



## 多级结构FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF催化电极的一步水热法制备及析氧行为

王虎虎<sup>1,2</sup>, 艾桃桃<sup>1,2</sup>, 包维维<sup>1,2</sup>

(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723000;

2. 陕西理工大学 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 汉中 723000)

**摘要:**通过简单一步水热法在泡沫镍表面原位生长多孔纳米片自组装成纳米花结构的FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF催化电极。借助X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)等进行物相及结构表征,并测试催化电极在1 mol/L KOH溶液中的电催化析氧(OER)性能。电化学测试结果表明:FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2电极在100 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下仅需278 mV的过电位,且具有较低的Tafel斜率(22.71 mV/dec),与纯NF(493 mV, 214.65 mV/dec)、纯Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(327 mV, 91.87 mV/dec)以及IrO<sub>2</sub>/NF(385 mV, 172.93 mV/dec)相比,其优势明显。证明具有独特多孔结构的FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF纳米片自组装成的纳米花可以作为一种贵金属基电催化剂的理想替代品。

**关键词:** Fe掺杂; 自组装纳米花; 电催化剂; 析氧反应

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2691-12

中图分类号: TQ151

文献标志码: A

**引文格式:** 王虎虎, 艾桃桃, 包维维. 多级结构FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF催化电极的一步水热法制备及析氧行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2691-2702. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42205

WANG Hu-hu, AI Tao-tao, BAO Wei-wei. One-step hydrothermal preparation and oxygen evolution behavior of multilevel structure FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF catalytic electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2691-2702. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42205

氢能源作为一种可再生清洁能源,以其高能量密度(约287 kJ/mol)、持续、稳定和清洁等优点成为传统化石能源的理想替代品<sup>[1-2]</sup>。目前,氢气的工业化生产有三种方法:蒸汽甲烷转化(SMR)、煤气化以及电化学水分解。前两种方法氢气的产出率较高,但会对环境造成一定的影响<sup>[3]</sup>。相比而言,电化学水分解制氢具有资源丰富、工艺简单且污染小等优点,是大规模制氢的有效方法<sup>[4]</sup>。电化学水分解制氢分为两个部分:阳极析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)和阴极析氢反应(Hydrogen

evolution reaction, HER)。与HER相比, OER因其需要通过大规模分子重排形成O=O键以及四电子转移途径而导致反应动力学缓慢,也即表现为高过电位及低能量转化效率<sup>[5]</sup>,严重限制了制氢效率。因此,开发一种能够同时降低过电位和加快反应速率的高效OER电催化剂对电化学水解制氢具有重要的意义。

目前,贵金属基OER催化剂(如RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>)是最常用的高效催化剂,然而其高成本、单功能和耐久性差等缺点,阻碍了其在水分解方面的规模化商

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51671116)

收稿日期: 2021-08-19; 修订日期: 2021-10-08

通信作者: 艾桃桃, 教授, 博士; 电话: 0916-2641880; E-mail: aitaotao0116@126.com

业应用<sup>[6]</sup>。研究表明,镍硫化物(如NiS、Ni<sub>2</sub>S及Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)是一类低成本且易于制备的OER催化剂,在替代贵金属基OER催化剂方面具有广阔的前景<sup>[7]</sup>,并且以具有高导电性、优异的氧化还原可逆性以及环境友好性等特点的Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>硫化物最有代表性<sup>[8]</sup>。但是,Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>在电化学活性面积、离子传递动力学以及稳定性等方面存在明显的缺陷,严重阻碍了其在OER催化剂方面的广泛应用<sup>[9]</sup>。研究表明,通过构筑纳米尺度多孔结构、增加缺陷和活性位点等,可有效提高硫化物的OER催化活性。此外,不同金属化合物的组合也可以通过协同效应增强催化性能<sup>[10]</sup>。如WU等<sup>[11]</sup>通过电沉积法制备CeO<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>杂化纳米结构,利用Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>与CeO<sub>2</sub>之间的强界面作用,显著提高了Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>纳米片电子的转移速度,增强了Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>的水氧化活性。YANG等<sup>[12]</sup>在泡沫镍基底上分级共组装了MoS<sub>2</sub>和Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米棒阵列,通过界面处的电子转移,改变了吸附物质的结合能且降低了过电位,从而提高了其OER催化性能。由此可见,设计基于不同金属化合物组合的催化剂可以作为提高OER性能的一种有效途径。

为了获得高效的OER催化剂,本研究优选Fe元素。Fe元素因其对OER高性价比的催化能力,被认为是设计OER电催化剂的一种有前途的过渡金属元素<sup>[13]</sup>。研究表明,引入Fe元素可以有效改善Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>的OER性能<sup>[14-15]</sup>,过渡金属硫化物也逐渐广泛应用于设计开发高效电催化剂<sup>[16]</sup>。但是,目前大多数研究制备的OER催化剂多为粉末态,将其与聚合物黏合剂以及含碳化合物混合后,涂覆制备成电极<sup>[17]</sup>,往往容易导致原始微观结构的破坏以及活性面积的损失。基于此,本文作者设计采用简单一步水热法,并以泡沫镍为基底,制备具有独特多孔结构的FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF纳米片自组装成的纳米花,避免涂覆工艺造成的结构和性能损失,利用FeS与Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>形成金属化合物组合的催化剂实现较好的OER性能,对其形貌和结构进行表征,并测试其在碱性溶液体系中的电化学性能,为过渡金属硫化物复合纳米结构的制备及其电催化OER应用提供新的思路。

## 1 实验

### 1.1 材料

硫代乙酰胺(TAA, CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>)购自上海麦林生化有限公司。七水合硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)购自国药集团化学试剂有限公司。Ni泡沫(NF,厚度为1 mm,孔隙率为96%)购自昆山广佳源新材料有限公司。Nafion和IrO<sub>2</sub>购自天津爱维新化工科技有限公司和上海盛恩化工科技有限公司。NF(1 cm×4 cm)分别经1 mol/L稀盐酸、无水乙醇和去离子水超声洗涤15 min后,于60 °C干燥后备用。所有试剂未经纯化直接使用。

### 1.2 合成

FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF的制备:将3 mmol TAA和1.2 mmol FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶于60 mL去离子水,经连续磁搅拌1 h后得到均一的溶液。将溶液转移至容积为100 mL、内衬为特氟龙和预先放置NF的高压釜内,然后放入烘箱,于160 °C处理8 h。然后将高压釜自然冷却至室温,样品(标记为FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2)经去离子水和乙醇清洗并于60 °C干燥12 h。为了对比研究反应时长对OER催化剂性能的影响,在同等条件下设计制备了不同FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O摩尔数(0.8、1.0及1.4 mmol)的样品,分别标记为FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-0.8、FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.0及FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.4。

Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>的制备:合成方法与FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF的制备方法相同,过程中不添加FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O。

IrO<sub>2</sub>/NF的制备:以常用的商业催化剂IrO<sub>2</sub>作为比较基准,根据FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2负载量称取2.5 mg IrO<sub>2</sub>,分散在体积比为48:48:4的无水乙醇、去离子水和20% Nafion的混合悬浮液中,超声30 min使其分散均匀,然后将配制完成的IrO<sub>2</sub>催化剂悬浮液涂抹在洗涤后的泡沫镍(1 cm<sup>2</sup>)上,经室温干燥后备用。

### 1.3 结构表征

采用Rigaku D/MAX 2200PC X-射线衍射仪(XRD)进行物相分析。采用场发射扫描电镜

(FESEM, JSM-7610F) 和透射电镜 (TEM, FEI Talos F200S) 观察样品形貌。采用赛默飞世尔科技 Thermo Fisher Scientific 公司的 X 射线光电子能谱 (XPS) 对所制备样品的表面化学特性进行了研究, X 射线源为 Al K<sub>α</sub> 辐射。

#### 1.4 电化学测试

采用三电极系统, 即以石墨棒和 Hg/HgO 分别作为对电极和参比电极, 所制备的样品 (浸入电解液面积为 1 cm<sup>2</sup>) 作为工作电极, 采用碱性介质溶液 (1 mol/L KOH), 借助电化学工作站 (CHI 660E, 上海辰华公司) 进行电化学测量。通过线性扫描伏安法 (LSV), 扫描速率为 5 mV/s, 采集电压范围为 0~1.1 V, 得到线性扫描伏安曲线, 将所得的 LSV 曲线用 Nernst 方程 (见式(1))<sup>[18]</sup> 进行溶液电阻 (IR) 补偿, 得到极化曲线。

$$\varphi_{\text{RHE}} = \varphi_{(\text{Hg}/\text{HgO})} + 0.0592\text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

用 Tafel 方程<sup>[19]</sup> 记录 Tafel 斜率:

$$\eta = b \lg J + a \quad (2)$$

式中:  $\eta$  为过电位;  $b$  为 Tafel 斜率;  $J$  为电流密度。通过循环伏安法 (CV) 测量循环伏安曲线, 测量电压范围为 0~1.1 V, 扫描速率分别为 10、50、100、150、200 mV/s, 计算得到电化学表面积 (ECSA)。在交流电位为 5 mV、频率范围为 100 kHz~0.01 Hz 的条件下进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 再使用串联电阻等效电路 (R(CR)) 拟合获得阻抗数据<sup>[20]</sup>。长期耐久性试验采用计时电流法测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 相与结构分析

图 1 所示为 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 纳米花阵列 (FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2) 电催化剂的合成路线。初始时, 以光滑的纯 Ni 泡沫作为镍源以及基底, 并加入硫代乙酰胺及七水合硫酸亚铁进行反应。硫代乙酰胺中的 S<sup>2-</sup>、七水合硫酸亚铁中的 Fe<sup>2+</sup> 以及 Ni 单质在 160 °C 下水热反应, 在 NF 表面形成 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 纳米花。

图 2 所示为 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 的 XRD 谱。与标准卡片对比发现, 存在三种相的衍射峰, 25.3°、36.2°、44.1°、58.4° 及 65.0° (标记为 ★) 可归属于 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (JCPDS No. 44-1418), 分别对应 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的 (101)、(110)、(003)、(113) 及 (122) 晶面; 34.8°、39.3°、50.5° 及 62.5° (标记为 ▲) 处出现的衍射峰可归属于 FeS (JCPDS No. 37-0477), 分别对应 FeS 的 (110)、(112)、(114) 及 (300) 晶面; 52.1°、61.0° (标记为 ●) 出现的衍射峰可归属于 Ni (JCPDS No. 04-0850), 分别对应于 Ni 的 (111) 及 (200) 晶面。图中未观察到其他相的衍射峰, 表明制备的 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 的纯度非常高。

图 3 所示为催化剂的微观形貌。由图 3(a) 可见, 纯 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 分布并不均匀, 微观形貌类似于松果状 (见图 3(b))。与之相对应, 经复合反应后, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 由不均匀的松果状形貌转变为均匀分布的由纳米片自组装成纳米花的 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 (厚度约 83 nm, 宽

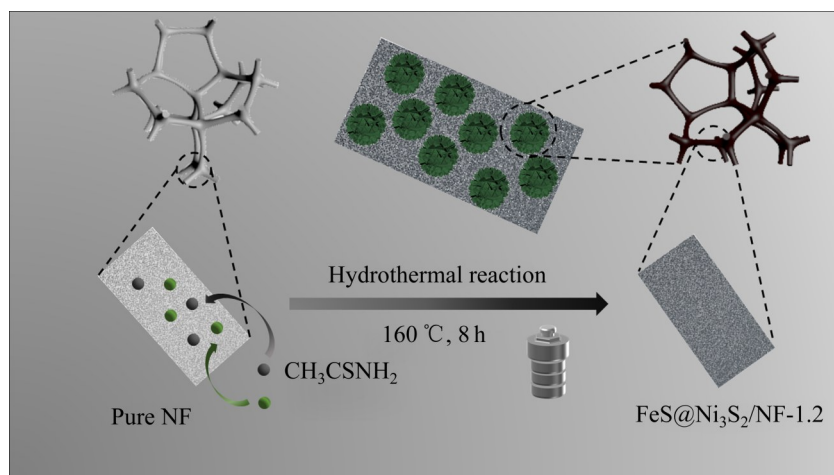


图 1 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 electrode

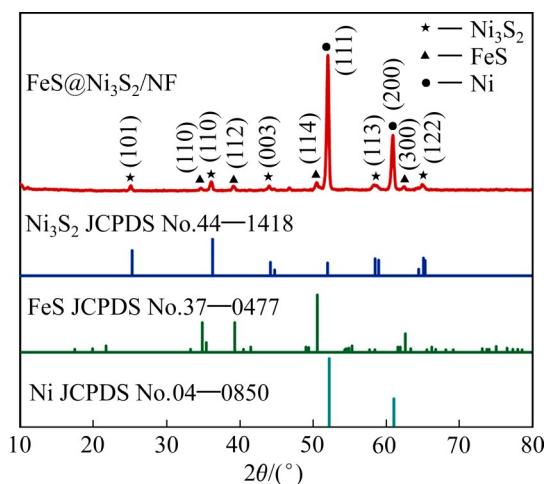


图2 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 electrode

度约 422 nm), 如图 3(c)和(d)所示。此外, HRTEM 像(见图 3(f))观察到晶面间距为 0.287 nm 和 0.172 nm 的清晰晶格条纹, 分别对应 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的(110)晶面和 FeS(300)晶面<sup>[21]</sup>。能量色散 X 射线(EDX)也证实了 FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 的形成过程中, Ni、S 和 Fe 元素均匀分布于纳米片上(见图 3(g)~(j))。以上结果证明了已经成功制备了 FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 复合电极。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)对 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 纳米花的表面组成及化学状态进行了分析, 可以确定 Ni、S 及 Fe 元素的存在(见图 4(a)), 表明 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 及 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的成功制备。如图 4(b)所示, Ni 2p 光谱被分为五个峰, 其中位于 873.3 和 855.6 eV 可归因于 Ni 2p<sub>1/2</sub> 及 Ni 2p<sub>3/2</sub>, 对应 Ni<sup>2+</sup><sup>[22]</sup>。除此

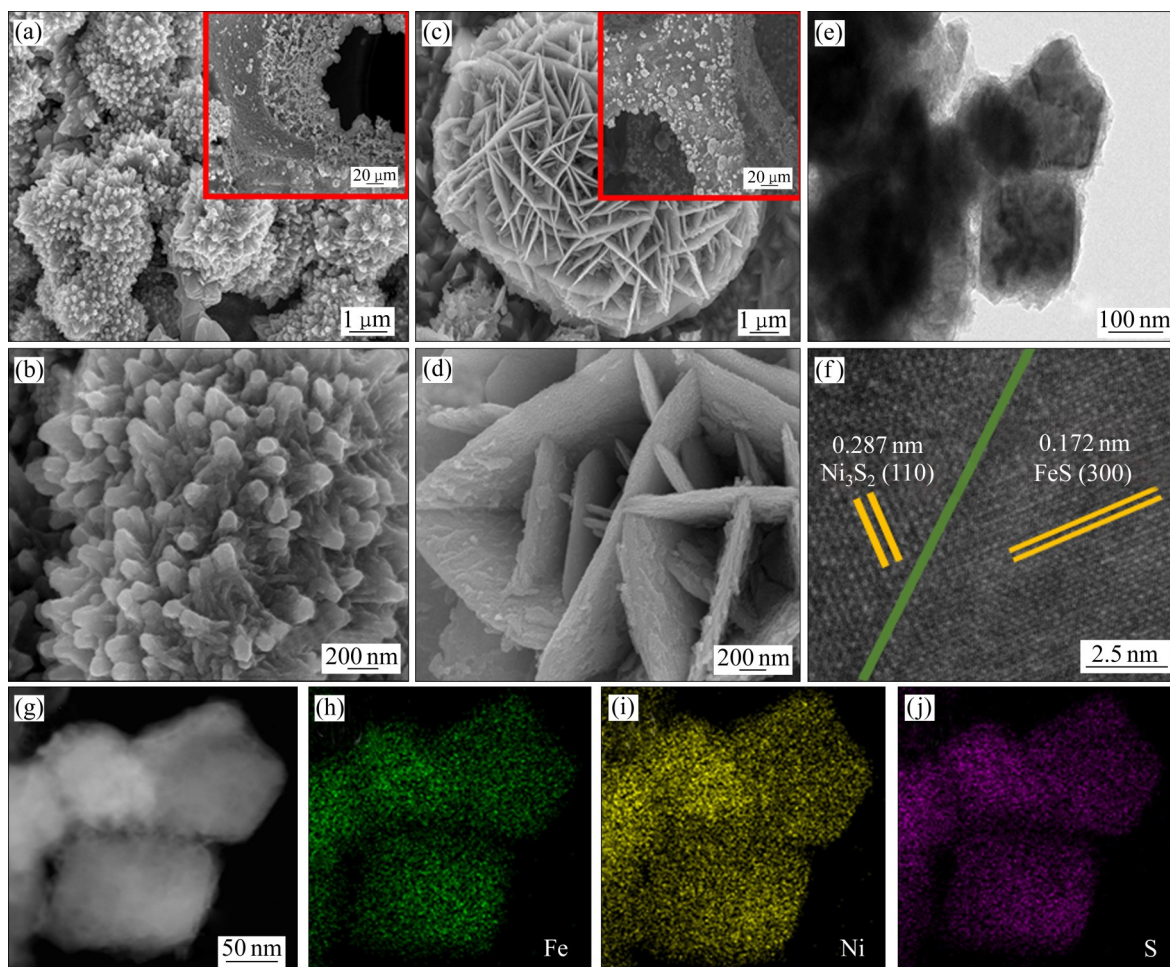


图3 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 和 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 的 SEM 像(插图为泡沫镍骨架)、FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 的 TEM 像和 HRTEM 像以及 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 的 STEM 像和元素分布图

Fig. 3 SEM images of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF((a), (b)) and SEM((c), (d)), TEM((e), (f)) and STEM(g) images of FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 at different magnifications and element maps of FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2((h)–(j)) (Insets in Fig. (a) and (c) are skeleton structures of NF): (a), (b) SEM, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF; (c), (d) SEM, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2; (e) TEM, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2; (f) HRTEM, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2; (g) STEM, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2; (h) Element map, Fe; (i) Element map, Ni; (j) Element map, S

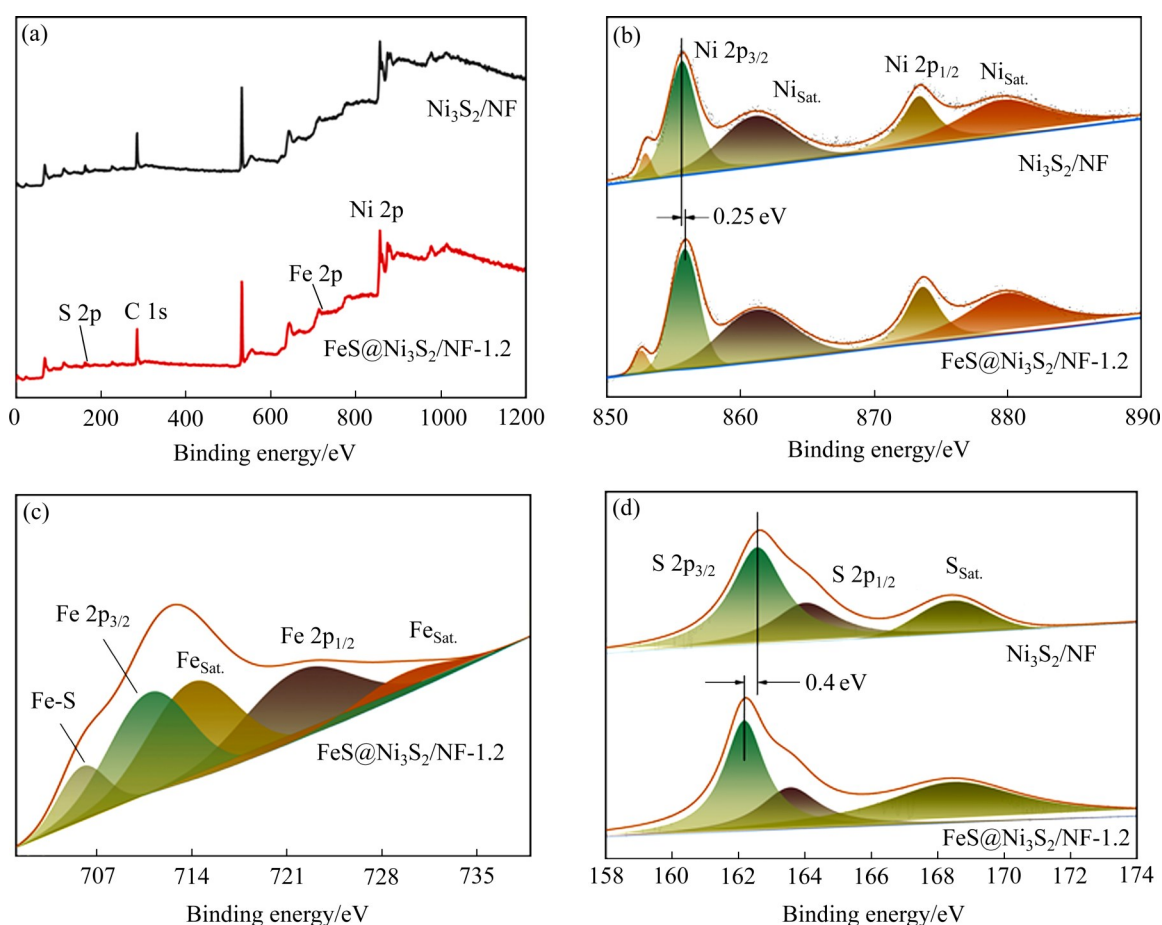


图4  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  和  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  的 XPS 全谱以及 Ni 2p、V 2p 和 S 2p 的高分辨率光谱

**Fig. 4** Full XPS spectra of  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  and  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  (a) and high resolution spectra of Ni 2p (b), V 2p (c) and S 2p (d)

之外, 位于 879.8 和 861.4 eV 处的两个峰为典型  $\text{Ni}^{2+}$  卫星峰( $\text{Ni}_{\text{Sat}}$  峰), 在结合能为 852.9 eV 处的特征峰来源于基底泡沫镍中的单质  $\text{Ni}^0$ <sup>[23]</sup>, 归因于使用了泡沫镍基底。在 Fe 2p 光谱图中(见图 4(c)), 出现在 723.1 和 711.3 eV 的主峰可分别归因于  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  和  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  的振动, 并伴有二个卫星峰(731.1 和 715.3 eV), 另出现在 706.2 eV 处的峰为典型的 Fe-S 峰<sup>[24]</sup>。图 4(d)所示为 S 2p 的 XPS 谱, S  $2p_{1/2}$  和 S  $2p_{3/2}$  的峰分别出现在 163.5 和 162.1 eV, 168.5 eV 处为典型的卫星特征峰( $\text{S}_{\text{Sat}}$  峰)<sup>[25]</sup>。

此外, 由图 4(b)的 Ni 2p 高分辨 XPS 谱中可以观察到, 与单电极  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  相比, 复合电极  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  的 Ni 2p 向高结合能方向移动了约 0.25 eV。与  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  电极相比,  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  电极的 S 2p 峰向低结合能方向移动了约 0.4 eV (见图 4(d))。这表明成功地制备了  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$

1.2 复合电极, 并优化了复合电极的电子结构, 电子结构的优化有利于催化剂析氧性能的提高<sup>[26]</sup>。

## 2.2 电化学性能分析

使用室温三电极系统研究了  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-0.8}$ 、 $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.0}$ 、 $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  及  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.4}$  在碱性电解液中的 OER 电催化性能。图 5(a)显示, 相较于加入 0.8、1.0 和 1.4 mmol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  具有更小的起始位点及同电流密度下更小的过电势。如图 5 (b)所示, 与 0.8(303 mV)、1.0(299 mV)及 1.4 mol (287 mV)相比,  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  样品拥有更低的过电势(278 mV)。图 5(c)中的塔菲尔斜率显示, 随着水热时长的增加, 斜率显示先减小后增大的趋势。图 5(d)中 Nyquist 图也呈现出相同的趋势。以上分析表明  $\text{FeS@Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-1.2}$  样品具有最优的

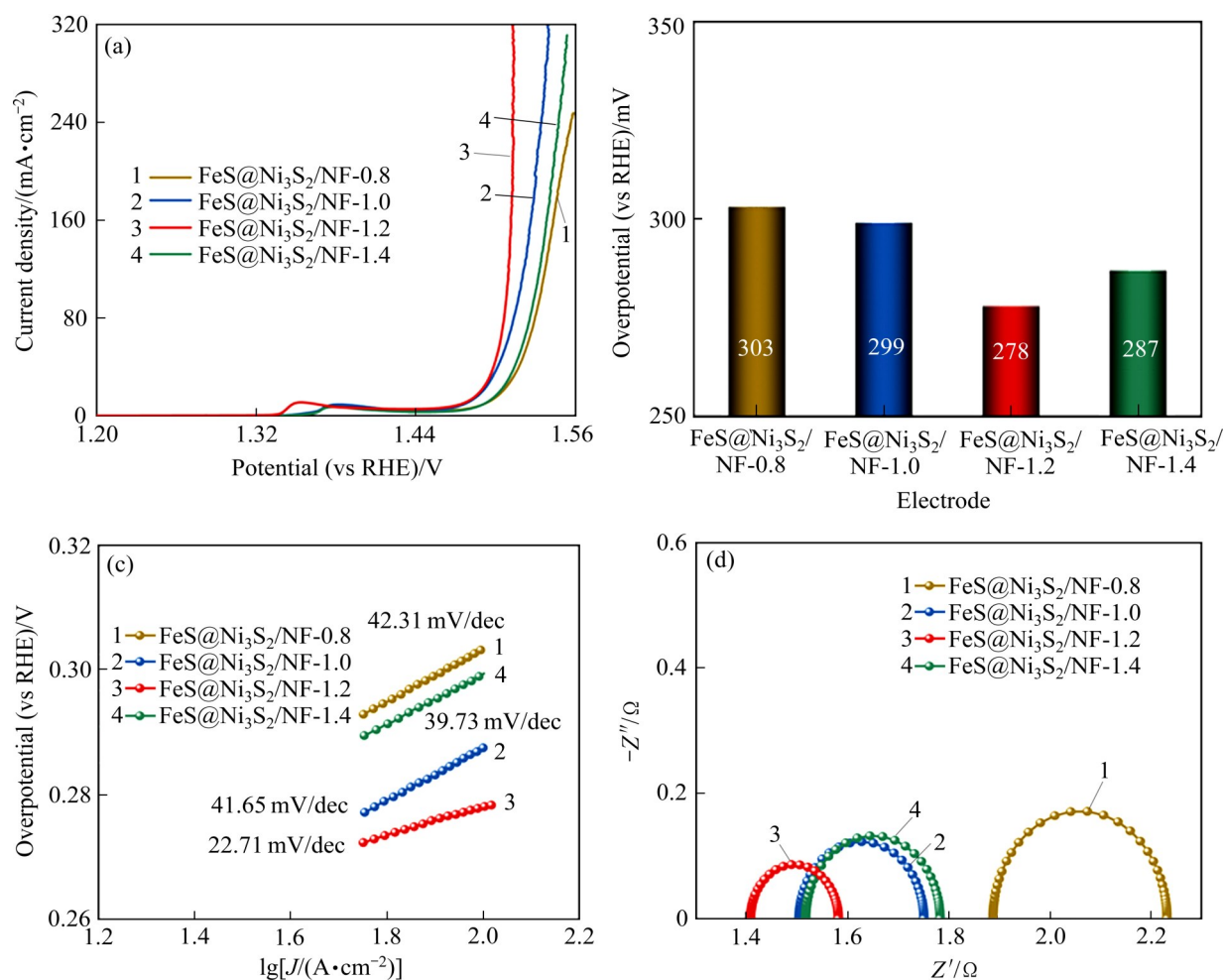


图5 不同Fe浓度FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF电极的电催化性能

**Fig. 5** Electrocatalytic properties of FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF electrode at different Fe concentrations: (a) Polarization curve; (b) 100 mA/cm<sup>2</sup>, overpotential; (c) Tafel diagram; (d) Nyquist diagram

OER 性能。

对纯NF、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF以及IrO<sub>2</sub>/NF也进行了相同条件下的实验研究。图6(a)所示为经式(1)进行IR补偿后的线性扫描曲线(LSV)。由图6(a)可知, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2相比NF、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF和IrO<sub>2</sub>/NF具有更低的起始电位, 且在电流密度 $\geq 100$  mA/cm<sup>2</sup>时, 较纯NF、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF以及IrO<sub>2</sub>/NF具有更低的过电势, 证明其拥有较好的OER活性。图6(b)所示为FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2、NF、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF和IrO<sub>2</sub>/NF在相同电流密度(100 mA/cm<sup>2</sup>)下的过电势, 结果显示, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2的过电位为278 mV, 远低于NF(493 mV)、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(327 mV)和IrO<sub>2</sub>/NF(385 mV); 将FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2与其他OER催化剂进行对比(见图6(c)), 与HAM等<sup>[27]</sup>(388 mV)、LI等<sup>[28]</sup>(360 mV)

及ZHANG等<sup>[29]</sup>(319 mV)的研究相比, 在同样100 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2纳米花表现出较低的过电位, 具有良好的OER性能。

除此之外, 用塔菲尔图研究了OER电催化动力学, 塔菲尔斜率越小, 其具有的动力学过程越快。塔菲尔斜率根据式(2)计算, 其结果如图6(d)所示, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2的塔菲尔斜率为22.71 mV/dec, 远低于NF(214.65 mV/dec)、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF(91.87 mV/dec)和IrO<sub>2</sub>/NF(172.93 mV/dec)。为了进一步探索FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2样品在OER过程中的动力学, 在100 kHz至0.01 Hz的频率下进行了电化学阻抗谱(EIS)测试, 其中半圆直径代表催化剂和电解质界面处的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 其值的大小直接反映了电子转移速率<sup>[30]</sup>。图6(e)所示为催化剂的

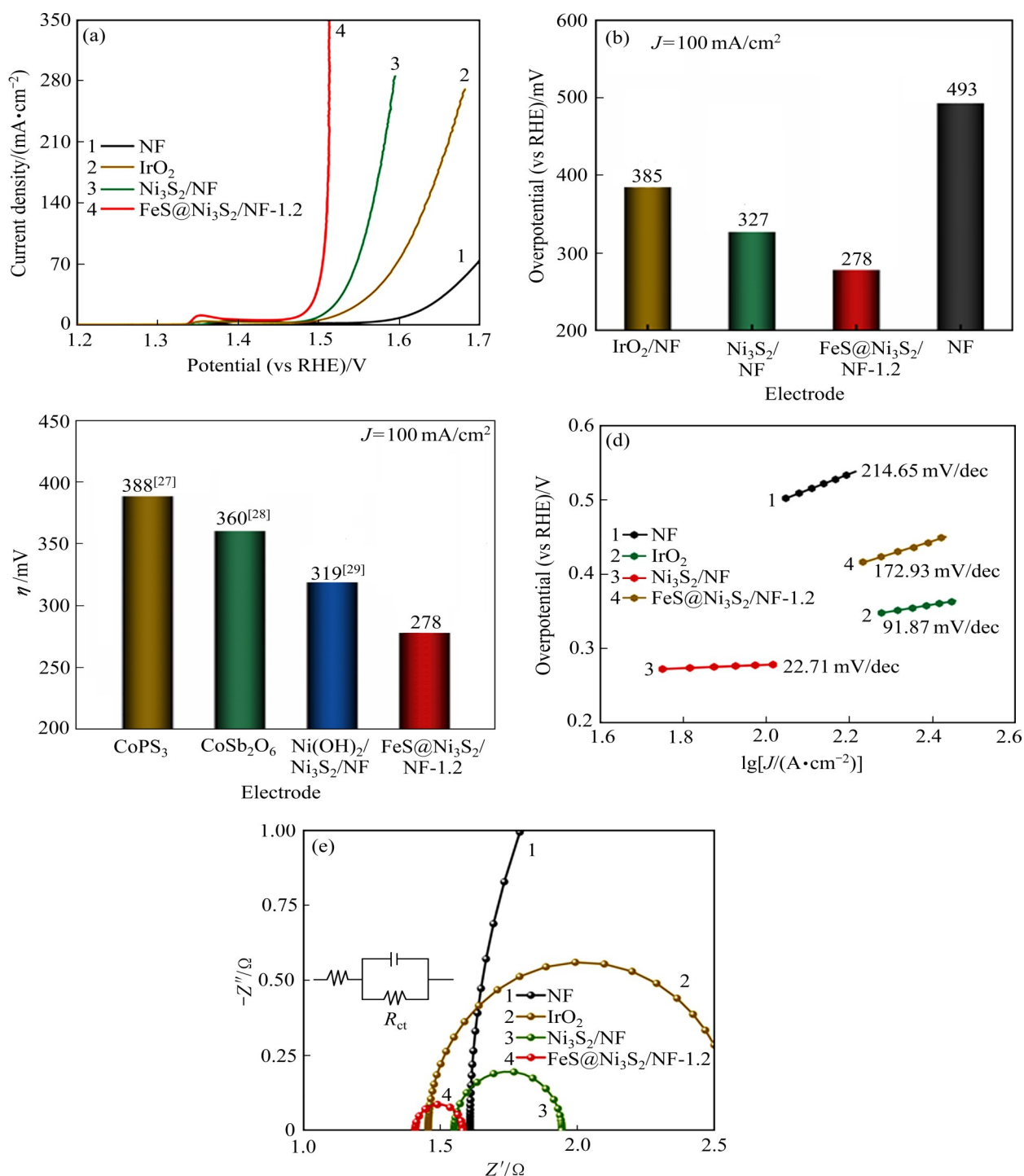


图6 不同电极的OER性能

**Fig. 6** Test results of OER properties of different electrodes: (a) Polarization curve; (b) Overpotential of 100 mA/cm<sup>2</sup> current density; (c) Overpotential of other OER materials at 100 mA/cm<sup>2</sup> current density; (d) Tafel plot; (e) Nyquist plot of open circuit potential; (f) EIS parameters

Nyquist 图, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 的半圆直径小于 NF、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 及 IrO<sub>2</sub>/NF 的, 显示出 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 具备更快的电子转移速率<sup>[15,31]</sup>。实验结果表明, 与其他电极相比, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 具有最低

的 Tafel 斜率和最小的电荷转移电阻, 这说明 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极在电催化析氧时具有较快的动力学过程和更快的电子转移速率。

电化学活性比表面积(ECSA)是评估 OER 催化

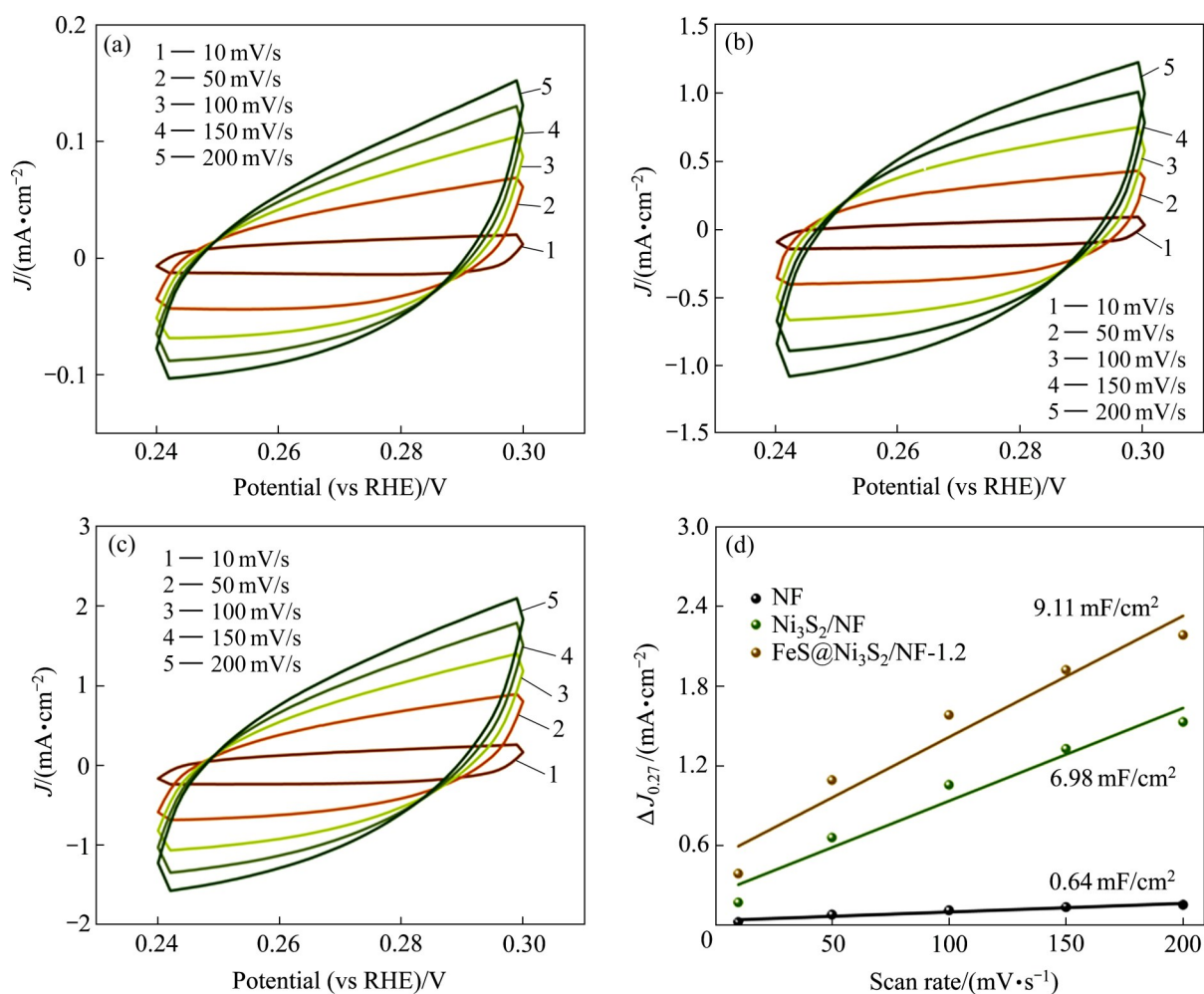


图7 活性位点测试结果

**Fig. 7** Active site test results: (a) CV curves of NF; (b) Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF; (c) FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 at different scanning rates; (d) Double-layer capacitance measurements

剂活性强弱的重要指标<sup>[32]</sup>。通过双电层电容( $C_{dl}$ )试验进行评估,  $C_{dl}$ 值是根据不同扫描速率下记录的 CV 曲线计算得到。图 7(a)~(c)所示分别为 NF、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 和 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 在扫描速率为 10~200 mV/s 时的 CV 曲线。图 7(d)所示为计算得到的  $C_{dl}$ , 显示出 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 拥有较大的  $C_{dl}$  值 (9.11 mF/cm<sup>2</sup>), 高于 NF (0.64 mF/cm<sup>2</sup>) 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF (6.98 mF/cm<sup>2</sup>)。证明 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 拥有更大的 ESCA, 从而能够提供更优越的 OER 性能, 其原因可能是多孔纳米片自组装成的纳米花结构暴露了大量的活性边缘位点<sup>[33-34]</sup>。

图 8 所示为 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 的电催化稳定性测量结果。对 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极在 1 mol/L KOH 中连续进行 500 次循环伏安试验。图 8(a)所示

为循环前后的 LSV 曲线, 可知即使经过多次循环, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 在 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下过电势仅有微小变化。图 8(b)所示为 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极循环前后的 Nyquist 图, 由图可见电荷转移电阻有微小增加, 也证明 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极的高稳定性。对 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极进行了多步电流测量, 如图 8(c)所示, 平滑的电流/电位响应表明 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 电极具有较高的耐久性。此外, 对 FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 和 IrO<sub>2</sub>/NF 电极在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的  $J-t$  进行测试比较(见图 8(d)), 可知在 15 h 的稳定性测试后, FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 催化剂的稳定性强于 IrO<sub>2</sub>/NF 催化剂。对生产而言, 稳定性可有效控制成本, 有利于工业应用。

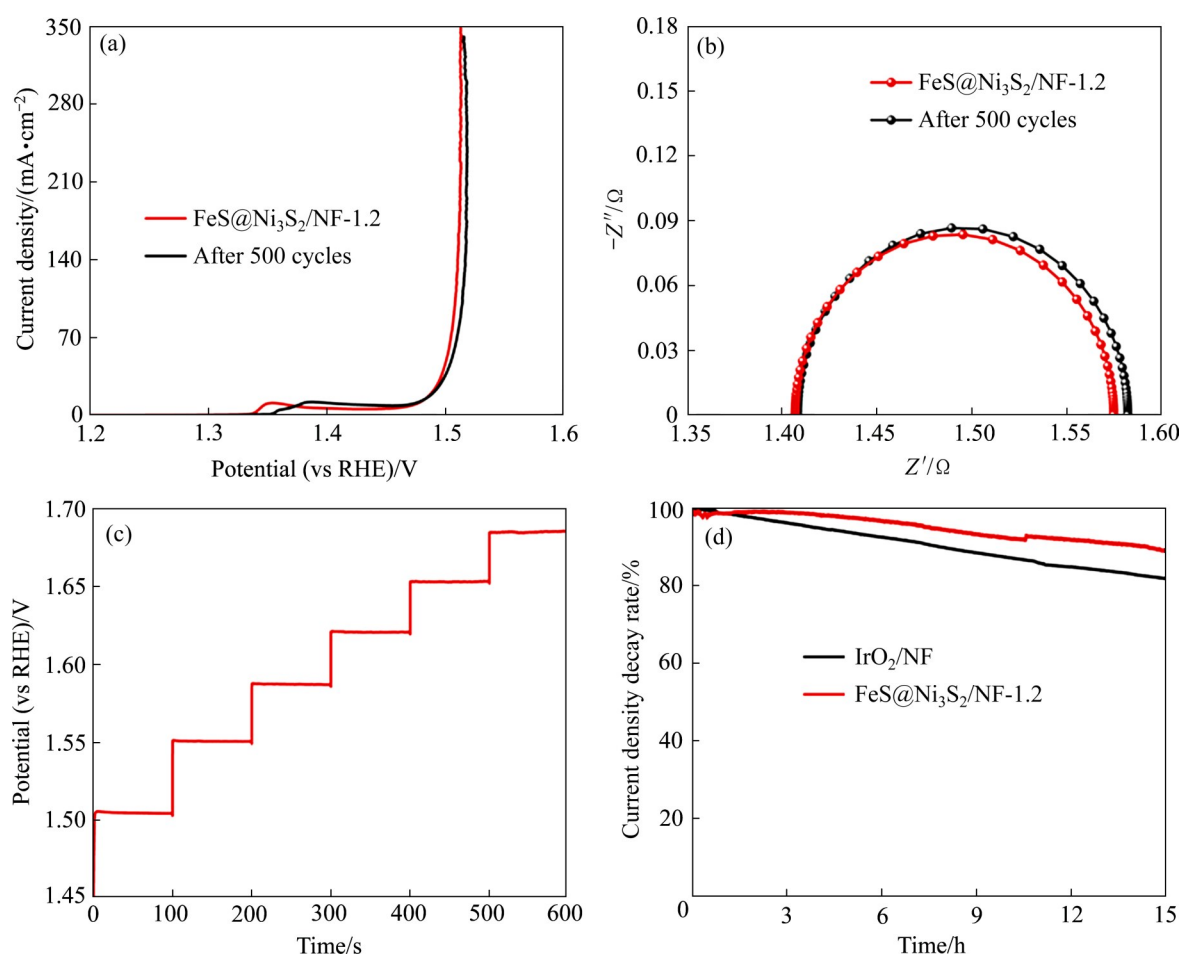


图8  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ -1.2 的电催化稳定性

**Fig. 8** Electrocatalytic stability of  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ -1.2: (a) Polarization curves before and after 500 CV cycle; (b) Nyquist plots before and after 500 CV cycle; (c) Multi-step current test/ (d)  $J-t$  stability comparison of  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ -1.2 electrode and  $\text{IrO}_2/\text{NF}$  electrode

### 3 结论

1) 通过简单一步水热法在泡沫镍表面制备了具有纳米片自组装成的纳米花结构的  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 。在 1 mol/L KOH 溶液中,  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ -1.2 电极在 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下具有 278 mV 的小过电位, 且具有 22.71 mV/dec 的低 Tafel 斜率, 与 NF (493 mV, 214.65 mV/dec)、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (327 mV, 91.87 mV/dec) 以及  $\text{IrO}_2/\text{NF}$  (385 mV, 172.93 mV/dec) 相比, 具有明显的优势。

2)  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ -1.2 在碱性条件下稳定性也较好, 由于独特多孔结构的纳米片组成的纳米花结构显著增加了活性位点; 高导电率的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  有利于电

子和质量的快速传递, 使  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$  纳米阵列产生了较好的协同催化效应, 从而大大提高了复合电极的 OER 催化活性。

3) 具有独特多孔结构的  $\text{FeS}@\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  纳米片组成的纳米花为开发高活性和非贵金属基水分解电催化剂开辟了新的可能性。

### REFERENCES

- [1] 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.
- [2] 杨玉美, 石倩玉, 于雅娜, 等. ZIF-67 衍生纳米磷化钴催化硼氢化钠水解制氢[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8):

- 1982–1989.
- YANG Yu-mei, SHI Qian-yu, YU Ya-na, et al. ZIF-67 derived cobalt phosphides nanocatalysts for catalytic hydrolysis of sodium borohydride to generate hydrogen[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1982–1989.
- [3] DE VASCONCELOS B R, LAVOIE J M. Recent advances in power-to-X technology for the production of fuels and chemicals[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 392.
- [4] GAO X H, ZHANG H X, LI Q G, et al. Hierarchical  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  hollow microcuboids as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting[J]. *Angewandte Chemie—International Edition*, 2016, 55(21): 6290–6294.
- [5] WANG Z S, JIAO S H, WANG B R, et al. In-situ growth of Fe-Co prussian-blue-analog nanocages on  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$  and the derivative electrocatalysts with hierarchical cage-on-sheet architectures for efficient water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(12): 8345–8355.
- [6] PAN Y, SUN K A, LIU S J, et al. Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7): 2610–2618.
- [7] WU Y Y, LIU Y P, LI G D, et al. Efficient electrocatalysis of overall water splitting by ultrasmall  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$  coupled  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanosheet arrays[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 161–170.
- [8] WANG L Y, LI Y B, SUN Q Q, et al. Ultralow  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ion doping triggered generation of  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ultrathin nanosheet for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(7): 2011–2016.
- [9] YANG C, GAO M Y, ZHANG Q B, et al. In-situ activation of self-supported 3D hierarchically porous  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  films grown on nanoporous copper as excellent pH-universal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 85–94.
- [10] LI Y B, ZHAO C. Iron-doped nickel phosphate as synergistic electrocatalyst for water oxidation[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(16): 5659–5666.
- [11] WU Q, GAO Q P, SUN L M, et al. Facilitating active species by decorating  $\text{CeO}_2$  on  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanosheets for efficient water oxidation electrocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(3): 482–489.
- [12] YANG Y, YAO H Q, YU Z H, et al. Hierarchical nanoassembly of  $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$  as a highly efficient electrocatalyst for overall water splitting in a wide pH range[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(26): 10417–10430.
- [13] REN X, JI X Q, WEI Y C, et al. In situ electrochemical development of copper oxide nanocatalysts within a TCNQ nanowire array: A highly conductive electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(12): 1425–1428.
- [14] ZHANG G, FENG Y S, LU W T, et al. Enhanced catalysis of electrochemical overall water splitting in alkaline media by Fe doping in  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanosheet arrays[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5431–5441.
- [15] LIM D, OH E, LIM C, et al. Fe-doped  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanoneedles directly grown on Ni foam as highly efficient bifunctional electrocatalysts for alkaline overall water splitting[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 361: 137080.
- [16] WANG Z C, ZHANG L X. In situ growth of NiTe nanosheet film on nickel foam as electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 88: 29–33.
- [17] ZHANG Y, FU J L, ZHAO H, et al. Tremella-like  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnS}$  with ultrathin nanosheets and abundant oxygen vacancies directly used for high speed overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117899.
- [18] LIU Q Q, HUANG J F, ZHAO Y J, et al. Tuning the coupling interface of ultrathin  $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiV-LDH}$  heterogeneous nanosheet electrocatalysts for improved overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(18): 8855–8863.
- [19] LI C L, WU M C, LIU R. High-performance bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries over mesoporous Fe/Co-N-C nanofibers with embedding FeCo alloy nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 150–158.
- [20] HUANG Y R, YANG W W, YU Y S, et al. Ordered mesoporous spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840: 409–414.
- [21] WU F, GUO X X, HAO G Z, et al. Synthesis of iron-nickel sulfide porous nanosheets via a chemical etching/anion exchange method for efficient oxygen evolution reaction in alkaline media[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(18): 1900788.
- [22] 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.
- [23] 张议洁, 刘乐然, 武 昀, 等. 两步电沉积构建 NiFe/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF 分级异质电极用于大电流密度析氧反应[J]. *无机化学学报*, 2021, 37(3): 499–508.
- ZHANG Yi-jie, LIU Le-ran, WU Yun, et al. Two-step electrodeposition construction of NiFe/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF hierarchical heterogeneous electrode for enhanced oxygen evolution reaction at large current densities[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 37(3): 499–508.
- [24] YU J H, CHENG G Z, LUO W. Ternary nickel-iron sulfide microflowers as a robust electrocatalyst for bifunctional water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15838–15844.
- [25] LI F, ZHANG D F, XU R C, et al. Superhydrophilic heteroporous MoS<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> for highly efficient electrocatalytic overall water splitting[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 3929–3936.
- [26] 乔清山, 张 晟, 周晓亚, 等. 泡沫镍负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 纳米线网状结构电极的制备及其电催化析氧性能[J]. *无机化学学报*, 2021, 37(8): 1421–1429.
- QIAO Qing-shan, ZHANG Sheng, ZHOU Xiao-ya, et al. Preparation of nickel foam supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanowires network electrode and electrocatalytic oxygen evolution performance[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 37(8): 1421–1429.
- [27] HAM K, HONG S, KANG S, et al. Extensive active-site formation in trirutile CoSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by oxygen vacancy for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 364–370.
- [28] LI J W, JIANG L J, HE S, et al. Heterostructured Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> supported on Ni foam as highly efficient and durable bifunctional electrodes for overall water electrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 12052–12062.
- [29] ZHANG J F, LI Y, ZHU T Y, et al. 3D coral-Like Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> on Ni foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37): 31330–31339.
- [30] LÜ X F, LIU G S, LIU S, et al. Three-dimensional flower-like Fe, C-doped-MoS<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heterostructures spheres for accelerating electrocatalytic oxygen and hydrogen evolution[J]. *Crystals*, 2021, 11(4): 340.
- [31] YAN L, REN Y R, ZHANG X L, et al. Electronic modulation of composite electrocatalysts derived from layered NiFeMn triple hydroxide nanosheets for boosted overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(43): 20797–20808.
- [32] LI L J, SUN C Y, SHANG B, et al. Tailoring the facets of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> as a bifunctional electrocatalyst for high-performance overall water-splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 18003–18011.
- [33] PENG L S, SHEN J J, ZHENG X Q, et al. Rationally design of monometallic NiO-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF heteronanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 345–351.
- [34] YANG Y Q, ZHANG K, LIN H L, et al. MoS<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> heteronanorods as efficient and stable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(4): 2357–2366.

## One-step hydrothermal preparation and oxygen evolution behavior of multilevel structure FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF catalytic electrode

WANG Hu-hu<sup>1,2</sup>, AI Tao-tao<sup>1,2</sup>, BAO Wei-wei<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Environmental Protection Technology for Comprehensive Utilization of Slag, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

**Abstract:** FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF nanoflower assembled by porous nanosheet was in-situ grown on the surface of nickel foam (NF) by a simple one-step hydrothermal method. The phase composition and microstructure of the samples were characterized by XRD, XPS and TEM. The electrocatalytic oxygen evolution (OER) performance of the samples was also measured in 1 mol/L KOH solution. The electrochemical test results show that FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF-1.2 electrode exhibits an overpotential of 278 mV at the current density of 100 mA/cm<sup>2</sup> with lower Tafel slope (22.71 mV/dec). Moreover, the catalytic activity is superior than that of pure NF (493 mV, 214.65 mV/dec), Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (327 mV, 91.87 mV/dec) and IrO<sub>2</sub>/NF (385 mV, 172.93 mV/dec). The results prove that FeS@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NF nanoflower assembled by nanosheet with special porous structure can be used as a potential candidate to replace the precious metals electrocatalyst.

**Key words:** Fe-doping; self-assembling nano-flowers; electrocatalyst; oxygen evolution reaction

**Foundation item:** Project(51671116) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2021-08-19; **Accepted date:** 2021-10-08

**Corresponding author:** AI Tao-tao; Tel: +86-916-2641880; E-mail: aitaotao0116@126.com

(编辑 李艳红)