



具有可控晶面的 Co_3O_4 催化剂用于高性能电化学析氯反应

茆志贤^{1,2}, 陈珊^{3*}, 吉加鹏⁴, 尹华杰^{1,2*}

1. 中国科学技术大学, 合肥 230026;

2. 中国科学院合肥物质科学研究院, 固体物理研究所, 安徽省纳米材料与技术重点实验室, 环境与能源纳米材料研究中心, 材料物理重点实验室, 合肥 230031;

3. 安徽大学, 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230039;

4. 中国科学院深圳先进技术研究院, 碳中和技术研究所, 广州 518055

* 联系人, E-mail: chenshan@ahu.edu.cn; yinhj@issp.ac.cn

2024-02-27 收稿, 2024-04-16 修回, 2024-05-06 接受, 2024-05-11 网络版发表

国家自然科学基金(52102325)资助

摘要 电催化析氯反应(CER)是氯碱工业电解池和海水电解池的重要阳极反应, 具有优异活性与稳定性的尺寸稳定阳极(DSA)是目前主要使用的CER阳极材料. 然而DSA电极面临着Ru和Ir等贵金属稀缺性和昂贵价格等问题, 故发展非贵金属基高性能CER电催化剂具有重要意义. 但当前针对非贵金属基CER催化剂相关研究仍然较少, 主要挑战在于难以兼顾CER高活性和酸性电解质高氧化电位下的稳定性. 本文提出对尖晶石结构的 Co_3O_4 进行晶面调控来提高其CER活性和稳定性的策略. 通过诱导{112}晶面的形成以取代较为稳定{111}晶面, 从而暴露出更高密度的八面体位点(Co_{oct}). 在 $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ (pH 2)作为电解质的条件下, 暴露{112}晶面的 Co_3O_4 在电流密度为 100 mA cm^{-2} 时的CER过电位仅为170 mV, 远低于{111}晶面 Co_3O_4 的330 mV, 并优于商业 RuO_2 的320 mV. 此外, 其具有接近100%的法拉第效率以及优异的稳定性(在 10 mA cm^{-2} 持续17 h的恒电流测试后, 溶解钴浓度仅为8 ppb (1 ppb=1 $\mu\text{g L}^{-1}$)). 密度泛函理论(DFT)计算也表明{112}面具有对 Cl^- 更优的吸附能. 该研究为如何利用晶面合理设计高效的Co基非贵金属CER催化剂提供新的途径.

关键词 析氯反应, 海水电解, 四氧化三钴, 晶面效应, 非贵金属

氯气(Cl_2)作为一种重要化学品, 中国年产量超过3000万吨, 广泛应用于聚氯乙烯等塑料单体的生产、水处理、漂白和精细化工合成等领域^[1,2]. 氯气的生产主要通过氯碱工业中离子交换膜电解池电解饱和食盐水: 其中电解槽阴极发生析氢反应(HER)产生氢气和氢氧化钠, 阳极发生析氯反应(CER)产生 Cl_2 ^[3]. Ru和Ir等贵金属氧化物组成的尺寸稳定阳极(DSA)具有优异CER活性/选择性和酸性电解质高稳定性, 从20世纪60

年代中期被发明以来一直作为主要的商用CER电极^[4,5]. 当前清洁能源耦合海水电解制氢制氯已展示了广阔的前景^[6], 而DSA电极面临着Ru、Ir等贵金属稀缺性和昂贵价格等问题, 故发展非贵金属基高性能CER电催化剂具有重要意义. 然而当前针对非贵金属基CER催化剂相关研究仍然较少, 主要挑战在于氯碱工业电解槽的阳极电解质一般为酸性(pH 0~2)的饱和食盐水, 非贵金属体系一般难以兼顾CER高活性和酸性

引用格式: 茆志贤, 陈珊, 吉加鹏, 等. 具有可控晶面的 Co_3O_4 催化剂用于高性能电催化析氯反应. 科学通报, 2024, 69: 3748–3756

Mao Z X, Chen S, Ji J P, et al. Tailoring crystal planes in Co_3O_4 for enhanced chlorine evolution reaction electrocatalysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 3748–3756, doi: [10.1360/TB-2024-0222](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0222)

电解质高氧化电位下稳定性。

2019年, Lewis课题组^[7]首次报道了酸性介质稳定的非贵金属Co基CER电催化剂 CoSb_2O_x , 证实了Co基催化剂在酸性电解液中具有优异的稳定性, 但其达到 100 mA cm^{-2} 的电流密度需要高达1.804 V(相对于标准氢电极NHE)的电压。近年来, 钴基氧化物已经在质子交换膜电解水的阳极展现优异的酸性析氧(OER)活性。例如, 肖建平课题组^[8]利用热解法合成的 Co_2MnO_4 在 1000 mA cm^{-2} 时过电位低于600 mV, 并且在 200 mA cm^{-2} 和pH为1条件下的使用寿命超过1500 h。刘迪嘉课题组^[9]报道了一种由沸石咪唑骨架(Co-ZIF)衍生并通过静电纺丝处理的铜锰共掺杂的纳米纤维钴尖晶石催化剂。该催化剂在 10 mA cm^{-2} 时的过电位为353 mV, 在酸性电解液中的OER测试的稳定性超过360 h。由于析氯与析氧反应在一定程度上会共享活性位点, 即金属-氧键作为两种反应的吸附中间体^[10], 所以具有高效析氧性能的催化剂在理论上也具有析氯性能。因此我们认为Co基材料体系有望成为高性能CER催化剂。其中具有尖晶石结构的 Co_3O_4 , 其Co离子可同时拥有两种不同的Co-O配位环境, 即四配位与六配位, 相应的为正四面体(Co_{tet})与正八面体结构(Co_{oct}), 赋予 Co_3O_4 体系多种调控手段^[11,12]。例如, 在 Co_3O_4 作为2,5-二甲基糠醛的电化学氧化催化剂时, 两个几何位点在氧化反应中发挥着不同的作用: Co_{tet} 上发生吸附, 而 Co_{oct} 上进行氧化^[13]。由于氧阴离子的电荷更容易转移到占据八面体位置的金属阳离子, 在氧阴离子和八面体阳离子之间产生了强的轨道重叠相互作用, 从而导致 Co_{oct} 位点具有强的电荷转移能力^[14]。黄义课题组^[15]分别利用Zn、Al取代尖晶石 Co_3O_4 中两种不同位置的Co, CER测试结果显示被取代 Co_{oct} 的 CoAl_2O_4 具有最差的性能, 这说明在 Co_{oct} 位点具有更高的CER活性。

在不同晶面具有不同原子排布, 从而表现出不同的电子转移能力, 这直接影响材料的CER催化活性^[16~18]。本文提出控制 Co_3O_4 的不同暴露晶面, 来调控暴露出的 Co_{oct} 位点密度。我们采用了共沉淀法制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 作为 Co_3O_4 前驱体, 通过控制煅烧温度, 形成具有不同特定晶面的 Co_3O_4 六角形纳米片, 主要包括{112}晶面与{111}晶面。通过对于晶体结构的分析, 发现{112}晶面可以暴露出更高密度的 Co_{oct} 原子, 从而提供更多的活性位点。研究结果表明, {112}晶面具有更优异的CER催化性能, 其在电流密度为 100 mA cm^{-2} 时对应的过电位仅为170 mV, 远低于{111}晶面的330 mV

和商业 RuO_2 的320 mV。密度泛函理论(DFT)计算也表明{112}面具有对 Cl^- 更优的吸附能。这篇工作为如何利用晶面合理设计高效的钴基CER催化剂提供了新的见解。

1 实验

(i) 材料。六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯化钠(NaCl , AR)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR)和六次亚甲基四胺(HMT, AR)购于国药集团化学试剂有限公司; 所有化学品均为购买后直接使用, 不需要再经任何提纯处理。超纯水由实验室超纯水机(RODL-220AI)制备。

(ii) 样品的制备。在传统的制备过程中^[19], 0.476 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.585 g NaCl 和3.101 g HMT溶解在超纯水和乙醇的混合物中(200 mL, 9:1 v/v), 搅拌至彻底溶解后, 将上述混合溶液在95°C磁力搅拌下加热1 h。冷却至室温后, 将得到的绿色沉淀物离心, 用无水乙醇和超纯水分别洗涤3次, 最后用冷冻干燥法干燥, 得到六角状的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 片状晶体。将 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 在马弗炉中分别300、600与800°C煅烧3 h, 得到暴露不同晶面的 Co_3O_4 , 分别记为 Co_3O_4 {112}、 Co_3O_4 {112}+{111}、 Co_3O_4 {111}。利用 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 作为前驱体得到暴露不同晶面的 Co_3O_4 与上述方法相同, 只是加入 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的量为0.238 g, 并且不加入 NaCl 。

(iii) 电化学性能测试。电催化性能测试均在电化学工作站(CHI760E, 上海辰华)进行, 测试体系为三电极测试系统, 电解液为pH 2(HClO_4 调节)的 4 mol L^{-1} NaCl 溶液。将涂有催化剂的玻碳电极(直径3 mm)、石墨棒和氯化银电极分别作为三电极系统中的工作电极、对电极和参比电极。将4 mg催化剂和4 mg导电碳(VXC72)分散在850 μL 乙醇、100 μL 超纯水和50 μL Nafion溶液(5wt%)中超声1 h使其完全分散, 得到可以测试电化学性能的浆料。然后取6 μL 浆料滴在玻碳电极上, 在烘箱中50°C完全干燥得到工作电极。利用线性扫描伏安法(LSV)获得催化剂的极化曲线, 测试窗口为1~2 V(vs.可逆氢电极RHE), 扫描速率为 5 mV s^{-1} 。Tafel曲线由LSV曲线线性拟合得到。催化剂的稳定性通过计时电位法评估。上述电化学测试的电位均通过以下公式校正为可逆氢电位: $E_{(\text{vs. RHE})} = E_{(\text{vs. Ag/AgCl})} + 0.059\text{pH} + 0.197$, 并对于最终结果进行95%的IR补偿。旋转圆盘环形电极(RRDE)的测试中, 圆盘采用计时电流测试(CA), 电极转速为 1600 r min^{-1} 。环电压设置为0.95 V

(vs. RHE). 圆盘电极上的净CER电流(i_{CER})可以通过以下关系式计算:

$$i_{\text{CER}} = \left| \frac{i_{\text{Ring}}}{N} \right|, \quad (1)$$

其中, i_{Ring} 为环电流, 收集效率 $N=0.37$. Cl_2 选择性通过以下关系式计算:

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 \text{ selectivity}(\%) &= 100\% \times \frac{2 \times i_{\text{CER}}}{i_{\text{Disk}} + i_{\text{CER}}} \\ &= 100\% \times \frac{2 \times \left| \frac{i_{\text{Ring}}}{N} \right|}{i_{\text{Disk}} + \left| \frac{i_{\text{Ring}}}{N} \right|}. \end{aligned} \quad (2)$$

(iv) 理论计算细节. 使用VASP通过投影缀加波(PAW)进行密度泛函理论(DFT)计算^[20,21]. Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函用于交换相关效应^[22], 而DFT+D3用于处理弱相互作用^[22]. 平面波基的截止能量为450 eV, K 点在布里渊区为 $2 \times 2 \times 1$. 在板坯模型的 Z 轴上施加15 Å的层真空, 以避免周期效应. 能量和最大应力分别收敛到 10^{-5} eV和 $0.03 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$.

2 结果与讨论

首先通过共沉淀法合成了高质量的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 单晶纳米片. 扫描电子显微镜(图S1)表明其呈现出接近完美的六边形片晶, 横向尺寸约为 $4 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ ^[23]. $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 作为前驱体在不同的煅烧温度下可以暴露 Co_3O_4 不同的晶面. 由于高温有利于最稳定表面晶体的生长, 面心

立方(FCC)相 Co_3O_4 纳米材料最稳定和最常暴露的表面是 $\{111\}$ 面, 而在低温下可以形成高能的 $\{112\}$ 面^[24,25]. 图1(a), (d)为不同温度煅烧 Co_3O_4 的SEM图, 高温煅烧处理的 Co_3O_4 六边形片晶很好地维持了前驱体的形貌. 利用透射电子显微镜(TEM)、选择区域电子衍射(SAED)和高分辨率透电子显微镜(HRTEM)进一步研究了 Co_3O_4 六边形片晶纳米片的详细结构特征. TEM图像也表现出与SEM图像相同的六边形状片晶形貌(图1(b)右上角的插图). 对于在 300°C 煅烧的 Co_3O_4 纳米片, HRTEM图像(图1(b))表明, Co_3O_4 主要暴露的晶面是 $\{112\}$ 面, 它垂直于两个相互垂直的晶格间距为 0.286 nm 的 (220) 面和晶格间距为 0.466 nm 的 $(11\bar{1})$ 面^[16]. 相应的SAED图像(图1(c))也证明了这一观点. 此外能量色散X射线光谱(EDS)元素图(图S2)表明催化剂中Co和O元素均匀分布. 而对于在 800°C 煅烧的 Co_3O_4 纳米片, 在HRTEM图像中发现有两个相交 60° 的晶面 (220) 与 $(02\bar{2})$ (图1(e)), 结合SAED图像可得, 它暴露的主要晶面是 $\{111\}$ 面(图1(f)). 对 600°C 煅烧中间产物的HRTEM图像进行分析(图S3), 可以发现晶体中既有 $\{111\}$ 晶面也有 $\{112\}$ 晶面, 这说明热能的增加使得原子从高能 $\{112\}$ 面扩散和转化到更稳定的低能 $\{111\}$ 面^[15].

利用X射线衍射(XRD)表征了催化剂的晶体结构, 如图S4所示, 前驱体 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 在衍射角为 11.05° 的位置对应的晶面为氢氧化物的 $\{003\}$ 晶面. 在高温煅烧下, $\{003\}$ 晶面会先转变成 $\{112\}$ 晶面最后转变为 $\{111\}$ 晶面. 煅烧产物的衍射峰与尖晶石 Co_3O_4 (JCPDS No.

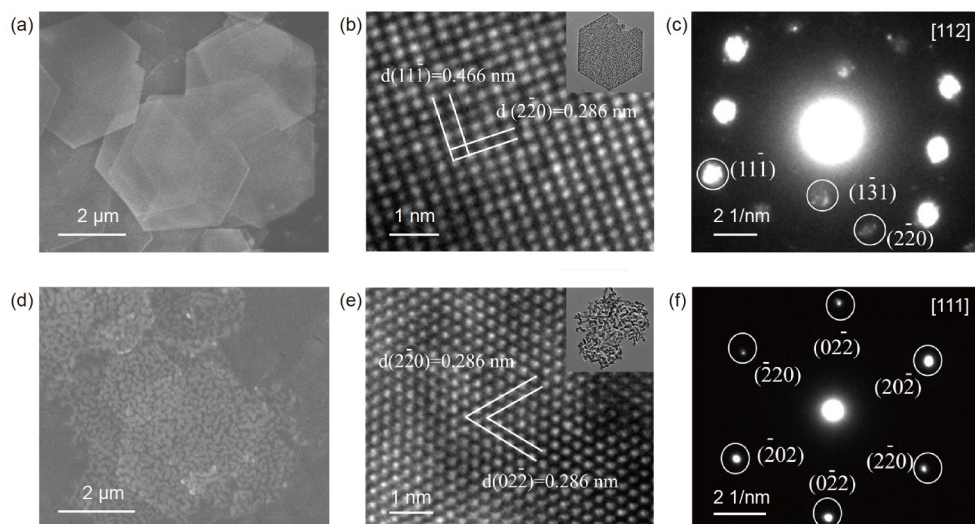


图1 样品的形貌表征. Co_3O_4 $\{112\}$ 的SEM(a)、HRTEM(b)和SAED(c)图; Co_3O_4 $\{111\}$ 的SEM(d)、HRTEM(e)和SAED(f)图

Figure 1 The morphological characterization of the samples. SEM (a), HRTEM (b), and SAED (c) images of Co_3O_4 $\{112\}$; SEM (d), HRTEM (e), and SAED (f) images of Co_3O_4 $\{111\}$

PDF#97-002-4210)的FCC相完全匹配,并且随着煅烧温度的升高(即图2(a)中曲线从上到下),催化剂的衍射峰强度越大,结晶性更好,这也说明催化剂暴露的主要晶面发生了向更稳定{111}晶面转化的过程.在红外光谱中(图2(b)),波数为555与675 cm^{-1} 分别对应尖晶石结构中 $\text{Co}_{\text{oct}}\text{-O}$ 与 $\text{Co}_{\text{tet}}\text{-O}$ 的振动,这也说明了晶面的定向形成不会影响催化剂的尖晶石结构^[26].为了分析催化剂的元素组成与价态,对催化剂进行了X射线光电子能谱(XPS)测试.在Co 2p轨道的XPS图中(图2(c)),位于794.9和779.7 eV处分别是 Co^{3+} 2p轨道1/2和3/2的自旋峰,而位于796.5和780.8 eV处分别是 Co^{2+} 2p轨道的1/2和3/2的自旋峰^[11].通过分析催化剂 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的比值,我们发现相对于{111}晶面的 Co_3O_4 ,暴露{112}晶面的 Co_3O_4 有着更高比例的 Co^{3+} ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}=2.13$,而 Co_3O_4 {111}的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 仅为1.88),这也说明 Co_3O_4 {112}含有更多高活性的八面体 $\text{Co}(\text{Co}_{\text{oct}})$.O 1s的光谱(图2(d))在530、531和532 eV处分解成三个峰,分别与晶格氧、表面吸附氧和吸附水分子相关.为了更精细地表征催化剂的结构,我们进行了同步辐射X射线吸收谱测试(图2(e),(f)).在 Co_3O_4 {112}EXAFS光谱的傅里叶变换图中,发现在1.41、2.39和2.97 Å处显示了与 Co-O 、 $\text{Co-Co}_{\text{oct}}$ 和 $\text{Co-Co}_{\text{tet}}$ 散射路径相关的三个主要信号^[27].拉曼光谱(图

S5)中出现了与八面体钴振动有关的 A_{1g} ,以及与四面体钴振动有关的 F_{2g} ,这也进一步说明了催化剂形成了稳定的尖晶石结构^[12].

我们对不同晶面的 Co_3O_4 进行了电化学性能测试.在pH 2的4 mol L^{-1} NaCl溶液中的CER测试结果表明,表面暴露{112}晶面的 Co_3O_4 具有最优的性能(图3(a)),其在电流密度10 mA cm^{-2} 时,过电位仅为116 mV,优于暴露{111}和{112}混合晶面的 Co_3O_4 (172 mV)与仅暴露{111}晶面的 Co_3O_4 (174 mV),略高于商业 RuO_2 (100 mV). Co_3O_4 {112}在100 mA cm^{-2} 的电流密度下,过电位仅为170 mV,远低于商业 RuO_2 (320 mV),并且有着最低的Tafel斜率(47.7 mV dec^{-1}),这表明在高电流密度下有着更加优异的催化性能.此外,我们也探究了煅烧时间对于CER性能的影响(图S6),当煅烧时间为3 h时,催化剂的性能最优.我们推测当煅烧时间较短时,晶面无法完全诱导;而当煅烧时间足够长时,催化剂活性位点发生团聚.我们也尝试了利用 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 作为前驱体进行晶面诱导以及性能测试,发现其也具有类似的晶面效应(图S7和S8).氧气的析出作为CER过程的竞争反应,不仅会影响催化剂的电流效率,还会对于催化剂的稳定性造成影响^[10,28].通过原位电化学质谱测试(DEMS)分析催化剂竞争反应的发生程度(图3(c)),随着

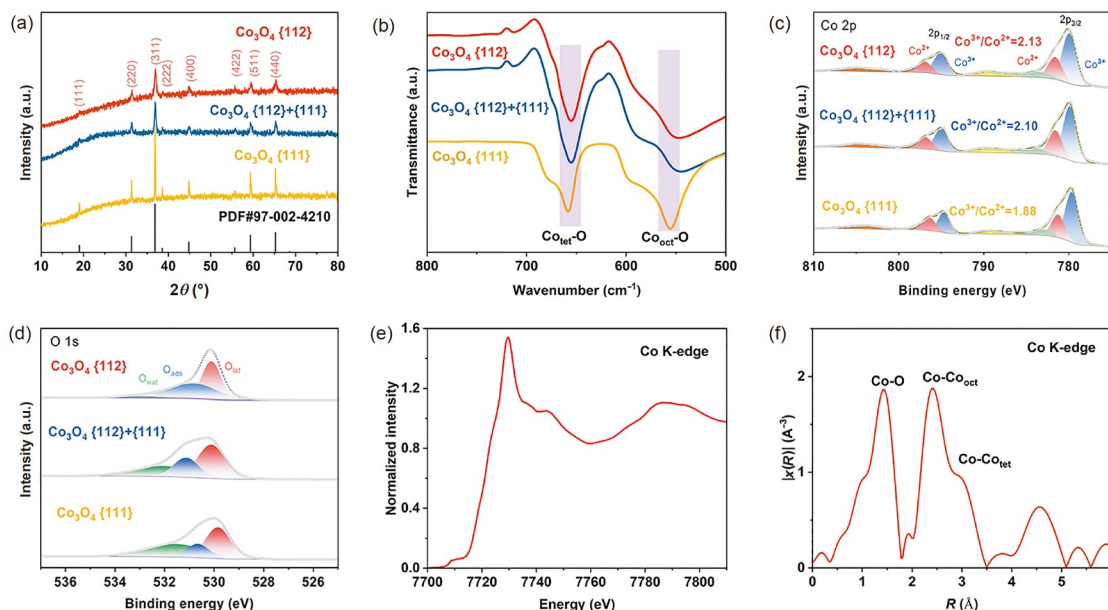


图2 (网络版彩色)催化剂的结构表征.不同晶面 Co_3O_4 的XRD谱(a)和红外光谱图(b); Co_3O_4 {112}、 Co_3O_4 {112}+{111}和 Co_3O_4 {111}的Co 2p(c)和O 1s(d)轨道的XPS分峰图; Co_3O_4 {112}的Co K-edge XANES图(e)和傅里叶变换EXAFS图(f)

Figure 2 (Color online) Structural characterization of catalysts. XRD (a) and Infrared spectra (b) of Co_3O_4 with different crystal planes; XPS peaks of Co 2p (c) and O 1s (d) orbitals of Co_3O_4 {112}, Co_3O_4 {112}+{111} and Co_3O_4 {111}; Co K-edge XANES plot (e) and Fourier transform EXAFS plot (f) of Co_3O_4 {112}

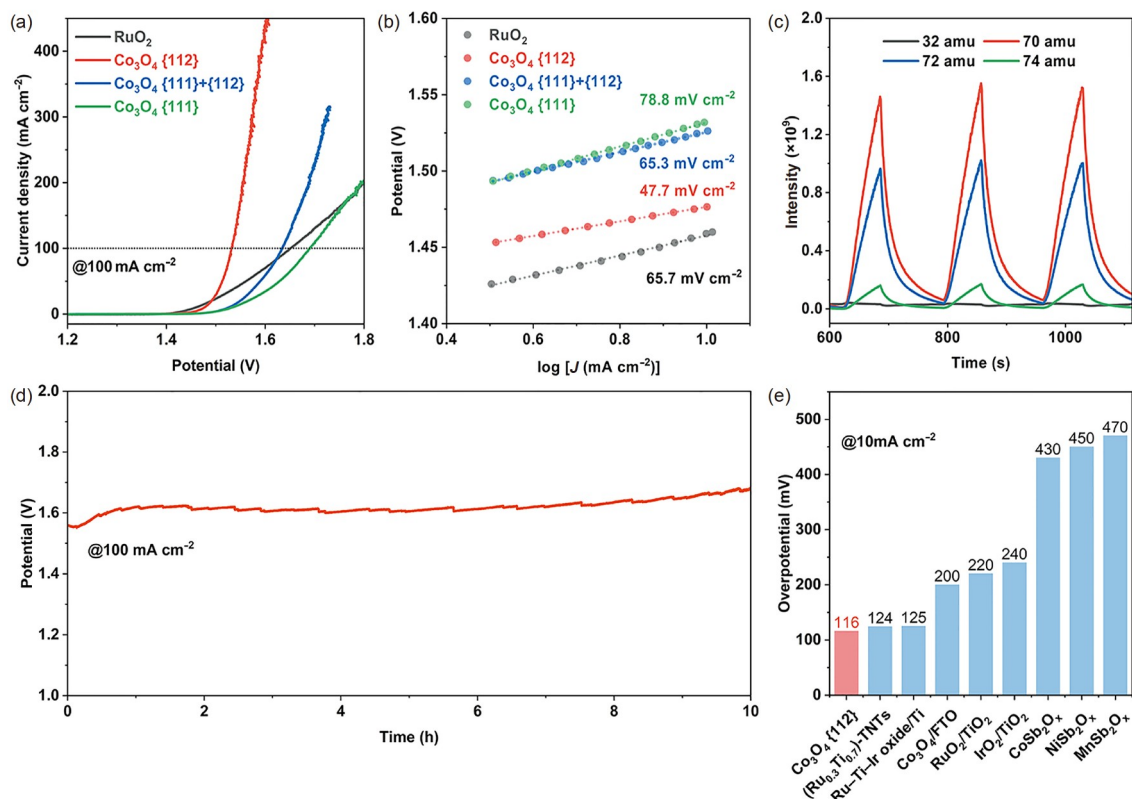


图3 (网络版彩色)不同晶面 Co_3O_4 的CER性能. LSV(a)和Tafel(b)曲线; Co_3O_4 {112}的DEMS测试(c)和在电流密度为100 mA cm^{-2} 时, Co_3O_4 {112}的计时电位曲线(d); (e) 与其他研究中催化剂的比较

Figure 3 (Color online) CER performance of Co_3O_4 with different crystal planes. LSV (a) and Tafel (b) curves. DEMS test (c) and chronopotentiometry curve of Co_3O_4 {112} at a current density of 100 mA cm^{-2} (d); (e) comparison of catalysts with other papers

电压的施加, 相对分子质量为70、72、74的 Cl_2 (Cl 的两种同位素: 35、37)的信号不断增强, 而 O_2 的信号几乎保持不变, 这说明CER反应的发生程度远大于OER. 随后我们利用RRDE(旋转圆盘电极)的计时电流法(图S9)对催化剂 Cl_2 的选择性进行了进一步测试, 结果表明, Co_3O_4 {112}具有高达99.3%的CER选择性, 这与DEMS的测试结果相一致. 此外, 为了评估催化剂的稳定性, 对 Co_3O_4 {112}进行了恒电流测试. 如图S10所示, 在10 mA cm^{-2} 电流密度下连续17 h电解过程中, Co_3O_4 {112}的电位没有明显增加. 利用ICP测量电解液中的溶解Co浓度仅为8 ppb, 计算得到S-number值高达 2.75×10^5 . 此外, 为了证明催化剂在大电流密度下的稳定性, 在100 mA cm^{-2} 的电流密度下进行了恒电流测试(图3(d)). 测试结果表明催化剂在10 h之内电压没有明显的上升, 这说明催化剂在高电流密度下也具有优异的稳定性. 对比了其他催化剂与 Co_3O_4 {112}在10 mA cm^{-2} 对应过电位的对比(图3(e)), 发现其性能优

于多数其他报道的非贵金属催化剂.

为了进一步探究{112}面高性能的来源, 首先进行了原位红外(ATR-SEIRAS)测试(图4(a)). 波数为600 cm^{-1} 的峰对应于电解液中催化剂的Co-O键振动. 随着电压的升高, 其强度逐渐升高, 这归因于 Cl^- 在Co位点的大量吸附, 说明催化剂具有优异的CER性能. 晶面对于催化性能的影响, 本质上是不同晶面暴露不同数目原子与结构的影响. 通过对于晶体结构的分析(图S11), 发现{112}面与{111}面均有相同个数的 Co_{oct} 原子, 但是{112}面具有更大的阶梯原子密度与开放程度^[29,30], 这也导致{112}面的单位体积的 Co_{oct} 数目比{111}面要多, 更有利于CER反应的进行. 为了在理论上证明{112}面比{111}面具有更好的性能, 我们对于这两个晶面进行了DFT计算(图4(b), (c)). 正如我们推测, 在电压为0和1.36 V时, Co_3O_4 {112}晶面均具有更低的反应能垒. 由于CER过程中可能会析出 O_2 , 因此进一步计算了 Co_3O_4 {112}对 Cl_2 的选择性. 如图4(d)所示,

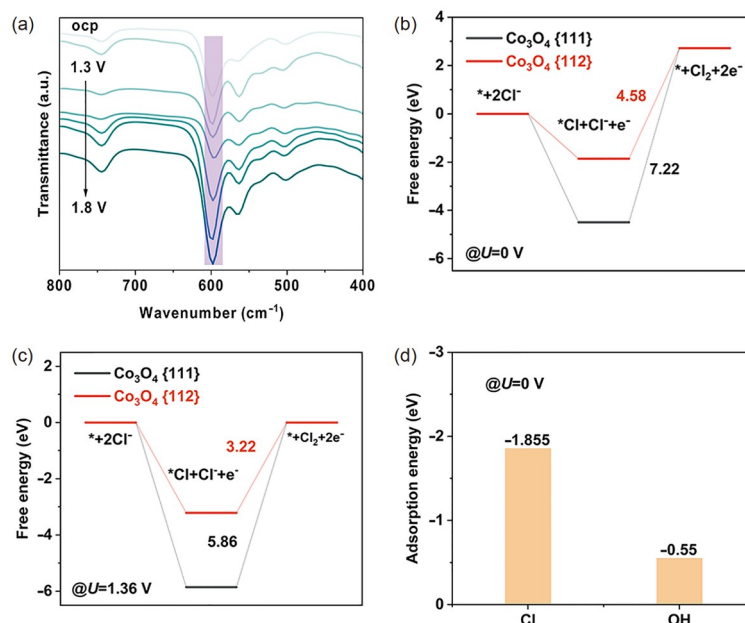


图4 (网络版彩色)不同晶面 Co_3O_4 的CER机理分析与理论计算。(a) Co_3O_4 {112}的衰减全反射表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS)测试; 催化剂在电势差为0 V(b)和1.36 V(c)的CER吉布斯自由能图; (d) 在 $U=0$ V时, Co_3O_4 {112}对于Cl和OH的吸附能

Figure 4 (Color online) CER Mechanism analysis and DFT calculation of Co_3O_4 with different crystal planes. (a) Operando attenuated total reflectance surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (ATR-SEIRAS) measurements of Co_3O_4 {112}; CER Gibbs free energy diagrams of catalysts with potential of 0 V (b) and 1.36 V (c); (d) at $U=0$ V, the adsorption energy of Co_3O_4 {112} for Cl and OH

在 $U=0$ V时, Co位点对于Cl的吸附能远低于OH, 这表明当电化学反应还未发生时催化剂的活性位点已经被 Cl^- 占据。尽管其OER反应决速步骤的能垒为1.96 eV (图S12), 低于CER反应的3.22 eV, 但是表面大量吸附的 Cl^- 将活性位点全部占据, 导致 OH^- 无法吸附以及后续的OER过程无法发生。此外, 进行了催化剂在 4 mol L^{-1} NaCl和 4 mol L^{-1} NaClO_4 溶液中的电化学测试。结果表明, 在 4 mol L^{-1} NaCl中催化剂起始电位为1.42 V(vs. RHE), 而在不含有 Cl^- 的 4 mol L^{-1} NaClO_4 溶液中, 起始电位高达1.7 V(vs. RHE), 并且 Cl^- 存在的CER电流也远大于不含 Cl^- 的OER电流(图S13), 也证明了催化剂对于CER反应具有更高的选择性。

3 结论

本研究通过共沉淀法制备了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片, 并以此前驱体通过控制温度诱导形成暴露不同晶面的 Co_3O_4 , 并研究了其形貌、结构和成分以及CER催化性能。其中, 在 4 mol L^{-1} NaCl(pH 2)溶液中, 暴露{112}晶面的 Co_3O_4 在电流密度为 100 mA cm^{-2} 时对应的过电位仅为170 mV, 远低于商业 RuO_2 的320 mV, 并且该催化剂也具有优异的稳定性。该晶面 Co_3O_4 优异的性能归因于具有更高密度的 Co_{oct} 原子, 从而使催化剂可以暴露出更多的活性位点。这种基于低温诱导形成高活性晶面的设计思路为设计高效Co基CER催化剂提供了新的见解。

参考文献

- Karlsson R K B, Cornell A. Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes. *Chem Rev*, 2016, 116: 2982–3028
- Choi S, Choi W I, Lee J, et al. A reflection on sustainable anode materials for electrochemical chloride oxidation. *Adv Mater*, 2023, 35: 2300429
- Wang Y, Liu Y, Wiley D, et al. Recent advances in electrocatalytic chloride oxidation for chlorine gas production. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 18974–18993
- Cornell A. Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis—Critical anode potential and reaction kinetics. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 473–481
- Ji J, Liu J, Shi L, et al. Ruthenium oxide clusters immobilized in cationic vacancies of 2D titanium oxide for chlorine evolution reaction. *Small*

- Struct, 2023, 5: 2300240
- 6 Fan R, Liu C, Li Z, et al. Ultrastable electrocatalytic seawater splitting at ampere-level current density. *Nat Sustain*, 2024, 7: 158–167
- 7 Moreno-Hernandez I A, Brunshwig B S, Lewis N S. Crystalline nickel, cobalt, and manganese antimonates as electrocatalysts for the chlorine evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1241–1248
- 8 Li A, Kong S, Guo C, et al. Enhancing the stability of cobalt spinel oxide towards sustainable oxygen evolution in acid. *Nat Catal*, 2022, 5: 109–118
- 9 Chong L, Gao G, Wen J, et al. La- and Mn-doped cobalt spinel oxygen evolution catalyst for proton exchange membrane electrolysis. *Science*, 2023, 380: 609–616
- 10 Exner K S, Anton J, Jacob T, et al. Controlling selectivity in the chlorine evolution reaction over RuO₂-based catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11032–11035
- 11 Zhu W, Yao F, Cheng K, et al. Direct dioxygen radical coupling driven by octahedral ruthenium–oxygen–cobalt collaborative coordination for acidic oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 17995–18006
- 12 Tian M Y, Wang L, Wan J W, et al. Hollow multi-shelled Co₃O₄ dodecahedra for nonenzymatic glucose biosensor (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 3640–3646 [田茂银, 王力, 万家伟, 等. 基于多壳层Co₃O₄中空正十二面体的高效葡萄糖传感器. 科学通报, 2019, 64: 3640–3646]
- 13 Lu Y, Dong C, Huang Y, et al. Identifying the geometric site dependence of spinel oxides for the electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 19215–19221
- 14 Zhou Y, Sun S, Wei C, et al. Significance of engineering the octahedral units to promote the oxygen evolution reaction of spinel oxides. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902509
- 15 Cai L, Liu Y, Zhang J, et al. Unveiling the geometric site dependent activity of spinel Co₃O₄ for electrocatalytic chlorine evolution reaction. *J Energy Chem*, 2023, 92: 95–103
- 16 Gao C, Meng Q, Zhao K, et al. Co₃O₄ hexagonal platelets with controllable facets enabling highly efficient visible-light photocatalytic reduction of CO₂. *Adv Mater*, 2016, 28: 6485–6490
- 17 Wang D, Yang Z, Lu X H, et al. Crystal facet engineering of catalysts for catalytic ozonation in water treatment: A review (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 3679–3694 [汪达, 杨喆, 卢晓辉, 等. 催化臭氧净水过程中催化材料晶面的作用. 科学通报, 2022, 67: 3679–3694]
- 18 Bae J, Shin D, Jeong H, et al. Facet-dependent Mn doping on shaped Co₃O₄ crystals for catalytic oxidation. *ACS Catal*, 2021, 11: 11066–11074
- 19 Liu Z, Ma R, Osada M, et al. Selective and controlled synthesis of α - and β -cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13869–13874
- 20 Blöchl P E. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- 21 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 22 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 23 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 24 Liang H, Raitano J M, Zhang L, et al. Controlled synthesis of Co₃O₄ nanopolyhedrons and nanosheets at low temperature. *Chem Commun*, 2009, 48: 7569–7571
- 25 Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, 298: 2176–2179
- 26 Qian J, Liu X, Zhong C, et al. Enhanced stability and narrowed D-band gap of Ce-doped Co₃O₄ for rechargeable aqueous Zn-air battery. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2212021
- 27 Huang J, Sheng H, Ross R D, et al. Modifying redox properties and local bonding of Co₃O₄ by CeO₂ enhances oxygen evolution catalysis in acid. *Nat Commun*, 2021, 12: 3036
- 28 Xiao M, Wu Q, Ku R, et al. Self-adaptive amorphous CoO_xCl_y electrocatalyst for sustainable chlorine evolution in acidic brine. *Nat Commun*, 2023, 14: 5356
- 29 Xiao X, Liu X, Zhao H, et al. Facile shape control of Co₃O₄ and the effect of the crystal plane on electrochemical performance. *Adv Mater*, 2012, 24: 5762–5766
- 30 Mu J, Zhang L, Zhao G, et al. The crystal plane effect on the peroxidase-like catalytic properties of Co₃O₄ nanomaterials. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 15709–15716

补充材料

- 图S1 α -Co(OH)₂的SEM图
图S2 Co₃O₄ {112}的EDS图
图S3 Co₃O₄ {112}+{111}的HRTEM图
图S4 α -Co(OH)₂的XRD图
图S5 Co₃O₄ {112}的拉曼光谱图
图S6 Co₃O₄ {112}不同煅烧时间的LSV曲线
图S7 利用 β -Co(OH)₂作为先驱体得到不同晶面Co₃O₄的XRD图
图S8 利用 β -Co(OH)₂作为先驱体得到不同晶面Co₃O₄的LSV曲线
图S9 Co₃O₄ {112}CER性能的RRDE测试
图S10 Co₃O₄ {112}在电流密度为10 mA cm⁻²时的计时电位曲线
图S11 晶面俯视图
图S12 在电势差为1.36 V时, Co₃O₄ {112}的OER吉布斯自由能图
图S13 Co₃O₄ {112}在4 mol L⁻¹ NaClO₄和4 mol L⁻¹ NaCl(pH 2)中的LSV曲线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “具有可控晶面的 Co_3O_4 催化剂用于高性能电化学析氯反应”

Tailoring crystal planes in Co_3O_4 for enhanced chlorine evolution reaction electrocatalysis

Zhixian Mao^{1,2}, Shan Chen^{3*}, Jiapeng Ji⁴ & Huajie Yin^{1,2*}¹ University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;² Key Laboratory of Materials Physics, Centre for Environmental and Energy Nanomaterials, Anhui Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;³ Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230039, China;⁴ Institute of Technology for Carbon Neutrality, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China* Corresponding authors, E-mail: chenshan@ahu.edu.cn; yinhj@issp.ac.cn

As a crucial chemical, chlorine (Cl_2) boasts an annual output exceeding 30 million tons in China, finding extensive application in the production of plastic monomers such as polyvinyl chloride as well as in water treatment, bleaching, and fine chemical synthesis. The primary method for producing chlorine involves the electrolysis of saturated brine using ion exchange membrane electrolyzers within the chlor-alkali industry, where electrochemical chlorine evolution (CER) occurs at the anode. The dimensionally stable anode (DSA), composed of noble metal oxides, including Ru and Ir, has been the predominant commercial CER electrode since its development in the mid-1960s owing to its outstanding CER activity/selectivity and high stability in acidic electrolytes. Nevertheless, the scarcity and high cost of precious metals such as Ru and Ir necessitate the development of high-performance, non-precious metal-based CER electrocatalysts. Despite this, research on non-noble metal-based CER catalysts remains limited, primarily because balancing the high activity of CER with the stability required for the high oxidation potential of acidic electrolytes proves challenging. Recent advancements have shown that cobalt-based oxides exhibit exceptional acidic oxygen evolution reaction (OER) activity at the anode during water electrolysis in proton exchange membranes. Given that chlorine and oxygen evolution reactions partially share an active site—specifically, the metal–oxygen bond serves as an adsorption intermediate for both reactions—it is theorized that catalysts effective for oxygen evolution may also facilitate chlorine evolution. Consequently, we postulate that the Co-based material system can serve as an effective CER catalyst. In this study, we use a strategy to enhance the CER activity and stability of spinel-structured Co_3O_4 by manipulating its crystal planes. In particular, exposure of the $\{112\}$ crystal planes is enhanced through low-temperature induction of $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ monocrystalline nanosheets. Based on XPS and other test results, the $\{112\}$ crystal plane exposes a higher density of octahedral sites (Co_{oct}) compared to the more stable $\{111\}$ plane. The charge from the oxygen anion is more readily transferred to the metal cation at the octahedral position, leading to a strong orbital overlap interaction between the oxygen anion and the octahedral cation. This results in a robust charge transfer capability at the Co_{oct} site, thereby enhancing catalytic activity. When tested with 4 mol L^{-1} NaCl (pH 2) as the electrolyte, the CER overpotential of Co_3O_4 exposed to the $\{112\}$ crystal plane at a current density of 100 mA cm^{-2} is only 170 mV, considerably lower than the 330 mV of Co_3O_4 on the $\{111\}$ plane and better than the 320 mV of commercial RuO_2 . In addition, it features the lowest Tafel slope and a Faraday efficiency approaching 100%. Following a constant current test at 10 mA cm^{-2} for 17 h, the cobalt dissolution was minimal at only 8 ppb (1 ppb = $1 \mu\text{g L}^{-1}$), and there was no significant voltage increase during an 8-h galvanostatic test at a current density of 100 mA cm^{-2} , indicating excellent stability of the catalyst. Density functional theory (DFT) calculations further demonstrated that the $\{112\}$ surface possessed superior adsorption energy for Cl^- . This study provides a new approach for the rational design of efficient Co-based non-precious-metal CER catalysts by leveraging specific crystal planes.

chlorine evolution reaction, seawater electrolysis, Co_3O_4 , crystal plane effect, non-noble metalsdoi: [10.1360/TB-2024-0222](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0222)