

XPS 分析电催化剂的表面化学态

XPS-047

摘要：由可再生能源（如太阳能、风能或潮汐能）提供动力的水分解是目前最有希望大规模生产商业化绿色氢气的方法。而缓慢的阳极析氧反应（OER）被认为是当前水电解研究的主要挑战。激活氧化物基催化剂的晶格氧为将反应途径从传统的吸附质演化机制（AEM）转变为新型晶格氧机制（LOM）提供了一种新的方法，通过突破线性缩放限制，降低过电位，从而降低总能耗。利用缺陷工程和异质结界面工程构建的富含氧空位的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 纳米异质结材料（表示为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@(\text{CeO}_2\text{-O}_v)$ ）具有优异的电催化活性。采用 X 射线光电子能谱（XPS）和相关表征手段对合成的电催化剂成分进行测量分析，揭示其具有优异电催化性能的原因。

关键词：电催化剂 氧空位 晶格氧 XPS

技术特点：

- ❖ XPS 在电催化领域的应用，揭示电催化剂的反应机理。
- ❖ 利用 ESCApe 软件轻松实现重叠元素谱峰拟合及数据批量化处理。

氢作为最清洁的能源载体之一，对建立无碳可持续发展的生态能源体系至关重要。电催化整体水分解与可再生能源相结合是一种很有前途的方法，可以从地球丰富且无污染的水中大规模生产绿色氢。而阳极析氧反应（OER）由于其缓慢的动力学及有限的催化活性，被认为是水电解的主要瓶颈。遵循传统吸附物演化机制（AEM）的催化剂无法超过固有的过电位阈值。

然而，最近的研究揭示了晶格氧在水氧化过程中的关键作用，即通过某些氧化物和（氧）氢氧化物材料中形成和修复表面氧空位（ O_v ），即现在所说的晶格氧机制（LOM）。经过 LOM 的 OER 通过解耦质子和电子转移进行，绕过了线性标度 AEM 的限制，从而降低了过电位和能耗。因此，开发基于

LOM 的新型 OER 电催化剂已成为水分解的研究前沿之一。

Fe 是最丰富、最廉价、应用最广泛的金属元素。Fe 的存在还可以诱导金属 d 带的下移穿透氧配体的 2p 带，增加 M-O 的共价性，从而触发 OER 的 LOM 路线，并抑制金属物种的溶解。此外，通过缺陷工程引入丰富的 O_v 位点可改变金属中心的配位环境，从而调节 M-O 键的强度和电荷分布，暴露更多的活性位点，促进电荷转移，最终提高晶格氧的反应活性。

通过缺陷工程和异质结界面工程构建的富含氧空位的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 纳米异质结材料（表示为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@(\text{CeO}_2\text{-O}_v)$ ）具有优异的电催化活性。通过 XPS 及相关表征手段，揭示其具有优异电催化活性的机制。

实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra⁺）



图 1 岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色化 Al 阳极 (Al K α 1486.6 eV) 通 能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV
X 射线电压：15 kV 扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

泡沫镍 (NF) 上自支撑 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 纳米异质结电催化剂的合成过程如图 2 所示。通过溶剂热反应, 将 Fe 基金属有机框架 (MOF) MIL-53 纳米片阵列生长在 NF 上。后将 MOF 前驱体在含 Ce^{3+} 溶液中进行二次水热处理得到纳米花形貌的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2$ 纳米异质结电极材料, 并在氩气氛围中进一步退火处理, 得到富含缺陷的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 电催化剂。为了对比, 还合成了 Fe_2O_3 (直接由 Fe^{3+} 代替 MOF 前驱体合成) 和 CeO_2 (不加 Fe^{3+})。

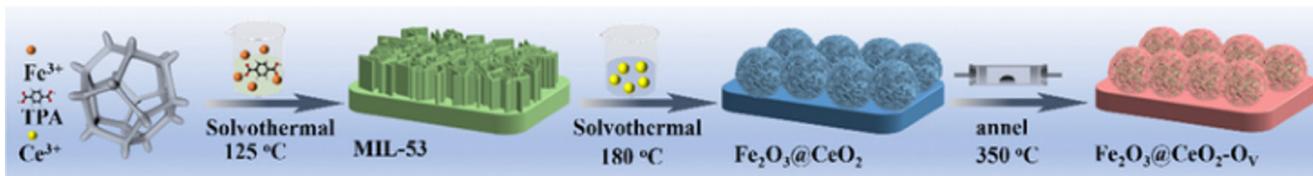


图 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 合成示意图

采用 XPS 测量了样品表面化学态和电荷转移情况。从图 3a 可看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 表面主要含有 Ce、Fe、O 和 C 等元素; 也检测出归属于 NF 基底的 Ni 信号。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 的 O 1s 高分辨谱图显示三种不同氧物种存在, 分别归属于 M-O (529.6 eV)、M-OH (531.7 eV) 和吸附的 H_2O (533.5 eV)。M-OH 峰的不对称性表明存在氧空位, 因此, 可以通过 M-OH/M-O 的含量比来粗略地评价材料的氧空位浓度。通过对比发现, $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2$ 的 M-O 信号峰很强, 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 中的 M-O 信号明显减弱, M-OH 和吸附的 H_2O 的信号明显增强, 表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{CeO}_2\text{-O}_\text{V}$ 表面有丰富的氧空位。此外, 富含缺陷的样品中, 所有的 O 1s 均向高结合能处移动, M-O 键强度皆减弱。

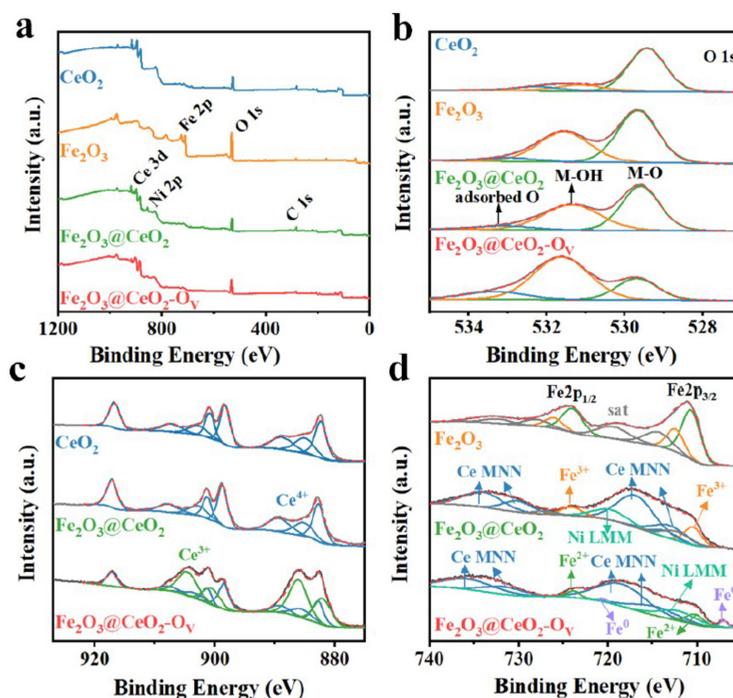


图 3 样品 XPS 谱图: a) 全谱; b) O 1s; c) Ce 3d; d) Fe 2p

图 3c 显示 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 中 Ce 元素主要含有 Ce^{4+} (蓝色峰 883、885.5、889.2、898.6、901.1 和 917 eV) 和 Ce^{3+} (绿色峰 882.3、886.1、900.5 和 904.9 eV) 两组对应的双重峰, 而 CeO_2 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2$ 中不含 Ce^{3+} 的对应峰。这是由于 Ce 在高温下自发脱氧的结果。公式为: $2\text{Ce}^{4+} + \text{O}_L^{2-} \leftrightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_v + 1/2\text{O}_2$, 其中晶格氧 O_L 形成氧气释放, 留下氧空位。对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2$ 的 Fe 2p 峰, 由于 Fe 2p 与 Ni 和 Ce 的俄歇峰重叠, 情况较为复杂。经过仔细地反卷积处理, 并与 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2$ 对比, 发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 中 Fe 元素主要以 Fe^{2+} 形式存在, 甚至还有少量金属 Fe, 未见明显 Fe^{3+} 信号峰。以上结果证实了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 电催化剂中低价 Ce^{3+} 和氧空位的形成, 引起了明显的电荷转移和跨界面电子密度重新分布, 使电子从 CeO_2 侧转移到 Fe_2O_3 侧, 导致 Fe 活性中心的还原, 提高了晶格氧的反应活性。相关表征也证实了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 含有丰富氧空位。

■ 结论

使用岛津公司 AXIS Supra⁺ 仪器分析了电催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2$ 的组成成分及元素化学态, 证实了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CeO}_2\text{-O}_v$ 中低价 Ce^{3+} 和氧空位的形成引起了明显的电荷转移和跨界面电子密度重新分布, 提高了催化剂的反应活性。

■ 参考文献

[1] Q. P. Huang, G. J. Xia, B. Huang, et al. Activating lattice oxygen by a defect-engineered $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ nano-heterojunction for efficient electrochemical water oxidation. *Energy Environ. Sci.*, 2024, 17, 5260-5272.

岛津应用云

