

NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs 电极用于 尿素辅助碱性析氧

卫学玲, 包维维*, 邹祥宇, 李文虎, 蒋鹏, 艾桃桃

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 具有较高过电势的阳极析氧反应 (OER) 是电解水的关键半反应。利用理论过电势为 0.37 V 的尿素氧化反应 (UOR) 来降低阳极反应过电势。采用水热法在泡沫镍 (NF) 基底上原位构建 NF@Ni₃S₄ 后, 利用电化学沉积的方法在 NF@Ni₃S₄ 表面生长 CoFe-LDHs, 得到异质核壳结构 NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs 电极。在尿素辅助碱性析氧反应过程中, 该电极的分级结构可加快对中间产物的吸附和质子的解吸速率。在浓度为 1 mol/L KOH 电解液中, 该电极在 283 mV 的过电势下可驱动 100 mA/cm² 的电流密度, 塔菲尔斜率为 55.9 mV/dec。在浓度为 0.10、0.33 和 0.50 mol/L 尿素与 1 mol/L KOH 混合电解液中, 该电极均仅需 1.33 V vs. RHE 电压即可获得 10 mA/cm² 的电流密度。在 0.33 mol/L 尿素和 1 mol/L KOH 混合电解液中, 该电极可稳定运行 20 h。

关键词: 析氧反应; 尿素氧化; 电解水; 催化电极; 核壳结构; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ116.2; TQ151 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0349-07

NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs electrode for urea-assisted alkaline oxygen evolution reaction

WEI Xueling, BAO Weiwei*, ZOU Xiangyu, LI Wenhui, JIANG Peng, AI Taotao

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

Abstract: Anodic oxygen evolution reaction (OER) with high overpotential is the key half reaction of water electrolysis. Urea oxidation reaction (UOR) with a theoretical overpotential of 0.37 V was used to decrease the anodic overpotential. Heterogeneous core-shell structure NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs electrode was synthesized *via* electrochemical deposition of CoFe-LDHs on NF@Ni₃S₄ which was constructed *in situ* on nickel foam (NF) substrate by hydrothermal method. The hierarchical structure of NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs electrode accelerated the adsorption of intermediate products and the proton desorption on the electrode surface in the process of urea-assisted OER. At a current density of 100 mA/cm², the electrode presented an overpotential of 283 mV in 1 mol/L KOH electrolyte with a Tafel slope of 55.9 mV/dec. In the mixed electrolyte of 0.10, 0.33 and 0.50 mol/L urea and 1 mol/L KOH, the electrode required 1.33 V vs. RHE to obtain the current density of 10 mA/cm². In 0.33 mol/L urea and 1 mol/L KOH electrolyte, the electrode could maintain stability for 20 h.

Key words: oxygen evolution reaction (OER); urea oxidation; electrolysis water; catalytic electrode; core-shell structure; electro-organic chemistry and industry

能效高且无污染的新型能源可有效解决传统能源枯竭以及相应环境问题^[1]。氢能源具有能量密度高、零碳排放的优势, 是从化石能源向清洁、可持续

氢能源转变的最佳候选能源。在现有的制氢技术中, 电解水制氢已被证明是存储太阳能、风能等可再生能源的一种有前途的方法^[2]。电解水通常包括阳极析氧

收稿日期: 2022-06-28; 定用日期: 2022-08-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220602

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51504147)

作者简介: 卫学玲 (1980—), 女, 硕士, 工程师, E-mail: weixling0808@163.com。联系人: 包维维 (1982—), 女, 博士, 副教授, E-mail: baowei1834@163.com。

(OER) 和阴极析氢 (HER) 两个半反应。其中, OER 是一个缓慢而复杂的电子转移过程^[3], 需要比 HER 更高的电势。利用更易氧化的阳极反应来辅助 OER 是当前研究的一个方向。将尿素 [CO(NH₂)₂]、甲醇、甘油、肼等作为电解质添加到电解液中^[4], 可降低阳极的反应电势。尿素存在于农业排水以及人类和动物尿液中, 且尿素氧化反应 (UOR) 的理论过电势为 0.37 V, 低于 OER 的 1.23 V^[5]。然而, UOR [CO(NH₂)₂+6OH⁻→N₂+5H₂O+CO₂+6e⁻] 涉及 6 电子转移, 迫切需要催化剂来加速多电子耦合进程^[6]。通常, 废水中尿素含量具有波动性, 因此, 开发高效价廉且适应性强的催化电极十分必要。

过渡金属化合物是电催化剂的研究热点之一^[7]。其中, 硫族过渡金属化合物因具有良好的活性和对氢的强亲和力而备受关注, 但该系列催化剂对氢的解吸附能力差^[8]。研究者们通过构建异质界面^[9]或杂原子掺杂^[10]等多种策略来提高其催化性能。FU 等^[11]以硫脲和钼酸钠为原料, 1050 °C 氢气气氛中处理 30 min 的泡沫镍 (NF) 为基底, 在 180 °C、24 h 的水热条件下合成 MoS₂/Ni₃S₂, 通过表征和电化学测试证实异质结构有利于氢和含氧中间体的化学吸附, 可提高析氧效率, 但预处理泡沫镍的过程能耗高、制备环境要求严苛, 不利于扩大生产。此外, 过渡金属的层状双氢氧化物 (LDHs) 催化剂具有制备重复性好、组分可调等优点, 但其导电性差且易团聚^[12]。研究表明, 构筑分级结构^[13]或与导电材料耦合^[14]是解决此类问题的有效策略。CHEN 等^[15]以 NH₄F、Co(NO₃)₂·6H₂O、FeSO₄·7H₂O 和尿素为原料, 采用水热法 (120 °C, 10 h) 在泡沫镍上合成 Co₄Fe₂-LDHs/Co(OH)₂ 分级结构电极, 该电极有效避免了 LDHs 的团聚, 在 1 mol/L KOH 电解液中驱动 50 mA/cm² 电流密度仅需 359 mV 过电势, 并证实原位生长法制备一体电极可避免涂覆过程中胶黏剂造成活性位点减少。在众多候选基底中, 泡沫镍具有良好的商用性, 其良好的导电性和丰富的通道可以为催化剂的原位生长提供巨大的比表面积。

基于此, 本研究拟在泡沫镍基底上原位构筑的 Ni₃S₄ 纳米片为核、CoFe-LDHs 为壳的核壳结构 NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs 一体电极, 研究其尿素辅助碱性电解水催化性能。该电极将具有 3D 异质分级纳米结构, Ni₃S₄ 纳米片确保稳定和有效的电子传输路径, 利用 CoFe-LDHs 增加电极的比表面积和催化活性位点; 非均相界面的合理构建将对调节活性中心的电子分布和优化电极的化学吸附能力起到重要作用, 有利于提升电解水的效率, 为开发用于尿素辅助碱性电解水的催化电极提供实验支撑。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

CS(NH₂)₂、Co(NO₃)₂·6H₂O、FeSO₄·7H₂O、KOH、尿素, 分析纯, 无水乙醇 (质量分数 ≥99.7%)、HCl (质量分数 37%), 国药集团化学试剂有限公司。

利用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司, Cu 靶, K_α, λ=0.15406 nm) 进行物相和晶体结构表征, 扫描速度为 10 (°)/min, 2θ 为 10°~80°。采用 Thermo Scientific Escalab 250Xi 型 X 光电子能谱仪 (美国赛默飞世尔公司) 测试电极表面的元素组成和价态。利用 JSM-7610F 型场发射扫描电子显微镜和 JEOL-2100F 透射电子显微镜以及能谱仪 (日本电子株式会社) 进行形貌和元素分布测试。

1.2 电极的制备

将泡沫镍 (*d*=1.5 mm, 孔隙率 98%, 昆山广嘉源新材料有限公司) 裁成 10 mm×40 mm, 依次用 1 mol/L HCl、无水乙醇、去离子水超声清洗 0.5 h 后, 在 60 °C 烘箱中恒温干燥 6 h, 记作 NF。

将 0.004 g (0.05 mmol) CS(NH₂)₂ 溶于 35 mL 去离子水中, 超声处理 10 min 后将溶液倒入 30 mL 聚四氟乙烯内胆中, 再放入 1 片 NF, 密封不锈钢高压反应釜, 升温至 100 °C 反应 4 h。反应结束后, 待反应釜自然冷却至室温, 取出内胆中的 NF, 用去离子水和无水乙醇交替清洗 3 次后, 置于恒温干燥箱 (60 °C, 6 h) 中烘干, 得到 NF@Ni₃S₄。

将 0.026 g (0.1 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.056 g (0.2 mmol) FeSO₄·7H₂O 溶于 50 mL 去离子水中, 超声溶解 10 min 形成均匀溶液, 以 Pt 片电极为对电极 (CE), 饱和甘汞电极为参比电极 (RE), 制备的 NF@Ni₃S₄ 为工作电极 (WE), 在 -1.0 V 电压下进行 300 s 电化学沉积反应, 与制备的 NF@Ni₃S₄ 后续清洗和干燥条件一致, 制备得到 NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs 电极 (简称 NF@Ni₃S₄@CoFe)。根据 NF 在负载前后质量变化得到 NF@Ni₃S₄@CoFe 的催化剂负载量为 2.2 mg/cm²。该电极的具体制备流程如图 1 所示。

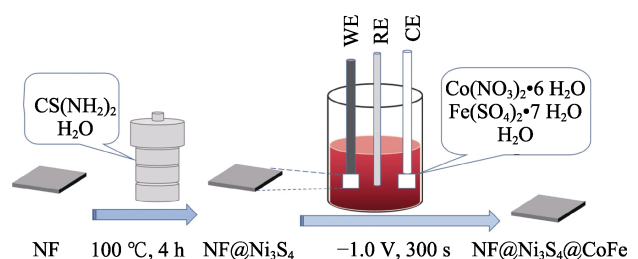


图 1 NF@Ni₃S₄@CoFe 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of NF@Ni₃S₄@CoFe

与合成 NF@Ni₃S₄@CoFe 所用试剂浓度和流程一致, 用 NF 代替 NF@Ni₃S₄ 可制备出 NF@CoFe 电极。

1.3 电化学性能测试实验

在以碳棒为对电极、Hg/HgO 电极为参比电极、制备电极为工作电极的三电极系统中进行电化学测试。电解液为 1 mol/L KOH 与 *x* mol/L 尿素的 100 mL 水溶液, 其中 *x*=0、0.10、0.33 和 0.50。利用循环伏安法 (CV) 测试双电层电容 (*C_{dl}*); 利用线性扫描伏安法 (LSV) 测试催化活性, 对测得数据进行可逆电势^[11]转换; 通过交流阻抗法 (EIS) 测试阻抗的大小; 利用恒电流表征电极的耐久性。

2 结果与讨论

2.1 结构表征与形貌分析

2.1.1 XRD 和 XPS 分析

电极的 XRD 谱图如图 2 所示。

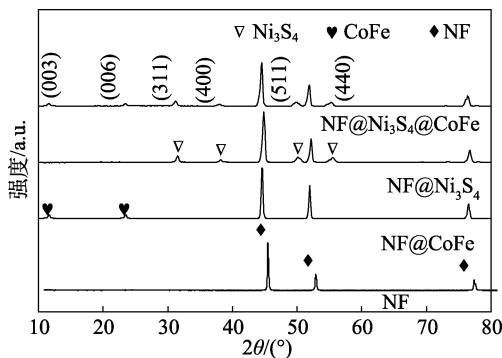
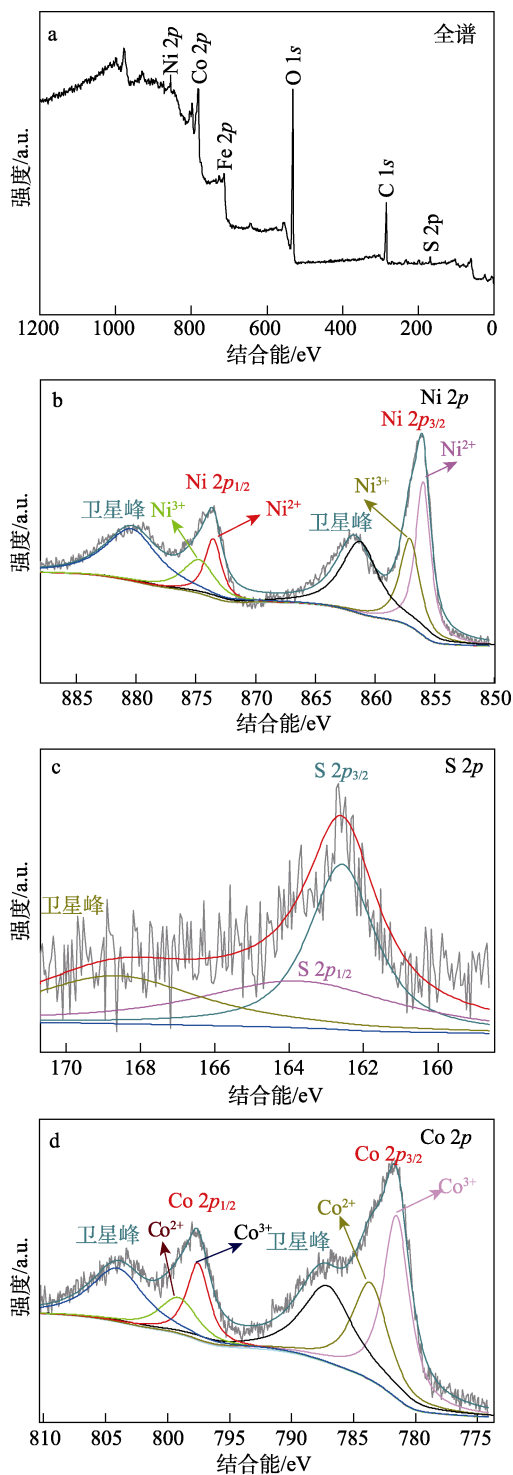


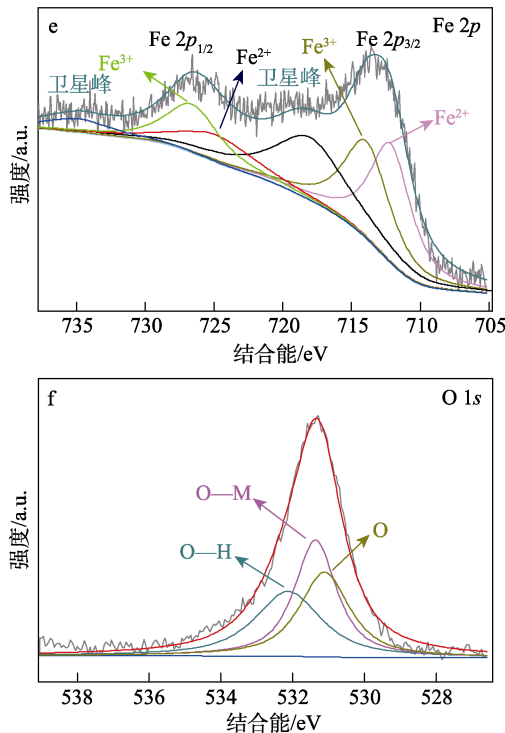
图 2 电极的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of electrodes

图 2 中, 2θ=44.5°、51.8°、76.4°处归属于基底 NF (JCPDS No. 04-0850) 衍射峰; 2θ=11.6°和 23.4°处的衍射峰对应 CoFe-LDHs (JCPDS No. 40-0216) 的(003)和(006)晶面; 2θ=31.3°、37.9°、50.0°和 54.7°处的衍射峰归属于 Ni₃S₄ (JCPDS No. 47-1739) 的(311)、(400)、(511)和(440)晶面。综上, 说明成功地制备出目标电极。

NF@Ni₃S₄@CoFe 的 XPS 谱图如图 3 所示。所有元素的结合能均采用 C 1s 标准峰进行校准。图 3a 为电极的全谱图, 可以看出, 其表面由 Co、Fe、Ni、S 和 O 元素组成。图 3b 为 Ni 2p 的 XPS 谱图, 在结合能为 855.4、856.5、873.0 和 874.2 eV 处分别对应 Ni²⁺ 2p_{3/2}、Ni³⁺ 2p_{3/2}、Ni²⁺ 2p_{1/2} 和 Ni³⁺ 2p_{1/2} 峰, 这 4 个峰表明样品表面同时存在 2 价和 3 价的镍离子^[16]。图 3c 为 S 2p 的 XPS 谱图, 图中位于 162.4 和 163.6 eV 的两个峰分别对应于 S²⁻ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道能级^[17], 说明 Ni₃S₄ 是以 Ni₂S₃ 和 NiS 的形式存在。图 3d 为 Co 2p 的 XPS 谱图, 781.4 和 797.5 eV 处的结合能分别对应 Co 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 781.1 和 797.1 eV 处结合能对应于 Co³⁺, 783.2 和 798.6 eV 处的结合能则对应

于 Co²⁺, 787.1 和 803.5 eV 处的结合能为卫星峰, 表明复合电极中 Co³⁺ 和 Co²⁺ 同时存在^[18]。图 3e 为 Fe 2p XPS 谱图, 结合能为 711.7 和 724.4 eV 处对应于 Fe²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰, 而结合能为 713.5 和 726.2 eV 对应的峰分别来自 Fe³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 其他峰分别是卫星峰^[19], 说明电极表面含有 Fe²⁺ 和 Fe³⁺。图 3f 为 O 1s 的 XPS 谱图, 结合能为 530.9 eV 处的峰属于晶格氧 (O), 结合能为 531.2 eV 处的峰对应于金属氧键 (O—M), 结合能为 532.1 eV 处的峰归属于氢氧键^[18]。综上表明, 成功地制备了 NF@Ni₃S₄@CoFe 电极。

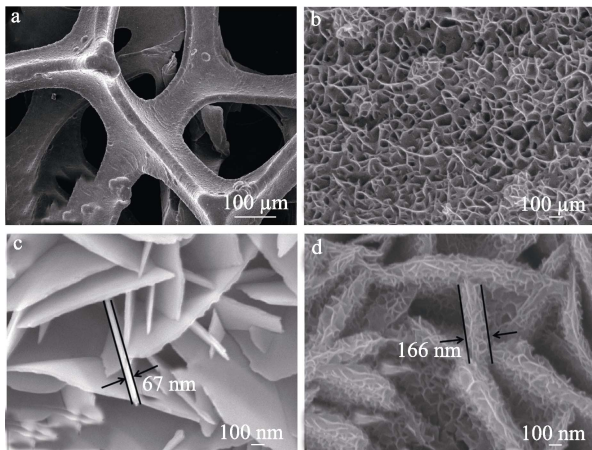




a—全谱；b—Ni 2p；c—S 2p；d—Co 2p；e—Fe 2p；f—O 1s
图 3 NF@Ni₃S₄@CoFe 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of NF@Ni₃S₄@CoFe

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

电极的 SEM 图如图 4 所示。从图 4a 可以看出，基底 NF 具有三维空间结构。

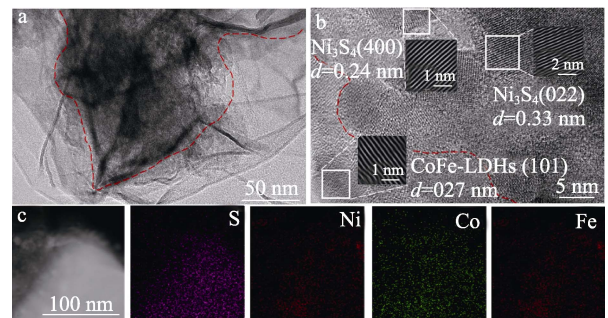


a—NF；b—NF@CoFe；c—NF@Ni₃S₄；d—NF@Ni₃S₄@CoFe
图 4 电极的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of electrodes

从图 4b 可以看出，二维层状的 CoFe-LDHs 紧密地生长在 NF 表面。图 4c 为 NF@Ni₃S₄ 的 SEM 图，表面光滑的 Ni₃S₄ 纳米片交错生长于基底表面，厚度约为 67 nm；经过电化学沉积后 NF@Ni₃S₄@CoFe 的 SEM 照片如图 4d 所示，Ni₃S₄ 纳米片表面均匀地覆盖着 CoFe-LDHs，形成致密的三维阵列结构，该异质结的厚度约为 166 nm，比前驱体 Ni₃S₄ 增加了 99 nm，

从而证实了 CoFe-LDHs 与 Ni₃S₄ 成功复合形成异质结构，进而能够大幅度地提高活性面积。

利用 TEM 对 NF@Ni₃S₄@CoFe 进行表征，结果如图 5 所示。从图 5a 可以看出，Ni₃S₄@CoFe 为核壳结构，结合 SEM 可知，Ni₃S₄ 为核层，CoFe-LDHs 为壳层。图 5b 为通过晶格分析软件对 HRTEM 图进行标定分析结果，图中间距为 0.33 和 0.24 nm 的晶格条纹分别对应于 Ni₃S₄ 的(022)和(400)晶面；晶格间距为 0.27 nm 归属于 CoFe-LDHs 的(101)晶面。从图 5c 的元素映射谱图中可以看出，纳米阵列中包含 S、Ni、Co 和 Fe 元素。



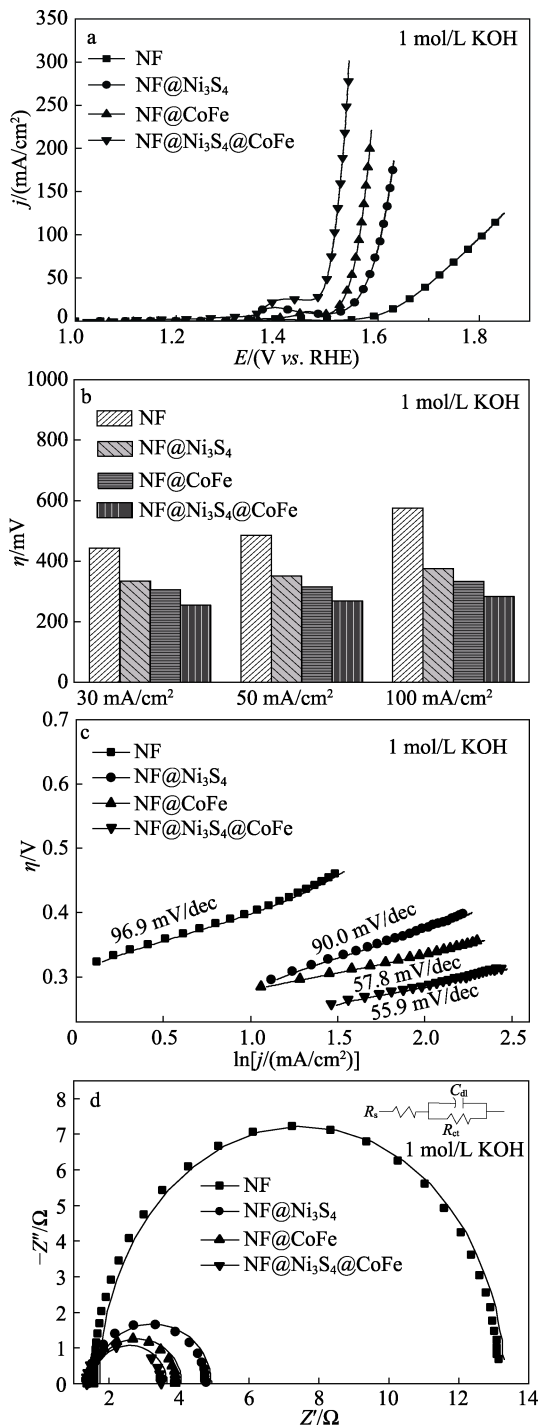
a—TEM 图；b—HRTEM 图；c—元素映射图
图 5 NF@Ni₃S₄@CoFe 的微观形貌及元素分布图
Fig. 5 Morphology and elements distribution of NF@Ni₃S₄@CoFe

2.2 电催化性能分析

2.2.1 OER 催化性能分析

电极在 1 mol/L KOH 中的 OER 催化性能测试结果如图 6 所示。在图 6a 所示的 LSV 曲线中，在相同电压下，NF@Ni₃S₄@CoFe 比 NF@CoFe、NF@Ni₃S₄ 和基底 NF 驱动的电流密度 (*j*) 都大。从图 6b 可见，NF@Ni₃S₄@CoFe 在获得 30、50 和 100 mA/cm² 电流密度所需过电势 (η) 分别为 254、269 和 283 mV，均低于其他电极。这符合通过密度泛函理论计算得到的核壳结构为元素间发挥协同作用提供良好的界面，并加速对含氧中间体吸附的规律^[14]，即在 NF@Ni₃S₄@CoFe 电极中，CoFe-LDHs 与 Ni₃S₄ 协同诱导了催化反应过程中水的解离，进而加速了氢吸附。用 Tafel 公式^[20]可计算出 Tafel 斜率，Tafel 值越小，说明在相同电流密度下，催化过程所需过电势越低。电极的 Tafel 斜率如图 6c 所示。NF@Ni₃S₄@CoFe 的 Tafel 斜率为 55.9 mV/dec，比 NF@CoFe (57.8 mV/dec)、NF@Ni₃S₄ (90.0 mV/dec) 和 NF (96.9 mV/dec) 小，说明在碱性电解液中三维异质结构具有更为强劲的 OER 动力。在 0.7 V 电压下测试阻抗，利用欧姆电阻 (*R_s*)、电荷转移阻抗 (*R_{ct}*) 和 *C_{dl}* 组成的等效电路对测得数据进行拟合，结果如图 6d 所示。经计算，NF、NF@Ni₃S₄、NF@CoFe 和 NF@Ni₃S₄@CoFe 的

R_{ct} 值分别为 11.6、3.4、2.5 和 2.1 Ω , 说明在相同电压下, NF@Ni₃S₄@CoFe 可更快速地驱动电荷转移。

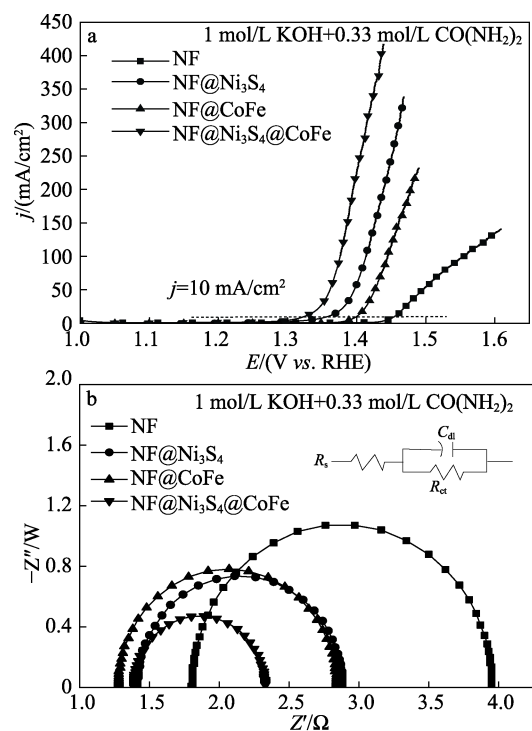


a—LSV; b—过电势; c—Tafel 斜率; d—EIS
图 6 电极的 OER 催化活性
Fig. 6 OER catalytic activity of electrodes

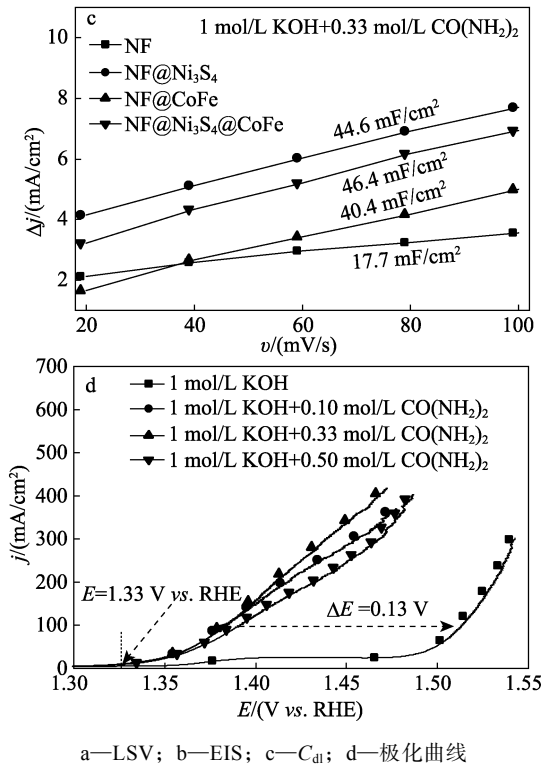
2.2.2 UOR 催化性能分析

为降低阳极反应电势, 研究在易被氧化的尿素辅助下电极的碱性催化效果。通常生活污水中尿素的浓度为 0.33 mol/L^[21], 因此, 选择在 1 mol/L KOH 和 0.33 mol/L 尿素混合电解液中测试电极的催

化效果, 结果如图 7 所示。通常将获得 10 mA/cm² 的电流密度所需的电势称为起始电势, 从图 7a 可以看出, NF@Ni₃S₄@CoFe 的起始电势比 NF@Ni₃S₄ 和 NF@CoFe 明显低很多, 这归因于核壳异质界面诱导电荷再分配, 从而提升了 NF@Ni₃S₄@CoFe 对 6 电子转移的能力。图 7b 为 0.45 V 电压下的阻抗图谱, 其中, R_{ct} 值大小依次为: NF@Ni₃S₄@CoFe < NF@Ni₃S₄ < NF@CoFe < NF, 表明复合电极可加快对中间产物的吸附和质子的解吸速率, 提高了电荷转移速率。图 7c 为依据文献[19]方法得到的 C_{dl} 拟合直线图, NF@Ni₃S₄@CoFe、NF@Ni₃S₄、NF@CoFe 和 NF 的 C_{dl} 值分别为 46.4、44.6、40.4 和 17.7 mF/cm²。说明三维结构参与反应的活性面积最大, 提供的活性位点最多。为考察 NF@Ni₃S₄@CoFe 对电解液浓度变化的适应性, 分别在含有 1 mol/L KOH 以及 1 mol/L KOH 与 0.10、0.33 和 0.50 mol/L 尿素的混合电解液中测试催化性能, 结果如图 7d 所示。从图中可以看出, 在含尿素的电解液中起始电势均为 1.33 V vs. RHE; 且相同测试电压下驱动的电势均高于无尿素电解液。在 1 mol/L KOH 与 0.33 mol/L 尿素的混合电解液中, 驱动 100 mA/cm² 电流密度时所需电势比 1 mol/L KOH 电解液低 0.13 V; 说明尿素的引入可大大提高整个系统的反应动力。当尿素浓度从 0.10 mol/L 增加到 0.33 mol/L 时, 电极的催化活性增加, 符合扩散性机理^[22]; 当尿素浓度增至 0.50 mol/L 时, 电极的催化活性有所降低, 这是由于大量的尿素分子在反应过程中产生过多的含氧中间体与 OH⁻ 产生竞争, 抑制了水分解效率。



a—LSV; b—EIS
图 7 电极的 UOR 催化性能分析
Fig. 7 UOR catalytic performance analysis of electrodes



a—LSV; b—EIS; c— C_{dl} ; d—极化曲线
图 7 电极的 UOR 催化活性

Fig. 7 UOR catalytic activity of electrodes

表 1 列举了部分以 NF 为基底的过渡金属催化电极在 UOR 过程中驱动 100 mA/cm² 电流密度所需电势。其中，电解液为 1 mol/L KOH+x mol/L 尿素。

表 1 不同催化剂的 UOR 性能

Table 1 UOR performance of different catalysts

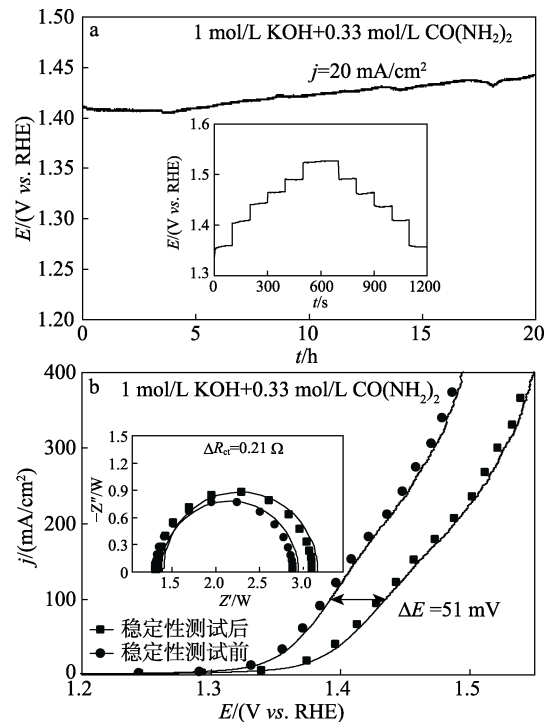
负载催化剂	电解液/ (mol/L)	负载量/ (mg/cm ²)	电势/ (V vs. RHE)	参考文献
Cu:α-Ni(OH) ₂	1+0.33	6.5	1.41	[22]
MoP@NiCo-LDH	1+0.33	1.5	1.48	[23]
Cu _{6.2%} -Co(OH) ₂	1+0.33	3.1	1.39	[24]
Ni ₃ N/Ni _{0.2} Mo _{0.8} N	1+0.33	2.5	1.36	[25]
Ni ₁ FeN/Ni ₃ N	1+0.50	—	1.35	[26]
Ni ₃ S ₄ @CoFe	1+0.33	2.2	1.38	本文

注：“—”代表无数据。

由表 1 可知，在 UOR 过程中，NF@Ni₃S₄@CoFe 驱动 100 mA/cm² 电流密度时所需电势仅为 1.38 V vs. RHE，说明其具有明显的 UOR 催化优势。

稳定性是实现电极工业化应用的一个重要指标，因此，在 1 L [1 mol/L KOH+0.33 mol/L 尿素] 电解液中对 NF@Ni₃S₄@CoFe 进行 20 h 恒电流 (20 mA/cm²) 测试，结果如图 8a 所示，电压由 1.41 V vs. RHE 升至 1.44 V vs. RHE，仅增加 30 mV，说明该电极具有较好的耐久性。在 0~600 s 内电流密度从 10 mA/cm² 增加到 270 mA/cm²，再逆向从

270 mA/cm² 降低到 10 mA/cm² 进行多步电流测试，结果如图 8a 内插图所示。测试区间内电压波动不大，正向与逆向驱动相同电流密度所需的电压几乎相同，表明该电极具有优异的传质性。对其在稳定性测试前后的 LSV 曲线和 0.4 V 电压下的阻抗图谱进行对比，结果如图 8b 和内插图所示。从图中可以看出，稳定性测试前后驱动 100 mA/cm² 的电流所需电压仅增加了 51 mV， R_{ct} 增加了 0.21 Ω。综上，NF@Ni₃S₄@CoFe 具有良好的稳定性。



a—20 h 恒电流稳定性 (内插图为多步电流曲线); b—稳定性测试前后 LSV 曲线 (内插图为 EIS)

图 8 NF@Ni₃S₄@CoFe 的 UOR 稳定性
Fig. 8 UOR stability of NF@Ni₃S₄@CoFe

3 结论

采用水热和电化学沉积相结合的方法在泡沫镍上原位构筑了三维核壳结构催化电极。得益于分级结构，NF@Ni₃S₄@CoFe 具有较高的暴露表面，为电子和离子提供了多层次的传输路径；同时，CoFe-LDHs 和 Ni₃S₄ 协同诱导了电解反应过程中水的解离和氢吸附。在尿素的辅助下可降低阳极反应电势，在 1 mol/L KOH 与 0.33 mol/L 尿素的混合电解液中，驱动 100 mA/cm² 电流密度时所需电势仅为 1.38 V vs. RHE，比 1 mol/L KOH 电解液低 0.13 V，20 h 恒电压测试中驱动 20 mA/cm² 电流密度所需电压仅增加了 30 mV，展示出较高的碱性尿素催化活性。该电极对电解质的波动适应性好。本研究为治理尿素废水以及尿素协助碱性条件制氢提供了实验支撑。

参考文献:

- [1] ANJUM M A, JEONG H Y, LEE M H, *et al.* Efficient hydrogen evolution reaction catalysis in alkaline media by all-in-one MoS₂ with multifunctional active sites[J]. *Advanced Materials*, 2020, 30(20): 1707105-1707113.
- [2] WANG H X (王红霞), XU W Y (徐婉怡), ZHANG Z X (张早校). Development status and suggestions of green hydrogen energy produced by water electrolysis from renewable energy[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(S1): 118-131.
- [3] CHEN B W (陈保卫), GAO W J (高文君), DU S M (杜庶铭), *et al.* Synthesis and catalytic performance comparison of rod-shaped FeS₂/NiS₂ and FeP/Ni₂P[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2467-2473.
- [4] WANG C, LU H L, MAO Z Y, *et al.* Bimetal schottky heterojunction boosting energy-saving hydrogen production from alkaline water via urea electrocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(21): 2000556-2000565.
- [5] YANG X Y, KANG L Y, WEI Z M, *et al.* A self-sacrificial templated route to fabricate CuFe prussian blue analogue/Cu(OH)₂ nanoarray as an efficient pre-catalyst for ultrastable bifunctional electro-oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130139-130145.
- [6] LI J N, LI J P, GONG M, *et al.* Catalyst design and progresses for urea oxidation electrolysis in alkaline media[J]. *Topics in Catalysis*, 2021, 64: 532-558.
- [7] LI Y, HU L S, ZHENG W R, *et al.* Ni/Co-based nanosheet arrays for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 360-368.
- [8] DURATE M F, ROCHA I M, FUGUEIRDEDO J L, *et al.* CoMn-LDH@carbon nanotube composites: Bifunctional electrocatalysts for oxygen reactions[J]. *Catalysis Today*, 2018, 301: 17-24.
- [9] HU J, ZHANG C X, ZHANG Y Z, *et al.* Interface modulation of MoS₂/metal oxide heterostructures for efficient hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Small*, 2020, 16(28): 2002212-2002220.
- [10] WANG X, LIU C K, LI Q, *et al.* 3D heterogeneous Co₃O₄@Co₃S₄ nanoarrays grown on Ni foam as a binder-free electrode for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(12): 309-315.
- [11] FU Q, HAN J C, WANG X J, *et al.* 2D transition metal dichalcogenides: Design, modulation, and challenges in electrocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): 1907818-1907841.
- [12] CAO J M, ZHOU J, ZHANG Y F, *et al.* Dominating role of aligned MoS₂/Ni₃S₂ nanoarrays supported on three-dimensional Ni foam with hydrophilic interface for highly enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(2): 1752-1760.
- [13] MOHAMMED-IBRAHIM J. A review on NiFe-based electro catalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227375-227424.
- [14] HUA L Y, ZENG X, WEI X Q, *et al.* Interface engineering for enhancing electrocatalytic oxygen evolution of NiFe LDH/NiTe heterostructures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119014-119020.
- [15] CHEN J D, ZHENG F, ZHANG S J, *et al.* Interfacial interaction between FeOOH and Ni-Fe LDH to modulate the local electronic structure for enhanced OER electrocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 11342-11351.
- [16] ZHOU L X, GUO M C, LI Y, *et al.* One-step synthesis of wire-in-plate nanostructured materials made of CoFe-LDH nanoplates coupled with Co(OH)₂ nanowires grown on Ni foam for high-efficiency oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(29): 4218-4221.
- [17] DU X Q, LI J X, ZHANG X S, *et al.* Fe and Cu dual-doped Ni₃S₄ nanoarray with less low-valence Ni species for boosting water oxidation reaction[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(4): 1594-1602.
- [18] WANG H Q, ZHANG W J, ZHANG X W, *et al.* Multi-interface collaboration of graphene cross-linked NiS-NiS₂-Ni₃S₄ polymorph foam towards robust hydrogen evolution in alkaline electrolyte[J]. *Nano Research*, 2021, 14: 4857-4864.
- [19] ZHANG Y X, YANG M, JIANG X, *et al.* Self-supported hierarchical CoFe-LDH/NiCo₂O₄/NF core-shell nanowire arrays as an effective electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 153345-153351.
- [20] WEI X L (卫学玲), ZOU X Y (邹祥宇), BAO W W (包维维), *et al.* Fast interface engineering of FeOOH@CoNi-LDH@NF for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 577-583.
- [21] TONG R, XU M, HUANG H M, *et al.* 3D V-Ni₃S₂@CoFe-LDH core-shell electrocatalysts for efficient water oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(80): 39636-39644.
- [22] XIE J F, GAO L, CAO S S, *et al.* Copper-incorporated hierarchical wire-on-sheet α-Ni(OH)₂ nanoarrays as robust trifunctional catalysts for synergistic hydrogen generation and urea oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22): 13577-13584.
- [23] WANG T, WU H M, FENG C Q, *et al.* MoP@NiCo-LDH on nickel foam as bifunctional electrocatalyst for high efficiency water and urea-water electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18106-18116.
- [24] WANG X Y, ZHAN W Z, ZHANG J L, *et al.* Co(OH)₂ nanosheets array doped by Cu²⁺ ions with optimal electronic structure for urea-assisted electrolytic hydrogen generation[J]. *ChemElectro Chem*, 2021, 8(10): 1881-1891.
- [25] LI R Q, WAN X Y, CHEN B L, *et al.* Hierarchical Ni₃N/Ni_{0.2}Mo_{0.8}N heterostructure nanorods arrays as efficient electrocatalysts for overall water and urea electrolysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128240-128246.
- [26] HU S N, FENG C Q, WANG S Q, *et al.* Ni₃N/NF as bifunctional catalysts for both hydrogen generation and urea decomposition[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11: 13168-13175.