

# Synthesis of CS@NiFe LDHs Catalyst and Their Application in Electrocatalytic Oxygen Evolution

Jing Zhang, Jianxin Han, Jifu Zhang, Xueling Tan, Kaili Zhao, Lixin Cao\*, Bohua Dong\*

School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong  
Email: zhangjingxty@163.com, \*caolixin@ouc.edu.cn, \*dongbohua@ouc.edu.cn

Received: May 5<sup>th</sup>, 2020; accepted: May 19<sup>th</sup>, 2020; published: May 26<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

The efficient oxygen evolution reaction (OER) catalyst of CS@NiFe LDHs with three-dimensional core-shell heterostructure was obtained by growing NiFe layered double hydroxide (NiFe LDHs) on the surface of amorphous carbon sphere received through simple hydrothermal and calcination methods. X-ray diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy and transmission electron microscopy were applied to characterize the composition and structural features of catalyst. The electrocatalytic property for OER was evaluated by linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. Benefited from the conductivity of carbon sphere, the electrocatalytic activities of NiFe LDHs, and the unique structural merits of three-dimensional (3D) core-shell heterostructure, CS@NiFe LDHs catalyst manifests outstanding OER activity with a lower overpotential of 246 mV driving a current density at 10 mA·cm<sup>-2</sup>, a smaller Tafel slope of 60.14 mV per decade and superior electrochemical stability of 24 h in the alkaline media. This work may provide a novel opportunity for the rational design and synthesis of transition metal hydroxide with hetero-phase 3D nanostructures for other promising applications.

## Keywords

NiFe Layered Double Hydroxide, Carbon Sphere, Oxygen Evolution Reaction

# CS@NiFe LDHs催化剂的制备及其在电催化析氧中的应用

张 静, 韩建新, 张吉夫, 谭雪玲, 赵凯丽, 曹立新\*, 董博华\*

中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛

\*通讯作者。

文章引用: 张静, 韩建新, 张吉夫, 谭雪玲, 赵凯丽, 曹立新, 董博华. CS@NiFe LDHs 催化剂的制备及其在电催化析氧中的应用[J]. 材料科学, 2020, 10(5): 422-432. DOI: 10.12677/ms.2020.105052

Email: zhangjingxy@163.com, \*caolixin@ouc.edu.cn, \*dongbohua@ouc.edu.cn

收稿日期: 2020年5月5日; 录用日期: 2020年5月19日; 发布日期: 2020年5月26日

## 摘要

本文通过简单的水热和煅烧的方法成功将镍铁层状双金属氢氧化物(NiFe LDHs)纳米片原位生长在了非晶碳球(CS)上, 制备出具有三维核壳异质结构的高效析氧电催化剂——CS@NiFe LDHs。我们采用X射线衍射、X射线光电子能谱和透射电子显微镜对样品的组成和结构进行了表征, 采用线性扫描伏安法、循环伏安法、电化学交流阻抗测试和计时电流法对样品的电催化析氧性能进行了测试。得益于碳球良好的导电性、NiFe LDHs纳米片优异的催化活性和独特的三维核壳异质结构, CS@NiFe LDHs催化剂表现出优异的析氧性能: 达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度时, 所需的过电势仅为246 mV, 塔菲尔斜率为 $60.14 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 并且经过24 h的测试, 该催化剂依然表现出优秀的电化学稳定性。希望这项工作能够为设计和合成具有三维纳米结构的过渡金属氢氧化物提供新的思路与借鉴。

## 关键词

镍铁层状双金属氢氧化物, 碳球, 析氧反应

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

随着能源危机和环境污染的不断加剧, 人们对可再生清洁能源的需求不断增加。其中, 氢气因其能量密度高、工艺过程简单、燃烧产物清洁无污染、方便运输和存储等优点, 被视为传统化石燃料的理想替代能源, 受到科研人员的广泛关注[1]。目前, 电解水被认为是持续产氢的理想方法。其中, 电解水涉及两个半反应, 即析氢反应(HER)和析氧反应(OER)。与析氢反应相比, 析氧反应涉及的过程更为复杂, 因此表现出缓慢的动力学特征。为了有效改善析氧反应动力学, 析氧电催化剂常被应用于电解水过程中。目前,  $\text{RuO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  是公认的高效 OER 电催化剂, 但由于储量小、价格昂贵以及不稳定等因素, 其大规模工业应用受到了极大地限制。因此, 高效非贵金属催化剂的开发对电解水的应用具有十分重要的意义。

近年来, 地球储量丰富的过渡金属化合物(过渡金属氧化物、氢氧化物、硫化物和磷化物等)因其良好的催化性能和化学稳定性成为廉价高效析氧电催化剂的理想选择[2]。其中, 层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs), 尤其是镍铁层状双金属氢氧化物(NiFe layered double hydroxides, NiFe LDHs), 因其独特的二维层状结构和良好的析氧性能而备受关注[3]。然而, 层状双金属氢氧化物自身固有导电性低的特征严重阻碍了其 OER 催化性能的提高[2]。经过研究发现, 将 LDHs 与石墨烯和氧化石墨烯等碳材料结合是增强 LDHs 固有导电性的有效策略[4] [5] [6]。Tang 等人通过一步共沉淀法合成了 ZnCo LDHs 和还原氧化石墨烯纳米复合材料(RGO/ZnCo-LDH), 还原氧化石墨烯的加入大大提高了催化剂电荷转移效率, 使得 ZnCo LDHs 表现出更好的 OER 性能[7]。此外, 二维纳米材料在实际应用中容易相互堆叠形成块状结构, 使比表面积降低、活性位点数量减少[8] [9]。剥离被认为是制备单层或多层纳米薄片的可行方法, 且制备出的纳米薄片比表面积更高、暴露的活性位点更多[9]。然而, 由于层状双金属氢氧化物的

层间离子、水和 LDH 层之间存在氢键网,且 LDH 层电荷密度高,剥离方法的广泛应用被极大地限制[10]。值得注意的是,相比于二维纳米材料,三维纳米材料比表面积高、活性位点丰富且不存在易堆叠的问题,被视为是十分有前景的催化剂形貌。Li 等人在泡沫镍基底上合成了百合状的三维  $\text{CoNi}_2\text{S}_4$  催化剂,得益于三维结构的高比表面积,该催化剂表现出优异的催化活性[11]。因此,将 LDHs 纳米片与碳材料和三维结构相结合是改善 LDHs 析氧性能的有效措施。

本文通过水热和煅烧的方法将 NiFe LDHs 纳米片原位生长在非晶碳球上,制备出具有三维核壳异质结构的 CS@NiFe LDHs 催化剂。本文采用 XRD、XPS 和 TEM 等手段对 CS@NiFe LDHs 纳米复合材料的化学组成和微观形貌进行了探究,并采用循环伏安法、线性扫描伏安法和计时电流法等电化学测试手段对合成样品的电化学性能进行了探究。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

葡萄糖、硝酸镍、硝酸铁、尿素、二水合柠檬酸三钠、聚乙烯吡咯烷酮和氢氧化钾均购于国药集团化学试剂有限公司,萘酚购于西格玛试剂有限公司。本文涉及到的所有试剂均未经过进一步纯化。实验中使用的去离子水由 GWA-UN1-F20 系统制得。

### 2.2. 实验方案

#### 1) 碳球的制备

首先,称取 2.7024 g 葡萄糖溶于 50 mL 去离子水中,得到 0.5 M 的葡萄糖水溶液。然后将葡萄糖水溶液转移到 100 mL 具有聚四氟乙烯内衬的高温反应釜中,置于 180°C 的鼓风干燥箱中反应 8 h。反应结束,冷却至室温后,将得到的液体用去离子水和无水乙醇离心洗涤三次,置于 60°C 的干燥箱中干燥一晚。然后,将干燥后的粉末置于高温管式炉中以  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率在 600°C 下高温煅烧 2 h,得到纳米级粒径的碳球(CS)。

#### 2) NiFe LDHs 的制备

首先,称取 0.08724 g 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0404 g 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.048 g 尿素和 0.0118 g 的  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 去离子水中。然后,将得到的溶液转移到 100 mL 具有聚四氟乙烯内衬的高温反应釜中,置于 150°C 的鼓风干燥箱中反应 24 h。反应结束,冷却至室温后,将得到的液体用去离子水和无水乙醇离心洗涤三次并收集,置于 60°C 干燥箱中干燥一晚,充分研磨,得到 NiFe LDHs 粉末。

#### 3) CS@NiFe LDHs 的制备

首先,称取 0.01 g、0.02 g 和 0.03 g 的碳球(碳球由实验方案 1 制备)和三份 0.08724 g 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0404 g 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.048 g 尿素、0.0118 g 的  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.5128 g 的 PVP 分别置于三个烧杯中,并加入 20 ml 的去离子水,置于超声波清洗机中超声 30 min,使药品溶解、碳球均匀分散。然后,将得到的溶液转移到 100 mL 具有聚四氟乙烯内衬的高温反应釜中,在 150°C 下水热 24 h。冷却至室温后,将得到的液体用去离子水和无水乙醇离心洗涤三次并收集,置于 60°C 干燥箱中干燥一晚,得到不同碳球含量的 CS@NiFe LDHs 粉末。为了便于描述,我们将碳球含量为 0.01 g、0.02 g 和 0.03 g 的 CS@NiFe LDHs 催化剂分别记为 CS@NiFe LDHs 1、CS@NiFe LDHs 2 和 CS@NiFe LDHs 3。

### 2.3. 电极材料的制备

首先,将玻碳电极置于盛有少许氧化铝抛光粉的打磨盘上打磨,以去除附着在电极表面上的固体,随后用去离子水清洗,并吹干备用。然后,称取 5 mg 样品和 1 mg 炭黑,量取 774  $\mu\text{L}$  的去离子水、194  $\mu\text{L}$

的无水乙醇和 32  $\mu\text{L}$  的萘酚于玻璃瓶中，置于超声波清洗机中超声 30 min，配制出均匀分散的电极溶液。随后，用微量进样器取 5  $\mu\text{L}$  的电极溶液滴在处理好的玻碳电极(GC)上，将负载着电极溶液的玻碳电极置于 60 $^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中干燥 30 min，成功制得工作电极。

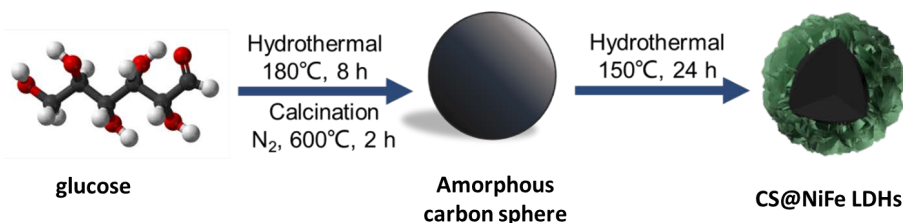
## 2.4. 电化学性能的测试

本文中涉及的电化学性能测试均采用标准的三电极体系在上海辰华 CHI 660E 电化学工作站上进行。其中，采用负载着催化剂样品的玻碳电极为工作电极，汞/氧化汞电极和铂片分别作为参比电极和对电极，1.0 M 的氢氧化钾水溶液为电解质溶液。其中，在进行线性扫描伏安(LSV)测试时，我们进行了 90% 的  $iR$  补偿。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 合成过程示意图

CS@NiFe LDHs 催化剂的合成过程示意图如图 1 所示。本文以葡萄糖为碳源，在 180 $^{\circ}\text{C}$  的条件下水热反应 8 h，得到有机聚合物。随后将得到的有机聚合物在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛下高温煅烧 2 h，得到纳米级尺寸的非晶碳球(CS)。随后，通过一步水热法将 NiFe LDHs 纳米片原位生长在非晶碳球上，成功制备出具有三维核壳异质结构的 CS@NiFe LDHs 纳米复合材料。为了方便表示，我们将碳含量为 0.01 g、0.02 g 和 0.03 g 的碳球分别记为 CS@NiFe LDHs 1、CS@NiFe LDHs 2 和 CS@NiFe LDHs 3。



**Figure 1.** Schematic illustration of synthesis process of CS@NiFe LDHs  
**图 1.** CS@NiFe LDHs 催化剂的合成过程示意图

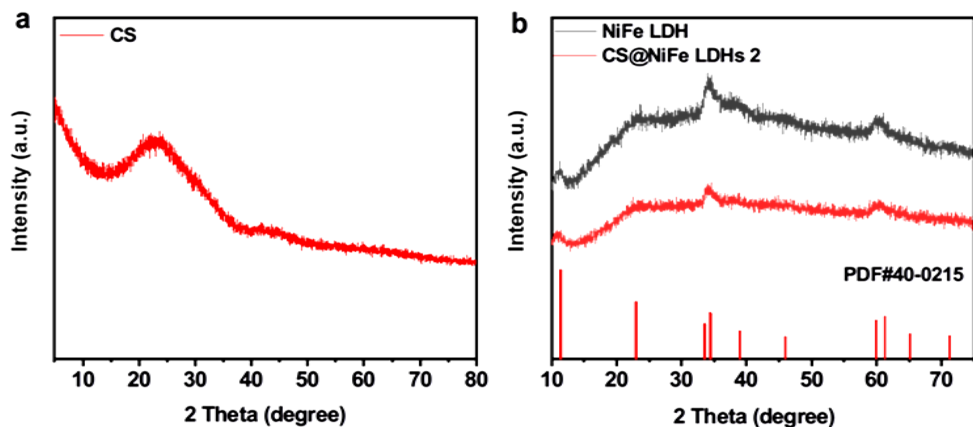
### 3.2. XRD 分析

图 2 为 CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 的 XRD 图谱。如图 2(a)所示，CS 的 XRD 图谱中没有明显的衍射峰，说明我们成功合成了非晶碳。从图 2(b)中可以明显看出，NiFe LDHs 在 34.4 $^{\circ}$  和 61.2 $^{\circ}$  处的衍射峰，分别对应 NiFe LDHs (PDF#04-0215) 的(012)和(113)晶面，说明我们成功制备出了纯 NiFe LDHs [6] [12]。此外，通过对比发现，除了因非晶碳的存在导致峰强有所降低之外，CS@NiFe LDHs 2 的 X 射线衍射图谱与 NiFe LDHs 的 X 射线衍射图谱基本一致。由以上 XRD 分析可知，我们在碳球上成功地生长了 NiFe LDHs。

### 3.3. XPS 分析

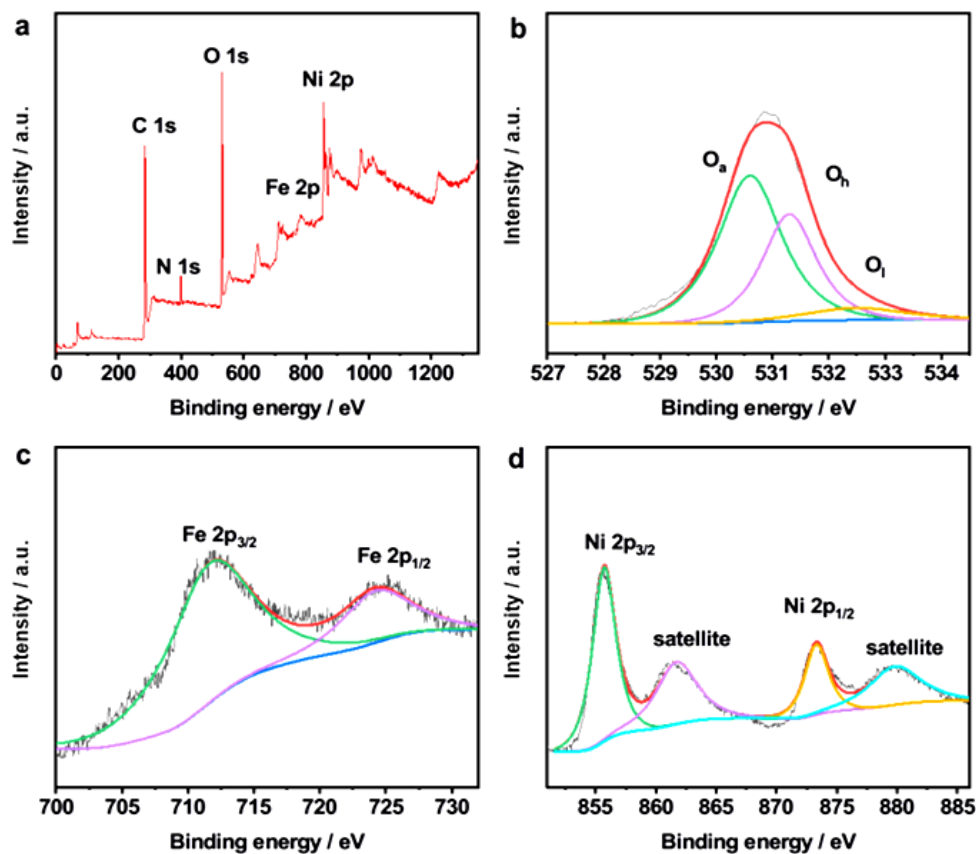
为了进一步确定 CS@NiFe LDHs 2 的元素组成及价态，我们对其进行了 XPS 的测试，测试结果如图 3 所示。其中，图 3(a)为 CS@NiFe LDHs 2 的 XPS 图谱，该图谱表明 CS@NiFe LDHs 2 中存在着 C、O、Fe、Ni 元素。如图 3(b)所示，O 1s 的 XPS 图谱在 530.6 eV、531.3 eV 和 532.5 eV 处被分为三个峰，分别对应着晶格氧、羟基氧和吸附的水或者插层硝酸盐[6] [13] [14]。此外，根据 Fe 2p 的 XPS 图谱(图 3(c))可知，在 711.6 eV 和 724.2 eV 处的 XPS 峰对应 Fe 2p 3/2 和 Fe 2p 1/2 的特征峰，表明 CS@NiFe LDHs 2

中存在  $\text{Fe}^{3+}$  [15]。如图 3(d)所示, Ni 2p 的 XPS 谱图可以分为四个峰, 在 855.7 eV 和 861.7 eV 处分别对应 Ni 2p  $3/2$  的特征峰和卫星峰, 在 873.3 eV 和 879.8 eV 处分别对应 Ni 2p  $1/2$  的特征峰和卫星峰, 表明 CS@NiFe LDHs 2 中存在  $\text{Ni}^{2+}$  [16]。



**Figure 2.** (a-b) XRD patterns of the CS, NiFe LDHs and CS@NiFe LDHs 2 catalyst

**图 2.** (a~b) CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 的 XRD 图谱



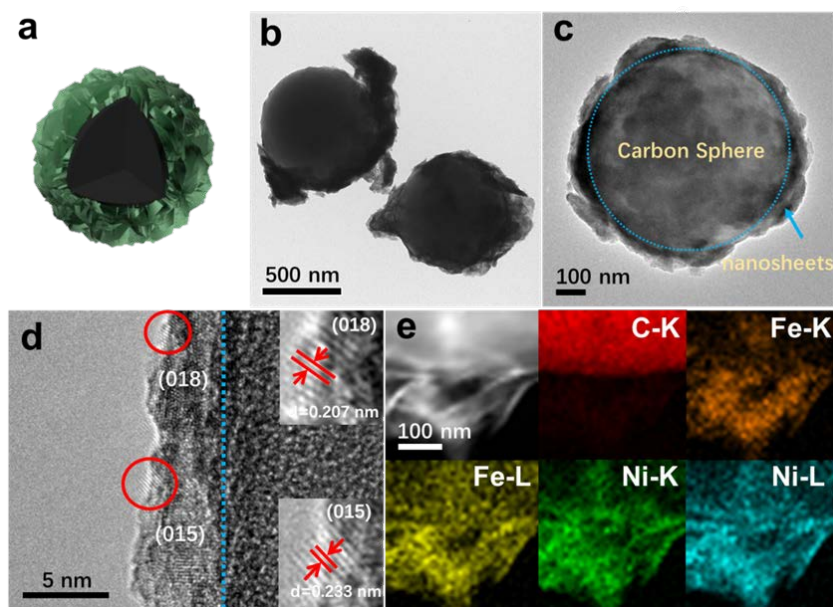
**Figure 3.** (a) XPS survey of CS@NiFe LDHs 2. (b-d) XPS spectra for the CS@NiFe LDHs 2 catalysts of O 1s, Fe 2p and Ni 2p

**图 3.** (a) CS@NiFe LDHs 2 的 XPS 图谱; (b~d) CS@NiFe LDHs 2 中 O 1s、Fe 2p 和 Ni 2p 的 XPS 图谱



### 3.4. 结构分析

如图 4 所示, 我们利用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征了 CS@NiFe LDHs 2 的结构特征。图 4(a)为 CS@NiFe LDHs 2 的微观形貌模型图。根据不同分辨率下 CS@NiFe LDHs 2 的 TEM 图(图 4(b)~(c))可以明显看出 NiFe LDHs 纳米片原位生长在了碳球上。值得注意的是, CS@NiFe LDHs 2 样品的直径大约为 700 nm, 生长在碳球上的 NiFe LDHs 纳米层厚度仅为 200~300 nm 左右。此外, 根据 CS@NiFe LDHs 2 的 HRTEM 图(图 4(d))可知, 内部碳球区域不存在晶格条纹, 证明其为非晶结构。而生长在 CS 外部的 LDHs 区域能够明显地看到晶格条纹, 经过放大, 我们测量得到晶面间距为 0.207 nm 和 0.233 nm 的两组晶面, 分别对应 NiFe LDHs(PDF#04-0215)的(018)和(015)晶面。该结论与 XRD 结果一致, 进一步说明我们成功地将 NiFe LDHs 纳米片原位生长在了碳球上。由 CS@NiFe LDHs 2 的元素 mapping 图 4(e)可知, 元素 C、Ni 和 Fe 均匀分布, 且 C 元素被 Ni、Fe 元素均匀包裹着。综合以上分析, 我们成功合成了具有三维核壳异质结构的 CS@NiFe LDHs 催化剂。

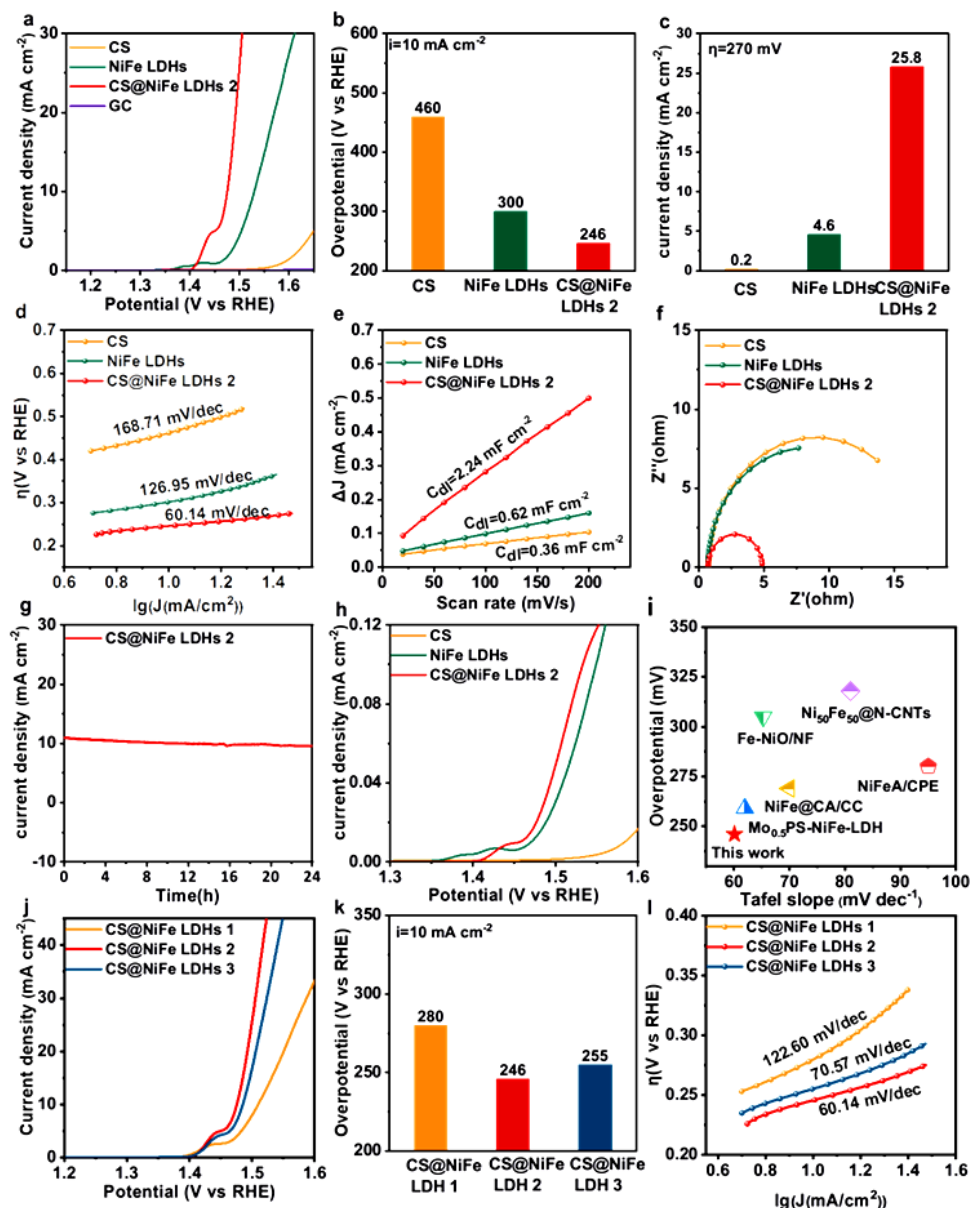


**Figure 4.** (a) Model of the CS@NiFe LDHs 2 catalyst. (b-c) TEM images of the CS@NiFe LDHs 2 catalyst at different resolutions. (d) HRTEM images of the CS@NiFe LDHs 2 catalyst; (e) The elemental mapping of the elements C, Ni and Fe of the CS@NiFe LDHs 2 catalysts. Illustration in (d): magnified HRTEM images

**图 4.** (a) CS@NiFe LDHs 2 的模型图; (b~c) 不同分辨率下 CS@NiFe LDHs 2 的 TEM 图; (d) CS@NiFe LDHs 2 的 HRTEM 图; (e) CS@NiFe LDHs 2 的元素 mapping 图。(d) 插图为放大的 HRTEM 图

### 3.5. 电化学测试分析

为了研究合成样品的电催化活性, 我们对其进行了一系列电化学测试。如图 5(a)所示, 我们对比了破碳电极(GC)、非晶碳球(CS)、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 催化剂的电催化析氧曲线, 相比于 GC、CS 和 NiFe LDHs, CS@NiFe LDHs 2 催化剂的起始电压最小。此外, 我们还对比了 CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 三种催化剂在电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时所需要的过电势, 如图 5(b)所示。在电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时, CS 对应的过电势为 460 mV, NiFe LDHs 对应的过电势为 300 mV, 而 CS@NiFe LDHs 2 对应的过电势仅为 246 mV, 达到相同电流密度时所需的过电势分别减少了 214 mV 和 54 mV。图 5(c)



**Figure 5.** (a) Comparative polarization curves of the CS, NiFe LDHs and CS@NiFe LDHs 2 for OER; (b) Comparison of overpotential of different catalysts studied in (a) at the current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (c) Comparison of current density of different catalysts researched in (a) at overpotential of 270 mV; (d) The corresponding Tafel plots of various catalysts investigated in (a); (e) The  $C_{dl}$  plotted of CS, NiFe LDHs and CS@NiFe LDHs 2 (f) Nyquist plots of the CS, NiFe LDHs and CS@NiFe LDHs 2; (g) Durability evaluation of CS@NiFe LDHs 2; (h) The normalized OER LSV curves of CS, NiFe LDHs and CS@NiFe LDHs 2 by ECSA. (i) Comparison of CS@NiFe LDHs 2 and NiFe based electrocatalysts for overpotential at a current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and Tafel slope; (j) OER polarization curves of CS@NiFe LDHs with different amount of CS; (k) Comparison of overpotential of different samples involved in (j) at the current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (l) The corresponding Tafel plots of as-prepared catalysts investigated in (j)

**图 5.** (a) CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 的 OER 极化曲线; (b) 图(a)中不同催化剂达到  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度时所需过电势的对比; (c) 图(a)中不同催化剂达到 270 mV 过电势所需电流密度的对比; (d) 由图(a)绘制的不同催化剂的塔菲尔曲线; (e) CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 的双电层电容曲线; (f) CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 的电化学交流阻抗谱; (g) CS@NiFe LDHs 2 催化剂的稳定性测试; (h) CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 催化剂通过 ECSA 得到的归一化的线性扫描伏安曲线; (i) CS@NiFe LDHs 2 催化剂和其他镍铁催化剂在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的过电势和塔菲尔斜率的对比; (j) 不同碳球含量的 CS@NiFe LDHs 催化剂的 OER 极化曲线; (k) 图(j)中不同催化剂达到  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度所需的过电势对比; (l) 由图(j)绘制的对应催化剂的塔菲尔曲线

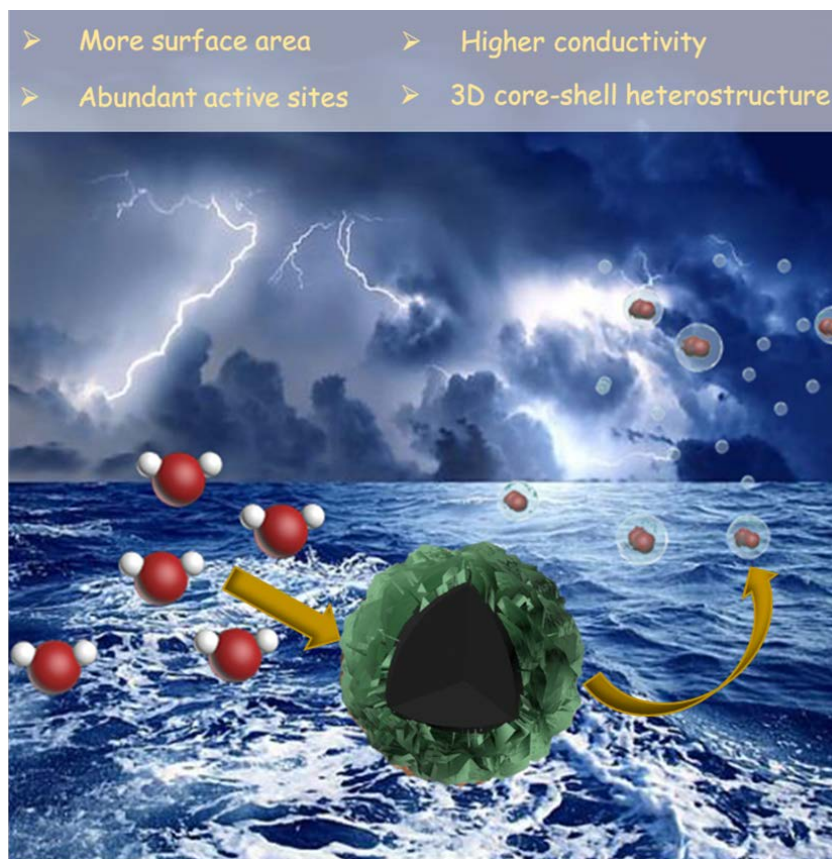
为图 5(a)中不同催化剂达到 270 mV 过电势所需电流密度的对比, 在过电势为 270 mV 时, CS 对应的电流密度仅为  $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , NiFe LDHs 对应的电流密度为  $4.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而 CS@NiFe LDHs 2 对应的电流密度为  $25.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 在相同过电势下, CS@NiFe LDHs 2 对应的电流密度最高, 分别为 NiFe LDHs 和 CS 的 5 倍和 125 倍。因此, CS@NiFe LDHs 2 的电催化析氧性能明显优于 GC、CS 和 NiFe LDHs 的。塔菲尔斜率常用来评估电催化剂的反应动力学, 因此, 我们根据图 5(a)绘制出了 CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 三种催化剂的塔菲尔斜率曲线, 如图 5(d)所示。从图中可以明显看出, CS@NiFe LDHs 2 的塔菲尔斜率最小( $60.14 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ), 说明该催化剂的反应动力学最快。双电层电容是评估催化剂活性位点的重要参数之一, 因此, 我们在 1 M KOH 电解质中以  $20\sim 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的不同扫速对 CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 样品进行了循环伏安测试, 并由得到的循环伏安曲线绘制出了这三种电催化剂的双电层电容曲线, 如图 5(e)所示。CS@NiFe LDHs 2 的  $C_{dl}$  值为  $2.24 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 明显高于 CS ( $0.36 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )和 NiFe LDHs ( $0.62 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。该结果表明, CS 作为导电基底发挥了很重要的作用, NiFe LDHs 纳米片提供了丰富的活性位点, CS@NiFe LDHs 的三维形貌提高了比表面积, 从而暴露出更多的活性位点, 使 CS@NiFe LDHs 的催化活性大幅度提升。此外, 我们还利用由溶液电阻( $R_s$ )、电荷转移电阻( $R_{ct}$ )和常相位角原件(CPE)组成的奈奎斯特曲线来研究析氧过程中的电荷转移速率[17]。如图 5(f)所示, 相比于 CS 和 NiFe LDHs, CS@NiFe LDHs 2 的  $R_{ct}$  值更低, 说明 CS@NiFe LDHs 2 的电荷转移速率更快。这得益于 CS 和 NiFe LDHs 的协同作用, 其中, CS 作为导电基底在析氧过程中降低了接触电阻和电荷转移电阻, 加速了电荷转移速率。稳定性是评估催化剂性能的一个重要参数。本论文采用计时电流曲线测试了 CS@NiFe LDHs 2 的长期稳定性, 我们对电极体系施加了一个恒定电压, 在 1 M KOH 水溶液中进行了长达 24 h 的测试, 如图 5(g)所示。经过 24 h 的测试, 该催化剂的电流密度为起始电流密度的 87%, 表明该催化剂具有良好的长期耐久性。此外, 我们还对 CS、NiFe LDHs 和 CS@NiFe LDHs 2 催化剂通过电化学活性面积(ECSA)进行了归一化处理, 得到的线性扫描伏安曲线如图 5(h)所示(其中, ECSA 由公式  $ECSA = C_{dl}/C_s$  得到, 本文采用的  $C_s$  值为  $60 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。值得注意的是, 经过归一化的 CS@NiFe LDHs 2 催化剂仍表现出优异的 OER 性能, 进一步说明了 CS 和 NiFe LDHs 的协同作用对提高催化剂析氧性能具有十分重要的作用。另外, 我们对比了 CS@NiFe LDHs 2 和其他镍铁基催化剂( $\text{Mo}_{0.5}\text{PS-NiFe-LDH}$  [18]、 $\text{NiFe@CA/CC}$  [19]、 $\text{Fe-NiO/NF}$  [20]、 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}@N\text{-CNTs}$  [21]和  $\text{NiFeA/CPE}$  [22])在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的过电势和塔菲尔斜率, 如图 5(i)所示。与其他镍铁基 OER 电催化剂相比, CS@NiFe LDHs 2 明显表现出更加优异的 OER 活性, 这要归功于 CS 优异的导电作用加快了电荷转移速率, 以及该催化剂的三维核壳异质结构扩大了比表面积, 增加了活性位点数目。为了研究碳球含量对催化性能的影响, 我们合成了碳球含量分别为 0.01 g、0.02 g 和 0.03 g 的 CS@NiFe LDHs 催化剂, 并对其进行电化学测试, 结果如图 5(j)~(l)所示。CS@NiFe LDHs 2 与 CS@NiFe LDHs 1 和 CS@NiFe LDHs 3 相比, 也表现出良好的电催化活性, 在电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, CS@NiFe LDHs 2 对应的过电势最小。此外, 相比于 CS@NiFe LDHs 1 ( $122.60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )和 CS@NiFe LDHs 3 ( $70.57 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ), CS@NiFe LDHs 2 的塔菲尔斜率也是最小的, 仅为  $60.14 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 说明该催化剂的反应动力学更快。

### 3.6. 催化剂工作机理

根据以上测试, 我们对 CS@NiFe LDHs 催化剂具有优异析氧活性的原因进行了分析, 其工作机理图如图 6 所示。

1) 在 CS@NiFe LDHs 催化剂中, NiFe LDHs 负责提供活性位点。通过以往的研究可知, 在析氧过程的第一步, H 从 NiFe LDHs 的表面分离形成 NiFe OOH 覆盖在 NiFe LDHs 上[3] [23]。在 NiFe OOH 中, Fe 和 Ni 作为活性位点发挥电催化析氧性能[24]。





**Figure 6.** Mechanism model of CS@NiFe LDHs  
**图 6.** CS@NiFe LDHs 催化剂的工作机理图

2) CS 作为导电基底, 因其良好的电子迁移率, 很大程度上降低了电化学阻抗, 使 CS@NiFe LDHs 催化剂的析氧性能显著提高。

3) 由于 NiFe LDHs 是原位生长在 CS 上的, 避免了有机粘合剂的使用, 有效降低了接触电阻和电荷转移电阻, 从而提高了催化剂的反应动力学。

4) CS@NiFe LDHs 的三维结构有利于活性位点的暴露和析氧过程中气态产物的高效扩散。

鉴于以上原因, CS@NiFe LDHs 具有优异的电催化析氧性能和长期的电化学稳定性。

#### 4. 结论

本文通过简单的水热和煅烧法成功合成了具有三维核壳异质结构的 CS@NiFe LDHs 高效析氧电催化剂。当碳球含量为 0.02 g 时, CS@NiFe LDHs 的析氧性能最好, 达到  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度时所需的过电势仅为 246 mV, 塔菲尔斜率为  $60.14 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 优于碱性介质中大多数的镍铁基电催化剂。该催化剂具有优秀的 OER 性能主要归功于 CS 和 NiFe LDHs 的协同作用以及该催化剂的三维核壳异质结构。其中, CS 作为导电基底可以有效促进电荷传输, NiFe LDHs 负责提供活性位点, 而三维核壳异质结构可以暴露更多的活性位点。

#### 参考文献

- [1] Dunn, S. (2002) Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, 235-264. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00131-8)

- [2] Zhan, T., Zhang, Y., Liu, X., *et al.* (2016) NiFe Layered Double Hydroxide/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Evolution and Reduction Reactions. *Journal of Power Sources*, **333**, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.152>
- [3] Zhang, J., Liu, J., Xi, L., *et al.* (2018) Single-Atom Au/NiFe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst: Probing the Origin of Activity for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **11**, 3876-3879. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00752>
- [4] Liu, T., Guo, Y.-F., Yan, Y.-M., *et al.* (2016) CoO Nanoparticles Embedded in Three-Dimensional Nitrogen/Sulfur Co-Doped Carbon Nanofiber Networks as a Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction/Evolution Reactions. *Carbon*, **106**, 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.007>
- [5] Xu, Y., Bian, W., Wu, J., *et al.* (2015) Preparation and Electrocatalytic Activity of 3D Hierarchical Porous Spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hollow Nanospheres as Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*, **151**, 276-283. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.042>
- [6] Nayak, S., Mohapatra, L. and Parida, K. (2015) Visible Light-Driven Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe-LDH Composite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity towards Water Oxidation and Reduction Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **36**, 18622-18635. <https://doi.org/10.1039/C5TA05002B>
- [7] Tang, D., Han, Y., Ji, W., *et al.* (2014) A High-Performance Reduced Graphene Oxide/ZnCo Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Efficient Water Oxidation. *Dalton Transactions*, **40**, 15119-15125. <https://doi.org/10.1039/C4DT01924E>
- [8] Yang, L., Guo, Z., Huang, J., *et al.* (2017) Vertical Growth of 2D Amorphous FePO<sub>4</sub> Nanosheet on Ni Foam: Outer and Inner Structural Design for Superior Water Splitting. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1704574. <https://doi.org/10.1002/adma.201704574>
- [9] Lv, L., Yang, Z., Chen, K., *et al.* (2019) 2D Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction: From Fundamental Design to Application. *Advanced Energy Materials*, **17**, Article ID: 1803358. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803358>
- [10] Mao, N., Zhou, C.H., Tong, D.S., *et al.* (2017) Exfoliation of Layered Double Hydroxide Solids into Functional Nanosheets. *Applied Clay Science*, **144**, 60-78. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.021>
- [11] Li, J., Zhuang, Q., Xu, P., *et al.* (2018) Three-Dimensional Lily-Like CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> as an Advanced Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, **8**, 1403-1410. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63053-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63053-0)
- [12] Ni, Y., Yao, L., Wang, Y., *et al.* (2017) Construction of Hierarchically Porous Graphitized Carbon-Supported NiFe Layered Double Hydroxides with a Core-Shell Structure as an Enhanced Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Nanoscale*, **32**, 11596-11604. <https://doi.org/10.1039/C7NR03661B>
- [13] Wang, Y., Jiang, C., Le, Y., *et al.* (2019) Hierarchical Honeycomb-Like Pt/NiFe-LDH/rGO Nanocomposite with Excellent Formaldehyde Decomposition Activity. *Chemical Engineering Journal*, **365**, 378-388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.187>
- [14] Wang, Y., Dou, L. and Zhang, H. (2017) Nanosheet Array-Like Palladium-Catalysts Pd-x/rGO@CoAl-LDH via Lattice Atomic-Confined in Situ Reduction for Highly Efficient Heck Coupling Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **44**, 38784-38795. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11695>
- [15] Ning, F., Shao, M., Xu, S., *et al.* (2016) TiO<sub>2</sub>/Graphene/NiFe-Layered Double Hydroxide Nanorod Array Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Energy & Environmental Science*, **8**, 2633-2643. <https://doi.org/10.1039/C6EE01092J>
- [16] Oliver-Tolentino, M.A., Vazquez-Samperio, J., Manzo-Robledo, A., *et al.* (2014) An Approach to Understanding the Electrocatalytic Activity Enhancement by Superexchange Interaction toward OER in Alkaline Media of Ni-Fe LDH. *Journal of Physical Chemistry C*, **39**, 22432-22438. <https://doi.org/10.1021/jp506946b>
- [17] Zhang, G., Li, Y., Zhou, Y., *et al.* (2016) NiFe Layered-Double-Hydroxide-Derived NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Architectures for Enhanced Electrocatalysis of Alkaline Water Splitting. *Chemelectrochem*, **11**, 1927-1936. <https://doi.org/10.1002/celec.201600301>
- [18] Dong, Y.-Y., Ma, D.-D., Wu, X.-T., *et al.* (2020) Electron-Withdrawing Anion Intercalation and Surface Sulfurization of NiFe-Layered Double Hydroxide Nanoflowers Enabling Superior Oxygen Evolution Performance. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **1**, 270-276. <https://doi.org/10.1039/C9QI01367A>
- [19] Chen, F., Zhang, L., Wu, H., *et al.* (2019) Bifunctional Oxygen Evolution and Supercapacitor Electrode with Integrated Architecture of NiFe-Layered Double Hydroxides and Hierarchical Carbon Framework. *Nanotechnology*, **32**, Article ID: 325402. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab178c>
- [20] Qiu, Z., Ma, Y. and Edvinsson, T. (2019) In Operando Raman Investigation of Fe Doping Influence on Catalytic NiO Intermediates for Enhanced Overall Water Splitting. *Nano Energy*, **66**, Article ID: 104118.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104118>

- [21] Chen, Y., Peng, J., Duan, W., *et al.* (2019) NiFe Alloyed Nanoparticles Encapsulated in Nitrogen Doped Carbon Nanotubes for Bifunctional Electrocatalysis toward Rechargeable Zn-Air Batteries. *Chemcatchem*, **11**, 5994-6001. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901337>
- [22] Zheng, L. and He, C. (2019) Electrodeposition of Poly-NiFe-Alizarin Red S Complex for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reactions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, 2595-2600. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04354-x>
- [23] Dong, Y., Zhang, P., Kou, Y., *et al.* (2015) A First-Principles Study of Oxygen Formation over NiFe-Layered Double Hydroxides Surface. *Catalysis Letters*, **8**, 1541-1548. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1561-0>
- [24] Lu, Z., Xu, W., Zhu, W., *et al.* (2014) Three-Dimensional NiFe Layered Double Hydroxide Film for High-Efficiency Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Communications*, **49**, 6479-6482. <https://doi.org/10.1039/C4CC01625D>