第36卷第10期 无 机 化 学 学 报 Vol.36 No.10
2020年10月 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY 1899-1905

高效析氧电催化剂Co_3O_4@NiMn-LDH异质结构阵列的制备

孙志裕# 曹 帅# 黄小琴 范小明* 杨则恒 张卫新*
(合肥工业大学化学与化工学院,先进催化材料与反应工程安徽省重点实验室,合肥 230009)

摘要: 我们合理设计和制备了一种新型的高性能析氧电催化剂——泡沫镍负载Co_3O_4@NiMn-LDH(层状双金属氢氧化物)三维异质结构阵列(Co_3O_4@NiMn-LDH/NF)。这种基于泡沫镍基底的三维异质结构催化剂经简单的两步水热反应即可制得。对比Co_3O_4、NiMn-LDH及传统RuO_2催化剂,所制备的Co_3O_4@NiMn-LDH/NF催化剂展示出更优异的电催化析氧性能。在1 mol·L^{-1} KOH溶液中,电流密度为50 mA·cm^{-2}时的过电势仅为282 mV,塔菲尔斜率为64 mV·dec^{-1}。通过有效的界面工程设计,使异质结构阵列Co_3O_4@NiMn-LDH发挥出Co_3O_4和NiMn-LDH各自优异的电催化性能。其中,基于泡沫镍基底生长的活性组分Co_3O_4纳米线阵列作为中间核支撑结构,保持了良好的空隙率,不仅有利于暴露更多的活性位点,而且有利于电解液的扩散和气体产物的释放;而依附于Co_3O_4纳米线阵列上的NiMn-LDH异质结构纳米片层则富有更多的亲水性基团,使得活性位点更易与水结合,从而促进氧析出反应的进行。

关键词: 电催化析氧; Co_3O_4@NiMn-LDH; 水热法; 异质结构
中图分类号: O614.7$^+$11; O614.81$^+$2; O614.7$^+$3; TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)10-1899-07
DOI: 10.11862/CJIC.2020.188

Preparation of Co_3O_4@NiMn-LDH Heterostructured Arrays as Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst

SUN Zhi-Yu# CAO Shuai# HUANG Xiao-Qin FAN Xiao-Ming* YANG Ze-Heng ZHANG Wei-Xin*
(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, Hefei* 230009, *China*)

Abstract: In this paper, we report the rational design and preparation of a new type of high-performance oxygen evolution electrocatalyst, namely 3D heterostructured Co_3O_4@NiMn-LDH (layered double metal hydroxide) arrays supported on Ni foam (Co_3O_4@NiMn-LDH/NF). It was prepared via facile two-step hydrothermal reactions. Compared with Co_3O_4, NiMn-LDH and traditional RuO_2 electrocatalysts, the as-prepared Co_3O_4@NiMn-LDH/NF presents better electrocatalytic oxygen evolution performance, achieving a low overpotential of 282 mV at 50 mA·cm^{-2} with a Tafel slope of 64 mV·dec^{-1} in 1 mol·L^{-1} KOH solution. Through designing effective interface engineering, the Co_3O_4@NiMn-LDH/NF combines synergistically the excellent electrocatalytic activity of Co_3O_4 and NiMn-LDH. The Co_3O_4 nanowire array based on Ni foam as a core structure with abundant void spaces not only exposes more active sites, but also ensures easy diffusion of electrolyte and fast release of gas products. And the NiMn-LDH nanosheets on the Co_3O_4 nanowire array provide rich hydrophilic groups and active sites for easy access of water molecules, thus facilitating efficient oxygen evolution reaction.

Keywords: electrocatalytic oxygen evolution; Co_3O_4@NiMn-LDH; hydrothermal; heterostructure

收稿日期:2020-04-15。收修改稿日期:2020-06-07。
国家自然科学基金(No.91834301,91534102,21808046)和安徽省科技重大专项(No.201903a05020021)资助项目。
#共同第一作者。
*通信联系人。E-mail:xmfan@hfut.edu.cn,wxzhang@hfut.edu.cn

0 引 言

氢能作为理想的二次能源,具有零碳排放和高效率等优点,被视为传统化石燃料的潜在替代品[1]。电化学全解水,包括析氢反应(HER)和析氧反应(OER),是一种非常有前景的制氢方式。电解池阴极部分涉及HER,而阳极部分进行OER[2-3]。迄今为止,限制电解水反应的重要原因之一是缓慢的析氧反应动力学和较高的过电势。贵金属及其衍生物(如铂/碳、IrO_2和RuO_2[4]等)对OER和HER均表现出卓越的电催化性能,但是高成本和稀缺资源严重阻碍了它们的广泛应用[5]。因此,发展高效、稳定且储量丰富的非贵金属电催化剂成为目前电解水制氢领域的研究热点。

近年来,钴氧化物(Co_3O_4)由于其具有高的电催化析氧反应活性,在电解水领域引起了广泛关注[6]。迄今为止,已经开发出多种基于Co_3O_4的OER催化剂,例如设计微纳结构(纳米线、纳米片、纳米笼)[7],与纳米碳材料(碳纳米颗粒、纳米管、石墨烯)[8]复合等来增强Co_3O_4的电化学析氧反应催化性能。但在析氧反应期间,当电流密度为10 mA·cm^{-2}时,Co_3O_4电极的过电势通常大于350 mV[9],而且在这些电极的制造过程中使用的聚合物粘合剂不仅会降低Co_3O_4电极的电子电导率,也会阻碍离子传输,这会产生较高的极化作用,极大地限制了Co_3O_4在电催化领域中的应用。因此,通过在导电基底上进行原位生长开发无粘结剂的Co_3O_4电极是一种提高其催化活性的有效策略。例如,Huang等[10]在碳布上合成核壳结构的Co_3O_4@ZIF/CC纳微阵列,在10 mA·cm^{-2}电流密度下过电势为312 mV,导电基底和核壳结构的构建提高了Co_3O_4的催化活性。尽管取得了这些进展,Co_3O_4基电极催化剂的OER催化性能仍不能令人满意。层状双金属氢氧化物(LDHs)[11]因其中间层由多种金属阳离子和电荷平衡的阴离子,组成具有独特的分层结构,有利于水分子的扩散和气态产物的快速释放。过渡金属铁、钴、镍基LDHs因其低成本、含量高和出色的OER催化性能受到了广泛的关注[12-13]。目前,关于NiMn-LDH作为OER电催化剂的研究相对较少。Zhang等[14]根据密度泛函理论(DFT)计算和实验结果表明,δ-MnO_2衍生的Mn^{3+}是催化OER的高活性位点。这一结果预示着NiMn-LDH也有可能是一种有前景的OER电催化剂。但是,NiMn-LDH较差的电导率会限制其OER活性。因此,与导电材料复合,借助导电基质或涂层克服其低电导率缺点,将有利于为电催化剂提供有效的电子转移[15]。泡沫镍(NF)拥有三维(3D)网络结构和出色的导电性,基于泡沫镍基底生长的催化剂有利于暴露更多的活性位点和促进有效的电子转移[16]。

基于此,我们设计、制备了基于泡沫镍基底的3D异质结构Co_3O_4@NiMn-LDH/NF阵列。在3D异质结构纳米阵列中,Co_3O_4纳米线阵列原位生长在泡沫镍表面,而NiMn-LDH纳米片均匀锚定在Co_3O_4纳米线阵列表面,形成3D异质结构Co_3O_4@NiMn-LDH阵列。研究发现Co_3O_4纳米线与蜂窝状NiMn-LDH纳米片对3D异质结构Co_3O_4@NiMn-LDH阵列的析氧催化性能具有协同促进作用。其中,具有空隙的Co_3O_4纳米线阵列作为中间的核心支撑结构,不仅有利于暴露更多的活性位点,而且有利于电解液的扩散和气体产物的释放;而依附于Co_3O_4纳米线阵列上的NiMn-LDH异质结构纳米片层则富有更多的亲水性基团,使得活性位点更易与水结合。此外,Co_3O_4与NiMn-LDH之间的电子相互作用也有利于电催化析氧过程。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合氯化镍、六水合氯化钴、四水合氯化锰、尿素、氢氧化钾、氧化钌、无水乙醇等均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 Co_3O_4/NF样品制备

将1 mmol六水合氯化钴和3.3 mmol尿素溶解在30 mL去离子水中,然后使用恒定磁力搅拌器搅拌溶液30 min。随后,将溶液转移至50 mL高压釜中,将清洗干净的泡沫镍片(2 cm×4 cm)浸入反应溶液中,并密封于高压釜中120 ℃保持10 h。反应结束后,取出泡沫镍样品依次用去离子水和乙醇洗涤3次,在60 ℃下干燥3 h,然后在350 ℃下在空气中退火3 h,得到Co_3O_4/NF样品。

1.2.2 NiMn-LDH/NF样品制备

将1 mmol四水合氯化锰和3 mmol六水合氯化镍、5 mmol六亚甲基四氨溶解在30 mL去离子水中,然后使用恒定磁力搅拌器搅拌溶液30 min。随后,将溶液转移至50 mL高压釜中,将清洗干净的泡沫镍片(2 cm×4 cm)浸入反应溶液中,将高压釜密封并在90 ℃下保持10 h,待反应完成后取出泡沫镍样品

并用水和乙醇洗涤 3 次,并在 60 ℃下干燥 3 h,得到 NiMn-LDH/NF 样品。

1.2.3　Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 样品制备

将 1 mmol 四水合氯化锰和 3 mmol 六水合氯化镍、5 mmol 六亚甲基四氨溶解在 30 mL 去离子水中,然后使用恒定磁力搅拌器搅拌溶液 30 min。之后,将溶液转移至 50 mL 高压釜中,将所制备的 Co_3O_4/NF 样品放于高压釜的溶液中,密封高压釜并在 90 ℃保持 10 h。反应完成后,取出样品,用水和乙醇分别洗涤 3 次,并在 60 ℃下干燥 3 h 得到 Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 样品。

1.3　材料结构表征

采用荷兰 X′ Pert PRO MPD 型 X 射线衍射(XRD)仪分析样品的物相结构,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,管电压为 40 V,管电流为 40 mA,扫描速度为 4 (°)·min^{-1},扫描角度为 10°~80°;分别采用 SU8020 型场发射扫描电子显微镜(FESEM,加速电压为 5 kV)、JEM-1400flash 型 LaB6 透射电子显微镜(TEM,低电压为 120 kV)以及 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(HRTEM,加速电压为 200 kV)表征样品形貌与晶面结构;采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)来表征样品表面的元素及元素化合价态,使用 Al 靶 $K\alpha$ 辐射($h\nu$=1 486.6 eV)作为激发源。

1.4　电化学性能测试

采用 CHI 660E 电化学工作站(中国上海)进行电化学性能测试。所有电化学测试均在 1 mol·L^{-1} KOH 电解液中进行。采用三电极体系,剪裁(1 cm×1 cm)泡沫镍负载的电极材料作为工作电极,铂丝电极作为对电极,Hg/HgO 电极为参比电极。极化曲线的扫描速率为 10 mV·s^{-1},扫描范围为 0.1~0.8 V(vs Hg/HgO),循环伏安曲线扫描范围为 0.1~0.2 V(vs Hg/HgO),稳定性测试在电流密度为 50 mA·cm^{-2} 下进行,测试时间为 50 h。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

利用 XRD 对样品进行物相分析,图 1 为去除泡沫镍基底得到的 Co_3O_4、NiMn-LDH 和 Co_3O_4@NiMn-LDH 样品的 XRD 图。样品 Co_3O_4 的衍射花样可以标定为立方晶系的 Co_3O_4 晶体(PDF No.43-1003)。位于 2θ=18.8°、31.2°、36.8°、59.4°、65.1°的特征衍射峰分别对应于 Co_3O_4 的(111)、(220)、(311)、(511)和(440)晶面,表明 Co_3O_4 样品具有较高的结晶度。NiMn-LDH 样品位于 2θ=11.7°、22.6°、33.5°、59.9°的特征衍射峰与最近报道的 NiMn-LDH (PDF No.38-0715)的(003)、(006)、(101)、(110) 晶面一致[17-18]。对比分析 Co_3O_4@NiMn-LDH 样品的 XRD 特征衍射峰与 Co_3O_4 和 NiMn-LDH 样品的 XRD 特征峰可以确定,Co_3O_4 相与 NiMn-LDH 相共存在 Co_3O_4@NiMn-LDH 样品中,并且 Co_3O_4 与 NiMn-LDH 复合前后峰形及位置均没有明显改变,表明 2 种材料复合并没有改变其物相结构。

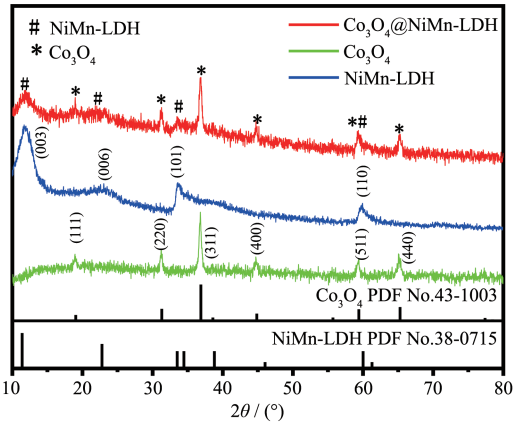

图 1　Co_3O_4、NiMn-LDH 和 Co_3O_4@NiMn-LDH 样品的 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of Co_3O_4, NiMn-LDH and Co_3O_4@NiMn-LDH samples

Co_3O_4 纳米线阵列的 FESEM 图(图 2a 和 2b)显示 Co_3O_4 纳米线均匀的排列形成阵列结构。图 2c 和 2d 是在泡沫镍基底上生长的 NiMn-LDH 纳米片阵列的 FESEM 图。由图可知,NiMn-LDH 纳米片有序地在泡沫镍表面排列形成蜂窝状阵列。

Co_3O_4@NiMn-LDH 阵列的 FESEM 图(图 3a 和 3b)显示 NiMn-LDH 纳米片均匀地依附于 Co_3O_4 纳米线表面,生长形成 3D 异质结构阵列,排列形成蜂窝状,纳米片厚度约 20 nm。所获得的 Co_3O_4@NiMn-LDH 阵列在基底上规则地排列,仍然较好地保持了阵列结构。这种电极设计不仅确保了活性材料与泡沫镍基底的良好接触,增强其机械附着力和促进电子传输,而且充分利用了 3D 空间,增加材料与电解质的接触面积,为析氧反应提供更多的活性位点。

Co_3O_4@NiMn-LDH 的 TEM 图(图 3c)进一步证实 NiMn-LDH 纳米片依附于 Co_3O_4 纳米线表面,生长形成核壳结构。Co_3O_4 纳米线作为核,其直径约为 80 nm,由细小的颗粒聚积而成。在 Co_3O_4 纳米颗粒之间可以观察到许多孔隙,这些孔隙不仅有利于暴露

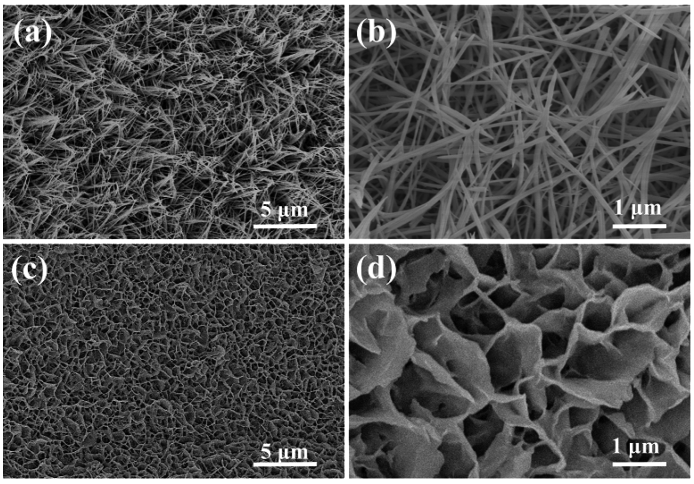

图2 (a、b) Co_3O_4/NF的FESEM图; (c、d) NiMn-LDH/NF的FESEM图

Fig.2 (a, b) FESEM images of Co_3O_4/NF; (c, d) FESEM images of NiMn-LDH/NF

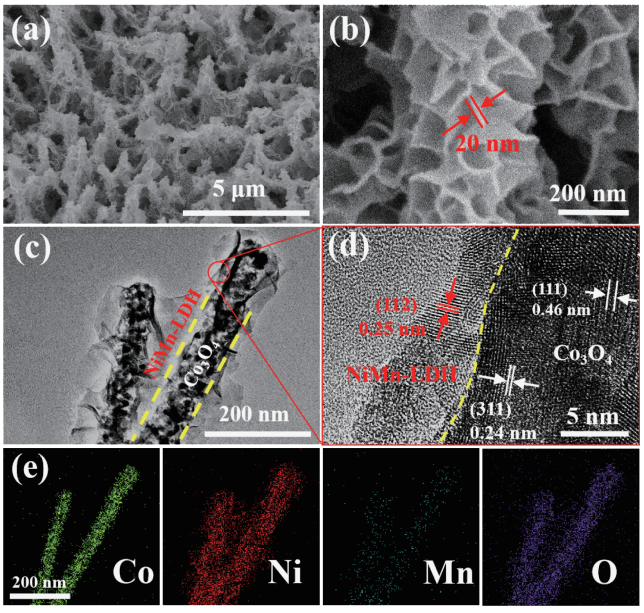

图3 (a、b) Co_3O_4@NiMn-LDH/NF样品的FESEM图; Co_3O_4@NiMn-LDH样品的(c) TEM图、(d) HRTEM图和(e) EDS面扫图

Fig.3 (a, b) FESEM images of Co_3O_4@NiMn-LDH/NF sample; (c) TEM image, (d) HRTEM image and (e) EDS-mappings of Co_3O_4@NiMn-LDH sample

更多的催化活性位点,而且有利于电解液的扩散和气体产物的释放、逸出,从而提高其电催化性能。NiMn-LDH纳米片作为壳层包覆在Co_3O_4纳米线表面形成蜂窝状阵列结构,其径向厚度约为50~100 nm。其中,蜂窝状阵列具有的孔隙结构为电解液扩散到核层活性位点以及为氧气气泡快速释放、逸出提供了便捷通道。图3d的HRTEM图显示,NiMn-LDH纳米片以Co_3O_4纳米线为依附位点外延生长,形成异质结构,如图3c中黄色虚线所示。NiMn-LDH纳米片和Co_3O_4纳米线之间存在清晰的界面区域。在图3c中0.46和0.24 nm的晶格条纹分别对应于Co_3O_4的(111)和(311)晶面;0.25 nm的晶格条纹则对应于NiMn-LDH的(112)晶面。对异质结构Co_3O_4@NiMn-LDH阵列进行能量色散X射线谱(EDS)测试,研究其详细元素分布。如图3e所示,Co元素主要分布在内部核心区域,Ni、Mn元素则分布在整个纳米棒上,显示出纳米棒的核壳结构。基于此结构,一维Co_3O_4作为电极材料的核层促进了电子沿轴向的传输,并且Co_3O_4纳米线作为支架可以稳定地支撑和固定NiMn-LDH纳米片,从而增强其稳定性[19]。另外,负载的纳米片增加了活性位点的暴露,使其充分与电解质接触。

采用 XPS 进一步研究复合材料的形成及元素价态。如图 4 所示，Co_3O_4@NiMn-LDH 由 Co、Ni、Mn、O 元素组成。图 4a 为 Co2*p* 的高分辨 XPS 能谱，782.38 和 797.8 eV 处的特征峰对应 Co^{2+}(786.4 和 802.5 eV 处的特征峰为 Co^{2+} 的卫星峰)，795.63 和 780.1 eV 处的特征峰对应 Co^{3+}，证实了 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的存在[20]。相较于 Co_3O_4 中 Co2*p* 的特征峰，我们注意到 Co_3O_4@NiMn-LDH 的 Co2*p* 特征峰向高能态迁移 1.1 eV，这一结果表明，Co_3O_4 与 NiMn-LDH 之间的电子相互作用导致了界面上电荷的重新分布。O1*s* 的高分辨 XPS 能谱(图 4b)从低能态到高能态可以解析为晶格氧、吸附的 -OH/-OOH 和水。在 Co_3O_4 与 NiMn-LDH 结合后，Co_3O_4@NiMn-LDH 的 O1*s* 能谱中吸附态 -OH/-OOH 占据主导地位。以上结果表明，在 Co_3O_4@NiMn-LDH 异质界面上存在电子转移[21]，Co_3O_4@NiMn-LDH 的表面富有更多的亲水型基团。由 Ni2*p* 高分辨 XPS 能谱(图 4c)，Co_3O_4@NiMn-LDH 与 NiMn-LDH 的拟合峰没有明显的差异，表明 Ni 元素在 Co_3O_4@NiMn-LDH 与 NiMn-LDH 中保持相同的价态。图 4d 为 Mn2*p* 的高分辨 XPS 能谱，639.4 和 644.5 eV 处的特征峰分别对应于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+}。文献[22]表明在层状双金属氢氧化物中，Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 可以替代层状金属氧化物中的 Ni^{2+}，形成 NiMn-LDH。

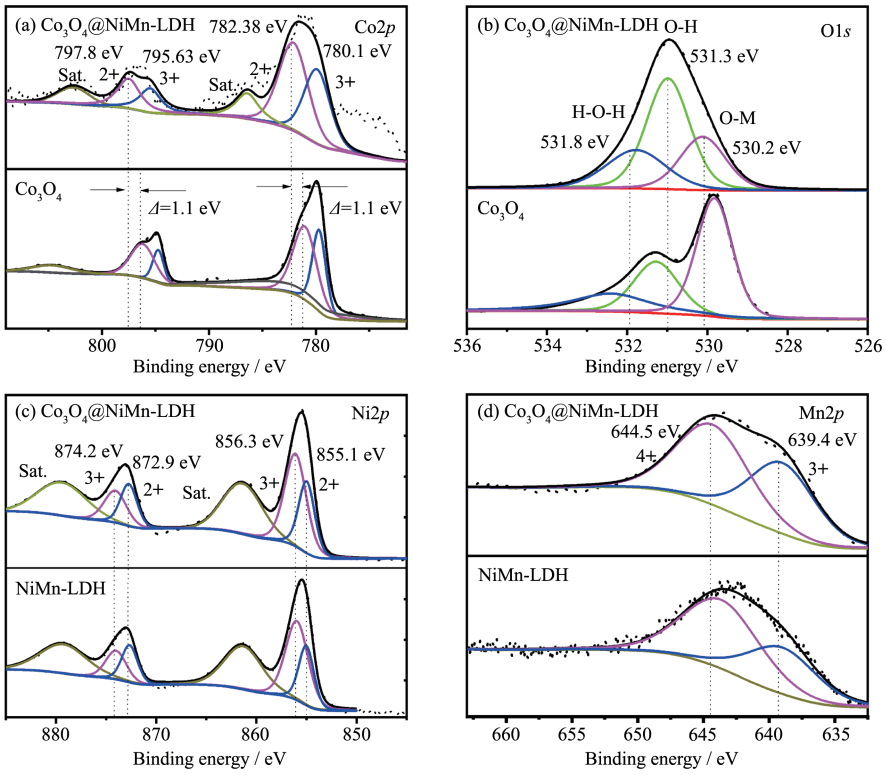

图 4　Co_3O_4@NiMn-LDH 与 Co_3O_4 样品的(a) Co2*p* 和(b) O1*s* 高分辨图谱；Co_3O_4@NiMn-LDH 与 NiMn-LDH 样品的(c) Ni2*p* 和(d) Mn2*p* 高分辨图谱

Fig.4　High-resolution XPS spectra of (a) Co2*p* and (b) O1*s* from Co_3O_4@NiMn-LDH and Co_3O_4; High-resolution XPS spectra of (c) Ni2*p* and (d) Mn2*p* from Co_3O_4@NiMn-LDH and NiMn-LDH

2.2　催化剂的析氧催化性能

采用标准三电极体系在碱性介质(1 mol·L^{-1} KOH)溶液中测试 Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 的电催化析氧性能。作为对比，在相同的实验条件下，对 Co_3O_4/NF、NiMn-LDH/NF、商业化 RuO_2 和空白泡沫镍进行相关测试。由线性扫描伏安极化曲线(LSV，图 5a)可知，Co_3O_4@NiMn-LDH/NF、Co_3O_4/NF、NiMn-LDH/NF、商业化 RuO_2 达到 50 mA·cm^{-2} 的电流密度所需过电势分别为 282、336、354、393 mV。通过对比可知，Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 在测试中表现出比 Co_3O_4/NF、NiMn-LDH/NF 和商业化的 RuO_2 更优异的电催化性能。与目前已报道的大多数金属氧化物催化剂相比(表 1)，这种 3D 异质结构 Co_3O_4@NiMn-LDH 阵列具有优异的电催化析氧性能。相应的 Tafel 图(图 5b)显

示 Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 的 Tafel 斜率仅为 64 mV·dec^{-1}，明显低于 NiMn-LDH/NF(114 mV·dec^{-1})和 Co_3O_4(89 mV·dec^{-1})。这表明 3D 异质结构 Co_3O_4@NiMn-LDH 阵列具有最优的 OER 催化速率。

通过电极的双层电容(C_{dl})估算电化学活性面积。如图 5c 所示，Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 的双电层电容为 102.44 mF·cm^{-2}，该值明显高于 Co_3O_4/NF(85.23 mF·cm^{-2})和 NiMn-LDH/NF(5.4 mF·cm^{-2})。更大的活性面积可以产生更多的活性位点[30]，由此表明 3D 异质结构 Co_3O_4@NiMn-LDH 阵列暴露的活性位点更多，使得其表现出更优异的电催化性能。

稳定性是评估催化剂的另一个重要参数。采用计时电势法在 1 mol·L^{-1} KOH 溶液中对 Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 进行电催化析氧稳定性测试(图 5d)。测试结果表明，在 50 mA·cm^{-2}的电流密度下经过 50 h 的电催化析氧反应后，Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 的过电势没有明显的增加，表现出优异的 OER 稳定性。

Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 具有优异的 OER 性能可归因于：(1) 3D 异质结构 Co_3O_4@NiMn-LDH 阵列中

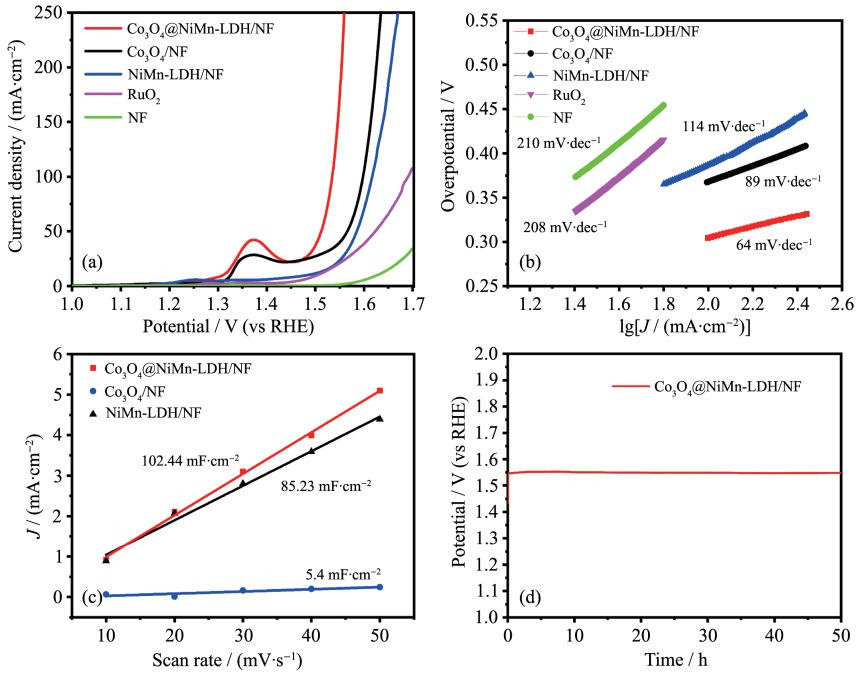

图 5 Co_3O_4@NiMn-LDH/NF、Co_3O_4/NF、NiMn-LDH/NF、RuO_2 和 NF 的(a) LSV 曲线和(b) 塔菲尔曲线；(c) Co_3O_4@NiMn-LDH/NF、Co_3O_4/NF 和 NiMn-LDH/NF 的双电层电容；(d) Co_3O_4@NiMn-LDH/NF 的稳定性测试

Fig.5 (a) LSV curves and (b) Tafel plots of Co_3O_4@NiMn-LDH/NF, Co_3O_4/NF, NiMn-LDH/NF, RuO_2 and NF; (c) Electrochemical double-layer capacitance of Co_3O_4@NiMn-LDH/NF, Co_3O_4/NF and NiMn-LDH/NF; (d) Long-term stability test of Co_3O_4@NiMn-LDH/NF

表 1 Co_3O_4@NiMn-LDH 催化剂的 OER 活性与文献结果比较

Table 1 Comparison of OER activity for Co_3O_4@NiMn-LDH catalysts with that of literatures

Electrocatalyst	J / (mA·cm^{-2})	η / mV	b / (mV·dec^{-1})	Electrolyte solution	Ref.
Co_3O_4@NiMn-LDH	50	282	64	1 mol·L^{-1} KOH	This work
Flower-like ultrathin Co_3O_4	10	400	70	1 mol·L^{-1} KOH	[23]
Ar-plasma-engraved Co_3O_4	10	390	70	1 mol·L^{-1} KOH	[24]
Co_3O_4	10	325	108	1 mol·L^{-1} KOH	[25]
NiMn-LDH	10	350	83	1 mol·L^{-1} KOH	[26]
Modified NiO@Co_3O_4	10	290	68	1 mol·L^{-1} KOH	[27]
Ni/$NiFe_2O_4$	10	299	73	1 mol·L^{-1} KOH	[28]
Co_3O_4@NiFe-LDH	50	290	53	1 mol·L^{-1} KOH	[29]

Co_3O_4和NiMn-LDH本身具有良好的催化活性,而且两者具有协同催化作用,进一步提高了复合材料的催化性能。(2) Co_3O_4与NiMn-LDH之间存在的电子转移有利于促进电子传输;NiMn-LDH纳米片表面富有更多的亲水性基团,使得活性位点更易与水结合,从而使其具有高效析氧动力学性能。(3) 泡沫镍载体具有良好的机械强度、较大的比表面积和良好的导电性,有利于离子和电解质的扩散。(4) 以Co_3O_4多孔纳米线作为核结构支撑蜂窝状的NiMn-LDH纳米片,增加了其活性接触面积,并且垂直排列的3D异质结构Co_3O_4@NiMn-LDH阵列为电解质扩散到内部活性位点以及产生的氧气气泡快速释放、逸出提供了便捷通道。

3　结　论

通过简单的两步水热法在泡沫镍基底上设计、制备了以Co_3O_4为核、蜂窝状NiMn-LDH为壳的Co_3O_4@NiMn-LDH核壳异质结构纳米棒阵列电解水析氧电催化剂。研究发现,Co_3O_4纳米线与蜂窝状NiMn-LDH纳米片的协同促进作用使得异质结构的Co_3O_4@NiMn-LDH阵列具有优异的析氧催化性能,Co_3O_4@NiMn-LDH/NF在1 mol·L^{-1} KOH溶液中达到50 mA·cm^{-2}电流密度时的析氧过电位仅为282 mV,塔菲尔斜率为64 mV·dec^{-1},并且表现出优异的析氧稳定性。基于泡沫镍基底的3D异质结构Co_3O_4@NiMn-LDH阵列有望成为电解水领域高效的析氧催化剂。

参考文献:

[1] Shi Q R, Zhu C Z, Du D, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, **48**: 3181-3192

[2] Suen N T, Hung S F, Quan Q, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46** (2):337-365

[3] Hu C L, Zhang L, Zhao Z J, et al. *Adv. Mater.*, **2017**, **29**: 1701820

[4] ZHOU Qi(周琦), DUAN De-Dong(段德东), FENG Ji-Wei(冯基伟). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(12): 2301-2310

[5] Zhong D Z, Zhang L, Li C C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**: 16810-16817

[6] Yu H J, Shang L, Bian T, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**(25): 5080-5086

[7] Ma X J, Kong L B, Zhang W B, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **130**:660-669

[8] Xu Y Q, Zang W F, Li Y G, et al. *J. Energy Chem.*, **2020**,**43**: 52-57

[9] LiuY, Fan D Q, Chen Z P, et al. *Sci. Bull.*, **2020**,**65**:460-466

[10]Zhong Y T, Pan Z H, Wang X, et al. *Adv. Sci.*, **2019**, **6**(11): 1802243

[11]Liu J, Wang J S, Zhang B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(18):15364-15372

[12]Lv L, Yang Z X, Chen K, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2019**,**9** (17):1803358

[13]Song F, Hu X L. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:4477

[14]Zhao Y X, Chang C, Teng F, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, **7**:1700005-1700011

[15]Jia D D, Gao H Y, Xing L W, et al. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58** (10):6758-6764

[16]Liu J, Wang J S, Zhang B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(18):15364-15372

[17]Yuan Y, Zhou J, Rafiq M I, et al. *Electrochim. Acta*, **2019**, **295**:82-91

[18]Guo X L, Zhang J M, Xu W N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**:20579-20587

[19]Guo X L, Liu X Y, Hao X D, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, **194**:179-186

[20]Wang Y C, Zhou T, Jiang K, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, **4**(16):1400696

[21]Li H Y, Chen S M, Zhang Y, et al. *Nat. Commun.*, **2018**,**9**: 2452

[22]Xu C H, Guo X L, Zheng T X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**:10243-10252

[23]Wu H T, Sun W, Shen J R, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**(21): 10221-10231

[24]Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(17):5277-5281

[25]Dong D, Liu Y, Li J H, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2016**,**33** (12):887-895

[26]Jia G, Hu Y F, Qian Q F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:14527-14534

[27]Cheng F R, Fan X M, Chen X K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**,**58**:16581-16587

[28]LIU Guang(刘光), YAO Rui(姚瑞), ZHAO Yong(赵勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(8): 1494-1500

[29]Guo X L, Hu X L, Wu D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**:21506-21514

[30]Zhang H, Li X, Haehnel A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, **28**(14):1706847-1706858