

DOI: 10.13208/j.electrochem.141030

Artical ID:1006-3471(2015)02-0187-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 187-192

Http://electrochem.xmu.edu.cn

二元析氧催化剂 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 的制备及性能研究

杨太来,董文燕,杨慧敏,张 力,梁镇海*

(太原理工大学化学化工学院,山西 太原 030024)

摘要: 用热分解法制得不同混合比例的二元金属氧化物催化剂 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), 使用 SEM、XRD 和 XPS 观察表征催化剂形貌、晶型和价态, 使用线性扫描伏安、阶梯波伏安和恒电位测试电极活性、过电位和稳定性. 结果表明, 该 Co_3O_4 和绿铬矿型 Cr_2O_3 混合物形成固溶体 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$, $x=0.2$ 时, $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 电极性能较单一 Co_3O_4 和 Cr_2O_3 电极好, 在高电位 (1.0 V vs. Ag/AgCl), 其电流强度是 Co_3O_4 的 15.2 倍, Cr_2O_3 的 3.75 倍, 其过电位 ($\eta=0.0703$ V) 也较 Co_3O_4 ($\eta=0.6109$ V) 和 Cr_2O_3 ($\eta=0.435$ V) 小, 催化性能最好, 在强碱性溶液 (pH=13) 中有良好的稳定性.

关键词: 热分解; 二元氧化物; 析氧反应; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

电化学或光电化学分解水制氢是目前较广泛应用的一种方法^[1]. 水分解包括阳极析氧和阴极析氢, 析氧和析氢催化剂正成为研究的关键^[2]. 电解水制氢面临的重大问题仍是催化剂成本和效率问题. 贵金属氧化物, 如 RuO_2 和 IrO_2 电解水中氧电位极小, 催化活性高, 而高成本的因素使其在工业电解水中难得到广泛应用^[3].

非贵金属氧化物尖晶石结构的 MnO_2 和 Co_3O_4 常被用于析氧催化剂. Co_3O_4 具有相对较高的析氧催化活性, 与其它材料混合可以改善 Co_3O_4 的析氧催化活性^[4]. Tobias 等^[5]报道了 Co_3O_4 与二元金属氧化物 (CuCo_2O_4 、 CoMoO_4 、 CoFe_2O_4 、 CoWO_4 、 NiCo_2O_4 、 CoMnO_4) 组成的混合催化剂, 其中大部分混合物仅降低或微增 Co_3O_4 的析氧性能, 只有 CuCo_2O_4 可大幅增加其析氧性能. Liu 等^[6]合成了分层 $\text{Zn}_x\text{-Co}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米棒, 该二元混合物的析氧催化性能较纯 Co_3O_4 的有显著地提高. 然而铬氧化物析氧阳极催化剂的报道仍不多, 钴铬二元混合氧化物析氧催化剂的报道更少. 钴和铬均属同一周期的过渡元素, 其原子半径相近, 两者有很多相似. 本文采用 Cr_2O_3 和 Co_3O_4 二元混合氧化物阳极析氧催化剂, 以期改善析氧催化剂的活性和稳定性.

1 实验

1.1 试剂及仪器

试剂: 钛片, 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 氯化铬 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 草酸, 氢氧化钾和正丁醇, 皆分析纯.

仪器: VMP2-多通道恒电位仪.

1.2 基底处理

将钛片 ($1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) 在砂纸上打磨, 磨圆边缘以克服边缘效应, 置于 30% 的氢氧化钾溶液煮沸 2 h, 再放入 10% 的草酸溶液煮沸酸蚀至钛片表面呈均匀灰白麻面状, 蒸馏水冲洗干净、晾干即可.

1.3 电极制备

以氯化钴为钴源, 氯化铬为铬源, 按钴铬不同摩尔配比 (1:0、0.8:0.2、0.6:0.4、0.4:0.6、0.2:0.8、0:1), 分别溶于 10 mL 正丁醇超声溶解, 混匀. 将该混合液均匀涂覆于钛基底上, 100°C 电热鼓风干燥箱干燥, 再重复涂覆、干燥, 反复 5 次, 然后 450°C 的厢式电阻炉热分解 10 min. 最后将整个过程重复 6 次, 最后一次热分解 1 h.

1.4 电极表征

使用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子) 观察电极表面形貌; 使用 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征电极涂层物相; 使用 VG Es-calab250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国热电子) 分析电极涂层中元素的价态.

1.5 电化学性能测试

三电极体系由工作电极、铜片对电极、Ag/AgCl 参比电极和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-3}$ KOH 电解液组成。

VMP2-多功能电化学工作站 (Princeton Applied Research Instruments, Inc., USA) 测试电极电化学性能: 线性扫描伏安法 (LSV) 扫描电位区间 $0.51 \sim 0.91 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$, 扫描速率 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 阶梯波伏安法扫描区间为 $0.51 \sim 0.91 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 交流阻抗测量消除欧姆压降 iR 的影响; 恒电位法设置电位 $0.745 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$, 测试时间 30 min 。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜形貌

图 1 给出纯 Cr_2O_3 (A) 和 Co_3O_4 (F) 催化剂的表面微观结构形貌。可以发现, Cr_2O_3 表面比较粗糙、松散, 裂纹较多, Co_3O_4 表面也较粗糙, 而较致密, 无较大裂纹。图 1B~E 为不同混合配比钴铬氧化物催化剂表面形貌照片。从照片看出, 随着混合物中 Co 含量增加, 电极表面粗糙度降低, 其表面越来越致密, 这与 Co_3O_4 表面结构有关, Co 含量增加, Co_3O_4 越发占据主导, 故电极表面更致密。

2.2 X 射线衍射谱图

图 2 所示为钴铬氧化物 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 催化剂的 XRD 谱图。图中 a 和 f 分别为纯铬氧化物和纯钴氧化物谱图。f 谱图特征衍射峰与 Co_3O_4 标准卡片晶型一致 (JCPDS No. 42-1467, $2\theta = 19.000^\circ, 31.271^\circ, 36.852^\circ, 38.541^\circ, 44.808^\circ, 55.655^\circ, 59.375^\circ, 65.236^\circ$), 该氧化物即为 Co_3O_4 [7]。a 谱图特征衍射峰与 Cr_2O_3

标准卡晶型一致 (JCPDS No. 38-1479, $2\theta = 24.493^\circ, 33.596^\circ, 36.195^\circ, 41.479^\circ, 50.219^\circ, 54.851^\circ, 63.447^\circ, 65.104^\circ$), 该氧化物为绿铬矿型 Cr_2O_3 [8]。据 Hume-Rothery 氧化物固溶体形成的 15% 规则 [9], 当两种氧化物的离子半径比满足 $(R_1 - R_2)/R_1 < 15\%$, 易生成固溶体。根据钴离子半径 (0.62 pm) 和铬离子半径 (0.61 pm) 的数值估算可知 $(R_1 - R_2)/R_1 < 15\%$, 因此钴铬氧化物理论上可形成固溶体。从谱图 2 可知, b、c、d 的特征峰基本类似, 均与尖晶石型 CoCr_2O_4 (JCPDS No. 22-1084, $2\theta = 30.304^\circ, 35.714^\circ, 43.384^\circ, 53.886^\circ, 57.451^\circ, 63.101^\circ$) 的特征峰基本一致, 但出现轻微的偏移; e 的特征峰与尖晶石型 Co_2CrO_4 (JCPDS No. 24-0326, $2\theta = 30.993^\circ, 36.495^\circ, 44.300^\circ, 54.899^\circ, 58.640^\circ, 64.476^\circ$) 的特征峰基本一致, 但也出现轻微的偏移。由于 CoCr_2O_4 、 Co_2CrO_4 均属于立方晶系, 根据立方晶系晶格常数计算公式 $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, (h, k, l 为晶面指数, a 为晶格常数, d_{hkl} 为晶面间距), 可依次求得 b、c、d、e 晶格常数分别为 0.83828 nm 、 0.83414 nm 、 0.83170 nm 、 0.81704 nm 。其中 b、c、d 的晶格常数与 CoCr_2O_4 的标准晶格常数 0.83299 nm 大致一致, 但有稍微的差别; e 的晶格常数与 Co_2CrO_4 标准晶格常数 0.81700 nm 也大致一致, 有稍微的差别。造成上述现象的原因是在这些混合物中, Co 和 Cr 并不是恰好以 1:2 (如 CoCr_2O_4) 或 2:1 (如 Co_2CrO_4) 的整数比存在的, 而是有少量的 Co 离子取代了 CoCr_2O_4 、 Co_2CrO_4 中的 Cr 离子, 或 Cr 离子取代了 CoCr_2O_4 、 Co_2CrO_4 中的 Co 离子。由于 Co、Cr 离子半径不同, 因此进入晶胞发生取代后, 导致原来的晶胞体积发生变化, 晶格

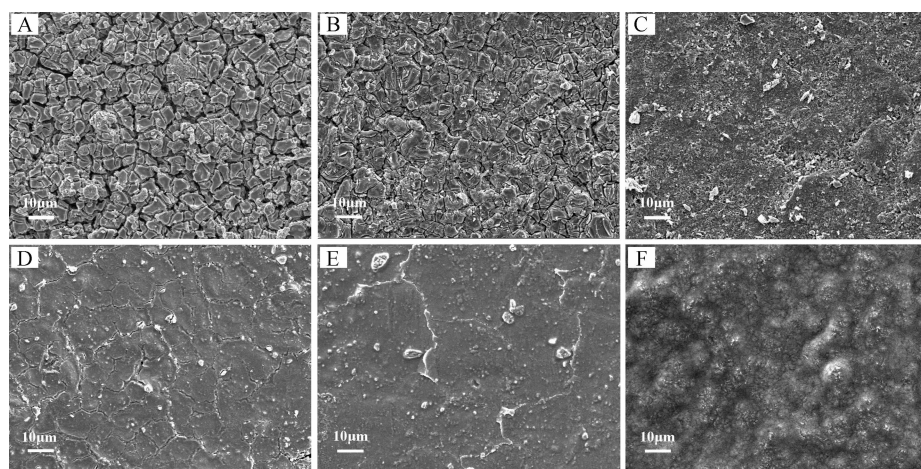


图 1 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 催化剂的 SEM 照片 A. $x = 0$; B. $x = 0.2$; C. $x = 0.4$; D. $x = 0.6$; E. $x = 0.8$; F. $x = 1$

Fig. 1 SEM images of $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ catalysts A. $x = 0$; B. $x = 0.2$; C. $x = 0.4$; D. $x = 0.6$; E. $x = 0.8$; F. $x = 1$

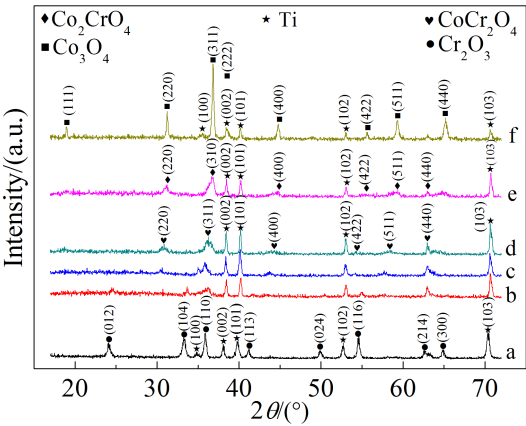


图 2 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 催化剂的 XRD 谱图
a. $x = 0$; b. $x = 0.2$; c. $x = 0.4$; d. $x = 0.6$; e. $x = 0.8$; f. $x = 1$
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ catalysts
a. $x = 0$; b. $x = 0.2$; c. $x = 0.4$; d. $x = 0.6$; e. $x = 0.8$; f. $x = 1$

常数改变,从而引发 d 值变化,特征峰的位置也随之变化. 这进一步验证了混合物是 Co 或 Cr 离子进入 CoCr_2O_4 、 Co_2CrO_4 的晶胞,取代了其中的 Cr

或 Co 离子,形成了取代固溶体.

2.3 X 射线光电电子能谱

图 3 是 $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 催化剂的光电子能谱图. 图 3A 为该催化剂的光电子全谱图,含有元素 Co、Cr、O,同时也存在 C 元素,这是由于正丁醇灼烧后残留的. 图 3B 为 Co 的 2p 轨道谱图,其中 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道的峰值分别出现在结合能 (Binding Energy, BE) 为 780.5 和 796.3 eV 处,并分别伴随有一个卫星峰,表明 Co 元素以 Co_3O_4 形式存在,这与文献报道基本一致^[10]. 图 3C 为 Cr 的 2p 轨道谱图,其中 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的轨道的峰值分别出现在 BE 为 576.4 和 586.0 eV 处,与文献比对,Cr 的存在形态为 Cr_2O_3 ^[11-12]. 谱图 3D 为 O 1s 的轨道图,其中 531.4 和 530.3 eV 处峰分别对应于 Cr—O 键和 Co—O 键^[13-14].

2.4 电化学性能

1) 线性扫描伏安曲线

图 4 示出不同配比钴铬氧化物电极的线性伏

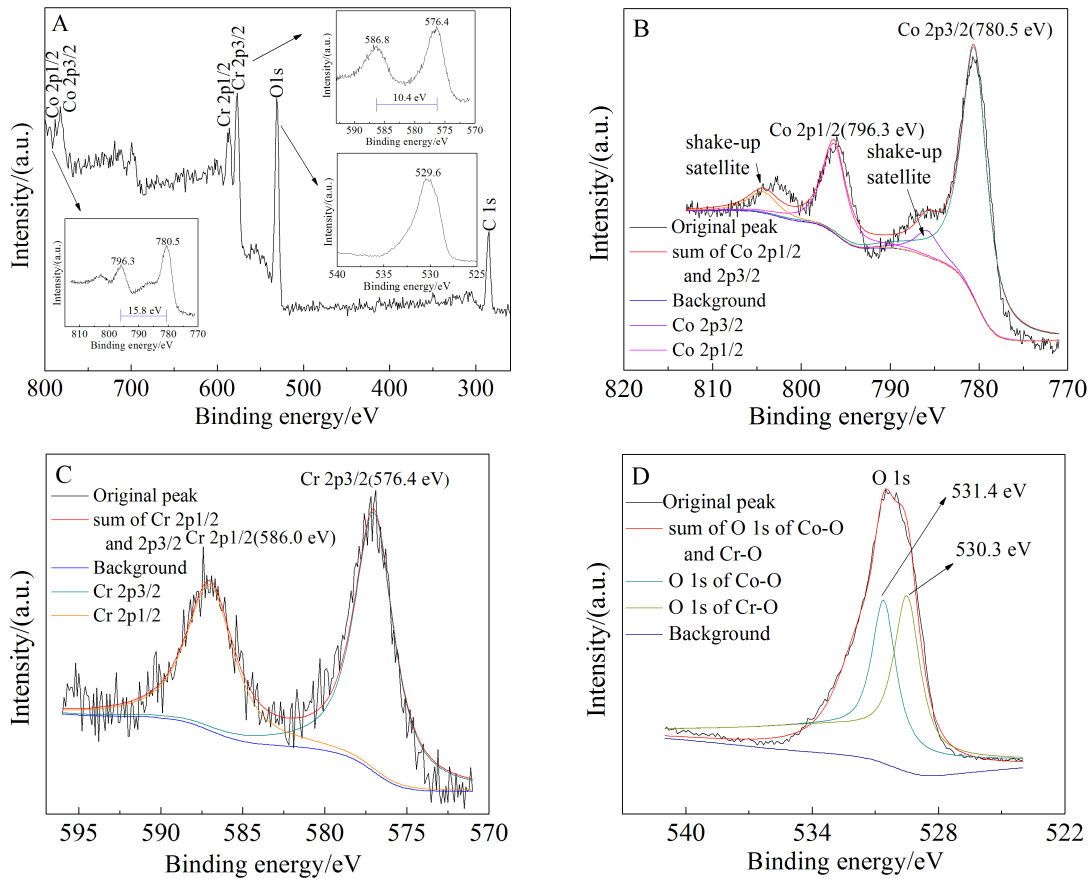


图 3 $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 催化剂的 XPS 谱图 A. 全谱图; B. Co 2p 轨道谱图; C. Cr 2p 轨道谱图; D. O 1s 轨道谱图
Fig. 3 XPS spectra of $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ sample A. Full-scale spectrum; B. Spectrum of Co 2p; C. Spectrum of Cr 2p; D. Spectrum of O 1s

安曲线(LSV). 从图中可以看出, Co_3O_4 电极电位增至 1.0 V (vs. Ag/AgCl), 仍无明显电流. 而当 Cr_2O_3 电极电位为 0.8 V 左右时电流虽然急剧增加, 但相比 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ ($x = 0.2, x = 0.4$) 电极电流仍非常小. 高电位区 (0.7 ~ 1.0 V, vs. Ag/AgCl) 时, $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 电极电流值均比单一 Cr_2O_3 和 Co_3O_4 电流高. 1.0 V (vs. Ag/AgCl) 时, $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 、 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 电极电流分别为 $1.809 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $4.83 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.19 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 据电流强度 (一种催化活性的测定方法) 的比较可知, $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 电极催化活性是 Co_3O_4 的 15.2 倍, 是 Cr_2O_3 的 3.75 倍^[15-16]. 通过计算各配比下催化剂的析氧动力学参数及相应过电位值 (如表 1) 可以发现, 混合物的 a 值均比单一氧化物低, a 值越小过电位越小, 而混合物的交换电流密度 i_0 也较单一氧化物的 i_0 大, 可知其析氧反应速率更大, 再结合其具体的过电位值, 可以得出二元混合氧化物的催化活性要高于单一一种氧化物. 而 $x = 0.2$ 时, 其 a 值较小, 交换电流密度 i_0 最大, 过电位最小, 因此其具有最好的析氧催化活性.

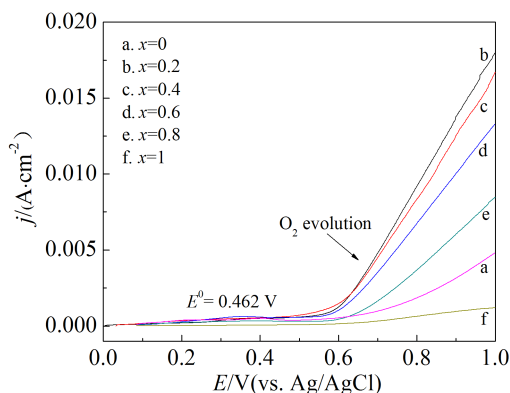


图 4 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的线性伏安曲线

Fig. 4 LSV curves of $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

2) η -lgi 曲线

图 5 示出不同钴铬配比电极 η -lgi 曲线, 据 $\eta = V_{\text{appl}} - iR - E^0$ (V_{appl} 为施加电位, E^0 为氧气理论分解电位)^[17-20]. 整个电路电阻 R 很小, i 非常小, iR 可忽略. 通过计算各电极析氧动力学参数及相应过电位值 (如表 1) 可知, $x = 0.2$ 和 $x = 0.4$ 时, 其 Tafel 斜率 b 值明显大于其它配比下的 b 值, 而 $x = 0.2$ 时, 其 a 值较小, i_0 最大. 电流强度 $1 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot$

表 1 电极的析氧动力学参数及过电位

Tab. 1 Oxygen evolution kinetic parameters and overpotentials of the electrodes

	b/V	a/V	$i_0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	η/V
Co_3O_4	0.3299	1.6006	9.922×10^{-6}	0.6109
$\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$	0.4954	1.5565	7.213×10^{-4}	0.0703
$\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_{3/2}$	0.4978	1.5785	6.747×10^{-4}	0.0851
$\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3/2}$	0.2741	1.1415	6.847×10^{-5}	0.3192
$\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3/2}$	0.2515	1.1586	2.473×10^{-5}	0.4041
Cr_2O_3	0.3967	1.6251	8.008×10^{-5}	0.4350

cm^{-2} 时, 过电位大小顺序 $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2} < \text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_{3/2} < \text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3/2} < \text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3/2} < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Co}_3\text{O}_4$, 相应过电位值分别为 0.0703、0.0851、0.3192、0.4041、0.4350、0.6109 V. 因此, 相比纯 Cr_2O_3 或 Co_3O_4 , $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 电极过电位降幅最大, 几乎接近贵金属氧化物电极. 在同一电解液中, 氧气理论分解电位一定, 故 $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 电极实际析氧电位最低.

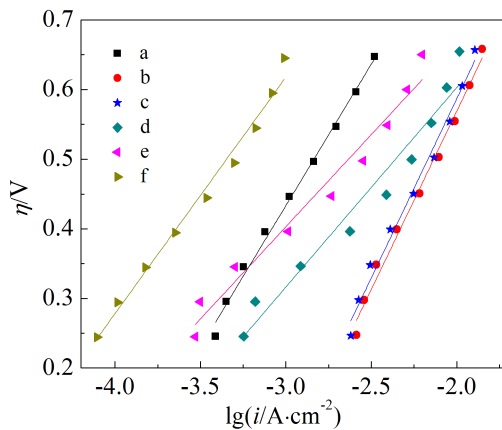


图 5 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 电极 η -lgi 曲线

a. $x = 0$; b. $x = 0.2$; c. $x = 0.4$; d. $x = 0.6$; e. $x = 0.8$; f. $x = 1$

Fig. 5 η -lgi curves of $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ electrodes

a. $x = 0$; b. $x = 0.2$; c. $x = 0.4$; d. $x = 0.6$; e. $x = 0.8$; f. $x = 1$

3) 稳定性

图 6 示出 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 电极恒电位 i - t 曲线. 电流强度降低表明电极活性退化. 图示可知, 在测试的最后, 曲线 b 的电流强度值仍然远大于曲线 a 和 f 的电流强度值, 初始几十秒内, 曲线 a 和 f 的电流强度值急剧下降, 其后分别迅速稳定于 1×10^{-6} 、 4.5×10^{-7}

$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 相比于曲线 a 和 f, 曲线 b 的电流强度下降较缓慢, 2 min 时其电流强度降至最低, 随后电流强度逐增, 几十分钟内基本维持于 $7\times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其 $i-t$ 曲线斜率 $k=4\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, 该电极有良好稳定性^[15,21].

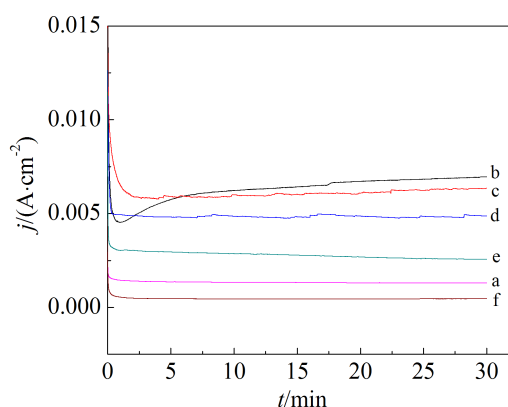


图6 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 催化剂的恒电位曲线

a. $x=0$; b. $x=0.2$; c. $x=0.4$; d. $x=0.6$; e. $x=0.8$; f. $x=1$

Fig. 6 Chronoamperometric curves of $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ catalysts

a. $x=0$; b. $x=0.2$; c. $x=0.4$; d. $x=0.6$; e. $x=0.8$; f. $x=1$

3 结论

热分解制得不同配比钴铬混合氧化物催化剂, 该 Co_3O_4 和绿铬矿型 Cr_2O_3 混合物形成 $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3/2}$ 固溶体. $x=0.2$ 时, $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3/2}$ 电极在高电位 (1.0 V vs. Ag/AgCl) 时, 其电流强度是 Co_3O_4 的 15.2 倍, Cr_2O_3 的 3.75 倍, 其过电位值 ($\eta=0.0703 \text{ V}$) 也较 Co_3O_4 的 ($\eta=0.6109 \text{ V}$) 和 Cr_2O_3 的 ($\eta=0.435 \text{ V}$) 小, 起始析氧电位最低. 其 $i-t$ 曲线几十分钟内基本维持于 $7\times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 斜率 $k=4\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

参考文献(References):

- [1] Zhuo J Q, Wang T Y, Zhang G, et al. Salts of $\text{C}_{60}(\text{OH})_8$ electrodeposited onto a glassy carbon electrode: Surprising catalytic performance in the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 125 (10): 11067-11070.
- [2] Bajdich M, García-Mota M, Vojvodic A, et al. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(9): 13521-13530.
- [3] Robinson D M, Go Y B, Mui M, et al. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(3): 3491-3501.
- [4] Zhuang Z B, Sheng W C, Yan Y S. Synthesis of monodisperse $\text{Au}@\text{Co}_3\text{O}_4$ core-shell nanocrystals and their enhanced catalytic activity for oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(6): 3950-3955.
- [5] Grewe T, Deng X H, Weidenthaler C, et al. Design of ordered mesoporous composite materials and their electrocatalytic activities for water oxidation[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(12): 4926-4935.
- [6] Liu X J, Chang Z, Luo L, et al. Hierarchical $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoarrays with high activity for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(3): 1889-1895.
- [7] Bai B Y, Arandiyán H, Li J H. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , and 3D- Co_3O_4 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142(10): 677-683.
- [8] Cruz-Espinoza A, Ibarra-Galván V, López-Valdivieso A, et al. Synthesis of microporous eskolaite from Cr(VI) using activated carbon as a reductant and template[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 374(5): 321-324.
- [9] Zhang Y M, Yang S, Evans J R G. Revisiting Hume-Rothery's rules with artificial neural networks[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(3): 1094-1105.
- [10] Chen Z L, Chen S H, Li Y H, et al. A recyclable and highly active Co_3O_4 nanoparticles/titanate nanowire catalyst for organic dyes degradation with peroxymonosulfate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57(9): 170-176.
- [11] Gao S J, Dong C F, Luo H, et al. Scanning electrochemical microscopy study on the electrochemical behavior of CrN film formed on Co_3O_4 stainless steel by magnetron sputtering[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114(12): 233-241.
- [12] Keav S, Lu Y, Matam S K, et al. Chromium-induced deactivation of a commercial honeycomb noble metal-based CO oxidation catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469(1): 259-266.
- [13] Li X B, Yang S W, Sun J, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption performances of Co_3O_4 nanocube/reduced graphene oxide composite[J]. *Synthetic Metals*, 2014, 194 (8): 52-58.
- [14] Wu Z S, Ren W C, Wen L, et al. Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ semiconductor nanoheterostructures[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 3187-3194.
- [15] Chen S, Zhai T, Lu X H, et al. Large-area manganese oxide nanorod arrays as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(9): 13350-13354.

- [16] Zou X X, Goswami A, Asefa T. Efficient noble metal-free (electro)catalysis of water and alcohol oxidations by zinc-cobalt layered double hydroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(11): 17242-17245.
- [17] Zhao Q, Yu Z B, Yuan W, et al. Metal-C_i oxygen-evolving catalysts generated *in situ* in a mild H₂O/CO₂ environment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(5): 5251-5258.
- [18] Yu Z B, Zhao Q, Hao G Y, et al. A mild H₃BO₃ environment for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(8): 10191-10195.
- [19] Zhao Q, Yu Z B, Yuan W, et al. A WO₃/Ag-Bi oxygen-evolution catalyst for splitting water under mild conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(9): 13249-13255.
- [20] Wang W, Zhao Q, Dong J X, et al. A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(7): 7374-7380.
- [21] Xu C W, Wang H, Shen P K, et al. Highly ordered Pd nanowire arrays as effective electrocatalysts for ethanol oxidation in direct alcohol fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (13): 4256-4259.

Preparation and Properties of Binary Oxides Co_xCr_{1-x}O_{3/2} Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction

YANG Tai-lai, DONG Wen-yan, YANG Hui-min, ZHANG Li, LIANG Zhen-hai*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Binary metal mixed oxides of Co and Cr with nominal compositional formulas, Co_xCr_{1-x}O_{3/2} ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0), were obtained by thermal decomposition method. The morphologies, crystal forms and valence states of the catalyst powders were analyzed by SEM, XRD and XPS, respectively. And the electrochemical properties, overpotentials and stabilities of Co_xCr_{1-x}O_{3/2} electrodes for oxygen evolution reaction (OER) in an alkaline solution were evaluated by linear sweep voltammetry (LSV), staircase voltammetry and chronoamperometry, respectively. The results indicated that the mixtures of Co₃O₄ and eskolaite-Cr₂O₃ formed solid solutions of Co_xCr_{1-x}O_{3/2}. When $x = 0.2$, the electrocatalytic performance of Co_{0.2}Cr_{0.8}O_{3/2} catalyst was better than those of Co₃O₄ and Cr₂O₃. At high potential region (1.0 V vs. Ag/AgCl), the current density of Co_{0.2}Cr_{0.8}O_{3/2} catalyst was 15.2 times higher than that of Co₃O₄ and 3.75 times higher than that of Cr₂O₃. Furthermore, the overpotential of Co_{0.2}Cr_{0.8}O_{3/2} catalyst ($\eta = 0.0703$ V at a current density of 1×10^{-3} A·cm⁻²) was much lower than those of Co₃O₄ ($\eta = 0.6109$ V) and Cr₂O₃ ($\eta = 0.4350$ V), showing the best electrocatalytic property. In addition, the Co_{0.2}Cr_{0.8}O_{3/2} catalyst had good stability in strong alkaline solution (pH = 13) during OER process.

Key words: thermal decomposition; binary oxides; oxygen evolution reaction; electrochemical performance