

# Ni<sub>2</sub>P 催化剂的合成及其电解水制氢性能研究

彭俊杰, 周佳盈, 张丙青\*

(湖北工程学院化学与材料科学学院, 湖北 孝感 432000)

**摘要:**通过次磷酸盐还原法制备磷化镍催化剂,考察了不同 Ni/P 摩尔比、烧结温度制备的磷化镍催化剂对电催化分解水产氢性能的影响。结果表明,磷化镍产物的结构组成以 Ni<sub>2</sub>P 为主,不同 Ni/P 摩尔比(1:2~1:6)对 Ni<sub>2</sub>P 电催化分解水产氢的性能有重要影响,呈现先增后减的趋势,当 Ni/P 摩尔比为 1:4 时 Ni<sub>2</sub>P 电解水产氢活性最高;此外,在 250~550℃ 范围内,随着烧结温度的升高, Ni<sub>2</sub>P 电解水产氢的性能呈递减的趋势。

**关键词:**磷化镍; Ni/P 摩尔比; 氢能; 电解水制氢; 催化活性

中图分类号: O61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0134-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.028

## Synthesis of Ni<sub>2</sub>P catalyst and its application in electrocatalytic hydrogen production

PENG Jun-jie, ZHOU Jia-ying, ZHANG Bing-qing\*

(School of Chemistry and Materials Science, Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China)

**Abstract:** Nickel phosphide catalysts are synthesized by the hypophosphite reduction method. The effects of nickel phosphide catalysts, which are prepared with different molar ratios of Ni/P and at different sintering temperatures, on the performance of electrocatalytic hydrogen evolution are investigated. The results indicate that the prepared nickel phosphide is mainly composed of Ni<sub>2</sub>P. In addition, the catalysts with different molar ratios of Ni/P exert an important influence on the performance of hydrogen evolution. As the molar ratio of Ni/P increasing from 1:2 to 1:6, the performance of hydrogen evolution increases first and decreases then. When the molar ratio of Ni/P is controlled at 1:4, the obtained Ni<sub>2</sub>P contributes to the highest catalytic activity. Besides, the performance of Ni<sub>2</sub>P shows a decreasing trend with the lifting sintering temperature in the range of 250~550℃.

**Key words:** nickel phosphide; Ni/P mole ratio; hydrogen energy; hydrogen production via electrolysis of water; catalytic activity

随着社会的快速发展,化石能源消耗的速度在不断增加,未来化石燃料将面临枯竭的危机。因此,寻找清洁、可持续的新能源刻不容缓<sup>[1-2]</sup>。氢能是一种无污染可再生资源,具有燃烧值高、储量丰富等优点。目前,工业上获得氢气主要有 3 种方法:石油裂解、煤的气化和电解水制氢。虽然前 2 种是制备氢气的主要途径,但是生产原料依赖化石燃料,除了具有能耗高、设备投资大等缺点,这 2 种方法制得的氢气纯度也都比较低。而电解水制氢的原料是来自于地球上最充足的水,电解水制氢是一种来源广泛、可持续、环境友好的获得氢气的方法<sup>[3]</sup>。在电解水制氢技术中,催化剂有着重要的地位,一直以来都是人们研究的重点。其中,贵金属 Pt 是性能最好的电解水制氢催化剂,存在价格昂贵、储量低等问题,难

以大规模的应用。因此,寻找一种廉价且高性能电解水制氢催化剂具有非常重要的意义。过渡金属磷化物作为一种原料来源广泛、价格低廉的材料,在电解水析氢领域表现出了重要的应用前景<sup>[4-5]</sup>。笔者主要通过两步法制备磷化镍,先以共沉淀法制备镍的前驱物,接着在高温条件下经次磷酸盐的还原作用制备出磷化镍,并将得到的磷化镍催化剂用于电解水产氢研究。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

主要通过两步法制备磷化镍,先以共沉淀法制备镍的前驱物,然后将镍的前驱物与次磷酸钠混合焙烧,通过次磷酸盐的还原作用制备出磷化镍。

收稿日期:2018-11-27;修回日期:2019-06-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21706056);湖北省自然科学基金项目(2017CFB205)

作者简介:彭俊杰(1994-),男,硕士研究生,研究方向为材料工程,936402438@qq.com;张丙青(1989-),女,博士,讲师,研究方向为光电催化及燃料电池,通讯联系人,zbq1989121@163.com。

### 1.1.1 含镍前驱物的制备

(1) 配置 0.2 mol/L  $\text{NiCl}_2$ 、0.3 mol/L 尿素的混合液。

(2) 用 5% 的稀氨水调节其 pH 至 8。

(3) 将调节好的溶液置于烘箱中, 升温至 100°C, 保温 4 h。

(4) 离心, 用蒸馏水洗涤沉淀 2~3 次, 置于恒温烘箱中烘干。

### 1.1.2 前驱物与次亚磷酸盐混合焙烧

(1) 以上述合成的含镍前驱物和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (国药集团化学试剂有限公司生产) 为原料, 用电子天平按镍磷摩尔比为 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6 称取相应的前驱物和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  的质量, 将其置于玛瑙研钵中研磨均匀。将研磨均匀的混合物放入管式炉中, 通以  $\text{N}_2$  作为焙烧气氛, 以 2°C/min 的升温速率从室温升温至 300°C, 并在 300°C 下焙烧 2 h, 焙烧完后, 自然冷却至室温。取出焙烧后的样品, 置于研钵上研磨, 研磨好后对样品进行清洗, 真空干燥箱 50°C 烘干, 研磨待用。

(2) 不同烧结温度的样品的制备: 按镍磷摩尔比 1:4, 控制样品烧结温度分别为 250、350、450、550°C。其他实验过程同(1)。

### 1.2 形貌结构表征

利用 X-射线衍射仪 (XRD) 对样品物相、峰型、微观应变等进行分析<sup>[6]</sup>, 并将试样的 XRD 图谱与 PDF 卡片的衍射数据进行比对。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样微观组织形貌。

### 1.3 电化学性能测试

(1) 玻碳电极的前处理: 先在麂皮上撒少许  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉, 在之上滴加适量的蒸馏水, 将抛光粉分散均匀。然后握住玻碳电极, 在麂皮上慢速的滑动, 呈“8”字形打磨 8~10 min, 用蒸馏水冲洗打磨后的电极表面, 再用乙醇超声清洗电极, 每次 10~20 s, 重复 3~4 次, 直至电极清洗干净<sup>[7-8]</sup>。

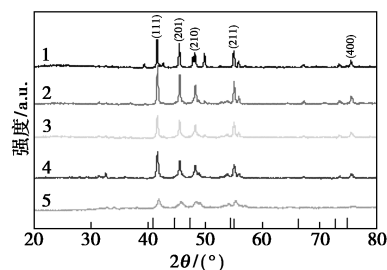
(2) 工作电极的制备: 称取研磨好的样品 5 mg, 置于 1 mL 0.25% Nafion/乙醇溶液中, 将其超声分散。用移液枪将超声分散好的样品量取 3  $\mu\text{L}$  滴在工作电极中心, 待其自然干透后再滴 3  $\mu\text{L}$ 。

(3) 电化学性能测试: 以上述负载催化剂的玻碳棒为工作电极、饱和甘汞电极作为参比电极、铂丝作为辅助电极, 以 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、pH 为 7 的 PBS 溶液或 1 mol/L 的 NaOH 溶液为电解质溶液。利用电化学工作站对样品进行线性伏安扫描 (LSV)、塔菲尔斜率的测试。

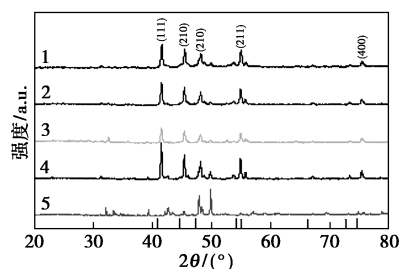
## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

300°C 下, 不同 Ni/P 摩尔比制得的磷化镍的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可以看出, 在不同投料摩尔比下所制备的磷化镍的 XRD 衍射峰的位置与 PDF03-0953 卡片 ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) 上的衍射峰大致相同, 说明  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1:2 \sim 1:6$  时, 产物的组成均为  $\text{Ni}_2\text{P}$ 。在  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1:4$  时, 250~550°C 焙烧温度下所制得的磷化镍的 XRD 图谱如图 1(b) 所示。通过图 1(a) 的分析可知所制得的磷化镍的组成主要为  $\text{Ni}_2\text{P}$ , 但由图 1(b) 可以看出, 当温度高于 350°C 后, 在 40° 衍射峰前出现较多尖锐的杂峰, 对比发现与标准 PDF 卡片  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  (PDF18-0883) 的峰型比较一致, 说明随着温度的升高, 除了有  $\text{Ni}_2\text{P}$  外, 样品中有第 2 种磷化物  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  生成。



1—1:2; 2—1:3; 3—1:4; 4—1:5; 5—1:6  
(a) 不同 Ni/P 摩尔比下合成的  $\text{Ni}_2\text{P}$



1—250°C; 2—300°C; 3—350°C; 4—450°C; 5—550°C  
(b) 不同温度下合成的  $\text{Ni}_2\text{P}$

图 1 不同 Ni/P 摩尔比及不同温度下合成的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 XRD 图谱

### 2.2 形貌结构表征

不同 Ni/P 摩尔比的磷化物与金属镍盐在 300°C 下制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 SEM 图和 TEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出,  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1:2$  制得的试样团聚很严重, 呈大块状; 由图 2(b) 可以看出, 当  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1:4$  时, 试样颗粒明显变小, 分散性也明显变好。说明投料中 P 元素的增加有利于得到分散性好的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂。

由图 2(c)、图 2(d) 可以看出, 所制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  呈均匀颗粒状, 尺寸约为 20~50 nm。

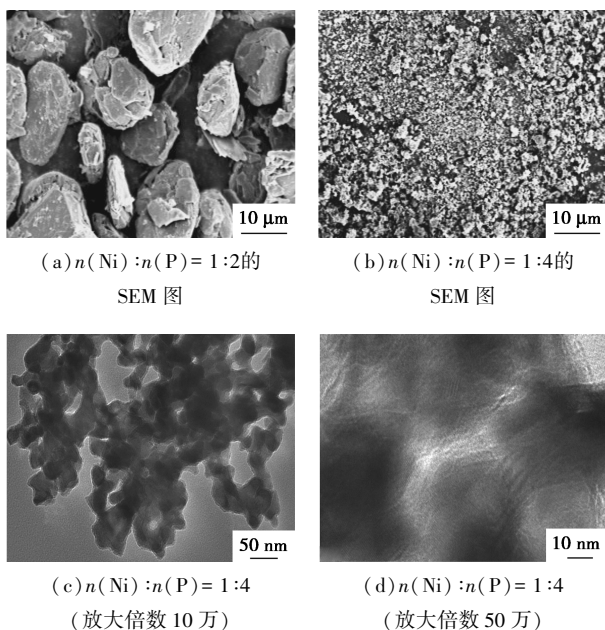


图 2 不同 Ni/P 摩尔比制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 SEM 图和 TEM 图

### 2.3 电化学性能分析

#### 2.3.1 不同 Ni/P 摩尔比制得的磷化镍的电化学性能

不同 Ni/P 摩尔比制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的产氢线性伏安曲线如图 3(a) 所示。由图 3(a) 可以看出, 在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时,  $\text{Ni}_2\text{P}$  产氢过电位为 176~333 mV, 其中  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$  时, 过电位仅有 176 mV, 展现了最好的催化活性。而  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 2$  时的催化活性最差, 其过电位高达 333 mV, 其活性低的原因是由于得到的  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子团聚非常严重、分散性极差, 因而导致产氢活性位点少, 因此电催化活性较低。

不同  $\text{Ni}_2\text{P}$  样品的塔菲尔斜率曲线如图 3(b) 所示。由图 3(b) 可以看出, Ni/P 摩尔比为 1:2~1:6 时, 塔菲尔斜率在 56.4~135.8 mV/dec 之间, 随着配比中 P 的增加, 塔菲尔斜率呈现先降低后升高的趋势, 当  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$  时, 其塔菲尔斜率最小, 仅有 56.4 mV/dec; 而  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 2$  时, 其塔菲尔斜率最大, 高达 135.8 mV/dec。一般塔菲尔斜率越小说明在反应过电势增加过程中其电流密度增加越快, 电解水产氢的速率也最快<sup>[9]</sup>。因此当  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$  时制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  具有最快的产氢动力学性能。该结果与图 3(a) 中分析的  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$  时,  $\text{Ni}_2\text{P}$  具有最好的产氢活性的结果相一致。

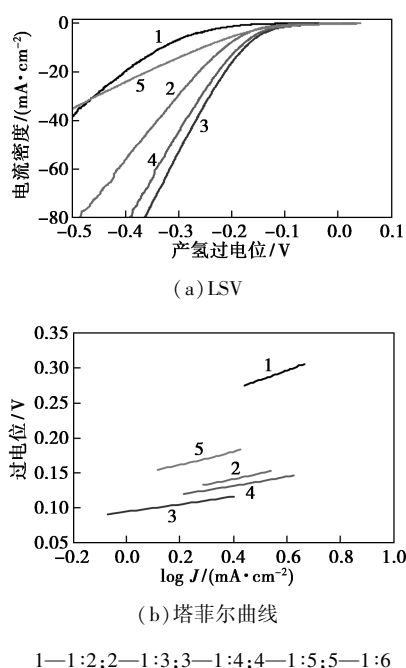


图 3 不同 Ni/P 摩尔比制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 LSV 及塔菲尔曲线

#### 2.3.2 不同焙烧温度合成的 $\text{Ni}_2\text{P}$ 的电化学性能

在  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$  时, 250~550℃ 下制备的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的极化曲线如图 4(a) 所示。由图 4(a) 可以看出, 在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 产氢过电位为 139~550 mV, 其中焙烧温度为 250℃ 时所制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  过电位最低, 仅有 139 mV, 随着焙烧温度的升高,  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$

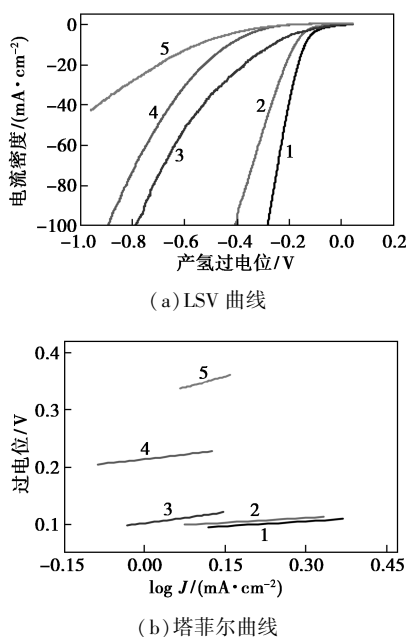


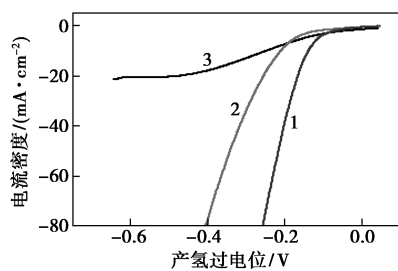
图 4 不同焙烧温度制备的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 LSV 及塔菲尔曲线

下的过电位呈现逐渐变大的趋势。因此,在  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$ 、温度为  $250^\circ\text{C}$  时制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的产氢活性最好。

不同  $\text{Ni}_2\text{P}$  样品的塔菲尔斜率曲线如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可以看出,焙烧温度在  $250 \sim 550^\circ\text{C}$  时,塔菲尔斜率在  $55.5 \sim 256.8 \text{ mV/dec}$  之间,随着焙烧温度的升高,塔菲尔斜率随之增大。当温度为  $250^\circ\text{C}$  时,其塔菲尔斜率最小,仅有  $55.5 \text{ mV/dec}$ ;而焙烧温度为  $550^\circ\text{C}$  时,其塔菲尔斜率最大,达  $256.8 \text{ mV/dec}$ 。因此当焙烧温度为  $250^\circ\text{C}$  时制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  具有最快的产氢动力学性能。该结果与图 4(a) 中分析的  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$ 、温度为  $250^\circ\text{C}$  时,  $\text{Ni}_2\text{P}$  具有最好的产氢活性的结果相一致。

### 2.3.3 电解质溶液对制氢性能的影响

为了进一步探究不同电解质对电解水制氢性能的影响,给出了同一试样(镍磷摩尔比为  $1 : 4$ 、焙烧温度为  $250^\circ\text{C}$ ) 在不同电解质溶液中的 LSV 曲线,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,在  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性电解质中,  $10 \text{ mA/cm}^2$  下的过电位是最小的,其电解水制氢性能最好,在  $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  碱性电解质中的过电位次之,而在  $\text{pH}$  为 7 的 PBS 中性电解质中,试样的催化活性最差。磷化镍催化剂在不同的电解质溶液中电解水产氢的活性趋势与文献[10]中所述的结果相一致。



1—酸性;2—碱性;3—中性

图 5 同一试样在不同电解质溶液中的 LSV 曲线

### 2.3.4 $\text{Ni}_2\text{P}$ 的稳定性

所制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  的稳定性曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,在酸性溶液中,当电流密度为

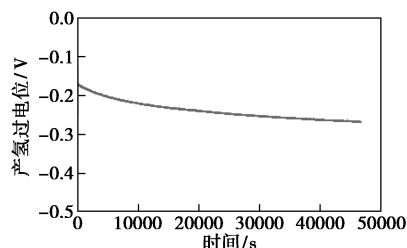


图 6 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流下的稳定性曲线

$10 \text{ mA/cm}^2$  时,在 12 h 内其过电位仅下降  $0.5 \text{ V}$ ,说明  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂具有可接受的电解水析氢稳定性。

## 3 结论

探究了不同  $\text{Ni/P}$  摩尔比、烧结温度等条件下制备的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂的析氢催化活性。结果表明,随着  $\text{Ni/P}$  摩尔比中  $\text{P}$  元素的增加,电催化制氢性能呈现出先增加后减小的趋势。其中  $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 1 : 4$  制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  电催化性能最好,过电位为  $176 \text{ mV}$  ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ),塔菲尔斜率为  $56.4 \text{ mV/dec}$ 。此外,控制  $\text{Ni}_2\text{P}$  的合成温度在  $250 \sim 550^\circ\text{C}$ ,其电催化产氢活性随温度呈现递减趋势, $250^\circ\text{C}$  时制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  电催化产氢活性最好,过电位仅为  $139 \text{ mV}$  ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ),塔菲尔斜率为  $55.5 \text{ mV/dec}$ 。并且制得的  $\text{Ni}_2\text{P}$  也表现了较好的稳定性。

## 参考文献

- [1] Veziroglu T N. Hydrogen energy system & economic development of China [J]. *Battery*, 2009, 39(1): 6-7.
- [2] 刘江华. 氢能源——未来的绿色能源 [J]. *现代化工*, 2007, 26(1): 10-13.
- [3] Li Y, Wang H, Xie L, et al.  $\text{MoS}_2$  nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7296-7299.
- [4] Benck J D, Chen Z, Kuritzky L Y, et al. Amorphous molybdenum sulfide catalysts for electrochemical hydrogen production: Insights into the origin of their catalytic activity [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(9): 1916-1923.
- [5] Zhang R, Russo P A, Feist M, et al. Synthesis of nickel phosphide electrocatalysts from hybrid metal phosphonates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14013-14022.
- [6] Zhao H Y, Li D, Bui P, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 391(1): 305-310.
- [7] Shamsipur M, Salimi A, Haddadzadeh H, et al. Electrocatalytic activity of cobaloxime complexes adsorbed on glassy carbon electrodes toward the reduction of dioxygen [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 517(1): 37-44.
- [8] 陈刚. 用聚甲苯胺蓝修饰的玻璃碳电极同时测定多巴胺和抗坏血酸 [J]. *现代化工*, 2012, 32(9): 111-113.
- [9] Zhang X, Gu W, Wang E. Self-supported ternary  $\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{P}$ /carbon cloth (CC) as a high-performance hydrogen evolution electrocatalyst [J]. *Nano Research*, 2017, 10(3): 1001-1009.
- [10] Han A, Chen H, Zhang H, et al. Ternary metal phosphide nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for water reduction to hydrogen over a wide pH range from 0 to 14 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(26): 10195-10202. ■