二维石墨炔/金属氢氧化物异质结用于高效析氧反应

高雅奇¹, 薛玉瑞^{1*}, 李玉良^{1,2*}

1. 山东大学物质创制与能量转化科学研究中心, 化学与化工学院, 济南 250100

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: xueyurui@iccas.ac.cn; ylli@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-08-31; 接受日期: 2021-10-09; 网络版发表日期: 2021-10-28

国家重点研发计划(编号: 2018YFA0703501)、国家自然科学基金(编号: 21790050, 21790051)、山东省自然科学基金重大基础研究项目(编号: ZR2020ZD38)和山东省泰山学者工程青年专家计划(编号: tsqn201909050)资助项目

摘要 析氧反应(OER)是能量转换过程中重要的半反应, 开发高效、稳定、低成本的析氧反应催化剂具有重要的意义. 本文报道了一种简单的原位可控生长的方法, 在铜双金属氢氧化物纳米片表面原位生长石墨炔薄膜, 形成了新型石墨炔/金属氢氧化物异质结界面结构, 并通过改变化学组成的方法, 实现对其电催化OER活性和稳定性的有效提升. 研究结果显示Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF具有最佳OER催化性能. 电流密度为10 mA cm⁻²时的过电位仅为292 mV, 且具有优异的长期稳定性, 比如在6000圈连续的循环测试后OER活性几乎无衰减. 实验结果表明, 石墨炔的引入可以有效增加活性表面积和活性位点, 促进电荷转移提高导电性, 且能够高效保护催化剂不被腐蚀, 从而提高整体催化性能.

关键词 石墨炔, 异质结催化剂, 双金属氢氧化物, 析氧反应

1 引言

析氧反应(OER)是许多新能源转换技术(比如, 电解水、CO₂还原、金属-空气电池等)重要的半反应^[1~10]. 然而, 缓慢的反应动力学限制了OER催化性能的提升^[2,3,11~13]. 目前报道的具有优异OER催化性能的催化剂主要为贵金属基材料(RuO₂、IrO₂等), 但是贵金属自身的储量低、稳定性差等因素严重限制了贵金属基OER催化剂的实际应用^[13]. 因此, 设计与合成具有高反应活性的OER催化剂变得尤为重要, 成为提升能源转换器件效率的关键. 过渡金属元素因其物产丰

富, 且拥有多变价活性中心, 受到了研究者的广泛关注. 经过科学家们不懈努力, 诸多过渡金属基氧化物、磷化物、硫化物、硒化物、羟基氧化物等OER电催化剂已被报道. 水滑石(LDH)是一种层状双金属氢氧化物, 在催化领域具有巨大的应用潜力^[14~20]. 总结众多的水滑石电催化剂, 我们不难发现, 反应活性低、稳定性差成为制约其发展的重要瓶颈.

石墨炔(graphdiyne, GDY, 由李玉良院士第一次汉语命名为石墨炔)是一种由sp和sp²杂化碳构成的新型二维平面碳材料, 具有诸多独特的结构性质, 比如丰富的碳化学键、天然的孔洞结构、高导电性和优异的化

引用格式: Gao Y, Xue Y, Li Y. Two-dimensional graphdiyne/metal hydroxide heterojunction for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 321–329, doi: 10.1360/SSC-2021-0203

学稳定性^[21-23]。最重要的是, 其表面电荷不均匀分布可引起高本征活性, 同时它是唯一一种可以在低温常压条件下可控合成的碳材料, 改变了传统碳材料单一的杂化方式和高温高压等的制备方法, 在生长、组装和性能调控等方面表现出巨大优势和先进性, 可衍生出具有明确化学结构和电子结构的新材料, 引发材料研究的新现象和新知识, 为科学创新提供了无限空间^[24-29]。自2010年由中国科学院李玉良院士课题组首次成功合成以来, 石墨炔在催化、能源、光学、电学等领域展现了巨大的应用潜力, 在提升催化剂活性和稳定性等方面具有突出优势^[30-47]。

在本文中, 我们通过简单的原位生长的方法成功制备了石墨炔/铜双氢氧化物异质结催化剂, 并将其成功应用于电催化OER反应中。研究结果显示, 在碱性环境中, 该催化剂具有优异的析氧催化活性。通过可调控催化剂中Ni/Cu比例, 可以有效调控催化剂的形貌、电子结构和催化性能。电化学测试结果显示, 当 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Cu}}=0.74:0.26$ 时, 该催化剂($\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH}@\text{GDY}/\text{NF}$)具有最佳的OER催化活性和催化稳定性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硫酸镍六水合物、尿素、氢氧化钾、盐酸和无水乙醇购自国药集团试剂有限公司; 三水硝酸铜购自3A试剂有限公司; 氟化铵购自麦克林试剂有限公司。所有使用的试剂均为分析纯。超纯水采用Millipore超纯水系统制备。

2.2 催化剂的制备及其表征

将清洗干净的 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 泡沫镍置于含有 $0.25\text{ mmol Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2.25\text{ mmol Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 mmol 尿素和 $7.5\text{ mmol NH}_4\text{F}$ 的 30 mL 超纯水溶液中, 于 120°C 烘箱里水热反应12小时。反应结束后, 将所得样品依次用去离子水和无水乙醇冲洗, 最后在 60°C 的真空干燥箱中干燥12小时, 得到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{LDH}/\text{NF}$ 。通过改变 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比来制备不同比例的 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{LDH}/\text{NF}$ ($0\leq x\leq 1$)。

将新制的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{LDH}/\text{NF}$ 样品放入 30 mL 溶有六乙炔基苯(HEB)的吡啶溶液中, 然后将溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 在 110°C 下反

应10 h。反应后, 依次用热的二甲基甲酰胺和丙酮洗涤三次, 然后在 60°C 的真空干燥箱中干燥, 即可得到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{LDH}@\text{GDY}/\text{NF}$ 及系列浓度比例 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{LDH}@\text{GDY}/\text{NF}$ ($0\leq x\leq 1$)样品。

将制备的电极材料用冷场发射扫描电镜(S-4800, FESEM, 日本日立公司, 加速电压 3 kV)观测其形貌结构, 能谱仪(EDX)进行元素组成及分布测试(测试电压 5 kV)。采用X射线衍射仪(SmartLab, 9 kW , XRD, 日本理学公司)进行电极样品的晶型结构的测试。用低倍冷场发射透射电子显微镜(JEM-1011, TEM, 工作电压 100 kV)和高分辨透射电子显微镜(JEM-2100F, HRTEM, 工作电压 200 kV)来表征样品形态的详细信息。用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher ESCA-LAB XI+)测定催化剂的表面离子价态(Al , K_α)。用拉曼光谱仪(Renishaw-2000, 激发光源波长为 473 nm)测得样品的拉曼光谱。

2.3 电化学测试

采用标准的三电极体系, 在CHI660E(上海, 辰华)电化学工作站上进行相关催化剂催化性能测试。新鲜制备的催化剂作为工作电极, 碳棒作为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 氧气饱和的 $1.0\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$ 作为电解液。本文中, 所有未注明的电极电势均根据公式($E_{(\text{RHE})}=E_{(\text{SCE})}+E_{(\text{SCE})}^0+0.05916\times\text{pH}$)转换为标准氢电极电势。在析氧反应中, 线性扫描伏安法(LSV)的扫描窗口是 $0\sim 1\text{ V}$ (vs. SCE), 扫描速度是 2 mV s^{-1} 。循环伏安(CV)测试时, 扫描速度为 100 mV s^{-1} 。电化学阻抗谱(EIS)测试的频率区间设置为 $100\text{ kHz}\sim 0.01\text{ Hz}$ 。双电层电容(C_{dl})测试采用CV法在非法拉第电流区间测试, 工作电压区间为 $0\sim 1\text{ V}$ 。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的制备及其表征

催化剂的制备采用两步合成策略: 首先, 通过水热法在泡沫镍基底上生长镍铜基双氢氧化物结构($\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{LDH}/\text{NF}$, $0\leq x\leq 1$), 随后, 以实现六乙炔基苯(HEB)为前体分子在镍铜基双氢氧化物表面通过Glaser-Hay偶联反应原位温和可控生长一层石墨炔薄膜, 形成石墨炔包覆的异质结催化剂($\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{LDH}@\text{GDY}/\text{NF}$, $0\leq x\leq 1$)。

我们首先利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及高分辨透射电镜(HRTEM)分别对所制备的样品的形貌进行了详细表征. 如图1a所示, 泡沫镍经预处理后表面光滑, 无颗粒物存在, 纯相单金属NiLDH(图1b)为纳米片组装成的微米球结构. 在引入少量Cu元素的情况下($1-x=0.1\sim0.4$, 图1c~g), 所得催化剂基本保持微米球形貌结构, 该微米球大小发生改变, 以及组装成微米球的纳米片的形貌均随着Cu加入量的改变而发生改变. 当进一步增加Cu元素含量时($1-x=0.5\sim1.0$, 图1h~l), 所得催化剂的形状变的不规则, 甚至呈团聚状.

图2为包覆石墨炔后的催化剂的扫描电镜图片. 如图所示, 相比于未包覆石墨炔样品的光滑的表面(图1), NiLDH@GDY/NF、 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 、CuLDH@GDY/NF表面均呈现出明显的褶皱, 表面变得更加粗糙, 表明石墨炔在其表面成功生长. 图2d~f

显示, 相比于纯的NiLDH@GDY/NF和CuLDH@GDY/NF样品, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 球状结构具有更加细致精巧的二级结构, 在微米球表面遍布众多由纳米薄片组装而成的“脊”. 与 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$ 相比, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 保持了原始的微米球形貌, 表明在石墨炔原位包覆过程中并未对金属氢氧化物的形貌产生破坏, 也表明该催化剂结构的高稳定性. 高倍扫描电子显微镜(SEM)照片显示, 纳米片表面变得更加粗糙, 表明了石墨炔的存在, 同时也意味着石墨炔的引入能够增加其比表面积. 透射电子显微镜(图3a, b)表明催化剂微米球结构是由纳米薄片有序组装形成. 图3c, d为 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 纳米片的高分辨透射电镜图, 同时观察到了金属氢氧化物与石墨炔, 包覆的石墨炔厚度为6.83 nm, 也进一步表明石墨炔基异质结构的成功构筑.

随后我们利用X射线衍射(XRD)、拉曼和X射线

图 1 (a) 泡沫镍; (b) NiLDH/NF; (c) $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{LDH/NF}$; (d) $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{LDH/NF}$; (e) $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$; (f) $\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{LDH/NF}$; (g) $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{LDH/NF}$; (h) $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{LDH/NF}$; (i) $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{LDH/NF}$; (j) $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{LDH/NF}$; (k) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{LDH/NF}$; (l) CuLDH/NF的SEM图. 标尺: 3 μm

Figure 1 SEM images of (a) Ni foam; (b) NiLDH/NF; (c) $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{LDH/NF}$; (d) $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{LDH/NF}$; (e) $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$; (f) $\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{LDH/NF}$; (g) $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{LDH/NF}$; (h) $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{LDH/NF}$; (i) $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{LDH/NF}$; (j) $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{LDH/NF}$; (k) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{LDH/NF}$; (l) CuLDH/NF. Scale bars: 3 μm .

图2 (a~c) NiLDH@GDY/NF、(d~f) $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 和(g~i) CuLDH@GDY/NF的SEM图

Figure 2 SEM images of (a~c) NiLDH@GDY/NF, (d~f) $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$, (g~i) CuLDH@GDY/NF.

光电子能谱(XPS)测试分别对样品的结构组成进行了测试分析. XRD测试结果(补充图1)显示, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 具有良好的结晶性. 拉曼光谱测试结果(图4a), 纯石墨炔样品在1371.5、1594.9、1917.0、2181.8 cm^{-1} 处存在四个峰, 其中1371.5和1594.9 cm^{-1} 处的两个峰分别对应D带和G带, 另外两个峰则对应于石墨炔中三键的特征振动峰. 在 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的拉曼光谱中, 1387.6、1601.2、

1946.3、2119.2 cm^{-1} 处的四个峰证明了石墨炔在 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$ 表面的成功生长包覆. 如图4b所示, XPS全谱分析结果显示 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 中包含C、O、Ni和Cu四种元素. Ni 2p XPS谱(图4c)显示, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 在855.98、857.39、873.64、862.01、862.01和880.01 eV处存在六个峰, 分别归属于Ni 2p_{2/3}和Ni 2p_{1/2}及其相应的卫星峰. 精细分峰拟合结果证明了 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的金属镍为 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 两种价态. 在 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的Cu 2p的放大谱(图4d)中共存在8个峰, 其中结合能在932.93和952.98 eV处的特征峰对应于Cu 2p_{3/2}和Cu 2p_{1/2}, 揭示了 Cu^+ 的存在; 结合能在935.17和954.92 eV处的特征峰对应于Cu 2p_{3/2}和Cu 2p_{1/2}, 揭示了 Cu^{2+} 的存在. Cu 2p和Ni 2p的XPS结果都显示, 在 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 催化剂中的金属都具有混合价态, 该混合价态存在将有益于生成新的活性位点, 同时改善催化剂的电荷转移行为, 提升其催化性能. 此外, 与纯 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$ 相比, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 催化剂的Ni 2p和Cu 2p结合能发生移动, 这表明石墨炔和金属氢氧化物之间存在明显的电荷转移^[33]. $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的XPS C 1s光谱(补充图3)在284.53 eV ($\text{sp}^2\text{-C}$)、285.1 eV (sp-C)、286.3 eV (C-O)、288.24 eV (C=O)处存在四个峰, 且

图3 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的(a, b) TEM和(c, d) HRTEM图(网络版彩图)

Figure 3 (a, b) TEM and (c, d) HRTEM images of $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ (color online).

图 4 (a) Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF和GDY的拉曼光谱; Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH/NF和Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF样品的 (b) XPS全谱, (c) Ni 2p谱和 (d) Cu 2p谱: (I) Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH/NF和(II) Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF (网络版彩图)

Figure 4 (a) Raman spectra of Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF and GDY. (b) XPS survey, (c) Ni 2p, and (d) Cu 2p XPS spectra of (I) Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH/NF and (II) Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF (color online).

在293.1 eV处新出现一个 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰, 这也表明石墨炔和LDH之间存在显著的电荷转移. 这些研究结果显示, 石墨炔的引入将会显著改善催化剂的电荷转移行为, 增强导电性, 且生成新的活性位点, 进而显著提高催化剂的催化活性.

3.2 催化剂的电化学性质表征

该研究工作中, 我们采用标准的三电极体系对催化剂的催化性能进行评价. 新制备的样品作为工作电极, 碳棒作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极. 氧气充分饱和的1.0 mol L⁻¹ KOH溶液作为电解液.

如图5a所示, Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF具有最优异的析氧活性, 在10 mA cm⁻²电流密度下, 过电位仅为292 mV; 显著优于NiLDH@GDY/NF (414 mV)、CuLDH@GDY/NF (367 mV)、Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH/NF (356 mV)及其他Cu/Ni比例等对照样品(补充表1). 电化学测试结果显示, 通过调节Cu/Ni比例可以有效调控

催化剂的OER活性. Tafel数值大小可揭示反应动力学快慢及反应机制等关键性电催化参数. 图5b表明, 与NiLDH@GDY/NF (115 mV dec⁻¹)、Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH/NF (147 mV dec⁻¹)相比, Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF具有更小的Tafel斜率(103 mV dec⁻¹), 说明Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF具有更快的反应动力学. 在碱性电解质中, OER一般包括四个步骤: (I) $M + OH^- \rightarrow M-OH_{ads}^* + e^-$; (II) $M-OH_{ads}^* \rightarrow M-OH_{ads}$; (III) $M-OH_{ads} + OH^- \rightarrow M-O_{ads} + H_2O + e^-$; (IV) $M-O_{ads} \rightarrow M + 1/2O_2$. Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF的Tafel斜率在60~120 mV dec⁻¹之间, 这表明该电极上的决速步骤与步骤III和步骤IV都有关. 此外, 与纯的金属氢氧化物相比, 石墨炔的包覆能够显著提高OER活性, 也进一步证明石墨炔基异质结构的形成带来了更多数量的活性位点, 进而提高其催化活性[48].

电化学阻抗谱(EIS)测试被用来分析催化剂的电子和电荷转移行为. 在电化学阻抗谱(图5c)中, 半圆的

图5 (a) 极化曲线; (b) Tafel斜率; (c) Nyquist曲线; (d) 双电层电容(C_{dl})值; (e) 6000圈循环测试前后的极化曲线; (f) $i-t$ 曲线 (网络版彩图)

Figure 5 (a) Polarization curves and (b) corresponding Tafel slopes of the as-prepared samples in 1.0 M KOH; (c) Nyquist plots of EIS for the samples; (d) dependence of the capacitive current on the scan rates; (e) polarization curves of $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$ before and after stability tests in 1.0 M KOH; (f) current density-time curves for $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ (color online).

直径对应电荷转移电阻(R_{ct}), 与 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$ 相比, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的阻抗谱中半圆直径更小, 具有更小的电荷转移电阻, 这可能是因为石墨炔基异质结构的形成加速电荷转移引起的。电化学活性面积(ECSA)的大小与电化学双电层电容(C_{dl})数值成比例关系。因此, 可以通过实验测定并计算 C_{dl} , 以此来评价电化学活性面积的大小。具体实验参数测试如图5d所示, 在0.1 V电压区间范围内进行不同扫描速度的循环伏安法(CV)测试, 经计算, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/}$

NF和 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$ 的双电层电容值分别为4.18和2.75 mF cm^{-2} 。 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的双电层电容值大于 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH/NF}$, 这说明石墨炔的引入可以增加活性位点的数目, 提高催化性能。

催化剂稳定性是表征催化剂好坏的关键性参数, 尤其在工业生产中关系着催化剂的有效性和持续性。我们通过CV法和 $i-t$ 法分别对催化剂的稳定性进行了表征。实验结果(图5e)显示, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH@GDY/NF}$ 的催化活性在经过6000圈连续循环测试后几乎无

衰减. 而纯 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH}/\text{NF}$ 的催化活性则衰减了将近36.7%. 此外, 如图5f所示, 在经过51 h恒电流测试后, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH}/\text{GDY}/\text{NF}$ 电催化性能几乎无衰减. 通过SEM分析(补充图9), 经过长期稳定性测试后, $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH}/\text{GDY}/\text{NF}$ 的形貌得到保持, 说明了 $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH}/\text{GDY}/\text{NF}$ 良好的稳定性.

4 结论

本文中, 我们通过石墨炔在铜双金属氢氧化物表面原位生长的策略成功制备石墨炔基异质结构催化剂. 研究结果显示, 通过改变Cu/Ni的元素比例, 可以有

效调控催化剂的结构形貌以及OER催化活性. $\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{LDH}/\text{GDY}/\text{NF}$ 具有最佳的碱性OER催化活性. 我们的研究表明, 石墨炔在催化剂异质结构设计中发挥至关重要的作用: (1) 石墨炔异质结理想界面结构的形成有利于产生新的活性位点, 增加活性位点数量; (2) 石墨炔与活性位点之间的高效电荷转移有利于提高催化剂的导电性; (3) 石墨炔天然大孔结构将有利于物质输运以及气体产物的释放, 促进反应进行; (4) 石墨炔的高化学稳定性可以有效保护催化剂不被腐蚀, 提高其催化稳定性. 我们的研究显示了石墨炔在可控制备理想界面结构中的天然优势, 为开发新型催化剂和新能源转换器件提供了新思路.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Hestand NJ, Kazantsev RV, Weingarten AS, Palmer LC, Stupp SI, Spano FC. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11762–11774
- Du J, Li F, Sun L. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 2663–2695
- Tian L, Zhai X, Wang X, Li J, Li Z. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 14400–14414
- Zhou Y, Che F, Liu M, Zou C, Liang Z, De Luna P, Yuan H, Li J, Wang Z, Xie H, Li H, Chen P, Bladt E, Quintero-Bermudez R, Sham TK, Bals S, Hofkens J, Sinton D, Chen G, Sargent EH. *Nat Chem*, 2018, 10: 974–980
- Zhang B, Zhang J, Hua M, Wan Q, Su Z, Tan X, Liu L, Zhang F, Chen G, Tan D, Cheng X, Han B, Zheng L, Mo G. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 13606–13613
- Cui Z, Li Y, Fu G, Li X, Goodenough JB. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702385
- Cheng F, Chen J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2172–2192
- Wang Y, Wang S, Zhang SL, Lou XWD. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11918–11922
- Zhao JW, Li CF, Shi ZX, Guan JL, Li GR. *Research*, 2020, 2020: 1–15
- Xu H, Shi ZX, Tong YX, Li GR. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705442
- Zhou Z, Pei Z, Wei L, Zhao S, Jian X, Chen Y. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3185–3206
- Zheng Y, Jiao Y, Vasileff A, Qiao SZ. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 7568–7579
- Sun H, Yan Z, Liu F, Xu W, Cheng F, Chen J. *Adv Mater*, 2020, 32: 1806326
- Hui L, Xue Y, Huang B, Yu H, Zhang C, Zhang D, Jia D, Zhao Y, Li Y, Liu H, Li Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 5309
- Zhao S, Xue Y, Wang Z, Zheng Z, Luan X, Gao Y, Li Y. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 4153–4159
- Yang Y, Dang L, Shearer MJ, Sheng H, Li W, Chen J, Xiao P, Zhang Y, Hamers RJ, Jin S. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703189
- Wang Y, Xie C, Zhang Z, Liu D, Chen R, Wang S. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1703363
- Chen G, Wang T, Zhang J, Liu P, Sun H, Zhuang X, Chen M, Feng X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706279
- Cai Z, Zhou D, Wang M, Bak SM, Wu Y, Wu Z, Tian Y, Xiong X, Li Y, Liu W, Siahrostami S, Kuang Y, Yang XQ, Duan H, Feng Z, Wang H, Sun X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9392–9396
- Li CF, Zhao JW, Xie LJ, Wu JQ, Ren Q, Wang Y, Li GR. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 18129–18137
- Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- Huang C, Li Y, Wang N, Xue Y, Zuo Z, Liu H, Li Y. *Chem Rev*, 2018, 118: 7744–7803
- Gao X, Liu H, Wang D, Zhang J. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 908–936

- 24 Gao X, Li J, Du R, Zhou J, Huang MY, Liu R, Li J, Xie Z, Wu LZ, Liu Z, Zhang J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605308
- 25 Matsuoka R, Sakamoto R, Hoshiko K, Sasaki S, Masunaga H, Nagashio K, Nishihara H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3145–3152
- 26 Li J, Gao X, Li Z, Wang JH, Zhu L, Yin C, Wang Y, Li XB, Liu Z, Zhang J, Tung CH, Wu LZ. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808079
- 27 Han YY, Lu XL, Tang SF, Yin XP, Wei ZW, Lu TB. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702992
- 28 Gao X, Zhu Y, Yi D, Zhou J, Zhang S, Yin C, Ding F, Zhang S, Yi X, Wang J, Tong L, Han Y, Liu Z, Zhang J. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat6378
- 29 Yan H, Yu P, Han G, Zhang Q, Gu L, Yi Y, Liu H, Li Y, Mao L. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 746–750
- 30 Xue Y, Guo Y, Yi Y, Li Y, Liu H, Li D, Yang W, Li Y. *Nano Energy*, 2016, 30: 858–866
- 31 Xue Y, Zuo Z, Li Y, Liu H, Li Y. *Small*, 2017, 13: 1700936
- 32 Xue Y, Huang B, Yi Y, Guo Y, Zuo Z, Li Y, Jia Z, Liu H, Li Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 1460
- 33 Yu H, Xue Y, Hui L, Zhang C, Li Y, Zuo Z, Zhao Y, Li Z, Li Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707082
- 34 Yu H, Xue Y, Hui L, Zhang C, Zhao Y, Li Z, Li Y. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707564
- 35 Hui L, Xue Y, He F, Jia D, Li Y. *Nano Energy*, 2019, 55: 135–142
- 36 Hui L, Xue Y, Yu H, Liu Y, Fang Y, Xing C, Huang B, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10677–10683
- 37 Xue Y, Hui L, Yu H, Liu Y, Fang Y, Huang B, Zhao Y, Li Z, Li Y. *Nat Commun*, 2019, 10: 2281
- 38 Yu H, Xue Y, Huang B, Hui L, Zhang C, Fang Y, Liu Y, Zhao Y, Li Y, Liu H, Li Y. *iScience*, 2019, 11: 31–41
- 39 Yu H, Xue Y, Hui L, He F, Zhang C, Liu Y, Fang Y, Xing C, Li Y, Liu H, Li Y. *Nano Energy*, 2019, 64: 103928
- 40 Fang Y, Xue Y, Li Y, Yu H, Hui L, Liu Y, Xing C, Zhang C, Zhang D, Wang Z, Chen X, Gao Y, Huang B, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 13021–13027
- 41 Fang Y, Xue Y, Hui L, Yu H, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 3170–3174
- 42 Du Y, Xue Y, Zhang C, Liu Y, Fang Y, Xing C, He F, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100234
- 43 Wang Z, Zheng Z, Xue Y, He F, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2101138
- 44 Du Y, Zhou W, Gao J, Pan X, Li Y. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 459–469
- 45 Xue Y, Li Y, Zhang J, Liu Z, Zhao Y. *Sci China Chem*, 2018, 61: 765–786
- 46 Yu H, Xue Y, Li Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1803101
- 47 Zuo Z, Wang D, Zhang J, Lu F, Li Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1803762
- 48 Tong Y, Yu X, Shi G. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 4821–4826

Two-dimensional graphdiyne/metal hydroxide heterojunction for high-efficiency oxygen evolution reaction

Yaqi Gao¹, Yurui Xue^{1*}, Yuliang Li^{1,2*}

¹ Science Center for Material Creation and Energy Conversion, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (email: xueyurui@iccas.ac.cn; ylli@iccas.ac.cn)

Abstract: Oxygen evolution reaction (OER) is an important reaction in energy conversion process. It is of great significance to develop efficient, stable and low-cost catalysts for OER. Herein, we report a simple method for the *in-situ* growth of graphdiyne (GDY) films on the surface of metal hydroxides, forming a new type of GDY/metal hydroxide heterojunction interface structure. By changing the chemical composition of the metal species, the improved OER activity and stability were achieved. Our results show that the Ni_{0.74}Cu_{0.26}LDH@GDY/NF has the best OER catalytic performance with the low overpotential of 292 mV at the current density of 10 mA cm⁻², and excellent long-term stability. Experimental results reveal that the introduction of GDY can effectively increase the number of the active sites, improve the conductivity of the catalyst, protect the catalyst from corrosion, and finally enhance the overall catalytic performance.

Keywords: graphdiyne, heterojunction catalyst, metal hydroxide, oxygen evolution reaction

doi: [10.1360/SSC-2021-0203](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0203)