

文章编号 1672-6634(2022)06-0044-07

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022030009

熔盐保护热解法制备磷酸盐改性的 钴铁尖晶石氧化物电催化剂

李俊,高雯,李杰辰,康璐瑶,谢俊峰

(山东师范大学 化学化工与材料科学学院,山东 济南 250014)

摘要 提出一种改进的熔盐化学合成方法,制备了表面磷酸盐改性的钴铁尖晶石氧化物,用于催化电解水过程的重要半反应—析氧反应(OER)。理化表征表明,熔盐保护热解法和表面磷酸盐均能优化钴铁尖晶石氧化物的电子结构,导致活性高价金属离子的富集,从而提高了该析氧反应电催化剂的本征活性。得益于上述结构优势,该电催化剂在电位为 1.51 V vs. RHE 时即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。在外加电压为 1.7 V vs. RHE 时,析氧反应电流密度高达 $133.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外,该催化剂显示出低至 $86 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的 Tafel 斜率、快速电荷传导和良好的 OER 操作稳定性,使其有望应用于大规模水裂解制氢电解槽。

关键词 析氧反应;水裂解;电催化;尖晶石;熔盐化学

中图分类号 O646

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Molten-Salt-Protected Pyrolysis Route for Fabricating Phosphate-Modified Cobalt-Iron Spinel Oxide Electrocatalyst

LI Jun,GAO Wen,LI Jiechen,KANG Luyao,XIE Junfeng

(School of Chemistry,Chemical Engineering and Materials Science,Shandong Normal University,Jinan 250014,China)

Abstract In this work,we proposed a modified molten-salt-protected pyrolysis (MSPP) route for the synthesis of phosphate-modified cobalt-iron spinel oxide,which could be used for catalyzing the important half reaction in water electrolysis,namely,oxygen evolution reaction (OER).Detailed characterizations indicated that the MSPP method as well as the surface phosphate could optimize the electronic structures of the spinel oxide and lead to the enrichment of the catalytically active high-valence metal ions,thereby resulting in enhanced intrinsic activity for OER catalysis.Benefitted from the above-mentioned structural merits,the as-synthesized catalyst exhibits low required potential of 1.51 V vs. RHE to reach a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ OER current.In addition,at an applied potential of 1.7 V vs. RHE,a high current density of $133.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ can be achieved.Besides,small Tafel slope of $86 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$,fast charge transfer ability and superior operational stability can be obtained,making the catalyst a promising candidate for large-scale water electrolysis.

Key words oxygen evolution reaction;water splitting;electrocatalysis;spinel oxide;molten-salt chemistry

收稿日期:2022-03-09

基金项目:国家自然科学基金项目(22171167)资助

通讯作者:谢俊峰,男,汉族,博士,教授,硕士生导师,研究方向:能源电催化,E-mail:xiejf@sdu.edu.cn。

0 引言

为了缓解日益加剧的全球能源危机,同时从根本上解决传统化石能源使用所引发的环境问题,人们需要大规模储存风能或太阳能等可再生清洁能源。然而,此类新能源产生的电能受天气、温度等环境因素影响,直接并入电网仍存在输出电压不稳、电能耗损大等问题。因此,将此类新能源产生的电能就地转化为清洁的化学能,进而通过物料传输实现新能源的有效收集与应用便成为了当前的一个重要研究热点。例如,通过水电解将太阳能或风能产生的电能转化为氢燃料是实现这种能量转换和储存技术的一种极具潜力的途径^[1-3]。水的电解分为阴极的析氢半反应(HER)和阳极的析氧半反应(OER)。考虑到析氧反应缓慢的反应动力学,设计具有高催化活性和良好稳定性的 OER 催化剂对于进一步提高水裂解的整体效率具有重要意义^[4-7]。

迄今为止,人们一直致力于探索高效、稳定且廉价的析氧反应电催化剂,包括具有不同结构的过渡金属基催化剂,如尖晶石结构^[8,9]、层状结构^[10,11]、钙钛矿结构^[12,13]以及非晶结构^[13,14]等。当前观点普遍认为,提升电催化剂的催化活性可以通过富集活性位点和提高单个位点的本征活性来实现。例如,增大电催化活性表面积能够有效加快催化剂的预氧化过程,使具有催化活性的高价态金属离子得以快速富集,从而促进 OER 的进行^[15]。此外,通过优化催化剂的电子结构,设计具有双金属或多金属特征的纳米结构催化剂也可以有效地调节 OER 的本征活性,从而提升优化析氧反应的整体性能^[16]。例如,Liu 等人通过共沉积法制备了三元 NiCoFe@NiCoFeO 催化剂,获得了优越的析氧反应性能。通过优化金属比例调控其电子结构,优化后的三元金属催化剂显示出卓越的 OER 活性,呈现出低至 201 mV 的起始过电位。这项工作表明了铁掺杂在提升镍-钴尖晶石氧化物催化剂析氧反应本征活性中的重要作用,表明了具有位置选择性的原子掺杂可以调节氧化物的电子结构,从而优化 OER 性能^[8]。另外,通过控制反应温度调控催化剂的结晶度^[17]或在晶态催化剂表面引入非晶硼酸盐^[18]、硫化物^[19]或磷酸盐^[20]能够有效富集催化活性位点,尤其是配位不饱和的活性金属位点,从而显著提高电氧化反应的本征活性。例如,Yu 等人设计合成了一种非贵金属基双功能催化剂来提高 HER 和 OER 效率。该催化剂由生长于泡沫镍上的镍铁磷化物构成,在碱性条件下能够显示出优异的 OER 性能:在电流密度达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时电位仅需 1.42 V vs. RHE,在 1.72 V vs. RHE 时可达到 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大催化电流密度,且具有高达 40 h 优良稳定性,为其大规模应用奠定了基础^[21]。综上,设计一种部分非晶化的多金属催化剂有望实现活性位点密度和本征活性的协同优化,从而提高电化学分解水效率。

基于上述分析,本工作提出了一种熔盐保护热解法(MSP)和磷酸盐表面改性相结合的方法来制备磷酸盐改性的钴铁尖晶石氧化物(图1)。氧化性熔盐和表面磷酸盐可以有效调节钴铁尖晶石氧化物的电子结构,从而富集高价金属物种,提高金属位点的电正性,进而协同实现 OER 性能的显著提升。

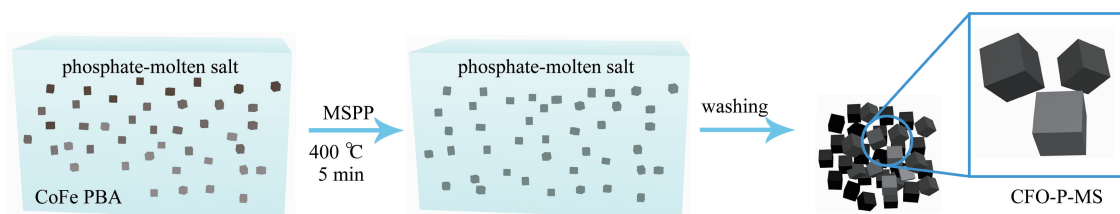


图1 熔盐保护热解法制备表面磷酸盐改性的钴铁尖晶石氧化物合成示意图

1 实验部分

1.1 仪器信息

XRD 测试仪器为 Philips X'Pert Pro Super 型衍射仪,采用的 X 射线为 Cu K α 辐射($\lambda = 0.154 \text{ 178 nm}$); SEM 和 TEM 的测试仪器分别为 JEOL JSM-6700F 和 JEM-2100F 型电子显微镜;XPS 测试仪器为 VGES-CALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪,激发源为 Mg K $\alpha = 1 \text{ 253.6 eV}$ 。

1.2 CoFe PBA 纳米立方体前驱物的合成

CoFe PBA 前驱体的制备参照已报导的方法^[22]。具体操作如下:将 3 mmol 六水合氯化钴和 4.5 mmol

柠檬酸三钠溶解于 100 mL 去离子水中,形成的溶液命名为溶液 A;另将 2 mmol 铁氰化钾溶解于 100 mL 水中,命名为溶液 B。然后,将溶液 A 和溶液 B 混合,磁力搅拌 20 min。通过离心收集粉末状产品,用水和乙醇冲洗后,在 40 °C 下真空干燥 12 h。

1.3 MSPP 法制备磷酸盐改性钴铁氧尖晶石(CFO-P-MS)

将 0.400 g 碳酸钠,0.600 g 硝酸钾和 0.136 g 磷酸二氢钾(质量比:35.2:52.8:11.8)混合、研磨并放置在瓷舟中。之后,向混合盐中添加 0.040 g CoFe PBA 前驱体。然后,在管式炉中以 5 °C·min⁻¹的加热速率将粉末混合物加热至 400 °C,保持 5 min。冷却至室温后,用水冲洗粉状产品数次去除盐等可溶物后,在 40 °C 下真空干燥 12 h。

1.4 MSPP 法制备钴铁氧尖晶石(CFO-MS)

CFO-MS 的合成过程中不添加磷酸二氢钾,其他条件参数同 CFO-P-MS。

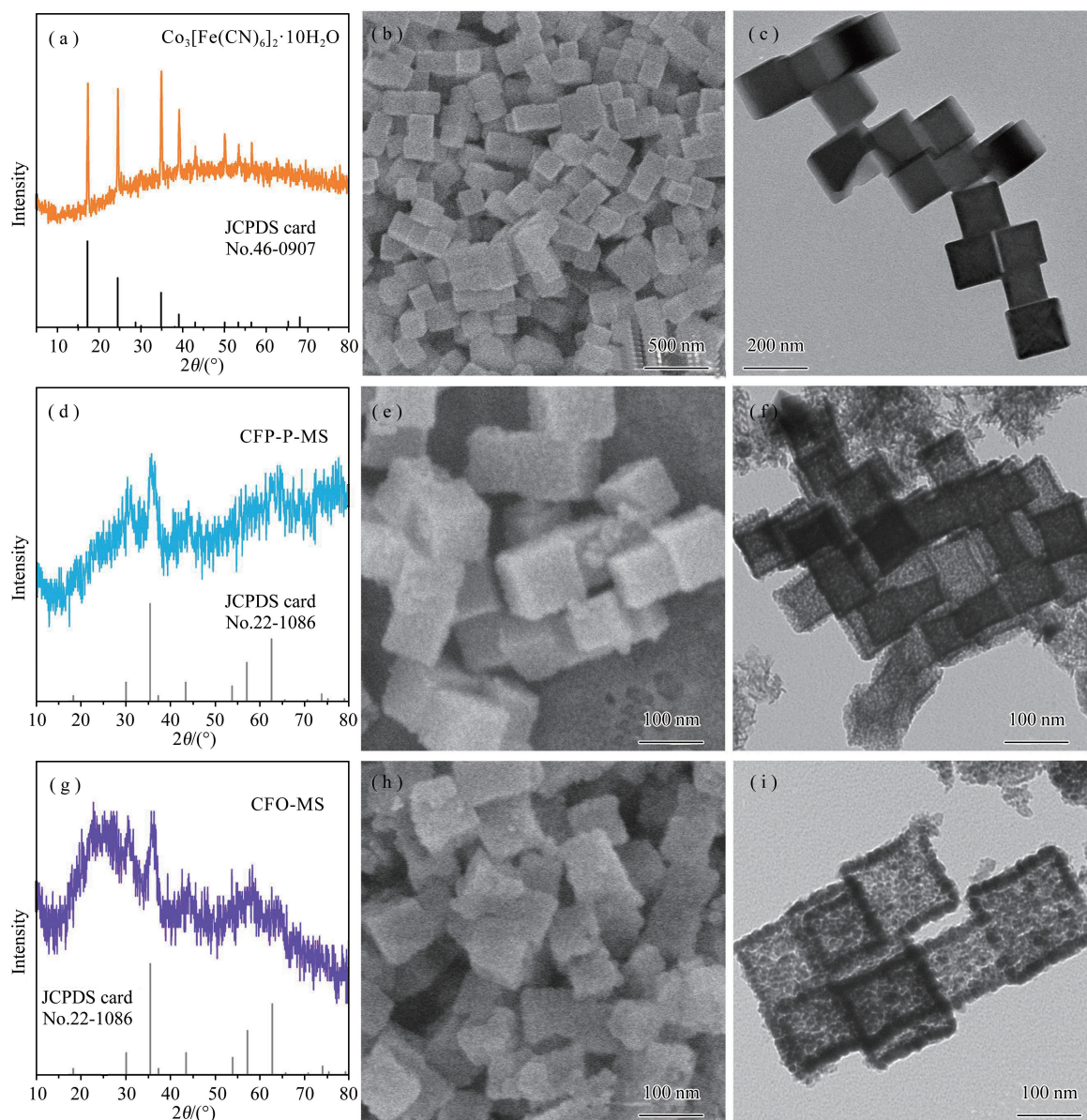


图2 CoFe PBA 的(a) XRD 衍射花样,(b)SEM 和(c)TEM 图像;CFO-P-MS 的(d) XRD 衍射花样,(e)SEM 和(f)TEM 图像;CFO-MS 的(g) XRD 衍射花样,(h)SEM 和(i)TEM 图像

1.5 电化学测试

电化学测试是在辰华 CHI660E 电化学工作站上进行的,所示电位未经 iR 校正。测试所用电解液为氧气饱和的 1 mol·L⁻¹ 氢氧化钾溶液。工作电极为负载有催化剂的玻碳电极,对电极选用铂网电极(2×2

cm),参比电极为汞/氧化汞电极。电极制备方法为:将4 mg 催化剂和30 μL Nafion117 溶液超声分散于1 mL 异丙醇/水混合溶液(v/v 1:3)中,将5 μL 分散液滴涂于玻碳电极并晾干。

2 结果与讨论

在本工作中,我们利用钴铁普鲁士蓝类似物(CoFe PBA)作为反应前驱物,通过改进的熔盐保护热解法制备了磷酸盐表面改性的钴铁尖晶石氧化物(CFO-P-MS)。此外,本工作还合成了另一种无磷酸盐修饰的钴铁尖晶石氧化物(CFO-MS)作为参照(制备方法参见实验部分1.4)。如图2(a)中XRD衍射花样所示,前驱物为纯相钴铁普鲁士蓝类似物,扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)显示,前驱体CoFe PBA为表面光滑的立方体,尺寸为150 nm左右(图2(b,c))。如图2(d)和(g)所示,CFO-P-MS和CFO-MS的XRD衍射花样可以很好地匹配钴铁尖晶石氧化物(JCPDS卡片号:22-1086)的标准卡片,显示出较高的相纯度。值得注意的是,热解产物的结晶度较低,可能为潜在的预氧化和OER过程提供丰富的配位不饱和和金属位点,从而利于此类反应的进行。此外,如SEM和TEM图(图2(e,f)和2(h,i))所示,热解产物在熔盐的保护作用下,在经煅烧后都较好的保持了原有的形貌,且呈现出表面粗糙的立方体形貌,能够为催化反应提供了丰富的表面位置。

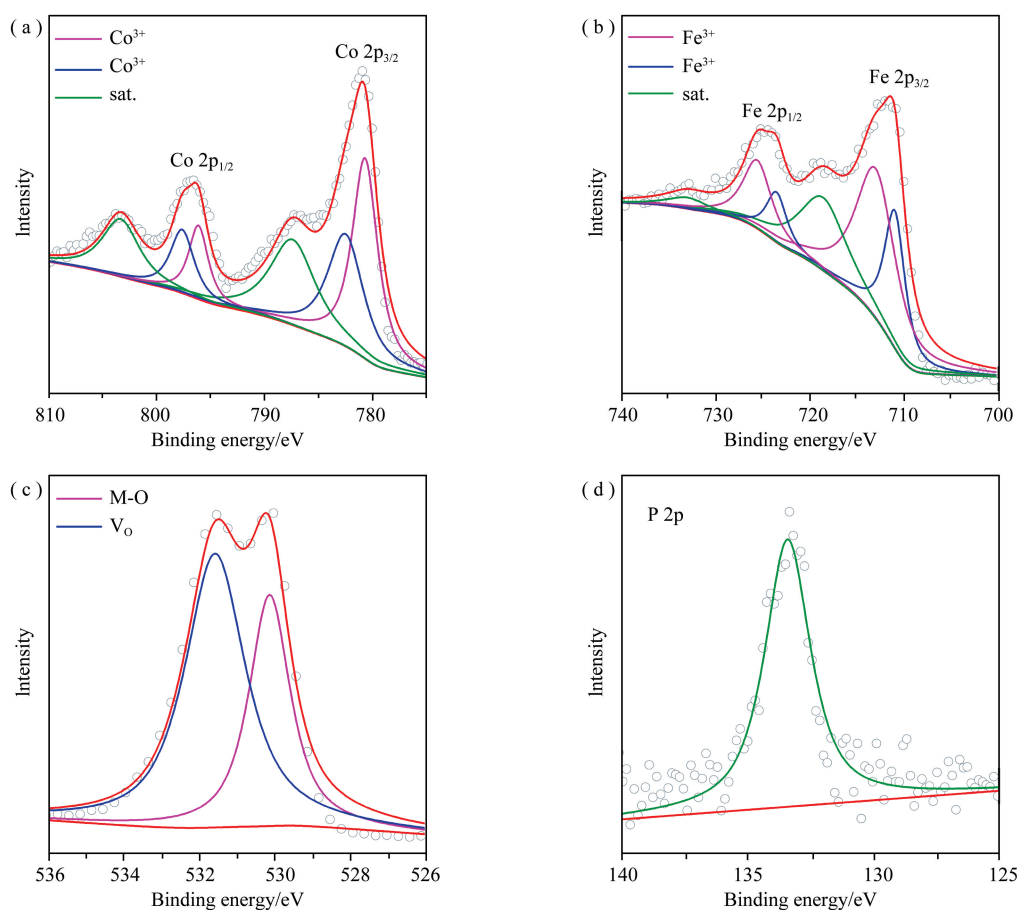


图3 CFO-P-MS中Co、Fe、O、P的XPS谱图

我们利用XPS技术进一步研究了CFO-P-MS的成分和价态信息。如图3(a)所示,拟合后的XPS Co谱中780.8/796.0 eV结合能对应于三价钴离子,而782.7 eV和797.7 eV处的信号则可指认为二价钴离子^[8],证明了CFO-P-MS中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的共存,且 Co^{3+} 占的比例较高。先前的研究表明,OER的催化活性位点为高价态的金属离子^[23]。因此,该产物中显著富集的高价态 Co^{3+} 能够有效促进OER进程,从而使之体现出更高的催化活性。此外,Fe 2p光谱(图3(b))中724.6 eV与711.5 eV结合能处有两个主峰,分别对应着Fe 2p_{1/2}轨道与Fe 2p_{3/2}轨道。Fe 2p_{1/2}的峰在723.5 eV与725.6 eV处可以拟合为两个小峰,分别对应着 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 。同样,Fe 2p_{3/2}峰在711.0 eV与713.0 eV处也可以拟合为两个小峰,分别对应着

Fe^{2+} 与 Fe^{3+} , 证明了产物中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的共存。此外, 图 3(c) 中拟合后的 XPS 氧谱可以分别对应于金属-氧键(530.1 eV)和晶格中的氧空位(531.6 eV)^[24]。其中, 来源于 MSPP 法的氧空位能够为羟基吸附和解离提供有效的活性中心, 从而提升催化剂的 OER 活性。此外, 图 3(d) 为 CFO-P-MS 的 P 2p 光谱, 位于 133.4 eV 的峰对应于磷酸盐中的 P^{5+} 离子, 证实了产物表面的磷酸盐改性^[25]。

对于特定催化反应, 催化剂的表面积会显著影响活性位点的暴露程度, 从而影响 OER 性能。为了研究材料的电化学活性表面积的区别, 本工作对材料在不同扫速(20, 40, 60, 80, 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 下进行了循环伏安曲线测试(图 4(a~c))。在非氧化还原的 1.0~1.1 V vs. RHE 区间内, 电化学行为可以近似为单纯的双电层电容行为, 其双电层电容(C_{dl})值正相关于材料的电化学比表面积^[26]。经过计算, 从图 4(d) 中获得了相应的双电层电容, CFO-P-MS 的数值为 $0.43 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于 CoFe PBA 和 CFO-MS 的双电层电容, 表明其具有高度暴露的表面位点, 利于预氧化和 OER 等过程的发生。

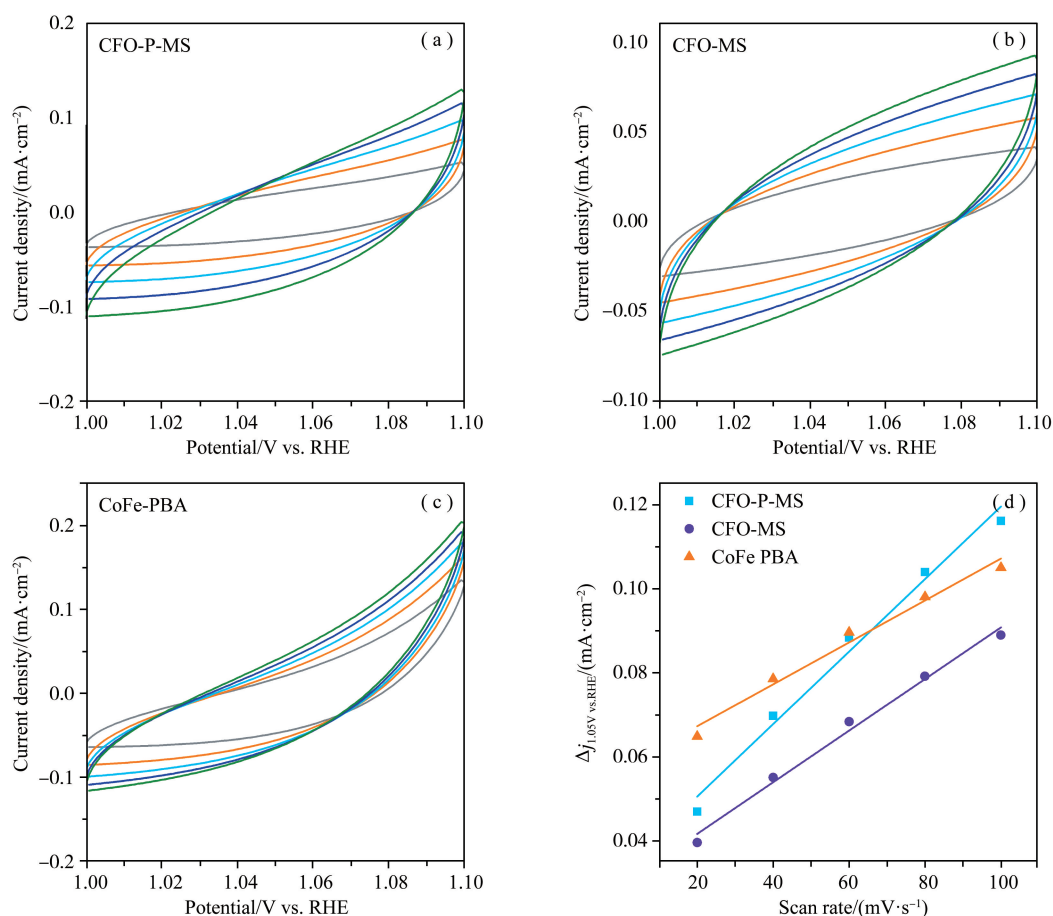


图4 (a) CFO-P-MS; (b) CFO-MS; (c) CoFe PBA 在 1.0~1.1 V vs. RHE 的非氧化反应区间内的 CV 曲线; (d) 基于上述 CV 曲线的 C_{dl} 值计算

为了研究 OER 性能, 本工作进行了系统的电化学测试。图 5(a) 为催化剂 CFO-P-MS、CFO-MS、CoFe PBA 的极化曲线。对于 CFO-P-MS, 当电位为 1.51 V vs. RHE 时即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 相较 CFO-MS 低 60 mV 左右, 证实了通过熔盐保护热解法合成的磷酸盐改性尖晶石氧化物优异的 OER 活性。此外, 在外加电压为 1.7 V vs. RHE 时, CFO-P-MS 显示出高达 $133.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的催化电流密度, 分别是 CFO-MS 和 CoFe PBA 电流密度的 2.0 倍和 2.5 倍, 进一步验证了其卓越的 OER 活性。此外, 为了从动力学角度进一步证实 CFO-P-MS 优越的 OER 活性, 我们研究了图 5(b) 所示的 Tafel 曲线。可以看出, CFO-P-MS 的 Tafel 斜率较小, 仅为 $86 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 表明其具有较快的反应动力学和析氧反应速率, 而 CFO-MS 和 CoFe PBA 分别呈现出高达 $124 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $136 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的 Tafel 斜率。另外, 如图 5(c) 所示, 我们在 1.55 V vs. RHE 电位下对不同催化剂进行了电化学阻抗谱(EIS)测试。可以看出, 较之于 CFO-MS 和 CoFe PBA, CFO-P-MS 显示出更小的电荷转移电阻(57Ω), 表明其在 OER 催化过程中具有良好的电荷转

移行为,证明了导电性和快速反应动力学对提高 OER 活性的重要性。此外,我们利用催化剂相应的 C_{dl} 值对 LSV 曲线进行了归一化处理(图 5(d)),结果显示,CFO-P-MS 具有较高的 OER 本征活性,其在过电位为 400 mV 时能够获得高达 $172.5 \text{ A} \cdot \text{F}^{-1}$ 的归一化电流密度,分别是 CFO-MS 和 CoFe PBA 的 1.9 倍和 3.0 倍。CFO-P-MS 优异的本征催化活性得益于熔盐的氧化环境和表面非晶磷酸盐改性,从而协同富集了高价态金属活性位点用于 OER。

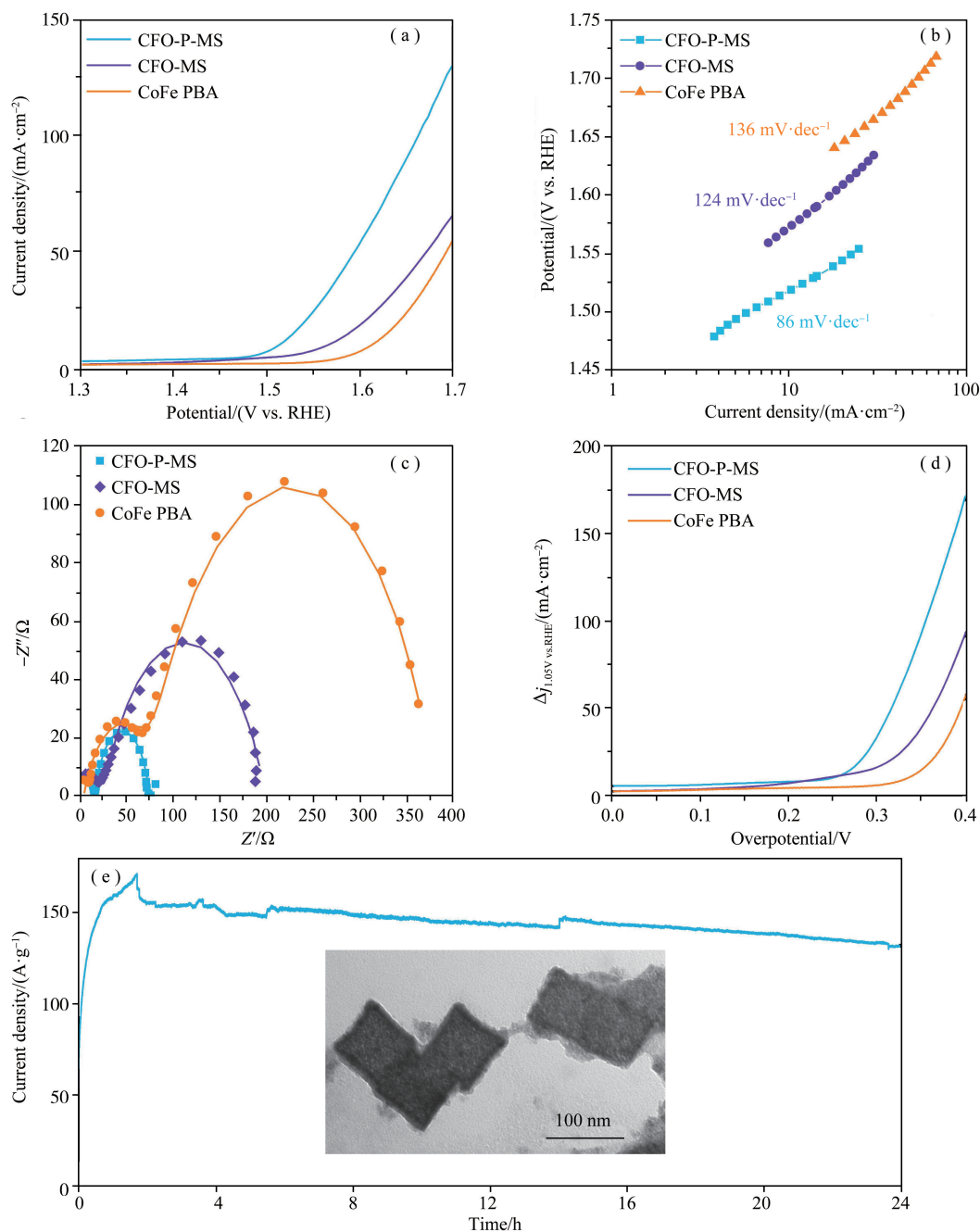


图 5 催化剂的活性与稳定性表征 (a) LSV 曲线; (b) Tafel 曲线; (c) 拟合后的 EIS 数据; (d) C_{dl} 归一化的 LSV 曲线; (e) $I-t$ 曲线和催化后 CFO-P-MS 的 TEM 图像

我们采用计时电流法进一步研究了 CFO-P-MS 在 OER 催化过程中的稳定性(图 5(e))。在 400 mV 的过电位下,前 2 h 内 CFO-P-MS 显示出显著提升的 OER 活性,其催化电流密度从最初的 $51.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升至 $170.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,增加了 234%。电流密度的显著增加可归因于从 Co^{2+} 到高活性 Co^{3+} 物种的预氧化过程,该过程积累了大量具有催化活性的高价态金属离子,能够为 OER 提供更为丰富的活性位点,从而显示出明显增强的 OER 活性。此后,在达到电流密度峰值后,其催化活性稍有衰减,但在持续催化 24 h 后,电流密度仍可达 $131.6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,是初始电流密度的 2.6 倍,明确证明了其优越的稳定性和高活性。此外,我们在连续催化

24 h 后对该催化剂进行了 TEM 表征。如图 5(e) 中插图所示,稳定性测试后的 CFO-P-MS 依然保持着粗糙的立方体结构,并未发生明显的尺寸和形貌变化,进一步证实了该催化剂优异的结构稳定性。

3 结论

本工作提出了一种熔盐保护热解法和表面磷酸盐改性相结合的方法,制备了非晶磷酸盐修饰的钴铁尖晶石氧化物,实现了催化活性物种的协同富集和本征析氧反应活性的提高。氧化性熔盐环境下的热解和表面磷酸盐修饰可以有效调节钴铁尖晶石氧化物的电子结构,富集高价态金属位点并提高其电正性,从而实现 OER 催化活性的有效提升。通过该方法制备的磷酸盐改性钴铁尖晶石氧化物显示出较大的比表面积、较为丰富的高价态金属位点、优异的本征催化活性和快速电荷转移行为,使其显示出较低的析氧反应过电位,较大的催化电流密度和较小的 Tafel 斜率。此外,在长期催化过程中,CFO-P-MS 经历了明显的预氧化过程,且催化活性在 24 h 的操作周期内有明显提升,其高活性与高稳定性使之有望应用于商业电解水。

参 考 文 献

- [1] LIU J, MA J, ZHANG Z, et al. 2021 Roadmap: electrocatalysts for green catalytic processes [J]. *J Phys Mater*, 2021, 4(2): 022004.
- [2] XIE J, QI J, LEI F, et al. Modulation of electronic structures in two-dimensional electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *Chem Commun*, 2020, 56(80): 11910-11930.
- [3] LU W, LIU T, XIE L, et al. In situ derived Co-B nanoarray: a high-efficiency and durable 3D bifunctional electrocatalyst for overall alkaline water splitting [J]. *Small*, 2017, 13(32): 1700805.
- [4] XIE J, LIU W, XIN J, et al. Dual effect in Fluorine-doped hematite nanocrystals for efficient water oxidation [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(22): 4465-71.
- [5] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [6] YU Y, SHI Y, ZHANG B. Synergetic transformation of solid inorganic-organic hybrids into advanced nanomaterials for catalytic water splitting [J]. *Acc Chem Res*, 2018, 51(7): 1711-1721.
- [7] ZHANG J, HU Y, LIU D, et al. Enhancing oxygen evolution reaction at high current densities on amorphous-like Ni-Fe-S ultrathin nanosheets via oxygen incorporation and electrochemical tuning [J]. *Adv Sci*, 2017, 4(3): 1600343.
- [8] LIU Y, YING Y, FEI L, et al. Valence engineering via selective atomic substitution on tetrahedral sites in spinel oxide for highly enhanced oxygen evolution catalysis [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(20): 8136-8145.
- [9] BAO J, WANG Z, LIU W, et al. ZnCo₂O₄ ultrathin nanosheets towards the high performance of flexible supercapacitors and bifunctional electrocatalysis [J]. *J Alloys Compd*, 2018, 764: 565-573.
- [10] XIE J, ZHANG X, ZHANG H, et al. Intralayered Ostwald ripening to ultrathin nanomesh catalyst with robust oxygen-evolving performance [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(10): 1604765.
- [11] ZHAO Y, JIA X, CHEN G, et al. Ultrafine NiO nanosheets stabilized by TiO₂ from monolayer NiTi-LDH precursors: an active water oxidation electrocatalyst [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(20): 6517-6524.
- [12] GUO Y, LEI F, QI J, et al. Molten-salt-protected pyrolysis for fabricating perovskite nanocrystals with promoted water oxidation behavior [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(44): 16711-16719.
- [13] LI X, ZHAO H, LIANG J, et al. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(11): 6650-6670.
- [14] SUN Z, WANG X, YUAN M, et al. "Lewis Base-Hungry" amorphous-crystalline nickel borate-nickel sulfide heterostructures by in situ structural engineering as effective bifunctional electrocatalysts toward overall water splitting [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(21): 23896-23903.
- [15] LIU L, CORMA A. Structural transformations of solid electrocatalysts and photocatalysts [J]. *Nat Rev Chem*, 2021, 5: 256-276.
- [16] WANG Y, WANG T, ZHANG R, et al. CuO@CoFe layered double hydroxide core-shell heterostructure as an efficient water oxidation electrocatalyst under mild alkaline conditions [J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 59(14): 9491-9495.

- [10] LIEB F, FISCHER R, BRETSCHNEIDER T, et al. Preparation of phenyl-substituted heterocyclic ketonols as pesticides; WO, 9805638 [P]. 1998-02-12.
- [11] 刘长令. 2006 年公开的新农药品种 [J]. 农药, 2007, 46(2): 127-128.
- [12] 刘长令. 第 11 届 IUPAC 国际农药会议概况 [J]. 农药, 2006, 45(10): 712-715.
- [13] FISCHER R, BRETSCHNEIDER T, KRUEGER B W, et al. Preparation and insecticidal, acaricidal, herbicidal, and fungicidal activities of 3-aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrofuranone and thiophenone derivatives; DE, 4216814 [P]. 1993-01-21.
- [14] WACHENDORFF-NEUMANN U. Preparation of 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-neopentylcarbonyloxy-5,5-tetramethylene-3-dihydrofuran-2-one as insecticide for controlling white flies; WO, 20000042850 [P]. 2000-07-27.
- [15] 先正达. 螺杂环吡咯烷二酮 N-氧基嘧啶化合物作为杀虫剂及其制备方法; 中国, CN200980149464.6 [P]. 2009-08-01.
- [16] 何晓敏, 柴宝山, 孙旭峰, 等. 季酮酸类杀虫、杀螨剂的研究进展 [J]. 农药, 2010, 49(6): 391-396.
- [17] 尤伟晨, 刘小雨, 刘现坤, 等. 细交链孢菌酮酸及其衍生物的合成与杀虫活性 [J]. 农药学报, 2022, 24(2): 260-271.
- [18] 赵金浩, 王宗成, 周勇, 等. 螺环季酮酸衍生物的合成及生物活性研究 [J]. 有机化学, 2011, 31(10): 1631-1638.

(责任编辑: 刘庆松)

(上接第 50 页)

- [17] XIE J, QU H, LEI F, et al. Partially amorphous nickel-iron layered double hydroxide nanosheet arrays for robust bifunctional electrocatalysis [J]. J Mater Chem A, 2018, 6(33): 16121-16129.
- [18] WANG N, CAO Z, KONG X, et al. Activity enhancement via borate incorporation into a NiFe (oxy)hydroxide catalyst for electrocatalytic oxygen evolution [J]. J Mater Chem A, 2018, 6(35): 16959-16964.
- [19] ZHOU L, SHAO M, ZHANG C, et al. Hierarchical CoNi-sulfide nanosheet arrays derived from layered double hydroxides toward efficient hydrazine electrooxidation [J]. Adv Mater, 2017, 29(6): 1604080.
- [20] MA M, LIU D, HAO S, et al. A nickel-borate-phosphate nanoarray for efficient and durable water oxidation under benign conditions [J]. Inorg Chem Front, 2017, 4(5): 840-844.
- [21] YU F, ZHOU H, HUANG Y, et al. High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2551.
- [22] SUN W, WEI Z, QI J, et al. Rapid and scalable synthesis of prussian blue analogue nanocubes for electrocatalytic water oxidation [J]. Chin J Chem, 2021, 39: 3347-3353.
- [23] SUN Z, WANG Y, LIN L, et al. Engineering borate modified NiFe layer double hydroxide nanoarrays as "hydroxyl ions hungry" electrocatalysts for enhanced oxygen evolution [J]. Chem Commun, 2019, 55(9): 1334-1337.
- [24] BAO J, ZHANG X, FAN B, et al. Ultrathin spinel-structured nanosheets rich in oxygen deficiencies for enhanced electrocatalytic water oxidation [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(25): 7399-7404.
- [25] LI X, ZHA Q, NI Y. Ni-Fe phosphate/Ni foam electrode: facile hydrothermal synthesis and ultralong oxygen evolution reaction durability [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(22): 18332-18340.
- [26] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(28): 10274-10277.

(责任编辑: 蒲锡鹏)