

УДК 544.65

НАНОПОРИСТАЯ ПЛЕНКА Ni_3S_2 НА Ni-ПЕНЕ КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2019 г. Ю. Ж. Ян^а, *, Ш. Ху^а

^аСучанский университет, Сучан, 461000 КНР

*e-mail: yangyujun@yahoo.com

Поступила в редакцию 03.05.2017 г.

После доработки 28.09.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2017 г.

Нанопористая пленка Ni_3S_2 ($\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$) синтезирована *in situ* непосредственным сульфированием Ni-пены с использованием мягкого гидротермального процесса. Установлено, что полученная пленка $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ обладает высокой активностью в реакции водородного электрода и устойчивостью в кислом электролите. Структуру и природу $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ исследовали методами рентгеновского дифракционного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии на основе полевой эмиссии. Потенциал начала реакции на $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ -электроде равен -6.23 мВ (ОВЭ); плотность тока обмена весьма высока: 790 мкА см⁻²; tafelевский наклон равен 62.47 мВ на декаду тока. Эти экспериментальные результаты свидетельствуют, что у $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ хорошие перспективы для замены катализаторов на основе Pt.

Ключевые слова: сульфид никеля, реакция выделения водорода, реакция водородного электрода, кислый электролит, пена Ni

DOI: 10.1134/S0424857019010158

ВВЕДЕНИЕ

Нехватка энергии и изменение климата – важные особенности глобального развития. Водород является привлекательным источником энергии, поскольку он обладает наивысшей плотностью энергии на единицу веса. Фотокаталитические и фотоэлектрохимические методы разложения воды особенно привлекательны для широкомасштабного производства водорода, благодаря их высокой эффективности и дешевизне [1]. Основой как фотокаталитического, так и фотоэлектрохимического разложения воды является реакция выделения водорода (реакция водородного электрода, **HER**). Для повышения эффективности преобразования энергии в этой реакции обычно требуются подходящие катализаторы.

Металлы группы Pt считаются наиболее эффективными катализаторами реакции разложения воды [2, 3] в кислых растворах из-за низкого потенциала начала реакции и высокого тока обмена на электродах, модифицированных металлами группы Pt. Однако высокая цена и дефицит металлов группы Pt ограничивают их применение. Для создания дешевого и эффективного производства водородного топлива было затрачено много усилий в плане разработки новых катализаторов. В качестве катализаторов для реакции

выделения водорода использовались неблагородные металлы, такие как Ni [4]. По сравнению с индивидуальными металлами, бинарные сплавы [5] и тройные сплавы металлов [6] демонстрируют повышенную каталитическую активность в реакции выделения водорода. Недавно “горячей” темой в разработке новых катализаторов для реакции выделения водорода оказались халькогениды металлов, такие как MoS_2 [7–16], MoSe_2 [17], WS_2 [18], NiS [19, 20], $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ [21], FeMoS_4 [22] и NiMoS_4 [23]. Помимо металлов, их сплавов и халькогенидов, в связи с реакцией выделения водорода широко исследовали применение карбидов [24, 25], фосфидов [26–30], фосфосульфидов [31, 32], нитридов [33, 34], оксидов металлов [35] и неметаллических катализаторов на основе углерода [36, 37].

Благодаря своей иерархической 3D-структуре и большой площади поверхности, пена Ni используется в качестве катализатора или подложки для катализаторов реакции выделения водорода. Соединение Ni_2P на подложке из никелевой пены оказалось очень эффективным катализатором реакции выделения водорода в 1.0 М растворе KOH [27, 28]. Микросферы NiS на никелевой пене, синтезированные непосредственным ее сульфированием, показали превосходную активность и

устойчивость по отношению к реакции выделения водорода в 1.0 М растворе КОН [19]. Недавно сообщалось о разработке ансамблей пористых нанолитов Ni_3S_2 на ткани из углеродного волокна, как катализатора получения водорода с использованием мочевины [38]. Как эффективный и устойчивый электрокатализатор в щелочных электролитах Ni широко используется в промышленном производстве водорода [39, 40]. Вне зависимости от того, служит ли пена Ni катализатором или подложкой для катализаторов, ее обычно используют в щелочном электролите, так как в кислой среде Ni растворяется. Однако у кислых электролитов гораздо больше преимуществ для электролиза воды по сравнению со щелочными. Недавно было обнаружено, что пена Ni демонстрирует прекрасные эксплуатационные качества как электрод для проведения реакции выделения водорода при наложении потенциала отрицательнее равновесного потенциала пары $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ [4].

Для электрокаталитического выделения водорода были синтезированы различные наноматериалы и наноструктуры состава Ni_3S_2 , такие как Ni_3S_2 -наностержни на Ni-пене [41], Ni_3S_2 -нанолитки на Ni-пене [42, 43], Ni_3S_2 /многостенные углеродные нанотрубки [44] и наночастицы Ni_3S_2 [45]. В большинстве случаев Ni_3S_2 использовали для разложения воды в щелочном электролите [41, 43–45]. Сообщалось и о применении Ni_3S_2 для выделения водорода в нейтральной среде [42]. В настоящей работе нанопористая пленка Ni_3S_2 на подложке из пены Ni ($\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$) была приготовлена непосредственным сульфированием Ni-пены с помощью элементарной серы в качестве источника серы. Было проведено систематическое исследование электрокаталитической способности свежеприготовленного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ в реакции выделения водорода в кислом электролите. Сообщалось, что пену Ni можно использовать в качестве эффективного и устойчивого электрокатализатора реакции выделения водорода в кислых средах [4]. В настоящей работе показано, что $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ демонстрирует гораздо лучшие эксплуатационные качества в реакции выделения водорода, чем просто пена Ni. Насколько нам известно, электрокатализатор на основе Ni_3S_2 здесь использован для реакции выделения водорода в кислом растворе впервые.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы

Пена Ni и Pt-фольга квалификации “ч. д. а.” были приобретены у компании Sinopharm Group Chemical Reagent Co., Ltd. (КНР). Во всех экспериментах использовали дважды перегнанную воду.

Приготовление $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$

Перед приготовлением $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ никелевую пену предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне последовательно 3 М раствором HCl, абсолютным спиртом и дважды перегнанной водой в течение 10 мин. Затем готовили $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$, используя легкий одностадийный гидротермальный метод. В типичном синтезе 60 мг элементарной серы и 185 мг бромиды цетилтриметиламмония растворяли в 10 мл диметилформамида при ультразвуковом перемешивании. Кусочек преобразованной пены Ni (2×10 мм) погружали в этот раствор, а затем переносили в автоклав объемом 100 мл с тефлоновым покрытием. Автоклав нагревали при 100°C в течение 5 ч. Полученный $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ промывали водой и этанолом, а затем сушили на воздухе.

Снятие характеристик катализатора

Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при напряжении 40 кВ. SEM-микротографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 (FEI Co., Нидерланды). Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5000 Versaprobe II с $\text{AlK}\alpha$ -излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ) в качестве источника рентгеновского излучения. Все энергии связывания были прокалиброваны с использованием пика C1s (284.6 эВ).

Восстановительная активация $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$

Для активирования каталитической способности $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ по отношению к реакции выделения водорода электрод подвергали электрохимическому восстановлению при потенциале -0.3 В (ОВЭ) в 0.5 М растворе H_2SO_4 в течение 100 мин при комнатной температуре. В настоящей работе обозначение $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ относится именно к активированному электроду, если не указано иное.

Электрохимические измерения

Все электрохимические измерения выполняли на электрохимическом комплексе CHI660E (Chenhua, КНР) в трехэлектродной электролитической ячейке. Рабочим, вспомогательным электродами и электродом сравнения были, соответственно, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$, Pt-пластинка (10×10 мм) и насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.). Все потенциалы приводятся относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Поляризационные кривые записывали в 0.5 М растворе H_2SO_4 при линейной развертке потенциала в интервале от 0 до -0.5 В (ОВЭ) с использованием

iR-поправки со скоростью 5 мВ с⁻¹. Скорость развертки потенциала, равную 5 мВ с⁻¹, обычно выбирают для поляризационных измерений в большинстве опубликованных в литературе исследований реакции выделения водорода [8, 10]. Однако, сообщалось о поляризационных измерениях, проводившихся и при более высокой скорости развертки потенциала, 10 мВ с⁻¹ [7]. Водный 0.5 М раствор H₂SO₄ использовался без удаления кислорода. Все эксперименты с реакцией выделения водорода проводили при комнатной температуре. Если не оговорено иное, плотность тока приводится в расчете на геометрическую площадь поверхности свежеприготовленных образцов. Спектры электрохимического импеданса записывались в области частот от 100 000 до 0.01 Гц при амплитуде возмущающего сигнала 5 мВ. Если не указано иное, измерения электрохимического импеданса проведены при потенциале разомкнутой цепи. Эти потенциалы разомкнутой цепи пены Ni, Ni₃S₂/Ni и Pt-жести измеряли с помощью электрохимического комплекса СНИ660Е. Площади геометрической поверхности пены Ni, Ni₃S₂/Ni и Pt-фольги во всех измерениях электрохимического импеданса были равны 2 × 10 мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор Ni₃S₂/Ni был синтезирован гидротермальным методом с использованием элементной серы в качестве источника серы, никелевой пены как восстановителя S и диметилформамида в качестве растворителя. Сообщалось, что при использовании в качестве растворителя воды в гидротермальных условиях в отсутствие серы на пене Ni образуется Ni(OH)₂. Если в реакционную систему добавить серу, то ясно виден переход от Ni(OH)₂ в качестве продукта к Ni₃S₂ [46]. В настоящей работе растворителем служил диметилформамид. Его использование вместо воды позволяет эффективно предотвратить образование Ni(OH)₂ на пене Ni. В системе, содержащей только диметилформамид и бромид цетилтриметиламмония, цвет пены Ni после пятичасовой гидротермальной реакции при 100°C все еще остается серебристо-белым, и это указывает на то, что при этих экспериментальных условиях на поверхности пены Ni не протекает никакой химической реакции.

В наших предшествующих исследованиях было обнаружено, что бромид цетилтриметиламмония существенно катализирует реакцию между элементной серой и медной фольгой в диметилформамиде [47]. Подобное экспериментальное явление наблюдалось и в настоящей работе. Реакция между пеной Ni и элементной серой протекает очень медленно и требует высоких температур

вплоть до 180°C [45]. Однако, добавка бромида цетилтриметиламмония в реакционную систему существенно катализирует реакцию между Ni-пеной и серой, сокращая время реакции с 12 до 5 ч и снижая температуру реакции со 180°C до менее, чем 100°C.

Было показано, что количество серы и бромида цетилтриметиламмония оказывает незначительное влияние на морфологию пленки Ni₃S₂. Однако при введении в реакционную систему более 80 мг серы, она потребляется не полностью, даже если время реакции увеличить до 10 ч. К тому же, очень трудно полностью отмыть Ni₃S₂/Ni от остаточной серы. Поэтому количество элементной серы для этой гидротермальной реакции было выбрано равным 60 мг.

На рис. 1а приведены фотографии поверхности чистого Ni и Ni₃S₂/Ni. Чистая Ni-пена серебристо-белая, в то время как поверхность Ni₃S₂/Ni черная. Это изменение цвета свидетельствует об образовании Ni₃S₂ в результате операции сульфирования. На рис. 1б дана рентгеновская дифрактограмма Ni₃S₂/Ni. Три резких пика при 44.5°, 51.8° и 76.5° (показанные светлыми квадратами) относятся к граням (111), (200) и (220) Ni-подложки (JCPDS No. 87-0712) [43]. Хорошо выраженные резкие пики при 21.7°, 31.1°, 37.8°, 49.7° и 55.2° (показанные темными ромбами) можно отнести к Ni₃S₂ (JCPDS No. 44-1418) [40].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры дают дополнительную информацию о составе поверхности of Ni₃S₂/Ni. Помимо никеля и серы в рентгеновском фотоэлектронном спектре Ni₃S₂/Ni видны также кислород и углерод. На рис. 1в и 1г даны рентгеновские фотоэлектронные спектры, соответственно, Ni2*p* и S2*p*. В спектре Ni2*p* видны два спин-орбитальных дублетных пика при 855.9 эВ (Ni2*p*_{3/2}) и 873.7 эВ (Ni2*p*_{1/2}), а также два соответствующих сателлитных пика. Пик при 855.9 эВ идентичен характеристическому пику Ni₃S₂ [20], что подтверждает стехиометрию Ni₃S₂. Пик S2*p* при 162.5 эВ говорит об окисленном состоянии S²⁻ (рис. 1г), в согласии с опубликованными спектрами Ni₃S₂ [20]. Пик S2*p* при 169.5 эВ можно отнести к сульфатной или сульфитной сере. Можно заключить, что вышеприведенные экспериментальные результаты, включая данные рентгенодифракционного анализа, однозначно демонстрируют успешный синтез композита Ni₃S₂/Ni.

На рис. 2в показано, что Ni₃S₂/Ni имеет сетчатую 3D-структуру с иерархической макропористостью, которая напоминает структуру непокрытой Ni-пены (рис. 2а). Поверхность Ni₃S₂/Ni очень грубая (рис. 2в и 2г) по сравнению с гладкой поверхностью непокрытой Ni-пены (рис. 2а и 2б). SEM-микрофотография Ni₃S₂/Ni при боль-

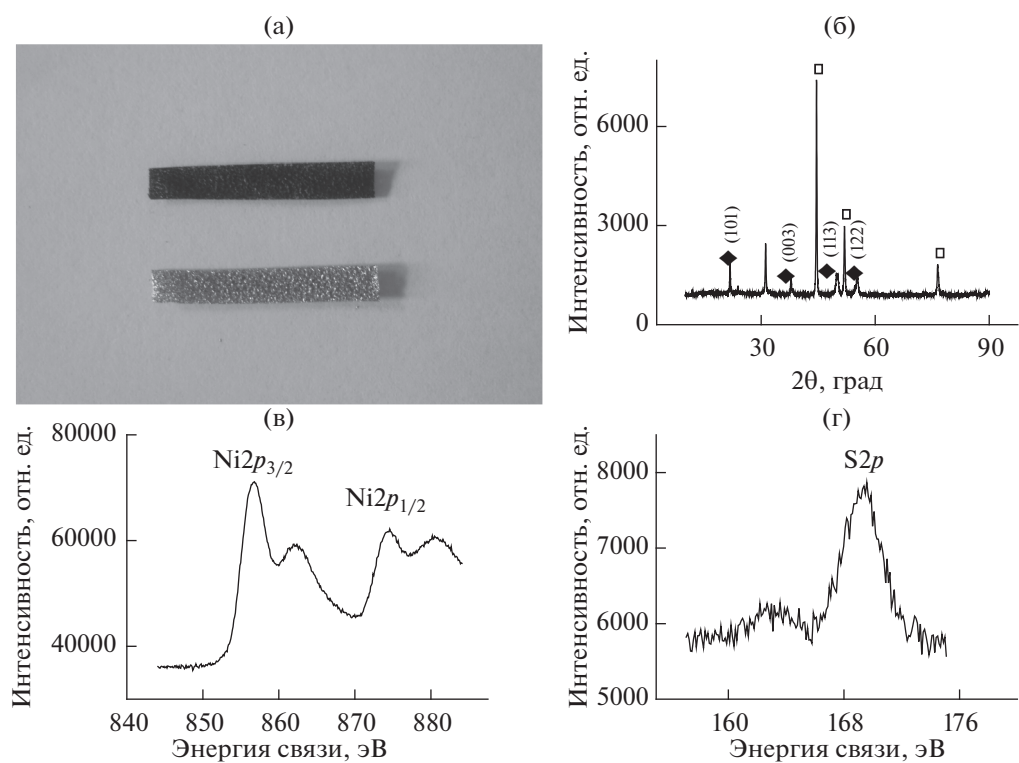


Рис. 1. Фотографии Ni_3S_2/Ni и непокрытой Ni-пены (а); рентгеновская дифрактограмма Ni_3S_2/Ni (б); рентгеновские фотоэлектронные спектры свежеприготовленного Ni_3S_2/Ni (в) и (г).

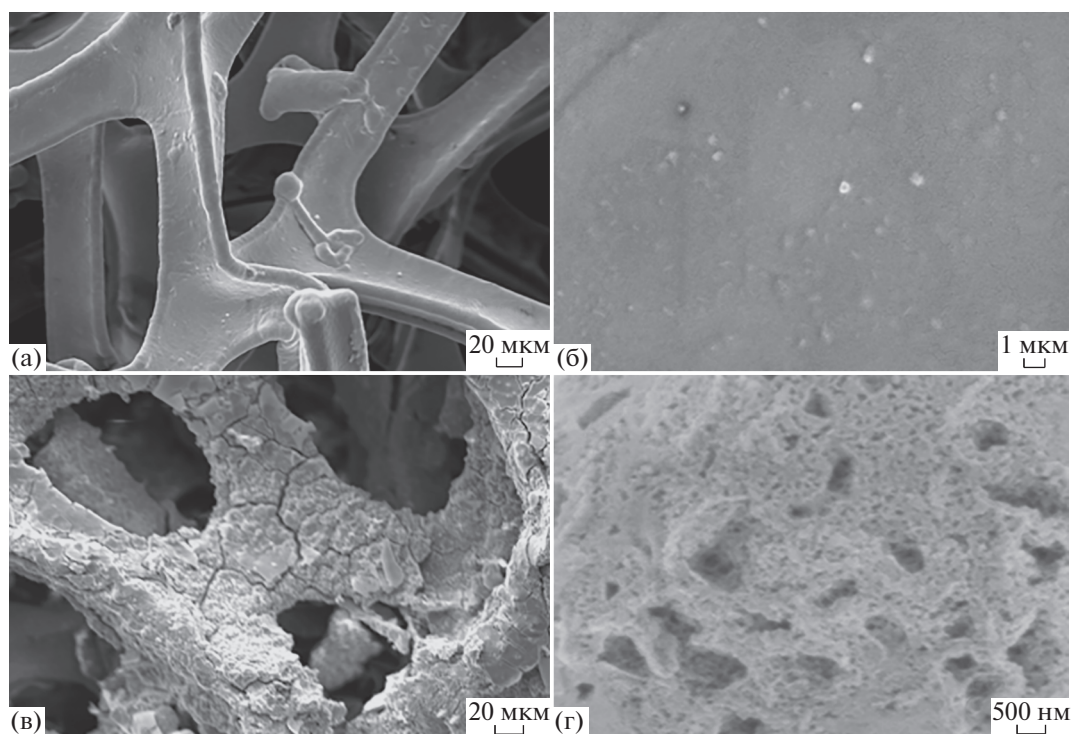


Рис. 2. SEM-микрофотографии: а – непокрытой никелевой пены, б – Ni_3S_2/Ni ; в и г – непокрытой никелевой пены и Ni_3S_2/Ni при большем увеличении.

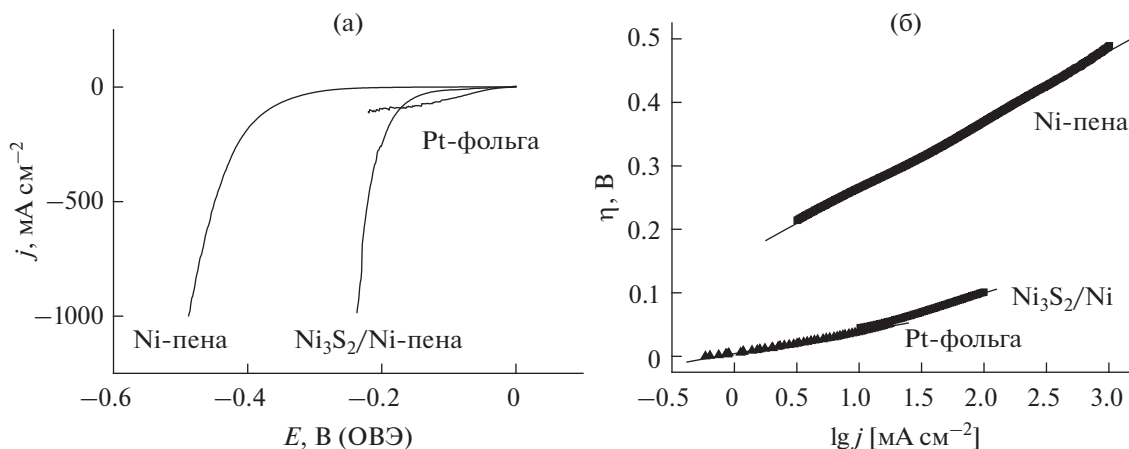


Рис. 3. Поляризационные кривые (а) и тафельские кривые (б) непокрытой Ni-пены, Pt-фольги и Ni₃S₂/Ni.

шем увеличении (рис. 2г) выявила многочисленные открытые нанопоры со средним диаметром около 20 нм, равномерно распределенные по поверхности Ni₃S₂/Ni.

Рисунок 3 иллюстрирует поведение непокрытой Ni-пены, Pt-фольги и Ni₃S₂/Ni в реакции выделения водорода. Эти поляризационные кривые были записаны при скорости развертки потенциала 5 мВ с⁻¹ с поправкой на *iR*-падение потенциала (рис. 3а). Pt-фольга и Ni₃S₂/Ni демонстрируют гораздо более высокую каталитическую активность по сравнению с Ni-пенной. При перенапряжениях около 185 мВ плотность тока на Ni₃S₂/Ni гораздо выше, чем на электроде из Pt-фольги. Это явление, возможно, объясняется большей удельной площадью поверхности Ni₃S₂/Ni и облегченным массопереносом на Ni₃S₂/Ni. Непокрытая Ni-пена имеет большую площадь поверхности, чем Pt-фольга. По сравнению с Ni-пенной, удельная площадь поверхности Ni₃S₂/Ni еще больше из-за многочисленных открытых нанопор на пленке Ni₃S₂. Увеличение площади поверхности благоприятно для эффективного переноса электрона к активным местам на катализаторе Ni₃S₂. На поверхности Pt-фольги образуются очень большие пузырьки водорода, которые относительно сильно прилипают к поверхности Pt и частично блокируют ее. Пузырьки водорода, обра-

зующиеся на Ni₃S₂/Ni, очень маленькие и легко отделяются от поверхности электрода. Это явление можно объяснить пористой структурой Ni₃S₂/Ni, которая обеспечивает эффективный массоперенос через катализатор. Структура открытых пор в Ni₃S₂/Ni может оказывать влияние на массоперенос к электроду и от него и таким образом усиливать поток реагентов (протонов) к электроду и поток газообразного водорода от электрода.

Для анализа кинетики реакции выделения водорода на Ni₃S₂/Ni мы построили тафельские кривые (рис. 3б) на основе соответствующих поляризационных кривых с линейной разверткой потенциала. Эти кривые описываются уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j, \tag{1}$$

где *j*, *b* и *a* – это, соответственно, плотность тока, тафельский наклон и константа. Плотность тока при η = 0 – есть плотность тока обмена (*j*₀), которая представляет собой скорость реакции в условиях равновесия. Плотность тока обмена (*j*₀) вместе с тафельским наклоном (*b*) принято использовать для оценки реакции выделения водорода. Как показано в табл. 1, для Pt-фольги, Ni-пены и Ni₃S₂/Ni получаются тафельские наклоны, равные, соответственно, 34.58, 108.4 и 58.82 мВ на декаду тока. Катализатор Ni₃S₂/Ni демонстрирует

Таблица 1. Кинетические параметры, полученные из стационарных тафельских кривых для реакции выделения водорода на различных электрокатализаторах в 0.5 М растворе H₂SO₄

Электрокатализатор	Тафельский наклон, мВ декада ⁻¹	Перенапряжение при 10 мА см ⁻² η ₁₀ , мВ	Плотность тока обмена <i>j</i> ₀ , мА см ⁻²
Исходная Ni-пена	108.4	263.5	0.037
Pt-фольга	34.58	38.83	0.75
Ni ₃ S ₂ /Ni	62.47	68.7	0.79

Таблица 2. Кинетические параметры, полученные из стационарных тафелевских кривых для реакции выделения водорода на $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ после активации в 0.5 М растворе H_2SO_4 в течение 10, 40 и 100 мин

Время активации, мин	Тафелевский наклон, мВ декада ⁻¹	Перенапряжение при 10 мА см ⁻² η_{10} , мВ	Плотность тока обмена j_0 , мА см ⁻²
10	71.23	168.4	0.043
40	64.41	110.2	0.19
100	62.47	68.7	0.79

прекрасную каталитическую активность при очень низком потенциале начала реакции (6.23 мВ) и значении наклона 62.47 мВ на декаду тока.

Мы случайно обнаружили, что приложение к $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ отрицательного потенциала может эффективно повысить его каталитическую активность. Был оптимизирован этот потенциал, прилагаемый для активации процесса. Если был приложен потенциал -0.1 В, большого активационного эффекта не наблюдалось. Активационный эффект становился все более существенным при изменении приложенного потенциала от -0.1 до -0.3 В. Но потенциал -0.4 В уже не годился, потому что ток при этом потенциале превышал возможности использованного регистрирующего прибора. Поэтому для активации Ni_3S_2 был выбран потенциал -0.3 В. После приготовления $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ -электрод был активирован при потенциале -0.3 В (ОВЭ) в течение 100 мин. На рис. 4а представлены поляризационные кривые, снятые на $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ -электроде после его активации в течение различного времени. Тафелевские кривые, построенные на их основе, показаны на рис. 4б. Начало выделения водорода на $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$, не подвергнутом восстановительной активации, наблюдается (после введения iR -поправки) при потен-

циале отрицательнее -0.18 В (ОВЭ). После 10-минутной активации $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ выделение водорода на нем происходит при потенциале положительнее -0.18 В (ОВЭ). Это экспериментальное наблюдение находится в хорошем согласии с кинетическими параметрами, найденными из тафелевских кривых (рис. 4б). Как показано в табл. 2, с ростом продолжительности активации тафелевский наклон падает, а плотность тока обмена (j_0) растет. После 100-минутной восстановительной активации поляризационные кривые реакции выделения водорода стабилизируются, что указывает на полную активацию $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$.

С целью детализации механизма процесса активации были исследованы структурные и морфологические характеристики свеже активированного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$. Рентгеновские дифрактограммы активированного и неактивированного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ практически идентичны, однако морфология активированного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ (рис. 5) явно отличается от морфологии неактивированного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$. Как показано на рис. 2г, средний диаметр нанопор на неактивированном $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ составляет около 20 нм. А из рис. 5б следует, что поверхность активированного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ намного более пористая, чем поверхность неактивированного $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$. Диаметр пор $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ превышает 500 нм.

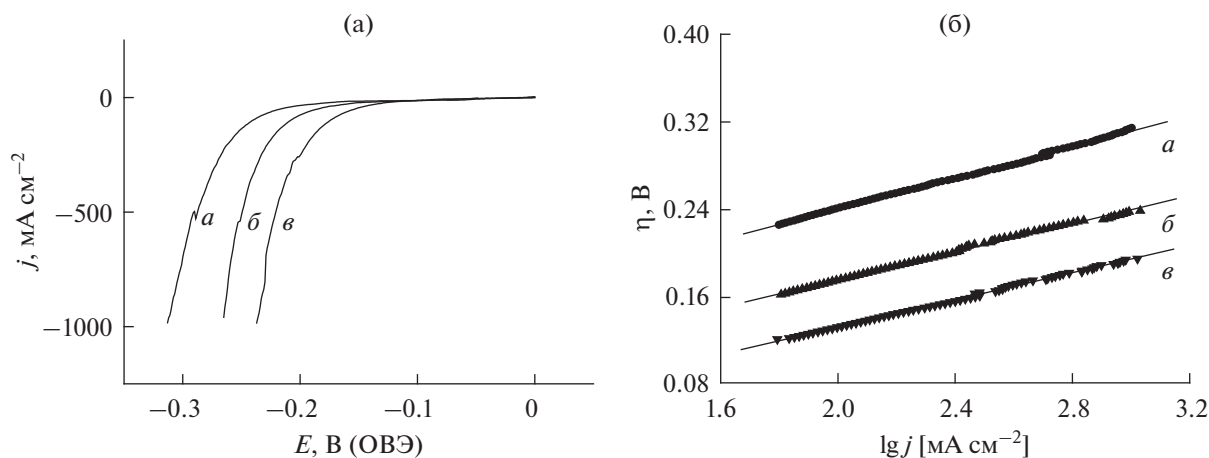


Рис. 4. Поляризационные кривые (а) и тафелевские кривые (б) $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ после активации в 0.5 М растворе H_2SO_4 в течение 10 (а), 40 (б) и 100 (в) мин.

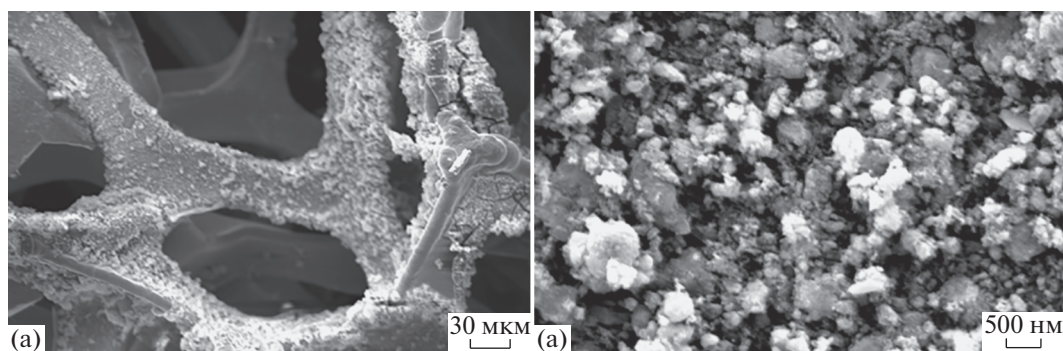


Рис. 5. SEM-микрофотографии активированного Ni₃S₂/Ni (а), то же при большем увеличении (б).

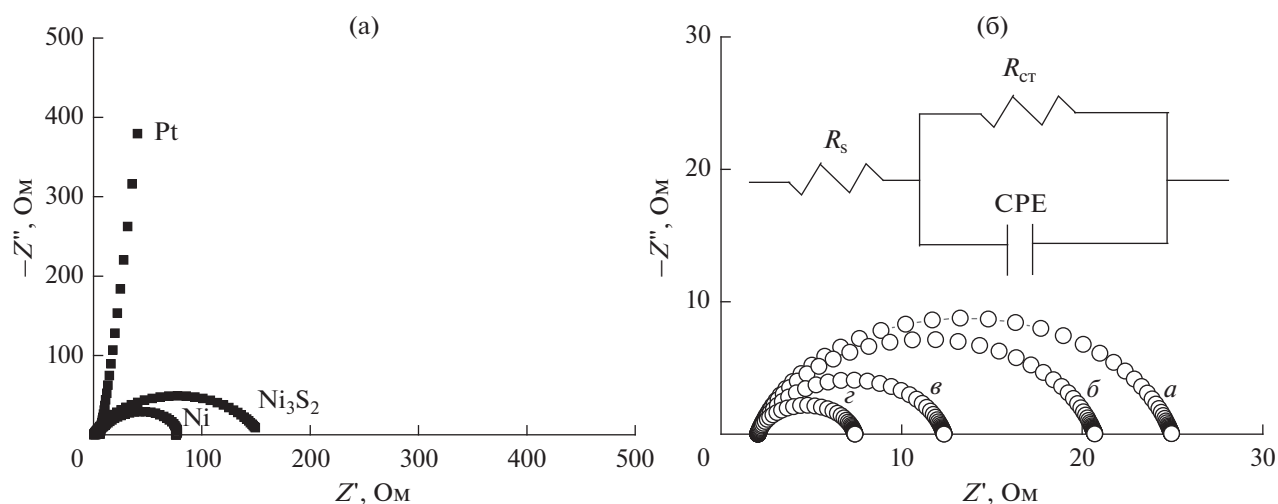


Рис. 6. а – Годографы Ni₃S₂/Ni, Ni-пены и Pt-фольги, полученные при потенциалах разомкнутой цепи; б – годографы Ni₃S₂/Ni при различных перенапряжениях: а – 60, б – 80, в – 100 и г – 120 мВ в 0.5 М растворе H₂SO₄ после активации в течение 100 мин.

Увеличенная пористость и повышенный размер пор существенно ускорили перенос заряда и массоперенос, поэтому все поляризационные кривые мы снимали после активирования катализатора.

Спектры электрохимического импеданса Ni-пены, Ni₃S₂/Ni и Pt-фольги, измеренные при потенциале разомкнутой цепи, показаны на рис. 6а. Площади геометрической поверхности пены Ni, Ni₃S₂/Ni и Pt-фольги равняются 2 × 10 мм. Радиус полуокружности годографа электрохимического импеданса Pt-фольги намного меньше радиуса для электрода из Ni-пены. Тот факт, что радиус полуокружности спектра электрохимического импеданса Ni₃S₂/Ni больше, чем у Ni-пены, говорит об уменьшении проводимости после образования пленки Ni₃S₂ на Ni-пене.

На рис. 6б показаны годографы электрохимического импеданса Ni₃S₂/Ni, измеренные при различных перенапряжениях (η): 60, 80, 100 и

120 мВ. В табл. 3 перечислены параметры импеданса, полученные фитингом, причем последовательное омическое сопротивление (R_s) получено как отрезок, отсекаемый полуокружностью на оси действительных сопротивлений, а сопротивление переноса заряда (R_{ct}) и соответствующая межфазная емкость (C_{dl}) – фитингом полуокружности на годографе с помощью программы Zview, с использованием модельной эквивалентной схемы, представленной на врезке к рис. 6. Сопротив-

Таблица 3. Параметры электрохимического импеданса Ni₃S₂/Ni при различных перенапряжениях

Перенапряжение, мВ	R _s , Ом	R _{ct} , Ом	C _{dl} , мФ
60	1.962	22.92	4.564
80	1.968	18.87	4.256
100	1.985	10.44	3.756
120	1.989	5.365	3.570

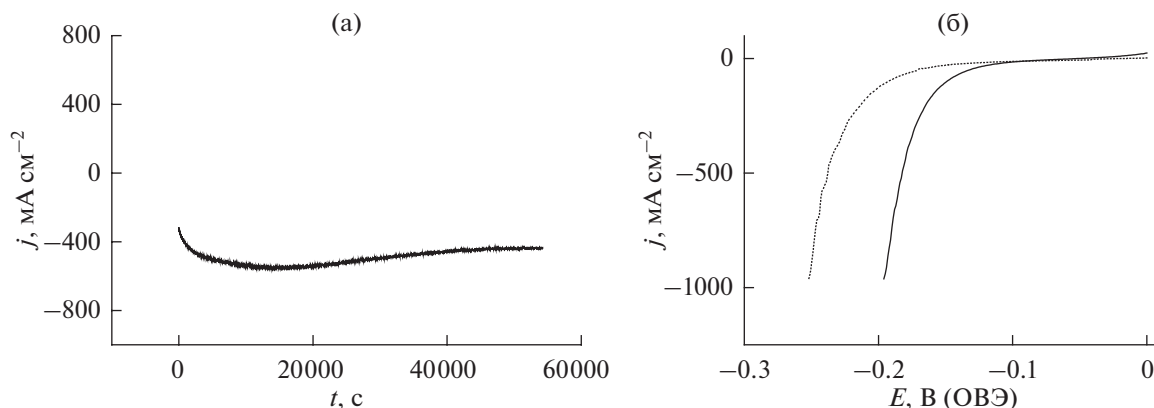


Рис. 7. Зависимость ток–время для $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ при приложенном потенциале -0.3 В (ОВЭ) (а); поляризационные кривые до (пунктир) и после (сплошная линия) $i-t$ -испытаний в течение 15 ч (б).

ление переноса заряда (R_{ct}) найдено из полуокружности в низкочастотной ее части. Чем ниже значение R_{ct} , тем выше скорость реакции. С ростом перенапряжения от 60 до 120 мВ низкочастотная полуокружность сжимается. Это существенное уменьшение значения R_{ct} для $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ от ~ 22.92 до ~ 5.365 Ом указывает на рост скорости реакции и улучшение кинетики реакции выделения водорода.

Была также исследована стабильность $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$. На рис. 7а представлена $i-t$ -зависимость, полученная при потенциале -0.3 В (ОВЭ). Рост плотности тока от -353 до -438 mA cm^{-2} показывает, что $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ все еще сохраняет свою активность в реакции выделения водорода даже после 15 ч непрерывной работы. Из рис. 7б мы нашли, что после 15-часового $i-t$ -испытания тафелевский наклон реакции выделения водорода уменьшился с 62.47 до 47.97 мВ на декаду тока, в то время как потенциал начала реакции изменился с -6.23 до -53.06 мВ. Таким образом, на основании данных рис. 7 можно заключить, что $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ демонстрирует прекрасную стабильность в качестве электрода для реакции выделения водорода при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал пары $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сульфирования Ni-пенны успешно синтезирован электрокатализатор $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ с нанопористой 3D-структурой для реакции выделения водорода. $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ демонстрирует высокую каталитическую активность и устойчивость в реакции выделения водорода в кислом электролите (0.5 М H_2SO_4), что обусловлено наличием электрохимически активных компонентов, нанопористой 3D-структуры и большой площади поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morales-Guio, C.G. and Hu, X., Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts, *Acc. Chem. Res.*, 2014, vol. 47, p. 2671.
- Solmaz, R., Gundogdu, A., Doner, A., and Kardas, G., The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts: Application for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 8917.
- Pierozynski, B. and Mikolajczyk, T., Cathodic evolution of hydrogen on platinum-modified nickel foam catalyst, *Electrocatalysis*, 2016, vol. 7, p. 121.
- Lu, J., Xiong, T.L., Zhou, W.J., Yang, L.J., Tang, Z.H., and Chen, S.W., Metal nickel foam as an efficient and stable electrode for hydrogen evolution reaction in acidic electrolyte under reasonable overpotentials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 5065.
- Solmaz, R. and Kardas, G., Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings, *Energy Convers. Manage.*, 2007, vol. 48, p. 583.
- Solmaz, R., Doner, A., Dogrubas, M., Erdogan, I.Y., and Kardas, G., Enhancement of electrochemical activity of Raney-type NiZn coatings by modifying with PtRu binary deposits: Application for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 1432.
- Nguyen, T.P., Choi, S., Jeon, J.M., Kwon, K.C., Jang, H.W., and Kim, S.Y., Transition metal disulfide nanosheets synthesized by facile sonication method for the hydrogen evolution reaction. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 3929.
- Pham, K.C., Chang, Y.H., McPhail, D.S., Mattevi, C., Wee, A.T.S., and Chua, D.H.C., Amorphous molybdenum sulfide on graphene-carbon nanotube hybrids as highly active hydrogen evolution reaction catalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 5961.
- Li, W., Wang, X.G., Xiong, D.H., and Liu, L.F., Efficient and durable electrochemical hydrogen evolution using cocoon-like MoS_2 with preferentially exposed edges, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 31, p. 9344.
- Xie, J.F., Zhang, J.J., Li, S., Grote, F., Zhang, X.D., Zhang, H., Wang, R.X., Lei, Y., Pan, B.C., and Xie, Y.,

- Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 17881.
11. Dai, X.P., Du, K.L., Li, Z.Z., Sun, H., Yang, Y., Zhang, X., Li, X.S., and Wang, H., Highly efficient hydrogen evolution catalysis by MoS₂-MoN/carbonitride composites derived from tetrathiomolybdate/polymer hybrids, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, vol. 134, p. 572.
 12. Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G., and Dai, H.J., MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 7296.
 13. Dai, X.P., Du, K.L., Li, Z.Z., Liu, M.Z., Ma, Y.D., Sun, H., Zhang, X., and Yang, Y., Co-doped MoS₂ nanosheets with the dominant CoMoS phase coated on carbon as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 27242.
 14. Yan, Y., Xia, B.Y., Ge, X.M., Zhao, L., Wang, J.Y., and Wang, X., Ultrathin MoS₂ nanoplates with rich active sites as highly efficient catalyst for hydrogen evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 12794.
 15. Benck, J.D., Hellstern, T.R., Kibsgaard, J., Chakthranont, P., and Jaramillo, T.F., Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials, *ACS Catal.*, 2014, vol. 4, p. 3957.
 16. Xiang, Z.C., Zhang, Z., Xu, X.J., Zhang, Q., and Yuan, C.W., MoS₂ nanosheets array on carbon cloth as a 3D electrode for highly efficient electrochemical hydrogen evolution, *Carbon*, 2016, vol. 98, p. 84.
 17. Zhang, Y.F., Zuo, L.Z., Zhang, L.S., Huang, Y.P., Lu, H.Y., Fan, W., and Liu, T.X., Cotton wool derived carbon fiber aerogel supported few-layered MoSe₂ nanosheets as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 7077.
 18. Zhao, X., Ma, X., Sun, J., Li, D.H., and Yang, X.R., Enhanced catalytic activities of surfactant-assisted exfoliated WS₂ nanodots for hydrogen evolution, *ACS Nano*, 2016, vol. 10, p. 2159.
 19. Zhu, W.X., Yue, X.Y., Zhang, W.T., Yu, S.X., Zhang, Y.H., Wang, J., and Wang, J.L., Nickel sulfide microsphere film on Ni foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, p. 1486.
 20. Chen, Y.M., Wu, R.X., Jiang, P.P., Bian, G., Kong, L.G., and Dong, Y.M., One-step preparation of nickel sulfide/nickel hydroxide films for electrocatalytic hydrogen generation from water, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 60674.
 21. Ren, H.T., Xua, W.C., Zhu, S.L., Cui, Z.D., Yang, X.J., and Inoue, A., Synthesis and properties of nanoporous Ag₂S/CuS catalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 190, p. 221.
 22. Ren, X., Wang, W., Ge, R., Hao, S., Qu, F., Du, G., Asiri, A.M., Wei, Q., Chen, L., and Sun, X., An amorphous FeMoS₄ nanorod array toward efficient hydrogen evolution electrocatalysis under neutral conditions, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, p. 9000.
 23. Wang, W., Yang, L., Qu, F., Liu, Z., Du, G., Asiri, A.M., Yao, Y., Chen, L., and Sun, X., A self-supported Ni-MoS₄ nanoarray as an efficient 3D cathode for the alkaline hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 16585.
 24. Wan, C., Regmi, Y.N., and Leonard, B.M., Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 6407.
 25. Wu, H.B., Xia, B.Y., Yu, L., Yu, X.Y., and Lou, X.W., Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal-organic frameworks for efficient hydrogen production, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, p. 6512.
 26. Xiao, P., Sk, M.A., Thia, L., Ge, X.M., Lim, R.J., Wang, J.Y., Lim, K.H., and Wang, X., Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 2624.
 27. You, B., Jiang, N., Sheng, M.L., Bhushan, M.W., and Sun, Y.J., Hierarchically porous urchin-like Ni₂P superstructures supported on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *ACS Catal.*, 2016, vol. 6, p. 714.
 28. Tang, C., Zhang, R., Lu, W., Wang, Z., Liu, D., Hao, S., Du, G., Asiri, A.M., and Sun, X., Energy-Saving Electrolytic Hydrogen Generation: Ni₂P Nanoarray as a High-Performance Non-Noble-Metal Electrocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 842.
 29. Liu, T., Liu, D., Qu, F., Wang, D., Zhang, L., Ge, R., Hao, S., Ma, Y., Du, G., Asiri, A.M., Chen, L., and Sun, X., Enhanced Electrocatalysis for Energy-Efficient Hydrogen Production over CoP Catalyst with Nonelectroactive Zn as a Promoter, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, p. 1700020.
 30. Kucernak, A.R.J., Fahy, K.F., and Sundaram, V.N.N., Facile synthesis of palladium phosphide electrocatalysts and their activity for the hydrogen oxidation, hydrogen evolutions, oxygenreduction and formic acid oxidation reactions, *Catal. Today*, 2016, vol. 262, p. 48.
 31. Kibsgaard, J. and Jaramillo, T.F., Molybdenum Phosphosulfide: An active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 14433.
 32. Cabán-Acevedo, M., Stone, M.L., Schmidt, J.R., Thomas, J.G., Ding, Q., Chang, H.C., Tsai, M.L., He, J.H., and Jin, S., Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulfide, *Nat. Mater.*, 2015, vol. 14, p. 1245.
 33. Cao, B.F., Veith, G.M., Neuefeind, J.C., Adzic, R.R., and Khalifah, P.G., Mixed close-packed cobalt molybdenum nitrides as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 19186.
 34. Chen, W.F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A.I., Marinkovic, N., Muckerman, J.T., Zhu, Y.M., and Adzic, R.R., Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, p. 6131.
 35. Shibli, S.M.A., Anupama, V.R., Arun, P.S., Jineesh, P., and Sujji, L., Synthesis and development of nano WO₃ catalyst incorporated Ni-P coating for electrocatalytic

- hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 10090.
36. Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y., Li, L.H., Han, Y., Chen, Y., Du, A., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z., Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 3783.
 37. Duan, J.J., Chen, S., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z., Porous C_3N_4 Nanolayers@N-Graphene Films as Catalyst Electrodes for Highly Efficient Hydrogen Evolution, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 931.
 38. Liu, Q., Xie, L., Qu, F., Liu, Z., Du, G., Asiri, A.M., and Sun, X., A porous Ni_3N nanosheet array as a high-performance non-noble-metal catalyst for urea-assisted electrochemical hydrogen production, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, vol. 4, p. 1120.
 39. Yu, X., Hua, T., Liu, X., Yan, Z., Xu, P., and Du, P., Nickel-Based Thin Film on Multiwalled Carbon Nanotubes as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p. 15395.
 40. Peng, Z., Jia, D., Al-Enizi, A.M., Elzatahry, A.A., and Zheng, G., Electrocatalysts: From Water Oxidation to Reduction: Homologous Ni-Co Based Nanowires as Complementary Water Splitting Electrocatalysts, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1402031.
 41. Ouyang, C.B., Wang, X., Wang, C., Zhang, X.X., Wu, J.H., Ma, Z.L., Dou, S., and Wang, S.Y., Hierarchically Porous Ni_3S_2 Nanorod Array Foam as Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Evolution Reaction, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 174, p. 297.
 42. Feng, L.L., Yu, G.T., Wu, Y.Y., Li, G.D., Li, H., Sun, Y.H., Asefa, T., Chen, W., and Zou, X.X., High-Index Faceted Ni_3S_2 Nanosheet Arrays as Highly Active and Ultrastable Electrocatalysts for Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 14023.
 43. Tang, C., Pu, Z.H., Liu, Q., Asiri, A.M., Luo, Y.L., and Sun, X.P., Ni_3S_2 nanosheets array supported on Ni foam: A novel efficient three-dimensional hydrogen-evolving electrocatalyst in both neutral and basic solutions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 4727.
 44. Lin, T.W., Liu, C.J., and Dai, C.S., Ni_3S_2 /carbon nanotube nanocomposite as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte and enzyme-free glucose detection, *Appl. Catal. B*, 2014, vol. 154–155, p. 213.
 45. Jiang, N., Tang, Q., Sheng, M.L., You, B., Jiang, D.E., and Sun, Y.J., Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS_2 , and Ni_3S_2 nanoparticles, *Catal. Sci. Tech.*, 2016, vol. 6, p. 1077.
 46. Zhang, Z.M., Zhao, C.J., Min, S.D., and Qian, X.Z., A facile one-step route to RGO/ Ni_3S_2 for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 144, p. 100.
 47. Yang, Y.J., Li, W.K., and Zi, J.F., Mechanistic study of glucose oxidation on copper sulfide modified glassy carbon electrode, *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 34, p. 304.