一步法合成的FeOOH/黑磷纳米复合材料 协同实现体系优异的析氧性能

朱亚波* 华承烨 谢婷婷 王广兰 冯培忠 (中国矿业大学材料与物理学院,徐州 221116)

摘要:通过水热法,在黑磷(BP)纳米片表面生长 FeOOH纳米材料,制备出 FeOOH/BP纳米复合材料。作为电化学析氧反应 (OER)催化剂,该复合材料在20mA·cm⁻²时的过电位仅为191mV,Tafel斜率为49.9mV·dec⁻¹;在循环1000圈后,过电位仅仅增 加了3mV,且循环过程中元素价态不变,表现出优秀的稳定性。纳米FeOOH负载于BP表面,客观上能隔断氧气对BP的氧化, 保护BP的载流子传导性能。同时,生长的FeOOH颗粒尺度小,结晶性弱,这有利于丰富其活性位点,增大活性面积。

关键词:黑磷;FeOOH;复合;析氧反应;电催化机理 中图分类号:TB332 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2023)06-1103-10 DOI:10.11862/CJIC.2023.082

One-step synthesis of FeOOH/black phosphorus nano-composite: Synergistic achieving system's excellent oxygen evolution property

ZHU Ya-Bo* HUA Cheng-Ye XIE Ting-Ting WANG Guang-Lan FENG Pei-Zhong (School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: In the study, by hydrothermal method, FeOOH nano-materials were grown on the surface of black phosphorus (BP) nanosheets to prepare FeOOH/BP composite. As an oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst, its overpotential was only 191 mV at the current density of 20 mA·cm⁻², with a Tafel slope of 49.9 mV·dec⁻¹. After 1 000 cycles, its overpotential only increased by 3 mV, showing the best stability. FeOOH was loaded on the BP surface, which can hinder BP oxidation and enhance its carrier conduction ability. And the loaded nano-FeOOH had a small scale and a weak crystalline nature, which is conducive to enriching their active site and increasing the active area. The synergy of this binary system is the main reason for the OER performance improvement. By comparison, it was found that the active area of FeOOH/BP reached 26.9 mF·cm⁻², which was 2.3 times that of pure FeOOH (11.8 mF·cm⁻²) and 1.6 times that of pure BP nanosheets (16.8 mF·cm⁻²). The excellent activity of this composite material is not only attributed to the morphology change of FeOOH, which significantly expands its effective active area but also benefits from the encapsulated BP, which has better dispersion and stronger conductivity.

Keywords: black phosphorus; FeOOH; compound; oxygen evolution reaction; electrocatalytic mechanism

电解水析氧是目前人工析氧技术中应用前景 最为广阔的一种技术,例如空间站就是利用该技术 制备氧气^[1]。研究发现,高效的电催化剂对于提高 电解水析氧效率至关重要^[2]。一些贵金属就拥有优 秀的电催化析氧性能,但其高昂的成本以及存储量的稀缺性极大地限制了其规模化应用³³。因此,寻找价格低廉、资源丰富的高活性催化剂,对于电解水技术的广泛应用尤其是在深空探测等复杂领域

收稿日期:2022-07-27。收修改稿日期:2023-04-24。 国家自然科学基金(No.52020105011)资助。 *通信联系人。E-mail:zhuyabo@163.com

的应用非常重要14。磷元素在地球上储量丰富,其 中黑磷(BP)作为一种新兴的层状二维材料,由于具 有较大的比表面积、各向异性以及优秀的载流子迁 移率等特性,在离子电池、超级电容器、半导体器件 以及储能领域拥有良好的应用前景。但BP在空气 和水中极易被氧化,也导致其本身的析氧反应 (OER)性能不理想。于是研究者采用复合或掺杂等 方法,通过改性和协同作用,提高 BP 基材料的 OER 性能。尤其是对BP进行包覆,可以实现其表面与空 气的隔断,避免被氧化,同时还保护了BP自身的电 化学活性。Xu等⁵¹采用化学气相沉积(CVD)法制备 BP,并与碳材料进行复合,制备出BP纳米片/多孔碳 复合材料,有效地提高了体系的电催化活性。Gao 等⁶⁶将 BP 通过 P—O 键连接在片状氧化钴和还原氧 化石墨烯之间,制备出BP夹层氧化钴纳米片,其在 10 mA·cm⁻²的电流密度下的过电位仅为206 mV,但 该方法对实验精度要求高,成本偏大。Liang等⁷⁷在 纳米BP片表面覆盖了一层NiCoSelS,这不仅避免了 BP被氧化,同时显著改善了体系析氢和析氧性能, 在10 mA·cm⁻²的电流密度下,该复合物析氢过电位 为172 mV, 析氧过电位为285 mV。

另一方面,研究发现羟基氧化铁(FeOOH)作为 真实的反应活性中心能与基体材料进行共催化反 应^[8],呈现良好的电催化性能。FeOOH因表面大量 羟基的存在,对OER过程中多电子反应产生的中间 体(*OH、*O和*OOH)具有适度的吸附能力,且其自 身在OER过程中,不会由于析氧过程中含氧离子的 吸附或脱离而产生化学变化,成分保持不变,催化 稳定性好。这比非含氧型过渡金属基材料有优势, 后者在OER 过程中会由于中间体的吸附,逐渐转变 为最终产物羟基氧化物,出现成分变化。然而,单 独的FeOOH电解水电催化性能并不理想,这主要受 制于它的弱导电性。Feng等¹⁹制备了负载在泡沫镍 上的FeOOH/Co/FeOOH混合纳米管阵列,内部的Co 金属芯作为高导电层提供可靠的电子传输途径,这 是该复合材料具有良好 OER 性能的原因(在 20 mA· cm⁻²的电流密度下,过电位为250 mV)。Wang等[10] 在泡沫镍上制备了γ-FeOOH纳米片阵列,其在10 mA·cm⁻²的电流密度下过电位为286 mV。该材料的 片状结构对中间体有很强的吸附能力,泡沫镍基底 也增强了其电荷转移能力。Li等四制备了"叶子"状 FeOOH@CNTs,高导电性碳纳米管(CNTs)作为"树 枝"确保了电子快速传输和补偿,弥补了FeOOH导 电性低的不足,其在10 mA·cm⁻²的电流密度下过电 位仅为206 mV。但该制备过程繁琐,中间产物多, 转化效率受到一定影响。

针对FeOOH导电性不佳的问题,我们以BP薄 片作为载体,在85℃的条件下,通过水热反应,将 FeOOH原位生长在BP纳米片上制备FeOOH/BP复 合材料,实现对BP的包覆。电化学结果显示,复合 材料展现出优良的电解水电化学性能。

1 实验部分

1.1 BP纳米片的制备

实验使用的药品均为市售分析纯。首先将 500 mg 红磷(RP)、20 mg SnI₄、80 mg Sn进行封管并抽真 空。然后将其放入马弗炉中进行以下热处理工艺:从室温经 300 min 加热至 620 ℃,然后保温 300 min,最后 自然冷却至室温。将块状 BP取出后用无水乙醇和 去离子水清洗,并在手套箱中研磨后将其按照 1 mg·mL⁻¹的固液比与*N*,*N*-二甲基甲酰胺混合均匀,再以 400 W 的功率超声剥离 10 h。将得到的悬浊液 依次在 2 000 和 13 000 r·min⁻¹下离心并在真空干燥箱中干燥得到 BP纳米片。

1.2 FeOOH/BP纳米片复合材料的制备

分别将0.05、0.1、0.15 mmol BP纳米片加入混有 0.1 mmol FeCl₃·6H₂O和1.2514mL乙二醇的20mL 去离子水中,充分搅拌后转移至60mL反应釜中 85℃水热反应12h。之后自然降温,并用去离子水 和无水乙醇对产物进行清洗,接着真空干燥,将得 到的产物分别命名为FeOOH/0.5BP、FeOOH/1BP、 FeOOH/1.5BP。纯FeOOH的制备仅是在上述反应 中不添加BP纳米片,即可获得。

1.3 样品表征

X射线衍射(XRD)测试采用粉末晶体 X射线衍 射仪(德国 Bruker 公司, D8 Advance 型)。将被测材 料充分研磨后取适量放置于硅片上,采用 Cu Kα(λ= 0.154 2 nm)作为辐射源,工作电位 45 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 10°~80°。通过 jade 软件将 XRD 图 与标准 PDF 卡片进行对比,判断样品的物相和组 分。采用场发射扫描电子显微镜(SEM,日本日立 SU8220型)测试样品形貌,加速电位为 15 kV,照射 电位为 1 kV(使用减速装置)。将少量被测样品经研 磨后与适量乙醇混合并进行超声分散,然后将分散 液滴涂于导电胶上并真空干燥,对于导电性较差的 样品可以进行喷金处理。采用 SEM 配备的能谱仪 (EDS)对样品进行元素含量及分布情况分析。采用 场发射透射电子显微镜(TEM,美国 Tecnao G2 F20 型)判断样品纳米级尺度的结构和晶体类型,加速 电位为100 kV。取少量样品粉末超声分散在乙醇 中,接着滴加在铜网上,真空干燥后进行测量。采 用X射线光电子能谱仪(XPS,美国 ESCALAB 250Xi 型)测试样品中各元素的化学状态,以Al Kα作为激 发源,进行 0~1 200 eV 范围的全谱扫描,获取元素的 总谱图,接着对样品中的目标元素进行窄范围的扫 描,并通过分峰拟合获取元素的价态以及键合 信息。

1.4 电化学性能测试

在 CHI660e 型电化学工作站(上海辰华)上用三 电极系统在1 mol·L⁻¹ KOH 中进行电化学性能测试。 OER 性能测试主要包括循环伏安(CV)、线性扫描伏 安(LSV)、交流阻抗(EIS)以及循环稳定性测试。所有 测试均在室温下进行。

1.4.1 电极制备

将镍网裁剪为1 cm×2 cm的大小,在超声波清洗机中依次使用3 mol·L⁻¹稀盐酸、乙醇和去离子水进行超声清洗以去除镍网的表面杂质,真空干燥后备用。在360 μL N-甲基吡咯烷酮中加入70 mg催化剂、20 mg导电炭黑和10 mg聚偏二氟乙烯后充分研磨。将研磨后的浆料均匀涂覆在2张镍网的1 cm×1 cm 面积处,经真空干燥得到工作电极。参比电极采用Hg/HgO电极(购自上海越磁电子),对电极采用Pt片。

1.4.2 电化学测试

首先进行短暂的 CV 测试以稳定工作电极,排除工作电极初次使用的各种不良影响:以10 mV·s⁻¹的扫速在 0~1 V(vs RHE)的电位窗口下预循环 40圈,再在其非法拉第区域(电位窗口 ΔV=0.1 V(vs RHE))分别以20、40、60、80和100 mV·s⁻¹的扫速进行 CV 测试,然后将得到的 CV 曲线于电位窗口中间值处取纵坐标值,将每个扫速下得到的2个纵坐标值相减得到一组值,然后与其对应扫速值作图。最后通过线性拟合计算得到 C_d,并以此作为电化学活性面积(ECSA)大小的判据。在进行 LSV 测试之前首先进行 *iR*矫正以消除电解液中的内阻影响,而后选取 0.2~0.8 V(vs RHE)的电位窗口,以5 mV·s⁻¹的扫速进行 LSV 测试。阻抗测试的起始电位为开路电位值,扫描频率范围为 10⁵~1 Hz,振幅为10 mV。最

后进行循环稳定性测试,先在0~1 V(vs RHE)的电位 范围内 CV 循环 1 000次,然后测试循环后的 LSV 极 化曲线,并与循环前作对比。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1分别为BP纳米片、FeOOH和FeOOH/1BP 复合材料的XRD图。纯BP纳米片的XRD图中位于 17.1°、26.7°、34.3°、35.2°、52.6°、56.2°和57.2°的特征 峰分别对应于 BP(PDF No.65-2491)的(020)、(021)、 (040)、(111)、(060)、(061)和(132)晶面,其峰形尖锐,说 明结晶性良好。在 FeOOH 的 XRD 图中,位于 11.82°、16.78°、26.7°、33.94°、35.22°、39.18°、46.5°和 55.8°的峰分别对应α-FeOOH(PDF No.34-1266)的 (110)、(200)、(310)、(400)、(211)、(301)、(411)和(521)晶 面,且峰形尖锐,说明通过水热法能成功制备结晶 性良好的FeOOH。对于FeOOH/1BP,其位于27.1°、 35.6°、39.6°、46.8°、56.2°、61.4°和64.7°的峰分别对 应于 α-FeOOH 的 (310)、(211)、(301)、(411)、(521)、 (002)和(541)晶面,而位于34.3°、35.2°、52.4°、68.4°和 79.4°的峰分别对应于 BP 的(040)、(111)、(131)、(060) 和(260)晶面,这说明FeOOH和BP成功复合。利用 Scherrer公式估算粒径:

 $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (1) 式中,D为颗粒直径; λ 为入射X射线波长; β 为衍射 峰对应的半宽高; θ 为布拉格衍射角; K为Scherrer常 数,可根据 β 的取值和晶粒形状取不同参数,这里取 0.943。由此可估算出复合材料中FeOOH/1BP的直



图 1 BP纳米片、FeOOH和FeOOH/1BP复合材料的 XRD图

Fig.1 XRD patterns of BP nanosheet, FeOOH, and FeOOH/1BP composites

径为10~16 nm,属于典型的0D纳米材料。

2.2 XPS分析

接着我们对 FeOOH/1BP 复合材料进行了 XPS 分析。XPS全谱图(图 2a)显示了 Fe、O、C和P元素的 存在,其中C元素的存在源自测试过程中不可避免 的 CO₂污染。图 2b 为 Fe2*p* XPS 谱图,其中位于710.8 和 724.2 eV 处的峰对应于 FeOOH 的 Fe—O—H 键, 位于 713.7 和 726.8 eV 处的峰对应于 Fe—O—Fe键, 716.7 和 729.6 eV、720.1 和 733.2 eV 处的峰对应 Fe 的 卫星峰^[9]。图 2c 为 P2*p* XPS 谱图,其中位于 131.1 和 132.3 eV的峰对应于BP纳米片中的P—P键,且与单独的BP纳米片的结合能相比,FeOOH/1BP复合材料中P—P键的结合能增加了约1eV。分峰中没有P的氧化态信息存在,说明BP纳米片在复合中未受到空气氧化,而前期其表面被氧化的部分在转移至反应釜后,受HCl作用,已被侵蚀掉。图2d为O1s XPS谱图,其中530.3和532.3 eV处2个峰分别对应于Fe—O—H和Fe—O—Fe键,表明FeOOH的存在。BP纳米片与FeOOH界面间存在明显的电子转移,且纳米片在复合过程中会失去电子^[12]。



图 2 (a) FeOOH/1BP 复合材料的 XPS 总谱图及(b) Fe2p、(c) P2p 和(d) O1s XPS 高分辨谱图 Fig.2 (a) XPS survey spectrum of FeOOH/1BP composite and XPS high-resolution spectra of (b) Fe2p, (c) P2p, and (d) O1s

2.3 SEM与TEM分析

对 BP 纳米片、FeOOH 和 FeOOH/1BP 复合材料 进行了 SEM 表征。图 3a 为纯 FeOOH 材料的 SEM 图,其为 500~1 000 nm 的棒状形貌,表明在低温下 水热法制备的 FeOOH 颗粒尺寸较大、结晶性好;纯 BP 呈纳米片状,平面尺度达到几个微米(图 3b);图 3c为FeOOH/1BP复合材料的SEM图,图中显示在 厚度为20~30 nm的BP纳米片表面存在包覆物,形 貌粗糙,这便是在BP表面原位生长的FeOOH纳米 小颗粒。从表S1和图S1、S2(Supporting information) 中可以看出,Fe与P的原子比为1.05,与原料加入量 几乎相等,说明复合过程中原料损失小,并且元素 Fe、O和P的分布均匀,无明显的聚集或偏析。由于 BP与FeOOH之间有电子转移,这有利于FeOOH对 BP片的紧密包裹,这也是复合物的衍射峰更贴合 FeOOH的原因。

利用TEM、高分辨TEM(HRTEM)和电子选区衍射(SAED)图更深入地分析FeOOH/1BP复合材料的内部结构。图4a为单纯的FeOOH的TEM图,由图可观察到宏观上棒状结构的FeOOH实际上是由1D纳米线堆积而成。这可能是由于在水热合成过程中FeOOH均质生核,乙二醇作为表面活性剂诱导FeOOH线形生长为1D结构。图4b为FeOOH的HRTEM及SAED图,HRTEM图中清晰的晶格条纹及SAED图中不同半径的衍射点同心圆环确定了FeOOH的多晶性质,且结合XRD分析可知FeOOH是结晶性良好的多晶材料。图4c~4e显示了FeOOH/1BP复合材料的TEM图以及局部放大图,可

观察到FeOOH颗粒将BP纳米片表面及边缘全部紧密包覆,充分说明两者复合良好,这可以降低BP纳米片在空气中以及在OER过程中的暴露。如图4d所示,BP纳米片表面的深色FeOOH颗粒大小为10~20 nm,分散性好,没有团聚现象,与前文用Scherrer公式求得的颗粒尺寸一致。由图4f可以看出,HRTEM图并没有表现出明显的晶格条纹信息,SAED图也只有衍射光晕而无明显衍射斑点或衍射光圈,说明FeOOH在复合材料中结晶性差,且由于FeOOH对BP纳米片的完全包覆,使得入射的射线无法穿过FeOOH到达BP晶面上,无法观察到BP纳米片的晶面信息,这与XRD结果一致。结晶性差的FeOOH相较于结晶性强的FeOOH,会有更多缺陷,从而增加活性位点,提升OER效率。

基于以上表征分析,这里提出FeOOH/BP复合 材料的形成步骤,主要包括以下几方面:(1)FeOOH



图 3 (a) FeOOH、(b) BP、(c) FeOOH/1BP复合材料的 SEM 图 Fig.3 SEM images of (a) FeOOH, (b) BP, and (c) FeOOH/1BP composite



图4 FeOOH的(a) TEM 图、(b) HRTEM 图和 SAED 图; FeOOH/1BP复合材料的(c~e) TEM 图、(f) HRTEM 图和 SAED 图 Fig.4 (a) TEM image, (b) HRTEM image, and SAED pattern of FeOOH; (c-e) TEM images, (f) HRTEM image, and SAED pattern of FeOOH/1BP composite

报

单体的形成(式2、3)。(2)伴随着HCl的大量生成, HCl将BP氧化层(P₂O₅)溶解(式4)。(3)P₂O₅被溶解 后,暴露出单体BP,进入下一步反应。(4)FeOOH晶 核的形成。随着液相体系中FeOOH单体浓度的不 断增大,FeOOH团簇形成并脱离液相,在浓度达到 临界成核浓度时,BP纳米片表面存在的众多形核位 点促使FeOOH团簇在BP纳米片表面成核。(5) FeOOH晶核的长大。乙二醇作为高黏度表面活性 剂,促使FeOOH单体不断扩散至FeOOH晶核表面, 使FeOOH晶核缓慢生长为10~20 nm的纳米颗粒。

$$\operatorname{FeCl}_3 + 3\operatorname{H}_2\operatorname{O} \to \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_3 + 3\operatorname{HCl}$$
 (2)

 $Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O$ (3)

 $P_2O_5 + 10HCl \rightarrow 2PCl_5 + 5H_2O \tag{4}$

2.4 OER性能分析

2.4.1 过电位与Tafel斜率

对所有样品进行了OER性能测试。图5a为 FeOOH/BP复合材料、FeOOH和BP纳米片的LSV极 化曲线。结果显示,在20mA·cm⁻²的电流密度处,

FeOOH/1BP复合材料的过电位仅为191 mV,相比于 FeOOH的265 mV和BP纳米片的427 mV,其过电位 明显减小, FeOOH/0.5BP的过电位为252 mV, 较为 接近FeOOH,而FeOOH/1.5BP的过电位为319 mV, 这表明当FeOOH与BP物质的量之比接近1:1时, 复合产物表现出最为优异的析氧性能。由极化曲 线可知,FeOOH/1BP与FeOOH的过电位差值并未随 着电流密度的增大而不断增大,这从侧面表明 FeOOH对FeOOH/BP体系的催化稳定性发挥具有重 要作用。图 5b 为样品在不同电流密度下的 Tafel 斜 率,可以发现随着电流密度的升高,FeOOH/1BP复 合材料的Tafel斜率不断减小且减小程度逐渐变缓, FeOOH的Tafel 斜率逐渐增大后趋于稳定, BP纳米 片的Tafel斜率增大速率快。FeOOH/1BP复合材料 较小的Tafel斜率使得OH-转化为O。的速率加快,电 流通过时电子可以被及时消耗掉,电极带有更少的 负电荷,使得样品具有更小的过电位(表1)。





Fig.5 (a) LSV polarization curves and (b) Tafel slope curves at different current densities of FeOOH/BP composites, FeOOH, and BP nanosheet

表1 FeOOH/1BP与其它文献相关样品的OER性能比较 Table 1 Comparison of the OER performance of FeOOH/1BP with other literature-related samples

Material	Current density / (mA $\cdot \rm cm^{-2})$	Overpotential / mV (vs RHE)	Tafel slope / $(mV \cdot dec^{-1})$	Reference
FeOOH/CoO	10	350	49.09	[13]
FeOOH nanosheets	20	485	78.6	[14]
FeOOH/Co/FeOOH	20	250	—	[9]
CoP/FeOOH	20	300	56.6	[15]
Co/BP NSs	10	310	61	[16]
BP/Co ₂ P	10	380	78	[17]
Ni ₃ N/BP-AG	10	233	42	[18]
FeOOH/1BP	20	191	49.9	This work

2.4.2 催化性能增强的机理分析

图 6a~6c 分别为 FeOOH/1BP、FeOOH和 BP纳米 片在非法拉第区域内不同扫速下的 CV 曲线,图 6d 为 C_a曲线。在相同的条件下 FeOOH/1BP 复合材料 的 C_a值为 26.9 mF·cm⁻²,约为 FeOOH(11.8 mF·cm⁻²) 的 2.3 倍和 BP纳米片(16.8 mF·cm⁻²)的 1.6 倍,由于 ECSA 正比于 C_a,所以 FeOOH/1BP 复合材料具有较 大的 ECSA。结合 SEM 和 TEM 分析可知,纯 FeOOH 是由 1D纳米线团聚而成的宏观短棒,尺度达到几个 微米,结晶性好,在催化反应过程中,短棒内部的活 性位点无法充分地与溶液进行接触,导致整体催化 效率降低,只有表面的活性位点可以被利用,参与 催化反应;但在 BP纳米片表面原位生长的 FeOOH, 由于交互作用,其形貌转变为纳米小颗粒,且结晶 性差,这会显著扩大 FeOOH参与电催化反应的活性 位点区域,导致 ECSA 明显增大,提高其 OER效率。

图 7为 FeOOH/1BP 复合材料、FeOOH和 BP纳 米片的 EIS, 对应电阻值列入表 2中。FeOOH/1BP复 合材料、FeOOH和BP纳米片的溶液接触电阻(*R*_e)相差不大,FeOOH/1BP的略大,这从侧面说明其与溶液的接触界面更加凹凸不平。但是对比电荷转移电阻(*R*_{et}),发现FeOOH/1BP复合材料的*R*_{et}仅为0.658Ω,小于BP,且远小于纯FeOOH。该数据说明FeOOH的导电性确实不好,纯BP纳米片的导电性则较强,但因表面氧化团聚等原因,仍比被包覆的BP电阻略大,而复合材料受益于BP,导电性大大提升。

2.4.3 催化稳定性分析

图 8a、8b分别为 FeOOH/1BP复合材料在碱性环 境中循环1000 圈前后的 LSV 极化曲线对比图以及 循环1000 圈的 CV 曲线。由图可知,循环后复合材 料在20 mA·cm⁻²的电流密度下过电位为194 mV,相 较于循环之前过电位仅仅升高了3 mV,几乎无变 化,说明 FeOOH 对含氧中间体的吸附、解附能力适 中,既不会因对含氧中间体过少的吸附、过多的解 附减缓催化反应和改变样品的成分,也不会因为吸



图 6 (a) FeOOH/1BP复合材料、(b) FeOOH和(c) BP纳米片在不同扫速下的(a~c) CV曲线和(d) C_{dl}值 Fig.6 (a-c) CV curves and (d) C_{dl} values of (a) FeOOH/1BP composite, (b) FeOOH, and (c) BP nanosheet at different scanning rates





Fig.7 EIS of three samples and corresponding enlarged spectra (Inset)

表 2 FeOOH/1BP复合材料、FeOOH和BP纳米片的电阻值 Table 2 Resistance values of FeOOH/1BP composite, FeOOH, and BP nanosheet

Sample	$R_{ m c}$ / Ω	$R_{ m ct}$ / Ω
FeOOH/1BP	1.612	0.658
FeOOH	1.188	119.840
BP nanosheet	1.182	1.621

附能力强、解附能力弱导致含氧中间体逐渐停留在 FeOOH表面并转变为其他化合物。图9a为循环 1000圈后样品的XRD图,其中BP纳米片的衍射峰 与循环前(图1)相一致,但FeOOH的峰则变得相对较 弱,表明循环后电极片表面的FeOOH的缺陷增多, 这可能是经过长时间电流作用,表面的FeOOH小颗 粒溶解到电解液中,从而导致电极片表面的FeOOH 出现空位或位错等缺陷。对循环1000圈后的 FeOOH/1BP复合材料进行了SEM表征,如图9b所 示,其表面仍存在少量粗糙包覆物,但相较于图3c 中复合物的表面显得光滑,循环后EDS谱图中Fe元 素的含量低也证明了这一点(图S3、S4及表S2),其中 K元素来自电解液中的KOH,Ni元素来自电极片。

综上,在相对较低温度下通过一步法在BP纳米 片表面原位生长FeOOH纳米颗粒,得到电催化性能 优异的FeOOH/BP复合材料。这得益于BP良好的 导电性和良好的分散性,使得体系比表面积增大, 同时小颗粒FeOOH分布在BP表面使体系活性面积



图 8 (a) FeOOH/1BP复合材料经过1000圈CV循环前后的LSV极化曲线; (b) FeOOH/1BP循环1000圈的CV曲线 Fig.8 (a) LSV polarization curves of FeOOH/1BP composite after 1000 CV cycles; (b) CV curves for 1000 cycles of FeOOH/1BP composite



- 图 9 (a) BP纳米片、FeOOH和循环1000圈后FeOOH/1BP复合材料的XRD图;
 (b) 循环1000圈后FeOOH/1BP复合材料的SEM图
- Fig.9 (a) XRD patterns of BP nanosheet, FeOOH, and FeOOH/1BP composite after 1 000 cycles;(b) SEM image of FeOOH/1BP composite after 1 000 cycles

大大提升。

3 结 论

通过85℃较低温溶剂热法,在BP纳米片表面 原位生长FeOOH纳米颗粒,成功制备了纳米 FeOOH包覆BP纳米片材料。OER性能测试显示: FeOOH/1BP在20mA·cm⁻²的电流密度时的过电位 仅为191mV,Tafel斜率为49.9mV·dec⁻¹;循环1000 圈后,该复合材料的过电位仅增加3mV,基本无变 化,表现出极好的稳定性;对比发现,FeOOH/1BP的 活性面积达到26.9mF·cm⁻²,为纯FeOOH(11.8mF· cm⁻²)的2.3倍和纯BP纳米片(16.8mF·cm⁻²)的1.6 倍。该复合材料的优秀活性,既得益于FeOOH的形 貌改变,使其有效活性区域显著扩大,同时也受益 于被包裹的BP纳米片,其分散性更好,导电性更强。 本研究表明利用二元材料的协同作用,可以有效提 高复合材料电化学析氧效率。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

参考文献:

- [1]李俊荣, 尹永利, 周抗寒, 王飞, 任春波. 空间站电解制氧技术研究 进展. 航天医学与医学工程, 2013,26(3):215-220
- LI J R, YIN Y L, ZHOU K H, WANG F, REN C B. Progress of oxygen generation technology by water electrolysis in space station. *Space Medicine & Medical Engineering*, **2013,26**(3):215-220
- [2]Song S Z, Zhou J, Sun J, Zhang S Y, Lin X, Hu Z W, Hu J, Zhang L J,

Wang J Q. Understanding the origin of high oxygen evolution reaction activity in the high Sr-doped perovskite. *Chin. J. Catal.*, **2020**,**41**(4): 592-597

- [3]Xu Y, Ren K L, Xu R. In situ formation of amorphous Fe-based bimetallic hydroxides from metal-organic frameworks as efficient oxygen evolution catalysts. Chin. J. Catal., 2021,42(8):1370-1378
- [4]陈俊雪, 瞿子正, 李中林, 陆羽龙, 王丁, 吴成志, 李玉平, 何贵香, 李义兵. 铬掺杂黄钾铁矾微球的制备及 OER 性能研究. 有色金属 (冶炼部分), **2022**,(5):77-85

CHEN R X, ZHAI Z L, LI Z L, LU Y L, WANG D, WU Z C, LI Y P, HE G X, LI Y B. Preparation and OER properties of chromium-doped jarosite microspheres. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, **2022**,(5):77-85

- [5]Xu Q, Zhu Y B, Feng P Z, Lv K L, Xu H. In situ growth of porous carbon with adjustable morphology on black phosphorus nanosheets for boosting electrocatalytic H₂ and O₂ evolution. New J. Chem., 2021,45 (27):12203-12212
- [6]Gao X Q, Liu X M, Yang S J, Zhang W. Black phosphorus incorporated cobalt oxide: Biomimetic channels for electrocatalytic water oxidation. *Chin. J. Catal.*, 2022,43(4):1123-1130
- [7]Liang T T, Lenus S, Ma F, Dai Z F. Interface and M³⁺/M²⁺ valence dual - engineering on nickel cobalt sulfoselenide/black phosphorus heterostructure for efficient water splitting electrocatalysis. *Energy Environ. Mater.*, 2022,6:e12332
- [8]Ma P, Luo S, Ma J T. Vertically aligned FeOOH nanosheet arrays on alkali-treated nickel foam as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. J. Colloid Interface Sci., 2020,574:241-250
- [9]Feng J X, Xu H, Dong Y T, Ye S H, Tong Y X, Li G R. FeOOH/Co/ FeOOH hybrid nanotube arrays as high-performance electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016,55(11): 3694-3698
- [10]Wang K, Du H F, Ai W, Huang W. Kinetically controlled, scalable

synthesis of gamma-FeOOH nanosheet arrays on nickel foam toward efficient oxygen evolution: The key role of *in - situ* - generated γ - NiOOH. Adv. Mater., **2021,33**(11):e2005587

- [11]Li H X, Zhou Q, Zhou H H, Huang Z Y, Jiao S Q, Kuang Y F. Biomimetic design of ultrathin edge-riched FeOOH@Carbon nanotubes as high-efficiency electrocatalysts for water splitting. *Appl. Catal. B*-*Environ.*, 2019,255:117755
- [12]Corcoran C J, Tavassol H, Rigsby M A, Bagus P S, Wieckowski A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. J. Power Sources, 2010,195(24):7856-7879
- [13]Qiu C Y, He S Q, Wang Y, Wang Q X, Zhao C. Interfacial engineering FeOOH/CoO nanoneedle array for efficient overall water splitting driven by solar energy. *Chem.-Eur. J.*, **2020,26**(18):4120-4127
- [14]Lee J, Lee H, Lim B. Chemical transformation of iron alkoxide nanosheets to FeOOH nanoparticles for highly active and stable

oxygen evolution electrocatalysts. J. Ind. Eng. Chem., 2018,58:100-104

- [15]Cheng J L, Shen B S, Song Y Y, Cheng Y L. FeOOH decorated CoP porous nanofiber for enhanced oxygen evolution activity. *Chem. Eng. J.*, 2022,428:131130
- [16]Shi F B, Geng Z B, Huang K K, Feng S H. Cobalt nanoparticles/ black phosphorus nanosheets: An efficient catalyst for electrochemical oxygen evolution. Adv. Sci., 2018,5(8):1800575
- [17]Wang J H, Liu D N, Huang H, Yu X F. In-plane black phosphorus/ dicobalt phosphide heterostructure for efficient electrocatalysis. Angew. Chem. Int. Ed., 2018,57(10):2600-2604
- [18]Wang X, Li Q X, Shi P H, Fan J C, Min Y L, Xu Q J. Nickel nitride particles supported on 2D activated graphene-black phosphorus heterostructure: An efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Small*, 2019,15(48):e1901530