

УДК 544.65

## НАНОПОРИСТАЯ ПЛЕНКА $\text{Ni}_3\text{S}_2$ НА Ni-ПЕНЕ КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2019 г. Ю. Ж. Ян<sup>а</sup>, \*, Ш. Ху<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Сучанский 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  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ ) 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<sup>-2</sup>; тафелевский 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  $\text{MoS}_2$  [7–16],  $\text{MoSe}_2$  [17],  $\text{WS}_2$  [18], NiS [19, 20],  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$  [21],  $\text{FeMoS}_4$  [22] и  $\text{NiMoS}_4$  [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  $\text{Ni}_2\text{P}$  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  $Ni^0/Ni^{2+}$  [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  $Ni$  ( $Ni_3S_2/Ni$ ) была приготовлена непосредственным сульфированием  $Ni$ -пены с помощью элементарной серы в качестве источника серы. Было проведено систематическое исследование электрокаталитической способности свежеприготовленного  $Ni_3S_2/Ni$  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  $Ni_3S_2/Ni$  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 $Ni_3S_2/Ni$*

Перед приготовлением  $Ni_3S_2/Ni$  никелевую пену предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне последовательно 3 М раствором  $HCl$ , абсолютным спиртом и дважды перегнанной водой в течение 10 мин. Затем готовили  $Ni_3S_2/Ni$ , используя легкий одностадийный гидротермальный метод. В типичном синтезе 60 мг элементарной серы и 185 мг бромид цетилтриметиламмония растворяли в 10 мл диметилформамида при ультразвуковом перемешивании. Кусочек преобразованной пены  $Ni$  ( $2 \times 10$  мм) погружали в этот раствор, а затем переносили в автоклав объемом 100 мл с тефлоновым покрытием. Автоклав нагревали при  $100^\circ C$  в течение 5 ч. Полученный  $Ni_3S_2/Ni$  промывали водой и этанолом, а затем сушили на воздухе.

### *Снятие характеристик катализатора*

Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance с  $CuK_\alpha$ -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  $AlK_\alpha$ -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 $Ni_3S_2/Ni$*

Для активирования каталитической способности  $Ni_3S_2/Ni$  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  $Ni_3S_2/Ni$  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,  $Ni_3S_2/Ni$ ,  $Pt$ -пластинка ( $10 \times 10$  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<sup>-1</sup>. Скорость развертки потенциала, равную 5 мВ с<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> [7]. Водный 0.5 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni и Pt-жести измеряли с помощью электрохимического комплекса СНИ660Е. Площади геометрической поверхности пены Ni, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni и Pt-фольги во всех измерениях электрохимического импеданса были равны 2 × 10 мм<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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)<sub>2</sub>. Если в реакционную систему добавить серу, то ясно виден переход от Ni(OH)<sub>2</sub> в качестве продукта к Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [46]. В настоящей работе растворителем служил диметилформамид. Его использование вместо воды позволяет эффективно предотвратить образование Ni(OH)<sub>2</sub> 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

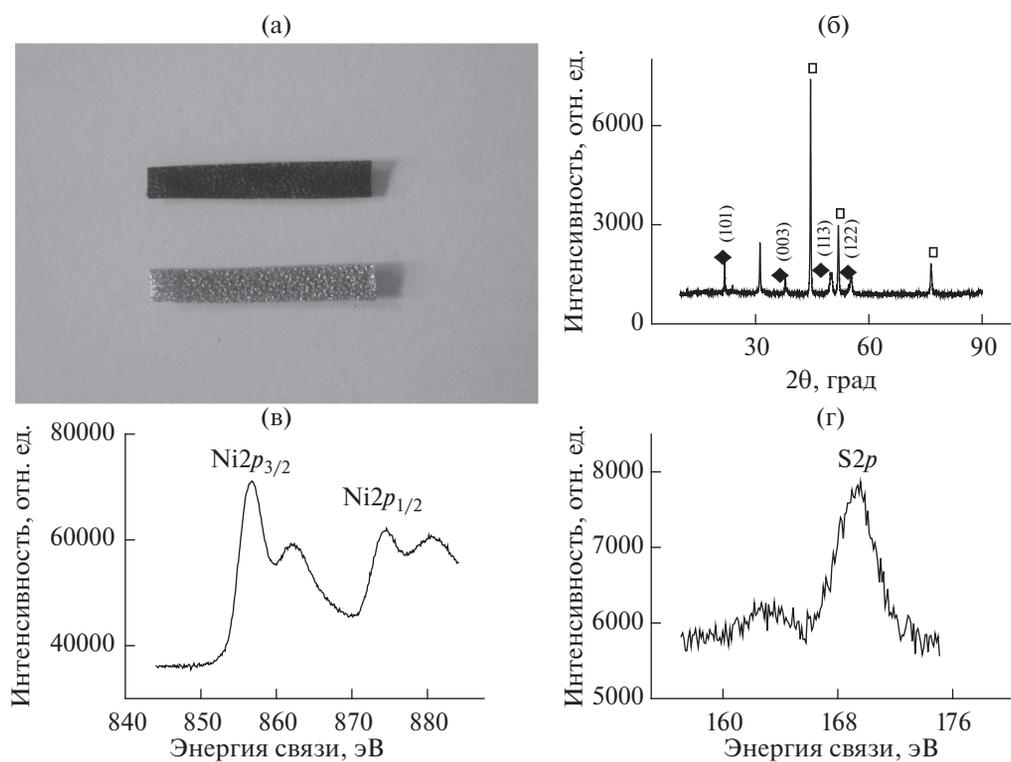
вплоть до 180°C [45]. Однако, добавка бромида цетилтриметиламмония в реакционную систему существенно катализирует реакцию между Ni-пеной и серой, сокращая время реакции с 12 до 5 ч и снижая температуру реакции со 180°C до менее, чем 100°C.

Было показано, что количество серы и бромида цетилтриметиламмония оказывает незначительное влияние на морфологию пленки Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. 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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni от остаточной серы. Поэтому количество элементной серы для этой гидротермальной реакции было выбрано равным 60 мг.

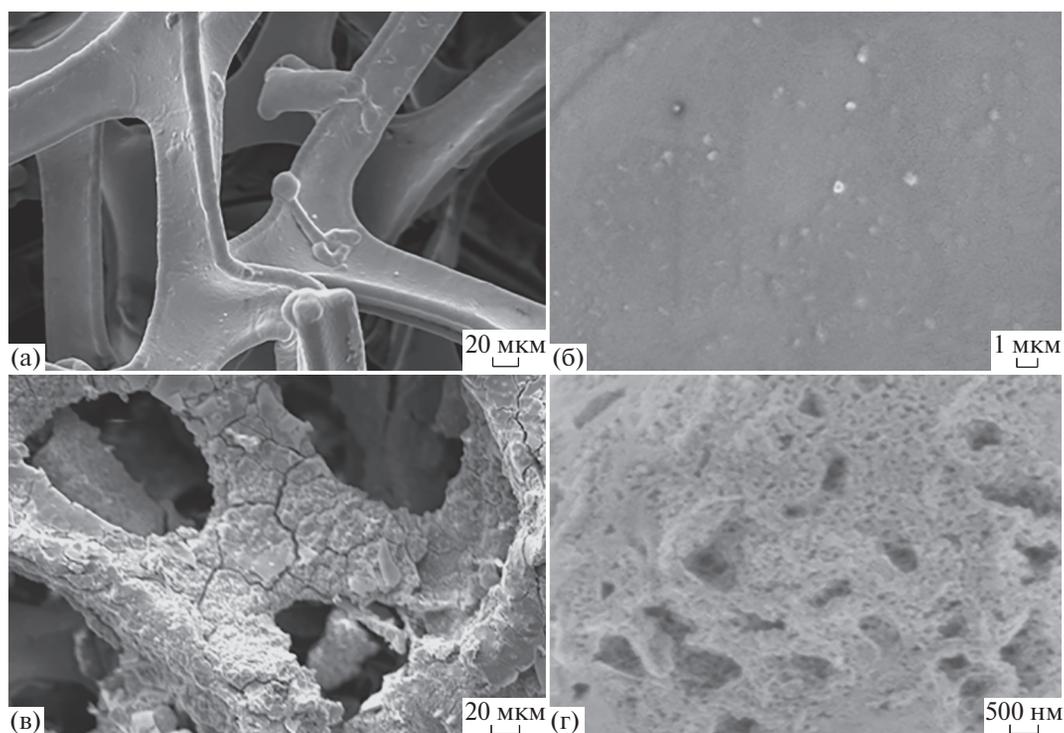
На рис. 1а приведены фотографии поверхности чистого Ni и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni. Чистая Ni-пена серебристо-белая, в то время как поверхность Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni черная. Это изменение цвета свидетельствует об образовании Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> в результате операции сульфирования. На рис. 1б дана рентгеновская дифрактограмма Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (JCPDS No. 44-1418) [40].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры дают дополнительную информацию о составе поверхности of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni. Помимо никеля и серы в рентгеновском фотоэлектронном спектре Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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*<sub>3/2</sub>) и 873.7 эВ (Ni2*p*<sub>1/2</sub>), а также два соответствующих сателлитных пика. Пик при 855.9 эВ идентичен характеристическому пику Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [20], что подтверждает стехиометрию Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Пик S2*p* при 162.5 эВ говорит об окисленном состоянии S<sup>2-</sup> (рис. 1г), в согласии с опубликованными спектрами Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni.

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

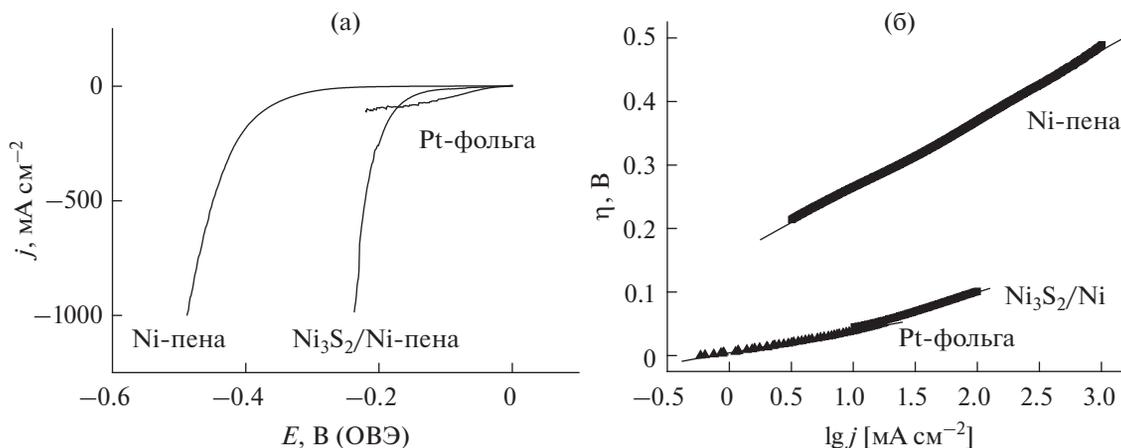


Рис. 3. Поляризационные кривые (а) и тафельские кривые (б) непокрытой Ni-пены, Pt-фольги и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni.

шем увеличении (рис. 2г) выявила многочисленные открытые нанопоры со средним диаметром около 20 нм, равномерно распределенные по поверхности Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni.

Рисунок 3 иллюстрирует поведение непокрытой Ni-пены, Pt-фольги и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni в реакции выделения водорода. Эти поляризационные кривые были записаны при скорости развертки потенциала 5 мВ с<sup>-1</sup> с поправкой на *iR*-падение потенциала (рис. 3а). Pt-фольга и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni демонстрируют гораздо более высокую каталитическую активность по сравнению с Ni-пенной. При перенапряжениях около 185 мВ плотность тока на Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni гораздо выше, чем на электроде из Pt-фольги. Это явление, возможно, объясняется большей удельной площадью поверхности Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni и облегченным массопереносом на Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni. Непокрытая Ni-пена имеет большую площадь поверхности, чем Pt-фольга. По сравнению с Ni-пенной, удельная площадь поверхности Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni еще больше из-за многочисленных открытых нанопор на пленке Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Увеличение площади поверхности благоприятно для эффективного переноса электрона к активным местам на катализаторе Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. 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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni, очень маленькие и легко отделяются от поверхности электрода. Это явление можно объяснить пористой структурой Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni, которая обеспечивает эффективный массоперенос через катализатор. Структура открытых пор в Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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*<sub>0</sub>), которая представляет собой скорость реакции в условиях равновесия. Плотность тока обмена (*j*<sub>0</sub>) вместе с тафельским наклоном (*b*) принято использовать для оценки реакции выделения водорода. Как показано в табл. 1, для Pt-фольги, Ni-пены и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni получаются тафельские наклоны, равные, соответственно, 34.58, 108.4 и 58.82 мВ на декаду тока. Катализатор Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni демонстрирует

Таблица 1. Кинетические параметры, полученные из стационарных тафельских кривых для реакции выделения водорода на различных электрокатализаторах в 0.5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Электрокатализатор	Тафельский наклон, мВ декада <sup>-1</sup>	Перенапряжение при 10 мА см <sup>-2</sup> η <sub>10</sub> , мВ	Плотность тока обмена <i>j</i> <sub>0</sub> , мА см <sup>-2</sup>
Исходная Ni-пена	108.4	263.5	0.037
Pt-фольга	34.58	38.83	0.75
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> /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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 10, 40 и 100 мин

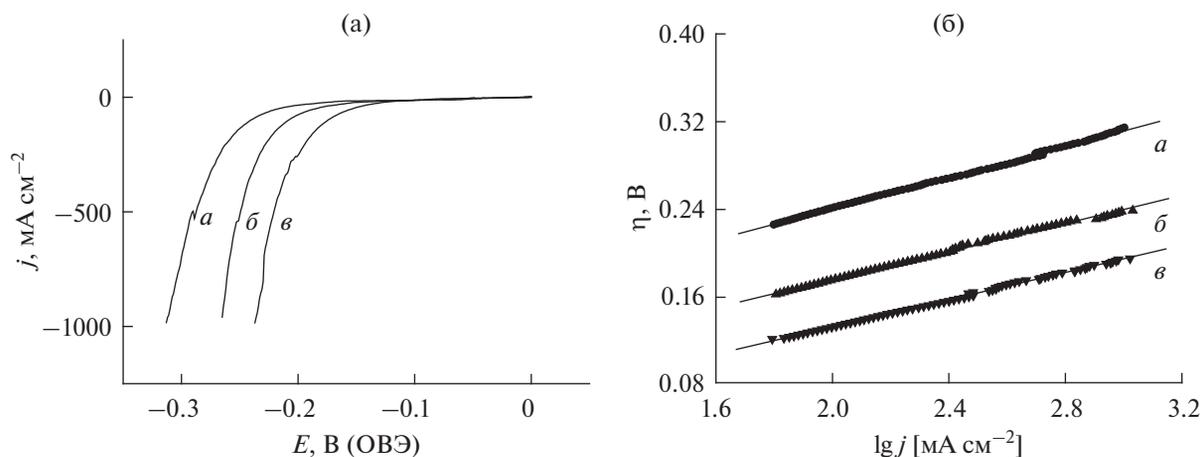
Время активации, мин	Тафелевский наклон, мВ декада <sup>-1</sup>	Перенапряжение при 10 мА см <sup>-2</sup> $\eta_{10}$ , мВ	Плотность тока обмена $j_0$ , мА см <sup>-2</sup>
10	71.23	168.4	0.043
40	64.41	110.2	0.19
100	62.47	68.7	0.79

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  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 10 (а), 40 (б) и 100 (в) мин.

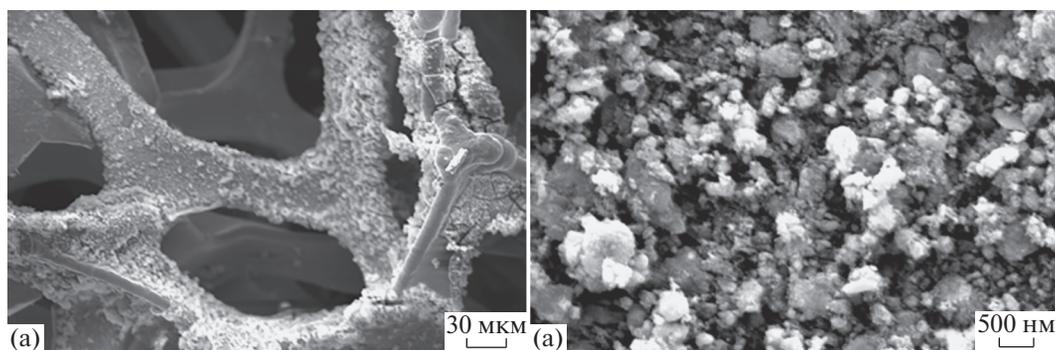


Рис. 5. SEM-микрофотографии активированного Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni (а), то же при большем увеличении (б).

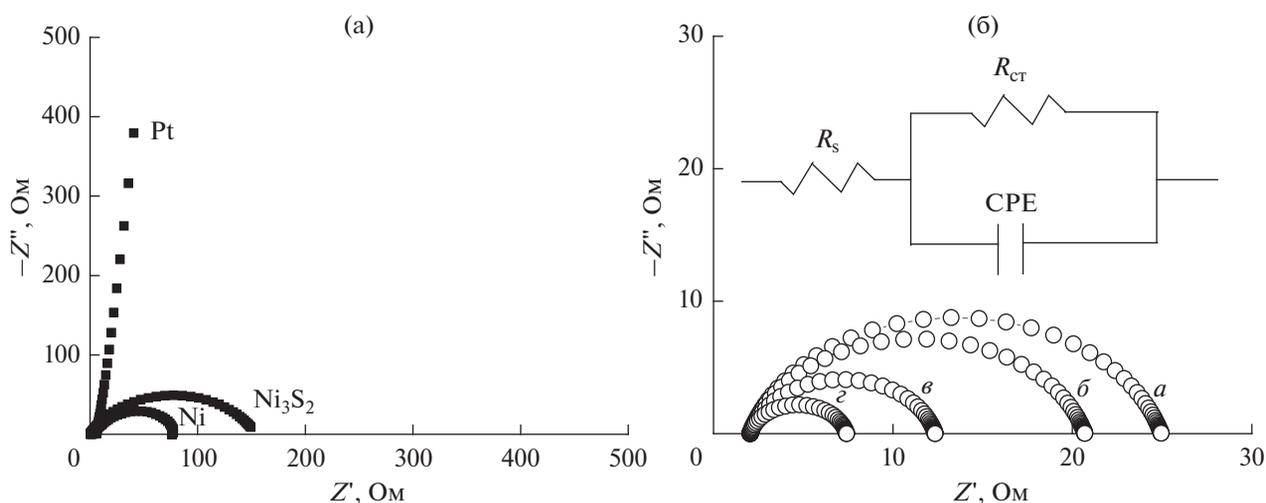


Рис. 6. а – Годографы Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni, Ni-пены и Pt-фольги, полученные при потенциалах разомкнутой цепи; б – годографы Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni при различных перенапряжениях: а – 60, б – 80, в – 100 и г – 120 мВ в 0.5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после активации в течение 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, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni и Pt-фольги, измеренные при потенциале разомкнутой цепи, показаны на рис. 6а. Площади геометрической поверхности пены Ni, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni больше, чем у Ni-пены, говорит об уменьшении проводимости после образования пленки Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> на Ni-пене.

На рис. 6б показаны годографы электрохимического импеданса Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/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<sub>s</sub>) получено как отрезок, отсекаемый полуокружностью на оси действительных сопротивлений, а сопротивление переноса заряда (R<sub>ct</sub>) и соответствующая межфазная емкость (C<sub>dl</sub>) – 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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni при различных перенапряжениях

Перенапряжение, мВ	R <sub>s</sub> , Ом	R <sub>ct</sub> , Ом	C <sub>dl</sub> , 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

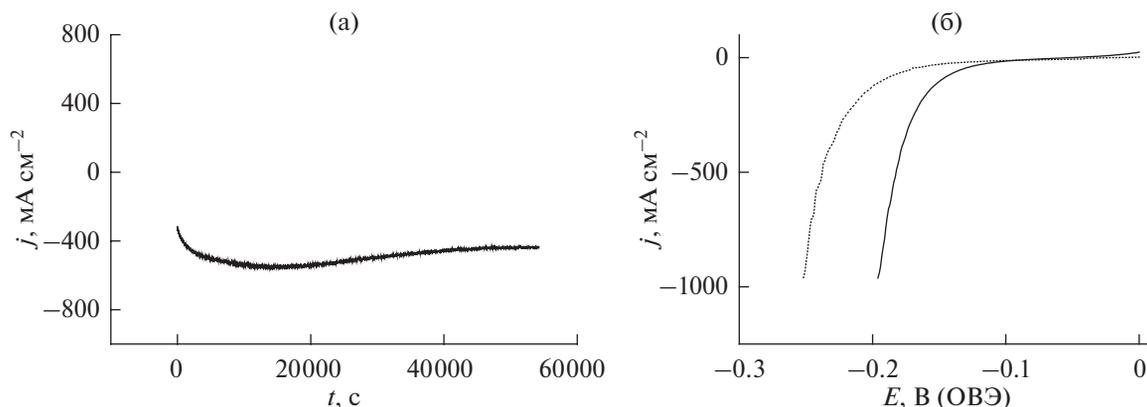


Рис. 7. Зависимость ток–время для  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$  при приложенном потенциале  $-0.3$  В (ОВЭ) (а); поляризационные кривые до (пунктир) и после (сплошная линия)  $i-t$ -испытаний в течение 15 ч (б).

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  $\sim 22.92$  до  $\sim 5.365$  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  $-438$   $\text{mA cm}^{-2}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 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  $\text{MoS}_2$  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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub>-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., MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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., MoS<sub>2</sub> 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 MoSe<sub>2</sub> 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 WS<sub>2</sub> 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 Ag<sub>2</sub>S/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 FeMoS<sub>4</sub> 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-MoS<sub>4</sub> 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 Ni<sub>2</sub>P 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: Ni<sub>2</sub>P 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 WO<sub>3</sub> 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., Asirid, 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.