

镍铁双金属硒化物的制备及其电催化性能

王小菡¹, 符秀丽^{2*}

¹北京邮电大学理学院, 北京

²北京邮电大学集成电路学院, 北京

收稿日期: 2022年10月18日; 录用日期: 2022年11月12日; 发布日期: 2022年11月21日

摘要

本文采用两步水热法, 以镍铁层状双金属氢氧化物(NiFe LDH)为前驱体, 选择二氧化硒作为硒化反应的硒源, 无害无污染的柠檬酸钠作为硒化反应的还原剂, 在泡沫镍(NF)上制备了具有微观片状结构的不同镍铁投料比的镍铁硒化物(即NiFeSe₂/NF)。在1.0 M KOH中, NiFeSe₂/NF具有优良的析氢(HER)和析氧(OER)性能, 可用作双功能电催化剂。在所得的不同镍铁比样品中, Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF具有最佳的HER催化活性, 在10 mA·cm⁻²下对应过电位大小为126.3 mV。此外, Ni_{1.33}Fe_{0.67}Se₂/NF是OER催化性能最优越的样品, 在50 mA·cm⁻²下对应过电位为295 mV, Tafel斜率低至67.4 mV·dec⁻¹。此外, Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF的全解水性能优良, 在10 mA·cm⁻²下, 对应电压低至1.53 V。本文为合成具有双功能电催化活性的硒化物提供了一种更安全、简便的新途径。

关键词

电催化剂, 层状双金属氢氧化物, 水热法, 双金属硒化物, 柠檬酸钠

Preparation and Electrocatalytic Performance of Nickel-Iron Bimetallic Selenide

Xiaohan Wang¹, Xiuli Fu^{2*}

¹School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing

²School of Integrated Circuits, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing

Received: Oct. 18th, 2022; accepted: Nov. 12th, 2022; published: Nov. 21st, 2022

*通讯作者。

Abstract

In this paper, a two-step hydrothermal method was used to prepare nickel-iron selenide (NiFeSe₂/NF) with different nickel-iron feed ratios on Nickel Foam (NF), using Nickel-iron Layered Double Hydroxide (NiFe LDH) as the precursor, SeO₂ as the selenium source and harmless and non-polluting sodium citrate as the reducing agent of the selenization reaction. NiFeSe₂/NF has excellent electrocatalytic performance for both Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction (OER) in 1.0 M KOH electrolyte, and can be used as a bifunctional electrocatalyst. Among samples with different nickel-iron ratios, Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF shows the best catalytic activity for HER, with the corresponding overpotential of 126.3 mV at 10 mA·cm⁻². Moreover, Ni_{1.33}Fe_{0.67}Se₂/NF exhibits the most remarkable catalytic performance for OER, corresponding to the overpotential of 295 mV at 50 mA·cm⁻², and a Tafel slope as low as 67.4 mV·dec⁻¹. In addition, Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF has optimal performance for overall water splitting, and the corresponding voltage is as low as 1.53 V at 10 mA·cm⁻². This paper provides a safer and simple method for synthesizing bimetallic selenides with bi-functional electrocatalytic activity.

Keywords

Electrocatalyst, Layered Double Hydroxide, Hydrothermal Method, Bimetallic Selenide, Sodium Citrate

Copyright © 2022 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

氢能源作为燃烧热值高、产物无污染的清洁能源,是可替代化石燃料的理想新能源。电催化分解水制氢法具有制氢效率高、能够节约成本、产品纯度高优点,是目前制氢领域的研究热点之一[1]。开发同时具有析氢(HER)和析氧(OER)活性的双功能电解水催化剂是简化电解水设计系统、提升反应转化效率和降低电化学分解水的成本的关键[2]。过渡金属硫族化合物(包括过渡金属硫化物和硒化物)是电导率高、稳定性好,且同时拥有出色 HER、OER 活性的电催化剂材料。与过渡金属硫化物相比,硒化物中 Se²⁻的阴离子尺寸更大,具有更窄的带隙,且 Se 的 3d 轨道能级接近 3s 轨道和 3p 轨道,可参与与金属原子成键,因此,硒化物表现出更好的金属性和导电性,有利于电子的传递和催化反应的发生[3] [4]。此外,过渡金属硒化物上的活性位点能够高效地极化诱导负电荷的积累,具有近零的氢吸附自由能,使其更易于在 HER 过程中捕捉质子(H⁺);同时,其中的硒位点还拥有快速的 OER 中间产物传递速率[5] [6]。这些特点是过渡金属硒化物其能够发挥出更加优越的本征电催化活性的原因,然而,单金属硒化物形态结构简单、所暴露的活性缺陷位点少,析氢、析氧过电位较高,催化性能不及贵金属催化剂。可以通过向单金属硒化物引入其他金属来改善,异质金属的掺杂改变了硒化物的电子结构,使其有利于吸附催化反应中的活性物质;同时,还会导致硒化物的晶格畸变,改变材料的表面形态,使催化剂具有更多结构缺陷和金属活性中心[7] [8]。因此,合成具有可调节双金属组分的硒化物是一种提升硒化物催化活性的途径。

以层状双金属氢氧化物(LDH)作为前驱体,再对其进行硒化,可以在其片层状结构的基础上进行重构,得到暴露大量活性位点的形貌结构且金属组分易于调控的双金属硒化物。例如, Liu 等人先通过水热

法在 NF 表面合成 NiCo LDH, 再将 Se 粉融入含有硼氢化钠(NaBH_4)的水溶液中, 对前驱体进行硒化和后续酸蚀处理, 成功制备了化学计量比可调控且具有介孔纳米片结构的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$ MNSN/NF [9]。由于其独特的微观形貌和优化的电子结构, $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{Se}_2$ MNSN/NF 在全 PH 值范围内都表现出了优于 NiSe_2/NF , 接近于贵金属 Pt/C 材料的 HER 活性。Xu 等人以 NiFe LDH 为前驱体进行硒化, 得到由纳米颗粒构成的纳米片结构的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_2$, 得益于其独特的纳米结构能够暴露更多边缘活性位点, 样品在 1 M KOH 的电解液中, 具有优异的 OER 性能, 达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 对应过电位仅需 195 mV [10]。在已有研究中, 采用水热法制备双金属硒化物的硒化过程通常以硼氢化钠或水合肼(H_2NNH_2) [10] 用作硒源的还原剂, 然而, 这两种药品都具有易燃、易爆的特点, 属于危险化学品, 水合肼更是一种对人体有剧毒性、对环境有毒害污染的药品, 在实验过程中, 使用这些还原剂存在一定的安全隐患, 会对实验人员的身体健康造成伤害。因此, 考虑到实际的安全问题, 开发以无害、安全的还原剂合成硒化物的方法有着重要意义。已有研究发现, 柠檬酸钠具有良好的还原性, 且对人体和环境都没有危害, 常被用来制备还原金纳米颗粒, 也可用作还原剂合成电催化材料, 如 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒[11], 阴极催化剂材料的 Pt/C 电极等[12]。因此, 可以选择柠檬酸钠来作为硒化过程的还原剂。

本文采用两步水热法, 以不同镍铁投料比的 NiFe LDH 作为前驱体, 选择二氧化硒作为硒化反应的硒源, 安全无害、无污染的柠檬酸钠为硒化反应的还原剂, 在 NF 上合成制备 Ni:Fe 比值不同的具有片状结构的镍铁双金属硒化物($\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$)。电化学测试分析结果显示, 所制备的 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 具有优良的 HER、OER 性能和稳定性, 而且可作为电催化剂用于双功能全解水。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

六水合氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, 西陇化工股份有限公司), 六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 氟化铵(NH_4F , >96.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 尿素(H_2NCONH_2 , >99.0%, 西陇化工股份有限公司), 二氧化硒(SeO_2 , >99.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 柠檬酸钠水合物($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$, >99.0%, 上海麦克林生化科技有限公司), 泡沫镍(NF, 厚度: 0.3 mm, 孔径: 0.1 mm, 天津艾维信化工科技有限公司)。

2.2. 样品的制备

制备 NiFe LDH/NF 前驱体: 将 NF 分别浸没在浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液、去离子水和乙醇中清洗各 10 分钟, 随后放入设置温度为 60°C 的干燥箱中烘干 1 小时。根据不同投料比值(Ni:Fe = 1:1, 2:1, 3:1, 4:1), 称量总量为 2 mmol 的 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将不同比例的两种药品分别与 0.2315 g 的 NH_4F 和 0.37538 g 的 H_2NCONH_2 一同放入装有 40 ml 去离子水的烧杯中, 磁力搅拌 30 分钟。将所得溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的 50 mL 的不锈钢高压釜中, 向其中浸入干净的 NF。随后, 将反应釜放置在电炉中加热至 120°C , 保温 10 个小时。待水热反应结束, 反应釜冷却至室温后, 取出样品, 并用去离子水和乙醇交替清洗 3 次, 以除去样品表面粘附的反应物, 将样品在烘箱中于 60°C 下干燥 6 小时。

制备 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$: 称量 0.44384 g 的二氧化硒和 0.51614 g 的柠檬酸钠水合物并溶于 40 ml 去离子水中, 搅拌 1 小时待药品溶解完毕后, 将溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的 50 mL 的不锈钢高压釜中, 并浸入所得 NiFe LDH/NF 前驱体。随后, 将反应釜放入电炉, 在温度为 180°C 的条件下, 反应 10 个小时。待水热反应完成, 清洗样品并在干燥箱中于 60°C 下干燥 6 小时, 即得到生长于泡沫镍上的镍铁双金属硒化物($\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$)样品。根据前驱体的不同投料比将所得硒化物样品命名为 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Se}_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 、

$\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Se}_2/\text{NF}$ 。

2.3. 样品的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2550, Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm)分析样品的晶体结构和相组成。通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini SEM 500, 德国)研究材料的形貌特征, 并通过 SEM 仪器的能量色散 X 射线(EDX)光谱仪研究样品的元素分布。

在室温条件下、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解质溶液中, 镍铁硒化物的电催化性能由配备标准三电极系统的 CHI660E 电化学工作站进行检测。选用 Hg/HgO 电极作为参比电极, 碳棒作为对电极, 所制备的样品用作工作电极。将样品切割成约为 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 大小, 确保每个样品的浸入 KOH 溶液部分的面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。样品的 HER、OER 和全解水的催化活性通过线性伏安曲线(LSV)、循环伏安曲线(CV)、电化学阻抗(EIS)测试方法获得。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的物相组成

从图 1 中所示的前驱体样品 NiFe LDH/NF 的 XRD 图谱中可以观察到, 在 44.5° 、 51.8° 、 76.4° 三个角度有典型的强峰, 它们代表着样品的金属镍基底的特征峰(用黑色符号#标注)。此外, 处于 11.6° 、 19.3° 、 23.4° 、 33.5° 、 34.4° 、 37.2° 、 39.0° 、 46.5° 、 59.9° 、 61.3° 角度的峰与六方相结构的 NiFe LDH (JCPDS#26-1286) 中的(006)、(105)、(0012)、(202)、(204)、(208)、(2010)、(2016)、(220)和(2120)面相对应。所以由 XRD 的结果可知, 实验过程的第一步水热法在泡沫镍上制备得到了具有高结晶度的六方相 NiFe LDH 结构的前驱体。由图 1 中硒化物样品的 XRD (蓝色线)可知, 除三个属于 NF 基底典型的强峰 44.5° 、 51.8° 、 76.4° 外, 谱线还存在 29.9° 、 33.6° 、 36.9° 、 42.8° 、 50.7° 、 55.5° 、 57.8° 、 72.6° 等较为明显的特征峰, 这些峰对应于 NiSe_2 (JCPDS#65-1843)物相中的(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(023)、(321)和(421)晶面。与 NiFe LDH/NF 的 XRD (黑色线)进行对比, 发现硒化物样品的 XRD 图谱中无对应的特征峰值, 因此, 通过两步法所得硒化物样品不含有 NiFe LDH 相, 说明氢氧化物前驱体被完全硒化为结晶度较高的单一的具有 NiSe_2 结构的物相。

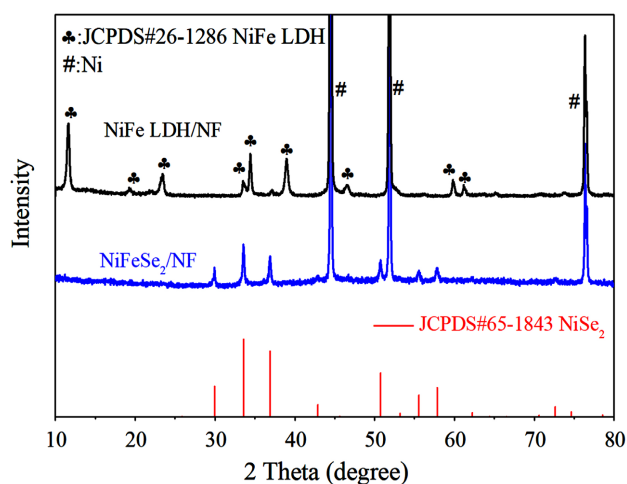


Figure 1. X-Ray Diffraction (XRD) patterns of NiFe LDH/NF precursor and $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ sample

图 1. NiFe LDH/NF 前驱体和 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品的 XRD 图

3.2. 样品的微观形貌

由前驱体 NiFe LDH/NF 的 SEM 图像(图 2(a))可知, 第一步水热法制备合成的样品在 NF 基体上均匀、垂直分布, 呈现具有相互交联的纳米片状结构的微观形貌。结合图 1 中 XRD 的结果, 说明通过水热法在 NF 上制备得到了具有纳米片状垂直生长的 NiFe LDH 前驱体。由图 2(b)和图 2(c)的 SEM 图像可以观察到, 泡沫镍基体表面垂直生长了交错排列的纳米片, 这些纳米片由纳米颗粒组装形成, 与图 2(a)、图 2(b)中前驱体 NiFe LDH/NF 表面的光滑纳米片形貌相比, 硒化后得到的纳米片表面更加粗糙。得益于这种复合于基体表面的粗糙纳米片的三维结构, 双金属硒化物样品在电催化过程中, 纳米片结构能够在电解质溶液中暴露出较大的表面积, 从而有利于催化剂上更多活性位点参与催化反应。由图 2(d)~图 2(f)的 SEM-EDX 元素扫描结果可以观察样品表面的元素分布情况, Ni、Fe、Se 均匀分布在基体表面生长的纳米片上, 说明纳米片中含有 Ni、Fe 和 Se 这三种元素。结合图 1 中样品的 XRD 结果, 进一步证明基体上生长的纳米片为含 Ni、Fe 双金属的硒化物 NiFeSe₂。由所得样品的形貌结构和组成分析结果可知, 本实验通过两步水热法成功将 NF 表面的 NiFe LDH 进行硒化, 制备得到了纳米片状的双金属硒化物, 即 NiFeSe₂/NF。

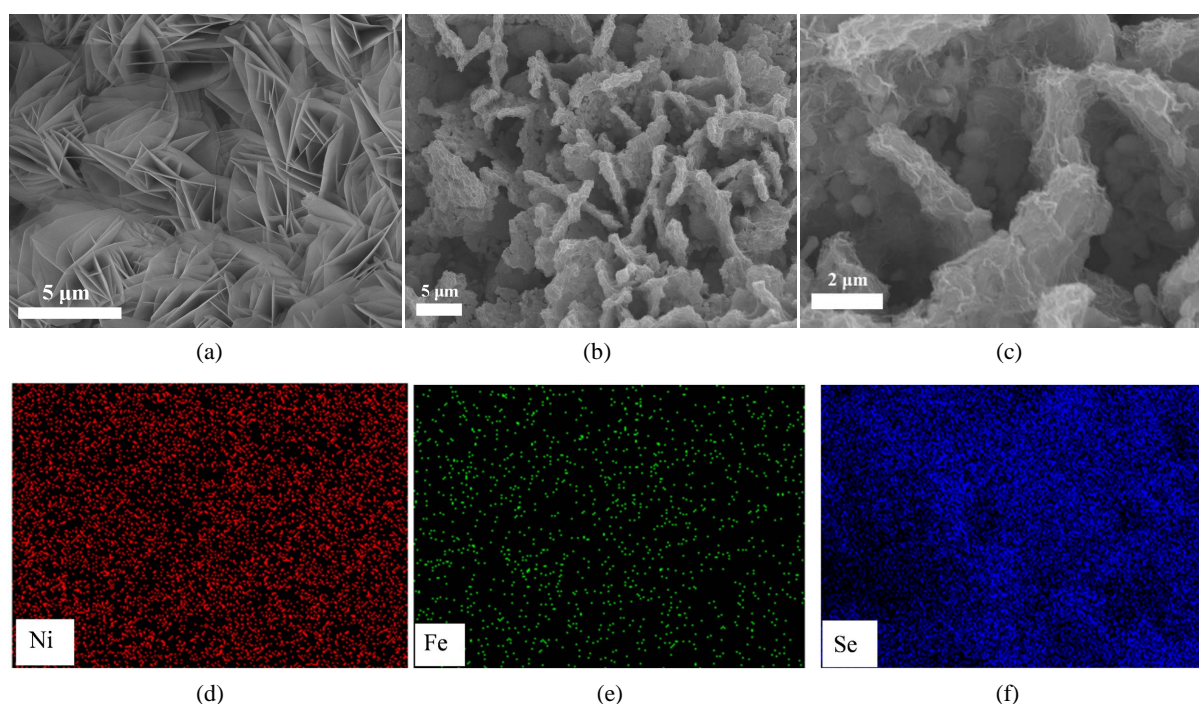


Figure 2. (a) SEM image of NiFe LDH/NF precursor; (b) Low magnification and (c) High magnification SEM images of NiFeSe₂/NF sample; and corresponding element mapping images of (d) Ni; (e) Fe; (f) Se

图 2. (a) 前驱体 NiFe LDH/NF 的 SEM 图; NiFeSe₂/NF 样品的(b) 低放大倍数和(c) 高放大倍数的 SEM 图; 及对应的(d) Ni; (e) Fe; (f) Se 元素的 mapping 图

3.3. 样品的电催化活性

3.3.1. 样品的 HER 活性

图 3 展示了 NiFeSe₂/NF 样品的 HER 性能测试结果。从图 3(a)中样品的极化曲线可以观察到, 当投料比 Ni:Fe = 3:1 时, 对应样品 Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF 的起始过电位的绝对值最小约为 102 mV, Ni_{1.33}Fe_{0.67}Se₂/NF 与 Ni_{1.6}Fe_{0.4}Se₂/NF 起始过电位值较为接近, 起始过电位绝对值最大的样品是 Ni₁Fe₁Se₂/NF, 约为 160 mV。达到 -10 mA·cm⁻² 的电流密度时, 不同样品所需过电位大小不同, 其中, Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF 样品所需过电位绝

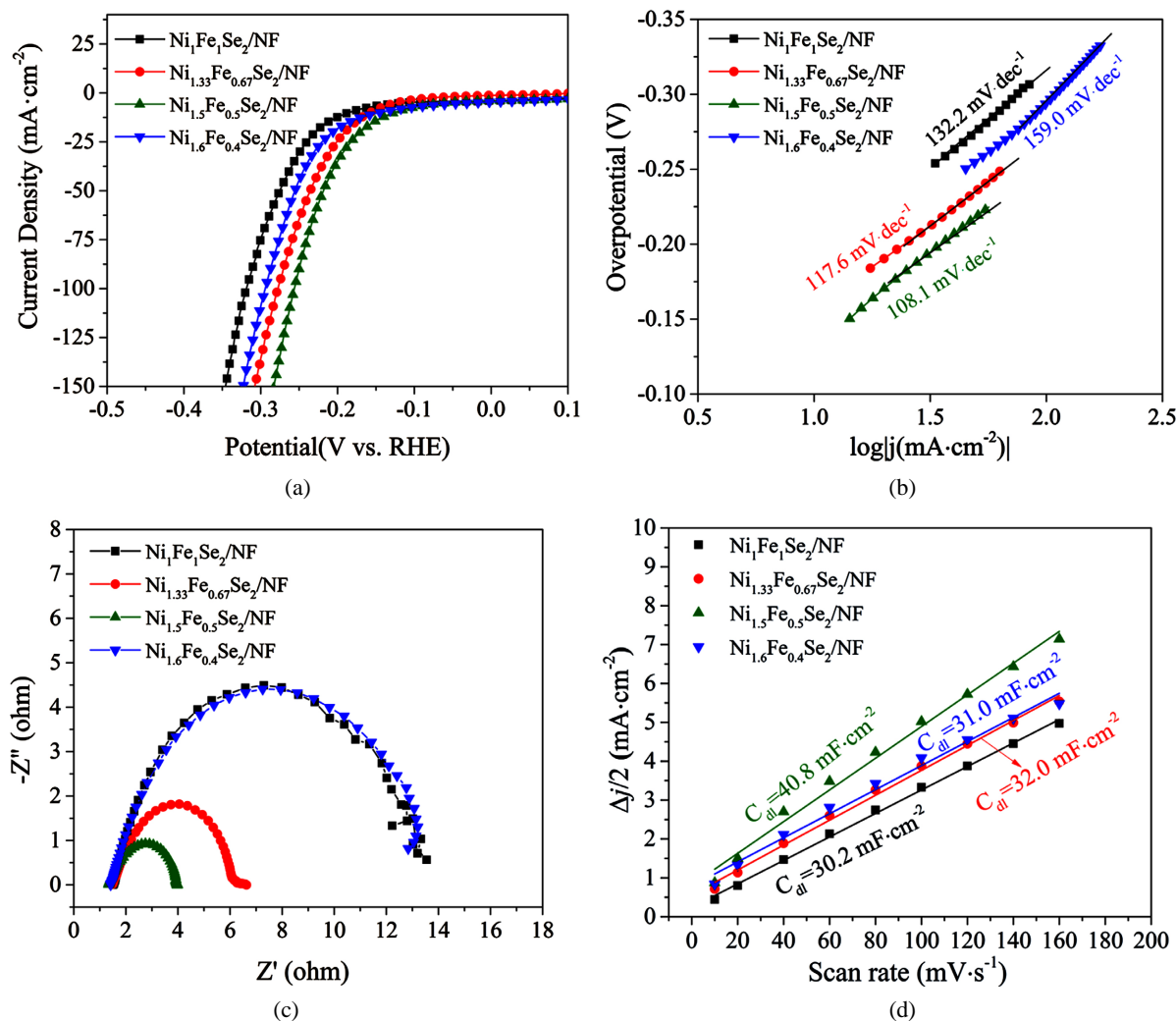


Figure 3. HER performance for NiFeSe₂/NF samples with different feed ratios of Ni and Fe: (a) Comparison of polarization curves after iR compensation for HER; (b) Comparison of corresponding Tafel slopes of samples; (c) EIS Nyquist plots of the samples; (d) The double-layer capacitance (C_{dl}) fitting plots of the samples

图 3. 不同镍铁投料比的 NiFeSe₂/NF 样品的 HER 性能: (a) 经过 iR 补偿后的 HER 极化曲线对比图; (b) 样品对应的 Tafel 斜率对比图; (c) 样品的 EIS Nyquist 图; (d) 样品的双电层电容(C_{dl})拟合图

对值最小为 126.3 mV。图 3(b)展示了样品 Tafel 斜率的结果, Tafel 斜率值说明所制备的不同镍铁比的 NiFeSe₂/NF 样品在催化 HER 反应过程涉及到 Volmer-Heyrovsky 反应机理。根据样品 Tafel 斜率值的大小可排序为: Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF (108.1 mV·dec⁻¹) < Ni_{1.33}Fe_{0.67}Se₂/NF (117.6 mV·dec⁻¹) < Ni₁Fe₁Se₂/NF (132.2 mV·dec⁻¹) < Ni_{1.6}Fe_{0.4}Se₂/NF (159.0 mV·dec⁻¹), Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF 的 Tafel 斜率值最小, 说明与其他三种样品相比, 该样品增大相同电流值时所需增加的过电位值最小, 反应动力学进程更快。图 3(c)为样品在 -1.1 V (vs. RHE) 下测得的电化学阻抗谱图, 展示了不同样品在 HER 过程中的阻抗大小对比结果, 比较曲线的半圆直径长度可知, Ni₁Fe₁Se₂/NF 与 Ni_{1.6}Fe_{0.4}Se₂ 都拥有相对较大的电荷转移电阻, 且大小非常相近; 而 Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF 的电荷转移电阻值最小, 说明该样品在 HER 过程中能更快地传导电子。图 3(d)显示了由不同样品 CV 循环曲线拟合得到的双电层电容(C_{dl})对比结果。已知 C_{dl} 与电化学活性表面积(ECSA)成正比, C_{dl} 的大小代表了样品的电化学活性表面积的大小。在双电层电容拟合结果的对比图中, 除了 Ni_{1.5}Fe_{0.5}Se₂/NF 的 C_{dl} 值最大为 40.8 mF·cm⁻² 以外, 其他样品的 C_{dl} 值大小较为接近, 这说明在四种投料

比的样品中, $\text{Ni}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Se}_2$ 、 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Se}_2/\text{NF}$ 的电化学活性表面积值差距不大, 而 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 拥有最大的电化学活性表面积, 能够在碱性电解质溶液中暴露出更多的催化活性位点参与 HER 过程。在所得样品中, 当投料比 $\text{Ni}:\text{Fe} = 3:1$ 时, 制备得到的 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 具有最佳的 HER 催化活性。

3.3.2. 样品的 OER 活性

所制备 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品的 OER 极化曲线如图 4(a) 所示, 在电压为 1.3 V vs. RHE 和 1.42 V vs. RHE 附近均存在一对氧化还原峰, 这对应于镍基材料中发生的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 之间的转化, 代表了所制备的双金属硒化物样品中都有 NiOOH 产生, 这是样品中主要起催化活性作用的物质 [13]。 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Se}_2/\text{NF}$ 与 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 的 OER 起始过电位, 都小于 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 与 $\text{Ni}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Se}_2/\text{NF}$, 随着电极电压的增大, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 的极化曲线上升最快。当电流密度为 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 不同样品对应的过电位分别为 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Se}_2/\text{NF}$: 300 mV、 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$: 295 mV、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$: 319 mV、 $\text{Ni}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Se}_2/\text{NF}$: 326 mV, 由此可知, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 达到大电流密度 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 所需过电位最小。图 4(b) 显示了由不同样品的

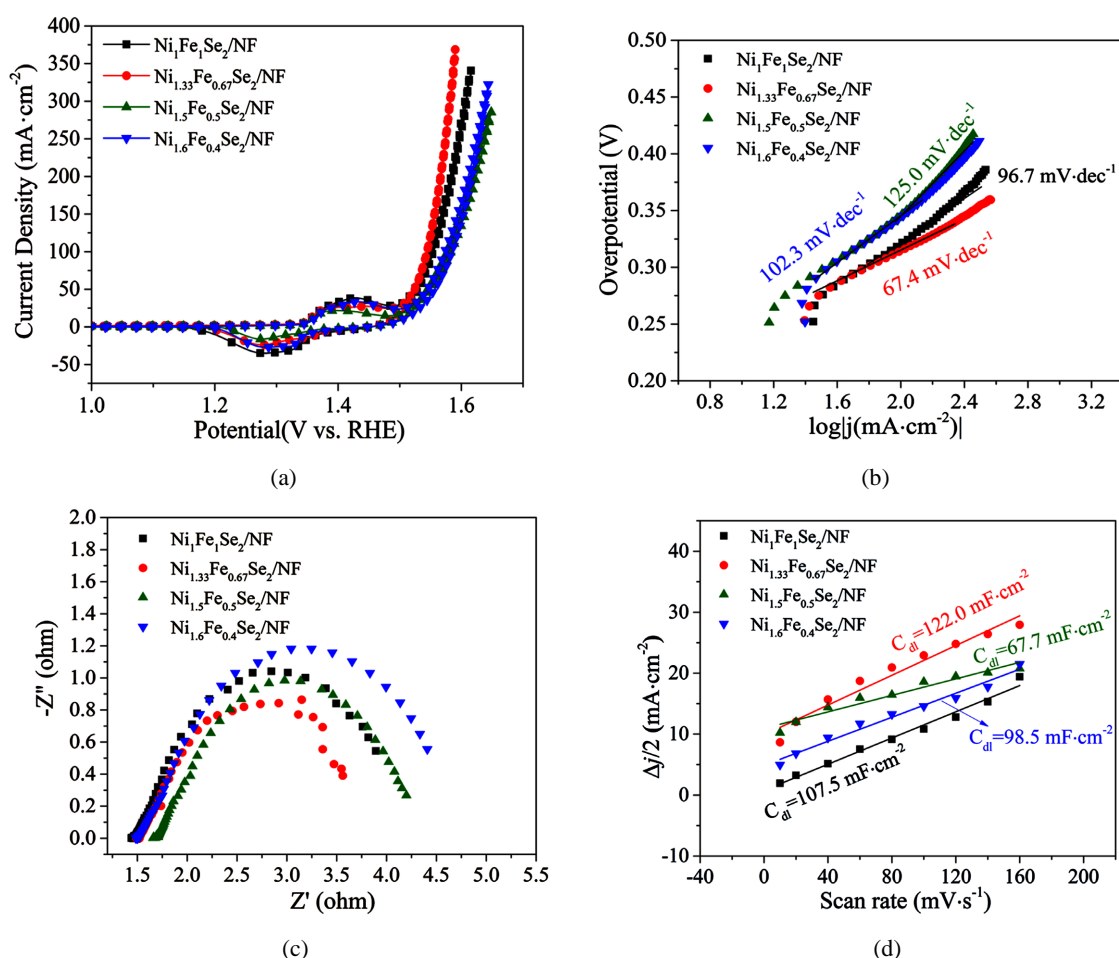


Figure 4. OER performance for $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ samples with different feed ratios of Ni and Fe: (a) Comparison of CV polarization curves after iR compensation; (b) Comparison of corresponding Tafel slopes of samples; (c) EIS Nyquist plots of the samples; (d) The double-layer capacitance (C_{dl}) fitting plots of the samples

图 4. 不同镍铁投料比的 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品的 OER 性能: (a) 经过 iR 补偿后的 CV 极化曲线对比图; (b) 样品对应的 Tafel 斜率对比图; (c) 样品的 EIS Nyquist 图; (d) 样品的双电层电容(C_{dl})拟合图

OER 极化曲线计算得到的 Tafel 斜率比较结果, 与 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Se}_2/\text{NF}$ ($96.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ ($125.0 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)和 $\text{Ni}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Se}_2/\text{NF}$ ($102.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)的 Tafel 斜率相比, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 拥有最小的 Tafel 斜率值, 大小为 $67.4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 说明其在 OER 催化过程中具有更快的反应动力学进程。图 4(c)比较了不同 Ni:Fe 投料比样品对应的阻抗大小, 可以看出 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 的阻抗谱半圆曲线的直径相对较小, 代表它拥有较小的传质阻抗值, 在 OER 过程更易于传导电子, 电荷传递的速率更快, 从而促进反应的快速进行。 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品的双电层电容 C_{dl} 大小对比结果展示在图 4(d)中, $\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Se}_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 以及 $\text{Ni}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Se}_2/\text{NF}$ 的 C_{dl} 值分别为 $107.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $122.0 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $67.7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $98.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 样品的 ECSA 值正比于 C_{dl} 大小, 由此结果对比可知, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 的 ECSA 最大, 说明其在 OER 过程中有相对更多的活性位点发挥催化作用。相比其他投料比样品的 OER 活性来说, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 具备较低的 Tafel 斜率值、电化学阻抗小, 电化学活性面积大, 因此, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 是四种样品中 OER 催化性能最优越的材料。

3.3.3. 样品的全解水性能

由电化学性能测试结果可知, $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品具备优越的 HER 和 OER 催化性能, 这说明样品具有一定的双功能分解水的性能。因此, 将所制备的 HER 或 OER 性能最佳的 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品同时作为电化学测试的阳极和阴极材料进行了全解水性能测试, 所得 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 样品的极化曲线结果如图 5 所示。当电流密度较低为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 样品对应所需的电极电压值都相对较小, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 极化曲线对应电压值为 1.56 V , $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 为 1.53 V 。当电流密度在 $20\sim 60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间, $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 的全解水性能相对最好; 电流密度大于 $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 样品的全解水性能超过 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$, 说明 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 更适合在大电流密度下作为双功能电解水电催化剂材料使用。综上, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 表现出了优越的全解水性能, 其对应电极电压为 1.53 V 。

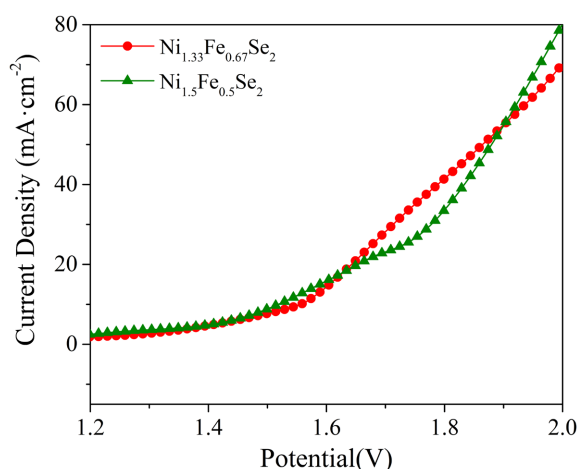


Figure 5. Results of overall water splitting performance of $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ samples

图 5. $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 样品的全解水性能结果

4. 结论

本工作提出了一种安全简便的两步水热合成方法, 对 NiFe LDH 前驱体进行硒化, 在 NF 上制备了垂直生长的 NiFeSe_2 纳米片, 具备优良的电催化分解水性能。在 1.0 M KOH 中, $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 能够发挥出良好的 HER 和 OER 性能, 当投料比 Ni:Fe = 3:1 时, 制备得到的 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 具有最佳的 HER 催化活性,

电流密度为 $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位大小为 126.3 mV。当 Ni:Fe = 2:1 时, 所得 $\text{Ni}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}_2/\text{NF}$ 是 OER 催化性能最优越的材料, 在大电流密度 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的对应过电位为 295 mV, Tafel 斜率为 $67.4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。 $\text{NiFeSe}_2/\text{NF}$ 的全解水性能优越, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2/\text{NF}$ 样品对应的电压值低至 1.53 V。

参考文献

- [1] Tee, S.Y., Win, K.Y., Teo, W.S., *et al.* (2017) Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. *Advanced Science (Weinh)*, **4**, Article ID: 1600337. <https://doi.org/10.1002/advs.201600337>
- [2] Yan, Y., Xia, B.Y., Zhao, B. and Wang, X. (2016) A Review on Noble-Metal-Free Bifunctional Heterogeneous Catalysts for Overall Electrochemical Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 17587-17603. <https://doi.org/10.1039/C6TA08075H>
- [3] Xia, X., Wang, L., Sui, N., Colvinc, V.L. and Yu, W.W. (2020) Recent Progress in Transition Metal Selenide Electrocatalysts for Water Splitting. *Nanoscale*, **12**, 12249-12262. <https://doi.org/10.1039/D0NR02939D>
- [4] Liu, S., Jiang, Y., Yang, M., *et al.* (2019) Highly Conductive and Metallic Cobalt-Nickel Selenide Nanorods Supported on Ni Foam as an Efficient Electrocatalyst for Alkaline Water Splitting. *Nanoscale*, **11**, 7959-7966. <https://doi.org/10.1039/C8NR10545F>
- [5] Anantharaj, S., Ede, S.R., Sakthikumar, K., *et al.* (2016) Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catalysis*, **6**, 8069-8097. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479>
- [6] Zeng, C., Dai, L., Jin, Y., *et al.* (2021) Design Strategies toward Transition Metal Selenide-Based Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *Sustainable Energy & Fuels*, **5**, 1347-1365. <https://doi.org/10.1039/D0SE01722A>
- [7] Yilmaz, G., Tan, C.F., Lim, Y.-F. and Ho, G.W. (2019) Pseudomorphic Transformation of Interpenetrated Prussian Blue Analogs into Defective Nickel Iron Selenides for Enhanced Electrochemical and Photo-Electrochemical Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1802983. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802983>
- [8] Amin, B.G., Swesi, A.T., Masud, J. and Nath, M. (2017) CoNi_2Se_4 as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Chemical Communications (Camb)*, **53**, 5412-5415. <https://doi.org/10.1039/C7CC01489A>
- [9] Liu, B., Zhao, Y.F., Peng, H.Q., *et al.* (2017) Nickel-Cobalt Diselenide 3D Mesoporous Nanosheet Networks Supported on Ni Foam: An All-pH Highly Efficient Integrated Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1606521. <https://doi.org/10.1002/adma.201606521>
- [10] Xu, X., Song, F. and Hu, X. (2016,) A Nickel Iron Diselenide-Derived Efficient Oxygen-Evolution Catalyst. *Nature Communications*, **7**, Article No. 12324. <https://doi.org/10.1038/ncomms12324>
- [11] 洛园, 李敏, 刘家祥. 连续还原法制备 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合粒子[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43(1): 45-50.
- [12] 刘慧, 尹鸽平, 王振波, 等. 柠檬酸三钠热还原法制备高性能 Pt/C 阴极催化剂[C]//全国电化学学术会议. 2009 年第十五次全国电化学学术会议论文集, 长春: 中国化学会, 2009: 1-2.
- [13] Luo, J., Im, J.H., Mayer, M.T., *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>