

微分电化学质谱测定石墨在析氧反应中的结构腐蚀

刘 洋¹, 卢珊珊², 史艳梅², 王雨婷²

(1. 天津大学分析测试中心, 天津 300072; 2. 天津大学分子+研究院, 天津 300072)

摘要: 电催化析氧反应(OER)不仅是电解水制氢的半反应,也是电催化二氧化碳还原、氮气还原、硝酸根还原、有机小分子还原、金属-空气电池的重要半反应。OER 过程是通过四电子机制驱动的。由于 OER 自身缓慢而复杂动力学及其自带的强氧化特性,研究电催化材料在 OER 中的氧化重构规律及其催化机制,对于提高析氧反应的效率意义重大。碳材料作为一类无金属电极材料广泛应用于电催化过程中,其价格低廉、储量丰富、活性、稳定性高,是一种有潜力的 OER 催化剂。碳材料表面的含氧官能团已被证明是 OER 的活性位点,但在更高的氧化电位下,由于缺乏对活性位点演化机制的认识,导致对碳材料 OER 性能的失活机制仍不清楚。正确识别出析氧条件下碳材料的活性位点已成为该领域的研究热点。然而,非原位的表征技术,如 X 射线衍射技术、扫描电子显微镜技术等难以反映碳材料在工作条件下的催化状态。因此,本文以石墨作为模型材料,利用微分电化学质谱(DEMS)探究石墨在 OER 过程中的结构变化,研究测试过程中外加电压和电解液 pH 值对石墨氧化的影响。结果表明,在酸性(pH 0)、中性(pH 7)和碱性(pH 14)条件下,高纯石墨片均是先发生自身的氧化并产生氧化官能团;随着电位的增加,酸性、中性和碱性环境中的石墨阳极均在 1.6 V vs.可逆氢电极(RHE)产生 CO₂ 和 CO,且 CO₂ 产量逐渐增大;在酸性条件下, O₂ 的生成电位高于 CO₂,而碱性条件则相反。因此,在碱性条件下,高纯石墨片在一定的电位区间下可以作为 OER 催化剂使用。本工作不仅揭示了碳材料在电化学氧化条件下全 pH 值范围内的结构转化规律和相应的演化产物,也提出了碳材料作为 OER 催化剂时可行的电位操作区间。

关键词: 析氧反应(OER); 石墨; 微分电化学质谱(DEMS); 结构变化

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0465-07

doi: 10.7538/zpxb.2023.0119

Characterization of Structural Corrosion of Graphite in Oxygen Evolution Reaction by Differential Electrochemical Mass Spectrometry

LIU Yang¹, LU Shan-shan², SHI Yan-mei², WANG Yu-ting²

(1. Analysis and Testing Center of Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Institute of Molecular Plus of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) is not only a half-reaction of water-splitting to produce hydrogen, but also an important half-reaction of electrocatalytic carbon dioxide reduction, nitrogen reduction, nitrate reduction, organic small molecule reduction, and metal-air batteries. The OER process is driven by a four-electron mechanism. Due to the slow and complex

kinetics of the electrocatalytic OER and its strong oxidation characteristics, studying the oxidative reconstruction rules and catalytic mechanisms of electrode materials in the OER process is of great significance to improve the efficiency of the OER. As a kind of metal-free electrode materials, carbon materials are widely used in electrocatalysis, which has become a potential electrocatalyst for OER due to their low price, abundant reserves, and high activity stability. At present, oxygen-containing functional groups on the surface of carbon materials have been proven to be active sites for OER. However, the deactivation mechanism of carbon materials at higher oxidation potentials during the OER process remains unclear due to a lack of understanding of the active site evolution mechanism. Correctly identifying the active sites of carbon materials under oxygen evolution conditions has become a research hotspot in the field. However, *ex-situ* characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are difficult to reflect the catalytic behavior of carbon materials under working conditions. In this study, differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) was used to monitor the structural changes of carbon material during the OER process with graphite as the model material. The effects of applied voltage and pH value of electrolyte on graphite oxidation were investigated respectively. By changing the applied potential and the pH value of the electrolyte, we found that graphite firstly oxidizes itself to form oxygen-containing functional groups under acidic (pH 0), neutral (pH 7), and alkaline (pH 14) conditions. As the potential increases, the graphite begins to produce CO_2 and CO at 1.6 V vs. RHE over the full pH value range, and the content of CO_2 gradually augments as the potential increases. The generation potential of O_2 is higher than that of CO_2 under acidic condition, and the opposite is true under alkaline condition. Therefore, graphite can be used as an OER catalyst under alkaline condition in a certain potential range. This work not only reveals the structural transformation rules and corresponding evolution products of carbon materials in the full pH value range under electrochemical oxidation conditions, but also proposes a feasible potential operating range when carbon materials are used as OER catalysts.

Key words: oxygen evolution reaction (OER); graphite; differential electrochemical mass spectrometry (DEMS); structural changes

随着世界范围内科技水平的飞速提升以及社会文明发展步伐的不断加快,人类对于能源的需求与日俱增^[1]。在过去的几十年间,作为主要能量载体的化石燃料被不断地消耗。人们逐渐将目光转向太阳能、风能、生物质能等清洁环保的可再生能源^[2-3],但它们存在间歇性和不稳定性的缺点,难以保证稳定的能源供给。因此,需要探索一种有效的储能策略对能量进行长期储存^[4-6]。 H_2 具有较高的能量密度,燃烧产物绿色清洁,可作为重要的工业原料和还原性气体。目前,主要通过 CH_4 和水蒸汽重整反应获得 H_2 ,但 CH_4 的生产仍然消耗化石燃料,排放大量的 CO_2 ^[7]。而通过可再生能源驱动水电解制氢,将电能转化

为化学能储存在氢气稳定的化学键中,是一种颇为可取且能够广泛应用的储能方法^[8]。电解水主要包括析氢反应(HER)和析氧反应(OER)2个半反应,主产物分别为 H_2 和 O_2 ,但由于 OER 自身缓慢的四电子转移过程,动力学过程迟缓,需要施加较高的过电位才可达到理想的反应速率,实现较高的产氢效率。因此,需要设计一种高效、廉价的 OER 催化剂来降低电催化反应的过电位^[9-11]。

碳纳米管、石墨等碳材料的储量丰富、导电能力优良且催化性能可调控,在稀缺性和成本方面的优势均超过贵金属,故常用作 OER 的阳极催化剂或阳极催化剂载体^[12]。研究^[13-14]表明,碳材料表面存在的氧化官能团可作为 OER 反应的

活性位点,故可通过对碳材料表面进行羧基、羰基等基团的定向官能团化而设计高活性的 OER 催化剂。但由于碳的理论氧化电位 0.207 V vs. 可逆氢电极(RHE)远低于 OER 的理论发生电位 1.23 V vs. RHE, 所以碳材料在 OER 反应中的稳定性问题是目前学术研究的热点之一。在低电位下,碳材料自身会形成高活性的氧化官能团,大大提高了 OER 的反应速率。然而,当析氧电位增大时,碳材料表面的高活性官能团是否会发生结构重构,以及电解液 pH 值对石墨自身氧化的影响等问题尚不清楚。因此,需要发展一种原位测试方法来研究碳材料在 OER 过程中的结构演化。

针对上述问题,本文借助在线微分电化学质谱(DEMS)技术将高纯石墨片用作 OER 阳极,通过实时监测反应体系中的气相产物,探究其在不同外加电压和不同 pH 值电解液环境下的结构转化信息^[15-16],以揭示 OER 过程中碳材料自身的结构变化,旨在为高效碳基电催化剂的开发和深层次理解碳基材料在水氧化过程中的结构演化提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器

微分电化学质谱仪:上海零露仪器设备有限公司产品;CHI660E 电化学工作站:上海辰华仪器有限公司产品。

1.2 试剂及材料

高纯石墨片(纯度>99.999%):北京晶龙特碳科技有限公司产品;氢氧化钾(KOH,纯度>95%):上海麦克林生化科技有限公司产品;硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl):纯度>98%,天津市大茂化学试剂厂产品;磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4):纯度>98%,天津希恩思奥普德科技有限公司产品;丙酮(纯度>99%):天津市科密欧化学试剂有限公司产品;乙醇(纯度>99%):天津市江天化工技术有限公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 高纯石墨片的预处理 首先,将高纯石墨片剪裁成 1 cm×2.5 cm,装入锥形瓶中,用去离子水清洗若干次,除去表面的可见杂质;然后加入 50 mL 去离子水和 3 mL 盐酸,超声处理 30 min,除去高纯石墨片上可能残留的痕量金属原子;将

液体倒掉后用去离子水清洗 3 次,加入 50 mL 丙酮,超声处理 30 min,除去高纯石墨片上的有机物;随后将液体倒掉后用乙醇冲洗 3 次,加入 50 mL 乙醇,超声处理 30 min,除去上一步残余的丙酮;再次将液体倒掉后用去离子水清洗若干次,最后用 50 mL 去离子水超声处理 30 min,将处理好的高纯石墨片放入乙醇中储存,备用。

1.3.2 电解液的配制 配制各 500 mL 0.5 mol/L H_2SO_4 (pH 0)、1 mol/L KOH(pH 14)、磷酸缓冲液(pH 7),备用。

1.3.3 仪器组装 首先,用纳米氧化铝在打磨盘上打磨玻碳电极 5 min,将铂丝和参比电极冲洗干净后固定在单薄层池,洁净的高纯石墨片固定在玻碳电极上,组装单薄层池并检查是否漏水,然后将单薄层池固定在 DEMS 的进样口。单薄层池原位微分电化学池主要是由单薄层池原位电化学池和与其相连的质谱仪构成,示于图 1。

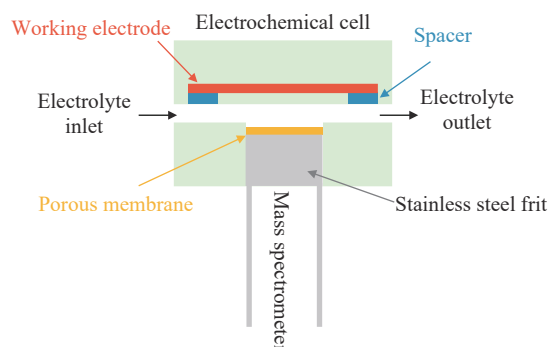


图 1 单薄层池原位微分电化学池装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of single thin-layer cell *in-situ* differential electrochemical cell

1.3.4 测试过程 启动微分电化学质谱仪使其预热,将配制好的电解液通入单薄层池,流速调至 7~8 滴/s,打开 DEMS 软件,将外部压力参数调试至 $(5\sim6)\times 10^{-7}$,等待 200 s,待基线基本稳定后,即开始测试。

综合考虑待测组分的出峰面积大小、出峰时间和电解质的出峰位置的干扰情况,确定最佳的 DEMS 检测条件:1)每隔 0.1 V 测试 1 个电位;2)每次施加电位时间为 60 s,每个电位测试间隔时间为 200 s;3)用不同 pH 值的电解液测试完毕后,拆开并仔细冲洗单薄层池和电极,更换电解液进行下一次测试。

2 结果与讨论

2.1 酸性环境(pH 0)对石墨电氧化的影响

本实验使用 DEMS 对高纯石墨片在酸性环境中的氧化腐蚀进行研究, 示于图 2。可见, 在 1.4 V vs. RHE 时产生 H_2 , 示于图 2a; 当阴极开始产生 H_2 时, 在阳极没有检测到 CO_2 、 CO 、 O_2 信号, 表明此时阳极高纯石墨片发生自身氧化并

产生了含氧官能团; 进一步增加电位, 在 1.6 V vs. RHE 产生 CO_2 和 CO , 示于图 2b、2c, 在 1.7 V vs. RHE 产生 O_2 , 示于图 2d。从上述结果可以看出, 在酸性 OER 过程中, 石墨阳极氧化形成 CO_2 的电位低于 O_2 。因此, 当石墨在酸性电解液中作为阳极时需要注意石墨自身的腐蚀, 以免对实验结果的分析产生干扰。

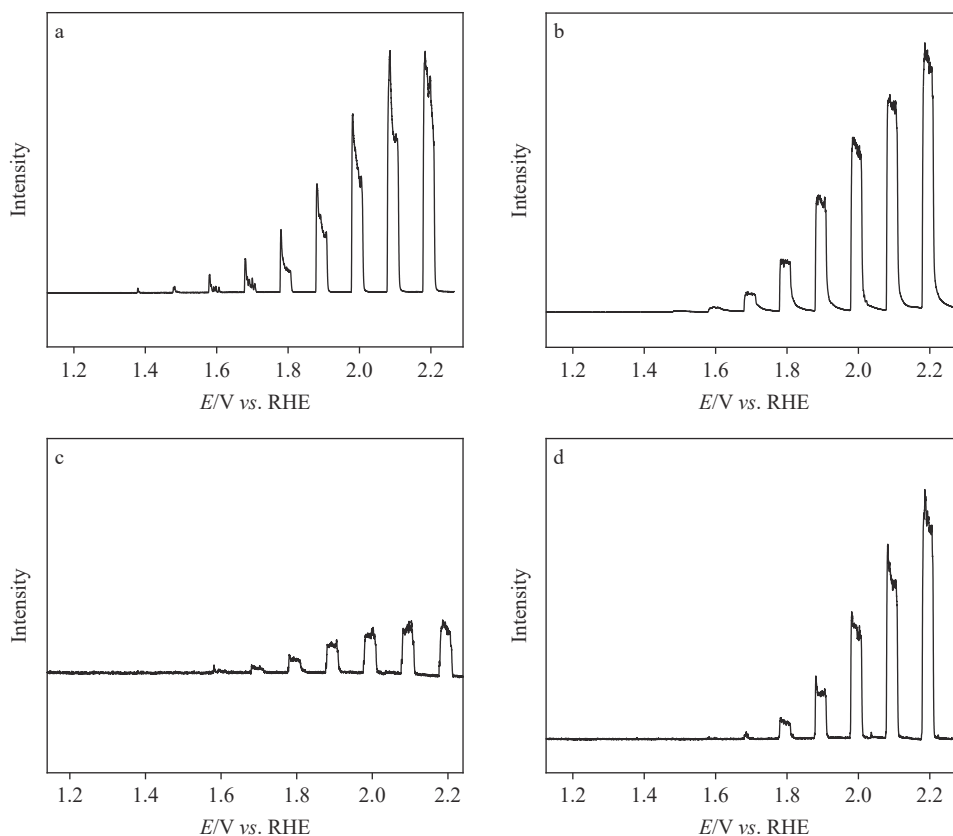


图 2 酸性电解液不同电位下析氧过程中 H_2 (a)、 CO_2 (b)、 CO (c)和 O_2 (d)的信号强度

Fig. 2 Signal intensity of H_2 (a), CO_2 (b), CO (c) and O_2 (d) in the process of oxygen evolution reaction under different potentials in acid electrolyte

2.2 中性环境(pH 7)对石墨电氧化的影响

本实验在中性环境中对高纯石墨片进行测试的结果示于图 3。 H_2 的产生比酸性高 0.1 V, 为 1.5 V vs. RHE, 示于图 3a。与酸性环境不同的是, 中性环境中 CO_2 、 CO 和 O_2 在 1.6 V vs. RHE 同时产生, 示于图 3b、3c。可以发现, 中性溶液中 H_2 的产生电位偏高, 但规律与酸性溶液一致, 即阳极高纯石墨片的腐蚀速率与氧化电位呈正相关。

2.3 碱性环境(pH 14)对石墨电氧化的影响

本实验还对碱性环境中高纯石墨片的腐蚀

进行测试, 结果示于图 4。可见, 在 1.1 V vs. RHE 产生 H_2 , 示于图 4a; 在 1.6 V vs. RHE 产生 CO_2 和 CO , 示于图 4b、4c; 在 1.5 V vs. RHE 产生 O_2 , 示于图 4d。在 1.1~1.4 V 电压区间, 阴极产生氢气的同时阳极没有检测到 CO_2 、 CO 信号, 表明此时阳极高纯石墨片在发生自身氧化并产生含氧官能团。当电位增大到 1.5 V vs. RHE 时, 开始产生 O_2 , 其规律与酸性和中性一致。因此得出结论, 在碱性环境中, O_2 的产生电位低于高纯石墨片氧化成 CO_2 的电位, 当电位低于 1.6 V 时, 高纯石墨片可以作为阳极电催化剂。

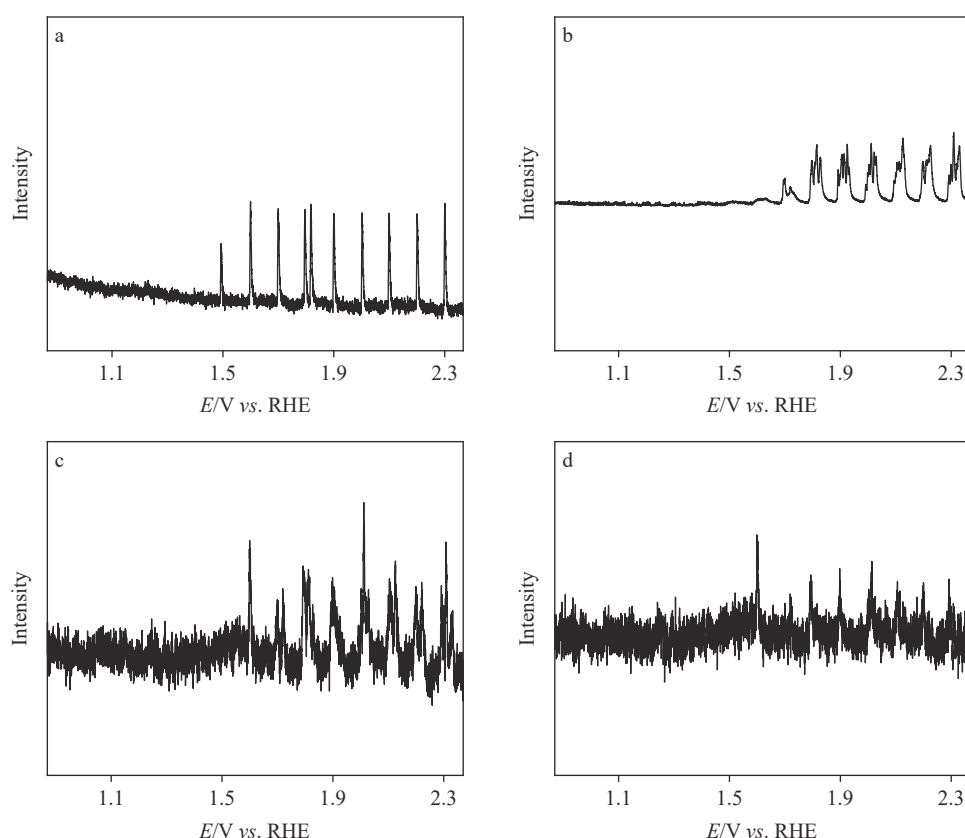
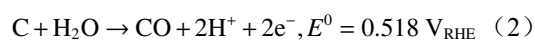
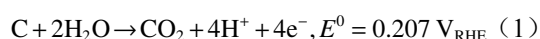


图3 中性电解液不同电位下析氧过程中 H_2 (a)、 CO_2 (b)、 CO (c)和 O_2 (d)的信号强度

Fig. 3 Signal intensity of H_2 (a), CO_2 (b), CO (c) and O_2 (d) in the process of oxygen evolution reaction under different potentials in neutral electrolyte

2.4 氧化机制讨论

结合 DEMS 实验结果,对于碳材料在高氧化电位下的氧化机理可以通过下面公式理解:



可以发现,碳材料氧化形成 CO_2 的理论电位仅为 0.207 V,形成 CO 的理论电位为 0.518 V。说明在热力学上,碳材料可以在较低的理论电位下被氧化形成气态氧化产物^[17]。但在动力学上,碳材料的氧化需要一定的过电位才能驱动,有文献^[18]报道,碳材料在氧化形成气态产物前会先形成含氧官能团。实际上,含氧官能团可以极大地改变碳材料的结构性质,表现出与纯碳完全不同的物理和化学属性^[19-20]。富含氧官能团的碳材料在电化学条件下具有优异的热力学稳定性^[21],因此,在碳材料表面构造含氧官能团是一种阻碍碳材料被进一步氧化的策略。

3 结论

本文通过微分电化学质谱对高纯石墨片作为 OER 阳极催化剂时的结构变化进行原位表征和分析。在酸性、中性和碱性条件下,高纯石墨片均是先发生自身的氧化并产生氧化官能团。随着电位的增大,酸性、中性和碱性环境中的石墨阳极均在 1.6 V 产生 CO_2 和 CO,并且 CO_2 产量随着电位的升高而增大。在酸性条件下, O_2 的生成电位高于 CO_2 ,碱性条件下则相反。因此,碱性条件下,高纯石墨片在一定的电位区间下可以作为 OER 催化剂使用。当石墨作为阳极进行 OER 反应时,不同反应电位下的石墨会有不同的氧化产物,通过对不同氧化产物的精确调节可以调控石墨阳极的活性。需要注意的是,当石墨等碳材料作为电催化还原反应(如二氧化碳还原、硝酸根还原、有机电还原等)的对电极时,应考虑碳材料自身的氧化问题。

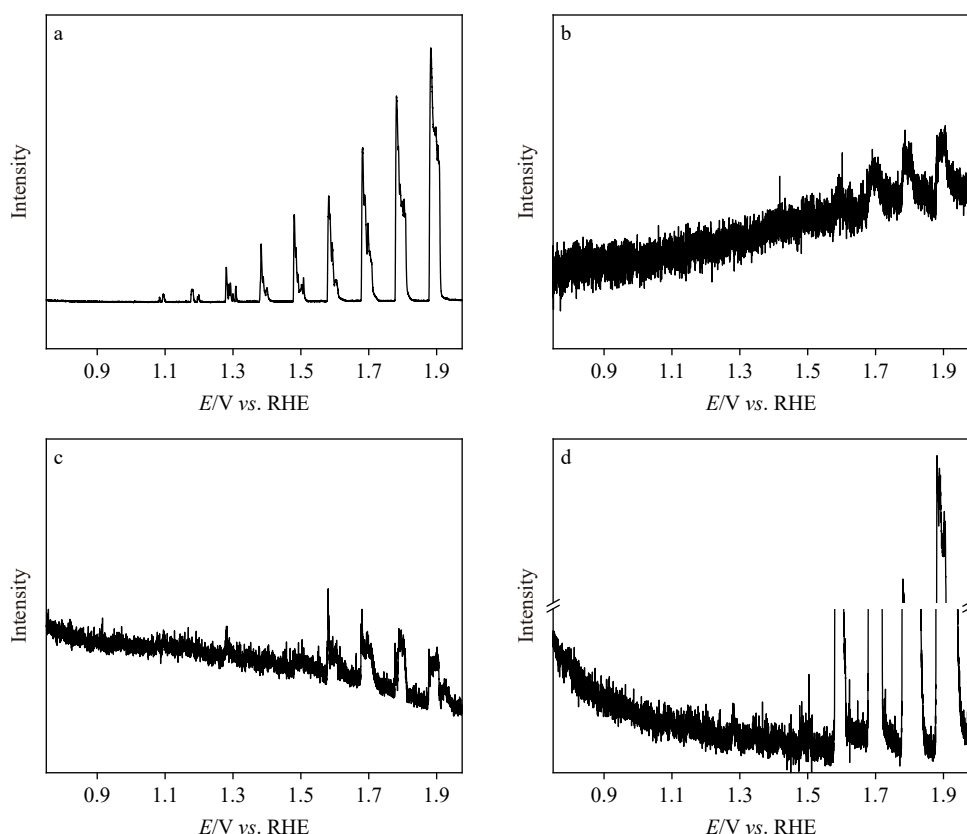


图4 碱性电解液不同电位下析氧过程中 H_2 (a)、 CO_2 (b)、 CO (c)和 O_2 (d)的信号强度

Fig. 4 Signal intensity of H_2 (a), CO_2 (b), CO (c) and O_2 (d) in the process of oxygen evolution reaction under different potentials in alkaline electrolyte

参考文献:

- [1] HWANG J, RAO R R, GIORDANO L, KATAYAMA Y, YU Y, SHAO-HORN Y. Perovskites in catalysis and electrocatalysis[J]. *Science*, 2017, 358(6364): 751-756.
- [2] DRESSSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy technologies[J]. *Nature*, 2001, 414: 332-337.
- [3] GRAY H B. Powering the planet with solar fuel[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(1): 7.
- [4] SCHLÖGL R. Put the Sun in the tank: future developments in sustainable energy systems[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2019, 58(1): 343-348.
- [5] LI C, LE J, WANG Y, CHEN S, YANG Z, LI J, CHENG J, TIAN Z. *In situ* probing electrified interfacial water structures at atomically flat surfaces[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7): 697-701.
- [6] HANLEY E S, DEANE J, GALLACHÓIR B Ó. The role of hydrogen in low carbon energy futures-a review of existing perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 3027-3045.
- [7] ZHANG Y, GAO L, HENSEN E J M, HOFMANN J P. Evaluating the stability of Co_2P electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction for both acidic and alkaline electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(6): 1360-1365.
- [8] SCHLÖGL R. The role of chemistry in the energy challenge[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(2): 209-222.
- [9] 常进法, 肖瑶, 罗兆艳, 葛君杰, 刘长鹏, 邢巍. 水电解制氢非贵金属催化剂的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(7): 1556-1592.
- [10] 王璐, 牟佳琪, 侯建平, 张伟华, 沈颖莹, 姜颖, 李永峰. 电解水制氢的电极选择问题研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(增刊1): 512-515.

CHANG Jinfa, XIAO Yao, LUO Zhaoyan, GE Junjie, LIU Changpeng, XING Wei. Recent progress of non-noble metal catalysts in water electrolysis for hydrogen production[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(7): 1556-1592(in Chinese).

WANG Lu, MU Jiaqi, HOU Jianping, ZHANG Weihua, SHEN Yingying, JIANG Ying, LI Yongfeng. Research progress on electrode selection of hydrogen production by electrolysis of water[J]. *Chemical Industry and Engi-*

- neering Progress, 2009, 28(Suppl 1): 512-515(in Chinese).
- [11] 董宁宁. 碳水化合物热裂解气相色谱-质谱研究[J]. *质谱学报*, 2004, 25(1): 24-28.
DONG Ningning. Study of carbohydrate compounds at different temperatures by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(1): 24-28(in Chinese).
- [12] BARISCI J N, WALLACE G G, BAUGHMAN R H. Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 488(2): 92-98.
- [13] CHE Q, MA Q, WANG J, WANG G, ZHU Y, SHI R, YANG P. Deprotonation promoted high oxygen evolution activity of plasma functionalized carbon cloth[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 127 411.
- [14] LU X, YIM W L, SURYANTO B H R, ZHAO C. Electrocatalytic oxygen evolution at surface-oxidized multi-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2 901-2 907.
- [15] 李中权, 张芳, 苏越, 郭寅龙. 质谱直接定量分析技术的应用进展[J]. *质谱学报*, 2018, 39(2): 129-140.
LI Zhongquan, ZHANG Fang, SU Yue, GUO Yinlong. Progress in the application of direct quantitative analysis techniques by mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(2): 129-140(in Chinese).
- [16] 蔡耘, 王京兰, 应万涛, 杨何义, 刘尚义, 钱小红, 陈振玲, 屈力, 张钧, 赵宇亮, 高兴发, 柴之芳. 碳纳米物质的直接激光飞行时间质谱分析[J]. *质谱学报*, 2003, 24(2): 321-325.
CAI Yun, WANG Jinglan, YING Wantao, YANG Heyi, LIU Shangyi, QIAN Xiaohong, CHEN Zhenling, QU Li, ZHANG Jun, ZHAO Yuliang, GAO Xingfa, CHAI Zhi-fang. Analysis of carbon nano-network materials by direct laser time of flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2003, 24(2): 321-325(in Chinese).
- [17] JI S G, KIM H, PARK C, KIM W, CHOI C H. Underestimation of platinum electrocatalysis induced by carbon monoxide evolved from graphite counter electrodes[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18): 10 773-10 783.
- [18] ZHAO K, HAN S, KE L, WU X, YAN X, CAO X, LI L, JIANG X, WANG Z, LIU H, YAN N. Operando studies of electrochemical denitrogenation and its mitigation of N-doped carbon catalysts in alkaline media[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(5): 2 813-2 821.
- [19] LOH K P, BAO Q, EDA G, CHHOWALLA M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 1 015-1 024.
- [20] BAGRI A, MATTEVI C, ACIK M, CHABAL Y J, CHHOWALLA M, SHENOY V B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 581-587.
- [21] GAO J, TAO H, LIU B. Progress of nonprecious-metal-based electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): e2003786.

(收稿日期: 2023-10-16; 修回日期: 2023-11-30)