

## Geschichtete Doppelhydroxide

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215728

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202215728

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202215728

**Aufdeckung des Entstehungsmechanismus und Optimierung der Synthesebedingungen von geschichteten Doppelhydroxiden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion**Zongkun Chen<sup>+</sup>,\* Xingkun Wang<sup>+</sup>, Zhongkang Han<sup>+</sup>, Siyuan Zhang, Simone Pollastri, Qiqi Fan, Zhengyao Qu, Debalaya Sarker, Christina Scheu, Minghua Huang,\* und Helmut Cölfen\*

**Abstract:** Geschichtete Doppelhydroxide (LDHs), deren Bildung stark von der OH<sup>-</sup>-Konzentration abhängt, haben in verschiedenen Bereichen großes Interesse geweckt. Die Auswirkung der Echtzeit-Änderung der OH<sup>-</sup>-Konzentration auf die Bildung von LDHs wurde jedoch noch nicht vollständig erforscht, da die bestehenden Synthesemethoden für die in situ Charakterisierung nicht geeignet sind. Hier bietet die gezielt entwickelte Kombination aus NH<sub>3</sub>-Gasdiffusion und in situ pH-Messung eine Lösung für das oben genannte Problem. Die so erhaltenen Ergebnisse deckten den Bildungsmechanismus auf und führten dazu, dass wir eine Bibliothek von LDHs mit den gewünschten Eigenschaften in Wasser bei Raumtemperatur ohne jegliche Additive synthetisieren konnten. Nach der Bewertung ihrer Sauerstoffentwicklungsreaktionsleistung stellten wir fest, dass FeNi-LDH mit einem Fe/Ni-Verhältnis von 25/75 eine der besten, der bisher berichteten, Leistungen aufweist.

**Einleitung**

Geschichtete Doppelhydroxide (LDHs) sind eine große Familie zweidimensionaler Materialien mit der allgemeinen Formel  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]^{x-} \cdot mH_2O$ , wobei M und A<sup>n-</sup> Metallkationen bzw. Anionen in der Zwischenschicht sind.<sup>[1]</sup> Aufgrund ihrer einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften<sup>[1a-c]</sup> gelten LDHs als attraktive Materialien für viele Anwendungen.<sup>[1a,2]</sup> Deshalb wurde bereits großer Aufwand betrieben um LDHs zu synthetisieren. Diese werden hauptsächlich durch verschiedene nasschemische Prozesse, einschließlich hydrothormaler/solvothermischer Verfahren,<sup>[3]</sup> Co-Präzipitation,<sup>[2b]</sup> Elektroabscheidung,<sup>[2d,4]</sup> mikrowellenunterstützter Synthese<sup>[1a]</sup> usw. hergestellt. Bei der nasschemischen Synthese von LDHs handelt es sich um einen Fällungsprozess, der sowohl die Reaktion von M mit OH<sup>-</sup> als auch den Einbau von Dotierungsm in das Wirtsgit-

ter beinhaltet. Obwohl man weiß, dass die Keimbildung und das Wachstum des Niederschlags stark von der OH<sup>-</sup>-Konzentration abhängt,<sup>[1a,5]</sup> werden die Auswirkungen der OH<sup>-</sup>-Konzentrationsänderung auf die Bildung der LDHs nur mit langsamen Fortschritten nachvollzogen. Insbesondere bezüglich des Einbaumechanismus. Das liegt daran, dass die bestehenden Synthesemethoden nicht ideal für die in situ Verfolgung der OH<sup>-</sup>-Konzentrationsänderung sind.<sup>[5c]</sup> Die Lösung des oben genannten Problems ist nicht nur wichtig, um das Verständnis des OH<sup>-</sup>-Einflusses auf die Morphologie oder Kristallinität von LDHs zu erweitern, um dann das Syntheschema für die gewünschten LDHs zu entwerfen,<sup>[6]</sup> sondern auch, um die Synthesebedingungen von LDHs zu optimieren, indem unerwünschte Faktoren im Syntheseprozess ausgeschlossen werden.<sup>[1e,3,7]</sup>

Aufgrund der effizienten Kristallisationskontrolle mit Hilfe der Dampfdiffusionsmethode, die in unseren früheren

[\*] Dr. Z. Chen,<sup>+</sup> Q. Fan, Prof. H. Cölfen  
University of Konstanz  
78457 Konstanz (Deutschland)  
E-mail: zongkun.chen@uni-konstanz.de  
helmut.coelfen@uni-konstanz.de

X. Wang,<sup>+</sup> Prof. M. Huang  
School of Materials Science and Engineering, Ocean University of  
China  
266100 Qingdao (China)  
E-mail: huangminghua@ouc.edu.cn

Dr. Z. Han,<sup>+</sup> D. Sarker  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
14195 Berlin (Deutschland)

Dr. S. Zhang, Prof. C. Scheu  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH  
40237 Düsseldorf (Deutschland)

Dr. S. Pollastri  
Elettra-Sincrotrone Trieste  
Basovizza, Trieste (Italien)

Dr. Z. Qu  
Agency for Science, Technology and Research  
Singapore 138634 (Singapur)

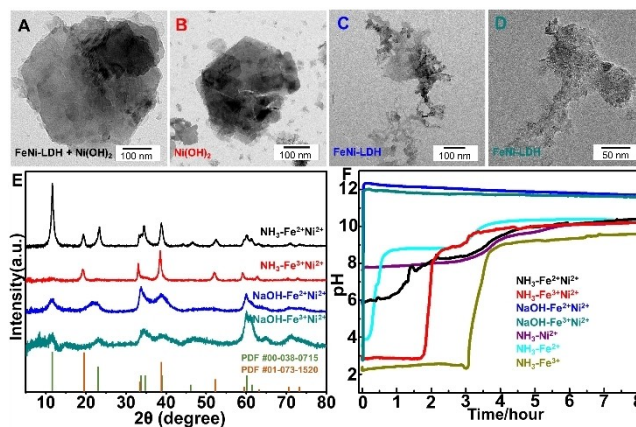
[<sup>+</sup>] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Arbeiten<sup>[8]</sup> angewandt wurde, haben wir hier eine Gasdiffusionsmethode verwendet, die die Diffusion von  $\text{NH}_3$  in eine wässrige Lösung von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+/3+}$  involviert, um die Veränderung von  $\text{OH}^-$  durch in situ pH-Messung zu verfolgen. Außerdem wurden einige Referenzversuche mit  $\text{NaOH}$  als alkalische Quelle durchgeführt. Wir haben FeNi-LDHs als Muster-Material ausgewählt, denn: Erstens, gelten FeNi-LDHs und ihre Derivate<sup>[9]</sup> als die vielversprechendsten Elektrokatalysatoren für die Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion (OER) in alkalischen Lösungen<sup>[2f,7c,10]</sup> und zweitens, ist der Fe-Präkursor ( $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ ) modifizierbar, was für die systematische Erforschung des Bildungsmechanismus von LDHs von Vorteil ist. Mit Hilfe der veröffentlichten Ergebnisse konnten wir verschiedene LDHs, nämlich FeNi-LDHs mit unterschiedlichen Fe/Ni-Verhältnissen und andere LDH-Systeme (FeY, CoNi, CoY und CoNiY), in Wasser unter Normalbedingungen und ohne Verwendung von Additiven erfolgreich synthetisieren, was eine wesentliche Weiterentwicklung gegenüber älteren Methoden darstellt. Um zu überprüfen, ob die Synthesebedingungen der LDHs ohne Leistungseinbußen optimiert werden können, wurden alle hergestellten LDHs in einer 1.0 M KOH-Lösung auf ihr OER-Verhalten getestet. Insbesondere FeNi-LDH mit einem Fe/Ni-Verhältnis von 25/75 zeigt eine hervorragende Leistung, die sich in ultraniedrigen Überspannungen von 203 mV bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , einer Tafel-Steigung von  $24.9 \text{ mV dec}^{-1}$  und einem nahezu konstanten Verhalten im Stabilitätstest widerspiegelt. Eine Kombination aus experimenteller Charakterisierung und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen zeigt, dass der Schlüssel zu dieser bemerkenswerten elektrokatalytischen Leistung in der lokalen elektronischen Strukturänderung der Ni-Zentren liegt, die durch den Einbau von Fe Spezies verursacht wird.

## Ergebnisse und Diskussion

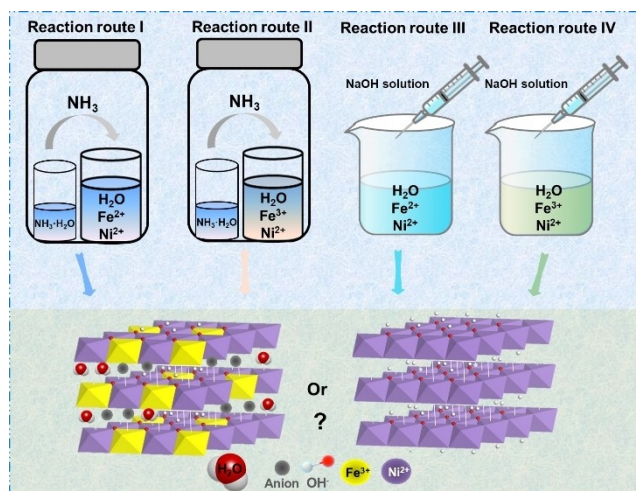
Schaubild 1 zeigt die vier entworfenen Reaktionswege, bei denen  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NaOH}$  in eine wässrige Lösung von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+/3+}$  bei Umgebungsbedingungen ohne jegliche Additive eingeleitet wurden. Die erhaltenen Produkte wurden als  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NaOH-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{NaOH-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  bezeichnet. Wie die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abbildung S1A–D) zeigen, weisen  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  eine hexagonale Nanoblatt-Morphologie mit einem Durchmesser von etwa 200 nm auf, während bei  $\text{NaOH-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{NaOH-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  kleine aggregierte, unregelmäßige Nanoblätter beobachtet werden können. Darüber hinaus bestätigen die Bilder der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (Abbildung 1A–D) die oben erwähnten morphologischen Unterschiede. Das Röntgenbeugungsdiagramm (XRD) von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  in Abbildung 1E zeigt drei Beugungspeaks bei  $2\theta$ -Werten von 11.6, 23.3 und  $34.5^\circ$ , was den d-Werten von 7.6, 3.8 bzw.  $2.6 \text{ \AA}$  entspricht. Die d-Werte entsprechen den (003)-, (006)- bzw. (009)-Ebenen der Hydrotalkit-ähnlichen Struktur und bestätigen die erfolgreiche Bildung von LDHs.<sup>[11]</sup> Im Gegensatz dazu wird  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  im Fall von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  und FeNi-LDH im Fall von  $\text{NaOH-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$



**Abbildung 1.** A)–D) TEM-Bilder und E) XRD-Muster von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NaOH-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{NaOH-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$ . F) Aufzeichnung des pH-Wertes als Funktion der Zeit für Lösungen, die verschiedene Metallkationen enthalten.

und  $\text{NaOH-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  erhalten. Man beachte, dass die scharfen und intensiven Beugungsmaxima von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  auf ihre hochkristalline Struktur hinweisen, während die breiten Beugungsmaxima von  $\text{NaOH-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{NaOH-Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+}$  auf ihre geringe Kristallinität schließen lassen. Der kristalline Unterschied wird durch die schnellen Fourier-Transformations- (FFT) Muster, die aus den hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) Bildern gewonnen wurden, bestätigt (Abbildung S2). Insgesamt hat die Variation der alkalischen Quelle einen größeren Einfluss auf die Morphologie und die Kristallinität als die Veränderung der Fe Spezies, während der Fe Spezies einbau in das  $\text{Ni(OH)}_2$ -Gitter stark mit der Auswahl der Fe Spezies und der alkalischen Quellen zusammenhängt (Schema 1).

Theoretisch lässt sich der Bildungsprozess des Hydroxids wie folgt beschreiben (Abbildung S3): (1) zunächst wechselwirkt M mit Wassermolekülen und bildet Hexaaqua-Ionen



**Schema 1.** Eine schematische Darstellung von vier Reaktionswegen.

$[M(H_2O)_6]^{n+}$ . (2) Bei steigendem pH-Wert durchläuft  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  einen Deprotonierungsprozess, Kondensationsreaktionen über Olation oder Oxolation und die Abspaltung von Wassermolekülen, was zur Bildung eines unlöslichen Hydroxidnetzwerks führt.<sup>[12]</sup> Die Bildung von FeNi-LDHs beinhaltet zusätzlich den Einbau und die Aufnahme von  $[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$  in das  $Ni(OH)_2$ -Netzwerk. Da der gesamte Prozess durch die Änderung der  $OH^-$  Konzentration angetrieben wird, ist die Verfolgung des pH-Werts als Funktion der Zeit (Abbildung S4) ein geeigneter Weg, um den Einfluss unterschiedlicher Fe Spezies oder alkalischer Quellen auf die Bildung von FeNi-LDHs zu untersuchen. Zunächst haben wir das pH-Profil von  $NH_3$  aufgezeichnet, welches in eine wässrige Lösung mit 20 mM  $Ni^{2+}$ , 20 mM  $Fe^{2+}$  und 20 mM  $Fe^{3+}$  diffundiert.

Wie aus Abbildung 1F hervorgeht, lassen sich diese pH-Profile in mehrere entsprechende Stufen unterteilen. Konkret zeigen die pH-Profile in der ersten Stufe einen steigenden Trend, der durch die Hydrolyse von  $NH_3 \cdot H_2O$  verursacht wird. Dann erreichen die pH-Kurven ein konstantes Plateau, was bedeutet, dass die Bildung von  $OH^-$  und deren Verbrauch durch die Hydrolyse von M gleich schnell erfolgt. Anschließend, vor Erreichen des endgültigen Plateaus, zeigen die pH-Kurven wieder einen schnellen Anstieg, was darauf hindeutet, dass die  $OH^-$  Bildungsrate schneller als die  $OH^-$  Verbrauchsrate ist. Dies ist auf die fast abgeschlossene Hydrolyse von M zurückzuführen. Das pH-Profil von  $NH_3 \cdot Fe^{2+}Ni^{2+}$  zeigt ebenfalls einen ähnlichen mehrstufigen Verlauf. Die Anwesenheit eines einzigen Plateaus, welches zwischen den Plateaus von  $NH_3 \cdot Ni^{2+}$  und  $NH_3 \cdot Fe^{2+}$  liegt, beweist die gleichzeitige Deprotonierung und Kondensationsreaktion von  $Fe^{2+}$ - und  $Ni^{2+}$ -Hexaaqua-Ionen, was den Einbau von  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  in das  $Ni(OH)_2$ -Netzwerk begünstigt. Im Gegensatz dazu zeigt das pH-Profil von  $NH_3 \cdot Fe^{3+}Ni^{2+}$  zwei Plateaus bei einem pH-Wert von 2.8 und 8.9, die der Hydrolyse von  $Fe^{3+}$  bzw.  $Ni^{2+}$  entsprechen, was auf ihre stufenweise Hydrolyse schließen lässt. Was die pH-Profile von  $NaOH \cdot Fe^{2+}Ni^{2+}$  und  $NaOH \cdot Fe^{3+}Ni^{2+}$  angeht, so steigt ihr pH-Wert unmittelbar vor Erreichen des endgültigen chemischen Gleichgewichts auf etwa 12 an, wenn die wässrige NaOH-Lösung zugegeben wird, was auf die sofortige Freisetzung von  $OH^-$  zurückzuführen ist.

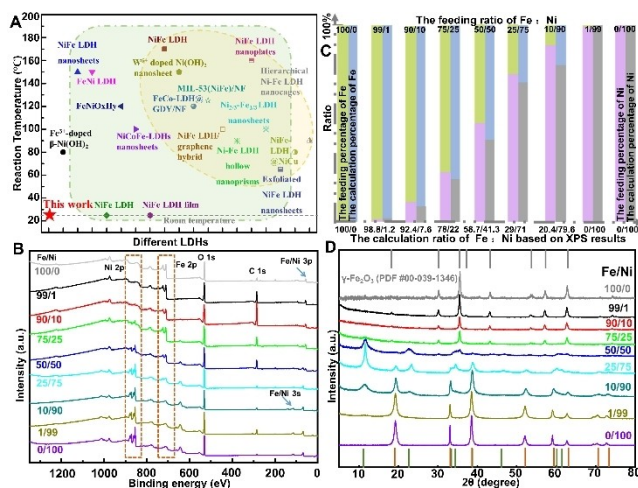
Aus den obigen Ergebnissen lässt sich schließen, dass:

- (1)  $Fe^{3+}$  hydrolysiert schnell, während  $Ni^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  ein deutlich langsames und ähnliches Hydrolyseverhalten aufweisen.
- (2) Im Gegensatz zur  $NH_3$ -Diffusion bei  $Fe^{3+}/Ni^{2+}$ , erfolgt im Fall von  $Fe^{2+}/Ni^{2+}$  die FeNi-LDH Bildung, was auf die gleichzeitige oder stufenweise Hydrolyse zurückzuführen ist. Dies deutet darauf hin, dass eine geringe Änderungsrate der  $OH^-$  Konzentration, die unterschiedlichen Hydrolyseverhalten zwischen  $Ni^{2+}$  und  $Fe^{2+/3+}$ , die Einbaumöglichkeit und Aufnahme von  $[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$  in das  $Ni(OH)_2$ -Netzwerk verändern kann. Das beeinflusst wiederum die Bildung von FeNi-LDHs.
- (3) Die Verwendung einer wässrigen NaOH-Lösung als alkalische Quelle fördert bevorzugt die Bildung von FeNi-LDHs unabhängig von der Fe Spezies, was darauf zurückzuführen ist, dass der schnelle Anstieg der  $OH^-$

Konzentration zum zwangsweisen Einbau von  $[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$  in das  $Ni(OH)_2$ -Netzwerk führt. Währenddessen absorbiert das  $Ni(OH)_2$ -Netzwerk diese  $[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$ -Ionen, da  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  und  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  nicht genügend Zeit haben, um sich vor der Olation auszutauschen/umzuordnen.

Die obigen Ergebnisse zeigten, wie unterschiedliche Fe Spezies und die Echtzeit-Änderung der  $OH^-$  Konzentration die Morphologie, die Kristallinität und den Einbau von Fe Spezies in das  $Ni(OH)_2$ -Gitter beeinflussen. Dies brachte uns dazu, ein Syntheseverfahren für LDHs mit gewünschten Eigenschaften zu entwickeln.

Da die Zusammensetzung von LDHs einen entscheidenden Einfluss auf ihre Leistung hat, waren wir daran interessiert, unsere Synthesemethode auf weitere LDHs auszuweiten. Wir konzentrierten uns auf die Herstellung von  $NH_3 \cdot Fe^{2+}Ni^{2+}$ , da es nicht nur eine hohe Kristallinität und eine gut definierte Morphologie besitzt, sondern auch eine bessere OER-Aktivität als  $NH_3 \cdot Fe^{3+}Ni^{2+}$ ,  $NaOH \cdot Fe^{2+}Ni^{2+}$  und  $NaOH \cdot Fe^{3+}Ni^{2+}$  aufweist (Abbildung S5). Außerdem sind die einfachen Synthesebedingungen und die Möglichkeit der Hochskalierung bis in den Grammbereich (Abbildung S6) klare Vorteile für die kostengünstige Herstellung eines solchen Materials im Vergleich zu anderen veröffentlichten Methoden (Abbildung 2A und Tabelle S1). Dementsprechend wurde eine Reihe von Experimenten mit einem Fe/Ni-Verhältnis von 100/0 bis 0/100 durchgeführt und die erhaltenen Nanomaterialien wurden als  $NH_3 \cdot Fe^{2+}Ni^{2+} \cdot Fe_xNi_y$  bezeichnet. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde zur Charakterisierung der Zusammensetzung dieser Nanomaterialien verwendet. Das Fe/Ni-Verhältnis wurde berechnet und die Ergebnisse stimmen gut



**Abbildung 2.** A) Ein Vergleich unseres Syntheseverfahrens mit anderen bekannten Syntheseverfahren. Die grün und gelb hervorgehobenen Syntheseverfahren erfordern den Einsatz von Spezialgeräten bzw. organischen Lösungsmitteln. B) XPS-Spektren der hergestellten Nanomaterialien mit verschiedenen Fe/Ni-Zugabeverhältnissen. C) Der Zugabe Prozentsatz und der Berechnungsprozentsatz von Fe:Ni. D) XRD-Muster der hergestellten Nanomaterialien mit verschiedenen Fe/Ni-Zugabeverhältnissen.

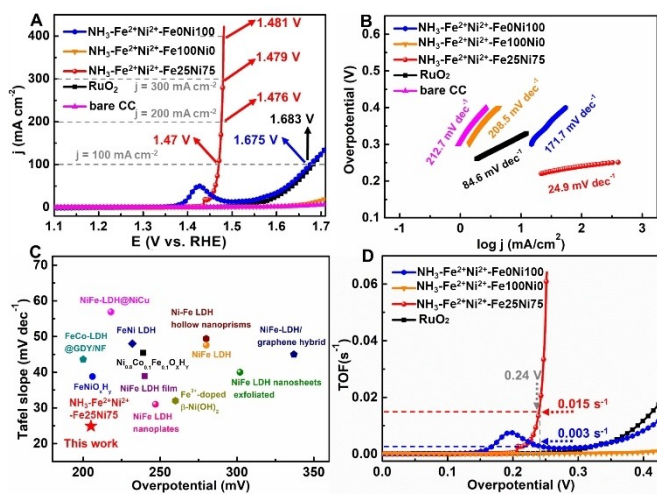


mit den Zugabeverhältnissen überein (Abbildung 2C). Die XRD-Muster (Abbildung 2D) der Nanomaterialien mit einem Fe/Ni-Verhältnis von 100/0, 99/1 und 90/10 sind auf  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zurückzuführen.<sup>[13]</sup> Das XRD-Muster von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe75Ni25}$  ähnelt dem von 100/0, mit Ausnahme eines zusätzlichen schwachen Signals bei  $11.5^\circ$ , das zur (003) Ebene von  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  gehört, was darauf hindeutet, dass  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nur eine bestimmte Menge an  $\text{Ni}^{2+}$  aufnehmen kann. Abgesehen von einem schwachen Peak bei etwa  $35.6^\circ$ , der von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stammt, können bei einer weiteren Abnahme von Fe/Ni die wichtigsten charakteristischen Peaks von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe50Ni50}$  den verschiedenen Ebenen von  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  zugeordnet werden. Im XRD-Muster von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$  wird ersichtlich, dass  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  immer noch die Hauptphase ist und man beobachtet auch Spuren von  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  anstelle der  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase. Dieses Phänomen zeigt, dass eine unzureichende Menge an Fe-Dotierstoff zur Bildung von reinem  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  führt. Eine weitere Verringerung der Fe-Dotierung führt zu einer Zunahme der Peakintensität bei  $19.2^\circ$  und einer Abnahme der Peakintensität bei  $11.5^\circ$ , was auf eine quantitative Änderung der  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ - und  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ -Phasen hinweist. Wie in Abbildung S7 zu sehen ist, wirkt sich außerdem ein verändertes Fe/Ni-Verhältnis auf die Morphologie der synthetisierten Nanomaterialien aus. Außerdem zeigen wir auch, dass unsere Synthesestrategie auf LDHs aus CoY, FeY, CoNi und CoNiY erfolgreich übertragbar ist.

Wie in Abbildung S13 und Abbildung 3A zu sehen ist, hat  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$  die niedrigste Überspannung von  $203\text{ mV}$  für die OER bei  $10\text{ mA cm}^{-2}$ . Außerdem liegt der berechnete Tafel-Steigungswert von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$  bei nur  $24.9\text{ mV dec}^{-1}$  (Abbildung 3B), was auf einen schnelleren Ladungstransfer hinweist. Man beachte, dass die herausragende OER-Leistung von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$  besser ist als die der Referenzproben dieser

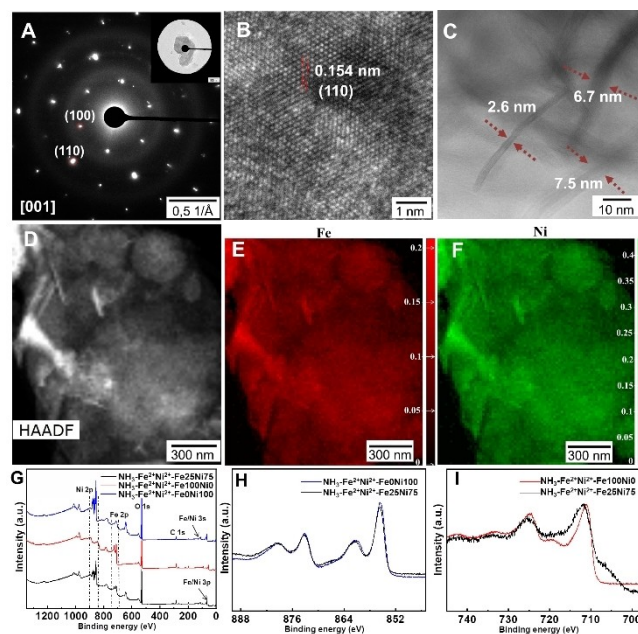
Arbeit und der berichteten kongenerischen Materialien (Abbildung 3C und Tabelle S3).<sup>[1d,14]</sup> Zur weiteren Bewertung der intrinsischen Aktivität wurden die Umsatzfrequenzen (TOFs) und die Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) analysiert. Wie in Abbildung 3D und S14A–E dargestellt, bestätigen der höchste Wert der Doppelschichtkapazität ( $5.89\text{ mF cm}^{-2}$ ) und der höchste Wert der Umsatzfrequenz ( $0.015\text{ s}^{-1}$  bei einer Überspannung von  $240\text{ mV}$ ) von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$ , dass es eine große elektrochemisch aktive Oberfläche und eine ausgezeichnete intrinsische Aktivität zur Katalyse von OER aufweist. Wie in Abbildung S14F dargestellt, konnte das Potenzial für jeden Schritt bei verschiedenen Stromdichten für  $1000\text{ s}$  konstant gehalten werden. Dies deutet auf eine ausgezeichnete Stabilität und Massentransportleistung hin. Darüber hinaus bleibt das Potenzial bei einer Stromdichte von sowohl  $10\text{ mA cm}^{-2}$  für  $100\text{ h}$  (Abbildung S15A) als auch  $100\text{ mA cm}^{-2}$  für  $24\text{ h}$  (Abbildung S15B) nahezu konstant, was ebenfalls auf eine ausgezeichnete Langzeitstabilität hindeutet. Diese gute Stabilität wird auch durch eine vernachlässigbare Auflösung des Fe- und Ni-Gehalts (Tabelle S4) im verwendeten Elektrolyten nach einem Langzeitstabilitätstest über  $100\text{ Stunden}$  mit Hilfe von induktiv gekoppelter Plasmamassenspektrometrie bestätigt.

Das Ergebnis der Elektronenbeugung (SAED) (Abbildung 4A) zeigt den einkristallinen Charakter und die freiliegenden (001)-Ebenen. Zusätzlich wird dies durch das HRTEM-Bild (Abbildung 4B) bestätigt, welches klare Gittermuster mit einem Gitterabstand von  $0.154\text{ nm}$  aufweist. Um die genaue Dicke zu bestimmen, haben wir  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$  aus der Richtung parallel zur Seitenfläche mit Hilfe der Rastertransmissionselektronenmikroskopie



**Abbildung 3.** A) Linear Sweep-Voltammetrie-(LSV) Kurven und B) Tafel-Steigung der verschiedenen Materialien. C) Vergleich der OER-Überspannung ( $10\text{ mA cm}^{-2}$ ) und der Tafel-Steigung von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$  mit den bekannten Katalysatoren. D) TOF der verschiedenen Materialien.

Angew. Chem. 2023, 135, e202215728 (4 of 7)



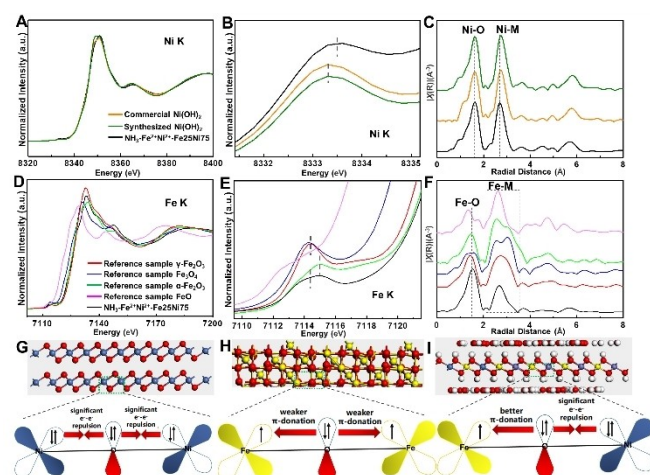
**Abbildung 4.** A) SAED-Muster, B) HRTEM-Bild, C) HAADF-STEM-Bilder von  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe25Ni75}$ . Multivariante statistische Analyse für E) Fe und F) Ni. G) XPS-Übersichtsspektren, H) Ni-2p-Spektren und I) Fe-2p-Spektren.

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

(STEM) untersucht. Das Ergebnis in Abbildung 4C zeigt, dass die Dicke 2–8 nm beträgt. EDX zeigt die Koexistenz von Fe/Ni-Elementen und deren homogene Verteilung auf der Mikrometer- und Nanometerskala (Abbildung 4D–F und S16). Eine multivariate statistische Analyse<sup>[15]</sup> ergab keine Trennung von Fe oder Ni. Diese Eigenschaften sind vorteilhaft für die Bereitstellung von mehr aktiven Stellen, die mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht werden können. Außerdem wurde XPS eingesetzt, um den Valenzzustand und die elektronische Struktur zu analysieren. Das Ni-2p-Spektrum (Abbildung 4H) zeigt zwei Hauptpeaks bei 856 und 874 eV, die dem Ni<sup>2+</sup>-Oxidationszustand entsprechen. Im Fe-2p-Spektrum (Abbildung 4I) zeigen zwei Hauptpeaks bei 711.4 und 725.8 eV die Fe<sup>3+</sup>-Oxidationsstufe, und der Peak bei etwa 707 eV ist auf die Anwesenheit einer Fe Spezies mit einer niedrigeren als der normalen Oxidationsstufe zurückzuführen.<sup>[16]</sup> Die Bindungsenergieverschiebung von Fe 2p und Ni 2p in NH<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Fe25Ni75 hin zu höheren Werten, im Vergleich zu NH<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Fe0Ni100 und NH<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Fe100Ni0, deutet auf die wechselseitige Wirkung der Fe und Ni Spezies in NH<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Fe25Ni75 hin. Eine solche Kopplung könnte die OER-Kinetik durch Modulierung der elektronischen Struktur verbessern, um den Elektronentransfer von der Elektrode zu den Reaktanden zu beschleunigen.<sup>[7c,17]</sup>

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wurde zur weiteren Aufklärung der lokalen Feinstruktur, der atomaren Koordination und der Bindungslängen der entsprechenden Proben angewandt. Wie in Abbildung 5A und B gezeigt, deutet der Anstieg der Intensität der Vor-Kante von NH<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>+Ni<sub>2</sub>+Fe25Ni75 auf eine vollständig ungesättigte 6-koordinierte Ni Struktur hin. Außerdem erkennt man eine deutliche Verschiebung zu einer höheren Energie im Vergleich zu der Vor-Kante, des kommerziellen und synthetisierten Ni(OH)<sub>2</sub>. Das deutet auf eine Erhöhung der Oxidationsstufe der Ni Spezies hin, was mit dem oben genannten XPS-Ergebnis übereinstimmt. Das normalisierte Fe K-Kan-

ten-XAS-Spektrum (Abbildung 5D und E) zeigt eine schwache Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Energien im Vergleich zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was auf eine verringerte Oxidationsstufe der Fe Spezies hindeutet. Die oben erwähnte Änderung des Oxidationszustands der Ni und Fe Spezies ist auf den partiellen Elektronentransfer von Ni<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> über die Sauerstoffbrücke zurückzuführen (Abbildung 5G–I).<sup>[18]</sup> Ein solcher Elektronentransfer führt zu einer Änderung der Elektronenbelegung der Ni Spezies, die die lokale elektronische Struktur umwandelt und das Reaktionsverhalten von H<sub>2</sub>O, Zwischenprodukten und O<sub>2</sub> im OER-Prozess verändert, was zu einer erhöhten OER-Aktivität führt. Abbildung 5C und F zeigen die Fourier-transformierte erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) der Ni/Fe K-Kante. Im Vergleich zu den synthetischen und kommerziellen Ni(OH)<sub>2</sub>-Proben weisen die Ni-O-Bindungen bei ca. 1.6 Å und die Ni-M-Bindungen bei ca. 2.69 Å in NH<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Fe25Ni75 einen kürzeren radialen Abstand auf, was mit der höheren oxidationszustandsempfindlichen Energie übereinstimmt, die sich in den Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur-Spektren (XANES) zeigt. Aufgrund der obigen Analyse folgern wir, dass die lokale elektronische Strukturänderung der Ni Stellen, die durch den Einbau der Fe Spezies verursacht wird, für die Verbesserung der Elektrokatalyseleistung verantwortlich ist. Nach der OER-Stabilität wird dies durch die Erhöhung des Oxidationszustands und die Änderung der lokalen Koordinationsumgebung für NH<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Fe25Ni75 untermauert, welche durch TEM-, XPS- und XANES-Ergebnisse (Abbildung S17) belegt werden. Außerdem wird die positive Auswirkung des Einbaus der Fe Spezies, die die katalytische OER-Aktivität steigert, durch DFT-Berechnungen bestätigt (Abbildung S18). Sowohl FeNi-LDH als auch β-Ni(OH)<sub>2</sub> zeigen denselben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Bildung von OOH\* aus O\*, um genau zu sein. Die Ergebnisse der freien Gibbs'schen Bildungsenergien zeigen, dass FeNi-LDH eine niedrigere Überspannung von 0.35 V als β-Ni(OH)<sub>2</sub> (0.56 V) benötigt, was die bessere OER-Aktivität vom FeNi-LDH erklärt. Um den zugrundeliegenden Mechanismus für die erhöhte Aktivität des FeNi-LDH weiter zu entschlüsseln, haben wir eine Bader-Ladungsanalyse durchgeführt. Die Bader-Ladung für das inkorporierte Fe beträgt +1.99 e und ist damit viel höher als die der Ni Spezies (+1.36 e) in β-Ni(OH)<sub>2</sub>. Dies schwächt die Bindungsenergie von O\* um 0.29 eV, während die Bindungsenergie von OOH\* um 0.08 eV mäßig geschwächt wird. Dieser gesamte Effekt reduziert somit die Bildungsenergie von OOH\* aus O\* um 0.21 eV.



**Abbildung 5.** Normalisierte (A und B) Ni und (D und E) Fe K-Kanten XANES-Spektren. Fourier-transformierte EXAFS-Kurven an (C) Ni und (F) Fe K-Kante. G)–I) Atomare Struktur und schematische Darstellung der elektronischen Kopplung.

## Zusammenfassung

Die speziell entwickelte Kombination aus NH<sub>3</sub>-Gasdiffusion und in situ pH-Messung bietet eine Lösung zur Untersuchung des Bildungsmechanismus von FeNi-LDHs. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass der Einbau der Fe Spezies in das Ni(OH)<sub>2</sub>-Gitter durch das unterschiedliche Hydrolyseverhalten von Ni<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+/3+</sup> bei einer niedrigen OH<sup>-</sup> Änderungsrate beeinflusst wird, während ein schneller

Anstieg der  $\text{OH}^-$  Konzentration, unabhängig von der Fe Spezies, die Entstehung von FeNi-LDHs begünstigt. Darüber hinaus haben wir herausgefunden, dass die Steuerung der Änderungsrate von  $\text{OH}^-$  die Morphologie, Kristallinität und Reinheit der entstandenen FeNi-LDHs beeinflussen kann. Anhand unserer Erkenntnisse konnte dieselbe Strategie erfolgreich auf die Herstellung anderer binärer oder ternärer LDHs ausgeweitet werden. Nach der Untersuchung der OER-Leistung aller hergestellten Produkte wurde festgestellt, dass  $\text{NH}_3\text{-Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}_2\text{Ni}_7\text{S}_5$  eine der besten OER-Leistungen, über die bisher jemals berichtet wurde, aufweist. Diese Arbeit ist ein weiterer Schritt in Richtung in situ Untersuchungen des Bildungsmechanismus von LDHs. Die hier gewonnenen Ergebnisse ermöglichen nicht nur die Verbesserung der Synthesebedingungen von LDHs, sondern auch die individuelle Synthese von LDHs mit jeweils gewünschten Eigenschaften.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch das Chinesisch-Deutsche Zentrum für Forschungsförderung (Fördermittel GZ 1351), die DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB-1214, Projekt B1, und die National Natural Science Foundation of China (21775142). S.Z. dankt für die Förderung durch die DFG im Rahmen des SPP 2370 (Projektnummer 502202153). Wir bedanken uns für die von der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) und Elettra Sincrotrone Trieste zur Verfügung gestellte Strahlzeit. Wir bedanken uns für die XRD-Messungen von Benjamin Breitbach vom MPIE. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

### Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

**Stichwörter:** Bildungsmechanismus · Geschichtetes Doppelhydroxid ·  $\text{OH}^-$ -Konzentration · Sauerstoffentwicklungsreaktion · In-Situ-Charakterisierung

- [1] a) L. Lv, Z. Yang, K. Chen, C. Wang, Y. Xiong, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803358; b) A. R. Sotiles, L. M. Baika, M. T. Grassi, F. Wypych, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 531–540; c) J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, L. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5950–5974; d) L. Yu, J. F. Yang, B. Y. Guan, Y. Lu, X. W. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 172–176; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 178–182; e) J. Zhang, L. Yu, Y. Chen, X. F. Lu, S. Gao, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906432.

- [2] a) J. Zhang, J. Liu, L. Xi, Y. Yu, N. Chen, S. Sun, W. Wang, K. M. Lange, B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3876–3879; b) F. Dionigi, J. Zhu, Z. Zeng, T. Merzdorf, H. Sarodnik, M. Glieth, L. Pan, W. X. Li, J. Greeley, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14446–14457; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 14567–14578; c) D. Wang, Q. Li, C. Han, Q. Lu, Z. Xing, X. Yang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3899; d) K. He, T. Tadesse Tsega, X. Liu, J. Zai, X. H. Li, X. Liu, W. Li, N. Ali, X. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11903–11909; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12029–12035; e) X. Zhang, Y. Zhao, Y. Zhao, R. Shi, G. I. Waterhouse, T. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900881; f) J. Kang, X. Qiu, Q. Hu, J. Zhong, X. Gao, R. Huang, C. Wan, L. M. Liu, X. Duan, L. Guo, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 1050–1058; g) Y. Zhao, L. Zheng, R. Shi, S. Zhang, X. Bian, F. Wu, X. Cao, G. I. Waterhouse, T. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002199; h) W. Yu, N. Deng, K. Cheng, J. Yan, B. Cheng, W. Kang, *J. Energy Chem.* **2021**, *58*, 472–499; i) J. Hu, X. Tang, Q. Dai, Z. Liu, H. Zhang, A. Zheng, Z. Yuan, X. Li, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3409; j) V. A. Shirin, R. Sankar, A. P. Johnson, H. Gangadharappa, K. Pramod, *J. Controlled Release* **2021**, *330*, 398–426; k) Z. Cao, B. Li, L. Sun, L. Li, Z. P. Xu, Z. Gu, *Small Methods* **2020**, *4*, 1900343; l) N. Baig, M. Sajid, *Trends Environ. Anal. Chem.* **2017**, *16*, 1–15; m) X. Qiao, X. Chen, C. Huang, A. Li, X. Li, Z. Lu, T. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16523–16527; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16675–16679.
- [3] a) Y. Lin, H. Wang, C. K. Peng, L. Bu, C. L. Chiang, K. Tian, Y. Zhao, J. Zhao, Y. G. Lin, J. M. Lee, *Small* **2020**, *16*, 2002426; b) M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8452–8455; c) L. Dang, H. Liang, J. Zhuo, B. K. Lamb, H. Sheng, Y. Yang, S. Jin, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4321–4330.
- [4] L. Yu, H. Zhou, J. Sun, F. Qin, F. Yu, J. Bao, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1820–1827.
- [5] a) N. T. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630; b) H. X. Lin, Z. C. Lei, Z. Y. Jiang, C. P. Hou, D. Y. Liu, M. M. Xu, Z. Q. Tian, Z. X. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9311–9314; c) W. H. Lai, Y. X. Wang, Y. Wang, M. Wu, J. Z. Wang, H. K. Liu, S. L. Chou, J. Chen, S. X. Dou, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 695–701; d) I. Sunagawa, *Crystals: growth, morphology, & perfection*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**; e) C. Yuan, A. Levin, W. Chen, R. Xing, Q. Zou, T. W. Herling, P. K. Challa, T. P. Knowles, X. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18116–18123; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18284–18291; f) J. J. De Yoreo, P. U. Gilbert, N. A. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, *Science* **2015**, *349*, 6247, aab6760.
- [6] a) X. Yan, Q. T. Hu, G. Wang, W. D. Zhang, J. Liu, T. Li, Z. G. Gu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 19206–19213; b) D. Ma, B. Hu, W. Wu, X. Liu, J. Zai, C. Shu, T. T. Tsega, L. Chen, X. Qian, T. L. Liu, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3367; c) X. Zheng, X. Han, Y. Cao, Y. Zhang, D. Nordlund, J. Wang, S. Chou, H. Liu, L. Li, C. Zhong, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2000607.
- [7] a) K. Zhu, H. Liu, M. Li, X. Li, J. Wang, X. Zhu, W. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7753–7758; b) Y. Zhang, C. Wu, H. Jiang, Y. Lin, H. Liu, Q. He, S. Chen, T. Duan, L. Song, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707522; c) F. Dionigi, Z. Zeng, I. Sinev, T. Merzdorf, S. Deshpande, M. B. Lopez, S. Kunze, I. Zegkinoglou, H. Sarodnik, D. Fan, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2522.
- [8] a) M. G. Page, H. Cölfen, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1915–1920; b) A. W. Xu, M. Antonietti, H. Cölfen, Y. P. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 903–908; c) S. Sun, D. M. Chevrier, P. Zhang, D. Gebauer, H. Cölfen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12206–12209; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11939–11943; d) Z.



- Chen, X. Wang, S. Keßler, Q. Fan, M. Huang, H. Cölfen, *J. Energy Chem.* **2022**, *71*, 89–97.
- [9] a) Q. Han, Y. Luo, J. Li, X. Du, S. Sun, Y. Wang, G. Liu, Z. Chen, *Appl. Catal. B* **2022**, *304*, 120937; b) G. Chen, H. Wan, W. Ma, N. Zhang, Y. Cao, X. Liu, J. Wang, R. Ma, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902535.
- [10] a) I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, *Nat. Chem. Rev.* **2017**, *1*, 0003; b) F. Dionigi, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600621; c) P. Zhai, M. Xia, Y. Wu, G. Zhang, J. Gao, B. Zhang, S. Cao, Y. Zhang, Z. Li, Z. Fan, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 457.
- [11] Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 729–733.
- [12] M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **1992**, S. 153–206.
- [13] E. Darezereshki, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1471–1472.
- [14] a) Q. Zhao, J. Yang, M. Liu, R. Wang, G. Zhang, H. Wang, H. Tang, C. Liu, Z. Mei, H. Chen, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5621–5629; b) L. Hui, Y. Xue, B. Huang, H. Yu, C. Zhang, D. Zhang, D. Jia, Y. Zhao, Y. Li, H. Liu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5309; c) Y. Zhou, Z. Wang, Z. Pan, L. Liu, J. Xi, X. Luo, Y. Shen, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806769.
- [15] S. Zhang, C. Scheu, *Microscopy* **2018**, *67*, i133–i141.
- [16] Z. Wan, Z. Ma, H. Yuan, K. Liu, X. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 4603–4612.
- [17] a) S. Zhao, Y. Wang, J. Dong, C. T. He, H. Yin, P. An, K. Zhao, X. Zhang, C. Gao, L. Zhang, J. Lv, J. Wang, J. Zhang, A. M. Khattak, N. A. Khan, Z. Wei, J. Zhang, S. Liu, H. Zhao, Z. Tang, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16184; b) C. Kuai, C. Xi, A. Hu, Y. Zhang, Z. Xu, D. Nordlund, C. J. Sun, C. A. Cadigan, R. M. Richards, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18519–8526.
- [18] a) M. W. Louie, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12329–12337; b) J. Y. Chen, L. Dang, H. Liang, W. Bi, J. B. Gerken, S. Jin, E. E. Alp, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15090–15093.

Manuskript erhalten: 25. Oktober 2022

Akzeptierte Fassung online: 1. Januar 2023

Endgültige Fassung online: 1. Februar 2023