

电沉积 NiCu 合金锚定 Co₂P 纳米线调控 电子结构增强的析氢反应

刘文欢, 王康康, 窦嘉阳, 张彤琛, 董社英

(西安建筑科技大学化学与化工学院, 西安 710055)

摘要 发展高效稳定的析氢反应(HER)是实现电解水技术广泛应用于工业的关键. 本文以泡沫镍(NF)为基材, 通过水热-热解-电沉积法合成了具有三维高分散非均相的 HER 催化剂 CuAl@Co₂P/NF. 研究发现, 晶面与非晶面异质结的形成增加了该催化剂自身的活性位点, 各元素之间的协同作用使体系内 Co 原子核外电子重新排布, 降低了对吸附 H⁺ 的吸附能力, 加快了析氢反应过程中的反应动力学. 该催化剂在碱性和酸性介质中均表现出良好的 HER 活性和稳定性, 电流密度为 10 mA/cm² 时的过电势分别为 83 和 27 mV, 尤其在碱性环境下连续工作 72 h 后的电位基本保持不变.

关键词 磷化物; 镍铜合金; 异质结; 电催化; 析氢反应

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240005

Electrodeposited NiCu Alloy Anchored Co₂P Nanowires Enhancing Hydrogen Evolution Reaction by Modulating Electronic Structure

LIU Wenhuan, WANG Kangkang, DOU Jiayang, ZHANG Tongchen, DONG Sheying*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract The development of efficient and stable hydrogen evolution reaction (HER) is the key to realize the widespread industrial application of electrolytic water technology. In this paper, HER catalysts CuAl@Co₂P/NF with three-dimensional highly dispersed non-homogeneous phase were synthesized by hydrothermal-pyrolysis-electrodeposition using nickel foam (NF) as substrate. The formation of heterojunction between crystalline and amorphous surfaces increases the active sites of the catalyst itself, and the synergistic effect between the elements makes the Co atoms in the system rearrange their electrons outside the nucleus, reducing the adsorption capacity for the adsorbed H⁺, and accelerating the reaction kinetics in the process of hydrogen precipitation reaction. The catalyst exhibited favorable HER activity and stability in both alkaline and acidic environments, and the overpotential required to drive a current of 10 mA/cm² was measured at 83 and 27 mV, respectively, while the potential remained essentially unchanged after continuous operation for 72 h in an alkaline environment. This work is informative for the construction of HER catalysts with highly dispersed non-homogeneous phase pairs.

Keywords Phosphide; NiCu Alloy; Heterojunction; Electrocatalysis; Hydrogen evolution reaction

电解水制氢因具有低能耗、无污染等优势逐渐成为最具吸引力的制氢技术^[1]. 但由于碱性介质中析氢反应(HER)动力学缓慢, 导致大规模制氢过程能耗大, 降低了能量转换效率^[2]. 虽然贵金属基材

收稿日期: 2024-01-04. 网络首发日期: 2024-02-22.

联系人简介: 董社英, 女, 博士, 教授, 主要从事纳米复合材料的制备及其光电性能等方面的研究. E-mail: dongsheyings@xauat.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: No. 21575111)和陕西省重点研发计划基金(批准号: 2024GX-YBXM-347)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21575111) and the Key Research and Development Plan Foundation of Shaanxi Province, China(No.2024GX-YBXM-347).

料在 HER 中表现出很好的催化活性,但高成本和不稳定性限制了其大规模应用^[3,4].因此,开发高效、高稳定性、廉价的过渡金属替代贵金属电解水催化剂非常重要.

近年来,各种过渡金属磷化物(TMPs)由于其优异的催化潜力吸引了众多研究者对其进行深入研究,如 FeP, CoP, Ni₂P 和 MoP 等^[5-7].由于自身有限的比表面积、较低的导电性,极大影响了材料本身固有的活性,导致其 HER 活性仍有待提高.催化剂的催化活性可以通过形貌修饰、金属/非金属掺杂和异质界面构建等策略得到提高^[8-10],在这些方法中通过构建异质结构杂化材料的界面工程,不仅可以获得各组分的优势,而且可以使集成的组分表现出协同效应,这被认为是活性增强的有效方法^[11-15].

另一方面,材料自身的耐腐蚀性同样非常重要,通过电沉积使 Cu、Cr 和 W 等^[16-19]与 TMPs 中的金属形成合金复合物可以极大改善 TMPs 中金属的耐腐蚀性.同时,该方法简单、安全、环保,可以使催化剂均匀、快速地沉积在工作电极上,使其相对容易获得一些性能最好的纳米材料^[20].在不破坏 TMPs 自身结构的同时,能够增加复合材料的比表面积和活性位点,通过两界面的协同作用增强材料的 HER 活性.

本文通过水热-低温磷化-电沉积三步法合成了 CuAl@CoP/泡沫镍(NF)的复合催化剂,其中 CuAl 合金不仅可以在介质中增强 CoP 的耐腐蚀性,同时因其较弱的吸附 H 的能力可以中和 Co 自身极强的吸附 H 能力,极大改善在 HER 过程中的吸附与脱附问题,进一步增强了复合材料的 HER 活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]和九水合硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O],分析纯,东光华科技股份有限公司;氢氧化钾(KOH),分析纯,天津市科密化学试剂开发中心;三水合硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O],分析纯,西安海盟实验科技有限公司;尿素(CH₄N₂O)、盐酸(HCl)和硫酸(H₂SO₄),分析纯,国药集团化学试剂陕西有限公司;次磷酸钠(NaH₂PO₂),分析纯,上海吉至生化科技有限公司;氟化铵(FNH₄),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;泡沫镍(NF),分析纯,天津艾维信化工科技有限公司.

CHI 660B 型辰华电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国 Zeiss 公司);FEI Talos F200x 型透射电子显微镜(TEM,美国 FEI 公司);Thermo Scientific ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技有限公司);Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司).

1.2 电催化剂的制备

1.2.1 泡沫镍的前处理 将 4 cm×2 cm 的泡沫镍依次浸泡在 3 mol/L 盐酸、无水乙醇和去离子水中进行超声处理 15 min 以去除表面杂质,然后放入 60 °C 的真空干燥箱干燥 8 h,备用.

1.2.2 CoOH/NF 和 Co₂P/NF 的制备 参照文献[21]的方法.将 582 mg Co(NO₃)₃·6H₂O, 721 mg CH₄N₂O 和 74 mg NH₄F 依次溶解于 60 mL 去离子水中,然后转入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜内,并加入处理过的泡沫镍.在 120 °C 中保存 6 h,待反应结束后降至室温,使用去离子水清洗 3 次后放入 60 °C 真空干燥箱中 12 h,将所得到的 CoOH/NF 与 400 mg NaH₂PO₂ 分别装入磁舟内,样品处于管式炉石英管中间,NaH₂PO₂ 处于石英管上游,在 300 °C (升温速率为 2 °C/min)保温 2 h,得到 Co₂P/NF.

1.2.3 CuAl@Co₂P/NF 的制备 将 948 mg Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 750 mg Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 80 mL 去离子水中制成电解液,用硼酸调节 pH 至 4 左右.使用传统三电极,以 Co₂P/NF 为工作电极、石墨棒为对电极,饱和甘汞电极为参比电极在 -1 V 恒压下电沉积 300 s,随后用去离子水和乙醇清洗数次,然后放入 60 °C 真空干燥箱中 12 h,得到 CuAl@Co₂P/NF.为了探究 Cu/Al 比例对 CuAl/Co₂P/NF 催化性能的影响,分别制备了 Cu/Al 摩尔比为 1:1.5, 1.5:1, 1:2 和 2:1 的样品作为对照组.

1.3 电化学性能测试

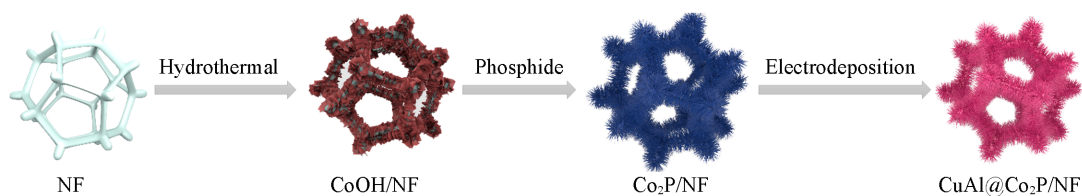
所有电化学性能测试均在室温下进行.采用三电极体系(以饱和甘汞电极为参比电极,碳棒为对电极,负载电催化剂的泡沫镍为工作电极),在酸性溶液(N₂气饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄)和碱性溶液(N₂

气饱和的 1 mol/L KOH)中测试了电催化HER活性. 极化曲线(LSV)测试时的扫描速率为0.005 V/s, 内电阻(IR)补偿为90%, 所得的LSV数据根据能斯特方程 $E(vs. RHE)=E(vs. SCE)+0.2415+0.059pH$ 校准为可逆氢电极电势(*vs. RHE*); 电化学阻抗谱(EIS)检测时的起始电压设为0.5 V, 扫描频率设为 $10^5\sim 10^{-2}$ Hz, 振幅设为0.005 V; 催化剂的稳定性采用恒电位计时电流法(*i-t*)测试.

2 结果与讨论

2.1 CuAl@Co₂P/NF的合成与结构形貌表征

CuAl@Co₂P/NF由三步法合成(Scheme 1). 首先, 采用水热法在NF上合成CoOH纳米片, 然后, 在低温磷化过程中自发形成光滑的Co₂P纳米针[图1(A)和(B)], 在第三步的电沉积反应后光滑的纳米针表面沉积了粗糙的CuAl颗粒[图2(A)和(B)], 增大了CuAl@Co₂P/NF的比表面积, 进一步增强了电催化性能, CuAl@Co₂P/NF整体呈垂直有序的海胆状, 并均匀分布在NF表面[图2(C)], 这样可以极大增加催化剂与电解质的接触面积, 且有利于生成气体的排出. 由能量色散能谱(EDS)图可见, 电催化材



Scheme 1 Flow chart of CuAl@Co₂P/NF catalyst preparation

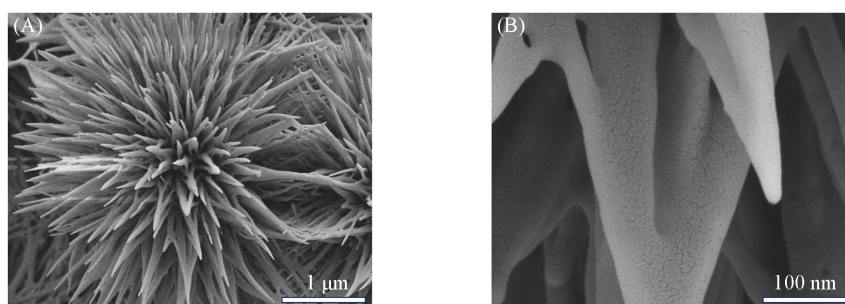


Fig. 1 SEM images of Co₂P/NF sample

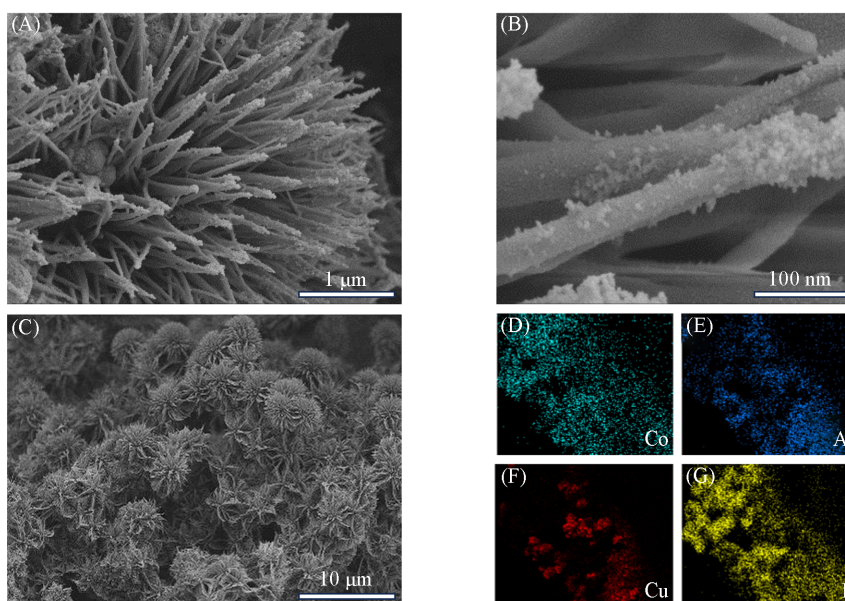


Fig. 2 SEM images(A—C) and EDS elemental mappings(D—G) of CuAl@Co₂P/NF sample

料中存在 Co, P, Cu 和 Al 元素[图 2(D)~(G)], 其中, Co 和 P 在材料中均匀分布, Cu 和 Al 主要分布在材料表面, 没有发生团聚现象, 这对材料发挥催化性能起到积极作用.

CuAl@Co₂P/NF 的 TEM 照片进一步证明颗粒状 CuAl 均匀分布在 Co₂P 的表面[图 3(A)], CuAl@Co₂P/NF 的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片展示了多个边界明显的异质界面[图 3(B)], 其中, 0.19 和 0.22 nm 晶格间距分别对应于 Co₂P 的(201)和(112)晶面; 0.23 nm 对应于 Cu 的(111)晶面, 验证了 CuAl@Co₂P/NF 的形成. 由图 3(B)的局部放大图可以清晰看到, AlCu₃ 以及其它氧化物和氢氧化物与 Co₂P(112)晶面形成晶面与非晶面的异质界面, 这可能会影响电子分布, 并提供丰富的活性位点来锚定反应中间体^[22-24].

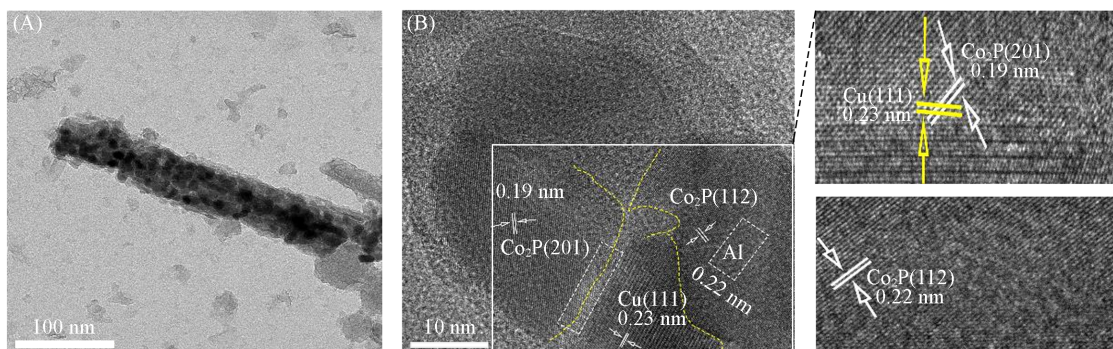


Fig. 3 TEM image(A) and HRTEM image at an interfacial area(B) of CuAl@Co₂P/NF

对 CuAl@Co₂P/NF 的晶体相进行了 XRD 表征. 由图 4 可见, 除了来自 Ni 金属基底的强信号外, 还显示出与 Co₂P 相(PDF#97-062-4592)、Cu 相(PDF#97-005-3755)和 AlCu₃ 相(PDF#97-018-5891)的晶体特征相对应的特定衍射峰. 因金属大原子的加入导致晶格常数减少, 使 2θ 值发生负偏移^[25], 导致了 Co₂P 相(PDF#97-062-4592)的所有衍射峰均发生负偏移, 同时, 也表明非晶态的合金已掺入 Co₂P 晶格中. 此外, Cu 和 Al 加入 Co-P 晶格平面会导致晶格受到一定程度的压缩, 并带有一些缺陷位点会改变表面电子结构, 将有利于电催化反应^[26-28].

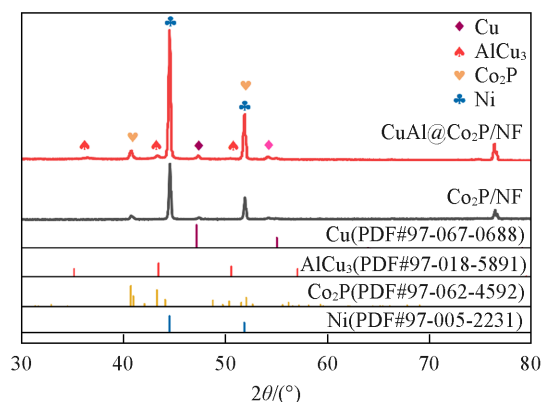


Fig. 4 XRD patterns of CuAl@Co₂P/NF and Co₂P/NF

对 CuAl@Co₂P/NF 进行了 XPS 表征(图 5), 以确定催化剂的元素组成和表面化学状态. 图 5(A)为 CuAl@Co₂P/NF 催化剂的 XPS 全谱图, 可见, 样品中有 Cu, Al, Co, P 和 O 元素, 其中, O 可能是在空气中氧化所致. 由图 5(C)可见, 位于 129.39 和 130.21 eV 处的峰分别归属于 P_{2p3/2} 和 P_{2p1/2}, 此外, 在 134.39 eV 处出现了一个额外的峰, 这是由于磷在空气中部分氧化而形成的 P—O 键^[29]. 由图 5(B)可见, 781.4 eV(Co_{2p3/2})和 797.8 eV(Co_{2p1/2})处出现的拟合峰归属于 Co—P 键, 803.7 和 787.2 eV 处的峰为卫星峰, 775.6 eV 处的峰归属于 Co²⁺^[30]. 由图 5(D)可见, 932.2 和 952.2 eV 处的峰分别归属于 Cu_{2p2/3} 和 Cu_{2p1/2}, 942.9 eV 处的峰为卫星峰, 说明样品在 934.3 和 935.8 eV 处存在 Cu⁰ 和 Cu⁺. 由图 5(E)可见, 74.4 eV 处的峰归属于铝的氧化物, 71.9 和 77.7 eV 处的峰分别归属于 Al—Al 键和 Al³⁺ 的拟合峰, 而出现 Ni_{3p} 峰是因为 Al 在样品中含量很少, 受 NF 基底的影响所致. CuAl@Co₂P/NF 的 P_{2p} 和 Co_{2p} 的结合能与原始 CoP/NF 的结合能均向更低方向移动, 而 Cu_{2p} 与 Al_{2p} 结合能均比文献[31, 32]报道的结合能发生了正偏移, 表明 Cu 和 Al 的引入改变了 Co 的电子结构, 降低 Co 的核外电子云密度, 促进 H* 在带正电荷 Co 位点的吸附, 而电子云密度增加的 Cu 和 Al 位点可以调节水解离和 OH*/H* 吸附所需的能量来改善 HER 性能^[33-35]. 此外, CuAl 合金的加入可以使样品中 P 的负电荷低于 Co₂P/NF, 从而缓解 P 活性位点较高的 H* 吸附能^[36].

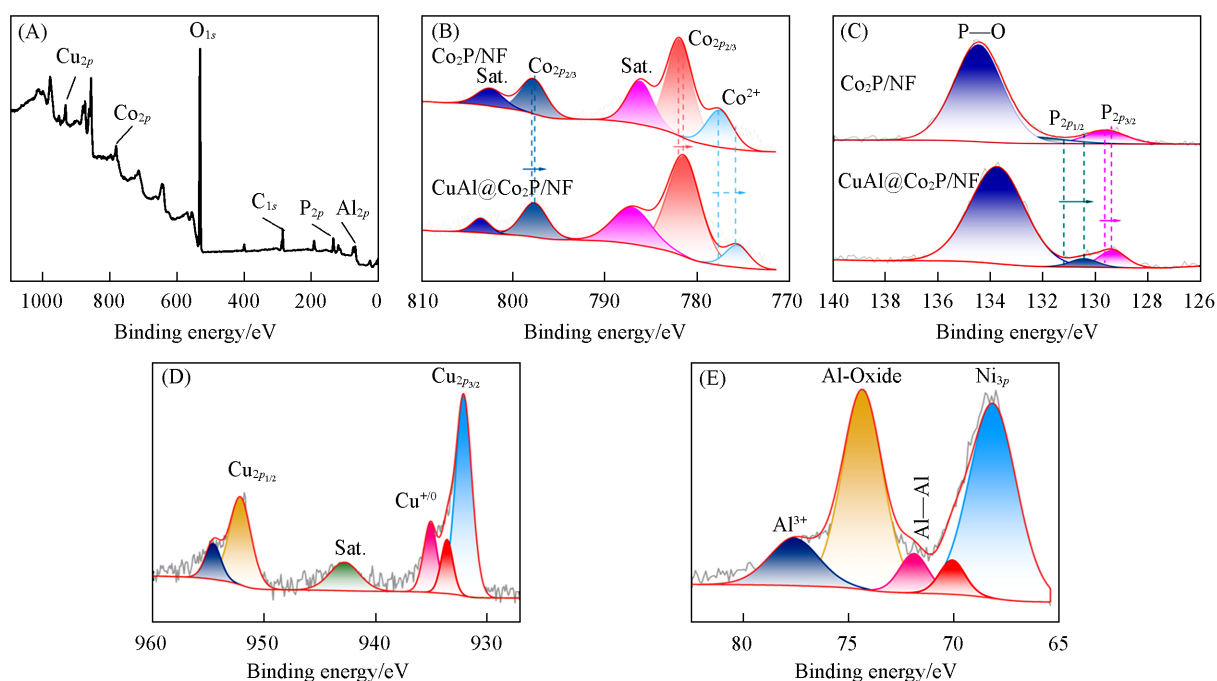


Fig. 5 XPS spectra of survey scan(A), Cu_{2p} (D) and Al_{2p} (E) of $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$, XPS spectra of Co_{2p} (B) and P_{2p} (C) of $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ and $\text{Co}_2\text{P/NF}$

2.2 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 的电化学性能

在酸性 (0.5 mol/L H_2SO_4) 和碱性 (1.0 mol/L KOH) 电解质溶液中, 使用三电极体系测定了 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 的电催化 HER 性能, 不同 Cu/Al 摩尔比的 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 和 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ 作为对照组. 图 6(A) 和 (D) 显示了扫描速率为 5 mV/s 经 IR 补偿校正的 LSV 的测量结果. 由图 6(A) 可见, 在碱性介质中 Cu/Al 摩尔比为 1:1.5 时, 其表现出最佳的 HER 活性, 驱动 10 mA/cm² 的电流仅需 27 mV 的过电位, 低于对照样品的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Al@Co}_2\text{P/NF}$ (30 mV), $\text{CuAl}_2\text@Co}_2\text{P/NF}$ (92 mV) 和 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ (110 mV), 略高于 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ (16 mV), 但在高电流密度下, $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 的活性明显高于 $\text{Cu}_{1.5}\text{Al@Co}_2\text{P/NF}$, 可能的原因是, 在高电流密度下铝氧化物和氢氧化物的生成增加了材料本身的活性位点, 增强了材料自身的 HER 活性, 但过多铝的加入及其氧化物和氢氧化物的生成无疑会使材料自身的电阻增大, 使材料本征活性降低. 由图 6(D) 可见, 在酸性条件下, $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 表现出最优异的催化活性, 在电流密度 10 mA/cm² 下的过电位为 83 mV, 低于其它样品 [$\text{Cu}_{1.5}\text{Al@Co}_2\text{P/NF}$ (87 mV), $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ (86 mV), $\text{CuAl}_2\text@Co}_2\text{P/NF}$ (101 mV) 和 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ (178 mV)], 且 $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 在高电位下同样具有较好的 HER 性能.

为了研究所有材料反应的电动力学, 根据记录的 LSV 曲线拟合得到 Tafel 斜率 [图 6(B) 和 (E)], 由图 6(B) 可见, 在碱性电解质中, $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 的 Tafel 斜率最小, 表明其具有优异的反应动力学. $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 的塔菲尔斜率为 85.5 mV/dec, 低于对照样品 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ (96.4 mV/dec), $\text{Cu}_{1.5}\text{Al@Co}_2\text{P/NF}$ (85.8 mV/dec), $\text{CuAl}_2\text@Co}_2\text{P/NF}$ (102.2 mV/dec) 和 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ (120.3 mV/dec). 由图 6(E) 可见, 在酸性电解质中, $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 具有最低的塔菲尔斜率 (58.7 mV/dec), 低于其它样品 [$\text{Cu}_{1.5}\text{Al@Co}_2\text{P/NF}$ (68.4 mV/dec), $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ (72.8 mV/dec), $\text{CuAl}_2\text@Co}_2\text{P/NF}$ (76.8 mV/dec) 和 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ (146.6 mV/dec)], 表明 $\text{CuAl}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 在酸性电解质中具有最优异的反应动力学. 5 种电极的 Tafel 斜率值大多在 30~150 mV/dec 范围内, 可以判断电极上发生的析氢反应主要通过 Volmer-Heyrovsky 机理进行, 速率控制步骤为电化学脱附步骤, 且电极材料 $\text{AlCu}_{1.5}\text@Co}_2\text{P/NF}$ 的 Tafel 斜率远小于 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ 电极, 说明加入 CuAl 合金有利于 H^* 在电极表面的脱附, 能有效提高电极的催化活性.

此外, 利用 EIS 研究了电极-电解质界面间的电荷转移电阻 (R_{ct}). 将记录的数据绘制为 Nyquist 图, 如图 6(C) 和 (F) 所示. 通常, Nyquist 图中圆弧半径越小, 表明越有利于电子的传输, 在碱性溶液中,

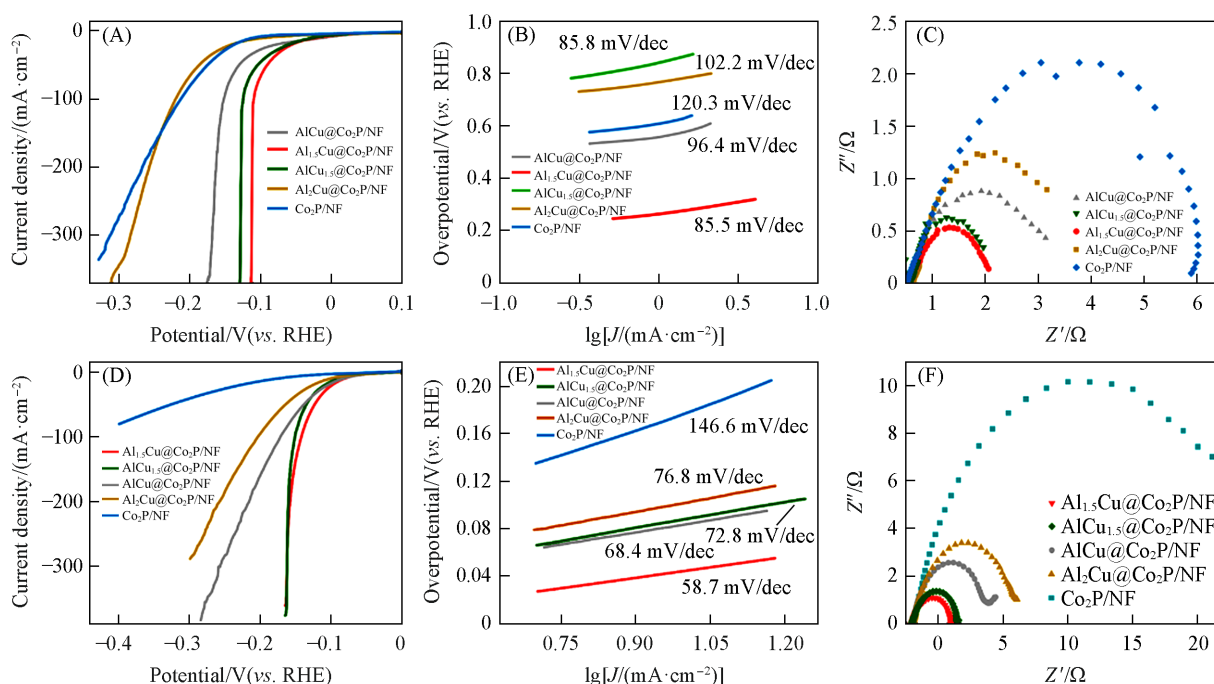


Fig. 6 LSV curves(A, D), corresponding Tafel plots(B, E) and electrochemical impedance spectra(C, F) of different catalysts at an overpotential of 100 mV of catalysts in 1 mol/L KOH alkaline electrolyte saturated with N₂(A—C) and 0.5 mol/L H₂SO₄ acidic electrolyte(D—F)

CuAl_{1.5}@Co₂P/NF 表现出最优异的反应动力学[图 6(C)], 同样在酸性溶液中 CuAl_{1.5}@Co₂P/NF 也具有最优异的反应动力学[图 6(F)], 这也与 LSV 和 Tafel 的结果一致, 共同验证了材料自身优异的 HER 活性。

催化剂的电化学活性表面积(ECSA)是有效催化的关键因素之一^[37,38]. 通过循环伏安(CV)曲线测定了 CuAl@Co₂P/NF 和对照材料的双层电容(Cdl)的 ECSA(图 7 和图 8). 由图 8(F)可见, 在碱性溶液中

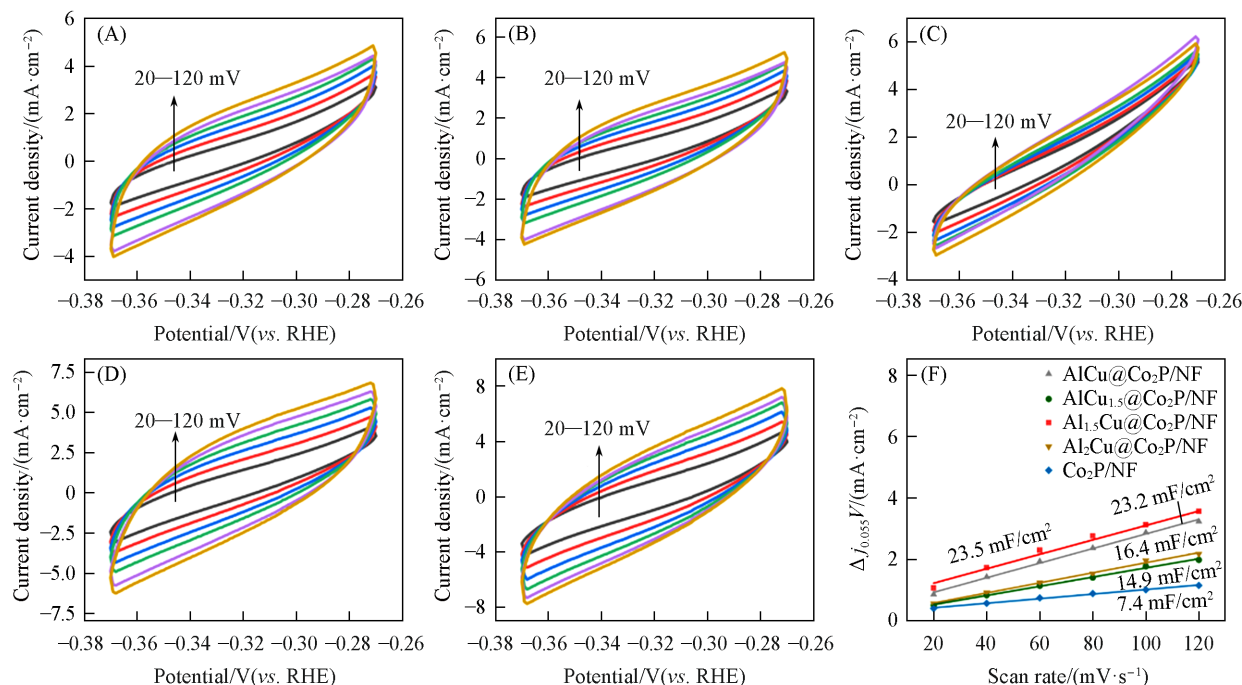


Fig. 7 CV plots of AlCu@Co₂P/NF(A), Al₂Cu@Co₂P/NF(B), Co₂P/NF(C), AlCu_{1.5}@Co₂P/NF(D) and Al_{1.5}Cu@Co₂P/NF(E) with different sweep speeds in the voltage range of -0.27—-0.37 V and corresponding Cdl(F) in 0.5 mol/L H₂SO₄

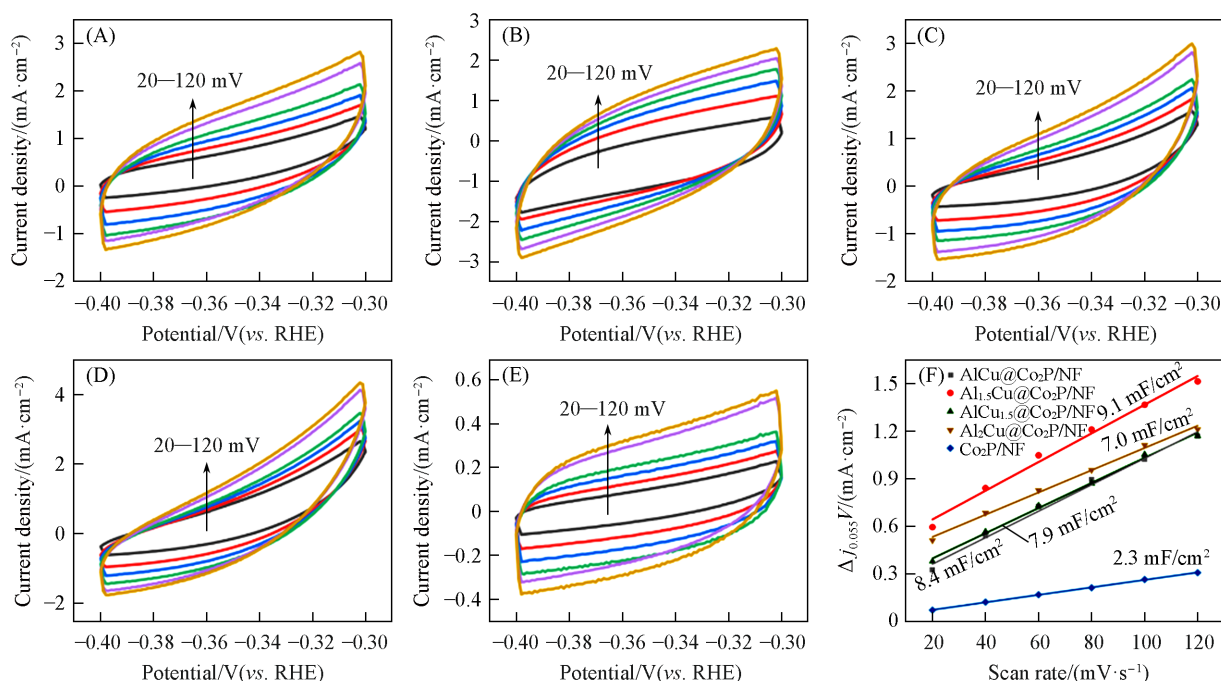


Fig. 8 CV plots of AlCu@Co₂P/NF(A), Al_{1.5}Cu@Co₂P/NF(B), AlCu_{1.5}@Co₂P/NF(C), Al₂Cu@Co₂P/NF(D) and Co₂P/NF(E) with different sweep speeds in the voltage range of -0.3—0.4 V and corresponding Cdl(F) in 1 mol/L KOH

CuAl_{1.5}@Co₂P/NF的Cdl值(9.1 mF/cm²)比其它样品[CuAl@Co₂P/NF(8.4 mF/cm²), Cu_{1.5}Al@Co₂P/NF(7.9 mF/cm²), CuAl₂@Co₂P/NF(7.0 mF/cm²)和Co₂P/NF(2.3 mF/cm²)]大。由图7(F)可见,在酸性溶液中,CuAl_{1.5}@Co₂P/NF同样具有最大的Cdl值(23.5 mF/cm²)[Cu_{1.5}Al@Co₂P/NF(14.9 mF/cm²), CuAl@Co₂P/NF(23.2 mF/cm²), CuAl₂@Co₂P/NF(16.4 mF/cm²)和Co₂P/NF(7.4 mF/cm²)]. Cdl最大,表示该材料具有更多的比表面积,CuAl合金负载在Co₂P表面增加了材料表面的粗糙度,同时通过Co₂P的集成细化了异质界面,从而增加了催化活性表面积。

稳定性同样是评估催化剂HER活性的一个重要依据。将CuAl@Co₂P/NF作为工作电极放置在0.5 mol/L H₂SO₄和1 mol/L KOH溶液中,分别施加0.387和1.097 V的恒定电压,通过电流密度的变化来评估催化剂的稳定性。由图9(A)得知,在酸性介质中电流密度呈先上升后下降的趋势,这是因为在开始施加电压时,催化剂的表面由于电流的作用生成了更多的氧化物,而这些氧化物有利于HER反应;下降的原因是在酸性条件下磷化物不稳定,与硫酸反应使部分磷化物脱落导致电流密度降低。在碱性环境中经过72 h的稳定性测试,电流密度仅下降2.2 mA/cm²[图9(B)],经长时间反应部分催化剂从NF表面脱落是电流密度下降的主要原因。由图9(C)可见,CuAl@Co₂P/NF经过72 h的稳定性测试

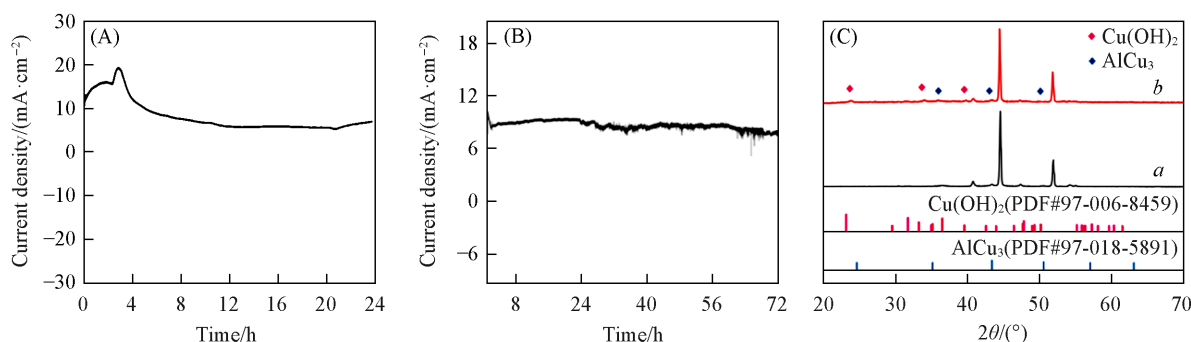
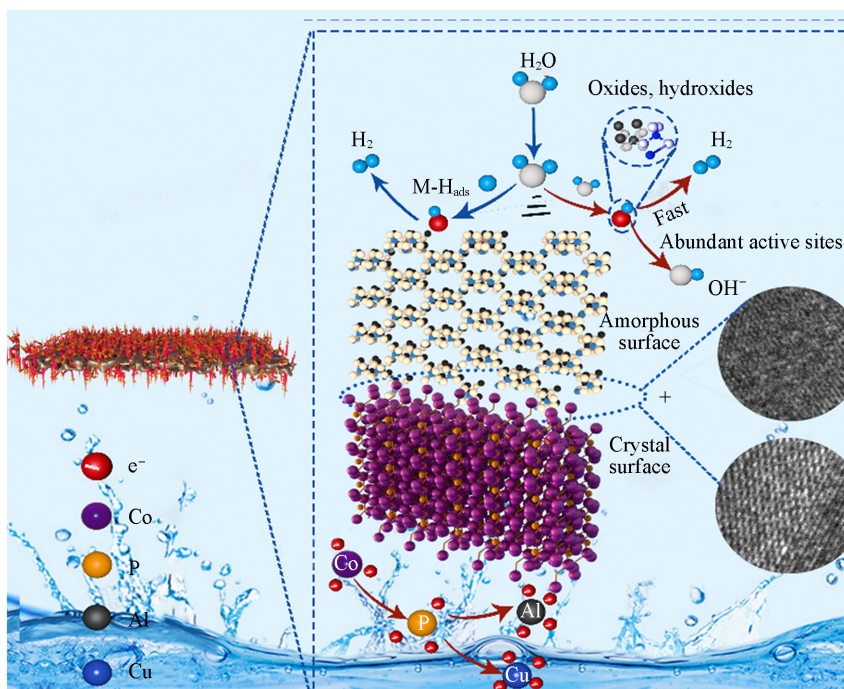


Fig. 9 Current density-time curves of CuAl@Co₂P/NF in 0.5 mol/L H₂SO₄(A) and 1 mol/L KOH(B) at 10 mA/cm², XRD patterns(C) of CuAl@Co₂P/NF before(a) and after(b) the reaction

后,除了Cu转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,其它物质的特征峰基本没有发生改变,表明 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 具有很强的稳定性.

2.3 催化机理

通常,在酸碱介质中析氢反应分两个步骤进行,首先,水吸附在催化剂表面并发生解离Volmer步骤,随后发生水解离Heyrovsky步骤(Scheme 2),或两个相邻的吸附氢直接耦合生成 H_2 (Tafel)步骤,从图6(B)和(C)可见,催化剂在酸碱介质中的塔菲尔斜率分别为58.7和85.5 mV/dec,说明该催化剂属于Volmer-Heyrovsky机制.一方面,Cu和Al在空气中氧化形成氧化物和氢氧化物,为碱性HER提供更加丰富的活性位点,这是 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 在碱性条件下发挥优异的HER活性的重要原因.其次,在CuAl合金与 Co_2P 两界面形成多种异质界面,尤其是晶面与非晶面异质界面的形成,与晶态催化剂相比,非晶态催化剂具有丰富的缺陷和柔性结构,从而具有更高的固有活性^[39].非晶的CuAl合金与结晶 Co_2P 两者形成的晶面与非晶面异质结不仅继承了CuAl丰富的活性位点,而且兼顾了 Co_2P 较高的导电能力,这也是该体系发挥优异的HER的重要原因.另一方面,在 $\text{Co}_2\text{P/NF}$ 体系中,电子从电子充分填充的P作为电子供体转移到Co位点,当Al和Cu的引入代替了部分Co,就会使部分电子被Al和Cu所得到,从而重构Co位点的核外电子排布,导致Co的核外电子变稀疏,减弱Co位点对 H^+ 的吸附能力,进一步优化体系内对HER反应中间体的吸附与脱附能力,用来增强 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 的HER活性.总之,在 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 体系中,通过Co, P, Al和Cu的协同作用,活性位点的增加以及体系内元素的电子结构的优化是 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 发挥良好HER活性的主要原因.



Scheme 2 Hydrogen evolution mechanism diagram of $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$

3 结 论

通过三步法在泡沫镍上合成 $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 电催化剂,该催化剂在酸性和碱性介质中驱动 10 mA/cm^2 的电流密度分别仅需27和83 mV的过电位,特别在碱性电解质中, 350 mA/cm^2 电流密度的过电位仅需119 mV,并且在 10 mA/cm^2 的电流密度负载下可以稳定运行72 h,电流衰减可忽略不计.结果表明, $\text{CuAl@Co}_2\text{P/NF}$ 具有优异的HER活性主要归因于泡沫镍提供了良好的导电基底;均匀有序的纳米针结构为催化剂反应提供了保障;其次,合金的加入与 Co_2P 形成的晶体与非晶异质结不仅提升了催化剂的活性位点,而且对Co的核外电子进行了调控,优化了体系内对HER反应中间体的吸附和脱

附能力,从根本上提升了CuAl@Co₂P/NF的本征HER活性. 研究结果对构建高分散非均相的HER催化剂具有一定的参考意义.

参 考 文 献

- [1] Wu Y. Q., Liu S. M., Jin S. J., Yan Y. Q., Wang C., Chen L. H., Su B. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(8), 2483—2492 (武亚强, 刘思明, 金顺敬, 严永情, 王朝, 陈丽华, 苏宝连. 高等学校化学学报, **2021**, 42(8), 2483—2492)
- [2] Mahmood N., Yao Y., Zhang J. W., Pan L., Zhang X. W., Zou J. J., *Adv. Sci.*, **2018**, 5(2), 1700464
- [3] Zhou J., Yu L., Zhu Q., Huang C., Yu Y., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(30), 18118—18125
- [4] Zhang K. X., Liang X., Wang L., Wang, L., Sun K., Wang Y., Xie, Z., Wu Q. N., Bai X. Y., Hamdy M. S., Chen H., Zou X. X., *Nano Research Energy*, **2022**, 1(3), e9120032
- [5] Ma S., Yang P., Chen J., Chen J., Wu Z., Li X., Zhang H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 642, 604—611
- [6] Yusuf B. A., Xia C., Xie M., Yaseen W., Xie J., Xu Y., *J. Electroanalytical Chem.*, **2022**, 921, 116643
- [7] Wang Z. M., Meng C., Yu R. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(11), 20220544(王祖民, 孟程, 于然波. 高等学校化学学报, **2022**, 43(11), 20220544)
- [8] Wang M., Zhang L., He Y., Zhu H., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(9), 5320—5363
- [9] Thiyagarajan D., Thirumurugan A., Lee B. K., *J. Alloys Compd.*, **2023**, 936, 168340
- [10] Nomellini C., Polo A., Mesa C. A., Pastor E., Marra G., Grigioni I., Selli E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(45), 52436—52447
- [11] Zhao R., Li Q., Jiang X., Huang S., Fu G., Lee J. M., *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(3), 1033—1059
- [12] Zheng D., Yu L., Liu W., Dai X., Niu X., Fu W., Cao X., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2021**, 2(6), 100443
- [13] Park K. R., Tran D. T., Nguyen T. T., Kim N. H., Lee J. H., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 422, 130048
- [14] Guo Y., Tang J., Qian H., Wang Z., Yamauchi Y., *Chem. Mater.*, **2017**, 29(13), 5566—5573
- [15] Chen S., Qi Y., Hisatomi T., Ding Q., Asai T., Li Z., Li, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, 46(39), 8498—8501
- [16] Viennot S., Dalard F., Lissac M., Grosgeat B., *Eur. J. Oral Sci.*, **2010**, 113(1), 90—95
- [17] Karumuthil S. C., Singh A. K., Prasad B. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, 49, 658—667
- [18] Zhou Q., Song G., Zou J., Luo S., Meng A., Li Z., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, 48(42), 15921—15933
- [19] You B., Liu X., Hu G., Gul S., Yano J., Jiang D. E., Sun Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(35), 12283—12290
- [20] Kandel M. R., Pan U. N., Paudel D. R., Dhakal P. P., Kim N. H., Lee J. H., *Compos. Part B: Eng.*, **2022**, 239, 10992
- [21] Men Y., Li P., Yang F., Cheng G., Chen S., Luo W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 253, 21—27
- [22] Lv J., Wang L., Li R., Zhang K., Zhao D., Li Y., Wang G., *ACS Catalysis*, **2021**, 11(23), 14338—14351
- [23] Che Q., Li Q., Tan Y., Chen X., Xu X., Chen Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 246, 337—348
- [24] Wu L., Yu L., Zhang F., McElhenny B., Luo D., Karim A., Ren Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(1), 2006484
- [25] Pan Y., Sun K., Lin Y., Cao X., Cheng Y., Liu S., Li Y., *Nano Energy*, **2019**, 56, 411—419
- [26] Guan C., Xiao W., Wu H., Liu X., Zang W., Zhang H., Wang J., *Nano Energy*, **2018**, 48, 73—80
- [27] Wu R., Xiao B., Gao Q., Wu R., Xiao B., Gao Q., Zheng Y. R., Zheng X. H., Zhu J. F., Gao M. R., Yu S. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 130(47), 15671—15675
- [28] Ghising R. B., Pan U. N., Paudel D. R., Kandel M. R., Kim N. H., Lee J. H., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(31), 16457—16467
- [29] Jang K., Yoon H., Hyoung J. S., Pratama D. S. A., Lee C. W., Kim D. W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, 341, 123327
- [30] Wang Y., Du Y., Fu Z., Ren J., Fu Y., Wang L., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(30), 16071—16079
- [31] Liu P., Hensen E. J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(38), 14032—14035
- [32] Bolli E., Kaciulis S., Mezzi A., *Surf. Interface Anal.*, **2023**, 55(6/7), 466—473
- [33] Wang C., Qi L., *ACS Mater. Lett.*, **2021**, 3(12), 1695—1701
- [34] Song Y., Cheng J., Liu J., Ye Q., Gao X., Lu J., Cheng Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 298, 120488
- [35] Qu M., Jiang Y., Yang M., Liu S., Guo Q., Shen W., Li M., He R., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, 263, 118324
- [36] Li Q., Mao D., Li D., Dong H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(43), 29400—29407
- [37] Ma L., Shen X., Zhou H., Zhu G., Ji Z., Chen K., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(10), 5337—5343
- [38] Rui K., Zhao G. Q., Lao M. M., Cui P. X., Zheng X. H., Zheng X. B., Zhu J. X., Wei H., Dou S. X., Sun W. P., *Nano Lett.*, **2019**, 19(12), 8447—8453
- [39] Anantharaj S., Noda S., *Small*, **2020**, 16(2), 1905779

(Ed.: Y, K, S)