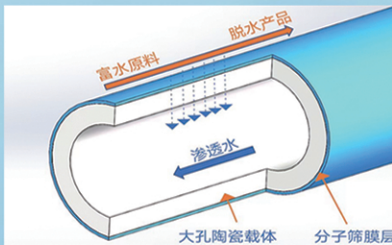
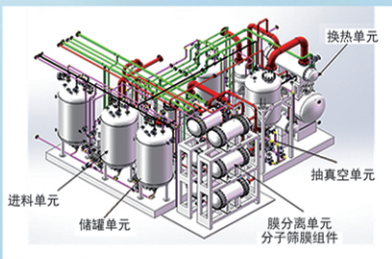




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



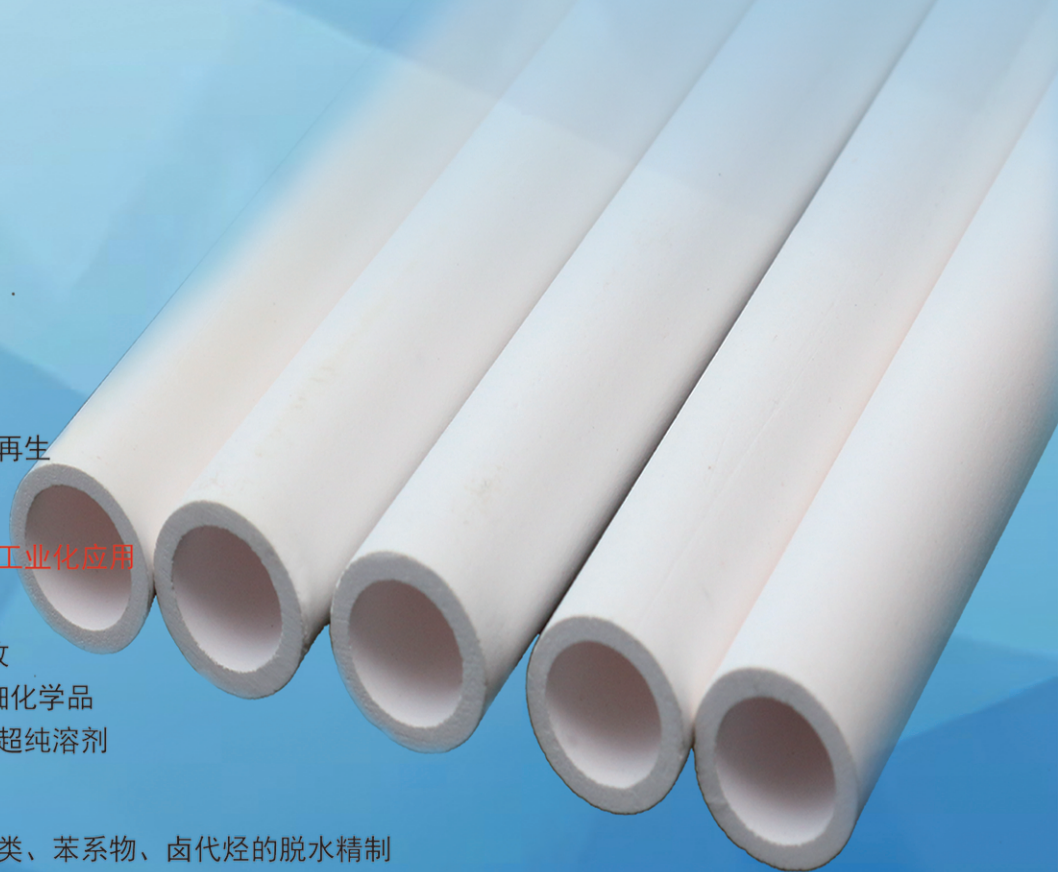
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



高活性自支撑钴镍硫化物析氧催化剂

曾晓辉, 杨洁, 陈洪伟, 杨浩瑜, 谢娟*, 王虎*

(西南石油大学 新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

摘要: 调节前驱液中 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$, 采用水热法在泡沫镍 (NF) 上负载两种双金属硫化物 (NiCo_2S_4 、 Ni_2CoS_4) 制备了析氧催化剂 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 。采用 SEM、XRD、XPS 对催化剂进行了表征, 并进行了电化学性能测试, 考察了 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ (1 : 2~3 : 2) 对催化剂结构形貌、元素组成和析氧性能的影响。结果表明, 当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) = 1 : 2$ 时, 得到的金属硫化物为立方相 Ni_2CoS_4 ; 当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) \geq 1$ 后, 得到的金属硫化物为立方相 NiCo_2S_4 。当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) = 1 : 1$ 时, 制备的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 比 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 具有更优异的析氧反应 (OER) 性能, 当电流密度为 20 mA/cm^2 时, 其过电位仅为 216 mV, Tafel 斜率为 72 mV/dec , 具有更大的电化学活性面积、低的电荷转移电阻。在 OER 过程中, 催化剂表面形成的 MOOH ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni) 有利于 OER 的进行; 密度泛函理论计算表明, NiCo_2S_4 发生 OER 需要的吉布斯自由能更低。

关键词: 泡沫镍; 钴镍硫化物; 析氧反应; 催化技术

中图分类号: TQ116.21; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0354-08

Highly active self-supporting cobalt-nickel sulfide oxygen evolution catalysts

ZENG Xiaohui, YANG Jie, CHEN Hongwei, YANG Haoyu, XIE Juan*, WANG Hu*

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract: Oxygen evolution catalysts $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ and $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ were prepared via hydrothermal method by loading two kinds of bimetallic sulfides (NiCo_2S_4 and Ni_2CoS_4) on nickel foam (NF) and adjusting $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ in the precursor, characterized by SEM, XRD as well as XPS, and evaluated for its electrochemical performance. The effects of $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ (1 : 2~3 : 2) on the structural morphology, elemental composition, and oxygen evolution performance of the catalysts were further analyzed. When $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) = 1 : 2$, the metal sulfide obtained was of cubic phase Ni_2CoS_4 , while when $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) \geq 1$, that was of cubic phase NiCo_2S_4 . The $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ prepared with $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) = 1 : 1$ exhibited better oxygen evolution reaction (OER) performance than $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$. At a current density of 20 mA/cm^2 , $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ exhibited an overpotential of only 216 mV, Tafel slope of 72 mV/dec , indicating a larger electrochemical active area and lower charge transfer resistance. During the OER process, MOOH ($\text{M}=\text{Co}$, Ni) formed on the surface of catalyst were conducive to the progress of OER. Density functional theory calculations revealed that NiCo_2S_4 required lower Gibbs free energy for OER

Key words: nickel foam; cobalt-nickel sulfide; oxygen evolution reaction; catalysis technology

电解水制氢是未来大规模获取氢能的重要绿色途径之一^[1]。电解水主要包括析氧反应 (OER) 和析氢反应 (HER) 两个半反应^[2], 其中, OER 是电解水制氢主要限制过程^[3]。因此, 开发高效的析氧

电催化剂是该领域的研究重点^[4]。目前, IrO_2 和 RuO_2 是性能较好的 OER 催化剂, 但较高的成本阻碍了其工业应用^[5]。因此, 廉价的过渡金属 (如 Fe、Co、Ni、Mo 等) 及其化合物作为析氧电催化剂备受瞩目^[6-8]。

收稿日期: 2024-02-01; 定用日期: 2024-04-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240113

基金项目: 四川省产教融合示范项目 (川财教[2022]106 号)

作者简介: 曾晓辉 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 1634227268@qq.com。联系人: 谢娟 (1980—), 女, 教授, E-mail: jennyx99@126.com; 王虎 (1978—) 男, 教授, E-mail: senty78@126.com。

由于过渡金属硫化物具有类氢酶催化机制, 可能在 OER 中替代贵金属催化剂^[9]。与单金属硫化物相比, 钴镍硫化物具有更好的电化学性质^[10], 因为 Co 和 Ni 通过协同作用, 各自发生氧化还原反应, 增大了电化学反应发生的概率, 促进催化反应协同发生; 而且 Co 和 Ni 之间会形成金属键, 可以提高催化剂的稳定性^[11-12], 并具备更多的活性位点^[13]。LIU 等^[14]在碳布上制备 NiCo_2S_4 纳米线阵列, 在 1 mol/L 的 KOH 溶液中, 270 mV 的过电位下可获得 20 mA/cm^2 的电流密度; LI 等^[15]在泡沫镍 (NF) 上负载三维百合状 CoNi_2S_4 , 在 1 mol/L 的 KOH 溶液中, 100 mA/cm^2 电流密度下过电位为 328 mV。目前, 大多数研究只关注单一金属硫化物的 OER, 没有对不同金属硫化物同时进行系统 OER 研究。并且催化剂制备存在流程较为复杂等问题。

本文拟采用简单一步水热法在 NF 上可控生长二元钴镍硫化物 (CoNiS_x)。通过调节前驱液中 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ 来实现催化剂 Ni_2CoS_4 和 NiCo_2S_4 间的转化。通过电化学测试, 开展 NiCo_2S_4 和 Ni_2CoS_4 两种晶体结构相似催化剂的 OER 性能研究。通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 分析两种催化剂的催化机理。以期能开发一种廉价高性能的 OER 催化剂, 并为设计双金属硫化物作为 OER 催化剂提供研发思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙酮、盐酸 (质量分数 10%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), AR, 成都市科龙化工试剂厂; NF, 苏州威尔泰克光电材料有限公司。

Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; X'Pert3 Powder 型多功能 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PANalytical B V 公司; EscaLab 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CS100 电化学工作站, 武汉科斯特仪器股份有限公司; H 型电解池, 武汉高仕睿联科技有限公司。

1.2 催化剂的制备

首先, 将 1 片尺寸为 $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的 NF 依次完全浸泡在丙酮、质量分数 10% 盐酸和去离子水中超声 (80 W) 处理各 10 min, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h 后备用; 然后, 在室温、搅拌下将 3.0 mmol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 1.5 mmol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mmol/L 硫脲溶解在 40 mL 水溶液中 [$n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=1 : 2$]; 最后, 将混合溶液和处理后的 1 片 NF 转移到 100 mL 的高压釜中, 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温

2 h。反应结束后, 将 NF 用去离子水清洗, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥后得到 NF 负载的钴镍硫化物 ($\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$)。采用上述同样步骤, 只调节 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入量, 保持混合溶液中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为 $3.0 [n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=1 : 1]$ 和 $4.5 \text{ mmol/L} [n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=3 : 2]$, 制备的样品分别标记为 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}-2$, 其制备过程示意图如图 1 所示。

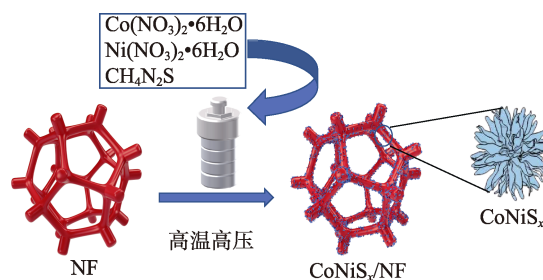


图 1 催化剂制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of catalyst synthesis

1.3 催化剂表征

采用 SEM 对催化剂微观形貌进行观察, 扫描模式为低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流为 $20 \mu\text{A}$, 电子加速电压为 5.0 kV, 利用 Image J 软件估算样品的平均尺寸。采用 XRD 对催化剂进行晶体结构表征, 光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 以 $0.05 (^\circ)/\text{s}$ 速率进行扫描, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA。采用 XPS 分析催化剂表面元素价态信息, 所用靶材为铝, 辐射功率为 150 W, 以 C 1s 轨道 (结合能 248.8 eV) 作为基准, 并利用 Avantage 软件对 XPS 光谱进行分峰和拟合。

1.4 电化学性能测试

采用三电极体系开展 OER 的电化学性能测试。将制备的自支撑催化剂用铂电极夹夹住, 工作面积控制在 1 cm^2 , 并用白胶进行封装, 使铂电极的铂片与电解液隔离, 最后在室温下自然干燥, 备用。自制电极作为工作电极, 在 1 mol/L 的 KOH 溶液 ($\text{pH}=13.5$) 中, 对电极和参比电极分别使用铂片电极和带有盐桥的 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和氯化钾}$ (Sat. KCl) 电极。通过公式 (1) 将电化学工作站上记录的电位转换为可逆氢电极 (RHE) 电位。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Sat. KCl}} + 0.197 + 0.0592\text{pH} \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为转换为可逆氢电极的电位, V; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Sat. KCl}}$ 为工作站上记录的电位, V; pH 为 13.5。

循环伏安扫描 (CV) 测试: 扫描速率为 100 mV/s 。

线性扫描伏安法 (LSV) 测试: 以 2 mV/s 的扫描速率进行反向扫描, 由于工作电极的电压是通过与参比电极比较而得的, 工作电极与参比电极之间有电解液, 存在电阻, 所以数据经过 80% 的 iR 手动

校正,以消除电解液电阻的影响^[16]。由校正后的 LSV 曲线得到 Tafel 斜率。根据公式(2)计算过电位。

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad (2)$$

式中: η 为过电位, V; E_{RHE} 为转换为可逆氢电极的电位, V。

Tafel 斜率可用于判断反应决速步骤和反应速率的大小。Tafel 斜率越小,表明具有更快的反应动力学,根据公式(3),Tafel 曲线可从极化曲线获得。

$$\eta = a + b \log J \quad (3)$$

式中: η 为过电位, mV; a 为截距; b 为 Tafel 斜率, mV/dec; J 为电流密度, mA/cm²。

为评估材料的真实催化活性,需要对其实际参与电催化催化反应的表面积进行分析,即电催化活性面积(ECSA)。通过测量双层电容(C_{DL} , mF/cm²)来评估催化剂 ECSA:在非法拉第电位范围内进行连续 CV 扫描,扫描速率从 10 mV/s 增到 60 mV/s。根据公式(4)计算 C_{DL} 。根据公式(5)计算 ECSA。

$$\Delta J = \nu C_{\text{DL}} \quad (4)$$

$$\text{ECSA} = C_{\text{DL}}/C_s \quad (5)$$

式中: ν 为扫描速率, mV/s; ΔJ 为氧化还原电流密度差, mA/cm²; C_s 为 1 mol/L KOH 溶液的比电容值, 0.040 mF/cm²。

电化学阻抗谱(EIS)测试:频率范围 0.1~100.0 kHz,电压设置为 1.5 V (V vs. RHE),振幅 10 mV,得到电化学阻抗谱,其中 Z' 为实部阻抗, Z'' 为虚部阻抗。

1.5 Laviron 定性测试

将制备的工作电极在 2~80 mV/s 的扫描速率下进行 CV 测试;通过 CS Studio6 软件分析 CV 测试得到的氧化还原电流密度,将氧化电流密度和还原电流密度分别与扫描速率平方根进行拟合;再通过 CS Studio6 软件分析 CV 测试得到的氧化还原电压值,将氧化电压与平衡电压的差值、还原电压与平衡电压的差值分别和扫描速率的对数进行拟合,得到 Laviron 方程^[17]。由公式(6)计算得到氧化还原常数(k_s)。 k_s 越大,表明催化剂与电解质结合强度越大,更容易发生 OER 反应。

$$E_c = E_{1/2} - [RT/(\alpha nF)] \times \{\ln[\alpha nF/(RTk_s)] + \ln \nu\} \quad (6)$$

式中: E_c 为金属氧化还原的还原潜力, V; $E_{1/2}$ 为金属氧化还原的形式电势, V; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, 298 K; n 为电子转移数; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; α 为转移系数; k_s 为金属氧化还原的速率常数, s⁻¹; ν 为 CV 测量中的扫描速率, mV/s。

1.6 DFT 计算

利用 Materials Studio 中 DMol3 模块进行 DFT 计算^[18]。晶体结构从 MS 晶体库中获得,并使用 GGA 中的 PBE 函数进行几何优化。平面截断能为 450 eV,

在 z 方向上设置 1.5 nm 的真空空间,避免周期结构间的相互作用;能量收敛精度设置为 2×10^{-5} Ha (1 Ha=27 eV),最小应力和最大位移分别设置为 4×10^{-3} Ha/Å (其中 1 Å=0.1 nm)和 5×10^{-3} Ha,自洽场收敛精度设置为 2×10^{-6} Ha,布里渊区积分采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点网格。根据公式(7)计算吉布斯自由能变化(ΔG)。

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S + eU + \Delta G_{\text{pH}} \quad (7)$$

式中: ΔG 为发生反应过程中吉布斯自由能变化, eV; ΔE 为生成物和反应物之间的能量, J; ΔZPE 为零点能量, J; T 为绝对温度, K; ΔS 为熵差, J/K; e 表示反应过程中转移的电子数, 1.6×10^{-19} C; U 表示所施加的电极电位,本文计算施加电位为 1.23 V; pH=13.5。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果分析

2.1.1 SEM 分析

图 2 为各催化剂的 SEM 图。

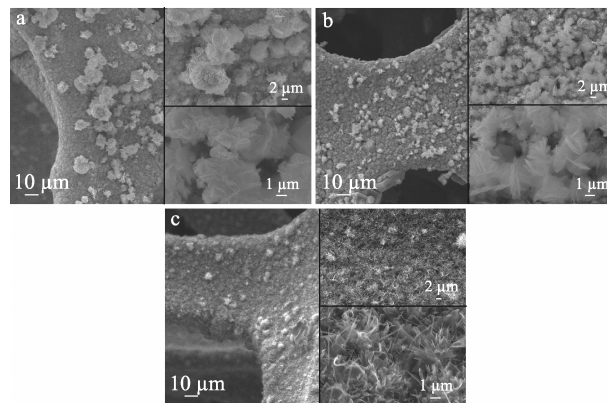


图 2 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ (a)、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ (b)、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF-2}$ (c) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ (a), $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ (b), and $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF-2}$ (c) at different magnifications

从图 2 可以看出,当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=1 : 2$ 时, NF 表面负载的花状颗粒平均尺寸约为 6.1 μm ,薄片的平均厚度为 0.15 μm (图 2a);当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=1 : 1$ 时, NF 表面负载的花状颗粒平均尺寸约为 5.3 μm ,薄片的平均厚度为 0.10 μm (图 2b)。当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=3 : 2$ 时, NF 表面负载的颗粒平均尺寸约为 0.64 μm ,薄片的平均厚度为 0.08 μm ,催化剂沿着 NF 垂直生长,纳米片的顶层出现了一些叶状片层聚集,在底部均匀生长,不利于电荷转移。颗粒平均尺寸较小且分布均匀的薄片状结构有利于增加催化剂与电解液的接触面积,暴露更多的活性位点,促进电荷的转移,提升催化性能^[19]。

2.1.2 XRD 分析

图 3 为各催化剂的 XRD 谱图。

从图 3 可以看出,3 种催化剂均在 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.9° 、 76.5° 处有 3 个强衍射峰,归属于 Ni (PDF#04-

0850) 的特征峰。当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=1 : 2$ 时, 在 $2\theta=16.2^\circ, 38.1^\circ, 41.7^\circ$ 和 55.0° 处的特征峰分别对应立方相 Ni_2CoS_4 (PDF#73-1297) 的(111)、(400)、(331) 和(440)晶面, 即 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$; 当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=1 : 1$ 时, 在 $2\theta=26.8^\circ, 31.5^\circ, 38.3^\circ, 50.4^\circ$ 和 55.3° 处的特征峰分别对应立方相 NiCo_2S_4 (PDF#20-0782) 的(220)、(311)、(400)、(511) 和(440)晶面, 即 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$; 当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})=3 : 2$ 时, 其衍射峰也和立方相 NiCo_2S_4 (PDF#20-0782) 匹配, 但特征峰的峰强降低且变宽, 峰位发生偏移, 即 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}-2$ 。结果表明, 随着 $n(\text{Co})/n(\text{Ni})$ 从 1 : 2 增大到 3 : 2, 催化剂由立方相的 Ni_2CoS_4 转化为 NiCo_2S_4 。

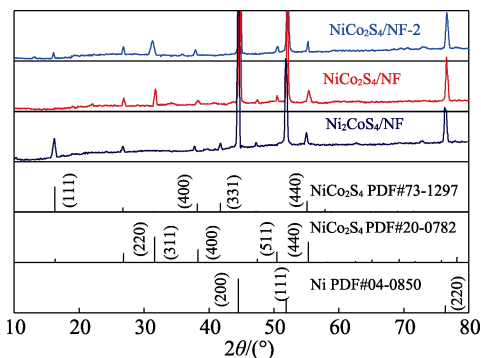


图 3 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of catalysts

2.1.3 XPS 分析

图 4 为 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 的 XPS 谱图。

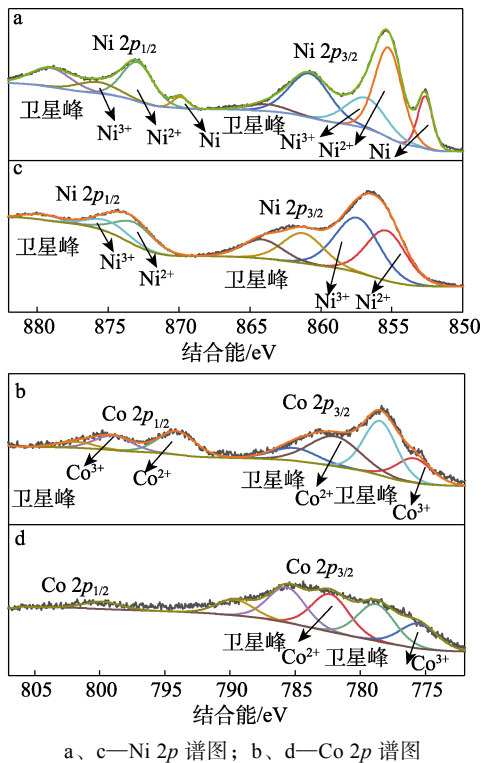


图 4 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ (a, b) 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ (c, d) 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ (a, b) and $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ (c, d)

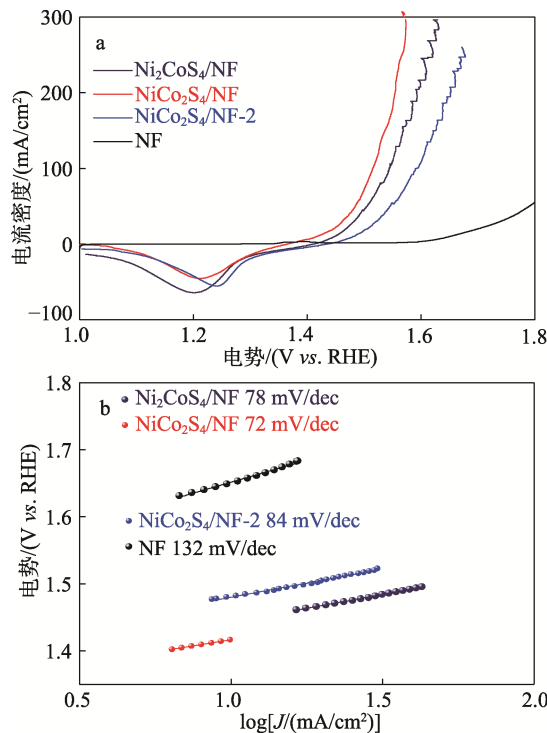
从图 4 可以看出, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 谱图中结合能 855.18 和 872.68 eV 处峰对应于 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 结合能 857.93 和 875.53 eV 处峰对应于 Ni^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 谱图中结合能 855.48 和 873.03 eV 处峰对应于 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 结合能 857.48 和 875.08 eV 处峰对应于 Ni^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$; $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 的 Ni 元素峰位发生了偏移, 表明电荷重新分布, 发生了物质的转换^[19]。对峰进行拟合可得, $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 中 $n(\text{Ni}^{3+}) : n(\text{Ni}^{2+}) = 1 : 0.9$, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 中 $n(\text{Ni}^{3+}) : n(\text{Ni}^{2+}) = 1 : 2.6$, 表明引入更多的 Co 可以促进 Ni^{2+} 的产生。此结果符合 Ni_2CoS_4 与 NiCo_2S_4 的价态分布^[20]。

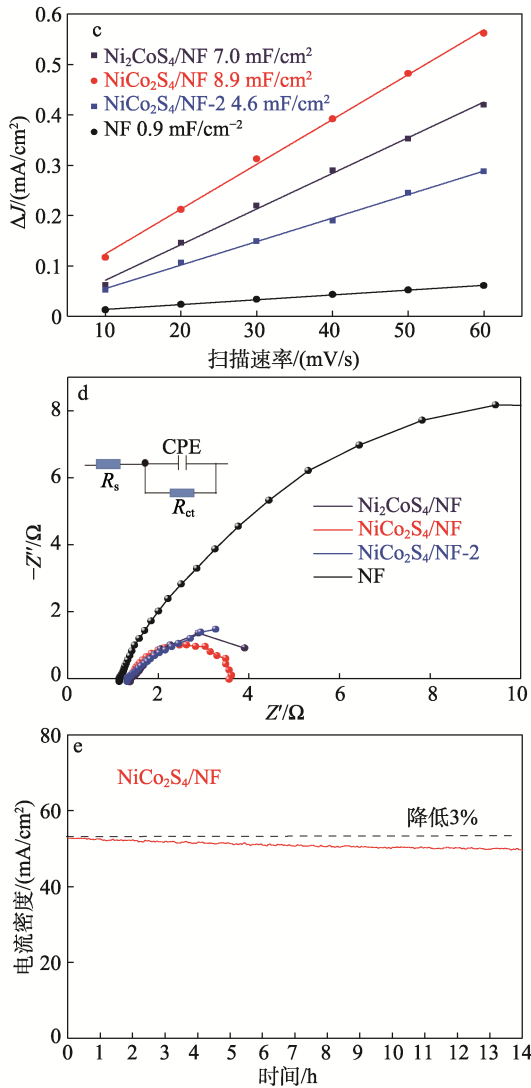
从图 4 还可以看出, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 的 Co $2p_{3/2}$ 轨道在结合能 784.48 和 775.88 eV 处两个峰对应于 Co^{2+} 和 Co^{3+} , $n(\text{Co}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 0.5$ 。 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 的 Co $2p_{3/2}$ 轨道在结合能 784.48 和 775.53 eV 处两个峰对应于 Co^{2+} 和 Co^{3+} , $n(\text{Co}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : 0.8$ 。Ni 和 Co 的混合价使其化合物具有高导电性和金属特性, 这是由于电子在+2 和+3 价之间的跳跃活化能较低^[21], 可以减小催化剂的电荷转移阻力。

2.2 电化学性能测试分析

图 5 为 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{NF}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}-2$ 的 OER 电催化性能测试结果。

从图 5a 的 LSV 曲线可以看出, 单一 NF 作为催化剂的催化性能很差, 而负载钴镍硫化物后催化剂性能得到显著提升。随着 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ 从 1 : 2 增加到 3 : 2, 催化性能先增后降。当电流密度为 20 mA/cm^2 时, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NF}$ 的过电位为 216 mV, 属于性能较好的 OER 催化剂 (表 1)。





a—LSV 曲线；b—Tafel 斜率；c— C_{DL} 曲线；d—EIS 曲线；e— $J-t$ 曲线

图 5 不同催化剂的 OER 电催化性能

Fig. 5 OER electrocatalytic performances of different catalysts

表 1 $NiCo_2S_4/NF$ 与文献报道的 OER 电催化剂性能比较
Table 1 Comparison of electrocatalytic performance between $NiCo_2S_4/NF$ and OER catalysts in literatures

OER 催化剂	电流密度/ (mA/cm^2)	过电位/ mV	参考文献
CoNi LDH/CoO	10	300	[1]
$NiCo_2S_4/CC$	100	328	[14]
$CoNi_2S_4/NF$	100	328	[15]
$CoS_x/Ni_3S_2@NF$	20	280	[19]
$Ru-NiCo_2S_{4-x}$	50	190	[21]
$Co_xNi-LDH$	10	290	[22]
$NiCoSe_2/NF$	10	183	[23]
$CeO_2-NiOOH$	10	251	[24]
$Ni_{0.85}Se-O/CN$	10	240	[25]
$NiCo_2S_4/NF$	20	216	本文

注：LDH 表示层状双氢氧化物；CC 表示碳布；CN 表示 C 与 N 元素掺杂。

Ni_2CoS_4/NF 的过电位为 240 mV，说明 $NiCo_2S_4$ 的 OER 性能优于 Ni_2CoS_4 。 $NiCo_2S_4/NF-2$ 的过电位（278 mV）明显增大，虽然仍为 $NiCo_2S_4$ 相，但其结晶度较低。由此可见， $NiCo_2S_4$ 的结晶性越好，越有利于 O_2 的产生。

从图 5b 的 Tafel 斜率可以看出， $NiCo_2S_4/NF$ 的 Tafel 斜率（72 mV/dec）低于其他样品，说明其具有更快的反应动力学^[15]。

从图 5c 的 C_{DL} 曲线可以看出， Ni_2CoS_4/NF 、 $NiCo_2S_4/NF$ 和 $NiCo_2S_4/NF-2$ 的 C_{DL} 分别为 7.0、8.9 和 4.6 mF/cm^2 ，表明 $NiCo_2S_4/NF$ 具有最大的电催化活性面积。

从图 5d 的 EIS 曲线可以看出， Ni_2CoS_4/NF 、 $NiCo_2S_4/NF$ 和 $NiCo_2S_4/NF-2$ 的电荷转移电阻（ R_{ct} ）均远小于 NF，表明催化剂具有良好的导电性（表 2）。其中， $NiCo_2S_4/NF$ 的 R_{ct} 为 2.386 Ω ，低于其他样品，表明其具有最好的电荷转移能力。

从图 5e 的 $J-t$ 曲线可以看出， $NiCo_2S_4/NF$ 连续工作 14 h 电流密度仅降低 3%，说明该催化剂具有较好的稳定性^[22]。

结合 SEM 图（图 2）分析可知， $NiCo_2S_4/NF$ 呈三维花状结构，此结构有利于电荷传输，降低电阻（2.386 Ω ），相比于其他样品，尺寸较小、花瓣较薄，这样增大了催化剂与电解质的接触面积，有效地增大了催化剂的电催化活性面积。

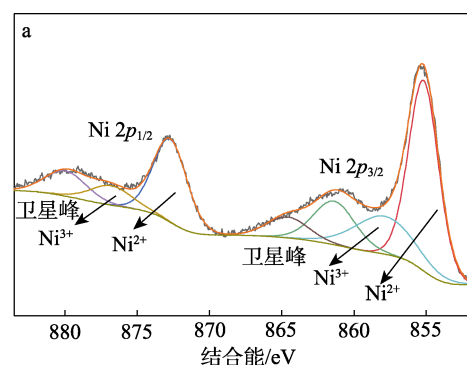
表 2 不同催化剂的电阻值

Table 2 Resistance values of different catalysts

催化剂	R_s/Ω	CPE/(mF/cm^2)	R_{ct}/Ω
$NiCo_2S_4/NF$	1.383	0.526	2.386
$NiCo_2S_4/NF-2$	1.422	1.873	3.354
Ni_2CoS_4/NF	1.171	0.539	4.722
NF	1.164	0.073	20.38

2.3 催化反应机理分析

图 6 为 14 h 耐久性能测试后的 $NiCo_2S_4/NF$ 的 XPS 谱图。



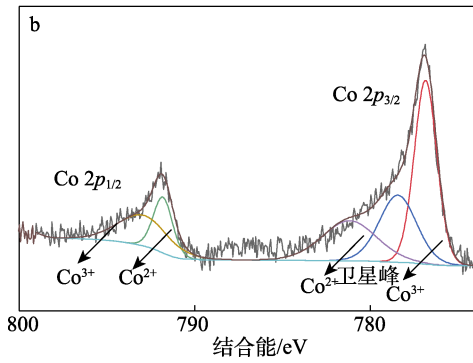


图 6 NiCo₂S₄/NF OER 后 Ni 2p (a) 和 Co 2p (b) 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of Ni 2p (a) and Co 2p (b) after NiCo₂S₄/NF OER

从图 6a 可以看出, Ni 2p 谱图中结合能 858.03 和 876.78 eV 处峰对应于 Ni³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 872.93 和 855.28 eV 处峰对应于 Ni²⁺ 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2}, $n(\text{Ni}^{3+}) : n(\text{Ni}^{2+})$ 从新鲜的 1 : 2.6 增至用后的 1 : 2.2, Ni³⁺ 的含量增加。从图 6b 可以看出, Co 2p_{3/2} 轨道在结合能 784.00 和 776.08 eV 处峰对应于 Co²⁺ 和 Co³⁺[23], $n(\text{Co}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+})$ 从新鲜的 1 : 0.5 提高至用后的 1 : 0.4, Co³⁺ 含量增加。这是因为, 发生 OER 过程中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 分别被氧化为 Ni³⁺ 和 Co³⁺[24]。

图 7 为 Ni₂CoS₄/NF、NiCo₂S₄/NF 和 NiCo₂S₄/NF-2 的 CV 测试结果。

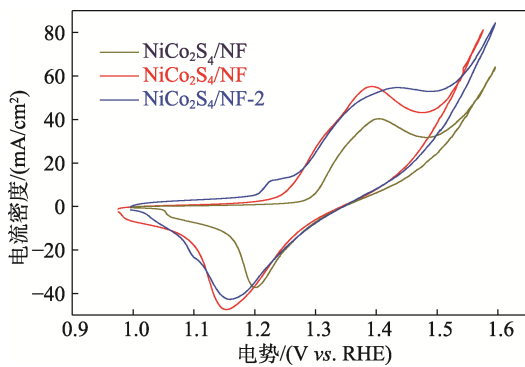
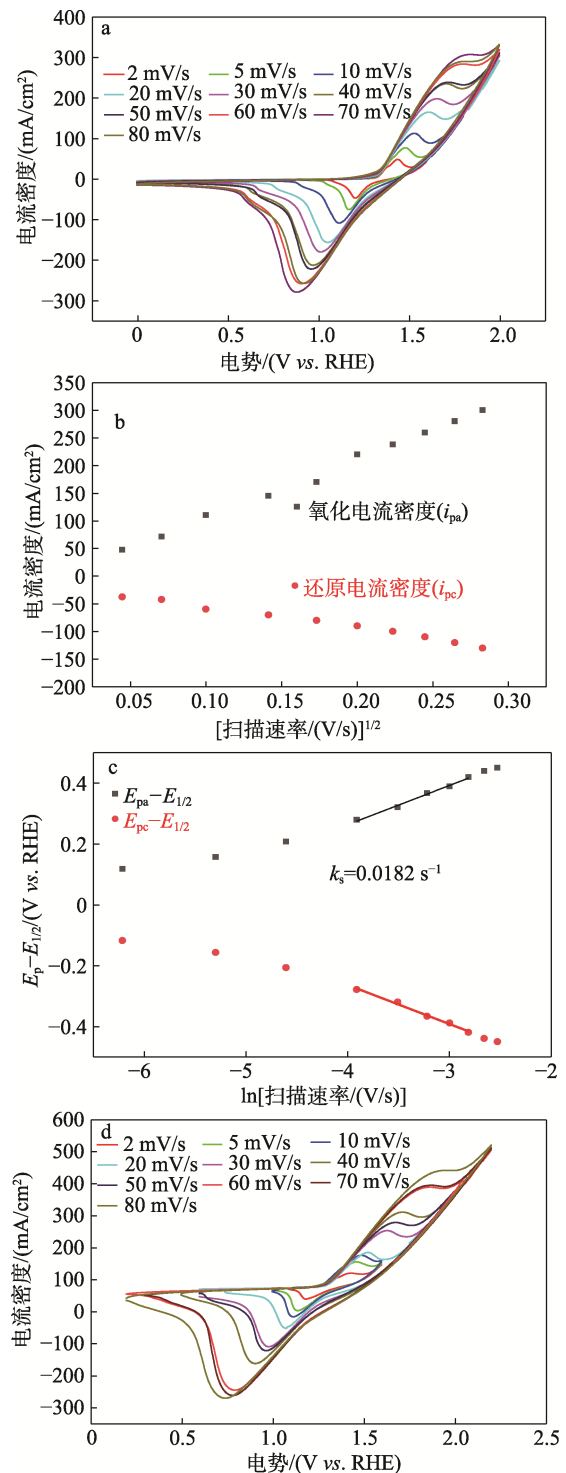


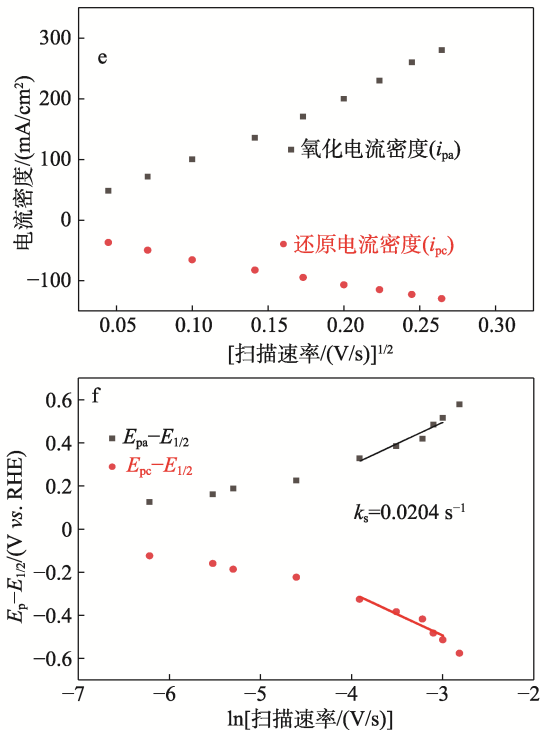
图 7 不同催化剂的 CV 曲线
Fig. 7 CV curves of different catalysts

由图 7 可知, 随着 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ 从 1 : 2 增至 3 : 2, 氧化峰的位置先左移 (NiCo₂S₄/NF) 后右移 (NiCo₂S₄/NF-2), 氧化峰位置越靠右, 表明氧化反应越难发生。峰变宽说明有更多的 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 叠加发生氧化反应, 生成了更多的 NiOOH 与 CoOOH[25-26]。NiCo₂S₄/NF-2 的 OER 性能下降, 这是因为, 形成过多的羟基氧化物会抑制 OER 发生。在 OER 过程中, 催化剂表面形成的 MOOH (M=Co、Ni) 有利于 OER 的进行。

图 8 为 Ni₂CoS₄/NF 和 NiCo₂S₄/NF 的活性位点与电解质的结合强度的 Laviron 定性分析。

从图 8a 和 d 可以看出, Ni₂CoS₄/NF 和 NiCo₂S₄/NF 的氧化还原峰电流密度均随着扫描速率 (2~80 mV/s) 的增大而增大; 从图 8b、e 可以看出, Ni₂CoS₄/NF 和 NiCo₂S₄/NF 的 CV 中的氧化还原电流密度均与扫描速率的平方根呈线性关系, 表明从电解质到电极的质量扩散控制了限速步骤[27]; 从图 8c、f 可以看出, NiCo₂S₄/NF 的 k_s 大于 Ni₂CoS₄/NF, 说明 NiCo₂S₄/NF 与电解质的结合能力更强。表明 NiCo₂S₄/NF 比 Ni₂CoS₄/NF 更容易形成 OER 中间态, 从而更容易发生 OER[28-30]。





a、d—不同扫描速率的 CV 曲线；b、e—氧化还原峰值电流密度与扫描速率的平方根图；c、f—Laviron 分析

图 8 Ni₂CoS₄/NF (a~c) 和 NiCo₂S₄/NF (d~f) 的活性位点与电解质的结合强度的 Laviron 定性分析

Fig. 8 Laviron qualitative analysis of binding strength between active sites of Ni₂CoS₄/NF (a-c) and NiCo₂S₄/NF (d-f) with electrolytes

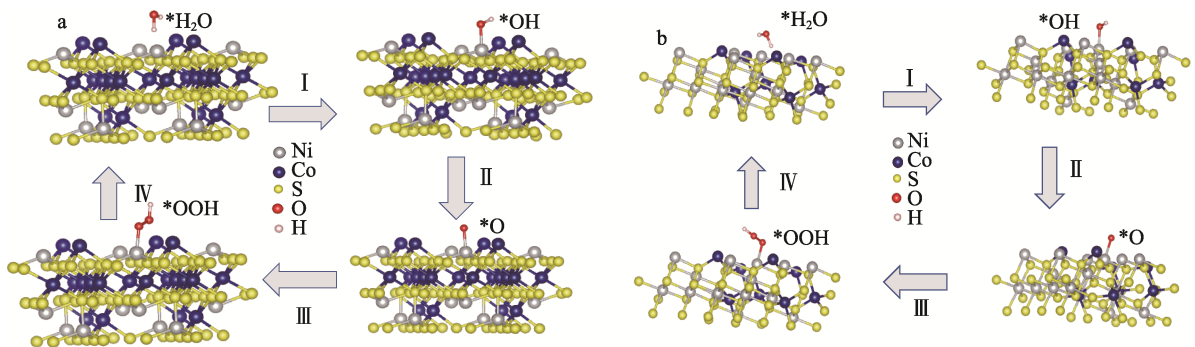


图 9 NiCo₂S₄ 的(111)晶面 (a)、Ni₂CoS₄ 的(311)晶面 (b) 上以 Ni 为吸附位点中间体 (*OH、*O 和*OOH) 的优化结构模型

Fig. 9 Optimized structural models of (111) crystal plane of NiCo₂S₄ (a) and (311) crystal plane of Ni₂CoS₄ (b) with Ni as adsorption site intermediate (*OH, *O and *OOH)

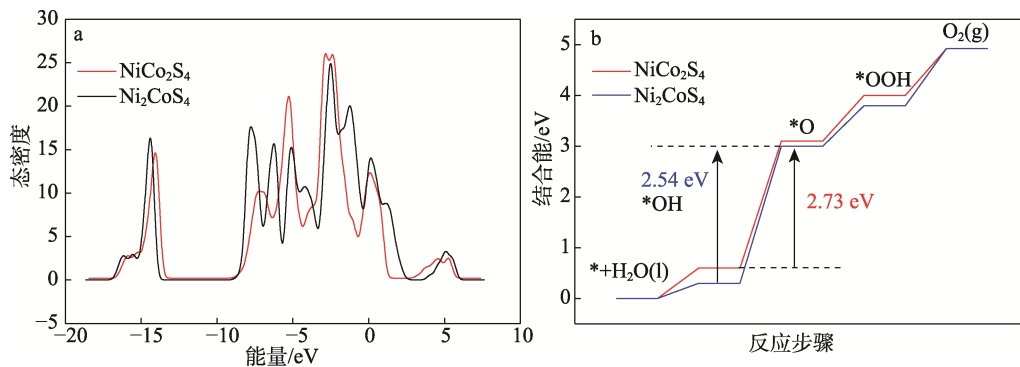


图 10 构建模型的态密度图 (a)、OER 自由能图 (b)

Fig. 10 Density state diagram (a) and OER free energy diagrams (b) of the constructed model

为了进一步分析NiCo₂S₄和Ni₂CoS₄的OER机理,进行了DFT计算。图9为NiCo₂S₄和Ni₂CoS₄的4步中间体吸附构型。分别选取NiCo₂S₄的(111)晶面和Ni₂CoS₄的(311)晶面作为吸附水分子的表面^[20,31],并以Ni为后续反应的活性位点。

图10为NiCo₂S₄和Ni₂CoS₄的DFT计算结果。从图10a可以看出,NiCo₂S₄和Ni₂CoS₄在费米能级上均具有连续的态密度(DOS),表明它们均具有金属性质^[32]。NiCo₂S₄的DOS大于Ni₂CoS₄,说明NiCo₂S₄可以提高载流子含量和电子电导率^[33]。高电导率意味着较高的电子转移能力,这有利于提高催化剂的OER催化活性。进一步计算中间体和催化剂表面之间的相互作用,对于碱性电解质中的OER电催化机理,ΔG最大的步长作为限速步骤^[34]。通过DFT计算得到NiCo₂S₄和Ni₂CoS₄在1.23V下OER过程的ΔG(图10b),可以看出,所有反应步骤均为上坡吸热过程,两种硫化物的限速步骤均为去质子步(*O)。NiCo₂S₄去质子步需要的吉布斯自由能为2.54 eV,而Ni₂CoS₄为2.73 eV,说明相比于Ni₂CoS₄,NiCo₂S₄发生OER需要的能量更低。

3 结论

本文利用水热法在 NF 基底上负载钴镍双金属硫化物。

(1) $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ 从 1 : 2 增加到 3 : 2 会影响所制备催化剂的形貌; 当 $n(\text{Co}) : n(\text{Ni}) = 1 : 1$ 时, 制备的催化剂表面负载花状颗粒, 且颗粒平均尺寸 (5.3 μm) 较小, 分布均匀, 增大了催化剂与电解液接触面积, 增大了 OER 发生概率。

(2) $n(\text{Co}) : n(\text{Ni})$ 分别为 1 : 2 和 1 : 1 制备的两种催化剂具有相似的晶体结构, 即 Ni_2CoS_4 和 NiCo_2S_4 。对两种双金属硫化物作为 OER 催化剂进行了系统的研究。电化学测试表明, NiCo_2S_4 的 OER 性能优于 Ni_2CoS_4 。这是由于 NiCo_2S_4 具有更大的催化电化学活性面积, 更强的电子导电能力和电解质结合力。

(3) 通过 DFT 计算表明, NiCo_2S_4 有效地降低了去质子化步骤需要的能量, 降低了发生 OER 的能量。未来还可通过本法, 研究其他过渡金属组合的硫化物。

参考文献:

- WU J, REN Z Y, DU S C, *et al.* A highly active oxygen evolution electrocatalyst: Ultrathin CoNi double hydroxide/CoO nanosheets synthesized via interface-directed assembly[J]. *Nano Research*, 2016, 9(3): 713-725.
- DONG C L, LIU X Y, WANG X, *et al.* Hierarchical Ni/NiTiO₃ derived from NiTi LDHs: A bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24767-24774.
- WEI X L (卫学玲), BAO W W (包维维), JIANG P (蒋鹏), *et al.* One-step hydrothermal synthesis of 3D flower-like array Co₉S₈/MoS₂@TM as efficient oxygen evolution electrode[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 164-170.
- CHENG H, SU Y Z, KUANG P Y, *et al.* Hierarchical NiCo₂O₄ nanosheet-decorated carbon nanotubes towards highly efficient electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(38): 19314-19321.
- CHENG H, SU C Y, TAN Z Y, *et al.* Interacting ZnCo₂O₄ and Au nanodots on carbon nanotubes as highly efficient water oxidation electrocatalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 1-10.
- JI D X, PENG S J, FAN L, *et al.* Thin MoS₂ nanosheets grafted MOFs-derived porous Co-N-C flakes grown on electrospun carbon nanofibers as self-supported bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45): 23898-23908.
- WU Y, LI G D, LIU Y, *et al.* Overall water splitting catalyzed efficiently by an ultrathin nanosheet-built, hollow Ni₃S₂-based electrocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(27): 4839-4847.
- ZHANG B, XIAO C H, XIE S M, *et al.* Iron-nickel nitride nanostructures *in situ* grown on surface-redox-etching nickel foam: Efficient and ultrasustainable electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(19): 6934-6941.
- MA L B, HU Y, CHEN R P, *et al.* Self-assembled ultrathin NiCo₂S₄ nanoflakes grown on Ni foam as high-performance flexible electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 139-147.
- MEI L, YANG T, XU C, *et al.* Hierarchical mushroom-like CoNi₂S₄ arrays as a novel electrode material for supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2014, 3: 36-45.
- SU C, XU S S, ZHANG L, *et al.* Hierarchical CoNi₂S₄ nanosheet/nanotube array structure on carbon fiber cloth for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305: 81-89.
- XIAO J W, WAN L, YANG S H, *et al.* Design hierarchical electrodes with highly conductive NiCo₂S₄ nanotube arrays grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 831-838.
- CHATURVEDI P, SARKER S, CHEN X Q, *et al.* Enhancing the cooperative catalytic effect in Ni/Co hydr(oxy)oxide porous electrodes for overall water splitting and glucose sensing[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11303-11312.
- LIU D N, LU Q, LUO Y L, *et al.* NiCo₂S₄ nanowires array as an efficient bifunctional electrocatalyst for full water splitting with superior activity[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(37): 15122-15126.
- LI J W, ZHUANG Q N, XU P M, *et al.* Three-dimensional lily-like CoNi₂S₄ as an advanced bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(8): 1403-1410.
- YU L, REN Z. Systematic study of the influence of iR compensation on water electrolysis[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 14: 100253.
- LAVIRON E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, 101(1): 19-28.
- ZHANG R G, LING L X, WANG B J, *et al.* Solvent effects on adsorption of CO over CuCl(111) surface: A density functional theory study[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22): 6717-6722.
- SHIT S, CHHETRI S, JANG W, *et al.* Cobalt sulfide/nickel sulfide heterostructure directly grown on nickel foam: An efficient and durable electrocatalyst for overall water splitting application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(33): 27712-27722.
- ZHAO J, HE Y, WANG J J, *et al.* Regulating metal active sites of atomically-thin nickel-doped spinel cobalt oxide toward enhanced oxygen electrocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134261.
- SU H, SONG S J, GAO Y Q, *et al.* *In situ* electronic redistribution tuning of NiCo₂S₄ nanosheets for enhanced electrocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(14): 2109731.
- WANG D Z, WANG J C, LUO X N, *et al.* *In situ* preparation of Mo₂C nanoparticles embedded in ketjenblack carbon as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 6(1): 983-990.
- HU W K, LIU Q, LYU T X, *et al.* Impact of interfacial CoOOH on OER catalytic activities and electrochemical behaviors of bimetallic Co₃Ni-LDH nanosheet catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 381: 138276.
- AKBAR K, JEON J H, KIM M, *et al.* Bifunctional electrodeposited 3D NiCoSe₂/Nickel foam electrocatalysts for its applications in enhanced oxygen evolution reaction and for hydrazine oxidation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(6): 7735-7742.
- PEUGEOT A, CREISSEN C E, KARAPINAR D, *et al.* Benchmarking of oxygen evolution catalysts on porous nickel supports[J]. *Joule*, 2021, 5(5): 1281-1300.
- SINGHAL A, BISHT A, IRUSTA S, *et al.* Enhanced oxygen evolution activity of Co_{3-x}Ni_xO₄ compared to Co₃O₄ by low Ni doping[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 823: 482-491.
- GRDEN M, ALSABET M, JERKIEWICZ G, *et al.* Surface science and electrochemical analysis of nickel foams[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6): 3012-3021.
- XIE J F, XIN J P, WANG R X, *et al.* Sub-3 nm pores in two-dimensional nanomesh promoting the generation of electroactive phase for robust water oxidation[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 74-82.
- HUANG Z N, LIAO X P, ZHANG W B, *et al.* Ceria-promoted reconstruction of Ni-based electrocatalysts toward efficient oxygen evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(22): 13951-13960.
- DASTAFKAN K, WANG S H, RONG C L, *et al.* Cosynergistic molybdate oxo-anionic modification of FeNi-based electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(5): 2107342.
- KANG L, ZHANG M Y, ZHANG J, *et al.* Dual-defect surface engineering of bimetallic sulfide nanotubes towards flexible asymmetric solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 24053-24064.
- SMITH R D L, PRÉVOT M S, FAGAN R D, *et al.* Water oxidation catalysis: Electrocatalytic response to metal stoichiometry in amorphous metal oxide films containing iron, cobalt, and nickel[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(31): 11580-11586.
- ZHANG C, XU W, LI S T, *et al.* Core-shell heterojunction engineering of Ni_{0.85}Se-O/CN electrocatalyst for efficient OER[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140291.
- FRIEBEL D, LOUIE M W, BAJDICH M, *et al.* Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1305-1313.