文章编号：1001-3555(2020)01-0081-06

金属磷化物$(NiCo)_2P$/NF 自支撑电极制备及其电催化研究

王莎莎[1]，于　博[2]
(1. 长春信息技术职业学院　机电工程学院，吉林 长春 130103；
2. 长春工程学院 机电学院，吉林 长春 130012)

摘要：利用廉价的过渡金属作为催化剂催化水分解产氢和产氧是解决能源危机的重要途径. 我们制备了一种中空过渡金属磷化物自支撑电极材料$(NiCo)_2P$/NF，该电极材料采用生长在泡沫镍上的类普鲁士蓝 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$作为前体，低温磷化后获得. 该电极材料显示出高效的电催化水分解产氢和产氧能力，在 1 mol/L 氢氧化钾溶液中，达到 10 mA/cm^{2}时，产氢和产氧过电位分别为 159 和 210 mV，同时，将其组装成全解水装置后，仅需 1.61 V 电压即可达到 10 mA/cm^{2}时，其全解水性能超过贵金属 Pt/C-IrO_2(1.64 V)，这使得该自支撑双金属磷化物电极有望替代贵金属用作电催化全解水催化剂.

关键词：电催化；产氧；产氢；过渡金属；磷化物
中图分类号：O643.32　　**文献标志码：**A

电催化水分解产氢和产氧，是目前重点研究的有望实现可再生能源转换、储存的技术[1]. 水分解分为两个半反应，分别是产氢(HER)和产氧(OER)过程，OER 过程经历缓慢的 4 电子氧化过程，其反应快慢直接决定整个全解水过程的能耗高低. 目前，贵金属催化剂，例如 Pt 和 Ir/Ru 等是最高效的 HER 和 OER 催化剂[2]. 然而，其高昂的价格以及 Ir/Ru 较低的 OER 催化稳定性限制了其广泛应用. 因此，设计开发具有高效 HER 和 OER 催化性能的非贵金属水分解电催化剂代替贵金属显得尤为重要. 目前，研究比较深入广泛的非贵金属全解水催化剂包括，过渡金属碳化物、氮化物、磷化物、硫化物、硼化物等，其中，过渡金属磷化物(TMP)被证明是非常有前景的催化剂之一[3]，尤其是双金属磷化物，与单金属磷化物相比，双金属催化剂具有更丰富的催化活性位点以及多组分之间的协同作用，使得其显示出更高的催化活性. 然而，大多数报道的 TMP 催化剂受限于有限的比表面积、暴露的活性位点数目以及差的导电性，严重限制了其进一步发展. 一种有效的策略是，设计合成多金属组成的、具有大比表面积的纳米材料、并且进一步原位生长在导电基底上，这种办法被证明能有效提高催化剂活性和稳定性.

类普鲁士蓝，一种金属-氰基化合物，具有丰富的金属元素组成，包括镍、钴、铁、铜、锰、钼、钨和贵金属等，其经过刻蚀或煅烧可以形成多样的衍生结构，楼熊文课题组[4]在这方面进行了深入研究，报道了很多不同形貌的衍生结构，例如笼状结构、核壳结构等，类普鲁士蓝丰富的可调的金属元素组成和多样的纳米衍生结构使得类普鲁士蓝在电催化、光催化领域具有广泛应用前景. 由于类普鲁士蓝具有丰富的金属元素，因此可以设计合成双金属/多金属以及贵金属掺杂的电催化剂[5]. 此外，通过控制类普鲁士蓝衍生物的制备条件，可以获得各种不同形貌的具有高比表面积的多孔纳米结构材料[6-9]. 因此，类普鲁士蓝是制备具有中空形貌的双/多金属磷化物纳米电催化剂的优秀前体. 此外，目前报道的电催化剂大多是粉体，粉末态存在诸多缺点，包括导电性差、电极制备过程复杂、添加的聚合物粘结剂容易覆盖催化剂活性位点、催化剂粉末易脱落和过多死体积等问题. 一种行之有效的解决办法是在导电基底上原位生长催化剂，这不但提高催化剂的导电性，而且可以有效解决上述粉体催化剂存在的问题.

收稿日期：2019-12-11；**修回日期：**2020-01-07.
基金项目：吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20191248KJ)(13th 5-Year Science and Technology Research Program of the Department of Education of Jilin Province (JJKH20191248KJ)).
作者简介：王莎莎(1987-)，女，吉林长春人，硕士研究生学历，主要从事金属材料研究，E-mail：457140101@qq.com (Wang Sha-sha (1987-), female, born in Changchun, Jilin Province, master's degree, mainly engaged in metal materials research, E-mail：457140101@qq.com).

我们报道了原位生长在泡沫镍(NF)基底上的类普鲁士蓝衍生的中空双金属磷化物$(NiCo)_2P$/NF自支撑电极材料. 在 1 mol/L 氢氧化钾溶液中, $(NiCo)_2P$/NF 具有高效的 HER/OER 性能, HER 和 OER 过程只需要过电位 159 和 210 mV 就能实现 10 mA/cm^2. 另外, 该电极的全解水性能明显优于贵金属, 达到 10 mA/cm^2时, 仅需 1.61 V 电压. 这使得其有望替代贵金属用作全解水电催化剂.

1 实验部分

1.1 自支撑电极的制备

1.1.1 制备 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 自支撑电极　将 1.6 g 硫酸镍和 2.7 g 柠檬酸钠溶解在 200 mL 蒸馏水中, 得 A 溶液, 1.3 g 钴氰化钾溶于 200 mL 蒸馏水中, 得 B 溶液. 将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中, 磁力搅拌 30 min, 获得澄清液, 将酸洗和醇洗的泡沫镍浸入到混合溶液中, 在 40 ℃水浴中保持 1 h. 冷却至室温, 继续老化 10 h. 老化过程中, 溶液逐渐变浑浊, 得到 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 自支撑电极.

1.1.2 合成$(NiCo)_2P$/NF 自支撑电极　以次磷酸钠为磷源, 将上一步合成的 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 前驱体和次磷酸钠分别放在管式炉体内部气流方向的后方下游和前方位置, 0.2 g NaH_2PO_2放在燃烧舟内, 在氮气保护下 350 ℃下煅烧 2 h, 冷却后得到金属磷化物电极材料.

1.2 电催化产氢产氧和全解水性能测试

催化剂的电催化产氢产氧性能采用辰华电化学工作站测定. 在测试之前, 利用胶黏剂粘附在催化剂表面并且只保留底部 0.1 cm^2的区域作为测试区域. LSV 的测试速度为 1 mV s^{-1}, 通过测试固定电位(1.2 V *vs.* RHE)下催化剂在非法拉第区域的不同扫速下的循环伏安曲线, 比较电化学活性面积. 阻抗在电位 1.4 V *vs.* RHE 测定, 频率范围 100 000~0.01 Hz.

2 结果与讨论

2.1 物相表征

XRD 如图 1(a)所示, 蓝色曲线是制备的类普鲁士蓝 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 自支撑电极的 XRD 图谱, 以^标注的 3 个衍射峰代表泡沫镍衍射峰, 在 15°、17.3°、24.5°、35.0°、39.3°、43.2°、50.3°、53.6°、56.8°的衍射峰分别归属于类普鲁士蓝 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$纳米颗粒的(111)、(200)、(220)、(400)、(420)、(422)、(440)和(620)晶面, JCPDS 卡片号为 89-3738. XRD 证明类普鲁士蓝 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 自支撑电极被成功的合成. 磷化后的产物的 XRD 图谱如图 1(b)所示, XRD 衍射峰显示磷化后得到的是 Ni_2P/NF(JCPDS: 65-9706), 由于部分 Co 原子取代了 Ni 原子后并不会影响晶体结构, 因此磷化物化学式可以表示为$(NiCo)_2P$/NF.

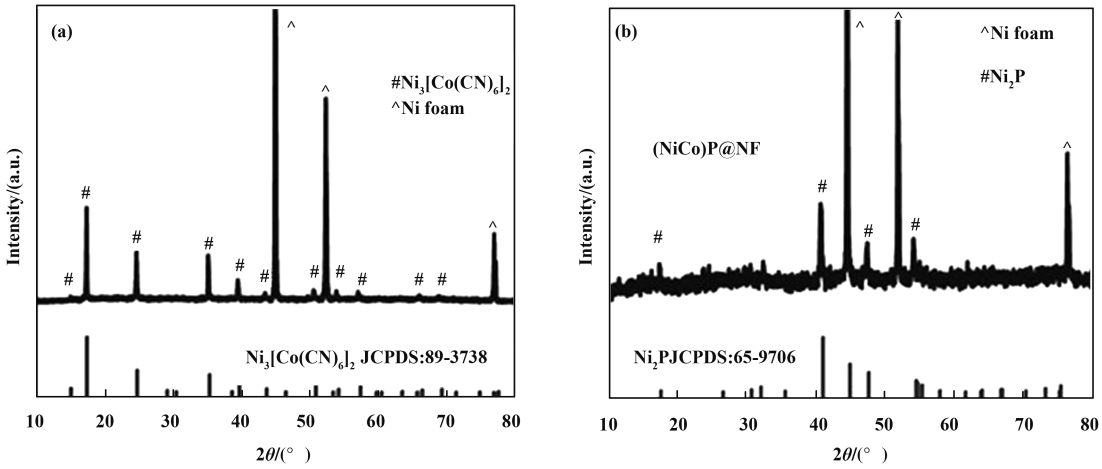

图 1 (a)$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 的 XRD 图谱;(b)$(NiCo)_2P$/NF 的 XRD 图谱

Fig.1 (a) XRD patterns of $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF;(b)XRD patterns of $(NiCo)_2P$/NF

2.2 XPS 表征

XPS 光电子能谱用来研究自支撑电极的元素组成和价态. 如图 2(a)所示, Ni, Co, P 和 O 元素存在于催化剂中. 图 2(b)显示的是 Ni 2*p* 的 HR-XPS, 分峰出现 6 个信号峰, 结合能分别是 852.4、856.2、862.2、870.7、873.6 和 879.7 eV, 归属于镍-磷、镍-

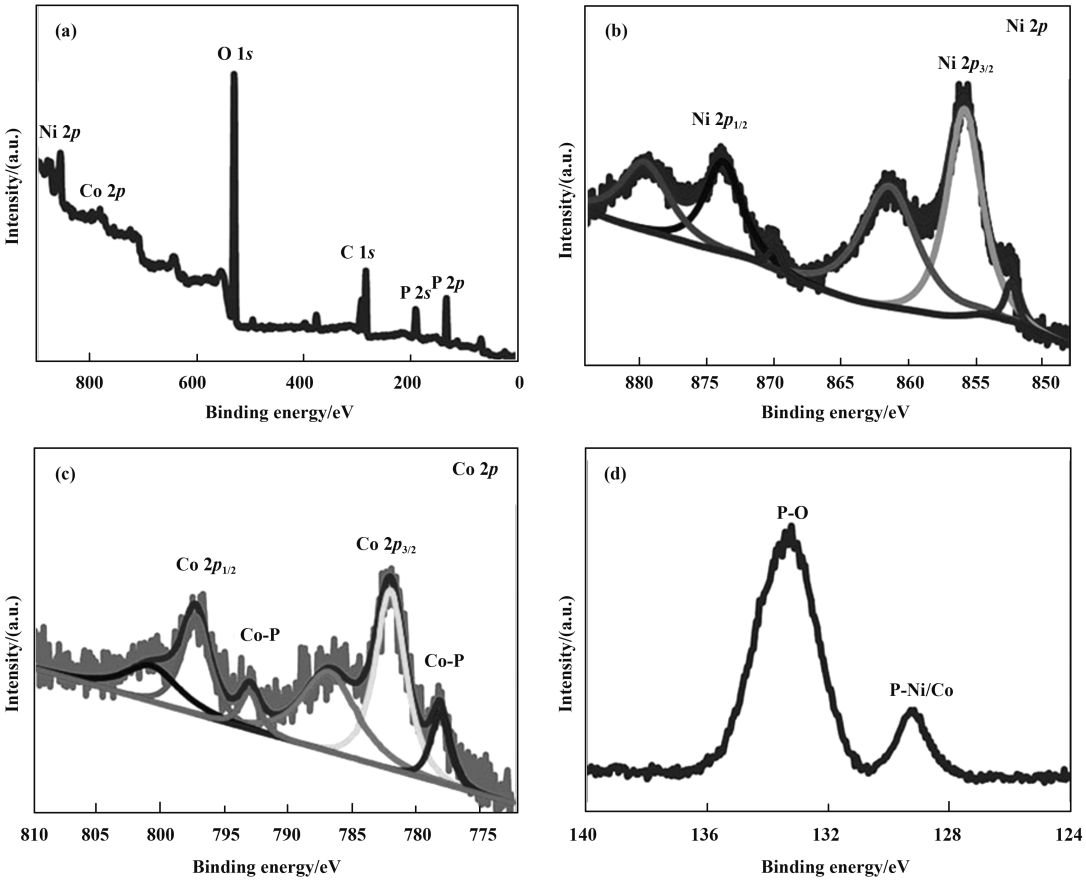

图 2 (a)$(NiCo)_2P$/NF 的 XPS 光电子能谱；(b)Ni 2*p* 的 HR-XPS 谱图；(c)Co 2*p* 的 HR-XPS 谱图；(d)P 2*p* 的 HR-XPS 谱图

Fig.2 (a)XPS spectra of $(NiCo)_2P$/NF；(b)HR-XPS of Ni 2*p*；(c)HR-XPS of Co 2*p*；(d)HR-XPS of P 2*p*

氧、卫星峰、镍-磷、镍-氧和卫星峰[10-11]. 图 2(c)显示的是 Co 2*p* 的 HR-XPS，分峰出现 6 个信号峰，结合能分别是 707.2、711.1、715.1、720.0、723.5 和 728.9 eV，归属于钴-磷、钴-氧、卫星峰、钴-磷、钴-氧和卫星峰[12]. 图 2(d)显示的是 P 2*p* 的 HR-XPS，129.2 和 133.5 eV 的结合能分别对应于镍/钴-磷和氧-磷峰[13-14].

2.3 形貌表征

图 3(a)是类普鲁士蓝 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$生长在 NF 上的 SEM 图片，类普鲁士蓝颗粒尺寸大约 300 nm，表面光滑，具有立方体形状. 图 3(b)是磷化后得到的$(NiCo)_2P$/NF 的 SEM 图片，立方体颗粒形貌很好的保持住，同时磷化时类普鲁士蓝颗粒发生塌陷内缩，立方体颗粒尺寸减小至大约 200 nm. 图 3(b)内的插图显示的是元素 EDS 结果，Ni 和 Co 的含量基本相同，并且有很高的 P 含量. 图 3(c)是$(NiCo)_2P$/NF 的 TEM 图片，明显观察到$(NiCo)_2P$的中空结构. 图 3(d)是$(NiCo)_2P$/NF 的 HRTEM 图片，晶格间距 0.221 nm 对应于 Ni_2P(111)晶面. 图 3(e)-3(i)是$(NiCo)_2P$/NF 的 mapping 图像，显示 Ni、Co、P 和 O 元素存在于催化剂中.

2.4 电催化性能

$(NiCo)_2P$/NF 双金属磷化物自支撑电极以及其他对比样品的电催化性能如图 4 所示，电解液为 1 mol/L氢氧化钾溶液. 电催化析氢 LSV 曲线如图 4(a)所示，在 10 mA/cm^2电流密度，Pt/C 的过电位为 26 mV，$(NiCo)_2P$/NF 仅仅需要过电位 159 mV，$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 和 NF 分别需要过电位 223 和 289 mV. $(NiCo)_2P$/NF 的电流密度随着电位增加迅速增大，当电位达到-0.3 V 时，$(NiCo)_2P$/NF 电流密度超过贵金属 Pt/C，达到 100 mA/cm^2. 电催化产氧如图4(b)所示，在10 mA/cm^2电流密度，

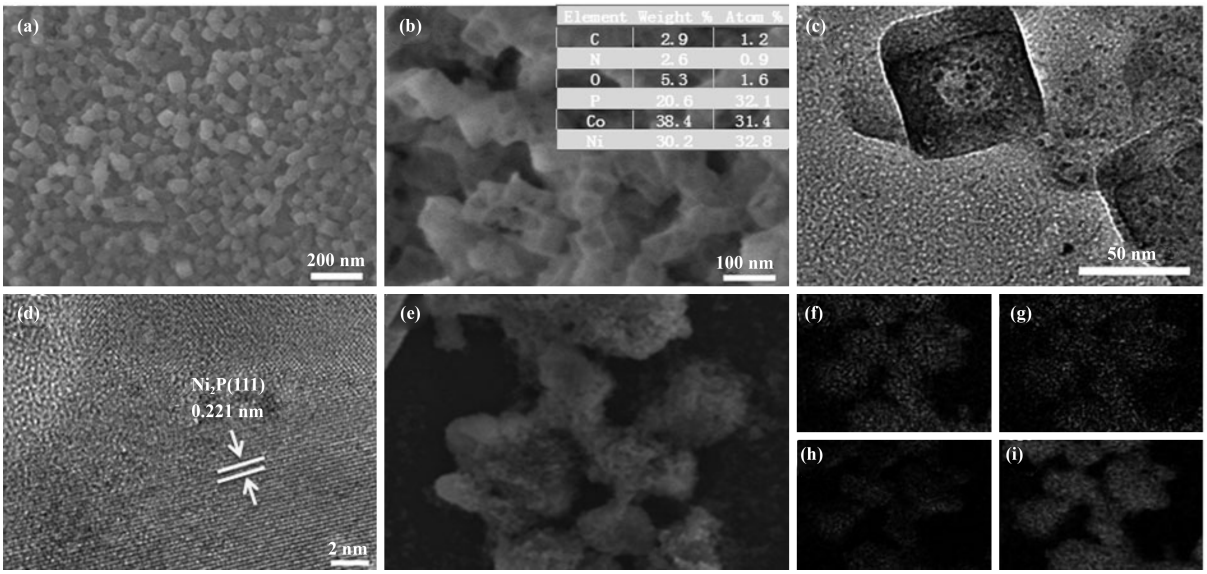

图 3 (a)$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 的扫描电镜图片;(b)$(NiCo)_2P$/NF 的扫描电镜图片(插图: EDS 数据);(c)$(NiFe)_2P$/NF 的透射电镜图片;(d)$(NiFe)_2P$/NF 的高分辨透射电镜图片;(e-i)Ni、Co、P 和 O 的元素 mappings 图像.

Fig.3 SEM image of $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF;(b)SEM image of $(NiCo)_2P$/NF (EDS result);(c)TEM image of $(NiCo)_2P$/NF;(d)HRTEM image of $(NiCo)_2P$/NF;(e-i)The element mappings of Ni、Co、P and O

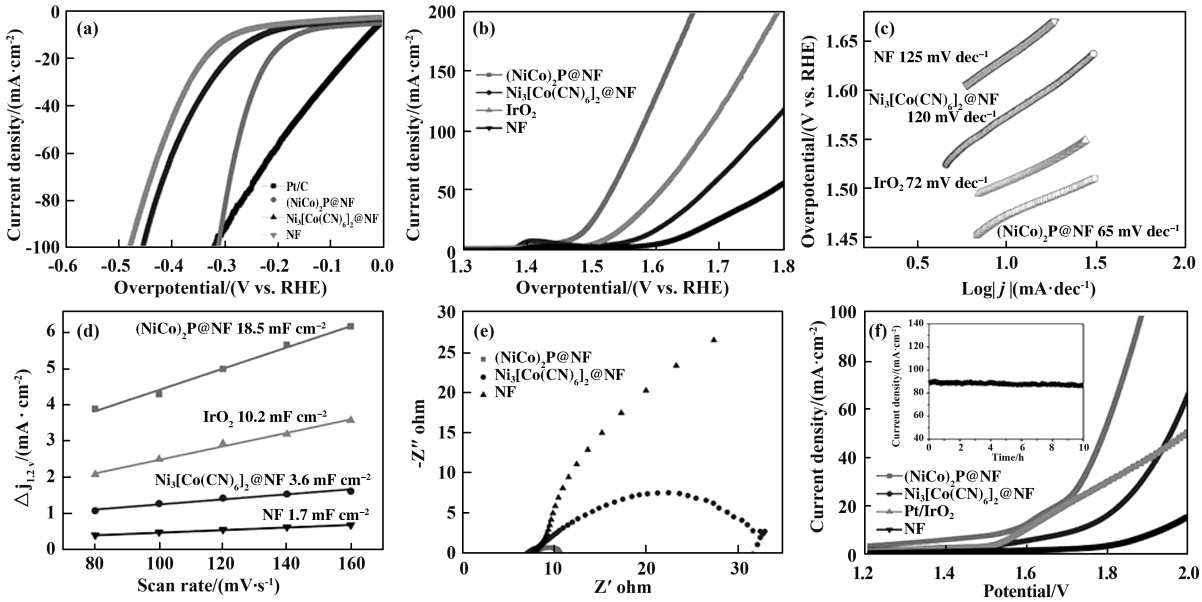

图 4 (a)催化剂析氢的 LSV 曲线图;(b)催化剂析氧的 LSV 曲线图;(c)塔菲尔斜率图;(d)电流密度差值-扫速曲线(e)电化学阻抗图谱;(f)全解水 LSV 曲线, 内部图: I-T 曲线

Fig.4 (a) LSV curves of catalysts for HER;(b) LSV curves of catalysts for OER;(c) Tafel slopes;(d) The difference in the current density (j) between the anodic and cathodic sweeps (Dj) versus the scan rate;(e) Electrochemical impedance spectra (EIS) spectra;(f) Overall water splitting, inset: I-T curve

$(NiCo)_2P$/NF 仅需过电位 210 mV, 远低于贵金属 IrO_2(331 mV)和对比样品 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF(330 mV)和 NF(410 mV). $(NiCo)_2P$/NF 电流密度随电位增大而迅速增加, 当电位达到 532 mV 时, 电流

密度达到 300 mA/cm^2. Tafel 曲线如图 4(c)所示，$(NiCo)_2P$/NF、IrO_2、$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 和 NF 的 Tafel 斜率分别是 65、72、120 和 125 mV/dec. $(NiCo)_2P$/NF 自支撑电极 Tafel 斜率明显低于贵金属和对比样品，这表明$(NiCo)_2P$/NF 具有更快的电催化反应速率. 图 4(d)显示的是电流密度差值-扫速曲线. 在电位 1.2 V 计算双电层电容，$(NiCo)_2P$/NF、IrO_2、$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 和 NF 的双电层电容分别是 18.5、10.2、3.6 和 1.7 mF/cm^2. 这说明$(NiCo)_2P$/NF 具有最高的电化学活性面积，利于充分暴露活性位点并加速质传递和电荷传递，有利于电催化活性提高. 图 4(e)所示是$(NiCo)_2P$/NF、$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF 和 NF 电化学阻抗图谱，$(NiCo)_2P$/NF 具有最低的电荷迁移电阻，这有利于电化学反应过程中的电荷传递. 电催化析氢和析氧结果表明$(NiCo)_2P$/NF 应当是一类高效的双功能电解水催化剂，因此，以$(NiCo)_2P$/NF 同时作为阴极和阳极，测试 1 mol/L 氢氧化钾溶液中的全解水性能. 如图 4(f)所示，$(NiCo)_2P$/NF 仅需 1.61 V 电压就能达到电流密度 10 mA/cm^2，远低于贵金属 Pt/C-IrO_2(1.64 V)，$Ni_3[Co(CN)_6]_2$/NF (1.74 V)和 NF (1.95 V). 图 4(f)内部插图显示，经过 10 h 长时间全解水后，其电流密度几乎没有降低. 如此高效的稳定的电催化效果使得$(NiCo)_2P$/NF 有望代替贵金属用作水分解产氢和产氧.

3 结论

我们以导电的泡沫镍作为基底，在其上生长类普鲁士蓝颗粒 $Ni_3[Co(CN)_6]_2$，进一步磷化获得双金属中空磷化物自支撑电极材料$(NiCo)_2P$/NF，其显示出高效的产氢和产氧能力，在 1 mol/L 氢氧化钾溶液中，达到 10 mA/cm^{2}时，产氢和产氧过电位分别为 159 和 210 mV，同时，将其组装成全解水装置后，达到 10 mA/cm^{2}时，仅需 1.61 V 电压. 这个研究对于今后探索双金属磷化物中空自支撑电极材料用作高效的水分解开辟了新的道路.

参考文献：

[1] Cheng F, Chen J. Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(6): 2172-2192.

[2] Liu Y, Li Q, Si R, *et al.* Coupling sub-nanometric copper clusters with quasi-amorphous cobalt sulfide yields efficient and robust electrocatalysts for water splitting reaction[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(13): 1606200.

[3] Pu Z, Amiinu I S, Wang M, *et al.* Semimetallic MoP_2: An active and stable hydrogen evolution electrocatalyst over the whole pH range[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(16): 8500-8504.

[4] Yu X Y, Yu L, Wu H B, *et al.* Formation of nickel sulfide nanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2015, **54**(18): 5331-5335.

[5] Zou H H, Yuan C Z, Zou H Y, *et al.* Bimetallic phosphide hollow nanocubes derived from a prussian-blue-analog used as high-performance catalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Catal Sci & Technol*, 2017, **7**(7): 1549-1555.

[6] Fang Y, Yu X Y, Lou X W. Formation of hierarchical Cu-Doped $CoSe_2$ microboxes via sequential ion exchange for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(21): 1706668.

[7] Cai X, Gao W, Ma M, *et al.* A prussian blue-based core-shell hollow-structured mesoporous nanoparticle as a smart theranostic agent with ultrahigh pH-responsive longitudinal relaxivity[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(41): 6382-6389.

[8] Guan B Y, Yu L, Lou X W. General synthesis of multishell mixed-metal oxyphosphide particles with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2017, **56**(9): 2386-2389.

[9] Yu L, Wu H B, Lou X W D. Self-templated formation of hollow structures for electrochemical energy applications [J]. *Accounts Chem Res*, 2017, **50**(2): 293-301.

[10] Ledendecker M, Krick Calderón S, Papp C, *et al.* The Synthesis of nanostructured Ni_5P_4 films and their use as a non-noble bifunctional electrocatalyst for full water splitting[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2015, **54**(42): 12361-12365.

[11] Hou C C, Cao S, Fu W F, *et al.* Ultrafine CoP nanoparticles supported on carbon nanotubes as highly active electrocatalyst for both oxygen and hydrogen evolution in basic media[J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2015, **7**(51): 28412-28419.

[12] Liang H, Gandi A N, Anjum D H, *et al.* Plasma-assisted synthesis of NiCoP for efficient overall water splitting [J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(12): 7718-7725.

[13] Yu X Y, Feng Y, Guan B, *et al.* Carbon coated porous nickel phosphides nanoplates for highly efficient oxygen

evolution reaction[J]. *Energy & Environ Sci*, 2016, **9**(4): 1246-1250.

[14] Yin Z, Zhu C, Li C, *et al.* Hierarchical nickel-cobalt phosphide yolk-shell spheres as highly active and stable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(45): 19129-19138.

Preparation of $(NiCo)_2P$/NF Self-supporting Electrode and Its Electrocatalytic Water Splitting

WANG Sha-sha[1], YU Bo[2]

(1. *Changchun College of Information Technology*, *Changchun* 130103, *China*;
2. *Changchun Institute of Technology*, *Mechanical and electrical engineering college*, *Changchun* 130012, *China*)

Abstract: It is an important way to solve the energy crisis by using cheap transition metal as catalyst to catalyze the decomposition of water to produce hydrogen and oxygen. A hollow transition metal phosphide self supporting electrode material $(NiCo)_2P$/NF has been prepared. The electrode material is a Prussian blue $Ni_3[Co(CN)_6]_2$ grown on foam nickel as a precursor and obtained after low temperature phosphating. The electrode material shows high efficiency of electrocatalytic decomposition of water to produce hydrogen and oxygen. When it reaches 10 mA/cm^2 in 1 mol/L potassium hydroxide solution, the hydrogen and oxygen overpotentials are 159 and 210 mV respectively. At the same time, when it is assembled into a complete water removal device, it can achieve 10 mA/cm^2 at a voltage of 1.61 V, and its total water removal performance is better than that of precious metal Pt/C-IrO_2(1.64 V), which makes the self-supporting bimetal. The phosphide electrode is expected to replace the precious metal as the electrocatalytic catalyst.

Key words: electrocatalysis; OER; HER; transition metal; phosphide