

片状NiWP@多面体NiWO电催化剂的制备及其析氢性能

郭亚奇 范爱玲* 庞伟 谢登奎 高殿超

(北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

摘要: 采用水热法在泡沫镍上制备多面体镍钨氧化物(NiWO)前驱体, 然后在不同温度下对前驱体进行磷化处理, 获得片状镍钨磷化物(NiWP)@多面体NiWO复合电催化剂。结果表明: 优化磷化温度可显著改善片状NiWP@多面体NiWO电催化析氢性能。当磷化温度为450 °C时, 所得电极具有较好的析氢催化活性, 在1 mol·L⁻¹ KOH中仅需115 mV的过电位就能达到10 mA·cm⁻²的电流密度, Tafel斜率为85 mV·dec⁻¹, 与铂片的Tafel斜率相近。此外, 24 h长期稳定性测试结果表明该电催化剂具有良好的稳定性。优异的性能可归因于片状NiWP@多面体NiWO复合结构增大了催化活性面积, 减小了电荷/质量传输阻力, 使得析氢反应中电子转移速度加快, 反应动力学性能提高。

关键词: 镍钨氧化物; 磷化温度; 镍钨磷化物; 复合结构; 电催化剂

中图分类号: O614.41⁺1; O614.41⁺3; O614.81⁺3; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1283-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.131

Preparation of Plate NiWP@Polyhedral NiWO Electrocatalyst for Hydrogen Evolution

GUO Ya-Qi FAN Ai-Ling* PANG Wei XIE Deng-Kui GAO Dian-Chao

(Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Here, polyhedral nickel-tungsten oxide (NiWO) precursor was prepared on nickel foam via the one-step hydrothermal method, and then it was phosphatized at different temperatures to obtain the plate nickel-tungsten phosphide (NiWP)@polyhedral NiWO composite electrocatalyst. The results showed that optimizing phosphating temperature can significantly improve the electrocatalytic hydrogen evolution performance of the plate NiWP@polyhedron NiWO. When the phosphating temperature was 450 °C, it exhibited excellent hydrogen evolution catalytic activity with an overpotential of 115 mV to achieve 10 mA·cm⁻². The Tafel slope was 85 mV·dec⁻¹, which was similar to Pt. In addition, the 24 h long-term stability test showed that the electrocatalyst had good stability. This excellent performance can be attributed to the fact that the plate NiWP@polyhedral NiWO composite structure increases the catalytic active area, reduces the charge/mass transfer resistance, accelerates the electron transfer rate, and increases the reaction kinetics performance.

Keywords: nickel-tungsten oxide; phosphating temperature; nickel-tungsten phosphide; composite structure; electrocatalyst

0 引言

化石燃料的过度消耗引发的环境和能源问题为实现碳达峰、碳中和的战略目标带来了严峻的挑战^[1-3]。氢能作为一种储量丰富的清洁可再生能源,

在促进可持续能源的发展和工业化建设中发挥着重要的作用^[4]。电化学分解水是一种能量转化率高、环境友好的制氢方式^[5-9]。但在水分解过程中存在着较高的能量势垒, 需要合适的电催化剂以降低能耗和提高反应速率。目前商业上电解水主要依

收稿日期: 2021-12-08。收修改稿日期: 2022-05-11。

国家自然科学基金项目(No.22075290)资助。

*通信联系人。E-mail: fanailing@bjut.edu.cn

赖储量较少、价格高昂的Pt、Pd等贵金属作为催化剂,造成其大规模工业化应用受到限制。开发高效廉价的电催化剂是解决当前能源危机、实现双碳目标的理想方法^[10-13]。

过渡金属基化合物如氧化物、碳化物、硫化物及磷化物等作为非贵金属电催化材料已有大量文献报道^[14-16]。在这些化合物中,过渡金属磷化物因可在不形成层状结构的基础上产生更多活性位点而备受关注。此外,由于P的电负性较大,P的掺杂使得金属原子的电子云向P原子偏移,从而使P带有部分电荷变成质子受体,调控金属与P元素的配比,能够使过渡金属磷化物具有优良的导电性。密度泛函理论(DFT)计算表明,P原子的引入影响催化剂的活性位点,在析氢过程中发挥着重要作用^[17]。但已报道的镍基磷化物的性能与贵金属相比仍存在较大差距。此外,在析氢过程中保持催化剂的高稳定性、高活性也是一个关键问题。目前,通过引入掺杂元素可提升镍基磷化物的活性和耐久性。如选用铁、钴等元素进行掺杂可发挥金属间的协同作用,同时,第二主元的引入还可产生强烈的电子相互作用,导致电子结构的改变,在强化二元过渡金属催化剂协同作用的基础上产生强烈的电子效应。相比较于其他过渡金属,W的供电子能力更加优越,研究表明,W的加入能够改善d带中心^[18]。基于此,我们通过掺杂W的方式来改善镍基电极材料的电催化活性。由于W、Ni的电子构型完全不同,且W更易失去电子,可与Ni元素产生双金属间的协同作用及电子效应,从而提高镍基电极材料的本征催化活性和稳定性。

镍钨磷化物的制备方法有电沉积法^[19]、水热磷化法^[20]、管式炉磷化法^[21]等。采用电沉积法制备的纳米材料较为致密,不利于活性位点的暴露;水热磷化操作简单,但反应过程不易调控。相比之下,管式炉磷化法在常压下进行,能够较大程度保持前驱体的形貌,对产物的损伤可忽略不计,然而磷化程度难以控制,磷化产物往往太厚,从而覆盖活性材料,降低催化性能。目前关于磷化工艺对镍钨基催化剂的形貌演变和催化性能的影响尚未有系统报道。因此,我们利用水热法合成多面体NiWO前驱体,在管式炉中以不同温度对其进行磷化处理,探究磷化温度对电催化剂形貌和性能的影响规律及提升机制。

1 实验部分

1.1 样品制备

六水合硝酸镍、次亚磷酸钠(SHP)购自天津福晨化学试剂厂;偏钨酸铵、氢氧化钾、盐酸和无水乙醇购自北京化工厂;氢气和氩气购自北京氧利来有限公司;泡沫镍(NF)购自天津市科密欧化学试剂有限公司;实验所用原料均为分析纯。

多面体NiWO/NF前驱体的制备:首先将2 cm×3 cm的NF置于3 mol·L⁻¹盐酸中超声清洗20 min以去除表面氧化物,之后用无水乙醇和去离子水多次清洗,晾干备用。称取0.5 mmol的六水合硝酸镍和0.042 mmol的偏钨酸铵溶解于30 mL去离子水中,在室温下超声混合均匀后得到澄清的蓝色溶液,接着将该溶液和处理好的NF放入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在150 ℃干燥箱中反应15 h后取出,用无水乙醇和去离子水依次清洗,之后在70 ℃下干燥3 h,从而得到Ni₄W₆O₂₁(OH)₂·4H₂O/NF,简记为NiWO/NF,该制备过程见图S1(Supporting information)中step 1。

NiWP/NiWO/NF的制备:将装有NiWO/NF的瓷舟放置在石英管的中心,在其上游大约5 cm处放置盛有0.8 g SHP的坩埚,以5 ℃·min⁻¹的升温速率在管式炉中加热至450 ℃,保温时间2 h,在氩气氛围下自然冷却至室温后得到NiWP/NiWO/NF电催化剂,该制备过程流程图见图S1中step 2。为了解不同磷化温度对磷化产物的影响,在其它条件不变的情况下,改变磷化温度(300、350、400、450、500 ℃)制备不同样品并依次记为NiWP/NiWO/NF-300、NiWP/NiWO/NF-350、NiWP/NiWO/NF-400、NiWP/NiWO/NF-450和NiWP/NiWO/NF-500。

1.2 物相表征与微观形貌观察

采用日本岛津公司生产的型号为XRD-7000的X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成,辐射源为Cu K α ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),扫描速率5 (°)·min⁻¹,扫描范围10°~90°,工作电压40 kV,工作电流40 mA;采用日本HITACHI公司生产的型号为S4800的扫描电子显微镜(SEM)及其自带能谱(EDS)观察样品的微观形貌和元素组成,加速电压为5~15 kV;采用Talos F200X型高分辨透射电子显微镜(HRTEM,工作电压200 kV)观察材料高分辨率的图像;采用美国ThermoFisher Scientific公司生产的X射线光电子能谱仪(XPS,辐射源为Al K α ,工作功率50 W,电压15 kV)进行材料的表面元素组成和化学价态分析。

1.3 电化学性能测试

采用上海辰华仪器有限公司生产的型号为CHI660E的电化学工作站在三电极体系的电解槽中完成所有电化学测试。三电极体系中,参比电极为Ag/AgCl电极(上海仪电科学仪器股份有限公司),对电极为石墨棒,所制备的样品直接用作工作电极。电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液,在测试前先通30 min氢气使电解液达到氢饱和。线性伏安法(LSV)测试以 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速在 $-2\sim-0.5\text{ V}$ 的范围内进行,循环伏安法(CV)测试按照10、20、30、40、50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速在 $-0.3\sim-0.4\text{ V}$ 范围内进行,电化学阻抗(EIS)测试频率为 $0.1\sim 10^5\text{ Hz}$,所测试数据未经 iR 补偿。电化学活性表面积(ECSA)的计算公式:

$$\text{ECSA} = C_{\text{dl}}/C_s \quad (1)$$

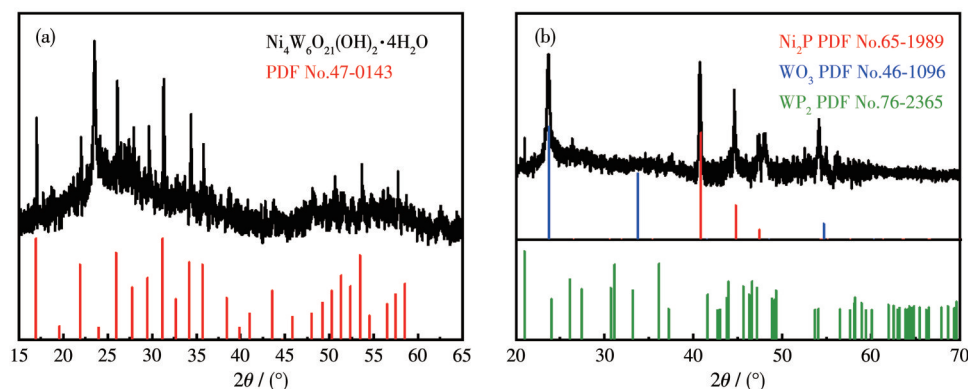
其中, C_{dl} 表示双电层电容, C_s 表示单位面积的比电容(根据文献^[22-23],在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中, $C_s=40$

$\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

NiWO/NF前驱体和NiWP/NiWO/NF-450的XRD图如图1所示。由图可见,前驱体的衍射峰与 $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 标准卡片(PDF No.47-0143)相对应。此外,前驱体衍射峰的位置和强度说明其具有良好的结晶性和较高的纯度。图S2为不同温度磷化后的XRD图,可以看出,在较低磷化温度下,生成物的XRD图与前驱体无较大差别,说明在较低温度下,难以生成磷化物,随着磷化温度的升高,于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时物质状态发生变化,生成 Ni_2P 、 WP_2 、 WO_3 (图1b),这说明Ni-W双金属氧化物的磷化反应在高温条件下更有利于进行,从而更容易生成相应金属磷化物。



(a) Precursor NiWO/NF; (b) NiWP/NiWO/NF-450

图1 磷化前后的XRD图

Fig.1 XRD pattern before and after phosphating

2.2 SEM和EDS分析

采用SEM观察前驱体磷化前后的微观形貌,如图2a、2b所示。由图可见,前驱体呈现多面体结构且表面光滑。这种独特的多面体结构不仅利于增大催化剂比表面积和反应活性位点,而且也利于其与电解液的接触。对前驱体进一步磷化($450\text{ }^\circ\text{C}$)后样品的SEM图如图2c、2d所示。由图可见,磷化后样品表面呈现出纳米片修饰在多面体上的复合结构。采用HRTEM对磷化后析出的纳米片进一步分析,结果如图2e所示。由图可见,0.242和0.338 nm的晶面间距分别对应 $\text{WP}_2(\bar{1}12)$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}(001)$ 晶面,进一步印证了磷化物的生成^[24]。

在 300 、 350 、 400 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 磷化温度下制备的样品的SEM图如图S3a~S3d所示。由图可见,随着磷

化温度升高,前驱体的表面不再光滑,逐渐变得粗糙,且磷化产物由小颗粒状逐步向片状结构转变。分析认为这些产物可能是磷化过程中前驱体表面的O/OH被P原子替代而形成的镍钨磷化物。说明随着温度升高,磷原子浓度增大,磷化反应进行得更充分,生成的磷化物增多,由小颗粒相互连接形成片状,使样品表面的粗糙程度增加,有利于增大电极与电解液的接触面积,暴露出更多的活性位点,进一步提高催化性能。此外,对比图2c、2d和图S3d发现, 450 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 磷化后的样品表面形貌相似,且片状结构没有明显改变,说明磷化温度控制在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右较佳。

通过EDS对上述产物进行成分分析,研究磷化温度对磷化后产物成分的影响,所得EDS谱图及相

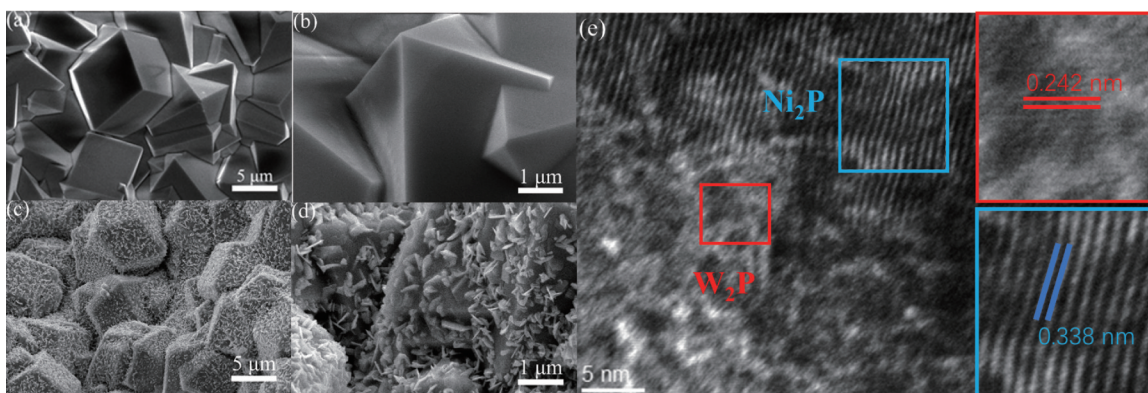


图2 (a,b) NiWO/NF前驱体和(c,d) NiWP/NiWO/NF-450的SEM图; (e) NiWP/NiWO/NF-450的HRTEM图

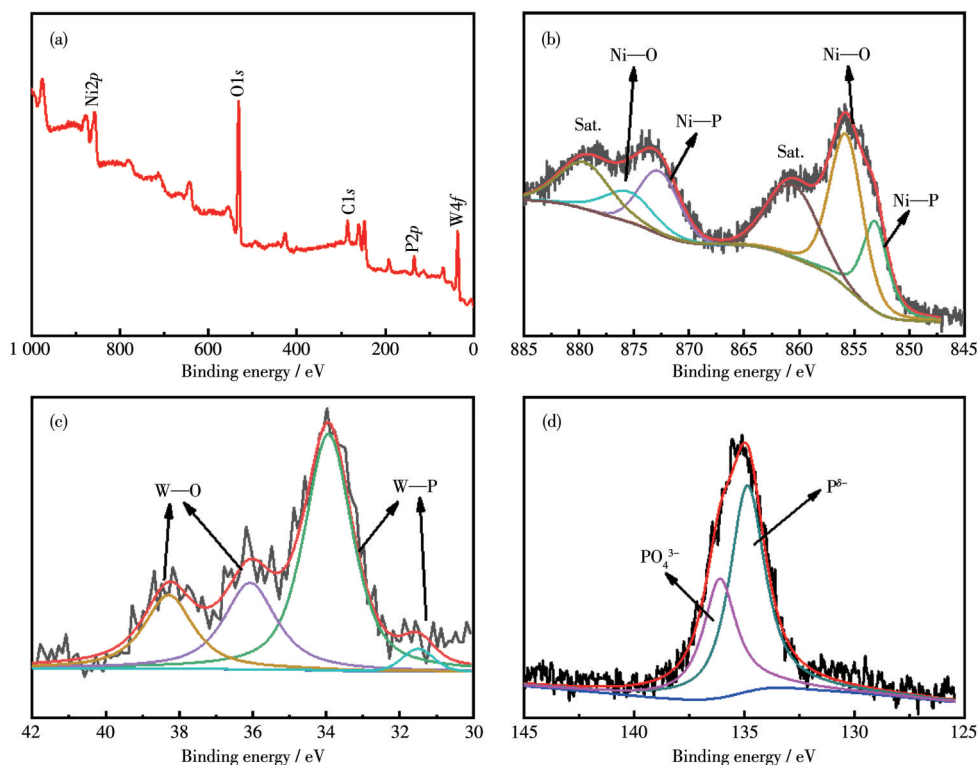
Fig.2 SEM images of (a, b) NiWO/NF precursor and (c, d) NiWP/NiWO/NF-450; (e) HRTEM images of NiWP/NiWO/NF-450

对应的元素含量如图S4所示。当磷化温度为300℃时,并未出现P元素的峰,但结合该温度下的形貌图,可推测是由于此时生成的磷化物含量较少,因此300℃是磷化反应的最低温度;其余4种样品都出现了P元素的峰,说明前驱体中存在新生成的磷化物。值得注意的是,所有样品中均有O元素,这说明磷化反应仅发生在前驱体的表面,而前驱体内部的O或OH官能团并没有被P原子替换。结合SEM可知,磷化处理使前驱体表面形成了片状磷化

物NiWP修饰多面体氧化物NiWO的复合结构电极材料(NiWP/NiWO/NF)。对磷化后样品(NiWP/NiWO/NF-450)的元素分布进行分析,结果如图S5所示。由图可见,Ni、W、P、O四种元素均匀分布在NiWP/NiWO/NF中。

2.3 表面元素组成和价态分析

图3为NiWP/NiWO/NF-450的XPS谱图,其中,图3a表明Ni、W、P、O元素的存在,这与元素映射图(图S5)的结果相符合。图3b是Ni2p的高分辨精细



(a) Survey, (b) Ni2p, (c) W4f, (d) P2p

图3 NiWP/NiWO/NF-450的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of NiWP/NiWO/NF-450

谱图,在853.1、857.1和873.9、875.4 eV处可以卷积出4个特征峰,分别对应 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{1/2}$,862.4和880.7 eV是 $\text{Ni}2p$ 区域的2个卫星峰;其中位于853.1和873.1 eV的峰可归因 $\text{Ni}-\text{P}$ 键的形成,位于857.1和875.4 eV的峰对应氧化态 $\text{Ni}^{2+}(\text{Ni}-\text{O})^{[25]}$ 。图3c是 $\text{W}4f$ 的高分辨精细谱图,图中可拟合4个特征峰,位于36.1和38.3 eV的特征峰与 $\text{W}-\text{O}$ 键的形成有关,这是由于样品被氧化形成了 $\text{WO}_3^{[26]}$,而位于33.8和31.5 eV的峰证明了 $\text{W}-\text{P}$ 键的形成 $^{[24]}$ 。图3d是 $\text{P}2p$ 的高分辨精细谱图,位于134.88 eV的峰对应带有部分负电荷的 P^δ ,有研究指出 P^δ 的存在有利于电解过程中捕获带正电的质子,促进电子转移 $^{[27]}$,位于136.99 eV的峰可能与 PO_4^{3-} 有关 $^{[28-29]}$ 。图S6为 $\text{O}1s$ 的高分辨精细谱图,531.2 eV处的特征峰主要对应 O^{2-} ,说明形成金属氧化物 $^{[30-31]}$ 。

2.4 析氢性能测试

将上述制备的 NiWP/NiWO/NF 直接用作工作电极,测试其在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 中的析氢性能,并与铂片的性能相对比。图4a为不同磷化温度下的 NiWP/NiWO/NF 和铂片的析氢LSV曲线。由图可见, NiWP/NiWO/NF-450 的性能好于其他样品,仅需115 mV的过电位就能获得 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。此外,其析氢催化活性也优于其他文献报道的材料(表S1)。而 NiWP/NiWO/NF-300 、 NiWP/NiWO/NF-350 、 NiWP/NiWO/NF-400 和 NiWP/NiWO/NF-500 分别需要269、246、221、166 mV的过电位才能达到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。对LSV曲线进行拟合得到样品的Tafel斜率,从而探明所制备样品的析氢动力学性能 $^{[32-34]}$,结果如图4b所示。由图可见,在所有的磷化样品中, NiWP/NiWO/NF-450 的Tafel斜率最小(85

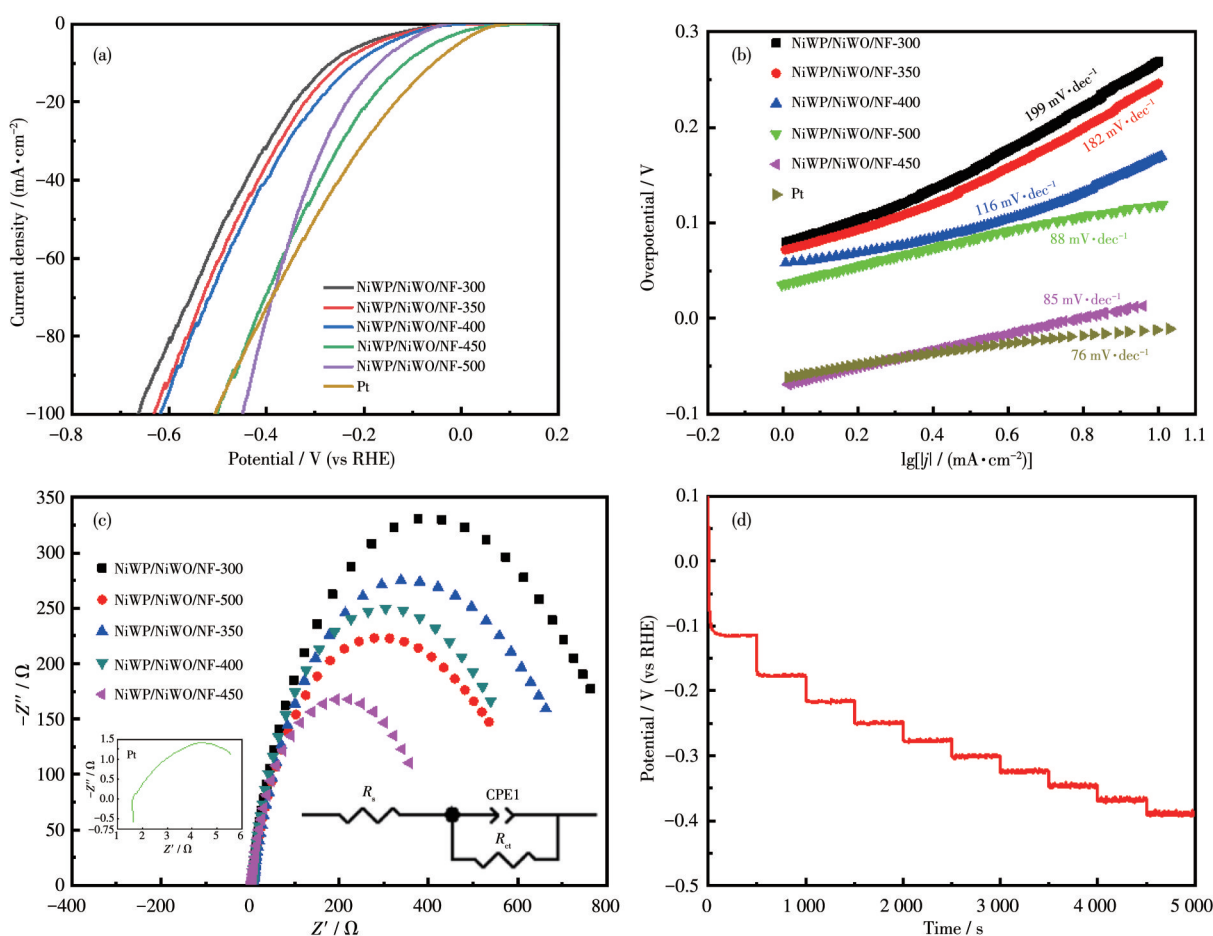


图4 样品在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 中的析氢性能: (a) LSV曲线; (b) Tafel斜率; (c) 在 -200 mV vs RHE下不同催化剂的EIS谱图及等效电路图(插图); (d) 电流密度 $10\sim 100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的多步计时点曲线

Fig.4 Hydrogen evolution performance of the samples in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$: (a) LSV curves; (b) Tafel slope; (c) EIS spectra of different catalysts at -200 mV vs RHE and equivalent circuit diagram (Inset); (d) Multi-step chronopotentiometry curves from 10 to $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

$\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 小于 NiWP/NiWO/NF-300($199 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)、NiWP/NiWO/NF-350($182 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)、NiWP/NiWO/NF-400($116 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 和 NiWP/NiWO/NF-500($88 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 与铂片的($76 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)接近, 属于 Volmer-Heyrovsky 反应机理, 这说明 NiWP/NiWO/NF-450 与铂的电催化特性类似, 其析氢动力学速率相对较快, 具有良好的催化活性。除此以外, 催化剂的析氢活性也受电荷转移电阻(R_{ct})的影响, 通过 EIS 分析析氢过程中的动力学特性, 结果如图 4c 所示。由图可知, NiWP/NiWO/NF-450 的电荷转移电阻(370Ω)相对 NiWP/NiWO/NF-300(827Ω)、NiWP/NiWO/NF-350(723Ω)、NiWP/NiWO/NF-400(613Ω) 和 NiWP/NiWO/NF-500(592Ω)的较小, 这说明在 450°C 下所制备的样品在催化过程中具有更快的电荷转移速率, 这有利于催化效率的提高。此外, 图 4d 的多步计时电位曲线表明 NiWP/NiWO/NF-450 电极具有优异的质量传输性、导电性^[35-37]。

根据各样品的 CV 曲线(图 S7)得到不同样品的 C_{dl} 值, 进而计算出其 ECSA, 结果如图 S8 所示。其中 NiWP/NiWO/NF-450 具有较大的 C_{dl} ($1.8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$), 与 Pt 的 C_{dl} ($2.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$) 相近。根据式 1 计算出各样品的 ECSA, 结果见表 S2。由表可知, NiWP/NiWO/NF-450 的 ECSA 也较大, 仅次于 Pt, 这表明在所有制备的磷化物样品中, NiWP/NiWO/NF-450 暴露的活性位点数量最多, 从而具有最好的析氢活性。

稳定性是衡量电催化剂性能优劣的另一重要指标。采用循环伏安法测试了 NiWP/NiWO/NF-450 的稳定性, 结果如图 5a 所示。经过 5 000 圈 CV 循环之后, 样品的析氢 LSV 曲线与循环前几乎保持一致, 说明其稳定性良好。此外, 采用计时电位法再次衡量其长期稳定性能, 结果如图 5b 所示。NiWP/NiWO/NF-450 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 在 0~6 h 内, 过电位有较为明显的变化, 随时间延长电位变化基本平稳, 无较大波动。对经计时电位法稳定性测试后的样品再次进行 LSV 测试(图 S9), 整体而言, 析氢性能较之原始有些衰减, 过电位有所增加, 但增幅不大, 表明该电极在较长时间的工作电流下依旧具有良好的稳定性。

此外, 为了解在析氢过程中样品的形貌结构演变情况, 对稳定性测试后的 NiWP/NiWO/NF-450 形貌进行 SEM 表征, 结果如图 S10 所示, 样品仍保持原有形貌, 无明显结构破坏。经稳定性测试后样品的 XRD 如图 S11 所示, 衍射峰强度变弱, 但是主峰的位置并没有发生改变, 说明电催化的活性物质没有改变。进一步的 XPS(图 S12)测试表明 NiWP/NiWO/NF-450 在经过长时耐久性测试后, 元素价态无明显变化, 但峰强度明显减弱, 这是由于在催化反应过程中, W 元素由原来的 W—P 逐步向 W—O 键转变, 原有的 P 也逐渐形成 P—O 键或溶于电解液中, 造成峰强减弱。

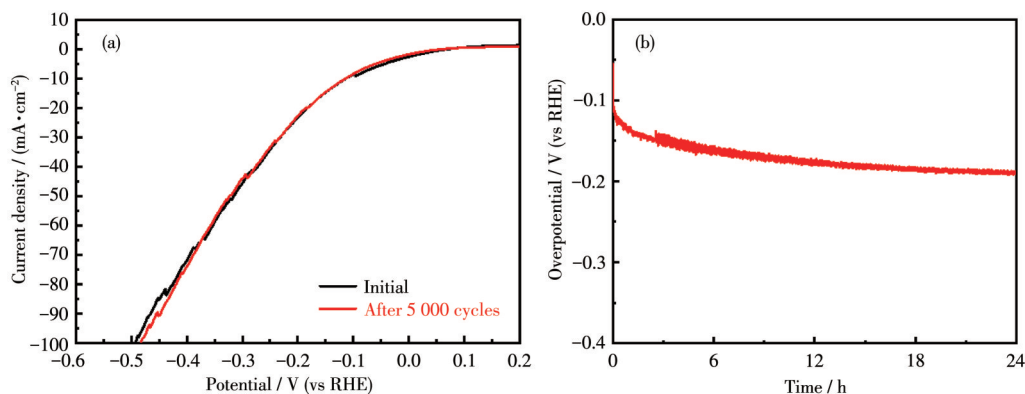


图5 (a) NiWP/NiWO/NF-450在5 000圈CV循环前后的LSV曲线; (b) $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时NiWP/NiWO/NF-450的24 h计时电位曲线

Fig.5 (a) LSV curves of NiWP/NiWO/NF-450 after 5 000 CV cycles; (b) Chronopotentiometric curve of NiWP/NiWO/NF-450 at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 24 h

3 结论

以水热和固态磷化技术, 通过调控磷化温度, 在 450°C 制备的片状 NiWP@多面体 NiWO 电催化剂

具有良好的析氢催化活性, 仅需要 115 mV 的过电位即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, Tafel 斜率为 $85 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 与 Pt 的 $76 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 相近。优异的催化活性可归因于 NiWP@NiWO 相对较小的电荷转移电阻

和较大的电化学活性表面积。此外,稳定性测试表明该电催化剂在长期工作电流下依旧具有良好的催化性能。这项工作为设计多样化掺W非贵金属电催化剂提供了思路。

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

参考文献:

- [1]Kang Q L, Li M Y, Shi J W, Lu Q Y, Gao F. A Universal Strategy for Carbon-Supported Transition Metal Phosphides as High-Performance Bifunctional Electrocatalysts towards Efficient Overall Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**,**12**(17):19447-19456
- [2]Yue Q, Sun J, Chen S, Zhou Y, Li H J, Chen Y, Zhang R Y, Wei G F, Kang Y J. Hierarchical Mesoporous Mxene-NiCoP Electrocatalyst for Water - Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, **12**(16): 18570 - 18577
- [3]Shen G F, Ru M Y, Du W, Zhu X, Zhong Q R, Chen Y L, Shen H Z, Yun X, Meng W J, Liu J F, Cheng J Y, Hu J Y, Guan D A, Tao S. Impacts of Air Pollutants from Rural Chinese Households under the Rapid Residential Energy Transition. *Nat. Commun.*, **2019**,**10**(1):1-8
- [4]Li X, Zhao L L, Yu J Y, Liu X Y, Zhang X L, Liu H, Zhou W J. Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Lett.*, **2020**,**12**(10):107-135
- [5]郭博文, 罗聃, 周红君. 可再生能源电解制氢技术及催化剂的研究进展. *化工进展*, **2021**,**40**(6):2933-2951
GUO B W, LUO D, ZHOU H J. Recent Advances in Renewable Energy Electrolysis Hydrogen Production Technology and Related Electrocatalysts. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2021**,**40**(6):2933-2951
- [6]罗承先. 世界可再生能源电力制氢现状. *中外能源*, **2017**,**22**(8):25-32
LUO C X. Present Status of Power-to-Hydrogen Technology Worldwide Using Renewable Energy. *Sino-Global Energy*, **2017**,**22**(8):25-32
- [7]Zhiznin S Z, Vassilev S, Gusev A L. Economics of Secondary Renewable Energy Sources with Hydrogen Generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**,**44**(23):11385-11393
- [8]Zhou X B, Liao X B, Pan X L, Yan M Y, He L, Wu P J, Zhao Y, Luo W, Mai L Q. Unveiling the Role of Surface P-O Group in P-Doped Co₃O₄ for Electrocatalytic Oxygen Evolution by On-Chip Micro-Device. *Nano Energy*, **2021**,**83**(1):105748
- [9]Wang M, Yang H, Shi J N, Chen Y F, Zhou Y, Wang L G, Di S J, Zhao X, Zhong J, Cheng T, Zhou W, Li Y G. Alloying Nickel with Molybdenum Significantly Accelerates Alkaline Hydrogen Electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**,**133**(11):5835-5841
- [10]Chen S, Zhao J K, Su H Y, Li H L, Wang H L, Hu Z P, Bao J, Zeng J. Pd - Pt Tesseracts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**,**143**(1):496-503
- [11]Li W, Chu X S, Wang F, Dang Y Y, Liu X Y, Wang X C, Wang C Y. Enhanced Cocatalyst - Support Interaction and Promoted Electron Transfer of 3D Porous g-C₃N₄/GO-M (Au, Pd, Pt) Composite Catalysts for Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. B*, **2021**,**288**:120034
- [12]Xu K, Sun Y Q, Sun Y M, Zhang Y Q, Jia G C, Zhang Q H, Gu L, Li S Z, Li Y, Fan H J. Yin-Yang Harmony: Metal and Nonmetal Dual-Doping Boosts Electrocatalytic Activity for Alkaline Hydrogen Evolution. *ACS Energy Lett.*, **2018**,**3**(11):2750-2756
- [13]Zhai Y Y, Ren X R, Yan J Q, Liu S Z. High Density and Unit Activity Integrated in Amorphous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *Small Struct.*, **2021**,**2**(4):2000096
- [14]Li Y, Dong Z H, Jiao L F. Multifunctional Transition Metal-Based Phosphides in Energy-Related Electrocatalysis. *Adv. Energy Mater.*, **2020**,**10**(11):1902104
- [15]Shi Y M, Zhang B. Recent Advances in Transition Metal Phosphide Nanomaterials: Synthesis and Applications in Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**(6):1529-1541
- [16]Hughes J P, Clipsham J, Chavushoglu H, Rowley-Neale S J, Banks C E. Polymer Electrolyte Electrolysis: A Review of the Activity and Stability of Non-precious Metal Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Evolution Reaction Catalysts. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2021**,**139**:110709
- [17]Xiao P, Sk M A, Thia L, Ge X M, Lim R J, Wang J Y, Lim K H, Wang X. Molybdenum Phosphide as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(8): 2624-2629
- [18]Wang J S, Xin S S, Xiao Y, Zhang Z F, Li Z M, Zhang W, Li C J, Bao R, Peng J, Yi J H, Chou S L. Manipulating the Water Dissociation Electrocatalytic Sites of Bimetallic Ni-Based Alloy for Highly-Efficient Alkaline Hydrogen Evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, <https://doi.org/10.1002/anie.202202518>
- [19]吴安冉, 陈言慧, 王心心, 周文元, 何佳伟, 王金淑, 李洪义. 电镀法制备Pt/TiO₂纳米管电极及其电催化析氢性能. *无机化学学报*, **2022**,**38**(2):227-236
WU A R, CHEN Y H, WANG X X, ZHOU W Y, HE J W, WANG J S, LI H Y. Pt/TiO₂ Nanotubes Electrode: Preparation by Electroplating Method and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(2):227-236
- [20]Pang W, Fan A L, Guo Y Q, Xie D K, Gao D C. NiCoP with Dandelion-like Arrays Anchored on Nanowires for Electrocatalytic Overall Water Splitting. *ACS Omega*, **2021**,**6**(41):26822-26828
- [21]Wu L, Pu Z H, Tu Z K, Amiin I S, Liu S J, Wang P Y, Mu S C. Integrated Design and Construction of WP/W Nanorod Array Electrodes toward Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Eng. J.*, **2017**, **327**:705-712
- [22]Lloyd M T, Olson D C, Lu P, Fang E, Moore D L, White M S, Reese M O, Ginley D S, Hsu J W. Impact of Contact Evolution on the Shelf Life of Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**(41):7638-7642
- [23]Batchellor A S, Boettcher S W. Pulse-Electrodeposited Ni-Fe (Oxy) hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts with High Geometric and Intrinsic Activities at Large Mass Loadings. *ACS Catal.*, **2015**,**5** (11):6680-6689

- [24] Wang X D, Xu Y F, Rao H S, Xu W J, Chen H Y, Zhang W X, Kuang D B, Su C Y. Novel Porous Molybdenum Tungsten Phosphide Hybrid Nanosheets on Carbon Cloth for Efficient Hydrogen Evolution. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(4):1468-1475
- [25] Du H T, Xia L, Zhu S Y, Qu F, Qu F L. Al-Doped Ni₃P Nanosheet Array: A Superior and Durable Electrocatalyst for Alkaline Hydrogen Evolution. *Chem. Commun.*, **2018**,**54**(23):2894-2897
- [26] Liu Z W, Huo X T, Xi K, Li P, Yue L N, Huang M, Suo G Q, Xu L, Wang W, Qu X H. Thickness Controllable and Mass - Produced WC@C@Pt Hybrid for Efficient Hydrogen Production. *Energy Storage Mater.*, **2018**,**10**:268-274
- [27] Zhang J T, Zhang Z, Ji Y F, Yang J D, Fan K, Ma X Z, Wang C, Shu R Y, Chen Y. Surface Engineering Induced Hierarchical Porous Ni₁₂P₅-Ni₂P Polymorphs Catalyst for Efficient Wide pH Hydrogen Production. *Appl. Catal. B*, **2021**,**282**:119609
- [28] Liu K W, Zhang C L, Sun Y D, Zhang G H, Shen X C, Zou F, Zhang H C, Wu Z W, Wegener E C, Taubert C J, Miller J T, Peng Z M, Zhu Y. High-Performance Transition Metal Phosphide Alloy Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Nano*, **2018**,**12**(1):158-167
- [29] Li J Y, Li J, Zhou X M, Xia Z M, Gao W, Ma Y Y, Qu Y Q. Highly Efficient and Robust Nickel Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water-Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(17):10826-10834
- [30] Liu B C, Cao B, Cheng Y, Jing P, Zhao J, Gao R, O'mullane A, Zhu H Y, Liu K Q, Sun X L, Du Y P, Zhang J. Ultrafine CoP/Co₂P Nanorods Encapsulated in Janus/Twins-Type Honeycomb 3D Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution. *iScience*, **2020**,**23**(7):101264
- [31] Gou W Y, Zhang M K, Zou Y, Zhou X M, Qu Y Q. Iridium-Chromium Oxide Nanowires as Highly Performed OER Catalysts in Acidic Media. *ChemCatChem*, **2019**,**11**(24):6008-6014
- [32] Tong R, Qu Y J, Zhu Q, Wang X N, Lu Y H, Wang S P, Pan H. Combined Experimental and Theoretical Assessment of WX_y (X=C, N, S, P) for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**,**3**(1):1082-1088
- [33] Jiang R, Deng B W, Pi L, Hu L Y, Chen D, Dou Y P, Mao X H, Wang D H. Molten Electrolyte-Modulated Electrosynthesis of Multianion Mo-Based Lamellar Nanohybrids Derived from Natural Minerals for Boosting Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**,**12**(52):57870-57880
- [34] Yu M Z, Wang Z Y, Liu J S, Sun F, Yang P J, Qiu J S. A Hierarchically Porous and Hydrophilic 3D Nickel-Iron/MXene Electrode for Accelerating Oxygen and Hydrogen Evolution at High Current Densities. *Nano Energy*, **2019**,**63**:103880
- [35] Zhang L, Zhang R, Ge R X, Ren X, Hao S, Xie F Y, Qu F L, Liu Z A, Du G, Asiri A M, Zheng B Z, Sun X P. Facilitating Active Species Generation by Amorphous NiFe-Bi Layer Formation on NiFe-LDH Nanoarray for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution at Alkaline pH. *Chem. Eur. J.*, **2017**,**23**(48):11499-11503
- [36] Liu J L, Zheng Y, Jiao Y, Wang Z Y, Lu Z G, Vasileff A, Qiao S Z. NiO as a Bifunctional Promoter for RuO₂ toward Superior Overall Water Splitting. *Small*, **2018**,**14**(16):1704073
- [37] Zhao Y Q, Ling T, Chen S M, Jin B, Vasileff A, Jiao Y, Song L, Luo J, Qiao S Z. Non-metal Single Iodine Atom Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**,**58**(35):12252-12257