

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.01.002

## CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜的电沉积及其析氧性能研究

张璐, 张中泉, 余云丹, 卫国英\*

(中国计量大学 材料与化学学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 为降低电解水阳极析氧反应的过电位, 采用电化学沉积技术制备了 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜。在碱性介质中, 该复合膜表现出了优异的析氧反应(OER)活性, 在电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 下过电势仅为 1.56 V, 远低于 CoFe (1.694 V), 这主要是由于 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜具有足够暴露的活性位点和较高的电子转移能力。进一步的研究表明, CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜可以在 1.58 V 过电位下稳定运行 12 h, 经 2000 圈循环伏安测试后, OER 活性曲线未存在明显差别, 显示 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜具有良好稳定性。本文工作可为探索经济高效的 OER 催化电极膜材料开辟一条新途径, 替代贵金属在可再生能源转换中应用。

**关键词:** 电沉积; 复合膜; 镀液温度; 析氧反应

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Electrodeposition of CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite films and their oxygen evolution performance

Zhang Lu, Zhang Zhongquan, Yu Yundan, Wei Guoying\*

(School of the Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to reduce the overpotential of anodic oxygen evolution reaction during water electrolysis, CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite films were prepared using electrochemical deposition technology. The composite films exhibit excellent oxygen evolution reaction (OER) activity in alkaline media, with an overpotential of only 1.56 V at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, which is significantly lower than that of CoFe (1.694 V). This is mainly due to the sufficient exposed active sites and high electron transfer capacity of the CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite film. Further studies have shown that the CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite membrane can operate stably at an overpotential of 1.58 V for 12 h. After 2000 cycles of cyclic voltammetry testing, there is no significant difference in the OER activity curves, indicating that the CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite membrane has good stability. The work may open up a new way to explore cost-effective OER catalytic electrode membrane materials to replace precious metals in the application of renewable energy conversion.

**Keywords:** electrodeposition; composite films; bath temperature; oxygen evolution reaction

贵金属电催化剂由于具有良好催化活性和稳定性在电催化制氢中成为研究的热点<sup>[1-3]</sup>。然而, 贵

金属的稀缺性和高成本严重阻碍了其潜在的实际应用<sup>[4-6]</sup>。开发低成本、高效率、长期稳定的电催化剂

收稿日期: 2023-02-27

修回日期: 2023-03-21

作者简介: 张璐(1995—), 男, 硕士研究生, email: zll154109739@163.com

\*通信作者: 卫国英, email: guoyingwei@cjl.u.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52171083)

成为氢能广泛应用需要解决的问题之一<sup>[7-9]</sup>。过渡金属(Fe、Co、Ni)及其合金作为氧还原反应(ORR)、析氧反应(OER)和析氢反应(HER)的候选材料已被研究者广泛报道<sup>[10-12]</sup>。尤其是双金属合金如CoFe、NiCo等是目前较为先进的双功能催化剂,在可充电锌空气电池和水分解中表现出非凡的活性<sup>[13-14]</sup>。制备CoFe材料并探索其物性,调控CoFe电催化性能,控制其组成和微观结构,优化其催化性能,降低成本并快速制备钴铁材料是当前急需解决的问题<sup>[15]</sup>。本文通过调节镀液温度制备了CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜,并探索了最佳制备条件。最后,通过循环伏安法、稳态极化、恒电位阶跃和碱性介质恒电位长时间电解,评价了CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜的电催化性能和稳定性。

## 1 实验

### 1.1 CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜

CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜采用电沉积方法制备,阳极为铂片,阴极为铜板。镀液的组成:七水合硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 30 g/L;七水合硫酸钴(CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 30 g/L;二氧化锆(ZrO<sub>2</sub> 粒度为50~60 nm) 10 g/L;为保证均匀分散,采用超声波辅助处理2 min,超声波频率为20 kHz,超声功率300 W;用0.1 mol/L 硫酸调pH为3.5±0.2;上述所用试剂均购买于上海麦克林化学试剂有限公司。复合电沉积电流密度恒定为25 mA/cm<sup>2</sup>;电沉积时间为1 h;电沉积温度为30、35、40、45、50和55 °C,机械搅拌350 r/min。所制备的复合膜经水洗三次,冷风吹干。

### 1.2 CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜的表征方法

采用FEI Quanta 650场发射扫描电镜(SEM)观察复合膜表面微观形貌;通过X射线衍射仪(DX-2700,丹东浩元,λ=0.15405 nm,工作电压为40 kV,电流为30 mA,步长为0.03°,扫描速率为5°/min,扫描范围2θ为10°~90°)分析材料的物相结构。所有的电化学测试均是在室温下进行,采用CHI660E电化学工作站,使用标准的三电极系统,工作电极是制备的电极,辅助电极是铂片,参比电极为Hg/HgO(0.089 V vs. RHE)电极。所有测量电势结果均转化为可逆氢电极电势(RHE),转换公式为: $E = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \text{ pH} + 0.089 \text{ V}$ 。测试均以5 mV/s的扫速在1 mol/L KOH中进行。循环伏安(CV)扫描的速率为0.1 V/s,扫描电位范围为1.47~1.57 V,扫描2000次。使用计时电位法来评估催化剂的稳

态活性和稳定性,在碱性介质中1.58 V过电位下进行12 h测试。电化学阻抗谱(EIS)测试频率为10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,AC幅值为50 mV。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电沉积温度对CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜微结构的影响

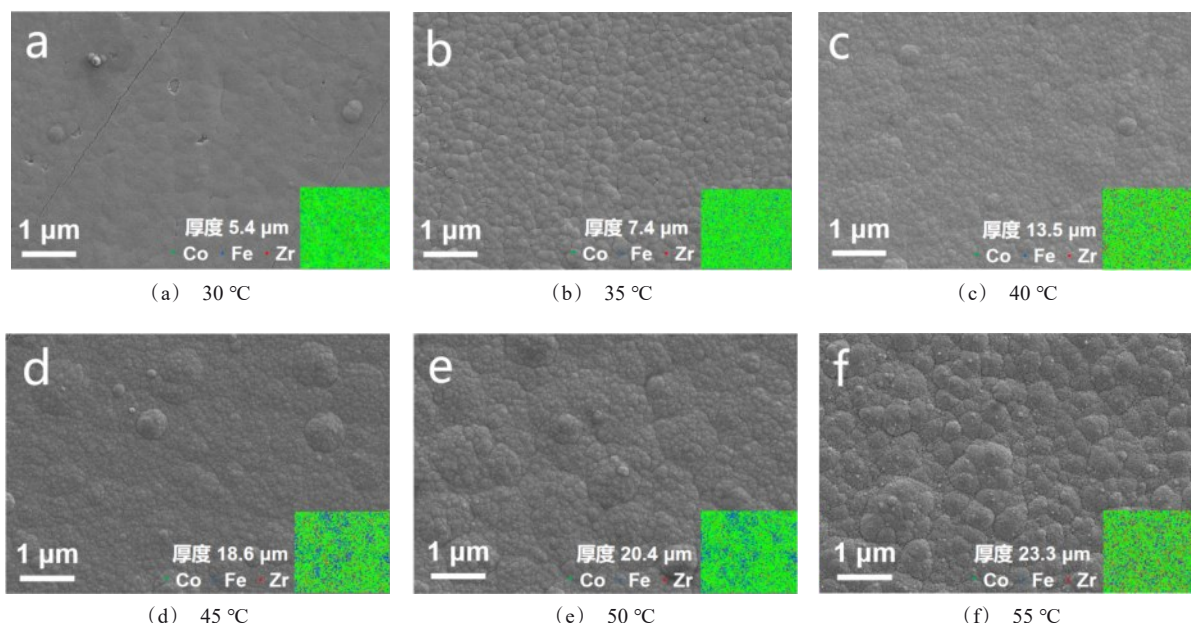
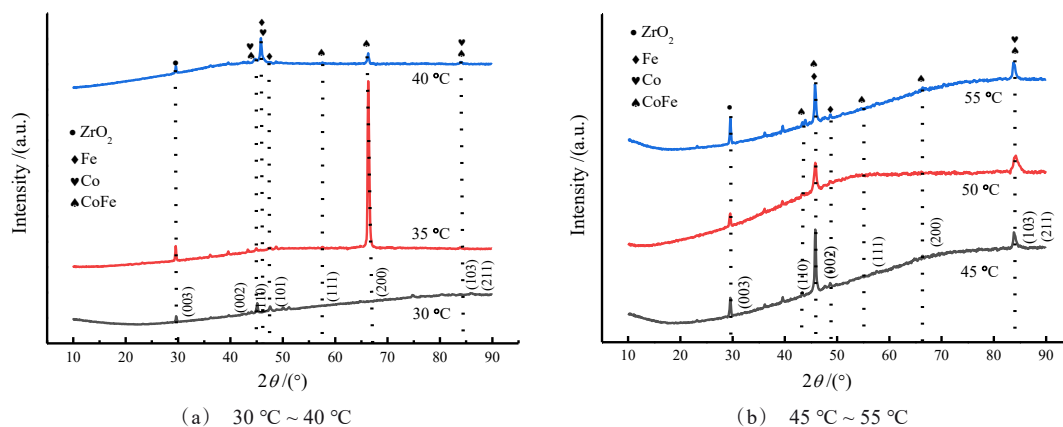
温度在电化学沉积过程中起着关键作用,不仅影响电化学反应,而且影响电结晶过程。图1为不同电沉积温度时,电沉积CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜的表面形貌。结果显示,提高电沉积温度可以逐渐加快粒子运动速度,促进粒子在电极表面的聚集,使ZrO<sub>2</sub>粒子在表面均匀分布,增加表面催化活性位的数量。电沉积温度越高,Zr相对含量越高,从而加快了金属离子和ZrO<sub>2</sub>颗粒的沉积速率,导致镀层沉积速率加快,镀层逐渐增厚。当电沉积温度增加到45 °C及以上,表面聚集的颗粒物明显增多,粗糙度增加;当电沉积温度为55 °C,ZrO<sub>2</sub>会大量吸附在复合膜表面,复合膜生长速率加快,晶粒粗大,表面结构疏松。

图2为不同电沉积温度下所制备的CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜XRD图谱。由图中可见,在2θ为44.82°、55.67°、65.26°和82.65°附近出现衍射峰,分别对应于hcp CoFe(PDF#44-1433)的(110)、(111)、(200)和(211)晶面,说明所制备的镀层中主要相为CoFe固溶体。除CoFe合金的特征衍射峰外,复合镀层在2θ为28°附近出现与ZrO<sub>2</sub>纳米粒子有关的衍射峰(PDF#37-0031)。图2(a)中CoFe的半高宽明显变窄,图2(b)中随着电沉积温度进一步增加,CoFe峰强度逐渐降低,ZrO<sub>2</sub>衍射强度增强,这主要是由于ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒在阴极表面弥散沉积,抑制了晶粒正常生长方向,促使原有晶粒生长方向发生了变化,纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒含量增多,晶粒变粗大,从上述图1(d)至图1(f)的形貌也可以看出。

### 2.2 CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜的电催化性能

CoFe已被广泛认为是碱性水溶液中OER的最有效电催化剂之一。通过电沉积温度对CoFe/ZrO<sub>2</sub>复合膜的调控,使催化剂表面聚集的颗粒物明显增多,粗糙度增加,使得电化学活性表面积增加,有助于提高电化学氧化反应的催化活性,我们对此进行了以下试验。

图3(a)为扫描速率0.005 V/s,测试范围1.3~

图 1 不同电沉积温度下制备的 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜 SEM 图Fig.1 SEM images of CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite films prepared at different plating temperatures图 2 不同电沉积温度对 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜 XRD 谱图的影响Fig.2 Effect of different plating temperatures on XRD spectra of CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite films

1.7 V 时在不同电沉积温度制备的 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜的 OER 极化曲线。通过线性扫描伏安法 (LSV) 在 5 mV·s<sup>-1</sup> 的 1 mol/L KOH 电解质中比较了电催化 OER 性能。结果表明, 电沉积温度为 50 °C 和 55 °C 时析氧电位最低, 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下过电位为 339 mV, 说明该复合膜可以有效降低耗电量。此外, 利用 EIS 研究了 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在催化 OER 时的电极动力学。图 3(b) 中为不同电沉积温度下所制备的复合膜在 1.58 V 工作电位下的电化学阻抗结果。图 3(b) 和表 1 的数据显示, CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 半圆半

径较小, 说明其具有低电阻, 有利于提高电极反应速率。镀液中的纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒在共沉积过程中起到了晶粒细化的作用, 提高了阳极膜表面的化学稳定性。同时, ZrO<sub>2</sub> 颗粒产生的氧空穴能形成一层晶粒细小、结构均匀致密的保护性氧化膜, 有效阻止腐蚀介质的进入, 使涂层具有良好的耐蚀性。阳极膜复合膜中的纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒增加了电极的有效比表面积, 大大提高了表面活性, 降低了电极的析氧电位, 提高了交换电流密度, 从而有效提高了电极的催化活性, 降低了槽电压和能耗。

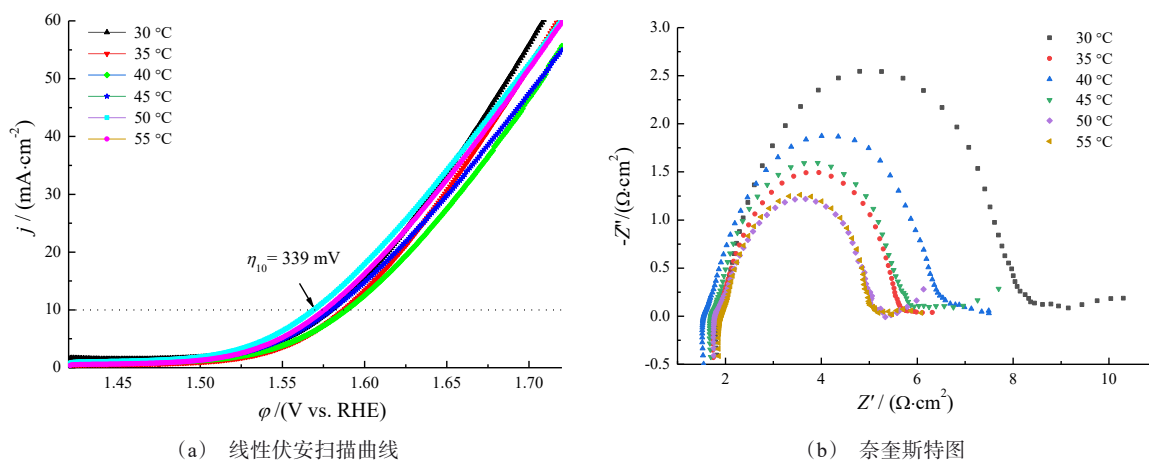


图3 电催化剂在 1.0 mol/L KOH 溶液中的线性伏安扫描曲线(a)和奈奎斯特图(b)

Fig.3 Linear voltammetry scan curves (a) and Nyquist plots (b) of electrocatalyst in 1.0 mol/L KOH solution

表1 不同电沉积温度 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜的电化学阻抗

Tab.1 Electrochemical impedance of CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite films at different electrodeposition temperatures

温度/°C	$R_{ct}/\Omega$
30	1052
35	238.7
40	567.6
45	256.3
50	149.2
55	159.5

对于特定催化反应,催化剂的表面积会显著影

响活性位点的暴露,从而影响 OER 性能。为了研究 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜的电化学活性表面积差异,对 CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 在不同扫速(10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140 mV/s)下进行了循环伏安曲线测试(图 4(a))。每个样品的双层电容( $C_{dl}$ )与其表面积呈正比,通过分析在给定电位(1.10 V vs. RHE)下的  $\Delta j = j_a - j_c$  与 CV 扫描速率之间的关系获得图 4(b)。通过计算电流密度与扫描速率线性关系的斜率,可知 CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 的  $C_{dl}$  为 3.2 mF·cm<sup>-2</sup>,电催化活性最高,表 2 列出了不同温度下 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜的双层电容。

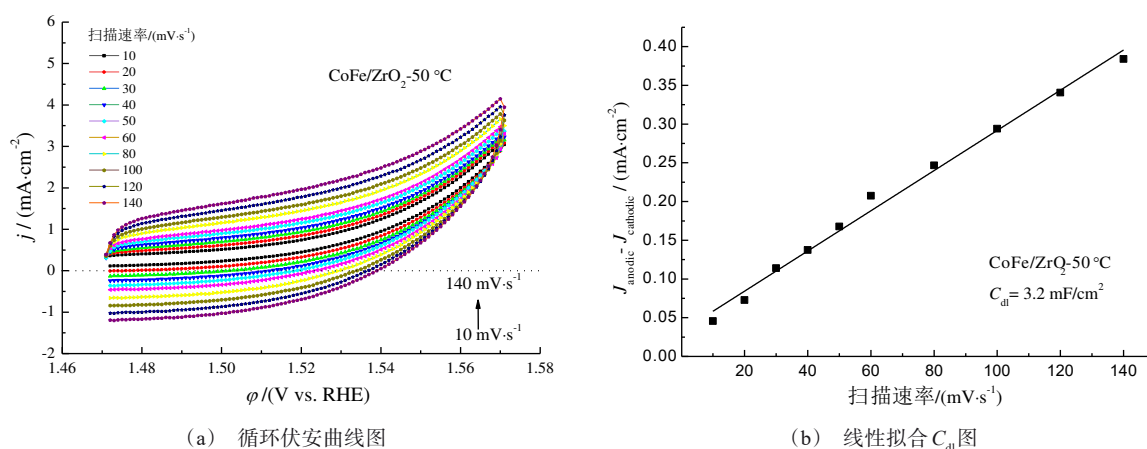


图4 CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 在不同扫速速率下的循环伏安曲线图(a)和制备的电催化剂的线性拟合  $C_{dl}$  图(b)

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C electrode at different scan rates (a) and linear fitting  $C_{dl}$  plot of prepared electrocatalyst (b)



表 2 不同电沉积温度 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜的双层电容  
Tab.2 The double-layer capacitance of CoFe/ZrO<sub>2</sub> composite films at different electrodeposition temperatures

温度/°C	C <sub>dl</sub> /(mF·cm <sup>-2</sup> )
30	1.8
35	2.1
40	2.4
45	2.6
50	3.2
55	2.9

CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 具有较好的 OER 催化活性的原因可能是:复合膜表面具有较大的比表面积,为催化反应提供了更多的活性位;结构中的疏松结构有助于电解质的循环,增加反应物与催化活性位接触的几率。催化反应中产生的 O<sub>2</sub> 可以通过这些缝隙快速释放出来,避免了产物在材料表面的堆积,减少了

产生的气体对材料的冲击,保持了材料结构的稳定性。

长期稳定性是评价优秀 OER 电催化剂的另一个关键因素。为了评价 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜的长期电化学稳定性,我们采用计时电流法(*i-t*)对 CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 在碱性介质中 1.58 V 过电位下进行 12 h 测试,如图 5(a)所示。在反应过程中,复合膜作为催化剂在 1 h 内的持续活化导致电流密度显著降低;1.5 h 后,CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 的电流密度略有下降,但逐渐稳定并保持较高值。CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 的电流密度在初始阶段电流密度较高,但很快趋于稳定。结果表明,CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 的稳定性最好。在 1.35 ~ 1.75 V 的循环电位范围内,通过 LSV 试验进一步比较催化剂在 2000 CV 循环前后的 OER 活性,结果如图 5(b)所示。两条活性曲线没有明显差异,析氧性能几乎没有衰减。以上结果表明,CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 具有优异的耐久性。

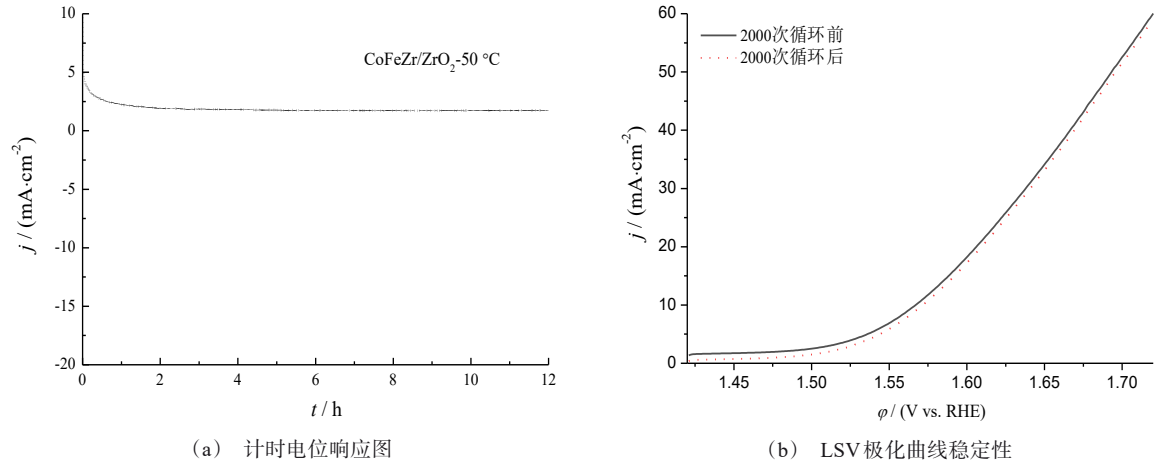


图 5 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜在 1 mol/L KOH 碱性电解质中恒电流下的计时电位响应图(a)和计时电位稳定性测试前后的 LSV 极化曲线(b)

Fig.5 Chronopotential response diagram of CoFe/ZrO<sub>2</sub> anode film under constant current in 1 mol/L KOH alkaline electrolyte (a) and LSV polarization curve before and after chronopotential stability test (b)

3 结论

采用电化学沉积技术制备了 CoFe/ZrO<sub>2</sub> 复合膜。研究了不同电沉积温度下复合膜的微观组织结构、化学组成和催化析氧性能。其中 CoFe/ZrO<sub>2</sub>-50 °C 阳极材料具有较大的活性比表面积,能为 OER 提供更多的活性位,具有优异的 OER 活性和稳定

性。在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位为 339 mV, 并保持了较好的长效稳定性:在 1.35 ~ 1.75 V 的电位区间内进行 2000 个 CV 循环测试,10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下电解 12 h 后电催化性能均无明显变化。

参考文献

[1] Li G Z, Sun T, Niu H J, et al. Triple interface optimiza-

- tion of Ru-based electrocatalyst with enhanced activity and stability for hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 2212514.
- [2] Wang X, Mao Z L, Mao X, et al. Dual integrating oxygen and sulphur on surface of CoTe nanorods triggers enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Science*, 2023, 2206204.
- [3] Zhang Y W, Zhang X F, Li Y T, et al. FeCo alloy/N, S co-doped carbon aerogel derived from directional-casting cellulose nanofibers for rechargeable liquid flow and flexible Zn-air batteries[J/OL]. *Nano Research*, 2023, <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-023-5409-4>
- [4] Kuo D Y, Paik H, Kloppenburg J, et al. Measurements of oxygen electroadsorption energies and oxygen evolution reaction on RuO<sub>2</sub>(110): A discussion of the sabatier principle and its role in electrocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(50): 17597-17605.
- [5] Kim M, Kang S B, Fundamental analysis for active phase of rutile-based IrO<sub>2</sub> catalyst: Comparison study of CH<sub>4</sub> oxidation on IrO<sub>2</sub> (100) and IrO<sub>2</sub> (110) [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154827.
- [6] Meng X, Li Z, Liu Y Y, et al. Enabling unassisted solar water splitting with concurrent high efficiency and stability by robust earth-abundant bifunctional electrocatalysts [J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108296.
- [7] Lee D, Moru S, Reddy K P, et al. Bimetallic Cu-Ni core-shell nanoparticles anchored N-doped reduced graphene oxide as a high-performance bifunctional electrocatalyst for alkaline water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 622: 156928.
- [8] Gaur A, John J M, Pundir V, et al. Electronegativity-induced valence state augmentation of Ni and Co through electronic redistribution between Co-Ni<sub>3</sub>N/CeF<sub>3</sub> interfaces for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(3): 1763 – 1770.
- [9] Liu R B, Song T. S, Xue H, et al. Surface reconstruction of iron – cobalt – nickel phosphides to achieve high-current-density water oxidation performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(2): 692-701.
- [10] Ogawa S, Nakayama K, Katayama M, et al. Highly durable bifunctional gas diffusion electrodes fabricated with melilite-type Fe/Co/Ni-mixed oxide electrocatalysts[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(12), 15502-15509.
- [11] Xie S, Jin H C, Wang C, et al. A comparison study on single metal atoms (Fe, Co, Ni) within nitrogen-doped graphene for oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries[J/OL]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.07.024>
- [12] Moloudi M, Noori A, Rahmanifar M S, et al. Layered double hydroxide templated synthesis of amorphous NiCoFeB as a multifunctional electrocatalyst for overall water splitting and rechargeable zinc – air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(4), 2203002.
- [13] Naqvi S T R, Rasheed T, Majeed S, et al. Development of nitrogen doped carbon dots modified CuCo alloy nanoparticles for potential electrocatalytic water splitting [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 309: 113111.
- [14] Li N, Liu X. A comparison of the catalytic efficiency of copper-based bimetallic nanoparticles in the click reactions[J]. *Journal of Chemical Research*. 2020, 44(9-10): 566-570.
- [15] Wei Y, Zheng M B, Zhu W, et al. Preparation of hierarchical hollow CoFe Prussian blue analogues and its heat-treatment derivatives for the electrocatalyst of oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 631: 8-16.