

全 pH 范围下 MoS₂/Ni₃S₂/NF 的 高效电催化析氢行为

贾飞宏, 郭宇晨, 邹祥宇*, 卫学玲, 包维维, 李妍

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 以镍网 (NF) 为自支撑材料, 以四硫代钼酸铵为原料通过简单的溶剂热法原位构筑了纳米线结构催化剂 MoS₂/Ni₃S₂/NF, 采用 XRD、SEM、TEM、EDX、XPS 对样品进行了表征, 将 MoS₂/Ni₃S₂/NF 用于析氢反应 (HER), 对其在全 pH (0~14) 范围下的电催化 HER 性能进行了测试。结果表明, MoS₂/Ni₃S₂/NF 成功制备, 其在全 pH 范围内表现出优异的 HER 活性。在电流密度 10 mA/cm² 下, 使用 41 mg 四硫代钼酸铵制得的 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 电极在碱性 (1 mol/L KOH, pH=14)、中性 (0.5 mol/L PBS, pH=7) 和酸性 (0.5 mol/L H₂SO₄, pH=0) 介质中的 HER 过电位分别为 87、113 和 195 mV, 并相应表现出较低的 Tafel 斜率。此外, MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 具有良好的结构稳定性。

关键词: 全 pH; MoS₂/Ni₃S₂/NF; 纳米线; 电催化; 析氢反应

中图分类号: TQ116.2; TQ151 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-1994-09

Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution behavior of MoS₂/Ni₃S₂/NF in all-pH range

JIA Feihong, GUO Yuchen, ZOU Xiangyu*, WEI Xueling, BAO Weiwei, LI Yan

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

Abstract: Nanowire catalysts MoS₂/Ni₃S₂/NF were synthesized *via in situ* solvothermal method using nickel mesh (NF) as self-supporting material, (NH₄)₂MoS₄ as material, and characterized by XRD, SEM, TEM, EDX and XPS. MoS₂/Ni₃S₂/NF obtained were then analyzed for their all-pH (0~14) range electrocatalytic performances in hydrogen evolution reaction (HER). The results showed that MoS₂/Ni₃S₂/NF were successfully prepared and exhibited excellent HER activity in all-pH range. At a current density of 10 mA/cm², the MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 electrode prepared with 41 mg ammonium tetrathiomolybdate displayed a HER overpotential of 87, 113 and 195 mV in alkaline (1 mol/L KOH, pH=14), neutral (0.5 mol/L PBS, pH=7) and acidic (0.5 mol/L H₂SO₄, pH=0) media, correspondingly showing a lower Tafel slope. Moreover, MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 displayed good structural stability.

Key words: all-pH range; MoS₂/Ni₃S₂/NF; nanowire; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction

氢能是一种绿色可再生的清洁能源, 具有高燃烧值和环境友好等优点, 有望替代传统化石能源^[1-2]。相比其他工业化制氢方法, 电催化水分解制氢工艺简单、产品纯度高且无污染, 被认为是最具应用前景的技术^[3]。然而, 电解水过程中的析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER) 动力学缓慢^[4], 需要电催化剂来降低反应存在的动态过电势, 进而提高电解水速

率。贵金属 (Pt、Ir 和 Ru) 基化合物^[5]常作为理想的 HER 和 OER 催化剂, 但由于高成本及资源稀缺限制了贵金属催化剂的规模化^[6-7]。因此, 开发资源丰富、活性高及价格低廉的非贵金属基催化剂成为研究的关键问题。

探索全 pH 的高活性电催化剂可以提高催化材料的适用性及选择性, 有利于避免强碱和强酸环境

收稿日期: 2022-11-24; 定用日期: 2023-02-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221081

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: 贾飞宏 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1721980637@qq.com。联系人: 邹祥宇 (1980—), 男, 副教授, E-mail: zou800403@foxmail.com。

对催化剂的限制,具有一定的经济效益^[8]。近年来,镍基过渡金属化合物由于导电性良好、廉价、来源丰富和制备简单成为研究热点^[9-12]。如镍基(氢)氧化物由于独特的 HO—H 键使 HER 活性提高,RAO 等^[13]通过水热法制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{镍网}$ (NF) 纳米片催化剂,在碱性介质中表现出高效的电催化性能。镍基硫化物由于 Ni—S 键结构在酸性、中性或碱性介质中表现出较好的 HER 性能,尤其是本征电导率高、活性面积大的 Ni_3S_2 最为显著^[14]。JIANG 等^[15]通过电沉积法制备的薄膜 Ni_3S_2 催化剂在中性磷酸盐缓冲液 (PBS) 以及天然水中 HER 性能良好。研究表明,形貌调控^[16]、杂原子掺杂^[17]、界面工程^[18-19]和金属间化合物的复合^[20-21]等策略能够提高电催化剂的 HER 活性。MA 等^[22]运用一系列集成方法水热合成了 N 掺杂 $\text{MoS}_x/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 析氢催化剂,其不仅具有分级纳米线结构形貌,且在酸性介质中表现出良好的 HER 性能。LIU 等^[23]通过优化硫源合成了 $\text{NF}-\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 异质复合结构,结果表明,在碱性介质中使用硫代乙酰胺时显示出最佳 HER 活性。理想催化剂应在不同 pH 下兼具优异的电催化性能及结构稳定性,从而简化电解水装置和降低生产成本^[24]。然而,上述研究以及目前多数制备的 HER 催化剂只是在某种单一介质中表现出高活性,在全 pH 范围下未能实现高效电催化析氢,导致电催化剂使用环境受到制约,不利于规模化应用。

基于此,本文以镍网为自支撑材料,以四硫代钼酸铵为原料采用简单的溶剂热法制备了纳米线结构的 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 电催化剂。通过 XRD、SEM、TEM、EDX、XPS 等表征对其形貌和结构进行分析,并测试其在全 pH 范围下的电催化 HER 性能,金属间化合物 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 实现了良好的结构稳定性,该设计为制备廉价的复合结构硫化物用于全 pH 范围下 HER 催化剂奠定了基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四硫代钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ 、硫代乙酰胺 $(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$ 、磷酸二氢钠 $(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ 和磷酸氢二钠 $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, 上海阿拉丁生化科技有限公司; N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、 H_2SO_4 、 KOH 、浓盐酸 (质量分数为 37%)、无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司; 全氟化树脂 (Nafion) 溶液 (质量分数为 5%)、 Pt/C (Pt 质量分数为 18.2%~20.2%), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 镍网 (丝径 1 mm), 苏州中迪泰金属材料有限公司。实验中用水均为自制去离子水, 所有试剂均为分析纯。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国

Bruker 公司; JSM-7610F 扫描电子显微镜 (SEM)、JEM 2100F 透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; Thermo Scientific EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔公司; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 制备方法

镍网预处理: 将镍网裁剪成 $1\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ 的长方形, 依次用 3.0 mol/L HCl、无水乙醇、去离子水各超声清洗 0.5 h, 最后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h, 记作 NF, 并称其质量。

$\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的制备: 分别将 21、41、61 和 81 mg $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶于 35 mL DMF 溶剂中, 磁力搅拌 (500 r/min) 1 h 和超声处理 (350 W) 0.5 h 形成 4 份均相溶液。然后, 将 NF 和溶液一起转移至 50 mL 具有聚四氟乙烯 (Teflon) 内衬的高压釜中, 在烘箱中 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h。反应结束后, 将高压釜自然冷却至室温, 样品用去离子水和无水乙醇清洗 3 次以上, 最后于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 h, 分别得到 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-21$ 、 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-41$ 、 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-61$ 及 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-81$ 催化剂, 并称量。图 1 为 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 催化剂的制备过程示意图。

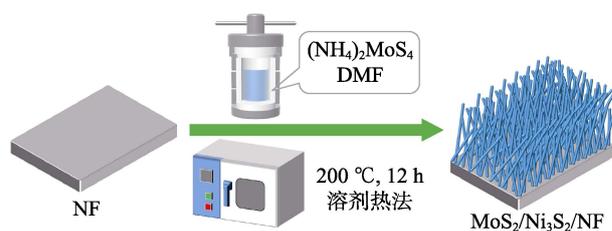


图 1 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 催化剂的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ catalyst

MoS_2/NF 的制备: 合成方法与 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-41$ 相同, 只是反应时不加入 NF。收集反应后釜底的黑色固体, 用去离子水、无水乙醇多次清洗和离心处理 (3000 r/min, 5 min), 并于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 h 得到 MoS_2 粉末。按照 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-41$ 理论负载量 (称重法) 为 $3.64\text{ mg}/\text{cm}^2$, 称取 3.64 mg MoS_2 粉末分散于 10 μL Nafion、80 μL 无水乙醇及 100 μL 去离子水形成的混合溶液中, 并超声 0.5 h 使其充分溶解, 最后均匀涂覆于 1 cm^2 的 NF 上, 经自然干燥得到 MoS_2/NF 催化剂。

$\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的制备: 制备方法与 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}-41$ 相似, 将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 替换为 CH_3CSNH_2 (41 mg) 合成了 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$, 其他条件不变。

$\text{Pt}/\text{C}/\text{NF}$ 的制备: 制备方法与 MoS_2/NF 的制备方法相似, 将 MoS_2 粉末替换为 Pt/C 粉末 (3.64 mg), 其他条件不变。

1.3 表征方法

采用 Cu K α 射线源 ($\lambda=0.15406$ nm) 的 XRD 对催化剂进行物相表征, 扫速为 4($^{\circ}$)/min, 扫描角度为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。采用 SEM 和 TEM 表征催化剂的微观形貌和内部结构, 配合能量色散 X 射线 (EDX) 分析其表面元素的分布。利用 Al K α 辐射源的 XPS 分析催化剂的化学状态以及电子结构。

1.4 电化学性能测试

所制备催化剂均在三电极体系的电化学工作站中进行电化学性能测试。为了测试全 pH 范围内催化剂的 HER 性能, 电解液采用碱性 (1 mol/L KOH, 下同)、中性 (0.5 mol/L PBS, 下同) 和酸性 (0.5 mol/L H $_2$ SO $_4$, 下同) 介质, 其中制备的样品 (浸入面积 1 cm 2) 为工作电极, 碳棒或铂片作为对电极, 碱性、中性和酸性条件下分别使用 Hg/HgO、Ag/AgCl 及 Hg $_2$ SO $_4$ 作为参比电极。线性扫描伏安法 (LSV) 测试 HER 性能时电位区间分别为 -1.6~-0.9 V (碱性)、-1.3~-0.6 V (中性及酸性), 扫速 5 mV/s。将得到的 LSV 曲线用可逆氢电极 (RHE) 进行转换^[18,25], 具体计算公式如下:

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098 + 0.059pH \quad (1)$$

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.222 + 0.059pH \quad (2)$$

$$E_{RHE} = E_{Hg_2SO_4} + 0.616 + 0.059pH \quad (3)$$

将转换的 E_{RHE} 数值通过拟合和计算得到 Tafel 斜率。电化学阻抗谱 (EIS) 在 5 mV 交流电位、1.0 $\times 10^{-2}$ ~1.0 $\times 10^5$ Hz 频率区间进行测试, 经过 ZSimpWin 软件中的等效电路电阻 $R(CR)$ 拟合得到 Nyquist 半圆。长期耐久性测试采用计时电流法完成。

2 结果与讨论

2.1 相与结构分析

图 2 为 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 和 Ni $_3$ S $_2$ /NF 的 XRD 谱图。

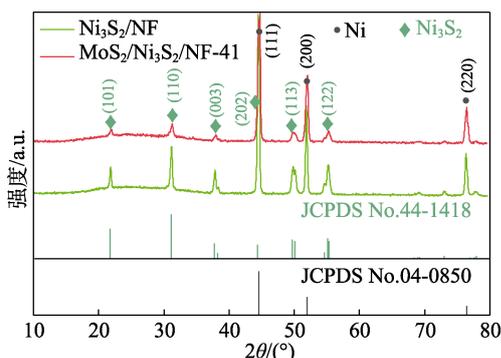


图 2 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 和 Ni $_3$ S $_2$ /NF 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 and Ni $_3$ S $_2$ /NF

对比标准卡片可知, 基底 Ni (JCPDS No.04-0850)^[26] 在 $2\theta=44.51^{\circ}$ 、 51.85° 和 76.37° 处的衍射峰分别归属 (111)、(200) 和 (220) 晶面。 $2\theta=21.75^{\circ}$ 、 31.10° 、 37.78° 、 44.33° 、 49.73° 和 55.16° 的衍射峰归属于 Ni $_3$ S $_2$ (JCPDS No.44-1418) 的 (101)、(110)、(003)、(202)、(113) 和 (122) 晶面。图中未观察到明显的 MoS $_2$ 衍射峰, 可能是结晶度较低所致^[23], 可结合 TEM 进一步表征分析。另外, 没有出现其他相的特征峰, 表明所制备的催化剂纯度较高。

图 3 为所制备催化剂的 SEM、TEM 及 EDX 表征结果。由纯 NF 的 SEM 图 (图 3a) 可知, 基底 NF 具有三维多孔结构, 有利于催化剂的原位附着, 但纯 NF 表面平滑, 需要进一步改性。由 Ni $_3$ S $_2$ /NF 的 SEM 图 (图 3b) 可见, Ni $_3$ S $_2$ /NF 表面分布微量不均匀的短棒状结构。由 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 的 SEM 图 (图 3c) 可见, 与 Ni $_3$ S $_2$ /NF 相对应, 经复合反应后短棒状结构转变为大量无序交织的长线状结构。图 3d 为 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 的 TEM 图, 再次证实存在长度约 490 nm、直径约 80 nm 的线状结构, 较大的长径比和复杂的交织结构有利于增大催化剂活性接触面积。此外, 图 3e 为 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 的 HRTEM 图, 显示出 0.27、0.41 nm 的两种晶格间距条纹, 分别对应 MoS $_2$ 的 (100) 晶面 (JCPDS No.75-1539) 以及 Ni $_3$ S $_2$ 的 (101) 晶面, 该结果补充证实了 XRD 的表征分析。此外, MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 的 EDX 元素映射图 (图 3f) 表明, Ni、Mo 和 S 元素均匀地分布于纳米线上。以上结果证实, 成功合成了纳米线结构 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF 电催化剂。

图 4 为 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41 的 XPS 谱图, 进一步分析了其化学组成状态。由图 4a 全谱图可知, 催化剂含有 Ni、Mo 和 S 元素, 以及环境影响出现的 C 和 O 元素^[9]。图 4b 为 Ni 2p 高分辨谱图, 其中结合能为 874.24 和 856.07 eV 的两个特征峰分别归属于 Ni 2p $_{1/2}$ 和 Ni 2p $_{3/2}$, 对应于 Ni $_3$ S $_2$ 中的 Ni $^{2+}$ ^[27]。此外, 出现了典型的 Ni $^{2+}$ 卫星峰。图 4c 为 S 2p 高分辨谱图, 结合能为 163.85 和 162.46 eV 的特征峰分别属于 S 2p $_{1/2}$ 和 S 2p $_{3/2}$, 对应于硫化物中的 S $^{2-}$ 或 S $^{3-}$, 且由于硫化物的氧化出现了 SO $_4^{2-}$ 强峰^[28]。图 4d 为 Mo 3d 高分辨谱图, Mo 3d $_{3/2}$ 和 Mo 3d $_{5/2}$ 分别在结合能为 232.61、229.33 eV 处出现特征峰, 归属于 MoS $_2$ 中的 Mo $^{4+}$ 。此外, 在结合能 235.77 eV 处出现的特征峰对应于 Mo $^{6+}$, 以及由于 Mo—S 键化学结合形成的 S 2s 峰^[29]。XPS 表征结果再次证实, 成功制备了 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF, 这与 TEM 表征结果相一致。

2.2 电催化 HER 性能分析

图 5 为电极 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-21、MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-41、MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-61 和 MoS $_2$ /Ni $_3$ S $_2$ /NF-81 在不同 pH (0~14) 电解液中的电催化 HER 性能比较。

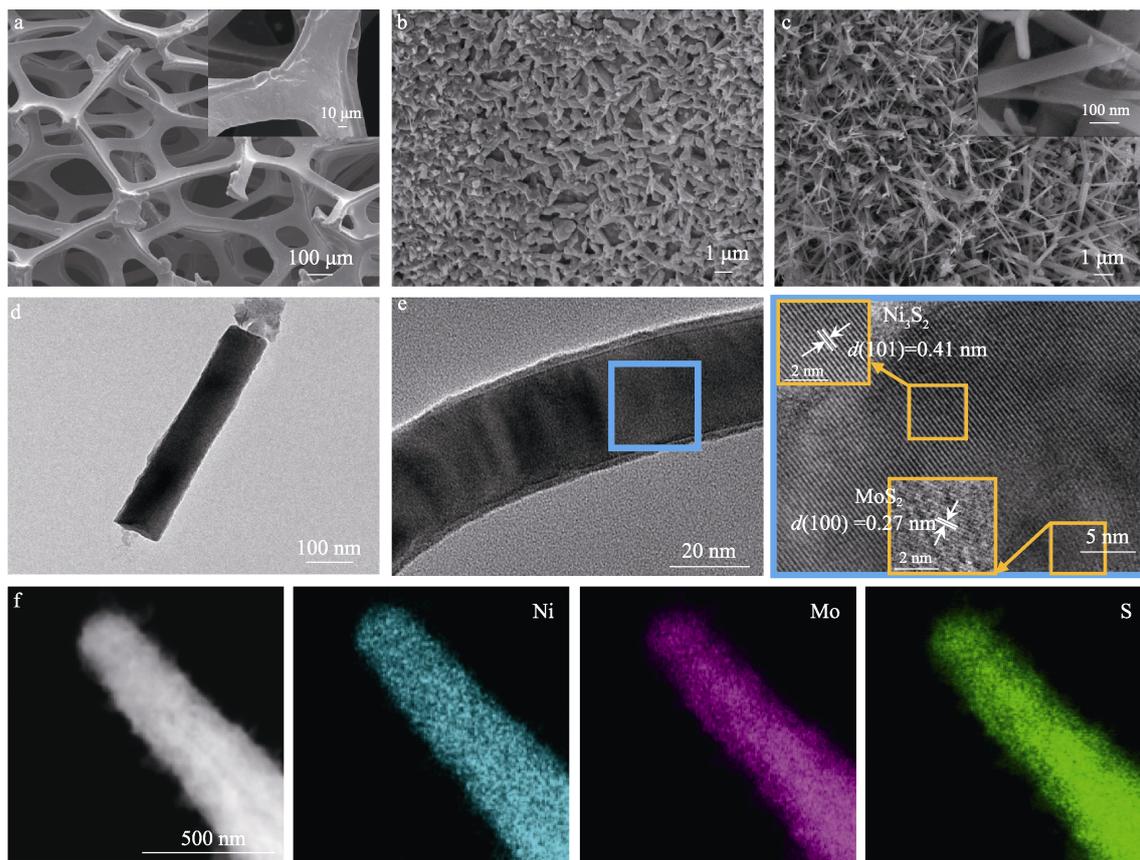
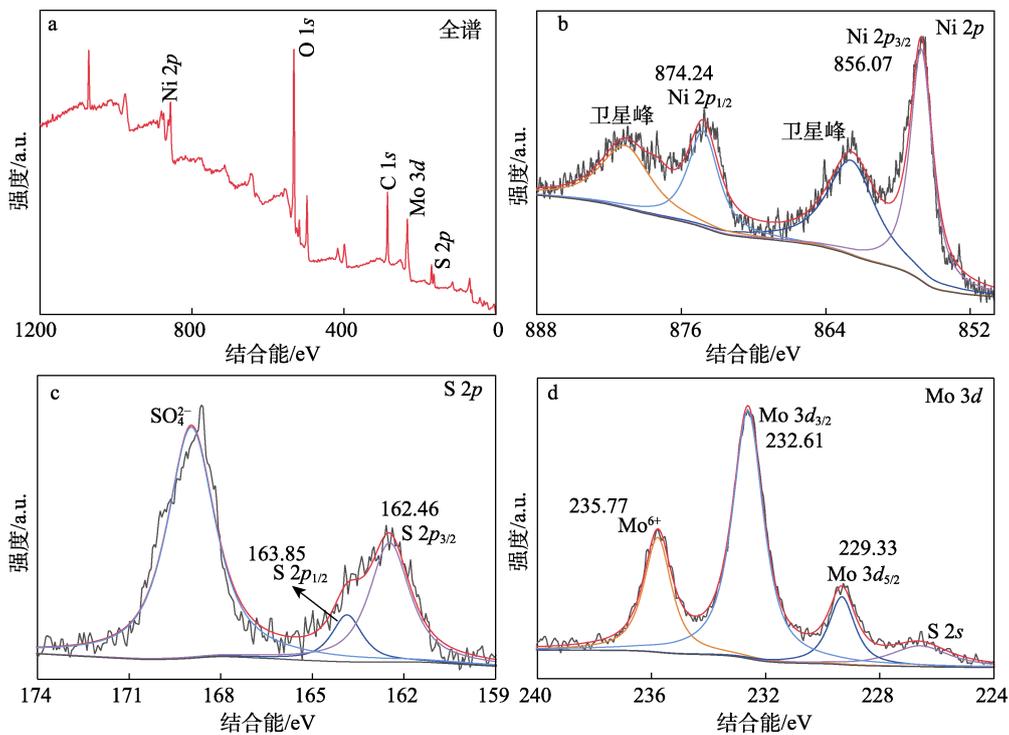


图 3 NF (a)、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (b) 和 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-41}$ (c) 的 SEM 图, $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-41}$ 的 TEM (d)、HRTEM (e) 及 EDX 元素映射图 (f)

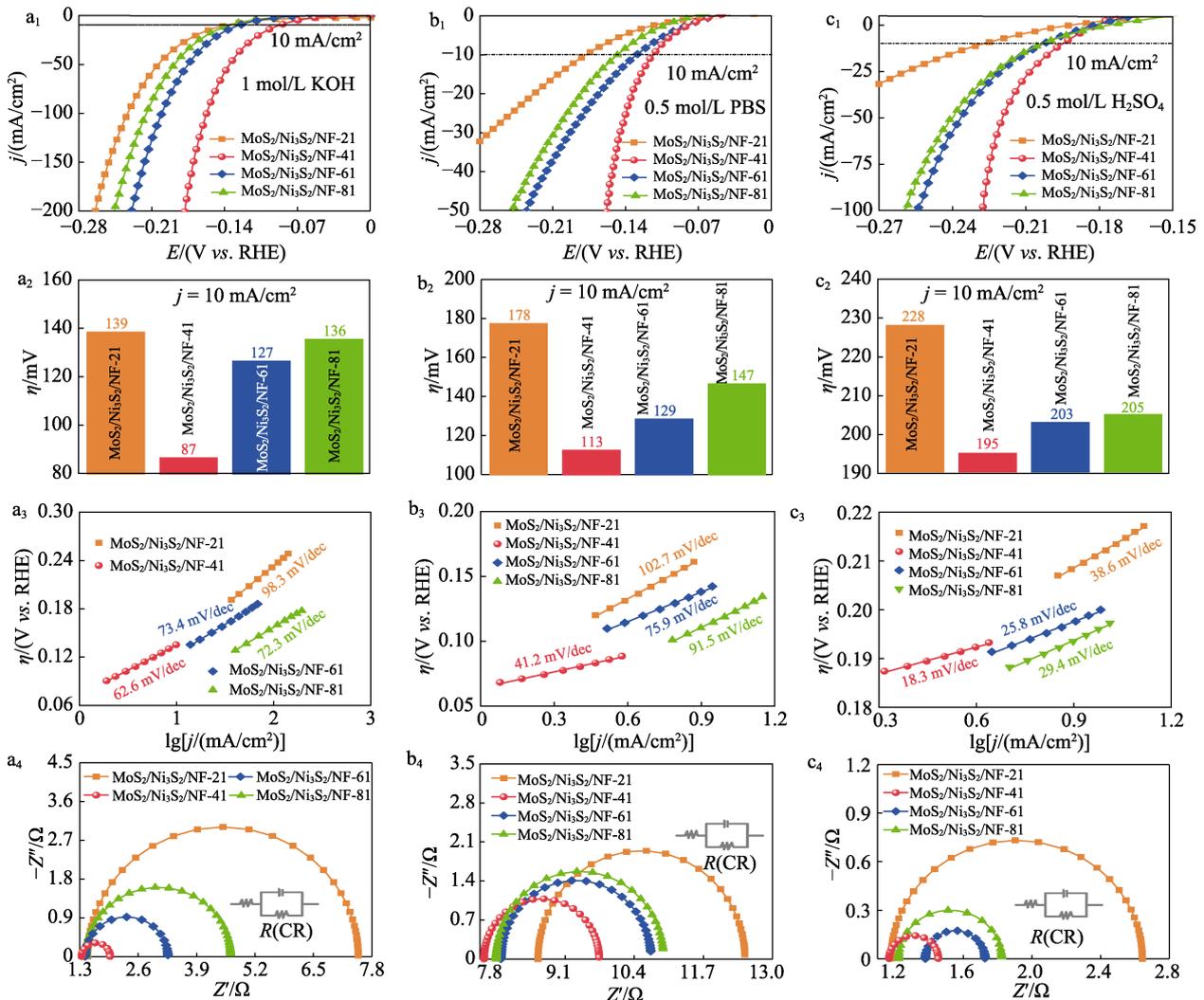
Fig. 3 SEM images of NF (a), $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (b) and $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-41}$ (c); TEM (d), HRTEM (e) and EDX element mapping images (f) of $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-41}$



a—全谱; b—Ni 2p; c—S 2p; d—Mo 3d

图 4 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-41}$ 的 XPS 全谱及高分辨率谱图

Fig. 4 XPS full spectrum and high-resolution spectra of $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-41}$



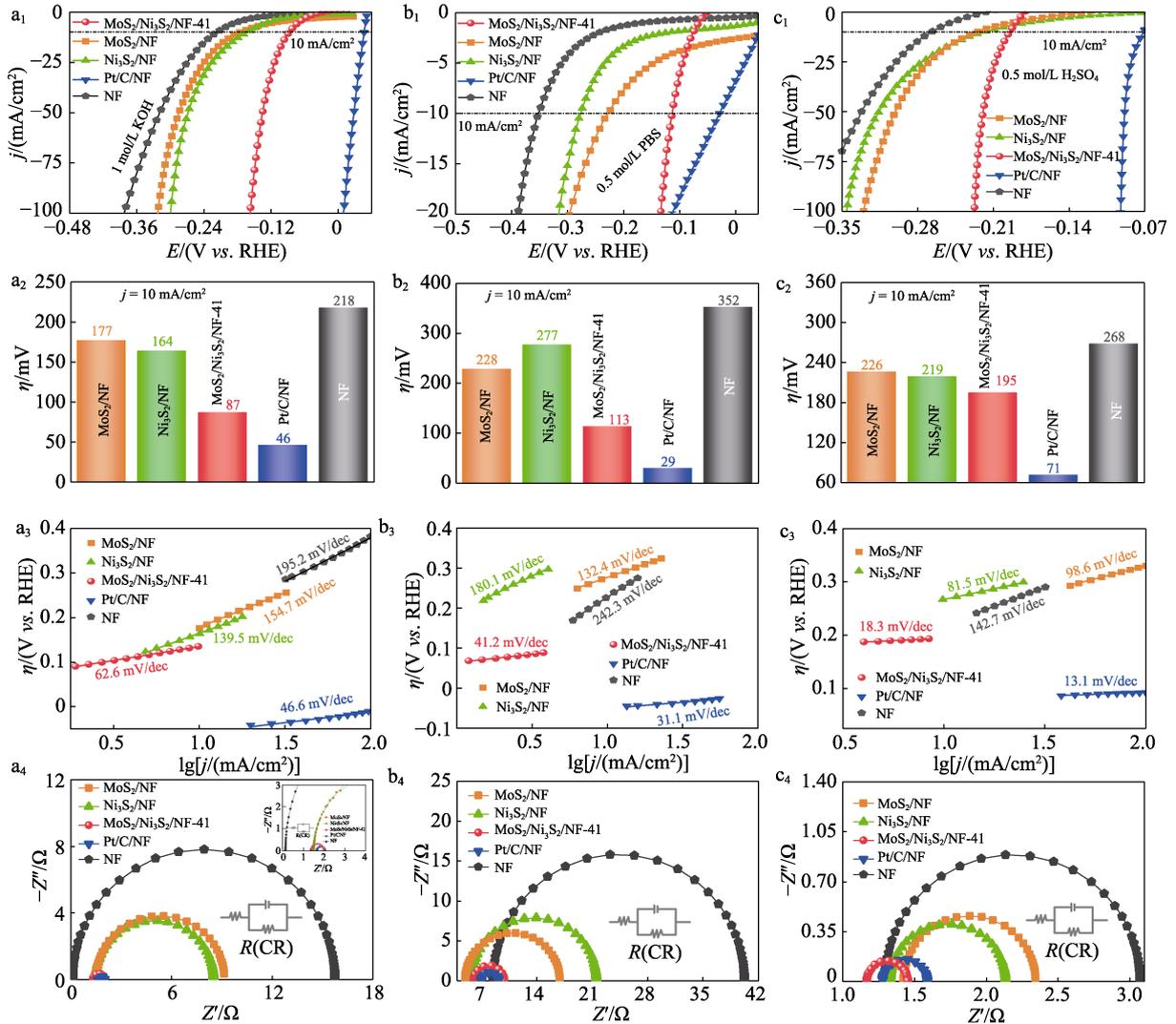
a—碱性；b—中性；c—酸性；1—LSV；2—过电势；3—Tafel 斜率；4—EIS
 图 5 不同 pH 电解液中 MoS₂/Ni₃S₂/NF 催化剂的电催化 HER 性能优化

Fig. 5 Optimization of electrocatalytic HER performances of MoS₂/Ni₃S₂/NF catalysts in different pH electrolytes

通过优化浓度，MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 在 1 mol/L KOH 碱性（图 5a）、0.5 mol/L PBS 中性（图 5b）和 0.5 mol/L H₂SO₄ 酸性（图 5c）介质中均显示出最佳的 HER 性能，其电流密度达到 10 mA/cm² 时过电势（ η_{10} ）分别为 87（图 5a₂）、113（图 5b₂）和 195（图 5c₂）mV，并表现出 62.6（图 5a₃）、41.2（图 5b₃）和 18.3（图 5c₃）mV/dec 的 Tafel 斜率，以及分别具有 0.64（图 5a₄）、2.16（图 5b₄）和 0.28（图 5c₄）Ω 的电荷转移电阻（ R_{ct} ）。相比 MoS₂/Ni₃S₂/NF-21、MoS₂/Ni₃S₂/NF-61 和 MoS₂/Ni₃S₂/NF-81 电极，MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 最优电极在全 pH 环境中均表现出最低的过电势、Tafel 斜率和阻抗值，表明 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 具有优异的电催化 HER 本征活性。

图 6 分别测试了各对比电极在不同 pH 电解液中的电催化 HER 性能。在碱性条件下（图 6a），LSV 极化曲线（图 6a₁）显示 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 具有仅次于 Pt/C/NF 的起始电位。图 6a₂ 为电流密度达到 10 mA/cm²

时各电极所需过电势，相较于 MoS₂/NF（177 mV）、Ni₃S₂/NF（164 mV）和 NF（218 mV），MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 表现出 87 mV 的较低过电势，并接近于 Pt/C/NF（46 mV）的过电势。由拟合 Tafel 斜率值（图 6a₃）可知，MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的 Tafel 斜率为 62.6 mV/dec，远低于 MoS₂/NF（154.7 mV/dec）、Ni₃S₂/NF（139.5 mV/dec）和 NF（195.2 mV/dec）。表明 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 催化剂具有较高的 HER 催化本征活性以及动力学。此外，通过 EIS 测试进一步探索 HER 过程的电催化动力学，其中 Nyquist 半圆直径代表的 R_{ct} 直接反映电荷转移速率。图 6a₄ 的 EIS 曲线显示除 Pt/C/NF（0.38 Ω）外，相比 MoS₂/NF（7.63 Ω）、Ni₃S₂/NF（7.05 Ω）和 NF（15.63 Ω），MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的半圆直径最小， R_{ct} 值为 0.64 Ω，因此具有较高的电荷转移速率及电催化动力学。上述测试结果表明，MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 在碱性溶液中 HER 活性良好。



a—碱性; b—中性; c—酸性; 1—LSV; 2—过电势; 3—Tafel 斜率; 4—EIS

图 6 不同 pH 电解液中各催化剂的电催化 HER 性能

Fig. 6 Electrochemical HER performances of catalysts in different pH electrolytes

图 6b 为中性条件下各电极的 HER 性能比较。除 Pt/C/NF 电极外, 相比单电极 MoS₂/NF、Ni₃S₂/NF 和 NF, 复合电极 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 在 10 mA/cm² 时表现出最低的过电势 113 mV (图 6b₂)、最低的 Tafel 斜率 41.2 mV/dec (图 6b₃) 以及最低的 R_{ct} 值 2.16 Ω (图 6b₄) 和对应高电荷转移速率。

同理, 图 6c 为酸性条件下测试 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的 HER 性能, 其在 10 mA/cm² 时的过电势 195 mV (图 6c₂)、Tafel 斜率 18.3 mV/dec (图 6c₃)

和 R_{ct} 值 0.28 Ω (图 6c₄), 均低于 MoS₂/NF、Ni₃S₂/NF 和 NF。结果表明, MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 电催化剂在全 pH 范围介质中兼具优异的电催化 HER 动力学性能。

在不同 pH 电解液中将制备的 MoS₂/Ni₃S₂/NF 电催化剂与最近报道的催化剂 HER 性能进行比较, 结果如表 1 所示。结果表明, 在相同介质中 MoS₂/Ni₃S₂/NF 电催化剂表现出相对较低的过电势和 Tafel 斜率, 因此, 全 pH 范围下具有优异的 HER 性能。

表 1 不同 pH 电解液中 MoS₂/Ni₃S₂/NF 与其他催化剂的电催化 HER 性能比较

Table 1 Comparison of electrocatalytic HER performances of MoS₂/Ni₃S₂/NF with other catalysts in different pH electrolytes

电催化剂	HER		电解液	参考文献
	η ₁₀ /mV	Tafel 斜率/(mV/dec)		
MoS ₂ /Ni ₃ S ₂ /NF-41	87	62.6	1 mol/L KOH	本文
	113	41.2	0.5 mol/L PBS	
	195	18.3	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	

续表 1

电催化剂	HER		电解液	参考文献
	η_{10}/mV	Tafel 斜率/(mV/dec)		
Pt/MoC	108(η_{onset})	74	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	[5]
CoMoS ₄ NS/CC	183	116	1 mol/L PBS	[8]
Ni ₃ S ₂ NTFs	135	75.7	1 mol/L NaOH	[14]
Ni ₃ S ₂ /FTO	330	77	0.5 mol/L PBS	[15]
Co-N-Ni ₃ S ₂ /NF	215	117.2	1 mol/L KOH	[17]
N-MoS _x -Ni ₃ S ₂ @NF	51	47	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	[22]
NF-MoS ₂ /Ni ₃ S ₂ -TAA	91	48.62	1 mol/L KOH	[23]
Ni-C-N NSs	60.9	32	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	[24]
MOF-V-Ni ₃ S ₂ /NF	118.1	113.2	1 mol/L KOH	[25]
P-MoS ₂	219	39	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	[28]
3D MoS ₂ /Ni ₃ S ₂ /Ni	76	56	1 mol/L KOH	[29]

注: CC 为碳布; NTFs 为纳米多孔薄膜; FTO 为氟掺杂氧化锡; TAA 为硫代乙酰胺; NSs 和 NS 均为纳米片; MOF 为金属有机框架。

2.3 稳定性分析

结构稳定性是评估催化剂是否耐用的重要指标。图 7 为 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 催化剂在碱性介质中 HER 性能测试后的 EDX 元素映射图。可以看出, 相比初始 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的形貌结构, HER 性能测试后催化剂的纳米线结构基本得到保留, 且表面仍含有均匀分布的 Ni、Mo 和 S 元素, 表明该催化剂形貌结构稳定和元素分布均匀。

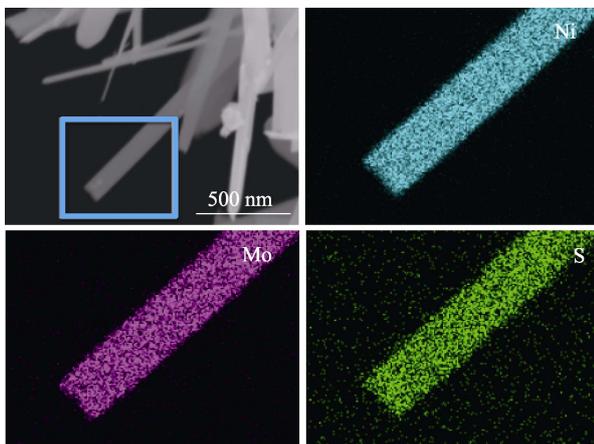
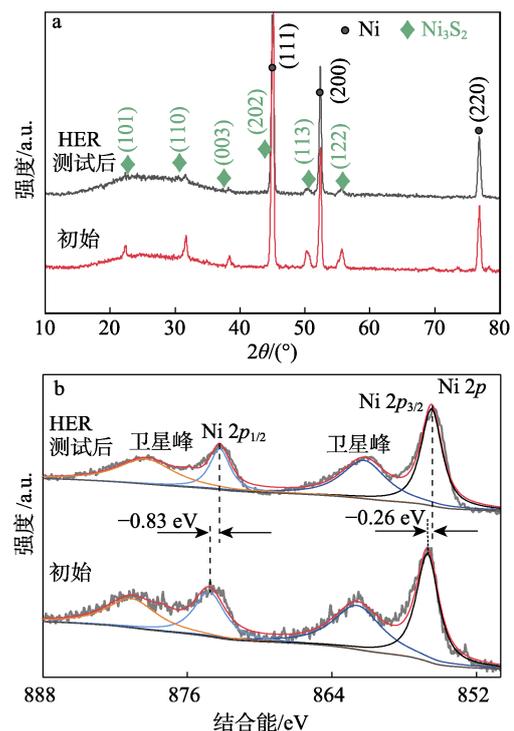


图 7 HER 性能测试后 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的 EDX 元素映射图

Fig. 7 EDX element mapping images of MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 after HER performance test

为了探究 MoS₂/Ni₃S₂/NF 化学状态和电子结构的稳定性, 对在碱性介质中 HER 性能测试后的 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 进行 XRD 和 XPS 测试, 结果如图 8 所示。与初始催化剂的 XRD 谱图相比, 图 8a 中在 $2\theta=21.75^\circ$ 、 31.10° 、 37.78° 、 44.33° 、 49.73° 和 55.16° 处仍出现 Ni₃S₂ 的衍射峰, 除峰强度略微降低

外, 没有出现明显的峰偏移和杂质峰, 说明催化剂具有稳定的相结构。图 8b 为 HER 性能测试前后催化剂的 Ni 2p 高分辨谱图, 测试后的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 特征峰分别负移 0.83 和 0.26 eV。同理, 图 8c 为催化剂的 Mo 3d 高分辨谱图, 其中 Mo 3d_{5/2} 特征峰负移 0.29 eV。图 8d 为催化剂的 S 2p 高分辨谱图, 其中 S 2p_{1/2} 特征峰正移 0.75 eV。相比初始 XPS 谱, Ni 2p、Mo 3d_{5/2} 特征峰的负移和 S 2p_{1/2} 特征峰的正移表明, S 原子和电负性较强的 Ni、Mo 发生原子交换, 进而使 HER 过程中界面成分之间存在电荷转移, 这样有利于电催化析氢过程进行, 并保持良好的电子结构稳定性^[30]。



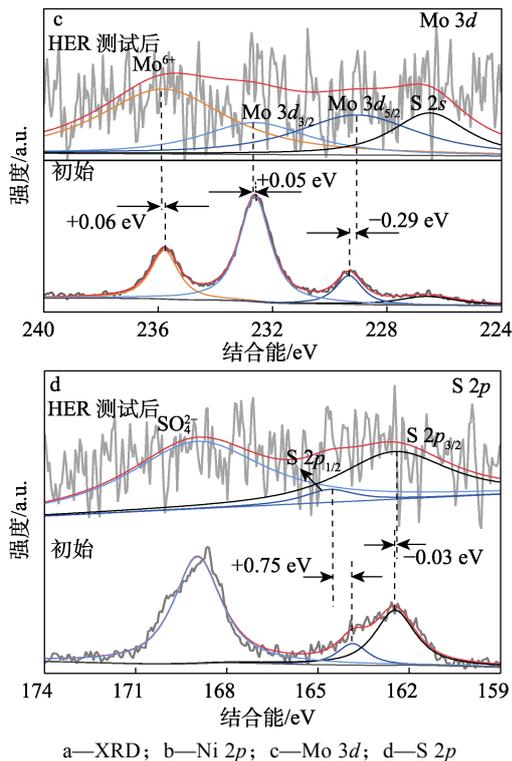


图 8 HER 性能测试前后 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的 XRD 和 XPS 谱图
Fig. 8 XRD patterns and XPS spectra of MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 before and after HER performance test

综上, XRD 和 XPS 谱图显示各峰强度均有降低现象, 这可能是碱性电解液的长时间反应和腐蚀使得 Ni₃S₂ 与 MoS₂ 部分溶解所致^[22,31], 但 XRD 显示各峰角度未偏移和 XPS 显示各峰对应结合能变化微小, 表明 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 催化剂具有稳定的相结构、化学态和电子结构。

此外, MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 还需要保持一定的电催化稳定性, 图 9 测试了其在不同电解液中的 HER 稳定性电流密度 (j)-时间 (t) 曲线。由图可知, 在 HER 稳定性测试中, j - t 曲线均呈平滑趋势, MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 在碱性、中性和酸性介质中电流密度变化很小。表明该催化剂在全 pH 环境下耐用性较好, 有利于工业生产和实际应用。

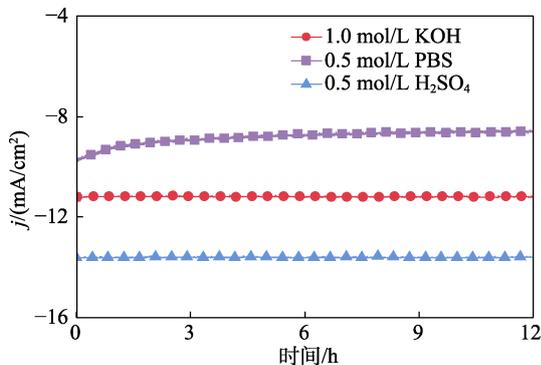


图 9 不同 pH 电解液中 MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 的 HER 稳定性 j - t 曲线
Fig. 9 HER stability j - t curves of MoS₂/Ni₃S₂/NF-41 in different pH electrolytes

3 结论

本文采用简单的溶剂热法在 NF 上制备了纳米线结构 MoS₂/Ni₃S₂/NF 电催化剂。对其在不同 pH 的电解液中进行电化学性能测试, 结果表明, MoS₂/Ni₃S₂/NF 在碱性、中性和酸性溶液中均表现出高效的电催化 HER 活性, 当电流密度为 10 mA/cm² 时, HER 过电位分别为 87、113 和 195 mV, 其性能接近于涂覆工艺制备的贵金属 Pt/C/NF 催化剂。此外, 该电催化剂在强碱、强酸环境下具有较好的结构稳定性以及耐用性, 催化活性物质得到保留, 提高了电催化剂的适用性。本研究为全 pH 范围下复合结构 MoS₂/Ni₃S₂/NF 催化剂用于高效、稳定的电催化 HER 提供了新策略。

参考文献:

- [1] SUI C X, CHEN K, ZHAO L M, *et al.* MoS₂-modified porous gas diffusion layer with air-solid-liquid interface for efficient electrocatalytic water splitting[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(32): 15324-15331.
- [2] WANG J, XU F, JIN H Y, *et al.* Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1605838.
- [3] JAIN I P, LAL C, JAIN A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(10): 5133-5144.
- [4] HU 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.
- [5] ZHOU Y Q (周燕强), CHEN M (陈萌), XU L J (徐立军), *et al.* Preparation of Pt/MoC and its performance in electrolysis hydrogen evolution[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(11): 1921-1927.
- [6] LIAO P Q, SHEN J Q, ZHANG J P. Metal-organic frameworks for electrocatalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 373: 22-48.
- [7] PENG Z K, WANG H Y, ZHOU L L, *et al.* Hollow carbon shells enhanced by confined ruthenium as cost-efficient and superior catalysts for the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 6676-6685.
- [8] REN X, WU D, GE R X, *et al.* Self-supported CoMoS₄ nanosheet array as an efficient catalyst for hydrogen evolution reaction at neutral pH[J]. *Nano Research*, 2018, 11(4): 2024-2033.
- [9] FEI B, CHEN Z L, LIU J X, *et al.* Ultrathinning nickel sulfide with modulated electron density for efficient water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(41): 2001963.
- [10] JIANG N, TANG Q, SHENG M L, *et al.* Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: A case study of crystalline NiS, NiS₂, and Ni₃S₂ nanoparticles[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(4): 1077-1084.
- [11] ZHU W X, YUE X Y, ZHANG W T, *et al.* Nickel sulfide microsphere film on Ni foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(7): 1486-1489.
- [12] 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.
- [13] RAO Y, WANG Y, NING H, *et al.* Hydrotalcite-like Ni(OH)₂ nanosheets *in situ* grown on nickel foam for overall water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33601-33607.
- [14] DONG J, ZHANG F Q, YANG Y, *et al.* (003)-Facet-exposed Ni₃S₂

- nanoporous thin films on nickel foil for efficient water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 693-702.
- [15] JIANG N, BOGOEV L, POPOVA M, *et al.* Electrodeposited nickel-sulfide films as competent hydrogen evolution catalysts in neutral water[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(45): 19407-19414.
- [16] GUO R, HE Y, WANG R C, *et al.* Uncovering the role of Ag in layer-alternating Ni₃S₂/Ag/Ni₃S₂ as an electrocatalyst with enhanced OER performance[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(19): 3627-3635.
- [17] DU X Q, MA G Y, ZHANG X S. Cobalt and nitrogen Co-doped Ni₃S₂ nanoflowers on nickel foam as high-efficiency electrocatalysts for overall water splitting in alkaline media[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(25): 8955-8962.
- [18] BAO W W, XIAO L, ZHANG J J, *et al.* Interface engineering of NiV-LDH@FeOOH heterostructures as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline conditions[J]. Chemical Communications, 2020, 56(65): 9360-9363.
- [19] CHEN L, REN J T, YUAN Z Y. Interface engineering for boosting electrocatalytic performance of CoP-Co₂P polymorphs for all-pH hydrogen evolution reaction and alkaline overall water splitting[J]. Science China Materials, 2022, 65(9): 2433-2444.
- [20] LI Y B, ZHAO C. Iron-doped nickel phosphate as synergistic electrocatalyst for water oxidation[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(16): 5659-5666.
- [21] WANG H H (王虎虎), AI T T (艾桃桃), BAO W W (包维维). One-step hydrothermal preparation and oxygen evolution behavior of multilevel structure FeS@Ni₃S₂/NF catalytic electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2022, 32(9): 2691-2702.
- [22] MA X, CHEN W R, LI Q, *et al.* Nitrogen-doped hierarchical heterostructured aerophobic MoS₂/Ni₃S₂ nanowires by one-pot synthesis: System engineering and synergistic effect in electrocatalysis of hydrogen evolution reaction[J]. Energy & Environmental Materials, 2021, 4(4): 658-663.
- [23] LIU X L, WANG P, ZHANG Q Q, *et al.* Synthesis of MoS₂/Ni₃S₂ heterostructure for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction through optimizing the sulfur sources selection[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 422-429.
- [24] YIN J, FAN Q H, LI Y X, *et al.* Ni-C-N nanosheets as catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(44): 14546-14549.
- [25] DONG W X, ZHOU H B, MAO B D, *et al.* Efficient MOF-derived V-Ni₃S₂ nanosheet arrays for electrocatalytic overall water splitting in alkali[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(18): 10773-10782.
- [26] WEI X L (卫学玲), ZOU X Y (邹祥宇), BAO W W (包维维), *et al.* FeOOH@CoNi-LDH@NF prepared by fast interface engineering for efficient oxygen evolution reaction[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(3): 577-583.
- [27] OLIVEIRA F M, PAŠTIKA J, MAZÁNEK V, *et al.* Cobalt phosphorous trisulfide as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(20): 23638-23646.
- [28] WANG D Z, XIE Y Y, WU Z Z. Amorphous phosphorus-doped MoS₂ catalyst for efficient hydrogen evolution reaction[J]. Nanotechnology, 2019, 30(20): 205401.
- [29] 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.
- [30] WU Z X, GUO J P, WANG J, *et al.* Hierarchically porous electrocatalyst with vertically aligned defect-rich CoMoS nanosheets for the hydrogen evolution reaction in an alkaline medium[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(6): 5288-5294.
- [31] WANG H H, AI T T, BAO W W, *et al.* Regulating the electronic structure of Ni₃S₂ nanorods by heteroatom vanadium doping for high electrocatalytic performance[J]. Electrochimica Acta, 2021, 395: 139180.

(上接第 1975 页)

- [11] WU Y J (吴远杰), WANG X Y (王向阳), CHEN S X (陈少欣). Mutation breeding and fed-batch fermentation for daptomycin production[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志), 2013, 44(9): 864-867.
- [12] SHI Q Q (施巧琴), WU S G (吴松刚). Industrial microbial breeding science[M]. Beijing: Science press (科学出版社), 2005: 143-154.
- [13] XI Z W (席志文), HUANG L N (黄林娜), ZHAI Y C (翟一畅), *et al.* Sequential mutagenesis treatment with atmospheric and room temperature plasma and diethyl sulfate for enhanced microbial production of ϵ -poly-L-lysine[J]. Food Science (食品科学), 2020, 41(14): 131-137.
- [14] XU J B (徐加兵), WEI X D (魏晓东), NA K (那可), *et al.* Mutagenesis breeding and optimization for high production of bacitracin by *Bacillus licheniformis*[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志), 2013, 44(5): 446-448, 452.
- [15] ZHANG H Y (张昊月). Optimization of fermentation medium and strain breeding for titer improvement of daptomycin by *Streptomyces coelicolor*[D]. Baoding: Hebei University (河北大学), 2021.
- [16] CHEN G S (陈国胜), CHEN K J (陈珂君). Analysis of improving production process of daptomycin by precursor oriented method[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2018, 45(16): 112-113.
- [17] LU W Y (卢文玉), WEN J P (闻建平), FAN J H (范晶华), *et al.* Fed-batch fermentative production of daptomycin by decanoic acid resistance mutant[J]. Journal of Tianjin University (天津大学学报), 2006, 39(S1): 20-24.
- [18] GUO C J (郭朝江), ZHANG L (张兰), WANG C (王成), *et al.* Influence of decanoic acid sustained-release particles on daptomycin fermentation process of *Streptomyces roseosporus*[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志), 2013, 44(3): 238-241.
- [19] LEE S K, HONG R K, JIN Y Y, *et al.* Improvement of daptomycin production via increased resistance to decanoic acid in *Streptomyces roseosporus*[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2016, 122(4): 427-433.
- [20] ZHOU J (周剑), ZHANG Y (张引). Precursor resistance screening on mutation breeding and fed-batch fermentation for daptomycin production[J]. Chinese Journal of Antibiotics (中国抗生素杂志), 2018, 43(7): 817-823.
- [21] YAO L H (姚立虎), XU Q (徐茜). Simplified study on determination of total sugar content in food by anthrone colorimetry[J]. The Food Industry (食品工业), 1992, (3): 40-42.
- [22] XIE Z P (谢志鹏), XU Z N (徐志南), ZHENG J M (郑建明), *et al.* Determination of ammonium nitrogen in fermentation broth through indophenol blue reaction[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science) (浙江大学学报: 工学版), 2005, 39(3): 123-125, 130.
- [23] XIONG J C (熊建春). Screening of ester-producing yeast of cane whisky and study on its fermentative process[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2010.
- [24] BORBA M P, BALLARINI A E, PAULO J, *et al.* Evaluation of BOX-PCR and REP-PCR as molecular typing tools for antarctic *Streptomyces*[J]. Current Microbiology, 2020, 77(11): 3573-3581.