

· 中文核心期刊
· EI 收录期刊

ISSN 1003-5214
CN 21-1203/TQ
CODEN JIHUFJ

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

第 1 期
2026年 第43卷



中化
sinochem
(科) (学) (至) (上)



昊华科技
HAOHUA TECHNOLOGY



西南化工研究设计院有限公司
Southwest Institute of Chemical Co., Ltd.



广告

“绿氢醇新纪元，智造零碳未来”
——中化西南院引领绿色氢醇一体化工程

ISSN 1003-5214



9 771003 521267

01>



异质结构催化电极 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2$ 的制备及 碱性全电解水性能

焦 阳, 郭宇晨, 卫学玲, 邹祥宇*, 贾飞宏

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 为设计和制备碱性介质中低成本、高活性和长期稳定的全解水电催化剂, 以泡沫镍 (NF)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫代乙酰胺为主要原料, 通过两步水热法构筑了三维异质结构催化电极 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 。利用 XRD、XPS、SEM 和 TEM 对其进行了表征。在浓度为 1 mol/L KOH 水溶液中对 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER) 性能进行了测试。结果表明, Ni_3S_2 与 CeO_2 之间形成的强界面协同效应显著提升了 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的电子转移能力, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 在 HER 和 OER 中表现出高活性, 其 OER 和 HER 的 Tafel 斜率分别为 39.83、74.44 mV/dec, 双电层电容分别为 21.53、1.88 mF/cm², 阻抗分别为 0.37、1.19 Ω。 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 在电流密度 200 mA/cm² 下循环 1000 圈前后的电位差仅为 7 mV。将 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 作为电解槽的阴阳极, 在 1.47 V 的驱动电压下即可达到 10 mA/cm² 的电流密度。

关键词: 异质结构; 电催化剂; 析氧反应; 析氢反应; 碱性全水解; 功能材料

中图分类号: TQ116.21; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 01-0078-08

Preparation of heterostructure catalytic electrode $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2$ and its alkaline overall water-splitting performance

JIAO Yang, GUO Yuchen, WEI Xueling, ZOU Xiangyu*, JIA Feihong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi, China)

Abstract: To design and synthesize an electrocatalyst with low-cost, high activity and long-term stability for overall water-splitting in alkaline media, a three-dimensional heterostructure catalytic electrode $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{nickel foam (NF)}$ was constructed through two-step hydrothermal method using NF, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and thioacetamide as main raw materials, and characterized by XRD, XPS, SEM and TEM. The hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) performances of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ were analyzed in 1 mol/L KOH aqueous solution. The results showed that the strong interfacial synergistic effect between Ni_3S_2 and CeO_2 significantly enhanced the electron transfer capability of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$, leading to high activity in both HER and OER. The Tafel slopes of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ for OER and HER were 39.83 and 74.44 mV/dec, respectively, the double-layer capacitances were 21.53 and 1.88 mF/cm², and the impedances were 0.37 and 1.19 Ω, respectively. After 1000 cycles at a current density of 200 mA/cm², the potential difference of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ was only 7 mV. When $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ was used as anode and cathode in an electrolyzer, a current density of 10 mA/cm² could be achieved at a driving voltage of 1.47 V.

Key words: heterostructure; electrocatalysts; oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction; alkaline overall water-splitting; functional materials

收稿日期: 2024-11-25; 定用日期: 2025-01-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240888

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51504147); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究项目 (2023-JC-YB-404)

作者简介: 焦 阳 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 2530811523@qq.com. 联系人: 邹祥宇 (1980—), 男, 教授, E-mail: zou800403@foxmail.com.

随着全球能源需求的不断增长和环境污染问题的日益加剧, 具有清洁环保、高能量密度等优点的氢气被广泛认为是替代传统化石燃料、缓解上述问题的理想能源。在众多制氢技术中, 电解水制氢具有工艺简单、产物纯净且无污染的优势, 被认为是未来获取氢能的关键技术^[1-4]。但电解水制氢过程中的两个关键半反应〔阴极的析氢反应 (HER) 和阳极的析氧反应 (OER)〕动力学缓慢, 限制了其反应效率, 严重制约了电解水制氢产业的发展^[5-6]。目前, 铂 (Pt) 基催化剂广泛应用于 HER, IrO_2 和 RuO_2 被认为是最先进的 OER 催化剂, 但贵金属基催化剂成本高、资源稀缺, 难以实现大规模的商业化应用^[7-8]。因此, 开发高效、稳定、低成本的双功能电催化剂用于碱性全水解, 不仅有助于简化生产工艺、降低成本, 还能提高整体能量转化效率^[9-10]。

为提升电解水制氢催化剂性能, 异质结构催化剂的设计逐渐成为一种有效策略。稀土氧化物 CeO_2 具备独特的氧空位调控能力和电子结构优化效果, 在电催化反应中受到广泛关注^[11-12]。ZHOU 等^[13]为电化学 HER 和 OER 设计的多功能 $\text{Co}_4\text{N}@\text{CeO}_2$ 催化剂在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, HER 和 OER 过电位仅为 49 和 236 mV。进一步调整电子结构, XU 等^[14]将 CeO_2 引入到 NiCo_2O_4 中, 制备了类似海胆的催化剂 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CeO}_2$, 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, OER 表现出 228 mV 的低过电位, 可保持 100 h 的长期电化学稳定性。PATEL 等^[15]制备了 CeO_2 掺杂 NiO 的催化剂 $\text{NiO}@\text{CeO}_2$, 在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, OER 表现出 392 mV 的过电位。尽管 CeO_2 能提供氧空位和一定的活性位点, 但其电子导电性较差, 电荷传递效率受到限制。相比之下, Ni_3S_2 不仅具有高导电性, 还能提供丰富的活性位点, 可以促进电荷传递^[16-17]。将 Ni_3S_2 与 CeO_2 复合形成异质结构, 有可能弥补 CeO_2 不足, 充分发挥 CeO_2 催化电解水制氢性能。

本文拟通过两步水热法, 在泡沫镍 (NF) 上构筑 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2$ 异质结, 来制备催化剂 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$, 希望 Ni_3S_2 与 CeO_2 之间可以产生协同作用, 提升电子转移效率, 增加活性位点数量, 提升 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 在碱性介质中的 OER、HER 以及全水解性能。以期为探索稀土氧化物与过渡金属硫化物复合结构电极用于碱性全水解提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NF (孔隙率 99%), 苏州中迪泰金属材料有限公司; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫代乙酰胺 (TAA, CH_3CSNH_2)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、尿

素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]、 NH_4F 、 KOH 、浓盐酸 (质量分数 36%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; IrO_2 、铂碳 (Pt-C), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 全氟磺酸 (Nafion), AR, 天津艾维信化工科技有限公司; 去离子水, 自制。

D/MAX 2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; JSM-7610F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; FEI Talos F200 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; k-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI 600E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的制备

将 NF 裁剪为 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的尺寸, 依次在浓度为 $2 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 0.5 h, 然后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 6 h, 得到处理后 NF。

将 183 mg (0.63 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、91 mg (0.21 mmol) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、94 mg $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 47 mg NH_4F 溶于 30 mL 去离子水中, 磁力搅拌 0.5 h 后, 将处理后 1 块 NF 与上述溶液转移至 50 mL Teflon 内衬高压釜中, 在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 12 h。反应结束后, 用去离子水和无水乙醇反复交替清洗反应后试样 3 次, 置于恒温干燥箱中 ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 h), 得到前驱体 $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@\text{NF}$ 。

将 30 mg TAA 溶解在 30 mL 去离子水中, 将其与 $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@\text{NF}$ 置入高压反应釜中, 并于 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 1 h。在此过程中, TAA 作为硫化剂与前驱体中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 反应, 并生成 Ni_3S_2 。反应结束后, 使用去离子水和无水乙醇反复冲洗 3 次电极, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h 后, 即得催化电极, 记为 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 。根据 NF 在负载前后质量变化得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的负载量为 $2.9 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的制备流程示意图如图 1 所示。

1.2.2 $\text{IrO}_2@\text{NF}$ 和 $\text{Pt-C}@\text{NF}$ 的制备

按照 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的负载量, 称取 Pt-C 或 IrO_2 粉末, 将其放入 100 μL 去离子水、80 μL 无水乙醇和 10 μL Nafion 形成的混合液中, 并超声 0.5 h 形成均匀的悬浮液。然后将所得悬浮液均匀地涂覆在 NF ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) 上。最后, 室温下干燥 24 h, 得到 $\text{IrO}_2@\text{NF}$ 或 $\text{Pt-C}@\text{NF}$ 电极^[18]。

1.3 表征方法与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线波长 0.1541 nm, 扫描速率 $4 \text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。

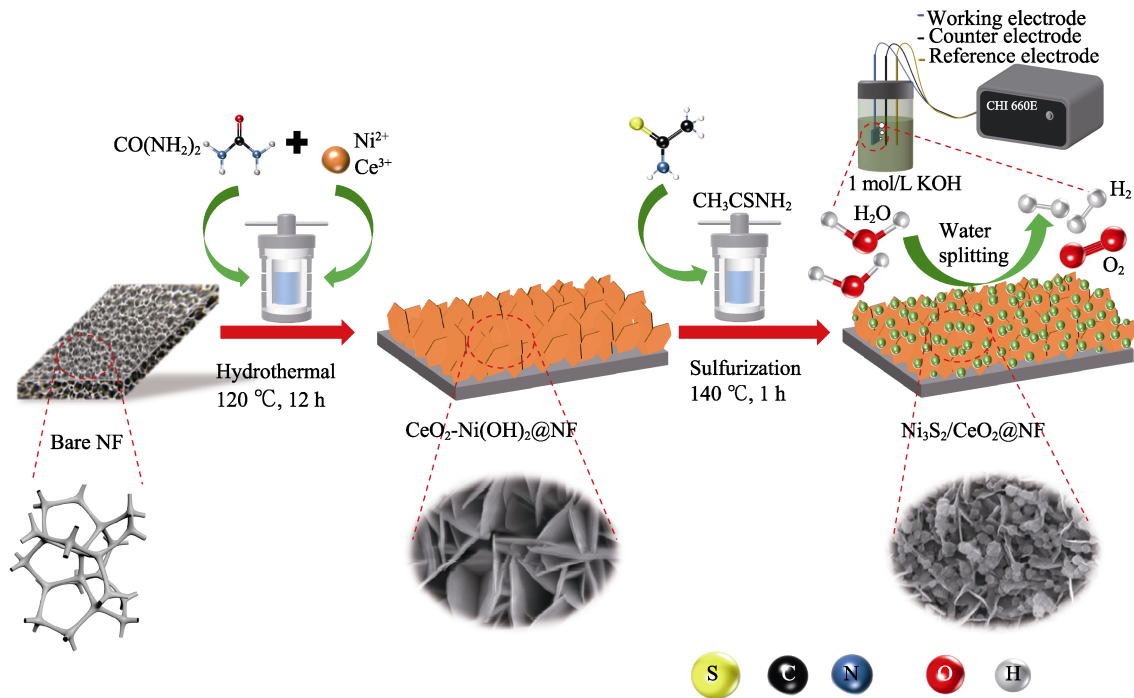


图 1 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 制备流程示意图
Fig. 1 Schematic illustration of preparation process of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$

TEM 测试：放大倍数 1.1×10^6 倍，加速电压 200 kV，点分辨率 0.19 nm，线分辨率 0.1 nm，最小束斑尺寸 0.2 nm。EDX 从 TEM 中成像。XPS 测试： Al K_α 为射线源，并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。

1.4 电化学性能测试

室温下，使用电化学工作站进行电化学性能测试^[19]。在浓度为 1 mol/L 的 KOH 水溶液 (pH=14) 中，全水解性能测试采用双电极体系，OER 和 HER 性能测试采用参比电极 [标准 Hg/HgO 电极电势 (E_0) 为 0.098 V]、对电极 (碳棒) 以及工作电极 [NF、 $\text{CeO}_2\text{-Ni(OH)}_2@\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 、Pt-C@NF 和 $\text{IrO}_2@\text{NF}$] 组成的三电极体系。工作电极浸入电解液中的面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 2 为 $\text{CeO}_2\text{-Ni(OH)}_2@\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的 XRD 谱图。

从图 2 可以看出， $\text{CeO}_2\text{-Ni(OH)}_2@\text{NF}$ 在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 56.3° 、 69.4° 处的特征衍射峰分别对应 CeO_2 的 (111)、(222)、(400) 晶面 (JCPDS No. 34-0394)； $2\theta=19.3^\circ$ 、 33.1° 、 38.5° 和 59.1° 的衍射峰分别对应于 Ni(OH)_2 的 (001)、(100)、(101) 和 (110) 晶面 (JCPDS No. 14-0117)。

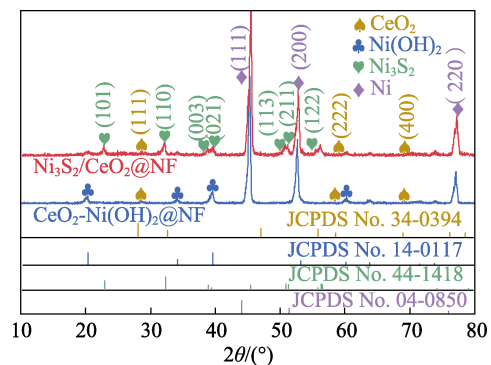


图 2 $\text{CeO}_2/\text{Ni(OH)}_2@\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of $\text{CeO}_2/\text{Ni(OH)}_2@\text{NF}$ and $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$

而 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 在 $2\theta=21.8^\circ$ 、 31.1° 、 37.8° 、 38.3° 、 49.7° 、 50.1° 和 55.2° 处的衍射峰分别对应于 Ni_3S_2 的 (101)、(110)、(003)、(021)、(113)、(211) 和 (122) 晶面 (JCPDS No. 44-1418)。结果表明， Ni(OH)_2 已完全被硫化为 Ni_3S_2 ^[16-17]。

2.1.2 XPS 分析

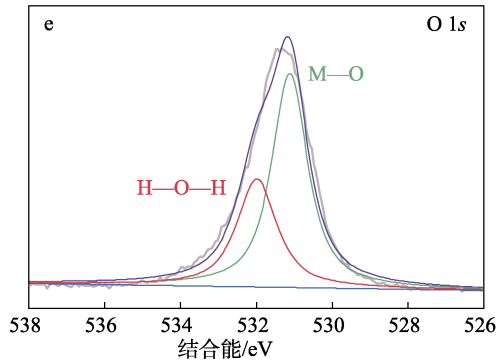
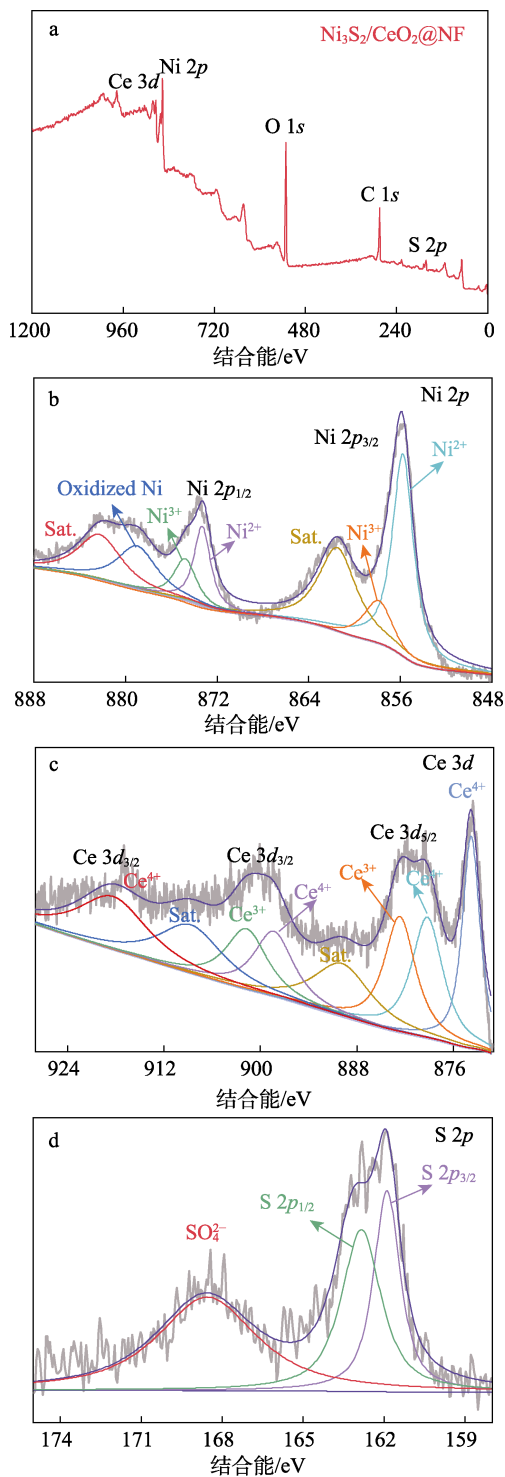
图 3 为 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的 XPS 谱图。

从图 3a 可以看出， $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@\text{NF}$ 中存在 Ni、S、Ce 和 O 元素。

从图 3b 可以看出，Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 峰位于结合能 855.7 和 873.3 eV，主要对应于 Ni^{2+} 。而少量 Ni^{3+} 的存在表明 Ni 的部分氧化^[20]。卫星峰 (Sat.) 进一步证实了 Ni 的多重价态，这种多价态有助于增强材料的电荷传递性能^[21]。

从图 3c 可以看出, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的峰分别在 $\text{Ce } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Ce } 3d_{3/2}$ 位置出现, 并且可以看到多个配对峰, 分别对应于 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的特征峰。 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 峰的共存表明了 CeO_2 中氧空位的存在, 氧空位有助于提升 CeO_2 的导电性, 从而增强催化活性^[22]。

从图 3d 可以看出, $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 的特征峰表明了 S 的存在。同时, 谱图中出现的 SO_4^{2-} 峰是部分 S 氧化所致, 这种氧化态的 S 可以提供额外的活性位点, 促进电催化反应^[23-24]。



a—XPS 全谱; b—Ni 2p 高分辨 XPS 谱图; c—Ce 3d 高分辨 XPS 谱图; d—S 2p 高分辨 XPS 谱图; e—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 3 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$

从图 3e 可以看出, O 在材料中存在多种化学态。金属—氧键 (M—O) 峰位于 531.1 eV, 源于 CeO_2 , H—O—H 峰对应于表面吸附的水分子^[25]。

2.1.3 SEM、TEM 和 EDX 分析

图 4 为 $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@NF$ 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 的 SEM 图及 TEM、HRTEM 图。

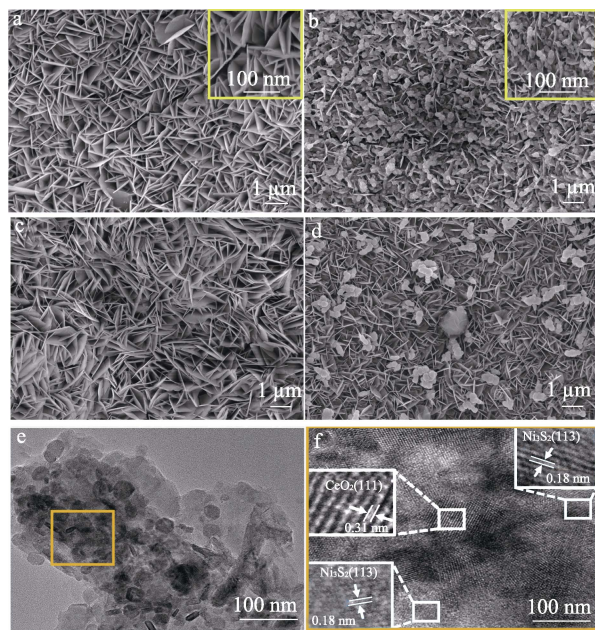


图 4 $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@NF$ (a) 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ (b) 的 SEM 图; 催化反应后 $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@NF$ (c) 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ (d) 的 SEM 图; $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 的 TEM 图 (e) 和 HRTEM 图 (f)

Fig. 4 SEM images of $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@NF$ (a) and $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ (b); SEM images of $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@NF$ (c) and $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ (d) after catalytic reaction; TEM (e) and HRTEM (f) images of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$

从图 4 可以看出, $\text{CeO}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2@NF$ 中具有光滑表面的 CeO_2 纳米片在 NF 上均匀生长 (图 4a)。硫化处理后, 原有较大的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片转变为 Ni_3S_2 纳米颗粒, 并均匀分布在 CeO_2 纳米片上, 使 $\text{Ni}_3\text{S}_2/$

CeO₂@NF 的形貌呈现出具有较大活性比表面积三维结构(图 4b)。经催化反应后, CeO₂-Ni(OH)₂@NF (图 4c) 和 Ni₃S₂/CeO₂@NF (图 4d) 的形貌结构并无明显变化, 表明 Ni₃S₂/CeO₂ 三维异质结构电极能经受碱性溶液和气体逸出时带来的冲击, 具有较好的结构稳定性。从图 4e 可以看出, Ni₃S₂/CeO₂@NF 的纳米颗粒与纳米片紧密结合。从图 4f 可以看出, Ni₃S₂/CeO₂@NF 的面间距为 0.18 和 0.31 nm 的晶格条纹分别对应于 Ni₃S₂ 的(113)晶面和 CeO₂ 的(111)晶面, 进一步证实了 Ni₃S₂/CeO₂ 异质结构成功构建。

图 5 为 Ni₃S₂/CeO₂@NF 的 STEM 图和 EDX 元素映射图。

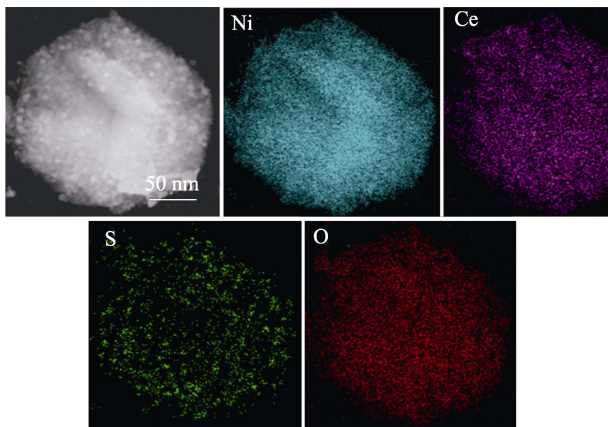


图 5 Ni₃S₂/CeO₂@NF 的 STEM 图和 EDX 元素映射图
Fig. 5 STEM image and EDX elemental mapping of Ni₃S₂/CeO₂@NF

从图 5 可以看出, Ni、Ce、S 和 O 元素在 Ni₃S₂/CeO₂@NF 表面均匀分布。

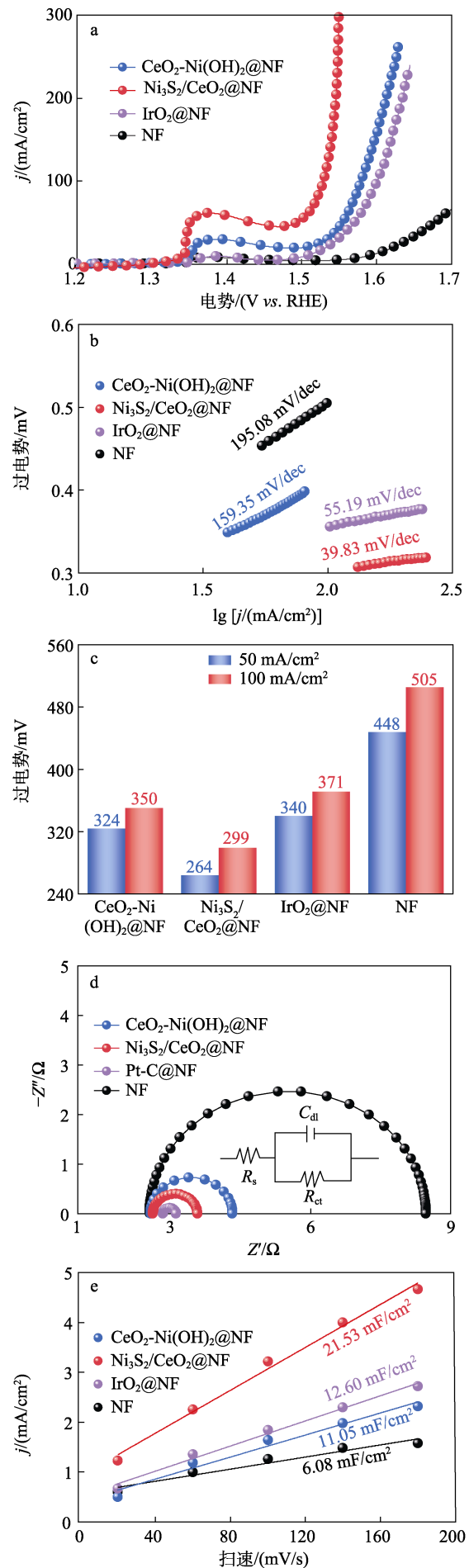
2.2 OER 性能分析

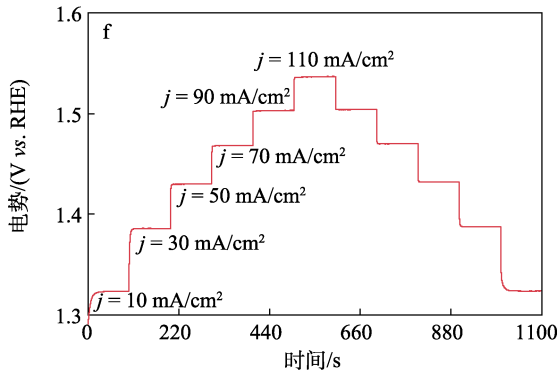
图 6 为各电极的 OER 性能测试结果。

从图 6a 可以看出, Ni₃S₂/CeO₂@NF 的起始电位显著低于 IrO₂@NF、CeO₂-Ni(OH)₂@NF 和 NF。在相同的电流密度 (j) 下, Ni₃S₂/CeO₂@NF 所需过电位最小。

从图 6b 可以看出, Ni₃S₂/CeO₂@NF 的 Tafel 斜率最低, 为 39.83 mV/dec, 低于 IrO₂@NF (55.19 mV/dec)、CeO₂-Ni(OH)₂@NF (159.35 mV/dec) 和 NF (195.08 mV/dec)。Ni₃S₂/CeO₂@NF 表现出的最低起始电位和 Tafel 斜率表明, 其在碱性环境中具有比单组分和贵金属催化剂更优异的电催化性能。

从图 6c 可以看出, 与 CeO₂-Ni(OH)₂@NF (324、350 mV)、IrO₂@NF (340、371 mV) 和 NF (448、505 mV) 电流密度达到 50 和 100 mA/cm² 时所需过电势相比, Ni₃S₂/CeO₂@NF 具有 264 和 299 mV 的最低过电势。





a—LSV 极化曲线; b—Tafel 斜率曲线; c—过电势; d—EIS 曲线; e— C_{dl} 曲线; f—多步电流曲线

图 6 各电极的 OER 性能

Fig. 6 OER performance of various electrodes

从图 6d 可以看出, 得益于 Ni_3S_2 和 CeO_2 之间的强界面协同效应, 电子转移能力的提升使 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 阻抗半圆具有最小的拟合半径 ($R_{ct}=0.37 \Omega$), 显著低于 $\text{CeO}_2\text{-Ni(OH)}_2@NF$ (1.11Ω)、 $\text{IrO}_2@NF$ (0.98Ω) 和 NF (5.51Ω)。

从图 6e 可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 的双电层电容 (C_{dl}) 达到了 21.53 mF/cm^2 , 显著高于 $\text{CeO}_2\text{-Ni(OH)}_2@NF$ (11.05 mF/cm^2)、 $\text{IrO}_2@NF$ (12.60 mF/cm^2) 和 NF (6.08 mF/cm^2), 表明其具有更大的活性比表面积 (ECSA)。

从图 6f 可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 具有平滑的电流阶跃台阶, 表明其在多次电流阶跃中保持了良好的电催化稳定性。这是因为, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 具有三维异质结构, 该结构暴露了更多的活性位点。 CeO_2 提供的氧空位引入了局部电子缺陷, 提升了电子传导性, 同时, Ni 与 Ce 位点之间强烈的电子相互作用进一步增强了 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 的电催化活性。

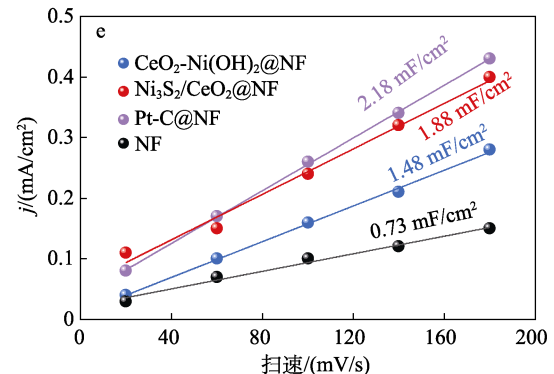
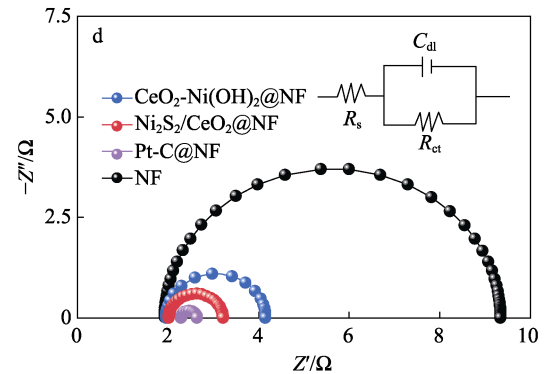
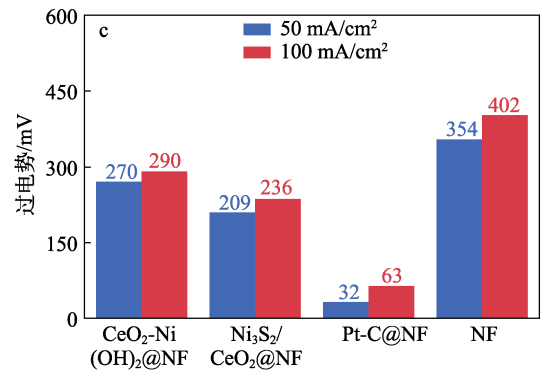
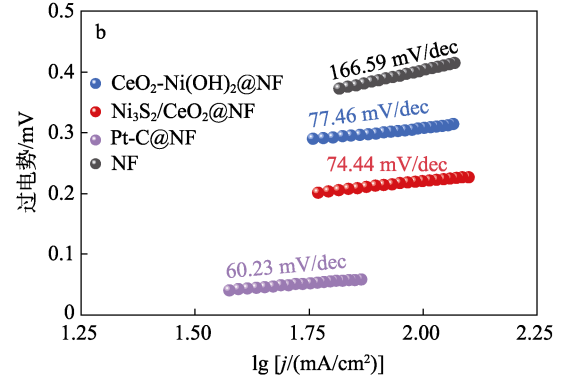
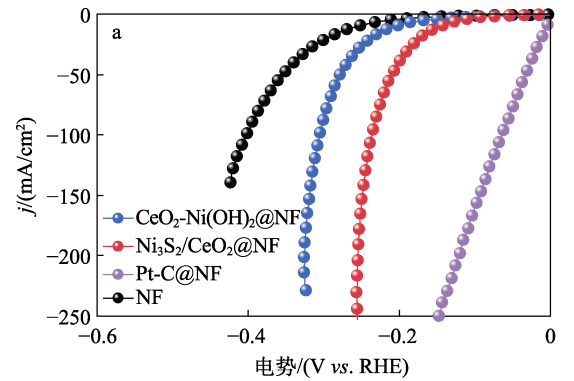
综上所述, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 在碱性介质中展现出良好的 OER 性能。

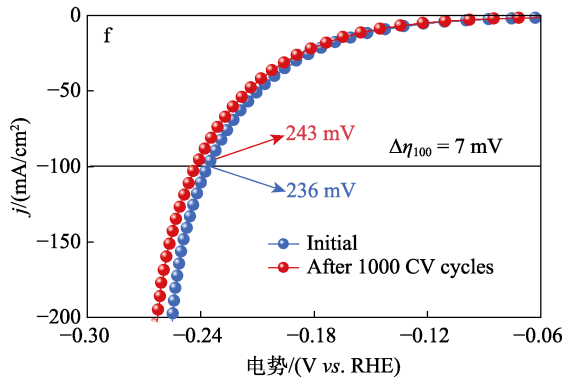
2.3 HER 性能分析

图 7 为各电极的 HER 性能测试结果。

从图 7a 可以看出, 在同一电流密度下, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 起始电位显著低于 $\text{CeO}_2/\text{Ni(OH)}_2@NF$ 和 NF , 但高于 Pt-C@NF 电极, 展现出优异的 HER 性能。

从图 7b 可以看出, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 的 Tafel 斜率 (74.44 mV/dec) 低于 $\text{CeO}_2\text{-Ni(OH)}_2@NF$ (77.46 mV/dec) 和 NF (166.59 mV/dec), 但高于 Pt-C@NF (60.23 mV/dec)。 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CeO}_2@NF$ 表现出的低起始电位和 Tafel 斜率表明, 其在碱性环境中具有比单组分电催化剂更优异的电催化性能。





a—LSV 极化曲线; b—Tafel 斜率曲线; c—过电势; d—EIS 曲线; e— C_{dl} 曲线; f—1000 圈 CV 循环前后 LSV 曲线

图 7 各电极的 HER 性能

Fig. 7 HER performance of various electrodes

从图 7c 可以看出, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 在电流密度达到 50 和 100 mA/cm^2 时所需过电势为 209 和 236 mV, 显著高于 Pt-C@NF (32、63 mV), 显著低于 $CeO_2-Ni(OH)_2@NF$ (270、290 mV) 和 NF (354、402 mV)。

从图 7d 可以看出, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 的阻抗为 1.19 Ω , 虽高于 Pt-C@NF (0.34 Ω), 但明显低于 $CeO_2-Ni(OH)_2@NF$ (2.19 Ω) 和 NF (7.41 Ω), 表明其在 HER 中具备高效的电荷传递能力。

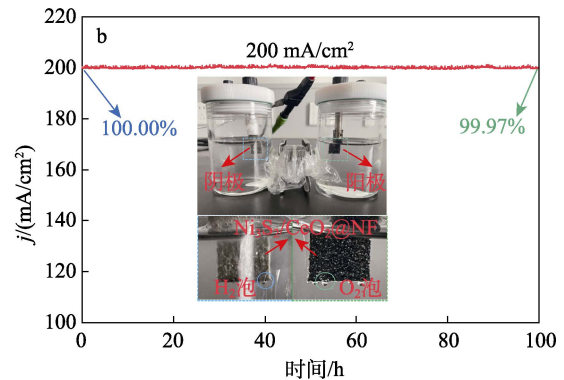
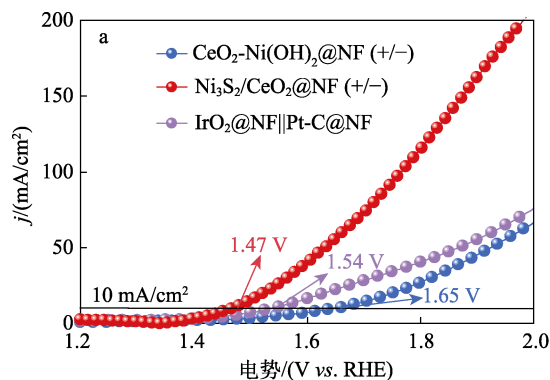
从图 7e 可以看出, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 的 C_{dl} 为 1.88 mF/cm^2 , 仅低于 Pt-C@NF (2.18 mF/cm^2), 但高于 $CeO_2-Ni(OH)_2@NF$ (1.48 mF/cm^2) 和 NF (0.73 mF/cm^2), 表明其具有更大的 ECSA。

从图 7f 可以看出, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 在同一电流密度下多次循环前后电位差仅为 7 mV, 表明其具有良好的电催化稳定性。

综上所述, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 在碱性介质中展现出良好的 HER 性能。

2.4 全水解性能分析

基于 $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 在碱性介质中优异的 OER 和 HER 催化活性, 使用 $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 作为电解槽的阴阳极进行全水解耦合测试, 各电极的全水解性能测试结果及电解槽示意图见图 8。



a—LSV 极化曲线; b—稳定性曲线与电解槽示意图

图 8 各电极的全水解性能

Fig. 8 Overall water-splitting performance of various electrodes

从图 8a 可以看出, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ (+/-) 在 1.47 V 的驱动电压下, 可达到 10 mA/cm^2 的电流密度, 显著低于 $IrO_2@NF||Pt-C@NF$ (1.54 V), 表明其在全水解反应中具有出色的催化性能。从图 8b $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 在 200 mA/cm^2 电流密度下运行 100 h 的计时电流曲线可以看出, 电流曲线整体保持平稳, 水分解过程中电流密度仅下降 0.03%, 表明 $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 具有良好的稳定性和长期耐久性。

表 1 总结了文献报道的催化剂电极的过电位及稳定性。在相同电流密度条件下, $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 表现出最低的驱动电压, 同时其较长的稳定催化时间也进一步验证了其优异的催化性能。

表 1 $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 和文献报道的催化剂电极的全水解性能比较

Table 1 Comparison of overall water-splitting performance of $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ with recently reported catalysts

催化剂电极	电流密度/ (mA/cm^2)	电压/V	稳定时间/h	参考文献
Se- $Co_3O_4@CeO_2/NF$	10	1.49	12 ^①	[26]
Co_4N-CeO_2/GP	10	1.507	50 ^②	[27]
NPZFNs/C/NF	10	1.5	25 ^③	[28]
$Ni_3S_2@NiV-LDH/NF$	10	1.53	160 ^③	[29]
$NiO-Ni_3S_2/NF$	10	1.57	50 ^④	[30]
CoNi LDH- Ni_3S_2/NF	10	1.51	22 ^③	[31]
$Ni_3S_2/CeO_2@NF$	10	1.47	100 ^⑤	本文

①测试电流密度 20 mA/cm^2 ; ②测试电流密度 500 mA/cm^2 ; ③测试电流密度 10 mA/cm^2 ; ④测试电流密度 100 mA/cm^2 ; ⑤测试电流密度 200 mA/cm^2 。

3 结论

采用水热法制备 $CeO_2/Ni(OH)_2@NF$ 后, 在 140 $^\circ C$ 下进行 1 h 硫化, 成功构建了三维异质结构 $Ni_3S_2/CeO_2@NF$ 。

(1) Ni_3S_2 纳米颗粒与 CeO_2 纳米片的紧密结合使

Ni₃S₂/CeO₂@NF 具有较大的 ECSA, Ni₃S₂ 与 CeO₂ 的协同作用提高了电荷转移效率。

(2) 以 Ni₃S₂/CeO₂@NF 为阴阳极的碱性电解槽, 在 200 mA/cm² 电流密度下稳定运行 100 h, 表现出优异的全水解催化性能, 电流密度仅下降 0.03%。

本文设计制备的用于碱性介质中的 Ni₃S₂/CeO₂@NF 表现出卓越的全水解性能, 可以为开发廉价、高效和稳定的电解水催化剂提供新的思路。

参考文献:

- [1] CHEN B (陈斌), XIE H P (谢和平), LIU T (刘涛), *et al.* Principles and progress of advanced hydrogen production technologies in the context of carbon neutrality[J]. *Advanced Engineering Sciences (工程科学与技术)*, 2022, 54(1): 106-116.
- [2] ZHANG Y J (张琨净), ZHANG B S (张宝山), SUN J (孙洁), *et al.* Progress in hydrogen production by water electrolysis and its electrocatalysts[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2022, 35(6): 19-27.
- [3] KAMRAN M, TURZYŃSKI M. Exploring hydrogen energy systems: A comprehensive review of technologies, applications, prevailing trends, and associated challenges[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 96: 112601.
- [4] AHMED S F, MOFIJUR M, NUZHAT S, *et al.* Sustainable hydrogen production: Technological advancements and economic analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(88): 37227-37255.
- [5] ZHANG X H (张溪桓), WANG P J (王鹏杰), WANG M A (王明安), *et al.* Study on a new type of spinel heterostructure catalyst and oxygenevolution reaction[J]. *Plating and Finishing (电镀与精饰)*, 2024, 46(9): 10-18.
- [6] ZHANG Y P (张艳平), GAO P (高鹏), LI J B (李建保), *et al.* Ruthenium dopant in Ni₃N catalyst for electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报)*, 2023, 52(9): 1698-1706.
- [7] LIAO M H (廖漫华), WU Q (吴琪). Advances in electrocatalytic hydrogen evolution from TMD-based heterostructured materials[J]. *Journal of Materials Science & Engineering (材料科学与工程学报)*, 2024, 42(3): 512-522.
- [8] JIANG N (姜楠), LI Y J (李佳优), JIANG B L (蒋博龙), *et al.* Construction of heterostructure Co/NiCoP nanoparticles for hydrogen evolution[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(12): 6345-6353.
- [9] TIAN Z (田臻), KANG J G (康健光), SUN M J (孙梅娟), *et al.* Water electrolysis on transition metal bifunctional catalysts under alkaline conditions[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2022, 30(8): 11-18.
- [10] ZOU X Y (邹祥宇), JIA F H (贾飞宏), WEI X L (卫学玲), *et al.* CoSe₂@NF bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting under alkaline condition[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2235-2240.
- [11] MONTINI T, MELCHIONNA M, MONAI M, *et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(10): 5987-6041.
- [12] WANG X W, WANG J Y, SUN Y F, *et al.* Recent advances and perspectives of CeO₂-based catalysts: Electronic properties and applications for energy storage and conversion[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1089708.
- [13] ZHOU P Y, HAI G T, ZHAO G C, *et al.* CeO₂ as an "electron pump" to boost the performance of Co₄N in electrocatalytic hydrogen evolution, oxygen evolution and biomass oxidation valorization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122364.
- [14] XU S Y, ZHANG P, ZHAO R, *et al.* Engineered oxidation states in NiCo₂O₄@CeO₂ nanourchin architectures with abundant oxygen vacancies for enhanced oxygen evolution reaction performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148787.
- [15] PATEL K B, MARIYASELVAKUMAR M, VYAS G, *et al.* Nickel oxide doped ceria nanoparticles (NiO@CeO₂) for boosting oxygen evolution reaction and enhancing stability[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 649: 159212.
- [16] WANG S W, GENG Z, BI S H, *et al.* Recent advances and future prospects on Ni₃S₂-based electrocatalysts for efficient alkaline water electrolysis[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(4): 659-683.
- [17] DU X Q, YANG Z, LI Y, *et al.* Controlled synthesis of Ni(OH)₂/Ni₃S₂ hybrid nanosheet arrays as highly active and stable electrocatalysts for water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(16): 6938-6946.
- [18] WEI X L (卫学玲), GUO Y C (郭宇晨), JIA F H (贾飞宏), *et al.* NiSe₂/Ni(OH)₂/TM heterogeneous integrated electrode for promoting alkaline oxygen evolution[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2023, 54(5): 5107-5112.
- [19] GUO Y C (郭宇晨), JIA F H (贾飞宏), ZOU X Y (邹祥宇), *et al.* Construction of MoSe₂/CoSe₂ heterostructure and its electrocatalytic hydrogen evolution performance[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment (材料热处理学报)*, 2023, 44(6): 46-53.
- [20] WU Q, GAO Q P, SUN L M, *et al.* Facilitating active species by decorating CeO₂ on Ni₃S₂ nanosheets for efficient water oxidation electrocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(3): 482-489.
- [21] SU H, JIANG J, SONG S J, *et al.* Recent progress on design and applications of transition metal chalcogenide-associated electrocatalysts for the overall water splitting[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 44: 7-49.
- [22] WANG F, WEI M, EVANS D G, *et al.* CeO₂-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO₂[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 5773-5783.
- [23] AN Y M, HUANG B L, WANG Z L, *et al.* Constructing three-dimensional porous Ni/Ni₃S₂ nano-interfaces for hydrogen evolution electrocatalysis under alkaline conditions[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(32): 10700-10706.
- [24] JIN C Q, ZHAI P B, WEI Y, *et al.* Ni(OH)₂ templated synthesis of ultrathin Ni₃S₂ nanosheets as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Small*, 2021, 17(33): 2102097.
- [25] ZHAO Q Q, ZHAO B, LONG X, *et al.* Interfacial electronic modulation of dual-monodispersed Pt-Ni₃S₂ as efficacious bi-functional electrocatalysts for concurrent H₂ evolution and methanol selective oxidation[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 80.
- [26] DU X Q, DING Y Y, ZHANG X S, *et al.* Selectively Se-doped Co₃O₄@CeO₂ nanoparticle-dotted nanoneedle arrays for high-efficiency overall water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562: 150227.
- [27] SUN H M, TIAN C Y, FAN G L, *et al.* Boosting activity on Co₄N porous nanosheet by coupling CeO₂ for efficient electrochemical overall water splitting at high current densities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 1910596.
- [28] CHEN W Z, LIU P Y, ZHANG L, *et al.* High-efficient and durable overall water splitting performance by interfacial engineering of Fe-doped urchin-like Ni₂P/Ni₃S₂ heterostructure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130434.
- [29] LIU Q Q, HUANG J F, ZHAO Y J, *et al.* Tuning the coupling interface of ultrathin Ni₃S₂@NiV-LDH heterogeneous nanosheet electrocatalysts for improved overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(18): 8855-8863.
- [30] PENG L S, SHEN J J, ZHENG X Q, *et al.* Rationally design of monometallic NiO-Ni₃S₂/NF heteronanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 345-351.
- [31] LIU Y T, ZHAO Y W, ZHANG Y Q, *et al.* Hierarchical three-dimensional CoNi LDH-Ni₃S₂ supported on Ni foam as a stable and efficient electrocatalytic material for overall water splitting[J]. *Electroanalysis*, 2023, 35(3): e202200251.