

Ce 改性碳纳米管负载过渡金属磷化物用于电化学水分解

翟虹 刘金成 甄华如 李春萍 白杰 徐广然*

(内蒙古工业大学化工学院 内蒙古工业催化重点实验室 呼和浩特 010051)

摘要 氢能是未来替代化石燃料的理想选择,可以通过电解水的半反应之一析氢反应制得,但其缓慢的反应动力学将会耗费大量的电池电压。因此,通过开发催化剂来降低电解槽的电压是解决这一问题的关键途径。本文经过简便的静电纺丝及碳化工艺得到 Ce 改性的碳纤维作为载体 (Ce-CNFs),接着通过水热法及高温磷化法负载活性组分得到 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$,分别对催化材料的析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER) 电催化活性进行了研究。结果表明,在 1mol/L KOH 电解液中,仅需要 160mV 和 323mV 的过电位就能达到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。将 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ 作为阴极和阳极材料组装为整体水电解槽,在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,电解槽的电池电压为 1.65V,在电化学耐久性测试中能够稳定保持 8h。

关键词 碳纳米管 稀土金属 析氢反应 析氧反应 电催化水分解

Ce-Modified Carbon Nanotubes-Supported Transition Metal Phosphates for Overall Water Splitting

Zhai Hong, Liu Jincheng, Zhen Huaru, Li Chunping, Bai Jie, Xu Guangran*

(Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology; Inner Mongolia Key Laboratory of Industrial Catalysis, Hohhot, 010051)

Abstract Hydrogen is an ideal energy to replace fossil fuels in the future. As one of the half-reactions of water electrolysis, the hydrogen evolution reaction has been proved to be a promising method for hydrogen production. But its slow reaction kinetics consume a lot of battery voltage. The voltage of the electrolytic cell can be reduced by developing cathode and anode catalysts, which can effectively promote the water electrolysis reaction. In this paper, Ce modified carbon fibers (Ce-CNFs) were obtained by simple electrospinning and high-temperature carbonization process, and then the active components were loaded by hydrothermal method and high-temperature phosphating method to prepare the water electrolysis catalyst $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$. The hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) activities of the catalytic samples were investigated, respectively. In 1 mol/L KOH electrolyte, $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ exhibits small overpotential of 160 mV and 323 mV to achieve current density of $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. And the catalyst still maintains excellent catalytic activity at high current density. $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ were assembled as cathode and anode materials into a monolithic water electrolyzer. At current density of $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the cell voltage provided by the electrolyzer is 1.65 V. It is stable for 8 hours in the time-current response curve.

Keywords Carbon nanotubes, Rare earth metals, Hydrogen evolution reaction, Oxygen evolution reaction, Electrochemical water splitting

氢气是一种多功能的能源载体,可以实现深度脱碳,同时氢能也是最理想最清洁的能源^[1]。电催化水分解 (EWS) 是一种很有前途的生产氢气的技术,它将可再生能源电能转化为理想的化

学能。EWS 过程可分为两部分:即阴极上的析氢反应 (HER) 和阳极上的析氧反应 (OER),但缓慢的反应动力学耗费了大量的电池电压,限制了其实际应用^[2]。EWS 的两个半反应都涉及了中间

* 联系人,徐广然 E-mail: docxugr_chem@imut.edu.cn

内蒙古自然科学基金项目 (2019BS02011) 资助

2022-06-06 收稿,2022-07-10 接受

体的吸附和解吸,以及反应物和产物在气体-固体-液体三相界面上的扩散,因此需要高活性电催化剂来优化对中间体的吸附,促进物质扩散^[3]。阴极和阳极电极上的电催化剂的存在可以在很大程度上降低 HER 和 OER 反应的过电位,促进电极之间以及电极与电解质之间的电荷转移^[4]。

目前对 HER 和 OER 最有效的催化剂分别是铂基金属、铱基和钌基化合物^[5],然而由于贵金属价格高昂,储量稀缺而无法得到广泛应用^[6]。因此,开发高效的非贵金属催化剂是一个具有高度挑战性的问题。为了解决这些问题,研究人员们开发了多种过渡金属基催化剂,其中钴^[7]基和镍^[8]基催化剂对 HER 具有相对较高的活性,包括相应的氮化物^[9]、磷化物^[10]、碳化物^[11]、硫化物等。而其中具有高电负性的过渡金属磷化物(TMPs)结构与氢化酶相似,可以加快电子转移促进氧化还原反应,从而提高催化活性。TMPs 具有原料丰富、价格低、制备方法简便等优点,还可以结合具有优异导电性的碳材料形成复合材料,来加速反应动力学,提高电催化活性。以往研究表明,催化剂中的磷结合两个或两个以上的金属能够有效提高电导率,调制电子结构。特别是 Co 和 Mo 的过渡金属磷化物对 HER 和 OER 具有优异的电催化活性,因为 Mo 具有优异的氢结合能力,Co 能促进水解离能力^[12]。然而金属磷化物存在导电性差和稳定性差等缺点,在催化过程中容易发生团聚而迅速失去活性。针对上述问题,可以选择将纳米粒子支撑在具有优异导电性的碳材料上,不仅能够避免团聚,还进一步加速了反应动力学,从而达到提高电催化活性的目标。

据报道传统的碳材料载体可以通过改性获得更加优良的性质,有望进一步提升电催化活性。然而,稀土金属改性碳材料作为一种新型改性策略少有研究,Ce 作为一种稀土元素具有特殊的电子结构,能够表现出多种价态,它的多价性质可以使金属-载体之间形成相互作用,有利于锚定金属粒子提升催化稳定性^[13]。其中氧化铈作为一种对环境无害且具有重要意义的低成本半导体材料,具备 Ce³⁺和 Ce⁴⁺之间的可逆转换和高储氧容量,Ce(III)缺陷的存在导致氧化物表面积累过量的负电荷,而氧化物表面的电荷平衡可以通过金属纳米颗粒与氧化物表面的配位来建立,这提供了很强的金属支持作用,已经广泛应用于催化领域。研究表明,Ce 可以用作 OER 催化剂^[14],而

且氧化铈具有更多的氧空位缺陷,能够表现出适当的氧化还原特征,具有优良的催化氧化性能和巨大的氧利用能力,可以显著提高 OER 和 ORR^[15]催化活性。

为了开发性能优异且成本低廉的 HER、OER 双功能催化剂,本文采用价态丰富的 Ce 改性碳纳米管作为载体,其中 Ce 的存在形式为氧化铈,再结合水热法及高温磷化法负载过渡金属磷化物作为活性组分,得到 Co_x-Mo_y-P@Ce-CNFs 催化剂,由于氧化铈与金属活性组分间存在很强的相互作用,金属粒子在碳纤维上负载得更加均匀,电催化活性也得到了很大的提升。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, MW = 1300000)购于华迈科试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)购于福晨(天津)化学试剂有限公司;六水合硝酸铈(99%)、六水合硝酸钴(99%)、钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O, 99%)、次磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O, 99%)均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。

Phenom 扫描电镜(SEM);JEOL JEM-2100 高分辨率透射电镜(HRTEM);Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(XRD), Cu Ka 辐射($\lambda = 0.15406\text{nm}$);Escalab250xi X 射线光电子能谱仪(XPS);Renishaw 激光显微拉曼光谱仪。

1.2 样品的制备

Ce-CNFs 的制备:在 DMF 中加入 1.2g PVP 和 0.6g Ce(NO₃)₃·6H₂O,形成 10g 纺丝前驱体溶液,连续搅拌 24h,将均一的溶液加入到纺丝管内进行静电纺丝。含纺丝溶液的毛细管尖端与铝箔收集板之间的距离保持在 20cm,正负电极之间施加的电压为 16kV。通过静电纺丝收集的纤维膜命名为 Ce-PVP,将 Ce-PVP 送入管式炉中煅烧,在 250℃停留 2h 得到 Ce-CNFs。

Co-Mo-P@Ce-CNFs 的制备:采用传统的水热法合成了 Co₁-Mo₁-O@Ce-CNFs。将 0.04g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.04g (NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O 溶解在 15mL 去离子水中,然后将均一的溶液和 Ce-CNFs 转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。高压釜密封,在电鼓风烘箱中升温至 180℃保持 12h。高压釜在室温下缓慢冷却后取出,用水彻底清洗后自然晾干,将干燥后的样品命名为 Co₁-

Mo₁-O@ Ce-CNFs。将 NaH₂PO₂·H₂O 放置在瓷舟的上游,另一边放置 Co₁-Mo₁-O@ Ce-CNFs,两种物质的质量比为 30:1。在氮气气氛中,温度升高至 350℃ 保持 2h,升温速率为 2℃/min,制得 Co₁-Mo₁-P@ Ce-CNFs。采用类似方法,保持总质量不变,将 Co(NO₃)₂·6H₂O 和 (NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O 的投料质量比改为 1:0、2:1、1:2、0:1 制备对照样品,分别命名为 Co-P@ Ce-CNFs、Co₂-Mo₁-P@ Ce-CNFs、Co₁-Mo₂-P@ Ce-CNFs、Mo-P@ Ce-CNFs。

1.3 电化学测试方法

所有的电化学性能测试均在武汉科斯特电化学工作站上进行。电化学测试采用典型的三电极体系,其中 HER 测试在氮气饱和的 1mol/L KOH 溶液(pH=14)中进行,OER 测试在氧气饱和的 1mol/L KOH 溶液(pH=14)中进行。催化剂负载在碳纸上(几何面积:0.35cm²)作为工作电极,石墨棒和汞/氧化汞电极分别作为对电极和参比电极。本实验中涉及的所有电位值均根据 Nernst 方程计算出可逆氢电极(RHE)电位进行调整:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.0592 \times \text{pH} (\text{pH} = 14)$$

其中, $E_{\text{Hg/HgO}}$ 为科斯特电化学工作站的实际测量电位。催化剂油墨制备方法如下:首先将催化剂研磨成粉末,取 2mg 粉末样品分散在包含 340μL 去离子水、160μL 无水乙醇和 20μL 5% Nafion 离子溶液中,超声 40min 形成均匀的油墨溶液。工作电极上的催化剂负载量约为 1mg/cm²。

在电化学性能测试前需要对工作电极进行活化,通过循环伏安(CV)法以 100mV/s 的扫描速度进行 50 次循环试验。HER 过电位通过线性扫描伏安(LSV)法测试得到,扫描速率为 5mV/s,扫描电位在 -0.85~-1.35 V 之间;OER 测试中扫描速率为 5mV/s,扫描电位在 0~1 V 之间。LSV 测试前需要补偿溶液电阻(R_s),不同催化剂的 R_s 值不相同,这是由于电极和电解液之间接触电阻的差异引起的,补偿后可以避免溶液电阻的影响。电化学活性表面积(ECSA)通过双层电容法确定,HER 由 -0.8~-0.7 V 电位范围内的 CV 曲线测得,OER 由 0.45~0.5 V 电位范围内的 CV 曲线测得,扫描速率分别为 20、40、60、80、100 和 120 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)测量的过电位为 173mV,频率范围为 100kHz~0.1Hz,交流幅值为 5mV。

水分解装置所需催化剂油墨溶液制备如下:首先将催化剂研磨成粉末,取 4mg 粉末样品分散

在 340μL 去离子水、160μL 无水乙醇和 20μL 5% Nafion 离子溶液中,超声 30min 形成均匀的油墨溶液。将催化剂油墨滴在疏水碳纸上形成半径为 0.35cm 的圆面,工作电极上的催化剂负载量约为 2mg/cm²。水分解装置同样需要预先活化,通过 CV 法以 100mV/s 的扫描速度进行 50 次循环试验。水分解过电位通过 LSV 法测试得到,扫描速率为 1mV/s,扫描电位在 1~2 V 之间。

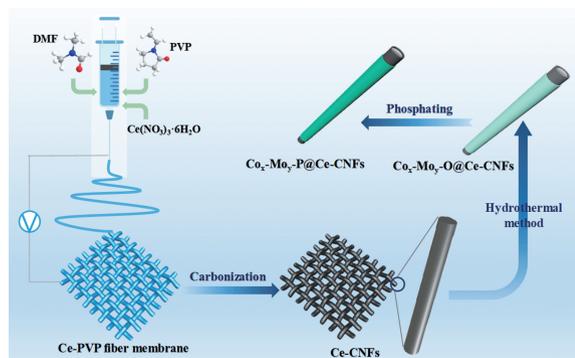


图 1 Co_x-Mo_y-P@ Ce-CNFs 的制备流程图

Fig. 1 Preparation process diagram of Co_x-Mo_y-P@ Ce-CNF

2 结果与讨论

2.1 材料形貌表征分析

Co_x-Mo_y-P@ Ce-CNFs 催化材料的制备方法如图 1 所示,首先把经过简便的静电纺丝及碳化工艺得到 Ce 改性的碳纤维作为载体(Ce-CNFs),接着通过水热法及高温磷化法负载活性组分得到 Co_x-Mo_y-P@ Ce-CNFs。水热处理后得到的 Co₁-Mo₁-O@ Ce-CNFs 样品和磷化后不同 Co/Mo 比 Co_x-Mo_y-P@ Ce-CNFs 样品的形貌表征如图 2 所示。图 2(a)中可以观察到中空管状结构,这是由于碳化前纤维膜的主要成分为 PVP,并且形成 Ce-CNFs 的碳化温度较低,在碳化过程中没有完全破坏 PVP 的原有结构,所以经过水热处理 Ce-CNFs 被刻蚀掉一部分从而形成了中空管状结构。图 2(b~e)为磷化后的 Co-P@ Ce-CNFs 样品和不同金属比例的 Co_x-Mo_y-P@ Ce-CNFs 样品,可以发现磷化前后均呈现均匀的中空管状结构,并且没有明显的金属颗粒附着在催化剂表面,这是因为氧化铈和金属间存在很强的相互作用,金属活性组分能够均匀地涂覆在纤维上。一维空心纳米纤维由于其独特的结构特征,包括更大的接触面积、有效的离子扩散途径和连续的电子传递等,提高了活性位点的可及性。图 2(f)为 Mo-P@ Ce-

CNFs 的 SEM 图,可以发现它不同于其他样品的中空管状结构,表现为一维纤维状,这可能是由于氧化铈与金属钼之间的相互作用较弱,导致形成的 Mo_xP 发生团聚,观察不到中空管状结构。

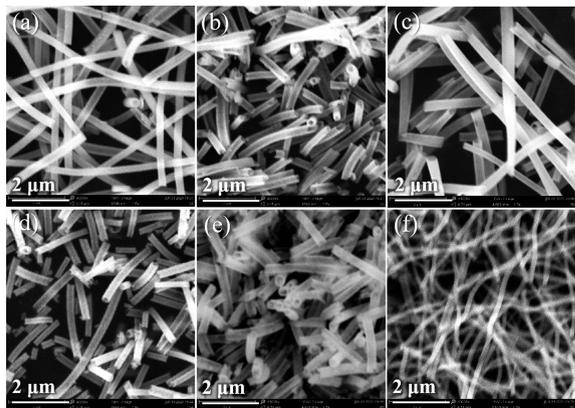


图 2 不同金属比例样品的 SEM 图:(a) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-O@Ce-CNFs}$, (b) Co-P@Ce-CNFs , (c) $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$, (d) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$, (e) $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$, (f) Mo-P@Ce-CNFs

Fig. 2 SEM image of samples with different metal ratios

(a) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-O@Ce-CNFs}$, (b) Co-P@Ce-CNFs , (c) $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNF}$, (d) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$, (e) $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$, (f) Mo-P@Ce-CNFs

图 3 为 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的 TEM 图像。从图 3(a, b) 可以看出样品的中空管结构均匀,表面相对粗糙,附着了一层纳米粒子,这样的结构能够为活性组分提供更多的附着位点,并且在催化过程中能够加快传质速率,有助于促进电催化活性的提升。图 3(c) 的 HR-TEM 图中并没有出现明显的晶格条纹,表明催化剂表面的纳米粒子结晶度较低。图 3(d) 为元素映射 (EDX

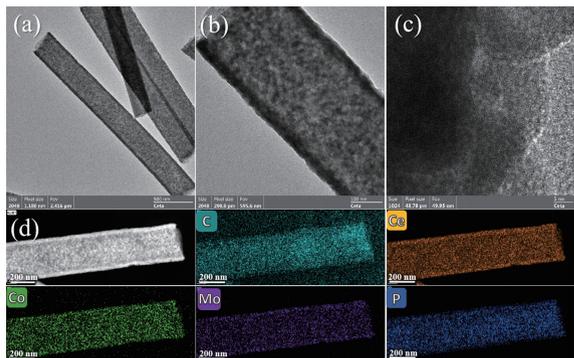


图 3 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的 TEM 表征图 (a, b)、HR-TEM 图 (c)、STEM 图 (d) 和 C、Ce、Co、Mo、P 元素的 EDX 映射图像
Fig. 3 (a-b) TEM images, (c) HR-TEM images, (d) STEM micrograph and corresponding EDX mapping images of C, Ce, Co, Mo, P elements of $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$

mapping) 图像,可以观察到 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂中的 C、Ce、Co、Mo、P 元素均匀分布在中空管上,进一步证明 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P}$ 的成功负载。

2.2 材料结构分析

图 4 中 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图只表现出了石墨化碳的 (002) 和 (100) 晶面,这是因为氧化铈均匀地分散在碳纤维中,并且含量较低,所以无法检测到晶相。磷化钴与磷化钼裸露在碳纤维表面却没有测得晶相,说明这两种金属磷化物为非晶相形式存在。

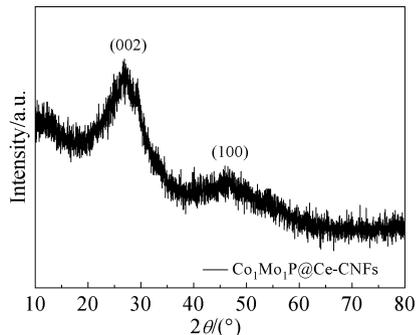


图 4 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$

$\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 中元素的化学组成和价态的具体信息如图 5 所示。图 5(a) 中, C 1s 的 XPS 谱有 3 种: C-C (284.8 eV)、C-P (285.8 eV) 和 C=O (288.4 eV)。O 1s 能谱拟合有三个峰,如图 5(b) 所示,在 530.2 eV 处 (O_1) 的解卷积峰归因于氧化铈晶格氧的种类,在 531.3 eV 处的强峰 (O_2) 被羟基、缺陷氧和表面氧吸收,在 532.8 eV 处 (O_3) 的峰值可归因于附着的水分子。因此, O 1s 能谱表明,催化剂中可能存在少量的氢氧化物。图 5(c) 为 Ce 3d 能级谱,拟合了自旋轨道双态的 7 个特征峰,表示为 u_1 (881.4 eV)、 u_2 (883.7 eV)、 u_3 (886.1 eV) 和 u_4 (899.9 eV) 的峰属于 Ce $3d_{5/2}$ 的组分,标记为 v_1 (902.8 eV)、 v_2 (904.5 eV)、 v_3 (906.1 eV) 的峰对应 Ce $3d_{3/2}$ 的组分。峰 u_2 (883.7 eV) 和 v_2 (904.5 eV) 分别归为 $\text{Ce}^{3+} 3d_{3/2}$ 和 $\text{Ce}^{3+} 3d_{5/2} (3d^{10}4f^1)$ 初始电子状态,其他峰都归属为 $\text{Ce}^{4+} (3d^{10}4f^0)$ 初始电子状态,表明 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态共存^[16]。 Ce^{3+} 离子通过 4f 轨道中存在的孤对电子参与了二氧化铈和周围原子之间的相互作用,由于 Ce^{3+} 离子的电荷补偿可以产生氧空位,有利于 OER 过程中氧的储存。此外,铈可以向钴和钼提供晶格氧,可以保持金属粒子离子在

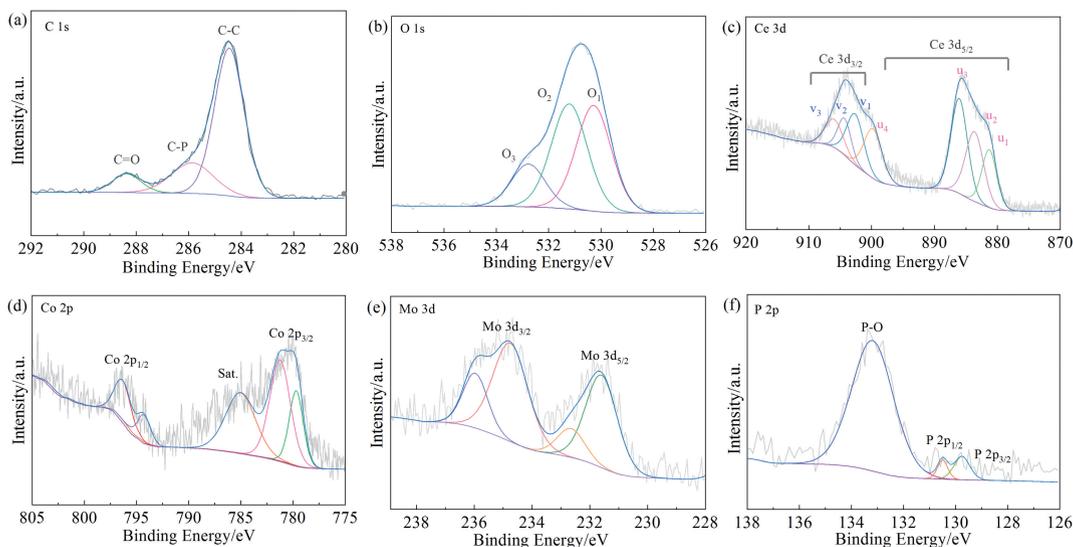


图5 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的 XPS 谱图: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Ce 3d, (d) Co 2p, (e) Mo 3d, (f) P 2p

Fig. 5 XPS spectra of $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$. (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Ce 3d, (d) Co 2p, (e) Mo 3d, (f) P 2p

较高的价态,二氧化铈可能与周围的钴和钼存在静电相互作用。活性组分与载体相互作用对 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的催化性能有显著影响。

如图 5(d) 所示,在 779.6 和 794.3 eV 处的两个不同的 Co 2p 峰对应于钴与磷结合的 Co $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 。峰值分别为 781.3 和 796.6 eV,对应于 Co—O 键^[17]。在 Mo 3d 能谱中,在 231.6 eV 处的峰归属于 Mo—P 键的 Mo^{8+} 物种 ($0 < d \leq 4$), Mo—O 键的峰值分别为 232.7、234.8 和 236.0 eV。其中,234.8 eV 与表面 MoO_2 的 Mo^{4+} 相关,232.7/236.0 eV 处的双态与表面 MoO_3 的 Mo^{6+} 相关^[18]。P 2p 以 130.5 和 129.7 eV 为中心的高分辨率 XPS 峰(图 5(f))可归因于 P $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,这两种状态接近于 P-Co 和 P-Mo 键合态,133.2 eV 处的 XPS 峰归为 P-O 键,这归因于样品暴露在空气中造成的表面氧化^[19]。781.2 eV 处的 Co $2p_{3/2}$ 分别相对于金属 Co^0 (777.9 eV) 表现出正偏移。此外,129.7 eV 处的 P $2p_{3/2}$ 与元素 P (130.2 eV) 相比呈负偏移。结果表明,带部分正电荷(δ^+)的 Co 可以将电子转移到带部分负电荷的 P。

2.3 电化学性能分析

为了说明 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ 的双重电催化活性,首先在碱性溶液中研究了 HER 的活性。不同 Co/Mo 比的 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂和未磷化样品在 1 mol/L 的 KOH 溶液中记录的极化曲线(LSV)如图 6 所示。LSV 曲线可以直观地说明催化剂的电催化性能(图 6(a)),Co/Mo 比为

1:1 时的 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂性能最优,对比 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-O@Ce-CNFs}$ 的活性,在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,它们的过电位分别为 160 和 264 mV,说明 P 原子的引入对 HER 催化性能起着重要作用。其余对照样品的性能表现为,Co-P@Ce-CNFs: 267 mV, $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$: 228 mV, $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$: 208 mV, $\text{Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$: 267 mV。碳载体与过渡金属磷化物的结合可以同时提升材料的导电性与催化活性,并且双金属活性组分的催化剂比单金属具有更优的催化活性。通过从 LSV 曲线中导出的 Tafel 斜率来说明动力学过程,如图 6(b) 所示, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 具有最快的反应动力学,Tafel 斜率仅为 $132.2\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$,低于 $\text{Co}_x\text{-P@Ce-CNFs}$ ($182.4\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ ($182.2\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$ ($136.7\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ ($340\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 和 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-O@Ce-CNFs}$ ($233\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。由于中空管状结构和碳材料的吸附可能导致较大的有效电催化活性表面积。

电化学活性面积(ECSA)的大小可以用双层电容值表示,在不同扫描速率下进行 CV 曲线测试并通过计算就能够得到双层电容值(C_{dl}),见图 S1(参见本刊网站 www.hxtb.org 当期目录下的支撑文件)。从图 6(c) 可以看出, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ ($4.55\text{mF}/\text{cm}^2$) > $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$ ($4.05\text{mF}/\text{cm}^2$) > $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ ($3.58\text{mF}/\text{cm}^2$) > $\text{Co}_x\text{-P@Ce-CNFs}$ ($3.25\text{mF}/\text{cm}^2$) > $\text{Mo}_y\text{-P@}$

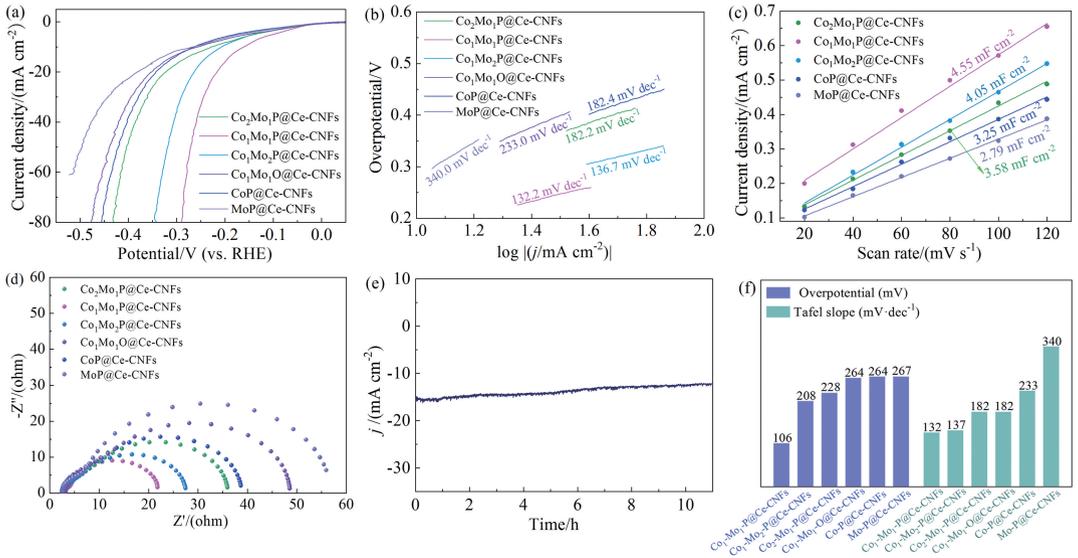


图 6 不同催化剂在碱性介质中的 HER 活性: (a) LSV 曲线, (b) Tafel 斜率图, (c) 双层电容, (d) EIS 图,

(e) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的时间-电流响应曲线, (f) 在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的过电位和 Tafel 斜率的柱状图

Fig. 6 HER activity of different catalysts in alkaline media. (a) LSV curve, (b) Tafel slope, (c) double-layer capacitance, (d) EIS, (e) time-current response curves of $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$, (f) histogram of overpotential and Tafel slope

Ce-CNFs ($2.79\text{mF}/\text{cm}^2$)。通过电化学阻抗谱 (EIS) 进一步评价了电极动力学。电荷转移电阻 (R_{ct}) 的半圆直径较小, 说明电解质与电极界面之间的电荷转移能力越高, 导电性越好, 电阻越低。如图 6(d) 所示, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 具有的最小 R_{ct} 为 21.7Ω , 对于 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-O@Ce-CNFs}$ 的 R_{ct} 明显较大, 由此可以推断, 磷的存在可以加速电荷输运速率和电导率^[20]。此外, 长期稳定性是电催化剂 HER 的另一个评价标准。如图 6(e) 所示, 在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下能够稳定保持 10h, 表明其具有较好的耐久性。

如图 7 所示, 在 $1\text{mol}/\text{L}$ KOH 介质中对 OER 活性进行了评价, 极化曲线和 Tafel 斜率均表明, 当 Co/Mo 比值为 1 时, 具有最佳的 OER 活性。对 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 进行溶液电阻补偿后的极化曲线测试, 如图 7(a) 所示, 在 10、100 和 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 处的最低过电位分别为 323、399 和 407mV , 优于 $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ ($\eta_{10} = 360\text{mV}$, $\eta_{100} = 445\text{mV}$)、 $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$ ($\eta_{10} = 360\text{mV}$, $\eta_{100} = 452\text{mV}$)、 Co-P@Ce-CNFs ($\eta_{10} = 364\text{mV}$, $\eta_{100} = 463\text{mV}$)、 Mo-P@Ce-CNFs ($\eta_{10} = 497\text{mV}$) 和 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-O@Ce-CNFs}$ ($\eta_{10} = 386\text{mV}$, $\eta_{100} = 507\text{mV}$)。通过从 LSV 曲线得到的 Tafel 曲线研究了 OER 催化动力学, 从 $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 、 $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$ 、 Co-P@Ce-CNFs 和 Mo-P@Ce-CNFs 中分别得到了 85.3、92.5、98.1

和 $171.2\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 的 Tafel 斜率。与商业 RuO_2 的 Tafel 斜率 ($99.1\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 相比, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ ($66.6\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 的反应动力学更优。该结果还提供了一个关于决速步的论点, 一般认为, 计算出的接近 60mV 的 Tafel 斜率对应于 Krasil'shchikov 路径的第二步。ECSA 通常通过测量的双层电容来评估, 该测试是通过 CV 测试获得的 (图 S2), 扫描速率范围 $20\sim 120\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电位范围 $0.45\sim 0.5\text{V}$ (vs. Hg/HgO)。从图 7(c) 可以看出, $\text{Co}_2\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 、 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 、 $\text{Co}_1\text{-Mo}_2\text{-P@Ce-CNFs}$ 、 Co-P@Ce-CNFs 和 Mo-P@Ce-CNFs 的 C_{dl} 值分别为 16.29、25.57、15.26、9.13 和 $4.68\text{mF}/\text{cm}^2$, 与它们的 OER 性能一致。Nyquist 图中半圆直径最小的为 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂, 进一步表明 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 拥有最低的电荷转移电阻 (8.27Ω) 和最快的电子转移速率^[21]。 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 还具有优越的电化学耐久性, 在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下能够稳定保持 100h, 这是由于氧化铈与过渡金属磷化物之间具有协同效应, 锚定了金属活性组分防止其从纤维表面脱落。

为了研究制备的 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂在电化学水分解过程中的性能表现, 将 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNF}$ 分别作为阴极和阳极材料, 组装成双电极水分解装置^[22] (图 8(a))。在测试期间, 随着施加电压的增加, 阴极和阳极的氢气和氧

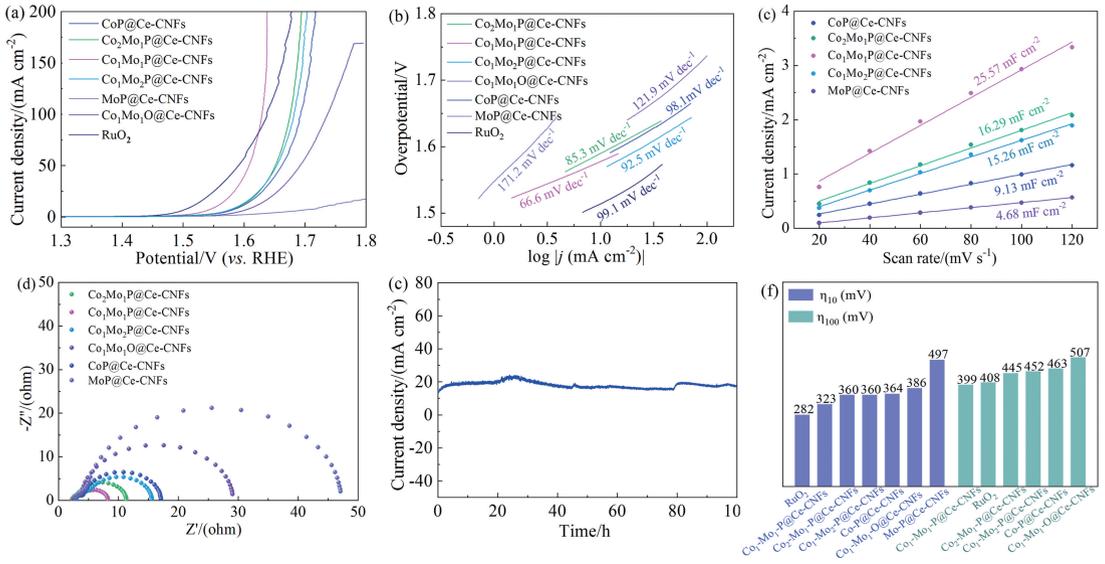


图 7 不同催化剂在碱性介质中的 OER 活性: (a) LSV 曲线, (b) Tafel 斜率图, (c) 双层电容,

(d) EIS 图, (e) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的时间-电流响应曲线, (f) 在电流密度为 10 和 100 mA/cm^2 的过电位柱状图

Fig. 7 OER activity of different catalysts in alkaline media. (a) LSV curve, (b) Tafel slope, (c) double-layer capacitance, (d) EIS, (e) time-current response curves of $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$, (f) histogram of overpotential

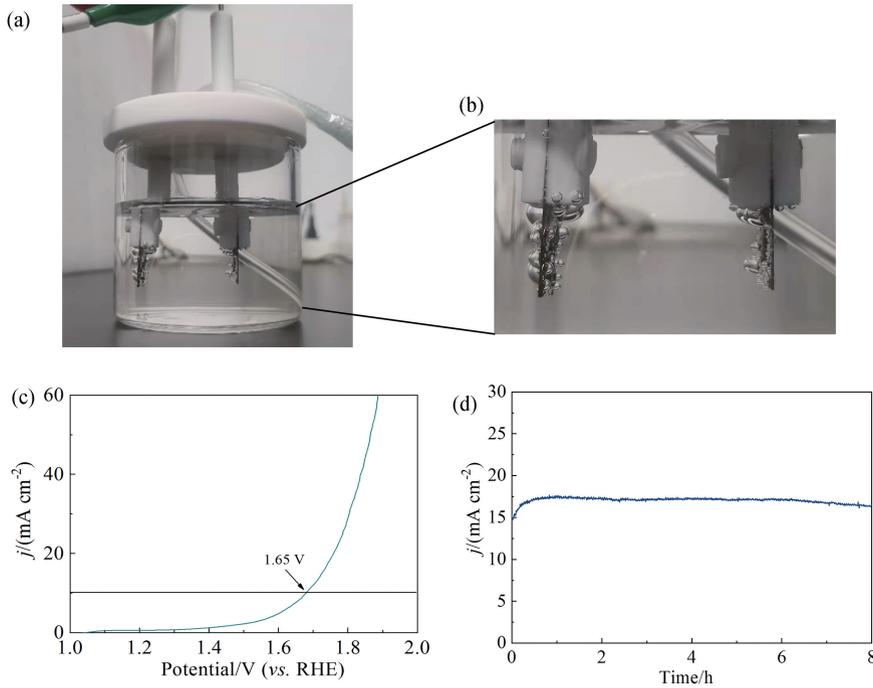


图 8 (a, b) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 作为阴极和阳极组装的水分解装置; (c) 水分解测试的 LSV 曲线; (d) 水分解装置的时间-电流响应曲线

Fig. 8 (a, b) $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ as the cathode and anode of the water splitting device; (c) LSV curve of the water splitting test; (d) time-current response curve of the water splitting device

气泡越来越强烈(图 8(b))。如图 8(c) 所示,在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,电解槽提供的初始电池电压仅为 1.65V(vs. RHE)。此外,在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下进行了稳定性测试,其能够稳定保持 8h,这表明了整体水分解系统优良的长期耐久性。

$\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂的机理图如图 9 所示,在碱性电解液中施加一定的电压,催化材料表面能够发生 HER 和 OER 反应。通过催化材料的 XPS 分析可知,金属磷化物内部存在电子转移,电子由部分带有正电荷的金属 Co 和金属 Mo

转移到部分带负电荷的 P。而载体与表面金属间也存在着电子转移,载体内的氧化铈存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的可逆转换,因此当 Ce^{3+} 转换为 Ce^{4+} 时会失去电子,电子由 Ce 离子转移给 Co 和 Mo,而当 Ce^{4+} 转换为 Ce^{3+} 时得电子,电子由 Co 和 Mo 转移给 Ce 离子。氧化铈与表面金属组分存在相互作用,促进电子转移的同时有效锚定纤维表面的金属粒子,使催化材料表现出优异的电催化活性与耐久性。

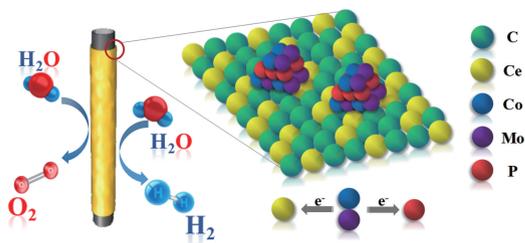


图 9 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 的催化过程机理图

Fig. 9 Mechanism diagram of the catalytic process of $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$

3 结论

本文成功地设计并制备了一种 Ce 改性的管状碳纳米纤维负载 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P}$ 纳米颗粒 ($\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$) 催化剂。载体-金属之间的协同效应、较大的比表面积以及中空管状结构能够显著增强 $\text{Co}_x\text{-Mo}_y\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂对 HER、OER 的电催化活性,可以作为双电极整体水分解槽中的“双功能”催化剂。实验结果表明,在 1mol/L 的 KOH 电解液中, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂表现出优越的析氢及析氧性能,在析氢反应中表现出低过电位 ($\eta_{10} = 160\text{mV}$) 和优秀的耐久性 (在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下稳定保持 10h)。在 OER 性能测试中, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 催化剂在 10、100 和 200 mA/cm^2 处的最低过电位分别为 323、399 和 407 mV,表明在高电流密度下仍然具有优异的 OER 活性;同时, $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 还具有良好的反应动力学 ($66.6\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 和卓越的电化学耐久性 ($15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下保持 100h)。分别以 $\text{Co}_1\text{-Mo}_1\text{-P@Ce-CNFs}$ 作为阳极和阴极材料组装为水分解电解器,此装置能够表现出较低的电

池电压 (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时表现为 1.65V),且在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下能够稳定保持 8h,具有优异的电化学耐久性。

参 考 文 献

- [1] 张泽霞, 吕瑞涛, 黄正宏等. 新型炭材料, 2019, 34(02): 115~131.
- [2] James M I. J. Power Sources, 2016, 333: 213~236.
- [3] Wang J, Yang W, Liu J. J. Mater. Chem. A, 2016, 4(13): 4686~4690.
- [4] Anantharaj S, Noda S. Small, 2020, 16(2): e1905779.
- [5] Chen Z, Duan X, Wei W, et al. Nano Energy, 2020, 78: 105270.
- [6] Jiang W J, Tang T, Zhang Y, et al. Acc. Chem. Res., 2020, 53(6): 1111~1123.
- [7] Wang J, Cui W, Liu Q, et al. Adv. Mater., 2016, 28(2): 215~230.
- [8] Gebremariam T T, Chen F, Jin Y, et al. Catal. Sci. Technol., 2019, 9(10): 2532~2542.
- [9] Song F Z, Li W, Yang J Q, et al. Nat. Commun., 2018, 9: 4531.
- [10] 陆森煜, 杨瑞枝, 田景华. 电池工业, 2020, 24(2): 84~93.
- [11] Zheng X, Chen Y, Bao X, et al. ACS Catal., 2020, 10(19): 11634~11642.
- [12] Gong L, Lan K, Wang X, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45(1): 544~552.
- [13] Sivanantham A, Ganesan P, Shanmugam S. Appl. Catal. B, 2018, 237: 1148~1159.
- [14] Pan L, Wang Q, Li Y, et al. J. Catal., 2020, 384: 14~21.
- [15] Zhang Z, Gao D, Xue D, et al. Nanotechnology, 2019, 30(39): 395401.
- [16] Feng J X, Ye S H, Xu H, et al. Adv. Mater., 2016, 28: 4698~4703.
- [17] Shi Q, Liu Q, Ma Y, et al. Adv. Energy Mater., 2020, 10(10): 1903854.
- [18] Chen N N, Zhang W B, Zeng J C, et al. Appl. Catal. B, 2020, 268: 118441.
- [19] Tian Y, Yu J, Zhang H, et al. Electrochim. Acta, 2019, 300: 217~224.
- [20] Wang M, Zhang C, Meng T, et al. J. Power Sources, 2019, 413: 367~375.
- [21] Li W M, Li M X, Wang C, et al. Appl. Surf. Sci., 2020, 506: 144680.
- [22] Zhang Y, Shao Q, Long S, et al. Nano Energy, 2018, 45: 448~455.