



MOFs衍生花状Fe-CoP@C用于高效析氧反应

邢致源¹, 黄民松¹, 朱佳^{1*}, 夏剑辉^{1*}, 彭桂明¹, 丁梦宁^{1,2}, 卢章辉^{1*}

1. 江西师范大学化学化工学院氟硅能源材料与化学教育部重点实验室, 南昌 330022

2. 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: jia_zhu@jxnu.edu.cn; xjh1997@jxnu.edu.cn; luzh@jxnu.edu.cn

收稿日期: 2022-05-20; 接受日期: 2022-07-01; 网络版发表日期: 2022-07-06

国家自然科学基金(编号: 22162014, 21863004), 江西省自然科学基金(编号: 20212ACB204009)和江西省学位与研究生教育教学改革研究(编号: JXYJG-2021-063)资助项目

摘要 氧气析出反应(OER)迟滞的动力学严重制约着电解水产氢的实际应用. 开发高效、稳定的非贵金属OER催化剂具有重要意义. 本文采用水热、离子交换以及高温磷化方法, 以 Co_3O_4 @Co-MOF花状结构为前驱体, 成功制备了一种铁掺杂磷化钴与碳材料强耦合的3D微米花结构复合材料(Fe-CoP@C). 功能化碳纳米片上负载的Fe-CoP纳米粒子, 可促进与电解液的充分接触并暴露更多的催化活性位点. Fe元素的掺入优化了材料的电子结构, 使材料表现出优异的OER催化活性. 所制备的Fe-CoP@C催化剂只需259 mV的低过电势即可产生 10 mA cm^{-2} 的电流密度, Tafel斜率为 $48.24 \text{ mV dec}^{-1}$. 同时受益于纳米粒子与碳层之间强耦合作用, Fe-CoP@C表现出更快的反应动力学和更高的结构稳定性, 复合材料在碱性溶液中可连续运行108 h, 具有优异的长期稳定性.

关键词 金属有机框架, 磷化钴, 电催化, 氧气析出反应

1 引言

电解水与燃料电池是目前实现氢能与电能相互转换的最优选择. 然而, 这类能源转换技术存在氧气析出反应(OER)动力学缓慢的瓶颈问题, 极大阻碍了其在实际生产中的能源转化效率^[1,2]. 因此, 开发高效的电催化剂对于降低OER的动能势垒并提高能源转换效率至关重要^[3]. 目前报道的最先进的OER催化剂主要是贵金属氧化物(RuO_2 和 IrO_2), 但贵金属资源稀缺、成本高昂、稳定性差使得商业化产氢经济效益低下^[4]. 在过去几十年里, 科学家致力于开发高效且耐用的非贵金属电催化剂作为替代品^[5-10]. 其中, 过渡金属磷化

物(TMPs)尤其是铁系(Fe、Co、Ni)金属磷化物被认为是OER最有前途的催化材料. 磷化物块体材料比表面积小, 缺乏暴露的活性位点^[11,12], 而具有高密度活性位点的纳米粒子在电催化反应过程中常因团聚而失活^[13].

在设计OER催化材料时, 高比表面、高稳定性、高密度的活性位点和快速的电荷转移能力都是需要考虑的关键因素^[14,15]. 金属有机框架(MOFs)材料具有孔隙率高、比表面积大、结构可控、孔径尺寸可调等优异特性, 是纳米领域极具发展前景的材料之一^[16-20]. 由MOFs衍生的功能材料通常可以保留部分前驱体特性, 具有高比表面积和均匀的元素分布^[21]. 利用MOFs

引用格式: Xing Z, Huang M, Zhu J, Xia J, Peng G, Ding M, Lu Z H. Flower-shaped Fe-CoP@C composites derived from MOFs as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1140–1147, doi: 10.1360/SSC-2022-0125

材料的形态工程可以增加电催化活性位点的暴露^[22]. MOFs衍生的碳材料拥有较大的表面积, 并能有效防止活性粒子的团聚问题^[23]. 因此, 利用MOFs可控的形貌工程与可调的组分优势, 设计高效、稳定的TMPs催化剂在电化学催化和储能方面的应用引起了广泛关注.

基于此, 本工作结合水热、离子交换以及高温磷化方法合成了一种由Fe-CoP纳米颗粒与MOFs衍生碳材料强耦合的三维(3D)微米花状复合材料(Fe-CoP@C). 采用电化学技术研究了Fe-CoP@C在碱性电解质中的电催化OER性能, 并分析了该复合材料高催化活性和稳定性的原因.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备及其表征

2.1.1 3D微米花状复合材料Co₃O₄@Co-MOF的制备

将149 mg四水合乙酸钴和15 mg二水柠檬酸钠溶解于67.5 mL去离子水. 在磁搅拌下, 逐滴加入37.5 mL溶有235 mg花-3,4,9,10-四羧酸二酐(ptcda)和144 mg氢氧化钠的溶液, 所得混合溶液转移至150 mL不锈钢高压反应釜中, 在100℃下反应12 h, 待冷却到室温, 产物分别用去离子水和无水乙醇彻底清洗数次, 并置于40℃下真空干燥过夜. Co-MOF使用与上述类似的步骤合成, 不同之处在于NaOH用量改为96 mg.

2.1.2 Fe-Co₃O₄@Co-MOF的制备

将35 mg Co₃O₄@Co-MOF样品与15 mg六水三氯化铁分散于18 mL乙醇和2 mL去离子水的混合溶液中. 在85℃下搅拌15 min. 产物用无水乙醇离心洗涤, 最后置于40℃下真空干燥过夜. 将Co₃O₄@Co-MOF替换为Co-MOF样品经上述类似的步骤合成了Fe掺杂的Co-MOF.

2.1.3 Fe-CoP@C 的制备

将两个干净的石英舟分别放置在管式炉的两端, 其中上游的石英舟载有300 mg次磷酸钠, 下游的石英舟载有15 mg Fe-Co₃O₄@Co-MOF样品, 在惰性气氛下, 以2℃ min⁻¹的升温速率从室温升至400℃, 并保持2 h, 得到3D微米花状复合材料Fe-CoP@C. 此外, 15 mg

Co₃O₄@Co-MOF样品经相同磷化条件处理后得到3D微米花状复合材料 CoP@C. Fe-CoP/C是将15 mg Fe掺杂的Co-MOF样品经相同磷化条件处理后得到的.

2.1.4 催化剂表征

用扫描电子显微镜(S-3400N, SEM, 日本日立公司)和透射电子显微镜(JEM-2100, TEM, 日本JEOL公司)观测样品的形貌结构, 能谱仪(EDX)进行元素组成及分布测试. 使用共焦拉曼显微镜(LabRAM HR, Raman, 法国 Jobin Yvon公司)测得样品的拉曼光谱. 热重分析仪(TG/DTA 6300, TG, 美国PE公司)用来研究样品的热稳定性. 采用比表面及孔隙率分析仪(ASAP 2020, BET, 美国麦克公司)分析样品表面积和孔径分布. 使用X射线衍射仪(D8 ADVANCE, XRD, 布鲁克(北京)科技有限公司)和X射线光电子能谱(Axis SUPRA, XPS, 日本岛津公司)分析催化剂的物相和表面元素价态.

2.2 电化学性能测试

工作电极的制备: 称取2.5 mg催化剂粉末与0.75 mg导电炭黑, 加入480 μL乙醇和20 μL Nafion, 通过超声混匀成悬浮液, 用移液枪吸取5 μL滴在玻碳电极上(GCE, $d=3\text{ mm}$), 室温晾干. 催化剂负载量约为0.35 mg cm⁻².

电化学性能的相关测试均在室温下使用电化学工作站(CHI 760E, CH Instruments)进行. 采用常规的三电极系统, 饱和甘汞电极(SCE)被用作参比电极, 铂片(1×1 cm²)作为对电极, 负载催化剂的玻碳电极作为工作电极. 在1 mol L⁻¹ KOH的电解液中进行测试. 文中所有可逆氢电极电势(vs. RHE)均由能斯特方程($E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E_{\text{SCE}}^0 + 0.059 \times \text{pH}$)校准得到. 在析氧反应中, 通过测量2 mV s⁻¹扫描速率下的极化曲线(LSV)对催化剂活性进行评估. 电化学阻抗光谱(EIS)在10⁵至10⁻² Hz的频率范围内记录, 振幅为5 mV. 双电层电容(C_{dl})测试采用循环伏安(CV)法在非法拉第区间测试. 采用计时电压法评估催化剂的耐久性.

3 结果与讨论

3.1 Fe-CoP@C催化剂的合成和表征

3D微米花状Fe-CoP@C催化剂的制备过程如图1

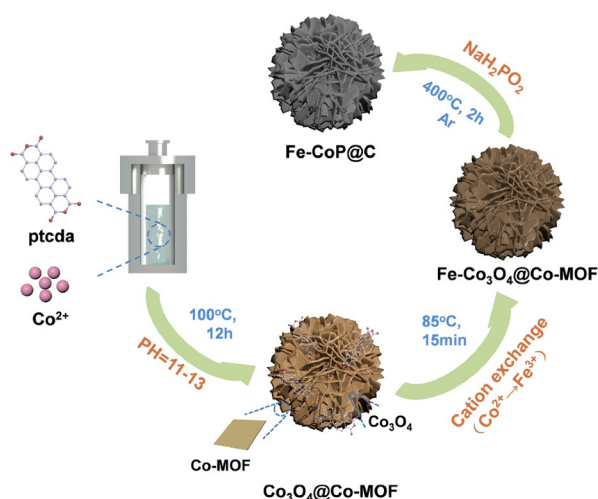


图1 3D微米花状Fe-CoP@C催化剂的制备过程示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of the formation process of 3D micrometer flower-like Fe-CoP@C catalyst (color online).

所示: 首先, 通过水热法原位生长首次获得由 Co_3O_4 纳米粒子和Co-MOF纳米片组装成的微米花结构(Co_3O_4 @Co-MOF)。随后, 目标催化剂Fe-CoP@C经过两步工艺获得。(1) 前驱体 Co_3O_4 @Co-MOF与 Fe^{3+} 发生部分离子交换反应得到Fe- Co_3O_4 @Co-MOF; (2) 进一步与 NaH_2PO_2 发生热解反应转化为Fe-CoP@C。Fe-CoP@C保持了 Co_3O_4 @Co-MOF前驱体的3D微米花状形貌, 具有高电导率和开放的通道, 保证了表面气体的快速释放。

本文合成了一种新颖的花状微纳复合结构, Co_3O_4 纳米粒子修饰的Co-MOF (Co_3O_4 @Co-MOF)。首先对 Co_3O_4 @Co-MOF进行了SEM表征, 结果表明合成的材料具有漂亮的3D微米花形貌结构, 尺寸均一, 拥有良好分散性, 每朵花的平均直径为12~16 μm (如图2a, b所示)。从图S1看, 这种类似玫瑰花结构的复合材料是由花瓣(纳米片)和露珠(纳米粒子)整合成的杂化材料。其中, 纳米粒子均匀分散在纳米片上。图S2a为 Co_3O_4 @Co-MOF前驱体的XRD图。在 31.3° 、 36.9° 、 44.8° 、 59.4° 以及 65.2° 处检测出明显的衍射峰, 分别对应于 Co_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面。除此之外, 5° ~ 25° 之间出现的一组衍射峰可归属于Co-MOF结构的各个晶面^[24]。这表明生成了 Co_3O_4 和Co-MOF的复合材料。利用透射电子显微镜(TEM)对前驱体材料的微观形貌进行详细表征, 可以看到微米花具

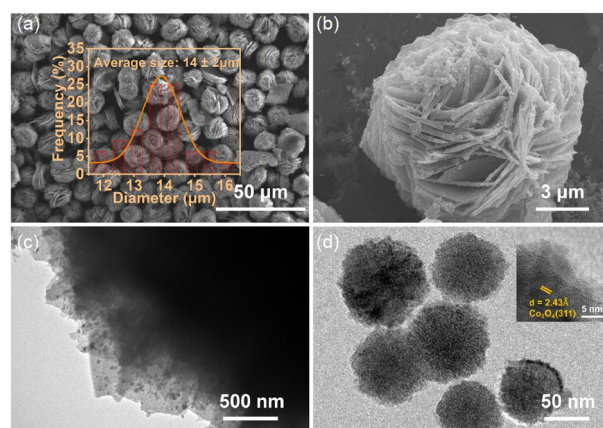


图2 Co_3O_4 @Co-MOF的(a, b) SEM图(插图为粒径分布图), (c) TEM图; (d) Co_3O_4 @Co-MOF上超声剥离的 Co_3O_4 纳米粒子的TEM图(插图为HRTEM图)(网络版彩图)

Figure 2 (a, b) SEM image (inset shows particle size distribution) and (c) TEM image of Co_3O_4 @Co-MOF; (d) TEM image of ultrasonically exfoliated Co_3O_4 nanoparticles from Co_3O_4 @Co-MOF (inset shows the corresponding HRTEM image) (color online).

有实心结构, 每片花瓣上密集分布有均匀的纳米粒子(图2c)。为更好地分析露珠(纳米粒子)的成分, 通过长时间的超声使纳米粒子从 Co_3O_4 @Co-MOF上脱落。图2d为纳米粒子的TEM图和HRTEM图, 可以看出纳米粒子的平均直径在50 nm左右, HRTEM图显示纳米粒子具有清晰的晶格条纹, 测得晶格间距为0.243 nm, 归属于 Co_3O_4 的(311)晶面。 Co_3O_4 @Co-MOF花状形貌形成过程如下: 在水热环境下, Co^{2+} 与ptcda首先配位生成Co-MOF纳米片, 受柠檬酸钠络合效应影响, Co-MOF纳米片沿三个方向有序组装, 构建成一个平均直径约为14 μm 的微米花超结构。同时过量的NaOH与 Co^{2+} 在水热条件下生成 Co_3O_4 纳米粒子沉积在微米花表面, 形成3D微米花状 Co_3O_4 @Co-MOF复合材料。根据TG曲线分析(图S2b), 材料的失重过程分为3个阶段, 280°C 以下, 属于配位水分子的释放(5.47 wt.%), 从 280°C ~ 450°C 有明显的质量损失, 这可能是ptcda配体脱羧导致的有机分子的损失(41.52%), 在 450°C 之后的微量损失(2.17%)可能是由残留碳的氧化造成的。这说明 Co_3O_4 @Co-MOF复合材料表现出较高的热稳定性, 良好的热稳定性有利于后续的磷化过程。

Co_3O_4 @Co-MOF经离子交换处理后得到Fe- Co_3O_4 @Co-MOF复合材料。进一步的表征结果(图S3)表明Fe- Co_3O_4 @Co-MOF具有与 Co_3O_4 @Co-MOF类似的微米花形貌, 只是纳米片表面因起皱而变得粗糙。另

外, $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4@\text{Co-MOF}$ 同样具有良好的热稳定性。

图3a, c为 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-MOF}$ 和 $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4@\text{Co-MOF}$ 经高温磷化处理得到的 $\text{CoP}@\text{C}$ 和 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 的SEM图. 两个磷化物均很好的保持了前驱体的花状结构, 只是纳米片花瓣变得更薄, 从 $\sim 120\text{ nm}$ (图S1)减小到 $\sim 86\text{ nm}$ (图3). $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 纳米片的边缘略微向内弯曲, 导致表面起皱和粗糙, 可以增强催化剂的润湿性, 促进与电解液的充分接触^[25]. 从TEM图可以看出, 磷化后样品中活性纳米粒子(CoP 或 Fe-CoP)仍然分散在碳纳米片上(图3b, d), 这可以保证催化剂材料在碱性环境下拥有良好的稳定性与耐腐蚀性. 在 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 的HRTEM中出现 CoP (211)的晶格条纹, 但没发现与 Fe 化合物相关的信息(图S4).

利用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱和能量色散X射线谱(EDX)等对样品进行了测试分析. 如XRD图所示(图S5a), $\text{CoP}@\text{C}$ 和 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 两种催化剂在 31.6° 、 36.3° 和 48.1° 处均检测出明显的衍射峰, 分别对应于 CoP 的(011)、(111)和(211)晶面, 表明两种样品的主要晶体成分都是 CoP . 值得注意的是, 在 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 样品中, 并未发现与 Fe 化合物相关的特征峰, 与HRTEM分析结果吻合. Raman光谱中在 1350 cm^{-1} 和 1561 cm^{-1} 出现两个峰, 分别属于碳材料两种不同振动模式的D带(缺陷)和G带(石墨化). 图中给出D带和G带的强度比

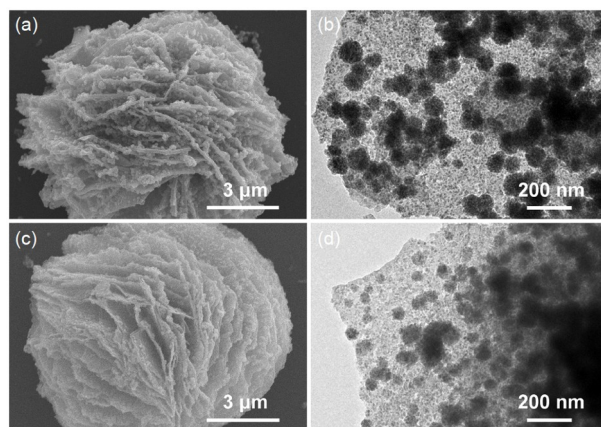


图3 $\text{CoP}@\text{C}$ 的(a) SEM图, (b) TEM图; $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 的(c) SEM图, (d) TEM图 (网络版彩图)

Figure 3 (a) SEM image, (b) TEM image of $\text{CoP}@\text{C}$; (c) SEM image, (d) TEM image of $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ (color online).

I_D/I_G . $\text{CoP}@\text{C}$ 的 I_D/I_G 为1.13, 而 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 的 I_D/I_G 则为1.32, 具有明显增强的趋势(图S5b). 这表明 Fe 元素的引入使材料产生了更多缺陷. 缺陷的存在能够增强金属纳米颗粒与碳材料之间的耦合作用, 提高催化剂的催化活性^[26]. 由EDX进一步分析可知, 材料中47.21%是碳, $\text{Fe}:\text{Co}:\text{P}$ 的原子比接近1:5:11(图S5c), 表明 Fe 在催化剂中的含量相对较低.

图4a为 $\text{CoP}@\text{C}$ 和 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 的BET和孔径分布

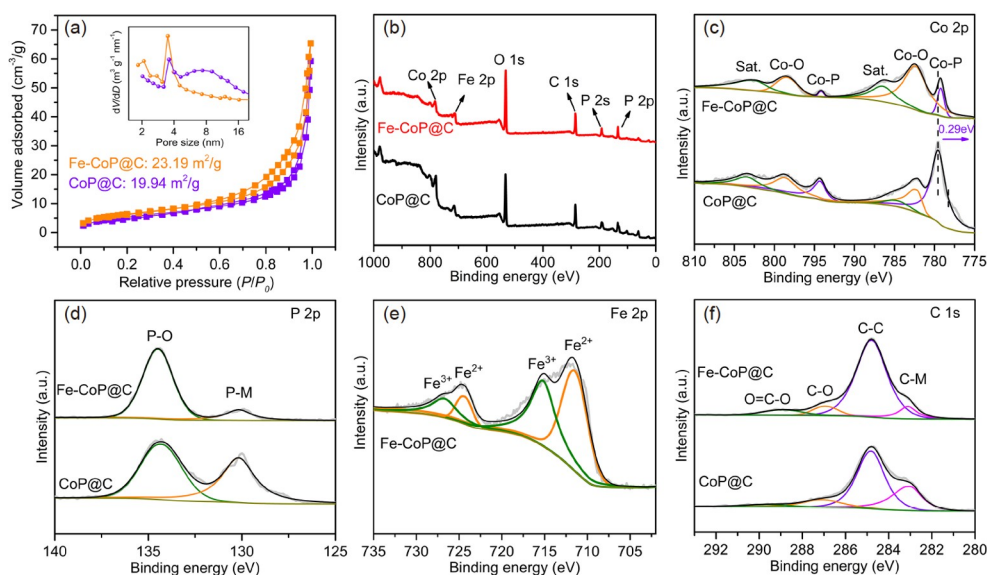


图4 $\text{CoP}@\text{C}$ 和 $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ 的(a) BET曲线(插图为相应的孔径分布图); (b) XPS全谱和(c-f) $\text{Co } 2p$ 、 $\text{P } 2p$ 、 $\text{Fe } 2p$ 、 $\text{C } 1s$ 的高分辨谱 (网络版彩图)

Figure 4 (a) BET curves (inset shows the corresponding pore size distribution), (b) XPS survey spectra and (c-f) high-resolution $\text{Co } 2p$, $\text{P } 2p$, $\text{Fe } 2p$, $\text{C } 1s$ spectra of $\text{CoP}@\text{C}$ and $\text{Fe-CoP}@\text{C}$ (color online).

图。由图中可见, Fe-CoP@C具有比CoP@C更大的比表面积, 孔径分布主要为3.6 nm。更大的比表面积可以提供更丰富的活性位点。使用X射线光电子能谱(XPS)可以进一步研究Fe掺杂对催化剂电子结构的影响。如图4b所示, XPS全谱结果显示两种材料均含有Co、P和C三种元素。另外, Fe-CoP@C催化剂还有额外的Fe元素。Fe-CoP@C的Co 2p高分辨谱(图4c)可解析出三组峰, 其中位于779.2/794.2 eV的一对强峰可归属于磷化钴中的Co-P键, 另一对位于782.4/798.4 eV的主峰来源于样品表面氧化产生的Co-O物种, 相应的卫星峰位于786.5/802.5 eV^[27]。值得注意的是, 与CoP@C相比, Fe-CoP@C的Co-P峰往低能方向偏移了0.29 eV。一般来说, 结合能的降低与价电荷的增加相关, 这会导致Co价态降低。在Fe-CoP@C的P 2p的高分辨谱中(图4d), 出现在130.2 eV位置的峰与P-M键的结合能一致。此外, 位于134.5 eV处的另一个特征峰归属于样品表面氧化的P物种^[28,29]。Fe-CoP@C的Fe 2p高分辨谱解析出两组拟合峰(图4e), 位于711.5/724.3 eV的一组特征峰属于Fe²⁺, 而位于715.2/726.7 eV的特征峰可分配给Fe³⁺^[30]。没有发现与Fe-P相关的特征峰。这些结果证实Fe成功掺入了CoP@C复合材料, 而不是形成CoP和FeP相的混合物^[31]。另外, Fe-CoP@C中Fe²⁺的结合能与之前研究人员报道的Fe²⁺(711.1/723.6 eV)的结合能相比发生正向偏移^[32], 说明Fe向CoP转移了电子。以上结果证明Fe掺杂对CoP表面的电子结构进行了调控, 这可能是提高催化剂电催化活性的根源^[33]。在两种材料的C 1s高分辨光谱中(图4f)存在四个峰, 其中三个拟合峰分别归属于C-C (284.8 eV)、C-O (286.9 eV)、O=C-O (289.0 eV), 最右侧出现的拟合峰可归属于C-M (282.7 eV)^[34], 说明碳层与金属粒子形成了强相互作用。纳米粒子与导电衬底的紧密结合确保了快速的电子传输和超高的结构稳定性。

3.2 Fe-CoP@C催化剂的电催化析氧性能研究

采用标准的三电极体系对Fe-CoP@C以及对照样品, 包括CoP@C, Fe-Co₃O₄@Co-MOF, Co₃O₄@Co-MOF以及商用RuO₂在1 mol L⁻¹ KOH溶液中的OER性能进行了评估。如图5a所示, Fe-CoP@C具有最低的起始过电势和最优异的催化活性。当电流密度达到10 mA cm⁻²时, 其过电势仅为259 mV, 明显优于CoP@C (309 mV)、Fe-Co₃O₄@Co-MOF (293 mV)、

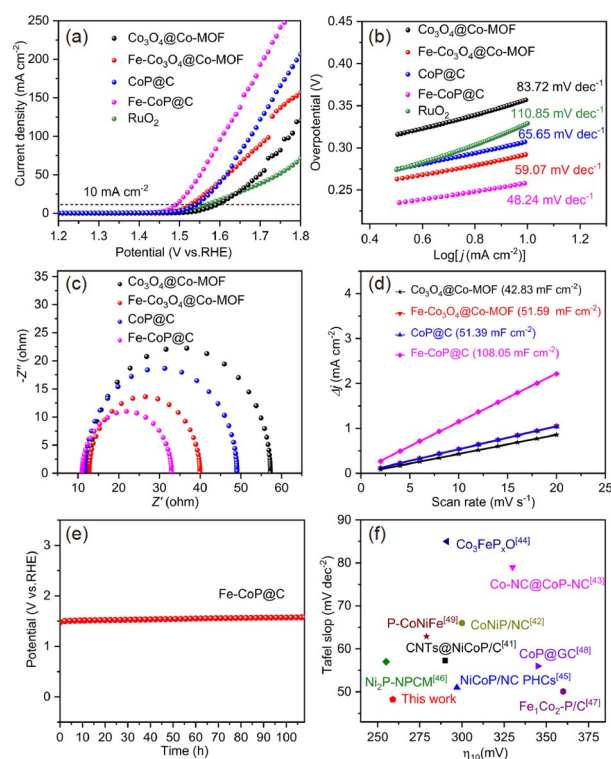


图5 (a) 极化曲线; (b) Tafel斜率; (c) Nyquist曲线; (d) 电化学双电层电容(C_{dl})值; (e) v - t 曲线; (f) Fe-CoP@C与MOFs衍生的金属磷化物OER活性对比(网络版彩图)

Figure 5 (a) Polarization curves, (b) Tafel slopes, (c) Nyquist plots and (d) electrochemical double-layer capacitance of the as-prepared samples in 1.0 mol L⁻¹ KOH; (e) potential-time curves of Fe-CoP@C; (f) OER activity comparison of Fe-CoP@C with MOFs-derived metal phosphides (color online).

Co₃O₄@Co-MOF (358 mV)和RuO₂ (330 mV)。当Fe掺入后, Fe-CoP@C以及Fe-Co₃O₄@Co-MOF均表现出比CoP@C和Co₃O₄@Co-MOF更低的过电势, 充分说明Fe掺杂是材料催化性能提高的根源。催化剂的反应动力学可根据Tafel方程拟合得到的Tafel斜率进行评估。一般来讲, 越低的Tafel斜率值意味着更快的OER动力学过程。图5b表明, 与CoP@C (65.65 mV dec⁻¹), Fe-Co₃O₄@MOF (59.07 mV dec⁻¹), Co₃O₄@MOF (83.72 mV dec⁻¹)和RuO₂ (110.85 mV dec⁻¹)相比, Fe-CoP@C具有更低的Tafel斜率(48.24 mV dec⁻¹), 说明Fe-CoP@C具有更快的反应动力学。

为了深入了解催化剂具有良好OER活性的原因, 通过电化学阻抗图谱(EIS)和电化学活性表面积(ECSA)评估催化剂的本征特性。电化学阻抗图谱(图5c)表明, Fe-CoP@C具有最低的电荷转移电阻(R_{ct}), 说

明Fe-CoP@C具有最快的电荷转移能力和最佳的电催化效率. 电化学活性表面积(ECSA)的大小与电化学双电层电容(C_{dl})数值成比例关系. 因此可以通过不同扫描速率得到的循环伏安曲线(CV)计算得到 C_{dl} 值, 以此来评价电化学活性表面积的大小. 如图5d所示, Fe掺杂后的Fe-CoP@C材料显示出大幅提升的 C_{dl} 值($108.05 \text{ mF cm}^{-2}$), 是CoP@C (51.39 mF cm^{-2})的2倍. 这说明Fe的引入可以有效地增加活性位点的数量, 提高催化性能. 另外, 我们合成了表面没有 Co_3O_4 纳米粒子的Co-MOF微米花(图S7), 经过类似的离子交换与磷化处理得到Fe-CoP/C. 与Fe-CoP@C相比, Fe-CoP/C具有相对较差的OER催化活性(图S8), 主要因为Fe-CoP/C具有更高的电荷转移电阻(R_{ct})和更低的 C_{dl} 值(57.70 mF cm^{-2}). 这表明Fe-CoP@C表面功能化的活性粒子能够提供更多的催化活性位点, 可促进与电解液的充分接触, 加快电催化进程. 除高OER活性外, 稳定性也是衡量催化剂能否实现大规模应用的关键参数. 我们通过计时电位($v-t$)法, 对Fe-CoP@C的稳定性进行了评估. 如图5e所示, 在经过108 h的恒电压测试后, 催化剂在整个过程的电位基本保持不变. 通过SEM分析(图S10a), 经过长期稳定性测试后, Fe-CoP@C的形貌基本保持不变. 以上结果表明Fe-CoP@C具有长期耐用性以及超高的结构稳定性.

据相关文献报道, OER催化剂会发生不可逆的氧化和重构, 实际的活性成分是相应的氧化物/氢氧化物^[35-37]. 因此, 我们对稳定性测试前后的Fe-CoP@C进行了Raman和XPS表征. Raman光谱证明Co物种被氧化为 CoOOH (图S11a)^[38,39]. 此外, 在Co 2p的高分辨图谱中也发现了 CoOOH 相关峰的存在^[40], 而相应的

Co-P峰在稳定性测试之后完全消失(图S11b). 另外, 经稳定性测试之后, P 2p峰的强度非常弱(图S11d), 这与EDX表征结果(图S10b)一致, P元素含量降低可归因于在OER过程中P被氧化并逐渐溶解到电解质中. Fe 2p光谱在OER测试之后没有表现出显著的变化(图S11c). 以上结果说明经过长时间稳定性测试之后Fe-CoP转化为Fe-CoOOH物种.

如图5f所示, 3D花状Fe-CoP@C材料的OER催化效果要明显优于大多数已报道的MOFs衍生的金属磷化物^[41-49]. Fe-CoP@C材料具有高催化性能和稳定性主要归因于以下因素: (1) 片状组装而成的微米花结构具有高比表面积和丰富的孔隙结构, 可以有效地促进更多活性位点的暴露、电解液的渗透和气泡的释放, 从而实现快速的OER; (2) 通过Fe掺入调控优化了CoP的电子结构, 有利于水分子的吸附和O-H的解离, 从而增强OER的活性^[50]; (3) 金属粒子与碳层之间的强相互作用保证了快速的电子传输和超高的结构稳定性.

4 结论

本文合成了花状 Co_3O_4 @Co-MOF复合材料, 通过离子交换和后续的磷化过程, 成功构建了具有3D微米花状结构的Fe-CoP@C复合材料. 这种复合材料由0D Fe-CoP纳米颗粒与2D碳纳米片组装而成. 受益于Fe元素掺杂对材料电子结构的优化以及磷化物粒子与碳层之间的协同效应, Fe-CoP@C表现出卓越的OER催化活性和耐久性. 本工作为通过MOFs衍生物设计高效的电催化剂提供了一种简便有效的方法.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.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.

参考文献

- 1 Tian J, Jiang F, Yuan D, Zhang L, Chen Q, Hong M. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 13101-13108
- 2 Shi Y, Yu Y, Liang Y, Du Y, Zhang B. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3769-3773
- 3 Zhang H, Liu Y, Chen T, Zhang J, Zhang J, Lou XWD. *Adv Mater*, 2019, 31: 1904548
- 4 Li CF, Zhao JW, Xie LJ, Wu JQ, Ren Q, Wang Y, Li GR. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 18129-18137
- 5 Wu ZP, Lu XF, Zang SQ, Lou XWD. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910274
- 6 Song J, Wei C, Huang ZF, Liu C, Zeng L, Wang X, Xu ZJ. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2196-2214

- 7 Qiu F, Shi J, Guo M, Chen S, Xia J, Lu ZH. *Inorg Chem*, 2021, 60: 959–966
- 8 Liu S, Gao RT, Sun M, Wang Y, Nakajima T, Liu X, Zhang W, Wang L. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 292: 120063
- 9 Shi J, Qiu F, Yuan W, Guo M, Lu ZH. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126312
- 10 Li Y, Li F, Zhao Y, Li SN, Zeng JH, Yao HC, Chen Y. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 20658–20666
- 11 Li Y, Zhang B, Wang W, Shi X, Zhang J, Wang R, He B, Wang Q, Jiang J, Gong Y, Wang H. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126981
- 12 He K, Tadesse Tsega T, Liu X, Zai J, Li XH, Liu X, Li W, Ali N, Qian X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 11903–11909
- 13 Tan Y, Zhu W, Zhang Z, Wu W, Chen R, Mu S, Lv H, Cheng N. *Nano Energy*, 2021, 83: 105813
- 14 Xia W, Mahmood A, Zou R, Xu Q. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1837–1866
- 15 Wei C, Sun S, Mandler D, Wang X, Qiao SZ, Xu ZJ. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2518–2534
- 16 Wang X, Zhang G, Yin W, Zheng S, Kong Q, Tian J, Pang H. *Carbon Energy*, 2022, 4: 246–281
- 17 Jiao L, Wang Y, Jiang HL, Xu Q. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703663
- 18 Yuan S, Feng L, Wang K, Pang J, Bosch M, Lollar C, Sun Y, Qin J, Yang X, Zhang P, Wang Q, Zou L, Zhang Y, Zhang L, Fang Y, Li J, Zhou HC. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704303
- 19 Wang K, Li Q, Ren Z, Li C, Chu Y, Wang Z, Zhang M, Wu H, Zhang Q. *Small*, 2020, 16: 2001987
- 20 Yang D, Chen Y, Su Z, Zhang X, Zhang W, Srinivas K. *Coord Chem Rev*, 2021, 428: 213619
- 21 Qian J, Li TT, Hu Y, Huang S. *Chem Commun*, 2017, 53: 13027–13030
- 22 Li S, Gao Y, Li N, Ge L, Bu X, Feng P. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 1897–1927
- 23 Wang T, Liu X, Zhao X, He P, Nan C W, Fan L Z. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2000786
- 24 Zhang G, Li Y, Xiao X, Shan Y, Bai Y, Xue HG, Pang H, Tian Z, Xu Q. *Nano Lett*, 2021, 21: 3016–3025
- 25 Peng F, Zhang L, Jiang B, Dou H, Xu M, Yang N, Zhang J, Sun Y. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131712
- 26 Zhu J, Mu S. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2001097
- 27 Wang X, Chen Y, Yu B, Wang Z, Wang H, Sun B, Li W, Yang D, Zhang W. *Small*, 2019, 15: 1902613
- 28 Wang P, Pu Z, Li W, Zhu J, Zhang C, Zhao Y, Mu S. *J Catal*, 2019, 377: 600–608
- 29 Huang H, Yu C, Zhao C, Han X, Yang J, Liu Z, Li S, Zhang M, Qiu J. *Nano Energy*, 2017, 34: 472–480
- 30 Cao LM, Hu YW, Tang SF, Iljin A, Wang JW, Zhang ZM, Lu TB. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800949
- 31 Hu X, Zhang S, Sun J, Yu L, Qian X, Hu R, Wang Y, Zhao H, Zhu J. *Nano Energy*, 2019, 56: 109–117
- 32 Zhang B, Lui YH, Zhou L, Tang X, Hu S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13329–13335
- 33 He Q, Tian D, Jiang H, Cao D, Wei S, Liu D, Song P, Lin Y, Song L. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906972
- 34 Yan D, Chen R, Xiao Z, Wang S. *Electrochim Acta*, 2019, 303: 316–322
- 35 Wang B, Zhao K, Yu Z, Sun C, Wang Z, Feng N, Mai L, Wang Y, Xia Y. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 2200–2208
- 36 Guo M, Yuan Y, Qu Y, Yu T, Yuan C, Lu ZH. *Chem Commun*, 2022, 58: 1597–1600
- 37 Zhang Y, Wu C, Jiang H, Lin Y, Liu H, He Q, Chen S, Duan T, Song L. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707522
- 38 Ding J, Fan T, Shen K, Li Y. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 292: 120174
- 39 Zhang B, Shan J, Wang W, Tsiakaras P, Li Y. *Small*, 2022, 18: 2106012
- 40 Selvam NCS, Kwak SJ, Choi GH, Oh MJ, Kim H, Yoon WS, Lee WB, Yoo PJ. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 4345–4354
- 41 Zhao Y, Fan G, Yang L, Lin Y, Li F. *Nanoscale*, 2018, 10: 13555–13564
- 42 Li J, Du G, Cheng X, Feng P, Luo X. *Chin J Catal*, 2018, 39: 982–987
- 43 Li X, Jiang Q, Dou S, Deng L, Huo J, Wang S. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15836–15840
- 44 Babu DD, Huang Y, Anandhababu G, Ghausi MA, Wang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 38621–38628
- 45 Zhang X, Huang L, Wang Q, Dong S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18839–18844
- 46 Yan L, Jiang H, Wang Y, Li L, Gu X, Dai P, Liu D, Tang SF, Zhao G, Zhao X, Thomas KM. *Electrochim Acta*, 2019, 297: 755–766
- 47 Hong W, Kitta M, Xu Q. *Small Methods*, 2018, 2: 1800214
- 48 Wu R, Wang DP, Zhou K, Srikanth N, Wei J, Chen Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13742–13745
- 49 Liu X, Zhou L, Huang L, Chen L, Long L, Wang S, Xu X, Liu M, Yang W, Jia J. *Electrochim Acta*, 2019, 318: 883–891
- 50 Zhou L, Shao M, Li J, Jiang S, Wei M, Duan X. *Nano Energy*, 2017, 41: 583–590

Flower-shaped Fe–CoP@C composites derived from MOFs as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction

Zhiyuan Xing¹, Minsong Huang¹, Jia Zhu^{1*}, Jianhui Xia^{1*}, Guiming Peng¹, Mengning Ding^{1,2}, Zhang-Hui Lu^{1*}

¹Key Lab of Fluorine and Silicon for Energy Materials and Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China

²Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding authors (e-mail: jia_zhu@jxnu.edu.cn; xjh1997@jxnu.edu.cn; luzh@jxnu.edu.cn)

Abstract: Sluggish kinetics of oxygen evolution reaction (OER) dramatically hampers the large-scale application of electrochemical water splitting. It is of great importance to develop efficient and stable non-precious metal catalysts for OER. Using a hydrothermal-ion-exchange-high-temperature-phosphating approach, a novel 3D micron-flower-shaped composite (Fe–CoP@C) with strong coupling of iron-doped cobalt phosphide and carbon-based material was firstly prepared based on flower-like Co₃O₄@Co–MOF precursors. Fe–CoP nanoparticles loaded on functionalized carbon nanosheets can facilitate sufficient contact with the electrolyte and expose more catalytic active sites. The incorporation of Fe optimizes the electronic structure of the material and enables the material to exhibit excellent OER activity. In an alkaline electrolyte, Fe–CoP@C catalysts manifest superior electrocatalytic performance for OER with an overpotential of 259 mV at 10 mA cm^{−2}, a Tafel slope of 48.24 mV dec^{−1}. Benefiting from the strong coupling between nanoparticles and the carbon layer, the catalysts also exhibit faster reaction kinetics and higher structural stability. The composites display excellent long-term stability, with 108 h of continuous operation in alkaline solutions.

Keywords: metal-organic framework, cobalt phosphide, electrocatalysis, oxygen evolution reaction

doi: [10.1360/SSC-2022-0125](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0125)