

NiCo-LDHs/VMT 复合材料的制备 及电解尿素制氢性能

黄丽丽, 徐康康, 唐风琴, 李 仲, 孙 丹, 胡群洋, 孙 源*

(塔里木大学 化学化工学院 新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要:以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料,通过水热法与蛭石(VMT)复合,制备了NiCo-LDHs/VMT复合材料。采用XRD、Raman、TEM、SEM、XPS对其结构组成和微观形貌进行了表征,并将其用于尿素电解制氢,考察了制备条件对其电催化尿素氧化反应(UOR)性能的影响,采用三电极体系对NiCo-LDHs/VMT工作电极电解尿素性能进行了测试。结果表明,NiCo-LDHs/VMT复合材料上既有VMT的微米片状结构,还具有NiCo-LDHs的六边形结构;在 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})=2 : 1$ 、反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 8 h 的条件下制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 具有良好的催化活性,当电流密度为 10 mA/cm^2 时,其UOR过电位为 0.98 V ;在电流密度为 10 mA/cm^2 、电位为 1.35 V 的条件下, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 可电解尿素产生 N_2 ,在 -0.23 V 电位下电解尿素产生 H_2 ; $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 具有稳定的电解尿素性能,可稳定工作 10 h 电位基本保持不变。

关键词:蛭石; 尿素; 电解; 复合材料; 有机电化学

中图分类号: O646.51 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0638-09

Preparation of NiCo-LDHs/VMT composites and its electrolysis performance on urea for hydrogen production

HUANG Lili, XU Kangkang, TANG Fengqin, LI Zhong, SUN Dan, HU Qunyang, SUN Yuan*

(Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang of Xinjiang Production & Construction Corps, College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alaer 843300, Xinjiang, China)

Abstract: NiCo-LDHs/VMT composites were synthesized by combination of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea with vermiculite (VMT) via hydrothermal method, characterized by XRD, Raman, TEM, SEM and XPS, and then used to electrolyze urea for hydrogen production. The effect of preparation conditions on their electrocatalytic performance for urea oxidation reaction (UOR) was analyzed via three-electrode system. The results showed that NiCo-LDHs/VMT composites had both micron sheet structure of VMT and hexagonal structure of NiCo-LDHs. $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ prepared at $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})=2 : 1$, reaction temperature of $100\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time of 8 h exhibited good catalytic activity. When the current density was 10 mA/cm^2 , the UOR overpotential was 0.98 V . Under the conditions of current density of 10 mA/cm^2 and potential of 1.35 V , $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ could electrolyse urea to produce N_2 , and at potential of -0.23 V , urea could produce H_2 . $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ displayed stable electrolytic performance of urea, which could work statically for 10 h and kept the potential basically unchanged.

Key words: vermiculite; urea; electrolysis; composites; electro-organic chemistry

氢气作为一种在双碳背景下符合可持续发展战略的绿色清洁能源,有望成为取代传统不可再生化石能源的新能源之一^[1-4]。当前,传统工艺主要通过

甲烷水蒸气重整裂解制备氢气^[5],该工艺存在设备昂贵、能耗高、运输成本高等诸多劣势,还会产生温室气体二氧化碳。因此,亟需开发出一种新型的

高效无污染的绿色制氢路线。通过电解水制备氢气是当前制备氢气的重要途径之一, 研究者们在该领域进行了许多研究。但是水电解制备氢气所需能耗高, 析氧反应(OER)所需理论电压为 1.23 V, 极大地增加了水裂解制备氢气的成本^[6]。为解决电解水制备氢气存在的问题, 研究者们提出了几种有效的解决思路, 如: 设计出高性能的催化剂来提升反应过程中动力学过程或用其他更有利的反应取代 OER 等。

研究^[7-11]发现, 尿素电解反应(UOR)所需理论电压为 0.37 V, 该过程相比于 OER 所需能耗更低。与水相比, 尿素通常留下“肮脏”的刻板印象^[12-13]。但电解尿素过程有诸多优势: 一方面可以降解排放到废水中的尿素, 避免其对环境造成进一步污染; 另一方面可以产生清洁无污染的氢气作为清洁能源, 起到解决能源危机的作用^[14]。尽管尿素电解技术具有上述优点, 但该工艺与电解水制备氢气类似, 仍需要通过贵金属催化剂达到优异的催化效果^[15]。然而, 贵金属昂贵和稀缺的缺点使该技术难以商业化发展。非贵金属 Ni、Fe、Co 在催化尿素氧化反应中也具有良好的性能^[16-18], 但此过程存在催化剂活性低和稳定性差等问题。而催化剂的活性和稳定性是其科研应用和工业化的决定性因素, 因此, 研究和制备对电解尿素具有低过电位、高活性、高稳定性的电催化剂具有重要意义。

水滑石(LDHs)是一种独特的插层材料, 因其具有优异的导电性能, 而引起了研究者广泛的研究兴趣^[19-21]。蛭石(VMT)作为天然的二维层状功能材料, 是中国具有优势的无机矿产, 在新疆有丰富的储量。目前, 蛭石主要用于建筑、水处理和热催化等领域^[22]。

本文拟以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料, 通过水热法与蛭石复合, 制备了 NiCo-LDHs/VMT 复合材料, 并将其用作电解尿素制氢的催化剂。以期作为尿素电解催化剂的制备提供参考, 为中国蛭石的高附加值利用开拓思路。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

蛭石, 新疆尉犁蛭石有限责任公司; 聚四氟乙烯乳液(D210C)、乙炔黑、泡沫镍(孔隙率 95%), 苏州晟尔诺科技有限公司。

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 无水乙醇, 天津市北联精细化学品开发公司; KOH, 天津市鑫铂特化工有限公司; 盐酸(质量分数 36%~38%), 国药集团化学

试剂有限公司。以上试剂均为分析纯, 未经二次纯化; 实验用水均为蒸馏水, 自制。

D8 Advance A25 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; JSM-2000EX 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 JEOL; Kratos Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 日本 Shimadzu 公司; LabRAM HR Evolution 型原位共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman), 日本 Horiba 公司; Sigma 300 XA-2 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; WaveDrive10 型电化学工作站, 美国 PINE 公司; PARSTAT 4000A 型电化学工作站, 美国 Ametek 公司。

1.2 方法

1.2.1 膨胀蛭石的制备

准确称量 50 g 蛭石, 用蒸馏水清洗以除去蛭石片上的泥沙, 然后将洗净的蛭石片放入坩埚中, 置于微波炉中在 2000 W 下加热 5 min, 即可得到膨胀蛭石。使用前, 在室温下用蒸馏水超声清洗膨胀蛭石 30 min 后, 放入鼓风干燥箱中于 80 °C 干燥 10 h。

1.2.2 NiCo-LDHs/VMT 复合材料的制备

采用水热法制备 NiCo-LDHs/VMT 复合材料。首先将 0.2908 g (1.0 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1455 g (0.5 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6000 g (10.0 mmol) 尿素溶于 40 mL 蒸馏水中; 然后将 0.2500 g 烘干的膨胀蛭石分散于上述混合溶液中, 超声 30 min, 将其转移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 放入鼓风干燥箱于 100 °C 反应 10 h, 降至室温, 得到绿色沉淀。将沉淀用蒸馏水洗涤 3 次, 过滤, 在 80 °C 干燥 12 h, 即得 NiCo-LDHs/VMT 复合材料, 记为 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$, 其中, Ni 和 Co 下标表示 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ 。NiCo-LDHs/VMT 复合材料制备过程示意图如图 1 所示。

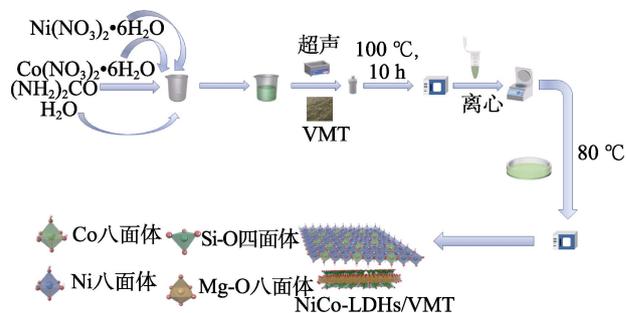


图 1 NiCo-LDHs/VMT 催化剂的制备流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of NiCo-LDHs/VMT catalyst preparation

按照上述步骤, 只是制备过程中不加入 VMT, 制备得到 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs}$ 。

按照上述步骤, 添加不同量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 调整 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 3 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$, 制备了不同 Ni、Co 物质的量比的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料, 分别记为 $\text{Ni}_3\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 、 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 、 $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{-LDHs/VMT}$ 和 $\text{Ni}_1\text{Co}_3\text{-LDHs/VMT}$, 考察 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})$ 对制备的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料催化性能的影响。

按照上述步骤, 调整反应时间分别为 4、6、8、10、12 h, 考察反应时间对制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 复合材料催化性能的影响。

按照上述步骤, 调整反应温度为 80、100、120、140 和 160 °C, 考察反应温度对制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 复合材料催化性能的影响。

1.2.3 工作电极的制备

1.2.3.1 泡沫镍的预处理

首先将泡沫镍剪成尺寸为 1 cm×1 cm、厚度为 0.02 cm 的方块, 用浓度 1 mol/L 的盐酸超声 (功率 60 W) 洗涤 10 min 以除去其表面的油渍和表面氧化物; 然后依次用无水乙醇和蒸馏水各超声洗涤 10 min; 最后放入真空干燥箱于 80 °C 烘干, 备用。

1.2.3.2 蛭石水滑石工作电极的制备

采用滴涂法制备工作电极。首先称取 0.08 g 的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料, 随后将其加入到 5 μL 聚四氟乙烯乳液 (D210C) 和 400 μL 质量分数 70% 乙醇水溶液中分散均匀, 再加入 0.015 g 乙炔黑, 密封后于室温下超声 (功率 60 W) 30 min, 得到分散均匀的悬浊液。用移液枪在泡沫镍上均匀地涂抹上述悬浊液, 并用保鲜膜将涂抹好的工作电极进行密封处理, 最后将其放入 80 °C 真空干燥箱中 12 h 烘干, 待测。

1.3 表征与测试

XRD 测试: 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 测试电压 40 kV, 测试电流 40 mA。Raman 测试: 使用 514 nm 的激光激发样品, 功率为 1.7 mW, 光栅为 2400。TEM 和 SEM 测试: 测试前向样品中加 1 mL 无水乙醇, 超声分散 2 min, 滴到 230 目碳膜上, 上机测试, 加速电压 120 kV。XPS 测试: 单色 Al K_α X 射线, 束斑 300 $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$, 窄扫通能 40 eV, 步长 0.1 eV。

1.4 电化学性能测试

采用三电极体系对 NiCo-LDHs/VMT 工作电极的电解尿素性能进行测试分析。三电极体系由工作电极 (NiCo-LDHs/VMT 复合材料)、对电极 (Pt 电极) 以及参比电极 (Hg/HgO, 填充液为 1 mol/L KOH) 组成, 分别连接电化学工作站的绿色、红色和白色外接工作线 (图 2)。所有电化学测试都在室温下进行。

循环伏安 (CV) 曲线、线性扫描伏安 (LSV) 曲线和过电位均在 WaveDrive 10 型电化学工作站中进行测试。所用电解液分别为 1 mol/L 的 KOH 水溶

液和 1 mol/L 的 KOH 水溶液+0.33 mol/L 尿素溶液。CV 测试: 以 50 mV/s 的扫速扫描活化各电极 28 个循环, 直到获得稳定的循环伏安曲线。LSV 测试: 在电解质溶液中以 10 mV/s 的扫速获得, 但是由于电阻的存在, 为了更好地反映特性曲线, 根据公式 (1) 将电位转换成可逆氢电极电势 (RHE)。

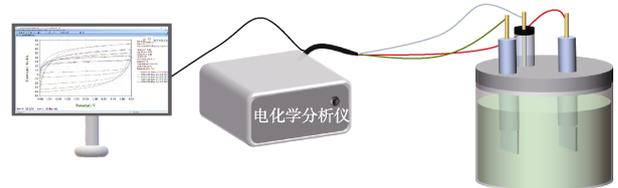


图 2 NiCo-LDHs/VMT 电解尿素所用三电极体系示意图
Fig. 2 Schematic diagram of three electrodes used for urea electrolysis over NiCo-LDHs/VMT

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Hg/HgO}) + (0.095 + 0.059 \times \text{pH}) \quad (1)$$

式中: $E(\text{vs. RHE})$ 为相比于可逆氢电极的电位, $E(\text{vs. Hg/HgO})$ 为相比于 Hg/HgO 的电位, 单位均为 V; pH 为 KOH 溶液的 pH。

过电位 (η) 反映催化剂尿素氧化反应催化活性, 过电位越小, 尿素氧化反应催化活性越好。不同反应的过电位用式 (2) ~ (4) 计算:

$$\eta_{\text{UOR}} = E(\text{vs. RHE}) - 0.37 \quad (2)$$

$$\eta_{\text{OER}} = E(\text{vs. RHE}) - 1.23 \quad (3)$$

$$\eta_{\text{HER}} = 0 - E(\text{vs. RHE}) \quad (4)$$

式中: η_{UOR} 、 η_{OER} 和 η_{HER} 分别为 UOR、OER 和 HER (析氢反应) 的过电位, 单位为 V。

电化学阻抗谱 (EIS) 和电化学活性表面积 (ECSA) 在 PARSTAT 4000A 型电化学工作站中进行测试。EIS 测试: 扫描频率为 $0.1 \sim 5.0 \times 10^5$ Hz, 用 10 mA/cm² 的恒定电流密度记录计时电位。根据 LSV 来拟合 Tafel 斜率。

在非法拉第电位区间内以 20~100 mV/s 扫速测定 CV 曲线以得到 ECSA。以扫速为横坐标, 阴阳极双电层电流密度绝对值之和的一半 (Δj) 为纵坐标, 线性拟合得到双电层电容 (C_{dl})。ECSA 可根据公式 (5) 计算。

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

式中: ECSA 为测试样品的电化学活性表面积; C_{dl} 为双电层电容, mF/cm²; C_s 为样品的比电容, 0.04 mF/cm²。

2 结果与讨论

2.1 NiCo-LDHs/VMT 复合材料的表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 3 为 VMT、 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 复合材料的 XRD 谱图。

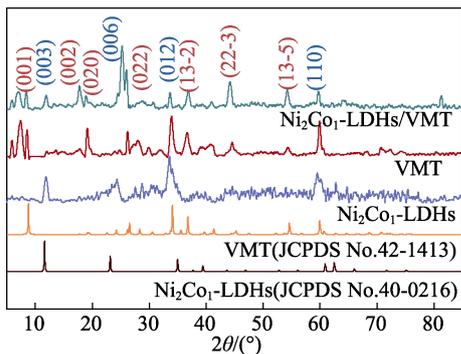


图 3 VMT、Ni₂Co₁-LDHs 和 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of VMT, Ni₂Co₁-LDHs and Ni₂Co₁-LDHs/VMT composites

从图 3 可以看出, $2\theta=8.5^\circ$ 、 17.7° 、 18.9° 、 26.0° 、 36.7° 、 44.3° 、 54.3° 处的衍射峰^[23]分别对应 VMT (JCPDS No. 42-1413) 的(001)、(002)、(020)、(022)、(13-2)、(22-3)、(13-5)晶面; Ni₂Co₁-LDHs 在 $2\theta=11.7^\circ$ 、 24.4° 、 34.1° 、 60.2° 处的衍射峰也与 NiCo-LDH (JCPDS No. 40-0216) 的(003)、(006)、(012)、(110)晶面吻合。结果表明, NiCo-LDHs 与 VMT 复合后, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的结晶度保持完整, 既保留了 VMT 的结构, 也保留了 NiCo-LDHs 的结构。

2.1.2 Raman 分析

图 4 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料和 Ni₂Co₁-LDHs 的 Raman 谱图。可以看出, 两者在 457.8 和 529.2 cm^{-1} 都有特征峰, 分别对应 Ni—O 键的弯曲振动和拉伸振动信号^[24], 表明成功制备出了 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 以及 Ni₂Co₁-LDHs 催化剂。

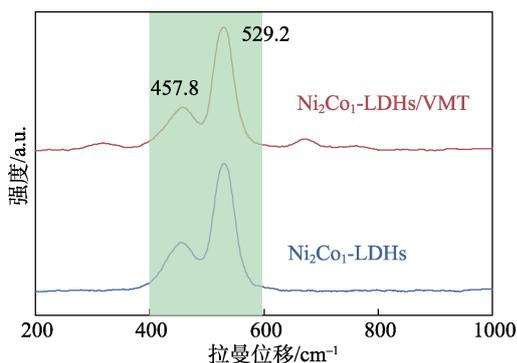


图 4 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 Raman 谱图

2.1.3 TEM 和 SEM 分析

图 5 为 VMT、Ni₂Co₁-LDHs 和 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 TEM 图。由图 5 可以看出, VMT 形貌呈微米片状, Ni₂Co₁-LDHs 形貌呈六边形, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料上既有 VMT 的微米片状结构, 还具有 Ni₂Co₁-LDHs 的六边形结构。

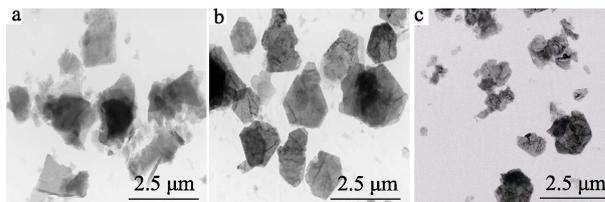


图 5 VMT (a)、Ni₂Co₁-LDHs (b) 和 Ni₂Co₁-LDHs/VMT (c) 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of VMT (a), Ni₂Co₁-LDHs (b) and Ni₂Co₁-LDHs/VMT (c)

图 6 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 SEM 图、元素含量图和 EDS 元素分布图。

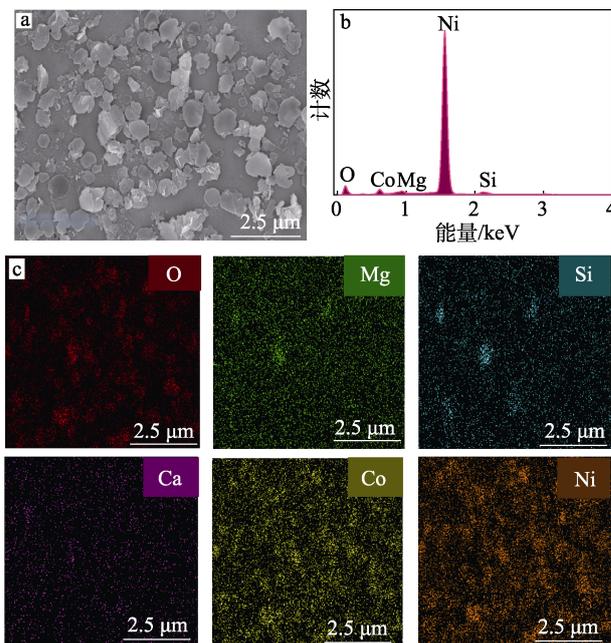


图 6 NiCo-LDHs/VMT 复合材料的 SEM 图 (a)、元素含量 (b) 和 EDS 元素分布图 (c)

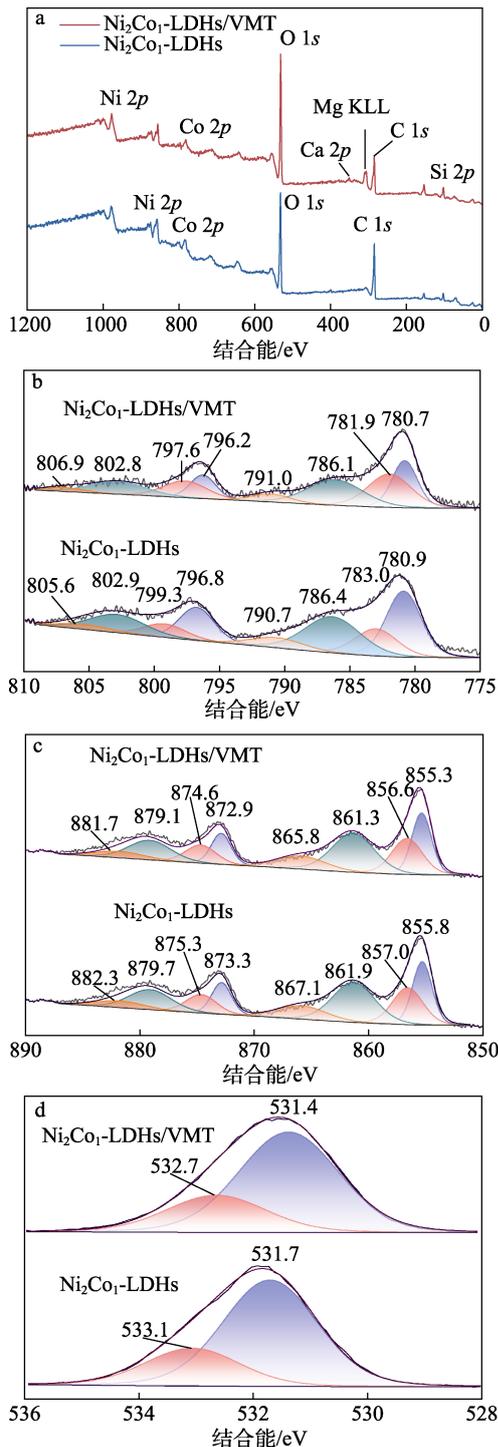
Fig. 6 SEM image (a), elemental content map (b) and element distribution (mapping) (c) of NiCo-LDHs/VMT composites

从图 6a 可以看出, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料上既有 VMT 的微米片状结构, 还具有 Ni₂Co₁-LDHs 的六边形结构。Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料中, Ni、O、Co、Mg、Si 和 Ca 的质量分数分别为 35.49%、26.03%、17.42%、13.23%、7.63%和 0.20% (图 6b); 从 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 EDS 元素分布图 (图 6c) 中可以看出, O、Mg、Si、Ca、Co 和 Ni 元素分布均匀。

2.1.4 XPS 分析

图 7 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料和 Ni₂Co₁-LDHs 的 XPS 谱图。

从图 7a 的 XPS 全谱可以看出, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料存在 Ni、Co、O、Ca、Mg、Si 元素, NiCo-LDHs 存在 Ni、Co、O 元素。



a—XPS 全谱; b—Co 2p 高分辨谱图; c—Ni 2p 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图; KLL 代表俄歇峰

图 7 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 XPS 谱图
Fig. 7 XPS spectra of Ni₂Co₁-LDHs/VMT and Ni₂Co₁-LDHs

从图 7b 的 Co 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, Ni₂Co₁-LDHs 和 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 Co 2p 可分为 4 组双峰。Ni₂Co₁-LDHs 在结合能 780.9、796.8 eV 和 786.4、802.9 eV 处峰分别对应 Co³⁺和卫星峰, 在结合能 783.0、799.3 eV 和 790.7、805.6 eV 处峰分别对应 Co²⁺和卫星峰; Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材

料也可以观察到 Co²⁺和 Co³⁺向低结合能方向偏移。这是因为, Ni 原子向 Co 原子转移电子, 表明 Ni 和 Co 之间存在电子相互作用。

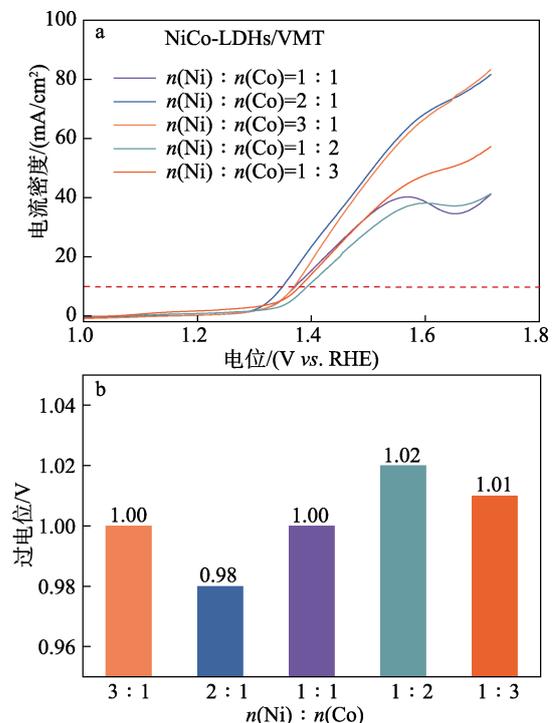
从图 7c 的 Ni 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, Ni₂Co₁-LDHs 和 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 Ni 2p 可分为 4 组双峰。Ni₂Co₁-LDHs 在结合能 855.8、873.3 eV 和 861.9、879.7 eV 处峰分别对应 Ni²⁺和卫星峰, 在结合能 857.0、875.3 eV 和 867.1、882.3 eV 处峰分别对应 Ni³⁺和卫星峰。Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料可以观察到 Ni²⁺和 Ni³⁺峰向低结合能方向偏移^[25-26]。这是因为, Co 向 Ni 转移电子, 表明 Ni 和 Co 之间存在电子相互作用。

从图 7d 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出, Ni₂Co₁-LDHs 和 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料的 O 1s 可分为两组峰。Ni₂Co₁-LDHs 在结合能 531.7 和 533.1 eV 处峰分别对应晶格氧和吸附水物种 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 复合材料也可以观察到晶格氧向低结合能方向偏移和吸附水物种的峰向高结合能方向偏移^[27]。这是因为, Ni 和 Co 之间存在电子相互作用。

2.2 NiCo-LDHs/VMT 复合材料制备条件的影响

2.2.1 n(Ni) : n(Co) 的影响

图 8 为 n(Ni) : n(Co) 对制备的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料催化性能的影响, 在 WaveDrive 10 型电化学工作站中进行测试。



a—LSV 曲线; b—过电位
图 8 不同 Ni、Co 物质的量比的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料的 UOR 性能

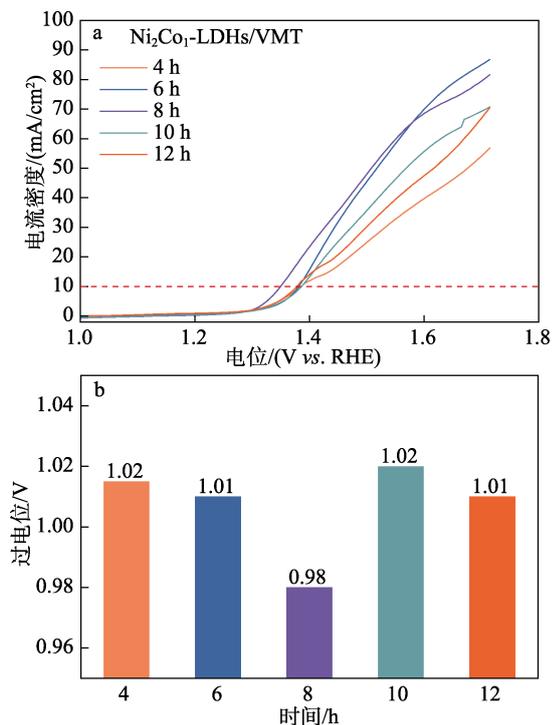
Fig. 8 UOR performance of NiCo-LDHs/VMT with different molar ratios of Ni to Co

从图 8 可以看出, 当电流密度为 10 mA/cm² 时,

随着 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})$ (3 : 1~1 : 3) 的减小, NiCo-LDHs/VMT 复合材料的 UOR 电位大致呈现先降后升的趋势(图 9a), 由 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})$ 为 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3 制备的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料的 UOR 电位分别为 1.35、1.33、1.35、1.37、1.36 V, 这是因为, Ni、Co 物质的量比不同, 催化剂电解尿素的活性不同。NiCo-LDHs/VMT 在电流密度为 10 mA/cm^2 时的 UOR 过电位也呈现相似的变化趋势, 由 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})$ 为 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3 制备的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料的 UOR 过电位分别为 1.00、0.98、1.00、1.02、1.01 V, 这是因为, Ni、Co 物质的量比不同, 催化剂电解尿素活性不同。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co})=2 : 1$ 时, 制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 具有最低的 UOR 电位和过电位, 表明其催化电解尿素活性最高, 后续研究 Ni、Co 物质的量比均为 2 : 1。

2.2.2 反应时间的影响

图 9 为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 不同反应时间对制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 复合材料催化性能的影响, 在 WaveDrive 10 型电化学工作站中进行测试。



a—LSV 曲线; b—过电位

图 9 不同反应时间制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 性能

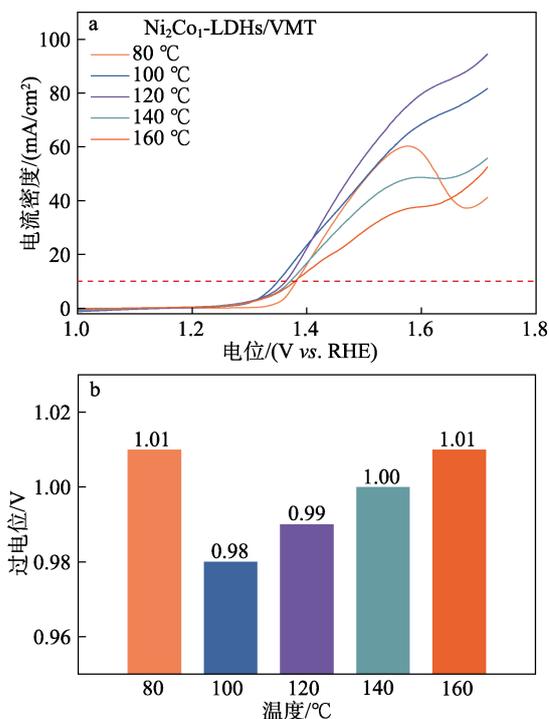
Fig. 9 UOR performance of $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ prepared at different reaction time

从图 9 可以看出, 当电流密度为 10 mA/cm^2 时, 随着反应时间 (4~12 h) 的增加, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 电位大致呈现先降后升的趋势(图 9a)。反

应时间为 4、6、8、10、12 h 时制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 电位分别为 1.39、1.38、1.35、1.39、1.38 V, 这是因为, Ni、Co 物质的量比不同, 催化剂电解尿素活性不同。 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 在电流密度为 10 mA/cm^2 时的 UOR 过电位也呈现相似的变化趋势, 反应时间为 4、6、8、10、12 h 时制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 过电位分别为 1.02、1.01、0.98、1.02、1.01 V, 这是因为, Ni、Co 物质的量比不同, 催化剂电解尿素活性不同。当反应时间为 8 h 时, 制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 具有最低的 UOR 电位和过电位, 表明其催化电解尿素活性最高。

2.2.3 反应温度的影响

图 10 为反应时间 8 h 时, 不同反应温度对制备的 NiCo-LDHs/VMT 复合材料催化性能的影响, 在 WaveDrive 10 型电化学工作站中进行测试。



a—LSV 曲线; b—过电位

图 10 不同反应温度制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 性能

Fig. 10 UOR performance of $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ prepared at different reaction temperatures

从图 10 可以看出, 当电流密度为 10 mA/cm^2 时, 随着反应温度 (80~160 $^\circ\text{C}$) 的增加, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 电位呈现先降后升的趋势(图 10a)。反应温度为 80、100、120、140、160 $^\circ\text{C}$ 时, 制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 UOR 电位分别为 1.38、1.35、1.36、1.37、1.38 V, 这是因为, 担载量不同, 催化剂电解尿素活性不同; $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的过

电位也呈现相应趋势变化, 反应温度为 80、100、120、140、160 °C 时, 制备的 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的过电位分别为 1.01、0.98、0.99、1.00、1.01V, 这是因为, Ni、Co 物质的量比不同, 催化剂电解尿素活性不同。当反应温度为 100 °C 时, 制备的 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 具有最低的 UOR 电位和过电位, 表明其催化电解尿素活性最高。

综上所述, 在 n(Ni) : n(Co)=2 : 1、反应温度为 100 °C、反应时间为 8 h 下制备的 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 催化电解尿素活性最高。后续将以其为测试对象进行电化学活性考察。

2.3 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 催化活性分析

2.3.1 UOR 和 OER 性能分析

表 1 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 在不同电流密度下 UOR、OER 电位和过电位。

表 1 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 在不同电流密度下的 UOR、OER 电位和过电位
Table 1 Potential and overpotential data of UOR, OER for Ni₂Co₁-LDHs/VMT at different current densities

	电流密度/(mA/cm ²)				
	10	20	40	60	80
UOR 电位/(V vs. RHE)	1.35	1.39	1.47	1.56	1.71
η _{UOR} /V	0.98	1.02	1.10	1.19	1.34
OER 电位/(V vs. RHE)	—	1.59	1.67	—	—
η _{OER} /V	—	0.36	0.44	—	—

注: “—” 代表无数据。

从表 1 可以看出, 在 20 和 40 mA/cm² 电流密度下, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 UOR 需要 1.39 和 1.47 V 的电位, 远小于 OER 所需电位 1.59 和 1.67 V。在电流密度为 10 mA/cm²、电位为 1.35 V 的条件下, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 可电解尿素产生氮气。

2.3.2 HER 性能分析

表 2 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 在不同电流密度下 HER 电位和过电位。

表 2 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 在不同电流密度下的 HER 电位和过电位
Table 2 Potential and overpotential of HER for Ni₂Co₁-LDHs/VMT at different current densities

	电流密度/(mA/cm ²)				
	-10	-20	-40	-60	-80
HER 电位/(V vs. RHE)	-0.23	-0.29	-0.36	-0.42	-0.47
η _{HER} /V	0.23	0.29	0.36	0.42	0.47

从表 2 可以看出, 在 -10、-20、-40、-60 和 -80 mA/cm² 的电流密度时, HER 需要 -0.23、-0.29、-0.36、-0.42 和 -0.47 V 的电位(过电位为 0.23、0.29、0.36、0.42 和 0.47 V), 表明制备的 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 既

可以高效电解尿素产生氮气(UOR), 也可以产生氢气(HER), 是一种优异的双功能催化剂。

2.3.3 UOR 性能分析

表 3 为 Ni₂Co₁-LDHs 在不同电流密度下的 UOR 电位和过电位。

表 3 Ni₂Co₁-LDHs 在不同电流密度下的 UOR 电位和过电位
Table 3 Potential and overpotential of UOR for Ni₂Co₁-LDHs at different current densities

	电流密度/(mA/cm ²)				
	10	20	40	60	80
UOR 电位/(V vs. RHE)	1.37	1.45	1.63	1.72	—
η _{UOR} /V	1.00	1.08	1.16	1.25	—

注: “—” 代表无数据。

可以看出, 电流密度分别为 20、40 和 60 mA/cm² 时, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 UOR (表 1) 需要 1.39、1.47 和 1.56 V 的电位(过电位为 1.02、1.10 和 1.19 V), 远小于 NiCo-LDHs 的电位(表 3) 1.45、1.63 和 1.72 V (过电位为 1.08、1.16 和 1.25 V)。表明 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 电解尿素的活性高于 Ni₂Co₁-LDHs, 这是因为, 相比于 Ni₂Co₁-LDHs, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 活性位点更多, 从而催化活性升高。

2.4 电化学性能结果分析

2.4.1 Tafel 斜率分析

图 11 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 Tafel 斜率分析, 在 WaveDrive 10 型电化学工作站中进行测试。从图 11 可以看出, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 在 UOR 测试过程中的 Tafel 斜率(66.88 mV/dec) 远远小于 Ni₂Co₁-LDHs (145.71 mV/dec), 这与表 1 的 LSV 结果一致, 说明 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 拥有更好的 UOR 性能和反应动力学, 可以降低 UOR 反应过程中的能耗。

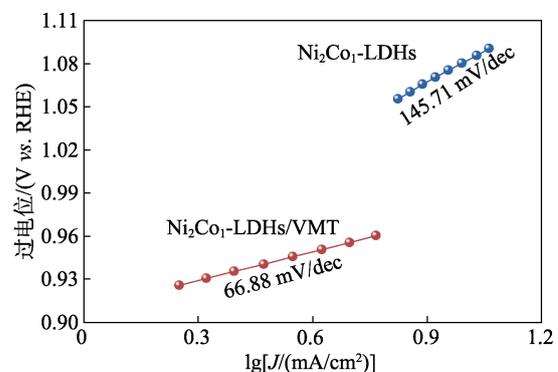


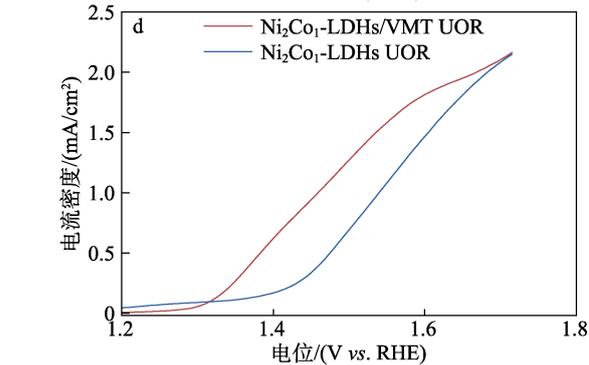
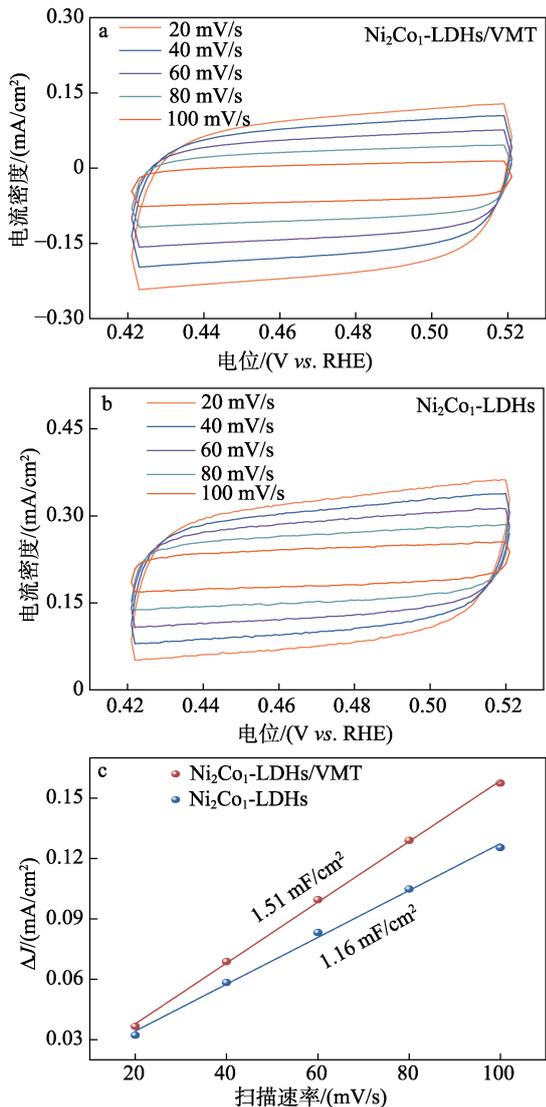
图 11 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 Tafel 斜率
Fig. 11 Tafel slope of Ni₂Co₁-LDHs/VMT and Ni₂Co₁-LDHs

2.4.2 ECSA 分析

图 12 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的

ECSA 测试结果, 在 PARSTAT 4000A 型电化学工作站中进行测试。由图 12a 和 b 可以观察到, 随着扫速从 20 mV/s 增大到 100 mV/s, CV 曲线所围成的面积逐步增大。由图 12c 可以看出, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 C_{dl} 为 1.51 mF/cm², 大于 Ni₂Co₁-LDHs 的 1.16 mF/cm², 这与表 1 和表 3 的结果一致。通过 ECSA 对表 1 和表 3 的数据进行了校正, 观察到当电流密度为 1 mA/cm² 时, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 UOR 电位为 1.46 V, 小于 Ni₂Co₁-LDHs 的 UOR 电位为 1.54 V, 表明 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 本征活性依旧大于 Ni₂Co₁-LDHs。由图 12d 也可以看出, Ni₂Co₁-LDH/VMT 的本征活性高于 Ni₂Co₁-LDHs。

以上结果表明, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 能够高效地电解尿素, 拥有更多暴露的表面催化反应活性位点以及拥有优异的电催化性能。这是因为, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 ECSA 为 37.75, Ni₂Co₁-LDHs 的 ECSA 为 29.00, 表明 NiCo-LDHs 和 VMT 复合后有效提高了复合材料的电化学活性表面积, 从而更易于电解尿素。



a—Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 CV 曲线; b—Ni₂Co₁-LDHs 的 CV 曲线; c—C_{dl} 曲线; d—LSV 曲线

图 12 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 ECSA 测试结果

Fig. 12 ECSA test results of Ni₂Co₁-LDHs/VMT and Ni₂Co₁-LDHs

2.4.3 EIS 分析

图 13 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 EIS 测试结果, 在 PARSTAT 4000A 型电化学工作站中进行测试。

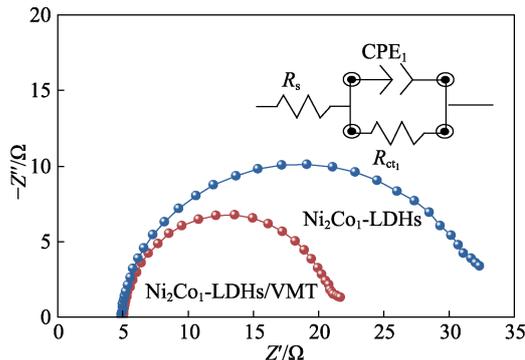


图 13 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 Nyquist 曲线
Fig. 13 Nyquist plots of Ni₂Co₁-LDHs/VMT and Ni₂Co₁-LDHs

通过图 13 中的模型对 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的 EIS 数据进行了拟合, R_s 为溶液电阻, CPE₁ 为常相位角原件, R_{ct1} 为电荷转移电阻。从图 13 可以看出, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 的 R_{ct1} 仅为 16.14 Ω, 远远小于 Ni₂Co₁-LDHs 的 27.16 Ω, 表明 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 拥有更快的电荷转移效率, 能高效电解尿素。

2.4.4 计时电位 (CP) 分析

图 14 为 Ni₂Co₁-LDHs/VMT 和 Ni₂Co₁-LDHs 的计时电位 (CP) 曲线, 在 WaveDrive 10 型电化学工作站中进行测试。可以看出, 相比于 Ni₂Co₁-LDHs, 当电流密度为 10 mA/cm² 时, Ni₂Co₁-LDHs/VMT 能稳定地工作 10 h, 电压基本保持不变, 表明其有稳定的电解尿素性能。

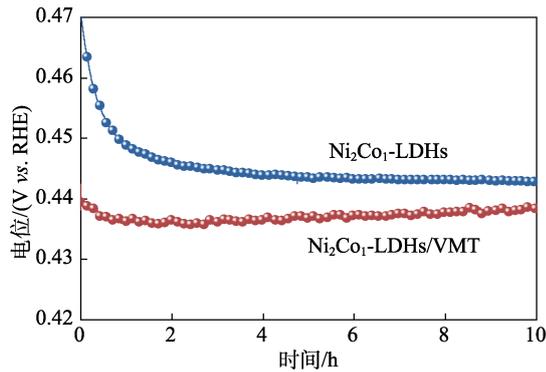


图 14 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs}$ 的计时电位曲线
Fig. 14 Chronopotential curves of $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ and $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs}$

3 结论

采用水热法制备了 NiCo-LDHs/VMT 复合材料, 并将其用于电解尿素制氢。在 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ 、反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 8 h 的条件下, 制备的 $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 复合材料在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 其 UOR 过电位最低, 为 0.98 V ; 在电流密度为 10 mA/cm^2 、电位为 1.35 V 的条件下, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 可电解尿素产生氮气, 在 -0.23 V 电位下电解尿素产生氢气, 具有良好的电解尿素制氢活性。

在电流密度为 10 mA/cm^2 的条件下, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDHs/VMT}$ 的 η_{UOR} 和 η_{HER} 分别为 0.98 和 0.23 V , 并且能稳定工作 10 h , 电位基本保持不变, 表明其具有稳定的电解尿素性能。

本文在富尿素废水降解和产氢方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] YANG M, ZHANG C H, LI N W, *et al.* Design and synthesis of hollow nanostructures for electrochemical water splitting[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(9): 2105135-2105151.
- [2] LU X F, ZHANG S L, SIM W L, *et al.* Phosphorized CoNi_2S_4 yolk-shell spheres for highly efficient hydrogen production via water and urea electrolysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42): 22885-22891.
- [3] JIANG H, SUN M Z, WU S L, *et al.* Oxygen-incorporated NiMoP nanotube arrays as efficient bifunctional electrocatalysts for urea-assisted energy-saving hydrogen production in alkaline electrolyte[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(43): 2104951-2104959.
- [4] YU H Z, ZHU S Q, HAO Y X, *et al.* Modulating local interfacial bonding environment of heterostructures for energy-saving hydrogen production at high current densities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12): 2212811-2212820.
- [5] ZOU X X, ZHANG Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [6] ZHANG L S, WANG L P, LIN H P, *et al.* A lattice-oxygen-involved reaction pathway to boost urea oxidation[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(47): 16976-16981.
- [7] HU S N, FENG C Q, WANG S Q, *et al.* $\text{Ni}_3\text{N/NF}$ as bifunctional catalysts for both hydrogen generation and urea decomposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(14): 13168-13175.
- [8] LI J X, DU X Q, ZHANG X S, *et al.* $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{Fe}_2\text{O}_3$ heterostructure nanosheets as bifunctional electrocatalyst for urea electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(83): 35203-35214.
- [9] MA Y, LI M X, LUAN R N, *et al.* Scalloped nickel/iron vanadium oxide-coated vanadium dioxides based on chemical etching-induced reconstruction strategy for efficient oxygen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(78): 33352-33360.
- [10] WU X, WANG Y, WU Z S. Design principle of electrocatalysts for the electrooxidation of organics[J]. *Chem*, 2022, 8(10): 2594-2629.
- [11] REN Y F, WANG C T, DUAN W, *et al.* $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ Schottky heterojunction regulating local charge distribution for efficient urea oxidation and hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 446-455.
- [12] KUDELA R M, LANE J Q, COCHLAN W P. The potential role of anthropogenically derived nitrogen in the growth of harmful algae in California, USA[J]. *Harmful Algae*, 2008, 8(1): 103-110.
- [13] XIE H, FENG Y F, HE X Y, *et al.* Construction of nitrogen-doped biphasic transition-metal sulfide nanosheet electrode for energy-efficient hydrogen production via urea electrolysis[J]. *Small*, 2023, 19(17): 2207425.
- [14] SUN H C, ZHANG W, LI J G, *et al.* Rh-engineered ultrathin NiFe-LDH nanosheets enable highly-efficient overall water splitting and urea electrolysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119740-119751.
- [15] GENG S K, ZHENG Y, LI S Q, *et al.* Nickel ferrocyanide as a high-performance urea oxidation electrocatalyst[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(9): 904-912.
- [16] WANG T Z, CAO X J, JIAO L F. $\text{Ni}_2\text{P/NiMoP}$ heterostructure as a bifunctional electrocatalyst for energy-saving hydrogen production[J]. *eScience*, 2021, 1(1): 69-74.
- [17] ZHUO X Y, JIANG W J, QIAN G F, *et al.* $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ heterostructure nanobelt arrays as bifunctional catalysts for urea-rich wastewater degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(30): 35709-35718.
- [18] ZENG M, WU J H, LI Z Y, *et al.* Interlayer effect in NiCo layered double hydroxide for promoted electrocatalytic urea oxidation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 4777-4783.
- [19] YAN X D, HU Q T, LIU J Y, *et al.* Ultrafine-grained NiCo layered double hydroxide nanosheets with abundant active edge sites for highly enhanced electro-oxidation of urea[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 368: 137648-137655.
- [20] SUN H C, LI L F, CHEN H C, *et al.* Highly efficient overall urea electrolysis via single-atomically active centers on layered double hydroxide[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(17): 1763-1775.
- [21] TIAN W L (田维亮). Study on design, synthesis and properties of vermiculite composite functional materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [22] TIAN W L (田维亮), GE Z H (葛振红), MU J C (穆金城), *et al.* Preliminary preparation and properties of natural vermiculite-based PVC heat stabilizers[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2018, 38(9): 72-76.
- [23] MAO Z D (毛振东), YANG C (杨聪), HU Q (胡强), *et al.* Preparation and study of nickel-cobalt-based hydrotalcite[J]. *Marine Electric & Electronic Engineering (船电技术)*, 2021, 41(4): 27-31.
- [24] PAN Q F, ZHENG F H, DENG D F, *et al.* Interlayer spacing regulation of NiCo-LDH nanosheets with ultrahigh specific capacity for battery-type supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(47): 56692-56703.
- [25] GROSVENOR A P, BIESINGER M C, SMART R S C, *et al.* New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides[J]. *Surface Science*, 2006, 600(9): 1771-1779.
- [26] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [27] FENG W H, YU M M, WANG L J, *et al.* Insights into bimetallic oxide synergy during carbon dioxide hydrogenation to methanol and dimethyl ether over GaZrO_x oxide catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(8): 4704-4711.