

# 阴极等离子体电解沉积铁镍/氮掺杂碳 及其电催化产氧

姜艳丽<sup>1</sup>, 戴鹏程<sup>2</sup>, 王建康<sup>2</sup>, 夏琦兴<sup>2</sup>, 姚忠平<sup>2</sup>, 姜兆华<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨学院 化学系, 哈尔滨 150086; 2. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** **目的** 提高阳极产氧催化剂的催化活性与稳定性, 降低电解水制氢能耗。**方法** 在含尿素、甲酰胺及三乙醇胺的有机体系电解液中, 采用阴极等离子体电解沉积技术于 TC4 钛合金表面沉积了 FeNi/N 掺杂碳膜层, 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱仪 (Raman) 及 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 对所合成材料的物相组成、形貌及表面元素价态进行表征。采用三电极体系, 所合成膜层作为工作电极, 铂丝与饱和甘汞电极分别作为对电极与参比电极, 通过线性扫描伏安法 (LSV)、塔菲尔曲线、电化学阻抗谱及计时电位法于 1.0 mol/L KOH 溶液中评价了所合成材料的电催化产氧活性与稳定性。**结果** 所合成膜层物相主要由 FeNi、N 掺杂碳构成, 表面呈粗糙多孔结构, 电解沉积 70 min 所得 FeNi/N 掺杂碳在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的析氧过电位为 0.20 V, 显著低于反应 10、40、100 min 下所得样品, 产氧性能优于贵金属 IrO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub>, 同时该样品呈现出较低的电荷转移电阻 (1.75  $\Omega$ ) 和塔菲尔斜率 (38.3 mV/dec), 以及优异的稳定性。**结论** 膜层表面粗糙多孔结构可有效增强传质, 并为电催化产氧提供丰富的活性位点, 进而改善其产氧性能。此外, 材料简易的制备方法及自支撑结构可简化电极制备成本, 使其在电解水领域表现出潜在的应用前景。

**关键词:** TC4 钛合金; 阴极等离子体电解沉积; FeNi 合金; N 掺杂碳; 电催化产氧

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0088-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.009

## FeNi/N Doped Carbon Coating by Cathodic Plasma Electrolytic Deposition and Its Electrocatalytic Oxygen Production

JIANG Yan-li<sup>1</sup>, DAI Peng-cheng<sup>2</sup>, WANG Jian-kang<sup>2</sup>,  
XIA Qi-xing<sup>2</sup>, YAO Zhong-ping<sup>2</sup>, JIANG Zhao-hua<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Harbin University, Harbin 150086, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the catalytic activity and stability of the anodic electrocatalyst for oxygen evolution

收稿日期: 2023-02-11; 修订日期: 2023-05-04

Received: 2023-02-11; Revised: 2023-05-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51571076)

Fund: General Program of the School of Chemistry and Chemical Engineering National Natural Science Foundation of China (51571076)

作者简介: 姜艳丽 (1976—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为表面功能改性及应用。

Biography: JIANG Yan-li (1976-), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface function modification and application.

通讯作者: 姚忠平 (1971—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程和涂层技术及能源环境材料开发。

Corresponding author: YAO Zhong-ping (1971-), Male, Doctor, Research fellow, Research focus: surface engineering and coating technology and R&D of energy and environmental materials.

引文格式: 姜艳丽, 戴鹏程, 王建康, 等. 阴极等离子体电解沉积铁镍/氮掺杂碳及其电催化产氧[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 88-95.

JIANG Yan-li, DAI Peng-cheng, WANG Jian-kang, et al. FeNi/N Doped Carbon Coating by Cathodic Plasma Electrolytic Deposition and Its Electrocatalytic Oxygen Production[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 88-95.

reaction (OER) and reduce the energy consumption of hydrogen production from water electrolysis. In this paper, FeNi/N-doped carbon coatings on TC4 titanium alloy were deposited by cathodic plasma electrolytic deposition technique in organic system electrolyte containing urea, formamide and triethanolamine. The phase composition, morphology and surface elemental valence of the synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). FeNi alloy and a spot of iron oxide was also found by XRD pattern. SEM image showed large number of pores and large particles on the coating surface were formed during cathodic plasma electrolytic oxidation, and there were many irregular pores in the coating, suggesting its porous structure. The thickness of the coating was about 145  $\mu\text{m}$ , and it was closely bound to the substrate. Raman confirmed the formation of carbon. The deposited carbon was from high temperature pyrolysis of organic phase while FeNi alloy was derived from anodic oxidation dissolution and subsequent cathodic reduction. The surface element composition and valent state was characterized by the XPS spectra. The surface of as-obtained sample was composed of C, O, Fe and Ni, consistent with the energy dispersive spectra (EDS) result. Fe 2p high-resolution XPS spectra showed divalent and trivalent iron on the sample surface due to the spontaneous oxidation of FeNi alloy. N doping was in the form of pyridinic N (398.6 eV), pyrrolic N (399.8 eV) and graphitic N (401.2 eV), confirmed by the C 1s high-resolution XPS spectrum. With three-electrode system, i.e., the as-synthesized coating as the working electrode, the platinum wire and the saturated calomel electrode (SCE) as the counter and reference electrodes, respectively, the electrocatalytic activity for oxygen production and long-term stability of the as-synthesized materials were evaluated by linear sweep voltammetry (LSV), Tafel curve, electrochemical impedance spectroscopy and chronopotentiometry in 1.0 mol/L KOH solution. The phase composition of the as-synthesized coating was mainly composed of FeNi and N-doped carbon, and the surface showed rough and porous structure. The OER overpotential at 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  of FeNi/N-doped carbon obtained by electrolytic deposition for 70 min was only 0.20 V, which was significantly lower than that obtained at 10 min, 40 min and 100 min (0.22 V). More importantly, the OER performance of this sample was superior to that of the precious metals  $\text{IrO}_2$  and  $\text{RuO}_2$ . Meanwhile, this sample showed lower charge transfer resistance (1.75  $\Omega$ ), Tafel slope (38.3  $\text{mV}/\text{dec}$ ). The overpotential of this catalyst had no obvious change even running 48 000 s at 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , indicating robust long-term stability. The rough and porous structure of the coating surface can effectively enhance the mass transfer and provide abundant active sites for electrocatalytic oxygen production, thus improving OER performance. Additionally, the simple preparation method and self-supporting structure of the material can simplify the preparation cost of the electrode, thus shows a potential application prospect in water electrolysis for green hydrogen production.

**KEY WORDS:** TC4 titanium alloy; cathodic plasma electrolytic deposition; FeNi alloy; N doped carbon; oxygen evolution reaction

随着全球经济的快速发展, 传统化石能源如煤炭、石油等日趋枯竭, 能源短缺与环境污染问题日益凸显, 亟需开发可再生的清洁能源。当前以风能、太阳能、潮汐能等清洁能源的研究已取得突破性进展, 但此类能源受自然环境的限制过多, 且存在产能过剩及弃光、弃风、弃水现象。而氢能具有来源广、清洁可再生及比能量密度高等优点, 因而受到研究人员的广泛关注与研究<sup>[1-2]</sup>。

目前, 氢气主要来自煤炭、石油、天然气等化石燃料的重整, 该方法制得的氢气纯度不高、含有其他杂质气体如 CO, 且存在 CO<sub>2</sub> 排放等环境问题, 限制了其在氢燃料电池领域的应用<sup>[3-5]</sup>。而利用可再生能源电解水制氢不仅制得的氢气纯度高、原料来源丰富、设备简单, 而且可有效消纳可再生能源, 从而为我国低碳可持续发展提供有效的解决途径。由于阳极产氧反应 (OER) 涉及四电子-四质子耦合反应, 而该反应是导致电解水能耗高的主要原因, 为了实现低

成本、高效率的电解水制氢, 亟需开发高催化活性与稳定性、廉价易得的阳极催化剂。

目前, 贵金属 Ru、Ir 基催化材料在 OER 反应中表现出优异的催化活性, 但价格高、稀缺且稳定性差限制了其广泛应用<sup>[6-7]</sup>。针对上述问题, 研究人员开发了一系列过渡金属 (Fe、Ni、Co、Mn 等) 基催化材料用于电催化产氧, 其中, Fe、Ni 基催化材料在 OER 性能上表现出较高的活性与稳定性, 呈现出潜在的应用前景<sup>[8-11]</sup>。Jin 等<sup>[12]</sup>采用水热及后续的电化学氧化法在泡沫镍表面沉积了 Mo、Fe 改性  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  纳米片, 实现了其在 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  下的 OER 过电位仅为 280 mV 的优异性能。Xiao 等<sup>[13]</sup>通过理论计算发现,  $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{OOH}$  材料可通过 Ni、Fe 两组分在 OER 过程中承担不同功能即形成活性氧自由基与催化 O—O 间耦合的作用, 从而发挥两者间协同, 增强材料 OER 性能。Zhang 等<sup>[14]</sup>采用液相模板合成法制备了双壳层 Ni-Fe 层状双羟基化合物, 实现

了高效电解水产氧,其在 20 mA/cm<sup>2</sup>下的 OER 过电位仅为 246 mV。为了进一步改善 FeNi 基材料的 OER 性能, Liu 等<sup>[15]</sup>通过液相聚合法及后续高温热解法制备了多孔 N 掺杂碳包埋 NiFe/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米材料并将其修饰玻碳电极,研究了其碱性 OER 性能,研究发现,优化后的材料在 10 mA/cm<sup>2</sup>下 OER 产氧过电位仅为 220 mV,显著优于 IrO<sub>2</sub> 催化剂。尽管 FeNi 基催化材料在 OER 产氧上已取得明显进展,但材料制备方法复杂、耗时长且多为粉体材料,需添加黏结剂将其修饰于集流体上,从而对材料导电性、OER 活性及稳定性等产生负面影响,限制了其广泛应用。

鉴于此,本论文采用一步阴极等离子体电解沉积技术在 TC4 钛合金表面制备了 FeNi/N 掺杂碳固定化膜层催化材料,通过 XRD、SEM、Raman 及 XPS 详细表征了材料的物相组成及形貌,并评价了材料的碱性产氧性能。研究发现,通过调节沉积时间可实现其在 10 mA/cm<sup>2</sup>下 200 mV 的析氧过电位,并表现出优异的稳定性。简易的制备方法、材料优异的 OER 催化活性及稳定性使其在电解水领域表现出潜在的应用前景。

## 1 试验

### 1.1 FeNi 合金/N 掺杂碳涂层制备

TC4 合金(Ti6Al4V)抛光预处理:依次选用 1000 目和 2000 目砂纸打磨 30 min 至表面成镜面光滑,立刻用去离子水和无水乙醇进行超声清洗,随后吹风机烘干;抛光后样品使用聚四氟乙烯胶带缠绕样品表面,使裸露面积为 25 mm×10 mm×2 mm,用于沉积 FeNi 合金/N 掺杂碳涂层。

配制有机系电解液:将 60 g 尿素与 50 g 硝酸铵依次溶入含 400 mL 甲酰胺、500 mL 三乙醇胺及 100 mL 水的溶液中,充分搅拌至完全溶解。

阴极电解沉积 FeNi 合金/N 掺杂碳:将上述电解液转移到不锈钢电解槽中,接着将抛光至镜面的 TC4 样品待反应区域浸没在电解液液面以下,作为阴极与电源负极相连,正极与铁镍合金相连作为阳极。电源采用平均电压为 200 V 的脉冲电源供电,电源频率为 100 Hz,占空比为 30%,电极沉积时间为 10、40、70、100 min,反应过程中通过循环冷却水系统使电解液温度保持在 20 ℃,并通过磁力搅拌器强化湍流以加速散热与传质。

### 1.2 材料表征

所制备样品的物相组成采用(X-ray Diffraction, XRD)确定, XRD 测试中 X 射线源采用 Cu 靶,辐射波长  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ , 电流 30 mA, 电压 40 kV, 扫描速度 10 (°)/min, 扫描范围 10°~90°。样品表面元素化学组成、价态及含量采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray

Photoelectron Spectroscopy, XPS)予以确定, XPS 测试采用单色 Al K $\alpha$  作为辐射光源( $h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$ , 10.0 kV), 通过对比 C 1s 结合能 284.6 eV 来校准各元素分谱。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)观察样品表面及横截面形貌,并通过 EDS 能谱仪分析样品元素含量。Raman 测试采用 532 nm 的激光作为激发光源于型号为 Renishaw inVia 的拉曼光谱仪上完成。

## 1.3 性能测试

所合成样品的电化学测试在上海辰华 CHI760E 电化学工作站上进行,采用三电极体系,所合成样品作为工作电极,铂丝、饱和甘汞电极分别作为对电极与参比电极,于 1.0 mol/L KOH 电解液中完成。通过循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)研究材料的电催化产氧性能。通过塔菲尔(Tafel)曲线及电化学阻抗谱研究材料的电极反应动力学。饱和甘汞电极与可逆氢电极的换算公式以及过电位( $\eta$ )计算公式分别为:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E_{\text{SCE}}^0 + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad (2)$$

## 2 结果及分析

### 2.1 材料表征

图 1a—b 为电解沉积 70 min 钛合金表面 FeNi/N 掺杂碳表面形貌 SEM 图。由图 1a 可知,该催化剂分布有大量的孔隙与大颗粒,大颗粒平均尺寸为 30  $\mu\text{m}$ ,孔隙平均直径为 60  $\mu\text{m}$ 。对表面大颗粒进一步放大可得图 1b,该图显示,大颗粒表面同为多孔结构,孔径在 6  $\mu\text{m}$  左右,大颗粒表面附着的小颗粒平均尺寸为 1  $\mu\text{m}$ 。膜层表面丰富的多孔结构有利于增大催化剂比表面积,为提升催化反应速率创造有利条件。图 1c 与图 1d 分别为催化剂的截面形貌 SEM 图及相应的线扫描元素分布图。由图 1c 可知,TC4 钛合金表面沉积膜层厚度约为 145  $\mu\text{m}$ ,与基体结合十分紧密,且膜层内部存在较多形状不规则的孔道。图 1d 线扫描元素分布图显示,膜层主要由 Fe、Ni 元素组成。总之,该催化剂表面粗糙多孔结构可为 OER 反应中 OH<sup>-</sup> 的吸附及活化提供丰富的活性位点。此外,对该膜层进一步作了 EDS 能谱分析,所得膜层元素组分如表 1 所示,研究发现,膜层主要由元素 C、O、Ti、Cr、Fe 及 Ni 构成,原子数分数分别为 40.03%、22.46%、0.09%、0.21%、32.99%及 4.22%,其中 C 与 O 来源于电解液,而 Ti 来自金属基体,Cr、Fe 及 Ni 是由于在阴极电解沉积过程中阳极铁镍合金发生溶解并在阴极还原,进而沉积于阴极导致的。在 EDS 元素测试中并未发现 N 元素信号,这可能是由于膜层中 N 含量低,超出仪器检测限引起的。

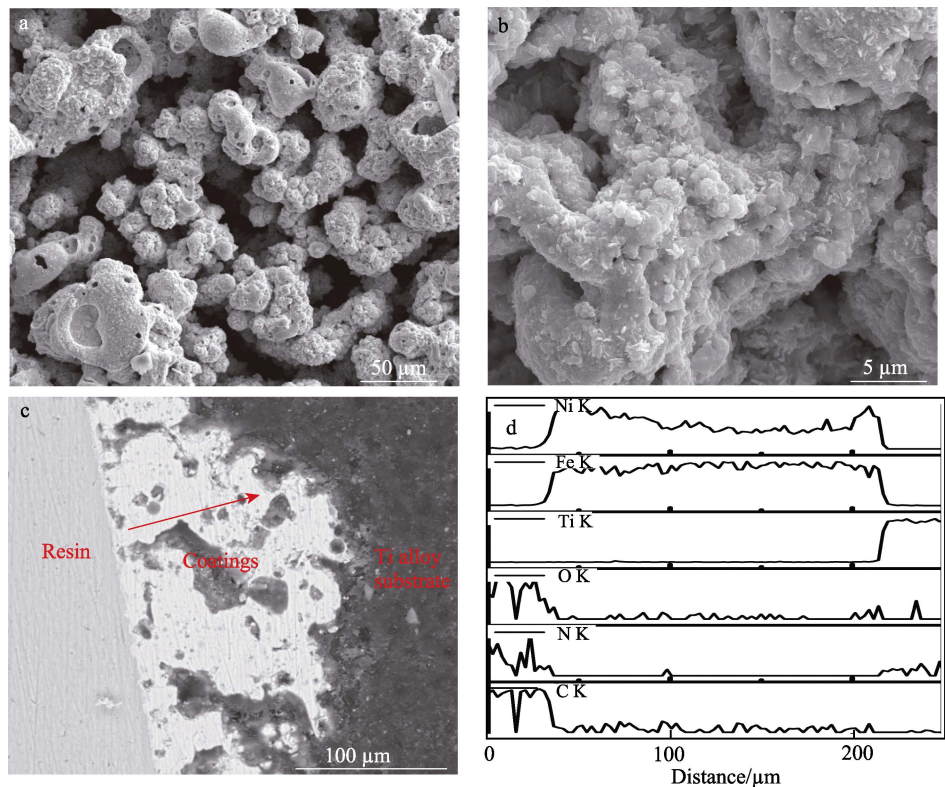


图 1 沉积 70 min 钛合金表面 FeNi/N 掺杂碳表面形貌 SEM 图 (a、b)、横截面 SEM 图 (c) 及相应的线扫描元素分布图 (d)

Fig.1 Surface morphology SEM image (a, b), cross-sectional view (c) and corresponding line scan elemental distribution map (d) of FeNi/N doped carbon deposited on Ti alloy for 70 min

表 1 沉积 70 min 钛合金表面 FeNi/N 掺杂碳 EDS 能谱

Tab.1 EDS spectra of FeNi/N doped carbon deposited on Ti alloy for 70 min

Content	C	N	O	Ti	Cr	Fe	Ni
Mass fraction/wt.%	16.32	0.00	12.20	0.15	0.37	62.54	8.42
Atomic fraction/at.%	40.03	0.00	22.46	0.09	0.21	32.99	4.22

为了进一步分析有机系等离子体电解沉积制备的膜层催化剂组成与结构,对电解沉积 10、40、70、100 min 所得 4 种样品进行 XRD 与 Raman 测试,测

试数据如图 2a—b 所示。XRD 图谱 (图 2a) 中存在一些明显的衍射峰,对应于碳及铁镍合金,其中,沉积的碳材料是在阴极等离子体电解过程中有机相发生高温热解形成的,铁镍合金来源于阳极氧化溶解并在阴极还原形成的。Raman 谱图 (图 2b) 显示,在电解 100 min 所得膜层中存在明显的拉曼峰,位于  $510\text{ cm}^{-1}$  和  $681\text{ cm}^{-1}$  波数的拉曼峰归因于到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰<sup>[16]</sup>,而位于  $1\,375\text{ cm}^{-1}$  与  $1\,543\text{ cm}^{-1}$  的特征峰分别为石墨碳的 D 峰与 G 峰<sup>[17]</sup>。因此,催化剂中除存在 FeNi 与石墨化碳外,还存在少量铁氧化物。

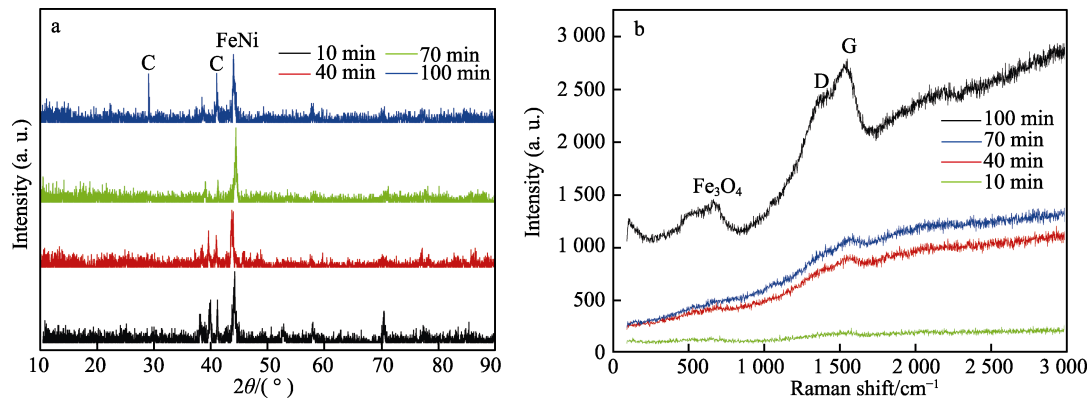
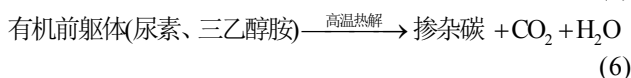
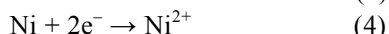
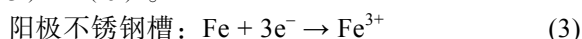


图 2 不同沉积时间下制备的 FeNi/N 掺杂碳的 XRD 图谱 (a) 与傅里叶红外光谱图 (b)

Fig.2 XRD pattern (a) and FTIR spectra (b) of FeNi/N doped carbon prepared under different deposition time

为了分析膜层表面元素组成及价态,对其进一步进行 XPS 测试,结果如图 3 所示。在 XPS 全谱图(图 3a)中可发现 C 1s、O 1s 及 Fe 2p、Ni 2p 的特征峰,但未发现 N 1s 的特征峰,可能是由于其含量低所致,因而膜层主要由 C、O、Fe 及 Ni 构成,与 EDS 分析结果相一致。高分辨 Fe 2p XPS 谱图(图 3b)显示,原始谱图中存在 2 个明显的峰,结合能位于 712.1 eV 与 724.7 eV 的峰分别对应 Fe 2p<sub>1/2</sub> 与 2p<sub>3/2</sub>, Fe 2p<sub>3/2</sub> 经分峰拟合后发现存在 3 个亚峰,位于 707.5 eV 的峰归因于 M—N 键(M: Fe/Ni)<sup>[18]</sup>,而 710.4 eV 与 713.2 eV 的特征峰分别由 Fe<sup>2+</sup>-O 与 Fe<sup>3+</sup>-O 引起<sup>[19]</sup>。材料表面高价铁的存在有利于碱性条件下 OH<sup>-</sup> 的吸附和转化,进而改善其碱性 OER 性能。C 1s XPS 谱图(图 3c)经分峰拟合后,在结合能 283.4 eV 及 284.5 eV 的峰分别对应 C—M、C—C 键<sup>[20]</sup>,而在 285~286.3 eV 处的峰对应 C—N/C—O 键<sup>[21-22]</sup>。N 1s XPS 谱图(图 3d)显示,样品表面存在 N 元素,经分峰拟合发现,N 元素在样品中主要以吡啶碳(398.6 eV)、吡咯氮(399.8 eV)及石墨化氮(401.2 eV)存在<sup>[23]</sup>。

钛合金表面 FeNi/N 掺杂碳形成过程化学反应见式(3)~(6)。



不锈钢槽中含有的 Fe、Ni 成分在阳极高电位下会失去电子而产生 Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>,并在电场力作用下迁移至阴极,随后得到电子生成 FeNi 合金,于此同时在高压作用下阴极表面产生的弧光放电使得电极表面微区处于高温状态,从而导致电解液中尿素、三乙醇胺等有机物发生高温热解碳化,并沉积于阴极表面。

总之,通过上述表征可知,通过阴极等离子体电解沉积可在钛合金表面形成 FeNi/N 掺杂碳材料,且表面存在铁的氧化物,材料表面呈现出粗糙多孔的结构。

## 2.2 材料电催化产氧性能研究

采用三电极体系研究了所合成材料在 1.0 mol/L KOH 溶液中的电催化产氧性能,结果如图 4 所示。图 4a 为经 IR 校正后的产氧线性扫描伏安曲线,可知电解沉积 70 min 与 100 min 下所得的 FeNi/N 掺杂碳在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的析氧过电位分别为 0.20 V 与 0.22 V,显著低于反应 10 min 与 40 min 下所得的样品,且电解沉积 70 min 所得样品的产氧性能最高,

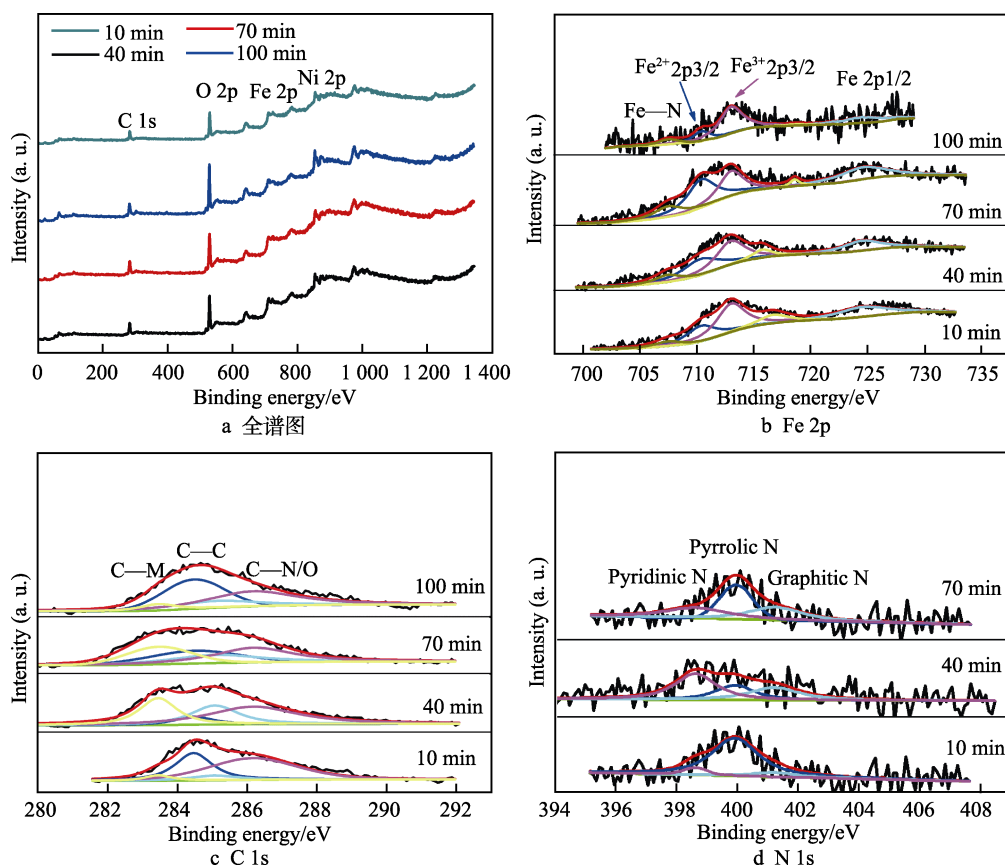


图 3 不同沉积时间下制备的 FeNi/N 掺杂碳的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of FeNi/N doped carbon prepared under different deposition time: a) survey spectra; b) Fe 2p; c) C 1s; d) N 1s



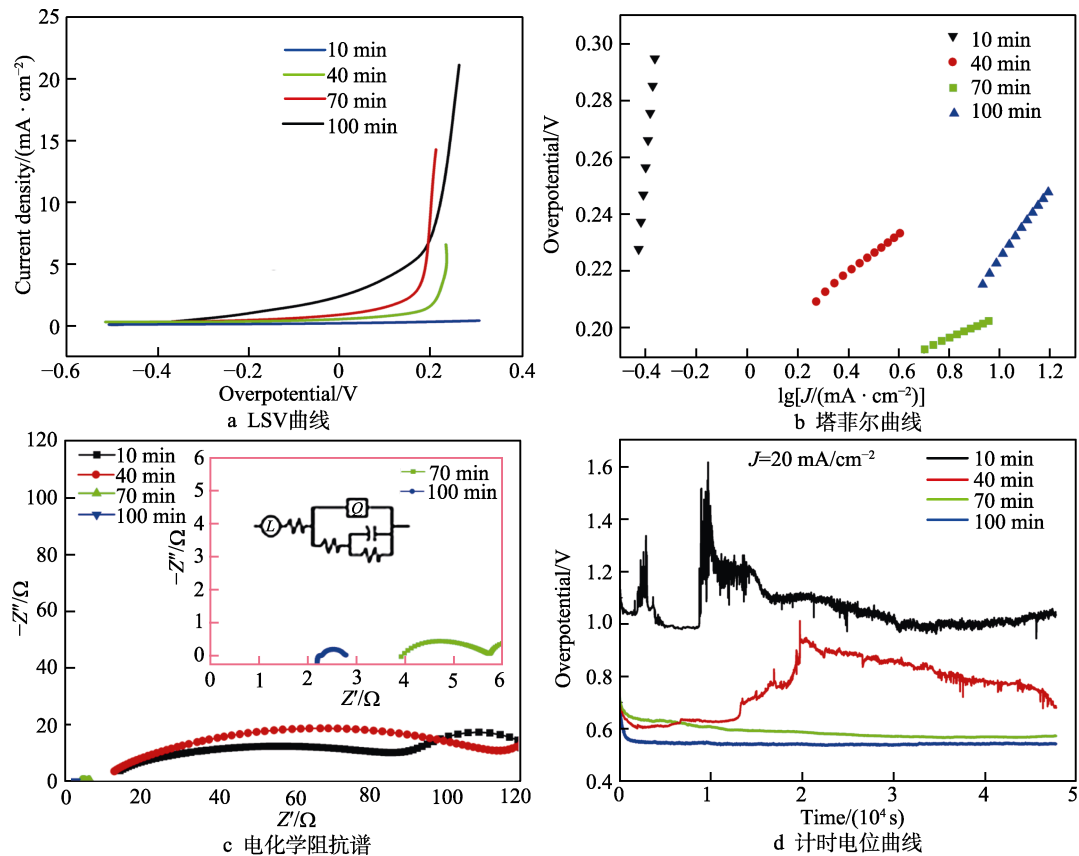


图 4 不同沉积时间下制备的 FeNi/N 掺杂碳的电催化产氢性能  
Fig.4 OER performance of FeNi/N doped carbon prepared under different deposition time: a) LSV curves; b) Tafel plots; c) EIS spectra; d) chronopotentiometric curves

优于贵金属  $\text{IrO}_2$  和  $\text{RuO}_2$ <sup>[24-25]</sup>以及表 2 所列电催化剂。图 4b 为不同电解沉积时间下所得样品的塔菲尔曲线, 研究发现, 电解沉积 70 min 所得样品的塔菲尔斜率 (38.3 mV/dec) 显著低于电解沉积 10 min (1 040.8 mV/dec)、40 min (69.3 mV/dec)、100 min (123.3 mV/dec) 的, 因此电解沉积 70 min 所得的样品表现出最高的电极反应动力学且反应速控步骤不同于其余样品。

通过电化学阻抗谱进一步研究了各样品在电催化产氧过程的界面电荷转移行为, 结果如图 4c 所示, 所得阻抗谱等效电路为  $LR_1(Q(R_2(CR_2)))$ , 其中电感元件  $L$  可能跟 OER 过程中产生的气体有关,  $R_1$  为串联电阻,  $Q$  跟双电层电容有关,  $R_2$  为电荷转移电阻,  $C$

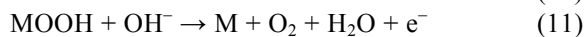
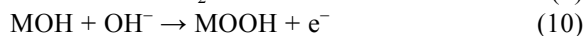
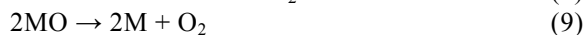
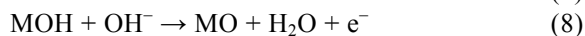
可能为膜电容,  $R_2$  代表膜电阻。电解沉积 10、40、70、100 min 所得样品的电荷转移电阻  $R_{ct}$  分别为 110、70、1.75、0.04  $\Omega$ , 电解沉积 70 min 所得样品的电荷转移电阻较低, 意味着其在电催化产氧上表现出较快的动力学反应速率。在实际电解水过程中, 催化剂需要具有优异的稳定性。为了评价催化剂的稳定性, 进一步通过计时电位法研究所合成样品的 OER 过电势随时间变化的情况, 结果如图 4d 所示。由图 4d 可知, 电解沉积 70 min 与 100 min 所得样品于 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒电流密度下运行 48 000 s, 其过电位无明显变化, 而反应 10 min 与 40 min 所得样品在恒电流密度运行过程中过电位存在显著增加的现象, 说明其 OER 催化活性在长期运行过程中发生了衰减, 而电解沉积

表 2 铁镍基电催化剂产氧性能比较  
Tab.2 OER performance comparison of FeNi-based electrocatalysts

Electrocatalysts	Electrolyte	Overpotential/mV	Tafel slope/(mV·dec <sup>-1</sup> )	Refs.
FeNi/N doped C	1.0 mol/L KOH	200 @-10 mA/cm <sup>2</sup>	38.3	This work
Ni <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> @NiFe LDH/CFC	1.0 mol/L KOH	223 @-10 mA/cm <sup>2</sup>	55.5	[26]
NiFe-LDH	1.0 mol/L KOH	270 @-10 mA/cm <sup>2</sup>	36.2	[27]
FeNi-O/H	1.0 mol/L KOH	230 @-10 mA/cm <sup>2</sup>	48.2	[28]
FeNi-LDH/CoP/CC	1.0 mol/L KOH	231.1 @20 mA/cm <sup>2</sup>	33.5	[29]
FeNi/PNG	1.0 mol/L KOH	353 @-10 mA/cm <sup>2</sup>	80	[30]

70 min 与 100 min 所得样品表现出较高的 OER 稳定性。XPS 及 Raman 分析显示随着电沉积时间的延长, N 掺杂碳的含量也在增加, 而文献[31-32]证实, 碳包覆可改善金属基材料的稳定性。因此, 电解沉积 70 min 与 100 min 表现出高稳定性可能跟 N 掺杂碳的包覆缓解 FeNi 溶出并降低活性位点的流失有关。

基于上述研究结果以及相关文献[33-34]报道, FeNi/N 掺杂碳催化剂产氧反应机理涉及催化剂表面重构, 具体反应见式(7) — (11)。首先电解液中 OH<sup>-</sup>会吸附于催化剂活性位点 M (Fe, Ni) 上, 产生 MOH 并失去一电子(见式(7)), 随后 MOH 进一步跟 OH<sup>-</sup>反应, 通过质子耦合及失去电子产生 MO 与 H<sub>2</sub>O (见式(8)), 产生的 MO 通过复合反应生成 O<sub>2</sub> (见式(9))。另外, 产生的 MO 可进一步与 OH<sup>-</sup>反应产生 MOOH (见式(10))。最后 MOOH 与 OH<sup>-</sup>反应, 通过释放电子生成 O<sub>2</sub> (见式(11))。而 N 掺杂碳的存在, 可提高材料电导率, 增强电子转移速率, 最终增强材料的产氧催化性能。



### 3 结论

1) 采用阴极等离子体电解沉积法在 TC4 钛合金表面成功沉积了 FeNi/N 掺杂碳膜层。催化剂中除存在 FeNi 与石墨化碳外, 还存在少量铁氧化物。沉积的碳材料是在阴极等离子体电解过程中有机相发生高温热解形成的, 铁镍合金是阳极氧化溶解并在阴极还原形成的。XPS 全谱图可发现 C 1s、O 1s 及 Fe 2p、Ni 2p 的特征峰, N 元素在样品中主要以吡啶碳 (398.6 eV)、吡咯氮 (399.8 eV) 及石墨化氮 (401.2 eV) 等形式存在。

2) 膜层表面有大量的孔隙与大颗粒, 并且颗粒表面同为多孔结构。膜层厚度约为 145 μm, 与基体结合十分紧密, 且膜层内部存在较多形状不规则的孔道。膜层呈现出的粗糙多孔结构, 有利于暴露丰富的活性位点, 并增强传质, 进而改善材料的电催化产氧性能。

3) 电解沉积 70 min 所得 FeNi/N 掺杂碳膜层表现出最佳的产氧活性及稳定性, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的产氧过电位仅为 0.20 V, 优于贵金属基催化材料。电解沉积 70 min 与 100 min 所得样品在 20 mA/cm<sup>2</sup> 恒电流密度下运行 48 000 s, 其过电位无明显变化, 表现出较高的 OER 稳定性。

### 参考文献:

[1] DO SACRAMENTO E M, DE LIMA L C, OLIVEIRA C

J, et al. A Hydrogen Energy System and Prospects for Reducing Emissions of Fossil Fuels Pollutants in the Ceará State—Brazil[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(9): 2132-2137.

[2] ROSEN M A, KOOHI-FAYEGH S. The Prospects for Hydrogen as an Energy Carrier: An Overview of Hydrogen Energy and Hydrogen Energy Systems[J]. Energy, Ecology and Environment, 2016, 1(1): 10-29.

[3] 郭博文, 罗聃, 周红军. 可再生能源电解制氢技术及催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 2933-2951. GUO Bo-wen, LUO Dan, ZHOU Hong-jun. Recent Advances in Renewable Energy Electrolysis Hydrogen Production Technology and Related Electrocatalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(6): 2933-2951.

[4] CETINKAYA E, DINCER I, NATERER G F. Life Cycle Assessment of Various Hydrogen Production Methods[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2071-2080.

[5] BARELLI L, BIDINI G, GALLORINI F, et al. Hydrogen Production through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review[J]. Energy, 2008, 33(4): 554-570.

[6] WANG Cheng, JIN Liu-jun, SHANG Hong-yuan, et al. Advances in Engineering RuO<sub>2</sub> Electrocatalysts towards Oxygen Evolution Reaction[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(7): 2108-2116.

[7] ZAGALSKAYA A, ALEXANDROV V. Role of Defects in the Interplay between Adsorbate Evolving and Lattice Oxygen Mechanisms of the Oxygen Evolution Reaction in RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(6): 3650-3657.

[8] SUEN N T, HUNG S F, QUAN Quan, et al. Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2): 337-365.

[9] SUN Hong-ming, YAN Zhen-hua, LIU Fang-ming, et al. Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution[J]. Advanced Materials, 2020, 32(3): 1806326.

[10] FENG Chao, FAHEEM M B, FU Jie, et al. Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(7): 4019-4047.

[11] GONG Ming, WANG Di-yan, CHEN C C, et al. A Mini Review on Nickel-Based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction[J]. Nano Research, 2016, 9(1): 28-46.

[12] JIN Yan-shuo, HUANG Shang-li, YUE Xin, et al. Mo- and Fe-Modified Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH Nanosheets as Highly Active and Stable Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(3): 2359-2363.

[13] XIAO Hai, SHIN H, GODDARD W A III. Synergy between Fe and Ni in the Optimal Performance of (Ni,

- Fe)OOH Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(23): 5872-5877.
- [14] ZHANG Jin-tao, YU Le, CHEN Ye, et al. Designed Formation of Double-Shelled Ni-Fe Layered-Double-Hydroxide Nanocages for Efficient Oxygen Evolution Reaction[J]. Advanced Materials, 2020, 32(16): 1906432.
- [15] LIU Zong, TANG Bo, GU Xiao-cong, et al. Selective Structure Transformation for NiFe/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Embedded Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanosphere with Improved Oxygen Evolution Reaction Activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125170.
- [16] WANG Lei, HUANG Ying, LI Chao, et al. Enhanced Microwave Absorption Properties of N-Doped [Email Protected] Nanorod Arrays Hierarchical Structures Modified by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoclusters[J]. Synthetic Metals, 2014, 198: 300-307.
- [17] SHARMA S C, SINGH D, LI Ying. Raman Scattering Study of Adsorption/Desorption of Water from Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(8): 755-761.
- [18] KIM M J, KIM S, PARK J E, et al. Controlling Active Sites of Fe-N-C Electrocatalysts for Oxygen Electrocatalysis[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105395.
- [19] XUE Feng, WANG Bo-yang, CHEN Min-min, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Doped Lithium Ion-Sieves for Lithium Adsorption and Magnetic Separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228: 115750.
- [20] CHAI Jia-chun, PESTMAN R, CHEN Wei, et al. The Role of H<sub>2</sub> in Fe Carburization by CO in Fischer-Tropsch Catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2021, 400: 93-102.
- [21] LUO Zhi-qiang, LIM S, TIAN Zhi-qun, et al. Pyridinic N Doped Graphene: Synthesis, Electronic Structure, and Electrocatalytic Property[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(22): 8038-8044.
- [22] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, PERUMAL S, et al. Hydrophilic Nitrogen-Doped Carbon Dots from Biowaste Using Dwarf Banana Peel for Environmental and Biological Applications[J]. Fuel, 2020, 275: 117821.
- [23] LUO Jin, WANG Kang-jun, HUA Xing, et al. Pyridinic-N Protected Synthesis of 3D Nitrogen-Doped Porous Carbon with Increased Mesoporous Defects for Oxygen Reduction[J]. Small, 2019, 15(11): 1805325.
- [24] BHOWMIK T, KUNDU M K, BARMAN S. Growth of One-Dimensional RuO<sub>2</sub> Nanowires on G-Carbon Nitride: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions at all pH Values[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 28678-28688.
- [25] MOON S, CHO Y B, YU A, et al. Single-Step Electropun Ir/IrO<sub>2</sub> Nanofibrous Structures Decorated with Au Nanoparticles for Highly Catalytic Oxygen Evolution Reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(2): 1979-1987.
- [26] ZHANG Tao, HANG Li-feng, SUN Yi-qiang, et al. Hierarchical Hetero-Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>@NiFe LDH Micro/Nanosheets as Efficient Bifunctional Electrocatalysts with Superior Stability for Overall Water Splitting[J]. Nanoscale Horizons, 2019, 4(5): 1132-1138.
- [27] ZHOU Dao-jin, WANG Shi-yuan, JIA Yin, et al. NiFe Hydroxide Lattice Tensile Strain: Enhancement of Adsorption of Oxygenated Intermediates for Efficient Water Oxidation Catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(3): 736-740.
- [28] GU Xiao-cong, LIU Zong, LI Meng, et al. Surface Structure Regulation and Evaluation of FeNi-Based Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297: 120462.
- [29] HE Kai, TADESSE TSEGA T, LIU Xi, et al. Utilizing the Space-Charge Region of the FeNi-LDH/CoP P-n Junction to Promote Performance in Oxygen Evolution Electrocatalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(34): 11903-11909.
- [30] WANG Hai-xu, FENG Xiao-geng, ZHOU Ming, et al. FeNi Nanoparticles Embedded in Porous Nitrogen-Doped Graphene for Electrocatalytic Evolution of Hydrogen and Oxygen[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(7): 6336-6343.
- [31] WEI Peng, SUN Xue-ping, LIANG Qi-rui, et al. Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity by Encapsulating NiFe Alloy Nanoparticles in Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(28): 31503-31513.
- [32] KIM Y, KARUPPANNAN M, LEE D, et al. (Fe, Ni, Co)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> @CS Catalyst Decorated on N-Doped Carbon as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(3): 3145-3154.
- [33] LI Jia-xin, FENG Li-gang. Surface Structure Engineering of FeNi-Based Pre-Catalyst for Oxygen Evolution Reaction: A Mini Review[J]. 2022, 28 (9): 2214001.
- [34] ZHANG Xiao, LI Cheng, SI Teng-fei, et al. FeNi Cubic Cage@N-Doped Carbon Coupled with N-Doped Graphene Toward Efficient Electrochemical Water Oxidation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8266-8273.

责任编辑: 万长清