

水热合成镍铜复合磷化物及其电催化析氢与肼氧化性能

李兆¹, 孙强强², 陈索倩², 周春生², 曹静¹, 王永锋¹, 王亚楠¹

(1. 西安航空学院 材料工程学院, 西安 710077; 2. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 商洛 726000)

摘要: 以镍网(NM, Nickel Mesh)为基体、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为磷源、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铜源、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源, 采用一步水热法合成镍铜磷复合电催化剂, 对制备工艺进行优化, 并通过不同方法进行形貌、结构、组成和电催化性能表征。结果表明: 当溶液中镍、铜、磷的配比为 8:1:20 时, 在 140 °C 水热合成 24 h, 制得主晶相为 Ni_2P 和 Cu_3P 、具有三级微纳结构的镍铜磷复合电催化剂。在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NiCuP/NM 的催化析氢及肼氧化过电势分别为 165 和 49 mV; 在双电极体系中, 同电流密度下的分解槽压仅为 0.750 V, 催化 24 h 后分解槽压几乎保持不变, 展现出优异的催化稳定性。无论三电极体系还是双电极体系均表现出优异的催化活性。分析认为, 电催化活性面积为空白镍网的近 14 倍, 为电催化过程提供了大量的活性位点; 掺入 P 改变了 Ni、Cu 原子的电子结构, 提高了材料的本征肼氧化活性, 两者的协同作用促进了电催化活性的提升。本研究为纳米尺度的合成提供了一个新的视角, 有望推动新型纳米孔结构材料在燃料电池和传感器应用中的发展。

关键词: 镍铜复合磷化物; 混合水电解; 析氢反应; 肼氧化反应

中图分类号: O611 文献标识码: A

Hydrothermal Synthesized Nickel Copper Composite Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen Evolution and Hydrazine Oxidation

LI Zhao¹, SUN Qiangqiang², CHEN Suoqian², ZHOU Chunsheng²,
CAO Jing¹, WANG Yongfeng¹, WANG Yanan¹

(1. School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: Herein, we report a kind of NiCu-based composite phosphides electrocatalyst(NiCuP/NM), which was prepared *in situ* on nickel mesh substrate by one-step hydrothermal method with NaH_2PO_2 , CuSO_4 , NiSO_4 as initial materials. The morphology, crystal structure, composition, and electrocatalytic performance of NiCuP/NM were characterized. Under the optimal preparation conditions of Ni, Cu and P(molar ratio 8:1:20), hydrothermal synthesis at 140 °C for 24 h, the obtained composite electrocatalyst displayed three-level micro-nanostructure with Ni_2P and Cu_3P as main crystal phases. At the current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the required HER (Hydrogen Evolution Reaction) overpotential and HzOR (Hydrazine Oxidation Reaction) potential of NiCuP/NM were 165 and 49 mV, respectively. In the two-electrode system, the decomposition tank pressure for the NiCuP/NM cell at the same current density was only 0.750 V which remained substantially unchanged for 24 h catalysis, exhibiting excellent catalytic stability. NiCuP/NM displays prominent electrocatalytic performances towards HER or HzOR in both three-electrode and two-electrode systems, which can be ascribed to two aspects. On the one hand, the 14-fold elec-

收稿日期: 2019-12-18; 收到修改稿日期: 2020-03-18

基金项目: 西安市科技计划项目(GXYD9.2); 陕西省自然科学基金(2019JM-092)

Xi'an Science and Technology Project (GXYD9.2); Shaanxi Natural Science Foundation (2019JM-092)

作者简介: 李兆(1986-), 男, 副教授. E-mail: pylizhao@163.com

LI Zhao(1986-), male, associate professor. E-mail: pylizhao@163.com

trochemical active surface area compared with original nickel mesh enables NiCuP/NM expose huge number of catalytic active sites in both HER and HzOR. On the other hand, the electronic structure modification of Ni and Cu atoms induced by doping P atom brings great improvement of intrinsic HzOR activity of electrode materials. This study provides a new perspective for nanoscale synthesis and promotes the development of novel nanopores in fuel cell and energy conversion applications.

Key words: nickel copper-based phosphides; hybrid water electrolysis; hydrogen evolution reaction; hydrazine oxidation

氢能作为一种高热值、零污染且可再生的二次能源载体,被人们寄予厚望。要实现氢能的工业化应用,其上游制氢技术是关键。相比化石燃料重整制氢和微生物制氢,电解水制氢^[1-3]具有原料来源广、碳排放低、环境友好且可循环利用的优点,被认为是通向氢经济的必由之路。水电解过程中在碱性电解槽的阳极发生水氧化反应(Oxygen Evolution Reaction, OER),因为氧原子间成键具有较高的活化能垒,使得动力学缓慢的 OER 反应严重制约了水电解的能源转换效率^[4-5]。因此,寻找新氧化物种的氧化反应替代 OER 反应,成为降低水电解过程的电能消耗、提高能源转换效率的重要途径,常用的替代氧化物种有甲醇、乙醇、乙二醇、氨以及尿素等^[6-9]。近年来,水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)作为高能量密度的氢载体被广泛应用于直接肼燃料电池(Direct Hydrazine Fuel Cell, DHFCs)^[10-11],在 DHFCs 的阳极发生水合肼的氧化反应(HzOR),改善 HzOR 的电氧化活性,可以直接提高 DHFCs 的能源转换效率。受此启发,利用 HzOR 替代 OER,则能有效降低水电解过程的分解槽压,进而降低此过程的电能消耗,促进水分解,高效产氢。

常用于析氢或肼氧化的电催化剂主要有金属合金、金属磷化物、硫化物及硼化物等^[12-13]。Pt 基贵金属是目前最高效、商业应用最广泛的析氢或肼氧化电催化剂,然而其稀缺性及高成本极大限制了在制氢技术中的规模化应用。为推进电解水制氢的工业化进程,设计开发低成本、高活性、环境友好的电催化剂是电解水制氢产业发展的关键。根据 Brewer-Engel 价键理论^[14],铜的 d 电子与镍的半空 d 轨道结合形成金属间的协同电催化作用,有助于提高析氢反应的本征催化活性;加上低廉的成本及丰富的储量,使得多元镍铜合金电极^[15-16]成为替代商业 Pt/C 应用于工业化制氢最有前景的电极材料。目前,镍铜基电极材料的制备以及在电催化析氢中的应用已经取得一定进展,然而局限于暴露出的催化活性位点不足及有限的本征活性,距离其在水分解

制氢领域的工业化应用仍相去甚远。

水热合成技术具有产物纯度高、颗粒均匀、晶型完整、形貌易控等优点,被广泛应用于电催化材料的设计开发^[17-18]。在电催化水分解的应用中,过渡金属磷化物不仅可以作为析氢反应的质子受体,还可以通过减小氢分子的成键强度促进氢气从催化剂表面的逸出。因此,磷化处理^[19]常作为向过渡金属析氢催化剂引入杂原子 P 的有效途径,改善其在酸性或碱性介质中的电催化活性及稳定性。郑一雄课题组^[20]通过化学镀法与恒电位刻蚀技术联用在低碳钢基板上获得了纳米多孔结构的非晶态 NiCuP 电催化剂,测定其在肼氧化过程的扩散系数及速率常数,发现其氧化还原能力相对稳定,具有一定的肼氧化活性。赵川课题组^[21]利用氢气泡模板法与中温磷化技术相结合在镍网基底获得了微米级多孔结构的晶态 NiCuP 电催化剂,其在全 pH 范围内表现出优异的析氢性能。局限于复杂的制备过程及单一的电催化活性,在析氢及肼氧化应用中,镍铜磷双功能催化剂尚未见报道。鉴于此,为了获得低成本、高效、满足析氢与肼氧化双功能应用的电催化剂,本研究以镍网(NM)为基板,采用一步水热合成法制备具有纳米结构的镍铜磷复合电催化剂。同时,优化催化剂的制备工艺参数,评价其在析氢、肼氧化以及双功能电解池中的电化学性能。

1 实验方法

1.1 试剂

六水硫酸镍、五水硫酸铜、一水合次亚磷酸钠、氢氧化钾、硫酸、盐酸、硝酸和无水乙醇均为分析纯,购自国药集团试剂有限公司;超纯水采用 Millipore 超纯水系统制备。

1.2 复合电极的制备

(1) 镍网的预处理

将纯度为 99.9%、孔径为 0.1 mm 的镍网(150 目,安平县鸿运金属制品有限公司)裁剪为 2.0 cm×0.5 cm

的镍网条, 分别在 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 95% 乙醇溶液中超声浸泡 15 min, 除去表面的氧化物及表层油污, 以去离子水清洗三次后储于乙醇溶液中, 每次使用前真空干燥。

(2) NiCuP/NM 电极的制备

以镍网为基板, 在硫酸镍、硫酸铜及次亚磷酸钠的混合液中, 采用一步水热法于高压反应釜中合成 NiCuP/NM 复合电极。以 NiSO_4 、 CuSO_4 及 NaH_2PO_2 为反应底物, 控制 CuSO_4 浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加入不同浓度的 NiSO_4 调节镀液中的镍铜比, 再加入一定浓度的 NaH_2PO_2 溶液, 移至 25 mL 聚四氟乙烯的内胆中(填充度 80%), 加盖并超声分散 15 min, 移入高压反应釜中。将釜体放入预先升温至设定温度的恒温干燥箱中保温一定时间。反应完毕后, 冷却至室温, 分别以超纯水和乙醇洗涤 3 次, 在空气中自然晾干后, 即可进行后续物理表征测试, 并作为水分解电解池的阴极或阳极进行电化学性能测试。

1.3 物理表征

将制备的电极材料, 经去离子水冲洗、乙醇溶液浸泡、空气自然干燥后, 以日立高新技术公司生产的冷场发射扫描电镜(SU-8020, FESEM, 二次电子成像, 加速电压 10 kV)观测其形貌结构, 以电镜自带的能谱仪(EDX)进行元素组成及分布测试(测试电压 20 kV)。采用德国布鲁克公司的高分辨 X 射线衍射仪(D8 Advance, XRD)测定电极样品的晶型结构。测试的条件为: 电压 40 kV, 管电流 40 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, $2\theta=30^\circ\sim 80^\circ$, 扫速为 $8^\circ/\text{min}$ 。将镍铜合金薄膜直接从新制的 NiCu/NM 电极上超声 30 min 后剥离, 在 2 mL 离心管中, 用乙醇作为分散介质超声分散 30 min。将分散液涂覆在透射专用碳膜上, 待乙醇挥发后, 以冷场发射透射电子显微镜(Tecnaï G2 F20, TEM, 工作电压 200 kV)进行常规形貌及高分辨测试。

1.4 电化学测试

采用标准的三电极体系, 在 CHI760E 电化学工作站上进行镍铜磷复合电极的电化学性能测试, 电极组成: 制备电极为工作电极(有效电极面积 $1.4 \text{ cm}\times 0.5 \text{ cm}$, 后续电化学测试均以此计), 饱和甘汞电极(饱和 KCl, SCE)为参比电极, 石墨棒为对电极, 电解质溶液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH(含 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)。

采用线性扫描伏安法(LSV)测定电催化剂的析氢及肼氧化性能, 析氢扫描电位窗口为 $-0.8\sim 1.5 \text{ V}$, 扫速为 2 mV/s , 极化曲线均经过 95% 电阻补偿; 肼氧化扫描电位窗口为 $-1.1\sim 0.4 \text{ V}$, 扫速为 5 mV/s , 极化曲线不进行电阻补偿。所有测得电位值按 $E_{\text{RHE}}=E_{\text{SCE}}+0.242 \text{ V} + 0.059 \text{ pH}$ 相对于标准氢电极电势

(RHE)进行校正, 0.242 V 为室温下饱和甘汞电极的标准电极电势。

采用线性扫描伏安法(LSV)测定双功能电解池的槽电压-电流曲线, 测试参数为: 扫描电位窗口 $0\sim 1.0 \text{ V}$ (全水分解 $1.2\sim 2.7 \text{ V}$), 扫描速度 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用计时电位法测试双功能电解池在水合肼电解过程中槽电压随时间的变化情况。测试参数: 计时电位法, $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/24 \text{ h}$ 。在非法拉第感应窗口 $-0.05\sim 0.05 \text{ V}$ 下, 测定 NiCuP/NM 电极在不同扫速 ($5, 10, 25, 50, 100, 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的循环伏安(CV)曲线和充电双电层库伦曲线, 依据充电电流(i_c)与扫描速率(ν)的线性关系, 获得制备电极的双电层电容(C_{dl})。按式 $\text{ECSA}=C_{dl}/C_s$ 计算求得 ECSA (Electrochemical active surface area), 式中: C_s 为单位电化学活性面积的镍基材料在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的比活性, 通常取 $0.04 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$ [22]。

2 结果与讨论

2.1 NiCuP/NM 电催化剂的物理表征

以 NiCuP/NM 的表观形貌为研究指标, 对一步水热法的制备方案及参数进行优化(详见补充材料 S1~S4), 优选的方案及制备方案为: 原始物料组成为 $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NiSO_4 , $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 , $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH_2PO_2 , 溶液总体积 20 mL(填充度 80%); 一步水热合成法, 在 140°C 保温 24 h。

利用 FESEM、EDX、TEM 及 XRD 对优选复合电催化剂的表观形貌、组成、元素分布及物相进行测定, 结果如图 1 和图 2 所示。

图 1(a~c)为优选的复合电催化剂 NiCuP/NM 在不同倍数下的微观形貌。由图 1(a)可以看到复合电催化剂很好地继承了镍网的矩形(边长约 $150 \mu\text{m}$)多孔网络结构, 为催化过程中气体产物的消散提供了最为便捷的通道。从图 1(b,c)可以发现, 镍网表面的镍铜磷电催化剂由平均粒径为 500 nm 球状结构以及纳米片交织互联形成的表层绒毛结构构成, 一级微孔以及二级纳米结构构成了 NiCuP/NM 的三级复合结构, 在催化应用中不仅有利于催化剂与 Ni 基底之间的电子传输, 更有利于电解液向固相电极内部的渗透, 保证了反应物种与催化剂表面活性位的充分接触, 使其最大限度地发挥电催化活性。通过 NiCuP/NM 的组成分析(图 1(d))发现, 镍网表面的复合薄膜由 Ni、Cu、P、O 四种元素组成, O 元素来源于部分中间产物亚磷酸盐。图 1(e)为 NiCuP/NM 的元素分布图, 其中 Ni、Cu、P、O 四元素均匀地分布在镍铜磷化物的复合薄膜中。

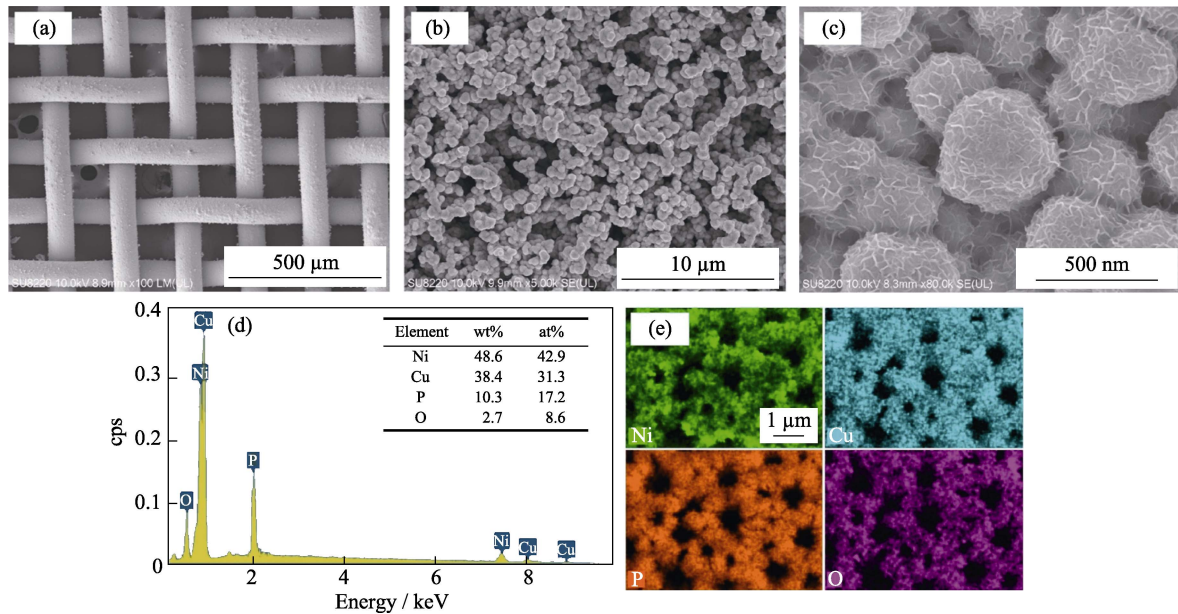


图 1 NiCuP/NM 复合电极的(a~c)FESEM 照片、(d)EDX 谱图及(e)元素分布图

Fig. 1 (a-c) FESEM images, (d) EDX spectra and (e) element mappings of NiCuP/NM electrode

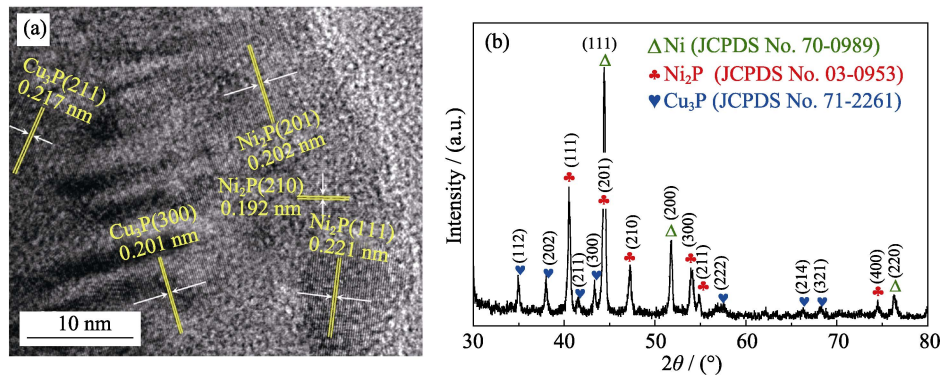


图 2 NiCuP/NM 电催化剂的(a)HRTEM 照片及(b)XRD 图谱

Fig. 2 (a) HRTEM image and (b) XRD pattern of NiCuP/NM electrocatalyst

采用 HRTEM 和 XRD 探究 NiCuP/NM 复合薄膜的晶型结构, 结果见图 2。在 HRTEM 照片(图 2(a))中, 可以观察到大量密集排列、清晰的晶格条纹, 晶面间距为 0.217 和 0.201 nm 的晶格条纹分别归属于 Cu_3P 的(211)和(300)晶面, 而晶面间距为 0.221、0.202 和 0.192 nm 的晶格条纹分别归属于 Ni_2P 的(111)、(201)和(210)晶面^[23-24]。这表明多晶的镍铜薄膜中形成了 Cu_3P 和 Ni_2P 物相, 进一步验证了一步水热法引入杂原子 P 的可行性。

图 2(b)为镍铜磷复合薄膜的 XRD 图谱, 图中有 3 个特征衍射峰, 对应于 Ni(JCPDS 70-0989) (111)、(200)和(220)晶面, 表明存在晶态金属镍, 这是 X 射线穿透薄膜打在镍网金属骨架上所致。图中 Ni_2P (JCPDS 03-0953)的(111)、(201)、(210)、(300)、(211)、(400)晶面衍射峰以及 Cu_3P (JCPDS 71-2261)的(112)、(202)、(211)、(300)、(222)、(214)、(321)

晶面衍射峰, 表明镍铜磷复合薄膜中 Ni、Cu、P 主要以晶态 Ni_2P 和 Cu_3P 物相存在, 这与 TEM 分析结果相一致。峰形细而尖锐表明所得材料具有较高的结晶度。

2.2 NiCuP/NM 电催化剂的电化学性能测试

为表征所制备电催化剂的电化学性能, 采用 LSV 测定 NiCuP/NM 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH(含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液中的析氢、肼氧化极化曲线, 如图 3 所示。

由图 3(a,c)可知, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NiCuP/NM 的析氢过电位及肼氧化电位仅为 165 和 49 mV, 远小于同条件下基板 NM 的 201 和 180 mV, 表明镍网负载镍铜磷后, 在 HER(Hydrogen Evolution Reaction)和 HzOR 中的催化活性得到显著提升, 这除了取决于镍铜金属间的协同效应, 还与杂原子 P 的引入对本征活性的提升有关。

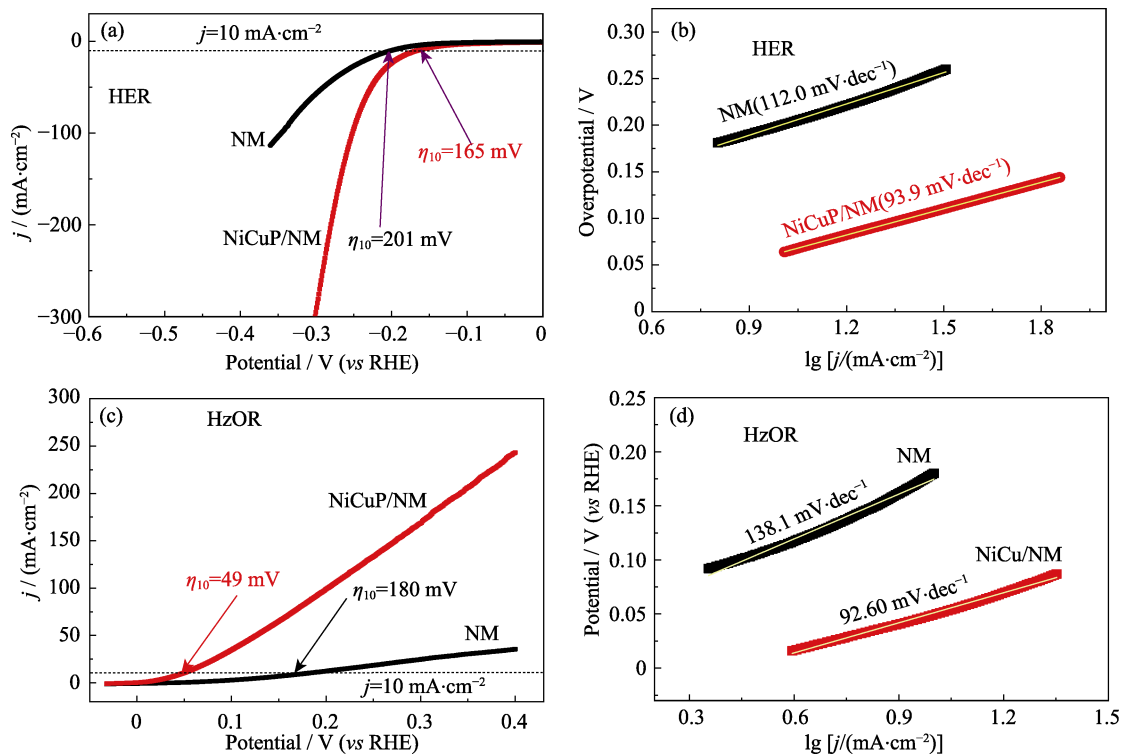


图 3 NiCuP/NM 复合电极在 HER(a, b) 及 HzOR(c, d) 中的 (a, c) LSV 极化曲线及 (b, d) Tafel 曲线

Fig. 3 (a, c) LSV polarization curves and (b, d) Tafel curves of NiCuP/NM composite electrode towards HER (a, b) and HzOR (c, d)

为了评价 NiCuP/NM 在电催化反应中的动力学特性, 分别测定了其在 HER 和 HzOR 过程中的塔菲尔(Tafel)斜率。由图 3(b, d)可知, 在电催化析氢和肼氧化过程中, NiCuP/NM 电极的 Tafel 斜率分别为 93.9 和 92.6 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 同样显著低于同条件下基板 NM 的 112.0 和 138.1 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 表明 NiCuP/NM 在 HER 和 HzOR 中具有良好的动力学特性, 这与催化过程中电极表面的电子传递能力有关。同时, 塔菲尔(Tafel)斜率是评价析氢反应动力学及反应机理的重要参数, 用以判定电极表面析氢反应的决速步骤。NiCuP/NM 电极在析氢过程的 Tafel 斜率为 93.9 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 表明 Volmer 反应为 NiCuP/NM 电极表面析氢过程的决速步骤, 即反应速率是由金属表面吸附氢原子的电化学吸附过程所决定的^[25-26]。

基于 NiCuP/NM 在 HER 和 HzOR 中展现出的优良的催化活性, 将其同时作为电解池的阴极和阳极, 构建电解水合肼溶液的双功能电解池, 测定了双电极体系在混合水电解过程的催化性能, 结果如图 4 所示。

图 4(a)描述了电流密度随双功能电解池分解槽压的响应曲线。图中 NiCuP/NM||NiCuP/NM 电解池 (HER&HzOR) 在电流密度为 100 和 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的槽电压分别为 0.750 和 1.024 V, 优于目前多数非贵金属双功能电催化剂。作为对比, 测定了 NiCuP/NM 电

极对在 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的全水分解过程的极化曲线(HER&OER)。结果发现, 在 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 其水合肼混合电解过程的电解槽压为 0.750 V, 远低于全水分解过程(1.921 V), 表明以 HzOR 反应替换阳极的 OER 反应, 不但可以大幅降低水电解过程的电能消耗, 而且可以显著提高电池的产氢效率。电极材料的稳定性是评价电催化剂工业应用价值的重要依据, 我们采用计时电位法测定了 NiCuP/NM 构成的双电极电解池在 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的时间-电位响应曲线(图 4(b))。由图可知, 水合肼混合液在长时间电解过程中的分解槽压基本保持不变。在连续 24 h 的恒电流稳定性测试中, 相应的槽压波动不超过 20 mV, 表明 NiCuP/NM 在长时间混合催化过程中具有优异稳定性。从电解 24 h 后的 SEM 照片 (图 4(c))中可以看出其绒毛球的微纳结构保持完好, 进一步表明其具有高的机械强度及优异的耐用性, 为在电解水制氢领域的工业应用奠定了基础。

图 4(d)为气体产物 H_2 、 N_2 的气相色谱图。结果发现, H_2 、 N_2 气体产物的体积比为 2.7, 近似于化学计量比 3。为进一步定量分析电解过程产生的氢气, 利用经校准的压力传感器实时测定 H 型电解池阴极区的压力变化, 进而对混合电解过程产生的氢气进行定量分析。图 4(e)中的点和线分别为实测与理论

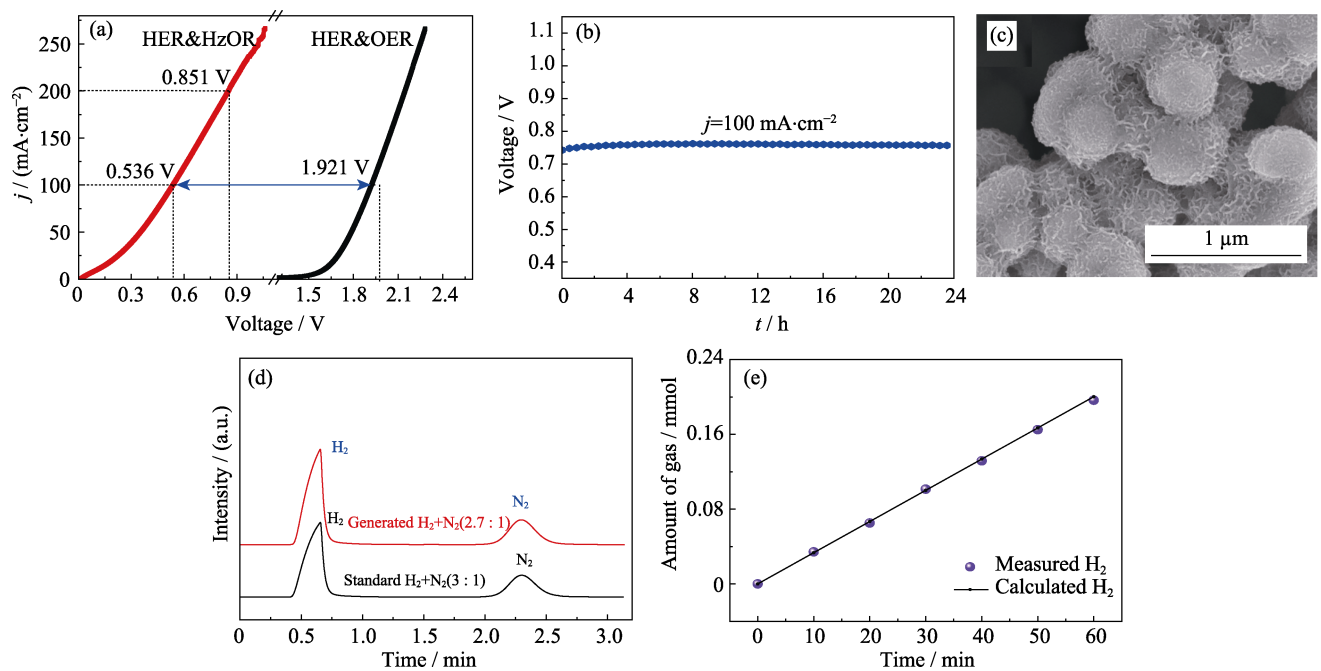


图 4 NiCuP/NM 电极在双电极体系中的(a)LSV 极化曲线, (b)稳定性测试曲线, (c)双功能电解 24 h 后的 SEM 照片, (d)气体产物的气相色谱图, (e)理论与实际产氢量的对比图
 Fig. 4 (a) LSV polarization curves, (b) stability test by chronopotentiometry, (c) SEM image after 24 h hybrid electrolysis, (d) gas chromatography (GC) spectra of gas products for NiCuP/NM in the two-electrode system, and (e) the amount comparison of calculated H_2 and measured H_2

产氢量。在不同的采样点(电解时间),由 NiCuP/NM 组成的双功能电解槽的产氢量与理论值几乎重合,说明镍铜电极材料在电解过程中的电解效率接近 100%。结合气体产物 H_2 和 N_2 的体积比接近化学计量比,表明水合肼在电解过程中被完全分解,且除了 H_2 和 N_2 之外没有其他气体副产物。

2.3 NiCuP/NM 高性能原因探究

无论是三电极体系还是双电极体系, NiCuP/NM 在水合肼溶液电解过程均表现出优良的催化活性。为研究 NiCuP/NM 电催化剂在催化过程中高活性的原因,我们测定了 NiCuP/NM 电极在析氢过程中的循环伏安(CV)曲线(图 5(a)),根据图中电位为 0 时不同扫速下的响应电流,绘制了相应的充电双电层库仑曲线(图 5(b)),测得 NiCuP/NM 的 C_{dl} 为 $3.54 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, ECSA 为 88.5 cm^2 ,为同条件下空白镍网(6.25 cm^2)^[27]的~14 倍。分析认为,矩形微孔、纳米尺度的微球及绒毛结构构成了 NiCuP/NM 电催化剂的三级微纳结构,在 HER 及 HzOR 反应中暴露出大量的活性点,大幅改善了电极材料的催化活性。

电化学交流阻抗(EIS)谱是评价固相电极与液相电解质界面特性的重要手段,可以反映催化剂表面的动力学规律^[28]。图 5(c)描述了 NiCuP/NM 电极析氢过程中的 Nyquist 曲线。图中 NiCuP/NM 在测试频率区域呈现规整的半圆弧,这源于在固相电极与

电解液两相界面上水分子的电子发生还原过程的电荷转移电阻 R_{ct} ,表明该电极表面 HER 动力学过程受电化学反应控制^[29]。NiCuP/NM 的 R_{ct} ($37.14 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)比 NM($92.68 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)更低,这是因为随着金属 Ni、Cu 的复合,电极材料的导电性增强,电荷传输速率随之加快。同时,镍铜磷的复合增强了法拉第过程的界面接触,促进了电极表面电荷转移及传质过程,这主要归因于 NiCuP/NM 电极独特的三级分层微纳结构提供的大量反应通道及活性接触点,使得两相界面上的电荷传输阻力较小,析氢反应具有较快的动力学速率,促进了单位电极面积内的催化能力的提升。

除了 ECSA,单位催化面积的固有活性是决定电极材料析氢性能的根本原因。以 ECSA 的增加倍数(相对空白 NM)对析氢极化曲线进行校正,通过 NiCuP/NM 析氢活性的归一化处理,研究其单位催化活性位点的固有活性,校正后的极化曲线及相应的过电位如图 5(d)所示。结果发现,在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,归一化处理后 NiCu/NM 电极的析氢过电位为 186 mV,相比同条件下的 NM(202 mV)下降了 16 mV,验证了掺入磷确实会增强电极的本征析氢活性。对比综合析氢过电位 165 mV,发现 ECSA 对 NiCuP/NM 电极析氢活性的贡献甚至强于引入铜磷对本征活性的提升。同时,镍铜复合磷化物的主

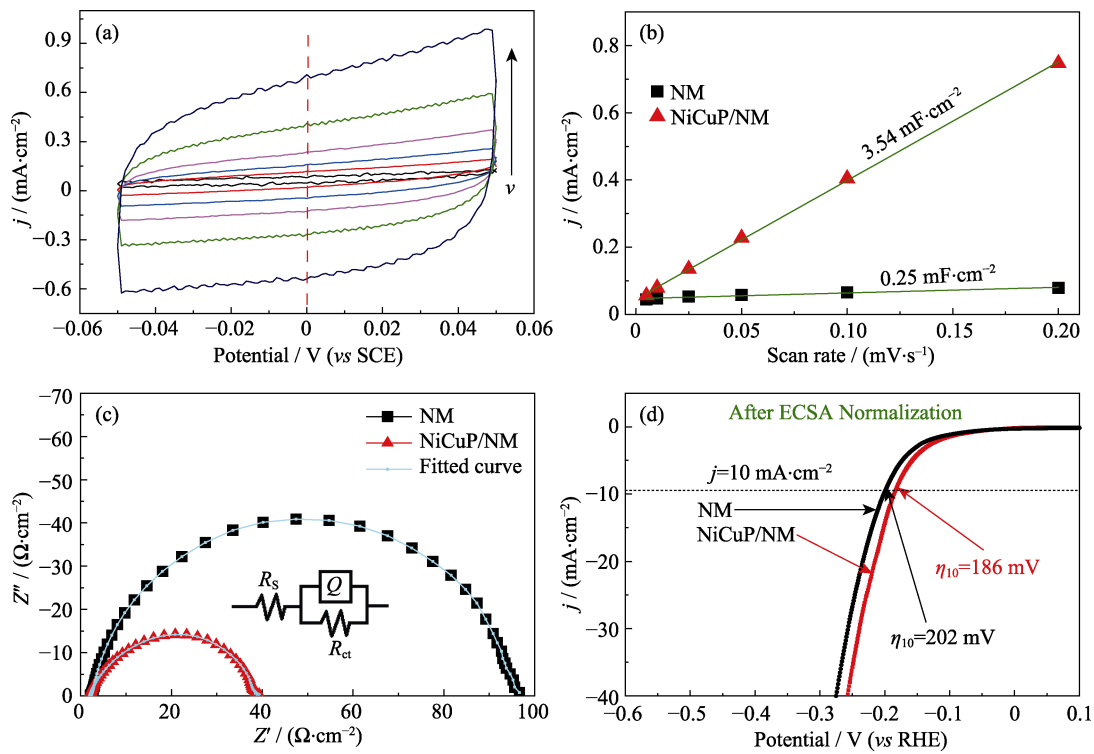


图 5 NiCu/NM 电极在析氢过程中不同扫速(5、10、25、50、100、200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的(a)CV 曲线及、(b)充电双电层库仑曲线、(c)Nyquist 曲线和(d)析氢活性的归一化曲线

Fig. 5 (a) CV curves at different scan rates (5, 10, 25, 50, 100, 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), (b) Coulomb curves of charge double-layer capacitance, (c) Nyquist plots, and (d) LSV curves by ECSA normalization of NiCu/NM towards HER

晶相为 Ni_2P 和 Cu_3P , 对肼氧化反应具有协同促进作用, 使 NiCuP/NM 在电解过程中表现出优良的肼氧化性能。这是因为异质 P 原子成功引入到金属 Ni 和金属 Cu 的晶格中, 分别与两者形成化合键, P 原子呈现电负性, 作为质子受体, 增加了 $\text{Ni}^{\delta+}$ 和 $\text{Cu}^{\delta+}$ 的正电荷^[30], 促进了 Ni、Cu 活性中心对 N_2H_4 分子的吸附。因此, 掺入的 P 通过修饰 Ni、Cu 原子的电子结构, 改善了电极材料的本征肼氧化活性。总之, 三级分层绒毛球的结构特性, 与镍铜磷复合的协同效应, 共同促进了电极材料催化活性的显著提升。

3 结论

以镍网为基体, 采用一步水热法在优化的制备参数条件下, 成功获得了具有多级微纳结构的 NiCuP/NM 电催化剂。采用 SEM、EDX、XRD 及电化学性能测试进行表征。制得的镍铜磷复合催化剂由镍网 $150\ \mu\text{m}$ 的矩形微孔、其骨架上约 $500\ \text{nm}$ 的球形颗粒及颗粒表面包覆的纳米尺寸的绒毛结构构成三级结构。组成及物相分析发现, 复合薄膜由 Ni、Cu、P、O 四元素组成, 且 Ni_2P 为 Cu_3P 主晶相。NiCuP/NM 电极在 HER 和 HzOR 反应中表现出优良的催化活性, 在 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KOH}+0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电解液

中, 在 $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 NiCuP/NM 需要的析氢及肼氧化过电位分别为 165 和 $49\ \text{mV}$ 。在双电极体系中, 同电流密度下的分解槽压仅为 $0.750\ \text{V}$, 远低于全水分解 ($1.921\ \text{V}$), 同时还有优异的催化稳定性。原因在于材料中的三级微纳结构为电催化反应提供了大量的活性位点; 掺入 P 改变了 Ni、Cu 原子的电子结构, 提高了材料的本征肼氧化活性, 两者协同促进了析氢及肼氧化催化活性的提升。无论三电极体系还是双电极体系, NiCuP/NM 均表现出优异的催化活性, 使其在电催化析氢、肼燃料电池领域展现出广阔的应用前景。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20190640> 查看。

参考文献:

- [1] LAMY C, JAUBERT T, BARANTON S, *et al.* Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of the nature and structure of the catalytic anode. *J. Power Sources*, 2014, **245**(1): 927–936.
- [2] WANG J, XU F, JIN H, *et al.* Non-noble metal-based carbon

- composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(14): 1605838–1–35.
- [3] GREELEY J, JARAMILLO T F, BONDE J, *et al.* Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(11): 909–913.
- [4] LI D, BAYDOUN H, VERANI C N, *et al.* Efficient water oxidation using CoMnP nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(12): 4006–4009.
- [5] MA T, DAI S, JARONIEC M, *et al.* Metal-organic framework derived hybrid Co₃O₄-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(39): 13925–13931.
- [6] CHEN Y X, LAVACCHI A, MILLER H A, *et al.* Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. *Nat. Commun.*, 2014, **5**(6): 4036–1–7.
- [7] CHEN S, DUAN J, VASILEFF A, *et al.* Size fractionation of two-dimensional sub-nanometer thin manganese dioxide crystals towards superior urea electrocatalytic conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**(11): 3804–3808.
- [8] GWAK J, CHOUN M, LEE J. Alkaline ammonia electrolysis on electrodeposited platinum for controllable hydrogen production. *ChemSusChem*, 2016, **9**(4): 403–408.
- [9] BAMBAGIONI V, BEVILACQUA M, BIANCHINI C, *et al.* Self-sustainable production of hydrogen, chemicals, and energy from renewable alcohols by electrocatalysis. *ChemSusChem*, 2010, **3**(7): 851–855.
- [10] SRIVASTAVA M, DAS A K, KHANRA P, *et al.* Characterizations of *in situ* grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(34): 9792–9801.
- [11] WANG H, MA Y, WANG R, *et al.* Liquid-liquid interface-mediated room-temperature synthesis of amorphous NiCo pompoms from ultrathin nanosheets with high catalytic activity for hydrazine oxidation. *Chem. Commun*, 2015, **51**(17): 3570–3573.
- [12] GAO W, LI C M, CHEN H, *et al.* Supported nickel-iron nanocomposites as a bifunctional catalyst towards hydrogen generation from N₂H₄-H₂O. *Green Chem.*, 2014, **16**(3): 1560–1568.
- [13] WEN X P, DAI H B, WU L S, *et al.* Electroless plating of Ni-B film as a binder-free highly efficient electrocatalyst for hydrazine oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **409**: 132–139.
- [14] JAKŠIĆ M M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel theory for bonding in metals and intermetallic phases. *Electrochim. Acta*, 1984, **29**(11): 1539–1550.
- [15] WANG K C, XIA M, XIA T, *et al.* Metallurgically prepared NiCu alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Mat. Chem. Phys.*, 2017, **186**(1): 61–66.
- [16] YU L P, LEI T, NAN B, *et al.* Characteristics of a sintered porous NiCu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution. *Energy*, 2016, **97**: 498–505.
- [17] 陈益宾, 张细华. 水热法合成纳米 Ni(OH)₂. *化学工程与装备*, 2012(10): 22–24.
- [18] 方超, 庞驰, 赵文英. Mn-Ni-Al-Cu 系热敏陶瓷粉末的水热法处理及其对电性能的影响. *中国陶瓷*, 2019, **55**(2): 39–43.
- [19] LIU T, LIU D, QU F, *et al.* Enhanced electrocatalysis for energy-efficient hydrogen production over CoP catalyst with nonelectroactive Zn as a promoter. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**: 1700020–1–8.
- [20] WANG X L, ZHENG Y X, JIA M L, *et al.* Formation of nanoporous NiCuP amorphous alloy electrode by potentiostatic etching and its application for hydrazine oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**(20): 8449–8458.
- [21] ASNAVANDI M, SURYANTO B H R, YANG W F, *et al.* Dynamic hydrogen bubble templated NiCu phosphide electrodes for pH-insensitive hydrogen evolution reactions. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**(3): 2866–2871.
- [22] SUN Q Q, DONG Y J, WANG Z L, *et al.* Synergistic nanotubular copper-doped nickel catalysts for hydrogen evolution reactions. *Small*, 2018, **14**(14): 1704137–1–9.
- [23] LIU M, ZHANG R, ZHANG L, *et al.* Energy-efficient electrolytic hydrogen generation using a Cu₃P nanoarray as a bifunctional catalyst for hydrazine oxidation and water reduction. *Inorg. Chem. Front.*, 2017, **4**: 420–423.
- [24] TANG C, ZHANG R, LU W B, *et al.* Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni₂P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **129**(3): 860–864.
- [25] SHEN Y Q, DASTAFKAN K, SUN Q Q, *et al.* Improved electrochemical performance of nickelcobalt hydroxides by electrodeposition of interlayered reduced graphene oxide. *Int. Energy. J. Hydrogen*, 2019, **44**(7): 3658–3667.
- [26] GAO M R, LIANG J X, ZHENG Y R, *et al.* An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 5982–1–7.
- [27] SUN Q Q, ZHOU M, WANG L Y, *et al.* Hierarchical nanoporous Ni(Cu) alloy anchored on amorphous NiFeP as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and hydrazine oxidation. *J. Catal.*, 2019, **373**: 180–189.
- [28] WANG L Y, LI Y B, SUN Q Q, *et al.* Ultralow Fe(III) ion doping triggered generation of Ni₃S₂ ultrathin nanosheet for enhanced oxygen evolution reaction. *ChemCatChem*, 2019, **11**: 2011–2016.
- [29] SUN Y F, GAO S, LEI F C, *et al.* Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**(3): 623–636.
- [30] YUE X Z, YI S S, WANG R W, *et al.* A novel and highly efficient earth-abundant Cu₃P with TiO₂ “P–N” heterojunction nanophotocatalyst for hydrogen evolution from water. *Nanoscale*, 2016, **8**(40): 17516–17523.

补充材料:

水热合成镍铜复合磷化物及其电催化析氢与肼氧化性能

李 兆¹, 孙强强², 陈索倩², 周春生², 曹 静¹, 王永锋¹, 王亚楠¹

(1. 西安航空学院 材料工程学院, 西安 710077; 2. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 商洛 726000)

S1 镍铜比对 NiCuP/NM 电催化剂表观形貌的影响

为了增加表面粗糙度, 获得更大的催化活性面积, 控制水热温度 120 °C, 保温时间 24 h, 掺磷浓度 20 mmol·L⁻¹, CuSO₄ 浓度为 1 mmol·L⁻¹, 研究镍铜摩尔比(2:1、4:1、6:1、8:1、10:1)对所得电极材料表观形貌的影响, 相应的 SEM 照片见图 S1。

由图 1 可知, 随着镍配比的不断增大, 镍网表面形成球形颗粒的尺寸逐渐减小, 且球形颗粒表面逐渐形成纳米尺寸的绒毛结构。分析认为, 中间产物亚磷酸碱式盐使得镍网表面形成尺寸不一的球形颗粒结构^[1], 进一步反应后, 形成多孔纳米片状结构的磷化镍, 便在球形颗粒表面构筑纳米尺寸的绒毛结构。当镍铜配比为 8:1 时, 电极表面获得的球状结构尺寸均匀, 且表层覆盖大量纳米尺寸绒毛结

构, 大幅增加了材料表面的粗糙度, 有利于后续电催化过程; 镍浓度进一步增大时, 物料增加而纳米结构未有显著变化, 故镍铜配比以 8:1 为宜。

S2 掺磷浓度对 NiCuP/NM 电催化剂表观形貌的影响

为探究掺磷浓度对产物形貌的影响, 控制水热温度 120 °C, 保温时间 24 h, 镍铜配比 8:1, 以 FESEM 作为表征手段, 测定不同掺磷浓度(10、20、30、40 mmol·L⁻¹)条件所得产物的表观形貌, 如图 S2 所示。

由图 2 可知, 镍网表面的镍铜磷复合电催化剂均由球形颗粒堆积而成, 随掺磷浓度的增大, 球形颗粒的尺寸逐渐增大, 颗粒表面逐步形成纳米尺寸的绒毛结构, 后又变得光滑平整。分析认为, 镍铜磷化物的形成促使颗粒表面出现纳米晶, 随掺磷量的持续增大, 纳米晶通过 Ostwald 熟化效应^[2]快速生

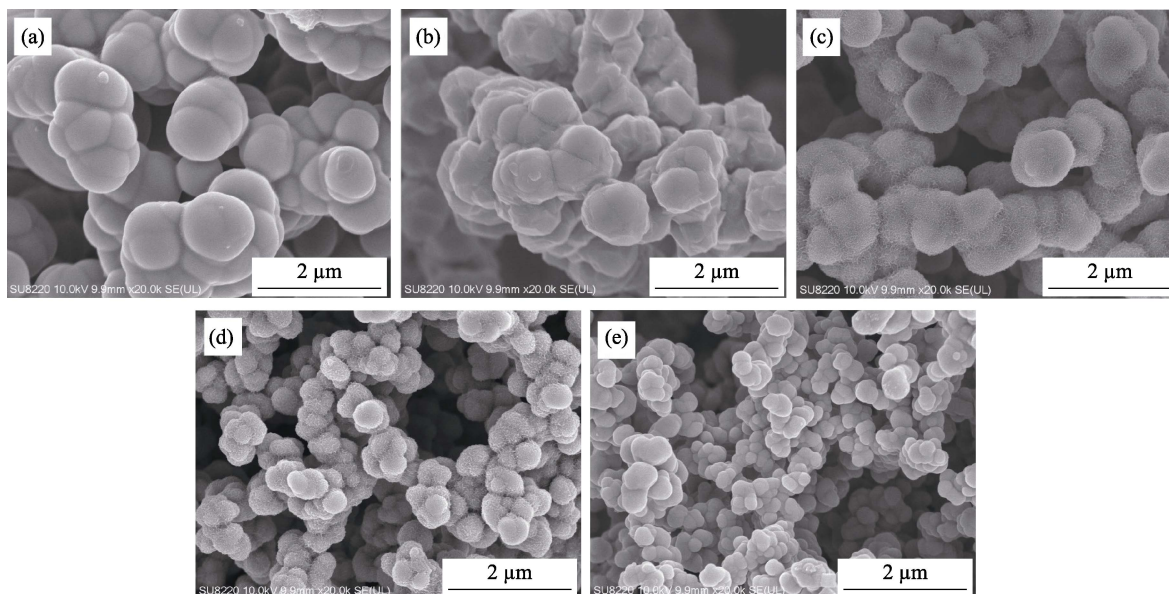


图 S1 不同镍铜比制得的复合电催化剂的 SEM 照片

Fig. S1 SEM images of composite electrocatalysts with different ratios of Ni to Cu
(a) 2:1; (b) 4:1; (c) 6:1; (d) 8:1; (e) 10:1

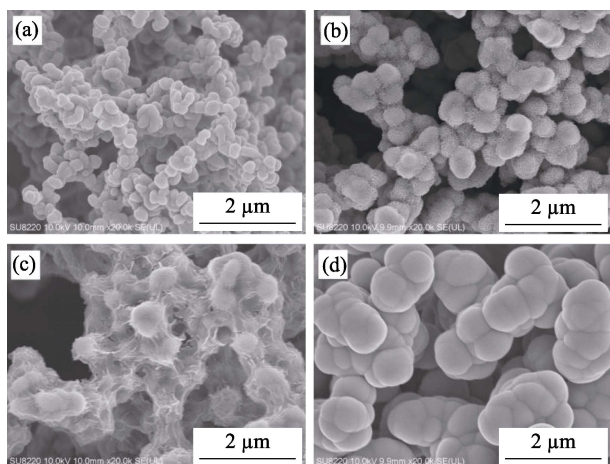


图 S2 不同掺磷浓度所得复合电催化剂的 SEM 照片
Fig. S2 SEM images of composite electrocatalysts prepared by different P doping concentrations
(a) $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

长, 逐渐演变成球形颗粒聚集的胞体结构。当掺磷浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电极表面形成了平均尺寸为 400 nm 的球形颗粒, 表面密集覆盖着由镍铜磷化物纳米晶所构成的绒毛结构, 给后续电催化反应提供充足的反应空间。随着浓度的持续增大, 纳米结构反而逐渐消失。因而, 复合电催化剂的制备选择掺磷浓度 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜。

S3 水热温度对 NiCuP/NM 电催化剂表观形貌的影响

为研究水热温度对产物表观形貌的影响, 控制

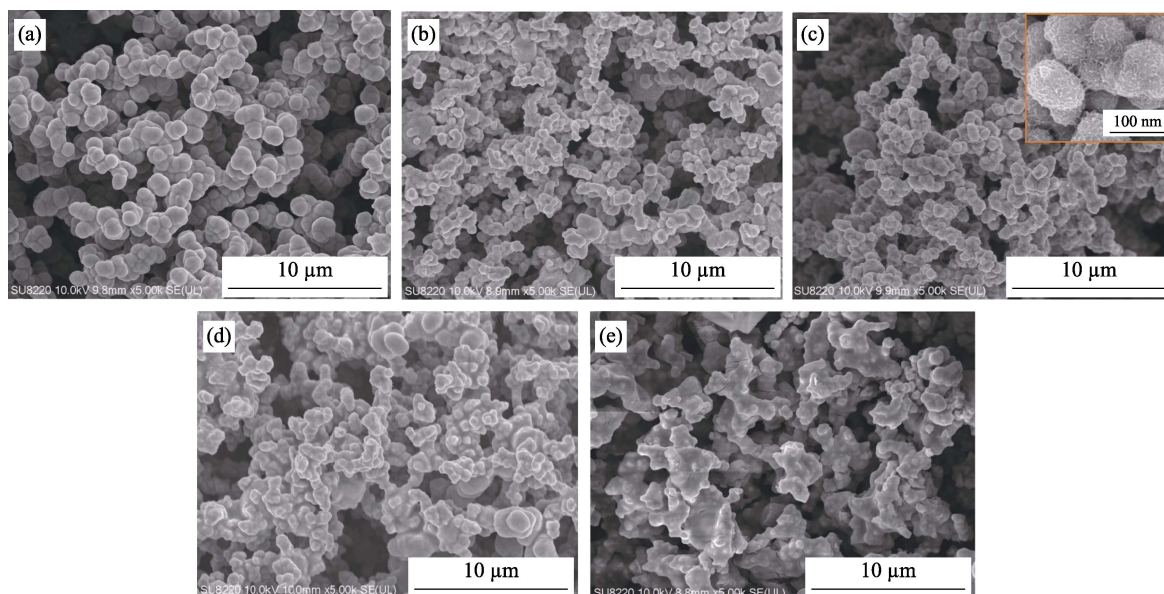


图 S3 不同水热温度制得的复合电催化剂的 SEM 照片
Fig. S3 SEM images of composite electrocatalysts prepared at different hydrothermal temperatures
(a) $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$

反应物配比(Ni : Cu : P 摩尔比为 8 : 1 : 20)和反应时间 24 h, 分别测定水热温度为 100、120、140、160、180 $^{\circ}\text{C}$ 下所得镍铜磷复合电催化剂的 SEM 照片, 结果如图 S3 所示。

由图 3 可知, 水热温度由 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高时, 构成复合电催化剂的球形颗粒尺寸减小, 分散性增强。140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 球状结构分布均匀且表层形成纳米尺度的绒毛结构; 当水热温度持续升高时, 球形颗粒表面的绒毛结构逐渐消失, 反而团聚凝结成杂乱、无规则、尺寸不一的块体状结构。分析认为, 一定范围内温度升高, 使得晶体成核速率大幅提高, 在镍网表面便形成更为分散、数量更多的复合金属磷化物晶核, 晶体长大后在表面生成纳米尺寸的绒毛球状结构; 温度过高时, 晶体的形核及生长速率过快, 长大后的晶体反而聚集在一起形成大小不一的颗粒团聚体。为了在电催化应用中暴露更大的活性面积, 催化剂制备过程优选的水热温度为 $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

S4 保温时间对 NiCuP/NM 电催化剂表观形貌的影响

保温时间可以直接影响溶液中离子的吸附、分解、脱附过程^[3]以及晶体的生长过程, 为探究保温时间对电催化剂表观形貌的影响, 选择物料配比 (Ni : Cu : P 摩尔比为 8 : 1 : 20), 反应温度 $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 研究了保温时间为 12、18、24、30 h 时所得产物的表观形貌, 结果见图 4。

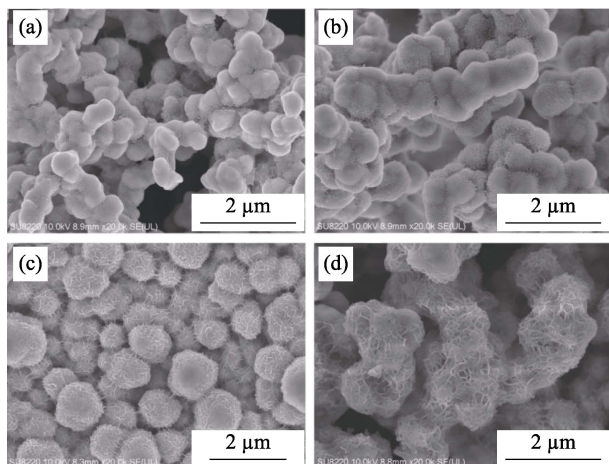


图 S4 不同保温时间制得的复合电催化剂的 SEM 照片
Fig. S4 SEM images of composite electrocatalysts prepared with different hydrothermal time
(a) 12 h; (b) 18 h; (c) 24 h; (d) 30 h

由图可知, 保温 12 h 时, 亚磷酸盐球形颗粒的表面便形成了纳米结构的复合磷化物。当保温时间

延长至 24 h 时, 催化剂球状结构的直径更大, 且表层纳米尺度的绒毛结构也越发密集, 这是因为随着保温时间的延长, 晶粒尺寸逐渐增大, 同时球形颗粒表面产生的复合磷化物也越来越多。当保温时间延长至 30 h 时, 催化剂表面密集覆盖了纳米尺寸的绒毛结构, 但因为 Ostwald 熟化效应, 晶体过度生长使得大尺寸的球形颗粒团聚凝结, 微纳结构反而不如预期。因此, 镍铜复合磷化物水热合成最优的保温时间为 24 h。

参考文献:

- [1] 鄢景森, 张闯, 曹飞, 等. 磷化镍微纳米材料的水热合成与表征. *化学世界*, 2016(6): 351–355.
- [2] LIU S L, QIAN Y T, XU L Q. Synthesis and characterization of hollow spherical copper phosphide (Cu_3P) nanopowders. *Solid State Commun.*, 2009, **149(11/12)**: 438–440.
- [3] 张立德, 牟季美. *纳米材料与纳米结构*. 北京: 科学出版社, 2002: 133–165.