

Co/CFs 的制备及其电催化析氢性能研究

杨宁, 李彩彩*, 孙庆丰*

浙江农林大学工程学院, 杭州 311300

摘要 以木质纤维素为基体, 采用浸渍、高温碳化的方法制备了木质碳纤维负载的钴纳米颗粒(Co/CFs)电催化剂。利用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等对样品的化学组成和微观形貌进行了表征分析, 并借助电化学工作站测试了样品的电催化析氢性能。结果表明, CFs的引入有效缓解了Co纳米颗粒(Co NPs)易团聚的问题, 有利于实现活性位点的最大程度暴露。当Co/CFs用作析氢催化剂, 达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度时需要的过电位仅为250 mV, 并可保持长达15 h的催化稳定性。

关键词 木质纤维素碳纤维; 金属钴纳米颗粒; 电催化析氢

氢能具有储量丰富、绿色环保、燃烧热值高和可再生等优势^[1], 是21世纪最有发展潜力的二次能源。传统的制氢手段依然不能避免化石燃料的使用及CO₂排放的问题。电解水制氢具有技术成熟、设备简单、产物纯度高等优点, 被认为是一种有巨大应用前景的绿色制氢技术^[2]。电解水的过程中需要高活性的催化剂来降低电能的能耗、提高催化效率。目前, 铂族贵金属具有最优的催化性能。然而, 高昂的成本和稀缺性制约了其大规模的开发应用。因此, 寻找高活性的非贵金属催化剂已经成为目前研究的热点^[3]。

过渡金属、过渡金属化合物及其过渡金属合金已经被广泛应用于电催化分解水领域^[4]。由于过渡金属拥有与铂相似的结构, 未成对的d电子和空余的d轨道可以很容易和氢原子结合形成化学吸附键, 从而有利于析氢反应(HER)的发生^[5-8]。但是在合成单独的金属颗粒时很容易发生团聚现象, 从而使得暴露的活性位点数目减少, 催化活性降低。因此, 如何采取有效的手段缓解催化剂合成时颗粒的团聚问题是金属及金属合金催化剂研究中面临的一大难题。

木质纤维素是一种来源丰富、环境友好、价格

收稿日期: 2020-02-24; 修回日期: 2020-03-24

基金项目: 浙江省自然科学基金探索项目(LQ20C160004)

作者简介: 杨宁, 硕士研究生, 研究方向为木质基先进功能材料, 电子信箱: 18729480443@163.com; 李彩彩(通信作者), 副教授, 研究方向为木质基新型能源材料与器件, 电子信箱: ccli@zafu.edu.cn; 孙庆丰(通信作者), 教授, 研究方向为木材仿生智能科学和木材纳米结构解译, 电子信箱: qfsun@zafu.edu.cn

引用格式: 杨宁, 李彩彩, 孙庆丰. Co/CFs 的制备及其电催化析氢性能研究[J]. 科技导报, 2020, 38(11): 152-159; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.11.017

低廉的生物质材料,其表面丰富的活性基团、特殊的网络结构等特点使其成为一种理想的催化剂载体材料^[9]。另外,由木质纤维素衍生的碳纤维具有良好的导电性,便于电子的传输^[10]。因此,本研究以木质纤维素为基体材料来缓解钴金属颗粒合成时团聚的问题,采用先浸渍后高温碳化的方法制备Co/CFs电催化剂,并系统研究其在碱性条件下的析氢催化性能。

1 材料与方法

1.1 原材料

所用氢氧化钾、无水乙醇购于国药集团化学试剂有限公司;Nafion溶液和六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购于阿拉丁公司;Co纳米颗粒和木质纤维素购于麦克林公司。

1.2 Co/CFs电催化剂的制备

将木质纤维素分散在去离子水中,先用液氮预冷冻,然后置于低温冷冻机(-40°C)中冷冻10 h,再用冷冻干燥机冷冻干燥52 h,得到木质纤维素气凝胶。称量500 mg木质纤维素气凝胶,置于300 mL的六水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (42 mmol)水溶液中,静置吸附24 h。之后冷冻干燥52 h,取出密封保存备用。取上述样品置于管式炉中进行高温碳化处理,在氮气保护下,从室温以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率到 360°C ,保温2 h后,继续以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 800°C ,保温3 h后,自然降至室温。将样品用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,在 60°C 真空烘干,即得到最终的样品Co/CFs。

1.3 电催化剂的表征和测试

借助X射线衍射仪(XRD-7000型,日本岛津)和X射线光电子能谱仪(岛津/Kratos AXIS Supra型)分析合成的催化剂的物相和化学组成。利用扫描电子显微镜(SEM, SIGMA 500/VP)及透射电子显微镜(TEM, Aztec)观察催化剂的形貌和内部微观结构。利用上海辰华CHI 660E型电化学工作站进行所有的电催化性能测试。

1.4 电化学测试工作电极的制备

取5 mg Co/CFs样品和10 μL 5%的Nafion溶

液分散在490 μL 的乙醇溶液中,超声处理2 h,得到均匀油墨状的分散液,用微型注射器取10 μL 催化剂分散液均匀涂覆在直径3 mm的玻碳电极上,自然晾干,制得工作电极。对照组Co NPs电极的制备方法同上。

1.5 电化学性能测试

利用三电极系统测试催化剂的电化学性能。以石墨棒为对电极,汞/氧化汞为参比电极,负载样品的玻碳电极为工作电极。使用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KOH溶液为电解质,用线性扫描伏安法以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度测试催化剂的析氢活性。用不同扫速下的循环伏安曲线(CV)来评估非法拉第过程中的电化学双电层电容,并以此来计算电化学活性表面积。 $i-t$ 曲线用来表征HER测试中催化剂的稳定性。电化学阻抗谱测试条件为操作电压 -0.3 V ,频率 $10^5 \sim 0.01 \text{ Hz}$,脉冲幅度5 mV。所有的线性扫描曲线都进行了 iR 补偿,补偿程度为95%。在本实验中,所用电压和可逆氢电极之间的换算公式为 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.0591\text{pH} + 0.098$ 。

2 结果与分析

2.1 Co/CFs复合电催化剂的物理表征分析

利用X射线衍射和X射线光电子能谱对合成的催化剂的物相和化学组成进行分析。图1(a)是木质碳纤维的XRD图。在 $2\theta=22.6^\circ$ 处出现了木质碳纤维的特征峰,对应其(002)晶面。图1(b)是Co NPs的XRD图谱,其中在 2θ 值分别为 41.55° 、 44.47° 、 47.41° 、 75.87° 处观察到的衍射峰分别对应Co(JCPDS05-0727)的(100)、(002)、(101)、(110)晶面。需要注意的是在 2θ 值为 51.26° 处出现1个强度较弱的峰,对应Co(JCPDS15-0806)的(200)晶面。出现这种现象的原因可能是合成过程中受温度的影响出现了少量不同晶型的Co金属^[11]。Co/CFs的XRD曲线如图1(c)所示,对应的标准卡片为89-7093,从中能明显观察到在 $2\theta=22.66^\circ$ 处出现木质碳纤维的特征峰。在 $2\theta=44.22^\circ$ 、 51.52° 、 75.86° 附近分别出现钴单质的特征峰,对应于(111)、(200)、(220)晶面,XRD曲线中并没有其它杂峰的

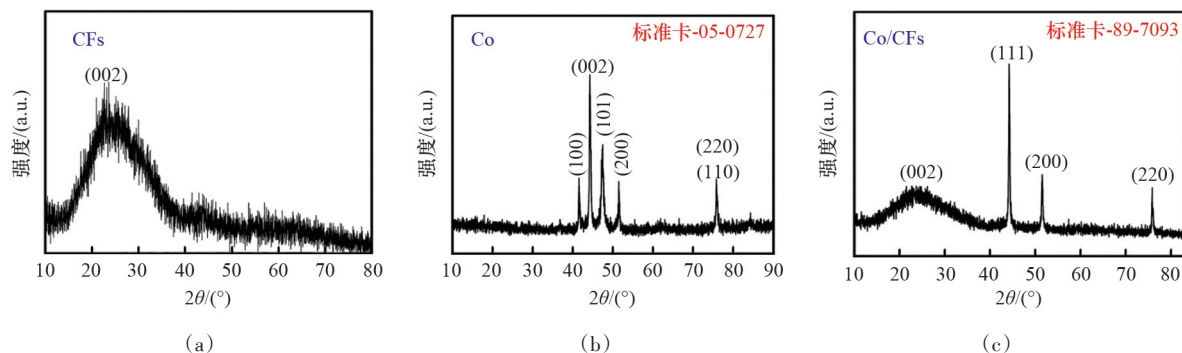


图1 CFs(a)、Co NPs(b)和Co/CFs(c)的XRD图

出现,表明钴前驱体已经被完全还原为金属Co。由以上XRD结果可知,已成功制备出了Co/CFs复合催化剂。

图2是Co/CFs催化剂样品的X射线光电子能谱图。从总谱图2(a)可以看出Co/CFs催化剂样品中含有Co、C和O 3种元素。图2(b)、(c)、(d)分别是Co、C和O元素的高分辨图。从Co 2p的高分辨图可以看出(图2(b)),780.8 eV和796.3 eV处出现了2个明显的峰,对应零价钴的Co 2p_{3/2}和Co 2p_{1/2},说明在Co/CFs中Co主要以零价Co单质的形式存

在。图2(c)是C 1s的高分辨图,3个位于284.8 eV、285.9 eV、288.0 eV处的峰分别对应于C—C/C=C, C—Co和O—C=O^[12]。另外,在催化剂样品中测试出了O 1s的峰(图2(d)),这可能是由于催化剂中少量Co被氧化造成的。

通过扫描电子显微镜表征Co NPs和所制得的木质碳纤维负载Co金属样品的微观形貌。从低倍扫描电镜图(图3(a)、(b))中可以看出,Co金属颗粒呈圆球形,并出现严重的团聚现象,高倍电镜下的图3(c)反映出钴金属颗粒较大,直径约为1 μm,

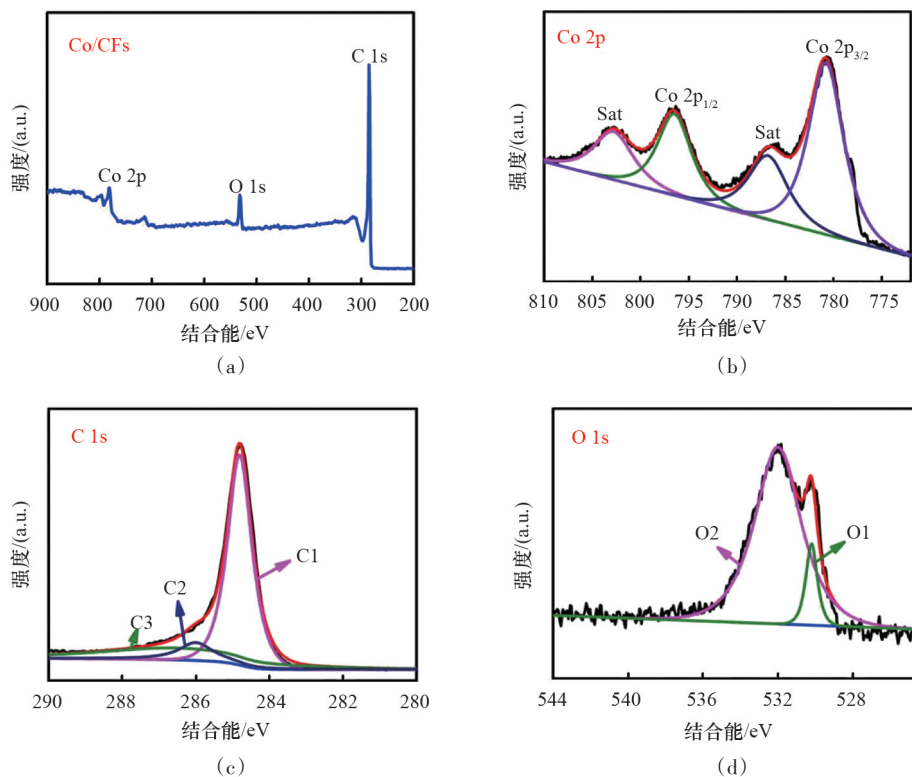


图2 Co/CFs催化剂样品的XPS图总谱(a)、Co 2p(b)、C 1s(c)和O 1s(d)的高分辨XPS图

这种形貌特征并不利于电催化反应的进行。从图3(d)可以看出,经过碳化的木质纤维素依旧保持着原来的结构,其中木质纤维素碳纤维的直径约为100 μm 。从高倍的SEM图(图3(d)~(f))可看出Co金属单质成功负载在了木质纤维素碳纤维表面。

与对照组的Co NPs相比,团聚现象有所缓解,并且金属颗粒大小也有所改善,金属颗粒大小可能取决于木质纤维素吸附Co离子的浓度以及后续的退火过程。元素Mapping分析(图3(g)~(j))进一步证明金属Co在木质纤维素碳纤维表面的均匀分布。

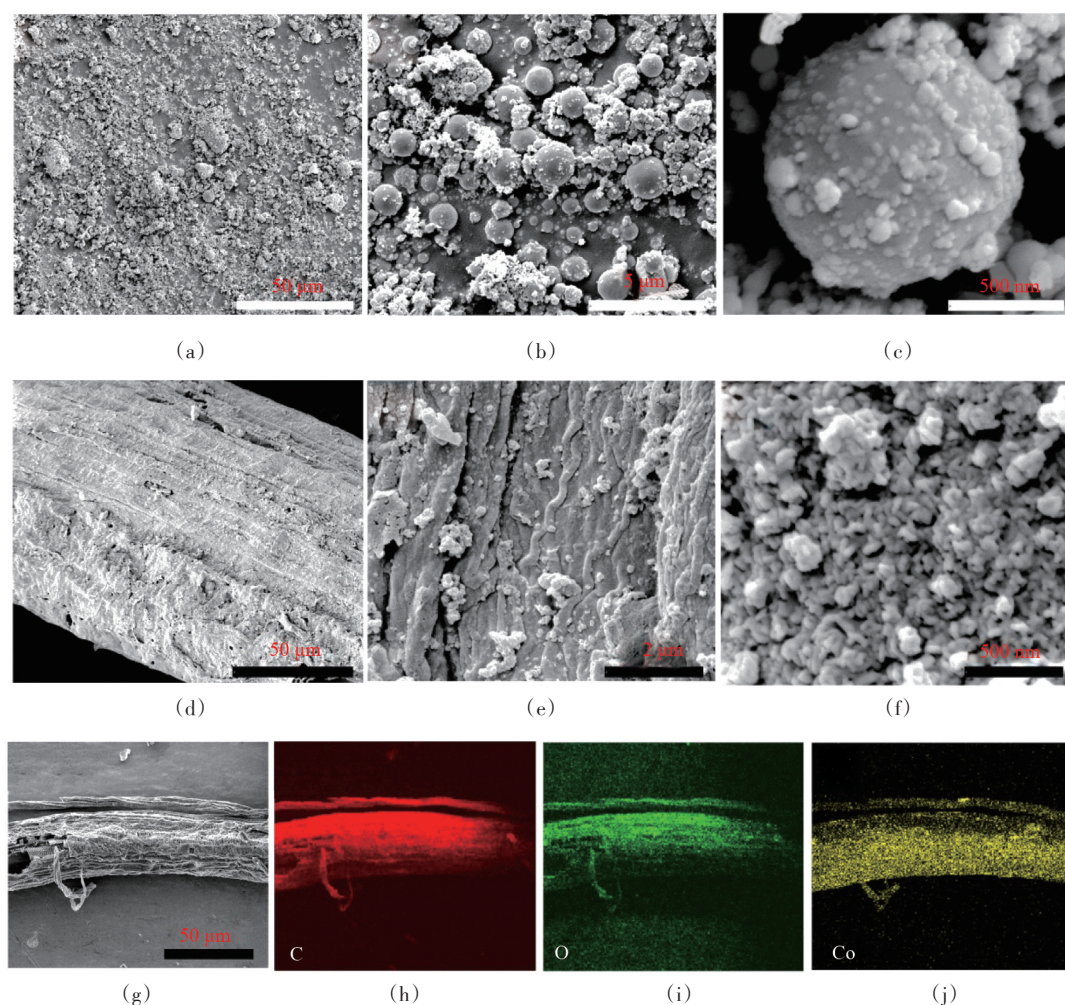


图3 (a)~(c)为Co NPs的SEM图,(d)~(f)为Co/CFs的SEM图,(g)~(j)为Co/CFs的Mapping图

图4是Co/CFs复合材料的TEM图,从中可以看出Co金属纳米颗粒均匀分布在木质纤维素碳纤维上(图4(a)、(b))。图4(c)是该复合材料的高分辨透射(HRTEM)图像,图中的晶格间距 $d=0.208$ nm对应Co的(111)晶面。

2.2 Co/CFs复合材料的电催化性能研究

Co/CFs催化剂、Co NPs和裸玻碳电极在碱性体系下(1.0 mol/L KOH)中的线性扫描伏安(LSV)

曲线如图5(a)所示,扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其中,裸玻碳电极几乎没有析氢催化活性。对Co NPs修饰的电极来说,当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,所需的过电位为490 mV,电催化活性不太理想。而Co/CFs复合材料作为析氢电催化剂,电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,所需要的过电位为250 mV,即使要达到 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,也只需要310 mV的过电位即可驱动。因此,与Co NPs相比,Co/CFs复合催

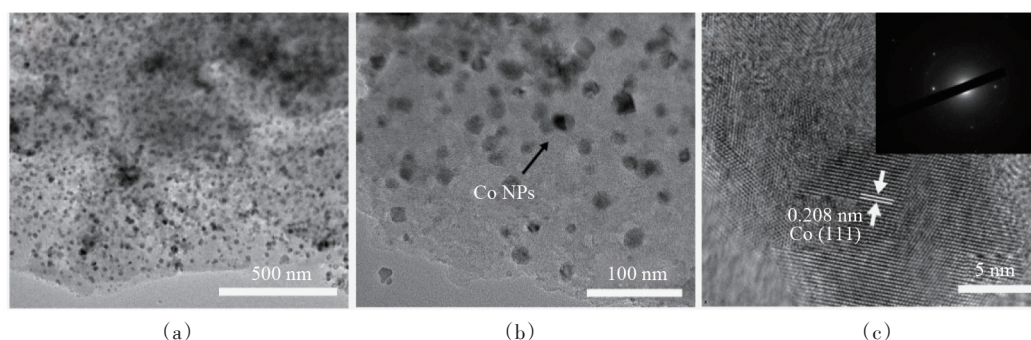


图4 Co/CFs的TEM图

化剂的析氢效率有了明显提高,在相同的电流密度下,所需要的过电位大大降低。究其原因,一方面,CFs的存在缓解了Co NPs的团聚,暴露出了更多的催化活性位点;另一方面,CFs和Co NPs的复合也有利于催化剂导电性的提高,最终两方面的共同作用促进了析氢活性的提高。

另外,Tafel斜率通常被用来表示HER过程中的反应动力学特性,是评价催化活性的另一个重要

参数^[13]。图5(b)可以看到,玻碳、Co NPs、Co/CFs 3个样品对应的Tafel斜率分别为 $210 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $131 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $80 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。由Tafel斜率数值可知,Co/CFs催化析氢的机理是Volmer-Heyrovsky机理。另外,塔菲尔斜率越小,表明电荷的转移动力学越快,催化活性越高。由LSV极化曲线和Tafel曲线可知,Co/CFs复合材料拥有大的交换电流密度和小的Tafel斜率,具有最佳的析氢催化活性。

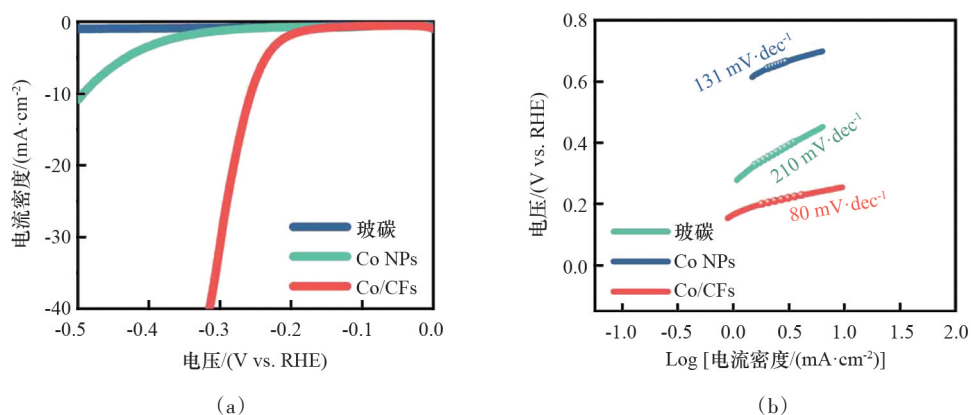


图5 Co/CFs的LSV曲线(a)、Tafel斜率(b)

电化学活性面积(ECSA)的大小可以从侧面反映出催化活性位点的多少。由于ECSA与双电层电容成正比,因此通常通过扫描循环伏安曲线计算双电层电容来评估电化学活性面积的大小^[14]。在测量扫描伏安曲线时,要选择合适的电压范围,以避免法拉第电流的影响。本研究中,在 $-0.1 \sim 0.0 \text{ V (vs. RHE)}$ 的电压范围内测量不同扫描速的循环伏安曲线,在此区域内的电流仅为双电层电流,然后用电压窗口的中间电位值下的两个电流

密度差和扫描速率作图,得到一条直线,如图6(d)所示,直线的斜率就是两倍的双电层电容值,可以看出Co/CFs与玻碳和Co NPs相比,具有最大的双电层电容值,表明其有最大的电化学活性面积或者说具有最多的活性位点数,因此有最佳的析氢催化活性。

电化学阻抗(EIS)常用来研究HER中电解质/电极界面反应动力学的快慢^[15]。图7是玻碳、Co NPs和Co/CFs在 1.0 mol/L KOH 溶液中于 -0.3 V 电

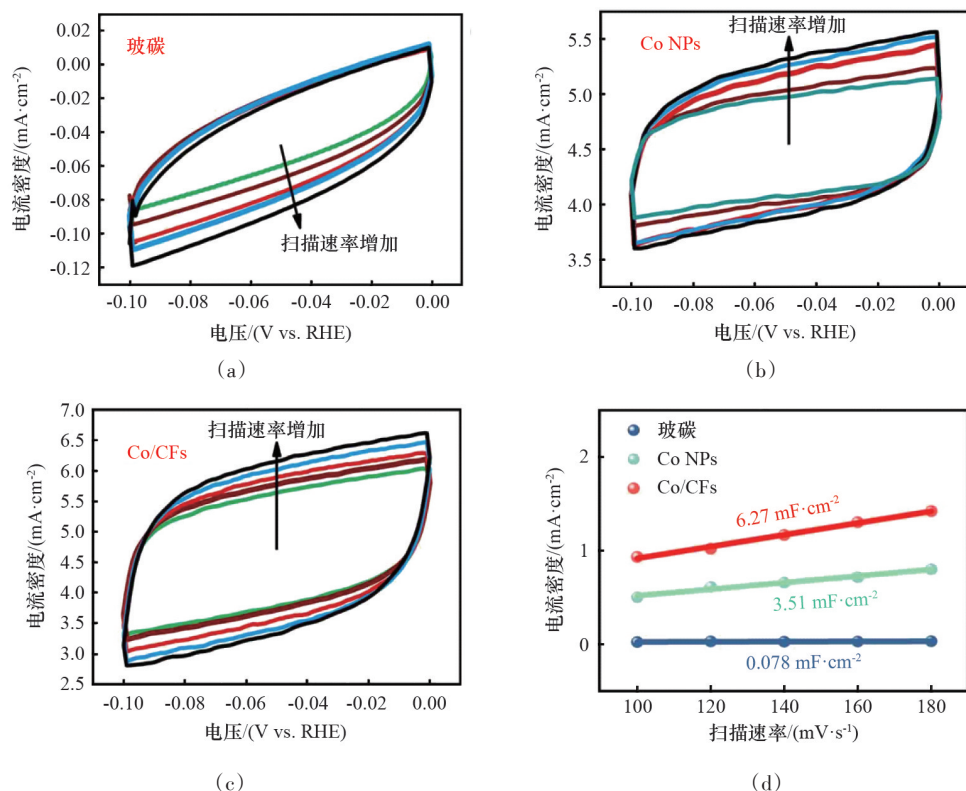


图6 (a)~(c)为玻碳、Co NPs、Co/CFs在不同扫速下的CV曲线,(d)为扫速和双电层电流的线性曲线

压下测得的电化学阻抗谱图。在EIS图中,曲线与X轴的交点处的值表示溶液内阻 R_s ,低频区半圆半径的大小可代表电荷转移内阻(R_{ct})的大小。从图7可以很直观地看出Co/CFs催化剂的 R_{ct} 值最小,表明其反应动力学越快,催化活性越高。

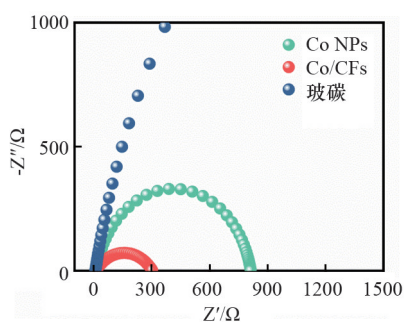


图7 电化学阻抗谱

电催化剂在实际应用中不仅要有优异的催化活性,还应该具有良好的稳定性^[16]。图8(a)表示Co/CFs在CV扫描5000个循环前后的LSV曲线,可以清晰地看出,循环之后的极化曲线与之前的极化曲线几乎重叠,表明Co/CFs在5000圈CV测试后催化活性基本没有减弱。图8(b)为*i-t*曲线,可以看

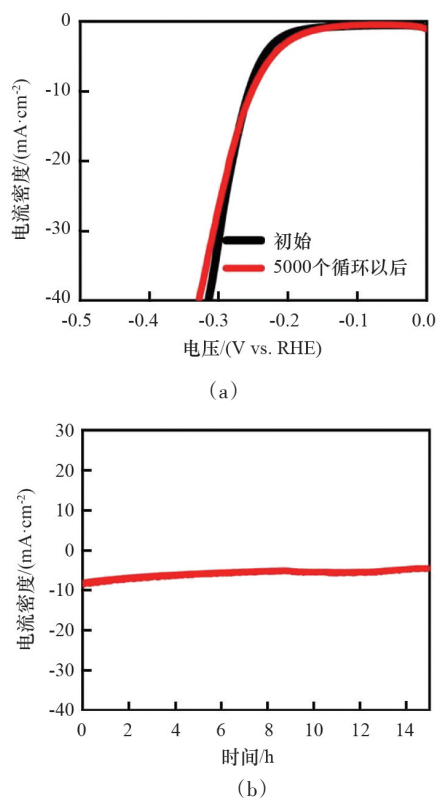


图8 CV扫描前后Co/CFs的极化曲线(a)、在恒定电压下的*i-t*曲线(b)

出 Co/CFs 在一定过电位下工作 15 h 后, 曲线仍约为一条直线, 表明电流密度没有明显的变化。以上结果均表明该催化剂在 HER 过程中有良好的长期稳定性。

3 结论

通过先浸渍再高温碳化的方法制备了木质纤维素碳纤维负载的钴金属复合材料。碳纤维的引入不仅增强了催化剂的导电性, 而且以碳纤维为载体缓解了钴金属颗粒合成过程中易团聚的难题。当用作析氢催化剂时, 要达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 需要的过电位仅为 250 mV。另外, 此催化剂的 Tafel 斜率为 $80 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 并可保持长达 15 h 的稳定性。由此表明 Co/CFs 具有优异的析氢催化活性和良好的稳定性, 是一种良好的催化析氢材料。

参考文献 (References)

- [1] 熊昆, 高媛, 周桂林. 电解水析氢非铂催化剂的设计与发展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(6): 1289–1301.
- [2] Xiao B X, Wei Z, Senlin Y, et al. Advanced catalysts for hydrogen evolution reaction based on $\text{MoS}_2/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterostructures in alkaline media[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(3): 1759–1768.
- [3] 黄映恒, 侯蕾, 童张法, 等. 玻碳基 $\text{Pt/C}/\text{NH}_4\text{NiPO}_4$ 复合电极电催化性能[J]. 科技导报, 2013, 31(31): 15–19.
- [4] 潘致宇. 过渡金属基电催化析氢材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2019, 38(2): 148–149.
- [5] 张晓, 何小波, 李响, 等. 基于 Fe、Co、Ni 的电催化析氢催化剂的研究进展[J]. 新型工业化, 2016, 6(10): 1–9.
- [6] Yue L X, Xiao X D, Jun F M, et al. Facile preparation of Ni, Co alloys supported on porous carbon spheres for supercapacitors and hydrogen evolution reaction application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 45(3): 1466–1476.
- [7] 周琦, 段德东, 冯基伟. Ni-Co/RuO₂ 复合电极的制备及其电催化析氢性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(12): 2301–2310.
- [8] 朱晓琳. 钴基催化剂的合成、表征及催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [9] 刘志斌, 张学勤. 木质纤维素生物质催化转化为高附加值产品的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2019, 27(3): 77–82.
- [10] 张泽霞, 吕瑞涛, 黄正宏, 等. 碳基材料在电催化析氢反应中的应用[J]. 新型炭材料, 2019, 34(2): 115–131.
- [11] 吕帅, 匡婷, 王立, 等. 碳球负载钴纳米颗粒的可控合成及其费-托合成催化性能[J]. 分子科学学报, 2019, 35(1): 76–81.
- [12] Hong C, Rui H, Qiang C L, et al. CNFs@carbonaceous Co/CoO composite derived from CNFs penetrated through ZIF-67 for high-efficient electromagnetic wave absorption material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 752: 115–122.
- [13] Xun D Z, Ya L, Yu K G, et al. 3D hierarchical nano-structured Ni-Co alloy electrodes on porous nickel for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(57): 29946–29955.
- [14] 陈孝娥, 崔旭梅, 曾志勇, 等. NaCl 作为添加剂对钌电池正极电解液性能的影响[J]. 电源技术, 2018, 42(6): 840–842.
- [15] Ru C L, Dan Z, Jia X L, et al. The urchin-like sphere arrays Co_3O_4 as a bifunctional catalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 250–256.
- [16] Xiao J F, Ze G W, Yin W, et al. Tuning quaternary hybrid Co-Ni-S-Se composition as a bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(51): 27685–27694.

Preparation of Co/CFs for electrocatalytic hydrogen evolution

YANG Ning, LI Caicai*, SUN Qingfeng*

School of Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China

Abstract The carbon fibers-supported cobalt nanoparticles (Co/CFs) electrocatalyst with lignocellulose as a matrix is prepared by impregnating and then carbonizing at a high temperature. X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) are used to analyze the compositions and the micromorphology of the samples. And the electrocatalytic activities are tested by a CHI workstation. It is shown that the use of CFs alleviates the problem of easy agglomeration of Co nanoparticles (Co NPs), which is conducive to achieve a maximum exposure of active sites. When used as a hydrogen evolution catalyst, only a low overpotential of 250 mV is required for obtaining a current density of 10 mA cm⁻² and the catalyst could also maintain its stability for a time as long as 15 h.

Keywords lignocellulosic carbon fibers; cobalt; electrocatalytic hydrogen evolution ●



(责任编辑 陈广仁)