

镍铁层状双氢氧化物包覆银纳米线作为水裂解双功能电催化剂

龚致文

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2023年4月11日; 录用日期: 2023年5月22日; 发布日期: 2023年5月30日

摘要

镍铁层状双氢氧化物(NiFe-LDHs)是一种高效催化析氧反应(OER)的材料, 它的活性优于Ir和IrO₂等传统的贵金属催化剂, 但是其较差的导电率和材料堆积所导致的活性位点易降解, 大大限制了其作为电催化剂方面的应用。而银纳米线(Ag NWs)优良的导电性及较大的比表面积使得Ag NW@NiFe-LDHs核-壳复合材料在电催化方面应用成为可能。基于此, 本文提出了利用水热法在已经制备得到的银纳米线上均匀包覆生长一层镍铁层状双氢氧化物材料, 显著提高了材料的析氧性能和析氢性能。在50 mA·cm⁻²的电流密度下, 其OER的起始过电位为220 mV, 优于大多数报道的镍基催化剂。以银纳米线为核生长的镍铁层状双氢氧化物材料能够暴露更多的活性位点, 从而加速水解反应的进行。

关键词

镍铁双氢氧化物, 银纳米线, 水热法, 电催化, 水分解

Silver Nanowires Shelled with NiFe Layered Double Hydroxide Are Used as Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting

Zhiwen Gong

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

Received: Apr. 11th, 2023; accepted: May 22nd, 2023; published: May 30th, 2023

Abstract

Nickel-iron layered double hydroxides (NiFe-LDHs) are highly efficient catalysts for oxygen evolu-

tion reaction (OER). Their activity is better than that of traditional noble metal catalysts such as Ir/C and IrO₂. However, their poor electrical conductivity and easily degradable active sites caused by material stacking greatly limit their application as electrocatalysts. The excellent electrical conductivity and large specific surface area of Silver Nanowires (Ag NWs) make it possible for Ag NW@NiFe-LDHs core-shell composites to be used in electrocatalysis. Based on this, a new method was proposed to grow a layer of NiFe layered double hydroxide material on the prepared silver nanowires by hydrothermal method, which significantly improved the oxygen evolution and hydrogen evolution properties of the material. The initial overpotential of OER is 220 mV at a current density of 50 mA·cm⁻², which is better than most reported nickel-based catalysts. The nickel-iron layered dihydroxides grown with silver nanowires as cores can expose more active sites and thus accelerate the hydrolysis reaction.

Keywords

Nickel-Iron Layered Double Hydroxides, Silver Nanowires, Hydrothermal Method, Electrocatalysis, Water Splitting

Copyright © 2023 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

在能源危机和环境问题日益严重的背景下，对可再生和可持续清洁能源的需求，激发了对能源存储和转换系统的深入研究，其中电解水产氢成为了取代传统化石燃料的重要替代品之一[1] [2] [3] [4]。电解水通常包含两个半反应：阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应(HER)，其过程受到四电子转移缓慢的动力学过程限制，尽可能降低因其产生的过电位是近年来研究电催化相关的热点。传统的贵金属铂(Pt)、铱(Ir)、钌(Ru)及其衍生出的电催化材料对于降低反应能垒，加速电极反应来说至关重要，但是它们低丰度、高成本和高阳极电位下的不稳定性，大大阻碍了其在电解水储能技术方面的应用[5] [6]。因此，低成本、高电催化活性的电催化剂的开发是一个亟待解决的问题。

在各种低成本的 OER 电催化剂替代品中，镍铁层状双氢氧化物(NiFe-LDHs)因其储量丰富、性能优异而备受关注[7] [8] [9] [10]。在许多二维层状材料中，它们的催化性能来自于它们罕见的边缘表面而不是基面[11]。边缘表面含有边缘原子，这些原子不是完全配位的，因此它们表现出独特的催化行为。这一结论也适用于金属层状氢氧根、LDH 及其相应的氢氧化物。然而，NiFe-LDHs 容易聚集，导致暴露的活性位点丢失以及导电性能、速率性能和循环稳定性较差等缺点使得其无法取代贵金属电催化剂。因此，它们需要一个导电支撑，以减少材料内部的电阻损耗，同时尽可能暴露更多的边缘活性位点。

一些报道表明，LDH 材料与碳的杂化提高了材料的导电性和催化性能[12] [13]。虽然 LDH 材料需要载体才能表现出较高的催化性能，但利用载体材料通过配体效应诱导 LDH 电子结构的改变来进一步提高活性的研究在很大程度上被忽视了。此外，制备分散 LDH 材料的合成策略是缓慢和昂贵的。由于银纳米线(Ag NWs)具有优良的导电性、较大的比表面积以及形貌可控等性质，使得以 Ag NWs 为核，NiFe-LDHs 壳的复合结构成为可能。

本实验采用简单的一步水热共沉淀的方法，成功制备出了 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料。通过调节 Ag NWs 与六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)和四水合氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)的比例，制备出表面不同 NiFe-LDHs 负载量的 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料。制备得到的 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)得到了最好的 OER 性能，

在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电势仅为 220 mV。对于 HER 性能, Ag NW@NiFe-LDHs(1:4)性能的表现最好, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 过电势可从 229 mV 下降到 108 mV。

2. 实验部分

2.1. 银纳米线的制备和纯化

所有的 Ag NWs 都是通过先前报道的种子介导的多元醇方法[14]制备的。在 100 mL Teflon 内胆中加入 10 mL EG、17 mL AgNO_3 (10 mg/mL 分散于 EG 中)、1 mL NaCl (100 mM 分散于 EG 中)、1 mL Ag 种子溶液和分子量为 36,000 的 PVP (20 mg/mL 分散于 EG 中)。将溶液充分混合, 然后在 130°C 的烤箱中放置 6 小时。为了不破坏 Ag NWs 的长链结构, 采用改进的选择性沉淀法[15]对 Ag NWs 进行纯化, 之后将产物分散到去离子水中制备得到浓度约为 5 mg/mL 的 Ag NWs 分散液。

2.2. Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料以及 NiFe-LDHs 的制备

将 0.24 mmol $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.06 mmol $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ni/Fe 的摩尔比为 4:1)以及 3 mmol 的尿素溶于 60 mL 去离子水中, 磁力搅拌 30 min 得到均匀的混合溶液。之后缓慢滴入 1 mL Ag NWs (10 mg/ml 分散于去离子水中), 继续磁力搅拌 10 min 至溶液混合均匀。随后将所得的溶液转移到 100 ml 的聚四氟乙烯内衬并套入高压反应釜中, 在烘箱中 120°C 保温 8 小时。得到红褐色的产物用乙醇和去离子水洗涤离心数次后, 置于冷冻干燥箱中干燥, 得到 Ag NW@NiFe-LDHs (1:3)复合材料。通过改变硝酸镍和硝酸铁的投入量(0.32 mmol:0.08 mmol, 0.4 mmol:0.1 mmol, 0.48 mmol:0.12 mmol)可以分别制得不同 NiFe-LDHs 负载量的 Ag NW@NiFe-LDHs(1:4, 1:5, 1:6)复合材料; 当不滴入 Ag NWs 水溶液时可以制备得到相应的 NiFe-LDHs。Ag NW@NiFe-LDHs 的制备过程如图 1 所示。

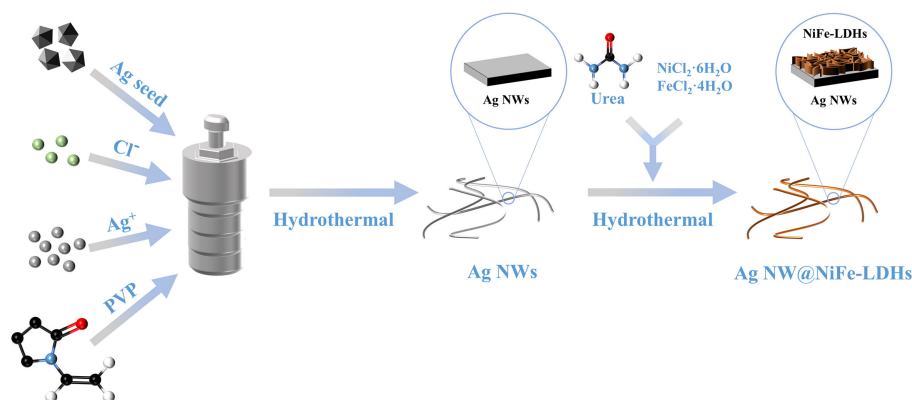


Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of Ag NW@NiFe-LDHs

图 1. Ag NW@NiFe-LDHs 的制备过程示意图

2.3. 材料的结构表征

用 X 射线衍射仪(XRD)对样品的结构和组成表征。用 Cu K α 源($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)的 X 射线衍射仪(Rigaku Miniflex 600), 在 40 kV/15mA 条件下采集样品的 XRD 图谱。XRD 的扫描范围为 3° 到 80° , 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。通过扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira3), 表征样品的微观形貌特征, 首先将样品粉末分散在无水乙醇中, 超声 10 分钟后在乙醇中分散良好的样品, 之后滴在铝箔上, 红外灯烘干后贴在导电胶上, 再经过喷金处理增加导电性, 以便观察形貌。在 FEI Tecnai G2 F200 透射电子显微镜上, 利用 200 kV 加速电压对样品进行了形貌、高分辨(HRTEM)和高角度环形暗场能量色散 X 射线能谱(HAADF-STEM-EDS)

分析。制样方法是将样品粉末分散在无水乙醇中，超声后滴在铜网上，最后直接放入透射电子显微镜中抽真空测试。样品的表面元素价态信息通过 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪采集 X 射线光电子能谱(XPS)信号。所有测试得到的能谱都经过了在 284.8 eV 处的 C1s 峰校正。

2.4. 电化学性能测试

本文采用三电极体系，所有的电化学数据均在辰华 CHI 760E 电化学工作站得到。在三电极体系中，负载有催化剂样品的 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的碳纸作为工作电极，Hg/HgO 电极和石墨棒分别作为参比电极和对电极，电解水测试在碱性环境下进行，将 1.0 M KOH 的水溶液(pH 值约为 13.5)作为电解液。

5 mg 的催化剂样品中先后加入 490 mL 的去离子水和乙醇，随后加入 20 μL 的 5 wt% Nafion 溶液，超声处理 20 min 并在室温下磁力搅拌 6~12 h 后得到分散均匀的催化剂油墨。之后取 100 μL 将其滴在面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的碳纸上，置入红外灯光下烘烤 10 min 后得到工作电极。催化剂在工作电极上的负载量约为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。通过能斯特方程将测试电位转化为可逆氢电位(RHE)，其公式如 1 所示：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

首先将制备好的电极材料在 1 M KOH 电解液中以 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率扫描 50 圈进行循环伏安扫描(CV)预处理，以活化电极。线性扫描伏安法(LSV)的扫速为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，并进行 90% 的 iR 补偿，OER 测试的电压范围为 0.1 V 至 0.9 V (vs. Hg/HgO)，HER 测试的电压范围为 -0.5 V 至 -1.5 V (vs. Hg/HgO)。OER 和 HER 的过电位均能通过 LSV 曲线得到，其公式如(2)、(3)所示：

$$\eta_{\text{OER}} = (E_{\text{OER}} - 1.23\text{V}) \times 1000 \quad (2)$$

$$\eta_{\text{HER}} = E_{\text{OER}} \times 1000 \quad (3)$$

塔菲尔(Tafel)斜率可根据过电位(η)以及电流密度绝对值的对数($\log^{|\eta|}$)通过塔菲尔方程线性拟合得到，其公式如 4 所示：

$$\eta = a + b \times \log^{|\eta|} \quad (4)$$

其中， η 为电流密度 j 对应的过电位； a 为直线截距； b 为直线 Tafel 斜率。电化学阻抗谱(EIS)选取的频率范围为 10,000 Hz 至 0.01 Hz，振幅为 5 mV，在恒电位下测试得到。OER 和 HER 测试电压为开路电压，分别是 0.24 V 和 -0.16 V (vs. Hg/HgO)。在不同扫速(20, 40, 60, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下得到相应的循环伏安曲线，电压取 0.1 V 至 0.2 V 下的非法拉第电流区间，通过不同扫描速率下中点处充放电电流密度之差($\Delta j = j_a - j_c$ ， j_a 为电压区间起点处阳极电流， j_c 为电压区间终点处阴极电流)与扫描速率线性拟合，得到其斜率为双电层电容 C_{dl} 的两倍， C_{dl} 的值直接反映了电化学活性(ECSA)的大小，其公式如 5 所示：

$$ECSA = C_{dl} / C_s \quad (5)$$

C_s 代表比电容，碱性溶液中一般取值为 $0.04 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

用计时电流法测量循环稳定性曲线，以恒定电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下进行 12 h 的测试，以测定样品的稳定性。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的形貌与结构表征

对 Ag NW@NiFe-LDHs 杂化物的 x 射线衍射谱图(XRD)进行了标记，其结果如图 2 所示。图中分别显示了 NiFe-LDHs、Ag NWs 以及不同 NiFe-LDHs 负载量 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)复合材料的 XRD 图谱。可以注意到复合材料的所有衍射峰都可以与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (PDF#38-0715)、Ag NWs(PDF#87-0597)

相对应, 这说明 NiFe-LDHs 壳层与 Ag NWs 核结构具有较高的结晶度。随着氯化镍和氯化亚铁的投料比增加, 复合材料中 NiFe-LDHs 相所对应的衍射峰更加明显, 并且这个变化在投料比从 1:3 到 1:4 时较大, 之后峰值强度的变化不再明显, 这说明 Ag NWs 与氯化镍、氯化亚铁的投料比直接影响了 Ag NWs 上 NiFe-LDHs 的负载量, 并且这个比值在 1:4 到 1:5 为宜。图中 NiFe-LDHs 的 XRD 图谱前两个衍射峰分别对应了(003)和(006)晶面, 表明它是有 c 轴取向的层状结构, 对应面间距为 0.777 nm, 与之前所报道的一致[16], 同时说明尿素水解产生了碳酸根离子[17]作为 NiFe-LDHs 结构的阴离子插层。

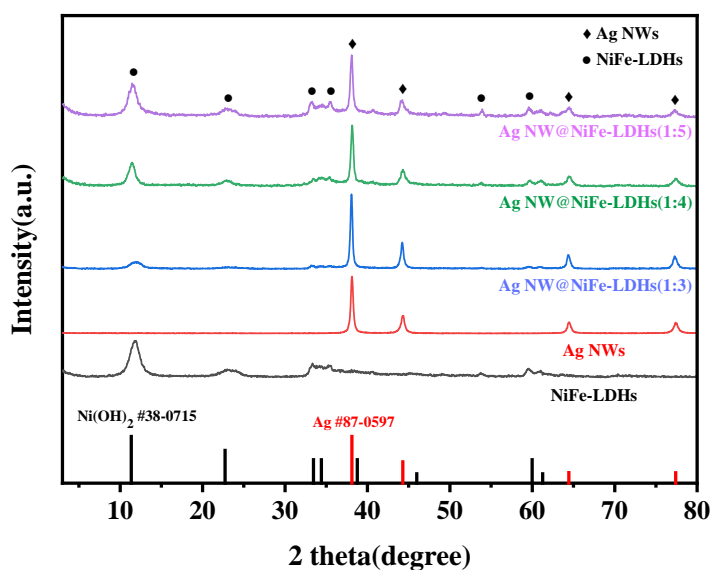


Figure 2. XRD patterns of Ag NWs, NiFe-LDHs and Ag NW@NiFe-LDHs composite material with different ingredients ratio

图 2. Ag NWs, NiFe-LDHs 以及不同投料比 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料的 XRD 图谱

采用扫描电子显微镜(SEM)对 NiFe-LDHs、Ag NWs 以及不同 NiFe-LDHs 负载量 Ag NW@NiFe-LDHs (1:3, 1:4, 1:5)复合材料的形貌结构进行了表征, 如图 3 所示。图 3(a)~(c)分别显示出了 Ag NWs 上不同 NiFe-LDHs 负载量的形貌结构特征, 表明了作为壳层的 NiFe-LDHs 能够垂直且均匀地生长并覆盖在 Ag NWs 上, 同时也说明了不同的投料比确实会影响到 Ag NWs 表面的负载量, 这些结果均与 XRD 图谱所展示地一致。当 Ag NWs 与 NiFe-LDHs 的投料比超过 1:5 时, Ag NW 表面便不再均匀生长 NiFe-LDHs 层状结构, 而是堆叠生长与 Ag NWs 形成混合物, 如图 3(d)所示, 这表明合适的投料比对于 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料的均匀生长至关重要。图 3(e)与图 3(f)分别是 Ag NWs 与 NiFe-LDHs 的结构形貌特征, 从图中可以看出合成的 Ag NWs 前驱反应物形貌较为均匀且单一, 直径在 50 nm 左右, 有利于 NiFe-LDHs 壳层的生长, 能够很好地作为 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料生长的核结构; 而不加入 Ag NWs 时, NiFe-LDHs 显示的是花状互连的纳米片以及多孔的形貌, 这与文献中所描述的一致[18]。而通过合适的配比以及简单的水热法能够将二者很好地结合起来, 一方面 NiFe-LDHs 催化活性位点多在较为稀少的边缘面[11], 垂直生长在 Ag NWs 表面的结构有利于暴露 NiFe-LDHs 更多的活性位点; 另一方面 Ag NWs 能够给 NiFe-LDHs 提供良好的导电性, 同时防止 NiFe-LDHs 的堆叠聚集, 这些都是有利于提高电催化活性, 降低 OER 过电位的。Ag NW@NiFe-LDHs 各样品的能量色散 x 射线能谱(EDS)如图 4 以及表 1 所示, 其中最强峰的信号由负载样品的铝箔所发出; 在投料比较少的时候, Ag NWs 上负载的 NiFe-LDHs 较少, 同时复合材料上 Ni/Fe 的原子比接近氯化镍、氯化亚铁的投料比(4:1), 当 NiFe-LDHs 的投料比增加时,

更多的 Fe 原子取代了 Ni(OH)₂ 层板中的 Ni 原子，这可能是因为 Fe 原子与 Ag 原子的亲和性更强，当投料比增加，Fe 元素会优先在 Ag NWs 的表面形核结晶。EDS 图谱同时也很好地说明了 NiFe-LDHs 壳层地插层阴离子为 CO₃²⁻，与 XRD 结果一致。

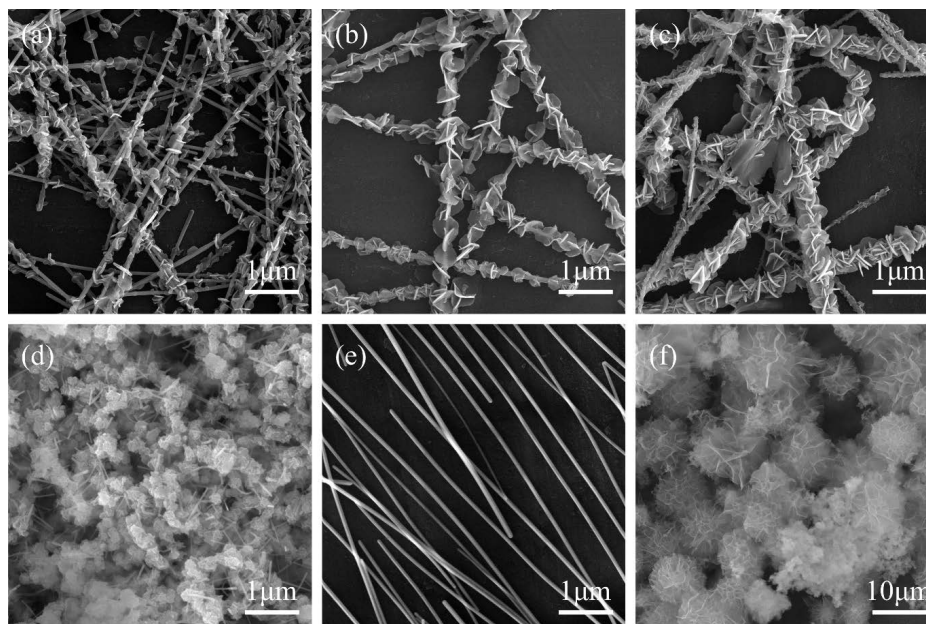


Figure 3. SEM images of Ag NW@NiFe-LDHs composite materials with different ingredients ratio (a) 1:3, (b) 1:4, (c) 1:5, (d) 1:6, (e) Ag NWs and (f) NiFe-LDHs

图 3. 不同投料比 (a) 1:3; (b) 1:4; (c) 1:5; (d) 1:6 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料, (e) Ag NWs 以及 (f) NiFe-LDHs 的 SEM 图像

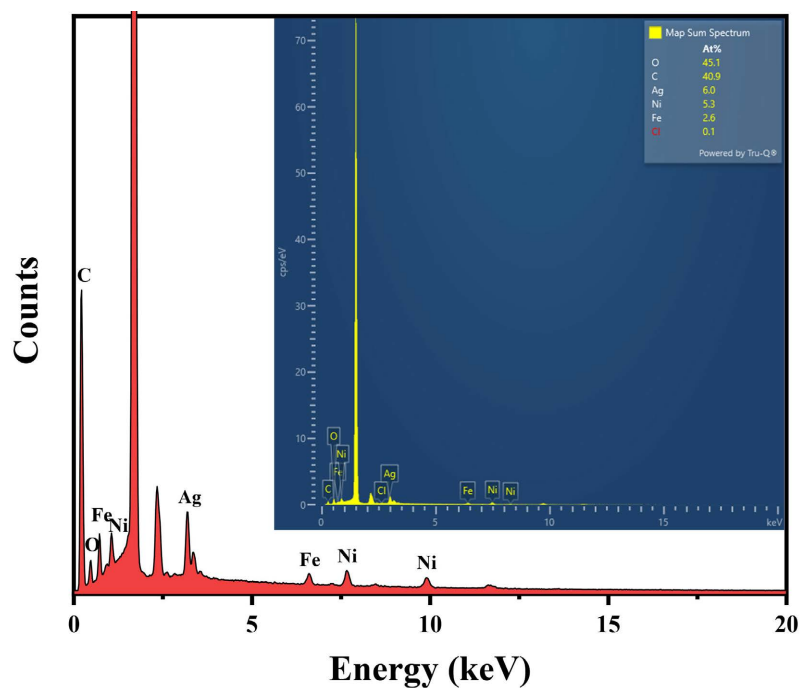


Figure 4. EDS spectrum of Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)

图 4. Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的 EDS 能谱

Table 1. EDS results of Ag NW@NiFe-LDHs materials with different ingredients ratio
表 1. 不同投料比 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料的 EDS 能谱结果

投料比(Ag NWs:NiFe-LDHs)	Ag 原子占比	Ni 原子占比	Fe 原子占比	Ni/Fe (原子比)
1:3	10.8	3.8	1.1	3.45
1:4	8.7	4.9	1.5	3.27
1:5	6.0	5.3	2.6	2.04

Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的 TEM 图像如图 5 所示, NiFe-LDHs 的片状结构修饰了致密的 Ag NW 表面, 如图 5(a)、图 5(b)所示, 由于电子对薄片状结构的穿透性较强, 在 TEM 中显示是透明的, 说明 NiFe-LDHs 壳层的组成较薄。高分辨率透射电镜(HRTEM)的图像显示, 内层原子的原子间距测量为 0.237 nm, 与 Ag 的(111)面相对应; 而外层原子的原子间距测量为 0.269 nm, 可被检索为 α -Ni(OH)₂ 的(101)面, 这些结果能够很好地与 XRD 图谱结果相对应。高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像和对应的元素分布图如图 5(d)所示, 可以看到 Ag 元素在 Ag NW@NiFe-LDHs 的内部集中分布, 而 Ni、Fe 和 O 元素均匀分布在 Ag NW@NiFe-LDHs 的周围, 表明 Ag NWs 核外均匀分布了一层 NiFe-LDHs 壳层结构。

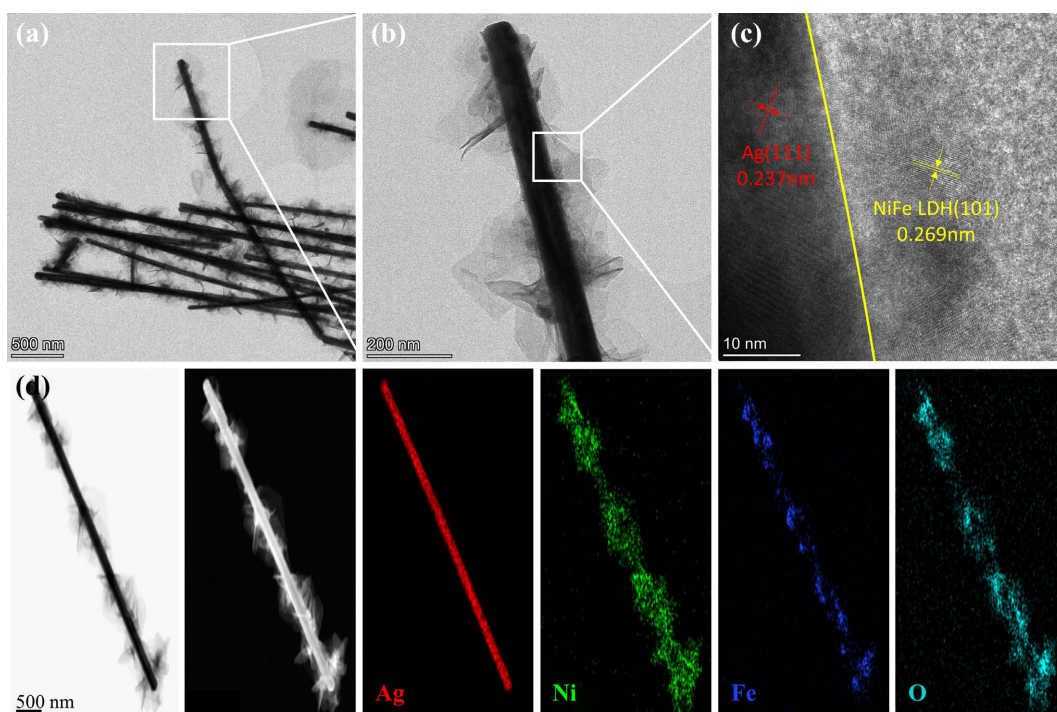


Figure 5. (a, b) TEM, (c) HRTEM images, and (d) HAADF-STEM and corresponding mapping spectrum images of Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)

图 5. Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的 (a, b) TEM, (c) HRTEM 图像; (d) HAADF-STEM 及其对应的元素能谱图像

利用 x 射线光电子能谱(XPS)对 Ag NW@NiFe-LDHs 的表面组成及核壳之间的电子相互作用进行了测定, 其结果如图 6 所示。图 6(a)分别是 NiFe-LDHs 和 Ag NW@NiFe-LDHs 的全谱图。其中 Ag NW@NiFe-LDHs 的全谱图显示了 Ni 2p、Fe 2p、O 1s、Ag 3d 以及 C 1s 的峰, 与 NiFe-LDHs 相比, 复合材料除了 Ag 元素的引入外各元素所处的化学环境无明显差异, 侧面说明了 Ag NW@NiFe-LDHs 在引入 Ag NWs 的同时,

很好地保留了 NiFe-LDHs 原有的结构,这与 XRD、SEM、TEM 的结果一致。图 6(b)中 Ag NW@NiFe-LDHs 的 Ni 2p 光谱在 855.6 eV 和 873.1 eV 处有两个特征峰以及相应的卫星峰(记为 Sat.),这两个特征峰可以被检索为 Ni 2p^{3/2} 和 Ni 2p^{1/2},与先前的报道一致[19] [20],证明了 Ni²⁺ 的存在;图 6(c)中 Fe³⁺ 的 Fe 2p^{3/2} 和 Fe 2p^{1/2} 在 713.2 eV 和 724.9 eV 处有明显的峰值[21] [22];Ag 3d 的光谱在图 6(d)中显示有 367.5 eV 和 373.6 eV 两个主峰,可以标记为 Ag 的 3d^{5/2} 和 Ag 3d^{3/2} 轨道[23],然而这些值负移动约 0.6 eV,表明电子密度增加。与原始的 NiFe-LDHs 相比,Ag NW@NiFe-LDHs 的 Ni 2p 和 Fe 2p 峰在 Ag NW 的作用下发生了约 0.3~0.6 eV 的正移,表明电子密度的减小。综上所述,Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料是由一个 Ag NW 核心周围均匀包覆着晶态 NiFe-LDHs 壳层组成的核-壳结构。

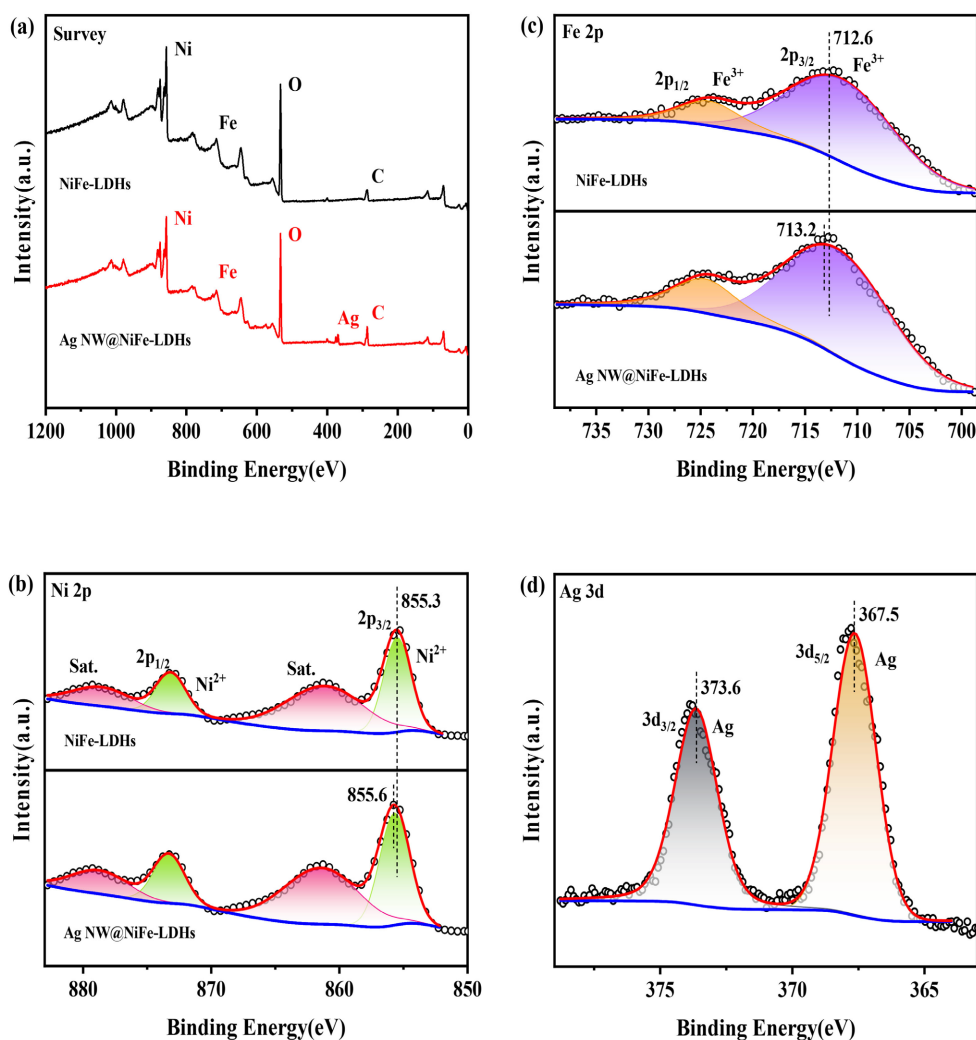


Figure 6. (a) XPS survey spectra of Ag NW@NiFe-LDHs(1:5) and NiFe-LDHs, (b) Ni 2p, (c) Fe 2p, (d) Ag 3d

图 6. Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)和 NiFe-LDHs 的(a) XPS 全谱, (b) Ni 2p, (c) Fe 2p, (d) Ag 3d

3.2. OER 性能测试

图 7(a)分别展示了 Ag NWs、NiFe-LDHs 以及不同包覆比 Ag NW@NiFe-LDHs 复合材料在 5 mV·s⁻¹ 扫描速度下的 LSV 曲线。从图中可以看到,Ag NWs 几乎没有 OER 的电催化性能,而 NiFe-LDHs 和 Ag

NW@NiFe-LDHs 均展现出了一定的 OER 催化性能, 其中 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的性能最好, Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)最差, 反而不如 NiFe-LDHs, 这可能是由于 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)少量的包覆导致催化活性位点不足。在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下四条曲线均出现了氧化峰, 这是由于 Ni^{2+} 被氧化成了 Ni^{3+} [24], 故图 7(b)中读取了 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5) 的过电位为 220 mV , 优于 Ag NW@NiFe-LDHs(1:4) 的 270 mV , Ag NW@NiFe-LDHs(1:3) 的 330 mV , 以及 NiFe-LDHs 的 290 mV 。因此提高 Ag NW@NiFe-LDHs 的包覆比例有利于提高其 OER 性能。图 7(c) 展示了四种材料的塔菲尔斜率, 它是评价电催化性能的重要动力学参数, 塔菲尔斜率越平缓, 反映了电极受阻的情况, 在 LSV 曲线中显示出电流密度上升最快的区域, 代表其电催化速率随着电位的增加越快; 从四条曲线中可以看到, Ag NW@NiFe-LDHs(1:4)和 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的塔菲尔斜率仅为 $61.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $78.2 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而 NiFe-LDHs 以及 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)达到了 $91.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $107.1 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。此外, 通过计时电位法(CP)测试了 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)在 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的稳定性, 如图 7(d)所示, 24 小时以后 ΔE 仅为 1.5% , 说明 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的性能较为稳定。

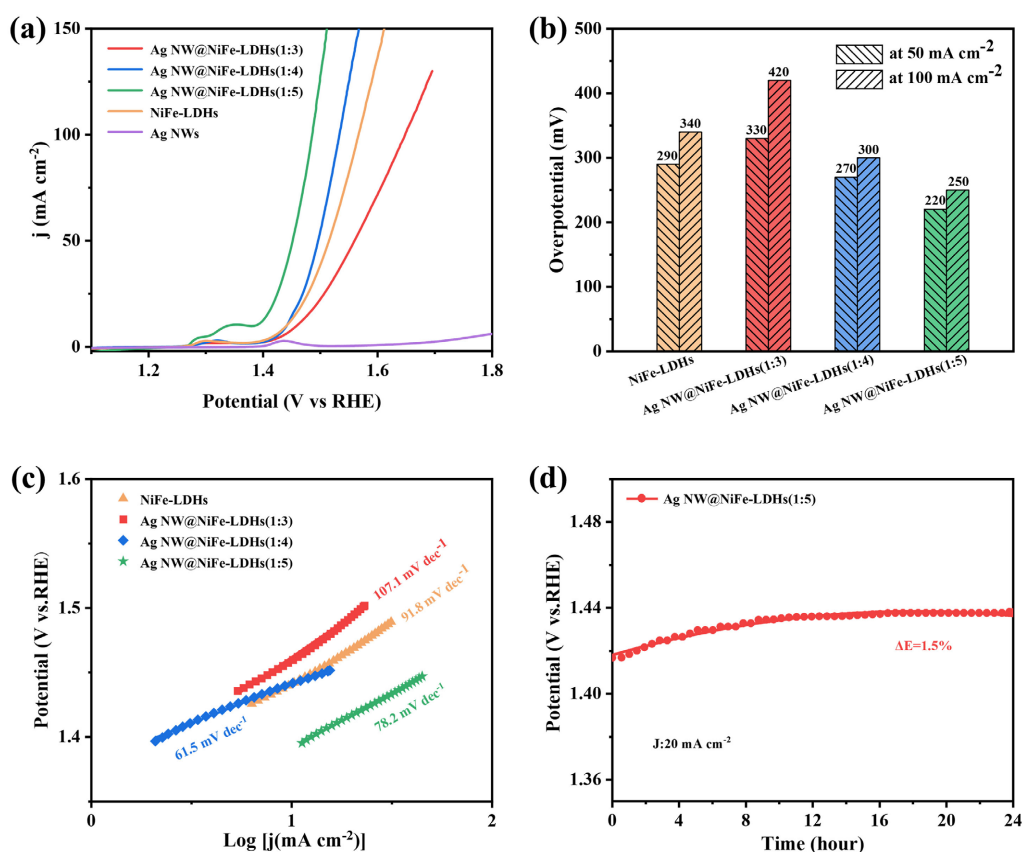


Figure 7. OER performance of Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5), Ag NWs and NiFe-LDHs, (a) LSV curves, (b) overpotential at $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c) tafel slope, (d) CP curve of Ag NW@NiFe-LDHs(1:5) at $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 7. Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5), Ag NWs 以及 NiFe-LDHs 的 OER 性能, (a) LSV 曲线; (b) $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位; (c) 塔菲尔斜率; (d) $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的计时电位曲线

Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)和 NiFe-LDHs 的 EIS 阻抗谱图以及等效电路图如图 8 所示, 曲线起点的横坐标代表了溶液内阻 R_s 的大小; 而 R_{ct} 与 Z_w 代表了电极在电化学反应中法拉第过程在电荷转移和

物质转移两部分所产生的电荷转移电阻与 Warburg 阻抗, 曲线圆弧部分的直径代表了 R_{ct} 大小; 曲线后半部分直线的反向延长线与 x 轴交点的位置反映了 Z_w 的大小; 采用 ZView 软件拟合出了各参数的大小, 其值如表 2 所示。各催化剂的溶液内阻均接近 5Ω , R_{ct} 的大小反映了其电荷转移过程的难易程度, Ag NW@NiFe-LDHs(1:5) 的 R_{ct} 仅有 0.44Ω , 说明它有优异的电荷转移特性, 此外各包覆比的 Ag NW@NiFe-LDHs 的 R_{ct} 均要小于 NiFe-LDHs 的 R_{ct} , 说明 Ag NWs 能够有效降低 NiFe-LDHs 的电荷转移电阻。

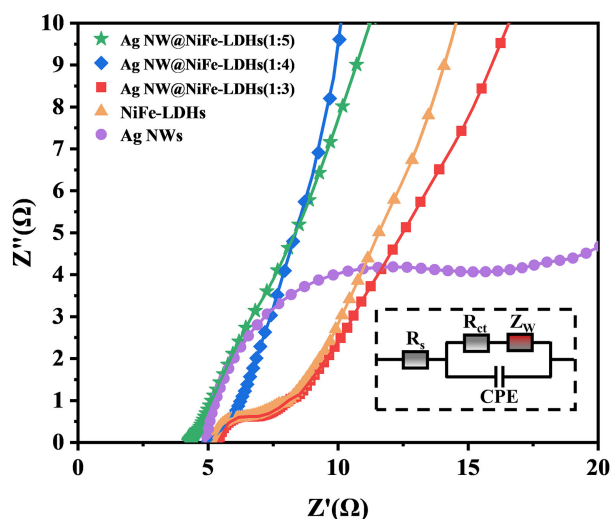


Figure 8. Nyquist plots and Equivalent circuit diagram of Ag NW@NiFe-LDHs(1:5) and NiFe-LDHs

图 8. Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)和 NiFe-LDHs 的尼奎斯特曲线以及等效电路图

Table 2. The fitted values of R_s , R_{ct} and Z_w for the Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5) and NiFe-LDHs
表 2. Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)和 NiFe-LDHs 的 R_s 、 R_{ct} 以及 Z_w 拟合值

Catalyst	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Z_w (Ω)
Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)	4.27	0.44	4.56
Ag NW@NiFe-LDHs(1:4)	5.02	0.66	5.63
Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)	5.42	0.89	7.05
NiFe-LDHs	5.24	0.95	6.22

图 9(a)~(d)展示了四种催化剂在 0.1 V 至 0.2 V (vs. Hg/HgO)电压范围下, 以 $20, 40, 60, 80, 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行的 CV 扫描曲线。取各扫描速率下电压中值的电流密度差为纵坐标, 扫描速率为横坐标, 得到图 9(e)电容电流密度关于扫描速率的曲线, 通过线性拟合得到各曲线的斜率, 其值为双电层电容 C_{dl} 的两倍, 它反映了催化剂的活性面积(ECSA)以及活性位点数量。其中 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的斜率最大, 达到了 $27.9 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 高于 Ag NW@NiFe-LDHs(1:4)的 $22.4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)的 $6.9 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以及 NiFe-LDHs 的 $19.1 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将 LSV 曲线的纵坐标除以 ECSA 的值得到了归一化后的 LSV 曲线, 如图 9(f)所示, 归一化后 Ag NW@NiFe-LDHs 的 OER 性能均要优于 NiFe-LDHs, 说明 Ag NWs 与 NiFe-LDHs 的复合不仅增加了电化学活性面积与活性位点数量, 二者之间的相互作用还可能提高了单个活性位点的 OER 性能。

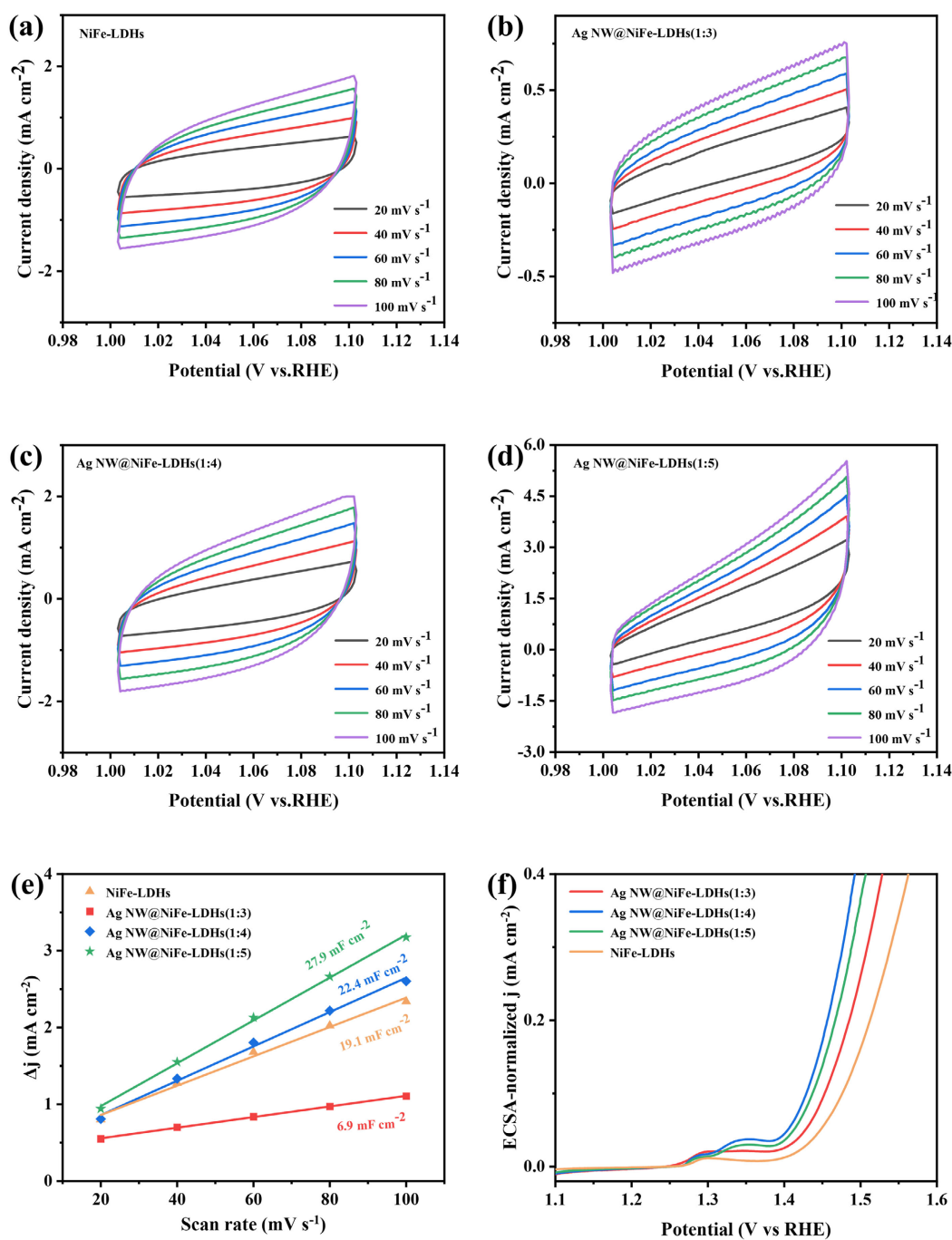


Figure 9. (a~d) CV curves of Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5) and NiFe-LDHs at different scanning rates, (e) Linear fitting between current density difference and scanning rate at median voltage, (f) LSV curves after normalization

图 9. (a~d) 不同扫描速率下 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)和 NiFe-LDHs 的 CV 曲线; (e) 中位电压电流密度之差与扫描速率的线性拟合; (f) 归一化后的 LSV 曲线

3.3. HER 性能测试

同样用三电极系统在 1 M KOH 中测试了 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)和 NiFe-LDHs 的 HER 性能, 其结果如图 10 所示。

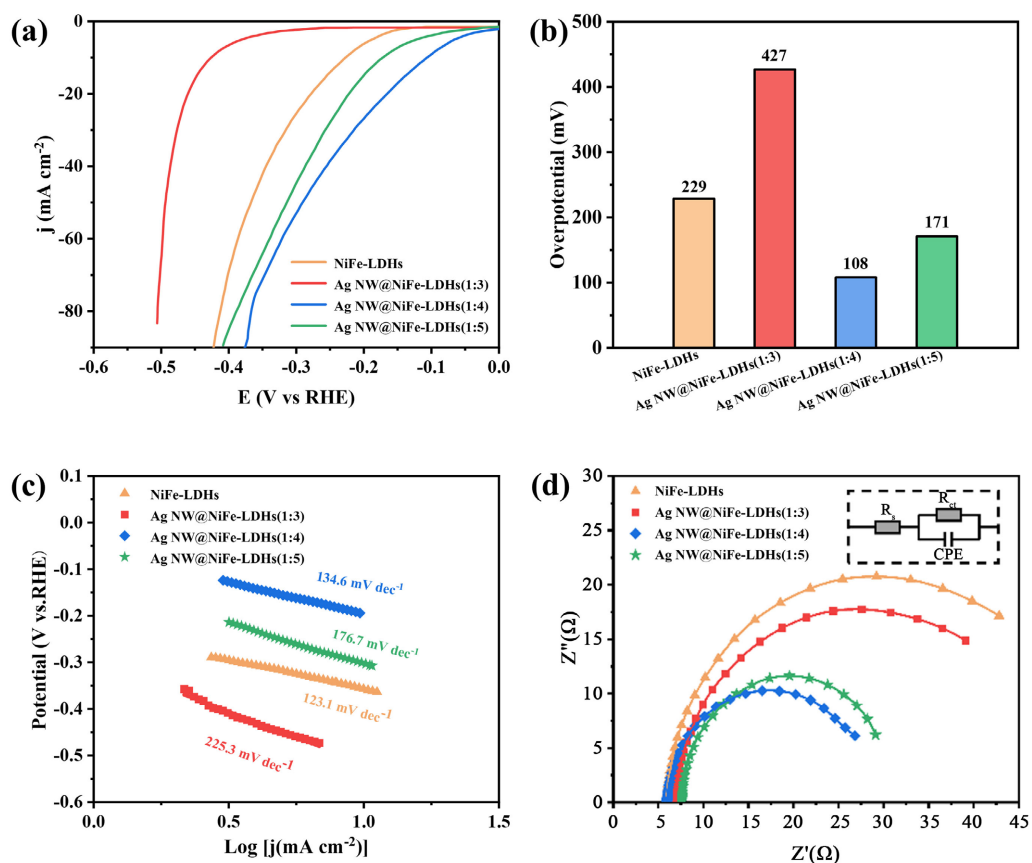


Figure 10. HER properties of Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5) and NiFe-LDHs: (a) LSV curve; (b) Overpotential at 10 mA·cm⁻² current density; (c) Tafel slope; (d) EIS curve

图 10. Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)和 NiFe-LDHs 的 HER 性能: (a) LSV 曲线; (b) 10 mA·cm⁻² 电流密度下的过电位; (c) Tafel 斜率; (d) EIS 曲线

图 10(a)为 5 mV·s⁻¹ 扫描速度下 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3, 1:4, 1:5)和 NiFe-LDHs 的 LSV 曲线, 可以看出在碱性条件下 Ag NW@NiFe-LDHs(1:4, 1:5)也有一定的 HER 性能, 且要优于 NiFe-LDHs; 在图 10(b)中可以更加直接地看出四种催化剂在 10 mA·cm⁻² 下的过电位, 其中 Ag NW@NiFe-LDHs(1:4)的最低, 为 108 mV, 低于 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的 171 mV, Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)的 427 mV 以及 NiFe-LDHs 的 229 mV。图 10(c)中的塔菲尔斜率却展示出了不同的规律, 其中 NiFe-LDHs 的塔菲尔斜率最小, 为 123.1 mV·dec⁻¹, 代表其 HER 的电催化速率最快, 优于 Ag NW@NiFe-LDHs(1:5)的 176.7 mV·dec⁻¹, Ag NW@NiFe-LDHs(1:4)的 134.6 mV·dec⁻¹ 以及 Ag NW@NiFe-LDHs(1:3)的 225.3 mV·dec⁻¹, 这说明 Ag NWs 的引入对于 NiFe-LDHs 材料 HER 过程中电子的传递速率并没有很好的优化作用。图 10(d)的尼奎斯特曲线反映出了四种催化剂在 HER 过程中所产的阻抗大小, 从半圆的大小可以看出, 不同包覆比 Ag NW@NiFe-LDHs 的阻抗均小于 NiFe-LDHs, 说明 Ag NWs 可以有效降低 NiFe-LDHs 的电阻。

4. 结论

本文通过较为简单的一步水热合成的方法, 在已制备好的 Ag NWs 上成功覆盖了一层 NiFe-LDHs 纳米片状材料, 形成了 Ag NW@NiFe-LDHs 的核-壳结构, 实验结果表明 Ag NWs 的引入能够有效降低 NiFe-LDHs 材料 OER 的过电位, 提高电催化速率, 增加电化学活性面积, 降低材料的阻抗; 说明 NiFe-LDHs 垂直生长在 Ag NW 表面能够暴露其更多的活性位点, 提高了材料的 OER 性能, 同时 Ag NW 为 NiFe-LDHs

提供良好的导电性, 降低了材料的阻抗。虽然 Ag NW 的引入降低了 NiFe-LDHs 材料 HER 的过电位, 但是并没有使 NiFe-LDHs 获得更快的反应动力学, 但是 Ag NW@NiFe-LDHs 较低的 OER、HER 过电位, 仍显示出了其在双功能电催化分解水上的应用前景。

基金项目

国家自然科学基金项目资助(U20A20123, 51874357)。

参考文献

- [1] Wang, A.-L., Xu, H. and Li, G. (2016) NiCoFe Layered Triple Hydroxides with Porous Structures as High-Performance Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Energy Letters*, **1**, 445-453. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00219>
- [2] Hwang, J., Rao, R.R., Giordano, L., *et al.* (2017) Perovskites in Catalysis and Electrocatalysis. *Science*, **358**, 751-756. <https://doi.org/10.1126/science.aam7092>
- [3] Wang, H.-F., Tang, C., Zhu, X. and Zhang, Q. (2016) A 'Point-Line-Point' Hybrid Electrocatalyst for Bi-Functional Catalysis of Oxygen Evolution and Reduction Reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 3379-3385. <https://doi.org/10.1039/C5TA09327A>
- [4] Zhao, Y., Nakamura, R., Kamiya, K., Nakanishi, S. and Hashimoto, K. (2013) Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials as Non-Metal Electrocatalysts for Water Oxidation. *Nature Communications*, **4**, Article No. 2390. <https://doi.org/10.1038/ncomms3390>
- [5] Su, J., Ge, R., Jiang, K., *et al.* (2018) Assembling Ultrasmall Copper-Doped Ruthenium Oxide Nanocrystals into Hollow Porous Polyhedra: Highly Robust Electrocatalysts for Oxygen Evolution in Acidic Media. *Advanced Materials*, **30**, Article No. 1801351. <https://doi.org/10.1002/adma.201801351>
- [6] Wang, H., Lee, H.-W., Deng, Y., *et al.* (2015) Bifunctional Non-Noble Metal Oxide Nanoparticle Electrocatalysts through Lithium-Induced Conversion for Overall Water Splitting. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7261. <https://doi.org/10.1038/ncomms8261>
- [7] Chen, G., Wan, H., Ma, W., *et al.* (2019) Layered Metal Hydroxides and Their Derivatives: Controllable Synthesis, Chemical Exfoliation, and Electrocatalytic Applications. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article No. 1902535. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902535>
- [8] Feng, J.-X., Xu, H., Dong, Y.-T., *et al.* (2017) Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalysis Using Cobalt Nanotubes Decorated with Titanium Dioxide Nanodots. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 2960-2964. <https://doi.org/10.1002/anie.201611767>
- [9] Zhou, J., Yu, L., Zhu, Q., Huang, C. and Yu, Y. (2019) Defective and Ultrathin NiFe LDH Nanosheets Decorated on V-Doped Ni₃S₂ Nanorod Arrays: A 3D Core-Shell Electrocatalyst for Efficient Water Oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 18118-18125. <https://doi.org/10.1039/C9TA06347A>
- [10] Lu, X., Xue, H., Gong, H., *et al.* (2020) 2D Layered Double Hydroxide Nanosheets and Their Derivatives toward Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Nano-Micro Letters*, **12**, Article No. 86. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00421-5>
- [11] Bajdich, M., García-Mota, M., Vojvodic, A., Nørskov, J.K. and Bell, A.T. (2013) Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 13521-13530. <https://doi.org/10.1021/ja405997s>
- [12] Liu, Z., Yu, C., Han, X., *et al.* (2016) CoMn Layered Double Hydroxides/Carbon Nanotubes Architectures as High-Performance Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem*, **3**, 906-912. <https://doi.org/10.1002/celec.201600116>
- [13] Zhu, X., Tang, C., Wang, H., *et al.* (2016) Dual-Sized NiFe Layered Double Hydroxides *in Situ* Grown on Oxygen-Decorated Self-Dispersal Nanocarbon as Enhanced Water Oxidation Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 24540-24546. <https://doi.org/10.1039/C5TA08019C>
- [14] Wang, C., Cheng, B., Zhang, H., *et al.* (2016) Probing the Seeded Protocol for High-Concentration Preparation of Silver Nanowires. *Nano Research*, **9**, 1532-1542. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1049-2>
- [15] Li, B., Ye, S., Stewart, L., Alvarez, S. and Wiley, B.J. (2015) Synthesis and Purification of Silver Nanowires to Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. *Nano Letters*, **15**, 6722-6726. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02582>
- [16] Dionigi, F. and Strasser, P. (2016) NiFe-Based (Oxy)Hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-

- Acidic Electrolytes. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article No. 1600621. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600621>
- [17] Ma, R., Liu, Z., Takada, K., *et al.* (2007) Synthesis and Exfoliation of Co^{2+} - Fe^{3+} Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 5257-5263. <https://doi.org/10.1021/ja0693035>
- [18] Liao, F., Zhao, X., Yang, G., *et al.* (2021) Recent Advances on Two-Dimensional NiFe-LDHs and Their Composites for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, **872**, Article ID: 159649. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159649>
- [19] Wang, Y., Jiang, C., Le, Y., Cheng, B. and Yu, J. (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>
- [20] Liu, M., Min, K.-A., Han, B. and Lee, L.Y.S., (2021) Interfacing or Doping? Role of Ce in Highly Promoted Water Oxidation of NiFe-Layered Double Hydroxide. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article No. 2101281. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101281>
- [21] Feng, X., Jiao, Q., Chen, W., *et al.* (2021) Cactus-Like NiCo_2S_4 @NiFe LDH Hollow Spheres as an Effective Oxygen Bifunctional Electrocatalyst in Alkaline Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **286**, Article ID: 119869. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119869>
- [22] Zhou, Q., Li, T.-T., Qian, J., *et al.* (2018) CuO Nanorod Arrays Shelled with Amorphous NiFe Layered Double Hydroxide Film for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation Activity. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 1364-1373. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00076>
- [23] Ma, Y., Liu, D., Wu, H., *et al.* (2021) Promoting Bifunctional Water Splitting by Modification of the Electronic Structure at the Interface of NiFe Layered Double Hydroxide and Ag. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 26055-26063. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c05123>
- [24] Li, H., Zhu, X., Tang, Q., Wang, S. and Yu, J. (2020) Three-Dimensional NiFe Layered Double Hydroxide Nanowire/Nanoporous Ni/Nickel Foam for Efficient Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, Article No. 146513. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc7e7>