

分类号：  
学号：20212107054

密级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### NiMo 基磷硫化异质结构的制备及光辅助电催化水分解性能研究

学位申请人	程祎焜
指导教师	郭旭虹 教授 黄蓉蓉 工程师
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	功能材料
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

分类号：  
学号：20212107054

密级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### NiMo 基磷硫化异质结构的制备及光辅助电催化水分解性能研究

学位申请人	程祎焜
指导教师	郭旭虹 教授 黄蓉蓉 工程师
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	功能材料
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

**Preparation of NiMo-based phosphorus-sulphide heterostructures  
and study of photo-assisted electrocatalytic water splitting  
performance**

A Dissertation Submitted to  
**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
**Master of Engineering**

**By**

**Cheng Yi-kun**

**(Materials and Chemical Engineering)**

Dissertation Supervisor:  
**Prof. Guo Xu-hong**

June, 2024

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：程神焜

时间：2024年5月18日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：程神焜

时间：2024年5月18日

导师签名：程神焜

时间：2024年5月18日

## 摘要

NiMo 基材料是最有前途的电解水制氢催化剂之一，具有大规模商业应用的潜力。然而，NiMo 基电催化剂存在反应动力学缓慢和失活等问题，成为绿色氢能获取邻域的瓶颈。近年来，基于界面工程的多组分异质结构催化剂的设计思路逐渐兴起，被认为是提高 NiMo 基电催化剂催化活性的有效途径。然而，多相异质结构电催化剂在大电流密度下催化活性低和电能消耗大，仍不能满足实际应用的要求。因此，人们采用杂原子掺杂、形貌调控和半导体复合等一系列改性手段来提高多相异质结构的大电流密度催化活性。此外，研究人员发现能量辅助的策略可以促进各种电催化反应的电荷传递，以改善反应动力学，调节特定的反应步骤和反应的选择性。热、光、磁场和应变工程等能量辅助手段已被用来提高电催化水分解反应的活性。值得注意的是，光辅助策略因其低成本、环保、高效和适用范围广已成为能量辅助的最佳选择。因此，合理设计 NiMo 基催化剂使其具有较高的本征催化活性和光响应能力对于实现优异的光辅助电催化活性至关重要。本论文采用同步磷硫化、稀土金属掺杂和碱刻蚀等手段合成了一系列催化活性优异的 NiMo 基异质结构光电催化剂。并对其进行了结构表征和光辅助下的电化学性能测试，具体的研究内容概括如下：

(1) 采用同步磷化和硫化策略合成了在 NiMoO<sub>4</sub> 纳米棒上生长的 MoP<sub>4</sub>/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> 异质结构 (NiMo-PS@NF)。实验和理论计算均表明，磷硫化异质结构不仅有效加速了催化过程中的电子传递，大大加快了反应动力学，而且优化了催化过程中氢和氧中间体的自由能。值得注意的是，与传统电催化相比，光辅助氢析出反应 (HER) 和氧析出反应 (OER) 的催化活性分别提高了 19% 和 16% (100 mA cm<sup>-2</sup>)。这项工作为合理设计用于光辅助电催化制氢的一维高效多界面催化剂提供了一种新方法。

(2) 使用稀土金属掺杂策略，获得了一系列稀土金属 (RE) 元素掺杂的 NiMoP<sub>2</sub>/NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NiMoO<sub>4</sub> 异质结构 (RE-NiMo-PS@NF (RE = Y, Er, La 和 Sc))，用于大电流密度下光辅助电解水制氢。稀土金属的掺杂极大提高了 RE-NiMo-PS@NF 的光电催化活性。实验和密度泛函理论 (DFT) 结果表明，Y-NiMo-PS@NF 具有最佳的光辅助电催化 HER ( $\eta_{1000} = 211$  mV) 和 OER ( $\eta_{1000} = 367$  mV) 活性。本工作提出一种方法，通过稀土改性合理开发具有优异大电流密度催化活性的异质结构催化剂。

(3) 采用碱刻蚀和热处理工艺合成了新型 Mo 掺杂 NiS/Ni<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 异质结构 (Mo-NiPS@NF)。Mo 掺杂和异质结构的协同作用使 Mo-NiPS@NF 具有丰富的光电催化活性位点和最佳的物理化学特性。在 1000 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度下，其光辅助电催化整体水分解 (OWS) 电池电压低至 1.74 V。此外，Mo-NiPS@NF 组装的光电耦合水分解系统的太阳能氢转换 (STH) 效率高达 20.07%。因此，Mo-NiPS@NF 催化剂可通过光辅助电催化水分解实现高效的绿色制氢。

**关键词：** NiMo 基；磷硫化异质结构；电催化水分解；大电流密度；光辅助

## Abstract

NiMo-based materials are one of the most promising catalysts for hydrogen production by electrolysis of water and have the potential for large-scale commercial applications. However, NiMo-based electrocatalysts suffer from slow reaction kinetics and deactivation, which become the bottleneck for green hydrogen energy acquisition. In recent years, the design idea of multi-component heterostructured catalysts based on interface engineering has gradually emerged as an effective way to improve the catalytic activity of NiMo-based electrocatalysts. However, the multi-phase heterostructured electrocatalysts still cannot satisfy the requirements of practical applications due to their low catalytic activity and high power consumption at high current density. Therefore, a series of modification methods, such as heteroatom doping, morphology modulation, and semiconductor compounding, have been used to improve the high current density catalytic activity of multi-phase heterostructures. In addition, the researchers found that energy-assisted strategies can facilitate charge transfer in various electrocatalytic reactions to improve reaction kinetics and modulate specific reaction steps and reaction selectivity. Energy-assisted strategies such as heat, light, magnetic fields, and strain engineering have been used to enhance the activity of electrocatalytic water-splitting reactions. It is worth noting that the photo-assisted strategy has become the best choice for energy assistance because of its low cost, environmental protection, high efficiency, and wide application range. Therefore, the rational design of NiMo-based catalysts is essential to achieve excellent photoelectrocatalytic activity. In this thesis, a series of NiMo-based heterostructured photoelectrocatalysts with excellent catalytic activity are synthesized using simultaneous phosphatization and sulfidation, rare earth metal doping, and alkali etching. The structure characterization and photo-assisted electrochemical performance test are carried out. The specific research contents are summarized as follows:

(1) The  $\text{MoP}_4/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoO}_3$  heterostructures grown on  $\text{NiMoO}_4$  nanorods are synthesized by simultaneous phosphatization and sulfidation strategies ( $\text{NiMo-PS@NF}$ ). Both experiments and theoretical calculations show that the phosphorus-sulfide heterostructure not only effectively accelerates the electron transfer in the catalytic process and greatly speeds up the reaction kinetics, but also optimizes the free energies of hydrogen and oxygen intermediates in the catalytic process. Notably, the catalytic activity of the photo-assisted hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) is increased by 19% and 16%, respectively, compared to conventional electrocatalysis ( $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ). This work provides a new method for the rational design of one-dimensional high-efficiency multi-interface catalysts for photo-assisted electrocatalysis of hydrogen production.

(2) A series of rare-earth-metal (RE) elements doped  $\text{NiMoP}_2/\text{NiMo}_3\text{S}_4/\text{NiMoO}_4$  heterostructure ( $\text{RE-NiMo-PS@NF}$  ( $\text{RE} = \text{Y, Er, La, and Sc}$ )) have been obtained using a rare-earth-metal doping strategy for

photo-assisted electrolysis of water for hydrogen production at high current density. The doping of rare earth metals greatly improves the photoelectrocatalytic activity of RE-NiMo-PS@NF. The experimental and density-functional theory (DFT) results show that Y-NiMo-PS@NF has the best photo-assisted electrocatalytic HER ( $\eta_{1000} = 211$  mV) and OER ( $\eta_{1000} = 367$  mV) activities. The present work proposes a new approach to rationally develop multi-interface heterostructure catalysts with excellent large-current-density catalytic activity through rare-earth modification.

(3) The novel Mo-doped NiS/Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> heterostructure (Mo-NiPS@NF) has been synthesized by alkali etching and heat treatment. The synergistic effect of Mo doping and heterostructure enables Mo-NiPS@NF to have abundant photoelectrocatalytic active sites and optimal physicochemical properties. Its photo-assisted electrocatalytic overall water splitting (OWS) cell voltage is as low as 1.74 V at a current density of 1000 mA cm<sup>-2</sup>. In addition, the photoelectrically coupled water splitting system assembled by Mo-NiPS@NF has an STH efficiency as high as 20.07%. Therefore, Mo-NiPS@NF catalysts can achieve efficient green hydrogen production through photo-assisted electrocatalytic water splitting.

**Key words:** NiMo-based; phosphorus-sulfide heterostructure; electrocatalytic water splitting; high current density; photo-assisted

# 目录

摘要.....	I
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 水分解制氢方法分类.....	1
1.3 NiMo 基电解水催化剂的发展现状.....	5
1.3.1 NiMo 基催化剂的分类.....	5
1.3.2 NiMo 基催化剂存在的问题.....	8
1.3.3 NiMo 基催化剂的改性策略.....	8
1.4 能量辅助策略.....	11
1.5 本文选题意义及主要研究内容.....	16
第 2 章 实验部分.....	17
2.1 实验药品及仪器.....	17
2.2 物化性质表征.....	19
2.3 光辅助电催化性能表征.....	20
第 3 章 NiMo 基磷硫化异质结构制备及光辅助水分解性能研究.....	23
3.1 引言.....	23
3.2 实验部分.....	24
3.3 结果与讨论.....	25
3.3.1 形貌结构表征.....	25
3.3.2 化学成分表征.....	26
3.3.3 光辅助 HER 性能分析.....	29
3.3.4 光辅助 OER 性能分析.....	32
3.3.5 光辅助全解水性能分析.....	34
3.3.6 DFT 机理分析.....	36
3.4 本章小结.....	38
第 4 章 稀土掺杂 NiMo 基异质结构制备及光辅助水分解性能研究.....	39
4.1 引言.....	39

4.2 实验部分 .....	39
4.3 结果与讨论 .....	40
4.3.1 形貌结构表征 .....	40
4.3.2 化学成分表征 .....	41
4.3.3 光化学表征 .....	43
4.3.4 光辅助 HER 性能分析 .....	45
4.3.5 光辅助 OER 性能分析 .....	49
4.3.6 光辅助全解水性能分析 .....	50
4.3.7 DFT 机理分析 .....	52
4.4 本章小结 .....	54
第 5 章 Mo 掺杂 Ni 基异质结构制备及光辅助水分解性能研究.....	55
5.1 引言 .....	55
5.2 实验部分 .....	56
5.3 结果与讨论 .....	56
5.3.1 形貌结构表征 .....	56
5.3.2 化学成分表征 .....	57
5.3.3 光化学表征 .....	59
5.3.4 光辅助 HER 性能分析 .....	61
5.3.5 光辅助 OER 性能分析 .....	64
5.3.6 光辅助全解水性能分析 .....	65
5.4 本章小结 .....	67
第 6 章 总结与展望 .....	68
6.1 结论 .....	68
6.2 展望 .....	69
参考文献 .....	70
致谢 .....	79
作者简介 .....	80

## 第1章 绪论

### 1.1 引言

氢能因其充分的资源来源、高能量密度以及友好环保的特点被誉为 21 世纪理想的能源选择，并被多国列为国家战略重点。氢能在电力、交通、工业和民生领域已被广泛使用。我国国家发改委已经确定把氢能纳入新型储能方式之一，将其作为终端能源，并有助于推动可再生能源的消纳，加速能源结构向绿色转型。中国的工业和交通领域过于依赖传统的化石燃料，这导致了实现“碳中和”的挑战较大。倡导绿氢取代，有利于推动绿色化工和绿色交通，为工业和交通等碳密集行业实现“碳中和”提供助力<sup>[1]</sup>。

目前，氢能开发研究的重点在于高效、节能、大规模的生产氢气。已经开发出多种切实可行的制氢方式，例如煤气化制氢、天然气制氢、甲醇水蒸气重整制氢和水分解制氢等。其中，煤气化制氢虽然具有成本低、原料来源广泛，规模大等优点，但其存在污染严重等环保问题。目前，天然气制氢的主要优点之一是产氢量大，技术已经比较成熟。然而，这种制氢方式运行过程中会带来相对较高的系统能耗和温室气体排放。同样，甲醇重整制氢在整个制氢过程中碳排放问题非常严重，对于生态环境有较大的影响<sup>[2]</sup>。与它们相比，水分解制氢因其工艺流程简单、操作简便、运行稳定、环境友好、零碳排放和杂质含量低等优点逐渐受到人们的青睐。按照驱动原理划分，水分解制氢包括光催化水分解制氢、电催化水分解制氢、光电催化水分解制氢和光辅助电催化水分解制氢技术。因此，在当前能源危机与环境污染问题日益严重的大背景下，水分解制氢技术具有极大的发展潜力。该技术的持续研究和推广应用，对于发展能源战略和实现“碳中和”目标至关重要。

### 1.2 水分解制氢方法分类

#### (1) 光催化水分解制氢

由于太阳辐射到地球表面的光能不足以直接分解水，必须通过光催化反应过程来实现水的分解<sup>[3]</sup>。实现光催化水分解制氢的过程包括光化学电池分解水制氢、利用半导体微颗粒催化剂进行光催化分解水制氢，以及采用络合催化法进行光解水制氢。光催化是一种通过光照激发催化剂或催化剂与反应物形成络合物来加速反应的反应体系。光催化剂作为光催化制氢反应的基础，通常由半导体化合物构成，利用半导体能带理论可解释

其光催化反应机理。半导体能带的不连续性使其与金属有所不同，在其价带（VB）和导带（CB）之间存在一个称为禁带的区域。光催化剂受到光子的照射时，如果光子的能量等于或高于材料的带隙能量，这时光照导致材料价带上的电子（ $e^-$ ）被激发到导带中，同时在价带上会形成相应的空穴（ $h^+$ ），由此形成了电子-空穴对。接着，这些产生的电子和空穴在内部电场的作用下会分离并迁移到材料表面。光生空穴具有较强的电子获取能力，表现出极强的氧化性。它可以从半导体颗粒表面被吸附的物质或溶剂中夺取电子，使原本不吸收光线的物质发生氧化反应。在此过程中，物质中的电子会被输送到电子受体上，从而被还原，完成光催化反应<sup>[4]</sup>。光催化水分解的反应包括三个关键步骤，如图 1-1 所描述：（a）由半导体吸收光子产生电子-空穴对，（b）将空穴和电子分离并将载流子迁移到半导体表面，以及（c）进行  $O_2$  和  $H_2$  的析出反应。光催化水分解反应的总效率受到这些主要步骤的热力学和动力学平衡的影响<sup>[5]</sup>。

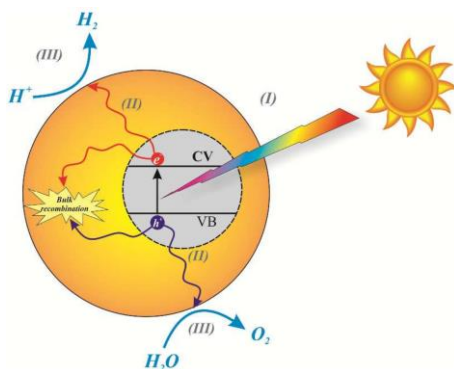


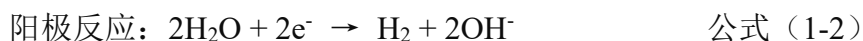
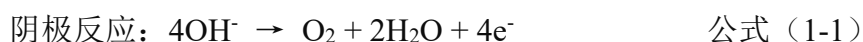
图 1-1 光催化水分解的基本机理示意图<sup>[6]</sup>

Figure 1-1 Schematic fundamental mechanisms of photocatalytic water splitting

## （2）电催化水分解制氢

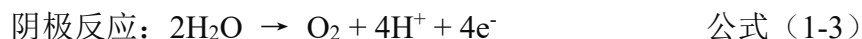
如图 1-2 所示电解水制氢的装置主要分为四个部分：阳极、阴极、电解质和电源，该装置利用外部电源分别传输阳极和阴极两端的电流，电流在电解质中形成闭合回路，实现了将水分解为氧气和氢气的氧化还原反应（ $2H_2O = 2H_2 + O_2$ ），即阳极发生析氧反应和阴极发生析氢反应<sup>[7]</sup>。电催化水分解的速率高度依赖于电解质的 pH 值，可以分为三种：

①碱性介质中电催化水分解，常见的电解质通常选择 NaOH 和 KOH，相对于 NaOH，KOH 的导电性更佳。不过 KOH 的腐蚀性更强，因此制作电极时常采用抗碱性腐蚀且价格低廉的金属泡沫、碳纸和碳布等具有良好导电性的基底材料<sup>[8]</sup>。进行电催化水分解反应时，电极反应式为：



②酸性介质中电催化水分解，电解质的选择通常是  $H_2SO_4$ 。尽管  $H_2SO_4$  具有大量的

$H^+$ , 但它的腐蚀性较强, 这要求电解池设备和催化剂材料必须具备很强的抗强酸腐蚀性。常用的导电基底材料包括不锈钢网、钛金属网、碳纸以及碳布, 这些材料具有良好的抗酸能力。进行电催化水分解反应, 电极反应式为<sup>[9]</sup>:



③中性介质中电催化水分解, 电解质一般使用磷酸盐缓冲液 (PBS), 虽然在中性介质中可以减少电解质对电解池、电极基底和催化剂的腐蚀, 相对安全。但是, 中性介质中水分解的能量势垒更高, 需要性能极佳的催化剂才能实现优异的性能。电极反应式与酸性电解液相同。

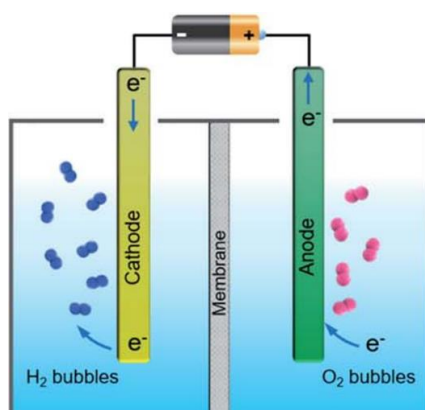


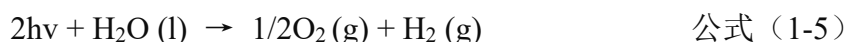
图 1-2 电催化水分解的示意图<sup>[10]</sup>

Figure 1-2 A schematic illustration of electrochemical water splitting

### (3) 光电催化水分解制氢

光电催化水分解主要利用半导体光电极特性把太阳能转化为氢能。光电催化水分解反应原理可概括为: 半导体光电极在太阳光激发作用下产生光生电子和空穴, 部分光生电子和空穴经过外加偏压驱动分离, 在电解池阳极上实现水氧化反应, 同时在阴极实现质子还原反应<sup>[11]</sup>。

图 1-3 是光电催化水分解反应过程示意图。在持续光照下, 当半导体材料制成的光电极吸收等于或大于其带隙的光能, 内部会有光生电子和空穴的出现, 形成载流子传输。同时, 在电场的作用下, 电子和空穴会迅速迁移到光电极表面, 通过介质进行水分解反应。光电催化水分解反应方程如下所示<sup>[12]</sup>:



因此, 要提高光电催化水分解反应的效率, 最关键的策略是尽量抑制半导体光电极中光生电子-空穴对的复合现象, 使其更多地参与水分解反应。此外, 利用具有高光电性能的半导体作为光阳极, 通过光照所产生的载流子, 可以促进光电催化水分解反应<sup>[13]</sup>。因此, 研究具有良好性能光阳极材料成为实现高效光电催化水分解的关键。

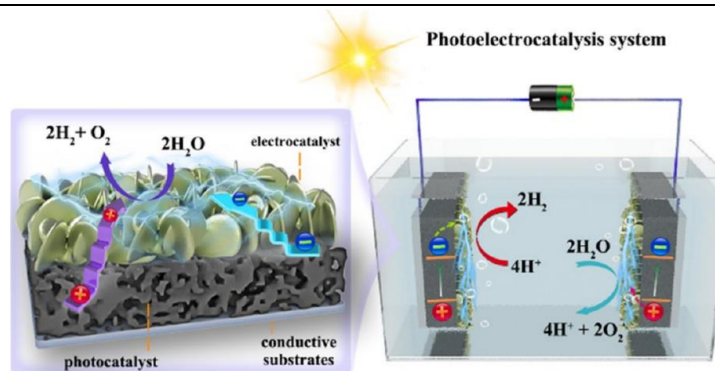
图 1-3 光电催化水分解的示意图<sup>[14]</sup>

Figure 1-3 A schematic illustration of photoelectrocatalysis water splitting

#### (4) 光辅助电催化水分解制氢

太阳能是地球上丰富、清洁和可再生的能源，充分利用并转化太阳能，就足以满足人类生产的需求。然而，由于光化学转化效率不理想以及缺乏高效的光催化剂，目前的人工光合过程还不适合实际和可持续的化学生产。电催化作为利用可再生电力进行高效绿色合成的核心技术，受到了广泛关注。有趣的是，研究人员发现，将光场与电催化过程耦合是改善反应的一种强大而新颖的方法<sup>[15]</sup>。

一般认为光辅助电催化的机理主要是光热效应和电荷载流子效应。当光照射在催化剂表面时，催化剂内的自由电子会根据电磁辐射的频率开始振动；而这些自由电子的振动将以随机方式与晶体中的分子发生碰撞，促使分子点阵运动加速，进而释放热能。光辐照产生的热能会升高催化剂表面温度，可以通过加速反应过程中的动力学进而有效地提升催化剂的电催化水分解活性，这就是光热效应<sup>[16]</sup>。电荷载流子效应如图 1-4 所示，在材料中存在着不同组分，当光子的能量大于或等于组分的禁带宽度时，不同组分会部分吸收光子产生光电子和空穴。光生电子会通过材料内部和外电路从受激发的部位向活性组分转移，加速 HER 反应。同时，空穴会转移到 OER 活性部位加速水氧化反应的进行。

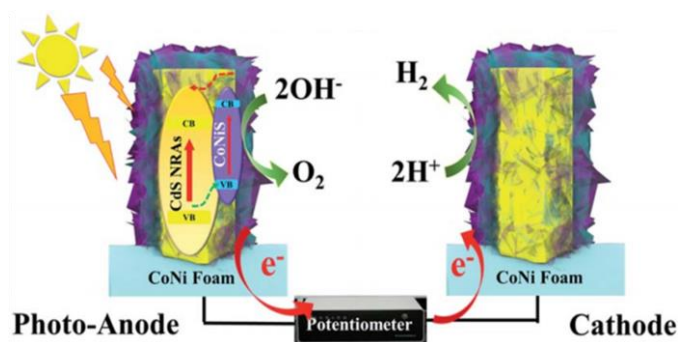
图 1-4 光辅助电催化水分解机理图<sup>[17]</sup>

Figure 1-4 Photo-assisted electrocatalytic water splitting mechanism diagram

### 1.3 NiMo 基电解水催化剂的发展现状

NiMo 基电催化剂被广泛认为是有前途的整体水分解电催化剂。NiMoO<sub>4</sub> 是典型的 NiMo 基材料，因其良好的电化学导电性、较快的电子传输速率、良好的稳定性、较大的比表面积、简单的合成方法和较好的可见光吸收能力受到了广泛关注。NiMoO<sub>4</sub> 独特的一维纳米棒阵列结构提供了更多的活性位点和更大的电化学表面积，从而可以提升氧化还原反应过程中电解质离子的转移能力。目前，以 NiMoO<sub>4</sub> 为基础的催化剂主要是采用自支撑的方法制备的，即通过一步水热的方法使 NiMoO<sub>4</sub> 纳米结构牢牢生长在金属泡沫上，然后采取其它改性手段提高其电催化活性。

#### 1.3.1 NiMo 基催化剂的分类

##### (1) NiMo 基磷化物

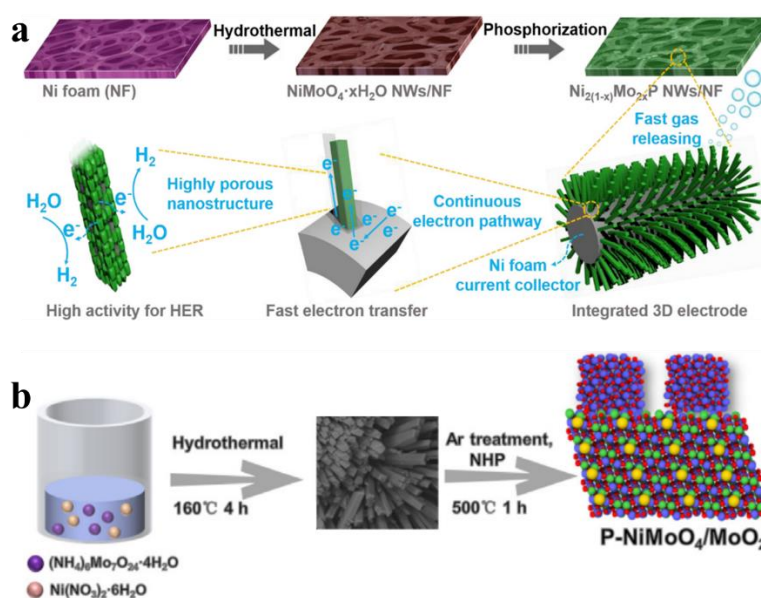


图 1-5 (a) 自支撑三维 Ni<sub>2(1-x)</sub>Mo<sub>2x</sub>P 电极的制备过程示意图，以及用于 HER 的多孔纳米线阵列示意图<sup>[19]</sup>；P-NiMoO<sub>4</sub>/MoO<sub>2</sub> 的制备过程示意图<sup>[20]</sup>

Figure 1-5 (a) Schematic illustration of the fabrication procedure of the self-supported 3D Ni<sub>2(1-x)</sub>Mo<sub>2x</sub>P electrode, and porous nanowire arrays for HER; (b) Schematic illustration of the fabrication procedure of P-NiMoO<sub>4</sub>/MoO<sub>2</sub>

NiMo 基磷化物是一类非贵金属催化剂，其具备类似于贵金属的特性，具有独特的结构和化学性质。此外，其还具有较高的机械强度、良好的稳定性和耐腐蚀性，在碱性溶液中对于 HER 和 OER 均有良好的催化性能，因此成为制备水分解催化剂的热门材料。P 元素的原子半径较大，为 0.109 纳米，引入 P 元素会导致金属原子间距相对增加，

从而减弱了原子间的相互作用,使金属的  $d$  带发生收缩,同时使费米能级附近的态密度增加<sup>[18]</sup>。因此,这类化合物可具有优异的本征催化活性,目前已报道很多催化性能优异的 NiMo 基磷化物催化剂。如图 1-5a 所示, Yu 等人<sup>[19]</sup>成功制备出基于 Ni 泡沫生长的三维  $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mo}_{2x}\text{P}$  多孔纳米线阵列,作为大电流密度下碱性 HER 的高效稳定的电催化剂。 $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mo}_{2x}\text{P}$  纳米线具有良好的导电性,为电子提供了一个连续的传输路径。与此同时,具有高表面粗糙度的多孔纳米线拥有更大的活性表面积和丰富的活性位点。因此,催化剂  $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mo}_{2x}\text{P}$  具有很高的本征活性,在电流密度为 10、500 和  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  时,其过电位分别为 72、240 和 294 mV,表现出优异的 HER 活性,并在 1 M KOH 中具有优异稳定性。如图 1-5b 所示, Xiong 等人<sup>[20]</sup>通过  $\text{MoO}_2$  和 P 的同步原位界面工程,成功地制备出 P-NiMoO<sub>4</sub>/MoO<sub>2</sub> 催化剂。其加速了传统水分解反应,具有突出的 HER 催化性能。合成的 P 掺杂 NiMoO<sub>4</sub>/MoO<sub>2</sub> 异质结构纳米棒在电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时具有 23 mV 极低的过电位,接近商用 Pt/C 的性能。DFT 分析表明, P 的引入,为 NiMoO<sub>4</sub> 提供了有效的氢脱附。

## (2) NiMo 基硫化物

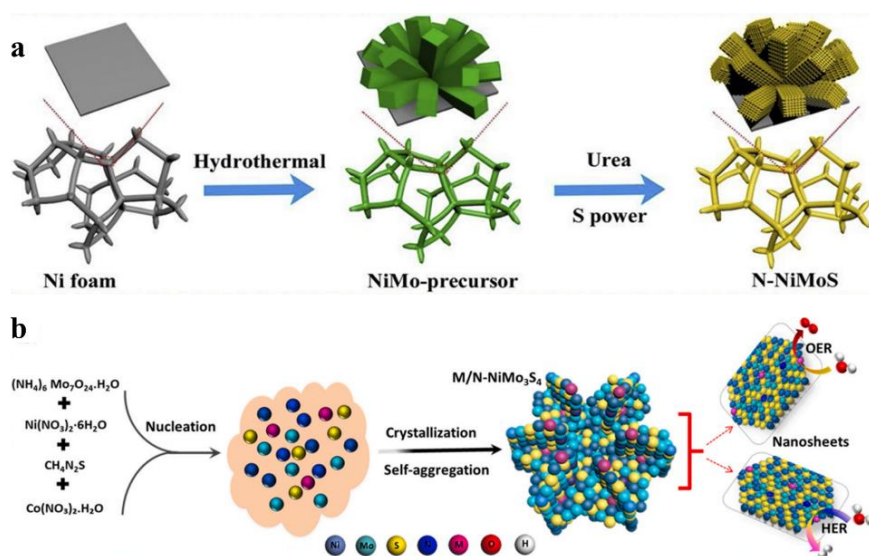


图 1-6 (a) N-NiMoS 的制备过程示意图<sup>[21]</sup>; (b) 通过简便水热法合成 Chevrel 相  $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ 、N- $\text{NiMo}_3\text{S}_4$  和 M/N- $\text{NiMo}_3\text{S}_4$  (M = Co、Fe 和 Cu) 纳米片示意图<sup>[22]</sup>

Figure 1-6 (a) Schematic illustration of the preparation procedure of N-NiMoS; (b) Schematic of synthesis of Chevrel-phase  $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ , N- $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ , M/N- $\text{NiMo}_3\text{S}_4$  (M = Co, Fe, and Cu) nanosheets via a facile hydrothermal approach

近年来, NiMo 基硫化物作为水分解电催化剂备受瞩目。由于 S 位点在硫化物中的电负性较高,它会促使镍和钼中的电子向 S 位点转移,从而增加电催化水分解过程中的边缘活性位点。另外,在电催化反应中, S 位点可作为吸附和活化水分子的有效活性中

心。如图 1-6a 所示, Huang 等人<sup>[21]</sup>成功地在 NF 基底上生长了 N 掺杂的 Ni-Mo 基硫化物纳米棒阵列 (N-NiMoS)。N 掺杂对 NiMoS 的电子密度和 d 带中心进行了有效调节, 有助于电子输运并提高电子导电性。另外, 层状的 N-NiMoS 纳米棒阵列拥有更大的表面积和更多暴露的活性位点, 从而为催化剂赋予优异的 HER 催化活性, 在电流密度高达  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  时, 过电位低至 322 mV。同样, 如图 1-6b 所示, Chandrasekaran 等人<sup>[22]</sup>通过简单的水热方法制备出 Chevrel 相的 M/N-NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 纳米片 (其中 M = Co, Fe 和 Cu)。实验和第一性原理计算表明, Co 原子与边缘 Ni 原子耦合导致 Co/N-NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 上的 d 电子离域, 这种有效的电荷转移提高了整体水分解活性。此外, Co/N-NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 的 d 波段中心的上升可以优化各种反应中间体对水的吸附和解离自由能。

### (3) NiMo 基氧化物

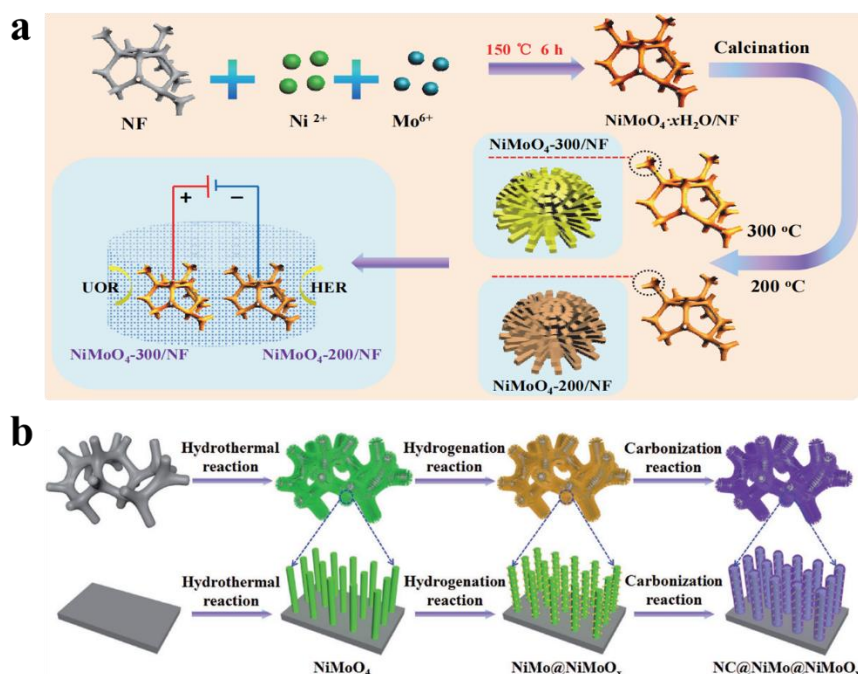


图 1-7 (a) NiMoO<sub>4</sub>-200/NF 和 NiMoO<sub>4</sub>-300/NF 电极的制备过程<sup>[23]</sup>; (b) NC/NiMo/NiMoO<sub>x</sub> 纳米线阵列制备过程示意图<sup>[24]</sup>

Figure 1-7 (a) Schematic illustration of the preparation procedure of the NiMoO<sub>4</sub>-200/NF and NiMoO<sub>4</sub>-300/NF electrodes; (b) Schematic illustration of the preparation procedure of NC/NiMo/NiMoO<sub>x</sub> nanowire arrays

NiMo 基氧化物活性高、毒性低、地球丰度高、成本低, 因而将其作为水分解电催化剂有很大的发展前景。大多数 NiMo 基氧化物 OER 能力极强, 但 HER 性能差, 因此如何使 NiMo 基氧化物在碱性介质中同时具有较高的 HER 和 OER 活性是研究的重点。如图 1-7a 所示, Chen 等人<sup>[23]</sup>开发了一种在泡沫镍上生长的海胆状 NiMoO<sub>4</sub> 纳米棒阵列, 用于尿素氧化和析氢双功能电催化剂。NiMoO<sub>4</sub>-200/NF 催化剂在 1 M KOH 中表现出高