

Ni-Mo-N 异质结构设计及 电催化析氢性能研究

王杰*, 张晓嵘

(山西科技学院化学工程学院, 山西 晋城 048000)

摘要: 利用水热-氮化的方法, 通过对氮化温度进行调控, 成功开发并合成了 Ni-Mo-N 异质结构电催化剂。经过相关表征发现, 当氮化温度达到 500°C 时, 形成了由 Ni₃N 和 Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 所构成纳米阵列结构。凭借丰富的界面以及快速的电子传输能力, 该催化剂在碱性条件下展现出极为出色的析氢反应 (HER) 活性与稳定性。当电流密度达到 10 mA/cm² 时, 其过电位仅仅只有 61 mV。与 Ni₃N 相比, Ni₃N/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 的本征活性显著提升。

关键词: 异质结构; 电解水; 氢产品; 过渡金属氮化物

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)05-0183-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.030

Construction of Ni-Mo-N heterostructure and study on its performance in electrocatalytic hydrogen evolution

WANG Jie*, ZHANG Xiao-rong

(College of Chemical Engineering, Shanxi Institute of Science and Technology, Jincheng 048000, China)

Abstract: A Ni-Mo-N heterostructure electrocatalyst is fabricated by using a hydrothermal-nitridation method and regulating the nitridation temperature. A series of characterization show that the nano-array structure composed of Ni₃N/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N heterostructure is formed under a nitridation temperature of 500°C. By virtue of the rich interfaces and fast electron transport ability, Ni₃N/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N catalyst exhibits superior hydrogen evolution reaction (HER) activity and stability under alkaline conditions. The overpotential of Ni₃N/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N catalyst is 61 mV only at a current density of 10 mA·cm⁻². The intrinsic activity of Ni₃N/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N is significantly higher than that of Ni₃N.

Key words: heterostructure; electrocatalytic water splitting; hydrogen product; transition metal nitrides

氢能作为一种高效、清洁且可持续的能源载体受到广泛地关注^[1-2]。电解水制氢是一种极具潜力的绿色制氢技术, 而开发高效、稳定且低成本的电催化剂是推动该技术大规模应用的关键^[3-4]。由于特殊的电子结构排布和类贵金属特性, 过渡金属氮化物 (TMNs) 在电催化析氢反应 (HER) 领域应用广泛^[5-7]。镍基过渡金属氮化物更是在众多研究中崭露头角, 成为 HER 研究的热点材料之一。然而, 其电催化性能的进一步提升面临着诸多挑战, 如活性位点有限、电子传输效率有待提高以及对反应中间体的吸脱附性能仍需优化等。

为了克服这些局限, 学者们不断探索创新策略, 其中, 掺杂、缺陷工程以及界面工程等方法被广泛研究^[8-11]。在这些策略里, 界面工程构建的异质结构脱颖而出。其一, 由于不同组分功函数存在差异, 所以会引发界面电荷极化现象, 能够改变催化剂表面的电荷分布状态, 使得反应中间体在催化剂表面的吸脱附行为得到优化^[12-14]; 其二, 异质结构具备在

界面产生新活性位点的能力, 同时可以诱导电子重新分布, 提升催化剂整体的导电性, 最终实现催化性能的显著提升^[15-16]。如基于界面效应, Ni₃N-V₂O₃ 异质结构具有较好的碱性 HER 活性。表征和理论计算证实, 引入 V₂O₃ 所产生的限域效应和界面耦合效应能够极大地增加催化位点, 调节界面处的电荷分布, 提升材料的 HER 性能^[10]。

基于此, 笔者以碳布 (CC) 作为支撑材料, 利用水热-氮化方案原位合成 Ni-Mo-N 电极材料。通过 XRD、SEM、TEM、XPS 对材料结构、形貌等进行分析。采用电化学性能测试技术对材料的电催化 HER 进行评价。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

四水合钼酸铵、聚乙烯吡咯烷酮 (K30), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙酸镍、尿素, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司生产; 碳布, 上海河森电气有限

收稿日期: 2024-12-24; 修回日期: 2025-03-05

基金项目: 山西省高等学校科技创新计划项目 (2023L443); 山西科技学院科研启动经费项目 (2023011)

作者简介: 王杰 (1987-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为清洁能源化工, 通讯联系人, wangjie2@sxist.edu.cn。

公司生产。

1.2 Ni-Mo-N 异质结构的合成

NiMoO 的合成:将 1 mmol 的乙酸镍、0.1 mmol 的四水合钼酸铵、5 mmol 的尿素以及 0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮放置在 30 mL 去离子水中进行分散。随即把所得的混合溶液转移至容积为 45 mL 的反应釜中,并放入 1 片面积为 $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 的碳布,在 140°C 持续反应 6 h。反应完毕后,用水和乙醇对碳布进行冲洗,最后经干燥得到 NiMoO/CC。

NiMoN-400 的合成:前驱体 NiMoO/CC 在氨气气氛下 400°C 氮化 2 h,待自然冷却后即可得到。

$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的合成:前驱体 NiMoO/CC 在氨气气氛下 500°C 氮化 2 h,待自然冷却后即可得到。

$\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$ 的合成:前驱体 NiMoO/CC 在氨气气氛下 600°C 氮化 2 h,待自然冷却后即可得到。

作为对比,合成了 Ni_3N 。与 NiMoN-400 的合成方法类似,除了前驱体合成中不加四水合钼酸铵。

1.3 电催化 HER 性能测试

电化学测试采用三电极体系并在 CHI760E 电化学工作站上完成。碳棒为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极,原位合成的材料为工作电极,电解液为 1 mol/L KOH 溶液。所有电位转化为可逆氢电位:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.098$$

双电层电容 (C_{dl}) 在 0.1~0.2 V (vs RHE) 并以不同扫速 (10、20、40、60、80、100 mV/s) 进行 CV 测试。取 0.15 V (vs RHE) 电流密度 ($\Delta j = j_{\text{anode}} - j_{\text{cathode}}$) 的一半 ($\Delta j/2$) 为纵坐标,扫速为横坐标,线性作图的斜率即为 C_{dl} 。电化学阻抗测试 (EIS) 在恒电位的条件下进行测试,振幅为 5 mV,频率为 100 kHz~0.01 Hz。

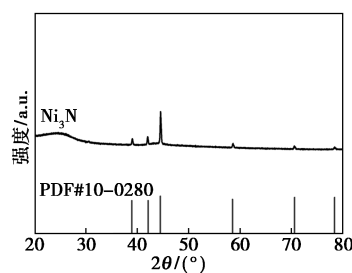
2 结果与分析

2.1 形貌与结构表征

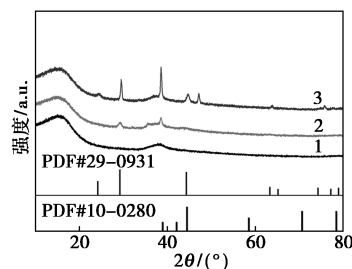
2.1.1 XRD 分析

用水热法在碳布基底上原位生长 NiMoO 前驱体,接着将所获得的前驱体置于氨气气氛中,在高温条件下进行退火处理,最终得到 Ni-Mo-N 异质结构。 Ni_3N 和 Ni-Mo-N 异质结构的 XRD 图谱如图 1 所示。

由图 1(a) 中可以看到,氮化温度为 400°C 时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 被完全氮化为 Ni_3N 。从图 1(b) 中可以看出,氮化温度为 400°C 时合成的样品中没有呈现出

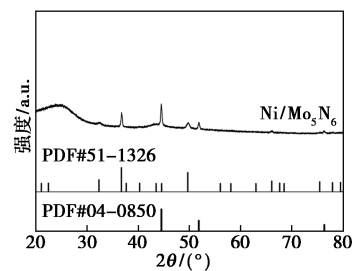


(a) Ni_3N



1—NiMoN-400; 2— $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$; 3— $\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$

(b) 不同氮化温度下合成的 Ni-Mo-N



(c) $\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$

图 1 Ni_3N 和 Ni-Mo-N 异质结构的 XRD 图谱

明显的 Ni_3N 及 Mo 基物种的衍射峰,意味着在低温条件下合成的双金属化合物的结晶性相对较差。随着氮化温度逐渐升高, Ni-Mo-N 样品的衍射峰强度越来越明显。当温度达到 500°C 时,位于 41.9° 、 44.5° 处的衍射峰分别与 Ni_3N 的 (002) 晶面及 (111) 晶面相互匹配。此外,在 36.4° 的位置上还出现 1 个新的特征峰,对应着 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ (PDF#29-0931) 六方晶系的 (100) 晶面。表明氮化温度为 500°C 时所制备的 Ni-Mo-N 呈现为 Ni_3N 与 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的混合相形态。

从图 1(c) 中可以看出,当氮化温度达到 600°C 时,所制备的 Ni-Mo-N 材料在 44.5° 、 51.8° 处出现新的衍射峰,分别对应于 Ni 的 (111) 晶面和 (200) 晶面。表明在氮化进程中前驱体 NiMoO 里的 NiO 在较低温度氮化时首先转化为 Ni_3N ,而随着温度进一步升高至 600°C ,在氨气的作用下, Ni_3N 又被还原成了金属 Ni,此变化规律与文献 [17] 中的报道相吻合。与此同时,该 Ni-Mo-N 材料在 36.7° 、 49.7° 和

66.0°位置还出现了 Mo_5N_6 (PDF#51-1326) 的特征衍射峰。由此说明,在氮化温度为 600°C 条件下合成的 Ni-Mo-N 样品是由 Ni 和 Mo_5N_6 混合组成。

2.1.2 SEM 分析

所有合成氮化物的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 (a) 中可以看出, Ni_3N 呈现出纳米片阵列的形貌特征,其中各个纳米片均由众多颗粒聚集形成。添加 Mo 源后,前驱体 NiMoO 在氮化过程中形成较小的纳米片结构。由图 2 (b) 和图 2 (c) 可知, NiMoN-400 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的形貌没有太大差异,均为纳米片结构。由图 2 (d) 中可以看出,氮化温度进一步提升到 600°C 时, $\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$ 结构中的纳米片基本完全塌陷,并且产生大量粒径不一致的颗粒,说明高温氮化处理对纳米片的形成是不利的。

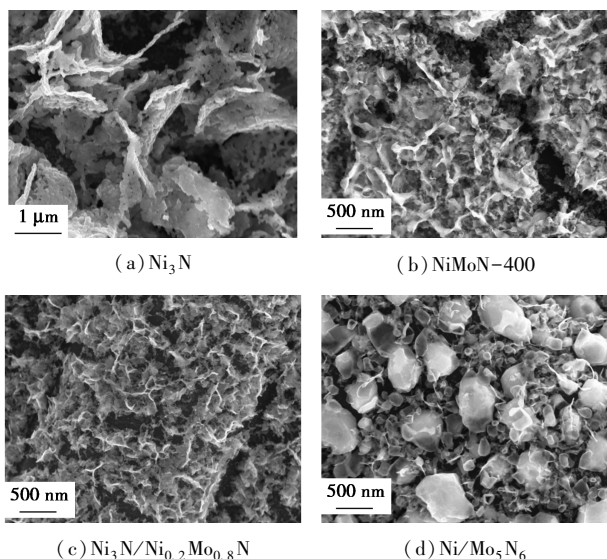
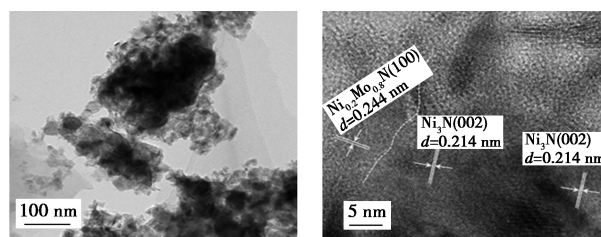


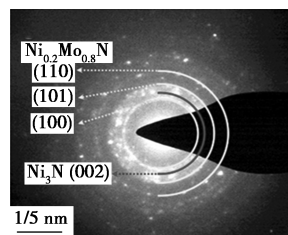
图 2 Ni_3N 和不同氮化温度下合成的 Ni-Mo-N 的 SEM 图

2.1.3 TEM 用 EDX 分析

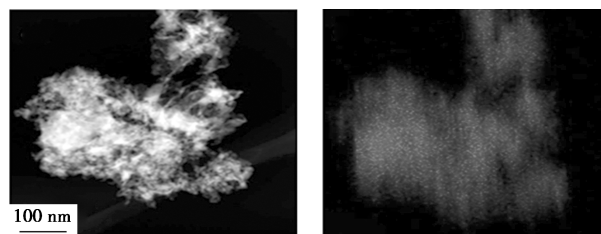
$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 TEM 图、HRTEM 图、选区电子衍射图和 EDX 元素分布图如图 3 所示。由图 3 (a) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 所呈现的纳米片状结构是由众多颗粒组装而成。由图 3 (b) 中可以清楚地观测到晶格间距分别为 0.244 nm 和 0.214 nm, 分别与 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 (100) 晶面以及 Ni_3N 的 (002) 晶面相匹配。在 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 (100) 晶面与 Ni_3N 的 (002) 晶面明显观察到相界面的存在。从图 3 (c) 中可以看出,所呈现出的衍射环分别和 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 (110)、(101)、(100) 晶面及 Ni_3N 的 (002) 晶面一一对应。从图 3 (d) ~ (g) 中可以看出, Mo、Ni 和 N 元素在整个纳米结构中均匀分布。结果证实 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构已被成功合成。



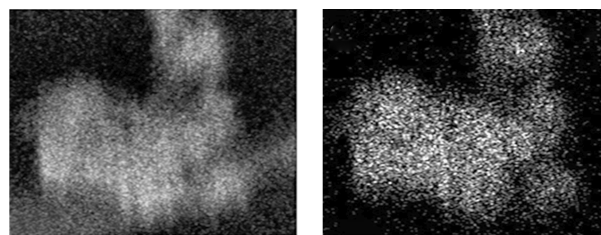
(a) TEM 图 (b) HRTEM 图



(c) 选区电子衍射图



(d) EDX 元素分布图 (e) Ni 元素



(f) Mo 元素 (g) N 元素

图 3 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 TEM 图、HRTEM 图、选区电子衍射图和 EDX 元素分布图

2.1.4 XPS 分析

利用 XPS 对 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构的元素组成与价态进行研究,结果如图 4 所示。从图 4 (a) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构中 Mo、Ni 和 N 元素同时存在,这与图 3 (d) ~ (g) 的 EDX 图所测得的元素结果相符。从图 4 (b) 中可以看出,位于 853.37 eV 和 870.68 eV 处的峰分别归属于 Ni-N 中 Ni^+ 的 $\text{Ni} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni} 2p_{1/2}$ [18],而位于 855.99 eV 和 861.70 eV 处的 2 个峰则分别对应于 Ni-O 的 Ni^{2+} 以及卫星峰 [6]。与 Ni_3N 样品相比, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 中 $\text{Ni} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni} 2p_{1/2}$ 结合能峰发生了约 0.15 eV 的偏移,证明了在异质界面之间发生了电子转移 [14]。这种相互作用能够促使界面处的电荷重新分布,进而提升电催化反应性能 [19]。从图 4 (c) 中可以看

出, Mo 3d 谱经拟合处理后得到 6 个峰, 结合能为 229.51 eV 和 232.79 eV 处的特征峰归属于 Mo^{3+} , 结合能在 230.29/233.49 eV 和 232.31/235.57 eV 处的 2 组双峰则分别对应于 Mo^{4+} 和 Mo^{6+} 。其中, Mo^{3+} 源自 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 中的 Mo-N, 据报道, 其可作为析氢反应(HER)的活性位点^[20-21]。 Mo^{4+} 和 Mo^{6+} 则是由于 Mo 物种表面不可避免的氧化所产生。从图 4 (d) 中可以看出, 由于 N 1s 和 Mo 3p 存在部分重叠, 在 N 1s 图谱中在 395.47、397.62、399.26 eV 处分别出现 3 个峰, 分别对应于 Mo 3p^[22]、 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构中的 Ni-N 或 Mo-N 键及 NH_3 中的 N-H^[23]。

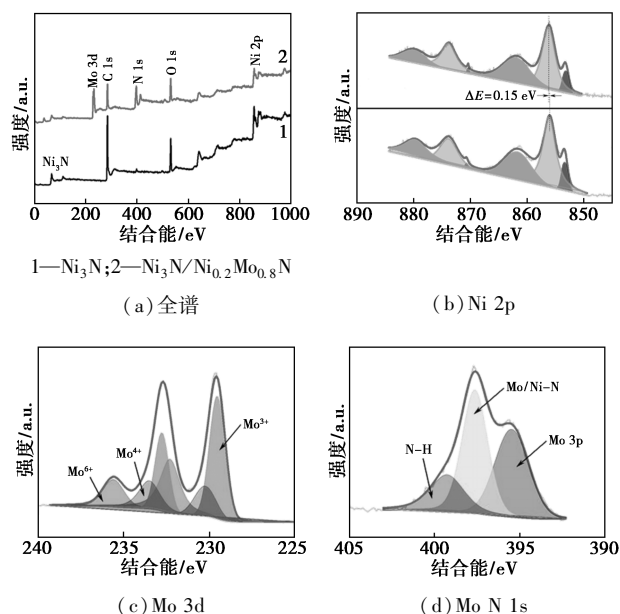


图 4 Ni_3N 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 XPS 图谱

2.2 Ni-Mo-N 异质结构催化 HER 性能

碳布上原位合成的氮化物作为工作电极, Hg/HgO 电极和石墨电极分别作为参比电极和对电极, 在 1 mol/L KOH 电解液中研究其电催化析氢性能, 如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 相同电流密度下, Ni_3N 的过电位最大。在电流密度 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时对应的过电位高达 260 mV, 表明 Ni_3N 展示出最差的碱性 HER 活性。在引入 Mo 源之后, Ni-Mo-N 样品的析氢反应(HER)性能获得极大地提升。随着氮化温度的变化, 在 500°C 合成的 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构展现出了最为优异的 HER 活性, 并且在电流密度大于 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 其过电位显著低于其他样品。不同样品在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的过电位如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 仅需 61 mV 的过

电位, 明显好于 Ni_3N (260 mV)、 $\text{NiMoN}-400$ (71 mV)、 $\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$ (137 mV)。

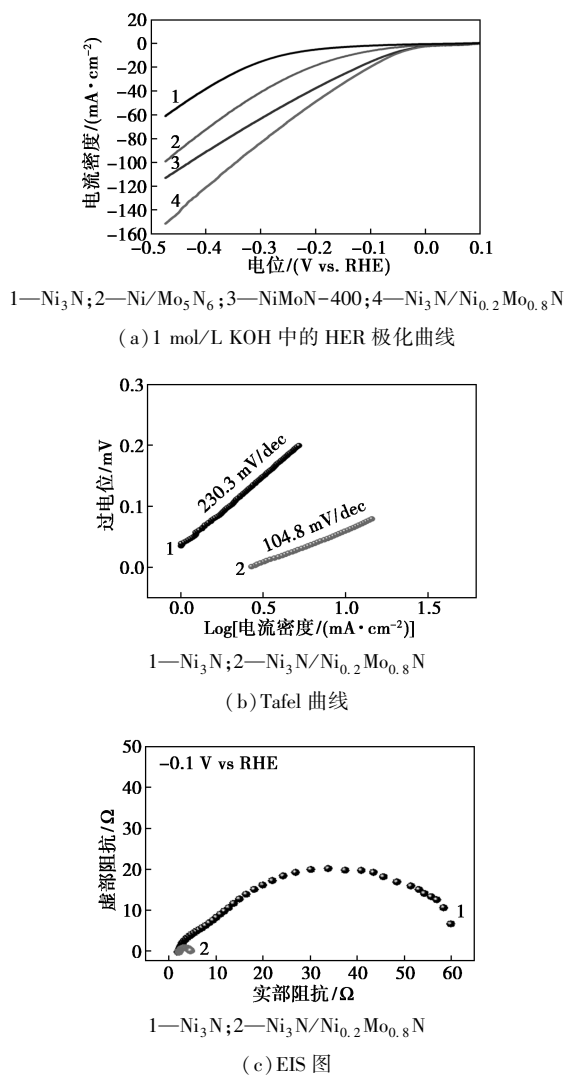


图 5 Ni_3N 、 $\text{NiMoN}-400$ 、 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 和 $\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$ 在 1 mol/L KOH 中的电化学性能图

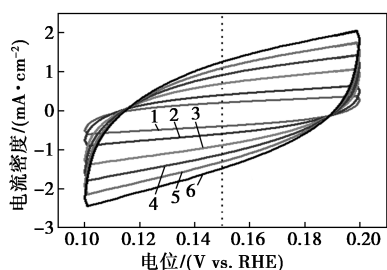
表 1 不同样品在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位

序号	样品	过电位/mV
1	Ni_3N	260
2	$\text{NiMoN}-400$	71
3	$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$	61
4	$\text{Ni}/\text{Mo}_5\text{N}_6$	137

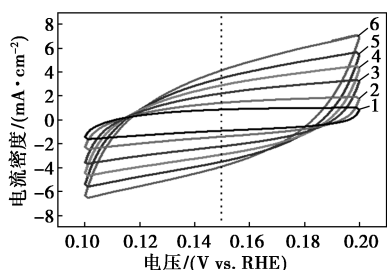
借助 Tafel 曲线评价了 Ni-Mo-N 材料的 HER 动力学过程^[24]。Tafel 曲线斜率越低, 则动力学反应进程越快。由图 5 (b) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 Tafel 斜率最小, 为 104.8 mV/dec, 这意味着其在 HER 过程中遵循 Volmer-Heyrovsky 反应机制, 且反应速率受电化学脱附所控制^[25-26]。此

外, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 Tafel 斜率比 Ni_3N 更小, 表明 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 HER 动力学过程最为迅速。为进一步阐释 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 催化剂 HER 性能得以提升的内在机理, 运用 EIS 对催化剂的电子转移特性进行了分析^[8]。由图 5(c) 中可以看出, Ni_3N 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 EIS 曲线均呈现出典型的半圆形态。显而易见, $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的圆弧直径最小, 表明 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 具有快速的电荷转移能力以及电催化动力学特性^[27]。

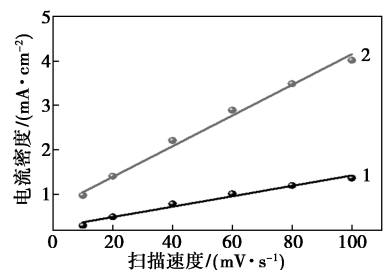
另外, 借助对双层电容 (C_{dl}) 的计算, 明确了电催化活性表面积 (ECSA)。 Ni_3N 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 不同扫速下的 CV 曲线和双电层电容曲线如图 6 所示。



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—40 mV/s; 4—60 mV/s;
5—80 mV/s; 6—100 mV/s
(a) Ni_3N 的 CV 曲线



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—40 mV/s; 4—60 mV/s;
5—80 mV/s; 6—100 mV/s
(b) $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 CV 曲线

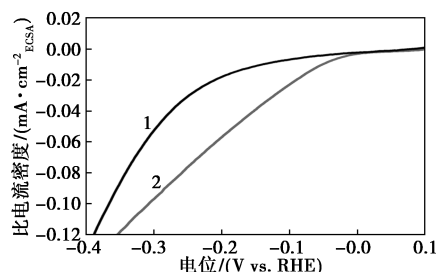


1— $\text{Ni}_3\text{N}/11.7 \text{ mF}/\text{cm}^2$; 2— $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}/34.4 \text{ mF}/\text{cm}^2$
(c) 双电层电容

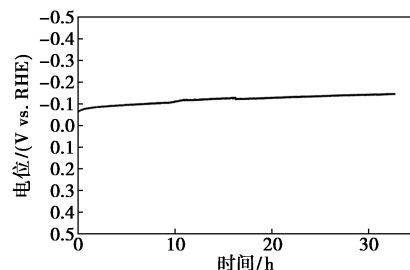
图 6 Ni_3N 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 不同扫速下的 CV 曲线和双电层电容曲线

从 6(c) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 C_{dl} 值达到 $34.4 \text{ mF}/\text{dec}$ 。相比之下, Ni_3N 的 C_{dl} 值仅为

$11.7 \text{ mF}/\text{dec}$, 意味着 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构的表面能够提供更多的活性位点。为了进一步揭示催化剂固有活性, 将电流密度按照 ECSA 值进行归一化处理, 如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的归一化 HER 活性显著优于 Ni_3N , 说明 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构具有较大的本征催化活性。最后, 借助计时电位法在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下对 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 HER 稳定性展开了评价, 结果如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 在持续运行 32 h 后, 电位仅仅出现了小幅的增加, 说明 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 具备十分优异的碱性 HER 稳定性。



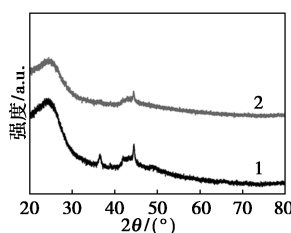
1— Ni_3N ; 2— $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$
(a) ECSA 归一的 HER 活性



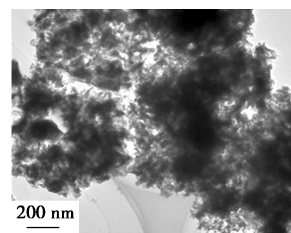
(b) $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 HER 稳定性测试

图 7 Ni_3N 和 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 ECSA 归一活性及 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 HER 稳定性测试

在完成稳定性测试之后, 测试了 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 电极的 XRD 和 TEM, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的组分以及形貌



1—稳定性前; 2—稳定性后
(a) 稳定性测试前后 XRD 图



(b) 稳定性测试后 TEM 图

图 8 HER 稳定性测试后 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的 XRD 和 TEM 图

和最初相比并没有太大的差异,不过其结晶程度有一定程度的降低。以上电化学性能及表征结果共同表明, $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 异质结构在碱性电解液中拥有优异的 HER 活性与稳定性。

3 结论

借助界面效应利用水热-氮化的方法设计了一种 Ni-Mo-N 异质结构电催化剂并研究其电催化 HER 性能。通过调控氮化温度,氧化物前驱体在 500°C 时可以合成 Ni_3N 和 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ 的异质结构纳米阵列。该催化剂表现出优异的碱性 HER 活性和稳定性。在 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时过电位仅需 61 mV 。相比 Ni_3N , Ni-Mo-N 展示出优异的本征催化活性和较快的动力学过程。该催化剂优异的性能可以归因于异质结构提高较多的活性位点和较快的电子传输能力。

参考文献

- [1] Zhang T, Liu Z, Zhou S, *et al.* Construction active sites in nickel sulfide by dual-doping vanadium/cobalt for highly effective oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 655: 167–175.
- [2] Wang X, Geng M, Sun S, *et al.* Recent advances of bifunctional electrocatalysts and electrolyzers for overall seawater splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(2): 634–656.
- [3] Liang Y, Zhao X, Yan P, *et al.* Crystalline Ni_5P_4 /amorphous CePO_4 core/shell heterostructure arrays for highly-efficient electrocatalytic overall water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 655: 565–575.
- [4] Liang J, Cai Z, Li Z, *et al.* Efficient bubble/precipitate traffic enables stable seawater reduction electrocatalysis at industrial-level current densities [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2950.
- [5] Feng X G, Wang H X, Bo X J, *et al.* Bimetal-organic framework-derived porous rodlike cobalt/nickel Nitride for All-pH value electrochemical hydrogen evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8018–8024.
- [6] Xie Y, Qian Q, Zhang J, *et al.* Artificial heterointerfaces achieve delicate reaction kinetics towards hydrogen evolution and hydrazine oxidation catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(11): 5984–5993.
- [7] Yao N, Meng R, Su J, *et al.* Dual-phase engineering of MoN/Co₄N with tailored electronic structure for enhanced hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127757.
- [8] Yang M, Zhao M, Yuan J, *et al.* Oxygen vacancies and interface engineering on amorphous/crystalline CrO_x - Ni_3N heterostructures toward high-durability and kinetically accelerated water splitting [J]. *Small*, 2022, 18(14): 2106554.
- [9] Wang K, Guo Y, Chen Z, *et al.* Regulating electronic structure of two-dimensional porous Ni/ Ni_3N nanosheets architecture by Co atomic incorporation boosts alkaline water splitting [J]. *InfoMat*, 2022, 4(6): e12251.
- [10] Zhou P, Zhai G, Lv X, *et al.* Boosting the electrocatalytic HER performance of $\text{Ni}_3\text{N}-\text{V}_2\text{O}_3$ via the interface coupling effect [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119590.
- [11] Zhou P, Lv X, Xing D, *et al.* High-efficient electrocatalytic overall water splitting over vanadium doped hexagonal $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118330.
- [12] Zhang L, Zheng Y, Wang J, *et al.* Ni/Mo bimetallic-oxide-derived heterointerface-rich sulfide nanosheets with co-doping for efficient alkaline hydrogen evolution by boosting volmer reaction [J]. *Small*, 2021, 17(10): 2006730.
- [13] Wang K, Liang C, Li S, *et al.* Oxygen vacancy-rich nickel-iron hydroxides-derived phosphide with superaerophobic nanoarray morphology for robust overall water splitting [J]. *Science China Materials*, 2023, 66(7): 2662–2671.
- [14] Wang J, Zhang M, Yang G, *et al.* Heterogeneous bimetallic Mo-NiP_x/NiS_y as a highly efficient electrocatalyst for robust overall water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(33): 2101532.
- [15] Li D, Zhou C, Yang R, *et al.* Interfacial engineering of the Co_xP-Fe₂P heterostructure for efficient and robust electrochemical overall water splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(23): 7737–7748.
- [16] Zhu X, Yao X, Lang X, *et al.* Charge Self-regulation of metallic heterostructure Ni₂P @ Co₉S₈ for alkaline water electrolysis with ultralow overpotential at large current density [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(33): 2303682.
- [17] Gao X, Liu X, Zang W, *et al.* Synergizing in-grown $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}$ heterostructured core and ultrathin Ni_3N surface shell enables self-adaptive surface reconfiguration and efficient oxygen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105355.
- [18] Yu L, Zhu Q, Song S, *et al.* Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5106.
- [19] Sha L, Liu T, Ye K, *et al.* A heterogeneous interface on NiS @ $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiMoO}_4$ heterostructures for efficient urea electrolysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18055–18063.
- [20] Li Y, Wei X, Chen L, *et al.* Nickel-molybdenum nitride nanoplate electrocatalysts for concurrent electrolytic hydrogen and formate productions [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5335.
- [21] Gong S, Jiang Z, Shi P, *et al.* Noble-metal-free heterostructure for efficient hydrogen evolution in visible region: Molybdenum nitride/ultrathin graphitic carbon nitride [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 318–327.
- [22] Li S, Cheng C, Sagaltchik A, *et al.* Metal-organic precursor-derived mesoporous carbon spheres with homogeneously distributed molybdenum carbide/nitride nanoparticles for efficient hydrogen evolution in alkaline media [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(3): 1807419.
- [23] Li R Q, Wan X Y, Chen B L, *et al.* Hierarchical $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ heterostructure nanorods arrays as efficient electrocatalysts for overall water and urea electrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128240.
- [24] Tan W, Qin M, Ma G, *et al.* Efficient overall water splitting using NiFe-LDH nanosheets modified with CoP-Ni₅P₄ heterojunction nanoarray electrodes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(13): 5139–5149.
- [25] Zhang Q, Sun M, Zhu J, *et al.* New strategy to synthesize oxygen vacancy-rich CoFe nanoneedles for overall water splitting and urea electrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134275.
- [26] Yin Z, Liu X, Chen S, *et al.* Interface engineering of the MoS₂/NiS₂/CoS₂ nanotube as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Materials Today Nano*, 2022, 17: 100156.
- [27] Zhao Y, Zhang H, Chen J, *et al.* Interfacial electronic engineering of heterostructured Co₂P-MoNiP/NF nano-sea-urchin catalysts for efficient and stable hydrogen evolution via water/seawater splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147092. ■