

Zn²⁺空位对D-CoFeZn LDH电催化水分解性能的影响

戎 万^{1,2}, 陈安琦², 刘建飞¹, 张博威¹, 操齐高², 吴俊升¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 本实验以金属硝酸盐为金属源、尿素为沉淀剂、氟化铵为结构导向剂, 采用水热法在泡沫镍表面生长了CoFeZn层状双氢氧化物(layered double hydroxide, LDH), 并通过碱刻蚀得到了具有Zn²⁺空位缺陷的D-CoFeZn LDH。在1 mol/L KOH水溶液中, 借助三电极体系分析了碱刻蚀处理和Zn含量对电催化析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)性能的影响。形貌和结构测试结果表明, CoFe LDH和CoFeZn LDH均为光滑的纳米棒, 而碱刻蚀会使其表面生长出更小尺寸的纳米片, 但表面各元素的价态基本无明显变化。电化学结果表明, Zn²⁺空位缺陷极大地提升了电催化剂的HER和OER性能, 优化的D-CoFeZn-1分别仅需224和236 mV便可实现100 mA·cm⁻²的HER和OER电流密度, 使其可用于全水电解, 且性能优于商用催化剂。

关键词: Zn²⁺空位; LDH; 水热法; 析氢反应; 析氧反应

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1328-07

1 引言

随着能源危机和气候变化问题的日益突出, 可再生能源的开发和利用已成为全球关注的焦点。在可再生能源中, 氢气作为一种清洁高效的能源, 受到了广泛关注。电解水是一种将水分解成氢气和氧气的技术, 不仅可以为氢能的生产提供一种可持续的途径, 还可以通过借助绿电解决能源转化过程中的环境问题^[1-2]。因此, 电解水在新能源领域中具有重要的应用前景。

在电解水的阴极析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)中, 还存在着严峻挑战。首先, 高效电催化剂的制备仍然是一个难点, 需要进一步优化材料的结构和表面性质以提高催化活性^[3-5]。其次, 电催化剂在长时间运行过程中可能发生失活现象, 导致催化活性下降。因此, 需要设计更加稳定的电催化材料以提升其使用寿命^[6]。研究表明, 基于过渡金属及其化合物的电催化剂在电解水过程中表现出优良的催化活性和稳定性^[7-12]。一些优秀的电催化剂如Pt、Rh和Ir基材料等能够在较低的电势下电催化水分子的解离, 从而产生氢气和氧气。然而贵金属的稀缺性和高成本制约着贵金属电催化剂在电解水领域的广泛应用。随着新型纳米材料制备和表征技术的发展, 低成本、高性能的非贵金属电解水催化剂也得到了巨大发展。其中, 非贵过渡金属的层状双氢氧化物(layered double

hydroxide, LDH)展现出极其优异的电催化HER和OER性能, 并且具有丰富可调的电子结构, 是电解水催化剂未来最具研究价值的方向之一^[13-16]。

电解水催化用的层状双氢氧化物主要为铁、钴、镍及其组成的多金属氢氧化物, 它们具有CO₃²⁻、F⁻等可调的插层阴离子^[17-18]。其中, 钴铁层状双氢氧化物(CoFe LDH)往往同时具有出色的电催化HER和OER性能, 可作为双功能电催化剂用于全水分解^[19-21]。阴极和阳极所用的电催化剂一致, 这可节省分别针对HER和OER开发电催化剂的时间和经济成本。为了进一步提高CoFe LDH电催化性能, 研究人员在其内部制造氧空位或掺杂Cr、V等高价金属元素以优化电子结构。例如, Lv等^[22]采用一步水热法在CoFe LDH中掺杂V, 构建了一系列由导电碳布支撑的三金属CoFeV-LDHs(CoFeV@CC)电催化剂。通过调节金属元素的摩尔比, 系统揭示了Co、Fe、V之间的特殊相互作用。优化的Co₈FeV@CC具有最佳的碱性HER和OER性能, 分别只需182和235 mV的低过电位即可获得100 mA·cm⁻²的电流密度, 法拉第效率均接近100%。将Co₈FeV@CC同时作为对称双电极的阳极和阴极用于电解水, 仅需1.65 V的槽电压便可实现100 mA·cm⁻²的电流密度。虽然这项工作为CoFe LDH的电催化全水分解应用打开了篇章, 但VCl₃易升华导致其制备过程依然危险。此外, 高价的金属V离子在OER

收稿日期: 2024-05-09

基金项目: 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-170); 陕西省重点研发计划(2021SF-296); 陕西省科协青年人才托举计划(CLG202203)

作者简介: 戎 万, 男, 1992年生, 博士生, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: wgyssgs0000@163.com

过程中往往存在明显的溶解现象,这导致其OER稳定性依然无法满足更长时间的应用。

为了避免金属离子在碱性介质中溶解,研究人员将材料中的某种金属离子进行预刻蚀,从而形成具有阳离子空位的稳定结构。Peng等^[23]采用水热结合碱刻蚀的方式制备了含有 Zn^{2+} 或 Al^{3+} 空位缺陷的一系列NiFe LDH,证明了碱刻蚀确实能去除 Zn^{2+} 和 Al^{3+} ,而在NiFe LDH的层板上引入阳离子空位可以有效提高电催化剂的OER活性和稳定性。除单独制造阳离子空位外,与其他缺陷结合可进一步提升材料的电催化性能,例如阳离子掺杂。Zhai等^[24]采用电沉积结合碱刻蚀的方法,制备了Ru单原子掺杂在缺陷镍铁层状双氢氧化物纳米片中的电催化材料($\text{Ru}_1/\text{D-NiFe LDH}$),该材料在碱性介质中具有优异的电催化HER和OER性能,可用于全水分解。由此可见,在NiFe LDH中制造阳离子空位可使其电催化性能显著提升,但鲜少有关于在CoFe LDH中制造阳离子缺陷的报道。基于此,本研究通过在CoFe LDH中掺杂Zn,然后在碱性介质中刻蚀得到具有 Zn^{2+} 空位缺陷的CoFeZn LDH(D-CoFeZn)。优化的D-CoFeZn-1在1 mol/L KOH水溶液中展现出优异的HER和OER电催化性能,可作为电解水用双功能催化剂。

2 实验

实验原材料为:六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、尿素(H_2NCONH_2 , AR)、氟化铵(NH_4F , AR)、氢氧化钠(NaOH, AR)和Nafions 117(5wt%)购自阿拉丁,氢氧化钾(KOH, 95%)和二氧化铱(IrO_2 , 99.9%)购自上海麦克林生化有限公司,所有化学试剂直接使用。

实验与检测设备为:集热式恒温磁力搅拌器(上海力辰科技, DF-101S)、鼓风干燥箱(上海一恒, DHG-9030A)、真空干燥箱(上海力辰科技, DZF-6020)。扫描电子显微镜(SEM, Regulus8230)。场发射透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F30),附带能谱仪(EDS)。X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250)。电化学工作站(上海辰华, CHI760)。

将0.4 mmol的硝酸钴,0.2 mmol的硝酸铁,4 mmol的尿素和1.5 mmol的氟化铵溶解于30 mL去离子水中。随后滴加1 mL的1 mmol/L硝酸锌水溶液,并搅拌10 min。将混合溶液和一片2 cm×3 cm的干净泡沫镍放入50 mL的反应釜内衬中,并在120 ℃的烘箱中反应10 h。反应结束后,取出负载CoFeZn LDH的泡沫镍试样进行真空干燥。用5 mol/L的氢氧化钠水溶液刻蚀CoFeZn LDH(CoFeZn-1),浸泡10 h后得到富含 Zn^{2+} 空位的CoFeZn LDH,记为D-CoFeZn-1。

CoFe LDH(CoFe)的制备方法和CoFeZn LDH一致,只是没有添加硝酸锌。通过添加不同体积(0.6、0.8和1.2 mL)的1 mmol/L硝酸锌水溶液,得到不同 Zn^{2+} 空位浓度的D-CoFeZn LDH(分别记为D-CoFeZn-0.6、D-CoFeZn-0.8和D-CoFeZn-1.2)。

电化学测试在60 mL 1 mol/L KOH水溶液中进行。采用标准的三电极体系,以裁剪为1 cm×2 cm的试样为工作电极(测试面积为1 cm²),石墨棒为对电极,Hg/HgO电极为参比电极。线性扫描伏安曲线(liner sweep voltammetry curve, LSV)是以5 mV·s⁻¹的扫描速率进行测试的,并且施加了90%的欧姆补偿。Tafel斜率值从LSV曲线上的线性区计算获得。电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)曲线是分别在不同的HER和OER过电位下测试获得的,扫描范围均为100 kHz~0.01 Hz。循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线是通过在0.05~0.1 V的范围内,分别以不同扫描速率(10、20、30、40、50 mV·s⁻¹)测试获得的,并计算得到双电层电容值(C_{dl})。全解水LSV曲线的测试是采用两电极体系,同时使用D-CoFeZn-1为阴极和阳极(对比试样为:阴极Pt/C、阳极 IrO_2)。电催化剂稳定性的测试是采用恒电流法,在100 mA·cm⁻²的电流密度下连续运行15 h获得的。

3 结果及讨论

3.1 碱刻蚀和Zn含量对D-CoFeZn形貌的影响

图1所示为不同LDH的SEM照片。由图1a可以看出,CoFe LDH均匀生长在泡沫镍表面,高倍形貌表明其由直径50~100 nm的纳米棒组成,且纳米棒之间错综交叉。在CoFe LDH中添加微量Zn元素之后,其微观形貌基本无变化,仅纳米棒的直径有少量减小(图1b)。将不同Zn含量的CoFeZn LDH在碱溶液中刻蚀处理后,得到具有阳离子缺陷的D-CoFeZn,如图1c~1f所示。可以看出,尽管Zn的添加量不同,但刻蚀之后的D-CoFeZn均为相似的藤条状,具体为纳米棒表面生长出一系列细小的纳米片。碱刻蚀会使LDH的微观形貌发生变化,这可能是由于LDH在强碱介质中会形成微量溶解和再沉淀之间的动态平衡。进一步采用TEM分析了D-CoFeZn-1的微观形貌。图2a和2b展示了纳米棒表面生长有纳米片的典型形貌,纳米棒的直径约为100 nm。对D-CoFeZn-1中不同的区域进行了高分辨TEM(HRTEM)分析(图2c)。图2d所示为图2c中区域A(纳米棒)的HRTEM照片,可以看出有明显的晶格条纹,条纹间距0.297 nm对应于CoFe LDH的(101)晶面。晶格间距尺寸的增大源于Zn掺杂和刻蚀所形成的阳离子空位。图2e所示为图2c中区域B(纳米片)的HRTEM照片,可以看出原子呈高度无序的分布。这表明,CoFeZn纳米棒在碱刻蚀之后,其

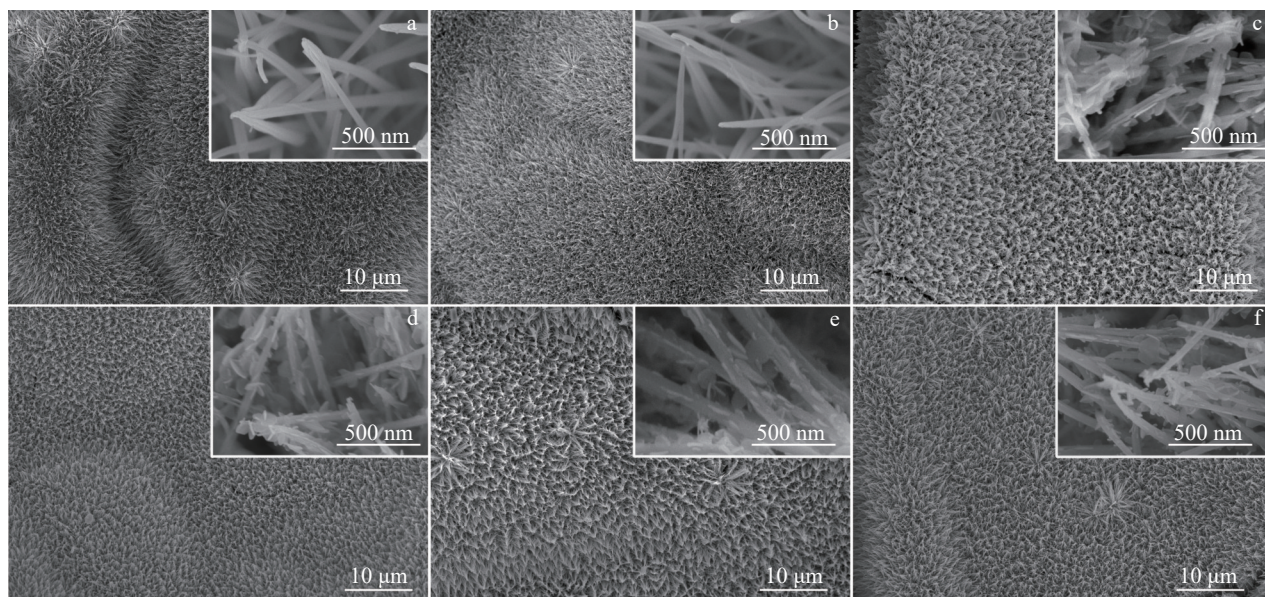


图1 不同LDH样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of different LDH samples: (a) CoFe, (b) CoFeZn-1, (c) D-CoFeZn-0.6, (d) D-CoFeZn-0.8, (e) D-CoFeZn-1, and (f) D-CoFeZn-1.2

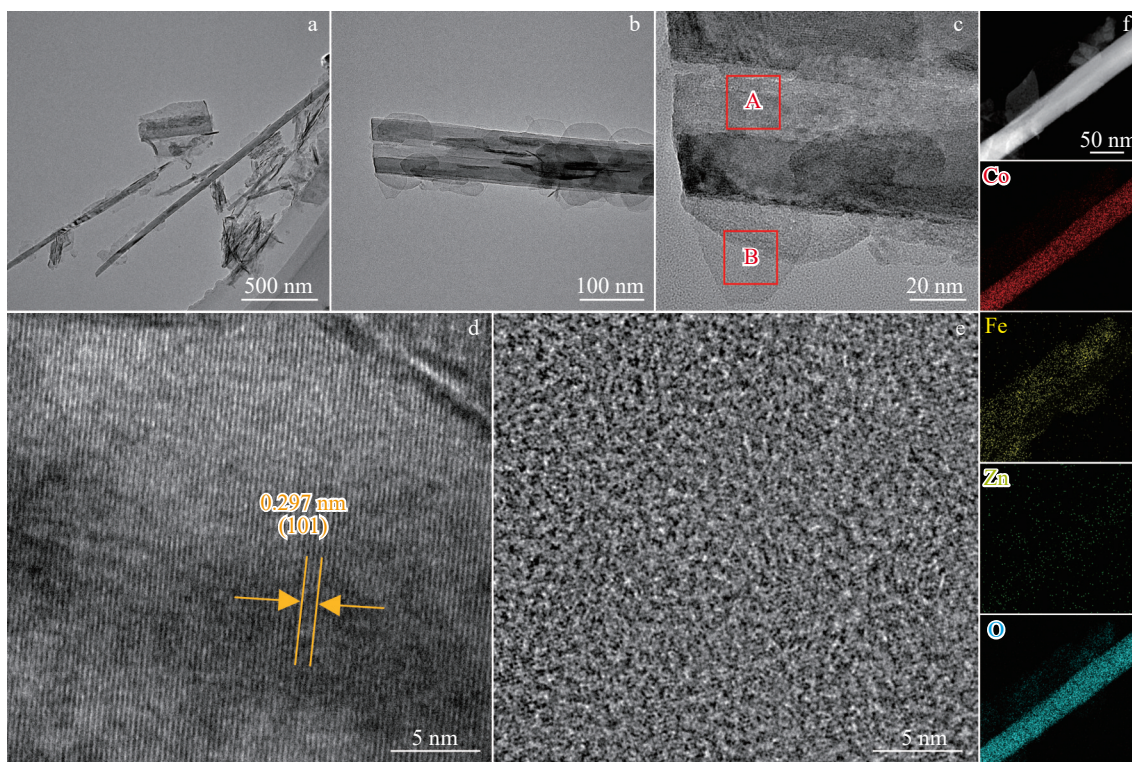


图2 D-CoFeZn-1的TEM照片、HRTEM照片和元素面分布

Fig.2 TEM images (a-c) and element mappings (f) of D-CoFeZn-1; HRTEM images corresponding to the area A (d) and B (e) in Fig.2c

表面形成的纳米片具有极低的结晶度。图2f所示的EDS面扫用于分析D-CoFeZn-1中各个元素的面分布,可以看出各个元素均具有均匀分布。值得注意的是,Fe元素在纳米片部分的信号远强于纳米棒处的信号。这表明,CoFeZn纳米棒中的Fe更易在强碱介质中溶解-再沉

淀,从而导致纳米片中的主要金属元素为Fe。此外,极低的Zn含量使其EDS信号较弱。

3.2 碱刻蚀和Zn含量对D-CoFeZn电子状态的影响

由于生长在泡沫镍表面的LDH较薄,XRD测试时的X射线极易穿透到泡沫镍基底上,从而造成镍的衍射

峰较强和LDH的衍射峰较弱,因此本研究主要对LDH的表面电子状态进行分析。采用XPS分析了CoFe、CoFeZn-1和D-CoFeZn-1中各个元素的电子状态,并将XPS全谱、每种元素的高分辨光谱分别放在一起进行对比。图3a所示为3种LDH的XPS全谱,可以看出Co、Fe、Ni和O 4种元素的信号峰均较为显著,而微量Zn元素的信号峰极难被观察到。由图3b所示的Co 2p光谱可以看出,所有LDH中的Co元素均为+2价和+3价的混合价态。这可能是源于 Co^{2+} 在参与反应的过程中被来自空气中的氧气所氧化或与其他金属离子之间发生了电子转移。相似地,Fe元素也为+2价和+3价的混合价态(图3c)。Fe价态的降低可能是由于 Fe^{3+} 的氧化性较强, Co^{2+} 的电子会转移到 Fe^{3+} 。有趣的是,在CoFe LDH中掺杂Zn之后, Co^{3+} 和 Fe^{2+} 的占比均有轻微的增加,而碱刻蚀会使 Fe^{3+} 的占比增加和基本不影响Co的价态。这表明,掺杂的Zn会在Co和Fe之间形成电子转移的桥梁(Co-O-Zn-O-Fe),促使 Co^{2+} 的电子更多地转移到 Fe^{3+} 。此外,碱刻蚀会使Fe元素发生部分氧化,从而使 Fe^{2+} 减少。图3d所示为Zn 2p的光谱,可以看出CoFeZn-1和D-CoFeZn-1均无法显示出Zn的信号峰,这是Zn含量较低导致的。由图3e所示的O 1s光谱可以看出,3种LDH中均含有结合水、氢氧根和金属氧键(M-O),而Zn掺杂会使LDH中的 M-O 键强有轻微的增加,而碱刻蚀掉Zn元素之后的 M-O 键减弱。这表明,Zn的添加和去除均对Co和Fe的价态有一定影响。

3.3 碱刻蚀和Zn含量对D-CoFeZn电催化性能的影响

在1 mol/L KOH水溶液中测试了所有制备的LDH的电催化性能,并用泡沫镍(NF)、商用Pt/C和 IrO_2 作为对照样品。由图4a可以看出,所有制备的LDH电催化剂均具有优于商用Pt/C的HER活性和远优于 IrO_2 的OER活性,即 Zn^{2+} 空位可以同时提升CoFe LDH的HER和OER活性。如图4b所示,对于HER和OER,D-CoFeZn-1分别仅需224和236 mV便可实现 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度,这优于D-CoFeZn-1.2、D-CoFeZn-0.8、D-CoFeZn-0.6、CoFe、 $\text{IrO}_2/\text{Pt/C}$ 、泡沫镍(229和243 mV,230和244 mV,236和250 mV,246和260 mV,264和371 mV,373和398 mV)。由图4c和4d可以看出,对于HER和OER,所有LDH的Tafel斜率值基本相近,但都远低于商用Pt/C或 IrO_2 ,以及泡沫镍。CoFe或D-CoFeZn- x 均为生长在泡沫镍表面的纳米棒结构,这可极大地增大催化剂的比表面积,从而加速电催化的动力学过程。为了分析不同催化剂在HER和OER过程中的电荷转移行为,分别施加HER和OER过程对应的特定电位测试了EIS曲线(图4e和4f)。EIS曲线的圆弧半径大小与电荷转移电阻(R_{ct})成正比。可以清晰地看出,在HER和OER过程中,D-CoFeZn-1均具有最小的圆弧半径,即最小的 R_{ct} 值。通过测试非法拉第区的CV曲线,并做CV窗口的电流密度差值对扫描速率的函数,得到了如图4g所示的双电层电容(C_{dl} 值)。D-CoFeZn-1的 C_{dl} 值大于CoFe和泡沫镍的 C_{dl} 值,表明了其最大的电化活性表面积。此外,采用

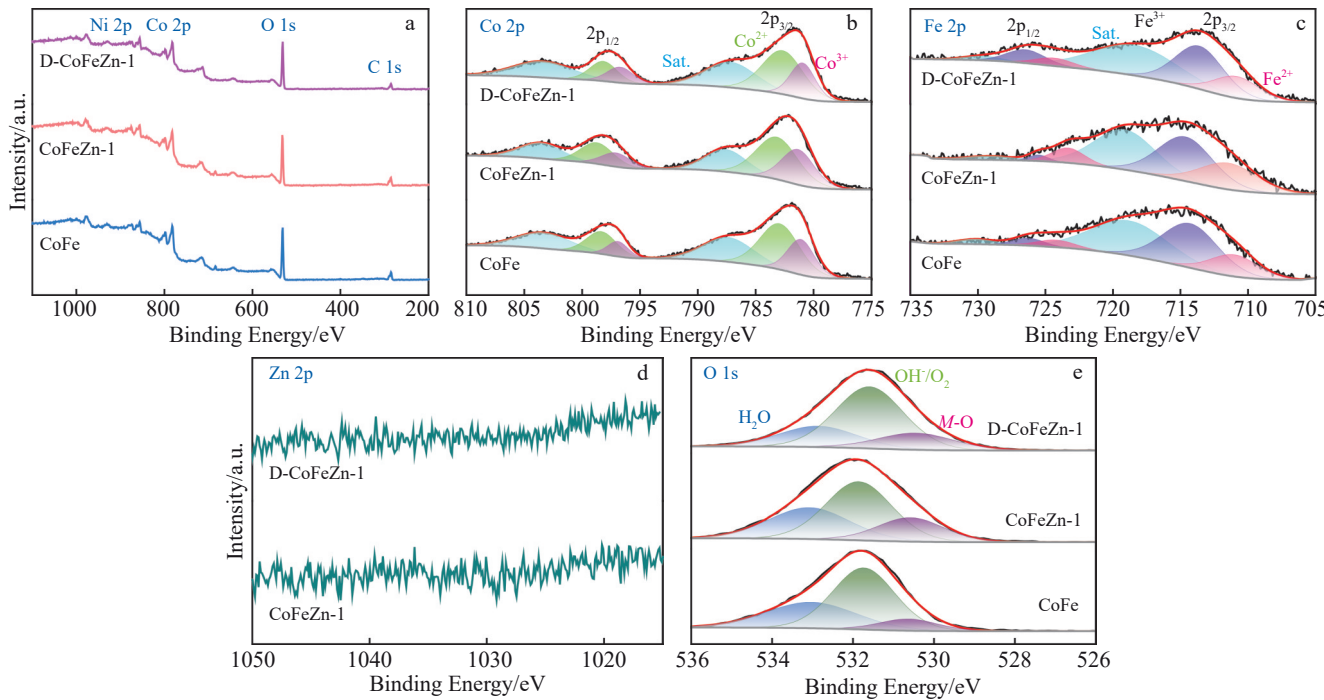


图3 不同电催化剂的电子状态分析

Fig.3 Electronic state analysis of various electrocatalysts: (a) XPS spectra; (b–e) XPS high-resolution spectra of Co 2p, Fe 2p, Zn 2p, and O 1s

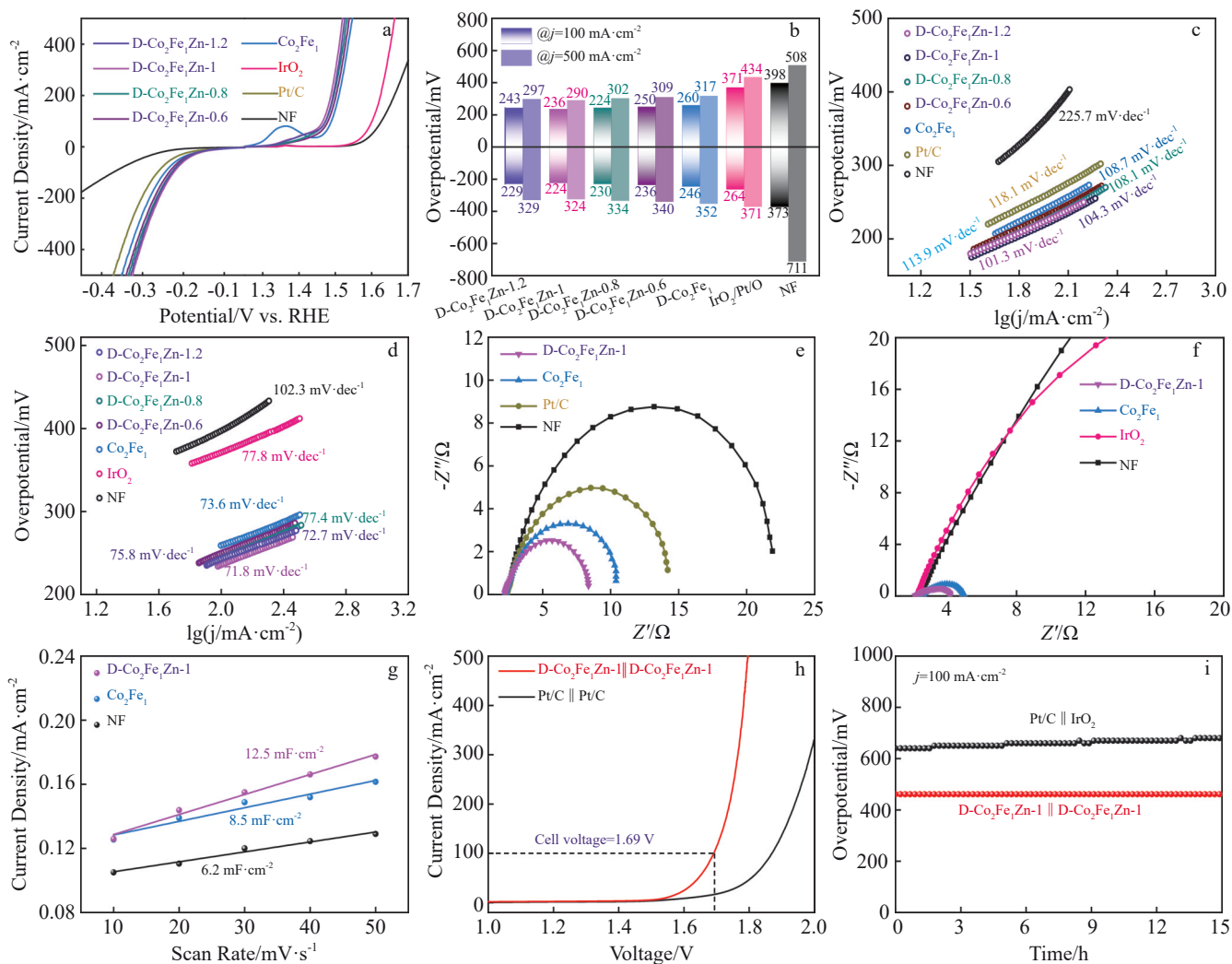


图4 不同电催化剂在 1 mol/L KOH 中的电化学性能

Fig.4 Electrochemical performance of different electrocatalysts in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves, (b) overpotential, (c) Tafel slopes for HER, (d) Tafel slopes for OER, (e) EIS curves for HER, (f) EIS curves for OER, (g) C_{dl} values, (h) LSV curves, and (i) constant current curves

两电极体系分别测试了 D-CoFeZn-1 和商用电催化剂用于全解水的性能。由图 4h 可以看出,以 D-CoFeZn-1 为阴极和阳极只需 1.69 V 的槽电压便可实现 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而以 Pt/C 为阴极和 IrO₂ 为阳极则需要更高的槽电压才能实现该电流密度。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流密度下电解水 15 h, D-CoFeZn-1 双电极所需的槽电压基本无变化, 而商用催化剂涂敷电极所需的槽电压明显增大(图 4i)。这表明, D-CoFeZn-1 可作为一种稳定的电解水双功能催化剂。

3.4 HER 和 OER 对 D-CoFeZn-1 电子状态的影响

采用 XPS 对 D-CoFeZn-1 在 HER 和 OER 之后的各元素电子状态进行了表征分析。图 5a 所示为 XPS 全谱, 可以看出 D-CoFeZn-1 在电催化 HER 和 OER 前后的元素种类基本未发生变化。由图 5b 所示的 Co 2p XPS 光谱可以看出, 光谱位置在 HER 之后呈现一个轻微的正移(结合能增加 0.3 eV), 而在 OER 之后呈现一个明显的负移(结合能减小 1.5 eV)。这表明, HER 过程会使 Co²⁺ 的占比比较

微增加, 而 OER 过程会使 Co³⁺ 的占比明显增加。与 HER 过程相比, 高度氧化的 OER 过程会使 D-CoFeZn-1 电催化剂发生明显的表面自重构, 因此使得 Co³⁺ 大量增加。而 Co 元素的高价化合物极有可能是 OER 的催化活性中心。图 5c 所示为 Fe 2p 的 XPS 光谱, 可以看出光谱位置在 HER 之后呈现一个明显的负移(结合能减小 2.6 eV), 而在 OER 之后基本无变化。这表明, HER 过程会使 Fe²⁺ 的占比明显增加, 而 OER 过程基本不会改变 Fe 元素的价态。HER 是一个给电子的还原过程, 较强氧化性的 Fe³⁺ 会优先被还原为低价态, 因此 Fe²⁺ 增量较大。这种 Fe 元素形成的低价化合物极有可能是 HER 的催化活性中心。然而, 在 OER 过程中, 具有较强氧化性的高价 Fe 离子会与 Co 离子之间产生电荷转移, 从而保证了 Fe³⁺ 的占比基本不会增加。D-CoFeZn-1 及其 HER 和 OER 之后的 Zn 2p 光谱中均无法观察到 Zn 的信号峰, 这与 D-CoFeZn-1 本身极低的 Zn 含量是相符的(图 5d)。图 5e 所示为 O 1s

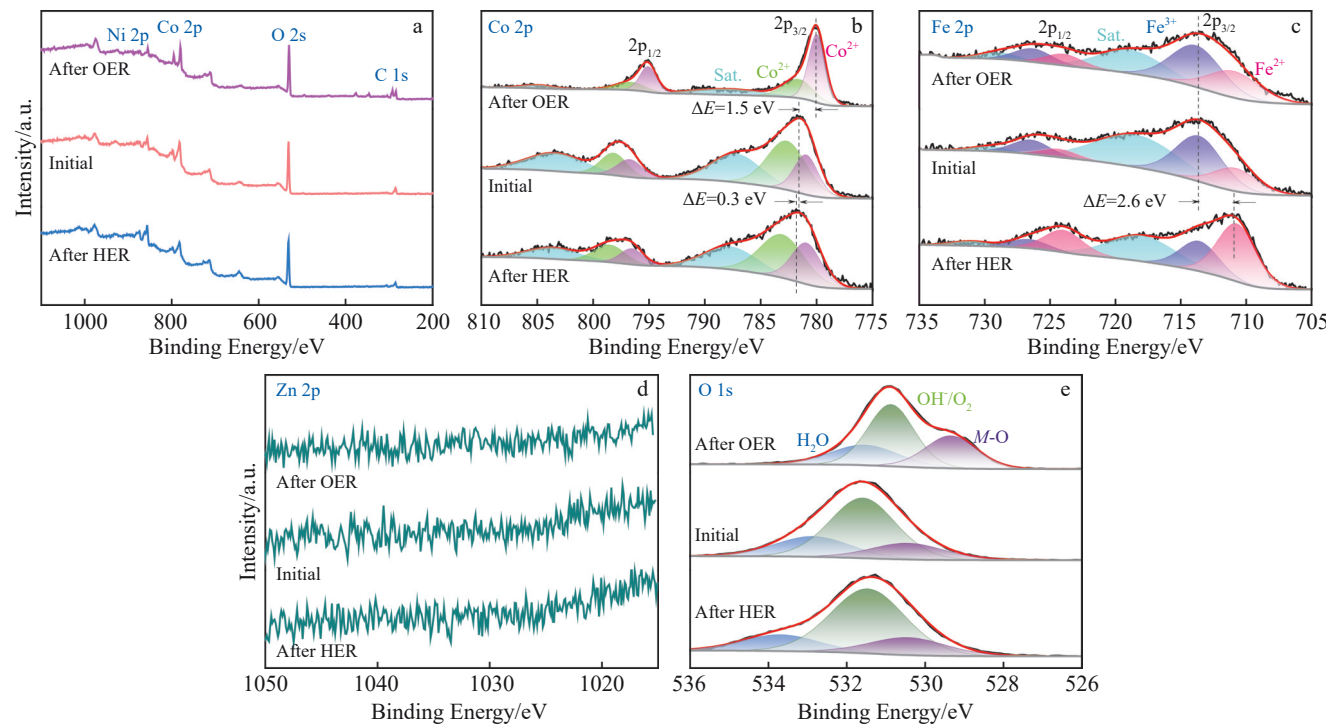


图5 D-CoFeZn-1在HER或OER前后的电子状态分析

Fig.5 Electronic state analysis of D-CoFeZn-1 before and after HER or OER: (a) XPS spectra; (b–e) XPS high-resolution spectra of Co 2p, Fe 2p, Zn 2p, and O 1s

的XPS光谱,可以看出HER过程对晶格氧(M-O)的影响不大,而OER过程会显著增加M-O的浓度。其中,M-O浓度的增加是源于金属羟基氧化物活性物种的形成。由此可见,电催HER和OER对电催化剂的电子状态有着极大影响,其变化是与电催化环境(HER的还原性和OER的氧化性)相符合的。

4 结论

1)采用尿素辅助的水热沉淀法,通过控制金属盐的浓度,可以得到生长在泡沫镍表面的CoFeZn LDH纳米棒,其直径为50~100 nm。

2)将CoFeZn LDH在碱性溶液中进行 Zn^{2+} 的刻蚀处理,其微观形貌会发生改变,原本光滑的纳米棒表面生长出更小尺寸的纳米片,即转变为藤条状形貌。

3)碱刻蚀后的D-CoFeZn在1 mol/L KOH中展现出优异的HER和OER性能,优化的D-CoFeZn-1分别仅需224或236 mV的过电位便可实现 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的HER或OER电流密度。将该电极用于全水电解,仅需1.69 V便可实现 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,且可在该电流密度下稳定运行15 h,性能优于商用Pt/C和 IrO_2 组成的电解槽。

参考文献

[1] He Zhenli, He Yuehui, Qiu Yue *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2024, 342: 123386

[2] Yu Ziyu, Yu Duan, Feng Xingyu *et al. Advanced Materials*[J], 2021, 33(31): 2007100
 [3] Zhou Lingxi, Shao Yangfan, Yin Fang *et al. Nature Communications*[J], 2023, 14: 7644
 [4] Wang M, Ma W, Tan C W *et al. Small*[J], 2024, 20(14): 2306631
 [5] Kibsgaard J, Chorkendorf I. *Nature Energy*[J], 2019, 4(6): 430
 [6] Chen F Y, Wu Z Y, Adler Z *et al. Joule*[J], 2021, 5(7): 1704
 [7] Xu Haoxiang, Cheng Daojian. *Green Energy & Environment*[J], 2020, 5(3): 286
 [8] Muzammil A, Haider R, Wei Wenrui *et al. Materials Horizons*[J], 2023, 10: 2764
 [9] Li Ang, Zhang Ling, Wang Fangzheng *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2022, 310: 121353
 [10] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2022, 51(11): 4583
 [11] Li Songsong, Gao Yangqin, Li Ning *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2021, 14(4): 1897
 [12] Han Jingyi, Guan Jingqi. *Nano Research*[J], 2023, 16(2): 1913
 [13] Wan Xin, Song Yingjie, Zhou Hua *et al. Energy Materials Advances*[J], 2022, 9: 9842610
 [14] Zhang Tianyu, Jin Jing, Chen Junmei *et al. Nature Communications*[J], 2022, 13: 6875
 [15] Wang Zekun, Wang Chao, Ye Lin *et al. Inorganic Chemistry*[J], 2022, 61(38): 15256
 [16] Chen Luyao, Wang Haiyan, Tan Lei *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2022, 618: 141

- [17] Liang Ranran, Zhang Bin, Du Yunchen *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2023, 13(13): 8821
- [18] Xie Weiwei, Huang Jianhao, Huang Liting *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 303: 120871
- [19] Sun Fengchao, Zhou Yan, You Zihan *et al.* *Small*[J], 2021, 17(46): 2103307
- [20] Xue Shixiang(薛世翔), Wu Pan(吴攀), Zhao Liang(赵亮) *et al.* *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2022, 3(12): 2686
- [21] Fan Binbin, Wang Haozhi, Han Xiaopeng *et al.* *Chemical Communications*[J], 2022, 58(59): 8254
- [22] Lv Junjun, Liu Panpan, Li Rushuo *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 298: 120587
- [23] Peng Lishan, Yang Na, Yang Yuqi *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2021, 60(46): 24612
- [24] Zhai Panlong, Xia Mingyue, Wu Yunzhen *et al.* *Nature Communications*[J], 2021, 12: 4587

Effect of Zn^{2+} Vacancies on the Electrocatalytic Performance of D-CoFeZn LDH for Water Splitting

Rong Wan^{1,2}, Chen Anqi², Liu Jianfei¹, Zhang Bowei¹, Cao Qigao², Wu Junsheng¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In this experiment, CoFeZn layered double hydroxide (LDH) was grown on the surface of foam nickel by hydrothermal method with metal nitrate as the metal source, urea as the precipitator, and ammonium fluoride as the structure directing agent. LDH (D-CoFeZn) with Zn^{2+} vacancy defect was obtained by alkaline etching. The effects of alkaline etching treatment and Zn content on the performance of electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) were analyzed using a three-electrode system in 1 mol/L KOH aqueous solution. The results of morphology and structure show that both CoFe and CoFeZn LDHs are smooth nanorods, and alkaline etching results in the growth of smaller-sized nanosheets on the surface of CoFeZn LDH, but the valence states of the surface elements barely change. The electrochemical results show that Zn^{2+} vacancy defects greatly enhance the HER and OER performance of the electrocatalyst. The optimized D-CoFeZn-1 can achieve a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at only 224 mV for the HER and 236 mV for the OER, making it suitable for the all water electrolysis and superior to commercial catalysts in performance.

Key words: Zn^{2+} vacancies; layered double hydroxide; hydrothermal method; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction

Corresponding author: Rong Wan, Candidate for Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: wgysgs0000@163.com