

文章编号:1674-2869(2020)04-0406-05

等离子体处理LDH对NiCo氧化物析氧性能的影响

李国梁,王旭杰,方 晗,王升高,王戈明*

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:通过沉淀法制备层状镍钴氢氧化物前驱体,再利用等离子体对前驱体进行处理,得到镍钴氧化物。采用X射线衍射分析、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜和BET法对镍钴氧化物的物相、形貌结构及孔径分布进行研究,并通过循环伏安法、线扫描伏安法等电化学测试评估材料的析氧反应(OER)催化活性。与传统热处理方法相比,低温等离子体方法制备的镍钴氧化物具有更大的比表面积($77.13\text{ m}^2/\text{g}$)和更丰富的孔结构(平均孔径 18.40 nm),并且在碱性电解质溶液中表现出更优的OER活性。这说明低温等离子体处理方法能够有效提升镍钴氧化物的OER性能。

关键词:镍钴氧化物;层状双金属氢氧化物;等离子体;氧析出反应

中图分类号:O643

文献标识码:A

DOI:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.201912020

Effect of Plasma Treatment of Layered Double Hydroxide on Oxygen Evolution Reaction Performances of Nickel Cobalt Oxides

LI Guoliang, WANG Xu jie, FANG Han, WANG Sheng gao, WANG Geming*

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: The layered nickel cobalt hydroxide precursor was prepared by precipitation method, and then treated by plasma to obtain the nickel cobalt oxide. The X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and brunauer-emmett-teller method were used to characterize the phase, morphology and pore size distribution of nickel-cobalt oxide. The oxygen evolution reaction performance of the materials was investigated by cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. Compared with traditional heat treatment methods, the nickel cobalt oxide prepared by low-temperature plasma method not only has larger specific surface area ($77.13\text{ m}^2/\text{g}$) and porous nanostructure (average pore size of 18.40 nm), but also exhibits better oxygen evolution reaction activity in the alkaline electrolyte, which indicates that low-temperature plasma treatment method can effectively improve the oxygen evolution reaction performance of nickel cobalt oxide.

Keywords: nickel cobalt oxides; layered double hydroxide; plasma; oxygen evolution reaction

析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)的缓慢动力学特征严重制约了金属-空气电池、燃料电池等新能源器件的能量转换效率^[1-2]。贵金属铱和钌的氧化物被认为是在酸性和碱性溶液中性能最好的OER催化剂^[3],但由于贵金属资源稀缺和

成本高昂等原因无法大规模应用^[4]。因此,开发用于催化OER的高效率、低成本非贵金属催化剂成为当前一大研究热点^[5-6]。

镍钴氧化物及其衍生物作为具有潜力的电催化剂,由于其资源丰富、价格低廉且易于获得而备

收稿日期:2019-12-23

基金项目:国家自然科学基金(51272187,11704288)

作者简介:李国梁,硕士研究生。Email:597392526@qq.com

*通讯作者:王戈明,博士,副教授。E-mail: wanggemingwit@163.com

引文格式:李国梁,王旭杰,方晗,等. 等离子体处理LDH对NiCo氧化物析氧性能的影响[J]. 武汉工程大学学报,2020,42(4):406-410.

受关注^[7]。一般通过控制前驱体层状双金属氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)的形貌制备形貌不同的镍钴氧化物(如层状^[8]、棒状^[9]、球状^[10]等)。由于镍钴氧化物的形貌不同,其裸露的活性位点数量不一,因而析氧性能存在差别。

大多数镍钴氧化物是通过热处理前驱体LDH的方法制备。然而,在高温处理过程中,LDH会不可避免地发生团聚^[11],使材料无法得到有利的形貌结构,从而导致OER催化活性降低。本研究充分利用等离子体的低温特性,采用氩等离子体处理前驱体LDH,以缓解镍钴氧化物片层堆叠团聚,进而获得更大的比表面积和丰富的孔结构,改善了材料的OER催化性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

实验中使用的所有化学药品均为分析纯,去离子水电阻率为18.25 MΩ。将Co(NO₃)₂·6H₂O(1 mmol)和Ni(NO₃)₂·6H₂O(1 mmol)溶解在去离子水(60 mL)中,向上述溶液中缓慢滴加氨水至过量,30 ℃水浴下搅拌1 h后升温至80 ℃,直至过量的氨水蒸发后自然冷却至室温。将混合溶液继续搅拌12 h,过滤收集沉淀物并冷冻干燥,将得到的黄绿色粉末记为前驱体NiCo-LDH。将NiCo-LDH在氩等离子体中400 W处理10 min,所得产物记为NiCo-Plasma(NiCo-P);将NiCo-LDH在管式炉中Ar氛围下350 ℃处理3 h,所得产物记为NiCo-Heat(NiCo-H)。

1.2 样品的表征

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)采用德国Bruker公司D8型X射线粉晶衍射分析仪,以Cu靶为射线源,扫描速率为5 (°)/min,扫描角度分辨率为0.02,扫描角度范围为10°~80°;场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)采用德国GeminiSEM 300场发射扫描电镜;透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)采用日本电子光学公司JEM-2010型高倍率透射电子显微镜;BET(Brunauer-Emmett-Teller, BET)比表面积采用麦克ASAP2020型比表面积分析测试仪测试,通过氮气的吸脱附曲线分析样品的孔径分布和比表面积。

1.3 电化学表征

1.3.1 电极的制备 称取5 mg催化剂粉末,在1 mL无水乙醇、去离子水和5%质量分数Nafion膜溶液形成的混合溶液中超声分散,其中混合溶液

中V(无水乙醇):V(去离子水):V(Nafion)=14:10:1,然后用移液枪移取10 uL催化剂滴加到电极上,最后放入60 ℃烘箱中烘干。

1.3.2 电化学测试 电化学测试使用上海辰华CHI760E电化学工作站。测试采用三电极体系,以PINE公司生产的Pt丝电极为对电极(counter electrode, CE),3 mol/L Ag/AgCl电极为参比电极(reference electrode, RE)以及旋转环盘电极作为工作电极(working electrode, WE)。以上测试均在0.1 mol/L KOH溶液中进行。将实验测得的AgCl电极电位换算成可逆氢电极电位(reversible hydrogen electrode, RHE),换算通过能斯特方程 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl(3 mol/L KCl)}} + 0.059\text{pH} + 0.197$ 完成^[12]。

2 结果与讨论

图1为NiCo-LDH、NiCo-H和NiCo-P的XRD图谱。比对PDF卡发现,NiCo-LDH成分主要为镍和钴的氢氧化物。NiCo-H和NiCo-P具有相似的衍射峰,两者主要成分为NiCo₂O₄(PDF#20-0781)、NiO(PDF#44-1159),表明高温退火和低温等离子处理均能成功得到镍钴氧化物。从图1中可以看到,在前驱体NiCo-LDH中位于2θ值约为11.5°和22.3°处出现了对应于类水滑石结构的(003)和(006)衍射峰,说明通过沉淀法成功制备了镍钴层状双金属氢氧化物。NiCo-H和NiCo-P的衍射峰强度都很弱,说明材料的结晶程度不高且含有缺陷,此外,衍射峰的宽化意味着NiCo-H和NiCo-P拥有更小的晶粒尺寸^[13]。较小的晶粒尺寸和缺陷均有助于提升材料的OER电催化性能^[14-15]。

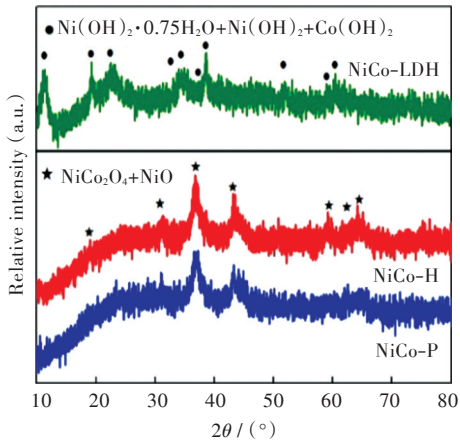


图1 样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

FESEM和TEM经常用于观察固体样品的表面形貌和结构特征。由图2(a)~图2(c)可以看出,NiCo-LDH是由许多厚大的片层相互交联形成的

复杂网络结构。经过高温处理后, NiCo-H 的片层变得更薄, 同时堆叠的也更为紧密。相比之下, 通过低温等离子体制备的 NiCo-P 片层结构完整, 最大程度保留了前驱体 NiCo-LDH 的结构特征, 这无疑能够为材料的 OER 过程提供更多的有效活性面积。由图 2(d)~图 2(f) 可以看出, 热处理后的

NiCo-H 片层团聚堆叠成一大块, 而等离子体处理过的 NiCo-P 团聚程度较轻, 片层结构清晰且较为分散。表明等离子体所具有的低温特性, 能够在材料的制备过程中一定程度上缓解因高温造成的结构团聚, 进而可以避免材料在电化学性能上不必要的损失。

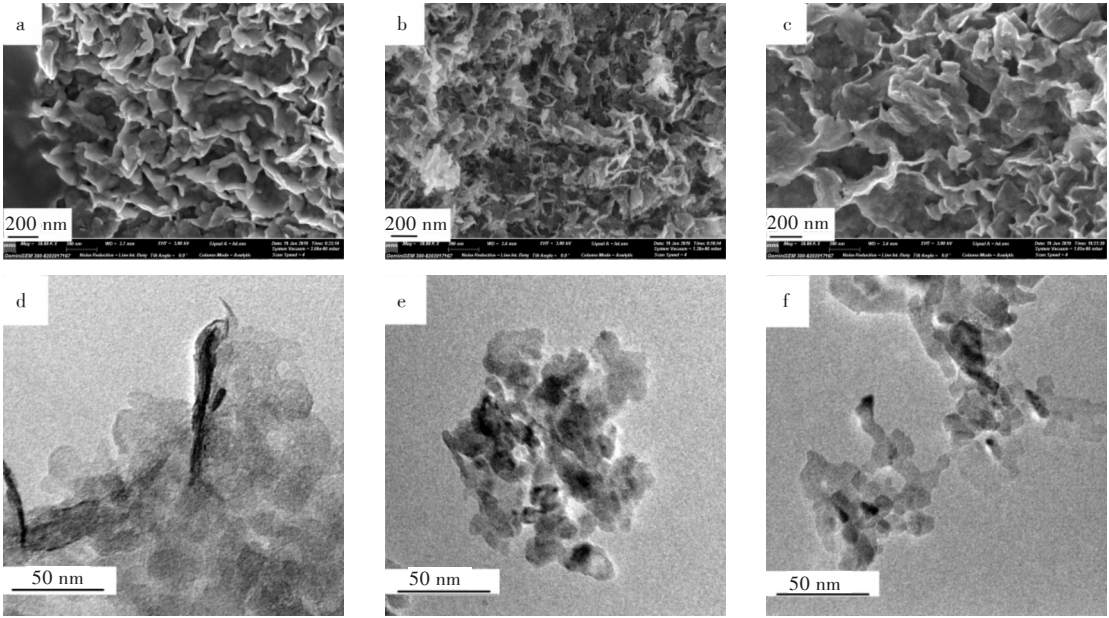


图 2 FESEM 图: (a) NiCo-LDH, (b) NiCo-H, (c) NiCo-P; TEM 图: (d) NiCo-LDH, (e) NiCo-H, (f) NiCo-P
Fig. 2 FESEM images: (a) NiCo-LDH, (b) NiCo-H, (c) NiCo-P; TEM images: (d) NiCo-LDH, (e) NiCo-H, (f) NiCo-P

图 3 和表 1 为样品 NiCo-LDH、NiCo-H 和 NiCo-P 的 BET 测试结果。NiCo-H 和 NiCo-P 的比表面积比前驱体 NiCo-LDH 更大, 这是由于氢氧化物向氧化物转变过程中羟基的脱除形成大量的水蒸气, 从而导致镍钴氧化物粒径减小并且形成许多微孔结构^[16]。对比 NiCo-H 和 NiCo-P 可以发现, NiCo-P 的平均孔径 (18.40 nm) 大于 NiCo-H 的平均孔径 (8.00 nm), 这是由于低温等离子体具有高反应活性, 能够在较低温度下快速脱除羟基, 进而丰富了 NiCo-P 中的孔结构。NiCo-P 的平均片层尺寸 (77.79 nm) 小于 NiCo-H 的平均片层尺寸 (96.86 nm), 而 NiCo-P 的比表面积 (77.13 m²/g) 大于 NiCo-H 的比表面积 (61.95 m²/g), 则证实了低温等离子体处理前驱体 LDH 能够有效缓解片层堆叠团聚, 进而获得更大的比表面积和丰富的孔结构。

为了更好地比较 2 种制备方法对镍钴氧化物 OER 催化活性的影响, 在 O₂ 饱和下的 1 mol/L KOH 溶液中对样品进行电化学测试。从图 4(a) 中的线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 曲线可以看出, NiCo-P 与 NiCo-H 起始电位和过电位都远低于商业铂碳, 显示了镍钴氧化物作为 OER 催化

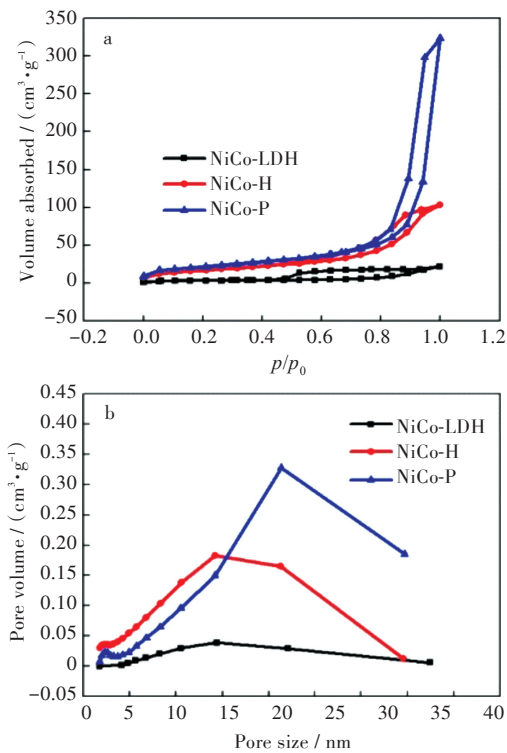


图 3 样品: (a) N₂ 吸附-脱附等温曲线, (b) 孔径分布
Fig. 3 Samples: (a) N₂ adsorption-desorption isotherms, (b) pore size distribution

表1 样品的BET数据列表
Tab. 1 BET data of samples

样品名称	比表面积 / (m ² /g)	平均孔径 / nm	平均片层大小 / nm
NiCo-LDH	12.44	4.28	482.37
NiCo-H	61.95	8.00	96.86
NiCo-P	77.13	18.40	77.79

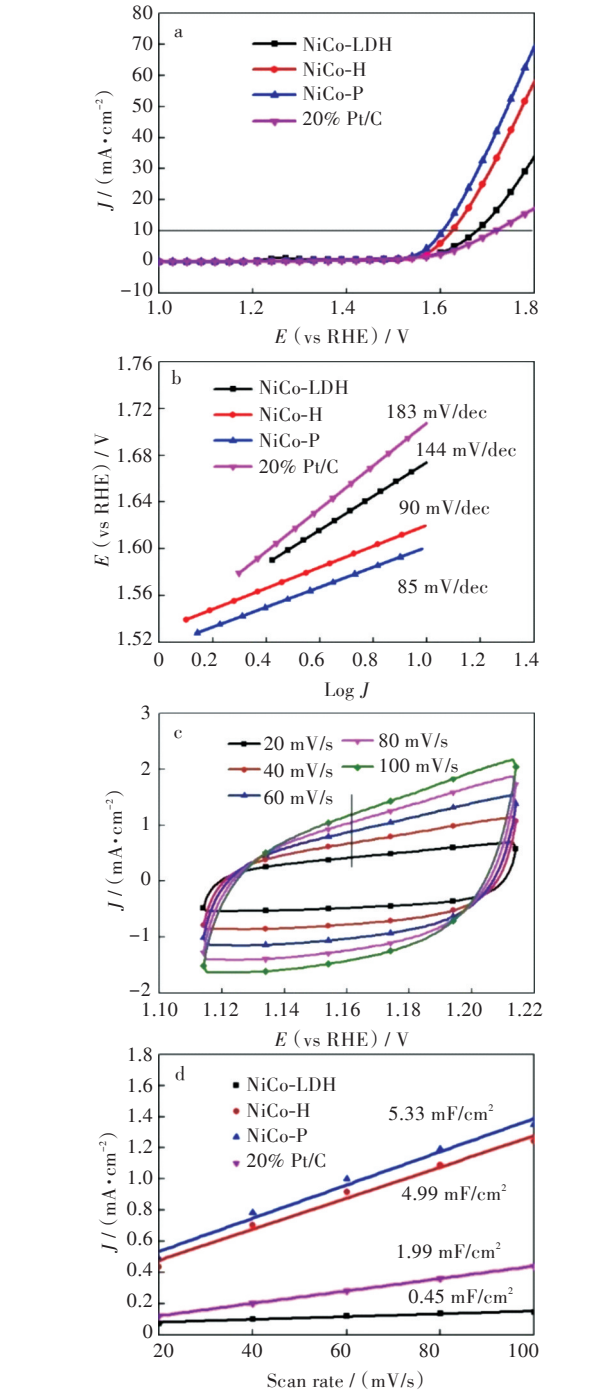


图4 NiCo-LDH, NiCo-H, NiCo-P 和 20% Pt/C:
(a) LSV 曲线, (b) 塔菲尔曲线, (c) 不同扫描速率下 NiCo-P 的 CV 曲线, (d) 不同样品双电层电容
Fig. 4 NiCo-LDH, NiCo-H, NiCo-P and 20% Pt/C:
(a) LSV curves, (b) Tafel curves, (c) CV curves of NiCo-P at different scan rates, (d) double layer capacitance of different samples

剂的巨大潜力。同时, LSV 的测试结果也证实了 NiCo-P (1.48 V, 374 mV) 相较于 NiCo-H (1.51 V, 394 mV) 具有更负的起始电位和更小的过电位, 说明 NiCo-P 的 OER 催化性能要优于 NiCo-H。这可归因于低温等离子体制备的 NiCo-P 具有更大的比表面积, 能够在一定程度上暴露更多的有效活性位点^[17]。图 4(b) 显示了不同样品的 Tafel 斜率, 通过计算, NiCo-P 的 Tafel 斜率为 85 mV/dec, 低于 NiCo-H (90 mV/dec) 和商业铂碳 (183 mV/dec), 表明 NiCo-P 在析氧反应中能够更加有效率地转移电荷^[18]。这得益于 NiCo-P 比 NiCo-H 拥有更丰富的微孔结构, 这为 OER 过程中电解质离子在反应界面的迁移和扩散提供了便利。另外, 为了更好地说明 NiCo-P 和 NiCo-H 的 OER 催化活性差异, 通过循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 法来测量双电层电容, 结果如图 4(c) 和 4(d) 所示。双电层电容与有效电化学活性面积 (electrochemically active surface area, ECSA) 成比例, 能够在一定程度上反映催化剂中有效活性位点的数量^[19]。由图 4(d) 可知, NiCo-P 的双电层电容 (5.33 mF/cm²) 高于 NiCo-H 的双电层电容 (4.99 mF/cm²), 更高于商业铂碳的双电层电容 (1.99 mF/cm²), 说明 NiCo-P 相较于 NiCo-H 具有更高的有效电化学活性面积, 意味着 NiCo-P 表面暴露出更多的有效活性位点, 这也正是 NiCo-P 拥有较高 OER 催化性能的原因。

3 结 论

通过等离子体处理前驱体 LDH 制备的镍钴氧化物 (NiCo-P) 具有优异的 OER 催化活性, 在碱性电解液中显示出低的过电势 (374 mV) 和塔菲尔斜率 (85 mV/dec), 优于经过高温处理的 NiCo-H。通过对 XRD、FESEM、TEM、BET 等测试结果分析发现, 相比于高温退火的方法, 等离子处理前驱体 LDH 能够有效保持相对完整的片层结构和较小的片层尺寸, 减缓片层团聚, 从而获得更加丰富的孔结构和更大的比表面积。电化学测试结果也表明, 拥有更大比表面积和丰富孔结构的 NiCo-P 相比于 NiCo-H 能够暴露出更多的有效活性位点, 同时增强了电解质离子的传输和扩散, 从而获得更加优异的 OER 催化活性。

参考文献

[1] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望[J]. 电化学, 2012, 18(1): 1-13.
[2] TAHIR M, PAN L, IDREES F, et al. Electrocatalytic

- oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review [J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 136–157.
- [3] REIER T, OEZASLAN M, STRASSER P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1765–1772.
- [4] SAGU J S, MEHTA D, WIJAYANTHA K G U, et al. Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 87: 1–4.
- [5] CUI X J, REN P J, DENG D H, et al. Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9 (1): 123–129.
- [6] 陈琳琳. 碳基非贵金属复合催化剂的制备及其电催化析氢性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- [7] ZHU C Z, WEN D, LEUBNER S, et al. Nickel cobalt oxide hollow nanosponges as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(37): 7851–7854.
- [8] BAI X, LIU Q, ZHANG H S, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanowires on three dimensional graphene nickel foam for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215: 492–499.
- [9] GONG X F, CHENG J P, LIU F, et al. Nickel-cobalt hydroxide microspheres electrodeposited on nickel cobaltite nanowires grown on Ni foam for high-performance pseudocapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 610–616.
- [10] LI X C, WANG L, SHI J H, et al. Multishelled nickel-cobalt oxide hollow microspheres with optimized compositions and shell porosity for high-performance pseudocapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27): 17276–17283.
- [11] CABO M, PELLICER E, ROSSINYOL E, et al. Mesoporous NiCo_2O_4 spinel: influence of calcination temperature over phase purity and thermal stability [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(11): 4814–4821.
- [12] ABDI F F, ROEL V D K. Nature and light dependence of bulk recombination in Co-Pi-catalyzed BiVO_4 photoanodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(17): 9398–9404.
- [13] WANG Y, LIU Q, HU T J, et al. Carbon supported $\text{MnO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction and oxygen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 51–56.
- [14] 周琦, 李志洋, 郑斌. 纳米多孔双金属氧化物 NiCo_2O_4 的制备及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(6): 1103–1109.
- [15] THIELE E W. Relation between catalytic activity and size of particle [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1939, 31(7): 916–920.
- [16] CONSTANTINO V R L, PINNAVAIA T J. Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{CO}_3^{2-}$ layered double hydroxide[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 23(3/4): 361–367.
- [17] 王岩, 王升高, 钟艳, 等. 静电纺丝制备多孔碳材料及其氧还原催化性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2019, 41(4): 342–349.
- [18] XU X, FENG G P, YUAN F. Co nanoparticles decorated on N-doped rGO carbon aerogel as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction [J]. *Functional Materials Letters*, 2020, 13(1): 1950090: 1–3.
- [19] ZHU D D, LIU J L, WANG L, et al. A 2D metal-organic framework/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ heterostructure for an enhanced oxygen evolution reaction [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(8): 3599–3605.

本文编辑: 苗 变