

血小板状 Ru 掺杂 Ni₂P 纳米催化剂的合成 及其双功能电催化析氢和析氧性能

刘 影 陆徐云 车志文 王 伟 包建春*
(南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023)

摘要: 采用简单的一锅法制备了血小板状 Ru 掺杂 Ni₂P 纳米片催化剂。金属 Ru 的引入不但显著增强了催化剂的电子传输性能, 而且导致血小板状纳米片表面产生了大量阶梯/位错缺陷; 此外, 电催化活性位点测试表明 Ru 和 Ni₂P 均是电催化的有效活性组分。这些因素共同促进了电催化析氢(HER)和析氧反应(OER)过程。对于 HER, 该催化剂表现出明显优于单一 Ni₂P 和 Ru 且接近商用 20%(w/w)Pt/C 催化剂的初始电位(35 mV)和 Tafel 斜率(34 mV·dec⁻¹)以及长久的稳定性(3 000 圈)。对于 OER, 该催化剂表现出优于 Ni₂P、Ru、20%Pt/C 且接近商用 IrO₂ 催化剂的初始电位(1.54 V)和过电势 η_{10} (0.49 V)。

关键词: 氢气; 氧气; 掺杂; 钌; 磷化镍; 电化学

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)06-1085-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.125

Synthesis and Electrocatalytic Bifunctionality for Hydrogen and Oxygen Evolution of Platelet-like Ru-Doped Ni₂P Nanocatalyst

LIU Ying LU Xu-Yun CHE Zhi-Wen WANG Wei BAO Jian-Chun*
(College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: This work reports a platelet-like Ru-doped Ni₂P nanosheet catalyst which was prepared by a simple one-pot method. The introduction of Ru not only significantly enhances the electron transport property of the catalyst, but also contributes to platelet-like morphology which causes a large number of step and dislocation defects on the catalyst surface; in addition, electrochemical tests reveal that both Ru and Ni₂P are effective active components for electrocatalysis. These factors jointly enhance the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) performances of the Ru-doped Ni₂P catalyst. For HER, the Ru-doped Ni₂P catalyst shows superior onset potential (35 mV), Tafel slope (34 mV·dec⁻¹) and long-term cycling stability (3 000 cycles), superior than that of the individual Ni₂P, Ru and close to the commercial 20%Pt/C catalyst. For OER, the Ru-doped Ni₂P catalyst displays a small onset potential of 1.54 V and overpotential (η_{10}) of 0.49 V, superior to the Ni₂P, Ru, 20%Pt/C, and close to the commercial IrO₂ catalyst.

Keywords: hydrogen; oxygen; doping; Ru; Ni₂P; electrochemistry

0 引 言

全球性的能源和环境危机使得绿色、清洁可再生新能源的开发成为人们研究的热点。在未来能源

体系中, 电解水制取氢气被认为是理想的可再生能源的来源之一, 引起了人们广泛的兴趣^[1-2]。电解水包括 2 个半反应: 阴极氢气析出反应(HER)和阳极氧气析出反应(OER)。为了加速反应的进行, 高效率电

收稿日期: 2020-03-03。收修改稿日期: 2020-04-09。

国家自然科学基金(No.21533012)和江苏高校优势学科建设工程项目资助。

*通信联系人。E-mail: baojianchun@njnu.edu.cn

催化剂的使用至关重要。目前,人们公认的 HER 和 OER 最好的电催化剂分别是 20%Pt/C 和 RuO₂/IrO₂,但是这些材料的地球储量少,价格昂贵,限制了其作为电催化剂的大规模应用。尽管一些廉价的催化剂具有良好的 HER 催化性能,但其 OER 催化性能一般^[3-4],反之亦然^[5-6]。因此,开发低成本、高效率双功能催化剂具有重要的意义。

过渡金属磷化物的地球储量丰富,使用成本低廉,且具有优异的电催化 HER 性能,近年来受到了人们广泛的关注^[7-9]。理论计算和实验研究表明,Ni₂P 的(001)晶面对氢的吸附能垒较低,表现出较低的 HER 过电势和优异的催化活性^[10-12]。然而,Ni₂P 的导电性需要进一步提升^[13-14]。此外,Ni₂P 多用于电催化 HER,在 OER 领域中的应用相对较少^[15]。研究表明,掺杂可以调控催化剂的微观电子结构,导致其表面重构,有利于电催化性能的提升^[16-18]。例如,三元 CoMnP 纳米催化剂具有明显优于单一 Co₂P 的电催化 OER 性能。这是因为 Mn 元素的引入降低了质子耦合电子转移(PCET)预平衡的热力学能垒,促进了 O-O 键的形成,因此导致电催化 OER 性能的提升^[19]。目前报道的掺杂元素有 Fe、Co、W 等金属,但它们都以磷化物的形式存在,对催化剂导电性能的改善有限^[20-22]。作为一种相对廉价的贵金属(价格仅为 Pt 的 1/25),Ru 拥有与 Pt 相似的氢键合能,因此可能作为一种潜在的 Pt 替代品应用于电催化领域^[23-24]。

我们采用简单的一锅法合成了血小板状 Ru 掺杂 Ni₂P(Ru-Ni₂P)催化剂,其表现出优异的电催化 HER 和 OER 双功能性能。对于 HER,Ru-Ni₂P 催化剂的初始电位是 35 mV,Tafel 斜率 34 mV·dec⁻¹,循环 3 000 圈时稳定性仍较好,明显优于单一 Ni₂P 和 Ru 且接近商业化 20%Pt/C 催化剂。对于 OER,该催化剂表现出接近商业化 IrO₂ 催化剂的初始电位(1.54 V)和过电势 η_{10} (0.49 V, $j=10$ mA·cm⁻²),优于 Ni₂P、Ru 和 20%Pt/C。这种新颖的 Ru-Ni₂P 催化剂在电催化水解制氢、燃料电池等领域具有潜在的应用价值,为新型催化剂的开发提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂

Ni(HCOO)₂(分析纯 99%,西亚试剂),RuCl₃·nH₂O (Ru:37%,上海久岳试剂),正三辛基磷(TOP,90%,Aladdin 试剂),十二胺(DDA,Alfa Aesar 化学有限公司),油酸(OA,Sigma 试剂),20%Pt/C(Alfa Aesar 化学

有限公司),IrO₂ (Alfa Aesar 化学有限公司),5%(w/w) 萘酚(Alfa Aesar 化学有限公司),硫酸(H₂SO₄,国药集团化学试剂有限公司),正庚烷(国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司)。以上试剂均为商品试剂,未经处理直接使用。

1.2 血小板状 Ru 掺杂 Ni₂P 纳米片的合成

将 Ni(HCOO)₂(22 mg,1.5 mmol)、RuCl₃(10 mg,0.5 mmol)、OA(1.5 mL)、TOP(5 mL)和 DDA(3 mL)依次加入三口烧瓶中,超声混合均匀。然后,在沙浴条件下,以 7 °C·min⁻¹ 的速率升温到 300 °C,保温 60 min 后停止加热。在加热过程中,溶液颜色由深绿色逐渐变为黑色。待溶液自然冷却至室温,得到黑色沉淀,用乙醇和正庚烷的混合溶液洗涤数次。最后,将得到的产物置于真空干燥箱烘干备用。

1.3 仪器

透射电子显微镜(TEM,JEM-200CX 仪器,加速电压 200 kV,日本);高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线能谱仪(EDS)、元素面分布(elemental mapping)和 EDS 线扫(JEOL-2100F,加速电压 200 kV);阳极转靶 X 射线衍射仪(XRD,D/max 2500VL/PC,Cu K α 激发源, $\lambda=0.154\ 060$ nm,扫描范围 10°~90°,工作电压 45 kV,电流 200 mA,日本);上海辰华仪器公司的 CHI 660D(HER 测试)和 CHI 700E(OER 测试)型电化学分析仪;X 射线光电子能谱(XPS,Al 激发源,测试管电压和电流分别是 15 kV 和 10 mA,PHI 5000 Versa,ULAC-PHI,Inc.);电感耦合等离子体(ICP,Jarrell-Ash 1100+2000);电化学阻抗(EIS,PGSTAT30/FRA2 系统,Autolab,荷兰)。

1.4 电化学测试

电化学 HER 测试:电化学 HER 测试是在 CHI 660D 电化学工作站上进行的,采用标准的三电极测试体系,其中对电极是 Pt 片(活性测试)或石墨电极(稳定性测试),参比电极是 Ag/AgCl(3 mol·L⁻¹ KCl),工作电极是直径为 3 mm 的玻碳电极(GCE)。每次实验前,先用 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 粉将 GCE 磨至镜面并用乙醇和水超声淋洗干净。然后称取 8.0 mg 催化剂与无水乙醇、去离子水(体积比 3:1)超声混合均匀,配成 2 mg·mL⁻¹ 的催化剂溶液。移取 10 μ L 上述催化剂溶液并修饰到 GCE 表面,烘干后再向电极表面滴加 5 μ L 1.0%(w/w)的萘酚溶液,防止催化剂脱落。每次测试前,首先向 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 电解液通入 N₂(~20 min)以除去电解液中溶解的 O₂,然后进行 CV 和 LSV 测试。CV 的测试电势范围是-0.8~0.2 V(vs

Ag/AgCl), LSV 的测试电势范围是 $0 \sim -0.9 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), 扫描速度 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 有 IR 补偿。LSV 测试前需要用 CV 循环预处理电极, 直到 CV 曲线稳定。 Ag/AgCl 参比电位和可逆氢(RHE)参比电位的差值是 $0.21 \text{ V}^{[25]}$ 。所有的测试都是在室温条件下进行。

电化学 OER 测试: 电化学 OER 测试是在 CHI 700E 电化学工作站上进行的, 具体测试条件和 HER 的测试条件类似, 不同点如下: 工作电极是 5 mm 旋转圆盘电极(RDE 710); 电极表面修饰催化剂溶液的体积是 $20 \mu\text{L}$; 电解液是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}(\text{O}_2 \text{ 饱和})$; CV 测试电势范围 $0 \sim 1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), LSV 测试范围 $0 \sim 1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), 有 IR 补偿, 扫速 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 转速 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; Ag/AgCl 参比电位和可逆氢(RHE)参比电位的差值是 $0.964 \text{ V}^{[26]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 组分和结构表征

我们首先对产物的组分和形貌进行了表征。EDS 分析(图 S1)表明, 产物的主要成分是 Ru、Ni 和 P, Ru 和 Ni 的原子个数比约为 $5/16$; 其余元素 O 来源于表面活性剂或物理吸附在催化剂表面的 O_2 或

H_2O , C 和 Cu 来源于碳涂层铜网衬底。图 1 是产物的形貌和结构表征图。从图 1a 可以看出, 产物为很薄的血小板状纳米片结构(如左下角的血小板图所示), 纳米片的平均直径约为 30 nm (图 S2), 厚度约为 1.5 nm (如图 1a 中箭头指示)。图 1b 是纳米片的 HRTEM 图, 图中 0.33 nm 的晶格条纹归属于 Ni_2P (PDF No.65-9706)的(001)面, 0.22 nm 的晶格条纹归属于 Ru (PDF No.65-1863)的(100)晶面或 Ni_2P 的(111)面(二者具有相似的晶格条纹间距)。局部放大纳米片的中心区域(图 1c), 可以观察到较多的阶梯和位错缺陷, 这些缺陷可以作为活性位点, 有利于增强电催化性能。图 1d 是产物的原子力显微镜(AFM)图, 该图清晰地展现了产物的血小板状纳米片形貌, 血小板状纳米片的拱高约为 2.2 nm (图 S3)。为了进一步了解产物的组分分布, 我们进行了元素面分布和 EDS 线扫分析。由图 1e 和 1f 可知, P、Ni 和 Ru 元素均匀分布于整颗血小板状纳米结构。

图 2a 是产物的 XRD 图, 其中位于 40.9° 、 44.9° 、 47.5° 和 54.5° 的衍射峰分别对应六方相 Ni_2P (PDF No.65-9706)的(111)、(021)、(210)和(300)晶面, Ru 的衍射峰并不明显, 这可能是由于 Ru 的掺杂量较少

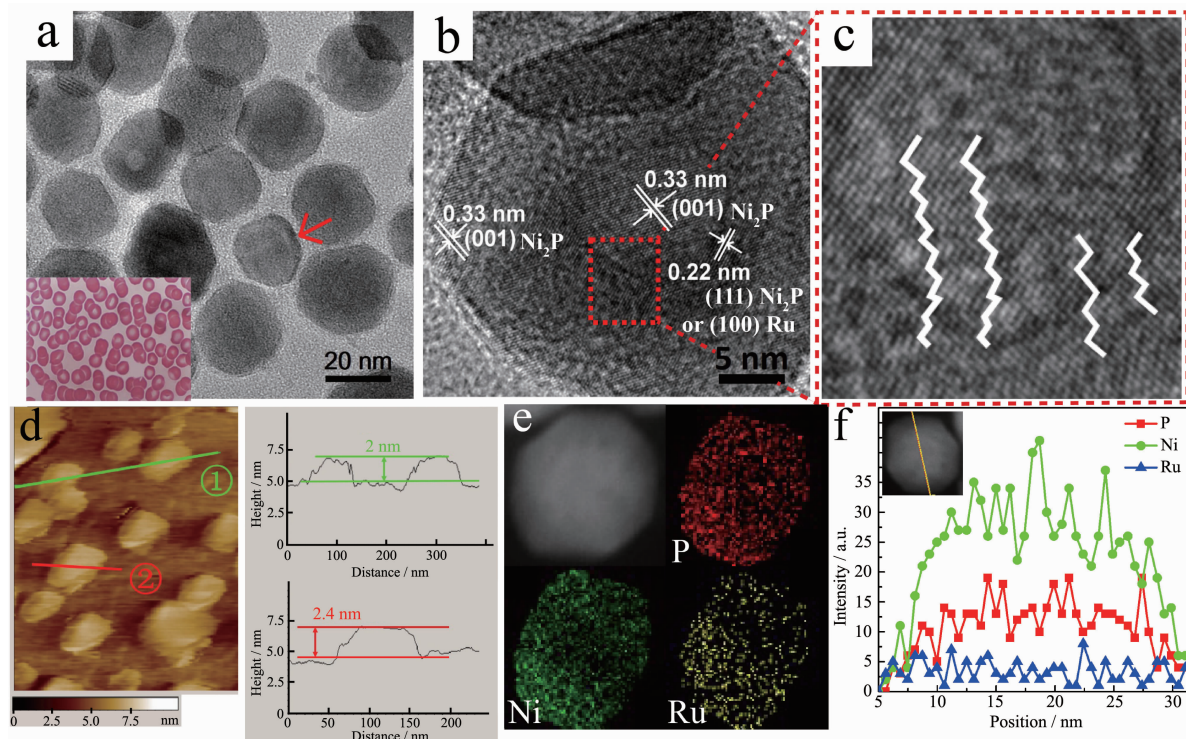


图 1 血小板状 Ru- Ni_2P 产物的(a) TEM 图(插图是血小板图), (b, c) HRTEM 图, (d) AFM 图, (e) 元素面分布图和 (f) EDS 线扫图

Fig.1 (a) TEM, (b, c) HRTEM, (d) AFM images, (e) element mapping and (f) EDS line-scanning images of the platelet-like Ru- Ni_2P product

导致的。为了确定 Ru 的存在形态及其与 Ni_2P 的相互作用关系,我们对 Ru 掺杂 Ni_2P 纳米片进行了 XPS 分析。如图 2b 所示, $\text{Ru}3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 的结合能分别位于 461.7 和 484.0 eV,与 $\text{Ru}(0)$ 的情形一致^[27]。此外, $\text{Ni}2p$ 的谱图可以分为 3 部分,其中位于 852.8 和 870.1 eV 的峰分别归属于 Ni_2P 样品的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 位于 856.0 eV 和 874.1 eV 的峰来源于氧化镍,位于 861.0 和 879.0 eV 的峰则分别是 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和

$2p_{1/2}$ 的卫星峰(图 2c)。对于 $\text{P}2p$ (图 2d),其谱图也可以分为 3 部分,其中位于 129.4 和 130.2 eV 的峰分别归属于 Ni_2P 样品的 $\text{P}2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 而 133.3 eV 的峰则来源于磷的氧化^[28-29]。此外,通过与单组分 Ni_2P 样品的 XPS 谱图进行对比(图 2e),可以看出 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 样品的 $\text{Ni}2p$ 峰明显向高键能方向移动。这主要归因于 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 掺杂结构中镍的电子转移。这将优化催化剂的电子结构,有利于电催化性能的提升^[30]。与此

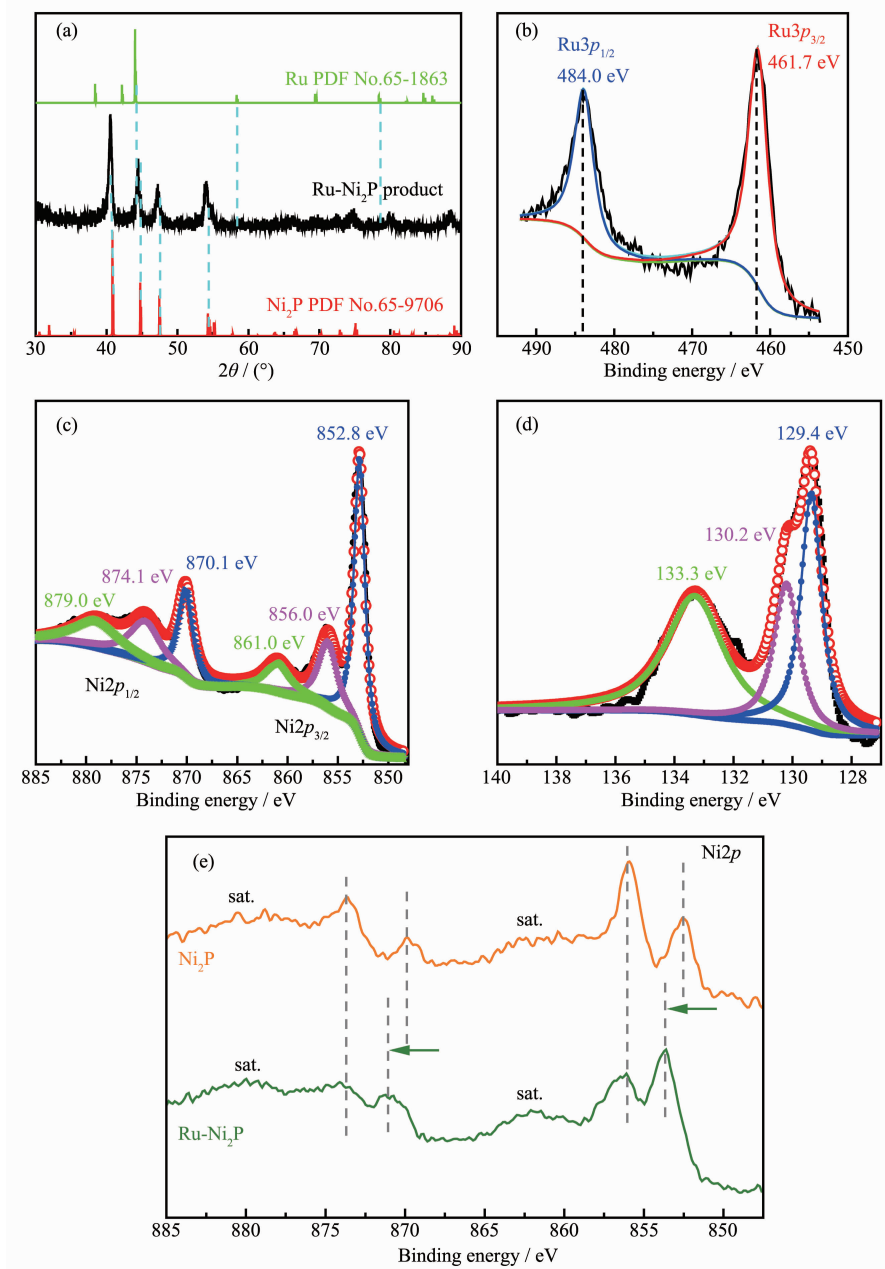


图 2 血小板状 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 产物的(a) XRD 图, (b) $\text{Ru}3p$, (c) $\text{Ni}2p$ 和(d) $\text{P}2p$ 区域的 XPS 图谱;

(e) $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 和 Ni_2P 的 $\text{Ni}2p$ XPS 谱图对比

Fig.2 (a) XRD, and XPS spectra of (b) $\text{Ru}3p$, (c) $\text{Ni}2p$ and (d) $\text{P}2p$ for the platelet-like $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ product; (e) Comparison of $\text{Ni}2p$ XPS spectra of $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ and Ni_2P

同时, Ni_2P 样品中氧化态镍的峰强度明显高于 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 样品中对应峰的强度,说明 Ni_2P 样品中镍的氧化程度较严重(相同的合成、测试条件及空气暴露程度)。这意味着 Ru 的加入还可能提高 Ni_2P 样品的抗氧化性能。

实验还表明, Ru 的投料量对 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 纳米片结构有影响。在保持其它实验条件不变的情况下,改变 Ru 的用量进行了以下对比实验。当减少 Ru 的投料量由 0.5 mmol 至 0.3 mmol 时,得到了形貌相似但尺寸变小(~ 24 nm)的纳米片(图 3a,产物标记为 $\text{Ru}_{0.3}\text{-Ni}_2\text{P}$);

而增加 Ru 的投料量至 1.5 mmol 时,则得到纳米片和多面体的混合物,且尺寸均一性变差(图 3b,产物标记为 $\text{Ru}_{1.5}\text{-Ni}_2\text{P}$)。这表明 Ru 的引入可以增大 Ni_2P 纳米片的尺寸,但过多的 Ru 会破坏其纳米片形貌,有多面体状颗粒生成,并影响产物尺寸的均一性。

另外,为了性能比较,我们还制备了单一的 Ru 纳米颗粒和 Ni_2P 纳米片。当保持其它实验条件不变,在不加钌源(RuCl_3)的条件下,可得到 Ni_2P 纳米片(图 4);类似的,在不加镍源($\text{Ni}(\text{HCOO})_2$)和磷源(TOP)的情况下,可得到 Ru 纳米颗粒(图 5)。

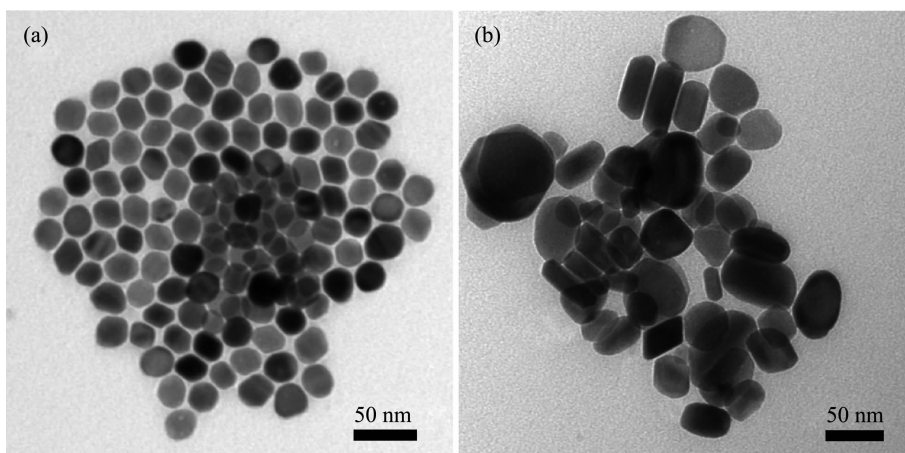


图3 Ru 源的投料量由 0.5 mmol 调节至(a) 0.3 mmol 和(b) 1.5 mmol 时产物的 TEM 图

Fig.3 TEM images of the products when the feeding ratio of Ru precursor changes from 0.5 mmol to (a) 0.3 mmol and (b) 1.5 mmol

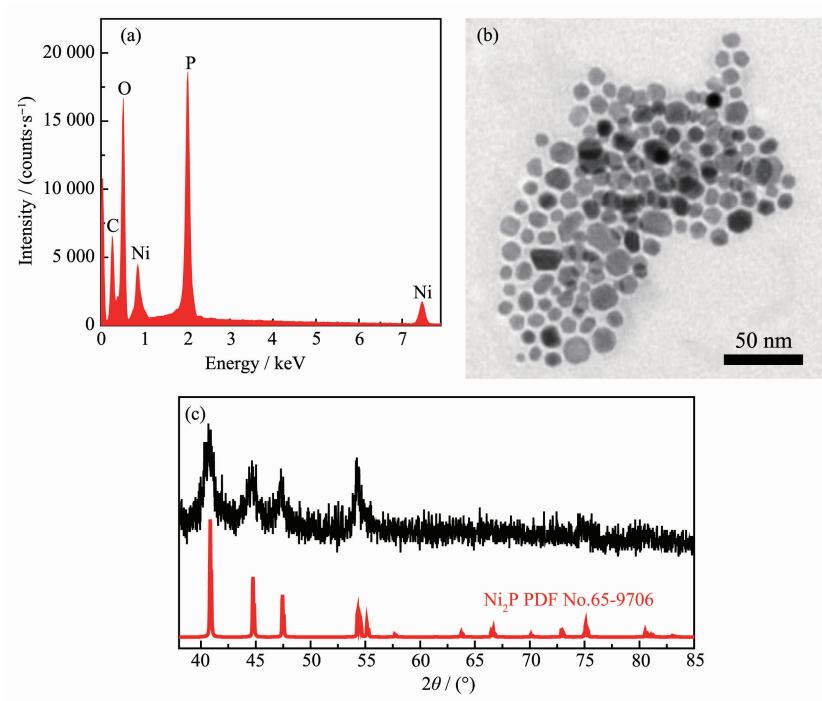


图4 Ni_2P 纳米片的(a) EDS, (b) TEM 和(c) XRD 图

Fig.4 (a) EDS spectrum, (b) TEM image and (c) XRD pattern of the Ni_2P nanosheets

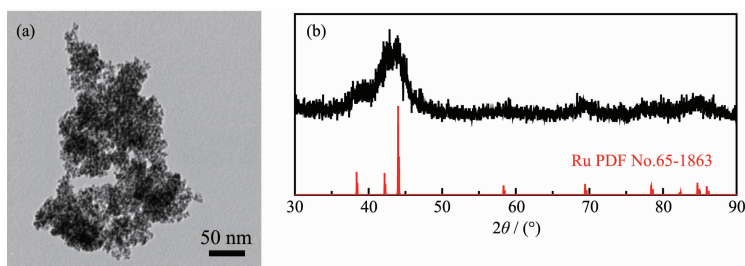


图 5 Ru 纳米颗粒的(a) TEM 和(b) XRD 图

Fig.5 (a) TEM and (b) XRD pattern of the Ru nanoparticles

2.2 电催化 HER 和 OER 性能

以电催化 HER 为探针反应,我们首先考察了上述不同钌用量的 Ni_2P 产物的电催化 HER 性能(图 S4)。从图中可知, $\text{Ru}_{0.5}\text{-Ni}_2\text{P}$ 表现出比 $\text{Ru}_{0.3}\text{-Ni}_2\text{P}$ 和

$\text{Ru}_{1.5}\text{-Ni}_2\text{P}$ 更好的 HER 催化性能。因此在接下来的性能研究中,我们以 $\text{Ru}_{0.5}\text{-Ni}_2\text{P}$ 为典型样品,系统研究其电催化 HER 和 OER 性能。图 6 是 Ni_2P 纳米片、Ru 纳米颗粒、血小板状 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 纳米片和商用

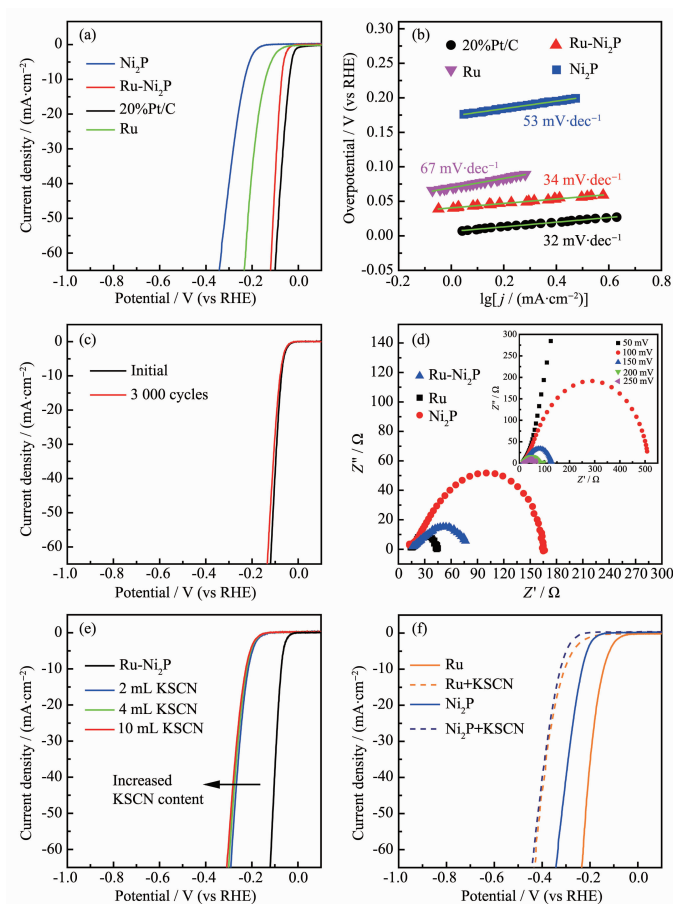


图 6 (a) Ni_2P 纳米片、Ru 纳米颗粒、血小板状 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 纳米片和商用 20% Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的 HER 极化曲线, 扫速 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) 不同催化剂的 Tafel 斜率图; (c) $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 催化剂的循环稳定性能图; (d) 不同催化剂在 200 mV (vs RHE) 电位下的阻抗谱图(插图是 $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 催化剂在不同电位下的阻抗谱图); (e) $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ 、(f) 单一 Ru 和 Ni_2P 催化剂的 KSCN ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 毒化实验

Fig.6 (a) HER polarization curves of the Ni_2P nanosheets, Ru nanoparticles, platelet-like $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ nanosheets and commercial 20% Pt/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; (b) Tafel slopes of different catalysts; (c) Cycling stability of the $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ catalyst; (d) Electrochemical impedance spectra of different catalyst at a potential of 200 mV (Inset is the impedance spectra of the $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$ catalyst under different potentials); Poisoning experiments for the (e) $\text{Ru-Ni}_2\text{P}$, (f) individual Ru and Ni_2P catalysts with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN

20%Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的电催化 HER 性能。从图 6a 的极化曲线可以看出, Ru-Ni₂P 具有与 20% Pt/C 催化剂相近的初始电位(35 mV)和电流密度,且明显优于单一的 Ru 和 Ni₂P。图 6b 是上述不同催化剂的 Tafel 斜率,由图可知, Ru-Ni₂P 催化剂的 Tafel 斜率($34 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)也明显优于 Ru($67 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)和 Ni₂P($53 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$),且接近 20% Pt/C($32 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)。这说明 Ru-Ni₂P 催化剂具有更快的 HER 反应动力学。此外, Ru-Ni₂P 催化剂还表现出优于单一 Ru、Ni₂P 和近些年报道的一些过渡金属磷化物的 j_0 ($0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和 η_{10} (73 mV)(图 S5 和表 S1)。从这些结果可知, Ru-Ni₂P 催化剂具有优异的 HER 催化活性。除了活性,稳定性是影响催化剂实际应用的另一个重要参数。如图 6c 所示,经过 3 000 圈循环后, Ru-Ni₂P 的初始电位和电流密度均没有明显的变化,表明 Ru-Ni₂P 催化剂具有良好的 HER 循环稳定性。

为了了解 Ru-Ni₂P 具有优异的 HER 催化性能的原因,我们进行了电化学阻抗测试和 KSCN 毒化实验。如图 6d 所示, Ru-Ni₂P 的阻抗值介于单一 Ru 和 Ni₂P 之间,说明 Ru 的掺杂改善了 Ru-Ni₂P 催化剂的界面电荷转移;插图是 Ru-Ni₂P 催化剂在不同电位下的阻抗谱图,由图可知随着施加电位的递增, Ru-Ni₂P 的阻抗值呈现递减趋势,进一步说明其界面电荷转移速率较快。图 6e 是 Ru-Ni₂P 催化剂的活性

位点毒化实验,从图中可以看出,随着 KSCN 的加入, Ru-Ni₂P 催化剂的初始电位和电流密度都有明显的衰减;当向单一的 Ru 和 Ni₂P 测试体系中加入 KSCN 时,可以观察到相似的现象(图 6f),表明 Ru 和 Ni₂P 都是 Ru-Ni₂P 催化剂的活性位点。因此, Ru-Ni₂P 展现出优异的 HER 催化性能,且明显优于单一的 Ru 和 Ni₂P 催化剂。

除了 HER, Ru-Ni₂P 催化剂还具有优良的 OER 催化性能。如图 7a 所示,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 中, Ru-Ni₂P 的初始电位接近商用 IrO₂ 催化剂,且优于 20% Pt/C 和单一的 Ni₂P、Ru 催化剂。除了初始电位,过电势($\eta_{10}=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和电流密度也是衡量不同材料 OER 催化活性的重要参数。如图 7b 是不同催化剂的过电势(η_{10})和电流密度($E=1.6 \text{ V}$)比较。由图可知, Ru-Ni₂P 的 η_{10} 为 0.49 V, 优于 Ni₂P(0.69 V)、20%Pt/C(0.63 V),且接近 IrO₂(0.40 V);与此同时, Ru-Ni₂P 在 1.6 V(vs RHE)时的电流密度也优于 Ni₂P 和 20%Pt/C 的电流密度,说明 Ru-Ni₂P 具有优良的 OER 催化活性。为了进一步评估 Ru-Ni₂P 催化剂的电催化稳定性,我们进行了计时电势分析法。如图 S6a 所示,在 1.6 V(vs RHE)的电压下, Ru-Ni₂P 的电催化稳定性明显优于商用 IrO₂ 催化剂。图 S6b 是稳定性测试后 Ru-Ni₂P 催化剂的 TEM 图,从图中可以看出 Ru-Ni₂P 的形貌基本保留,没有明显的团聚现象。

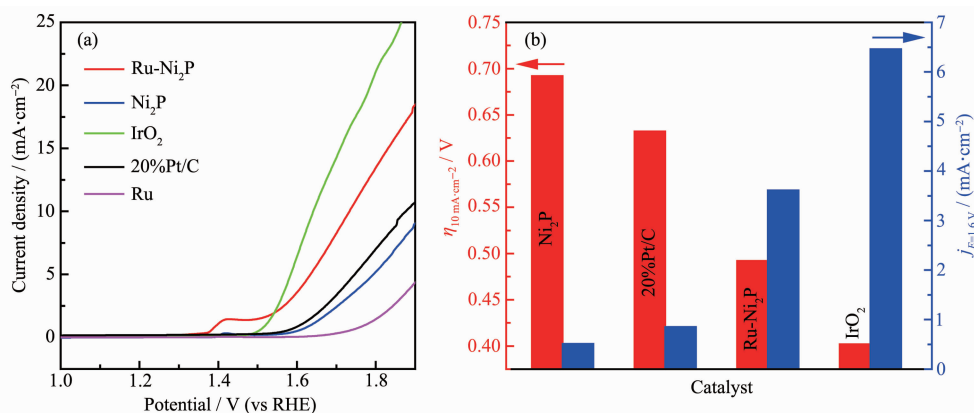


图 7 (a) Ni₂P 纳米片、Ru 纳米颗粒、血小板状 Ru-Ni₂P 纳米片、20% Pt/C 和商用 IrO₂ 催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 电解液中的 OER 极化曲线, 扫速 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) 不同催化剂的过电势(η_{10})和电流密度($E=1.6 \text{ V}$)比较

Fig.7 (a) OER polarization curves of the Ni₂P nanosheets, Ru nanoparticles, platelet-like Ru-Ni₂P nanosheets, 20%Pt/C and commercial IrO₂ catalysts in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$; (b) Comparison of the η_{10} and current density at a potential of 1.6 V (vs RHE)

3 结 论

以油酸为表面活性剂, 正三辛基磷为磷源和溶

剂,用十二胺还原甲酸镍和三氯化钌,简单方便的制得了血小板状 Ru-Ni₂P 纳米片催化剂。以电催化 HER 和 OER 为探针反应,该催化剂表现出优异的

电催化双功能性。其原因主要归结为以下因素的综合影响:(1) 血小板状纳米结构表面暴露了较多阶梯/位错缺陷和具有高催化活性的 $\text{Ni}_2\text{P}(001)$ 晶面;(2) 金属 Ru 的掺杂优化了 Ni_2P -Ru 催化剂的电子结构, 显著提高了其电荷转移效率;(3) Ru 和 Ni_2P 都是电催化的活性组分, 增加了活性位点的数量。这种新颖的贵金属掺杂过渡金属磷化物的设计思路和方法不仅适用于 Ru- Ni_2P 体系, 还可以被拓展到其它相似的贵金属(如 Pd、Pt)和过渡金属化合物(如过渡金属硫化物, 碳化物等), 对开发新型高效双功能电催化剂具有重要的意义。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Liu Y, Li X, Zhang Q H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, **59**(4):1718-1726
- [2] McAllister J, Bandeira N A, McGlynn J C, et al. *Nat. Commun.*, **2019**, **10**(1):1-10
- [3] Ren J T, Chen L, Yang D D, et al. *Appl. Catal. B*, **2020**, **263**: 118352
- [4] GUO Shu-Wang(郭树旺), GAO Zhan-Yong(高占勇), SONG Jin-Ling(宋金玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**, **35**(7):1195-1202
- [5] Kim B J, Fabbri E, Abbott D F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(13):5231-5240
- [6] Xu L, Zou Y Q, Xiao Z H, et al. *J. Energy Chem.*, **2019**, **35**: 24-29
- [7] Xiao P, Chen W, Wang X. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, **5**(24): 1500985
- [8] Callejas J F, Read C G, Roske C W, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**(17):6017-6044
- [9] Ge R Y, Huo J J, Liao T, et al. *Appl. Catal. B*, **2020**, **260**: 118196
- [10] Liu P, Rodriguez J A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(42): 14871-14878
- [11] Popczun E J, McKone J R, Read C G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(25):9267-9270
- [12] Kibsgaard J, Tsai C, Chan K R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, **8**(10):3022-3029
- [13] Yu J, Li Q Q, Li Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**(42): 7644-7651
- [14] Xie Y, Chen M, Cai M, et al. *Inorg. Chem.*, **2019**, **58**(21): 14652-14659
- [15] Han A, Chen H L, Sun Z J, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(58):11626-11629
- [16] Li J Y, Yan M, Zhou X M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**(37):6785-6796
- [17] Jin H Y, Liu X, Chen S M, et al. *ACS Energy Lett.*, **2019**, **4**(4):805-810
- [18] Liang X, Shi L, Liu Y P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, **58**(23):7631-7635
- [19] Li D, Baydoun H, Verani C N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(12):4006-4009
- [20] Li D, Arachchige M P, Kulikowski B, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**(11):3920-3927
- [21] Jin Z Y, Li P P, Huang X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(43):18593-18599
- [22] Wang X D, Xu Y F, Rao H S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, **9**(4):1468-1475
- [23] Mahmood J, Li F, Jung S M, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, **12**(5):441
- [24] Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(49):16174-16181
- [25] Chang Y H, Lin C T, Chen T Y, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**(5):756-760
- [26] Liu Y, Liu S L, Che Z W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(42):16690-16697
- [27] Zhang Z C, Liu Y, Chen B, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**(46): 10282-10286
- [28] Tang C, Zhang R, Lu W B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, **56**(3):842-846
- [29] Han A, Chen H L, Sun Z J, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(58):11626-11629
- [30] Liu Y, Ma C, Zhang Q H, et al. *Adv. Mater.*, **2019**, **31**(21): 1900062