

高耐久性 Ni-Cu-Mo 催化剂的制备及其电解氨制氢性能

李智杰, 王潇漾, 穆晓江, 朱思靖, 苗 蕾

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘要: 开发低成本、高活性及高稳定性的电化学氨氧化反应(AOR)催化剂是提升氨电解制氢技术整体效率的关键。本研究通过简便的一步水热法,以泡沫镍(Nickel Foam, NF)为基底和镍源,原位构筑了 Cu、Mo 均匀负载且具有层次化纳米花蕊结构的 Ni-Cu-Mo 整体式催化剂,并将其直接应用于氨水产氢。实验结果显示, Ni-Cu-Mo 催化剂表现出卓越的电催化活性,其起始电位仅为 1.32 V (vs. RHE)@10 mA·cm⁻²,在 1.5 V (vs. RHE)电位下可以持续运行 64 h,电流密度稳定维持在 100 mA·cm⁻² 以上,展现出极佳的工业应用潜力。性能增强机制解析表明: Mo 掺杂调控形成的纳米花蕊形貌提供了丰富的活性位点暴露空间;三维泡沫镍骨架不仅确保了高效的电荷传输,还增强了电解过程中的机械与化学稳定性;Ni 和 Cu 之间的电子效应显著加速了 AOR 反应动力学。本研究研制的新型自支撑 Ni-Cu-Mo 催化剂为高效氨氧化制氢提供了重要材料平台,也为未来设计氨-氢混合零碳燃料相关的电催化体系提供了新思路。

关键词: 氨氧化; 电催化; 纳米复合材料; 氨-氢混合零碳燃料; 长期稳定性

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号:

Highly Durable Ni-Cu-Mo Catalyst: Preparation and Performance for Hydrogen Evolution through Ammonia Oxidation Reaction

LI Zhijie, WANG Xiaoyang, MU Xiaojiang, ZHU Sijing, MIAO Lei

(School of Physical Sciences and Engineering Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Developing low-cost, highly active, and durable electrocatalysts for the ammonia oxidation reaction (AOR) is pivotal for enhancing the overall efficiency of ammonia-to-hydrogen conversion technologies. In this work, a monolithic Ni-Cu-Mo electrocatalyst featuring a hierarchical nanoflower architecture was *in-situ* constructed on a nickel foam (NF) substrate which was both the support and nickel source *via* a facile one-step hydrothermal method. The integrated electrode was directly applied to ammonia-to-hydrogen production. Experimental results demonstrate that the Ni-Cu-Mo catalyst exhibits exceptional electrocatalytic activity, achieving a low onset potential of 1.32 V (vs. RHE)@10 mA·cm⁻². Furthermore, it maintains a stable current density exceeding 100 mA·cm⁻² for 64 h of continuous operation at 1.5 V (vs. RHE), showcasing outstanding potential for industrial applications. Mechanistic insights reveal that the morphology of hierarchical nanoflower induced by Mo-doping provides ample exposure of active sites, while the three-dimensional (3D) nickel foam scaffold ensures efficient charge transport and enhances mechanical and chemical stability during the electrolysis process. Simultaneously the electronic interaction between Ni and Cu significantly accelerate the AOR reaction kinetics. This study presents a novel self-supported Ni-Cu-Mo electrocatalyst as a robust material platform for efficient ammonia-based hydrogen production and provides innovative strategies for de-

收稿日期: 2025-09-30; 收到修改稿日期: 2026-02-14; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 广西科技计划 (AB25069268, AA23062070)

Scientific Research and Technology Development Program of Guangxi (AB25069268, AA23062070)

作者简介: 李智杰(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1974773095@qq.com

LI Zhijie (2000-), male, Master candidate. E-mail: 1974773095@qq.com

通信作者: 苗 蕾, 教授. E-mail: miaolei@gxu.edu.cn; 王潇漾, 助理教授. E-mail: wangxy@gxu.edu.cn

MIAO Lei, professor. E-mail: miaolei@gxu.edu.cn; WANG Xiaoyang, assistant professor. E-mail: wangxy@gxu.edu.cn

signing electrocatalytic systems for ammonia-hydrogen blended zero-carbon fuels in future.

Key words: ammonia oxidation; electrocatalysis; nanocomposites; ammonia-hydrogen blended zero-carbon fuel; long-term stability

以煤、石油和天然气为核心的传统化石能源,由于其不可再生性及有限的探明储量,正面临日益严峻的全球能源危机^[1]。氢能作为一种零碳排放、来源丰富且能量密度极高的清洁能源载体,具有显著的环保与经济价值。然而受限于氢气在储运过程中的安全隐患及高昂成本,其实际的大规模商业化应用仍受到显著制约^[2]。相比之下,氨(NH₃)作为一种理想的高密度氢载体,在常温及中等压力下即可液化,其储运条件远比氢气温和。同时全球范围内完善且成熟的氨工业基础设施,使得氨成为一种极具可行性的清洁能源方案,为能源结构的低碳转型提供了重要支撑^[3]。

电化学氨氧化反应(Ammonia Oxidation Reaction, AOR)是实现氢能高效利用的关键过程^[4]。尽管氨分解制氢在能源领域展现出广阔的应用前景,但其规模化商业应用仍面临多重技术瓶颈。首先, AOR 涉及复杂的多电子转移路径,导致其反应动力学极其迟缓,且通常伴随较高的过电位;其次,高性能催化体系目前仍高度依赖贵金属,开发低成本且高效的非贵金属替代材料已成为当务之急;此外,催化剂在长时间运行中的失活及回收困难也是制约其工业化进程的重要因素^[5-7]。在现有研究中,铂(Pt)基催化剂因其卓越的析氢/脱氢能力,能够在较低的阳极过电位下实现高电流密度,并表现出相对优异的本征稳定性。然而反应过程中产生的强吸附态氮原子(*N_{ad})极易占据活性位点并导致催化剂中毒,这种表面“中毒效应”是造成 AOR 动力学滞后及催化剂快速失活的根本原因^[8-9]。为突破这一瓶颈,铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)等过渡金属纳米材料凭借丰富的地球丰度及可调控的电子结构得到了广泛研究。精细调节各个组分比例可优化催化剂表面的电子态分布,增强活性位点对反应物分子的吸附行为,进而改善传质效率并提升催化活性。然而,尽管此类非贵金属体系(如 Ni_{0.8}Cu_{0.2}^[10]、NiCu-D-1:2/CP^[11]、Ni₄Cu₅Fe_x (x=0, 0.5, 1, 3, 5)^[12]、CoS@NiCu^[13]催化剂)在初期展现出较强的活性,但在苛刻的电化学测试后,其微观形貌与结构往往遭到严重破坏,导致稳定运行时间通常不足 20 h。这种耐久性的缺失严重制约了氨电解制氢技术从实验室研究向实际工业应用转化^[14-16]。

钼(Molybdenum, Mo)基电催化剂凭借高度可调的结构特征与卓越的催化性能,在能源转化领域展现出巨大的应用潜力^[17-18]。Mo 丰富的价态和 d 轨道特性赋予了其优异的电子传递能力,使其在某些催化循环中能够展现出与 Pt 相当的活性位点电子密度分布^[19-21]。这赋予了 Mo 基材料类铂的催化活性,同时大幅降低了制备成本。此外 Mo 基材料在宽 pH 范围内表现出极高的热力学稳定性,在工业级碱性氨电解场景中具有显著的实际应用价值^[17,19]。通过在金属 Mo 中引入异质金属或非金属元素形成合金或化合物,可有效调控其界面理化性质与电子态密度,从而降低电催化制氢的反应能垒^[17]。进一步地,利用 Mo 诱导的表面重构、包覆或掺杂效应,可显著增强催化剂在强碱/高氧化电位环境下的抗腐蚀能力,有效缓解结构崩塌并提升循环稳定性^[22]。

在电极的整体设计中,导电载体与活性相的集成策略对实现高电流密度至关重要。具有三维多孔结构的 NF 不仅能提供优异的导电性能,还有助于反应物的高效传质与产物气泡的快速释放^[23]。相较于传统粉末催化剂,通过原位水热合成法在 NF 骨架上直接构筑整体式电极,能够获得更坚固的机械结构、更大的本征活性面积以及更优异的长效耐久性^[24-25]。

基于上述逻辑,本研究采用一步水热法在三维泡沫镍骨架上原位合成了分布均匀且具有层次化花蕊状结构的 Ni-Cu-Mo 催化电极。该设计旨在利用三元金属间的协同效应,Mo 组分不仅参与活性位点构筑,更通过调控局域电子环境有效防止了 Cu 活性组分的氧化剥落与溶解流失,显著增强了 AOR 过程的化学稳定性。本研究系统探究了该催化剂的晶体演变、微观形貌及表面电子结构对 AOR 性能的影响机制。研究结果有望为突破 AOR 动力学迟滞、提高催化稳定性及降低材料成本提供新的理论依据与实验范式,为开发高效稳定的工业级氨电解制氢催化体系提供技术参考。

1 实验方法

1.1 试剂及仪器

本实验所使用的化学试剂均为分析级,且在使

用前未进一步纯化。四水合钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 购自上海麦克林生化科技有限公司; 三水合硝酸铜 $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 与氢氧化钾 (KOH) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 与氨水 $(\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O})$ 购自成都金山化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

本研究采用一步水热法在泡沫镍表面原位合成了自支撑型 Ni-Cu-Mo 电催化剂^[21]。首先, 对商业 NF 基底进行预处理, 以有效去除表面氧化层及杂质。将其分别置于乙醇与盐酸的混合溶液(体积比 2:1)及去离子水中超声清洗 30 min, 随后在真空烘箱中干燥 2 h 备用。其次, 将 30 mL 含有 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合水溶液, 连同预处理后的 NF 片(1 cm×1.5 cm)转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中。

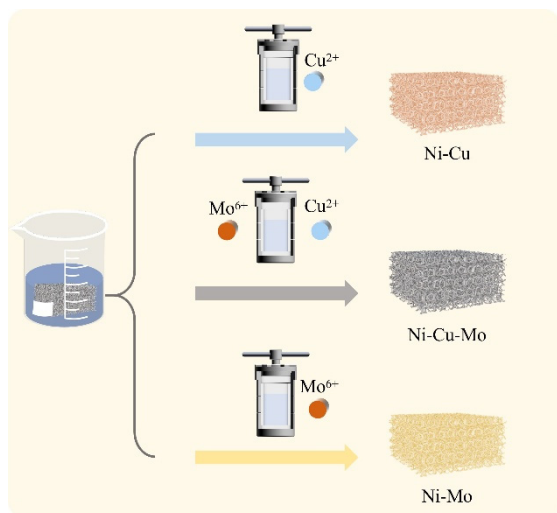


图 1 催化剂的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation processes of catalysts

随后将高压釜在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱内恒温反应 6 h。待反应结束并自然冷却至室温后, 利用去离子水进行多次洗涤以去除残留溶剂, 最后在真空条件下干燥 2 h, 获得最终的 Ni-Cu-Mo 催化电极(图 1)。为评估组分间的相互影响, 采用相同实验步骤和金属前驱体(Cu 或 Mo)浓度制备二元对照样品(Ni-Cu 和 Ni-Mo)。

1.3 测试方法

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2500V)分析材料的晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA LMS)表征催化剂的形貌与微观组

分。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-F200)观察样品的微观形貌、晶格条纹并进行元素分布映射(Mapping)。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific Nexsa)分析样品的化学价态。为消除表面氧化层的影响, 所有 XPS 测试均在 Ar^+ 离子溅射 10 min 后进行, 并以 284.5 eV 处的 C_{1s} 结合能作为标准进行能谱校正。

在电化学工作站(上海辰华 CHI 660E)上完成电化学性能测试。采用标准三电极体系进行电化学测试, 以制备的催化剂(有效面积为 $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$)作为工作电极(working electrode, WE), 石墨棒作为对电极(counter electrode, CE), 氧化汞/汞电极(Hg/HgO)作为参比电极(reference electrode, RE)。文中所有电位均根据 Nernst 方程转换为可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)标度:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.098 + 0.0592 \times \text{pH} \quad (1)$$

测试前, 将电极置于 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH} + 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ 混合电解液中, 在 $0.9\sim 1.6 \text{ V}$ (vs. RHE) 电位区间内, 以 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速进行 100 圈循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)扫描, 直至电流响应稳定以完成电极活化。CV 与线性扫描伏安法(LSV)的扫速设定为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 测试电位区间分别为 $0.9\sim 1.6$ 和 $0.9\sim 1.7 \text{ V}$ (vs. RHE)。电化学阻抗(EIS)谱图在 1.33 V (vs. RHE) 偏压下测试, 频率范围为 $10 \text{ mHz}\sim 100 \text{ kHz}$ 。在 $0.9\sim 1.0 \text{ V}$ (vs. RHE) 的非极化区域内通过不同扫速下的 CV 测试获取双电层电容(C_{dl})。电流密度采样点选定为区间中点(0.95 V vs. RHE))。

除特殊说明外, 所有 AOR 实验均使用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH} + 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ (pH 14) 作为电解液, 并在室温环境下进行。在纯 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中记录了 Ni-Cu-Mo 电极的析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)性能。采用在线气相色谱(GC, Fuli Instruments GC9790p)对 AOR 产生的气体成分进行定量分析。将装有 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH} + 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ 电解液的密封型电解池与气相色谱仪连接。测试前向电解池内通入高纯惰性气体吹扫 30 min 以排除空气干扰。施加 1.5 V (vs. RHE) 的恒定工作电压, 待反应运行 30 min 达到稳态后, 产生的气体经干燥管除水后进入气相色谱柱。实验过程中每隔 5 min 进行一次在线采样检测, 以精确监测 H_2 和 N_2 的生成速率及选择性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

利用 X 射线衍射(XRD) 表征催化剂的晶体结构(图 2)。结果显示, Ni-Cu-Mo 体系表现出两组显著的衍射峰。位于 $2\theta=42.9^\circ$ 、 50.1° 和 73.7° 处的衍射峰分别归属于单质 Cu 的(111)、(200)和(220)晶面(PDF#04-0836)。 $2\theta=44.1^\circ$ 、 51.5° 和 75.9° 处的特征峰则对应于单质 Ni(PDF#04-0850)^[26-28]。由于合金的多晶特性及晶粒尺寸的高度细化, 谱图中未观测到明显的 Ni-Mo-Cu 或 Ni-Mo 合金相衍射峰^[29]。相比之下, 二元 Ni-Cu 催化剂的衍射信号更复杂, 除金属 Ni 和 Cu 外, 还观察到归属于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (PDF#14-0117)和 Cu_2O (PDF#99-0041)的特征峰, 表明在不含 Mo 的体系中表面氧化现象更为显著。

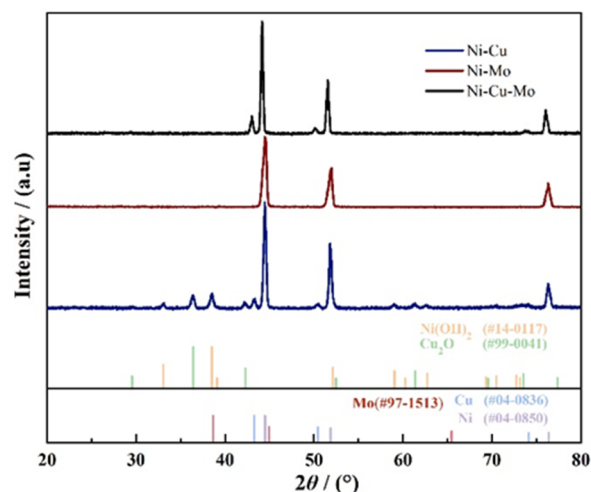


图 2 Ni-Cu-Mo、Ni-Mo、Ni-Cu 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ni-Cu-Mo, Ni-Mo, and Ni-Cu

2.2 形貌和组分分析

通过 SEM 观察样品的微观形貌。如图 3(a, b) 所示, Ni-Cu-Mo 催化剂在泡沫镍骨架上原位生长出均匀且立体的三维层次化纳米花蕊结构。高倍率 SEM 照片(图 3(c, d))清晰显示花蕊表面分布有丰富的褶皱与纳米片。这种结构不仅提供了巨大的比表面积和高度暴露的活性位点, 还有效促进了电解液浸润, 提高了反应产物气泡的释放速度, 进而加速了界面传质过程。作为对比, Ni-Cu 催化剂(图 S1)表面由大量堆叠的光滑六边形纳米片组成, 其刚性晶界在电化学反应过程中不利于电荷的高效传输。而 Ni-Mo 催化剂(图 S2)虽然呈现花状形貌, 但分级结构过于致密, 受限的孔隙空间阻碍了电解液的渗透与气泡扩散。

TEM 分析进一步揭示了 Ni-Cu-Mo 的微观结构。图 4(a, b)中晶格间距 $d=0.202$, 0.203 nm 晶格条纹对应于 Cu(111)晶面, $d=0.214$, 0.216 nm 的条纹归属于 NiOOH 的(104)晶面, 证实了活性组分存在。能量色散(EDS)元素分布图(图 4(c~f))表明 Ni、Cu、Mo 及 O 元素在花蕊结构中分布均匀^[30]。

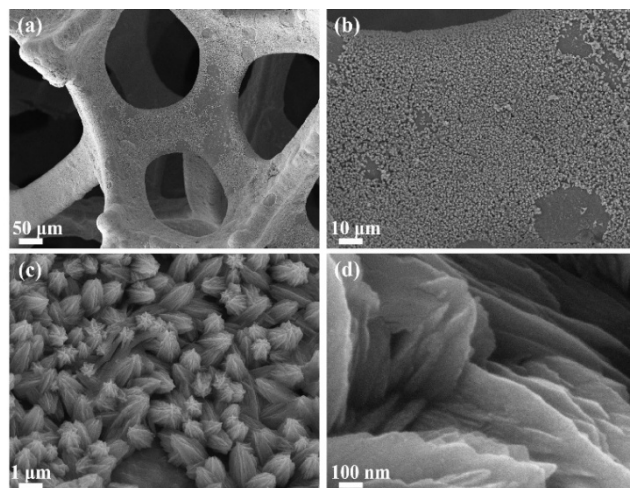


图 3 Ni-Cu-Mo 催化剂的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Ni-Cu-Mo catalyst

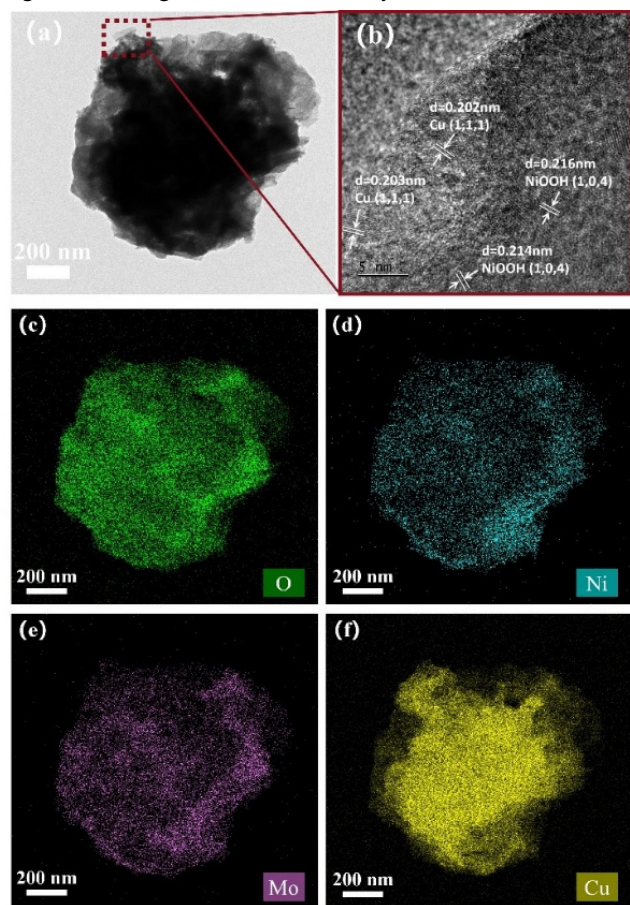


图 4 Ni-Cu-Mo 的 TEM 照片(a, b)以及 EDS 元素分布图(c~f)

Fig. 4 TEM images of Ni-Cu-Mo (a, b) and EDS elemental mappings (c-f)

2.3 元素及价态分析

通过 XPS 对 AOR 测试前的 Ni-Cu-Mo 电极进行表面化学态分析(图 5)。Ni2p 高分辨谱图显示, Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 主峰分别位于 856.25 和 873.95 eV, 伴有明显的卫星峰, 表明表面 Ni 处于高氧化态, 这与原位生成的氧化层有关。Cu2p 高分辨谱图中, 932.6 和 952.3 eV 处的结合能峰对应于 Cu⁰ 态^[23],

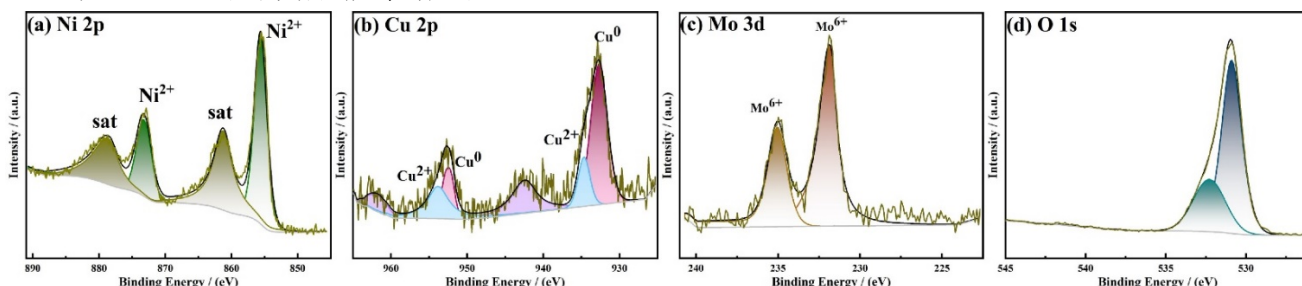


图 5 Ni-Cu-Mo 电极的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Ni-Cu-Mo electrode

(a) Ni2p; (b) Cu2p; (c) Mo3d; (d) O1s

2.4 电化学测试

研究首先考察了电解液中氨浓度对催化活性的影响(图 6(a))。结果表明, 随着 NH₄OH 浓度从 0.1 mol·L⁻¹ 增至 0.4 mol·L⁻¹, 反应电流密度显著提升, 并在 0.4 mol·L⁻¹ 时达到峰值。当浓度进一步增至 0.5 mol·L⁻¹ 时, 电流密度略有下降^[31-32]。因此后续测试均在 0.4 mol·L⁻¹ NH₄OH 体系中进行。

Ni-Cu-Mo 电极在 AOR 测试中展现出卓越的性能(图 6(b, c))^[33-34]。在 1 mol·L⁻¹ KOH+0.4 mol·L⁻¹ NH₄OH 溶液中, 其起始电位低至 1.32 V (vs. RHE)@10 mA·cm⁻², 且在 1.6 V (vs. RHE)时电流密度最高达到 150 mA·cm⁻², 远优于 Ni-Cu 和 Ni-Mo 电极, 也优于 Ni-Cu-Mo 电极在 OER 测试中的电流密度。Ni-Cu-Mo 的动力学优势可以通过 Tafel 斜率(图 7(a))得到进一步验证, 其斜率仅为 37.50 mV·dec⁻¹, 显著低于 Ni-Cu (122.66 mV·dec⁻¹)和 NF 基底(134.51 mV·dec⁻¹), 表明其具有更快的反应动

力学^[35]。

EIS 谱图(图 7(b))显示 Ni-Cu-Mo 的电荷转移电阻(R_{ct})最小, 证实其具有优异的界面电子传输能力^[36-37]。此外, 在 0.9~1.0 V (vs. RHE)的非极化区域内, 通过不同扫速下的 CV 测试(图 S3)计算得到的双电层电容(C_{dl} , 图 7(c))结果显示, Ni-Cu-Mo 的 C_{dl} 为 14.7 mF·cm⁻², 远高于对照样品 Ni-Cu(4.75 mF·cm⁻²)和 Ni-Mo(3.74 mF·cm⁻²)。催化剂的微观形貌是决定其电化学活性的核心因素之一, 其通过调控电解质至电极界面的传质动力学, 使不同结构的样品在氨氧化反应(AOR)中表现出显著的速率差异。相较于二元对照样品(Ni-Cu 和 Ni-Mo), Ni-Cu-Mo 催化剂所具有的层次化纳米花蕊结构不仅提供了更大的电化学有效表面积(ECSA)以暴露更多活性中心, 还显著增强了电极的结构稳定性, 从而实现了卓越的 AOR 催化性能^[38]。

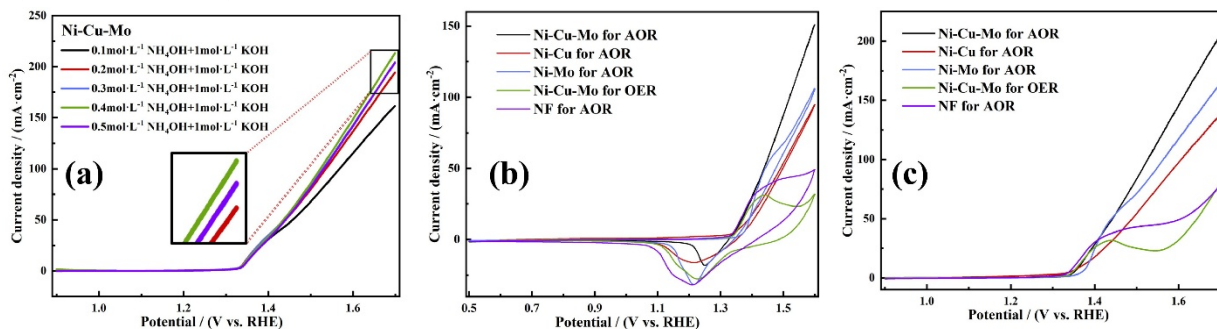


图 6 (a)不同氨浓度下 Ni-Cu-Mo 电极的 LSV 曲线; Ni-Cu-Mo、Ni-Cu、Ni-Mo、NF 的(b)CV 曲线和(c)LSV 曲线

Fig. 6 (a) LSV curves of Ni-Cu-Mo electrode at different ammonia concentration; (b) CV curves and (c) LSV curves of Ni-Cu-Mo,

Ni-Cu, Ni-Mo, NF

Colorful figures are available on website

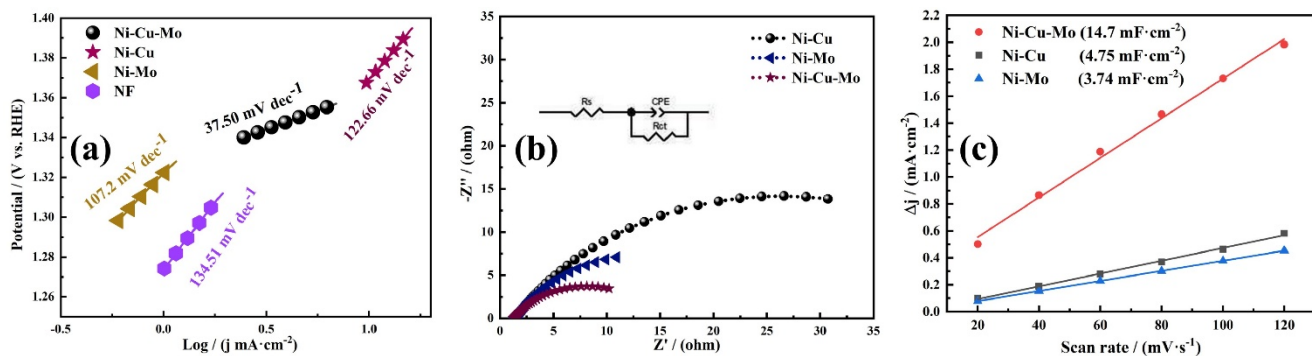


图 7 (a) Ni-Cu-Mo、Ni-Cu、Ni-Mo、NF 的 Tafel 斜率; (b) Ni-Cu-Mo、Ni-Cu、Ni-Mo 的 EIS 谱图(插图: 等效电路)和(c) C_{dl} 图

Fig. 7 (a) Tafel slopes of Ni-Cu-Mo, Ni-Cu, Ni-Mo, NF; (b) EIS spectra with inset showing equivalent circuit and (c) C_{dl} results of Ni-Cu-Mo, Ni-Cu, Ni-Mo

2.5 气体成分检测

利用在线气相色谱(GC)对 Ni-Cu-Mo 三电极体系的 AOR 产物进行定量分析(图 8)^[22]。在 1.5 V (vs. RHE)电位下, 产物气体中检测到强烈的 N_2 和 H_2 特征峰, 且未监测到 O_2 信号, 证明该体系具有极高的 AOR 选择性, 有效抑制了析氧反应(OER)竞争。但随着电压的增加(1.6 V (vs. RHE)), 气体中检测到微量的 O_2 (2.33%)。

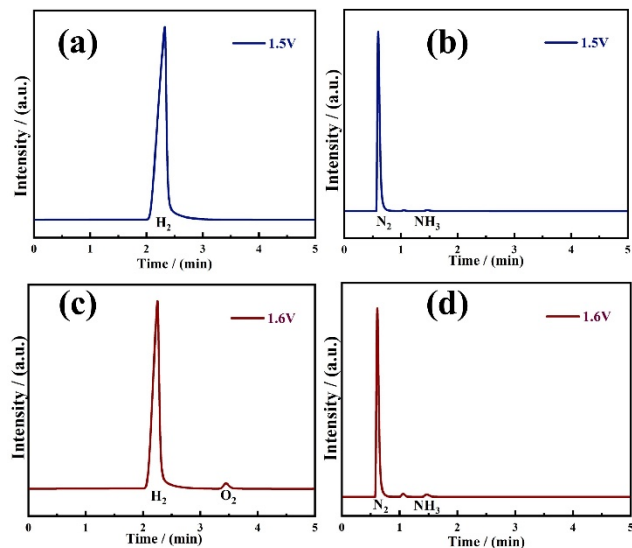


图 8 在(a, b)1.5 和(c, d)1.6 V (vs. RHE)下 Ni-Cu-Mo 三电极系统产生的 AOR 气体的 GC 分析

Fig. 8 GC analysis of AOR gas collected by three-electrode system at (a, b) 1.5 and (c, d) 1.6 V (vs. RHE)

2.6 稳定性测试

在 1.50 V (vs. RHE)下对 Ni-Cu-Mo 进行计时电流($i-t$)测试(图 9(a))。在 64 h 的持续电解过程中, 电流密度稳定维持在约 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 降幅小于 20%,

稳定性显著优于 Ni-Cu、Ni-Mo 催化剂(图 S4) 以及文献^[15, 25, 34, 39-47]报道的同类型催化剂(图 9(b))。Ni-Cu-Mo 独特的层次化结构形成了稳固的空间框架, 有效防止了活性组分在析气过程中脱落。电化学稳定性测试后的 XPS 分析表明, Ni-Cu-Mo 催化剂(图 S5)中尽管部分 Cu 物种发生了价态演变, 但 Mo 与 Cu 之间的强电子相互作用有效抑制了活性 Cu 物种的溶解与流失, 从而提升了结构与催化稳定性。与之对比, Ni-Cu 对照样品(图 S6)在电化学测试后, Cu^{2+} 物种比例由 21.05% 显著上升至 82.85% (表 S1), 高价 Cu 物种过度富集并伴随严重溶解, 最终导致催化剂活性快速衰减。

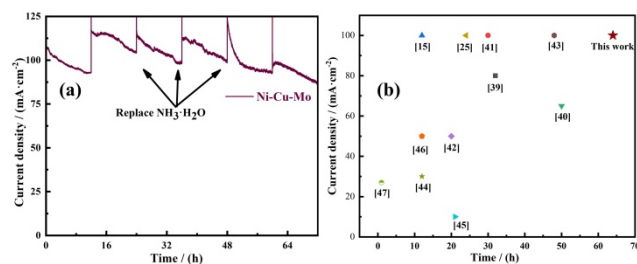


图 9 (a) Ni-Cu-Mo 的 $i-t$ 曲线, (b)和文献^[15, 25, 34, 39-47]中催化剂的稳定性对比

Fig. 9 (a) $i-t$ curve of Ni-Cu-Mo, (b) Stability compared with reported catalysts^[15, 25, 34, 39-47]

3 结论

本研究通过简便、低成本的一步水热合成方法, 在三维泡沫镍骨架上原位构筑了具有层次化纳米花蕊结构的 Ni-Cu-Mo 体式自支撑催化电极。得益于独特的开放式多级结构与三元金属组分的电子效应,

该催化剂在氨氧化制氢过程中具有极低的起始电位(1.32 V (vs. RHE))与优异的电流输出性能(1.6 V (vs. RHE)时达 150 mA·cm⁻²)。更重要的是该电极表现出卓越的长效运行稳定性, 在 100 mA·cm⁻² 的高电流密度下可稳定工作 64 h 以上。本研究阐明了 Mo 掺杂在结构强化与电子调控方面的双重作用, 为开发高活性、长寿命的非贵金属氨制氢催化剂提供了新思路, 对推动氨-氢混合零碳燃料体系的实际应用具有重要意义。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250384> 查看。

参考文献:

- [1] HUANG F, ZENG H. Energy materials in new era. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(2): 113.
- [2] ZHOU L, ZHOU Y, SUN Y. Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**(3): 319.
- [3] TIAN Y, MAO Z, WANG L, et al. Green chemistry: advanced electrocatalysts and system design for ammonia oxidation. *Small Structures*, 2023, **4**(6): 2200266.
- [4] JANG J H, PARK S Y, YOUN D H, et al. Recent advances in electrocatalysts for ammonia oxidation reaction. *Catalysts*, 2023, **13**(5): 803.
- [5] ŁUCZAK J, LIEDER M. Nickel-based catalysts for electrolytic decomposition of ammonia towards hydrogen production. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, **319**: 102963.
- [6] DING X, JI Y, HUANG H, et al. Electrocatalysis of the ammonia oxidation reaction. *Chem Catalysis*, 2024, **4**(6): 100932.
- [7] TIAN Y, TAN H, LI X, et al. Metal-based electrocatalysts for ammonia electro-oxidation reaction to nitrate/nitrite: past, present, and future. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, **56**: 25.
- [8] YANG J, LI Y, LIU Z, et al. Self-assembled platinum-iridium alloy aerogels and their efficient electrocatalytic ammonia oxidation performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(5): 511.
- [9] KIM H, YANG W, LEE W H, et al. Operando stability of platinum electrocatalysts in ammonia oxidation reactions. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(19): 11674.
- [10] JIANG X, YING D, LIU X, et al. Identification of the role of Cu site in Ni-Cu hydroxide for robust and high selective electrochemical ammonia oxidation to nitrite. *Electrochimica Acta*, 2020, **345**: 136157.
- [11] VU H K, MAHVELATI-SHAMSABADI T, DANG T T, et al. Synergistic effects of Ni and Cu in morphology-controlled NiCu electrocatalysts for ammonia electro-oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, **6**(22): 20688.
- [12] ZHANG M, ZHANG J, JEERH G, et al. A symmetric direct ammonia fuel cell using ternary NiCuFe alloy embedded in a carbon network as electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(36): 18701.
- [13] ZHANG Y, MA D, LEI Y, et al. Markedly enhanced hydrogen production in wastewater via ammonia-mediated metal oxyhydroxides active sites on bifunctional electrocatalysts. *Nano Energy*, 2023, **117**: 108896.
- [14] ZHANG X, WANG C, LIU K, et al. Significantly enhanced stability and activity of a perovskite oxygen electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells by heterointerface engineering. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14**(7): 9221108.
- [15] WANG H, TONG X, ZHOU L, et al. Unique three-dimensional nanoflower-like NiCu electrodes constructed by Co, S co-doping for efficient ammonia oxidation reaction. *Separation and Purification Technology*, 2022, **303**: 122293.
- [16] KIM H, HONG S, KIM H, et al. Recent progress in Pt-based electrocatalysts for ammonia oxidation reaction. *Applied Materials Today*, 2022, **29**: 101640.
- [17] QIAN X, FANG J, XIA J, et al. Recent progress and perspective on molybdenum-based electrocatalysts for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(67): 26084.
- [18] YU L, LEI T, NAN B, et al. Mo doped porous Ni-Cu alloy as cathode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *RSC Advances*, 2015, **5**(100): 82078.
- [19] SUN J, TIAN F, YU F, et al. Robust hydrogen-evolving electrocatalyst from heterogeneous molybdenum disulfide-based catalyst. *ACS Catalysis*, 2019, **10**(2): 1511.
- [20] NAYEM S M A, ISLAM S, AZIZ M A, et al. Mechanistic insight into hydrothermally prepared molybdenum-based electrocatalyst for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 2023, **445**: 142050.
- [21] SHENG W, FEI M, CHEN W, et al. A new efficient and anti-sintering perovskite oxide-based internal catalyst for tubular direct-ammonia protonic ceramic fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2025, **642**: 237008.
- [22] FENG Y, HUANG L, XIAO Z, et al. Temporally decoupled ammonia splitting by a Zn-NH₃ battery with an ammonia oxidation/hydrogen evolution bifunctional electrocatalyst as a cathode. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146**(11): 7771.
- [23] ISHFAQ H A, HUSSAIN A, KHAN M Z, et al. Achieving long-term stability in large-area solid oxide fuel cell through microstructural engineering of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} cathode. *Ceramics International*, 2025, **51**(8): 10691.
- [24] LIN B, CHEN J, YANG R, et al. Multi-hierarchical cobalt-based electrocatalyst towards high rate H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **316**: 121666.
- [25] ASHOK KASHALE A, WU C T, HSU H F, et al. In-situ monitoring intermediate stages in ammonia oxidation reaction via high performance NiCuBO_{x-1}/NF electrocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **474**: 145907.
- [26] ZHAO Y, ZHANG J, ZHANG W S, et al. Growth of Ni/Mo/Cu on carbon fiber paper: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(72): 35550.
- [27] ZHAO S, HUANG J, LIU Y, et al. Multimetallic Ni-Mo/Cu nanowires as nonprecious and efficient full water splitting catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(8): 4207.
- [28] XIA M, LEI T, LV N, et al. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(10): 4794.
- [29] ROH H, LIM C, KIM D, et al. Hierarchically nanostructured Ni(Mo,Co)-WO_x electrocatalysts for highly efficient urea electrolysis. *Applied Surface Science*, 2023, **610**: 155520.
- [30] LIU H, XU X, GUAN D, et al. Minireview on the electrocatalytic ammonia oxidation reaction for hydrogen production and sewage treatment. *Energy & Fuels*, 2023, **38**(2): 919.
- [31] YAN X, LIU Y, LAN J, et al. Crystalline-amorphous Co@CoO core-shell heterostructures for efficient electro-oxidation of hydrazine. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, **2**(1): 96.
- [32] SHIH Y J, HSU C H. Kinetics and highly selective N₂ conversion of direct electrochemical ammonia oxidation in an undivided cell using NiCo oxide nanoparticle as the anode and metallic Cu/Ni foam as the cathode. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **409**: 128024.
- [33] XU W, DU D, LAN R, et al. Electrodeposited NiCu bimetal on carbon paper as stable non-noble anode for efficient electrooxidation of ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **237**: 1101.
- [34] ZHANG H, CHEN W, WANG H, et al. A core-shell NiCu@NiCuOOH 3D electrode induced by surface electrochemical reconstruction for the ammonia oxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(36): 16080.
- [35] XUE Q, ZHAO Y, ZHU J, et al. PtRu nanocubes as bifunctional electrocatalysts for ammonia electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(13): 8444.
- [36] JIANG K, LI K, LIU Y Q, et al. Nickel-cobalt nitride nanoneedle supported on nickel foam as an efficient electrocatalyst for hydrogen generation from ammonia electrolysis. *Electrochimica Acta*, 2022, **403**: 139700.

- [37] JO C, SURENDRAN S, KIM M C, *et al.* Meticulous integration of N and C active sites in Ni₂P electrocatalyst for sustainable ammonia oxidation and efficient hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **463**: 142314.
- [38] GUO R, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Enhanced catalytic oxidation of hydrazine of CoO/Co₃O₄ heterojunction on N-doped carbon. *Electrochimica Acta*, 2023, **458**: 142537.
- [39] HUANG J, CAI J, WANG J. Nanostructured wire-in-plate electrocatalyst for high-durability production of hydrogen and nitrogen from alkaline ammonia solution. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(5): 4108.
- [40] LI G L, MA T G, SHI Y H, *et al.* Rational design of hierarchical defect-rich NiSe₂/Se-NiCuO_x heterostructures: modulating electronic structure for exceptional ammonia oxidation performance. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **502**: 158096.
- [41] LATVYTĖ E, ZHU X, WU L, *et al.* A low-temperature ammonia electrolyser for wastewater treatment and hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **52**: 265.
- [42] HU S, TAN Y, FENG C, *et al.* Synthesis of N doped NiZnCu-layered double hydroxides with reduced graphene oxide on nickel foam as versatile electrocatalysts for hydrogen production in hybrid-water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2020, **453**: 227872.
- [43] LIU Y, CAI Y, YANG Z, *et al.* High-performance NiCu hydroxide self-supported electrode as a bifunctional catalyst for AOR and OER. *Battery Energy*, 2025, **4**(4): 70010.
- [44] OUYANG M, CHEN G, NING W, *et al.* ZnCu metal-organic framework electrocatalysts for efficient ammonia decomposition to hydrogen. *Energies*, 2025, **18**(14): 3871.
- [45] YANG Z, WANG X, HONG C, *et al.* Efficient one-step electrochemical synthesis of ammonia-hydrogen fuel for clean energy applications. *Journal of Power Sources*, 2025, **656**: 238065.
- [46] YANG Y, KIM J, JO H, *et al.* A rigorous electrochemical ammonia electrolysis protocol with in operando quantitative analysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(19): 11571.
- [47] ZHOU Y, ZHANG G, YU M, *et al.* Free-standing 3D porous N-doped graphene aerogel supported platinum nanocluster for efficient hydrogen production from ammonia electrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(7): 8437.

高耐久性 Ni-Cu-Mo 催化剂的制备及其电解氨制氢性能研究

李智杰, 王潇漾, 穆晓江, 朱思靖, 苗 蕾

(广西大学 物理科学与工程技术学院 南宁 530004)

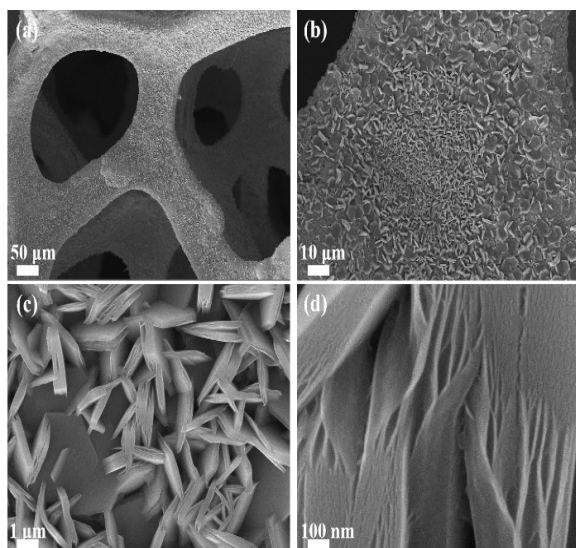


图 S1 Ni-Cu 催化剂不同倍率的 SEM 照片

Fig. S1 SEM images of Ni-Cu catalysts at different magnifications

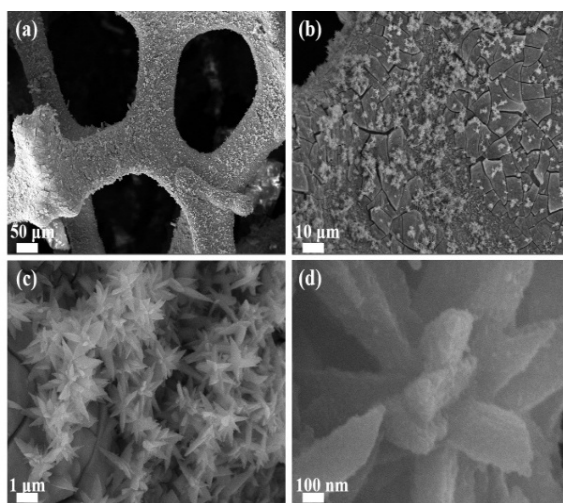


图 S2 Ni-Mo 催化剂不同倍率的 SEM 照片

Fig. S2 SEM images of Ni-Mo catalysts at different magnifications

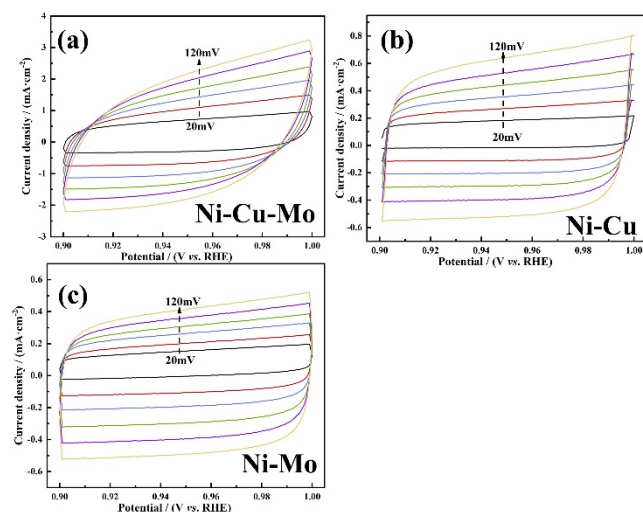


图 S3 (a) Ni-Cu-Mo、(b) Ni-Cu 和(c) Ni-Mo 在不同的扫描速度下的 CV 曲线

Fig. S3 CV curves collected at different scanning speeds using (a) Ni-Cu-Mo, (b) Ni-Cu and (c) Ni-Mo

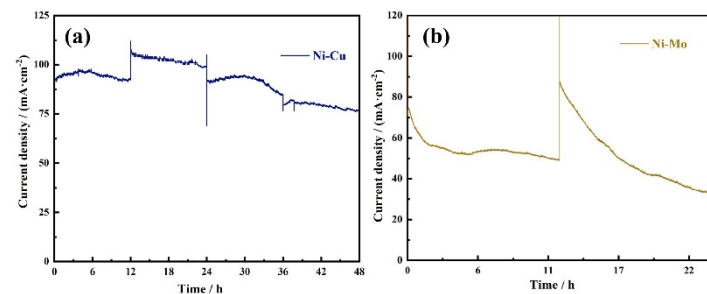


图 S4 (a) Ni-Cu 和(b)Ni-Mo 的 $i-t$ 曲线

Fig. S4 $i-t$ curves of (a) Ni-Cu and (b) Ni-Mo

表 S1 Ni-Cu-Mo、Ni-Cu 催化剂电化学 64 h *i-t* 测试前后元素价态比例变化

Ni-Cu-Mo					Ni-Cu			
	Cu(+2)	Cu(0)	Ni(+2)	Mo(+6)	Cu(+2)	Cu(0)	Ni(+2)	Mo(+6)
Before	28.38%	71.62%	100%	100%	21.05%	78.95%	100%	-
After	0%	100%	100%	100%	82.85%	17.15%	100%	-

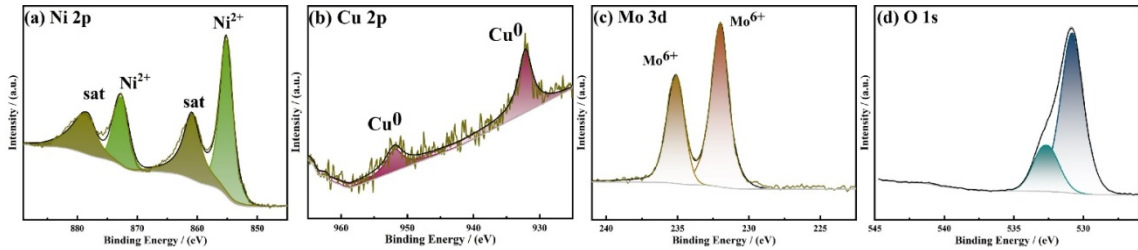


图 S5 Ni-Cu-Mo 催化剂 64 h *i-t* 测试以后的 XPS 谱
Fig. S5 XPS spectra of the Ni-Cu-Mo catalyst after 64 h *i-t* test

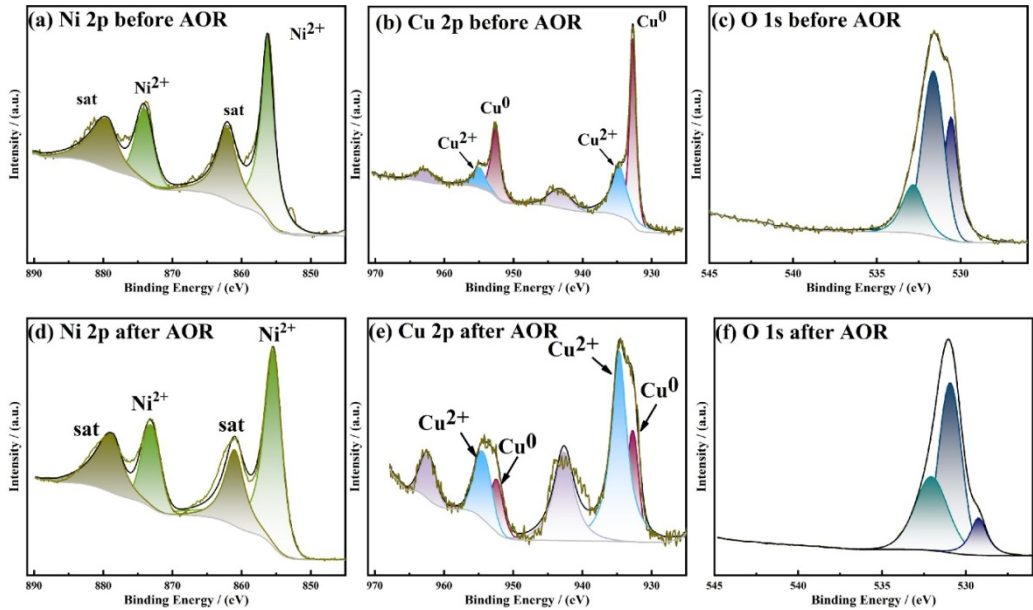


图 S6 Ni-Cu 电极 64 h *i-t* 测试前后的 XPS 谱图
Fig. S6 XPS spectra of Ni-Cu electrode before and after 64 h *i-t* test
(a, d) Ni2p; (b, e) Cu2p; (c, f) O1s