

CoP/RGO 复合材料的制备及结构性能研究

李俊莉 杨玉琴 皇甫鑫强 陈选欣

(曲靖师范学院化学与环境科学学院, 曲靖 655011)

摘 要 通过原位还原将金属钴(Co)粒子负载于氧化石墨烯(GO)合成钴/还原氧化石墨烯(RGO)(Co/RGO), 在氩气保护条件下与次磷酸钠(NaH_2PO_2)混合加热反应制得磷化钴(CoP)/RGO(CoP/RGO)复合材料, 并对样品进行了表征, 在 0.5mol/L 的硫酸溶液中采用线性扫描法测试了材料的电催化析氢性能。结果表明: 负载于石墨烯上的 CoP 纳米颗粒形貌单一, 晶格间距 0.24nm, Co 和 P 的比例约 1:1, 复合材料做成的电极其催化析氢过电位显著减小为 116mV, 经过 500 次循环后性能略有衰减, 析氢过电位为 130mV, 性能衰减率为 12%。与单一材料相比具有较高的催化活性, 有效提高了电催化析氢性能。

关键词 磷化钴纳米颗粒, 复合材料, 结构, 电催化

Study on the preparation and structure property of CoP/RGO

Li Junli Yang Yuqin Huangfu Xinqiang Chen Xuanxin

(College of Chemistry and Environmental Science, Qujing Normal University, Qujing 655011)

Abstract The CoP/RGO composite materials were synthesized by in-situ reduction in the argon protection environment. The compositions, structures, and morphologies of the composites were characterized by Raman spectra. The hydrogen evolution reaction was tested by linear scanning in 0.5mol/L sulfuric acid solution. The results showed that the nano-sized particles of the CoP were relatively dispersed on the graphene, the lattice spacing of CoP was 0.24nm and the ratio of Co and P was approximately 1:1. It was found that the CoP/RGO composite showed an enhanced catalytic activity with the over potential 116mV. The performance degradation rate was about 12% (from 116mV to 130mV) after 500 cycles. Compared with the single material, the composite had higher catalytic activity, which effectively increased the activity of electrocatalytic hydrogenation.

Key words CoP nanoparticle, composite, structure, electrocatalysis

世界经济的飞速发展与生活水平的不断提高, 使得能源的消耗越来越大, 整个社会都面临着巨大的能源危机, 开发清洁可再生能源已成为日益迫切的需求^[1]。氢能作为一种高效清洁的可再生能源, 由于其储量丰富、对环境友好、可再生和热值高的优点, 具有广泛的用途, 被视为一个理想的未来能源载体^[2]。在现有制氢技术中, 电解水制氢由于方法简单、效率高和产出的氢气纯度高, 是实现工业化、廉价制备氢气的重要手段, 但是电解水制氢反应中由于存在较高的析氢过电位将消耗大量电能, 极大制约了电解水工业发展。要实现产业化的电解水制氢, 必须研究和开发能够降低析氢反应中过电位的高催化活性析氢电极材料。铂(Pt)是最好的氢析出反应的催化剂^[3], 但由于其价格昂贵且在地球上的储量较少, 难以在工业生产中大规模应用^[4], 因此研

究具有高催化活性的多元复合析氢电极受到广泛的关注。

金属磷化物是一类具有金属和半导体性质的化合物, 以过渡金属形成的磷化物居多, 这类化合物结构稳定, 具有陶瓷和金属的特性以及良好的热力学稳定性, 以往主要应用于石油工业中加氢脱硫、加氢脱氧、加氢脱氮以及加氧脱氯等反应中^[5]。近年来, 过渡金属磷化物如磷化二镍(Ni_2P)^[6]、磷化铁(FeP)^[7-9]、磷化三铜(Cu_3P)^[10]和磷化二钴(Co_2P)^[11]等一系列化合物相继用于电化学产氢领域, 并表现出较好的催化产氢活性且价格低廉。但是单一的金属磷化物在使用中会出现诸如导电性不好、形貌不易控制、用量大容易团聚导致活性位点减少以及催化活性降低等问题, 因此控制其形貌和导电性是影响材料电催化析氢活性的两个关键因

基金项目: 云南省大学生创新创业训练项目(2077360150)

作者简介: 李俊莉(1979-), 女, 硕士, 讲师, 从事金属有机材料研究。

素^[12]。石墨烯具有特殊结构的二维无机纳米片层材料,其厚度只有 0.335nm,具有独特的二维表面结构、良好的导电性能和较大的比表面积^[13],与金属磷化物复合将有效提高材料的导电性,金属磷化物分散于石墨片层上可以有效阻碍催化剂的团聚,提高材料的性能。本研究采用温和的方法将磷化钴(CoP)负载在氧化石墨烯(GO)上,制得 CoP/RGO 复合材料,对其形貌进行了表征,并在 0.5mol/L 的硫酸中测定了材料的催化析氢活性,有效改善了材料的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯,实验室自制;四水合醋酸钴、氨硼烷、次磷酸钠、乙醇、硝酸、硫酸、全氟磺酸型聚合物(nafion,5%),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;玻碳电极、铂片电极、银/氯化银电极(Ag/AgCl)电极、电解池、麂皮、抛光粉,天津艾达恒晟有限公司。

超声波清洗器(SL-250 型),上海生析超声仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电子分析天平(AL204 型),METTLER TOLED 公司;管式炉(TF-1200X 型),合肥科晶有限公司;X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 focus 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800 型),日本 Hitachi 公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型),日本电子株式会社;显微共焦激光拉曼光谱仪(DXR 2 型),美国赛默飞公司;电化学工作站(CHI-660E 型),上海辰华有限公司。

1.2 CoP/RGO 的制备

称取 40mg 氧化石墨烯,采用超声波清洗器(SL-250 型,上海生析超声仪器有限公司)超声分散于 40mL 溶液中(水:乙醇=1:1),剧烈搅拌条件下加入四水合醋酸钴,搅拌 40h,然后加入 2mL 新配制的含氨硼烷 100mg 的水溶液,室温条件下搅拌反应 10h,溶液的粉红色消失,磁铁吸附分离洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥,得到 Co/RGO 粉末^[14]。将得到的 Co/RGO 固体粉末与次磷酸钠按照 1:5 的质量配合比混合研磨得到固体粉末混合物,将粉末混合物置入瓷舟中,氩气保护条件下,采用管式炉(TF-1200X 型,合肥科晶有限公司)升温至 300℃反应 2h,得到黑色固体,用水和乙醇分别洗涤 3 次,采用

真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,得到 CoP/RGO 固体复合材料。按照加入四水合醋酸钴用量分别为 0.36mmol、0.54mmol、0.72mmol,将得到的复合材料分别记为 CoP/RGO-0.36、CoP/RGO-0.54 和 CoP/RGO-0.72。不加入氧化石墨烯以相同的方法制得的 CoP 记作 Co_nP。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 focus 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800 型,日本 Hitachi 公司)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型,日本电子株式会社)对样品的物相、形貌、结构和成分等进行分析。采用显微共焦激光拉曼光谱仪(DXR-2 型,美国赛默飞公司)对样品的拉曼光谱进行测定。

CoP/RGO 的电化学析氢测试^[15]。采用电化学工作站(CHI-660E 型,上海辰华有限公司)对样品的电化学析氢性能进行测试,三电极体系,玻碳电极(有效面积:0.07cm²)作为工作电极,使用前需要用抛光粉对玻碳电极进行打磨,然后分别在稀硝酸和纯水中各超声 3min,室温下晾干。参比电极选用银/氯化银电极,铂片电极作为对电极,实验前需要在硝酸溶液中超声,然后用蒸馏水清洗后晾干备用,准确称取 5mg 制备的材料,超声分散于 0.98mL 无水乙醇和 20 μ L 5%(wt,质量分数,下同)的 nafion 混合溶剂中形成均匀溶液,将 10 μ L 分散液滴在干净的玻碳电极表面,自然晾干,循环伏安扫描和线性扫描在 0.5mol/L 的硫酸溶液中进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图见图 1。从图 1(a)可以看出,自制的 GO 在 $2\theta = 10^\circ$ 附近出现了 1 个对应于氧化石墨层状结构(001)面的特征峰,而石墨的(002)面特征峰消失,这表明大部分天然石墨已经被氧化。从图 1(b)可以看出,CoP/RGO 复合材料的特征峰与磷化钴标准谱图(JCPDS NO. 29—0497)对比一致,其衍射峰 31.7° 、 36.5° 、 46.3° 、 48.4° 和 56.6° 分别对应(011)、(111)、(112)、(211)和(301)晶面,在谱图中没有出现 GO 对应的衍射峰,这是因为 GO 经超声剥离到一定厚度的衍射峰会减弱或消失^[16]。从图 1(c)可以看出,不加 GO 得到的 CoP 的谱图,产物物相包括 CoP 和 Co₂P 2 种组分,对比不加 GO

合成的材料,发现在相同条件下不加 GO 得到的是 CoP 和 Co_2P 的混合相,这有可能是 Co 负载在石墨烯上有较好的分散性,进而具有更高的活化能力获得纯相的 CoP。采用氨硼烷直接还原金属盐,制得的金属粒子容易团聚在一起,反应中不能均匀磷化,得到的是 CoP 和 Co_2P 的混合相。

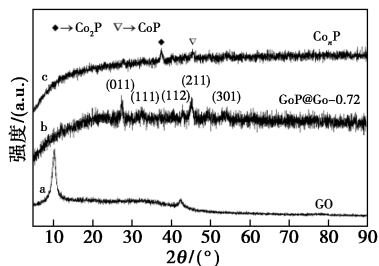


图 1 样品的 XRD 谱图

[(a)GO; (b)CoP/RGO; (c)Co_nP]

2.2 SEM 分析

CoP/RGO 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,石墨经处理后,被剥离成为薄片状。

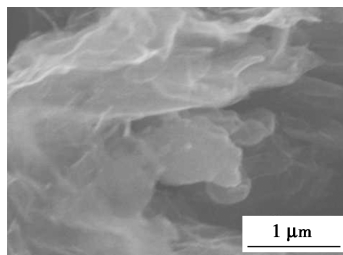


图 2 CoP/RGO 的 SEM 图

2.3 EDX 分析

CoP/RGO 的 EDX 图见图 3。从图可以看出,CoP/RGO 中 Co 和 P 的比例约 1:1, Si, Na 信号来自于 Si 基底。

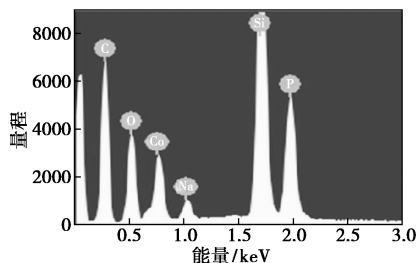


图 3 CoP/RGO 的 EDX 图

2.4 TEM 分析

CoP/RGO 的 TEM 图见图 4。从图可以看出,GO 片层呈薄纱状,接近单层,表面有皱褶,在 GO 片层上分布着 CoP 纳米颗粒,形貌相对单一,CoP 的晶格间距是 0.24nm,对应于 CoP 晶体的 (111) 晶面。

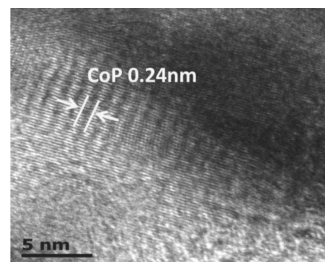


图 4 CoP/RGO 的 TEM 图

2.5 拉曼光谱分析

样品的拉曼光谱图见图 5。从图可以看出,所有样品的拉曼光谱均在 $1000 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 的范围内出现 2 个特征峰,通过在 1350cm^{-1} 处出现的 D 峰和 1580cm^{-1} 处出现的 G 峰强度之比 $R = I_D/I_G$,可以定性的表征碳材料结构的缺陷和晶化情况, R 值越小,表明结晶越完善,GO、Co/RGO 和 CoP/RGO 的 I_D/I_G 分别为 0.8、1.1 和 1.4, R 值变大,表明在石墨烯被 Co 和 CoP 负载后,CoP/RGO 材料的结构变得更加无序^[17],增加了活性位点。

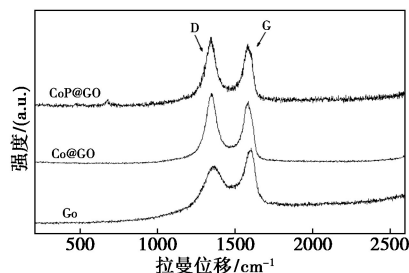


图 5 样品的拉曼光谱图

2.6 电催化析氢性能分析

不同材料以约 $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 的密度沉积在玻碳电极上,制成工作电极后,在 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸溶液中测定其催化析氢活性。进行线性扫描前先以循环伏安法使电极在电解液达到稳定状态。样品的线性扫描极化曲线见图 6。从图可以看出,在 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸溶液中,裸玻碳电极没有表现出催化活性,Co_nP 的催化活性也很小,在把 CoP 负载于 GO 上之后,材料的析氢过电位明显变小了,说明 CoP 负载在 GO 后材料的催化活性提高了,随着 CoP 负载量的增加,CoP/RGO 复合材料的催化性能显著改善,CoP/RGO-0.72 制备的电极析氢过电位最小为 116mV。CoP/RGO 复合材料的催化性能的变化,首先是由于石墨烯具有独特的二维表面结构和良好的导电性能,在 CoP 与氧化石墨烯结合后它们的化学与电子耦合性能发生了变化,使得其催化活性升高;此外石墨烯的片层结构具有很大的比表面积,在 CoP 负载于其上时,不容易发生团聚

而形成相对分散和更小的颗粒也能够增加催化产氢反应中的活性位点,从而提高催化活性^[15,18]。

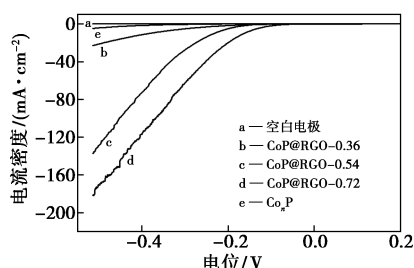


图 6 样品的线性扫描极化曲线图

CoP/RGO-0.72 复合材料电极的稳定性测试见图 7。从图可以看出,CoP/RGO-0.72 制备的电极在经过 500 次循环扫描之后进行线性扫描,其线性扫描极化曲线形状没有发生太大的变化,但性能略有衰减,CoP/RGO-0.72 制备的电极析氢过电位从 116mV 增加至 130mV,性能衰减率为 12%。衰减原因可从两方面考虑:首先在反应过程中部分 CoP 颗粒从石墨烯表面脱落下来使得活性位点减少,其次可能有部分催化剂中毒。

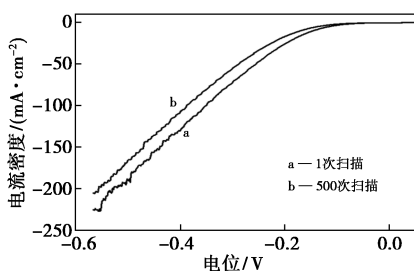


图 7 CoP/RGO-0.72 电极稳定性测试图

3 结论

采用原位还原的方法合成 Co/RGO 后,在氩气保护下与次磷酸钠混合制得 CoP/RGO 复合材料,研究表明,负载在石墨烯上的钴被有效分散后能形成均相的 CoP,CoP 纳米颗粒分布在石墨烯片层上,形貌相对单一,CoP 纳米颗粒晶格间距 0.24nm,Co 和 P 的比例接近 1:1。石墨烯负载金属和金属磷化物后碳材料结构变得更加无序,活性位点增加,能够有效地提高电催化析氢活性,并且随着负载量的增加,电极的催化析氢过电位越来越小,在四水合醋酸钴用量为 0.72mmol 条件下,制得的 CoP/RGO 的电极析氢过电位最小为 116mV,经过 500 次循环扫描之后进行线性扫描,其线性扫描极化曲线形状没有发生太大的变化,但性能略有衰减,析氢过电位从 116mV 增加至 130mV,性能衰减率为 12%。采用该工艺有望获得廉价高活性的电催化析氢电极材料。

参考文献

- [1] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103(43): 15729-15735.
- [2] Chen H M, Chen C K, Liu R S, et al. Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41: 5654-5671.
- [3] Li Y G, Wang H L, Xie L M, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(19): 7296-7299.
- [4] Gray H B. Powering the planet with solar fuel[J]. Nat Chem, 2013, 1(1): 8-12.
- [5] Oyama S T, Gott T, Zhao H, et al. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: a review[J]. Catal Today, 2009, 143(1/2): 94-107.
- [6] Popczun E J, McKone J R, Read C G, et al. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction I[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(25): 9267-9270.
- [7] Xu Y, Wu R, Zhang J, et al. Anion-exchange synthesis of nanoporous FeP nanosheets as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. Chem Commun, 2013, 49(59): 6656-6658.
- [8] Ma L B, Shen X P, Zhou H, et al. CoP nanoparticles deposited on reduced graphene oxide sheets as an active electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(10): 5337-5343.
- [9] Tian J Q, Liu Q, Asiri A M, et al. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0-14[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(21): 7587-7590.
- [10] Tian J Q, Liu Q, Cheng N Y, et al. Self-supported Cu₃P nanowire arrays as an integrated high-performance three-dimensional cathode for generating hydrogen from water[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(36): 9577-9581.
- [11] Callejas J F, Read C G, Popczun E J, et al. Nanostructured Co₂P electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction and direct comparison with morphologically equivalent CoP[J]. 2015, 27(10): 3769-3774.
- [12] Jaramillo T F, Jorgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts[J]. Science, 2007, 317(5834): 100-102.
- [13] Liang Y Y, Li Y G, Wang H L, et al. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(6): 2013-2036.
- [14] Guo L T, Cai Y Y, Ge J M, et al. Multifunctional Au-Co@CN nanocatalyst for highly efficient hydrolysis of ammonia borane[J]. ACS Catal, 2015, 5(1): 388-392.
- [15] 曹寅亮. 高活性镍基析氢电极的制备及其在碱性条件下析氢行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [16] Xu C, Wang X, Zhu J W. Graphene-metal particle nanocomposites[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(50): 19841-19845.
- [17] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [18] 彭海岳, 马媛媛, 刘嘉宁, 等. CoP/Co₂P/C 纳米材料用于全 pH 值电催化析氢[J]. 分子科学学报, 2017(6): 455-459.

收稿日期: 2018-06-04

修稿日期: 2019-08-13