

镍/氧化镍复合材料用于尿素电催化氧化的研究

武娜^{1,2*}, 王裕涵¹, 乔弋辰¹, 王嘉钰¹, 洪明明¹, 常文津¹, 杨嘉乐¹, 王炎^{1*}

(1. 吕梁学院 化工与材料工程系, 山西 吕梁 033001;

2. 吕梁学院 碳基新材料及零碳负碳利用技术研究所, 山西 吕梁 033001)

摘要:以蛋壳膜为碳载体, NiSO₄·6H₂O 为镍源前驱体, 尿素作为矿化剂, 通过简单的一步水热法制备了一种尿素氧化反应(urea oxidation reaction, UOR)电催化剂。采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)、透射电镜(Transmission electron microscope, TEM)和X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)等手段对催化剂的组分与物相, 微观形貌和化合价进行了测试表征, 采用循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)、电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)和计时电流法(*i*-time, *i*-*t*)等电化学方法对电催化剂的催化活性、稳定性等性能进行了测试评价。结果表明Ni/NiO-C@400对尿素氧化反应具有良好的电催化活性(电压0.60 V vs. 饱和甘汞电极(Saturated calomel electrode, SCE), 电流密度为182 mA·cm⁻²)和稳定性(12 h *i*-*t*测试后, 电流密度保持率为95%), 其原因可能是N和S原子的存在, Ni更容易形成尿素氧化的活性物种Ni³⁺, 此外Ni和NiO的协同作用更有助于催化剂保持优良的催化活性和稳定性。

关键词:尿素氧化反应; 蛋壳膜; 协同效应; 杂原子

中图分类号: O436 文献标志码: A 文章编号: 0253-2395(2024)04-0842-12

Study on Electrocatalytic Oxidation of Urea by Nickel/Nickel Oxide Composites

WU Na^{1,2*}, WANG Yuhan¹, QIAO Yichen¹, WANG Jiayu¹, HONG Mingming¹,

CHANG Wenjin¹, YANG Jiale¹, WANG Yan^{1*}

(1. Department of Chemical and Materials Engineering, Lyuliang University, Lüliang 033001, China;

2. Institute of New Carbon-based Materials and Zero-carbon and Negative-carbon Technology,

Lyuliang University, Lüliang 033001, China)

Abstract: Electrocatalyst for urea oxidation reaction (UOR) was prepared by a simple one-step hydrothermal method using eggshell membrane as carbon carrier, NiSO₄·6H₂O as nickel precursor and urea as mineralizer. The components, phases, micromorphology and valency of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic activity and stability of the electrocatalysts were evaluated by electrochemical methods such as Cyclic voltammetry (CV), Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and *i*-time (*i*-*t*). The results show that Ni/NiO-C@400 has good electrocatalytic activity (voltage 0.60 V vs SCE, current density 182 mA·cm⁻²) and stability (current density retention 95% after 12 h *i*-*t* test) for urea oxidation reaction, which may be due to the presence of N and S atoms, Ni is more likely to form the active species Ni³⁺ for urea oxidation. In addition, the synergistic effect of Ni and NiO is more conducive to maintaining excellent catalytic activity and stability.

收稿日期: 2024-02-08; 接受日期: 2024-06-17

基金项目: 山西省自由探索类青年基金(202203021222317); 吕梁市科技局高新领域项目(2023GXYP05); 山西省大学生创新创业训练项目(S202310812006); 吕梁学院教学改革创新项目(XJKCSZ202301)

作者简介: 武娜(1987-), 女, 山西吕梁人, 博士, 讲师, 研究方向为电催化。E-mail: wna_apple@126.com

* 通信作者: 武娜(WU Na), E-mail: wna_apple@126.com; 王炎(WANG Yan), E-mail: wangyan@llu.edu.cn

引文格式: 武娜, 王裕涵, 乔弋辰, 等. 镍/氧化镍复合材料用于尿素电催化氧化的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2024, 47(4): 842-853. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2024108

Key words: urea oxidation reaction; eggshell membrane; synergistic effect; heteroatom

0 引言

化石燃料的不可再生性及目前以化石能源为主要来源的能源消费模式造成了日益严重的能源枯竭危机^[1-3]。可再生能源中,氢能具有能量密度高、清洁无污染、利用形式多样等优点,被认为是最有前途的化石燃料替代品之一^[4-6]。电解水是一种简单、环保地获取氢能的方法^[7]。电解水过程是由析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)和析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)两个半反应组成,其中OER的反应动力学缓慢,过电位高,限制了电解水的发展,因此,需要开发更有效的氧化工艺来降低过电位。尿素氧化反应(Urea oxidation reaction, UOR)不仅是OER的潜在替代品,也是处理含尿素废水的有效途径。相比于OER过程,UOR过程($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 6\text{e}^-$)反应动力学更快,所需的理论氧化电位为0.37 V,小于OER过程的1.23 V^[8]。

UOR的过程取决于复杂的6电子转移过程,因此,探索适宜的促进UOR反应的电催化剂已成为研究发展的热点。贵金属(Rh和Pd)基催化剂对UOR具有突出的电催化活性,但其稀缺性、价格高和稳定性差等因素限制了其实际应用^[9-11]。迄今为止,研究人员一直致力于探索过渡金属基(如镍基、钴基等)电催化剂用于UOR,例如, Yang等^[12]提出了制备具有丰富孔隙的超薄 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片,在电压为1.82 V(vs. 相对氢电极(Relative hydrogen electrode, RHE)),多孔 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片表现出较高的电流密度($298 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),大约是无孔的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的18.1倍。Liu等^[13]制备了系列 Ni_2P 纳米薄片,在UOR中起始电压为1.33 V(vs. RHE),在1.60 V(vs. RHE)电流密度能达到 $95.47 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由于 Ni_2P 纳米薄片具有较高的导电性,使催化剂的催化性能得以提升。对于电催化催化剂,好的导电能力是电极材料具有优良催化活性的前提条件,将催化活性金属与导电性能良好的碳材料相结合可以很好地提升催化剂的催化性能。

由于具有高性价比、特殊的微观结构及丰富的N、P和S位点,生活中易于获得的生物质碳基材料已成为制备良好的导电材料的候选材料,如甘蔗渣^[14]、落叶松木屑^[15]、椰子壳^[16]等已被广泛用于制备碳材料。其中,蛋壳膜(Eggshell membrane, ESM)是一种动物源性生物质,含有N和S元素,因为蛋壳膜的成分主要是角蛋白^[17]。双元素(S, N)掺杂的生物质基C可以通过ESM得到。例如, Chang等^[18]制备了蛋壳膜衍生的 $\text{Co-Co}_x\text{S}_y\text{-Ni/N, S}$ 共掺杂碳复合材料用于电磁波吸收。Pant等^[19]设计了碳化镍钼装饰碳化蛋壳膜(Ni-MoC/CESM),通过水热和碳化工艺,研究了该产品用于超级电容器的电化学性能。Lu等^[20]报道了一种利用蛋壳膜制备出多级多孔碳作为低成本碳衬底,合成了纳米级氧化镍催化剂(C@NiO),制备的电极在 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH和 $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素条件下,电流密度达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时仅需1.36 V(vs. RHE),达到更高的电流密度($25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)需要1.46 V(vs. RHE)。较高的起始电位和较差的循环稳定性,仍然是制备镍基催化剂的一个具有挑战性的目标,为了解决该问题,可以将具有催化活性的金属镍或者镍的氧化物原位附着在导电性较好的生物质碳材料上,从而得到催化性能优良的催化剂。

本文采用一步水热法结合煅烧法制备了镍、氧化镍纳米晶嵌入ESM中的系列复合催化剂。本文系统地探索了催化剂制备的水热温度、热解温度、尿素和氢氧化钾浓度等因素对催化性能的影响,利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)等表征手段,进一步分析了材料的组成、形貌和微观结构以及表面元素化学态等,并对催化剂的UOR电催化性能进行了系统测试,结果表明当水热温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,热解温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时制备得到的 Ni/NiO-C@400 对UOR具有优良的电催化活性。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

本文主要使用的试剂与仪器见表1,实验用到

的鸡蛋壳膜来自超市采购的新鲜鸡蛋,将鸡蛋去除蛋黄、蛋清后,从蛋壳内手工剥离所得。

表1 主要试剂与仪器

Table 1 Main reagents and instruments

项目	制造商
尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)	国药化学试剂有限公司
氢氧化钾(KOH)	国药化学试剂有限公司
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	国药化学试剂有限公司
碳布(厚度0.32 mm)	上海河森电气有限公司
CHI660E 电化学工作站	上海辰华仪器公司
管式炉	合肥科晶有限公司
超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
电子分析天平	梅特勒-托利多(上海)有限公司
饱和甘汞参比电极	武汉高仕睿联科技有限公司
恒温鼓风干燥箱	精宏实验设备有限公司(上海)
扫描电子显微镜	卡尔蔡司光学(中国)有限公司
透射电子显微镜	日本电子株式会社
X射线光电子能谱仪	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
单通道移液器	北京大龙兴创实验仪器股份有限公司
X射线单晶衍射仪	日本理学公司

1.2 催化剂的制备

从蛋壳上剥去蛋壳膜(ESM),去除残留的蛋清和蛋黄,用大量去离子水清洗,浸泡于含有去离子水的烧杯中冷藏保存备用。催化剂的合成示意图如图1所示。通常,将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol)和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (1.2 mmol)溶解在30 mL超纯水中,超声10 min,然后将其转移到含有1.3 g蛋壳膜片的50 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢高压灭菌器中,在一定温度下(80 °C、100 °C和120 °C)下水热处理2 h,然后自然冷却至25 °C。前驱体用超纯水冲洗两次,标记为 $\text{Ni}(\text{OH})_2@ESM$ 。

得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2@ESM$ 在-50 °C冷冻干燥过夜,在管式炉中在300 °C、400 °C和500 °C的不同温度下(升温速率 $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$),在 N_2 气氛保护下管式炉中热解2 h,自然冷却至25 °C,得到系列催化剂。为了进行空白对照,催化剂的制备过程中缺少一种或两种反应物,其余制备方法同上所述,制备得到对照样品1(只放蛋壳膜),对照样品2(反应物中不含尿素),对照样品3(反应物中不含蛋壳膜)。此外,为了探索最佳反应物摩尔配比,在实验过程中调整硫酸镍和尿素的摩尔比,分别得到对比样品1(1:5),对比样品2(1:1),对比样品3(3:1)。

1.3 电化学测试方法

所有电化学实验均在CHI 660E 电化学工作站(上海辰华)进行,采用三电极体系,对电极为不锈钢板(3 cm×4 cm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。将合成的催化剂(1 mg)加入10 μL 无水乙醇中,超声浴10 min,形成均匀的浆液,涂覆在预处理的碳布(1.5 cm×0.5 cm)上作为工作电极。催化剂的质量负载能力为 $4\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,在这个过程中没有使用黏结剂,可以在反应过程中提供更多的活性位点^[21]。

2 实验结果

2.1 催化剂的结构表征

催化剂的制备过程构建了具有规则微孔结构的蛋壳膜作为含N、S元素碳材料的前驱体^[22]。在水热过程中,尿素的分解产生二氧化碳和氨。将 Ni^{2+} 水解形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,原位覆盖

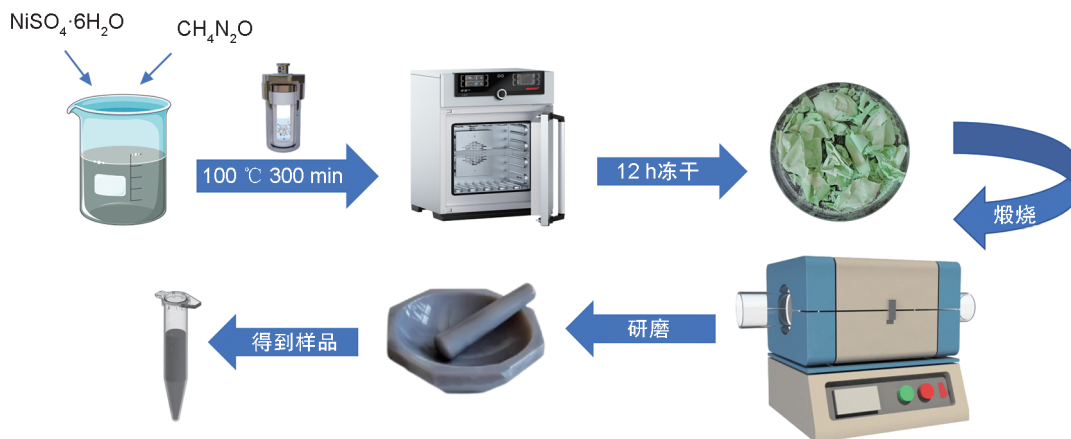


图1 催化剂的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of catalyst synthesis

在蛋壳膜上制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{ESM}$ 前驱体。然后用去离子水洗涤去除蛋壳膜表面残留的硫酸镍。为了保持蛋壳膜原有的多孔结构,采用冷冻干燥工艺对 $\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{ESM}$ 前驱体进行直接脱水。 $\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{ESM}$ 在 N_2 气氛下不同温度下热解2 h后,可以得到嵌套在N,S掺杂碳催化剂中的Ni纳米晶,用玛瑙研钵将催化剂磨成粉末。通过不同的反应物摩尔比、水热温度和煅烧温度来探索最佳的制备条件。

为了确定材料适宜的热解温度,对 $\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{ESM}$ 进行了热重分析。如图2(a),在氮气气氛下,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。通过对热重分析(Thermo gravimetric Analysis, TGA)曲线求一阶导数得到微商热重分析曲线(Derivative thermo gravimetric, DTG),如图2(b)所示,图中能明显看到有1个主要的失重阶段为 $350\text{ }^\circ\text{C}\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$,在这一阶段主要发生的反应是氢氧化镍还原为镍纳米晶。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以后曲线平缓下降,这个过程对应于氮掺杂碳材料结构的重排^[23]。因此,选择 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 三个温度作为 $\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{ESM}$ 的热解温度,考察不同温度下制备得到的复合材料结构及催化性能的影响。

粉末X射线衍射图来分析样品的结构及物相信息^[24]。如图2(c)所示,三个温度热解出来的样品在 24.5° 都显示宽峰,这归因于无定型碳(002)晶相。热解温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的样品根据物相信息分析均含有Ni晶面,分别命名为Ni-C@300和Ni-C@500,热解温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的样品根据物相信息分析,含有Ni和NiO晶面,命名为Ni/NiO-C@400。其中,对于样品Ni-C@300位于 44.5° 衍射峰归因于具有面心立方结构Ni的(111)晶面(PDF# 04-0850),对于样品Ni/NiO-C@400,位于 37.2° , 43.3° 和 62.8° 的衍射峰分别对应于具有斜方六面体结构NiO的(111), (200)和(220)晶面(PDF# 47-1049)。样品Ni-C@500,位于 44.5° 和 51.8° 明显的衍射峰归因于具有面心立方结构Ni的(111)和(200)晶面(PDF#04-0850)^[25]。与样品Ni-C@300和Ni-C@500相比,样品Ni/NiO-C@400同时显示Ni和NiO的X射线衍射(XRD)峰,文献[24]报道表明Ni和NiO之间的

协同作用会提高样品的尿素催化氧化活性,之后可对样品Ni/NiO-C@400进行深入的结构表征。此外,根据Ni的最强衍射峰(111)晶面,不同热解温度制备的样品有不同的组成,预示着对尿素具有不同的催化氧化性能。作为空白对比样品,如图2(c)所示,将对照样品1在氮气气氛下 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧制得的空白@400的XRD谱图中仅显示有一个位于 24.5° 的宽峰,对应于无定形碳的(002)晶面。

通过拉曼光谱来表征系列复合物中碳材料的结构^[26]。如图2(d)所示,拉曼光谱带位于 1350 cm^{-1} 的峰为结构缺陷/无序度的D峰,位于 1580 cm^{-1} 的峰为 sp^2 杂化的非晶碳骨架的G峰。伴随热解温度的增加, I_D/I_G 的强度比值降低,Ni-C@300、Ni/NiO-C@400和Ni-C@500的 I_D/I_G 值分别为(1.07、1.02和0.97),位于 1580 cm^{-1} 处的拉曼光谱带变尖,表明在高的热解温度下形成了更多有序的 sp^2 富碳结构,拉曼测试结果与上述的不同温度制备出的样品的XRD结果相一致。

通过扫描电子显微镜SEM和透射电子显微镜TEM来观测Ni/NiO-C@400样品的形貌特征。如图3(a)和(b)所示,Ni/NiO-C@400呈现出一种多孔状结构,该结构有利于催化反应过程中电解液的扩散和渗透。高分辨透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)结果如图3(c)所示,镍纳米晶被镶嵌在氮掺杂的碳基质中。材料中出现的 0.246 nm ,清晰的晶格间距分别对应于具有面心立方结构镍单晶的(111)晶面。选区衍射图像如图3(c)内插图所示,在样品Ni/NiO-C@400中的镍纳米晶主要是以单晶形式存在。如图3(d)所示,样品Ni/NiO-C@400的X射线能谱EDS分析表明,Ni/NiO-C@400样品中C,N,O,S和Ni五种元素均匀分布,上述的选区衍射谱图和透射电镜TEM的结果与Ni/NiO-C@400的XRD结果非常吻合。

通过表面化学组成采用X射线光电子能谱XPS来表征Ni/NiO-C@400样品的表面价态。如图4(a)所示,全谱表明了Ni/NiO-C@400是由C、N、O、S和Ni元素组成的。其中,C 1s峰(图4(b))可以被拟合成三个小峰,对应于C—C键(284.85 eV), C—N键(286.4 eV)和C—O键

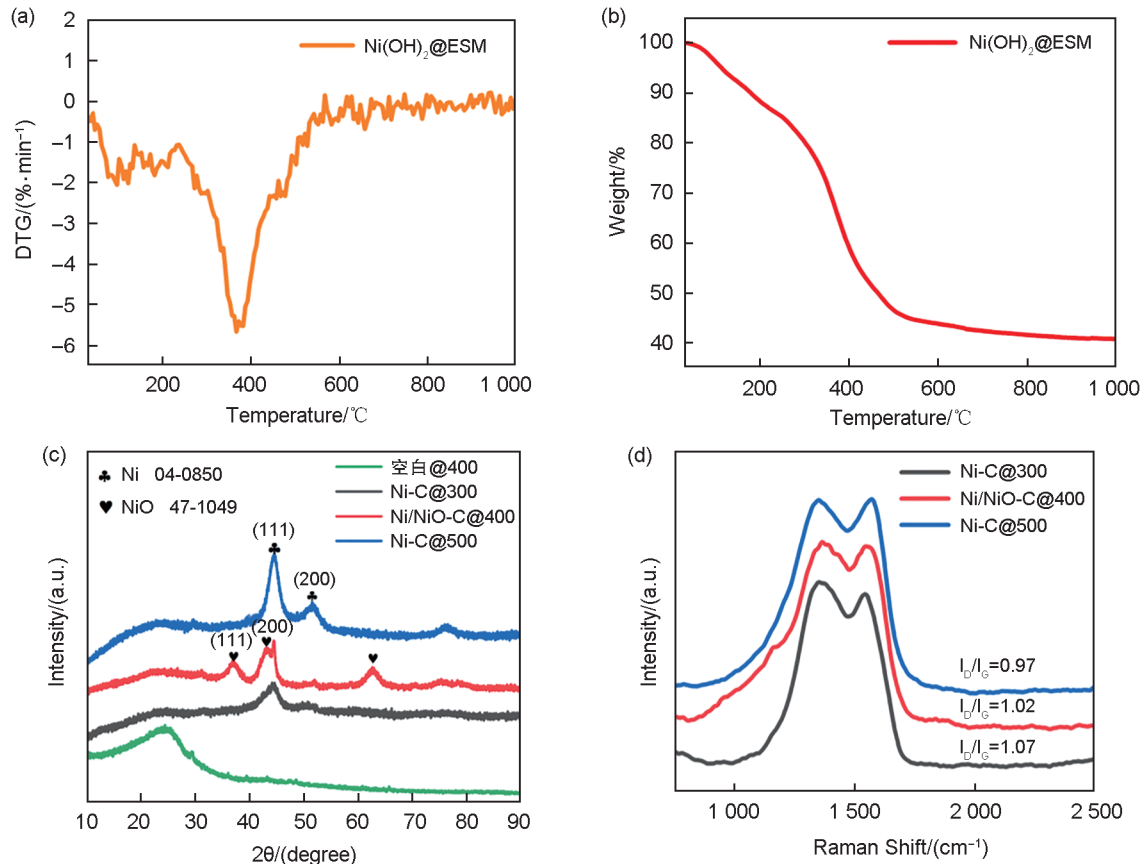


图2 样品的表征

(a) $\text{Ni}(\text{OH})_2@ESM$ 的DTG曲线; (b) $\text{Ni}(\text{OH})_2@ESM$ 的TGA曲线; (c)不同样品的XRD谱图; (d)不同样品的拉曼光谱

Fig. 2 Characterization of sample

(a) DTG curve of the $\text{Ni}(\text{OH})_2@ESM$; (b) TGA curve of the $\text{Ni}(\text{OH})_2@ESM$; (c) XRD patterns of different samples;

(d) Raman spectra of different samples

(289.05 eV)。其中,对应于C—N键的较高的峰,证明了氮掺杂碳材料中氮元素的含量较高(8.42%)。N 1s谱图(图4(c))可以被拟合成两个峰,O 1s谱图(图4(d))可以被拟合成三个峰,分别对应C—O键(531.45 eV)以及物理吸附的水分子(533.2 eV)。Ni/NiO-C@400中高含量的氧(6.66%)归因于它的高亲水性,而亲水性是催化剂重要的一个性质。S 2p谱图(图4(e))可以被拟合成位于161.7 eV、163.1 eV和168.9 eV处的四个峰,分别属于S 2p 3/2、S 2p 1/2和振荡卫星峰,Ni 2p光谱(图4(f))855.6 eV和873.3 eV的两个峰对应于 Ni^{2+} ,两个峰值位于856.7 eV和875.1 eV对应 Ni^{3+} ,与先前报道的文献[27]中 Ni^{2+} (852.4 eV和869.6 eV), Ni^{3+} (855.5 eV和873.2 eV)有1 eV~4 eV正向移动。位于861.4 eV和879.7 eV的两个峰归属于Ni的两个振荡卫星峰。通常, Ni^{3+} 物种通常不稳定,但是

镍纳米晶表面的 Ni^{3+} 物种可以被复合物中的N和O原子配位,从而帮助其固定并嵌入在氮掺杂碳基质中。 Ni/NiO 纳米晶和氮掺杂碳材料之间存在电荷效应^[28],氮掺杂碳基底不仅调节了复合材料的电子结构,并且促进了电子传递。

2.2 电化学测试方法

水热温度为100 °C,经由冻干后400 °C氮气气氛下煅烧,在 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液和 $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素溶液中,测试系列对照实验电化学性能,如图5(a)所示,在0.60 V(vs. SCE)电压下,对照样品1电流密度值低于 $1.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,对照样品2电流密度值为 $13.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,对照样品3电流密度值为 $44 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,证明了对照样品对于尿素氧化反应没有明显的催化效果,当蛋壳膜与硫酸镍、尿素共同存在时,制备的催化剂催化效果最佳。接着探讨硫酸镍和尿素不同摩尔比对催化效果的影响,如图5(b)所

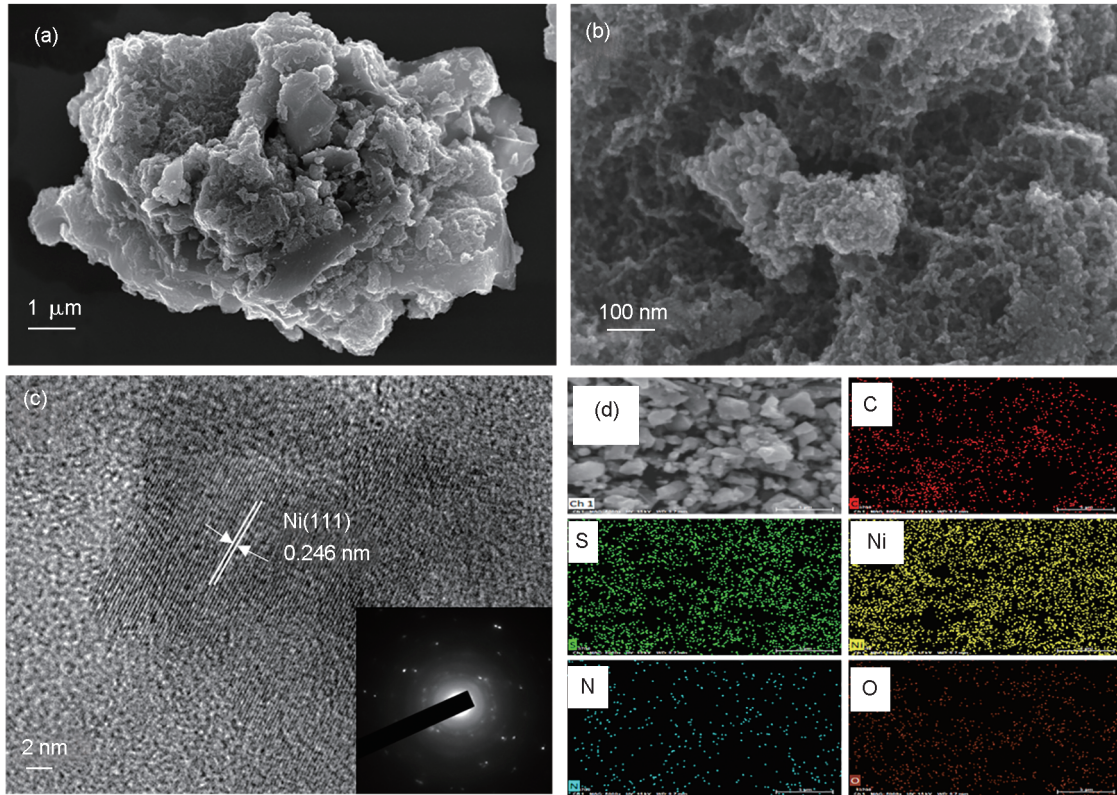


图3 Ni/NiO-C@400样品的表征

(a)和(b)不同放大倍数Ni/NiO-C@400样品的SEM图像;(c)HRTEM图像(插图为选区衍射模式);(d)SEM-EDS映射图

Fig. 3 Characterization of Ni/NiO-C@400 samples

(a) and (b) SEM images of different magnification; (c) HRTEM image (insert showing the SAED pattern); (d) SEM-EDS mappings of Ni/NiO-C@400

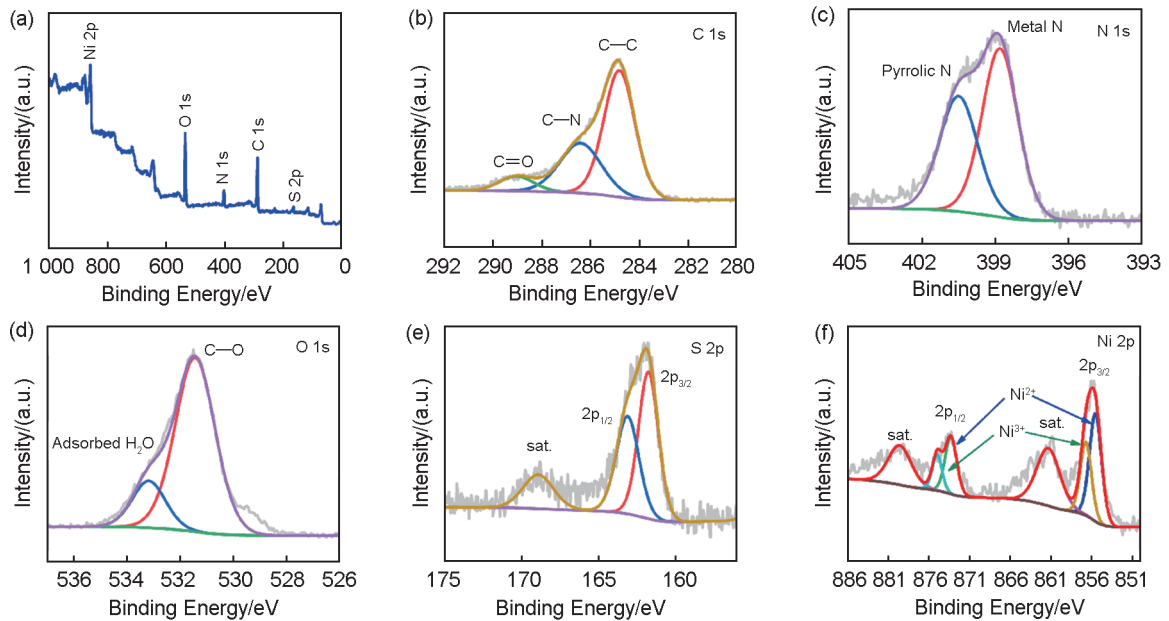


图4 Ni/NiO-C@400样品的XPS谱图

(a)全谱;(b)C 1s光谱;(c)N 1s光谱;(d)O 1s光谱;(e)S 2p光谱;(f)Ni 2p光谱

Fig. 4 XPS spectra of the Ni/NiO-C@400 sample

(a) Survey spectrum; (b) C 1s spectrum; (c) N 1s spectrum; (d) O 1s spectrum; (e) S 2p spectrum; (f) Ni 2p spectrum

示,可以看出当硫酸镍与尿素的摩尔比为1:5, 1:1和3:1时,制备得到的催化剂在0.60 V(vs. SCE)电压下,电流密度值均低于 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。接着,考察了硫酸镍与尿素的摩尔比为1:3时,不同水热温度(80 °C、100 °C和120 °C)的CV对比图,如图5(c)所示,在0.60 V(vs. SCE)的电压下,水热温度100 °C时($182.12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的电流密度明显高于水热温度80 °C($44.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和水热温度120 °C($67.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),当水热温度为80 °C时蛋壳膜呈现浅绿色,表明蛋壳膜上负载的氢氧化镍沉淀很少,当水热温度为100 °C时蛋壳膜呈现鲜绿色,蛋壳膜上均匀地附着了氢氧化镍沉淀,当水热温度升高至120 °C时,蛋壳膜呈现黑灰色,证明水热温度过高,使得蛋壳膜自身发生了变质现象,从而导致催化性能下降,水热温度为100 °C时制备得到的催化剂负载氢氧化镍沉淀均匀且经由冻干、氮气气氛热解后的催化性能最佳。

在 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾的溶液中测量循环伏安曲线探究电催化剂的性能,如图6(a)中所示,这三个样品在电压位于0.20 V~0.45 V(vs. SCE)有一对氧化还原峰,这主要来自 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 之间的可逆转换。与其他两个样品相比, $\text{Ni}/\text{NiO}-\text{C}@400$ 催化剂的CV曲线积分面积最大,说明 $\text{Ni}/\text{NiO}-\text{C}@400$ 对尿素氧化具有更多的活性位点。当电解质更换为 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液和 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素时,电流密度显著增大,如图6(b)所示,在0.60 V(vs. SCE)的电压下, $\text{Ni}/\text{NiO}-\text{C}@400$ ($182.12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的电流密度明显高于 $\text{Ni}-\text{C}@300$ (111.48

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和 $\text{Ni}-\text{C}@500$ ($136.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),表明此时发生尿素氧化反应。对比文献中提到商业Pt/C(20 wt%)催化剂^[8]电流密度为 $47.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,说明催化剂的催化活性优于商业催化剂。

电化学活性比表面积(ECSA)与催化性能的关系。如图7(a)、图7(b)和图7(c)所示,在0.22 V~0.28 V(vs. SCE)的电位窗口内,即非法拉第反应发生的区间,以不同的扫描速率测试CV。所得ECSA可由式1计算:

$$\text{ECSA} = C_{dl}/C^*, \quad (1)$$

式中, C_{dl} 与双电层电容有关, C^* 为镍电极在碱性电解质中的比双电层电容,其值为 $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [29]。可由式2得到:

$$dj = C_{dl}dv, \quad (2)$$

式中 v 和 j 分别为扫描速率和电流密度。如图7(d)所示, $\text{Ni}-\text{C}@300$ 、 $\text{Ni}/\text{NiO}-\text{C}@400$ 和 $\text{Ni}-\text{C}@500$ 的 C_{dl} 值分别为 $3.00 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5.55 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $4.34 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由式2计算 $\text{Ni}-\text{C}@300$ 、 $\text{Ni}/\text{NiO}-\text{C}@400$ 和 $\text{Ni}-\text{C}@500$ 的ECSA值分别为75、138.75和108.5,表明 $\text{Ni}/\text{NiO}-\text{C}@400$ 催化剂具有最大的ECSA,因此可以为尿素氧化反应提供了更多的反应活性位点。

扫描速率对尿素电催化氧化的影响,由图8(a)中可以看出,在 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中,随着扫描速率的增加,阳极峰位置朝着正向偏移,阴极峰位置朝负向偏移,且峰值电流密度增大。峰值电流密度与扫描速率平方根的曲线可以拟合成一条直线,上述结果表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 之间的氧化还原反应是一

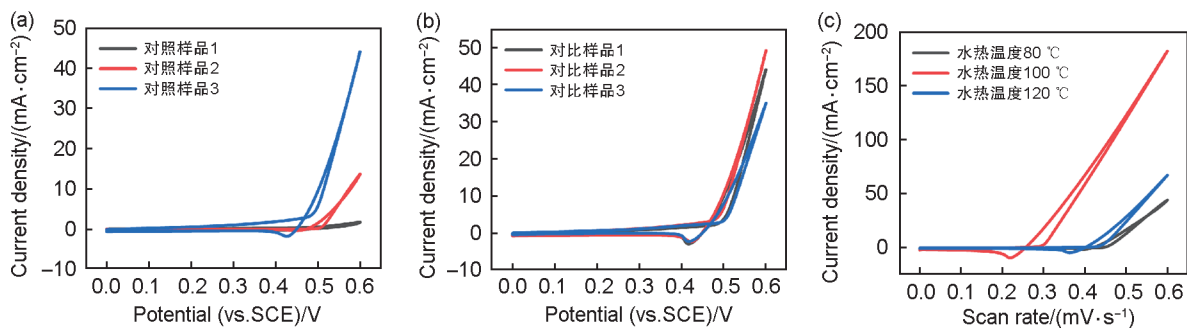


图5 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH和 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素中的CV曲线对比图

(a)对照样品组;(b)反应物不同摩尔比对比样品组;(c)不同水热温度下的样品

Fig. 5 CV curves in $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH and $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH and $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea

(a) control sample group; (b) comparison sample groups with different molar ratios of reactants; (c) samples at different hydrothermal temperatures

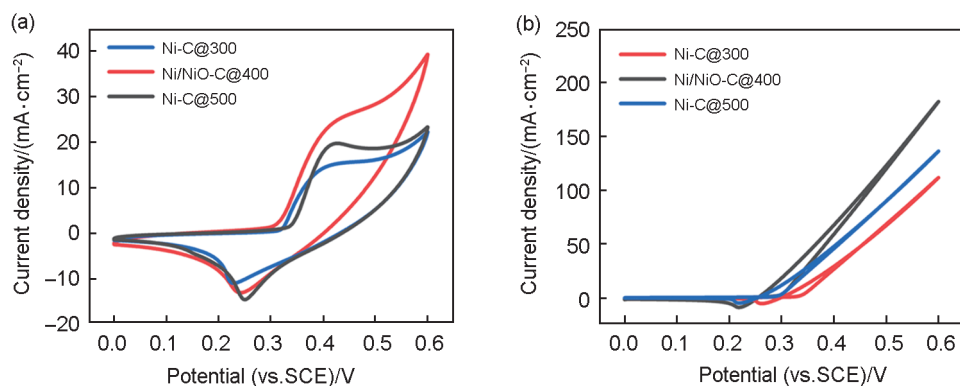


图6 不同样品的CV曲线

(a)在 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH中;(b)在 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH和 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素中

Fig. 6 CV curves of different samples

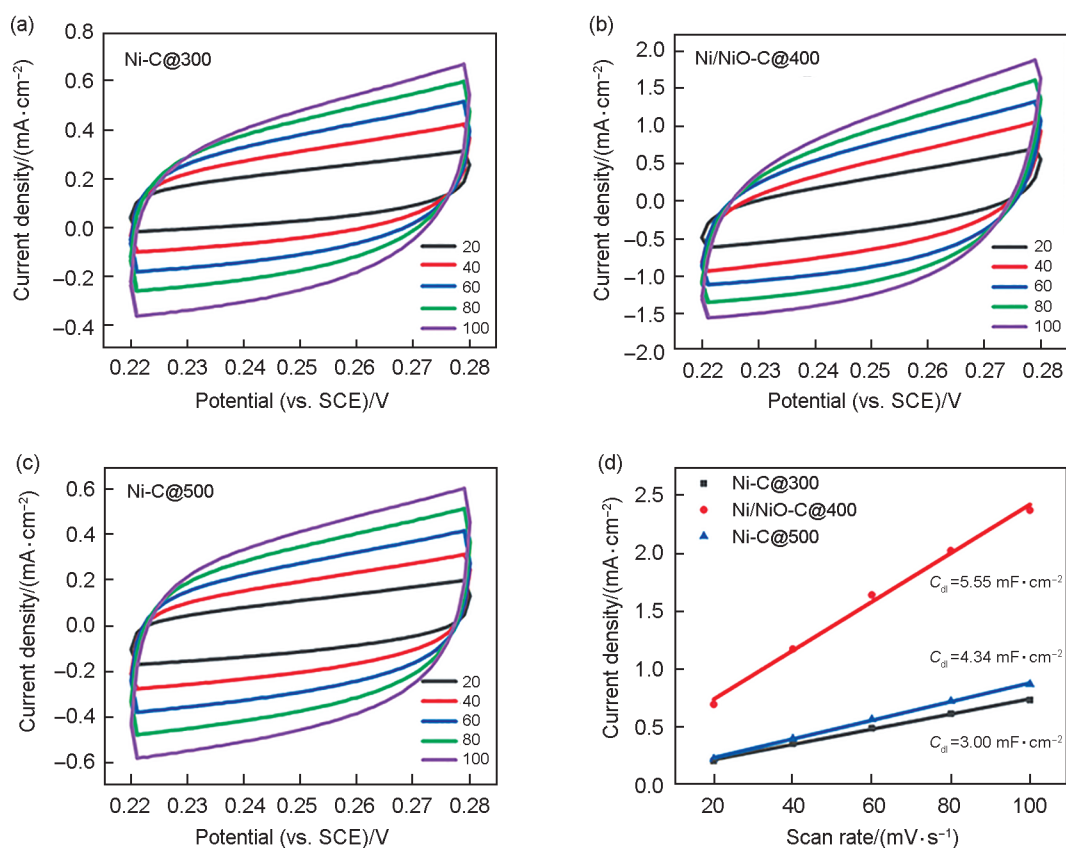
(a) in $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; (b) in $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH and $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea

图7 不同样品的电化学测试图

(a) Ni-C@300; (b) Ni/NiO-C@400; (c) Ni-C@500在 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中不同扫描速率(单位为 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)的CV曲线;(d)计算Ni-C复合材料的双层电容(在固定电位为 0.25 V (vs. SCE)下测量电流密度)

Fig. 7 Electrochemical test diagram of different samples

CV curves of the (a) Ni-C@300; (b) Ni/NiO-C@400; (c) Ni-C@500 in $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution with different scan rates (unit is $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (d) calculation of the double layer capacitance of Ni-C composites (the current densities were taken at a fixed potential of 0.25 V (vs. SCE))

个受扩散过程控制的反应^[30]。如图8(b)所示,在 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液和 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素溶液中,在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}\sim 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的

不同扫描速率下,测量了CV曲线。随着扫描速率的增加,尿素氧化反应的起始电位负移,峰值电流密度增加,这是由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和

NiOOH之间的转化是动力学控制过程。

接着考察了Ni/NiO-C@400催化剂在不同的氢氧化钾溶液浓度中尿素氧化反应性能的影响,其中尿素的浓度固定为 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图8(c)中可以看出,随着KOH浓度从 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电流密度增大,主要是在电极的界面处OH离子浓度升高引起的溶液的电导率增大,此外还原峰电位和起始电势均发生负移。当KOH浓度从 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电流密度略有降低,说明多余的KOH对UOR的增强没有贡献,而 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{KOH}$ 是对于Ni/NiO-C@400而言催化尿素氧化较适宜的浓度,适宜的KOH浓度有助于促进催化剂催化尿素氧化的动力学^[31]。

随后考察Ni/NiO-C@400催化剂来考察尿素的不同浓度对UOR性能的影响,氢氧化钾溶液的浓度固定为 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图8(d)中可以看出,当尿素浓度达到 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电流密度达到最大值,而当尿素浓度超过 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液中电导率的降低引起,电流密度开始下降。在后续的实验中,选择 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液和 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素作为电解质。制备出的Ni/NiO-C@400催化剂有希望进一步开发成为电催化氧化富含尿素废水的催化剂。

为了测量Ni/NiO-C@400的持久稳定性,在 0.60 V (vs. SCE)下进行了12 h的计时电流法测试。如图9(a)所示,随着测试时间的延长,尿素氧化反应的持续进行,溶液中的尿素不断

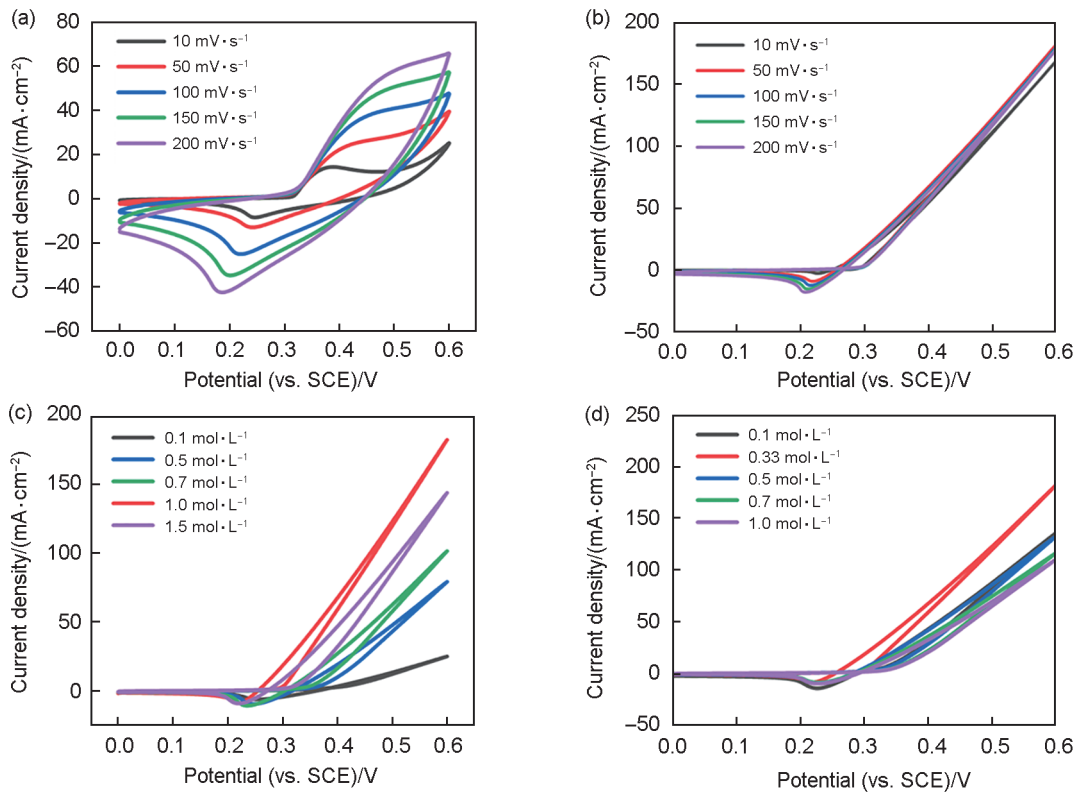


图8 Ni/NiO-C@400样品的电化学测试图

Ni/NiO-C@400样品在(a) $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH中不同扫描速率($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}\sim 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (b) $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH和 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素中不同扫描速率($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}\sim 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (c) 在 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素不同KOH浓度的溶液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (d) $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH不同尿素浓度的溶液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),扫描速率固定在 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的CV曲线

Fig. 8 Electrochemical test diagram of Ni/NiO-C@400 samples

(a) CV curves of Ni/NiO-C@400 in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH at different scan rate ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}\sim 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (b) CV curves of Ni/NiO-C@400 in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH with $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea at different scan rate ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}\sim 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (c) CV curves of Ni/NiO-C@400 in $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea solution with different concentration of KOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (d) $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution with different concentration of urea ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), scan rate fixed at $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

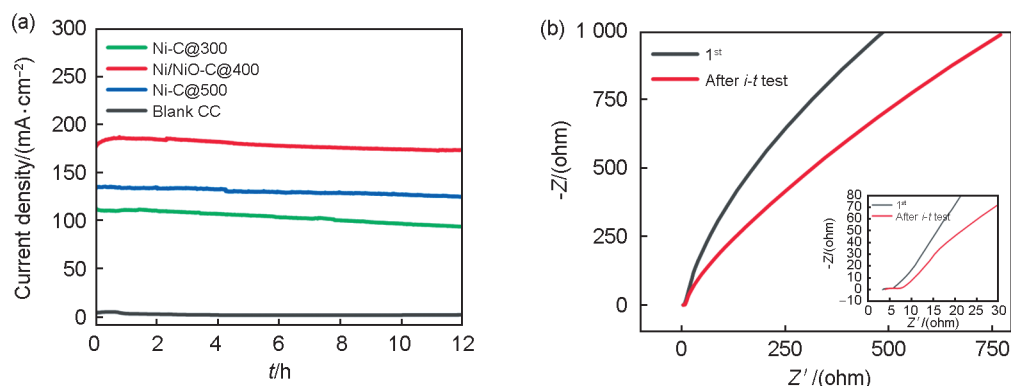


图9 样品的稳定性和电阻性测试

(a)不同样品在0.6 (vs. SCE)电压下 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH+ $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素中12 h CA测试;(b)在*i-t*测试前后的Ni/NiO-C@400样品的EIS(内插图为高频区的放大视图)

Fig. 9 Sample stability and resistivity test

(a) 12 h CA tests in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH with $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ urea at 0.6 V (vs. SCE); (b) EIS of Ni/NiO-C@400 sample before and after 12 h CA test (insert showing the magnified view of high frequency region)

消耗导致尿素浓度降低,电流密度略有下降。此外,可以看出Ni/NiO-C@400的CA曲线有波动,这归因于催化氧化过程中产生的气泡从电极表面吸附、分离导致的。空白碳布在CA测试中电流密度小于 $4.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,证明了空白碳布对于尿素氧化反应呈惰性,镍纳米晶是电催化UOR的活性物质。经过12 h的CA测试,Ni/NiO-C@400的电流密度保留率为原来的95%,这表明Ni/NiO-C@400催化剂在长时间的尿素氧化反应过程中具有良好的持久稳定性,对比文献中Pt/C催化剂^[8]的电流密度在进行12 h的CA测试后降低至与惰性的碳布电极电流密度接近,说明催化剂Ni/NiO-C@400的催化稳定性优于贵金属催化剂。

为探究Ni/NiO-C@400催化剂在UOR过程中的电荷转移速率,在12 h的*i-t*测试前后分别进行了EIS测试。如图9(b)所示,电极的电荷转移电阻以半圆表示,电极的电容行为以直线表示。等效接触电阻,即X轴截距,从 3.46Ω (*i-t*测试前)逐渐增加到 4.02Ω (*i-t*测试后)。同时,从图9(b)中可以看出,低频区的两条直线的斜率相似,说明电极的容性行为几乎没有变化。EIS结果表明,Ni/NiO-C@400催化剂在长期循环使用后仍保持着良好的导电性。

3 结论

本文利用蛋壳膜作为富含杂原子的碳源前驱

体,在氮气气氛下热解后制备了一系列催化剂,系统地考察了反应物的配比、热解温度、水热温度等因素对催化剂性能的影响。采用XRD、SEM和TEM考察了催化剂的物相、形貌情况,用XPS进一步表征了元素组成以及成键情况,采用CV、LSV和EIS等电化学方法评价了该材料催化氧化尿素的反应性能。结果表明:热解温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,水热温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,得到的Ni/NiO-C@400催化剂对UOR具有良好的电催化活性(电压 0.60 V vs SCE ,电流密度为 $182 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和稳定性(12 h *i-t*测试后,电流密度保持率为95%),呈现出比贵金属更好的催化活性和稳定性。其原因一方面是N、S的掺杂改变调节Ni的电子排布和电子得失能力,另一方面是热解过程中生成的NiO和Ni纳米颗粒的有效协同作用促进了催化剂活性和稳定性的提高。

本文提出了一种将催化活性金属和导电性较好的生物质碳材料相结合的用于尿素氧化催化剂的制备思路。但是,该方法存在剥离的蛋壳膜在室温下不易保存,容易发生变质,需要冷藏处理,且催化剂制备过程步骤繁多等不足之处,以后需要进一步优化催化剂的制备路线,探索采用其他生物质碳材料制备应用于其他小分子电催化氧化的电催化剂。

参考文献:

- [1] LI X Y, DU X Q, ZHANG X S. Electronic Modulation of Co_2P Nanoneedle Arrays by the Doping of Transition Metal Cr Atoms for a Urea Oxidation Reaction[J]. *Dal-*

- ton *Trans*, 2022, **51**(35): 13255–13262. DOI: 10.1039/d2dt02224a.
- [2] ZOU Y J, XIAO B, SHI J W, *et al.* 3D Hierarchical Heterostructure Assembled by NiFe LDH/(NiFe)_x on Biomass-derived Hollow Carbon Microtubes as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting[J]. *Electrochim Acta*, 2020, **348**: 136339. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136339.
- [3] ZOU L L, XU Q. Synthesis of a Hierarchically Porous C/Co₃O₄ Nanostructure with Boron Doping for Oxygen Evolution Reaction[J]. *Chem Asian J*, 2020, **15**(4): 490–493. DOI: 10.1002/asia.201901684.
- [4] LI J X, CUI H Y, DU X Q, *et al.* The Controlled Synthesis of Nitrogen and Iron Co-doped Ni₃S₂@NiP₂ Heterostructures for the Oxygen Evolution Reaction and Urea Oxidation Reaction[J]. *Dalton Trans*, 2022, **51**(6): 2444–2451. DOI: 10.1039/D1DT03933D.
- [5] DAI Z X, DU X Q, WANG Y H, *et al.* Promoting Urea Oxidation and Water Oxidation Through Interface Construction on a CeO₂@CoFe₂O₄ Heterostructure[J]. *Dalton Trans*, 2021, **50**(35): 12301–12307. DOI: 10.1039/d1dt01952j.
- [6] LI M, WU X D, LIU K, *et al.* Nitrogen Vacancies Enriched Ce-doped Ni₃N Hierarchical Nanosheets Triggering Highly-efficient Urea Oxidation Reaction in Urea-assisted Energy-saving Electrolysis[J]. *J Energy Chem*, 2022, **69**: 506–515. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.01.031.
- [7] ZHANG C Y, DU X Q, ZHANG X S. Controlled Synthesis of Three-dimensional Branched Mo-NiCoP@NiCoP/NiXCoYH₂PO₂ Core/Shell Nanorod Heterostructures for High-performance Water and Urea Electrolysis[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, **47**(20): 10825–10836. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.138.
- [8] WU N, ZHANG X, GUO R H, *et al.* Nickel Nanocrystal/Sulfur-doped Carbon Composites as Efficient and Stable Electrocatalysts for Urea Oxidation Reaction[J]. *J Alloys Compd*, 2022, **903**: 163916. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163916.
- [9] KUMAR A, LIU X H, LEE J, *et al.* Discovering Ultra-high Loading of Single-metal-atoms *via* Surface Tensile-strain for Unprecedented Urea Electrolysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, **14**(12): 6494–6505. DOI: 10.1039/D1EE02603H.
- [10] CHENG Y K, FU P J, YANG X D, *et al.* MoP₄/Ni₃S₂/MoO₃ Heterogeneous Structure Nanorod Arrays for Efficient Solar-enhanced Overall Water Splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2023, **11**(45): 24764–24776. DOI: 10.1039/D3TA05330J.
- [11] ZHENG Y, ZHANG H J, XIONG J H, *et al.* Anion-induced Vacancy Enhances Co₃Se₄/Fe₃Se₄ Heterostructures for High-efficiency Hydrogen Production[J]. *Fuel*, 2024, **360**: 130651. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130651.
- [12] YANG W L, YANG X P, LI B J, *et al.* Ultrathin Nickel Hydroxide Nanosheets with a Porous Structure for Efficient Electrocatalytic Urea Oxidation[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(46): 26364–26370. DOI: 10.1039/C9TA06887B.
- [13] LIU H P, ZHU S L, CUI Z D, *et al.* Ni₂P Nanoflakes for the High-performing Urea Oxidation Reaction: Linking Active Sites to a UOR Mechanism[J]. *Nanoscale*, 2021, **13**(3): 1759–1769. DOI: 10.1039/D0NR08025J.
- [14] TAN Z X, YANG J W, LIANG Y R, *et al.* The Changing Structure by Component: Biomass-based Porous Carbon for High-performance Supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, **585**: 778–786. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.10.058.
- [15] ZHANG Y J, CHEN H L, WANG S J, *et al.* Regulatory Pore Structure of Biomass-based Carbon for Supercapacitor Applications[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, **297**: 110032. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110032.
- [16] XIE W H, YAO X Y, LI H, *et al.* Biomass-based N-rich Porous Carbon Materials for CO₂ Capture and *In-situ* Conversion[J]. *ChemSusChem*, 2022, **15**(18): e202201004. DOI: 10.1002/cssc.202201004.
- [17] XIE Y M, YIN J, ZHENG J J, *et al.* Synergistic Cobalt Sulfide/Eggshell Membrane Carbon Electrode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(35): 32244–32250. DOI: 10.1021/acsami.9b06934.
- [18] CHANG Q, LI C, SUI J, *et al.* Cage-like Eggshell Membrane-derived Co-Co₃S₂-Ni/N, S-codoped Carbon Composites for Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Chem Eng J*, 2022, **430**: 132650. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132650.
- [19] PANT B, OJHA G P, ACHARYA J, *et al.* Eggshell Membrane Templated Synthesis of Ni/MoC Decorated Carbon Fibers with Good Electrochemical Behavior[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, **46**(2): 2774–2782. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.139.
- [20] LU S, HUMMEL M, GU Z R, *et al.* Highly Efficient Urea Oxidation *via* Nesting Nano-nickel Oxide in Eggshell Membrane-derived Carbon[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, **9**(4): 1703–1713. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c07614.
- [21] SHA L N, YE K, WANG G, *et al.* Rational Design of NiCo₂S₄ Nanowire Arrays on Nickel Foam as Highly Efficient and Durable Electrocatalysts Toward Urea Electrooxidation[J]. *Chem Eng J*, 2019, **359**: 1652–1658. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.225.
- [22] CHI X Y, GAO L L, ZHANG Y J, *et al.* Nickel Nano-

- crystals Anchored Nitrogen-doped Carbon Derived from Eggshell Membrane as an Efficient Catalyst for the Electrocatalytic Oxidation of Urea[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, **609**: 155457. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155457.
- [23] WU N, ZHAI M X, CHEN F, *et al.* Nickel Nanocrystal/Nitrogen-doped Carbon Composites as Efficient and Carbon Monoxide-resistant Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reactions[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(42): 21687–21694. DOI: 10.1039/D0NR04822D.
- [24] WU N, GUO R H, ZHANG X, *et al.* Nickel/Nickel Oxide Nanocrystal Nitrogen-doped Carbon Composites as Efficient Electrocatalysts for Urea Oxidation[J]. *J Alloys Compd*, 2021, **870**: 159408. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159408.
- [25] RUDNEVA Y V, SHUBIN Y V, PLYUSNIN P E, *et al.* Preparation of Highly Dispersed Ni_{1-x}Pdx Alloys for the Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons[J]. *J Alloys Compd*, 2019, **782**: 716–722. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.207.
- [26] LU C, WANG D X, ZHAO J J, *et al.* A Continuous Carbon Nitride Polyhedron Assembly for High-performance Flexible Supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, **27**(8): 1606219. DOI: 10.1002/adfm.201606219.
- [27] WANG L, CAO J H, LEI C J, *et al.* Strongly Coupled 3D N-doped MoO₂/Ni₃S₂ Hybrid for High Current Density Hydrogen Evolution Electrocatalysis and Biomass Upgrading[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(31): 27743–27750. DOI: 10.1021/acsami.9b06502.
- [28] LEI C S, ZHOU W, FENG Q G, *et al.* Charge Engineering of Mo₂C@Defect-rich N-doped Carbon Nanosheets for Efficient Electrocatalytic H₂ Evolution[J]. *Nanomicro Lett*, 2019, **11**(1): 45. DOI: 10.1007/s40820-019-0279-8.
- [29] SONG C Y, YIN X Z, LI B P, *et al.* Facile Synthesis and Catalytic Performance of Co₃O₄ Nanosheets *in Situ* Formed on Reduced Graphene Oxide Modified Ni Foam[J]. *Dalton Trans*, 2017, **46**(40): 13845–13853. DOI: 10.1039/C7DT03048G.
- [30] LI J S, ZUO Y, LIU J F, *et al.* Superior Methanol Electrooxidation Performance of (110)-faceted Nickel Polyhedral Nanocrystals[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(38): 22036–22043. DOI: 10.1039/c9ta07066d.
- [31] DARAMOLA D A, SINGH D, BOTTE G G. Dissociation Rates of Urea in the Presence of NiOOH Catalyst: A DFT Analysis[J]. *J Phys Chem A*, 2010, **114**(43): 11513–11521. DOI: 10.1021/jp105159t.