

# 快速界面法制备 FeOOH@CoNi-LDH@NF 用于高效析氧

卫学玲, 邹祥宇, 包维维\*, 艾桃桃, 李文虎, 蒋 鹏

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

**摘要:** 以六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、尿素和氟化铵为原料, 采用水热法在镍网上原位构筑层状双金属氢氧化物 (LDH) (CoNi-LDH@NF), 然后采用快速界面法在硝酸钠和六水合氯化铁的 100 °C 溶液中对其进行刻蚀制备了 FeOOH@CoNi-LDH@NF。利用 XRD、SEM、XPS 和 TEM 对 FeOOH@CoNi-LDH@NF 进行了形貌表征和物相分析, 并在 1 mol/L KOH 电解液中进行了电催化析氧性能测试。结果表明, 异质界面明显的粗糙纳米棒结构极大地增多了 FeOOH@CoNi-LDH@NF 的有效活性位点数, 提升了对中间物质的转换速率。驱动 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度仅需 291 mV 过电势, Tafel 斜率为 48 mV/dec; 该电极具有至少 100 h 的耐久性, 展示出优异的碱性析氧性能。

**关键词:** 快速界面法; 催化剂; 析氧反应; FeOOH@CoNi-LDH@NF; 层状双金属氢氧化物; 催化技术  
**中图分类号:** TQ129; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0577-07

## FeOOH@CoNi-LDH@NF prepared by fast interface engineering for efficient oxygen evolution reaction

WEI Xueling, ZOU Xiangyu, BAO Weiwei\*, AI Taotao, LI Wenhui, JIANG Peng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi, China)

**Abstract:** CoNi-layered double metal hydroxides (LDH) (CoNi-LDH@NF) was constructed *in situ* on nickel network by hydrothermal method using cobalt nitrate hexahydrate, nickel nitrate hexahydrate, urea and ammonium fluoride as raw materials. CoNi-LDH was etched in sodium nitrate and ferric chloride hexahydrate solution at 100 °C by fast interface engineering to form FeOOH@CoNi-LDH@NF. The morphology and phase of FeOOH@CoNi-LDH@NF were characterized by XRD, SEM, XPS and TEM. Electrocatalytic oxygen evolution performance was tested in 1 mol/L KOH electrolyte. The results showed that the rough heterogeneous nanorods greatly increased the number of active sites of FeOOH@CoNi-LDH@NF and the conversion rate of intermediate substances. FeOOH@CoNi-LDH@NF required an overpotential of 291 mV to deliver a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>, and Tafel slope was 48 mV/dec. The electrode had good durability at least 100 h and exhibited excellent oxygen evolution reaction performance in alkaline.

**Key words:** fast interface engineering; catalyst; oxygen evolution reaction; FeOOH@CoNi-LDH@NF; layered double metal hydroxides; catalysis technology

工业经济的快速发展引发能源危机和环境恶化, 太阳能、风能等新能源得到大力开发<sup>[1]</sup>。氢气燃烧值高 (1.4 × 10<sup>8</sup> J/kg, 约为甲烷的 2788 倍)<sup>[2]</sup>, 燃烧产物仅为 H<sub>2</sub>O, 理论上可实现碳的零排放。氢

气的制备方法很多。例如: 甲醇水蒸气重整制氢<sup>[3]</sup>、电解水制氢<sup>[4]</sup>等。前者本质上并未摆脱对化石能源的依赖。而电解水制氢采用可再生电能进行水裂解, 制取的氢气纯度高。

收稿日期: 2021-11-23; 定用日期: 2021-12-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211193

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51504147)

作者简介: 卫学玲 (1980—), 女, 工程师。联系人: 包维维 (1982—), 女, 副教授, E-mail: baowei1834@163.com。

典型的电解水系统包括阴极的析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER),OER涉及4个电子转移等过程,动力学缓慢,能量消耗高,严重影响电催化分解水效率<sup>[5]</sup>。研究者们致力于开发高效电催化剂以降低析氧电位和提高反应效率,贵金属氧化物( $\text{RuO}_2$ 和 $\text{IrO}_2$ )是当前OER基准催化剂<sup>[6]</sup>,但高成本和稀缺性严重阻碍其实际推广。近年来,层状双金属氢氧化物(LDH)受到广泛关注<sup>[7]</sup>,特别是具有良好导电性和丰富活性中心的Co和Ni基LDH<sup>[8]</sup>。然而,LDH堆叠的层状结构在反应过程中电化学活性区域容易变小,导致活性位点利用率不高<sup>[9]</sup>,这制约了LDH的应用进程。研究者们采用各种策略改善LDH催化性能,例如:结构重建、成分优化、电子调控以及界面工程等<sup>[10-11]</sup>。但目前Ni和Co基的LDH仍不能满足实际应用的需求。另一方面,羟基氢氧化物MOOH(M=Fe、Ni等)具有较高的电负性和对含氧中间体的吸附能力<sup>[12]</sup>,在OER过程中有较高的转换频率(TOF)。WANG等<sup>[13]</sup>通过FeOOH偶联增加CoV-LDH的固有活性,制备的复合催化剂具有优异的电催化性能,建构的理论验证了 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 之间的电子交换是提升OER性能的关键。CHENG等<sup>[14]</sup>通过静电纺丝、氧化/磷化和后续沉积方法制备了FeOOH修饰的CoP多孔纳米纤维。该催化剂有效地促进了电子转移,为催化OER提供了丰富的活性位点,达到 $10\text{ mA/cm}^2$ 的电流密度需要 $250\text{ mV}$ 的过电位。然而,FeOOH与其他组分构建异质界面时,需采用多步骤的能量密集型热处理或者是电化学沉积的方法,耗能又耗时。原位生长的催化剂不需添加有机粘结剂,可避免粘结剂对催化剂导电性和稳定性的影响。泡沫镍比表面积大、导电性好和机械强度高,是应用广泛的电催化基体<sup>[15]</sup>。

本文采用新颖、超快(40 s)的方法在泡沫镍基底上原位构筑了 $\text{FeOOH@CoNi-LDH@NF}$ 异质界面催化剂。其合成机理为: $\text{FeCl}_3$ 溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 解离产生的 $\text{H}^+$ 能够刻蚀CoNi-LDH,使其表面粗糙或缺陷化,易于暴露出更多的活性位点;此外, $\text{Fe}^{3+}$ 水解过程中,会在CoNi-LDH的表面形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,并进一步脱水形成FeOOH,进而形成了CoNi-LDH和FeOOH异质界面,产生丰富的界面活性位点,这些界面活性位点对中间体的转换能力更强。本工作为构建异质界面的过渡金属LDH OER催化剂提供了一种有效的策略。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、无水乙醇、盐

酸,国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯,使用前未作进一步处理;实验中用水均为自制去离子水;泡沫镍(丝径 $1.6\text{ mm}$ ,体积密度 $0.51\text{ g/cm}^3$ ),苏州中迪泰金属材料有限公司。

### 1.2 电极的制备

#### 1.2.1 $\text{CoNi-LDH@NF}$ 电极的制备

首先对镍网进行预处理,具体步骤为:将镍网裁剪为 $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 长方形。依次用浓度为 $3.0\text{ mol/L}$ 的盐酸、无水乙醇、去离子水各超声清洗 $0.5\text{ h}$ ,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $6\text{ h}$ ,记作NF。

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $0.1\text{ mmol}$ ,  $0.291\text{ g}$ )、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $0.05\text{ mmol}$ ,  $0.145\text{ g}$ )、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ( $0.2\text{ mmol}$ ,  $0.120\text{ g}$ )、 $\text{NH}_4\text{F}$ ( $0.1\text{ mmol}$ ,  $0.037\text{ g}$ )溶于 $75\text{ mL}$ 去离子水中,磁力搅拌 $0.5\text{ h}$ 形成均匀溶液,将溶液和NF一起转入 $100\text{ mL}$ 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 $6\text{ h}$ 。反应结束后,待其自然冷却至室温,用去离子水和无水乙醇交替清洗 $5$ 次,最后放入恒温干燥箱( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6\text{ h}$ )中烘干,得到 $\text{CoNi-LDH@NF}$ (简称CN)。

#### 1.2.2 $\text{FeOOH@CoNi-LDH@NF}$ 电极的制备

将 $\text{NaNO}_3$ ( $10\text{ mmol}$ ,  $0.850\text{ g}$ )和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $0.5\text{ mmol}$ ,  $0.135\text{ g}$ )溶于 $20\text{ mL}$ 去离子水中,加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 $8\text{ min}$ ,将CN浸入该溶液中刻蚀一定时间。将制备好的电极用无水乙醇和去离子水分别洗涤 $3$ 次,然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 $4\text{ h}$ 。刻蚀时间分别为 $20$ 、 $40$ 、 $60\text{ s}$ 制备的电极编号为 $\text{Fe@CN-1}$ 、 $\text{Fe@CN-2}$ 、 $\text{Fe@CN-3}$ 。具体制备流程示意图如图1所示。

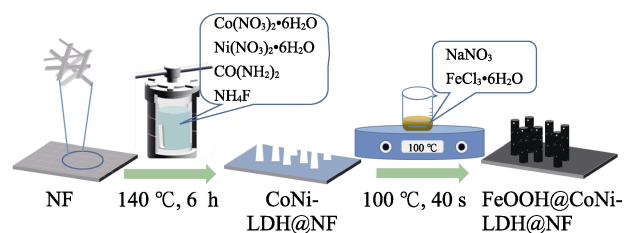


图1  $\text{FeOOH@CoNi-LDH@NF}$  的制备流程示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of  $\text{FeOOH@CoNi-LDH@NF}$

### 1.3 材料表征和 OER 性能测试

#### 1.3.1 材料表征

采用D8 Endeavor型X射线粉末衍射仪(德国Bruker公司),在 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 范围内对材料进行组成和晶体结构表征。采用JSM-7610F型FESEM扫描电子显微镜(日本电子株式会社)在 $15\text{ kV}$ 电压下对材料进行形貌表征。利用Thermo Scientific Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔公司)对材料的化学成分和电子结构进行表征。

采用 JEM 2100 F 型透射电子显微镜 (日本电子株式会社) 在 200 kV 电压下对材料进行微观晶体结构和能谱分析。

### 1.3.2 电化学性能测试

利用 CHI660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 通过三电极体系进行电化学测试。电解液为 1 mol/L KOH 溶液, 对电极为碳棒, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 工作电极为制备电极。根据可逆氢电势公式将所有电势进行转换。循环伏安 (CV) 测试: 测试电位为 1~2 V vs. RHE, 扫描速率 (简称扫速) 为 10 mV/s。待 CV 曲线稳定后进行线性扫描伏安 (LSV) 测试, 其电位区间与 CV 一致, 扫速为 5 mV/s。电化学阻抗 (EIS) 测试频率区间为  $1.0 \times 10^{-2}$ ~ $1.0 \times 10^5$  Hz, 扰动电压幅值为 5 mV。利用 500 次高速 (扫速为 200 mV/s) CV 进行循环稳定性测试。利用恒电位法进行 100 h 耐久性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 XPS 分析

制备电极的 XRD 谱图如图 2 所示。

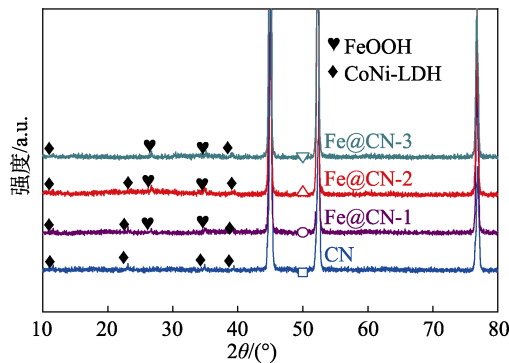
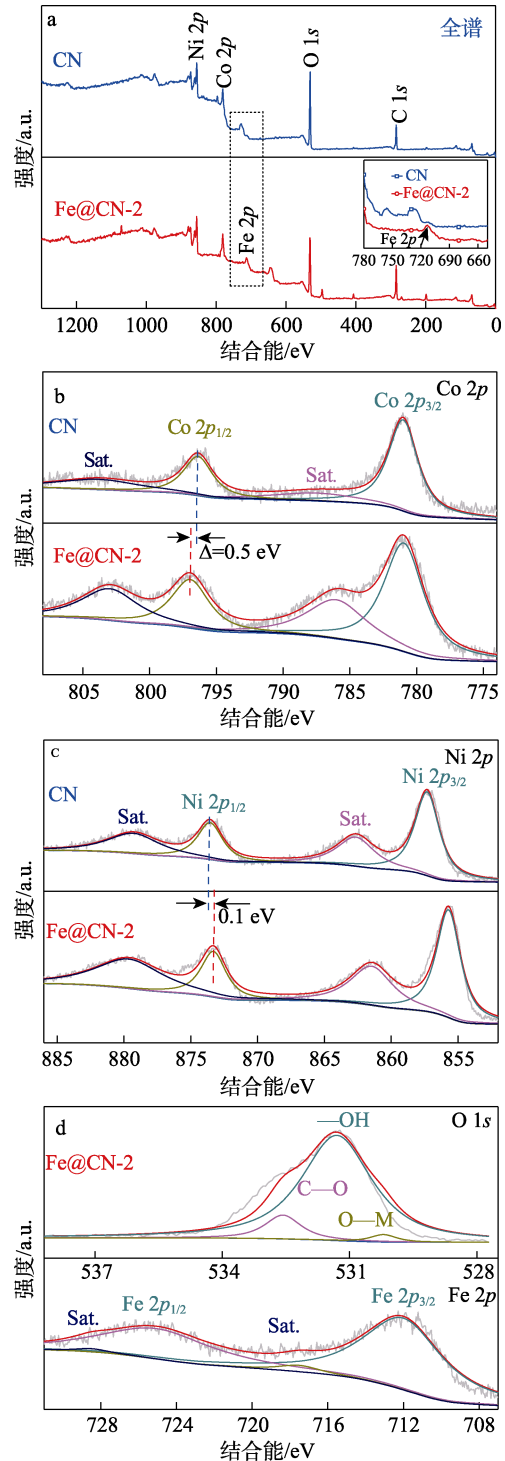


图 2 电极的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of electrodes

由图 2 可以看出, 所有电极在  $2\theta=44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$  和  $76.4^\circ$  处具有特别强的衍射峰, 归属于基底泡沫镍的衍射峰 (JCPDS No. 04-0850)。CN 电极在  $2\theta=11.6^\circ$ 、 $23.1^\circ$ 、 $34.9^\circ$  和  $39.5^\circ$  处的衍射峰与 CoNi-LDH 的 (003)、(006)、(012) 和 (015) 晶面对应 (JCPDS No. 40-0216), 说明成功制备出 CoNi-LDH。随着刻蚀时间的增长, Fe@CN 样品在 (003) 和 (015) 晶面对应的衍射峰依然存在, 但衍射峰强度有所减弱; 当刻蚀时间为 60 s 时, CoNi-LDH 的 (006) 晶面对应的衍射峰消失。Fe@CN 样品均在  $2\theta=26.7^\circ$ 、 $35.1^\circ$  出现了 FeOOH 的 (310) 和 (211) 晶面对应的衍射峰 (JCPDS No. 40-0216), 表明 FeOOH 与前驱体成功复合。

利用 XPS 对样品进行表征, 以分析刻蚀前后 CN 样品表面元素的信息, 结果如图 3 所示。



a—全谱 (插图为局部放大图); b—Co 2p; c—Ni 2p; d—O 1s 和 Fe 2p

图 3 CN 和 Fe@CN-2 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of CN and Fe@CN-2

如图 3a 所示, 通过与前驱体 CN 的 XPS 全谱比较可知, Fe@CN-2 在 714 eV 附近出现了 Fe 2p 的峰, 这表明 FeOOH 与前驱体成功复合。图 3b 中, 在结合能 781.1 和 796.9 eV 处两个主峰分别归属于 Co 2p<sub>3/2</sub> 和 Co 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰<sup>[16]</sup>。与前驱体相比, Fe@CN-2 样品中的 Co 2p<sub>1/2</sub> 峰向高结合能方向偏移了约 0.5 eV。图 3c 为 Ni 2p 的高分辨光谱图, 结合



能为 855.7 和 873.3 eV 的两个主峰分别对应于 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub> 的自旋轨道峰, 861.5 和 879.8 eV 处的两个峰为相应的卫星峰 (Sat.), 表明 Ni<sup>2+</sup> 的存在<sup>[17]</sup>; 与 CN 相比, Fe@CN-2 样品的 Ni 2p<sub>1/2</sub> 峰向低结合能方向偏移了约 0.1 eV。图 3d 分别为 Fe@CN-2 中 O 1s 和 Fe 2p 的高分辨光谱图, O 1s 图谱中结合能为 530.2、531.3 和 532.5 eV 的 3 个峰分别对应 M—O 键、—OH 和 C—O 键<sup>[18]</sup>; Fe 2p 图谱中 Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 特征峰的结合能分别为 712.3 和 725.6 eV, 位于 717.6 和 728.6 eV 的两个峰为卫星峰, 这 4 个峰表明 Fe@CN-2 中的 Fe 元素以 +3 价态存在<sup>[19]</sup>。综上, Fe@CN-2 样品的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰和 Co 2p<sub>1/2</sub> 峰与前驱体相比发生了不同方向的能量偏移, 说明 CN 在被刻蚀的过程中可能产生 Fe<sup>3+</sup> 空位, 该空位改变了吸附中间体 (\*OH、\*O 和 \*OOH) 与 Co、Ni 位点的结合能<sup>[20]</sup>, 易于提高 Fe@CN-2 催化剂的 OER 活性和稳定性。

### 2.2 SEM 和 TEM 分析

各电极的 SEM 图如图 4 所示。

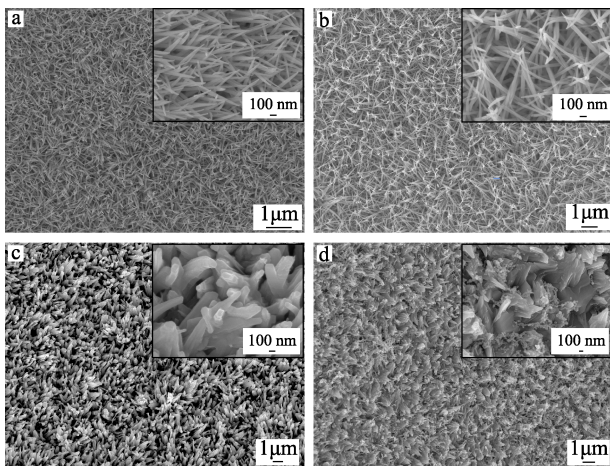
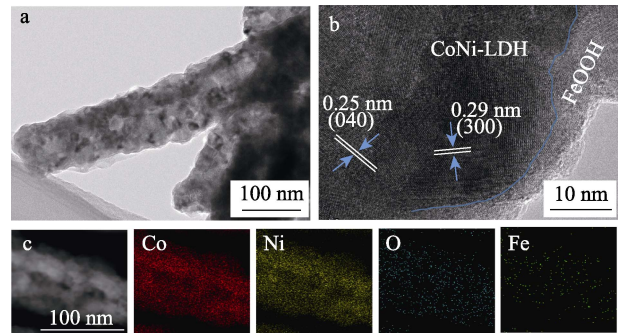


图 4 CN/NF(a)、Fe@CN-1(b)、Fe@CN-2(c)和 Fe@CN-3(d) 的 SEM 图 (插图为不同放大倍数下的 SEM 图)  
Fig.4 SEM images of CN/NF(a), Fe@CN-1(b), Fe@CN-2(c), Fe@CN-3(d)(The inserts are SEM images at different magnifications)

从图 4a 可以看出, 直径约为 50 nm 的 CN 均匀致密地生长在基底上, 该纳米线表面光滑。从图 4b 可以看出, 经过 20 s 的刻蚀后, Fe@CN-1 大致保持前驱体形貌, 仅在顶端交错成纳米结。从图 4c 可以看到, 经过 40 s 刻蚀后, Fe@CN-2 中纳米线逐渐被刻蚀成直径约为 150 nm 且表面粗糙的纳米棒。当刻蚀时间为 60 s 时, 纳米线被刻蚀坍塌溶蚀后重组为纳米片, 如图 4d 所示。说明刻蚀时间是 Fe@CN 复合催化剂形貌的决定因素。

利用透射电子显微镜进一步分析 Fe@CN-2 的结构和元素组成, 结果如图 5 所示。



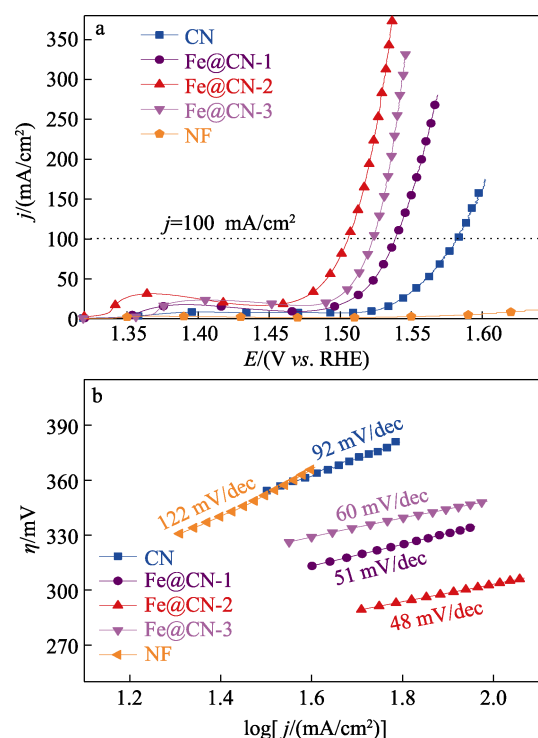
a—TEM 图; b—HEREM 图; c—EDS 元素能量映射图  
图 5 Fe@CN-2 的微观形貌和元素分布  
Fig.5 Morphology and elements distribution of Fe@CN-2

由图 5a 看出, Fe@CN-2 确实为纳米棒结构。从 HEREM 照片 (图 5b) 可以看到, FeOOH 与 CoNi-LDH 形成了异质界面 (图中虚线标注), 其中, 晶格间距为 0.25 和 0.29 nm 分别归属于 CoNi-LDH 的 (040) 和 (300) 晶面, FeOOH 为非晶态。从 EDS 元素能量映射图 (图 5c) 可以看出, Co、Ni、O 和 Fe 元素共同存在于 Fe@CN-2 中。虽然 Fe 元素的含量相对较少, 但 Co、Ni、O 和 Fe 元素分布均匀。

### 2.3 电催化性能

#### 2.3.1 OER 性能

所制备电极固有的 OER 性能比较如图 6 所示。由电极的 LSV 曲线 (图 6a) 可以看出, Fe@CN-2 的起始电位最低, 氧化峰面积最大; 相同电位下, Fe@CN-2 驱动的电位密度最大。归因于快速界面法促使 FeOOH 与前驱体形成异质界面, 促进了 Fe 在复合界面上的氧化和还原, 有利于催化剂催化能力的提高。



a—LSV curves for CN, Fe@CN-1, Fe@CN-2, Fe@CN-3, and NF. The dashed line indicates a current density of j = 100 mA/cm<sup>2</sup>.  
b—Tafel plots for the same samples, showing Tafel slopes of 92 mV/dec (CN), 122 mV/dec (Fe@CN-1), 60 mV/dec (Fe@CN-2), 51 mV/dec (Fe@CN-3), and 48 mV/dec (NF).

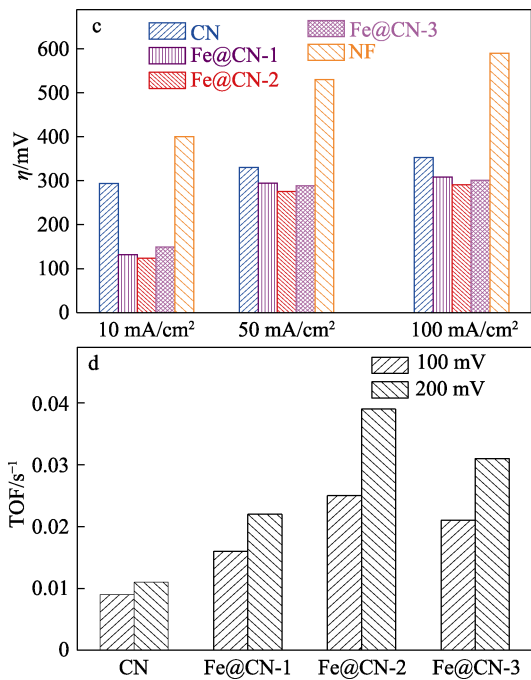


图 6 电极的 LSV 曲线 (a)、Tafel 斜率 (b)、过电势 (c) 及 TOF (d)

Fig. 6 LSV curves (a), Tafel slopes (b), overpotential (c) and TOF (d) of electrodes

依据 Tafel 方程<sup>[21]</sup>计算出 Tafel 斜率。Tafel 斜率越小, 说明催化剂的反应动力学性能越好。WASALATHANTHR 等<sup>[22]</sup>认为, 在碱性介质中 OER 与表面吸附中间体 MOH 和 MO (M 表示催化剂表面活性位点) 有关, 步骤如下:  $M+OH^- \rightarrow MOH+e^-$  (Tafel 斜率 > 120 mV/dec);  $MOH+OH^- \rightarrow MO^-+H_2O$  (Tafel 斜率在 60~120 mV/dec 之间);  $MO^- \rightarrow MO+e^-$  (Tafel 斜率 < 60 mV/dec);  $2MO \rightarrow 2M+O_2$ 。不同电极的 Tafel 斜率见图 6b, 其中 Fe@CN-2 的 Tafel 斜率为 48 mV/dec, 说明该电极的限速步骤是对  $MO^-$  的转换, 且其数值小于其他电极, 因此, 具有最佳的 OER 动力学性能。

依据 LSV 曲线获得如图 6c 所示的电流密度与过电势 ( $\eta$ ) 关系图, 以更直观地比较不同催化剂在达到相同电流密度时需要的过电势。驱动 10、50 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, Fe@CN-2 所需过电势比其他催化剂都低, 说明其催化本征活性较高。假设催化剂表面的所有物质都具有催化活性, 利用 TOF 衡量催化剂反应的速率并评价单位时间内单个活性位点的转化率<sup>[23]</sup>, 其数值越大催化剂本征活性越好。图 6d 为不同催化剂在不同过电势下的 TOF 值。可以看出, TOF 变化趋势与表观 OER 活性相同 (图 6a), 在 100 和 200 mV 的过电势下, Fe@CN-2 的 TOF 值分别为 0.025 和 0.039 s<sup>-1</sup>, 远高于其他催化剂, 说明该催化剂对中间体的吸附能力强, 利于 OER 的进行。

近期与本研究类似的 FeCoNi 基 OER 催化剂驱动 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度所需过电势和 Tafel 斜率对比如图 7 所示。从图中可以直观地看出, 在 pH 为 14 的碱性电解液中, Fe@CN-2 在驱动 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度时所需过电势仅为 291 mV, Tafel 斜率 (48 mV/dec) 低于文献报道的催化剂。因而, 本研究合成的 Fe@CN-2 具有性能优势。

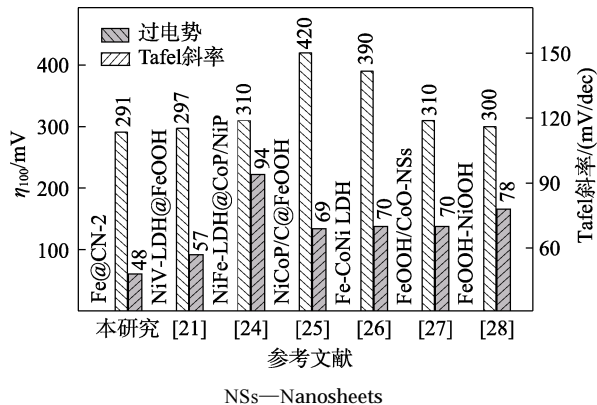
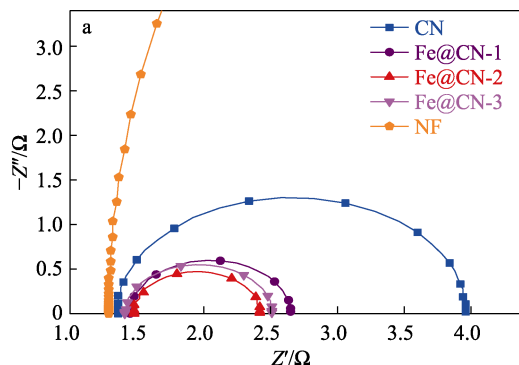


图 7 FeCoNi 基 OER 催化剂催化性能对比

Fig. 7 Comparison of catalytic performance with other reported FeCoNi-based OER electrocatalysts

为了探究催化剂的电化学动力学, 在 1.55 V vs. RHE 电位下测定电极的电化学交流阻抗, 利用阻抗拟合软件对数据进行拟合, 结果见图 8a。半圆直径表示电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ), 曲线与实轴的交点表示电解液及电极表面的欧姆电阻 ( $R_s$ ), 数值越小说明电荷转移过程中受到的阻力越小。

图 8a 中, 测试频率区域内 EIS 呈现规则的半圆弧, 说明在固、液两相界面上发生了水分子的分解反应。对比可知, Fe@CN-2 的拟合半圆直径最小, 具体数值如图 8b 所示。 $R_s$  存在差异原因可能与催化剂的形貌以及电解水的过程产生气体的剧烈程度不同有关。NF、CN、Fe@CN-1、Fe@CN-2、Fe@CN-3 的  $R_{ct}$  分别为 29.92、3.01、1.21、0.94 和 1.09 Ω, 因而, Fe@CN-2 增强了法拉第过程中固液界面的离子传输能力。通常, 催化剂的催化性能与暴露的电化学活性面积 (ECSA) 有关, 该指标反映了参与电解水过程的实际面积, 其面积越大, 为反应提供的活性位点越多, 催化性能越好。



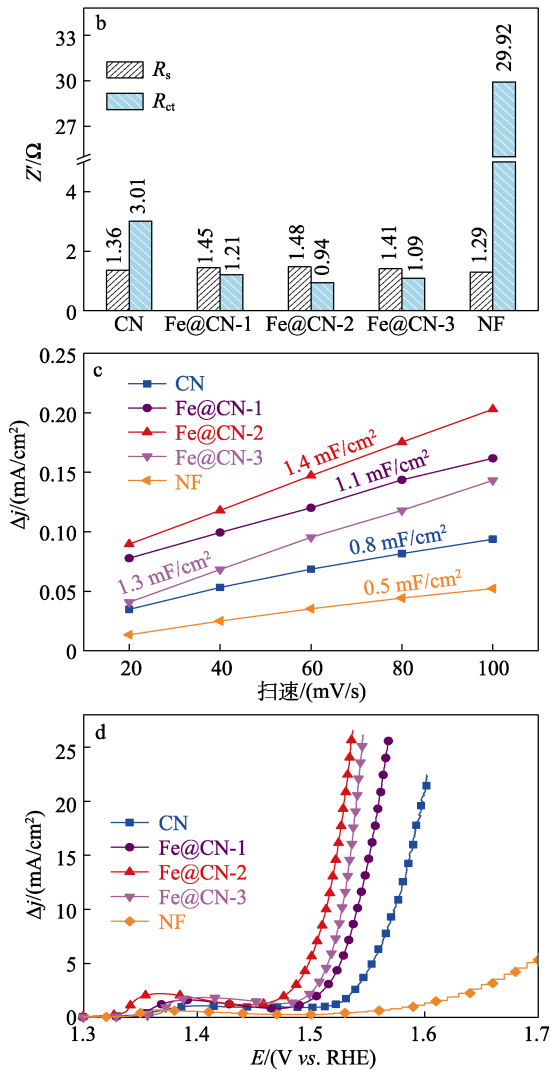


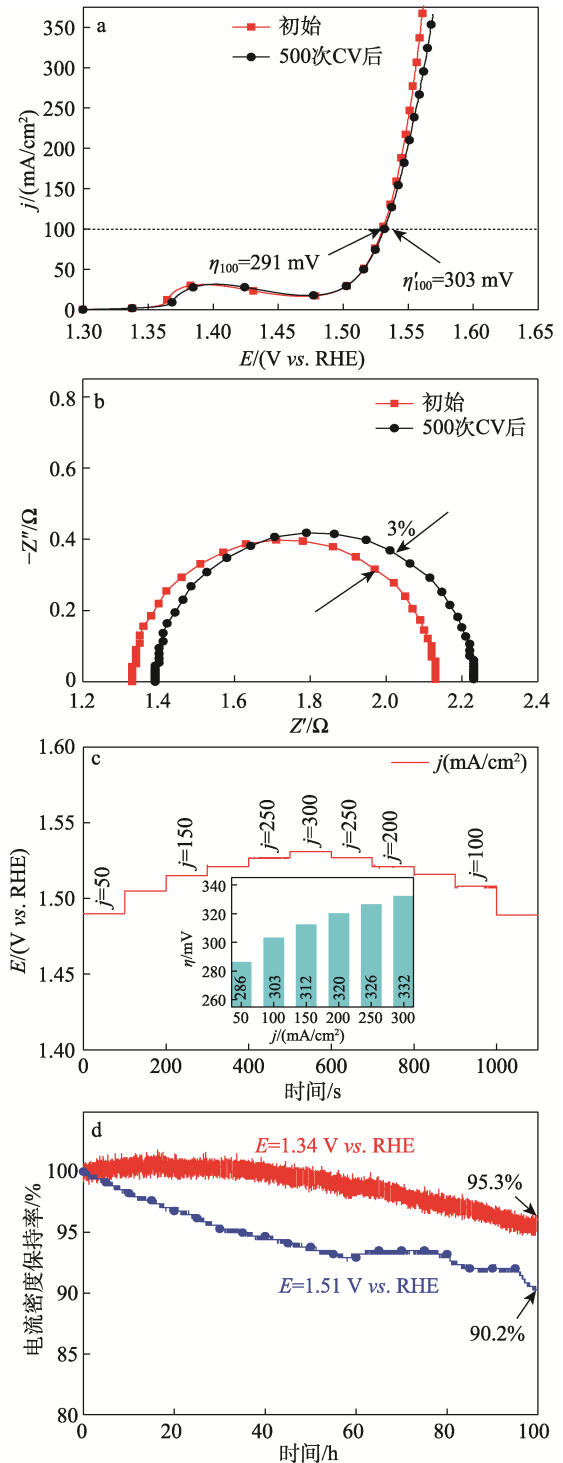
图 8 电极的能奎斯特图 (a)、EIS 参数 (b)、双电层电容 (c) 及归一化 LSV (d)

Fig. 8 EIS curves (a), EIS parameters (b),  $C_{dl}$  (c) and ECSA-normalized LSV curves (d) of electrodes

因此，在非法拉第电位区间内以 20~100 mV/s 扫速测定 CV，根据文献[29]的计算方法得到双层电容 ( $C_{dl}$ ) 及 ECSA。由图 8c 可知，NF、CN、Fe@CN-1、Fe@CN-2、Fe@CN-3 的  $C_{dl}$  分别为 0.5、0.8、1.1、1.4 和 1.3 mF/cm<sup>2</sup>，相应的 ECSA 分别为 12、20、27、36 和 32 cm<sup>2</sup>，显然 Fe@CN-2 参与反应的活性面积最大，表明快速刻蚀形成的表面粗糙棒状结构促进了活性位点暴露，提高了催化剂的催化活性。为了研究单位面积上催化活性位点的固有活性，以 ECSA 对 LSV 的析氧活性进行归一化处理<sup>[30]</sup>，结果如图 8d 所示。可以看出，Fe@CN-2 的起始电位仍具有较大优势，相同的电位下驱动的电位仍为最高，验证了 Fe@CN-2 中 FeOOH 与 CoNi-LDH 协同促进，有效增强了电极的固有 OER 活性。

### 2.3.2 稳定性和耐久性

Fe@CN-2 循环稳定性和耐久性如图 9 所示。



a—LSV; b—EIS; c—多步电流; d—耐久性

图 9 Fe@CN-2 的稳定性和耐久性

Fig. 9 Stability and durability of Fe@CN-2

500 次高速 CV 测试前后电流和阻抗对比如图 9a 和 b 所示。LSV 曲线中起始电位几乎无变化，达到 100 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位由 291 mV 增加至 303 mV；EIS 中的  $R_{ct}$  增加 3%。同时，在 50~300 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度区间内进行 1100 s 的多步电流测试，结果如图 9c 所示，内插图 500 次 CV 测试后 Fe@CN-2 电极驱动不同电流密度对应的过电势，测试区间内



曲线波动微弱, 驱动  $300 \text{ mA/cm}^2$  仅需  $332 \text{ mV}$  过电位, 表明 Fe@CN-2 有良好的循环稳定性。不同电压下监测 Fe@CN-2 连续  $100 \text{ h}$  OER 的耐久性, 结果如图 9d 所示, 在  $1.34 \text{ V vs. RHE}$  的工作电压下电流密度保持率高达  $95.3\%$ ; 在  $1.51 \text{ V vs. RHE}$  的工作电压下电流密度保持率为  $90.2\%$ , 说明该电极具有良好的耐久性。

### 3 结论

通过水热法制备出 CoNi-LDH@NF 后, 利用快速界面法调节对前驱体的刻蚀时间, 以实现样品形貌的控制。当刻蚀  $40 \text{ s}$  时, 可制备出具有异质界面的棒状 FeOOH@CoNi-LDH@NF 催化剂, 该界面增强了催化剂与电解液的接触面积, 增加了参与反应的活性位点和对活性中间体的吸附, 促进了电极表面气体的释放。该催化剂在  $1 \text{ mol/L KOH}$  溶液的 OER 性能测试中表现出高效的 OER 性能, 驱动  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下仅需  $291 \text{ mV}$  的过电势, Tafel 斜率为  $48 \text{ mV/dec}$ 。循环稳定性测试前后, 析氧的过电势和阻抗增幅在  $3\%$  以内。 $1.34$  和  $1.51 \text{ V vs. RHE}$  的电压下  $100 \text{ h}$  恒电压耐久性测试结果显示, 电流密度保持率均在  $90\%$  以上。本工作采用快速界面策略可以为提高过渡金属 LDH 催化剂制氢性能提供一定理论参考。

### 参考文献:

- CHEN L R (陈丽茹), TAO T X (陶庭先), LU X H (卢晓韩), *et al.* Synthesis of  $\text{CoS}_2/\text{AOCF}$  composites by coordination loading method and its electrocatalytic hydrogen evolution performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1014-1022.
- UBAIDULLAH M, ENIZI A M, SHAIKH S, *et al.* Waste PET plastic derived  $\text{ZnO@NMC}$  nanocomposite via MOF-5 construction for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of King Saud University Science*, 2020, 32(4): 2397-2405.
- WU H F (吴浩飞), JIANG Z D (江志东), MA Z F (马紫峰). Preparation of Cu-Mn-Al spinel catalysts by co-precipitation method for hydrogen preparation from methanol steam reforming[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2081-2088.
- ZOU X Y, WEI X L, BAO W W, *et al.* Local electronic structure modulation of  $\text{NiVP@NiFeV-LDH}$  electrode for high-efficiency oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(64): 32385-32393.
- MEGN Q D (孟齐德), LIU J X (刘进轩). Ultrathin metal-organic framework nanosheets precursors for efficient electrocatalysis of oxygen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1860-1866.
- LIU H, LI X N, GE L B, *et al.* Accelerating hydrogen evolution in Ru-doped FeCoP nanoarray with lattice distortion toward highly efficient overall water splitting[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(24): 8314-8324.
- XIE B Y (谢博尧), ZHANG J M (张纪梅), HAO S S (郝帅帅), *et al.* Research progress in layered double hydroxides catalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2020, 48(1): 1-9.
- FENG L X, LI A R, LI Y X, *et al.* A highly active CoFe layered double hydroxide for oxygen evolution reaction[J]. *ChemPlus Chem*, 2017, 82(3): 483-488.
- YU M Z, ZHOU S, WANG Z Y, *et al.* Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 181-190.
- WANG Y Y, QIAO M, LI Y F, *et al.* Tuning surface electronic configuration of NiFe LDHs nanosheets by introducing cation vacancies (Fe or Ni) as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Small*, 2018, 14(17): 1800136-1800141.
- LIU J, WANG J S, ZHANG B, *et al.* Hierarchical  $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NiFe}$  LDH heterostructures supported on nickel goam for enhanced overall water splitting activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(18): 15364-15372.
- BODDULA R, XIE G C, GUO B D, *et al.* Role of transition-metal electrocatalysts for oxygen evolution with Si-based photo anodes[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(8): 1387-1394.
- WANG Z P, CHEN L, XU S D, *et al.* Cobalt vanadium layered double hydroxide/FeOOH heterostructure catalyst with strong electron interactions for stable oxygen evolution performance[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100780-100785.
- CHENG J L, SHEN B S, SONG Y Y, *et al.* FeOOH decorated CoP porous nanofiber for enhanced oxygen evolution activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131130-131136.
- JAMESH M I. Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 333: 213-236.
- WU L B, YU L, MCELHENNY B, *et al.* Rational design of core-shell-structured  $\text{CoP}_x/\text{FeOOH}$  for efficient seawater electrolysis[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 145: 111549-111558.
- MA Q X, LI B L, HUANG F R, *et al.* Incorporating iron in nickel cobalt layered double hydroxide nanosheet arrays as efficient oxygen evolution electrocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294(5): 120256-120265.
- GUO R, HE Y, YU T, *et al.* Enhanced oxygen evolution reaction activity of flower-like FeOOH via the synergistic effect of sulfur[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 314(10): 684-693.
- PAN W, ZHANG M, GUI F Q, *et al.* Conductive  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$  necklace-like nanowires of high electrochemical performances for a supercapacitor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 450(15): 127587-127596.
- PENG L S, YANG N, YANG Y Q, *et al.* Atomic cation-vacancy engineering of NiFe-layered double hydroxides for improved activity and stability towards the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(46): 24612-24619.
- BAO W W, XIAO L, ZHANG J J, *et al.* Interface engineering of  $\text{NiV-LDH@FeOOH}$  heterostructures as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline conditions[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(65): 9360-9363.
- WASALATHANTHRI R, JEFFREY S, AWNI R A, *et al.* Electrodeposited copper cobalt phosphide: A stable bifunctional catalyst for both hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2019, 7(3): 3092-3100.
- LI M X, WANG H Y, ZHU W D, *et al.* RuNi nanoparticles embedded in N-doped carbon nanofibers as a robust bifunctional catalyst for efficient overall water splitting[J]. *Advanced Science*, 2020, 7: 1901833-1901843.
- SONG C Y, LIU Y, WANG Y C, *et al.* Highly efficient oxygen evolution and stable water splitting by coupling NiFe LDH with metal phosphides[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(7): 1662-1670.
- LI J G, GU Y, SUN H C, *et al.* Engineering the coupling interface of rhombic dodecahedral  $\text{NiCoP/C@FeOOH}$  nanocages toward enhanced water oxidation[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 19959-19968.
- SHI Y, LI J, ZHANG B, *et al.* Tuning electronic structure of CoNi LDHs via surface Fe doping for achieving effective oxygen evolution reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 565: 150506-150513.
- ZHANG H, LI W, FENG X, *et al.* Interfacial FeOOH/CoO nanowires array improves electrocatalytic water splitting[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 298: 122156-122163.
- TU Y Y (涂言言), ZHAO Z H (赵子涵), SUN Y Q (孙一强). Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)<sub>2</sub> composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2020, 37(8): 1944-1950.
- ZHAO X H, XUE Z M, CHEN W J, *et al.* Ambient fast, large-scale synthesis of entropy-stabilized metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26238-26242.
- ANANTHARAJ S, KUNDU S. Do the evaluation parameters reflect intrinsic activity of electrocatalysts in electrochemical water splitting[J]. *ACS Energy Letter*, 2019, 4: 1260-1264.