

文章编号 1672-6634(2023)02-0011-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022080014

分级三维结构高活性自支撑 NiO_xH_y 电催化析氧催化电极制备研究

李 静,蔡卫卫

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北 武汉 430074)

摘 要 氢能技术是当前最具前景的洁净能源技术之一,而电解水制氢作为其中的关键一环,其阴阳极的两个半反应对贵金属的过分依赖极大地限制了电解水技术的商业化应用。为寻求低成本、耐用和高效的替代材料,以泡沫镍为镍源,使用苯甲醇作为有机溶剂,在水热条件下实现泡沫镍表面的有机无机界面反应,生长得到了分级三维结构 NiO_xH_y 。这种分级三维结构可以增加自支撑催化电极的电化学析氧反应(OER)活性。同时,由于 NiO_xH_y 是原位生长在泡沫镍基底上,催化剂表现出卓越的稳定性。通过一系列的电化学测试可知,得到的 NiO_xH_y 是一种高活性、高稳定性的碱性 OER 催化剂,具备在商业电解池中使用的潜力。

关键词 电催化析氧反应;自支撑催化电极; NiO_xH_y ;分级三维结构

中图分类号 O646.542

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Fabrication of Hierarchical Three-Dimensional Self-Standing NiO_xH_y Electrode toward Efficient Oxygen Evolution Reaction

LI Jing, CAI Weiwei

(Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract Hydrogen energy technology is one of the most promising clean energy technologies, and hydrogen production from water electrolysis is a key segment in the hydrogen circle. The excessive reliance on precious metals in the two half reactions greatly inhibits the commercialization of water electrolysis technology. In order to develop cost-effective, durable and efficient alternative catalysts, nickel foam was used as the nickel source, and benzyl alcohol was used as the organic solvent to realize the organic-inorganic interface reaction on the surface of nickel foam under hydrothermal conditions. The hierarchical three-dimensional structural NiO_xH_y nanosheets were therefore in-situ grown on nickel foam to form the NiO_xH_y electrode. The hierarchical three-dimensional structure can greatly increase the electrochemical oxygen evolution reaction (OER) activity. At the same time, due to the in-situ growth of NiO_xH_y nanosheets, the catalyst exhibited excellent stability toward OER. According to the electrochemical tests, the as-synthesized self-standing NiO_xH_y electrode is a kind of alkaline OER catalyst with high activity and stability with promising application potential in commercial electrolyzers.

收稿日期:2022-08-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21875224, 22179121)资助

通讯作者:蔡卫卫,男,汉族,博士,副教授,研究方向:电化学能源, E-mail: caiww@cug.edu.cn。

Key words oxygen evolution reaction; self-standing catalytic electrode; NiO_xH_y ; hierarchical three-dimensional structure

1 引言

氢能作为一种清洁能源技术,与潮汐能、太阳能、风能等可持续能源技术相比,它不受地域限制,且来源广泛、热值较高。同时,由于氢气燃烧产物只有水,因此,氢能技术的推广在解决能源问题的同时还能摆脱传统化石能源带来等环境问题^[1-3]。在氢能技术链条中,制氢是极其重要的一环,而其中的电解水制氢技术具备实现大规模制氢的可能,还可以与其他新能源类型耦合实现氢电循环。但是,电解水过程在反应动力学上需要克服一定的反应能垒,导致所需电解电压远大于水的理论分解电压(1.23 V vs. RHE)。尤其在电解水阳极侧,电化学析氧反应(OER)的动力学速度慢,限制了电解水技术的大规模应用^[4-7]。目前,OER活性较好的是贵金属 Ir、Ru 以及其氧化物^[8-10]。但是,即使是贵金属基催化剂,其催化 OER 的活性仍有待提高^[11-13]。

考虑到贵金属催化剂的高成本,高活性非贵金属 OER 催化剂在最近十几年得到了大量研究^[14-16],包括碳基催化剂、金属氧化物、金属碳化物在内的催化剂都表现出来较之 IrO_2 、 RuO_2 催化剂更高的 OER 活性^[17-19]。在这些廉价催化剂中,镍基氧化物、氢氧化物表现出了不俗的 OER 催化性能^[20,21]。Arciga-Duran 等人^[22]使用含有甘氨酸的电解质溶液在不同 pH 值下电沉积 Ni,获得用于测试的 NiO 薄膜。从 SEM 图像中可以看出,通过添加甘氨酸提高电解质溶液的 pH 值,NiO 薄膜的晶粒尺寸从 170 nm 降低到 70 nm,氧空位从 25% 增加到 36%。Babar 等人^[23]设计了一种新型热氧化法,以泡沫镍(NF)为衬底,得到一种三维多孔的 NiO 电催化剂,其电催化性能非常好,塔菲尔斜率为 $54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时过电位为 310 mV。通过引入其他金属(Co、Fe 或 Mn)形成二元金属氧化物及其复合材料(如 NiCoO_2 、 NiCo_2O_4 、 NiMnO_4 和 NiFe 氧化物,可以进一步提高镍氧化物的 OER 性能。

本工作采用简单的水热合成方法,以泡沫镍为镍源,得到一种具有分级三维结构的自支撑的 NiO_xH_y 电化学析氧催化电极,同时利用在有机相与水相之间的界面反应改变所得 NiO_xH_y 的形貌,得到较之传统 NiO_xH_y 电化学性能更好的催化剂,同时由于泡沫镍本身物理结构稳定,且催化剂原位生长在泡沫镍基底上,催化剂表现出较强的稳定性,具有在实际电解水器件中应用的潜力。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

首先,将泡沫镍裁剪为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的小片,将其浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液超声处理 10 min。然后,将泡沫镍片依次在丙酮、水和乙醇中超声处理 10 min。最后,在电热鼓风干燥箱中干燥 30 min,放置备用。分别量取 21 mL 的氨水和 21 mL 的苯甲醇(或苯胺)溶液,在烧杯中搅拌均匀,再将上述混合溶液转移至水热反应釜(100 mL)中,取 8 片预处理好的泡沫镍基片放入溶液中,在 150°C 下反应水热 2 h。反应完成后,把反应釜放至自来水下冲洗 10 min,趁热取出泡沫镍,并用蒸馏水清洗所得材料。最后,置于电热鼓风干燥箱中干燥 5 h,即制得 NiO_xH_y 催化剂。在苯甲醇、苯胺有机溶剂中制得的两种催化电极分别命名为 NiO_xH_y -1 和 NiO_xH_y -2。作为参照,还在不使用有机溶剂的情况下,使用相同方法制备了 NiO_xH_y -3 催化剂。

2.2 电化学测试

使用 Gamry 电化学工作站(Interface 1000E)进行电化学测试,参比电极为汞/氧化汞电极,对电极为碳棒,工作电极是以泡沫镍为基体制备出的自支撑催化电极,电解液是浓度为 1 mol/L 的 KOH 溶液。

2.3 物理表征

通过采用扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)及 X 射线光电子能谱(XPS)分析催化剂的形貌和结构。

3 结果与讨论

3.1 催化剂结构与组成分析

图 1(a)是以苯甲醇为溶剂制得的催化剂与原始泡沫镍对比照片。由于 NiO_xH_y -1 催化电极与泡沫镍

的颜色有显著变化,可以推测泡沫镍基底表面成功生成了其他物质。同时泡沫镍表面物质生长非常牢固,可知此自支撑材料物理结构比较稳定,不易被破坏。图1(b)是 NiO_xH_y -1 及 NiO_xH_y -2 催化电极的 XRD 图谱,已知标准卡片 PDF 04-0850(Ni)可知在 2θ 为 44.51° 、 51.85° 和 76.37° 处的特征峰应分别对应着 Ni 的 (111)、(200)和(220)晶面,而所制备催化剂的 XRD 特征峰位置与标准卡片完全吻合,且无其它特征峰。主要原因是 NiO_xH_y -1 及 NiO_xH_y -2 催化电极所使用的 Ni 源为泡沫镍本身,表面生成产物比例较少,无法通过 XRD 进行准确分析。

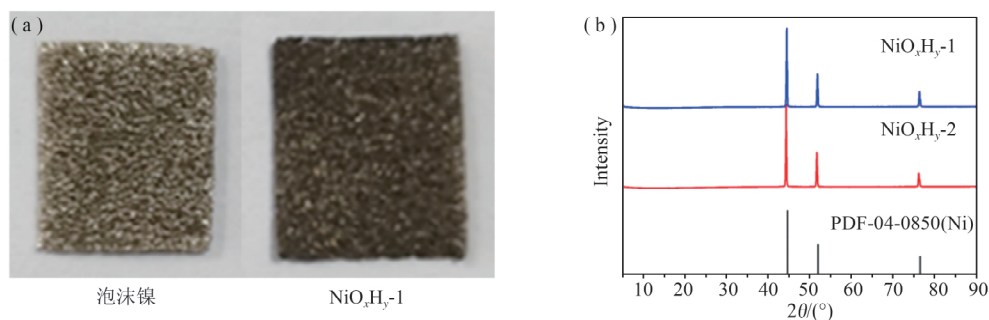


图1 (a) NiO_xH_y -1 催化电极与原始泡沫镍对比图; (b) NiO_xH_y -1 及 NiO_xH_y -2 催化电极的 XRD 图谱

为直观验证泡沫镍表面催化活性物质的生成,分别对 3 种 NiO_xH_y 催化电极进行了 SEM 测试(图2)。从低倍率 SEM 照片可以看出,在催化电极制备过程中泡沫镍的骨架未被破坏,这也能说明泡沫镍表面催化剂厚度较薄,与 XRD 结果一致。更重要的是,如图2(b)所示, NiO_xH_y -1 催化剂电极表面物质为纳米片阵列排布,且纳米片片层较薄,生长较为均匀。相对应的,在 NiO_xH_y -2 以及 NiO_xH_y -3 催化电极表面也有纳米片结构催化剂生成,但是覆盖堆积在泡沫镍表面。这说明使用不同有机溶剂时, NiO_xH_y 样品表面形貌改变很明显,主要是因为有机溶剂不同,在有机相和水相之间的界面反应机理不同。以苯甲醇为溶剂制得的催化剂表面呈纳米片阵列排布结构,这种片层结构能有效增加催化剂的比表面积,增加活性位点数量,有利于提高电催化活性。

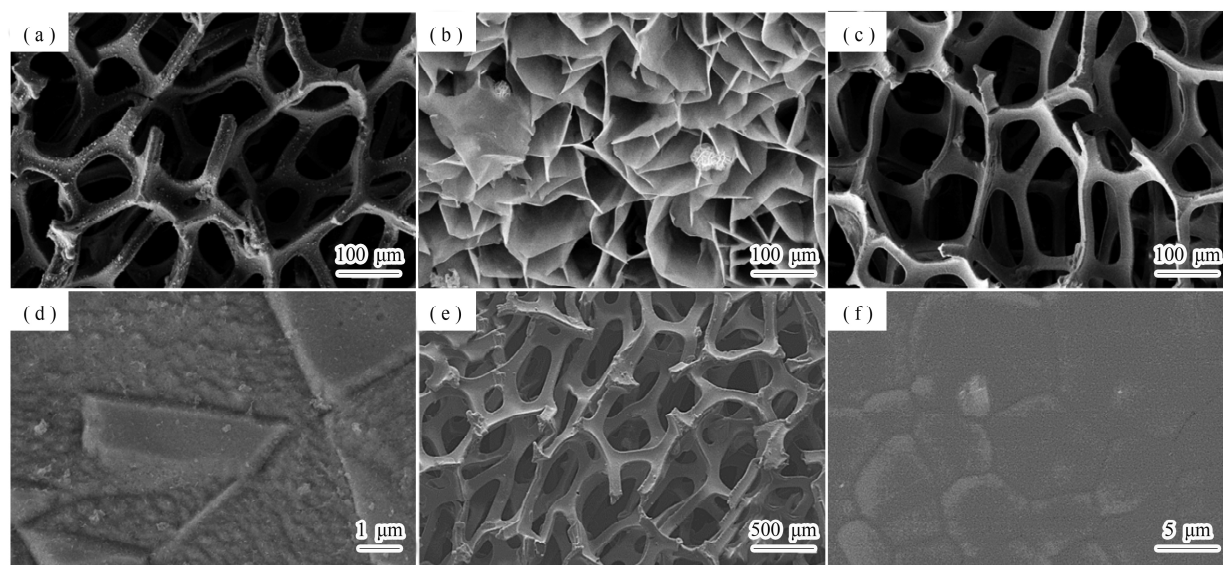


图2 (a,b) NiO_xH_y -1; (c,d) NiO_xH_y -2 以及(e,f) NiO_xH_y -3 的 SEM 图

为了明确 NiO_xH_y 催化电极的表面组成,对其开展了 XPS 测试。图3是两种 NiO_xH_y 催化电极的 XPS 谱图。图3(a)是 NiO_xH_y -1 催化电极的高分辨 Ni 2p XPS 谱图,可以通过去卷积化将其分为六个子峰,其中结合能位于 855.78 eV 和 873.47 eV 的两个峰分别对应 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道,结合能 856.90 eV 和 874.83 eV 的两个峰分别对应 Ni^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道,而结合能为 862.04 eV 和 880.08 eV 两个峰为卫星峰。图3(b)是 NiO_xH_y -2 催化电极的高分辨 Ni 2p XPS 谱图,可分出八个峰,其中结合能位于 853.67 eV 和 870.85 eV 的两个峰分别对应 Ni^0 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道,结合能位于 856.14 eV 和 873.74 eV 的两个峰分别

对应 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 结合能 857.31 eV 和 875.11 eV 的两个峰分别对应 Ni^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 而结合能为 862.04 eV 和 880.08 eV 两个峰应为卫星峰。从 Ni 2p XPS 谱图的对比来看, NiO_xH_y -2 催化电极有明显的 Ni^0 的峰, 主要原因是 NiO_xH_y -2 催化电极表面 NiO_xH_y 催化剂厚度较小。此外, 与 NiO_xH_y -1 催化电极相比, NiO_xH_y -2 催化电极 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的特征峰都向高结合能方向偏移 0.4 eV 左右。最重要的是, 经过分峰, NiO_xH_y -1 催化电极 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比值相较于 NiO_xH_y -2 要大得多, 说明以苯甲醇为有机溶剂的 NiO_xH_y -1 催化电极表面缺陷更丰富, 有利于催化 OER。图 3(c,d) 是两种 NiO_xH_y 的 O 1s XPS 谱图。通过对 O 1s XPS 谱图进行分峰可以发现两个子峰对应的分别是 Ni-O 键以及 O-H 键。通过结合 XPS 结果以及 SEM 得到的层状形貌可以判断, 在两种 NiO_xH_y 催化电极表面生成的都是 Ni 基(氢)氧化物(如当 $x=1$ 且 $y=0$ 时, 为 NiO ; 当 $x=2$ 且 $y=2$ 时, 为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 当 $x=2$ 且 $y=1$ 时, 为 NiOOH)。根据前文所述, 可推测此类催化剂是一种 OER 催化性能极好的催化剂。

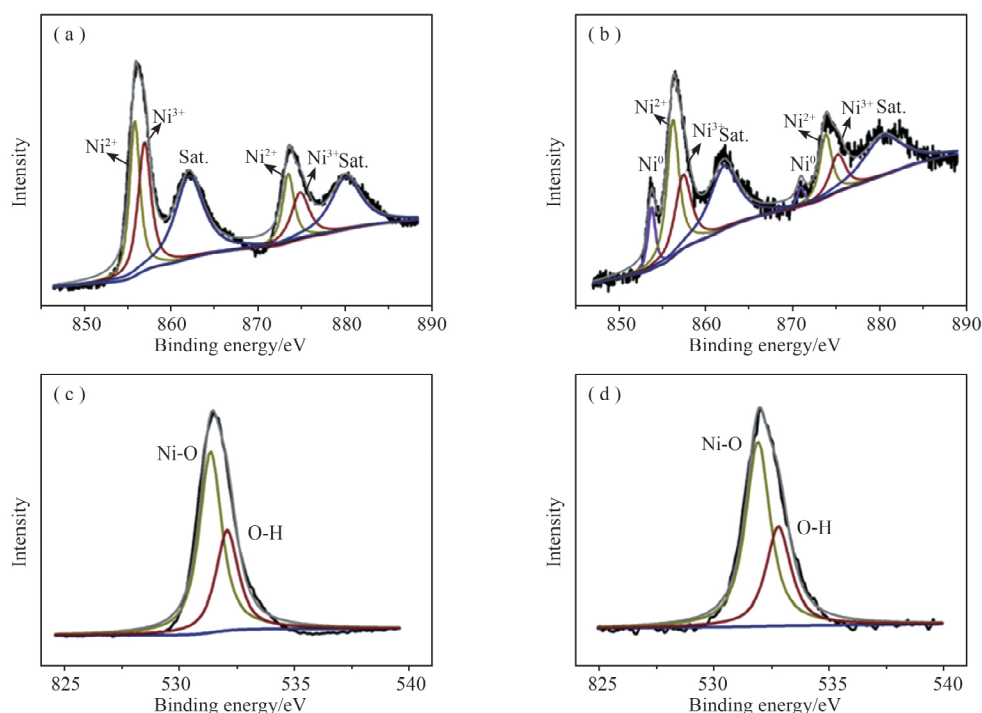


图 3 (a) NiO_xH_y -1 催化电极; (b) NiO_xH_y -2 催化电极的 Ni 2p XPS 谱图;
(c) NiO_xH_y -1 催化电极; (d) NiO_xH_y -2 催化电极的 O 1s XPS 谱图

3.2 电化学测试

图 4 为几种自支撑催化电极的在碱性条件下的 LSV 曲线。除了两种使用有机无机界面反应制备的 NiO_xH_y 催化电极以及纯泡沫镍外, 还制备了一种不使用有机溶剂的 NiO_xH_y -3 催化电极作为参照。从图中得到的不同电流密度时($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的过电位统计见表 1。可知以 NiO_xH_y -1 催化电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位仅为 241 mV, $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 过电位也只有 283 mV。结合图 4 和表 1 中各项数据, 可知在多级三维结构对 NiO_xH_y -1 催化电极性能影响较大, 而没有多级三维结构的 NiO_xH_y -2 催化电极性能与 NiO_xH_y -3 的性能基本相同。此外, 可以发现若进一步增加电流密度($200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), NiO_xH_y -1 与 NiO_xH_y -2 的过电位差异会进一步提升, 其主要原因是大电流下, OER 反应对气液两相物质传输的依赖会更显著, 而 NiO_xH_y -1 催化电极的多级三维结构可以高效完成催化过程中物质的快速分配。

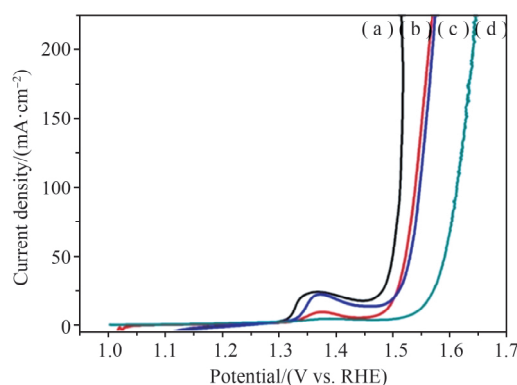


图 4 (a) NiO_xH_y -1; (b) NiO_xH_y -2; (c) NiO_xH_y -3 以及 (d) 纯泡沫镍的 OER 活性对比

表1 四种催化电极不同电流密度下过电位对比

电极	在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位	在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位
$\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$	241 mV	283 mV
$\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$	273 mV	309 mV
$\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-3}$	275 mV	317 mV
纯泡沫镍	334 mV	383 mV

图5为 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 和 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 两种催化电极的 OER 循环稳定性曲线。图5(a)是 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 在每扫描1000圈后的衰减情况,共扫描3000圈,由图可知每扫描1000圈之后 OER 活性均会上升,可知此种材料的循环稳定性是非常好的,而且随着时间的推移其 OER 活性会更好。主要原因是 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 催化电极的分级三维结构中存在较多尺寸较小的传质结构,这些传质结构在电催化过程中逐渐被浸润,实现了催化电极的完全活化。在图5(b)为 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 在每扫描1000圈后的衰减情况,同样也一共扫描3000圈,由图可知在每扫描1000圈之后的 LSV 曲线重合性较高,衰减不明显,循环稳定性也较好。

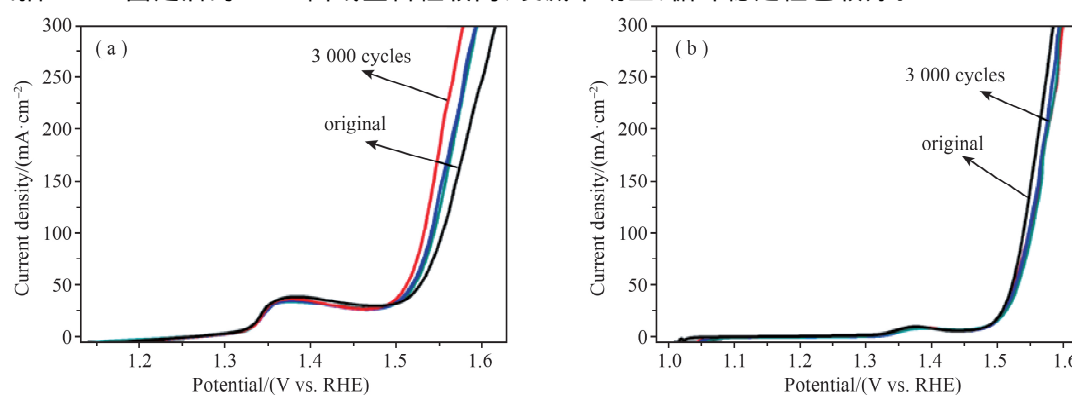
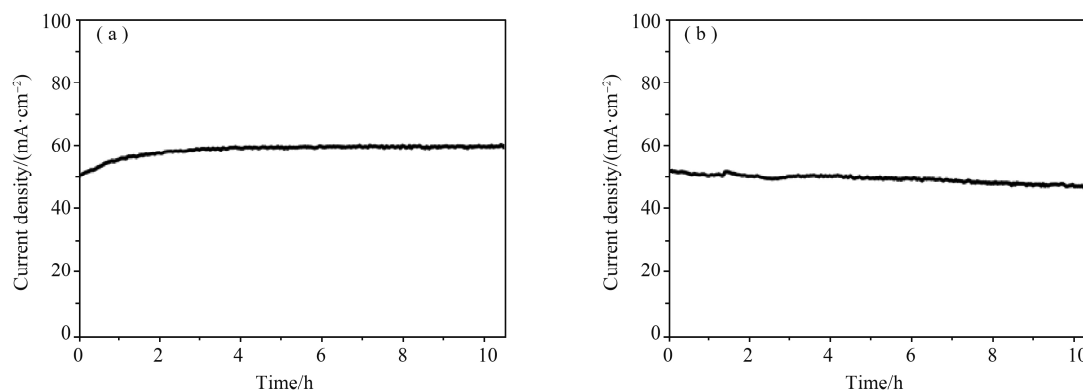
图5 (a) $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 和 (b) $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 催化电极的 OER 循环稳定性

图6为 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 和 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 两种催化电极的 OER 计时电流(CA)曲线,可以发现两种催化电极在10 h的CA测试中都保持了较好的稳定性。其中 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 催化电极表面电流密度从 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 开始在3 h内上升至约 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,这一点与循环稳定性的结果类似,同时在之后的测试中能保持电流稳定。相较而言, $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 催化电极的电流密度下降约 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,但一直处于缓慢下降的趋势。

结合图5和图6可以看出 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 催化电极随着反应时间的延长,其 OER 活性均有提升,可能是由于此种原位生长的纳米片阵列结构的催化剂在电解过程中电解液中原位活化,使得其 OER 催化活性有所提升。而 $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 催化电极由于形貌差异,OER 活性没有上升,但稳定性依然较好。

图6 (a) $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-1}$ 和 (b) $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-2}$ 催化电极的 OER 计时电流曲线

4 结论

本工作采用简单的水热合成法,利用有机无机界面合成手段,以泡沫镍为镍源和基底,成功地原位制备了一种自支撑的 NiO_xH_y 电化学析氧催化电极。通过优化有机溶剂,实现了多级三维结构 NiO_xH_y 纳米阵列在泡沫镍表面的成功生长。通过一系列表征以及电化学测试发现,多级三维结构的自支撑 NiO_xH_y 催化

电极由于表面纳米片的阵列排布极大地增大了催化活性位点的暴露,因此其 OER 活性非常优异,催化 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ OER 反应所需过电位只有 283 mV。同时,由于其使用泡沫镍本身作为镍源在基底表面原位生长,使得其在 OER 反应中表现出优异的稳定性。综上所述,本工作开发的自支撑 NiO_xH_y 催化电极是一种具有实际应用前景的廉价碱性 OER 催化剂。

参 考 文 献

- [1] WANG YO, VOGEL A, SACHS M, et al. Current understanding and challenges of solar-driven hydrogen generation using polymeric photocatalysts[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 746-760.
- [2] ZHU J, HU L S, ZHAO P X, et al. Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 851-918.
- [3] SHI Y M, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1529-1541.
- [4] ZHU C, SHI Q, FENG S, et al. Single-atom catalysts for electrochemical water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1713-1721.
- [5] SONG J J, WEI C, HUANG Z F, et al. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(7): 2196-2214.
- [6] KIBSGAARD J, CHORKENDORFF I. Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 430-433.
- [7] MENG Y, NI G, JIN X, et al. Recent advances in the application of phosphates and borates as electrocatalysts for water oxidation[J]. *Materials Today Nano*, 2020, 12: 100095.
- [8] JIANG R, TRAN DT, LI J, et al. Ru@RuO₂ core-shell nanorods: a highly active and stable bifunctional catalyst for oxygen evolution and hydrogen evolution reactions[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 2(3): 201-208.
- [9] LIN Z, LIU S, LIU Y, et al. Rational design of Ru aerogel and RuCo aerogels with abundant oxygen vacancies for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, and overall water splitting[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 514: 230600.
- [10] HE B, DENG Q, WANG Y C, et al. Modification of surface electronic structure via Ru-doping: porous Ru-CoFeP nanocubes to boost the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 537: 231506.
- [11] JAMESH M I, SUN X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting—a review[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400: 31-68.
- [12] ZHAI P, ZHANG Y, WU Y, et al. Engineering active sites on hierarchical transition bimetal oxides/sulfides heterostructure array enabling robust overall water splitting[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5462.
- [13] ZENG Z, XU R, ZHAO H, et al. Exploration of nanowire- and nanotube-based electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reaction[J]. *Materials Today Nano*, 2018, 3: 54-68.
- [14] LI J, WU J, XIE Z, et al. Hetero-structural mass transfer channel boosts electrocatalytic oxygen reactions of metallic catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131140.
- [15] ZHANG X, SONG Z, YAN Q, et al. Tremella-like manganese dioxide complex (Fe, Ni)₃S₄ hybrid catalyst for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 515: 230627.
- [16] PLEVOVÁ M, HNÁČ J, BOUZEK K. Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media, a comparative review [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 507: 230072.
- [17] ZHANG S L, GUAN B Y, LU X F, et al. Metal atom-doped Co₃O₄ hierarchical nanoplates for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(31): e2002235.
- [18] WANG Q, HUANG X, ZHAO Z L, et al. Ultrahigh-loading of Ir single atoms on NiO matrix to dramatically enhance oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(16): 7425-7433.
- [19] WANG T, FU X Z, WANG S. Etching oxide overlayers of NiFe phosphide to facilitate surface reconstruction for oxygen evolution reaction [J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(3): 365-371.
- [20] YU L, WU L B, MCELHENNY B, et al. Ultrafast room-temperature synthesis of porous S-doped Ni/Fe (oxy)hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3439-3446.
- [21] LUO X, JI P X, WANG P Y, et al. Interface engineering of hierarchical branched Mo-doped Ni₃S₂/Ni₃P₂ hollow heterostructure nanorods for efficient overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(17): 1903891.
- [22] ARCIGA-DURAN E, MEAS Y, PÉREZ-BUENO J J, et al. Effect of oxygen vacancies in electrodeposited NiO towards the oxygen evolution reaction: role of Ni-Glycine complexes[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268: 49-58.
- [23] BABAR PT, LOKHANDE AC, GANG MG, et al. Thermally oxidized porous NiO as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for electrochemical water splitting application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 493-497.

(责任编辑:蒲锡鹏)