

# 二元金属 Ni-Fe 磷化物制备和电催化性能研究

李银成,林介本,苏宝玺,申文  
(闽南科技学院 通识教育学院,福建 泉州 362000)

**摘要:**使用硫酸镍、硝酸亚铁、次亚磷酸钠和柠檬酸钠在泡沫镍为载体的基底上,采用电沉积方法制备出 Ni-Fe 磷化物电催化剂,通过 SEM 测试表征催化剂的结构及形貌,使用 EDS 能谱仪对样品表面的元素分布,并通过电化学测试催化剂的析氧和析氢及催化活性等参数.结果表明:在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, Ni-Fe 磷化物过电位为 232 mV,在 -10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下过电位为 162 mV; Ni-Fe 磷化物的催化活性面积(Cdl)为 30.7 mF/cm<sup>2</sup>,相较于 Ni 磷化物和 Fe 磷化物的过电位及活性催化面积均有所提升.

**关键词:**催化剂;过电位;电化学活性;Ni-Fe 磷化物

**中图分类号:** O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-8513(2024)03-0320-05

过渡金属催化剂与铂等贵金属催化剂相比具有高活性、高稳定性、良好的导电性等优势,因此被认为是一种性能优良的水分解催化剂,具有很大的商业化前景<sup>[1-2]</sup>.

电解水的过程包括在阴极发生的析氢反应(HER)以及在阳极发生的析氧反应(OER).对于析氧反应(OER)和析氢反应(HER)来讲,电催化剂的活性主要取决于电催化剂导电特性、暴露活性位点数量和活性位点的本征活性<sup>[3-4]</sup>.近年来,过渡金属磷化物由于其暴露的表面、高载流子迁移率、短电荷传输距离的优点而广泛应用于电催化剂中.然而 Ni 磷化物主要依靠增加活性位点和较高的双电层活性面积,来降低过电位进而提高催化活性;而 Fe 磷化物主要通过改善反应动力学,来降低塔菲尔斜率,加强电极材料的导电性.研究表明,通过多元过渡金属共同协同作用的结果不仅可以提高催化剂的电催化活性,而且可以增强其电化学稳定性.如 Sargent 与张波等<sup>[5-8]</sup>开发了 NiMo 二元催化剂,相对普通的 Ni 电极,有 17 倍以上的性能提升.此外,研究还发现非 3d 高化合价的金属 W 元素可以很好地调控 3d 金属元素,获得对中间体合适的吸附能,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,获得了过电势为 191 mV

的 FeW 催化剂.任志峰教授等<sup>[9-10]</sup>在 2018 年作了关于一种在泡沫镍(NF)基底上生长的混合 MnFe 双功能催化剂的研究,这种双功能催化剂在碱性介质中具有优异的 HER 和 OER 催化活性,在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的 HER 反应过电位为 0.014 V, OER 反应的过电位为 0.288 V.可以看出,综合利用 Ni 磷化物的高活性位点和较高的比表面积、Fe 磷化物良好的分子动力学和电学特性,为进一步提高金属磷化物催化活性提供了可能.

基于上述讨论,本文结合 Ni 磷化物的高活性位点和较高的比表面积、Fe 磷化物良好的分子动力学和电学特性,在自支架泡沫镍上采用一步电化学沉积的方法成功合成 NiFe 磷化物电催化剂并研究了催化剂的结构与形貌、电化学活性.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

**试剂** 本文所用的试剂没有明确指出均为分析纯,其中硫酸镍(AR, 99.9%)、次亚磷酸钠(AR, 99.9%)、柠檬酸钠(AR, 99.9%)、氢氧化钾(AR, 95%)购自上海麦克林生化科技有限公司.硝酸亚铁(AR, 99.9%)购自上海凌峰化学试剂有限公司,

**收稿日期:** 2023-07-26.

**基金项目:** 泉州芯谷半导体现代产业学院项目(MKCYXY-2023-01);半导体照明与光伏应用创新团队(MKKYTD202301);福建高校杰出青年科研人才培养计划(闽教科[2018]47号).

**作者简介:** 李银成(1987-),男,硕士,讲师.主要从事新型光(电)催化材料和钙钛矿太阳能电池研究.

无水乙醇(AR,99.9%)购自杭州高晶精细化工有限公司,丙酮(AR,98%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,泡沫镍(比表面积为1mm)购自苏州佳士德泡沫金属有限公司。

表征仪器 电化学工作站(CHI660E)购自于上海辰华仪器有限公司,氙灯(CEL-HXF300)购自于北京中教金源科技有限公司,场发射扫描电子显微镜(Sigma 300)购自于德国 Zeiss 公司。

### 1.2 基底泡沫镍的预处理及 Ni-Fe 磷化物催化剂

基底泡沫镍的预处理:将泡沫镍浸泡在丙酮溶液中 15 min,使用去离子水冲洗后再用超声波清洗 10 min;然后将泡沫镍浸泡在稀盐酸(3 mol/L)中 15 min,继续使用去离子水冲洗,随后使用超声波清洗 10 min;随后使用氮气枪将泡沫镍吹扫干净,放入 60 °C 的真空干燥箱,烘干后的泡沫镍放入真空干燥器备用储存。

Ni-Fe 磷化物催化剂(Ni-Fe phosphide)的制备:取 0.02 mol/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 mol/L  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 0.025 mol/L  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  并溶解于 100 mL 去离子水中最后采用三电极体系,其中工作电极为泡沫镍(NF),对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。泡沫镍没入电沉积液面以下 1 cm,保证了 1  $\text{cm}^2$  的工作面积。在电化学工作站软件中选择恒流模式设置(multi-current steps parameters),设置 60  $\text{mA}/\text{cm}^2$  恒定电流密度,电沉积时间为 3 600s。待电沉积结束后,将样品用去离子水进行冲洗,使用氮气枪吹扫干净后置于真空干燥箱中,在 80 °C 温度下干燥 6 h。干燥后的样品放入样品瓶,随后置入真空干燥器内保存。

### 1.3 结构形貌及电化学性能测试

样品的结构与形貌表征使用蔡司 Sigma 300 扫描电镜对泡沫镍表面进行微观拍摄。测试时,导电胶将泡沫镍样品(2 mm × 5 mm)固定于样品台上,使

用肖特基场发射电子枪、0.02 ~ 30 kV 加速电压、3 pA ~ 20 nA 探针束流进行不同放大倍数下的扫描。同时仪器配有能谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer,EDS),能够进行表面微区成分元素种类和含量分析。

电化学性能测试使用上海辰华公司的三电极工作体系 CHI 660E 型电化学工作站,测试电解液为 1 mol/L KOH 溶液。其中电化学阻抗谱(EIS)测试频率范围为 0.1 Hz ~ 10 kHz,偏压 0.5 V;循环伏安法(CV)测试扫描速度为 10、20、40、60 和 80  $\text{mV}/\text{s}$ ;线性扫描伏安法(LSV)测试 pH 值取 14。三电极体系下测得的电化学活性曲线,均通过下述公式转换为可逆氢电极:

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{SCE}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.242 \quad (1)$$

其中, $V_{\text{RHE}}$ 为相对于 RHE 条件下的电压; $V_{\text{SCE}}$ 为相对于 SCE 条件下的电压。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni-P、Fe-P、Ni-Fe-P 电催化剂的结构形貌特征

图 1 为 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物结构形貌,图 2 和图 3 为 Ni-Fe 磷化物的元素分布及 XRD 图。从图 1 可以看出泡沫镍支架被一层均匀的金属层包裹,且表面是由均匀的细长型小颗粒覆盖。而 Ni 的磷化物较为松散,颗粒为嵌入式,Fe 的磷化物则十分致密紧实的覆盖在泡沫镍支架上。二元金属 Ni-Fe 磷化物成功的结合了二者得优点,不仅在材料表面具有有利于溶液及气体流通的通道,而且整体结构均匀有序。通过图 2 的扫描电镜图,可以观察到 Fe、Ni 与 P 元素存在于 Ni-Fe 磷化物中,再结合图 3 的 XRD 图可以看出只有 44.50、51.85 和 76.38(°)处出现明显的衍射峰<sup>[11]</sup>,这主要归因于泡沫镍衬底的(111)、(200)和(220),并未发现 Ni-Fe 磷化物的衍射信号,说明 Ni-Fe 磷化物样品呈现非晶特性。

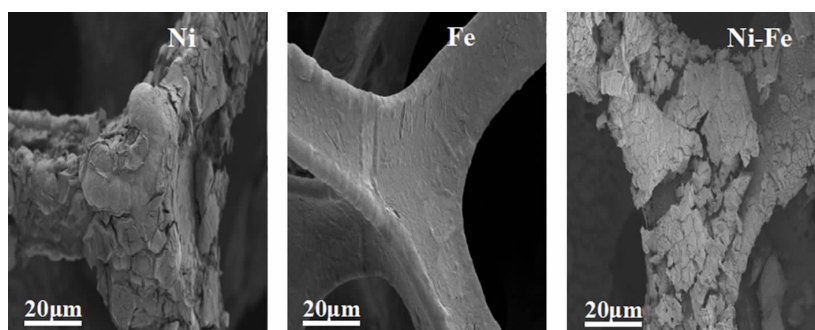


图 1 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物的 SEM 图

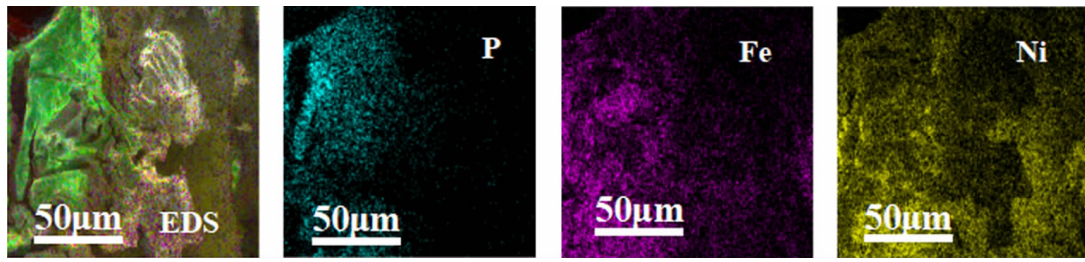


图 2 Ni-Fe 磷化物的 P、Fe、Ni 的元素分布图

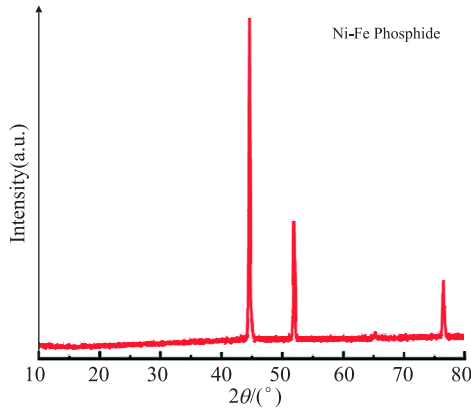


图 3 Ni-Fe 磷化物的 XRD 图

2.2 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物样品的电催化活性分析

2.2.1 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物 OER 和 HER 性能

为了比较这一组催化剂的 OER 性能,将四组的 LSV 曲线放置到同一张图中.如图 4(a)所示,OER 催化活性由高到低分别为 Ni-Fe 磷化物、Ni 的磷

化物、Fe 的磷化物以及无负载的泡沫镍. Ni-Fe 磷化物不仅将起始过电位进一步降低,而且在 Fe 元素的调节下,还改善了氧化峰的影响.图 4(b)直观的展现了催化剂的 OER 过电位由高到低的变化趋势.其中,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,无负载泡沫镍、Fe 的磷化物、Ni 的磷化物、Ni-Fe 磷化物的启动过电位依次为 388、314、262 和 232 mV.此外,Fe 元素的加入还改善了 Ni 的磷化物的塔菲尔斜率如图 4(c)所示,Ni-Fe 的磷化物的后期动力学反应过程也呈较高的态势.不仅如此,催化剂的 HER 性能也有相同趋势的提升,如图 4(d)所示.整体活性由强到弱的分别是 Ni-Fe 磷化物、Ni 的磷化物、Fe 的磷化物、无负载泡沫镍.如图 4(e)和图 4(f)所示,在 -10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,它们的 HER 启动过电位依次为 162、206、274 和 308 mV,HER 的塔菲尔斜率也逐步降低.

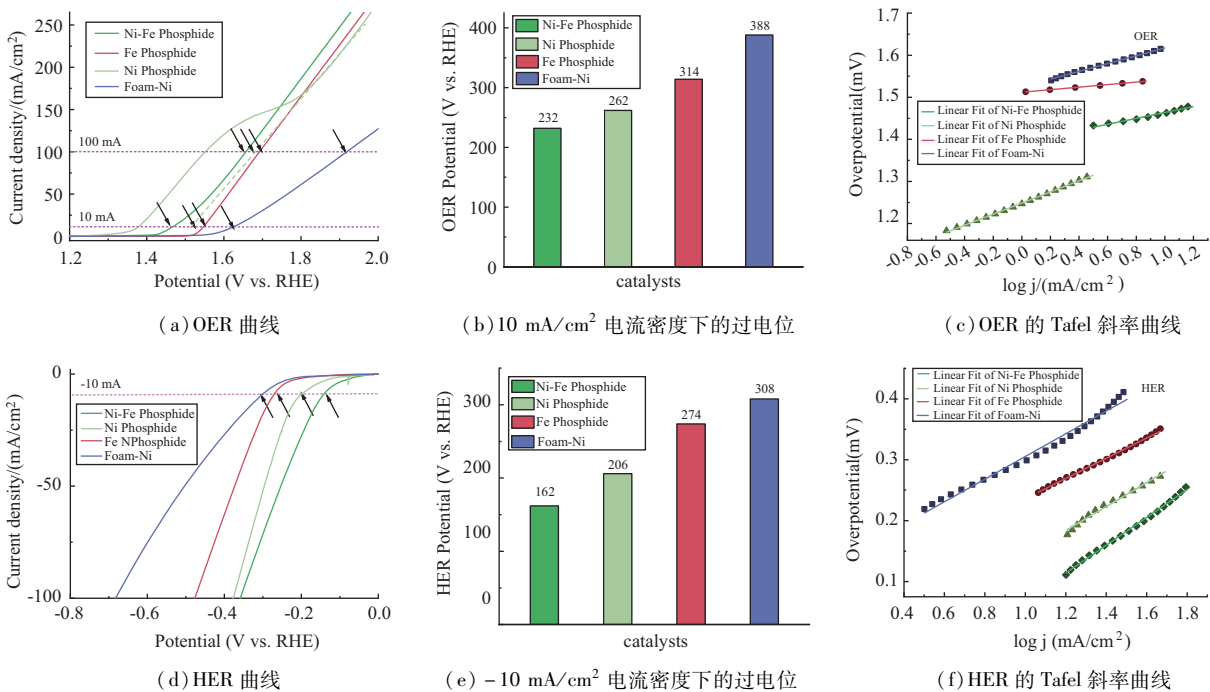


图 4 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物电化学活性曲线

2.2.2 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物电化学阻抗分析

为了研究 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物样品与溶液界面间的传输电阻关系, 本文还做了 EIS 测试如图 5. 从图中可以看出 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物的始点与半径相对于空白泡沫镍都要小, 半圆半径降低说明了溶液与催化剂表面的转移电阻降低, 转移电阻越小, 双电层之间的反应动力阻力越小, 催化剂表面的电荷转移速率得到一定的提升, 催化活性增强. Ni-Fe 磷化物具有最低的外电路电阻和转移电阻. Fe 元素极大的缩减了材料的外电路电阻, 而 Ni 元素主要降低反应界面的转移电阻. 其完美的结合了 Ni、Fe 元素的优点, 电极的导电性以及双电层之间的反应动力学都得到加强.

2.2.3 Fe 磷化物和 Ni 磷化物催化活性面积分析

为了进一步阐明 NiFe 磷化物优越催化活性的来源, 通过 CV 曲线(图 6(a)、(b)、(c)) 计算了电化学双层电容(C<sub>dl</sub>), 如图 6(d) 所示, 而双电容值的大小可以很好地描述电催化剂的电化学表面积

(electrochemical active surface area, ECSA). 其中, 双电层电容(electric double-layer capacitor, C<sub>dl</sub>)可由不同扫描速率下 CV 曲线的电流密度(j)和扫描速率(V)的斜率得出:

$$C_{dl} = j / VA$$

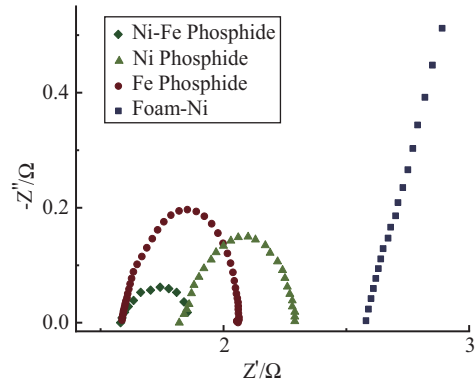
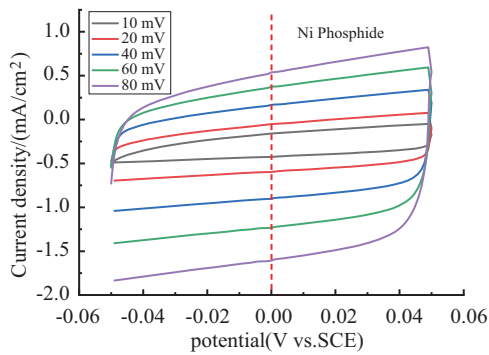
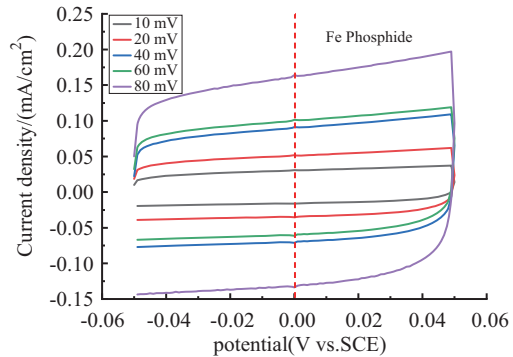


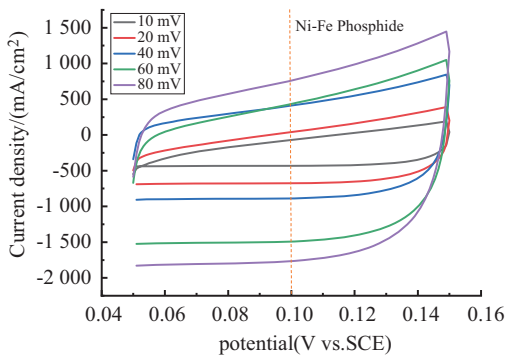
图 5 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物样品与空白泡沫镍电化学阻抗谱图



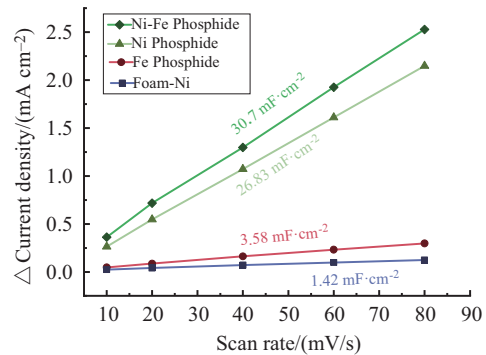
(a) Ni 磷化物



(b) Fe 磷化物



(c) Ni-Fe 磷化物



(d) 电流密度与扫描速率函数(Cdl 估计值)

图 6 不同扫描速率的 Ni、Fe、Ni-Fe 磷化物有效电化学活性面积测试(ECSA)

结果表明, Ni-Fe 磷化物双电层电容约为 30.7 mF/cm<sup>2</sup>, 远大于 Ni 磷化物(3.58 mF/cm<sup>2</sup>)和 Fe 磷化物(3.58 mF/cm<sup>2</sup>)的双电层电容值. 这意味着 Ni、Fe 双金属元素结合的电催化剂能够暴露更多的活性位点, 造成这一现象的原因可能是由于 Ni 元素具有较高的催化活性, 在 Fe 元素的帮助下, 这种

活性位点呈现的更多.

3 结语

本文通过恒流一步电沉积法制备了二元金属 Ni-Fe 磷化物. 探究了二元金属 Ni-Fe 磷化物电催化剂中元素的协调作用, 发现催化剂中的 Ni 元素

主要提供活性位点,具有较高的双电层活性面积,降低过电位;Fe元素主要可以改善反应动力学,降低塔菲尔斜率,加强电极材料的导电性.通过电化学活性测试表明:在 $10\text{ mA/cm}^2$ 电流密度下,Ni-Fe磷化物过电位为 $232\text{ mV}$ ,在 $-10\text{ mA/cm}^2$ 电流密度下过电位为 $162\text{ mV}$ ;Ni-Fe磷化物的催化活性面积( $C_{dl}$ )值为 $30.7\text{ mF/cm}^2$ ,相较于Ni磷化物和Fe磷化物的过电位及活性催化面积均有所提升.

#### 参考文献:

- [1] 赵丹丹,张楠,卜令正,等.非贵金属电催化析氧催化剂的最新进展[J].电化学,2018,24(5):455-465.
- [2] 杜晶晶,李娜,许建雄,等.电解水析氢电极材料的研究新进展[J].功能材料,2015,46(9):9001-9006.
- [3] 熊昆,晋佩文,邓仁浩,等.酸刻蚀泡沫镍增强磷化镍的析氢催化性能[J].功能材料,2018,49(4):4014-4017.
- [4] 周宏春.我国可再生能源的发展现状与展望[J].领导科学论坛,2016,5(18):51-64.
- [5] 孟凡,张惠铃,姬姗姗,等.高效电解水制氢发展现状与技术优化策略[J].黑龙江大学学报(自然科学学报),2021,38(6):702-713.
- [6] 龙慧.泡沫镍负载钴镍磷化物、(氢)氧化物催化剂的制备及其光电析氢性能的研究[D].北京:北京化工大学化学学院,2020.
- [7] 尹钊.镍铁基多元复合催化剂的制备及电催化水分解性能研究[D].长沙:中南林业科技大学化学学院,2022.
- [8] 岳瑞梅.NiFe基功能复合材料的制备及其电解水析氧性能的研究[D].兰州:西北师范大学化学化工学院,2022.
- [9] LIU F L, WANG M Y, LIU X L, et al. A rapid and robust light- and solution-triggered in situ crafting of organic passivating membrane over metal halide perovskites for markedly improved stability and photocatalysis[J]. Nano Letters, 2021, 21(4):1643-1650.
- [10] LIANG J H, CHEN D, YAO X, et al. Recent progress and development in inorganic halide perovskite quantum dots for photoelectrochemical applications[J]. Small, 2019, 16(15):1903-1921.
- [11] 张依擎,梁俊辉,范浩阳,等.高价态W掺杂对NiFe磷化物全分解水制氢催化活性影响的研究[J].人工晶体学报,2023,6(5):1-10.

## Preparation and electrocatalytic performance of bimetallic Ni-Fe phosphide

LI Yin-cheng, LIN Jie-ben, SU Bao-xi, SHEN Wen

(College of General Education, Minnan Institute of Science and Technology, Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** Ni-Fe phosphite electrocatalyst was prepared by electrodeposition using nickel sulfate, ferrous nitrate, sodium hypophosphite and sodium citrate on the substrate supported by nickel foam. The structure and morphology of the catalyst were characterized by SEM test, the distribution of elements on the surface of the sample was measured by EDS spectrometer, and the parameters of oxygen evolution, hydrogen evolution and catalytic activity of the catalyst were tested by electrochemistry. The results show that the overpotential of Ni-Fe phosphide is  $232\text{ mV}$  at  $10\text{ mA/cm}^2$  current density and  $162\text{ mV}$  at  $-10\text{ mA/cm}^2$  current density. The catalytic active area ( $C_{dl}$ ) value of Ni-Fe phosphide is  $30.7\text{ mF/cm}^2$ , which is higher than that of Ni phosphide and Fe phosphide.

**Key words:** catalyst; overpotential; electrochemical activity; nickel phosphide; iron phosphide

(责任编辑 王煜丹)