

3D 核壳结构 $\text{NiMoO}_4\text{@CoFe-LDH}$ 纳米棒的高效析氧及全解水性能研究

岳全鑫^{1,2,3}, 郭瑞华^{1,2,3}, 王瑞芬^{1,2,3}, 安胜利^{1,2,3}, 张国芳¹, 关丽丽^{1,2}

(内蒙古科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室; 3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010)

摘要: 电解水制氢因具有绿色环保、制氢纯度高等优点而得到了科学界的广泛关注。然而, 电催化水分解过程中缓慢的阳极析氧反应(OER)极大地阻碍了电解水制氢的发展进程, 使其在实际应用中面临着许多挑战。本研究采用水热和电沉积相结合的策略, 成功在导电泡沫镍(NF)基底上制得了一种以晶体 NiMoO_4 纳米棒为“核”、非晶态 CoFe-LDH 纳米片为“壳”的新型三维(3D)核壳异质结构催化剂。这种特殊的 3D 核壳结构充分激发了 NiMoO_4 和 CoFe-LDH 的电催化潜力, 极大地提升了电催化水分解反应的效率。通过 NiMoO_4 和非晶态 CoFe-LDH 的协同作用, $\text{NiMoO}_4\text{@CoFe-LDH/NF}$ 纳米催化剂产生了更多的活性位点, 表现出了高效的电子转移能力和优异的 OER 电催化活性。电化学测试表明, 当电沉积时间为 60 s 时, $\text{NiMoO}_4\text{@CoFe-LDH/NF}$ 具有最优异的电化学性能, 在 10 和 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位 η_{10} 和 η_{100} 只有 168 和 216 mV, 且具有极小的 Tafel 斜率和出色的长期稳定性。同时, $\text{NiMoO}_4\text{@CoFe-LDH}||\text{NiMoO}_4$ 全解水系统也表现出了较低的驱动电压, 在 1.57 V 电压下即可产生 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。这项作为设计开发高效的电解水催化材料提供了新的思路。

关键词: 析氧反应; 水热和电沉积法; 3D 核壳结构; 全解水

中图分类号: TQ116 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1254-11

3D Core-shell Structured $\text{NiMoO}_4\text{@CoFe-LDH}$ Nanorods: Performance of Efficient Oxygen Evolution Reaction and Overall Water Splitting

YUE Quanxin^{1,2,3}, GUO Ruihua^{1,2,3}, WANG Ruifen^{1,2,3}, AN Shengli^{1,2,3}, ZHANG Guofang¹, GUAN Lili^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Hydrogen generation from electrolyzed water has received extensive attention in the scientific community due to its green and environmentally friendly properties, as well as the high purity of hydrogen produced. However,

收稿日期: 2024-03-04; 收到修改稿日期: 2024-05-15; 网络出版日期: 2024-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(51864040, 51962028, 52162010); 内蒙古自治区科技计划(2021GG0042); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才(NJYT22064); 内蒙古自治区自然科学基金(2022MS05018, 2022LHMS05021)
National Natural Science Foundation of China (51864040, 51962028, 52162010); Inner Mongolia Autonomous Region Science and Technology Program (2021GG0042); Inner Mongolia Autonomous Region Youth Science and Technology Excellence in Higher Education (NJYT22064); Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation Program (2022MS05018, 2022LHMS05021)

作者简介: 岳全鑫(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2438079303@qq.com

YUE Quanxin (1998-), male, Master candidate. E-mail: 2438079303@qq.com

通信作者: 郭瑞华, 教授. E-mail: grh7810@163.com

GUO Ruihua, professor. E-mail: grh7810@163.com

the slow oxygen evolution reaction (OER) during electrocatalytic water splitting has significantly hampered the development of hydrogen production, posing numerous challenges in its practical application. In this study, a novel three-dimensional (3D) core-shell heterostructure catalyst with crystalline NiMoO₄ nanorods as “core” and amorphous CoFe-LDH nanosheets as “shell” was successfully fabricated on a conductive nickel foam (NF) substrate by using a combination of hydrothermal and electrodeposition strategy. This special 3D core-shell structure fully stimulates the electrocatalytic potential of NiMoO₄ and CoFe-LDH, which greatly enhances the efficiency of the overall water-splitting. Through the synergistic interaction of NiMoO₄ and amorphous CoFe-LDH, the NiMoO₄@CoFe-LDH/NF nanocatalysts generates more active sites and exhibits highly efficient electron transfer ability and excellent OER electrocatalytic activity. Electrochemical tests show that NiMoO₄@CoFe-LDH/NF exhibits the most excellent electrochemical performance when the electrodeposition time is 60 s. The overpotentials η_{10} and η_{100} at 10 and 100 mA·cm⁻² are only 168 and 216 mV, respectively, which shows a very small Tafel slope and excellent long-term stability. Meanwhile, the overall water-splitting system of NiMoO₄@CoFe-LDH||NiMoO₄ exhibits a low driving voltage, which can produce a current density of 10 mA·cm⁻² at 1.57 V. In conclusion, this work provides new ideas for design and development of efficient catalytic materials for electrolyzed water.

Key words: oxygen evolution reaction; hydrothermal and electrodeposition; 3D core-shell structure; overall water splitting

氢能是公认的零碳能源, 具有压缩比高、储量大、能量无衰减等优点, 受到全世界的广泛关注^[1-3]。在多种工业制氢方式中, 化石燃料制氢和工业副产物制氢是商业化技术最成熟的制氢方式, 但制氢过程中会产生大量有害气体, 加剧环境污染和温室效应^[4-6]。而电解水制氢是一种无污染、绿色环保的高纯制氢技术, 产物只有氢气和氧气, 能真正意义上实现零碳的目标^[7-9]。电化学水分解涉及两个半反应: 阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)。OER 是一个复杂的四电子转移过程, 需要很高的过电势才能驱动反应发生^[10-12], 这也最终导致电解水制氢耗电量大、成本高, 无法大规模应用。因此, 电解水制氢需要高效的电催化剂来提高 OER 速率, 从而进一步提升整体电解水制氢的效率。目前, 贵金属 Pt 以及 RuO₂、IrO₂ 被认为是最优秀的电催化剂, 但贵金属价格高、储量低、利用率低、稳定性差, 无法满足绿色可持续发展战略^[13-14]。因此, 研发高效廉价的非贵金属催化剂就显得尤为重要。

层状氢氧化物(LDH)的制备方法简单、成本低和原料丰富, 在电催化水分解方面得到了广泛的研究。与零维和一维材料相比, LDH 独特的三维层状结构和电子结构使其具有更大的比表面积、体积比以及额外的活性位点, 从而显著提高电催化水分解效率。同时 LDH 骨架的分级孔隙率能促进水分子分散, 使气体产物更容易排出^[15-17]。但是块状 LDH 的电导率较低、水热过程中易团聚, 导致其活性位点受限、电荷转移能力变低。因此, 需要新的改进措施以最大程度发挥

LDH 的电催化水分解性能。近几年的研究^[18-19]发现, 具有短程有序和长程无序特征的非晶态 LDH 材料在电解水方面比结晶材料具有更加优异的催化性能。非晶态 LDH 材料内在的无序原子排列结构能暴露出更多的晶界和缺陷位点, 使得材料本身具有更多的电催化活性位点和更高的内在活性。

同时, 含有 MoO₄⁴⁻的材料具有良好的电催化、能量存储和转化性能等, 可应用于众多领域^[20-23], 其中 NiMoO₄ 材料在碱性环境中的稳定性和电催化性能优异^[24-27]。NiMoO₄ 作为良好的电催化材料, 可以通过一些设计策略进一步提升其电催化性能, 实现性能最大化, 其中形貌调控^[28-30]、构筑异质界面^[31-33]、杂原子掺杂^[34-36]等设计思路是提升催化性能的最佳策略。

虽然非晶态 LDH 材料和含有 MoO₄⁴⁻的材料都具有很好的发展潜力, 但也面临巨大的挑战, 例如合成过程中容易团聚、导电性能不理想等, 同时也很少有关于将两者相结合构造复合催化材料的文献报道。本研究通过简单的水热法和电沉积法在泡沫镍上原位生长了 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 自支撑 3D 核壳结构催化剂。非晶态的 CoFe-LDH 可以为催化剂提供大的电化学活性表面积和丰富的活性位点, 而 NiMoO₄ 具有优异的电子传输性能和催化活性, 二者通过形成核壳异质结构可以将它们的优势相结合, 形成强大的界面相互作用和协同效应, 从而改善电催化反应速率, 实现良好的整体水分解性能。

1 实验方法

1.1 实验试剂

盐酸(HCl, 37%)购自麦克林试剂有限公司。丙酮、乙醇、氢氧化钾(KOH, 分析纯)购自中国国药股份有限公司。二氧化钌(RuO_2)购自苏州晟而诺科技有限公司。六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、四水合钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)购自天津市科密欧化学试剂有限公司。所有化学物质均直接使用, 无需进一步纯化。

1.2 催化剂的制备

NiMoO_4/NF 的制备: 首先, 将一块泡沫镍(NF)依次用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液、丙酮、无水乙醇以及去离子水超声清洗 10 min 以除去 NF 表面的氧化层及油污, 真空干燥备用。将 1.6 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 去离子水中, 磁力搅拌 30 min 直到变为透明澄清溶液, 随后将一块预处理过的 NF 及前驱体溶液一同转移至 50 mL 水热反应釜中, 在 150°C 保温 6 h。水热反应釜自然冷却后, 样品用去离子水和无水乙醇反复清洗以除去表面不稳定产物, 最后将样品放入 45°C 真空干燥箱中干燥 12 h, 所得样品记为 NiMoO_4/NF 。

$\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的制备: 图 1 为 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的制备流程, 其中电沉积过程在三电极体系中进行。参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极, 对电极为 Pt 丝电极, 工作电极为上一步制备的 NiMoO_4/NF 。使用含有 7.5 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 7.5 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液为电沉积溶液, 利用电化学工作站的 $i-t$ 程序, 以电位 -1.0 V (vs. Ag/AgCl) 分别电沉积 30、60、90、120 s, 得到的样品记为 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH-}x\text{s}/\text{NF}$ ($x=30, 60, 90, 120$)。此外, 除了用 NF 代替 NiMoO_4/NF 之外, $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 也使用相同的方法制备。

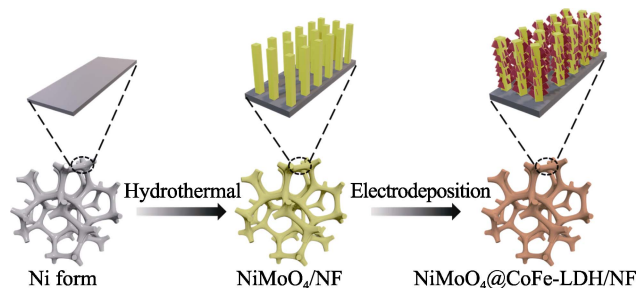


图 1 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的合成过程示意图
Fig. 1 Synthesis process of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$

1.3 表征

采用日本理学公司的 Miniflex600 型 X 射线衍射仪(XRD)表征样品的晶体结构, 射线源为 Cu 靶, 工作电压 40 kV, 工作电流 15 mA, 衍射波长 0.15406 nm , 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。采用日本 Horiba 公司的 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪(Raman)测试样品的分子结构和化学键长, 焦长 800 mm , 激光器波长 532 nm 。采用日本电子株式会社的 JSM-7200F 型扫描电镜(SEM)表征样品的微观形貌。使用美国 FEI 公司的 FEIF F20 型透射电镜(TEM)获得样品的微观结构和晶格条纹, 并通过透射电镜配备的 X 射线能谱仪(EDS)测试样品表面的元素分布和元素含量。利用美国 Thermo 公司的 Scientific Escalab 250XI 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪表征样品表面物质及化学状态, 射线源为 $\text{Al K}\alpha$ 靶。

采用美国 Gamry 公司 interface5000 型电化学工作站进行所有电化学测试。采用标准的三电极体系: 石墨棒为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 盐桥溶液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液; 实验制备的催化材料为工作电极, 电极尺寸为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。电化学测试在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液(pH 14)中进行, 在 OER 测试前, 向溶液中通 30 min O_2 。所有测试中的电势都转换为可逆氢电极电势:

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Hg}/\text{HgO}) + 0.0591 \times \text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

为了准确评估催化剂 OER 测试中的过电势, 根据公式(2)进行 90%的 iR 补偿校正^[37-38]:

$$E(\text{RHE})_{\text{compensation}} = E(\text{RHE}) - iR \quad (2)$$

以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行线性扫描伏安(LSV)测试, 测试电压为 $0\sim 1 \text{ V}$ 。电化学阻抗谱(EIS)的频率范围为 $10^{-1}\sim 10^5 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相组成和晶体结构分析

为了研究催化剂的物相和晶体结构, 对样品进行了 XRD 和 Raman 表征。若无其他说明, 后文中的 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 均指代 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH-60s}/\text{NF}$ 。图 2(a)为 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 和 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 XRD 图谱。两组样品在 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.4° 处的衍射峰与 NF 载体的标准 PDF 卡片(00-004-0850)相匹配。 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的其他衍射峰均与 $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 的标准 PDF 卡片(97-024-7435)相匹配。值得注意的是, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 和 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的

XRD 图谱中均没有发现铁和钴物质相关的衍射峰, 这表明 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 和 CoFe-LDH/NF 中合成的 LDH 是无定形的。该结果与先前的报道一致, 即 LDH 的电沉积通常会产生非晶态的无定形产物^[39-41]。为了进一步证实 CoFe-LDH 的非晶态无定形结构, 测试了电沉积得到的 CoFe-LDH 的拉曼光谱。如图 2(b)所示, 样品的拉曼光谱谱带很弱且很宽, 其中 246 cm⁻¹ 附近的谱带归属于 γ -FeOOH^[42], 378 cm⁻¹ 处的谱带与 α -Fe₂O₃ 有关^[43], 而 456 cm⁻¹ 处的谱带归属于 Co-OH 的拉伸^[44],

530 cm⁻¹ 处的谱带为 Co-O 的对称拉伸^[45-46], 635 cm⁻¹ 处的谱带与 Fe-O 键、Co-O 键的振动有关^[43]。上述拉曼谱带表明所制备的 CoFe-LDH 具有非晶态无序的特征, 证实形成了无定形特征的金属氢氧化物。

2.2 催化剂的形貌与结构分析

为了确定催化剂的微观形貌, 使用 SEM 表征了催化材料的微观结构。如图 3(a)所示, NF 载体呈现出三维骨架结构, 这为催化剂生长提供了良好的基质。如图 3(b, c)所示, CoFe-LDH 均匀包覆在 NF 骨架上,

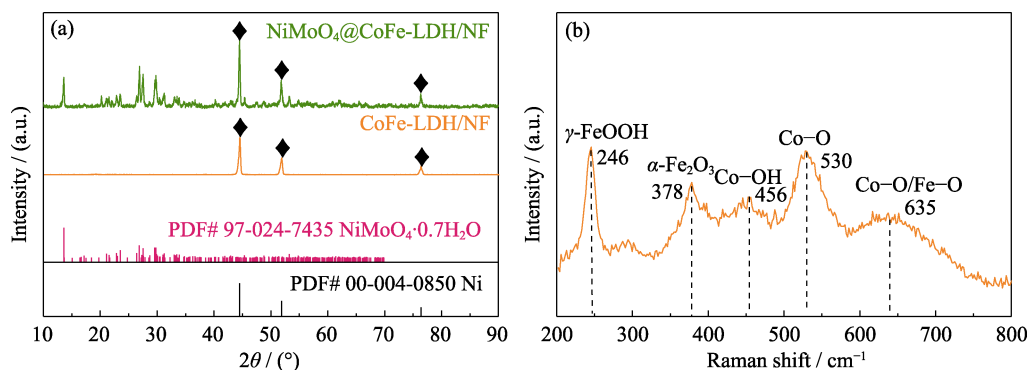


图 2 (a) NiMoO₄@CoFe-LDH/NF、CoFe-LDH/NF 的 XRD 图谱和(b) CoFe-LDH 的拉曼光谱图
Fig. 2 (a) XRD patterns of NiMoO₄@CoFe-LDH/NF and CoFe-LDH/NF, and (b) Raman spectrum of CoFe-LDH

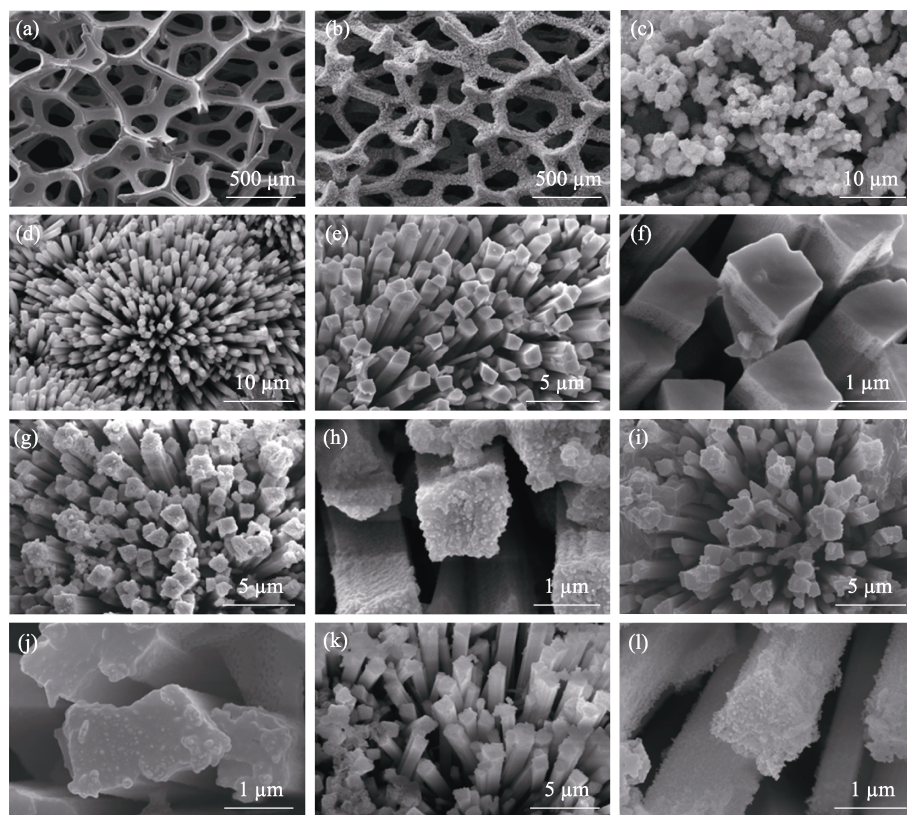


图 3 催化剂样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of catalyst samples

(a) NF; (b, c) CoFe-LDH/NF; (d) NiMoO₄/NF; (e, f) NiMoO₄@CoFe-LDH-30s/NF; (g, h) NiMoO₄@CoFe-LDH-60s/NF; (i, j) NiMoO₄@CoFe-LDH-90s/NF; (k, l) NiMoO₄@CoFe-LDH-120s/NF

并且呈现纳米片状结构。 NiMoO_4 呈现规则的花簇状形貌, 每个花簇都由很多具有高横纵比的纳米棒构成(图 3(d)), 这种花簇状的纳米棒结构可以显著增大材料的表面积, 为 CoFe-LDH 纳米片的后续电沉积提供更多的成核位点。图 3(e~l) 为不同电沉积时间下制备的 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 。值得注意的是, 随着电沉积时间延长, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的形貌也在发生变化。当电沉积时间为 30 s 时, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 纳米棒结构保持良好, 并且纳米棒的侧面被少量 CoFe-LDH 纳米片所包覆(图 3(e, f))。当电沉积时间延长到 60 (图 3(g, h))、90 (图 3(i, j)) 和 120 s (图 3(k, l)) 时, NiMoO_4 纳米棒表面逐渐被粗糙的 CoFe-LDH 纳米片所包裹, 形成了一种以 NiMoO_4 为核, CoFe-LDH 为壳的特殊核壳状结构。粗糙的 CoFe-LDH 纳米片增大了催化剂和电解质之间的接触面积, 暴露出更多的活性位点。此外, 为了深入揭示催化剂的核壳状结构, 使用 TEM 和 HRTEM 进一步对 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 进行表征(图 4(a~d))。如图 4(a) 所示, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 纳米棒具有很高的横纵比, NiMoO_4 表面被非晶态的 CoFe-LDH 包覆, 这与 SEM 表征结果一致。 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 HRTEM 照片(图 4(b)) 呈现清晰的晶格条纹, $d=0.89$ nm 对应 NiMoO_4 的 (001) 晶面。同时, 图 4(b) 插图的选区电子衍射(SAED) 显示出各向同性, 说明 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 纳米棒仍然具有单晶结构^[35]。图 4(c, d) 的 HRTEM 照片中, CoFe-LDH 没有对应的晶格条纹, 进一步证实了

CoFe-LDH 的非晶性质。同时, 晶态 NiMoO_4 纳米棒与非晶态 CoFe-LDH 纳米片形成了异质结构, 这种结构加速了 NiMoO_4 和 CoFe-LDH 之间的电子转移, 并为催化反应提供了更多潜在的活性位点。同时, EDS 元素分布图(图 4(e)) 表明 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 催化材料中存在 Ni、Mo、O、Co 和 Fe 元素, 其中 Co 和 Fe 元素均匀分布在纳米棒表面。这证实 CoFe-LDH 纳米片均匀沉积在 NiMoO_4 纳米棒表面上, 与 NiMoO_4 成功构建了分层核壳异质结构。

2.3 催化剂的元素组成和化学价态分析

为了进一步研究 NiMoO_4 和 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的元素成分和元素化学价态, 从 NF 载体上刮取适量样品进行了 XPS 测试。所有元素的 XPS 结合能均用标准 C1s 的结合能(284.80 eV)进行校正^[47]。图 5(a) 的 XPS 全谱图中出现了 Ni、Mo、O、Co、Fe 元素, 没有其他杂质元素, 这与先前的 XRD 和 EDS 检测结果一致。 NiMoO_4 和 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的高分辨率 Ni2p XPS 谱图如图 5(b) 所示。 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 表现出两个震荡卫星峰和两个自旋轨道峰, 其中 856.5 和 874.4 eV 处的谱峰归属于 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 另外两个小峰为卫星峰^[48-50]。相比于 NiMoO_4 , $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 $\text{Ni}^{2+}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+}2p_{3/2}$ 谱峰分别发生了一定程度的正偏移, 这说明复合后 Ni^{2+} 周围的电子密度发生了变化, 证实 NiMoO_4 和 CoFe-LDH 之间存在强界面电子相互作用^[39], 这对于催化过程中的电荷转移至关

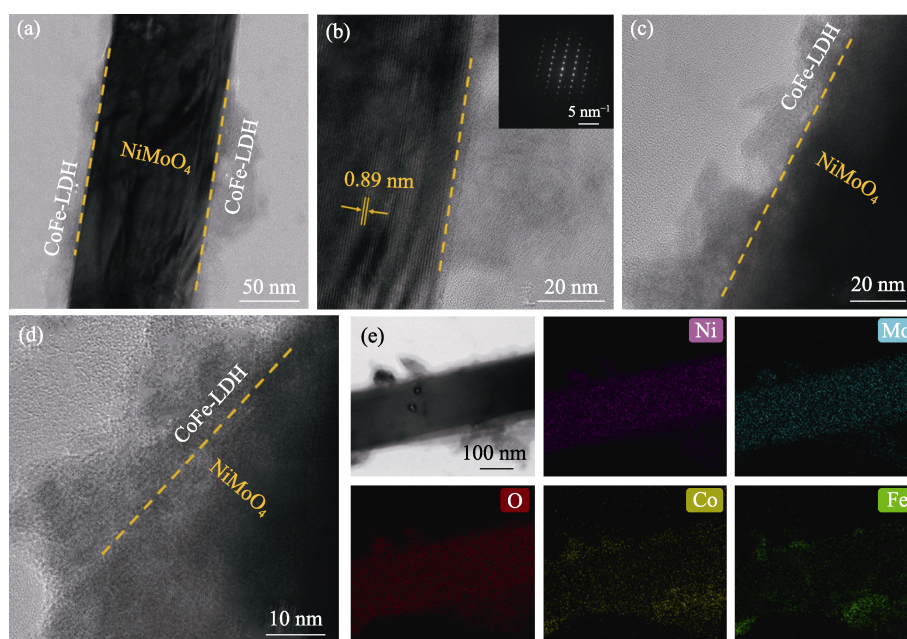
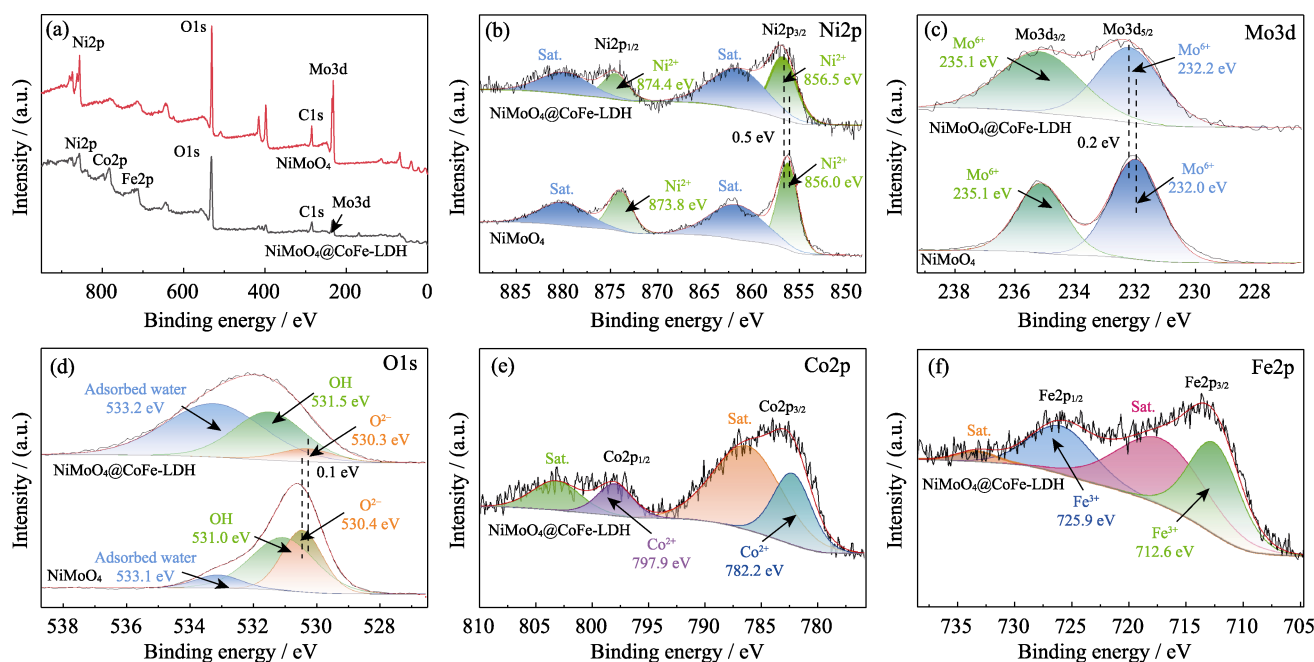


图 4 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 TEM、HRTEM 和 EDS 面扫照片
Fig. 4 TEM, HRTEM and EDS mapping images of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$
(a) TEM; (b-d) HRTEM images; (e) EDS elemental mappings

图 5 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 和 NiMoO_4 的 XPS 谱图Fig. 5 XPS spectra of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ and NiMoO_4 (a) Total, (b) Ni2p, (c) Mo3d, (d) O1s XPS spectra of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ and NiMoO_4 ;(e) Co2p and (f) Fe2p XPS spectra of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$

重要。对于高分辨率 Mo3d XPS 谱图(图 5(c)), $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 和 NiMoO_4 均显示出两个自旋轨道峰, 其中 NiMoO_4 在 232.0 和 235.1 eV 处的谱峰归属于 Mo^{6+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ ^[51-52]。对于 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$, Mo^{6+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 谱峰分别在 232.2 和 235.1 eV, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 $\text{Mo}^{6+}3d_{5/2}$ 发生了 0.2 eV 的正偏移, 说明 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 这种核壳异质结构催化剂存在很强的协同效应^[53]。图 5(d) 为两组样品的高分辨率 O1s XPS 谱图。 NiMoO_4 在 530.4 eV 附近的谱峰对应 O^{2-} , 在 531.0 eV 附近的谱峰对应于表面羟基, 在 533.1 eV 附近的谱峰对应于表面吸附的水分子^[54]。 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 O^{2-} 峰结合能降低了 0.1 eV, 这说明 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 中的 O^{2-} 在复合后得到了电子^[54]。图 5(e) 中, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 Co2p XPS 谱图中有两个震荡卫星峰和两个自旋轨道峰, 其中 782.2 和 797.9 eV 处的谱峰归属于 Co^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 另外两个谱峰为卫星峰^[55-56]。图 5(f) 中, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 Fe2p XPS 谱图在 712.6 和 725.9 eV 处的两个峰对应 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 其余两个谱峰为卫星峰^[57]。

2.4 催化剂的电化学性能分析

为了探究催化剂的 OER 性能, 使用三电极体系在 O_2 饱和的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中进行测试, 其中工作电极制备的催化剂样品, 有效面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。为了避免 Ni 的氧化峰影响测试结果读数, 在

0~1 V(vs. Hg/HgO) 电位区间内以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行反向扫描, 以获得 OER-LSV 曲线。对比分析 NF、 NiMoO_4/NF 、 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 、 RuO_2/NF 以及 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 五组催化剂样品的 OER-LSV 曲线(图 6(a)), 发现 NiMoO_4/NF 、 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 和 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 在 1.25 V(vs. RHE) 附近都出现了较明显的还原峰, 这说明催化材料在 OER 过程中存在活性物质 $\gamma\text{-NiOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 CoOOH , 在 OER-LSV 反向扫描时, 活性物质还原成了 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} ^[58-59]。从五组催化剂样品在 10 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位(图 6(b))可以看出, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 具有最优的 OER 性能, 在 10 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位 η_{10} 和 η_{100} 仅为 168 和 216 mV, 远低于其他四组催化剂 NiMoO_4/NF ($\eta_{10}=210 \text{ mV}$, $\eta_{100}=320 \text{ mV}$)、 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ ($\eta_{10}=215 \text{ mV}$, $\eta_{100}=270 \text{ mV}$)、 RuO_2/NF ($\eta_{10}=330 \text{ mV}$, $\eta_{100}=500 \text{ mV}$) 和 NF ($\eta_{10}=410 \text{ mV}$, $\eta_{100}=560 \text{ mV}$)。此外, 对比不同沉积时间下制备的催化剂的 OER-LSV(图 S1), 可以观察到, 随着电沉积时间延长, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 OER 性能逐渐提升, 而当沉积时间达到 90 和 120 s 时, OER 性能略有下降, 这可能是由于沉积时间过长, CoFe-LDH 纳米片开始堆叠, 导致活性位点减少。因此, 具有合适 CoFe-LDH 负载量的分级 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 才能表现出最佳的电催化活性。

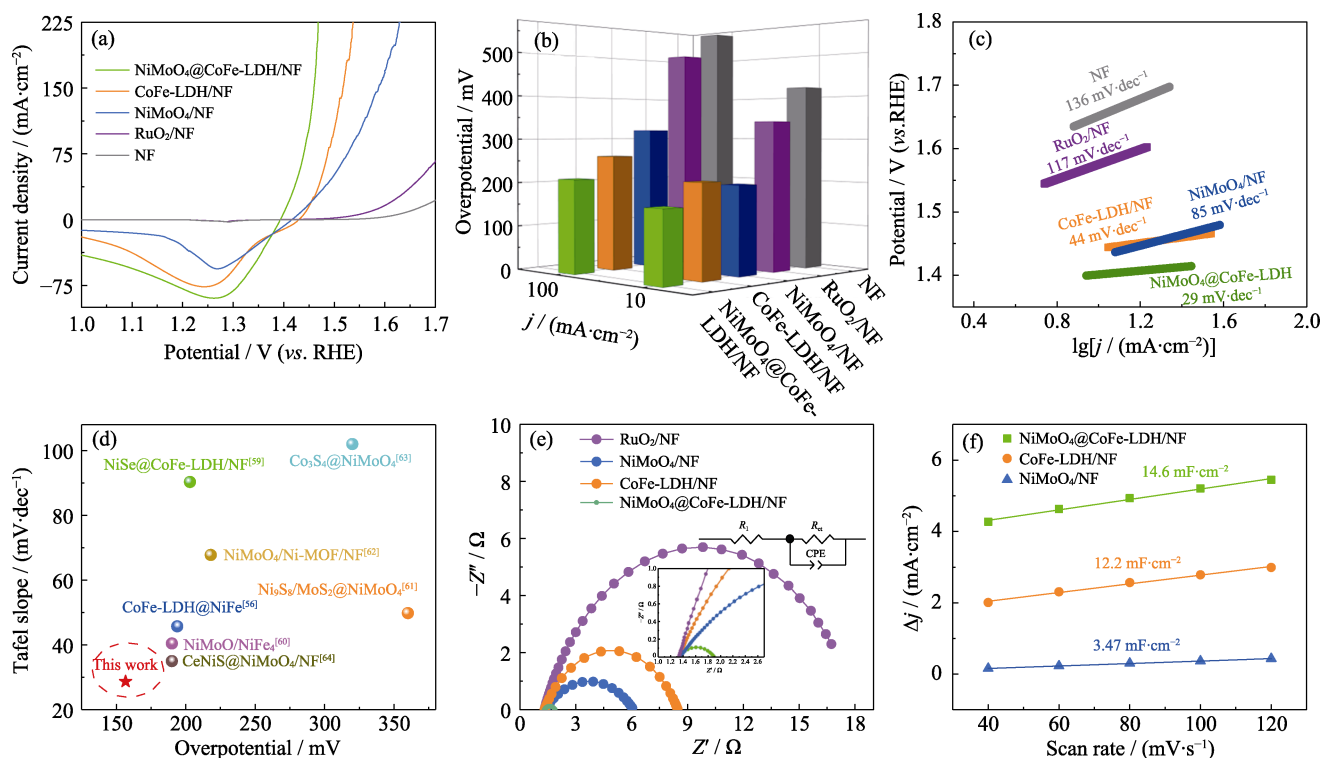


图 6 不同催化剂样品的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of different catalytic samples

(a) OER-LSV curves; (b) OER overpotentials at 10 and 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) Tafel plots; (d) Comparison of overpotentials and Tafel slopes at 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for currently reported OER electrocatalysts^[56, 59-64]; (e) Nyquist plots; (f) Double-layer capacitance plots. Colorful figures are available on website

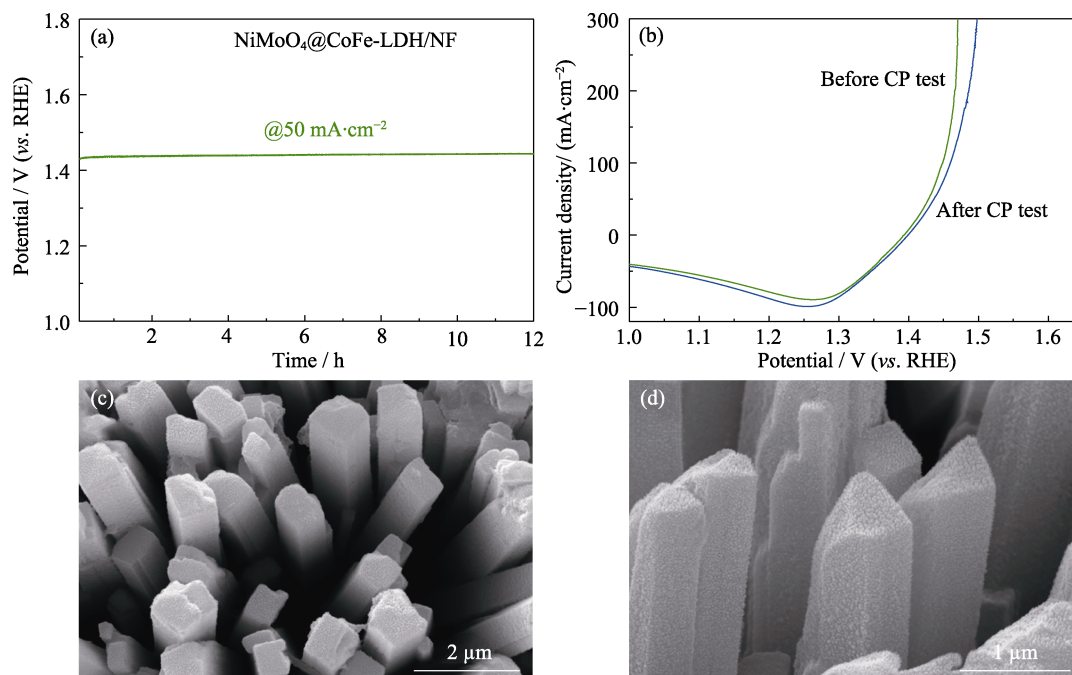
Tafel 斜率是评价催化剂固有活性的关键参数。Tafel 斜率越小, 其在较小过电位下的电流密度增大越快, 表明催化剂具有较快的电荷转移动力学。如图 6(c)所示, 对照组 NF 的 Tafel 斜率为 $136 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, RuO_2/NF 的 Tafel 斜率为 $117 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, NiMoO_4/NF 的 Tafel 斜率为 $85 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 Tafel 斜率为 $44 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 Tafel 斜率仅为 $29 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 说明 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的电荷转移动力学最快。由图 6(d)及表 S1 可以看出, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 在相同电流密度下的过电位和 Tafel 斜率均优于近年报道的一些与 NiMoO_4 、 CoFe-LDH 相关的 OER 电催化剂^[56, 59-64]。

为了证实 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 优异的电荷转移性能, 对样品进行了 EIS 测试(图 6(e))。EIS 谱图中半圆直径越小, 说明电化学阻抗(R_{ct})越小, 催化材料的电子转移和离子传输能力就越好。显然, 与 RuO_2/NF 、 NiMoO_4/NF 和 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 相比, 合成的 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 R_{ct} 最小。这说明核壳异质结构产生的界面协同效应提高了 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的电子转移率。

电化学活性表面积(ECSA)反映了材料的催化

活性, 与电化学双电层电容(C_{dl})成正比^[65]。因此, 为了进一步探究 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 OER 性能, 对 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 、 NiMoO_4/NF 以及 $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 三组样品在 $40\sim 120 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下和开路电位(OCP)周围 $\pm 50 \text{ mV}$ 的电位区间内进行循环伏安(CV)测试^[66-67], 拟合 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 和 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的 C_{dl} (图 S2)。经过拟合计算, 得出 NiMoO_4/NF 的 C_{dl} 为 $3.47 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 为 $12.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 最大, 达到 $14.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 6(f)), 这说明 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 独特的 LDH 和垂直分布的 3D 纳米棒结构可以提供巨大的 ECSA 和额外的活性位点。

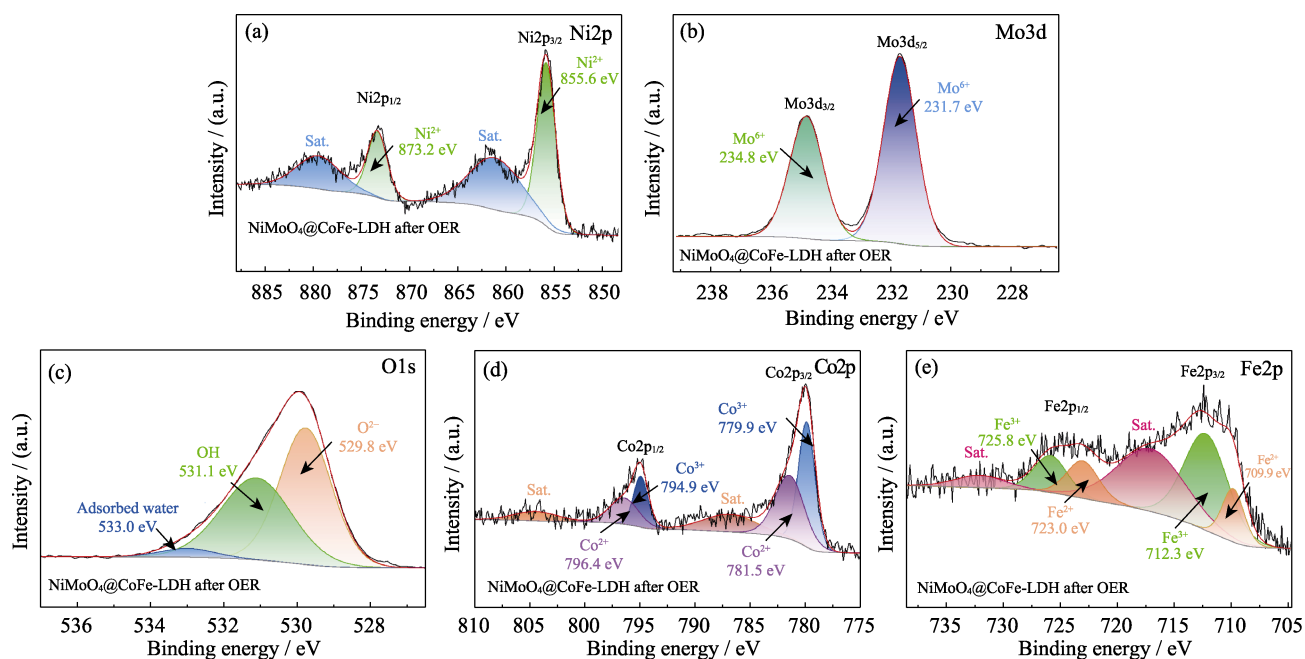
稳定性是衡量实际电解过程中催化剂性能的重要参数, 反映了其在长期测试下保持活性的能力。如图 7(a)所示, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下对 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 进行 12 h 的计时电位(CP)测试, 结果显示样品的电位基本保持在 1.43 V (vs. RHE), 并且通过对比计时电位前后样品的 LSV 曲线(图 7(b)), 发现样品的 OER 性能差异不明显, 这证实 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 是一种高度耐用的 OER 电催化剂。为了进一步探究 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 在

图 7 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ 的稳定性Fig. 7 Stability of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$

(a) Chrono-potential testing; (b) LSV polarization curves before and after 12 h of chrono-potential testing; (c, d) SEM images of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}/\text{NF}$ after chrono-potential testing

OER 稳定性测试后形貌和结构的变化, 对测试后的样品进行 SEM 和 XPS 分析。SEM 照片(图 7(c, d))显示, 在 OER 稳定性测试后, 催化剂的核壳结构基本保持不变。同时, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 电催化剂在 OER 测试后的元素 XPS 谱图(图 8)均发生了一定偏移, 而且在 $\text{Co}2\text{p}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}$ 谱图中出现了新的 Co^{3+}

谱峰和 Fe^{2+} 谱峰。这是由于 OER 是一个复杂的过程, 涉及氧原子的释放、结合, 以及电子的转移。在 OER 中, CoFe-LDH 表面发生了氧化还原反应, Co 和 Fe 可以在不同的氧化态之间转变, 导致出现了新的价态。上述结果综合表明, $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 催化剂在碱性溶液中具有高度的耐用性和稳定性。

图 8 OER 稳定性测试后 $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ 的 XPS 谱图Fig. 8 XPS spectra of $\text{NiMoO}_4@\text{CoFe-LDH}$ after OER stability test

(a) $\text{Ni}2\text{p}$; (b) $\text{Mo}3\text{d}$; (c) $\text{O}1\text{s}$; (d) $\text{Co}2\text{p}$; (e) $\text{Fe}2\text{p}$

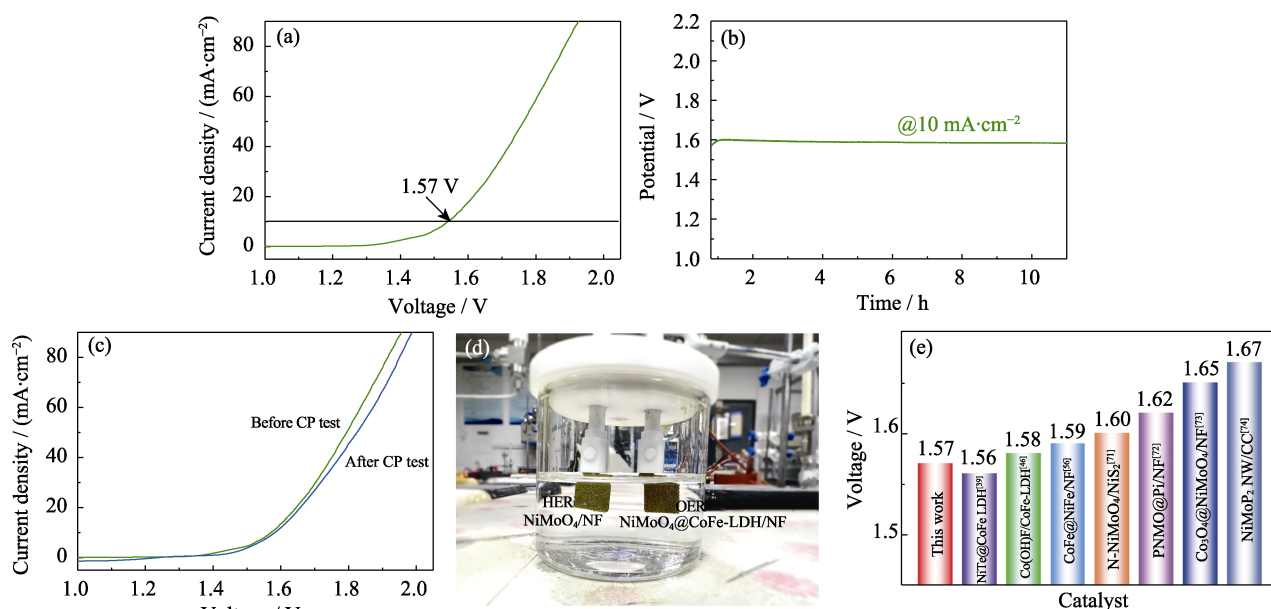


图 9 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF||NiMoO₄/NF 双电极系统的全解水性能

Fig. 9 Overall water splitting performance of NiMoO₄@CoFe-LDH/NF||NiMoO₄/NF double electrode system

(a) LSV curve; (b) Chrono-potential testing; (c) LSV curves before and after chrono-potential testing; (d) Photograph of the experimental setup; (e) Comparison of overall water splitting potential at 10 mA·cm⁻² for currently reported electrocatalysts^[39, 46, 56, 71-74]

最后, 研究了 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 在工业水分解方面的应用。NiMoO₄ 在近年已被证实是良好的碱性 HER 材料^[68-70], NiMoO₄/NF 的 HER 性能如图 S3 所示。因此, 采用 NiMoO₄/NF 作为阴极, NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 作为阳极, 在 1 mol·L⁻¹ KOH 环境下进行了全解水实验。通过 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF||NiMoO₄/NF 双电极系统的 LSV 极化曲线(图 9(a))可以看出, 此双电极系统仅需要 1.57 V 的驱动电压即可实现 10 mA·cm⁻² 的电流密度。此外, 还检测了此双电极系统的全解水稳定性(图 9(b)), 经过超过 10 h 的 CP 测试后, 电位基本保持不变, LSV 曲线(图 9(c))的变化差异不显著, 说明 NiMoO₄/NF 和 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 组成的全解水系统在碱性环境下具有优良稳定性, 实验装置照片如图 9(d)所示。NiMoO₄@CoFe-LDH/NF||NiMoO₄/NF 优异的全解水性能也超越了近几年与 CoFe-LDH 及 NiMoO₄ 相关的全解水催化剂(图 9(e))^[39,46,56,71-74]。

3 结论

1) 采用水热和电沉积相结合的方法, 在导电 NF 上制得了具有独特形貌的 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 纳米棒用于碱性电解水制氢的阳极催化电极。NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 具有以 NiMoO₄ 为核, CoFe-LDH 纳米片为壳的特殊结构, 实现了在 NF 基底上原位生长 3D 核壳异质结构纳米棒。

2) 通过合理调节金属电沉积液的沉积时间, 成功改变了 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 的微观形貌和电催化性能。当电沉积时间为 60 s 时, NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 表现出了最完整的核壳结构和优异的 OER 性能, 拥有极低的过电位(168 mV@10 mA·cm⁻², 216 mV@100 mA·cm⁻²) 和很小的 Tafel 斜率 (29 mV·dec⁻¹), 同时具有超过 12 h 的 OER 稳定性。与 NiMoO₄/NF 耦合成全解水系统, 在 10 mA·cm⁻² 下其具有很低的水分解驱动电压(1.57 V)。

3) 在本研究制备的 3D 核壳结构 NiMoO₄@CoFe-LDH/NF 中, 非晶态的 CoFe-LDH 纳米片提供了丰富的电化学活性表面积和活性位点, 而 NiMoO₄ 纳米棒具有优异的电子传输性能和催化活性, 这种核壳异质结构将纳米片和纳米棒两种物质的优势相结合, 产生了强大的协同效应, 不仅加快了材料的电荷转移速率, 而且增强了电催化性能。

这项作为开发高效、耐用、低成本的碱性电解水催化剂提供了新的研发路径。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240098> 查看。

参考文献:

- [1] LAGIOIA G, SPINELLI M P, AMICARELLI V. Blue and green hydrogen energy to meet European Union decarbonisation objectives.

- an overview of perspectives and the current state of affairs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(4): 1304.
- [2] PANCHENKO V A, DAUS Y V, KOVALEV A A, *et al.* Prospects for the production of green hydrogen: review of countries with high potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(12): 4551.
 - [3] LI X, RAORANE C J, XIA C, *et al.* Latest approaches on green hydrogen as a potential source of renewable energy towards sustainable energy: spotlighting of recent innovations, challenges, and future insights. *Fuel*, 2023, **334**: 126684.
 - [4] QURESHI F, YUSUF M, KHAN M A, *et al.* A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques. *Fuel*, 2023, **340**: 127574.
 - [5] KARACA A E, DINCER I. Development of a new photoelectrochemical system for clean hydrogen production and a comparative environmental impact assessment with other production methods. *Chemosphere*, 2023, **337**: 139367.
 - [6] JAYAPRABAKAR J, HARI N S S, BADREENATH M, *et al.* Nano materials for green hydrogen production: technical insights on nano material selection, properties, production routes and commercial applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **52**: 674.
 - [7] HOTA P, DAS A, MAITI D K. A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(2): 523.
 - [8] VAN DER ZALM J M, QUINTAL J, HIRA S A, *et al.* Recent trends in electrochemical catalyst design for hydrogen evolution, oxygen evolution, and overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 2023, **439**: 141715.
 - [9] LI H, GUO J, LI Z, *et al.* Research progress of hydrogen production technology and related catalysts by electrolysis of water. *Molecules*, 2023, **28**(13): 5010.
 - [10] PLEVOVA M, HNAT J, BOUZEK K. Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *Journal of Power Sources*, 2021, **507**: 230072.
 - [11] LAKSHMI K C S, VEDHANARAYANAN B, LIN T W. Electrocatalytic hydrogen and oxygen evolution reactions: role of two-dimensional layered materials and their composites. *Electrochimica Acta*, 2023, **447**: 142119.
 - [12] HOANG A L, BALAKRISHNAN S, HODGES A, *et al.* High-performing catalysts for energy-efficient commercial alkaline water electrolysis. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, **7**(1): 31.
 - [13] GUO R H, MO Y J, AN S L, *et al.* Cerium oxide hollow sphere: controllable synthesis and its effect on electrocatalytic performance of Pt-based catalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(7): 779.
 - [14] IQBAL M Z, ZAHID R, KHAN M W, *et al.* Exploration of catalytically active materials for efficient electrochemical hydrogen and oxygen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(22): 8045.
 - [15] NAGAPPAN S, KARMAKAR A, MADHU R, *et al.* Tuning the active sites and optimizing the d-spacing value in CoFe-LDH by *ex situ* intercalation of guest anions: an innovative electrocatalyst for overall water splitting reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2023, **13**(22): 6377.
 - [16] HOU Z, FAN F, WANG Z, *et al.* Heterostructural NiSe-CoFe LDH as a highly effective and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Dalton Transactions*, 2023, **52**(29): 10064.
 - [17] DENG B, LIANG J, YUE L, *et al.* CoFe-LDH nanowire arrays on graphite felt: a high-performance oxygen evolution electrocatalyst in alkaline media. *Chinese Chemical Letters*, 2022, **33**(2): 890.
 - [18] GUO T, LI L, WANG Z. Recent development and future perspectives of amorphous transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(24): 2200827.
 - [19] GUO C, SHI Y, LU S, *et al.* Amorphous nanomaterials in electrocatalytic water splitting. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42**(8): 1287.
 - [20] KARKEH-ABADI F, GHIYASIYAN-ARANI M, DAWI E A, *et al.* Microstructural study of sonochemical synthesized belt-like Zr (MoO₄)₂/MoO₃ composites for efficient energy storage. *Journal of Energy Storage*, 2023, **70**: 107896.
 - [21] DELICE S, ISIK M, GASANLY N M, *et al.* Growth and temperature-tuned band gap characteristics of LiGd (MoO₄)₂ single crystals for optoelectronic applications. *Ceramics International*, 2023, **49**(15): 25840.
 - [22] GAJRAJ V, DEVI P, KUMAR R, *et al.* Fabrication of nanocluster-aggregated dense Ce₂(MoO₄)₃ microspherical architectures for high-voltage energy storage and high catalytic energy conversion applications. *Energy & Fuels*, 2022, **36**(14): 7841.
 - [23] RAY S K, HUR J. A critical review on modulation of NiMoO₄-based materials for photocatalytic applications. *Journal of Environmental Management*, 2021, **278**: 111562.
 - [24] EDA K, KATO Y, OHSHIRO Y, *et al.* Synthesis, crystal structure, and structural conversion of Ni molybdate hydrate NiMoO₄·nH₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**(6): 1334.
 - [25] ZHAO X, MENG J, YAN Z, *et al.* Nanostructured NiMoO₄ as active electrocatalyst for oxygen evolution. *Chinese Chemical Letters*, 2019, **30**(2): 319.
 - [26] RAMMAL M B, OMANOVIC S. Synthesis and characterization of NiO, MoO₃, and NiMoO₄ nanostructures through a green, facile method and their potential use as electrocatalysts for water splitting. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **255**: 123570.
 - [27] DABIR M P, MASOUDPANAH S M, MAMIZADEH M. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of platelike and nanorod-like NiMoO₄ morphologies for supercapacitor and hydrogen evolution applications. *Journal of Energy Storage*, 2023, **70**: 107951.
 - [28] SILVA M M S, RAIMUNDO R A, SILVA T R, *et al.* Morphology-controlled NiFe₂O₄ nanostructures: influence of calcination temperature on structural, magnetic and catalytic properties towards OER. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, **933**: 117277.
 - [29] LI M X, XIAO B, ZHAO Z Y, *et al.* Morphology evolution regulation of dual-doped S, Fe-NiMoO₄ microrods based on precipitation-dissolution equilibrium for oxygen evolution. *Fuel*, 2023, **336**: 126769.
 - [30] PRASAD K, MAHATO N, YOO K, *et al.* Morphology regulated hierarchical rods-, buds-, and sheets-like CoMoO₄ for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Energies*, 2023, **16**(5): 2441.
 - [31] GAO G, WANG K, WANG X. 2D/2D core/shell structure of FeCo₂O₄@ NiMn LDH for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **937**: 168478.
 - [32] ZHANG C, XU W, LI S, *et al.* Core-shell heterojunction engineering of Ni_{0.85}Se-O/CN electrocatalyst for efficient OER. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **454**: 140291.
 - [33] CHEN J, LI X, MA B, *et al.* CoP@Ni core-shell heterostructure nanowire array: a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **637**: 354.
 - [34] YANG S, TIWARI S K, ZHU Z, *et al.* *In situ* fabrication of Mn-doped NiMoO₄ rod-like arrays as high performance OER electrocatalyst. *Nanomaterials*, 2023, **13**(5): 827.
 - [35] ZHANG Y, YAO R, WU Y, *et al.* *In situ* rapid and deep self-reconstruction of Fe-doped hydrate NiMoO₄ for stable water oxidation at high current densities. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **461**: 142081.
 - [36] WU X, ZHANG T, WEI J, *et al.* Facile synthesis of Co and Ce dual-doped Ni₃S₂ nanosheets on Ni foam for enhanced oxygen evolution reaction. *Nano Research*, 2020, **13**: 2130.
 - [37] YU L, REN Z. Systematic study of the influence of iR compensation on water electrolysis. *Materials Today Physics*, 2020, **14**: 100253.
 - [38] ZHENG W. iR compensation for electrocatalysis studies: considerations and recommendations. *ACS Energy Letters*, 2023, **8**(4): 1952.
 - [39] YAO L, LI R, ZHANG H, *et al.* Interface engineering of NiTe@CoFe LDH for highly efficient overall water-splitting.

- International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(76): 32394.
- [40] LI H B, YU M H, WANG F X, *et al.* Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1894.
- [41] LIU W, LIU H, DANG L, *et al.* Amorphous cobalt-iron hydroxide nanosheet electrocatalyst for efficient electrochemical and photo-electrochemical oxygen evolution. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(14): 1603904.
- [42] JIANG G, ZHENG C, JIN Z. Hexagonal CdS assembled with lamellar NiCo LDH form S-scheme heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, **135**: 106128.
- [43] BO X, LI Y, CHEN X, *et al.* Operando Raman spectroscopy reveals Cr-induced-phase reconstruction of NiFe and CoFe oxyhydroxides for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(10): 4303.
- [44] SHEN Y, DASTAFKAN K, SUN Q, *et al.* Improved electrochemical performance of nickel-cobalt hydroxides by electrodeposition of interlayered reduced graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(7): 3658.
- [45] YANG F, SLIOZBERG K, SINEV I, *et al.* Synergistic effect of cobalt and iron in layered double hydroxide catalysts for the oxygen evolution reaction. *ChemSusChem*, 2017, **10**(1): 156.
- [46] QIN M, WANG Y, ZHANG H, *et al.* Hierarchical Co(OH)F/CoFe-LDH heterojunction enabling high-performance overall water-splitting. *CrystEngComm*, 2022, **24**(34): 6018.
- [47] FANG D, HE F, XIE J, *et al.* Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results. *Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition*, 2020, **35**: 711.
- [48] JIN L, WANG Q, WANG K, *et al.* Engineering NiMoO₄/NiFe LDH/rGO multicomponent nanosheets toward enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Dalton Transactions*, 2022, **51**(16): 6448.
- [49] YAO B, ZHANG W W, SHE L, *et al.* Controlled direct electrodeposition of crystalline NiFe/amorphous NiFe-(oxy) hydroxide on NiMo alloy as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**: 137420.
- [50] DURAI L, GOPALAKRISHNAN A, BADHULIKA S. A low-cost and facile electrochemical sensor for the trace-level recognition of flutamide in biofluids using large-area bimetallic NiCo₂O₄ micro flowers. *New Journal of Chemistry*, 2022, **46**(7): 3383.
- [51] GUO L, CHI J, ZHU J, *et al.* Dual-doping NiMoO₄ with multi-channel structure enable urea-assisted energy-saving H₂ production at large current density in alkaline seawater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **320**: 121977.
- [52] LI Y, ZHAO Q, ZHANG M, *et al.* Fabricating heterostructures for boosting the structure stability of Li-rich cathodes. *ACS Omega*, 2023, **8**(7): 6720.
- [53] WANG J, CHEN K, PENG R, *et al.* Synergistically enhanced alkaline hydrogen evolution reaction by coupling CoFe layered double hydroxide with NiMoO₄ prepared by two-step electrodeposition. *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**(44): 20825.
- [54] PAYNE B P, BIESINGER M C, MCINTYRE N S. X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2011, **184**(1/2): 29.
- [55] YI T, SHI L, HAN X, *et al.* Approaching high-performance lithium storage materials by constructing hierarchical CoNiO₂@CeO₂ nanosheets. *Energy & Environmental Materials*, 2021, **4**(4): 586.
- [56] YANG R, ZHOU Y, XING 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.
- [57] XU H, WU J, LI C, *et al.* Investigation of polyaniline films doped with Fe³⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, **165**: 14.
- [58] PENG L, YANG N, YANG Y, *et al.* Atomic cation-vacancy engineering of NiFe-layered double hydroxides for improved activity and stability towards the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(46): 24612.
- [59] NIE F, LI Z, DAI X, *et al.* Interfacial electronic modulation on heterostructured NiSe@CoFe LDH nanoarrays for enhancing oxygen evolution reaction and water splitting by facilitating the deprotonation of OH to O. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 134080.
- [60] ZHANG S, CEN M, WANG Q, *et al.* Complete reconstruction of NiMoO₄/NiFe LDH for enhanced oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, 2023, **59**(23): 3427.
- [61] CHEN L, DENG Z, CHEN Z, *et al.* Building Ni₉S₈/MoS₂ nanosheets decorated NiMoO₄ nanorods heterostructure for enhanced water splitting. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, **8**(21): 2101483.
- [62] LI Q, ZHANG K, LI X, *et al.* Enhanced electrocatalytic performance of uniformly spherical Ni-MOF decorated with NiMoO₄ nanorods for oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **920**: 165941.
- [63] CHEN L, XU G C, XU G, *et al.* Co-based coordination polymer-derived Co₃S₄ nanotube decorated with NiMoO₄ nanosheets for effective oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(55): 30463.
- [64] WANG F, LIU Z, ZHANG K, *et al.* Ce-doped Ni-S nanosheets on Ni foam supported NiMoO₄ micropillars: fast electrodeposition, improved electrocatalytic activity and ultralong durability for the oxygen evolution reaction in various electrolytes. *Dalton Transactions*, 2021, **50**(47): 17774.
- [65] YUAN J, CHEN S, ZHANG Y, *et al.* Structural regulation of coupled phthalocyanine-porphyrin covalent organic frameworks to highly active and selective electrocatalytic CO₂ reduction. *Advanced Materials*, 2022, **34**(30): 2203139.
- [66] ZHENG W, LIU M, LEE L Y S. Best practices in using foam-type electrodes for electrocatalytic performance benchmark. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(10): 3260.
- [67] REN Y, WANG J, WANG W, *et al.* Boride-mediated synthesis of a highly active cobalt-based electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(23): 1328.
- [68] WANG J, LI L, MENG L, *et al.* Morphology engineering of nickel molybdate hydrate nanoarray for electrocatalytic overall water splitting: from nanorod to nanosheet. *RSC Advances*, 2018, **8**(61): 35131.
- [69] YANG F, LUO Y, YU Q, *et al.* A durable and efficient electrocatalyst for saline water splitting with current density exceeding 2000 mA·cm⁻². *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(21): 2010367.
- [70] AHMED J, UBIADULLAH M, ALHOKBANY N, *et al.* Synthesis of ultrafine NiMoO₄ nano-rods for excellent electro-catalytic performance in hydrogen evolution reactions. *Materials Letters*, 2019, **257**: 126696.
- [71] AN L, FENG J, ZHANG Y, *et al.* Epitaxial heterogeneous interfaces on N-NiMoO₄/NiS₂ nanowires/nanosheets to boost hydrogen and oxygen production for overall water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(1): 1805298.
- [72] JIANG R, ZHAO D, FAN H, *et al.* Phosphorus doping and phosphates coating for nickel molybdate/nickel molybdate hydrate enabling efficient overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **606**: 384.
- [73] DU X, LI N, ZHANG X. Controlled synthesis of Co₃O₄@NiMoO₄ core-shell nanorod arrays for efficient water splitting. *Dalton Transactions*, 2018, **47**(35): 12071.
- [74] WANG X D, CHEN H Y, XU Y F, *et al.* Self-supported NiMoP₂ nanowires on carbon cloth as an efficient and durable electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(15): 7191.

补充材料:

3D 核壳结构 NiMoO₄@CoFe LDH 纳米棒的高效析氧及全解水性能研究

岳全鑫^{1,2,3}, 郭瑞华^{1,2,3}, 王瑞芬^{1,2,3}, 安胜利^{1,2,3}, 张国芳¹, 关丽丽^{1,2}

(内蒙古科技大学 1. 材料与冶金学院; 2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室; 3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010)

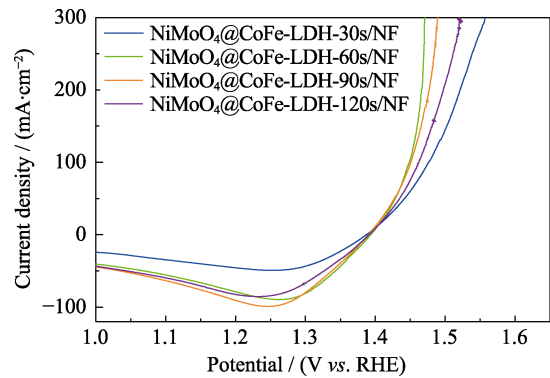


图 S1 不同沉积时间下制备的催化剂的 OER-LSV 曲线
Fig. S1 OER-LSV curves of different catalysts prepared for various deposition time

表 S1 本实验制备的催化剂与其他文献报道的 CoFe-LDH、NiMoO₄ 相关电催化剂在 1.0 mol·L⁻¹ KOH 中的过电位和 Tafel 斜率
Table S1 Overpotentials and Tafel slopes of this work, other reported CoFe-LDH, and NiMoO₄ related electrocatalysts in 1.0 mol·L⁻¹ KOH

Catalyst	Overpotential/mV (at 10 mA·cm ⁻²)	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Ref.
NiMoO ₄ @CoFe-LDH/NF	168	29	This work
CoFe-LDH@NiFe	190	45	[56]
NiSe@CoFe LDH/NF	203	90	[59]
NiMoO ₄ /NiFe	188	39	[60]
Ni ₉ S ₈ /MoS ₂ @NiMoO ₄	360	49	[61]
NiMoO ₄ /Ni-MOF/NF	218	67	[62]
Co ₃ S ₄ @NiMoO ₄	320	102	[63]
CeNiS@NiMoO ₄ /NF	187	35	[64]

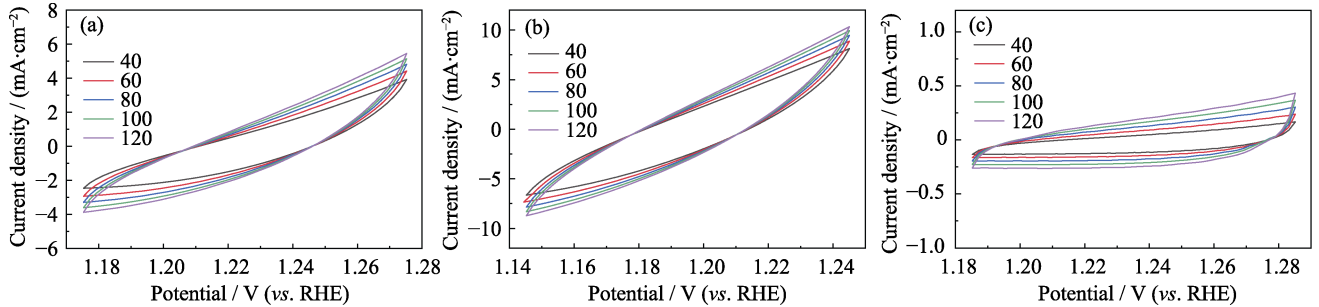


图 S2 不同样品在不同扫描速率(40~120 mV·s⁻¹)下的 CV 曲线
Fig. S2 CV plots for different samples at different sweep speeds (40–120 mV·s⁻¹)
(a) NiMoO₄@CoFe-LDH/NF; (b) CoFe-LDH/NF; (c) NiMoO₄/NF

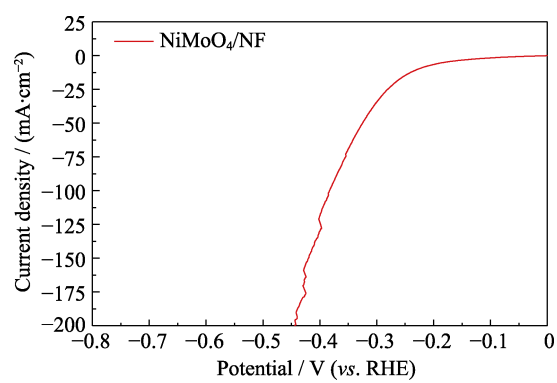


图 S3 NiMoO₄/NF 的 HER-LSV 曲线

Fig. S3 HER-LSV curve of NiMoO₄/NF