

钴掺杂铜基复合材料的制备及其电催化析氧性能

张海成 杨邦志 张娇 高鹏 向万夏 郭婷 徐海涛

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of cobalt doped copper-based composites

ZHANG Haicheng, YANG Bangzhi, ZHANG Jiao, GAO Peng, XIANG Wanxia, GUO Ting, XU Haitao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[FeOOH-Ni\(OH\)₂复合材料的制备及其电催化析氧性能](#)

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)₂ composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1944–1950 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190618.001>

[Co₂Ni₁O₄/不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能](#)

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of Co₂Ni₁O₄/stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3764–3774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

[Sm掺杂核-壳结构介孔SiO₂@CeO₂复合颗粒的制备和抛光性能](#)

Sm-doped core-shell structured mesoporous SiO₂@CeO₂ composite particles: Preparation and polishing performance

复合材料学报. 2020, 37(4): 919–926 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.001>

[磷掺杂石墨相氮化碳的制备及其在锂硫电池中的应用](#)

Preparation of phosphorus-doped graphitic carbon nitride and its application in lithium-sulfur batteries

复合材料学报. 2021, 38(5): 1558–1566 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.005>

[多粒径TiB₂颗粒增强铜基复合材料的制备与载流摩擦磨损性能](#)

Preparation and electrical wear characteristics of copper matrix composites reinforced with mixing sized TiB₂ particles

复合材料学报. 2019, 36(10): 2348–2356 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190226.001>

[基于金属有机框架的光子晶体制备与应用研究进展](#)

Research progress in the preparation and application of photonic crystals based on metal-organic framework

复合材料学报. 2021, 38(10): 3162–3170 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210531.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

钴掺杂铜基复合材料的制备及其电催化析氧性能



分享本文

张海成, 杨邦志, 张娇, 高鹏, 向万夏, 郭婷*, 徐海涛*

(陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西省催化基础与应用重点实验室, 汉中 723001)

摘要: 铜基纳米材料在电催化方面受到广泛关注, 但其存在催化活性低和稳定性差的问题, 探索简单高效的策略解决上述问题具有重要的实际意义。本文在室温条件下, 采用 Co-MOF 材料在 CuCl_2 溶液中水解刻蚀策略成功在泡沫镍基底上构筑了钴掺杂的碱式氯化铜/氯化亚铜复合材料。通过改变 Co-MOF 在 CuCl_2 溶液中的水解刻蚀时间, 从而调控物种和复合物的形貌结构。最优催化剂仅需 238 mV 的过电位便能够驱动 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。经过 50 h 的稳定性测试, 电流密度几乎没有下降, 表明其具有良好的稳定性。优异的电催化析氧反应 (OER) 性能可归属于 Co 原子的掺杂优化了 Cu 原子周围电子环境, 激活碱式氯化铜和氯化亚铜的催化活性及 CuCl_2 对泡沫镍的刻蚀增加了活性位点。本文为铜基电催化材料的制备和电催化 OER 活性增强提供了新的思路和策略。

关键词: 金属有机框架材料; 铜基材料; 析氧反应; 掺杂; 协同作用; 电催化

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)04-1923-11

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of cobalt doped copper-based composites

ZHANG Haicheng, YANG Bangzhi, ZHANG Jiao, GAO Peng, XIANG Wanxia, GUO Ting*, XU Haitao*

(Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, School of Chemical & Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: Copper-based nanomaterials have received much attention in electrocatalysis, but they suffer from low catalytic activity, unstable structures, and poor stability, and it is of great practical importance to explore simple and efficient strategies to solve these problems. In this study, a Co-MOF material was used to successfully construct cobalt-doped $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3/\text{CuCl}$ composite materials on a nickel foam substrate through a hydrolysis-etching strategy in a CuCl_2 solution at room temperature. By varying the hydrolysis-etching time of Co-MOF in the CuCl_2 solution, the morphology and structure of the species and composites were controlled. The optimized catalyst only requires an overpotential of 238 mV to drive a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. After 50 h of stability testing, the current density hardly decreases, indicating excellent stability. The excellent electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) performance can be attributed to the cobalt atom doping, which optimizes the electronic environment around the copper atoms, activating the catalytic activity of $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ and CuCl, as well as the CuCl_2 etching of the nickel foam, which increases the active sites. This study provides new ideas and strategies for the preparation of

收稿日期: 2023-06-21; 修回日期: 2023-07-28; 录用日期: 2023-08-03; 网络首发时间: 2023-08-15 08:57:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.006>

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2022JQ-148); 陕西省教育厅基金 (22JK0311); 陕西理工大学人才启动项目 (SLGRCQD2108); 陕西省大学生创新创业训练计划 (S202210720094); 秦巴生物资源与生态环境国家重点实验室 (培育) “市校共建” 科研专项 (SXJ-2304)

Shaanxi Provincial Natural Science Foundation (2022JQ-148); Shaanxi Provincial Department of Education Project (22JK0311); Doctor Research Start Foundation of Shaanxi University of Technology (SLGRCQD2108); Shaanxi University Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202210720094); State Key Laboratory of Qinba Bio-Resource and Ecological Environment, Scientific Research Project of City-University Co-construction of Shaanxi Province (SXJ-2304)

通信作者: 郭婷, 博士, 讲师, 研究方向为纳米材料合成与环境催化应用 E-mail: guotingjob@163.com;

徐海涛, 博士, 讲师, 研究方向为无机纳米材料合成与电催化应用 E-mail: xuhaitao@snut.edu.cn

引用格式: 张海成, 杨邦志, 张娇, 等. 钴掺杂铜基复合材料的制备及其电催化析氧性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1923-1933.

ZHANG Haicheng, YANG Bangzhi, ZHANG Jiao, et al. Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of cobalt doped copper-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1923-1933(in Chinese).

copper-based electrocatalytic materials and enhancing their electrocatalytic OER activity.

Keywords: metal organic framework materials; copper-based materials; oxygen evolution reaction; doping; synergistic effects; electrocatalysis

为实现“碳中和”和“碳达峰”目标，大规模使用清洁可再生能源取代化石能源已迫在眉睫。氢能作为一种清洁能源，其来源广泛、燃烧热值高、产物无污染和利用形式多等优点而受到人们广泛关注^[1-3]。在各种制备氢能的方法中，化石燃料制氢和甲醇制氢依然有碳释放，工业副产物制氢，所得氢气需要分离，而电解水所制的氢气(绿氢)纯度高，电能可由可再生能源(风能、太阳能等)提供而被寄予厚望^[4-6]。目前电催化水分解效率受制于阳极氧析出反应(OER)高的过电位，由于OER是一个4电子、多中间体和动力学缓慢的过程^[7-9]。为了提高电催化水分解制氢的效率，开发高效、稳定和价格低廉的催化剂提升OER性能具有重要的实际意义。

近年来，大量的非贵金属基材料如氢氧化物、氧化物、硫化物和硒化物等已被开发为高效的OER电催化剂^[10-13]。在已报道的电催化剂中，过渡金属氢氧化物是一类容易制备且高活性的传统OER电催化剂^[14-17]，但是其稳定性一直不佳。与过渡金属氢氧化物相比，过渡金属碱性盐具有丰富的碱活性位点、独特的通道结构及特殊的电子结构，这对OER的性能是有利的^[18-20]。过渡金属盐可以用 $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ ($A=CO_3^{2-}$ 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 等)来表述^[21]。调控阴离子的种类可以得到不同相和不同结构的过渡金属盐。目前，一些过渡金属碱式盐已被发现比它们的氢氧化物表现出更好的OER性能。通过阳离子掺杂和构建复合结构，能够优化复合材料的电子结构和提供更多的催化活性位点。复合结构各组分间的协同作用也能够增强其催化活性。因此，将阳离子掺杂和复合结构设计策略引入到过渡金属碱式盐催化剂中，进一步提升过渡金属碱式盐的催化活性和结构稳定性是非常有前景的。

此外，在载体上(泡沫镍、泡沫铜、碳布和碳纸等)原位制备催化剂可以避免粉末催化剂易从电极上脱落、减小催化剂和电极之间的阻抗及可以获得大电流^[22-23]，从而有利于实际应用。但是目前许多研究报道利用泡沫镍为载体构筑的催化材料主要是通过水热法所制备，这个过程需要的温度大于100℃，某些还需要进一步煅烧处理，该过程则需要消耗更多的能量。因此，探索简单

温和的策略在载体上原位构筑高效催化剂是非常有必要的。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

硝酸钴($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%)、氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 99%)、2-甲基咪唑(98%)和氢氧化钾(90%)购自上海麦克林生化有限公司。实验中所有化学品均未进行进一步的处理。厚度为1.6 mm的泡沫镍购买于深圳科晶智达科技有限公司。所用的无水乙醇购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钴掺杂的碱式氯化铜/氯化亚铜($Co-CuCO$)纳米颗粒的合成

首先，将泡沫镍(NF)剪成1 cm×2 cm的长方形置于烧杯中，用2 mol/L的盐酸、水和乙醇分别超声10 min以除去表面的氧化层及其杂质。将表面处理干净的NF放入10 mL 0.4 mol/L的2-甲基咪唑溶液中，然后倒入10 mL 0.05 mol/L的硝酸钴溶液，室温下静置反应1 h。反应完成后，将NF从溶液中取出，并用蒸馏水和乙醇分别清洗3次并放入烘箱中60℃烘干处理，得到NF上生长的Co-MOF纳米片阵列材料。

将烘干后的样品浸泡入10 mL 0.2 mol/L的 $CuCl_2$ 水溶液，分别刻蚀2 h、4 h、8 h、10 h和12 h以得到不同刻蚀程度的复合材料，见表1。反应完成后，将样品取出并用蒸馏水和乙醇分别清洗3次，然后放入烘箱中烘干。

表1 刻蚀不同时间所制备的复合材料的组分

Table 1 Components of composites prepared by etching for different time

Abbreviation of sample name	Reaction time/h	Component
Co-CuCO-2 h/NF	2	CuCl, Co-MOF
Co-CuCO-4 h/NF	4	CuCl, Co-MOF
Co-CuCO-8 h/NF	8	CuCl, Co-MOF, $Cu_2Cl(OH)_3$
Co-CuCO-10 h/NF	10	CuCl, $Cu_2Cl(OH)_3$
Co-CuCO-12 h/NF	12	CuCl, $Cu_2Cl(OH)_3$

Note: NF—Nickel foam.

1.2.2 材料表征

利用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 日本

HITACHI 公司, 加速电压 20 kV) 和透射电子显微镜及高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Tecnai G2 F20) 对样品的形貌和结构进行表征测试。通过 X 射线粉末衍射仪 (D8 ADVANCE 型 Cu 靶, 德国布鲁克公司) 对所制备的样品的晶体结构进行测试。利用 X 射线光电能谱 (Thermo Fisher Scientific K-Alpha 1063) 对样品表面元素的化学价态进行了表征分析。

1.2.3 电催化 OER 性能测试

所有电化学数据均在普林斯顿 PARSTAT 400+ 电化学工作站上利用三电极所得。生长有复合材料的 NF 直接为工作电极 (1 cm×1 cm), 碳棒和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极。1.0 mol/L 的 KOH 溶液为电解质溶液, 根据公式 $E_{RHE}=E_{Hg/Hg_2Cl_2}+0.0591pH+0.242\text{ V}$ 将所有测试电位换算成相对于可逆氢电极 (RHE)。线性扫描伏安法 (LSV) 是以 5 mV/s 的扫速在 1~2 V vs RHE 的电位范围内测量得到, 过电位数据进行了内阻 (IR)

补偿计算处理。利用计时电位法在 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下连续测试 50 h 以表征催化剂的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 Co-CuCO/NF 复合材料的合成与表征

图 1(a) 展示了 Co-CuCO/NF 的制备过程。通过两步法 (Co-MOF 模板合成和 Cu^{2+} 离子水解刻蚀) 在泡沫镍基底上构筑了 Co 掺杂的碱式氯化铜盐和氯化亚铜的复合材料 (Co-CuCO/NF)。在 Co-MOF 生长阶段, 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液倒入到 2-甲基咪唑溶液中, 溶液瞬间由无色透明转变为紫色 (图 1(b))。当反应一定时间, 溶液紫色变浅, 在泡沫镍表面上有紫色物质生成, 表明成功地制备了 Co-MOF 材料。将上述 Co-MOF/NF 浸泡于 CuCl_2 溶液中静置水解反应 2 h、4 h、8 h、10 h 和 12 h。随着时间的延长, CuCl_2 溶液由天蓝色转变为青色且出现大量浑浊物 (图 1(c))。观察烘干后的复合材料, 泡沫镍表面由最初的紫色 (Co-MOF) 转变为黄绿色 (碱式氯化盐), 并且反应时间越长颜色越深。

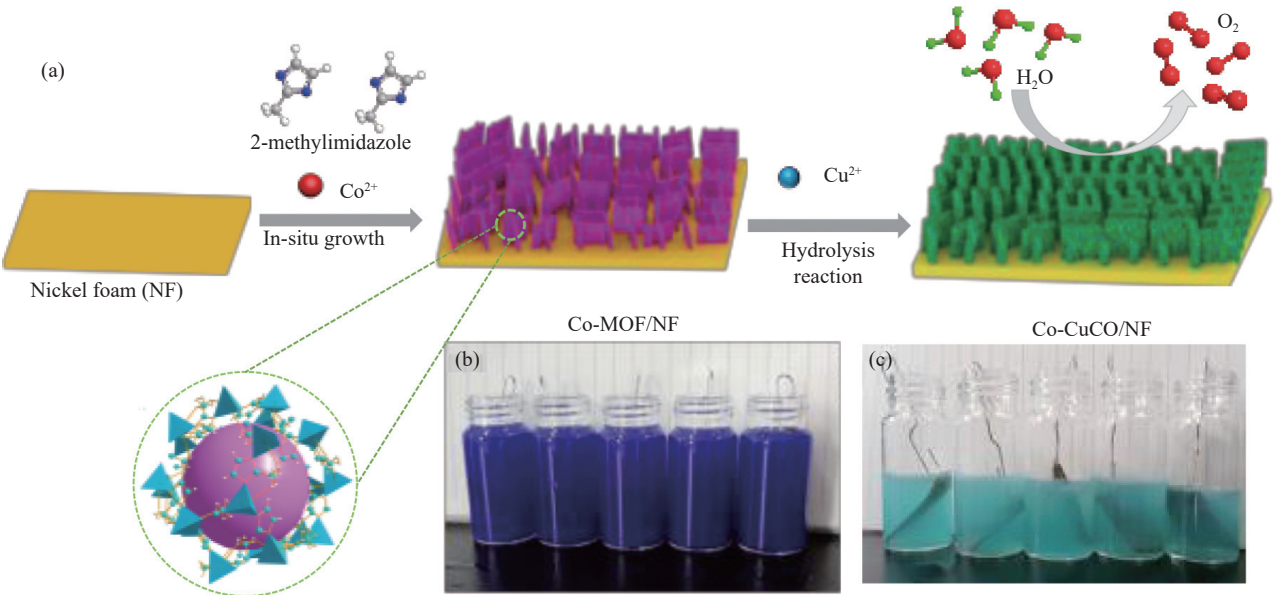


图 1 钴掺杂的碱式氯化铜/氯化亚铜 (Co-CuCO)/泡沫镍 (NF) 的制备过程示意图和 Co-MOF 结构示意图 (a)、反应过程中的 Co-MOF/NF 照片 (b) 和 Co-CuCO/NF 的照片 (c)

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of cobalt-doped $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3/\text{CuCl}$ (Co-CuCO)/NF and the structure diagram of Co-MOF (a), digital photographs of Co-MOF/NF (b) and Co-CuCO/NF (c) during the reaction

通过 XRD 测试对所制备催化剂的晶体结构进行分析, 如图 2 所示。可以看出在 44.3° 、 51.6° 和 76.2° 的强峰归属于基底镍 (JCPDS#88-2326) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。反应时间为 2 h 样品的 XRD 图谱中, 发现在 $10^\circ\sim 30^\circ$ 之间有一凸起, 为了证明其可能是未反应完的 Co-MOF, 将 Co-

MOF 粉末样品进行了 XRD 测试, 结果表明 Co-MOF 的衍射峰主要出现在 $10^\circ\sim 30^\circ$ 之间 (图 2(c)), 由于载体泡沫镍的峰太强和部分 Co-MOF 发生水解刻蚀, 结晶性下降, 从而导致 Co-MOF 的衍射峰减弱。当反应时间大于 4 h 后, 凸起越来越弱, 表明反应时间超过 4 h, Co-MOF 结构进一步被水

解刻蚀。此外，从反应 2 h 开始，在 28.3°、47.1° 和 55.9° 新出现的 3 个衍射峰归属于 CuCl (JCPDS# 82-2114) 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面。随着反应时间的延长，CuCl 的峰也逐渐增强且峰很窄，表明其结晶性良好。当反应时间超过 8 h 后 (图 2(b))，在 16.1°、18.6°、32.2°、38.0°、39.4°、49.8° 和 53.3° 等处出现新的衍射峰，这些衍射峰归属于 Cu₂Cl(OH)₃ (JCPDS#70-0821)。以上 XRD 结果表明 Co-MOF 在 CuCl₂ 的水溶液中经过水解刻蚀 10 h 后分别生成了 CuCl 和 Cu₂Cl(OH)₃。CuCl 产生的

原因是：镍会被氯化铜刻蚀，刻蚀过程生成 CuCl^[24]。Cu₂Cl(OH)₃ 的产生原因是一部分来自于在 CuCl₂ 溶液解离出大量剩余的 Cl⁻、Cu²⁺ 与 Co-MOF 水解产生的 OH⁻ 发生了反应；另一部分是由于溶液中 Cl⁻ 含量多，使 CuCl 水解过程不是转化为 Cu₂O，而是生成了 Cu₂Cl(OH)₃^[25-26]。因此，这个过程可能发生的反应方程式如下所示：

$$2\text{CuCl}_2 + \text{Ni} \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{NiCl}_2 \tag{1}$$
$$2\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \tag{2}$$
$$2\text{CuCl} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \tag{3}$$

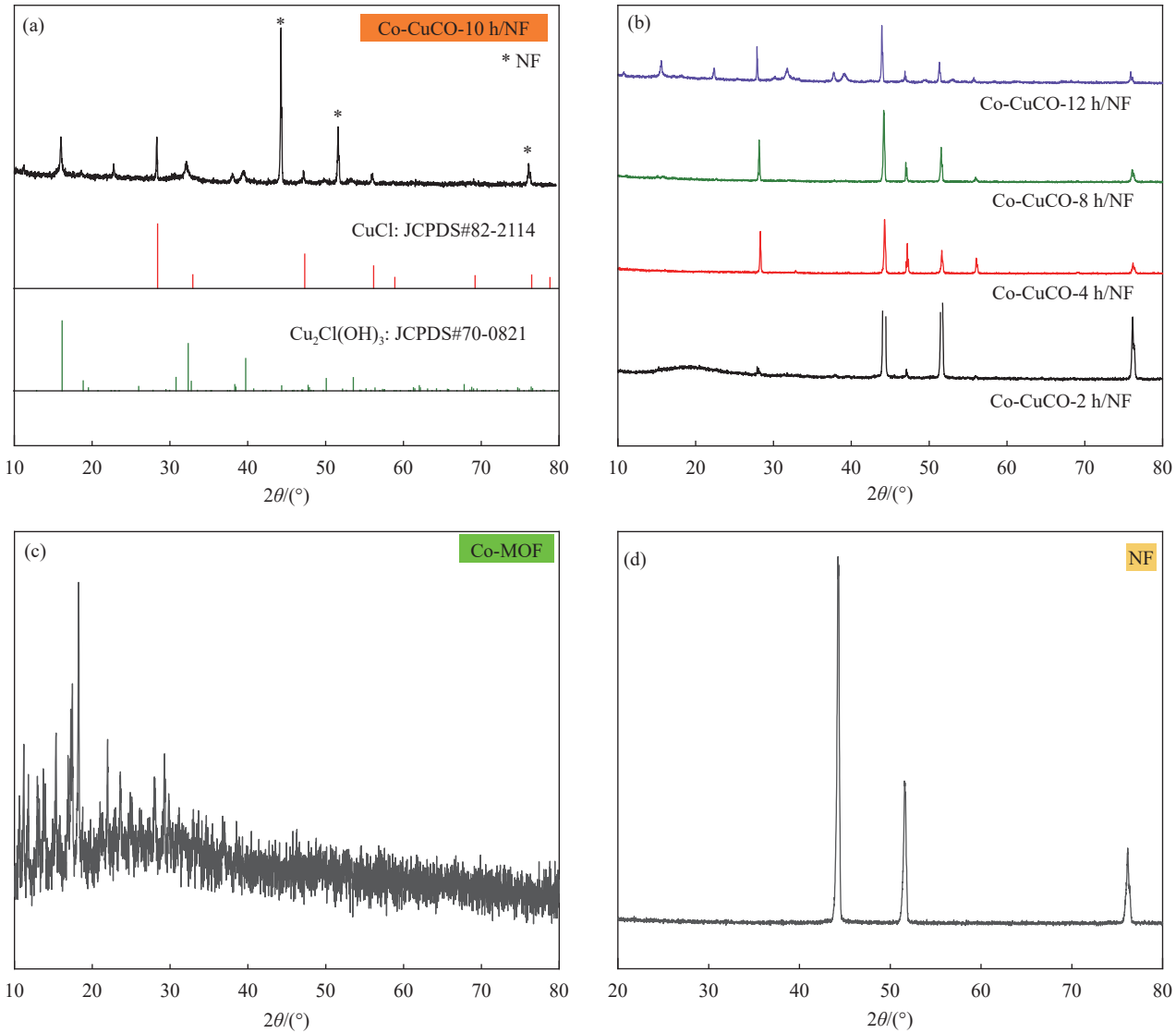


图 2 (a) Co-CuCO-10 h/NF 复合材料的 XRD 图谱；(b) Co-CuCO-2 h/NF、Co-CuCO-4 h/NF、Co-CuCO-8 h/NF、Co-CuCO-12 h/NF 复合材料的 XRD 图谱；Co-MOF (c) 和裸泡沫镍 (d) 的 XRD 图谱

Fig. 2 (a) XRD patterns of Co-CuCO-10 h/NF composites; (b) XRD patterns of Co-CuCO-2 h/NF, Co-CuCO-4 h/NF, Co-CuCO-8 h/NF, Co-CuCO-12 h/NF composites; XRD patterns of Co-MOF powder sample (c) and bare nickel foam (d)

2.2 复合材料的形貌结构表征

图 3(a) 和图 3(b) 为 Co(NO₃)₂ 和 2-甲基咪唑反

应 1 h 后，在载体泡沫镍表面上生成的 Co-MOF 的 SEM 图像。可以看出 Co-MOF 呈现纳米片状

结构，片的厚度约为 200 nm 左右，纳米片的边缘棱角分明且垂直生长均匀，表明其与泡沫镍载体之间有作用力，而不是靠物理吸附或粘附于载体表面，这种阵列结构有利于电子快速传递到载体上，减小电化学阻抗，能够加速电化学反应动力学过程。

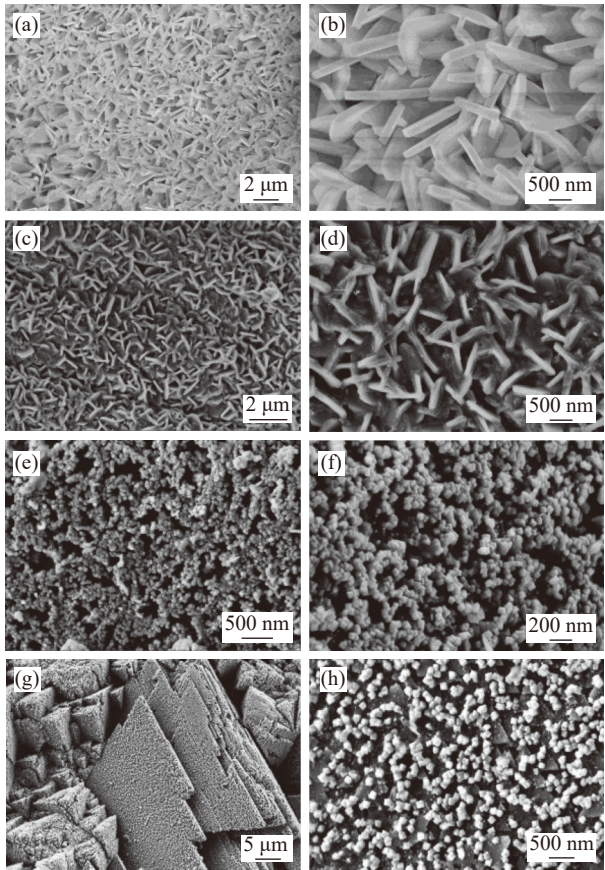


图3 Co-MOF ((a), (b))、Co-MOF 在 CuCl₂ 溶液中分别反应 4 h ((c), (d))、10 h ((e), (f)) 和 12 h ((g), (h)) 的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of Co-MOF ((a), (b)), Co-MOF reacted in CuCl₂ solution for 4 h ((c), (d)), 10 h ((e), (f)) and 12 h ((g), (h)), respectively

为了观察形貌结构演变过程，将 Co-MOF 在 CuCl₂ 水溶液中水解刻蚀反应时间为 4 h、10 h 和 12 h 的样品进行了 SEM 测试。如图 3(c) 和图 3(d) 所示，当反应 4 h 时，依旧能够看到主要是 Co-MOF 的那种棱角分明的片状结构，纳米片之间有新的物质生成，结合 XRD 结果 (图 2(b)) 分析该物质为 CuCl。当反应至 10 h 时，表面的 Co-MOF 纳米片阵列全部转化为纳米颗粒，纳米颗粒尺寸大约在 200 nm 左右。继续反应至 12 h 时，可以看到泡沫镍基底也被刻蚀，且更严重，变为“丘陵”一样的结构，纳米颗粒分布于这些不规则的“丘陵”表面 (图 3(g) 和图 3(h))。泡沫镍整体结构变

得脆弱且容易碎，表明 12 h 的刻蚀时间过长对泡沫镍整体结构破坏严重。有文献 [27] 报道载体表面刻蚀工程对电催化性能有一定的促进作用。因此，该体系中泡沫镍表面适宜的刻蚀有利于电催化 OER 活性提升。

利用透射电镜进一步证明上述两种物质的分布和结合情况及内部的 Co-MOF 结构是否已完全被刻蚀，如图 4 所示。如图 4(a) 所示，复合物的形貌主要是不规则的纳米颗粒结构，尺寸大约在 200~300 nm 之间。进一步，HRTEM 图像显示了 Co-CuCO-10 h/NF 晶格条纹间距为 0.540 nm 对应于 Cu₂Cl(OH)₃ 的 (021) 晶面。图 4(c) 和图 4(d) 是 Co-CuCO-10 h/NF 颗粒的元素分布图，表明材料中存在 Cu、Co、O 和 Cl 元素，由于 Co-MOF 结构已被刻蚀，导致 Co 元素含量较少，而配体中 N 元素含量则更少，元素分布图中颜色很浅。进一步采用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 证明各个元素的含量，如图 4(e) 所示，其中 Cu 的质量分数为 58.79wt%，O 和 Cl 的质量分数分别为 22.25wt% 和 18.30wt%。Co 元素的质量分数仅仅为 0.66wt%，而 N 元素含量低于检测限。上述 XRD、(HR)TEM 和 EDS 结果表明该材料的主要组成是由钴掺杂的碱式氯化铜和氯化亚铜的复合物。

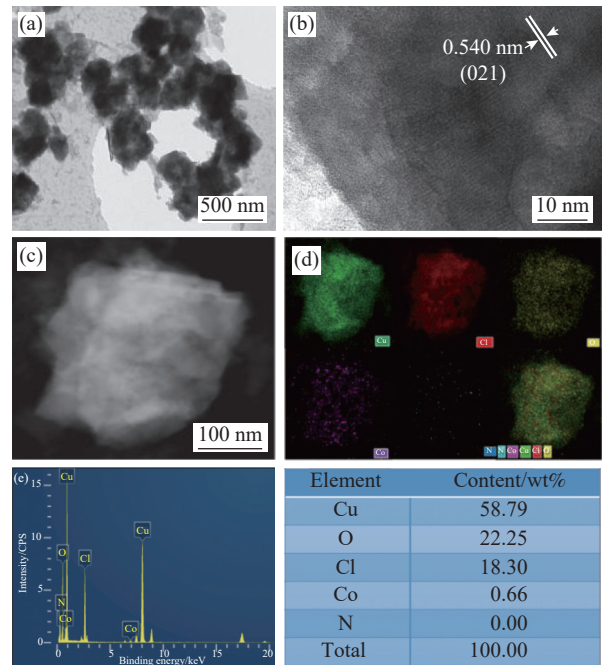


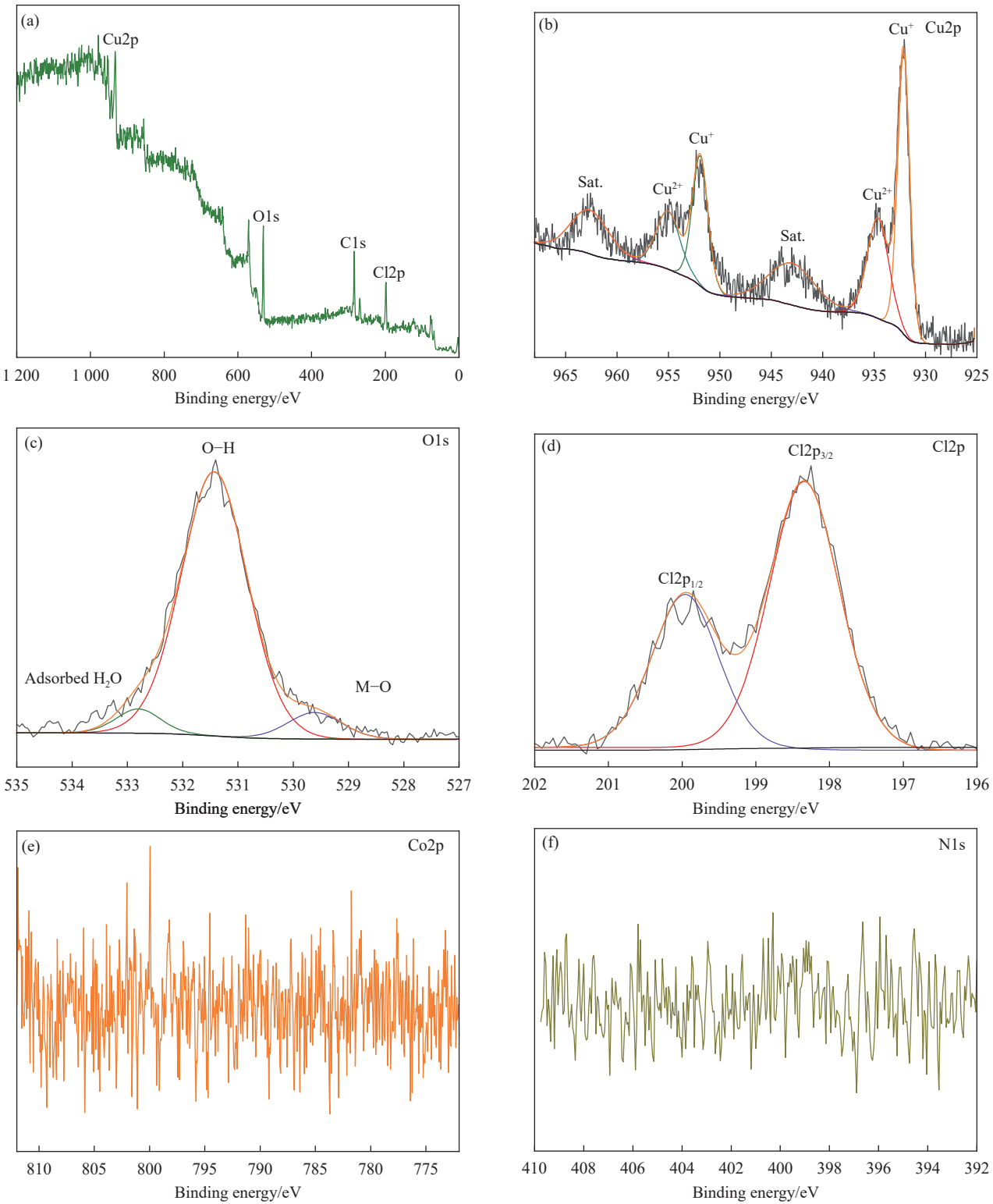
图4 Co-CuCO-10 h/NF 复合材料的 TEM (a)、HRTEM (b)、元素分布图 ((c), (d)) 和 EDS 能谱 (e)
Fig. 4 TEM (a), HRTEM (b) and corresponding elemental mapping images ((c), (d)) and EDS spectrum (e) of Co-CuCO-10 h/NF composites

Element	Content/wt%
Cu	58.79
O	22.25
Cl	18.30
Co	0.66
N	0.00
Total	100.00

2.3 Co-CuCO-10 h/NF 复合材料的元素价态表征

利用 XPS 表征来揭示复合样品 Co-CuCO-10 h/

NF 中各个元素的化合价态，如图 5 所示。XPS 总谱中可以明显发现存在 Cu、Cl 和 O 元素 (图 5(a))。



Sat.—Satellite peak

图 5 Co-CuCO-10 h/NF 复合材料的 XPS 图谱: 全谱 (a)、Cu₂p (b)、O1s (c)、Cl₂p (d)、Co₂p (e) 和 N1s (f)

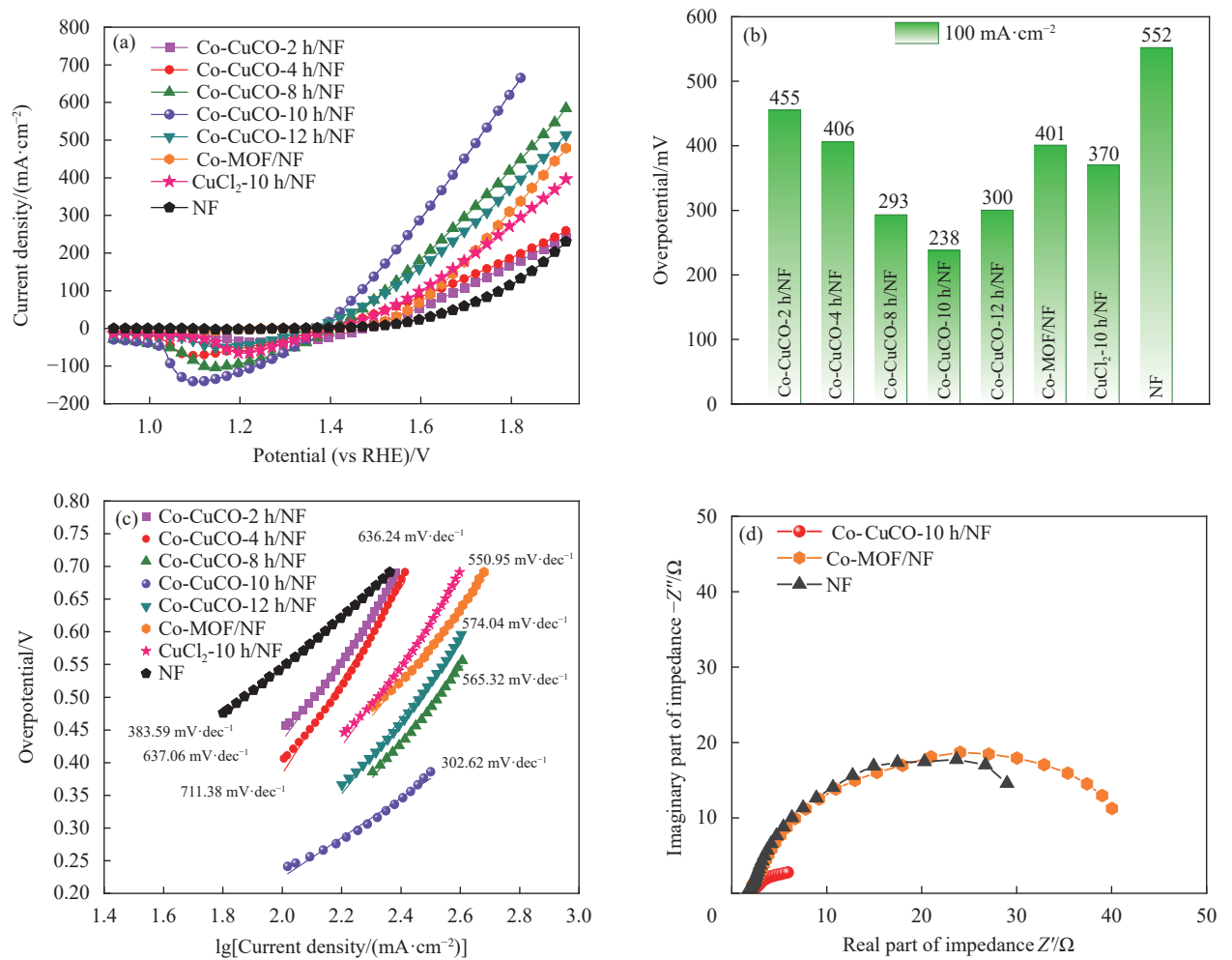
Fig. 5 XPS spectra of the Co-CuCO-10 h/NF composites: Survey (a), Cu₂p (b), O1s (c), Cl₂p (d), Co₂p (e), and N1s (f)

通过对图 5(b) 中 Cu2p 高分辨 XPS 图谱拟合分峰后，位于 932.05 eV 和 951.9 eV 的两个主峰归属于 Cu⁺，934.60 eV 和 955.1 eV 归属于 Cu²⁺2p_{3/2} 和 Cu²⁺2p_{1/2} 的特征峰，其他位于 943.50 eV 和 962.60 eV 的峰归于 Cu2p 的卫星峰^[28]。对于图 5(c) 的 O1s 来说，位于 529.60、531.50 和 532.85 eV 的特征峰则分别对应于晶格氧 (Cu—O)、氢氧键 (O—H) 和表面吸附水^[29-30]。位于 198.35 eV 和 199.96 eV 的特征峰则归属于 Cl2p_{3/2} 和 Cl2p_{1/2}^[31]。而对于 Co2p 和 N1s 来说，特征峰则特别微弱。原因在于 Co 和 N 元素的含量均很少及 XPS 测试只能表征催化剂的表面元素，说明剩余的 Co 元素位于复合物的内部。

2.4 复合材料电催化 OER 性能测试

在 1 mol/L 的 KOH 溶液中，采用线性扫描伏安法 (LSV) 测定了 Co-CuCO-2 h/NF、Co-CuCO-4 h/NF、Co-CuCO-8 h/NF、Co-CuCO-10 h/NF、Co-CuCO-12 h/NF、CuCl₂-10 h/NF、Co-MOF/NF 和

NF 的 OER 催化活性 (图 6(a))。其中 Co-CuCO-10 h/NF 电极展示出最优的电催化 OER 活性，当电流密度达到 100 mA·cm⁻² 时，过电势仅为 238 mV，而 Co-MOF/NF 和 NF 电极所需的过电势分别为 401 mV 和 552 mV，远远高于 Co-CuCO-10 h/NF 电极材料。当反应时间达到 12 h 时，可以认为几乎没有 Co 元素的存在，因此该复合材料可认为是由 Cu₂Cl(OH)₃/CuCl 所组成的复合材料。由此说明适量的 Co 掺杂调控改性 Cu₂Cl(OH)₃/CuCl 材料来提高催化活性的这种策略是有效的。为了说明 CuCl₂ 对载体的刻蚀作用和避免 Co 对催化活性的影响，将裸 NF 放入 CuCl₂ 溶液中刻蚀 10 h (命名为 CuCl₂-10 h/NF)，对其进行电催化 OER 性能测试，当过电位为 370 mV 时便能够驱动 100 mA·cm⁻² 电流密度。Tafel 斜率值可以用来说明材料的电动力学快慢，Tafel 值越小说明动力学越快。Co-CuCO-10 h/NF 的 Tafel 斜率为 302.62 mV·dec⁻¹，远远小于其他催化剂的 Tafel 斜率值。电化学阻抗数值也能说明电子转移的快慢，



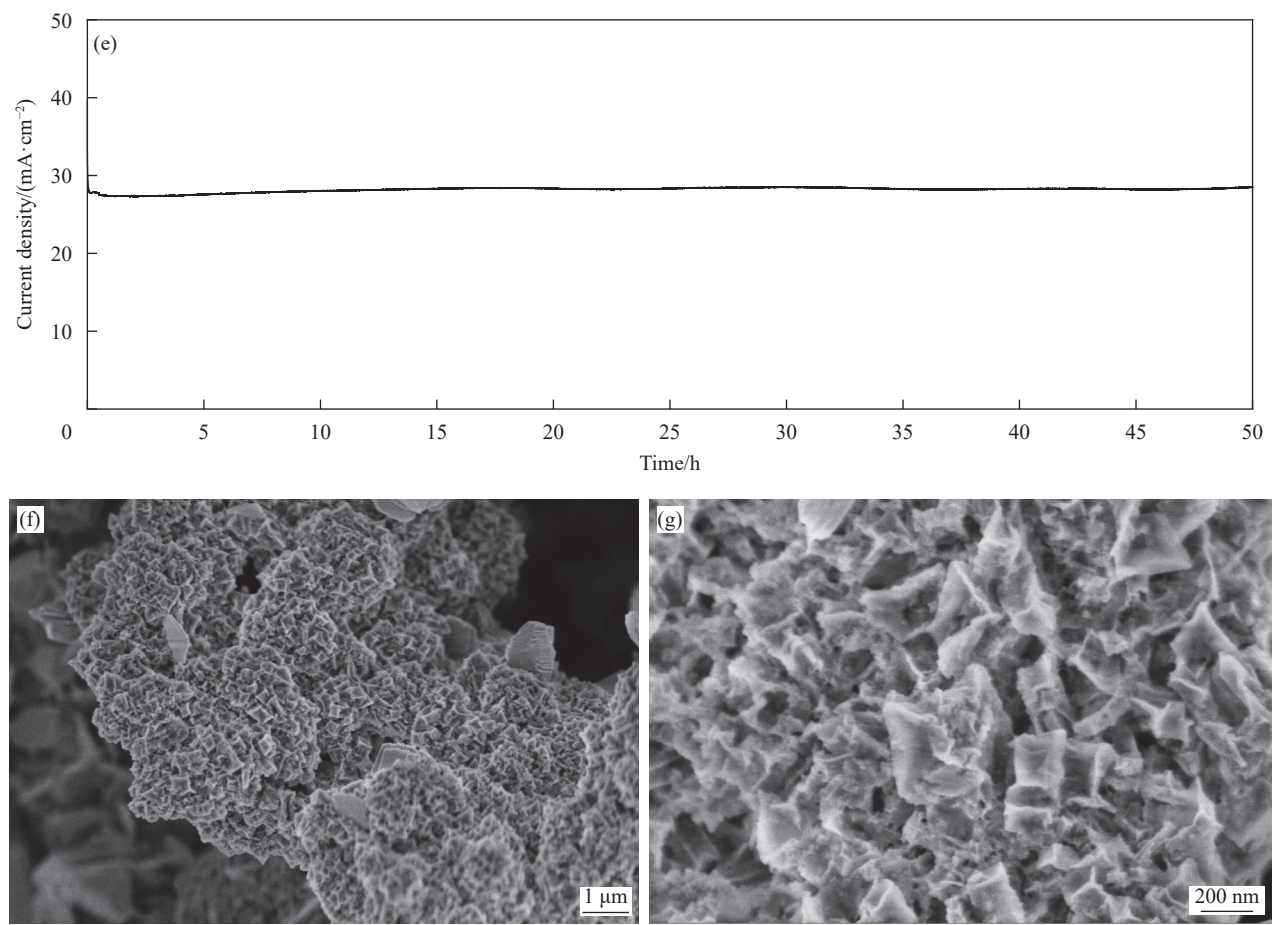


图 6 Co-CuCO-2 h/NF、Co-CuCO-4 h/NF、Co-CuCO-8 h/NF、Co-CuCO-10 h/NF、Co-CuCO-12 h/NF、CuCl₂-10 h/NF、Co-MOF/NF 和 NF 的极化曲线 (a)、在电流密度 100 mA·cm⁻² 下的过电位比较 (b) 和 Tafel 斜率 (c); (d) Co-CuCO-10 h/NF、Co-MOF/NF 和 NF 的电化学阻抗谱; Co-CuCO-10 h/NF 电极的稳定性测试 (e) 和反应 50 h 之后的 SEM 图像 ((f), (g))

Fig. 6 LSV polarization curves (a), overpotentials at a current density of 100 mA·cm⁻² (b) and Tafel slopes (c) of Co-CuCO-2 h/NF, Co-CuCO-4 h/NF, Co-CuCO-8 h/NF, Co-CuCO-10 h/NF, Co-CuCO-12 h/NF, CuCl₂-10 h/NF, Co-MOF/NF, and NF; (d) Nyquist plots for Co-CuCO-10 h/NF, Co-MOF/NF, and NF; Stability test (e) and SEM images ((f), (g)) after 50 h of reaction for the Co-CuCO-10 h/NF electrode

如图 6(d) 所示, Co-CuCO-10 h/NF 电极表现出最小的半圆直径, 说明其更快的电子传输速率, 从而在相同电位下表现出更高的电流密度。上述 Tafel 值和电化学阻抗结果表明 Co 的掺杂和构建复合催化剂可以有效促进电化学反应动力学, 进而提高电催化活性。

电化学活性面积 (ECSA) 是另一个影响催化活性的重要因素。双电层电容 (C_{dl}) 与 ECSA 成正比, 因此可以通过在非法拉第电位区间内进行不同扫速的扫描循环伏安 (CV) 测试, 可以计算得到材料的双层电容值。如图 7 所示, Co-CuCO-10 h/NF、Co-MOF/NF 和 NF 的 C_{dl} 值分别为 1.245、1.240 和 0.434 mF·cm⁻²。可以看出, Co-CuCO-10 h/NF 和 Co-MOF/NF 相比于裸 NF 具有更大的电催化活性面积, 这是由于 Co-MOF 属于多孔材料的一类,

具有大的比表面积和丰富的孔道结构。当转化为 Co 掺杂的 Cu₂Cl(OH)₃/CuCl 复合纳米材料后, 大量的纳米颗粒及被刻蚀的载体表面也表现出大的电化学活性面积, 这也是其电催化析出性能提高的一个重要原因。

催化剂的活性稳定性对于其是否能够应用于实际生产生活中具有重要的现实意义。因此, 利用计时-电流法对 Co-CuCO-10 h/NF 电极复合材料的稳定性进行了评估。如图 6(e) 所示, 可以看出在电流密度 28 mA·cm⁻² 经过连续 50 h 的 OER 测试, 电流密度依旧能够得到保持, 并且电流密度有所增加, 这说明 Co-CuCO-10 h/NF 复合材料在碱性条件下具有优异的稳定性。对稳定性测试之后的催化剂进行了 SEM 表征, 结果如图 6(f) 和图 6(g) 所示, 原来的纳米颗粒形貌部分得以保持, 大多

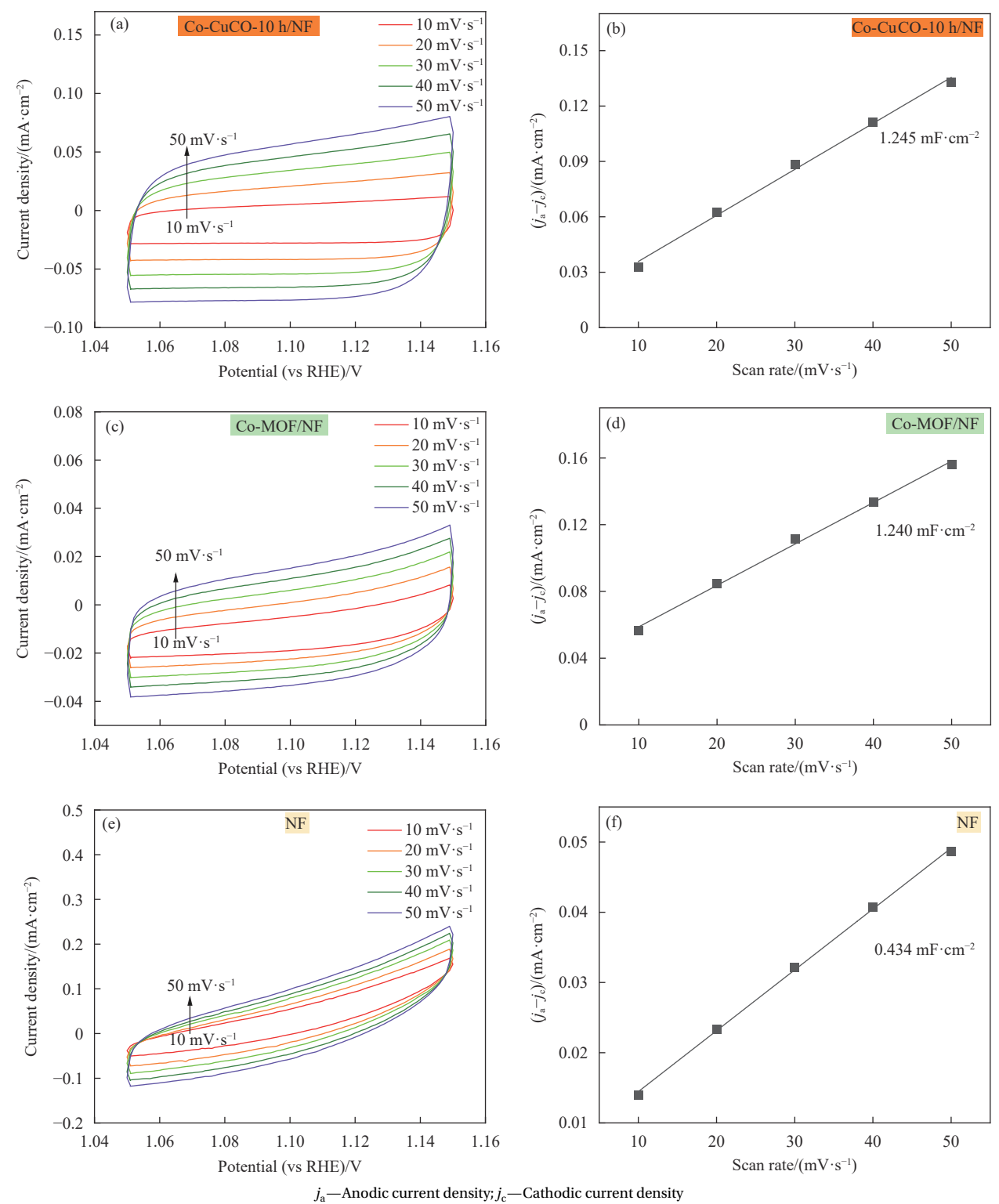


图7 Co-CuCO-10 h/NF ((a), (b)), Co-MOF/NF ((c), (d)) 和 NF ((e), (f)) 在非法拉第电位区间的循环伏安曲线和相应的双电层电容曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves in the non-Faradaic potential region and corresponding the capacitive current densities plotted against scan rate of Co-CuCO-10 h/NF ((a), (b)), Co-MOF/NF ((c), (d)) and NF ((e), (f))

数纳米颗粒表面转变为片状结构。根据之前的研究，长时间的 OER 测试后，由于剧烈的氧化环境中碱式氯化铜会转化为 CuO，导致复合催化剂表

面发生变化，但从稳定性曲线上看，电流密度并没有发生明显的下降。说明其依旧具有出色的催化稳定性。

3 结论

(1) 在室温条件下, 以泡沫镍 (NF) 为载体, 利用 Co-MOF 纳米片阵列为前驱体, 经过简单的 CuCl_2 溶液水解刻蚀策略成功合成了 Co 掺杂的 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3/\text{CuCl}$ 复合电催化剂 (Co-CuCO/NF)。

(2) 碱性条件下, Co-CuCO-10 h/NF 复合电催化剂展示出优异的析氧反应 (OER) 催化活性和稳定性, 过电位仅为 238 mV 能够驱动 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。在电流密度为 $28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下能够连续 50 h 的 OER 测试, 而电流密度没有明显下降。

(3) 性能的提升的原因归于 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 和 CuCl 之间的协同作用, Co 的掺杂则促进电荷转移能力, 及氯化盐对载体泡沫镍的刻蚀共同增强了其电催化性能。此外, 该泡沫镍载体上原位生长的催化剂结构相比较于粉末催化剂来说具有更大的比表面积, 暴露出更多的催化活性位点, 因此, 提高了复合材料的结构和活性稳定性。

参考文献:

- [1] 赖嘉俊, 李潇潇, 曾传旺, 等. 富氧空位铁基复合材料的制备及其电催化析氢性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 2827-2835.
LAI Jiajun, LI Xiaoxiao, ZENG Chuanwang, et al. Preparation and electro catalytic hydrogen evolution performance of iron-based composites with rich oxygen vacancies[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2827-2835(in Chinese).
- [2] WAN L, XU Z, XU Q, et al. Key components and design strategy of the membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis[J]. *Energy Environmental Science*, 2023, 16(4): 1384-1430.
- [3] SHI Y, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1781.
- [4] WU Z P, LU X F, ZANG S Q, et al. Non-noble-metal-based electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(15): 1910274.
- [5] 李垒, 欧阳汶俊, 郑泽锋, 等. 基于Pt@TiO₂催化剂光-热协同催化甲醇-水液相重整甲醇制氢[J]. *催化学报*, 2022, 43(5): 1258-1266.
LI Lei, OUYANG Wenjun, ZHENG Zefeng, et al. Synergetic photocatalytic and thermocatalytic reforming of methanol for hydrogen production based on Pt@TiO₂ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(5): 1258-1266(in Chinese).
- [6] JI L, ZHENG H, WEI Y, et al. Temperature-controlled fabrication of Co-Fe-based nanoframes for efficient oxygen evolution[J]. *Science China Materials*, 2022, 65: 431-441.
- [7] FENG Y F, XU C Y, HU E L, et al. Construction of hierarchical FeP/Ni₂P hollow nanospindles for efficient oxygen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14103-14111.
- [8] WANG Y, WANG S, MA L Z, et al. Competitive coordination-oriented monodispersed ruthenium sites in conductive MOF/LDH hetero-nanotree catalysts for efficient overall water splitting in alkaline media[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(12): 2107488.
- [9] 王田田, 王宇, 梁文进, 等. CoWO₄/NC复合材料制备及其电催化析氧性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11): 6194-6201.
WANG Tiantian, WANG Yu, LIANG Wenjin, et al. Preparation and electrocatalytic oxygen evolution performance of CoWO₄/NC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6194-6201(in Chinese).
- [10] 李筱霏, 赵恩德, 彭少波, 等. MOF衍生CoSe₂基电催化剂的制备及其电解水性能研究进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(8): 4374-4389.
LI Xiaofei, ZHAO Ende, PENG Shaobo, et al. Research progress of synthesis of metal organic framework derived CoSe₂-based electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(8): 4374-4389(in Chinese).
- [11] ABOUSERIE A, EL-NAGAR A, HEYNE B. Facile synthesis of hierarchical CuS and CuCo₂S₄ structures from an ionic liquid precursor for electrocatalysis applications[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(47): 52560-52570.
- [12] SAAD A, LIU D Q, WU Y C, et al. Ag nanoparticles modified crumpled borophene supported Co₃O₄ catalyst showing superior oxygen evolution reaction (OER) performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120529.
- [13] ZHU J, ZI S, ZHANG N, et al. Surface reconstruction of covellite CuS nanocrystals for enhanced OER catalytic performance in alkaline solution[J]. *Small*, 2023, 19(37): 2301762.
- [14] OUYANG Q, CHENG S, YANG C, et al. Vertically grown p-n heterojunction FeCoNi LDH/CuO arrays with modulated interfacial charges to facilitate the electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(22): 11938-11947.
- [15] YANG Y, YANG Q N, YANG Y B, et al. Enhancing water oxidation of Ru single atoms via oxygen-coordination bonding with NiFe layered double hydroxide[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(4): 2771-2779.
- [16] TANG J, RUAN Q, YU H, et al. Activating Co(OH)₂ active sites by coupled with V₂O₅ to boost highly efficient oxygen

- evolution reaction[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2023, 7(5): 2200473.
- [17] CHEN F W, ZHANG S N, LI J J, et al. Precursor-mediated synthesis of interconnected ultrathin NiFe-layered double hydroxides nanosheets for efficient oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Materials Letters*, 2022, 309: 131470.
- [18] MA Y, CHU J, LI Z, et al. Homogeneous metal nitrate hydroxide nanoarrays grown on nickel foam for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Small*, 2018, 14(52): 1803783.
- [19] MA N, FEI C, WANG J, et al. Fabrication of NiFe-MOF/co-balt carbonate hydroxide hydrate heterostructure for a high performance electrocatalyst of oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2022, 917: 165511.
- [20] WANG F, LIU B, LIN Z, et al. Constructing partially amorphous borate doped iron-nickel nitrate hydroxide nanoarrays by rapid microwave activation for oxygen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153245.
- [21] GUO B, DING Y, HUO H, et al. Recent advances of transition metal basic salts for electrocatalytic oxygen evolution reaction and overall water electrolysis[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15: 57.
- [22] WU Y Y, LI Y, YUAN M K, et al. Operando capturing of surface self-reconstruction of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{FeNi}_2\text{S}_4$ hybrid nanosheet array for overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131944.
- [23] GE S Y, XIE R K, HUANG B, et al. A robust chromium-iridium oxide catalyst for high-current-density acidic oxygen evolution in proton exchange membrane electrolyzers[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(9): 3734-3742.
- [24] 施伟东, 尉兵, 肖立松, 等. 表面金属铜修饰氯化亚铜/泡沫镍复合材料的制备方法及其应用: CN, 201810855956[P]. 2018-12-18.
- SHI Weidong, WEI Bing, XIAO Lisong, et al. Preparation method and application of surface metal copper-modified cuprous chloride/foam nickel composite material: CN, 201810855956[P]. 2018-12-18(in Chinese).
- [25] WAN L, ZHOU Q X, WANG X, et al. Cu_2O nanocubes with mixed oxidation-state facets for (photo)catalytic hydro-generation of carbon dioxide[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 889-898.
- [26] 和佳乐, 王菊琳. 初始pH值和 Cl^- 浓度对 CuCl 水解的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(4): 397-402.
- HE Jiale, WANG Julin. Impacts of initial pH and Cl^- concentration on nantokite hydrolysis[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2018, 38(4): 397-402(in Chinese).
- [27] ZHAO Y, GAO Y X, CHEN Z, et al. Trifluoromethyl Pt coupled with NiFe hydroxide synthesized via corrosion engineering to boost the cleavage of water molecule for alkaline water-splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 297: 120395.
- [28] HUANG Y, LI F, ZHANG X, et al. Cu vacancy engineering on facet dependent CuO to enhance water oxidation efficiency[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(15): 9261-9272.
- [29] SILVA O D, SINGH M, MAHASIVAM S, et al. Importance of phase purity in two-dimensional $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ for driving oxygen evolution[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(9): 12209-12216.
- [30] MENG C, LIN M, SUN X, et al. Laser synthesis of oxygen vacancy-modified CoOOH for highly efficient oxygen evolution[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(20): 2904-2907.
- [31] XU H T, SONG D H, LI J, et al. Chlorine-assisted synthesis of $\text{CuCo}_2\text{S}_4@(\text{Cu}, \text{Co})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ heterostructures with an efficient nanointerface for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 601: 437-445.