

ZIF-67/氧化亚铜复合材料的制备及其光增强电催化性能研究 ——推荐一个综合性物理化学实验

林猛*, 陈涵睿, 徐聪聪

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 大学物理化学实验多以经典的基础理论验证性实验为主, 自主设计性、综合性实验缺乏。依托于山东大学化学实验教学中心现有的仪器设备及实验条件, 设计了制备钴基金属有机框架/氧化亚铜微纳米复合材料, 并研究其光增强电催化析氧性能的综合物理化学实验。本实验涉及物质合成、结构成分分析、产品性能表征、实验结果处理等方面, 在启发学生发现物质结构与性能之间内在规律的同时, 巩固了学生对前期所学理论及实验知识的掌握, 调动了学生学习的积极性和主动性, 提升了学生解决问题和灵活运用知识的能力。

关键词: 综合性物理化学实验; 光增强; 电催化析氧反应; 半导体; ZIF-67

中图分类号: G64; O64

Preparation and Study of Photo-Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance of ZIF-67/Copper(I) Oxide Composite: A Recommended Comprehensive Physical Chemistry Experiment

Meng Lin*, Hanrui Chen, Congcong Xu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: University physical chemistry experiments mainly focus on classical foundational theory verification experiments, with a lack of independent design and comprehensive experiments. Based on the existing instruments and experimental conditions of the Center for Experimental Chemistry Education of Shandong University, a comprehensive physical chemistry experiment was designed to prepare cobalt-based metal-organic framework/copper(I) oxide micro-nano composites and study the photo-enhanced electrochemical oxygen evolution catalytic performance. This experiment involves aspects such as material synthesis, structural characterization, performance evaluation, and result analysis. It not only inspires students to discover the inherent laws between material structure and properties, but also consolidates their previous theoretical and experimental knowledge, mobilizes students' enthusiasm and initiative in learning, and enhances their ability to solve problems and flexibly apply knowledge.

Key Words: Comprehensive physical chemistry experiment; Photo-enhancement; Electrocatalytic oxygen evolution reaction; Semiconductor; ZIF-67

1 引言

物理化学实验是物理化学教学的重要组成部分, 它综合了化学领域中各分支学科所需的基本研究方法和实验技能, 是培养学生物理化学基本素养和动手能力的重要教学环节, 对提升学生的逻辑

收稿: 2023-08-31; 录用: 2023-10-16; 网络发表: 2023-11-15

*通讯作者, Email: mlin@sdu.edu.cn

基金资助: 山东大学青年学者未来计划; 山东大学实验室建设与管理研究项目(sy20232204)

思维和科研能力具有重要作用^[1]。物理化学实验是建立在学生修读无机化学、分析化学、有机化学及相应实验课程基础上的一门具有实践性和研究性的课程，是学生将化学知识及实验技能综合应用到实践中的重要桥梁^[2]。现阶段，物理化学实验教学内容多依附于物理化学理论课程，实验教学内容少有变化，实验过程虽能让学生了解掌握基本的实验方法和操作技能，但忽视了设计与创新，很难激发学生的实验积极性和创造性，导致学生对课程缺乏重视，兴趣不浓^[3]。

本实验参考《高等学校化学类专业物理化学实验教学内容与教学要求建议》涉及的动力学性质实验中多相反应/催化剂活性、光催化反应对催化剂性质的实验建议，以及电化学性质实验中极化曲线/超电势实验对线性化方法与Tafel关系的实验建议^[4]，通过对大学基础化学实验课程的思考，为充分发挥物理化学实验教学在人才培养中的关键桥梁作用，从学生已有的知识与实验技能入手，设计制备了钴基金属有机框架/氧化亚铜(ZIF-67/Cu₂O)微纳米复合材料并研究其光电催化性能。本实验利用电化学沉积手段在氧化锡铟(ITO)导电玻璃上制备氧化亚铜薄膜，并通过简单涂覆方式将水热合成的ZIF-67颗粒负载于氧化亚铜表面，构建ZIF-67/Cu₂O复合结构；采用线性扫描伏安法评估其电催化析氧性能，并在外加光场的辅助下研究其光增强的电催化反应性能。

2 实验目的

- (1) 了解光增强的电催化析氧反应原理；
- (2) 熟悉材料形貌及结构成分的表征手段；
- (3) 掌握电化学工作站的基本操作；
- (4) 学习电催化的测试方法和实验数据的分析处理。

3 实验原理

氢能作为理想的清洁能源可通过电催化分解水制得，水分解效率主要受析氧反应制约^[5]。碱性条件下电催化析氧反应的总反应式为： $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ ，该反应为四电子和质子的转移过程，被认为是电解水反应的决速步骤^[6]。研究发现，电催化析氧反应是一种非均相反应，其中间体(MOH、MO和MOOH，M代表金属元素)内的键合相互作用(M-O)对整体电催化性能起到至关重要的作用。电化学研究过程中的过电位和Tafel斜率等参数常用于评价催化剂性能，其中过电位是指实际析氧电位与理论电位(1.23 V)之间的电位差，在相同电流密度下，过电位越低表明催化活性越好；而Tafel斜率反映电极动力学特征，更小的Tafel斜率表明更好的催化动力学^[7]。

本实验中ZIF-67作为经典的金属有机框架材料，具有良好分散的金属位点和明确的原子结构，为催化活性位点提供了完美的平台。ZIF-67作为n型材料可与无毒的p型半导体材料Cu₂O薄膜相结合形成p-n型异质结^[8,9]，在外加光源的照射下，Cu₂O表面的光电子空穴转移至ZIF-67表面，可加快电荷转移速率，促进电催化反应动力学，降低催化反应过电位，提升催化反应性能^[9]。

4 试剂和仪器

4.1 实验试剂

氢氧化钾、三水合醋酸钠、六水合硝酸钴、无水乙醇、甲醇购自上海国药集团(中国)有限公司，2-甲基咪唑、一水合醋酸铜购自上海麦克林生化科技有限公司，ITO导电玻璃购自华南祥诚科技有限公司。所有实验所用试剂均为分析纯，实验过程中均使用电阻率达到18 MΩ·cm以上的超纯水。

4.2 仪器及表征方法

利用扫描电子显微镜(日本日立S-8000)对材料的表面形貌及元素分布情况进行分析。使用X射线衍射仪(日本理学D/MAX-2000)表征材料的晶相结构。借助X射线光电子能谱(美国赛默飞ESCALAB Xi+)分析材料的元素成分和化学状态。所有电化学测试均使用CHI 760E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行记录，并利用功率为300 W的pls-sxe 300氙灯光源进行光辅助实验。

5 实验步骤

5.1 材料的制备

氧化亚铜的电沉积：实验前需将ITO导电玻璃(0.80 cm × 5.0 cm)浸泡在50 mL无水乙醇中超声15 min，用超纯水冲洗三次。在100 mL烧杯中加入80 mL含有0.10 mol·L⁻¹的一水合醋酸铜和三水合醋酸钠的电解液，采用常规三电极体系进行氧化亚铜的电沉积，以ITO为工作电极，铂片电极为对电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。采用计时电流法在-0.20 V (vs. SCE)下电沉积600 s得到Cu₂O修饰的ITO电极。所制备的修饰电极用去离子水和乙醇各冲洗三次，备用。

ZIF-67/Cu₂O修饰电极的制备：将5.47 g六水合硝酸钴和6.32 g 2-甲基咪唑分别在200 mL烧杯中用75 mL甲醇溶解，然后在室温搅拌下将2-甲基咪唑溶液缓慢加入到钴离子溶液中，搅拌至反应完全，溶液颜色由红色变为紫红色。将混合液离心，沉淀用乙醇清洗后置于60 °C烘箱中烘干，得到ZIF-67固体粉末。称取60 mg ZIF-67固体粉末于10 mL离心管中，加入2.0 mL超纯水超声15 min使其分散均匀，移取50 μL混合液均匀涂覆于Cu₂O薄膜上，用红外灯烘干，得到ZIF-67/Cu₂O修饰的ITO电极。

5.2 电化学性能测试

利用CHI 760E电化学工作站对修饰电极的电化学析氧性能进行评估。将ZIF-67/Cu₂O修饰的ITO电极作为工作电极，采用铂片电极和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极，饱和甘汞电极需外接盐桥使用。在100 mL烧杯中加入80 mL 1.0 mol·L⁻¹的氢氧化钾溶液，以5 mV·s⁻¹的扫描速率进行线性扫描伏安曲线测试，电化学扫描电压范围设定为0.2–0.9 V (vs. SCE)；在100 kHz到10 mHz的频率范围内进行电化学阻抗谱的测量，测量幅度为5 mV，电解液为1.0 mol·L⁻¹的氢氧化钾溶液；利用计时电位法评估催化剂的稳定性。对线性扫描伏安曲线进行处理和拟合，获得Tafel曲线，以此评估材料的电催化析氧性能、过电位和Tafel斜率等参数。所有电位转化都建立在可逆氢电极(RHE)作为参考标准的基础上，并且使用下列公式进行转换^[10]： $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.24 + 0.059\text{pH}$ 。光增强的电化学性能测试是在相同实验条件下，利用氙灯为光源，在光源照射条件下进行线性扫描伏安测试，分析光照对催化剂材料电催化析氧反应的影响。

6 结果分析和数据处理

6.1 形貌及结构表征

采用扫描电子显微镜对ZIF-67/Cu₂O进行形貌表征。如图1a所示，Cu₂O薄膜晶粒呈棱锥状，表面光滑^[11,12]。ZIF-67颗粒涂覆后，多面体状的金属有机框架颗粒较均匀的分散在Cu₂O薄膜表面(图1b)^[13]，且Cu₂O形貌未改变。元素分布图(图1c)说明Cu、Co、C和N元素在ITO导电玻璃上分布均匀。

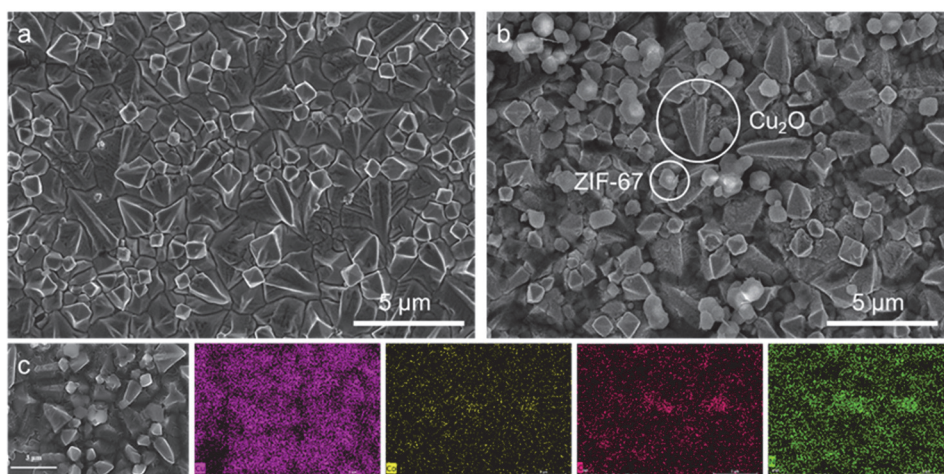


图1 (a) Cu₂O的扫描电子显微镜图像；(b) ZIF-67/Cu₂O的扫描电子显微镜图像；(c) ZIF-67/Cu₂O的元素分布图

图2是Cu₂O和ZIF-67/Cu₂O修饰ITO电极的X射线衍射谱图。XRD谱图中,在30.54°、35.44°、42.48°、61.56°、73.72°的衍射峰分别归属于Cu₂O的(110)、(111)、(200)、(220)及(311)晶面^[12]。而ZIF-67/Cu₂O材料中10.58°、12.92°、14.90°、16.64°、18.22°、22.30°、24.68°和26.86°的衍射峰分别对应ZIF-67的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(114)、(233)、(134)晶面^[14]。由复合材料形貌及X射线衍射谱图可知ZIF-67颗粒的组装并未对Cu₂O薄膜产生影响。

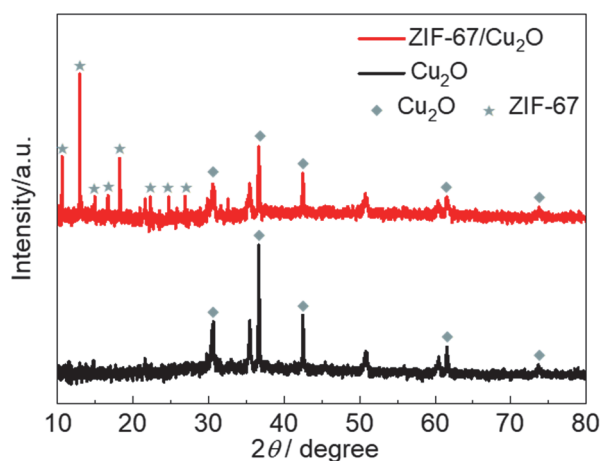


图2 Cu₂O和ZIF-67/Cu₂O修饰ITO电极的X射线衍射谱图

电子版为彩图,后同

利用X射线光电子能谱以确定样品的元素组成和价态。图3a为Cu 2p的X射线光电子能谱,其结合能位于953.2 eV和933.1 eV处的峰分别对应于Cu⁺的2p_{1/2}和2p_{3/2}轨道,而结合能在942.5 eV和962.5 eV处两个弱卫星峰的出现,表明部分Cu⁺被氧化为Cu²⁺^[15]。Co 2p的X射线光电子能谱中(图3b),位于高结合能处的两个峰781.3 eV和796.9 eV分别对应Co³⁺的2p_{3/2}和2p_{1/2}轨道,结合能位于786.8 eV和802.5 eV处的两个峰对应于卫星峰^[16]。

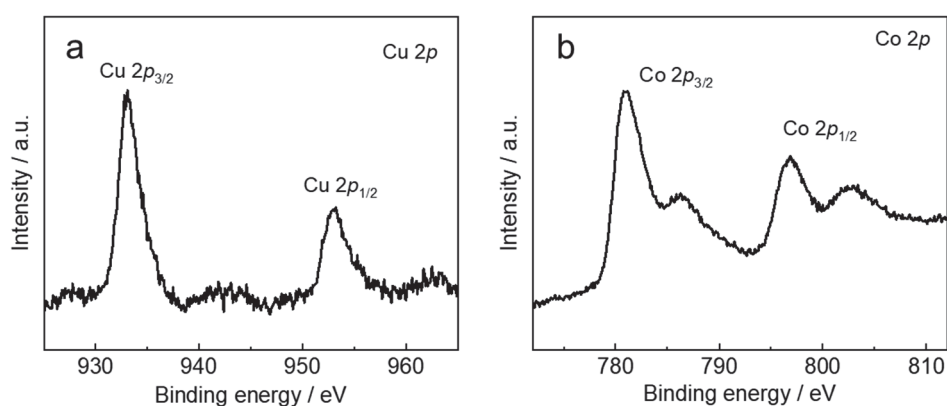


图3 ZIF-67/Cu₂O修饰电极的高分辨X射线光电子能谱图

(a) Cu 2p; (b) Co 2p

6.2 ZIF-67/Cu₂O光增强的电催化析氧反应

图4a为修饰电极电催化析氧反应的线性扫描伏安曲线。从图中可以看出,ZIF-67是主要的电催化析氧反应活性中心,ZIF-67/Cu₂O修饰电极表现出较单一Cu₂O薄膜和ZIF-67修饰电极更优异的催化

性能, 其起始析氧过电位分别降低了130 mV和77 mV ($1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下), 与报道的催化剂性能接近^[17]。在外加光源的辅助下, ZIF-67/ Cu_2O 修饰电极的电催化析氧反应性能进一步提升, 其起始析氧过电位较无光源条件下降低30 mV ($1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下)。图4b所示的Tafel斜率进一步证明了在外加光源的照射下, ZIF-67/ Cu_2O 复合结构在碱性溶液中的电催化析氧反应具有最低的Tafel斜率 ($179 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), 证明了其优异的电荷转移效率。

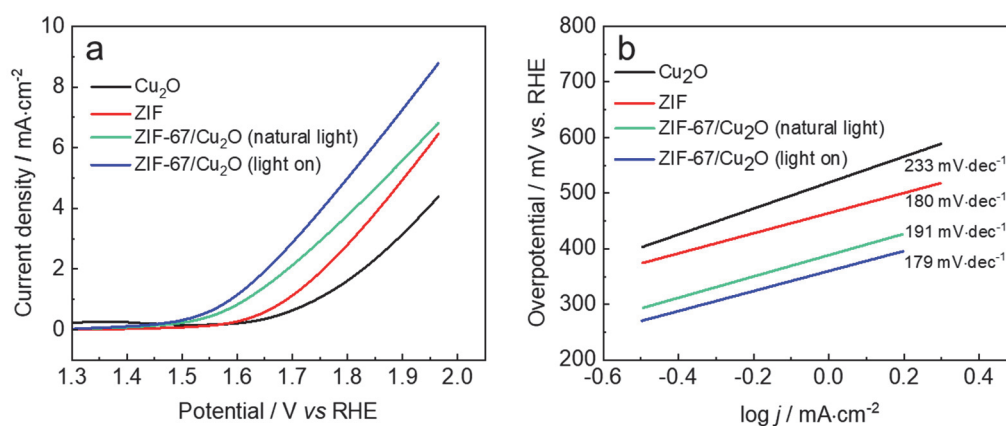


图4 不同修饰电极的线性扫描伏安曲线(a)及Tafel斜率(b)

电化学阻抗谱用于研究ZIF-67/ Cu_2O 修饰ITO电极在光照前后的动力学性能。电化学阻抗谱Nyquist图中, 电荷转移电阻 R_{ct} 对应的半圆直径直接反映电子转移速率, 较小的半圆则意味着更高的电子转移速率^[18]。图5a展示了修饰电极的Nyquist图, 在高频区域半圆扁平表明该电催化析氧反应受到动力学控制的影响。从图中可以看出, 在外加光源的辅助下, 电极的电荷转移电阻更低, 这说明在光照条件下, 电子转移速率得到了提高, 从而促进了电催化析氧反应的动力学。图5b为测量16000 s的稳态电流响应曲线, 0.5%的初始值损失表明ZIF-67/ Cu_2O 具有良好的电化学稳定性。

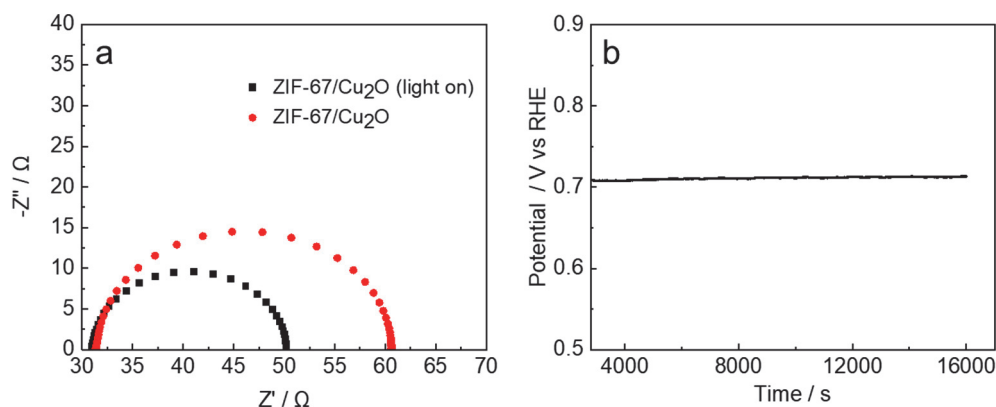


图5 (a) 电化学阻抗谱Nyquist图; (b) 电化学稳定性测试

7 思考题

- (1) 试讨论金属有机框架材料中有机配体的结构特征。
- (2) 三电极体系中参比电极的作用是什么?
- (3) 电化学实验中各电极间的相对位置对实验结果有没有影响, 为什么?
- (4) 碱性电催化析氧反应性能测试中为什么需要用盐桥外接饱和甘汞电极?

8 教学建议

(1) 本实验针对高年级本科生开展, 结合学生已掌握的文献检索手段, 实验预习阶段需做好相关知识的查阅, 了解电催化过程、催化材料种类和基本合成方法, 明确电催化的基本原理。

(2) 实验课时可划分为电极材料制备与表征和光电催化性能测试两部分, 其中材料制备与表征约4学时, 光电催化性能测试部分4学时(电化学稳定性测试可酌情缩减)。制备表征过程使学生掌握电沉积合成方法及ZIF-67的分离提纯, 了解扫描电子显微镜、X射线衍射及X射线光电子能谱的测试原理等; 光电催化性能测试部分则进一步熟悉三电极体系及电化学工作站的使用等。

(3) 实验结束后, 鼓励学生通过查阅资料对材料结构的表征结果(X射线衍射谱和X射线光电子能谱)及光电化学性能测试结果(线性扫描伏安曲线及电化学阻抗谱)等进行分析, 同时结合文献调研提出更多的ZIF-67和Cu₂O的合成方案, 发挥学生的主观能动性。

9 结语

本实验通过ZIF-67金属有机框架材料的制备, Cu₂O薄膜的电沉积合成及ZIF-67/Cu₂O复合材料光增强电催化析氧性能的测试等实验过程, 在学生熟悉掌握电化学工作站使用的基础上, 感受化学合成的魅力, 了解光电催化过程的基本原理。本综合性实验从学生已有知识入手, 将电化学与多相催化、光催化实验进行整合, 在实验过程中, 学生可以依照具体实验内容逐步完成材料制备、电极修饰和光电化学测试; 也可以参考实验步骤, 分组进行文献查阅, 自主设计实验方案, 优化催化性能测试条件等。本综合性实验通过对光电化学实验内容的优化改革, 强化学生原有实验技能, 启发学生进行研究性学习, 使学生能更积极主动地参与到实验过程中, 分析实验现象, 理解实验原理, 思考实验意义, 全面提升学生的综合实验能力。

参 考 文 献

- [1] 秦鹏, 毛晓明, 李慧, 李燕, 梁亚琴. 广东化工, 2020, 47 (15), 215.
- [2] 田东亮. 实验室研究与探索, 2020, 39 (8), 205.
- [3] 张歌珊, 唐浩东, 刘宗健, 丰枫, 梁秋霞. 浙江化工, 2020, 51 (1), 50.
- [4] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. 大学化学, 2022, 37 (6), 2108061.
- [5] 刘璐, 伍含月, 李静, 余岚. 高等学校化学学报, 2020, 41, 1083.
- [6] 韩磊, 刘雪涛, 何广灵. 湖南大学学报(自然科学版), 2022, 49, 172.
- [7] Wu, Z. P.; Lu, X. F.; Zang, S. Q.; Lou, X. W. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1910274.
- [8] 燕子鹏, 蔡舒, 武卫兵. 西安交通大学学报, 2011, 45 (3), 121.
- [9] Zhang, Y.; Jin, Z. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 18248.
- [10] Yu, Y.; Zhang, Z.; Yin, X.; Kvit, A.; Liao, Q.; Kang, Z.; Yan, X.; Zhang, Y.; Wang, X. *Nat. Energy* 2017, 2, 17045.
- [11] 陈善亮, 应鹏展, 顾修全, 张伦. 电镀与涂饰, 2012, 31 (12), 1.
- [12] Zhao, W.; Fu, W.; Yang, H.; Tian, C.; Li, M.; Li, Y.; Zhang, L.; Sui, Y.; Zhou, X.; Chen, H.; et al. *CrystEngComm* 2011, 13, 2871.
- [13] 雷珊珊, 阴甜, 孔佳晖, 梁月飞, 杨徐栋, 钱旭坤. 广州化工, 2016, 44 (5), 77.
- [14] Wu, X.; Liu, W.; Wu, H.; Zong, X.; Yang, L.; Wu, Y.; Ren, Y.; Shi, C.; Wang, S.; Jiang, Z. *J. Membrane Sci.* 2018, 548, 309.
- [15] Yang, X.; Cheng, J.; Yang, X.; Xu, Y.; Sun, W.; Zhou, J. *Chem. Eng. J.* 2022, 431, 134171.
- [16] Yang, N.; Guo, K.; Zhang, Y.; Xu, C. *J. Mater. Chem. B* 2020, 8, 2856.
- [17] Yao, M.; Wang, N.; Hu, W.; Komarneni, S. *Appl. Catal. B-Environ.* 2018, 233, 226.
- [18] Xu, C.; Cao, P.; Wang, N.; Ma, H.; Lin, M. *Chem. Commun.* 2021, 57, 8596.