

分类号:

密 级: 公开

学 号: 20222107076

单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 钴基催化剂的制备及其 碱性电解水性能研究

学 位 申 请 人	<b>曹超操</b>
指 导 教 师	<b>包福喜 副教授</b>
申请学位门类级别	<b>材料与化工硕士</b>
学 科、 专 业 名 称	<b>材料与化工</b>
研 究 领 域	<b>材料工程</b>
所 在 学 院	<b>化学化工学院</b>

中国·新疆·石河子

2025年 06月

分类号:

密 级: 公开

学 号: 20222107076

单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 钴基催化剂的制备及其 碱性电解水性能研究

学位申请人	<b>曹超操</b>
指导教师	<b>包福喜 副教授</b>
申请学位门类级别	<b>材料与化工硕士</b>
学科、专业名称	<b>材料与化工</b>
研究领域	<b>材料工程</b>
所在学院	<b>化学化工学院</b>

中国·新疆·石河子

2025年 06月

**Preparation of Co-based catalysts and their performance in alkaline  
water electrolysis**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Engineering**

By

**Cao Chao-cao**

**(Chemical Engineering for Materials)**

Dissertation Supervisor: A. Prof. Bao Fu-xi

June, 2025

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：曹超琛

时间： 2025 年 05 月 28 日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：曹超琛

时间： 2025 年 05 月 28 日

导师签名：包福差

时间： 2025 年 05 月 28 日

## 摘要

由于传统化石能源的过渡使用所带来的环境污染、碳排放等问题，人们迫切需要寻找和开发新型的绿色能源技术。氢能凭借其高能量密度、零排放、可再生和可持续性等优势，被公认为是能够替代传统化石能源的绿色能源载体。电解水技术作为一种绿色、环保、低成本的大规模生产高纯度氢气的技术，受到了人们的广泛关注。然而，该技术面临的关键瓶颈在于阴极的析氢反应（HER）和阳极的析氧反应（OER）的反应动力学迟缓。因此，开发资源丰富、催化活性高的非贵金属基催化剂成为推动电解水技术发展的研究焦点之一。钴基材料在 OER 和 HER 中均表现优异，然而其真实的活性物种和相变过程仍需进一步探讨，性能提升空间依然巨大。本文提出了一系列改性策略，成功制备了具有优异催化性能的钴基材料，并通过原位拉曼光谱技术深入探究了其在反应过程中的重构现象，主要研究内容如下：

(1) 提出两种界面工程策略，对泡沫镍负载的  $\text{CoMoO}_4$  微米棒（CMO）阵列进行改性，分别制备出高效的 HER 和 OER 电催化剂。对于 HER 催化剂，通过磷化和硒化协同处理得到的 P 和 Se 共掺杂  $\text{CoMoO}_4$  微米棒阵列（PSe-CMO），展现出了卓越的 HER 性能，在  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下的过电位仅为 211 mV。研究发现，Mo、P 和 Se 的溶解促进了  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SeO}_x^{2-}$  修饰的  $\text{Co(OH)}_2$  纳米片的形成。在 OER 方面，采用葡萄糖酸亚铁包覆法合成的铁、碳杂化的 P 和 Se 共掺杂  $\text{CoMoO}_4$  微米棒（PSe-Fe/C-CMO），在  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下的过电位仅为 258 mV，表现出优异的 OER 动力学。这主要归因于 PSe-Fe/C-CMO 表面的快速重构现象，其中重构后的 FeOOH 促进了 CoOOH 的形成，并进一步转变为  $\text{CoO}_2$  物种。此外，以 PSe-Fe/C-CMO 作为阳极、PSe-CMO 作为阴极组装的碱性水分解装置表现出卓越性能，在  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下仅需 1.677 V 的电压驱动。

(2) 通过在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  海胆纳米棒阵列表面修饰二茂铁（Fc）配体并结合氮掺杂策略，最终制备的 Fc-CoO-N/NF 展现出优异的 OER 性能和良好的稳定性。在  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下，Fc-CoO-N/NF 的过电位仅为 251 mV，优于未掺杂的 Fc-CoO/NF（276 mV）和初始样品 CoO/NF（354 mV）。此外，该催化剂在  $700 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下稳定运行 32 小时，耐久性保持在 99%。其优异的 OER 性能和稳定性主要归因于 Fc 配体和氮元素的引入，进一步促进了高价金属物种的重构。

(3) 提出了一种新颖的 Co-Fc MOF 合成方法，并成功将其拓展应用到 Ni-Fc MOF 和 Cu-Fc MOF 的制备。合成的 Co-Fc MOF 电催化剂展现出卓越的 OER 活性，在  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  和  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下，所需的过电位分别仅为 252 mV 和 265 mV，优于 Ni-Fc 和 Cu-Fc MOF。通过原位拉曼光谱、反应前后的 XPS 和 XRD 分析，揭示了 Co-Fc MOF 在 OER 工作条件下的重构过程。在 OER 过程中，持续施加的正电势使大量的 Fc 配体浸出，Fc 基 MOF 的结晶结构被破坏， $\text{Co}^{2+}$  被氧化为 CoOOH。

此外，部分 Fc 配体转变为  $\text{Fe}^{3+}$ ，以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形式沉积于样品表面。该研究揭示了 Co-Fc MOF 的重构过程，为设计高效 OER 的 Fc 基 MOF 预催化剂提供了重要参考。

**关键词：** 电解水；钴基材料；析氧反应；析氢反应；表面修饰

## Abstract

The excessive utilization of traditional fossil fuels has led to severe environmental pollution and carbon emissions, driving an urgent need to explore and develop novel green energy technologies. Hydrogen energy, recognized as a sustainable alternative to fossil fuels, is distinguished by its high energy density, zero-emission characteristics, renewability, and sustainability. Water electrolysis, as an eco-friendly and cost-effective method for large-scale hydrogen production, has garnered significant attention. However, the sluggish reaction kinetics of the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode and the oxygen evolution reaction (OER) at the anode remain critical bottlenecks. Therefore, developing non-precious metal-based catalysts with high catalytic activity and abundant resources has become a key focus in advancing water electrolysis technology. Although cobalt-based materials exhibit excellent performance in both HER and OER, their true active species and phase transition mechanisms require further exploration, leaving substantial room for performance enhancement. This study proposes a series of modification strategies to synthesize high-performance cobalt-based catalysts and systematically investigates their dynamic reconstruction during reactions using *in situ* Raman spectroscopy. The main contributions are summarized as follows:

(1) Two interface engineering strategies were developed to modify Ni foam-supported CoMoO<sub>4</sub> microrod (CMO) arrays, yielding efficient HER and OER electrocatalysts. For HER optimization, the P and Se co-doped CoMoO<sub>4</sub> microrod array (PSe-CMO) achieved an ultralow overpotential of 211 mV at -300 mA cm<sup>-2</sup>, attributed to the dissolution of Mo, P, and Se, which facilitated the formation of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>- and SeO<sub>x</sub><sup>2-</sup>-modified Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets. For OER, the Fe/C-hybridized PSe-CMO (PSe-Fe/C-CMO) synthesized via ferrous gluconate coating exhibited exceptional OER kinetics with an overpotential of 258 mV at 150 mA cm<sup>-2</sup>, owing to rapid surface reconstruction that generated FeOOH intermediates to promote CoOOH formation and subsequent transformation into CoO<sub>2</sub> species. Furthermore, an alkaline water-splitting device assembled with PSe-Fe/C-CMO (anode) and PSe-CMO (cathode) demonstrated outstanding performance, requiring only 1.677 V to drive a current density of 200 mA cm<sup>-2</sup>.

(2) A ferrocene (Fc) ligand-modified and nitrogen-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sea-urchin-like nanorod array (Fc-CoO-N/NF) was fabricated, delivering superior OER activity ( $\eta = 251$  mV at 200 mA cm<sup>-2</sup>) and stability (99% durability retention after 32 h at 700 mA cm<sup>-2</sup>). This performance surpasses undoped Fc-CoO/NF (276 mV) and pristine CoO/NF (354 mV), attributed to the synergistic effects of Fc ligands and nitrogen doping, which

promoted the reconstruction of high-valent metal species.

(3) A novel synthesis method for Co-Fc MOF was developed and extended to Ni-Fc and Cu-Fc MOFs. The Co-Fc MOF exhibited remarkable OER activity with overpotentials of 252 mV and 265 mV at 100 and 200 mA cm<sup>-2</sup>, respectively, outperforming Ni-Fc and Cu-Fc MOFs. In situ Raman spectroscopy, XPS, and XRD analyses revealed that under OER conditions, Fc ligands gradually leached out, disrupting the MOF's crystalline structure and oxidizing Co<sup>2+</sup> to CoOOH. Concurrently, partial Fc ligands transformed into Fe<sup>3+</sup>, depositing as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface. This study elucidates the reconstruction dynamics of Fc-based MOFs, providing critical insights for designing high-efficiency OER pre-catalysts.

**Key words:** water splitting; cobalt-based materials; oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction; surface modification

# 目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 电解水概述.....	2
1.2.1 电解水机理.....	2
1.2.2 析氢反应 (HER) .....	3
1.2.3 析氧反应 (OER) .....	4
1.3 钴基催化剂研究现状.....	6
1.3.1 钴基层状双氢氧化物 (LDHs) 和氧化物 (TMOs) .....	7
1.3.2 钴基金属有机框架化合物 (MOFs) .....	8
1.3.3 钴基金属硫族化物、磷化物、氮化物.....	10
1.4 本文的选题意义及研究内容.....	11
第 2 章 实验部分.....	13
2.1 实验试剂与仪器设备.....	13
2.2 材料表征方法.....	14
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM) .....	14
2.2.2 X 射线能谱色散 (EDS) .....	14
2.2.3 X 射线衍射仪 (XRD) .....	15
2.2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) .....	15
2.2.5 拉曼光谱 (Raman) 与原位拉曼光谱 (In situ Raman) .....	15
2.2.6 电子顺磁 (自旋) 共振波谱 (EPR) .....	15
2.2.7 电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS) .....	15
2.3 电化学性能测试体系及方法.....	15
2.3.1 电化学测试体系.....	15
2.3.2 电化学测试方法.....	16
2.4 电化学性能评价参数.....	17
2.4.1 过电位 ( $\eta$ ) .....	17
2.4.2 Tafel 斜率.....	17
2.4.3 电化学活性表面积 (ECSA) .....	18
2.4.4 法拉第效率 (FE) .....	18

2.4.5 稳定性.....	18
第 3 章 表面修饰的 $\text{CoMoO}_4$ 微米棒阵列的制备及其全解水性能研究.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 实验方法.....	19
3.2.1 材料制备.....	19
3.2.2 电化学性能测试.....	20
3.3 结果与讨论.....	21
3.3.1 物相和形貌分析.....	21
3.3.2 表面元素化学态分析.....	23
3.3.3 催化剂 OER 性能评估.....	26
3.3.4 催化剂 HER 性能评估.....	31
3.3.5 全解水性能.....	35
3.4 本章小结.....	37
第 4 章 Fc/N 共修饰 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米线阵列的构筑及其 OER 性能研究.....	39
4.1 引言.....	39
4.2 实验方法.....	40
4.2.1 材料制备.....	40
4.2.2 电化学性能测试.....	41
4.3 结果与讨论.....	41
4.3.1 物相和形貌分析.....	41
4.3.2 表面元素化学态分析.....	43
4.3.3 催化剂 OER 性能评估.....	44
4.4 本章小结.....	50
第 5 章 二茂铁配位的 Co 基 MOF 的可控构筑及其 OER 性能研究.....	51
5.1 引言.....	51
5.2 实验部分.....	52
5.2.1 材料制备.....	52
5.2.2 电化学性能测试.....	52
5.3 结果与讨论.....	53
5.3.1 物相与形貌分析.....	53
5.3.2 表面元素化学态分析.....	54
5.3.3 催化剂 OER 性能评估.....	55
5.4 本章小结.....	62
第 6 章 结论与展望.....	63

6.1 结论.....	63
6.2 展望.....	63
参考文献.....	65
致谢 .....	76
作者简介.....	77

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

全球工业化进程加速推进背景下，化石能源的使用占比日益增多，已经成为人类发展中必不可少的生存资源。然而，对不可再生能源的过度开采不仅引发了资源枯竭的隐忧，还导致了严重的环境污染、气候变暖等问题。这些问题的日益凸显促使全球范围内对可持续能源替代品的需求愈发迫切。在此背景下，开发清洁、可持续的新型能源，实现清洁能源技术体系转型，已成为全球科学研究的核心方向之一<sup>[1, 2]</sup>。氢能作为一种高效、清洁的能源载体，凭借其高达 142 MJ/kg 的能量密度以及燃烧产物仅为水的零污染特性，被广泛视为未来能源体系的重要组成部分（图 1-1）<sup>[1-4]</sup>。与传统化石燃料相比，氢能具有以下显著优势：（1）单位质量能量密度显著高于常规燃料，是甲烷的 2.4 倍，是汽油的 3 倍；（2）其氧化产物仅为  $H_2O$ ，彻底消除了污染物（如  $SO_x$ 、 $NO_x$  和 PM 2.5）以及温室气体排放的隐患；（3）可通过光伏发电与风力发电等可再生能源系统驱动水电解制取氢气，并耦合其他工业领域（如合成氨工业、冶金以及燃料电池发电等），形成零碳排放的绿色循环工程<sup>[1, 5]</sup>。因此，开发氢能被视为是实现碳中和目标的主要突破口。

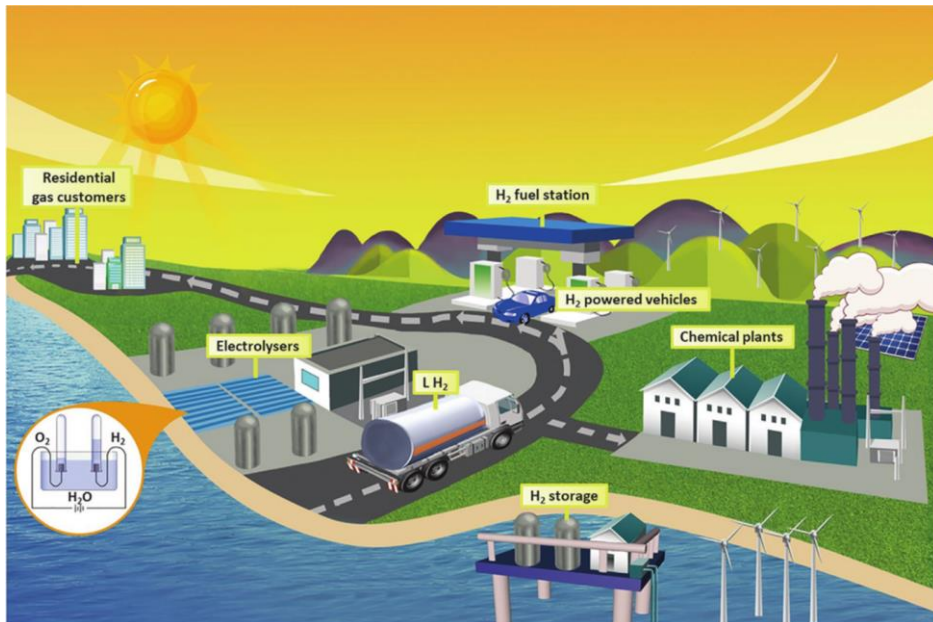


图 1-1 未来氢能经济社会蓝图<sup>[5]</sup>

Figure 1-1 The blueprint of the future hydrogen economy society<sup>[5]</sup>

在现有制氢技术体系中，电催化水分解技术因其操作温度范围宽（20-80 °C）、产物

纯度高 ( $\text{H}_2$  纯度  $>99.97\%$ ) 以及与光伏/风电系统的兼容性良好, 被国际可再生能源机构列为绿氢制备的首选方案<sup>[1-4]</sup>。电解水制氢技术是通过施加外电场将水分子解离为氢气和氧气, 其热力学理论电势为 1.23 V。然而, 在实际操作中, 受限于双电极反应的活化能垒 (HER: 0.3-0.5 eV, OER: 0.7-1.1 eV) 以及欧姆损耗, 工业级的电解水系统往往需要较高的工作电压 (通常为 1.8-2.0 V) 才能获得可观的电流密度或制氢速率, 能量转换效率不足 65%<sup>[6]</sup>。水分解过程包含两个关键电极过程: 阴极的析氢反应 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) 与阳极的析氧反应 ( $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ )。其中 OER 的四电子协同转移机制 ( $*\text{O} \rightarrow *\text{OOH} \rightarrow *\text{O}_2$  路径) 导致其动力学速率常数较 HER 低 2-3 个数量级, 是制约电解水效率的主要瓶颈。因此, 开发高效的电催化剂以降低 HER 和 OER 的过电势, 是实现电解水制氢技术大规模应用的关键所在。

当前, 铂族金属催化剂 (如 Pt、Ir、Ru 及其氧化物) 仍保持着性能标杆的地位: Pt/C 催化剂在 HER 中表现出接近零的过电势, 接近理论极限; 而  $\text{IrO}_2$  和  $\text{RuO}_2$  在 OER 中展现出极高的催化活性<sup>[7]</sup>。但贵金属的地壳丰度极低且价格高昂, 使其规模化应用受阻。此外, 贵金属催化剂在长期运行过程中容易发生溶解、团聚并失活, 导致其稳定性不足。这促使人们将研究重心转向过渡金属基 (Fe/Co/Ni) 催化剂的开发, 通过电子结构调制与表界面工程策略提升其本征活性与耐久性。

## 1.2 电解水概述

### 1.2.1 电解水机理

如图 1-2 所示, 电解水制氢是一种在直流电场驱动下将水分子分解为氢气 ( $\text{H}_2$ ) 和氧气 ( $\text{O}_2$ ) 的电化学技术, 其中  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  分别在电解槽的阴极和阳极生成。其核心反应包括阳极的析氧反应 (OER) 和阴极的析氢反应 (HER)。根据电解液环境的 pH 差异, 电解水制氢一般可分为酸性、碱性介质二种体系, 其反应机制可通过以下方程式具体描述<sup>[8]</sup>:

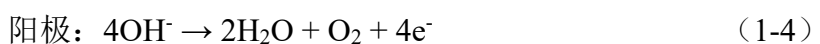
水分解的总反应方程式:

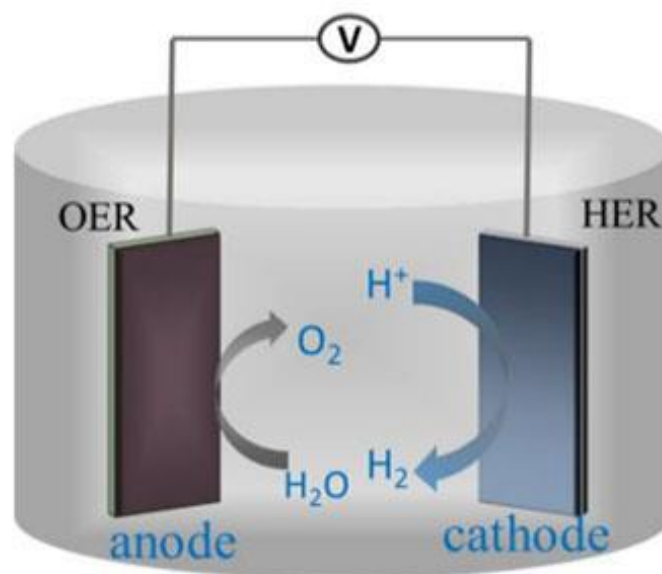


在酸性电解液中:



在碱性电解液中:



图 1-2 电化学水分解池示意图<sup>[9]</sup>Figure 1-2 Schematic representation of the electrochemical water-splitting cell<sup>[9]</sup>

由于不同 pH 体系下的反应路径和动力学行为存在显著差异（例如，有研究表明，HER 在碱性介质中 Volmer 步骤能垒（0.75-1.2 eV）显著高于酸性条件（0.3-0.5 eV）<sup>[6]</sup>），这对电催化剂的设计和 optimization 提出了特定的要求。在酸性环境中，催化剂需要具备更高的耐腐蚀性以抵御强酸的侵蚀；而在碱性环境中，则是需要优化 OH<sup>-</sup> 的吸附/脱附能垒来降低过电势，从而提高反应效率。因此，针对不同的 pH 体系开发适应性更强的电催化剂或提高电催化剂的 pH 耐受性，已成为突破该技术瓶颈的核心策略。

### 1.2.2 析氢反应（HER）

在电解水制氢过程中，HER 发生在电解槽的阴极，涉及两次电子转移，其反应遵循两种不同的路径。如图 1-3 所示，该过程始于 Volmer 步骤的质子吸附，随后通过 Heyrovsky 步骤（电化学途径）或 Tafel 步骤（化学途径）完成 H<sub>2</sub> 分子的生成<sup>[6]</sup>。具体而言，HER 的第一步是 Volmer 反应。在此过程中，电子（e<sup>-</sup>）从电极转移到催化剂的活性位点，与酸性或碱性溶液中的质子（H<sup>+</sup>）或水分子（H<sub>2</sub>O）发生反应，生成吸附在催化剂表面的氢原子（H<sub>ad</sub>）。

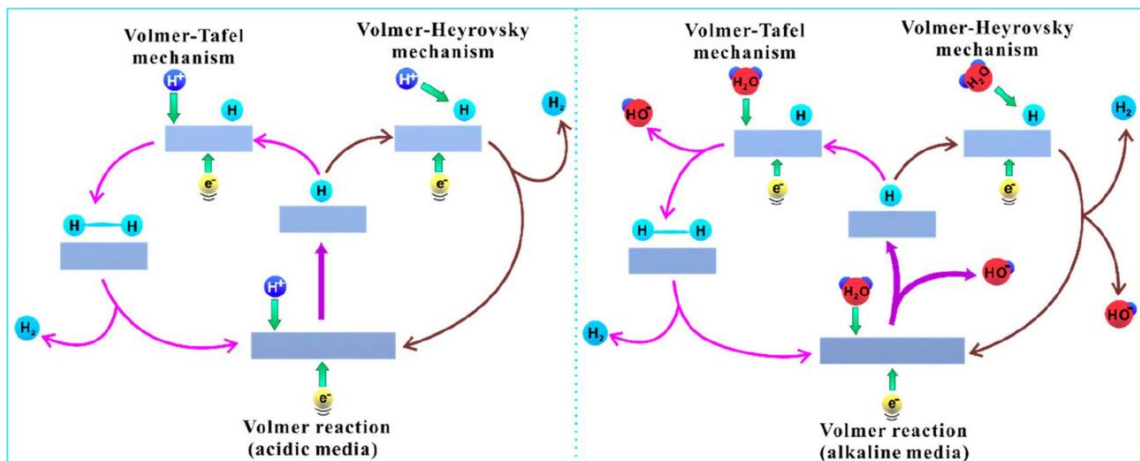


图 1-3 酸性条件下（左）以及碱性条件下（右）的 HER 机理示意图<sup>[10]</sup>

Figure 1-3 Schematic diagram of HER mechanisms in acidic media (left) and in alkaline media (right)<sup>[10]</sup>

该步骤的反应方程式如下：

在酸性电解液中：



在碱性电解液中：



随后，第二步涉及 H<sub>ad</sub> 的解吸和结合，最终形成 H<sub>2</sub>。这一过程可以通过以下两种途径实现：

**Tafel 步骤：**两个 H<sub>ad</sub> 直接结合生成 H<sub>2</sub>，在酸性和碱性介质中并无区别，反应方程式为：



**Heyrovsky 步骤：**一个 H<sub>ad</sub> 与溶液中的 H<sup>+</sup>（或 H<sub>2</sub>O）结合生成氢气，反应方程式为：

在酸性电解液中：



在碱性电解液中：



### 1.2.3 析氧反应（OER）

与阴极的 HER 仅涉及 2 个电子转移不同，OER 是一个复杂的 4 电子-质子耦合转移过程，其反应机理更为复杂。由于 OER 反应涉及多个中间步骤且具有较高的能垒，其

理论过电势是 HER 的 3-4 倍, 成为限制电解水整体效率的主要因素。因此, 深入研究和理解 OER 的反应机制对于设计高效催化剂、提升反应动力学速率具有极其重要的意义。近年来, 随着原位电化学表征技术(如原位拉曼光谱、X 射线吸收光谱、电化学质谱等)和理论计算方法(如密度泛函理论, DFT)的快速发展, 研究人员能够更深入地揭示 OER 的反应路径和活性位点, 从而为催化剂的设计和 optimization 提供了强有力的理论支持。在工业电解水过程中, 通常采用有利于 OER 进行的碱性条件。因此, 本文主要介绍碱性条件下的 OER 机制。

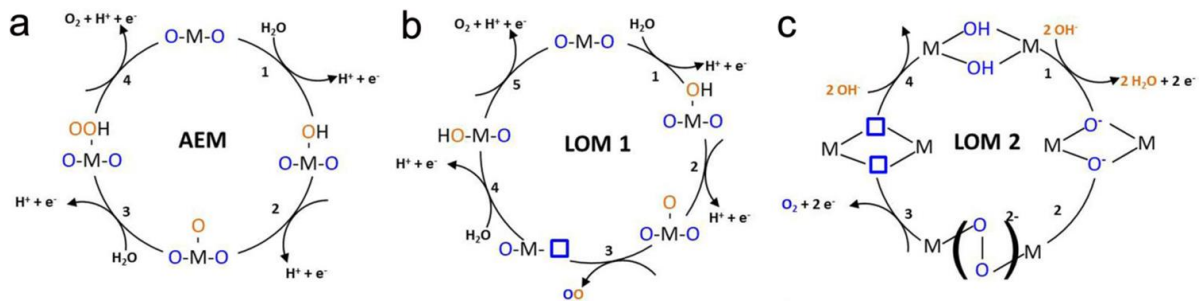


图 1-4 不同 OER 机制的示意图。(a) 吸附质演化机制、(b) 晶格氧介导机制(1 个晶格氧原子参与)和 (c) 晶格氧介导机制(2 个晶格氧原子参与)<sup>[6]</sup>

Figure 1-4 Schematic diagram of different OER mechanisms. (a) Adsorbate evolution mechanism and (b) lattice oxygen-mediated mechanism (one lattice oxygen atom involved) and (c) lattice oxygen-mediated mechanism (two lattice oxygen atoms involved)<sup>[6]</sup>

如图 1-4 所示, 碱性条件下的 OER 机制遵循着两种竞争机制: 吸附质演化机制(Adsorbate Evolution Mechanism, AEM)和晶格氧介导机制(Lattice Oxygen Mechanism, LOM)<sup>[6]</sup>。

AEM 作为最经典的 OER 反应模型, 适用于大多数金属氧化物催化剂(例如  $\text{IrO}_2$  和  $\text{RuO}_2$ )。AEM 机制主要涉及三种关键的含氧中间体:  $\text{*OH}$  (羟基)、 $\text{*O}$  (氧原子)和  $\text{*OOH}$  (过氧羟基)。其四步反应路径如下(如图 1-4a 所示):

首先, 在碱性电解质溶液中的  $\text{OH}^-$  离子在阳极的吸引下, 会吸附到催化剂表面上的活性位点 $\text{*}$ , 失去一个  $\text{e}^-$ , 成为  $\text{*OH}$  中间体:



然后,  $\text{*OH}$  进一步与电解液中其他的  $\text{OH}^-$  进行耦合, 继续失去一个  $\text{e}^-$ , 被进一步氧化, 生成  $\text{*O}$  中间体:



接着,  $\text{*O}$  再进一步与其他的  $\text{OH}^-$  作用, 继续失去一个  $\text{e}^-$ , 氧化生成  $\text{*OOH}$ :

