

# 氮掺杂石墨烯负载铁镍双金属磷化物及其电催化水分解性能研究

宁志超, 赵佳硕, 石晶, 李波

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年3月31日; 录用日期: 2023年5月10日; 发布日期: 2023年5月18日

## 摘要

析氢反应和析氧反应是电化学水分解和金属-空气电池等可再生能源技术的基础反应。各种过渡金属 (Co、Fe、Ni等) 基催化剂由于具有良好的电催化活性而被大量探索, 以作为贵金属潜在的替代品。本研究成功制备出负载于NGO上的双功能电催化剂((Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO)。在1 M KOH中, 达到10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度, OER过电位需228 mV, HER过电位需160 mV。(Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO作为电解池的阴极和阳极时, 1.66 V的电压就能达到10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度, 并表现出优异的稳定性。该研究简化了镍铁磷化物的合成过程, 并且片状NGO减少了纳米粒子的团聚, 提供了大量的活性位点。

## 关键词

氮掺杂石墨烯, 电催化, 磷化物

# Research of Iron-Nickel Bimetal Phosphide Embedded on Nitrogen Doped Grapheme for Electrocatalytic Water Splitting

Zhichao Ning, Jiashuo Zhao, Jing Shi, Bo Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Mar. 31<sup>st</sup>, 2023; accepted: May 10<sup>th</sup>, 2023; published: May 18<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) are the basis of renewable energy technologies such as electrochemical water splitting and metal-air batteries. The electroca-

talysts composed of various transition metals (Co, Fe, Ni, etc.) have been explored extensively as potential substitutes for precious metals due to their good electrocatalytic activity. In this article, bi-functional electrocatalyst ((Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO) supported by Fe<sub>2</sub>P and Ni<sub>2</sub>P was successfully prepared in a tube furnace by annealing at high temperature. In 1 M KOH, the catalyst as prepared under the optimal conditions reached the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. The OER overpotential required 228 mV and HER overpotential required 160 mV. When (Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO is used as the cathode and anode of the electrolytic cell, the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> can be reached at a voltage of 1.66 V, and shows excellent stability. This work simplifies the synthesis of nickel-iron phosphide, and the flake NGO reduces the agglomeration of nanoparticles, providing a large number of active sites.

## Keywords

Nitrogen-Doped Graphene, Electrocatalysis, Phosphide

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)和析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)是电解水反应的两个基本反应。然而由于高能垒和复杂的多电子转移过程限制了这些反应的实际应用。因此,开发高效、稳定的电催化剂以加快化学反应速率,减少反应过程中的能量损耗就成为电解水技术的关键[1]。最近的许多研究表明,由两种过渡金属元素组成的双金属催化剂由于金属间的电子协同作用,能够提升催化剂的本征催化活性,甚至表现出能够媲美贵金属的优异性能。迄今已报道了许多高效稳定的非贵金属 OER 和 HER 的催化剂,包括基于双过渡金属氧化物[2] [3]、硫化物[4] [5] [6]、磷化物[7] [8] [9]、氮化物[10] [11] [12]及其与无金属碳材料的混合物。例如, Liu 等人在碳纤维上创建了 3D 层状 Cu<sub>3</sub>N@CoNiCHs@C 具有均匀的纳米线结构,金属成分均匀分散在异质结构中[13]。该催化剂表现出良好的亲水性,可实现更有效的电解质和离子相互作用,并且可以最大限度地减少气泡粘附并加速气泡脱离,有助于保持电极的完整性和长期稳定性; Li 等人通过 CeZIF-67 前驱体耦合磷化制备的 Ce 掺杂的 CoP,由于 Ce 的掺杂,催化剂 Ce1-CoP 表现出优异的 OER 催化性能。在碱性介质中过电位仅需 270 mV 就能实现 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度,并保持了良好的催化稳定性[14]。相较于其它组分的过渡金属化合物,过渡金属磷化物中的磷和过渡金属位点在电催化过程中分别作为质子受体位点和氢化物受体位点,不仅有助于形成活性氧/氢氧化物或磷酸盐,而且由于磷化物比氧化物具有更高的电导率,更有利于电荷转移,使它们在电催化过程中表现出更高的活性[15] [16]。因此,金属磷化物由于其优异的催化性能、长期稳定性以及在碱性介质中作为 HER 和 OER 催化剂的双功能性性质而日益受到关注。

在本研究中,我们利用硼氢化钠化学还原法将 Ni<sub>2</sub>P 和 Fe<sub>2</sub>P 沉积在 N 掺杂的氧化石墨烯上,合成了高效稳定的 OER 和 HER 双功能电催化剂(Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO。Fe 元素的掺杂可以有效地调节 Ni<sub>2</sub>P 的电子结构,促进 Ni<sub>2</sub>P 的催化性能。氮掺杂氧化石墨烯赋予催化剂较大的表面积、较多的活性中心和优异的导电性,同时抑制了过渡金属纳米颗粒的团聚,从而大大提高了 OER 和 HER 的活性。该催化剂在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, OER 的过电位仅为 228 mV,塔菲尔斜率仅为 71.5 mV/dec。当(Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 用作双电极在电解池中用于总体水分解时,仅需要 1.66 V 的低电压就能产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度,并能保持远超 24 h 的稳定。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂和仪器

本研究所用试剂包括一水次亚磷酸钠、六水三氯化铁、六水氯化镍、天然石墨粉、氢氧化钾、二氰二胺、浓硫酸、磷酸、六水硝酸钴、高锰酸钾、过氧化氢均为分析纯，实验过程中均为直接使用，无需纯化。

本研究所使用的仪器为 Bruker 公司 D8 Advance X 射线粉末衍射仪、美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜、美国 Thermo Scientific 公司 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电电子能谱、上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站。

### 2.2. 催化剂的制备及电化学性能测试

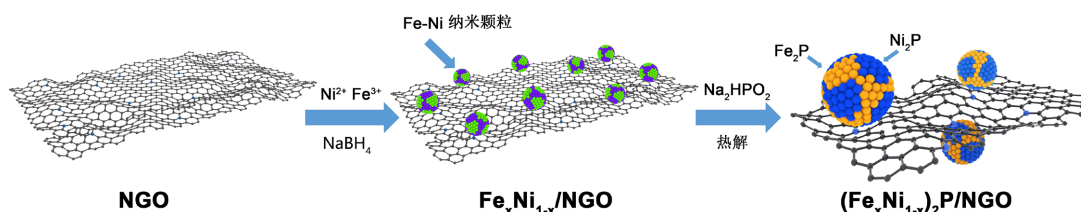


Figure 1. Scheme for the preparation processes of the catalyst  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$

图 1.  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  催化剂的制备过程示意图

本研究中催化剂的制备过程如图 1 所示。首先以天然石墨为原料，采用 Hummers 法制备氧化石墨烯 (GO) [17]。再以三聚氰胺为氮源制备氮掺杂石墨烯(NGO)，将 0.1 g GO 和 0.3 g 三聚氰胺充分混合研磨后的产品放入磁舟中，在管式炉中加热，在  $\text{N}_2$  氛围下煅烧 3 小时，反应温度为  $800^\circ\text{C}$ ，升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

制备  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{NGO}$ ：将 10 mg NGO、1 mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 n mmol  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 4, 6, 8$ ) 超声处理并分散在 25.0 mL 水 - 乙醇混合物(水:乙醇体积比为 1:4, 5.0 mL 水和 20.0 ml 乙醇)中。在搅拌下以每秒 1~2 滴的速率以 1 mol/L 的浓度滴加  $\text{NaBH}_4$ 。以过渡金属总摩尔量的 5 倍加入 1 w%  $\text{NaBH}_4$ 。加入  $\text{NaBH}_4$  后，继续反应 1 h，然后洗涤并干燥，得到  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{NGO}$  ( $x = 0.5, 0.2, 0.14, 0.11$ )。

制备催化剂  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$ ：将制备的  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{NGO}$  材料置于管式炉中以 2.0 g 次磷酸钠作为磷源，置于离样品约 2 cm 的上部通风口，通入 30 min  $\text{N}_2$ ，以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速率，在  $600^\circ\text{C}$  下保持 2 h，然后降至室温，得到  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  系列电催化剂。用同样的方法可以制备  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{NGO}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NGO}$  和  $\text{FeNiP}$  参比样品

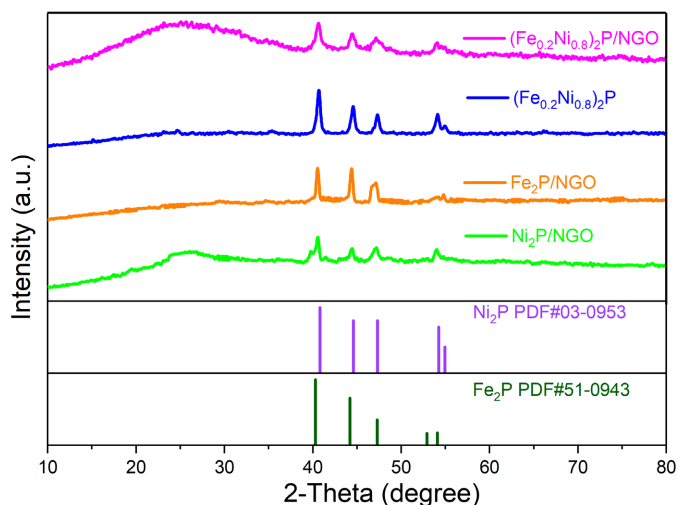
催化剂墨水的制备：称取 3 mg 催化剂于试管中，向其加入 450  $\mu\text{L}$  乙醇、500  $\mu\text{L}$  蒸馏水，50  $\mu\text{L}$  5 wt% Nafio 溶液，超声 2 h 后得到分散均匀的催化剂墨水。移取 80  $\mu\text{L}$  催化剂墨水滴涂在  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  的碳纸上，在室温下晾干后作工作电极。本研究进行的电化学 OER 和 HER 性能测试均采用的是经典的三电极系统，即石墨棒作为对电极， $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和 KCl) 电极作为参比电极，使用  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  的碳纸作为工作电极，负载量为  $0.95 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ，在电化学工作站 CHI 660E 上进行电催化性能测试。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 催化剂表征

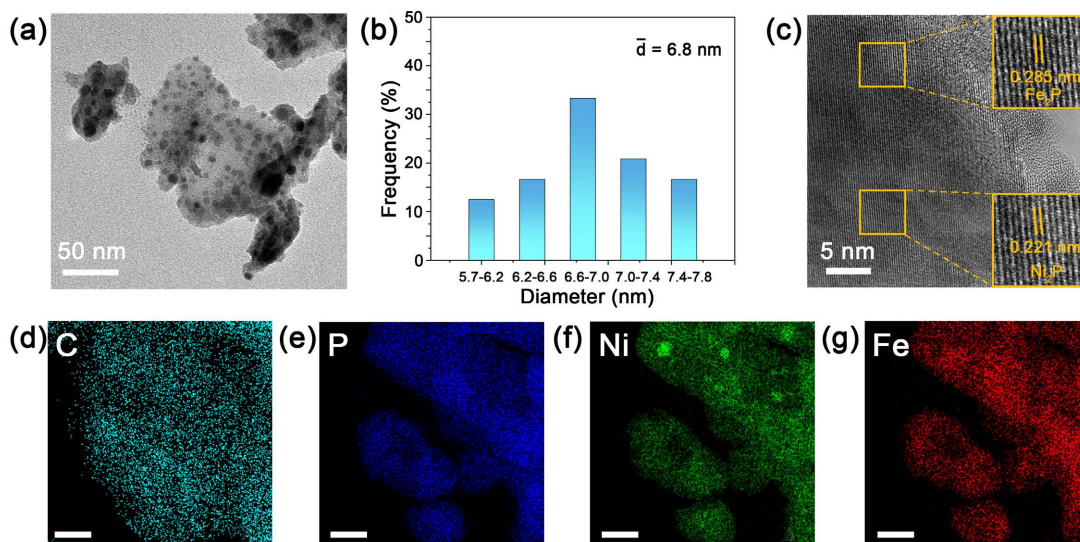
所制备的样品 x 射线衍射(XRD)表征结果如图 2 所示，石墨碳在  $25^\circ$  附近有一个弱而宽的特征峰，对应基底材料 NGO。对于参比样品单金属化合物，峰值出现在  $40.28^\circ$ 、 $44.20^\circ$ 、 $47.28^\circ$ 、 $54.10^\circ$  和  $54.61^\circ$  附近，对应于  $\text{Fe}_2\text{P}$  的结晶相(JCPDS:51-0943)，而峰值出现在  $40.80^\circ$ 、 $44.59^\circ$ 、 $47.30^\circ$ 、 $54.23^\circ$  和  $54.94^\circ$ ，对

应于  $\text{Ni}_2\text{P}$  的晶相(JCPD:03-0953) [18]。XRD 的结果显示, 通过该方法成功合成了双金属磷化物。



**Figure 2.** XRD patterns of  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  and the reference samples

**图 2.**  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  及对照样品的 XRD 图像



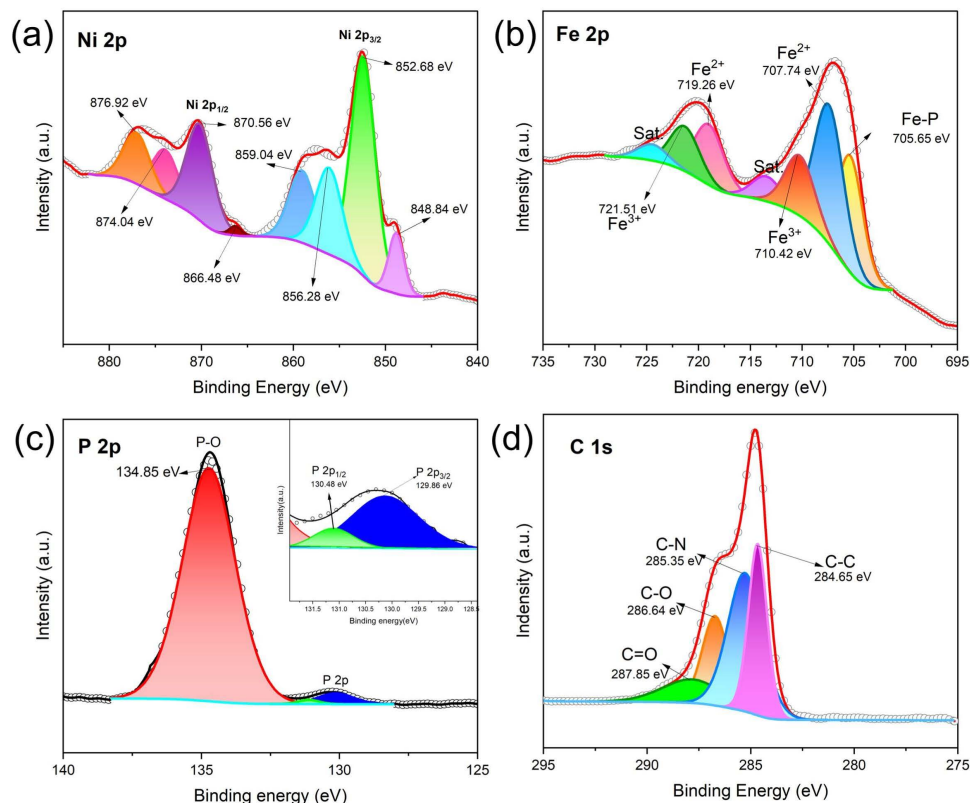
**Figure 3.** (a) TEM images of  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$ ; (b) Particle size distribution reference; (c) HRTEM images; (d)~(g) EDX mapping images of  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  (the scale bar is 200 nm)

**图 3.** (a)  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  的 TEM 图像; (b) 粒径分布统计; (c) HRTEM 图像; (d)~(g) EDX 元素 mapping 图像(图中标尺为 200 nm)

如图 3(a)所示, Fe-Ni 磷化物的纳米颗粒均匀地分布在二维片状的 NGO 上, 这表明在形成 Fe-Ni 纳米颗粒的过程中及磷化反应的过程中, NGO 表面提供了多个活性位点, 有效防止了金属纳米颗粒的团聚。高温磷化处理后金属纳米颗粒的粒径保持良好, 表明该复合催化剂材料具有很强的结构稳定性。样品的粒径分布通过测量统计数据获得, 如图 3(b)所示, 粒径分布结果表明 NGO 上金属磷化物的平均粒度为 6.8 nm, 且分布均匀。HRTEM 图像(图 3(c))显示金属纳米颗粒中存在晶格间距为 0.286 nm 和 0.221 nm 的不同晶格条纹, 分别对应于  $\text{Fe}_2\text{P}$  的(101)晶面和  $\text{Ni}_2\text{P}$  的(111)晶面, 这表明 NGO 表面的纳米颗粒由两种不同的磷化物组分组成, 二者之间并无明显的分界线。此外, 能量色散 X 射线图结果(图 3(d)~(g))证明,



Ni、P、Fe 和 C 元素均匀分布在整個碳上，证实了双金属磷化物的形成。



**Figure 4.** (a) Ni 2p; (b) Fe 2p; (c) P 2p and (d) C 1s High resolution XPS spectra of  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})_2\text{P}/\text{NGO}$   
**图 4.**  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})_2\text{P}/\text{NGO}$  的 (a) Ni 2p; (b) Fe 2p; (c) P 2p; (d) C 1s 的高分辨率 XPS 光谱

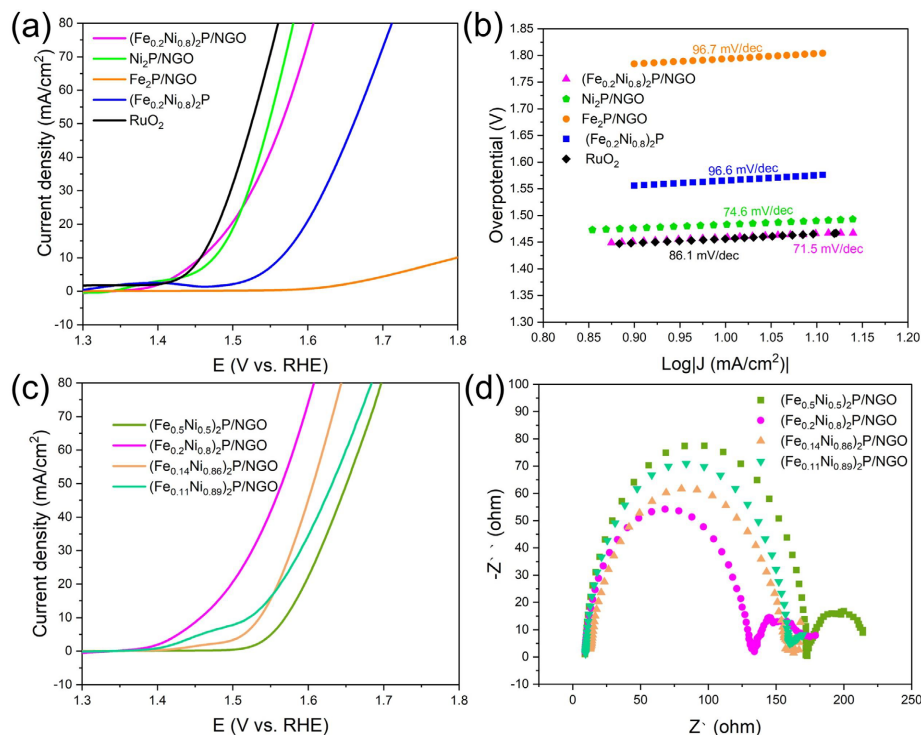
图 4 为催化剂材料的 XPS 结果。如图 4 所示，Ni 2p 的 XPS 高分辨光谱中 848.84 eV 和 866.48 eV 处的自旋轨道双峰分别对应于金属 Ni 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰[19]，而 852.68 eV 和 870.56 eV 处的峰对应 Ni<sup>2+</sup> 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub> (图 4(a))。此外，856.28 eV 和 874.04 eV 附近的另外两个自旋轨道峰被分配给 Ni<sup>3+</sup> 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub>。同时，位于 859.04 eV 和 876.92 eV 的峰是 Ni 的卫星峰[20] [21]。

$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  的高分辨率 Fe 2p 光谱表明，铁元素以磷化物(Fe-P)和氧化态 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的形式存在[22]。如图 4(b)所示，705.65 eV 处出现的峰值归因于 Fe-P 键合结构的结合能。在 P 2p 高分辨光谱中，结合能位于 129.86 eV 和 130.48 eV 的自旋轨道峰分别属于 P-M 键的 P 2p<sub>3/2</sub> 和 P 2p<sub>1/2</sub> (图 4(c))，这表明金属磷化物的形成[23] [24]。在 C 1s 高分辨光谱中，有一个较强的 C-C(284.65 eV)峰(图 4(d))和三个较弱的峰，分别对应 C-N (285.35 eV)、C-O (286.64 eV)和 C=O (287.85 eV) [25]，证实石墨烯被还原，N 被成功掺入材料中，与 EDX mapping 分析结果相一致。

### 3.2. 催化剂电催化性能影响

本文使用标准的三电极配置，在 N<sub>2</sub> 饱和的 1.0 M KOH 溶液中系统地研究了所得到的催化剂材料的 OER 性能。图 5 显示了  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  系列材料的 OER 极化曲线。通过对比结果表明， $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})_2\text{P}/\text{NGO}$  在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时具有最低的 OER 过电位( $\eta = 228$  mV)，远远小于单一金属磷化物样品 Fe<sub>2</sub>P/NGO ( $\eta = 568$  mV)、Ni<sub>2</sub>P/NGO ( $\eta = 253$  mV)和无 NGO 负载的 FeNiP ( $\eta = 336$  mV)，接近于商用 OER 催化剂 RuO<sub>2</sub> 的过电位( $\eta = 227$  mV)。 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})_2\text{P}/\text{NGO}$  催化剂催化活性的增强可归因于两方面：一方面

石墨烯结构中氮元素的掺杂改变了石墨烯的电子结构,这有利于电催化的中间活性物种的吸附[26]。作为导电支撑基底, NGO 对金属纳米颗粒的形成提供了锚定的稳点,通过电相互作用确保金属纳米颗粒在形成过程中和后续的热解过程中不发生聚集。同时 NGO 本身还可以提高材料的导电性,这进一步提高催化剂的性能。



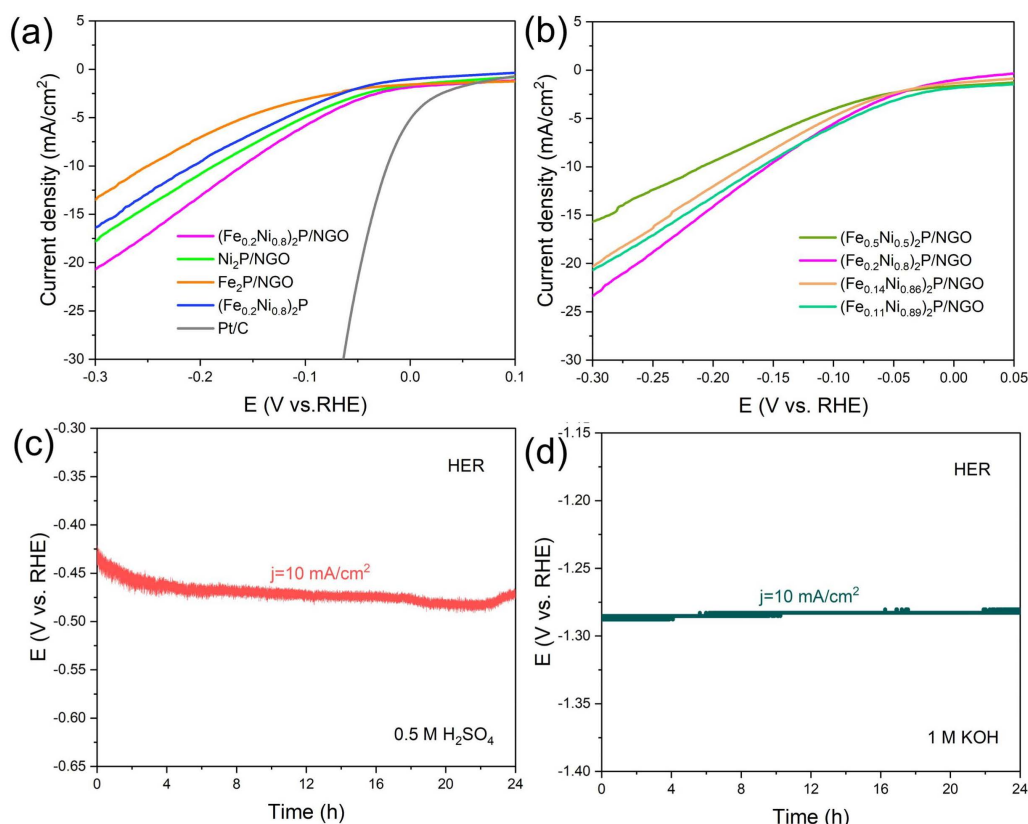
**Figure 5.** (a), (b) OER LSV curves and Tafel curves of the catalysts; (c), (d) OER LSV curves and relative EIS spectra of  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  with different Fe/Ni ratios

**图 5.** (a), (b) 不同催化剂在 1 M KOH 中的 OER 极化曲线和 Tafel 曲线; (c), (d) 不同铁/镍比例的  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  催化剂在 1 M KOH 中的 OER 极化曲线和对应的电化学交流阻抗谱图

图 5(b) 中显示了不同参比物的 Tafel 图, 各种催化剂中  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})_2\text{P}/\text{NGO}$  显示了最小的 Tafel 斜率 (71.5 mV/dec), 这与样品的 OER 催化活性结果一致。通过调整 Fe 和 Ni 不同摩尔比例进一步探究优良 OER 性能的来源 (如图 5(c))。结果显示在 Fe:Ni = 1:4 时催化剂样品具有最佳电催化性能, 其 OER 可以在 228 mV 的过电位下达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。当 Fe 和 Ni 的比例过高或过低时, 样品的电催化性能下降, 这可能是由于适当的 Fe 掺杂可以有效地调节 Ni<sub>2</sub>P 的电子结构, 促进 Ni<sub>2</sub>P 的氧化。通过电化学阻抗 (EIS) 方法研究了电荷转移的动力学 (图 5(d))。所有样品在 1.5V (相对于 Ag/AgCl) 电位下的 Nyquist 图显示出准半圆的形状, 其直径代表相应的电荷转移电阻。从图中可以看出, Fe:Ni = 1:4 的半圆直径最短, 电荷转移电阻最小, 这意味着 OER 过程中电荷转移速率和反应动力学很快, 这与图中显示的 OER 的催化活性一致。

我们同样在 N<sub>2</sub> 饱和的 1.0 M KOH 电解液中, 研究了所制备催化剂的 HER 催化性能。在图 6(a) 中看到最低过电位的  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})_2\text{P}/\text{NGO}$  只需要 160 mV 就可以达到 -10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 表明 Fe、Ni 和 NGO 元素的协同作用有效地提高了材料的 HER 活性。图 6(b) 显示了 Fe、Ni 不同摩尔比所制备催化剂的 HER 极化曲线, 同样在 Fe:Ni = 1:4 时制备的催化剂性能最佳, 与 OER 结果一致。在 1.0 M KOH (图

6(c))和 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (图 6(d))溶液中通过计时法测试(Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 的 HER 稳定性,结果显示无论是在酸性电解质还是在碱性电解质体系中,催化剂均保持了长达 24 小时的电化学稳定性。这种优异的电化学活性和稳定性归因于 TMP 中的磷和金属位点可以分别作为质子接受位点和氢的接受位点,降低了 Volmer 步骤和 Tafel 步骤所需的能量,二者的协同作用使其在电催化过程中具有很高的活性,而金属磷化物纳米颗粒和碳材料之间的相互作用防止了纳米颗粒的聚集和腐蚀,从而增强了其在不同介质中的稳定性[27]。

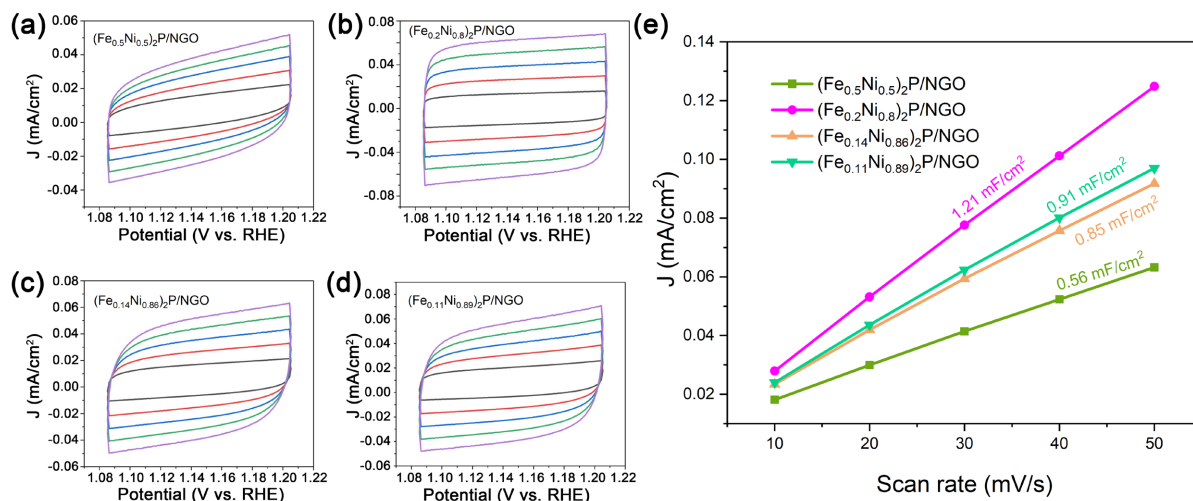


**Figure 6.** (a) LSV curves of the catalysts for HER in 1 M KOH; (b) LSV curves of (Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>P/NGO with different Fe/Ni ratios in 1 M KOH; (c), (d) Chronopotentiometric curve of (Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1 M KOH  
**图 6.** (a) 不同催化剂在 1 M KOH 中的 HER 极化曲线; (b) 不同铁镍掺杂比例催化剂在 1 M KOH 中的 HER 极化曲线; (c), (d) (Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1 M KOH 中测试的 HER 计时电位曲线

为了解释(Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 电极材料具有优异的 OER 和 HER 电催化性能,我们测试了不同电极材料的电化学活性面积(ECSA)。一般而言,催化剂的电化学活性面积越大,暴露的活性位点会越多,电催化性能会更好。ECSA 可通过电化学双电层电容(Cdl)进行计算,其值与电化学反应位点的数量成正比。通过在非法拉第区测试不同扫速的 CV 曲线,然后将不同扫速与对应电位下的电流密度作图得到相应的 ECSA。

如图 7(a)~(d)所示为不同铁镍比例的催化剂材料在 1.085~1.205 V (vs. RHE)电位区间内不同扫速下的 CV 曲线。由图中可知,(Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 在非法拉第区的 CV 曲线呈现出更好的矩形结构,说明该电极材料具有良好的电容性及导电性。随着扫速增加,依然能够保持住矩形形状,证明了(Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 电极材料具有出色的电容性能[28]。通过 CV 曲线,在 1.145V vs. RHE 电位下对应的电流密度与扫速进行拟合即得到电极材料的 ECSA,结果如图 7(e)所示。(Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>P/NGO 的 Cdl (1.21 mF/cm<sup>2</sup>)大于

( $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ )<sub>2</sub>P/NGO (0.56 mF/cm<sup>2</sup>)、( $\text{Fe}_{0.14}\text{Ni}_{0.86}$ )<sub>2</sub>P/NGO (0.85 mF/cm<sup>2</sup>)和( $\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.89}$ )<sub>2</sub>P/NGO 2P/NGO (0.91 mF/cm<sup>2</sup>)，表明( $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ )<sub>2</sub>P/NGO 具有较大的 ECSA，从而解释了( $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ )<sub>2</sub>P/NGO 电极材料具有优异的电催化活性。



**Figure 7.** (a)~(d) CV curves of  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{P}/\text{NGO}$  with different ratios for OER in 1.0 M KOH; (e) The corresponding capacitive currents at 1.145 V vs. RHE as a function of scan rate.

**图 7.** (a)~(d) 不同比例( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ )<sub>2</sub>P/NGO 在非法拉第区间不同扫描速率下的 CV 曲线; (e) 对应在 1.145 V vs. RHE 电压下的 Cdl 曲线。

## 4. 结论

本文主要通过化学还原和管式炉退火磷化成功合成了( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ )<sub>2</sub>P/NGO，该材料独特的电子结构和 NGO 的协同作用使得该催化剂同时作为 OER 和 HER 电催化剂具有优异的催化活性，在 1 M KOH 溶液中，10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下，OER 过电位为 228 mV，HER 过电位为 160 mV。二维片状 N 掺杂的氧化石墨烯提供了大量的活性位点，并且具备较高的导电率，因此该催化剂拥有较大的电化学活性表面积以及较小的电荷传递阻力，电催化性能优异。这种优异的活性和稳定性可以归功于分散良好的  $\text{Fe}_2\text{P}$  和  $\text{Ni}_2\text{P}$  纳米粒子和高导电性的基底，它们可以暴露出丰富的活性中心，有利于质量传递和电荷转移。稳定性实验表明，该复合材料在酸性和碱性溶液中均具有较好的电化学稳定性。当( $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ )<sub>2</sub>P/NGO 被用作全解水的阴极和阳极时，以 1.66 V 的槽电压即可驱动电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 的整体水分解，并且在整体水分解过程中具有优异的稳定性和耐久性。该方法为双功能电解水催化剂提供了新的思路，具有广阔的发展前景。

## 参考文献

- [1] Zhang, Q., Han, W., Xu, Z., Li, Y., Chen, L., Bai, Z., Yang, L. and Wang, X. (2020) Hollow Waxberry-Like Cobalt-Nickel Oxide/S,N-Codoped Carbon Nanospheres as a Trifunctional Electrocatalyst for OER, ORR, and HER. *RSC Advances*, **10**, 27788-27793. <https://doi.org/10.1039/D0RA03222K>
- [2] Wang, J., Fan, Y., Qi, S., Li, W. and Zhao, M. (2020) Bifunctional HER/OER or OER/ORR Catalytic Activity of Two-Dimensional  $\text{TM}_3(\text{HITP})_2$  with  $\text{TM} = \text{Fe-Zn}$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 9350-9359. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01143>
- [3] Banerjee, S., Debata, S., Madhuri, R. and Sharma, P.K. (2018) Electrocatalytic Behavior of Transition Metal (Ni, Fe, Cr) Doped Metal Oxide Nanocomposites for Oxygen Evolution Reaction. *Applied Surface Science*, **449**, 660-668. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.014>
- [4] Wang, H., Zhang, K.H.L., Hofmann, J.P., de la Peña O'Shea, V.A. and Oropeza, F.E. (2021) The Electronic Structure



- of Transition Metal Oxides for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 19465-19488. <https://doi.org/10.1039/D1TA03732C>
- [5] Yamada, I., Takamatsu, A., Asai, K., Ohzuku, H., Shirakawa, T., Uchimura, T., Kawaguchi, S., Tsukasaki, H., Mori, S., Wada, K., Ikeno, H. and Yagi, S. (2018) Synergistically Enhanced Oxygen Evolution Reaction Catalysis for Multielement Transition-Metal Oxides. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 3711-3721. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00511>
- [6] Ke, W., Zhang, Y., Imbault, A.L. and Li, Y. (2021) Metal-Organic Framework Derived Iron-Nickel Sulfide Nanorods for Oxygen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 20941-20949. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.207>
- [7] Thangasamy, P., Oh, S., Nam, S., Randriamahazaka, H. and Oh, I.K. (2020) Ferrocene-Incorporated Cobalt Sulfide Nanoarchitecture for Superior Oxygen Evolution Reaction. *Small*, **16**, e2001665. <https://doi.org/10.1002/sml.202001665>
- [8] Wang, H., Yang, J., Yang, L., Zhang, G., Liu, C., Tang, H., Zhao, Q. and Pan, F. (2018) FeCoNi Sulphide-Derived Nanodots as Electrocatalysts for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Functional Materials Letters*, **11**, Article ID: 1850058. <https://doi.org/10.1142/S1793604718500583>
- [9] Li, Z., Dou, X., Zhao, Y. and Wu, C. (2016) Enhanced Oxygen Evolution Reaction of Metallic Nickel Phosphide Nanosheets by Surface Modification. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **3**, 1021-1027. <https://doi.org/10.1039/C6QI00078A>
- [10] Song, C., Liu, Y., Wang, Y., Tang, S., Li, W., Li, Q., Zeng, J., Chen, L., Peng, H. and Lei, Y. (2021) Highly Efficient Oxygen Evolution and Stable Water Splitting by Coupling NiFe LDH with Metal Phosphides. *Science China Materials*, **64**, 1662-1670. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1566-6>
- [11] Zhou, L.N., Yu, L., Liu, C. and Li, Y.J. (2020) Electrocatalytic Activity Sites for the Oxygen Evolution Reaction on Binary Cobalt and Nickel Phosphides. *RSC Advances*, **10**, 39909-39915. <https://doi.org/10.1039/D0RA07284B>
- [12] Asen, P. and Esfandiari, A. (2021) Facile Synthesis of Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst by Vanadium Oxysulfide Spheres on Cobalt-Cobalt Sulfonitride Nanosheets for Oxygen and Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*, **391**, Article ID: 138948. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138948>
- [13] Zhang, T., Zhang, B., Peng, Q., Zhou, J. and Sun, Z. (2021) Mo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> MBene-Supported Single-Atom Catalysts as Bifunctional HER/OER and OER/ORR Electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 433-441. <https://doi.org/10.1039/D0TA08630D>
- [14] Zhao, R., Ni, B., Wu, L., Sun, P. and Chen, T. (2022) Carbon-Based Iron-Cobalt Phosphate FeCoP/C as an Effective ORR/OER/HER Trifunctional Electrocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **635**, Article ID: 128118. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128118>
- [15] Liang, H.W., Wei, W., Wu, Z.S., Feng, X. and Mullen, K. (2013) Mesoporous Metal-Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16002-16005. <https://doi.org/10.1021/ja407552k>
- [16] Liu, W., Hou, Y., Lin, Z., Yang, S., Yu, C., Lei, C., Wu, X., He, D., Jia, Q., Zheng, G., Zhang, X. and Lei, L. (2018) Porous Cobalt Oxynitride Nanosheets for Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *ChemSusChem*, **11**, 1479-1485. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800380>
- [17] Wahab, M.A., Joseph, J., Atanda, L., Sultana, U.K., Beltrami, J.N., Ostrikov, K., Will, G., O'Mullane, A.P. and Abdala, A. (2020) Nanoconfined Synthesis of Nitrogen-Rich Metal-Free Mesoporous Carbon Nitride Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 1439-1447. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01876>
- [18] 刘影. 新型杂合纳米结构的可控合成及其电催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2020.
- [19] Huo, J., Chen, Y., Liu, Y., Guo, J., Lu, L., Li, W., Wang, Y. and Liu, H. (2019) Bifunctional Iron Nickel Phosphide Nanocatalysts Supported on Porous Carbon for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Sustainable Materials and Technologies*, **22**, e00117. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00117>
- [20] Zhang, X., Li, J., Sun, Y., Li, Z., Liu, P., Liu, Q., Tang, L. and Guo, J. (2018) N-Doped Reduced Graphene Oxide Supported Mixed Ni<sub>2</sub>P CoP Realize Efficient Overall Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*, **282**, 626-633. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.099>
- [21] Chen, L., Wu, P., Yang, S., Qian, K., Sun, W., Wei, W., Xu, Y. and Xie, J. (2019) Fabrication of CNTs Encapsulated Nickel-Nickel Phosphide Nanoparticles on Graphene for Remarkable Hydrogen Evolution Reaction Performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **846**, Article ID: 113142. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.024>
- [22] Qian, M., Cui, S., Jiang, D., Zhang, L. and Du, P. (2017) Highly Efficient and Stable Water-Oxidation Electrocatalysis with a Very Low Overpotential Using FeNiP Substitutional-Solid-Solution Nanoplate Arrays. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1704075. <https://doi.org/10.1002/adma.201704075>

- 
- [23] He, P., Yu, X.Y. and Lou, X.W. (2017) Carbon-Incorporated Nickel-Cobalt Mixed Metal Phosphide Nanoboxes with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **56**, 3897-3900. <https://doi.org/10.1002/anie.201612635>
- [24] Man, H.W., Tsang, C.S., Li, M.M., Mo, J., Huang, B., Lee, L.Y.S., Leung, Y.C., Wong, K.Y. and Tsang, S.C.E. (2018) Tailored Transition Metal-Doped Nickel Phosphide Nanoparticles for the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction (OER). *Chemical Communications (Cambridge)*, **54**, 8630-8633. <https://doi.org/10.1039/C8CC03870H>
- [25] Liang, X., Zheng, B., Chen, L., Zhang, J., Zhuang, Z. and Chen, B. (2017) MOF-Derived Formation of Ni<sub>2</sub>P-CoP Bimetallic Phosphides with Strong Interfacial Effect toward Electrocatalytic Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 23222-23229. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06152>
- [26] Sheng, J.P., Wang, L.Q., Deng, L., Zhang, M., He, H.C., Zeng, K., Tang, F.Y. and Liu, Y.N. (2018) MOF-Templated Fabrication of Hollow Co<sub>4</sub>N@N-Doped Carbon Porous Nanocages with Superior Catalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 7191-7200. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00573>
- [27] Xia, C., Jiang, Q., Zhao, C., Hedhili, M.N. and Alshareef, H.N. (2016) Selenide-Based Electrocatalysts and Scaffolds for Water Oxidation Applications. *Advanced Materials*, **28**, 77-85. <https://doi.org/10.1002/adma.201503906>
- [28] Stern, L.-A., Feng, L., Song, F. and Hu, X. (2015) Ni<sub>2</sub>P as a Janus Catalyst for Water Splitting: The Oxygen Evolution Activity of Ni<sub>2</sub>P Nanoparticles. *Energy & Environmental Science*, **8**, 2347-2351. <https://doi.org/10.1039/C5EE01155H>