

N-Doped Graphene Quantum Dots/Fe(CO)₂(NO)₂ Composite as an Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst

摘要

為了解決能源危機及緩解溫室氣體造成的全球暖化，環保的新興能源技術不斷崛起，其中的一項可再生能源水分解包含了析氫、析氧反應，但由於析氧反應涉及了多質子耦合及四個電子的轉移，所以在動力學上非常緩慢，被視為是目前水分解應用上最主要的障礙，於是開發出高效能、資源豐富且耐用的析氧電催化劑對於能源轉換是至關重要的。

本研究以三溴化吡啶 (PyBr₃) 利用超音波輔助震盪剝離石墨，產生懸浮於乙醇的石墨烯片，再與氮原子摻雜源的聚乙烯亞胺 (PEI) 混合進行水熱法合成，製造出兩相的氮摻雜石墨烯量子點 (GQDs)，兩相分別為親水性及疏水性，本次提取疏水性量子點混合自合成的過渡金屬錯合物 (Fe(CO)₂(NO)₂)，文獻中提及常見的Fe, Co, Ni金屬在水分解中具有相當高的活性，並因其電子組成，能取代具有高活性卻相當稀有的貴金屬，因此本研究以氮摻雜石墨烯量子點/鐵錯合物作為電化學中高效析氧反應的催化劑，能有效地降低塔佛斜率，提升析氧反應的效率，它的表現與現今析氧效能最優異的RuO₂貴金屬相當。

結果與討論

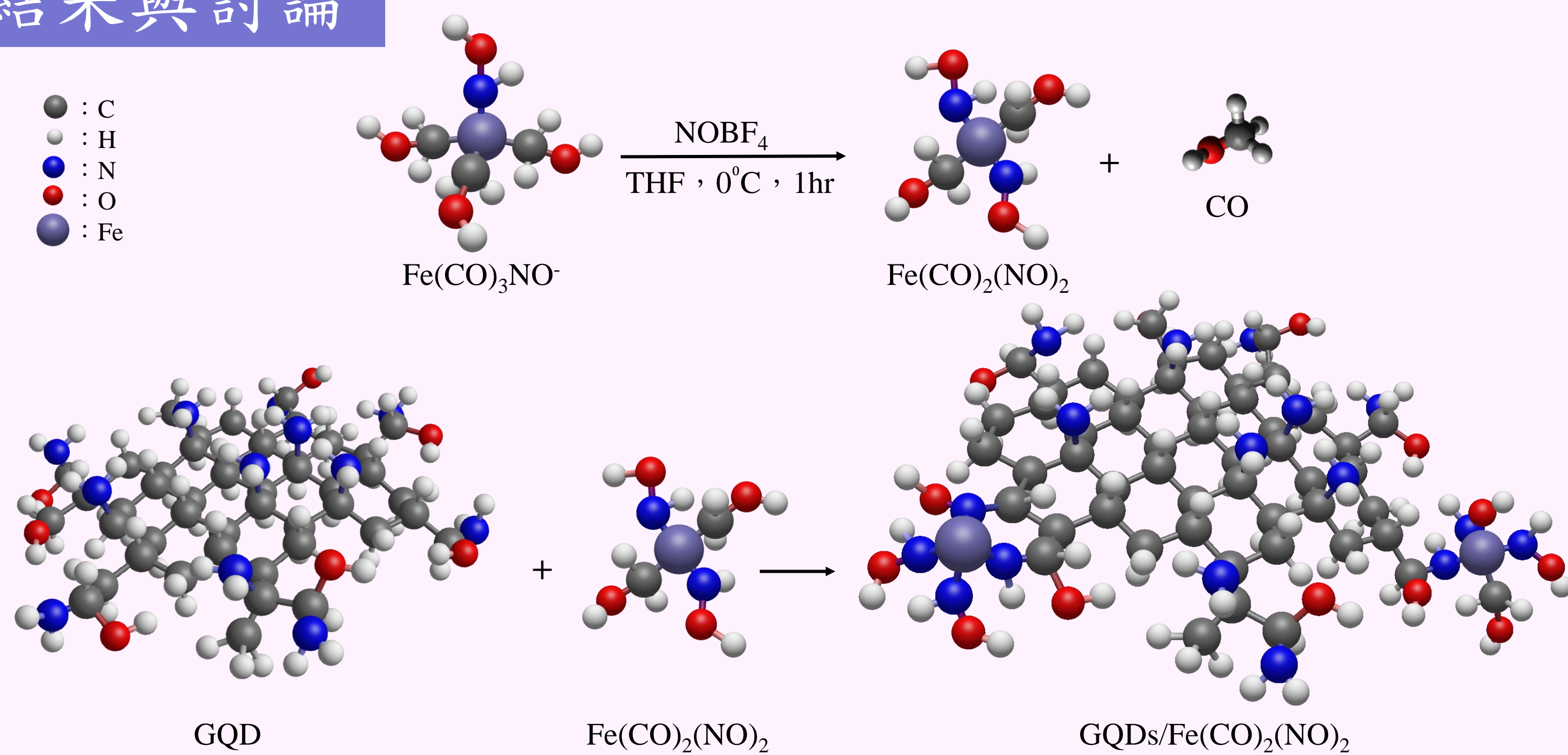


Figure 1. 合成示意圖。

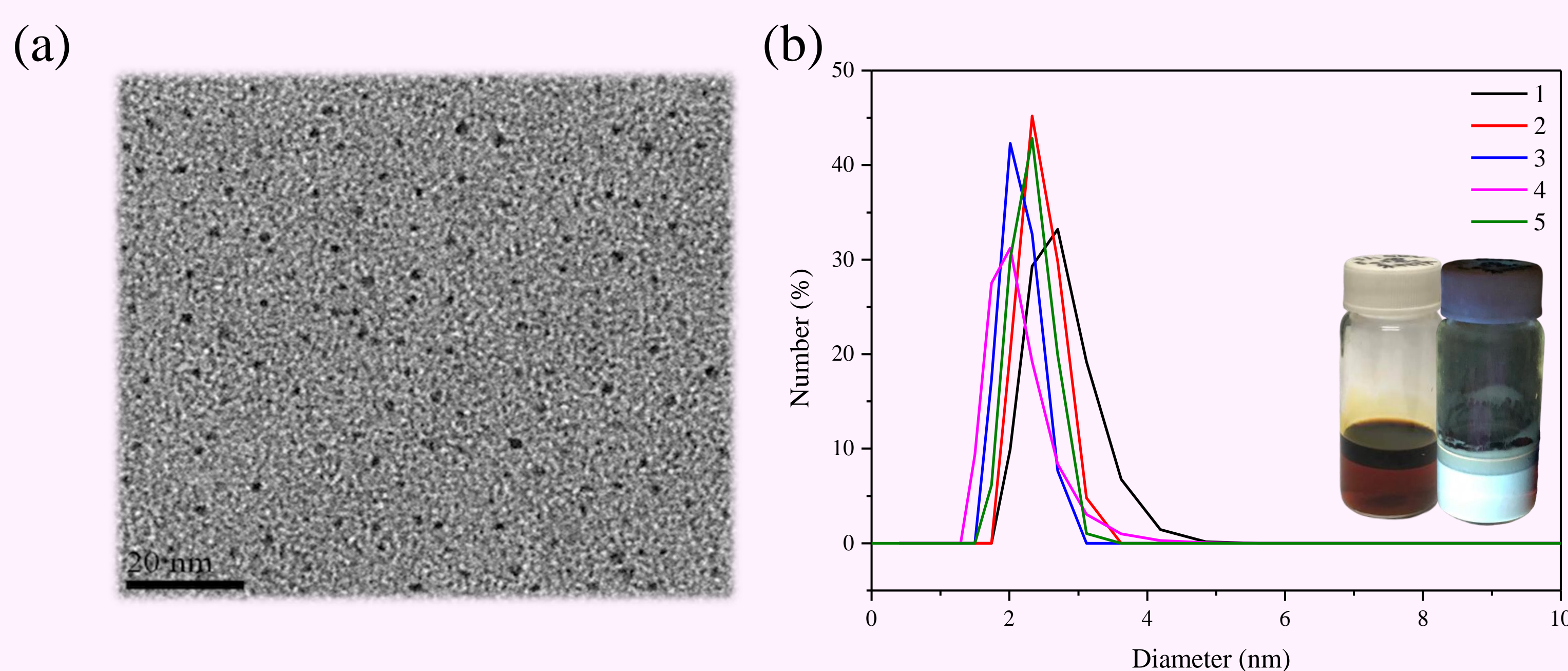


Figure 2. GQDs (a) TEM影像圖 (b) DLS粒徑分析影像圖 (插圖為兩相量子點(左)、螢光放光狀態(右))。

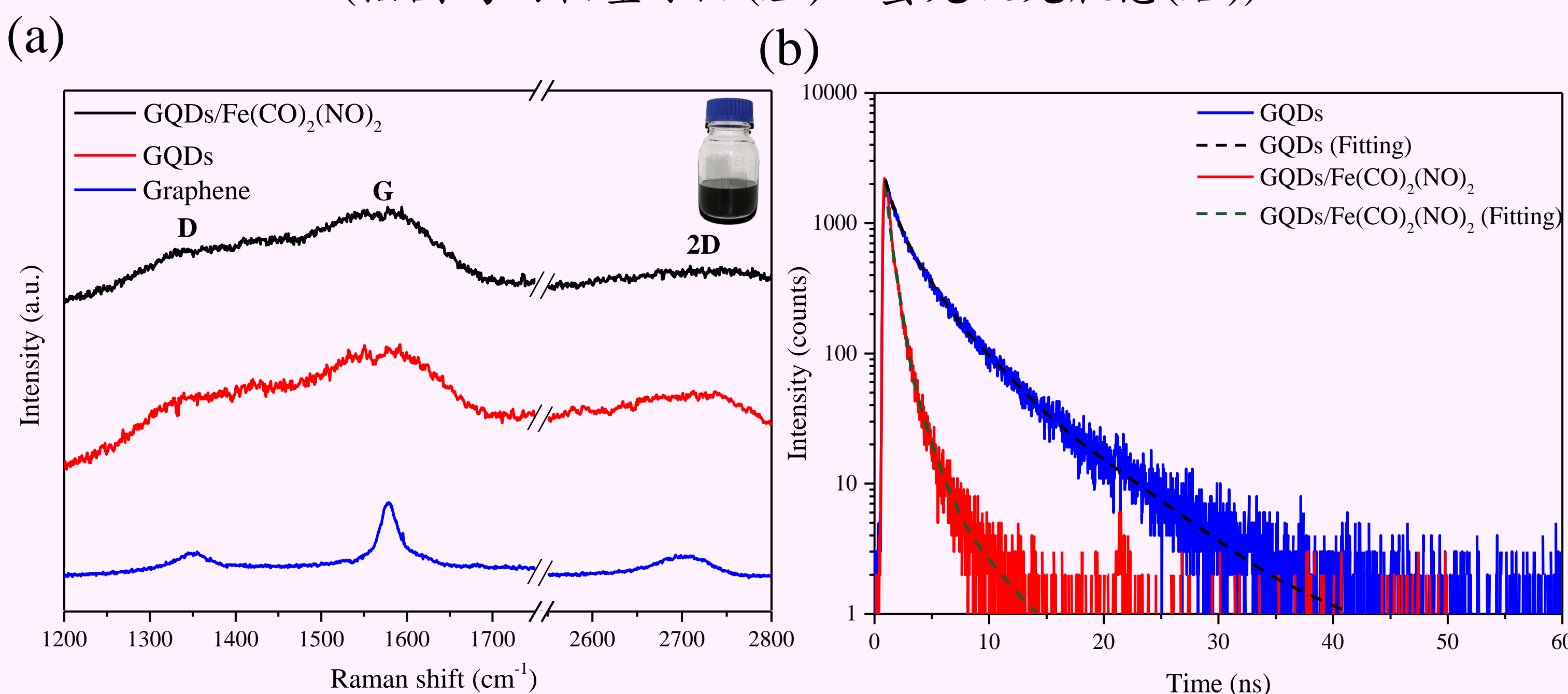


Figure 3. 材料 (a) Raman光譜圖 (b) 螢光猝滅時間解析圖。

Table 1. 螢光猝滅時間解析比較。

材料	Area (%)	τ_1 (ns)	Area (%)	τ_2 (ns)	Average τ (ns)
GQDs	35.71	15	64.29	5	8.6
GQDs/Fe(CO) ₂ (NO) ₂	36.67	3.2	63.33	1.1	1.86

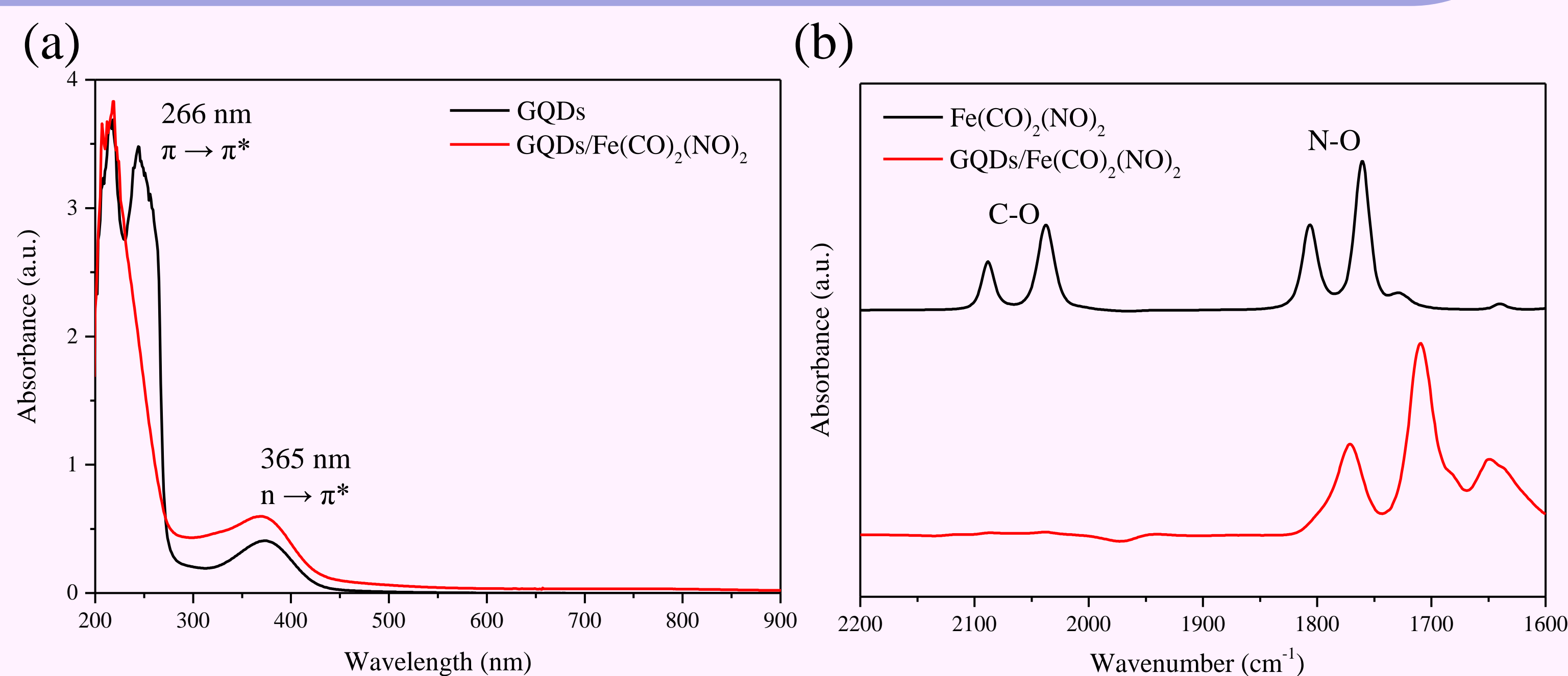


Figure 4. 兩種材料及複合物 (a) UV/visible光譜圖 (b) FT-IR光譜圖。

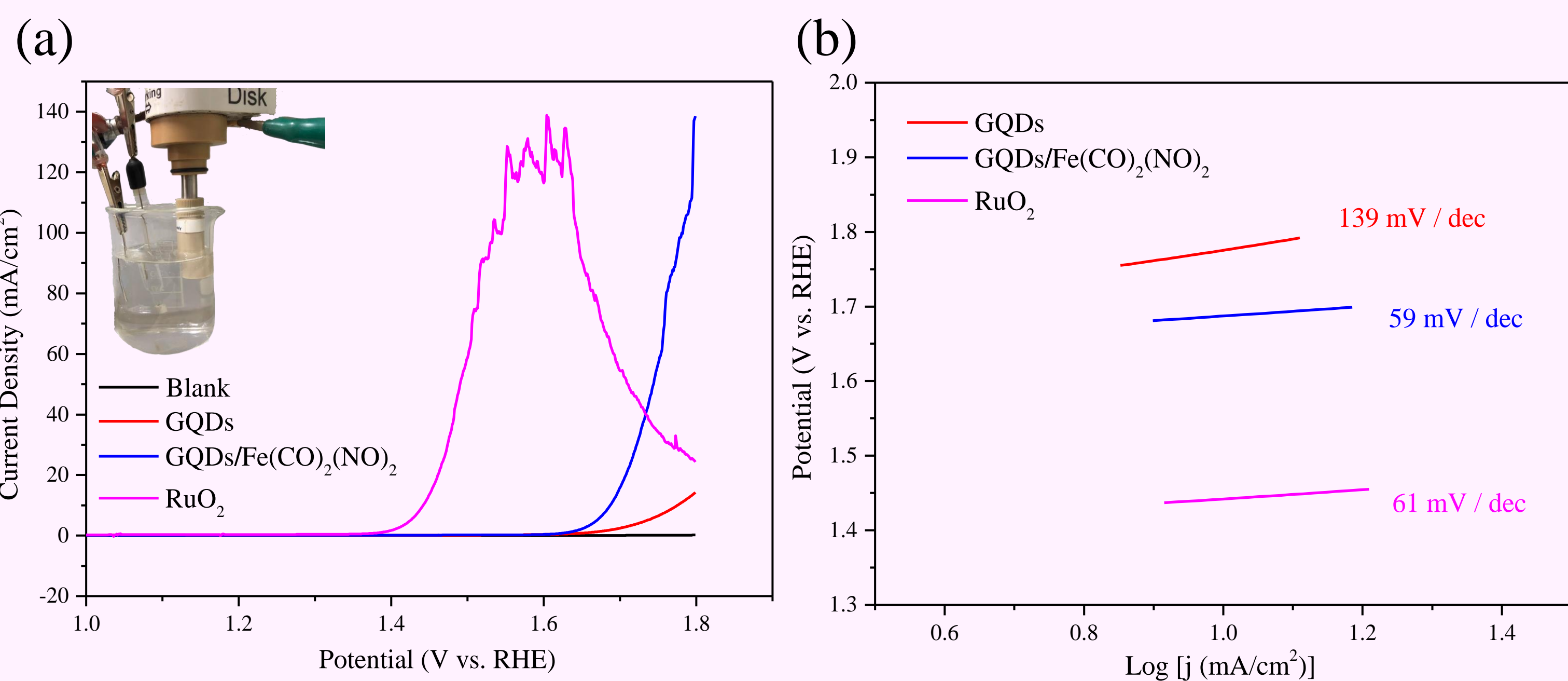


Figure 5. 以旋轉電極 (RRDE) 為工作電極在1 M KOH中進行電化學測試 (a) 線性掃描伏安圖 (b) 固定電流密度在10 mA/cm²時的塔佛斜率。

Table 2. 析氧反應效能比較。

材料	起始電位	電流密度 (mA/cm ²)	Tafel (10 mA/cm ²)	Ref.
GQDs/Fe(CO) ₂ (NO) ₂	1.61 V	138	59 mV/dec	This work
RuO ₂	1.38 V	135	61 mV/dec	We test
Co/CoFe ₂ O ₄ @N-graphene	1.62 V	40	66 mV/dec	ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6 (3), pp 3556-3564
Ni-NC700	1.52 V	25	100 mV/dec	ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, 7 (2), pp 2187-2199
Ni-Mo _x C/NC-100	1.59 V	120	74 mV/dec	ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (41), pp 35025-35038
Fe-S-G	1.58 V	35	88 mV/dec	ACS Catal., 2017, 7 (4), pp 2381-2391
CoP(MoP)-CoMoO ₃ @CN	1.5 V	200	105 mV/dec	ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11 (7), pp 6890-6899

結論

隨震盪時間可使它剝離成少數層結構，以八小時最佳，透過拉曼鑑定可觀察到2D-band訊號峰，而GQDs在經過鐵錯化合物的合成後，仍保有碳材的三種特徵峰。FT-IR鑑定能有效證實其結構組成是由GQDs置換掉C-O鍵。在析氧測試中發現GQDs本身具有較差的效能，但混合Fe(CO)₂(NO)₂後，除了反應面積大，還擁有3d過渡金屬的電子特性，使電流密度提升了123 mA/cm²，塔佛斜率降低了80 mV/dec，電位提前了0.06 V，是可成為替代貴金屬RuO₂的環保高效能析氧電催化劑。