

分类号：
学号：20212007034

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



NiMo 基合金催化剂的制备及其电解水性能的研究

学位申请人	任天姿
指导教师	郭文 副教授 包福喜 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	电催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年06月

分类号：
学号：20212007034

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



NiMo 基合金催化剂的制备及其电解水性能的研究

学位申请人	任天姿
指导教师	郭文 副教授 包福喜 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	电催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024 年 06 月

**Preparation and application of NiMo-based alloy catalyst for
electrocatalytic water splitting**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Natural Science

By

Ren Tian-zi

(Electrocatalysis)

Dissertation Supervisor:

A.P. Guo Wen, Bao Fu-xi

June, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名： 任天姿 时间：2024年5月18日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名： 任天姿 时间：2024年5月18日

导师签名： 郭文 时间：2024年5月18日

摘要

社会的快速发展带来了能源紧缺和环境污染等问题。氢能作为一种清洁且有发展前景的能源载体，为解决当前的能源危机和环境问题提供了方案。通过太阳能或电力驱动的电解水制氢技术，已成为科研人员的研究重点之一。电解水反应包含了析氢反应（HER）和析氧反应（OER），然而缓慢的反应动力学以及较高的过电位影响了电解水的实际应用。因此，开发价格低廉且高效的 HER/OER 电催化剂，对于降低成本和提高反应效率有着实际意义。

镍基材料不仅具有来源广泛、价格低廉的优势，还具有高导电性、高密度和耐腐蚀等特点。其中，镍钼（NiMo）合金因其优异的析氢性能在电催化析氢领域得到了广泛的关注。但同时 NiMo 合金还面临自身较差的析氧活性和钼溶解的问题。针对以上问题，本文以 NiMo 合金为主体，分别采用非贵金属掺杂、材料复合和表面硫化策略进行改性，并将得到的电催化剂用于碱性电解水性能的研究，具体研究内容如下：

（1）通过简单的一步电沉积法，制备了不同铁含量的 NiMo 合金。XRD 和 TEM 等表征结果证明了 Fe 的成功掺杂。掺杂 Fe 影响了 NiMo 的电子结构、加快了电子转移、增加了活性位点数量。Fe_{0.2}-NiMo 表现出最佳的催化性能，在 10 mA cm⁻² 下的 HER/OER 过电位分别为 85 mV 和 269 mV。Fe_{0.2}-NiMo 还实现了在大电流下的应用，在电流密度为 500 mA cm⁻² 时的 HER/OER 过电位仅为 319 mV 和 316 mV；组成的电解槽仅需 1.9 V 的电压就能达到 500 mA cm⁻² 的电流密度。

（2）以氯化铁和 1,3,5-苯三甲酸分别为金属源和有机配体，通过溶剂热法合成了晶态 Fe-MOF，而后通过电沉积法将非晶态的 NiMo 负载在 MOF 表面，成功制备了晶态-非晶态结构的 Fe-MOF/NiMo 电催化剂。电化学结果显示电沉积时间为 110 s 时，Fe-MOF/NiMo 表现出优异的双功能催化性能。Fe-MOF/NiMo 在 10 mA cm⁻² 时的 HER/OER 过电位为 91 mV 和 233 mV，在 10 mA cm⁻² 电流密度下的全解水电压为 1.6 V。同时将 Fe-MOF/NiMo 组装成对称电极进行全水解稳定性测试，50 h 后电压仅上升 35 mV。

（3）先制备 NiMo 合金，再借助化学气相沉积法对 NiMo 合金表面进行硫化处理，最终得到 NiS/NiMo 异质结构催化剂。材料表征结果证实了异质结构的存在。电化学结果表明，表面硫化策略显著增加了 NiMo 合金的活性位点数量，同时提高了稳定性。在 10 mA cm⁻² 下，NiS/NiMo 的 HER 和 OER 过电位仅为 77 mV 和 245 mV，组成的两电极体系在 10 mA cm⁻² 时仅需 1.547 V 的电压，同时保持了 30 h 的催化稳定性。

关键词：镍钼合金；双功能催化剂；析氢反应；电解水

Abstract

The rapid development of society has brought about problems such as energy scarcity and environmental pollution. Hydrogen energy, as a clean and promising energy carrier, offers solutions to the current energy crisis and environmental problems. Hydrogen production by electrolysis of water driven by solar energy or electricity has become one of the research key points for researchers. The water electrolysis reaction consists of hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), however, the slow reaction kinetics and high overpotential affect the practical application of water electrolysis. Therefore, the development of inexpensive and efficient HER/OER electrocatalysts is of practical significance to reduce the cost and improve the reaction efficiency.

Nickel-based materials not only have the advantages of being widely available and inexpensive, but also have high electrical conductivity, high density and corrosion resistance. Among them, nickel-molybdenum (NiMo) alloys have gained wide attention in the field of electrocatalytic hydrogen precipitation due to their excellent hydrogen precipitation properties. However, at the same time, NiMo alloy also faces the problems of poor oxygen precipitation activity and molybdenum dissolution. To address the above problems, this thesis adopts non-precious metal doping, material composite and surface sulphuration strategies to modify NiMo alloys, and the obtained electrocatalysts are used for the study of alkaline electrolytic water performance, as follows:

(1) NiMo alloys with different Fe contents were prepared by a simple one-step electrodeposition method. Characterization results such as XRD and TEM proved the successful doping of Fe. The doping of Fe affected the electronic structure of NiMo, accelerated the electron transfer, and increased the number of active sites. Fe_{0.2}-NiMo showed the best catalytic performance, with HER/OER overpotentials of 85 mV and 269 mV, respectively, at 10 mA cm⁻². Fe_{0.2}-NiMo was also achieving applications at high currents, with HER/OER overpotentials of only 319 mV and 316 mV at current densities of 500 mA cm⁻²; the composed electrolytic cell requires only 1.9 V to achieve a current density of 500 mA cm⁻².

(2) Crystalline Fe-MOF was prepared by solvothermal method using ferric chloride and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid as metal source and organic ligand, respectively, and then amorphous NiMo was loaded on the surface of MOF by electrodeposition method, and the Fe-MOF/NiMo electrocatalysts with crystalline-amorphous heterostructures were successfully prepared. The electrochemical results showed that Fe-MOF/NiMo exhibited excellent bifunctional catalytic performance at an electrodeposition time of 110 s. The HER/OER overpotentials of Fe-MOF/NiMo at 10 mA cm⁻² were 91 mV and 233 mV, and the overall water splitting voltage at a current density of 10 mA cm⁻² was 1.6 V. Meanwhile, the Fe-MOF/NiMo was assembled into a symmetric electrode was tested for overall water splitting stability, and the voltage only

increased by 35 mV after 50 h.

(3) NiMo alloy was prepared firstly, and then the surface of NiMo alloy was vulcanized with the support of chemical vapor deposition to finally obtain NiS/NiMo heterostructure catalysts. The material characterization results confirmed the existence of the heterostructure. Electrochemical results showed that the surface sulfidation strategy significantly increases the number of active sites of NiMo alloys while improving the stability. The HER and OER overpotentials of NiS/NiMo were only 77 mV and 245 mV at 10 mA cm⁻², and the composed two-electrode system only required a test voltage of 1.547 V at 10 mA cm⁻², while maintaining the stability for 30 h.

Key words: nickel-molybdenum alloy; bifunctional catalysts; hydrogen evolution reaction; overall water splitting

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 碱性电解水简介.....	2
1.3 镍基电催化剂的研究进展.....	4
1.3.1 镍基氧化物.....	4
1.3.2 镍基双氢氧化物.....	5
1.3.3 镍基硫化物.....	6
1.3.4 镍基羟基氧化物.....	7
1.3.5 镍钼基合金.....	8
1.3.6 镍基电催化剂的优化策略.....	10
1.4 本文选题意义及主要研究内容.....	14
第 2 章 实验部分.....	16
2.1 实验试剂及仪器.....	16
2.1.1 实验试剂.....	16
2.1.2 实验仪器.....	17
2.2 材料表征方法.....	17
2.3 电化学性能测试.....	18
2.3.1 电催化剂测试体系.....	18
2.3.2 电催化剂评价参数.....	18
第 3 章 铁掺杂 NiMo 合金的制备及电解水性能的研究.....	20
3.1 引言.....	20
3.2 实验部分.....	21
3.2.1 Fe 掺杂 NiMo 合金材料的合成.....	21
3.2.2 铂碳/NF 和二氧化钨/NF 材料的制备.....	22
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 材料形貌及结构分析.....	22
3.3.2 材料电化学性能测试.....	25
3.3.3 析氧反应后材料分析.....	29
3.4 本章小结.....	30

第 4 章 Fe-MOF 复合 NiMo 合金的制备及电解水性能的研究	32
4.1 引言	32
4.2 实验部分	33
4.2.1 Fe-MOF 材料的合成	33
4.2.2 Fe-MOF/NiMo 材料的合成	34
4.2.3 NiMo/NF 材料的合成	34
4.2.4 Pt/C 和 RuO ₂ 材料的制备	34
4.3 结果与讨论	34
4.3.1 材料形貌及结构分析	34
4.3.2 材料电化学性能测试	38
4.4 本章小结	42
第 5 章 表面硫化 NiMo 合金的制备及电解水性能的研究	43
5.1 引言	43
5.2 实验部分	44
5.2.1 NiMo 合金材料的合成	44
5.2.2 Ni 材料的合成	44
5.2.3 NiS/NiMo 材料的合成	44
5.3 结果与讨论	45
5.3.1 材料形貌分析	45
5.3.2 材料结构分析	47
5.3.3 材料电化学性能测试	48
5.4 本章小结	52
第 6 章 总结与展望	53
6.1 总结	53
6.2 展望	53
参考文献	55
致谢	65
作者简介	66

第 1 章 绪论

1.1 引言

自工业革命以来，人们对能源的需求及消耗呈指数型增长。目前，全世界所使用的主要能源仍然为化石燃料（即煤、石油和天然气），约占据全球 80%以上的能源供应量^[1]。化石燃料面临储量减少和不可再生等问题。其次，化石燃料的大量使用必然会对环境造成不可避免的影响，主要体现在两个方面。一是导致全球气候变化。大量燃料燃烧后产生的二氧化碳气体排入大气，会导致温室效应，使得全球平均气温上升。二是环境污染。近年来，温室效应使得部分地区遭受了反常的环境问题。因此，改变现有的能源结构迫在眉睫。在这一历史背景下，我国于 2020 年提出在 2030 年前实现碳达峰，2060 年前实现碳中和的国家战略。因此，研究人员致力于探索和开发绿色可持续的清洁能源来代替传统能源，从而实现双碳目标。

可再生能源，如太阳能、风能、地热能等，有望成为代替传统能源的新型能源。然而，可再生能源也存在缺点，例如太阳能、风能的使用就会受到天气的影响；而地热能又面临开凿难度大成本高的问题。这些问题在一定程度上阻碍了可再生能源的大规模应用。现有的研究表明，将可再生能源转化为以化学键形式储存的化学燃料，是解决这一问题的有效方法^[2]。氢能因为其燃烧热值高、零碳排放，并极易通过燃料电池转化为电能等优势，被认为是未来能源供应中最有可能替代化石燃料的清洁能源。然而，约 95% 的氢能来自煤气化和蒸汽甲烷重整技术，通过该技术制备的氢被称为灰氢和蓝氢。这两种技术在制备氢气时还是依赖于化石燃料，因此在生产过程中不可避免的会释放 CO₂ 气体，不利于实现双碳目标。而与它们相比，基于太阳能等可再生能源驱动的水分解制氢技术，是一种可持续、零碳排放同时更为环保的制氢方式，也是未来的发展趋势。通过这一技术产生的氢气也被称为绿氢^[3]。目前，研究人员致力于提升和改善水分解制氢技术，以求应对未来发展中将会面临的能源需求激增等问题。因此，该技术的研究和发展对于应对能源危机，以及早日实现双碳目标具有重要的实际意义。

目前电解水制氢有几种主流的技术：碱性电解水(AWE)^[4]、质子交换膜电解水(PEM)^[5]和固体氧化物电解水(SOE)^[6]。其中，碱性电解水具有技术相对成熟和易工业化放大等优势。

1.2 碱性电解水简介

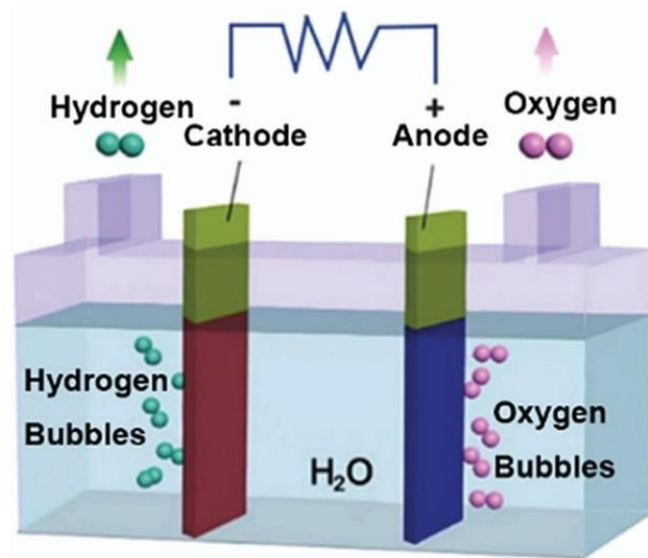


图 1-1 电解水示意图^[7]

Figure 1-1 Diagram of electrolytic water

图 1-1 为电解水示意图, 电解水反应包括两个半反应, 分别为阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)。通过外接电源驱动, 水分子分别在阴极得电子生成氢气, 在阳极失电子产生氧气, 从而将化学能转换为氢能。

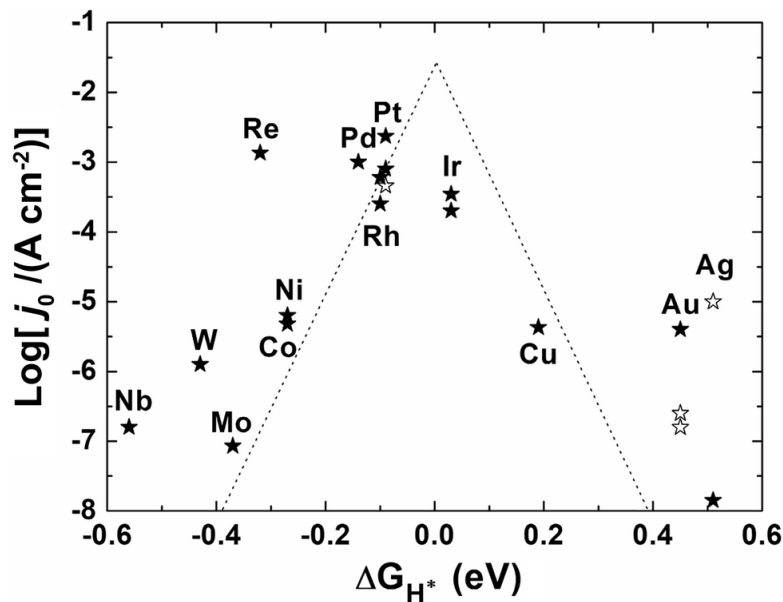
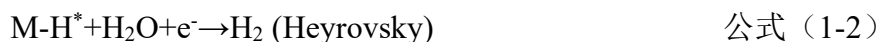


图 1-2 不同纯金属的氢吸附吉布斯自由能火山图^[8]

Figure 1-2 Hydrogen adsorption Gibbs free energy volcano plots for different pure metals

作为碱性电解水反应中的一个半反应即 HER, 水分子在阴极分解生成氢气。碱性介质中经历的具体过程如下:



从公式 1-1 至公式 1-3 可以看出, 在碱性环境下, HER 涉及两步反应过程(吸附过程和解吸过程), 对应着两种析氢机制, 分别是 Volmer-Heyrovsky 和 Volmer-Tafel, 同时每一步反应都与 H^* 有关。根据 Sabatier 原则, 一个理想的 HER 催化剂应该具有与吸附 H^* 中间体适中的相互作用。通常, 采用氢吸附吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}) 的值来评估 HER 催化剂活性大小。如图 1-2 所示^[8], 处于火山图最高点附近催化剂的 ΔG_{H^*} 值接近于零, 是最理想的 HER 催化剂。

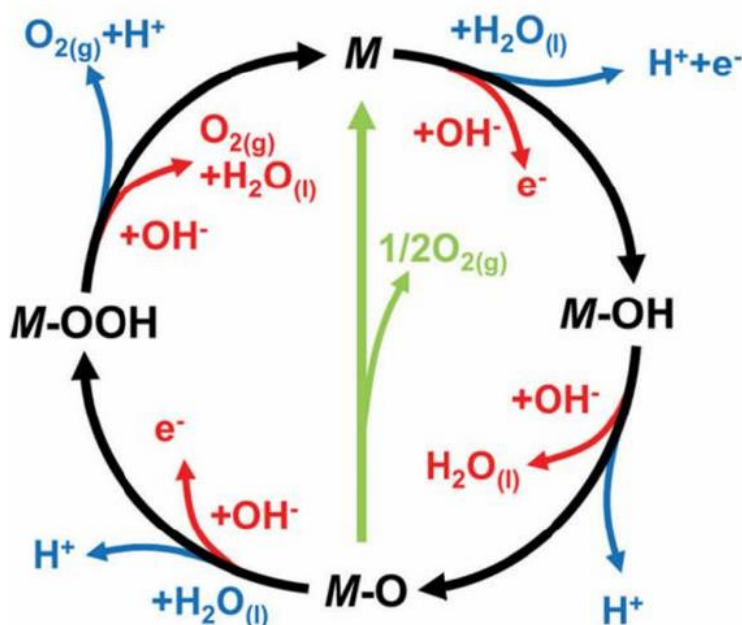
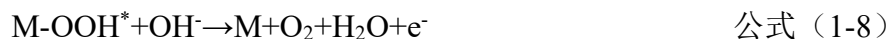


图 1-3 OER 在不同电解液中的反应路径图^[9]

Figure 1-3 The oxygen evolution reaction pathways in different electrolytes

OER 是电解水反应中另一个重要的半反应, 水分子在阳极分解生成氧气。与析氢反应不同, OER 反应涉及复杂的四电子转移过程。对于 OER 的反应机制, 尚没有达成一致, 其中最受认可的反应机理如图 1-3^[9]。

以下为碱性环境下析氧反应经历的过程:



从公式 1-4 至公式 1-8 中可以看出大部分反应过程都涉及 OH^* 、 O^* 和 OOH^* 中间体。通常在碱性溶液中, OH^- 先吸附到催化剂表面氧化为 M-OH^* , 而后继续与 OH^- 反应, 转变为 M-O^* , 再通过两种不同的路径产生氧气。一种路径如公式 1-6 所示, M-O^* 直接生成 O_2 ; 另一种是如公式 1-7 所示, M-O^* 先转变为 M-OOH^* , 再由 M-OOH^* 最终生成 O_2 。



电解水总反应过程如公式 1-9 所示。在理论的标准状态 (273.15 K, 101.325 kPa) 下, 将水分解为 H_2 和 O_2 需要 1.23 V 的外部电压驱动。然而, 在实际的电解水过程中需要施加的电压要大于 1.23 V。因此, 可以通过使用电催化剂来降低实际过程中所施加的电压, 同时提高制氢效率。

目前, Pt 基和 Ir/Ru 基催化剂被认为是最好的析氢和析氧催化剂, 但因为价格高昂、来源稀少等问题增加了其工业应用的成本。因此越来越多的研究人员将目光转向地壳资源丰富、价格低廉的过渡金属基材料。

1.3 镍基电催化剂的研究进展

近些年, 过渡金属 (如 Ni、Fe、Co、Mo) 基电催化剂取得了很大进展, 被认为是有潜力取代贵金属基的材料。其中, 镍基材料因为高地壳丰度、低价格、高耐腐蚀性和高导电性等特点, 在电催化领域得到了广泛的研究^[10]。镍基电催化剂主要包括镍基氧化物/氢氧化物、镍基硫化物、镍基羟基氧化物和镍钼基合金等。

1.3.1 镍基氧化物

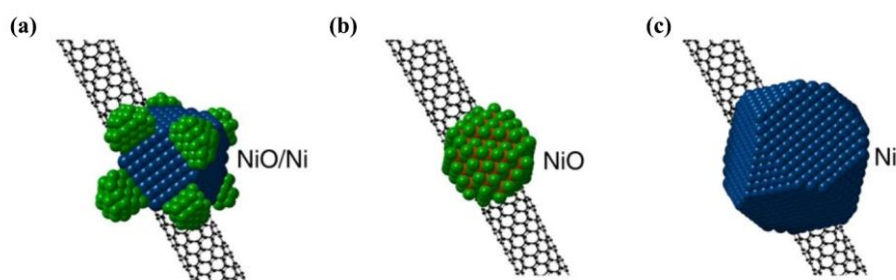


图 1-4 催化剂的示意图^[11] (a) NiO/Ni-CNT; (b) NiO/CNT; (c) Ni/CNT

Figure 1-4 Diagram of catalysts (a) NiO/Ni-CNT; (b) NiO/CNT; (c) Ni/CNT

近年来, 镍基氧化物被作为高效 OER 电催化剂广泛用于碱性电解水研究。其中, 由于氧化镍 (NiO) 在晶体相和化学成分定制方面的灵活性, 被认为是碱性条件下高效 OER 电催化剂之一。但因为其导电性差、有限的活性位点等劣势, NiO 的催化性能仍有待提升。将 NiO 电催化剂与合适的载体材料进行复合, 可以有效增强导电性、加快电子

转移和提高水分解的效率，已被证明是一种有效的方法。其中，与碳基材料耦合已被广泛应用。如图 1-4 所示，Gong 等^[11]将 NiO/Ni 异质结构生长在碳纳米管（CNT）上制备得到 NiO/Ni-CNT 电催化剂。该催化剂在不同 pH 的碱性溶液中均表现出接近商用 Pt/C 催化剂的性能。该作者将其优异的催化性能归纳为以下几点：（1）NiO/Ni 具有协同的催化活性，具体表现在 H₂O 分解产生的 OH 会优先吸附在 NiO 位点，而附近的 Ni 位点会促进 H 的吸附，从而促进 Volmer 过程的发生；（2）CNT 基底的存在减少了 Ni 颗粒在形成过程中的聚集；（3）NiO/Ni-CNT 有 152.2 m²g⁻¹ 的高表面积。除了 CNT，还原氧化石墨烯的高表面积和高导电性对于电催化反应过程也是十分有利的，将其作为载体材料可以有效地影响电荷转移过程^[12, 13]。例如，Bhosale 等^[14]通过简单的溶剂热法将氧化钒（V₂O₅）和还原氧化石墨烯（rGO）与表面的 NiO 相结合得到 VrG/NiO 电催化剂。由于两者间产生界面相互作用，VrG/NiO 电催化剂在 10 mA cm⁻² 时的 OER 过电位仅为 155.4 mV。

1.3.2 镍基双氢氧化物

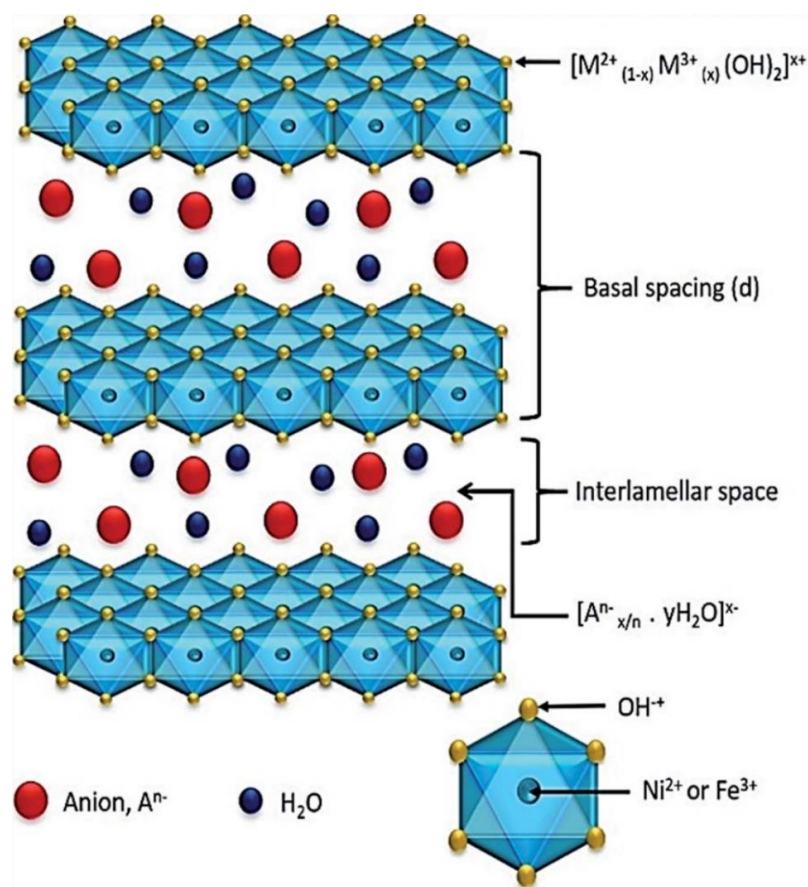


图 1-5 镍铁层状双氢氧化物结构示意图^[15]

Figure 1-5 The schematic structure of the NiFe-layered double hydroxide

层状双氢氧化物 (LDHs) 是一类二维层状结构材料^[16], 层间结合的金属阳离子、溶剂化分子以及插入层间的阴离子使得 LDH 材料具有较大的层空间和独特的氧化还原特性^[10], 这使得 LDH 材料具有优异的电化学性能。其中, 镍铁层状双氢氧化物 (NiFe-LDH) 是一种优异的 OER 催化剂, 在碱性溶液中具有比商用 Ir 基催化剂更优越的活性^[17]。图 1-5 为 NiFe-LDH 的结构示意图。Liu 等^[18]通过两步电沉积法将 NiFe-LDH 与 CoP 结合, 得到了 CoP@NiFe-LDH/Ni 异质结构电催化剂, 该催化剂在较大电流下同样表现出优异的 HER/OER 性能, 400 mA cm⁻² 的电流密度下, 其 HER 过电位仅为 260 mV, OER 过电位仅为 351 mV。该催化剂出色的性能源于两者结合后有效提高了导电性, 同时电子从金属原子转移到电负性更强的磷, 促使磷充当质子接受体, 从而加快了 HER 反应的进行。在另一项工作中, Chen 等^[19]首先通过水热和煅烧法获得晶态 NiCo₂O₄/NF, 再通过电沉积法直接在表面生成非晶态 NiFe-LDH, 得到一种玫瑰型的 NiFe-LDH/NiCo₂O₄/NF 催化剂。由于形成晶相-非晶相的异质界面, 使得电荷发生重构, 产生了不饱和金属位点从而提供了更多的活性位点。NiFe-LDH/NiCo₂O₄/NF 在 100 mA cm⁻² 电流密度时的 OER 过电位仅 236 mV。

1.3.3 镍基硫化物

过渡金属硫化物 (TMS, M=Fe、Co、Ni) 作为一种新型的非贵金属催化剂, 以其独特的物理化学性质和电子结构在电催化领域得到广泛应用^[20]。在这些催化剂中, 镍基化合物特别是 NiS_x 材料, 可以通过调节制备方法和与其他组分复合等方式, 获得优异且高效的 HER/OER 活性^[21]。尤其是 NiS 因为导电性好, 三维结构优异等优势, 被广泛用作电解水催化剂^[22]。例如, Huang 等^[23]构建了由 WS₂ 和 NiS_x 组成的双金属硫化物电催化剂, 与单一金属硫化物相比, 优化了电子结构, 增加了 W-S-Ni 上 S 的电荷密度。WS₂/NiS_x 电催化剂在碱性溶液中展现出接近于贵金属的催化活性, 10 mA cm⁻² 时的 HER 过电位仅 72 mV。Prakash 等^[24]通过简单的一步水热法制备了 Zn 掺杂的 NiS 电催化剂, Zn-NiS-3 表现出优异的全水解性能, 同时 50 mA cm⁻² 时 OER 过电位为 320 mV。除此之外, Zn-NiS-3 电催化剂还表现出 15 h 的良好稳定性。分波态密度图 (PDOS) 结果表明, 在 NiS 中掺杂 Zn, 使 Ni 3d 轨道在费米能级附近增强, 并且降低了电荷转移电阻, 从而增强了催化活性。

除此之外, Ni₃S₂ 因为具有内在的 Ni-Ni 金属键、类金属的导电性和合适的 d 电子构型等优势, 在电催化 OER 应用中也备受瞩目^[25]。例如, Hao 等^[26]探究了原料中 S:Ni 摩尔比对形成硫化物的影响。为了控制变量均以硫代硫酸钠为硫源, 结果表明, 当原料中 S:Ni 摩尔比增加时, 最终生成硫化物的微观结构和 OER 性能发生了有规律的变化。从 SEM 图像可以清楚看到不同硫化镍的形貌, 当原始 S:Ni 摩尔比为 0.5:1 时呈现花状结

构；当变为 1 : 1 时为不规则颗粒结构；当变为 2 : 1 时呈现块体结构；继续增加原料中硫源量达到 3 : 1 时，纳米片开始堆积；而在达到 5 : 1 时，得到完全的花状结构。TEM 图像也显示出相同的变化趋势。而 Wang 等^[27]则探究了在同样制备条件下不同硫源对生成 Ni_3S_2 的影响。分别以 4 mmol 的硫化钠、硫粉和硫脲作为硫源，在 160°C 下反应 6 h，得到 Ni_3S_2 -1、 Ni_3S_2 -2 和 Ni_3S_2 -3 样品。首先通过扫描电子显微镜观察 Ni_3S_2 形貌， Ni_3S_2 -1 呈现片状纳米颗粒形貌同时有明显间隙； Ni_3S_2 -2 则为直径均匀的纳米线形貌；而 Ni_3S_2 -3 为纳米棒状结构，由此看出使用不同硫源对形成的 Ni_3S_2 形貌起到关键作用。得益于 Ni_3S_2 -1 结构具有较多间隙，为电极和电解质之间提供了更大的接触面积，表现出最佳的 HER ($\eta_{10}=69\text{ mV}$) 和 OER ($\eta_{10}=280\text{ mV}$) 性能。

1.3.4 镍基羟基氧化物

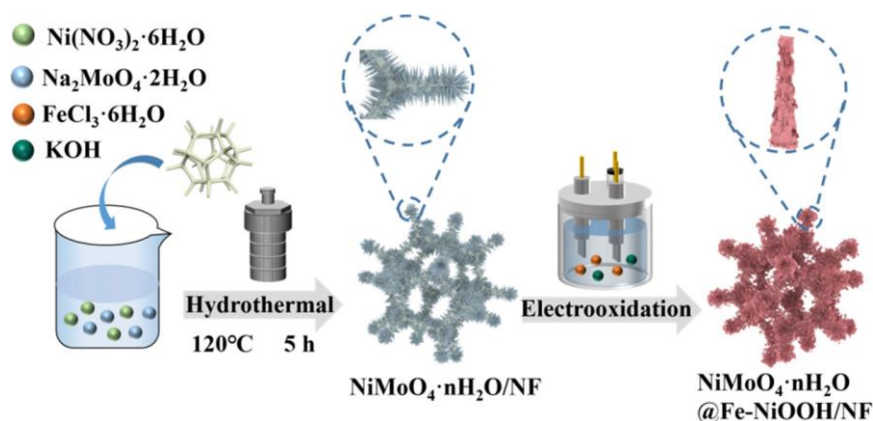


图 1-6 制备 $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}@\text{Fe-NiOOH}/\text{NF}$ 电催化剂的示意图^[28]

Figure 1-6 Schematic diagram for the prepared $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}@\text{Fe-NiOOH}/\text{NF}$ electrocatalyst

羟基氧化镍 (NiOOH) 最早被用于碱性电池^[29,30]，从 20 世纪 80 年代开始，因为其在电催化氧化应用中表现出的良好催化活性，引起了研究人员的关注。目前， NiOOH 作为有前景的阳极非金属材料之一，被广泛用于析氧、尿素氧化和甲醇氧化等反应^[31]。如图 1-6，Cao 等^[28]先通过水热法合成了 NiMoO_4 前驱体，然后通过三电极系统对前驱体进行电氧化。具体操作是在含有 FeCl_3 的 KOH 溶液中进行电氧化过程最终得到 $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}@\text{Fe-NiOOH}/\text{NF}$ 电催化剂。SEM 图像显示， NiMoO_4 前驱体展现出尺寸为 100 nm 的纳米针状结构，而在进行电氧化过程后纳米针状表面覆盖超薄纳米片。得益于表面多孔的 NiOOH 结构加快了离子传输速率，同时 Fe 的掺杂调节了电子结构，在 1 M KOH 中，OER 过电位为 227 mV (10 mA cm^{-2} 时)。而在另一项工作中，Zhang 等^[32]通过简单的室温搅拌法和水热法制备了 $\text{MoS}_2@\text{NiOOH}@\text{C-MC}$ 多组分电催化剂，HRTEM 结果证实了 MoS_2 和 NiOOH 的存在。因为电催化剂有较大的 BET 表面积可以提供更多的活性位点，同时 MoS_2 和 NiOOH 之间的协同作用可以更好地促进水的吸附过程，因