

非晶态硼化物 Ni-Fe-Co-B 的合成 及其电催化析氧性能

邓晓莉, 李巧玲*, 顾伟, 张睿轩, 郝莉

(中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051)

摘要: 电解水制氢是绿色氢能源研究中的热点课题。其中, 析氧半反应较高的过电位是导致电解水动力学缓慢的主要原因。为了提高电解水制氢的效率, 通过简单的液相合成方法, 以硼氢化钠和过渡金属 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 盐为原料, 制备了非晶态的过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B, 将其作为析氧半反应催化剂。对 Ni-Fe-Co-B 进行了 SEM、TEM、XRD、XPS 和电化学表征。结果表明, 成功合成非晶态催化材料 Ni-Fe-Co-B, 当 $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 1 : 1$ 、电流密度为 20 mA/cm^2 时, Ni-Fe-Co-B 的过电位仅为 299 mV, Tafel 斜率为 101 mV/dec 。在 0.47 vs. SCE 的恒电压测试下, Ni-Fe-Co-B 具有 12 h 以上的稳定性。

关键词: 氢能源; 水分解; 过渡金属硼化物; 催化剂; 析氧半反应; 功能材料

中图分类号: TQ426; O756 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2275-07

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performance of amorphous boride Ni-Fe-Co-B

DENG Xiaoli, LI Qiaoling*, GU Wei, ZHANG Ruixuan, HAO Li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China)

Abstract: Hydrogen production by water electrolysis is research focus in green hydrogen energy production. However, the slow kinetics of water electrolysis mainly caused by the high overpotential needed for oxygen evolution reaction limits its further development. In order to improve hydrogen production efficiency by water electrolysis, amorphous transition metal boride Ni-Fe-Co-B was prepared by simple liquid phase reaction of sodium borohydride and transition metals Ni^{2+} , Fe^{3+} and Co^{2+} salts, characterized by SEM, TEM, XRD, XPS and electrochemical analysis and then used for oxygen evolution catalysis. The results showed that the amorphous catalytic material Ni-Fe-Co-B was successfully synthesized. When $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 1 : 1$, the overpotential of Ni-Fe-Co-B was only 299 mV and the Tafel slope was 101 mV/dec at a current density of 20 mA/cm^2 . Under the constant voltage test of 0.47 vs. SCE , Ni-Fe-Co-B exhibited excellent stability of more than 12 h.

Key words: hydrogen energy; water splitting; transition metal borides; catalysts; oxygen evolution reaction; functional materials

氢能源作为一种绿色环保能源, 是未来替代化石能源的首选能源^[1-2]。电解水制氢具有以水为原料、操作工艺方便、产氢率高、不会产生温室气体等优点, 成为主要的制氢方法。电解水主要包括阳极析氧 (OER)、阴极析氢 (HER) 两个半反应, 在 OER 半反应中, 由于多电子/质子的转移, 导致反应

动力学缓慢^[3]。为了提升水电解的效率, 研究者设计合成了不同种类的电催化剂。其中, 贵金属 Ir、Ru、Pt 催化剂表现出优异的催化性能, 但是贵金属成本昂贵、原料稀少。因此, 将研究目光逐渐转向非金属材料。

自 20 世纪 80~90 年代, 过渡金属硼化物就被研

收稿日期: 2021-12-09; 定用日期: 2022-07-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211262

基金项目: 国家自然科学基金 (51272239); 山西省重点研发计划项目 (20193D121114)

作者简介: 邓晓莉 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 553458052@qq.com。联系人: 李巧玲 (1965—), 女, 教授, E-mail: liqiaoling550@163.com。

究作为水分解催化剂, MASA 等^[4]通过硼氢化钠还原 CoCl_2 合成了非晶态的 Co_2B 。通过液相还原法研究者进一步合成了单金属硼化物 FeB_2 ^[5]、 CoB_x ^[6]、 Ni_xB ^[7]、 Mo_2B ^[8]和双金属硼化物 Ni-Fe-B ^[9]、 Co-Ni-B-O ^[10-11]、 $\text{Co}_x\text{Fe-B}$ ^[12]、 Co-Mo-B ^[13]、 Co-Fe-B-O ^[14]。过渡金属硼化物优异的催化性能归因于硼和金属之间的电荷转移, 改进的电子结构削弱了金属-金属之间的键能, 降低了形成 M-OOH 中间体的热力学和动力学势垒, 从而降低了电化学反应的动能势垒^[15]。在过渡金属硼化物的后续研究中, 对于非晶态四元过渡金属硼化物的研究相对较少。但多金属之间的电子耦合作用, 有利于电催化性能的提高, 同时非晶态材料长程无序、短程有序的固有结构特征^[16], 致使材料具有大量的活性位点, 有助于电荷快速传输, 从而提高催化性能。因此, 研究合成非晶态的四元过渡金属硼化物作为 OER 半反应催化剂具有重要意义。

本文通过简单的液相还原法合成了非晶态三元过渡金属硼化物 Fe-Co-B 和四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B , 探究了三元和四元过渡金属硼化物中过渡金属的比例对 OER 半反应催化性能的影响; 比较了二元、三元和四元过渡金属硼化物的催化性能; 对催化性能最优的催化剂进行了稳定性测试, 并对其催化机理进行了分析。以期过渡金属硼化物作为电催化剂的研究提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、氢氧化钠 (NaOH), AR, 天津市大茂化学试剂厂; 全氟化树脂 (Nafion117, 质量分数为 5%), 上海雅吉生物科技有限公司; 实验用水均为自制去离子水。

Merlin Compact 扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Zeiss 公司; Jem 2100F 透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL 公司; D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fischer 公司; VSP-300 电化学工作站, 法国 Bio-Logic 公司。

1.2 三元过渡金属硼化物的合成

采用简单的液相化学还原法合成目标材料。将 5 mmol (1.1896 g) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mmol (1.3514 g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 水中, 制得溶液 A; 将硼氢化钠 30 mmol (1.1349 g) 溶于 50 mL 水中, 制得溶液 B。在冰水浴中通过滴管将溶液 B 缓慢滴加到持续搅拌的溶液 A 中, 温度控制在 10 °C。硼氢化

钠加入后, 迅速产生大量气泡, 溶液变黑, 待滴加完毕后, 持续搅拌至溶液无气泡生成。反应后溶液通过 3 次离心, 用去离子水和无水乙醇先后洗涤后放置到真空烘箱 60 °C 干燥 12 h, 即得黑色产物 Fe-Co-B 。按照以上合成方法合成不同 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 比例的催化剂, 将 $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 物质的量比为 1:9、3:7、5:5、7:3、9:1 的产物分别标记为 $\text{Fe}_1\text{-Co}_9\text{-B}$ 、 $\text{Fe}_3\text{-Co}_7\text{-B}$ 、 Fe-Co-B 、 $\text{Fe}_7\text{-Co}_3\text{-B}$ 、 $\text{Fe}_9\text{-Co}_1\text{-B}$ 。

将 10 mmol (2.3792 g) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10 mmol (2.7028 g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10 mmol (2.3768 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 100 mL 水中, 后续操作同三元过渡金属硼化物一致。合成的产物分别标记为 Co-B 、 Fe-B 、 Ni-B 。

1.3 四元过渡金属硼化物的合成

将 5 mmol (1.3514 g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol (1.1884 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mmol (1.1896 g) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 水中, 在 $n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 5 : 5$ 比例下掺入 Ni^{2+} , Ni^{2+} 的掺入量为 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 总物质的量的 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 倍, 后续操作与三元过渡金属硼化物的合成一致, 制得黑色产物 $\text{Ni}_{0.5}\text{-Fe-Co-B}$ 。不同 Ni 含量的催化剂分别标记为 $\text{Ni}_{0.1}\text{-Fe-Co-B}$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{-Fe-Co-B}$ 、 Ni-Fe-Co-B 、 $\text{Ni}_{1.5}\text{-Fe-Co-B}$ 、 $\text{Ni}_2\text{-Fe-Co-B}$ 、 $\text{Ni}_{2.5}\text{-Fe-Co-B}$ 。合成示意图如图 1 所示。

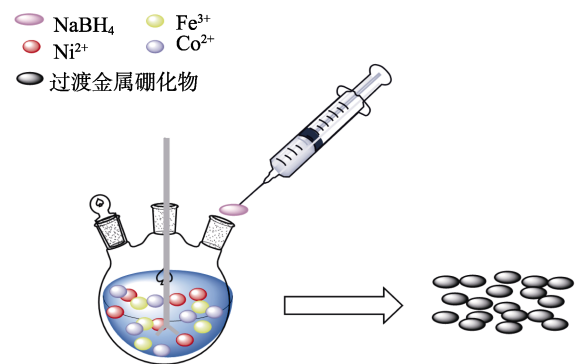


图 1 四元过渡金属硼化物液相合成流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of liquid phase synthesis of quaternary transition metal borides

1.4 结构和形貌表征

SEM 测试: 工作电压 15 kV。TEM 测试: 对材料进行形貌以及元素 EDS 扫描。XPS 测试: Mg K_α 为辐射源, 结合能位于 284.8 eV 的 C 1s 作为基准, 对样品的化学组成及其电子结构进行表征。XRD 测试: 靶材 Cu 靶, 扫描速度 5 (°)/min。

1.5 电化学表征

电化学测试均在 VSP-300 电化学工作站进行。室温下采用三电极系统, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂片电极为对电极, 带有负载催化剂泡沫镍 (NF) 的电极为工作电极。根据式 (1) 将相

对于参比电极的电位转换成可逆氢电极 (RHE) 电位, 电解液为氮气饱和的 1 mol/L 的 NaOH 溶液。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.059\text{pH} + 0.244 \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为可逆氢电极电势, V; E_{SCE} 为饱和甘汞电极 (参比电极) 的电极电势, V。

工作电极的制备: 将 5 mg 催化剂分散于 500 μL 去离子水和 500 μL 无水乙醇混合的溶液中, 再加入 30 μL Nafion117 溶液, 超声 40 min, 制得催化剂墨水。

泡沫镍依次通过丙酮、3 mol/L 盐酸、去离子水和乙醇清洗后, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下充分干燥 10 min。将催化剂墨水通过移液枪负载到处理好的 1 $\text{cm} \times 1 \text{cm}$ 泡沫镍上, 负载量为 1 mg/cm^2 , 60 $^{\circ}\text{C}$ 下充分干燥 10 min, 得到工作电极。

进行 OER 测试时, 在 0~0.8 V vs. SCE 的电位下, 以 100 mV/s 的扫描速率活化 100 圈, 然后在 5 mV/s 的扫描速率下进行线性扫描伏安曲线测试 (LSV), 评估 OER 的催化性能。通过拟合 LSV 曲线得到 Tafel 斜率。Tafel 斜率计算公式如式 (2) 所示:

$$\eta = b \times \lg j \quad (2)$$

式中: η 为过电位, mV; b 为 Tafel 斜率, mV/dec; j 为电流密度, mA/cm^2 。

在非法拉第区间 (-0.05~0.05 V vs. SCE), 不同扫描速率 (20、40、60、80、100、120 mV/s) 下测定循环伏安 (CV) 曲线, 计算得到双电层电容 (C_{dl}) 和电化学活性表面积 (ECSA, 单位 m^2/g), 计算公式如式 (3) 和式 (4) 所示:

$$i_c = \nu C_{\text{dl}} \quad (3)$$

$$\text{ECSA} = \frac{C_{\text{dl}}}{C_s \times m} \quad (4)$$

式中: i_c 为电流密度, mA/cm^2 ; ν 为扫描速率, mV/s; C_{dl} 为双电层电容, mF/cm^2 ; C_s 为电极表面的比电容, 在 1 mol/L 的 NaOH 溶液下, C_s 值为 0.040 mF/cm^2 ; m 为负载量, mg。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 2a、b 是 Ni-Fe-Co-B 的 SEM 图。由图 2a、b 可以看出, 催化剂 Ni-Fe-Co-B 属于纳米级材料, 由于合成过程发生剧烈反应, 导致粒子发生团聚。图 2c、d 是 Ni-Fe-Co-B 的 TEM 图。由图 2c、d 可以看出, Ni-Fe-Co-B 为球形颗粒, 直径为 30~50 nm, 在其最外层有一层 3~4 nm 的无定形薄膜, 可能是硼酸盐类与金属的结合物^[9]。图 2e 为合成产物的 EDS 元素映射图像。由图 2e 可以看出, 产物的元素组成为 Ni、Fe、Co、B, 元素分布均匀, 证明催化剂的成功合成。图 3a 为三元和四元过渡金属硼化物的 XRD 图。

如图 3a 所示, Fe-Co-B 和 Ni-Fe-Co-B 均没有明显的衍射峰, 在 $2\theta=40^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 之间有一个宽峰, 表明合成的三元过渡金属硼化物 Fe-Co-B 和四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 材料均为非晶态材料。以上表征证明了非晶态四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 的成功合成, 材料为纳米级的非晶态材料。纳米级的形态可提供大量的活性比表面积, 非晶态材料表面具有大量的缺陷位点, 可以形成多个活性位点, 有利于电荷传输, 从而促进其催化水分解性能的提升。

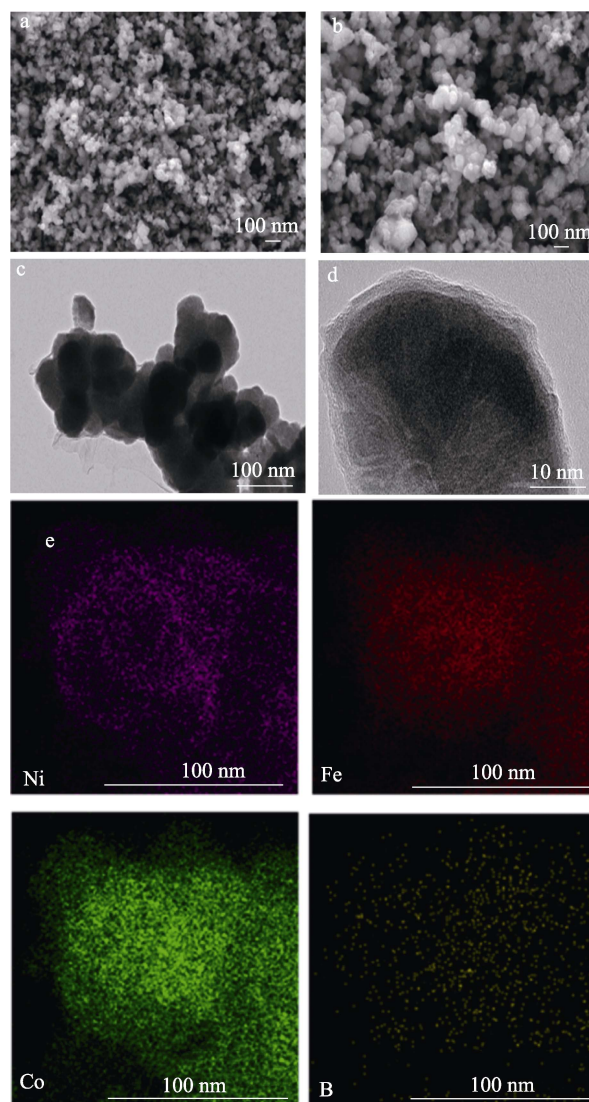


图 2 Ni-Fe-Co-B 的 SEM 图 (a、b); Ni-Fe-Co-B 的 TEM 图 (c、d); Ni-Fe-Co-B 的 EDS 元素映射图像 (e)
Fig. 2 SEM images of Ni-Fe-Co-B (a, b); TEM images of Ni-Fe-Co-B (c, d); EDS element mapping images of Ni-Fe-Co-B (e)

对 Ni-Fe-Co-B 催化剂进行了 XPS 测试, 进一步验证了催化材料的元素组成, 并且对各个元素的价态分布进行了分析, 结果如图 3 所示。图 3b 为材料的全谱分析图。图 3b 显示, 材料中有 Ni、Fe、Co、B、C、O 6 种元素的拟合峰。图 3b 中, O 的拟合峰

可能是由于反应过程中和储存过程发生氧化而产生的。

图 3c 为 Ni 2p 的高分辨率 XPS 谱图。如图 3c 所示, 852.5 eV 处峰归属于 NiB 物种, 854.7 和 856.5 eV 处峰归属于 NiO 和 Ni(OH)₂, 854.7、856.5 eV 和 871.9、873.4 eV 处峰分别为 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的特征峰^[17], 其余拟合峰是卫星振动峰。图 3d 为 Fe 2p 的高分辨率 XPS 谱图。如图 3d 所示, 708.9 eV 拟合峰归属于 FeB 物种, 710.8 和 713.6 eV 处峰分别归属于 FeO 和 Fe₂O₃^[9,18], 716.3 eV 处峰为氧化峰产生的卫星峰。图 3e 为 Co 2p 的高分辨率 XPS 谱图。有报道指出, CoB 的结合能一般位于 778.0~778.7 eV^[19-20]。因此, 图 3e 中 778.0 eV 拟合峰归因于 CoB 物种,

779.5 和 780.8 eV 处峰归属于 Co 的氧化物, 其余拟合峰为卫星振动峰。图 3f 为 B 1s 的高分辨率 XPS 谱图。如图 3f 所示, B 1s 的 XPS 谱图中共有 3 个拟合峰, 分别位于 189.3、190.8 和 191.8 eV 处。其中, 相对于纯 B 187.1 eV 处的拟合峰, 189.3 eV 处拟合峰表明 B 发生正化学位移, 证明 B 在材料中提供电子给金属活性位点, B 通过电子转移与金属的空 d 轨道发生杂化^[21], 190.8 和 191.8 eV 处峰归属于 B 的氧化物 (硼酸金属盐), 与 TEM 结果一致。结果表明 B 提供电子给活性位点, 进一步降低了反应过程中形成中间体 M—OOH 的反应能垒, 有利于催化性能的提升。

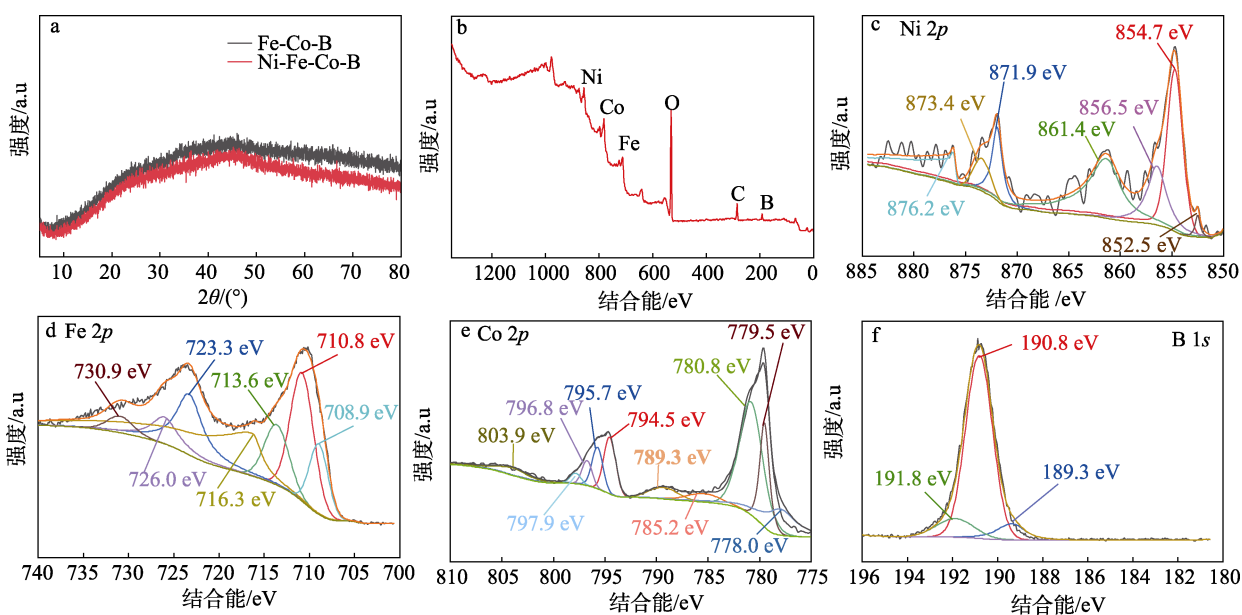


图 3 Fe-Co-B 和 Ni-Fe-Co-B 的 XRD 谱图 (a); Ni-Fe-Co-B 的 XPS 全谱图 (b); Ni-Fe-Co-B 的 Ni 2p (c)、Fe 2p (d)、Co 2p (e)、B 1s (f) 区域的高分辨率 XPS 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Fe-Co-B and Ni-Fe-Co-B (a); XPS full spectrum of Ni-Fe-Co-B (b); High-resolution XPS spectra of Ni-Fe-Co-B material in Ni 2p (c), Fe 2p (d), Co 2p (e) and B 1s (f)

2.2 电化学表征及分析

通过 LSV 在 1 mol/L NaOH 溶液中测试了催化剂负载到泡沫镍上的电催化性能。图 4a、b 分别为三元过渡金属硼化物和四元过渡金属硼化物的 LSV 测试曲线。如图 4a 所示, 当 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 9$ 、 $3 : 7$ 、 $5 : 5$ 、 $7 : 3$ 、 $9 : 1$ 时, 在 20 mA/cm^2 的电流密度下, 过电位分别为 367、335、326、352、370 mV。可以看出, 当 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 5 : 5$ 时, 过电位低于其他比例下的三元过渡金属硼化物。在四元过渡金属硼化物的制备中, 是以三元过渡金属硼化物中的最优双金属比例 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 5 : 5$ 掺入不同含量的 Ni²⁺, 从而进一步探究不同 Ni 含量材料的催化性能。将不同 Ni 含量的四元过渡金属硼化物和三元过渡金属硼化物 Fe-Co-B 以及单金属硼化物 Ni-B、Co-B、Fe-B 进行性能比较。由图 4b 可以看出,

由于三金属协同作用的影响, 电流密度达到 20 mA/cm^2 , $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 1 : 1$ 时, 过电位仅为 299 mV。相对于三元过渡金属硼化物, Ni 的掺入使材料的过电位降低了 27 mV, Ni-Fe-Co-B 过电位也明显低于单金属硼化物。图 4b 中, 1.3~1.5 V 区间出现的氧化峰, 是由于 Ni²⁺ 的掺入, 这个氧化峰归属于 Ni²⁺/Ni³⁺ 发生氧化而产生的 Ni(OH)₂ 和 Ni—OOH 物种^[22], 单金属硼化物 (Ni-B) 在 OER 半反应开始之前也出现同样的氧化峰, 由于 Fe³⁺、Co²⁺ 的影响, 四元过渡金属硼化物的氧化峰电位向高电位方向略有移动。

图 4c 为拟合 LSV 曲线得到的不同 Ni 含量的 Ni-Fe-Co-B、Fe-Co-B 和单金属硼化物的 Tafel 斜率。由图 4c 可以看出, 四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 的 Tafel 斜率仅为 101 mV/dec, 明显小于三元过渡金属

硼化物 Fe-Co-B (120 mV/dec) 和单金属硼化物 Ni-B (143 mV/dec)、Fe-B (114 mV/dec)、Co-B (121 mV/dec)。Tafel 斜率可以表现出催化材料的动力学性能, 因此说明由于三金属之间的电子耦合作用, 使得四元过渡金属硼化物相比于三元过渡金属硼化物和单金属硼化物材料在反应过程中具有更快的电荷转移能力, 从而具有更加优异的催化活性。不同比例的四元过渡金属硼化物和三元过渡金属以及单金属硼化物过电位和 Tafel 斜率如表 1 所示。

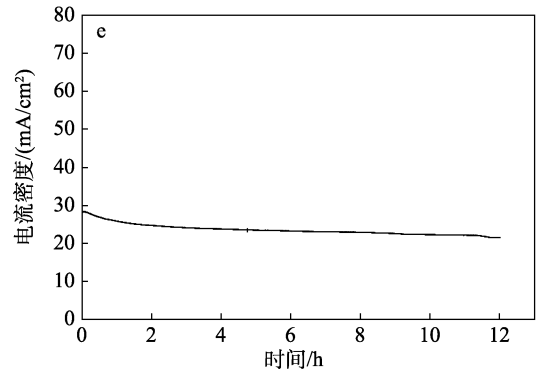
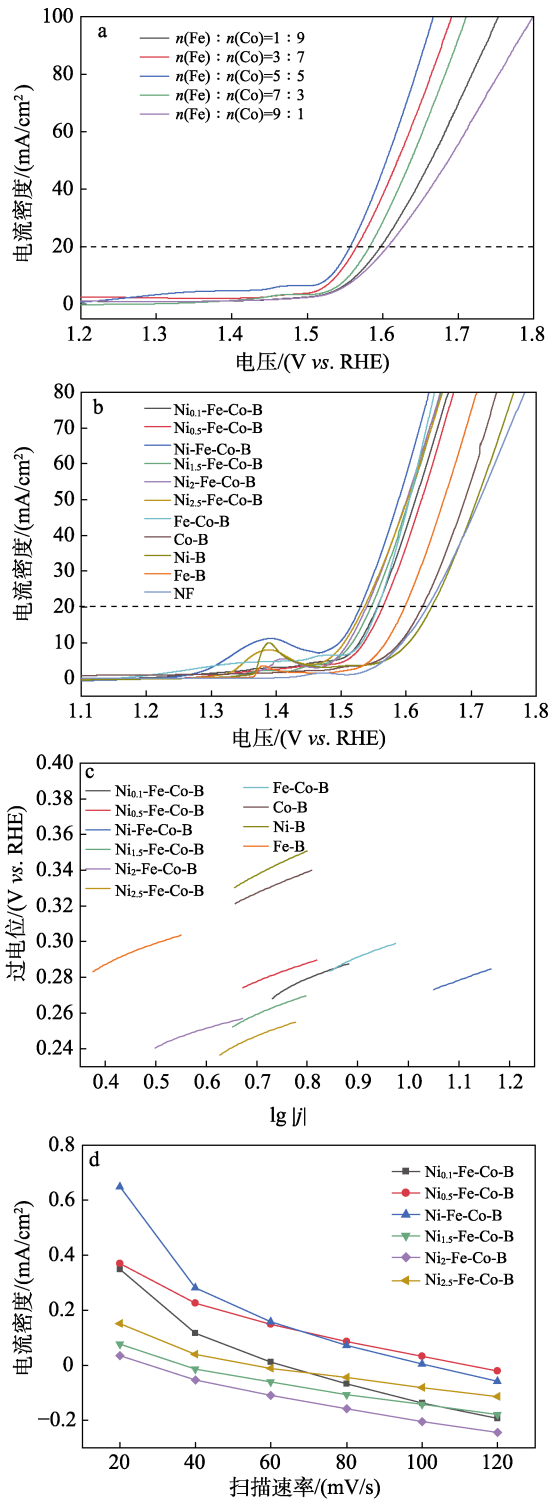


图 4 不同金属比例的 Fe-Co-B 线性极化曲线 (a); 不同 Ni²⁺含量的 Ni-Fe-Co-B 和 Fe-Co-B、Ni-B、Fe-B、Co-B、NF 的线性极化曲线 (b); 不同 Ni²⁺含量的 Ni-Fe-Co-B 和 Fe-Co-B、Ni-B、Fe-B、Co-B 的 Tafel 斜率 (c); 不同 Ni²⁺含量的 Ni-Fe-Co-B 的双层电容图 (d); Ni-Fe-Co-B 的恒电压稳定性测试 (e)

Fig. 4 Polarization curves of Fe-Co-B with different metal ratios (a); Polarization curves of Ni-Fe-Co-B with different Ni²⁺ contents, Fe-Co-B, Ni-B, Fe-B, Co-B and NF (b); Tafel slopes of Ni-Fe-Co-B with different Ni²⁺ contents, Fe-Co-B, Ni-B, Fe-B and Co-B (c); Double-layer capacitance diagrams of Ni-Fe-Co-B with different Ni²⁺ contents (d); Constant voltage stability test of Ni-Fe-Co-B (e)

表 1 不同样品的过电位、Tafel 斜率和 ECSA 的对比
Table 1 Comparison of overpotential, Tafel slope and ECSA of different samples

| 催化剂材料 | 过电位/mV@20 mA/cm ² | Tafel 斜率/(mV/dec) | ECSA/(m ² /g) |
|----------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Ni _{0.1} -Fe-Co-B | 325 | 126 | 12.70 |
| Ni _{0.5} -Fe-Co-B | 334 | 105 | 9.25 |
| Ni-Fe-Co-B | 299 | 101 | 15.90 |
| Ni _{1.5} -Fe-Co-B | 316 | 120 | 6.10 |
| Ni ₂ -Fe-Co-B | 309 | 157 | 6.78 |
| Ni _{2.5} -Fe-Co-B | 306 | 121 | 6.15 |
| Fe-Co-B | 326 | 120 | — |
| Co-B | 395 | 121 | — |
| Ni-B | 410 | 143 | — |
| Fe-B | 368 | 114 | — |

注: —代表未测。

图 4d 为不同 Ni²⁺含量 Ni-Fe-Co-B 的双层电容图。由图 4d 可以看出, 四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 的双层电容为 6.36 mF/cm², 通过计算可知, ECSA 为 15.9 m²/g, 明显优于其他 Ni²⁺含量的催化材料, ECSA 结果如表 1 所示。稳定性和耐久性是优异催化剂必备的性能。对材料进行了 1.54 V vs. RHE 的恒电压稳定性测试, 结果如图 4e 所示。在 1 mol/L 的 NaOH 电解液中, Ni-Fe-Co-B 的电流密度初始值位于 29 mA/cm², 逐渐稳定在 23~25 mA/cm², 在 12 h 内, 电流密度始终高于 20 mA/cm², 说明该

催化材料具有优异的稳定性和耐久性。在后续时间出现轻微下降是由于气泡效应和少量催化剂脱落所致。气泡效应是指在水电解过程中, 气泡不能迅速从电解系统中移除, 并覆盖在电极表面或分散在电解液中, 这种现象会导致高过电位和大欧姆电压降^[23-24]。长时间连续产生的气泡会导致一些催化剂脱落, 经过长期测试, 造成过电位增大, 电流下降。

2.3 四元过渡金属硼化物 OER 机理分析

XPS 高分辨率谱图证实过渡金属元素存在与 B 结合以及氧化后的峰值, 氧化态离子存在下会形成催化过程中最重要的中间体 M—OOH (Co—OOH 和 Ni—OOH)。CHEN 等^[12]通过研究和 DFT 计算表明, 具有最高吉布斯自由能的高氧化态金属中间体 (M—OOH) 的形成是 OER 过程中的限速步骤。图 4b 中 1.3~1.5 V vs. RHE 区间的氧化峰也证明了 Ni—OOH 的存在^[22]。BURKE 等^[25]研究证明, Fe³⁺ 的掺入大大提高了 Co—OOH 的活性, 表明在整个 OER 进程中 Fe³⁺ 和 Co²⁺ 存在强电子耦合作用。因此, 在四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 中可能主要以 Co—OOH 和 Ni—OOH 作为导电且化学稳定的主体, 增强了 Fe 基活性位点的活性, 元素之间互相作用, 使得催化过程中电荷密度和电导率都有所提高, 促进了活性位点的催化活性。B 元素在 XPS 分析中相比于纯 B 有正向的位移, 证明 B 在材料中提供电子给金属活性位点, B 通过电子转移与金属的空 *d* 轨道发生杂化^[21], B 提供电子给活性位点进一步降低了反应进程中形成中间体 M—OOH 的反应能垒。在动力学方面, 四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 的 Tafel 斜率低于三元过渡金属硼化物和单金属硼化物, 表明四元过渡金属硼化物具有更快的电荷转移能力。因此, 在过渡元素之间的耦合作用以及非金属原子 B 的作用下, 四元过渡金属硼化物具有改进的电子结构, 在反应进程中电荷转移能力更快, 从而具有更加优异的催化活性。

通过以上结构和电化学表征得出: (1) 成功合成了纳米级的非晶态三元过渡金属硼化物 Fe-Co-B 和四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B; (2) 由于 Ni-Fe-Co-B 非晶态的结构和合适的金属比例 $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 1 : 1$, 促进了电解水进程中电荷的快速转移和活性位点的形成, 加快了反应进程, 降低了反应能垒, 具有优异的催化性能, 并且具有 12 h 的优异稳定性, 可以作为水分解进程中 OER 优异的催化剂。

与贵金属材料以及其他报道合成的相似催化剂材料性能进行对比, 结果如表 2 所示。结果表明, 本文合成的四元过渡金属硼化物 Ni-Fe-Co-B 具有优异的催化性能, 为之后电催化材料的研究提供了选择。

表 2 Ni-Fe-Co-B 与其他电催化剂的催化性能对比
Table 2 Catalytic performance comparison of Ni-Fe-Co-B and other electrocatalysts

| 催化剂材料 | 过电位/mV@ 10 mA/cm ² | 参考文献 |
|---|-------------------------------|------|
| RuO ₂ | 358 | [26] |
| IrO ₂ | 411 | [26] |
| (Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₂ B-500 | 330 | [27] |
| Co-3Mo-B | 320 | [13] |
| CoB/NF-200 | 315 | [28] |
| Co-Ni-B@NF-500 | 313 | [29] |
| Co-W-B/NF-300 | 300 | [30] |
| Boron-doped NiFe | 350 | [31] |
| NiO/NiFe ₂ O ₄ | 302 | [32] |
| N-doped NiFe | 360 | [33] |
| Ni-Fe-Co-B | 299@20 mA/cm ² | 本文 |

注: Boron-doped NiFe 为 B 掺杂 NiFe; N-doped NiFe 为 N 掺杂 NiFe。

3 结论

通过简单的液相还原反应合成了纳米级非晶态的三元和四元过渡金属硼化物。结果表明, 在三元过渡金属硼化物中, 当 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 1$ 、电流密度为 20 mA/cm² 时, 过电位仅为 326 mV。掺入 Ni 的四元过渡金属硼化物中, 当 $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 1 : 1$ 时, 由于三金属之间电子耦合作用以及 B 的作用, 使得四元过渡金属硼化物催化性能进一步提升。当电流密度为 20 mA/cm² 时, 四元过渡金属硼化物的过电位仅为 299 mV, Tafel 斜率为 101 mV/dec, 并且在恒电压 1.54 V vs. RHE 测试中其具有 12 h 的优异稳定性。本文合成的催化剂为过渡金属硼化物催化剂的研究提供了新的选择, 有利于促进 OER 半反应催化剂的进一步发展。

参考文献:

- [1] ACAR C, DINCER I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 1-12.
- [2] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, *et al.* Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15072-15086.
- [3] KHAN M A, ZHAO H B, ZOU W W, *et al.* Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, 1(4): 483-530.
- [4] MASA J, WEIDE P, PEETERS D, *et al.* Amorphous cobalt boride (Co₂B) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: Oxygen and hydrogen evolution[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(12): 1502313.
- [5] LI H, WEN P, LI Q, *et al.* Earth-abundant iron diboride (FeB₂)

- nanoparticles as highly active bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700513.
- [6] CHEN Z J, KANG Q, CAO G X, *et al.* Study of cobalt boride-derived electrocatalysts for overall water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(12): 6076-6087.
- [7] MASA J, SINEV L, MISTRY H, *et al.* Ultrathin high surface area nickel boride (Ni₃B) nanosheets as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700381.
- [8] PARK H, ENCINAS A, SCHEIFERS J P, *et al.* Boron-dependency of molybdenum boride electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(20): 5575-5578.
- [9] LIU G, HE D Y, YAO R, *et al.* Amorphous NiFeB nanoparticles realizing highly active and stable oxygen evolving reaction for water splitting[J]. *Nano Research*, 2018, 11(3): 1664-1675.
- [10] RAMADOSS M, CHEN Y F, HU Y, *et al.* Three-dimensional porous nanoarchitecture constructed by ultrathin NiCoBO_x nanosheets as a highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134666.
- [11] HE T, NSANZIMANA J M V, QI R J, *et al.* Synthesis of amorphous boride nanosheets by the chemical reduction of prussian blue analogs for efficient water electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23289-23294.
- [12] CHEN H Y, OUYANG S X, ZHAO M, *et al.* Synergistic activity of Co and Fe in amorphous Co_x-Fe-B catalyst for efficient oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40333-40343.
- [13] GUPTA S, PATELA N, FERNANDES R. Co-Mo-B nanoparticles as a non-precious and efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 64-71.
- [14] LIU G, HE D Y, YAO R, *et al.* Amorphous CoFeBO nanoparticles as highly active electrocatalysts for efficient water oxidation reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(12): 6138-6149.
- [15] MASA J, ANDRONESCU C, ANTONI H, *et al.* Role of boron and phosphorus in enhanced electrocatalytic oxygen evolution by nickel borides and nickel phosphides[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(1): 235-240.
- [16] ANANTHARAJ S, NODA S. Amorphous catalysts and electrochemical water splitting: An untold story of harmony[J]. *Small*, 2020, 16(2): 1905779.
- [17] BIESINGER M C, PAYNE B P, LAU L W M, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2009, 41(4): 324-332.
- [18] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, *et al.* Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [19] LI Y J, HUANG B L, SUN Y J, *et al.* Multimetal borides nanochains as efficient electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Small*, 2019, 15: 1804212.
- [20] HAN H S, CHOI H C, MHIN S W, *et al.* Advantageous crystalline-amorphous phase boundary for enhanced electrochemical water oxidation [J]. *Energy Environ Science*, 2019, 12: 2443-2454.
- [21] OKAMOTO Y, NITTA Y, IMANAKA T, *et al.* Surface characterisation of nickel boride and nickel phosphide catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1979, 75: 2027-2039.
- [22] DU Y S, CHENG G Z, LUO W. Colloidal synthesis of urchin-like Fe doped NiSe₂ for efficient oxygen evolution[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(20): 6821-6825.
- [23] GUO M R, QAYUM A, DONG S, *et al.* *In situ* conversion of metal (Ni, Co or Fe) foams into metal sulfide (Ni₃S₂, Co₉S₈ or FeS) foams with surface grown N-doped carbon nanotube arrays as efficient superaerophobic electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(18): 9239-9247.
- [24] DARBAND G B, ALIOFKHAZRAEI M, SHANMUGAM S. Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 114: 109300.
- [25] BURKE M S, KAST M G, TROTOCHAUD L, *et al.* Cobalt-iron (oxy) hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: The role of structure and composition on activity, stability, and mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10): 3638-3648.
- [26] SUEN N T, HUNG S F, QUAN Q, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 46(2): 337-365.
- [27] KLEMENZ S, SCHUCH J, HAWEL S, *et al.* Synthesis of a highly efficient oxygen-evolution electrocatalyst by incorporation of iron into nanoscale cobalt borides[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(18): 3150-3156.
- [28] CHEN Z J, KANG Q, CAO G X, *et al.* Study of cobalt boride-derived electrocatalysts for overall water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(12): 6076-6087.
- [29] XU N, CAO G X, CHEN Z J, *et al.* Cobalt nickel boride as an active electrocatalyst for water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(24): 12379-12384.
- [30] CAO G X, XU N, CHEN Z J, *et al.* Cobalt-tungsten-boron as an active electrocatalyst for water electrolysis[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(21): 6187-6193.
- [31] YANG Y S, ZHUANG L Z, LIN R J, *et al.* A facile method to synthesize boron-doped Ni/Fe alloy nano-chains as electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 349: 68-74.
- [32] LIU G, GAO X S, WANG K F, *et al.* Uniformly mesoporous NiO/NiFe₂O₄ biphasic nanorods as efficient oxygen evolving catalyst for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(40): 17976-17986.
- [33] DU L, LUO L L, FENG Z X, *et al.* Nitrogen-doped graphitized carbon shell encapsulated NiFe nanoparticles: A highly durable oxygen evolution catalyst[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 245-252.