

专栏:电化学能量存储与转换

纳米片状 CuCo_2O_4 的合成及析氧性能研究

高志永,胡战强

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:调控催化剂形貌和结构,优化表面特性,是提高催化性能的重要策略.通过水热合成铜钴双氢氧化物(CuCo LDH)前驱体,再经高温热解制得交叉连接片状 CuCo_2O_4 催化剂.该催化剂的粗糙表面和片层间隙有利于电解质的充分扩散吸附;其表面 O 缺陷能调节相邻金属位点价态,并能提高导电性,适用于电化学催化.优化元素组成所制备 CuCo_2O_4 -1 具有良好碱性析氧反应(OER)催化活性,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解质中,电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位(η)为 362 mV,OER 塔菲尔斜率为 $112.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,经过 50 h 的计时电位测试, η 保持稳定,也显示出良好催化稳定性.为碱性 OER 电催化剂的设计提供了可行方案.

关键词:双金属氧化物;析氧反应;电催化;电解水

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)01-0034-08

氢燃料是一种高能量密度、零污染能源载体,可用于太阳能、风能等间歇能源的储存、转化和开发利用^[1-2],实现低碳生活.规模化产氢对未来重型车辆^[3]、机械,以及炼钢^[4]、合成氨工业^[5]的发展也能提供有力支撑.根据来源,氢燃料可分为灰氢和绿氢,灰氢主要是通过化石燃料的蒸汽再造,会伴随碳排放^[6],而绿氢主要通过水的裂解产生,完全规避碳排放^[7].很显然,绿氢更符合工业化应用的需求,已成为支撑地方经济长远发展,特别是资源型城市转型重点规划的发展方向之一,受到普遍关注.电解水具有电能利用率高和可控等特点,是绿氢生产的重要技术^[8],其整个过程包括析氢和析氧(OER)两个半反应,其中 OER 涉及四电子四步反应,反应动力学较慢,直接制约电能利用率和产氢效率^[9],开发廉价高效 OER 催化剂是领域内的研发重点.

RuO_2 和 IrO_2 是 OER 的经典催化剂,但其规模化应用受制于贵金属资源和成本.铁系过渡金属元素与贵金属价层电子排布近似,其氧化物有望用作替代催化剂,应用于 OER^[10].一系列铁系金属氧化物^[11]、氢氧化物^[12]、硫化物^[13]、磷化物^[14]被广泛尝试用于非贵金属 OER 催化剂,并通过电子结构调控^[15]、元素协同^[16]、缺陷工程^[16]等策略提高催化活性和稳定性,获得了预期效果.其中,双金属氧化物可通过金属元素之间的电荷偏移调节表观价态和价电子排布^[17],优化电解质离子和各步中间体物种在金属位点的吸附能和界面电荷迁移动力学,降低 OER 活化能及过电位(η),从而有效提高电解水产氢性能.尖晶石相过渡金属氧化物是一类高活性、高稳定性 OER 催化剂,其结构由 +2 价金属与 4 个晶格氧形成的四面体几何位和 +3 价金属与 6 个晶格氧配位的八面体几何位共同组成,其中八面体 $[\text{MO}_6]^{n-}$ 位点中心金属 d 轨道在晶体场作用

收稿日期:2023-01-11;**修回日期:**2023-01-29.

基金项目:国家自然科学基金(51802084);河南省自然科学基金(212300410363);河南省高校基础研究专项(20ZX005).

作者简介(通信作者):高志永(1977-),男,河南南阳人,河南师范大学教授,研究方向为电化学储能及催化,E-mail:zygao512@163.com.

引用本文:高志永,胡战强.纳米片状 CuCo_2O_4 的合成及析氧性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(1):34-41.(Gao Zhiyong, Hu Zhanqiang.Synthesis of CuCo_2O_4 nanoflakes for oxygen evolution reaction[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2024,52(1):34-41.DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.01.11.0001.)

下发生能级分裂,当 e_g 轨道电子占据接近 1.2 时^[18-19],含氧反应物及中间体在该位点具有最合适电子云重叠程度和吸附强度,有助于多步反应的进行,从而提供最佳 OER 性能.通过+2 价金属元素掺杂取代四面体位点,可以有效调控八面体位点中心金属 e_g 轨道电子占位率、金属-氧键的共价性和晶格畸变演化,促进决速步中间体的形成,有效提高 OER 催化活性. Co_3O_4 是一种典型的尖晶石相氧化物,具有良好 OER 催化性能;Cu 元素在化合物中一般呈现+2 价态,将 Cu 掺入 Co_3O_4 晶格形成双金属氧化物(CuCo_2O_4),有望优化活性八面体 Co 位点的电子构型,获得良好 OER 催化活性.进一步通过催化剂形貌调控,优化可接触表面积和传质速率,可更大幅度提高 OER 催化性能和总体电解水效率.

本文通过水热反应和高温热解,合成了 CuCo_2O_4 纳米片催化剂,用于 OER 催化.得益于其片层结构及丰富的表面 O 缺陷,该催化剂能提供较高电化学活性面积和良好电解质传质速率,降低 η 并加快反应速率,同时能保持良好催化稳定性,可用作高活性和耐用 OER 催化电极.本工作可为高性能 OER 催化剂的设计提供可行方案,有望在电解水绿氢制备方面获得良好性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 15 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.36 g)及 15 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.62 g),溶解于 30 mL 去离子水中,形成溶液 A.同时,称取 7.7 mmol Na_2CO_3 (4 g)溶于 30 mL 去离子水中形成溶液 B.在搅拌条件下将溶液 A 缓慢加至溶液 B 中,形成均匀混合溶液.将该混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,置于 100 °C 烘箱中水热处理 24 h.冷却后将沉淀物分别用水和乙醇洗涤,60 °C 干燥过夜,获得 CuCo LDH 前驱体.最后将该前驱体置于马弗炉中,350 °C 下空气气氛煅烧 2 h 将其转化为 CuCo_2O_4 ,标记为: CuCo_2O_4 -1.将溶液 A 中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的剂量分别改为 7.5 mmol(1.81 g)和 5 mmol(1.21 g),采取同样方法分别合成 CuCo_2O_4 -2 和 CuCo_2O_4 -3 样品.

1.2 材料表征

采用扫描电镜(SEM,Hitachi SU-8000)和能谱仪(EDS)表征样品的微观形貌和元素组成.采用 X 射线粉末衍射(XRD,Cu K α radiation Bruker D8 衍射仪)确认样品的物相,通过激光共聚焦 Raman 光谱(La-bRAM,激光波长:532 nm)表征样品的化学键信息,以及 X 射线光电子能谱(XPS,Kratos Amicus Mg K α radiation)分析样品表面元素组成及价态.将样品用浓硝酸溶解并用去离子水稀释,通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测试样品中 Cu、Co 元素比例.

1.3 电化学测试

电极的制备:称取 10 mg 催化剂,2 mg 科琴黑,研磨成均匀的粉末,然后和 40 μL Nafion 溶液通过超声处理,将其分散在 2 mL 乙醇溶液中形成均匀催化剂墨水.然后将该墨水(约 100 μL)滴涂在清洁的泡沫镍表面,控制催化剂的负载量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

使用 CHI 660E 电化学工作站(上海辰华),在标准的三电极体系中测试电极的 OER 性能,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH,AgCl/Ag(内置饱和 KCl 电解质)为参比电极,碳棒为对电极,负载有催化剂的泡沫镍为工作电极.通过线性扫描伏安(LSV,电位扫速: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,所有电位均用 90%的内阻电位(IR)进行补偿)测试了电极在不同电位下的 OER 电流响应,所有电位(E)均采用可逆氢电极(RHE)进行校正: $E(\text{vs RHE}) = E(\text{vs AgCl/Ag}) + 0.197 + 0.059\text{pH}$ ^[20].在 $0.01 \sim 10^5$ Hz 频率范围内,测试电极在 1.5 V 电位的 Nyquist 电化学阻抗.测试非法拉第电位区间(1.02~1.12 V)不同扫速循环伏安曲线(CV),固定电位下的半电流密度差($\Delta J/2 = (J_{\text{正扫}} - J_{\text{反扫}})/2$)与电位扫速曲线的斜率即为双电层电容(C_{dl})^[20],以其作为指标衡量电极的电化学活性表面积.

2 结果与讨论

本文通过 Cu、Co 盐在碱性介质中的水热水解,形成 CuCo LDH,并经高温热解处理转化形成 CuCo_2O_4 .借助 SEM 表征了不同剂量条件所制备催化剂的形貌,如图 1(a-c)所示,不同 Cu 含量的 CuCo_2O_4 催化剂主要呈

现纳米片形貌,这类形貌基本符合层状双氢氧化物热解所形成氧化物的特征.其中, CuCo_2O_4 -1 由初级纳米片交叉连接构筑(图 1(a)),其片层间隙的丰富孔洞有助于电解质的充分填充渗透,可以提高传质速率;同时初级纳米片表面粗糙,有助于提供充裕的表面位点,促进界面充分反应. CuCo_2O_4 -2 展示出微米级片层结构(图 1(b)),其表面较为光滑,部分片层交叉连接; CuCo_2O_4 -3 由初级纳米片单元堆叠而成(图 1(c)),相对于 CuCo_2O_4 -1,其余两个样品的形貌特性可能降低可接触表面积和电子、离子传质速率,其表面催化性能可能逊于前者.图 1(d) 为 CuCo_2O_4 -1 的 EDS,该样品仅含 Cu、Co、O 3 种元素,表明通过水热水解及热解处理可以形成 CuCo_2O_4 .

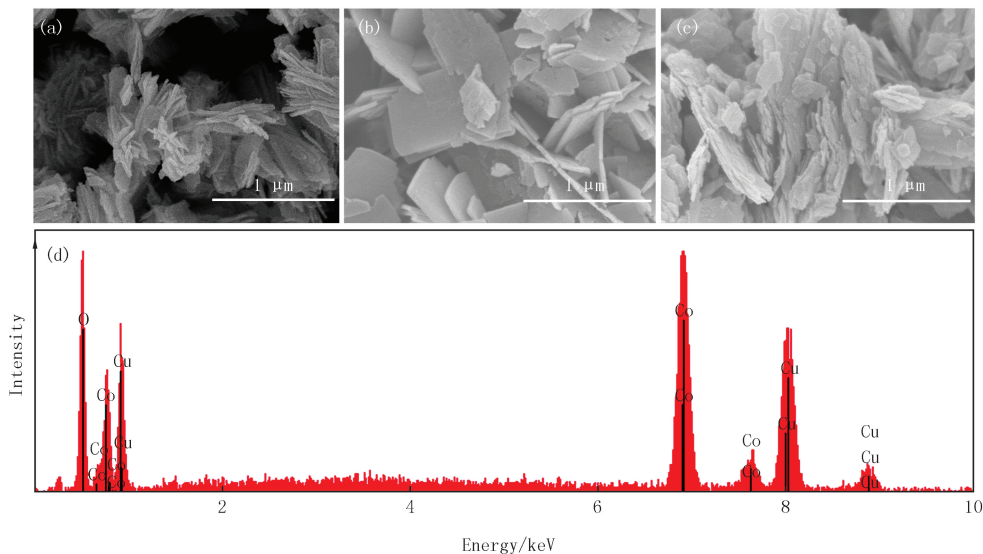


图1 CuCo_2O_4 -1 (a), CuCo_2O_4 -2 (b), CuCo_2O_4 -3 (c) 的SEM图及 CuCo_2O_4 -1 的EDS图 (d)

Fig. 1 SEM of CuCo_2O_4 -1 (a), CuCo_2O_4 -2 (b), CuCo_2O_4 -3 (c) and EDS of CuCo_2O_4 -1 (d)

通过 XRD 分析了 3 个样品的物相,如图 2(a)所示,3 个样品在 18.9° 、 31.1° 、 36.6° 、 44.5° 、 59.0° 和 64.8° 的衍射峰分别对应于尖晶石型 CuCo_2O_4 (JCPDS:80-1536) 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面,表明三者具有相同物相^[21]. CuCo_2O_4 -1 的 (311) 晶面衍射主峰较宽,表明其初级晶粒尺寸更小,有助于提供更丰富表面位点及更高催化性能.图 2(b) 为 3 个样品的 Raman 光谱,样品在 $200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 区间出现一系列振动信号,其中 276 cm^{-1} 处的宽峰归属于 O—Co—O 键的 E_g 模式伸缩振动^[22]; 461 和 503 cm^{-1} 处的弱峰是由 Cu 空位、间充型 O 原子以及 O 缺陷引起的^[22]; 663 cm^{-1} 处的峰归属于 Co—O 键的 A_{1g} 模式伸缩振动^[22],这些数据表明所合成样品为双金属氧化物,其结构中存在的配位不饱和金属位点及 O 缺陷位点有助于吸附反应物,对 OER 可能提供一定贡献.

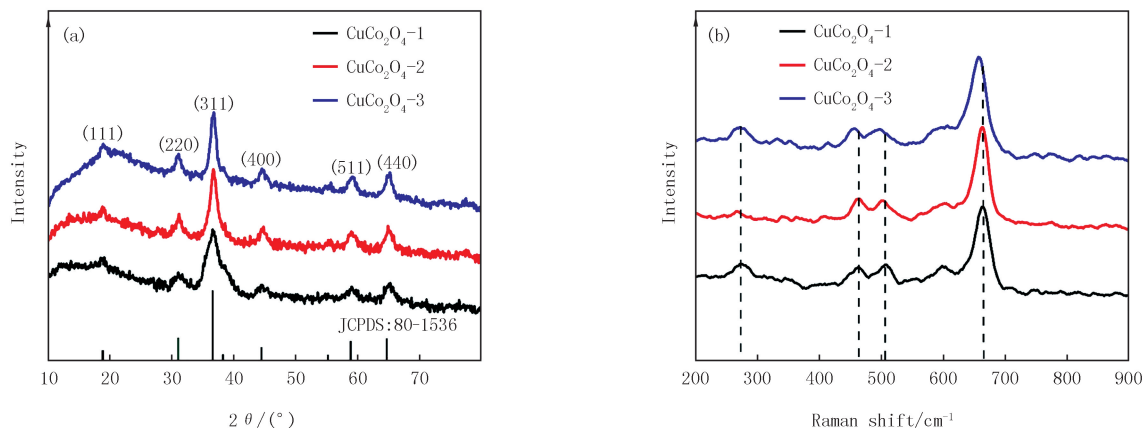


图2 不同 CuCo_2O_4 催化剂的XRD (a) 和Raman光谱 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of different CuCo_2O_4 catalysts

ICP-MS 检测分析显示,3 个样品中的 Co 与 Cu 原子比均为 $2.05 : 0.95$,表明所有样品均具有相同组成,

与 XRD 表征的结论相吻合.该 Cu 与 Co 原子比略微偏离其理论比 2 : 1,这可能与样品中存在金属缺陷有关.通过 XPS 分析了 3 个样品的表面元素组成及价态.图 3(a)为 CuCo_2O_4 -1 的 XPS 全谱,样品展示出 O 1s (529.0 eV)、Co 2p (779.3 eV) 及 Cu 2p (933.5 eV) 轨道谱峰,O 与 Co 及 Cu 原子比为 65.6 : 23.2 : 11.3,Co 与 Cu 原子比接近 2 : 1,与 XRD 中的结构组成相一致,表明样品中 Co 含量较高.3 种元素比偏离 4 : 2 : 1,表明样品中含有金属缺陷,与 Raman 光谱结果相一致.需要说明,该原子比与 ICP-MS 结果存在微弱偏差,这主要源于两种检测方法的差别,ICP-MS 主要分析体相样品中的总体元素组成,而 XPS 主要分析其浅层表面的元素组成,样品表面元素缺陷会引起表面元素组成与体相组成存在一定差别.由于氧化物中 Co 可作为 OER 催化位点,因此可以预期这类材料可用作 OER 催化剂.样品在 285.0 eV 处的峰对应于 C 1s,此峰主要源于样品表面吸附的含碳物质.图 3(b)为不同催化剂的高分辨 Co 2p XPS 图谱,该图谱主要包括 Co 2p_{3/2} (779.4 eV 附近)、Co 2p_{1/2} (794.2 eV 附近) 自旋轨道及两个较弱卫星峰 (788.3 和 803.8 eV 附近);通过谱峰拟合,位于 781.1 和 796.6 eV 处的峰分别对应于 Co²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 自旋轨道^[21],而位于 779.2 及 794.6 eV 的峰对应于 Co³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道^[21],表明样品表面 Co 元素以 +2 和 +3 价态共存.与 CuCo_2O_4 -2 和 CuCo_2O_4 -3 相比, CuCo_2O_4 -1 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道结合能分别有不同程度右移,表明 CuCo_2O_4 -1 中的 Co 的价态更低.根据杨氏规则^[23],八面体场 $[\text{MO}_6]^{n-}$ 中心金属 3d 轨道电子排布中 e_g 轨道电子填充个数接近最佳值 1.2 时,与含氧反应物或中间体以 σ 键吸附结合时具有最适中的电子云重合程度^[23],由于 Co 元素包括 +2 和 +3 两种价态,更低价态可使 3d 轨道电子填充更接近 $t_{2g}^5 e_g^{1.2}$.该电子填充构型,以及 e_g 轨道不等价填充带来的晶格畸变,均有助于含氧反应物及中间体在其表面的化学吸附及界面电荷迁移,有望加快多步 OER 反应进程.

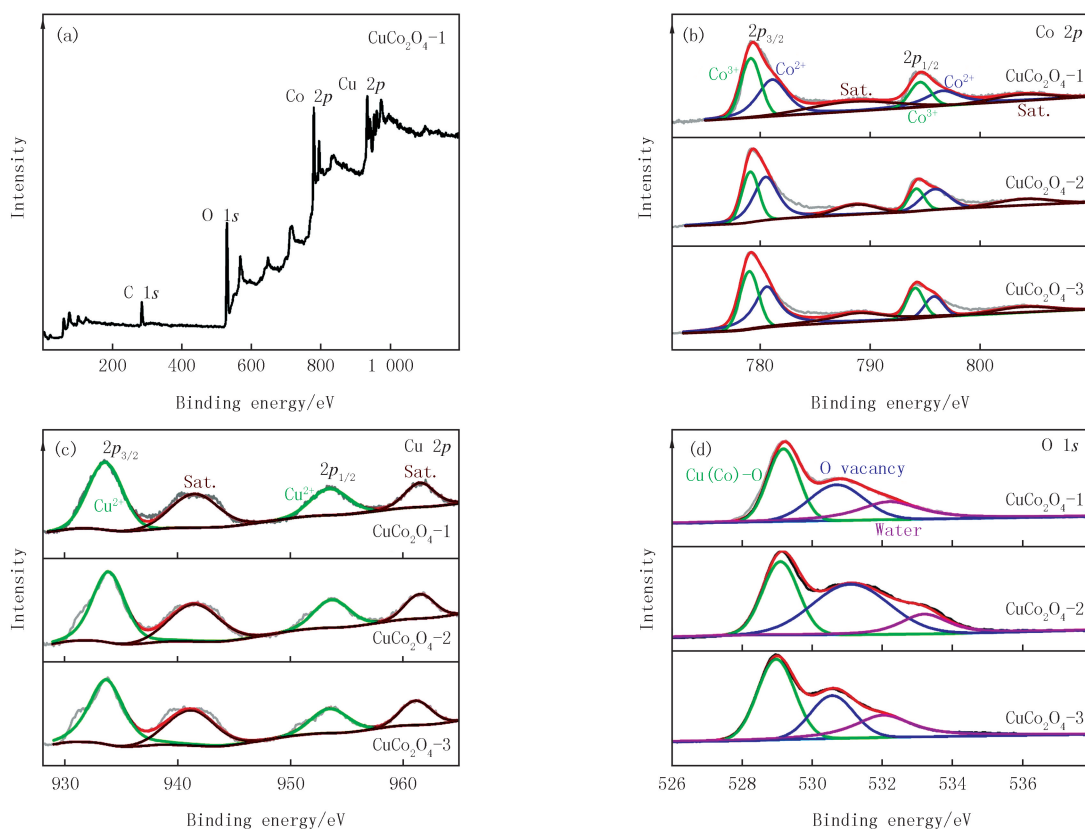


图3 CuCo_2O_4 -1的XPS全谱(a)及不同催化剂的Co 2p(b),Cu 2p(c),O 1s(d)高分辨XPS图谱

Fig. 3 Survey XPS of CuCo_2O_4 -1(a) and high resolution Co 2p(b),Cu 2p(c),O 1s(d) XPS of different catalysts

图 3(c)为 3 个样品的 Cu 2p XPS 图谱,位于 933.6 和 953.5 eV 附近的峰分别对应于 Cu²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 自旋轨道^[21,24],941.5 和 961.5 eV 处的峰为两个轨道的卫星峰,表明 3 个样品中 Cu 元素主要以 +2 价形式存在.其中 CuCo_2O_4 -1 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道结合能更低,这可能与氧化物表面更丰富的 O 缺陷有关.图 3

(d)为3个样品的O 1s XPS图谱,其中位于529.2 eV处的峰可归属于晶格Cu(Co)-O键,530.7 eV处的峰归属于氧化物表面的O缺陷位点,而532.2 eV处的峰归属为材料表面的吸附水^[24]。可以看出,样品氧化物晶格表面存在O缺陷,其不仅能降低其周围金属位点价态,尤其是Co元素价态,优化含氧反应物及中间体物种的吸附,促进界面反应,而且能提高氧化物自身导电性,对OER发挥积极作用。

鉴于这类片层交叉连接CuCo₂O₄的多孔结构,Co元素双重价态以及表面O缺陷带来的导电性,此类双金属氧化物有望用作高性能OER催化剂,提高电解水产氢的能量效率。因此,采用三电极体系探讨了这类CuCo₂O₄催化电极在碱性电解质中的OER性能。图4(a)比较了3个电极在1 mol·L⁻¹ KOH电解质体系中5 mV·s⁻¹扫速的LSV曲线,所有电极在1.45 V附近出现一个弱的氧化峰,这主要来源于Co、Cu元素的氧化反应,随后更高电位下的强电流响应归因于OER,其中CuCo₂O₄-1电极的OER响应更早,表明其更低的OER过电位。当 $J=10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,CuCo₂O₄-1电极的 η (标记为 η_{10})为243 mV,体现出良好OER活性,其 η_{10} 值优于或接近于已报道的Co、Cu基催化电极(表1)^[25-30],显示出其在OER催化方面的竞争力。在更高OER电流密度情况下, $J=100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,CuCo₂O₄-1电极的 η 为362 mV,优于CuCo₂O₄-2电极的376 mV及CuCo₂O₄-3电极的368 mV,可以看出,CuCo₂O₄-1具有最佳OER催化效率,其最低 η 值可以降低电解水产氢电压。以 η 与OER响应电流密度对数($\lg J$)作图可以获得塔菲尔曲线(图4(b)),塔菲尔曲线斜率值反映电流增大或者减小10倍时所需过电位的变化,亦即催化动力学;塔菲尔斜率越小,则反应动力学越快。由图4(b)可知,CuCo₂O₄-1、CuCo₂O₄-2和CuCo₂O₄-3电极的塔菲尔斜率分别为112.2、148.8及160.6 mV·dec⁻¹。CuCo₂O₄-1电极的最小塔菲尔斜率表明其拥有最快的OER反应动力学^[20],有利于高电位下更充分快速反应。

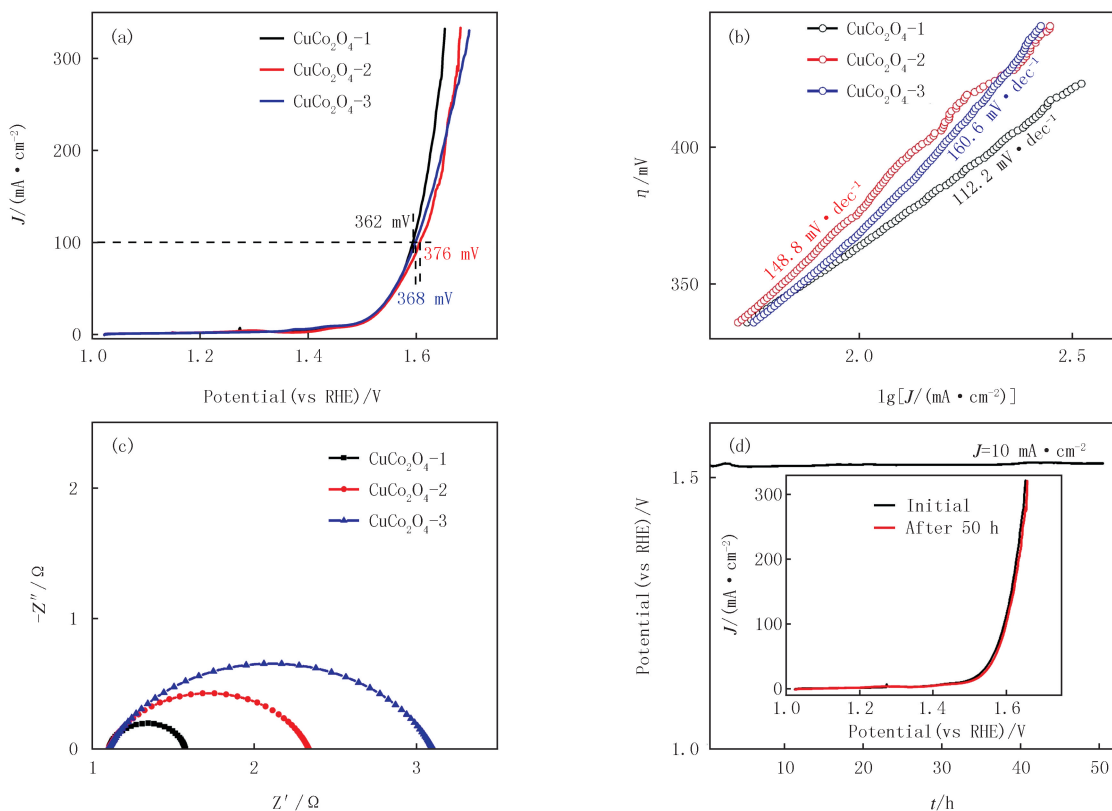


图4 不同电极在5 mV·s⁻¹扫速的LSV曲线(a),塔菲尔曲线(b),Nyquist阻抗(c)以及CuCo₂O₄-1电极在 $J=10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的V-t曲线(插图:V-t测试前后的LSV曲线)(d)

Fig. 4 LSV curves at 5 mV·s⁻¹(a), Tafel plots(b), Nyquist impedances of different electrodes(c) and V-t curve of CuCo₂O₄-1 electrode at $J=10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (inset: LSV curves before and after V-t test)(d)

图4(c)为3个电极的Nyquist阻抗图,3个电极均展示出几乎相等的高频端实轴截距及明确的高频圆弧。Nyquist阻抗高频端实轴截距代表电极的串联阻抗,包括电极材料自身电阻,电极材料与集流体接触电阻

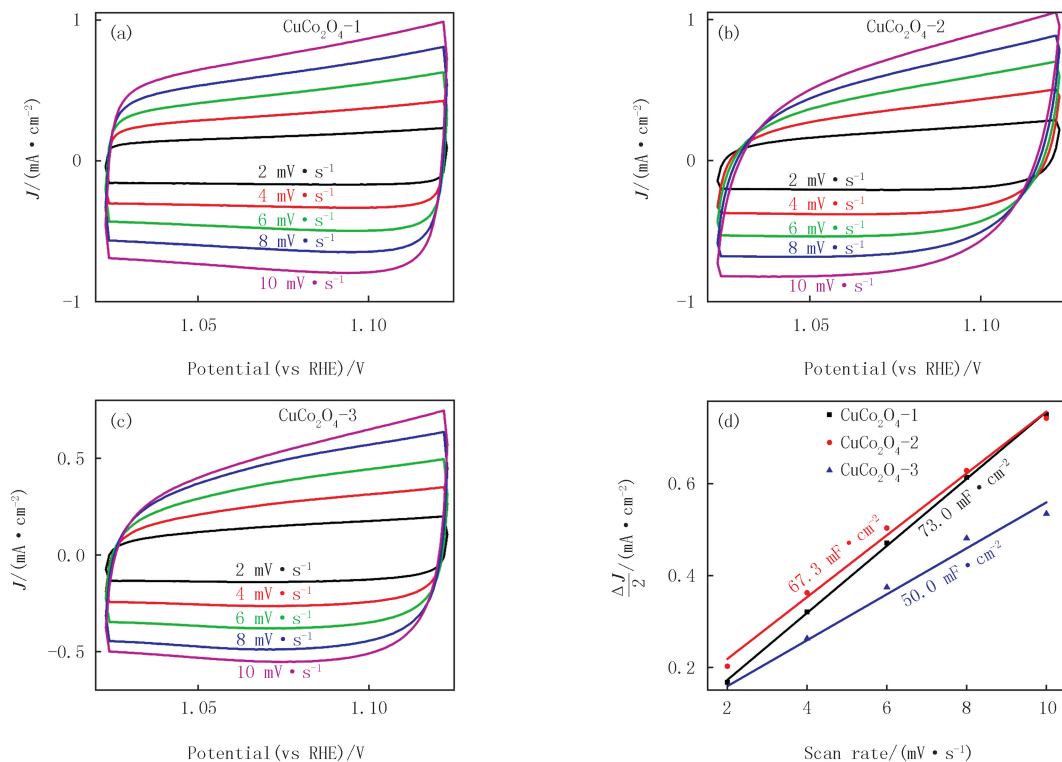
及电解质离子电阻,3个电极的相同串联电阻主要归因于催化剂的相同物相及相同电极制作工艺^[31].高频圆弧直径代表电极-电解质界面电荷转移电阻(R_{ct}),反映 OER 的难易程度, R_{ct} 越小说明更充分快速界面反应^[31].3个电极的阻抗主要差别在于 R_{ct} ,根据圆弧直径, CuCo_2O_4 -1、 CuCo_2O_4 -2 和 CuCo_2O_4 -3 电极的 R_{ct} 分别为 0.5、1.2 及 2.0 Ω , CuCo_2O_4 -1 的最低 R_{ct} 表明其界面的最充分快速 OER,因此该电极具有最佳催化性能.

表 1 不同 Co、Cu 基催化电极的过电位和塔菲尔斜率参数比较

Tab. 1 The comparisons on overpotentials and Tafel plots of Co, Cu based catalytic electrodes

Catalytic electrode	η_{10}/mV	Tafel slope/ $(\text{mV} \cdot \text{dev}^{-1})$	Ref.	Catalytic electrode	η_{10}/mV	Tafel slope/ $(\text{mV} \cdot \text{dev}^{-1})$	Ref.
Ca-CuCoO ₂	470	96.5	[25]	CuBr/Co@CuO	270	66	[29]
CuCo_2O_4	220	92.5	[26]	Mn-Co ₃ O ₄ /S	330	68	[30]
CuO	320	215	[27]	CuCo_2O_4 -1	243	112.2	This work
$\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$	450(η_{50})	42	[28]				

为了进一步确定电极可接触表面积对 OER 的贡献,测试了各个电极在非法拉第电位区间不同扫速下的 CV 曲线,并借此衡量电极的双电层电容(C_{dl})^[24],如图 5(a-c)所示,所有 CV 曲线均显示出良好的矩形,都表现出双电层电容特性;根据 $\Delta J/2$ 与电位扫速的曲线斜率(图 5(d)), CuCo_2O_4 -1、 CuCo_2O_4 -2 及 CuCo_2O_4 -3 电极的 C_{dl} 值分别为 73.0、67.3 和 50.0 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,显然, CuCo_2O_4 -1 电极能提供更大可接触表面积,在 OER 反应过程中能够提供更多的活性位点,很大程度上提高催化效率.OER 稳定性也是评价电极催化性能的一个重要指标,因此采用 $J=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的计时电位($V-t$)曲线评估了 CuCo_2O_4 -1 电极的催化稳定性(图 4(d)),经过 50 h 测试,电极的电位几乎没有增加,表明该电极具有良好 OER 稳定性. $V-t$ 测试前后该电极的 LSV 高度重合,也进一步表明该电极的良好 OER 稳定性.根据上述电化学性质, CuCo_2O_4 -1 可用作高活性及高稳定性 OER 催化电极.

图 5 不同电极在非法拉第电位区间 $2 \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速的 CV 曲线 (a-c) 及不同电极 $\Delta J/2$ 与电位扫速关系曲线 (d)Fig. 5 CV curves of different electrodes within non-faradaic potential region at $2 \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a-c) and corresponding $\Delta J/2$ vs scan rate plots (d)

3 结 论

通过水热反应及高温热解合成了 CuCo_2O_4 , 该材料呈现出由粗糙表面片层交叉连接形成的多孔结构, 可提供快速电解质传质通道及较高可接触表面积. 同时该材料表面含有丰富 O 缺陷, 能有效调节周围金属位点价态, 优化价层电子填充, 并能保证较高导电性, 这些结构和表面特性有助于提升相应电极的电催化性能. 电化学测试表明, 所制作 CuCo_2O_4 -1 电极表现出良好的 OER 性能, 在 $J = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的 η 为 362 mV, 并具有良好的 OER 稳定性. 本研究为高性能 OER 催化电极设计, 以及进一步提升电解水制备绿氢的能量效率提供了可行途径.

参 考 文 献

- [1] CHI J, YU H M. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(3): 390-394.
- [2] TONG W M, FORSTER M, DIONIGI F, et al. Electrolysis of low-grade and saline surface water[J]. Nature Energy, 2020, 5(5): 367-377.
- [3] PEREZ R, BRENT A, HINKLEY J. Assessment of the potential for green hydrogen fuelling of very heavy vehicles in New Zealand[J]. Energies, 2021, 14(9): 2636.
- [4] JOAKIM A, STEFAN G. Improving the economics of fossil-free steelmaking via co-production of methanol[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 350: 131469.
- [5] JI X, ZHOU B X, HE G, et al. Research review of the key technology and application of large-scale water electrolysis powered by renewable energy to hydrogen and ammonia production[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(5): 1-11.
- [6] LI Y F, SHI X P, PHOUMIN H. A strategic roadmap for large-scale green hydrogen demonstration and commercialisation in China: a review and survey analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(58): 24592-24609.
- [7] HOWARTH R W, JACOBSON M Z. How green is blue hydrogen? [J]. Energy Science & Engineering, 2021, 9(10): 1676-1687.
- [8] LI A L, SUN Y M, YAO T T, et al. Earth-abundant transition-metal-based electrocatalysts for water electrolysis to produce renewable hydrogen[J]. Chemistry, 2018, 24(69): 18334-18355.
- [9] ZENG F, MEBRAHTU C, LIAO L F, et al. Stability and deactivation of OER electrocatalysts: a review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 69: 301-329.
- [10] 白正宇, 秦金, 张琰, 等. 类石榴状结构 Co_3O_4 @ZIF-8 纳米电催化剂的设计合成及其氧还原/析出性能研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2021, 49(4): 60-67.
BAI Z Y, QIN J, ZHANG Y, et al. Design and synthesis of pomegranate-like Co_3O_4 @ZIF-8 nano-electrocatalysts for oxygen reduction/evolution reactions[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2021, 49(4): 60-67.
- [11] 安秀云, 陈林峰, 胡秋波, 等. 退火温度对 NiCo_2O_4 纳米材料析氧性能的影响[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2022, 50(2): 102-110.
AN X Y, CHEN L F, HU Q B, et al. Effect of annealing temperature on oxygen evolution properties of NiCo_2O_4 nanomaterials[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2022, 50(2): 102-110.
- [12] WANG Y Q, TAO S, LIN H, et al. Atomically targeting NiFe LDH to create multivacancies for OER catalysis with a small organic anchor[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105606.
- [13] BAI J, LEI N N, WANG L M, et al. In situ generated Cu-Co-Zn trimetallic sulfide nanoflowers on copper foam: a highly efficient OER electrocatalyst[J]. Nanoscale, 2022, 14(48): 17976-17984.
- [14] AHMAD Z, MAQBOOL A, ASIF HUSSAIN M, et al. One-pot solvothermal synthesis of highly catalytic Janus transition metal phosphides(TMPs) for high performance OER[J]. Fuel, 2023, 331: 125913.
- [15] CHEN J D, ZHENG F, ZHANG S J, et al. Interfacial interaction between FeOOH and Ni-Fe LDH to modulate the local electronic structure for enhanced OER electrocatalysis[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(12): 11342-11351.
- [16] YAN D F, XIA C F, ZHANG W J, et al. Cation defect engineering of transition metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(45): 2202317.
- [17] YANG Y, XIE Y C, YU Z H, et al. Self-supported NiFe-LDH@CoS_x nanosheet arrays grown on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129512.
- [18] SUNTIVICH J, MAY K J, GASTEIGER H A, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles[J]. Science, 2011, 334(6061): 1383-1385.
- [19] HUANG J H, CHEN J T, YAO T, et al. CoOOH nanosheets with high mass activity for water oxidation[J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(30): 8722-8727.
- [20] CHANG J L, WANG W Y, WANG L L, et al. Nickel iron alloy embedded, nitrogen doped porous carbon catalyst for efficient water elec-

- trolysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 650: 118984.
- [21] HE X M, QIAO T, LI B J, et al. Tuning electronic structure of CuCo_2O_4 spinel via Mn-doping for enhancing oxygen evolution reaction[J]. *ChemElectroChem*, 2023, 10(2): e202200933.
- [22] DU Z J, XIONG D H, QIAN J C, et al. Investigation of the structural, optical and electrical properties of Ca^{2+} doped CuCo_2O_4 nanosheets[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(36): 13753-13759.
- [23] LIU Y W, CHENG H, LYU M J, et al. Low overpotential in vacancy-rich ultrathin CoSe_2 nanosheets for water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(44): 15670-15675.
- [24] LUO X H, ZHANG L, GUO M, et al. Engineering the structural defects of spinel oxide nanoneedles by doping of V for a highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 50055-50067.
- [25] DU Z J, QIAN J C, BAI J L, et al. Surfactant-modified hydrothermal synthesis of Ca-doped CuCo_2O_4 nanosheets with abundant active sites for enhanced electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(14): 9889-9899.
- [26] ZHANG P, HE H W. Rational rope-like CuCo_2O_4 nanosheets directly on Ni foam as multifunctional electrodes for supercapacitor and oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 153993.
- [27] MISHRA A K, PRADHAN D. Hierarchical urchin-like cobalt-doped CuO for enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 9412-9419.
- [28] ZHANG S Y, ZHU H L, ZHENG Y Q. Surface modification of CuO nanoflake with Co_3O_4 nanowire for oxygen evolution reaction and electrocatalytic reduction of CO_2 in water to syngas[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 281-288.
- [29] WU C W, UNNIKISHNAN B, PERIASAMY A P, et al. Importance of cobalt-doping for the preparation of hollow $\text{CuBr}/\text{Co}@\text{CuO}$ nanocorals on copper foils with enhanced electrocatalytic activity and stability for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(26): 9794-9802.
- [30] QI J L, WANG H H, LIN J H, et al. Mn and S dual-doping of MOF-derived Co_3O_4 electrode array increases the efficiency of electrocatalytic generation of oxygen[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 28-33.
- [31] CHANG J L, ZANG S Q, SONG F F, et al. Heterostructured nickel, iron sulfide@nitrogen, sulfur co-doped carbon hybrid with efficient interfacial charge redistribution as bifunctional catalyst for water electrolysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 630: 118459.

Synthesis of CuCo_2O_4 nanoflakes for oxygen evolution reaction

Gao Zhiyong, Hu Zhanqiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The manipulation of morphology and structure, as well as the optimization of surface characteristics of catalyst are significant tactics to enhance the catalytic performance. In this work, CuCo_2O_4 catalyst with cross connected nanoflakes structure was prepared by one-step hydrothermal synthesis of copper cobalt bimetallic hydroxide precursor (CuCo LDH) followed by high temperature pyrolysis treatment. The rough surface and the inter-flake voids within the as-prepared catalyst facilitate the sufficient diffusion and adsorption of electrolyte, meanwhile, the superficial O vacancies can regulate the valences of adjacent metal sites and increase the conductivity, these surface features are conducive to electrocatalytic feature. The typical CuCo_2O_4 -1 with optimal elemental composition owns good catalytic activity for alkali oxygen evolution reaction (OER). In 1 mol \cdot L⁻¹ KOH electrolyte, the overpotential (η) achieved at 362 mV to arise response current density of 100 mA \cdot cm⁻², and demonstrated Tafel slope of 112.2 mV \cdot dec⁻¹. In addition, the η maintained unvaried upon 50 h of chronopotentiometry test, showing the fine catalytic stability. The current work provides a feasible solution to design efficient catalyst for alkali OER.

Keywords: bimetallic oxide; oxygen evolution reaction; electrocatalytic; water electrolysis

[责任编辑 赵晓华 陈留院]

本期专家介绍



邓蕾,西北农林科技大学三级研究员,博士生导师,入选国家“万人计划”青年拔尖人才,现担任黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室副主任.主要从事区域生态恢复及其环境效应研究,已在 *Global Change Biology*, *Earth-Science Reviews*, *Global Environmental Change*, *Soil Biology and Biochemistry* 等以第一作者和通信作者发表 SCI 论文 60 余篇,ESI 高被引(前 1%)论文 7 篇,SCI 引用 5 000 余次;担任 *FASE*, *Soil Ecology Letters*, 《生态环境学报》,《地球环境学报》青年编委, *Forests* 期刊编委;主持国家自然科学基金联合基金重点项目、面上项目、青年项目等项目 10 余项;曾获陕西省科学技术二等奖 2 项(第 1,4)、陕西省青年科技奖、中国水土保持学会青年科技奖等荣誉;兼任中国水土保持学会林草生态修复专业委员会常务委员、中国土壤学会青年工作委员会创新委员等.

王得丽,华中科技大学教授,博士生导师.入选中组部“海外高层次人才计划”、教育部“新世纪优秀人才支持计划”,荣获湖北省“化学化工青年创新奖”、中国表面工程协会“中表镀—安美特青年教师奖”.主要研究领域为新型电化学能源与环境材料的设计以及性能优化.在 *Nat Mater*, *Nat Commun*, *JACS*, *Angew* 等期刊上发表 SCI 论文 100 余篇,获授权美国发明专利 2 件、中国发明专利 11 件,参编学术专著 1 部.主持国家自然科学基金、湖北省科技晨光计划等项目.担任 *J Chem Phys* 副主编,《电化学》,《中国化学快报》,《储能科学与技术》, *Nano Materials Science*, *Energy & Fuels*, *J Phys Energy* 杂志编委.



高志永,河南师范大学教授,博士生导师.在河南师范大学化学化工学院先后获得化学专业学士和无机化学专业硕士学位,在厦门大学获得无机化学专业博士学位.主要研究方向涉及储能材料和电催化材料的合成及其在超级电容器、水相电池及电解水、有机小分子、微塑料氧化还原升级转化方面的性能研究.主持国家自然科学基金青年基金、河南省自然科学基金面上项目、河南省高新领域科技攻关项目、河南省基础与前沿研究计划项目、河南省高校科技创新人才计划及河南省高校基础研究专项等项目.在 *Chem Eng J*, *Chem Commun*, *J Colloid Interf*, *ACS Appl Mater Interfaces* 等期刊发表论文 50 余篇,3 篇为 ESI 高被引论文,H 指数 40;获授权国家发明专利 10 件.指导硕士研究生连续获 2021、2022 和 2023 年国家奖学金.

王军,北京工业大学能源科学与工程系主任,教授,博士生导师,中国工程热物理学会传热传质分会青年工作委员;主要研究方向为微纳尺度流动与传热、气体动理论及其在流动与传热传质中的应用等.2019 年入选北京市科学技术委员会“北京市科技新星计划”;2018 年入选北京市教育委员会“青年拔尖人才培养计划”.先后主持国家自然科学基金项目 2 项及省部级项目 4 项.在 *Journal of Fluid Mechanics*, *Physics of Fluids*, *Physical Review E* 等期刊发表论文 50 余篇.

