

氮掺杂碳纤维负载镍钴硒化物的制备及其电催化析氢性能

于 静* 张 婷 刘 琦 刘婧媛 王 君

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 以静电纺丝制备的纤维为前驱体,通过煅烧、硒化处理等工艺合成了负载双金属硒化物纳米粒子的氮掺杂碳纤维(NCF)材料((Ni,Co)Se₂/NCF),并对其进行了一系列相关的表征,研究了其在酸性和碱性条件下的析氢性能。(Ni,Co)Se₂纳米粒子被锚定于NCF中,有效地阻止了纳米粒子的聚集,提供了更多的催化活性位点。电催化析氢性能测试的结果表明:在1 mol·L⁻¹ KOH溶液中,(Ni,Co)Se₂/NCF在10 mA·cm⁻²电流密度下所需的过电位为102.3 mV,塔菲尔斜率为144.0 mV·dec⁻¹。在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中,(Ni,Co)Se₂/NCF达到10 mA·cm⁻²电流密度所需的析氢过电位为95.5 mV,塔菲尔斜率为115.2 mV·dec⁻¹,表现出优异的电催化析氢性能。

关键词: 电催化; 静电纺丝; 碳纤维; 双金属效应; 析氢反应

中图分类号: O614.81+3; O614.81+2; O613.52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)01-0063-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.021

Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Fiber Supported Nickel-Cobalt Selenides for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance

YU Jing* ZHANG Ting LIU Qi LIU Jing-Yuan WANG Jun

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: Nitrogen-doped carbon fiber (NCF) loaded bimetal selenide nanoparticle material ((Ni,Co)Se₂/NCF) was synthesized by calcination and selenium treatment using electrospun fibers as the precursor. A series of related characterization was carried out, and the hydrogen evolution properties of the materials were studied under acidic and alkaline conditions. (Ni,Co)Se₂ nanoparticles were anchored in NCF, which effectively prevents the aggregation of nanoparticles and provides more catalytic active sites. The electrocatalytic hydrogen evolution test results showed that in 1 mol·L⁻¹ KOH solution, the overpotential of (Ni,Co)Se₂/NCF was 123.3 mV at the current density of 10 mA·cm⁻², and the Tafel slope was 144.0 mV·dec⁻¹. In 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution, the overpotential of hydrogen evolution required for (Ni,Co)Se₂/NCF to reach the current density of 10 mA·cm⁻² was 95.5 mV, and the Tafel slope was 115.2 mV·dec⁻¹, indicating excellent electrocatalytic hydrogen evolution performance.

Keywords: electrocatalysis; electrospinning; carbon fiber; bimetallic synergy; hydrogen evolution reaction

科技及工业的发展带来了严重的环境和能源危机,开发可持续发展的氢能源是当务之急^[1-2]。贵金属材料是常用的电解水制氢催化剂,但成本高、储量低等缺点限制了其在商业中的大规模使用。过渡金属的地壳含量丰富、成本相对低,成为电解

水制氢的潜在催化剂^[3]。常用的过渡金属催化剂主要包括过渡金属基氧化物^[4-5]、硫化物^[6-7]、硒化物^[8]以及磷化物^[9]等。然而,过渡金属基材料电化学动力学过程缓慢,需要达到较高的过电位才能实现氢气的析出,是目前研究所面临的重大挑战。

收稿日期:2021-07-05。收修改稿日期:2021-11-16。

国家自然科学基金(No.51901055)和黑龙江省自然科学基金(No.LH2019E025)资助。

*通信联系人。E-mail:jing.yu@hrbeu.edu.cn

由2种不同的元素组成的具有一定几何结构的双金属纳米结构材料,表现出远远优于单金属纳米粒子的物理化学特性,具有更优异的性能。二元镍钴的尖晶石材料(NiCo_2O_4)被广泛应用于磁性材料^[10]、锂离子电池^[11]、氢燃料电池^[12]、传感器^[13]等领域。然而, NiCo_2O_4 的电导率较低,在一定程度上限制了其电化学性能。与氧化物和硫化物相比,过渡金属硒化物(M_xSe , $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe)的金属导电特性能促进电催化过程中的高效电子转移,从而表现出较好的电催化性能^[14]。

基于上述思路,我们通过静电纺丝技术及低温煅烧的方法,合成负载双金属镍钴氧化物的氮掺杂碳纤维结构($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$),以使得活性纳米粒子充分暴露。通过研究煅烧温度对产物形貌的影响,获得形貌结构及性能最优良的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$,并采用煅烧硒化构建一种固定于NCF上的双金属硒化物纳米颗粒($(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$)。同时,考察硒化温度、硒粉含量对产物物相、结构及形貌的影响,并对制备的产物在酸性和碱性介质中的电催化析氢性能进行研究,旨在通过硒化提升材料的本征导电性,利用双金属之间的相互作用显著提升材料的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)购自天津市大茂化学试剂厂;硒粉(Se)购自国药集团化学试剂有限公司;聚丙烯腈($(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$, PAN, $M_w=150\,000$)购自Sigma-Aldrich。所有试剂均为分析纯且未经进一步提纯。

1.2 材料的制备

1.2.1 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 的制备

首先合成纺丝前驱体溶液,将4 mmol六水合硝酸镍和4 mmol六水合硝酸钴加入到18 mL DMF溶液中,搅拌20 min使其完全溶解,之后缓慢加入1.2 g PAN,在60 °C下搅拌2 h,得到分散均匀的前驱体溶液。静电纺丝电压设置为20 kV,喷头到铝箔的接收距离为20 cm,喷速设置为1 mL·h⁻¹。将纺丝制得的纤维薄膜进行煅烧处理,具体的步骤:将纤维薄膜放入小瓷舟中,然后放入管式炉,在空气气氛中,以3 °C·min⁻¹的升温速率升温至250 °C并保温1 h,之后继续以3 °C·min⁻¹的升温速率升温至400 °C,保温2 h,将得到的样品命名为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 。

作为对比,在未进行预氧化且其他条件均相同的条件下,分别在350、400、500 °C下进行煅烧,获得的样品依次命名为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}-1$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}-2$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}-3$ 。

1.2.2 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 的制备

称取上述50 mg $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 与0.2 g硒粉一起放入管式炉内,硒粉置于管式炉上游,在高纯氮气气氛下,以3 °C·min⁻¹的升温速率升温至350 °C煅烧,保温2 h,将制备得到的样品命名为 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 。作为对比,在相同的质量(0.2 g硒粉)和气氛条件下,在450 °C下煅烧硒化,得到的样品命名为 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_2/\text{NCF}-1$;取0.4 g硒粉,在350 °C、氮气气氛条件煅烧硒化1 h,得到的样品命名为 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_2/\text{NCF}-2$;取0.4 g硒粉,在500 °C、氮气气氛条件下,煅烧硒化1 h,得到的样品命名为 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Se}_2/\text{NCF}-3$ 。

1.3 材料的表征

采用日本JEOL公司D/max-TTR-Ⅲ型X射线粉末衍射仪表征样品的物相,辐射源为Cu $K\alpha$,波长 $\lambda=0.154\,178\text{ nm}$,测试电压为40 kV,测试电流为150 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$;采用美国FEI公司FEI Talos F200X透射电子显微镜(TEM,加速电压为200 kV)和德国卡尔蔡司公司JEOLJSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM,加速电压为5 kV)对材料的微观形貌进行表征;采用美国Thermo Fisher Scientific公司ThermoFisher Escalab型光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面元素价态。

1.4 电催化性能测试

工作电极制备方法如下:将泡沫镍分别在硝酸、丙酮、无水乙醇和去离子水中浸泡并超声处理30 min,之后用去离子水冲洗干净,干燥备用。称取5 mg制备好的样品加入到40 μL 5% Nafion溶液、480 μL 去离子水和480 μL 异丙醇的混合溶液中,超声分散。用移液枪量取120 μL 的混合液滴在经过预处理的泡沫镍上(1 cm×0.5 cm),晾干备用。催化剂的负载量为1.2 mg·cm⁻²。

使用CHI-760E辰华电化学工作站测试样品的电催化析氢性能。采用传统的三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为石墨棒电极,工作电极为负载样品的泡沫镍电极,电解液为1 mol·L⁻¹ KOH或者0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液。线性扫描伏安法(LSV)测试的扫描速度为2 mV·s⁻¹,阻抗测试频率为10⁻¹~10⁵ Hz。稳定性通过循环伏安(CV)测试前后的LSV曲线和计时电位曲线评价得到。

2 结果与讨论

首先对不同煅烧温度下的样品进行了XRD测试,如图1a所示,可以看到煅烧后的纳米碳纤维均出现位置相同的衍射峰,且随着温度的升高,衍射峰的强度逐渐增强。各衍射峰的位置与立方晶系的 NiCo_2O_4 (PDF No.20-0781)的峰一一对应,晶格常数 $a=b=c=0.811\text{ nm}$ 。除此之外,并没有观察到其它衍射峰的存在,进一步证明了所制备 NiCo_2O_4 材料具有较高的纯度。同时研究了硒化后各个样品的物相,如图1b所示,在不同煅烧温度和不同硒化含量的条件下,所制备样品的XRD峰与 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2$ (PDF No.29-1417)基本一致。位于 30.4° 、 33.9° 、 37.3° 、 43.2° 、 51.6° 、 56.2° 、 58.4° 和 62.6° 处的衍射峰分别对应 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2$ 的(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(230)、(321)和(400)晶面。

图2a为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 的SEM图。经过了预氧化过程后,在 350°C 进行煅烧处理的样品保持良好的

纤维形貌,平均直径在 $300\sim 500\text{ nm}$ 之间,纤维相互交错分布,在纤维的顶端,可以清楚地看到纳米纤维呈中空结构,该结构有利于电解液与电极的充分接触。纤维的表面呈凹凸不平的粗糙界面,该界面更有利于活性位点的充分暴露。经过 0.2 g 硒粉在 350°C 下硒化处理之后, $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 材料依旧保持良好的碳纤维结构,说明硒化对材料的形貌影响不大(图2b)。 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 材料粗糙的纤维表面上分布着大量粒径尺寸约为 50 nm 的颗粒。将 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2$ 纳米颗粒锚定在碳纤维上,有助于阻止纳米颗粒的聚集、迁移和分离,同时暴露更多的活性位点数,提高了材料的整体导电性,进而有利于提高其催化析氢活性。

图3为 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 的TEM图,该图进一步证实了碳纤维的形貌,与SEM测试结果一致。通过图3b的高分辨TEM(HRTEM)图观察可知, $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 的晶格条纹间距 $d=0.20\text{ nm}$,与 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2$ 的(220)晶面吻合。 $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 的EDS(能量色散X

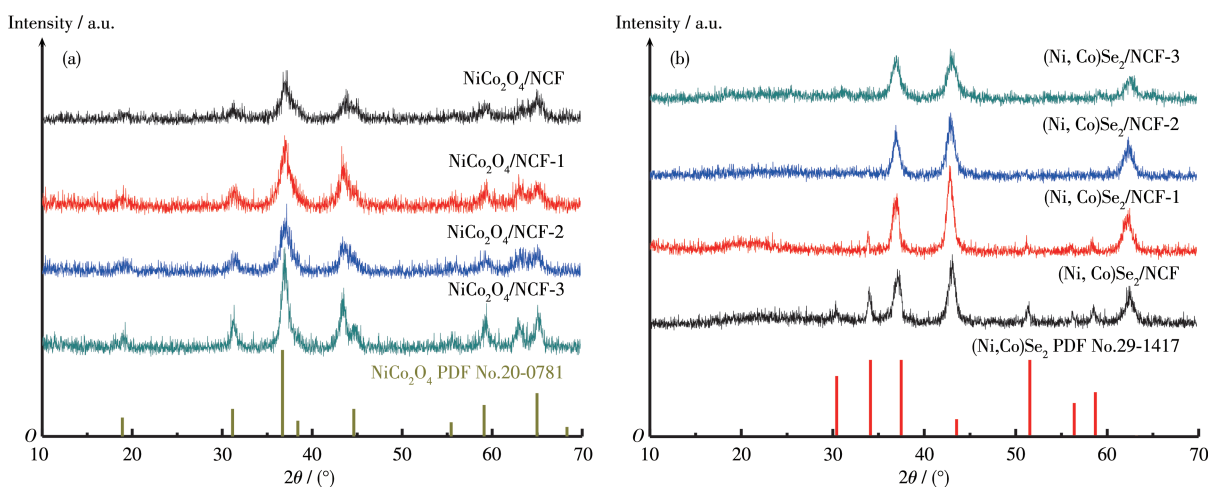


图1 所制备的(a)氧化物和(b)硒化物的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared (a) oxides and (b) selenides

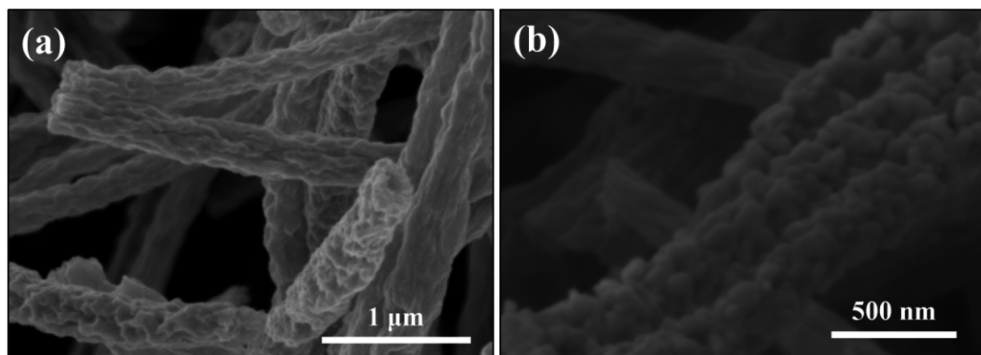


图2 (a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 和(b) $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 的SEM图

Fig.2 SEM images of (a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ and (b) $(\text{Ni, Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$

射线谱)元素分布图(图3c)显示了C、N、Co、Ni、Se在整个碳纤维中共存且均匀分布。

为了考察(Ni,Co)Se₂/NCF的比表面积和孔径分布情况,对其进行了N₂吸附-脱附等温线测试。如图4所示,(Ni,Co)Se₂/NCF的Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积约为36 m²·g⁻¹,平均孔径为38.5 nm。(Ni,Co)Se₂/NCF的N₂吸附-脱附曲线为典型的IV型等温线,在中高 p/p_0 (0.6~0.9)处出现了明显的滞后回环,表明了样品的介孔特性。

通过XPS测试对(Ni,Co)Se₂/NCF材料的表面化学元素及价态进行分析。由图5a可以看出,(Ni,Co)Se₂/NCF含有Ni、Co、Se、C、N、O元素,表明其具有较高的纯度。在Ni2p的谱图中,结合能为855.8与854.3 eV的峰属于Ni2p_{3/2},结合能为872.9和872.4 eV的峰属于Ni2p_{1/2},在Ni2p_{1/2}和Ni2p_{3/2}旁边各出现了一个卫星峰,结合能分别是879.3和861.0 eV,在

855.8 eV结合能处出现的分峰,是因为样品表面发生氧化,形成了Ni—O物种,这与之前的文献报道一致^[15]。在Co2p的谱图中,结合能为779.6和794.6 eV的峰对应Co—Se键中的Co2p_{3/2}和Co2p_{1/2},781.1和796.3 eV处出现的峰对应氧化的Co物种,此外,卫星峰出现在786.0和802.6 eV处。在Se3d谱图区域,55.0 eV处的峰归属于硒化物中的Se3d,58.9 eV附近的宽峰说明了Se的表面氧化状态^[16]。在C1s区域,285.8 eV处归属于C=N的峰证明了N的成功掺杂。N原子掺杂可优化局部电子结构,同时产生丰富的缺陷,从而有利于增强其催化活性^[17]。

在1 mol·L⁻¹ KOH溶液中考察了各个样品的电催化析氢活性。首先对比了不同温度下煅烧得到的NiCo₂O₄/NCF、NiCo₂O₄/NCF-1、NiCo₂O₄/NCF-2、NiCo₂O₄/NCF-3的性能。图6a为样品的LSV曲线,由图可知,4种NiCo氧化物在10 mA·cm⁻²电流密度下

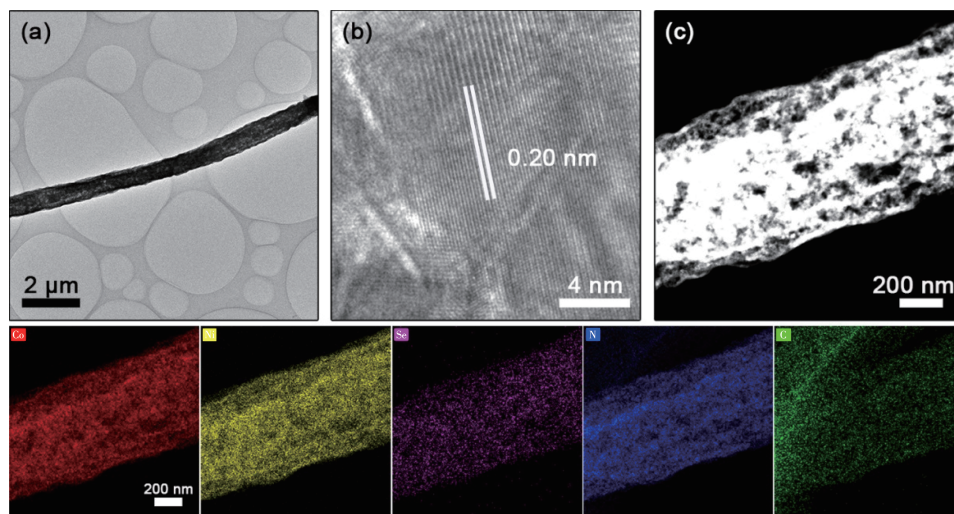


图3 (Ni,Co)Se₂/NCF的(a) TEM图、(b) HRTEM图和(c) EDS元素映射图

Fig.3 (a) TEM image, (b) HRTEM image and (c) EDS element mappings of (Ni,Co)Se₂/NCF

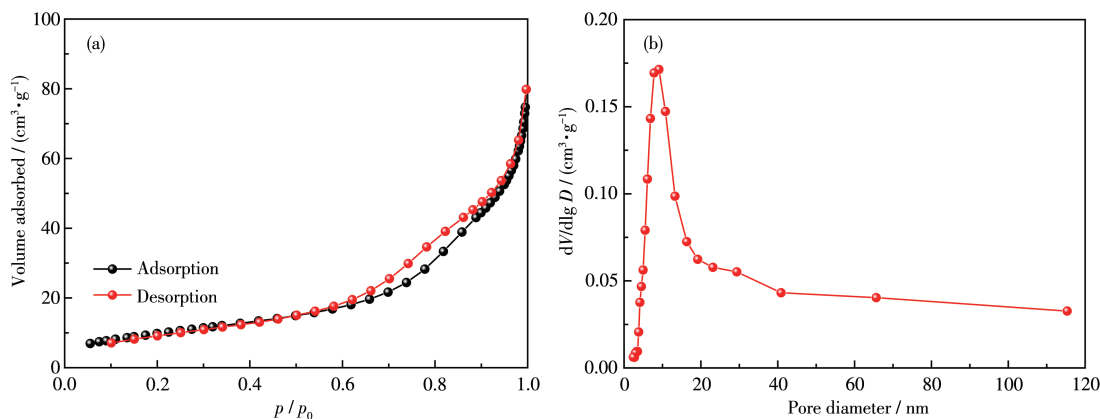


图4 (Ni,Co)Se₂/NCF的(a) N₂吸附-脱附等温线和(b) 对应的孔径分布曲线

Fig.4 (a) N₂ adsorption-desorption isotherm and (b) corresponding pore size distribution curve of (Ni,Co)Se₂/NCF

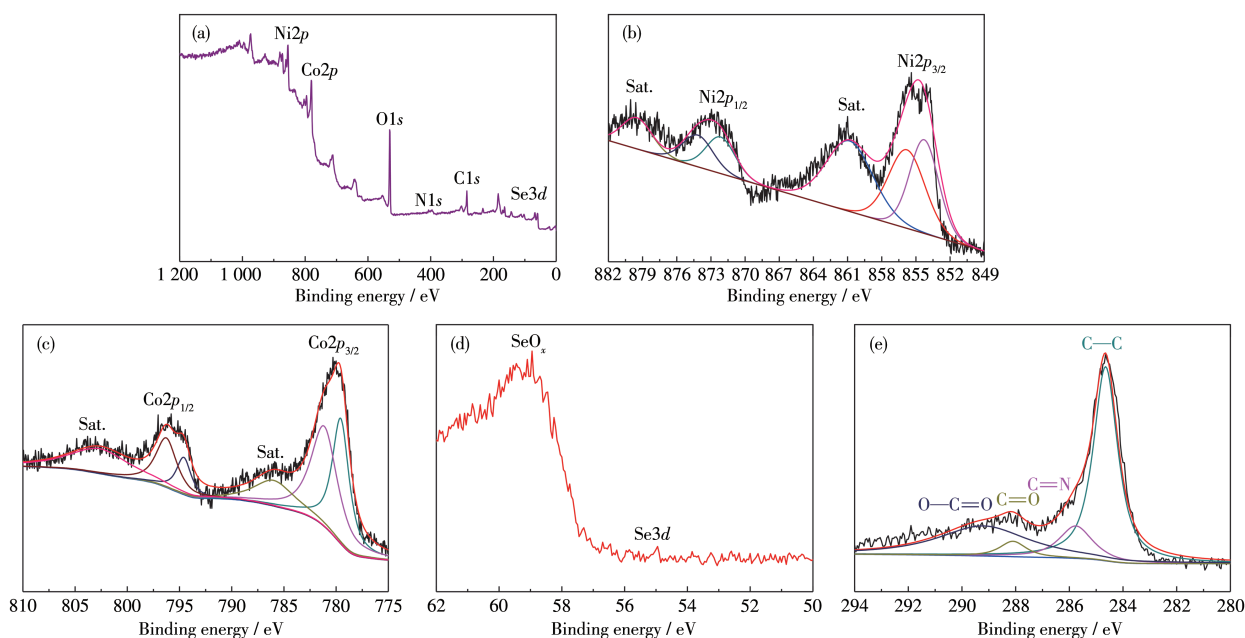


图5 (Ni,Co)Se₂/NCF的(a) XPS总谱图及(b) Ni2p、(c) Co2p、(d) Se3d、(e) C1s XPS谱图

Fig.5 (a) XPS survey spectrum and (b) Ni2p, (c) Co2p, (d) Se3d, (e) C1s XPS spectra of (Ni,Co)Se₂/NCF

虽然表现出接近的过电位值,但相比于其它电极, NiCo₂O₄/NCF随着过电位的增大电流密度变化更加明显,在100 mA·cm⁻²电流密度下表现出比其它3种电极更小的过电位值,因此我们选择NiCo₂O₄/NCF进行后续的硒化实验。为了探究NiCo₂O₄/NCF性能优异的原因,我们测试了4种电极在20~200 mV·s⁻¹扫速下的CV曲线并计算了在固液界面的双电层电容值(C_{dl}),其与电极的电化学活性表面积(ECSA)成正比, C_{dl} 值越大表面电极材料的ECSA越大^[18]。如图6b~6f所示, NiCo₂O₄/NCF的 C_{dl} 值为0.99 mF·cm⁻²,大于NiCo₂O₄/NCF-1的0.84 mF·cm⁻²、NiCo₂O₄/NCF-2的0.98 mF·cm⁻²和NiCo₂O₄/NCF-3的0.88 mF·cm⁻²,表明NiCo₂O₄/NCF具有最大的电化学活性表面积和更多的催化活性位点暴露,有利于电催化反应的发生。

硒化处理后各样品及商用Pt/C(5%)的LSV曲线如图7a所示,其中(Ni,Co)Se₂/NCF显示最低的起始电位及随着外加电位的变化而迅速增加的阴极电流响应。(Ni,Co)Se₂/NCF需要102.3 mV的过电位就能达到10 mA·cm⁻²电流密度,明显小于(Ni,Co)Se₂/NCF-1(139.4 mV)、(Ni,Co)Se₂/NCF-2(178.8 mV)、(Ni,Co)Se₂/NCF-3(199.1 mV),以及文献报道的其他过渡金属硒化物催化剂,如CNT@NiSe/SS(174 mV)^[19]、Ni_{0.33}Co_{0.67}Se₂(106 mV)^[20]、CoNiSe₂@Co-LDHs/NF(106 mV)^[21]、(Ni,Co)Se₂-石墨烯(127 mV)^[22]等。(Ni,Co)Se₂/

NCF的性能甚至接近商用Pt/C电极(84.9 mV)。此外,利用Tafel曲线来考察不同电极的析氢动力学,一般来说,Tafel斜率越小,则电催化动力学反应越快。如图7b所示,(Ni,Co)Se₂/NCF的Tafel斜率为144.0 mV·dec⁻¹,低于(Ni,Co)Se₂/NCF-1、(Ni,Co)Se₂/NCF-2、(Ni,Co)Se₂/NCF-3(分别为207.1、201.8、319.9 mV·dec⁻¹),表明(Ni,Co)Se₂/NCF的反应动力学性能较好。

为了进一步探索电极和电解质界面的反应动力学,我们进行了电化学阻抗谱(EIS)测试(R_s :溶液阻抗; R_{ct} :电荷转移阻抗;CPE:恒相位元件),如图7c所示,根据高频区的半圆直径计算 R_{ct} 。一般认为,半圆的直径越小, R_{ct} 越小,越有利于电催化活性。(Ni,Co)Se₂/NCF杂化材料在这些对应材料中的 R_{ct} 最低,为1.7 Ω,低于(Ni,Co)Se₂/NCF-1(2.9 Ω)、(Ni,Co)Se₂/NCF-2(4.2 Ω)、(Ni,Co)Se₂/NCF-3(5.1 Ω)和NiCo₂O₄/NCF(11.1 Ω),表明(Ni,Co)Se₂/NCF具有最快的电荷传输速率。在不同电压条件下对(Ni,Co)Se₂/NCF的阻抗谱进行了测试,如图7d所示,在150、200、300、400、450 mV条件下,随着电压的增大,半圆的直径呈现不断减小的趋势,(Ni,Co)Se₂/NC的 R_{ct} 分别为36.7、15.3、3.8、1.7和1.3 Ω,表明(Ni,Co)Se₂/NCF的阻抗随着过电位的升高不断降低,说明不断加速的电荷传输动力学速率^[23]。(Ni,Co)Se₂/NCF在20~200 mV·s⁻¹下的CV曲线如图7e所示,经估算(Ni,Co)Se₂/

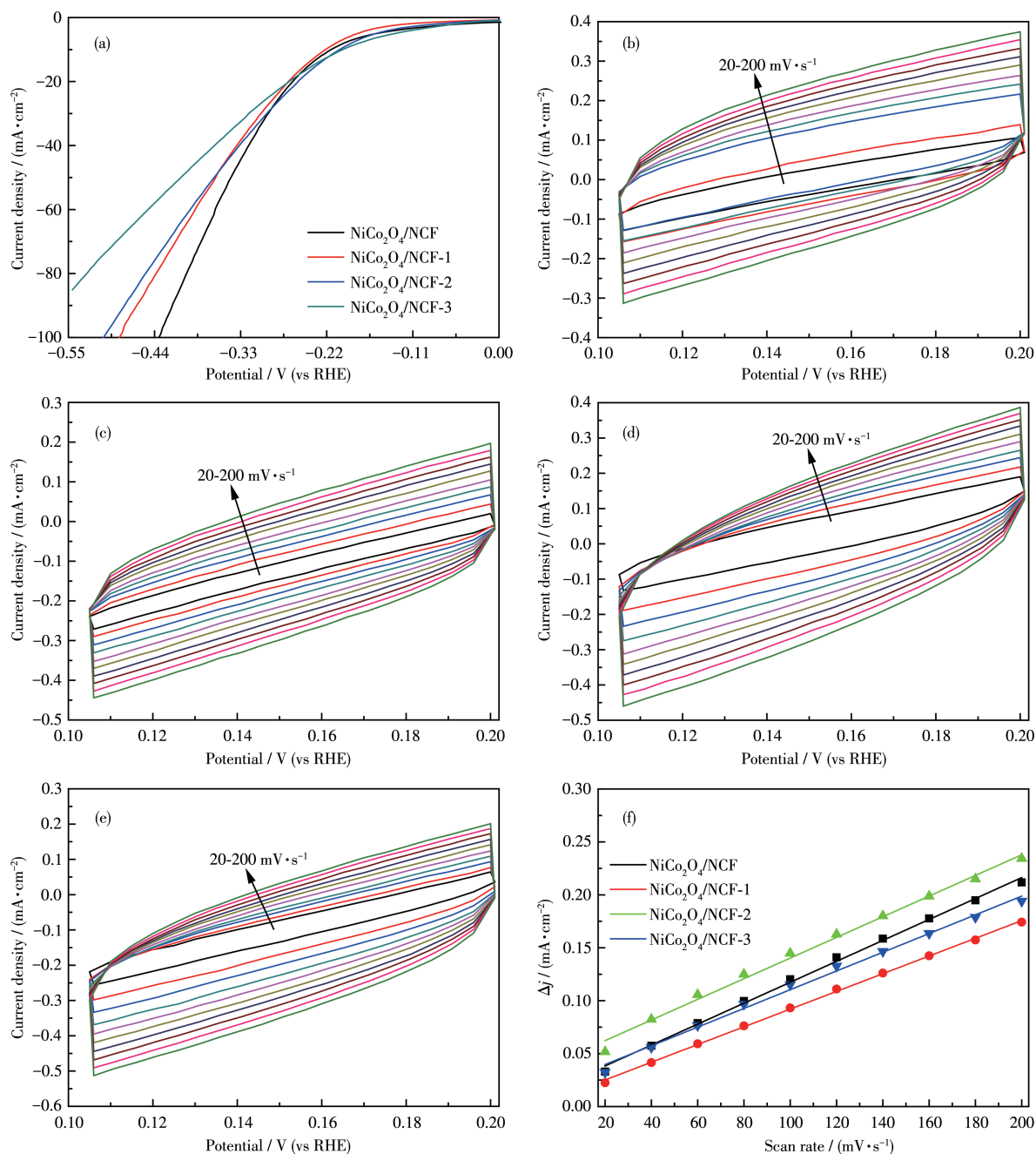


图6 NiCo₂O₄/NCF在1 mol·L⁻¹ KOH中的电催化析氢性能测试: (a) LSV曲线; (b) NiCo₂O₄/NCF、(c) NiCo₂O₄/NCF-1、(d) NiCo₂O₄/NCF-2、(e) NiCo₂O₄/NCF-3在20~200 mV·s⁻¹下的CV曲线; (f) 电容性电流与扫速之间的关系曲线

Fig.6 Electrocatalytic hydrogen evolution performance of NiCo₂O₄/NCF in 1 mol·L⁻¹ KOH: (a) LSV curves; CV curves at different scan rates from 20 to 200 mV·s⁻¹ for (b) NiCo₂O₄/NCF, (c) NiCo₂O₄/NCF-1, (d) NiCo₂O₄/NCF-2, and (e) NiCo₂O₄/NCF-3; (f) capacitive current as a function of scan rate

NCF的 C_{dl} 值为 $4.1 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图7f), 远大于NiCo₂O₄/NCF的 $0.99 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图6f), 表明(Ni, Co)Se₂/NCF具有更高的ECSA, 有利于电催化反应的进行。

在实际应用中, 电化学稳定性被认为是评价电催化剂性能的另一个重要指标。我们在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下进行了24 h的计时电位测试。如

图8所示, 可以看到, 在经过24 h测试后, 计时电位曲线几乎没有发生明显的变化, 这表明其电催化活性几乎没有减弱。即使在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下, 其所需的电压仅呈现较小的增加趋势, 从而说明(Ni, Co)Se₂/NCF电催化剂在碱性介质中具有良好的稳定性。

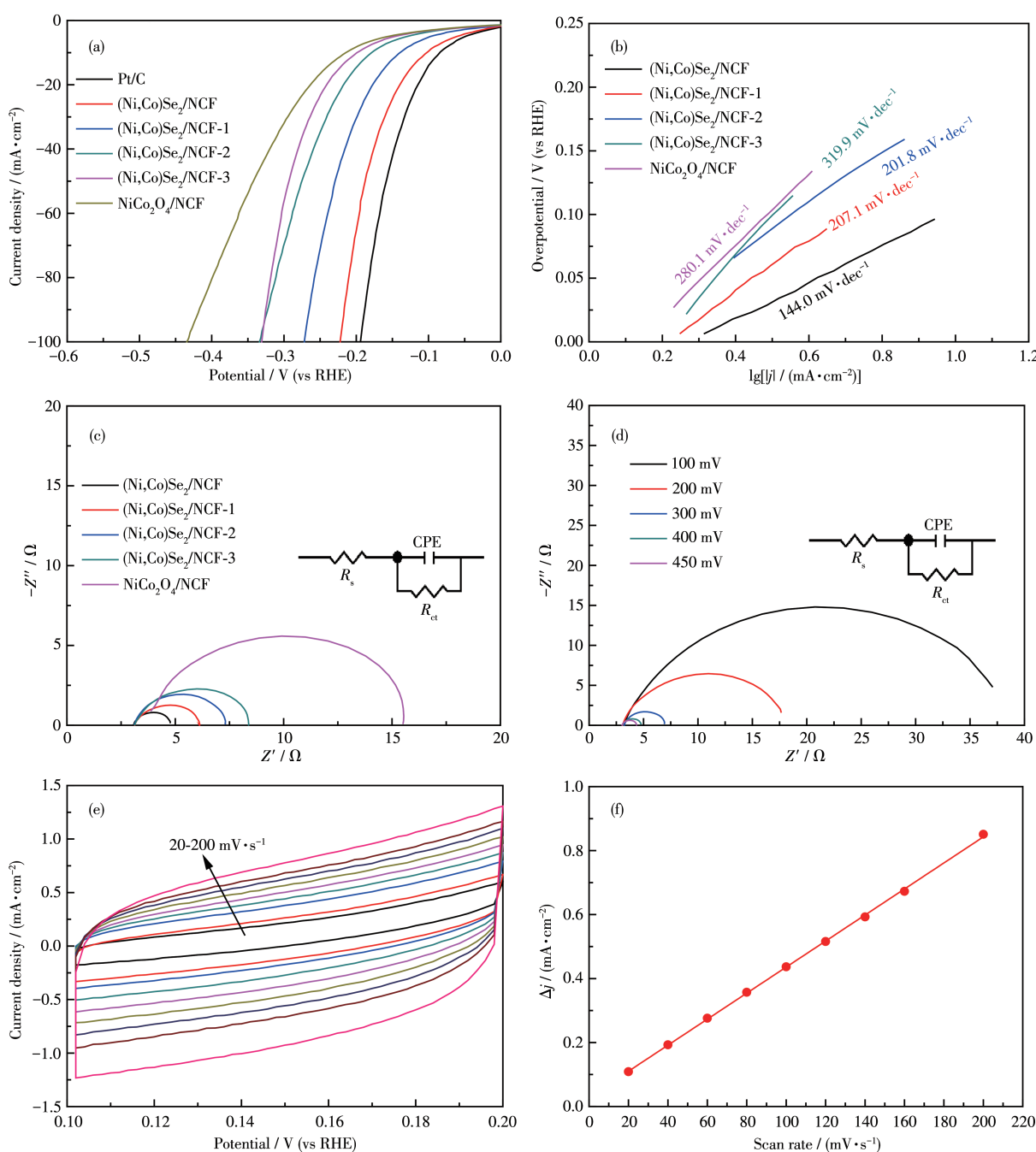
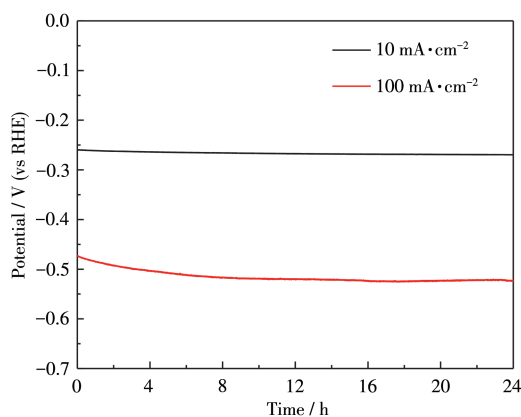


图7 样品在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中的电催化析氢性能测试: (a) LSV 曲线; (b) 相对应的 Tafel 曲线; (c) 不同样品的 EIS 曲线及等效电路图(插图); (d) $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 在不同电压条件下的 EIS 曲线及等效电路图(插图); (e) $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 在 $20 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线; (f) 电容性电流与扫速的关系曲线

Fig.7 Electrocatalytic hydrogen evolution performance test of the samples in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH: (a) LSV curve; (b) corresponding Tafel curves; (c) EIS curves and equivalent circuit diagram (Inset) of different samples; (d) EIS curves and equivalent circuit diagram (Inset) of $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ under different voltage conditions; (e) CV curves at different scan rates from 20 to $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$; (f) capacitive current as a function of scan rate

进一步评价了在酸性介质中 $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 的析氢性能。由图 9a 中的 LSV 曲线中可以看到, $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度

下所需过电位为 95.5 mV , 比 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NCF}$ 的过电位值 (192.4 mV) 更小, 说明了 $(\text{Ni,Co})\text{Se}_2/\text{NCF}$ 在酸性溶液中具有优异的析氢性能。而在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流

图8 (Ni,Co)Se₂/NCF的计时电位曲线Fig.8 Time-potential curves of (Ni,Co)Se₂/NCF

密度下, (Ni,Co)Se₂/NCF的过电位为213.1 mV, 也远远低于NiCo₂O₄/NCF的390.3 mV。此外, 根据LSV曲线拟合得到(Ni,Co)Se₂/NCF和NiCo₂O₄/NCF相应

的Tafel曲线, 如图9b所示, (Ni,Co)Se₂/NCF的Tafel斜率为115.2 mV·dec⁻¹, 小于NiCo₂O₄/NCF的151.1 mV·dec⁻¹, 表明(Ni,Co)Se₂/NCF在酸性环境中良好的析氢反应动力学。因此我们推测在材料中同时形成的Ni—Co和Co—Se键可以增强其内在催化活性^[15,22]。利用Tafel斜率外推法估算酸性条件下NiCo₂O₄/NCF和(Ni,Co)Se₂/NCF的交换电流密度分别为0.62和1.4 mA·cm⁻², 表明(Ni,Co)Se₂/NCF具有较快的电子转移速率和较高的本征催化活性。

为了更深入地分析材料在酸性溶液中的析氢动力学, 进行了EIS测试。(Ni,Co)Se₂/NCF和NiCo₂O₄/NCF电催化剂的Nyquist曲线如图9c所示。与NiCo₂O₄/NCF(R_{ct} =6.1 Ω)相比, (Ni,Co)Se₂/NCF的曲线半圆直径更小(R_{ct} =1.4 Ω), 根据高频区半圆的直径与电荷转移电阻成负相关, 可知(Ni,Co)Se₂/NCF具有更小的电荷转移电阻, 因而表现出良好的电催化析

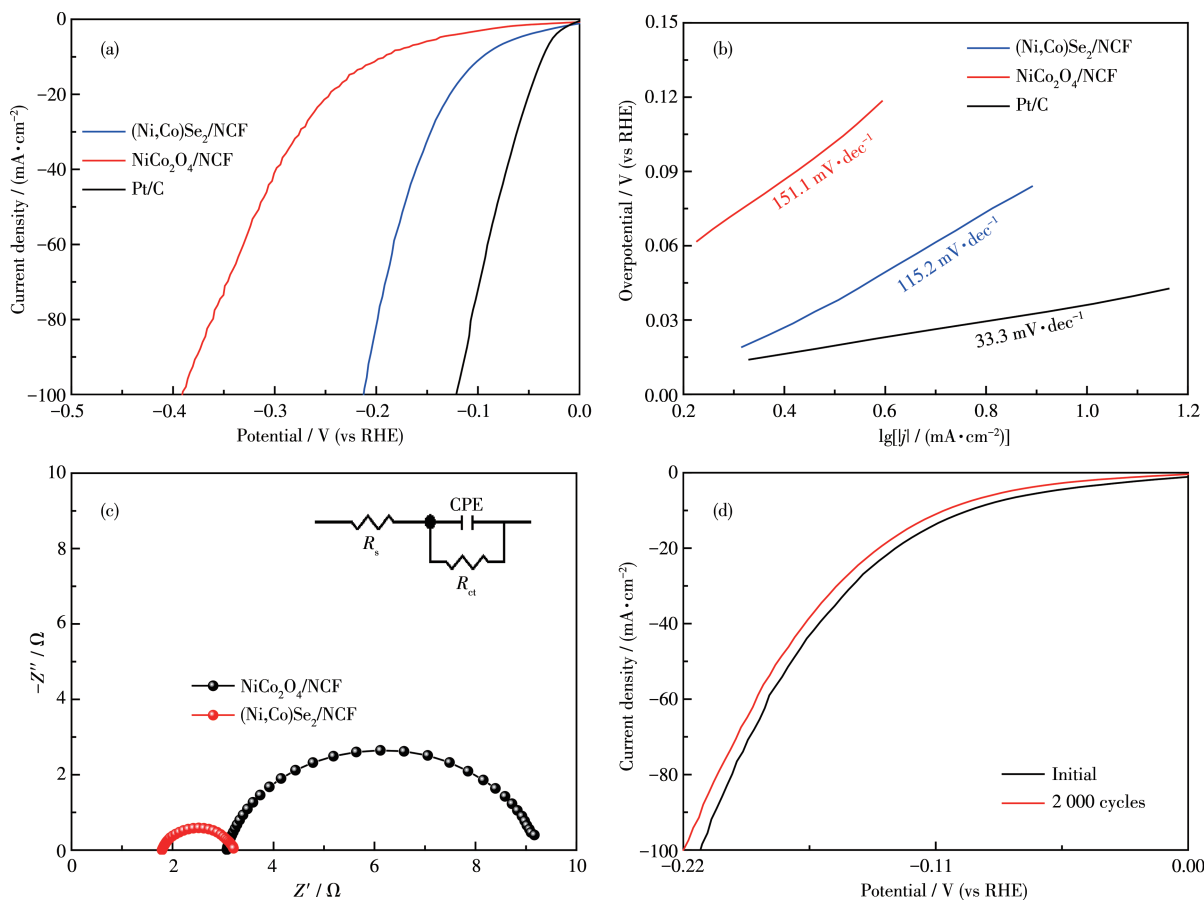


图9 样品在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄中的电催化析氢测试: (a) LSV曲线; (b) 相对应的Tafel曲线; (c) EIS曲线和等效电路图(插图); (d) 经过2 000次CV前后的LSV曲线

Fig.9 Electrocatalytic hydrogen evolution test of the samples in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄: (a) LSV polarization curves; (b) corresponding Tafel curves; (c) EIS curves and equivalent circuit diagram (Inset); (d) LSV curves before and after 2 000 CV cycles

氢活性^[24]。除了研究材料的电催化活性,还考察了催化剂材料在酸性介质中的稳定性。图9d为2 000次CV前后的LSV曲线,可以看到,在经过2 000次CV测试以后,所得到的LSV曲线与初始的LSV曲线基本重合,这表明(Ni,Co)Se₂/NCF在酸性介质中具

有较强的稳定性。催化剂在2 000次CV测试后的SEM图如图10所示,该图表明催化剂具有纤维状结构,纤维表面比较粗糙,与催化反应前的结构(图2)类似,说明(Ni,Co)Se₂/NCF具有较好的结构稳定性。

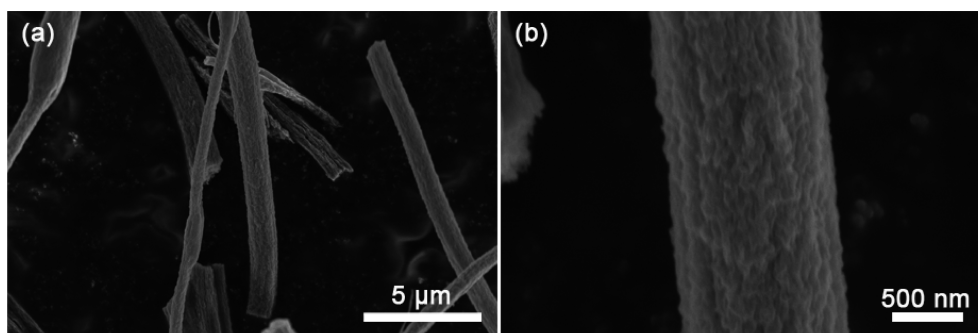


图10 2 000次CV循环后(Ni,Co)Se₂/NCF的SEM图

Fig.10 SEM images of (Ni,Co)Se₂/NCF after 2 000 CV cycles

3 结 论

基于静电纺丝方法制备了含有镍钴双金属前驱体的纳米纤维薄膜,经过煅烧处理及硒化的方式合成了负载镍钴硒化物的纳米碳纤维。电催化性能测试结果发现,0.2 g硒粉硒化后得到的(Ni,Co)Se₂/NCF表现出最优的电催化析氢性能,在酸性和碱性溶液中,仅需要95.5和102.3 mV的过电位就能达到10 mA·cm⁻²的电流密度,同时表现出良好的长期稳定性。这是因为(Ni,Co)Se₂纳米颗粒锚定于碳纤维中,可以有效地防止颗粒的聚集,从而暴露更多的活性位点;同时,将NiCo₂O₄硒化为(Ni,Co)Se₂后,双金属间的协同作用可以有效地提高材料本身的导电性。

参考文献:

[1]Liu X J, He J, Zhao S Z, Liu Y P, Zhao Z, Luo J, Hu G Z, Sun X M, Ding Y. Self-Powered H₂ Production with Bifunctional Hydrazine as Sole Consumable. *Nat. Commun.*, **2018**,**9**(1):4365
[2]Peng X Y, Bao H H, Sun J Q, Mao Z Y, Qiu Y, Mo Z J, Zhuo L C, Zhang S H, Luo J, Liu X J. Heteroatom Coordination Induces Electric Field Polarization of Single Pt Sites to Promote Hydrogen Evolution Activity. *Nanoscale*, **2021**,**13**(15):7134-7139
[3]Peng X Y, Hou J T, Mi Y Y, Sun J Q, Qi G C, Qin Y J, Zhang S S, Qiu Y, Luo J, Liu X J. Bifunctional Single-Atomic Mn Sites for Energy-Efficient Hydrogen Production. *Nanoscale*, **2021**,**13**(9):4767-4773
[4]Laskowski F A L, Nellist M R, Qiu J J, Boettcher S W. Metal Oxide/(Oxy)Hydroxide Overlayers as Hole Collectors and Oxygen-Evolution

Catalysts on Water-Splitting Photoanodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(4):1394-1405
[5]Liu X J, Xi W, Li C, Li X B, Shi J, Shen Y L, He J, Zhang L H, Xie L, Sun X M, Wang P, Luo J, Liu Li M, Ding Y. Nanoporous Zn-Doped Co₃O₄ Sheets with Single-Unit-Cell-Wide Lateral Surfaces for Efficient Oxygen Evolution and Water Splitting. *Nano Energy*, **2018**,**44**: 371-377
[6]Jiang H S, Zhang K N, Li W Y, Cui Z, He S A, Zhao S Y, Li J, He G J, Shearing P R, Brett D J L. MoS₂/NiS Core-Shell Structures for Improved Electrocatalytic Process of Hydrogen Evolution. *J. Power Sources*, **2020**,**472**:228497
[7]Zhang C X, Liu H X, Liu Y F, Liu X J, Mi Y Y, Guo R J, Sun J Q, Bao H H, He J, Qiu Y, Ren J Q, Yang X J, Luo J, Hu G Z. Rh₂S₃/N-Doped Carbon Hybrids as pH-Universal Bifunctional Electrocatalysts for Energy-Saving Hydrogen Evolution. *Small Methods*, **2020**, **4**(9): 2000208
[8]Li K D, Zhang J F, Wu R, Yu Y F, Zhang B. Anchoring CoO Domains on CoSe₂ Nanobelts as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting in Neutral Media. *Adv. Sci.*, **2016**,**3**(6):1500426
[9]Jiang H S, Zhao S Y, Li W Y, Neville T P, Akpinar I, Shearing P R, Brett D J L, He G J. Realizing Optimal Hydrogen Evolution Reaction Properties via Tuning Phosphorous and Transition Metal Interactions. *Green Energy Environ.*, **2020**,**5**(4):506-512
[10]Zhao D P, Dai M Z, Liu H Q, Chen K F, Zhu X F, Xue D F, Wu X, Liu J P. Sulfur-Induced Interface Engineering of Hybrid NiCo₂O₄@NiMo₂S₄ Structure for Overall Water Splitting and Flexible Hybrid Energy Storage. *Adv. Mater. Interfaces*, **2019**,**6**(21):1901308
[11]Lan D, Qin M, Liu J L, Wu G L, Zhang Y, Wu H J. Novel Binary Cobalt Nickel Oxide Hollowed-Out Spheres for Electromagnetic Absorption Applications. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**382**:122797
[12]Jayabalan T, Manickam M, Naina M S. NiCo₂O₄-Graphene Nanocomposites in Sugar Industry Wastewater Fed Microbial Electrolysis Cell for Enhanced Biohydrogen Production. *Renewable Energy*, **2020**,**154**:

- 1144-1152
- [13]Zhao X, Mao L, Cheng Q H, Li J, Liao F F, Yang G Y, Xie L, Zhao C L, Chen L Y. Two-Dimensional Spinel Structured Co-Based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**387**:124081
- [14]Niu S, Jiang W J, Wei Z X, Tang T, Ma J M, Hu J S, Wan L J. Se-Doping Activates FeOOH for Cost-Effective and Efficient Electrochemical Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,**141**(17):7005-7013
- [15]Xu Q C, Jiang H, Duan X Z, Jiang Z, Hu Y J, Boettcher S W, Zhang W Y, Guo S J, Li C Z. Fluorination-Enabled Reconstruction of NiFe Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation. *Nano Lett.*, **2021**,**21**(1):492-499
- [16]Xu Z F, Pan H L, Lin Y, Yang Z, Wang J L, Gong Y Q. Constructing a Hexagonal Copper - Coin - Shaped $\text{NiCoSe}_2/\text{NiO}/\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CoS}_2$ Hybrid Nanoarray on Nickel Foam as a Robust Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(38): 18641 - 18648
- [17]Li T F, Li S L, Liu Q Y, Yin J W, Sun D M, Zhang M Y, Xu L, Tang Y W, Zhang Y W. Immobilization of Ni_3Co Nanoparticles into N-Doped Carbon Nanotube/Nanofiber Integrated Hierarchically Branched Architectures toward Efficient Overall Water Splitting. *Adv. Sci.*, **2020**,**7**(1):1902371
- [18]Xu Q C, Liu Y, Jiang H, Hu Y J, Liu H H, Li C Z. Unsaturated Sulfur Edge Engineering of Strongly Coupled MoS_2 Nanosheet - Carbon Macroporous Hybrid Catalyst for Enhanced Hydrogen Generation. *Adv. Energy Mater.*, **2019**,**9**(2):1802553
- [19]Chen T Y, Vedhanarayanan B, Lin S Y, Shao Li D, Sofer Z, Lin J Y, Lin T W. Electrodeposited NiSe on a Forest of Carbon Nanotubes as a Free-Standing Electrode for Hybrid Supercapacitors and Overall Water Splitting. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**,**574**:300-311
- [20]Xia C, Liang H F, Zhu J J, Schwingenschlöggl U, Alshareef H N. Active Edge Sites Engineering in Nickel Cobalt Selenide Solid Solutions for Highly Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**(9):1602089
- [21]Yang Y Q, Zhang W B, Xiao Y L, Shi Z P, Cao X M, Tang Y, Gao Q D. CoNiSe_2 Heteronanorods Decorated with Layered-Double-Hydroxides for Efficient Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. B*, **2019**,**242**:132-139
- [22]Xu X, Liang H F, Ming F W, Qi Z B, Xie Y Q, Wang Z C. Prussian Blue Analogues Derived Penroseite $(\text{Ni},\text{Co})\text{Se}_2$ Nanocages Anchored on 3D Graphene Aerogel for Efficient Water Splitting. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(9):6394-6399
- [23]Yu J, Li Q Q, Xu C Y, Chen N, Li Y, Liu H G, Zhen L, Dravid V P, Wu J S. NiSe_2 Pyramids Deposited on N-Doped Graphene Encapsulated Ni Foam for High - Performance Water Oxidation. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(8):3981-3986
- [24]Fang Z W, Peng L L, Qian Y M, Zhang X, Xie Y J, Cha J J, Yu G H. Dual Tuning of Ni-Co-A (A=P, Se, O) Nanosheets by Anion Substitution and Holey Engineering for Efficient Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,**140**(15):5241-5247