

Journal of Electrochemistry

Volume 29 | Issue 11

2023-11-28

Constructing Carbon-Encapsulated NiFeV-Based Electrocatalysts by Alkoxide-Based Self-Template Method for Oxygen Evolution Reaction

En-Hui Ma

Xu-Po Liu

School of Materials Science and Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China,
liuxupo@htu.edu.cn

Tao Shen

De-Li Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China, wangdl81125@hust.edu.cn

Recommended Citation

En-Hui Ma, Xu-Po Liu, Tao Shen, De-Li Wang. Constructing Carbon-Encapsulated NiFeV-Based Electrocatalysts by Alkoxide-Based Self-Template Method for Oxygen Evolution Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2023 , 29(11): 211103.

DOI: 10.13208/j.electrochem.211103

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol29/iss11/2>

ARTICLE

醇盐自模板法构筑碳封装 NiFeV 基电催化剂用于析氧反应

马恩辉¹, 刘旭坡^{2*}, 申 涛¹, 王得丽^{1,*}

1. 华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430074

2. 河南师范大学材料科学与工程学院, 河南 新乡 453007

摘要

发展绿色可持续的水电解制氢技术有利于实现“碳中和”战略目标, 而开发高效稳定的析氧反应催化剂对水电解技术至关重要。本研究以 NiFeV 固态金属醇盐为前驱体, 采用醇盐自模板法制备碳封装 NiFeV 基催化剂。研究结果表明, NiFeV 基催化剂呈现出均匀的球状结构, 用于电解水析氧反应电催化剂时仅需 381 mV 的过电位即可获得 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。NiFeV 基催化剂良好的催化活性和稳定性主要得益于均匀的球状结构, V 对电子结构的优化调控以及封装碳层对金属颗粒的保护作用。此工作通过 V 掺杂和碳封装的策略, 为提升析氧催化剂的电催化性能提供了有利借鉴。

关键词: 析氧催化剂; 固态金属醇盐; 高温裂解; 碳封装; 钒掺杂

1. 引言

发展清洁能源及绿色高效的能源存储和转化装置对于解决传统化石燃料带来的能源短缺和环境污染至关重要 [1–5]。在各种能源存储和转化装置中, 氢氧燃料电池以氢气和氧气为燃料, 不受卡诺循环限制, 可直接将化学能转化为电能, 具有环境友好、能量密度高和转化效率高等优点, 已成为国内外科研人员的研究热点 [6]。众所周知, 燃料电池的运行需要使用高纯度氢, 而采用传统制氢方法(天然气裂解、水煤气转化)均无法得到高纯度氢气。电解水制氢因其纯度高、易控、无污染等特点成为高纯氢制备的热点, 对于解决能源危机和环境问题具有极大价值 [7–9]。然而, 水电解中的析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)过程包含四电子转移, 反应中间态多, 反应动力学缓慢, 导致水电解槽电压远大于理论值 1.23 V [10, 11], 使得电解水制氢的能耗较高, 因此开发高效析氧催化剂对于电解水制氢至关重要。

NiFeV 基催化剂具有优异的 OER 催化活性, 引起了广泛关注。李鹏松等人 [12] 通过一步水热法在镍泡沫上合成了钒掺杂的 NiFe 双层状氢氧化物, 表现出优良的 OER 性能。蒋健等人 [13] 发现

V 元素可以优化析氧反应中间态结合能, 表现出较高的析氧活性。由于存在导电性和稳定性差的问题, NiFeV 基催化剂仍需进一步改进才能满足实际应用。碳封装常通过有机组分的高温裂解或化学气相沉积的方法实现 [14], 是一种增强催化剂导电性和稳定性的有效策略。朱建斌等人 [15] 构建了基于 MOF 的 NiFe 金属有机骨架, 采用三聚氰胺用作 N 源和软模板, 通过有机组分的高温裂解实现对 NiFe 纳米颗粒的有效封装, 获得的催化剂表现出优异的 OER 活性和稳定性。崔小菊等人 [16] 将 NiFe 金属前驱体通过浸渍法填充到介孔二氧化硅通道中, 采用气相化学沉积获得单层石墨烯封装的 NiFe 催化剂, 催化剂 OER 稳定性良好, 在 10000 次伏安循环后仍保持与初始测试几乎相似催化活性。上述碳封装方法有效提高了催化剂稳定性, 但也存在制备繁琐、碳层难以有效调控的问题, 因此仍需开发一种更加有效、可控的碳封装方法。

固态金属醇盐是一类制备碳封装催化剂的优良前驱体材料, 被广泛应用于水电解催化剂的构筑 [17–20]。总结前期研究发现固态金属醇盐具有以下优点: ①醇盐由金属离子和有机醇分子构成, 具有有机材料和无机材料的双重特性; ②改变金属离子和醇分子种类可以获得不同结构的醇盐, 为催

收稿日期: 2021-11-03; 修订日期: 2021-12-01; 录用日期: 2021-12-01; 网络出版日期: 2021-12-19

*通讯作者, 刘旭坡, Tel: (86-373)3328848, E-mail: liuxupo@htu.edu.cn

*通讯作者, 王得丽, Tel: (86)15807146709, E-mail: wandi81125@hust.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 91963109)、中国博士后科学基金(No. 2019M662583)资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.211103>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY 4.0 license.
(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

化剂材料的组成和结构调控奠定基础；③醇分子在高温条件下碳化可以实现对金属颗粒的有效封装，同时提供高导电性和丰富孔道结构 [21–25]。这些特点使其在催化剂制备中具有潜在的应用前景。本文选择金属醇盐为前驱体模板，采用醇盐自模板法制备碳封装 NiFeV 基析氧催化剂，以解决析氧催化剂活性和稳定性差的问题。通过调控 V 掺杂和煅烧温度，优化 NiFe 电子结构以及碳封装情况，以提升析氧性能，并研究 V 掺杂和煅烧温度与析氧性能之间的构效关系。

2. 实验

2.1. 试剂

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 等金属盐购于阿拉丁试剂有限公司，异丙醇、甘油和 HCl 等试剂购于国药集团化学试剂有限公司，实验用水均为去离子水。

2.2. 仪器

采用辰华公司生产的 CHI660E 电化学工作站（配有理化公司 Pine 旋转装置）测试 NiFeV 基催化剂的电化学性能；利用 50 mL 聚四氟乙烯反应釜合成 NiFeV 醇盐前驱体；采用 SX2-4-10 型高温管式炉在氩气氛围下煅烧醇盐前驱体；利用 KQ-400DE 型数控超声波清洗器对煅烧后催化剂进行酸洗和分散处理。

2.3. NiFeV 醇盐前驱体的制备

采用溶剂热法制备 NiFeV 醇盐前驱体，首先将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 均匀溶解于 30 mL 异丙醇和 6 mL 甘油的混合溶液中，然后将上述混合物置于反应釜中，在 180 °C 条件下反应 6 小时。反应结束后，采用乙醇洗涤所得沉淀 4 至 5 次，在 60 °C 下真空干燥 6 小时，制得 NiFeV 固态金属醇盐前驱体。前驱体制备过程中不可用水洗涤，防止醇盐发生水解反应。

2.4. 高温煅烧制备碳封装 NiFeV 基催化剂

采用高温煅烧法制备碳封装 NiFeV 基催化剂，将 NiFeV 固态金属醇盐置于研钵中研磨均匀，放入瓷舟，置于管式炉中煅烧。控制升温速率为 10 °C·min⁻¹，煅烧氛围为氩气，并设置不同的煅烧温度（600、700、800 和 900 °C），持续煅烧 6 小时。煅烧完成后，自然冷却至常温，并取出样品。用 0.1

mol·L⁻¹ 的 HCl 洗涤样品，放入超声波清洗仪中超声半小时，除去残留未碳封装的金属颗粒。最后用乙醇洗涤 4 至 5 次，60 °C 真空干燥 6 小时，获得碳封装 NiFeV 基催化剂。

2.5. 催化剂的物理表征

采用 X'Pert PRO 型衍射仪测试催化剂的 X 射线衍射谱 (XRD)，在 40 kV 和 40 mA 条件下获得，扫描速率设定为 10 °·min⁻¹。采用荷兰 FEI 公司生产的 Nano SEM 450 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌。X 射线光电子能谱 (XPS) 使用由日本岛津 -Kratos 公司生产的 AXIS-ULTRA DLD-600 W 型 X 射线光电子能谱仪获得。透射电子显微镜 (TEM) 图片使用 FEI-Talos 场发射扫描/透射电子显微镜测得。

2.6. 电催化性能测试

以催化剂与 Vulcan 碳质量比为 2:1 的原则配制催化剂墨水，将催化剂分散在 0.1% Nafion⁺ 异丙醇溶液中制备（配比为 5 mg·mL⁻¹），将 16.5 μL 墨滴在玻璃碳电极上，以制备负载量为 0.42 mg·cm⁻² 的工作电极。采用三电极系统对电催化剂性能进行测试，分别使用直径为 5 毫米的玻碳电极、自制可逆氢电极 (RHE) 和石墨棒作为工作电极、参比电极和对电极。在 O₂ 饱和的 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中进行 OER 性能测试，设置从 1.0 V 到 1.8 V 线性扫描电压范围以及 5 mV·s⁻¹ 的扫描速率，测量绘制 LSV 曲线。稳定性测试采用恒定电压下的计时电流法来对催化剂进行稳定性评估，初始测试电流为 10 mA·cm⁻²。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂组成与形貌研究

3.1.1. 物相组成分析

首先研究了煅烧温度和元素配比对催化剂物相组成的影响，图 1 (a) 分别为 600、700 和 800 °C 温度下煅烧所得样品 (Ni:Fe:V = 10:5:1) 的 XRD 图谱。从图中可知，催化剂的 XRD 图谱与金属间化合物 Ni_3Fe : Ref.01-088-1715 的特征峰位置一致，均表现出面心立方 (fcc) 结构。图 1 (a) 中没有出现 V 以及其氧化物的衍射峰，说明 V 原子成功进入 Ni_3Fe 晶格。从 Ni_3Fe (200) 晶面的放大图 (图 1 (b)) 中可以看出，样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ 的衍射峰向高角度偏移，相比于其他样品具有明显的晶格收缩，说明了此样品在经过 700 °C 煅烧处

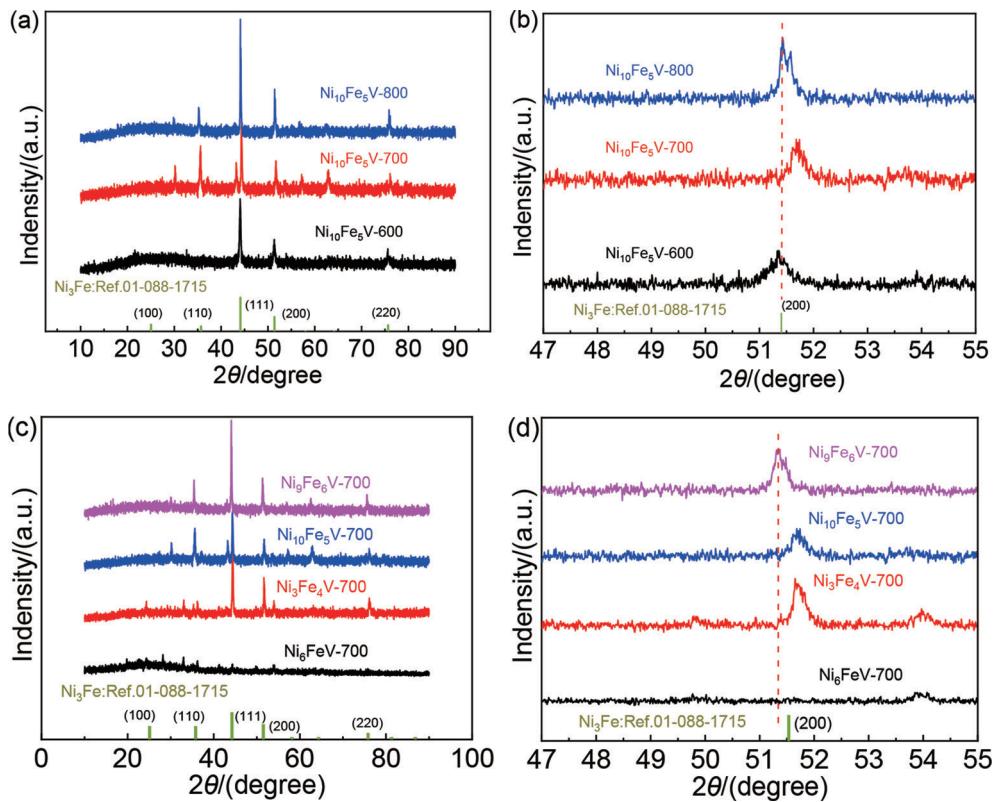


图 1 (a) 不同煅烧温度所得 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ 样品的 XRD 图谱 (底部绿线为金属间化合物 Ni_3Fe : Ref.01-088-1715 的标准图谱) 及 (b) 对应的 (200) 晶面的放大图; (c) 在 700 °C 煅烧所得的不同元素配比样品的 XRD 图谱及 (d) 对应晶面 (200) 的放大图。

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ samples obtained at different calcination temperatures (the green line at the bottom is the standard lines of intermetallic compound Ni_3Fe : Ref.01-088-1715) and (b) an enlarged view of (200) crystal planes in (a); (c) XRD patterns of samples with different element ratios calcined at 700 °C and (d) an enlarged view of crystal planes (200) in (c).

理后具有较高合金化程度。图 1 (c) 为不同元素配比样品在 700 °C 煅烧得到的 XRD 图谱, 样品均具有 Ni_3Fe 金属间化合物的面心立方结构。然而, 样品 Ni_6FeV -700 衍射峰强度较低且无序, 与其他样品有较大差异, 说明了该样品的结晶性较差, 并没有形成有序金属间化合物。从图 1 (d) 中可以看出样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 向高角度偏移较为明显, 说明此元素配比下样品的晶格收缩明显, 合金度较高, 该合金结构有助于催化剂的电子结构优化, 从而提升催化剂的 OER 性能。

3.1.2. 微观形貌分析

为了研究 V 掺杂和煅烧温度对于催化剂表面形貌的影响, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂进行测试表征。通过对比在 700 °C、800 °C 和 900 °C 下煅烧得到的 NiFeV 基催化剂的 SEM 图片可知, 在 800 °C 和 900 °C 下得到的催化剂样品呈现出不规则的块状结构 (图 2 (b-c)) , 这可能是由于煅烧温度过高, 导致了部分烧结团聚所致; 而 700 °C 下得到的样品呈现出均匀球状结构 (图 2 (a)) 。此外, 通过样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 与 Ni_3Fe -700 的扫描电镜图片对比可知, 样品

Ni_3Fe -700 的粒径较大且分布不均 (图 2 (d)) , 与 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 的形貌相比有较大差异, 说明 V 元素利于催化剂颗粒的分散, 使得催化剂的粒径更加均匀, 该形貌结构有助于催化剂活性位点的暴露, 从而获得高电催化活性。

通过透射电子显微镜进一步对催化剂的微观形貌进行表征, 如图 3 所示。由图 3 (a) 可知, 样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 中的 NiFeV 金属颗粒呈现均匀球状结构, 平均粒径约为 100 nm。碳层均匀分布于催化剂表面, 说明成功对 NiFeV 金属颗粒实现了碳封装 (图 3 (b))。通过图 3 (c-h) 可知, 样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 中 Ni 元素占主要部分, 分布较为集中; 而 Fe 和 V 元素呈现均匀分布, 且无局部聚集, 说明在 NiFeV 基催化剂中实现了 V 元素的均匀掺杂。C 元素则均匀分布于催化剂表面, 进一步说明了经过煅烧处理后的 NiFeV 基催化剂实现了有效碳封装。

3.1.3. XPS 分析

为了研究 V 元素对 NiFeV 基催化剂表面化学状态和电子结构的影响, 采用 XPS 技术对催化剂进行测试表征。以样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 为例进行讨论

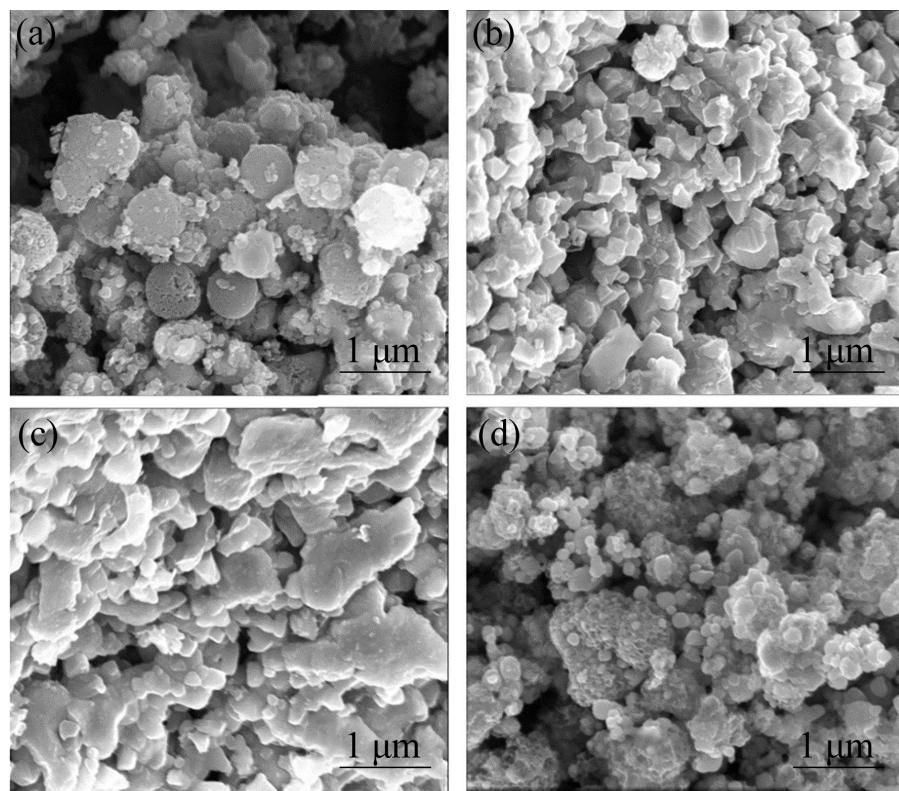


图 2 SEM 图片：(a) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700；(b) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -800；(c) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -900 和 (d) Ni_3Fe -700。
Fig. 2 SEM images: (a) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700, (b) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -800, (c) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -900 and (d) Ni_3Fe -700.

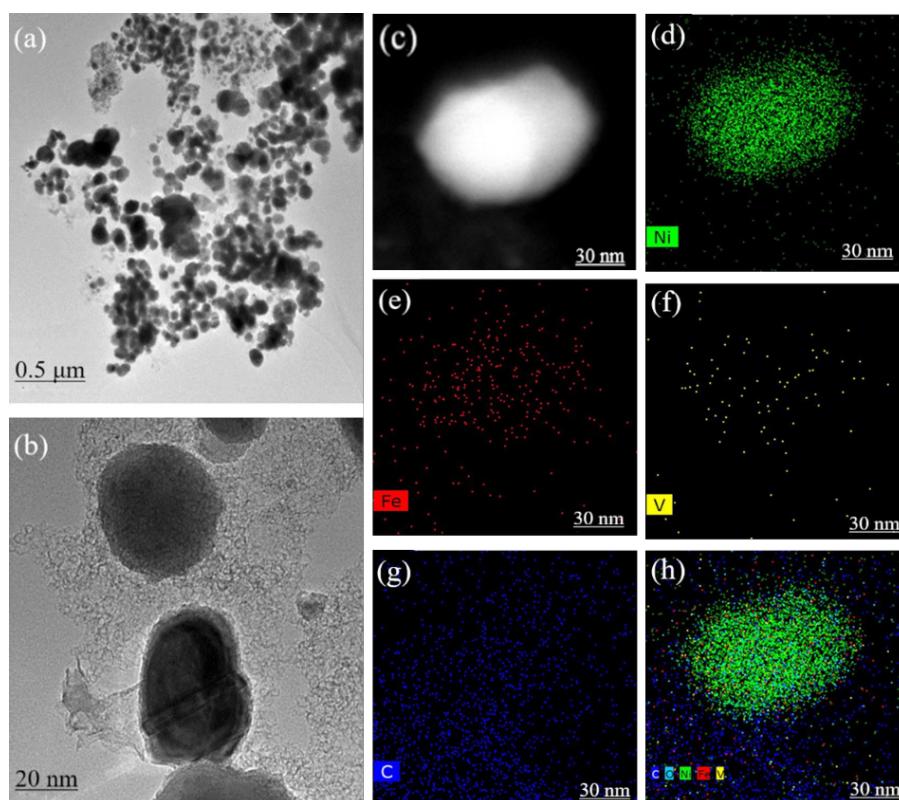


图 3 (a-b) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 的 TEM 图片，(c-h) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 的 Ni、Fe、V、C 元素映射图像。

Fig. 3 (a-b) TEM images of $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700, (c-h) Mapping images of Ni, Fe, V, C elements of $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700.

分析,所得XPS结果如图4所示。从Ni 2p光谱图(图4(a))可以看出,结合能为855.98 eV和873.78 eV的特征峰分别对应于 Ni^{2+} 2p_{3/2}和 Ni^{2+} 2p_{1/2},两个卫星峰的结合能分别为861.68 eV和879.68 eV,上述结果表明了 Ni^{2+} 离子的存在[26]。Fe 2p谱图由两个特征峰组成(图4(b)),分别属于Fe氧化态(Fe^{3+})的Fe 2p_{1/2}、Fe 2p_{3/2}[27]。对比样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ 和 $\text{Ni}_3\text{Fe}-700$ 中Ni、Fe元素的XPS谱图可知,Ni的特征峰位置并没有发生明显变化。然而,V元素的加入使得Fe 2p_{3/2}的结合能从711.68 eV增加到了712.18 eV,说明V掺入可以调控催化剂中铁离子的电子结构。从V 2p谱图(图4(c))可以看出,由于自旋轨道分裂,谱图可以被拟合为V 2p_{3/2}(516.68 eV)和V 2p_{1/2}(524.28 eV)两个特征峰,两个主峰可以进一步拟合出三组不同价态的特征峰:分别对应了 V^{5+} 、 V^{3+} 和 V^{4+} 离子[28],上述结果表明金属颗粒的部分高价态的 V^{5+} 还原为低价态 V^{3+} 、 V^{4+} 。催化剂中的V元素呈现灵活多变的氧化还原态,可以有效调节相邻原子

的电子结构,优化析氧反应中间态结合能,从而提高催化剂的电催化性能。

3.2. 电催化析氧性能研究

3.2.1. 元素配比对析氧性能影响

上述XPS结果表明V元素掺杂能够调控NiFe基催化剂的电子结构,从而优化其电催化析氧过程,提高电催化析氧活性。在控制物料总量为1 mmol的情况下,依次设计了Ni、Fe、V元素摩尔比分别为3:1:0、6:1:1、1:0:0和0:1:0的4组样品,分别命名为 $\text{Ni}_3\text{Fe}-700$ 、 $\text{Ni}_6\text{FeV}-700$ 、 $\text{Ni}-700$ 、 $\text{Fe}-700$,其电化学测试如图5(a)所示,从LSV曲线对比可以看出,样品 $\text{Ni}_6\text{FeV}-700$ 具有更低的析氧过电位,只需423 mV的过电位即可获得10 mA·cm⁻²的电流密度,表明V元素掺杂可以显著优化NiFeV基催化剂的催化活性。为了进一步确定元素配比对电化学性能的影响,在控制物料总量为1 mmol不变的情况下,依次设计了Ni、Fe、V

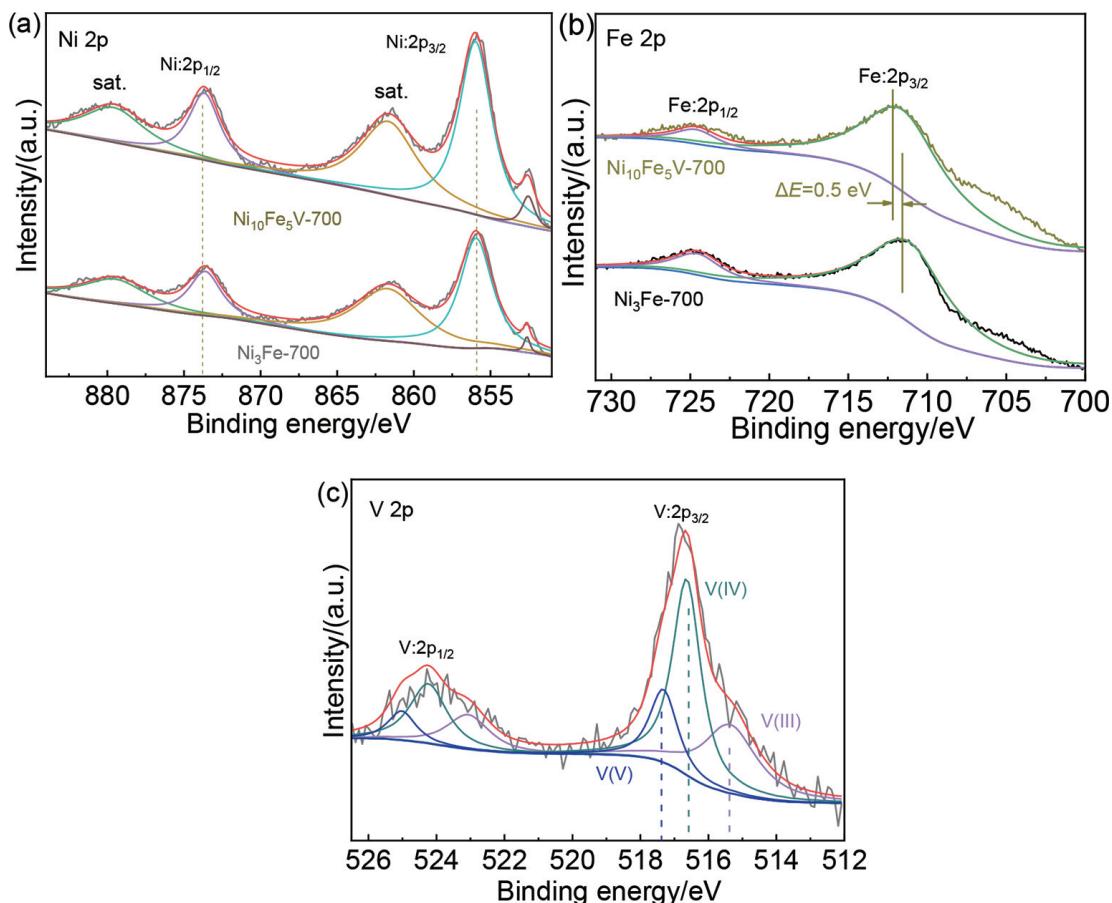


图4 (a) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ 和 $\text{Ni}_3\text{Fe}-700$ 中 Ni 元素的 XPS 图谱, (b) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ 和 $\text{Ni}_3\text{Fe}-700$ 中 Fe 元素的 XPS 图谱, (c) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ 中 V 元素的 XPS 图谱。

Fig. 4 XPS data for (a) Ni 2p and (b) Fe 2p spectra in $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ and $\text{Ni}_3\text{Fe}-700$, and (c) V 2p spectra in $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$.

元素摩尔比分别为 6:1:1、12:3:1、3:4:1、10:5:1 以及 9:6:1 的 5 组样品，并对以上样品进行了电化学测试。由图 5 (b–c) 可知，样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 表现出良好催化活性，获得 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度仅需 381 mV 的过电位。此外，样品 $\text{Ni}_6\text{Fe}_5\text{V}$ -700 表现出较低的活性，可能是由于其物相结晶性差，样品形成了无序固溶体所致。为了研究 NiFeV 基催化剂的析氧反应动力学过程，选择 LSV 曲线中的强极化区 ($E = 1.6$ – 1.7 V) 进行 Tafel 斜率拟合分析。由图 5 (d) 可知，样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 具有更小的 Tafel 斜率 ($191.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)，可知此元素配比下的样品具有最优的 OER 动力学过程，这与其活性表现一致，由此可以确定 Ni 、 Fe 、 V 的最佳元素摩尔比为 10:5:1。

3.2.2. 煅烧温度对析氧性能影响

煅烧温度可以影响催化剂中金属颗粒的结晶度和碳封装效果，从而影响 NiFeV 基催化剂的电催化性能。在上述研究基础上设计了如下实验，保持 Ni 、 Fe 、 V 的元素摩尔比为 10:5:1，分别在 600°C 、 700°C 、 800°C 以及 900°C 煅烧得到实验样品，分别命名为 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -600、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -800 和 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -900。对这些样品进行电

化学测试分析，从图 6 (a–b) 中的 LSV 曲线对比可以看出， 600°C 和 700°C 下所得样品的曲线重合度较高，在 LSV 曲线以及过电位对比上数值较为接近，且都优于 800°C 和 900°C 下所得样品；由图 6 (c) Tafel 斜率分析可知，在 700°C 下制得的样品拥有最小的 Tafel 斜率 ($191.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)，即具有更快的 OER 动力学过程，由此可以确定 700°C 为最佳煅烧温度。由 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下测定的计时电流曲线 (图 6 (d)) 可知，经过 10000 s 测试后， $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ -700 的电流密度衰减程度较小，表现出良好析氧稳定性。该析氧稳定性与形成的封装碳层密切相关，防止金属颗粒在碱性溶液中被刻蚀掉，从而使得催化剂在长期运行时具有良好稳定性。

4. 结论

本研究通过醇盐自模板法构筑高效碳封装 NiFeV 基催化剂，利用固态金属醇盐中有机组分的高温裂解获得碳封装层，优化催化剂的电催化活性和稳定性。经过 V 掺杂和煅烧温度调控，优化的催化剂粒径较小且分布均匀，实现了有效碳封装。

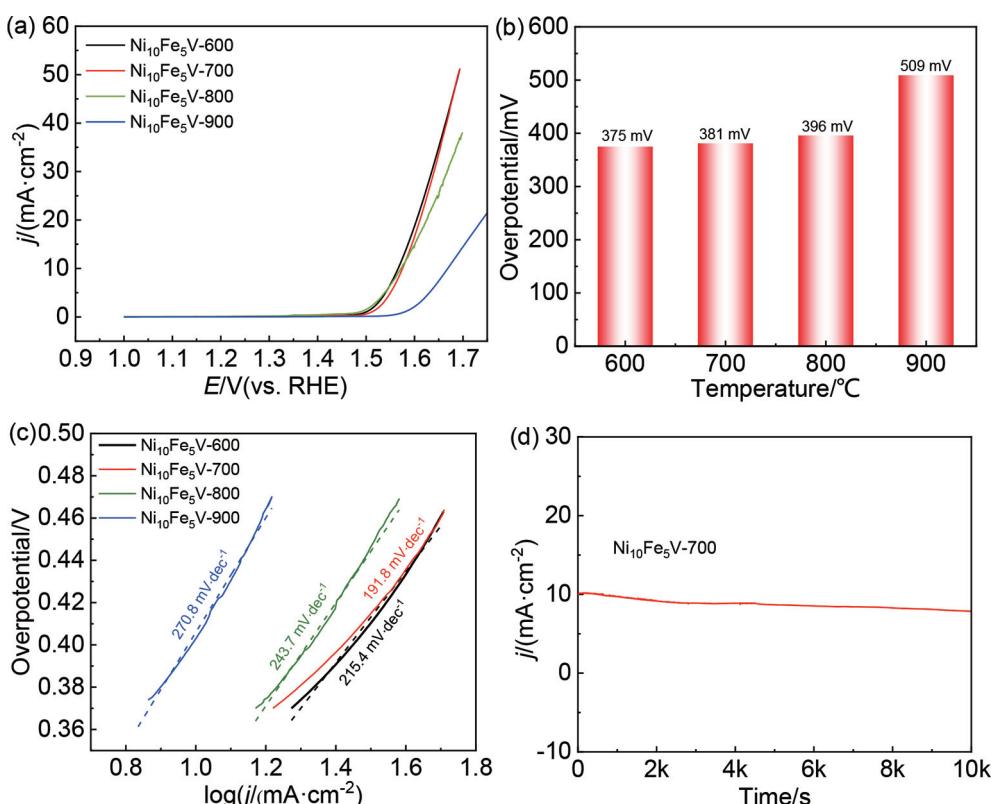


图 5 (a–b) 在 700°C 煅烧所得不同元素比例样品的 LSV 曲线；(c) 在恒电流密度 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位；(d) Tafel 曲线。

Fig. 5 (a–b) LSV curves of samples with different element ratios calcined at 700°C , (c) Overpotential as a function of element ratio at the constant current density of $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (d) Tafel plots of various samples calcined at 700°C .

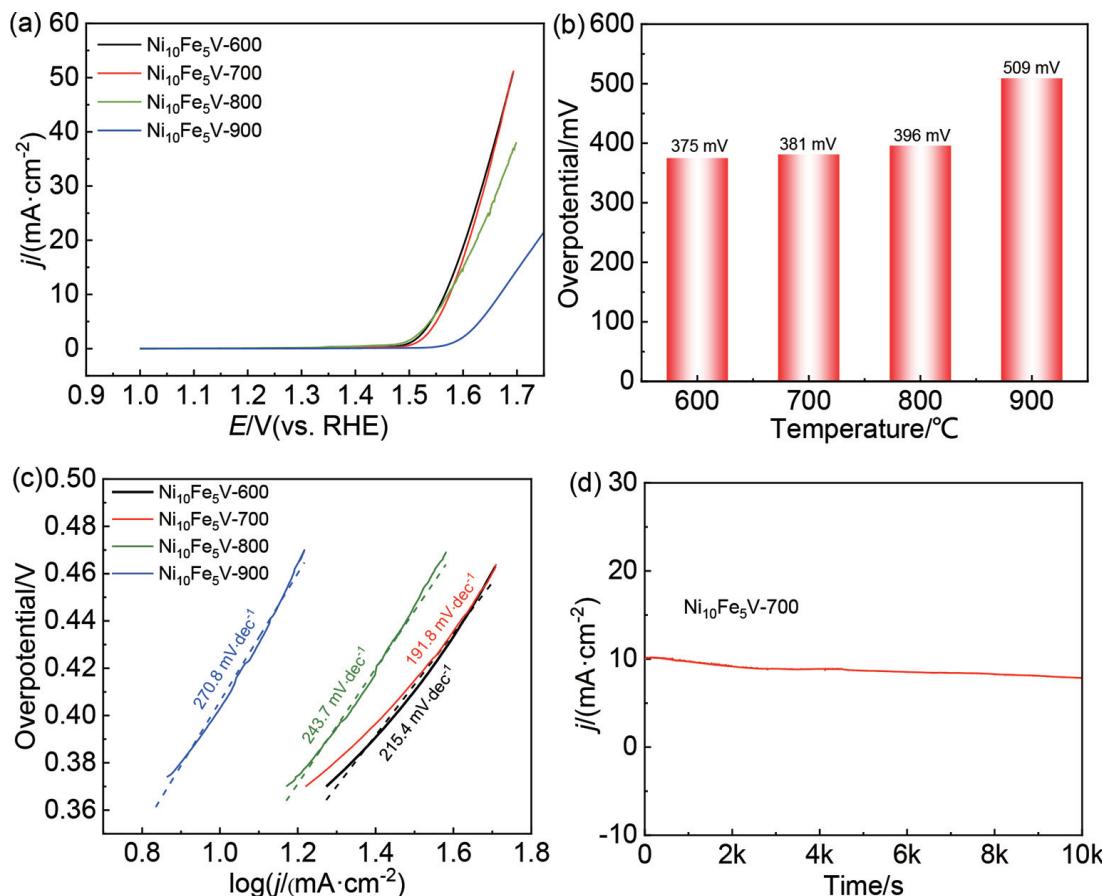


图 6 (a) 不同煅烧温度处理样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ 的 LSV 曲线, (b) 恒定电流密度 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位, (c) 不同煅烧温度处理样品 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ 的 Tafel 曲线, (d) $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ 的计时电流曲线。

Fig. 6 (a) LSV curves of $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ samples treated at different calcination temperatures, (b) Overpotential as a function of calcination temperature at the constant current density of $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c) Tafel plots of $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}$ samples treated at different calcination temperatures, (d) Chronoamperometric curve of $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{V}-700$ sample.

所得催化剂表现出优异的电催化析氧活性和运行稳定性，在电化学测试中仅需 381 mV 过电位即可获得 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度，其 Tafel 斜率为 $191.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ；催化剂经过 10000 s 稳定性测试后仍保持较高的电流密度。 NiFeV 基催化剂表现出良好的催化性能，可归因于以下因素：（1）催化剂金属颗粒粒径细小且均匀，可以促使更多活性位点暴露；（2）V 掺杂有利于增强 NiFe 催化剂结晶性和合金度以及电子结构优化；（3）封装碳层的保护使得催化剂在长期运行时具有优异稳定性。

参考文献 (References) :

- [1] Long X, Li J K, Xiao S, Yan K Y, Wang Z L, Chen H N, Yang S H. A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53(29): 7584–7588.
- [2] Wang L, Zhou Q, Pu Z H, Zhang Q, Mu X Q, Jing H Y, Liu S L, Chen C Y, Mu S C. Surface reconstruction engineering of cobalt phosphides by Ru induction to form hollow RuPx-CoxP pre-electrocatalysts with accelerated oxygen evolution reaction[J]. Nano Energy, 2018, 53: 270–276.
- [3] Bai Z Y, Qin J, Zhang Y, Yuan Y. Design and synthesis of pomegranate-like $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZIF}-8$ nano-electrocatalysts for oxygen reduction/evolution reactions[J]. J. Henan Normal U(Nat. Sci. Ed.), 2021, 49(04): 60–67.
- [4] Wu Z X, Wang J, Guo J B, Zhu J, Wang D L. Research progress of molybdenum-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. J. Electrochem., 2016, 22(2): 192–204.
- [5] Xuan C J, Wang J, Zhu J, Wang D L. Recent progress of metal organic frameworks-based nanomaterials for electrocatalysis[J]. Acta Phys-Chim Sin., 2017, 1: 149–164.
- [6] Rosalbino F, Scavino G, Actis Grande M. Electrocatalytic activity of Ni-Fe-M (M=Cr, Mn, Cu) sintered electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. J. Electrochem., 2013, 694: 114–121.
- [7] Wang P Y, Pu Z H, Li W Q, Zhu J W, Zhang C T, Zhao Y F, Mu S C. Coupling $\text{NiSe}_2\text{-Ni}_2\text{P}$ heterostructure nanowrinkles for highly efficient overall water splitting[J]. J. Catal., 2019, 377: 600–608.
- [8] Kou Z K, Wang T T, Pu Z H, Wu L, Xi K, Mu S C. Realizing the extraction of carbon from WC for *in situ* formation of W/WC heterostructures with efficient photoelectrochemical hydrogen evolution[J]. Nanoscale Horiz., 2019, 4(1): 196–201.
- [9] Zhong D Z, Liu L, Li D D, Wei C C, Wang Q, Hao G Y,

- Zhao Q, Li J P. Facile and fast fabrication of iron-phosphate supported on nickel foam as a highly efficient and stable oxygen evolution catalyst[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(35): 18627–18633.
- [10] Wang Z Q, Liu W H, Geng F X. Progress in research of transition metal layered double hydroxide electrocatalysis[J]. *Materials China.*, 2017, 36(9): 659–666.
- [11] Gao R, Yan D P. Recent development of Ni/Fe-based micro/nanostructures toward photo/electrochemical water oxidation[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019: 1900954.
- [12] Li P S, Duan X X, Kuang Y, Li Y P, Zhang G X, Liu W, Sun X M. Tuning electronic structure of NiFe layered double hydroxides with vanadium doping toward high efficient electrocatalytic water oxidation[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(15): 703341.
- [13] Jiang J, Sun F F, Zhou S, Hu W, Zhang H, Dong J C, Jiang Z, Zhao J J, Li J F, Yan W S, Wang M. Atomic-level insight into super-efficient electrocatalytic oxygen evolution on iron and vanadium co-doped nickel (oxy)hydroxide[J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2885.
- [14] Majeed A, Hou P X, Zhang F, Tabassum H, Li X, Li G X, Liu C, Cheng H M. A freestanding single-wall carbon nanotube film decorated with N-doped carbon-encapsulated Ni nanoparticles as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(12): 1802177.
- [15] Zhu J B, Xiao M L, Zhang Y L, Jin Z, Peng Z Q, Liu C P, Chen S L, Ge J J, Xing W. Metal-organic framework-induced synthesis of ultrasmall encased NiFe nanoparticles coupling with graphene as an efficient oxygen electrode for a rechargeable Zn-air battery[J]. *ACS Catal.*, 2016, 6(10): 6335–6342.
- [16] Cui X J, Ren P J, Deng D H, Deng J, Bao X H. Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(1): 123–129.
- [17] Lee E, Park A H, Park H U, Kwon Y U. Facile sonochemical synthesis of amorphous NiFe-(oxy)hydroxide nanoparticles as superior electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2018, 40: 552–557.
- [18] Wang M, Jiang J, Ai L H. Layered bimetallic iron-nickel alkoxide microspheres as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media[J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, 6(5): 6117–6125.
- [19] Liu X P, Deng S F, Liu P F, Liang J N, Gong M X, Lai C L, Lu Y, Zhao T H, Wang D L. Facile self-template fabrication of hierarchical nickel-cobalt phosphide hollow nanoflowers with enhanced hydrogen generation performance[J]. *Sci. Bull.*, 2019, 64(22): 1675–1684.
- [20] Zhao J, Zou Y C, Zou X X, Bai T Y, Liu Y P, Gao R Q, Wang D J, Li G D. Self-template construction of hollow Co_3O_4 microspheres from porous ultrathin nanosheets and efficient noble metal-free water oxidation catalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(13): 7255–7262.
- [21] Ma F X, Xu C Y, Lyu F C, Song B, Sun S C, Li Y Y, Lu J, Zhen L. Construction of FeP hollow nanoparticles densely encapsulated in carbon nanosheet frameworks for efficient and durable electrocatalytic hydrogen production[J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(3): 1801490.
- [22] Yu L, Xia B Y, Wang X, Lou X W. General formation of M-MoS₃ (M=Co, Ni) hollow structures with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(1): 92–97.
- [23] Liu H, Ma F X, Xu C Y, Yang L, Du Y, Wang P P, Yang S, Zhen L. Sulfurizing-induced hollowing of Co₉S₈ microplates with nanosheet units for highly efficient water oxidation[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(13): 11634–11641.
- [24] Feng X T, Jiao Q Z, Liu T, Li Q, Yin M M, Zhao Y, Li H S, Feng C H, Zhou W. Facile synthesis of Co₉S₈ hollow spheres as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, 6(2): 1863–1871.
- [25] Liu X P, Gong M X, Deng S F, Zhao T H, Zhang J, Wang D L. Recent advances on metal alkoxide based electrocatalysts for water splitting[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(20): 10130–10149.
- [26] Liu X P, Deng S F, Xiao D D, Gong M X, Liang J N, Zhao T H, Shen T, Wang D L. Hierarchical bimetallic Ni-Co-P microflowers with ultrathin nanosheet arrays for efficient hydrogen evolution reaction over all pH values[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(45): 42233–42242.
- [27] Wang J M, Ma X, Qu F L, Asiri A M, Sun X P. Fe-doped Ni₂P nanosheet array for high-efficiency electrochemical water oxidation[J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(3): 1041–1044.
- [28] Yu Y, Li P, Wang X F, Gao W Y, Shen Z X, Zhu Y N, Yang S L, Song W G, Ding K J. Vanadium nanobelts coated nickel foam 3D bifunctional electrode with excellent catalytic activity and stability for water electrolysis[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(20): 10731–10738.

Constructing Carbon-Encapsulated NiFeV-Based Electrocatalysts by Alkoxide-Based Self-Template Method for Oxygen Evolution Reaction

En-Hui Ma¹, Xu-Po Liu^{2,*}, Tao Shen¹, De-Li Wang^{1,*}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

2. School of Materials Science and Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

Abstract

The development of green and sustainable water-splitting hydrogen production technology is beneficial to reducing the over-reliance on fossil fuels and realizing the strategic goal of "carbon neutral". As one of the half reactions for water splitting, oxygen evolution reaction has suffered the problems of sluggish four-electron transfer process and relatively slow reaction kinetics. Therefore, exploring efficient and stable catalysts for oxygen evolution reaction is of critical importance for water-splitting technology. Metal alkoxides are a series of compounds formed by the coordination function of metal ions with alcohol molecules. Metal alkoxides possess the double advantages of organic materials and inorganic materials, which makes them reveal a promising application in the electrochemical field. In view of the poor activity and stability of the current oxygen evolution reaction electrocatalysts, this study has adopted the alkoxide-based self-template method to prepare the carbon-encapsulated NiFeV-based electrocatalysts through using the solid NiFeV-alkoxides as precursors. The organic components in solid metal alkoxides are employed to achieve the graphitized carbon encapsulation after the high-temperature calcination process, which is beneficial for improving the conductivity and corrosion resistance of catalysts. Through adjusting the V doping amounts and the calcination temperatures, the electronic structure of NiFe nanoparticles and carbon encapsulation were optimized, which are both key influence factors for oxygen evolution performances. As a result, the oxygen evolution catalysts with high activity and stability were obtained successfully in this work. The experimental results have shown that the NiFeV-based catalysts presented a uniform spherical structure with carbon encapsulation. The current density of $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ could be obtained at the overpotential of only 381 mV as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction in water electrolysis. After the continuous 10000 s durability test, the NiFeV-based catalyst exhibited slight reduction in current density but still maintained the catalytic activity almost similar to the initial one, revealing a good oxygen evolution stability. The excellent catalytic activity and stability of NiFeV-based catalysts are believed to be mainly attributed to the uniform spherical structure, the optimized regulation of V on the electronic structure and the protective effect of carbon encapsulation on metal particles. The V element in the catalysts exhibited the rich redox states of V^{3+} , V^{4+} and V^{5+} , which can effectively adjust the electronic structure of adjacent atoms and optimize the binding energy of oxygen reduction reaction intermediates, thus improving the electrocatalytic performance of catalysts. This work provides a useful guidance for improving the electrocatalytic performance of oxygen evolution catalysts through the V-doping and carbon encapsulation strategies.

Key words: Oxygen evolution catalyst; Solid metal alkoxides; High-temperature calcination; Carbon encapsulation; V-doping