

一步水热法合成镍铜复合磷化物及其电催化析氢性能

董世知^{1,2}, 何佳奇¹, 马 壮¹, 胡旭东¹, 尹金鹏¹, 胡宏宇¹, 刘志宇¹, 张 星¹

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191)

摘 要: 电解水制氢是一种很有前途的、可以实现可持续能源供应的绿色方法。通过一步水热法, 制备出性能优异的 NiCuP/泡沫镍析氢电催化剂。通过调控反应条件, 发现当镍铜摩尔比 8:1, 水热温度 140 °C, 保温时间 12 h 时, 催化剂具有良好的析氢反应活性。此外, 探究了不同的改性剂对催化活性的影响。发现改性剂 NaCl 的加入能提供更好的离子交互环境从而显著提升催化性能: 当电流密度为 10 mA/cm² 时, 过电位达到 108 mV, Tafel 斜率为 113 mV/dec(电流每变化 10 倍, 过电位变化为 113 mV)。计算表明, Ni₂P-Cu₃P 的原子 *d-p* 轨道相互作用诱发催化剂界面电子活性提升, 显著降低了活化势垒, 并且 NaCl 的加入对 H₂O 分子解离成活性 H 离子起到促进作用, 从而提升析氢反应的催化活性。这为过渡金属电催化剂的研发提供了研究基础。

关键词: 过渡金属磷化物; 析氢反应; 密度泛函理论; 电催化剂; 协同作用

中图分类号: TQ151 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0152-11

网络出版时间: 2022-11-29



One-Step Hydrothermal Synthesis of NiCuP/NF Catalyst and Its Hydrogen Evolution Performance

DONG Shizhi^{1,2}, HE Jiaqi¹, MA Zhuang¹, HU Xudong¹, YIN Jinpeng¹, HU Hongyu¹, LIU Zhiyu¹, ZHANG Xing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China;

2. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Electrolysis of water to produce hydrogen is a promising green method to achieve sustainable energy supply. A NiCuP foam nickel hydrogen precipitation electrocatalyst was prepared by one-step hydrothermal method. The results show that the electrocatalyst has a good hydrogen reaction activity at 12 h at the nickel-copper ratio of 8:1 and the hydrothermal temperature of 140 °C. The effect of modifier on the catalytic activity was also investigated. It is indicated that the addition of the modifier NaCl can provide a better ion interaction environment, thus significantly improving the catalytic performance. At a current density of 10 mA/cm², the overpotential is 108 mV with a Tafel slope of 113 mV/dec (the overpotential change is 113 mV for every 10-fold change in current). The calculations show that the atomic *d-p* orbital interaction of Ni₂P-Cu₃P induces an enhancement of the electronic activity at the catalyst interface, thus reducing the activation barrier. Moreover, the addition of NaCl promotes the dissociation of H₂O molecules into H ions, thus enhancing the catalytic activity of hydrogen evolution reaction. This work provides a research basis for the research and development of transition metal electrocatalysts.

Keywords: transition metal phosphates; hydrogen precipitation reaction; density functional theory; electrocatalyst; synergy

电解水制氢的反应原料为地球含量丰富的水资源, 且反应可利用太阳能、风能等^[1]可再生能源进行发电, 这使得氢能成为一种可再生能源。同时氢能也是一种绿色能源, 这对缓解能源危机、减少环境污染和实现碳中和等方面都发挥着重要作用^[2-3]。目前, 析氢反应(HER)常用的催化剂还是以铂基为主^[4]的贵金属催化剂, 但是这些元素的稀缺性和高

成本极大限制了其在制氢方面的规模化应用^[5-6]。因此, 开发储量丰富、高活性、高稳定性和低成本的析氢催化剂具有重要的意义^[7-8]。近几十年的研究发现, 过渡金属磷化物(TMPs)^[9-10]、氧化物^[11]、硫化物^[12]、碳化物^[13]、氮化物^[14]及其复合物^[15]都可以作为 HER 的电催化剂, 这是凭借主族非金属与过渡金属形成的 *p-d* 轨道电子交互诱发的协同作

收稿日期: 2022-08-08。 修订日期: 2022-09-01。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52102360)。

第一作者: 董世知(1981—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-08-08. Revised date: 2022-09-01.

First author: DONG Shizhi (1981—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xiaodong8125@163.com

用,有效提升催化剂界面载流子的输运能力,进而增强了电催化性能。

TMPs 有着较高的活性、化学稳定性和低廉的价格^[16],使其成为近年来广泛研究的 HER 催化剂。Feng 等^[17]通过简单的固相反应制备出了 Ni₂P 纳米颗粒,并且表现出更好的稳定性(在电流密度为 140 mA/cm² 的条件下保持 48 h 的稳定性)。除了 CoP、Ni₂P、FeP、MoP 和 CuP 等二元 TMPs 外^[18],近期也开发出性能更好的三元 TMPs。如 Hu 等^[19]通过定向二维纳米片的组装制备分层的 Ni-Co-P 空心纳米砖结构电催化剂。制备出的催化剂具有独特的纳米结构,较高的电催化活性。Wu 等^[20]合成出一种自支撑 Ni₂P-Fe₂P 催化剂,其双金属磷化物微片结构及其亲水性特征使其表现出高电子动力学、高导电性、丰富的活性中心和优秀的气泡释放能力,电流密度为 100 mA/cm² 时,过电位仅为 168.2 mV。TMPs 催化剂的合成一般采用水热合成法,水热合成技术具有产物纯度高,分散性好、粒度易控制等优点,被广泛应用于电催化材料的设计开发^[21]。研究表明,通过在水热过程中加入有机溶剂^[22-23],无机盐^[24]等能控制催化剂的表面形貌和结构,从而达到提高催化剂活性的目的。

根据 Brewer-Engel 价键理论^[25],发现铜的 *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。本工作通过一步水热法,合成了镍铜磷化物析氢电催化

剂,探究出制备镍铜磷化物催化剂的最优工艺。进一步探究了不同类别的改性剂对 HER 的影响。同时对镍铜磷化物催化剂进行理论计算,为实验提供了理论支撑。

1 实验

1.1 催化剂的制备

泡沫镍(NF)的预处理:首先将纯度为 99.9% 的泡沫镍(孔隙率 98%,厚度 1.5 mm)裁剪为 2 cm×1 cm 的泡沫镍条,分别在 3 mol/L 盐酸和丙酮(分析纯,天津福晨化工公司)中超声浸泡 3 min,除去表面污垢和氧化物,以去离子水洗涤后放入乙醇中超声 30 min,真空干燥备用。

NiCuP/NF 催化剂的制备:采用一步水热法利用高压反应釜合成 NiCuP/NF 催化剂(图 1)。以 NiSO₄、CuSO₄ 及 NaH₂PO₂(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)混合液为反应底物,泡沫镍为基板,控制 CuSO₄ 浓度为 0.01 mol/L,加入不同浓度(0.06、0.08、0.10 mol/L)的 NiSO₄ 调节溶液中的镍铜比(镍铜摩尔比分别为 6:1, 8:1, 10:1),再加入 0.15 mol/L 的 NaH₂PO₂ 溶液,混合液搅拌 30 min 后移入高压反应釜中进行水热合成。反应完毕后,冷却至室温,分别以去离子水和乙醇洗涤,放入真空干燥箱干燥 12 h。

在最优制备工艺参数下,在混合液中加入定量(1 mol/L)的 NaCl、环己烷(C₆H₁₂)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等改性剂,后续操作同上。



图 1 制备 NiCuP/NF 催化剂的一步法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of one-step preparation of NiCuP/NF catalyst

1.2 计算方法

为了研究 NiCuP/NF 和 NCP+NaCl 模型在电催化吸附氢的过程中自由能的大小。利用 X 射线衍射仪(XRD)给出的物相关系构建模型,进行 CASTEP 模块中的能量计算。反应计算通过 Dmol3 模块进行,同时,通过频率计算验证了对 Tkatchenko-Scheffler

(TS) 的搜索,保证每个 TS 只有 1 个虚频。测试选取截断能 $E_{\text{cut}}=510$ eV,自洽迭代过程总能量的收敛设为 1.0×10^{-6} eV, *k* 点 Brillouin 区为 $4 \times 4 \times 1$ 。

1.3 物理表征

制备好的催化剂分别经去离子水和无水乙醇洗涤并真空干燥后,使用日本岛津公司的 XRD-6100 型

X 射线衍射仪(XRD)对 NiCuP/NF 进行物相分析(2θ : $20^\circ\sim 80^\circ$)。用日本电子株式会社的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品形貌, 并以其自带的能谱仪(EDS)进行元素组成及分布测试(测试电压 15 kV)。采用美国麦克 ASAP2460 型表面积分析仪分析比表面积等数据。采用美国 Thermo Scientific 公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)探测样品的元素价态, 所有光谱均参考 C 1s 峰(284.5 eV)。使用日本株式会社的 JEM-F200 型透射电子显微镜对样品进行高分倍的形貌表征。

1.4 电化学测试

线性伏安曲线测试(LSV): 活化完成后, 设置扫描速率为 5 mV/s, 扫描区间为 $-1.5\sim -0.7$ V。所有测得电位值按 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 \text{ V} + 0.059b$ (b 为 pH 值, Hg/HgO 为汞/氧化汞电极)相对于标准氢电极电势(RHE)进行校正, 0.098 V 为室温汞/氧化汞电极的标准电极电势。

阻抗测试(EIS): 频率范围为 0.1~10.0 kHz, 交流电压幅值为 5 mV, 在开路的条件下, 记录电阻抗谱。

稳定性测试: 在电流密度为 10 mA/cm² 的 1.0 mol/L KOH 电解液中进行 20 h 稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 NiCuP/NF 电催化剂的结构表征

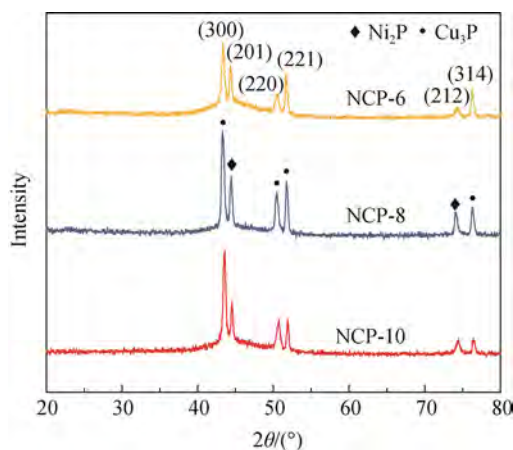
从 XRD 谱(图 2)可以看出, 3 种试样(镍铜摩尔比为 6:1, 8:1, 10:1, 分别标记为样品 NCP-6, 样品 NCP-8, 样品 NCP-10)均在 $2\theta=44^\circ$ 、 52° 、 75° 附近出现衍射峰。将衍射峰位置与标准 XRD 谱比对后发现样品衍射峰与 Ni₂P 的晶面衍射峰(JCPDS

74-1385)和 Cu₃P 的晶面衍射峰(JCPDS 02-1263)匹配良好, 表明 TMPs 主要由 Ni₂P 和 Cu₃P 物相组成, 说明成功合成三元 TMPs。对比 3 个样品的 XRD 谱, 发现样品 NCP-8 和样品 NCP-10 的峰形较样品 NCP-6 更为突出, 说明结晶程度相对较好。对比 $2\theta=44^\circ$ 处的衍射峰, 发现样品 NCP-8 的峰形更宽, 说明晶粒更小, 晶界更大, 比表面积更大。

与传统二维材料相比, 三维多孔材料原位生长的自支撑析氢电极可提供较大的电活性表面, 同时在高电流密度下水电解具备强大的机械稳定性^[26-27]。通过分析 SEM 照片(图 3a~图 3d), 可以观察到样品显微形貌由球形颗粒堆积而成且颗粒均匀地附着在泡沫镍上并成树枝状结构。当镍铜比例不同时, 表面形貌也略有不同。镍铜比为 8:1 时球状结构最为均匀饱满, 该结构可提供更多的活性位点。通过分析图 4 和图 5, 发现当镍铜比为 8:1、水热温度为 140 °C、保温时间为 12 h 时得到的催化剂形貌最为规则均匀, 球状结构更加饱满圆润, 分散度最好。观察材料的孔径分布(图 6a)发现, 孔径多集中在 0~20 nm 之间, 分布均匀。通过对比 N₂ 吸附-脱附曲线(图 6b)可见, 样品的比表面积随着镍铜比例的增加而变大, 当镍铜比为 8:1 时达到最大, 为 34.71 m²/g, 高于样品 NCP-6(16.11 m²/g)和样品 NCP-10(21.76 m²/g), 而当镍铜比为 10:1 时, 样品发生团聚现象, 致使比表面积降低, 这与 SEM 结果一致。分析结果表明样品 NCP-8 均匀饱满的球状结构提供了较大的比表面积, 活性位点多, 从而有望加快 H₂ 的生成。

在 TEM 照片中(图 3e~图 3g), 进一步验证了样品 NCP-8 的球状形貌, 并且可以观察到大量密集排列、清晰的晶格条纹, 晶面间距为 0.170 nm 的晶格条纹归属于 Cu₃P 的(221)晶面, 而晶面间距为 0.203 nm 的晶格条纹归属于 Ni₂P 的(201)晶面。这表明 NiCuP/NF 催化剂中形成了 Cu₃P 和 Ni₂P 物相, 与 XRD 所测物相结果一致, 也进一步证明了一步水热法引入杂原子 P 的可行性。此外, 观察到晶体的边缘发生重叠, 表明 Cu₃P 和 Ni₂P 晶体组成的异质结部分混杂在层片结构中, 原子尺度耦合将 2 种金属磷化物发生优异的协同效应。EDS 谱表明(图 3h), 镍、铜和磷分布在 NiCuP/NF 中, 也表明泡沫镍的表面已经转化为金属磷化物。

通过分析 Ni 2p、Cu 2p 和 P 2p 的 XPS 谱, 分析催化剂的表面成分。由图 7a 可见, Ni 2p_{3/2} 的主要峰值的结合能范围为 852.0~853 eV, 这些峰值对应表面的 Ni²⁺, 证实了磷化后有 Ni₂P 的形成。约



NCP-6, NCP-8, NCP-10 are samples with molar ratio of Ni to Cu as 6:1, 8:1, 10:1, respectively.

图 2 不同镍铜比 NiCuP/NF 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of NiCuP/NF materials with different ratios of Ni to Cu

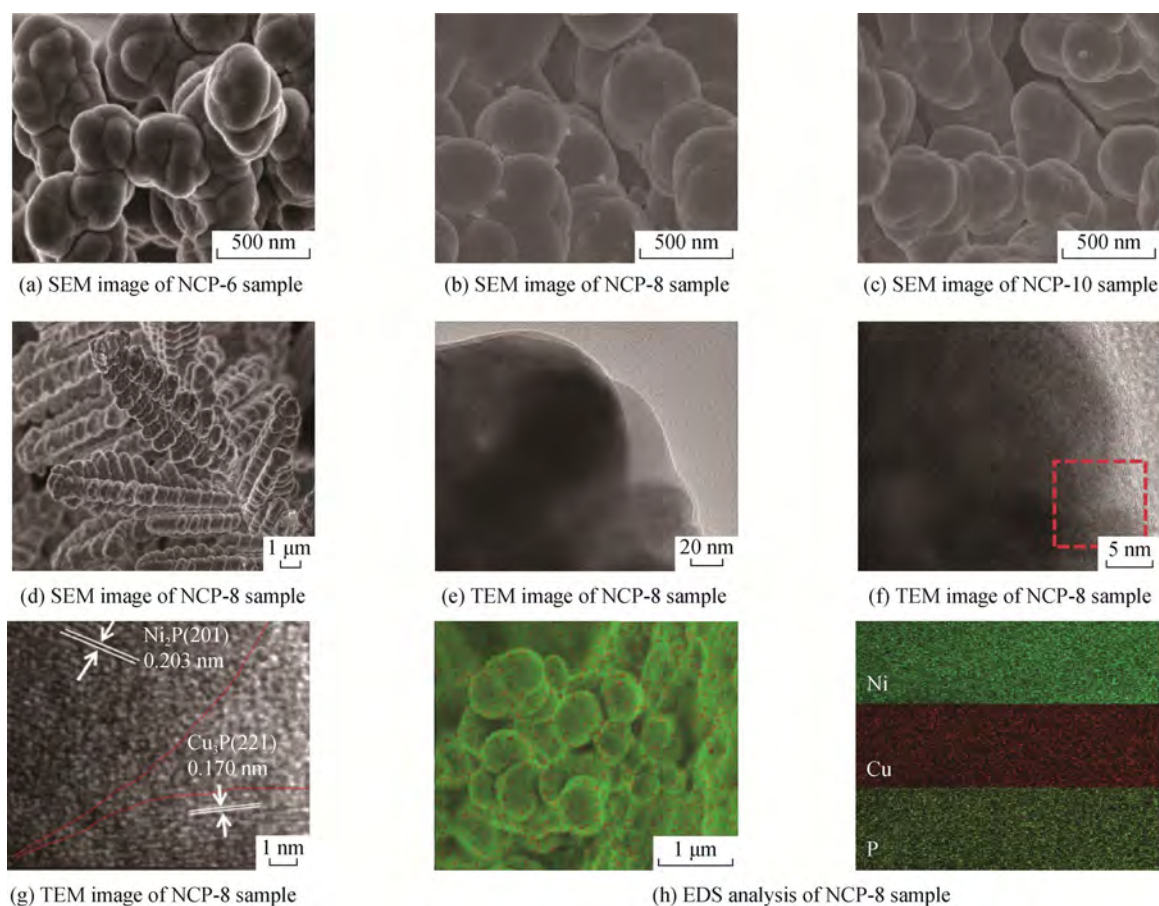


图 3 NiCuP/NF 催化剂的微观形貌和成分分布

Fig. 3 Microscopic morphologies and elemental distribution of NiCuP/NF catalyst

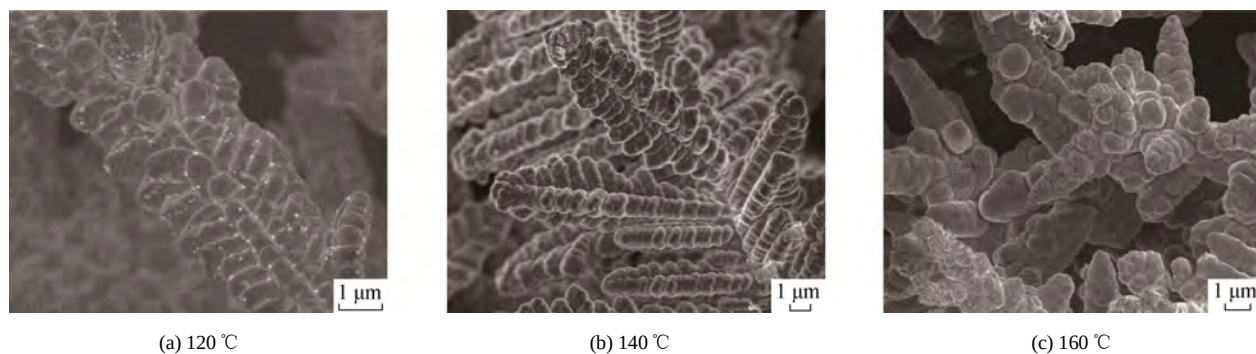


图 4 不同合成温度下样品 NCP-8 的形貌照片

Fig. 4 SEM images of NCP-8 sample prepared at different hydrothermal temperatures

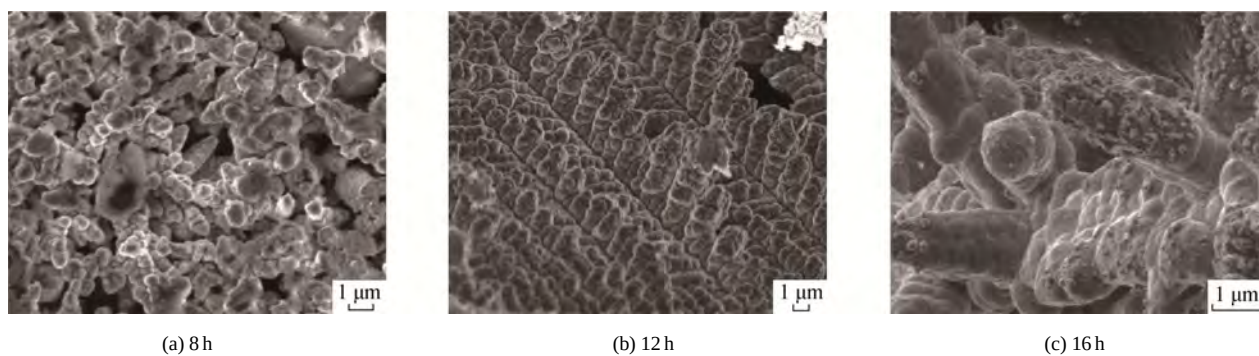


图 5 不同水热时间制备的样品 NPC-8 的形貌照片

Fig. 5 SEM images of NPC-8 sample prepared with different hydrothermal time

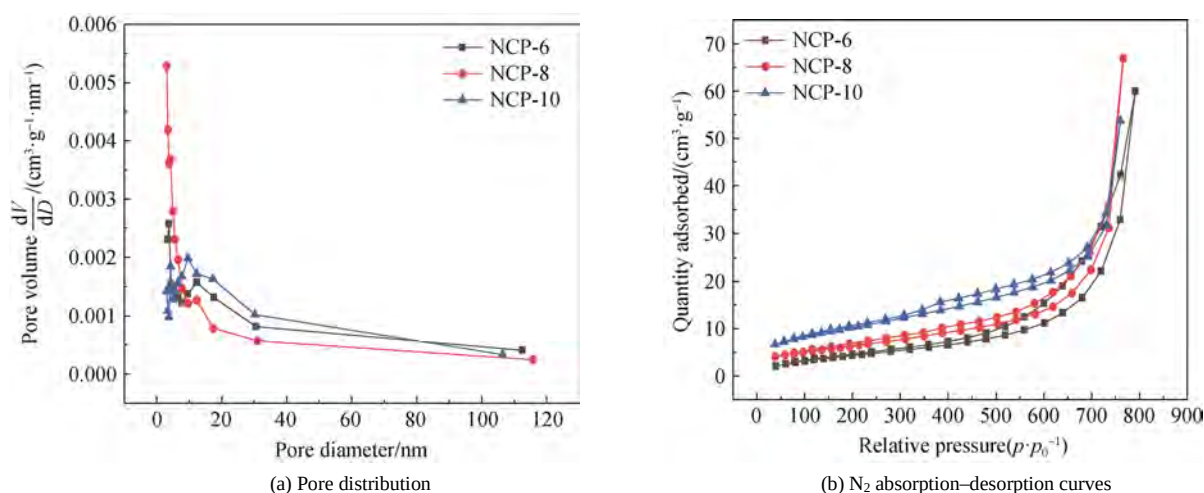
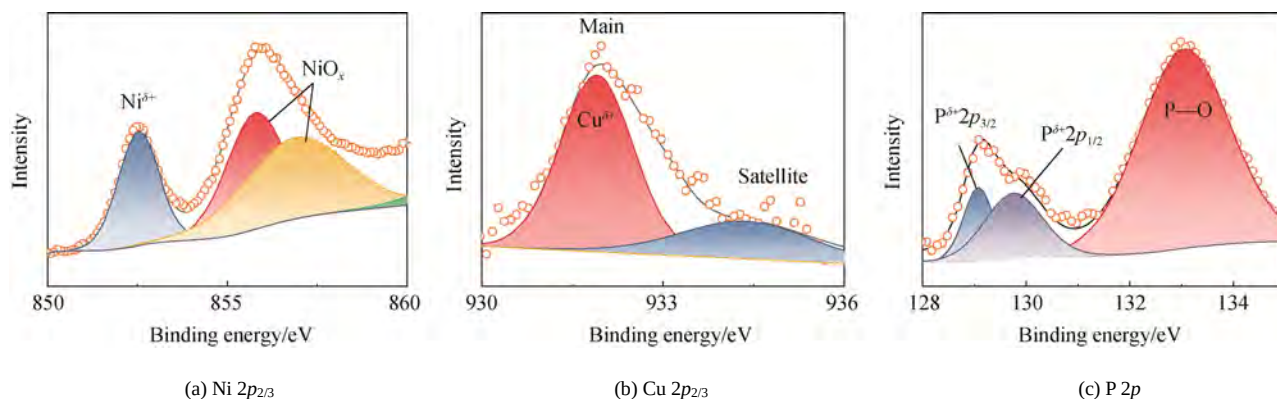
图6 催化剂在不同制备条件下的孔径分布及 N₂ 吸脱附曲线Fig. 6 Pore distribution and N₂ absorption-desorption curves of catalysts under different preparation conditions

图7 NiCuP/NF 催化剂的 XPS 光谱

Fig. 7 XPS spectra of NiCuP/NF catalysts

856.0~857 eV 的分裂峰为 Ni₂P 的表面发生氧化, 这些分裂峰属于 Ni 的氧化物^[28]。从 Cu 2p 光谱中(图 7b)可以看到 931.8~932.5 eV 的 Cu 2p_{3/2} 峰, 是以 Cu₃P 的形式存在。

在 P 2p 核心级光谱中(图 7c)观察到 2 个峰, 129.0 eV~129.8 eV 处的峰属于金属磷化物, 这可归因于 P 2p_{1/2} 和 P 2p_{3/2} (Ni₂P 或 Cu₃P), 并且以 129.4 eV 为中心的 P 2p 从元素 P(129.9 eV)的位置发生负移, 说明 P 携带部分负电荷(δ⁻), 可能是与 Ni, Cu 元素结合, 形成共价键, 加深电荷分离程度, 并对反应过程中定向得失电子起到促进作用。而结合能较高(133 eV)处的另 1 个峰可归属于氧化 P 物种, 例如金属磷酸盐(PO₄³⁻)。

2.2 NiCuP/NF 电催化剂的电化学测试

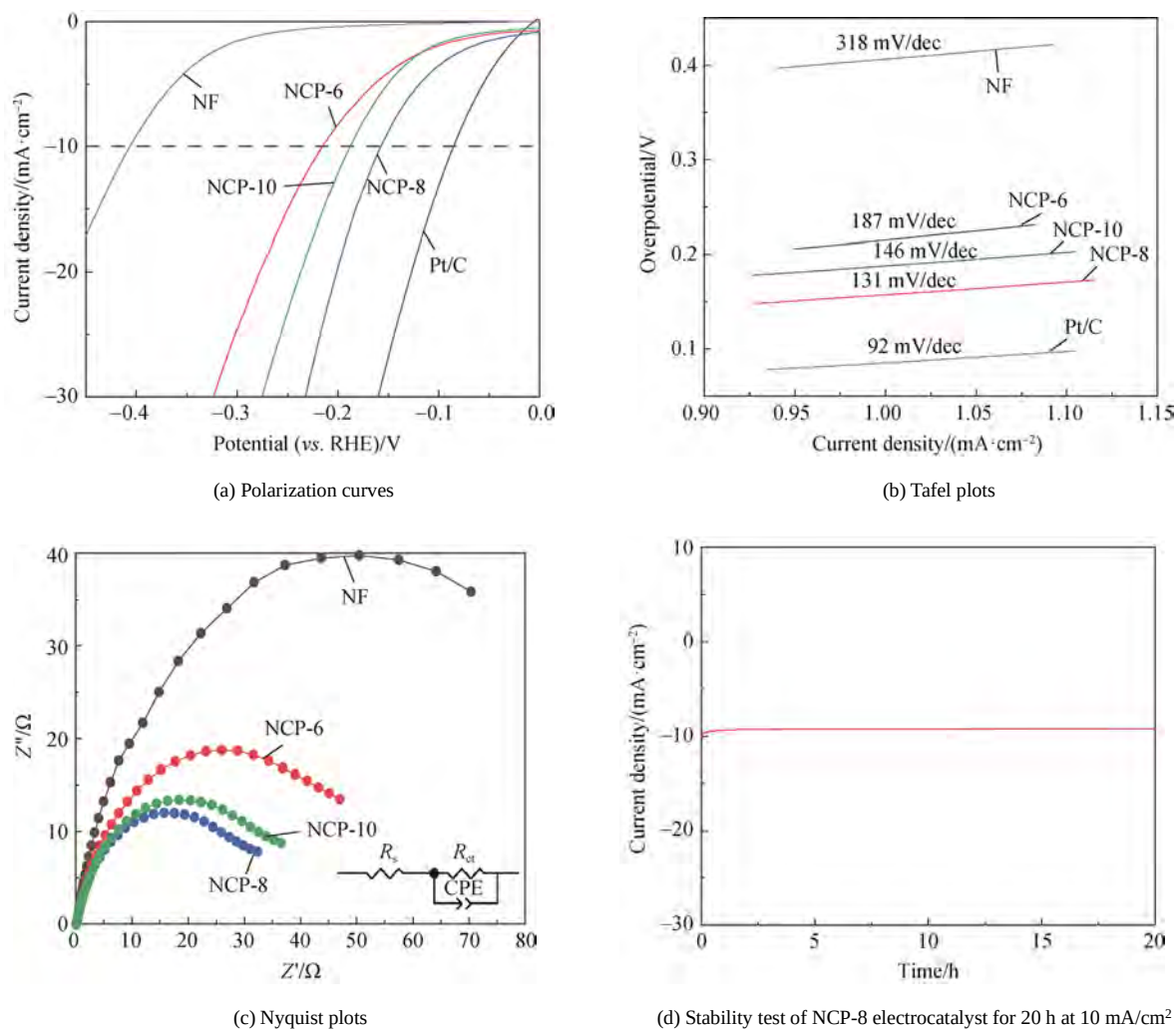
在 1 mol/L KOH 中测试了不同镍铜比的 NiCuP/NF 催化剂对 HER 的电催化性能, 并且与空泡沫镍和负载在泡沫镍电极上的传统商业 Pt/C 电催化剂进行了比较。

由图 8a 可见, 在电流密度为 10 mA/cm² 时, NiCuP/NF 的析氢过电位都远小于同条件下基板 NF (407 mV), 说明表面生长的 Ni₂P、Cu₃P 进一步提高了 NF 的催化活性。经过对比发现, 样品 NCP-8 的析氢性能较为优异, 在电流密度为 10 mA/cm² 时, 析氢过电位为 155 mV, 小于样品 NCP-6 (216 mV), 样品 NCP-10 (187 mV), 这表明 NiCuP/NF 的优越活性可以部分归因于 Ni₂P 和 Cu₃P 之间的协同效应。样品 NCP-8 中 Ni₂P 和 Cu₃P 的异质结构(图 3f)可能导致 Ni₂P 与 Cu₃P 之间元素的结合, 增加电子电导率, 同时增强了对氢的吸附^[29]。同时还与杂原子 P 的引入对本征活性的提升有关, 由于引入 P 原子的强电负性, 使得带负电的 P 可以捕获带正电的活性氢, 从而辅助吸附 H 在 Cu₃P 和 Ni₂P 表面析出^[30-31]。结合图 8b 的 Tafel 斜率, 样品 NCP-8 的 Tafel 斜率相对较好, 为 131 mV/dec, 即电流每变化 10 倍, 过电位变化为 131 mV, 体现出镍铜摩尔比是有效调控异质结 HER 活性的重要

影响因素。

图 8c 为 NiCuP/NF 析氢过程中的 Nyquist 曲线。图 8c 中 NiCuP/NF 在测试频率区域呈现半圆弧, 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^[32-33]。如图 8c 所示, 样品 NCP-8 的阻抗同样远小于同系列样品, 电荷转移电阻(R_{ct})为 36.7Ω , 电荷转移能力优异。这是因为随着金属 Ni、Cu 的复合, 电极材料的导电性增强, 电荷转移过程加快。同时, 镍铜磷的复合增强了

Faraday 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/NF 催化剂独特的结构提供了大量反应通道及活性位点, 使得两相界面上的电荷传输阻力较小, 使析氢反应具有较快的动力学速率^[34]。并且, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 对样品 NCP-8 的稳定性进行了 20 h 的评估测试。如图 8d 所示, 当制备参数在镍铜比为 8:1、水热温度为 140°C , 保温时间为 12 h 时所制催化剂对 HER 具有很好的稳定性。



RHE is reversible hydrogen electrode; R_s is resistance of electrolyte; R_{ct} is charge-transfer resistance of the catalyst; CPE is constant phase angle element.

图 8 NiCuP/NF 催化剂的电化学催化活性

Fig. 8 Electrochemical catalytic activities of NiCuP/NF catalyst

2.3 利用改性剂辅助合成 NCP/NF 电催化剂的结构表征

一定浓度的 NaCl 会使配位离子更加稳定, 使其游离的金属离子浓度降低, 并且在控制纳米颗粒形状方面也有一定作用^[35]。并且, 在相同水热条件下通过少量有机物辅助合成得到的催化剂其性能也会发

生改变^[36]。基于此, 尝试在最优参数方案的基础上, 分别加入不同的适量的改性剂, 并进行对比测试。

通过分析图 9a, 发现加入 NaCl 后, 球状颗粒上出现了明显的纳米尺寸的绒毛结构。这是因为 NaCl 的加入促进了具有纳米片状结构的磷化镍的产生, 使得球形颗粒表面出现了纳米尺寸的绒毛结

构。通过分析图 9b, 发现加入 DMF, 球状颗粒消失, 转变为层片状结构, 这归因于 DMF 受热可分解出来少量二甲胺, 使配体脱质子, 容易使金属成簇, 从而使形貌发生改变^[37]。通过分析图 9c, 发现加入环己烷后, 球状结构变得不均匀并出现了团聚体, 说明环己烷辅助水热可以对催化剂形貌进行改

变。3 组样品的形貌都发生了改变, 形貌的改变会引起析氢性能的改变。相比之下, 加入 NaCl 后, 样品的形貌结构最为规则, 并且表面生成的这种绒毛结构可在 HER 反应中暴露出大量的活性点, 并且通过图 10 可以看出比表面积得到进一步提高 ($40.18 \text{ m}^2/\text{g}$), 理论上可以大幅改良催化活性。

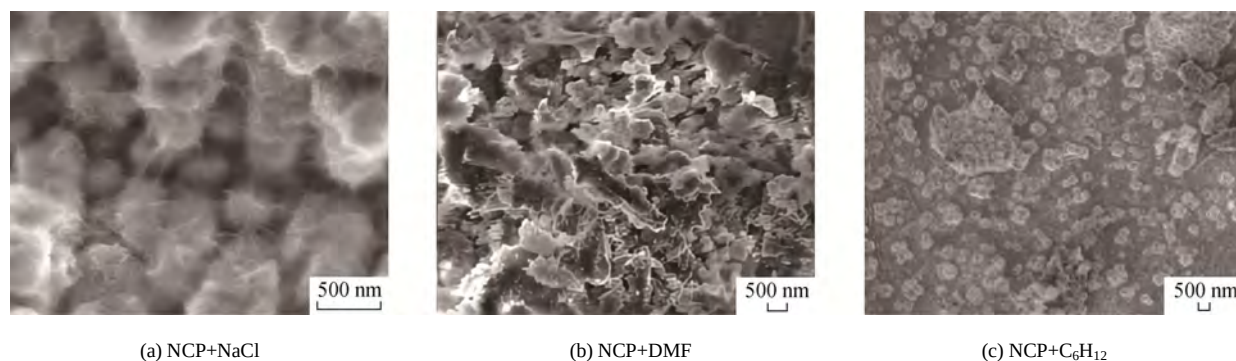


图 9 不同改性剂合成的电催化剂的微观形貌

Fig. 9 Micromorphology of electrocatalysts synthesized by different modifiers

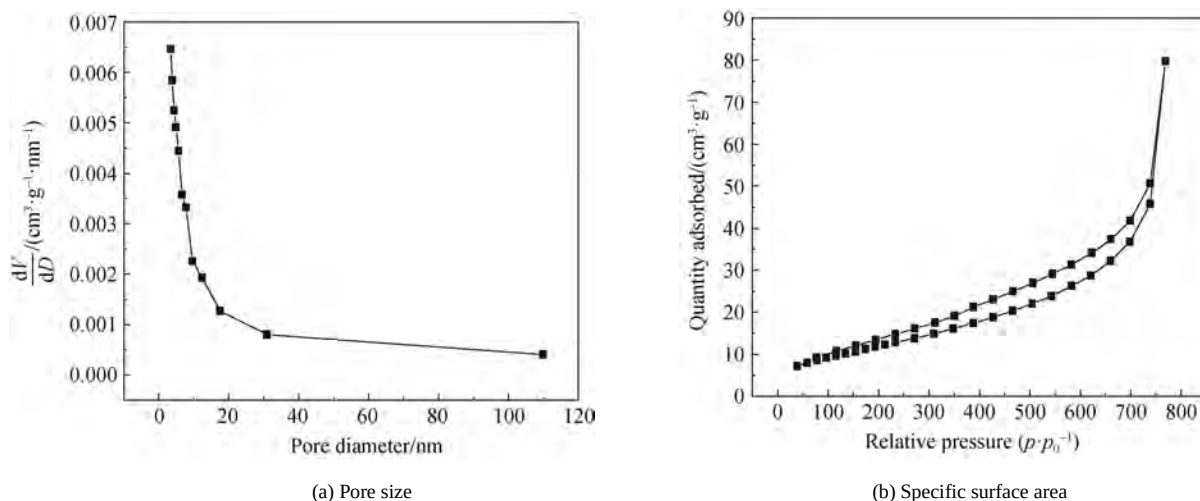


图 10 NCP+NaCl 催化剂孔径及比表面积测试

Fig. 10 Pore size and specific surface area test of NCP + NaCl catalyst

2.4 利用改性剂辅助合成 NCP/NF 电催化剂的 HER 电化学性能测试

由图 11a 可见, 在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, NCP+NaCl 的析氢过电位为 108 mV , 不仅优于最佳参数方案下的样品 NCP-8 (155 mV), 还优于 NCP+DMF (151 mV) 和 NCP+C₆H₁₂ (166 mV), 通过 Tafel 斜率(图 11b), 也能发现加入 NaCl 后, 为 $113 \text{ mV}/\text{dec}$, 催化剂的析氢性能得到了较大的提升, 进一步证明了 SEM 分析结果, 形貌表面更多的活性位点能够大幅提升催化剂的活性。通过 EIS 也发现加入 NaCl 后提高了样品的导电性, 加快了电荷转移

(图 11c)。并且也继承了 NiCuP/NF 催化剂良好的稳定性(图 11d)。

2.5 NiCuP/NF 电催化剂的理论计算

体系的最终形成能为 -6.362 eV , 保证了建立体系的稳定存在, 从另一个角度说明催化剂是可以稳定制备的。在表面加上水分子并调整其与催化剂界面的吸附解离关系, 模拟吸附氢的过程(图 12a)。H(1)为活性氢, H(2)为 OH-中的氢原子。图 12b 和图 12c 为 NCP+NaCl 和 NiCuP/NF 的原子结构模型图以及差分电荷密度图。能够发现界面处电荷浓度提高, 电子-空穴分离程度加深, 利于反应物在催化

剂表面进行电子交互, 实现氧化还原反应的开展。

碱性析氢过程的过渡态搜索结果如图 12d 所示。在第 1 步 H_2O 吸附催化剂表面到分子之间断键从而形成 H^* 与 OH^* 的过程中(第 2 步), NiCuP/NF 催化剂有着较小的反应能垒, 为 -0.057 eV , 而 NCP+NaCl 催化剂由于强烈的电子交互作用, 反应能垒降低至 0.025 eV , 因此对于碱性环境下 H_2O 分子转化为 H 离子的启动过程有着促进作用。随后反应将要发生 OH^* 的解离过程, 此时 NiCuP/NF 镍基催化剂要克服较大的能垒(-0.511 eV), 原因是 $\text{Ni } 3d$ 轨道电子对 OH^* 有着较大的束缚能力, 导致其不易解离 OH^* , 不利于 HER 的进行。最后一步是 H^* 解离, 相比之下, NCP+NaCl 依旧具有较小的能垒值, 最后回到反应的动态平衡, H 离子能够轻松逃离催化剂界面的束缚, 有效增强氢气的产出。

接下来对电子性质优异并且催化效果最佳的 NCP+NaCl 催化剂在 HER 不同阶段的自旋态密度进行分析, 如图 13。对比图 13a 与图 13b, $\text{Ni } 3d$ 轨道

在 Fermi 能级附近向价带偏移程度最大, $\text{Cu } 3d$ 也小幅度移向 Fermi 能级并且与 $\text{O } 2p$ 轨道产生重叠, 为 OH^* 的解离提供电子来源。 OH^* 的解离过程主要是 Ni 与 Cu 原子的轨道共同作用下发生, 此时 $\text{Ni } 3d$ 和 $\text{Ni } 3d$ 轨道均向价带深处偏移, d 带中心也随之降低, 对于 OH^* 的吸附作用降低。图 13c 和图 13d 中, 活性 H (图中 $\text{H}(1)$ 原子为游离的活性 H 原子)的脱附过程中, 明显发现 $\text{Ni } 3d$ 轨道变化较大, 展宽增加, 电子传输能力增强, 在反应过程中起到主导地位。在不加入改性剂 NaCl 时, $\text{Ni } 3d$ 轨道变化较小, 如图 14 所示。因此改性剂的加入能够协同助力 Ni 原子发挥 HER 作用, 使电子的传输更加优异。

综上, 无机盐可以作为“形状和结构改性剂”来控制催化剂的晶体结构、尺寸和形态。无机盐更容易溶于水, 对于溶液中离子的交互能力有着显著的提。而且比表面活性剂或聚合物更便宜。因此, 无机盐作为形状和结构改性剂在催化剂的实际应用中具有重要意义。

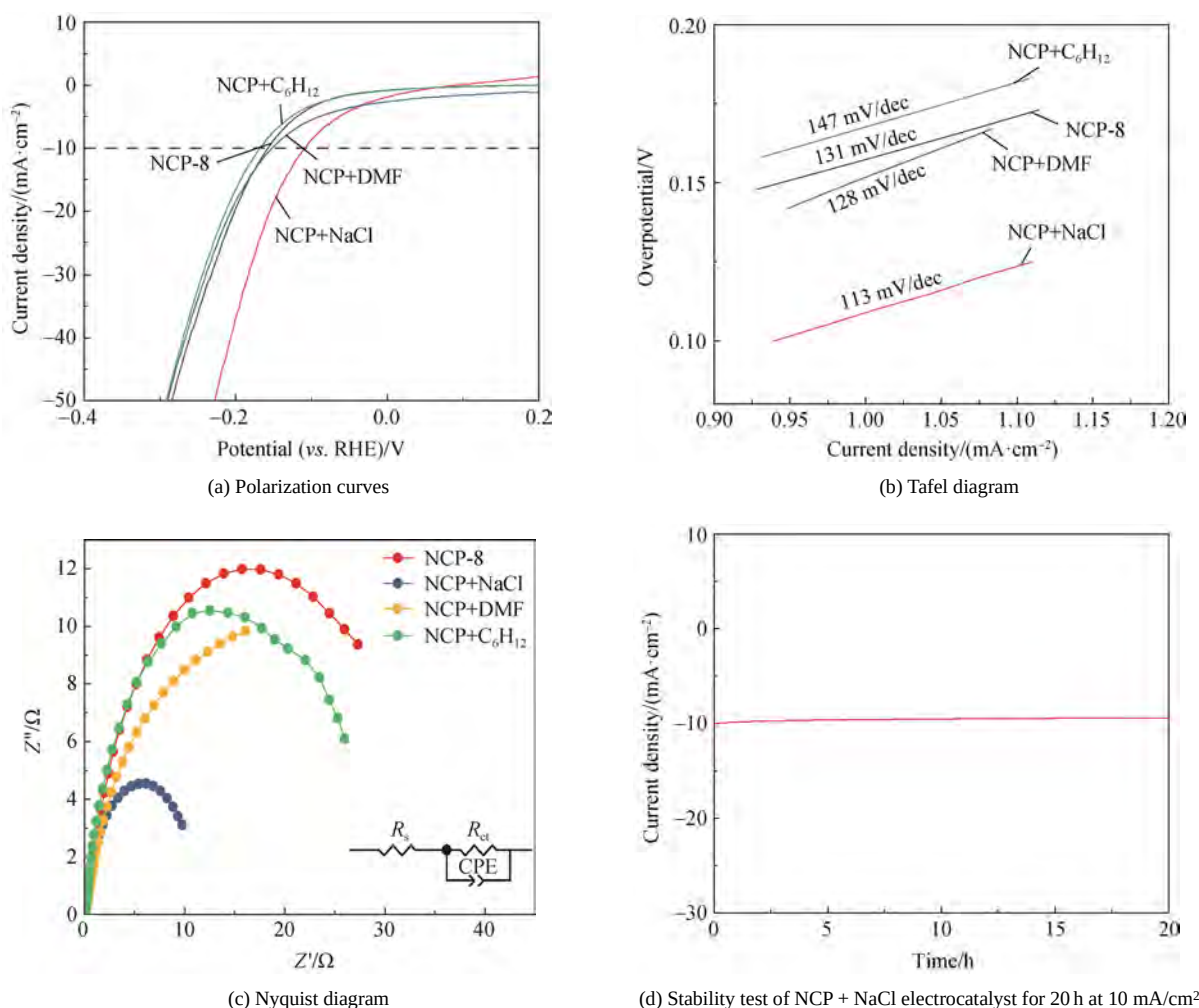


图 11 改性剂辅助合成的 NCP/NF 电催化活性

Fig. 11 Electrochemical catalytic activity of modifier-assisted synthesis of NCP/NF

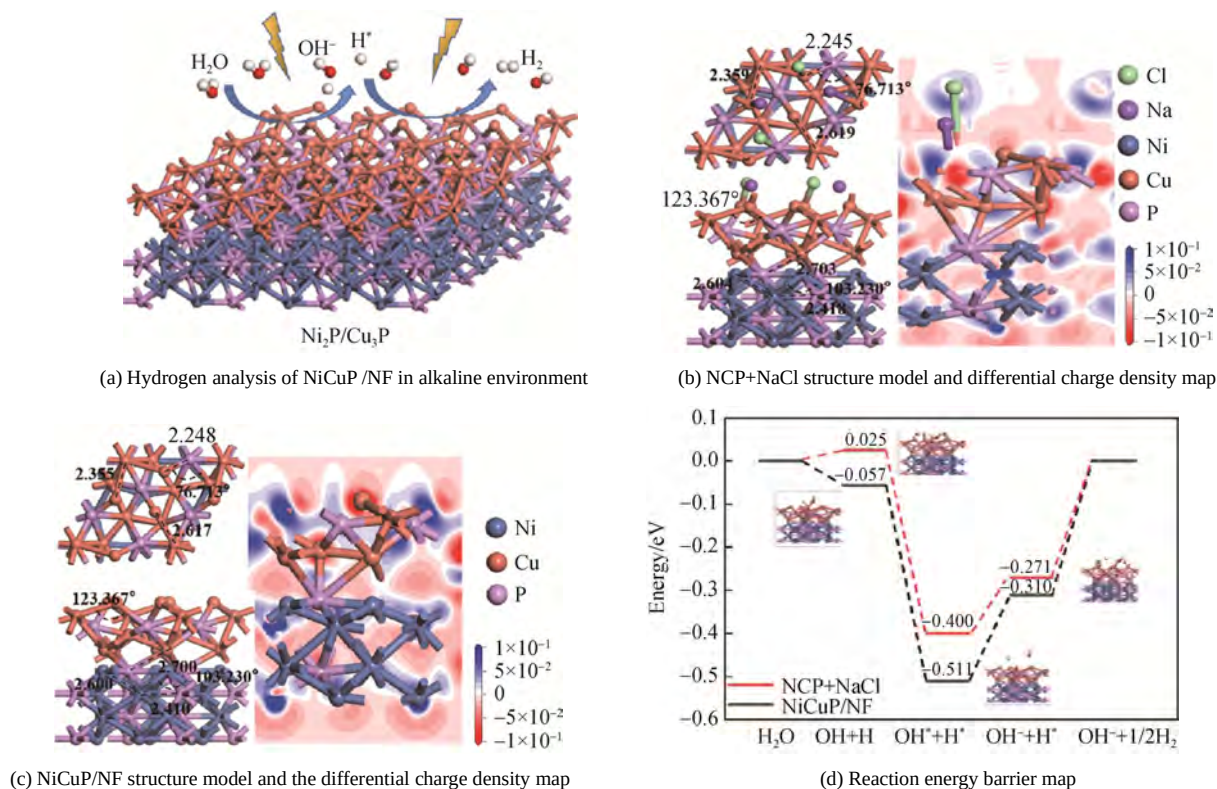


图 12 NiCuP 催化剂结构和 HER 反应能力

Fig. 12 NiCuP catalyst structure and hydrogen evolution reaction (HER) reaction capacity

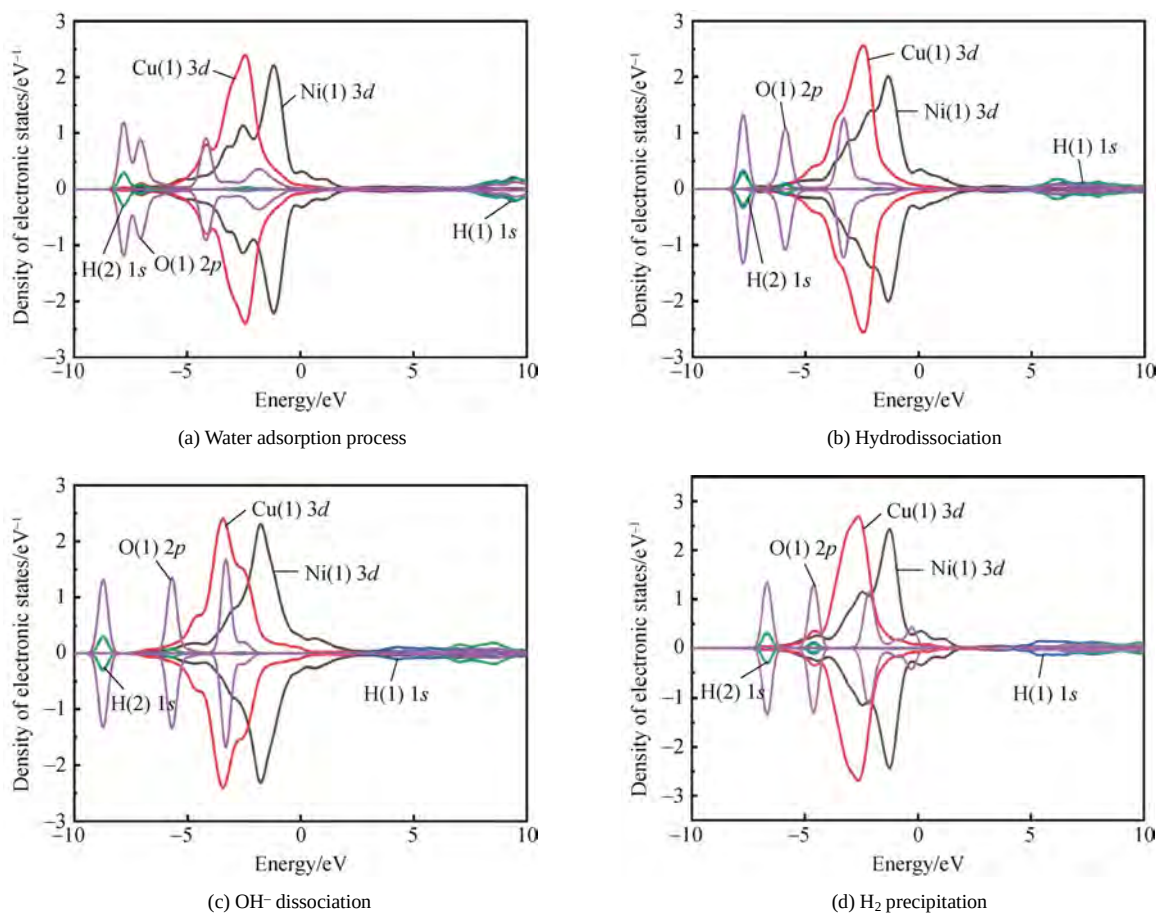


图 13 NCP+NaCl 反应过渡态的自旋态密度

Fig. 13 Spin density of states of NCP+NaCl catalysts at different stages of HER

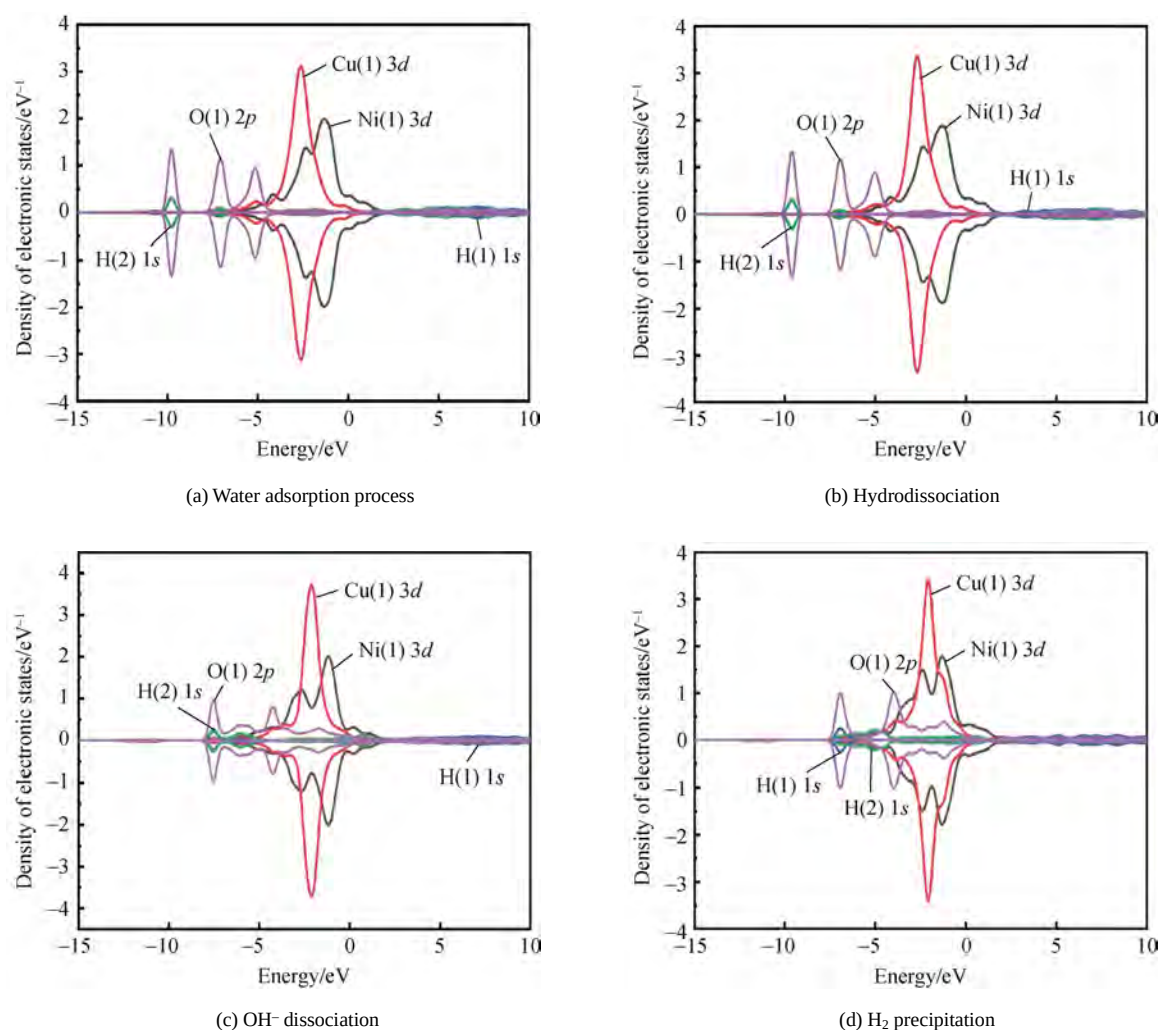


图 14 NiCuP/NF 反应过渡态的自旋态密度

Fig. 14 Spin density of state plot of the transition state of the NiCuP/NF reaction

3 结论

通过一步水热合成方法在泡沫镍上直接负载了分级 NiCuP 纳米结构并具有良好的析氢性能。在 1 mol/L KOH 条件下，当 HER 的电流密度达到 10 mA/cm² 时，过电位为 155 mV。随后通过不同的化学方法进行改变以此提升催化性能。加入 NaCl 后提供了更好的离子交互环境，诱发催化剂界面电子活性提升，使得样品的催化性能显著提升。当电流密度为 10 mA/cm²，过电位为 108 mV，Tafel 斜率为 113 mV/dec，同时保持了良好的稳定性。理论计算证实了实验结果，发现镍和铜原子与 P 原子在反应中优异的 *d-p* 轨道协同作用促进了 HER 的发生。无机盐不仅影响产物的大小和形状，而且还能影响产物的性能。可以对未来改良催化剂性能提供研究基础和新的思路。

参考文献:

- [1] DUTTA S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(4): 1148–1156.
- [2] WANG Y, KONG B, ZHAO D, et al. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting[J]. Nano Today, 2017, 15: 26–55.
- [3] WANG Y, CHEN L, MAO Z, et al. Controlled synthesis of single cobalt atom catalysts via a facile one-pot pyrolysis for efficient oxygen reduction and hydrogen evolution reactions[J]. Sci Bull, 2019, 64(15): 1095–1102.
- [4] ZHENG Haiyan. Study on preparation and electrocatalytic properties of transition metal phosphates and their complexes[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [5] MCCRORY C C L, JUNG S, FERRER I M, et al. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(13): 4347–4357.
- [6] MCCRORY C C L, JUNG S, PETERS J C, et al. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(45): 16977–16987.

- [7] WANG Q, LIU Z, ZHAO H, et al. MOF-derived porous Ni₂P nanosheets as novel bifunctional electrocatalysts for the hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(38): 18720–18727.
- [8] GRIGORIEV S A, FATEEV V N, BESSARABOV D G, et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2020, 45(49): 26036–26058.
- [9] XIAO P, SK M A, THIA L, et al. Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(8): 2624–2629.
- [10] POPCZUN E J, READ C G, ROSKE C W, et al. Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(21): 5427–5430.
- [11] SUN S, SUN Y, ZHOU Y, et al. Shifting oxygen charge towards octahedral metal: A way to promote water oxidation on cobalt spinel oxides[J]. *Angew Chem*, 2019, 131(18): 6103–6108.
- [12] LING Y, YANG Z, ZHANG Q, et al. A self-template synthesis of defect-rich WS₂ as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(21): 2631–2634.
- [13] WIRTH S, HARNISCH F, WEINMANN M, et al. Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2012, 126: 225–230.
- [14] XIE L, QU F, LIU Z, et al. *In situ* formation of a 3D core/shell structured Ni₃N@Ni–Bi nanosheet array: An efficient non-noble-metal bifunctional electrocatalyst toward full water splitting under near-neutral conditions[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(17): 7806–7810.
- [15] WU Z, WANG J, XIA K, et al. MoS₂–MoP heterostructured nanosheets on polymer-derived carbon as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(2): 616–622.
- [16] LIU T, LI P, YAO N, et al. CoP-doped MOF-based electrocatalyst for pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *Angew Chem*, 2019, 131(14): 4727–4732.
- [17] FENG L, VRUBEL H, BENSIMON M, et al. Easily-prepared dinickel phosphide (Ni₂P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(13): 5917–5921.
- [18] CAI Z, WU A, YAN H, et al. Hierarchical whisker-on-sheet NiCoP with adjustable surface structure for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(16): 7619–7629.
- [19] HU E, FENG Y, NAI J, et al. Construction of hierarchical Ni–Co–P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(4): 872–880.
- [20] WU L, YU L, ZHANG F, et al. Heterogeneous bimetallic phosphide Ni₂P–Fe₂P as an efficient bifunctional catalyst for water/seawater splitting[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(1): 2006484.
- [21] ZHAO M, ZHOU G, LIU X, et al. One step hydrothermal synthesis of Ni–MoS₂–RGO bifunctional electrocatalysts for HER and OER[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2021, 16(3): 210323.
- [22] KORTE K E, SKRABALAK S E, XIA Y. Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl–or CuCl₂–mediated polyol process[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(4): 437–441.
- [23] ZHOU J, GUO W. Inorganic salt-induced phase control and optical characterization of cadmium sulfide nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(17): 175601.
- [24] XUE Z, SHEN Y, CHU L, et al. NaCl-induced nickel–cobalt inverse spinel structure for boosting hydrogen evolution from ethyl acetate and water[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(4): 1700–1710.
- [25] JAKŠIĆ M M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer–engel theory for bonding in metals and intermetallic phases[J]. *Electrochim Acta*, 1984, 29(11): 1539–1550.
- [26] XIAO C, LI Y, LU X, et al. Bifunctional porous NiFe/NiCo₂O₄/Ni foam electrodes with triple hierarchy and double synergies for efficient whole cell water splitting[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(20): 3515–3523.
- [27] LIU N, LI W, PASTA M, et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage[J]. *Front Phys*, 2014, 9(3): 323–350.
- [28] YU L, ZHANG J, DANG Y, et al. *In situ* growth of Ni₂P–Cu₃P bimetallic phosphide with bicontinuous structure on self-supported NiCu substrate as an efficient hydrogen evolution reaction electrocatalyst[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(8): 6919–6928.
- [29] KUCERNAK A R J, SUNDARAM V N N. Nickel phosphide: The effect of phosphorus content on hydrogen evolution activity and corrosion resistance in acidic medium[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(41): 17435–17445.
- [30] POPCZUN E J, MCKONE J R, READ C G, et al. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(25): 9267–9270.
- [31] MCENANEY J M, CROMPTON J C, CALLEJAS J F, et al. Amorphous molybdenum phosphide nanoparticles for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(16): 4826–4831.
- [32] LUO F, ZHANG Q, YU X, et al. Palladium phosphide as a stable and efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(45): 14862–14867.
- [33] SHI Y, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(6): 1529–1541.
- [34] XIE J, XIN J, CUI G, et al. Vertically aligned oxygen-doped molybdenum disulfide nanosheets grown on carbon cloth realizing robust hydrogen evolution reaction[J]. *Inorg Chem Front*, 2016, 3(9): 1160–1166.
- [35] XU Z, LI Y, PENG S, et al. NaCl-assisted low temperature synthesis of layered Zn–In–S photocatalyst with high visible-light activity for hydrogen evolution[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(8): 3458–3466.
- [36] LIU Y, HUANG B, HU X, et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen doped Mo₂C@C composites as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(7): 3702–3710.
- [37] SUN J, LI H, WANG C, et al. The Effect of residual solvent N, N′-dimethylformamide on the curing reaction and mechanical properties of epoxy and lignin epoxy composites[J]. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217(9): 1065–1073.