

NaCu₅S₃ 复合 Ni_xFe-LDH 的结构对 水解氧析出性能的影响*

白成¹⁾ 吴用^{1)†} 辛雨慈¹⁾ 牟俊峰¹⁾ 江俊颖¹⁾
丁鼎²⁾ 夏雷²⁾ 余鹏^{1)‡}

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

2) (上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2023 年 2 月 5 日收到; 2023 年 3 月 12 日收到修改稿)

析氧反应 (OER) 在锌空气电池、燃料电池和电解水等能源储存和转换设备中都有至关重要的作用. 然而 OER 过程涉及四电子转移, 导致反应动力学缓慢. 尽管贵金属氧化物被认为是最先进的 OER 电催化剂, 但昂贵的价格以及稀缺性限制了其商业应用. 因此, 本工作结合水热和水浴法制备了 NaCu₅S₃@Ni_xFe-LDH ($x = 1, 2, 3, 4$) 纳米片阵列复合电催化剂. 对样品的结构进行了表征, 结果显示 NaCu₅S₃ 和 Ni₂Fe-LDH 充分混合, 形成紧密结合的界面, 有利于电荷的快速转移, 这将增强两相界面处的电子调控作用, 改变其局域结构特性, 促进 OER 电催化性能. 电化学测试结果显示, 当电流密度为 20 mA·cm⁻² 时, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 在 1.0 M KOH 电解液中的氧析出过电位仅为 227 mV, 电催化性能优于原始的 NaCu₅S₃ (271 mV) 和 Ni₂Fe-LDH (275 mV), 并且具有长达 72 h 的稳定性. 此外, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 复合电催化剂具有较小的电荷转移电阻, 较大的双层电容值 (10.0 mF·cm⁻²) 和电化学活性表面积 (250 cm²), 有利于 OER 的进行. 本工作为设计廉价、高效且稳定的 OER 复合电催化剂提供了切实可行的实践路径.

关键词: 析氧反应, 电催化, 复合电催化剂, 纳米片阵列

PACS: 82.45.Yz, 82.47.-a, 84.60.-h, 88.30.R-

DOI: 10.7498/aps.72.20230146

1 引言

电解水技术是一种高效、可持续的解决能源危机的方法, 通过将间歇性可再生能源转化为储存在燃料或化学品中的化学能, 该技术有助于减少人们对化石燃料的依赖^[1]. 阳极的析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 在电解水中至关重要^[2,3]. 然而 OER 过程中涉及四电子转移 ($4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$), 导致反应动力学缓慢^[4], 这是将电解水技术推向大规模应用的主要瓶颈. 尽管贵金属氧化物 (RuO₂ 和 IrO₂) 被认为是最先进的 OER 电催化剂^[5],

但其昂贵的价格以及稀缺性限制了其商业应用. 因此, 急需研发廉价、高效且稳定的 OER 电催化剂.

过渡金属硫化物 (如 M_xS_y , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ 和 Ni 等) 在内在活性和电导率方面优于金属氧化物^[6,7], 因此正在被研究作为 OER 电催化剂^[8-11]. 硫铜化合物作为 p 型半导体材料^[12], 在电解水领域有巨大潜力^[13,14], 但大多数硫铜化合物的 OER 过电位值仍然高于 300 mV (10 mA·cm⁻²), 这是由于硫铜化合物的 OER 活性位点缺乏和本征活性低^[15]. 因此, 研究者通过碱金属掺杂和复合界面构造等方法来提高硫铜化合物的 OER 活性, 但活性仍不够理想. 最近, 研究者发现, 镍铁层状双氢氧化物

* 国家自然科学基金 (批准号: 52071043) 和重庆市教委科学技术研究重点项目 (批准号: KJZD-K201900501) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wy_yp@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: pengyu@cqu.edu.cn

(nickel-iron layered dihydroxide, NiFe-LDH) 已经被开发用来促进催化剂的电子转移, 从而增强 OER 活性^[16,17]. 相比于其他催化剂, NiFe-LDH 因在碱性电解质中的高可用性和高活性而具有竞争优势. 因此, 研发高活性的、廉价的 NiFe-LDH 基 OER 催化剂对于推动电解水技术的大规模应用具有重要的意义.

基于此, 本文通过水热法在泡沫镍上原位生长 NaCu_5S_3 , 再通过水浴法进一步合成 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x=1, 2, 3, 4$) 复合电催化剂. 当 $x=2$ 时, 即 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 具有较低过电位 ($227@20 \text{ mA/cm}^2$), 优于 NaCu_5S_3 以及大多数报道的硫铜化合物电催化剂. 本文为设计廉价、高效且稳定的析氧反应复合电催化剂提供了可行的实践路径.

2 实验

首先将 0.342 g 二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$, AR), 6.50 g 氢氧化钠 (NaOH , $\geq 98.0\%$, AR) 和 0.16 g 升华硫 (S , $\geq 99.5\%$, AR) 溶解于无水乙醇 (4 mL) 和去离子水 (30 mL) 的混合溶液中. 其次将悬浮液与 $2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的块状泡沫镍沉积在不锈钢高压釜 (50 mL) 中, 并在 150°C 的烘干箱中加热 6 h. 取出样品, 用去离子水和无水乙醇洗涤, 并在 60°C 下干燥 2 h, 得到 NaCu_5S_3 . 然后再将 0.3780 g 六水合硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.0\%$, AR), 0.1946 g 七水合硫酸亚铁 ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$, AR) 和 0.4805 g 尿素 (Urea, $\geq 99.0\%$, AR) 溶解于去离子水 (50 mL) 中得到混合溶液, 并把已经制备好的 NaCu_5S_3 放入混合溶液中, 在 80°C 的搅拌器中加热 80 min. 最后, 再次用去离子水和无水乙醇洗涤样品, 并在 60°C 下干燥 2 h. 得到的样品记为 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$. 为了优化 Ni/Fe 的比例, 还采用相同的工艺分别制备了其他 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x=1, 3$ 和 4) 催化剂. 采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 用于检测样品的物相, 扫描速度是 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围是 $5^\circ-90^\circ$. 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 以及高分辨率透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 对产物进行形貌和结构分析. X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对样品的元素组成和化学状态进行

分析. 所有电化学测量均在 CHI 660E 电化学工作站进行. 以铂丝电极作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 催化剂作为工作电极 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$). 将测量电位用可逆氢电位 (V vs. RHE) 换算, 其电位 (RHE) 表达式为

$$E_{\text{RHE}} = 0.059 \times \text{pH} + 0.1989 + E_{\text{Ag/AgCl}} \quad (1)$$

塔菲尔斜率曲线由线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 极化曲线通过以下方程获得:

$$\eta = a + b \log |j|, \quad (2)$$

其中 b 为塔菲尔斜率. 在不同的扫描速率下, 从电位范围为 $1.12-1.24 \text{ V}$ 的双层区域 (非法拉第区间) 的 CV 曲线计算出双层电容 (double layer capacitance, C_{dl}) 值. 若无特殊强调, C_{dl} 单位均为 mF/cm^2 . 此外, 电化学活性表面积 (electrochemical active surface area, ECSA) 表达式为

$$\text{ECSA} = C_{\text{dl}}/C_s, \quad (3)$$

其中 C_s 为比电容, 在碱性电解质中取 0.040 mF/cm^2 . 在电流密度为 20 mA/cm^2 的条件下, 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测量的频率范围为 $100 \text{ kHz}-0.01 \text{ Hz}$. 稳定性采用计时电位法 (chronopotential, CP) 测试.

3 结果与讨论

为了分析样品的物质种类和晶面信息, 对 NaCu_5S_3 和 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x=1, 2, 3, 4$) 进行 XRD 测试. 结果如图 1 所示, 样品在 44.5° , 51.8° 和 76.4° 处的三个强衍射峰分别对应泡沫镍衬

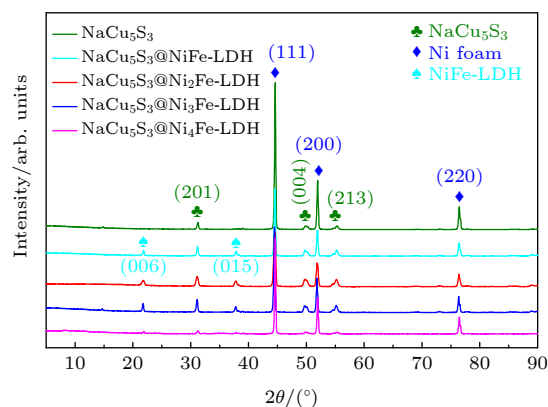


图 1 NaCu_5S_3 , $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ 和 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$ 的 XRD 衍射谱图

Fig. 1. XRD patterns of the NaCu_5S_3 , $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ and $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$.

底的 (111), (200) 和 (220) 晶面 (JCPDS #04-0850). 此外, 衍射峰在 31.3° , 50.1° 和 55.4° 分别对应 NaCu_5S_3 (JCPDS #78-0613) 的 (201), (004) 和 (213) 晶面. 复合样品 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) 的衍射峰在 21.8° 和 37.8° 分别对应 $\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) (JCPDS #40-0215) (006) 和 (015) 晶面. 实验结果表明成功制备 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) 复合催化剂.

对不同样品的形貌采用 SEM 进行表征. 图 2(a) 表明, NaCu_5S_3 呈现微球形貌. 通过图 2(b)–(e) 可知, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) 呈现纳米片的形貌. 利用 TEM 和 HRTEM 对 NaCu_5S_3

以及 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 的形貌和微观结构进一步分析. NaCu_5S_3 (图 2(f)) 具有微球的形貌. HRTEM 图像 (图 2(h)) 显示出明显的晶格条纹, 晶格间距为 0.27 nm, 对应于 NaCu_5S_3 (201) 晶面. 由图 2(g) 观察到 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 纳米片的形貌, 与其 SEM 结果一致. HRTEM (图 2(i)) 结果显示 NaCu_5S_3 和 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 充分混合, 形成紧密结合的界面, 有利于电荷的快速转移, 这将增强两相界面处的电子调控作用, 改变其局域结构特性, 促进 OER 催化性能的提升 [18–21]. $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 具有晶格间距为 0.35 和 0.27 nm 的晶格条纹, 分别对应于 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 的 (015) 晶面和

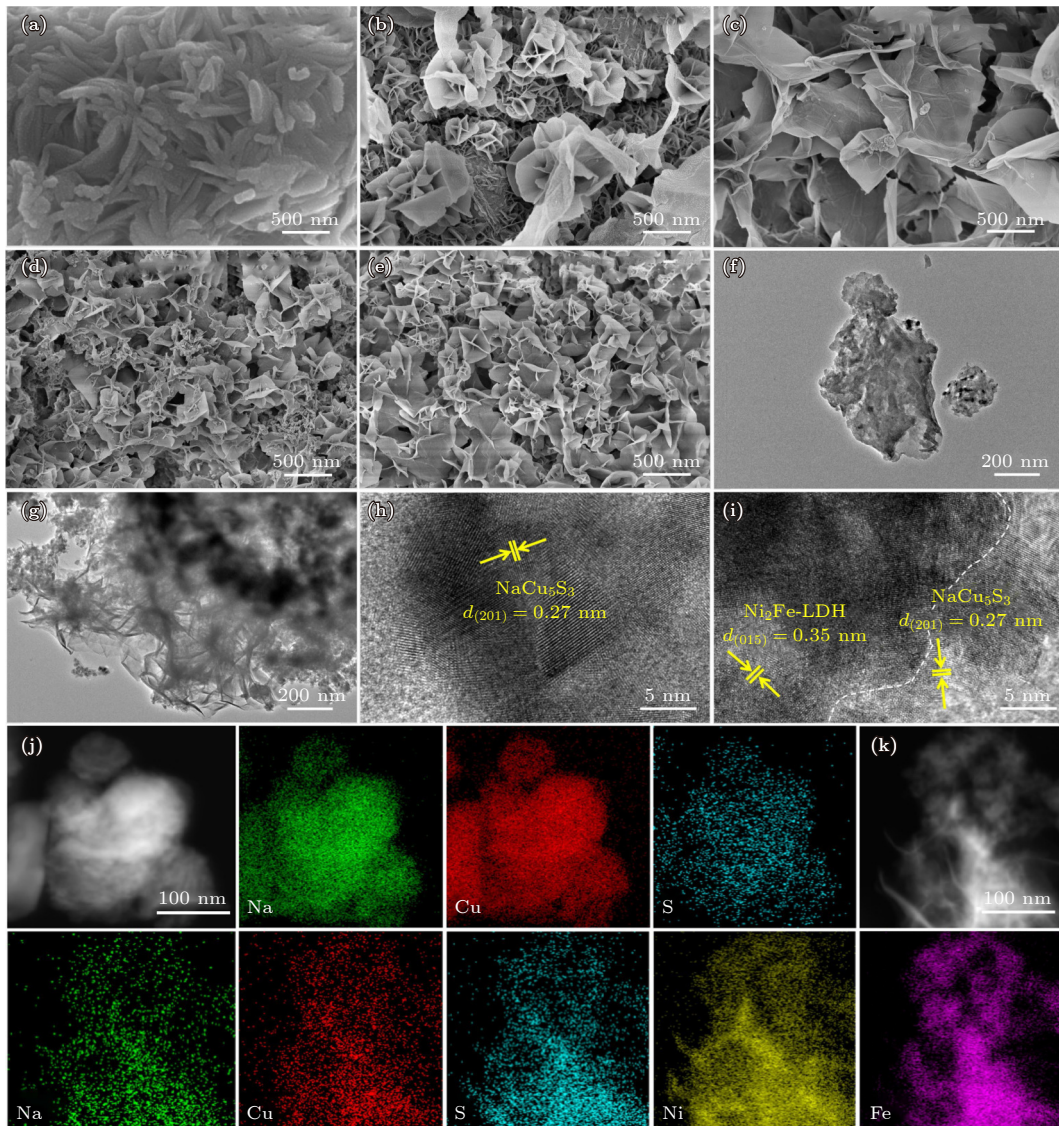


图 2 (a)–(e) NaCu_5S_3 , $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ 和 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$ 的 SEM 图像; (f)–(i) NaCu_5S_3 和 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 的 TEM 和 HRTEM 图像; (j), (k) NaCu_5S_3 和 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 的 EDS 能谱图

Fig. 2. (a)–(e) SEM image of the NaCu_5S_3 , $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ and $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$; (f)–(i) TEM and HRTEM images of the NaCu_5S_3 and $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$; (j), (k) EDS images for the NaCu_5S_3 and $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$.

NaCu₅S₃ 的 (201) 晶面. EDS (图 2(j)) 能谱显示 Na, Cu 和 S 元素均匀分布, 证明 NaCu₅S₃ 的成功合成. EDS (图 2(k)) 能谱显示 Na, Cu, S, Ni 和 Fe 元素均匀分布, 证明 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的成功合成.

使用 XPS 分析不同催化剂表面的化学态和成分. NaCu₅S₃ 的 Cu 2p 谱在 935.0 eV (Cu 2p_{3/2}) 和 952.3 eV (Cu 2p_{1/2}) 处的一对强特征峰对应于 Cu²⁺, 在 932.4 eV 和 950.5 eV 处的一对强特征峰为 Cu⁺ 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}^[22,23]. 与 NaCu₅S₃ 相比, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 Cu 2p_{3/2} 峰向高结合能方向偏移, 这表明电子从 NaCu₅S₃ 向 Ni₂Fe-LDH 转移, 导致 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 中 Cu²⁺/Cu⁺ 的比例增大 (图 3(b)). S 2p XPS 谱证明了 NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 化合物中 Cu—S 键的形成. NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 S 2p_{1/2} 以及

S 2p_{3/2} 峰分别位于 ~162 eV 和 ~163 eV, 对应于金属硫化物键中的 (S₂)²⁻^[24] (图 3(c)). 168 eV 处的特征峰, 说明 SO₄²⁻ 的存在引起表面硫氧化^[24,25]. 此外, Na 1s (图 3(a)) 和 XPS 全谱 (图 3(f)) 证实了 Na, Cu, S, Ni 和 Fe 的存在.

图 3(d) 中的 Ni 2p XPS 谱显示了 Ni²⁺ (873 eV 和 855.9 eV) 和 Ni³⁺ (874.7 eV 和 857.4 eV) 的特征峰, 另外两个峰对应于 Ni 2p 的卫星峰, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 催化剂中的 Ni 处于 +2 氧化态^[22]. 图 3(e) 中的 Fe 2p 谱显示了 Fe²⁺ 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} (724.1 eV 和 711.3 eV) 以及 Fe³⁺ 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} (726.8 eV 和 713.7 eV) 的特征峰, 另外两个峰对应于 Fe 2p 的卫星峰, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 Fe 主要以 +3 价的形式存在^[26]. 实验结果表明 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 催化剂存在电荷转移, 这在 OER 动力学中是非常重要的^[27].

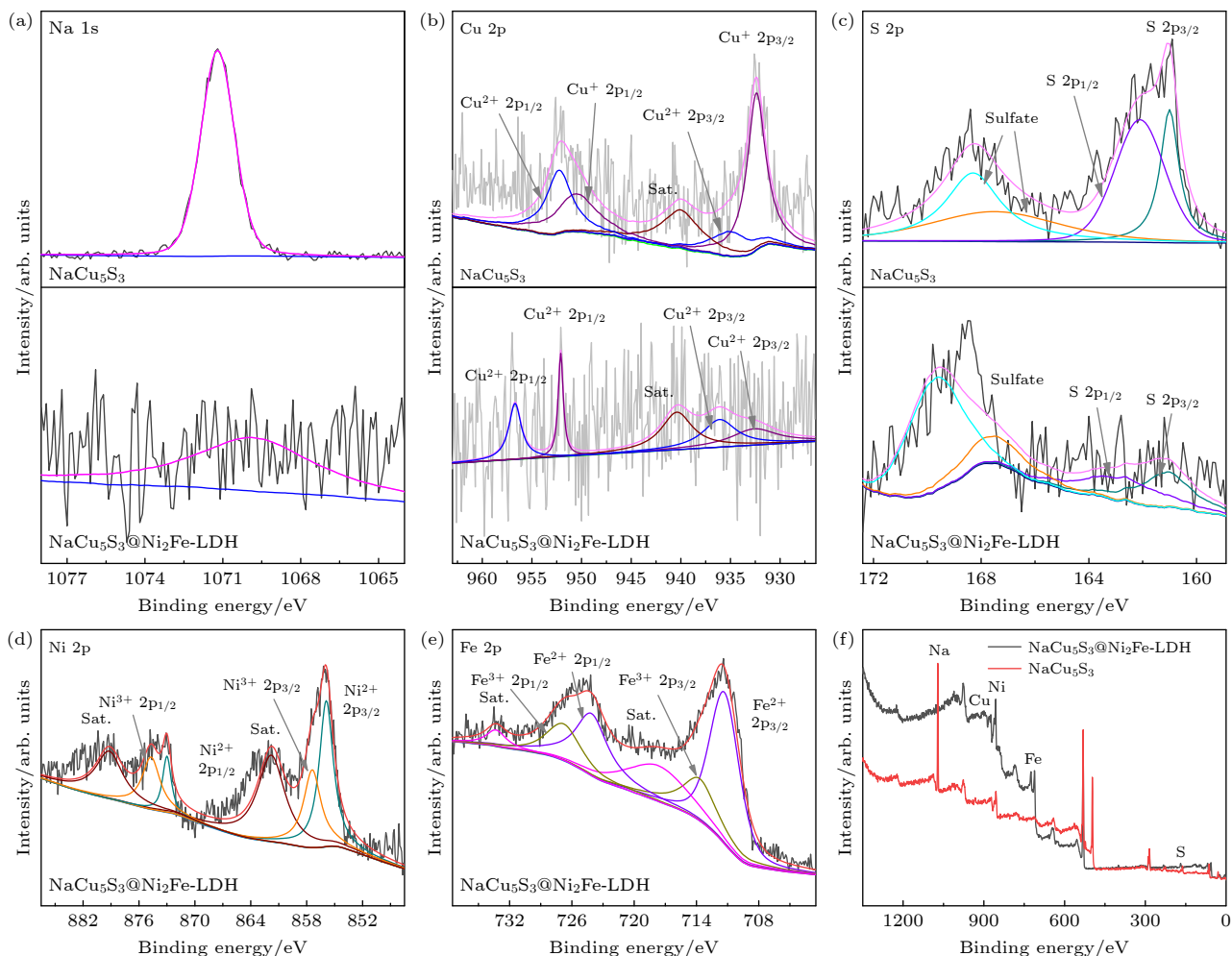


图 3 (a)–(c) NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH Na 1s, Cu 2p 和 S 2p XPS 能谱; (d), (e) NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH Ni 2p 和 Fe 2p XPS 能谱; (f) NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH XPS 能谱

Fig. 3. (a)–(c) Na 1s, Cu 2p and S 2p XPS spectra of NaCu₅S₃ and NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH; (d), (e) Ni 2p and Fe 2p XPS spectra of the NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH; (f) XPS spectra of NaCu₅S₃ and NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH.

将催化剂作为工作电极, 测定其在 1.0 M KOH 电解液中的 OER 电催化活性. 为了优化成分比例, 探索了 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ 中的 Ni/Fe 比例. 通过 LSV 极化曲线 (图 4(a)) 可以发现, 随着过电位的增加, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 在 1.35—1.45 (V vs. RHE) 之间出现了显著的氧化峰, 该氧化峰因在电压的激活下, 使 Ni^{2+} 向高氧化态 Ni^{3+} 的转变 [18,28,29], 高氧化态的 Ni 将促进 OER 的进行 [30–32]. 当电流密度达到 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 与 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$ (254 mV), $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$ (248 mV), NaCu_5S_3

$\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$ (259 mV) 和 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ (275 mV) 相比, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 表现出更优异的 OER 催化活性, 过电位低至 227 mV, 优于原始 NaCu_5S_3 (271 mV) 和 $\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ (见补充材料图 S1) 以及大多数硫铜化合物 [13,25,33–37] (表 1). 塔菲尔斜率也是评价反应动力学的重要参数之一. 从图 4(b) 可以看出, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 的塔菲尔斜率为 $118.7 \text{ mV}/\text{dec}$, 低于 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$, NaCu_5S_3 和 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ (分别为 163.9, 119.1, 119.9, 164.6

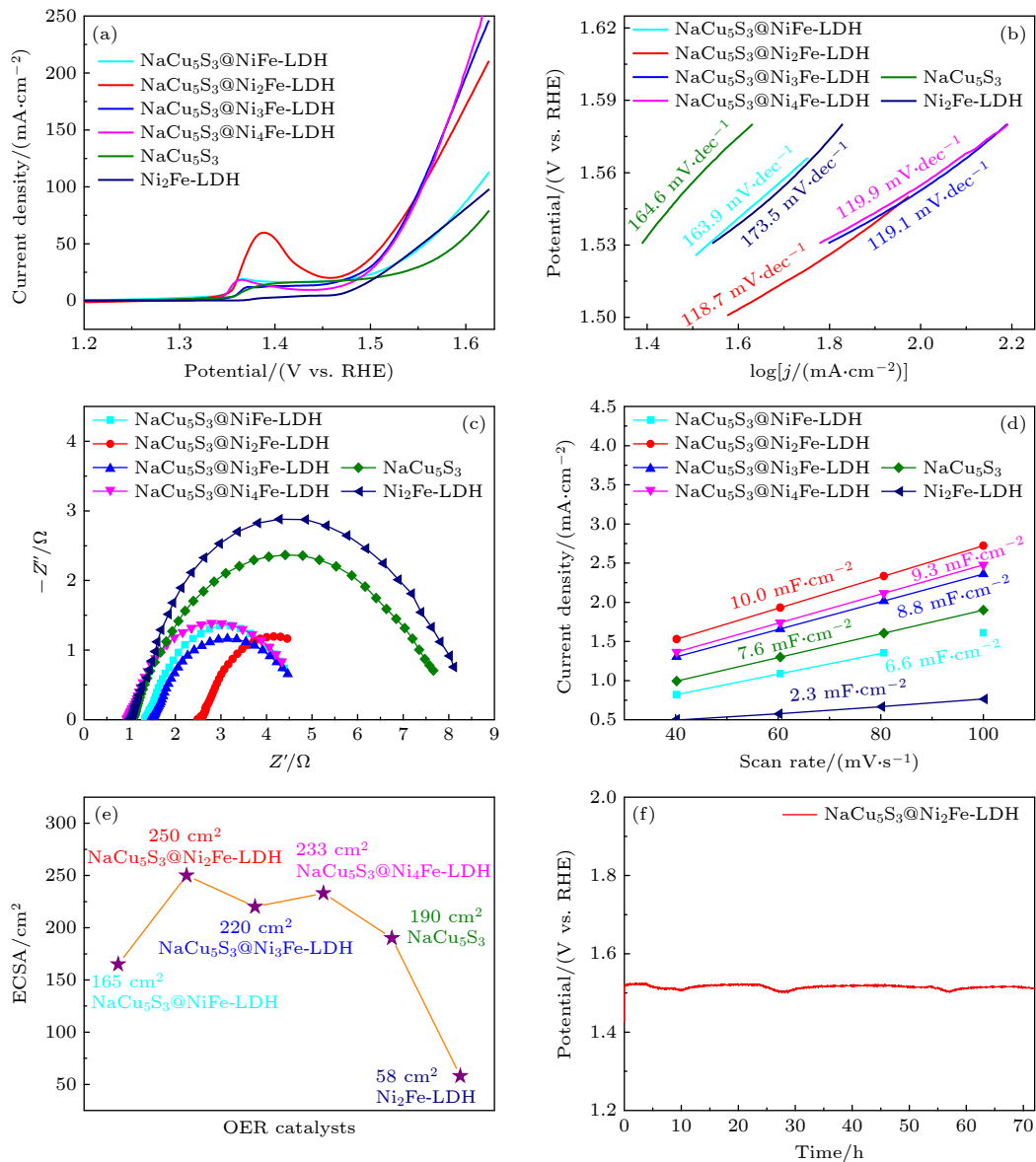


图 4 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$, NaCu_5S_3 和 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ (a) LSV 极化曲线; (b) Tafel 斜率; (c) EIS; (d) C_{dl} ; (e) ECSA; (f) $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ CP 曲线

Fig. 4. $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{NiFe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_3\text{Fe-LDH}$, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_4\text{Fe-LDH}$, NaCu_5S_3 and $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$: (a) LSV polarization curves; (b) Tafel slope; (c) EIS; (d) C_{dl} ; (e) ECSA; (f) CP curve of $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$.

表 1 1 M KOH 电解液中催化剂的 OER 活性比较
Table 1. Comparison of OER activity of catalysts in 1 M KOH electrolytes.

Catalyst	Electrolyte	Overpotential/mV	Current density /(mA·cm ⁻²)	Ref.
NaCu ₅ S ₃ @NiFe-LDH	1 M KOH	254	20	This work
NaCu ₅ S ₃ @Ni ₂ Fe-LDH	1 M KOH	227	20	This work
NaCu ₅ S ₃ @Ni ₃ Fe-LDH	1 M KOH	248	20	This work
NaCu ₅ S ₃ @Ni ₄ Fe-LDH	1 M KOH	259	20	This work
NaCu ₅ S ₃	1 M KOH	271	20	This work
Cu ₉ S ₅ /NF	1 M KOH	298	10	[33]
CuS-FSM	1 M KOH	408	10	[34]
CoO@Cu ₂ S	1 M KOH	277	10	[35]
Cu ₂ S/CF	1 M KOH	336	20	[36]
CuNiS	1 M KOH	337	10	[37]
Cu-NiS ₂	1 M KOH	232	10	[25]
Cu ₂ S/TiO ₂ /Cu ₂ S	1 M KOH	284	10	[13]

和 173.5 mV/dec), 塔菲尔斜率越小, 表明反应动力学越快. 电荷转移速率通过 EIS 进行评估, 从图 4(c) 可看出, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的阻抗小于 NaCu₅S₃@NiFe-LDH, NaCu₅S₃@Ni₃Fe-LDH, NaCu₅S₃@Ni₄Fe-LDH, NaCu₅S₃和 Ni₂Fe-LDH, 这表明 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 具有最快的电荷转移电阻.

图 4(d) 通过 CV 极化曲线获得催化剂的 C_{dl} 值用来评价催化剂的 ECSA. NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 C_{dl} 值为 10.0 mF·cm⁻², 大于 NaCu₅S₃@NiFe-LDH (6.6 mF·cm⁻²), NaCu₅S₃@Ni₃Fe-LDH (8.8), NaCu₅S₃@Ni₄Fe-LDH (9.3), NaCu₅S₃ (7.6) 和 Ni₂Fe-LDH (2.3). 计算得出 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 ECSA 为 250 cm², 大于 NaCu₅S₃@NiFe-LDH (165 cm²), NaCu₅S₃@Ni₃Fe-LDH (220 cm²), NaCu₅S₃@Ni₄Fe-LDH (233 cm²), NaCu₅S₃ (190 cm²) 和 Ni₂Fe-LDH (58 cm²) (图 4(e)). 较大的 ECSA 值可归因于 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 具有较大纳米片形貌, 能暴露更多的活性位点.

从图 4(f) 可以看出, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 电位衰减较小, 表明 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 具有良好的稳定性. 此外, OER 测试前后, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 催化剂的 SEM (见补充材料图 S2(a), (b)) 以及 TEM (图 S2(c), (d)) 仍呈现纳米片形貌, 表明 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 催化剂具有良好的稳定性.

通过图 5(b) 和图 5(e) 可以看出, OER 测试后, NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 Cu 2p_{3/2} 峰与 OER 测试前相比, 向高结合能方向移动, 并且 NaCu₅S₃ 催化剂的 Cu²⁺/Cu⁺比值从 0.99 提高到 1.47, NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 催化剂的 Cu²⁺/Cu⁺比值从 0.34 提高到 1.09, 这些变化表明在 OER 过程中铜离子发生了氧化, 可能形成 Cu 位点活性层. 在 NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 的 S 2p 谱中 (图 5(c) 和图 5(f)), 相对于原始 NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH, OER 测试后峰位置向高结合能方向移动, 证明电荷从 S 转移到 O²⁷. 对于 OER 测试后的 NaCu₅S₃ 和 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH, S 2p 谱峰在 168.9 eV 处明显扩大, 进一步表明硫酸盐阴离子的形成^[38]. Ni 和 Fe 会与硫酸盐阴离子形成镍和铁硫酸盐膜, 这可以防止催化剂被氧化, 因为硫酸盐是高度稳定的, 特别是在非氧化物的氧化气氛中^[38,39]. NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 在 OER 测试后的变化, Ni 2p 谱峰 (图 5(g)) 向低结合能方向移动, 而 Fe 2p 谱 (图 5(h)) 向高结合能方向移动, 金属价态的变化表明 NaCu₅S₃@Ni₂Fe-LDH 存在较强的阳离子相互作用^[40,41]. OER 测试后, Ni²⁺/Ni³⁺的相对比值从 2.08:1.00 下降到 0.93:1.00, 而 Fe²⁺/Fe³⁺的相对比值从 2.03:1.00 下降到 1.54:1.00. 实验结果表明, 在阳极氧化过程中, 催化剂表面发生了电子重排, 通过调节中间产物的吸附能来加速 OER 动力学^[42].

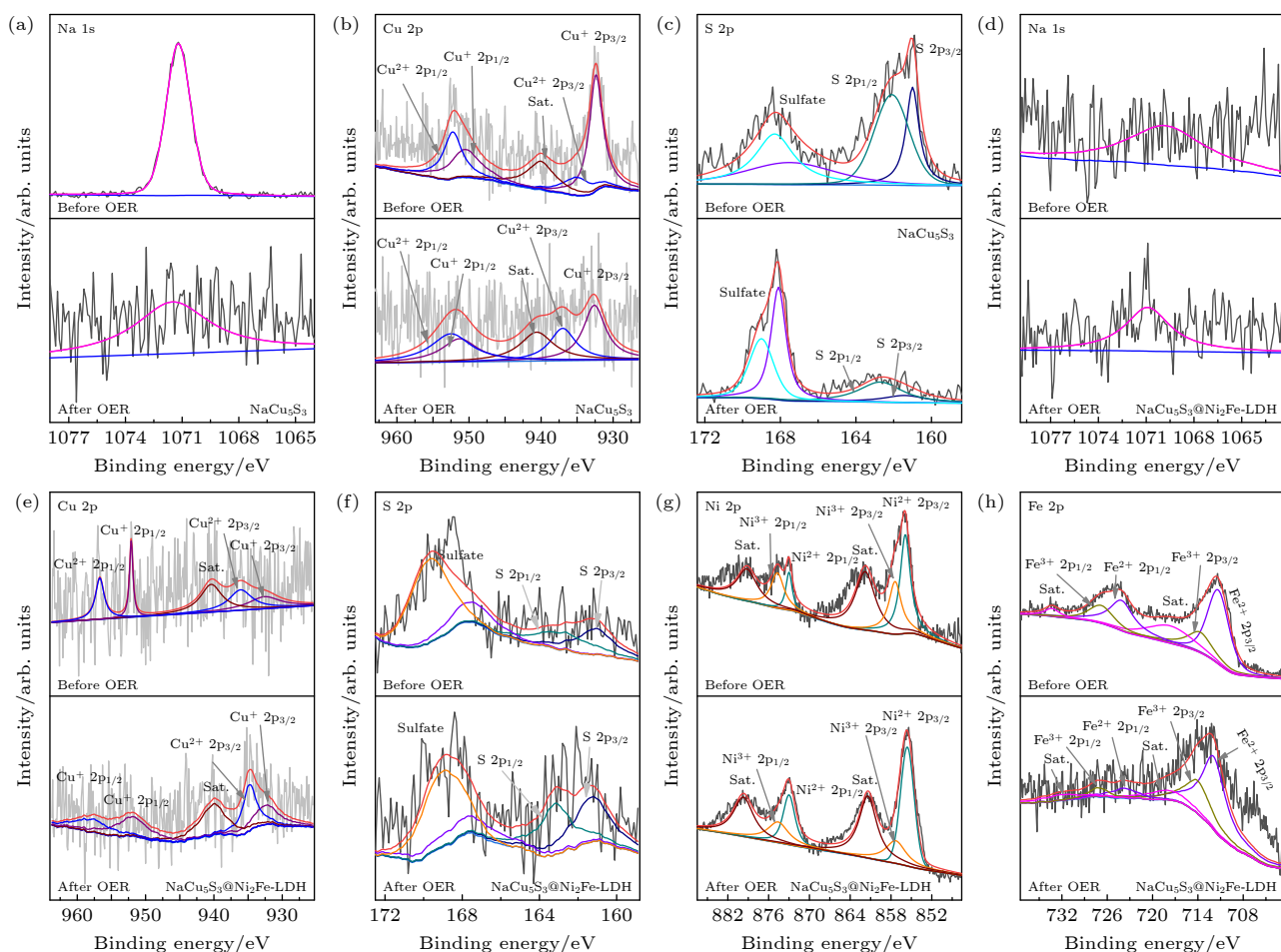


图 5 (a)–(c) NaCu_5S_3 OER 前后的 Na 1s, Cu 2p 和 S 2p XPS 能谱; (d)–(h) $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ OER 前后的 Na 1s, Cu 2p, S 2p, Ni 2p 和 Fe 2p XPS 能谱

Fig. 5. (a)–(c) Na 1s, Cu 2p and S 2p XPS spectra of the NaCu_5S_3 before and after OER; (d)–(h) Na 1s, Cu 2p, S 2p, Ni 2p and Fe 2p XPS spectra of the $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ before and after OER.

4 结 论

综上所述, 本文报道了通过结合水热和水浴法合成复合电催化剂 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) 的制备过程、结构演化和水解电催化析氧性能. 当 $x = 2$ 时, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 催化剂表现出更低的 OER 过电位 $227@20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 通过对 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 进行 72 h 的稳定性测试, 其电位没有明显衰减, 表现出良好的稳定性. 该复合电催化剂优良的性能可归因于 $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ 材料具有较小的电荷转移电阻、较大的双层电容值和电化学活性表面积. 本研究工作为设计低成本、高性能且稳定的 OER 复合电催化剂提供了操作简单和便捷的实验路径.

参考文献

- [1] Zhang Z H, Wang C L, Ma X L, Liu F, Xiao H, Zhang J, Lin Z, Hao Z P 2021 *Small* **17** 2103785
- [2] Zhao X H, Pattengale B, Fan D H, Zou Z H, Zhao Y Q, Du J, Huang J E, Xu C L 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2520
- [3] Zhao X, Zheng X R, Lu Q, Li Y, Xiao F P, Tang B, Wang S X, Yu D Y W, Rogach A L 2023 *EcoMat.* **5** e12293
- [4] Song J J, Wei C, Huang Z F, Liu C T, Zeng L, Wang X, Xu Z C 2020 *J. Chem. Soc. Rev.* **49** 2196
- [5] Gao J J, Xu C Q, Hung S F, Liu W, Cai W Z, Zeng Z P, Jia C M, Chen H M, Xiao H, Li J, Huang Y Q, Liu B 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 3014
- [6] Sun T, Yuan J M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 028901 (in Chinese) [孙涛, 袁健美 2023 物理学报 **72** 028901]
- [7] Tang Y H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 027802 (in Chinese) [汤衍浩 2023 物理学报 **72** 027802]
- [8] She Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, Chorkendorff I B, Norskov J K, Jaramillo T F 2017 *Science* **355** 4998
- [9] Guo Y N, Park T, Yi J W, Henzie J, Kim J, Wang Z L, Jiang B, Bando Y, Sugahara Y, Tang J, Yamauchi Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807134
- [10] Chia X, Eng A Y S, Ambrosi A, Tan S M, Pumera M 2015 *Chem. Rev.* **115** 11941
- [11] Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M, Qiao S Z 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 52
- [12] Li Y P, Tang X Z, Chen X N, Gao C Y, Chen Y N, Fan C J, Lü J Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 029501 (in Chinese) [李雨芃,

- 汤秀章, 陈欣南, 高春宇, 陈雁南, 范澄军, 吕建友 2023 物理学报 **72** 029501]
- [13] Deng S J, Shen Y B, Xie D, Lu Y F, Yu X L, Yang L, Wang X L, Xia X H, Tu J P 2019 *J. Energy Chem.* **39** 61
- [14] Liu G M, Schulmeyer T, Brötz J, Klein A, Jaegermann W 2003 *Thin Solid Films* **431** 477
- [15] Deng C H, Yu Z H, Wang Y T, Kong S, Zhou C, Yang S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 027501 (in Chinese) [邓晨华, 于忠海, 王宇涛, 孔森, 周超, 杨森 2023 物理学报 **72** 027501]
- [16] Zhao J, Zhang J J, Li Z Y, Bu X H 2020 *Small* **16** 2003916
- [17] Lü L, Yang Z X, Chen K, Wang C D, Xiong Y J 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803358
- [18] Huang Z N, Liao X P, Zhang W B, Hu J L, Gao Q S 2022 *ACS Catal.* **12** 13951
- [19] Lin X J, Cao S F, Chen H Y, Chen X D, Wang Z J, Zhou S N, Xu H, Liu S Y, Wei S X, Lu X Q 2022 *Chem. Engine. J.* **433** 133524
- [20] Song S Z, Mu L H, Jiang Y, Sun J, Zhang Y, Shi G S, Sun H N 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 47560
- [21] Li D, Qin Y Y, Liu J, Zhao H Y, Sun Z J, Chen G B, Wu D Y, Su Y Q, Ding S J, Xiao C H V 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2107056
- [22] Lv L, He X B, Wang J S, Ruan Y J, Yang S X, Yuan H, Zhang T R 2021 *Appl. Catal. B* **298** 120531
- [23] Gu Z X, Yang N, Han P, Kuang M, Mei B B, Jiang Z, Zhong J, Li L, Zheng G F 2019 *Small Methods* **3** 1800449
- [24] Du C F, Dinh K N, Liang Q H, Zheng Y, Luo Y B, Zhang J L, Yan Q Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801127
- [25] Dinh K N, Sun Y X, Pei Z X, Yuan Z W, Suwardi A, Huang Q W, Liao X Z, Wang Z G, Chen Y, Yan Q Y 2020 *Small* **16** 1905885
- [26] Liu M J, Min K A, Han B C, Lee L Y S 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2101281
- [27] Li A, Zhang Z, Feng J, Lü F, Li Y, Wang R, Lu M, Gupta R B, Xi P, Zhang S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 17624
- [28] Xie Q X, Ren D, Bai L C, Ge R L, Zhou W H, Bai L, Xie W, Wang J H, Grätzel M, Luo J S 2023 *Chin. J. Catalysis* **44** 127
- [29] Li S, Chen B B, Wang Y, Ye M Y, Aken P A V, Cheng C, Thomas A 2021 *Nat. Mater.* **20** 1240
- [30] Wan K, Luo J S, Zhou C, Zhang T, Arbiol J, Lu X H, Mao B W, Zhang X, Fransaer J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900315
- [31] Bai Y K, Wu Y, Zhou X C, Ye Y F, Nie K Q, Wang J, Xie M, Zhang Z X, Liu Z J, Cheng T, Gao C B 2022 *Nat. Commun.* **13** 6094
- [32] Zhu J L, Qian J M, Peng X B, Xia B R, Gao D Q 2023 *Nano-Micro Lett.* **15** 30
- [33] Chakraborty B, Kalra S, Beltrán-Suito R, Das C, Hellmann T, Menezes W P, Driess M 2020 *Chem. Asian J.* **15** 852
- [34] Liang H J, Shuang W, Zhang Y T, Chao S J, Han H J, Wang X B, Zhang H, Yang L 2018 *Chem. Electro. Chem.* **5** 494
- [35] Li Y M, Zhang X Y, Zhuo S Y, Liu S L, Han A X, Li L G, Tian Y 2021 *Appl. Surf. Sci.* **555** 149441
- [36] He L B, Zhou D, Lin Y, Ge R X, Hou X D, Sun X P, Zheng C B 2018 *ACS Catal.* **8** 3859
- [37] Chinnadurai D, Rajendiran R, Kandasamy P 2022 *J. Colloid Inter. Sci.* **606** 101
- [38] Tan L, Yu J T, Wang C, Wang H F, Liu X, Gao H T, Xin L T, Liu D Z, Hou W G, Zhan T R 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2200951
- [39] Sun S, Zhou X, Cong B, Hong W, Chen G 2020 *ACS Catal.* **10** 9086
- [40] Zhang J, Wang T, Pohl D, Rellinghaus B, Dong R H, Liu S H, Zhuang X D, Feng X L 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 6702
- [41] Zhao Z L, Wu H X, He H L, Xu X L, Jin Y D 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4698
- [42] Li Y, Chen G, Zhu Y, Hu Z, Chan T, She S, Dai J, Zhou W, Shao Z 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2103569

Effect of NaCu_5S_3 composite $\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ structure on hydrolysis oxygen evolution performance^{*}

Bai Cheng¹⁾ Wu Yong^{1)2)†} Xin Yu-Ci¹⁾ Mou Jun-Feng¹⁾
 Jiang Jun-Ying¹⁾ Ding Ding²⁾ Xia Lei²⁾ Yu Peng^{1)‡}

1) (*Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

2) (*Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

(Received 5 February 2023; revised manuscript received 12 March 2023)

Abstract

The oxygen evolution reaction (OER) plays a critical role in energy storage and conversion devices such as zinc-air batteries, fuel cells, and electrolysis water. However, the OER process involves a four-electron transfer, leading to slow reaction kinetics. Therefore, it is necessary to explore an efficient, inexpensive, and durable electrocatalysts to accelerate the OER process. Noble metal oxides are considered the most advanced OER electrocatalysts, but their high price and scarcity limit their commercial applications. Thus, researchers have started exploring other low-cost materials as alternatives. Nanocomposite materials have emerged as a promising alternative to expensive and scarce noble metal oxide electrocatalysts for OER. Therefore, this work synthesizes novel nanocomposite materials, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_x\text{Fe-LDH}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) nanosheet array via hydrothermal and water bath methods. The structure and morphology of each product are characterized, indicating a tightly integrated interface between NaCu_5S_3 and $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$, which facilitates rapid charge transfer and enhancement of electron regulation at the interface. This changes the local structure characteristics and promotes the OER catalytic performance. Electrochemical characterization results show that in a 1.0 M KOH electrolyte, the overpotential of $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ for OER at a current density of 20 mA/cm^2 is only 227 mV, significantly lower than that of the original NaCu_5S_3 (271 mV) and $\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ (275 mV), with stability duration reaching 72 h. Electrochemical results also reveal that with the increase of overpotential, $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ shows a significant oxidation peak between 1.35–1.45 (V *vs.* RHE), which leads to the activation of Ni^{2+} to Ni^{3+} high oxidation state. The high oxidation state of Ni will promote the OER. The $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ composite electrocatalyst exhibits lower charge transfer resistance, higher double layer capacitance value (10.0 mF/cm^2), and electrochemical active surface area (250 cm^2), which are also beneficial to promoting OER. This study highlights the potential of nanocomposite materials as cost-effective alternatives to noble metal oxide electrocatalysts for OER. The $\text{NaCu}_5\text{S}_3@\text{Ni}_2\text{Fe-LDH}$ composite electrocatalyst exhibits excellent OER performance with a low overpotential, high stability, and favorable electrochemical properties. This research provides a valuable insight into the design and development of efficient and sustainable electrocatalysts for energy conversion and storage applications.

Keywords: oxygen evolution reaction, electrocatalysis, composite electrocatalyst, nanosheet array

PACS: 82.45.Yz, 82.47.–a, 84.60.–h, 88.30.R–

DOI: 10.7498/aps.72.20230146

^{*} Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 52071043) and the Key Science and Technology Research Program Project of the Chongqing Education Commission of China (Grant No. KJZD-K201900501).

[†] Corresponding author. E-mail: wy_yp@shu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: pengyu@cqu.edu.cn

NaCu₅S₃复合Ni_xFe-LDH的结构对水解氧析出性能的影响

白成 吴用 辛雨慈 牟俊峰 江俊颖 丁鼎 夏雷 余鹏

Effect of NaCu₅S₃ composite Ni_xFe-LDH structure on hydrolysis oxygen evolution performance

Bai Cheng Wu Yong Xin Yu-Ci Mou Jun-Feng Jiang Jun-Ying Ding Ding Xia Lei Yu Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 108201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230146

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230146>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

掺杂、应变对析氢反应催化剂NiP₂性能的影响

Doping and strain effect on hydrogen evolution reaction catalysts of NiP₂

物理学报. 2021, 70(14): 148802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210298>

链状Pt-Ni纳米颗粒的制备、表征及高效电催化性能

Synthesization, characterization, and highly efficient electrocatalysis of chain-like Pt-Ni nanoparticles

物理学报. 2020, 69(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200343>

Al₂O₃衬底无催化剂生长GaN纳米线及其光学性能

Preparing GaN nanowires on Al₂O₃ substrate without catalyst and its optical property

物理学报. 2020, 69(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191923>

冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展

Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma

物理学报. 2018, 67(21): 215202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181451>

无催化剂条件下长达毫米级的超宽Ga₂O₃单晶纳米带制备及特性

Preparation and characteristics of ultra-wide Ga₂O₃ nanoribbons up to millimeter-long level without catalyst

物理学报. 2020, 69(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200481>

具有氧空位BixWO₆(1.81 ≤ x ≤ 2.01)的第一性原理计算和光催化性能研究

First principle calculation and photocatalytic performance of BixWO₆ (1.81 ≤ x ≤ 2.01) with oxygen vacancies

物理学报. 2018, 67(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172287>