11] Zhan Y, Du G, Yang S, *et al.* Development of cobalt hydroxide as a bifunctional catalyst for oxygen electrocatalysis in alkaline solution [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(23): 12930–12936.
- [12] 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]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1602355.
- [13] Beltrán-Suito R, Menezes P W, Driess M. Amorphous outperforms crystalline nanomaterials; Surface modifications of molecularly derived CoP electro(pre) catalysts for efficient water-splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 15749–15756.
- [14] Ling T, Zhang T, Ge B, *et al.* Well-dispersed nickel- and zinc-tailored electronic structure of a transition metal oxide for highly active alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1807771.
- [15] Dutta A, Samantara A K, Dutta S K, *et al.* Surface-oxidized dicobalt phosphide nanoneedles as a nonprecious, durable, and efficient OER catalyst [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 169–174.
- [16] Fang M, Dong G, Wei R, *et al.* Hierarchical nanostructures: Design for sustainable water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700559.
- [17] Joo J, Kim T, Lee J, *et al.* Morphology-controlled metal sulfides and phosphides for electrochemical water splitting [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(14): 1806682.
- [18] Zhang J, Zhang Q, Feng X. Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(31): 1808167.
- [19] Yan L, Zhang B, Zhu J, *et al.* Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118555.
- [20] Tian Y, Cao L, Qin P. Bimetal-organic framework derived high-valence-state Cu-doped Co_3O_4 porous nanosheet arrays for efficient oxygen evolution and water splitting [J]. *Chem Cat Chem*, 2019, 11(17): 4420–4426.
- [21] Zhang Q, Liu N, Guan J. Accelerative oxygen evolution by Cu-doping into Fe-Co oxides [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(1): 143–148.
- [22] Meenakshi Chauhan, Kasala Prabhakar Reddy, Chinnakonda S Gopinath, *et al.* Copper cobalt sulfide nanosheets realizing a promising electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catal*, 2017, 7(9): 5871–5879.
- [23] Chen L, Zhang H, Chen L, *et al.* Facile synthesis of Cu doped cobalt hydroxide ($\text{Cu-Co}(\text{OH})_2$) nano-sheets for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(43): 22568–22575.
- [24] Zhang P, Li L, Nordlund D, *et al.* Dendritic core-shell nickel-iron-copper metal/metal oxide electrode for efficient electrocatalytic water oxidation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 381.
- [25] Koper M T M. Theory of multiple proton-electron transfer reactions and its implications for electrocatalysis [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(7): 2710.
- [26] Grimaud A, Diaz-Morales O, Han B, *et al.* Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyze oxygen evolution [J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(5): 457–465. ■