

FeP@PC 纳米材料的制备及其析氢反应性能探究

胡燕飞¹, 张荣荣¹, 周盼盼¹, 杨庆华^{2*}

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009;

2. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:采用金属有机框架(MOF) UIO-66 为载体, 通过溶剂热法、气相沉积法等制备了一种 FeP@PC 电催化剂。利用 X 射线衍射、透射电镜、扫描电镜和 X 射线光电子能谱对催化剂的形貌和物相成分等进行表征。研究了 Fe 的投料量对催化剂形貌和性能的影响。该催化剂在析氢反应中表现出优异的电催化活性。在 0.5 mol/L 硫酸中, 电流密度为 10 mA/cm² 时, 所需过电势为 145 mV, 塔菲尔斜率为 96 mV/dec。这种优异的电催化活性归因于 FeP 与碳层之间的协同作用。

关键词: 磷化铁; 金属有机框架; 电催化剂; 析氢反应

中图分类号: TQ151.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0111-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.024

Preparation of FeP@PC nanomaterial and investigation on its catalytic performance in hydrogen evolution

HU Yan-fei¹, ZHANG Rong-rong¹, ZHOU Pan-pan¹, YANG Qing-hua^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Using metal organic framework UIO-66 as the substrate, FeP@PC electrocatalyst is prepared by solvothermal method and chemical vapor deposition (CVD) method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effect of the addition amount of Fe on the morphology and properties of FeP@PC catalyst is studied. The results show that FeP@PC exhibits efficient electrocatalytic activity with a low overpotential at 145 mV when the current density is 10 mA·cm⁻² in 0.5 mol·L⁻¹ sulfuric acid. Tafel slope of FeP@PC is 96 mV·dec⁻¹. Such an excellent electrocatalytic performance is attributed to the synergistic effect between FeP and carbon layer.

Key words: FeP; metal organic framework; electrocatalyst; hydrogen evolution reaction

氢气作为一种高能量密度和零排放的二次能源, 被认为是替代化石燃料作为可再生能源的最佳载体^[1]。电解水析氢是一种最常用的制氢方法, 但是需要高效的电催化剂, 以便在低电位下能提供较大的电流^[2-3]。目前, 虽然 Pt 系贵金属具有最好的电催化活性^[4-6], 但昂贵的价格和稀缺性限制了其在工业上的推广应用。因此, 寻找高催化活性的非贵金属催化剂已成为目前研究的重点。

过渡金属磷化物如 FeP、CoP 和 Cu₃P 等由于具有与 Pt 系金属相似的电子结构受到越来越多的关注和研究^[7-9]。这些新兴材料即使是块状颗粒或非晶结构都可以表现出优异的电催化活性^[10]。Fe 是最便宜和含量最丰富的过渡金属之一, 其磷化物在

用作电解水催化剂方面具有很大的应用前景。纳米结构 FeP 虽然具有优异的电催化活性, 但抗氧化性较差, 导致其在电化学过程中稳定性较差。最近研究人员发现, 在 FeP 基电催化剂的表面简单地包裹一层碳层, 可以显著增强其抗氧化性, 从而提高其电催化稳定性^[11-12]。然而, 普通的碳载体会导致催化剂电阻变大, 影响表面氢气的快速去除。因此寻找一种合适的碳载体负载 FeP 基催化剂, 仍是一项巨大的挑战。

金属有机骨架(MOFs)是一类多孔材料, 在气体吸附、分离、传感、催化等领域有着广泛的应用^[13-14]。由于其较高的比表面积、周期性的空隙和规则的结构, 可以作为载体与负载物形成一种复合

收稿日期: 2019-01-08; 修回日期: 2019-08-25

基金项目: 安徽省自然科学基金(1808085ME143)

作者简介: 胡燕飞(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为电化学, m15056035751@163.com; 杨庆华(1974-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为无机纳米材料, 通讯联系人, yqhsina@126.com。

功能结构^[15]。高的比表面积可以加速催化剂表面气体的产生和去除。而规则的空隙能够有效地容纳纳米催化剂材料,防止其在高温下发生团聚^[16]。

因此,笔者用金属有机框架 UIO-66 作碳载体,采用溶剂热法合成 Fe-UIO 前驱体,经磷化和 HF 酸刻蚀后,制备了多孔碳负载的 FeP 纳米电催化剂。这种 FeP@PC 电催化剂展现出优异的析氢反应催化活性和稳定性。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Rigaku Miniflex-600 型 X 射线衍射仪;JEM-2100F 型透射电子显微镜;TESCAN MIRA3 型场发射扫描电子显微镜;CHI-760E 型上海辰华电化学工作站;管式炉;真空干燥箱。

1.2 药品

六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四氯化锆(ZrCl_4)、对苯二甲酸(H_2BDC)、醋酸(CH_3COOH)、次磷酸钠、氢氟酸、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、Nafion 溶液。

2 实验方法

2.1 Fe@PC 的制备

取 233 mg 四氯化锆、166 mg 对苯二甲酸和 1.35 g 六水合氯化铁溶于 200 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中。超声 10 min 后,均等分装于 20 个小玻璃瓶中,然后每瓶中补加醋酸约 1.2 mL,120℃ 下反应 24 h。将所得产物用 *N,N*-二甲基甲酰胺洗 1 次,乙醇清洗 2 次,离心分离,置于真空干燥箱干燥,制得 Fe-UIO(六水合氯化铁和四氯化锆的投料摩尔比为 5:1)。将制得的 Fe-UIO(5:1)在 600℃ 碳化处理 2 h 后,取 100 mg 碳化后的产物和 400 mg 次磷酸钠置于瓷舟两端,在 400℃、氮气环境下保温 3 h,制得 FeP/ZrO₂@C。将制得的 50 mg FeP/ZrO₂@C 加入 4 mol/L HF 溶液中,搅拌反应 2 h 后,将所得产物离心洗涤(水洗 2 次,乙醇洗 1 次),置于真空干燥箱干燥,即可得到黑色粉末 FeP@PC(5:1)电催化剂。FeP@PC(1:1)和 FeP@PC(1:2)除投料量不同以外,以同样方法制得。

2.2 电化学测试

电化学测试选用上海辰华 CHI-760E 电化学工作站,采用三电极系统进行测试,Ag/AgCl 电极作参比电极,铂丝作对电极,样品负载在玻碳电极(GCE,面积 0.196 cm²)上作工作电极。首先将催化剂样

品(5 mg)分散于乙醇/Nafion 溶液中超声 30 min(1 mL,体积比为 9:1),然后将 20 μL 分散良好的催化剂(5 mg/mL)用移液枪滴在玻碳电极表面上,自然干燥后进行测试。测试所得的电位均转化为可逆氢电极电位(E_{RHE}),计算式为 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.197 + 0.059\text{pH}$ 。

3 结果与讨论

3.1 XRD 和拉曼分析

所制备材料的 XRD 及拉曼谱图如图 1 所示。从图 1(a)和图 1(b)中可以看出,Fe-UIO(1:2)的 XRD 谱图显示为 UIO-66 的衍射峰,且随着 Fe 含量的增加,Fe-UIO 中 UIO-66 的衍射峰强度逐渐降低。从 Fe-UIO(5:1)的 XRD 谱图中可以看出,在 33.1°、35.6°和 40.8°出现了新的衍射峰,分别对应 Fe₂O₃(JCPDS NO. 33-0664)的(104)、(110)及(113)晶面。由图 1(c)可以看出,FeP@PC(1:2)和 FeP@PC(1:1)中没有出现 FeP 衍射峰。而 FeP@PC(5:1)中开始出现 FeP(JCPDS NO. 39-0809)的衍射峰。由图 1(d)可以看出,D 带和 G 带的强度比为 0.96,表明催化剂的碳层具有一定的石墨化程度但仍存在大量的结构缺陷,这有利于形成更多的活性位点,进而提高催化活性。

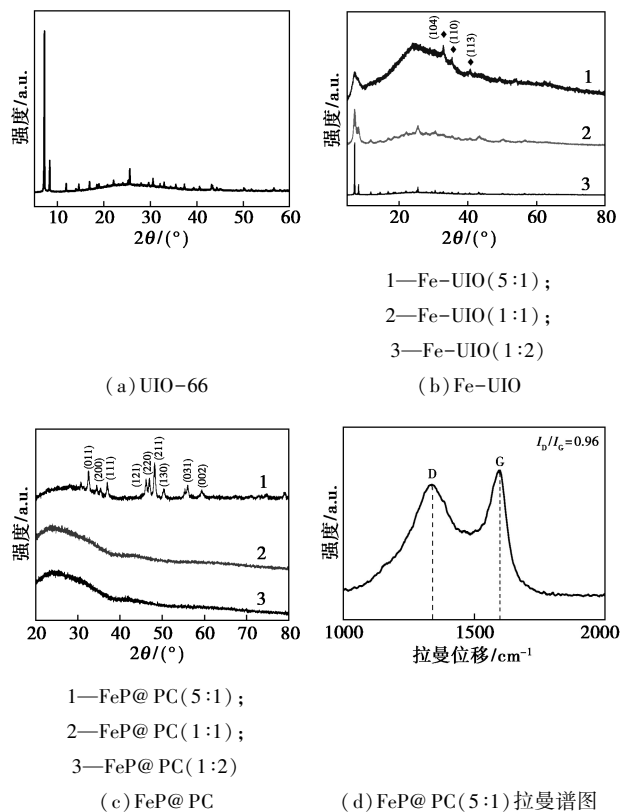


图 1 样品的 XRD 及拉曼谱图

3.2 TEM 和 SEM 表征结果

不同铁质量分数的 Fe-UIO 的图片和透射电镜图如图 2 所示。从图 2(a)~图 2(c)可以看出,随着铁质量分数的增加,Fe-UIO 的颜色从白色到粉红色,再到深红色,颜色逐渐加深。由图 2(d)~图 2(f)可以看出,Fe-UIO(1:2)的粒径约为 90 nm,Fe-UIO(1:1)的粒径约为 250 nm,而 Fe-UIO(5:1)为圆球状,粒径达到 500 nm。表明随着铁质量分数的增加,Fe-UIO 的粒径逐渐增加。FeP@PC(5:1)的形貌及表面成分表征如图 3 所示。由图 3(a)和图 3(c)可以看出,经磷化和 HF 酸洗后,Fe-UIO(5:1)圆球状形貌破碎形成了近似花瓣状的 FeP@PC(5:1)。从图 3(a)的插图中可以清晰地看到 FeP 纳米粒子完全被包裹在碳层中。从图 3(b)中可以看出,FeP@PC(5:1)的高分辨电镜图中宽度为 0.183 nm 的晶格间距归属于 FeP 的(011)晶面;宽度为 0.335 nm 的晶格间距归属于 FeP 的(320)晶面。从图 3(d)中可以看出,FeP@PC(5:1)由 Fe、P、C 和 O 元素组成,且各元素在 FeP@PC(5:1)中均匀分布。由图 3(e)和图 3(f)中可以看出,Fe 和 P 为 FeP@PC(5:1)中的主要元素,且 Fe 和 P 的原子个数比为 1:2,这和文献[17]中的报道基本一致。

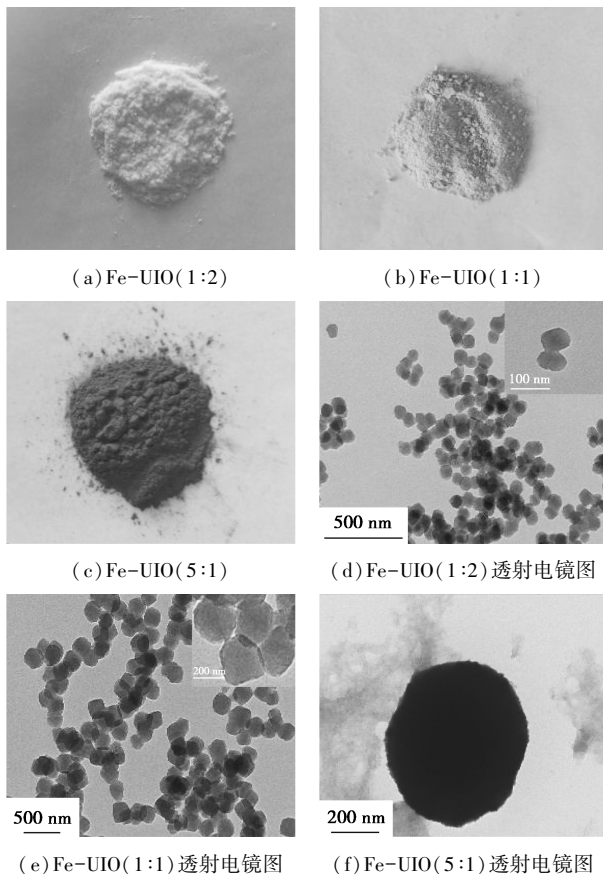


图 2 样的照片和透射电镜图

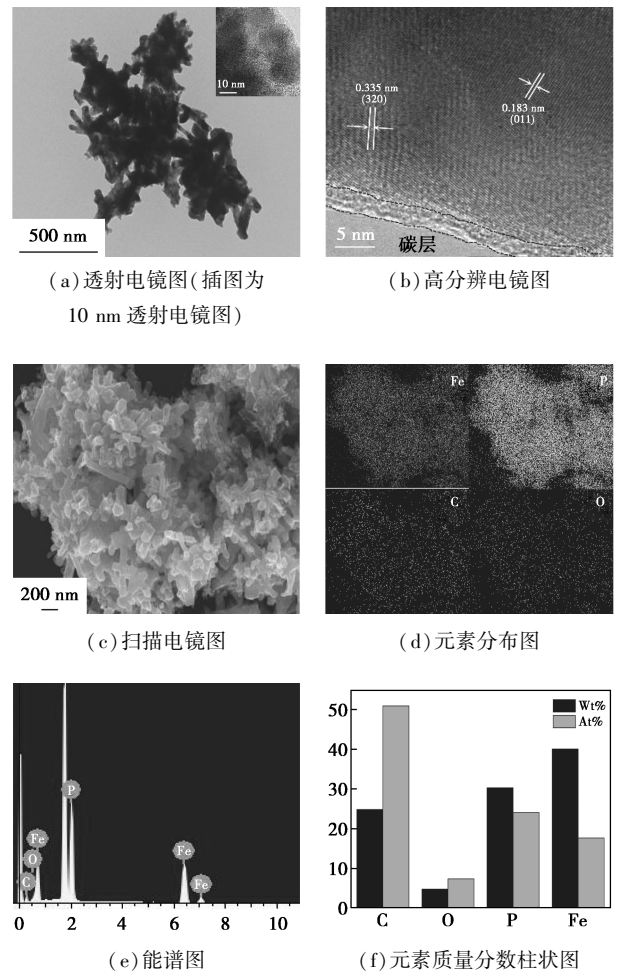


图 3 FeP@PC(5:1)的形貌及表面成分分析

3.3 XPS 表征结果

FeP@PC(5:1)的 X 射线光电子能谱图如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,707.2 eV 和 720.2 eV

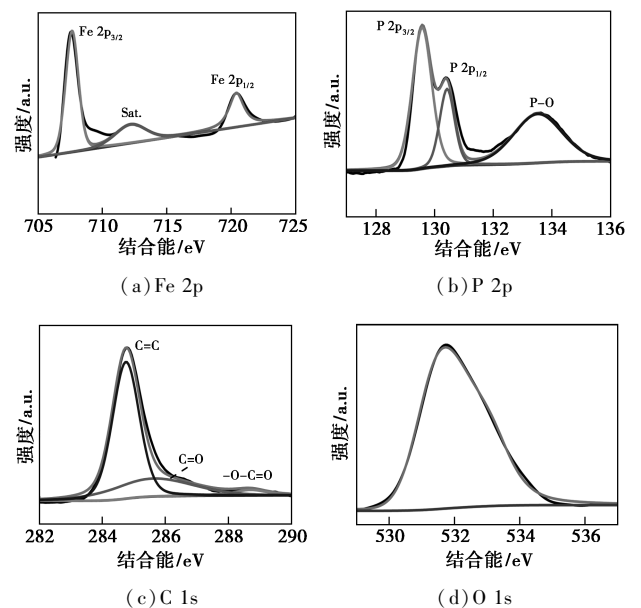


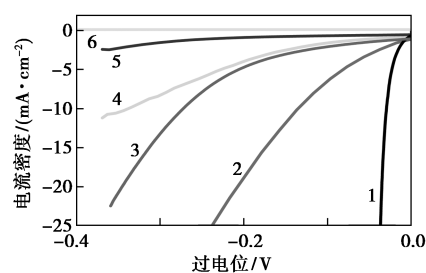
图 4 FeP@PC(5:1)的光电子 X 射线能谱图

处的拟合峰分别对应 FeP 中的 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$, 此外 711.5 eV 处的弱峰表明 FeP@PC(5:1) 表面有 Fe—O 的存在, 这是由于催化剂表面与空气接触导致的部分氧化^[18]。由图 4(b) 中可以看出, 130.3 eV 和 129.4 eV 处的拟合峰分别对应 FeP 中的 P $2p_{3/2}$ 和 P $2p_{1/2}$, 在 133.4 eV 处的拟合峰归因于 FeP@PC(5:1) 表面的 P—O 键^[19]。由图 4(c)、图 4(d) 可以看出, 在 284.7、285.6 eV 和 288.7 eV 处可分为 3 个拟合峰, 分别对应于 C=C、C=O 和 —O—C=O 基团^[20]。结合 XRD 分析结果, 表明 FeP@PC 的成功制备。

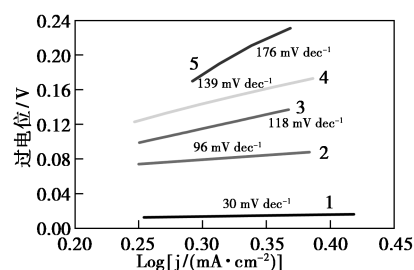
3.4 FeP@PC 催化剂的电化学性能测试

在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 利用三电极系统对 FeP@PC 催化剂的电催化产氢性能进行探究, 结果如图 5 所示。催化剂的负载量为 0.51 mg/cm^2 。

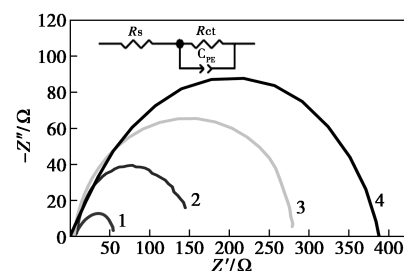
FeP@PC 催化剂、20% Pt/C、FeP 和 PC 的极化曲线如图 5(a) 所示, 扫速为 5 mV/s 。从图 5(a) 中可以看出, Pt/C 催化剂展现出最优的催化性能, 具有接近 0 mV 的起始电位 (1 mA/cm^2), 电流密度达到 10 mA/cm^2 时仅需 21 mV 的过电位。多孔碳 (PC) 则没有表现出电催化活性。FeP@PC(1:2) 的起始电位为 150 mV。而 FeP 的起始电位为 104 mV, 比 FeP@PC(1:2) 要低 46 mV, 但需要 353 mV 的过电位才能使电流密度达到 10 mA/cm^2 。FeP@PC(1:1) 的起始电位为 91 mV, 电流密度为 10 mA/cm^2 时需要 283 mV 的过电位。相比较之下, FeP@PC(5:1) 的起始电位低至 67 mV, 仅需要 145 mV 的过电位既能使电流密度达到 10 mA/cm^2 , 比 FeP@PC(1:1) 所需电位低 138 mV。显然, FeP@PC(5:1) 表现出优异的电催化析氢活性, 其性能优于 PC、FeP、FeP@PC(1:1) 和 FeP@PC(1:2), 这与 FeP 的含量以及 FeP 和碳层之间的协同作用有关。由图 5(b) 可以看出, Pt/C 的塔菲尔斜率为 30 mV/dec , 与文献[5]中的报道一致。相比 FeP@PC(1:1)、FeP@PC(1:2) 以及 FeP, FeP@PC(5:1) 具有较小的塔菲尔斜率, 为 96 mV/dec , 表明 FeP@PC(5:1) 的析氢机理为 Volmer-Heyrovsky 机理, 其电化学脱附为速率决定步骤^[21]。为了进一步探究催化剂的析氢反应动力学, 在 100 mV 、 $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 条件下进行电化学阻抗测试。FeP@PC 催化剂的电化学阻抗谱如图 5(c) 所示, 插图为模拟等效电路图, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{PE} 为双电层电容。由图 5(c) 可以看出, FeP@PC(1:1)、FeP 和 FeP@PC(1:2) 的电阻分别为



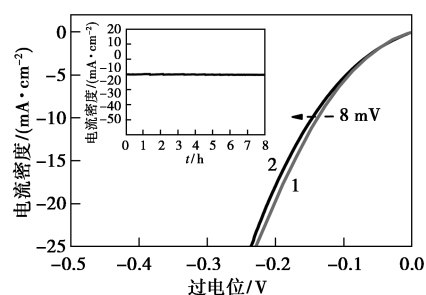
1—Pt; 2—FeP@PC(5:1); 3—FeP@PC(1:1);
4—FeP; 5—2—FeP@PC(1:2); 6—PC
(a) LSV



1—Pt; 2—FeP@PC(5:1); 3—FeP@PC(1:1);
4—FeP; 5—2—FeP@PC(1:2); 6—PC
(b) 塔菲尔斜率



1—FeP@PC(5:1); 2—FeP@PC(1:1); 3—FeP;
4—2—FeP@PC(1:2)
(c) 电化学阻抗谱(插图为等效电路图)



1—初始 LSV; 2—循环 1 000 次后 LSV
(d) FeP@PC(5:1) 极化曲线(插图为计时电流曲线)

图 5 FeP@PC 催化剂的电催化产氢性能

136、273 Ω 和 385 Ω , 相比之下, FeP@PC(5:1) 表现出较小的阻抗值, 为 48 Ω 。表明 FeP@PC(5:1) 具有更快的电子转移能力和更有利的析氢反应动力学。FeP@PC(5:1) 起始和循环 1 000 次后的极化曲线如图 5(d) 所示, 插图为 FeP@PC(5:1) 在

145 mV 电压下工作 8 h 的计时电流曲线。由图 5 (d) 可以看出, 催化剂 FeP@PC(5:1) 循环 1 000 次后, 在电流密度 10 mA/cm² 处的过电位仅增加 8 mV。计时电流曲线表明, 催化剂 FeP@PC(5:1) 在过电位 145 mV 下工作 8 h 后, 电流密度没有明显的衰减, 表明催化剂 FeP@PC(5:1) 在电化学过程中具有显著的长期稳定性。

基于以上实验结果, FeP@PC(5:1) 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中表现出优异的电催化性能和稳定性, 这归因于: FeP 本身具有良好的催化性能; FeP 质量分数的增加提高了催化性能; FeP 与碳层之间的协同作用。

4 结论

以 UIO-66 为碳载体, 通过水热法、气相沉积法及氢氟酸刻蚀制备出了 FeP@PC 电催化剂。结果表明, 该催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中表现出优异的电催化活性和稳定性, 且随着 FeP 质量分数的增加, 催化性能逐渐提高。这种优异的催化性能归因于 FeP 纳米粒子良好的催化活性及与碳层之间的协同作用。这种非贵金属电催化剂的合成策略为探索更具有活性的 MOFs 基产氢电催化剂提供了新的方案。

参考文献

- [1] Manton J C, Hidalgo D, Frayne L, *et al.* Electrocatalytic hydrogen evolution using metal-free porphyrins [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41): 18843–18849.
- [2] Ma F X, Wu H B, Xia B Y, *et al.* Hierarchical b-Mo₂C nanotubes organized by ultrathin nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen production [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(51): 15395–15399.
- [3] Li Y T, Zhang L A, Qin Y, *et al.* Crystallinity dependence of ruthenium nanocatalyst toward hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 5714–5720.
- [4] Wang X D, Zhou H P, Zhang D K, *et al.* Mn-doped NiP₂ nanosheets as an efficient electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction at all pH values [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 38(7): 1–8.
- [5] Greeley J, Norskov J K, Kibler A, *et al.* Hydrogen evolution over bimetallic systems; Understanding the trends [J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(5): 1032–1035.
- [6] Kong D, Wang H, Lu Z, *et al.* CoSe₂ nanoparticles grown on carbon fiber paper: An efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(13): 4897–4900.
- [7] 刘梦佳. 基于过渡金属化合物的催化剂的制备与电催化性能研究 [D]. 北京: 清华大学化学系, 2016.
- [8] Du H T, Zhang X P, Tan Q Q, *et al.* A Cu₃P-CoP hybrid nanowire array: A superior electrocatalyst for acidic hydrogen evolution reactions [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 12012–12015.
- [9] Liu M J and Li J H. Cobalt phosphide hollow polyhedron as efficient bifunctional electrocatalysts for the evolution reaction of hydrogen and oxygen [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(3): 2158–2165.
- [10] Kibsgaard J, Jaramillo J F. Molybdenum phosphosulfide: An active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(52): 14433–14437.
- [11] Ma F X, Xu C Y, Lyu F C, *et al.* Construction of FeP hollow nanoparticles densely encapsulated in carbon nanosheet frameworks for efficient and durable electrocatalytic hydrogen production [J]. *Advanced Science*, 2018, 6(3): 1801490.
- [12] Zhang Y, Zhang H J, Feng Y Y, *et al.* Unique Fe₂P nanoparticles enveloped in sandwichlike graphited carbon sheets as excellent hydrogen evolution reaction catalyst and lithium-ion battery anode [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(48): 26684–26690.
- [13] Yang J, Zhang F J, Wang X, *et al.* Porous molybdenum phosphide nano-octahedrons derived from confined phosphorization in UiO-66 for efficient hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(41): 12854–12858.
- [14] Wang F L, Yang X D, Dong B X, *et al.* A FeP powder electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 92: 33–38.
- [15] Kuppler R J, Timmons D J, Fang Q R, *et al.* Potential applications of metal-organic frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(23–24): 3042–3066.
- [16] Yang J, Zhang F J, Lu H Y, *et al.* Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10889–10893.
- [17] Huang J W, Su Y, Zhang Y D, *et al.* FeO_x/FeP hybrid nanorods neutral hydrogen evolution electrocatalysis: Insight into interface [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2018, 6(20): 9467–9472.
- [18] Li J S, Zhang S, Sha J Q, *et al.* A polyoxometalate-based metal-organic framework-derived FeP/MoP hybrid encapsulated in N/P dual-doped carbon as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Crystal Growth Design*, 2018, 18(8): 4265–4269.
- [19] Zhang R B, Du B, Li Q C, *et al.* α-Fe₂O₃ nanoclusters confined into UiO-66 for efficient visible-light photodegradation performance [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 499: 956–963.
- [20] 吴则星, 王杰, 郭军坡, 等. 钼基析氢反应电催化剂的研究进展 [J]. *电化学*, 2016, 22(2): 192–204.
- [21] Yan Y, Shi X R, Miao M, *et al.* Bio-inspired design of hierarchical FeP nanostructure arrays for the hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Research*, 2018, 11(7): 3537–3547. ■