

顺序电沉积策略制备铜铁复合双功能电催化剂的研究

刘庆华, 李心颖, 李 丽*
(菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274015)

摘要:为改善铁在电催化水分解过程中导电性差的问题,通过顺序电沉积策略制备铜铁复合双功能电催化剂,并探究电沉积顺序对导电性和催化性能的影响。利用电化学沉积法在泡沫镍基底(NF)上制备了5种不同的催化剂(Fe/NF、Cu/NF、Cu/Fe/NF、Fe/Cu/NF和(Fe+Cu)/NF),并进行形貌和性能分析。SEM表征结果表明,沉积的铁纳米片层具有高度有序的3D开放网络结构,可为后续铜沉积提供稳定的附着点。电化学测试结果表明,与Fe/Cu/NF和(Fe+Cu)/NF相比,Cu/Fe/NF具有更好的电催化活性和稳定性。在二电极测试中,Cu/Fe/NF可在1.65 V的低电压下进行碱性全水解,表现出优异的双功能催化效果。

关键词:顺序电沉积;铜铁复合材料;双功能电催化剂;水分解;导电性

中图分类号:O646.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0213-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.036

Sequential electrodeposition strategy for preparation of copper-iron composite bi-functional electrocatalysts

LIU Qing-hua, LI Xin-ying, LI Li*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

Abstract:In order to improve the poor conductivity of iron in the process of electrocatalytic water splitting, copper-iron composite bi-functional electrocatalysts are prepared via sequential electrodeposition strategy, and the effects of electrodeposition sequence on the conductivity and catalytic performance of the catalysts prepared are explored. Five kinds of catalysts, including Fe/NF, Cu/NF, Cu/Fe/NF, Fe/Cu/NF and (Fe+Cu)/NF, are prepared on nickel foam (NF) substrates through electrochemical deposition method, and their morphology and properties are analyzed. SEM characterization results show that the deposited iron-nanosheets layer has a highly ordered 3D open network structure, which can provide a stable attachment point for subsequent copper deposition. The electrochemical testing results show that Cu/Fe/NF has better electrocatalytic activity and stability than Fe/Cu/NF and (Fe+Cu)/NF. In two-electrode tests, Cu/Fe/NF can undergo alkaline total water splitting at a low voltage of 1.65 V, showing an excellent bi-functional catalytic effect.

Key words: sequential electrodeposition; copper-iron composites; bi-functional electrocatalyst; water splitting; conductivity

氢能由于热值高、燃料产物只有水等特点,一直是研究的热点^[1-3]。电解水制氢具有安全、快速、绿色环保和能源转化效率高等特点,也是将电能储存为化学能的一种有效方式。贵金属(如Pt、Ir和Ru等)虽然具有高催化效率,但在地球上丰度太低,严重阻碍了电解水制氢行业的大规模发展^[4-5]。

铁基材料具有良好的氢自由基结合强度,一直是电解水制氢中研究的热点,但也存在导电性和稳定性差等问题^[6]。铜的引入可以有效提高电子的传输能力,通过与铁协同作用提高整体的催化活性,构建复合材料并改善材料的稳定性。研究过程往往采用构建异质结构、制造氧空位和控制晶面取向等

方法获得高催化活性的复合材料,但也存在制备方法较为复杂、有效结构含量低等问题^[7-9]。笔者采用顺序电沉积策略,通过简单的电化学沉积法获得高效的双功能电解水催化剂。沉积的铁纳米片层具有高度有序的3D开放网络结构,为后续铜沉积提供了稳定的附着点,这种特殊的复合结构提高了铜铁材料的协同催化效应,保障了复合材料的高催化活性和高稳定性。

1 实验部分

1.1 实验药品

硝酸铁(98%),上海泰坦科技股份有限公司生

收稿日期:2024-06-19;修回日期:2025-02-05

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2022QB132,ZR2021QB203);菏泽学院博士基金(XY21BS19,XY21BS18)

作者简介:刘庆华(1986-),男,博士后,副教授,主要从事电化学及应用研究,liuqinghua-126@126.com;李丽(1987-),女,博士后,高级实验师,主要从事光电催化材料制备及应用研究,通讯联系人,hzylily@163.com。

产;三水硝酸铜(分析纯),天津市光复精细化工研究所生产;氢氧化钾(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司生产;盐酸(37%),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;无水乙醇(分析纯),天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 实验仪器

电化学工作站(CHI660E型),上海辰华仪器有限公司生产;电子天平(ESJ180-4),上海舜宇恒科学仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱(101-2A),天津泰斯特仪器有限公司生产;超声波清洗机(SB-3200D),宁波新芝生物科技有限公司生产;场发射扫描电子显微镜(Ge mini SEM300),ZEISS 生产。

1.3 样品的制备

将 20 mm×10 mm×2 mm 的泡沫镍放入 3 mol/L 的盐酸清洗 15 min,再用去离子水、乙醇、去离子水依次超声清洗 5 min,随后用吹风机冷风吹干,放入样品袋密封保存,防止氧化。以处理后的泡沫镍为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,石墨电极为对电极,电解液为 1 mmol/L 硝酸铁溶液。使用电化学工作站设置沉积电位为 -1 V,沉积时间为 100 s 并进行电化学沉积。沉积完毕后将泡沫镍取下,用去离子水冲洗干净并冷风吹干,得到样品 Fe/NF。通过调整电解液制备其他几种不同的催化剂:Cu/NF(1 mmol/L 硝酸铜)、(Fe+Cu)/NF(1 mmol/L 硝酸铁和 1 mmol/L 硝酸铜)。此外,通过先在 1 mmol/L 硝酸铁溶液沉积铁,然后在 1 mmol/L 硝酸铜溶液沉积铜获得 Cu/Fe/NF;先在 1 mmol/L 硝酸铜溶液沉积铜,然后在 1 mmol/L 硝酸铁溶液沉积铁获得 Fe/Cu/NF。

1.4 样品的电化学测试

电催化反应通常是通过催化剂加快电化学反应的过程,其本质是使电子转移速度加快^[10]。使用电化学工作站测试 5 种不同类别催化剂的催化活性和稳定性,包括线性循环伏安法测试(LSV)、循环伏安法测试(CV)、电化学阻抗谱测试(EIS)、双电层电容测试(C_{dl})、恒电流测试(CP)。其中,线性循环伏安测试可以记录电化学过程中电流随电极电势变化曲线,并通过比较过电位的大小来评价催化剂的电催化活性。根据公式 $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098 + 0.059pH$ 将测得的相对 Hg/HgO 电极的电位转换为相对可逆氢电极(RHE)的电位^[11]。电化学阻抗谱测试在 0.1 Hz~100 kHz 频率范围内进行,电压为 1 mA/cm² 时的电压,EIS 谱图中的圆弧半径代表负载导电基底电极电子转移电阻的大小^[12]。通过测量非法拉

第电流区域的循环伏安法曲线(扫速分别为 10、20、30、40 mV/s 和 50 mV/s),可以计算出与非法拉第电流相关的双电层电容。电化学活性面积(ECSA)与双电层电容(C_{dl})成正比,即可求出催化剂的真实表面积^[13-14]。整个测试是在 1 mol/L KOH 碱性介质下进行,制备的样品为工作电极,铂电极为对电极,参比电极是 Hg/HgO 电极。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

NF、Fe/NF、Cu/NF、Cu/Fe/NF、Fe/Cu/NF 和 (Fe+Cu)/NF 的扫描电子显微镜图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,泡沫镍表面为光滑的裸露表面。与直接沉积铜沉积[图 1(c)]相比,在泡沫镍上直接沉积铁表现为一层疏松多孔的纳米片,具有高度有序的 3D 开放网络结构[图 1(b)]。规整、多孔的结构不仅为后续沉积操作提供了更有序的基底,同时也增加了比表面积和活性位点。而比表面积及活性位点的增加有利于提高催化剂的性能。从图 1(d)中可以看出,Cu/Fe/NF 的表面形貌中,铁纳米片的空隙均匀地沉积了大量的铜纳米颗粒。而从

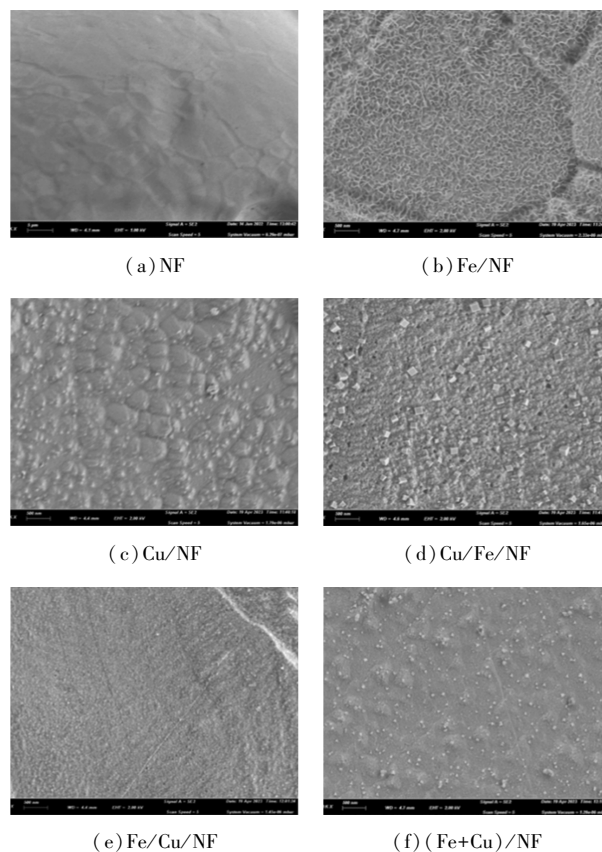


图 1 NF、Fe/NF、Cu/NF、Cu/Fe/NF、Fe/Cu/NF 和 (Fe+Cu)/NF 的 SEM 图

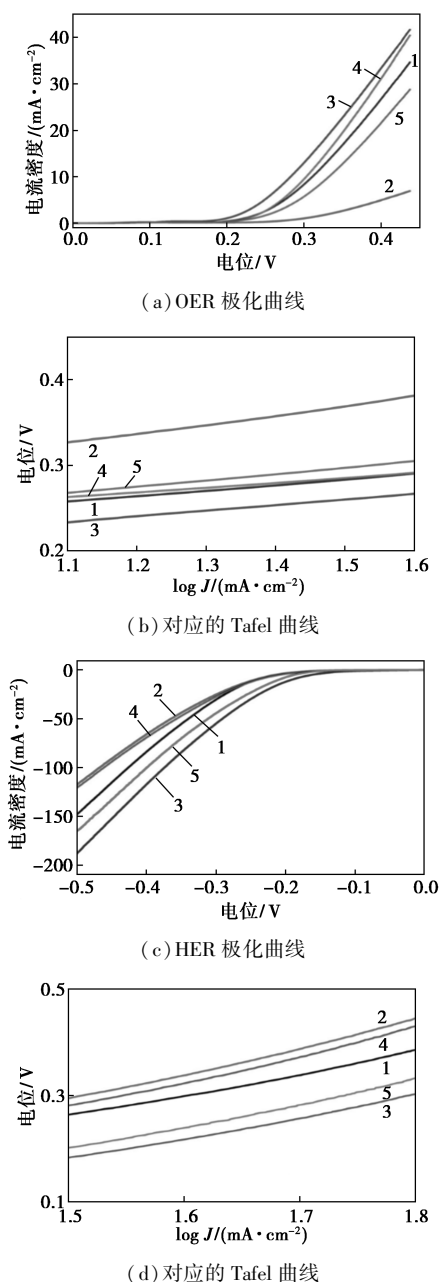
图 1(e)、图 1(f) 中可以看出, Fe/Cu/NF 和 (Fe+Cu)/NF 仅仅是铁和铜纳米颗粒的无序堆叠。

2.2 电化学性能分析

为了探究催化材料的水分解性能, 分别测试了 5 种材料的 OER 和 HER 电化学数据, 结果如图 2 所示。5 种催化剂在 1 mol/L KOH 碱性条件下电催化 OER 性能测试图如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 在电流密度为 10 mA/cm² 的情况下, 5 种催化剂的过电位大小从大到小依次为: Cu/NF > (Fe+Cu)/NF > Fe/NF > Fe/Cu/NF > Cu/Fe/NF; 因此说明

Cu/Fe/NF 材料在催化时过电位最小 (仅为 268 mV), 表现出最好的催化性能。OER 对应的 Tafel 曲线如图 2(b) 所示。Tafel 曲线表示的是过电位与电流密度对数之间的关系, 表达式为: $\eta (V) = a + b * \lg J$, 其中 η 为过电位, J 为电流密度, a 为 Tafel 常数, b 为 Tafel 斜率^[15]。通过 Tafel 曲线能够更直观地看出各种催化剂的催化性能, 其斜率表示的是电流变化 10 倍过电位需要的变化量, 因此曲线的斜率越小, 则表示催化剂的性能越好; 过电位越低, 表明催化剂的本征活性越高^[16-18]。由 Tafel 曲线的斜率大小 [Cu/NF > (Fe+Cu)/NF > Fe/NF > Fe/Cu/NF > Cu/Fe/NF] 可以证明 Cu/Fe/NF 具有最优异的本征催化性能。值得注意的是, 5 种材料在水分解过程中对 HER 也表现出较好的催化性能。5 种催化剂在 1 mol/L KOH 碱性条件下电催化 HER 性能测试图如图 2(c) 所示。从图 2(c) 中可以看出, 在电流密度为 10 mA/cm² 的情况下 Cu/Fe/NF 的过点位仅为 164 mV, 催化性能优于其他催化剂。同时从图 2(d) 中也可以看出, Cu/Fe/NF 多孔的结构为 HER 提供更多本征催化活性位点。

5 种催化剂的阻抗和拟合曲线、非法拉第电容电流-扫速曲线和计时电流曲线如图 3 所示, 5 种催化剂等效电路的溶液电阻 (R_s) 和电子转移电阻 (R_{ct}) 的计算值如表 1 所示。5 种不同催化剂为在 1 mol/L KOH 碱性条件下的电化学阻抗曲线如图 3(a) 所示。从图 3(a)、表 1 中可以看出, Cu/Fe/NF 催化剂的曲线半径最小, 电子转移电阻仅为 26.8 Ω , 远低于单一催化剂 Fe/NF (33.2 Ω) 和 Cu/NF (34.5 Ω) 的电子转移电阻, 也低于 Fe/Cu/NF (29.3 Ω) 和 (Fe+Cu)/NF (37.3 Ω) 的电子转移电阻值。说明该催化剂在电化学反应时可以更快速地转移电子, 催化作用最明显。由于铁在催化过程中生成导电性更差的氧化物, 从阻抗数据可以看出, 铜的引入可以提高材料的导电性, 但沉积顺序的改变也会通过影响电子传输速度来影响材料的催化性能。



(a) OER 极化曲线

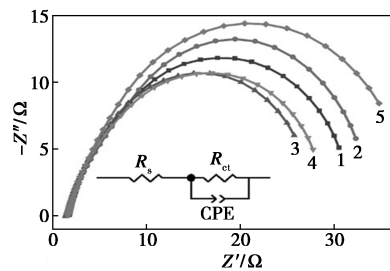
(b) 对应的 Tafel 曲线

(c) HER 极化曲线

(d) 对应的 Tafel 曲线

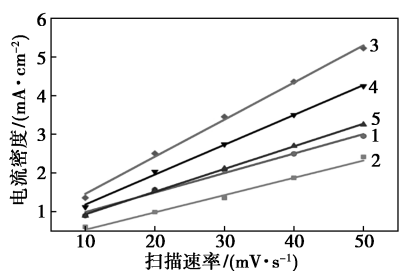
1—Fe/NF; 2—Cu/NF; 3—Cu/Fe/NF; 4—Fe/Cu/NF; 5—(Fe+Cu)/NF

图 2 5 种催化剂在 1 mol/L KOH 条件下记录的极化曲线和 Tafel 曲线

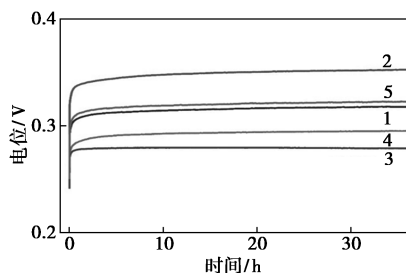


(a) 阻抗和拟合曲线

(插图为等效电路图, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电子传输电阻, CPE 为恒相位元件)



(b) 非法拉第电容电流-扫速曲线



(c) 10 mA/cm² 电流密度下的计时电流曲线

1—Fe/NF; 2—Cu/NF; 3—Cu/Fe/NF; 4—Fe/Cu/NF; 5—(Fe+Cu)/NF

图 3 5 种催化剂的阻抗和拟合曲线、非法拉第电容电流-扫速曲线和计时电流曲线

表 1 5 种催化剂等效电路的溶液电阻 (R_s) 和电子转移电阻 (R_{ct}) 的计算值

催化剂	Fe/NF	Cu/NF	Cu/Fe/NF	Fe/Cu/NF	(Fe+Cu)/NF
R_s	2.12	2.20	1.98	2.08	2.27
R_{ct}	33.2	34.5	26.8	29.3	37.3

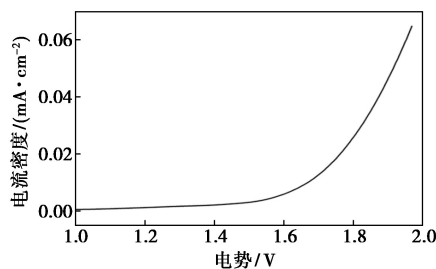
电极材料在非法拉第区域以不同扫速(分别是 10、20、30、40 mV/s 和 50 mV/s)进行循环伏安测试得到的 CV 曲线如图 3(b) 所示,并取中位电压下的平均电流密度与扫描速度绘制成散点图,随后拟合得到的非法拉第电容电流-扫速曲线。其中,直线的斜率即为双层电容值(C_{dl}),然后利用公式 $ECSA = C_{dl}/C_s$ (其中 $C_s = 0.04 \text{ mF/cm}^2$) 进行计算,即可得出电化学活性面积($ECSA$)^[19]。通过公式可以计算 5 种催化剂的电化学活性面积,如表 2 所示。从表 2 中可以看出,电化学活性面积从大到小依次为 Cu/Fe/NF>Fe/Cu/NF>(Fe+Cu)/NF>Fe/NF>Cu/NF。由于 Cu/Fe/NF 催化剂特殊的结构,具有更大的电化学活性面积和更多的活性位点,也证明了该材料具有更好的本征催化活性(与图 2 中极化曲线结果相一致)。稳定性是催化剂的重要特性之一,恒电流法是常见的测试电催化剂稳定性的方法^[20]。在 10 mA/cm² 的恒定电流下的计时电流曲线如图 3(c) 所示。从图 3(c) 中可以看出,Cu/Fe/NF 催化

剂表现出最好的稳定性,在初期短时间变化后过电位在 36 h 中仅增加了 4 mV,远低于 Fe/Cu/NF (13 mV)、(Fe+Cu)/NF(14 mV)、Fe/NF(16 mV) 和 Cu/NF(20 mV)。这是因为先沉积的 Fe 纳米片层的多孔结构可以固定后沉积的铜,避免了催化过程中催化剂的脱落。

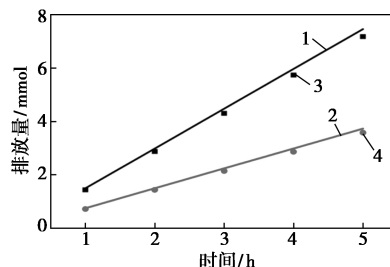
表 2 5 种催化剂的电化学活性面积 ($ECSA$)

催化剂	Fe/NF	Cu/NF	Cu/Fe/NF	Fe/Cu/NF	(Fe+Cu)/NF
C_{dl}	0.0512	0.0466	0.1021	0.0771	0.0558
$ECSA$	1.280	1.166	2.552	1.928	1.395

Cu/Fe/NF 作为双功能催化剂的水分解性能如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,在两电极体系中 Cu/Fe/NF 既是阳极又是阴极,10 mA/cm² 的恒定电流密度下的槽压为 1.65 V,表现出较好的双功能催化效果。由于 Cu/Fe/NF 催化剂具有很好的催化稳定性,有利于在恒电流密度下连续收集产生的 H₂ 和 O₂。从图 4(b) 中可以看出,在 20 mA/cm² 的恒定电流密度下,Cu/Fe/NF 催化剂在 HER 和 OER 过程的法拉第效率分别为 96.02% 和 96.34%,表明实际产生的 H₂ 和 O₂ 和相应的理论计算值基本一致。此外,良好的线性关系也表明该催化剂具有优异的稳定性。



(a) Cu/Fe/NF 双功能催化剂的极化曲线



1—理论氢; 2—理论氧; 3—实际氢; 4—实际氧
(b) 测得的 H₂ 和 O₂ 的排放量和理论值的关系

图 4 Cu/Fe/NF 双功能催化剂的水分解性能

3 结论

根据顺序电沉积策略,通过简单的电化学沉积

法获得高效的双功能电解水催化剂。通过对比发现,沉积的铁纳米片层具有高度有序的 3D 开放网络结构,为后续铜沉积提供了稳定的附着点,这种特殊的复合结构提高了铜铁材料的协同催化效应,保障了复合材料的高催化活性和高稳定性。测试结果证明 Cu/Fe/NF 催化剂不论在 OER 还是 HER 过程都表现出最好的催化效果和稳定性。此外,二电极测试证实 Cu/Fe/NF 是一个性能优良的双功能水分解催化材料。

参考文献

- [1] Quan L, Jiang H, Mei G, *et al.* Bifunctional electrocatalysts for overall and hybrid water splitting[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(7):3694–3812.
- [2] 贾飞宏, 卫学玲, 包维维, 等. TMSs 催化剂用于电解水制氢技术的研究进展[J]. *功能材料*, 2022, 53(11):11037–11045.
- [3] Sun H, Xu X, Kim H, *et al.* Advanced electrocatalysts with unusual active sites for electrochemical water splitting[J]. *InfoMat*, 2024, 6(1):e12494.
- [4] Wang J, Yang G, Jiao Y, *et al.* Subtle 2D/2D mxene-based heterostructures for high-performance electrocatalytic water splitting[J]. *Small Methods*, 2024, 8(2):2301602.
- [5] 董美君, 张超, 郝敏彤, 等. 过渡金属磷化物的制备及电催化性能研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(12):69–73, 82.
- [6] Gaikwad M A, Burungale V V, Malavekar D B, *et al.* Self-supported Fe-based nanostructured electrocatalysts for water splitting and selective oxidation reactions: Past, present, and future[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(15):2303730.
- [7] Zang Y, Lu D Q, Wang K, *et al.* A pyrolysis-free Ni/Fe bimetallic electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1):1792.
- [8] Zhang Y, Wu J, Guo B, *et al.* Recent advances of transition-metal metaphosphates for efficient electrocatalytic water splitting[J]. *Carbon Energy*, 2023, (12):005.
- [9] Zang Z, Guo Q, Li X, *et al.* Construction of a S and Fe co-regulated metal Ni electrocatalyst for efficient alkaline overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(9):4661–4671.
- [10] Li Y, Du H, Su Y, *et al.* Construction of Heterostructured NiS/NiSe₂ and their application in electrocatalytic water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 66:286–293.
- [11] Li B, Zhao J, Wu Y, *et al.* Identifying Fe as OER active sites and ultralow-cost bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Small*, 2023, 19(37):2301715.
- [12] Xu S, Chen C, Shen J, *et al.* The bifunctional 3D-on-2D FeCo/Ni(OH)₂ hierarchical nanocatalyst for industrial-level electrocatalytic water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(47):17882–17893.
- [13] Duan J, Guo K, Li H, *et al.* Electrocatalytic water splitting by a low crystallinity CeO_x@Co₃O₄ heterostructure[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 615:156361.
- [14] Ding X, Yu J, Huang W, *et al.* Modulation of the interfacial charge density on Fe₂P-CoP by coupling CeO₂ for accelerating alkaline electrocatalytic hydrogen evolution reaction and overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451:138550.
- [15] Zhang W, Chen Y, Ma Z, *et al.* Challenges and strategies of transition metal phosphides applied in oxygen evolution reaction of electrocatalytic water splitting: A review[J]. *Fuel*, 2024, 369:131741.
- [16] 陈俊池, 张培立. 电沉积 CoCuP 催化水氧化性能研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(3):170–174.
- [17] Liu F, Shi C, Guo X, *et al.* Rational design of better hydrogen evolution electrocatalysts for water splitting: A review[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(18):2200307.
- [18] Huang C L, Lin Y G, Chiang C L, *et al.* Atomic scale synergistic interactions lead to breakthrough catalysts for electrocatalytic water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320:122016.
- [19] Shi Y, Zhou S, Liu J, *et al.* An integrated amorphous cobalt phosphoselenide electrocatalyst with high mass activity boosts alkaline overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341:123326.
- [20] Wang P, Luo Y, Zhang G, *et al.* Interface engineering of Ni₃S₂@MnO_xH_y nanorods to efficiently enhance overall-water-splitting activity and stability[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1):120. ■
- [1] 杜鹏, 高双之. 光固化涂料行业前沿发展趋势[J]. *中国涂料*, 2021, 36(9):26–32.
- [2] Kneissl M, Seong T Y, Han J, *et al.* The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(4):233–244.
- [3] 李建波. UV 光固化胶粘剂的研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2023, 32(4):54–67.
- [4] Fei J, Rong Y, Zhu L, *et al.* Progress in photocurable 3D printing of photosensitive polyurethane: A review[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(18):2300211.
- [5] 黄成尚, 肖思浩, 梅唯, 等. 紫外光/湿气双重固化改性聚氨酯丙烯酸酯胶粘剂[J]. *中国胶粘剂*, 2023, 32(12):1–6, 18.
- [6] Ossowicz-Rupniewska P, Bednarczyk P, Nowak M, *et al.* Sustainable UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for medical application[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(21):11840.
- [7] 郭瑞林, 钱军, 石一峰. 照射条件对 UV 光固化丙烯酸酯压敏胶性能的影响[J]. *中国胶粘剂*, 2022, 31(6):8–13.
- [8] Xiao T, Geng L, Dai Y, *et al.* UV-cured polymer aided phase change thermal energy storage: Preparation, mechanism and prospects[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 64:107066.
- [9] 陈毅鹏, 童杰祥, 皮峻逸, 等. 活性稀释单体对 UV 固化压敏胶性能的影响[J]. *涂料工业*, 2022, 52(12):37–43, 52. ■

(上接第 212 页)

参考文献