

氯化胆碱-尿素中电沉积制备 Co-Fe-Ce/NF 电极及其析氢性能研究

翟佳鑫, 陈必清*, 景欣欣, 袁美玲

(青海师范大学化学化工学院, 青海 西宁 810000)

摘要:为了制备在碱性环境中具备低过电位、高效稳定的电极,在不同的沉积电位下于氯化胆碱-尿素(ChCl-urea)中电沉积制备出5种Co-Fe-Ce/NF电极。通过SEM、EDX、XPS对电极表面形貌、元素质量分数及分布和元素化学状态进行表征,并结合线性扫描伏安法(LSV)、电化学阻抗技术(EIS)和循环伏安法(CV)进行电化学性能测试。结果表明,在-1.20 V的沉积电位下制备的Co-Fe-Ce/NF-2电极表现出优异的析氢催化性能,具备更快的析氢反应动力学过程。对电极进行加速耐久性(ADT)与计时电流法($I-t$)测试,结果表明Co-Fe-Ce/NF-2电极在碱性环境中稳定性良好。

关键词:氯化胆碱-尿素;电沉积;析氢性能;过电位;稳定性

中图分类号:TQ151

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0128-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.024

Preparation of Co-Fe-Ce/NF electrode by electrodeposition in choline chloride-urea and study on its hydrogen evolution properties

ZHAI Jia-xin, CHEN Bi-qing*, JING Xin-xin, YUAN Mei-ling

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810000, China)

Abstract: In order to prepare electrode with low overpotential, high efficiency and stability in alkaline environment, five kinds of Co-Fe-Ce/NF electrodes are prepared via the electrodeposition method in choline chloride-urea at different deposition potentials. The surface morphology, elemental mass fraction and distribution, and elemental chemical states of the electrodes are characterized by means of SEM, EDX, and XPS, and the electrochemical performances are tested by combining linear scanning voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and cyclic voltammetry (CV). Results show that Co-Fe-Ce/NF-2 electrode prepared at -1.20 V deposition potential possesses a better hydrogen evolution catalytic performance with a faster hydrogen evolution reaction kinetic process. The accelerated durability test (ADT) and timed current method ($I-t$) tests on the electrode show that Co-Fe-Ce/NF-2 electrode exhibits good stability in alkaline environment.

Key words: choline chloride-urea; electrodeposition; hydrogen evolution properties; overpotential; stability

氢能具有能量密度高、零碳排放、无污染等优势,是未来极有希望替代传统化石能源的绿色能源^[1-3]。目前工业制氢主要采用甲烷蒸汽重整、甲烷自热重整、气化制氢、电解水制氢等方式。全球大约96%的氢气主要通过甲烷蒸汽重整、甲烷自热重整、气化制氢方式制得,仍需利用大量的化石燃料,存在污染大、能源消耗多等问题,因此研究者们将关注放在了电解水制氢上^[4-5]。电解水制氢具有设施简单、环保高效等优势,但由于电解水过程存在析氢过电位,导致高的电能消耗,成本过高不利于工业制备^[6-7]。当前商业电催化析氢材料主要为Pt、Pd、IrO₂、RuO₂等贵金属基材料,具有较低的过电位、高效稳定^[8-10],但其地球储量少、成本高,难以实现工

业化规模生产。为了实现电解水制氢工业生产,关键在于研发低过电位、高活性稳定的非贵金属析氢电极。

过渡金属单原子材料^[11]、过渡金属合金及其氧化物^[12]、氢氧化物^[13]、碳化物^[14]、氮化物^[15]、磷化物^[16]等作为电解水催化材料都表现出较好的活性。由于过渡金属材料较低的本征活性,电解水过程中对氢中间体的吸附比较困难,当前工业生产无法利用。稀土元素因具备特殊的化学和电子性质的4f亚层电子结构,将其掺杂入过渡金属基催化剂以调节电子结构,从而优化反应中间体在催化剂上的吸附能。Kim等^[17]在Ti基底上制备出具有致密层状结构高活性的CoO_x催化剂,将CeO_x沉积其中得到

收稿日期:2023-09-25;修回日期:2024-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(22062020)

作者简介:翟佳鑫(1999-),女,硕士生,研究方向为物理化学、电化学研究,2373092374@qq.com;陈必清(1963-),男,硕士,教授,研究方向为物理化学、电化学研究,通讯联系人,chenbq2332@163.com。

一种新的双功能电催化剂($\text{CeO}_x/\text{CoO}_x$),结果表明稀土 Ce 的掺杂调节了表面 Co 的电子结构,促进协同作用,优化了反应中间体在催化剂表面的吸附能,进而提升了催化剂活性。Zhu 等^[18]研究了在泡沫镍上负载 Ce、Gd、Nd 掺杂 Ni-Co-B 电极催化剂(Ni-Co-B-RE),电化学测试表明稀土掺杂的四元合金电极在 1.0 mol/L KOH 溶液中表现出良好的催化活性与稳定性。泡沫镍(NF)导电性好、具有独特的三维网状结构,作为基底一方面提升催化剂与电解液表面接触面积,使活性位点数量增加;另一方面电解过程中利于氢气逸出,提高析氢效率^[19]。

电沉积可通过改变沉积电位、沉积时间与电镀溶液组成等条件来调控目标材料形状与结构,是一种操作简便、设备简单的技术^[20-22]。通常情况下,在水基电镀溶液中进行电沉积,但是水基电镀溶液电化学窗口窄,Co 和 Fe 等过渡金属沉积过程中伴随着水的裂解,会严重影响沉积层的质量与粘附性^[23]。按照 1:2 的摩尔比将氯化胆碱(ChCl)与尿素均匀混合获得的深共晶溶剂(DES),具有较宽的电化学窗口、良好的离子导电性、优异的金属盐溶解度等优势,是用于金属和合金电沉积的水基电镀溶液的良好替代品^[24-25]。

笔者通过电沉积方法在氯化胆碱-尿素(ChCl-urea)中选择不同的沉积电位制备出具有不同形貌的 Co-Fe-Ce/NF 电极,采用 SEM、EDX、XPS 等对其进行表征,并分析了其电化学测试结果。

1 实验

1.1 实验用品与设备

尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 、氯化胆碱($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl}$)、六水合硝酸铈($\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水氯化亚铁(FeCl_2)、无水氯化钴(CoCl_2)、氢氧化钾(KOH)、稀盐酸和丙酮,均为分析纯,上海萨恩化学技术有限公司生产。

电化学工作站(CHI660E型),上海辰华生产;X射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha型),赛默飞世尔科技生产;扫描电子显微镜(SEM, SU8010型),日立公司生产;X射线光谱仪(EDX, X-MAX^N型),牛津公司生产。

1.2 电极的制备

进行电沉积前要对基体进行预处理,将泡沫镍按照 1.0 cm×2.0 cm×0.1 cm 的尺寸进行裁剪,首先在 10% 的 HCl 溶液中超声震荡 10 min,用蒸馏水冲洗,然后在丙酮试剂中超声震荡 10 min,目的是去除

表面油脂与杂质,吹干备用。

353 K 真空条件下将氯化胆碱($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl}$)、尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 烘干 12 h。按照 1:2 的摩尔比称取 40 g $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl}$ 、34.4 g $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 放入定制电解池中,油浴温度 353 K,获得 66 mL 的 ChCl-urea。

按照 1:1:1 的摩尔比称取 0.334 6 g FeCl_2 (0.04 mol/L)、0.342 8 g CoCl_2 (0.04 mol/L)、1.464 g $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol/L) 研磨后均匀混合加入 ChCl-urea 深共晶溶剂中,通入高纯氩气,在 353 K 恒温油浴条件下直至完全溶解。通过三电极体系制备 Co-Fe-Ce/NF 复合电极,经过处理的泡沫镍基体为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂片为对电极,分别在 -1.18、-1.20、-1.22、-1.24、-1.26 V 沉积电位下通过恒电位沉积法沉积 30 min,制备得到复合电极 Co-Fe-Ce/NF-1、Co-Fe-Ce/NF-2、Co-Fe-Ce/NF-3、Co-Fe-Ce/NF-4、Co-Fe-Ce/NF-5。

蒸馏水冲洗复合电极样品表面沉积液,干燥后装入样品袋备用。

2 表征及电化学分析

通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)对复合电极材料表面元素组成和化学状态进行分析;通过扫描电子显微镜(SEM)观察复合电极表面的微观形貌;通过 X 射线光谱仪(EDX)观察分析复合电极表面的元素种类、分布及含量。

使用 CHI660E 型电化学工作站进行电化学测试,利用三电极体系,工作电极为电沉积制备所得复合电极,对电极为石墨棒,参比电极为 Hg/HgO 电极,电解液为 1.0 mol/L KOH 溶液。首先设定 0.2~1.2 V 的扫描电压范围,100 mV/s 的扫描速率,采取循环伏安法(CV)对电极进行活化。随后设定扫描速率为 5 mV/s,扫描电压为 0.2~1.2 V,采用线性扫描伏安(LSV)法评估其催化性能。交流阻抗谱(EIS)的测试参数设置为 5.0 mV 的电压振幅,频率范围为 100 mHz~100 kHz。在非法拉第电位范围内,通过扫描速率为 10~100 mV/s 的循环伏安曲线(CV)测定电化学活性表面积(ECSA),通过绘制开路电压下电流密度差值的二分之一与扫描速率的关系曲线得到斜率,即为电化学双层电容(C_{dl}),电化学活性比表面积 $ECSA = C_{dl}/C_s$ 。根据能斯特方程将测试电位全部校准为可逆氢电极(RHE)电位($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.059\text{pH} + 0.098$)^[19]。为了评估电极的稳定性,对复合电极进行加速耐久性(ADT)测试,在 1.0 mol/L KOH 电解液中,以 5 mV/s 的扫描

速率对样品进行 1 000 圈 CV 循环测试,通过对比测试前后的极化曲线评价催化剂的稳定性。同时通过计时电流法($I-t$)对复合电极的稳定性进行测试,在 1.0 mol/L KOH 电解液中,在恒定过电位 100 mV 下进行 12 h 的电解,得到电流密度与时间的曲线。

3 结果与讨论

3.1 Co-Fe-Ce/NF 的表征分析

Co-Fe-Ce/NF 电极的低倍放大 SEM 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,复合电极表面被 Co-Fe-Ce 合金镀层完全覆盖且保持泡沫镍骨架,具备丰富的 3D 网状结构。Co-Fe-Ce/NF-1、Co-Fe-Ce/NF-2、Co-Fe-Ce/NF-3 电极表面镀层平整,与基体的粘附性较好。Co-Fe-Ce/NF-4、Co-Fe-Ce/NF-5 电极表面裂纹明显镀层疏松,随着沉积电位增大,镀层有剥脱趋势。

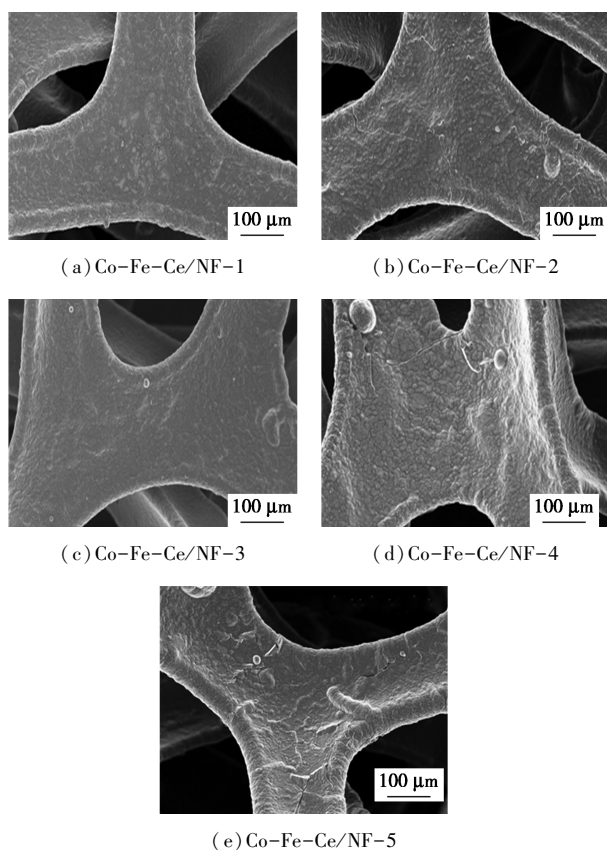


图 1 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 电极低倍放大的 SEM 图

Co-Fe-Ce/NF 电极的高倍率 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,Co-Fe-Ce/NF-1 电极表面沉积颗粒大小不一,有小颗粒密集堆叠区;Co-Fe-Ce/NF-2 电极表面沉积颗粒呈西兰花状,均匀分布紧密,有效增加了镀层表面积,随着沉积电位变大,

镀层表面颗粒变小,堆叠现象愈发明显;Co-Fe-Ce/NF-5 电极表面镀层呈紧密片块状。这使镀层表面活性位点数量大大减少。

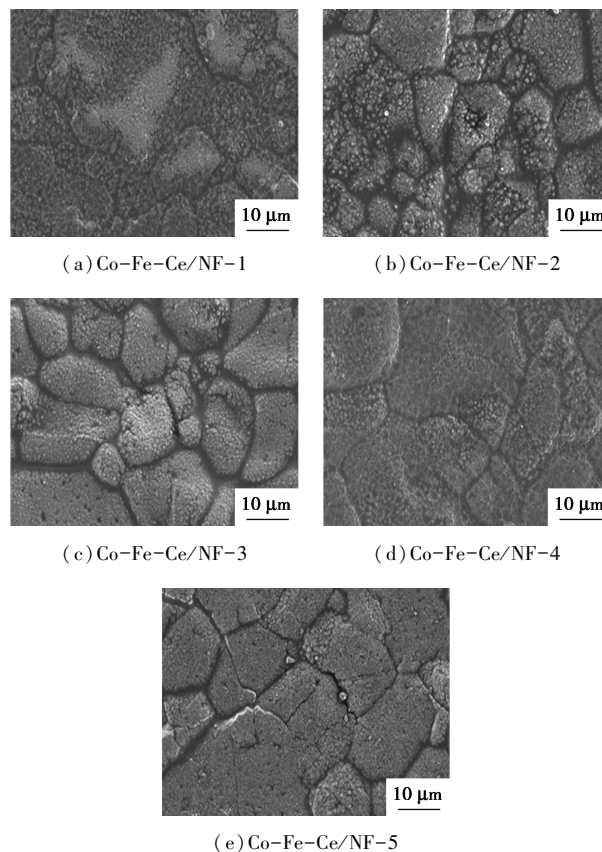
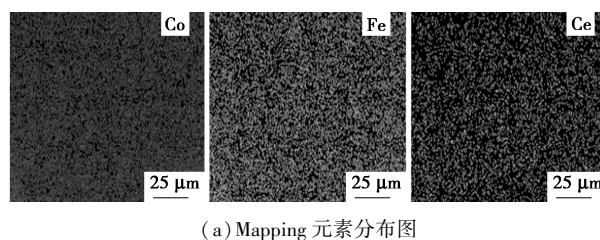
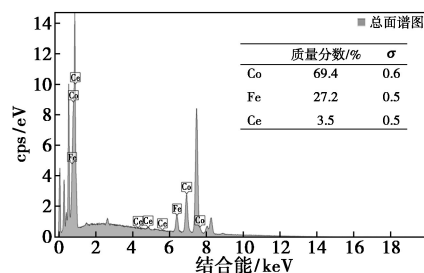


图 2 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 电极高倍放大的 SEM 图

Co-Fe-Ce/NF-2 电极的 EDX 能谱图及其元素分布 Mapping 图如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b)可



(a) Mapping 元素分布图



(b) EDX 能谱图

图 3 Co-Fe-Ce/NF-2 电极的 EDX 能谱图及其元素分布 Mapping 图

知,Co、Fe、Ce 3 种元素均匀沉积在电极表面,3 种元素被成功沉积到电极表面,Co:Fe:Ce 的原子质量比为 1.176:0.486:0.025。不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 电极的 Ce 的质量分数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,Co-Fe-Ce/NF-2 电极中 Ce 的质量分数最高,为 3.5%,这是其表现出最佳形貌的原因。随着沉积电位继续变大,稀土 Ce 的质量分数变小,这与电极表面形貌变化规律一致。

表 1 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 电极的 Ce 的质量分数

电极	Ce 的质量分数/%	电极	Ce 的质量分数/%
Co-Fe-Ce/NF-1	3.3	Co-Fe-Ce/NF-4	2.2
Co-Fe-Ce/NF-2	3.5	Co-Fe-Ce/NF-5	1.9
Co-Fe-Ce/NF-3	2.8		

Co-Fe-Ce/NF-2 电极的 XPS 谱图如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,复合电极中存在 Co、Fe、Ce、O、C 元素的光电子峰,通过 Advantage 软件进一步对数据进行拟合分析。从图 4(b)可知,材料中存在 Co^{2+} ,结合能位于 780.05 eV 和 784.78 eV 处的 2 个峰分别对应 Co $2\text{P}_{3/2}$ 轨道的特征峰与其卫星峰,结合能位于 796.08 eV 和 801.64 eV 处的 2 个峰分别对应 Co $2\text{P}_{1/2}$ 轨道的特征峰及其卫星峰^[26]。从图 4(c)中可以看出,结合能位于 711.59 eV 和

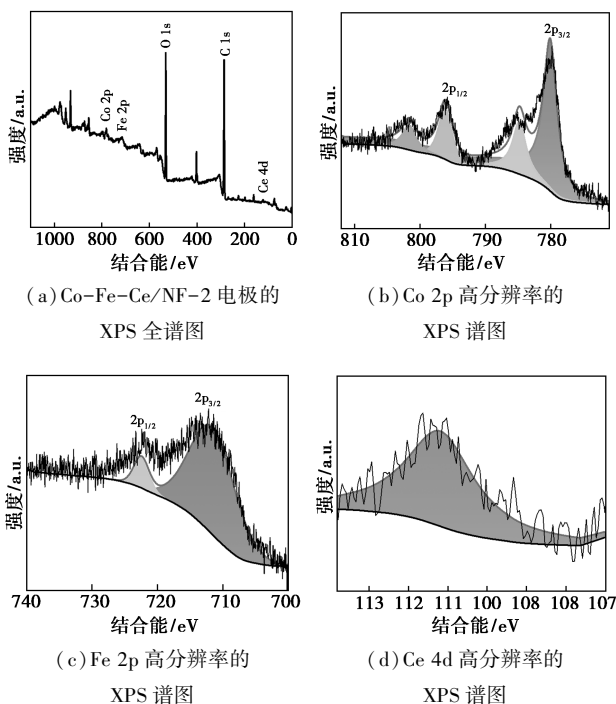
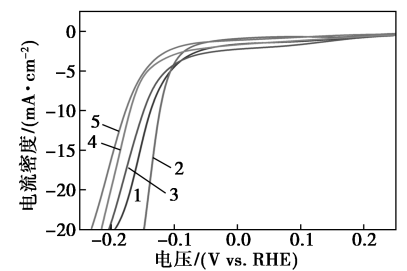


图 4 Co-Fe-Ce/NF-2 电极的 XPS 谱图

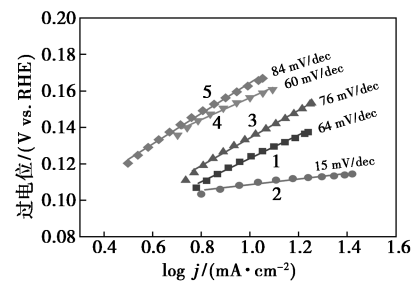
722.46 eV 的 2 个峰分别对应 Fe^{3+} 的 Fe $2\text{p}_{3/2}$ 和 Fe $2\text{p}_{1/2}$ 轨道的特征峰^[27]。从图 4(d)中可以看出,以 111.19 eV 为中心有一明显的峰,证实材料中存在 Ce^{3+} 。

3.2 性能测试

Co-Fe-Ce/NF-1、Co-Fe-Ce/NF-2、Co-Fe-Ce/NF-3、Co-Fe-Ce/NF-4、Co-Fe-Ce/NF-5 电极经过 90% -IR 补偿后的析氢极化曲线及其 Tafel 曲线如图 5 所示,电流密度为 10 mA/cm^2 时的过电位如表 2 所示。从图 5(a)、表 2 中可以看出,Co-Fe-Ce/NF-2 具有最低的过电位,为 123 mV,表明其具有最佳的析氢性能,电解水过程中能耗最小。同时,从图 5(b)中可以看出,Co-Fe-Ce/NF-2 电极的塔菲尔斜率最小,为 54.08 mV/dec。Co-Fe-Ce/NF-4、Co-Fe-Ce/NF-1、Co-Fe-Ce/NF-5 与 Co-Fe-Ce/NF-3 的塔菲尔斜率依次增大,为 85.99、95.08、99.82、105.31 mV/dec。根据塔菲尔斜率可以判断各电极的 HER 反应机理,因为塔菲尔斜率都比 39 mV/dec 大,所以各电极的 HER 反应机理为 Volmer-Heyrovsky 机理^[19]。塔菲尔斜率越小,表明 Co-Fe-Ce/NF-2 电极具备越快的电荷转移与催化反应动力学,达到同样电流密度所需的过电位越小,催化性能越好。



(a) 析氢极化曲线



(b) Tafel 曲线

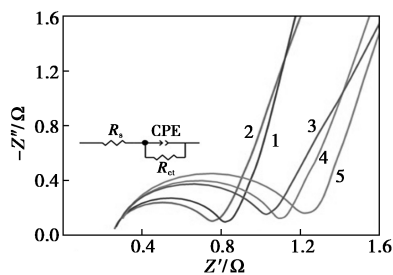
1—Co-Fe-Ce/NF-1;2—Co-Fe-Ce/NF-2;3—Co-Fe-Ce/NF-3;
4—Co-Fe-Ce/NF-4;5—Co-Fe-Ce/NF-5

图 5 Co-Fe-Ce/NF 电极的析氢极化曲线及其 Tafel 曲线

表 2 10 mA/cm² 下的过电位

电极	过电位/mV	电极	过电位/mV
Co-Fe-Ce/NF-1	138	Co-Fe-Ce/NF-4	170
Co-Fe-Ce/NF-2	123	Co-Fe-Ce/NF-5	177
Co-Fe-Ce/NF-3	149		

不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 复合电极的 EIS 图如图 6 所示。由图 6 可知,不同沉积电位下制备的复合电极的能奎斯特图为半圆形状,电极的电荷转移电阻与圆弧半径成正比。其中,Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极具有显著小的圆弧半径,表明其阻抗值较小,具有更快的电荷转移速率,电极反应动力学更快,电催化析氢的效率最高。通过 Z-View 软件拟合等效电路(如图 6 中插图)获得相关电阻数据,其中 R_s 指电解质溶液电阻、 R_p 指恒相位元件以及 R_{ct} 指电荷转移电阻。不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 复合电极的阻抗谱拟合等效电路参数如表 3 所示。从表 3 中可以看出,不同 Co-Fe-Ce/NF 复合电极进行 EIS 测试的溶液电阻相近,其中 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极的电荷转移电阻值最小,为 $0.354\ 02\ \Omega/\text{cm}^2$ 。



1—Co-Fe-Ce/NF-1; 2—Co-Fe-Ce/NF-2; 3—Co-Fe-Ce/NF-3;
4—Co-Fe-Ce/NF-4; 5—Co-Fe-Ce/NF-5

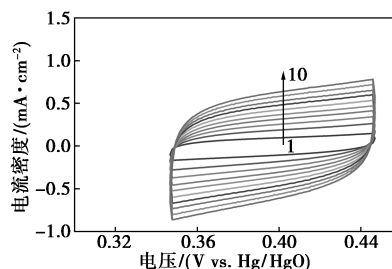
图 6 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 复合电极的 EIS 图(插图为等效电路)

表 3 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 电极的阻抗谱拟合等效电路参数

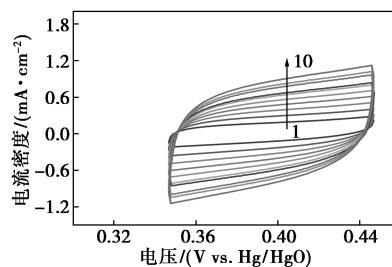
电极	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Co-Fe-Ce/NF-1	0.29723	1.148	0.42525
Co-Fe-Ce/NF-2	0.29167	1.169	0.35402
Co-Fe-Ce/NF-3	0.31125	1.131	0.57503
Co-Fe-Ce/NF-4	0.31687	1.103	0.66402
Co-Fe-Ce/NF-5	0.32353	1.104	0.75323

对制备所得的 5 个 Co-Fe-Ce/NF 复合电极进行不同扫描速率(10~100 mV/s)的 CV 测试曲线如

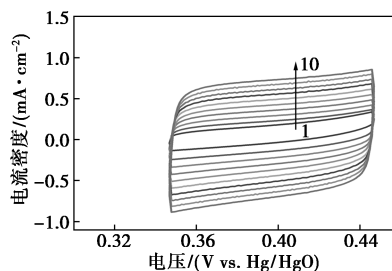
图 7 所示。不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 电极充电双电层库伦曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,Co-Fe-Ce/NF-1 复合电极的双电层电容为 $5.66\ \text{mF}/\text{cm}^2$ 、Co-Fe-Ce/NF-2 为 $7.36\ \text{mF}/\text{cm}^2$ 、Co-Fe-Ce/NF-3 为 $6.78\ \text{mF}/\text{cm}^2$ 、Co-Fe-Ce/NF-4 为 $6.76\ \text{mF}/\text{cm}^2$ 、Co-Fe-Ce/NF-5 为 $5.79\ \text{mF}/\text{cm}^2$,其中 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极具有最大的双电层电容值。设 C_s 为 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$,通过计算 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极的 ECSA 值最大为 $368\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极的电化学活性面积最大,因此具有更多的表面活性位点数量,进一步证实 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极的催化性能最好。同时印证了 SEM 图的形貌推测。



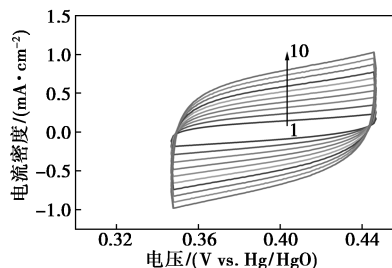
(a) Co-Fe-Ce/NF-1 复合电极的 CV 曲线



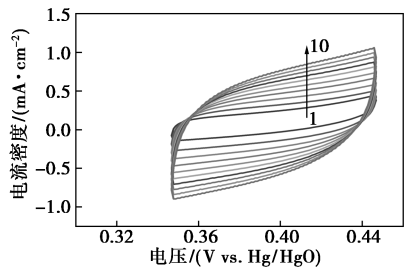
(b) Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极 CV 曲线



(c) Co-Fe-Ce/NF-3 复合电极 CV 曲线



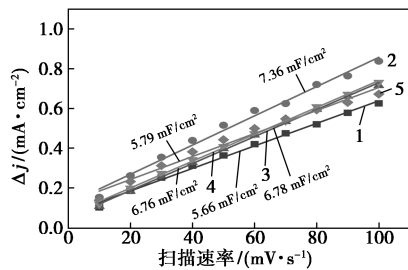
(d) Co-Fe-Ce/NF-4 复合电极 CV 曲线



(e) Co-Fe-Ce/NF-5 复合电极 CV 曲线

1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s;
5—50 mV/s; 6—60 mV/s; 7—70 mV/s; 8—80 mV/s;
9—90 mV/s; 10—100 mV/s

图 7 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 复合电极的 CV 曲线

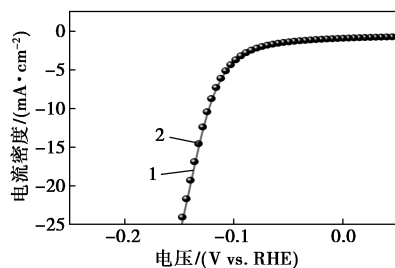


1—-1.18 V; 2—-1.20 V; 3—-1.22 V;
4—-1.24 V; 5—-1.26 V

图 8 不同沉积电位下制备的 Co-Fe-Ce/NF 复合电极的充电双电层库伦曲线

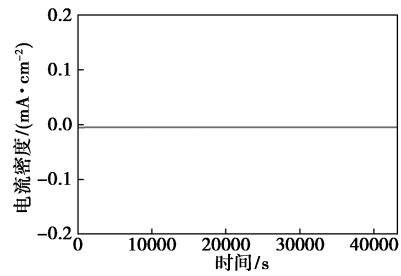
3.3 稳定性测试

Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极通过 1000 圈 CV 循环测试,扫描速率为 5 mV/s,电解液为浓度 1.0 mol/L 的 KOH 溶液,循环测试前后的 LSV 曲线及电解 12 h 的 $I-t$ 曲线如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出,循环测试前后的 LSV 曲线基本吻合,析氢性能未发生明显变化。在 1.0 mol/L KOH 溶液中,通过计时电流法设定 -100 mV 的恒定电位持续电解 12 h,得到电流密度与时间曲线,从图 9(b) 中可以看出,曲线保持平直。表明 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极在碱性环境里析氢稳定性良好。



1—初始 LSV 曲线; 2—1000 圈 CV 循环后的 LSV 曲线

(a) 初始和 1000 CV 后的 LSV 曲线

(b) 电解 12 h 的 $I-t$ 曲线图 9 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极加速耐久性测试图及 $I-t$ 曲线

4 结论

(1) Co-Fe-Ce/NF-2 表面沉积颗粒大小均匀、排列紧密整齐,在 -1.20 V 电位下进行沉积制备得复合电极具有更大的活性表面积,电极表面活性位点数量最多,并且镀层与基体的粘附性较好。

(2) Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极经电化学测试 η_{10} 为 123 mV, Tafel 斜率为 54.08 mV/dec, 结果证实 Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极析氢性能优异。Co、Fe、Ce 3 种元素的协同催化是主要原因;再者由于泡沫镍基体导电性良好,其丰富的 3D 网状结构既增大电极的活性表面积,又利于电解过程中气体逸出,大大提升其析氢性能。

(3) Co-Fe-Ce/NF-2 复合电极碱性环境中析氢稳定性良好。选取 1.0 mol/L KOH 电解液环境对复合电极进行 1000 圈 CV 循环测试,析氢性能的表现与测试前电极几乎无差别。持续电解 12 h 的 $I-t$ 曲线保持平直。这归因于构筑的自支撑电极在电解过程中利于基体与催化剂之间的电子传递,提升了电催化的稳定性。

参考文献

- [1] Joya K S, Subbaiyan N K, D'Souza F, et al. Surface-immobilized single-site iridium complexes for electrocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (38): 9601-9605.
- [2] Zhang Y, Ma C Q, Zhu X J, et al. Hetero-interface manipulation in MoO₃@Ru to evoke industrial hydrogen production performance with current density of 4 000 mA·cm⁻²[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13 (32): 2301492.
- [3] 于广欣, 纪钦洪, 刘强, 等. 氢能及燃料电池产业瓶颈分析与思考[J]. *现代化工*, 2021, 41 (4): 1-9.
- [4] Zhang R F, Xie A, Cheng L T, et al. Hydrogen production by traditional and novel alkaline water electrolysis on nickel or iron based electrocatalysts[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2023, 59: 8205.
- [5] Anwar S, Khan F, Zhang Y H, et al. Recent development in electro-

- catalysts for hydrogen production through water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (63) : 32284–32317.
- [6] Zhang B W, Yang G, Li C J, *et al.* Phase controllable fabrication of zinc cobalt sulfide hollow polyhedra as high-performance electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2018, 10 (4) : 1774–1778.
- [7] Jin H Y, Wang J, Su D F, *et al.* In situ cobalt-cobalt oxide/n-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 : 2688–2694.
- [8] Chen C, Kang Y J, Huo Z Y, *et al.* Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces[J]. Science, 2014, 343(6177) : 1339–1343.
- [9] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321) : 146.
- [10] Seitz L C, Dickens C F, Nishio K, *et al.* A highly active and stable IrO_x/SrIrO₃ catalyst for the oxygen evolution reaction[J]. Science, 2016, 353(6303) : 1011–1014.
- [11] Wang H, Min S X, Ma C, *et al.* Synthesis of single-crystal-like nanoporous carbon membranes and their application in overall water splitting[J]. Nature Communication, 2017, 8(1) : 13592.
- [12] Zhu Y P, Ma T Y, Jaroniec M, *et al.* Self-templating synthesis of hollow Co₃O₄ microtube arrays for highly efficient water electrolysis [J]. Angewandte Chemie, 2017, 129(5) : 1344–1348.
- [13] Rao Y, Wang Y, Ning H, *et al.* Hydroxalite-like Ni (OH)₂ nanosheets in situ grown on nickel foam for overall water splitting [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (49) : 33601–33607.
- [14] Regmi Y N, Wan C, Duffee K D, *et al.* Nanocrystalline Mo₂C as a bifunctional water splitting electrocatalyst [J]. ChemCatChem, 2015, 7(23) : 3911–3915.
- [15] Yin Z X, Sun Y, Zhu C L, *et al.* Bimetallic Ni-Mo nitride nanotubes as highly active and stable bifunctional electrocatalysts for full water splitting [J]. Journal of Material Chemistry A, 2017, 26 (5) : 13648–13658.
- [16] Bai Y J, Fang L, Xu H T, *et al.* Strengthened synergistic effect of metallic M_xP_y (M = Co, Ni, and Cu) and carbon layer via peapod-like architecture for both hydrogen and oxygen evolution reactions [J]. Small, 2017, 13 (16) : 1603718.
- [17] Kim J H, Shin K, Kawashima K, *et al.* Enhanced activity promoted by CeO_x on a CoO_x electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(5) : 4257–4265.
- [18] Zhu Y N, Chen B Q, Cheng T S, *et al.* Deposit amorphous Ni-Co-BRE (RE = Ce, Gd and Nd) on nickel foam as a high performance and durable electrode for hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878 : 114552.
- [19] 朱安进. 镍基电极催化剂的制备及其析氢性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [20] Luo Q, Peng M Y, Sun X P, *et al.* Efficient electrochemical water splitting catalyzed by electrodeposited NiFe nanosheets film [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41 (21) : 8785–8792.
- [21] Torabinejad V, Aliofkhaei M, Assareh S, *et al.* Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691 : 841–859.
- [22] Ullal Y, Hegde A C. Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20) : 10485–10492.
- [23] Adolph F, Lowenheim. Electroplating: Fundamentals of surface finishing [M]. New York: McGraw-Hill, 1978.
- [24] 赵静, 陈必清, 景欣欣等. 氯化胆碱-尿素体系中电沉积 Ni-Fe-Sm 析氢催化电极研究 [J]. 功能材料, 2022, 53(6) : 6085–6111.
- [25] Oliveira F G S, Santos L P M, Silva R B D, *et al.* Fe_xNi_(1-x) coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: Magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 279 : 125738.
- [26] Wan W J, Liu X J, Li H Y, *et al.* 3D carbon framework-supported CoNi nanoparticles as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240 : 193–200.
- [27] Zhang F, Ji R J, Liu Y H, *et al.* A novel nickel-based honeycomb electrode with microtapered holes and abundant multivacancies for highly efficient overall water splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 276 : 119141. ■
-
- (上接第127页)
- [19] C F X, W Y Z, Y H T, *et al.* Electronic structure modulation of metallic Co via N-doped carbon shell and Cu-doping for enhanced semi-hydrogenation of phenylacetylene to styrene [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338(19) : 126463.
- [20] L H J, Z B, G P, *et al.* Strong Co-O-Si bonded ultra-stable singleatom Co/SBA-15 catalyst for selective hydrogenation of CO₂ to CO [J]. Chemical Catalysis, 2022, 2 : 610–621.
- [21] 柯萍, 曾丹林, 邢辉, 等. 氮掺杂改性碳材料的研究进展 [J]. 应用化工, 2020, 49(7) : 1818–1822.
- [22] W D D, L P, M T J, *et al.* Coking can enhance product yields in the dry reforming of methane [J]. ACS Catalysis, 2022, 12 : 8352–8362.
- [23] W J Y, F Y, K W B, *et al.* Investigation of atom-level reaction kinetics of carbon-resistant bimetallic NiCo-reforming catalysts: Combining microkinetic modeling and density functional theory [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(8) : 4382–4393.
- [24] H T, F T, F T X, *et al.* Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics impregnated with liquefied wood [J]. Carbon, 2002, 40(5) : 761–765.
- [25] G C, H K, L M, *et al.* New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis [J]. Carbon, 2017, 119 : 519–521.
- [26] W J, Y R W, S J, *et al.* Catalytic hydrogenation of CO₂ to isoparaffins over Fe-based multifunctional catalysts [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(11) : 9958–9967.
- [27] 周桂林, 艾鑫. CO₂ 加氢逆水煤气变换 (RWGS) 催化剂研究进展 [J]. 重庆工商大学学报 (自然科学版), 2023, 40(1) : 8–14.
- [28] L H R, X S Y, Z G L, *et al.* CO₂ hydrogenation to methane over Co/KIT-6 catalysts: Effect of Co content [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351 : 65–73. ■