

纳米多孔 Ni 和 NiO 的制备及电催化析氧性能

任向荣, 周琦

(兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,
兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050)

摘要 采用快速凝固与脱合金相结合的方法制备了纳米多孔 Ni, 经热处理氧化获得纳米多孔 NiO, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和氮气吸附-脱附仪(BET)对纳米多孔 Ni 和 NiO 的物相、形貌结构和孔径分布进行了表征, 并通过循环伏安、稳态极化和电化学阻抗分析研究了电极的电催化析氧性能. 结果表明, 由 Ni₃₀Al₇₀所得纳米多孔 Ni 具有多层次纳米多孔结构, 在 10 mA/cm² 电流密度下析氧过电位仅为 224 mV, 交换电流密度为 0.63297 mA/cm², 表观活化自由能为 40.297 kJ/mol, 经 1000 次循环后, 过电位降低了 5 mV($j=10$ mA/cm²), 表现出良好的催化稳定性和耐久性; 热处理氧化降低了 NiO 的比表面积与电化学活性面积, 平衡电位下扩散传质速率明显减小, 析氧活性较 Ni 电极有所下降.

关键词 快速凝固; 脱合金化; 纳米多孔镍; 电催化活性; 析氧反应

中图分类号 O646.5 文献标志码 A

随着化石燃料的储量锐减, 氢能作为高热值、清洁、可再生的二次能源, 在未来能源格局中正日益扮演着重要角色^[1]. 电解水制氢是一种绿色环保、可持续获取氢能的重要途径, 具有广阔的发展前景^[2,3]. 然而, 电极材料中析氧过电位的存在极大降低了产氢效率, 限制了其工业发展^[4]. 因此, 寻求阳极过电位低且稳定性高的析氧电极材料成为目前研究的热点.

RuO₂ 和 IrO₂ 等贵金属氧化物因表面特殊的物化性质而成为目前性能最优的析氧电催化剂, 但高昂的成本严重制约了它们在工业中的大规模应用^[5]. 于是高效稳定、储量丰富的非贵金属催化剂成为研发的热点. 其中 Ni 及其化合物 [NiO, Ni(OH)₂ 等] 因具有良好的催化性能而备受关注^[6]. Sabatier 原理表明, 催化剂表面与反应中间活性物质的结合能是决定催化活性的关键. 而 NiO 作为一种宽隙半导体材料, 其 Ni_{3d}²⁺ 轨道的存在使表面形成大量的不饱和键, 对多电子 O 的吸附性较强, 拥有优异的表面活性. Fominykh 等^[7] 通过溶剂热反应首次获得了尺寸 2~5 nm 且分散均匀的 NiO 颗粒, 析氧反应(OER)测试结果表明, 表面的 NiO 在析氧过程中转变为 NiOOH, 极大提升了析氧反应速率, 在 300 mV 过电位下, 其转化频率(TOF)值已明显超越贵金属 IrO₂; Gao 等^[8] 采用溶胶-凝胶与热处理相结合的方法获得了纳米 NiO 颗粒, 该颗粒具有较大的比表面积和较强的氧吸附能力, 在 1 mol/L KOH 溶液中的析氧过电位为 367 mV (电流密度为 10 mA/cm²), 表现出良好的析氧活性. 研究表明, 构筑表面活性位点、增加比表面积可有效提高催化剂的析氧性能. 而脱合金化通过选择性腐蚀溶解去除合金中的活泼元素, 使剩余惰性金属原子扩散生长形成的多孔骨架具有高比表面积和较大的孔隙率, 其独特的界面效应和尺寸效应可以极大提高电解液渗透、扩散的传质速率和电子转移速率^[9-12].

本文用快速凝固与脱合金相结合的方法制备了纳米多孔 Ni, 通过热处理氧化获得纳米多孔 NiO, 表征了材料的相组成、微观形貌及结构, 测试了样品的比表面积、孔径分布与元素价态, 并运用循环伏安、稳态极化、电化学阻抗分析等评价了电极在碱性电解液中的电催化析氧性能和电极的稳定性.

收稿日期: 2019-06-17. 网络出版日期: 2019-12-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51661018)资助.

联系人简介: 周琦, 女, 教授, 主要从事新型能源材料的制备及性能研究. E-mail: zhouxq301@sina.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ni 块、Al 块(质量分数 $\geq 99.5\%$) 购于北京翠铂林有色金属技术开发中心有限公司; 无水乙醇、丙酮、氢氧化钠和聚四氟乙烯(分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司; 泡沫镍(质量分数 $>99.9\%$) 购于湖南长沙力元公司; 导电石墨与乙炔黑(分析纯) 购于山西卡本贸易有限公司.

D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); JSM-6700 F 型场发射扫描电子显微镜和 JEM-2010 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司); ASAP2020 型比表面积测试仪(美国麦克仪器公司); ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); WK MS-1 型真空熔炼甩带机(北京物科光电技术有限公司).

1.2 实验过程

分别按原子比 25:75 和 30:70 称取 Ni 块和 Al 块, 用丙酮、无水乙醇清洗干净后采用水冷铜坩埚悬浮熔炼炉反复熔炼 2~3 次, 再用电火花线切割机将熔炼后的铸态合金切成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 金属块, 打磨清洗后置于石英管中, 在真空快淬设备中经电磁感应加热至熔融状态, 经高纯氩气将熔融金属喷射到转速为 25 r/s 的激冷辊上快速凝固, 得到宽度 4~6 mm、厚度 30~40 μm 的 Ni-Al 前驱体合金薄带, 分别记为 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 和 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$. 随后用氩气充分除氧的 25%(质量分数) NaOH 溶液于 65 $^{\circ}\text{C}$ 下脱合金自由腐蚀 32 h, 再用二次蒸馏水与无水乙醇反复清洗至中性得到纳米多孔 Ni. 于空气气氛下, 将多孔 Ni 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 30 min, 获得纳米多孔 NiO.

1.3 性能测试

将 30 mg Ni (NiO) 研磨成粉末, 与 7.5%(质量分数) 的导电石墨、7.5%(质量分数) 的乙炔黑、5%(质量分数) 的聚四氟乙烯乳液和适量无水乙醇均匀混合、调成糊状, 涂覆到预先清洗、干燥好的泡沫镍上, 涂覆面积为 1 cm^2 , 随后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h, 最后在 10 MPa 下压制成片. 利用辰华 CHI660E 电化学工作站进行电化学测试, 采用三电极体系, 辅助电极与参比电极分别为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 铂片和饱和甘汞电极, 电解液为 1 mol/L NaOH 溶液, 测试前向电解液中通入氧气直至饱和.

2 结果与讨论

2.1 Ni-Al 合金脱合金化前后的物相组成

图 1 为 2 种成分 Ni-Al 合金的 XRD 谱图. 可见, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 为单一的 NiAl_3 相; $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 由 NiAl_3 和 Ni_2Al_3 相组成.

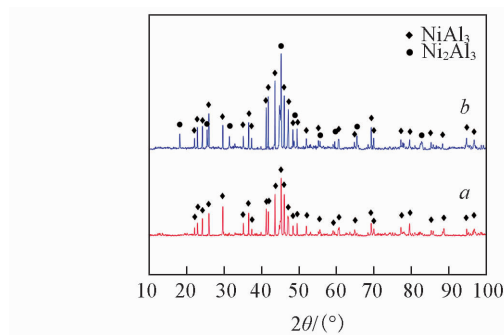


Fig.1 XRD patterns of $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ (a) and $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ (b) alloys

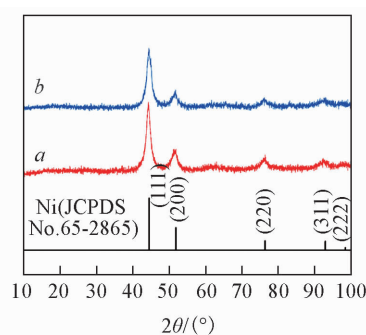


Fig.2 XRD patterns of dealloyed $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ (a) and $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ (b)

图 2 为合金脱合金化后的 XRD 谱图. 可见, 2 种合金均获得了单一面心立方 Ni, 衍射峰位于 $2\theta = 44.5^{\circ}, 51.8^{\circ}, 76.4^{\circ}, 92.9^{\circ}, 98.4^{\circ}$ 处, 分别对应 Ni 的 (111), (200), (220), (311), (222) 晶面, 表明合金样品已完全脱合金化. 另外, XRD 谱线有形成非晶漫散射峰的趋势, 表明 Ni 的结晶度较差.

表 1 列出了 2 种合金脱合金化的 X 射线能谱 (EDS) 测试结果. 可见, 合金的活泼组分 Al 已被去除, 少量残余 Al 的存在是由于多孔材料表面吸附了残余的 AlO_2^- , 与 XRD 分析结果一致.

2.2 Ni-Al 合金脱合金化后的微观形貌与结构

图 3 为 Ni-Al 合金脱合金化后的 SEM 照片. 可见, 由 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金所得纳米多孔 Ni 大孔尺寸为 100~450 nm, 骨架尺寸 250~580 nm; 由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金所得纳米多孔 Ni 大孔尺寸为 100~240 nm, 内层小孔尺寸为 10 nm, 骨架尺寸为 100~300 nm. 由 Tafel 曲线得知, 室温下 NiAl_3 与 Ni_2Al_3 的腐蚀电位差为 254 mV, 其化学活泼性关系为 $\text{NiAl}_3 > \text{Ni}_2\text{Al}_3$. 不同化学活性的两相在脱合金化过程中具有协同效应^[12,13], 这是多层次孔结构形成的原因.

Table 1 Composition of dealloyed $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ and $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$

Alloy	w(%)		
	O	Ni	Al
$\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$	7.35	88.55	4.10
$\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$	5.27	91.54	3.18

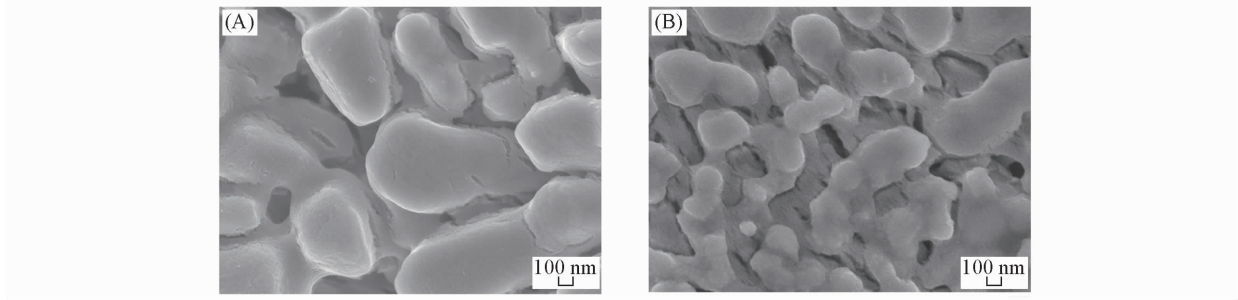


Fig.3 SEM images of dealloyed $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ (A) and $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ (B)

$\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金中 NiAl_3 与 Ni_2Al_3 相比较大的腐蚀性能差异使 NiAl_3 相首先被快速腐蚀, 并为其释放的 Ni 原子提供足够的扩散、团聚时间, 形成多层次孔结构的外层大骨架结构; NiAl_3 相的优先腐蚀也为后续 Ni_2Al_3 相的腐蚀提供了大量的腐蚀通道, 促进 Ni_2Al_3 相的腐蚀, 形成内层小骨架结构. 而 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金脱合金化过程与单相固溶体合金类似, NiAl_3 相在 NaOH 溶液中易被腐蚀, 随着反应的进行, 活泼组分 Al 逐渐被溶解, 释放出的 Ni 原子扩散团聚形成单层次的纳米多孔结构.

图 4 为 Ni-Al 合金脱合金化后的 TEM 照片. 由图 4(A) 可见, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金脱合金化获得的纳米多

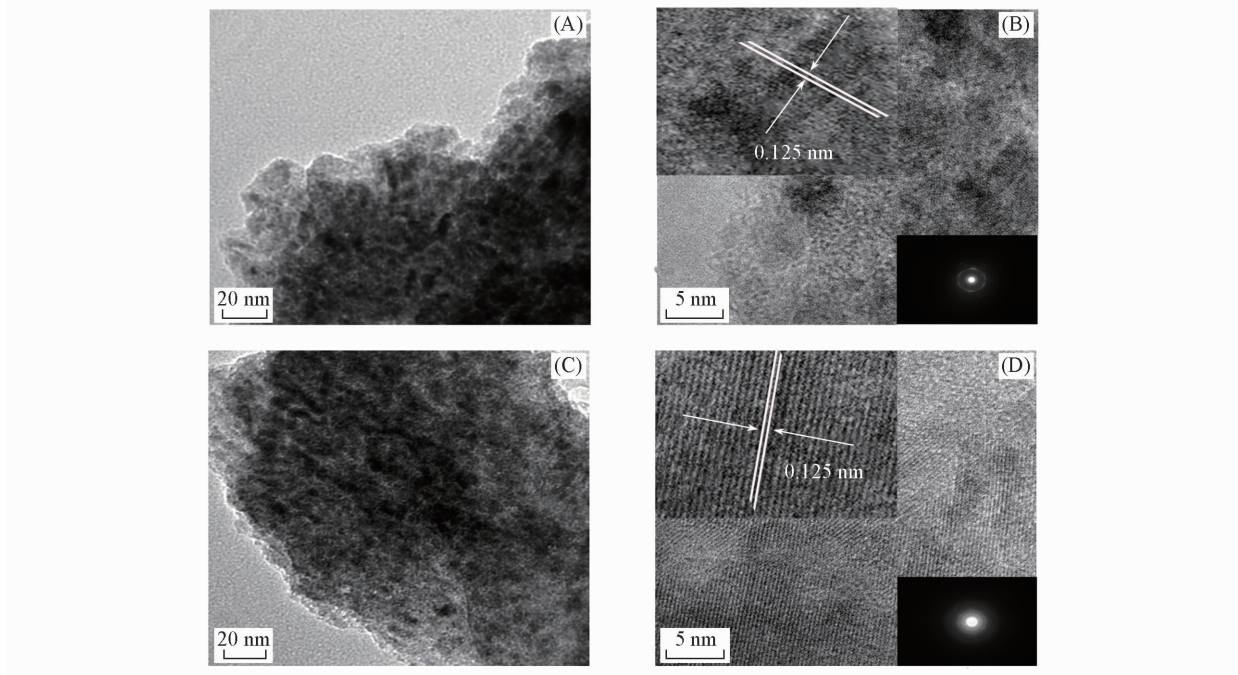


Fig.4 TEM(A, C) and HRTEM(B, D) images of dealloyed $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ (A, B) and $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ (C, D)

The insets in upper left corner and the lower right corner of (B) and (D) show a local enlarged image and a selected area electron diffraction pattern of the corresponding samples, respectively.

孔 Ni 骨架上基本无介孔分布, 进一步印证了 SEM 所显示的结果; 图 4(B) 的 HRTEM 中观察到明显的晶格条纹, 其晶面间距为 0.125 nm, 对应于 Ni 的(220)晶面, 选区衍射花样 [图 4(B) 右下插图] 表明 Ni₂₅Al₇₅ 脱合金化获得了结晶度较差的多晶态 Ni.

图 4(C) 中 Ni₃₀Al₇₀ 合金脱合金化所得纳米多孔 Ni 骨架上分布有大量尺寸约为 2~5 nm 的狭长孔结构, 极大提升了比表面积, 同时图 4(D) 中出现了清晰明显的晶格条纹, 晶面间距为 0.125 nm [图 4(D) 左上插图], 与 Ni 的(220)晶面间距相吻合, 衍射花样结果 [图 4(D) 右下插图] 表明, 纳米多孔 Ni 结晶度较低, 这与图 2 谱线 b 中 Ni 的 XRD 衍射峰宽化相对应.

2.3 纳米多孔 NiO 的微观形貌与结构

图 5 为多孔 Ni 热处理氧化后的 XRD 谱图. 可见, 图中各衍射峰的位置和强度都与 NiO 的标准衍射谱图 (JCPDS No.65-5745) 吻合得很好, 在 $2\theta = 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 75.4^\circ, 79.4^\circ$ 处出现的 5 个衍射峰分别对应于岩盐型结构 NiO 的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面, 同时衍射谱图中没有其它相的衍射峰出现, 说明热处理氧化后获得了纯净的 NiO 单相.

NiO 的表面状态影响着电极材料的表面反应. 为进一步验证 XRD 结果, 对纳米多孔 NiO 的表面化学状态进行了 XPS 分析, 结果如图 6 所示. 图 6(A) 中结合能位于 854.4 与 872.5 eV 处的峰分别为 Ni_{2p_{3/2}} 和 Ni_{2p_{1/2}} 的特征峰, 其相应的卫星峰分别位于 860.8 和 878.7 eV, 表明样品中存在 Ni²⁺[8,14]. 此外, 在拟合得到的 O_{1s} 高分辨 XPS 谱 [图 6(B)] 中, 结合能位于 529.6 eV 处的峰为晶体中与 Ni²⁺ 成键的 O²⁻ 的贡献, 位于 531.2 eV 处的 XPS 峰则是表面羟基中 O 元素的贡献 [14,15], 表明 NiO 的表面有较多亲水性的一OH 基团, 这将有利于析氧催化过程 [16].

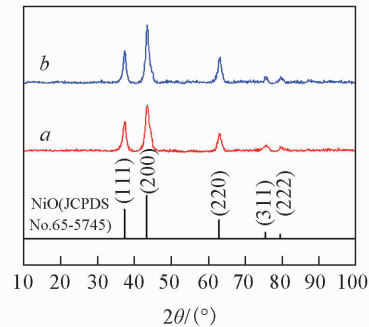


Fig.5 XRD patterns of NiO formed from Ni₂₅Al₇₅(a) and Ni₃₀Al₇₀(b)

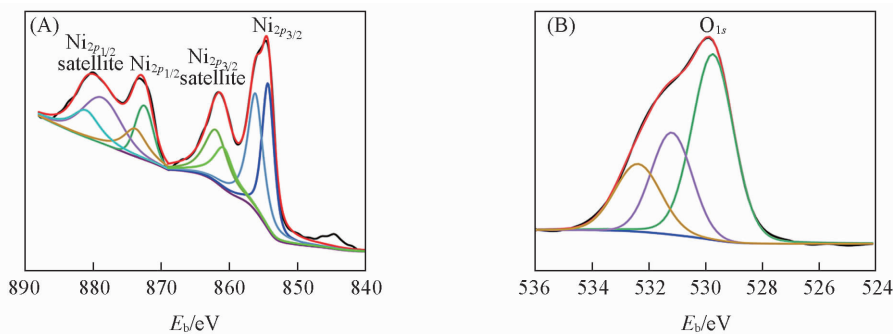


Fig.6 XPS spectra of Ni_{2p}(A) and O_{1s}(B) of NiO

图 7 为 NiO 的 SEM 照片. 可见, NiO 基本保持了纳米多孔 Ni 的骨架结构, 骨架表面粗糙度的增加进一步增大了材料的比表面积. 值得注意的是, 由 Ni₃₀Al₇₀ 合金形成的 NiO 的骨架结构的粗化可能会造

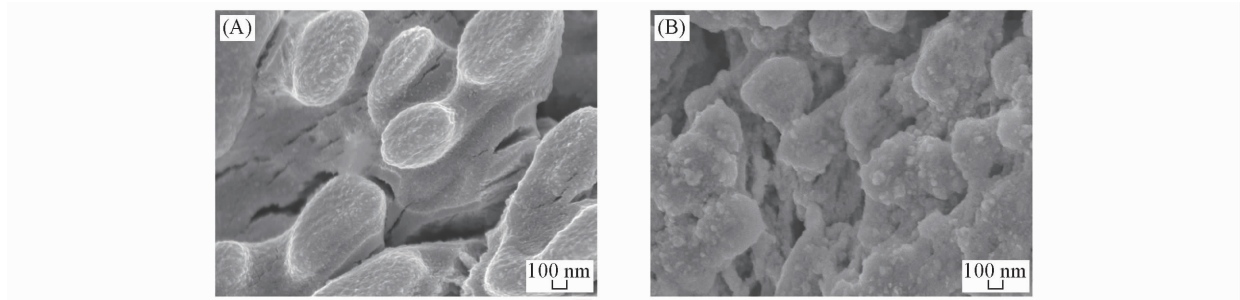


Fig.7 SEM images of NiO formed from Ni₂₅Al₇₅(A) and Ni₃₀Al₇₀(B)

成孔隙率的降低.

图 8 为纳米多孔 NiO 的 TEM 和 HRTEM 照片. 由图 8(A) 可见, 由 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金所得的 NiO 骨架上未见明显的介孔结构, 印证了 SEM 所显示的结果, 也进一步证明 NiO 保持了 Ni 的纳米多孔结构; 由图 8(B) 的 HRTEM 照片中可观察到明显的晶格条纹, 其晶面间距为 0.207 nm, 与 NiO 的(200) 晶面间距(0.209 nm) 十分接近, 选区衍射花样 [图 8(B) 右下角插图] 表明, 热处理氧化获得了结晶度较低的多晶态 NiO.

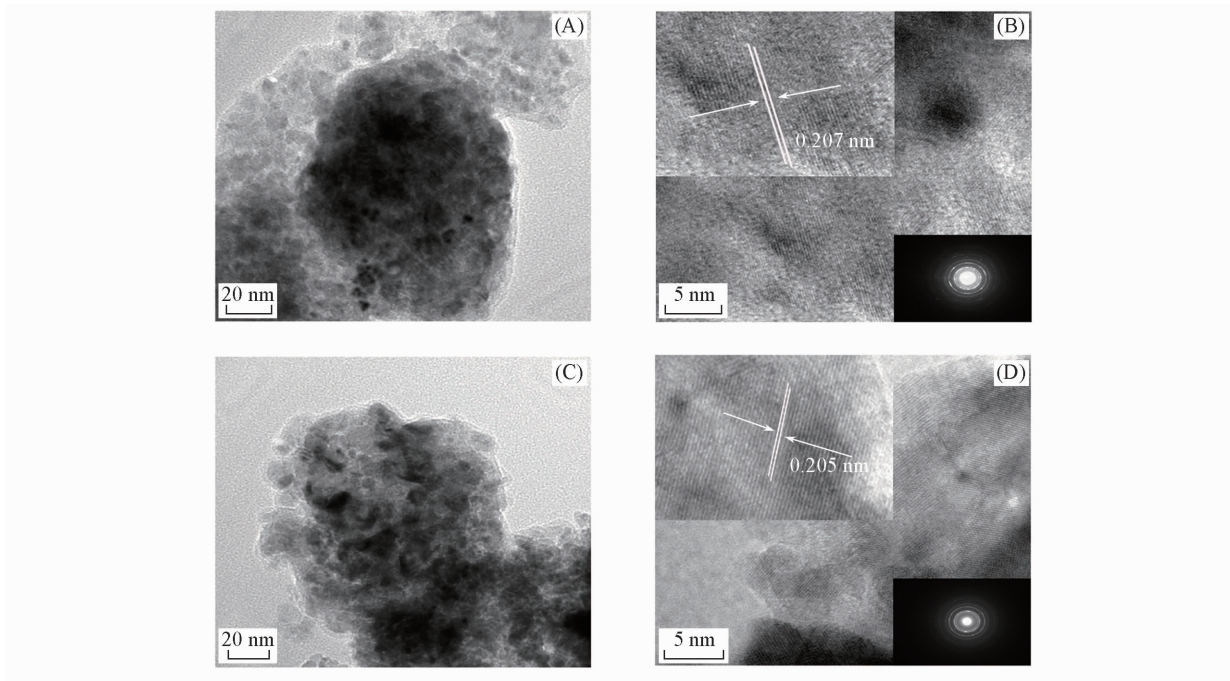


Fig.8 TEM(A, C) and HRTEM(B, D) images of NiO formed from $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ (A, B) and $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ (C, D)

The insets in the upper left corner and the lower right corner of (B) and (D) show a local enlarged image and a selected area electron diffraction of the corresponding samples, respectively.

由图 8(C) 可见, 由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金所得的纳米多孔 NiO 骨架表面粗糙不平, 并分布着尺寸约为 2~5 nm 的狭长孔结构, 对比纳米多孔 Ni 的 TEM 照片发现, 热处理氧化引起的外层骨架粗大一定程度上缩小了内层骨架小尺寸孔结构的分布范围, 降低了材料的孔隙率. 图 8(D) 中出现了清晰明显的晶格条纹, 晶面间距为 0.205 nm, 对应于 NiO 的(200) 晶面, 衍射花样结果 [图 8(D) 右下角插图] 表明, 热处理氧化形成了多晶态 NiO.

2.4 纳米多孔 Ni 和 NiO 的比表面积

图 9 为由 Ni-Al 合金所得纳米多孔 Ni 和 NiO 的 N_2 吸附-脱附曲线与孔径分布图. 由图 9 可见, 纳米多孔 Ni, NiO 均呈现出 IV 型等温吸附-脱附曲线. 图 9(A₁) 中的 N_2 吸附-脱附曲线未出现明显的滞后环, 表明 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 脱合金化获得的纳米多孔 Ni 不具有介孔结构, 与 SEM 和 TEM 观察到的孔径特征相一致. 计算结果表明, 其比表面积较小, 仅为 $1.83 \text{ m}^2/\text{g}$, 结合 SEM 分析, 可能是源于纳米多孔 Ni 存在大量对比表面积贡献较小的大尺寸孔结构, 预示着电极材料中活性位点的利用率较低, 不利于催化反应的进行^[17].

值得注意的是, 图 9(B₁) 中纳米多孔 Ni 在相对压强为 0.45~0.75 区间曲线表现出明显的复合型吸附回线特征, 是 B 类吸附回线与 II 类等温线重叠的结果, 表明 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 脱合金化的纳米多孔 Ni 中分布着大量的介孔结构, 有利于增加活性物质参与电极反应的活性位点, 增大电解液与催化剂的接触面积, 同时孔径分布图 [图 9(B₂)] 也显示其介孔宽为 3 nm 左右, 进一步验证了图 4(C) 中 TEM 的结果. 此外, 测试结果表明其 BET 比表面积较大, 为 $57.32 \text{ m}^2/\text{g}$.

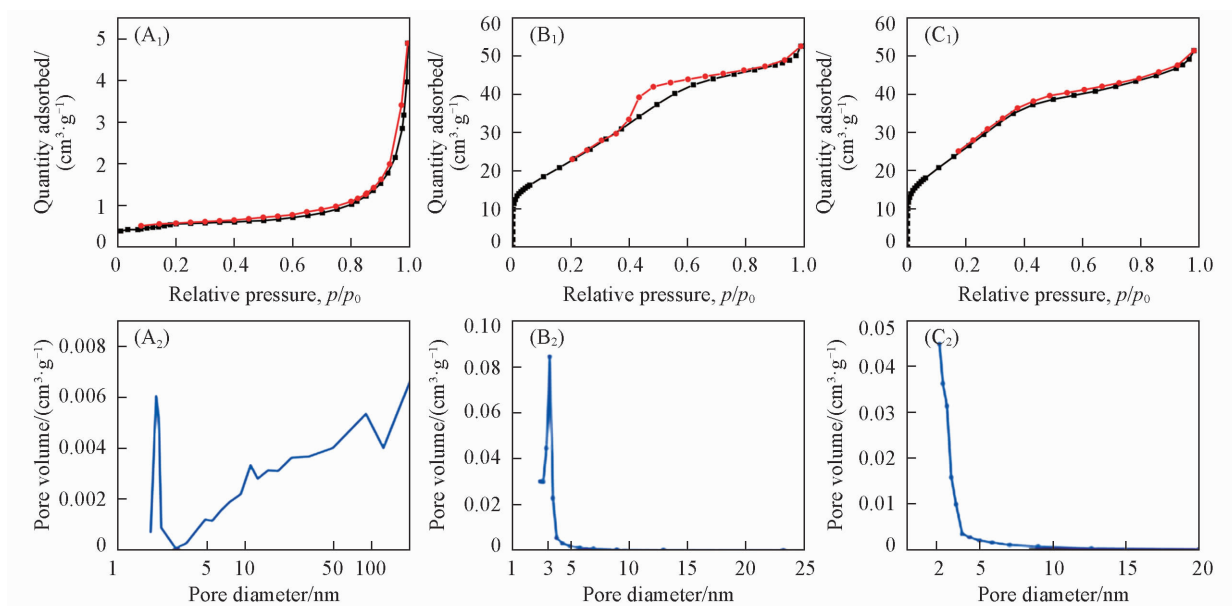


Fig.9 N_2 adsorption-desorption isotherms (A₁—C₁) and the pore size distributions (A₂—C₂) of Ni and NiO

(A) Nanoporous Ni formed from $Ni_{25}Al_{75}$; (B, C) nanoporous Ni and NiO formed from $Ni_{30}Al_{70}$, respectively.

由 $Ni_{30}Al_{70}$ 所得纳米多孔 NiO 由于介孔结构的存在吸附-脱附曲线在相对压强为 0.45~0.75 区间出现了滞后环, 其吸附回线特征与纳米多孔 Ni 一致 [图 9(C₁)]. 孔径分布图 [图 9(C₂)] 表明, NiO 骨架上分布着 2~5 nm 的介孔, 这与 TEM 所示结果相互印证. 然而相比于多孔 Ni, NiO 中的介孔含量有所下降, 结合前文分析, 这是因为热处理氧化引起的外层骨架体积膨胀堵塞了部分孔隙. 另外, 其 BET 比表面积为 $41.75 \text{ m}^2/\text{g}$, 说明细小介孔结构的存在更利于电极比表面积的增加.

2.5 纳米多孔 Ni 和 NiO 的电催化析氧性能

图 10 为由 Ni-Al 合金所得纳米多孔 Ni, NiO 的阳极极化 (LSV) 曲线 (电解液为 O_2 饱和的 1 mol/L NaOH 溶液). 作为对照, 在相同条件下对泡沫 Ni 进行了析氧性能测试. 如图 10(A) 所示, 泡沫 Ni 拥有最大的析氧起始电位. 当阳极电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 由 $Ni_{30}Al_{70}$ 获得的纳米多孔 Ni 具有最低的析氧过电位, 比 $Ni_{25}Al_{75}$ 脱合金化所得纳米多孔 Ni 降低了 318 mV [图 10(B)]. 这主要是由于 $Ni_{30}Al_{70}$ 脱合金化形成了大量的介孔结构, 极大地提高了电极的比表面积, 多层次纳米多孔结构为电极反应提供了更多的活性位点, 有利于反应中间活性物质的吸附-脱附, 提升了电极材料的析氧活性; 而由单相 $NiAl_3$ 组成的 $Ni_{25}Al_{75}$ 合金脱合金化仅获得单层次的纳米多孔结构, 结合 SEM 和 BET 分析, 其比表面积较小, 不能为催化反应提供较多的反应场所, 降低了反应速率.

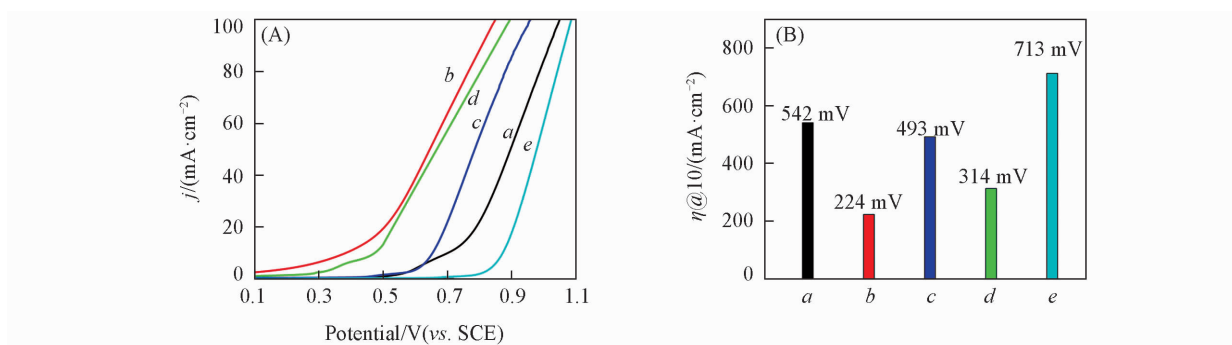


Fig.10 Anodic polarization plots of the Ni, NiO electrode (A) and overpotential histogram of the Ni, NiO electrodes obtained from graph (A) at $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (B)

a. Ni from $Ni_{25}Al_{75}$; b. Ni from $Ni_{30}Al_{70}$; c. NiO from $Ni_{25}Al_{75}$; d. NiO from $Ni_{30}Al_{70}$; e. foam Ni.

通过对比发现,由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 获得的 NiO 在 10 mA/cm^2 的电流密度下的析氧过电位较由 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 形成的 NiO 降低了 179 mV . 对比氧化前后电极的极化曲线发现,当电流密度为 10 mA/cm^2 时, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 脱合金化获得的纳米多孔 Ni 经热处理氧化后,析氧过电位降低了 49 mV ,表明热处理氧化引起的骨架表面粗糙不平增大了电极/电解液界面的接触比表面积,缩短了电子迁移距离,同时 NiO 电极较多的表面缺陷与大量羟基化 NiOOH 的存在为电极反应提供了更多的反应中间体,增强了 NiO 电极的表面活性,有助于电极析氧性能的提高^[18,19].

值得注意的是,由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金获得的纳米多孔 NiO 在 10 mA/cm^2 电流密度下的析氧过电位比纳米多孔 Ni 增大了 90 mV . SEM 和 BET 分析结果表明,这是因为热处理氧化引起的体积效应降低了材料的比表面积,同时进一步表明相对于热处理氧化,介孔结构的大量存在更有利于获得催化活性较高的析氧电极^[3].

根据图 10 不同电极较大极化时的阳极极化曲线作 $\eta\text{-lg } j$ 关系的曲线. 由 Tafel 关系式: $\eta = a + b \lg j$ [式中, η (mV) 为过电位; a (mV) 是电流密度为单位数值(如 1 A/cm^2) 时的过电位值; b (mV/dec) 为 Tafel 斜率; j (mA/cm^2) 为电流密度], 通过线性回归得到不同电极的析氧动力学参数,结果如表 2 所示. 可见,由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得纳米多孔 Ni 具有最高的催化活性. 原因可能与电极材料的比表面积有关. 交换电流密度反映了平衡状态下反应中间活性物质在电极/溶液界面的反应速率. 交换电流密度越大,电极反应净电流就越大,电极去极化能力越强,所需的极化值(过电位)就越小. 不同电极的交换电流密度与电极的表面结构形态和比表面积有关. 比表面积越大(电化学活性面积越大)的电极,表面捕获活性离子的数量就越多,相同表观面积下容纳的电催化析氧反应就越多,进而电极的交换电流密度就越大. 结合前面 BET 分析结果,由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得纳米多孔 Ni 具有最大的比表面积,因此平衡状态下具有最高的析氧反应速率.

Table 2 Kinetic parameters for oxygen evolution reaction on different electrodes*

Electrode	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	a/mV	$j^0/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni from $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$	261.09	1106.49	0.05781
Ni from $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$	194.06	620.72	0.63297
NiO from $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$	201.90	846.87	0.06390
NiO from $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$	232.23	769.06	0.48794

* j^0 is exchange current density.

图 11(A, B) 为不同温度下由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得纳米多孔 Ni , NiO 析氧过程的 Tafel 曲线. 可见,随着体系温度的升高, Tafel 曲线均向高电流密度方向移动,表明反应温度的上升可促使析氧反应速率加快.

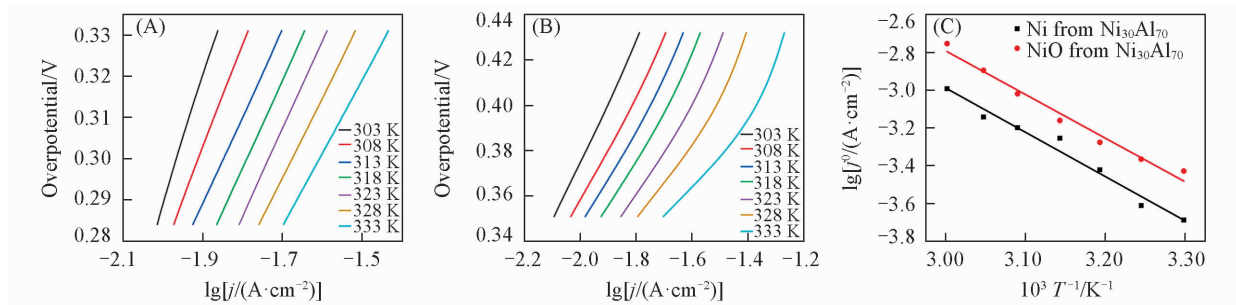


Fig.11 Tafel curves of nanoporous Ni (A) and NiO (B) obtained from $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ at different temperatures in 1 mol/L NaOH solution and OER Arrhenius plots on the Ni , NiO electrode formed from $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ alloy (C)

根据表观交换电流密度公式: $j^0 = Fka \exp(-E_a/RT)$ [式中, k 为常数; F (C/mol) 为法拉第常数; a 为反应物活度,无量纲; E_a (kJ/mol) 为反应表观活化自由能], 得 $\text{d} \lg j^0 / \text{d}(1/T) = -E_a/2.303R$, 将 $\lg j^0$ 对 $1/T$ 作图 [图 11(C)], 可得电催化析氧反应的表观活化能^[20]. 计算结果表明,由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得的纳米多孔 Ni , NiO 在 1 mol/L NaOH 溶液中进行析氧反应的表观活化能分别为 40.297 和 43.724 kJ/mol , 进一步说明由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得纳米多孔 Ni 有着更优的电催化析氧性能.

图 12 是由 Ni-Al 合金所得纳米多孔 Ni, NiO 在 1 mol/L NaOH 溶液中平衡电位下的交流阻抗谱图 [平衡电势为理论析氧平衡电位 0.16 V (*vs.* SCE)]。采用 ZSimpwin 软件拟合等效电路(图 12 插图), 鉴于弥散效应^[21]的存在, 微分电容 C_{dl} 用常相位角元件 CPE 代替, R_s 代表溶液阻抗, R_{ct} 代表电子转移阻抗, R_w 为 Warburg 电阻。等效电路图中各元件的拟合参数见表 3。由图 12 可见, 各电极溶液阻抗 R_s 较小, 且相差不大, 表明碱性条件下电解液的欧姆降很低, 有利于电极反应的发生。不同电极的阻抗谱在高频区均出现了容抗弧, 这是由常相位元件 CPE 与电子转移阻抗 R_{ct} 构成的时间常数引起的, 其半径大小反映了平衡电位下电化学反应的快慢程度, 容抗弧半径越小, 则 R_{ct} 越小, 相同过电位下就会产生更大的电流密度, 加快反应速率。Ni₃₀Al₇₀ 脱合金化所得纳米多孔 Ni 具有最低的电子转移阻抗, 表明大量介孔结构的存在增大了电极活性物质的比表面积, 降低了电化学反应阻力; 而由 Ni₂₅Al₇₅ 获得的纳米多孔 Ni 在平衡电位下具有最大的电子转移阻抗, 再次说明单层次的孔结构不利于 OH⁻ 离子的吸附, 电极表面缓慢的电子转移速率使其平衡电位下析氧反应较难进行。此外, NiO 容抗弧半径大小随前驱体合金 Al 含量的增加而增大(表 3), 这表明介孔结构的大量存在更有利于降低电极表面的法拉第电阻, 加快反应过程中的电子转移。

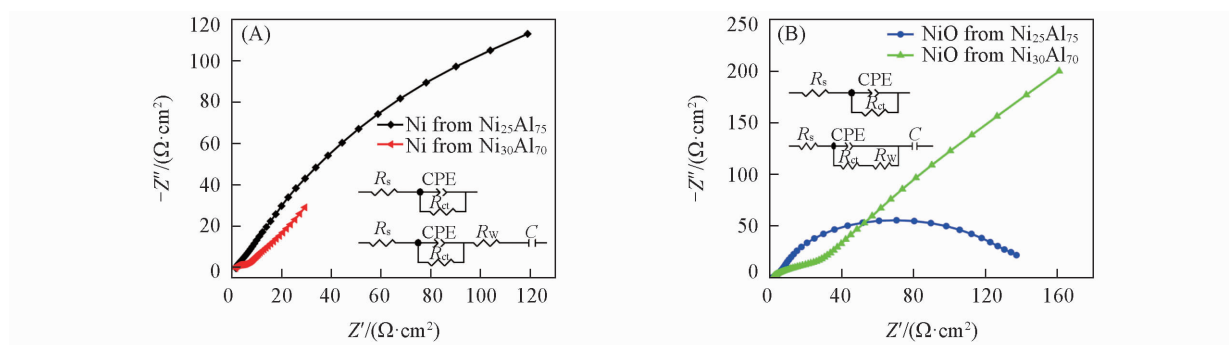


Fig.12 Nyquist plots for the Ni (A), NiO (B) electrodes at equilibrium potential

Insets of (A) are equivalent circuit models of nanoporous Ni formed from Ni₂₅Al₇₅ (up) and Ni₃₀Al₇₀ (down) alloys, respectively;

Insets of (B) are equivalent circuit models of nanoporous NiO formed from Ni₂₅Al₇₅ (up) and Ni₃₀Al₇₀ (down) alloys, respectively.

Table 3 Fitted parameters of the electrode equivalent circuit on porous Ni, NiO electrodes at equilibrium potential*

Electrode	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE/F	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	C/F	Warburg $Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{0.5})$
Ni from Ni ₂₅ Al ₇₅	1.724	0.005269	456.6	—	—
Ni from Ni ₃₀ Al ₇₀	1.587	0.004831	4.125	0.521	0.1069
NiO from Ni ₂₅ Al ₇₅	1.773	0.01208	173.1	—	—
NiO from Ni ₃₀ Al ₇₀	1.864	0.00539	6.754	0.371	0.01938

* R_s : Solution resistance; R_{ct} : charge transfer resistance; CPE: constant phase angle element; C: capacitance; Warburg Y_0 : coefficient of diffusion resistance.

在低频区, 由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 NiO 存在扩散电阻, 且直线部分的斜率偏离 45°, 说明热处理氧化引起的电极表面粗糙度增加, 使反应中间体的部分扩散相当于球面扩散。低频区直线的斜率越大表明扩散电阻(Warburg 阻抗) 越小, 电极表面的孔道结构越有利于反应中间体的吸/脱附^[22,23]。然而, 对比图 12(A) 和 (B) 发现, 由 Ni₃₀Al₇₀ 形成的 NiO 低频区直线斜率小于由 Ni₃₀Al₇₀ 所得的纳米多孔 Ni, 表 3 中 Warburg Y_0 的拟合数值较低。结合前文 SEM 和 BET 分析结果可知, 由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 Ni 较高的比表面积为电解液离子的传输提供了便利的通道, 使其平衡电位下扩散过程容易进行; 但热处理氧化导致的外层骨架体积膨胀却在一定程度上限制了反应中间体的扩散转移通道, 降低了 NiO 平衡电位下的传质速率。

测试了由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 Ni 在 0.29, 0.31, 0.33 V 3 个不同阳极过电位下的交流电化学阻抗谱(EIS), 结果如图 13(A) 所示。3 个不同过电位均取自由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 Ni 极化曲线的线性极化区。等效电路图 [图 13(A) 插图] 中各元件的拟合参数列于表 4。由图可见, 随着偏压的增大, 容抗

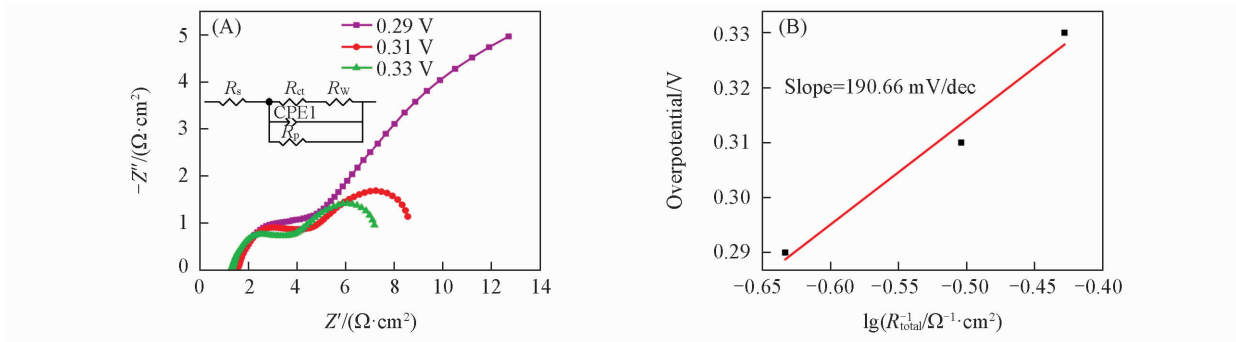


Fig.13 Nyquist plots for the Ni electrode formed from Ni₃₀Al₇₀ alloy at different overpotential (A) and the overpotential vs. $\lg R_{\text{total}}^{-1}$ plot (B)

The inset is equivalent circuit model of nanoporous Ni formed from Ni₃₀Al₇₀ alloy at different overpotential.

弧半径减小, R_{ct} 逐渐减小, 这表明高的过电位下会产生较大的阳极电流密度, 有利于析氧反应中电子的传递. 值得注意的是, 相比于平衡状态, 不同过电位下的交流阻抗谱存在电化学脱附电阻 R_{p} , 在同一过电位下其电阻值均大于电子转移阻抗. 原因是在高过电位下, 比表面积越大的电极越容易俘获更多的活性离子, 由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 Ni 具有较大的电化学活性面积, 随着过电位的增加, 加快了反应中间体的电化学吸附过程, 进而电化学脱附逐渐成为反应速控步骤.

Table 4 Fitted parameters of the electrode equivalent circuit on porous Ni electrode formed from Ni₃₀Al₇₀ alloy at different overpotentials

η/V	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE/F	$R_{\text{ct}} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{\text{p}} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	Warburg $Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{0.5})$
0.29	1.551	0.01469	3.021	30.36	0.2573
0.31	1.6	0.0027	1.95	8.745	0.1455
0.33	1.344	0.003215	1.639	7.347	0.1733

由等效电路图可知, 析氧反应速率(即阳极电流密度)受 R_s , R_{ct} , R_w 和 R_{p} 共同影响. 根据欧姆定律, 电流密度的变化与电阻倒数的变化趋势一致, 因此, 可在 $\lg R_{\text{total}}^{-1}$ 与阳极过电位之间构建半对数关系(R_{total} 为电路图总阻抗值)^[24]. 由图 13(B) 可见, $\lg R_{\text{total}}^{-1}$ 与过电位呈线性关系, 回归求得斜率为 190.66 mV/dec, 与表 2 直流条件下测试得到的 Tafel 斜率非常接近, 表明交流与直流 2 种测试方法可以相互印证.

根据下式可求得氢氧根离子在电极反应中的扩散系数(D_{OH^-}):

$$D_{\text{OH}^-} = 0.5 \left(\frac{RT}{n^2 F^2 c_{\text{B}} \sigma_{\text{w}}} \right)^2 \quad (1)$$

式中: R ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 为气体常数; T (K) 为绝对温度; n 为电化学反应中的电子转移数, F (C/mol) 为法拉第常数; c_{B} (mol/L) 为氢氧根离子初始浓度; σ_{w} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-0.5}$) 为 Warburg 系数. 计算结果列于表 5 所示. 可见, 平衡电位下由 Ni₃₀Al₇₀ 形成的纳米多孔 Ni 具有较高的 OH⁻ 扩散速率, 且随着正向偏压的增大, OH⁻ 扩散速率不断提升, 说明外层较大级别孔道的存在有利于离子的传质扩散; 内层骨架介孔结构的存在则增大了电极的真实反应面积, 溶液中的 OH⁻ 不断向阳极移动, 并吸附在电极表面, 有利于吸附中间产物表面活性点的增加, 降低电极反应的活化能, 提高反应活性. 而 NiO 电极上 OH⁻ 在平衡电位下的扩散速率明显比在 Ni 电极上低, 并随着电位的增加呈现出先降低后增大的变化规律, 进一步表明热处理氧化引起的体积效应阻碍了离子的扩散转移, 是 OER 活性下降的根本原因.

Table 5 Diffusion coefficient values of Ni and NiO electrodes formed from Ni₃₀Al₇₀ alloy at different potentials

E/V (vs. SCE)	$10^{15} D_{\text{OH}^-} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	
	Ni	NiO
0.16	3.653	0.3442
0.21	4.628	0.2108
0.26	6.507	0.2685
0.31	15.520	0.3689
0.36	69.970	0.6541

电化学活性面积 (ECSA) 是衡量电极催化活性的重要标准, 可通过小幅度恒电位 ($\Delta\varphi = 10 \text{ mV}$) 阶跃测试得到的双电层电容值 (C_{dl}) 的大小评估. 为进一步说明由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金所得纳米多孔 Ni OER 活性较高的原因, 对由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 获得的纳米多孔 Ni, NiO 进行了双电层电容测试, 结果如图 14 所示. 图中曲线末端电流值趋近于零, 可近似认为通过电极的电流全部用来为双电层电容充电. 将曲线 0~10 s 对应的范围积分可得电量 Q , 计算所得 C_{dl} 如表 6 所示. 可见, 由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金获得的纳米多孔 Ni 具有更大的电化学活性面积, 其电极表面存在更多的活性位点. 这与两方面因素有关: (1) 多层次孔结构的形成极大地提升了电极的比表面积, 有利于更多的活性物质与电解液充分接触, 为参与电极反应提供更多的反应活性位点; (2) 纳米多孔 Ni 内层大量连续的小骨架结构缩短了离子扩散和电子转移路径, 加快了反应速率.

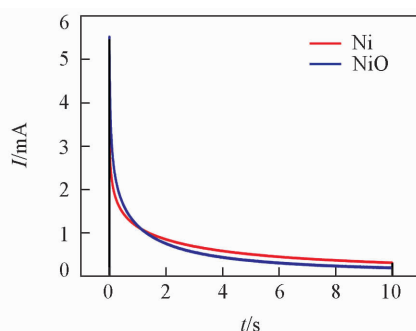


Fig.14 $I-t$ response curve of nanoporous Ni and NiO formed from $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ alloy

Table 6 Surface parameters of Ni and NiO electrode formed from $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ alloy*

Electrode	$C_{dl}/\mu\text{F}$	S/cm^2	r	$(j^0/r)/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	642333	32117	32117	1.9708×10^{-5}
NiO	562440	28122	28122	1.7351×10^{-5}

* S is the actual surface area of the electrode; r represents surface roughness factors; j^0 is exchange current density.

研究发现, 电极的本征催化活性可通过表观交换电流密度 (j^0) 与表面粗糙因子 (r) 的比值来体现^[25]. 为此, 计算了 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得纳米多孔 Ni, NiO 的 j^0/r 值, 结果列于表 6. 显然, $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金化获得的纳米多孔 Ni 具有更大的 r 和 j^0/r 值, 即获得了更高的本征催化活性. 其原因可能与热处理前电极的表面形貌有关. 结合由 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 和 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 获得的纳米多孔 Ni 的微观形貌不难发现, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金化获得的纳米多孔 Ni 相邻骨架之间较大的孔隙 (孔径尺寸 100~450 nm) 为热处理氧化引起的骨架粗大提供了广阔的空间, 同时 NiO 良好的结构遗传性及表面粗糙度的增加进一步增大了电极的比表面积与电化学活性面积; 大量表面羟基化 NiO 的存在为活性物质提供了更多的反应中间体, 有利于 NiO 析氧活性的提高. 但是, $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金脱合金化获得的纳米多孔 Ni 内层小骨架结构 (含大量介孔) 包裹于外层大骨架结构内. 当温度升高, 外层骨架受热逐渐粗大, 必然占据内层骨架分布区域, 致使细小孔隙减少、堵塞, 降低了反应速率.

为进一步探究由 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 所得纳米多孔 Ni 高催化活性的原因, 对其进行了动力学分析. 图 15(A) 为 Ni 电极在 1~5 mV/s 不同扫描速率下的循环伏安曲线, 可以观察到在 0.4 V 电位附近出现了 Ni 的氧化峰, 说明析氧反应之前 Ni 向高价态转化较多, 电极表面有大量的活性位点; 随着扫描速率的增加, 所有 CV 曲线中氧化还原峰的形状没有发生明显的变化, 但还原峰的位置向低电位发生了偏移, 说明在较大扫描速率下电极产生了微弱的极化. 通常认为, 电流与扫描速率满足以下关系:

$$i = av^b \quad (2)$$

式中: a 与 b 为变量; i (A) 为电流; v (mV/s) 为扫描速率. 当 $b=0.5$ 时, 意味着一个典型的扩散控制行为; 而 $b=1$ 时, 表明电流的贡献完全来自表面反应控制的赝电容行为^[26]. 根据图 15(B) 所示的电极扫描速率与峰电流 (i_p) 的对数关系, 评估出其 $b=0.768$, 更接近于 1, 表明 Ni 电极氧化还原反应过程具有以表面反应控制的赝电容行为为主导、两种行为并存的动力学特性.

为进一步区分两种不同行为的贡献, 可将某一电位下的电流信号区分为扩散控制的部分和表面反应控制的部分^[27]:

$$i(v) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (3)$$

式中: v 与 i 分别是扫描速率和确定电位下的电流值; k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别为赝电容行为贡献和扩散控制的

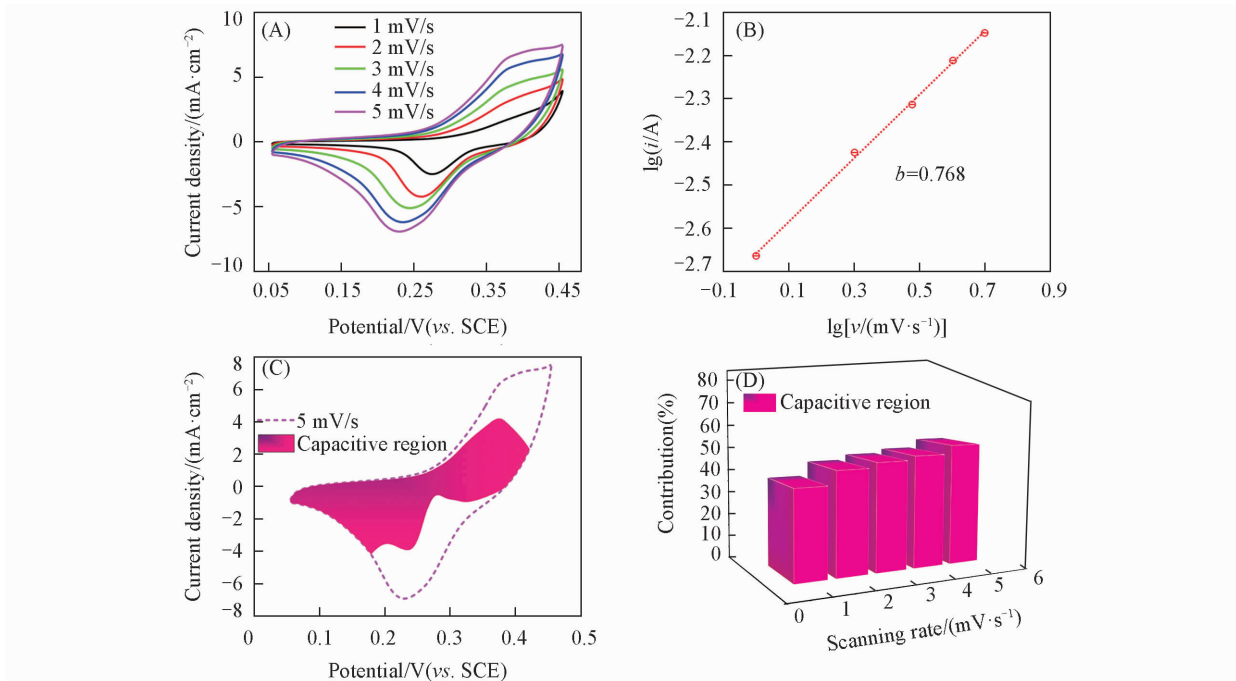


Fig.15 Electrochemical properties and kinetics of nanoporous Ni formed from Ni₃₀Al₇₀ alloy

(A) CV curves at 1—5 mV/s; (B) relationship between $\lg i_p$ and $\lg v$; (C) area contribution of capacitance curve at 5 mV/s; (D) contribution diagram of capacitance at different scanning rates.

贡献。图 15 (C) 说明 Ni 电极在 5 mV/s 的扫描速率下, 总容量的 52.8% 来自于表面反应控制的赝电容行为贡献, 说明 Ni₃₀Al₇₀ 脱合金化形成的纳米多孔 Ni 电极优异的电催化析氧活性主要得益于多层次孔结构形成的高比表面积, 大量介孔结构的存在有助于增强电极的赝电容效应。此外, 在 1~4 mV/s 下, 赝电容的贡献率分别为 38.7%, 44.9%, 47.2%, 49.0% [图 15 (D)]。可见, 随着扫描速率的增加, 电位变化速率增大, 导致氧化还原反应的时间变短, 使扩散行为受到限制, 因此, 氧化还原只涉及到电极的活性表面, 故表面反应控制的赝电容行为增加^[27]。

作为电催化剂, 稳定性和耐久性同样是衡量电极材料性能优劣的重要指标。基于此, 对由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 Ni 和 NiO 在 1 mol/L NaOH 电解液中进行了持续循环 1000 次的循环伏安测试 [扫描速率 50 mV/s, 电势范围 0~1.5 V (vs. SCE)], 随后得到的极化曲线如图 16 所示。对比发现, 由 Ni₃₀Al₇₀ 所得纳米多孔 Ni 经 1000 次循环伏安扫描后在阳极电流密度为 10 mA/cm² 时的电极电位降低了 5 mV, 并且在一定范围内, 随电流密度的增加电极电位继续负移, 当电流密度为 100 mA/cm² 时, 电极过电位降低了 53 mV。这表明 Ni₃₀Al₇₀ 脱合金化获得的纳米多孔 Ni 其多层次的孔结构既有利于电极比表面积的增大, 同时外层大骨架的存在提高了电极的骨架结构强度。这都为电极反应提供了较多的吸附位点, 有利于 OH⁻ 的吸附。另外, 随着 O₂ 的不断析出, 电极内部的孔道得以打通, 进一步增大了析氧反应的比表面积, 提高了反应活性^[28]。NiO 循环 1000 次后, 电极电位较首次降低了 11 mV ($j=10$ mA/cm²), 然而, 当电流密度增大到 100 mA/cm² 时, 析氧过电位增大了 18 mV。这可能是源于电解产生的大量气体没有得到迅速释放, 导致电极的部分微孔道被气体堵塞, 另外, O₂ 与电极表面金属离子发生的钝化反应在一定程度上阻碍了反应活性物质的扩散转移, 降低了析氧活性^[29]。

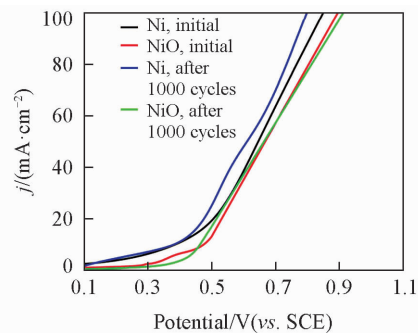


Fig.16 Anodic polarization of the Ni and NiO electrode before and after 1000 CV cycles

3 结 论

2 种成分 Ni-Al 合金经脱合金化均获得了纳米多孔 Ni, Ni₃₀Al₇₀ 合金经两相协同腐蚀作用获得了多层次纳米多孔 Ni, 其在 10 mA/cm² 电流密度下析氧过电位仅为 224 mV, 交换电流密度为 0.63297 mA/cm², 表观活化自由能为 40.297 kJ/mol, 经 1000 次循环伏安扫描后, 10 mA/cm² 电流密度下过电位降低了 5 mV, 表现出良好的催化稳定性和耐久性; NiO 保持了 Ni 的纳米多孔结构, 有利于电极析氧活性的提高; 由 Ni₃₀Al₇₀ 合金获得的纳米多孔 NiO 因热处理氧化引起的体积效应降低了电极的比表面积与电化学活性面积, 平衡电位下扩散传质速率明显下降, 析氧性能较热处理前变差。

参 考 文 献

- [1] Rausch B., Symes M. D., Chisholm G., Cronin L., *Science*, **2014**, 345(6202), 1326—1330
- [2] Feng X. L., Qu Z. K., Chen J., Wang D. D., Chen X., Yang W. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(11), 1999—2005(冯晓磊, 曲宗凯, 陈俊, 王登登, 陈旭, 杨文胜. 高等学校化学学报, **2017**, 38(11), 1999—2005)
- [3] Zhao D. D., Zhang N., Pu L. Z., Shao Q., Huang X. Q., *J. Electrochem.*, **2018**, 24(5), 52—62(赵丹丹, 张楠, 卜令正, 邵琪, 黄小青. 电化学, **2018**, 24(5), 52—62)
- [4] Liu W., *Fabrication of Transition Metal Based Nanosheet Array Electrodes and Their Catalytic Performance Toward Photo-electrochemical Oxygen Evolution Reaction*, Zhejiang University, Hangzhou, **2018**(刘伟. 过渡金属基纳米片阵列电极材料的制备及其光/电催化产氧性能研究, 杭州: 浙江大学, **2018**)
- [5] Lee Y., Jin S., May K. J., Perry E. E., Yang S. H., *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2015**, 3(3), 399—404
- [6] Prathap M. U. A., Satpati B., Srivastava R., *Electrochemical Acta*, **2014**, 130, 368—380
- [7] Fominykh K., Feckl J. M., Sicklinger J., Doblinger M., Bocklein S., Ziegler J., Peter L., Rathousky J., Scheidt E. W., Bein T., Dina F. R., *Advanced Functional Materials*, **2014**, 24(21), 3123—3129
- [8] Wei G., Xia Z. M., Cao F. X., Ho J. C., Zheng J., Qu Y. Q., *Advanced Functional Materials*, **2018**, 28(11), 1706056
- [9] Zou X., Zhang Y., *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44(15), 5148—5180
- [10] Bain W., Yang Z., Strasser P., Yang R., *Journal of Power Sources*, **2014**, 250(3), 196—203
- [11] Chen R., Wang H. Y., Miao J., Yang H., Liu B., *Nano Energy*, **2015**, 11, 333—340
- [12] Zhou Q., Zheng B., Li Z. Y., Wang Y. F., Feng J. W., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, 33(8), 1416—1422(周琦, 郑斌, 李志洋, 王亚飞, 冯基伟. 无机化学学报, **2017**, 33(8), 1416—1422)
- [13] Wang X., Qi Z., Zhao C., Wang W., Zhang Z., *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(30), 13139—13150
- [14] Babar P. T., Lokhande A. C., Gang M. G., Pawar B. S., Pawar S. M., Kim J. H., *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **2017**, 60, 493—497
- [15] Li J., Luo F., Zhao Q., Li Z., Yuan H., Xiao D., *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2(13), 4690—4697
- [16] Gao X. S., *Preparation and Performance of Mesoporous Binary Metal Oxide Nanorods as Oxygen Evolution Catalyst*, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, **2017**(高旭升. 介孔二元金属氧化物纳米棒析氧催化剂的制备及性能研究, 太原: 太原理工大学, **2017**)
- [17] Chen G., *Study on the Synthesis and Properties of NiO-based Electrode Materials for Supercapacitors*, Yunnan University, Kunming, **2016**(陈刚. 基于 NiO 超级电容器电极材料的制备及其性能研究, 昆明: 云南大学, **2016**)
- [18] Thi T. V., Rai A. K., Gim J., Kim J., *Journal of Power Sources*, **2015**, 292, 23—30
- [19] Zhang J., Cai G., Zhou D., Tang H., Wang X., Gu C., Tu J., *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2(34), 7013—7021
- [20] Zhu L., Cai Q., Liao F., Sheng M., Wu B., Shao M., *Electrochemistry Communications*, **2015**, 52(15), 29—33
- [21] Jeyaprabha C., Sathiyarayanan S., Venkatachari G., *Applied Surface Science*, **2006**, 253(2), 432—438
- [22] Rakhi R. B., Chen W., Hedhili M. N., Cha D., Alshareef H. N., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(6), 4196—4206
- [23] Min S., Zhao C., Chen G., Zhang Z., Qian X., *Electrochemical Acta*, **2014**, 135(22), 336—344
- [24] Zhu L., Lin H., Li Y., Liao F., Lifshitz Y., Sheng M., Shao M., *Nature Communications*, **2016**, 7, 12272
- [25] Wang Y., Sheng M. Q., Weng W. P., Xu J. F., Cao M. Q., *Chinese Journal of Materials Research*, **2017**, 31(10), 55—62(王玉, 盛敏奇, 翁文凭, 许继芳, 曹孟秋. 材料研究学报, **2017**, 31(10), 55—62)
- [26] Shen L., Lv H., Chen S. Q., Kopold P., Aken P. A., Wu X. J., Maier J., Yu Y., *Advanced Materials*, **2017**, 29(27), 1602—1620
- [27] Wang Y. K., *Fabrication of Transition Metal Sulfide as Electrode Material and Application for Lithium Ion Capacitor*, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, **2019**(王雲错. 过渡金属硫化物电极材料的设计与锂离子电容器应用, 兰州: 兰州理工大学, **2019**)

- [28] Bao J. Z., Wang S. L., *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2011**, 27(12), 2849—2856(鲍晋珍, 王森林. 物理化学学报, **2011**, 27(12), 2849—2856)
- [29] Wang L. P., Wang S. L., Duan Q. H., *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2013**, 30(6), 690—697(王丽品, 王森林, 段钱花. 应用化学, **2013**, 30(6), 690—697)

Preparation of Nanoporous Ni and NiO and Their Electrocatalytic Activities for Oxygen Evolution Reaction[†]

REN Xiangrong, ZHOU Qi*

(*State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,*

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract Nanoporous Ni was prepared by a combined method of rapid quenching and dealloying, and then the prepared samples were heat-treated to synthesize the nanoporous NiO. The phase, morphology, microstructure and pore-size distribution of nanoporous Ni and NiO were analyzed by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and N₂ adsorption-desorption analysis, respectively. Their electrochemical performance was investigated by cyclic voltammetry, electrochemical steady-state polarization and electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The results show that the nanoporous Ni obtained from Ni₃₀Al₇₀ has multi-stage nanoporous structure, when the current density is 10 mA/cm², the oxygen evolution overpotential is only 224 mV, the exchange current density is 0.63297 mA/cm², and the apparent activation free energy is 40.297 kJ/mol; after 1000 cycles of voltammetry, the overpotential decreases by 5 mV($j=10$ mA/cm²), showing fine catalysis stability and durability.

Keywords Rapid quenching; Dealloying; Nanoporous Ni; Electrocatalytic activity; Oxygen evolution reaction

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.51661018) .