

# 片状 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 复合催化剂 的制备及电催化析氧性能

李光兰, 王天宇, 刘一辰, 路中发

(大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 盘锦 124221)

**摘 要:** 氧析出反应(OER)是电解水的关键反应, 但其动力学过程缓慢, 限制了电解水的快速发展。因此, 设计和构筑高效的 OER 催化剂对电解水至关重要。本研究以硝酸钴、硝酸镍、硝酸铁、尿素及 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 为原料, 采用简单的一步水热法制备了片状 Co<sup>2+</sup>离子掺杂的 NiFe 双金属氢氧化物偶联 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的(NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>)OER 催化剂。NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂呈片状堆叠结构, 有利于暴露更多活性位点, 引入 Co<sup>2+</sup>和 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 可以降低 Ni、Fe 位点的电子密度。得益于此, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂表现出优异的 OER 活性, 在 20 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的过电势仅为 290 mV, 并且 Tafel 斜率低至 87.84 mV·dec<sup>-1</sup>, 具有较快的反应动力学。并且其电荷转移电阻较低, 电荷转移速率较高。此外, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂在 20 mA·cm<sup>-2</sup> 条件下经过 6000 圈加速老化测试后过电势仅增加约 7 mV, 表现出卓越的循环稳定性。

**关 键 词:** NiFe-LDH; 钴掺杂; Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 掺杂; 析氧反应(OER)

中图分类号: TB331; O614 文献标志码: A

## Layered NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> Catalyst: Preparation and Performance for Oxygen Evolution Reaction

LI Guanglan, WANG Tianyu, LIU Yichen, LU Zhongfa

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

**Abstract:** Oxygen evolution reaction (OER) is the key reaction for water splitting, but its slow kinetics limits its application. Therefore, rational design and construction of efficient OER catalysts are crucial for water splitting. Here, a Co<sup>2+</sup> ion doped NiFe layered double hydroxides coupled Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> (NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>) catalyst was prepared by a simple one-step hydrothermal method using cobalt nitrate, nickel nitrate, iron nitrate, urea, and Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> as raw materials. NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> catalyst showed a lamellar stacking structure, which is facilitating exposing more active sites. Introduction of Co<sup>2+</sup> and Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> reduced the electronic density of Ni and Fe sites of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> catalyst. Benefiting from these features, the NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> catalyst exhibits excellent OER activity with an overpotential of merely 290 mV at a current density of 20 mA·cm<sup>-2</sup> and a Tafel slope of 87.84 mV·dec<sup>-1</sup> with faster reaction kinetics. NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> catalyst shows a relatively low charge transfer resistance, which means a fast charge transfer efficiency. Furthermore, after 6000 cycles of accelerated aging test at 20 mA·cm<sup>-2</sup>, the overpotential

收稿日期: 2022-11-17; 收到修改稿日期: 2023-01-19; 网络出版日期: 2023-02-01

基金项目: 国家自然科学基金(21805026) National Natural Science Foundation of China (21805026)

作者简介: 李光兰(1985-), 女, 博士, 副教授. E-mail: guanglanli@dlut.edu.cn

LI Guanglan (1985-), female, PhD, associate professor. E-mail: guanglanli@dlut.edu.cn

only increased  $\sim 7$  mV, indicating excellent cycle stability of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>.

**Key words:** NiFe-LDH; Co doping; Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> doping; oxygen evolution reaction(OER)

随着人类社会的能源需求日益增大, 新型能源转化与存储技术如电解水、可逆燃料电池等得到了广泛关注<sup>[1-3]</sup>。然而, 这些装置的阳极析氧反应(OER)涉及四个电子的转移, 反应动力学过程缓慢, 阻碍了其快速发展<sup>[4]</sup>。商业化 RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub> 贵金属氧化物可以降低 OER 的反应能垒, 提高其反应速率<sup>[5-6]</sup>, 是活性优异的 OER 催化剂。但贵金属丰度低、成本高且耐久性较差, 限制了其大规模应用<sup>[7]</sup>。因此, 迫切需要研发成本低廉、性能优异的非贵金属 OER 催化剂。

层状双金属氢氧化物(LDH)具有制备过程简单、比表面积高、组分易调节、OER 活性较高等特点, 有望取代贵金属催化剂<sup>[8-10]</sup>。在所有 LDH 材料中, NiFe-LDH 的 OER 性能尤为突出, 是重点研发体系之一。考虑到 NiFe-LDH 的 OER 性能尚不能满足商业化应用要求<sup>[11-12]</sup>, 因此, 科研人员还需通过离子掺杂<sup>[13-16]</sup>、缺陷构筑<sup>[17-18]</sup>及表面修饰<sup>[19-20]</sup>等策略来提升其催化活性。例如, 研究人员发现可以通过水热过程在 NiFe-LDH 中引入 Co<sup>[13-14]</sup>、Mn<sup>[15]</sup>、V<sup>[16]</sup>等原子, 不仅可以改变 NiFe-LDH 的电子结构、层间距离等性质, 提高其 OER 性能, 而且便于放大生产。另外, 也有研究表明 Co 自身也具有相对较高的 OER 本征活性, NiFe-LDH 中掺杂 Co 元素可以同时增加活性位点的数量, 提高 NiFe-LDH 的 OER 活性<sup>[13]</sup>。另一方面, 纯 NiFe-LDH 的导电性较低, 往往还需要与导电材料如碳化钛<sup>[21-22]</sup>、石墨烯<sup>[23-24]</sup>、碳纳米管<sup>[25]</sup>等结合, 提高其电荷转移能力, 进而提升 OER 活性。其中, 碳化钛材料由于具有优异的亲水性、良好的抗电化学氧化能力和较高的导电性, 可与 NiFe-LDH 复合<sup>[21]</sup>。然而如何将 MXene 与 NiFe-LDH 合理复合以制备高效的 NiFe-LDH 催化剂仍极具挑战。

为此, 本工作采用简单的一步水热法在 NiFe-LDH 中同时引入 Co<sup>2+</sup>及 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, 合成了片状堆叠结构的 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂。借助高倍透射电镜(HRTEM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、X 光电子能谱(XPS)等物性表征手段分析了 Co<sup>2+</sup>及 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 对催化剂的几何结构和表面结构的调变作用, 同时采用电化学方法评价了 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的活性和稳定性, 并深入分析 Co<sup>2+</sup>及 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 对其 OER 活性提升的促进机制。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

钛碳化铝(Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>)购自湖北齐飞医药化工有限公司; 六水合氯化镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、九水合硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、无水乙醇及氢氧化钾(KOH)购于天津市科密欧化学试剂有限公司; 氟化锂(LiF)、尿素及盐酸购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯(AR), 未做任何处理直接使用。实验所用去离子水由上海和泰仪器有限公司 Smart-Q15 实验室纯水系统处理获得。

### 1.2 催化剂的制备

**NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的制备** Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 粉末采用本课题组已报道的方法合成<sup>[26]</sup>, 简单来说是通过 LiF 的盐酸溶液刻蚀 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 制备。随后如图 1 所示, 称取 10 mg 自制 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 粉末加入到 30 mL 去离子水中, 超声处理 30 min, 使 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 均匀分散, 然后依次加入 121.2 mg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.3 mmol)、87.3 mg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.3 mmol)、200 mg 尿素(3.33 mmol)以及 261.7 mg Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.9 mmol), 室温下再磁力搅拌 30 min。之后将所得悬浊液转移至 100 mL 特氟龙水热釜中, 在 120 °C 下反应 2 h, 自然冷却至室温, 将所得产物依次通过去离子水及无水乙醇交替抽滤洗涤 2 次后, 放入 80 °C 真空烘箱中干燥 8 h, 所得样品记为 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>。

**NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 和 NiFeCo-LDH 的制备** 作为对比, 采用与 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 相同的

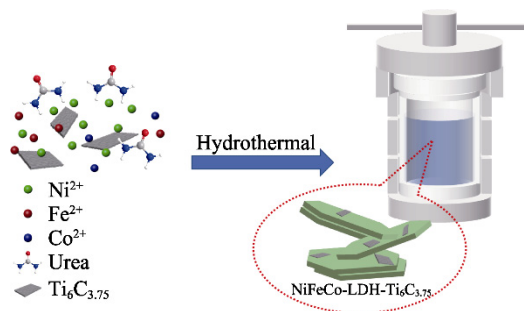


图 1 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 制备流程示意图

Fig. 1 Preparation process of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>

合成方法制备 NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 和 NiFeCo-LDH, 只是在制备过程中分别不添加 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>。

### 1.3 结构表征

采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30)和扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450)表征催化剂的形貌和尺寸, 并拍摄选区电子衍射(SADE)分析晶体结构。通过 X 射线衍射仪(Lab XRD-7000s)在 Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda=0.15405$  nm)下对样品进行 X 射线衍射(XRD)测试。利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALABTM 250Xi)对样品表面的元素价态及电子结构进行表征, 并采用 C1s(284.8 eV)校正所得数据。

### 1.4 电化学测试

称取 3.0 mg 催化剂粉末及 1.0 mg 科琴碳粉末, 加入 1000  $\mu$ L 无水乙醇和 30  $\mu$ L Nafion 溶液, 充分超声混合得到催化剂浆液。移取 10  $\mu$ L 催化剂浆液滴加在  $\phi 3$  mm 的玻璃电极表面, 自然干燥后催化剂黏附均匀, 得到工作电极。以 Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝为对电极, 采用标准三电极体系在辰华电化学工作站(CHI 760)上测试催化剂的电化学性

能。所有电化学测试均在 O<sub>2</sub> 饱和的 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 电解液中进行。以 5 mV·s<sup>-1</sup> 扫速、1600 r/min 转速记录催化剂的 OER 线性扫描伏安(LSV)曲线。在 1.23 V 电势下 0.1~10<sup>6</sup> Hz 频率区间测试样品的电化学阻抗。在 20~140 mV·s<sup>-1</sup> 扫速区间利用循环伏安法(CV)表征催化剂的双电层电容。以 100 mV·s<sup>-1</sup> 扫速在 1.32~1.52 V 区间进行循环扫描评价催化剂的 OER 循环稳定性。文中所有电极电位均根据能斯特方程  $E(\text{RHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.059 \text{ pH} + 0.198$  进行电势转换。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌及晶体结构表征

为了表征催化剂的微观形貌及晶体结构, 对合成的 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂进行了 SEM 和 TEM 表征。如图 2(a, b)所示, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 呈纳米片堆叠结构, 可以观察到晶格间距为 0.760 nm 的晶格条纹(图 2(b)), 归属为 NiFe-LDH 的(003)晶面(JCPDS 40-0215)。该晶面间距表明 LDH 层间可能插入了 H<sub>2</sub>O 分子及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 阴离子<sup>[27]</sup>。NiFeCo-LDH-

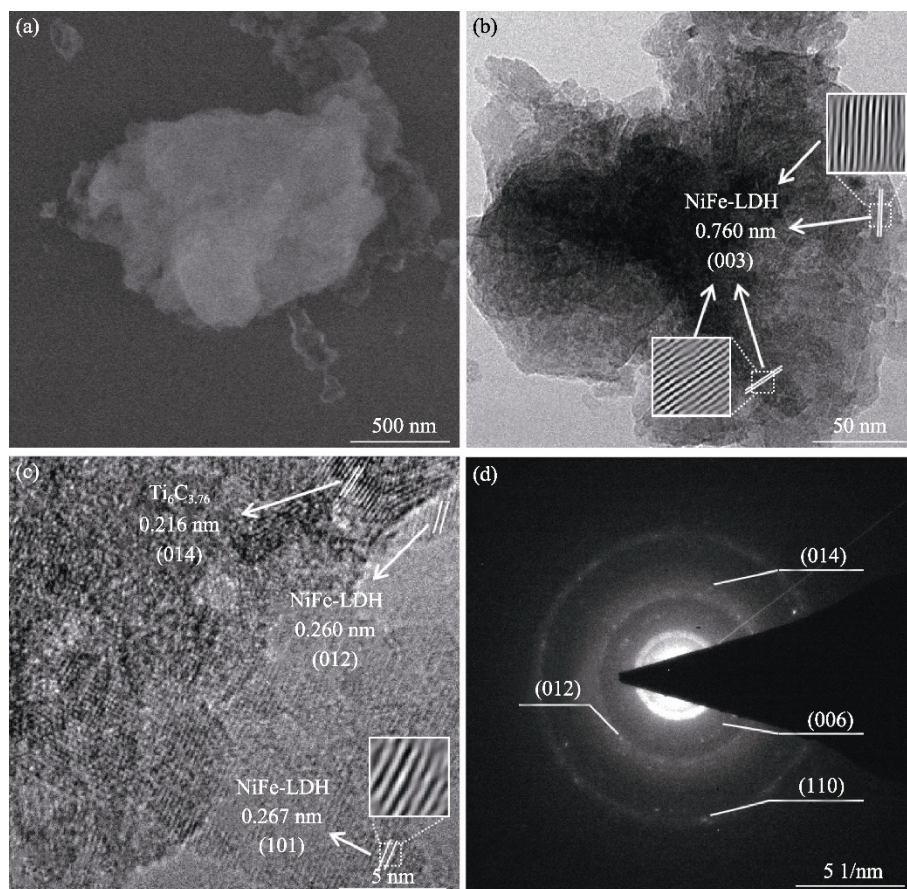


图 2 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的(a) SEM、(b) TEM、(c) HRTEM 及(d) SAED 照片  
Fig. 2 (a) SEM, (b) TEM, (c) HRTEM, and (d) SAED images of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>



$\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的高分辨 TEM (HRTEM) 照片中(图 2(c))可观察到 0.260 和 0.267 nm 的晶格条纹, 应分别归属于 NiFe-LDH (012) 和 (101) 晶面, 以及归属于  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  (014) 晶面 (0.216 nm) 的晶格条纹, 表明成功合成了 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  催化剂。同时, NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的选区电子衍射图(图 2(d))中也可以观察到 NiFe-LDH 的 (006)、(012) 和 (110) 晶面的衍射环及  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的 (014) 衍射环, 进一步证明成功合成了目标材料。能量色散(EDS)谱图(图 3(a))表明 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  中存在 Ni、Fe、C、O 元素以及少量的 Co 和 Ti。其元素映射图(图 3(b))中 Ni、Fe、Co 元素在所选区域分布均匀, 证明 Co 离子成功掺入到 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  中, 而少量分散在纳米片中的 Ti 元素也表明  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  与 NiFeCo-LDH 成功复合, 与上述结论一致。

通过 XRD 技术对催化剂的体相结构进行分析。如图 4 所示, NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ 、NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ 、NiFeCo-LDH 催化剂均在  $2\theta=11.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $38.9^\circ$ 、 $46.4^\circ$ 、 $61.2^\circ$  和  $65.1^\circ$  表现出特征衍射峰, 这对应于 NiFe-LDH (JCPDS 40-0215) 的特征峰。值得强调的是, 三个催化剂的 NiFe-LDH 特征峰强度均较低, 表明所得 NiFe-LDH 的晶体尺寸应较小。另外, NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  和 NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  在  $2\theta=41.9^\circ$  处还具有  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  (JCPDS 79-0971) (014) 晶面的特征衍射峰, 这也与 TEM 照片(图 2(c, d))的结论一致。此外, 在 NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的 XRD 谱图

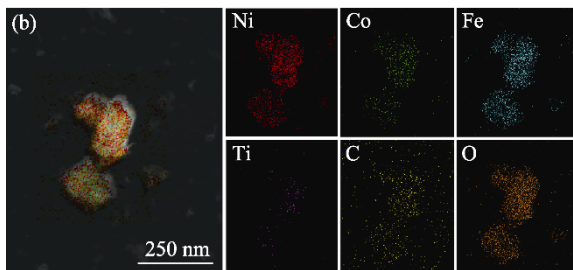
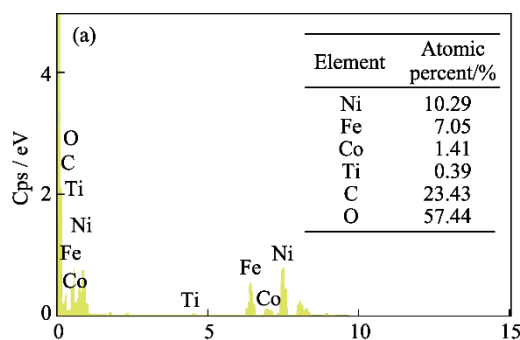


图 3 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的 EDS 谱图(a)和元素映射照片(b)  
Fig. 3 (a) EDS spectrum and (b) elemental mapping images of NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$

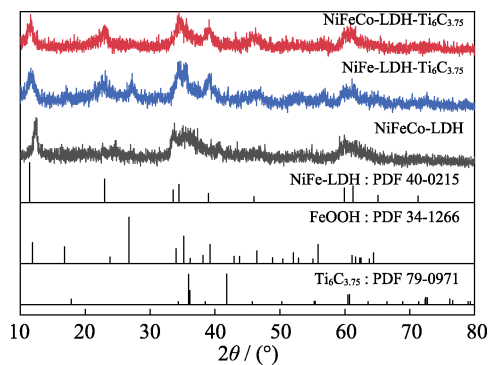


图 4 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ 、NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  和 NiFeCo-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ , NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ , and NiFeCo-LDH catalysts

中还在  $2\theta=27.3^\circ$  观察到属于 FeOOH (JCPDS 34-1266) 的 (310) 晶面衍射峰, 可能是由于水热过程中产生了相分离所导致。

利用 XPS 技术研究了 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ 、NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  和 NiFeCo-LDH 催化剂的表面元素含量及价态。由 XPS 总谱图(图 5(a))可见, 三个催化剂均具有相应的 Ni、Fe、C、O 和/或 Co 元素特征峰, 只有 Ti 元素特征峰不明显, 说明 Ti 元素表面含量较低。为进一步分析催化剂表面的金属价态, 对催化剂进行了高分辨 XPS 谱图扫描。NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  和 NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的  $\text{Ni}2p$  XPS 谱图(图 5(b))中, 在 855.7 与 873.3 eV 处的特征峰分别对应于  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{Ni}2p_{3/2}$  和  $\text{Ni}2p_{1/2}$  特征峰, 并且在 861.8 及 879.7 eV 处还具有对应的卫星峰<sup>[28]</sup>, 说明两催化剂中 Ni 元素主要为 +2 价。值得强调的是, 与 NiFeCo-LDH 相比, 加入  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  后 NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  和 NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的  $\text{Ni}2p$  特征峰均向高结合能方向位移约 0.1 eV。另一方面, NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  的  $\text{Fe}2p$  XPS 谱图(图 5(c))在 712.4 ( $\text{Fe}2p_{3/2}$ ) 和 725.4 eV ( $\text{Fe}2p_{1/2}$ ) 处出现了  $\text{Fe}^{3+}$  的特征峰, 706.2 eV 处为  $\text{Fe}^{2+}$  的特征峰<sup>[11,29]</sup>, 表明材料中的 Fe 元素主要以  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在。更重要的是, 与 NiFeCo-LDH 相比, NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  中  $\text{Fe}^{3+}$  的特征峰向高结合能方向位移了 0.7 eV。Ni、Fe 特征峰的位移说明加入  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  可能导致电子由 LDH 向  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  方向转移, 从而降低了材料中 Ni 和 Fe 的电子密度。此外, 与 NiFe-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  相比, NiFeCo-LDH- $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$  催化剂的  $\text{Fe}^{3+}$  的特征峰正向移动了 0.2 eV (图 5(c)), 表明加入  $\text{Co}^{2+}$  离子可能导致电子由  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Co}^{2+}$  转移, 这会进一步降低催化剂表面 Fe 位点的电子密度。相关研究<sup>[21]</sup>表明, Ni、Fe 位点上的低电子密度有利于吸附含氧中间体, 可以增强 OER 本征活性。图 5(d)

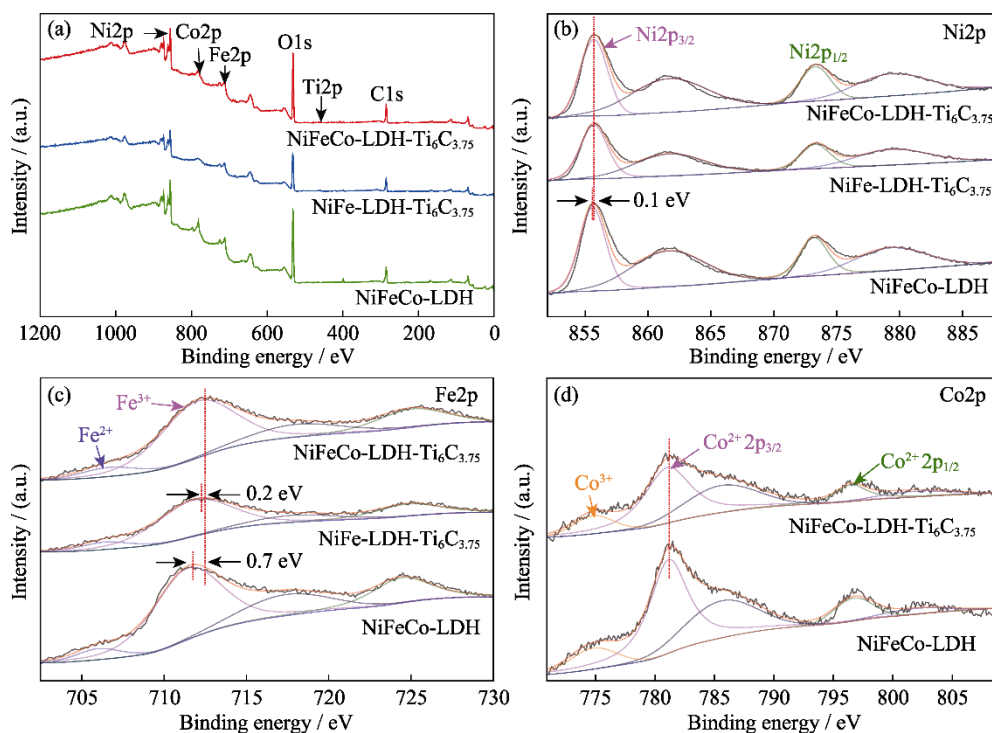


图 5 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 和 NiFeCo-LDH 的(a)XPS 总谱图, (b)Ni2p 和(c)Fe2p 的 XPS 高分辨谱图, (d)NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 和 NiFeCo-LDH 的 Co2p 的 XPS 高分辨谱图

Fig. 5 (a) Total survey, high resolution (b) Ni2p and (c) Fe2p XPS spectra for NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, NiFe LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> and NiFeCo-LDH catalysts, (d) Co2p XPS spectra for NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> and NiFeCo-LDH catalysts

为 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 和 NiFeCo-LDH 的高分辨率 Co2p XPS 谱图。两催化剂中均可观察到 Co<sup>2+</sup> 的 2p<sub>3/2</sub> 峰(781.2 eV)、2p<sub>1/2</sub> 峰(798.1 eV)以及 Co<sup>3+</sup> 特征峰(775.0 eV)<sup>[30-31]</sup>, 但加入 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 并没有明显改变 Co 元素的电子结构, 这可能是由于 Co 含量较低所致。

## 2.2 OER 性能测试

通过三电极装置评估催化剂的 OER 性能。图 6(a) 为 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFeCo-LDH、RuO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 在 O<sub>2</sub> 饱和的 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 电解液中的 OER 极化曲线。由图 6(a) 可见, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 在 20 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的过电势仅为 290 mV, 远低于 NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> (310 mV)、NiFeCo-LDH (410 mV) 和 RuO<sub>2</sub> (430 mV) 的, 具有最优异的 OER 性能。而纯 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 几乎没有 OER 性能, 证明 NiFeCo-LDH 应为催化 OER 的活性物质。此外, 在 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的 LSV 曲线中还可以在 ~1.48 V 处观察到明显的氧化峰, 这应该是 Ni(OH)<sub>2</sub> 氧化为 NiOOH 的特征峰<sup>[32]</sup>, 表明催化剂在催化 OER 过程中可能发生了结构演化, 这也与报道结果一致<sup>[14,20-22]</sup>。值得注意的是, 与类似结构的催化剂如 NiFeS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NF<sup>[33]</sup>、NiFe-LDH/NEGF<sup>[34]</sup>、NiCo-LDH/GO-CNTs<sup>[35]</sup>、FeNi-LDH/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-MXene<sup>[36]</sup>、CoFe-LDH/MXene<sup>[37]</sup> 等相比, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 具有相近甚至更优异的 OER 催化活性(图 6(b))。图 6(c)

为 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFeCo-LDH 和 RuO<sub>2</sub> 的 Tafel 曲线。由图 6(c) 可见, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的 Tafel 斜率为 87.84 mV·dec<sup>-1</sup>, 小于 NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> (125.52 mV·dec<sup>-1</sup>)、NiFeCo-LDH (225.22 mV·dec<sup>-1</sup>) 以及 RuO<sub>2</sub> (151.94 mV·dec<sup>-1</sup>) 的, 说明 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 具有更快的反应动力学。这也验证了加入 Co<sup>2+</sup> 离子以及 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 有利于提升 NiFe-LDH 催化性能, 根本原因可能来源于 Co<sup>2+</sup> 离子以及 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 调变 NiFe-LDH 电子结构(图 5)影响了其对 OER 反应中间体的吸脱附能力, 进而提升催化活性。为进一步研究 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的活性提升机理, 对其进行了电化学阻抗测试。电化学阻抗谱图(EIS, 图 6(d))中, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 和 NiFeCo-LDH 催化剂均具有奈奎斯特圆, 其半径正比于催化剂的电荷转移电阻, 可以提供电子从催化剂表面转移到反应物的电荷转移信息<sup>[38]</sup>。图 6(d) 中 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 与 NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的奈奎斯特圆半径接近, 小于 NiFeCo-LDH, 说明加入 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 可以有效改善 NiFeCo-LDH 的电荷转移能力, 进而提高其 OER 活性。此外, 上述三个催化剂的双电层电容(C<sub>dl</sub>, 图 6(e))由大到小的顺序为 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> (8.71 mF·cm<sup>-2</sup>) > NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> (5.35 mF·cm<sup>-2</sup>) > NiFeCo-LDH (1.66 mF·cm<sup>-2</sup>)。双电层电容较高通常意味着电化学

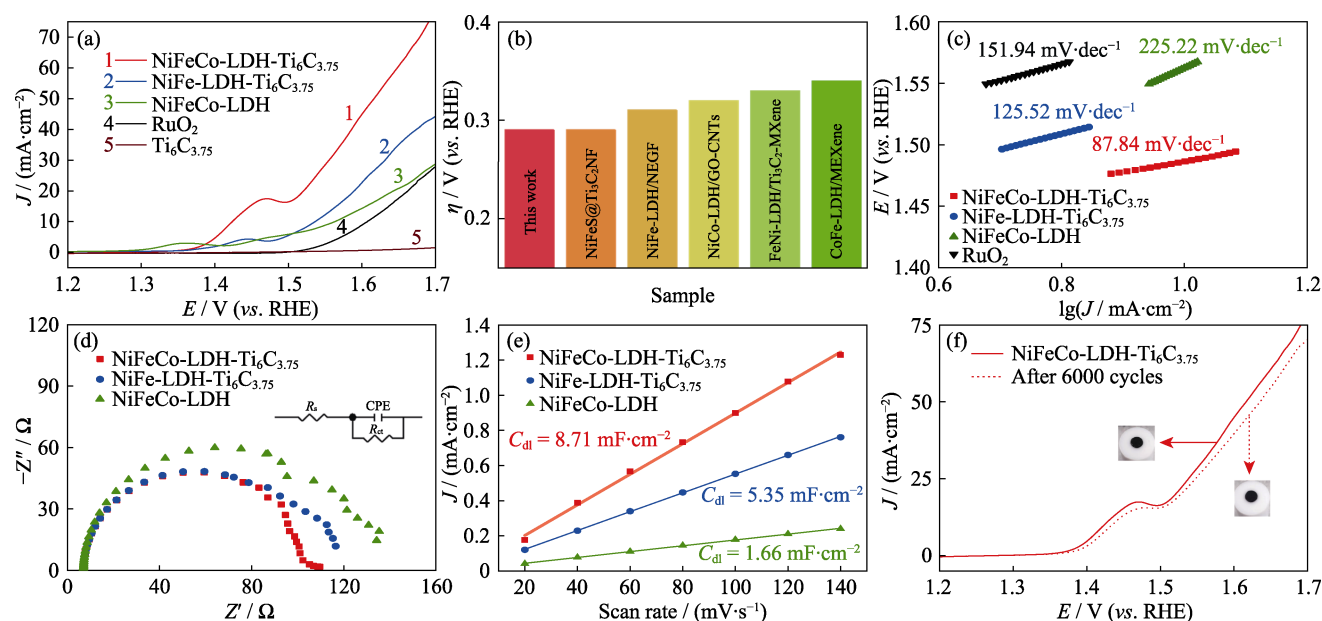


图 6 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>、NiFeCo-LDH 和 RuO<sub>2</sub> 催化剂的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, NiFeCo-LDH, and RuO<sub>2</sub> catalysts

(a) LSV curves, (b) overpotential at 20 and 50 mA·cm<sup>-2</sup>, and (c) Tafel slopes of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, NiFeCo-LDH, and RuO<sub>2</sub> catalysts; (d) EIS and (e) C<sub>dl</sub> of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, NiFe-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, and NiFeCo-LDH; (f) Accelerated aging curves of NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> before and after 6000 cycles

比表面积更大,这也说明双电层电容最大的 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 可能具有更多暴露出来的 OER 活性位点。稳定性也是评价催化剂性能的关键指标。如图 6(f)所示,经过 6000 圈循环伏安加速老化测试之后, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 在 20 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下过电势仅增加了~7 mV, 50 mA·cm<sup>-2</sup> 下过电势增加了~18 mV,充分证明 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 具有突出的 OER 催化稳定性。除了稳定的结构,电极表面催化剂没有出现明显脱落(图 6(f)插图)应该也是其稳定性好的重要原因。以上结果表明 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的 OER 催化活性和稳定性优异,具有替代贵金属催化剂的潜力。

### 3 结论

本工作通过简单的一步法水热制备了 Co<sup>2+</sup>掺杂的层状 NiFeCo-LDH 偶联 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 的 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂。SEM、HRTEM 及 XRD 证明成功制备了 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub>, XPS 测试则表明引入 Co<sup>2+</sup>与 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 会改变 NiFe-LDH 的电子密度,进而调变 Ni、Fe 位点对反应中间体的吸脱附性能。EIS 结果验证了 Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 可以提升 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂的电荷转移能力。而 C<sub>dl</sub> 测试说明 NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂具有更大的电化学活性表面积,有利于暴露更多的活性位点。得益于以上结构特征, NiFeCo-LDH-Ti<sub>6</sub>C<sub>3.75</sub> 催化剂表现出卓越的 OER 活性,

在 20 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的电压为 1.52 V,相较于已报道的催化剂具有相近甚至更优的催化活性,同时 6000 圈的加速老化测试则证明其具有较高的 OER 循环稳定性。本文提出的金属离子掺杂及偶联导电材料的策略有效地改善了 LDH 基的 OER 性能,为后续研发 LDH 基催化剂提供了参考和指导。

### 参考文献:

- [1] LUO Y T, ZHANG Z Y, CHHOWALLA M, *et al.* Recent advances in design of electrocatalysts for high-current-density water splitting. *Advanced Materials*, 2022, **34**(16): 2108133.
- [2] LI Y, WANG H H, PRIEST C, *et al.* Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability via water and nitrogen reactions. *Advanced Materials*, 2021, **33**(6): 2000381.
- [3] NWABARA U O, COFELL E R, VERMA S, *et al.* Durable cathodes and electrolyzers for the efficient aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 2020, **13**(5): 855.
- [4] FANG Y X, HOU Y D, FU X Z, *et al.* Semiconducting polymers for oxygen evolution reaction under light illumination. *Chemical Reviews*, 2022, **122**(3): 4204.
- [5] ZHANG L J, JANG H S, LIU H H, *et al.* Sodium-decorated amorphous/crystalline RuO<sub>2</sub> with rich oxygen vacancies: a robust pH-universal oxygen evolution electrocatalyst. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, **60**(34): 18821.
- [6] OVER H. Fundamental studies of planar single-crystalline oxide model electrodes(RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) for acidic water splitting. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(14): 8848.
- [7] GONG T Y, ZHANG J Y, LIU Y, *et al.* Construction of heterophase Mo<sub>2</sub>C-CoO@N-CNFs film as a self-supported Bi-functional catalyst towards overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **451**: 139025.
- [8] HE J, ZHOU X, XU P, *et al.* Promoting electrocatalytic water

- oxidation through tungsten-modulated oxygen vacancies on hierarchical FeNi-layered double hydroxide. *Nano Energy*, 2021, **80**: 105540.
- [9] ZHENG F Q, ZHANG W F, ZHANG X X, *et al.* Sub-2 nm ultrathin and robust 2D FeNi layered double hydroxide nanosheets packed with 1D FeNi-MOFs for enhanced oxygen evolution electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(43)**: 2103318.
- [10] QIAO C, USMAN Z, CAO T, *et al.* High-valence Ni and Fe sites on sulfated NiFe-LDH nanosheets to enhance O-O coupling for water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 130873.
- [11] LIN Y P, WANG H, PENG C K, *et al.* Co-induced electronic optimization of hierarchical NiFe LDH for oxygen evolution. *Small*, 2020, **16(38)**: 2002426.
- [12] WANG Y Q, TAO S, LIN H, *et al.* Atomically targeting NiFe LDH to create multivacancies for OER catalysis with a small organic anchor. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105606.
- [13] BABAR P, LOKHANDE A, KARADE V, *et al.* Bifunctional 2D electrocatalysts of transition metal hydroxide nanosheet arrays for water splitting and urea electrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7(11)**: 10035.
- [14] YANG Y, WEI S Y, LI Y F, *et al.* Effect of cobalt doping-regulated crystallinity in nickel-iron layered double hydroxide catalyzing oxygen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **314**: 121491.
- [15] ZHOU D J, CAI Z, JIA Y, *et al.* Activating basal plane in NiFe layered double hydroxide by Mn<sup>2+</sup> doping for efficient and durable oxygen evolution reaction. *Nanoscale Horizons*, 2018, **3(5)**: 532.
- [16] LEE J, JUNG H, PARK Y, *et al.* High-efficiency anion-exchange membrane water electrolyzer enabled by ternary layered double hydroxide anode. *Small*, 2021, **17(28)**: 2100639.
- [17] ZHOU Y, ZHANG W B, HU J L, *et al.* Inherent oxygen vacancies boost surface reconstruction of ultrathin Ni-Fe layered-double-hydroxides toward efficient electrocatalytic oxygen evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9(21)**: 7390.
- [18] YE Y, GAN Y H, CAI R, *et al.* Oxygen vacancies and surface reconstruction on NiFe LDH@Ni(OH)<sub>2</sub> heterojunction synergistically triggering oxygen evolution and urea oxidation reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **921**: 166145.
- [19] YANG R, ZHOU Y M, XING Y Y, *et al.* Synergistic coupling of CoFe-LDH arrays with NiFe-LDH nanosheet for highly efficient overall water splitting in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **253**: 131.
- [20] SU H, JIANG J, LI N, *et al.* NiCu alloys anchored defect-rich NiFe layered double-hydroxides as efficient electrocatalysts for overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**: 137226.
- [21] WEN Y Y, WEI Z T, LIU J H, *et al.* Synergistic cerium doping and MXene coupling in layered double hydroxides as efficient electrocatalysts for oxygen evolution. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **52**: 412.
- [22] YU M Z, ZHENG J Q, GUO M. La-doped NiFe-LDH coupled with hierarchical vertically aligned MXene frameworks for efficient overall water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **70**: 472.
- [23] SHEN J, ZHANG P, XIE R S, *et al.* Controlled self-assembled NiFe layered double hydroxides/reduced graphene oxide nanohybrids based on the solid-phase exfoliation strategy as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(14)**: 13545.
- [24] YIN X, HUA Y N, HAO W B, *et al.* Hierarchical nanocomposites of nickel/iron-layered double hydroxide ultrathin nanosheets strong-coupled with nanocarbon networks for enhanced oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 2022, **420**: 140455.
- [25] AMBRIZ-PELAEZ O, BEJAR J, RAMOS-CASTILLO M, *et al.* Defected NiFe layered double hydroxides on N-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries. *Applied Surface Science*, 2022, **601**: 154253.
- [26] LI G L, CAO S, LU Z F, *et al.* FePc nanoclusters modified NiCo layered double hydroxides in parallel with Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a highly efficient and durable bifunctional oxygen electrocatalyst for zinc-air batteries. *Applied Surface Science*, 2022, **591**: 153142.
- [27] LIAO F F, YANG G Y, CHENG Q H, *et al.* Rational design and facile synthesis of Ni-Co-Fe ternary LDH porous sheets for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2022, **428**: 140939.
- [28] HE H L, LÜ S W, KANG Y, *et al.* In situ preparation of NiCoFe-LDH nanoflowers on carbon cloth toward simultaneous detecting hydroquinone and catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **919**: 116540.
- [29] ZHAO P P, NIE H Q, ZHOU Z R, *et al.* NiFe-LDH grown on three-dimensional Cu<sub>3</sub>P nano-array for highly efficient water oxidation. *ChemistrySelect*, 2018, **3**: 8064.
- [30] ROY A, TARIQ M Z, LA M, *et al.* A comparative study on the oxygen evolution reaction of cobalt and nickel based hydroxide electrodes in alkaline electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **920**: 116633.
- [31] CHEN J, REN Y J, ZHANG H Y, *et al.* Ni-Co-Fe layered double hydroxide coated on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene for high-performance asymmetric supercapacitor. *Applied Surface Science*, 2021, **562**: 150116.
- [32] LI X T, LIU Y Z, SUN Q D, *et al.* Effect of cationic and anionic defects on NiFe LDH in electrocatalytic oxygen evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10(44)**: 14474.
- [33] CHANDA D, KANNAN K, GAUTAM J, *et al.* Effect of the interfacial electronic coupling of nickel-iron sulfide nanosheets with layer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes as efficient bifunctional electrocatalysts for anion-exchange membrane water electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **321**: 122039.
- [34] MANNA N, AYASHA N, SINGH S K, *et al.* A NiFe layered double hydroxide-decorated N-doped entangled-graphene framework: a robust water oxidation electrocatalyst. *Nanoscale Advances*, 2020, **2(4)**: 1709.
- [35] YIN P Q, WU G, WANG X Q, *et al.* NiCo-LDH nanosheets strongly coupled with GO-CNTs as a hybrid electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Nano Research*, 2021, **14(12)**: 4783.
- [36] YU M Z, ZHOU S, WANG Z Y, *et al.* Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene. *Nano Energy*, 2018, **44**: 181.
- [37] HAO C Y, WU Y, AN Y J, *et al.* Interface-coupling of CoFe-LDH on MXene as high-performance oxygen evolution catalyst. *Material Today Energy*, 2019, **12**: 453.
- [38] YU Z Y, DUAN Y, FENG X Y, *et al.* Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects. *Advanced Materials*, 2021, **33**: 2007100.