

磷掺杂的NiMoO₄纳米带的制备及其电催化析氢性能研究

张宇霖, 秦天, 杜妍妍, 杨贝贝, 葛存旺, 宾端*, 陆洪彬*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月18日; 发布日期: 2022年8月25日

摘要

在当前能源短缺和环境污染下, 氢能源作为一种极具潜在价值的新能源而广受关注, 其中电解水析氢反应(HER)成为获得氢能源的一种有效途径。然而高效Pt、Ru等贵金属电催化剂储量低、成本高, 限制了其大规模使用。基于此, 本文以MoO₃纳米带为基底, 通过弱碱刻蚀和高温煅烧并通过P掺杂合成了一种具有分级纳米片管状结构的低成本高效非贵金属催化剂P-NiMoO₄, 得益于这种分级纳米结构和P的掺杂, 该催化剂在酸性和碱性条件中均表现出良好的HER性能和循环稳定性。当电流密度为10 mA·cm⁻²时, 在0.5 M H₂SO₄和1 M KOH下的过电位分别为133 mV和95 mV; 在200 mA·cm⁻²处的过电位分别为322 mV和342 mV, 甚至可以和商业的Pt/C催化剂相媲美。

关键词

电解水, P-NiMoO₄, MoO₃纳米带, 析氢反应, 电催化剂

Research on Preparation of Phosphorus-Doped NiMoO₄ Nanoribbon and Its Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance

Yulin Zhang, Tian Qin, Yanyan Du, Beibei Yang, Cunwang Ge, Duan Bin*, Hongbin Lu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 21st, 2022; accepted: Aug. 18th, 2022; published: Aug. 25th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 张宇霖, 秦天, 杜妍妍, 杨贝贝, 葛存旺, 宾端, 陆洪彬. 磷掺杂的 NiMoO₄ 纳米带的制备及其电催化析氢性能研究[J]. 纳米技术, 2022, 12(3): 165-175. DOI: 10.12677/nanotechnology.2022.123019

Abstract

Under the current energy shortage and environmental pollution, hydrogen energy is widely concerned as a new energy source with great potential value, among which hydrogen electrolysis reaction (HER) has become an effective way to obtain hydrogen energy. However, the low reserves and high costs of noble metal electrocatalysts such as high-efficiency Pt and Ru limit their large-scale use. Based on this, a low-cost and efficient non-precious metal catalyst P-NiMoO₄ with a hierarchical nanosheet-tubular structure was synthesized by weak alkali etching and high-temperature calcination and doped by P. Thanks to this hierarchical nanostructure and P doping, the catalyst exhibited good HER performance and cycling stability in both acidic and alkaline conditions. At a current density of 10 mA·cm⁻², the overpotentials were 133 mV and 95 mV at 0.5 M H₂SO₄ and 1 M KOH, respectively, and 322 mV and 342 mV at 200 mA·cm⁻², respectively, which were even comparable to commercial Pt/C catalysts.

Keywords

Electrolysis of Water, P-NiMoO₄, MoO₃ Nanoribbon, Hydrogen Evolution Reaction, Electrocatalyst

Copyright © 2022 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

目前, 能源短缺和环境污染问题日益严重[1] [2], 然而社会的发展却需要更多的能量供给, 能源需求越来越高。当前, 主要的能源依然是以石油、天然气为主的化石燃料, 这导致大气污染、水体污染等环境问题。新能源作为绿色和可持续发展能源是解决当下问题的主要途径。但是, 大多数新能源如风能和太阳能极易受到气候等因素的影响, 具有一定的局限性[3]。因此, 人们急需开发出稳定高效的新能源[4] [5] [6] [7]。20 世纪 70 年代, Bockris 等人提出了使用氢作为燃料的设想[8], 这种能源无论以何种形式作为燃料, 都具有零碳排放的优势, 是一种真正清洁高效的绿色能源[9] [10]。

氢燃料主要通过电解水的方式制备, 其具有纯度高, 安全环保等优势。电解水由阴极上的析氢反应 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 和阳极上的析氧反应 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 组成。由于过电位的存在, 在实际应用中, 通常都需要使用比理论值更高的电压进行反应, 这给电解水制氢带来了一定的能耗问题[11]。为了提高能量利用率, 通常需要使用高性能的催化剂来降低过电位, 提高能源的转化效率。目前, 能显著提高电解水效率的催化剂主要是 Pt、Pd 等贵金属催化剂[12] [13] [14]。然而, 这些贵金属较低的储量和高昂的成本极大地限制了它们作为催化剂的大规模使用, 因此, 开发低成本且性能良好的催化剂就显得至关重要[15] [16] [17] [18]。目前, 应用于 HER 的非贵金属电催化剂主要集中在过渡金属氧化物、硫化物以及磷化物[19] [20] [21]。其中, 过渡金属氧化物电催化剂的研究主要集中在 Co₃O₄、NiCo₂O₄ 等尖晶石类复合氧化物, 具有丰度高、碱性条件下抗腐蚀、电催化活性高等优势[22] [23]; 过渡金属硫化物电催化剂则由于其结构多变、资源丰富、成本低廉等优点而受到研究者的广泛关注[24] [25] [26]。但上述两类材料普遍存在长时间工作下催化效能下降或失活等现象。得益于过渡金属磷化物多样化的制备方式, 其存在多种纳米结构, 具体包括纳米线、纳米管、纳米片等[27] [28] [29] [30] [31]。这些特定的三维结构在增加比表面积, 暴露更多活性位点, 提高催化反应速率的同时, 提高了材料整体的稳定

性,有效抑制了催化效能下降或失活的现象[32] [33] [34]。

基于此,本文采用水热法制备 MoO_3 纳米带作为基底,通过弱碱刻蚀和高温煅烧的方法得到具有分级纳米片管状结构的 NiMoO_4 ,并通过掺入 P 元素调整其电子结构,得到 P-NiMoO_4 。SEM 结果表明,具有分级纳米片的管状结构增加了上述材料暴露的活性位点;电化学测试结果表明,上述材料在磷化后可以在一定程度上可以保护催化剂不被腐蚀,使其在酸性和碱性条件下都有着良好的循环稳定性和可观的性能,是一种低成本高效率的非贵金属催化剂。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

钼粉(Mo) (99.5%,上海麦克林生化科技有限公司),过氧化氢(H_2O_2) (分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),一水合次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (分析纯,默克 Sigma-Aldrich)。

2.2. MoO_3 纳米带的合成

本文采用两步法合成具有分级纳米片管状结构的 NiMoO_4 纳米管,首先合成层状的 MoO_3 纳米带。使用钼粉作为钼源,将 1 g 的钼粉分散于 20 mL 去离子水中,在 0°C 冰浴下搅拌 20 min,然后在上述溶液中缓慢滴加 10 mL 30% H_2O_2 溶液,继续搅拌 1 h,直至溶液温度没有变化,溶液也由灰色变为亮黄色。接着将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜中,放入烘箱,在 180°C 下保温反应 24 h,反应结束后自然冷却至室温,使用砂芯过滤装置对得到的灰白色产物进行过滤,用去离子水和无水乙醇反复洗涤,直至滤液为无色,将产物放入真空干燥箱, 60°C 干燥 12 h,最后将样品研磨收集备用。

2.3. NiMoO_4 管状结构的合成

将 0.618 g 的乙酸镍溶解于 35 mL 水和乙醇的混合溶液中(水和无水乙醇的体积比为 1:1),搅拌 10 min,将 0.075 g 制备好的 MoO_3 均匀分散在上述混合溶液中,超声 10 min,溶液中 Mo 与 Ni 的摩尔比为 1:7,将溶液转移至不锈钢高压反应釜中,放入烘箱, 90°C 保温反应 5 h,当反应釜自然冷却至室温后,将青绿色沉淀物离心分离,并用去离子水和无水乙醇洗涤三次,放入真空干燥箱 60°C 干燥 12 h,得到 NiMoO_4 前驱体。将 NiMoO_4 前驱体平铺在陶瓷坩埚中,放入马弗炉中,在空气气氛下 500°C 煅烧 24 h,最终得到土黄色的、具有分级纳米片管状结构的 NiMoO_4 。此外,我们又合成了不同 Mo、Ni 摩尔比的样品,摩尔比分别为 1:3 和 1:5,其他过程与上述 1:7 的基本相同,这两个样品分别记为 $\text{NiMoO}_4\text{-1}$, $\text{NiMoO}_4\text{-2}$ 。

2.4. P-NiMoO_4 的合成

取 50 mg NiMoO_4 平铺在陶瓷坩埚的一端,取 250 mg 的一水合次亚磷酸钠研磨后平铺在坩埚的另一侧,注意两者保持一定距离,不要混合,前驱体与次亚磷酸钠的质量比为 1:5,盖上盖子,将坩埚放置于高温烧管式炉中,通氮气,使得次亚磷酸钠的一端在氮气流的上游,通氮气 30 min 充分除去石英管内的氧气,然后在 500°C 下煅烧 1 h,得到黑色产物,即为磷化后的 NiMoO_4 ,记作 P-NiMoO_4 。

2.5. 材料的表征分析和电化学性能测试

分别采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)、ZEISS Ge mini SEM 300 型号场发射扫描电镜(SEM)、赛默飞 Talos F200x G2 透射电镜(TEM)和 X-射线电子能谱仪(XPS)对 P-NiMoO_4 进行形貌分析和结构表征分析。

首先,通过撕膜制备待测电极材料,电极材料由 70 wt% 的活性物质、20 wt% 的科琴黑(KB)和 10 wt%

聚四氟乙烯组成。将 70 mg 的 P-NiMoO₄ 粉末、和 20 mg 的 KB 粉末和 50 mg 20% 聚四氟乙烯分散液在异丙醇中不断搅拌、混合均匀，随着异丙醇的挥发，得到橡皮泥状物质，通过辊压机碾压成均匀的薄膜，在 60℃ 烘箱中烘干后切片称量，通过红外压片机压在面积为 1 cm² 方形钛网集流体上制得电极片，控制活性物质质量为 2~3 mg。本工作采用三电极体系对上述制备材料进行析氢性能的测试，并与商业 Pt/C (20 wt%) 催化剂进行对比。首先将材料通过压片机压在钛网上作为工作电极，使用饱和甘汞电极(E = 0.241 vs. SHE)作为参比电极，石墨棒作为对电极，分别采用 0.5 M H₂SO₄ 和 1 M KOH 的溶液作为电解液，将其组装成三电极系统在辰华 CHI 660D 电化学工作站测试其循环伏安曲线(CV)、线性扫描伏安曲线(LSV)、电化学交流阻抗(EIS)和时间 - 电流曲线，其中 LSV 曲线通过 85% IR 补偿校正。测试条件为室温。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的物理表征

首先，通过 XRD 来确定高温煅烧制备的 NiMoO₄ 和 P-NiMoO₄ 的结构。如图 1 所示，加入不同量的醋酸镍得到的产物测出的 XRD 图基本一致，该样品对应的空间群为 ml 48，在 2θ 为 14.29°、25.33°、28.82°、32.58°、41.23°、43.87°、47.41° 和 53.34° 分别对应 NiMoO₄ 的(110)、(-112)、(220)、(022)、(400)、(330)、(-204)和(520)晶面，与 NiMoO₄ 标准特征峰(PDF#33-0948)非常吻合，晶胞参数分别为 a: 9.509、b: 8.759、c: 7.668、α: 90 和 β: 107.09，制备得到的 NiMoO₄ 均为单斜晶系，且主要衍射峰都较尖锐，说明 NiMoO₄ 的晶体结构良好，在图谱上没有发现其他衍射峰，说明样品纯度较高。通过观察磷化后的 NiMoO₄ 的 XRD 图可以发现，衍射峰强度明显变弱，P-NiMoO₄ 结晶度变差，但是主要衍射峰的位置并没有发生明显的偏移，与 NiMoO₄ 的衍射峰基本对应。

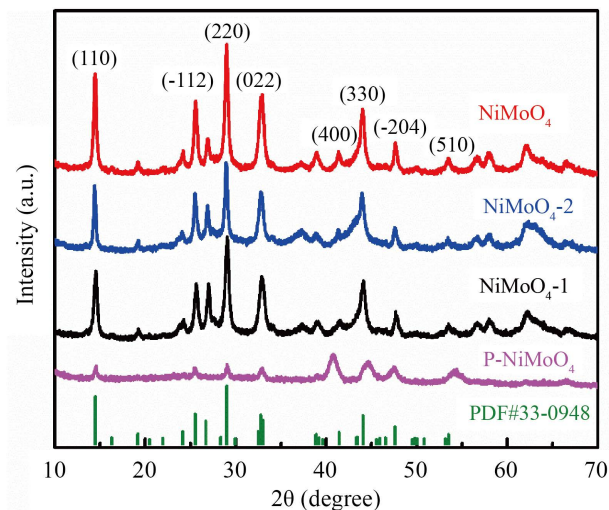


Figure 1. XRD patterns of NiMoO₄, NiMoO₄-1, NiMoO₄-2 and P-NiMoO₄ samples

图 1. NiMoO₄、NiMoO₄-1、NiMoO₄-2 和 P-NiMoO₄ 的 XRD 图谱

对所制备材料进行 SEM 形貌表征发现，图 2(a)和图 2(b)中所制备的 MoO₃ 为纳米带结构，长度为 2~3 μm，宽度为 200 nm 左右，厚度为 50 nm 左右，其表面光滑均匀，整体规整，分散性良好，没有发生明显的团聚现象。图 2(c)、图 2(d)和图 2(e)分别为 NiMoO₄-1、NiMoO₄-2 以及 NiMoO₄ 的 SEM 图，在这三者的制备过程中，只有加入的醋酸镍的量有所不同，通过上述的 XRD 图可以初步判断这三个物质都是

NiMoO_4 , 但是当 Mo、Ni 摩尔比为 1:3 和 1:5 时, 可以看到材料的形貌不一, 同时存在管状、带状和一些没有完全反应的 MoO_3 , 但是, 当 Mo、Ni 的摩尔比增加到 1:7 时, 得到的是相貌均一的管状结构, 由于是以 MoO_3 纳米带作为基底, 因此得到的管状结构也是长短不一, 直径为 500 nm 左右, 图 2(f) 是 NiMoO_4 的局部放大图, 可以看到管状结构的表面有着丰富的纳米片, 纳米片紧密均匀的铺满整个表面。图 2(g) 和图 2(h) 是 P-NiMoO_4 的 SEM 图和局部放大图, 可以看到磷化后的样品保持了原本的形貌, 煅烧并没有使得形貌坍塌, 纳米片相连接形成的三维网格空间变得更大, 能暴露更多的反应活性位点。图 3 是 P-NiMoO_4 的 TEM 图, 发现 P-NiMoO_4 是由很多细小的二次颗粒堆积形成的管状结构, 其元素分布图显示该样品由 P、Ni、Mo 和 O 元素组成, 各个元素分布均匀, 进一步证实了 P-NiMoO_4 的形成。

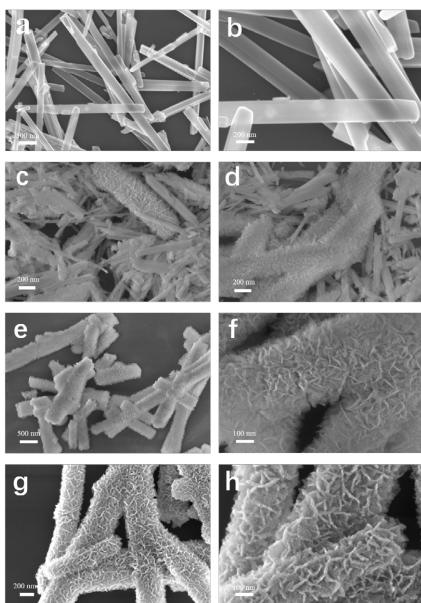


Figure 2. SEM images of (a~b) MoO_3 , (c) NiMoO_4 -1, (d) NiMoO_4 -2, (e~f) NiMoO_4 and (g~h) P-NiMoO_4

图 2. MoO_3 (a~b)、 NiMoO_4 -1 (c)、 NiMoO_4 -2 (d)、 NiMoO_4 (e~f)、 P-NiMoO_4 (g~h) 的 SEM 图片

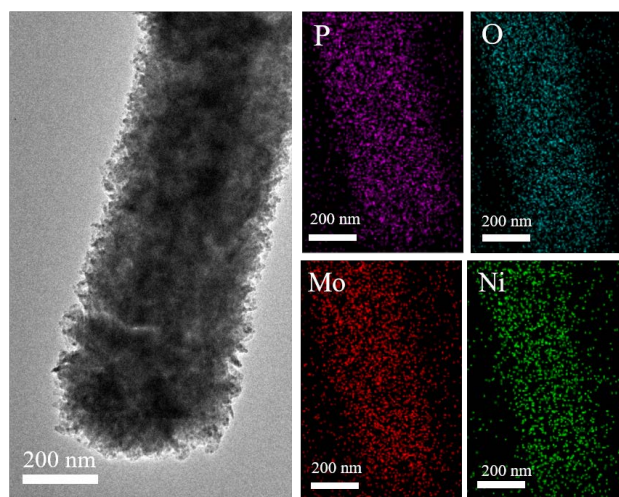


Figure 3. The TEM image of P-NiMoO_4

图 3. P-NiMoO_4 的 TEM 图

随后采用 XPS 来对材料进行表征分析。如图所示, 图 4(a)是 NiMoO_4 和 P-NiMoO_4 的 XPS 全谱范围表征结果, 从图中可以观察到 Ni、O、N、C 和 Mo 元素的峰。图中 P-NiMoO_4 的 XPS 光谱中有一个不可忽略的 P 2p 峰, 这是因为掺磷的主要相为磷酸盐, 而磷化的物体在空气中会不可避免的氧化。图 4(b)和图 4(c)是 P 2p 和 O 1s 的高分辨 XPS 光谱图, 在 132 eV 和 531.9 eV 处有较强的 P-O 峰, 这也证实了磷酸的存在。图 4(d)是 Mo 3d 的高分辨 XPS 光谱图, NiMoO_4 的光谱中只有两个位于 232.1 eV 和 235.1 eV 的主峰, 对应于 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Mo } 3d_{5/2}$, 代表 Mo^{6+} , 而 NiMoO_4 在经过磷化处理后, Mo 的价态发生了变化, 从图中可以看出, 在 232.8 eV 和 230.0 eV 处的峰代表 Mo^{6+} , 而以 235.2 eV 为中心的峰则代表 Mo^{4+} 。图 4(e)是 Ni 2p 的高分辨光谱图, P-NiMoO_4 的光谱多了两个位于 851.7 eV 和 868.9 eV 处, 表明存在金属 Ni。而位于 855.7 eV 和 873.8 eV 处的两个主峰对应 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$, 位于 860.4 eV 和 879.2 eV 的峰则是卫星峰, 是 Ni^{2+} 。上述结果表明, NiMoO_4 经过快速和轻微的磷化过程, 以及在空气中的氧化过程使得 P 元素以磷化物和磷酸盐的状态掺入 NiMoO_4 中, Ni 2p 的光谱图中 P-NiMoO_4 正移了 1.5 eV, 表明 P 掺杂后 Ni 存在电子缺陷, 图中 P-NiMoO_4 的 Mo 3d 峰的正移, 电子云密度增加, 电负性增强, 两者结合可以推断 P 掺杂后电子由 Ni 转到了 Mo, 发生了非均相界面间的电子转移, 得到电子的 Mo 会增强 Mo 中心对 H^* 相对较弱的吸附能力, 促进 HER 的产生, 失去电子的 Ni 则会降低对 H^* 的吸附能力, 使得 H_2 能够更容易的脱出, 这种有效的电子转移产生的协同效应能够促进 HER 的进行。

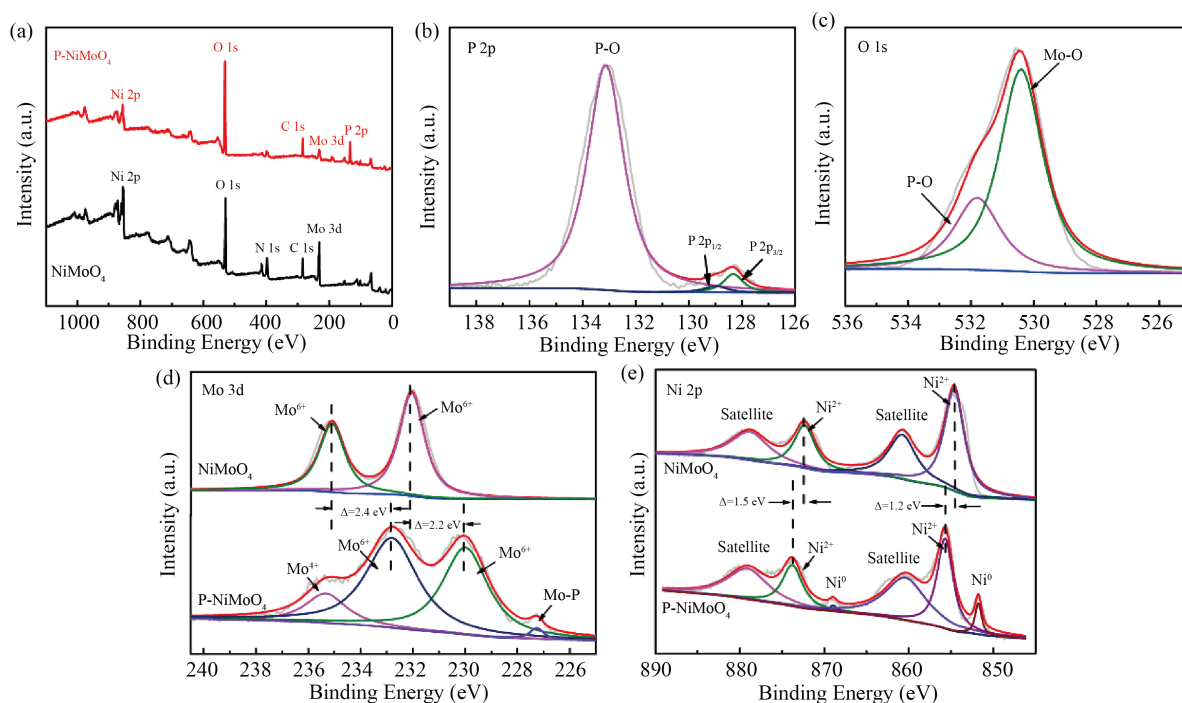


Figure 4. (a) The full XPS survey spectra; (b) XPS spectra of P 2p; (c) XPS spectra of O 1s; (d) XPS spectra of Mo 3d; (e) XPS spectra of Ni 2p

图 4. 材料的物理表征: (a) XPS 全谱; (b) P 2p XPS 谱图; (c) O 1s XPS 谱图; (d) Mo 3d XPS 谱图; (e) Ni 2p XPS 谱图

3.2. 酸性条件下催化剂的析氢性能

图 5(a)为样品在酸性条件下(0.5 M H_2SO_4)的 LSV 曲线, 由图可知, 与 NiMoO_4 相比, P-NiMoO_4 在酸性条件下具有更低的起始电位和更大的电流, 这说明在酸性条件下磷化显著改善了 NiMoO_4 的 HER 性能。

图 5(b)为电流密度在 10、100 和 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需要的过电位, 由图可知在 0.5 M H_2SO_4 溶液中, P-NiMoO₄ 在 10、100 和 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过电位分别为 133 mV, 251 mV 和 322 mV, 要远远低于 NiMoO₄ 的过电位($\eta_{10} = 285 \text{ mV}$, $\eta_{100} = 576 \text{ mV}$)。随后拟合得到 Tafel 曲线即图 5(c), 由图可知, NiMoO₄、P-NiMoO₄ 和商业 Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 201 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、91 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 29 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 其中 P-NiMoO₄ 的 Tafel 斜率在 40~120 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 范围内, 这表明 P-NiMoO₄ 表面的析氢反应可能是通过 Volmer-Heyrovsky 步骤进行反应的。图 5(d)为 NiMoO₄、P-NiMoO₄ 在酸性条件下的 EIS 测试结果, EIS 测试频率范围为 $10^4\sim 0.01 \text{ Hz}$, 施加的交流信号幅度为 5 mV, P-NiMoO₄ 的 Nyquist 曲线拥有半径更小的半圆, 表明 P-NiMoO₄ 在酸性条件下具较低的电荷转移电阻, 加快其电子转移速率, 与上面的 Tafel 斜率相一致, 可以提高其电催化性能。

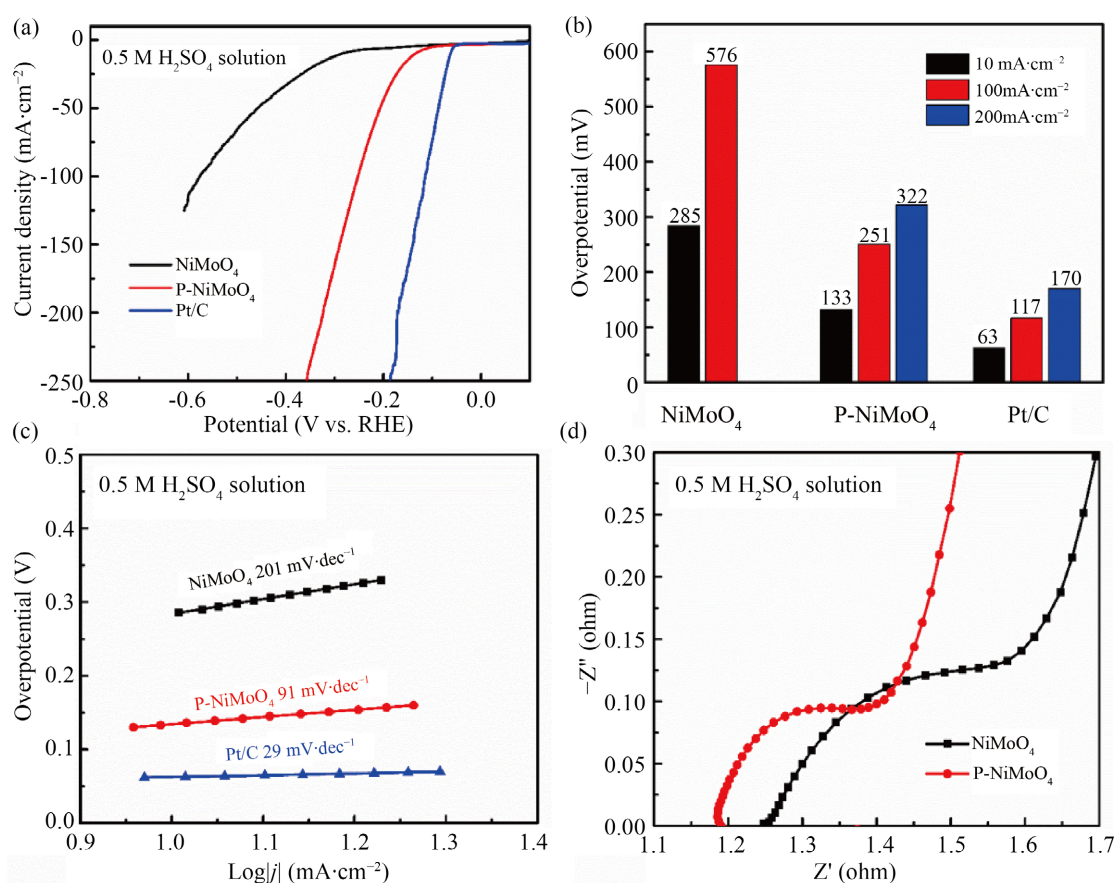


Figure 5. (a) The LSV curve of the material under acidic conditions; (b) Overpotential of the material under acidic conditions at 10, 100, and 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) The Tafel curve of the material under acidic conditions; (d) Electrochemical impedance of materials under acidic conditions

图 5. (a) 材料在酸性条件下的 LSV 曲线; (b) 材料在酸性条件下在 10、100 和 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位; (c) 材料在酸性条件下的 Tafel 曲线; (d) 材料在酸性条件下的电化学阻抗

图 6(a)为 P-NiMoO₄ 在 H_2SO_4 电解液中经过 1000 圈 CV 测试前后的极化曲线对比图, 从图中可以看出, 在电流密度为 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处, 循环后的极化曲线仅仅负移了 27 mV, 表明催化剂有着良好的稳定性。另外, 我们还通过对时间 - 电流曲线进一步表征 P-NiMoO₄ 的电化学稳定性, 结果如图 6(b)所示。我们将电位固定为 300 mV, 电流密度始终在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处小幅波动, 抖动可能是由于析氢时气泡的影响, 但是其在循环 12 小时后整体曲线没有明显的衰减, 这可能是由于硫酸保护了催化剂不被腐蚀。以上结果表明 P-NiMoO₄ 在酸性条件中具有良好的稳定性。

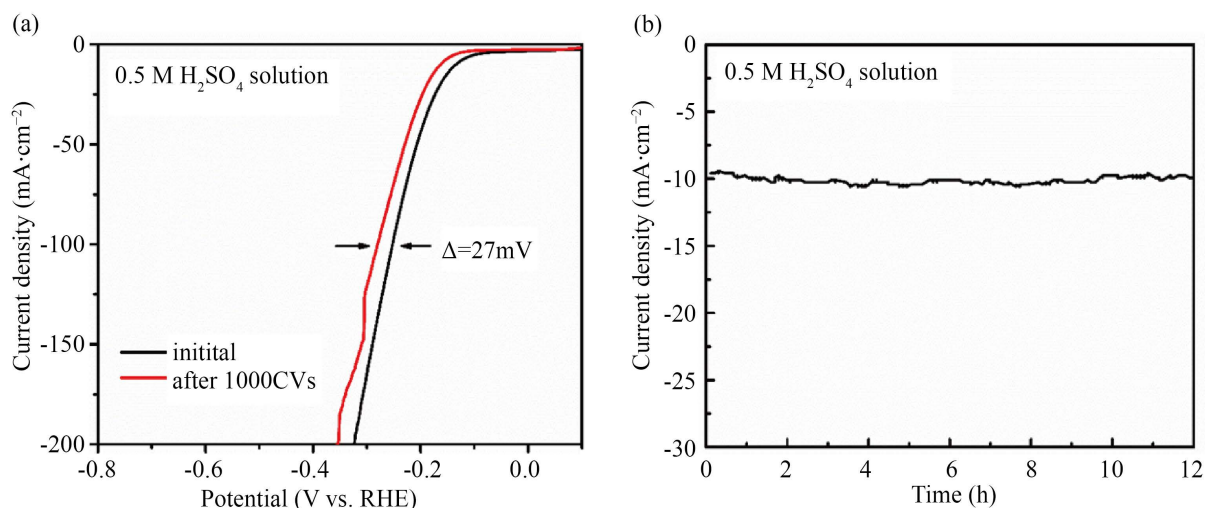


Figure 6. (a) The polarization curves of P-NiMoO₄ before and after 1000 turns of CV test in H₂SO₄; (b) Time-current curve of P-NiMoO₄

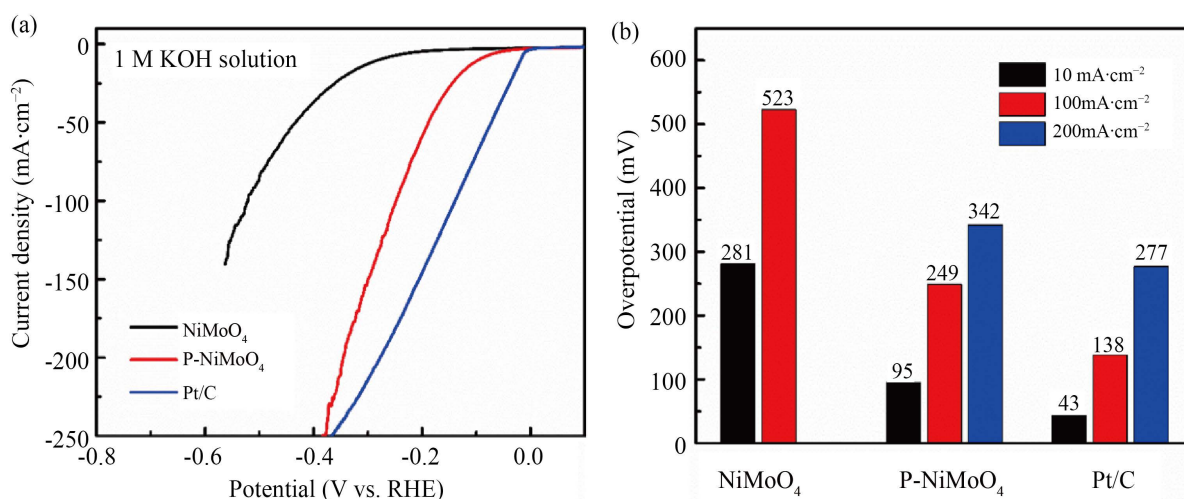
图 6. (a) P-NiMoO₄ 在 H₂SO₄ 溶液中经过 1000 圈 CV 测试前后的极化曲线; (b) P-NiMoO₄ 的时间-电流曲线

3.3. 碱性条件下催化剂的析氢性能

图 7(a)为样品在碱性条件下(1M KOH)的 LSV 曲线, 由图可知, 与 NiMoO₄相比, P-NiMoO₄在碱性条件下具有更低的起始电位和更大的电流, 这说明在碱性条件下磷化同样可以改善 NiMoO₄的 HER 性能。

图 7(b)为电流密度在 10、100 和 200 mA·cm⁻² 时所需要的过电位, 由图可知在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中, P-NiMoO₄在 10、100 和 200 mA·cm⁻² 的过电位分别为 5 mV, 249 mV, 342 mV, 同样远低于 NiMoO₄的过电位($\eta_{10} = 285$ mV, $\eta_{100} = 576$ mV)。

图 7(c)为拟合得到的 Tafel 曲线, 由图可知, NiMoO₄、P-NiMoO₄ 和商业 Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 218 mV·dec⁻¹、119 mV·dec⁻¹ 和 36 mV·dec⁻¹, 其中 P-NiMoO₄ 的 Tafel 斜率依然在 40~120 mV·dec⁻¹ 范围内, 这表明在碱性条件下 P-NiMoO₄ 表面的析氢反应也可能是通过 Volmer-Heyrovsky 步骤进行反应的。图 7(d)为 NiMoO₄、P-NiMoO₄ 在碱性条件下 EIS 的测试结果, EIS 测试频率范围为 10⁴~0.01 Hz, 施加的交流信号幅度为 5 mV; P-NiMoO₄ 的 Nyquis 曲线拥有半径更小的半圆, 这表明 P-NiMoO₄ 在碱性条件下同样具有较高的电子转移速率, 可以提高其电催化性能。



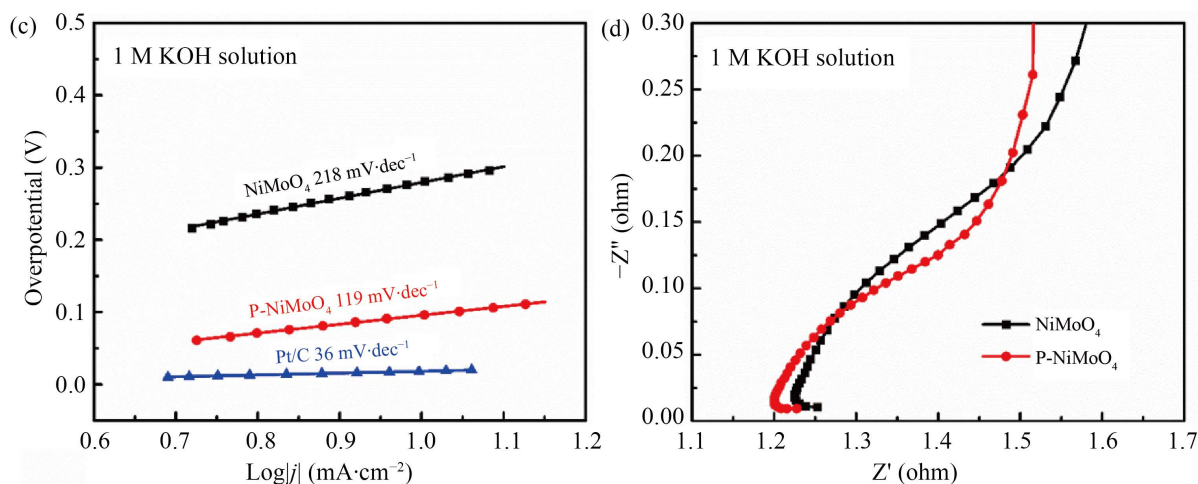


Figure 7. (a) The LSV curve of the material under alkaline conditions; (b) Overpotential of the material under alkaline conditions at 10, 100, and 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) The Tafel curve of the material under alkaline conditions; (d) Electrochemical impedance of materials under alkaline conditions

图 7. (a) 材料在碱性条件下的 LSV 曲线; (b) 材料在碱性条件下在 10、100 和 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位; (c) 材料在碱性条件下的 Tafel 曲线; (d) 材料在碱性条件下的电化学阻抗

图 8(a)为 P-NiMoO₄ 在 KOH 溶液中经过 1000 圈 CV 测试前后的极化曲线对比图, 由图可知, 经过 1000 圈的 CV 测试, 循环后的极化曲线在 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处负移了 31 mV。由图 8(b)可知, 当过电位为 95 mV 时, 经过 12 h 的计时电流法测试, 曲线整体依然没有明显的衰减, 两次的结果说明 P-NiMoO₄ 在酸性和碱性溶液中都具有良好的稳定性。

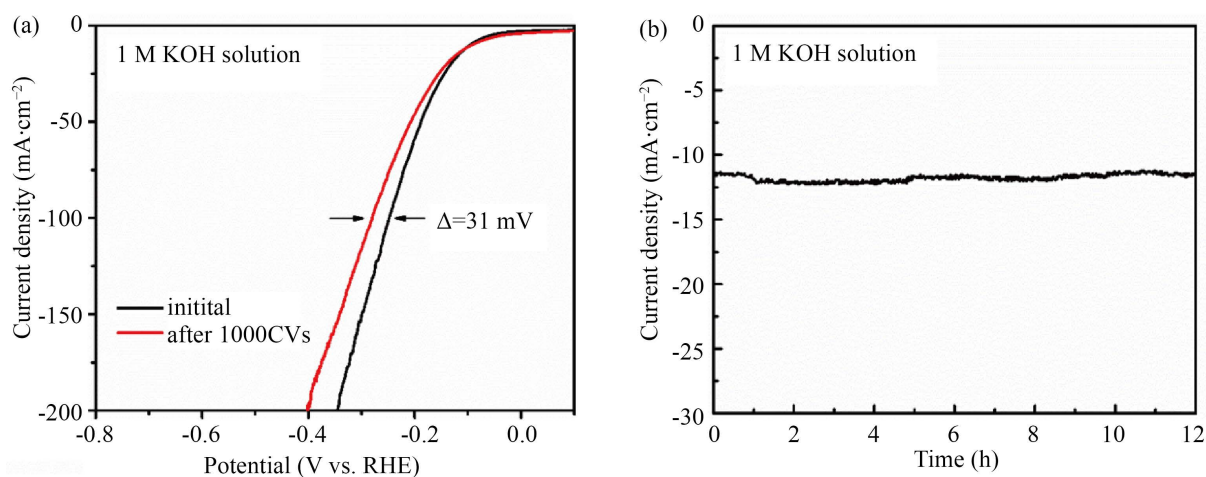


Figure 8. (a) The polarization curves of P-NiMoO₄ before and after 1000 turns of CV test in KOH; (b) Time-current curve of P-NiMoO₄

图 8. (a) P-NiMoO₄ 在 KOH 溶液中经过 1000 圈 CV 测试前后的极化曲线; (b) P-NiMoO₄ 的时间-电流曲线

4. 结论

本文以制备的 MoO₃ 纳米带为基底, 通过弱碱刻蚀和高温煅烧制备出具有分级纳米片的管状 NiMoO₄。SEM 结果表明, 上述材料表面铺有径向生长的纳米片, 并且这些纳米片互相连接, 共同组成管状三维结构, 增加暴露的活性位点, 提高了反应活性。此外研究结果表明, 当 Mo 与 Ni 的原子摩尔比

为 1:7 时, 可以得到纯净的具有分级纳米片的管状 NiMoO_4 。随后以次亚磷酸钠为磷源, 在 NiMoO_4 中掺入 P 元素, 保持形貌的同时调整了电子结构, 得到 P- NiMoO_4 。结果表明, 与未掺入 P 的 NiMoO_4 相比, 上述材料具有更低的 Tafel 斜率。值得一提的是, 上述材料在 1 M KOH、 $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为 342 mV, 在碱性、较高电流下的性能更接近商业 Pt/C。P- NiMoO_4 在酸性和碱性条件下都有着良好的循环稳定性和可观的性能, 是一种低成本高效非贵金属催化剂, 为三维磷化物纳米催化剂的制备和改性提供了新的思路。

参考文献

- [1] 张传坤, 牛文东, 赵舒铭, 张远镇, 牛子凡. 全球能源短缺调查及思考[J]. 国网技术学院学报, 2019, 22(2): 36-38.
- [2] Chen, D., Taylor, K.P., Hall, Q. and Kaplan, J.M. (2016) The Neuropeptides FLP-2 and PDF-1 Act in Concert to Arouse *Caenorhabditis elegans* Locomotion. *Genetics*, **204**, 1151-1159. <https://doi.org/10.1534/genetics.116.192898>
- [3] Shen, N., Wang, Y., Peng, H. and Hou, Z. (2020) Renewable Energy Green Innovation, Fossil Energy Consumption, and Air Pollution—Spatial Empirical Analysis Based on China. *Sustainability*, **12**, Article No. 6397. <https://doi.org/10.20944/preprints202007.0167.v1>
- [4] 梁叔全, 程一兵, 方国赵, 曹鑫鑫, 沈文剑, 钟杰, 等. 能源光电转换与大规模储能二次电池关键材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2064-2114.
- [5] Chen, B., Meinertzhagen, I.A. and Shaw, S.R. (1999) Circadian Rhythms in Light-Evoked Responses of the Fly's Compound Eye, and the Effects of Neuromodulators 5-HT and the Peptide PDF. *Journal of Comparative Physiology A*, **185**, 393-404. <https://doi.org/10.1007/s003590050400>
- [6] Gao, H., Yue, H.-H., Qi, F., Yu, B., Zhang, W.-L. and Chen, Y.-F. (2018) Few-Layered ReS_2 Nanosheets Grown on Graphene as Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Rare Metals*, **37**, 1014-1020. <https://doi.org/10.1007/s12598-018-1121-z>
- [7] Xie, W., Li, Z., Shao, M. and Wei, M. (2018) Layered Double Hydroxide-Based Core-Shell Nanoarrays for Efficient Electrochemical Water Splitting. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **12**, 537-554. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1719-6>
- [8] Bockris, J. (1972) A Hydrogen Economy. *Sciences*, **176**, 1323. <https://doi.org/10.1126/science.176.4041.1323>
- [9] 高红波, 党金金. 基于碳达峰碳中和目标下氢能源的发展前景及加氢站的选址探析[J]. 现代工业经济和信息化, 2022, 12(2): 181-183.
- [10] Zuttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A. and Friedrichs, O. (2010) Hydrogen: The Future Energy Carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **368**, 3329-3342. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>
- [11] Zhou, B., Li, J., Zhang, X. and Guo, J. (2021) Engineering P-Doped Ni_3S_2 -NiS Hybrid Nanorod Arrays for Efficient Overall Water Electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **862**, Article ID: 158391. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158391>
- [12] Lim, J., Park, D., Jeon, S.S., Roh, C.-W., Choi, J., Yoon, D., Park, M., Jung, H. and Lee, H. (2018) Ultrathin IrO_2 Nanoneedles for Electrochemical Water Oxidation. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1704796. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704796>
- [13] Li, Y., Sun, Y., Qin, Y., Zhang, W., Wang, L., Luo, M., Yang, H. and Guo, S. (2020) Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1903120. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>
- [14] Zhang, L., Han, L., Liu, H., Liu, X. and Luo, J. (2017) Potential-Cycling Synthesis of Single Platinum Atoms for Efficient Hydrogen Evolution in Neutral Media. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 13694-13698. <https://doi.org/10.1002/anie.201706921>
- [15] Tahir, M., Pan, L., Idrees, F., Zhang, X., Wang, L., Zou, J.-J. and Wang, Z.L. (2017) Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction for Energy Conversion and Storage: A Comprehensive Review. *Nano Energy*, **37**, 136-157. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>
- [16] Peng, J., Tao, P., Song, C., Shang, W., Deng, T. and Wu, J. (2022) Structural Evolution of Pt-Based Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 47-58. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63896-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63896-2)
- [17] Yang, W., Zhang, W., Liu, R., Lv, F., Chao, Y., Wang, Z. and Guo, S. (2022) Amorphous Ru Nanoclusters onto Co-Doped 1D Carbon Nanocages Enables Efficient Hydrogen Evolution Catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 110-115. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63921-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63921-9)

- [18] Liu, Y., Liang, X., Chen, H., Gao, R., Shi, L., Yang, L. and Zou, X. (2017) Full Issue PDF, Volume 18, Issue S1. *Amorphous Lateral Sclerosis and Frontotemporal Degeneration*, **18**, 1-103. <https://doi.org/10.1080/21678421.2017.1376513>
- [19] Zheng, L., Zhang, W., Gao, B., Lu, H., Fan, X., Zhang, Y., Wang, Y., Wang, S., Gao, Q. and Tang, Y. (2021) One-pot synthesis of few-layered molybdenum disulfide anchored on N, S-codoped carbon for enhanced hydrogen generation. *Materials Today Energy*, **19**, Article ID: 100600. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100600>
- [20] Jin, H., Gu, Q., Chen, B., Tang, C., Zheng, Y., Zhang, H., Jaroniec, M. and Qiao, S.-Z. (2020) Molten Salt-Directed Catalytic Synthesis of 2D Layered Transition-Metal Nitrides for Efficient Hydrogen Evolution. *Chem*, **6**, 2382-2394. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.037>
- [21] Zhao, X., Xue, Z., Chen, W., Wang, Y. and Mu, T. (2020) Eutectic Synthesis of High-Entropy Metal Phosphides for Electrocatalytic Water Splitting. *ChemSusChem*, **13**, 2038-2042. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000173>
- [22] Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C. and Chen, J. (2017) Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. *Chemical Reviews*, **117**, 10121-10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>
- [23] Du, J., Chen, C., Cheng, F. and Chen, J. (2015) Rapid Synthesis and Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction/Evolution Reaction of CoMn_2O_4 Nanodots Supported on Graphene. *Inorganic Chemistry*, **54**, 5467-5474. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00518>
- [24] Anantharaj, S., Ede, S.R., Sakthikumar, K., Karthick, K., Mishra, S. and Kundu, S. (2016) Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catalysis*, **6**, 8069-8097. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02479>
- [25] Yin, J., Jin, J., Lin, H., Yin, Z., Li, J., Lu, M., Guo, L., Xi, P., Tang, Y. and Yan, C.H. (2020) Optimized Metal Chalcogenides for Boosting Water Splitting. *Advanced Science*, **7**, Article ID: 1903070. <https://doi.org/10.1002/advs.201903070>
- [26] Lv, Z., Mahmood, N., Tahir, M., Pan, L., Zhang, X. and Zou, J.J. (2016) Fabrication of Zero to Three Dimensional Nanostructured Molybdenum Sulfides and Their Electrochemical and Photocatalytic Applications. *Nanoscale*, **8**, 18250-18269. <https://doi.org/10.1039/C6NR06836G>
- [27] Long, J., Gong, Y. and Lin, J. (2017) Metal-Organic Framework-Derived Co_9S_8 @ CoS @ CoO @ C Nanoparticles as Efficient Electro- and Photo-Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 10495-10509. <https://doi.org/10.1039/C7TA01447C>
- [28] Jiang, P., Liu, Q. and Sun, X. (2014) NiP_2 Nanosheet Arrays Supported on Carbon Cloth: An Efficient 3D Hydrogen Evolution Cathode in Both Acidic and Alkaline Solutions. *Nanoscale*, **6**, 13440-13445. <https://doi.org/10.1039/C4NR04866K>
- [29] Zhang, Y., Wang, Y., Wang, T., Wu, N., Wang, Y., Sun, Y., Fu, L., Du, Y. and Zhong, W. (2019) Heterostructure of 2D CoP Nanosheets/1D Carbon Nanotubes to Significantly Boost the Alkaline Hydrogen Evolution. *Advanced Materials Interfaces*, **7**, Article ID: 1901302. <https://doi.org/10.1002/admi.201901302>
- [30] Zhang, S., Xiong, T., Tang, X., Ma, Q., Hu, F. and Mi, Y. (2019) Engineering Inner-Porous Cobalt Phosphide Nanowire Based on Controllable Phosphating for Efficient Hydrogen Evolution in Both Acidic and Alkaline Conditions. *Applied Surface Science*, **481**, 1524-1531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.250>
- [31] Yu, L., Mishra, I.K., Xie, Y., Zhou, H., Sun, J., Zhou, J., Ni, Y., Luo, D., Yu, F., Yu, Y., Chen, S. and Ren, Z. (2018) Ternary $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mo}_{2x}\text{P}$ Nanowire Arrays toward Efficient and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysis under Large-Current-Density. *Nano Energy*, **53**, 492-500. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.025>
- [32] Nikam, R.D., Lu, A.Y., Sonawane, P.A., Kumar, U.R., Yadav, K., Li, L.J. and Chen, Y.T. (2015) Three-Dimensional Heterostructures of MoS_2 Nanosheets on Conducting MoO_2 as an Efficient Electrocatalyst to Enhance Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 23328-23335. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07960>
- [33] Yang, L., Zhou, W., Hou, D., Zhou, K., Li, G., Tang, Z., Li, L. and Chen, S. (2015) Porous Metallic MoO_2 -Supported MoS_2 Nanosheets for Enhanced Electrocatalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale*, **7**, 5203-5208. <https://doi.org/10.1039/C4NR06754A>
- [34] Qu, Q., Zhang, J.H., Wang, J., Li, Q.Y., Xu, C.W. and Lu, X. (2017) Three-Dimensional Ordered Mesoporous Co_3O_4 Enhanced by Pd for Oxygen Evolution Reaction. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 41542. <https://doi.org/10.1038/srep41542>