

引用格式:江文倩,董静,张晓晗,等. 三维有序介孔镍铁磷化物的制备及电解水析氢性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023, 50(1): 48–56.

JIANG WenQian, DONG Jing, ZHANG XiaoHan, et al. Preparation of three-dimensional ordered mesoporous nickel-iron phosphide and its hydrogen evolution performance in water electrolysis[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023, 50(1): 48–56.

# 三维有序介孔镍铁磷化物的制备及电解水析氢性能研究

江文倩 董 静 张晓晗 徐联宾\*

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 利用三维  $\text{SiO}_2$  纳米球阵列作为介孔模板, 通过高温磷化合成了不同镍与铁物质的量比的三维有序介孔镍铁磷化物 ( $3\text{DOM Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ ); 利用透射电子显微镜 (TEM)、氮气吸脱附测试 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等物理表征方法对所制备材料的形貌和结构进行分析, 并通过电化学测试在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  中系统评价了其电解水析氢 (HER) 性能。结果表明:  $3\text{DOM Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  成功地反向复制了  $\text{SiO}_2$  模板的有序介孔结构, 孔道之间排列整齐且相互连通; 随着 Fe 含量的增加,  $3\text{DOM Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  的 HER 性能呈现先升高后下降的趋势, 在 Ni 与 Fe 物质的量比为 7:3 时 HER 性能达到最优; 当电流密度达到  $10 \text{ mA/cm}^2$  时,  $3\text{DOM Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  所需过电位为  $132 \text{ mV}$ , Tafel 斜率为  $59 \text{ mV/dec}$ , 并且具有良好的电化学稳定性。  $3\text{DOM Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  优异的电催化 HER 性能可归结于三维有序介孔结构提供的高比表面积以及双金属有效结合引起的协同增强效应。

**关键词:** 电解水析氢; 三维有序介孔结构; 双金属镍铁磷化物; 模板法

**中图分类号:** TQ426 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.01.006

## 引 言

随着对化石燃料需求的不断增长和全球环境的恶化, 人们迫切希望开发出一种可持续发展的清洁能源<sup>[1]</sup>。在各种形式的能源中, 氢气具有清洁可再生、能量密度高的特点, 被认为是最有潜力替代化石燃料的能源之一<sup>[2]</sup>。电解水析氢 (HER) 以大自然中广泛存在的水为原料, 过程清洁可持续, 因此具有良好的发展前景, 但其析氢效率严重依赖于所使用的催化剂<sup>[3]</sup>。

目前, 用于 HER 的高效催化剂仍为 Pt 基贵金属, 但高成本和低储量限制了其大规模应用<sup>[4]</sup>。近年来, 研究人员开发了多种 HER 催化剂, 主要包括贵金属<sup>[5]</sup>、过渡金属硫族化合物

(TMDs)<sup>[6]</sup>、过渡金属碳化物 (TMCs)<sup>[7]</sup>、过渡金属氮化物 (TMNs)<sup>[8]</sup>、过渡金属磷化物 (TMPs)<sup>[9]</sup>、非贵金属及其合金<sup>[10]</sup>。其中, TMPs 因其固有的催化活性高、结构和组成可调而受到科研人员的广泛关注。单金属磷化物  $\text{Ni}_2\text{P}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Ni}_5\text{P}_4$ <sup>[12]</sup>、 $\text{FeP}$ <sup>[13]</sup>、 $\text{CoP}$ <sup>[14]</sup> 已被证明是高效的 HER 催化剂, 根据文献报道, 在单金属磷化物中掺入第二种金属可以进一步提高催化剂的 HER 性能<sup>[15]</sup>。例如, Wang 等<sup>[16]</sup>合成了双金属磷化物  $\text{NiFeP}$  薄膜, 该催化剂在碱性条件下仅需  $99 \text{ mV}$  的过电位即可使电流密度达到  $10 \text{ mA/cm}^2$ ; Li 等<sup>[17]</sup>将  $\text{NiFeP}$  薄片与三维海绵状石墨烯 (3D SG) 组合, 合成的  $\text{NiFeP/SG}$  在电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时所需过电位仅为  $115 \text{ mV}$ ; Hei 等<sup>[18]</sup>合成了分层的自支撑电催化剂 ( $\text{NiFeP@N-CS}$ ), 得益于双金属之间的协同效应和层次结构, 该催化剂在碱性环境中表现出高效的 HER 性能。目前报道的双金属磷化物常负载于导电良好的载体上, 这样可以有效避免催化剂的积聚, 但这种方式制备出的磷化物颗粒较大, 导致催化剂比表面积较小, 催化活性

收稿日期: 2022-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (21676018)

第一作者: 女, 1998 年生, 硕士生

\* 通信联系人

E-mail: xulb@mail.buct.edu.cn

位点暴露较少,限制了双金属磷化物性能的进一步提高<sup>[19-22]</sup>。介孔材料具有较高的孔隙率和较大的比表面积,被广泛应用于催化领域。Huang 等<sup>[23]</sup>制备出三维有序介孔  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$  (3DOM  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$ ) 并将其应用于碱性 HER, 当电流密度达到  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 3DOM  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{P}$  所需的过电位仅为  $209 \text{ mV}$ ; Wu 等<sup>[24]</sup>制备了  $\text{CoP}@3\text{DOM FeP}$ , 其在碱性、中性、酸性电解质中均表现出优异的 HER 性能, 当电流密度达到  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 所需过电位分别为  $67.2$ 、 $71.1$ 、 $76.5 \text{ mV}$ 。在催化剂中引入介孔结构能够有效地避免颗粒积聚, 同时减小颗粒粒径, 从而提高催化性能<sup>[25]</sup>。因此, 设计简单的方法制备三维有序介孔双金属磷化物并评价其 HER 性能具有重要意义。

本文采用硬模板法通过高温磷化成功合成了不同 Ni、Fe 物质的量比的三维有序介孔镍铁双金属磷化物 (3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ ), 通过多种物理表征手段对其形貌和结构进行分析, 并利用电化学测试探究不同物质的量比的 Ni/Fe 双金属结合后对 HER 性能的影响, 得到 HER 性能最佳的 Ni、Fe 物质的量比。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

#### 1.1.1 实验材料

六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 98%)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 98%)、一水合次磷酸钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 纯度 98%)、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ , 纯度 98%)、L-赖氨酸 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , 纯度 98%), 阿拉丁试剂有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯)、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 分析纯)、浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 纯度 98%), 北京通广精细化工公司; 氮气 ( $\text{N}_2$ , 纯度 99.999%)、氩气 ( $\text{Ar}$ , 纯度 99.999%), 北京顺安奇特气体公司; 5% (质量分数) Nafion 溶液, Sigma-Aldrich 公司; JM 20% 铂碳 ( $\text{Pt}/\text{C}$ ), Johnson Matthey 公司。

#### 1.1.2 实验仪器

ZNCL-GS190 \* 90 型数显恒温油浴锅, 北京星德精仪实验仪器有限公司; BF51866KC-1 型马弗炉, 美国 Thermo 公司; RXL-15 型管式炉, 全硕电炉有限公司; TGL-16C 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; Gamry Reference 600 型电化学工作站, Gamry 仪器公司; CPR 型旋转圆盘电极, Pine 仪器公司; 玻碳电极 (裸电极), 天津艾达恒晟科技发展有限公司;

Hitachi-7700 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 Hitachi 公司; Rigaku D/max2500 VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; ASAP 2460 型物理吸附仪 (BET), 美国麦克公司; Agilent ICPOES730 型电感耦合等离子体分析仪 (ICP), 美国安捷伦公司; Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS), 美国 Thermo 公司。

### 1.2 3DOM $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ 的制备

3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  的制备流程如图 1 所示, 其详细制备过程如下。

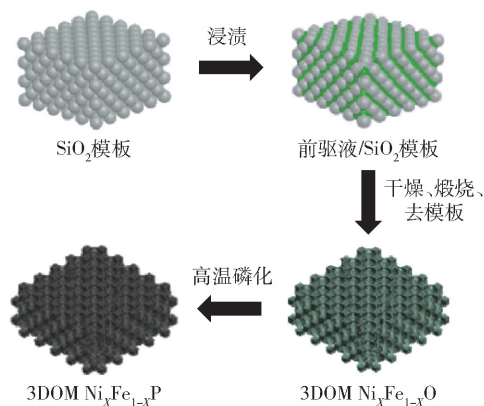


图 1 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  的制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$

#### 1.2.1 $\text{SiO}_2$ 模板的制备

依次称量  $0.127 \text{ g}$  L-赖氨酸、 $120 \text{ mL}$  去离子水、 $8 \text{ g}$  无水乙醇于三口烧瓶中, 放置于油浴锅中, 仪器参数设置为  $500 \text{ r}/\text{min}$ 、 $90^\circ\text{C}$ 。称取  $15 \text{ g}$  TEOS, 预热至  $90^\circ\text{C}$  后加入三口烧瓶中, 反应  $24 \text{ h}$  后得到  $\text{SiO}_2$  胶体。然后对所得  $\text{SiO}_2$  胶体在室温下进行自然沉降, 待溶液挥发完全后得到三维有序排列的  $\text{SiO}_2$  胶体晶体。最后在马弗炉中将  $\text{SiO}_2$  胶体晶体于  $550^\circ\text{C}$  下煅烧  $12 \text{ h}$ , 得到  $\text{SiO}_2$  模板。

#### 1.2.2 3DOM $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 的制备

称量总物质的量为  $10 \text{ mmol}$  的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Ni 与 Fe 物质的量比分别为  $9:1$ 、 $7:3$ 、 $5:5$ 、 $3:7$ 、 $1:9$ )、 $10 \text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中, 搅拌至硝酸盐完全溶解。然后称取  $1 \text{ g}$   $\text{SiO}_2$  模板加入上述前驱液中, 先在室温下浸渍  $2 \text{ h}$ , 然后在  $80^\circ\text{C}$  下蒸发水分  $5 \text{ h}$  使前驱液浓缩, 之后取出充满前驱体的  $\text{SiO}_2$  模板, 放入  $80^\circ\text{C}$  烘箱中干燥。将干燥后的样品在管式炉中以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $300^\circ\text{C}$ , 在  $\text{Ar}$  气氛下煅烧  $3 \text{ h}$ , 得到  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  复合物。最后用  $2 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{NaOH}$  溶液在  $80^\circ\text{C}$  下去除  $\text{SiO}_2$  模板, 经水、无水乙醇

交替清洗产物数次,干燥后得到 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 。

### 1.2.3 3DOM $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ 的制备

称取 0.5 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  以及 0.05 g 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , 分别置于石英管上游和下游, 以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $300^\circ\text{C}$ , 并在  $\text{Ar}$  气氛下保持 3 h, 随后自然冷却至室温。经过水、无水乙醇交替清洗产物数次, 干燥后得到 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ 。

### 1.3 3DOM $\text{Ni}_2\text{P}$ 、3DOM $\text{FeP}$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$ 纳米颗粒的制备

3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$  和 3DOM  $\text{FeP}$  的制备方法与 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  相似, 仅需要在前驱液中分别去除  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  纳米颗粒( $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  NPs)的制备与 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  相似, 但无需加入和去除  $\text{SiO}_2$  模板。

### 1.4 结构及形貌表征

采用透射电子显微镜表征样品的微观形貌; 采用物理吸附仪表征样品的比表面积及孔径分布; 采用电感耦合等离子体分析仪测定样品的元素含量; 采用 X 射线衍射仪分析样品的晶型结构; 采用 X 射线光电子能谱分析仪分析样品的表面元素状态。

### 1.5 电化学性能测试

采用三电极体系对催化剂进行电化学性能测试。其中, 工作电极为催化剂涂覆的玻碳电极, 对电极为  $\text{Pt}$  片, 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极。工作电极的制备过程为: 取 5 mg 待测催化剂分散于 1 mL 无水乙醇中, 超声至催化剂分散均匀, 向其中加入 20  $\mu\text{L}$  5% Nafion 溶液, 随后超声 30 min。用微量进样器移取 5  $\mu\text{L}$  催化剂墨水滴加在清洗干净的玻碳电极表面, 待催化剂在电极表面均匀成膜后即可用于电化学测试。

采用电化学工作站进行电化学测试。在每次测试开始前, 先向电解质溶液(0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 中通入  $\text{N}_2$  约 30 min 以除去其中溶解的  $\text{O}_2$ 。首先通过循环伏安(CV)测试对电极进行活化以使电极保持稳定状态。本实验用于活化的电位区间设置为 0.00 ~ -0.60 V (vs. RHE), 扫描速率为 100 mV/s, 扫描圈数为 30 圈。随后对其进行线性扫描(LSV)测试, 电位区间设置为 0.00 ~ -0.60 V (vs. RHE), 扫描速率为 10 mV/s。利用不同扫描速率下的 CV 测试计算得到双电层电容, 扫描速率分别设置为 20、40、60、80、100 mV/s, 电位区间为 0.07 ~ 0.22 V (vs. RHE)。电化学阻抗(EIS)测试的电位为 -0.14 V (vs. RHE), 交流电压频率为 100 kHz ~ 0.1 Hz。利

用计时电流和加速退化测试来表征催化剂的稳定性, 设置的电位为 -0.132 V (vs. RHE)。使用电解液电阻  $R$  对所有电化学数据进行  $iR$  校正。本实验所测电位均需换算为可逆氢电位( $E_{\text{RHE}}$ ), 换算公式如下。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.197$$

式中:  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  标准电极电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

图 2(a) 为  $\text{SiO}_2$  模板的 TEM 图, 该  $\text{SiO}_2$  纳米球排列紧密, 形貌整齐有序, 球径均匀, 约为 20 nm。图 2(b)、2(c)、2(d) 分别为 3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、3DOM  $\text{FeP}$ 、3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  的 TEM 图。由结果可见, 所得的样品成功地反向复制了  $\text{SiO}_2$  模板的有序介孔结构, 并且孔道之间相互贯通, 排列整齐, 孔径约为 12 nm, 相较于  $\text{SiO}_2$  纳米球球径减小了约 40%, 这可能是金属框架在高温下出现收缩所致<sup>[26]</sup>。这种相互连通的大介孔结构不仅可以暴露更多的催化活性位点, 还能够促进 HER 过程中的质量和电子传递<sup>[27-28]</sup>。此外, 还可以观察到催化剂颗粒的粒径约为 10 nm, 较小的粒径有利于催化剂活性位点更多地暴露出来, 从而加快 HER 进程<sup>[25]</sup>。

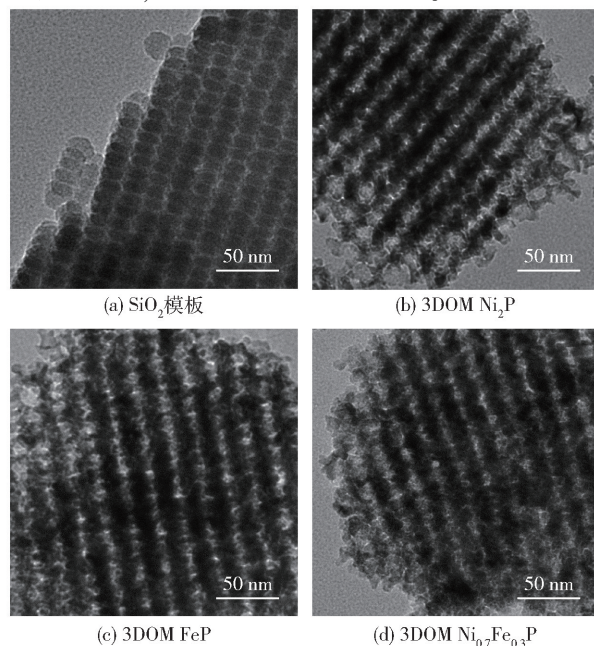


图 2  $\text{SiO}_2$  模板、3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、3DOM  $\text{FeP}$ 、3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of the  $\text{SiO}_2$  template, 3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$ , 3DOM  $\text{FeP}$  and 3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$



图 3 为 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的氮气吸脱附等温线和孔径分布曲线,氮气吸脱附等温线存在明显的滞后环,说明材料中形成了介孔结构<sup>[29]</sup>。通过计算得到 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的比表面积为 117.75 m<sup>2</sup>/g,孔容为 0.835 cm<sup>3</sup>/g,较大的比表面积和孔容能够使催化剂暴露更多的活性位点,从而加快 HER 过程的进行。由 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线可以看出,该曲线在 11.3 nm 处出现尖峰,说明其介孔尺寸集中于 11.3 nm,这与 TEM 观察到的结果大致相同。

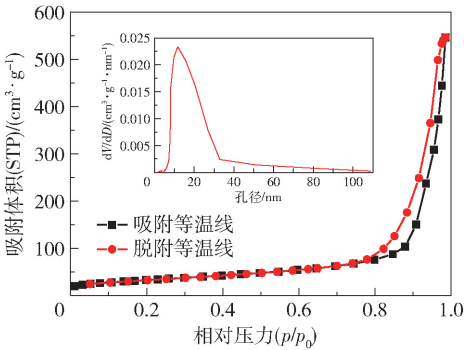


图 3 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的氮气吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curve for 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P

表 1 为 3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P 的 ICP 测试结果,可以看出,3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P 中 Ni 与 Fe 物质的量比的实际值与理论值相近。

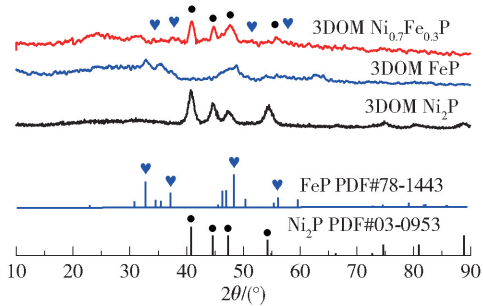
表 1 3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P 的 ICP 分析结果

Table 1 ICP analysis results for 3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P

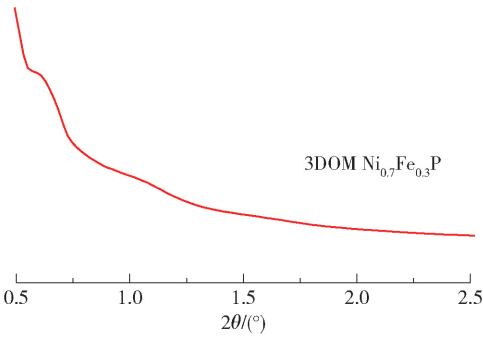
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})$ (理论值)	$w(\text{Ni})/\%$	$w(\text{Fe})/\%$	$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})$ (实际值)
9:1	36.2	4.4	7.8:1
7:3	28.9	13.3	6.2:3
5:5	19.0	23.2	3.9:5
3:7	10.8	28.1	2.6:7
1:9	3.2	35.8	0.8:9

图 4 (a) 为 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P、3DOM Ni<sub>2</sub>P、3DOM FeP 的 XRD 谱图。3DOM Ni<sub>2</sub>P、3DOM FeP 的衍射峰与其标准卡片相符,3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 结合了以上两种磷化物的特征峰,说明通过本文的实验方法成功合成了镍铁双金属磷化物。利用谢乐公式计算其粒径,得到 3 种物质的粒径均约为 10 nm,这与 TEM

观察到的结果相一致。图 4(b)为 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的小角 XRD 谱图,可以看出该物质存在较为有序的介孔结构。



(a) XRD谱图



(b) 小角XRD谱图

图 4 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P、3DOM Ni<sub>2</sub>P、3DOM FeP 的 XRD 谱图和 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的小角 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P, 3DOM Ni<sub>2</sub>P and 3DOM FeP, and the small angle XRD pattern of 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P

图 5 为 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P、3DOM Ni<sub>2</sub>P 和 3DOM FeP 的 XPS 谱图。图 5 (a) 中,3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 在结合能为 853.6、870.9 eV 处的特征峰对应于 Ni—P 键,相比于 3DOM Ni<sub>2</sub>P,结合能降低了约 0.1 eV;855.9、873.7 eV 处的特征峰对应于 Ni—O 键中的 Ni<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub>、Ni<sup>2+</sup> 2p<sub>1/2</sub>;861.9、879.9 eV 处的特征峰为其相应的卫星峰 (Sat.)<sup>[30]</sup>。类似地,图 5 (b) 中,3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 在结合能为 707.3、720.1 eV 处的特征峰对应于 Fe—P 键,其结合能相比于 3DOM FeP 同样降低了约 0.1 eV;位于 711.3、724.2 eV 处的特征峰对应于 Fe—O 键中的 Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub>、Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>1/2</sub>;714.1、726.1 eV 处的特征峰对应于 Fe—O 键中的 Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>、Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub><sup>[30]</sup>。其中,Ni 2p 和 Fe 2p 中氧化峰的出现是由于其表面暴露在空气中被氧化或者氧化物磷化不完全所致<sup>[31]</sup>,Ni—P、Fe—P 键结合能的降低表明双金属的结合可以增加 Ni、Fe 的电子密度,提高金属位点对电子的捕获能力<sup>[32]</sup>。图 5 (c)

中,3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  在结合能为 129.6、130.4 eV 处的特征峰对应于金属 Ni/Fe (M)—P 键,相比于 3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$  和 3DOM  $\text{FeP}$ ,其结合能处于中间能态;133.7 eV 处的特征峰对应于 P—O 键;131.2 eV 处的特征峰为其相应的卫星峰<sup>[32]</sup>。与 3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、

3DOM  $\text{FeP}$  相比,3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  的 M—P 键发生了一定程度的偏移,说明双金属结合会对催化剂的电子结构产生一定程度的影响,这有利于 HER 过程中的电荷转移<sup>[32]</sup>。

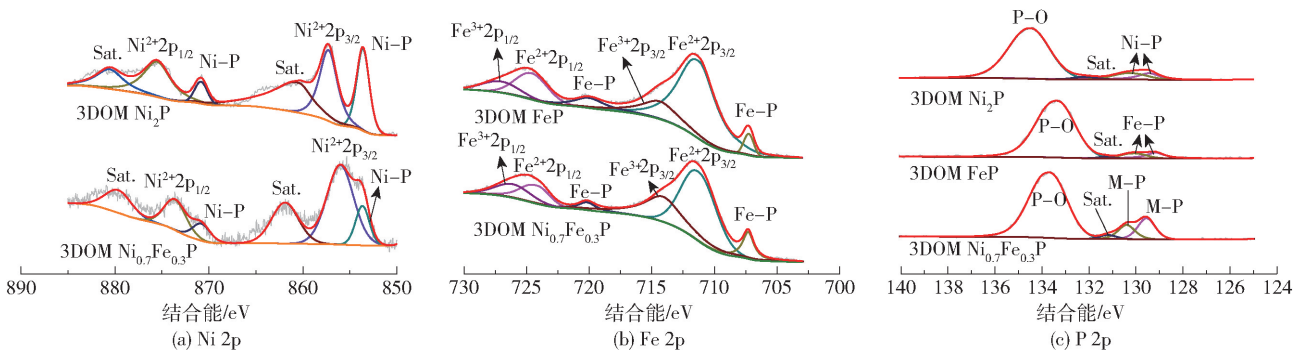


图5 3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$ 、3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$  和 3DOM  $\text{FeP}$  的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of 3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$ , 3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$  and 3DOM  $\text{FeP}$

## 2.2 HER 性能分析

图6为不同催化剂在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中测得的 HER 性能曲线,表2为不同催化剂的 HER 性能数据。图6(a)为各催化剂的 LSV 曲线,从图中可以得出,相较于其他镍铁磷化物催化剂,3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$

表现出最优异的 HER 性能。在电流密度为 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时,3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  的过电位 ( $\eta_{10}$ ) 仅为 132 mV,低于 3DOM  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{P}$  (151 mV)、3DOM  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}$  (140 mV)、3DOM  $\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{P}$  (152 mV)、3DOM  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}$  (160 mV)。由结果分析可知,随着

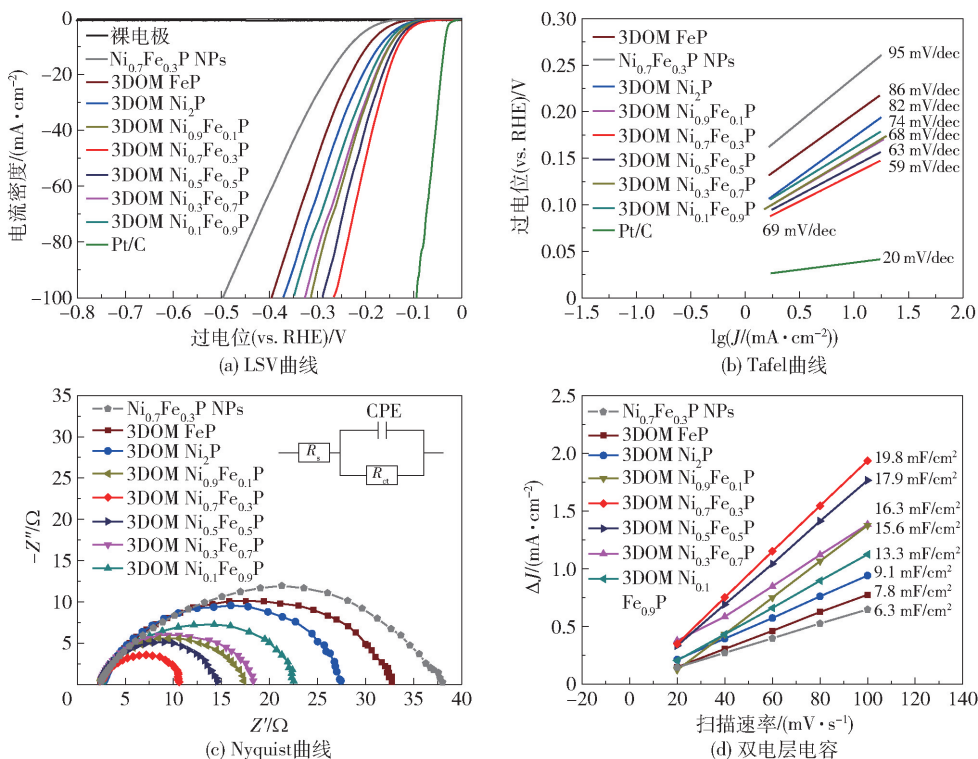


图6 不同催化剂在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中测得的 HER 性能曲线

Fig.6 HER performance curves of different catalysts measured in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Fe 含量的增加,不同 Ni、Fe 比例 3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P 的过电位  $\eta_{10}$  呈现先降低后升高的趋势,且均低于 3DOM Ni<sub>2</sub>P (172 mV)、3DOM FeP (197 mV)。这归因于 Ni、Fe 两种金属有效结合产生的协同效应,促进了 HER 过程中的电子转移<sup>[33]</sup>。同时,还可以观察到 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的过电位  $\eta_{10}$  明显低于 Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P NPs (235 mV),这说明三维有序大介孔结构的形成有利于 HER 的进行。

表 2 不同催化剂的 HER 性能数据

Table 2 HER performance data of different catalysts

催化剂	$\eta_{10}^a$ / mV	Tafel 斜率 / (mV · dec <sup>-1</sup> )	$R_{ct}^b$ / Ω	ECSA <sup>c</sup> / cm <sup>2</sup>
3DOM Ni <sub>2</sub> P	172	82	25	227.5
3DOM Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> P	151	68	15	407.5
3DOM Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> P	132	59	8	495.0
3DOM Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> P	140	63	12	447.5
3DOM Ni <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> P	152	69	16	390.0
3DOM Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> P	160	74	20	332.5
3DOM FeP	197	86	30	195.0
Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> P NPs	235	95	36	157.5
Pt/C	37	20	—	—

a—电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时催化剂的过电位,b—电荷转移阻力, c—电化学活性面积。

利用由 LSV 结果得到的 Tafel 图(图 6(b))对各催化剂的 HER 催化动力学进行探讨。从图 6(b)中可以看出,相较于其他镍铁磷化物催化剂,3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 表现出最低的 Tafel 斜率(59 mV/dec),表明 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 具有优异的反应动力学。图 6(c)为各催化剂的 Nyquist 曲线(小图为等效电路图),半圆的直径代表其电荷转移阻力值( $R_{ct}$ )。3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 具有最小的  $R_{ct}$  值(8 Ω),说明其具有最快的电荷转移速率。3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 与 Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P NPs 仅存在结构上的差异,但 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的 Tafel 斜率和  $R_{ct}$  都远小于 Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P NPs,这说明三维有序大介孔结构可以提高传质速率,加快动力学进程<sup>[34]</sup>。催化剂的电化学活性面积(ECSA)与其双电层电容( $C_{dl}$ )呈线性正相关关系。图 6(d)为各催化剂的双电层电容值,其中 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的  $C_{dl}$  为 19.8 mF/cm<sup>2</sup>,ECSA 为 495.0 cm<sup>2</sup>,大于其他催化剂。3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的 ECSA 分别是 Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P NPs、3DOM Ni<sub>2</sub>P、3DOM FeP 的 3.1、2.2、2.5 倍,这可归因于有序介孔结构增加了催化

活性位点的暴露数目<sup>[27]</sup>以及 Ni、Fe 两种金属的结合对催化剂的电子分布产生影响,使之产生更多的催化活性位点<sup>[35]</sup>。从表 2 的 HER 性能数据中可以看出,各种 3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P 的 HER 性能均优于 3DOM Ni<sub>2</sub>P 和 3DOM FeP,并且在  $n(\text{Ni}):n(\text{Fe})$  为 7:3 时性能达到最佳。

催化剂的稳定性是评价催化剂性能优劣的重要标准之一。图 7(a)为 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 在 -0.132 V(vs. RHE) 的过电位下测得的计时电流曲线,可以看出在 10 h 电化学测试后,其电流几乎没有衰减,表明 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 催化剂在长期电化学过程中具有良好的稳定性。图 7(b)为 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 在 2 000 圈 CV 测试前后的 LSV 曲线,可以观察到循环前后两条 LSV 曲线变化甚微,进一步证明了 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中具有优越的稳定性。

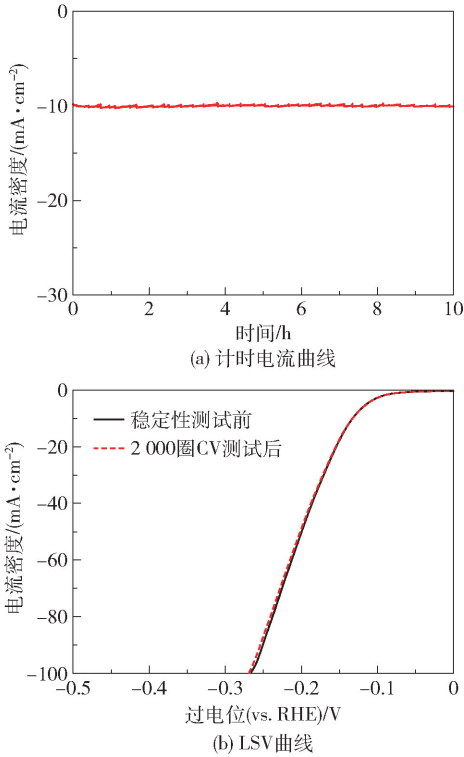


图 7 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P 的计时电流曲线和 CV 稳定性测试前后的 LSV 曲线

Fig. 7 Timing current curve and LSV curves before and after CV stability tests for 3DOM Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>P

3 结论

(1) 采用硬模板法通过高温磷化制备了不同 Ni 与 Fe 物质的量比的 3DOM Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>P, 这些样品成

功地反向复制了  $\text{SiO}_2$  模板的有序介孔结构,介孔之间排列整齐并相互贯通,孔径约为 12 nm。

(2)得益于双金属有效结合引起的协同增强效应,各种 3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  的 HER 性能均优于 3DOM  $\text{Ni}_2\text{P}$  和 3DOM  $\text{FeP}$ 。

(3)随着 Fe 含量的增加,3DOM  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  的 HER 性能呈现先升高后降低的趋势,在 Ni 与 Fe 物质的量比为 7:3 时 HER 性能达到最优;当电流密度达到  $10\text{ mA/cm}^2$  时,3DOM  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  所需的过电位为 132 mV, Tafel 斜率为 59 mV/dec,并表现出优异的电化学稳定性。

## 参考文献:

- [1] LEI Q, WANG B G, WANG P C, et al. Hydrogen generation with acid/alkaline amphoteric water electrolysis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 38: 162 – 169.
- [2] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1): 16 – 22.
- [3] HOSSAIN A, SAKTHIPANDI K, ATIQU ULLAH A K M, et al. Recent progress and approaches on carbon-free energy from water splitting [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 103.
- [4] DU Y M, WANG W S, ZHAO H M, et al.  $\text{Ni}_2\text{P}$  interlayer and Mn doping synergistically expedite the hydrogen evolution reaction kinetics of  $\text{Co}_2\text{P}$  [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(10): 3536 – 3541.
- [5] TSOUNIS C, SUBHASH B, KUMAR P V, et al. Pt single atom electrocatalysts at graphene edges for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(38): 2203067.
- [6] GENG S, TIAN F Y, LI M G, et al. Activating interfacial S sites of  $\text{MoS}_2$  boosts hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Nano Research*, 2022, 15(3): 1809 – 1816.
- [7] LASZCZYŃSKA A, TYLUS W, SZCZYGIEL I. Electrocatalytic properties for the hydrogen evolution of the electrodeposited Ni-Mo/WC composites [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(44): 22813 – 22831.
- [8] SUN J W, XU W J, LV C X, et al. Co/MoN hetero-interface nanoflake array with enhanced water dissociation capability achieves the Pt-like hydrogen evolution catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119882.
- [9] ZHANG H, LI W Q, FENG X, et al. A chainmail effect of ultrathin N-doped carbon shell on  $\text{Ni}_2\text{P}$  nanorod arrays

for efficient hydrogen evolution reaction catalysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 281 – 289.

- [10] ZHANG T, DEBOW S, SONG F Z, et al. Interface catalysis of nickel molybdenum ( $\text{NiMo}$ ) alloys on two-dimensional (2D) MXene for enhanced hydrogen electrochemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(46): 11361 – 11370.
- [11] POPCZUN E J, MCKONE J R, READ C G, et al. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25): 9267 – 9270.
- [12] DING G S, ZHANG Y X, DONG J, et al. Fabrication of  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}_3\text{P}_4$  nanoparticles embedded in three-dimensional N-doped graphene for acidic hydrogen evolution reaction [J]. *Materials Letters*, 2021, 299: 130071.
- [13] JIANG P, LIU Q, LIANG Y H, et al. A cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity:  $\text{FeP}$  nanowire array as the active phase[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(47): 12855 – 12859.
- [14] TIAN J Q, LIU Q, ASIRI A M, et al. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays; an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0–14[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(21): 7587 – 7590.
- [15] ZHAO X D, KONG X L, LIU Z L, et al. The cutting-edge phosphorus-rich metal phosphides for energy storage and conversion[J]. *Nano Today*, 2021, 40: 101245.
- [16] WANG D W, ZHU Y D, LEI S, et al. Epitaxial growth of prussian blue analogue derived  $\text{NiFeP}$  thin film for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 293: 121779.
- [17] LI R Q, WANG B L, GAO T, et al. Monolithic electrode integrated of ultrathin  $\text{NiFeP}$  on 3D strutted graphene for bifunctionally efficient overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 870 – 876.
- [18] HEI J C, XU G C, WEI B, et al.  $\text{NiFeP}$  nanosheets on N-doped carbon sponge as a hierarchically structured bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 549: 149297.
- [19] SUN Q Q, ZHOU M, SHEN Y Q, et al. Hierarchical nanoporous Ni (Cu) alloy anchored on amorphous  $\text{NiFeP}$  as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and hydrazine oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 373: 180 – 189.
- [20] WANG S, CAI J G, LV C, et al. General and scalable

- preparation of Prussian blue analogues on arbitrary conductive substrates and their derived metal phosphides as highly efficient and ultra-long-life bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129972.
- [21] DU C, YANG L, YANG F L, et al. Nest-like NiCoP for highly efficient overall water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(6): 4131–4137.
- [22] LIANG H F, GANDI A N, ANJUM D H, et al. Plasma-assisted synthesis of NiCoP for efficient overall water splitting[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7718–7725.
- [23] HUANG Y R, LI M G, YANG W W, et al. 3D ordered mesoporous cobalt ferrite phosphides for overall water splitting[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(2): 240–248.
- [24] WU Y C, WANG Y J, WANG Z W, et al. Highly dispersed CoP on three-dimensional ordered mesoporous FeP for efficient electrocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(41): 23574–23581.
- [25] SUN T T, SHAN N N, XU L B, et al. General synthesis of 3D ordered macro-/mesoporous materials by templating mesoporous silica confined in opals[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(5): 1617–1624.
- [26] LIU H J, CUI W J, JIN L H, et al. Preparation of three-dimensional ordered mesoporous carbon sphere arrays by a two-step templating route and their application for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(22): 3661–3667.
- [27] LUO Z, MIAO R, HUAN T D, et al. Mesoporous  $\text{MoO}_{3-x}$  material as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(16): 1600528.
- [28] ZHANG C, GAO Z C, ZHAO L, et al. Periodically ordered mesoporous iron phosphide for highly efficient electrochemical hydrogen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 68–75.
- [29] RAN W, DONG J, SUN T T, et al. Iron, cobalt, and nitrogen tri-doped ordered mesoporous carbon as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(26): 7728–7733.
- [30] GAO M L, GAO P P, LEI T, et al. FeP/Ni<sub>2</sub>P nanosheet arrays as high-efficiency hydrogen evolution electrocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(29): 15569–15579.
- [31] LIANG H F, GANDI A N, XIA C, et al. Amorphous NiFe-OH/NiFeP electrocatalyst fabricated at low temperature for water oxidation applications[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(5): 1035–1042.
- [32] ZHANG Y, XU J, DING Y G, et al. Tuning the d-band center enables nickel-iron phosphide nanoprisms as efficient electrocatalyst towards oxygen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17388–17397.
- [33] ZHU Q H, QIU B C, DUAN H, et al. Electron directed migration cooperated with thermodynamic regulation over bimetallic NiFeP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118078.
- [34] KIM J, KANI K, KIM J, et al. Mesoporous Rh nanoparticles as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 96: 371–375.
- [35] ZHANG H B, ZHOU W, DONG J C, et al. Intramolecular electronic coupling in porous iron cobalt (oxy) phosphide nanoboxes enhances the electrocatalytic activity for oxygen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3348–3355.



# Preparation of three-dimensional ordered mesoporous nickel–iron phosphide and its hydrogen evolution performance in water electrolysis

JIANG WenQian DONG Jing ZHANG XiaoHan XU LianBin\*

(State Key Laboratory of Organic–Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Three-dimensional ordered mesoporous Ni–Fe phosphides ( $3\text{DOM Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ ) with different molar ratios of nickel to iron have been synthesized by high temperature phosphating using three-dimensional  $\text{SiO}_2$  nanosphere arrays as mesoporous templates. The morphology and structure of the prepared materials were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), nitrogen absorption and desorption measurements (BET), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hydrogen evolution reaction (HER) performance of the prepared materials was systematically evaluated by electrochemical testing in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ . The results show that  $3\text{DOM Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  successfully replicates the ordered mesoporous structure of the  $\text{SiO}_2$  template in reverse, and the pores are neatly arranged and connected with each other. With increasing Fe content, the HER performance of  $3\text{DOM Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  first increased and then decreased, and the optimal HER performance was reached when the molar ratio of Ni to Fe was 7:3. When the current density was  $10 \text{ mA/cm}^2$ , the required overpotential of  $3\text{DOM Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  was 132 mV, the Tafel slope was  $59 \text{ mV/dec}$ , and the material showed good electrochemical stability. The excellent electrocatalytic performance of  $3\text{DOM Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}$  can be attributed to the high specific surface area provided by the three-dimensional ordered mesoporous structure and the synergistic enhancement effect caused by the effective combination of the two metals.

**Key words:** electrochemical water splitting; three-dimensional ordered mesoporous structure; bimetallic nickel–iron phosphide; template method

(责任编辑:于少云)