

NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的制备及其电解水性能的研究

潘逸, 张明

(浙江理工大学材料与纺织学院, 中国杭州 310018)

摘要: 电解水是一种能高效分解水制得氢气和氧气的方法, 而发展一种经济、高效和稳定的催化剂来代替贵金属电极是电解水大规模工业化的重要一步。本文以碳布为基底材料, 通过水热法和化学气相沉积法(磷化和硫化)在碳布纤维上负载杂化材料 NiS/Ni₂P。研究发现制得的 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料同时展现出良好的电解水析氢和析氧性能, 该催化剂在析氢反应电流密度为 10mA cm⁻² 时的过电位以及 Tafel 斜率分别低至 91mV 和 103.9 mV dec⁻¹, 且具备优异的电化学稳定性。磷化和硫化过程形成大量的缺陷点和边缘活性位点, 以及 NiS 和 Ni₂P 结合使得电荷重新分布, 形成 Ni 活性位点, 均是 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料电解水催化活性提升的主要因素。

关键词: 电解水; 析氢; 析氧; 碳布; NiS/Ni₂P/CC

中图分类号: N3

The synthesis of NiS/Ni₂P/CC hybrids and the performance of water electrolysis

PAN Yi, ZHANG Ming

(College of Material and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P.R.China)

Abstract: Electrolysis of water is a high-efficiency method to obtain hydrogen and oxygen by splitting water. The development of economical, proficient, and highly stable catalysts to substitute the expensive noble metal electrodes for large-scale applications of electrocatalytic water-splitting is an important factor. In this context, we obtained NiS/Ni₂P hybrid anchored on carbon cloth fibers through hydrothermal method and chemical vapor deposition method. The as-obtained NiS/Ni₂P/CC hybrid material showed excellent electrocatalytic activity both in hydrogen evolution reaction(HER) and oxygen evolution reaction(OER). The overpotential of this catalyst is only 91 mV in HER, and the slope of Tafel is approximately 103.9 mV dec⁻¹. The catalyst also exhibited excellent electrochemical stability. The formation of large defects and edge active sites after the phosphorization and sulfurization processes, as well as the charge redistribution in the NiS/Ni₂P hybrid forming Ni sites, were both the major factors of enhanced electrocatalytic activity of NiS/Ni₂P/CC hybrid.

Keywords: water electrolysis; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction; carbon cloth; NiS/Ni₂P/CC

0 引言

由于能源需求日益增长, 以及人们对环境日益重视, 绿色可再生能源的发展正得到越来越多的关注^[1]。氢气作为一种高能量密度的清洁能源载体, 是一种极具前景的化石燃料的替代品。通过电解水能够方便地制得氢气, 然而水的电解需要高活性的电催化剂^[2]。贵金属及其氧化物被认为是析氢反应(HER)^[3]和析氧反应(OER)^[4]最佳的电催化剂, 但是由于贵金属元素的稀缺性和高成本限制了其规模化应用^[5]。近年来, 储量丰富的非贵金属化合物作为新型的电解水催化剂有望成为贵金属的替代品。

作者简介: 潘逸(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 新纤维材料及功能性纤维材料

通信联系人: 张明(1978-), 女, 副教授, 主要研究方向: 功能纳米材料. E-mail: zhangming@zstu.edu.cn

镍 (Ni) 是一种过渡金属, 因其优异的析氢催化性能而得到广泛关注, 现有研究主要集中在制备碱性环境下的镍基析氢催化剂, 如镍基氧化物^[6]、硫化物^[7]、氮化物^[8]、碳化物、磷化物^[9]等。镍的磷化物因有较好的导电性而同样展现出较活跃的析氢催化活性。Schaak、Lewis 和 Hu 的课题组都曾报道过 Ni₂P 的制备方法并将其作为 HER 的电催化剂^[10-11], 随后多种过渡金属磷化物纳米材料被报道作为 HER 催化剂^[12]。在过渡金属硫属化合物家族中, 镍的硫化物存在各种不同的物相, 如 NiS^[13]、NiS₂^[14]、Ni₃S₂^[15]、Ni₇S₆^[16]和 Ni₉S₈^[17]等, 它们因为有简单的制备方法^[18]和高的催化性能而在析氢电催化领域受到广泛关注。其中 NiS 不仅拥有较好的 HER 活性还拥有较好的 OER 活性^[19], 是一种良好的电解水析氢^[20]和析氧的催化剂^[21]。碳布 (carbon cloth) 因其拥有极好的柔韧性、高的机械强度、优异的导电性和耐腐蚀性^[22], 以及低廉的价格, 其已成为一种新型柔性电极的基底材料, 碳布纤维还拥有极大的比表面积适合来负载其他活性催化剂^[23]。

本文利用镍的优异的电解水催化性能, 结合其磷化物同样具有较强的析氢性能, 选择在碳布上负载 Ni₂P, 并通过 CVD 法将其硫化后, 制备 NiS/Ni₂P 杂化材料, 通过异质结构之间电子的转移和电子结构的改变等因素, 进一步提升催化剂的电解水催化活性。实验结果证明, NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的制备同时提升了其析氢和析氧的催化活性。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

1.1.1 实验原料

实验所用主要原料如表 1 所示:

表 1 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料所用原料与试剂

Table 1 The raw materials and reagents for the preparation of NiS/Ni₂P/CC hybrids

名称	分子式	具体指标	来源
硝酸镍	NiN ₂ O ₆ ·6H ₂ O	分析纯	Aladdin 试剂
尿素	H ₂ NCONH ₂	分析纯	无锡市展望化工试剂有限公司
氟化铵	H ₄ FN	分析纯	Aladdin 试剂
高纯氩	Ar	分析纯	苏州金宏气体股份有限公司
去离子水	H ₂ O	超纯水	自制
氢氧化钾	KOH	分析纯	浙江三鹰化学试剂有限公司
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	分析纯	杭州高晶精细化工有限公司

1.1.2 实验仪器

实验所用主要仪器及设备如表 2 所示:

表 2 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料所用仪器及设备Table 2 The experimental instruments and equipments for the preparation of NiS/Ni₂P/CC hybrids

名称	型号	生产厂家
分析天平	JA2603B	上海精科天美科学仪器有限公司
磁力搅拌器	B5-1 型	上海志成电器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
CVD 管式炉	JYG-MODEL	纪伊国国际贸易(上海)有限公司
超声波清洗器	KQ-400KDE	昆山市超声仪器有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司

1.2 样品的制备过程

70 1.2.1 Ni(OH)₂/CC 的制备

称取 3 mmol 硝酸镍、8 mmol 尿素以及 15 mmol 氟化铵，加入到 30 mL 去离子水中，室温下搅拌 20 分钟。然后将该溶液倒入水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中，并放入一张裁剪为 2 cm×2 cm 规格的碳布，将反应釜置于 120℃ 的水热烘箱中反应 6 小时。待反应结束且冷却后，将碳布取出并用蒸馏水冲洗再烘干，该碳布上即负载 Ni(OH)₂，称其为 Ni(OH)₂/CC。

75 1.2.2 Ni₂P/CC 和 NiS/CC 的制备

将上述水热制备的碳布 Ni(OH)₂/CC 置于三氧化二铝瓷舟中，放入管式炉的中央，在其上游位置紧贴着放置另一个瓷舟，舟内盛放 0.5 g 次磷酸钠。在管式炉程序开始前，先以 150 sccm 的速率通 40 分钟的高纯氩以排净炉内残余空气，然后开启程序以 5 °C/min 的升温速率升至 350 °C，并保持该反应温度 1 小时，待程序结束后自然冷却至室温，结束通气，即制得 80 Ni₂P/CC。同样地，将水热后的碳布放入瓷舟中置于管式炉的中央，在管式炉上游放置一个加热段，将一个盛有 0.2 g 升华硫的瓷舟置于管内加热段的位置。接着同样用高纯氩先排除炉内空气，然后开启程序以 5 °C/min 的升温速率升温至 550 °C，当温度到达 550 °C 时使加热段也同时到达 170 °C，两者同时保温 2 小时，此后结束程序并自然冷却，即制得样品 NiS/CC。

85 1.2.3 NiS/Ni₂P/CC 的制备

以水热法得到的 Ni(OH)₂/CC 为前驱体，放在瓷舟中置于管式炉中央，上游位置紧贴此舟放置一装有 0.4 g 次磷酸钠的瓷舟，管式炉外上游加热段中放入一盛有 0.2 g 升华硫的瓷舟，启动管式炉程序前先以 150 sccm 的流速通 40 分钟高纯氩，然后开启程序使管式炉以 5 °C/min 的速率升温至 350 °C（进行磷化），保温 1 小时后继续以 5 °C/min 的速率升温至 550 °C，同时加热段也升温至 170 °C（进行硫化），管式炉和加热段均保温 2 小时后就结束程序自然 90 冷却，即得到样品 NiS/Ni₂P/CC。

1.3 Ni₂P/CC、NiS/CC 和 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的表征测试

1.3.1 样品的形貌表征

通过场发射扫描电子显微镜（FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan）观察样品表面的微观形貌，电子加速电压为 3 kV；通过透射电子显微镜（TEM, JSM-2100, JEOL, Japan）来观察

95 样品的微观结构,电子加速电压为 200 kV。通过高角暗场像-扫描透射电子显微镜(Tecnai G2 F30 S-Twin, Philips-FEI)在 300 kV 加速电压下的高分辨率元素映像(STEM-EDX)对样品的元素分布进行表征。

1.3.2 样品的结构表征

100 通过 X 射线衍射仪(Bruker AXS D8 DISCOVER)对样品进行物相晶体结构分析,使用 Cu 靶 K_{α} 射线源($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),扫描范围为 10° 至 70° ,扫描速率为 $5^{\circ} \text{ min}^{-1}$,在室温下进行测试。通过 X 射线光电子能谱(Kratos Axis Ultra DLD)对样品的表面化学结构组成进行分析,使用 Al 靶 K_{α} 射线源(1486.6eV),工作电压和工作电流分别为 15 kV 和 10 mA。

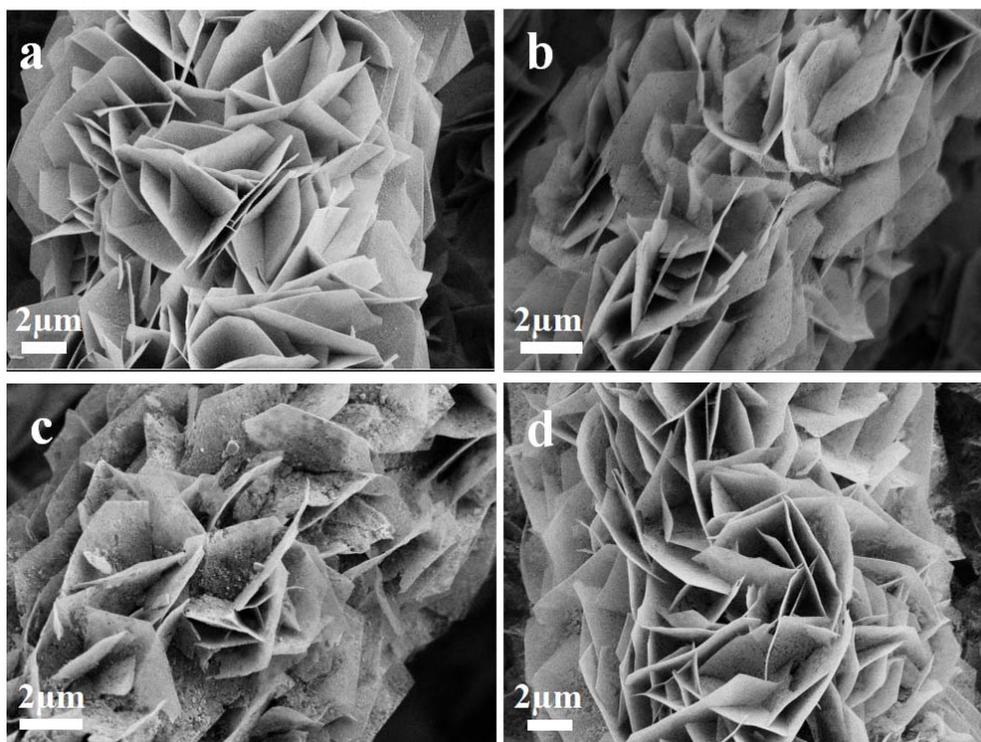
1.3.3 样品的电催化测试

105 样品的析氢和析氧测试均采用 CHI660E 电化学工作站进行测试,并且均是在室温下(25° C 左右)进行。均采用标准的三电极体系进行测试,电解液为 1M KOH 溶液,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为碳棒电极,将制备后的样品碳布裁剪成合适大小夹在夹片电极中作为工作电极,测试其析氢和析氧性能。

2 结果与讨论

2.1 NiS/Ni₂P/CC 的形貌与结构

110 用 FE-SEM 来分别观察前驱体、经过硫化和磷化后的对比样和 NiS/Ni₂P/CC,图 3.1 分别是它们的扫描电镜图。图 1a 是碳布经水热后得到的 Ni(OH)₂/CC 的 SEM 图,观察到碳布上均匀布满紧密的朝着各个方向生长的纳米片,此纳米片直径较大,达数微米,但是厚度仅有几十纳米,且该纳米片较为光滑整洁;图 1b 是 Ni₂P/CC 的 SEM 图,发现前驱体经磷化之后,纳米片的大小和形状并没有变化,而表面形貌不再光滑整洁,表面被刻蚀出一个个密集的小孔洞;图 1c 是 NiS/CC 的 SEM 图,发现硫化之后纳米片不再光滑,其上沉积了大量颗粒;图 1d 是 NiS/Ni₂P/CC 的 SEM 图,即纳米片先后经过磷化和硫化后,纳米片上虽然还能看到一些磷化后的小孔,但是并不明显,应是磷化产生的小孔经硫化后部分被填补,而纳米片上依旧沉积有少量颗粒。这种边缘终止的纳米片将能暴露更多的边缘活性位点,对其催化性能有提升作用。



120

图 1 不同样品的 FE-SEM 图: (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$; (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$; (c) NiS/CC ; (d) $\text{NiS}/\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$
Figure 1 FE-SEM images of samples: (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ hybrid; (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ hybrid; (c) NiS/CC hybrid; (d) $\text{NiS}/\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ hybrid

125

使用 TEM 深入探究 $\text{NiS}/\text{Ni}_2\text{P}/\text{CC}$ 杂化材料的微观结构。图 2a 是该材料低倍率的 TEM 图，可以观察到纳米片的表面有许多类似于小孔状的结构，这与前面的 SEM 图相符合，这些小孔应是磷化后所刻蚀得到的孔洞，也可发现纳米片是多层片堆叠在一起，并不是单层的纳米片。图 2b 可发现纳米片非孔洞位置布满晶格条纹，说明这些部位生长着晶体物质。从图 2c 和 2d 的 HRTEM 可以观察到，不同位置存在不同晶格间距的晶格条纹，图 2c 中同时存在晶格间距为 2.58 Å、2.21 Å 和 2.03 Å 的晶格条纹，分别为对应着六方晶系 NiS 的 (101) 晶面和六方晶系 Ni_2P 的 (111) 晶面以及 (201) 晶面；图 3.2d 中存在晶格间距为 2.93 Å、2.65 Å 和 1.97 Å 的晶格条纹，分别对应着六方晶系 Ni_2P 的 (110) 晶面和六方晶系 NiS 的 (002) 和 (102) 晶面。

130

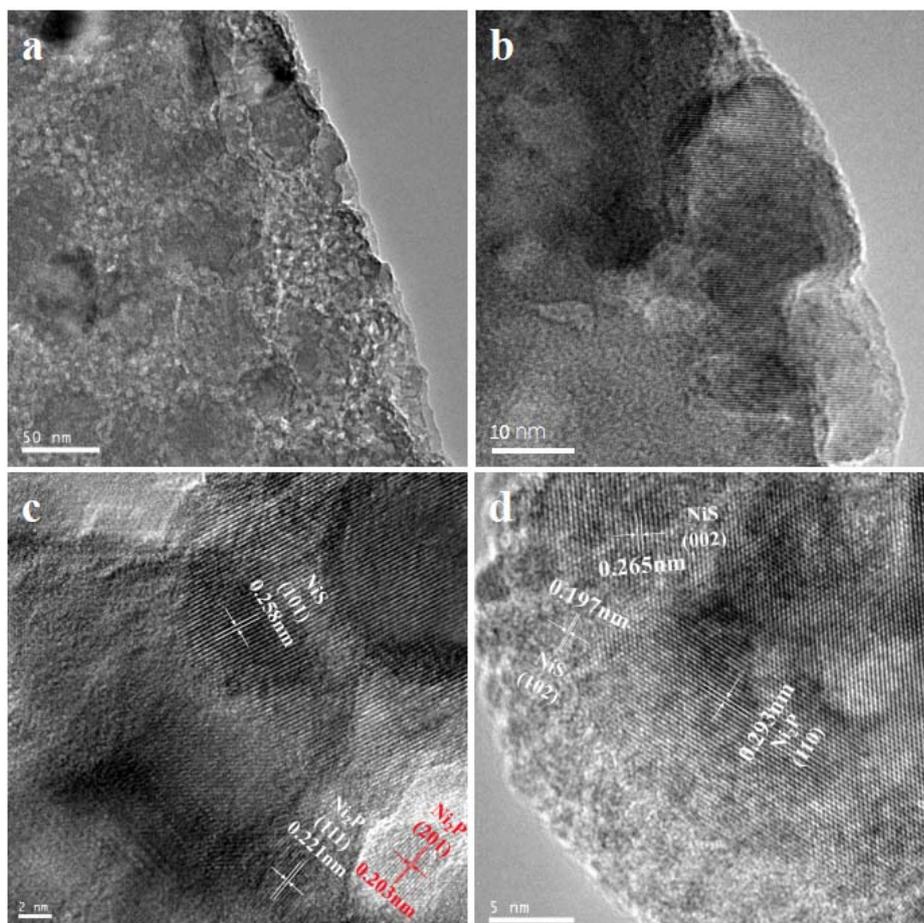


图 2 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的 TEM 及 HRTEM 图: (a、b) TEM 图; (c、d) HRTEM 图

135

Figure 2 TEM and high magnification TEM images of NiS/Ni₂P/CC hybrid: (a,b) TEM images; (c,d) The high magnification TEM images

采用高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜来观察 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的内部结构，由 STEM 和元素分析结果（图 3）可知，该杂化材料同时包含 Ni、S、P 元素，并且元素分布均匀，元素存在的区域重叠较好，表明并未出现 NiS 和 Ni₂P 两相的分离，进一步佐证了 NiS 和 Ni₂P 在同一区域内同时存在。

140

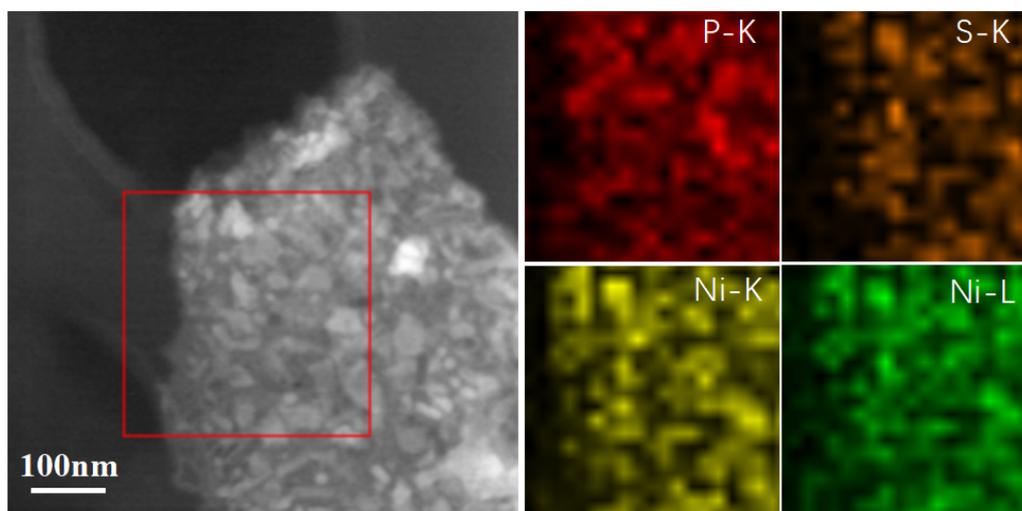


图 3 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的 HAADF-STEM 图及对应选区的元素 mapping 图

Figure 3 HAADF-STEM images of NiS/Ni₂P/CC hybrid and the corresponding mapping images in the selected area

145 使用 XRD 分析手段来表征 NiS/CC、Ni₂P/CC 以及 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的晶体结构，
如图 4 展示了该三种材料的衍射图谱，通过对比标准 PDF 卡片 (JCPDS no.75-0613 和 JCPDS
no.74-1385)，可以发现 NiS/CC 和 Ni₂P 分别对应六方晶系的 NiS 和六方晶系的 Ni₂P。NiS/CC
处于 30.15°、34.67°、45.91°和 53.55°处的尖锐特征峰分别对应着六方晶系 NiS 的 (100)、
(101)、(102) 和 (110) 晶面，Ni₂P/CC 处于 30.49°、40.71°、44.61°、47.36°和 54.20°
150 处的特征峰分别对应着六方晶系的 (110)、(111)、(201)、(210) 和 (300)。而图
谱上 NiS/Ni₂P/CC 的衍射峰包含着 NiS 和 Ni₂P 大部分的特征峰，表明该杂化材料中同时存
在 NiS 和 Ni₂P 晶体。

通过 XPS 图谱来进一步分析催化剂材料表面的化学组成和化学价态。Ni 2p 图谱 (图
4b) 中，NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的图谱中结合能为 853.1 eV 的特征峰对应于 Ni₂P 的 Ni 2p_{3/2}
155 轨道，而位于 855.9 eV 和 873.8 eV 的特征峰则属于 Ni 氧化物的+2 价态的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}，
它们的产生是因物质表面的氧化^[24]。而 Ni₂P/CC 的 Ni 2p 曲线上有一位于 870.7 eV 的小峰，
这是 Ni₂P 的 Ni 2p_{1/2} 特征峰。NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的 Ni 2p 图谱 (图 4c) 显示，存在两个
位于结合能为 129.3 eV 和 130.1 eV 的特征峰，为别对应于 Ni₂P 的 P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2} 自旋轨道，
而位于结合能为 133.7 eV 的峰是由于 Ni₂P 表面与空气接触而氧化形成的磷的氧化物的特征
160 峰^[25]。图 3.4d 是其 XPS 的 S 2p 的谱图，两个位于 162.5 eV 和 163.6 eV 的峰分别是 NiS 的
-2 价态的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 的特征峰^[26]。由图 4b 可知，NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的 Ni 2p_{1/2} 和
Ni 2p_{3/2} 特征峰对比于 Ni₂P/CC 和 NiS/CC 均向结合能更小的方向所偏移，证实了 NiS 和 Ni₂P
所构成的杂化物质中形成了 Ni 活性位点，此处电子云密度更大，电荷更集中，因此
NiS/Ni₂P/CC 杂化材料异质结构中所存在的 Ni 活性位点使得该催化剂的电解水催化活性变
165 得更高。

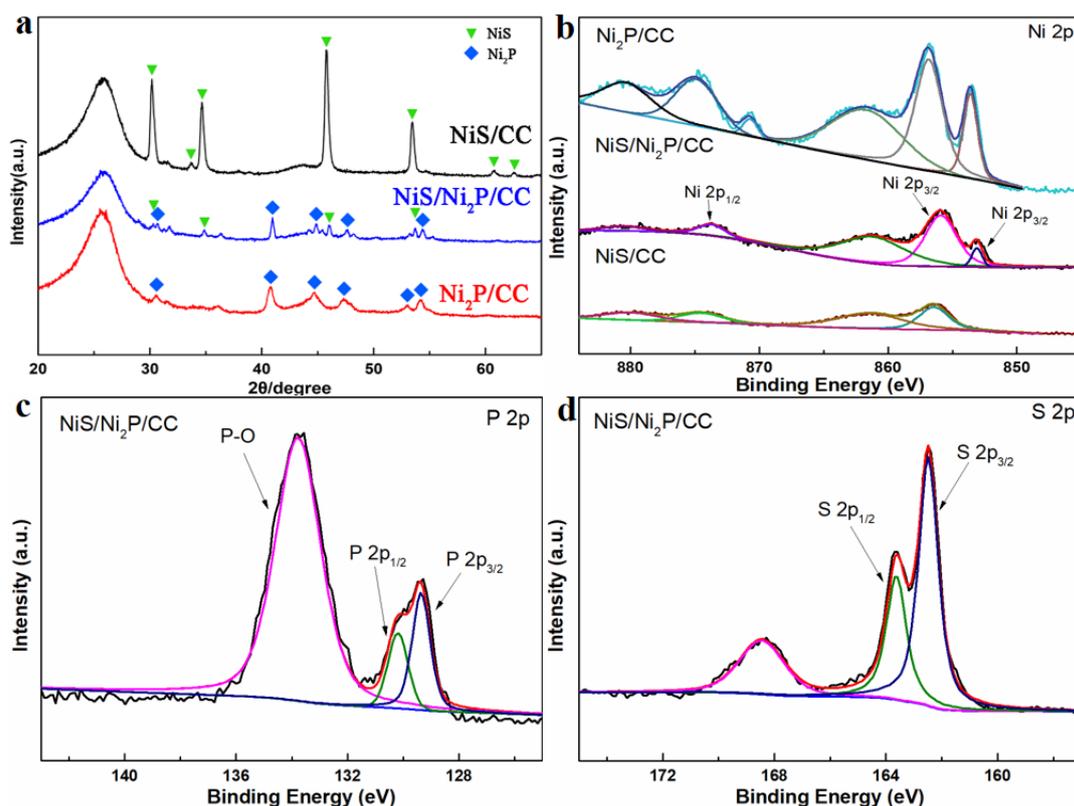


图4 不同样品的XRD及XPS图: (a) NiS/CC、Ni₂P/CC和NiS/Ni₂P/CC的XRD图; (b) NiS/CC、Ni₂P/CC和NiS/Ni₂P/CC的XPS Ni 2p图谱; (c) NiS/Ni₂P/CC的XPS P 2p图谱; (d) NiS/Ni₂P/CC的XPS S 2p图谱

Figure 4 The XRD patterns and XPS spectrum of samples: (a) The XRD patterns of NiS/CC, Ni₂P/CC and NiS/Ni₂P/CC hybrids; (b) The XPS spectrum of Ni 2p of NiS/CC, Ni₂P/CC and NiS/Ni₂P/CC hybrids; (c) The XPS spectrum of P 2p of NiS/Ni₂P/CC hybrid; (d) The XPS spectrum of S 2p of NiS/Ni₂P/CC

2.2 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的电解水性能研究

2.2.1 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料析氢性能研究

上述研究表明, 基底碳布纤维上生长的纳米片上同时负载着 NiS 和 Ni₂P 晶体, 结构表征结果显示 NiS 和 Ni₂P 都拥有较好的结晶结构, 并且较均匀覆盖着整个纳米片上, 纳米片经磷化和硫化后均能引入更多的缺陷点和边缘活性位点, 这也是增强该杂化材料电解水催化活性的原因。为了测试 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的电解水性能, 其析氢和析氧测试均使用标准的三电极体系, 该杂化材料夹片作为工作电极, 碳棒为对电极, 甘汞电极为参比电极。

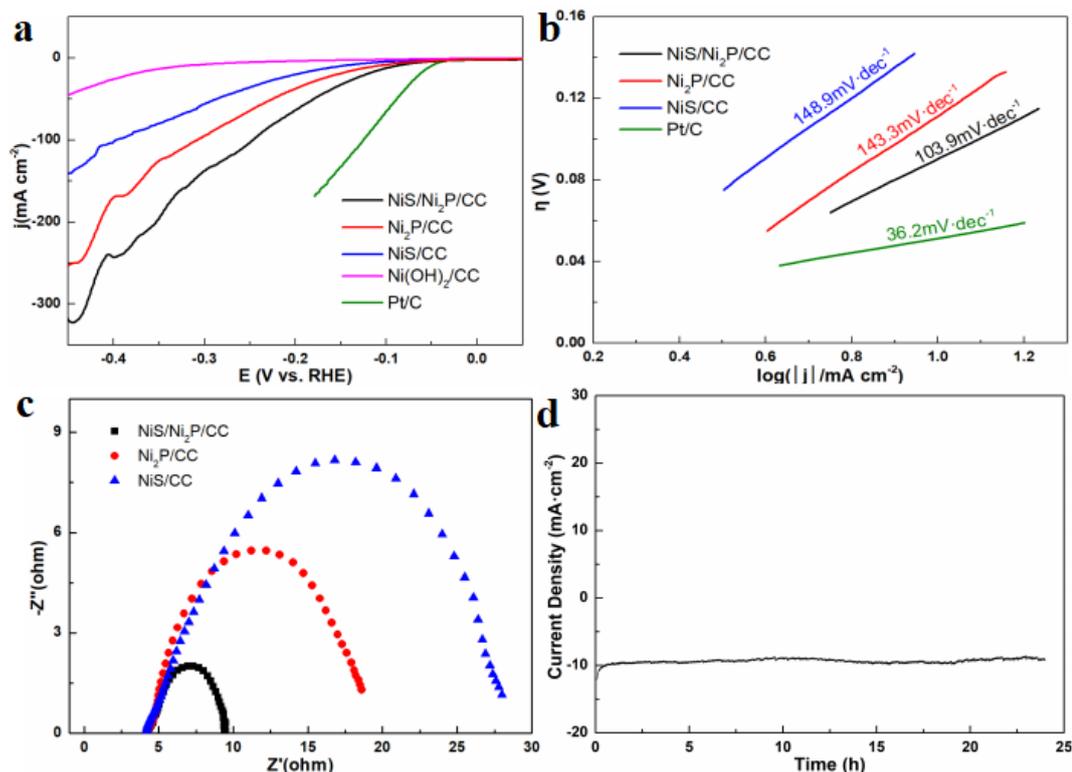


图 5 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的析氢性能图: (a)样品析氢反应的极化曲线;(b)所对应的 Tafel 斜率; (c)样品 EIS 谱的 Nyquist 曲线;(d)NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的电化学稳定性图

Figure 5 The HER properties of NiS/Ni₂P/CC hybrid: (a) The HER polarization curves of all samples after IR correction; (b) The corresponding Tafel slope is calculated using (a); The Nyquist plots of electrochemical impedance spectra (EIS) for samples; (d) The electrochemical stability test of NiS/Ni₂P/CC hybrid

185

NiS/Ni₂P/CC 杂化材料析氢电催化性能 (LSV 曲线) 是在 1.0 M KOH 溶液中, 以 2 mV s⁻¹ 的扫描速率下测得。如图 5a 所示, NiS/Ni₂P/CC 杂化材料展现了极为优异的 HER 活性, 在很低的过电位时 (91 mV) 便达到了 10 mA cm⁻² 的电流密度, 此过电位已较接近 Pt/C 电极在碱中的析氢过电位 (51 mV)。NiS/Ni₂P/CC 的过电位均远远小于 NiS/CC (151 mV)、Ni₂P/CC (112 mV) 和 Ni(OH)₂/CC (326 mV) 的过电位。可以发现, Ni₂P/CC 的析氢催化性能要优于 NiS/CC, 而 Ni(OH)₂/CC 的析氢性能最差, 10 mA cm⁻² 时的过电位最高。

190

Tafel 斜率大小表现了不同材料的析氢速率, Tafel 曲线由其极化曲线根据 Tafel 公式 ($\eta = b \log j + a$) 作图得出。图 5b 是其各个材料相应的 Tafel 斜率, NiS/Ni₂P/CC 杂化材料相比于 NiS/CC 和 Ni₂P/CC 有更小的 Tafel 斜率, 仅为 103.9 mV dec⁻¹, Ni₂P/CC 和 NiS/CC 的 Tafel 斜率分别为 143.3 mV dec⁻¹ 和 148.9 mV dec⁻¹, 表明 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料有更快的产氢速率, 由于其 Tafel 斜率是位于 40-120 mV dec⁻¹ 的范围内, 所以 NiS/Ni₂P/CC 电极的析氢过程是 Volmer-Heyrovsky 机理, 且电化学重组 ($H_{ads} + e^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$) 是其决速步骤。接着, 本研究通过测量 EIS 来评估其电化学反应过程中电子和电荷的转移能力。图 5c 显示 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料有更低的电荷转移电阻 R_{ct} (6.038Ω), 小于 NiS (24.479Ω) 和 Ni₂P (16.785Ω), 表明了 NiS/Ni₂P/CC 具有更高的导电性 (电子转移能力) 和最佳的催化活性。

195

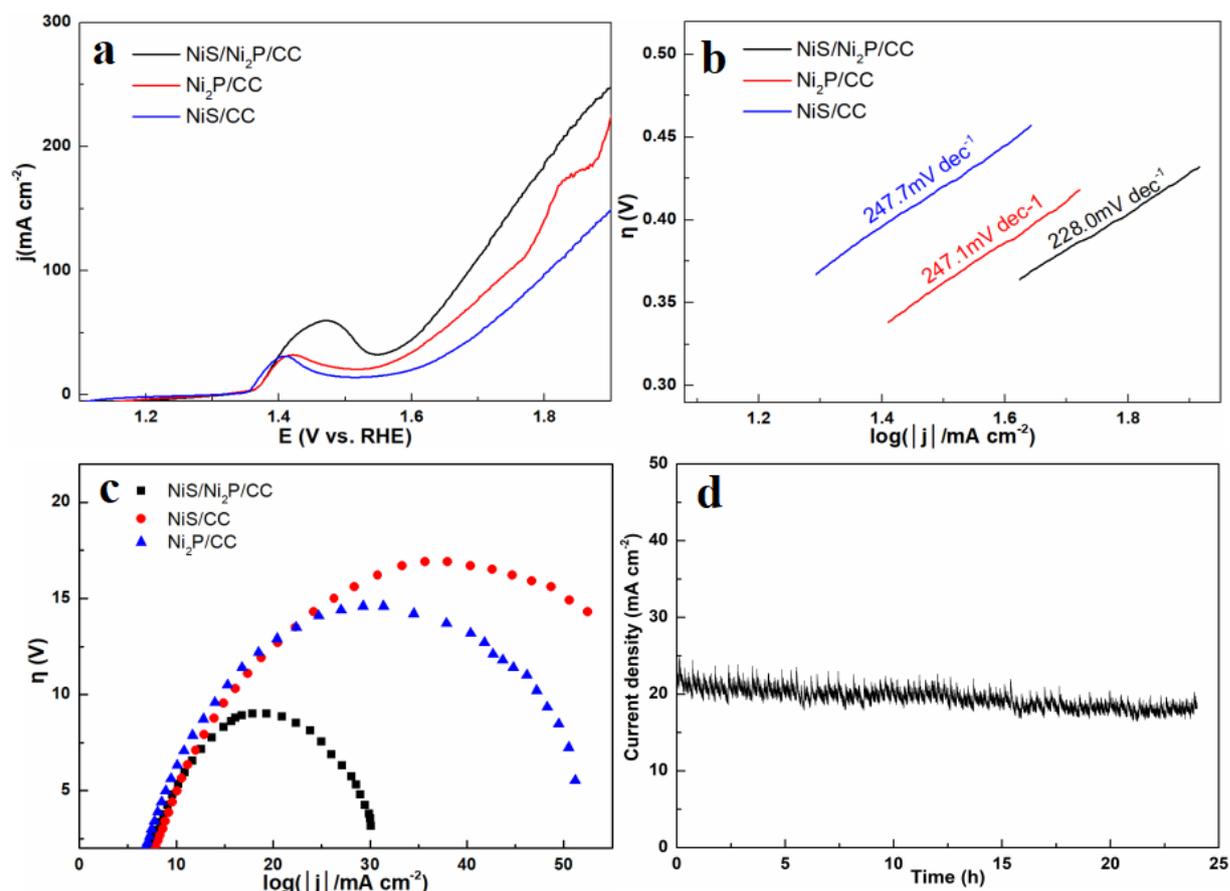
200

通过计时电流法测量 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的稳定性, 图 5d 显示该材料有很高的稳定性, 24 h 后仍能达到初始电流密度的 94.1%, 这表明 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料具有极佳的析氢催化稳定性。

205 **2.2.2 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料析氧性能研究**

同样, NiS/CC、NiP/CC 和 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的析氧性能在碱性电解液中进行测试。图 6a 是这三种材料的 LSV 曲线, 可发现每条曲线都有一个氧化峰, 此峰代表着催化剂材料在此电位下发生了氧化反应。从图中可以看出, NiS/Ni₂P/CC 催化剂在 100 mA cm⁻² 电流密度下的过电位仅为 456 mV, 小于 Ni₂P/CC 催化剂 (518 mV) 和 NiS/CC 催化剂 (574 mV), 且在各电位下 NiS/Ni₂P/CC 催化剂的电流密度均是最大。图 6b 是根据该极化曲线所得的 Tafel 斜率图, 由于较大的氧化峰的存在, 各 Tafel 斜率值都普遍偏大, NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的 Tafel 斜率相对最小, 为 228.0 mV dec⁻¹, 而 Ni₂P/CC 和 NiS/CC 的 Tafel 值大小近乎一致, 约为 247 mV dec⁻¹, 由此可佐证 CoS₂/CoP/CC 的析氧动力也相对更大。

210



215

图 6 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的析氧性能图: (a)样品析氧反应的极化曲线;(b)所对应的 Tafel 斜率; (c)样品 EIS 谱的 Nyquist 曲线;(d)NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的 i-t 图

Figure 6 The OER properties of NiS/Ni₂P/CC hybrid: (a) The HER polarization curves of all samples after IR correction; (b) The corresponding Tafel slope is calculated using (a); The Nyquist plots of electrochemical impedance spectra (EIS) for samples; (d) The electrochemical stability test of NiS/Ni₂P/CC hybrid

220

图 6c 是个催化剂的 Nyquist 曲线图, 图中显示 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料的半圆直径最小, 而 NiS/CC 催化剂的半圆直径是三者中最大的, 说明 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料相比之下有更强的电子传导能力, 这与其极化曲线中析氧性能相符。如图 6d 所示, 采用恒压计时电流法测试了 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料 24 小时的催化性能稳定性, 其最终的电流密度仅降到了初始电

225

流 的 84.2%, 这表明 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料在析氧反应中也具有较佳的催化稳定性, 能够长时间持续进行高效稳定的析氧反应。

本研究以碳布为基底, 利用水热法和化学气相沉积法成功地制备了 Ni₂P/CC、NiS/CC 和 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料。NiS/Ni₂P/CC 杂化材料具有最好的电解水析氢和析氧反应的活性, 证明了 Ni₂P/CC 经过硫化后, 其性能得到一定的提高, 并期望能够通过进一步的优化, 使其将来能够在电解水领域得到应用。

230

3 结论

碳布水热后的前驱体 Ni(OH)₂/CC 经过磷化能够得到 Ni₂P/CC, 前驱体若经过硫化则能生成 NiS/CC, 而 Ni₂P 再通过硫化则能制得出 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料, 并将其应用于电解水析氢和析氧的催化材料, 主要得出以下结论:

235

(1) 证明所制备的 NiS/Ni₂P/CC 杂化材料拥有较好的形貌, 即碳布纤维上垂直生长着鳞次栉比的纳米片, 其厚度约为几十纳米, 直径则长达几微米。

(2) NiS/Ni₂P/CC 杂化材料中同时存在着六方晶系的 Ni₂P 和六方晶系的 NiS, 且有高结晶度, NiS/Ni₂P/CC 杂化材料中各元素分布均匀, 没有发现元素相的分离。

240

(3) 各样品的电解水性能测试结果表明, NiS/Ni₂P/CC 杂化材料具有相对最佳的析氢和析氧性能, 其 HER 和 OER 测试均显示其具有较低的过电位、较小的 Tafel 斜率和较小的交流阻抗, 并且稳定性也较好。活性位点的更多暴露和 Ni 位点的形成, 是该材料催化性能提升的主要原因。

[参考文献] (References)

245

[1] Liu W, Hu E, Jiang H, et al. A highly active and stable hydrogen evolution catalyst based on pyrite-structured cobalt phosphosulfide[J]. Nature communications, 2016, 7: 10771.

[2] De Souza R F, Padilha J C, Gonçalves R S, et al. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis 250 using ionic liquid as electrolytes: towards the best device[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 792-798.

250

[3] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, et al. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution[M]//Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. 2011: 280-284.

[4] McCrory C C L, Jung S, Peters J C, et al. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(45): 16977-16987.

255

[5] Stephens I E L, Chorkendorff I. Minimizing the Use of Platinum in Hydrogen - Evolving Electrodes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(7): 1476-1477.

[6] Gong M, Zhou W, Tsai M C, et al. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis[J]. Nature communications, 2014, 5: 4695.

- [7] Zhu W, Yue X, Zhang W, et al. Nickel sulfide microsphere film on Ni foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(7): 1486-1489.
- 260 [8] Liu Q, Xie L, Qu F, et al. A porous Ni₃N nanosheet array as a high-performance non-noble-metal catalyst for urea-assisted electrochemical hydrogen production[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(7): 1120-1124.
- [9] Tang C, Zhang R, Lu W, et al. Energy - Saving Electrolytic Hydrogen Generation: Ni₂P Nanoarray as a High - Performance Non - Noble - Metal Electrocatalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(3): 860-864.
- 265 [10] 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.
- [11] Feng L, Vrabel H, Bensimon M, et al. Easily-prepared dinickel phosphide (Ni₂P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(13): 5917-5921.
- 270 [12] Tian J, 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.
- [13] Popczun E J, Read C G, Roske C W, et al. Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(21): 5427-5430.
- 275 [14] Xing Z, Liu Q, Asiri A M, et al. Closely interconnected network of molybdenum phosphide nanoparticles: a highly efficient electrocatalyst for generating hydrogen from water[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(32): 5702-5707.
- [15] Tian J, Liu Q, Cheng N, et al. Self - Supported Cu₃P Nanowire Arrays as an Integrated High - Performance Three - Dimensional Cathode for Generating Hydrogen from Water[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(36): 9731-9735.
- 280 [16] Mondal D, Villemure G, Li G, et al. Synthesis, characterization and evaluation of unsupported porous NiS₂ sub-micrometer spheres as a potential hydrodesulfurization catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 450: 230-236.
- [17] Tran P D, Chiam S Y, Boix P P, et al. Novel cobalt/nickel-tungsten-sulfide catalysts for electrocatalytic hydrogen generation from water[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2452-2459.
- 285 [18] Yu X Y, Yu L, Wu H B, et al. Formation of nickel sulfide nanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(18): 5421-5425.
- [19] Yang L, Wu X, Zhu X, et al. Amorphous nickel/cobalt tungsten sulfide electrocatalysts for high-efficiency hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 341: 149-156.
- 290 [20] Chung D Y, Han J W, Lim D H, et al. Structure dependent active sites of Ni_xS_y as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(12): 5157-5163.
- [21] Yang L, Gao M, Dai B, et al. An efficient NiS@N/SC hybrid oxygen evolution electrocatalyst derived from metal-organic framework[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 813-820.
- [22] Chen J S, Ren J, Shalom M, et al. Stainless steel mesh-supported NiS nanosheet array as highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5509-5516.
- 295 [23] Qin Z, Chen Y, Huang Z, et al. Composition-dependent catalytic activities of noble-metal-free NiS/Ni₃S₄ for hydrogen evolution reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(27): 14581-14589.
- [24] Wang R, Wang L, Zhou W, et al. Ni₂P Entwined by Graphite Layers as a Low-Pt Electrocatalyst in Acidic Media for Oxygen Reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(12): 9999-10010.
- 300 [25] Chen T, Liu D, Lu W, et al. Three-dimensional Ni₂P nanoarray: an efficient catalyst electrode for sensitive and selective nonenzymatic glucose sensing with high specificity[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(16): 7885-7889.
- [26] Guan S, Fu X, Zhang Y, et al. β-NiS modified CdS nanowires for photocatalytic H₂ evolution with exceptionally high efficiency[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(6): 1574-1585.