

CoFe-PCz/NF 电催化剂制备及其析氧性能研究

崔露, 郭延文, 张彦然, 赵煜, 丁传敏

(太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 电解水制氢技术因其低碳环保、产氢纯度高优势, 被视为未来氢能发展的关键技术方向之一, 因此开发高效稳定的催化剂至关重要。通过电化学沉积法将煤焦油衍生物咔唑(Cz)转化为聚咔唑(PCz)导电聚合物, 并通过三维多孔泡沫镍(NF)基底构建了具有孔道结构的复合电极体系。在此基础上, 引入钴铁双金属离子($\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), 成功制备了 $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ 复合电极材料。结果表明, 在 1 mol/L KOH 电解液中, $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ 催化剂在 10 mA/cm² 电流密度下仅需 175 mV 的过电位即可驱动析氧反应(OER), 同时在 1.41 V 电压下可稳定运行 40 h, Co^{2+} 和 Fe^{3+} 与 PCz 中的吡啶氮形成的配位键以及 NF 基底有效增大了电极与电解液的接触面积, 提高了催化剂催化 OER 性能。这种通过廉价芳香杂环单体与过渡金属协同构建的复合催化体系, 既实现了煤焦油资源的高附加值转化, 又为开发高性能、低成本的工业电解水催化剂提供了新思路。

关键词: 电解水; 析氧反应; 配位键; 聚咔唑

中图分类号: TQ151; O65

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)05-118-09

Preparation of CoFe-PCz/NF electrocatalysts and their oxygen evolution reaction performances

CUI Lu, GUO Yanwen, ZHANG Yanran, ZHAO Yu, DING Chuanmin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Electrolysis of water for hydrogen production is regarded as one of the key technological directions for the future development of hydrogen energy due to its low-carbon environmental protection and high purity of hydrogen. Therefore, the development of efficient and stable catalysts is of great significance. By using electrochemical deposition, the coal tar derivative carbazole (Cz) was converted into conductive polymers polycarbazole (PCz), and a composite electrode system with a pore structure was constructed using three-dimensional porous nickel foam (NF) as the substrate. On this basis, cobalt-iron bimetallic ions ($\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) were introduced to successfully prepare the $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ composite electrode materials. The results show that in 1 mol/L KOH electrolyte, the $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ catalyst can drive the oxygen evolution reaction (OER) at the overpotential of 175 mV under the current density of 10 mA/cm². Additionally, it can operate stably for 40 h at the voltage of 1.41 V. The coordination bonds form between $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and the pyridine nitrogen in PCz, as well as the NF substrate effectively increase the contact area between the electrode and electrolyte, and enhance OER performance of the catalyst. This composite catalytic system, which is constructed through the synergy of inexpensive aromatic heterocyclic monomers and transition metals, not only achieves high value-added conversion of coal tar resources but also provides new ideas for developing high-performance, low-cost industrial water electrolysis catalysts.

Keywords: water electrolysis; oxygen evolution reaction; coordination bonds; polycarbazole

目前,化石能源的大规模开发和使用已经造成了生态环境破坏和能源危机^[1-2]。氢能因具有高能量转换效率、燃烧过程二氧化碳零排放和高单位质

量能量密度的特点,成为极具发展潜力的新能源之一^[3-4]。目前,利用化石能源的蒸汽重整制氢可以实现氢气的大规模生产,但由于化石燃料的不可再生

收稿日期: 2025-04-13; 修回日期: 2025-05-13。

基金项目: 山西省自然科学基金(202203021221091)。

第一作者: 崔露(2000—), 硕士研究生, 研究方向为电化学催化, E-mail: 1067711595@qq.com。

通信作者: 丁传敏(1986—), 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为 C1 化学与多相催化, E-mail: dingchuanmin@tyut.edu.cn。

性及其生产过程中对环境造成的负担,导致蒸汽重整制氢不能从根本上解决能源短缺的问题^[5]。与化石燃料重整、煤气化和生物质气化等制氢方法相比,电解水制氢能耗相对更低且产物无污染。电催化水裂解包括析氧反应(OER)、析氢反应(HER)两个半反应^[6-7]。OER由于其复杂的四电子转移过程,比HER有更慢的动力学和更高的过电位^[8-9],成为电催化水裂解反应的关键。选择合适的催化剂可以有效降低OER过电位并且提高其效率。目前,RuO₂、IrO₂等贵金属催化剂是该领域最先进的商业催化剂^[10-11]。然而,贵金属催化剂的高成本和不稳定严重限制了其广泛应用。因此,寻找廉价且性能稳定的OER催化剂仍然是该领域的研究重点^[12-13]。

导电聚合物是一种具有类金属导电特性的共轭材料,在传感器技术、太阳能发电和储能等领域都显示出巨大的潜力^[14-16]。目前,导电聚合物在基础分子设计、掺杂材料合成与改性、多种理化性质、大规模制造和技术应用材料的反应机理研究方面取得了重大进展。由于过渡金属具有丰富的d电子结构和可逆氧化还原特性,以过渡金属为活性中心,导电聚合物为底物的廉价复合催化剂已成为研究热点,并逐步发展和应用于电化学储能行业^[17]。

GARAIN等^[18]在150 °C下开发了聚氰胺改性分层镍钴硫尖晶石杂化催化剂(NCS-P),与原始NiCo₂S₄(NCS)相比,该催化剂的OER和HER催化活性显著提高。分层聚苯胺为OER和HER提供了充足的电化学活性表面积,电流密度为10 mA/cm²时,OER和HER分别获得了273 mV和77 mV的低过电位,性能均优于贵金属催化剂RuO₂和Pt/C。CHEN等^[19]将吡咯作为聚合物,Fe-Ni氢氧化物作为活性成分,在120 °C下对金属有机框架MIL-88进行原位聚合制备了一种聚合物/无机复合空心纳米纺丝体(FeNi-PPy HNSs),FeNi-PPy HNSs可直接作为OER电催化剂使用。结果表明,FeNi-PPy HNSs在10 mA/cm²和100 mA/cm²时分别表现出227 mV和273 mV的低过电位,形成的Ni-N配位键降低了碱性溶液中OH⁻的解离能,提高了OH⁻的吸附性能。ASAI等^[20]通过水热法用噻吩制备了一种聚合物聚噻吩作为原料,该聚合物的共轭结构有利于暴露更多活性位点。结果表明,在电流密度为10 mA/cm²时,OER的过电位仅为270 mV。显然,上述3种催化剂的制备过程的需要达到100 °C以上的高反应温度。与苯胺、吡啶和噻吩相比,咔唑(Cz)的价格较低,化学结构相似。此外,Cz及其衍生物是重要的含氮杂环化

合物,其中大部分来自于煤焦油^[21]。咔唑基具有独特的刚性结构,使其具有显著的共轭性和优异的电子转移能力,表现出优异的热力学和电化学性能^[22]。近年来,Cz作为电极材料的应用研究较多^[23-24]。因此,通过廉价煤焦油衍生物Cz与金属离子的协同设计,构建一种导电聚合物复合电极,有望解决传统催化剂成本高、稳定性差及煤焦油资源低效利用的问题。

受上述启发,本研究以Cz为原料,在常温常压下采用电化学沉积法制备聚咔唑(PCz)。然后以PCz为底物、氯化钴铁为活性金属以及泡沫镍(NF)作为框架制备电催化剂(CoFe-PCz/NF)。并通过多种表征技术对催化剂物理化学性质进行分析,采用电化学测试技术对催化剂电解水析氧催化性能进行评价。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合氯化钴(CoCl₂·6H₂O)、六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O),分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司。盐酸,质量分数37%;乙醇,分析纯,均购于上海阿拉丁试剂有限公司。Cz、三氟化硼乙醚(BFEE),分析纯,均购于上海徐泾化工厂。NF,厚度1 mm,纯度≥99.5%,购于苏州振太荣新材料有限公司。

1.2 电催化剂制备

1.2.1 NF预处理

首先,NF(1 cm × 2 cm)依次经过盐酸、无水乙醇和去离子水超声处理20 min,以消除其表面氧化膜、油脂和其他污染物。随后,将洗涤过的NF浸入无水乙醇中保存,使用时在室温下干燥30 min。

1.2.2 PCz制备

在三电极体系中,以含0.001 mol/L Cz的BFEE溶液为电解质,以氧化铟锡(ITO)导电玻璃(2 cm × 3 cm)为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl为参比电极,然后采用计时电位法(1.5 V),扫描速率为50 mV/s,时间为900 s,即可在导电玻璃表面得到PCz。

1.2.3 CoFe/NF制备

首先将一定量的CoCl₂·6H₂O和FeCl₃·6H₂O溶解在50 mL去离子水中,形成含有0.05 mol金属离子的混合溶液。然后分别以NF、石墨和Ag/AgCl作为工作电极、对电极和参比电极。采用电化学工作站,在标准三电极系统下,在-1 V恒定电压下电沉积300 s,最后用去离子水和无水乙醇清洗3次,在

60 °C下真空干燥6 h,即可得到CoFe/NF电极。为了探索催化剂的最佳 $n(\text{Co})/n(\text{Fe})$,进行了若干组对照实验,CoCl₂·6H₂O和FeCl₃·6H₂O用量分别为40 mmol CoCl₂·6H₂O + 10 mmol FeCl₃·6H₂O、30 mmol CoCl₂·6H₂O + 20 mmol FeCl₃·6H₂O、20 mmol CoCl₂·6H₂O + 30 mmol FeCl₃·6H₂O和10 mmol CoCl₂·6H₂O + 40 mmol FeCl₃·6H₂O,得到的催化剂分别命名为Co₄Fe₁/NF、Co₃Fe₂/NF、Co₂Fe₃/NF和Co₁Fe₄/NF。

分别以纯CoCl₂·6H₂O或FeCl₃·6H₂O为电解质溶液,按照上述相同的电沉积工艺参数,可制备得到Co/NF和Fe/NF催化剂。

1.2.4 PCz/NF制备

为了防止PCz在水溶液中与NF基底分离,从而影响实验结果,将ITO导电玻璃上得到的PCz膜与Nafion黏合剂结合。具体步骤如下:首先将4 mg PCz膜浸泡在含有10 μL Nafion溶液(质量分数为5%)和200 μL无水乙醇的混合溶液中,然后超声处理30 min分散均匀。随后将60 μL该溶液精确地滴到NF衬物上。最后,将样品真空干燥30 min,获得结构稳定的PCz/NF复合电极。

1.2.5 CoFe-PCz/NF制备

PCz/NF、石墨棒、Ag/AgCl和铁钴盐混合溶液分别作为工作电极、对电极、参比电极和电解质。在-1 V恒定电压下电沉积300 s,再在60 °C下真空干燥6 h,然后用去离子水和无水乙醇冲洗3次,即可得到CoFe-PCz/NF催化剂。分别以纯CoCl₂·6H₂O或FeCl₃·6H₂O溶液为电解质溶液,按照上述相同的电沉积工艺参数,可制得Co-PCz/NF和Fe-PCz/NF催化剂。

1.3 电催化剂结构表征

采用Nicolet 510P型傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞世尔科技公司)对样品进行官能团分析。测试前需对样品进行预处理,分别称取0.001 g样品和0.1 g KBr,在玛瑙研钵磨匀后将其压成透光薄片进行测试。收集光谱数据的波数范围为400~4000 cm⁻¹,选用6 mm的分束器,仪器分辨率为4 cm⁻¹,设置扫描次数为64。

采用Microflex™ LRF型基质辅助激光解吸电离飞行时间串联质谱仪(布鲁克有限公司)对样品进行结构分析。分析仪在加速电压+20 kV下使用。激光光束通过8.02 kV透镜聚焦到样品上。脉冲离子提取优化至170 ns。每个样品在10个不同的沉积区域进行检测。

采用TG209型热重分析仪(德国耐驰仪器制造

有限公司)对样品进行热稳定性分析。以25 °C为起始温度,以10 °C/min的升温速率程序升温至目标温度900 °C,并在该温度下恒温保持6 h。

采用6000型X射线衍射仪(岛津公司)对样品进行晶体结构分析。发射源为Cu Kα射线,功率为2 kW,扫描范围为5°~80°,扫描速率为5 (°)/min。

采用MIRA LMS型扫描电子显微镜(泰斯肯公司)对样品表面形貌进行分析。将催化剂裁剪成2 mm × 2 mm的方块,直接用导电胶粘在电镜测试台进行测试。

采用ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司)对样品表面元素组成及化学态进行分析。激发光源为单色Al Kα($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),功率150 W,500 m束斑。测试结果采用C 1s结合能(284.8 eV)进行校正。

1.4 电化学性能评价

采用上海辰华仪器有限公司CHI 660E型电化学工作站对催化剂电化学性能进行测试。在1 mol/L KOH电解液中,以制备的催化材料为工作电极、石墨棒为对电极以及Hg/HgO为参比电极。测试前采用循环伏安法(CV)对催化材料进行活化,使其达到相对稳定状态。

采用线性扫描伏安法(LSV)对催化剂进行测试,范围为0~1 V,扫描速率为2 mV/s。通过式(1)将测得电势转换为可逆氢电极电势,过电位(η , V)和Tafel斜率(b , mV/dec)计算方法分别见式(2)和式(3)。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{HgO/Hg}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad (2)$$

$$\eta = a + b \log |j| \quad (3)$$

式中, E_{RHE} 为可逆氢电极电位,V; $E_{\text{HgO/Hg}}$ 为Hg/HgO电极电位,V; a 为常数; j 为电流密度,mA/cm²。

电化学阻抗谱(EIS)在开路电压下测试,频率范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^6 \text{ Hz}$ 。电化学阻抗曲线中高频区域拟合得到的半圆半径代表电荷转移电阻(R_{ct} , Ω)。

电化学活性面积(ECSA)通过双层电容(C_{dl} , F)评估, C_{dl} 由不同扫描速率(20 mV/s、40 mV/s、60 mV/s、80 mV/s、100 mV/s和120 mV/s)下采集的CV曲线计算。

2 结果与分析

2.1 官能团分析

Cz和PCz的FT-IR谱图见图1。

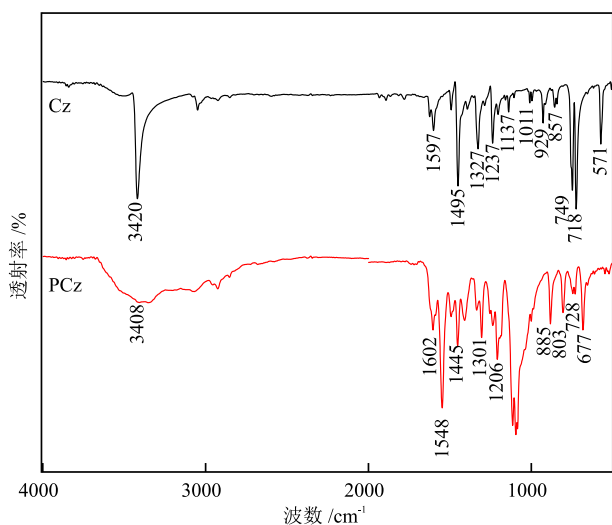


图1 Cz和PCz的FT-IR谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of Cz and PCz

由图1可知,Cz在 3420 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归属于N—H键,而在PCz聚合物中,该峰明显展宽并位移至 3408 cm^{-1} 。这种变化归因于分子间形成了长共轭聚合物链结构,导致氢键作用增强和谱带展

宽。值得注意的是,PCz的FT-IR谱图在 885 cm^{-1} 和 803 cm^{-1} 处出现了新特征峰,证实了苯环发生三取代^[25],表明苯环上的活性位点参与了聚合反应。此外,Cz中 1237 cm^{-1} 处的C—C键形变振动峰在PCz中位移至 1301 cm^{-1} 且强度显著增强^[26]。 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的多重吸收峰对应共轭体系中C=C键的对称/非对称伸缩振动。以上结果不仅揭示了聚合反应的成功进行,更为后续通过质谱分析确定聚合度提供了关键依据。PCz不仅完整保留了单体Cz的共轭骨架,其扩大的芳香环体系更有利于电子传输^[27]。

2.2 分子结构分析

对PCz进行了结构分析,结果见图2。由图2可知,在 $m/z = 167, 332, 497$ 及 2312 处存在显著特征峰。其中, $m/z = 332, 497$ 和 2312 的峰分别归属为Cz二聚体(聚合度 $n = 2$)、三聚体($n = 3$)及十四聚体($n = 14$)的离子化片段。结合FT-IR表征结果推断,PCz的形成机制可能涉及Cz单体中C—H键断裂及外加电场诱导的C—C键重组过程,且图2分析结果表明,PCz聚合度最高可达14个单体单元。

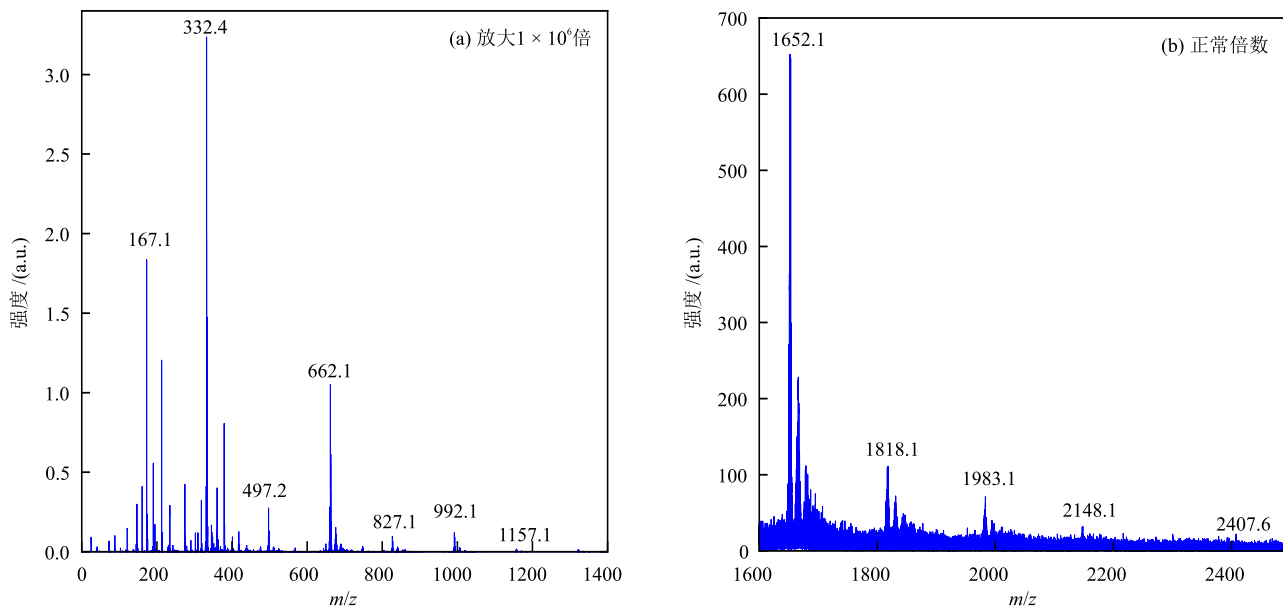


图2 不同放大倍数下PCz的MALDI-TOF-MS光谱

Fig. 2 MALDI-TOF-MS spectra of PCz at different magnification levels

2.3 热稳定性分析

采用热重(TGA)对Cz、PCz的热稳定性进行了分析,结果见图3。由图3可知,Cz在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右发生完全热分解,而PCz在该温度下仅呈现20%的初始质量损失,且质量损失速率显著降低,此现象可能归因于材料中低分子量低聚物的优先降解。这种热稳定性提升与PCz的扩展共轭体系及

高聚合度直接相关。PCz的热分解过程呈现典型两阶段特征,首先在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现急剧质量损失,最终在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 实现完全分解。以上结果表明,具有共轭结构的PCz相较于Cz展现出更优异的热稳定性,其初始分解温度提高了约 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,这主要得益于扩展的共轭体系有效增强了分子链间的相互作用力。

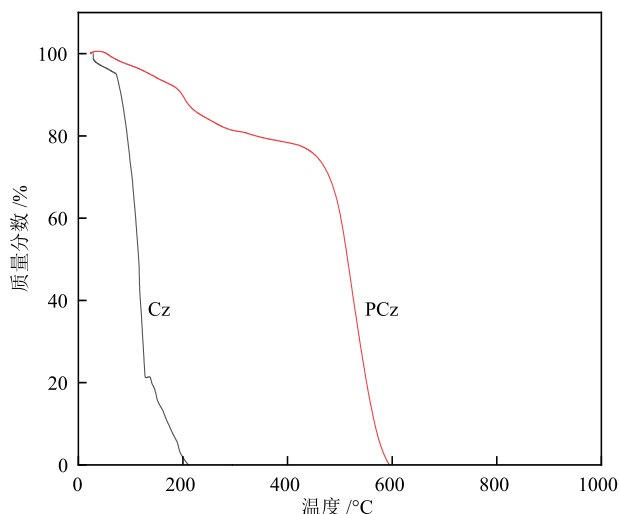
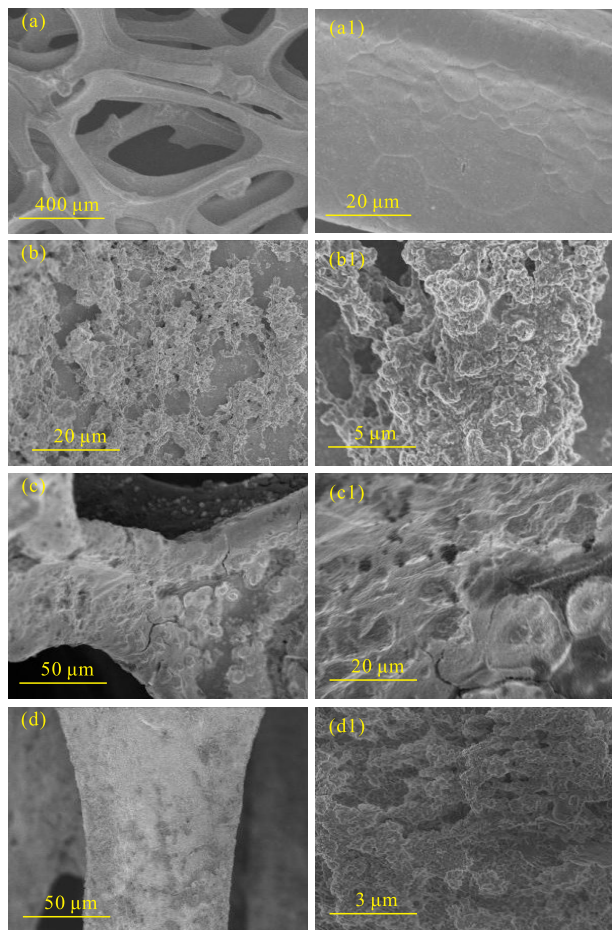


图3 Cz和PCz的TG曲线

Fig. 3 TG curves of Cz and PCz

2.4 形貌特征分析

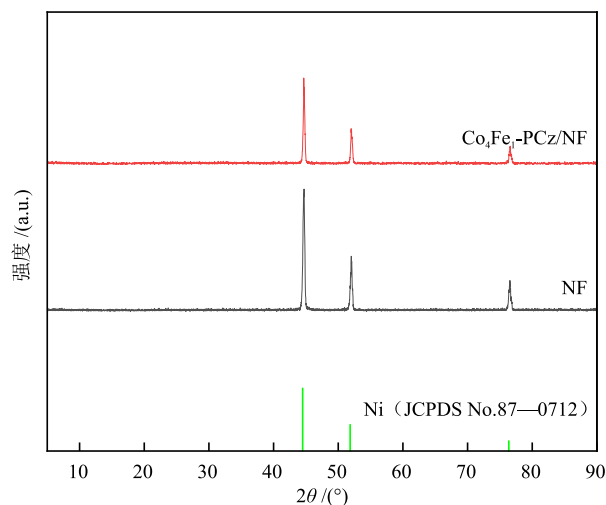
采用SEM对催化剂微观形貌进行了表征,结果见图4。

图4 NF ((a),(a1))、PCz/NF ((b),(b1))、Co₄Fe₁/NF ((c),(c1))和Co₄Fe₁-PCz/NF ((d),(d1))的SEM照片Fig. 4 SEM images of NF ((a), (a1)), PCz/NF ((b), (b1)), Co₄Fe₁/NF ((c), (c1)) and Co₄Fe₁-PCz/NF ((d), (d1))

由图4可知,NF为三维骨架结构,表面光滑。在PCz/NF表面,PCz沉积在NF上,表明带有薄片结构的PCz排列在一起;在更高放大倍数下,发现PCz/NF表面上有许多小凸起。在Co₄Fe₁-PCz/NF表面,NF被一层块状材料包裹,部分部位裂解,可能是由于沉积过程中应力形成造成的。在Co₄Fe₁-PCz/NF表面,Co和Fe通过电沉积沉积在PCz/NF表面,形成更多的球形结构和孔隙。该结构可以提供更多的活性位点,可能进一步加速传质和气体释放,促进OER。

2.5 晶相结构分析

采用XRD分析了NF、Co₄Fe₁-PCz/NF的理化组成和晶体结构,结果见图5。由图5可知,Co₄Fe₁-PCz/NF谱图在44.5°、51.8°和76.3°处仅出现了3个衍射峰,与NF标准卡一致^[28]。这可能是由于Ni、Fe和Co 3种磁性元素的原子序数、物理结构和化学性质相似^[29]。但与NF相比,Co₄Fe₁-PCz/NF的衍射峰强度减弱,表明Co和Fe成功沉积在NF表面上。

图5 NF和Co₄Fe₁-PCz/NF的XRD谱图Fig. 5 XRD patterns of NF and Co₄Fe₁-PCz/NF

2.6 元素组成与表面化学态分析

为了进一步从电子态层面揭示了金属-有机配位的形成机制,采用XPS分析了Co₄Fe₁-PCz/NF表面的元素组成和化学价态,结果见图6。由图6(a)可知,Co₄Fe₁-PCz/NF全谱中可观察到C、N、O、Fe及Co的特征峰,表明该催化剂由PCz骨架与Co/Fe物种复合组成。其中,O 1s峰表明材料表面存在氧化物物种,可能来源于金属氧化物的形成或表面吸附氧^[30]。由图6(b)可知,位于782.5 eV的Co 2p_{3/2}主峰及其卫星峰表明Co以+2价氧化态存在,结合其在

786.2 eV 附近的卫星峰分裂特征,可进一步归属为 Co^{2+} 与 PCz 中氮位点形成的 $\text{Co}-\text{N}$ 配位结构^[31],证实了 Co^{2+} 通过配位键嵌入 PCz 骨架形成稳定的活性中心。由图 6(c)可知,711.9 eV ($\text{Fe } 2p_{3/2}$) 和 723.9 eV ($\text{Fe } 2p_{1/2}$) 的主峰及其约 12 eV 的能级间距,符合 Fe^{3+} 的典型特征,结合 N 1s 谱中配位氮的特征峰 (400.2 eV),可推断 Fe^{3+} 与 PCz 中的氮形成 $\text{Fe}-\text{N}$ 配位键^[32],表明双金属位点 ($\text{Co}-\text{N}$ 与 $\text{Fe}-\text{N}$) 的协

同构建,也进一步证实了 $\text{Fe}-\text{N}$ 配位键的形成。由图 6(d)可知,284.8 eV 和 285.5 eV 处的峰分别归属于 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{N}$ 键^[33],291.5 eV 处的峰归属于 $\text{N}-\text{C}(\text{sp}_3)$ 键。由图 6(d)可知,398.8 eV 处的峰归属于 $\text{C}-\text{N}$ 键^[34]。399.5 eV 和 400.2 eV 处的较小峰可归属于与 $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 配位的氮物种 ($\text{M}-\text{N}$),表明金属离子通过配位作用锚定于 PCz 的氮位点,形成 $\text{M}-\text{N}_x$ 活性位点。

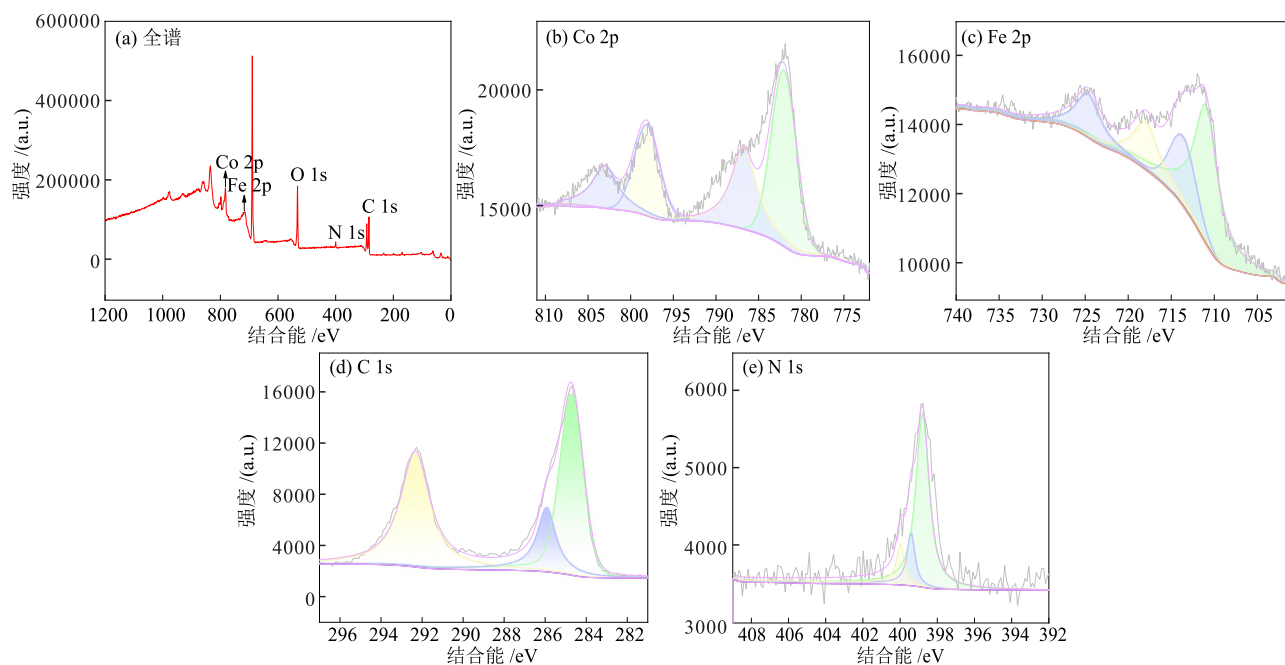


图 6 $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$

2.7 电化学性能分析

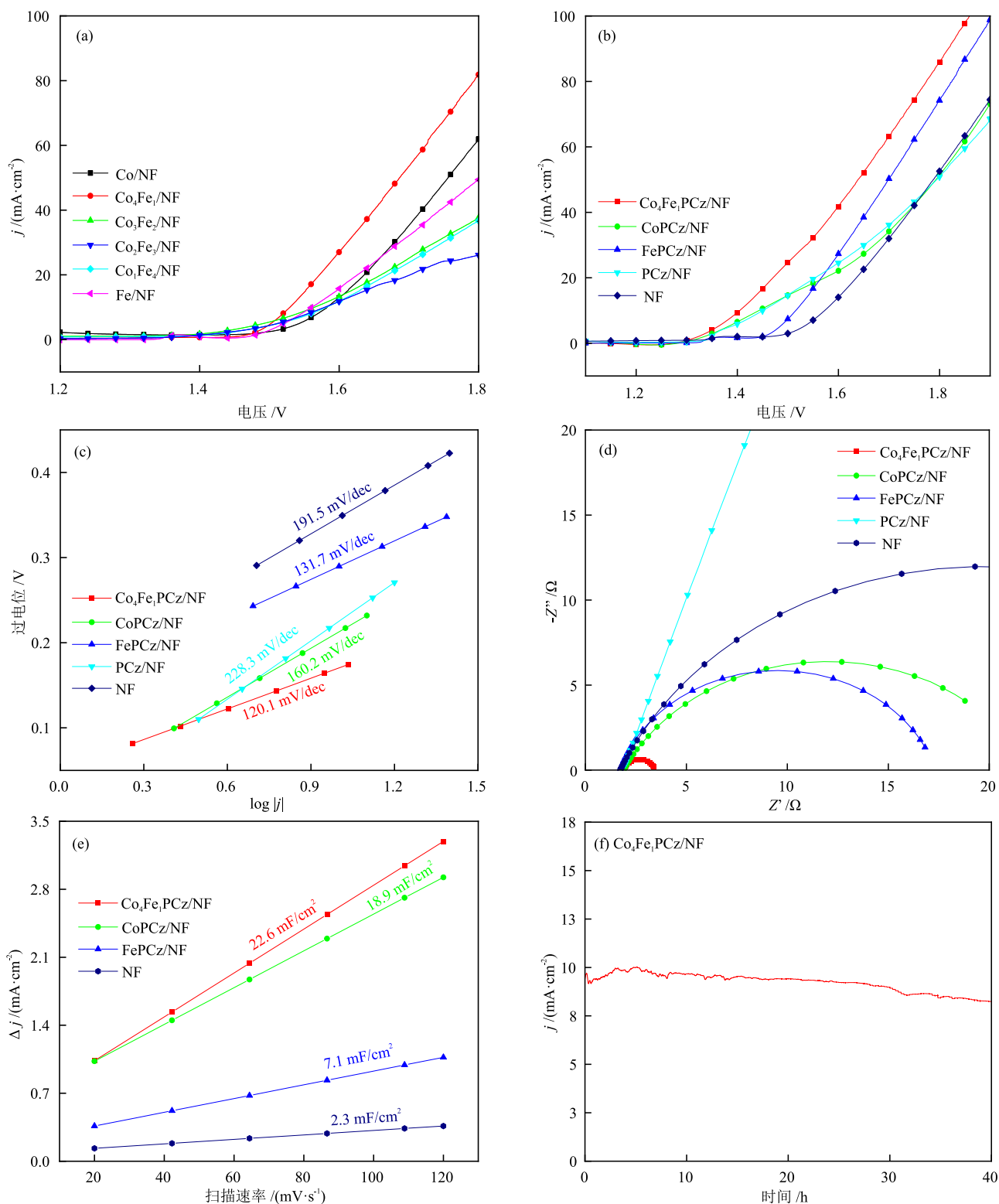
测试了不同样品的电化学性能,结果见图 7。测试不同 $n(\text{Co})/n(\text{Fe})$ 样品的 LSV 曲线之前,先将样品进行活化,即在非法拉第电势范围内以 5 mV/s 的扫描速率循环伏安曲线扫描 10 圈,去除电极表面的杂质并使催化剂稳定。

由图 7(a)可知,单一金属催化剂表现出显著差异。 Co/NF 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下过电位为 353 mV,而 Fe/NF 略高 (358 mV)。值得注意的是,Fe 元素的引入使 Co 基催化剂中 Co 与 Fe 产生协同作用,进而提升催化活性,这与文献^[35-36]报道的 Fe 掺杂提升 Co 催化活性的研究结论一致。通过精确调控 $n(\text{Co})/n(\text{Fe})$, $\text{Co}_4\text{Fe}_1/\text{NF}$ 、 $\text{Co}_3\text{Fe}_2/\text{NF}$ 、 $\text{Co}_2\text{Fe}_3/\text{NF}$ 和 $\text{Co}_1\text{Fe}_4/\text{NF}$ 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下过电位分别为 300 mV、325 mV、350 mV 和 352 mV,其中 $\text{Co}_4\text{Fe}_1/\text{NF}$ 展现出最优的电催化性能。FRIEBEL 等^[37]证明了适量 Fe 掺杂可以降低中间产物 $\text{OOH}-\text{M}$ 的吸附能,从而

加速 OER 动力学。

上述 SEM 表征发现 $\text{Co}_4\text{Fe}_1/\text{NF}$ 表面产生了块状沉积,不利于氧分子扩散。因此,考虑引入 PCz 作为衬底,得到了多孔结构的电催化剂。在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,PCz/NF 的过电位为 207 mV。该结果可以归因于 PCz 为氧分子扩散提供了充足的多孔结构。以 PCz 为底物, $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ 的电化学性能得到提高,在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下过电位为 175 mV (图 7(b))。结合 XPS 结果发现氮原子与金属位点之间形成了配位键 $\text{N}-\text{Co}$ 和 $\text{N}-\text{Fe}$,增大了催化剂上的活性位点数量。综上所述,双金属组分的协同效应和 $\text{M}-\text{N}$ 的配位效应共同提高了催化剂的 OER 性能。

由图 7(c)可知, $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ 的 Tafel 斜率较低 ($120.1 \text{ mV}/\text{dec}$),表明 $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{-PCz/NF}$ 由于双组分金属 Fe 和 Co 的协同作用,比其他催化剂具有更高的电子转移速率和更优越的 OER 动力学。



Z' 和 Z'' 分别为实部和虚部阻抗。

图7 不同样品的 LSV 极化曲线(a)、LSV 曲线(b)、Tafel 斜率图(c)、Nyquist 图(d)和 C_{dl} 值(e)以及 1.41 V 下 Co₄Fe₁-PCz/NF 的 $I-t$ 曲线(f)
Fig. 7 LSV polarization curves (a), LSV curves (b), Tafel slope plots (c), Nyquist plots (d) and C_{dl} values (e) of different samples and $I-t$ curve of Co₄Fe₁-PCz/NF at 1.41 V (f)

通过 EIS 进一步研究了 OER 中的 R_{ct} , 结果见图 7(d)。PCz/NF 的 R_{ct} 高于 NF, 这与图 7(c) 结果吻合。而加入 Co 和 Fe 后, 催化剂的 R_{ct} 显著降低, 进一

步证实了 Co 和 Fe 的协同效应提高了 OER 过程中的电子转移效率。

ECSA 可反映材料表面活性位点的数量。

Co₄Fe₁-PCz/NF 的 C_{dl} 值为 22.6 mF/cm², 显著高于单金属催化剂 Co-PCz/NF (18.9 mF/cm²) 和 Fe-PCz/NF (7.1 mF/cm²)。这一提升可归因于以下协同机制, Co²⁺ 与 Fe³⁺ 的电子耦合作用优化了金属中心的电子结构, 促进活性位点暴露, 金属离子与 PCz 骨架中的吡咯氮 (C—N—C) 形成稳定的 Co/Fe—N 配位键, 增加了活性位点密度, 双金属与氮配位可能诱导局部电子云重构, 进一步提升催化位点的本征活性。

Co₄Fe₁-PCz/NF 的稳定性试验结果见图 7(f)。Co₄Fe₁-PCz/NF 在 1 mol/L KOH 溶液中保持恒定的 1.41 V 电位 40 h, 电流密度变化较小, 表明其具有较好的稳定性。

3 结论

通过电化学沉积法制备了一系列 NF 基电催化剂, 衬底采用了具有长共轭结构的 PCz。通过 FT-IR 和 MALDI-TOF-MS 光谱证实了 PCz 分子链中保留了 Cz 的吡咯氮活性位点, 且聚合过程中形成了扩展的共轭体系, 并进一步通过 XRD、SEM 和 XPS 等表征分析了其物理化学性质, 在碱性条件下测试了其电化学性能, 得出如下结论。

(1) 在 10 mA/cm² 电流密度下, Co₄Fe₁-PCz/NF 表现出最优异的 OER 活性, 其过电位为 177 mV, 低于 Co-PCz/NF (213 mV)、Fe-PCz/NF (285 mV) 及 PCz/NF (221 mV), Co₄Fe₁-PCz/NF 的 Tafel 斜率为 120.1 mV/dec, 且在碱性环境中可稳定运行 40 h。

(2) Co₄Fe₁-PCz/NF 优异的 OER 活性可归因于 Co 和 Fe 的协同作用, 该作用可提高材料的催化活性, 提高电催化关键步骤的电子转移速率, 加快 OER 动力学。PCz 中的 N 可以与金属离子形成配位键, 在材料表面形成更多活性位点, 提升催化活性, 而且 N 与金属中心的协同作用可以提高催化性能。

参考文献

- [1] OUYANG T, YE Y Q, WU C Y, et al. Heterostructures composed of N-doped carbon nanotubes encapsulating cobalt and β -MoC nanoparticles as bifunctional electrodes for water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(15): 4923-4928.
- [2] LI H, HU M H, ZHANG L Y, et al. Hybridization of bimetallic molybdenum-tungsten carbide with nitrogen-doped carbon: A rational design of super active porous composite nanowires with tailored electronic structure for boosting hydrogen evolution catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(40): 2003198.
- [3] WANG J H, CUI W, LIU Q, et al. Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 215-230.
- [4] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(2): 200-210.
XU W, TAO Z L, CHEN J. Progress of research on hydrogen storage [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(2): 200-210.
- [5] AL-QAHTANI A, PARKINSON B, HELLGARDT K, et al. Uncovering the true cost of hydrogen production routes using life cycle monetisation [J]. *Applied Energy*, 2021, 281: 115958.
- [6] YAO J, ZHANG M Y, MA X Z, et al. Interfacial electronic modulation of CoP-CoO p-p type heterojunction for enhancing oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607(2): 1343-1352.
- [7] LI N, AI L H, JIANG J, et al. Spinel-type oxygen-incorporated Ni³⁺ self-doped Ni₃S₄ ultrathin nanosheets for highly efficient and stable oxygen evolution electrocatalysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 418-427.
- [8] YE L, ZHANG Y Q, WANG L M, et al. Assembly of ZIF-67 nanoparticles and in situ grown Cu(OH)₂ nanowires serves as an effective electrocatalyst for oxygen evolution [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(21): 7256-7264.
- [9] TAM T V, KANG S G, KIM M H, et al. Novel graphene hydrogel/B-doped graphene quantum dots composites as trifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries and overall water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(26): 1900945.
- [10] SCHWEINAR K, GAULT B, MOUTON I, et al. Lattice oxygen exchange in rutile IrO₂ during the oxygen evolution reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(13): 5008-5014.
- [11] OVER H. Fundamental studies of planar single-crystalline oxide model electrodes (RuO₂, IrO₂) for acidic water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(14): 8848-8871.
- [12] LU S L, WU J J, HU H Y, et al. Boosting oxygen evolution through phase and electronic modulation of highly dispersed tungsten carbide with nickel doping [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585: 258-266.
- [13] LI S, CHEN C, ZHAO X J, et al. Active salt/silica-templated 2D mesoporous FeCo-N_x-carbon as bifunctional oxygen electrodes for zinc-air batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(7): 1874-1880.
- [14] PAHLAVANI H, SHAYEH J S, NOURALISHAHI A P, et al. Nano graphene porous/conductive polymer as a composite material for energy storage in supercapacitors [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(3): e54812.
- [15] ALSAIARI N S, TAHIR M H, HUSSAIN A, et al. An innovative approach to design readily synthesizable polymers for all-polymer solar cells [J]. *Chemical Physics*, 2024, 586:

- 112379.
- [16] DHAKAL K, SUBEDI D R, HAJISEYEDJAVADI A, et al. Porphyrin-based conductive polymer derived from tetrakis [biphenyl-bis(bithiophene)] porphyrinato cobalt(II) for efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(11): e202500183.
- [17] HONG Y S, HUANG X J, WEI C X, et al. Hierarchical defect engineering for LiCoO_2 through low-solubility trace element doping [J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2759-2769.
- [18] GARAIN S, VAN C D, CHOI S, et al. Hierarchical thiospinel NiCoS /polyaniline hybrid nanostructures as a bifunctional electrocatalyst for highly efficient and durable overall water splitting [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(25): 2200649.
- [19] CHEN Y X, SHEN L, WANG C C, et al. Utilizing in-situ polymerization of pyrrole to fabricate composited hollow nanospindles for boosting oxygen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 274: 119112.
- [20] ASAI Y, HIGASHIMINE K, NISHIMURA S, et al. Electronic structure control of IrO_2 via conjugated polymer support for highly efficient oxygen evolution reaction [J]. *Materials Research Express*, 2024, 11(3): 035503.
- [21] MA Z H, WEI X Y, LIU G H, et al. Value-added utilization of high-temperature coal tar: A review [J]. *Fuel*, 2021, 292(6): 119954.
- [22] QURESHI M, CHETIA T R, ANSARI M S, et al. Enhanced photovoltaic performance of meso-porous SnO_2 based solar cells utilizing 2D MgO nanosheets sensitized by a metal-free carbazole derivative [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4291-4300.
- [23] BENHATTAB S, CHO A N, NAKAR R, et al. Simply designed carbazole-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2018, 56: 27-30.
- [24] 张飞飞, 周成合, 颜建平. 咪唑类化合物研究新进展[J]. *有机化学*, 2010, 30(6): 783-796.
ZHANG F F, ZHOU C H, YAN J P. New progress of researches in carbazole compounds [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(6): 783-796.
- [25] SARAC A S, SEZER E, USTAMEHMETOGLU B. Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8(9): 556-562.
- [26] HUANG Z M, SHI G Q, QU L T, et al. Electrochemical polymerization of β -naphthalene sulfonic acid in the mixed electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 544: 41-46.
- [27] SUN W, SUN W D, ZHUO Y J, et al. Facile synthesis of Cu_2O nanocube/polycarbazole composites and their high visible-light photocatalytic properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(7): 1638-1643.
- [28] AFZA N, SHIVAKUMAR M S, KRISHNAMURTHY G, et al. Ni-doped cerium oxide on rGO: A hydrothermal approach for high-performance supercapacitors [J]. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 2024, 6: 100107.
- [29] LI Y J, ZHAI J, ZHAO L C, et al. FeCoNi alloy-encapsulated graphene nanoplatelets with excellent magnetic properties, thermal stability and electrochemical performances [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 276: 19-29.
- [30] CHEN H C, FAN M Q, LI C, et al. One-pot synthesis of hollow NiSe-CoSe nanoparticles with improved performance for hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 329: 314-322.
- [31] LI J W, TU D H, LI Y N, et al. Co-N-doped carbon nanotubes supported on diatomite for highly efficient catalysis oxidative carbonylation of amines with CO and air [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 549: 112-116.
- [32] WU Z Y, XU X X, HU B C, et al. Iron carbide nanoparticles encapsulated in mesoporous Fe-N-doped carbon nanofibers for efficient electrocatalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(28): 8297-8301.
- [33] NIU P F, HUANG H T, ZHAO L M, et al. Preparation of poly(carbazole-TEMPO) electrode and its electrochemical performance [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 894(1): 115352.
- [34] BATICH C D, DONALD D S. X-ray photoelectron spectroscopy of nitroso compounds: relative ionicity of the closed and open forms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 106(10): 2758-2761.
- [35] SMITH R D L, PASQUINI C, LOOS S, et al. Spectroscopic identification of active sites for the oxygen evolution reaction on iron-cobalt oxides [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 2022.
- [36] 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.
- [37] FRIEBEL D, LOUIE M W, BAJDICH M, et al. Identification of highly active Fe sites in $(\text{Ni, Fe})\text{OOH}$ for electrocatalytic water splitting [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1305-1313.