

# Density Functional Theory Investigation of Oxygen Evolution Reaction on the NiFe-LDHs (100) Surface

Yang Tian, Yongmin Bi, Bangchang Qin, Yaping Li\*

Beijing University of Chemical Technology, Beijing  
Email: [liyap@mail.buct.edu.cn](mailto:liyap@mail.buct.edu.cn)

Received: Apr. 28<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 13<sup>th</sup>, 2017; published: May 16<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

In the work, First principles periodic Density functional theory (DFT) calculations were used to investigate the electrochemical oxygen evolution reaction (OER) on NiFe layered double hydroxide, NiFe-LDHs (100) surface were exposed different metals, Fe and Ni as the sites of catalytic reaction respectively. The Gibbs free energy of each elementary reaction was calculated and the overpotential of different metals was deduced. When Fe atoms as the OER catalytic sites, the overpotential is 0.703 eV, when Ni atoms as OER catalytic sites, the overpotential is 0.985 eV. By comparing the value of overpotential, catalytic reaction is easier to achieve when the overpotential is 0.703 eV. According to the density of state, it can be concluded that the electron conductivity of Fe is stronger, so the effect of Fe atoms as the OER catalytic activity site is better than Ni atoms.

## Keywords

LDHs, Oxygen Evolution Reaction, Density Functional Theory

---

# NiFe-LDHs催化氧气析出反应的密度泛函理论研究

田 阳, 毕永民, 秦邦昌, 李亚平\*

北京化工大学, 北京  
Email: [liyap@mail.buct.edu.cn](mailto:liyap@mail.buct.edu.cn)

收稿日期: 2017年4月28日; 录用日期: 2017年5月13日; 发布日期: 2017年5月16日

\*通讯作者。

## 摘要

本文采用第一性原理密度泛函理论研究了NiFe层状双氢氧化物析氧反应的机理, 针对NiFe-LDHs (100)晶面暴露出来的不同金属作为催化反应的位点, 计算了各基元反应的吉布斯自由能, 推算出不同金属作为位点的过电位。Fe作为OER的催化位点过电位是0.703 eV, Ni作为OER的催化位点过电位是0.985 eV, 通过比较过电位大小, 发现0.703 eV更低一些, 催化反应更容易实现。并且根据态密度图可以分析出Fe的电子传输能力更强。Fe原子作为OER催化位点的活性比Ni原子好。

## 关键词

水滑石, 氧气析出反应, 密度泛函理论

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

当传统化石燃料濒临枯竭的同时也为世界带来源源不断的污染, 在求生与提高生活质量的强烈愿望推动下, 引发了全球寻找可替换的新一代能源设备的浪潮, 比如金属-空气电池、可再生燃料电池[1] [2] [3]。由于高转换效率、高能量密度、低污染、可直接将化学能转化为电能, 燃料电池作为一个有前途且能替代传统发电技术的装置已被广泛接受[4] [5] [6]。作为燃料电池中至关重要的一部分, OER 催化剂吸引了全世界研究者的关注, 同时这一研究也承载了无数的机遇与挑战。

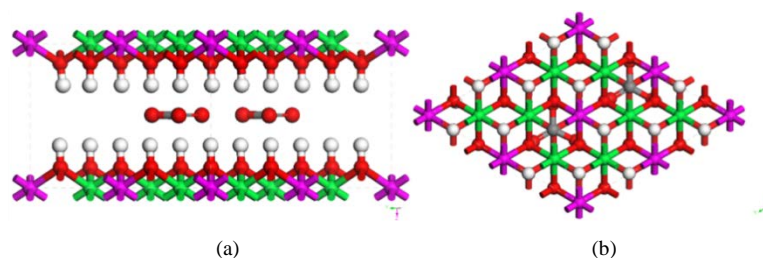
早前一些文献认为 Pt [7] [8]、Ru [9]、Ir [7] [8] [9]、Pd [10]等都有较好的电催化活性, 同时这些贵金属元素与一些常见的过渡金属形成合金材料, 成为一种较有前途的阳极电催化材料[11]。最有效的 OER 催化剂是  $\text{IrO}_2$  [12] [13]和  $\text{RuO}_2$  [12]。然而, 由于这些贵金属及其氧化物由于其成本高、资源短缺, 阻碍了它们的广泛应用, 此外这些催化剂也很难长期在碱性介质中稳定存在。因此丰富度很高且相对稳定的钙钛矿[14]与过渡金属基的催化剂成为了 OER 催化剂的代替品。近些年也尝试将纳米碳材料与过渡金属基催化剂形成复合物, 表现出更为卓越的催化性能。其中宫建茹老师课题组[15]提出了将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载在石墨烯或者碳纳米管上, 发现这两种碳材料在提高结构和导电性能的协同作用中对于水解离都起到了很好的促进作用。同时在过渡金属中, 尝试将  $\text{Fe}^{3+}$ 离子掺杂在  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  催化剂中显示出更高的 OER 活性, 但是  $\text{Fe}^{3+}$ 离子在提高 OER 活性所扮演的角色上还未探索出实质。目前研究人员提出了几种解释, 其中包括  $\text{Fe}^{3+}$ 离子增强了  $\text{NiOOH}$  的导电性, 或者另一种解释是  $\text{Fe}^{3+}$ 离子掺杂在  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  形成 NiFe 层状双氢氧化物, 即 NiFe-LDHs 结构[16] [17] [18]。经过实验证明, 镍铁水滑石在电解水过程中表现了高效的催化性能, 并且可以成为 OER 催化剂的廉价替代品。目前, 大多数关于 LDHs 的研究主要是基于实验上的合成、表征及性能测试, 理论上仍未探索出反应的根本因素。本课题组两年前曾做过关于 NiFe-LDHs 催化 OER 的理论计算, 选取(001)晶面研究对象, 研究结果发现其能垒比较高, 并且没有涉及到金属活性中心作为位点, 未涉及吉布斯自由能的计算和过电位的计算[19]。而本文旨在通过理论计算 DFT + U 方法研究 NiFe-LDHs (100)晶面暴露出来的金属位点即 Fe 位和 Ni 位作为活性中心的催化氧析出反应, 计算基元反应步的吉布斯自由能变及过电位, 并分析电子的态密度。

## 2. 计算模型与方法

### 2.1. 计算模型

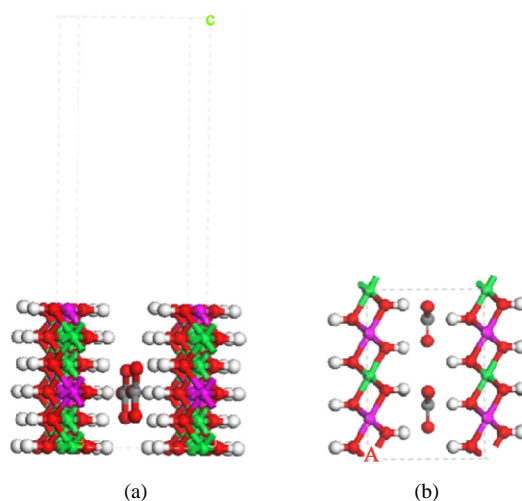
通过 Materials Studio 计算软件搭建了 NiFe-LDHs，其中层间插层阴离子为碳酸根离子。其元胞视图如图 1 所示。搭建的模型大小为  $10.490\text{\AA} \times 10.490\text{\AA} \times 7.260\text{\AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。结构的 Ni、Fe 原子个数的比例为 2:1，Ni 原子为+2 价金属，一个元胞中包含 8 个 Ni 原子；Fe 原子为+3 价金属，一个元胞中包含 4 个 Fe 原子。其中包含上下两个层板，由于  $\text{Fe}^{3+}$  的存在，使层板带正电荷，层间用阴离子平衡电荷，元胞中所含原子总数为 68 个。优化后晶格参数变为  $10.445\text{\AA} \times 10.541\text{\AA} \times 6.850\text{\AA}$ ， $\alpha = 92.02^\circ$ ， $\beta = 89.50^\circ$ ， $\gamma = 120.25^\circ$ 。

众所周知，不同的晶面具有明显不同的催化活性，对 NiFe-LDHs 以(100)方向对其优化成功的体相结构进行切面，得到初步 NiFe-LDHs (100)晶面模型，需要注意的是，该晶面与本课题组之前研究的晶面不同[19]。NiFe-LDHs (100)晶面结构模型的晶面面积为  $10.54 \times 6.85 \text{ \AA}$ ，总共包含 8 个 Ni 原子，4 个 Fe 原子，30 个 O 原子，24 个 H 原子，2 个 C 原子，原子总数为 68 个。为了将此超晶胞结构与上下周期结构隔离，在模型上方增加了厚度为  $16\text{\AA}$  的真空层，总高度为  $27.86\text{\AA}$ 。(100)晶面截取时分为两种情况，一种是 Fe 原子暴露为反应面(如图 2)，一种是 Ni 原子暴露为反应面(如图 3)，设置面模型参数对(100)晶面进行优化。



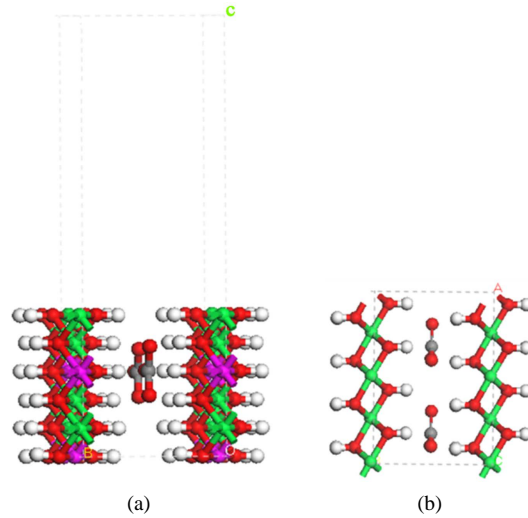
**Figure 1.** Model of bulk NiFe-LDHs, side view (a) and top view (b) of the model. Figures depict Fe in purple, Ni in green, O in red, H in white, C in gray

**图 1.** NiFe-LDHs 的元胞结构模型图。(a) 主视图，(b) 俯视图，紫色为 Fe，绿色为 Ni，红色为 O，白色为 H，灰色为 C



**Figure 2.** Model of NiFe-LDHs (100) surface with Fe atom exposed, side view (a) and top view (b) of the model

**图 2.** Fe 原子暴露的 NiFe-LDHs (100)晶面结构。(a) 主视图；(b) 俯视图



**Figure 3.** Model of NiFe-LDHs (100) surface with Ni atom exposed, side view (a) and top view (b) of the model  
**图 3.** Ni 原子暴露的 NiFe-LDHs (100)晶面结构。(a) 主视图；(b) 俯视图

## 2.2. 计算方法

使用自旋极化的密度泛函理论(DFT)和平面波赝势方法进行各反应中间体的结构优化和能量计算。根据最近对于镍铁氢氧化物的计算方法,选择广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函进行计算。截断能(cutoff energy)的设置取值为 400 eV。对于 NiFe-LDHs 结构的布里渊区设置,采用了 Monkhorst-Pack 网格  $k$  点空间取样。在研究中,减小  $d$  电子的强关联作用,往往使用 DFT + U 的方法,从而使得计算结果更加可信,DFT + U 的方法被认为可以减少 DFT-PBE 的位移误差并且提高 NiFe-LDHs 的电子结构描述。根据之前使用密度泛函理论研究的镍、铁氧化物或者氢氧化物的研究,Fe 的 U 值选取的是 5.30, Ni 的 U 值选取的是 6.45。计算精度上采用了单个原子受力作为标准,结构优化均设置为  $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。系统总能的变化小于  $1 \times 10^{-4}$  时,驰豫过程结束。

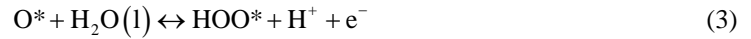
针对 NiFe-LDHs (100)晶面,选择 Nørskov 课题组所简化的在碱性介质中的 4 电子机理[20],该机理的形成是因为之前的研究通过 DFT 计算表明在贵金属或者过渡金属表面存在很高的活化势垒,因此考虑一种氧原子通过缔合机理形成氧气的过程,例如通过  $\text{HOO}^*$ 物种形成氧分子的经过。后续研究将会进行其他机理的计算,譬如 OER 分解机理。为了研究在该同一晶面上不同位点的反应活性,每一步基元反应所得到的吉布斯自由能变化( $\Delta G$ )是必要核心参数,本论文中获得 $\Delta G$ 值的计算方法可以参照由 Nørskov 组提出的简化的计算方程进行了计算。计算采用了 4 电子机理:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + * \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 。在化学反应过程中吉布斯自由能的变化( $\Delta G$ )可以通过  $\Delta E$ 、ZPE、 $T\Delta S$  计算而得,  $\Delta G = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S - eU + k_b T \ln a_{\text{H}^+}$ 。在这项工作中提出和讨论的自由能假设在标准条件下( $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ )进行,  $\Delta E$  是通过密度泛函理论计算得到的吸附能。零点能(ZPE)也是通过密度泛函理论由频率分析获得。 $T$  是温度(298.15 K),熵随温度的变化而改变,计算时采用标准熵[20]。 $eU$  是当偏压施加在一个电子上的能量转移。 $k_b T \ln a_{\text{H}^+} = 2.303 k_b T \text{pH}$ , 单位为 V,对于酸性介质下,理论中一般将 pH 值设置为 0。因此在本文中, $k_b T \ln a_{\text{H}^+}$  此项数值为 0。根据标准氢电极(SHE)定义可知,一个质子和一个电子的自由能之和等同于标准氢电极下氢气自由能的 1/2 (在  $\text{pH} = 0$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  条件下,  $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) [21]。在该方程中,包括四个基元反应步骤,其反应机理与吉布斯自由能的计算公式如下所示:



$$\Delta G_1 = \Delta E_1 + \Delta ZPE_1 - T\Delta S_1 - eU + \kappa_B T \ln \alpha_{H^+} \quad (1a)$$



$$\Delta G_2 = \Delta E_2 + \Delta ZPE_2 - T\Delta S_2 - eU + \kappa_B T \ln \alpha_{H^+} \quad (2a)$$



$$\Delta G_3 = \Delta E_3 + \Delta ZPE_3 - T\Delta S_3 - eU + \kappa_B T \ln \alpha_{H^+} \quad (3a)$$

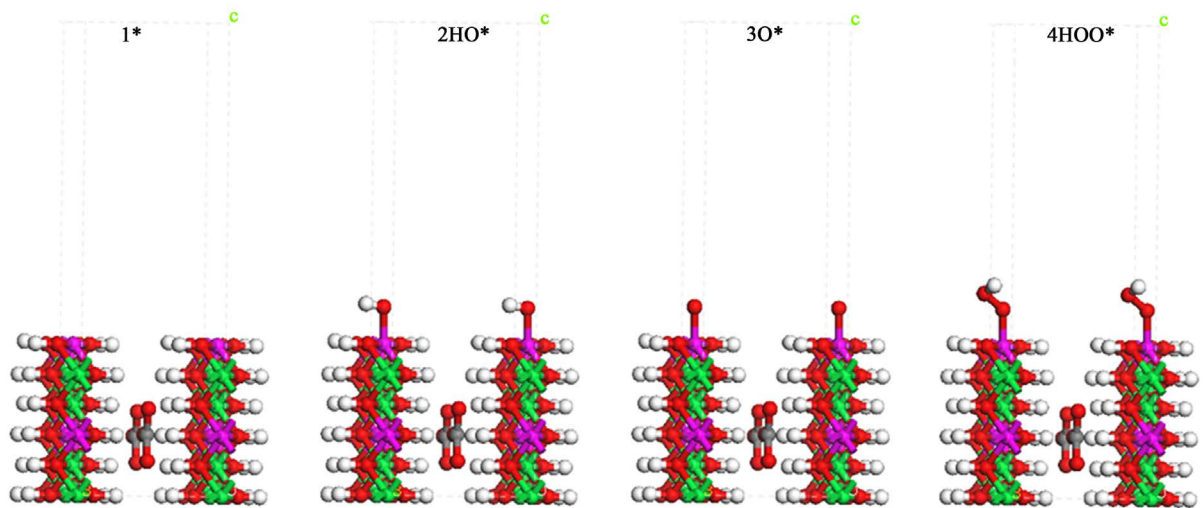


$$\Delta G_4 = \Delta E_4 + \Delta ZPE_4 - T\Delta S_4 - eU + \kappa_B T \ln \alpha_{H^+} \quad (4a)$$

### 3. 结果与讨论

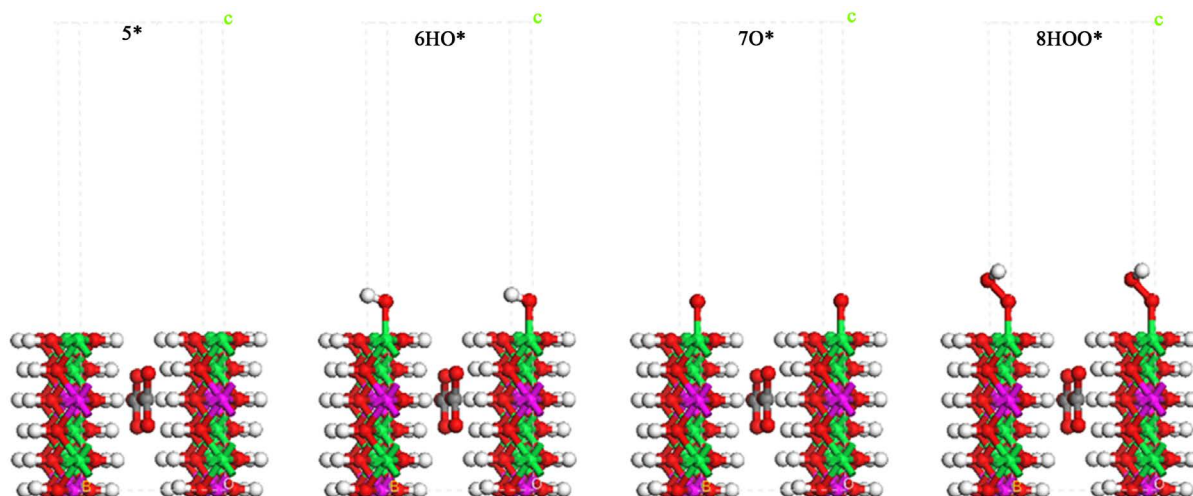
#### 3.1. NiFe-LDHs (100)晶面 Fe/Ni 作位点催化 OER 的结果

Fe 作反应位点, 催化 OER 时各个吸附物种的结构在图 4 中给出, 并按 1-4 的顺序进行编号; Ni 作反应位点, 催化 OER 时各个吸附物种的结构在图 5 中给出, 并按 5~8 的顺序进行编号。以 Fe 位点催化过程进行描述, 当进行 OER 反应时, 起始物即暴露出反应位点, 用\*表示, 结构为图 4 中的 1\*。一分子 H<sub>2</sub>O 靠近反应位点, 经过与反应位点发生碰撞, 该过程中失去了一个质子和一个电子, 与此同时位点上吸附了一个 OH, 得到了 HO\*, 见图 4 中的 2 HO\*。第二步 HO\* 自身发生反应, 失去了一个质子和一个电子, 得到了 O\*, 如图 4 中的 3 O\*。第三步又有一分子 H<sub>2</sub>O 靠近 HO\*, 通过碰撞反应, 再次失去了一个质子和一个电子, 而原本的 O\* 又吸附了一个 OH, 得到了 HOO\*, 即图 4 中的 4 HOO\* 结构。第四步 HOO\* 结构容易脱去两个 O 原子, 在该过程中失去了一个质子和一个电子, 两个 O 原子变成 O<sub>2</sub>, HOO\* 又恢复为原始的反应结构, 以供下次 OER 过程的进行。以 Ni 位点催化 OER 的过程, 在图 5 中由结构 5\*、6HO\*、7O\*、8HOO\* 表示, 反应机理与 Fe 位点催化过程相同。由表 1 可以看出每一步基元反应计算得到的  $\Delta E$ 、 $\Delta ZPE$ 、 $-T\Delta S$ 、 $\Delta G$  的数值。同时经过优化后得到了稳定的各反应物种的结构, 其中优化后结构的 Fe-O、Ni-O、O-O 的键长与 Fe-O-H、Fe-O-O、Ni-O-H、Ni-O-O、O-O-H 的键角表示在表 2 中。



**Figure 4.** Structures of all the species in the OER on the Fe site of NiFe-LDHs (100) surface. 1-4X\* represent the adsorbed species, respectively

**图 4.** NiFe-LDHs (100)晶面 Fe 作催化位点的 OER 各反应结构, 1-4X\* 分别代表吸附物种



**Figure 5.** Structures of all the species in the OER on the Ni site of NiFe-LDHs (100) surface. 5-8X\* represent the adsorbed species, respectively

**图 5.** NiFe-LDHs (100)晶面 Ni 作催化位点的 OER 各反应结构, 5-8X\*分别代表吸附物种

**Table 1.**  $\Delta E$ ,  $\Delta ZPE$ ,  $-T\Delta S$  and  $\Delta G$  for each elementary steps on NiFe-LDHs (100) surface. The energy unit is eV

**表 1.** NiFe-LDHs (100)晶面两种不同位点每一步基元反应的  $\Delta E$ 、 $\Delta ZPE$ 、 $-T\Delta S$ 、 $\Delta G$ , 能量单位为 eV

	Elementary steps	$\Delta E$	$\Delta ZPE$	$-T\Delta S$	$\Delta G$
NiFe-LDHs (100) Fe 作位点	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1 \rightarrow 2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1.078	-0.097	0.470	1.451
	$2 \rightarrow 3 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2.300	-0.167	-0.200	1.933
	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \rightarrow 4 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.457	-0.046	0.470	0.881
	$4 \rightarrow 1 + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.936	-0.190	-0.830	0.655
NiFe-LDHs (100) Ni 作位点	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5 \rightarrow 6 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1.010	-0.074	0.470	1.406
	$6 \rightarrow 7 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2.598	-0.183	-0.200	2.215
	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 7 \rightarrow 8 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.426	-0.047	0.470	0.849
	$8 \rightarrow 5 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1.052	-0.196	-0.830	0.450

**Table 2.** Bond distance and bond angle for each reaction species on NiFe-LDHs (100) surface

**表 2.** NiFe-LDHs (100)晶面两种不同位点反应物种的键长、键角

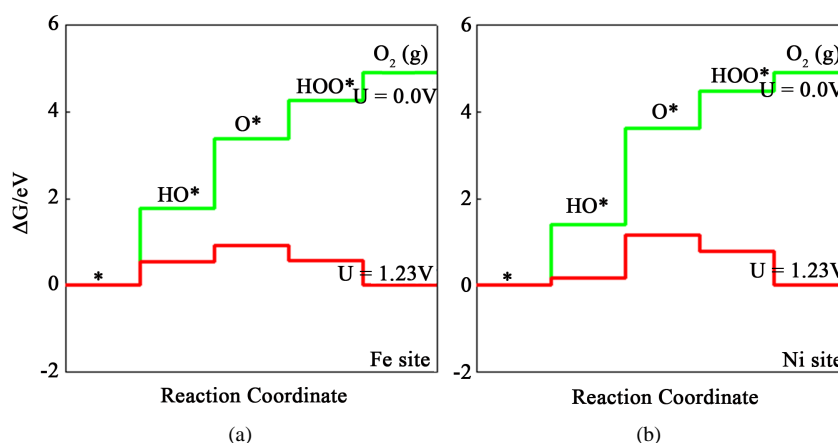
		Bond distance ( $\text{\AA}$ )		Bond angle ( $^\circ$ )	
NiFe-LDHs (100) Fe 作位点	Fe-OH	1.838	Fe-O-H	111.564	
	Fe-O	1.853	Fe-O-O	115.397	
	Fe-OOH	1.995	O-O-H	100.509	
	O-OH	1.419			
NiFe-LDHs (100) Ni 作位点	Ni-OH	1.782	Ni-O-H	104.001	
	Ni-O	1.685	Ni-O-O	109.296	
	Ni-OOH	2.030	O-O-H	102.621	
	O-OH	1.375			

### 3.2. NiFe-LDHs (100)晶面 Fe/Ni 作位点的吉布斯自由能图

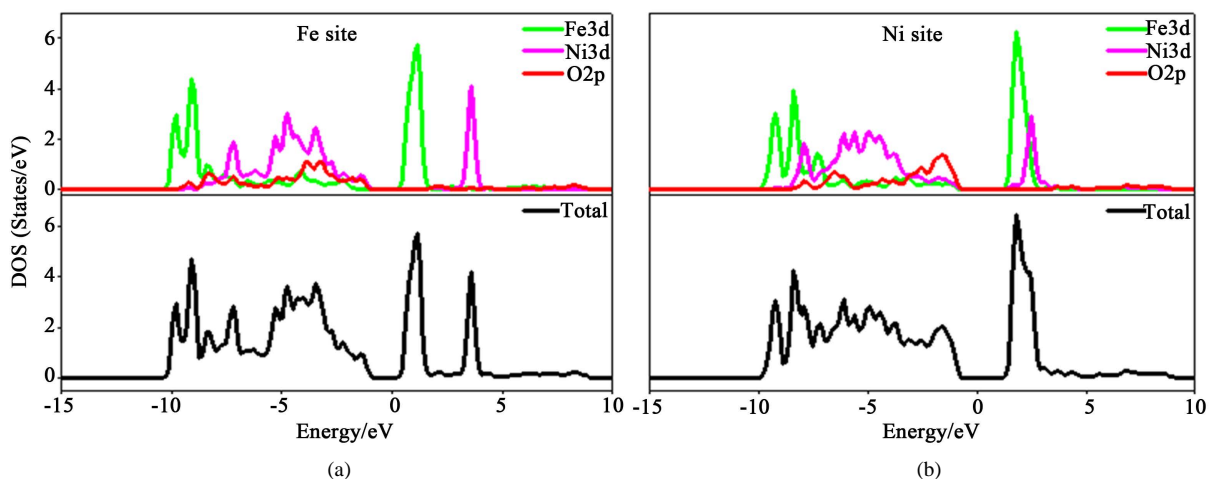
当选取 Fe 原子作位点时,该反应流程的吉布斯自由能图根据  $\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S - eU + k_b T \ln a_{H^+}$  公式,绘制如图 6(a)所示。在自由能图中可以看出,以金属 Fe 作位点的决速步为第二步,即\*与一分子  $H_2O$  反应后得到了  $HO^*$ ,  $HO^*$  自身失去一个质子和一个电子,得到了  $O^*$  结构,该步骤  $\Delta G$  为 1.933 eV。当选取 Ni 原子作位点时,该反应过程的决速步同时也为第二步,该步骤  $\Delta G$  为 2.215 eV。在研究 OER 过程中,一个重要的参数是不可或缺的,即理论过电位( $\eta$ ),它是衡量电位决速步的重要指标,可以从自由能图中计算而得。在之前很多关于 OER 的理论研究中,均提及了理论过电位概念。也就是说,本文可以根据 OER 过程中的过电位决速步的高低判断催化活性的好坏:  $G^{OER} = \max[\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4]$ 。公式中的  $\Delta G_{1-4}$  指的是在标准条件下(pH = 0, T = 298.15 K),且  $U = 0$  V 时,不同晶面不同位点上发生 OER 反应的 4 个步骤的自由能的变化。 $\eta^{OER} = (G^{OER}/e) - 1.23$  eV。通过此公式计算可得,Fe 位点催化 OER 的过电位是 0.703eV, Ni 位点催化 OER 的过电位是 0.985 eV。相比而言,可以看出 Fe 作为 OER 催化活性位点的效果要相对好一些。Nørskov 课题组研究了(Ni,Fe)OOH 以 Fe 或者 Ni 作为位点进行 OER 流程,发现 Fe 的过电位低于 Ni 的过电位,与本文结论相一致。[22]由于参考 Nørskov 课题组的研究方法,本研究主要讨论了不同金属作为位点的电位决速步(Potential Determination Step, PDS),即可初步证明催化性能的好坏,并未考虑反应能垒的变化。

### 3.3. NiFe-LDHs (100)晶面 Fe/Ni 作位点的态密度分析与电荷分析

从图 7 中可以看出 NiFe-LDHs (100)晶面上不同结构的 PDOS 与 DOS 图。从图中可以看出,在费米能级处出现 band gap,而且带隙不是很大。Fe 原子与 Ni 原子的 d 轨道态密度图在价带中都呈满带,Fe 原子能量主要位于-10~-8 eV 之间,说明 Fe 是三价金属,为  $3d^5$  高自旋状态;Ni 原子能量主要位于-7~-4 eV 之间,说明 Ni 是二价金属,为  $3d^8$  低自旋状态。而导带中的都有尖峰,对于电子传递起到了很大的作用。O 原子的 p 轨道在价带中也是满带,而在导带基本没有峰,说明 O 原子对于电子传递的作用微乎其微。当 Fe 原子作为 OER 的反应位点时,费米能级左移,电子有利于从体相移动到表面,对催化反应有利,因此可以说 Fe 原子作位点相对于 Ni 原子作位点更容易促进反应的发生。各反应物种作为位点的金属原子的电荷分析如图 8 所示, Bader Charge 表示的是作为位点的金属原子周围的电荷变化,从图 8 中可以看出 Fe 原子和 Ni 原子在反应路径中周围的电荷数都是时刻发生变化的,从而带动了它们的化合价变动。

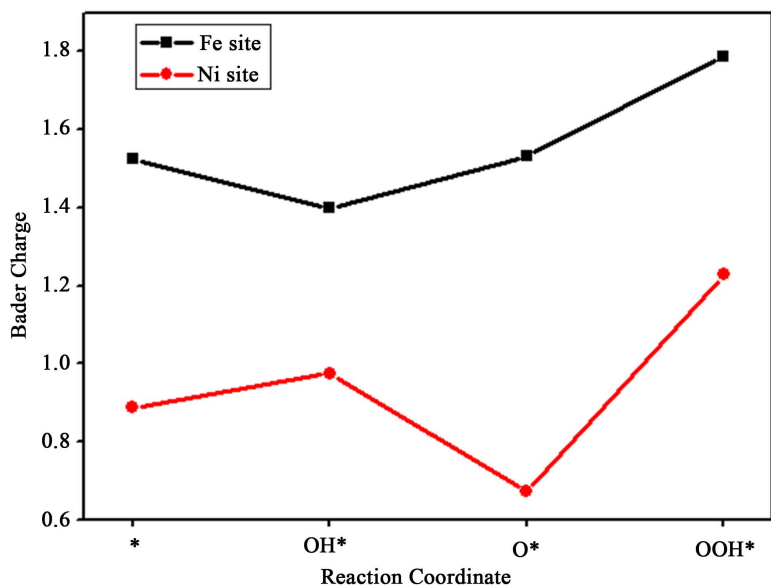


**Figure 6.** Free-energy diagram for each elementary steps at the (a) Fe site and (b) Ni site of NiFe-LDHs (100) surface  
**图 6.** NiFe-LDHs (100)晶面(a) Fe, (b) Ni 作位点的各基元反应自由能图



**Figure 7.** Density of state on d-band of Fe atom/Ni atom and p-band of O atom at the Fe site (a) and Ni site (b) of NiFe-LDHs (100) surface

**图 7.** NiFe-LDHs (100)晶面 Fe (a), Ni (b)作位点的态密度图



**Figure 8.** Bader Charge of Fe site (a) and Ni site (b) of NiFe-LDHs (100) surface

**图 8.** NiFe-LDHs (100)晶面 Fe (a), Ni (b)作位点的电荷分析图

#### 4. 结论

本文对于 NiFe-LDHs (100)晶面应用 DFT + U 计算方法及不同金属原子暴露在晶面表面作为位点催化氧气析出反应进行第一性原理研究。反应机理分为四步基元反应，通过计算与数据处理，绘制出比较直观的吉布斯能自由图，从而得到了两种不同位点催化的过电位，且 Fe 作位点催化 OER 的过电位要低于 Ni 原子。最后根据态密度分析图，可以看出金属 Fe 原子比 Ni 原子在结构中起到了更多的电子传递作用。

#### 参考文献 (References)

- [1] Luo, J., Im, J.H., Mayer, M.T., Schreier, M., Nazeeruddin, M.K., Park, N.G., *et al.* (2014) Water Photolysis at 12.3%



- Efficiency via Perovskite Photovoltaics and Earth-Abundant Catalysts. *Science*, **345**, 1593-1596. <https://doi.org/10.1126/science.1258307>
- [2] Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2015) Design of Electrocatalysts for Oxygen- and Hydrogen-Involving Energy Conversion Reactions. *Chemical Society Reviews*, **44**, 2060-2086. <https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>
- [3] Li, Y., Gong, M., Liang, Y., Feng, J., Kim, J.E., Wang, H., *et al.* (2013) Advanced Zinc-Air Batteries Based on High-Performance Hybrid Electrocatalysts. *Nature Communications*, **4**, 1805. <https://doi.org/10.1038/ncomms2812>
- [4] Chen, G., Bare, S.R. and Mallouk, T.E. (2002) Development of Supported Bifunctional Electrocatalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, A1092-A1099. <https://doi.org/10.1149/1.1491237>
- [5] Thounthong, P., Sethakul, P., Raël, S. and Davat, B. (2009) Performance Evaluation of Fuel Cell/Battery/Supercapacitor Hybrid Power Source for Vehicle Applications. *Journal of Power Sources*, **193**, 376-385. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.120>
- [6] Lee, H.K., Shim, J.P., Shim, M.J., Kim, S.W. and Lee, J.S. (1996) Oxygen Reduction Behavior with Silver Alloy Catalyst in Alkaline Media. *Materials Chemistry & Physics*, **45**, 238-242. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01738-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01738-0)
- [7] 韩益苹, 罗鹏, 蔡称心, 等. Pt 和 Ir 催化剂在中性电解液中对 NH<sub>3</sub> 电氧化性能[J]. *应用化学*, 2008, 25(3): 361-365.
- [8] Endo, K., Katayama, Y. and Miura, T. (2004) Pt-Ir and Pt-Cu Binary Alloys as the Electrocatalyst for Ammonia Oxidation. *Electrochimica Acta*, **49**, 1635-1638. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00993-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00993-9)
- [9] Endo, K., Nakamura, K., Katayama, Y. and Miura, T. (2004) Pt-Me (Me = Ir, Ru, Ni) Binary Alloys as an Ammonia Oxidation Anode. *Electrochimica Acta*, **49**, 2503-2509. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.025>
- [10] 牛凤娟, 易清风. 纳米钯催化剂对甲醇的电催化氧化[J]. *电化学*, 2011(1): 67-72.
- [11] 王丽艳, 王宝辉, 吴红军, 等. 阳极涂层的研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2009, 26(2): 176-182.
- [12] Galizzioli, D., Tantardini, F. and Trasatti, S. (1974) Ruthenium Dioxide: A New Electrode Material. I. Behaviour in Acid Solutions of Inert Electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **4**, 57-67. <https://doi.org/10.1007/BF00615906>
- [13] Cheng, Y., Xu, C., Jia, L., Gale, J.D., Zhang, L., Liu, C., *et al.* (2015) Pristine Carbon Nanotubes as Non-Metal Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction of Water Splitting. *Applied Catalysis B Environmental*, **163**, 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.049>
- [14] Tseung, A.C.C. and Bevan, H.L. (1973) A Reversible Oxygen Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry*, **45**, 429-438.
- [15] Xie, G., Zhang, K., Guo, B., Liu, Q., Fang, L. and Gong, J.R. (2013) Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting. *Advanced Materials*, **25**, 3820-3839.
- [16] Corrigan, D.A. (1987) ChemInform Abstract: Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *Cheminform*, **18**, 377-384. <https://doi.org/10.1002/chin.198722015>
- [17] Młynarek, G., Paszkiewicz, M. and Radniecka, A. (1984) The Effect of Ferric Ions on the Behaviour of a Nickelous Hydroxide Electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, **14**, 145-149. <https://doi.org/10.1007/BF00618733>
- [18] Corrigan, D.A. and Bendert, R.M. (1989) ChemInform Abstract: Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films: Cyclic Voltammetry in 1 M KOH. *Cheminform*, **20**, 723-728. <https://doi.org/10.1002/chin.198928020>
- [19] Dong, Y., Zhang, P., Kou, Y., Yang, Z., Li, Y. and Sun, X. (2015) A First-Principles Study of Oxygen Formation over NiFe-Layered Double Hydroxides Surface. *Catalysis Letters*, **145**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1561-0>
- [20] Rossmeisl, J., Logadottir, A. and Nørskov, J.K. (2005) Electrolysis of Water on (Oxidized) Metal Surfaces. *Chemical Physics*, **319**, 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.05.038>
- [21] Liao, P., Keith, J.A. and Carter, E.A. (2012) Water Oxidation on Pure and Doped Hematite (0001) Surfaces: Prediction of Co and Ni as Effective Dopants for Electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 13296-13309. <https://doi.org/10.1021/ja301567f>
- [22] Friebel, D., Louie, M.W., Bajdich, M., Sanwald, K.E., Cai, Y., Wise, A.M., *et al.* (2015) Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 1305-1313. <https://doi.org/10.1021/ja511559d>

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)