

分类号: TQ426

密 级: 公 开

单位代码: 10363

学 号: 2210210106

过渡金属硫化物电催化析氢性能的研究

Study on the electrocatalytic hydrogen evolution performance of transition metal sulfides

学生姓名: 张影

指导教师: 孙宇峰

专 业: 材料科学与工程

研究方向: 电化学

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：张影

日期：2024年 6月 5日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：张翥

指导教师签名：孙宇峰

日期：2024年 6月 5日

日期：2024年6月5日

过渡金属硫化物电催化析氢性能的研究

摘 要

能源是经济社会发展的基础和动力源泉,对人类的生产生活起着至关重要的作用。目前,全球所使用的大部分能源均由不可再生化石燃料提供,随着人类对化石燃料的过渡依赖,全球将面临严重的环境污染及能源危机。作为最有前途替代化石燃料的可再生能源氢气,可通过电解水的方式来生产。为提升制氢效率,常需要催化剂加速反应进程,因此开发低成本、高活性的电催化剂在析氢反应中成为了关键。过渡金属硫化物因结构多样、成本低廉、储量丰富在催化、电子、能量转换、存储等领域有着广阔的应用前景。然而,在电催化中,过渡金属硫化物存在本征活性位点少、导电性差、催化活性位点较低等问题,在实际应用中受到严重制约。因此,本文主要以过渡金属硫化物为研究对象,通过掺杂调控的手段构建新型纳米材料,并将其应用于析氢反应(HER)中。具体研究内容如下:

(1) 采用水热法探索 La_2S_3 最佳反应温度与时间。基于此,在碳纤维纸(CFP)上制备 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 3)$ 催化剂,通过调控 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂中 Se 与 S 物质的量,寻找最佳产氢 S、Se 比例。通过对其进行 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X-射线光电子能谱仪(XPS)、BET 比表面积等测试,确定 Se 能以部分取代 S 的方式进入催化剂中,实现对 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 3)$ 成分上的调控。通过

SEM 发现, 当 $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 出现由纳米片构成的纳米花状, 相较于板块状的 La_2S_3 , 片状材料更能增加材料的比表面积, 使催化活性位点增多。在酸性介质中对生成的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂进行析氢性能的考察研究。结果表明, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处, 当 $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂在 0.5 mol 硫酸的水溶液中, 过电位为 $250 \text{ mV}(\text{vs.RHE})$ 、Tafel 斜率为 $62.23 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 且在经过 3000 圈循环伏安(CV)测试后, 过电位仅增加了 23 mV , 具有优异的电催化析氢性能。

(2) 采用水热法探索 CoS_2 最佳反应温度与时间。基于此, 在碳纤维纸(CFP)上制备 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(0\leq x\leq 2)$ 催化剂, 通过调控 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂中 Se 与 S 物质的量, 寻找最佳产氢 S、Se 比例。通过对其进行 XRD、SEM、EDS、XPS 测试, 确定 Se 能以部分取代 S 的方式进入催化剂中, 实现对 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(0\leq x\leq 2)$ 成分上的调控。相较于类球状的 CoS_2 , 当 $x=0.1$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 出现中空结构, 且在 0.5 mol 的硫酸水溶液下对其进行电化学性能测试。结果表明, 当 $x=0.1$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂 Tafel 斜率为 $69.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 且仅需要 $143 \text{ mV}(\text{vs.RHE})$ 就能驱动 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的电流密度, 远远超过了纯 $\text{CoS}_2(240 \text{ mV})$, 并表现出出色的长期稳定性, 即在经过 3000 圈循环伏安(CV)测试后, 过电势几乎没有发生变化。

(3) 采用水热法探索 NiS_2 最佳反应温度与时间。基于此, 在碳纤维纸(CFP)上制备 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0\leq x\leq 2)$ 催化剂, 通过调控 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂中 Se 与 S 物质的量, 寻找最佳产氢 S、Se 比例。通过对其进行 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 等测试, 确定 Se 能以部分取代 S 的方式进入

催化剂中，从而实现对 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 成分上的调控。与类球状的 NiS_2 相比， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 表现为小圆球结构，且尺寸大小均匀。小尺寸效应以及微球结构的形成有利于增加材料的比表面积，促进电子传输速率。经电化学测试表明，在 0.5 mol 的硫酸水溶液， $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 催化剂的过电位为 $156 \text{ mV}(\text{vs. RHE})$ ，与纯 $\text{NiS}_2(332 \text{ mV})$ 相比，性能有着较大的提升。在对其进行循环稳定性测试后发现，该催化剂表现出优异的催化稳定性。

关键词：过渡金属硫化物，水热法，碳纸，掺杂调控，电催化析氢

STUDY ON THE ELECTROCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION PERFORMANCE OF TRANSITION METAL SULFIDES

ABSTRACT

Energy is the foundation and power source of economic and social development and plays a crucial role in human production and life. Currently, most of the energy used globally is provided by non-renewable fossil fuels, and With the over-reliance of human beings on fossil fuels, the world will face serious environmental pollution and energy crises. Hydrogen, the most promising renewable energy alternative to fossil fuels, can be produced by electrolyzing water. In order to enhance the efficiency of hydrogen production, catalysts are often needed to accelerate the reaction process. Therefore, the development of low-cost, high-activity electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction has become a key. Transition metal sulfides have broad application prospects in the fields of catalysis, electronics, energy conversion, and storage due to their structural diversity, low cost, and abundant reserves. However, in

electrocatalysis, transition metal sulfides suffer from the problems of few intrinsic active sites, poor electrical conductivity, and low catalytic active sites, which are seriously restricted in practical applications. Therefore, this paper mainly focuses on transition metal sulfides to construct novel nanomaterials by means of doping modulation and apply them in hydrogen evolution reaction(HER). The specific research content is as follows:

(1)A hydrothermal method was used to explore the optimal reaction temperature and time of La_2S_3 . Based on this, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 3)$ catalysts were prepared on carbon fiber paper(CFP) to find the optimal hydrogen-producing S and Se ratios by regulating the amount of Se to S substances in $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ catalysts. Through X-ray Powder Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscope(SEM), Energy dispersive spectrometer(EDS), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), and BET specific surface area tests, it was determined that Se could enter the catalyst by partially substituting S to realize the modulation on the composition of $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 3)$. It was found by SEM that $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ appeared as a nanoflower composed of nanosheets when $x=0.2$, and the sheet-like material was more capable of increasing the specific surface area of the material compared to the plate-like La_2S_3 , resulting in an increase in the number of catalytically active sites. The hydrogen precipitation performance of the generated $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ catalysts was

investigated and studied in acidic medium. The results show that the $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ catalyst has an overpotential value of 250 mV(vs. RHE) and a Tafel slope of $62.23 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ in 0.5 mol aqueous sulfuric acid solution at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ when $x=0.2$ and the overpotential only increased by 23 mV after 3000 turns of cyclic voltammetry(CV) test, which has excellent electrocatalytic hydrogen evolution performance.

(2) A hydrothermal method was used to explore the optimal reaction temperature and time for CoS_2 . Based on this, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x (0 \leq x \leq 2)$ catalysts were prepared on carbon fiber paper(CFP) and the optimal hydrogen-producing S, Se ratio was searched by regulating the amount of Se to S substances in $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ catalysts. By performing XRD, SEM, EDS, XPS tests, it was determined that Se could enter the catalyst by partially replacing S, and the modulation on the composition of $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x (0 \leq x \leq 2)$ was realized. Compared with the spherical-like CoS_2 , the hollow structure of $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ appeared when $x=0.1$, and its electrochemical properties were tested under 0.5 mol of aqueous sulfuric acid solution. The results show that the $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ catalyst has a Tafel slope of $69.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. when $x=0.1$ and requires only 143 mV(vs. RHE) to drive the current density at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is far more than that of pure CoS_2 (240 mV), and exhibits an excellent long term stability, i.e., after 3,000 turns of cyclic voltammetry(CV) test, the overpotential remained almost unchanged.

(3) A hydrothermal method was used to explore the optimal reaction temperature and time for NiS_2 . Based on this, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ catalysts were prepared on carbon fiber paper (CFP) to find the optimal hydrogen-producing S and Se ratios by regulating the amount of Se to S substances in $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ catalysts. The modulation on the composition of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ was realized by conducting XRD, SEM, EDS, XPS, and BET tests to determine that Se can enter the catalyst by partially replacing S. Compared with the spheroidal NiS_2 , $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ exhibits a small spherical structure with uniform size. The small size effect as well as the formation of the microsphere structure is favorable to increase the specific surface area of the material and promote the electron transport rate. Electrochemical tests have shown that in a 0.5 mol sulfuric acid aqueous solution with a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the overpotential value of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ catalyst is 156 mV(vs. RHE), which shows a significant improvement in performance compared to pure NiS_2 (332 mV). The catalyst was found to exhibit excellent catalytic stability after cyclic stability performance testing.

Zhang Ying (Materials Science and Engineering)

Supervised by Sun Yufeng

KEY WORDS: transition metal sulfides, hydrothermal method, carbon paper, doping modulation, hydrogen evolution reaction

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	VIII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 电催化析氢反应.....	2
1.2.1 电催化析氢发展历程.....	2
1.2.2 电催化析氢反应机理.....	3
1.2.3 电催化析氢催化剂的研究现状.....	4
1.3 过渡金属硫化物在析氢电催化中的应用.....	7
1.4 论文的研究意义及内容.....	9
1.4.1 论文的研究意义.....	9
1.4.2 论文的研究内容.....	10
第 2 章 实验材料与研究方法.....	12
2.1 实验材料与仪器.....	12
2.1.1 实验材料.....	12
2.1.2 实验仪器和设备.....	12
2.2 材料的物理化学表征.....	12
2.2.1 X 射线衍射仪(XRD).....	13
2.2.2 扫描电子显微镜(SEM).....	13
2.2.3 X-射线光电子能谱仪(XPS).....	13
2.2.4 全自动比表面与孔径分析仪(BET).....	13
2.3 材料的电催化析氢性能测试.....	13
2.3.1 循环伏安法(CV).....	14
2.3.2 过电位(η).....	14
2.3.3 塔菲尔斜率(Tafel).....	14
2.3.4 电化学活性面积(ECSA)及双电层电容(C_{dl}).....	14
2.3.5 电化学阻抗谱(EIS).....	15
2.3.6 循环稳定性测试.....	15
第 3 章 Se 掺杂 La_2S_3 材料的制备及析氢性能的研究.....	16
3.1 引言.....	16
3.2 实验部分.....	17
3.2.1 材料的制备.....	17
3.2.2 材料的结构表征.....	18
3.2.3 材料的电化学性能测试.....	18
3.3 La_2S_3 最佳反应温度与时间的确定.....	19
3.4 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的结构与形貌特性.....	20
3.4.1 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 XRD 分析.....	20
3.4.2 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 SEM 与 EDS 分析.....	21
3.4.3 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 XPS 分析.....	23
3.4.4 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 BET 分析.....	24

3.5 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的电化学性能分析	25
3.6 本章小结	30
第 4 章 Se 掺杂 CoS_2 材料的制备及析氢性能的研究	31
4.1 引言	31
4.2 实验部分	32
4.2.1 材料的制备	32
4.2.2 材料的结构表征	33
4.2.3 材料的电化学性能测试	33
4.3 CoS_2 最佳反应温度与时间的确定	34
4.4 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的结构与形貌特性	34
4.4.1 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XRD 分析	34
4.4.2 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 SEM 与 EDS 分析	35
4.4.3 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XPS 分析	37
4.5 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的电化学性能分析	39
4.6 本章小结	43
第 5 章 Se 掺杂 NiS_2 材料的制备及析氢性能的研究	44
5.1 引言	44
5.2 实验部分	45
5.2.1 材料的制备	45
5.2.2 材料的结构表征	46
5.2.3 材料的电化学性能测试	46
5.3 NiS_2 最佳反应温度与时间的确定	47
5.4 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的结构与形貌特性	47
5.4.1 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XRD 分析	48
5.4.2 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 SEM 与 EDS 分析	48
5.4.3 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XPS 图分析	51
5.4.4 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 BET 图分析	52
5.5 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的电化学性能分析	52
5.6 本章小结	57
第 6 章 结论与展望	58
6.1 结论	58
6.2 展望	59
参考文献	61
攻读硕士学位期间的科研成果	74
致谢	75

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

近年来,随着人类对化石燃料大规模地开发与利用,环境污染以及能源危机问题越发引起人们的重视^[1,2],如图 1-1 所示。从图中可以看出,当前,我国已成为全球能源消费煤炭使用量最大的国家^[3,4]。为了能在 2030 年实现碳达峰,开发清洁、高效、可持续环保的新能源至关重要^[5-8]。太阳能、风能虽然清洁环保,能取代化石燃料,但这些能源的间接性供能仍是一个艰巨的挑战。氢能作为一种清洁、零排放的新能源,被认为是一种重要的可持续环保能源,且具有的高能量密度和可再生性,使其有望成为替代传统化石能源的最佳材料^[9,10]。目前,氢气可从多种可再生和不可再生原料中生产。国内外的主要产氢方法有蒸汽甲烷重整制氢^[11]、煤气化制氢^[12]、生物质制氢^[13]和电解水制氢^[14]等。蒸汽甲烷重整制氢和煤气化制氢技术成本低、来源广泛、技术成熟,适合大规模制取,但存在污染严重等环保性问题。生物质制氢无污染、能源要求低,但技术相对不成熟,不适合大规模制取,而以可再生能源为动力的水电解由于操作简单无污染并且可制备高纯度氢气(>99.9%)受到广泛关注^[15]。尽管氢气有望成为化石燃料的可持续替代品,但与之相关的挑战仍然存在,如生产成本高、不稳定性、在室温下存储困难等^[16-19]。因此,开发电解水制氢技术具有重要意义。

电化学水分裂成氢和氧一般由两个半反应组成,即阴极析氢(HER)和阳极析氧(OER),且水分子至少需要 1.23 V 的电压才能发生分解^[20]。为了加速反应进程,降低电化学过电位,常需要催化剂加速反应动力学。目前为止,铂(Pt)等贵金属基材料是活性最高的 HER 电催化剂,但其高成本和稀缺性使它们的实际应用受到限制^[21]。因此,有必要研究和制备来源广、成本低以及活性高的非贵金属析氢电催化剂。

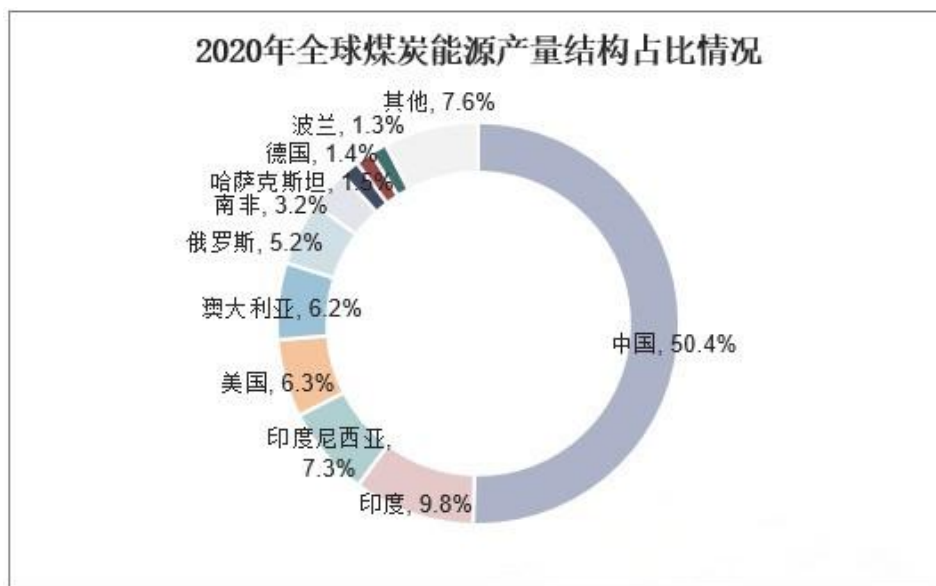
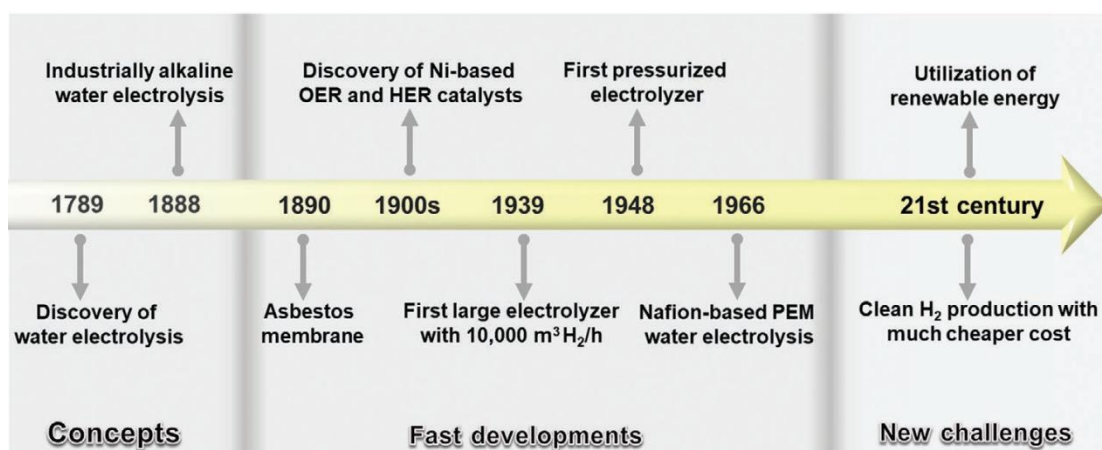


图 1-1 2020 年全球煤炭能源产量结构占比情况

1.2 电催化析氢反应

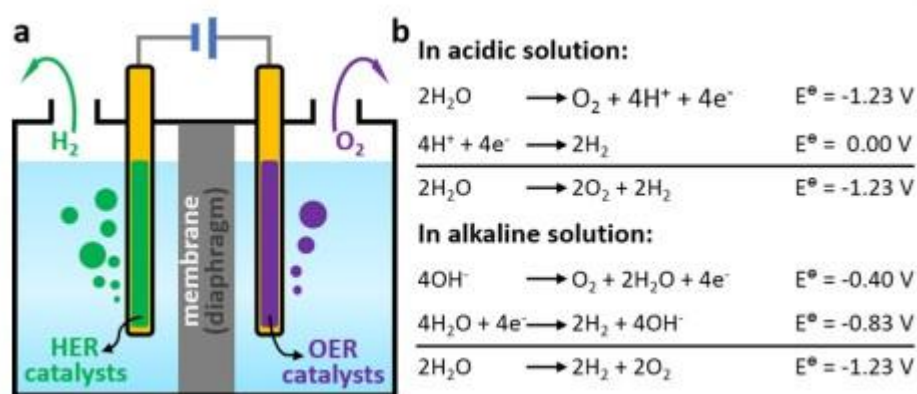
1.2.1 电催化析氢发展历程

距首次发现电解水析氢现象已经过去了 200 年。电解水的发展过程一般可分为三个阶段：电解水现象的发现、工业电解水的迅速发展以及利用可再生能源生产低成本的氢气。图 1-2 是电解水的发展历程以及发生的一些重大事件。1789 年 Paets van Troostwijk 和 Deiman^[22]首次发现并解释了电解水现象。随后, Dmitry Lachinov^[23]在 1888 年发展了通过碱性电解水制氢的工业方法。第二个阶段是工业电解水技术的黄金时代, 见证了不同膜、催化剂和设计装置的商业应用。自 1890 年开始, 选择以石棉作为分离器, 将其应用于碱性电解水中, 并逐步进行商业化^[24]。与此同时, 20 世纪初, 镍基氧化物和镍基合金分别被认为是催化 OER 和 HER 的最佳理想材料^[25]。在过去的一百年里, 电解水装置发生了巨大的变化。1939 年, 第一个大型水电厂开始建设完工并投入使用, 生产氢气的速度为 $10000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。1948 年, Zdansky/Lonza^[26]制造了第一个加压工业电解槽。为了满足在特殊情况下的能源需求, General Electric^[27]在 1966 年首次开发质子交换膜(PEM)水电解, 也被称为固体聚合物水电解。现如今, 随着人类对化石燃料大规模的开发与利用, 开始出现了能源短缺以及环境污染等问题, 迫使人们尝试利用可再生能源来制备高纯度、无污染氢气^[28]。

图 1-2 电解水发展历程^[28]

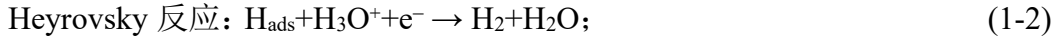
1.2.2 电催化析氢反应机理

电解水，一般可分为阴极析氢和阳极析氧两个半反应，如图 1-3(a)所示。在酸性介质和碱性介质中的水裂解反应如图 1-3(b)所示。为了驱动电催化水裂解，常需要一个与 $\Delta G^0 = +237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的吉布斯自由能相对应的 1.23 V 的热力学势能^[29,30]。然而，由于 OER(阳极)和 HER(阴极)的反应动力学缓慢，往往需要高过电位才能达到可观的电流密度。

图 1-3 (a)常规水电解槽；(b)在酸性和碱性介质中的水裂解反应方案^[29]

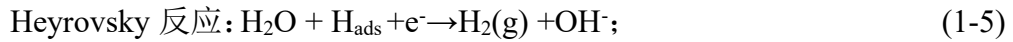
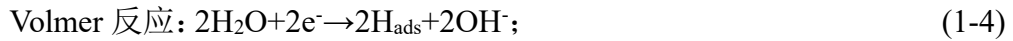
HER 反应是在电极表面上发生的多电子转移过程，其反应历程与电解质的 PH 值紧密相关。通常情况下，酸性介质比碱性介质反应更加活泼，但是，碱性介质在生产生活中的应用更为广泛^[31]。因此，研究析氢电催化剂在不同介质中的反应机理尤为重要。

HER 反应在酸性介质中通常包括多步反应和两种可能存在的机理^[32,33]。反应步骤由实验得到的 Tafel 斜率值来确定^[34]。



HER 反应的第一步是 Volmer 反应, 其中吸附的氢(H_{ads})由电极表面放电质子形成。Volmer 反应的 Tafel 斜率为 $b_{1,v} = 2.303 RT/\beta F$, 其中 R 为气体常数, T 为绝对温度, b 为对称因子(等于 0.5), F 为法拉第常数。随后可通过两种反应过程完成对 H_2 的脱附, 分别是电化学脱附(Heyrovsky)反应以及复合脱附(Tafel)反应。Heyrovsky 反应通常发生在 H_{ads} 覆盖率相对较低时, 被吸附的 H 原子与质子和电子同时结合产生 H_2 。Heyrovsky 反应的 Tafel 斜率为 $b_{2,v} = 2.303 RT/(1+\beta)F$ 。当 H_{ads} 的覆盖率较高时, Tafel 反应发生, 且相邻的两个 H_{ads} 将通过化学方式结合产生 H_2 。Tafel 反应的 Tafel 斜率为 $b_{2,T} = 2.303 RT/2F$ 。在标准情况下, 当 Tafel 斜率值为 $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 时, 对应的析氢反应速率控制步骤分别为 Volmer、Heyrovsky、Tafel 反应^[35]。

在碱性介质中, 发生的三个步骤如下。与酸性条件有所不同, 析氢反应中 H_2O 的还原发生在 Volmer 过程, 且在碱性溶液中需要破坏强共价键 H-O-H , 而在酸性溶液中, 打破的是弱共价键 H_3O^+ 。因此, 相较于碱性电解质而言, 酸性环境更有利于 HER 反应^[36]。



1.2.3 电催化析氢催化剂的研究现状

目前, Pt 等贵金属基材料作为优异的 HER 电催化剂, 在酸性水溶液中拥有较低的过电位, 被认为是高效制氢的优良电催化剂, 但其高成本和稀缺性不利于它们的大规模应用^[37]。因此, 近年来的研究主要集中在开发成本低廉、来源丰富的非贵金属析氢电催化剂中, 如碳基电催化剂、过渡金属化合物催化剂、以及单原子催化剂(SACs)。

1.2.3.1 碳基电催化剂

碳基电催化剂可分为无金属杂原子掺杂碳和过渡金属与氮共掺杂碳(M-N/C)

催化剂。在无金属杂原子掺杂碳的催化剂中,通过在碳基体上引入具有不同电负性的杂原子(O、N、P、S),进而调节相邻碳杂原子的电子结构、化学状态和电催化活性,常用的碳基体材料有活性炭、石墨烯、碳纤维纸、碳纳米管^[38,39]。在M-N/C催化剂中,过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu、Mo)和氮(M-N)的配位被引入到碳中,在这种结构中,氮可以被其他杂原子或其它多种组合所取代^[40]。

目前,在碳基电催化剂中,所开发的HER催化剂多为M-N/C催化剂。作为最典型的层状过渡族金属化合物 MoS_x 因特殊的原子结构以及化学稳定性,被广泛应用于电解水催化中。Kim等^[41]以掺杂氮的碳纳米管(NCNT)为基体, MoS_x 为催化活性组分,制备出森林状 MoS_x/NCNT ,结果如图1-4所示,并且在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为110 mV,表现出较高的HER催化活性。

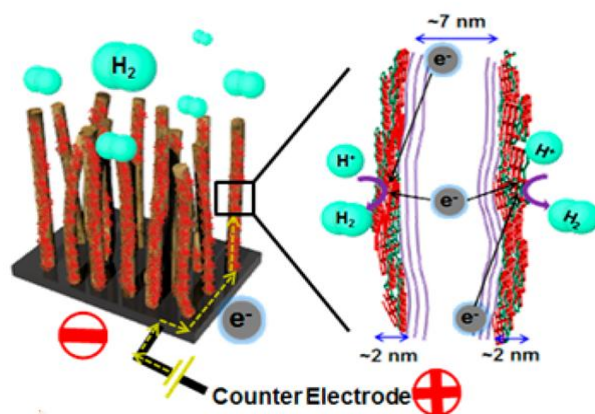


图 1-4 MoS_x/NCNT 森林状催化剂^[41]

1.2.3.2 过渡金属化合物催化剂

过渡金属化合物因价格低廉、来源丰富、绿色环保将逐渐成为替代贵金属的最佳选择。其中过渡金属硼化物(TMBs)、过渡金属氧化物(TMOs)、过渡金属磷化物(TMPs)以及过渡金属硫化物(TMSs)由于高的本征活性以及独特的电子结构受到研究者的普遍关注。

过渡金属硼化物(TMBs)因具有高导电性、良好的硬度以及在酸、碱介质中优异的耐腐蚀性成为研究热点。金属与硼可通过电子转移来调节电子结构、改变表面性质,进而改变反应能垒,并显示出对HER优越的可调节催化活性。Huang等^[42]开发了一种合成丰富晶界 Ni_3/MoB 物质结构的方法。研究发现, Ni_3/MoB 比纯 Ni_3 和纯 MoB 表现出更优异的HER性能,在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时仅显示出75 mV的低过电位。

过渡金属硼化物(TMBs)中 B/M 的原子比也会影响其形貌、结构和表面性质,最终影响其固有的催化活性。Li 等^[43]在 THF 有机介质中利用 LiBH_4 化学还原铁离子(Fe^{2+}),并在惰性氩气中进行退火,最后合成纳米颗粒材料 Fe_2B 、 FeB_2 ,通过对 FeB_2 、 Fe_2B 和基准 Pt/C 的 HER 极化曲线进行对比,结果如图 1-5 所示。结果表明,对于 HER 性能, FeB_2 的催化活性更高。

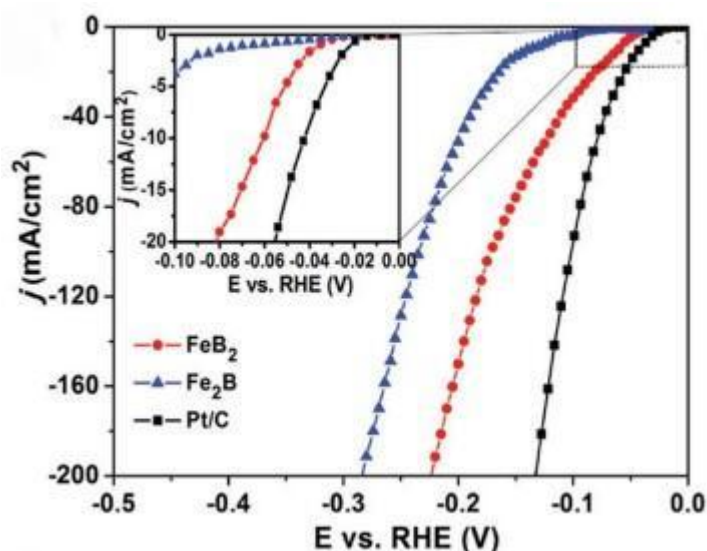


图 1-5 Fe_2B 、 FeB_2 和基准 Pt/C 的 HER 极化曲线^[43]

过渡金属氧化物 Mn、Fe、Co、Ni 等(TMOs)因其具有氧空位灵活性以及独特的电子分布被广泛应用于电解水中^[44]。 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_3 和 TiO_2 因其酸性稳定性,所以在酸性 HER 中研究较为普遍。氧空位可以调节电子结构,有利于增加 HER 活性。Li 等^[45]通过对 WO_3 进行简单结构改进形成缺氧 $\text{WO}_{2.9}$,并在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时表现出 70 mV 超低过电位, Tafel 斜率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。多金属组合同样被证实出可以增加 HER 活性,从而显示更高的析氢性能。Guo 等^[46]采用两步水热法在多孔泡沫镍上成功制备出高效稳定的“花球” $\text{CoFe-LDH/CoFe}_2\text{O}_4$ 复合结构电催化剂。由于纳米片组成的独特“花球”结构和双金属氧化物以及氢氧化物之间的协同作用,制备出的复合结构阵列电催化剂显示出优异的 HER 催化活性,且在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,HER 过电位为 106 mV。

过渡金属磷化物(TMPs)是高活性和低成本 HER 催化剂的典型代表,其中空心(TMPs)催化剂的制备是提高其固有催化活性的有效策略。最近, Lou 等^[47]通过模板辅助策略设计与 Ag 结合的 Ni-Co-P 空心纳米砖(HNBs),从 SEM 和 TEM 图像中可以观察到空心结构,在 1.0 M 氢氧化钾中,与 Ni-Co-P 纳米片相比,制

备的 Ni-Co-PHNBs 表现出显著增强的 HER 催化性能, 且 Ni-Co-PHNBs($46 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)的 Tafel 斜率也低于 Ni-Co-P 纳米片($53 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 表明其增强的内在催化活性。纳米砖中的中空结构有效促进了电解质的自由渗透和质量传输, 有助于催化性能的提高。另外, Sun 等^[48]同样报道了空心微球 Ni_2P 析氢催化剂, 所制备的催化剂具有更强的催化性能, 且较大的暴露表面能为催化反应提供更多的活性位点, 有助于析氢反应的发生。

1.2.3.3 单原子催化剂(SACs)

单原子催化剂(SACs)表现出良好的 HER 性能和最大的利用效率。使用碳材料作为载体来稳定孤立的金属原子以制造 Pt 基(SACs), 将外来金属原子植入碳载体的缺陷中, 不仅可以稳定孤立的金属原子, 还可以通过金属-载体相互作用改变它们的电子结构。除了 Pt 基单原子催化剂(SACs)外, 还设计和制备了其他非 Pt 基单原子催化剂(SACs)。尤其是 M-N/C 催化剂, 作为一种极具吸引力的非贵金属催化剂, 已被广泛应用于 HER 研究。采用多功能模板和高温热解工艺, 设计并制备了氮掺杂在碳材料上的孤立钼原子(Mo-NC SACs), 其独特的结构特征使 Mo-NC SACs 催化剂表现出高催化活性和稳定性^[49]。

1.3 过渡金属硫化物在析氢电催化中的应用

在各种非贵金属析氢材料中, 二维过渡金属硫化物(TMDs)由于独特的核外电子层结构以及丰富的理化性质, 使其在电催化领域中成为研究热点^[50]。突出的电子结构特性以及超薄的厚度赋予了其较高的比表面积, 更有利于材料的表面活性作用^[51]。人们对过渡金属硫化物的研究始于二硫化钼(MoS_2)材料, 根据 Chorkendorff 等^[52]的理论和实验数据, 发现 MoS_2 的 HER 活性来自于暴露的边缘表面, 该边缘表面具有像 Pt 一样优越的 H^* 吸附行为, 而基面几乎是不活跃的。这促使人们致力于开发大量 MoS_2 纳米结构, 包括非晶 MoS_2 ^[53], 晶体 MoS_2 ^[54], 以期在最大程度上暴露 MoS_2 边缘面。然而, MoS_2 催化剂在碱性电解质中的 HER 性能相对缓慢, 仍需要较大的过电位才能达到所需的电流密度, 这可能是由于不利的水吸附和缓慢的水解离特性造成的^[55]。基于此, 人们展开了对其它过渡金属硫化物的研究。Suib 等^[56]通过溶胶-凝胶法合成了一种介孔二硫化铁材料, 对其进行硫化处理后, 结果表现出显著的 HER 活性。在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 过电位值

仅为 96 mV，而 Tafel 斜率值也低至 $78 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。铁基材料很少表现出良好的 HER 性能，但二硫化铁材料 HER 活性是显著的，这可能是因为其较高的比表面积和较高的内在活性。DFT 计算表明，二硫化铁材料的活性位点来自于暴露的 (210) 晶面。虽然过渡金属硫化物能有效降低过电位值，但为了更进一步提高材料的电催化析氢性能，使之与贵金属基材料相媲美，可通过增加固有活性和增加暴露活性位点的数量这两种策略来提升电催化剂活性^[57]。为了提高催化剂的固有活性，人们开发了相工程^[58]、缺陷工程^[59,60]、晶面工程^[61]、和多金属工程^[62,63]等方法。同时，通过纳米结构处理特定的催化剂，与导电碳杂交，并在三维衬底上生长，进而暴露出更多的活性位点^[64-67]。

最近的研究表明，在比较材料的电催化析氢活性时，有两个指标，即固有活性和总电极活性。Jess 等^[68]测量了晶体态、非晶态和 MoS_2 分子团簇的这些指标。结果表明，不同结构的固有活性位点相似，而总电极的活性则由每个几何电极面积的活性位点总数决定。因此，随着活性位点数量增加，催化活性会更高。显然，体积庞大的材料不能提供更多的活性位点。所以，研究人员常通过设计大的比表面积来增加材料活性位点进而提升 HER 活性。Kibsgaard 等^[69]合成了具有双螺旋结构的介孔 MoS_2 ，暴露出的 Mo 边缘可为 HER 提供更多的析氢活性位点，且随着电沉积时间的增加， MoS_2 表面积增大，在最佳沉积时间后， MoS_2 双螺旋比 $\text{MoO}_3\text{-MoS}_2$ 纳米线表面积增大了 2.2 倍。Kong 等^[70]还提出了一种在合成过程中生长出具有垂直排列层的二硫化钼薄膜，能最大限度地暴露薄膜表面的边缘。这种端边薄膜是 MoS_2 的亚稳态结构，可应用于析氢反应电催化中，其中交换电流密度与暴露的边缘位点的密度直接相关。

研究发现，在二元化合物中掺入第三个杂原子。比如阳离子掺杂 Mn ^[71]、 Ni ^[72,73]、 Co ^[74]以及阴离子掺杂 B ^[75]、 S ^[76]、 P ^[77]，均能够改变化合物的带隙，有助于提高催化剂的电催化活性。Gong 等^[78]采用高温溶液法制备了化学成分可调的超薄 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金纳米薄片，引入的 Se 能够不断调节 Mo 的 d 带电子结构，导致氢吸附自由能发生变化，从而产生电催化活性。电化学测量表明，所有 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金纳米片对 HER 均表现出较高的活性和较稳定的持久性。最重要的是，合金 MoSSe 的化学成分，与 MoS_2 或 MoSe_2 相比，表现出更高的析氢性能，由于它们总体上相似的纳米湖形态，便认为这种改进反映了合金催化剂较高

的固有活性，其氢吸附自由能更接近热中性。Xu 等^[79]采用 CVD 法在碳纤维纸上合成了三元 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 纳米管，发现引入的 S 离子表现出低过电位、高交换电流密度以及较小的串联电阻。更重要的是，通过调节 S 和 Se 前驱体的比例，可以有效控制三元 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 纳米管的 Se 组成含量，对析氢反应具有良好的电催化性能，并认为适当阴离子的引入可以产生更多的缺陷与畸变，有助于提高催化剂的 HER 性能。值得一提的是，郭等^[80]通过水热和化学气相沉积相结合的方法，实现了对 Ni 基硫属化合物成分上的调控，选择多孔、高导电性以及具有优异稳定性的 CFP 作为自撑材料，进行 S、Se 共掺杂。测试结果表明， $\text{Ni}(\text{S}_{0.81}\text{Se}_{0.19})_2$ 纳米材料在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位仅为 93 mV，且 Tafel 斜率也低至 $42.07 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。

1.4 论文的研究意义及内容

1.4.1 论文的研究意义

近年来，日益严重的全球能源危机和随之而来的环境问题，正促使科学家们寻找环保和可持续的清洁能源来替代传统化石燃料。清洁能源主要有太阳能、风能和氢能。风能和太阳能虽然能够取代化石燃料，但这些能源的间接性供能仍是一个艰巨的挑战。氢气作为可再生、可持续、高燃烧的热能载体，是替代传统化石燃料的最佳选择，而且唯一的燃烧产物是水。目前，工业上 90% 以上的氢气是通过甲烷蒸汽重整和煤气化工业生产实现的，然而这一过程加剧了化石燃料的消耗，并导致大量的二氧化碳排放。因此，电解水制氢技术受到越来越多人的关注。与其它制氢技术相比，电解水制氢具有操作工艺简单、制氢技术可靠、无污染等优点，但实际生产中常需要克服巨大的能量势垒，为解决这一问题，在电解水制氢过程中引入催化剂是加速电解最好的办法。电解水通常包括两个半反应：即阴极析氢(HER)和阳极析氧(OER)。在 HER 过程中，当施加在电极上的电压高于 HER 的过电位时，电解质中的质子被吸收在阴极电极表面，随后被还原成氢气。因此，过电位小的催化剂可有效降低水分裂的功耗，进而有利于析氢反应的发生。

众所周知，Pt 基材料是在酸性电解质中最有效的析氢电催化剂，但有限的存储和昂贵的价格阻碍了其广泛使用。因此，寻找由高丰度元素组成的新催化剂至关重要。在众多候选材料中，过渡金属硫化物由于特殊的电子结构吸引了众多研

究学者的注意，特别是具有类石墨薄层状堆叠六边形结构的 MoS_2 。其中，S 原子与 Mo 原子结合形成一个“三明治” S-Mo-S 单层 MoS_2 分子，层与层之间为弱范德华力，且单分子层约为 0.7 nm。此外，层状结构 MoS_2 的边缘具有催化活性，其吸附 H 原子的结合能与 Pt 非常相似，证明了 MoS_2 的边缘位点是 HER 的催化活性位点。然而， MoS_2 具有活性位点暴露量低等缺点，这极大地限制了其析氢催化性能。

综上所述，近年来虽然对过渡金属硫化物的研究取得了突破性进展，且迄今为止该材料在非贵金属基中表现出巨大的应用潜力，但在开发成本低廉、操作简单、催化活性高的过渡金属硫化物方面，仍存在较大的挑战。目前，对于过渡金属硫化物中 Se 原子的掺杂多采用 CVD 法以及高温溶液法。研究表明，该方法可以实现对其成分上的调控，但是操作步骤繁琐，且对实验条件要求高，并且对它们表面暴露出来的活性位点以及各组分之间的相互作用关注较少，最大的挑战之一是如何通过简便且高度可控的方法制备出理想的复合材料，即寻求一种操作简便、成本低廉、催化活性高的析氢非贵金属电催化剂仍是该思路的未来发展方向。

1.4.2 论文的研究内容

研究表明，在二元化合物中掺入第三个杂原子可以改变化合物的带隙，有助于提高催化剂的电催化活性。所以，本研究尝试采用水热法在经预处理过的碳纤维纸上对过渡金属硫化物进行阴离子掺杂，将 Se 以部分取代 S 的方式进入催化剂中，通过调控 Se、S 比例，进而评估不同比例下的 Se、S 含量对电催化析氢性能产生的影响，并证明出阴离子掺杂是提升该类催化剂 HER 性能的有效途径，对进一步提升该材料的析氢电催化活性具有重要意义。

1. 采用水热法探索 La_2S_3 最佳反应温度与时间。基于此，继续采用水热法制备 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x (0 \leq x \leq 3)$ 催化剂，以碳纤维纸作为自支撑材料，经预处理后的碳纤维纸，可在表面形成更多的缺陷以及含氧官能团，进一步提高了碳纤维纸的亲水性，同时也减缓了产物团聚现象的发生。利用水热法将原子半径大的 Se 原子部分取代原子半径相对较小的 S 原子，使 S、Se 共存于 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x (0 \leq x \leq 3)$ 材料中，通过控制加入 S、Se 物质的量比，有效实现对 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x (0 \leq x \leq 3)$ 成分上的调控。采用 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 测试方法对其进行表征，确定 Se 原子能够

以部分取代 S 原子的方式进入材料中, 形成 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 3)$ 催化剂。对制备出的样品利用电化学工作站进行电化学性能的测试, 并研究析氢性能。

2. 采用水热法探索 CoS_2 最佳反应温度与时间。在此基础上, 制备 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 催化剂, 以预处理后的碳纤维纸作为基底。利用水热法将原子半径大的 Se 原子部分取代原子半径相对较小的 S 原子, 使 S、Se 共存于 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 材料中, 通过控制加入 S、Se 物质的量比, 有效实现对 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 成分上的调控。采用 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 测试方法对其进行表征, 确定 Se 原子以部分取代 S 原子的方式进入材料中。此外, 利用电化学工作站对其进行性能测试, 以研究各材料的析氢催化活性。

3. 采用水热法探索 NiS_2 最佳反应温度与时间。基于此, 制备以碳纤维纸为基底的 Se 掺杂 NiS_2 析氢电催化剂, 通过控制加入 S、Se 物质的量比, 有效实现对 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 成分上的调控。采用 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 测试方法对其进行结构表征, 确定 Se 原子能以部分取代 S 原子的方式进入材料中。利用电化学工作站对其进行电化学性能测试, 探索 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 析氢材料中最佳产氢 S、Se 比例。

第 2 章 实验材料与研究方法

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 实验材料

表 2-1 实验所需的化学试剂和材料

试剂名称	化学式	纯度	生产厂家
硝酸镧·六水合物	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
无水硫酸钴	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硝酸镍·六水	$\text{NiN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫代乙酰胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
二氧化硒	SeO_2	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硒脲	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$	分析纯	阿法埃莎(中国)化学有限公司
硫酸	H_2SO_4	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	HNO_3	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳纤维纸	——	——	日本东丽有限公司

2.1.2 实验仪器和设备

表 2-2 实验仪器和设备

仪器名称	型号	生产厂家
电热鼓风干燥箱	DHG - 9036A	上海精密实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF - 6020	上海精密实验设备有限公司
离心机	L - 550	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
电子分析天平	FA1204B	上海市安亭电子仪器厂
电热恒温水浴锅	DF - 101S	上海一凯仪器设备有限公司
磁力搅拌器	85 - 1	上海弘懿仪器设备有限公司
超声波清洗器	KQ - 100B	昆山市超声仪器有限公司
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器有限公司
X 射线衍射仪(XRD)	D8	德国 Bruker 公司
扫描电子显微镜(SEM)	S - 4800	日本日立公司
X 射线光电子能谱仪(XPS)	ESCALAB 250	美国 Thermo Fisher 公司
全自动比表面与孔径分析仪(BET)	Tristar II 3020M	美国 Micromeritics 公司

2.2 材料的物理化学表征

2.2.1 X 射线衍射仪(XRD)

X-射线衍射仪(X-ray Powder Diffraction,XRD)是一种利用衍射原理,将其应用于物相分析、结晶度测量、晶胞参数的精确确定、纳米材料粒径表征以及晶体取向及结构确定的分析方法。采用德国布鲁克 D8 系列 X 射线(粉末)衍射仪,放射源靶材为铜靶,测试范围在 $20^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描步长 0.02° ,扫描速率 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

2.2.2 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)是通过高能聚焦电子束在待测样品表面进行不断扫描而产生样品表面图像,进而获得样品信息的一种表征手段。采用日本日立 S-4800 扫描电子显微镜/能谱仪,将待测样品放入样品台中,调节加速电压为 15kV,获得成像立体感较好的图像。其最大的特点是具备 EDS 装置,可用于确定待测样品中各元素的含量及含量分布。

2.2.3 X-射线光电子能谱仪(XPS)

X-射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)是一种高灵敏超微量表面分析技术,可用于元素的定性分析、定量分析、固体表面分析、化合物结构的测量以及分子生物中的应用。采用 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪,将待测样品放入机器中,从 XPS 图谱的峰位及峰形中获得待测样品的表面元素成分、原子价态以及分子结构等信息,从峰强中获得样品表面各元素含量或浓度。

2.2.4 全自动比表面与孔径分析仪(BET)

全自动比表面与孔径分析仪(BET)是一种被广泛应用于比表面积、微孔孔径分布、介孔分布、全孔孔径分布的一种测试方法,可应用于相关物质的表面吸附性能研究以及相关检测仪器的数据处理中。本文采用 Micromeritics(美国)公司的 (Tristar II 3020M)全自动比表面积测量仪进行测试。

2.3 材料的电催化析氢性能测试

本论文中所制备的样品均在型号为上海辰华 CHI760E 的电化学工作站上进行电化学性能测试。电解液采用 Ar 饱和的 0.5 mol 硫酸水溶液,工作电极为上海越磁铂片电极夹,对电极为上海越磁铂片电极,参比电极为上海越磁

Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ 电极。本论文中所提到的过电位均已通过能斯特方程转化成相对可逆氢电极电位，通过测试过电位(η)、塔菲尔斜率(Tafel)、交流阻抗(EIS)、电化学活性面积(ECSA)、双电层电容(C_{dl})以及循环稳定性测试进而评估催化剂的电化学性能。

2.3.1 循环伏安法(CV)

析氢反应循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)是在 0.5 mol 的硫酸水溶液中，在一定的电压范围以及一定的扫描速率下进行的循环扫描，可通过收集在不同电压下的响应电流值，得到电流电位曲线。

2.3.2 过电位(η)

过电位(η)是指达到某一特定电流密度的电位与析氢反应的热力学电势之间的电位差，较大的 η 值会消耗更多的电能，导致能量转换效率较低。本文中是采用达到 10 mA·cm⁻² 下的电流密度所需的 η 值来评估电催化析氢性能。在一定电压和一定扫描速率下进行线性扫描，通过能斯特转换方程 $E(\text{RHE}) = E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4) + 0.059\text{pH} + 0.652$ ，将其转换成可逆氢电极。

2.3.3 塔菲尔斜率(Tafel)

塔菲尔斜率(Tafel)图描述了所应用的过电位(η)和电流密度之间的关系，可由测量的偏振曲线得出，随后根据方程 $\eta = a + b \log |j|$ 进行线性拟合后得出结果。(其中 a 为常数， b 为 Tafel 斜率， j 为交换电流密度)。在酸性电解质中，HER 的作用机制包括三个主要步骤：Volme: ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$, $b=120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)，Heyrovsky: ($\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $b=40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)，Tafel steps: ($\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$, $b=30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)。从 $\eta = a + b \log |j|$ 方程中可以看出 Tafel 斜率越低，意味着相同电流密度的增加，所需的 η 值越小，反应动力学越快。因此理想的电催化剂应具有较大的电流密度和较小的塔菲尔斜率。

2.3.4 电化学活性面积(ECSA)及双电层电容(C_{dl})

通过循环伏安法(CV)测定催化剂的电化学双电层电容(C_{dl})，利用电化学活性面积与双电层电容($\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ ，其中 C_s 代表比电容)成正比的关系评估电化学活性面积值。因此，常通过 C_{dl} 值来表征催化活性位点数目， C_{dl} 值越高，电化学

活性面积越大，能参与反应的活性位点数目越多，但 C_{dl} 只发生在无氧化还原反应的非法拉第区域。

2.3.5 电化学阻抗谱(EIS)

电化学阻抗谱(EIS)测量作为一种电化学表征技术，通常在 0.01 Hz-100 KHz, 5 mV-10 mV 的频率下进行测试，一般分为高频、中频、低频三个区域。高频电阻可以反映衬底和催化剂材料的电阻以及它们之间的接触电阻。中频区域用于研究催化剂材料中的电荷传输。此外，低频电阻代表反应电荷转移电阻(R_{ct})，可有效提供关于电子从催化剂表面转移到反应物界面的电荷转移过程信息，较小的 R_{ct} 值表明其电荷转移动力学较快，具有更好的电催化析氢活性。

2.3.6 循环稳定性能测试

除了催化活性外，长期稳定性也是实际应用的另一个重要参数。利用加速循环伏安法(CV)，通过扫描当前响应的电位值，在重复数千个 CV 循环周期后，通过比较连续 CV 循环前后的极化曲线来评价其稳定性。在相同的电流密度下， η 值的增加越小，表明材料的稳定性能越好。

第 3 章 Se 掺杂 La_2S_3 材料的制备及析氢性能的研究

3.1 引言

通过第一章的文献调研，化石燃料的燃烧会造成环境污染等环保性问题^[81]，因此清洁能源氢气(H_2)的开发就显得尤为重要。其中 Pt 贵金属基材料被证明出是最好的析氢电催化剂^[82]，但贵金属基材料由于含量少以及成本高等问题，使其在大规模生产中受到了严重的限制，所以寻找成本低、催化活性位点高、环境友好的析氢电催化剂是目前发展水电解制氢的关键。我国稀土资源丰富，种类繁多，又因其独特的核外电子层结构以及镧系收缩效应^[83]，使其在催化领域中成为研究热点。

稀土硫化物是一种新型多功能材料，目前研究最多的主要为稀土倍半硫化物，常表示为 RE_2S_3 (RE 指原子序数为 57-71 的镧系以及钪和钇共 17 种元素)，广泛应用于超导、电子、能源以及催化等领域，具有优异的物理化学性质。镧系原子的核外电子层构型为 $[\text{Xe}]4f^n5d^m6s^2$ ，($n=1-14$ ， $m=0,1$)，属于宽带隙半导体材料，镧系离子价态通常为三价，核外电子构型一般可表示为 $[\text{Xe}]4f^n(n=1-14)$ ^[84]，位于最外层的 4f 轨道具有最高的能量密度。硫化镧(La_2S_3)因在结晶状态下可呈现出三种不同的异质形态(α 、 β 、 γ)受到广泛关注，且 La 元素电子构型为 $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$ ，4f 轨道处于全空状态。根据洪特规则，当电子轨道处于充满、半满以及全空状态时，原子能量最低，所以 La_2S_3 较为稳定，这使得其在光学、电学、热力学等领域中受到极大的青睐^[85]。

Patil 等^[86]通过采用简单的化学浴沉积法在不锈钢基底上沉积了 La_2S_3 薄膜，研究了空气退火对 La_2S_3 薄膜晶体结构、表面形貌和润湿性能的影响，对其进行性能测试后发现，经空气退火后的电极具有良好的超电容以及电化学稳定性。Lokhande 等^[87]通过连续离子层吸附反应法成功制备出 La_2S_3 薄膜，以此研究电解质水溶液对化学合成 La_2S_3 电极伪电容行为的影响。利用循环伏安法、恒电流放电和电化学阻抗谱技术评估电化学性能，结果发现 La_2S_3 电极具有较好的比电容，且从奈奎斯特图中通过对相位角和低频区电容行为进行研究，结果表明其显示出

较好的伪电容行为。 La_2S_3 低温相(α)是正交相,在低温下较为稳定,中间的四方相(β)即确切的倍半硫化镧, β 相较复杂,一般认为是含氧硫化物,而高温相(γ)是一个有缺陷的立方 Th_3P_4 结构,内部存在大量空位缺陷,可以进行不同程度的掺杂,掺杂进的离子不仅可以稳定 γ 相,还可以调节带隙宽度,提高导电性等^[85]。Luo 等^[88]采用 CS_2 硫化法制备 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$,通过掺杂稀土元素 Eu 以及温度调控方式制备出稳定的 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$,掺杂进 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 中的 Eu 离子不仅可以通过不等价取代 La 离子在晶格中形成 S 空位以保持电中性,还可以进入空位以稳定 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 相。Bartsch 等^[89]以无水氯化镧和碱金属多硫族化合物为转化反应,得到混合硫化镧硒化物 $\alpha\text{-LaS}_{2-x}\text{Se}_x(0 < x < 2)$,以此研究三价稀土金属的混合多硫族化合物,证实出 Se 元素的引入不仅可以有效调节带隙宽度,还可以进一步提高材料导电性,增加催化活性。

近年来,随着人类对稀土硫化物研究工作的不断深入与扩展,发现其拥有丰富的晶体结构以及高电导率,最外层独特的 4f 电子结构,使稀土硫化物具有价态多变、化学性质稳定、配位形式多样等特点,但稀土硫化物存在大规模制备困难、反应条件难以控制等问题。另外,虽然稀土硫化物在光催化以及超导器件中研究较为广泛,但将其应用于电解水领域的研究较少。所以开发成本低廉、操作简单的稀土硫化物催化剂对电催化析氢反应具有重要意义。

在本章工作中,利用水热法探索 La_2S_3 最佳反应温度与时间。在此基础上,通过掺杂调控的方式在碳纤维纸上制备 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 3)$ 材料。通过进行电化学性能测试,探索 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3)$ 材料中最佳产氢 Se 和 S 的比例(式中数字为摩尔比,下同)。

3.2 实验部分

3.2.1 材料的制备

(1)碳纤维纸的预处理。

将剪成 4 cm×4 cm 的碳纤维纸放入 3 mol·L⁻¹ 的硝酸水溶液中,水浴加热 3 h 后,在超声波中利用无水乙醇和超纯水进行充分洗涤,随后转移到鼓风干燥箱中烘干备用。

(2) La_2S_3 溶液制备。

采用水热法合成 La_2S_3 催化剂。室温条件下,称取 0.225 g 硫代乙酰胺、0.87 g 硝酸镧·六水合物,将其分别溶解在 15 mL、20 mL 超纯水中,随后在磁力搅拌器作用下搅拌 30 min,混合均匀后,再次进行磁力搅拌,直至得到稳定均一溶液。将配制好的溶液倒入聚四氟乙烯的高压反应釜内,放入处理好的碳纤维纸,分别在温度为 160 °C、180 °C、200 °C、220 °C,反应时间为 24 h 条件下进行反应。在最佳反应温度,反应时间为 12 h、18 h、24 h、36 h 条件下,继续探索生成 La_2S_3 催化剂最佳反应时间。

(3) $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 溶液制备。

采用水热法合成 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 催化剂。室温下,称取 0.87 g 硝酸镧·六水合物、0.21 g 硫代乙酰胺,将其分别溶解在 20 mL、15 mL 超纯水中,随后在磁力作用下搅拌 30 min,充分搅拌后将其混合,再次进行磁力搅拌,直至得到稳定均一前驱体溶液;称取 0.025 g 硒脲,加入适量超纯水,磁力搅拌 10 min。将配制好的稳定均一前驱体溶液加入已溶解的硒脲水溶液中,充分混合后,得到 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 溶液。相同工艺下取 $x=0, 0.15, 0.25, 0.3, 3$,制得不同 Se、S 比例的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 混合溶液,装入聚四氟乙烯的高压反应釜内,放入处理好的碳纤维纸,以生成 La_2S_3 最佳反应温度与时间为制备条件,放入电热鼓风干燥箱中 180 °C 下反应 24 h,待反应完成后,随炉冷却至室温,取出后分别用超纯水、无水乙醇各洗涤 3 次,离心机离心后收集产物,最后将其置于干燥箱中 60 °C 下真空干燥 24 h。

3.2.2 材料的结构表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 系列,德国布鲁克公司)对材料进行测试,确定材料的物相组成;采用附有能谱仪的扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)(Energy Dispersive Spectrometer, EDS, 牛津仪器)对材料进行形貌、EDS 以及 Mapping 测试,以此确定材料的形貌结构、各元素含量以及含量分布;采用 x 射线光电子能谱法(XPS)表征元素的表面成分和化学状态;采用全自动比表面与孔径分析仪(BET)对样品进行 N_2 吸附-脱附实验,确定材料的比表面积与孔径分布。

3.2.3 材料的电化学性能测试

在 CHI760E 电化学工作站上采用三电极体系测试 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 催化剂的析氢活性, 以硫酸亚汞(CHI151)为参比电极, $1 \times 1 \text{ cm}$ 的铂片电极为对电极, 铂片电极夹为工作电极, 电解液为 0.5 mol 的硫酸水溶液。在测试材料的电化学性能时, 先用循环伏安(CV)对样品进行扫描以起到活化样品的作用, 再通过线性扫描伏安(LSV) (扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 测定催化剂析氢过程中的线性扫描曲线, 利用能斯特方程($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4} + 0.059\text{pH} + 0.652$)将测得的电势(vs.Hg/H₂SO₄)转化成可逆氢电极 RHE, 以此绘制极化曲线; 根据塔菲尔(Tafel)方程 $\eta = a + b \log |j|$ ((其中 η 为过电位, b 为 Tafel 斜率, j 为电流密度)^[90], 对获得的极化曲线进行进一步处理, 得到 Tafel 曲线; 采用电化学阻抗谱(EIS)对电极材料进行测试, (频率范围为 0.01 Hz - 100 KHz), 交变电压为 5 mV , 得到电荷转移电阻; 利用双电层电容与电化学活性面积成正比, 通过测定双电层电容值来确定电化学活性面积大小, 测试范围选取 0.44 V - 0.54 V 的非法拉第区域, 并在不同扫描速率($10, 20, 40, 60, 80$) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下与其对应中间电位的相对电流密度值做线性曲线, 曲线斜率即为材料的双电层电容值, 最后比较 3000 圈循环伏安测试前后极化曲线在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位偏移, 以此判断材料的稳定性。

3.3 La_2S_3 最佳反应温度与时间的确定

将配置好的 La_2S_3 溶液倒入聚四氟乙烯的高压反应釜内, 在温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 12 h 条件下进行反应, 通过对其在电化学工作站中进行电化学性能测试, 以过电位大小评估 La_2S_3 最佳反应温度, 过电位越小, 析氢活性越高^[91]。在最佳反应温度下, 以反应时间为 12 h 、 18 h 、 24 h 、 36 h 进行时间探索。图 3-1(a-b)分别为在不同反应温度与反应时间下的极化曲线图。从图 3-1(a)中可以看出, 当温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时过电位最小。设置反应温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 继续进行时间探索。将 La_2S_3 溶液分别进行 12 h 、 18 h 、 24 h 、 36 h 水热反应, 结果如图 3-1(b)所示。由此得出结论, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 24 h 是制备 La_2S_3 材料的最佳反应条件。

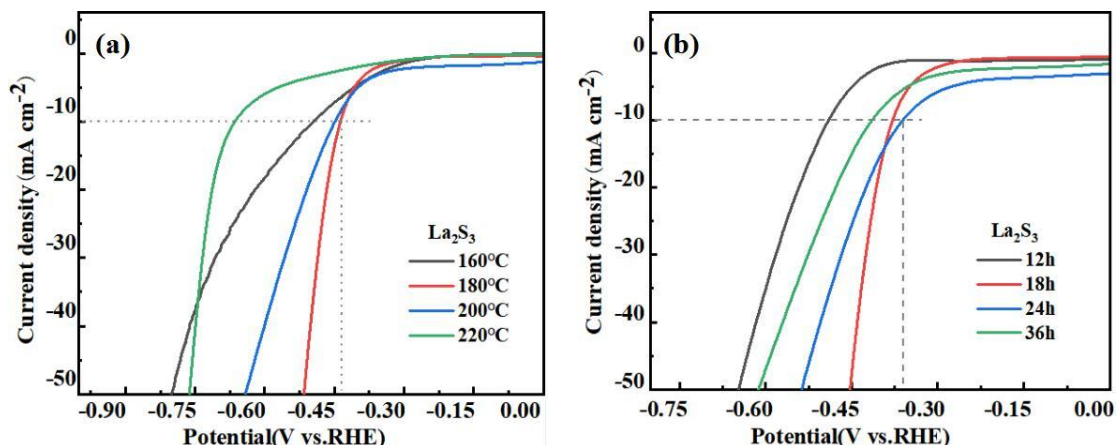


图 3-1 (a)不同温度条件下的极化曲线图; (b)不同时间条件下的极化曲线图

3.4 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的结构与形貌特性

3.4.1 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 XRD 分析

为判断合成产物 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 的组成成分和晶体结构, 对其进行 XRD 表征, 结果如图 3-2 所示。从图 3-2 中可以看出, 当 $x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 在 $2\theta=24.96^\circ, 28.26^\circ, 31.32^\circ, 42.96^\circ, 58.4^\circ$ 处的衍射峰分别与 La_2S_3 (JCPDS Card No.25-1041) 标准卡片中的 (211)、(220)、(310)、(400)、(521) 晶面一一对应, 表明 La_2S_3 里的 S 原子在被 Se 原子部分取代后, 仍能稳定存在, 并保持原始的 La_2S_3 晶体结构。此外, 衍射峰的位置和强度说明其具有良好的结晶性, 但相较于 La_2S_3 母体而言, 掺 Se 后的材料衍射峰强度有所下降, 这主要是由于 Se 元素以替代 S 元素的方式进入到材料中, 且进入的 Se 含量很少 (实际 Se 元素含量参考下文中的 EDS 结果)。此外, 在 $2\theta=28.03^\circ$ 处, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 出现一个微弱的衍射峰, 对应于 La_2Se_3 的 (220) 晶面, 说明 Se 原子在部分取代 La_2S_3 中的 S 原子时, 除了生成 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 产物外, 还生成了极少量的 La_2Se_3 。

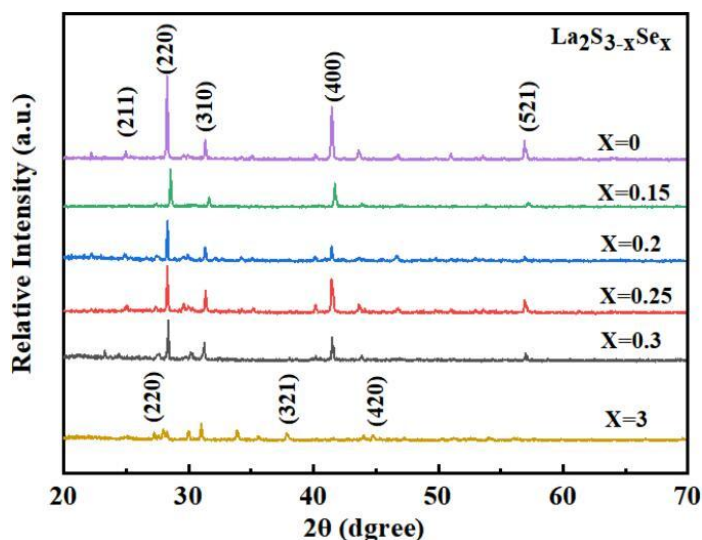


图 3-2 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 的 XRD 谱图

3.4.2 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 SEM 与 EDS 分析

采用 SEM 观察 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 材料的表面形貌，同时用 EDS 测试出 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 材料中不同元素的含量，测试结果如图 3-3 所示。

由图 3-3(a) 可知， La_2S_3 表现为较规则的板片状，且板与板之间相互堆积。根据 EDS 结果显示， $x=0$ 时母体材料中 La 和 S 元素的摩尔比 La:S 近似等于 2:2.3，可能是生成少量其他硫化物造成的。随着 Se 元素的引入，不同 Se, S 比例的样品形貌发生变化，由板块结构逐渐向簇状堆积薄片转变，簇状薄片的形成可使得材料的比表面积大大增加 (如图 3-3(b-f) 所示)。

图 3-3(b) 为 $x=0.15$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的扫描电镜图片，从图中可以得出引入 Se 原子的百分比为 0.29%。 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.15$) 形貌与 La_2S_3 相比没有发生明显变化，但板块状边缘处出现了少量相互堆叠的薄片状。当 $x=0.2$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 中引入 Se 原子百分比为 0.69%，且 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 出现了较多的相互交叠的纳米薄片结构。相对于板状结构，片状结构更能增加材料的比表面积，暴露丰富的活性位点，加快电子传输，促进 HER 过程的进行。当 $x=0.25$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 如图 3-3(d) 所示，掺杂进 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂中的 Se 原子百分比为 1.16%，其形貌与 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 基本一致，由相互交叠的片状与相互堆积的板块状组成，电化学测试结果也表明 $x=0.2$ 与 $x=0.25$ 时 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 析氢催化活性基本一致。随着 Se 原子的不断增加，当 $x=0.3$ 时，掺杂进 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 样品中 Se 原子百分比为 2.22%，

此时纳米片状逐渐减少，纳米片厚度增加，催化剂比表面积大大减小。当 $x=3$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 如图 3-3(f)所示，生成产物为 La_2Se_3 ，多由较厚且形态、尺寸参差不齐的片状组成，较厚的片状使得活性位点减少，因此也大大降低了 La_2Se_3 电催化剂的析氢性能。

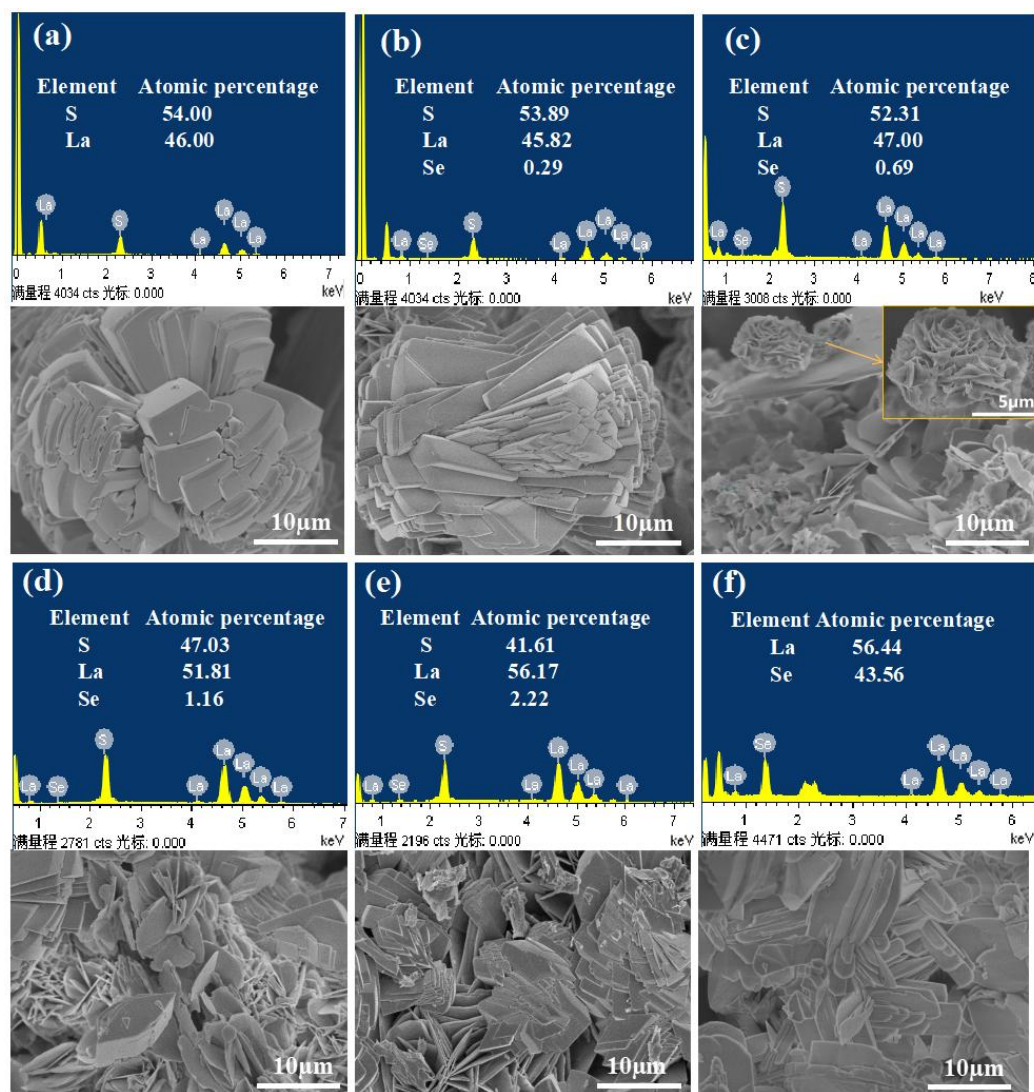


图 3-3 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的 EDS 能谱图片(a) $x=0$; (b) $x=0.15$; (c) $x=0.2$; (d) $x=0.25$; (e) $x=0.3$; (f) $x=3$ ，
下方为对应 SEM 图片

为证实 Se 原子以部分取代 S 原子的方式进入 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 电催化剂中，对图 3-3(c)中标注位置处的呈纳米片状的材料进行 EDS 面扫，即 Mapping 测试，结果如图 3-4 所示。由图 3-4 可以看出，该簇状薄片材料中含有 La、S、Se 元素，且各元素分布较均匀。

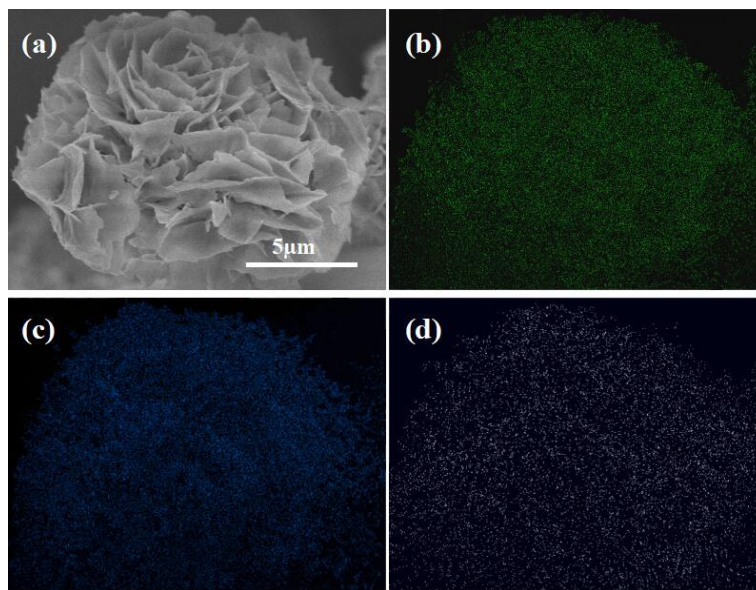


图 3-4(a) $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的 SEM 图和对应的元素映射: (b)La 元素; (c)S 元素; (d)Se 元素

3.4.3 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 XPS 分析

利用 x 射线光电子能谱法(XPS)研究 La_2S_3 、 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)样品中元素的表面成分和化学状态,结果如图 3-5 所示。图 3-5(a)为使用 C 1s 作为基准峰进行荷电校正之后的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)XPS 全谱图,从图中可以看出该纳米复合物含有 La、S、Se、C、O 元素,其中 O 元素来自于被吸附的氧气或者样品因暴露在空气中造成了轻微的氧化, C 元素是用于校正的碳。图 3-5(b-d)为校正后的 La、S、Se 高分辨率能谱。 $\text{La } 3d$ 高分辨率 XPS 能谱(图 3-5(b))在 837.46 和 834.62 eV 处有两个主要特征峰,分别对应于 La_2S_3 的 $\text{La } 3d_{3/2}$ 和 $\text{La } 3d_{5/2}$ 峰^[92],与纯 La_2S_3 相比, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)的 $\text{La } 3d$ 峰向高结合能处偏移,这主要是由于掺杂 Se 后,电子发生了转移,使 La 的 d 带电子结构发生改变。从 S 2p 高分辨率 XPS 能谱(图 3-5(c))中发现, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)的 S 2p 峰与纯 La_2S_3 相比向较低的结合能侧偏移,主要是因为 Se 的电负性较低,容易失电子,成为电子的供给者,从而降低周边原子化合价。图 3-5(d)为 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)的 Se 3dXPS 谱图。由图 3-5(d)可以看出,在结合能为 54.79 和 53.99 eV 处分别对应 Se^{2-} 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$,与文献中报道的一致^[78]。

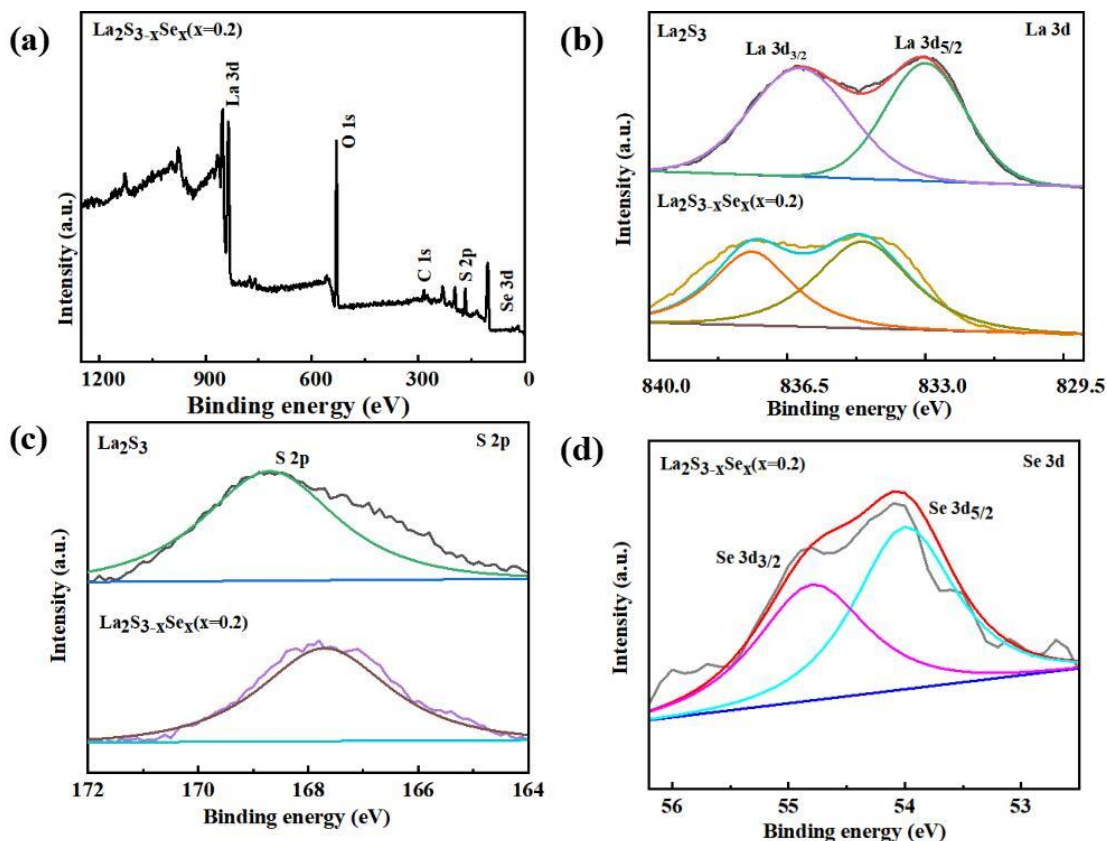


图 3-5 (a) $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.2)$ 的 XPS 全谱图以及 (b) La 3d、(c) S 2p 和 (d) Se 3d 的高分辨 XPS 图

3.4.4 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的 BET 分析

图 3-6 为 La_2S_3 、 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.2)$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线。采用 BET 方法计算得到 La_2S_3 、 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.2)$ 材料的比表面积分别为 $0.5254 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2.7533 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从 N_2 吸附-脱附曲线中可以看出，在低压区， La_2S_3 存在曲线上升趋势，而 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.2)$ 没有，证明 La_2S_3 中基本没有微孔的存在， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.2)$ 存在一定数量的微孔。此外， La_2S_3 和 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.2)$ 都出现中压区的迟滞回环和高压区的曲线抬头趋势，证明两者都存在一定数量的介孔和大孔，以上结论均与孔径分布图相吻合。

通过对以上 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 表征手段进行分析得出，由水热法对 La_2S_3 中的 S 元素进行部分 Se 取代，通过探索最佳 Se、S 比例，成功制备出比表面积更大、催化活性位点更多的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x(x=0.15、0.2、0.25、0.3)$ 析氢电催化剂，且当 $x=0.2$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料暴露出的活性位点最丰富。

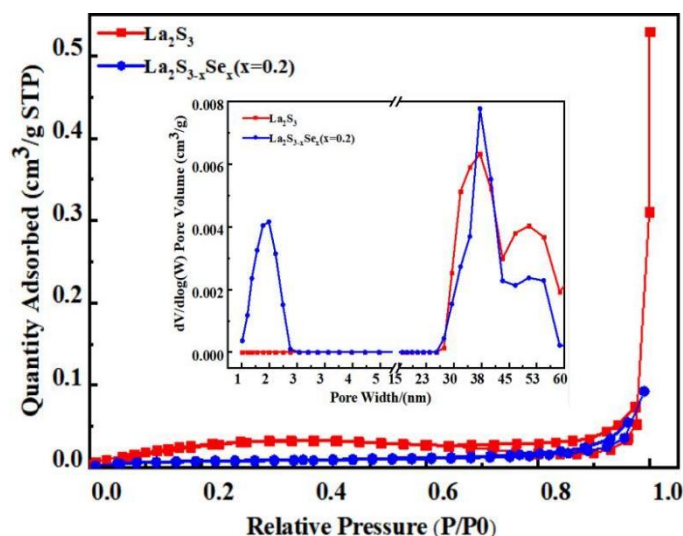


图 3-6 La_2S_3 、 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)样品的吸附-脱附等温线，内附图为孔径分布图

3.5 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料的电化学性能分析

为进一步研究材料的电催化析氢性能，在 0.5 mol 的硫酸电解液中，利用三电极体系在电化学工作站上对材料进行电化学性能的进一步研究。通过线性扫描伏安法(LSV)对比在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$)的过电位大小，以此研究电催化剂的析氢(HER)活性。过电位越小，说明 HER 活性越高。结果如图 3-7 所示，图 3-7(a)为材料的 LSV 曲线，在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下，测试结果表明，随着 Se 元素的增加，催化剂 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$)的 HER 催化活性先增加后降低， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$)对应过电位依次是 368 mV、333 mV、250 mV、274 mV、358 mV、578 mV。其中， $x=0.2$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ (250 mV)的过电位最小，表现出优异的 HER 催化活性，这可能是由于 Se 元素的引入使得材料形貌发生变化，产物多为纳米片状，相比于板状结构，薄片状电化学活性面积更大。将 $x=0.2$ ， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ (250 mV) 样品与最典型的过渡金属硫化物(MoS_2)析氢电催化性能进行比较^[93]。结果如表 3-1 所示。由表 3-1 可知，当 $x=0.2$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ (250 mV)的过电位明显小于报道的其他电催化剂，如 MoS_2/N 掺杂石墨烯气凝胶^[94]、O 掺杂 MoS_2 ^[95]、在碳纳米管和石墨烯基底上生长 MoS_2 ^[96]以及微波辅助溶剂热法制备 MoS_2 ^[97]，同时发现 La_2S_3 (368 mV)和 La_2Se_3 (578 mV)过电位远大于其他 Se 掺杂样品，说明电化学性能的提高是 Se 成功替代 S 引起的，在生成产物中的 La_2Se_3 并不能提高样品的 HER 活性。

表 3-1 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 与 MoS_2 基析氢电催化剂性能对比

Catalyst	Tafel slope ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	Current Density ($\text{j, mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Overpotential at the corresponding j (mV)	Reference
$\text{MoS}_2/\text{N-doped}$ graphene aerogel	230	10	261	[94]
O- MoS_2	57	10	258	[95]
$\text{MoS}_2/\text{CNT}/$ graphene	100	10	255	[96]
$\text{MoS}_2\text{-MW}$	41.3	10	276	[97]
$\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$)	62.23	10	250	本文

塔菲尔(Tafel)斜率也是衡量 HER 性能的重要参数,越小的 Tafel 斜率值,电流密度增加时所需的过电位越少,催化反应的电荷转移动力学越好。图 3-7(b)为 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0、0.15、0.2、0.25、0.3、3$) 的 Tafel 斜率曲线图。根据 Tafel 方程 $\eta=a+b\log |j|$ (其中 η 为过电位, b 为 Tafel 斜率, j 为电流密度), 由材料的极化曲线计算出 Tafel 斜率。从图 3-7(b)中可以看出当 $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的 Tafel 斜率为 $62.23 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 比 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0、0.15、0.25、0.3、3$) 分别为($112.85 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $93.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $85.86 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $95.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $181.24 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)更低,而在酸性条件下发生的电催化析氢三个主要步骤为:

- (1) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ (Volmer 反应, 放电步骤);
- (2) $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Heyrovsky 反应, 电化学脱附步骤);
- (3) $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ (Tafel 反应, 化学脱附步骤);

其中 H_{ads} 表示吸附在催化剂活性位点的 H 原子^[32], 当 Tafel 斜率为 120、40、 $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 时, 对应的速率控制步骤分别为 Volmer、Heyrovsky、Tafel 反应^[33], 由此可得, 当 $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的 Tafel 斜率($62.23 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)与铂片($76 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)接近, 属于 Heyrovsky 反应机理, 这说明该催化剂与铂片的电催化特性类似, 较低的 Tafel 斜率同时也意味着更快的催化动力学。由图 3-7(a-b)的 LSV 和 Tafel 斜率结果可知, 当 $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的电催化析氢性能远比 La_2Se_3 优异。另外也说明, Se 元素成功替代了 S 元素, 生成了系列 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.15、0.2、0.25、0.3$) 化合物。

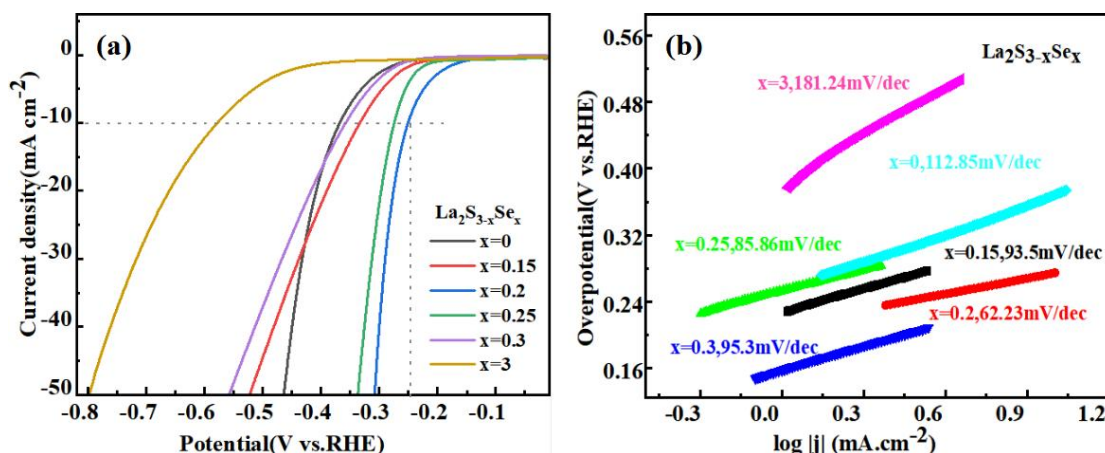


图 3-7 La₂S_{3-x}Se_x(x=0、0.15、0.2、0.25、0.3、3)的(a)极化曲线图；(b)塔菲尔曲线图

在电化学反应过程中, 阻抗对催化反应有着重要的影响, 电化学阻抗谱(EIS)可以比较电催化剂的电荷转移能力。一般来说, 阻抗谱中的高频区域与电极材料的多孔性有关, 低频区域的电阻为电荷转移电阻(R_{ct}), 主要与过电位紧密相连^[98], 但也与催化反应速率有关, 可通过比较相同过电位下的 R_{ct} 值来评价反应的催化活性。在相同电压, 0.01 Hz-100 KHz 范围内对所制备的催化剂样品进行电化学阻抗谱测量, 半圆直径代表电荷转移电阻(R_{ct}), 半圆直径越小, R_{ct} 值越小。对其进行等效电路拟合后结果如图 3-8 所示。La₂S_{3-x}Se_x (x=0、0.15、0.2、0.25、0.3、3)的 R_{ct} 值分别为 8.6 Ω 、7.5 Ω 、4.5 Ω 、6.5 Ω 、7.2 Ω 、10.3 Ω , 当 x=0.2 时, La₂S_{3-x}Se_x 催化剂的电荷转移电阻值最小, 表明其在电催化剂与电解质之间的催化界面存在更快的电荷转移速率, 进而产生更快的析氢动力学。

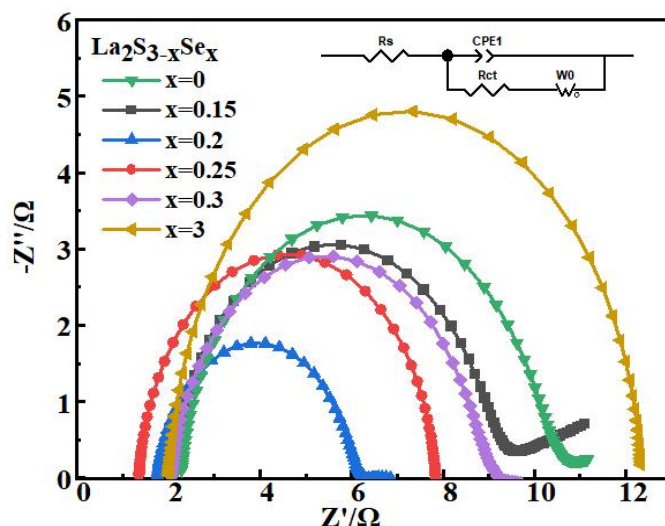


图 3-8 La₂S_{3-x}Se_x(x=0、0.15、0.2、0.25、0.3、3)的阻抗谱图

电化学活性面积(ECSA)同样对 HER 性能非常重要, 电化学活性面积(ECSA)

与双电层电容(C_{dl})成正比, 通过计算双电层电容值来评估电化学活性面积大小, 进而表征 HER 活性。图 3-9 为在相同电压范围内采用不同扫速下得到的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0、0.15、0.2、0.25、0.3、3$) 的循环伏安曲线图。

以不同扫描速率(10、20、40、60、80) $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 为横坐标, 与其对应中间电位的相对电流密度值($\Delta J=(J_a-J_c)/2$)做线性拟合, 曲线斜率即为双电层电容值, 结果如图 3-10 所示。从图 3-10(a)中可以看出, 在相同的电压范围内, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0、0.15、0.2、0.25、0.3、3$) 的双电层电容大小顺序依次为 $112.5 \text{ uF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $153.3 \text{ uF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $192.5 \text{ uF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $171.9 \text{ uF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $140.9 \text{ uF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.497 \text{ uF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。双电层电容值与电化学活性面积成正比, 故双电层电容值越大, 电化学活性面积越大。由此说明 Se 原子的引入能够有效增大 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.15、0.2、0.25、0.3$) 的电化学活性面积, 增加参与反应的活性位点数目, 促进电子的传导能力, 与 SEM 形貌结果相符合。然而过量 Se 元素的引入则生成较厚片状的 La_2Se_3 , 因此电化学活性面积大大降低。

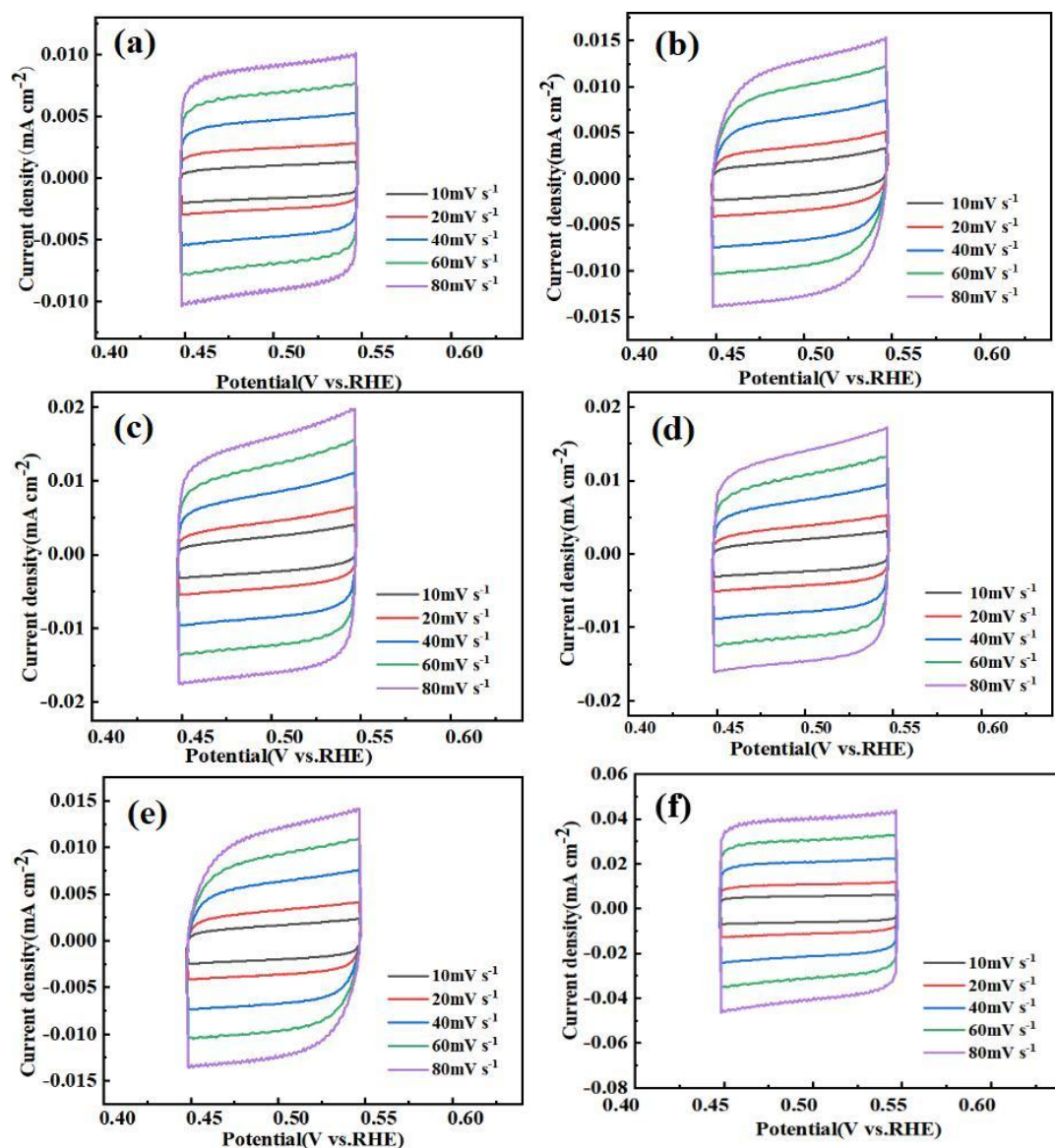


图 3-9 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 在不同扫描速率(10、20、40、60、80) $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线: (a) $x=0$; (b) $x=0.15$; (c) $x=0.2$; (d) $x=0.25$; (e) $x=0.3$; (f) $x=3$

除催化活性外,电催化性能的稳定性也是判断该催化剂是否具有实际应用潜力的重要指标,对 HER 活性最优的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 催化剂进行循环稳定性测试,结果如图 3-10(b)所示。从图 3-10(b)中的结果得出,当扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,在循环 3000 圈后, $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电势仅比循环前增加 23 mV,说明 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 的 HER 活性没有明显的衰减,显示出优异的循环稳定性。

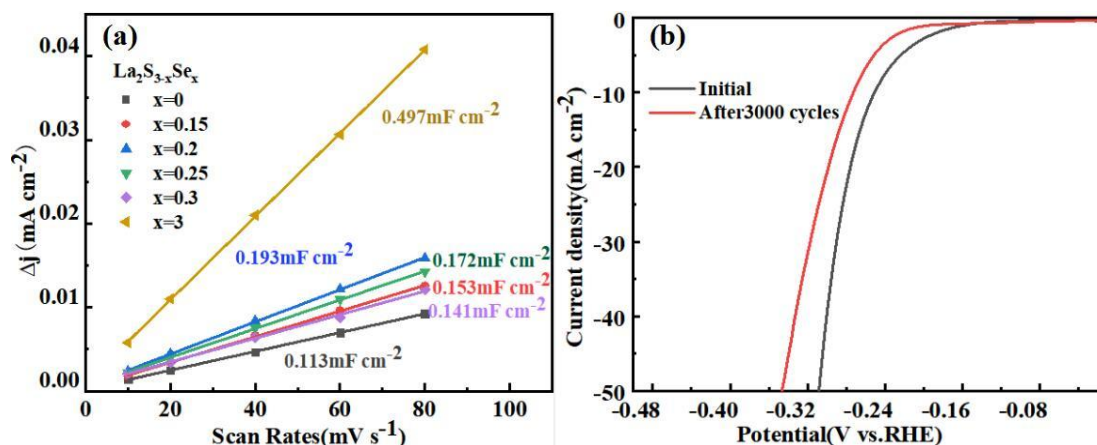


图 3-10 (a) $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 的 C_{dl} 图; (b) $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 的稳定性测试结果

3.6 本章小结

在本章内容中, 采用简单的水热法在碳纸上合成了一系列不同 Se 掺杂的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 化合物, 通过 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 表征手段测试出 Se 能以部分取代 S 的方式进入催化剂中。结果显示, 当 $x=0.2$ 时, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂为纳米片结构, 相对于板块状的 La_2S_3 , 片状结构更能提供大的比表面积, 暴露丰富的活性位点, 进而加快电催化剂和电解液之间的电荷运输。对 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 3$) 催化剂在酸性电解液中的电催化析氢性能进行研究, 并以此探索产氢最佳 Se、S 比例。结果表明, 形貌最好的 $x=0.2$, $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂具有最好的 HER 活性, 且 Tafel 斜率低至 $62.23 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 对其进行循环稳定性测试后发现, 当扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 在循环 3000 圈后, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位几乎不变, 说明 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$) 的 HER 活性没有明显的衰减, 显示出优异的循环稳定性。

第 4 章 Se 掺杂 CoS₂ 材料的制备及析氢性能的研究

4.1 引言

近年来,过渡金属硫族化物 MX₂ 因特殊的电子结构(一般取 M=Fe、Co、Ni; X=S、Se)以及丰富的地球储量^[99],被认为是最有前途的析氢材料候选者。作为二维纳米材料,过渡金属硫化物已被广泛应用于析氢电催化中。较大的比表面积,可有效作为潜在反应位点,将电子传递到最终产生氢的质子中。CoS₂ 因特有的金属性能被认为是一种很有前途的电极材料,优异的导电性和热稳定性使其在催化领域中成为研究热点^[100]。

虽然 CoS₂ 具有良好的电催化析氢性能,但和贵金属基相比仍有较大的差距,且 CoS₂ 常因分子间极性作用力的影响,更易发生团聚现象,造成活性位点减少,电催化析氢性能变差。目前,常用的提高析氢电催化剂的手段包括减小材料尺寸、产生缺陷和掺杂杂原子^[101]。一般来说,析氢活性主要依赖于催化剂的固有性能。因此,调节本征电子、相结构是制备高活性电催化剂的有效策略。

Zhang 等^[102]通过对 CoS₂ 进行 P 掺杂获得由纳米颗粒堆叠起来的嵌块,掺杂进的 P 原子可通过降低 Co 位点的原子氢吸附自由能(ΔG_{H^*})提高电催化析氢性能活性。经电化学测试表明,该材料在 53 mV 低过电位下可达到 10 mA·cm⁻² 的电流密度,且 Tafel 斜率低至 57 mV·dec⁻¹。此外,掺杂进的 P 原子还可以促进 CoS₂ 发生电子转移,进而提供更快的 HER 动力学。Xiao 等^[103]利用 N 掺杂剂和 S 空位的协同效应,开发了 N 掺杂钴黄铁矿(CoS₂)电催化材料,适当 N 掺杂与 S 空位的组合可以使 CoS₂ 产生接近 Pt 的最小过电位,通过仔细控制 CoS₂ 催化剂中 N 掺杂剂和 S 空位的量,获得具有更加优异的析氢电催化剂。电化学测试表明,在 10 mA·cm⁻² 的电流密度下仅需要 57 mV 的超低过电势,且 Tafel 斜率低至 48 mV·dec⁻¹。此外, Feng 等^[104]利用界面诱导策略构建纳米异质结构 3D 1T-MoS₂/CoS₂,在异质界面上吸附氢的自由能接近于零,表明异质结构具有快速的动力学性能和良好的电催化活性。研究表明,在二元化合物中掺入第三个杂原子可以改变化合物的带隙,有助于提高催化剂的电催化活性。例如, Cui 等^[105]

通过水热法合成 Ni 掺杂 CoS_2 的超薄纳米片, 合成的双金属催化剂($\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_2$) 具有优异的析氢性能以及良好的化学稳定性。Gong 等^[78]还通过设计调控 S、Se 比例获得化学成分可调地超薄 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 合金纳米薄片, 并将其应用于电解水析氢研究中。结果表明, Se 原子的引入使 Mo 的 d 带电子结构发生变化, 进而导致氢吸附自由能发生改变, 故产生电催化活性。

在本章工作中, 采用水热法探索 CoS_2 最佳反应温度与时间。在此基础上, 通过掺杂调控的方式在碳纤维纸上合成 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0、0.05、0.1、0.2、0.3、2)$ 催化剂, 探索 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0、0.05、0.1、0.2、0.3、2)$ 材料中最佳产氢 S、Se 比例(式中数字为摩尔比, 下同)。通过调节 S、Se 比例, 使生成的 CoS_2 产生部分 S 空位, 并以 Se 原子取代。在最佳 S、Se 比例下, 生成的 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$ 材料呈现出空心球状。利用 XRD、SEM、EDS、XPS 测试方法对其进行结构表征; 采用电化学工作站对其进行电化学与循环稳定性测试。测试结果表明, 当 $x=0.1$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位仅为 143 mV, 与纯 $\text{CoS}_2(240 \text{ mV})$ 相比, 电催化性能具有较大的提升。此外, 对 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$ 催化剂进行循环稳定性测试。结果表明, 在循环 3000 圈后, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$ 催化剂的过电位几乎不发生变化, 说明该催化剂具有良好的循环稳定性, 同时也证实了阴离子掺杂是提升该类催化剂析氢活性的有效途径。

4.2 实验部分

4.2.1 材料的制备

(1) 碳纤维纸的预处理。

将剪成 $4 \text{ cm}\times 4 \text{ cm}$ 的碳纤维纸放入 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸水溶液中, 水浴加热 3 h 后, 转移到含有无水乙醇和超纯水的溶液中, 超声波处理 30 min 后, 置于鼓风干燥箱中烘干备用。

(2) CoS_2 溶液制备。

采用水热法合成 CoS_2 催化剂。室温条件下, 称取 0.105 g 无水硫酸钴、0.51 g 硫代乙酰胺, 将其分别溶解在 20 mL、10 mL 超纯水中, 随后在磁力搅拌器作用下搅拌 30 min, 混合均匀后, 再次进行磁力搅拌, 直至得到稳定均一溶液。将配制好的溶液倒入聚四氟乙烯的高压反应釜内, 放入处理好的碳纤维纸, 分别在

温度为 160 °C、180 °C、200 °C、220 °C，反应时间为 12 h 条件下进行反应。在最佳反应温度，反应时间为 12 h、18 h、24 h、36 h 条件下，继续探索生成 CoS₂ 催化剂最佳反应时间。

(3)CoS_{2-x}Se_x 溶液制备。

室温下，称取 0.1054 g 无水硫酸钴和 0.097 g 硫代乙酰胺，分别溶解在 15 mL、5 mL 超纯水中，磁力搅拌作用下，将其混合，再次搅拌 30 min 后得到稳定均一前驱体溶液；称取 0.0075 g 二氧化硒溶解在 10 mL 超纯水中，磁力搅拌 25 min 后，将其加入到制得的前驱体溶液中，充分混合后得到 CoS_{2-x}Se_x(x=0.1)溶液。相同工艺下，取 x=0、0.05、0.2、0.3、2 制得不同 Se、S 比例的 CoS_{2-x}Se_x 溶液，随后转移到聚四氟乙烯的高压反应釜内，加入处理好的碳纤维纸，以生成 CoS₂ 最佳反应温度与时间为制备条件，放入电热鼓风干燥箱中 200 °C 反应 24 h，待反应完成后，置于离心机中进行离心操作，随后用超纯水和无水乙醇各洗涤 3 次，充分洗涤干净后，放入真空干燥箱中 60 °C 下真空干燥 48 h。

4.2.2 材料的结构表征

XRD、SEM、EDS、XPS 表征的详述步骤见第三章材料的结构表征部分。

4.2.3 材料的电化学性能测试

对 CoS_{2-x}Se_x(x=0、0.05、0.1、0.2、0.3、2)材料进行电化学性能测试。以硫酸亚汞(CHI151)作为参比电极，铂片电极作为对电极，工作电极为铂片电极夹，电解液为 0.5 mol 的硫酸水溶液，将碳纤维纸用工作电极夹夹紧，并采用三电极电化学体系对其进行测试。测试前，利用循环伏安法(CV)进行扫描，以活化样品，并以扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 测定催化剂析氢过程中的线性扫描曲线，采用能斯特方程($E_{RHE}=E_{Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4}+0.059pH+0.652$)将测得的电势(vs.Hg/H₂SO₄)转化成可逆氢电极(RHE)，以此绘制极化曲线；根据塔菲尔(Tafel)方程 $\eta=a+b\log |j|$ (其中 η 为过电位，b 为 Tafel 斜率，j 为电流密度)^[106]，对获得的极化曲线进行进一步处理，得到 Tafel 曲线；采用电化学阻抗谱(EIS)对电极材料进行测试，(频率范围为 0.01 Hz-100 KHz)，交变电压为 5 mV；利用双电层电容与电化学活性面积成正比，通过测定双电层电容值来确定电化学活性面积大小，测试电压选取 0.66 V-0.76 V 的无氧化还原反应的非法拉第区域，并在不同扫描速率(10、20、40、60、80) mV·s⁻¹

下与其对应中间电位的相对电流密度值做线性曲线；最后比较材料的极化曲线在 3000 圈 CV 测试前后 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位偏移，以此判断催化材料的稳定性。

4.3 CoS_2 最佳反应温度与时间的确定

将配置好的 CoS_2 溶液倒入聚四氟乙烯的高压反应釜内，在温度为 160°C 、 180°C 、 200°C 、 220°C ，反应时间为 12 h 条件下进行反应，通过对其在电化学工作站中进行电化学性能测试，以过电位大小评估 CoS_2 最佳反应温度与时间，过电位越小，表明析氢催化活性越高^[91]。在最佳反应温度下，以反应时间为 12 h、18 h、24 h、36 h 进行时间探索。图 4-1(a-b)分别为在不同反应温度与反应时间下的极化曲线图。从图 4-1(a)中可以看出当温度为 200°C 时， $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位最小。设置反应温度为 200°C ，将 CoS_2 溶液分别进行 12 h、18 h、24 h、36 h 水热反应。结果表明， 200°C ，24 h 是制备 CoS_2 材料的最佳反应温度与时间。

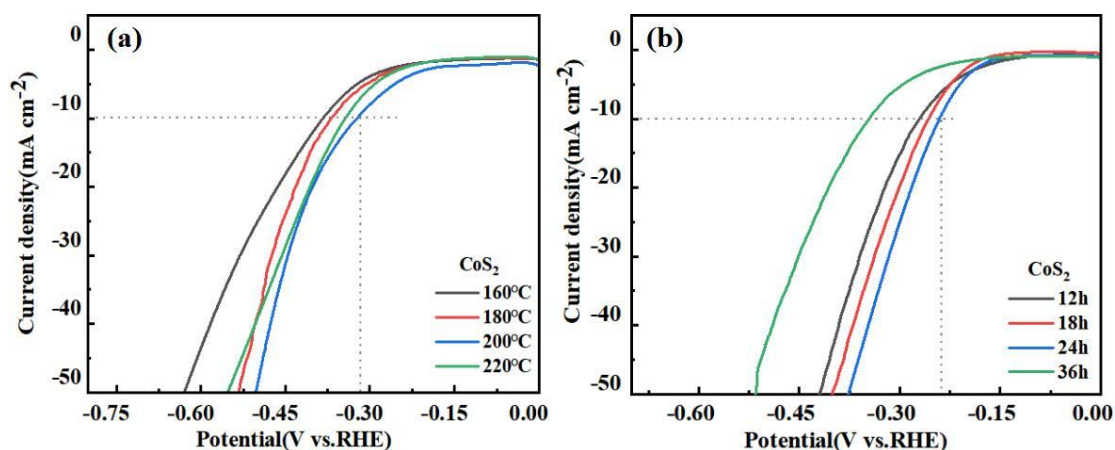


图 4-1 (a)不同温度条件下的极化曲线图；(b)不同时间条件下的极化曲线图

4.4 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的结构与形貌特性

4.4.1 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XRD 分析

利用 XRD 对样品的晶体结构进行表征，结果如图 4-2 所示。从图 4-2 中可以看出，所有样品均显示出黄铁矿型 CoS_2 的特征衍射峰，通过与标准 PDF 卡片库进行对比，发现所有样品的衍射峰均与 CoS_2 (JCPDS Card No.41-1471) 卡片一一对应，且在 $2\theta=27.9^\circ$ 、 32.3° 、 36.2° 、 46.3° 、 54.9° 处对应于 CoS_2 的 (111)、(200)、(210)、(220)、(311) 晶面，表明 CoS_2 里的 S 原子在被 Se 原子部分取代后，仍能

稳定存在，并保持原始的 CoS_2 晶体结构，同时也说明了 Se 原子的引入对 CoS_2 的结晶度不会产生影响。相较于纯相 CoS_2 ，掺 Se 后样品的衍射峰强度有所下降，衍射峰发生轻微偏移，这与文献中，当进行元素掺杂后会出现某个晶面对应衍射峰发生偏移的现象保持一致^[107]。可能是因为 Se 原子半径大于 S 原子半径，在 CoS_2 产生 S 空位后，Se 原子以部分取代 S 原子的方式进入样品中，故而导致特征衍射峰发生位置偏移。当 $x=2$ 时， $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 在 23.5° 、 29.7° 、 41.3° 、 43.6° 、 45.4° 、 51.7° 处出现了衍射峰，分别对应于 Se(JCPDS Card No.42-1425)的(100)、(101)、(110)、(102)、(111)、(201)晶面，说明在生成产物中出现了 Se 原子，可能是因为原材料 SeO_2 中的 Se 原子被置换出来。除此之外，在 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=2)$ 的 XRD 图谱中没有观察到其它衍射峰，说明在生成产物中绝大部分为 Se 单质。

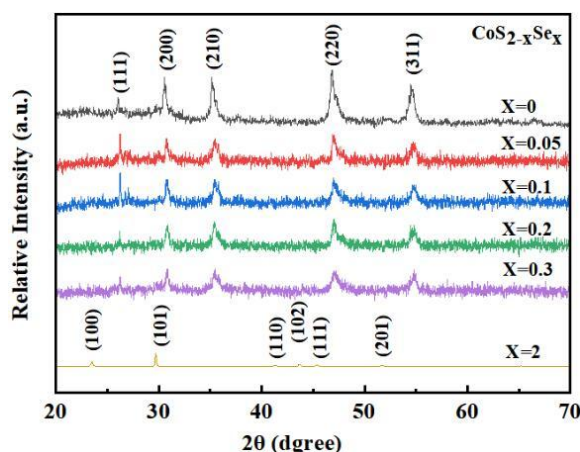


图 4-2 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2)$ 的 XRD 谱图

4.4.2 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 SEM 与 EDS 分析

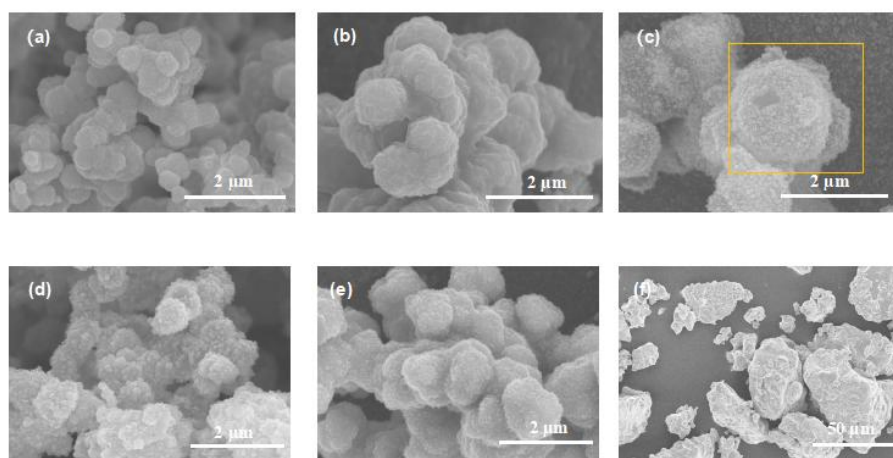


图 4-3 (a) CoS_2 ; (b) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.05)$; (c) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$; (d) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.2)$; (e) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.3)$; (f) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=2)$ 的 SEM 图

图 4-3 为对其进行 SEM 测试得到的 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$) 催化剂表面形貌图。从图 4-3 中可以看出, 对于不同 Se 含量的取代, 材料能够较好的分散在碳纤维纸上。这是因为碳纤维纸作为自支撑材料, 在经过预处理后, 能够在其表面形成更多的缺陷以及含氧官能团, 缺陷和含氧官能团的形成有助于进一步增加碳纤维纸的亲水性, 避免产物发生聚集, 更有助于材料的原位生长。图 4-3(a) 为纯 CoS_2 扫描电镜图像, 由大小, 尺寸不均的类球状相互堆叠而成, 类球状表面有凸起的颗粒, 这种颗粒可能是由于 CoS_2 在形成的过程中, 由于分子间极性作用力的影响而产生的相互堆叠现象。当 $x=0.05$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的结果如图 4-3(b) 所示。从图 4-3(b) 中可以看出, 样品表面形貌没有发生明显变化, 但是较纯 CoS_2 相比, 尺寸变大, 可能是由于 Se 原子的电负性大于 S 原子电负性, Se 原子的引入使得 CoS_2 材料形貌发生变化。随着 Se 含量的增加, 当 $x=0.1$ 时, 类球状发生破裂, 从图 4-3(c) 中可以清楚地观察到, 球的内部为空心, 且内表面布满了大小不一的块状颗粒, 空心球尺寸较大, 因此有效地减少了产物的团聚。当 x 分别为 0.2 和 0.3 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的形貌均为类球状, 没有出现空心球结构, 可能是因为实际掺杂进样品中 Se 元素含量较少的原因。生成的类球状产物相对于 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$), 尺寸变小, 但仍比纯 CoS_2 尺寸大, 且产物之间发生团聚现象, 产物彼此堆积, 因此暴露出的活性面积大大减少。当 $x=2$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的结果如图 4-3(f) 所示。从图 4-3(f) 中可以看出, 产物形貌发生了严重的变化, 由之前的类球状转变为无规则形貌, 尺寸大小不一的块状。结合 XRD 图分析, 生成产物大部分为 Se 单质, 可能是添加 SeO_2 含量较多的原因。

为判断掺杂进催化剂中的实际 Se 含量, 对其进行 EDS 测试, 结果如图 4-4 所示。从图 4-4 中可以看出, Se 原子已成功掺杂进 CoS_2 中, 且部分取代了 CoS_2 中的 S 原子。当 x 取 0.05、0.1、0.2、0.3 时, 掺杂进 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中的 Se 原子百分比分别为 2.1%、33.45%、7.71%、6.12%。随着 Se 原子的不断引入, 当 $x=0.1$ 时, 掺杂进 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 样品中的 Co、S、Se 比例几乎为 1: 1: 1, 此时取代 S 的 Se 值达到最大。当 $x=0.2, 0.3$ 时, 进入样品 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中的 Se 含量变少, S 含量变多, 可能是因为在反应过程中生成了其它含 S 物质。当 $x=2$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 大部分为 Se 单质, 这与 XRD 结果一致。产物中的 Se 单质可能是被无水硫酸钴置换所得。

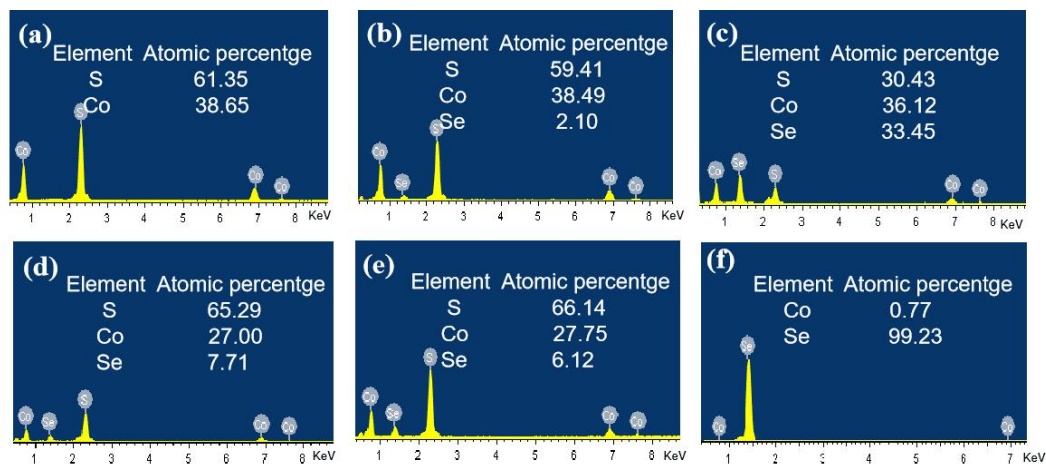


图 4-4 (a) CoS_2 ; (b) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.05$); (c) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$); (d) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.2$); (e) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.3$); (f) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=2$)的 EDS 能谱图片

对图 4-3(c)中具有空心球状的 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)催化剂标注位置处,进行 EDS 面扫,即 mapping 测试,结果如图 4-5 所示。从图 4-5 中可以清楚地观察到,该催化剂含有 Co、S、Se 元素,且各元素都能较均匀的分散在空心球外壳处,在球的中空位置处各元素含量为零,充分证明了成功制备出纳米空心球结构。

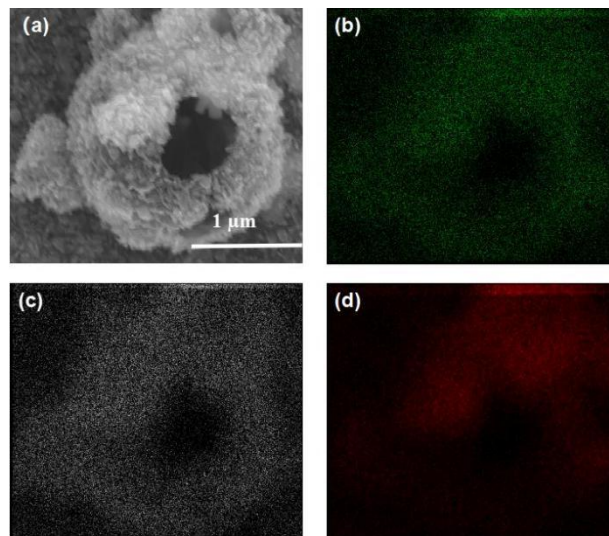


图 4-5 (a) $x=0.2$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的 SEM 图像和对应的元素映射: (b)Co 元素; (c)S 元素; (d)Se 元素

4.4.3 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XPS 分析

对制得的 CoS_2 、 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)样品进行 X 射线光电子能谱测试,结果如图 4-6 所示。图 4-6(a)为 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)的 XPS 全谱图,所有图均已使用 C 1s 作为基准峰进行荷电校正。从图 4-6(a)中可以看出该材料含有 Co、S、Se、C、O

元素。其中 O 元素来自于被吸附的氧气或者样品因长时间暴露在空气中造成的轻微氧化, C 元素是用于校正的碳。图 4-6(b-d)分别为校正后的 Co、S、Se 高分辨率谱图。从图 4-6(b)中可以观察到在 778.14 eV 和 793.62 eV 处存有两个特征峰, 分别对应于 CoS_2 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 。此外, 在 780.1 eV 和 795.8 eV 处的两个峰对应于 Co 2p 的卫星峰, 这之前报道的一致^[108]。与纯 CoS_2 相比, Se 掺杂后的 Co 2p 轨道发生位移, 意味着在引入 Se 掺杂剂后形成了新的 Co-Se 键, 进而影响 Co 的价态。在图 4-6(c)中, 对 S 2p 轨道进行分峰拟合后, 观察到在 167.3 eV 和 168.5 eV 处出现了较强的 S-O 键特征峰, 其强度高于在 163.9 eV 和 162.8 eV 处对应的 S $2p_{1/2}$ 和 S $2p_{3/2}$ 轨道特征峰^[109], 可能是因为样品长时间放置在空气中, 表面发生氧化。图 4-6(d)为 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$ 的 Se 3dXPS 谱图。由图 4-6(d)可以看出, 在结合能为 53.3 eV 和 54.1 eV 处分别对应于 Se $3d_{5/2}$ 和 Se $3d_{3/2}$, 进一步证明了 Se 元素的成功掺杂。

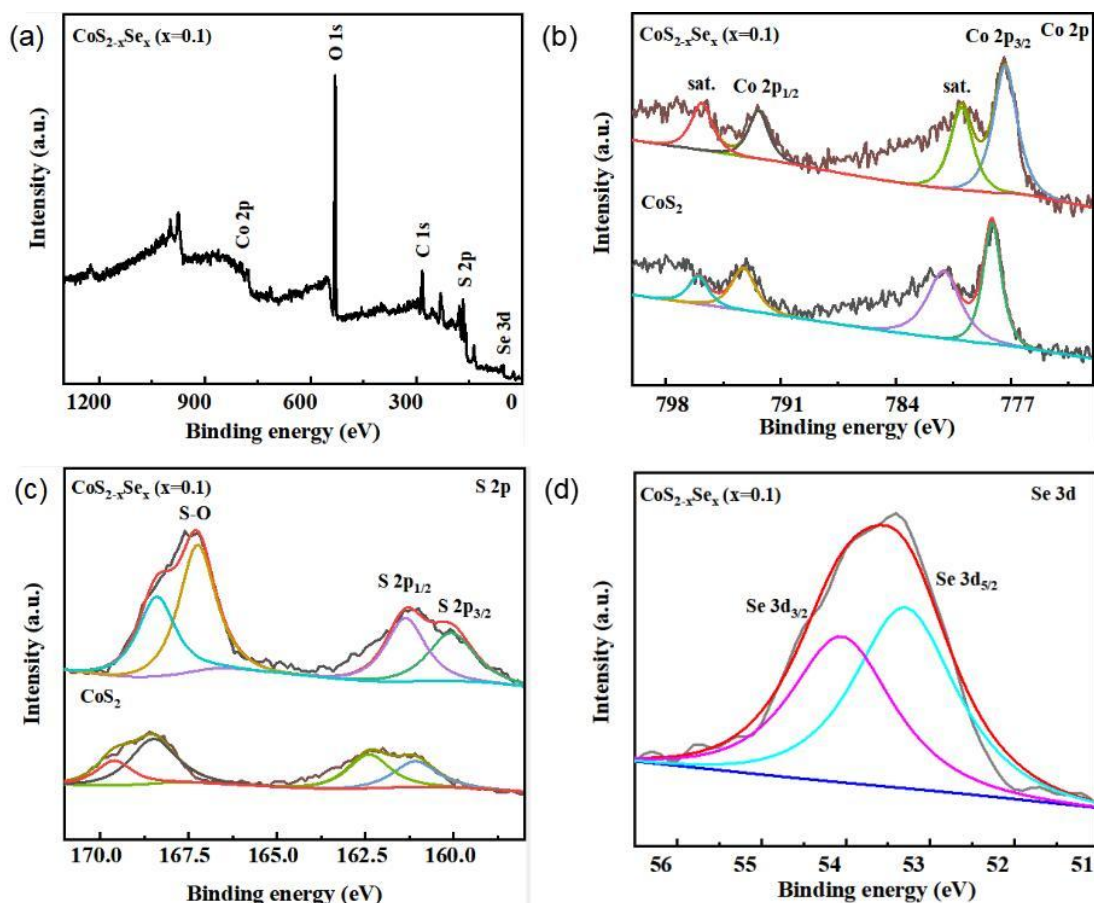


图 4-6 (a) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$ 的 XPS 全谱图以及 (b)Co 2p; (c)S 2p; (d)Se 3d 的高分辨 XPS 图

通过对以上 XRD、SEM、EDS、XPS 表征手段进行分析得出, 由水热法对 CoS_2 中的 S 元素进行部分 Se 元素取代, 通过探索最佳 Se、S 比例, 成功制备出

比表面积更大、催化活性位点更多的 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$) 析氢电催化剂, 且当 $x=0.1$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 析氢电催化剂表现出中空结构, 可有效加快电子传输速率。

4.5 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的电化学性能分析

为评估制备材料的电催化析氢性能, 在 0.5 mol 的硫酸水溶液中, 利用三电极体系对其进行测试, 结果如图 4-7 所示。图 4-7(a) 为对其进行线性扫描并通过能斯特方程 ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4} + 0.059\text{pH} + 0.652$) 转换后得到的极化曲线图。从图 4-7(a) 中可以看出, 当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0$) 的产物为纯 CoS_2 , 表现出 240 mV 的过电位, 与文献基本一致^[110]。随着 Se 元素的增加, 当 x 取 $0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 则分别需要 $188 \text{ mV}, 143 \text{ mV}, 261 \text{ mV}, 315 \text{ mV}, 509 \text{ mV}$ 的过电位来驱动相同电流。较小的过电位会消耗更少的电能, 从而产生更高的能量转换效率。由此可得, 在相同的电流密度下, $x=0.1$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的过电位远远优于纯 CoS_2 以及其它含 Se 催化剂, 说明适当的 S、Se 共掺杂能够进一步提升 Co 基硫属化合物的电催化析氢性能。从 XRD 和 XPS 中分析可能是由于 Se 原子的引入, 导致 Co 的价态发生改变, 进而影响其带隙宽度以及电导率高低。

根据 Tafel 方程 $\eta = a + b \log |j|$ (其中 η 为过电位, b 为 Tafel 斜率, j 为电流密度), 对获得的极化曲线进行线性拟合, 得到 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$) 的 Tafel 斜率图, 结果如图 4-7(b) 所示。从图 4-7(b) 中可以看出当 $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 对应的 Tafel 斜率分别为 $96.25 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}, 77.18 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}, 69.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}, 144.41 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}, 172.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}, 176.73 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。Tafel 斜率是衡量电催化析氢性能的另一项重要指标, 越小的 Tafel 斜率, 析氢反应动力学越快, 反应速率越高。Tafel 斜率同时也是催化剂的一种固有特性, 是由 HER 的限速步骤决定的。在酸性介质中, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) 的 Tafel 斜率为 $69.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 属于 Volmer step 步骤, 即处于吸附活性中心的 $\text{H}_{\text{ads}}, \text{H}_3\text{O}^+$ 和电极转移过来的电子发生反应产生氢气^[57]。由此可得, Se 掺杂可有效提升 Volmer step 反应过程中的电子转移速率, 使 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) 催化剂具有较快的析氢反应速率。基底碳纤维纸的使用不仅有效避免产物发生团聚, 为材料的生长提供有利条件, 同时碳纤维

纸的高导电性也有助于电子间的传递,加速反应进行,从而进一步提升电催化析氢活性。

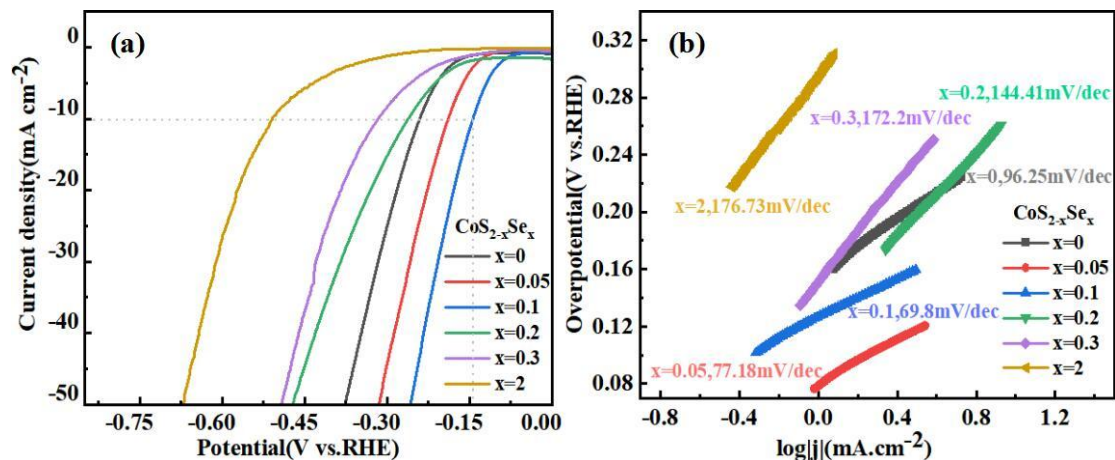


图 4-7 CoS_{2-x}Se_x(x=0、0.05、0.1、0.2、0.3、2)的(a)极化曲线图; (b)塔菲尔曲线图

对不同组份的 CoS_{2-x}Se_x(x=0、0.05、0.1、0.2、0.3、2)催化剂进行阻抗测量,通过获得催化剂表面与电解液之间的电荷转移电阻(R_{ct}),评估催化剂的电荷转移能力,对电化学阻抗谱进行等效电路拟合后结果如图 4-8 所示。从图 4-8 中可以看出当 x=0.1 时, CoS_{2-x}Se_x 具有最小的半圆直径($R_{ct}=3.17 \Omega$),越小的 R_{ct} 值,越有利于发生电荷转移。当 x 分别取 0、0.05、0.2、0.3、2 时, CoS_{2-x}Se_x 的 R_{ct} 值依次为 4.05Ω 、 5.22Ω 、 14.79Ω 、 18.01Ω 、 3.24Ω 。说明在一定条件下,适当 Se 原子的掺杂可以有效降低 CoS₂ 催化剂的电阻,进一步提高催化剂的导电性。这是由于以碳纤维纸作为基底,在经过酸处理后,其表面具有很强的亲水性,并且碳纤维纸作为碳基材料拥有良好的导电性,电子可依赖碳纤维纸的高导电能力,实现更快速的电子转移。该结果与 LSV、Tafel 斜率分析结论一致,均表明 CoS_{2-x}Se_x(x=0.1)具有最优的催化活性。

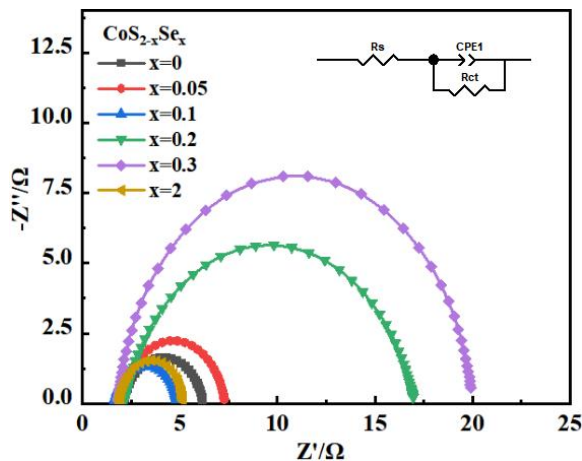


图 4-8 CoS_{2-x}Se_x(x=0、0.05、0.1、0.2、0.3、2)的阻抗谱图

为充分了解造成各材料电化学析氢性能差异的原因,通常采用循环伏安法测试双电层电容(C_{dl}),利用 C_{dl} 值与有效活性面积(ECSA)成正比的关系($ECSA = C_{dl}/C_s$, 其中 C_s 代表比电容)来确定电催化剂的有效活性面积大小。结果如图 4-9 所示。当 x 分别取 0、0.05、0.1、0.2、0.3、2 时, $CoS_{2-x}Se_x$ 对应的电化学活性面积值分别为 $0.48 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.61 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.21 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.06 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.401 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.134 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电化学活性面积越大,参与反应的活性位点数目越多,越能够加速电子间的传导。可以看出当 $x=0.1$ 时, $CoS_{2-x}Se_x$ 样品的有效电化学面积最大,主要是因为 Se 的掺杂使样品形貌由类球状转变为空心球状,空心球结构可以有效增大材料的比表面积,同时也证明出对 CoS_2 进行适当的 Se 掺杂不仅可以提升析氢动力学,减少产物团聚和降低电荷转移电阻,还可以增加产物的活性位点,加速 Volmer 步骤的进行。

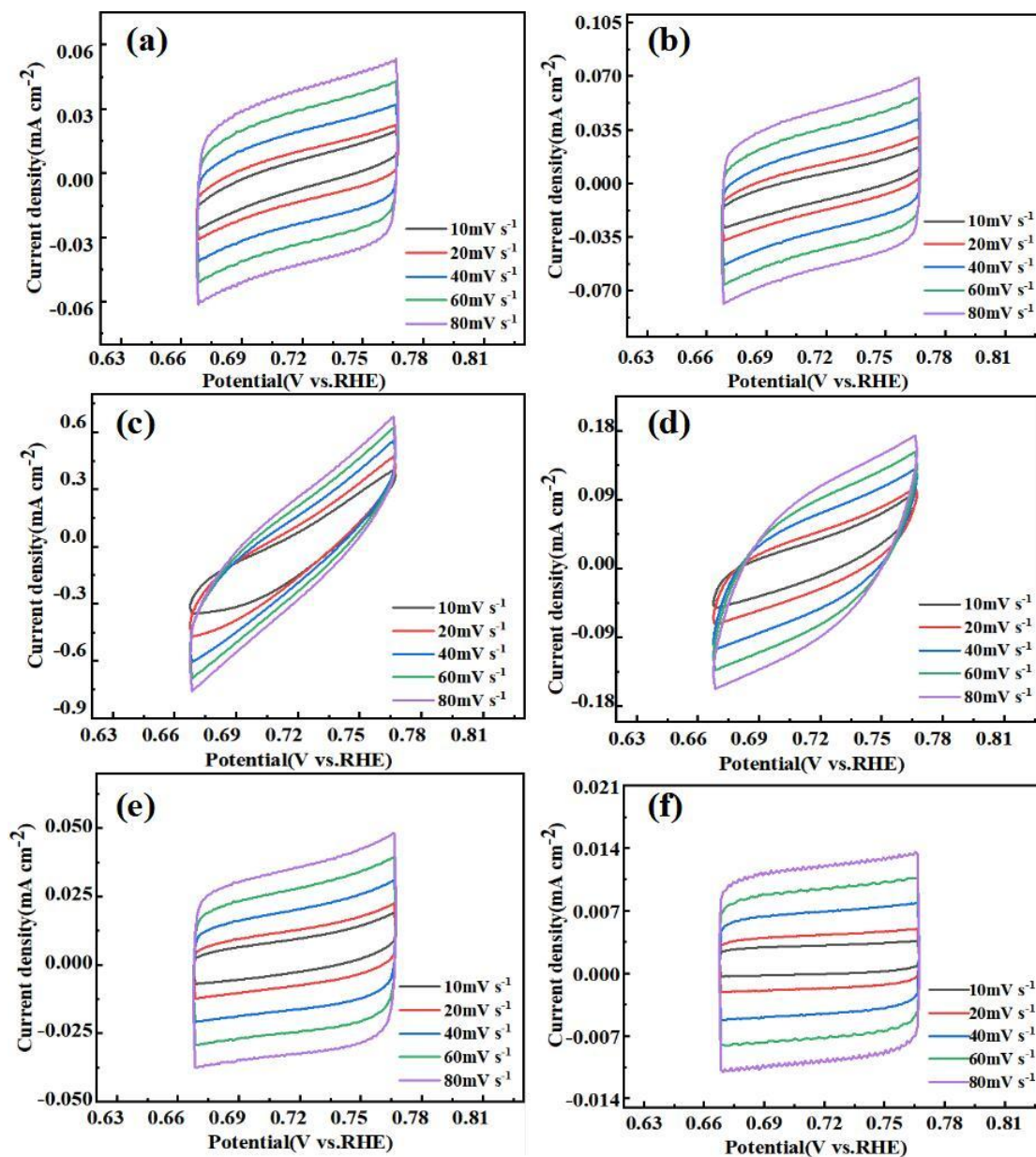


图 4-9 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 在不同扫描速率(10、20、40、60、80) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线(a) $x=0$; (b) $x=0.05$;
(c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$; (e) $x=0.3$; (f) $x=2$

此外, 材料的稳定性也是判断该催化剂是否具有实际应用潜力的重要指标, 稳定性的好坏直接决定了催化剂在电解液中长时间使用的能力。采用计时电流法对 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) 材料进行循环稳定性测试, 通过比较数千次循环伏安测试前后, 极化曲线在一定电流密度下的过电位偏移值来评估催化剂的稳定性。结果如图 4-10 所示。在 0.5 mol 的硫酸水溶液中, 通过对其进行 3000 次循环测试前后的极化曲线(vs.RHE)进行比较, 发现在 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 过电位仅有微小的变化, 表明 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) 样品具有良好的循环稳定性。图 4-10(b)中过

电位略微升高的原因可能是因为电化学测试时间较长,并且长时间暴露在空气中,表面发生氧化,使得活性位点减少,因而导致催化性能减弱。

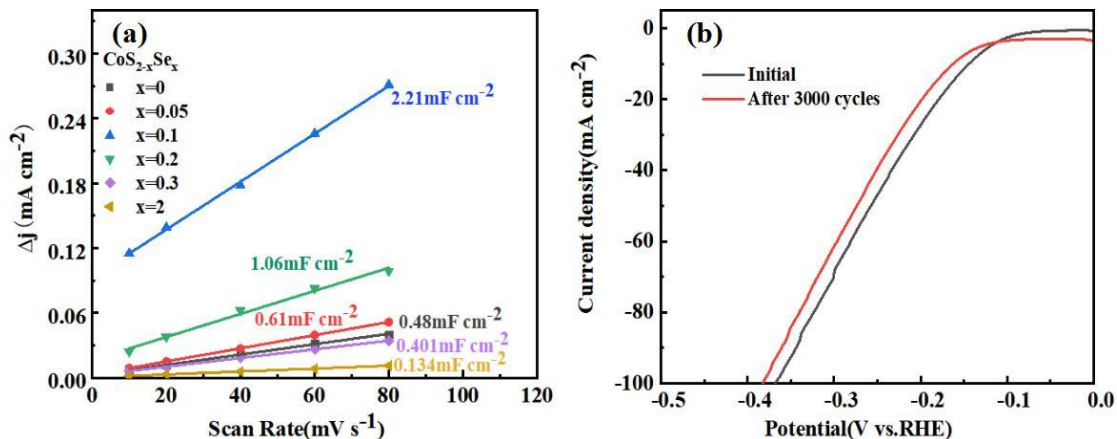


图 4-10 (a) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$)的 C_{dl} 图; (b) $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)的稳定性测试结果

4.6 本章小结

综上所述,本文旨在通过水热法,以碳纤维纸作为导电基底,通过探索最佳 S、Se 比例,获得成分可调地 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 2$)析氢电催化剂。对制得的样品进行 XRD、SEM、EDS、XPS 表征测试。结果表明, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)呈现出特有的空心球状; EDS 显示出 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)样品中含有 Co、S、Se 元素,且各元素均匀分布,说明 Se 原子已成功取代了部分 S 原子。采用三电极体系对所获得的样品进行电化学性能测试,结果表明在 0.5 mol 的硫酸水溶液, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$)的过电位为 143 mV , Tafel 斜率为 $69.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。对其进行循环稳定性测试后发现,该催化剂在循环 3000 圈后,过电位几乎没有变化,说明该催化剂具有良好的循环稳定性。该研究结果为高效电解水制氢提供了一种低成本的对策,同时也更好的促进了电催化领域的发展和应用。

第 5 章 Se 掺杂 NiS₂ 材料的制备及析氢性能的研究

5.1 引言

在上一章中,我们通过掺杂调控的方式在碳纤维纸上合成了 CoS_{2-x}Se_x(2≤x≤0) 纳米复合催化剂,并探索出最佳产氢 S、Se 比例。在各种过渡金属硫化物中, NiS₂ 因在三维结构的电子轨道上存在八个电子,十分有利于电子结构的调节,故而在电催化领域中展现出巨大的应用前景^[111]。

在过去的数年时间里,科研工作者们为开发出清洁高效,成本低廉的析氢电催化剂,对过渡金属镍基硫属化合物展开了深入的探索与研究。例如, Tang 等^[112]通过硫化 Ni(OH)₂ NA/CC 前驱体在碳布上制备出 NiS₂ 纳米片阵列,作为 3D 析氢阴极, NiS₂NA/CC 电极在中性溶液中表现出优异的析氢催化活性和稳定性,且在 10 mA·cm⁻² 电流密度下的过电位为 243 mV,经实验表明,该电极在碱性溶液中也能够充分有效工作。Guo 等^[113]通过对 Ni₂(CO₃)(OH)₂ 前驱体进行硫化,首次在柔性碳纤维纸上合成了具有草坪状的 NiS₂ 纳米线阵列,极大地降低了电极成本。在对其进行析氢性能测试后发现,在 1 mol KOH 溶液, 10 mA·cm⁻² 的电流密度下, NiS₂NWs/CFP 的 HER 过电位仅为 165 mV。此外, Yan 等^[114]通过一次水热法在碳布表面上生成 Ni(OH)₂,随后利用化学气相沉积法将 Ni(OH)₂ 在管式炉中 290 °C 条件下硫化 30 s-120 s,最终得到 NiS/Ni 析氢电极。经测试表明,所得电极在硫化保温为 120 s 时表现出最优的电催化析氢性能,即仅需 162 mV 的过电位就能驱动 10 mA·cm⁻² 的电流密度,且在长达 67000 s 的恒电流稳定性测试中,具有较好的稳定性能。

过渡金属镍基硫属化合物虽然成本低,导电性能优异,但与贵金属基相比仍有较大的差距。例如,具有较高的过电位以及较差的稳定性等。为制备出性能更加优异的析氢电催化剂, Wu 等^[115]以钼酸铵为原料,在泡沫镍上成功制备出超薄纳米片基空心 MoO_x/Ni₃S₂ 复合微球催化剂。研究表明,该材料可作为双功能非贵金属电催化剂,对析氢反应(HER)和析氧反应(OER)均表现出优异的催化活性和稳定性。由于其独特的结构特征,当在碱性电解槽的阴极侧和阳极侧用作电催

化剂时, 这些材料在电压为 1.45 V 时便可提供 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的水分解电流密度, 并且具有长达近百小时的循环稳定性能。

研究表明, 界面工程(Interface Engineering)被认为是一种有效调节材料物理化学属性的策略, 利用界面工程可以改变材料的自旋构型、电导率以及催化活性位点暴露和反应能垒, 且异质结构的形成更有利于两者间载流子的快速传输, 能够进一步提升界面反应动力学^[116]。Cheng 等^[117]采用一步毫秒激光直接写入法合成了三维自支撑的 $\text{NiS}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构, 这些结构在较宽的 pH 范围内表现出良好的析氢反应活性。在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 该材料分别在碱性和中性电解质中的过电位为 98 mV 和 159 mV。这种优异的电催化析氢性能归因于三维自支撑纳米结构的集成, 框架的高导电性以及 NiS_2 和 MoS_2 之间形成的不可计算的异质界面结构。离子掺杂同样属于界面工程, 可用于优化材料的理化性能。例如, Xu 等^[79]利用硒化在碳纤维纸上合成了高质量的 WSe_2 纳米管, 通过优化生长条件, 成功制备出三元 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 纳米管, 且可以系统地控制 S 和 Se 的组成。由碳纤维纸上生长的 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 纳米管组装成的工作电极, 具有低过电位以及高交换电流密度, 表现出优异的析氢催化性能。目前常用的制备 NiS_2 方法多为模板法或化学气相沉积法, 制作方法繁琐且困难, 因此探索简单的 NiS_2 制备方法以及如何进一步优化其性能, 对提升该类材料的催化活性具有重要的意义。

基于上章的工作基础, 本章将继续采用水热法探索 NiS_2 最佳生长温度与时间, 并在此基础上, 通过掺杂调控的方式在碳纤维纸上合成 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 2$) 催化剂, 探索 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 2$) 材料中最佳产氢 S、Se 比例(式中数字为摩尔比, 下同)。利用 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 测试方法对其进行结构表征; 采用电化学工作站对其进行电化学与循环稳定性能测试。经测试结果表明, 当 $x=0.7$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位仅为 156 mV, 与纯 NiS_2 (332 mV)相比, 电催化析氢性能有着较大的提升, 且具有良好的催化稳定性。

5.2 实验部分

5.2.1 材料的制备

(1)碳纤维纸的预处理。

将剪成 4 cm×4 cm 的碳纤维纸放入 3 mol·L⁻¹ 的硝酸水溶液中，水浴加热 3 h 后，转移到含有无水乙醇和超纯水的溶液中，超声波处理 30 min 后，置于鼓风干燥箱中烘干备用。

(2)NiS₂ 溶液制备。

采用一步水热法合成 NiS₂ 催化剂。室温条件下，称取 0.29 g 硝酸镍·六水、0.15 g 硫代乙酰胺、0.3 g 尿素分别溶解在 20 mL、10 mL、10 mL 超纯水中，随后在磁力搅拌器作用下搅拌 30 min，将其混合均匀后，再次进行磁力搅拌，直至得到稳定均一溶液。将配制好的溶液倒入聚四氟乙烯的高压反应釜内，放入处理好的碳纤维纸，分别在温度为 100 °C、120 °C、160 °C、180 °C，反应时间为 24 h 条件下进行反应。在最佳反应温度，反应时间为 8 h、12 h、24 h、48 h 条件下，继续探索生成 NiS₂ 催化剂最佳反应时间。

(3)NiS_{2-x}Se_x 溶液制备。

室温下，分别称取 0.29 g 硝酸镍，0.098 g 硫代乙酰胺，0.078 g 二氧化硒和 0.3 g 尿素，溶解在 10 mL 超纯水中。搅拌均匀后，将其混合，再次进行充分搅拌，随后转移到 80 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜内，加入处理好的碳纤维纸，置于电热鼓风干燥箱中 120 °C 反应 12 h。随炉冷却至室温后，放入离心机中进行离心操作，随后用超纯水和无水乙醇各洗涤三次，充分洗涤干净后，最后放入真空干燥箱中 60 °C 下真空干燥 48 h。

5.2.2 材料的结构表征

XRD、SEM、EDS、XPS、BET 表征的详述步骤见第三章材料的结构表征部分。

5.2.3 材料的电化学性能测试

对合成产物 NiS_{2-x}Se_x(x=0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)进行电化学性能测试。以硫酸亚汞(CHI151)作为参比电极，铂片电极为对电极，工作电极为铂片电极夹，电解液为 0.5 mol 的硫酸水溶液，将碳纤维纸用工作电极夹夹紧，并采用三电极电化学体系对其进行测试。测试前，利用循环伏安法(CV)进行扫描，以活化样品，并以扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 测定催化剂析氢过程中的线性扫描曲线；采用能斯特方程($E_{RHE}=E_{Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4}+0.059pH+0.652$)将测得的电势(vs.Hg/H₂SO₄)转化成可逆氢

电极(RHE), 以此绘制极化曲线。根据塔菲尔(Tafel)方程 $\eta=a+b\log |j|$ (其中 η 为过电位, b 为 Tafel 斜率, j 为电流密度), 对获得的极化曲线进行进一步处理, 得到 Tafel 曲线; 采用电化学阻抗谱(EIS)对电极材料进行测试, (频率范围为 0.01 Hz-100 KHz), 交变电压为 5 mV; 利用双电层电容与电化学活性面积成正比, 通过测定双电层电容值来确定电化学活性面积大小, 测试电压选取 0.54 V-0.64 V 的无氧化还原反应的非法拉第区域, 并在不同扫描速率下(10、20、40、60、80) $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 与其对应中间电位的相对电流密度值做线性曲线; 最后比较材料的极化曲线在 3000 圈 CV 测试前后 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位偏移, 以此判断催化材料的稳定性。

5.3 NiS_2 最佳反应温度与时间的确定

将配制好的 NiS_2 溶液倒入聚四氟乙烯的高压反应釜内, 在温度为 100°C 、 120°C 、 160°C 、 180°C , 反应时间为 24 h 条件下进行反应。通过对其在电化学工作站中进行电化学性能测试, 以过电位大小评估 NiS_2 最佳反应温度与时间, 过电位越小, 析氢活性越高。在最佳反应温度下, 以反应时间为 8 h、12 h、24 h、48 h 进行时间探索。图 5-1(a-b)分别为在不同反应温度与反应时间下的极化曲线图。从图 5-1(a)中可以看出, 当温度为 120°C 时, $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位最小。设置反应温度为 120°C , 将 NiS_2 溶液分别进行 8 h、12 h、24 h、48 h 水热反应。结果表明, 120°C 、12 h 是制备 NiS_2 材料的最佳反应温度与时间。

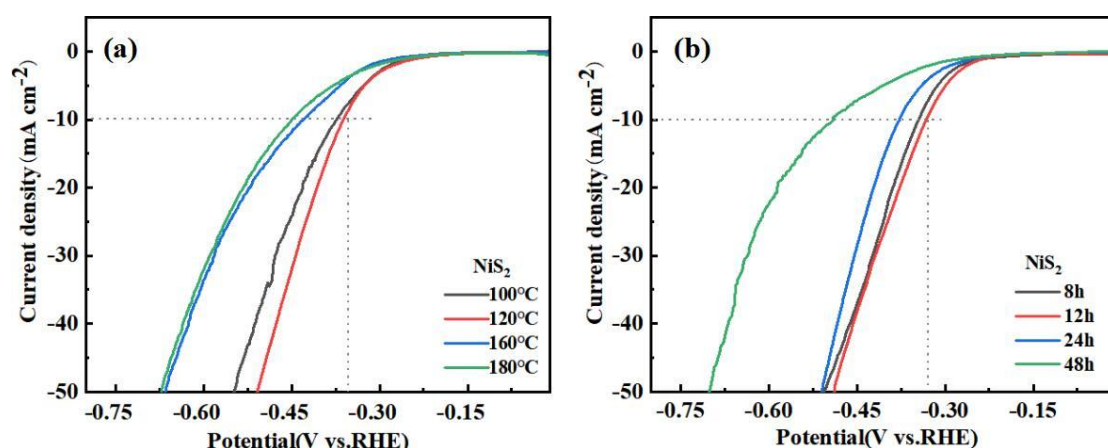


图 5-1 (a)不同温度条件下的极化曲线图; (b)不同时间条件下的极化曲线图

5.4 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的结构与形貌特性

5.4.1 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XRD 分析

利用 XRD 对样品的晶体结构进行表征, 结果如图 5-2 所示。从图 5-2 中可以看出, 当 $x=0$ 、0.1、0.3、0.5 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 在 27.2° 、 31.5° 、 35.3° 、 38.7° 、 45.3° 、 48.0° 、 53.6° 处有七个衍射峰, 分别对应于 NiS_2 (JCPDS Card No.11-0099)的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(221)和(311)晶面。说明少量 Se 元素的引入并不能改变样品的晶体结构, 表明了 Se 原子不是以硫化物的形式存在, 而是掺杂进入 NiS_2 晶格中。当 $x=0.7$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 除了在 27.2° 和 31.5° 有两处衍射峰外, 还在 33.4° 和 36.7° 处出现了两个微弱的衍射峰, 分别对应于 NiSe_2 (JCPDS Card No.41-1495)的(210)和(211)晶面。说明引入的 Se 原子除了进入 NiS_2 晶格中, 还部分生成了 NiSe_2 。随着引入 Se 原子含量的增加, 从 5-2 图中可以清楚地观察到, 当 $x=0.9$ 和 $x=2$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 均在 33.4° 和 36.7° 处出现了两个衍射峰, 且没有其它衍射峰的出现, 说明随着引入 Se 原子含量的增加, 取代 S 原子已达到饱和, 在生成物中绝大部分产物为 NiSe_2 。

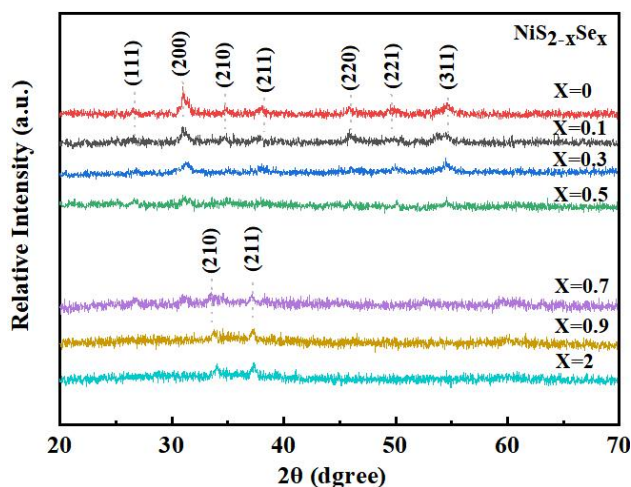


图 5-2 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0$ 、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)的 XRD 谱图

5.4.2 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 SEM 与 EDS 分析

图 5-3 为不同 S、Se 含量的 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0$ 、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)扫描电镜图。图 5-3(a)为纯 NiS_2 的 SEM 谱图, 从图 5-3(a)中可以看出 NiS_2 由相互堆叠, 尺寸大小不一的类球状组成, 产物表面粗糙, 不光滑, 且表面含有许多微小单元, 分子间发生较严重的聚集。当 x 分别为 0.1 和 0.3 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 产物由表面粗糙, 尺寸不一的类球状转变成表面光滑的小圆球, 这与具有类球状的 NiS_2 有所不同, 这种形貌的差异是由所用原料的不同产生, 说明原子半径较大的 Se

原子已成功取代原子半径较小的 S 原子，并进入 NiS_2 中，但仍产生较严重的聚集现象，可能是因为掺杂进 Se 含量较少的原因。当 $x=0.5$ 时，从 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料中可以清楚地观察到，与图 5-3(c)， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.3)$ 相比，产物的形貌几乎没有发生变化，但尺寸相对均一，且产物之间能较完整的分散开来，这也使得 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.5)$ 催化剂在电解液中进行析氢反应时能与电解液有更大的接触面积。再次增加 Se 含量到 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 材料中，产物表现为光滑且尺寸均一的小圆球。研究表明，均匀小圆球物质具有密度小，比表面积大等优点，在填充材料，药物传输，催化等领域具有潜在的应用前景^[118-120]。因此，相较于类球状的 NiS_2 ， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 具有更大的比表面积。当 $x=0.9$ 时， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 产物又出现了团聚现象，且尺寸变大，表面变得更加粗糙。这是因为随着 Se 原子的不断增加，S 原子含量不断减少，原子半径大的 Se 原子逐步取代 S 原子达到饱和，剩余的 Se 原子将和 Ni 原子反应生成其它化合物。当 $x=2$ 时， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 产物由不规则且表面为凸起的不均匀颗粒所组成。可以看出，相较于 NiS_2 ，产物的形貌发生了较大的变化，由类球状小球逐渐团聚成表面粗糙的大球，产物尺寸明显增大。

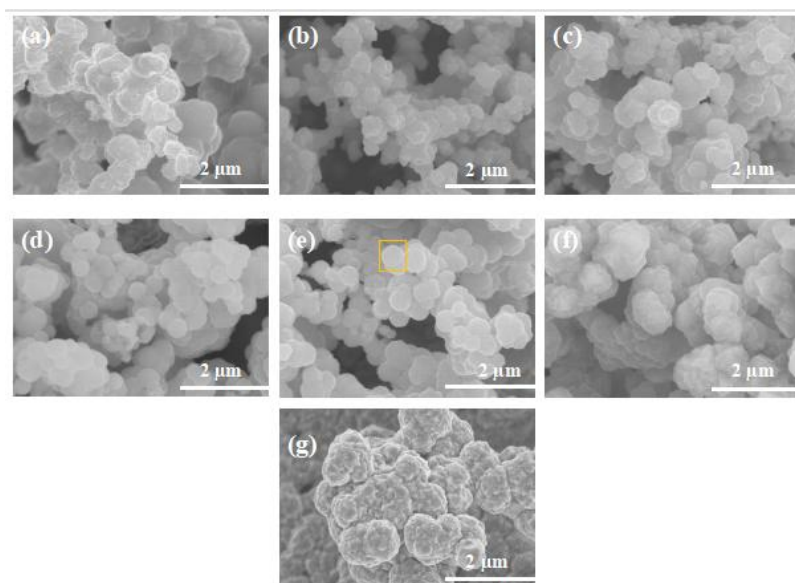


图 5-3(a) $\text{NiS}_2(x=0)$; (b) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$; (c) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.3)$; (d) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.5)$; (e) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$; (f) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.9)$; (g) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=2)$ 的 SEM 图

为判断掺杂进催化剂中的实际 Se 含量，对材料进行 EDS 测试，结果如图 5-4 所示。从图 5-4 中可以看出 Se 原子已成功掺杂进 NiS_2 中。当 x 取 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 时， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中的 Se 原子百分比分别为 4.15%、9.84%、18.58%、

29.54%、38.62%。

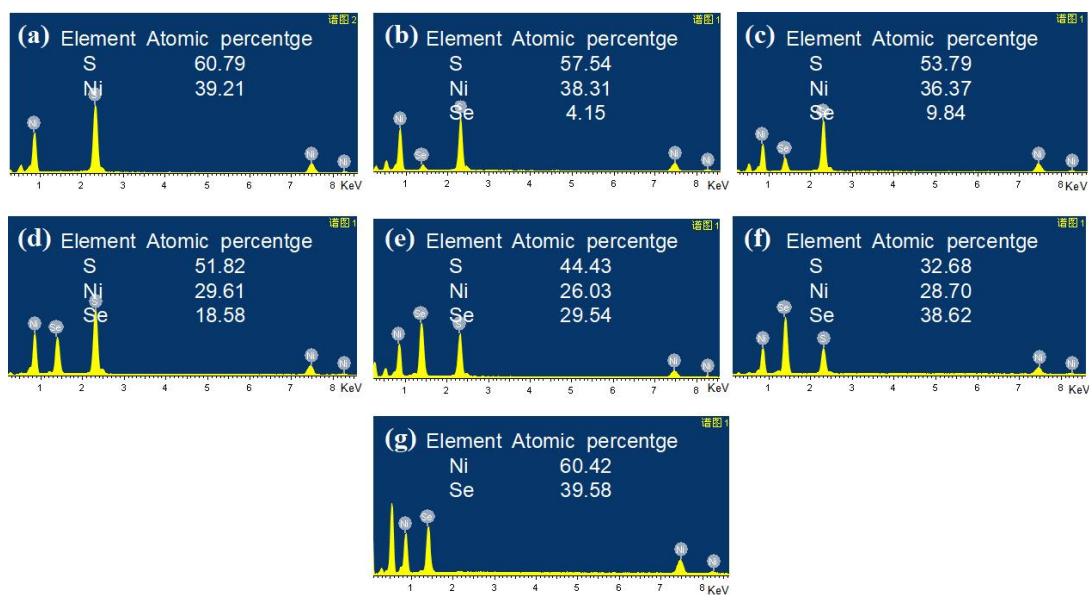


图 5-4(a) NiS_2 ($x=0$); (b) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$); (c) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.3$); (d) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.5$); (e) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$); (f) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.9$); (g) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=2$)的 EDS 能谱图片

对图 5-3(e)的均匀小圆球 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$)催化剂标注位置处进行 EDS 面扫, 即 Mapping 测试, 结果如图 5-5 所示。从图 5-5 中可以清楚地观察到, 该催化剂中含有 Ni、S、Se 元素, 且各元素都能均匀分布, 从而证明出 Se 元素已成功掺杂进 NiS_2 材料中。

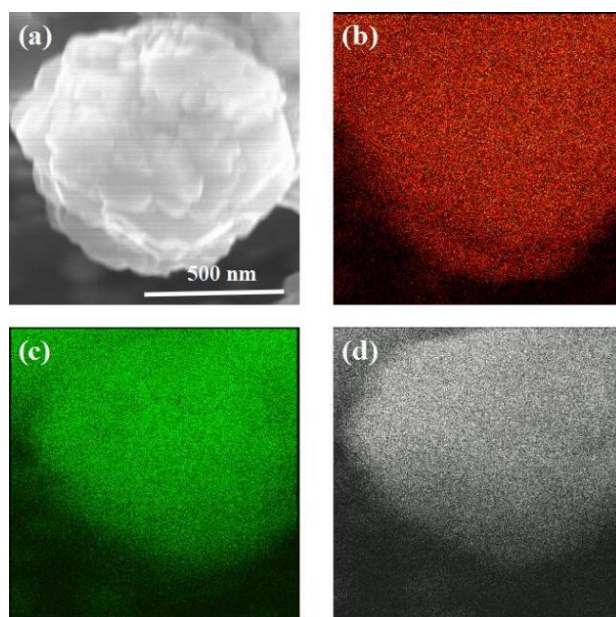


图 5-5 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$)的 SEM 图像和对应的元素映射:

(b)Ni 元素; (c)S 元素; (d)Se 元素

5.4.3 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料的 XPS 图分析

采用 XPS 对 NiS_2 、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$) 材料的化学结构和元素化学态进行表征, 结果如图 5-6 所示。图 5-6(a) 为 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的全谱图, 表明该纳米复合物主要含有 Ni、S、Se、C、O 元素, 在这些元素中, 其中 C 元素的特征峰是由 XPS 仪器自身引起的, 而 O 元素存在的原因可能为在测试过程中样品表面氧化所产生。在图 5-6(b) 中, 结合能在 873.8 eV 和 856.2 eV 的峰分别与 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 相对应^[121]。此外, 在 Ni 2p 光谱中可以观察到两个卫星峰: 一个在 861.2 eV 处, 属于 Ni 2p_{3/2}, 另一个在 879.2 eV 位置上, 属于 Ni 2p_{1/2}。在 S 2p 的精细谱中, 当结合能为 162.5 eV、163.4 eV 时, 分别对应于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}, 表明 S-S 键在 NiSSe 中的参与, 在 168.6 eV 处看到尖锐的卫星峰可能归因于 SO_4^{2-} 或类似亚硫酸盐的物种^[122]。图 5-6(d) 为 Se 3d 谱图, 在结合能为 55.98 eV 和 55.17 eV 处对应于 Se^{2-} 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2}, 在 59.14 eV 处出现尖锐的卫星峰, 表明存在硒-氧键结构, 可能是由于硒物种的表面氧化所导致^[123,124]。

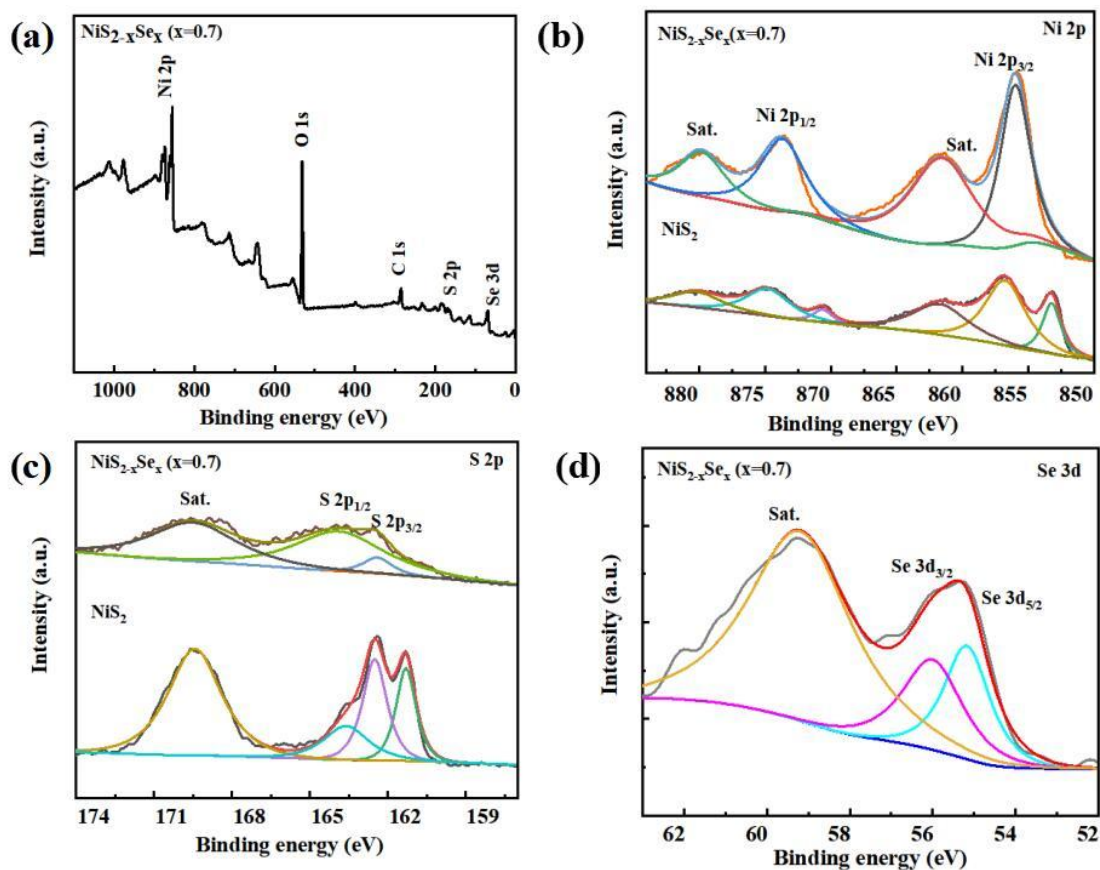


图 5-6 (a) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$) 的 XPS 全谱图以及 (b) Ni 2p、(c) S 2p、(d) Se 3d 的高分辨 XPS 图

5.4.4 NiS_{2-x}Se_x 材料的 BET 图分析

图 5-7 为 NiS₂、NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线。采用 BET 方法计算得到 NiS₂、NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)材料的比表面积分别为 0.4574 m²·g⁻¹、65.242 m²·g⁻¹。从 N₂ 吸附-脱附曲线中可以看出, NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)的吸附等温线为 IV 型吸附等温线, 曲线上有一个滞后环, 是典型的介孔结构吸附-脱附等温线。滞后环的产生主要是因为毛细管凝聚作用使 N₂ 分子在低于常压下冷凝, 便产生了滞后效应, 从而导致吸附曲线和脱附曲线不相重合。此外, 从孔径分布图中可以得出, NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)相较于 NiS₂ 出现了大量的介孔。

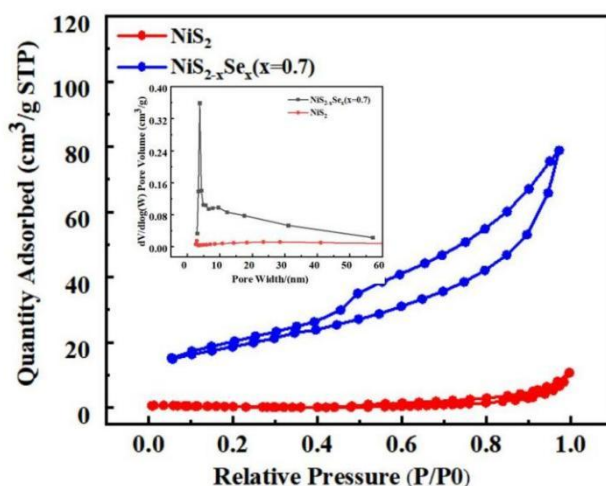


图 5-7 NiS₂、NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)样品的吸附-脱附等温线, 内附图为孔径分布图

通过对以上 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 表征手段进行分析得出, 由水热法对 NiS₂ 中的 S 元素进行部分 Se 元素取代, 通过探索最佳 Se、S 比例, 成功制备出比表面积更大、催化活性位点更多的 NiS_{2-x}Se_x(x=0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)析氢电催化剂, 且当 x=0.7 时, NiS_{2-x}Se_x 析氢电催化剂表现出均一小圆球状。

5.5 NiS_{2-x}Se_x 材料的电化学性能分析

为验证元素掺杂对材料电催化析氢性能的影响, 对 NiS_{2-x}Se_x(x=0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)催化剂在三电极体系水溶液中进行室温测试, 结果如图 5-8 所示。图 5-8(a) 为对其进行线性扫描并通过能斯特方程 ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4} + 0.059\text{pH} + 0.652$) 转换后得到的极化曲线图。从图 5-8(a) 中可以看出, 当 x=0 时, NiS₂ 在 10 mA·cm⁻² 条件下的过电位为 332 mV, 从图 5-3(a)

中可以清楚地观察到, 该材料发生了较严重的团聚现象, 因而可提供反应的活性位点数目较少。相反, 当 $x=0.7$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 仅需 156 mV 便能驱动 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 远远超过了 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1, 300 \text{ mV})$ 、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.3, 262 \text{ mV})$ 、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.5, 195 \text{ mV})$ 、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.9, 285 \text{ mV})$ 、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=2, 436 \text{ mV})$ 。对于 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 材料电催化析氢性能显著提高的原因可能是原子半径较大的 Se 原子部分取代了原子半径较小的 S 原子, 使得材料表面形貌发生变化。从图 5-3(a)中可以看出, 当 $x=0.7$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 表现为尺寸均一的圆球状。小尺寸的形成有助于电子间的传输以及活性位点数目的提高, 同时量子尺寸效应会使纳米粒子在磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性有着显著的不同。例如, 高的光学非线性, 特异的催化和光催化性, 强氧化还原性等^[125]。因此, 在 $x=0.7$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料显示出优异的析氢催化活性。当 $x=2$ 时, 产物只有 NiSe_2 , 通过进行电化学性能测试后发现, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=2)$ 的过电位为 436 mV, 远远大于 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$, 说明对于 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 生成产物中的部分 NiSe_2 并不能提高电催化析氢性能, 从而更有效地证明出成功合成了 Se 部分取代 S 的 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 析氢电催化剂。

Tafel 斜率曲线图可以揭示 HER 动力学和速率确定步骤, 通过检测电流密度与过电位之间的依赖关系, 即塔菲尔曲线, 进一步探讨催化剂的析氢动力学演化^[126]。从图 5-8(b)中可以看出, 当 x 分别为 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下对应的 Tafel 斜率依次为 $94.68 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $98.46 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $87.15 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $78.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $75.39 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $101.27 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $164.05 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 较低的 Tafel 斜率意味着更快的催化反应动力学。在所有制备的样品中, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 电催化剂的 Tafel 斜率仅为 $75.39 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 属于 Volmer 步骤^[127], 说明 Se 原子的适当引入可以有效降低 Tafel 斜率, 进而拥有更快的析氢反应动力学。

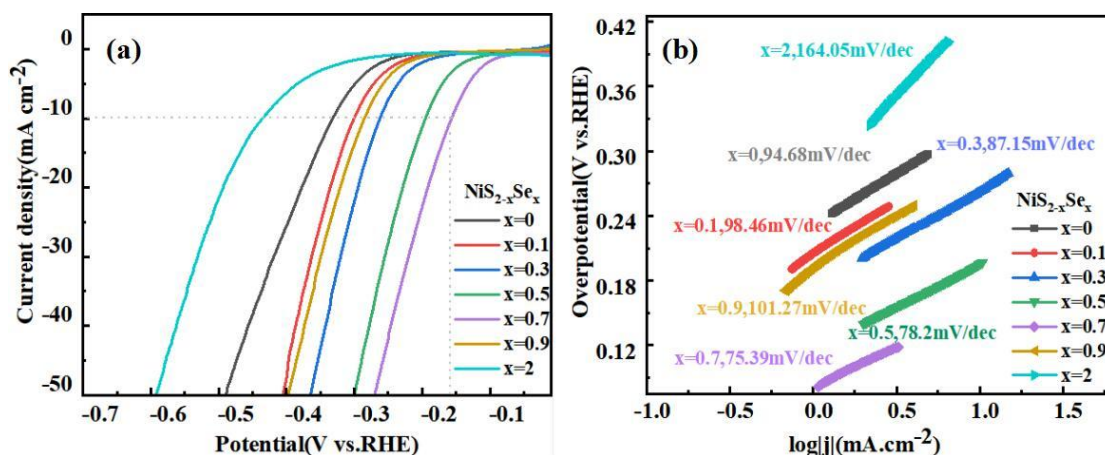


图 5-8 NiS_{2-x}Se_x (x=0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)的(a)极化曲线图；(b)塔菲尔曲线图

事实上，我们探究了含有不同 Se 掺杂量 NiS_{2-x}Se_x(x=0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)催化剂的析氢性能。由图 5-8 的极化曲线和 Tafel 斜率曲线图可得，在相同的电流密度下，NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)需要的过电位最小，整体上表现出优越的析氢活性，且拥有最小的 Tafel 斜率值。这表明 NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)在发生 HER 时具有更快的反应动力学，与之前报道过的过渡金属镍基硫属化合物析氢性能相比(表 5-1)，NiS_{2-x}Se_x(x=0.7)拥有良好的析氢催化活性。

表 5-1 不同镍基硫属化合物电催化析氢性能比较

Catalyst	$\eta = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (mV)	Tafel Slope (mV $\cdot$ dec ⁻¹) 1)	Reference	Solution
NiS ₂	454	128	[128]	1.0 M KOH
NiS _{x-3}	221	101	[129]	0.5 M H ₂ SO ₄
Ni ₃ S ₂ /Ni	279	190	[130]	0.1 M NaOH
NiS/Ni	162	74	[131]	1.0 M KOH
NiS _{2-x} Se _x (x=0.7)	156	75.39	本文	0.5 M H ₂ SO ₄

在电化学过程中，阻抗对催化反应有着很大的影响。电化学阻抗谱(EIS)可用来比较电催化剂的电荷转移能力，这对催化性能的分析非常有帮助。对合成的 NiS_{2-x}Se_x(x=0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2)催化剂进行阻抗测试，随后对所获得的奈奎斯特图进行等效电路拟合，结果如图 5-9 所示。R_s作为串联电阻，CPE 为恒相元件，从电极到电解质的电荷转移电阻表示为 R_{ct}，半圆直径越小，R_{ct}值越小^[132]。从图 5-9 中可以看出，当 x=0.7 时，NiS_{2-x}Se_x表现出最小的奈奎斯特半圆，

说明 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 在 HER 过程中具有最低的电荷转移电阻和最快的电子转移速率^[133], 表明 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 催化剂中 Se 原子的引入可以有效降低 NiS_2 电阻, 同时这也证明了 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 具有比其它催化剂更好的电荷转移性能。

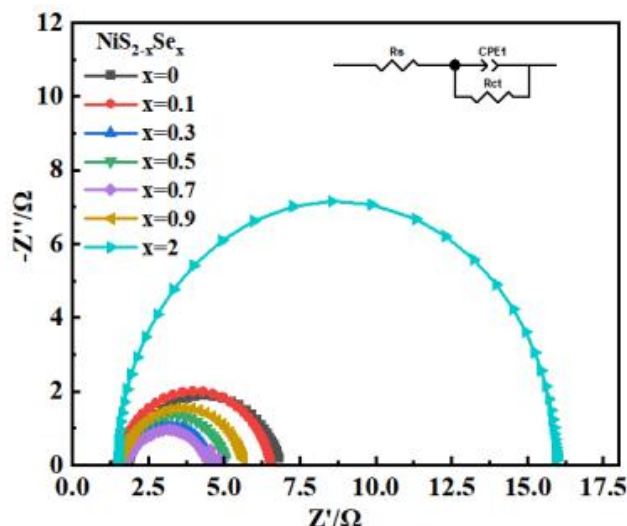


图 5-9 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 2)$ 的阻抗谱图

为了更好地了解材料的 HER 性能趋势和内在活性, 我们还应考虑每种催化剂的电化学活性表面积(ECSA)。由于直接测量绝对 ECSA 具有挑战性, 因此基于测量非法拉第势区双层电容, 推导出一种广泛采用的相对测量 ECSA 的方法。一般认为, 双电层电容(C_{dl})与 ECSA 成线性正比关系, 可通过计算 C_{dl} 值来推算 ECSA 的大小^[134]。通过绘制不同扫描速率与其相对应中间电位的相对电流密度值做线性曲线, 曲线斜率即为双电层电容值^[135], 结果如图 5-10 所示。从图 5-10(i) 中可以得出当 x 分别为 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、2 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 对应的电化学活性面积依次为 $0.24 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.62 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.27 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $15.46 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $19.28 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.64 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.19 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从 C_{dl} 值的变化趋势可以得出对 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 2)$ 析氢电催化剂, 适当的 S、Se 比例有利于增强材料的电化学活性面积。其中当 $x=0.7$ 时, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂的 C_{dl} 值最高, C_{dl} 值的上升同时也表明该材料中产生了较多的催化活性位点。

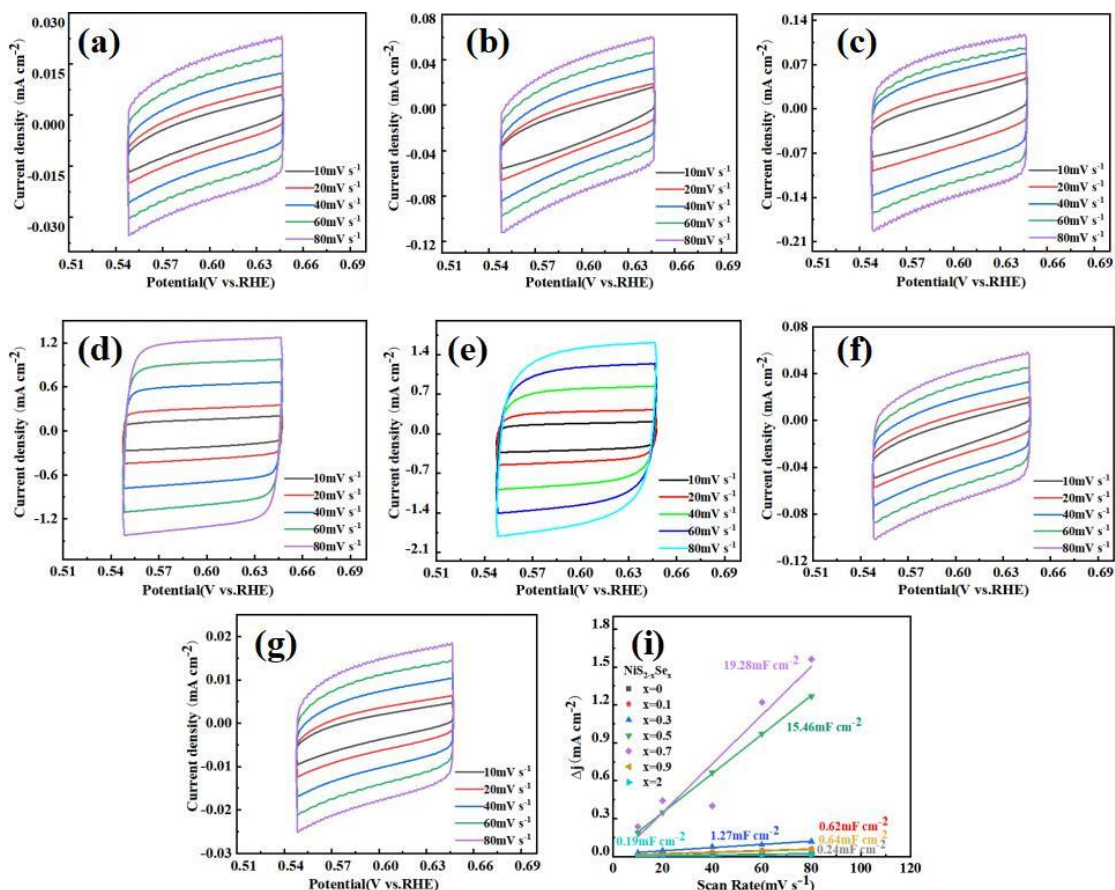
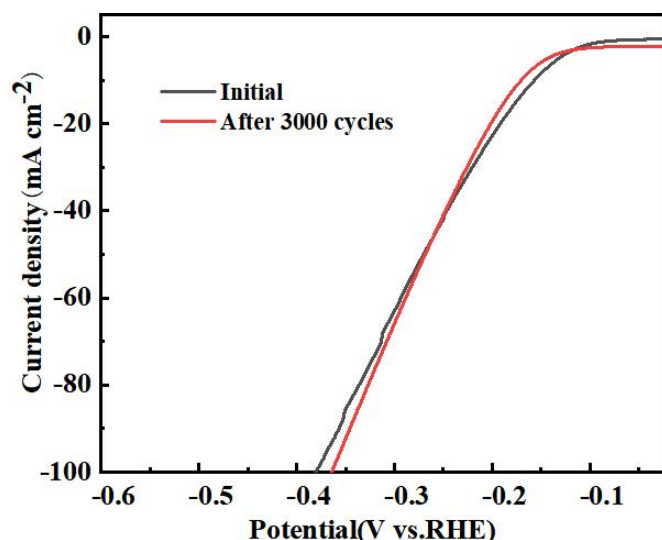


图 5-10 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 在不同扫描速率(10、20、40、60、80) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线和 C_{dl} 图(a) $x=0$;

(b) $x=0.1$; (c) $x=0.3$; (d) $x=0.5$; (e) $x=0.7$; (f) $x=0.9$; (g) $x=2$; (i) C_{dl} 图

催化剂的稳定性也是判断催化性能优劣的重要指标, 稳定性的好坏直接决定了催化剂在电解液中长时间使用的能力。对性能最优的 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$) 催化剂在 0.5 mol 的硫酸电解液中进行循环稳定性测试, 比较在经过 3000 圈 CV 循环扫描后的 LSV 曲线变化, 结果如图 5-11 所示。从图 5-11 中可以看出 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$) 催化剂在经过 3000 圈循环测试后, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位几乎没有发生变化。由此表明, 该催化剂可在酸性条件下进行长时间的析氢催化反应, 并且保持优异的催化活性。

图 5-11 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$) 的稳定性测试结果

5.6 本章小结

在本章内容中，通过水热法探索了 NiS_2 最佳生长温度与时间，并在此基础上以碳纤维纸作为导电基底，继续采用水热法探索 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 材料中最佳产氢 S、Se 比例，以此获得成分可调地 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 2$) 析氢电催化剂。对制得的样品进行 XRD、SEM、EDS、XPS、BET 表征测试。采用三电极体系对所获得的样品进行电化学性能测试。结果表明，在 0.5 mol 的硫酸水溶液， $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下， $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.7$) 催化剂的过电位为 156 mV，Tafel 斜率为 $75.39 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ，在对其进行循环稳定性能测试后发现，该催化剂在循环 3000 圈后，过电位几乎不发生变化，仍表现出优异的催化稳定性。该工作通过水热法来控制产物中 S 与 Se 物质的量比例，在碳纤维纸上合成了不同成分的 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 2$) 催化剂，并通过电解水析氢性能和循环稳定性能测试，揭示了阴离子掺杂后，成分变化对催化剂析氢性能的影响规律，证实了阴离子掺杂是提升该类催化剂活性的有效途径。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本论文意在解决因过渡金属硫化物存在的本征活性位点少、导电性差，进而导致析氢催化活性较低的问题。通过阴离子掺杂，设计和调控过渡金属硫化物的晶体结构，探索最佳掺杂量，并研究其电催化析氢性能。选取具备特殊电子结构的过渡金属硫化物 MX_2 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni ； $\text{X}=\text{S}$) 进行 Se 原子掺杂，通过水热法将 Se 原子以部分取代 S 原子的方式进入 MX_2 化合物中。为了与其它硫属化合物进行对比，还对稀土硫化物 La_2S_3 同样进行了 Se 原子的掺杂。通过对其进行形貌、物相、元素组成、电催化等性能的研究，对元素的掺杂浓度、基底与催化剂的相互影响进行讨论，并进一步了解了元素掺杂以及形貌结构对催化剂性能的影响机制。主要研究结论如下。

(1) 采用水热法探索 La_2S_3 最佳反应温度与时间。基于此，在碳纤维纸(CFP)上制备 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) 催化剂，通过调控 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂中 Se 与 S 物质的量，寻找最佳产氢 S、Se 比例。通过对其进行表征测试，确定 Se 原子能以部分取代 S 原子的方式进入催化剂中，实现对 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) 成分上的调控。通过 SEM 发现，当 $x=0.2$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 出现由纳米片构成的纳米花状。相较于板块状的 La_2S_3 ，片状材料更能增加材料的比表面积，使催化活性位点增多。在酸性介质中对生成的 $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂进行析氢性能的考察研究。结果表明，在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处，当 $x=0.2$ 时， $\text{La}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ 催化剂在 0.5 mol 的硫酸水溶液中，过电位为 250 mV (vs. RHE)、Tafel 斜率为 $62.23 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ，电荷转移电阻为 4.5Ω ，电化学活性表面积为 $192.5 \text{ uF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，且在经过 3000 圈循环伏安(CV)测试后，过电位仅增加了 23 mV ，具有优异的电催化析氢性能。

(2) 采用水热法探索 CoS_2 最佳反应温度与时间。基于此，在碳纤维纸(CFP)上制备 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) 催化剂，通过调控 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂中 Se 与 S 物质的量，寻找最佳产氢 S、Se 比例。通过对其进行表征测试，确定 Se 原子能以部分取代 S 原子的方式进入催化剂中，实现对 $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) 成分上的调控。相较于类球状的 CoS_2 ，当 $x=0.1$ 时， $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 出现中空结构，且在 0.5 mol 的硫酸水溶液

下对其进行电化学性能测试。结果表明, 当 $x=0.1$ 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂 Tafel 斜率为 $69.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 且仅需要 $143 \text{ mV}(\text{vs.RHE})$ 就能驱动 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的电流密度, 远远超过了纯 $\text{CoS}_2(240 \text{ mV})$ 。此外, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.1)$ 材料的电荷转移电阻(R_{ct})为 3.17Ω , 电化学活性表面积为 $2.21 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并表现出出色的长期稳定性, 即在经过 3000 圈循环伏安(CV)测试后, 过电位几乎没有发生变化。

(3) 采用水热法探索 NiS_2 最佳反应温度与时间。基于此, 在碳纤维纸(CFP)上制备 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 催化剂, 通过调控 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 催化剂中 Se 与 S 物质的量, 寻找最佳产氢 S、Se 比例。通过对其进行表征测试, 确定 Se 能以部分取代 S 的方式进入催化剂中, 从而实现对 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(0 \leq x \leq 2)$ 成分上的调控, 与类球状的 NiS_2 相比, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 表现为小圆球结构, 且尺寸大小均匀。小尺寸效应以及微球结构的形成有利于增加材料的比表面积, 促进电子传输速率。经电化学测试表明, 在 0.5 mol 的硫酸水溶液, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x(x=0.7)$ 催化剂的过电位为 $156 \text{ mV}(\text{vs.RHE})$, 与纯 $\text{NiS}_2(332 \text{ mV})$ 相比, 性能有着较大的提升。在对其进行循环稳定性测试后发现, 该催化剂表现出优异的催化稳定性。

6.2 展望

本文以二维过渡金属硫化物为研究对象, 通过掺杂调控手段构建新型纳米材料, 从而达到增加其析氢催化活性的目的。过渡金属硫化物因资源丰富、廉价易得, 被认为是很好的贵金属催化剂的潜在替代品。虽然本论文的研究成果能有效改进过渡金属硫化物的电催化析氢性能, 但没能对催化剂的反应机理进行计算研究。为更进一步对材料进行结构和电子方面的调控, 还需在未来的研究中考虑以下两个方面。

(1) 为设计和开发出更具针对性和合理性的析氢电催化剂, 需将理论计算研究与实验工作更好得结合。DFT 作为一种强大的计算工具可用来揭示不可见的电化学过程, 有助于更进一步的研究电催化反应机理。同时, DFT 的计算结果还可用于对材料进行结构和电子方面的调控, 进而设计出更高活性的析氢电催化剂。

(2) 对于改进的过渡金属硫化物析氢电催化剂, 与工业上应用的 Pt 等贵金属基进行相比, 其析氢性能仍存有一定的差距, 尤其是经过较长时间的测试后, 生

长在碳纸上的催化剂会产生剥落，不能较稳定地存于碳纸表面。如何在碳纸上设计出更稳定的析氢电催化剂，还需要进一步探究。

参考文献

- [1] 张治栋, 张凯. 市场化, 增长目标约束与城市环境污染[J]. 华东经济管理, 2023, 37(01): 62-72.
- [2] 马丽梅, 史丹, 裴庆冰. 国家能源低碳转型与可再生能源发展: 限制因素, 供给特征与成本竞争力比较[J]. 经济社会体制比较, 2018, (05): 70-79.
- [3] 黄震, 谢晓敏, 张庭婷. “双碳”背景下我国中长期能源需求预测与转型路径研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(6): 8-18.
- [4] 刘华军, 石印, 郭立祥, 等. 新时代的中国能源革命: 历程、成就与展望[J]. 管理世界, 2022, 38(7): 6-23.
- [5] 岳立, 曹雨暄, 王宇. 能源政策的区域碳减排效应[J]. 资源科学, 2022, 44(6): 1105-1118.
- [6] 薛英岚, 张静, 刘宇, 等. “双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图[J]. 科学, 2022, 43(10): 4392-4400.
- [7] 胡鞍钢. 中国实现 2030 年前碳达峰目标及主要途径[J]. 北京工业大学学报(社会科学版), 2021, 21(3): 1-15.
- [8] 王永中. 碳达峰、碳中和目标与中国的新能源革命[J]. 社会科学文摘, 2022, 73(01): 5-7.
- [9] Wang Y, Liu X, Liu J, etc. Carbon quantum dot implanted graphite carbon nitride nanotubes: excellent charge separation and enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(20): 5867-5873.
- [10] Li Y, Yin K, Wang L, etc. Engineering MoS₂ nanomesh with holes and lattice defects for highly active hydrogen evolution reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 537-544.
- [11] Hrabovsky M, Hlina M, Kopecky V, etc. Steam plasma methane reforming for hydrogen production[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2018, 38(4): 743-758.
- [12] Matamba T, Lglauer S, Keshavarz A. A progress insight of the formation of

hydrogen rich syngas from coal gasification[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 105: 81-102.

[13] Rosen M A. Recent Advances in Hydrogen Production from Biomass[J]. Biofuels, 2017, 8(6): 633-633.

[14] Tenhumberg N, Buker K. Ecological and Economic Evaluation of Hydrogen Production by Different Water Electrolysis Technologies[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2020, 92(10): 1586-1595.

[15] 陈健, 卜令兵. “碳中和”目标下分布式制氢技术优选[J]. 天然气工业, 2022, 42(4): 180-186.

[16] Chaubey R, Sahu S, James O O, etc. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 23: 443-462.

[17] Jun C, Hong M Y. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(3): 390-394.

[18] Balat M. Hydrogen in Fueled Systems and the Significance of Hydrogen in Vehicular Transportation[J]. Energy Sources Part B Economics Planning and Policy, 2007, 2(1): 49-61.

[19] Muradov N Z, Veziroglu T N. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(3): 225-237.

[20] Zhu J, Hu L, Zhao P, etc. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles[J]. Chemical Reviews, 2019, 120(2): 851-918

[21] Li C, Baek J B. Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction[J]. ACS Omega, 2020, 5(1): 31-40.

[22] Levie R D. The electrolysis of water[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 476(1): 92-93.

[23] Santos D M F, Sequeira C A C, Figueiredo J L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis[J]. Química Nova, 2013, 36(8): 1176-1193.

[24] Paidar M, Fateev V, Bouzek K. Membrane electrolysis—History, current status

- and perspective[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209: 737-756.
- [25] Stoney G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1909, 82(553): 172-175.
- [26] Kreuter W, Hofmann H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23(8): 661-666.
- [27] Pletcher D, Walsh F C. *Industrial electrochemistry*[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] Yu Z Y, Duan Y, Feng X Y, etc. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): 2007100.
- [29] You B, Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting[J]. *Accounts of chemical research*, 2018, 51(7): 1571-1580.
- [30] Zahra R, Pervaiz E, Yang M, etc. A review on nickel cobalt sulphide and their hybrids: Earth abundant, pH stable electro-catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(46): 24518-24543.
- [31] Strmcnik D, Uchimura M, Wang C, etc. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 300-306.
- [32] Conway. B. E, Tilak. B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22–23): 3571-3594.
- [33] Sheng W, Myint M N, Chen J G, etc. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1509-1512.
- [34] Anantharaj S, Kundu S. Do the Evaluation Parameters Reflect Intrinsic Activity of Electrocatalysts in Electrochemical Water Splitting?[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1260-1264.
- [35] Ding Q, Song B, Xu P, etc. Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical

Hydrogen Generation Using MoS_2 and Related Compounds[J]. Chem, 2016, 1(5):699-726.

[36] Skulason E, Tripkovic V, Bjorketun M E, etc. Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations[J]. The journal of physical chemistry, C. Nanomaterials and interfaces, 2010, 114(42):18182-18197.

[37] Niu H J, Chen H Y, Wen G L, etc. One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional hollow Pt Cu alloyed dodecahedron nanoframes with excellent electrocatalytic performances for hydrogen evolution and oxygen reduction[J]. Journal of colloid and interface science, 2019, 539: 525-532.

[38] Hu C G, Dai L M. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrocatalysis beyond the ORR[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(39): 11736-11758.

[39] Gao K, Wang B, Tao L, etc. Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping[J]. Advanced Materials, 2019, 31(13): 1805121.1-1805121.11.

[40] Chen Y, Ji S, Chen C, etc. Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications[J]. Joule, 2018, 2(7): 1242-1264.

[41] Li D J, Maiti U N, Lim J, etc. Molybdenum Sulfide/N-Doped CNT Forest Hybrid Catalysts for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction[J]. Nano Letters, 2014, 14(3): 1228-1233.

[42] Huang H W, Hyeonjung J, Hyunwoo J, etc. Design of grain boundary enriched bimetallic borides for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 12697.

[43] Li H, Wen P, Li Q, etc. Earth-Abundant Iron Diboride(FeB_2) Nanoparticles as Highly Active Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(17): 1700513.

[44] Suen N T, Hung S F, Quan Q, etc. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2): 337-365.

- [45] Li Y H, Liu P F, Pan L F, etc. Local atomic structure modulations activate metal oxide as electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic water[J]. 2015, 6(1): 8064
- [46] Guo Z G, Wang X F, Yang F S, etc. Synergistic effect of Co and Fe bimetallic oxides/hydroxides composite structure as a bifunctional electrocatalyst for enhancing overall water splitting performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 895: 162614.
- [47] Hu E, Feng Y, Nai J, etc. Construction of hierarchical Ni–Co–P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(4): 872-880.
- [48] Sun H, Xu X, Yan Z, etc. Porous Multishelled Ni₂P Hollow Microspheres as an Active Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(19): 8539–8547.
- [49] Chen W X, Pei J J, He C T, etc. Rational Design of Single Molybdenum Atoms Anchored on N-Doped Carbon for Effective Hydrogen Evolution Reaction.[J]. Angewandte Chemie, 2017, 56: 16086-16090.
- [50] Mak K F, Lee C, Hong J, etc. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor [J]. Physical Review Letters, 2010, 105(13): 136805.
- [51] Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9451-9469.
- [52] Jaramillo T F, Jorgensen K P, Bonde J, etc. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts[J]. Science, 2007, 317(5834): 100-102.
- [53] Morales-Guio C G, Hu X. Amorphous Molybdenum Sulfides as Hydrogen Evolution Catalysts[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(8): 2671-2681.
- [54] Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke B N, etc. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis[J]. Nature materials, 2012, 11(11): 963-969.
- [55] Zhang J, Wang T, Liu P, etc. Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(9): 2789-2793.

- [56] Miao R, Dutta B, Sahoo S, etc. Mesoporous iron sulfide for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13604-13607.
- [57] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, etc. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [58] Meng Y, Song W, Huang H, etc. Structure–property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(32): 11452-11464.
- [59] Yan D, Li Y, Huo J, etc. Defect Chemistry of Nonprecious-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1606459.1-1606459.20.
- [60] Yu Z Y, Duan Y, Liu J D, etc. Unconventional CN vacancies suppress iron-leaching in Prussian blue analogue pre-catalyst for boosted oxygen evolution catalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2799.
- [61] Chen W, Zhou Y, Wang L, etc. Molecule-Doped Nickel Oxide: Verified Charge Transfer and Planar Inverted Mixed Cation Perovskite Solar Cell[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1800515.1-1800515.9.
- [62] Kim J S, Kim B, Kim H, etc. Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(11): 1702774.
- [63] Dinh C T, Jain A, de Arquer, F. P G, etc. Multi-site electrocatalysts for hydrogen evolution in neutral media by destabilization of water molecules[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(2): 107-114.
- [64] Faber M S, Dziedzic R, Lukowski M A, etc. High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS₂) micro-and nanostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28): 10053-10061.
- [65] Gong M, Li Y, Wang H, etc. An advanced Ni–Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(23): 8452-8455.

- [66] Wang J, Xu F, Jin H, etc. Nonnoble metal based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(14): 1605838.
- [67] Tian Y M, Sheng D, Jaroniec M, etc. Metal–OrganicFramework Derived Hybrid Co_3O_4 ?CarbonPorous Nanowire Arrays as ReversibleOxygen Evolution Electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13925-13931.
- [68] Benck J D, Hellstern T R, Kibsgaard J. Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials[J]. *ACS catalysis*, 2014, 4(11): 3957-3971.
- [69] Kim J, Jin H, Oh A, etc. Synthesis of compositionally tunable, hollow mixed metal sulphide $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{S}_z$ octahedral nanocages and their composition-dependent electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(10):15397-15406.
- [70] Kong D, Wang H, Cha J J, etc. Synthesis of MoS_2 and MoSe_2 films with vertically aligned layers[J]. *Nano letters*, 2013, 13(3): 1341-1347.
- [71] Liu T T, Ma X, Liu D N, etc. Mn doping of CoP nanosheets array: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction with enhanced activity at all pH values[J]. *Acs Catalysis*, 2017, 7(1): 98-102.
- [72] Wang S P, Wang J, Zhu M L, etc. Molybdenum-Carbide-Modified Nitrogen-Doped Carbon Vesicle Encapsulating Nickel Nanoparticles: A Highly Efficient, Low-Cost Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(50): 15753-15759.
- [73] Zou X X, Su J, Silva R, etc. Efficient oxygen evolution reaction catalyzed by low-density Ni-doped Co_3O_4 nanomaterials derived from metal-embedded graphitic C_3N_4 [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(68): 7522-7524.
- [74] Ito D Y, Cong W, Fujita D T, etc. High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(7): 2159-2164.
- [75] Sathe B R, Zou X, Asefa T. Metal-free B-doped graphene with efficient electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction[J]. *Catalysis Science &*

Technology, 2014, 4(7): 2023-2030.

[76] Hong J D, Xia X Y, Wang Y S, etc. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light[J]. 2012, 22(30): 15006-15012.

[77] Zhu Y P, Ren T Z, Yuan Z Y. Mesoporous phosphorus-doped g-C₃N₄ nanostructured flowers with superior photocatalytic hydrogen evolution performance[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(30): 16850-16856.

[78] Gong Q F, Cheng L, Liu C H, etc. Ultrathin MoS_{2(1-x)}Se_{2x} Alloy Nanoflakes For Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction[J]. ACS catalysis, 2015, 5(4): 2213-2219.

[79] Xu K, Wang F, Wang Z, etc. Component-Controllable WS_{2(1-x)}Se_{2x} Nanotube for Efficient Hydrogen Evolution Reaction[J]. Acs Nano, 2014, 8(8): 8468-8476.

[80] 郭亚杰, 李帆, 郭栋, 等. Ni(S_xSe_{1-x})₂ 纳米线阵列催化电极的制备与析氢性能[J]. 材料导报, 2020, 34(8): 16011-16015.

[81] Ahmed A, Al-Amin A Q, Ambrose A F, etc. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(3): 1369-1380.

[82] Tiwari A P, Kim D, Kim Y, etc. Highly Active and Stable Layered Ternary Transition Metal Chalcogenide for Hydrogen Evolution Reaction[J]. Nano Energy, 2016, 28: 366-372.

[83] Dushyantha N, Batapola N, Rohitha S, etc. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 122: 103521.

[84] Liang S, Wang H, Li Y, etc. Rare-earth based nanomaterials and their composites as electrode materials for high performance supercapacitors: a review[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(8): 3825-3847.

[85] Zhang X, Gui W, Wu Q, etc. Structural, phonon, mechanical, optical, and thermodynamic properties of stable β-La₂S₃ from first-principles calculations[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(3): 271-279.

[86] Patil S J, Lokhande C D. Fabrication and performance evaluation of rare earth

- lanthanum sulfide film for supercapacitor application: Effect of air annealing[J]. Materials and Design, 2015, 87: 939-948.
- [87] Patil S J, Lokhande A C, Lokhande C D. Effect of aqueous electrolyte on pseudocapacitive behavior of chemically synthesized La_2S_3 electrode[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 41: 132-136.
- [88] 罗昔贤, 付姚, 邢明铭, 等. 掺 Eu 的 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 的低温合成机理及其发光特性研究[J]. 功能材料, 2012, 43(19): 2595-2598.
- [89] Bartsch C, Doert T. Ternary lanthanum sulfide selenides $\alpha\text{-LaS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 2$) with mixed dichalcogenide anions X_2^{2-} ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 185: 101-106.
- [90] Chi J Q, Chai Y M, Shang X, etc. Heterointerface engineering of trilayer-shelled ultrathin $\text{MoS}_2/\text{MoP}/\text{N}$ -doped carbon hollow nanobubbles for efficient hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(48): 24783-24792.
- [91] Hou Y, Wen Z, Cui S, etc. An advanced nitrogen-doped graphene/cobalt-embedded porous carbon polyhedron hybrid for efficient catalysis of oxygen reduction and water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(6): 872-882.
- [92] Mane V J, Kale S B, Ubale S B, etc. Lanthanum sulfide-manganese sulfide/graphene oxide ($\text{La}_2\text{S}_3\text{-MnS}/\text{GO}$) composite thin film as an electrocatalyst for oxygen evolution reactions[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2021, 25: 1775-1788.
- [93] 任艳梅, 王家骏, 王平. 二硫化钼析氢电催化剂[J]. 化学进展, 2021, 33(8): 1270-1279.
- [94] Yang Hou, Bo Zhang, Zhenhai Wen, et al. A 3D hybrid of layered MoS_2 /nitrogen-doped graphene nanosheet aerogels: an effective catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(34): 13795-13800.
- [95] Xiao Shang, Wen-Hui Hu, Xiao Li, et al. Oriented stacking along vertical (002) planes of MoS_2 : a novel assembling style to enhance activity for hydrogen

- p>evolution[J].
- Electrochimica Acta*
- , 2017, 224: 25-31.
- [96] Arun Prasad Murthy, Jagannathan Madhavan, Kadarkarai Murugan. Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 398: 9-26.
- [97] Young Bum Lee, Seong K. Kim, Seulgi Ji, etc. Facile microwave assisted synthesis of vastly edge exposed 1T/2H-MoS₂ with enhanced activity for hydrogen evolution catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(8): 3563-3569.
- [98] Feng J, Zhou H, Wang J, etc. MoS₂ supported on MOF-derived carbon with core-shell structure as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2018, 43(45): 20538-20545.
- [99] Faber M S, Lukowski M A, Ding Q, etc. Earth-abundant metal pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and their alloys) for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(37): 21347-21356.
- [100] Wang Q H, Jiao L F, Han Y, etc. CoS₂ hollow spheres: fabrication and their application in lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(16): 8300-8304.
- [101] Lau T H M, Wu S, Kato R, etc. Engineering monolayer 1T-MoS₂ into a bifunctional electrocatalyst via sonochemical doping of isolated transition metal atoms[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 7527-7534.
- [102] Zhang J Y, Liu Y C, Xia B R, etc. Facile one-step synthesis of phosphorus-doped CoS₂ as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 955-961.
- [103] Zhang J Y, Xiao W, Xi P X, etc. Activating and optimizing activity of CoS₂ for hydrogen evolution reaction through the synergic effect of N dopants and S vacancies[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(5): 1022-1028.
- [104] Feng Y Y, Zhang T, Zhang J H, etc. 3D 1T - MoS₂/CoS₂ heterostructure via interface engineering for ultrafast hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2020, 16(33): 2002850.
- [105] Cui Y, Zhou C W, Li X Z, etc. High performance electrocatalysis for hydrogen

evolution reaction using nickel-doped CoS₂ nanostructures: experimental and DFT insights[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 428-435.

[106] Chi J Q, Chai Y M, Shang X, etc. Heterointerface engineering of trilayer-shelled ultrathin MoS₂/MoP/N-doped carbon hollow nanobubbles for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(48): 24783-24792.

[107] Zhu L, Liu L, Huang G, et al. Hydrogen evolution over N-doped CoS₂ nanosheets enhanced by superaerophobicity and electronic modulation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144490.

[108] Fang W, Liu D, Lu Q, etc. Nickel promoted cobalt disulfide nanowire array supported on carbon cloth: an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for full water splitting[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 63: 60-64.

[109] Ouyang C, Wang X, Wang S. Phosphorus-doped CoS₂ nanosheet arrays as ultra-efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical communications*, 2015, 51(75): 14160-14163.

[110] Zhang J Y, Liu Y C, Xia B R, etc. Facile one-step synthesis of phosphorus-doped CoS₂ as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 955-961.

[111] 王文思, 刘辉, 余泽锦等. V, Ru 共掺杂 NiS₂ 高尔夫微球作为碱性介质析氢反应的高效电催化剂[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(02): 461-469.

[112] Tang C, Pu Z, Qian L, etc. NiS₂ nanosheets array grown on carbon cloth as an efficient 3D hydrogen evolution cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153:508–514.

[113] Guo Y, Guo D, Ye F, etc. Synthesis of lawn-like NiS₂ nanowires on carbon fiber paper as bifunctional electrode for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 17038-17048.

[114] Yan C Y, Huang J W, Wu C Y, etc. In-situ formed NiS/Ni coupled interface for efficient oxygen evolution and hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 42(07): 10-16.

[115] Wu Y, Li G D, Liu Y, etc. Overall Water Splitting Catalyzed Efficiently by an Ultrathin Nanosheet-Built, Hollow Ni₃S₂-Based Electrocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(27): 4839-4847.

- [116] 刁金香. 基于界面和缺陷工程调控钨钼基纳米材料制备及电催化性能研究[D]. 西北大学, 2020.
- [117] 程鹏飞, 冯婷, 刘紫薇, 等. 激光直写制备三维自支撑 $\text{NiS}_2/\text{MoS}_2$ 复合电催化剂应用于碱性和中性电解水制氢[J]. 催化学报, 2019, 40(08): 1147-1158.
- [118] Patrick, Couvreur, Gillian, etc. Nanocapsule technology: a review.[J]. Critical reviews in therapeutic drug carrier systems, 2002, 19(2): 99-134.
- [119] Dhas N A, Suslick K S. Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(8): 2368-2369.
- [120] 陈广大, 褚海斌, 李雪梅等. 溶剂热法制备硫化镍空心微球[J]. 化学学报, 2006(01): 85-88.
- [121] Li X X, Chen G F, Xiao K, etc. Self-supported amorphous-edge nickel sulfide nanobrush for excellent energy storage[J]. Electrochimica Acta, 2017, 255: 153-159.
- [122] Tong F, Wu X, Jia W, etc. NiS nanosheets with novel structure anchored on coal-based carbon fibers prepared by electrospinning for flexible supercapacitors[J]. CrystEngComm, 2020, 22(9): 1625-1632.
- [123] Al-Enizi A M, Shaikh S F, Ubaidullah M, etc. Self-grown one-dimensional nickel sulfo-selenide nanostructured electrocatalysts for water splitting reactions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(32): 15904-15914.
- [124] Kukunuri S, Krishnan M R, Sampath S. The effect of structural dimensionality on the electrocatalytic properties of the nickel selenide phase[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(36): 23448-23459.
- [125] 颜鑫, 周继承, 邓新云. 纳米碳酸钙四大纳米效应应用表现[J]. 化工文摘, 2008(04): 44-47.
- [126] Zheng J, Sheng W, Zhuang Z, etc. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy[J]. Science Advances, 2016, 2(3):e1501602.
- [127] Fletcher S. Tafel slopes from first principles[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13(4): 537-549.
- [128] Nan J, Tang Q, Sheng M, etc. Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen

evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS₂, and Ni₃S₂ nanoparticles[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 1077-1084.

[129] Qin Z, Chen Y, Huang Z, etc. Composition-dependent catalytic activities of noble-metal-free NiS/Ni₃S₄ for hydrogen evolution reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(27): 14581-14589.

[130] 付碧松. 泡沫镍负载镍基复合材料的制备及电催化析氢性能[D]. 湖南理工学院, 2017.

[131] Yan C Y, Huang J W, Wu C Y, etc. In-situ formed NiS/Ni coupled interface for efficient oxygen evolution and hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 42(07): 10-16.

[132] Los P, Rami A, Lasia A. Hydrogen evolution reaction on Ni-Al electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1993, 23(2): 135-140.

[133] Li J, Yang Z, Lin Y, etc. Self-supported molybdenum doping Ni₃S₂ nanoneedles as efficient bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(20): 8578-8586.

[134] McCrory C C L, Jung S, Ferrer I M, etc. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(13): 4347-4357.

[135] McCrory C C L, Jung S, Peters J C, etc. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(45): 16977-16987.

攻读硕士学位期间的科研成果

1. 张影，文亚东，侯伟莉，俞珍，孙宇峰*，梁丹丹*。Se 掺杂 La_2S_3 材料的制备及析氢性能的研究[J]。安徽工程大学学报。
2. 文亚东，张影，吴智清，祝淑媛，陶锋*，王志俊*。多孔螺旋碳吸附水中亚甲基蓝性能的研究[J]。安徽工程大学学报。
3. 张影，文亚东，孙宇峰。一种便携式工具箱及重金属检测机构[P]。安徽工程大学：CN218601245U
4. 张影，文亚东，孙宇峰。一种密封性好的气体检测装置[P]。安徽工程大学：CN216560459U

致谢

时光如白驹过隙般，飞逝而过。至此论文完成之际，也意味着我的硕士生涯即将接近尾声。背井离乡，近二十年的求学路，如今在这个盛夏结束，不禁让我感慨万千。三年时间不长不短，但于我而言却意义非凡。回想这几年的学习生涯，种种情景犹如镜头快放般从脑海中一闪而过。这其中有激动、有高兴、有苦楚，但更多的仍是感谢。茫茫人海，感恩生命中的每一次相遇，同时也感恩每一段或好或坏的经历。

首先最想感谢的人是我的恩师—孙宇峰教授以及梁丹丹老师。感谢老师在我科研、学习以及生活上无微不至的关心与照顾，感谢老师在我纠结彷徨时的指点迷津，同时也非常感谢老师对我的包容与理解。除此之外，我还想感谢材料学院的每一位老师，感谢他们这三年以来在理论学习上的耐心指导，感谢他们给予我们一个稳定舒适的学习环境，感谢他们的照顾就如同自己孩子一般。最后，我还想特别感谢陶锋教授以及王志俊教授，我不知道该用什么华丽的语言来形容他们，也许是对工作的认真负责，也许是对学生的耐心指导，但我总觉得差了些什么。冰心曾说过“爱在左，情在右，走在生命之路的两旁，随时播种，随时开花，将这一径长途点缀得花香弥漫”，这也许就是教育的意义，而我也正是教育的受益者。

少不更事时，总嫌父母唠叨；后来长大，才发现只有父母才是不求回报、拼命护我们周全的人。我不是含着金汤匙长大的孩子，可是我的父母却用他们的方式普通而又隆重地爱着我。我经常会因为这世间真挚的情感感动到落泪，但另我破防的永远都是我的家人。小时候很喜欢下雨天，因为只有在下雨天，父母才能不干活，才能留在家里陪着我。依旧记得上小学的时候，那个年代没有智能手机，每天下午放完学，回家看一集动画片，再吃完饭，就乖乖上床躺下了，但我一直都不睡，直到听到爸爸开门的声音，听到他悄悄打开窗户观察我是不是睡了，我知道是爸爸回来了，才会安心地去睡觉。为了生活，为了照顾爷爷奶奶，为了把我们兄妹几个供到硕士毕业，我的父母也吃了很多很多的苦。我一直记得“树欲静而风不止，子欲养而亲不待”这句话。虽然我即将毕业，我还很年轻，但与父

母的相处，我一直都在做减法，这世间所有的爱都是为了相聚，唯有父母的爱是指向别离。我想人生世上最伤感的事，大概就是父母倾尽一切抚养我们长大，而我们却只能望着父母老去的背影，渐渐远去。父母在，人生尚有来处，父母去，人生只剩归途。缓慢又笨拙的路上，谢谢你们陪我长大。

在我求学的时光里，有数不清的迷茫，可幸运的在这段时光里我遇到了很惊艳的人。感谢李开元、吴勃、翁怀鹏、李豪师兄，曹若昭师姐，以及同门陶思琪、刘克张、张广源、刘浩等人在我科研路上给予的帮助。人海茫茫，得以相遇，何其有幸。祝你们未来平安喜乐，前程似锦。

风有约，花不误，年年岁岁不相负。感谢小文同学一直以来的关心和爱护，让我成为了你的偏爱。谢谢你教我人情世故，又把我当作小孩子般宠爱，谢谢你从不吝啬对我的夸奖，谢谢你带着真诚善良坚定的选择我，成为我的底气和靠山。愿未来一切顺遂，前路漫漫亦灿灿。

最后我还想感谢的人是我自己，回首漫漫求学路，竟已咬牙走到了终点。看似一帆风顺的我，早已独自跨过千层浪。人前一句夸赞，是人后无数次崩溃后的自我消化与重新出发才可以换得，但只要结果是好的，付出再多也是值得，因我坚信吃过的苦终将化为明日的财富。

致谢言不尽，学海亦无涯，我会带着所有的爱与善意，怀揣赤诚，勇毅前行，愿此去一路繁华相送。

再见了，我的学生时代。