

层状双金属氢氧化物在尿素氧化反应中的电催化性能研究*

付文升, 谭卜元, 许 灿, 刘 利

(重庆师范大学 重庆市绿色催化材料与技术重点实验室, 重庆 401331)

摘要:为了实现高效率、低能耗、绿色产氢,通过溶剂热法在泡沫 Ni 基底上合成 Ni、Fe 层状双金属氢氧化物(NiFe-LDHs@NF)纳米片阵列作为自支撑电极。结构上,NiFe-LDHs 纳米片阵列垂直生长 in 多孔泡沫 Ni 基底上,提供了定向电子传输通道,并避免了粘合剂加入对活性位点的掩蔽作用。同时,纳米片超薄的特性不仅提供了较大的比表面积,增强了表面原子的配位不饱和程度,产生更高的表面能和反应活性,而且还缩短了传质路径,有利于反应物的快速扩散和产物的及时脱附,提高催化反应的速率和效率。结果显示,NiFe-LDHs@NF 表现出优异的尿素氧化反应(urea oxidation reaction, UOR)电催化性能,仅需 1.46 V(vs. RHE)的电位,就可达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度,相较于析氧反应而言,电位下降了 140 mV,并在 24 h 内表现出稳健的稳定性。理论计算表明,NiFe-LDHs 中 Ni 位点的 Bader 电荷为 -1.25 e ,说明 Ni 位点容易失去电子,形成具有高价态 Ni^{3+} 的 NiOOH 活性物种。 Ni^{3+} 对尿素的吸附性强,是 UOR 的真正活性位点,有利于 UOR 的迅速开展以及后续去质子化的稳定进行。此外,中间体在 Ni^{3+} 上发生 $*\text{CONH}_2\text{N}$ 向 $*\text{CONHN}$ 的转化过程为整个 UOR 的速决步,能量仅为 2.48 eV,可见,UOR 在 NiFe-LDHs@NF 上极易发生且反应迅速。本研究为层状双金属氢氧化物在尿素电氧化耦合制氢领域中的应用提供了新的思路。

关键词:尿素电氧化;Ni-Fe 基层状双氢氧化物;纳米片阵列;绿色产氢

中图分类号:TQ426.82

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2024)04-0013-12

1 研究背景

当前,中国产业结构和能源结构低碳转型是绿色发展面临的重要任务^[1],需要以强大的科技创新力量破解低碳转型的难题^[2]。氢能源作为一种能量密度高($142 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)、零碳排放的绿色清洁能源^[3],它的开发利用与重庆“33618”现代制造业集群建设和“416”发展战略高度契合,将助力重庆能源产业的现代化和高效化。同时,在实现国家层面“碳中和”策略中也发挥了重要作用。但地球上游离态 H_2 的含量较少,因此高效地制备 H_2 已成为开发利用氢能源的关键^[4]。

目前,超过 90% 的 H_2 是由传统的化石燃料蒸汽重整技术生产的,这一过程将消耗化石资源并产生温室气体,与氢经济的绿色愿景背道而驰^[5]。相比之下,电解水制氢技术利用间歇性可再生能源(如太阳能、风能、潮汐能等)产生的过剩电力驱动水分解产生高纯度 H_2 ,由于技术成熟、设备简单、反应条件温和,从而具有巨大的应用前景^[6]。然而,阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)的缓慢动力学和高能耗严重阻碍了电解水制氢技术的发展进程^[7]。因此,用热力学上更有利的小分子(例如尿素、甲醇、葡萄糖等)电氧化来取代 OER 是近期萌发的一种制氢策略^[8]。

尿素作为一种富氮化合物,广泛存在于生活污水、工业废水以及农业废弃物中^[9]。利用尿素氧化反应(urea oxidation reaction, UOR)竞争取代普通的阳极 OER,可以使阳极反应的理论分解电压从 1.23 V 降到 0.37 V^[10]。因此,将 UOR 和析氢反应耦合到电解槽中,不仅能够低能耗下产生高纯度氢气,同时还能实现尿素的有效降

* 收稿日期:2024-06-13 网络出版时间:2024-10-14T08:53

资助项目:重庆市自然科学基金创新发展联合基金重点项目(No. CSTB2022NSCQ-LZX0077);重庆市教育委员会科学技术研究重大项目(No. KJZD-M202200503);国家自然科学基金青年科学基金项目(No. 22401030);重庆市自然科学基金面上项目(No. CSTB2024 NSCQ-MSX0826);重庆市教育委员会科学技术研究计划一般项目(No. KJQN202200550);重庆市创新研究团队项目(No. CXQT21015);重庆师范大学博士启动项目(No. 02060404/2020009000321)

第一作者简介:付文升,男,教授,博士,博士生导师,研究方向为无机功能纳米材料,E-mail: fuwensheng@cqnu.edu.cn;通信作者:刘利,女,副教授,E-mail: liuli@cqnu.edu.cn

网络出版地址:https://link.cnki.net/urlid/50.1165.N.20241012.1656.005

解,具有绿色产能和保护环境的双重意义^[11]。目前已探明,尿素电氧化耦合产氢的阳极半反应涉及多个电子转移步骤和反应中间体的形成^[12],反应机理较为复杂,总反应如下^[10]:



目前对于 UOR 过程中的关键中间体的形成和转化机制、催化剂表面的吸附和解析行为等方面还存在许多不清楚的地方,这给进一步优化反应条件和设计高效催化剂提高了难度。因此,为了促进 UOR 的进行,提升阴极反应的产氢效率,势必需要研究能够加快 UOR 速率的催化剂。

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)因具有可调控的层状结构、灵活多变的元素组成、丰富的活性位点以及良好的结构稳定性被广泛应用于电催化能源转化领域^[11,13]。LDHs 由带正电荷的主体层板和层板间阴离子通过非共价键相互作用组装而成^[14],主体层板类似于水滑石结构,由八面体共用棱形成结构单元层^[15],如图 1 所示。层板上的金属阳离子以及层间阴离子均可作为潜在的活性位点,参与电催化反应^[16],且种类和比例可灵活调整,进而优化催化剂的电子结构和活性位点,使之适应于不同的电催化反应需求,提高催化活性和选择性^[17]。一般认为,LDHs 在 UOR 过程中,层板上的金属活性位点吸附尿素分子,然后促进尿素分子中的化学键断裂和氧化反应的进行。

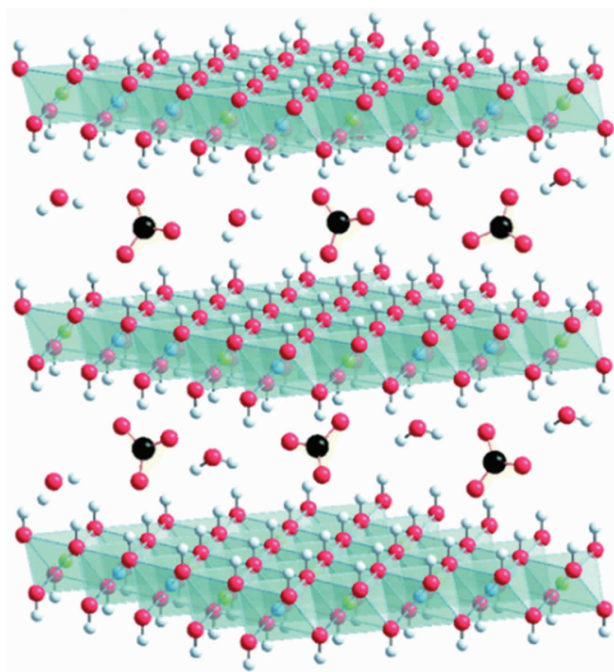


图 1 LDHs 的结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of LDHs

然而,目前用于 UOR 研究的 LDHs 类电极材料仍然面临着一些挑战,如边缘活性位点有限、结构稳定性差等。众所周知,催化剂的比表面积是决定催化活性的关键因素,它调节了反应过程中可使用的有效活性位点的数量。形貌设计是调控催化剂比表面积,提高表面活性位点暴露程度的有效手段。超薄纳米片结构具有比表面积高、传质路径短、柔韧性强、可调控性和量子尺寸效应等优势,在界面电催化反应中非常有潜力^[9]。同时,将纳米片以阵列形式生长在泡沫 Ni(Ni foam, NF)基底上,可防止脱落,提高材料的结构稳定性。例如 Gong 等人^[18]在 NF 基底上原位合成了具有交叉纳米片结构的 FeCo 层状双金属氢氧化物(FeCo-LDHs),具有较大的表面积,有利于电子的迅速转移,结果显示,该材料仅需 1.35 V(vs. RHE)的电位即可达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, Tafel 斜率低至 $58.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,并且在 10 和 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,均能保持 24 h 的稳定性。

本研究通过形貌设计调控策略,在 NF 基底上构建了具有纳米片阵列结构的 Ni、Fe 层状双金属氢氧化物(NiFe-LDHs@NF)。该材料超薄纳米片的特性提供了巨大的比表面积,不仅增强了表面原子的配位不饱和程度,产生了更高的表面能和反应活性,而且还缩短了传质路径,有利于反应物的快速扩散和产物的及时脱附,从而提高了催化反应的速率和效率。同时,纳米片阵列垂直生长在多孔 NF 基底上,提供了定向电子传输通道,避免了粘合剂加入对活性位点的掩蔽作用,因此,实现了尿素的高效电氧化。结果表明, NiFe-LDHs@NF 在碱性

溶液中具有明显的 UOR 电催化性能,达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度时,它的电位相较于 OER 降低了 140 mV ,且可在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流密度下稳定操作 24 h ,仅出现 3.6% 的电压变化。理论研究显示, Ni^{3+} 活性物种的演化,对尿素的吸附起着关键作用,促进了决速步中 $*\text{CONH}_2\text{N}$ 向 $*\text{CONHN}$ 的转化,从而有利于 UOR 的迅速开展以及后续去质子化的稳定进行。本研究为过渡非贵 LDHs 在尿素电氧化耦合析氢领域的研究提供了一定的思路,有望助力绿色节能产氢的产业推广。

2 材料与方法

2.1 材料合成

2.1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器为:SB-5200DTD 型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、TG16-WS 型台式高速离心机(长沙湘怡离心机仪器有限公司)、BSM-220.4 型电子天平(上海卓精电子科技有限公司)、HJ-1 型磁力加热搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)和 DHG-9101-2A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司)。

2.1.2 主要试剂

本研究所用主要试剂为: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (成都市科隆化学品有限公司)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (成都市科隆化学品有限公司)、尿素(成都市科隆化学品有限公司)、KOH(成都市科隆化学品有限公司)、盐酸($36\% \sim 38\%$,重庆万盛川东化工有限公司)、无水乙醇(成都市科隆化学品有限公司)、NF 和去离子水。

2.1.3 实验方法

1) NF 的处理。裁剪 1 块 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的 NF,将它放在浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中浸泡 5 min 。浸泡结束后置于去离子水中超声清洗 15 min 。

2) 称取药品。分别称取 8 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 8 mmol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 8 mmol 的尿素,倒入烧杯中,并加入 35 mL 去离子水,磁力搅拌 20 min 。将混合溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内胆中,随后将处理后的 NF 浸没于混合溶液,置于内胆底部。

3) 恒温加热。将反应釜放入烘箱中,程序升温至 120°C ,并在此温度下恒温加热 8 h 。

4) 收集产物。将反应后的 NF 用去离子水与无水乙醇先后超声清洗 15 min ,结束后放入烘箱烘干 5 h 。最终产物命名为 NiFe-LDHs@NF 。密封,保存。

2.2 电化学测试及数据分析

本研究在上海辰华 CHI760 电化学工作站上测试并评估目标材料的电催化性能。采用三电极体系测试 UOR 和 OER,其中三电极体系的 3 个电极分别为:参比电极(Hg/HgO)、对电极(石墨棒)以及工作电极(所需测试的样品)。

2.2.1 线性扫描伏安法(LSV)测试

电解液为: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液(用于 OER); $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素混合溶液(用于 UOR)。扫描速率设置为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在进行 LSV 测试之前,需通过 20 次的循环伏安来激活工作电极。所得数据的电势值根据下列公式转化为可逆氢电极电势 E_{RHE} :

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.0592 + 0.0598 \times \text{pH},$$

由于 OER 的理论分解电位为 1.23 V ,因此,由可逆氢电极(E_{RHE})算出过电位(η):

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23。$$

2.2.2 Tafel 斜率

根据 LSV 曲线以及电位计算 Tafel 斜率:

$$\eta = b \log_{10} j + a,$$

其中: j 是 LSV 曲线中的电流密度, b 为 Tafel 斜率, a 为电流密度在 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电位值。根据电位 η 与 $\log_{10} j$ 存在的线性关系,计算出 Tafel 斜率 b 的数值。

2.2.3 电化学双电层电容(C_{dl})测试

在进行测试前,同样需先激活工作电极。然后,在非法拉第电势窗口($0.90 \sim 1.00 \text{ V}$ (vs. RHE))下,以不同的扫描速率($10, 20, 40, 60, 80$ 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)测试循环伏安曲线。绘制扫描速率与电流密度的关系图,斜率为

C_{dl} 值。通过 C_{dl} 值计算电化学活性表面积(S_{ECSA}),公式如下:

$$S_{ECSA} = C_{dl} / (0.04 \times S),$$

其中: C_{dl} 为光滑金属表面的双层电容, S 为工作电极参与测试的实际几何面积(本研究中 $S = 1 \text{ cm}^2$)。然后,利用计算得到的 S_{ECSA} 对 LSV 曲线进行归一化处理:

$$j_{ECSA} = j / S_{ECSA},$$

其中: j_{ECSA} 为归一化后的电流密度, j 是 LSV 曲线中的电流密度。

2.2.4 Operando 电化学阻抗谱(EIS)测试

选择 10^{-2} 至 10^5 Hz 为频率范围,在不同电压(1.31 ~ 1.41 V(vs. RHE))下进行现场 EIS 测试。

2.3 实验条件的优化

2.3.1 盐酸浓度的选择

在 NF 生产加工的过程中,表面总会不可避免地产生一层氧化物膜。为保证 NF 表面的光洁度,在使用 NF 前要先进行酸洗。

利用盐酸进行酸洗。因市售盐酸的浓度过大,直接用于 NF 的清洗可能会导致材料溶解、局部凹陷或质地脆化等问题。因此需先稀释盐酸浓度至 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,稀释方式为市售盐酸与去离子水体积比 1 : 1 混合。

2.3.2 NF 于内胆中的放置方式

在将 NF 放置到装有混合溶液的内胆中时,要让 NF 紧贴内胆内壁,并且保持一定角度的倾斜,这样做的目的是为了保证 NF 两面都能与混合溶液充分接触反应,使得 NiFe-LDHs 在 NF 的 2 个表面均匀生长,增加活性物质的上载量,减小后续电化学测试的误差。

3 结果与讨论

3.1 材料表征

3.1.1 结构表征

为了观察 NiFe-LDHs@NF 自支撑材料的微观结构,采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行了形貌表征。

图 2a、b 展示了 NiFe-LDHs@NF 自支撑材料在不同放大倍率下的 SEM 图。从图 2a 可知,大规模的超薄 NiFe-LDHs 纳米片垂直生长在 NF 基底上,排列规整、分散均匀,未出现明显的堆叠现象。纳米片之间相互连接交错,产生了大量的网状孔隙,有利于电解液快速渗透^[19-20]。进一步放大后(图 2b)可以观察到 NiFe-LDHs 纳米片具有光滑的表面,厚度约为 50 nm,具有超薄纳米片的特性。TEM 进一步证实了材料独特的纳米片阵列结构,由图 2c 可知,NiFe-LDHs 纳米片具有规整的边缘和相互交错的排列。这种超薄的特性不仅提供了较大的比表面积,增强表面原子的配位不饱和程度,带来更高的表面能和反应活性,而且缩短了传质路径,有利于反应物的快速扩散和产物的及时脱附,提高催化反应的速率和效率。

3.1.2 物相表征

随后,通过 HRTEM 分析了 NiFe-LDHs@NF 的晶格信息。如图 2d 所示,NiFe-LDHs@NF 纳米片上存在大规模周期性排列的晶格条纹,同时,展现出明显的连续性,表明该材料具有良好的结晶度。上述清晰、连续且规则的晶格条纹暗示 NiFe-LDHs@NF 纳米片具有单晶的特性,没有观察到明显的扭曲、缺陷、应变或非晶区域(图 2e)。经快速傅里叶逆变换后(图 2f 插图),拟合计算出这组晶格条纹的晶面间距大约为 0.194 nm(图 2f),归属于 NiFe-LDHs 晶相的(018)晶面。

进一步利用粉末 X 射线多晶衍射仪(XRD)分析了材料 NiFe-LDHs@NF 的晶相信息。由图 2g 所示,在 53.5° 、 61.0° 处出现了 2 个十分明显的强峰,这是单质 Ni 的典型 XRD 衍射峰,来自于 NF 基底。此外,经与标准卡片(JCPDS No. 51-0463)对比分析后发现,在 13.2° 、 26.6° 、 40.1° 、 45.2° 、 55.2° 、 70.7° 、 72.0° 处的 XRD 衍射峰,分别对应于 NiFe-LDHs 的(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113)晶面^[21],结合图 1f 证明了 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列的成功合成。

3.1.3 价态表征

众所周知,材料表面的元素组成、化学价态及电子结构等信息对于催化剂的活性和稳定性具有重要影响,因此进一步采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了不同元素的化学价态、化学成键等相关信息。

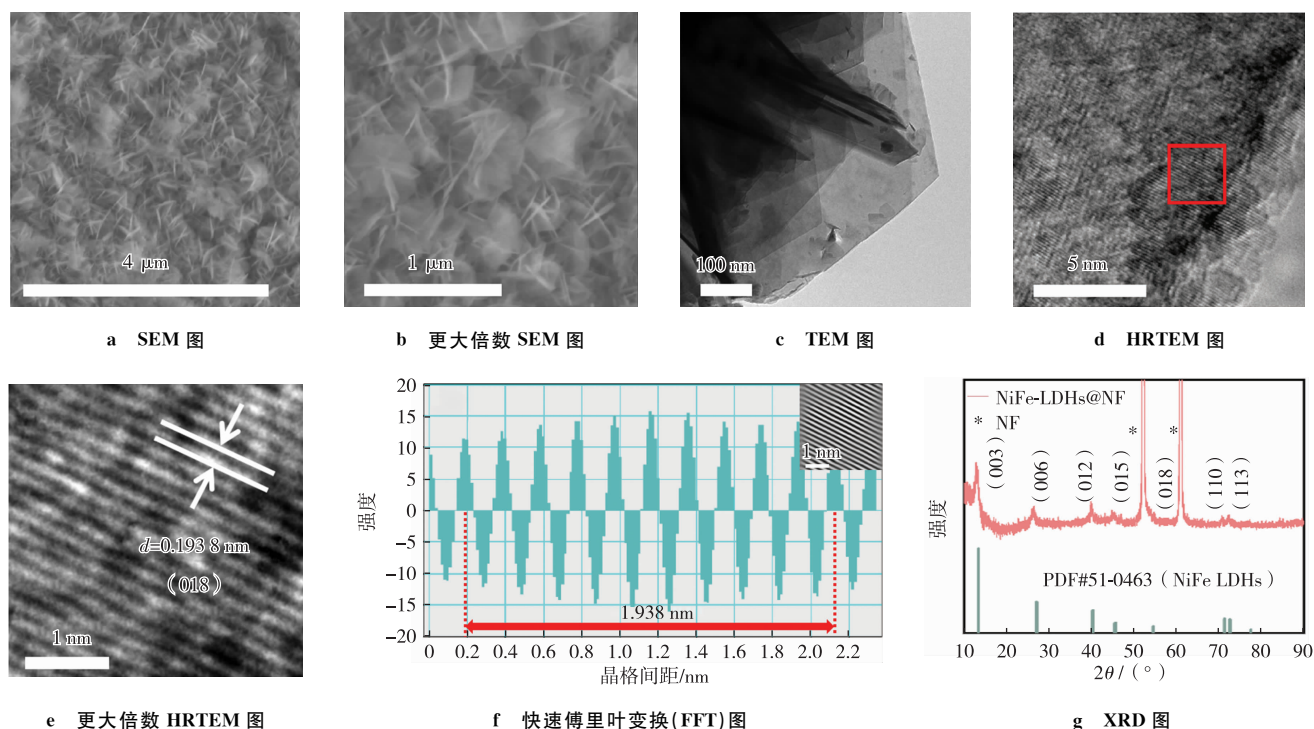


图 2 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列的结构表征及物相表征

Fig. 2 Structural characterization and phase characterization of NiFe-LDHs@NF nanosheet arrays

图 3a 展示了材料的 XPS 全谱,结果显示 NiFe-LDHs@NF 中存在着 Ni、Fe、O、C 这 4 种元素,其中 C 元素可能来自于空气中污染物。图 3b 为 Ni 2*p* 的 XPS 光谱。分析得知,该光谱由 2 个主峰(Ni 2*p*_{1/2}, Ni 2*p*_{3/2})与 2 个卫星峰组成。其中,2 个卫星峰分别位于 861.93 和 879.96 eV。而 Ni 的 2 个主峰可各自反卷积为 2 个分峰,分别位于 855.60 eV(Ni²⁺ 2*p*_{1/2})、856.93 eV(Ni³⁺ 2*p*_{1/2})、873.29 eV(Ni²⁺ 2*p*_{3/2})和 875.95 eV(Ni³⁺ 2*p*_{3/2}),指出 Ni³⁺ 和 Ni²⁺ 的存在, Ni³⁺ 与 Ni²⁺ 的面积比为 36% : 54%,这些结果都证明了高活性的 Ni³⁺ 可以稳定地存在于 NiFe-LDHs@NF 中,对于 UOR 中 C—N 键的断裂和—NH₂ 的去质子化过程起着关键作用。同样,从 Fe 2*p* 的 XPS 光谱(图 3c)也可得出相似结论:位于 718.47 和 732.38 eV 的 XPS 峰归属于 Fe 2*p* 的 2 个卫星峰,而位于 711.60 eV(Fe²⁺ 2*p*_{1/2})、713.73 eV(Fe³⁺ 2*p*_{1/2})、723.78 eV(Fe²⁺ 2*p*_{3/2})和 726.47 eV(Fe³⁺ 2*p*_{3/2})的拟合峰分别指出 Fe³⁺ 和 Fe²⁺, Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 的面积比为 44% : 56%。结果证明, NiFe-LDHs@NF 中 Fe 元素也是以混合价态的形式存在的^[22-23]。O1*s* 的 XPS 光谱如图 3d 所示,主峰可以分裂成结合能为 530.77、531.25 和 531.99 eV 的 3 个拟合分峰,分别对应于 M—O 键(O1)、缺陷氧(O2)、吸附氧(O3),这是 LDHs 中 O 元素的典型存在形式^[24]。

3.1.4 接触角测试

催化剂的亲水性决定了表面活性位点能否更好地暴露于电解质溶液当中。如果电解质不足以穿透电极,催化剂的活性位点就不能最大程度地暴露出来,这不利于阳极反应的进行,在这种情况下,反应动力学效应将会降低,材料的催化活性也因此受到影响^[25]。因此,除了上述的表征检测外,还对材料 NiFe-LDHs@NF 进行了水接触角测试。如图 3e 所示,在与材料接触的一瞬间,液滴以极快的速度向下收缩并被迅速吸收到了 NF 中,弛豫时间可忽略不计。这个结果表明, NiFe-LDHs@NF 具有明显的亲水性,可实现电解液快速渗透^[26]。

3.2 电化学测试

为了探索 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列自支撑材料的 UOR 和 OER 催化性能,本研究在 1 mol · L⁻¹ KOH 溶液和 1 mol · L⁻¹ KOH + 0.5 mol · L⁻¹ 尿素电解液中测试了该材料的电化学性能。

3.2.1 LSV 测试

图 4a 展示了 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列自支撑材料在 5 mV · s⁻¹ 扫速下记录的 LSV 曲线。可以看到,在 1 mol · L⁻¹ KOH 溶液中, NiFe-LDHs@NF 的 OER 起始电压为 1.28 V(vs. RHE),而当向电解液中加入 0.5 mol · L⁻¹ 尿素时,发生 UOR 的电流响应早于 1.23 V(vs. RHE),说明 NiFe-LDHs@NF 发生 UOR 具有动

力学优势。此外,当外加电压升高到 1.80 V(vs. RHE)时,UOR 与 OER 的电流密度分别达到了 206.0 与 92.5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。很显然,在相同条件下,UOR 具有比 OER 更高的电流密度和更低的分解电位。图 4b 展示了 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列自支撑材料在 UOR 和 OER 过程中相同电流密度下的电压柱状图。从图中可以看出,当电流密度达到 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,NiFe-LDHs@NF 自支撑材料上发生 UOR 和 OER 的应用电势分别为 1.37 V(vs. RHE)与 1.40 V(vs. RHE);而要达到 50 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度,UOR 仅需 1.46 V(vs. RHE)的施加电压,相较于 OER 的 1.60 V(vs. RHE)降低了 140 mV。对于阳极反应而言,较大的施加电压意味着在相同条件下驱动电解反应所需能耗更高^[27]。由此可见,当向碱性电解液中加入尿素小分子时,阳极 UOR 明显优先于 OER,使得相同产氢情况下,能耗极大地减少^[28]。

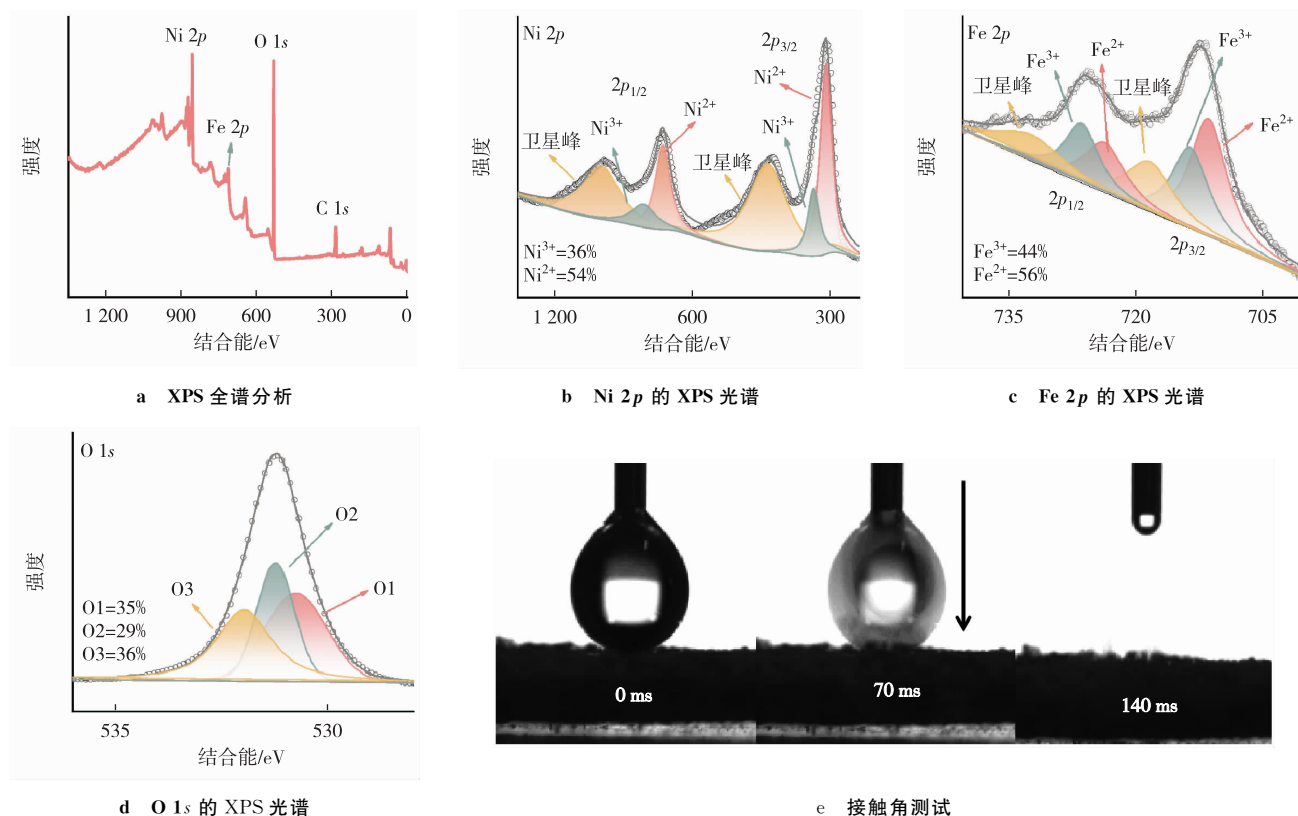


图 3 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列的价态表征及接触角测试

Fig. 3 Valence characterization and contact angle test of NiFe-LDHs@NF nanosheet arrays

3.2.2 Tafel 斜率

Tafel 斜率是描述电极反应动力学的一个重要参数。根据 Tafel 方程: $\eta = a + b \log_{10} j$, 绘制电流密度与电位的关系图, 如图 4c 所示。OER 的 Tafel 斜率高达 98.91 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 说明动力学反应迟缓, 这很大程度上归因于 OER 复杂的高能垒四电子转移过程。相反, UOR 的 Tafel 斜率仅为 48.00 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 说明反应动力学迅速。

3.2.3 EIS 测试

电催化反应的本质是发生在界面处的电子转移过程, 在此过程中电催化剂的电子传导能力是影响催化性能的重要因素。因此, 在 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz 的频率范围内测试了 NiFe-LDHs@NF 自支撑材料发生 UOR 和 OER 的 EIS, 结果展示在图 4d 中。可以看到, 2 种反应的 Nyquist 图都是由 1 个半圆组成, 等效电路图可通过 1 个 R -CPE 单元串联溶液电阻(R_s)来拟合。其中, 每个 R -CPE 单元包括 1 个电荷转移电阻(R_{ct})和 1 个恒相元件(CPE)。 R_{ct} 的数值大小代表电极表面发生法拉第过程时电荷转移的难易程度, 反映了电极材料的催化活性以及反应体系的动力学特征。而溶液电阻 R_s 反映了电极表面与参比电极之间的电解液电阻, 它的数值大小直接影响着整个电化学体系的阻抗特性^[29]。因此, 本研究进一步对 Nyquist 图中的数据进行了拟合计算, 结果显示, UOR 中 $R_s = 1.57 \Omega$ 而 $R_{ct} = 2.71 \Omega$, 均比 OER 中 $R_s = 3.05 \Omega$ 及 $R_{ct} = 2.99 \Omega$ 更低。显然, 材料在 UOR 中的电子转移能力与导电性更佳。

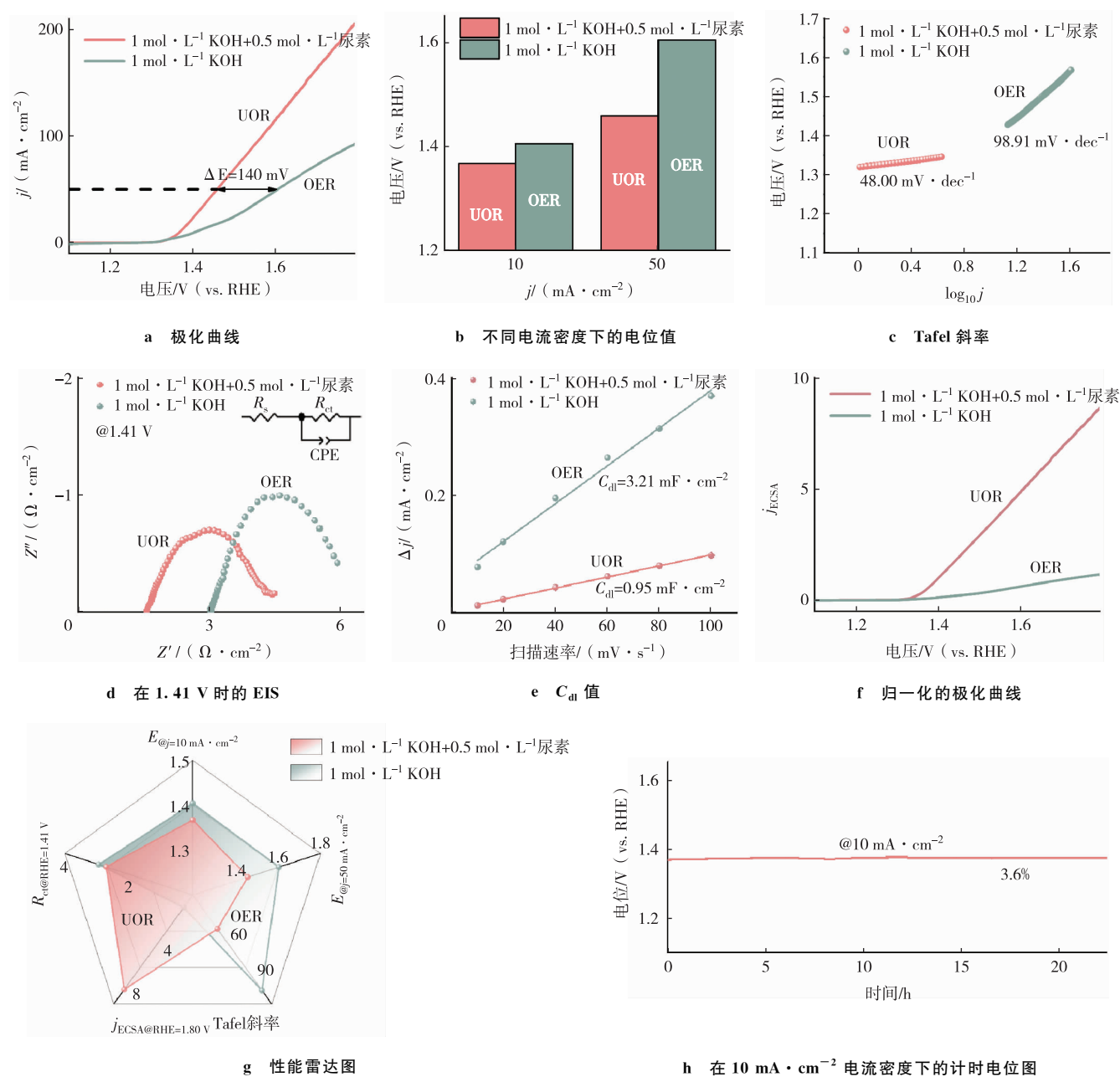


图 4 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列的电化学测试

Fig. 4 Electrochemical measurement of NiFe-LDHs@NF nanosheet arrays

3.2.4 电化学双电层电容(C_{dl})测试

在电催化过程中,电化学双电层电容(C_{dl})通常被用于评估催化剂的电化学有效活性面积。本研究在非法拉第电势窗口(0.90~1.00 V(vs. RHE))下,通过记录不同扫描速率(10~100 mV $\cdot$ s $^{-1}$)下的循环伏安曲线,绘制了扫描速率与电流密度的关系图,如图 4e 所示,图中斜率反映了电化学双电层电容 C_{dl} 值。有趣的是,还发现 NiFe-LDHs@NF 发生 OER 的 C_{dl} 为 3.21 mF $\cdot$ cm $^{-2}$,明显大于 UOR(0.95 mF $\cdot$ cm $^{-2}$),表明该材料发生 OER 时的活性位点更多。这可能是由于 Ni^{3+} 和 Fe^{3+} 均可作为 OER 的活性位点,而在 UOR 过程中,仅 Ni^{3+} 对尿素分子具有明显的吸附能力。尽管 NiFe-LDHs@NF 材料发生 OER 的活性位点多于发生 UOR 的活性位点,但 UOR 的表观性能却明显高于 OER,表明发生 UOR 时, Ni^{3+} 活性位点的本征反应活性更高^[30]。基于此,进一步计算了电化学活性比表面积(S_{ECSA}),并将 LSV 曲线对 S_{ECSA} 进行归一化,得到了图 4f。如图所示,UOR 的活性仍明显高于 OER,进一步验证了上述推论。

结合上述实验结果,对比了材料在 UOR 与 OER 中的电化学性能。如图 4g 所示,相较 OER 而言,UOR 拥

有更低的电位、更小的 Tafel 斜率、更低的电荷转移电阻和更高的本征活性,突出了 NiFe-LDHs@NF 自支撑材料优异的 UOR 催化活性。

3.2.5 稳定性测试

稳定性是电催化过程中衡量催化剂性能的关键指标之一,催化剂的稳定性直接关系到实际应用中的耐用性和可靠性。因此,通过计时电位法,在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,对材料进行了稳定性测试。测试结果如图 4h 所示,经过 24 h 的持续测试后,电压仅变化了 3.6%,展现出令人满意的 UOR 稳定性,为将来 NiFe-LDHs@NF 的工业应用提供了可能性。

3.3 机理分析与理论计算

3.3.1 Operando EIS 测试

为了深入阐明 UOR 过程中的界面行为,在不同的外加电压下(1.31~1.41 V(vs. RHE)),测试了 NiFe-LDHs@NF 材料的 Operando EIS 和 Bode 图,如图 5 所示。高频区与电极的内部氧化有关,低频区与非均匀电荷分布有关,即电极界面的电荷反应。显然,在低频区出现了奈奎斯特半圆和弧形相位角。在没有尿素加入的情况下,与 OER 相关的界面电荷转移开始于 1.35 V(vs. RHE),而当向电解液中加入尿素后,在 1.31 V(vs. RHE)的电位下就开始了法拉第过程,电压降低了 40 mV,表明 UOR 优先于 OER(图 5a,b),这与前文从 LSV 曲线分析的氧化电位一致(图 4a)。当进一步增大电位时,在 1.35 V(vs. RHE)时,低频区出现了 OER。这些原位 EIS 结果表明,尿素小分子的存在大大降低了低电位下的相位角,促进了界面电荷的转移^[31]。此外,Bode 图(图 5c)还显示,随着施加电压的不断升高,UOR 过程的相位角逐渐减小,并向低频方向移动,这体现了 NiFe-LDHs@NF 优异的稳态特性^[32]。而在 OER 过程中则出现了相位角向高频区方向移动的现象(图 5d),这与 OER 的特点相关:在 OER 过程中,往往先在电极表面发生自重构的氧化还原反应,再进行 OER 的法拉第过程^[33]。为了进一步量化电极自氧化和电极界面反应之间的关系,计算了每个 EIS 数据的拟合参数,如图 5e、f。可以看到,随着外加电压的不断升高,UOR 的半圆半径逐渐减小,在 1.41 V(vs. RHE)时达到最小。所对应的 R_{ct} 值从 18.46Ω (1.31 V(vs. RHE))降至 2.71Ω (1.41 V(vs. RHE)),低于 OER 过程,进一步验证了 UOR 过程具有更快的反应动力学。

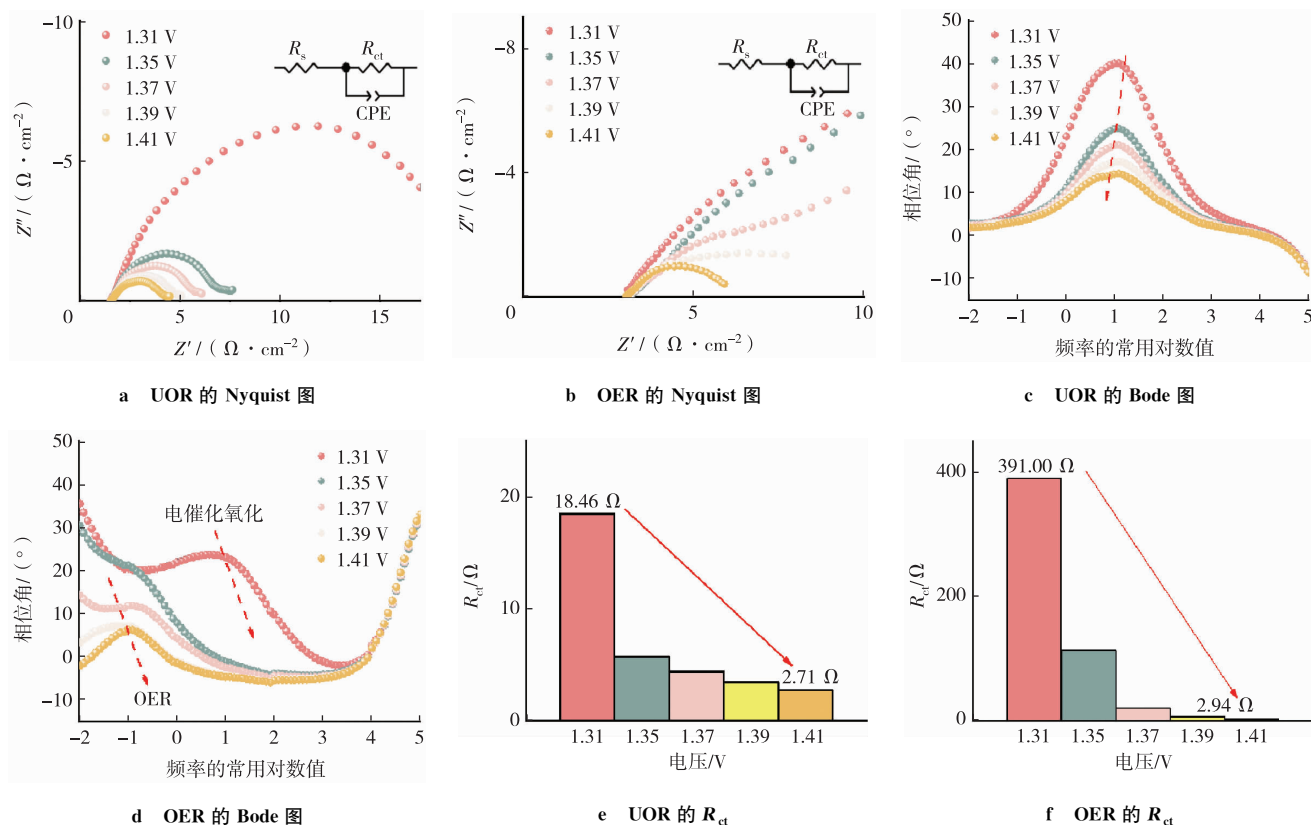


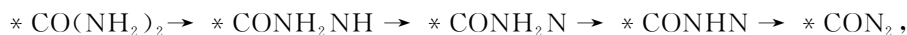
图 5 NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列的在不同的外加电压下的 Operando EIS 测试

Fig. 5 Operando EIS test of NiFe-LDHs@NF nanosheet arrays under different applied voltages

3.3.2 理论计算

为了深入揭示 NiFe-LDHs@NF 自支撑材料具有优异的 UOR 催化性能的原因,探讨 UOR 催化机理,进行了一系列的理论计算,结果如图 6 所示。

首先,根据 JCPDS No. 51-0463 的 (018) 晶面,构建了 NiFe-LDHs@NF 材料的理论模型,并命名为 NiFe-LDHs。模型示意图如 6a 所示。根据 UOR 的 6e 转移过程,模拟了 UOR 的路径,如下:



其中: * 为催化剂材料 NiFe-LDHs@NF。

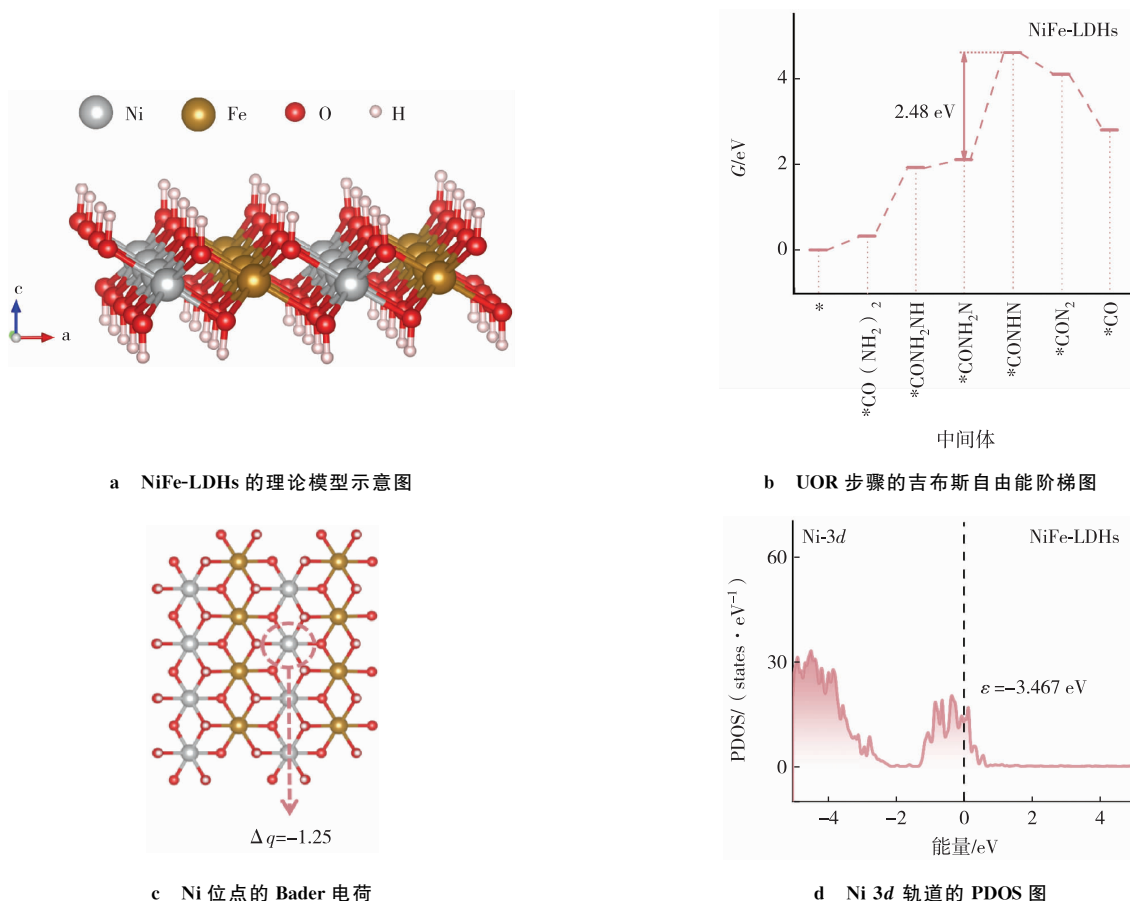
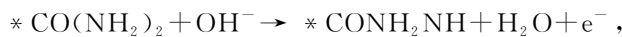


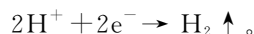
图 6 理论计算结果

Fig. 6 Theoretical calculation results

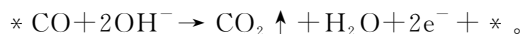
根据电荷守恒定律,每一步去质子化都会产生电子^[10]:



而这些电子会转移至阴极,用于 H_2 的生成:



如图 6b 所示,去质子化结束后,能量明显上升,对比各反应步骤的自由能可以得知:中间体 * CONH_2N 转化至 * CONHN 的能垒最高,为 2.48 eV,为此材料 UOR 的速决步。UOR 的第 2 部分为产物气体的释放,即中间体 * CON_2 向 * CO 的转变,这个过程中,由于 N_2 的释放,反应的吉布斯自由能明显下降。然后留下 * CO 与电解液中的 OH^- 结合,最终生成 CO_2 :



此外,还计算了 NiFe-LDHs 模型中 Ni 位点的 Bader 电荷密度(图 6c)。 $\Delta q = -1.25 \text{ e}$,代表着 Ni 位点有失去电子的倾向,容易形成具有高价态 $\text{Ni}(\text{Ni}^{3+})$ 的活性物种(NiOOH)。通过密度泛函理论计算了 NiFe-LDHs 模型在吸附位点处(Ni 3d)的投影态密度(projected density of states, PDOS)。由图 6d 所示,在费米能级附近发现了电子态,说明为半导体,具有一定的电子传导能力,这与材料实际的准金属特性相符。此外,通过计算得知,

NiFe-LDHs 模型在 Ni 3d 处的 PDOS 值为 -3.47 eV, d 带中心越靠近费米能级,则吸附能力越大,这就使得 Ni^{3+} 活性位点在 UOR 中对尿素的吸附作用更强^[34],从而有利于 UOR 的迅速响应以及后续去质子化的稳定进行。因此, NiFe-LDHs@NF 具有明显的 UOR 催化性能。

4 结论

本研究通过溶剂热法合成了具有纳米片阵列结构的 Ni、Fe 基层状双金属氢氧化物自支撑电极材料——NiFe-LDHs@NF。该材料独特的形貌不仅提供了较大的比表面积,增强了表面原子的配位不饱和程度,带来了更高的表面能和反应活性,而且还缩短了传质路径,有利于反应物的快速扩散和产物的及时脱附,提高了催化反应的速率和效率。结果表明, NiFe-LDHs@NF 纳米片阵列自支撑材料仅需 1.46 V(vs. RHE) 的电位就可达 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, Tafel 斜率仅为 $48.00 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。此外,当电位为 1.41 V(vs. RHE) 时的电荷转移电阻低至 2.71Ω , 并且还能在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流密度下,稳定测试 24 h,具有明显的 UOR 催化活性和稳定性。理论计算结果显示:模型中 Ni 位点的 Bader 电荷值为 -1.25 e,说明 Ni 位点容易失去电子,容易形成具有高价态 $\text{Ni}(\text{Ni}^{3+})$ 的活性物种(NiOOH)。 Ni^{3+} 对尿素的吸附性强,是 UOR 的真正活性位点。中间体在 Ni^{3+} 上发生 $*\text{CONH}_2\text{N}$ 向 $*\text{CONHN}$ 的转化过程为整个 UOR 的速决步,能量仅为 2.48 eV,可见, UOR 在 NiFe-LDHs@NF 上极易发生且反应速率快。本研究为 LDHs 在尿素电氧化耦合制氢领域中的应用提供了新的思路。

参考文献:

- [1] LONG A, MOKHTAR M B, AHMED M F, et al. Enhancing sustainable development via low carbon energy transition approaches[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 379(2): 134678.
- [2] LIU Y, YANG Z H, ZOU Y Q, et al. Trace cobalt doping and defect engineering of high surface area $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ for electrocatalytic urea oxidation[J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 7(2): e12576.
- [3] FENG Y H, RAN N, WANG X L, et al. Nanoparticulate WN/ Ni_3C coupling in ceramic coatings for boosted urea electro-oxidation[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(42): 2302452.
- [4] KUMAR S, KAUR R, SHARMA S. Recent reports on hydrogen evolution reactions and catalysis[J]. Results in Chemistry, 2022, 4: 100613.
- [5] D'EON J C, FAUST J A, BROWNING C S, et al. Exploring the phases of carbon dioxide and the greenhouse effect in an introductory chemistry laboratory[J]. Journal of Chemical Education, 2019, 96(2): 329-334.
- [6] QIAO L L, ZHU A Q, LIU D, et al. Crystalline phosphides/amorphous oxides composite for energy-saving hydrogen production assisted by efficient urea oxidation reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454(4): 140380.
- [7] WANG C, WANG Q R, DU X Q, et al. Controlled synthesis of M doped NiVS ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ce}$ and Cr) as a robust electrocatalyst for urea electrolysis[J]. Dalton Transactions, 2023, 52(37): 13161-13168.
- [8] XU X C, LIAO H J, HUANG L, et al. Surface reconstruction and directed electron transport in $\text{NiSe}_2/\text{MoSe}_2$ Mott-Schottky heterojunction catalysts promote urea-assisted water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 341: 123312.
- [9] XU S, RUAN X W, GANESAN M, et al. Transition metal-based catalysts for urea oxidation reaction(UOR): catalyst design strategies, applications, and future perspectives[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(18): 2313309.
- [10] ZHENG Z C, WU D, CHEN L, et al. Collaborative optimization of thermodynamic and kinetic for Ni-based hydroxides in electrocatalytic urea oxidation reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 340: 123214.
- [11] WANG P, ZHENG J, XU X, et al. Unlocking efficient hydrogen production: nucleophilic oxidation reactions coupled with water splitting[J]. Advanced Materials, 2024, 36(35): e2404806.
- [12] YU Z Y, LANG C C, GAO M R, et al. Ni-Mo-O nanorod-derived composite catalysts for efficient alkaline water-to-hydrogen conversion via urea electrolysis[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(7): 1890-1887.
- [13] DAVAR F, SALAVATI-NIASARI M, MIR N, et al. Thermal decomposition route for synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles in presence of a novel precursor[J]. Polyhedron, 2010, 29(7): 1747-1753.
- [14] YANG Z Z, WANG F H, ZHANG C, et al. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review[J]. RSC Advances, 2016, 6(83): 79415-79436.
- [15] JIANG W J, LIU Y F, ZONG R L, et al. Photocatalytic hydrogen generation on bifunctional ternary heterostructured $\text{In}_2\text{S}_3/$

- MoS₂/CdS composites with high activity and stability under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(36):18406-18412.
- [16] ZHAO Y F, ZHAO Y X, WATERHOUSE G, et al. Layered-double-hydroxide nanosheets as efficient visible-light-driven photocatalysts for dinitrogen fixation[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42):1703828.
- [17] MORALES-MENDOZA G, ALVAREZ-LEMUS M, LÓPEZ R, et al. Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O₂ in the reaction system[J]. *Catalysis Today*, 2016, 266:62-71.
- [18] GONG Y M, ZHAO H B, YE D X, et al. High Efficiency UOR electrocatalyst based on crossed nanosheet structured FeCo-LDH for hydrogen production[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 643(5):118745.
- [19] LAI L Y, E L, HU C Y, et al. A facile hydrothermal synthesis and properties of TiO₂ nanosheet array films[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1):015053.
- [20] SUN Y Z, LIU C X, ZHANG L Y, et al. Ultrafast electrodeposition of Ni-Fe hydroxide nanosheets on nickel foam as oxygen evolution anode for energy-saving electrolysis of Na₂CO₃/NaHCO₃[J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(5):1044-1050.
- [21] CHEN L H, DENG R X, GUO S S, et al. Synergistic effect of V and Fe in Ni/Fe/V ternary layered double hydroxides for efficient and durable oxygen evolution reaction[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2022, 17(1):102-115.
- [22] HUO J M, WANG Y, XUE J N, et al. High-valence metal doping induced lattice expansion for M-FeNi LDH toward enhanced urea oxidation electrocatalytic activities[J]. *Small*, 2023, 20(4):2305877.
- [23] VLAMIDIS Y, FIORILLI S, GIORGETTI M, et al. Role of Fe in the oxidation of methanol electrocatalyzed by Ni based layered double hydroxides; X-ray spectroscopic and electrochemical studies[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(112):110976-110985.
- [24] VORONINA N, YAQOOB N, KIM H J, et al. A new approach to stable cationic and anionic redox activity in O₃-Layered cathode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(25):2100901.
- [25] ZHANG Q, ZHANG W, ZHU J W, et al. Tuning *d-p* orbital hybridization of NiMoO₄ @ Mo₁₅Se₁₉/NiSe₂ core-shell nanomaterials via asymmetric coordination interaction enables the water oxidation process[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(20):2304546.
- [26] XU X J, ZHANG C H, LI J Y, et al. Redistributing interfacial charge density of Ni₁₂P₅/Ni₃P via Fe doping for ultrafast urea oxidation catalysis at large current densities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452(3):139362.
- [27] 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.
- [28] HUANG Z, HE L, ZHANG W, et al. Nickel sulfide-oxide heterostructured electrocatalysts: bi-functionality for overall water splitting and in-situ reconstruction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622:728-737.
- [29] PENG L S, WEI Z D. Catalyst engineering for electrochemical energy conversion from water to water: water electrolysis and the hydrogen fuel cell[J]. *Engineering*, 2020, 6(6):653-679.
- [30] LIU P, CHEN B, LIANG C W, et al. Tip-enhanced electric field: a new mechanism promoting mass transfer in oxygen evolution reactions[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9):e2007377.
- [31] WAN J, WU Z A, FANG G Y, et al. Microwave-assisted exploration of the electron configuration-dependent electrocatalytic urea oxidation activity of 2D porous NiCo₂O₄ spinel[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 91:226-235.
- [32] ZHOU S F, LV S L, SHI J W, et al. Self-supported Ultrathin NiMn-LDH Nanosheets for highly active and robust urea oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484:149706.
- [33] CHEN W, XU L T, ZHU X R, et al. Unveiling the electrooxidation of urea: intramolecular coupling of the N-N bond[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(13):7297-7307.
- [34] CAI M M, ZHU Q, WANG X Y, et al. Formation and stabilization of NiOOH by introducing α -FeOOH in LDH: composite electrocatalyst for oxygen evolution and urea oxidation reactions[J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(7):2209338.

Study on Electrocatalytic Performance of Layered Bimetallic Hydroxides in Urea Oxidation

FU Wensheng, TAN Buyuan, XU Can, LIU Li

(Chongqing key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Chongqing Normal University,
Chongqing 401331, China)

Abstract: In order to achieve high efficiency, low energy consumption and green hydrogen production, nickel and iron layered

bimetallic hydroxide (NiFe-LDHs@NF) nanosheet arrays were synthesized on foam nickel substrate by solvothermal method as self-supporting electrodes. Structurally, the NiFe-LDHs nanosheet array grows vertically on the porous nickel foam substrate, which provides a directional electron transport channel and avoids the masking effect of the adhesive on the active sites. At the same time, the ultra-thin properties of nanosheets not only provide a larger specific surface area, enhance the coordination unsaturation of surface atoms, bring higher surface energy and reactivity, but also shorten the mass transfer path which is beneficial to the rapid diffusion of reactants and timely desorption of products, and improves the rate and efficiency of catalytic reaction. The results show that NiFe-LDHs@NF exhibits excellent electrocatalytic performance of urea oxidation reaction (UOR). A high current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ can be reached at a potential of only 1.46 V(vs. RHE). Compared with oxygen evolution reaction, the potential decreased greatly by 140 mV. Moreover, NiFe-LDHs@NF shows the robust stability within 24 h. Theoretical calculation shows that the Bader charge of Ni site in NiFe-LDHs is -1.25 e , indicating that Ni site is more likely to lose electrons and form NiOOH active species with high valence Ni^{3+} . Ni^{3+} has strong adsorption to urea and is the real active site of UOR, which is beneficial to the rapid development of UOR and the stable progress of subsequent deprotonation. In addition, the conversion process of the intermediates from $*\text{CONH}_2\text{N}$ to $*\text{CONHN}$ on Ni^{3+} sites is the reaction determination step of the whole UOR, with an energy of only 2.48 eV. It can be seen that the UOR is easy to occur on NiFe-LDHs@NF and the reaction rate is fast. It provides a new idea for the application of layered bimetallic hydroxides in the field of hydrogen production coupled with the urea electrooxidation.

Keywords: urea electrooxidation; Ni-Fe based layered double hydroxides; nanosheet arrays; green hydrogen production

特约稿作者介绍



付文升, 博士, 教授, 博士生导师, 中国教育学会化学教学专业委员会理事, 重庆市化学化工学会副理事长, 国家级“一流本科专业”建设点负责人, 重庆市本科高等学校“一流专业”负责人, “十四五”、“十三五”市级重点学科负责人, 绿色催化材料与技术重庆市重点实验室主任, 重庆市国际联合研发中心负责人, 重庆市研究生导师团队负责人, 重庆市高等学校化学实验教学示范中心主任。主要从事无机功能纳米材料的可控合成及其在催化、生物传感及分析检测等领域的工作, 主持国家自然科学基金 3 项, 教育部基金 1

项, 重庆市自然科学基金多项, 其中重大项目 1 项, 重点项目 2 项, 授权国内外发明专利 4 件, 在 *Chem. Soc. Rev.*, *Nano. Lett.*, *Chem. Eng. J.*, *J. Energy Chem.*, *J. Mater. Chem. A*, *Renewable Energy*, *Anal. Chem.* 等学术期刊发表 SCI 论文 100 余篇。入选重庆英才计划·创新领军人才、“巴渝学者”计划、重庆市高等学校优秀人才资助计划, 获重庆市自然科学三等奖(排名第一)。

1954-2024
重庆师范大学 70 周年校庆
弦歌七秩 桃李芬芳

(责任编辑 黄 颖)