

1,10-菲咯啉 Cu(II)配合物修饰碳糊电极的电催化析氢性能

刘利娟 王 燕* 何建波

(合肥工业大学化学与化工学院,可控化学与材料化工安徽省重点实验室,合肥 230009)

摘要:以 1,10-菲咯啉和 5-磺基间苯二甲酸单钠盐为配体,通过水热法制备 Cu(II)配合物,并通过 IR、XPS、XRD、TG 以及元素分析对配合物结构进行了表征。首次利用该 Cu(II)配合物修饰碳糊电极研究其在酸性介质中的电催化析氢活性。采用阴极极化曲线,交流阻抗等电化学方法对 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 电极的电催化析氢性能进行测试,结果表明 Cu(II)配合物-GPE 电极的析氢电势比 GPE 电极的析氢电势正移了 170 mV,且 Cu(II)配合物-GPE 的交换电流密度是 GPE 电极的 13 倍。Cu(II)配合物不但能降低析氢反应过程中的过电势,增强电极的催化活性,而且对析氢反应过程中对于电子的转移起到一定促进作用。

关键词:析氢;电催化;碳糊电极;Cu(II)配合物

中图分类号:O614.121;TQ150.1

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2017)08-1374-07

DOI:10.11862/CJIC.2017.131

Cu(II) Complex Based on 1,10-Phenanthroline as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction

LIU Li-Juan WANG Yan* HE Jian-Bo

(Anhui Key Lab of Controllable Chemical Reaction & Material Chemical Engineering,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The Cu(II) complex based on 1,10-phenanthroline and 5-sulfaisophthalate was mixed with graphite paste to form a work electrode for the hydrogen evolution reaction (HER) in acid media. Evaluation of the electrode activity was carried out in 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrochemical results reveal that the hydrogen evolution potential of Cu(II) complex-GPE is positively shifted by 170 mV and the exchanging current density i_0 is increased to 13 times compared to that of bare GPE. The presence of Cu(II) complex can enhance the catalytic activity of the working electrode due to reducing the overpotential in the hydrogen evolution process. At the same time, Cu(II) complex in the hydrogen evolution process for the transfer of electrons play a catalytic role.

Keywords: HER; electrocatalyst; carbon paste electrode; Cu(II) complex

0 引 言

金属配合物由金属离子与有机配体组成,同时兼具无机物和有机物的特点,通过选择具有不同官能团配体和金属离子结点能够设计出具有特定结构并具有光学、吸附或催化等性质的功能化材料,

可应用于非线性光学、磁性、催化^[1-6]等多个领域。近年来,金属配合物在电化学方面的应用也逐渐引起人们的注意,例如金属配合物及其复合材料曾被用于氧还原反应(ORR)、CO₂的还原反应以及甲醇乙醇的氧化反应^[7-9]。聂明等^[10]以醋酸铜为铜源、均苯三甲酸为配体、乙酸作为辅助配体,采用溶剂热法合成

收稿日期:2017-03-07。收修改稿日期:2017-05-05。

国家自然科学基金(No.51203040,21576063)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ywang@hfut.edu.cn

双核 Cu(II)配合物,并负载玻碳电极表面上,在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中研究其电催化析氢性能,结果表明负载有双核 Cu(II)配合物电催化层的电极其析氢电位与玻碳电极相比正移了 532 mV。Jia 等^[11]以 2,2'-联吡啶和 1,3,5-三苯甲酸为双配体合成 Cu-MOF 配合物作为催化剂,研究其对甲醇的催化氧化,结果表明在电势为 0.3 V 处出现了氧化峰。Mao 等^[12]以 1,3,5-三苯甲酸和 2,2'-联吡啶为双配体合成 Cu(II)-bipy-BTC 配合物作为催化剂修饰玻碳电极,研究其在酸性介质中的析氧反应,结果表明 2,2'-联吡啶的加入使配合物在酸性介质中更加稳定,在电势为 -0.15 V 处出现了明显的氧化峰。Zhang 等^[13]以 6*H*-吡啶[2,3-*b*]喹啉为配体的 Cu(I)配合物修饰玻碳电极,在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲溶液中研究其电催化析氢性能,结果表明 Cu(I)配合物的出现能够提高析氢催化活性,并且在析氢过程中其交换电流密度 i_0 为 $40 \mu\text{A}$,是裸电极的 4 倍。金属配合物的催化性质往往要比金属离子和有机配体本身的催化性能要好,即金属离子和有机配体的协同作用会促进催化活性的提高^[14]。

碳糊电极(GPE)具有耐腐蚀且有较长的寿命,在较宽的电位范围内具有低的背景电流,制作简单、方便,易于修饰^[15],且碳糊电极能够与修饰物很好的机械混合,经常被用作基底电极。Siddhardha 等^[16]用金纳米材料修饰碳糊电极,研究其在酸性介质中的析氢催化活性,结果表明在电势为 -0.3 V 时,纳米复合材料的电流密度约是未修饰碳糊电极的 100 倍。Rousseau 等^[17]以混合配体合成 Mo 配合物修饰碳糊电极,研究其在不同 pH 值下的析氢催化活性,结果表明在 pH 值为 1~5 的范围内,析氢催化性能较稳定。Moradpour 等^[18]利用功能化 Pd 纳米粒子修饰碳糊电极,在酸性介质中研究电催化析氢性能,结果表明功能化 Pd 纳米材料的交换电流密度为 $0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,比未修饰电极明显提高且稳定性较好。Hosseini 等^[19]利用 Cu 纳米粒子修饰碳糊电极研究在不同介质中的析氢催化性能,结果表明在十二烷基磺酸钠溶液中的 Tafel 斜率为 6.44 V,具有更高的电催化析氢活性。

目前为止文献中以 1,10-菲咯啉为配体的 Cu(II)配合物在电催化析氢方面应用未见报道。一方面由于 Cu(II)配合物中既含可作为催化活性中心的 Cu(II)离子,且有机配体 1,10-菲咯啉含有可自由移动的电子,质子可以通过这些自由电子从溶液转移

到电极表面^[20],有利于催化反应中的电子转移;另一方面由于碳糊电极易加工制作,因而本文尝试将 1,10-菲咯啉 Cu(II)配合物修饰碳糊电极用于析氢催化活性研究。

本文以 5-磺基间苯二甲酸单钠盐和 1,10-菲咯啉为配体,采用水热法合成 Cu(II)配合物,首次用该 Cu(II)配合物作为电催化剂修饰碳糊电极,研究其在酸性介质中的析氢催化活性,并考察配合物在碳糊中的掺杂量及温度等因素对析氢催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:五水硫酸铜(AR),氯化钾(AR),硫酸(AR),丙酮(AR),购于国药集团化学试剂有限公司;5-磺基间苯二甲酸单钠盐(AR),1,10-菲咯啉(AR),购于上海百灵威化学技术有限公司。

仪器:傅里叶红外光谱仪(Nicolet 67,美国 Thermo Nicolet),X 射线光电子能谱(Escalab 250Xi 美国 Thermo Nicolet),扫描电子显微镜(SU8020,日本 Hitachi 公司),电化学工作站(CHI760D,上海辰华仪器有限公司),X 射线衍射仪(D/MAX2500V,日本理学制造,Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$, $U=40 \text{ kV}$, $I=40 \text{ mA}$, $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$),同步热分析仪(STA449F3,德国耐驰),元素分析仪(Vario EL c,德国 elementar)。

1.2 电极性能测试

本实验阴极极化曲线、交流阻抗法等电化学测试技术均在电化学工作站 CHI760D 上完成。在整个实验的过程中,采用三电极体系进行电化学测试,分别以 Cu(II)配合物-GPE 和 GPE 为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂盘电极作为对电极。实验中,电解质溶液在反应前通过充氮 15min 来达到除氧的目的。除了特殊的说明,所有电化学测试的温度都控制在室温 298.15 K。

1.3 Cu(II)配合物修饰碳糊电极(Cu(II)配合物-GPE)的制备

将一定长度直径为 2.46 mm 的铜棒的一端在金相砂纸上打磨光亮,同时将一定长度、直径大小合适的聚乙烯管置于丙酮溶液中浸泡约半小时,并用二次水超声清洗干净并晾干。然后将铜棒打磨好的一端插入聚乙烯管中,并在管中留有 2 mm 的空腔,且保证两者紧密贴合,用胶水将铜棒另一端与聚乙烯管粘贴牢固。

分别称取石墨粉 0.236 g 和 Cu(II)配合物(合成

方法参见附件 Supporting Information) 0.024 g 混合研磨, 称取石蜡 0.096 g 置于坩埚中加热, 然后将充分研磨后的混合物加入其中调成糊状, 即碳糊。趁热将碳糊填入先前预留好的 2 mm 中空管内, 填实压紧, 然后在 800# 的金相砂纸上打磨成光亮镜面。在进行电化学实验前, 将上述 Cu(II)配合物修饰碳糊电极(Cu(II)配合物-GPE, Cu(II) complex-GPE)置于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中进行连续循环伏安扫描, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $-0.2 \sim -1.6 \text{ V}$, 用于电极的清洗与活化。按照上述同样的方法制备不含 Cu(II)配合物的纯碳糊电极(GPE)。

2 结果与讨论

2.1 Cu(II)配合物的 XPS 分析

图 1A 和 1B 分别是 Cu(II)配合物中 Cu2p、N1s 谱, 从图 1A Cu2p 谱中可以看出在 955.2 和 932.3 eV 处出现了 Cu2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 的特征峰^[21], 从拟合峰中可以看出 934.6 eV 是二价铜的 3d¹⁰ 峰, 944.3 eV 是二价铜的 3d⁹ 峰, 也是 3d¹⁰ 峰的卫星峰, 942.1 eV 是二价铜的 2p_{3/2} 峰^[22], 说明该配合物中的 Cu 是以

Cu²⁺形式存在。从图 1B 的 N1s 谱中可以看出分别在 399.0、399.6 eV 处出现了 N-C、N-Cu^[23]的特征峰, 说明 Cu(II)配合物中 Cu 离子与配体中 N 元素相连接。

2.2 Cu(II)配合物的形貌

为研究 Cu(II)配合物的形貌, 使用扫描电子显微镜(SEM)对 Cu(II)配合物, 石墨粉以及其混合物进行了形貌的表征, 如图 2 所示。图 2a~2c 分别是石墨粉, Cu(II)配合物以及石墨粉和 Cu(II)配合物的混合物的扫描电镜图。从图 2b 中可以看出 Cu(II)配合物呈现层状结构, 其表面比石墨粉表面(图 2a)更加粗糙。

2.3 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 两电极阴极极化曲线

为了比较两电极在酸性介质中析氢催化活性, 分别将 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 两电极置于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 溶液中测试两电极的阴极极化曲线。图 3A 是 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 溶液的阴极极化曲线, 线性扫描范围是 $-0.2 \sim -1.4 \text{ V}$ (vs SCE), 扫描速率是 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从图中可以看出, 与 GPE 相比, Cu(II)配合物-GPE 起始析氢电

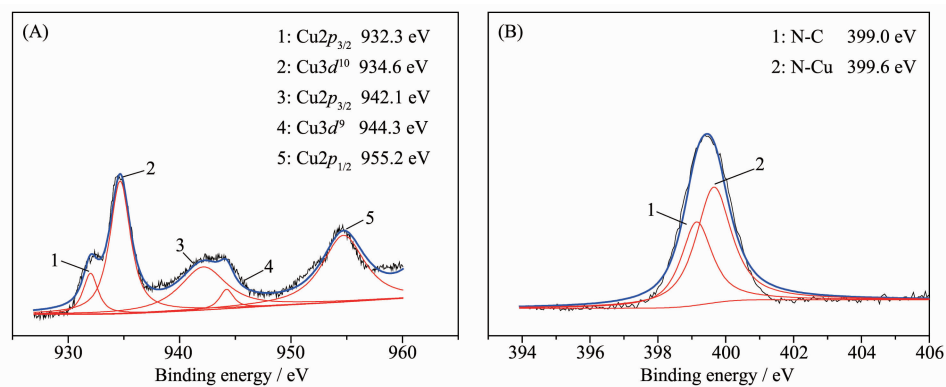
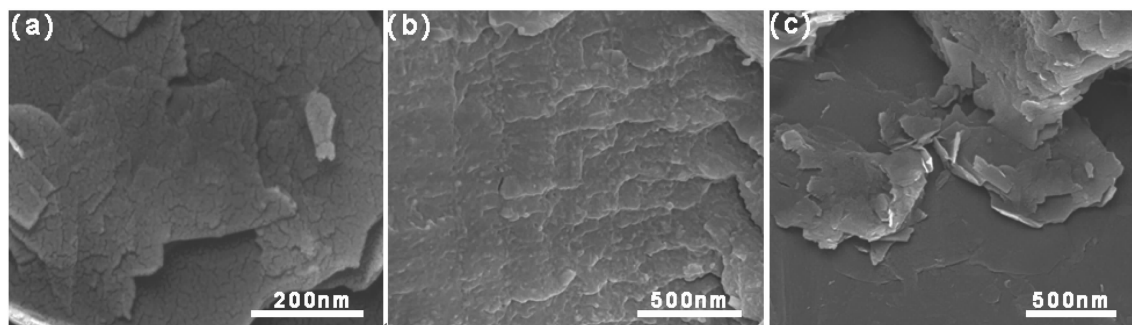


图 1 Cu2p (A)和 N1s (B) 的 XPS 谱

Fig.1 X-ray photoelectron spectra for the Cu2p (A) and the N1s (B)



(a) Graphite powder; (b) Cu(II) complex; (c) Mixture of the Cu(II) complex and graphite powder

图 2 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the samples

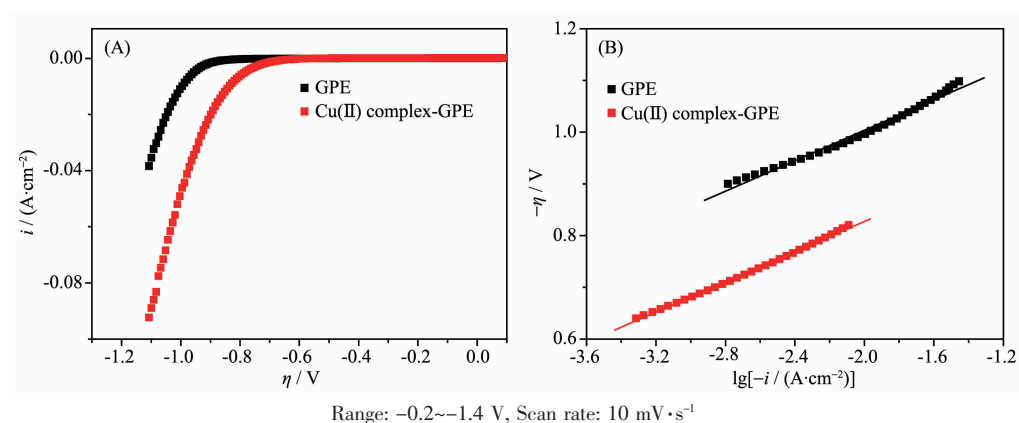
图 3 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阴极极化曲线 (A)和 Tafel 曲线 (B)

Fig.3 Polarization curves (A) and Tafel curves (B) for HER on the GPE and Cu(II) complex-GPE electrodes in the $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

表 1 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的动力学参数Table 1 Kinetic parameters of HER on the GPE and Cu(II) complex-GPE electrodes in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution*

Electrode	T / K	b / V	α	$\lg[-i_0 / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})]$	η_{10} / V
GPE	298.15	0.147	0.40	-8.77	0.996
Cu(II) complex-GPE	298.15	0.146	0.40	-7.67	0.826

* α is the charge transfer coefficient; η_{10} is the overpotential ($i=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

位正移了 170 mV, 说明 Cu(II)配合物的加入明显地降低了析氢反应过程中的过电势。利用 Tafel 公式 1 分别计算 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 电极的析氢动力学参数(表 1):

$$\eta = a + b \lg i \quad (1)$$

$$a = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_0$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

式中, η 为阴极过电势, a 为 Tafel 截距, b 为 Tafel 斜率, i 为极化电流密度, α 为电子的传递系数, i_0 为交换电流密度。 i_0 与电极反应的性质, 电极材料密切相关, 是反映电极动力学特征的重要参数, 交换电流密度越大, 去极化能力越强, 进而反映出电极材料在电极反应中的催化性能越强。从表 1 可以看出, Cu(II)配合物-GPE 的交换电流密度是 GPE 电极的

13 倍, 在同一电流密度 ($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下, Cu(II)配合物-GPE 的析氢超电势比 GPE 降低了 170 mV, 进一步说明 Cu(II)配合物的加入增强了工作电极的去极化能力以及催化活性, 同时降低了析氢反应中的过电势。

2.4 配合物含量对析氢性能的影响

为了探究不同含量 Cu(II)配合物对催化析氢性能的影响, 测试了不同质量分数 Cu(II)配合物 (10%, 15%, 20%)-GPE 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的阴极极化曲线 (Supporting Information, Fig.S4)。根据 Tafel 公式计算这些电极的动力学参数, 列于表 2 中, 从表 2 中可以看出, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 3 个 Cu(II)配合物-GPE 电极析氢过电位相差并不大, 但 Cu(II)配合物 (15%)-GPE 电极的 i_0 分别是 Cu(II)配合物 (10%)-GPE 和 Cu(II)配合物 (20%)-GPE 的 13 倍和 1.4 倍。由此可见, Cu(II)配合物在电极中

表 2 不同质量分数 Cu(II)配合物 (10%, 15%, 20%)-GPE 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的动力学参数Table 2 Kinetic parameters of HER on the Cu(II) complex-GPE electrodes with various contents of the complex in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

	Content / %	b / V	α	$\lg[-i_0 / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})]$	η_{10} / V
Cu(II) complex-GPE	10	0.121	0.49	-8.79	0.822
	15	0.146	0.40	-7.67	0.826
	20	0.142	0.42	-7.82	0.827

所占的质量分数对催化析氢的析氢电位影响并不大,但 Cu(II)配合物(15%)-GPE 电极的去极化能力要比 Cu(II)配合物 (10%)-GPE 和 Cu(II)配合物(20%)-GPE 的强。

2.5 温度对析氢性能的影响

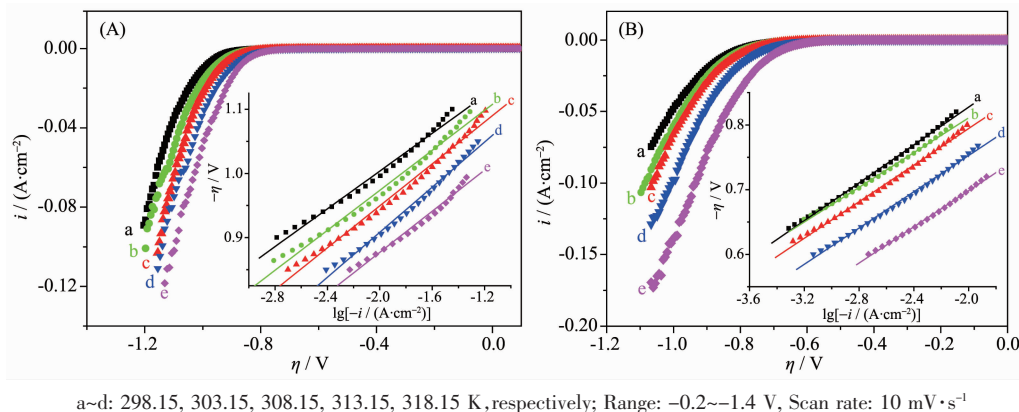
为了比较不同析氢电极材料在酸性介质中的析氢活化能的大小,将 2 种析氢工作电极置于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中记录不同温度下的阴极极化曲线。由于固体石蜡的熔点是 320 K,所选取温度点为 298.15,303.15,308.15,313.15,318.15 K。图 4 为 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 分别在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同温度下的阴极极化曲线以及相应 Tafel 曲线,从图 4 可以看出,温度对不同电极材料的析氢催化性能都有一定的影响,随着温度的逐渐升高,GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 的析氢电位也逐渐正移,其 Tafel 曲线与温度之间均具有较好的线性关系。根据 Tafel 公式计算的 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 电极

析氢动力学参数列于表 3。从表 3 中可以看出,随着温度的逐渐升高,交换电流密度 i_0 逐渐增大,电极材料的催化活性逐渐增强。在同一交换电流密度($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下,温度从 298.15 K 升高到 318.15 K 时,GPE 电极的析氢过电位正移了 125 mV,Cu(II)配合物-GPE 电极的析氢过电位正移了 126 mV。可见,温度的升高可使析氢过电势降低,同时使电流密度增大,有利于电极材料催化活性的增强。

根据不同温度下的 Tafel 曲线,以 $\lg(-i_0)$ 对 T^{-1} 作图,线性拟合出 2 条直线,分别得到其对应的斜率,再根据 Arrhenius 公式计算其活化能。GPE 析氢活化能为 $121.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,Cu(II)配合物-GPE 的析氢活化能为 $59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Cu(II)配合物-GPE 的析氢活化能小于 GPE 的,说明 Cu 配合物电极具有相对好的析氢活性。

2.6 电极的交流阻抗

由于电催化析氢反应主要发生在电极表面,采



a~d: 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 K, respectively; Range: $-0.2 \sim -1.4 \text{ V}$, Scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
图 4 GPE (A)和Cu(II)配合物-GPE (B)在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同温度下的阴极极化曲线
Fig.4 Tafel plots of HER on GPE (A) and Cu(II) complex-GPE (B) in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at different temperatures

表 3 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同温度下的动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of HER on GPE and Cu(II) complex-GPE in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at different temperatures

Electrode	T / K	b / V	α	$\lg[-i_0 / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})]$	η_{10} / V
GPE	298.15	0.147	0.40	-8.77	0.996
	303.15	0.154	0.39	-8.44	0.992
	308.15	0.163	0.37	-8.04	0.984
	313.15	0.168	0.37	-7.62	0.944
	318.15	0.160	0.39	-7.43	0.871
Cu(II) complex-GPE	298.15	0.146	0.40	-7.67	0.826
	303.15	0.143	0.42	-7.55	0.794
	308.15	0.141	0.43	-7.52	0.778
	313.15	0.140	0.44	-7.21	0.730
	318.15	0.139	0.45	-7.03	0.700

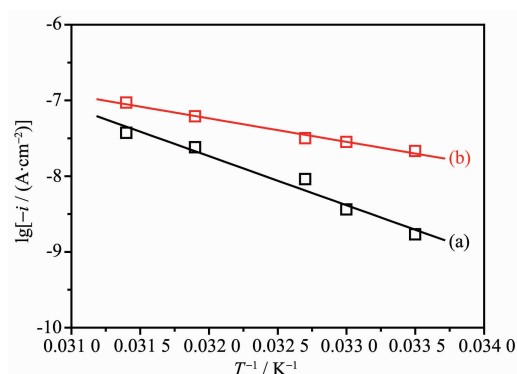


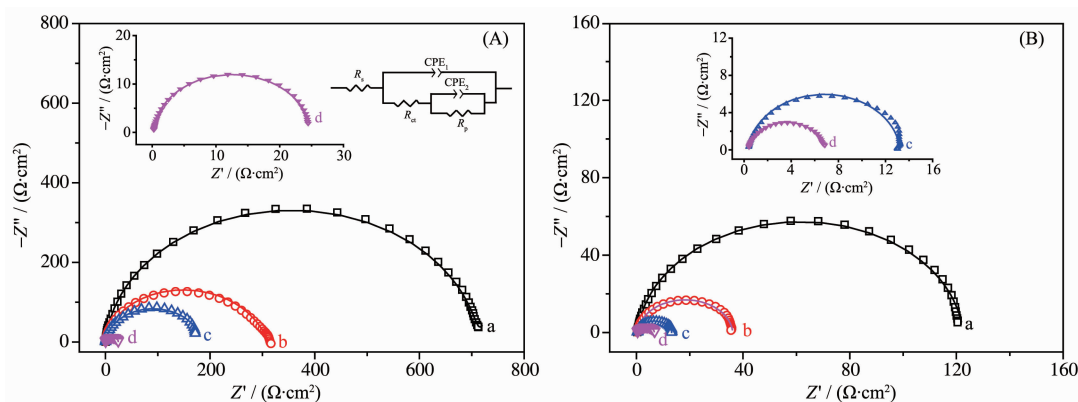
图 5 GPE (a)和 Cu(II)配合物-GPE (b)的 Arrhenius 曲线

Fig.5 Arrhenius plots for the GPE (a) and Cu(II) complex-GPE (b)

用电化学阻抗技术研究不同电极材料在电催化析氢过程中的界面状况。Nyquist 曲线是根据 Nyquist 的原始数据拟合得到的, 每个 Nyquist 曲线都表现出扁的半圆型, 并且每个扁的半圆型曲线都是由 2 个单独的半圆形曲线合并而成^[1]。在电极反应过程中, Nyquist 曲线中半圆的直径大小可以大致描述电

荷传递电阻(R_{ct})的大小, 在同一电极反应过程中, 随着电势的增加, R_{ct} 的值逐渐减小, 这表明该反应容易发生。图 6A 和 6B 为 GPE 和 Cu(II)配合物-GPE 分别置于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中不同析氢电位下的交流阻抗谱图, 从图中可以看出所有的电极交流阻抗谱图基本都呈现出扁的半圆形状。且随着析氢电位的增大, 扁的半圆直径逐渐减小。在同一析氢电位下, Cu(II)配合物-GPE 的交流阻抗谱图的半圆直径均小于 GPE 的交流阻抗谱图的半圆直径。根据交流阻抗谱图的数据可以模拟出等效的电路图(图 6A 右上插图), 其中等效电路图里的 R_s 表示电解液本身的电阻, R_{ct} 表示电极反应过程中的电荷传递电阻, R_p 表示吸附氢 H_{ads} 中间体的伪电阻, 2 个恒相位元件($\text{CPE}_1, \text{CPE}_2$)分别代替因吸附氢 H_{ads} 产生的双层电容 C_{dl} 和伪电容 C_p 。恒相位元件 CPE 用于解释由于电极表面的不均匀性导致的电容元件的非理想行为。

将等效电路元件的参数拟合数值列于下表 4



a~d: -0.9, -1.0, -1.1, -1.2 V, respectively; Frequency range: 100 kHz~0.1 Hz; Amplitude: 5 mV

图 6 GPE (A)和 Cu(II)配合物-GPE (B)在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中不同极化电势下的电化学阻抗谱图Fig.6 Nyquist plots of GPE (A) and Cu(II) complex-GPE (B) in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at different potentials

表 4 等效电路各元件的拟合参数

Table 4 Model parameters of the elements simulated from the experimental EIS data in Fig.6

Electrode	E / V (vs SCE)	$R_s /$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_1 /$ $(\text{mS} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{ct} /$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_2 /$ $(\text{mS} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$C_{dl} /$ $(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p /$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
GPE	-0.9	0.227	8.12	0.95	711	13.9	0.79	8.39	1 972
	-1.0	0.345	4.84	1	182	6.52	0.65	4.84	222
	-1.1	0.235	7.70	0.94	89.5	9.75	1	7.99	84.4
	-1.2	0.256	4.52	0.98	24.5	7.62	1	4.53	42.0
Cu(II) complex-GPE	-0.9	0.353	10.3	0.98	12.5	6.47	0.88	10.5	109
	-1.0	0.358	7.55	1	8.34	9.29	0.87	7.55	27.4
	-1.1	0.386	11.6	0.95	6.76	5.97	0.81	12.5	8.63
	-1.2	0.415	5.70	1	4.80	5.39	0.87	5.70	1.51

中,其中 Y_1 和 Y_2 表示恒相位元件(即 CPE)参数, n_1 和 n_2 表示 CPE 指数, C_{dl} 是双层电容,电极的真实表面积可以粗略的用双层电容 C_{dl} 的大小来表示, C_{dl} 根据 Brug 提出的方程 2 计算得到:

$$Y_1 = C_{dl}^n (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n} \quad (2)$$

从表中数据可以看出,在析氢电位为 -0.9 V 时, Cu(II)配合物-GPE 的双层电容 C_{dl} 是 CPE 电极的 1.25 倍,进一步说明了 Cu(II)配合物的加入使 Cu(II)配合物-GPE 电极的真实比表面积增大。同一电极材料,随着电极电势的增加,电荷传递电阻 R_{ct} 和伪电阻 R_p 的值均逐渐减小,且在同一电势下, Cu(II)配合物-GPE 的 R_{ct} 小于 GPE 的,为 GPE 的 $1/56 \sim 1/5$, 这表明 Cu(II)配合物-GPE 电极在析氢反应过程中对电子的转移起到了促进作用;同时, Cu(II)配合物-GPE 的 R_p 也小于 GPE 的,这表明 Cu(II)配合物-GPE 的氢吸附要比 GPE 弱得多,从而析氢反应产生的氢气更容易从 Cu(II)配合物-GPE 的活性位点表面逸出。

3 结 论

通过水热法合成含有 5-磺基间苯二甲酸单钠盐和 1,10-菲咯啉混合配体的 Cu(II)配合物,对其结构进行了表征。电化学测试阴极极化曲线结果表明,在同一电流密度($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下, Cu(II)配合物-GPE 的析氢超电势与 GPE 相比降低了 170 mV ,且交换电流密度是 GPE 电极的 13 倍。该研究表明碳糊中 Cu(II)配合物的加入不但能降低析氢反应过程中的过电势,增强电极的催化活性,而且对析氢反应过程中电子的转移起到一定促进作用,该研究进一步推动了配合物在电催化剂方面的应用。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Li L L, Li X Y, Ai L H, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*:90265-90271
- [2] Wang L, Han Y Z, Feng X, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*:361-381
- [3] Gao Y W, Li S M, Li Y X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *202*:165-174
- [4] XIA Liang-Min(夏良敏), CHEN Hao(陈浩), WU An-Qing(吴安庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(4):560-568
- [5] SHI Chang-Dong(侍昌东), CHEN Sheng(陈圣), CHENG Mei-Ling(程美令), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(1):89-96
- [6] JIANG Yin-Zhi(江银枝), ZHAO Gong-Cheng(赵攻城), SHI Yong-Qiang(时永强), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), **2016**, *36*(3):893-899
- [7] Kornienko N, Zhao Y, Kley C S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(44):14129-14135
- [8] Hinogami R, Yotsuhashi S, Deguchi M, et al. *ECS Electrochem. Lett.*, **2012**, *1*(4):H17-H19
- [9] Gao X L, Gong Y, Zhang P, et al. *CrystEngComm*, **2014**, *16*(36):8492
- [10] NIE Ming(聂明), LU Shun(陆顺), LI Qing(李庆), et al. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), **2016**, *46*(4):357-364
- [11] Jia G, Gao Y F, Zhang W, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**, *34*:211-214
- [12] Mao J J, Yang L F, Yu P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2012**, *19*:29-31
- [13] Zhang P, Yang X, Jiang P G, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(43):34058-34064
- [14] Qin J S, Du D Y, Guan W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(22):7169-7177
- [15] He J B, Ma G He, Chen J C, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*(17):4845-4850
- [16] Siddhardha R S S, Lakshminarayanan V, Ramamurthy S S. *J. Power Sources*, **2015**, *288*:441-450
- [17] Rousseau G, Rodriguez-Albelo L M, Salomon W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*(1):449-456
- [18] Moradpour A, Ghaffarinejad A, Maleki A, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(86):70668-70674
- [19] Hosseini S R, Ghasemi S, Ghasemi S A. *J. Mol. Liq.*, **2016**, *222*:1068-1075
- [20] Liu L, Zha D W, Wang Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*(27):14712-14719
- [21] Yin M, Wu C K, Lou Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*:9506-9511
- [22] CHUAN Xiu-Yun(传秀云), LI He-Jun(李贺军), CHEN Dai-Zhang(陈代璋), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **1999**, *27*:282-286
- [23] Zhang Z D, Zhang X, Zheng T, et al. *J. Mol. Struct.*, **1999**, *478*:23-27