

水诱导磷化镍腐蚀及腐蚀抑制

杨 博^{1,2,3} 吕功煊^{*,1} 张旭强¹ 马建泰³

(¹中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

(²中国科学院大学, 北京 100049)

(³兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 过渡金属磷化物作为助催化剂广泛应用于电催化、光(电)催化、电化学储能等领域, 但其在水介质中的稳定性研究较少。我们以磷化镍(Ni_xP)作为研究对象, 详细研究了所制备的 Ni_xP 与水的反应行为。研究表明: Ni_xP 与水反应生成 H_2 , 同时自身被氧化生成 PO_4^{3-} 和 Ni^{2+} , 发生严重的化学腐蚀。腐蚀的程度与 Ni_xP 的晶体结构、元素比例等因素有关。通过在 Ni_xP 表面沉积 NiO 、 ZnO 、 TiO_2 保护层可显著抑制 Ni_xP 的化学腐蚀, 提高 Ni_xP 在水介质中的抗腐蚀能力。

关键词: 过渡金属磷化物; 腐蚀; 金属氧化物保护层; 稳定性

中图分类号: O613.62; TQ126.3*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1337-13

DOI: 10.11862/CJIC.2022.106

Nickel Phosphide Corrosion Induced by Water and Corrosion Inhibition

YANG Bo^{1,2,3} LÜ Gong-Xuan^{*,1} ZHANG Xu-Qiang¹ MA Jian-Tai³

(¹State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(³College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Transition metal phosphides as cocatalysts have been widely used in electrocatalysis, photoelectrocatalysis, and electrochemical energy storage. But its stability in water medium is seldom studied. Nickel phosphide (Ni_xP) was synthesized and the reaction of Ni_xP with H_2O was studied in detail. The results showed that serious corrosion of Ni_xP occurred when Ni_xP was dispersed in the water while H_2 was generated. At the same time, the corrosion products of PO_4^{3-} and Ni^{2+} ions were detected. Such Ni_xP corrosion in water is highly dependent on Ni_xP crystal structure and components. The deposition of NiO , ZnO , and TiO_2 metal oxide protective layer on Ni_xP can improve the anti-corrosion ability of Ni_xP in the aqueous medium.

Keywords: transition metal phosphide; corrosion; metal oxide protective layer; stability

0 引言

过渡金属磷化物作为一种高活性、可替代贵金属的材料在催化、电催化和光(电)催化等领域作为共催化剂有着广泛应用^[1-4]。20世纪90年代, 研究人

员发现无定型的 Ni-P_x 和 Ni-Co-P 合金具有高的电催化水分解制氢和氧活性^[5-6]。理论和实验研究均表明, 过渡金属磷化物(如 Ni_2P 、 FeP 、 Ni_5P_4 和 CoP 等)在电催化析氢反应(HER)过程中有低的过电势和高的循环伏安稳定性^[7-11]。同时研究也表明, 过渡金属磷

收稿日期: 2021-12-28。收修改稿日期: 2022-03-30。

国家重点研发计划(No.2018YFB1502004)资助。

*通信联系人。E-mail: gxl@lzb.ac.cn

化物在阳极极化的条件下,发生表面部分氧化重构后会形成具有析氧反应(OER)活性的催化剂^[12-13]。因此过渡金属磷化物也被用作水分解的双功能催化剂,实现高效水分解产氢和产氧^[14-15]。由于过渡金属磷化物具有优异的催化特性,也常被用作光催化助催化剂,降低水分解过电位,提高半导体表面载流子的分离效率,如 FeP/TiO₂、Co₂P/CdS、Ni₂P/CdS、Co@Co₂P/RGO 等光催化剂均表现出高的产氢效率和稳定性^[16-19]。

但也有研究指出,过渡金属磷化物在催化反应过程中不稳定,这可能成为制约其应用的一个重要因素。Lewis 等研究表明 CoP 在电催化 HER 反应中表面可能存在无定型的 Co 和 P 物种^[20-21]。Bard 指出 CoP 在 HER 过程中存在着表面氧化和酸腐蚀过程^[22]。Kucernak 研究表明磷化镍在酸性溶液中的腐蚀程度与其中 P 含量相关,高磷含量 Ni_xP 在酸中的腐蚀程度较低^[23]。同样也有报道指出,过渡金属磷化物作为助催化剂制备的复合光催化剂催化活性不稳定。如 Cu₃P/CNT 催化剂在曙红-三乙醇胺体系中经过 4 次循环反应后,其催化活性下降了 20%^[24]; g-C₃N₄-CoP-K₂HPO₄ 体系在经过 5 次光催化循环后其催化活性损失 25%^[25]。

目前为止,过渡金属磷化物作为电催化或光催化助剂长周期活性出现下降的原因仍不是完全清楚。因此,若能对过渡金属磷化物在水溶液中的腐蚀机理进一步深入理解,并能够提出一种保护策略,对其作为电催化电极和光催化助剂的研究来说具有重要意义。我们以 Ni_xP 作为过渡金属磷化物的典型代表,研究了过渡金属磷化物在水介质中的腐蚀规律及抑制策略。采用低温磷化法通过调节前驱体 NaH₂PO₂ 和 NiCl₂ 的物质的量比值(n_p/n_{Ni} , 文中如无特别说明,均指初始 n_p/n_{Ni})合成了系列 Ni_xP,并测试了其在暗态水介质中的稳定性。结果表明 Ni_xP 在水介质中不稳定,其与水反应生成 H₂,同时自身被氧化产生 PO₄³⁻和 Ni²⁺,发生化学腐蚀。不同 n_p/n_{Ni} 合成的 Ni_xP 因在晶型、形貌和组成方面的差异而表现出不同的腐蚀行为。在 Ni_xP 表面包覆惰性保护层 NiO、ZnO 和 TiO₂,一定程度上可抑制 Ni_xP 在水中的腐蚀。

1 实验部分

1.1 材料的制备

1.1.1 Ni_xP 的制备

采用低温固态磷化法合成不同 n_p/n_{Ni} 的 Ni_xP。将 NiCl₂·6H₂O (6 mmol) 和 NaH₂PO₂·H₂O (36、24、12、6 或 3 mmol) 充分混合研磨,得到绿色胶状混合物。为了去除混合物中的结晶水,将其转移至鼓风干燥箱中 100 °C 处理 3 h。再次研磨混合物后,将粉末样品转移至瓷舟并置于石英管式炉中,在高纯 Ar 气保护下 300 °C 热处理 2 h。反应系统冷却至室温,得到黑色固体粉末,经过洗涤干燥后得到 Ni_xP 样品。

1.1.2 NiO@Ni_xP、ZnO@Ni_xP 和 TiO₂@Ni_xP 的制备

NiO@Ni_xP 的制备采用空气氛围高温快速退火法。将 200 mg Ni_xP ($n_p/n_{Ni}=2$) 置于坩埚中并快速置于预升温至 450 °C 的马弗炉中,快速退火 1、2、5、10 min 制备 Ni_xP ($n_p/n_{Ni}=2$) 表面氧化的 NiO@Ni_xP 材料。

以 0.1 mol·L⁻¹ 醋酸锌的乙醇溶液作为锌源,通过调节加入醋酸锌溶液的体积 (25、74、123、246 μL),制备不同厚度 ZnO 包裹的 ZnO@Ni_xP 复合材料。将 200 mg Ni_xP ($n_p/n_{Ni}=2$) 超声分散于无水乙醇中,滴加一定体积的 0.1 mol·L⁻¹ 醋酸锌的乙醇溶液,并将混合溶液转移至 50 °C 的鼓风干燥箱中彻底干燥。随后将干燥的混合物置于 Ar 气保护的石英管式炉中 300 °C 恒温处理 60 min,并自然冷却至室温。根据 ZnO 含量将样品标记为 *m*-ZnO@Ni_xP,其中 *m* 代表 ZnO 在复合材料中的质量分数 ($m=0.1\%$ 、 0.3% 、 0.5% 、 1.0%)。

基于相同的制备方法,利用钛酸四丁酯作为钛源,合成了不同厚度 TiO₂ 包裹 Ni_xP ($n_p/n_{Ni}=2$) 的复合材料,且所得样品标记为 *n*-TiO₂@Ni_xP,其中 *n* 代表 TiO₂ 在复合材料中的质量分数 ($n=0.1\%$ 、 0.3% 、 0.5% 、 1.0%)。Ni_xP 和 ZnO@Ni_xP、TiO₂@Ni_xP 的制备流程如图 1 所示。

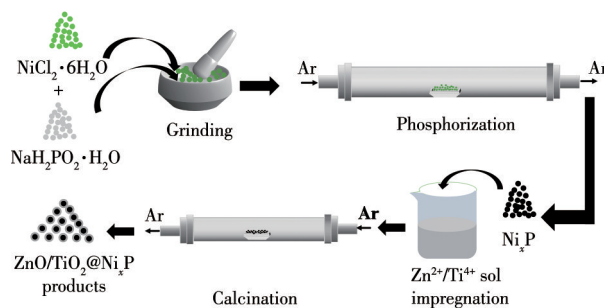


图 1 Ni_xP、ZnO@Ni_xP、TiO₂@Ni_xP 的制备

Fig.1 Synthesis of Ni_xP, ZnO@Ni_xP, and TiO₂@Ni_xP

1.2 水介质中 Ni_xP 稳定性测试

采用一个顶端硅胶密封的石英瓶作为反应器,检测 Ni_xP 在水介质中稳定性。将 50 mg Ni_xP 置于石

英反应器中,加入 150 mL 去离子水并超声分散 10 min。利用高纯 Ar 置换 30 min 以除去体系中残余的空气。在暗态条件下每隔相同时间从反应器中抽取 0.5 mL 的气体,利用 Agilent 气相色谱测定其气相组成及含量。为了证实 Ni_xP 在水介质中的腐蚀反应与光照条件无关,在相同的反应条件下将石英反应瓶置于一个磁力搅拌器上搅拌,采用 300 W Xe 灯(配备 420 nm 截止滤光片)作为光源照射反应体系。每隔相同时间从反应器中抽取 0.5 mL 的气体,利用 Agilent 气相色谱测定其气相组成及含量。

1.3 反应液中 PO_4^{3-} 浓度的测试

溶液中 PO_4^{3-} 浓度采用钼酸铵分光光度法进行测定^[26]。分别移取 0.0、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0、13.0 mL KH_2PO_4 (含磷 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)标准溶液于具塞试管中,加入 1.0 mL 抗坏血酸($100\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)和 2.0 mL 钼酸铵-酒石酸锑钾混合溶液(钼酸铵浓度 $26\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,酒石酸锑钾浓度 $0.7\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。分别用去离子水稀释至 20 mL 并在室温下静置 20 min,随后利用紫外可见分光光度计在 700 nm 波长下分别测定各溶液的吸光度,获得 PO_4^{3-} 的标准曲线。反应溶液中 PO_4^{3-} 浓度测定的具体操作如下:取离心处理的反应溶液 1 mL,随后加入等量的抗坏血酸和钼酸铵-酒石酸锑钾混合溶液并稀释至 20 mL,摇晃均匀后静置 20 min 测其吸光度值。根据标准曲线,计算反应溶液中 PO_4^{3-} 浓度。

1.4 材料的表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab-SE X-ray diffractometer)测定合成材料的晶体特性,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶,波长为 0.154 nm,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 FEI 公司生产的透射电子显微镜(TEM, Tecnai-G2-TF20)测试材料的形貌,电子束工作电压为 200 kV。样品超声分散于无水乙醇中,将分散悬浮液滴于 Cu 网上,自然缓慢干燥后测试。采用 ThermoFisher Scientific 公司生产的 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250 Xi)分析材料表面的元素组成及价态,辐射源为单色 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6\text{ eV})$,元素结合能采用 $\text{C1s}(284.8\text{ eV})$ 进行校正。采用 PANalytical 生产的 X 射线荧光光谱仪(XRF, Magix PW2403)分析合成材料中体相元素的含量。采用上海仪器分析厂生产的 751G 分光光度计测定反应溶液中的 PO_4^{3-} 浓度,光源为钨灯。采用 Agilent 公司生产的 6820 气相色谱检测反应体系中的气体种类及含量。采用

Agilent 公司制造的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 725-ES)测量溶液中总 Ni、P 元素的浓度。

2 结果与讨论

2.1 水诱导 Ni_xP 腐蚀

图 2a 为不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 合成的 Ni_xP 催化体系在暗态下的析氢情况。测试结果表明,所有反应体系均检测到 H_2 ,且随着反应时间的延长 H_2 含量逐渐增多。值得注意的是,不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 合成的 Ni_xP 在相同反应条件下的析氢速率并不相同, $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=0.5、1、2、4、6$ 时合成的 Ni_xP 催化体系在水中反应 3 h 的平均析氢速率(r_{H_2})分别为 0.58、0.92、1.14、4.21、11.37 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 2b)。因此可以确定 Ni_xP 在水介质中不稳定,极易与水发生化学反应产生氢气,且析氢速率正比于 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 。此外, $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$ 合成的 Ni_xP 在暗态水环境中的循环析氢活性如图 2c 所示, Ni_xP 在多次循环过程中析氢活性基本保持稳定,证明其与水发生化学腐蚀,而非表面吸附物的溶解。

在检测体系气相组成的同时,采用分光光度法和 ICP-OES 法检测了相应体系在暗态反应过程中溶液中 PO_4^{3-} 和 Ni^{2+} 浓度的变化。分光光度法测试溶液中 PO_4^{3-} 浓度变化的结果如图 3a 所示,所有反应体系中均检测到 PO_4^{3-} ,且随着反应时间的延长,溶液中 PO_4^{3-} 的浓度逐渐增加。 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=0.5、1、2、4、6$ 时合成的 Ni_xP 与 H_2O 反应 3 h 后,溶液中 PO_4^{3-} 的浓度分别为 21.54、16.50、4.50、7.32、7.91 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。显然随着 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 的升高,反应溶液中的 PO_4^{3-} 浓度先降低后升高,并且 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$ 时合成的 Ni_xP 在水中检测到的 PO_4^{3-} 浓度最低,意味着在此条件下制备的 Ni_xP 结构较为稳定。这一结论与 ICP-OES 测试溶液中 P 和 Ni 物种的变化一致(图 3b)。为了进一步研究 Ni_xP 在水介质中的稳定性,在 Xe 灯光照条件下,测试了 Ni_xP 的析氢活性和溶液中 PO_4^{3-} 浓度。 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=0.5、1、2、4、6$ 时合成的 Ni_xP 在光照下的平均产氢速率(r_{H_2})分别为 0.46、0.62、0.71、2.17、9.44 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 3c);反应后溶液中的 PO_4^{3-} 浓度分别为 15.53、13.84、5.64、6.64、5.56 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3d)。测试结果表明:不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 合成的 Ni_xP 在光照和暗态条件下的反应规律一致,光照并未加快 Ni_xP 在 H_2O 中的腐蚀。因此,基于上述的析氢活性测试和光谱表征,可以证实 Ni_xP 在水环境中极易发生化学腐蚀,且这种腐蚀速率取决于 Ni_xP 的组成比例或晶体结构,腐蚀反应在产生 H_2 的同

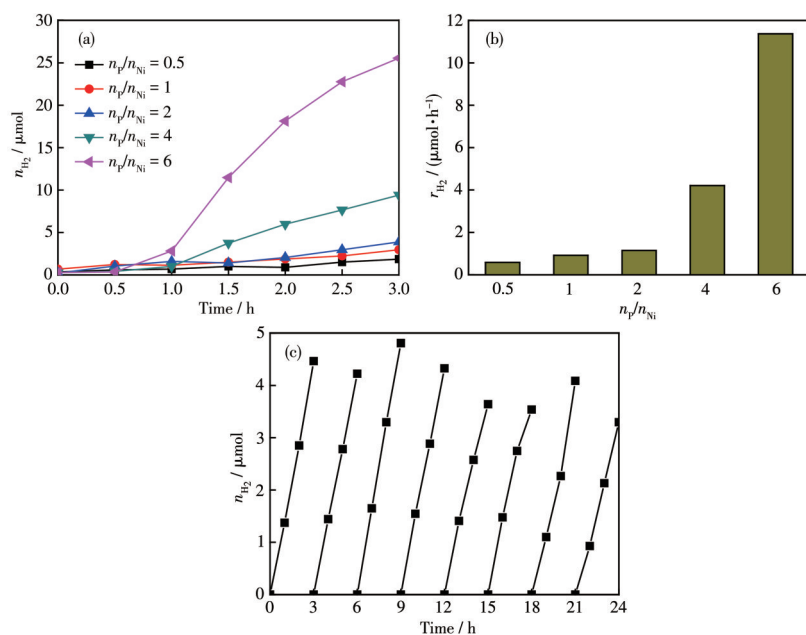


图2 (a) 不同 n_P/n_{Ni} 时合成的 Ni_xP 在水中暗态条件下的析氢活性; (b) 相应体系在水中的 r_{H_2} ;

(c) $n_P/n_{Ni}=2$ 合成的 Ni_xP 在水中暗态条件下的析氢循环稳定性

Fig.2 (a) Hydrogen evolution activity of Ni_xP synthesized with different n_P/n_{Ni} in the dark; (b) r_{H_2} of corresponding Ni_xP in the dark; (c) Cycling stability of hydrogen evolution activity for Ni_xP ($n_P/n_{Ni}=2$) in the dark

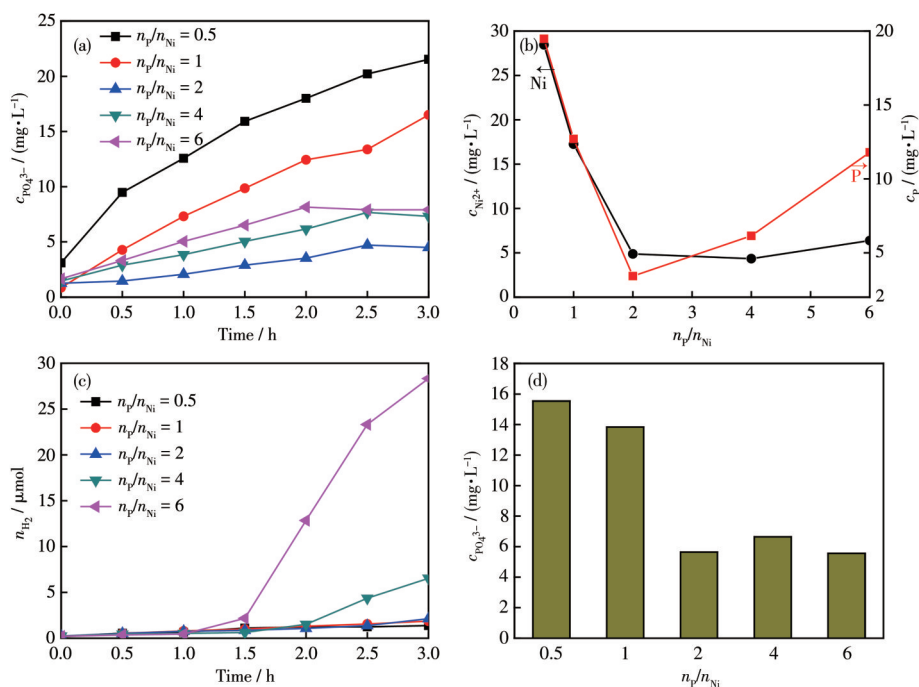


图3 不同 n_P/n_{Ni} 时合成的 Ni_xP : (a) 分光光度法检测暗态反应条件下溶液中 PO_4^{3-} 浓度随时间变化的曲线; (b) ICP-OES检测暗态反应3 h后溶液中Ni和P物种的浓度; (c) 光照条件下 Ni_xP 的析氢活性; (d) 分光光度法检测光照反应3 h后溶液中 PO_4^{3-} 浓度

Fig.3 Ni_xP synthesized with different n_P/n_{Ni} : (a) concentration of phosphate ions versus time in Ni_xP reaction system measured by spectrophotometry in the dark; (b) concentration of Ni and P measured by ICP-OES in Ni_xP reaction system after 3 h reaction in the dark; (c) H_2 evolution activity of Ni_xP under light irradiation; (d) spectrophotometric detection of PO_4^{3-} concentration in solution after 3 h light irradiation reaction

时, Ni_xP 中的磷物种被氧化生成 PO_4^{3-} 。

以 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 为例, 进一步研究了其在水中暗态循环反应前后表面形貌、晶体结构及元素状态的变化规律。从 TEM 和 HRTEM 图对比不难发现, Ni_xP 纳米颗粒经历循环反应之后表面变得无序, 这降低了颗粒表面结晶度(图 4a~4d)。样品的高角环形暗场扫描透射电子显微镜像(HAADF-STEM)及元素分布图(图 4e~4l)表明, 反应前 Ni_xP 表面 Ni 和 P 元素分布均匀, 但 O 元素含量较低。经历水循环反应后 Ni_xP 表面的 O 含量明显增加, 意味着 Ni_xP 与水发

生化学腐蚀, 表面形成少量无定型的氢氧化物覆盖在样品表面。循环反应前后的 XRD 图中仅包含 Ni_xP 的衍射峰, 表明反应后 Ni_xP 的晶体结构并未改变, 但少量无定型氢氧化物的包裹导致 Ni_xP 衍射峰强度降低(图 4m)。基于上述的实验结果可以断定 Ni_xP 在水介质中不稳定, 其自发与 H_2O 反应生成 H_2 和 PO_4^{3-} 的同时, 表面生成少量无定型氢氧化物。可能的反应如下:

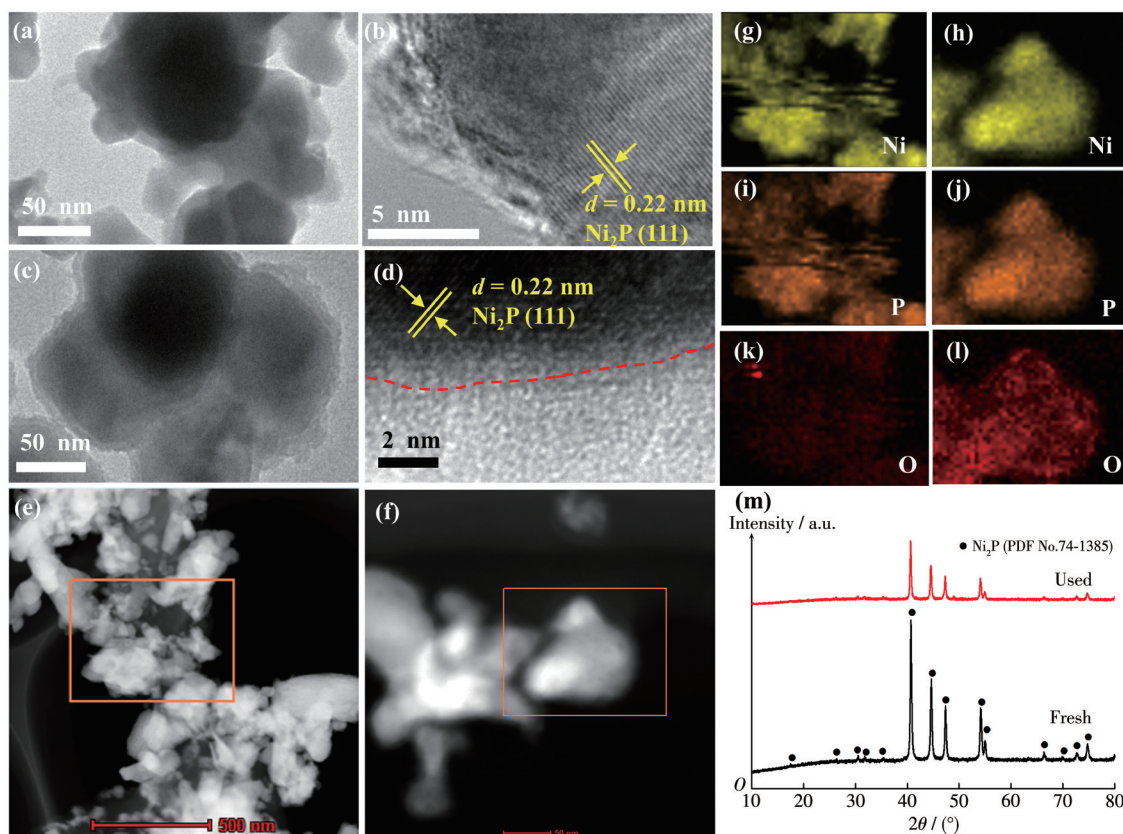
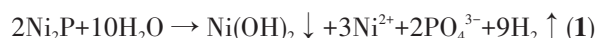


图4 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 的 TEM 图 (a)、HRTEM 图 (b)、HAADF-STEM 图 (e) 和 Ni、P、O 元素分布图 (g、i、k); $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 循环实验后的 TEM 图 (c)、HRTEM 图 (d)、HAADF-STEM 图 (f) 和 Ni、P、O 元素分布图 (h、j、l); $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 循环反应前后的 XRD 图 (m)

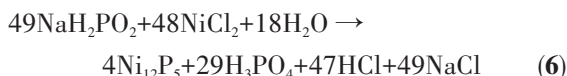
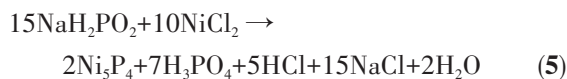
Fig.4 TEM image (a), HRTEM image (b), HAADF-STEM image (e), and Ni, P, O element mappings (g, i, k) of $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$; TEM image (c), HRTEM image (d), HAADF-STEM image (f), and Ni, P, O element mappings (h, j, l) of $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ after cycling reaction; XRD patterns of $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ after cycling reaction (m)

2.2 不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 合成的 Ni_xP 的结构表征

从不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 合成的 Ni_xP 在水中腐蚀的析氢量与离子浓度分析中不难发现, 随着 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 的增加, 析氢速率逐渐增大, 而离子浓度的变化趋势却是先降低后升高, 两者的变化规律存在很大差异。这意味着合成的 Ni_xP 由于组成和结构等特性的不同, 导致

其在水中的腐蚀速率不同。我们以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 通过调控 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$, 在较低反应温度下成功制备了组分不同的 Ni_xP , 其可能的反应可用式 2~6 表示。 NiCl_2 与 NaH_2PO_2 发生置换反应得到 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, 其进一步分解生成 PH_3 和 NiHPO_4 , 随后 NiHPO_4 、 PH_3 、 NiCl_2 再次反应得到 Ni_xP 化合物。

从反应式中不难发现, Ni物种的价态保持不变, 因此可以推断在 Ni_xP 的化学腐蚀过程中, Ni物种对于腐蚀反应中的产氢没有贡献, 腐蚀析氢仅与P物种相关。



为了揭示不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 合成的 Ni_xP 在水介质中腐蚀性能的差异, 首先利用XRD对所有样品的晶体结构进行了表征, 其结果如图5所示。当 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=6$ 和4时, 样品包含2种不同物质的衍射峰。其中 17.5° 、 30.5° 、 31.7° 、 35.3° 、 40.7° 、 44.6° 、 47.3° 、 54.2° 、 54.9° 、 66.4° 、 72.7° 、 74.8° 处的峰为六方相 Ni_2P (PDF No. 74-1385)^[27], 15.0° 、 16.2° 、 36.1° 、 52.9° 处的峰为六方相 Ni_5P_4 (PDF No. 18-0883)^[28]。而当 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$ 时, Ni_xP 的XRD图显示为纯的六方相 Ni_2P 。此外, 当 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=1$ 和0.5时制备的 Ni_xP 为六方 Ni_2P 和立方 Ni_{12}P_5 (PDF No. 74-1381) 混合物, 其中 2θ 位于 38.5° 、 41.7° 、 49.0° 处的衍射峰对应立方相 Ni_{12}P_5 ^[29]。上述XRD结果表明, 通过简单调控 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 可获得结构不同的 Ni_xP 。晶体结构及组分比例的差异或许是决定其在水介质中腐蚀速率的关键因素之一。

采用XPS进一步分析了 Ni_xP 的表面元素组成和元素状态。如图6a所示, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 由位于约853.4、856.7、861.2 eV处的3个拟合峰构成, 且分别归属于 Ni_xP 化合物中的 Ni^{2+} 、残留的 NiCl_2 和 $\text{Ni}2p$ 的卫星峰^[30]。 $\text{P}2p$ 可由位于约129.5、130.5、133.4、134.4 eV处的4个峰组合而成, 其中约129.5和130.5 eV处的峰归属于金属磷化物的 $\text{P}2p$, 结合能约133.4和134.4 eV处的拟合峰来源于残余磷酸盐(图6b)^[31]。表1为 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{P}2p$ 拟合峰的面积占比, 随着 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 的增加, Ni^{2+} 的峰面积占比逐渐增大, 同时位于约856.7 eV处的峰面积逐渐减小, 表明通过调控 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 可显著优化 Ni_xP 表面Ni-P物种的占比。 $\text{P}2p$ 高分辨XPS谱图的拟合结果表明, 前驱体P的投入量与生成 Ni_xP 表面Ni-P物种含量相关。由于 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 不同, 通过低温热处理法制备的 Ni_xP 附着有未反应的Ni或P前驱体或中间产物, 这些附着物在暗态水介质腐蚀

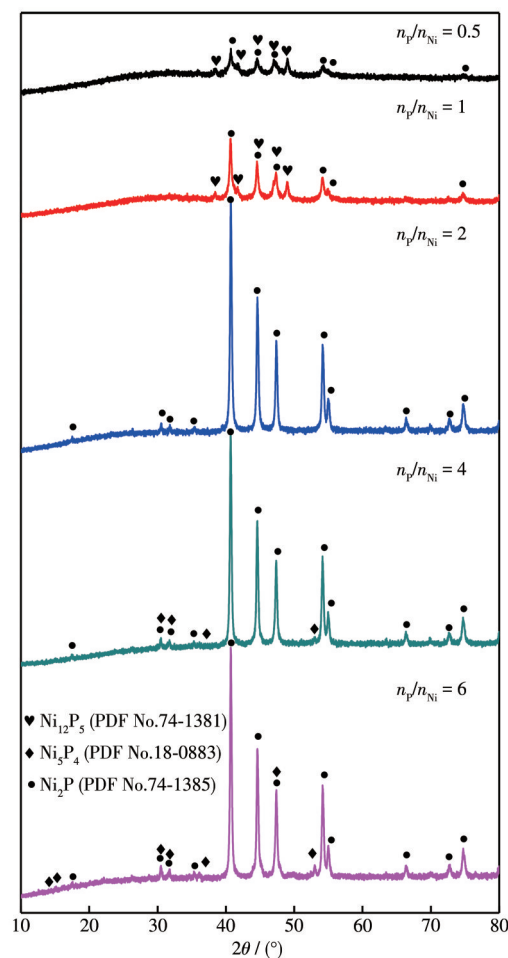


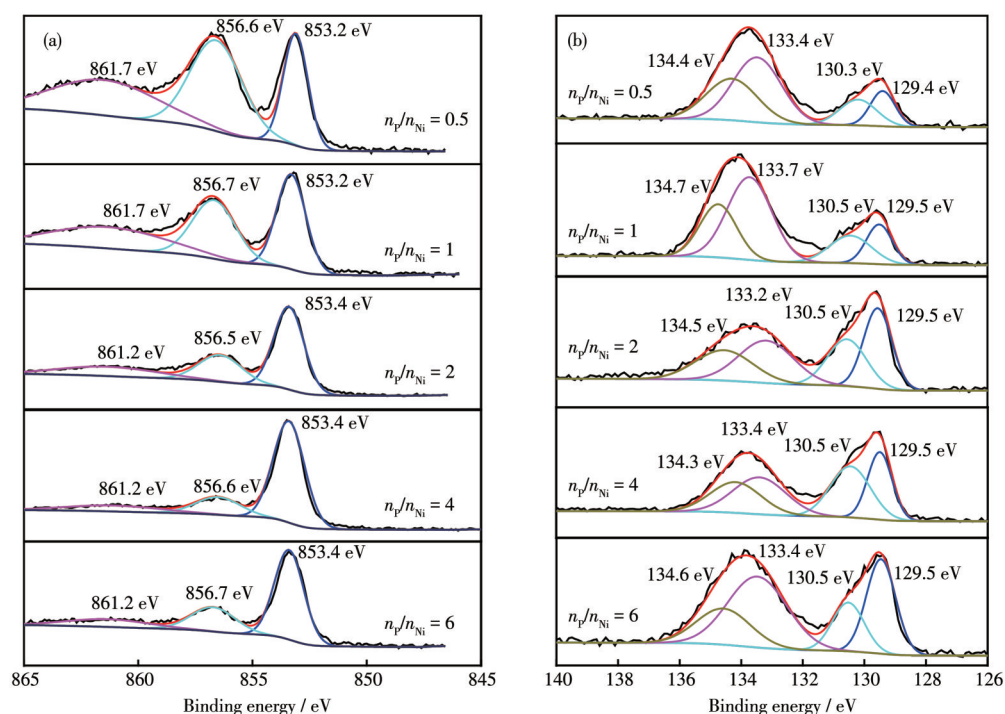
图5 不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 时制备的 Ni_xP 的XRD图

Fig.5 XRD patterns of Ni_xP synthesized with different $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$

反应过程中被溶解析出。这种物理溶解对ICP-OES和分光光度法的检测结果产生影响, 但其不会改变材料在暗态水介质中腐蚀的析氢量。

Ni_xP 的体相元素含量及比例可进一步通过XRF表征得到, 结果如表2所示。当 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$ 时, 合成的 Ni_xP 中 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=0.501$, 最接近 Ni_2P 。而当升高 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 时, XRF测得 Ni_xP 中的 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}} > 0.5$, 且随着 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 增加, XRF测得 Ni_xP 中的 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 也升高。此外, 当合成 Ni_xP 的 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=0.5$ 和1时, 产物中 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 也高于0.50。 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 较低时意味着中间产物 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 过量, 而磷酸盐物种中 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 比金属磷化物的高^[32]。

图7是不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 时合成 Ni_xP 的TEM图。低 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 时合成的 Ni_xP 由较小的纳米颗粒组成(图7a和7c)。随着 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 增加, Ni_xP 无规则的团聚物颗粒尺寸增大(图7e、7g、7i)。相应 Ni_xP 的高倍TEM(HRTEM)图如图7b、7d、7f、7h、7j所示, $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=0.5$ 时, Ni_xP 样品

图6 不同 n_P/n_{Ni} 时合成的 Ni_xP 的(a) $Ni2p_{3/2}$ 和(b) $P2p$ XPS谱图Fig.6 XPS spectra of $Ni2p_{3/2}$ (a) and $P2p$ (b) of Ni_xP synthesized with different n_P/n_{Ni} 表1 不同 n_P/n_{Ni} 时合成的 Ni_xP $Ni2p_{3/2}$ 和 $P2p$ 拟合峰面积占比(%)Table 1 Fraction (%) of $Ni2p_{3/2}$ and $P2p$ fitting peak area of Ni_xP synthesized with different n_P/n_{Ni}

n_P/n_{Ni}	$Ni2p_{3/2}$ (ca. 853.4 eV)	$Ni2p_{3/2}$ (ca. 856.7 eV)	$Ni2p_{3/2}$ (ca. 861.2 eV)	$P2p$ (ca. 129.4 eV)	$P2p$ (ca. 130.3 eV)	$P2p$ (ca. 133.7 eV)	$P2p$ (ca. 134.7 eV)
0.5	24.58	41.84	33.57	12.28	13.50	44.22	29.99
1	35.62	32.48	31.89	13.15	14.84	47.04	24.96
2	54.50	25.08	20.42	27.80	22.39	28.52	21.28
4	70.17	17.31	12.51	22.92	28.41	27.12	21.55
6	60.66	24.55	14.79	26.42	14.85	40.09	18.63

表2 利用XRF表征不同 n_P/n_{Ni} 时合成的 Ni_xP 中P和Ni的含量Table 2 XRF measurement of Ni and P content in Ni_xP synthesized with different n_P/n_{Ni}

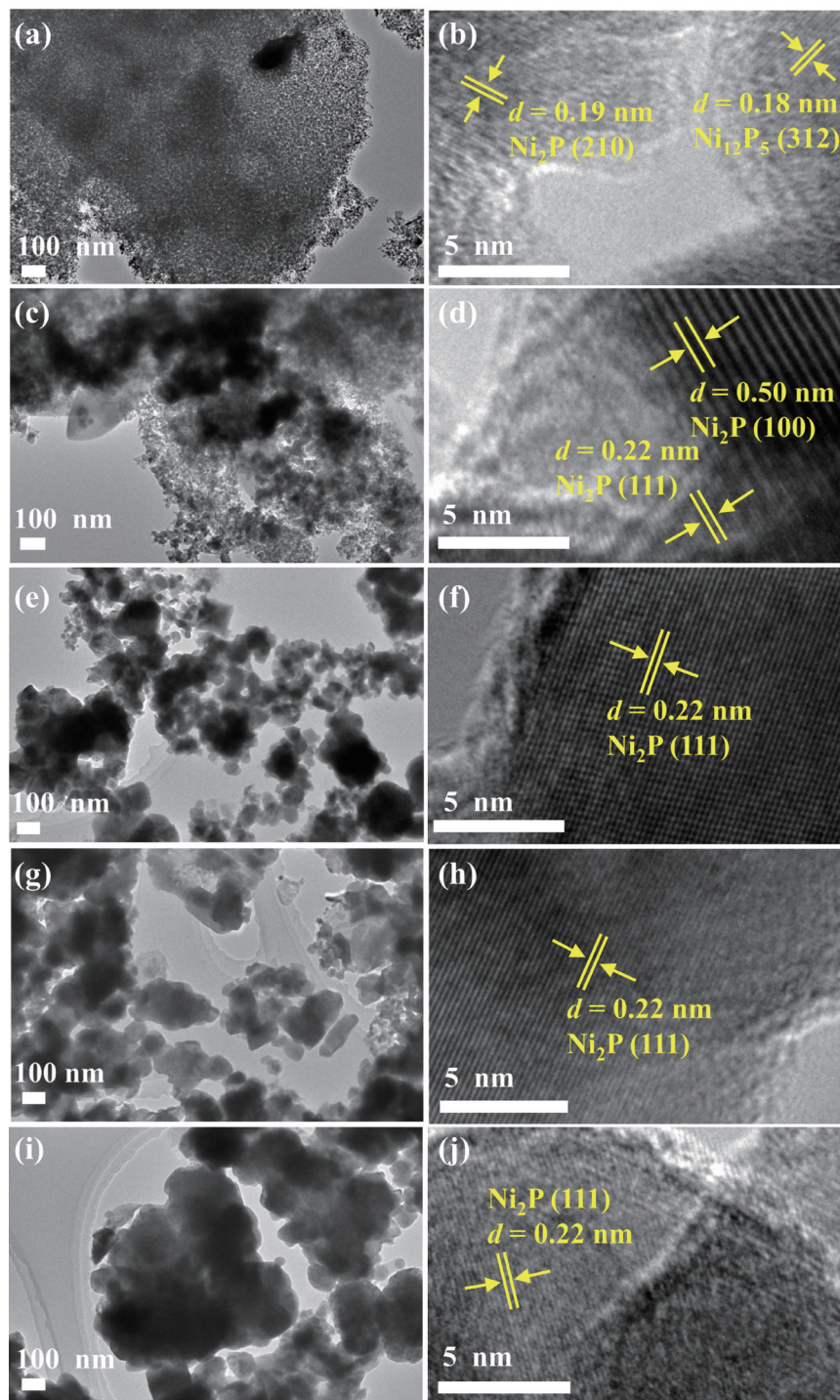
Initial n_P/n_{Ni}	Weight of P / %	Weight of Ni / %	n_P/n_{Ni} in product
0.5	24.332	68.275	0.675
1	23.907	67.787	0.668
2	20.576	77.798	0.501
4	23.218	72.915	0.603
6	24.165	70.622	0.648

暴露的主要晶面晶格条纹间距为0.18和0.19 nm,分别归属于 $Ni_{12}P_5$ 的(312)晶面和 Ni_2P 的(210)晶面^[33-35]。 Ni_xP ($n_P/n_{Ni}=1$)的HRTEM图暴露的晶格条纹间距为0.50和0.22 nm,其源自 Ni_2P 的(100)和(111)晶面。而当 $n_P/n_{Ni}=2, 4$ 和6时,样品暴露的晶格条纹间距为0.22 nm,归属于 Ni_2P 的(111)晶面^[36]。上述结果表明

合成的 Ni_xP 为多物相多晶面暴露的混合物,与XRD的表征结果一致。

2.3 包覆惰性保护层抑制 Ni_xP ($n_P/n_{Ni}=2$)腐蚀

上述实验结果证明 Ni_xP 在水介质中的稳定性不佳,会发生与水相关的化学腐蚀,其腐蚀速率与材料的晶体结构和元素比例密切相关。我们尝试



(a, b) $n_P/n_{Ni}=0.5$, (c, d) $n_P/n_{Ni}=1$, (e, f) $n_P/n_{Ni}=2$, (g, h) $n_P/n_{Ni}=4$, (i, j) $n_P/n_{Ni}=6$

图7 Ni_xP 的TEM和HRTEM图

Fig.7 TEM and HRTEM images of Ni_xP

在半导体材料表面生长一层薄的氧化物保护层以对其进行保护^[37-44],构建高效稳定的 $NiO@Ni_xP$ 、 $ZnO@Ni_xP$ 、 $TiO_2@Ni_xP$ 复合材料。在水参与的苛刻光(电)催化反应中,保护层应具有高的化学稳定性和耐光腐蚀能力,且易于透光和大规模制备。

将 $Ni_xP(n_P/n_{Ni}=2)$ 在空气中直接煅烧,使其表面氧化形成一层薄的 NiO 保护层,获得稳定的 $NiO@Ni_xP$ 复合材料。图 8a 是 $Ni_xP(n_P/n_{Ni}=2)$ 在空气中 450 °C 退火不同时间制备 $NiO@Ni_xP$ 的 $Ni2p_{3/2}$ 精细 XPS 谱图。结合能位于约 853.3 eV 的 $Ni-P$ 峰面积

逐渐降低,同时位于约 856.7 eV 处的 Ni—O 峰面积占比逐渐增大,证明 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 表面被氧化并生成 NiO 薄膜,且随退火时间的延长保护层 NiO 厚度和覆盖率逐渐增加。相应 $\text{NiO}@\text{Ni}_x\text{P}$ 的 XRD 图如图 8b 所示,由于 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 被薄的 NiO 保护层包裹,致使磷化物的特征衍射峰强度降低。此外,退火时间为 1、2、5、10 min 制备的 $\text{NiO}@\text{Ni}_x\text{P}$ 在水介质暗态条件下的析氢速率分别为 2.45、1.12、1.25、0.80 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,相对于单一 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 的腐蚀析氢速率 (2.33 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) 降低 (图 8c)。通过调控退火时间, $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 表面的 NiO 保护层覆盖率增加,构筑的

复合材料 $\text{NiO}@\text{Ni}_x\text{P}$ 与水发生反应析氢的几率降低,从而在一定程度上抑制了 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 的化学腐蚀。

我们还采用前驱体浸渍焙烧法分别制备了 ZnO 和 TiO_2 保护的 0.5%-ZnO@ Ni_xP 和 0.5%- TiO_2 @ Ni_xP 复合材料,以改善 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 在水环境中的稳定性。0.5% ZnO 和 0.5% TiO_2 包覆 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 样品的 XRD 如图 9 所示。复合材料的特征衍射峰均归属于六方晶相的 Ni_2P ,表明少量金属氧化物在 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 表面的沉积并未改变内核 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 的晶体结构。复合样品的 TEM 测试表明, ZnO 和 TiO_2 保护层

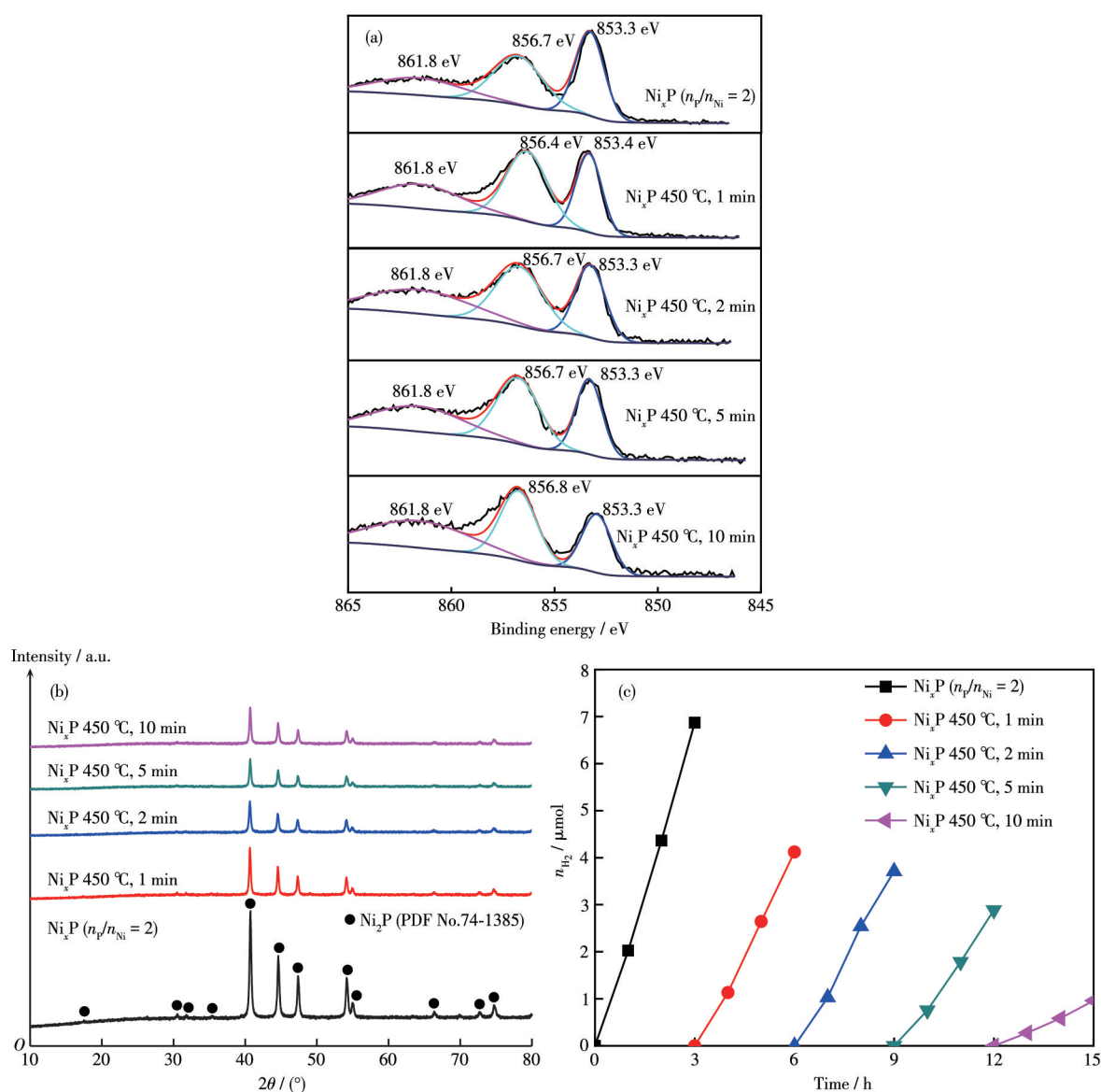
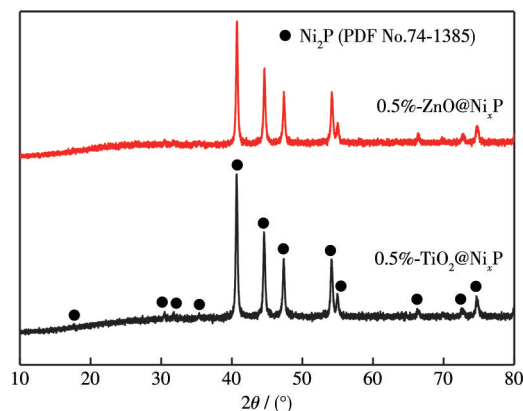
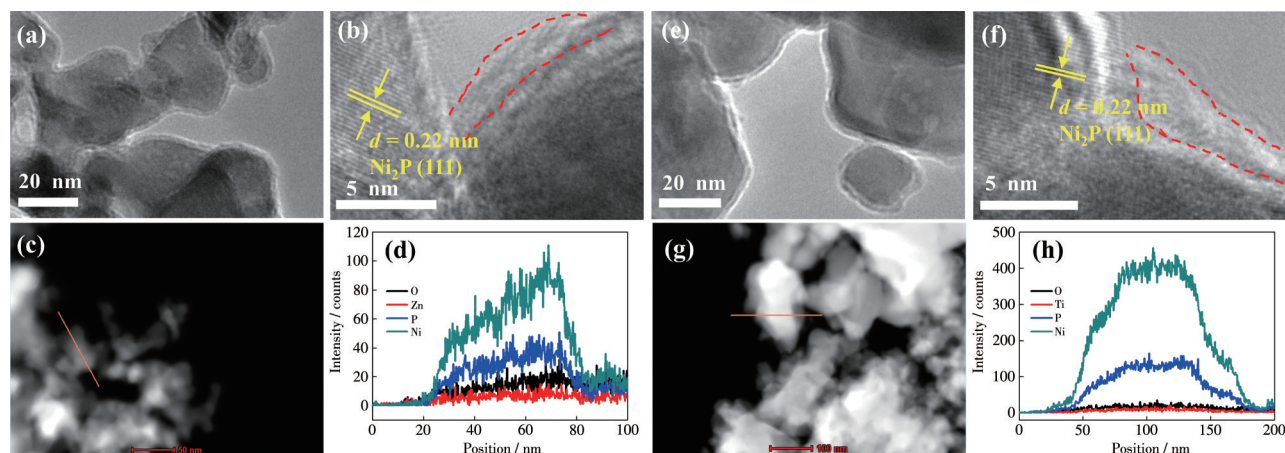
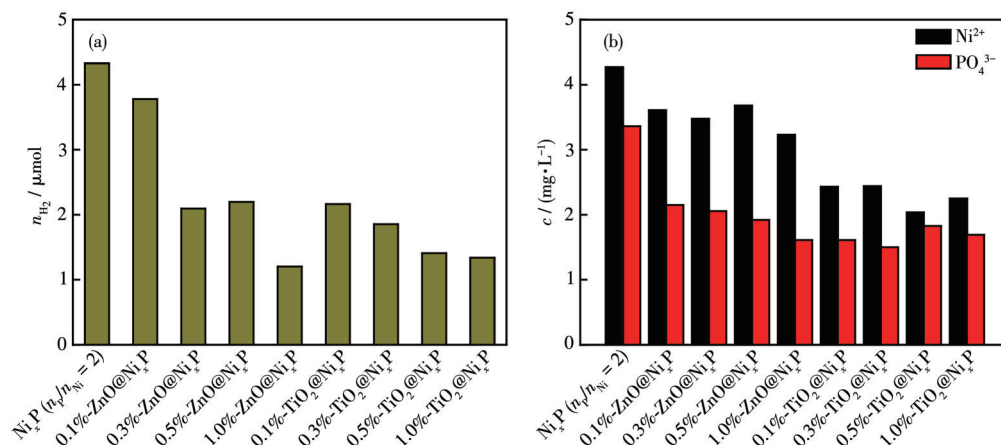


图8 $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ 在 450 °C 空气氛围中退火不同时间制备的 $\text{NiO}@\text{Ni}_x\text{P}$: (a) $\text{Ni}2p_{3/2}$ 精细 XPS 谱图; (b) XRD 图; (c) 暗态条件下水中的析氢活性

Fig.8 $\text{NiO}@\text{Ni}_x\text{P}$ prepared by annealing $\text{Ni}_x\text{P}(n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2)$ in air atmosphere at 450 °C for different times: (a) $\text{Ni}2p_{3/2}$ high-resolution XPS spectra; (b) XRD patterns; (c) hydrogen evolution activity in the dark

图9 0.5%-ZnO@Ni₃P和0.5%-TiO₂@Ni₃P的XRD图Fig.9 XRD patterns of 0.5%-ZnO@Ni₃P and 0.5%-TiO₂@Ni₃P图10 0.5%-ZnO@Ni₃P的(a) TEM图、(b) HRTEM图、(c) HAADF-STEM图和(d)元素线扫图;0.5%-TiO₂@Ni₃P的(e) TEM图、(f) HRTEM图、(g) HAADF-STEM图和(h)元素线扫图Fig.10 (a) TEM image, (b) HRTEM image, (c) HAADF-STEM image, and (d) element line scan curves of 0.5%-ZnO@Ni₃P;(e) TEM image, (f) HRTEM image, (g) HAADF-STEM image, and (h) element line scan curves of 0.5%-TiO₂@Ni₃P图11 *m*-ZnO@Ni₃P和*n*-TiO₂@Ni₃P复合材料在水介质暗态条件下的(a) 3 h反应后的析氢量和

(b) 3 h反应后溶液中的离子浓度

Fig.11 (a) Hydrogen evolution activity and (b) ion concentration in the solution after 3 h reaction by *m*-ZnO@Ni₃Pand *n*-TiO₂@Ni₃P in the dark

均匀地覆盖在 Ni₃P($n_p/n_{Ni}=2$)的表面(图 10a 和 10e)。从 HRTEM 图可以看出,包覆 ZnO 和 TiO₂后,0.22 nm 的晶格条纹间距源自 Ni₃P($n_p/n_{Ni}=2$)的(111)晶面,同时复合样品中均显示出清晰的 ZnO-Ni₃P 和 TiO₂-Ni₃P 界面(图 10b 和 10f)。此外,HAADF-STEM 及 EDX 元素线扫图证明元素 Zn、Ti、O、Ni、P 均匀地分布在样品的表面(图 10c、10d、10g、10h)。因此,上述表征结果证明通过简单的前驱体浸渍焙烧法成功制备了高质量的 *m*-ZnO@Ni₃P 和 *n*-TiO₂@Ni₃P 复合材料。

不同含量 ZnO 和 TiO₂ 包覆的 *m*-ZnO@Ni₃P 和 *n*-TiO₂@Ni₃P 复合材料在水介质暗态条件下的析氢活性如图 11a 所示。显然 Ni₃P($n_p/n_{Ni}=2$)表面沉积的

ZnO 和 TiO_2 保护层抑制了 Ni_xP ($n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$) 在水中的腐蚀。对于 $m\text{-ZnO@Ni}_x\text{P}$ 体系而言,复合材料在水介质中的腐蚀析氢量随着 ZnO 覆盖比重的增加而降低;而在 $n\text{-TiO}_2\text{@Ni}_x\text{P}$ 材料中, TiO_2 覆盖量为 0.1% 时即可显著抑制 Ni_xP ($n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$) 的腐蚀,增加 TiO_2 负载量对 $n\text{-TiO}_2\text{@Ni}_x\text{P}$ 在水中析氢调控不明显。图 11b 是不同含量的 ZnO 和 TiO_2 保护层构建的 $m\text{-ZnO@Ni}_x\text{P}$ 和 $n\text{-TiO}_2\text{@Ni}_x\text{P}$ 复合材料在水中暗态反应 3 h 后 Ni 和 P 元素的浓度。相比于单一的 Ni_xP ($n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$) 而言,复合材料反应溶液中的 Ni^{2+} 和 PO_4^{3-} 离子浓度大幅降低,这些结果证明惰性氧化物保护层能有效抑制 Ni_xP ($n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}=2$) 与水之间的化学腐蚀。

2.4 Ni_xP 的腐蚀机制

基于上述的实验结果, Ni_xP 在水介质中的腐蚀过程包含 P 物种的氧化和水中质子的还原。如图 12 所示,当 Ni_xP 置于水介质中时,水分子诱导 Ni—P 键断裂,其 Ni_xP 表面的 P 物种失去电子被氧化为高价态的 PO_4^{3-} ,同时析出的 Ni^{2+} 与溶液中的 OH^- 或 PO_4^{3-} 形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$,水中解离的 H^+ 得到电子被还原成 H_2 [45]。与此同时,反应体系在光照条件下的析氢活性和 PO_4^{3-} 浓度与暗态条件下相近,意味着 Ni_xP 在水介质中的腐蚀与光照无关,其原因在于 Ni_xP 的光激发载流子氧化还原电势较低 [46],不足以驱动 Ni_xP 和水的分解。

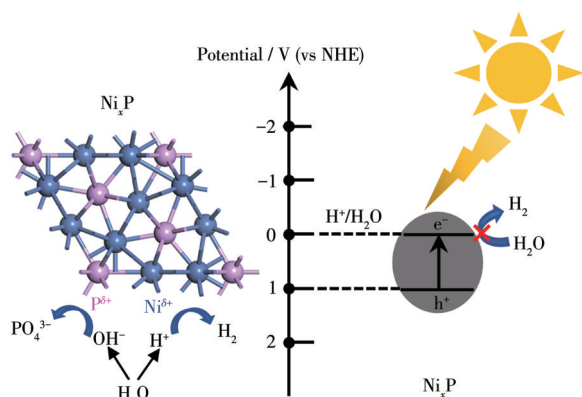


图 12 Ni_xP 在水中的腐蚀机理

Fig.12 Corrosion mechanism of Ni_xP in water

3 结 论

Ni_xP 在中性水溶液中稳定性的研究表明,过渡金属磷化物 Ni_xP 在暗态条件下即可与水反应生成 H_2 ,同时其表面的 Ni 和 P 因与水作用形成 Ni^{2+} 和 PO_4^{3-} 并溶于水中。不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 时合成的 Ni_xP 在水溶液中的腐蚀产氢与析出 Ni^{2+} 、 PO_4^{3-} 的行为不同。

这是由于不同 $n_{\text{P}}/n_{\text{Ni}}$ 时合成的 Ni_xP 化学组成、晶相、形貌和表面化学状态不同。光照并未明显加快 Ni_xP 在水溶液中的腐蚀,表明 Ni_xP 在水溶液中的腐蚀与光照无关。为了抑制 Ni_xP 在水溶液中的腐蚀,可采用惰性氧化物包覆的方法,在 Ni_xP 表面包覆惰性保护层 NiO 、ZnO 和 TiO_2 ,经保护层覆盖后 Ni_xP 在暗态条件下的产氢量和反应后溶液中 Ni、P 元素的浓度降低,表明其在水溶液中的腐蚀程度减小。

参考文献:

- [1]袁亚梅,陈慧,赵丹阳,吴驰,耿皎,沈俭一. 硫化镍和磷化镍的 HDS 加氢活性和稳定性. 分子催化, **2021**,**35**(3):263-272
YUAN Y M, CHEN H, ZHAO D Y, WU C, GENG J, SHEN J Y. Stability and Activity of Ni_2S_3 and NiS_x for the Hydrotreating Reactions. *J. Mol. Catal. (China)*, **2021**,**35**(3):263-272
- [2]王莎莎,于博. 金属磷化物($\text{NiCo})_2\text{P/NF}$ 自支撑电极制备及其电催化研究. 分子催化, **2020**,**34**(1):81-86
WANG S S, YU B. Preparation of $(\text{NiCo})_2\text{P/NF}$ Self-Supporting Electrode and Its Electrocatalytic Water Splitting. *J. Mol. Catal. (China)*, **2020**,**34**(1):81-86
- [3]赵茂旭,张天琦,段婷婷,蒋丽佳,杨鑫焱,戎梅竹. 电催化醇选择性氧化为醛酮的研究进展. 分子催化, **2021**,**35**(6):583-594
ZHAO M X, ZHANG T Y, DUAN T T, JIANG L J, YANG X Y, RONG M Z. Research Progress of Selective Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Electrocatalysis. *J. Mol. Catal. (China)*, **2021**,**35**(6):583-594
- [4]宁永月,李刚勇,郑旭超,许崔星,周明,胡宗倩. 在体酶生物燃料电池的研究进展. 分子催化, **2021**,**35**(4):365-374
NING Y Y, LI G Y, ZHENG X C, XU C X, ZHOU M, HU Z Q. Research Progress of on Body Enzyme Biofuel Cell. *J. Mol. Catal. (China)*, **2021**,**35**(4):365-374
- [5]Kupka J, Budniok A. Electrolytic Oxygen Evolution on Ni - Co - P Alloys. *J. Appl. Electrochem.*, **1990**,**20**(6):1015-1020
- [6]Paseka I. Evolution of Hydrogen and Its Sorption on Remarkable Active Amorphous Smooth Ni - P (X) Electrodes. *Electrochim. Acta*, **1995**,**40**(11):1633-1640
- [7]Liu P, Rodriguez J A. Catalysts for Hydrogen Evolution from the $[\text{NiFe}]$ Hydrogenase to the Ni_2P (001) Surface: The Importance of Ensemble Effect. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(42):14871-14878
- [8]Popeczun E J, McKone J R, Read C G, Biacchi A J, Wiltout A M, Lewis N S, Schaak R E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(25):9267-9270
- [9]Xu Y, Wu R, Zhang J F, Shi Y M, Zhang B. Anion-Exchange Synthesis of Nanoporous FeP Nanosheets as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(59):6656-6658
- [10]Laursen A B, Patraju K R, Whitaker M J, Retuerto M, Sarkar T, Yao N, Ramanujachary K V, Greenblatt M, Dismukes G C. Nanocrystal-

- line Ni_3P_4 : A Hydrogen Evolution Electrocatalyst of Exceptional Efficiency in Both Alkaline and Acidic Media. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*(3):1027-1034
- [11] Tian J Q, Liu Q, Asiri A M, Sun X P. Self-Supported Nanoporous Cobalt Phosphide Nanowire Arrays: An Efficient 3D Hydrogen-Evolving Cathode over the Wide Range of pH 0-14. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(21):7587-7590
- [12] Ledendecker M, Calderon S K, Papp C, Steinruck H P, Antonietti M, Shalom M. The Synthesis of Nanostructured Ni_3P_4 Films and Their Use as a Non-Noble Bifunctional Electrocatalyst for Full Water Splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(42):12361-12365
- [13] Ryu J, Jung N, Jang J H, Kim H J, Yoo S J. *In Situ* Transformation of Hydrogen-Evolving CoP Nanoparticles: Toward Efficient Oxygen Evolution Catalysts Bearing Dispersed Morphologies with Co-Oxo/Hydroxo Molecular Units. *ACS Catal.*, **2015**, *5*(7):4066-4074
- [14] Zhang G, Wang G C, Liu Y, Liu H J, Qu J H, Li J H. Highly Active and Stable Catalysts of Phytic Acid-Derivative Transition Metal Phosphides for Full Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(44):14686-14693
- [15] Zhou L, Shao M F, Li J B, Jiang S, Wei M, Duan X. Two-Dimensional Ultrathin Arrays of CoP: Electronic Modulation toward High Performance Overall Water Splitting. *Nano Energy*, **2017**, *41*:583-590
- [16] Callejas J F, McEnaney J M, Read C G, Crompton J C, Biacchi A J, Popczun E J, Gordon T R, Lewis N S, Schaak R E. Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production from Acidic and Neutral-pH Aqueous Solutions Using Iron Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano*, **2014**, *8*(11):11101-11107
- [17] Cao S, Chen Y, Hou C C, Lv X J, Fu W F. Cobalt Phosphide as a Highly Active Non-Precious Metal Cocatalyst for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light Irradiation. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(11):6096-6101
- [18] Zhen W L, Ning X F, Yang B J, Wu Y Q, Li Z, Lu G X. The Enhancement of CdS Photocatalytic Activity for Water Splitting via Anti-photocorrosion by Coating Ni_2P Shell and Removing Nascent Formed Oxygen with Artificial Gill. *Appl. Catal. B*, **2018**, *221*:243-257
- [19] Tian B, Li Z, Zhen W L, Lu G X. Uniformly Sized (112) Facet Co_2P on Graphene for Highly Effective Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(12):6409-6415
- [20] Saadi F H, Carim A I, Verlage E, Hemminger J C, Lewis N S, Soriaga M P. CoP as an Acid-Stable Active Electrocatalyst for the Hydrogen-Evolution Reaction: Electrochemical Synthesis, Interfacial Characterization and Performance Evaluation. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*(50):29294-29300
- [21] Saadi F H, Carim A I, Drisdell W S, Gul S, Baricuatro J H, Yano J, Soriaga M P, Lewis N S. Operando Spectroscopic Analysis of CoP Films Electrocatalyzing the Hydrogen-Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(37):12927-12930
- [22] Ahnt H S, Bard A J. Assessment of the Stability and Operability of Cobalt Phosphide Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *Anal. Chem.*, **2017**, *89*(16):8574-8579
- [23] Kucernak, A R J, Sundaram V N N. Nickel Phosphide: The Effect of Phosphorus Content on Hydrogen Evolution Activity and Corrosion Resistance in Acidic Medium. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(41):17435-17445
- [24] Shen R C, Xie J, Ding Y N, Liu S Y, Adamski A, Chen X B, Li X. Carbon Nanotube-Supported Cu_3P as High-Efficiency and Low-Cost Cocatalysts for Exceptional Semiconductor-Free Photocatalytic H_2 Evolution. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, *7*(3):3243-3250
- [25] Shen R C, Xie J, Zhang H D, Zhang A P, Chen X B, Li X. Enhanced Solar Fuel H_2 Generation over g- C_3N_4 Nanosheet Photocatalysts by the Synergetic Effect of Noble Metal-Free Co_2P Cocatalyst and the Environmental Phosphorylation Strategy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*(1):816-826
- [26] Yan J C, Ren J, Ren L L, Jian J M, Yang Y, Yang S F, Ren T L. Development of a Portable Setup Using a Miniaturized and High Precision Colorimeter for the Estimation of Phosphate in Natural Water. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, *1058*:70-79
- [27] Muthuswamy E, Savithra G H L, Brock S L. Synthetic Levers Enabling Independent Control of Phase, Size, and Morphology in Nickel Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano*, **2011**, *5*(3):2402-2411
- [28] Xin X, Wang Y H, Han C, Cui Y H, Xu Y C, Tao Y, Zhang D E, Xu X Y. Porous Flower-like Ni_3P_4 for Non-enzymatic Electrochemical Detection of Glucose. *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, *240*:122202
- [29] Costa D C, Soldati A L, Pecchi G, Bengoa J F, Marchetti S G, Vetere V. Preparation and Characterization of a Supported System of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ Nanoparticles and Their Use as the Active Phase in Chemoselective Hydrogenation of Acetophenone. *Nanotechnology*, **2018**, *29*(21):215702
- [30] Pan Y, Liu Y R, Zhao J C, Yang K, Liang J L, Liu D D, Hu W H, Liu D P, Liu Y Q, Liu C G. Monodispersed Nickel Phosphide Nanocrystals with Different Phases: Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Properties for Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(4):1656-1665
- [31] Cecilia J A, Infantes-Molina A, Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A. A Novel Method for Preparing an Active Nickel Phosphide Catalyst for HDS of Dibenzothiophene. *J. Catal.*, **2009**, *263*(1):4-15
- [32] Liu X G, Li Z Y, Zhang B Q, Hu M C. Improvement of Hydrodeoxygenation Stability of Nickel Phosphide Based Catalysts by Silica Modification as Structural Promoter. *Fuel*, **2017**, *204*:144-151
- [33] Stern L A, Feng L G, Song F, Hu X L. Ni_2P as a Janus Catalyst for Water Splitting: The Oxygen Evolution Activity of Ni_2P Nanoparticles. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*(8):2347-2351
- [34] Huang Z P, Chen Z B, Chen Z Z, Lv C C, Meng H, Zhang C. Ni_{12}P_5 Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation via Electrolysis and Photoelectrolysis. *ACS Nano*, **2014**, *8*(8):8121-8129
- [35] Wan H Z, Li L, Chen Y, Gong J L, Duan M Q, Liu C, Zhang J, Wang H. One Pot Synthesis of Ni_{12}P_5 Hollow Nanocapsules as Efficient Electrode Materials for Oxygen Evolution Reactions and Supercapacitor Applications. *Electrochim. Acta*, **2017**, *229*:380-386
- [36] Feng X, Zhao Y H, Liu D K, Mo Y S, Liu Y B, Chen X B, Yan W J, Jin X, Chen B X, Duan X Z, Chen D, Yang C H. Towards High

- Activity of Hydrogen Production from Ammonia Borane over Efficient Non-noble Ni_3P_4 Catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, **43** (36):17112-17120
- [37] Kenney M J, Gong M, Li Y G, Wu J Z, Feng J, Lanza M, Dai H J. High - Performance Silicon Photoanodes Passivated with Ultrathin Nickel Films for Water Oxidation. *Science*, **2013**, **342**(6160):836-840
- [38] Lichterman M F, Carim A I, McDowell M T, Hu S, Gray H B, Brunswig B S, Lewis N S. Stabilization of n -Cadmium Telluride Photoanodes for Water Oxidation to $\text{O}_2(\text{g})$ in Aqueous Alkaline Electrolytes Using Amorphous TiO_2 Films Formed by Atomic - Layer Deposition. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, **7**(10):3334-3337
- [39] Sharifalhoseini Z, Entezari M H. Enhancement of the Corrosion Protection of Electroless Ni-P Coating by Deposition of Sonosynthesized ZnO Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **351**:1060-1068
- [40] Tian B, Gao W, Zhang X Q, Wu Y Q, Lu G X. Water Splitting over Core-Shell Structural Nanorod $\text{CdS@Cr}_2\text{O}_3$ Catalyst by Inhibition of H_2 - O_2 Recombination via Removing Nascent Formed Oxygen Using Perfluorodecalin. *Appl. Catal. B*, **2018**, **221**:618-625
- [41] Ning X F, Zhen W L, Wu Y Q, Lu G X. Inhibition of CdS Photocorrosion by Al_2O_3 Shell for Highly Stable Photocatalytic Overall Water Splitting Under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B*, **2018**, **226**:373-383
- [42] Ning X F, Li J, Yang B J, Zhen W L, Li Z, Tian B, Lu G X. Inhibition of Photocorrosion of CdS via Assembling with Thin Film TiO_2 and Removing Formed Oxygen by Artificial Gill for Visible Light Overall Water Splitting. *Appl. Catal. B*, **2017**, **212**:129-139
- [43] Zhang X Q, Lu G X, Wu Y Q, Dong J L, Wang C W. TiO_2 Protection Layer and Well - Matched Interfaces Enhance the Stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ for Visible Light Driven Water Splitting. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, **11**(16):5505-5517
- [44] Dong J L, Zhang X Q, Lu G X, Wang C W. Generation of Enhanced Stability of $\text{SnO}/\text{In}(\text{OH})_3/\text{InP}$ for Photocatalytic Water Splitting by SnO Protection Layer. *Front. Energy*, **2021**, **15**(3):710-720
- [45] Kim H, Lim J, Lee S, Kim H H, Lee C, Lee J, Choi W. Spontaneous Generation of H_2O_2 and Hydroxyl Radical through O_2 Reduction on Copper Phosphide under Ambient Aqueous Condition. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, **53**(5):2918-2925
- [46] Sharon M, Tamizhmani G, Levyclement C, Rioux J. Study of Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of Nickel Phosphide Semiconductors. *Solar Cells*, **1989**, **26**(4):303-312