

在CoP上原位电沉积FeCo LDH实现高效率析氧

殷 昊

哈尔滨师范大学, 光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年2月27日; 录用日期: 2025年3月25日; 发布日期: 2025年4月2日

摘 要

电解水分解具有高效、环保、可持续等优点, 正在成为一种领先的制氢方法。电解水过程中的析氧反应(OER)动力学缓慢, 阻碍了电解水的效率, 亟需设计高效的催化剂以提高OER效率。将FeCo LDH电沉积在泡沫镍(NF)表面的CoP上, 制备了FeCo LDH/CoP复合电催化剂。实验结果表明, 该纳米复合材料具有更大的反应表面积、更高的导电性和更强的电催化活性, 表现出优异的催化性能。FeCo LDH/CoP在50 mA cm⁻²时过电位为214 mV, 并且在50 mA cm⁻²下连续工作77小时, 电压没有显著增加。该研究通过加入一种新的相来调节电荷分布, 从而提高了整体的OER性能, 为相关研究和应用开辟了新的途径。

关键词

电催化剂, 析氧反应, LDH, CoP

Achieving High Efficiency Oxygen Evolution by *in-situ* Electrodeposition of FeCo LDH on CoP

Hao Yin

Key Laboratory for Photonic and Electronic Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 27th, 2025; accepted: Mar. 25th, 2025; published: Apr. 2nd, 2025

Abstract

Electrolytic water splitting has the advantages of high efficiency, environmentally friendly,

sustainable, etc., and is becoming a leading approach to producing hydrogen. The slow kinetics of oxygen evolution reaction (OER) in the process of water electrolysis hinder the efficiency of water electrolysis, and it is urgent to design efficient catalysts to improve the efficiency of OER. The composite named FeCo LDH/CoP electrocatalyst was prepared by electrodepositing FeCo LDH onto CoP on nickel foam. The experimental results show that the nanocomposite displays an outstanding catalytic performance, benefiting from its more reactive surface area, improved conductivity and enhanced electrocatalytic activity. FeCo LDH/CoP shows 214 mV overpotential at 50 mA cm⁻² and it demonstrates no significant increase in voltage for continuously operating 77 h at 50 mA cm⁻². This study improves the OER performance by adding a new phase to regulate the charge distribution, which opens up a new way for related research and application.

Keywords

Electrocatalyst, OER, LDH, CoP

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为有效缓解能源危机,减少大气污染,开发新型绿色可再生能源已成为当务之急[1]-[5]。氢能是一种能量密度高、储量丰富、效率高、无污染的可再生能源,被业内专家称为“终极能源”[6]。电催化技术具有高效、环保、可持续等优点,正在成为制氢的主要途径。Pt 和 Ru (或 Ir)基材料分别是析氢反应(HER)和析氧反应(OER)最优秀的商业催化剂,但其稀缺性和昂贵性严重阻碍了大规模水法制氢的工业过程[7]-[9]。另一个困难来自于 OER 的缓慢动力学,阻碍了电解水的效率,导致巨大的能量损失。因此,开发高效、廉价、稳定的非贵金属基电催化剂,特别是高效的 OER 催化剂,是缓解当前水电解困境的有效途径。

与过渡金属二硫化物(TMDs)、过渡金属氧化物(TMOs)和过渡金属氮化物(TMNs)相比,过渡金属磷化物(TMPs)具有更好的导电性。由于其多功能活性位点、可调结构和优异的导电性,CoP 具有与 Pt 基材料相当的电催化性能[10]。Guo 等人发现 Co 桥位和 P 顶位都具有吸收氢的能力,并且在此过程中自由能的变化近似于零。此外,表面相邻的 Co 和 P 之间的协同作用导致了优越的 HER 活性[11]。然而,磷化钴的催化性能仍然不够好,特别是 OER 活性较低,阻碍了其在水电解中的实际应用。研究人员已经想到了许多促进电催化剂的方法。Xu 等人试图通过掺杂提高 CoP 的电催化性能。他们的研究表明,同时掺杂 F 和 N 能够促进 CoP 转化为 CoOOH,并提高电催化性能[12]。由于 CoP 具有良好的导电性,因此与其他材料复合构建多相结构也是提高其电催化活性的一种很好的方法。理论计算和实验结果都表明,混合金属化合物,如双金属化合物,与单组分化合物相比,具有更好的电化学和电催化效率。这种改善可归因于电子调节和协同效应[13]。

基于以上背景,我们选择 FeCo LDH 和 CoP 两种材料进行复合。通过电沉积和高温磷化,在 NF 上成功合成了 FeCo LDH/CoP 复合材料。通过 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等对其晶体结构、形貌结构进行表征。同时,利用电化学工作站测试该材料的电化学性能。FeCo LDH/CoP 表现出优异的电催化活性:对于 OER,仅需 214 mV 的过电位即达到 50 mA cm⁻² 的电流密度。本研究为高效的析氧反应电催化剂的合理设计提供了新的理论方向。

2. 实验

2.1. 材料的合成

2.1.1. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的合成

在实验装置中, 采用标准的三电极结构将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片电沉积在面积为 $2.5 \times 3 \text{ cm}^2$ 的 NF 上。其中, 铂电极为对电极, NF 为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电沉积在含有 $70 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 电解质的 100 ml 水溶液中, 相对于 SCE 的 -0.9 V 电压水平和 30°C 的温度下进行, 持续时间为 10 分钟 。然后用超纯水冲洗得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 在 50°C 下干燥 6 h 。

2.1.2. CoP 的合成

在后续工艺中, 将前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $0.5 \text{ g NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 放置在两个瓷船中, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在下游, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在上游。管式炉在氩气中以每分钟 5°C 的速度加热到 350°C , 并在该温度下保持 1 小时 。最后, 让系统自然冷却, 直到达到室温。所得产物是负载在 NF 上的 CoP 纳米片, 在自然光下呈黑色。

2.1.3. FeCo LDH/CoP 的合成

CoP 包覆的 NF 被裁剪成几个较小的块, 每个块的尺寸为 $1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 。随后, 在典型的三电极设置下, 将 FeCo LDH 电沉积在 CoP/NF 片上。该系统以铂电极为对电极, NF 为工作电极, SCE 电极为参比电极。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在含有 $35 \text{ mmol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $35 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 电解质的 100 ml 水溶液中合成, 电势为 -0.9 V (vs. SCE) , 温度为 30°C , 反应时间为 10 分钟 。完成后, 用超纯水冲洗得到带有新形成橙色产物的黑色 NF, 称为 FeCo LDH/CoP-10, 然后在 50°C 下干燥 6 h 。为了比较, 在相同的条件下制备 FeCo LDH//CoP-5 和 FeCo LDH//CoP-20, 只是将电沉积时间分别调整为 5 分钟 和 20 分钟 。

2.2. 材料表征

采用场发射扫描电镜(SEM, SU70, Hitachi, 日本)对样品的形貌和微观结构进行了观察, 加速电压一般为 $5\text{--}10 \text{ kV}$ 。采用 X 射线衍射(XRD, D/max 2600, Rigaku, 日本)图谱鉴定晶体结构。用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALab 250xi., 美国)分析了其化学成分和价态。

2.3. 电化学测试

利用法国 VMP3 电化学工作站对 HER 和 OER 的电化学性能进行了三电极配置。在该装置中, 碳棒作为对电极, 氧化汞电极(Hg/HgO)作为参比电极, 制备的样品作为工作电极。通过可逆氢电极(RHE)计算所有电位, 公式如下:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.098V + 0.059V \times \text{pH} \quad (1)$$

OER 的过电位(η)由下式计算:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (2)$$

在电化学测试之前, 所有电极都经历了一个包括 50 个连续循环伏安法(CV)的激活过程。对于 OER, 相对于 Hg/HgO 的电位范围为 0 至 0.55 V 。线性扫描伏安法(LSV)测量以 2 mV s^{-1} 的扫描速率进行, 所有 LSV 曲线都进行了 95% 的 IR 补偿。为了表征电荷电导率, 电化学阻抗谱(EIS)在 0.001 Hz 至 100 kHz 的频率范围内进行。

3. 结果与讨论

采用电沉积法制备了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体。当对 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 电解液施加电流时, 在阴极表面产生了 OH^- ,

同时 NO_3^- 减少。这导致了区域 pH 水平的升高, 触发了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在 NF 表面的沉积。随后, 在 NaH_2PO_2 存在下, 通过退火获得了 CoP NS。相关的 SEM 图像显示, 在 NF 表面上的 CoP 样品呈现网状纳米片阵列的形态。最后, 通过再次电沉积将 FeCo LDH 附着在 CoP-NS 上, 合成了 FeCo LDH/CoP-10。FeCo LDH-5 和 FeCo LDH-20 的制备方法与比较样品相同。它们之间的区别只有一个, 即电沉积 FeCo LDH 的时间。

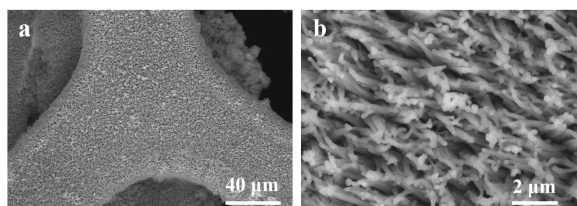


Figure 1. (a-b) SEM of FeCo LDH/CoP-10
图 1. (a-b) FeCo LDH/CoP-10 的 SEM 图像

为了观察所得复合材料的微观形貌与结构, 用 SEM 对 FeCo LDH/CoP 进行了表征。如图 1(a)所示, 材料均匀覆盖在泡沫镍骨架上。为了观察细节我们提高放大倍数继续观察该处, 如图 1(b)所示, 发现样品表面交错分布着纳米棒, 这些微小的纳米棒就是成功合成的 FeCo LDH。FeCo LDH-5 和 FeCo LDH-20 表面的形貌与 FeCo LDH/CoP-10 类似。该形貌增大了材料的活性表面积, 使得材料的催化活性位点增加, 从而提高其催化性能。

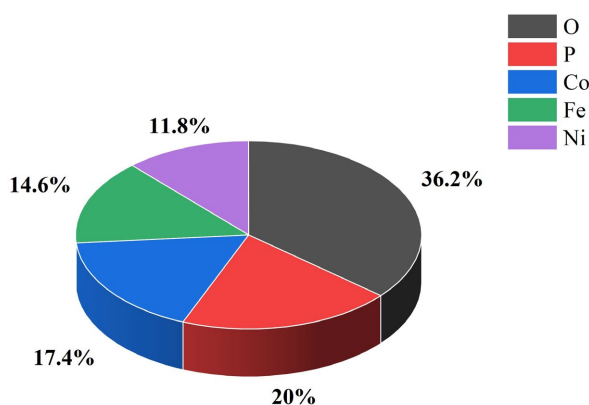


Figure 2. Atomic number ratio of main elements of the FeCo LDH/CoP-10
图 2. FeCo LDH/CoP-10 材料中的主要元素原子数比例

用 EDS 能谱仪对图 1(b)进行了进一步分析, 得到了材料主要元素的原子数比例。观察图 2 我们发现, 由于 O 原子在 FeCo LDH 中大量存在, 因此占比最高。P 原子存在于 CoP 中。在金属原子中, 由于 Co 在 FeCo LDH 和 CoP 都有存在, 所以占比最高; Fe 原子在整体材料中占比为 11.8%, 可能是由于基底泡沫镍的影响。我们发现 EDS 能谱仪测得的原子比例完全符合预想材料的情况, 侧面证明了材料的成功合成。

为了验证上述关于结构 - 性能相关性的理论, 在 1.0 M KOH 电解质中采用标准三电极配置来评估样品对 OER 的电催化性能。如图 3(a)所示, 包含 iR 校正的 LSV 极化曲线清楚地表明, 与其他制备样品相比, FeCo LDH/CoP-10 具有显著增强的 OER 活性。FeCo LDH/CoP-10 在 50 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位为 214 mV。该值不仅低于 FeCo LDH/CoP-20 (260 mV), FeCo LDH/CoP-5 (261 mV) 和 CoP (308 mV), 而且还优于许多当代尖端电催化剂。此外, 与其他材料相比, FeCo LDH/CoP-10 达到 100 和 200 mA cm^{-2}

的电流密度需要更小的过电位 229 和 248 mV。众所周知,材料的电化学性能与其电导率有紧密的联系,为了研究电催化剂内部的电荷转移动力学,进行了 EIS 测量。奈奎斯特图中曲线半圆直径的大小反映了电催化体系电荷转移电阻的大小[14]。在所有样品中,FeCo LDH/CoP-10 的半径最小,说明其具有最小的电荷转移电阻,这表明 FeCo LDH 和 CoP 的复合有效地增强了它们的电导率和在 OER 过程中的电子转移能力。除了电催化性能,稳定性也是催化剂非常重要的一个性能参数。材料保持优异性能进行电解的时间,决定了实际应用时更换电极的频率,从而影响电解水的成本。为了探究该材料的催化稳定性,通过计时电位法程序对 FeCo LDH/CoP-10 进行了测试。图 3(c)显示,在 50 mA cm^{-2} 的电流密度下,经过 77 h 电解电位都没有发生明显的变化,说明该材料拥有很高的稳定性。

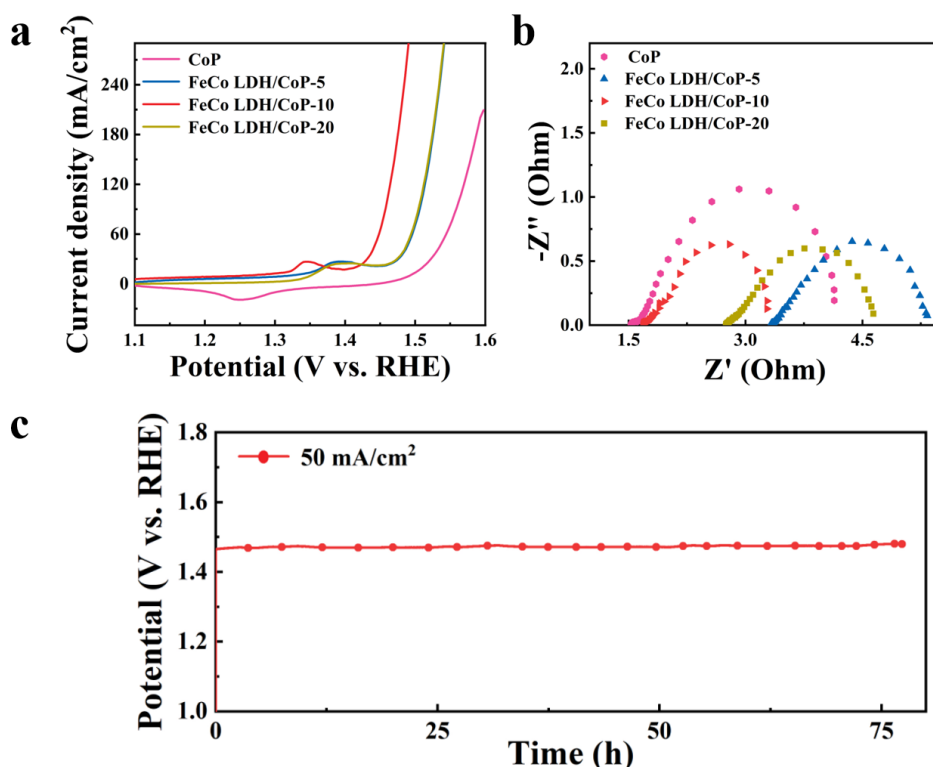


Figure 3. OER performances of CoP and FeCo LDH/CoP were measured in 1.0 M KOH electrolytes, respectively; (a) LSV curves; (b) Nyquist plots; (c) Chronopotentiometry curves

图 3. 在 1.0 M KOH 电解液中分别测试的 CoP 和 FeCo LDH/CoP 的析氧性能(a) LSV 曲线; (b) 奈奎斯特图; (c) 计时电位法曲线

4. 结论

综上所述,通过两次电化学沉积和磷化处理合成了 FeCo LDH/CoP 复合材料,并对比了沉积时间对复合材料的影响。通过 SEM 等手段对材料进行了表征,发现其具有高活性表面积优异微观结构。随后,又对材料进行了电化学测试。在电化学测试中,FeCo LDH/CoP-10 具有最优异的电催化性能和最小的电荷转移电阻。它在 50 mA cm^{-2} 的电流密度下的过电位为 214 mV,超越了许多同类型的 OER 催化剂。并且,在 50 mA cm^{-2} 电流密度下经过了 77 个小时的计时电位法测试,电位依旧保持稳定,展现了强大的电化学稳定性。本研究通过简单的合成手段制得了一种新型析氧电催化剂,在电解水析氧反应方面拥有超高的催化效率,打败了很多同类型的催化剂。该结论为高效复合材料的制备提供了一种新的方法,给电催化的相关研究和应用提供了新的方向。

参考文献

- [1] Zhou, Z., Pei, Z., Wei, L., Zhao, S., Jian, X. and Chen, Y. (2020) Electrocatalytic Hydrogen Evolution under Neutral Ph Conditions: Current Understandings, Recent Advances, and Future Prospects. *Energy & Environmental Science*, **13**, 3185-3206. <https://doi.org/10.1039/d0ee01856b>
- [2] Issa, R., Thomas, A., Firaq, N. and Wyns, A. (2023) Loss and Damage Responses to Climate Change. *BMJ*, **383**, p2182. <https://doi.org/10.1136/bmj.p2182>
- [3] Chang, H., Li, X., Shi, L., Zhu, Y. and Yi, T. (2021) Towards High-Performance Electrocatalysts and Photocatalysts: Design and Construction of MXenes-Based Nanocomposites for Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, **421**, Article ID: 129944. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129944>
- [4] Wang, Y., Wang, S., Ma, Z., Yan, L., Zhao, X., Xue, Y., *et al.* (2022) Competitive Coordination-Oriented Monodispersed Ruthenium Sites in Conductive MOF/LDH Hetero-Nanotree Catalysts for Efficient Overall Water Splitting in Alkaline Media. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2107488. <https://doi.org/10.1002/adma.202107488>
- [5] Zhou, D., Li, P., Lin, X., McKinley, A., Kuang, Y., Liu, W., *et al.* (2021) Layered Double Hydroxide-Based Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: Identification and Tailoring of Active Sites, and Superaerophobic Nanoarray Electrode Assembly. *Chemical Society Reviews*, **50**, 8790-8817. <https://doi.org/10.1039/d1cs00186h>
- [6] Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L.Y.S. and Wong, K. (2019) Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **120**, 851-918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>
- [7] Feng, C., Faheem, M.B., Fu, J., Xiao, Y., Li, C. and Li, Y. (2020) Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives. *ACS Catalysis*, **10**, 4019-4047. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05445>
- [8] Zhou, G., Guo, Z., Shan, Y., Wu, S., Zhang, J., Yan, K., *et al.* (2019) High-Efficiency Hydrogen Evolution from Seawater Using Hetero-Structured T/Td Phase ReS₂ Nanosheets with Cationic Vacancies. *Nano Energy*, **55**, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.047>
- [9] Yao, J., Bai, L., Ma, X., Zhang, M., Li, L., Zhou, G., *et al.* (2019) Bimetal Networked Nanosheets Co_xNi_{3-x}S₂ as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ChemCatChem*, **12**, 609-614. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901619>
- [10] Tian, J., Liu, Q., Asiri, A.M. and Sun, X. (2014) Self-Supported Nanoporous Cobalt Phosphide Nanowire Arrays: An Efficient 3D Hydrogen-Evolving Cathode over the Wide Range of pH 0-14. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 7587-7590. <https://doi.org/10.1021/ja503372r>
- [11] Hu, G., Tang, Q. and Jiang, D. (2016) Cop for Hydrogen Evolution: Implications from Hydrogen Adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 23864-23871. <https://doi.org/10.1039/c6cp04011j>
- [12] Xu, D., Yao, J., Ma, X., Xiao, Y., Zhang, C., Lin, W., *et al.* (2022) F, N Neutralizing Effect Induced Co-P-O Cleaving Endows Cop Nanosheets with Superior HER and OER Performances. *Journal of Colloid and Interface Science*, **619**, 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.123>
- [13] El Sharkawy, H.M., Sayed, D.M., Dhmees, A.S., Aboushabba, R.M. and Allam, N.K. (2020) Facile Synthesis of Nanostructured Binary Ni-Cu Phosphides as Advanced Battery Materials for Asymmetric Electrochemical Supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 9305-9314. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01630>
- [14] Pham Truong, T.N., Randriamahazaka, H. and Ghilane, J. (2018) Polymer Brushes Ionic Liquid as a Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, **8**, 869-875. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03158>