

磷化铁的制备及其电催化析氢和析氧性能研究

高文君^{1,2}, 王梦娇^{1,2}, 徐冬^{1,2*}, 孙振新^{1,2}, 杨阳^{1,2}, 郭桦^{1,2}

(1. 国电新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 发电系统功能材料北京市重点实验室, 北京 102209)

摘要:磷化铁是一种高效析氢和析氧催化剂, 为了提高其催化性能, 制备了具有多孔结构和均一形貌的 FeP, 并对其进行了电催化性能分析。分别在酸性和碱性溶液中考察了该催化剂的析氢催化性能, 结果表明, 该催化剂在碱性测试环境中的催化活性优于酸性条件下的催化活性。另外, 在碱性测试环境中, FeP 催化剂也表现出很好的析氧催化性能, 当电流密度达到 10 mA/cm² 时, 需要的过电位为 380 mV, 并且具有较小塔菲尔值, 约为 73 mV/dec。此外, 该催化剂还表现出很好的催化稳定性。

关键词:磷化铁; 析氢; 析氧; 电催化; 全解水

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0117-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.025

Preparation of iron phosphide and study on its electrocatalytic properties for hydrogen and oxygen evolutions

GAO Wen-jun^{1,2}, WANG Meng-jiao^{1,2}, XU Dong^{1,2*}, SUN Zhen-xin^{1,2}, YANG Yang^{1,2}, GUO Hua^{1,2}

(1. Guodian New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China;

2. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Beijing 102209, China)

Abstract: Iron phosphide (FeP) shows an efficient catalytic property for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). In order to improve its catalytic performance, iron phosphide with porous structure and uniform morphology is prepared and evaluated as electro-catalyst for HER and OER. The electrocatalytic performances of the prepared iron phosphide catalyst for HER are investigated in acidic and alkaline solution, respectively. The results indicate that the catalytic activity of the catalyst under alkaline condition is better than that under acidic condition. In addition, the FeP catalyst also shows a remarkable electrocatalytic performance for OER under alkaline condition, with a low overpotential of only 310 mV at a current density of 10 mA·cm⁻² and a small Tafel slope of 73 mV·dec⁻¹. Moreover, this catalyst also exhibits a good long-term stability.

Key words: iron phosphide; hydrogen evolution; oxygen evolution; electro-catalysis; water splitting

随着环境污染的严重和化石能源的消耗, 清洁能源氢气被认为是一种可以替代化石能源的理想新能源^[1-4]。电解水制氢是最简单可行的制氢方法^[5]。为了节约成本和加速反应的进行, 往往通过设计高效的催化剂来提高电解水效率^[6-9]。电解水包括阴极上的析氢反应和阳极上的析氧反应, 目前析氢最好的催化剂仍然是铂和铂基催化剂, 而最好的析氧催化剂是 RuO₂ 和 IrO₂ 催化剂^[10-14]。

磷化铁由于其成本低, 在电解水过程中表现出很好的析氢或析氧催化性能, 因此各种形貌结构和不同组分的磷化铁材料被合成, 并应用于析氢或析氧反应催化剂^[15-19]。为了提高催化剂的催化活性和催化稳定性, 一些具有特殊形貌结构和多孔结构的催化剂被设计合成出来。如 Feng 等^[17]以纺锤状的 FeOOH 纳米材料作为模板, 经过包覆二氧化硅并进一步转化, 最后经过磷化处理和去除掉多余的二

氧化硅等系列步骤, 得到具有均一形貌结构的空心 FeP/Ni₂P 纳米纺锤状析氧催化剂材料。Liu 等^[18]在 Ti-foil 基底上合成了自支撑 FeP 纳米棒析氧催化剂。Yan 等^[19]在碳纳米管上嫁接了多孔 FeP 纳米棒并用于析氧催化剂。

本研究中以硝酸铁为铁源, 次亚磷酸钠为磷源, 采用一种简易溶胶-凝胶合成方法和磷化后处理过程得到具有均一、多孔结构的 FeP 材料。将该材料分别用作电解水析氢和析氧反应催化剂, 并探讨和比较了该材料的催化活性和催化稳定性。

1 实验部分

1.1 铁氧化物的合成

将 0.01 mol 硝酸铁 (Fe(NO₃)₂·9H₂O) 加入到含有 11 mL 正丁醇、1.32 mL 浓硝酸和 1.16 g 三嵌段共聚物 P123 (分子质量 = 5 800) 的混合溶液中,

收稿日期: 2019-07-11; 修回日期: 2019-09-09

作者简介: 高文君 (1980-), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为催化剂材料的开发和应用, wjgaowj@163.com; 徐冬 (1982-), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为催化剂材料的开发和应用, 通讯联系人, dong.xu@chenery.com.cn。

磁力搅拌 30 min 使硝酸铁全部溶解,将上述混合溶液转移到 80℃ 烘箱中加热 3 h 后,取出用乙醇洗 4 次,并离心分离,产物在 40℃ 真空烘箱过夜干燥,将所得材料放于马弗炉中以 5°/min 的升温速率升温到 150℃,并在此温度下焙烧 12 h,然后冷却到室温得到铁氧化物。

1.2 磷化铁的合成

取上述铁氧化物 20 mg,放于瓷方舟中并转移到持续通入 N₂ 的管式炉内,然后在另一个瓷方舟中加入 400 mg 次亚磷酸钠 (NaH₂PO₂·H₂O),置于管式炉进气口端,设置管式炉程序以 2°/min 的升温速率升温到 300℃ 后,于该温度下焙烧 2 h,冷却至室温得到 FeP 材料。

1.3 材料的表征和催化性能测试

1.3.1 材料组成、结构和形貌的表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Endeavor X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对材料的组成和晶体结构进行表征。利用 Hitachi S-4800 型高分辨扫描电镜 (SEM) 对材料的形貌结构进行分析。利用 JEOLJEM-2100F 型高分辨透射电镜 (TEM) 对材料的精细微观结构进行分析。

1.3.2 材料的催化性能测试

催化实验均在三电极体系 CHI760E 电化学工作站上进行,电解液分别为 KOH 溶液 (1 mol/L) 和 H₂SO₄ 溶液 (0.5 mol/L),对电极为碳棒,参比电极分别为 Hg/HgO 电极 (碱性环境) 和 Ag/AgCl 电极 (酸性环境),工作电极为实验得到的 FeP 材料制成的电极。工作电极的制备方法如下:将 4 mg 活性物质 (FeP) 加入到含有 16 μL Nafion 溶液 (质量分数为 5%)、264 μL 异丙醇和 520 μL 去离子水的混合溶液中,并将其超声 10~20 min 得到工作电极溶液。然后取上述混合溶液 12 μL,滴到新打磨干净的旋转圆盘玻碳电极上晾干。所有循环伏安 (CV) 和线性扫描伏安 (LSV) 的测试扫速均为 5 mV/s。测试 LSV 曲线前,进行循环伏安活化测试,LSV 测试过程进行了 IR 补偿,电势均采用可逆氢电位 (RHE) 表示^[20-21]。

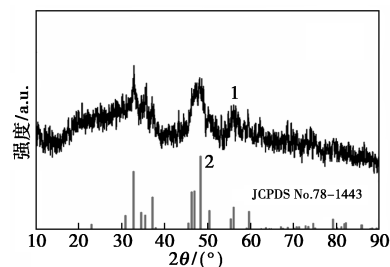
2 结果与讨论

2.1 材料组成、晶体结构和形貌分析

2.1.1 组成、晶体结构分析

对经过磷化处理后的材料进行广角 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,2θ 在 32.7、37.12、46.9、48.3、56.1、59.6° 处有明显的衍射峰,

分别归属于 FeP 的 (011)、(111)、(202)、(211)、(212) 和 (020) 晶面 (JCPDS No.78-1443)^[22-23]。说明材料经过磷化处理成功得到 FeP。



1—FeP;2—FeP 标准谱图 JCPDS No.78-1443

图 1 FeP 材料的广角 XRD 图

2.1.2 形貌结构分析

材料磷化处理前后的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b) 可以看出,材料磷化前具有类似纳米棒组成的均一形貌结构。从图 2(c)、图 2(d) 可以看出,经过磷化处理,依然保持原有的均一结构,说明材料结构比较稳定。但是磷化处理后,材料表面变得粗糙,说明磷化过程中由于生成 FeP 会使材料微观结构发生一些变化。

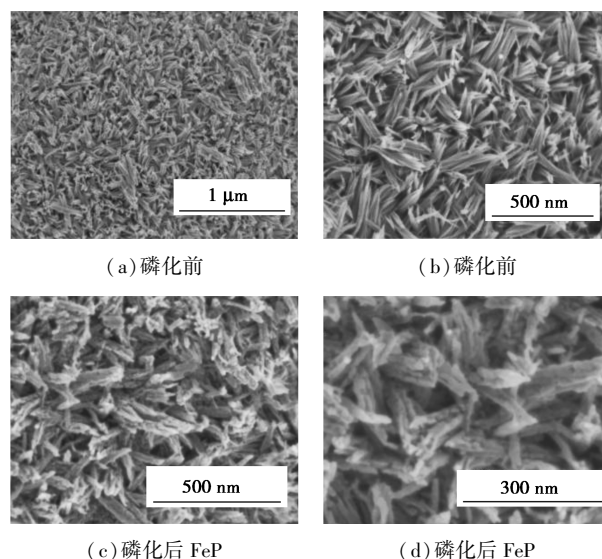


图 2 材料磷化处理前后的 SEM 图

图 3(a)、图 3(b)、图 3(c) 的透射电镜图进一步证实 FeP 材料是由纳米棒堆积而成,具有均一的形貌结构。从图 3(b)、图 3(c) 中可以清楚观察到纳米棒上具有孔洞结构,这种多孔结构为反应过程提供了物质传输的通道,有利于提高催化剂的催化性能。由图 3(d) 可以看出,材料具有较高的晶化度,同时可以观察到晶面间距为 0.24 nm 的晶格,经分析对比归属为 FeP 的 (111) 晶面^[22],进一步证实了 XRD 数据结果。由图 3(e)、图 3(f)、图 3(g) 可

以看出,材料中含有 Fe 和 P 两种元素,并且两种元素在相应位置均匀分布,说明材料经过磷化处理后,形成了相应的 FeP,这一现象与 XRD 观察到的结果一致。

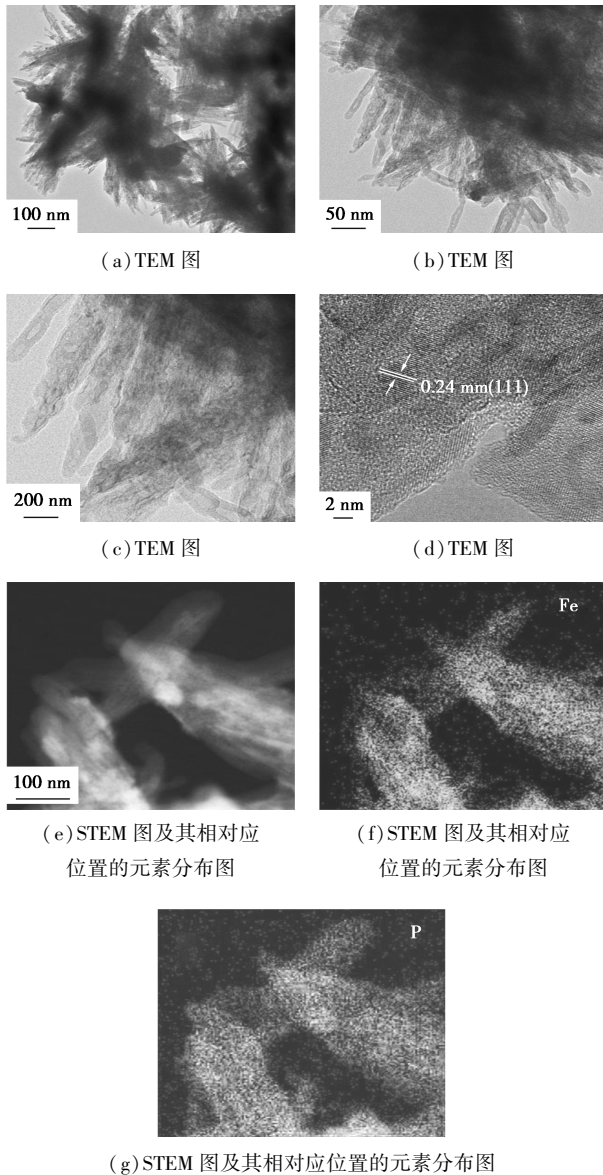


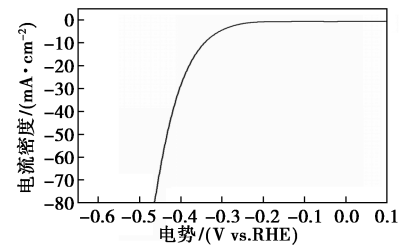
图3 FeP 材料的 TEM 图和 STEM 图及其对应区间的元素分布图

2.2 FeP 材料催化性能分析

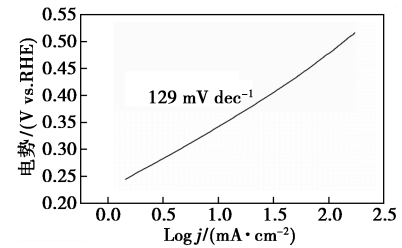
2.2.1 析氢性能测试

为了研究 FeP 材料的催化性能,将材料分别进行了电解水析氢和析氧性能测试。其中析氢测试环境分别为 0.5 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L KOH 溶液,通过线性扫描伏安法考察了 FeP 材料在酸性和碱性环境中的析氢催化性能,结果如图 4 所示。

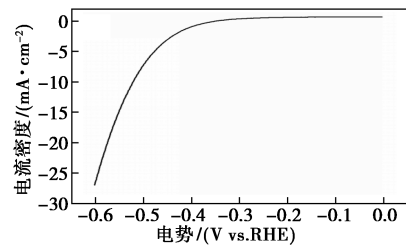
由图 4(a)可以看出,FeP 材料的析氢起始电位约为 -0.21 V,当电流密度达到 10 mA/cm^2 时,需要



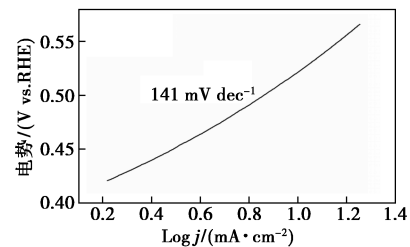
(a) LSV 曲线图(KOH 溶液)



(b) 塔菲尔曲线图(KOH 溶液)



(c) LSV 曲线图(H_2SO_4 溶液)



(d) 塔菲尔曲线图(H_2SO_4 溶液)

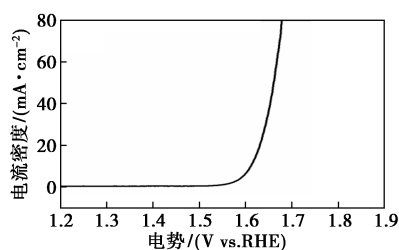
图4 FeP 材料的电催化析氢催化性能测试图

的过电位约为 340 mV。由图 4(b)可以看出,相应的塔菲尔值约为 129 mV/dec 。由图 4(c)可以看出,在酸性测试环境中,当电流密度达到 10 mA/cm^2 时,需要更高的过电位,约为 520 mV,其塔菲尔值[如图 4(d)所示]也比碱性测试环境中的值大(约为 141 mV/dec)。从实验结果可以看出,FeP 材料在碱性环境中具有相对较好的析氢催化性能,与文献中报道的铁基磷化物催化剂相比,其析氢催化性能并不好。

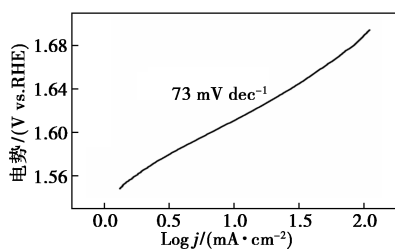
2.2.2 析氧性能测试

FeP 材料的析氧性能活性分析如图 5 所示,电解液为 KOH(1 mol/L) 溶液。从图 5(a)中可以看出,析氧启动电位为 1.53 V,随着过电位的增加,电流密度大幅增加,在电流密度达到 10 mA/cm^2 时,

需要的过电位为 380 mV。由图 5(b)中可以看出,塔菲尔斜率值较小,约为 73 mV/dec,基于实验数据分析可以看出,材料具有很好的析氧催化性能,与文献中报道的铁基磷化物相比,其析氧催化活性优于 FeP/CC(在电流密度达到 10 mA/cm² 时,过电位为 380 mV,塔菲尔斜率为 163 mV/dec)^[23],与其他合成材料 CoP-FeP/CC(131 mV/dec)^[23]、FeP@NPCs(80 mV/dec)^[13]、FeP-rGO(50:50)@CFP(174.9 mV/dec)^[22]和 FeP(132 mV/dec)^[24]的塔菲尔斜率值相比,所合成的 FeP 具有较小的塔菲尔值,这与催化剂的组成成分和空间形貌有关。为了研究材料的催化稳定性,对比了材料在 1 000 次连续 CV 扫描前后的 LSV 曲线,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,经过 1 000 次 CV 循环扫描后 LSV 稍微有些变化,当电流密度达到 10 mA/cm² 时,过电位比最初增加约 10 mV,极小的过电位增加说明 FeP 材料具有很好的催化稳定性。因此,FeP 材料在碱性环境中表现出很好的析氧催化活性和催化稳定性。

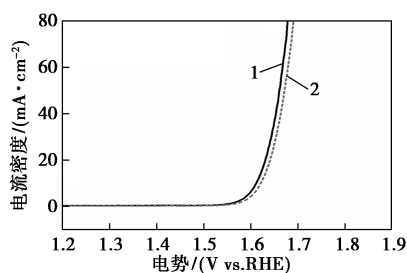


(a) LSV 曲线图



(b) 塔菲尔曲线图

图 5 FeP 析氧性能测试图



1—初次 LSV 图;2—1 000 次 CV 循环扫描后 LSV 图

图 6 FeP 在 1 000 次 CV 循环扫描前后的 LSV 曲线图

3 结论

通过两步法合成了具有多孔结构的 FeP 材料,该材料形貌均一、结构稳定。将该材料分别用于电解水析氢和析氧催化剂,实验结果表明 FeP 材料在碱性测试环境中的析氢起始电位比酸性测试环境中起始电位低,当电流密度达到 10 mA/cm² 时,需要的过电位约为 340 mV,比酸性环境需要的过电位(约 520 mV)低,其塔菲尔斜率值也相对较小,所以 FeP 材料在碱性环境下析氢催化性能相对较好。当 FeP 材料用于析氧催化剂时,表现出很好的催化活性,其析氧起始电位较小(约为 1.53 V),当电流密度达到 10 mA/cm² 时,需要的过电位为 380 mV,并且具有较小塔菲尔值(约 73 mV/dec)和很好的催化稳定性。

参考文献

- [1] Huang J, Li Y, Xia Y, *et al.* Flexible cobalt phosphide network electrocatalyst for hydrogen evolution at all pH values [J]. *Nano Research*, 2017, 10(3): 1010-1020.
- [2] Xiao P, Chen W, Wang X. A review of phosphide-based materials for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(24): 1500985.
- [3] Hu E, Feng Y, Nai J, *et al.* Construction of hierarchical Ni-Co-P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 872-880.
- [4] Wu R, Wang D P, Zhou K, *et al.* Porous cobalt phosphide/graphitic carbon polyhedral hybrid composites for efficient oxygen evolution reactions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13742-13745.
- [5] 孟会杰. 三维多孔过渡金属基磷/硫纳米电极的制备及其电催化性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [6] Dutta B, Wu Y, Chen J, *et al.* Partial surface selenization of cobalt sulfide microspheres for enhancing the hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(1): 456-465.
- [7] Guan C, Liu X, Elshahawy A M, *et al.* Metal-organic framework derived hollow CoS₂ nanotube arrays: An efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6): 342-348.
- [8] Mendoza-Garcia A, Su D, Sun S. Sea urchin-like cobalt-iron phosphide as an active catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3244-3247.
- [9] Li D, Liao Q, Ren B, *et al.* A 3D-composite structure of FeP nanorods supported by vertically aligned graphene for the high-performance hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 11301-11308.
- [10] Liu K, Zhang C, Sun Y, *et al.* High-performance transition metal phosphide alloy catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 158-167.

(下转第 126 页)

在乙炔氯化反应中的研究逐渐活跃。以竹粉为原料,通过“一锅法”合成了一种氮掺杂多孔纳米碳催化剂(N@BC),不添加任何金属元素,高效催化乙炔氯化反应。研究表明,反应温度为 200℃、乙炔空速为 1.0 mL/(min·g)的条件下,乙炔转化率高达 95%,氯乙烯选择性大于 98%,反应 50 h 转化率仍保持在 90%以上。

参考文献

- [1] 田升江.2014 年中国聚氯乙烯市场分析及前景展望[J].中国石油和化工经济分析,2015,(8):55-57.
- [2] Shen Z B,Zhao H,Liu Y,*et al.*Mercury-free nitrogen-doped activated carbon catalyst: An efficient catalyst for the catalytic coupling reaction of acetylene and ethylene dichloride to synthesize the vinyl chloride monomer[J].Reaction Chemistry & Engineering,2018,3(1):34-40.
- [3] Chao S,Zou F,Wan F,*et al.*Nitrogen-doped carbon derived from ZIF-8 as a high-performance metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Scientific Reports,2017,7:39789-39795.
- [4] Li G,Li W,Zhang J.Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over activated carbon-supported Au catalysts promoted by CeO₂[J].Catal Sci Technol,2016,6(6):1821-1828.
- [5] Huang C,Zhu M,Kang L,*et al.*A novel high-stability Au(III)/Schiff-based catalyst for acetylene hydrochlorination reaction[J].Catalysis Communications,2014,54:61-65.
- [6] Huang C,Zhu M,Kang L,*et al.*Active carbon supported TiO₂-AuCl₃/AC catalyst with excellent stability for acetylene hydrochlorination reaction[J].Chemical Engineering Journal,2014,242:69-75.
- [7] Zhang H Y,Dai B,*et al.*Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2012,18(1):49-54.
- [8] Hutchings G J,Haruta M.A golden age of catalysis: A perspective[J].Applied Catalysis A General,2005,291(1):2-5.
- [9] Qi H,Li Q,Mo Z,*et al.*MCl₂(M = Hg, Cd, Zn, Mn) catalysed hydrochlorination of acetylene-A density functional theory study[J].Molecular Simulation,2017,43(1):28-33.
- [10] Hu D,Wang F,Wang J.Bi/AC modified with phosphoric acid as catalyst in the hydrochlorination of acetylene[J].RSC Adv,2017,7(13):7567-7575.
- [11] Zhao W L,Zhu M Y,Dai B.The preparation of Cu-g-C₃N₄/AC catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Catalysts,2016,6(12):193-202.
- [12] Zhang T,Zhao J,Xu J,*et al.*Oxygen and nitrogen-doped metal-free carbon catalysts for hydrochlorination of acetylene[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2016,24(4):484-490.
- [13] Zhang C,Kang L,Zhu M,*et al.*Nitrogen-doped active carbon as a metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination[J].RSC Advances,2015,5(10):7461-7468.
- [14] Li X,Pan X,Yu L,*et al.*Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene[J].Nature Communications,2014,5:3688-3688.
- [15] Li X,Wang Y,Kang L,*et al.*A novel,non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Journal of Catalysis,2014,311:288-294. ■
- [16] Li X,Wang Y,Kang L,*et al.*A novel,non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Journal of Catalysis,2014,311:288-294. ■
- [17] Li X,Wang Y,Kang L,*et al.*A novel,non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Journal of Catalysis,2014,311:288-294. ■
- [18] Liu R,Gu S,Du H,*et al.*Controlled synthesis of FeP nanorod arrays as highly efficient hydrogen evolution cathode[J].Journal of Materials Chemistry A,2014,2(41):17263-17267.
- [19] Yan Y,Zhao B,Yi S,*et al.*Assembling pore-rich FeP nanorods on the CNT backbone as an advanced electrocatalyst for oxygen evolution[J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(33):13005-13010.
- [20] 李斯文.钴基纳米材料的合成及电化学性能研究[D].上海:复旦大学,2017.
- [21] 杜世超.铁系金属化合物电催化分解水制氧性能及机制研究[D].长春:吉林大学,2016.
- [22] Masud J,Umapathi S,Ashokaan N,*et al.*Iron phosphide nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the OER in alkaline solution[J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(25):9750-9754.
- [23] Niu Z,Qiu C,Jiang J,*et al.*Hierarchical CoP-FeP branched heterostructures for highly efficient electrocatalytic water splitting[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(2):2335-2342.
- [24] Li D,Baydoun H,Kulikowski B,*et al.*Boosting the catalytic performance of iron phosphide nanorods for the oxygen evolution reaction by incorporation of manganese[J].Chemistry of Materials,2017,29:3048-3054. ■

(上接第 120 页)

- [11] Zhao Y,Jin B,Vasileff A,*et al.*Interfacial nickel nitride/sulfide as a bifunctional electrode for highly efficient overall water/seawater electrolysis[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(14):8117-8121.
- [12] Gong M,Dai H.A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts[J].Nano Research,2015,8(1):23-39.
- [13] Zhang R,Zhang C,Chen W.FeP embedded in N,P dual-doped porous carbon nanosheets: An efficient and durable bifunctional catalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(48):18723-18729.
- [14] Huang J,Su Y,Zhang Y,*et al.*FeO_x/FeP hybrid nanorods neutral hydrogen evolution electrocatalysis: Insight into interface[J].Journal of Materials Chemistry A,2018,6(20):9467-9472.
- [15] Miao R,Dutta B,Sahoo S,*et al.*Mesoporous iron sulfide for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J].Journal of the American Chemical Society,2017,139(39):13604-13607.
- [16] Xiong D,Wang X,Li W,*et al.*Facile synthesis of iron phosphide nanorods for efficient and durable electrochemical oxygen evolution[J].Chemical Communications,2016,52(56):8711-8714.
- [17] Feng Y,Xu C,Hu E,*et al.*Construction of hierarchical FeP/Ni₂P hollow nanospindles for efficient oxygen evolution[J].Journal of