

# Fe掺杂NiO/NiSe<sub>2</sub>空心纳米球的制备及其析氧性能研究

程凤如\*, 孙志裕, 熊凡, 罗惜情

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥230009)

**摘要:**采用沉淀法制备铁掺杂镍碳酸盐纳米球前驱体,并对其进行硒化处理,得到性能优异的铁掺杂的氧化镍和硒化镍的混合物(Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>)电催化剂。利用XRD、XPS、TEM、FESEM等手段对材料的结构和组成进行表征,并对其进行了电化学性能测试。结果表明,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>电催化剂材料具有优异的析氧性能,在1.0 mol/L KOH电解液中,在10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下所需过电势仅为323 mV,并具有显著的长期稳定性,作为析氧反应催化剂具有很好的应用前景。

**关键词:**硒化; Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>; 空心纳米球; 析氧反应

**中图分类号:** TM912.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)11-0145-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.031

## Preparation of Fe-doped NiO/NiSe<sub>2</sub> hollow nanospheres and study on their properties for oxygen evolution

CHENG Feng-ru\*, SUN Zhi-yu, XIONG Fan, LUO Xi-qing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Iron-doped nickel carbonate nanosphere precursor is prepared through precipitation method and selenized to make a mixture of iron-doped nickel oxide and nickel selenide (Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>). The structure and composition of Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> are characterized by means of XRD, XPS, TEM and FESEM, and the electrochemical performance is tested. As expected, Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> prepared exhibits excellent electrochemical performance for oxygen evolution reaction. It shows that Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> needs only an overpotential of 323 mV at 10 mA·cm<sup>-2</sup> of current density in a 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH solution, and keeps a long period remarkable stability. It delivers excellent application prospects as an oxygen evolution reaction catalyst.

**Key words:** selenization; Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>; hollow nanospheres; oxygen evolution reaction

随着能源消费危机的加剧以及环境的持续恶化,开发环保、可再生和清洁的能源成为社会进步与发展的首要任务<sup>[1]</sup>。电解水生产的清洁能源氢气和氧气已经成为清洁能源的一种替代品。电催化析氧反应作为水分解的半反应因需要较大的过电势而成为目前研究的难点。能在较低过电势下提供较大的电流密度并具有显著的长期稳定性的催化剂已经受到大家的关注。贵金属催化剂RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>是目前最好的OER电催化剂。然而,昂贵和稀缺性限制了这些贵金属电催化剂的大规模应用<sup>[2]</sup>。因此,寻找一种具有催化性能优异的非贵金属电催化剂非常重要。

非贵金属电催化剂中过渡金属氧化物、氢氧化物、硫化物以及硒化物作为析氧反应催化剂已成为研究热点<sup>[3-5]</sup>。除了化学组成外,催化性能还与电催化剂的结构密切相关。由于空心结构催化剂独特的结构特点使其在电解水析氧领域得到广泛地应

用。高的比表面积和薄壳赋予空心结构催化剂丰富的表面活性位点和高的扩散效率<sup>[6]</sup>。近年来,人们对具有多壳结构和多组分的复合空心材料进行了研究,以提高电解水的析氧效率。如Lou课题组<sup>[7]</sup>以自模板法用氨选择性蚀刻处理纳米管前体合成镍-铁混合二硒化物空心立方纳米笼材料电催化剂,在碱性条件下表现出优异的OER性能,在10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下,仅需240 mV的过电位,塔菲尔斜率为24 mV/dec,并且具有良好的稳定性。

笔者用沉淀法制备铁掺杂氧化镍和硒化镍混合物的空心纳米球析氧催化剂,该催化剂具有较多的活性位点、较低的过电势和高稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 氧化镍和硒化镍的混合物(NiO/NiSe<sub>2</sub>)纳米球的制备<sup>[6]</sup>

采用沉淀法制备氧化镍和硒化镍的混合物

收稿日期:2019-02-20;修回日期:2019-09-18

作者简介:程凤如(1993-),女,硕士研究生,主要从事无机纳米材料的电催化性能研究,通讯联系人,1369444519@qq.com。

(NiO/NiSe<sub>2</sub>) 纳米球。先将 0.327 g NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解于 50 mL 蒸馏水中形成均匀的绿色溶液 A, 2.15 g 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶解于 50 mL 的蒸馏水中形成均匀的溶液 B, 随后将 B 加入到 A 溶液中形成绿色沉淀。配置 1.0 mol/L 的 Se 离子溶液<sup>[8]</sup>, 取 20 mL Se 离子溶液, 将 0.1 g 镍碳酸盐前驱加入该溶液中并搅拌反应 1 h, 离心, 洗涤, 干燥, 在 350℃ N<sub>2</sub> 氛围下煅烧 2 h, 得到产物 NiO/NiSe<sub>2</sub>。

### 1.2 铁掺杂氧化镍 (Fe-NiO) 和 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 空心纳米球的制备

采用沉淀法制备铁掺杂氧化镍 (Fe-NiO) 和 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 空心纳米球。先将 0.310 g NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解于 50 mL 蒸馏水中形成均匀的绿色溶液 A, 2.15 g 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶解于 50 mL 的蒸馏水中形成均匀的溶液 B, 随后将溶液 B 加入到溶液 A 中形成绿色沉淀, 反应 20 min 后, 将溶解好的硫酸铁溶液 (0.062 5 mmol) 缓慢加入到上述沉淀中, 在室温下持续搅拌反应 5 h, 得到碳酸盐前驱体。将其离心, 洗涤, 干燥, 并在 350℃、N<sub>2</sub> 气氛下煅烧 2 h 得到 Fe-NiO; 用上述方法 Se 化后并在 350℃、N<sub>2</sub> 气氛下煅烧 2 h 得到 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>。

### 1.3 样品的物性表征

利用 Rigaku D/max-rB ( $\lambda = 1.541\ 78\ \text{\AA}$ ) 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试样品的组成, Cu K $\alpha$  辐射, 扫描范围 10~80°; 通过配备双晶单色 Al K X 射线源的 ESCALAB250Xi (美国 Thermo) 能谱仪进一步研究样品的化学组成。样品形貌和结构通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM) (日立 SU8020) 和日本 JEM-1400flash 透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌和微观结构进行分析表征。

### 1.4 样品的电化学性能测试

电化学性能测试选用上海辰华生产的 CHI-760E 双恒电位仪。采用三电极系统进行测试, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为对电极, 样品负载在玻碳电极 (GCE, 面积 0.196 cm<sup>2</sup>) 上为工作电极。

取 10 mg 催化剂分散于乙醇/Nafion 溶液 (1 100 mL, V(乙醇)/V(Nafion) = 10:1) 中超声 40 min, 然后将 6  $\mu$ L 分散良好的催化剂用移液枪滴在玻碳电极表面, 自然晾干后进行测试。测试所得的电位均转化为可逆氢电极电位 ( $E_{\text{RHE}}$ ), 其计算式为:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.059\text{pH}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构形貌表征

镍碳酸盐前驱和 e-NiO/NiSe<sub>2</sub> 的表征结果如图 1 所示。

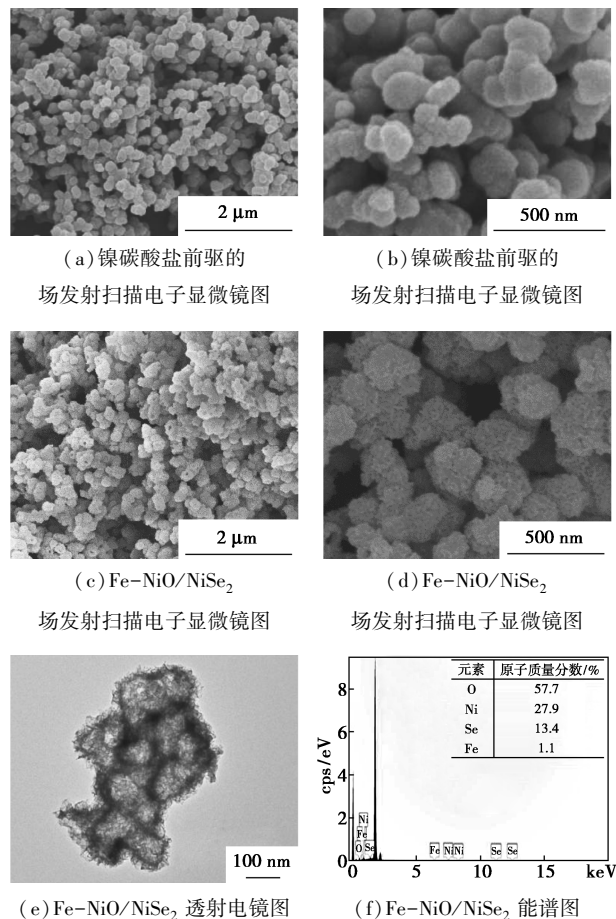
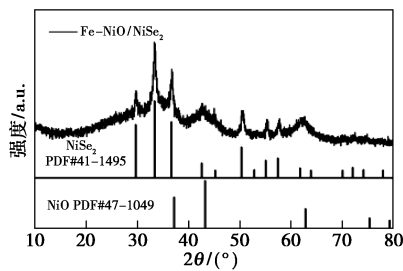


图 1 镍碳酸盐前驱和 e-NiO/NiSe<sub>2</sub> 的表征结果

由图 1(a)、图 1(b) 可以看出, 镍碳酸盐的前驱体为均匀的纳米球, 并且表面光滑。由图 1(c)、图 1(d) 可以看出, 当铁引入后产物的形貌表面变得粗糙, 高倍 FESEM 图片显示表面长有细小的纳米片, 可以为反应提供更多的活性位点。由图 1(e) 可以看出, 样品呈现为超薄的空心纳米球壳层结构。从图 1(f) 可以看出, Ni 和 Fe 的质量分数与 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 投料比相符合。

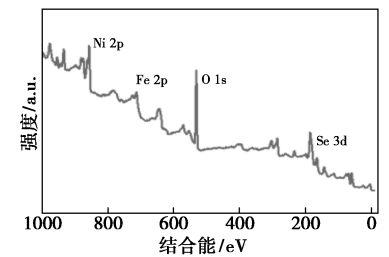
Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 所有衍射峰都指标化为 NiO (PDF#47-1049) 和 NiSe<sub>2</sub> (PDF#41-1495)。产物主要由立方相的 NiSe<sub>2</sub> 和 NiO 组成。铁的质量分数比较少, 在 XRD 中没有体现出来, 也没有检测到其他杂质峰, 结合图 1 中的数据说明, 成功合成了 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>, 并且所有强峰都表明样品具有良好

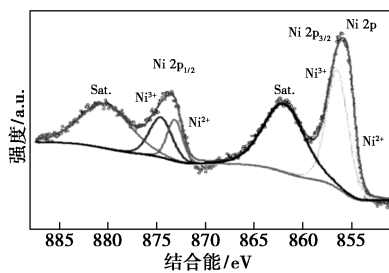
图2 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 的X射线衍射图

的结晶性。

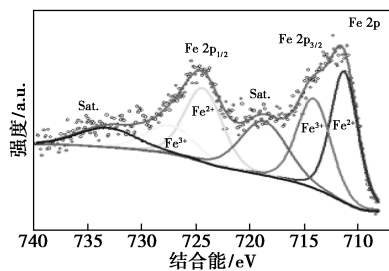
为了进一步研究产物的化学成分,采用X射线光电子能谱仪(XPS)对Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>空心纳米球进行了研究,结果如图3所示。



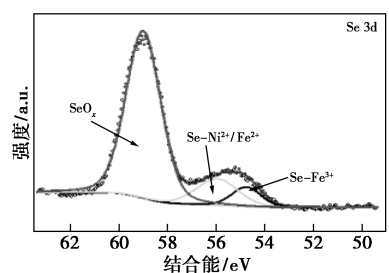
(a) 全谱



(b) Ni 2p



(c) Fe 2p



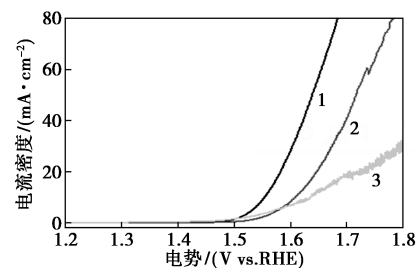
(d) Se 3d

图3 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 的X射线光电子能谱图

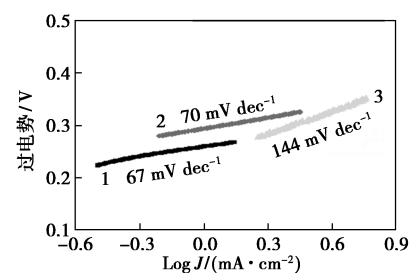
从图3(a)中可以看出,全谱图中出现了Ni、Fe、Se、O的峰。由图3(b)中可以看出,Ni以Ni<sup>2+</sup>和Ni<sup>3+</sup>形式存在,856.0 eV和874.5 eV处的峰代表Ni<sup>2+</sup>,855.3 eV和873.8 eV处的峰值代表Ni<sup>3+</sup>。862.9 eV和880.6 eV处的2个卫星峰分别与镍的氧化物Ni 2p<sub>3/2</sub>和Ni 2p<sub>1/2</sub>很好地吻合<sup>[9]</sup>。另外,由图3(c)中可以看出,Fe 2p电子谱图中有2个振动卫星峰(718.1 eV和732.8 eV)和Fe 2p<sub>3/2</sub>、Fe 2p<sub>1/2</sub>的2个自旋轨道双峰,与文献[10]中Fe 2p的XPS分析很好地吻合。由图3(c)中可以看出,Se 3d图谱中54.6 eV和55.2 eV处的峰分别对应Se-Fe<sup>3+</sup>和Se-Ni<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup><sup>[11]</sup>。由此可知,Fe成功地引入到NiO/NiSe<sub>2</sub>混合物中,成功制备出Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>空心纳米球。

## 2.2 电化学性能测试

利用三电极系统研究了Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>催化剂在1.0 mol/L氢氧化钾电解液中的OER性能,结果如图4所示,催化剂的负载量为0.29 mg/cm<sup>2</sup>。



(a) LSV 曲线



(b) 对应塔菲尔斜率

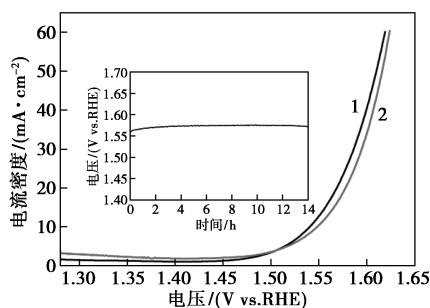
1—Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>; 2—Fe-NiO; 3—NiO/NiSe<sub>2</sub>

图4 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 催化剂的LSV曲线及对应的塔菲尔斜率

由图4(a)中可以看出,掺杂铁的样品的起始电位在1.48 V(相对于可逆氢电极),优于NiO/NiSe<sub>2</sub>(1.52 V)和Fe-NiO(1.51 V)。此外,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>在10 mA/cm<sup>2</sup>时过电势仅为323 mV,比NiO/NiSe<sub>2</sub>和Fe-NiO的过电势分别低55 mV和82 mV。为了进一步评价Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub>的OER性能,研究

了催化剂的塔菲尔斜率。塔菲尔曲线由极化曲线通过塔菲尔方程( $\eta = b \times \log j + a$ , 其中: $\eta$  为过电位, $j$  为电流密度, $b$  为塔菲尔斜率)导出。由图 4(b)可以看出,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 明显增强了 OER 的动力学过程,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 塔菲尔斜率约为 67 mV/dec, NiO/NiSe<sub>2</sub> 和 Fe-NiO 对应的塔菲尔斜率分别为 70 mV/dec 和 144 mV/dec。结果表明,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 催化剂具有更优异的 OER 性能。

为了进一步研究 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 作为 OER 催化剂的稳定性,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 纳米空心球在扫速为 50 mV/s、扫描范围为 0.2~0.6 V(相对于 Ag/AgCl)循环 1 000 次后前后极化曲线如图 5 所示。



1—循环第 1 次;2—循环 1 000 次

图 5 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 初始及循环 1 000 圈后的极化曲线(插图为 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 的计时电位曲线)

由图 5 可以看出,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的极化电势仅增加了 8 mV。用计时电位法(V-T)评估掺杂铁样品的稳定性能力,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 的情况下,在 14 h 内工作电位( $\approx 1.56$  V)基本恒定,证明其具有良好的稳定性。

### 3 结论

采用沉淀法制备铁掺杂镍碳酸盐纳米球,并对其进行硒化处理,得到 Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 空心纳米球。电化学析氧性能测试结果表明,该催化剂在碱性条件下,达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度时过电势仅为 325 mV,稳定性长达 14 h。该复合空心材料具有特殊的空间结构,超薄的壳层可以提供巨大的电极/电解液接触界面,加速了电化学过程中的离子扩散。

可见,Fe-NiO/NiSe<sub>2</sub> 空心纳米球作为析氧反应催化剂具有很大的应用前景。

### 参考文献

- [1] Yu B, Qi F, Zheng B, *et al.* One-pot synthesis of self-assembled coral-like hierarchical architecture constructed by polymorphic CoSe<sub>2</sub> nanocrystals as superior electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 277: 161-167.
- [2] Du Y, Luo W, Cheng G. Colloidal synthesis of urchin-like Fe doped NiSe<sub>2</sub> for efficient oxygen evolution[J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 6821-6825.
- [3] Yang Y, Zhang K, Lin H, *et al.* MoS<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heteronanorods as efficient and stable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 2357-2366.
- [4] Huang Y, Feng C, Wu H, *et al.* Hybrids of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoSe<sub>2</sub> as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 53: 1123-1134.
- [5] Chen T, Li S, Wen J, *et al.* Rational construction of hollow core-branch CoSe<sub>2</sub> nanoarrays for high-performance asymmetric supercapacitor and efficient oxygen evolution [J]. *Small*, 2018, 14: 1700979.
- [6] Wang X, Yu L, Guan B, *et al.* Metal-organic framework hybrid-assisted formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co-Fe oxide double-shelled nanoboxes for enhanced oxygen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (29): 1801211.
- [7] Nai J, Lu Y, Yu L, *et al.* Formation of Ni-Fe mixed diselenide nanocages as a superior oxygen evolution electrocatalyst [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1703870.
- [8] Zhou Z, Zhang W, Zhao W, *et al.* A replacement etching route to CuSe with a hierarchical hollow structure for enhanced performance in lithium ion batteries [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(2): 359-368.
- [9] Fang Z, Peng L, Lv H, *et al.* Metallic transition metal selenide holey nanosheets for efficient oxygen evolution electrocatalysis [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9550-9557.
- [10] Gopi C, Reddy A E, Kim H J. Wearable superhigh energy density supercapacitors using hierarchical ternary metal selenides composite of CoNiSe<sub>2</sub> microspheres decorated with CoFe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> nanorods [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 7439-7448.
- [11] Yu S H, Gu C, Hu S, *et al.* Synthesis of Sub-2 nm Fe-Doped NiSe<sub>2</sub> nanowires and their surface confined oxidation for oxygen evolution catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 4020-4024. ■