

CoFe-LDHs/VMT 催化剂 高效电解尿素性能探究

孙源,董方林,田维亮,胡群洋,唐风琴*
(塔里木大学化学化工学院,新疆阿拉尔 843300)

摘要:尿素辅助电解水是一种节能的制氢策略,但其应用受到阳极尿素氧化反应(UOR)和阴极析氢反应(HER)动力学缓慢的限制。以水热法合成的 CoFe-LDHs/VMT(VMT 为蛭石简写)催化剂作为 UOR 的高活性催化剂,通过 XRD 和 XPS 对催化剂进行表征。结果表明,VMT 与 CoFe-LDHs 存在相互作用;CoFe-LDHs/VMT 催化剂作为 HER-UOR 体系中的双功能电催化剂为实现节能制氢提供了新的途径。

关键词:氢气;水热;双功能;电解

中图分类号:O646.51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)03-0160-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.029

Exploration on performance of CoFe-LDHs/VMT catalyst for efficient electrolysis of urea

SUN Yuan, DONG Fang-lin, TIAN Wei-liang, HU Qun-yang, TANG Feng-qin*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China)

Abstract: Urea-assisted electrolysis water represents an energy-efficient strategy for hydrogen production. However, its potential application is hampered by the sluggish kinetics of the urea oxidation reaction (UOR) at the anode and the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode. In this study, CoFe-LDHs/VMT, a highly active catalyst, is synthesized via a hydrothermal method, and employed for enhancing the UOR. The characterization of the catalyst by XRD and XPS reveals the interaction between VMT and CoFe-LDHs. Experimental results demonstrate that the CoFe-LDHs/VMT catalyst exhibits excellent electrocatalytic performance in the bifunctional system of HER and UOR, providing a new pathway for energy-efficient hydrogen production.

Key words: hydrogen; hydrothermal method; bifunctional; electrolysis

不可再生化石能源的不断开采利用带来的环境污染危机是当前我国乃至全世界面临的重大问题之一^[1-3]。氢气是一种绿色清洁能源,具有零碳足迹、附加热值高、可持续等诸多优势^[4-7]。电解制氢被认为是缓解国际社会面临的能源危机和环境问题的一种环境友好方式。然而,无论是阴极还原反应(HER)还是阳极氧化反应(OER),其不利的热力学和缓慢的动力学都严重制约了产氢速率^[8-9]。尿素氧化反应(UOR)具有非常低的理论电势(0.37 V),这使其成为实现高效制氢的有力选择^[10-12]。在所有过渡金属电催化剂中,镍(Ni)是能源和环境应用最广泛的元素^[13-29]。

最近,人们通过各种 UOR 催化剂来增强其电催化活性。然而,所开发的电催化剂在高电流密度下的高电压和耐久性方面仍然表现出不理想的性能。

因此,笔者通过水热法成功制备了一种高性能的 CoFe-LDHs/VMT 复合电催化剂。通过 XRD 和 XPS 对 CoFe-LDHs/VMT 复合电催化剂的结构形貌进行表征。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

蛭石,新疆尉犁蛭石有限责任公司生产;六水合硝酸钴、九水合硝酸铁和尿素,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;无水乙醇,天津市北联精细化学品开发公司生产;氢氧化钾,天津市鑫铂特化工有限公司生产;盐酸,国药集团生产;聚四氟乙烯、乙炔黑和泡沫镍,孔隙率为 95%,苏州晟尔诺科技有限公司生产。除了蛭石、泡沫镍、聚四氟乙烯及乙炔黑之外,其余所用试剂均为分析纯,并未经过二次纯化,所有

收稿日期:2023-05-05;修回日期:2024-01-03

基金项目:中央引导地方科技发展资金(Z135050009017,2022ZY015);塔里木大学创新群体项目(TDZKQC201901);新疆建设兵团中青年科技创新领军人才项目(2020CB019);塔里木大学校长基金(TDZKSS202234)

作者简介:孙源(1996-),男,硕士生,研究方向为高性能催化剂设计及其功能化研究,sunyuan256888@126.com;唐风琴(1977-),女,硕士生,研究方向为二维水滑石制备及其在电催化领域的应用,通讯联系人,739780029@qq.com。

用水均为蒸馏水。

KQ3200DE 数控超声波清洗器, 昆山舒美超仪器有限公司生产; P70F23P-G5(S0) 微波炉, 广东格兰仕微波生活电器制造有限公司生产; FA2204N 电子天平, 上海菁海仪器有限公司生产; 移液器, Eppendorf 生产; DF-101S 集热式磁力加热搅拌器, 金坛市医疗仪器厂生产; TD-4M 高速离心机, 山东欧莱博仪器有限公司生产; D8-A25 X 射线衍射仪, 德国 Bruker-AXS 公司生产; JEM-2000EX 透射电子显微镜, 日本电子株式会社生产; Kratos Ultra DLD X 射线光电子能谱仪, 日本岛津生产; XA-2 高速万能粉碎机, 常州鸿泽实验科技有限公司生产; GZX-9246-MBE 鼓风干燥箱, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产; WaveDrive10 电化学工作站, 美国 PINE 公司生产; PARSTAT 4000A 电化学工作站, 阿美特克集团生产。

1.2 实验方法

1.2.1 膨胀蛭石制备

准确称量 50 g 原蛭石 (VMT), 用去离子水清洗, 接着将其置于微波炉中, 在功率为 2 000 W 的条件下加热 5 min 即可得膨胀蛭石。

1.2.2 蛭石水滑石复合材料制备

采用水热法制备蛭石水滑石复合材料。称量 0.145 5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.145 5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6 g $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 加入 40 mL 蒸馏水将其溶解。室温条件下超声 30 min, 清洗膨胀蛭石, 称取 0.25 g 分散于上述溶液中, 将其转移到聚四氟乙烯高压反应釜中, 放入鼓风干燥箱, 于 100℃ 反应 8 h 后得到绿色沉淀。将其洗涤若干次, 所得产物在 80℃ 烘干即可得到 CoFe-LDHs/VMT 催化剂 (记为 Co:Fe 摩尔比为 1:1)

为探究不同 Co 和 Fe 摩尔比的催化剂对催化性能的影响, 制备了 Co:Fe 摩尔比分别为 1:2、1:3、2:1 和 3:1 的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂。为探究合成时间对催化剂性能的影响, 制备了反应时间为 4、6、8、10、12 h 的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂。为探究合成温度对催化剂催化性能的影响, 制备了 80、100、120、140℃ 和 160℃ 的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂。

1.2.3 蛭石水滑石制备

CoFe-LDHs 材料与 CoFe-LDHs/VMT 复合材料制备方法类似, 仅在制备过程中不加膨胀蛭石。

1.3 实验表征

1.3.1 粉末 X 射线衍射 (PXRD) 表征

利用德国布鲁克公司生产的 D8-A25 型 X 射线

衍射仪对粉末样品进行测试, 2θ 为 10~80°, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA。

1.3.2 透射电子显微镜 (TEM) 表征

利用透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行分析测试, 测试过程中需要向催化剂样品中加 1 mL 无水乙醇, 超声分散 2 min, 滴到 230 目碳膜上, 上机测试, 加速电压是 120 kV。

1.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征

利用 Kratos Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行分析。使用单色 Al K α X 射线, 束斑为 300 μm \times 700 μm , 窄扫通能为 40 eV, 步长为 0.1 eV。

1.4 三电极测试系统

通过三电极体系对 CoFe-LDHs/VMT 工作电极的尿素电解性能进行测试分析。

1.5 工作电极制备

1.5.1 泡沫镍的预处理

首先将泡沫镍用盐酸溶液超声洗涤 10 min; 然后用无水乙醇超声洗涤 10 min; 最后用去离子水超声洗涤 10 min, 放入真空干燥箱于 80℃ 烘干, 备用。

1.5.2 蛭石水滑石工作电极制备

采用 Drop-casting 滴涂法制备工作电极, 详细的制备操作流程如下: 首先称取 0.08 g 的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂, 随后将其加入到 5 μL 聚四氟乙烯和适量的乙醇溶液中进行分散, 再加入准确称量的 0.015 g 乙炔黑, 随后超声涂覆即可得到工作电极。

1.6 电化学性能测试

以 10 mV/s 的扫速获得 LSV 曲线, 电位都转换成可逆氢电极电势 (RHE):

$$E \text{ vs RHE} = E \text{ vs Hg/HgO} + (0.095 + 0.059 \times \text{pH}) \text{ V.}$$

过电位 (η) 分别为:

$$\eta(\text{UOR}) = E \text{ vs RHE} - 0.37 \text{ V}$$

$$\eta(\text{OER}) = E \text{ vs RHE} - 1.23 \text{ V}$$

$$\eta(\text{HER}) = 0 \text{ V} - E \text{ vs RHE}$$

EIS 测量在 0.1~500 000 Hz 的频率范围内进行, 在 PARSTAT 4000 A 电化学工作站上完成。用 10 mA/cm² 的恒定电流密度记录计时电位。根据 Tafel 方程 $\eta = b \log j + a$ 拟合 Tafel 图的线性区域, 通过重新绘制极化曲线来确定 Tafel 斜率。催化剂的电化学活性表面积 (ECSA) 计算式为:

$$\text{ECSA} = C_{dl} / 60 \mu\text{F/cm}^2$$

其中: C_{dl} 为双电层电容, 根据电荷电流密度 ($=j_{\text{anode}} - j_{\text{cathode}}$) 的变化曲线预测 C_{dl} 。

2 结果与讨论

CoFe-LDHs/VMT 催化剂的制备工艺流程如图 1 所示。

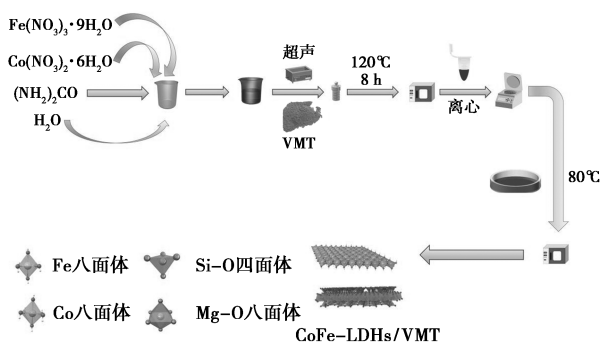
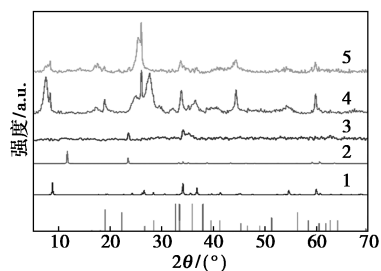


图 1 CoFe-LDHs/VMT 催化剂制备的流程

2.1 蛭石水滑石复合材料形貌分析

2.1.1 PXRD 分析

复合催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 2θ 为 8.3° 、 17.4° 、 18.9° 、 26.2° 、 27.8° 、 33.9° 、 35.5° 、 36.4° 、 44.3° 、 54.1° 和 60° 的衍射峰分别对应 VMT (JPCDS 卡号 42-1413) 的 (001)、(002)、(020)、(022)、(112)、(200)、(113)、(201)、(2 2-3)、(241) 和 (3 3-1) 晶面^[30], CoFe-LDHs 催化剂在 2θ 为 11.9° 、 23.4° 、 33.2° 、 34.1° 、 35.2° 、 39.1° 、 43.3° 和 52.9° 的衍射峰也与 CoFe-LDH (JPCDS 卡号 50-0235) 的 (003)、(006)、(101)、(012)、(009)、(015)、(107) 和 (1 0 10) 相吻合^[31]。通过催化剂的谱图与 CoFe-LDHs、VMT 的标准谱图对比可知, 成功合成出 CoFe-LDHs/VMT 催化剂。



1—VMT; JPCDS42-1413; 2—CoFe-LDH; JPCDS 50-0235;
3—CoFe-LDHs; 4—VMT; 5—CoFe-LDHs/VMT

图 2 CoFe-LDHs/VMT 复合催化剂、
CoFe-LDHs 和 VMT 的 XRD 图谱

2.1.2 TEM 分析

CoFe-LDHs/VMT 复合催化剂的 TEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, CoFe/LDHs 催化剂与 VMT 之间成功地物理复合在一起。观测到 CoFe-LDHs 纳米球由一个个团聚的小球组成, 这个大球

的直径为 80 nm。

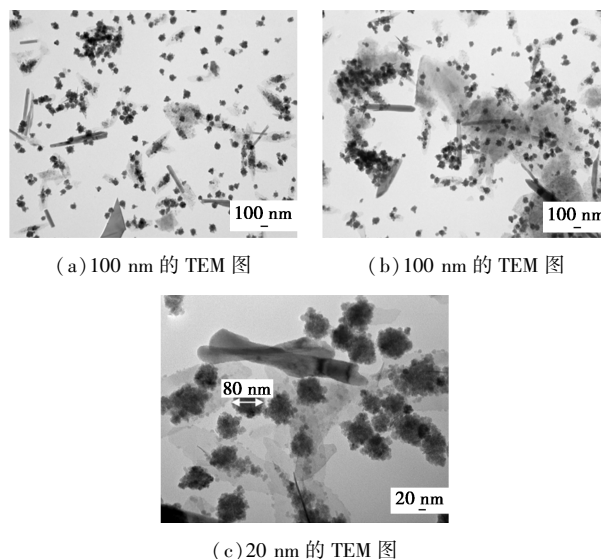


图 3 CoFe-LDHs/VMT 复合催化剂的 TEM 图

2.1.3 XPS 分析

NiCo-LDHs/VMT 以及 NiCo-LDHs 催化剂的 XPS 谱图如图 4 所示。从图 4 (a) 中可以看出,

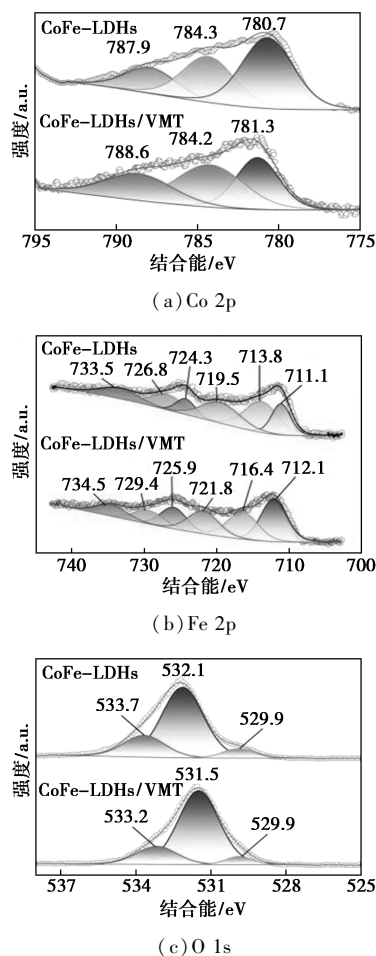


图 4 NiCo-LDHs/VMT 以及 NiCo-LDHs
催化剂的 XPS 谱图

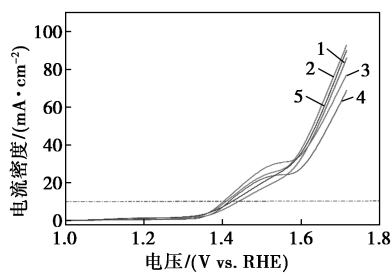
CoFe-LDHs 中位于 780.7、784.3 eV 和 789.9 eV 的峰分别对应 Co^{3+} 、 Co^{2+} 和卫星峰; CoFe-LDHs/VMT 中位于 781.3、784.2 eV 和 788.6 eV 的峰分别对应 Co^{3+} 、 Co^{2+} 和卫星峰^[32]。在 CoFe-LDHs/VMT 的 Co 2p 谱中观察到峰偏移。从图 4(b) 中可以看出, CoFe-LDHs 中位于 711.1 eV 和 724.3 eV 的峰对应 Fe^{2+} , 另外一对能量较高的峰(713.8 eV 和 726.8 eV)对应 Fe^{3+} , 719.5 eV 和 733.5 eV 的峰对应 Fe^{2+} ^[32]。从图 4(c) 中可以看出, CoFe-LDHs 中位于 529.9、532.1 eV 和 533.7 eV 的峰分别对应晶格氧、M—OH(M 可以是 Fe 或者 Co) 和吸附水物种的特征峰^[33-34]。

2.2 蛭石水滑石复合材料的电化学性能测试

CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素测试在三电极体系中进行, 采用线性扫描伏安法(LSV)评价 UOR 的电催化活性。

2.2.1 合成时间对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素活性的影响

不同时间的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 UOR 的 LSV 图如图 5 所示, 其过电位如表 1 所示。从图 5 中可以看出, CoFe-LDHs/VMT 催化剂(合成时间为 8 h)在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 电位仅为 1.4 V, 证明该催化剂电解尿素活性最高, 拥有电解尿素的活性位点数目最多。从表 1 中可以看出, 当合成时间为 8 h 时, 催化剂活性位点数目最多。



1—4 h; 2—6 h; 3—8 h; 4—10 h; 5—12 h

图 5 不同时间的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 UOR 的 LSV 图

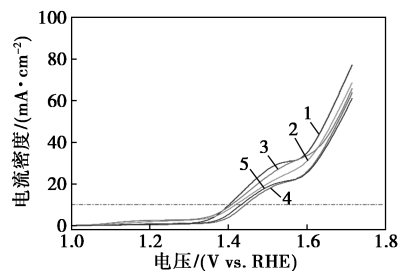
表 1 不同时间对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素活性的影响

时间/h	4	6	8	10	12
过电位/V	1.071	1.040	1.033	1.047	1.055

2.2.2 金属摩尔比对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素活性的影响

不同摩尔比的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 UOR

的 LSV 图如图 6 所示, 其过电位图如表 2 所示。从图 6 中可以看出, CoFe-LDHs/VMT 催化剂(Co:Fe 摩尔比为 1:1)在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 电位仅为 1.4 V(过电位为 1.03 V), 证明该催化剂电解尿素活性最高, 拥有电解尿素的活性位点数目最多。从表 2 中可以看出, 当 Co:Fe 摩尔比为 1:1 时, 催化剂活性位点数目最多, 综上所述, Co:Fe 摩尔比为 1:1 为 CoFe-LDHs/VMT 催化剂最佳合成摩尔比。



1—Co:Fe=1:1; 2—Co:Fe=2:1; 3—Co:Fe=3:1;

4—Co:Fe=1:2; 5—Co:Fe=1:3

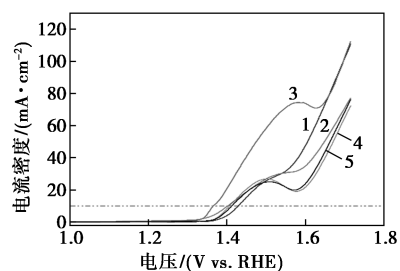
图 6 不同摩尔比的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 UOR 的 LSV 图

表 2 不同摩尔比对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素活性的影响

$n(\text{Co}):n(\text{Fe})$	1:1	2:1	3:1	1:2	1:3
过电位/V	1.033	1.050	1.039	1.075	1.064

2.2.3 温度对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素活性的影响

不同温度的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 UOR 的 LSV 图如图 7 所示, 其过电位如表 3 所示。从图 7 中可以看出, CoFe-LDHs/VMT 催化剂(反应温度为 120°C)在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 电位仅为 1.365 V(过电位为 0.995 V), 证明该催化剂电解尿素活性最高。从表 3 中可以看出, 当合成温度为 120°C 时, 催化剂活性位点数目最多, 综上所述, 120°C 为 CoFe-LDHs/VMT 催化剂最佳合成温度。



1— 80°C ; 2— 100°C ; 3— 120°C ; 4— 140°C ; 5— 160°C

图 7 不同温度的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 UOR 的 LSV 图

表 3 不同温度对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂
电解尿素活性的影响

温度/°C	80	100	120	140	160
过电位/V	1.060	1.033	0.995	1.038	1.043

2.2.4 CoFe-LDHs/VMT 催化剂对 UOR 和 OER 活性的影响

采用线性扫描伏安法 (LSV) 对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂 (Co:Fe 摩尔比为 1:1, 时间为 8 h, 制备温度为 120°C) 电解尿素和析氧反应 (OER) 的性能进行了评价, 如图 8、表 4 所示。从图 8、表 4 中可以看出, 在电流密度为 10 mA/cm² 的条件下, UOR 需要 1.365 V 的电位 (过电位为 0.995 V), 远小于 OER 所需的电位 1.553 V。

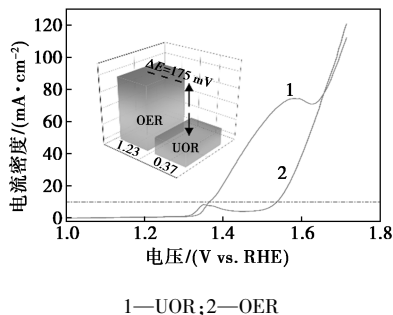


图 8 CoFe-LDHs/VMT 催化剂对 UOR 以及 OER 性能的影响

表 4 CoFe-LDHs/VMT 催化剂对 UOR 和 OER 活性的影响

反应类型	OER	UOR
过电位/V	1.23	0.37

2.2.5 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的析氢 (HER) 性能

为了探究 CoFe-LDHs/VMT 催化剂电解尿素产生氢气的性能, 在 1 mol/L KOH 和 1 mol/L KOH + 0.33 mol/L 尿素溶液中对其进行了 HER 测试, 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 仅仅在 -0.199 5 V (过电位为 0.199 5 V) 的电压条件下, 电流可以达到 10 mA/cm², 表明 CoFe-LDHs/VMT 催化剂既可以高效电解尿素制备氢气 (HER 反应), 同时可以高效电解尿素产生氮气 (UOR 反应)。此外还可以通过图 10 观测到含有尿素与不含尿素, 在相同条件下电位仅仅相差 0.030 1 V, 证明尿素对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂制备氢气的性能没有影响。

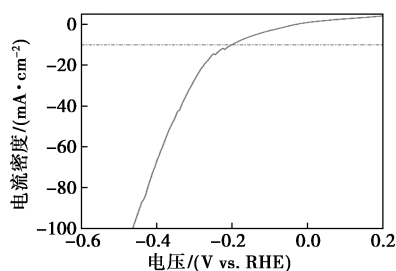
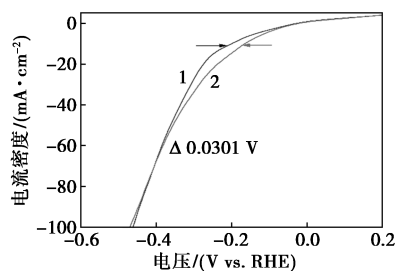


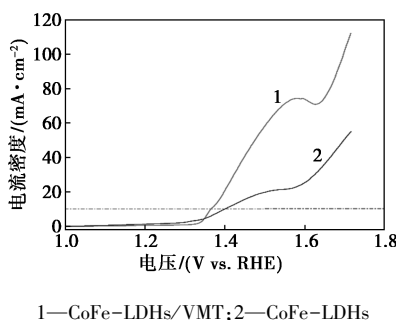
图 9 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 HER 性能



1—1 mol/L KOH; 2—1 mol/L KOH+0.33 mol/L 尿素
图 10 尿素对 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 HER 性能影响

2.2.6 CoFe-LDHs/VMT、CoFe-LDHs 催化剂的 UOR 性能

CoFe-LDHs/VMT、CoFe-LDHs 和 VMT 催化剂的 UOR 性能如图 11、表 5 所示。从图 11、表 5 中可以看出, 在 10 mA/cm² 的电流密度条件下, CoFe-LDHs/VMT 需要 1.365 V 的电位 (过电位为 0.995 V), 远小于 CoFe-LDHs 所需的电位 (1.40 V, 过电位为 1.03 V)。



1—CoFe-LDHs/VMT; 2—CoFe-LDHs
图 11 CoFe-LDHs/VMT、CoFe-LDHs 和 VMT 催化剂的 UOR 性能图

表 5 不同催化剂电解尿素活性的影响

催化剂	CoFe-LDHs/VMT	CoFe-LDHs
过电位/V	0.995	1.030

2.2.7 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的尿素全电解性能

CoFe-LDHs/VMT 催化剂的尿素全电解性能如

图 12、表 6 所示。从图 12(a)、图 12(b)中可以看出,在相同的电池电压下,由于阳极 OER 动力学缓慢,尿素辅助水电解显示出比传统水电解更高的电流密度,突出了 UOR 在降低水电解的电池电势方面的关键作用。从表 6 中可以看出,与传统的水电解相比,尿素辅助水分解反应节省了 130 mV 和 50 mV 的电压(在 10 mA/cm^2 时为 1.64 V,在 50 mA/cm^2 时为 2.00 V),以提供 10 mA/cm^2 和 50 mA/cm^2 的电流密度。鉴于 CoFe-LDHs/VMT 对 HER 和 UOR 的卓越电催化性能,组装了一个使用 CoFe-LDHs/VMT 作为阳极和阴极催化剂的双电极尿素辅助水电解槽。

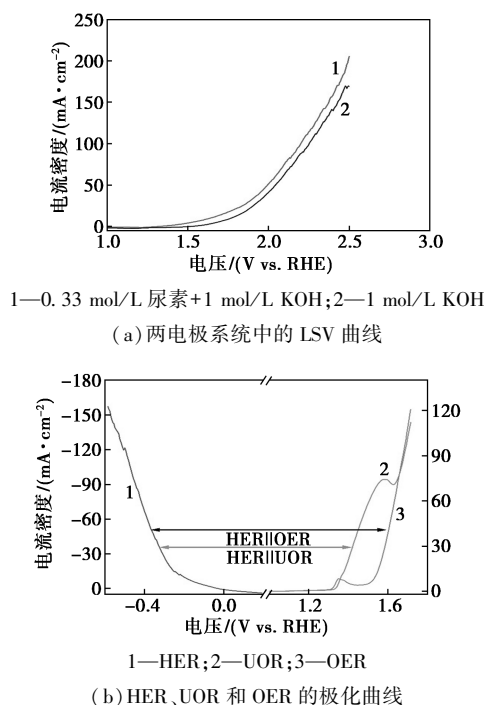


图 12 CoFe-LDHs/VMT 催化剂的尿素全电解性能

表 6 尿素辅助水电解与传统水电解对比

电流密度/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	10	50	100
0.33 mol/L Urea	1.64	2.00	2.20
No Urea	1.77	2.05	2.25

2.3 催化机理探究

2.3.1 Tafel 斜率

CoFe-LDHs/VMT 和 CoFe-LDHs 催化剂在 UOR 过程中的 Tafel 图如图 13 所示。从图 13 中可以看出,CoFe-LDHs/VMT 催化剂在 UOR 测试过程中的 Tafel 斜率 (38.59 mV/dec) 远远小于 CoFe-LDHs (150.69 mV/dec) 催化剂,表明 CoFe-LDHs/

VMT 催化剂相比于 CoFe-LDHs 催化剂拥有更快的反应动力学,从而能更高效地电解尿素。

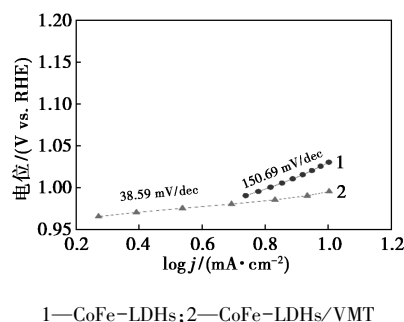
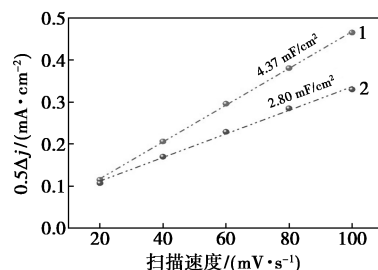
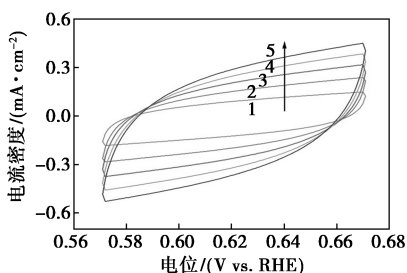
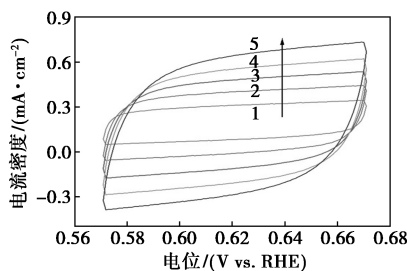


图 13 CoFe-LDHs/VMT 和 CoFe-LDHs 催化剂在 UOR 过程中的 Tafel 图

2.3.2 电化学活性表面积 (ECSA) 测试

CoFe-LDHs/VMT 催化剂的电化学活性测试结果如图 14 所示。从图 14(c)中可以看出,CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 C_{dl} (4.37 mF/cm^2) 远远大于 CoFe-LDHs (2.80 mF/cm^2) 催化剂,表明 CoFe-LDHs/VMT 催化剂能高效地降解尿素。



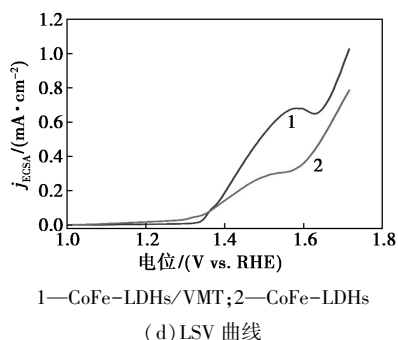


图 14 电化学活性表面积(ECSA)的测试

2.3.3 电化学阻抗谱(EIS)测试

CoFe-LDHs/VMT 和 CoFe-LDHs 催化剂在 UOR 过程中的 Nyquist 图如图 15 所示。从图 15 中可以看出, CoFe-LDHs/VMT 催化剂的 R_{ct} 仅仅为 9.3Ω , 远远小于 CoFe-LDHs 催化剂的 16.2Ω , 表明制备出一种高性能的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂。

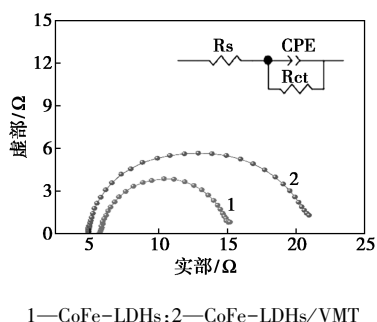


图 15 CoFe-LDHs/VMT 和 CoFe-LDHs 催化剂在 UOR 过程中的 Nyquist 图

2.3.4 计时电位(CP)测试

CoFe-LDHs/VMT 在 UOR 和 HER 过程中的稳定性如图 16 所示。从图 16 中可以看出, CoFe-LDHs/VMT 催化剂在 -10 mA/cm^2 以及 10 mA/cm^2 电流密度条件下连续工作 12 h, 对应的电压几乎没有任何损失, 表明催化剂不仅能够高效稳定地电解尿素产生氮气(UOR), 同时还能高效稳定地电解尿素产生氢气(HER)。

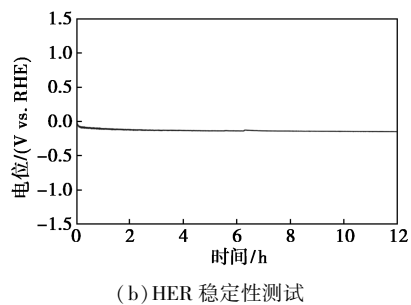
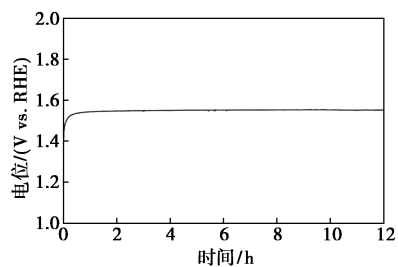


图 16 CoFe-LDHs/VMT 在 UOR 和 HER 过程中的稳定性图

CoFe-LDHs/VMT 催化剂高效电解尿素制备氢气和氮气的机理如图 17 所示。

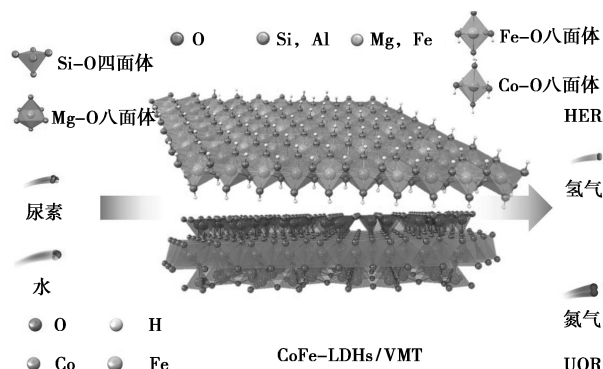


图 17 CoFe-LDHs/VMT 电解尿素机理

3 结论

利用水热法制备出一种高性能的 CoFe-LDHs/VMT 催化剂。CoFe-LDHs/VMT 催化剂在电解水和尿素方面实现了高效的催化活性和长的耐久性。通过 XRD 和 XPS 表征可以得出, 其优异性能的原因在于: VMT 和 CoFe-LDHs 之间存在强烈的界面电子相互作用, 二者物理掺杂后能更好地发挥复合材料的协同效应, 较强的协同效应有效地驱动电子在两组分之间的传输, 促进活性物种的吸附, 提高了材料的催化性能。该研究为尿素电解工业化提供思路, 为后续高效实现电解尿素奠定基础。

参考文献

[1] Ji Z, Song Y, Zhao S, *et al.* Pathway manipulation via Ni, Co, and V ternary synergism to realize high efficiency for urea electrocatalytic oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(1): 569–579.
[2] Sun H, Zhang W, Li J G, *et al.* Rh-engineered ultrathin NiFe-LDH nanosheets enable highly-efficient overall water splitting and urea electrolysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119740.
[3] Chen B, Humayun M, Li Y, *et al.* Constructing hierarchical fluffy CoO-Co₄N@NiFe-LDH nanorod arrays for highly effective overall

- water splitting and urea electrolysis[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2021,9(42):14180–14192.
- [4] Sun H, Li L, Chen H C, *et al.* Highly efficient overall urea electrolysis via single-atomically active centers on layered double hydroxide[J].Science Bulletin,2022,67(17):1763–1775.
- [5] Lu X F, Zhang S L, Sim W L, *et al.* Phosphorized CoNi₂S₄ yolk-shell spheres for highly efficient hydrogen production via water and urea electrolysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021,60(42):22885–22891.
- [6] Yu H, Zhu S, Hao Y, *et al.* Modulating local interfacial bonding environment of heterostructures for energy-saving hydrogen production at high current densities[J].Advanced Functional Materials,2023,33(12):2212811.
- [7] Jiang H, Sun M, Wu S, *et al.* Oxygen-incorporated NiMoP nanotube arrays as efficient bifunctional electrocatalysts for urea-assisted energy-saving hydrogen production in alkaline electrolyte [J]. Advanced Functional Materials,2021,31(43):2104951.
- [8] Wang T, Miao L, Zheng S, *et al.* Interfacial engineering of Ni₃N/Mo₂N heterojunctions for urea-assisted hydrogen evolution reaction [J].ACS Catalysis,2023,13(7):4091–4100.
- [9] Qin H, Ye Y, Li J, *et al.* Synergistic engineering of doping and vacancy in Ni(OH)₂ to boost urea electrooxidation [J]. Advanced Functional Materials,2023,33(4):2209698.
- [10] Geng S K, Zheng Y, Li S Q, *et al.* Nickel Ferrocyanide as a high-performance urea oxidation electrocatalyst [J]. Nature Energy, 2021,6(9):904–912.
- [11] Wang L, Zhu Y, Wen Y, *et al.* Regulating the local charge distribution of Ni active sites for the urea oxidation reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021,60(19):10577–10582.
- [12] Zhang L, Wang L, Lin H, *et al.* A lattice-oxygen-involved reaction pathway to boost urea oxidation[J].Angewandte Chemie,2019,131(47):16976–16981.
- [13] Wang P, Bai X, Jin H, *et al.* Directed urea-to-nitrite electrooxidation via tuning intermediate adsorption on Co, Ge Co-doped Ni sites[J]. Advanced Functional Materials,2023,33:2300687.
- [14] Xiao Z, Qian Y, Tan T, *et al.* Energy-saving hydrogen production by water splitting coupling urea decomposition and oxidation Reactions [J].Journal of Materials Chemistry A,2023,11(1):259–267.
- [15] Zhang Y, Guo H, Song M, *et al.* Modulation of the morphology and electronic structure of Ni₃S₂ nano-forests via P and Mo co-doping in polyoxometalates to promote the urea oxidation Reaction[J].Journal of Materials Chemistry A,2023,11(7):3584–3593.
- [16] Tong Y, Chen P, Zhang M, *et al.* Oxygen vacancies confined in Nickel Molybdenum oxide porous nanosheets for promoted electrocatalytic urea oxidation[J].ACS Catalysis,2018,8(1):1–7.
- [17] Zhu X, Dou X, Dai J, *et al.* Metallic Nickel hydroxide nanosheets give superior electrocatalytic oxidation of urea for fuel cells[J].Angewandte Chemie International Edition, 2016,55(40):12465–12469.
- [18] Zhang J, Song X, Kang L, *et al.* Stabilizing efficient structures of superwetting electrocatalysts for enhanced urea oxidation reactions [J].Chem Catalysis,2022,2(11):3254–3270.
- [19] Lin R, Kang L, Zhao T, *et al.* Identification and manipulation of dynamic active site deficiency-induced competing reactions in electrocatalytic oxidation processes[J].Energy & Environmental Science, 2022,15(6):2386–2396.
- [20] Andaveh R, Sabour Rouhaghdam A, Ai J, *et al.* Boosting the electrocatalytic activity of NiSe by introducing MnCo as an efficient heterostructured electrocatalyst for Large-current-density alkaline seawater Splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,325:122355.
- [21] Lin C, Gao Z, Zhang F, *et al.* In situ growth of Single-layered α -Ni(OH)₂ nanosheets on a carbon cloth for highly efficient electrocatalytic oxidation of Urea[J].Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(28):13867–13873.
- [22] Li D, Wan W, Wang Z, *et al.* Self-derivation and surface reconstruction of Fe-doped Ni₃S₂ electrode realizing high-efficient and stable overall water and urea electrolysis[J].Advanced Energy Materials, 2022,12(39):2201913.
- [23] Solomon G, Landström A, Mazzaro R, *et al.* NiMoO₄@Co₃O₄ core-shell nanorods; In situ catalyst reconstruction toward high efficiency oxygen evolution reaction [J]. Adv. Energy Mater, 2021,11(32):2101324.
- [24] Chen W, Xu L, Zhu X, *et al.* Unveiling the Electrooxidation of Urea; Intramolecular Coupling of the N–N Bond [J]. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(13):7297–7307.
- [25] Chen Z, Li J, Meng L, *et al.* Ligand vacancy channels in pillared Inorganic-organic hybrids for electrocatalytic organic oxidation with enzyme-like Activities [J]. Nature Communications, 2023,14(1):1184.
- [26] Li J, Li J, Liu T, *et al.* Deciphering and suppressing over-oxidized Nitrogen in Nickel-catalyzed urea electrolysis[J].Angewandte Chemie International Edition,2021,60(51):26656–26662.
- [27] Xie J, Gao L, Cao S, *et al.* Copper-incorporated hierarchical wire-on-sheet α -Ni(OH)₂ nanoarrays as robust trifunctional catalysts for synergistic hydrogen generation and urea Oxidation[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(22):13577–13584.
- [28] Wang L, Ren L, Wang X, *et al.* Multivariate MOF-templated pomegranate-like Ni/C as efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and urea oxidation[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(5):4750–4756.
- [29] Ao X, Gu Y, Li C, *et al.* Sulfurization-functionalized 2D metal-organic frameworks for high-performance urea fuel Cell[J].Applied Catalysis B: Environmental,2022,315:121586.
- [30] 田维亮,葛振红,穆金城,等.天然蛭石 PVC 热稳定剂的制备和性能研究[J].现代化工,2018,38(9):72–76.
- [31] Lv J, Liu P, Li R, *et al.* Constructing accelerated charge transfer channels along V-Co-Fe via introduction of V into CoFe-layered double hydroxides for overall water Splitting[J].Applied Catalysis B: Environmental,2021,298:120587.
- [32] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides; Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. Applied Surface Science,2011,257(7):2717–2730.
- [33] Li J, Lian R, Wang J, *et al.* Oxygen vacancy defects modulated electrocatalytic activity of Iron-nickel layered double hydroxide on Ni foam as highly active electrodes for oxygen evolution Reaction[J]. Electrochimica Acta,2020,331:135395.
- [34] Liu X, Jing S, Ban C, *et al.* Dynamic active sites in NiFe oxyhydroxide upon Au nanoparticles decoration for highly efficient electrochemical water Oxidation[J].Nano Energy,2022,98:107328. ■