

镍铁氢氧化物中空纳米管电催化析氧性能研究

李清影, 郑志成

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2022年3月31日; 录用日期: 2022年4月22日; 发布日期: 2022年4月29日

摘 要

电催化整体水分解是目前实现氢能源大规模生产最有前景的可持续方法之一, 但是受到析氧反应(OER)动力学缓慢的限制, 较大的能量转换损耗使其工业成本较高。开发用于替代贵金属基催化剂的高效、低成本的OER电催化剂迫在眉睫。本文采用一种简单地牺牲模板法, 制备了一系列具有不同元素组成的二元氢氧化物中空纳米管, 利用元素协同作用和空间结构优势提升催化效果。其中NiFe氢氧化物纳米管展现出最佳的电催化性能, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位仅需270.5 mV, Tafel斜率仅为 $80.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。同时电化学表征结果显示, 中空纳米管特殊的分层片状结构可以提供高额电化学活性面积, 同时镍铁之间的协同作用可以有效提高材料的本征活性。

关键词

镍铁层状氢氧化物, 中空纳米管, 电催化, 析氧反应

Electrocatalytic OER Performance of Nickel-Iron Hydroxide Hollow Nanotubes

Qingying Li, Zhicheng Zheng

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

Received: Mar. 31st, 2022; accepted: Apr. 22nd, 2022; published: Apr. 29th, 2022

Abstract

Electrocatalytic overall water splitting is currently one of the most promising sustainable methods for large-scale production of hydrogen energy. However, limited by the slow kinetics of the oxygen evolution reaction (OER), large energy conversion losses make it more expensive for industrial application. The development of an efficient and low-cost OER electrocatalyst to replace a noble metal-based catalyst is imminent. In this paper, a series of binary hydroxide hollow nanotubes with different element compositions were prepared by a simple sacrificial template method, among which the NiFe hydroxide nanotubes exhibited the best electrocatalytic performance, reaching a current

density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with the lowest overpotential of only 270.5 mV and a Tafel slope of only $80.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. The special layered nanotube structure of the nanotubes can provide a high area of electrochemical activity, while the synergy between nickel-iron can effectively improve the intrinsic activity of the material.

Keywords

Nickel-Iron Layered Hydroxide, Hollow Nanotube, Electrocatalysis, Oxygen Evolution Reaction

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

21 世纪以来, 社会经济的飞速发展的同时, 化石能源等不可再生能源消耗剧增, 随之带来的能源危机和环境污染引起了社会的广泛关注。氢气具有极高的能量密度, 绿色环保的产物使其成为了未来替代传统化石能源的首选之一[1] [2]。电驱动水分解制氢气是目前大规模制备氢气的主要方法, 符合绿色环保、可持续发展的国家理念。电催化水分解过程, 由两个半反应组成, 包括阳极发生的四电子转移的析氧反应(OER)和阴极发生的双电子转移的析氢反应(HER)。其中四电子的 OER 过程中极大的反应能垒和缓慢的电子转移速率使其成为实现整体水分解的广泛应用中的主要瓶颈问题[3] [4]。催化剂的使用可以有效缓解这些问题。如今, 铱(Ir)、钌(Ru)及其氧化物被认为是催化 OER 最有效的催化剂[5] [6]。然而, 贵金属的自然储量低, 使用成本高, 大规模的应用会很大程度的增加氢能的生产成本, 不利于氢能的发展。因此, 开发环境友好, 自然储量丰富, 价格低廉和高性能电催化剂来替代贵金属催化剂对于电化学分解水的大规模应用具有重要意义。

近年来, 廉价过渡金属基催化剂材料由于其优异的催化性能得到了广泛关注。其中, 过渡金属层状氢氧化物则被认为是最具有潜力的 OER 电催化剂之一。 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 是最早被发现具有 OER 电催化活性的氢氧化物材料, 然而, 到目前为止, 其催化效率仍受到其较低的电导率和层状结构容易堆积的限制[7]。随后大量研究工作者在此基础上对其展开了大量的研究, 通过多种策略, 如元素掺杂、异质复合等对其性能进一步优化[4] [8]。此外, 从材料催化反应界面的微观角度分析来看, 高比表面积的材料由于在电解质中能够更大程度上接触电解质, 进而具备更多的反应活性位点, 也就是具备更高的电化学活性面积[9] [10]。在各种纳米结构中, 具有空心内部和分层纳米片结构的催化材料越来越受到研究人员的关注, 因为垂直排列和中空纳米结构可以提供多维电子传递通道在促进质量传递的同时提升电催化反应动力学[11]。同时, 将具有可变氧化态的金属阳离子(如钴、铁、锰等)掺入 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 中可以有效加速催化反应过程的电荷传递从而提升材料的 OER 活性[12]。因此, 构建具有精细纳米结构的多元素协同作用的氢氧化物材料被认为是耦合电导率增强和更多反应位点暴露的高效策略。

本文采用简单的 ZnO 模板法, 合成了由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片组装而成的规则中空纳米管。接着, 在合成过程中加入不同种类的第二类过渡金属盐溶液, 制备了一系列镍基二元氢氧化物纳米管, 其中 Co, Fe, Mn 的掺入不仅能够很好的维持规则中空纳米管结构, 还能有效提高材料的催化性能。电化学测试结果表明, Fe 的掺入对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米管 OER 性能的提升最为显著, 但是由于其表面纳米管堆积过于紧密, 导致其电化学活性位点无法充分暴露, 通过改变合成过程中的 Fe 源, 可以有效的优化 NiFe 氢氧化物中空纳

米管的表面形貌, 提升其电化学活性面积, 从而提升其 OER 性能。其中最佳的 NiFe-82 LDHs-HNT-S 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下具有 270.5 mV 的低过电位和 $80.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 的 Tafel 斜率。

2. 实验步骤

2.1. ZnO 纳米棒的制备

本研究使用的所有化学试剂和溶剂均为分析级, 不需要进行额外的人工处理。首先通过简单的一步水热法合成了 ZnO 纳米棒。将 $1 \text{ mmol Zn(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $1 \text{ mmol Na}_2\text{SO}_4$ 溶于 30 mL 去离子水中, 然后转移到高压反应釜中。随后, 在不断搅拌下, 滴入 5 mL 水合肼($80\% \text{ v/v}$)溶液, 磁力搅拌 10 min 。将反应釜在 180°C 的真空电热箱中加热 24 h 。待反应釜自然冷却至室温后, 离心收集沉淀, 然后用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 在 60°C 下干燥 6 h , 获得 ZnO 纳米棒。

2.2. ZnO@Ni(OH)₂, ZnO@NiM (M = Co, Cr, Cu, Mn, Fe, V) LDHs 的合成

通过水热共沉淀法, 在 ZnO 纳米棒表面原位生长了 Ni(OH)₂, NiM (M = Co, Cr, Cu, Mn, Fe, V) 氢氧化物纳米片。将 1 mmol 的 ZnO 纳米棒在室温下超声处理 10 min , 使其完全分散在 10 mL 乙醇中。将 1 mmol 的 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或者 $0.8 \text{ mmol NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加 0.2 mmol 其他金属盐($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, VCl_3)溶于 20 mL 的去离子水中, 在不断搅拌的情况下, 将均匀 ZnO 悬浮液滴加到上述混合溶液中。然后将混合溶液在油浴锅内 80°C 下加热 5 h 。冷却至室温后, 离心收集沉淀物, 然后用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 在 60°C 下干燥 6 h 。得到不同元素组成的 ZnO@NiM LDHs 核壳结构纳米管(CST), 分别命名为: Ni(OH)₂-CST, NiCo-82 LDHs-CST, NiCr-82 LDHs-CST, NiCu-82 LDHs-CST, NiMn-82 LDHs-CST, NiFe-82 LDHs-CST, NiV-82 LDHs-CST。其中利用 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备的 NiFe-82 LDHs-CST 分别命名为 NiFe-82 LDHs-CST-C 和 NiFe-82 LDHs-CST-S。

具有不同元素比例的 NiFe-LDHs 核壳结构纳米管的制备方法与上述方法相同, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 去离子水中, 得到不同摩尔比的 Ni/Fe/溶液(比例分别为 9:1, 8:2, 7:3 用于合成具有不同比例的 ZnO@NiFe LDHs 核壳结构纳米管, 分别命名为: NiFe-91 LDHs-CST-S, NiFe-82 LDHs-CST-S, NiFe-73 LDHs-CST-S), 同时溶液中金属离子总量相同($\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+} = 1 \text{ mmol}$), 然后, 在不断搅拌的情况下, 将均匀 ZnO 悬浮液滴加到上述混合溶液中。将上述混合溶液在油浴锅内 80°C 下加热 5 h 。冷却至室温后, 离心收集沉淀物, 然后用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 在 60°C 下干燥 6 h 。

2.3. Ni(OH)₂, NiM (M = Co, Cr, Cu, Mn, Fe, V) 氢氧化物中空纳米管的制备

Ni(OH)₂, NiM (M = Co, Cr, Cu, Mn, Fe, V) 氢氧化物中空纳米管通过模板刻蚀法制备。将制备好的 Ni(OH)₂-CST 和 NiM-82 LDHs-CST 分别浸泡在 4 mol/L KOH 溶液中, 持续搅拌 1 h , 离心收集剩余氢氧化物中空纳米管(HNT), 然后用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 并在 60°C 下干燥 6 h 。得到的产物分别命名为 Ni(OH)₂-HNT, NiCo-82 LDHs-HNT, NiCr-82 LDHs-HNT, NiCu-82 LDHs-HNT, NiMn-82 LDHs-HNT, NiFe-82 LDHs-HNT, NiV-82 LDHs-HNT。其中利用 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备的 NiFe-82 LDHs-HNT 分别命名为 NiFe-82 LDHs-HNT-C 和 NiFe-82 LDHs-HNT-S。不同元素比例的 NiFe LDHs-HNT-S 分别命名为 NiFe-91 LDHs-HNT-S, NiFe-82 LDHs-HNT-S, NiFe-73 LDHs-HNT-S。

2.4. 材料结构表征

用 XRD 射线衍射仪(RIGAKU Miniflex 600 X, Cu-K α 射线, $\lambda = 1.54178$, 工作电压为 40 kV)研究了所制备产物的晶体结构。测试过程中扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $2^\circ\sim 80^\circ$ 。通过扫描电子显微镜(FEI,

Helios Nanolab 600i)和透射电子显微镜(FEI, Tecnai F20)对样品的表面形貌, 微观结构以及元素组成和分布进行了分析。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)分析了样品的元素组成及价态。

2.5. 电化学性能测试

电解液的配制: 本章电化学测试中用到的电解液均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液。将 0.1 mol (5.6 g) KOH 溶解于 100 mL 去离子水中, 在室温下搅拌均匀后测量其 pH 值, 确定其 pH 值约为 13.5。

工作电极的制备: 将 2.5 mg 制备的催化剂粉末分散在体积比为 1:1 的水和乙醇的混合溶液中, 然后滴加 $10 \mu\text{L}$ 的 Nafion ($10 \text{ wt}\%$)溶液确保催化剂粉末能很好地附着在电极上。然后将上述悬浮液通过超声波分散 30 min 后再磁力搅拌 6 h 以形成均匀的悬浮液。将 0.2 mL 悬浮液滴加在碳纤维纸上, 在 60°C 的烘箱中烘干后催化剂最终负载量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

本研究中的所有电化学测量均在 CHI 760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上采用三电极系统进行, 电解液为配制的 1 mol/L 的 KOH 溶液, 工作电极为制备的负载待测催化剂样品的电极, 参比电极为饱和 Hg/HgO 电极, 对电极为碳棒。所有测量的电位相对于 Hg/HgO 的电位均通过以下等式(1)转换为相对于可逆氢电极(RHE)的电位:

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

循环伏安法(CV)用于活化并稳定电极材料, 在 $0 \sim 0.8 \text{ V vs. Hg/HgO}$ 的电压区间以 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测试 CV 曲线 80 圈, 直到材料的循环伏安曲线趋于稳定, 再进行接下来的测试。在线性扫描伏安法(LSV)测试中, 均采用 95% 的 iR 自动补偿进行校正, 在 $0 \sim 0.8 \text{ V vs. Hg/HgO}$ 的电压区间以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测定 LSV 曲线。析氧反应的过电位(η_{OER})通过公式(2)计算得出:

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

塔菲尔斜率(Tafel slope)通过公式(3)计算得出:

$$\eta = a + b \times \log j \quad (3)$$

其中 η 为反应电位, a 为常数, b 为塔菲尔斜率, j 为电流密度。

电化学活性表面积(ECSA)通过循环伏安图(CV)测量, 测量的电位范围为 $0.3 \sim 0.4 \text{ V vs. Hg/HgO}$, 扫描速率分别为 $20, 30, \dots, 80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。然后, 通过绘制 $0.35 \text{ V vs. Hg/HgO}$ 的 $\Delta j = j_a - j_c$ (其中 j_a 和 j_c 分别为此电压下对应的阳极和阴极的电流密度)与扫描速率的关系图, 拟合直线的斜率是两倍的双层电容 C_{dl} , C_{dl} 用于表示所测材料的 ECSA。通过 ECSA 值对 LSV 图进行归一化, J_{specific} 由公式(4)计算得出:

$$J_{\text{specific}} = \frac{I}{S_{\text{catalyst}}} = \frac{I}{S_{\text{geo}} \cdot R_f} = \frac{J}{R_f} \quad (4)$$

其中 I 是 OER 电流, S_{catalyst} 和 S_{geo} 分别是催化剂的实际活性表面积和电极的几何面积, R_f 是粗糙因子, 通过将 C_{dl} 除以 $60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 得到。电化学阻抗谱(EIS)是在 5 mV 的交流电压下, 在 $0.1 \sim 100,000 \text{ Hz}$ 的频率范围内进行测定。

3. 结果分析

3.1. 二元镍基氢氧化物的形貌调控及物相分析

图 1 显示了所制备的中空纳米管刻蚀前后的粉末 X 射线衍射(XRD)图谱。图 1(a)中可以观察到, 与 ZnO 纳米棒的标准 PDF 卡片相比, 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CST}$, NiCo-82 LDHs-CST , NiCr-82 LDHs-CST , NiFe-82 LDHs-CST , NiMn-82 LDHs-CST 的 XRD 图谱中可以观察到典型 LDHs 的(003), (006), (012)和(110)衍射峰,

这表明 LDHs 在 ZnO 纳米棒上的成功制备。从图中可以观察到 NiCu-82 LDHs-CST 和 NiV-82 LDHs-CST 的 XRD 图没有目标相的形成。如图 1(b)所示, 经过高浓度的 KOH 溶液刻蚀后的材料的 XRD 图谱中可以观察到 ZnO 峰的消失, 表明 ZnO 被成功刻蚀。与 Ni(OH)₂-HNT 相比, NiM LDHs-HNT 的(003)峰均有不同程度的向较低角度的移动, 这是由于其他过渡金属原子取代了 Ni(OH)₂ 晶格中的 Ni 原子所引起的, 表明其他过渡金属原子成功的掺入 Ni(OH)₂ 晶格中。

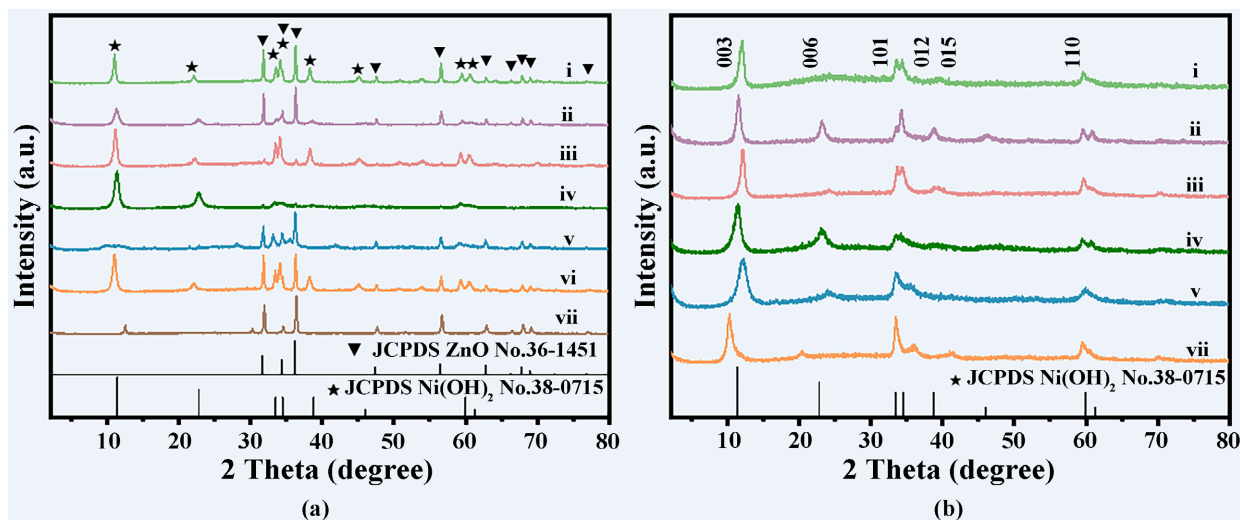


Figure 1. (a) XRD pattern of i) Ni(OH)₂-CST; ii) NiFe-82 LDHs-CST; iii) NiCo-82 LDHs-CST; iv) NiCr-82 LDHs-CST; v) NiCu-82 LDHs-CST; vi) NiMn-82 LDHs-CST; vii) NiV-82 LDHs-CST. (b) XRD pattern of i) Ni(OH)₂-HNT, ii) NiFe-82 LDHs-HNT, iii) NiCo-82 LDHs-HNT, iv) NiCr-82 LDHs-HNT, v) NiCu-82 LDHs-HNT; vi) NiMn-82 LDHs-HNT

图 1. (a) i) Ni(OH)₂-CST; ii) NiFe-82 LDHs-CST; iii) NiCo-82 LDHs-CST; iv) NiCr-82 LDHs-CST; v) NiCu-82 LDHs-CST; vi) NiMn-82 LDHs-CST; vii) NiV-82 LDHs-CST 的 XRD 衍射谱。(b) i) Ni(OH)₂-HNT; ii) NiFe-82 LDHs-HNT; iii) NiCo-82 LDHs-HNT; iv) NiCr-82 LDHs-HNT; v) NiCu-82 LDHs-HNT; vi) NiMn-82 LDHs-HNT 的 XRD 衍射谱

图 2(b)显示了 Ni(OH)₂-CST 的扫描电子显微镜(SEM)图像。相较于原来的 ZnO 纳米棒(图 2(a)), 纳米管的直径明显增加, 表面整齐且均匀的覆盖了一层鱼鳞状的超薄纳米片。高浓度 KOH 溶液处理后的 Ni(OH)₂-HNT 的 SEM 图像如图 2(c)和图 2(d)所示, 高浓度的 KOH 并没有破坏纳米管的表面形貌。同时, 图 2(d)中可以通过纳米管的横截面明显观察到其内部的中空结构。可以看出 Ni(OH)₂-HNT 具有较厚的管外壁, 且具有直径约为 1 μm 左右的六边形中空结构。同时, 图 3 显示了不同元素组成的 NiM-82 LDHs-HNT 的扫描电子显微镜图像, 如图 3(a)所示, NiFe-82 LDHs-HNT 由花瓣状的氢氧化物纳米片垂直组装而成, 相较于 Ni(OH)₂, NiFe 氢氧化物纳米片的厚度明显减小, 纳米管的粗糙度明显提升, 高浓度的 KOH 处理同样没有对氢氧化物纳米管的表面形貌造成影响。如图 3(b)展示了 NiCo-82 LDHs-HNT 的 SEM 图像, NiCo-82 LDHs-HNT 表面由六方片状的纳米片堆叠而成, 且纳米管的长度和直径明显减小。如图 3(d)所示, Mn 的掺入对纳米管的形貌的影响较小, NiMn-82 LDHs-HNT 和单金属的 Ni(OH)₂-HNT 具有类似的表面形貌。而如图 3(c)所示, Cr 的掺入完全的破坏了原有的纳米管结构。Ni(OH)₂-HNT 和 NiM-82 LDHs-HNT 的 EDX 谱的元素含量如表 1 所示, NiCo-82 LDHs-HNT 中 Ni, Co 的比例相较于合成时的原料掺入比相差不大。而 Mn 的掺入比例较小, 所以对纳米管的形貌影响较小。相较于原料掺入比 NiFe-82 LDHs-HNT 中 Fe 的比例明显增大。由于 FeCl₂ 不稳定容易被氧化成 FeCl₃, 而 Fe(OH)₃ 的溶度积 (K_{sp})较小, 相较于 Ni²⁺, Fe³⁺更容易沉淀, ZnO 水解过程中, Fe³⁺先与氢氧根离子在纳米棒表面形成沉淀, 所以产物中 Fe 的含量明显增多。

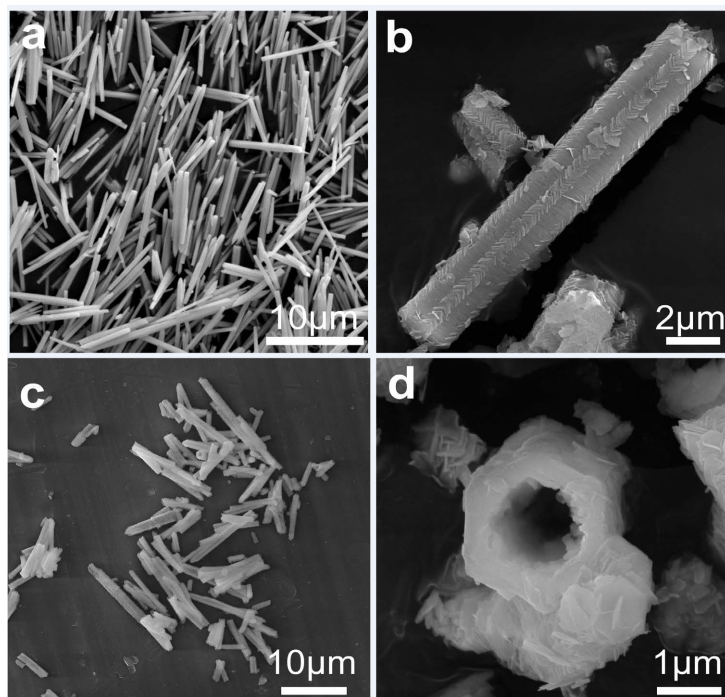


Figure 2. SEM image of (a) ZnO nanorod; (b) Ni(OH)₂ LDHs-CST; (c) and (d) Ni(OH)₂ LDHs-HNT with different magnification

图 2. (a) ZnO 纳米棒; (b) Ni(OH)₂-CST; (c)和(d)不同扫描倍率下 Ni(OH)₂-HNT 的 SEM 图像

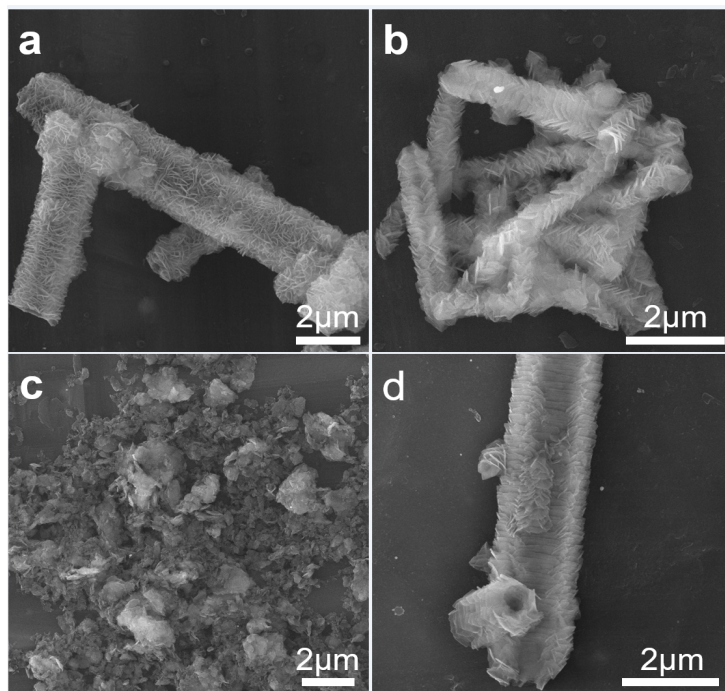


Figure 3. SEM image of (a) NiFe-82 LDHs-HNT, (b) NiCo-82 LDHs-HNT, (c) NiCr-82 LDHs-HNT and (d) NiMn-82 LDHs-HNT

图 3. (a) NiFe-82 LDHs-HNT, (b) NiCo-82 LDHs-HNT, (c) NiCr-82 LDHs-HNT 和(d) NiMn-82 LDHs-HNT 的 SEM 图像

Table 1. The elemental contents of EDX spectrum for Ni(OH)₂-HNT and NiM-82 LDHs-HNT
表 1. Ni(OH)₂-HNT 和 NiM-82 LDHs-HNT 的 EDX 谱的元素含量

材料	Ni (Atomic%)	M (Atomic%) (M = Fe、Co、Cr、Mn)	O (Atomic%)
Ni(OH) ₂ -HNT	12.50	/	87.50
NiCo-82 LDHs-HNT	15.74	2.40	81.86
NiCr-82 LDHs-HNT	10.05	7.09	82.88
NiMn-82 LDHs-HNT	12.64	0.43	86.93
NiFe-82 LDHs-HNT-C	16.22	11.71	72.07
NiFe-82 LDHs-HNT-S	18.87	4.91	76.22

3.2. 二元镍基氢氧化物中空纳米管电催化 OER 性能研究

在室温下使用标准三电极系统在 1M KOH 溶液中研究了所制备电催化剂的 OER 电催化性能。首先对比了具有不同元素组成的 NiM-82 LDHs-HNT 的电化学性能, 图 4(a)展示的 LSV 曲线结果表明, Ni(OH)₂-HNT、NiFe-82 LDHs-HNT、NiCo-82 LDHs-HNT 和 NiMn-82 LDHs-HNT 的过电位分别为 463.5 mV、316.5 mV、387.5 mV 和 402.5 mV。这说明第二元素的掺杂能够有效降低 Ni(OH)₂ 中空纳米管的过电位, 其中掺入 Fe 对于 OER 性能的提升最明显。Tafel 斜率可以很好地反映催化剂 OER 动力学过程, 同样是评价催化剂的 OER 性能的重要参数之一。图 4(c)中的结果表明 NiCo-82 LDHs-HNT 具有最低的 Tafel 斜率, 为 91.1 mV·dec⁻¹, 而 Ni(OH)₂-HNT、NiFe-82 LDHs-HNT 和 NiMn-82 LDHs-HNT 的 Tafel 斜率分别为 150.1 mV·dec⁻¹、102.3 mV·dec⁻¹ 和 99.7 mV·dec⁻¹。电化学交流阻抗谱(EIS)可以进一步反映材料的催化动力学和电导率。图 4(d)展示了催化剂的奈奎斯特曲线图, 并且通过图 4(d)中的等效电路进行拟合, 其中 NiFe-82 LDHs-HNT 展现出最小的半圆直径, 表明了反应过程中更快的电子转移。通过图 5 展示的不同扫描速度下的 CV 曲线可以得出材料的双电层电容(C_{dl}), 结果如图 4(e)所示, NiFe-82 LDHs-HNT 的线性斜率为 55.74 μF·cm⁻², 相较于 Ni(OH)₂-HNT (91.54 μF·cm⁻²)、NiCo-82 LDHs-HNT (73.28 μF·cm⁻²)和 NiMn-82 LDHs-HNT (81.88 μF·cm⁻²)较低, 结合其较高的 Tafel 斜率, 说明其虽然具有较低的过电位, 但是其动力学却更缓慢, 可能的原因是其空间结构不具备优势。为了研究催化剂的固有活性, 通过 ECSA 对 LSV 曲线进行了归一化, 从而排除空间结构对其总体性能的干扰, 结果如表 2 所示。显然, NiFe-82 LDHs-HNT 在 1.5 V vs. RHE 的电位下显示出最高的电流密度(4.53 mA·cm⁻²), 而 Ni(OH)₂-HNT、NiCo-82 LDHs-HNT 和 NiMn-82 LDHs-HNT, 在 1.5 V vs. RHE 的电位下的电流密度分别为 0.24 mA·cm⁻², 0.44 mA·cm⁻² 和 0.34 mA·cm⁻², 表明在排除电化学活性面积的影响之后, NiFe-82 LDHs-HNT 具有最高的电化学活性。同时图 4(f)中归一化后的 LSV 图进一步的支撑了这一观点, 虽然 NiFe-82 LDHs-HNT 电化学活性面积较低, 但是由于 Ni 与 Fe 之间良好的协同作用, 单位面积内的活性位点具有更高的固有活性, 相较于其他三种中空纳米管具有明显的优势, 因此表现出最佳的 OER 催化活性。

3.3. 镍铁氢氧化物中空纳米管元素比例及空间结构优化

从表 1 中可以看出, 使用 FeCl₂ 作为铁源会导致合成材料中的铁元素含量过大, 进而导致空间结构受到影响。为了解决这一问题, 在制备过程中将铁源换成了更加稳定的 FeSO₄·7H₂O。图 6(a)所示的 XRD 结果显示两种铁源制备得到的镍铁氢氧化物中空纳米管的结构一致。图 6(b)和图 6(c)分别显示了 NiFe-82 LDHs-HNT-C 和 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的 SEM 图, 从图中可以看出 NiFe-82 LDHs-HNT-S 主要由具有不规则形状的纳米片组成, 相较于 NiFe-82 LDHs-HNT-C, NiFe-82 LDHs-HNT-S 表面的纳米片的堆积更加松散, 这样的结构在反应过程中可以提供更多的电化学活性位点, 同时更有利于电解质的渗透和气体

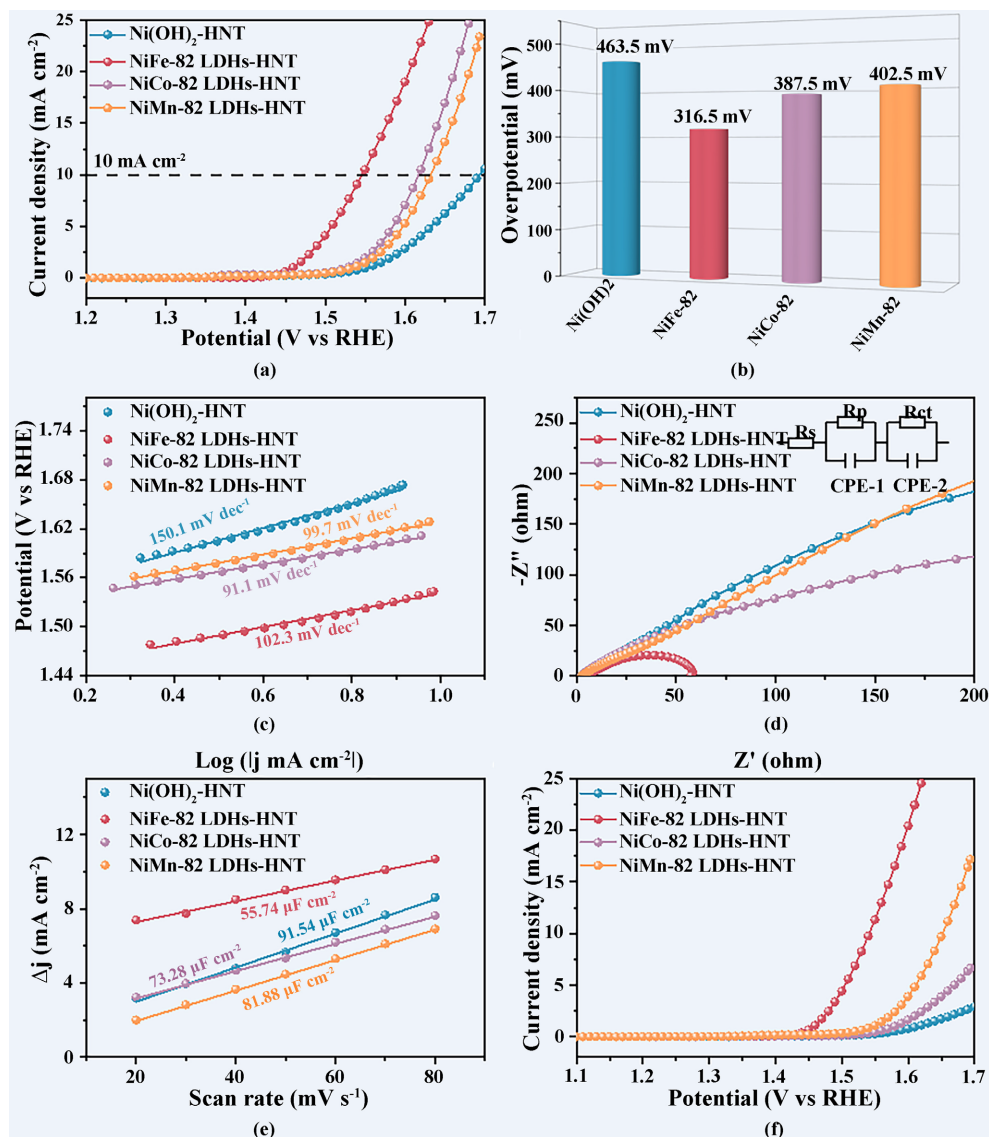


Figure 4. Electrochemical measurement results of Ni(OH)₂-HNT, NiFe-82 LDHs-HNT, NiCo-82 LDHs-HNT and NiMn-82 LDHs-HNT (a) LSV plots; (b) Overpotential at 10 mA·cm⁻²; (c) Tafel plots; (d) Nyquist plots obtained at 1.445 V vs. RHE; (e) Current density differences at 0.35 V vs. Hg/HgO plotted against the scan rate; (f) LSV plots normalized by ECSA values

图 4. Ni(OH)₂-HNT、NiFe-82 LDHs-HNT、NiCo-82 LDHs-HNT 和 NiMn-82 LDHs-HNT 的电化学测量结果(a) LSV 曲线图; (b) 10 mA·cm⁻² 的电流密度下的过电位图; (c) 塔菲尔斜率图; (d) 在电压 1.445 V vs. RHE 下测得的奈奎斯特曲线; (e) 0.35 V vs. Hg/HgO 的电流密度差异与扫描速率的关系图; (f) 由 ECSA 值归一化的 LSV 图

产物的扩散。表 1 中显示了 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的 EDS 的元素含量, 在更换铁源后, 纳米管中 Ni 和 Fe 的比例与 8:2 相差不大, 表明通过更换铁源, 可以有效的解决纳米管制备过程中 Fe²⁺ 容易被氧化提前沉淀导致纳米管中 Fe 含量过高的问题。NiFe-82 LDHs-HNT-S 的透射电子显微镜(TEM)图像如图 6(d)和图 6(e)所示, 图中可以明显的观察到纳米管具有明显的中空结构, 且表面由超薄的纳米片堆积而成, 高分辨率透射电镜(HRTEM)图像(图 6(f))显示了平面间距为 0.197 nm 的晶格条纹, 对应于 NiFe-LDH 的(018)晶面(JPCDS NO.40-0215)。同时, 图 6(f)左上角的选区电子衍射(SAED)图中显示出两个不同的衍射环, 分别对应于 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的(012)和(110)晶面。图 6(g)显示了 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的元素分布图谱, 可以看出 Ni, Fe 和 O 元素在整根 NiFe-82 LDHs-HNT-S 上均匀分布。

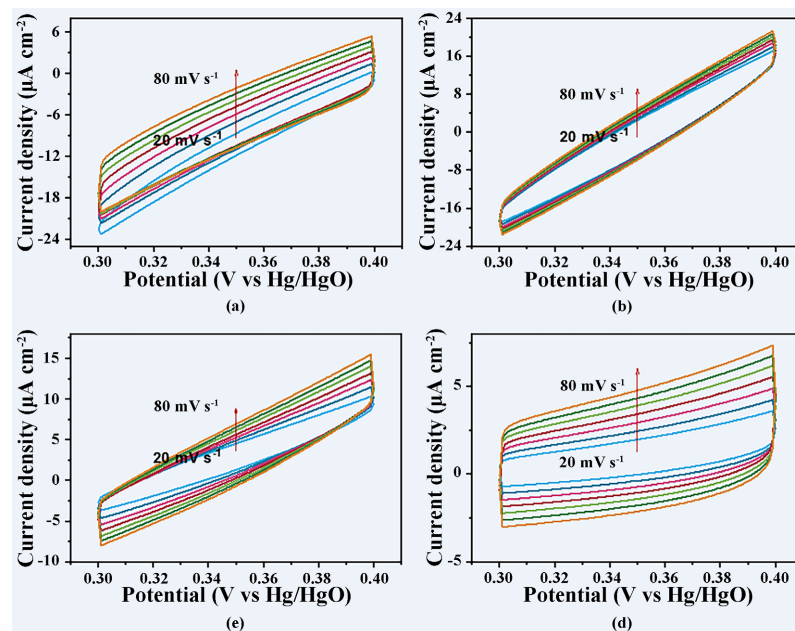


Figure 5. The Cycle voltammograms (CV) curves of (a) Ni(OH)_2 -HNT; (b) NiFe-82 LDHs-HNT; (c) NiCo-82 LDHs-HNT; (d) NiMn-82 LDHs-HNT at 0.3~0.4 V vs. Hg/HgO

图 5. (a) Ni(OH)_2 -HNT; (b) NiFe-82 LDHs-HNT; (c) NiCo-82 LDHs-HNT; (d) NiMn-82 LDHs-HNT 在 0.3~0.4 vs. Hg/HgO 的电势范围内不同扫速下测得的循环伏安图(CV)曲线

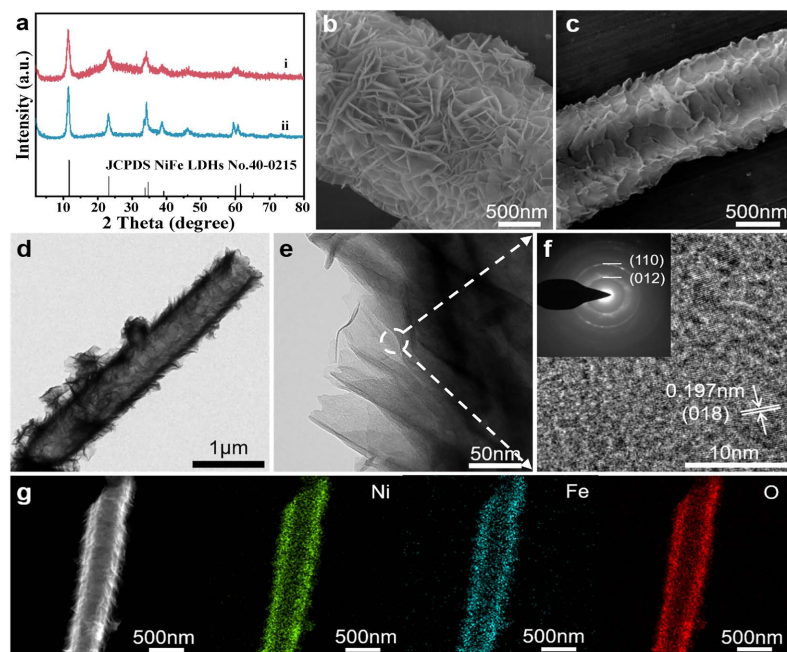


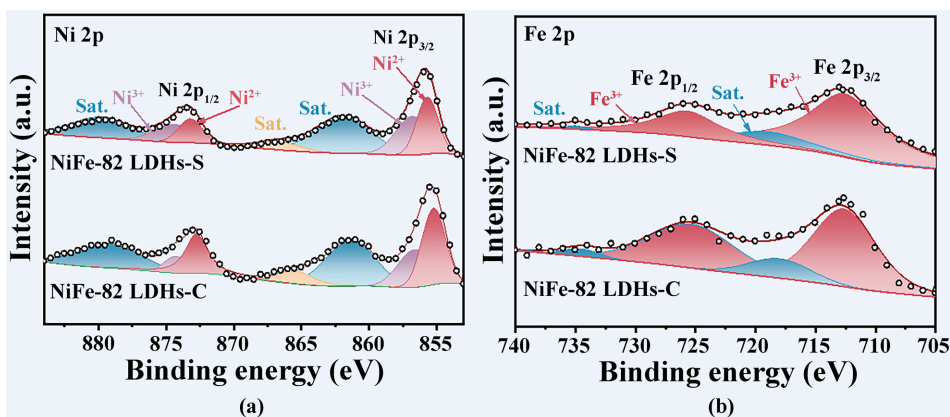
Figure 6. (a) XRD pattern of i) NiFe-82 LDHs-HNT-S, ii) NiFe-82 LDHs-HNT-C; (b) SEM images of NiFe-82 LDHs-HNT-C; (c) SEM images of NiFe-82 LDHs-HNT-S; (d) and (e) TEM images of NiFe-82 LDHs-HNT-S with different magnification; (f) HRTEM and SAED images of NiFe-82 LDHs-HNT-S; (g) elemental mapping images of NiFe-82 LDHs-HNT-S

图 6. (a) NiFe-82 LDHs-HNT-C 和 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的 XRD 图谱; (b) NiFe-82 LDHs-HNT-C 的扫描电镜图像; (c) NiFe-82 LDHs-HNT-S 的扫描电镜图像; (d)和(e)具有不同放大倍率的 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的透射电镜图像; (f) NiFe-82 LDHs-HNT-S 的高分辨率透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)图像; (g) NiFe-82 LDHs-HNT-S 的元素映射图像

Table 2. Electrochemical analysis of Ni(OH)₂-HNT, NiFe-82 LDHs-HNT, NiCo-82 LDHs-HNT, NiMn-82 LDHs-HNT and their intrinsic activities toward OER**表 2.** Ni(OH)₂-HNT、NiFe-82 LDHs-HNT、NiCo-82 LDHs-HNT 和 NiMn-82 LDHs-HNT 的电化学分析及其对于 OER 过程的内在活性

Product	Electrochemically Active Surface Area (ECSA) (m ² ·g ⁻¹)	Double-layer Capacitance (C _{dl}) (mF·cm ⁻²)	Rough	J@1.5 V _{RHE} (mA·cm ⁻²)	J _{specific} @1.5 V _{RHE} (mA·cm ⁻²)
Ni(OH) ₂ -HNT	0.306	91.54	1.53	0.37	0.24
NiCo-82 LDHs-HNT	0.244	73.28	1.22	0.53	0.44
NiMn-82 LDHs-HNT	0.272	81.88	1.36	0.47	0.34
NiFe-82 LDHs-HNT-C	0.186	55.74	0.93	4.21	4.53
NiFe-82 LDHs-HNT-S	0.355	106.52	1.78	10.23	5.76

采用 X 射线光电子能谱(XPS)方法对 NiFe-82 LDHs-HNT-C 和 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的元素组成和表面的化学状态进行了研究。高分辨率 XPS Ni 2p 光谱如图 7(a)所示, 可以观察到位于 873.2 eV 的 Ni 2p_{1/2} 的峰和位于 855.7 eV 的 Ni 2p_{3/2} 的峰表明了 Ni²⁺ 的存在, 而另外两个分别位于 874.5 eV 和 856.8 eV 的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 特征峰与文献报道中的 Ni³⁺ 的 XPS 结果相吻合[13] [14], 表明了纳米管中三价 Ni 离子的存在。在 NiFe-82 LDHs-HNT-S 的 Fe 2p 光谱中(图 7(b)), Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 的特征峰分别位于 725.7 eV 和 712.5 eV 处出现, 表明 NiFe-82 LDHs-HNT-S 中存在 Fe³⁺ [15] [16]。与 NiFe-82 LDHs-HNT-C 相比, NiFe-82 LDHs-HNT-S 的 XPS 图谱没有明显的变化, 表明铁源的改变并没有对纳米管表面的化学态产生影响。

**Figure 7.** High-resolution XPS spectra of NiFe-82 LDHs-HNT-C and NiFe-82 LDHs-HNT-S: (a) Ni 2p and (b) Fe 2p**图 7.** NiFe-82 LDHs-HNT-C 和 NiFe-82 LDHs-HNT-S 高分辨 XPS 光谱: (a) Ni 2p 和(b) Fe 2p

3.4. 镍铁氢氧化物中空纳米管性能优化

随着合成中铁源的更换, 镍铁中空纳米管的元素比例和空间结构得到优化, 其 OER 催化性能也得到进一步优化。图 8(a)和图 8(b)展示了不同铁源的 NiFe-82 LDHs-HNT 的 LSV 图和 Tafel 图。可以看出, NiFe-82 LDHs-HNT-S, 在 10 mA·cm⁻² 的电流密度下过电位为 270.5 mV, 并且 Tafel 斜率降低至 80.8

$\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 催化性能相较于 NiFe-82 LDHs-HNT-C 有显著提升。图 8(c)展示了两种 NiFe-82 LDHs-HNT 的电化学交流阻抗谱(EIS), NiFe-82 LDHs-HNT-S 展现出更小的半圆半径, 表明了更低的电荷转移电阻和更快的电子传输速度。图 8(e)显示, NiFe-82 LDHs-HNT-S 和 NiFe-82 LDHs-HNT-C 的 C_{dl} 分别为 $106.52 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $55.74 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明具有更松散的结构 NiFe-82 LDHs-HNT-S 具有更大的电化学活性面积, 可以在反应过程中提供更多的活性位点。ECSA 归一化的 LSV (图 8(f)) 可以看到, 两种 NiFe-82 LDHs-HNT 归一化后的 LSV 曲线近似重合, 说明了二者的固有活性没有明显的差异。电化学测试结果表明, 改变铁源主要是通过调整纳米管中的镍铁比, 通过调整中空纳米管的表面形貌, 新颖的中空纳米管结构和大的电化学活性面积, 有利于电解质的进入, 不受产物的扩散限制, 气体产物也能更快的释放, 从而导致更高的电化学活性。

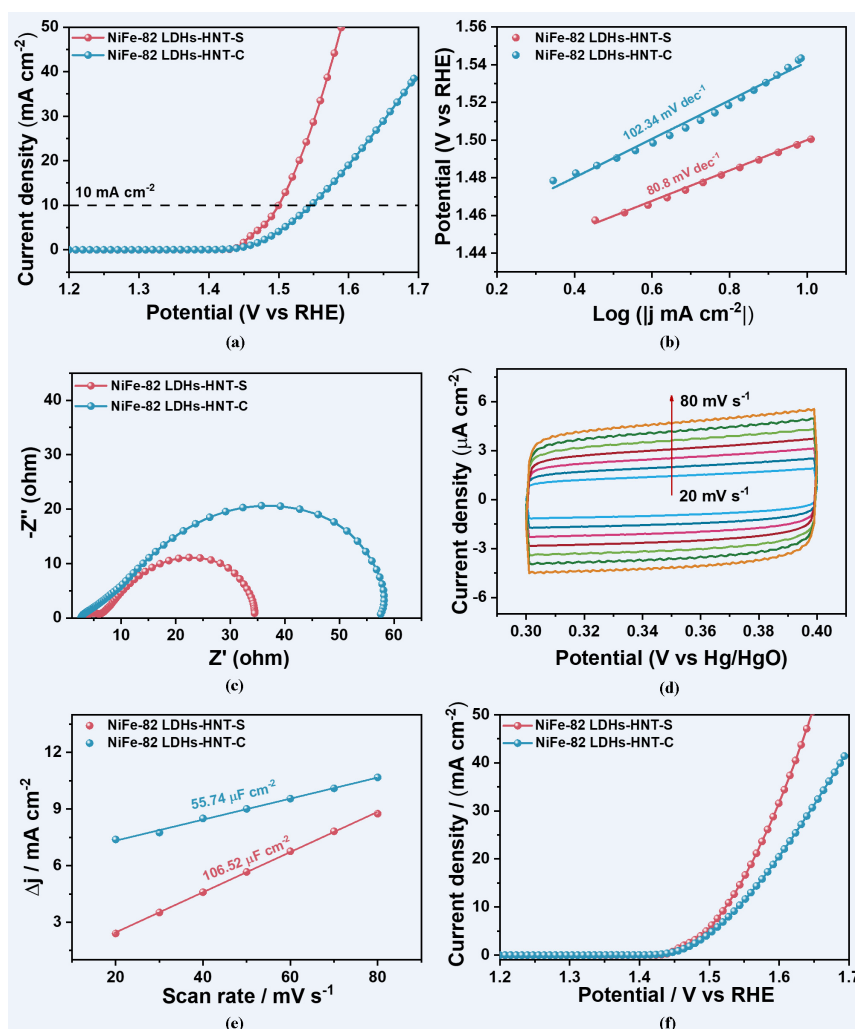


Figure 8. Electrochemical measurement results of NiFe-82 LDHs-HNT-S and NiFe-82 LDHs-HNT-C (a) LSV plots; (b) Tafel plots; (c) Nyquist plots obtained at 1.445 V vs RHE ; (d) Current density differences at 0.35 V vs Hg/HgO plotted against the scan rate; (e) The Cycle voltammograms (CV) curves of NiFe-82 LDHs-HNT-S at $0.3 \sim 0.4 \text{ V vs Hg/HgO}$; (f) LSV plots normalized by ECSA values.

图 8. NiFe-82 LDHs-HNT-S 和 NiFe-82 LDHs-HNT-C 的电化学测量结果(a) LSV 曲线图;(b) 塔菲尔斜率图;(c) 在电压 1.445 V vs RHE 下测得的奈奎斯特曲线;(d) 0.35 V vs Hg/HgO 的电流密度差异与扫描速率的关系图;(e) NiFe-82 LDHs-HNT-S 在 $0.3 \sim 0.4 \text{ V vs Hg/HgO}$ 的电势范围内不同扫速下测得的循环伏安图(CV)曲线;(f) 由 ECSA 值归一化的 LSV 图

最后, 为了确定最佳成分比例, 我们研究了不同金属元素比下的 NiFeLDHs-HNT-S 的电化学性能。如图 9 所示, NiFe 氢氧化物中空纳米管材料的 OER 性能与 Ni, Fe 元素比有关, 在 3 种具有不同 Ni, Fe 元素比的氢氧化物中空纳米管材料中, NiFe-82 LDHs HNT-S 显示出最佳的 OER 电化学活性, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下展现出最低的过电位, NiFe-91 LDHs HNT-S 和 NiFe-73 LDHs HNT-S 的过电位分别为 290.5 mV 和 309.5 mV, 同时 NiFe-82 LDHs HNT-S 也展现出最低的塔菲尔斜率。表明 NiFe-82 LDHs HNT-S 具有最有利的反应动力学。

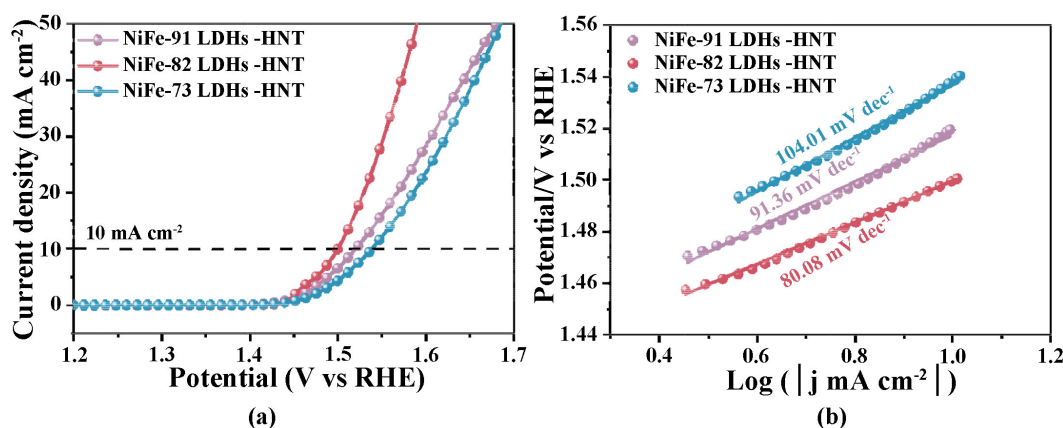


Figure 9. Electrochemical measurement results of NiFeLDHs-HNT-S (a) LSV plots; (b) Tafel plots

图 9. 不同元素比例的 NiFeLDHs-HNT-S 的电化学测量结果(a) LSV 曲线图; (b)塔菲尔斜率图

4. 结论

总之, 本文通过简单地模板法制备了一系列具有不同元素组成的二元中空结构氢氧化物纳米管, 不同过渡金属元素的掺杂对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米管的电催化性能均有显著的提升, 其中 Fe 的掺入对于 OER 性能的提升最明显。虽然, 相较于其他的二元氢氧化物纳米管 NiFe-82 LDHs-HNT 的电化学活性面积较低, 但是由于其单位面积内的活性位点具有更高的固有活性, 因此表现出有竞争力的电催化活性。通过改变合成过程中的铁源, 可以提升电化学活性面积从而优化 NiFe-82 LDHs-HNT 的电催化性能, NiFe-82 LDHs-HNT-S 仅需要 270.5 mV 的过电势就能实现 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 同时表现出 $80.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的低 Tafel 斜率。这种构架同时具备热力学和动力学优势的催化剂的策略为电催化水分解的发展提供了一个可供选择的方向。

基金项目

国家自然科学基金项目(51874357 和 U20A20123)。

参考文献

- [1] Wang, D., Zhang, Z., Zhang, D., Zheng, Z., Chen, G., Zhang, N., Liu, X. and Ma, R. (2022) Carbon Coated Nb_2O_5 Nanosheets via Dopamine-Induced Phase Transition for High-rate Lithium-ion Battery. *Journal of Power Sources*, **530**, 231274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231274>
- [2] Xu, Y., Wang, C., Huang, Y. and Fu, J. (2021) Recent Advances in Electrocatalysts for Neutral and Large-Current-Density Water Electrolysis, *Nano Energy*, **80**, Article No. 105545. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105545>
- [3] Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A.M., Meena, A., Tiwari, J.N., Lee, W.-G., Yoon, T. and Kim, K.S. (2017) Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, **7**, 7196-7225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>

-
- [4] Dinh, K.N., Zheng, P., Dai, Z., Zhang, Y., Dangol, R., Zheng, Y., Li, B., Zong, Y. and Yan, Q. (2018) Ultrathin Porous NiFeV Ternary Layer Hydroxide Nanosheets as a Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Small*, **14**, 1703257. <https://doi.org/10.1002/sml.201703257>
- [5] Lin, Y., Tian, Z., Zhang, L., Ma, J., Jiang, Z., Deibert, B. J., Ge, R. and Chen, L. (2019) Chromium-Ruthenium Oxide Solid Solution Electrocatalyst for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media. *Nature Communications*, **10**, Article No. 162. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08144-3>
- [6] Yao, Y., Hu, S., Chen, W., Huang, Z.-Q., Wei, W., Yao, T., Liu, R., Zang, K., Wang, X., Wu, G., *et al.* (2019) Engineering the Electronic Structure of Single Atom Ru Sites via Compressive Strain Boosts Acidic Water Oxidation Electrocatalysis. *Nature Catalysis*, **2**, 304-313. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0246-2>
- [7] Liu, X., Chen, Z. and Cao, M. (2020) NiFe Layered Double Hydroxide on Nitrogen Doped TiO₂ Nanotube Arrays toward Efficient Oxygen Evolution. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 5960-5967. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01064>
- [8] Chen, M., Lu, S., Fu, X.Z. and Luo, J.L. (2020) Core-Shell Structured NiFeSn@NiFe (Oxy)Hydroxide Nanospheres from an Electrochemical Strategy for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Science*, **7**, Article ID: 1903777. <https://doi.org/10.1002/advs.201903777>
- [9] Yu, L., Yang, J.F., Guan, B.Y., Lu, Y. and Lou, X.W.D. (2018) Hierarchical Hollow Nanoprisms Based on Ultrathin Ni-Fe Layered Double Hydroxide Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Activity towards Oxygen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 172-176. <https://doi.org/10.1002/anie.201710877>
- [10] Fan, K., Ji, Y., Zou, H., Zhang, J., Zhu, B., Chen, H., Daniel, Q., Luo, Y., Yu, J. and Sun, L. (2017) Hollow Iron-Vanadium Composite Spheres: A Highly Efficient Iron-Based Water Oxidation Electrocatalyst without the Need for Nickel or Cobalt. *Angew. Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 3289-3293. <https://doi.org/10.1002/anie.201611863>
- [11] Lin, L., Chen, M. and Wu, L. (2019) Hierarchical Iron-Doped Nickel Diselenide Hollow Spheres for Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 4737-4744. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00337>
- [12] Zhou, D., Li, P., Lin, X., McKinley, A., Kuang, Y., Liu, W., Lin, W.F., Sun, X. and Duan, X. (2021) Layered Double Hydroxide-Based Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: Identification and Tailoring of Active Sites, and Superaerophobic Nanoarray Electrode Assembly. *Chemical Society Reviews*, **50**, 8790-8817. <https://doi.org/10.1039/d1cs00186h>
- [13] Zheng, Z., Guo, Y., Wan, H., Chen, G., Zhang, N., Ma, W., Liu, X., Liang, S. and Ma, R. (2022) Anchoring Active Sites by Pt₂FeNi Alloy Nanoparticles on NiFe Layered Double Hydroxides for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Energy & Environmental Materials*, **5**, 270-277. <https://doi.org/10.1002/eem2.12164>
- [14] Zhang, J., Yu, L., Chen, Y., Lu, X.F., Gao, S. and Lou, X.W.D. (2020) Designed Formation of Double-Shelled Ni-Fe Layered-Double-Hydroxide Nanocages for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **32**, 1906432. <https://doi.org/10.1002/adma.201906432>
- [15] Wang, P.C., Wan, L., Lin, Y.Q. and Wang, B.G. (2019) NiFe Hydroxide Supported on Hierarchically Porous Nickel Mesh as a High-Performance Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting at Large Current Density. *ChemSusChem*, **12**, 4038-4045. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901439>
- [16] Trotochaud, L., Young, S.L., Ranney, J.K. and Boettcher, S.W. (2014) Nickel-Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 6744-6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>