DOI:10.20038/j.cnki.mra.2025.000206



溶剂热制备镍铁硫化物及其高效电催化析氢性能的研究

莫定雕,陈国祥,蔡伟通*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州510006)

摘要:随着科学技术的迅猛发展,能源消耗越来越大,鉴于人类当前所依赖的化石燃料终会消失殆尽,因此 开发新型能源成为重中之重,而在新能源领域中电解水制氢被寄予厚望。电解水产生的氢气和氧气分别 经由析氢反应(HER)和析氧反应(OER)而生成,这就需要高效且稳定的电催化剂。目前,IrO₂/RuO₂电催 化剂分别在HER和OER过程中表现出基准的催化活性。然而,贵金属的高额成本及丰度过低,已阻碍了 其推广应用。所以,开发高效的水裂解电催化剂至关重要。基于过渡金属(如Fe,Co,Ni,Mo和原子Pt)电 催化水解反应(HER/OER)催化剂的研发成果,发现过渡金属催化剂均显示出良好的催化活性和耐久性, 并且双过渡金属成分催化剂的催化性能往往优于单过渡金属成分的催化剂,尤其是过渡金属硫化物展现 出优异的析氢效果。催化剂常见的制备方法包括电沉积法、溶剂热法、化学腐蚀法和静电纺丝法等。为了 结合双过渡金属和金属硫化的优势,通过溶剂热法制备了镍铁硫化物(NiFeS)催化剂,该催化剂为表面褶 皱的纳米块状结构,该结构使催化剂拥有更多的活性位点和更大的电化学面积。其中,NiFeS-2催化剂还 拥有高的电导率,从而使其拥有良好的电催化性能。在碱性电解液(1 mol·L⁻¹KOH)中,NiFeS-2的过电 位为125 mV(电流密度为10 mA·cm⁻²)。本研究为设计及制备低成本且稳定高效的双过渡金属基硫化物 电催化剂提供了新的思路。

 关键词:电催化剂;双过渡金属硫化物;析氢反应;电化学;新能源材料;非贵金属催化剂

 中图分类号:TB150
 文献标志码:A
 文章编号:1673-9981(2025)02-0269-06

引文格式:莫定雕,陈国祥,蔡伟通. 溶剂热制备镍铁硫化物及其高效电催化析氢性能的研究[J]. 材料研究与应用,2025,19 (2):269-274.

MO Dingdiao, CHEN Guoxiang, CAI Weitong. Solvothermal Preparation of Nickel-Iron Sulfides and Their Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Properties[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2):269-274.

0 引言

随着科学技术的飞速发展,化石燃料的消耗越来越大。由于传统化石燃料储存有限,且在使用过程中还会带来相关的环境污染等问题。因此,急需 开发出可替代的清洁能源^[1]。氢作为一种可再生、 清洁和高密度能源,其可替代传统化石燃料。科学 家们探索出了很多用于工业生产和社会活动的制氢 工艺。重质烃制氢,即裂化或重整重质烃材料来制 造氢燃料,这是目前最商业化的方法,但不足点在于 其制氢过程中会损害环境^[2];利用生物质产生能源 (如气化、热解和光解),但其缺点是生产过程中所需 条件比较苛刻,制氢效率较低^[3];通过发酵的生物法 制氢,但该法制氢量也不尽人意^[4]。电解水制氢作 为一种绿色高效的制氢方法,却存在阴极的氢气析 出反应(HER)动力学缓慢,从而限制了其商业化应 用^[5]。因此,需要高效的电催化剂作为阴极工作电极,以确保可观的HER率。

目前,催化剂的种类大致可以分为贵金属和非 贵金属催化剂两大类。贵金属Pt基催化剂具有显 著的活性,可以有效地降低过电位^[6],但由于其稀缺 且价格昂贵,所以大规模应用受到限制^[7]。因此,开 发低成本和高活性的非贵金属HER电催化剂成为 了一个研究热点。金属硫化物由于独特的物理和电 化学特性,在电化学应用中表现优异。双金属硫化 物与单金属的硫化物相比,其具有更加优异HER催 化活性^[8]。有研究^[9-13]表明:双金属硫化物聚集了两 种金属优异的HER活性,具有丰富的界面可以重新 配置电子,从而协同实现氢在金属位点上的化学吸

收稿日期:2024-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(22179024;21805046);广东省先进储能材料重点实验室开放课题项目(AESM202111) 作者简介:莫定雕,硕士研究生,研究方向为电催化材料。E-mail: 18378884459@163.com。

通信作者:蔡伟通,博士,副教授,研究方向为储氢材料、太阳能电池及电化学催化。E-mail:mewtcai@gdut.edu.cn。

附:双金属硫化物(如NiMo₃S₄^[11]、NiMoS/Ti^[12]、 NiCo₂S₄/Pd^[13])作为优秀的水解离中心,具有优异 的催化性能,有助于加速在碱性介质中的HER动力 学。电解水的电极性能一般会受到形状、电导率、活 性位点的数量和氧缺陷等方面的影响,而电极的形 状、电导率和活性位点可以通过制备工艺调控来完 成。Xue^[14]等通过原子沉积(ALD)将可渗透的 TiO2涂覆于NiFe-双金属硫化物(NiFeS)纳米片, 合成出TiO₂/NiFeS异质结构HER电催化剂,由于 该催化剂具有大的比表面积、高的电导率和丰富的 活性位点,表现出优秀的HER性能。Choi^{15]}等通过 易溶共沉淀法和水热硫化法制备了多孔氧化镍纳米 花,通过改变催化剂的形态和电子结构,使具有纳米 花形态的NiFe氧化物表现出显著的HER电催化性 能和超级电容器性能。Tang^[16]等采用水热法和硫 化法相结合的方法,合成了一种负载于泡沫镍表面 的自支撑层叠 NiFeS/CoS纳米片/纳米线双功能电 催化剂,该催化剂特有的板中线微观形貌,使其具有 电解质渗透接触面积大、活性表面积大、活性位点丰 富等优点,因而也表现出了优异的HER催化性能。 由此可见,通过对制备双金属硫化物工艺的调控,可 以实现优异的HER电催化活性。

由于镍铁泡沫不仅可以成为催化剂的基底材料,还能为硫化过程提供双金属源。因此,采用溶剂 热法对镍铁泡沫进行硫化,合成了具有块状纳米结构的 NiFeS-2 催化剂,其分散纳米块结构有助于析 氢反应过程中气体的释放,且纳米块状表面上的褶 皱结构具有大的电化学表面积和足够丰富的活性位 点,使得 NiFeS-2 催化剂表现出良好的 HER 活性, 在电流密度为 10 mA·cm⁻²下的过电位为 125 mV。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

实验所用原料为泡沫镍铁(NiFe Foam),其厚度 为1mm、面积为1cm \times 2 cm,组成成份为w(Fe)= 44.325 %、w(Ni)=55.675 %。

实验所用试剂为乙二胺(C₂H₈N₂,分析纯)、无 水乙醇(C₂H₆O,分析纯)、升华硫(S,分析纯)、氢氧 化钾(KOH,分析纯)。

1.2 材料合成

镍铁泡沫在合成催化剂之前,需对进行硫化处理。 首先,将镍铁泡沫分别置于丙酮、HCl(3 mol·L⁻¹)、无 水乙醇和去离子水中,并分别进行15 min的超声处 理,随后将处理过的镍铁泡沫置于60℃的干燥箱中 干燥。然后,分别量取20 mL的乙二胺和无水乙醇 并配成混合溶液,接着将升华硫(用量为0.01、0.02 和 0.04 g)加入该混合溶液中并搅拌均匀,前驱体溶 液制备完成。最后,将预处理过的镍铁泡沫和前驱 体溶液一同装入反应釜的内衬中,在 180 ℃的真空 干燥箱中反应 18 h,待反应结束后反应釜自然冷却 至室温,再取出样品进行清洗和干燥,所得催化剂分 别记为 NiFeS-1、NiFeS-2和 NiFeS-3。

为研究不同反应温度对催化剂催化性能的影响,将升华硫的量固定为0.02g,调控反应温度分别为160、180和200℃,所得催化剂分别记为NiFeS-160℃、NiFeS-180℃和NiFeS-200℃。

为研究不同反应时间对催化剂催化性能的影响,在升华硫的含量为0.02g、溶剂热温度为180℃条件下,调节反应时间分别为12、18和24h,所得催化剂分别记为NiFeS-12h、NiFeS-18h和NiFeS-24h。

1.3 仪器表征

实验所用仪器分别为X射线衍射(XRD)、扫描 电子显微镜(SEM)、能量色谱(EDS),并利用这些 仪器分别对材料的结构、微观形貌和元素组成进行 分析。

1.4 电化学测试

在三电极系统中,以NiFeS-2为工作电极, Hg/HgO 为参比电极, 石墨电极为对电极, 在 CHI760E 电化学工作站上进行线性扫描伏安 (LSV)测试、循环伏安(CV)测试、电化学阻抗 (EIS)测试和稳定性测试。在 $1 \mod L^{-1}$ 的 KOH 溶 液中,每次HER测量之前,先通过CV测试来对催 化剂进行活化,即工作电极在HER的电势范围 (0.0-0.3 V(vs. RHE))内扫描至少 30个循环,扫 描速率为100 mV·s⁻¹,直至循环电流稳定。线性扫 描伏安法 (LSV) 测试时, 电压为-1.5--0.9 V (vs. Hg/HgO)、扫描速率为5mV·s⁻¹、IR补偿为90%。 过电位计算公式为 η_{HER}=E_(Hg/HgO)+0.059pH+ 0.098, Tafel 斜率计算公式为 $\eta_{\text{HER}} = b \cdot \log (i + a)$ 中,η为过电位、a为相对于交换电流密度的截距 (j₀)、b为塔菲尔斜率、j为电流密度。双层电容值 (C_d)是从双层区域(非拉第过程)的循环伏安法 (CV)曲线获得的,电位范围为-0.5--0.3 V (vs. Hg/HgO)。电化学表面积(ECSA)可根据 Randles-Sevcik方程ECSA=Cdl/Cs计算,电催化剂 的稳定性可通过时间-电流曲线测试[17]。

2 结果与讨论

2.1 基底材料和 NiFeS-2 催化剂的 XRD 分析

在使用镍铁泡沫为基底材料之前,通过EDS对 其元素成分进行了定性和定量分析,结果如图1(a) 所示。从图 1(a)可见,镍铁泡沫的元素组成由 44.325%的Fe和55.675%的Ni组成。通过X-射 线衍射仪(XRD)对催化剂样品的物相进行了测试, 结果如图 1(b)所示。从图 1(b)可见:NiFe Foam样 品在44.3°、51.5°和75.9°处存在强衍射峰,分别对 应于 FeNi₃(PDF#38-0419)的(111)、(200)和(220)



晶面;而以NiFe Foam 为基底材料的NiFeS-2位于 26.7°、31.5°、47.3°和50.3°处存在强衍射峰,分别对 应于FeNi₂S₄(PDF#42-1449)的(220)、(311)、(422) 和(333)晶面。表明,镍铁金属被成功硫化成为 FeNi₂S₄。通过谢乐公式,计算出FeNi₃的颗粒尺寸为 20.23 nm^[18-19],FeNi₂S₄颗粒尺寸为25.16 nm^[20-21]。



(a)一能谱元素分析图;(b)---XRD图谱。

(a)—energetic elemental analysis; (b)—XRD patterns.

图 1 泡沫镍铁的能谱元素分析图及 NiFeS-2和 NiFe Foam 的 XRD 图谱 Figure 1 Energetic elemental analysis of nickel-iron foam, and XRD patterns of NiFeS-2 and NiFe Foam

2.2 NiFeS-2的微观结构及元素分布

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察催 化剂的微观形貌,结果如图2(a)所示。从图2(a)可 见,在NiFeS-2的表面结构为分散的块状结构,其宽 度约在200—500 nm之间。这些分散的块状结构可 能更有利于HER过程中气体的释放,从而提高 HER的催化效率。从图2(a)更大的倍数下还可见,



这些块状的表面看起来又像是附着了许多褶皱。这 些褶皱可为催化剂带来更大的比表面积和更多活性 位点,从而提升催化剂的催化效果。图2(b)为 NiFeS-2的能量谱图。从图2(b)可以看出,NiFeS-2 材料由S、Ni和Fe元素组成。图2(c)为NiFeS-2各 种元素的原子百分比和质量百分比图。通过图2 (b)和图2(c),进一步证实了溶剂热硫化镍铁泡沫 材料的成功合成。



(a)—不同倍数下 NiFeS-2的 SEM 图;(b)—NiFeS-2的能谱图;(c)—NiFeS-2的元素含量百分比。
(a)—SEM images of NiFeS-2 at different magnifications; (b)—energy spectrum of NiFeS-2; (c)—element content percentage of NiFeS-2.

图 2 NiFeS-2的 SEM 图、能谱图和元素含量百分比



2.3 NiFeS-2的HER性能

通过对催化剂的物相、形貌和元素表征,可以预 测到具有丰富的组分、利于释放气体、高比表面积和 富含活性位点的 NiFeS-2 结构可能会带来优良的 HER 电催化性能。图 3(a)为不同 S 含量样品的 HER 极化曲线,图 3(b)为不同温度下样品的 HER 极化曲线,图 3(c)为不同反应时间内样品的 HER 极 化曲线。通过对比可以很明显地看出,在升华硫含 量为 0.02 g、反应温度为 180 ℃、反应时间为 18 h条 件下,样品拥有最低的过电位,其在 10 mA·cm⁻²下 的过电位为 125 mV,远低于 NiFe Foam 的过电位 (260 mV)。Tafel 斜率经常被用来评估催化剂的 HER 动力学。从图 3(d)可见,NiFe Foam 的 Tafel 斜率为 158.2 mV·dec⁻¹,而 NiFeS-2的 Tafel 斜率为 102.3 mV·dec⁻¹,NiFeS-2的 Tafel 斜率远小于 NiFe Foam 的 Tafel 斜率。说明,NiFeS-2 拥有更快的反 应动力学。图 3(e)为样品的 EIS 拟合曲线。从图 3 (e)可以看出,与 NiFe Foam 的 $R_{\rm et}$ 相比,NiFeS-2的 $R_{\rm et}$ 明显小了很多。表明,在 NiFe Foam 上通过溶剂 热法硫化制备出来的催化剂具有更快的反应动力学 和更低的电导率。



(a-c)—LSV曲线;(d)—Tafel斜率;(e)—奈奎斯特图(vs. Hg/HgO)。 (a-c)—the LSV curves;(d)—the Tafel slopes; (e)—Nyquist diagram at -1.1 V(vs. Hg/HgO).

图 3 样品的 LSV 曲线、Tafel 斜率、奈奎斯特图(vs. Hg/HgO)

Figure 3 The LSV curves, Tafel slopes, Nyquist diagram at -1.1 V (vs. Hg/HgO)

由于催化剂的双电层电容 C_{dl} 与电化学活性表面积(ECSA)成正比,因此通过 CV曲线可计算催化剂的 C_{dl} ,从而获得催化剂的 ECSA。图 4(a)和(b)为 NiFe Foam和 NiFeS-2 在不同扫速下的 CV曲线,图 4(c)为电流密度/扫速拟合曲线。从图 4(c)可以看出,NiFeS-2 的 C_{dl} 值为 11.39 mF·cm⁻²,而 NiFe Foam的 C_{dl} 值为 1.83 mF·cm⁻², NiFeS-2 比 NiFe Foam多了 9.56 mF·cm⁻²。表明,NiFeS-2 暴

露出更多的 ECSA,从而提高了催化剂的 HER 性能。稳定性是评价催化性能的关键因素之一。对 NiFeS-2进行了不同时间的恒压测试,结果如图 4 (d)和(e)所示。从图 4(d)和(e)可见,在不同时间范围内 NiFeS-2催化剂的电流基本保持不变,经过 20 h稳定性测试后的 LSV 曲线几乎没有变化。表明,NiFeS-2催化剂拥有良好的稳定性。



(a)—NiFe Foam 在不同扫速下的 CV 曲线;(b)—NiFeS-2在不同扫速下的 CV 曲线;(c)—NiFe Foam 和 NiFeS-2 的电 流密度/扫速拟合曲线;(d)—NiFeS-2 的稳定性测试;(e)—稳定性测试前后 NiFeS-2 的 LSV 曲线。 (a)—CV curves of NiFe Foam at different sweep speeds; (b)—CV curves of NiFeS-2 at different sweep speeds; (c) current density/sweep speed fitting curves for NiFe Foam and NiFeS-2; (d)—stability test of NiFeS-2; (e)—LSV curves of NiFeS-2 before and after stability test.

图 4 NiFe Foam 和 NiFeS-2的 CV 曲线、电流密度/扫速拟合曲线及 NiFeS-2的稳定性测试和 LSV 曲线 Figure 4 CV curves, current density/sweep speed fitting curves for NiFe Foam and NiFeS-2, and stability test of NiFeS-2, and LSV curves of NiFeS-2 before and after stability test

3 结论

以镍铁泡沫为基底材料,经过调控了溶剂法的 工艺来进行硫化,成功地合成了NiFeS催化剂。电 化学测试结果表明,通过该方法制备的具有块状纳 米结构的NiFeS催化剂拥有着优良的HER性能,并 且还展现出了良好的催化稳定性。该研究为制备低 成本、高效和高活性的双过渡金属硫化物电催化剂, 提供了思路。

参考文献:

- [1] NOURSHARGH B, GHAFFARINEJAD A, DARBAND G B. Water splitting by CoFeLDH@NiFeS nanoelectrocatalyst assisted urea electrooxidation reaction [J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(1): 12.
- [2] NGUYEN T B, SHERPA K, CHEN C W, et al. Breakthroughs and prospects in ruthenium-based electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. J Alloy Compd, 2023, 968: 13.
- [3] QI Q, SHAO D, ZHOU Y T, et al. Plasma-induced implanting of active species in metal-organic frameworks for efficient hydrogen evolution reaction [J]. J Mater Chem A, 2023, 11(29): 15663-15669.
- [4] DE SMIT S M, VAN MAMEREN T D, XIE Y D, et al. Trace metals from microbial growth media form in situ electro-catalysts [J]. Electrochim Acta, 2023,

462:10.

- [5] WANG X S, RUAN Q S, SUN Z M. Minireview of the electrocatalytic local environment in alkaline hydrogen evolution [J]. Energy Fuels, 2023, 37(23): 17667-17680.
- [6] GUO B R, WEN X X, XU L, et al. Noble metal phosphides: Robust electrocatalysts toward hydrogen evolution reaction [J]. Small Methods, 2024, 8, 2301459.
- [7] ARULRAJ R, PRABU R, FIDHA C M S, et al. Rh for HER electrocatalysis? A critical analysis of recent studies and thoughts on the same! [J]. J Mater Chem A, 2023, 11(46): 25216-25235.
- [8] DONG Y, LIU S, DENG W J, et al. Modulating electronic structures of bimetallic Co-Fe sulfide ultrathin nanosheet supported on g-C₃N₄ promoting electrocatalytic hydrogen evolution performance [J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 653: 1557-1565.
- [9] FARHAN A, MURAD M, QAYYUM W, et al. Transition-metal sulfides with excellent hydrogen and oxygen reactions: A mini-review [J]. J Solid State Chem, 2024, 329: 16.
- [10] GOPALAKRISHNAN S, SARANYA V, BABU G A, et al. Heterogeneous bimetallic oxysulfide nanostructure (Ni-Co) as hybrid bifunctional electrocatalyst for sustainable overall alkaline simulated seawater splitting [J]. J Alloy Compd, 2023, 965: 12.

- [11] KONG D Z, WANG Y, VON LIM Y, et al. 3D hierarchical defect-rich NiMo₃S₄ nanosheet arrays grown on carbon textiles for high-performance sodiumion batteries and hydrogen evolution reaction [J]. Nano Energy, 2018, 49: 460-470.
- [12] WANG X X, WANG J M, SUN X P, et al. Hierarchical coral-like NiMoS nanohybrids as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall urea electrolysis [J]. Nano Res, 2018, 11(2): 988-996.
- [13] SHENG G Q, CHEN J H, LI Y M, et al. Flowerlike NiCo₂S₄ hollow sub-microspheres with mesoporous nanoshells support Pd nanoparticles for enhanced hydrogen evolution reaction electrocatalysis in both acidic and alkaline conditions [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(26): 22248-22256.
- [14] XUE Y D, FISHMAN Z S, WANG Y T, et al. Hydrogen evolution activity tuning via twodimensional electron accumulation at buried interfaces [J]. J Mater Chem A, 2019, 7(36): 20696-20705.
- [15] CHOI J, NKHAMA A, KUMAR A, et al. A facile preparation of sulfur doped nickel-iron nanostructures with improved HER and supercapacitor performance [J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(12): 7511-7521.

- [16] TANG J R, JIANG X L, TANG L, et al. Selfsupported wire-in-plate NiFeS/CoS nanohybrids with a hierarchical structure for efficient overall water splitting [J]. Dalton Trans, 2021, 50(17): 5921-5930.
- [17] 胡磊,宫世坤,何柳柳,等. MOFs 衍生的 CoZnSe@NC 电催化剂的制备及析氧性能研究 [J]. 材料研究与应用,2022,16(1):118-123.
- [18] HOLDER C F, SCHAAK R E. Tutorial on powder Xray diffraction for characterizing nanoscale materials
 [J]. ACS Nano, 2019, 13(7): 7359-7365.
- [19] LI W F, PENG D L, HUANG W X, et al. Adjusting coherence length of expanded graphite by selfactivation and its electrochemical implication in potassium ion battery [J]. Carbon, 2023, 204: 315-324.
- [20] CHENG L, MA C H, LU W Q, et al. A graphitized hierarchical porous carbon as an advanced cathode host for alkali metal-selenium batteries [J]. Chem Eng J, 2022, 433: 9.
- [21] HOLZWARTH U, GIBSON N. The scherrer equation versus the debye-scherrer equation [J]. Nat Nanotechnol, 2011, 6(9): 534.

Solvothermal Preparation of Nickel-Iron Sulfides and Their Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Properties

MO Dingdiao, CHEN Guoxiang, CAI Weitong*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With increasing energy demands and the inevitable depletion of fossil fuels, developing new energy sources is crucial. Water electrolysis for hydrogen production is particularly promising. This process, which generates hydrogen and oxygen via the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), necessitates efficient and stable electrocatalysts. Currently, IrO₂/RuO₂ electrocatalysts exhibit benchmark catalytic activities for HER and OER, respectively. However, the high cost and scarcity of these precious metals pose significant challenges to their widespread application. Thus, developing efficient and affordable electrocatalysts for water splitting is essential. In recent decades, significant research has focused on alternative HER/OER and water-splitting catalysts based on various transition metals, including Fe, Co, Ni, Mo, and atomic Pt. These have demonstrated promising catalytic activity and durability, with catalysts composed of dual transition metal components often outperforming those with a single component. Some studies have demonstrated that transition metal sulfides exhibit excellent hydrogen evolution capabilities. Common preparation methods include electrodeposition, solvothermal synthesis, chemical etching, and electrospinning. To harness the benefits of dual transition metals and metal sulfides, we synthesized nickel-iron sulfides using a solvothermal method. This approach produced nanoblock NiFeS catalysts with wrinkled surfaces, enhancing their active sites and electrochemical surface area, while also exhibiting high electrical conductivity. These features contribute to their effective electrocatalytic performance. In an alkaline electrolyte (1 mol· L^{-1} KOH), NiFeS-2 achieves an overpotential of 125 mV at a current density of 10 mA·cm⁻². This research offers insights into designing and preparing cost-effective, stable, and efficient double-transition metal sulfide electrocatalysts.

Keywords: electrocatalysts; double transition metal sulfide; hydrogen evolution reaction; electrochemistry; new energy materials; non-precious metal catalysts