

Research  
Hydrogen Energy—Article

## 双金属羟基氧化物——一种应用于工业相关条件下的高性能水氧化电催化剂

袁佳欣<sup>a</sup>, 程肖帝<sup>a</sup>, 雷超君<sup>a</sup>, 杨彬<sup>a</sup>, 李中坚<sup>a</sup>, 罗坤<sup>c</sup>, K.H. Koko Lam<sup>d</sup>, 雷乐成<sup>a</sup>, 侯阳<sup>a,b,\*</sup>, Kostya Ken Ostrikov<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of the Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>b</sup> Institute of Zhejiang University – Quzhou, Quzhou 324000, China

<sup>c</sup> State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>d</sup> Department of Electrical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China

<sup>e</sup> School of Chemistry, Physics, and Mechanical Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane, QLD 4001, Australia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 July 2019

Revised 28 October 2019

Accepted 2 January 2020

Available online 11 June 2021

#### 关键词

双金属羟基氧化物

析氧反应

协同效应

高电流密度

### 摘要

开发高电流密度条件下的高性能析氧反应(OER)电催化剂,对于碱性电解水未来清洁能源的商业应用非常重要。鉴于此,我们通过将泡沫镍(NF)浸入Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,在泡沫镍基底上原位制备了三维(3D)双金属羟基氧化物杂化物(NiFeOOH/NF)。在这种独特的3D结构中,NiFeOOH/NF杂化物由均匀生长在NF表面的晶态Ni(OH)<sub>2</sub>和无定形FeOOH物种组成。作为双金属羟基氧化物电催化剂,NiFeOOH/NF杂化物表现出优异的电催化OER活性,其性能不仅超过被报道的其他Ni-Fe基电催化剂,而且超过商业Ir/C电催化剂。拉曼光谱结果表明,NiFeOOH/NF杂化物在电催化OER过程中产生的FeOOH和NiOOH物种,被认为是实际的催化活性相。得益于Fe和Ni催化位点的协同作用,在严苛的80 °C、10.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解液的工业测试条件下,NiFeOOH/NF杂化物表现出了优异的电催化OER性能,仅需1.47 V和1.51 V的应用电势就能分别达到100 mA·cm<sup>-2</sup>和500 mA·cm<sup>-2</sup>的高催化电流密度。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

在全球能源短缺和环境污染问题的背景下,电催化水分解是一种很有前途的可再生清洁氢能制备技术,可以将大量的水转化为氢气和氧气[1–2]。电化学水分解包括阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER);由于析氧反应是一个四电子转移反应[3],需要较高的过电位,高过电位会导致电解水整体的反应速率低下,抑制了电解水制氢的工业化发展[4–5]。目前,因贵金属化合物(如RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、Ir/C)具有高催化活性和高稳定性,仍然被

认为是最有效的OER电催化剂[6–7]。然而,贵金属的高昂成本和短缺储量限制了它们的广泛应用[8]。因此,研究高催化活性、稳定且低成本的OER电催化剂至关重要,如过渡金属[如铁(Fe)、钴(Co)和镍(Ni)]氧化物[9–10]、氮化物[11]、硼化物[12]、碳化物[13]、羟基氧化物[14]、氢氧化物[15]、硫属化物[16–17]和磷化合物[18–19]。其中,Ni基OER电催化剂不仅成本低廉、储量丰富,并且在碱性介质中有良好的OER稳定性[20]。然而,Ni基OER电催化剂的导电性差,导致其电催化性能难以满足工业电解水的需求。

\* Corresponding author.

E-mail address: [yhou@zju.edu.cn](mailto:yhou@zju.edu.cn) (Y. Hou).

近年来,与单一金属基催化剂[21]相比,拥有优异固有催化活性的二元金属基催化剂被认为是有效的电催化水分解OER催化剂[22]。在二元金属基催化剂研究领域引入的各种不同的金属元素中,金属Fe凭借其出色的催化性能、高化学稳定性和低成本成为一种被广泛研究的非贵金属基材料[23]。此外,尽管在实际工业应用条件下(10.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH、80 °C、电流密度大于500 mA·cm<sup>-2</sup>)高效OER电催化剂的开发已经取得了一定进展,但总体电催化效率仍然较低,而且合成方法较为复杂。

因此,我们在室温下采用Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液蚀刻泡沫镍(NF)置换反应制备了一种新型三维(3D)过渡双金属羟基氧化物杂化物,该杂化物由晶态Ni(OH)<sub>2</sub>和无定形FeOOH组成。由于Fe和Ni催化位点的协同作用,Ni-FeOOH/NF电极在碱性溶液中表现出良好的电催化OER活性和稳定性,分别在1.51 V和1.55 V下达到商业所需的500 mA·cm<sup>-2</sup>和1000 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度。重要的是,Ni-FeOOH/NF催化OER所需的过电势与已报道的大多数Ni-Fe基电催化剂以及商业Ir/C催化剂相比,几乎是最低的[24]。通过原位电化学拉曼光谱发现,在电催化OER过程中,Ni-FeOOH/NF产生的FeOOH和NiOOH两种物质是该催化剂实际的催化活性相。此外,我们发现Ni-FeOOH/NF电极在工业条件的电解槽(80 °C, 10.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解液)中具有十分优异的OER活性和耐腐蚀性。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 催化剂制备

Ni-FeOOH/NF的制备需要先将商业NF依次浸入1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl、丙酮、乙醇以及去离子水中,在超声清洗机中分别清洗10 min,然后将三片处理过的NF浸入0.2 mol·L<sup>-1</sup>的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中,机械振荡3 min,最后在室温下干燥。所制备的Ni-FeOOH催化剂的负载量约为10 mg·cm<sup>-2</sup>。

### 2.2. 物理表征

样品的形貌和微观结构通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, Supra 55, Hitachi, 日本)和高分辨透射电子显微镜(JEM-2100, 200 kV, JEOL, 日本)进行观察。在拉曼散射光谱系统中(LabRAM HR Evolution, Horiba Jobin Yvon, 法国)测试样品的拉曼光谱,然后由二极管激光器(532 nm)在反向散射几何中激发。使用Rigaku D/Max 2550/PC (Rigaku Corporation, 日本)获得X射线衍射图(XRD),并使用X射线光电子能谱(XPS, ESCAL-

AB 250Xi, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)进行Al K $\alpha$ 辐射。

### 2.3. 电化学测试

电化学测试在三电极电解槽中进行,使用1.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH作为电解液。Ni-FeOOH/NF样品、碳棒和Ag/AgCl电极分别用作工作电极、对电极和参比电极。通过多步电流阶跃法、多步电压阶跃法和计时安培法测试,研究了Ni-FeOOH/NF电极的电催化OER性能和稳定性。在循环伏安法(CV)循环稳定后,进行电化学测试。在扫描速率为5 mV·s<sup>-1</sup>的条件下,用线性扫描伏安法(LSV)获得OER催化活性。为了确定双层电容值(C<sub>dl</sub>),在20 mV·s<sup>-1</sup>、40 mV·s<sup>-1</sup>、60 mV·s<sup>-1</sup>、80 mV·s<sup>-1</sup>和100 mV·s<sup>-1</sup>的扫描速率下和0.21~0.31 V(相比Ag/AgCl)电压范围间进行循环伏安扫描。在1.0 mol·L<sup>-1</sup>、25 °C下测试电位与可逆氢电极(RHE)的关系,通过如下能斯特方程进行换算:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591 \text{ pH} + 0.098 \text{ V}$$

## 3. 结果与讨论

采用简单的浸渍和机械振荡过程来合成3D Ni-FeOOH/NF杂化物电极。将3D NF样品浸渍到Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中,然后机械振荡3 min。在该过程中NF和Fe<sup>3+</sup>会发生氧化还原反应,制备得到Ni-FeOOH/NF电极,该电极由结晶Ni(OH)<sub>2</sub>和无定形FeOOH组成[25]。我们系统地研究了不同Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液浓度对催化性能的影响,0.2 mol·L<sup>-1</sup>为最佳浓度,可以得到具有最佳电催化OER活性的电极(见附录A中的图S1)。Ni-FeOOH/NF电极的FESEM图像显示,Ni-FeOOH均匀生长在3D NF基底上[图1(a)和(b)]。此外,从图1(c)和附录A中的图S2可以看出,Fe、Ni和O三种元素均匀分布在Ni-FeOOH/NF电极的各个区域。在高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像中,Ni-FeOOH/NF的晶格间距分别为0.460 nm和0.270 nm,归属于Ni(OH)<sub>2</sub>的(001)晶面和(100)晶面[见图1(d)和附录A中的图S3]。相应的选区电子衍射(SAED)模式表明,Ni-FeOOH/NF电极中的Ni(OH)<sub>2</sub>具有结晶态[图1(e)]。Ni-FeOOH/NF的XRD图证明结晶态Ni(OH)<sub>2</sub>[粉末衍射标准卡片(JCPDS) 14-0117]和Ni基底(JCPDS 70-0989)同时存在[图1(f)] [26]。由于FeOOH无定形的结构特征以及其在NF表面的高分散性,没有观察到FeOOH物质的特征衍射峰[27]。综上所述,Ni-FeOOH/NF电极由晶态的Ni(OH)<sub>2</sub>和无定形的FeOOH组成(见下文)。

鉴于以上表征结果,可以得出结论: Ni-FeOOH/NF电

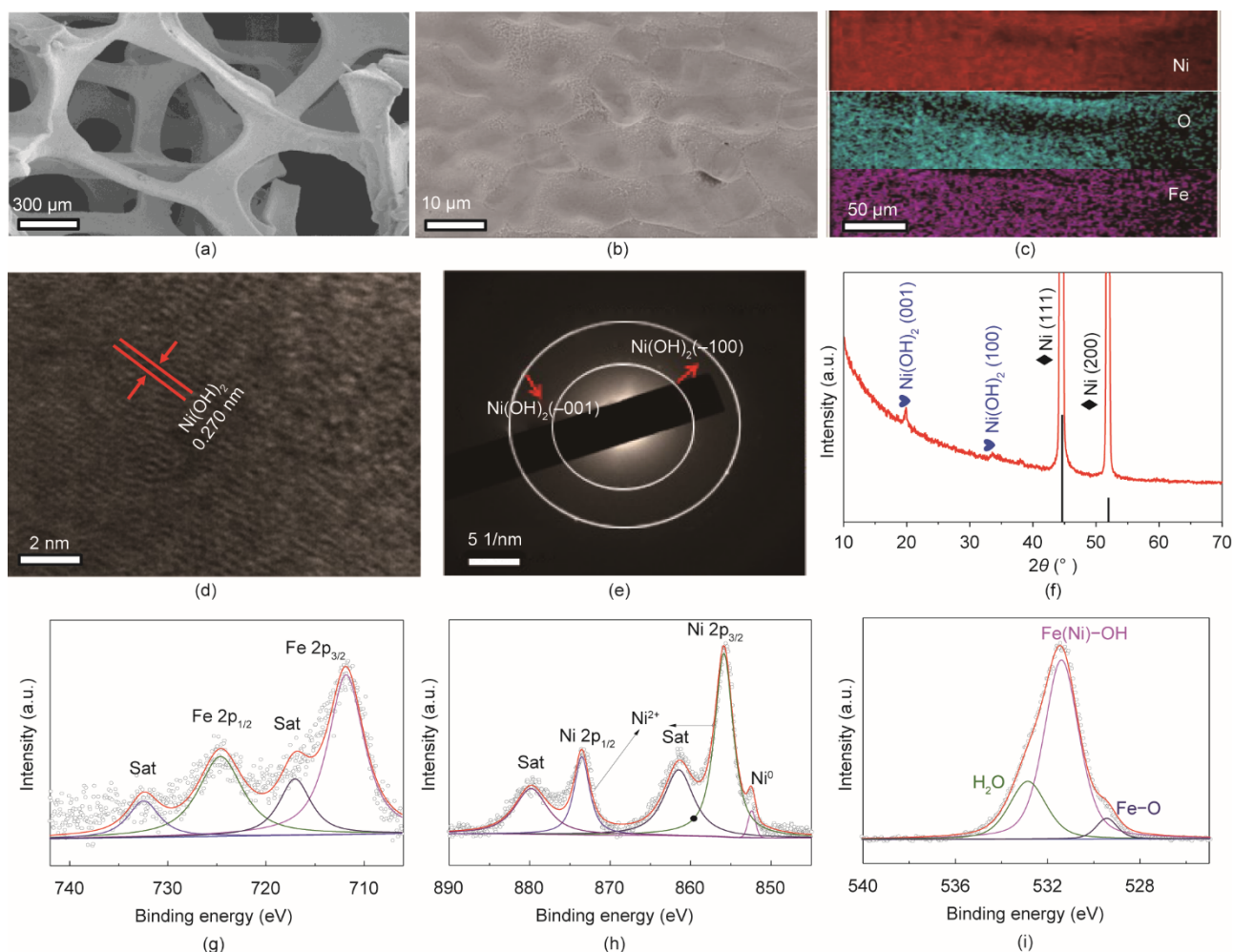


图 1. (a, b) NiFeOOH/NF 的 FESEM 图像; (c) NiFeOOH/NF 中 Ni、O 和 Fe 元素的相应元素映射图像; (d) NiFeOOH/NF 的 HRTEM 图像; (e) NiFeOOH/NF 的 SAED 图; (f) NiFeOOH/NF 的 XRD 图。NiFeOOH/NF 的 Fe 2p (g)、Ni 2p (h) 和 O 1s (i) 的 XPS 光谱。Sat: 卫星峰。

极由具有中等结晶度的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和无定形  $\text{FeOOH}$  组成。进一步通过 XPS 光谱分析证实了 O、Fe 和 Ni 元素的存在 (见附录 A 中的图 S4)。NiFeOOH/NF 电极的高分辨 Fe 2p XPS 光谱在 711.8 eV 和 724.6 eV 处存在两个峰, 分别归属于  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  和  $\text{Fe } 2p_{1/2}$ , 同时在 717.1 eV 和 732.2 eV 存在两个卫星峰 [图 1 (g)] [14,28,30]。Ni  $2p_{3/2}$  和 Ni  $2p_{1/2}$  峰的中心位置约为 855.9 eV 和 873.5 eV, 它们归属于  $\text{Ni}^{2+}$  [图 1 (h)] [31,34]。NiFeOOH/NF 电极的高分辨 O 1s XPS 谱有三个峰, 分别位于 529.4 eV、531.4 eV 和 532.8 eV, 对应于  $\text{FeOOH}$  结构中的  $\text{Fe}-\text{O}$  键和  $\text{Fe}-\text{OH}$  键, 以及  $\text{H}_2\text{O}$  结构中的  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  键 [图 1 (i)] [24,35]。

在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中, 采用三电极体系测试了 NiFeOOH/NF 的电催化 OER 活性。为了系统地进行比较, 我们还研究了浸渍在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中的商业碳纸 [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$ ]、单纯的 NF 和商业贵金属 Ir/C/NF [图 2 (a)]。与这些对照样品相比, NiFeOOH/NF 电极样品表现出了最高的电催化 OER 活性, 在电势为 1.46 V、1.51 V 和

1.55 V 时, 电流密度可达到  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。另外, NiFeOOH/NF 电极可以在 1.57 V 的低电压下达到  $1400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的超高电流密度。在碱性电解液中, NiFeOOH/NF 电极优异的催化性能满足了 OER 电催化剂的商业标准。在  $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下, NiFeOOH/NF 所需电压仅为 1.51 V, 远小于  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$  所需电压 (1.71 V) [图 2 (b)]。同时在  $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下, NiFeOOH/NF 电极所需的电压远远小于大多数已经报道的 Ni-Fe 基电催化剂, 以及商用贵金属 Ir/C/NF (1.59 V)。

根据 Tafel 斜率进一步评估 NiFeOOH/NF 电极的反应动力学活性。在图 2 (c) 和附录 A 中的图 S5 中, NiFeOOH/NF 的 Tafel 斜率为  $58.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 明显低于 Ir/C/NF 的  $60.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$  的  $96.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 表明 NiFeOOH/NF 电极在 OER 过程中有较快的反应动力学活性和较高的催化本征活性。值得注意的是, 在  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下, NiFeOOH/NF 电极对应的 Tafel

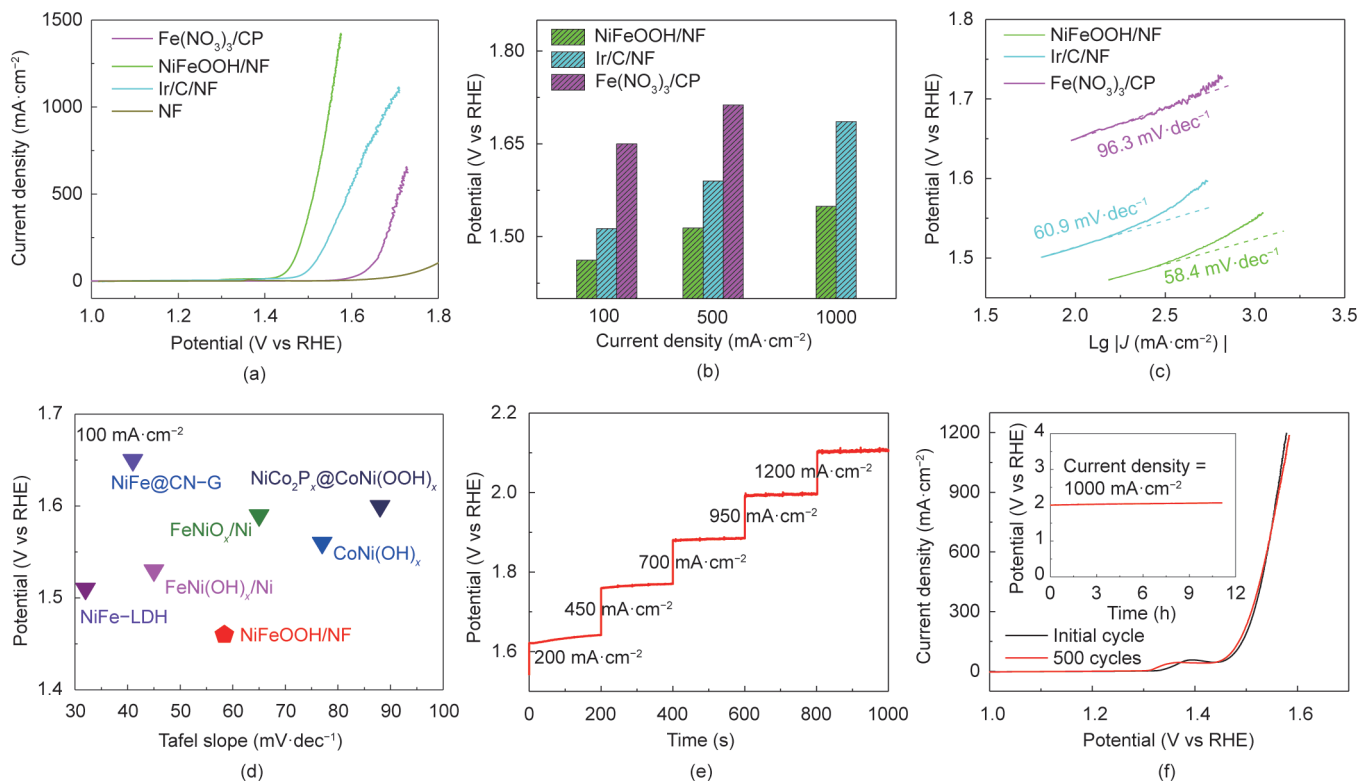


图 2. (a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$ 、 $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 、 $\text{Ir}/\text{C}/\text{NF}$  和  $\text{NF}$  的 OER LSV 曲线；(b)  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 、 $\text{Ir}/\text{C}/\text{NF}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$  分别达到  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  所需的电位；(c)  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 、 $\text{Ir}/\text{C}/\text{NF}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$  OER 催化剂的 Tafel 图；(d)  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  和其他 Ni 基 OER 电催化剂 (LDH: 层状双氢氧化物; CN-G: 氮掺杂的石墨碳) 的  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  所需的 Tafel 斜率和电压的比较；(e)  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  的多步计时电势曲线；(f)  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极在 500 次循环后的 OER 的 LSV 曲线和稳定性测试 [插图:  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 中的计时电势曲线, 电流密度为  $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (无  $iR$  校正)]。

斜率和所需电压几乎是最小的。并且与已报道的 Ni-Fe 基电催化剂相比,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极的 Tafel 斜率仍然较低 [见图 2 (d) 和附录 A 中的表 S1]。这些结果进一步证明了  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极具有优异的 OER 催化性能和较快的反应动力学活性。图 2 (e) 为在碱性条件下  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极的多步计时电势曲线, 当电流密度从  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  变化到  $1200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 电压在间隔的 200 s 内保持不变, 证实了  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极优异的稳定性和良好的传质效率 [36–37]。

电化学稳定性是电催化剂性能的一个重要指标。在循环伏安测试中,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极经过 500 圈循环测试后的极化曲线与初始极化曲线相比几乎没有变化 [图 2 (f)], 说明  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极具有较高的电化学稳定性 [38]。此外, 连续 10 h 的计时电势测试进一步证明了  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极的长期电催化稳定性。在 2.0 V、 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下经过 10 h 的计时安培测试后,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极依然表现出良好的稳定性 [见图 2 (f) 和附录 A 中的图 S6]。

为了系统地研究制样条件对 OER 性能的影响, 在合成过程中对样品进行不同时间的机械震荡。对在不同时间下通过机械震荡制备的  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极进行电化学测

试, 分析制样时间对催化剂性能的影响。与机械震荡时间为 0.5 min、1.0 min、5.0 min 的对比如样相比,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  (3 min) 的电流密度更大, 起始电势更小 (见附录 A 中的图 S7)。同样, 与其他  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  震荡时间的对比如样相比,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  (3 min) 的电化学双层电容 ( $C_{dl}$ ) 值最大, 为  $14.61 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这些结果表明, 在所有研究的样品中,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极暴露的活性面积最大 [见图 3 (a) 和附录 A 中的图 S8] [39]。电化学阻抗谱 (EIS) 测试表明, 在所有制备的电极中,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  的电荷转移电阻最小, 电子转移速率最快 [图 3 (b)]。在图 3 (b) 的插图中,  $R_s$  是溶液电阻, 恒相元件 (CPE1) 与双层电容有关,  $R_{ct}$  是电荷转移电阻。并且, 通过这种简单的浸渍和震荡可以进一步合成  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$  复合物电极。为了进一步确定不同金属之间的协同作用对 OER 效率的影响, 对这些不同双金属电极进行了一系列的电化学测试。测试结果表明,  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$  电极的 OER 性能最高 [见图 3 (c) 和附录 A 中的图 S9]。以上结果说明由于 Ni 和 Fe 催化位点具有协同作用, Fe 物种的引入对提高 OER 性能至关重要。

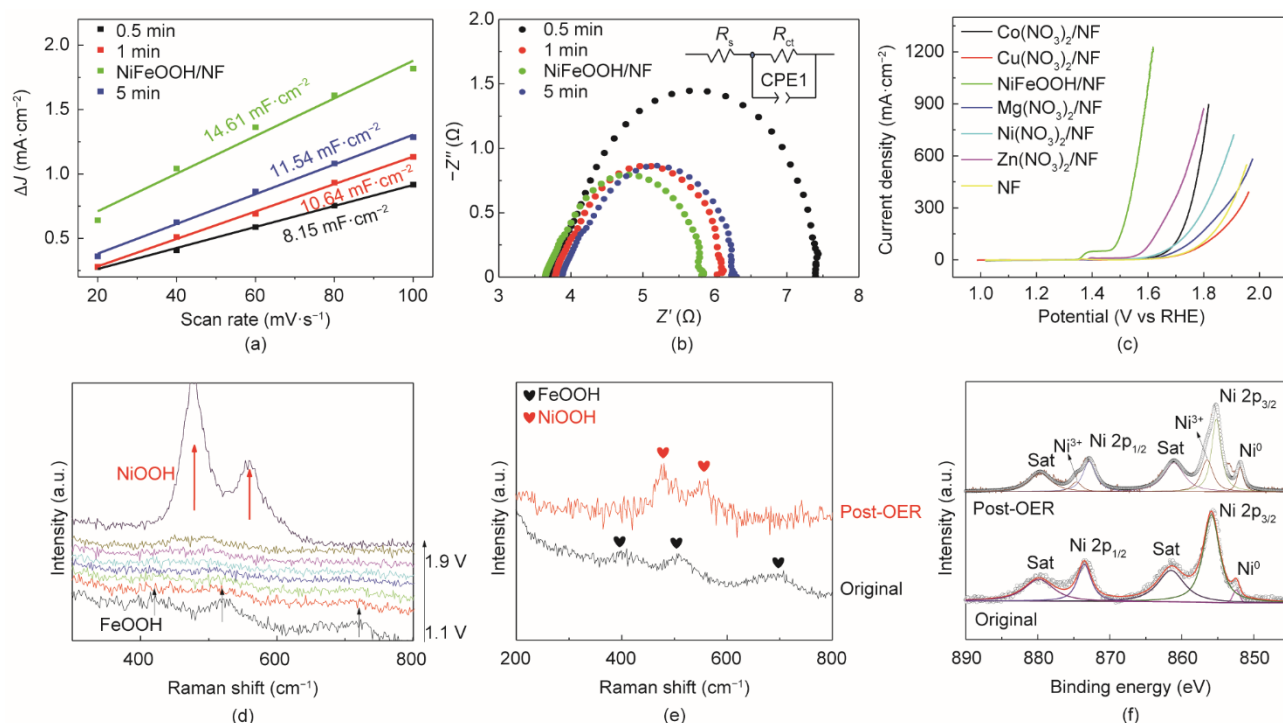


图 3. (a、b) NiFeOOH/NF 在不同震荡时间下的电化学活性表面积 (ECSA) 和 Nyquist 图; (c)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{NF}$  和 NF 的极化曲线; (d) NiFeOOH/NF 在不同外加电位下的原位拉曼光谱; (e) OER 测试前后 NiFeOOH/NF 的拉曼光谱; (f) OER 测试前后 NiFeOOH/NF 的高分辨率 Ni 2p XPS 光谱。

为了分析在 OER 过程中 NiFeOOH/NF 电极的组成结构变化, 对其进行了原位电化学拉曼光谱测试[图 3 (d)]。施加 1.1 V 电压后, 在拉曼光谱的  $422\text{ cm}^{-1}$ 、 $520\text{ cm}^{-1}$  和  $714\text{ cm}^{-1}$  处出现了三个主要的 FeOOH 谱峰, 这说明初始 OER 过程的活性位点为无定形的 FeOOH [2]。随着施加电压的增加, FeOOH 物种对应的峰值逐渐减弱。当电压升高到 1.5 V 时, 在  $450\text{ cm}^{-1}$  和  $500\text{ cm}^{-1}$  处逐渐出现归属于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的峰[25]。随着电压的进一步升高, 在  $479\text{ cm}^{-1}$  和  $560\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个主峰, 这些峰归因于 NiOOH 物种, 这表明在大于 1.7 V 电压时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  结构会转化为 NiOOH 化合物。另外, 通过比较 FeOOH 和 NiOOH 在 OER 稳定性测试前后的拉曼光谱, 发现其与原位拉曼测试结果一致[图 3 (e)]。因此, 在 OER 过程中, NiFeOOH/NF 上产生的无定形 FeOOH 和 NiOOH 相是实际的催化活性相, 能够促进 OER 的高效电催化反应[40]。

为了进一步分析 OER 过程中 NiFeOOH/NF 电极的价态变化情况, 对 OER 稳定性测试前后 NiFeOOH/NF 电极的 XPS 光谱进行了研究。与 OER 稳定性测试前的 XPS 光谱相比[图 3 (f)], OER 稳定性测试后的 NiFeOOH/NF 电极的高分辨 Ni 2p 光谱显示出三个位于  $851.9\text{ eV}$ 、 $855.2\text{ eV}$  和  $872.8\text{ eV}$  的峰, 分别归属为  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$  和  $\text{Ni}^{2+} 2p_{1/2}$  [41]。同时位于  $856.5\text{ eV}$  和  $874.7\text{ eV}$  的两个卫星峰分别对

应于  $\text{Ni}^{3+} 2p_{3/2}$  和  $\text{Ni}^{3+} 2p_{1/2}$  [31], 这证明 OER 过程中 Ni 氧化态发生了由  $\text{Ni}^{2+}$  向  $\text{Ni}^{3+}$  的转变, 同时表明 NiOOH 是 NiFeOOH/NF 电极催化 OER 过程的活性中心。

除了证实 NiFeOOH/NF 电极在  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 中具有高催化活性和良好的稳定性外, 还需要进一步在  $10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的工业环境中进行 OER 测试。如图 4 (a) 所示, 在 1.47 V、1.51 V 和 1.53 V 下, NiFeOOH/NF 电极的电流密度分别为  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外, NiFeOOH/NF 电极可以在 1.58 V 的低电压下提供高达  $3000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度。同时, 经过在  $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下超过 10 h 的计时安培测试后, NiFeOOH/NF 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 中以 1.61 V 的低电压下保持了良好的稳定性[图 4 (b)], 表明 NiFeOOH/NF 电极可以满足工业条件下高催化活性、良好稳定性的 OER 电催化的标准。图 4 (c) 中, 在  $10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  条件下进行 LSV 测试, NiFeOOH/NF 在达到  $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度时所需的电压分别为 1.51 V 和 1.53 V, 而  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$  分别为 1.65 V 和 1.70 V, NF 分别为 1.73 V 和 1.80 V [27]。此外, 这种简单的方法可以进一步应用于商业不锈钢[图 4 (d)、(e)] [42]。与 SUS 304 相比,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SUS 304}$  具有更强的电催化活性, 这是由于在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中, 不锈

钢中少量Ni与 $\text{Fe}^{3+}$ 发生了置换反应，表明在碱性电解液中，将SUS 304浸渍在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中也可以提高OER催化活性和稳定性。

## 4. 结论

综上所述，通过简单的浸渍化学法制备了一种新型的在NF上原位生长的由晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和无定形 $\text{FeOOH}$ 组成的三维 $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 杂化物电极。在碱性溶液中， $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 在1.51 V和1.55 V的低电压下能分别达到 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 高电流密度。 $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 的催化性能优于被报道的大多数Ni-Fe基OER电催化剂，也优于商业Ir/C催化剂。其中， $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 优异的OER性能归因于Fe和Ni物种的协同作用。在整个OER反应过程中，通过电化学拉曼原位光谱分析，表明 $\text{FeOOH}$ 和 $\text{NiOOH}$ 作为催化活性相存在于 $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 电极中。此外， $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 复合电极在高浓度电解液条件下也能表现出优异的OER电催化性能。本文所合成的 $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 电极为双金属羟基氧化物应用于清洁制氢能，以及 $\text{CO}_2$ 还原和 $\text{O}_2$ 还原反应等电化学探索开辟了一条可行的途径。

## 致谢

感谢国家自然科学基金(21922811、21878270和21961160742)、浙江省自然科学基金(LR19B060002)、中央高校基本科研业务费专项基金(2020XZZX002-09)、浙江省领军创新创业团队引进计划(2019R01006)、浙江大学百人计划基金的资助。Kostya Ken Ostrikov感谢澳大利亚研究委员会的部分资助。

## Compliance with ethics guidelines

Jiaxin Yuan, Xiaodi Cheng, Chaojun Lei, Bin Yang, Zhongjian Li, Kun Luo, K. H. Koko Lam, Lecheng Lei, Yang Hou, and Kostya Ken Ostrikov declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online

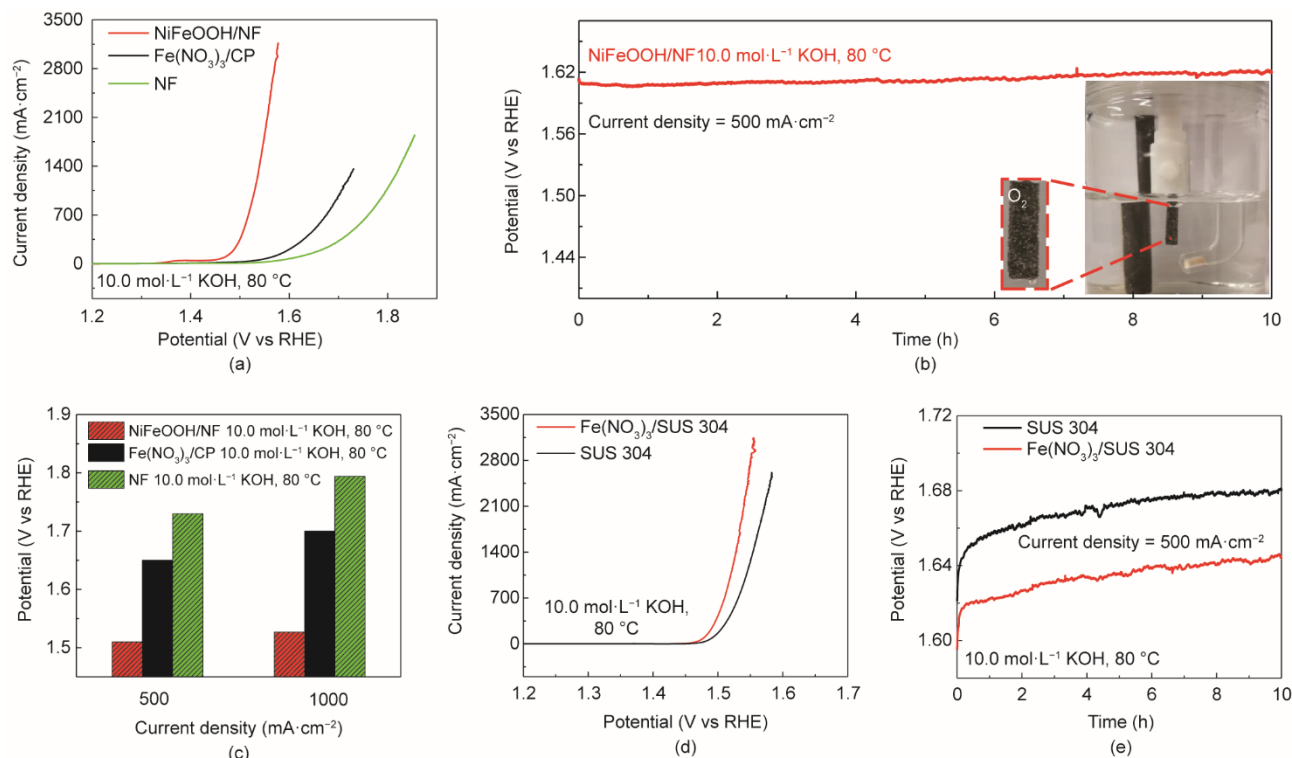


图4. (a) 在80 °C条件下， $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$ 和NF在 $10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH中的OER LSV曲线。(b)  $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 在 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的计时电位曲线(无*iR*校正)。插图： $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 电极上 $\text{O}_2$ 逸出的图像。(c) 在 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下， $\text{NiFeOOH}/\text{NF}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{CP}$ 和NF在 $10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH中在80 °C下所需电位的比较。(d)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SUS 304}$ 和SUS 304在 $10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH中在80 °C下的OER LSV曲线。(e) SUS 304和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SUS 304}$ 在 $10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH中，在 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (无*iR*校正)和80 °C下的计时电位曲线。

at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.01.018>.

## References

- [1] Zhang J, Zhang Q, Feng X. Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts. *Adv Mater* 2019;31(31):1808167.
- [2] Zhou H, Yu F, Zhu Q, Sun J, Qin F, Yu L, et al. Water splitting by electrolysis at high current densities under 1.6 volts. *Energy Environ Sci* 2018; 11(10): 2858–64.
- [3] Ren JT, Yuan GG, Weng CC, Chen L, Yuan ZY. Uniquely integrated Fe-doped Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets for highly efficient oxygen and hydrogen evolution reactions. *Nanoscale* 2018;10(22):10620–8.
- [4] Hou Y, Qiu M, Kim MG, Liu P, Nam G, Zhang T, et al. Atomically dispersed nickel–nitrogen–sulfur species anchored on porous carbon nanosheets for efficient water oxidation. *Nat Commun* 2019;10(1):1392.
- [5] Hou Y, Qiu M, Zhang T, Zhuang X, Kim CS, Yuan C, et al. Ternary porous cobalt phosphoselenide nanosheets: an efficient electrocatalyst for electrocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Adv Mater* 2017;29(35):1701589.
- [6] Lei C, Wang Yu, Hou Y, Liu P, Yang J, Zhang T, et al. Efficient alkaline hydrogen evolution on atomically dispersed Ni–N<sub>x</sub> species anchored porous carbon with embedded Ni nanoparticles by accelerating water dissociation kinetics. *Energy Environ Sci* 2019;12(1):149–56.
- [7] Hou Y, Qiu M, Nam G, Kim MG, Zhang T, Liu K, et al. Integrated hierarchical cobalt sulfide/nickel selenide hybrid nanosheets as an efficient three-dimensional electrode for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett* 2017;17(7):4202–9.
- [8] Lei C, Chen H, Cao J, Yang J, Qiu M, Xia Y, et al. Fe–N<sub>x</sub> sites embedded into carbon nanofiber integrated with electrochemically exfoliated graphene for oxygen evolution in acidic medium. *Adv Energy Mater* 2018;8(26):1801912.
- [9] Li M, Tao L, Xiao X, Lv X, Jiang X, Wang M, et al. Core–shell structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@FeOOH nanowire arrays as bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting. *Chem Cat Chem* 2018;10(18):4119–25.
- [10] Babar PT, Lokhande AC, Gang MG, Pawar BS, Pawar SM, Kim JH. Thermally oxidized porous NiO as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for electrochemical water splitting application. *J Ind Eng Chem* 2018;60:493–7.
- [11] Panda C, Menezes PW, Zheng M, Orthmann S, Driess M. In situ formation of nanostructured core–shell Cu<sub>3</sub>N–CuO to promote alkaline water electrolysis. *ACS Energy Lett* 2019;4(3):747–54.
- [12] Masa J, Sinev I, Mistry H, Ventosa E, de la Mata M, Arbiol J, et al. Ultrathin high surface area nickel boride (Ni<sub>3</sub>B) nanosheets as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution. *Adv Energy Mater* 2017;7(17):1700381.
- [13] Hui L, Xue Y, Jia D, Yu H, Zhang C, Li Y. Multifunctional single-crystallized carbonate hydroxides as highly efficient electrocatalyst for full water splitting. *Adv Energy Mater* 2018;8(20):1800175.
- [14] Chi J, Yu H, Qin B, Fu Li, Jia J, Yi B, et al. Vertically aligned FeOOH/NiFe layered double hydroxides electrode for highly efficient oxygen evolution reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(1):464–71.
- [15] Chen P, Zhou T, Wang S, Zhang N, Tong Y, Ju H, et al. Dynamic migration of surface fluorine anions on cobalt-based materials to achieve enhanced oxygen evolution catalysis. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(47):15471–5.
- [16] Zhang J, Li Y, Zhu T, Wang Y, Cui J, Wu J, et al. 3D coral-like Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> on Ni foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(37):31330–9.
- [17] Deng Z, Jiang H, Li C. 2D metal chalcogenides incorporated into carbon and their assembly for energy storage applications. *Small* 2018;14(22):1800148.
- [18] Yan Q, Wei T, Wu J, Yang X, Zhu M, Cheng K, et al. Self-supported FeNi–P nanosheets with thin amorphous layers for efficient electrocatalytic water splitting. *ACS Sustainable Chem Eng* 2018;6(8):9640–8.
- [19] Zhang X, Li J, Sun Y, Liu Q, Guo J. Hybridized Ni(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–MnPO<sub>4</sub> nanosheets array with excellent electrochemical performances for overall water splitting and supercapacitor. *Electrochim Acta* 2019;299:835–43.
- [20] Gong M, Li Y, Wang H, Liang Y, Wu JZ, Zhou J, et al. An advanced Ni–Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *J Am Chem Soc* 2013;135(23):8452–5.
- [21] Wu LK, Zhu YX, Liu M, Hou GY, Tang YP, Cao HZ, et al. Ultrafast fabrication of amorphous bimetallic hydroxide layer on nickel nanocones array for oxygen evolution electrocatalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(12):5899–911.
- [22] Alruqi SS, Al-Thabaiti SA, Khan Z. Iron–nickel bimetallic nanoparticles: surfactant assisted synthesis and their catalytic activities. *J Mol Liq* 2019;282: 448–55.
- [23] Hou Y, Lohe MR, Zhang J, Liu S, Zhuang X, Feng X. Vertically oriented cobalt selenide/NiFe layered-double-hydroxide nanosheets supported on exfoliated graphene foil: an efficient 3D electrode for overall water splitting. *Energy Environ Sci* 2016;9(2):478–83.
- [24] Cheng X, Pan Z, Lei C, Jin Y, Yang B, Li Z, et al. A strongly coupled 3D ternary Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ni<sub>2</sub>P/Ni(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hybrid for enhanced electrocatalytic oxygen evolution at ultra-high current densities. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2019;7(3):965–71.
- [25] Zhu K, Luo W, Zhu G, Wang J, Zhu Y, Zou Z, et al. Interface-engineered Ni(OH)<sub>2</sub>/β-like FeOOH electrocatalysts for highly efficient and stable oxygen evolution reaction. *Chem Asian J* 2017;12(20):2720–6.
- [26] Ede SR, Anantharaj S, Kumaran KT, Mishra S, Kundu S. One step synthesis of Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> nano sheets (NSs) and their application in asymmetric supercapacitors. *RSC Adv* 2017;7(10):5898–911.
- [27] Andronesu C, Seisel S, Wilde P, Barwe S, Masa J, Chen YT, et al. Influence of temperature and electrolyte concentration on the structure and catalytic oxygen evolution activity of nickel – iron layered double hydroxide. *Chemistry* 2018;24(52):13773–7.
- [28] Chi JQ, Shang X, Liang F, Dong B, Li X, Liu YR, et al. Facile synthesis of pyrite-type binary nickel iron diselenides as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Appl Surf Sci* 2017;401:17–24.
- [29] Zhou P, He J, Zou Y, Wang Y, Xie C, Chen Ru, et al. Single-crystalline layered double hydroxides with rich defects and hierarchical structure by mild reduction for enhancing the oxygen evolution reaction. *Sci China Chem* 2019; 62(10):1365–70.
- [30] Liu H, Lu X, Hu Yi, Chen R, Zhao P, Wang L, et al. Co<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>N nanoparticles decorated on graphene sheets as high-performance electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2019;7(20): 12489–97.
- [31] Liu Z, Yu H, Dong B, Yu X, Feng L. Electrochemical oxygen evolution reaction efficiently boosted by thermal-driving core–shell structure formation in nanostructured FeNi/S, N-doped carbon hybrid catalyst. *Nanoscale* 2018; 10(35):16911–8.
- [32] Ma L, Zhang W, Zhao P, Liang J, Hu Y, Zhu G, et al. Highly efficient overall water splitting driven by all-inorganic perovskite solar cells and promoted by bifunctional bimetallic phosphide nanowire arrays. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2018;6(41):20076–82.
- [33] Liu H, Wang Y, Lu X, Hu Y, Zhu G, Chen R, et al. The effects of Al substitution and partial dissolution on ultrathin NiFeAl ternary layered double hydroxide nanosheets for oxygen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy* 2017;35:350–7.
- [34] Ma L, Hu Y, Chen R, Zhu G, Chen T, Lv H, et al. Self-assembled ultrathin NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanoflakes grown on Ni foam as high-performance flexible electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy* 2016;24: 139–47.
- [35] Yin H, Jiang L, Liu P, Al-Mamun M, Wang Y, Zhong YL, et al. Remarkably enhanced water splitting activity of nickel foam due to simple immersion in a ferric nitrate solution. *Nano Res* 2018;11(8):3959–71.
- [36] Zhu Y, Zhou W, Zhong Y, Bu Y, Chen X, Zhong Q, et al. A perovskite nanorod as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Adv Energy Mater* 2017;7(8):1602122.
- [37] Zou Y, Liu Z, Liu R, Liu D, Dong C, Wang Y, et al. Disordered CoFePi nanosheets with rich vacancies as oxygen evolving electrocatalysts: insight into the local atomic environment. *J Power Sources* 2019;427:215–22.
- [38] Xu L, Zou Y, Xiao Z, Wang S. Transforming Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets into porous N-doped Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanosheets with oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction. *J Energy Chem* 2019;35:24–9.
- [39] Ye Z, Qin C, Ma G, Peng X, Li T, Li D, et al. Cobalt – iron oxide nanoarrays supported on carbon fiber paper with high stability for electrochemical oxygen evolution at large current densities. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(46): 39809–18.
- [40] Zhu K, Zhu X, Yang W. Application of in situ techniques for the characterization of NiFe-based oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(5):1252–65.
- [41] Tang Yi, Yang C, Yang Y, Yin X, Que W, Zhu J. Three dimensional hierarchical network structure of S-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modified few-layer titanium carbides (MXene) flakes on nickel foam as a high efficient electrocatalyst for oxygen evolution. *Electrochim Acta* 2019;296:762–70.
- [42] Guo F, Wu Y, Chen H, Liu Y, Yang L, Ai X, et al. High-performance oxygen evolution electrocatalysis by boronized metal sheets with self-functionalized surfaces. *Energy Environ Sci* 2019;12(2):684–92.