

三维 $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$ 纳米复合材料合成及其电氧化尿素制氢性能研究

王志豪, 范金成*, 崔柯昕, 肖国才, 高善强, 黄婷, 谭子聪
(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410000)

摘要:为设计高效、廉价和耐用的催化裂解水制氢电催化剂,合成了 Ni_3S_2 纳米线@ NiCo-LDH 纳米复合材料 ($\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$)。结果表明,该复合材料具有大量的活性位点,表现出很好的电催化制氢性能。在含有尿素的 KOH 电解液中, $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$ 电极材料仅需 1.373 V 就能达到 10 mA/cm^2 的电流密度。在双电极体系 $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH} // \text{Pt}$ 中,电流密度为 10 mA/cm^2 时电压仅为 1.463 V。因此, $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$ 纳米复合材料是一种优良的新型催化水解产氢电催化剂。

关键词: 纳米材料; 复合材料; 催化剂; 制氢; 尿素氧化

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)04-0156-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.030

Synthesis of three-dimensional $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$ nanocomposite and study on its properties in hydrogen production from electro-oxidation of urea

WANG Zhi-hao, FAN Jin-cheng*, CUI Ke-xin, XIAO Guo-cai, GAO Shan-qiang, HUANG Ting, TAN Zi-cong

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410000, China)

Abstract: Aiming to design efficient, inexpensive, and durable electrocatalyst for hydrogen production via catalytic cracking of water, Ni_3S_2 nanowire@ NiCo-LDH nanocomposite ($\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$) is synthesized. The results show that the prepared composite has a large number of active sites and exhibits excellent electrocatalytic hydrogen production performance. $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$ electrode material achieves a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at only 1.373 V in a KOH electrolyte containing urea. In $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH} // \text{Pt}$, a two-electrode system, the voltage is only 1.463 V at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. It is verified that $\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{NiCo-LDH}$ nanocomposite is an excellent new catalytic hydrolysis hydrogen production electrocatalyst.

Key words: nanomaterials; composite; catalysis; hydrogen production; urea oxidation

为缓解日益突出的能源危机和环境污染,必须大力开发清洁和可再生能源(如风能、太阳能和氢气),以取代传统的化石能源^[1-3]。氢能因其清洁和高能量密度而在众多新能源中极具竞争力^[4-5]。而电解水裂解是一种有效且清洁的制氢方法,其包含 2 个半反应:阴极侧发生析氢反应(HER),阳极侧发生析氧反应(OER)^[6-7]。析氧反应是半反应,对反应速率起着重要的决定作用,OER 是比 HER 更复杂的反应,因为其涉及到与 1 个四电子偶联的 O—O 键形成过程以及质子偶联的电化学过程^[8-9]。由于水氧化过程中单个二氧分子的演化需要 4 个电子与等数量的质子耦合的转移和 O—O 键的形成,因此 OER 的过电位要求比 HER 高得多,意味着 OER 过程必须被催化。而尿素是污水中常见的化学物质,其热力学氧化电位为 0.37 V,远低于 OER 的理论电

位 1.23 V^[10]。通过电催化氧化分解尿素(UOR)可以将“污水处理”转变为“循环利用”,降低水的整体电解电位,降低生产清洁氢能的能耗^[11-13]。

贵金属基材料如 IrO_2 、 RuO_2 和 Pt 已被用作水裂解的电催化剂,然而,储量枯竭和高成本限制了其大规模应用^[14-16]。因此,开发低成本、高稳定性、高效率的电催化剂和探究新的反应过程来代替水解产氢过程 OER 反应成为紧迫而具有挑战性的研究课题。目前,采用过渡金属基硫化物^[17-22]、氧化物^[23-27]、硒化物^[28-32]和磷化物^[33-37]等作为电催化产氢的催化剂得到广泛关注。在泡沫镍(NF)上生长的 Ni_3S_2 纳米阵列结构因其大表面积、强导电性、高稳定性和有效的电子转移而显示出优异的电解水性能^[38]。并且,层状双氢氧化物(LDHs)由具有氢氧化物离子的二价和三价金属阳离子层组成,其丰

收稿日期:2023-06-16;修回日期:2024-02-05

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2021JJ30708)

作者简介:王志豪(1999-),男,硕士生,研究方向为电化学储能与电催化制氢,21216022288@stu.csust.edu.cn;范金成(1978-),男,博士,教授,研究方向为电化学储能与电催化制氢,通讯联系人,fanjincheng2009@163.com。

富的层状结构和大量的活性位点,被认为是 OER 和 HER 的优异催化剂材料之一^[39]。将 Ni_3S_2 和层状双氢氧化物(LDHs)复合设计新型电催化剂能充分发挥两者电催化制氢性能的协同作用,明显提高催化制氢活性^[41]。

在此,笔者采用水热法合成了在 NF 上生长的 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的三维分层结构。NF 因其三维多孔结构和优越的导电性而被作为电极基底。 Ni_3S_2 与 NiCo-LDH 形成的新的界面提供了大量暴露的活性位点,这种独特的纳米结构确保了高效的电子、传质和与电解质的密切接触。本研究为开发廉价的高活性非贵金属电催化产氢催化剂提供了新的途径和思路。

1 实验材料和方法

1.1 在镍片上合成 Ni_3S_2

首先,用盐酸、乙醇和去离子水依次处理 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的泡沫镍,去除表面的氧化层,然后在 50°C 下干燥以供进一步应用。将清洗后的 Ni 泡沫液浸没在含有 $2.0\text{ g Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液(20 mL)中并置于高压反应釜中。将密封的高压釜在 130°C 下加热 18 h 。反应结束后,将高压釜冷却至室温,用去离子水和无水乙醇彻底洗涤镍片 3 次,然后于 60°C 干燥。

1.2 在镍片上合成 Ni_3S_2 @NiCo-LDH

将 $217.5\text{ mg Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $435\text{ mg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 900 mg HMT 溶解在 30 mL 甲醇溶液中。磁力搅拌 30 min 后,将溶液倒入 50 mL 高压釜中,在 160°C 下加热 9 h 。反应结束后,取出并用去离子水冲洗镍片,最后在 60°C 干燥,样品标记为 S-160-9 h。在相同条件下合成了 NiCo-LDH/NF。另外样品在 160°C 下加热 12 h 和 15 h ,分别记为 S-160-12 h 和 S-160-15 h。样品在 140°C 和 180°C 下加热 15 h ,分别记为 S-140-15 h 和 S-180-15 h。

1.3 材料的表征

利用 X 射线衍射仪(Bruker D8-Advance)对材料进行表征,Cu $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\ 05\text{ nm}$)。利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7900F)和能谱仪(EDS, Hitachi S-4800)对样品的形貌进行分析。利用 VG Escalab 210 光谱仪在 Al $\text{K}\alpha$ 辐射下获得 X 射线光电子能谱(XPS)数据。

1.4 电化学性能测试

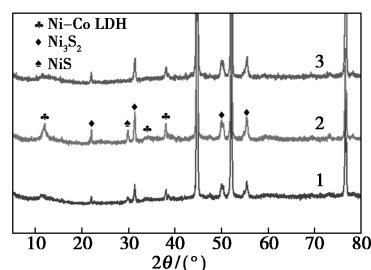
采用标准的三电极系统(CHI660E)对样品的电化学性能进行评价。在 1.0 mol/L KOH 和 1.0 mol/L

$\text{KOH} + 0.3\text{ mol/L}$ 尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 溶液和扫描速率为 10 mV/s 的条件下,采用线性扫描伏安法(LSV)研究了 HER、OER 和 UOR 特性。电势转换为可逆氢电极(RHE),公式为: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059\text{ pH} + 0.14\text{ V}$ 。Tafel 斜率由 Tafel 方程 $\eta = b \log j + a$ 得到,其中, a 为常数, j 为电流密度, b 为 Tafel 斜率。通过循环伏安(CV)法测量双层电容(C_{dl})并测定电化学活性表面积(ECSA)。

2 实验结果与讨论

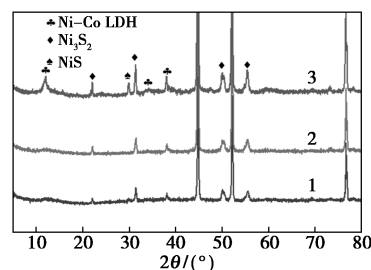
2.1 XRD 分析

Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—S-140-15 h; 2—S-160-15 h; 3—S-180-15 h

(a) 不同温度下 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的 XRD 谱图



1—S-160-9 h; 2—S-160-12 h; 3—S-160-15 h

(b) 不同时间下的 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的 XRD 谱图

图 1 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,在 44.4° , 51.8° 和 76.3° 处的 3 个强衍射峰均属于泡沫镍(JCPDS:04-0850)。位于 21.7° , 31.1° , 49.9° 和 55.4° 处的衍射峰对应 Ni_3S_2 的 (101)、(110)、(113)、(122) 晶面(JCPDS: No.44-1418)^[40]。 11.4° , 34.9° , 38.5° 处的衍射峰对应于 NiCo-LDH (JCPDS: No.33-0429) 的 (003)、(012)、(015) 晶面^[41]。位于 30° 附近的峰是在硫化过程中小部分 S 与 Ni 反应生成了 NiS ^[42]。

2.2 SEM 分析

$\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 、NiCo-LDH/NF 和 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, Ni_3S_2 呈现出较均匀的纳米线的形貌结构。从图 2(b) 中可以看出, NiCo-LDH 纳米片均匀覆盖在泡沫

Ni 上。从图 2(c)、图 2(d) 中可以看出, Ni_3S_2 @NiCo-LDH 纳米片相互连接, 形成了一个开放而丰富的多孔结构。这种特殊的分层多孔结构有利于电解质的充分渗透和扩散。由于 NiCo-LDH 生长速度过快, NF 的表面 Ni_3S_2 纳米线都被 NiCo-LDH 纳米片结构覆盖。为了研究 NiCo-LDH 纳米片在 Ni_3S_2 纳米线生长过程, 制备了一个 160°C 下水热反应 5 min 的复合样品, 从图 2(e)、图 2(f) 中可以看到明显的纳米线和纳米片 2 种结构, 分别对应图 2(a)、图 2(b) 2 种基体材料的结构。

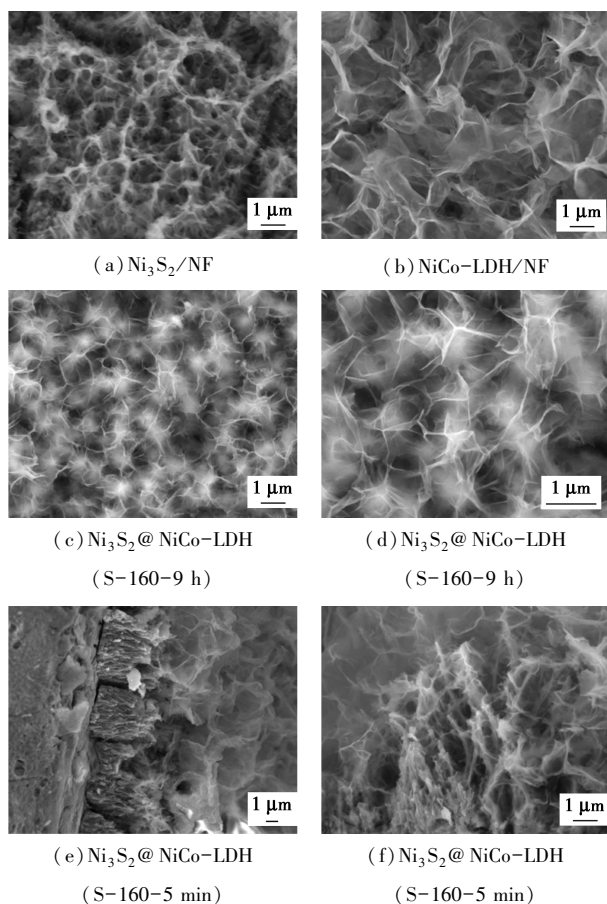


图 2 Ni_3S_2 /NF、NiCo-LDH/NF 和 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的 SEM 图

不同时间、温度的 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 样品的 SEM 图及 EDS 图如图 3 所示。

从图 3(a)~图 3(c) 中可以看出, 随着水热反应时间的减少, 纳米片越来越小, 整个材料的比较面积增大, 活性位点增多, 因此, S-160-9 h 样品的性能最佳。而温度升高到 180°C 时, 活性材料与 NF 表面有较大的空隙, 说明结构已经发生崩坏。从图 3(d) 中可以看出, 复合结构中元素 Ni、Co、O、S 均匀分散在整个区域, 进一步证明了 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 成功合成。

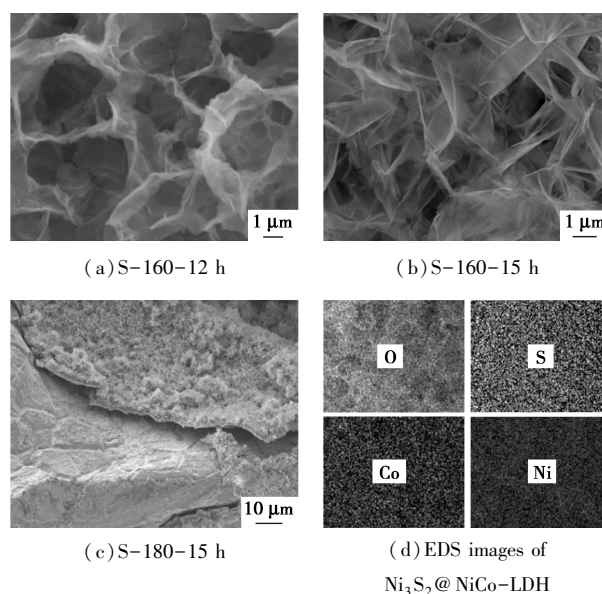


图 3 不同时间、温度的 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 样品的 SEM 图及 EDS 图

2.3 XPS 分析

利用 XPS 分析 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 的元素组成和化学键状态, 结果如图 4 所示。

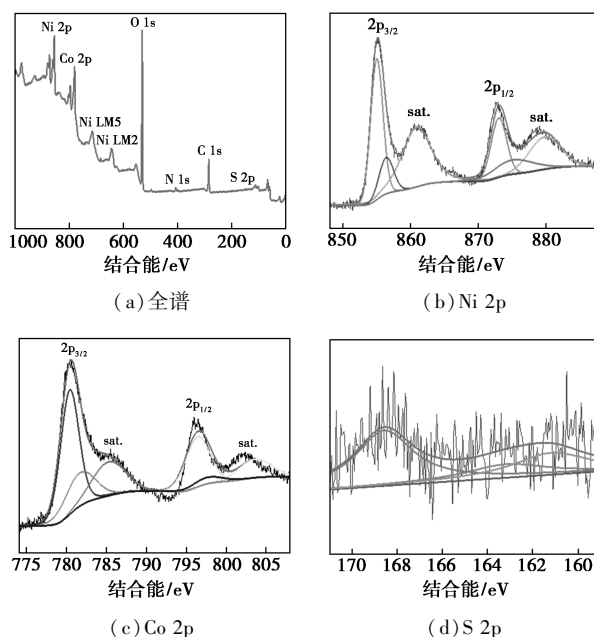


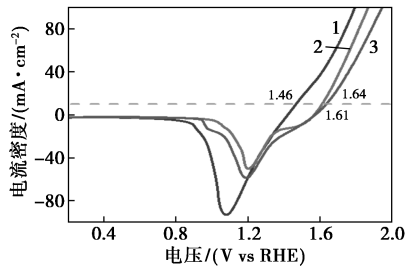
图 4 S-160-9 h 的 XPS 谱图

从图 4(a) 中可以观测到 Ni、Co、O 和 S 对应的峰。材料中的少量 N 来自金属硝酸盐反应物。从图 4(b) 中可以看出, Ni 2p 的高分辨率 XPS 能谱中, Ni^{2+} 的结合能分别为 855.4 eV 和 873.0 eV, Ni^{3+} 的结合能分别位于 857.1 eV 和 874.5 eV, 除此之外还观察到 2 个卫星峰^[43]。从图 4(c) 中可以看出, Co 2p 的高分辨率 XPS 能谱可以拟合 2 个特征峰

(Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}) 和 2 个卫星峰 (Sat.), Co^{2+} 的结合能分别对应于 781.1 eV 和 795.8 eV, 因此 Ni_3S_2 @NiCo-LDH 中钴原子的价态为 Co^{2+} [44]。从图 4(d) 中可以看出, S 2p 包含 2 个主峰和 1 个伴峰。结合能为 162.75 eV、164.90 eV 和 167.86 eV 的峰分别归属于 S 2p_{3/2}、S 2p_{1/2} 和卫星峰[45-46]。

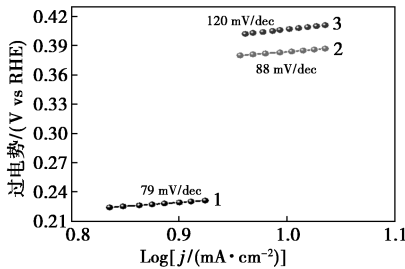
2.4 电化学性能分析

S-160-9 h、 Ni_3S_2 和 NiCo-LDH 的电催化性能如图 5 所示。



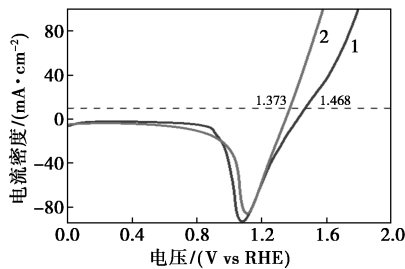
1—S-160-9 h; 2—NiCo-LDH; 3— Ni_3S_2

(a) S-160-9 h、NiCo-LDH/NF、 Ni_3S_2 /NF 的 LSV 曲线



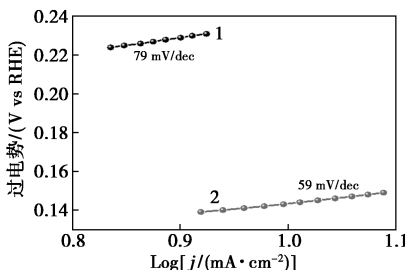
1—S-160-9 h; 2—NiCo-LDH; 3— Ni_3S_2

(b) S-160-9 h、NiCo-LDH/NF、 Ni_3S_2 /NF 的 Tafel 曲线



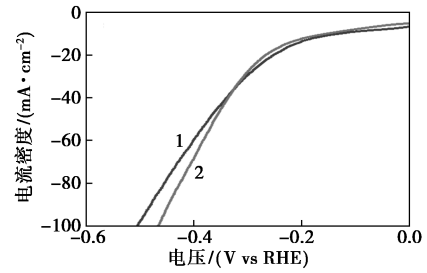
1—1 mol/L KOH; 2—1.0 mol/L KOH+0.3 mol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(c) 样品 S-160-9 h OER 和 UOR 的 LSV 曲线



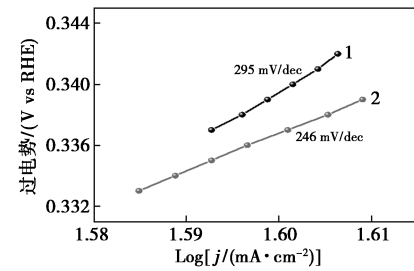
1—1 mol/L KOH; 2—1.0 mol/L KOH+0.3 mol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(d) OER 和 UOR 的 Tafel 曲线



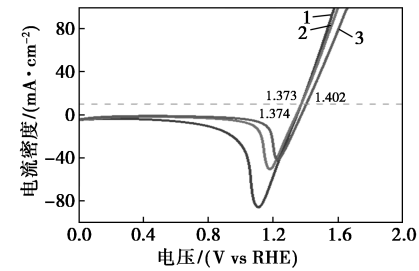
1—1 mol/L KOH; 2—1.0 mol/L KOH+0.3 mol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(e) HER LSV 曲线



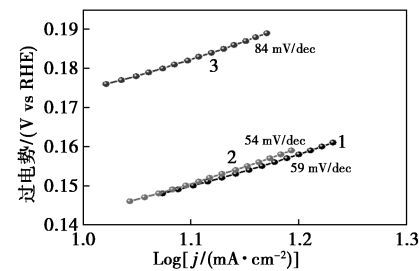
1—1 mol/L KOH; 2—1.0 mol/L KOH+0.3 mol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

(f) HER Tafel 曲线



1—S-160-9 h; 2—S-160-12 h; 3—S-160-15 h

(g) 不同时间条件样品的 UOR LSV 曲线



1—S-160-9 h; 2—S-160-12 h; 3—S-160-15 h

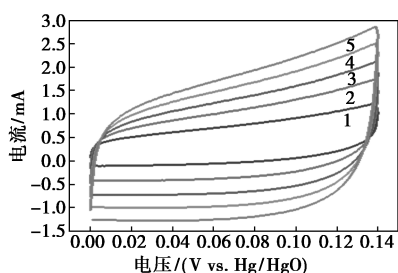
(h) 不同时间条件样品的 UOR Tafel 曲线

图 5 S-160-9 h、 Ni_3S_2 和 NiCo-LDH 的电催化性能

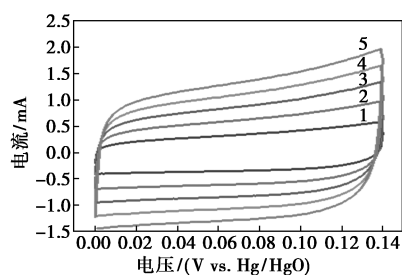
从图 5(a) 中可以看出, 扫描速率为 10 mV/s 时, Ni_3S_2 @NiCo-LDH 仅需 1.46 V 即可产生 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 与 Ni_3S_2 (1.64 V) 和 NiCo-LDH (1.61 V) 相比, Ni_3S_2 @NiCo-LDH 表现出更为优异的催化产氢性能。从极化曲线获得的 Tafel 图可以深入了解反应动力学[47-48], 较小的 Tafel 斜率

通常表示电极有利于 OER 的反应进行^[49]。从图 5 (b) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 的 Tafel 斜率为 79 mV/dec , 比 NiCo-LDH (88 mV/dec) 和 Ni_3S_2 (120 mV/dec) 显示更小的 Tafel 斜率。从图 5 (c)、图 5 (d) 中可以看出, 通过与在 1 mol/L KOH 电解液溶液中的 OER 性能对比, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 电极表现出优异的 UOR 催化活性, 在 10 mA/cm^2 下具有 1.373 V 的低电位, 其电位低于 OER 的电位 (1.468 V)。从图 5 (d) 中可以看出, 含有和不含尿素的电解质中相应的 Tafel 斜率显示, UOR 的 Tafel 斜率为 59 mV/dec , OER 的 Tafel 斜率为 79 mV/dec 。从图 5 (e)、图 5 (f) 中可以看出, 含有尿素的电解液中 HER 和对应的 Tafel 曲线斜率都比不含尿素电解液的低。显然, 尿素的添加降低了 OER 和 HER 电位, 提高了其催化活性。从 OER 和 HER 的提升效果可以看出, Ni_3S_2 复合了 NiCo-LDH 后 OER 性能提升较为明显 (1.64 V 变为 1.46 V)。从图 5 (g) 和图 5 (h) 中可以看出, 不同反应时间下的 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 在含尿素电解液中具有类似大小的 UOR 电位 (约 1.38 V)。 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 作为阳极在 1.0 mol/L KOH 加 $0.3 \text{ mol/L CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液中催化水分解过程中, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 与 OH^- 通过氧化反应失去电子产生 CO_2 、 N_2 和 H_2O 。首先, Ni_3S_2 纳米线直接在泡沫镍上生长, 具有良好的导电性, 加速了反应中电子的迁移; 其次, NiCo-LDH 为具有层状结构的相互连接的纳米片, 具有较大的比表面和较好的电容性能, 生长在 Ni_3S_2 纳米线表面, 2 种材料之间的协同效应提供了更多的反应活性位点以及多途径离子传输途径, 有助于离子快速从电解液中转移到活性材料表面, 从而减少了所需的潜在反应, 有效地提高了材料的催化性能。

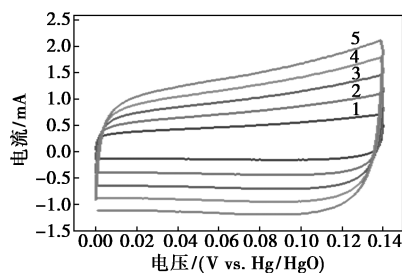
$\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 的双层电容通过 CV 测量, 在非法拉第电位区域 ($0 \sim 0.14 \text{ V}$) 以不同的扫描速率进行研究, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,



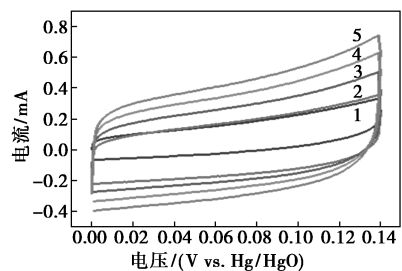
1— 10 mV/s , 2— 20 mV/s , 3— 30 mV/s , 4— 40 mV/s , 5— 50 mV/s
(a) 扫速 10 mV/s 到 50 mV/s 下的样品 S-160-9 h 的 CV 图



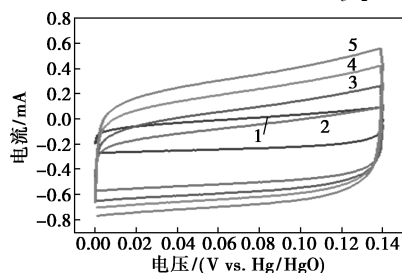
1— 10 mV/s , 2— 20 mV/s , 3— 30 mV/s , 4— 40 mV/s , 5— 50 mV/s
(b) 扫速 10 mV/s 到 50 mV/s 下的样品 S-160-12 h 的 CV 图



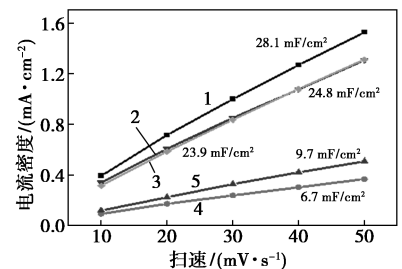
1— 10 mV/s , 2— 20 mV/s , 3— 30 mV/s , 4— 40 mV/s , 5— 50 mV/s
(c) 扫速 10 mV/s 到 50 mV/s 下的样品 S-160-15 h 的 CV 图



1— 10 mV/s , 2— 20 mV/s , 3— 30 mV/s , 4— 40 mV/s , 5— 50 mV/s
(d) 扫速 10 mV/s 到 50 mV/s 下的样品 Ni_3S_2 的 CV 图



1— 10 mV/s , 2— 20 mV/s , 3— 30 mV/s , 4— 40 mV/s , 5— 50 mV/s
(e) 扫速 10 mV/s 到 50 mV/s 下的样品 NiCo-LDH 的 CV 图

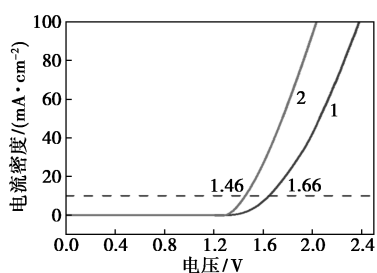


1—S-160-9 h, 2—S-160-12 h, 3—S-160-15 h, 4— Ni_3S_2 , 5— NiCo-LDH
(f) 样品 S-160-9 h, S-160-12 h, S-160-15 h, Ni_3S_2 和 NiCo-LDH 电流密度关于扫描速率的函数图

图 6 S-160-9 h、S-160-12 h、S-160-15 h、 Ni_3S_2 和 NiCo-LDH 小范围电压区间的 CV 曲线

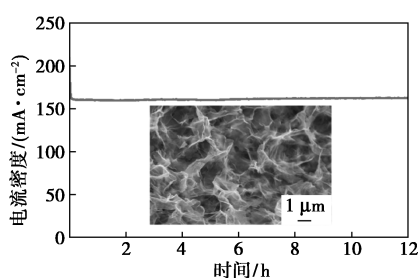
计算的 C_{dl} 值为: S-160-9 h 为 28.1 mF/cm^2 、S-160-12 h 为 23.9 mF/cm^2 、S-160-15 h 为 24.8 mF/cm^2 、 Ni_3S_2 为 6.7 mF/cm^2 、 NiCo-LDH 为 9.7 mF/cm^2 , 表明 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 的活性表面积大于 Ni_3S_2 和 NiCo-LDH , S-160-9 h 的活性表面积大于 S-160-12 h 和 S-160-15 h。

基于 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 的优异 UOR 性能, 以 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 为阳极、Pt 为阴极组装双电极电解槽, 分别以 1.0 mol/L KOH 和 $1.0 \text{ mol/L KOH} + 0.3 \text{ mol/L}$ 尿素为电解液。S-160-9 h 在双电极体系下的电催化性能如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, S-160-9 h 在 $1.0 \text{ mol/L KOH} + 0.3 \text{ mol/L CO}(\text{NH}_2)_2$ 电解液中电流密度达到 10 mA/cm^2 时, 电势为 1.463 V , 比在 1.0 mol/L KOH (1.66 V) 中要低, 也低于文献 [50-51] 中报道的结果: $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (1.49 V at 20 mA/cm^2) 和 CoFe-LDH (1.65 V at 10 mA/cm^2)。从图 7(b) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 表现出良好的电化学制氢的稳定性, 在 12 h 内, $i-t$ 显示电流密度没有明显下降, 保持在 160 mA/cm^2 。S-160-9 h 的 SEM 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 结构没有发生明显变化。双电极 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{Pt}$ 系统中, 在 10 mA/cm^2 时, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 与其他材料氧化电位^[40,42,51-54] 如表 1 所示。从表 1 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 比单一的 LDH、 Ni_3S_2 以及 LDH 其他的复合物电位都要低, 进一步说明其催化性能良好。



1— 1.0 mol/L KOH , 2— $1.0 \text{ mol/L KOH} + 0.3 \text{ mol/L CO}(\text{NH}_2)_2$

(a) 样品在双电极体系下的 UOR 和 OER 曲线



(b) 样品的 $i-t$ 曲线以及 $i-t$ 测试后的 SEM 图像

图 7 S-160-9 h 在双电极体系下的电催化性能

表 1 其他材料在双电极体系下的氧化电位

材料	氧化电位/V	电流密度/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
NiCo-LDH	1.89	10
$\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NiCo-LDH}$	1.66	10
CoFe-LDH	1.65	10
Ni_3S_2	1.63	10
$\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{NiCo-LDH}$	1.63	10
NiCoFe-LDH	1.50	10
$\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ (本工作)	1.463	10

3 结论

在镍片上制备了 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 复合材料, 并系统地研究了其在 1.0 mol/L KOH 和 $1.0 \text{ mol/L KOH} + 0.3 \text{ mol/L CO}(\text{NH}_2)_2$ 电解质中的电催化制氢性能。 NiCo-LDH 纳米片与 Ni_3S_2 纳米线形成了复合纳米材料, 显著增加了其表面活性。特别地, $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 表现出优异的 UOR 性能, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下呈现 1.373 V 的 UOR 电势。 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 的 C_{dl} 为 28.1 mF/cm^2 , 具有较大的活性表面积。此外, 作为双电极电解槽阳极材料 $\text{Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiCo-LDH}$ 表现出低电位和稳定的长循环寿命。

参考文献

- [1] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, Chorkendorff I, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355: eaad4998.
- [2] Jiao Y Y, Zheng Y, Jaroniec M, *et al.* Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2060-2086.
- [3] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488: 294-303.
- [4] Dresselhaus M S, Thomas I L. Alternative energy technologies [J]. *Nature*, 2001, 414: 332-337.
- [5] Morales-Guio C G, Mayer M T, Yella A, *et al.* An optically transparent iron nickel oxide catalyst for solar water splitting [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9927-9936.
- [6] Liu X, Cui S, Sun Z. Robust and highly active copper-based electrocatalyst for hydrogen production at low overpotential in neutral water [J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 12954-12957.
- [7] Xiao P, Sk M A, Thia L, *et al.* Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2624-2629.
- [8] Fabbri E, Haberer A, Walzer K, *et al.* Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(11): 3800-3821.

- [9] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, *et al.* Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: A review[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8069–8097.
- [10] Wang X, Wang J, Sun X, *et al.* Hierarchical coral-like NiMoS hybrids as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall urea electrolysis[J]. *Nano Research*, 2018, 11: 988–996.
- [11] Zhuo X, Jiang W, Qian G, *et al.* Ni₃S₂/Ni heterostructure nanobelt arrays as bifunctional catalysts for urea-rich wastewater degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(30): 35709–35718.
- [12] Li J, Yao C, Kong X, *et al.* Boosting hydrogen production by electro-oxidation of urea over 3D hierarchical Ni₄N/Cu₃N nanotube arrays[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15): 13278–13285.
- [13] Cui Z, Ren K, Zhao Y, *et al.* Electronic and optical properties of van der Waals heterostructures of g-GaN and transition metal dichalcogenides[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 513–519.
- [14] Ali A, Long F, Shen P K. Innovative strategies for overall water splitting using nanostructured transition metal electrocatalysts[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2022, 5(4): 1.
- [15] Lee Y, Suntivich J, May K J, *et al.* Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 399–404.
- [16] Sato J, Saito N, Yamada Y, *et al.* RuO₂-loaded b-Ge₃N₄ as a non-oxide photocatalyst for overall water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 127: 150–151.
- [17] Qi Ding, Bo Song, Ping Xu, *et al.* Efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen generation using MoS₂ and related compounds[J]. *Chem*, 2016, 1(5): 699–726.
- [18] Yang J, Chai C, Jiang C, *et al.* MoS₂-CoS₂ heteronanosheet arrays coated on porous carbon microtube textile for overall water splitting[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 514: 230580.
- [19] Zhu M, Zhang Z, Zhang H, *et al.* Hydrophilic cobalt sulfide nanosheets as a bifunctional catalyst for oxygen and hydrogen evolution in electrolysis of alkaline aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 509: 522–528.
- [20] Li Z, Xu W, Yu X, *et al.* Synergistic effect between 1D Co₃S₄/MoS₂ heterostructures to boost the performance for alkaline overall water splitting[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(10): 2139–2149.
- [21] Wang H, Li Z, Li G, *et al.* Co₃S₄/NCNTs: A catalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Catalysis Today*, 2015, 245: 74–78.
- [22] Park Y S, Lee J H, Jang M J, *et al.* Co₃S₄ nanosheets on Ni foam via electrodeposition with sulfurization as highly active electrocatalysts for anion exchange membrane electrolyzer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 36–45.
- [23] Zhang L, Fan Q, Li K, *et al.* First-row transition metal oxide oxygen evolution electrocatalysts: Regulation strategies and mechanistic understandings[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(11): 5417–5432.
- [24] Tang Y, Zheng S, Cao S, *et al.* Advances in the application of manganese dioxide and its composites as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(36): 18492–18514.
- [25] Chen S, Zhai T, Lu X H, *et al.* Large-area manganese oxide nanorod arrays as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13350–13354.
- [26] Wang P, Yan Y, Cao J, *et al.* Surface activation towards manganese dioxide nanosheet arrays via plasma engineering as cathode and anode for efficient water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 95–102.
- [27] Xiong Y, Xu L, Jin C, *et al.* Interface-engineered atomically thin Ni₃S₂/MnO₂ heterogeneous nanoarrays for efficient overall water splitting in alkaline media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 329–338.
- [28] Zou Z, Wang X, Huang J, *et al.* An Fe-doped nickel selenide nanorod/nanosheet hierarchical array for efficient overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 2233–2241.
- [29] Chen Xin, Wang Xinqiang, Zhang Xiaojuan, *et al.* Facile and scalable synthesis of heterostructural NiSe₂/FeSe₂ nanoparticles as efficient and stable binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume, Issue, 2021, 46(71): 35198–35208.
- [30] Basu M, Zhang Z W, Chen C J, *et al.* Heterostructure of Si and CoSe₂: A promising photocathode based on a non-noble metal catalyst for photoelectrochemical hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(21): 6211–6216.
- [31] Kwak I H, Im H S, Jang D M, *et al.* CoSe₂ and NiSe₂ nanocrystals as superior bifunctional catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5327–5334.
- [32] Lan K, Li J, Zhu Y, *et al.* Morphology engineering of CoSe₂ as efficient electrocatalyst for water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 646–653.
- [33] Kumaravel S, Karthick K, Sam Sankar S, *et al.* Recent progresses in engineering of Ni and Co based phosphides for effective electrocatalytic water splitting[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(24): 4638–4685.
- [34] Ge Z, Fu B, Zhao J, *et al.* A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55: 14081–14104.
- [35] Kim J H, Han S, Jo Y H, *et al.* A precious metal-free solar water splitting cell with a bifunctional cobalt phosphide electrocatalyst and doubly promoted bismuth vanadate photoanode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 1266–1274.
- [36] Liu Y, Li X, He H, *et al.* CoP imbedded g-C₃N₄ heterojunctions for highly efficient photo, electro and photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 23–33.
- [37] Xie X Q, Liu J, Gu C, *et al.* Hierarchical structured CoP nanosheets/carbon nanofibers bifunctional electrocatalyst for high-efficient overall water splitting[J]. *Journal of Energy Chemistry*,

- 2022,64;503-510.
- [38] Wang Y, Zhang Y, Liu Z, *et al.* Layered double hydroxide nanosheets with multiple vacancies obtained by dry exfoliation as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21):5867-5871.
- [39] Anantharaj S, Karthick K, Kundu S. Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: A review with insights on structure, activity and mechanism [J]. *Materials Today Energy*, 2017, 6:1-26.
- [40] Cui K, Fan J, Li S, *et al.* Facile synthesis and electrochemical performances of three dimensional Ni_3S_2 as bifunctional electrode for overall water splitting [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 263:114875.
- [41] Jia L, Du G, Han D, *et al.* Ni_3S_2 /Cu-NiCo-LDH heterostructure nanosheet arrays on Ni foam for electrocatalytic overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(48):2763.
- [42] Yan J, Chen L, Liang X. Co_9S_8 nanowires@NiCo-LDH nanosheets arrays on nickel foams towards efficient overall water splitting [J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(3):158-165.
- [43] Peng T, Yi H, Sun P, *et al.* In situ growth of binder-free CNTs@NiCo-S nanosheets core/shell hybrids on Ni mesh for high energy density asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(22):8888-8897.
- [44] Mohamed S G, Attia S Y, Allam N K. One-step, calcination-free synthesis of zinc cobaltite nanospheres for high-performance supercapacitors [J]. *Materials Today Energy*, 2017, 4:97-104.
- [45] Lu W, Liu M, Miao L, *et al.* Nitrogen-containing ultramicroporous carbon nanospheres for high performance supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 205:132-141.
- [46] Li Z, Zhang L, Chen X, *et al.* Three-dimensional graphene-like porous carbon nanosheets derived from molecular precursor for high-performance supercapacitor application [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296:8-17.
- [47] Yu J, Ma F X, Du Y, *et al.* In situ growth of Sn-doped Ni_3S_2 nanosheets on Ni foam as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Chem Electro Chem*, 2017, 4(3):594-600.
- [48] Peng L, Shen J, Zhang L, *et al.* Graphitized carbon-coated vanadium carbide nanobosages modified by nickel with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution in both acid and alkaline solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44):23028-23034.
- [49] Yuan F, Wei J, Qin G, *et al.* Carbon cloth supported hierarchical core-shell NiCo_2S_4 @CoNi-LDH nanoarrays as catalysts for efficient oxygen evolution reaction in alkaline solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830:154658.
- [50] Liu M, Jiao Y, Zhan S, *et al.* Ni_3S_2 nanowires supported on Ni foam as efficient bifunctional electrocatalyst for urea-assisted electrolytic hydrogen production [J]. *Catalysis Today*, 2020, 355:596-601.
- [51] Liu S, Zhu J, Sun M, *et al.* Promoting the hydrogen evolution reaction through oxygen vacancies and phase transformation engineering on layered double hydroxide nanosheets [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5):2490-2497.
- [52] Shabangoli Y, Rahmanifar M S, El-Kady M F, *et al.* An integrated electrochemical device based on earth-abundant metals for both energy storage and conversion [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11:282-293.
- [53] Que R, Liu S, Yang Y, *et al.* Core-shell structure Co_3O_4 @NiCo-LDH was used as a high efficiency catalyst for overall water splitting [J]. *Materials Letters*, 2021, 288:129364.
- [54] Yang H, Zhou Z, Yu H, *et al.* Alkali treatment of layered double hydroxide nanosheets as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636:11-20. ■
-
- (上接第 155 页)
- [7] Jia Y, Allothman A Z, Liang R, *et al.* Immobilization of (tartrate-salen) Mn(III) polymer complexes into SBA-15 for catalytic asymmetric epoxidation of alkenes [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 495:111146-111156.
- [8] Yamazaki H, Hasegawa H, Tanaka C, *et al.* Al ion-exchanged USY in FCC catalyst for high LPG yield [J]. *Catalysis Communications*, 2021, 159:106354-106356.
- [9] 陈颖, 韩书宇, 梁宇宁, 等. Co-NH_2 -SBA-15 的制备及其脱硫性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6):754-761.
- [10] Gao J S, Lu Y, Zhang X Y, *et al.* Elucidating the electrostatic interaction of sulfonic acid functionalized SBA-15 for ciprofloxacin adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349(15):224-229.
- [11] Yang C, Liu P, Ho Y, *et al.* Highly dispersed metal nanoparticles in functionalized SBA-15 [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(1):275-280.
- [12] Zhu H G, Liang C D, Yan W F, *et al.* Preparation of highly active silica-supported Au catalysts for CO oxidation by a solution-based technique [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(22):10842-10848.
- [13] 张静静, 孙杰, 李吉刚, 等. 用于 CO 低温氧化负载型纳米金催化剂研究进展 [J]. *材料导报 A:综述篇*, 2017, 31(1):136-142.
- [14] Liu X, Wang A, Li L, *et al.* Structural changes of Au Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: In situ XRD, EPR, XANES, and FT-IR characterizations [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 278(2):288-296.
- [15] Wang H, Liu C. Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(3):672-680.
- [16] Yang C, Wang Z, Zhou X, *et al.* A mesoporous Pt-SBA-15 nano architecture with catalytic functions on oxidation of CO [J]. *Journal of Porous Materials*, 2010, 18(1):31-35.
- [17] Grass M E, Joo S H, Zhang Y, *et al.* Colloidally synthesized monodisperse Rh nanoparticles supported on SBA-15 for size and pretreatment-dependent studies of CO oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(20):8616-8623.
- [18] Zhou S, Yang X W, Shen Y B, *et al.* Dual transition metal doped germanium clusters for catalysis of CO oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806(25):698-704.
- [19] Zhou Y, Liu X Y, Wang K, *et al.* Porous Cu-Mn-O catalysts fabricated by spray pyrolysis method for efficient CO oxidation [J]. *Results In Physics*, 2019, 12:1893-1900. ■