

MOFs 衍生的 CoZnSe@NC 电催化剂的制备及析氧性能研究

胡磊, 宫世坤, 何柳柳, 李林, 朱瑞瑞

(安徽工程大学 化学与环境工程学院, 安徽省功能配合物材料化学与应用重点实验室, 安徽 芜湖 241000)



摘要: 硒化锌因具有与铂类似的电子结构及低成本而受到广泛关注,但目前硒化锌主要应用于电催化析氢反应(HER)中,其析氧反应(OER)活性仍有待提高,并且传统方法合成的硒化锌粒子尺寸较大且分散性较差。基于此,以双金属 CoZn-ZIF 为前驱体(Co 作为 OER 活性成分,可有效提高材料的 OER 性能),通过一步高温硒化得到双金属 CoZnSe 和氮掺杂碳复合材料(记为 CoZnSe@NC)。利用 X 射线粉末衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的结构和形貌进行表征,并对其电催化析氧性能进行了测试。结果表明:双金属 CoZnSe@NC 较单金属 ZnSe@NC 具有更好的 OER 性能(10 和 50 mA/cm² 电流密度下 CoZnSe@NC 的过电位分别为 268 和 354 mV);此外,CoZnSe@NC 经长时间多电流步骤(Multi-Current Steps)测试后性能基本保持不变,展现了较好的电化学稳定性。

关键词: 金属有机框架衍生材料;金属硒化物;析氧反应

中图分类号: O6

文献标志码: A

引文格式: 胡磊, 宫世坤, 何柳柳, 等. MOFs 衍生的 CoZnSe@NC 电催化剂的制备及析氧性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1):118-123.

HU Lei, GONG Shikun, HE Liuliu, et al. Constructing MOFs-Derived CoZnSe@NC Electrocatalyst for Oxygen Evolution[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(1):118-123.

硒化锌因具有与 Pt 类似的 3d 电子结构,电催化析氢性能优异,但其析氧性能较差,使得硒化锌基电解水器件的制备工艺复杂^[1-2]。此外,传统方法合成的硒化锌颗粒尺寸较大且分散性较差,导致其电催化性能差强人意。为解决上述问题,可从电极材料结构优化和化学成分调控两方面着手。由于电催化分解水是一个涉及气、液、固三相的化学过程,在催化过程中电解液需要和催化剂充分接触,而电子需要在固液界面和催化剂内部传输^[3-5],并且催化产生的气体(氢气和氧气)必须及时脱附并转移,如果气泡在电极表面聚集不仅会造成电流扰动还会覆盖催化活性位点而导致催化性能降低^[6-9],所以电极结构的合理设计,对电催化剂的传质和导电能力十分关键。以金属有机框架(MOFs)为前驱体制备

硒化物材料,可解决其传质和导电性问题,具体优势如下^[10-11]:i-MOFs 本身具有多孔性,其衍生材料比表面积较大,有利于电解液渗透,暴露更多的活性位点;ii-MOFs 配体中含有碳元素,在惰性气氛中煅烧会原位转化成碳材料,能有效提升复合材料的导电性;iii-MOFs 由于结构特性,金属中心能实现真正意义上的原子级分散。

有效的成分调控可以赋予催化剂双功能性,使得原本只能作为阴极的硒化物材料具有双重活性,同时展现出优异的析氢(HER)和析氧(OER)性能,从而简化电解水器件的制备工艺。广西大学沈培康教授^[12]通过在 Ni₃S₄ 中同时引入析氧活性元素 Fe 和 Co 而大大改善了 Ni₃S₄ 的 OER 性能,活性金属掺杂诱导了电子间的相互作用,并暴露出更多的活性

收稿日期:2021-12-02

基金项目:安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2021A0501);安徽工程大学校级科研项目(Xjky2020090);安徽省功能配合物材料化学与应用重点实验室开放基金(LFCCMCA-06);安徽工程大学引进人才科研启动基金(2020YQQ057)

通讯作者:胡磊(1991-),男,安徽合肥人,博士研究生,主要研究方向为功能配合物,Email: hulei@ahpu.edu.cn

位点. 测试结果表明, FeCo-Ni₃S₄ 复合电极在 10 和 50 mA/cm² 下的析氧过电位分别为 230 和 279 mV.

基于上述思想, 以双金属 CoZn-ZIF 为前驱体, 经高温硒化制备双金属 CoZnSe 和氮掺杂碳复合材料 (CoZnSe@NC), 该复合材料具有多孔结构, 可暴露更多的活性位点和缩短传质距离, 析氧活性元素钴的引入显著提升了硒化锌的 OER 性能.

1 实验部分

1.1 原料

六水合硝酸锌(国药集团化学试剂有限公司)、六水合硝酸钴(上海麦克林科技有限公司)、二甲基咪唑(上海麦克林科技有限公司)、去离子水.

1.2 材料合成

1.2.1 Zn-ZIF 合成

取 1.7849 g 硝酸锌和 0.045 g 十六烷基三甲基溴化铵, 将它们置于 60 mL 去离子水中, 搅拌溶成 A 液. 取 27.24 g 二甲基咪唑, 将其置于 300 mL 的去离子水中, 搅拌溶成 B 液. 再将 A 液和 B 液混合均匀, 搅拌 30 min 后离心分离得到 Zn-ZIF 产物, 烘干备用.

1.2.2 CoZn-ZIF 合成

取 0.4365 g 硝酸钴、1.3387 g 硝酸锌和 0.045 g 十六烷基三甲基溴化铵, 于 60 mL 去离子水中搅拌溶成 A 液. 取 27.24 g 二甲基咪唑, 将其置于 300 mL 的去离子水中, 搅拌溶成 B 液. 再将 A 液和 B 液混合均匀, 搅拌 30 min 后离心分离得到 CoZn-ZIF 产物, 烘干备用.

1.2.3 硒化物复合材料合成

将上述 ZIF 前驱体与硒粉按质量比 1:2 称取, 分别置于两个瓷舟中. 将放有硒粉的瓷舟置于管式炉气流上端, 将放有 ZIF 前驱体的瓷舟置于管式炉气流下端. 在 900 °C 氩气气氛中煅烧 4 h, 自然冷却至室温后分别得到 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 复合材料.

1.3 仪器表征

利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDS), 对复合材料的结构、微观形貌和元素组成进行分析.

1.4 电化学测试

以 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 为工作电极、碳棒为对电极、Hg/HgO 为参比电极, 在 CHI760E 电化学工作站上进行电化学性能测试. 在电压范围 0~1.0 V (vs. RHE) 及 2 mV/s 扫速下进行线性扫描伏安 (LSV) 测试, 其中过电位计算公式为 $\eta_{\text{OER}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.059\text{pH} - 1.23$ (vs. RHE), Tafel 斜率计算公式为 $\eta_{\text{OER}} = b \cdot \log j + a$, 通过多电流步骤 (Multi-Current Steps) 测试探究电催化剂的稳定性. 电化学活性面积 (ECSA) 计算, 取 0.7376 V 处的电流密度值 J_1 和 J_2 , 电流密度差 $\Delta J = J_1 - J_2$, 作 ΔJ -V 图并线性拟合, 直线斜率即为电化学双层电容 C_{dl} .

2 结果与讨论

2.1 前驱体和复合材料的 XRD 分析

图 1 为 CoZn-ZIF, ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 的 XRD 谱图. 从图 1 可以看出, 双金属 CoZn-ZIF

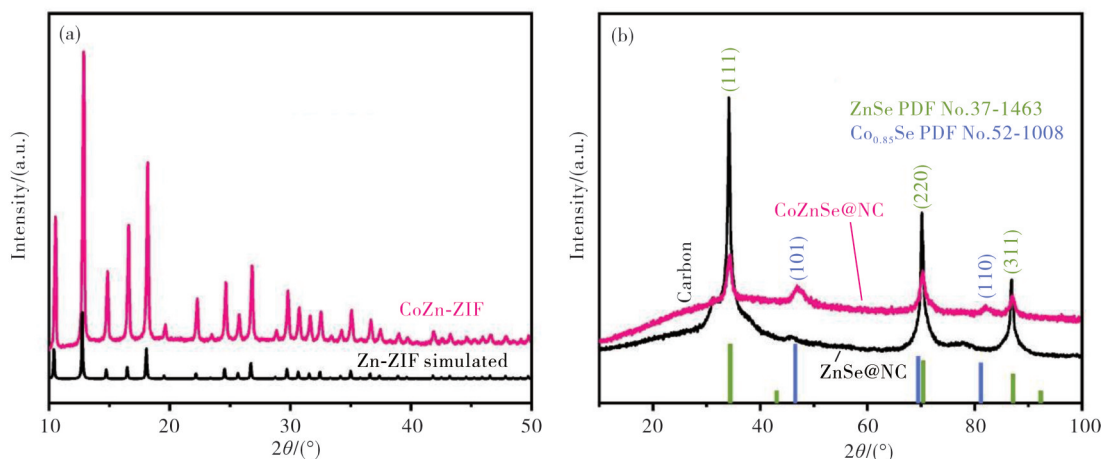


图 1 (a) CoZn-ZIF, (b) ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of (a) CoZn-ZIF, (b) ZnSe@NC and CoZnSe@NC

的衍射峰与标准峰的位置和强度相似,表明双金属 CoZn-ZIF 的成功合成且异金属 Co 掺杂没有破坏原来 Zn-ZIF 的框架结构,将前驱体进行高温硒化后成功地合成了单金属 ZnSe、双金属 CoZnSe 和氮掺杂碳复合材料(分别记为 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC)。

2.2 前驱体和复合材料的形貌分析

图 2 为 CoZn-ZIF 和 CoZnSe@NC 的 SEM 图。从图 2(a)和图 2(b)可见,双金属 CoZn-ZIF 前驱体是一个形状规则且分布均匀的立方结构,尺寸约 100 nm 左右,图中的亮点是由 ZIF 前驱体导电性差造成的。从图 2(c)和图 2(d)可见,经高温硒化后 CoZnSe@NC 复合材料的形貌和尺寸未发生明显变化。

图 3 为 CoZnSe@NC 的能谱。从图 3 可以看出,CoZnSe@NC 材料由 Co, Zn, Se, C, N 和 O 六种元素组成,这进一步证实了双金属硒化物和氮掺杂碳复合材料的成功合成。

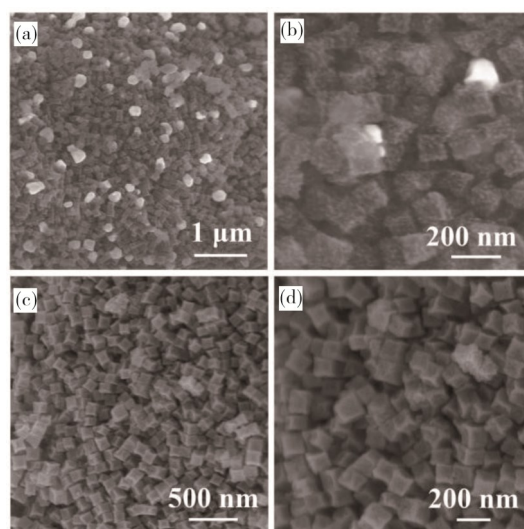


图 2 不同倍数下 CoZn-ZIF 和 CoZnSe@NC 的 SEM 图
(a), (b) CoZn-ZIF; (c), (d) CoZnSe@NC

Fig. 2 SEM images of CoZn-ZIF and CoZnSe@NC at different magnifications

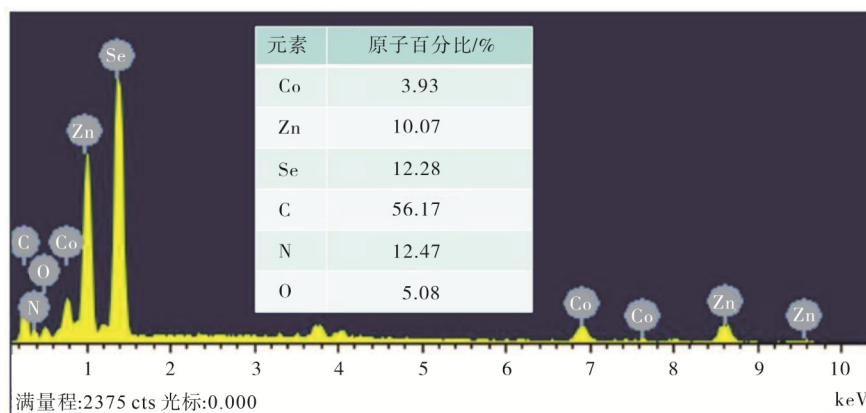


图 3 CoZnSe@NC 的能谱

Fig. 3 EDS of CoZnSe@NC

2.3 材料的电化学性能分析

对制备的电极材料进行了析氧性能测试,图 4 为 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 的 LSV 曲线和 Tafel 斜率。从图 4(a)可以看出,双金属 CoZnSe@NC 的催化性能明显优于单金属 ZnSe@NC,在电流密度 10 和 50 mA/cm² 下 CoZnSe@NC 过电位分别为 268 和 354 mV,而此时 ZnSe@NC 的过电位分别为 344 和 461 mV。从图 4(b)可见,CoZnSe@NC 催化剂的 Tafel 斜率为 74.0 mV/dec,明显低于 ZnSe@NC 的

103.2 mV/dec。以上结果表明,CoZnSe@NC 具有更高的 OER 活性和更快的电极反应动力学^[13-15]。

采用循环伏安法对催化剂的电化学双层电容 C_{dl} 进行了测定,图 5 为 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 不同扫速下的 CV 曲线。从图 5 可见,随着扫速的增加两种复合电极矩形框的面积均增大,但 CoZnSe@NC 增加的趋势更明显。

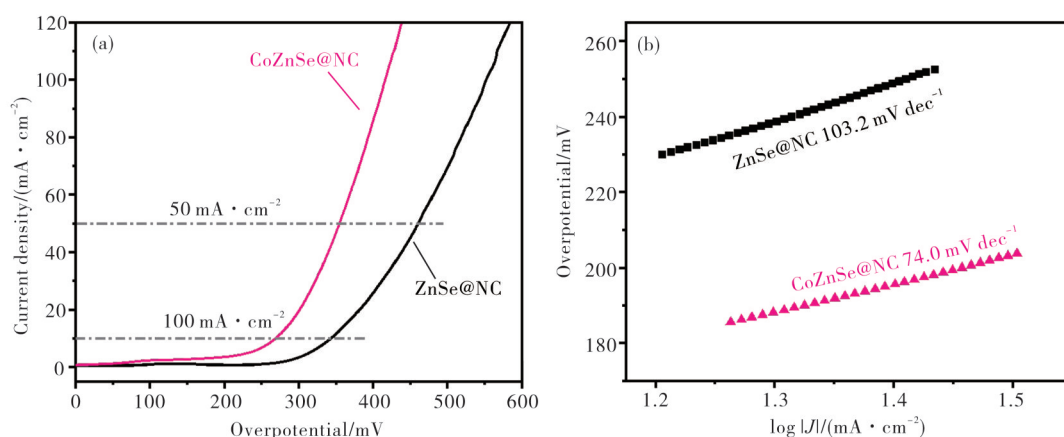


图 4 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 的 (a) LSV 曲线和 (b) Tafel 斜率

Fig. 4 (a) LSV curves and (b) Tafel slopes of ZnSe@NC and CoZnSe@NC

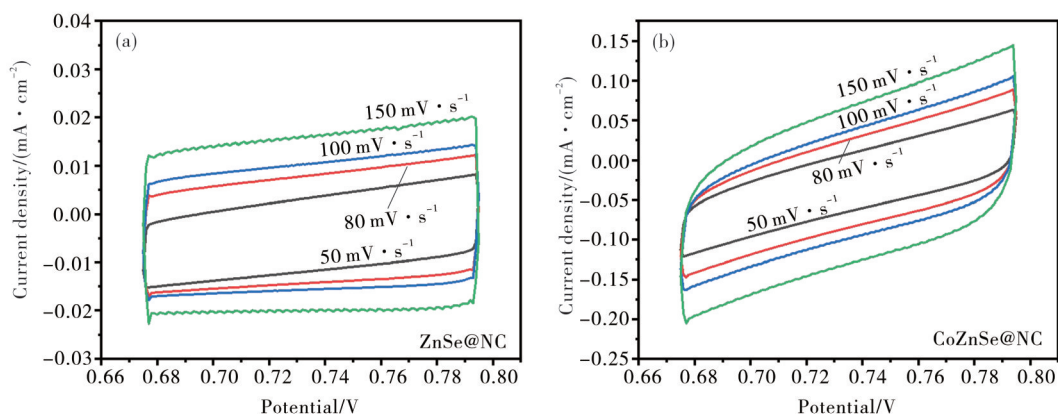


图 5 (a) ZnSe@NC 和 (b) CoZnSe@NC 在不同扫速下的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves at various scan rates for (a) ZnSe@NC and (b) CoZnSe@NC

图 6 为 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 的电流密度/扫速拟合曲线. 从图 6 可见, CoZnSe@NC 的电容 C_{dl} 为 1.25 mF/cm^2 , 远远高于 ZnSe@NC 的 0.21 mF/cm^2 . 表明, CoZnSe@NC 具有更大的电化学活性面积 (ECSA), 这有助于实现其优异的电催化性能^[16-20].

稳定性是评价电催化剂性能的另一个重要指标. 通过多电流步骤 (Multi-Current Steps) 测试来评估电催化剂的稳定性, 图 7 为 CoZnSe@NC 的稳定性测试及稳定性测试前后 CoZnSe@NC 的 LSV 曲线. 从图 7(a) 可见, 在 10 和 20 mA/cm^2 下进行恒流测试, 测试结果表明 CoZnSe@NC 催化剂的电压基本保持平稳. 从图 7(b) 可见, 经 8 h 稳定性测试后的 LSV 曲线几乎没有变化, 表明 CoZnSe@NC 催化剂具有良好的稳定性.

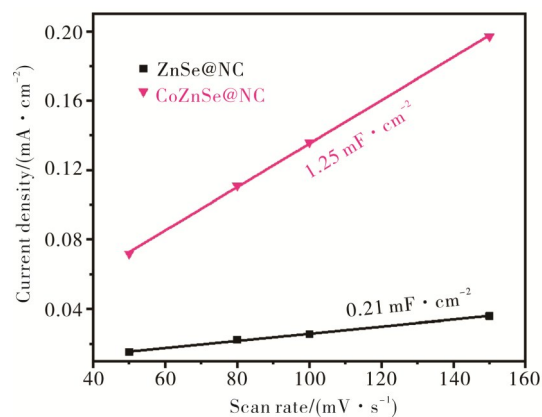


图 6 ZnSe@NC 和 CoZnSe@NC 的电流密度/扫速拟合曲线

Fig. 6 Plots of the capacitive currents as a function of scan rate for ZnSe@NC and CoZnSe@NC

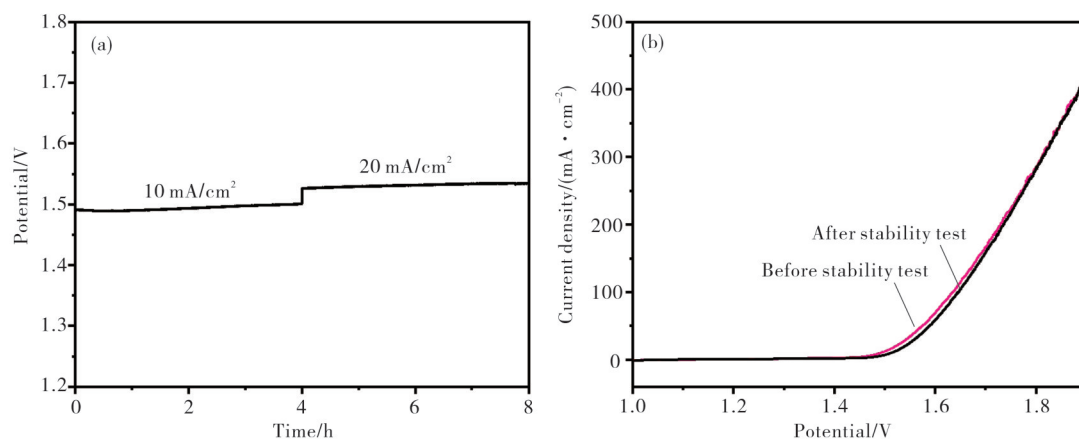


图7 (a) CoZnSe@NC 的稳定性测试, (b) 稳定性测试前后 CoZnSe@NC 的 LSV 曲线

Fig. 7 (a) Long-term stability test of CoZnSe@NC, (b) LSV curves of CoZnSe@NC before and after stability test

3 结论

以 Zn-ZIF 和 CoZn-ZIF 为前驱体,经高温硒化成功合成了单金属 ZnSe@NC 和双金属 CoZnSe@NC 复合材料. 电化学测试结果表明,活性组分钴的引入显著提升了 ZnSe 的 OER 性能,并且 CoZnSe@NC 电催化剂也展现了较好的催化稳定性. 该研究为 MOFs 衍生的高活性电催化剂的制备提供了思路.

参考文献:

- [1] ZHAO A, ZHANG L, XU G, et al. Hollow $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Se}_2$ microcubes derived from metal-organic framework as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen evolution reactions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (4): 2607-2616.
- [2] DONG Q, WANG Q, DAI Z, et al. MOF-derived Zn-doped CoSe_2 as an efficient and stable free-standing catalyst for oxygen evolution reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(40): 26902-26907.
- [3] SYMES M D, CRONIN L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer [J]. Nature Chemistry, 2013, 5(5): 403-409.
- [4] SHINAGAWA T, TAKANABE K. Towards versatile and sustainable hydrogen production through electrocatalytic water splitting: Electrolyte engineering [J]. Chem Sus Chem, 2017, 10(7): 1318.
- [5] CAO L M, LU D, ZHONG D C, et al. Prussian blue

analogues and their derived nanomaterials for electrocatalytic water splitting [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 407: 213156.

- [6] LI Y, WEI X, CHEN L, et al. Nickel-molybdenum nitride nanoplate electrocatalysts for concurrent electrolytic hydrogen and formate productions [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-12.
- [7] GUAN C, XIAO W, WU H, et al. Hollow Mo-doped CoP nanoarrays for efficient overall water splitting [J]. Nano Energy, 2018, 48: 73-80.
- [8] LI H, CHEN S, ZHANG Y, et al. Systematic design of superhydrophobic nanotube-array electrode comprised of transition-metal sulfides for overall water splitting [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-12.
- [9] HUANG H, ZHOU S, YU C, et al. Rapid and energy-efficient microwave pyrolysis for high-yield production of highly-active bifunctional electrocatalysts for water splitting [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(2): 545-553.
- [10] XIA W, MAHMOOD A, ZOU R, et al. Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(7): 1837-1866.
- [11] WU H B, LOU X W D. Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges [J]. Science Advances, 2017, 3(12): 9252.
- [12] MAO X, LIU Y, CHEN Z, et al. Fe and Co dual-doped Ni_3S_4 nanosheet with enriched high-valence Ni sites for efficient oxygen evolution reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130742.
- [13] TSAI F T, DENG Y T, PAO C W, et al. The HER/

- OER mechanistic study of an FeCoNi-based electrocatalyst for alkaline water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(19): 9939-9950.
- [14] ZANG N, WU Z, WANG J, et al. Rational design of Cu-Co thiospinel ternary sheet arrays for highly efficient electrocatalytic water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(4): 1799-1807.
- [15] DU X, HUANG J, ZHANG J, et al. Modulating electronic structures of inorganic nanomaterials for efficient electrocatalytic water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(14): 4484-4502.
- [16] HU L, XIONG T, LIU R, et al. Co₃O₄@Cu-based conductive metal-organic framework core-shell nanowire electrocatalysts enable efficient low-overall-potential water splitting [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(26): 6575-6583.
- [17] HU L, HU Y, LIU R, et al. Co-based MOF-derived Co/CoN/Co₂P ternary composite embedded in N-and P-doped carbon as bifunctional nanocatalysts for efficient overall water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(23): 11402-11410.
- [18] HU L, WANG F, BALOGUN M S, et al. Hollow Co₂P/Co-carbon-based hybrids for lithium storage with improved pseudocapacitance and water oxidation anodes [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 55: 203-211.
- [19] WANG J, HE P, SHEN Y, et al. FeNi nanoparticles on Mo₂TiC₂T_x MXene@nickel foam as robust electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Nano Research*, 2021, 14(10): 3474-3481.
- [20] CAO Y, CHEN Z, YE F, et al. One-step synthesis of amorphous NiCoP nanoparticles by electrodeposition as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 896: 163103.

Constructing MOFs-Derived CoZnSe@NC Electrocatalyst for Oxygen Evolution

HU Lei, GONG Shikun, HE Liuliu, LI Lin, ZHU Ruirui

(School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Laboratory of Functional Coordinated Complexes for Materials Chemistry and Application, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: Zinc selenide has received widespread attention because their electronic structure is similar to platinum and low cost. However, zinc selenide is mainly used in the electrochemical hydrogen evolution reaction (HER), and their oxygen evolution reaction (OER) performance still needs to be improved. Besides, zinc selenide nanoparticles synthesized by traditional methods have large size and poor dispersion. This paper uses the bimetallic CoZn-ZIF as the precursor (Co as the active component of OER, which is expected to improve the OER performance of ZnSe), and obtains the bimetallic CoZnSe and nitrogen-doped carbon composite material (denoted as CoZnSe@NC) through one-step high-temperature selenization. The structure and morphology of the composite material were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), and the electrocatalytic oxygen evolution performance was also tested. The results show that bimetallic CoZnSe@NC has better OER performance than monometallic ZnSe@NC (the overpotential of CoZnSe@NC at current densities of 10 mA/cm² and 50 mA/cm² are 268 mV and 354 mV, respectively). In addition, the performance of CoZnSe@NC remained basically unchanged after a long-term multi-current steps test, showing better electrochemical stability.

Key words: metal organic framework-derived materials; metal selenides; oxygen evolution reaction