



# 碲化铜双功能催化剂用于电催化肼氧化辅助制氢

杨翊铭, 王 晟, 纪律律

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 为获得活性位点丰富、导电性好与活性高的碲化铜( $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ )催化剂, 通过对静电纺丝所制备的前驱体薄膜进行碳化处理得到  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  纳米颗粒与碳纳米纤维复合的材料  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$ ; 利用 SEM、TEM、XRD、XPS 等表征复合纤维材料的形貌和结构组成, 并通过电化学测试技术分析复合材料的电催化析氢(HER)、肼氧化(HzOR)及 HzOR 辅助全水解性能。结果表明:  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  具有丰富的催化活性位点, 在碱性电解液中分别仅需 394 mV 的过电位和 544 mV(*vs.* RHE)的工作电位, 能产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的 HER 和 HzOR 催化电流密度, 表现出良好的电催化性能; 在 400 mV 的过电位和 550 mV(*vs.* RHE)的工作电位下恒电位电解 12 h, 催化电流密度没有明显衰减, 表现良好的电催化稳定性; HzOR 辅助全水解仅需 1.23 V 的工作电压就能达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的催化电流密度, 相较于传统全水解体系有效降低了 1.96 V 的工作电压。该研究为高活性铜基双功能催化剂的设计合成以及在低能耗电解水制氢的研究策略方面提供了新的研究思路。

**关键词:** 静电纺丝; 碲化铜; 碳纳米纤维; 析氢反应; 肼氧化反应; 电催化

**中图分类号:** TM912.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2024)09-0618-09

**引文格式:** 杨翊铭, 王晟, 纪律律. 碲化铜双功能催化剂用于电催化肼氧化辅助制氢[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(5): 618-626.

**Reference Format:** YANG Yiming, WANG Sheng, JI Lülü. The application of a bifunctional copper telluride catalyst for electrocatalytic hydrazine oxidation-assisted hydrogen production[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(5): 618-626.

## The application of a bifunctional copper telluride catalyst for electrocatalytic hydrazine oxidation-assisted hydrogen production

YANG Yiming, WANG Sheng, JI Lülü

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To fabricate a  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ -based catalyst with abundant active sites, excellent conductivity and high catalytic activity,  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  composites integrating  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  nanoparticles and carbon nanofibers were synthesized by carbonizing the precursor films prepared by electrospinning. The morphology and structure composition of the synthesized  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  composites were observed by SEM, TEM, XRD and XPS. The electrocatalytic performances of  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  for hydrogen evolution reaction (HER), hydrazine oxidation reaction (HzOR) and HzOR-assisted overall water electrolysis were measured by a series of electrochemical techniques. The results demonstrated that  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  was endowed with abundant catalytic active sites, could achieve the HER and HzOR catalytic current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> under an overpotential of 394 mV and a working potential of 544 mV (*vs.* RHE) in alkaline electrolyte, exhibiting excellent electrocatalytic performances. The catalyst was electrolyzed at constant potential for 12 h at an overpotential of 400 mV and a working potential of 550 mV (*vs.* RHE), respectively. And the catalytic current density did not decrease significantly but exhibit good electrocatalytic stability. The required cell voltage

收稿日期: 2024-01-19 网络出版日期: 2024-04-12

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY24B030004, LZ22C100002)

作者简介: 杨翊铭(1998—), 男, 辽宁丹东人, 硕士研究生, 主要从事电催化材料方面的研究。

通信作者: 纪律律, E-mail: llji@zstu.edu.cn

was only 1.23 V at 10 mA/cm<sup>2</sup> for HzOR-assisted overall water electrolysis, which was 1.96 V lower compared with traditional water electrolysis. This study presents a novel research strategy in designing highly active bifunctional Cu-based catalysts toward energy-saving water electrolysis for hydrogen production.

**Key words:** electrosinping; copper telluride; carbon nanofiber; hydrogen evolution reaction; hydrazine oxidation reaction; electrocatalysis

## 0 引 言

随着化石能源(煤、石油和天然气)的不断消耗和环境污染程度的日益加剧,绿色清洁能源的发展和应用受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。氢气(H<sub>2</sub>)因能量密度高、环境友好的特点,被誉为未来的“终极能源”,是传统化石能源的理想替代品<sup>[4]</sup>。与甲烷水蒸气重整、水煤气等传统制氢方法相比,电解水制氢是一种绿色可持续的方法,在制备出高纯度氢气的同时不产生任何碳排放<sup>[5]</sup>。电解水是由阴极析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)和阳极析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)构成,而 OER 具有较高的反应电势(1.23 V vs. Reversible hydrogen electrode(RHE)),是造成电解水制氢电能消耗的主要原因<sup>[6]</sup>。利用热力学更有利的有机小分子氧化反应(尿素、乙醇、水合肼等)代替阳极的 OER,为降低整体反应能耗、提高制氢效率提供了可行的解决方案<sup>[7]</sup>。电催化肼氧化反应(Hydrazine oxidation reaction, HzOR)具有极低理论电位(-0.33 V vs. RHE),采用 HzOR 代替 OER 不仅可以有效降低整体工作电压,而且可以耦合降解工业废水中的肼污染物<sup>[8]</sup>。此外,HzOR 的唯一副产物是氮气,可以避免直接电解水产生的氢氧混合气的风险<sup>[9]</sup>。目前,贵金属基催化剂如铂(Pt)、铱(Ir)和钌(Ru)等具有较高的电催化 HER 和 HzOR 活性,但其资源稀缺、成本高昂的特点限制了规模化应用<sup>[10-11]</sup>。

近年来,过渡金属碲化物(Transition metal tellurides, TMTs)由于其优异的电催化活性以及独特的物化性质在电催化领域受到了广泛关注<sup>[12]</sup>。例如,Shi 等<sup>[13]</sup>使用碲粉作为碲源,通过化学气相沉积法制备了具有超高结晶质量的 NiTe<sub>2</sub>,展现出良好的 HER 电催化性能;Zhang 等<sup>[14]</sup>通过水热法制备了 RhTe 多孔纳米线表现出优异的电催化活性;Wang 等<sup>[15]</sup>利用锂离子插层的剥离法制备了具有丰富活性位点的超薄 WTe<sub>2</sub> 纳米片,从而提高了 WTe<sub>2</sub> 的电催化性能。目前,TMTs 的制备方式主要包括化学气相沉积法、水热法、剥离法等。然而,化学气相沉积法往往伴随着有毒的气态碲产生,水

热法需要高温高压的苛刻条件,而剥离法制备条件要求高且结构调控性较差。碲粉是 TMTs 制备过程中经常使用的碲源,却存在高毒性、易燃的潜在风险<sup>[16-17]</sup>。与之相比,碲酸是一种毒性较小、热稳定性良好的化合物,并且容易与金属离子形成稳定络合物,有利于后续碲化反应的充分进行<sup>[18-19]</sup>。

设计碳纳米材料与 TMTs 耦合的杂化结构可有效优化催化剂的组成结构暴露有利的催化活性位点,从而进一步提高 TMTs 的整体电催化性能。在各种结构的碳纳米材料中,一维碳纳米材料可在径向提供丰富的活性位点,并在轴向实现快速电子传输<sup>[20]</sup>。其中,基于静电纺丝法可以制备出连续均匀和较大长径比的碳纳米纤维材料,并形成三维导电网络体系<sup>[21-22]</sup>。基于静电纺丝法制备的碳纳米纤维载体可以有效地分散、负载和稳定 TMTs 纳米颗粒,避免 TMTs 的团聚以提高活性位点暴露数量,实现电子的快速传导,增强气体/电解液的传质扩散,从而提高 TMTs 的电催化活性<sup>[23]</sup>。

铜(Cu)是一种非贵金属元素,不仅储量丰富、成本低廉,而且具有独特的物理化学性质,在电催化领域具有潜在优势<sup>[24]</sup>。近年来,金属 Cu(合金)、磷化 Cu 和硫化 Cu 等 Cu 基材料因为良好的催化活性在电催化领域受到了研究者的关注<sup>[25-28]</sup>。与之相比,目前 Cu 基 TMTs 材料在电催化领域(包括 HER 和 HzOR)的应用和研究鲜有报道。

本文以氯化铜为铜源、碲酸为碲源、聚丙烯腈为载体,通过对静电纺丝所制备的前驱体纳米纤维进行碳化处理获得了 Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub> 纳米颗粒与碳纳米纤维复合的材料 Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub>@CNFs,测试了 Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub>@CNFs 的 HER、HzOR 以及 HzOR 辅助全水解的电催化性能。本文采用 HzOR 代替 OER 的策略实现了低能耗高效电解水制氢的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

实验材料:碲酸(H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, TA, 98%)和氯化铜二水合物(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)购自麦克林试剂网;聚丙烯腈(PAN, 99%, M<sub>w</sub> = 150000)购自合肥思品公

司;水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 80\%$ )购自无锡市展望化工试剂有限公司;氢氧化钾(KOH,  $\geq 85\%$ )和 N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)购自杭州高晶精细化工有限公司;高纯空气和高纯氩气(99.999%)购自杭州气体有限公司。

实验仪器:JA3003 型电子天平(上海舜宇恒平仪器有限公司),LSP02-1 B 型注射泵(保定兰格恒流泵有限公司),一次性使用无菌注射器(江苏治宇医疗器材有限公司),管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),真空烘箱(上海实验设备有限公司),玻璃电解槽(上海越磁电子有限公司),L 型玻碳电极(上海越磁电子有限公司),CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),ZEISS VLTRA-55 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司公司),JEM-2100 HR 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司),Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD, 布鲁克 AXS 有限公司),Reinshaw invia 型拉曼光谱仪(Raman, 英国雷尼绍公司)和 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN、 $\text{CuCl}_2$ @PAN 和 PAN 纳米纤维的制备

采用静电纺丝法制备  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN、 $\text{CuCl}_2$ @PAN 和 PAN 纳米纤维。

$\text{CuCl}_2$ -TA@PAN 的制备过程如下:将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol)、TA(1.0 mmol)和 PAN(1 g)加入到 DMF(9 mL)中,搅拌 12 h 后形成混合均匀的纺丝溶液,将装有纺丝溶液的一次性注射器固定在注射泵上,注射器尖端装有不锈钢针头;在静电纺丝过程中,不锈钢针头与包裹了铝箔的滚轴之间的纺丝电压设置为 13 kV,针头与滚轴之间的距离为 20 cm,滚轴的转速是 90 r/min,温度保持在 30 °C,相对湿度保持在 30%~40%,然后以 0.25 mL/h 注射速率纺丝 12 h 来收集样品;纺丝结束之后,将收集的纤维薄膜在 60 °C 下干燥 12 h,即获得前驱体  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN。

前驱体  $\text{CuCl}_2$ @PAN 的制备方法与  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN 相同,除了不加入  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ 。在不加入  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  的条件下,使用与  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN 相同的制备方法得到了前驱体 PAN 纳米纤维。

### 1.2.2 $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ @CNFs、Cu-Cu<sub>2</sub>O@CNFs 和 CNFs 的制备

将前驱体  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN 放置于充入空气的

管式炉中在 270 °C 预氧化 1 h,升温速率为 1 °C/min。随后充入氩气,在 900 °C 碳化 2 h,升温速率为 2 °C/min;自然冷却获得在碳纳米纤维上锚定了  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  纳米颗粒的复合材料  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ @CNFs。

对比实验中,分别使用  $\text{CuCl}_2$ @PAN 和 PAN 纳米纤维作为前驱体在相同的条件下制备了 Cu-Cu<sub>2</sub>O@CNFs 和 CNFs。

## 1.3 测试与表征

通过场发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜表征了合成纤维形貌;在工作电压为 40 kV、工作电流为 40 mA 条件下,采用 X 射线衍射仪分析了材料的晶体结构,测试范围为 10°~90°;在 532 nm 的激光波长下,采用拉曼光谱仪分析样品的石墨化程度,测试范围为 1000~2000  $\text{cm}^{-1}$ ;采用 X 射线光电子能谱仪对样品的组成元素和化学状态进行表征,所制备样品的 HER、HzOR 和 H<sub>2</sub>OR 辅助全水解性能均使用 CHI660E 型电化学工作站进行测试得到。

电催化 HER 和 HzOR 的性能测试均是以碳棒为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,负载了催化剂样品的玻碳电极作为工作电极,在配置有标准三电极体系的电化学工作站上进行的。在 1 mol/L KOH 电解液中进行 HER 性能测试,而 HzOR 性能测试是在含有 0.5 mol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$  的 1 mol/L KOH 溶液进行。过电位和工作电位的结果是将实验测得的电位带入能斯特方程计算得到的,见式(1):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.059 \times L_{\text{pH}} + 0.244 \quad (1)$$

其中: $E_{\text{RHE}}$  为可逆氢电极的电位, $E_{\text{SCE}}$  为饱和甘汞电极的电位, $L_{\text{pH}}$  为电解液的 pH 值。

根据式(1)可得,在 1 mol/L KOH 中  $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 1.05$ 。线性扫描伏安法(LSV)测试的扫描速率为 2 mV/s,测得了催化剂的 HER 过电位和 HzOR 工作电位;催化剂的 HER 和 HzOR 的塔菲尔(Tafel)斜率通过对 LSV 曲线进行线性拟合计算得到;通过长时间的恒电位电解测试了催化剂样品的 HER 和 HzOR 稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ @CNFs 的表征

通过 SEM 和 TEM 测试分析了  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN 和  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ @CNFs 的形貌特征,结果如图 1 所示。图 1 表明:静电纺丝所得的  $\text{CuCl}_2$ -TA@PAN 前驱体薄膜由直径 350 nm±40 nm 的纳米纤维交错形成网络结构(见图 1(a));随后将  $\text{CuCl}_2$ -TA@



PAN 在 900 °C 下碳化处理获得了  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  催化剂样品,碳化之后的纤维形貌得到了完整的保留,纤维直径缩小到  $220 \pm 30$  nm(见图 1(b));并且大量的  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  纳米颗粒均匀地分布于碳纳米纤维中(见图 1(c));而且  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的晶格条纹的间距为 0.32 nm,对应于  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  的(012)晶面(见图 1(d)),表明成功制备具有良好结晶性的  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$ 。将  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  纳米颗粒锚定在高导电性载体的碳纳米纤维中,不仅可以暴露更多的活性位点以提高催化性能,而且在电催化过程中还能沿着碳纳米纤维载体进行轴向的快速电子转移,此外碳纳米纤维相互交织形成网状结构有利于电解液的渗透和气体的逸出<sup>[29-30]</sup>。

图 2(a)为  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 XRD 图谱,其衍射峰全部对应于  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  (JCPDS No. 65-2057)的特征峰,表明  $\text{CuCl}_2$  与 TA 之间发生了充分的碲化反应,获得纯相的  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ 。图 2(b)  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 Raman 光谱显示出碳材料的 D(缺陷和有序)峰和 G(石墨)峰<sup>[31]</sup>。D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  值为 0.92,表明  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  中碳纳米纤维载体具有较好的石墨化程度。对比样品  $\text{Cu-Cu}_2\text{O@CNFs}$  的

XRD 图谱(见图 2(c)),可以观察到  $\text{Cu-Cu}_2\text{O@CNFs}$  的峰与金属 Cu(JCPDS No. 04-0836)和  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS No. 99-0041)的特征峰一致,表明前驱体不加入 TA 的情况下,煅烧之后的 Cu 基产物由 Cu 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  共同组成。

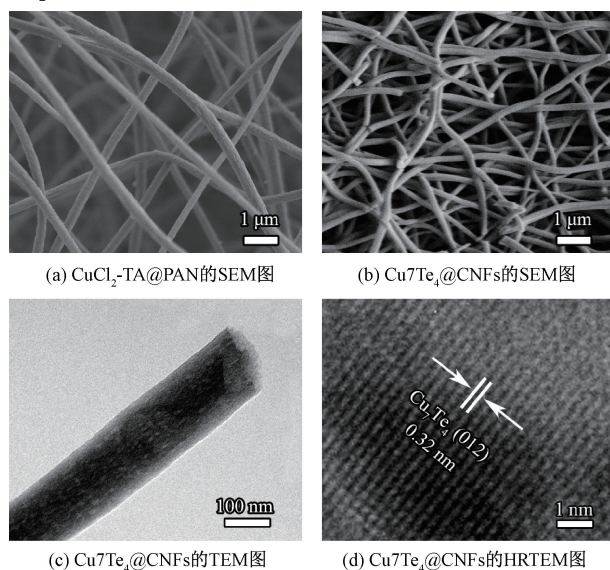


图 1  $\text{CuCl}_2\text{-TA@PAN}$  的 SEM 图以及  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 SEM 图、TEM 图和 HRTEM 图

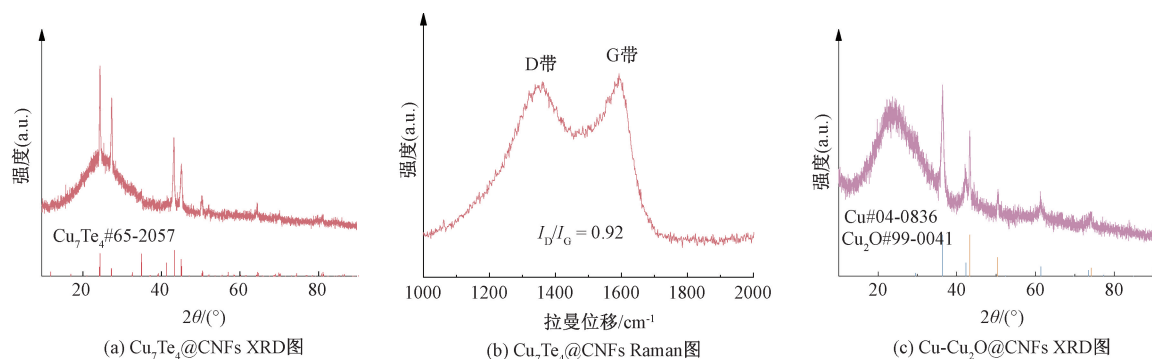


图 2  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 XRD 图和 Raman 谱图以及  $\text{Cu-Cu}_2\text{O@CNFs}$  的 XRD 图

$\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 XPS 图谱如图 3 所示。 $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 XPS 总谱(见图 3(a))表明所制备的催化剂由五种元素 Cu、Te、C、N 和 O 组成。Cu 2p 的高分辨图谱显示:结合能位于 952.3 eV 和 932.4 eV 的 2 个峰对应于 Cu-Te 键的特征峰,而位于 954.5 eV 和 934.6 eV 的 2 个峰归属于 Cu-O 键(见图 3(b)),这是由于不可避免的表面氧化造成的<sup>[32]</sup>。Te 3d 的高分辨图谱(见图 3(c))显示:结合能位于 586.7 eV 和 576.3 eV 的峰是 Te-Cu 键的特征峰,而位于 584.4 eV 和 574.1 eV 的峰是由于 Te 的表面氧化形成的 Te-O 键<sup>[33-34]</sup>。C 1s 的高分辨图谱(见图 3(d))显示:结合能位于 284.8 eV,

285.9 eV 和 287.8 eV 的 3 个峰对应于 C=C 键、C=N 键和 O=C=O 键的特征峰,表明 PAN 的 N 原子掺杂进入碳材料内部。图 3(e) N 1s 的高分辨图谱显示:结合能位于 398.5 eV, 399.8 eV 和 401.1 eV 的 3 个峰对应于吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N 的特征峰,进一步表明 N 掺杂在碳纳米纤维中。富 N 碳纳米材料有利于界面电荷极化、电子转移和传质扩散,从而提高了碳材料的导电性<sup>[35]</sup>。综上所述,SEM、TEM、XRD、Raman 和 XPS 的测试技术表明成功制备了  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  催化剂材料,在一维的 N 掺杂碳纳米纤维上  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  纳米颗粒均匀分布,纤维之间进一步构成多孔催化网络结构。



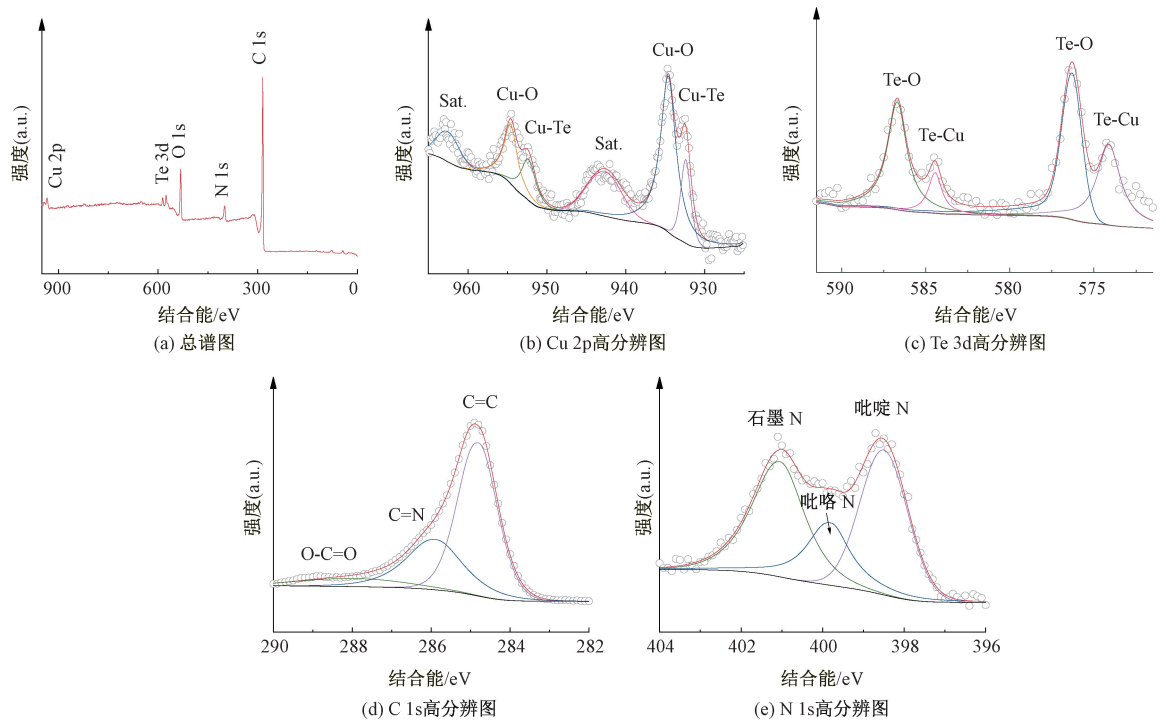


图 3  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的 XPS 谱图

2.2  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的电催化 HER 和 HzOR 性能

碱性电解液中,采用三电极体系测试  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$ 、 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  和  $\text{CNFs}$  样品的电催化 HER 和 HzOR 等性能,结果如图 4 所示。图 4(a) 的 LSV 曲线是在 1 mol/L KOH 溶液中测试的,可以观察到  $\text{CNFs}$  基本没有 HER 电催化活性,而在碳纳米纤维载体上负载了 Cu 基纳米颗粒的催化剂样品对 HER 的催化电流密度具有良好的响应,  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  和  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  在电流密度达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,分别需要 394 mV 和 485 mV 的过电位,表明  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的 HER 电催化性能明显优于  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$ 。图 4(b) 的 Tafel 曲线是根据 HER 的 LSV 结果线性拟合计算得到的,  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  和  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  的 Tafel 斜率分别为 165.2 mV/dec 和 183.5 mV/dec,表明  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  对 HER 具有良好的动力学作用。表 1 显示:  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的 HER 电催化性能与已报道的 Cu 基催化剂相比也具有明显的优势<sup>[36-39]</sup>。

$\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的 HzOR 电催化性能测试是在含有 0.5 mol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$  的 1 mol/L KOH 溶液中进行,相同测试条件下  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  和  $\text{CNFs}$  作为对比样也进行了 HzOR 电催化性能测试,LSV 曲线结果如图 4(c)所示。图 4(c)表明:  $\text{CNFs}$  不具有明显的电催化 HzOR 性能,而 Cu 基纳米颗粒与

碳纳米纤维复合的催化剂样品对 HzOR 的催化电流密度具有良好的响应,当催化电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  仅需要 544 mV (*vs.* RHE) 的工作电位,优于  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  (698 mV(*vs.* RHE))。图 4(d)的  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  和  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  的 Tafel 曲线是根据 HzOR 的 LSV 结果线性拟合计算得到的,可以观察到  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  和  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  的 Tafel 斜率分别为 147.8 mV/dec 和 233.1 mV/dec,表明  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  对 HzOR 具有良好的动力学作用。表 2 显示:  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的 HzOR 电催化性能与已报道的 Cu 基催化剂相比也有一定的优势<sup>[40-42]</sup>。

在碱性条件下对  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  样品进行 HzOR 和 OER 性能测试,其中 OER 的电解液中没有加入 0.5 mol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$ 。图 4(e)的 LSV 曲线显示,采用  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  作为 OER 催化剂,在产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时其工作电位为 2.54 V (*vs.* RHE),远高于 HzOR 的工作电位 (544 mV (*vs.* RHE))。因此,采用 HzOR 取代 OER,选择  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  作为催化剂,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下可以有效减少约 2.00 V 的工作电压。图 4(f)为  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  的 HzOR 与 OER 的 Tafel 曲线,HzOR 的 Tafel 斜率明显低于 OER,表明  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  电催化 HzOR 较 OER 具有更快的反应动力学。

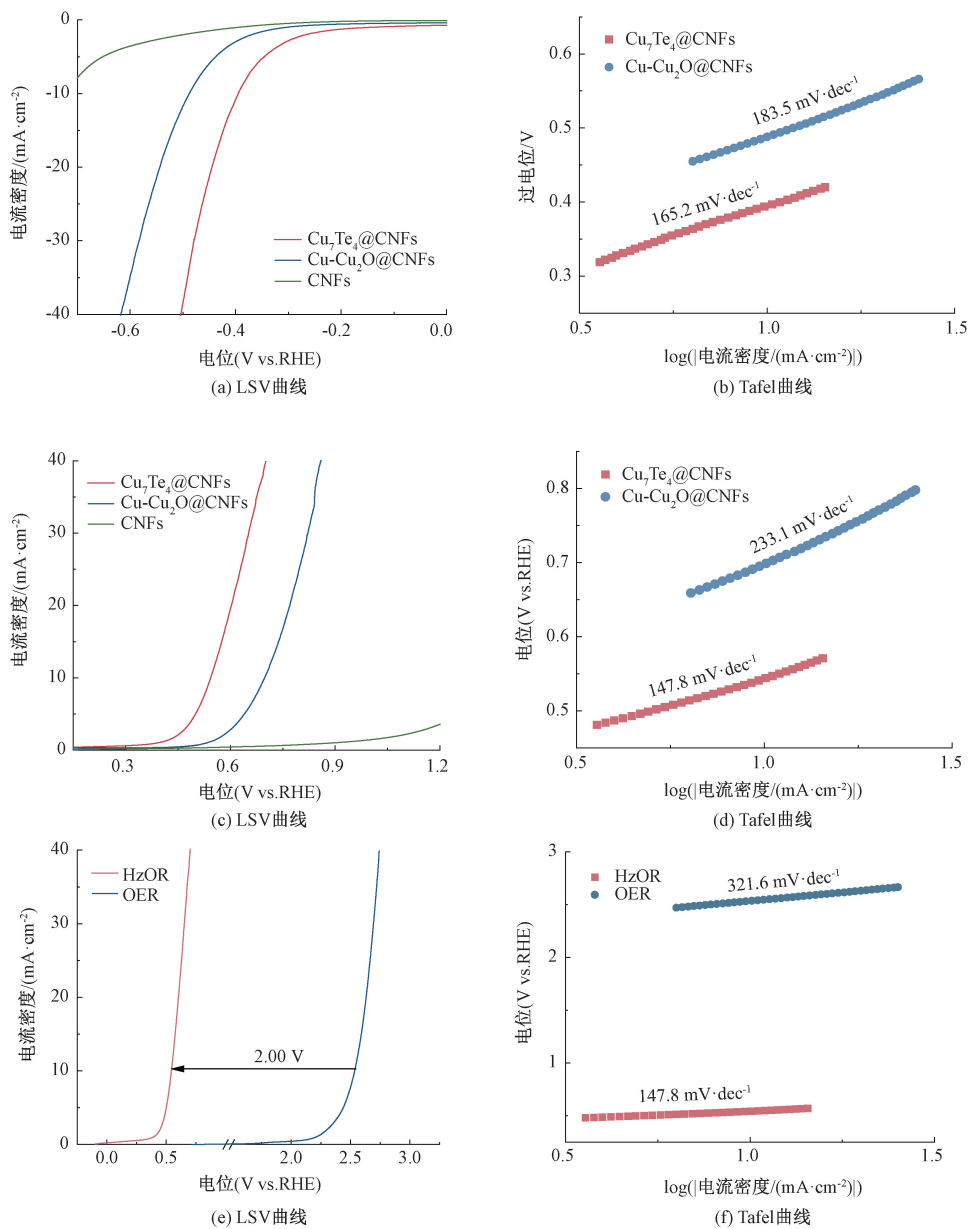


图 4  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$ 、 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@\text{CNFs}$  和  $\text{CNFs}$  在 1 mol/L KOH 和含有 0.5 mol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$  的 1 mol/L KOH 中的电催化性能曲线

表 1  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  与已报道的 Cu 基催化剂电催化 HER 性能对比

催化剂	电解液	过电位 $\eta_{10}/\text{mV}$	Tafel 斜率/ $(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	数据来源
$\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$	1 mol/L KOH	394	165.2	本文
FeCu	1 mol/L KOH	591	140.0	文献[36]
CoCu <sub>1</sub>	0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	810	124.7	文献[37]
$[\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})_n]$	0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	450	144.0	文献[38]
CFTS-PVP	0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	421	54.0	文献[39]

表 2  $\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$  与已报道的 Cu 基催化剂电催化 HzOR 性能对比

催化剂	电解液	电位 $(\text{mV}(vs. \text{RHE}))$	数据来源
$\text{Cu}_7\text{Te}_4@\text{CNFs}$	1 mol/L KOH+0.5 mol/L $\text{N}_2\text{H}_4$	544( $\eta_{10}$ )	本文
polyCuDAB-CB	1 mol/L KOH+0.01 mol/L $\text{N}_2\text{H}_4$	$\sim 620(\eta_2)$	文献[40]
$(\text{Cu}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}$	0.1 mol/L KOH+0.01 mol/L $\text{N}_2\text{H}_4$	$\sim 1300(\eta_6)$	文献[41]
$\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米球	0.1 mol/L KOH+0.1 mol/L $\text{N}_2\text{H}_4$	$\sim 1260(\eta_4)$	文献[42]

通过在 400 mV 的过电位下电解 12 h 来评估了  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  催化剂的 HER 稳定性,可以发现其电流密度没有明显变化,并对比了恒电位电解前后的 LSV 曲线可以发现该催化剂的过电位基本保持不变,展现出该催化剂具有良好的 HER 稳定性(图 5(a));然后测试了恒电位电解之后催化剂材料的 XRD,发现其对应的衍射峰还是与  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  (JCPDS No. 65-2057) 的特征峰一致,也表明该催

化剂具有良好的电催化稳定性(见图 5(b))。在 550 mV (*vs.* RHE) 的工作电位下对  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  催化剂进行 12 h 的电解,评估其 HzOR 稳定性,可以发现其电流密度基本没有衰减,恒电位电解之后又进行了 HzOR 性能测试,其 LSV 曲线基本保持不变,表明  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  催化剂具有良好的电催化 HzOR 稳定性(见图 5(c))。

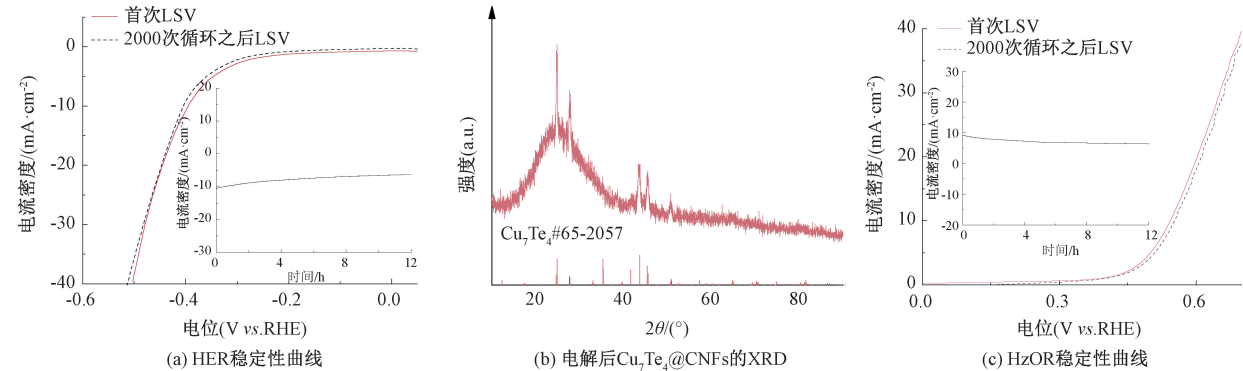


图 5  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的电催化稳定性测试曲线以及恒电位电解之后的 XRD 图像

2.3  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的电催化 HzOR 辅助全水解性能

鉴于  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  优异的 HER 和 HzOR 电催化性能,进一步利用  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  作为双功能催化剂构建两电极体系,进行 HzOR 辅助全水解电催化性能测试,两电极装置示意图如图 6(a) 所示。图 6(b) 为  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  在含有 0.5 mol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$

的 1 mol/L KOH 电解液中测试 HzOR 辅助全水解的 LSV 曲线,产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时所需电压是 1.23 V,与之相比,传统电催化全水解产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度则需要 3.19 V 的电压。上述结果表明,利用 HzOR 替代 OER,通过 HzOR 辅助全水解可实现工作电压的大幅降低,从而实现低能耗高效率制氢。

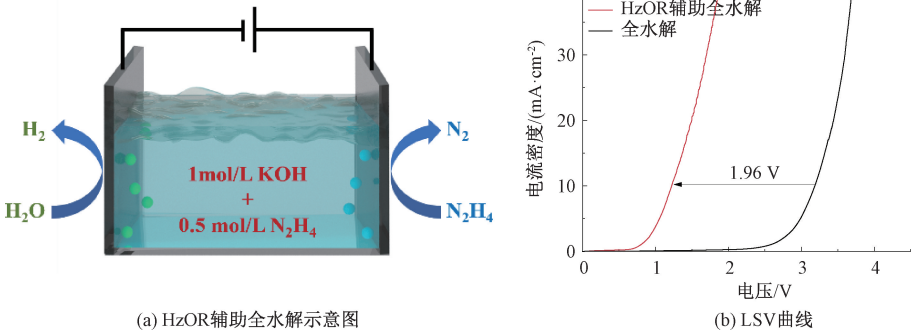


图 6 HzOR 辅助全水解示意图与  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的 HzOR 辅助全水解和传统全水解的 LSV 曲线

3 结 论

本文通过静电纺丝和碳化相结合的方式制备在一维碳纳米纤维上均匀负载了  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  纳米颗粒的催化剂  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$ ,测试  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  的电催化 HER、HzOR 以及 HzOR 辅助全水解的性能。得到主要结论如下:

a)使用碲酸作为碲源制备了  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$ ,有效避免了使用碲粉时所产生的高毒性和易燃的尾气;

b)电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  催化剂 HER 过电位是 394 mV,HzOR 工作电位是 544 mV (*vs.* RHE),电催化性能优于对比样品及一系列已报道的 Cu 基催化剂;

c)利用  $\text{Cu}_7\text{Te}_4\text{@CNFs}$  作为双功能催化剂构建两电极体系进行 HzOR 辅助全水解,通过 HzOR 代替 OER 实现了高效节能制氢,在产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时仅需 1.23 V 的工作电压,远低于传统水解的工作电压。



## 参考文献:

- [1] 黄红, 郑莹莹, 蒋仲庆. 氮掺杂中空石墨烯球负载 Pt 催化剂的制备及其电化学性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2023, 49(1): 59-68.
- [2] Yang L, Qin H Y, Dong Z H, et al. Metallic S-CoTe with surface reconstruction activated by electrochemical oxidation for oxygen evolution catalysis [J]. Small, 2021, 17(31): 2102027.
- [3] 马丹阳, 蔡周阳, 徐彦, 等. 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料的制备及其电化学性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(4): 492-498.
- [4] Lee Y, Ling N, Kim D, et al. Heterophase boundary for active hydrogen evolution in  $\text{MoTe}_2$  [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(10): 2105675.
- [5] Sadaqat M, Nisar L, Babar N U A, et al. Zinc-telluride nanospheres as an efficient water oxidation electrocatalyst displaying a low overpotential for oxygen evolution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(46): 26410-26420.
- [6] Li K X, He J F, Guan X Z, et al. Phosphorus-modified amorphous high-entropy  $\text{CoFeNiCrMn}$  compound as high-performance electrocatalyst for hydrazine-assisted water electrolysis[J]. Small, 2023, 19(42): 2302130.
- [7] Zhuang S X, Tang Y, Tai X F, et al. Hydrogen and electricity co-generation from hydrazine-assisted water electrolysis on hierarchical porous heteroatoms-doped  $\text{CoCu}$  catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 306: 121132.
- [8] Li Y P, Zhang J H, Liu Y, et al. Partially exposed  $\text{RuP}_2$  surface in hybrid structure endows its bifunctionality for hydrazine oxidation and hydrogen evolution catalysis[J]. Science Advances, 2020, 6(44): eabb4197.
- [9] Li J C, Li Y, Wang J A, et al. Elucidating the critical role of ruthenium single atom sites in water dissociation and dehydrogenation behaviors for robust hydrazine oxidation-boosted alkaline hydrogen evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(16): 2109439.
- [10] Guo P, Cao S F, Wang Y J, et al. Surface self-reconstruction of telluride induced by in-situ cathodic electrochemical activation for enhanced water oxidation performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 310: 121355.
- [11] 李帅帅, 汪星, 李敏, 等. 三维自支撑  $\text{Ni}_2\text{P}$  纳米片阵列的制备及析氢性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(1): 32-38.
- [12] Shi J P, Huan Y H, Zhao X X, et al. Two-dimensional metallic vanadium ditelluride as a high-performance electrode material[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 1858-1868.
- [13] Shi J P, Huan Y H, Xiao M M, et al. Two-dimensional metallic  $\text{NiTe}_2$  with ultrahigh environmental stability, conductivity, and electrocatalytic activity[J]. ACS Nano, 2020, 14(7): 9011-9020.
- [14] Zhang H G, Liu S L, Tian P J, et al. Mesoporous  $\text{RhTe}$  nanowires towards all-pH-value hydrogen evolution electrocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134798.
- [15] Wang X, Wang J, Wei B, et al. Plasma tailoring in  $\text{WTe}_2$  nanosheets for efficiently boosting hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 78: 170-175.
- [16] Yoo Y, Jeong J S, Ma R, et al. Ultrathin one-dimensional molybdenum telluride quantum wires synthesized by chemical vapor deposition [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(22): 9650-9655.
- [17] Huang R M, Benjamin S L, Gurnani C, et al. Nanoscale arrays of antimony telluride single crystals by selective chemical vapor deposition[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 27593.
- [18] Beyribey B, Günay E, Saygı B, et al. Effect of telluric acid addition on thermal behavior of cesium dihydrogen phosphate[J]. Main Group Chemistry, 2016, 15(2): 125-130.
- [19] Hans S, Rosero R, Hu L, et al. Purification of telluric acid for  $\text{SNO}+$  neutrinoless double-beta decay search [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015, 795: 132-139.
- [20] Wei Y, Xu G, Wei Y J, et al. Temperature-controlled synthesis of heterostructured  $\text{Ru-Ru}_2\text{P}$  nanoparticles embedded in carbon nanofibers for highly efficient hydrogen production [J]. Science China Materials, 2022, 65(10): 2675-2684.
- [21] Nie G D, Zhang Z Y, Wang T T, et al. Electrospun one-dimensional electrocatalysts for oxygen reduction reaction: insights into structure-activity relationship [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(32): 37961-37978.
- [22] Deng C, Tan J J, Toe C Y, et al. Achieving efficient oxygen reduction on ultra-low metal-loaded electrocatalysts by constructing well-dispersed bimetallic sites and interconnected porous channels[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(33): 17217-17224.
- [23] Zhao W X, Ci S Q, Hu X, et al. Highly dispersed

- ultrasmall  $\text{NiS}_2$  nanoparticles in porous carbon nanofiber anodes for sodium ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 4688-4695.
- [24] Wang L C, Liu B H, Su C Y, et al. Electronic band structure and electrocatalytic performance of  $\text{Cu}_3\text{N}$  nanocrystals[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(7): 3673-3681.
- [25] Yin H B, Peng Y, Li J H. Electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia via a Au/Cu single atom alloy catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(8): 3134-3144.
- [26] Ji K Y, Xu M, Xu S M, et al. Electrocatalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural promoted by a  $\text{Ru}_1\text{Cu}$  single-atom alloy catalyst [J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(37): e202209849.
- [27] Zhang Y, Hu L, Zhang Y C, et al. Snowflake-like  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{MoS}_2/\text{Pt}$  heterostructure with near infrared photothermal-enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121540.
- [28] Streckova M, Orinakova R, Hovancova J, et al. Fibrous electrocatalytic materials based on carbon/copper/copper phosphides for effective hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 70-76.
- [29] Wang J Y, Zhu R L, Cheng J L, et al. Co,  $\text{Mo}_2\text{C}$  encapsulated in N-doped carbon nanofiber as self-supported electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125481.
- [30] Wu Y J, Shi K Y, Bai J, et al. Cerium-assembled tungsten oxide composite fibers; adhesive-free electrodes for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 55: 550-559.
- [31] Xia C F, Huang L, Yan D F, et al. Electrospinning synthesis of self-standing cobalt/nanocarbon hybrid membrane for long-life rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(43): 2105021.
- [32] Wang R, Liu Y X, Tian Z M, et al. Copper telluride nanosheet/Cu foil electrode; facile ionic liquid-assisted synthesis and efficient oxygen evolution performance [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(40): 22117-22126.
- [33] Kumaravel S, Karthick K, Thiruvengadam P, et al. Tuning Cu overvoltage for a copper-telluride system in electrocatalytic water reduction and feasible feedstock conversion: a new approach [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(15): 11129-11141.
- [34] Das D, Das M, Shyamal S, et al. Investigating carrier mobility in hollow and mesoporous  $\text{ZnSe}/\text{ZnTe}$  heterostructures; microscopic observations of swift charge transfer and visible-light-driven dye decomposition [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 449: 115421.
- [35] Hu J P, Qin Y Z, Sun H, et al. Combining multivariate electrospinning with surface MOF functionalization to construct tunable active sites toward trifunctional electrocatalysis[J]. *Small*, 2022, 18(9): 2106260.
- [36] Freire T M, Freire R M, Franco M L, et al. Magnetic FeM ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{and Ni}$ ) nanocrystals as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 18: 100150.
- [37] Kotwal P, Jasrotia R, Vidya Nidhi A, et al. Photo/electro catalytic green hydrogen production promoted by Ga modified  $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nano catalysts [J]. *Environmental Research*, 2024, 241: 117669.
- [38] Chen Z J, Cui Y T, Ye C H, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution of conducting coordination polymers based on 1,1,2,2-ethenetetrathiolate [J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 60(14): 2069-2077.
- [39] Mukurala N, Mokurala K, Mohapatra L, et al. Surface controlled synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  particles for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(70): 34689-34700.
- [40] He F, Mi L, Shen Y F, et al. Driving electrochemical oxygen reduction and hydrazine oxidation reaction by enzyme-inspired polymeric  $\text{Cu}(3,3'\text{-diaminobenzidine})$  catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17413-17420.
- [41] Zhang X Y, Shi S, Yin H M. CuPd alloy oxide nanobelts as electrocatalyst towards hydrazine oxidation [J]. *Chem Electro Chem*, 2019, 6(5): 1514-1519.
- [42] Wang L, Wu Y T, Sun C Y, et al. Shape-controlled  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanospheres as bifunctional catalysts boosting the oxidations of glucose and hydrazine[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(44): 7781-7786.