

磷掺杂和 Ni-OH 共改性不锈钢的 析氢及全分解水性能研究

李玉平[†], 韦晶晶, 熊图治, Balogun Muhammad-Sadeeq[†]

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 高活性、低成本的高效双功能水分解电催化剂对实现可持续氢能源的有效转化和储存具有重要的意义。将不锈钢网进行盐酸腐蚀、浸泡、磷化得到一种一体化自支撑的双功能电催化剂。该催化剂在碱性介质中不论对析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)还是析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)均表现出优异的电催化性能, Tafel 斜率分别为 $87.41 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $90.1 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 析氢反应和析氧反应的电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时过电位分别为 165 mV 和 240 mV 。该催化剂可用作全分解水的双功能电极材料, 在 1.66 V 的电压下实现 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。

关键词: 双功能电催化剂; 不锈钢网; 析氢反应; 析氧反应; 全分解水

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Study on Hydrogen Evolution and Overall Water Splitting Performance of Phosphorus-doped and Ni-OH Co-modified Surface-etched Stainless Steel

LI Yuping[†], WEI Jingjing, XIONG Tuzhi, Balogun Muhammad-Sadeeq[†]

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: To rationally design the best bifunctional water decomposition electrocatalyst with low cost and high activity is significant for achieving efficient conversion and storage of sustainable energy. An improved self-supporting stainless steel mesh electrocatalyst is obtained by the steps of corrosion, immersion and phosphating. The electrochemically modified stainless steel electrocatalyst exhibited excellent electrocatalytic performance for both hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium, displaying Tafel slope of $87.41 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ and $90.1 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, respectively. At current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the electrochemically modified stainless steel mesh electrocatalyst exhibited low overpotential of 164 mV and 240 mV , allowing it to be used as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting with enhanced overall voltage of 1.66 V at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: bifunctional electrocatalyst; stainless steel mesh (SSM); hydrogen evolution reaction (HER); oxygen evolution reaction (OER); water splitting

氢能是可再生且高效的绿色能源^[1], 因为氢气燃烧热值是汽油的三倍、焦炭的四倍, 且燃烧产物是水

* 收稿日期: 2019-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21875292), National Natural Science Foundation of China(21875292)

作者简介: 李玉平(1962—), 男, 湖南嘉禾人, 湖南大学教授, 博士

[†] 通讯联系人, E-mail: liypli@hnu.edu.cn; balogun@hnu.edu.cn

蒸气^[2],故氢能是诸多新能源中最具开发潜力的环境友好型能源^[3-4]。氢气是清洁能源载体,电解水生产氢气是最有效和最具可持续发展潜力的策略之一。电解水涉及析氢反应和析氧反应^[5],需要极大的过电位才能较好地将水分解成氢气和氧气。采用高效电催化剂来降低水分解的过电位,加速水分解的电化学过程,高效率 and 低成本地产生氢气。贵金属基材料如铂、氧化钌、氧化钌^[6-7]等是目前最活跃的电催化剂,但资源稀缺、价格昂贵,限制了它们的广泛应用。因此,开发资源丰富、耐久性能优异的低成本和高活性的非贵金属双功能电催化材料成为了该领域的重要课题。

在各类电催化剂当中,过渡金属化合物^[8-10]具有优异的 HER 性能,但多是依赖于基体生长的纳米材料,这些纳米材料在电解水过程中较易脱落而影响其电催化性能^[11],这也是在大规模应用中需要解决的问题。这些电催化剂的总效率受其半导体性质和本质上低导电性的限制^[12]。尽管已经开发了各种基于过渡金属的 HER 电催化剂,但这些材料仍显示出较差的 OER 电催化性能^[13-14]。因此,制备基于过渡金属化合物的高效双功能电催化剂,仍是我们面临的挑战。不锈钢是一种铁含量 70% 以上的资源丰富、价格低廉的金属材料^[15],改进不锈钢可以使其具有良好的电催化性能。Balogun 等^[16]通过对不锈钢进行腐蚀、浸泡、氮化等改进手段制备了双功能电催化剂,在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时得到了较低的全分解水电压(为 1.74 V)。Tang 等^[17]、Chen 等^[18]及 Zhang 等^[19]也对不锈钢一体化自支撑材料开展了研究,通过酸腐蚀、表面氧化或表面形成氢氧化物层等方法有效提高 OER 性能。但不锈钢作为全分解水的电催化剂时,其 HER 性能表现较差,严重限制了全分解水的高效性。提高资源丰富、价格低廉且利于大规模应用的不锈钢材料基催化剂的 HER 性能,以实现高效电化学水分解是最值得期待的。

本文通过盐酸腐蚀、引入镍元、磷化等途径,制备了不锈钢基电催化剂,在不影响 OER 性能的情况下,显著提高 HER 性能,并进行了改性不锈钢的全分解水试验,全分解水电压为 1.66 V ,较之前 1.74 V 的全分解水电压降低约 100 mV 。镍元素有助于电催化性能的提升,为反应提供更多的活性位点,促进反应的进行^[20]。而磷化则使得所改进的不锈钢材料具有更高的 HER 活性^[21-25]。改性不锈钢分别在 HER(165 mV)和 OER(240 mV)的过电势下提供 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的

电流密度。此外,在使用其作为阴极和阳极电催化剂的双电极系统中,在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,全水分解需要 1.66 V 的电压。该研究有望为未来开发可再生能源技术的低成本和高性能双功能水分解电催化剂提供一种较为经济实用的途径。

1 实验部分

1.1 化学试剂

$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); NaNO_3 (99%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); AISI-304 ($13\ \mu\text{m}$, 佛山市广美不锈钢有限公司); HCl (36%~38%, 国药集团化学试剂有限公司); $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99%, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 超纯水 ($>18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 实验过程

首先,将空白不锈钢网 (Stainless Steel Mesh, SSM) 分别用丙酮、乙醇和超纯水进行超声波清洗;其次用 3 mL 的 HCl 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀空白不锈钢网 25 min ,取出腐蚀好的不锈钢网 (Etched Stainless Steel Mesh, ESSM) 放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱进行烘干;接着,加热 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 溶液,待溶液再次沸腾将上述干燥好的腐蚀不锈钢网 ($2\times 3\text{ cm}^2$) 浸入溶液中, 120 s 后取出置于烘箱中干燥,得到浸泡后的样品 (ESSM/Ni-OH);最后,称量 300 mg 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 将其与经过上述处理的样品分别放在管式炉的上温区和中温区,在流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 氮气气氛下,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 $400\text{ }^\circ\text{C}$,保温 1 h ,自然降温得到磷化处理后的不锈钢样品 (ESSM/Ni-OH/P),样品制备工艺如图 1(a) 所示。

1.3 表征

用 D8 ADVANCE X 射线衍射 (XRD) 分析了样品物相,用 Quanta 400F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品的形貌。还用能谱 (EDX) 分析 ESSM/Ni-OH/P 样品的化学组成。

在 CHI 760E 电化学分析仪上用标准的三电极系统进行电化学测量 (CH 仪器, Inc., 上海), 磷化后的不锈钢网 (ESSM/Ni-OH/P, $1\times 1\text{ cm}^2$) 作为工作电极,在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂丝作为对电极。使用线性扫描伏安法以 $2\text{ mV}/\text{s}$ 的扫描速率获得极化曲线 (LSV)。使用恒电位极化 ($i-t$) 进行稳定性测试。电化学阻抗谱 (EIS) 在 $0.1\sim 1\text{ MHz}$ 下进行,振幅为 5 mV 。

2 结果与讨论

用 XRD 研究了样品 SSM、ESSM、ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P 的物相组成(图 1(b)). 从图中可以看出:样品 SSM 和 ESSM 的峰值并无太大变化,即仅用盐酸腐蚀不锈钢,样品的物相组成并没有发生显著变化,XRD 图谱上的 3 个主峰为不锈钢奥氏体相(PDF#38-0715). 而 ESSM/Ni-OH 的 XRD 谱图出现了新峰,说明在盐酸腐蚀后的样品经 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 溶液浸泡 120 s 可形成镍的氢氧化物(Ni-OH)(PDF#06-0141),磷化之后的样品(ESSM/Ni-OH/P)的谱图与磷化之前的峰值一样,物相组成相同,似乎磷化过程对物相没有什么影响,这

可能是磷化产物没有独立的晶相,以不定形态的形式出现. ESSM/Ni-OH/P 样品的 EDX 能谱图(图 1(e))在 2 keV 附近出现磷的波峰,磷的质量分数达 8.6%. 在环境扫描电镜下观察 SSM、ESSM、ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P 这 4 个样品的微观形貌. SSM 这个没有经过处理的样品,表面光滑,而腐蚀处理过的样品则较为粗糙,都存在着因为刻蚀而形成的凹凸不平的表面(图 1(d),与 SSM 形成鲜明对比(图 1(c)). ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P 与 ESSM 形貌类似,只是表面刻蚀程度更深,纹理更明显. 另外,图 1(c)(d)(f)(g) 在 500 倍放大倍数下扫描的样品形貌显示不锈钢网的网状结构. 这一粗糙的表面结构对其电催化性能可能起到促进作用.

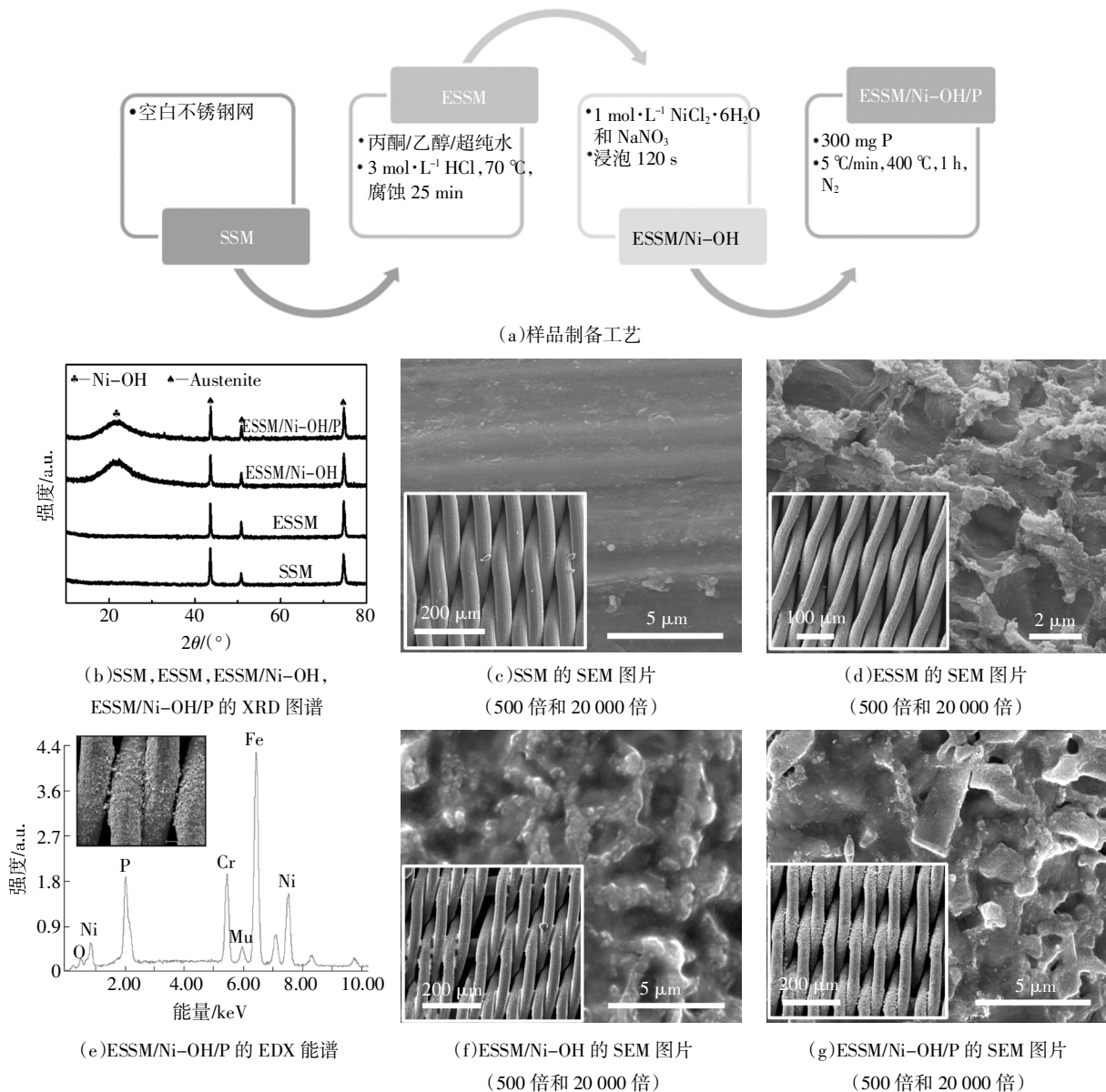


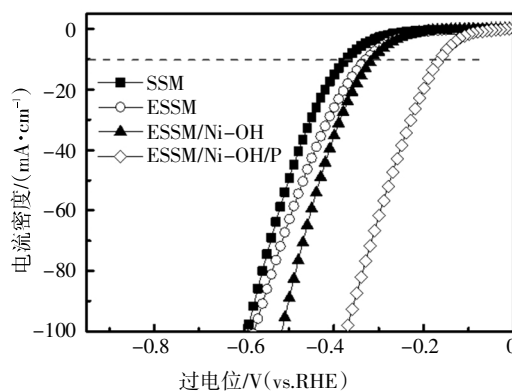
图 1 XRD 和 SEM 表征图

Fig.1 XRD and SEM characterization

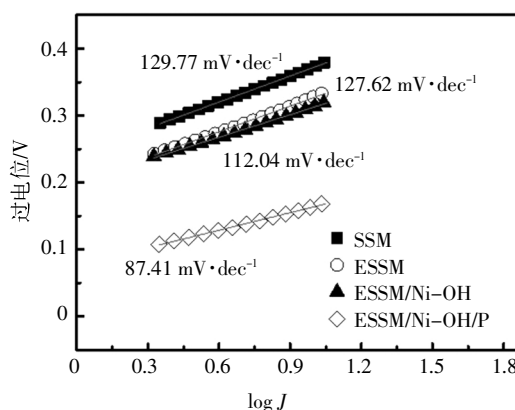
使用三电极系统在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解质中测试了 SSM、ESSM、ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P、ESSM/P、ESSM/P/Ni-OH 的 HER 性能. 其中 SSM、ESSM、ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P 的 HER 极化曲线(LSV)如图 2(a)所示,SSM 电催化活性较差,相对 RHE, 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位为 373 mV(以下 LSV 均相对于 RHE 而言). ESSM 性能有较明显的改善, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位达到 328 mV, 这可能是盐酸腐蚀后形成粗糙的立体表面利于活性位点更多地暴露,从而增大了 HER 催化活性. ESSM/Ni-OH 比 ESSM 略好,说明 ESSM 样品浸泡 Ni 的盐溶液后生成的 Ni-OH 对 HER 性能有一定的提升. 将 ESSM/Ni-OH 在氮气气氛下,温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 1 h 条件下磷化处理,获得的 ESSM/Ni-OH/P 的 HER 性能有了一个显著的提升,相比 ESSM/Ni-OH 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位(314 mV)提升了 149 mV. 它仅需要 165 mV、201 mV 和 373 mV 的过电位分别获得 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度驱动 HER. 其 HER 性能显著提升的原因很可能是磷掺杂和 Ni-OH 的协同作用,P 元素可以从金属原子中吸收电子,使 Ni-OH 中的 Ni 原子发生了变化,同时带负电的 P 可在 HER 中的捕获氢离子,在 P 和 Ni 的共同作用下,HER 催化活性得到提升^[8]. 通过这些电极的 Tafel 图评估 HER 动力学(图 2(b)),对于 SSM、ESSM、ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P, Tafel 斜率分别为 $129.77 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $127.62 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、 $112.04 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $87.41 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. 说明 Volmer-Heyrovsky 机制在 HER 中占主导地位,而化学解吸($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$)是限速步骤^[8]. ESSM/Ni-OH/P 的 Tafel 斜率明显低于其他 3 个样品,具有较好的 Tafel 动力学性能,其 HER 性能更优异.

图 2(c) 是 ESSM、ESSM/P、ESSM/P/Ni-OH 和 ESSM/Ni-OH/P 的析氢反应的线性扫描伏安特曲线(LSV)对比,ESSM/Ni-OH/P < ESSM/P/Ni-OH < ESSM/P < ESSM, ESSM/P 比 ESSM 的催化性能略好,说明磷化确实对腐蚀不锈钢的 HER 性能起到提升作用. ESSM/P 浸泡在 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 溶液后得到的样品 ESSM/P/Ni-OH, 其性能比单纯磷化(ESSM/P)有所提升,但不明显,尤其在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的过电位基本一致,为 295 mV,这很可能是磷掺杂的腐蚀

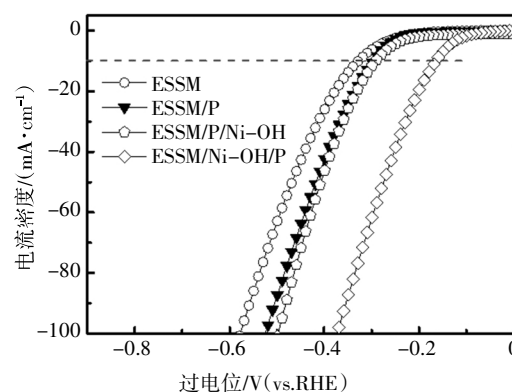
不锈钢(ESSM/P)浸泡 Ni 盐溶液只在表面形成 Ni-OH 层,P 没有发挥活化 Ni-OH 的作用,故 HER 催化活性未得到明显提升. 先浸泡 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 溶液再磷化的 ESSM/Ni-OH/P 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的过电位(165 mV)明显低于 ESSM/P/Ni-OH,说明磷掺杂和 Ni-OH 的协同作用极大促进了 HER 性能的提升.



(a) SSM, ESSM, ESSM/Ni-OH, ESSM/Ni-OH/P 的 LSV



(b) 析氢反应的 Tafel 斜率曲线



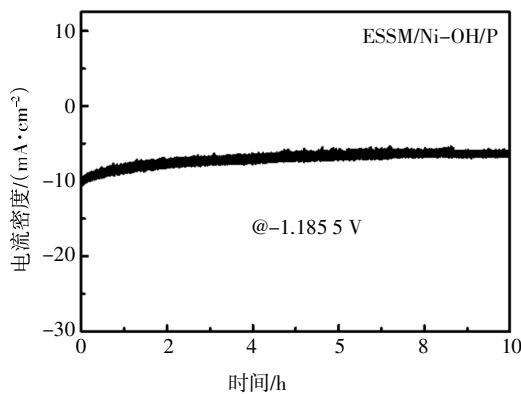
(c) ESSM, ESSM/P, ESSM/P/Ni-OH 和 ESSM/Ni-OH/P 的 LSV

图 2 几种不同处理方式的不锈钢网的 HER 电催化性能比较

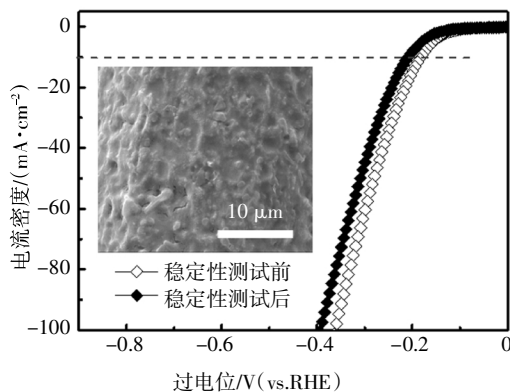
Fig.2 Comparison of HER electrocatalytic performance of stainless steel mesh with different treatment methods

电催化的稳定性是 HER 电催化剂的另一个关键指标. 以恒定电位 -1.1855 V , 转速 $900 \text{ r}/\text{min}$ 评价

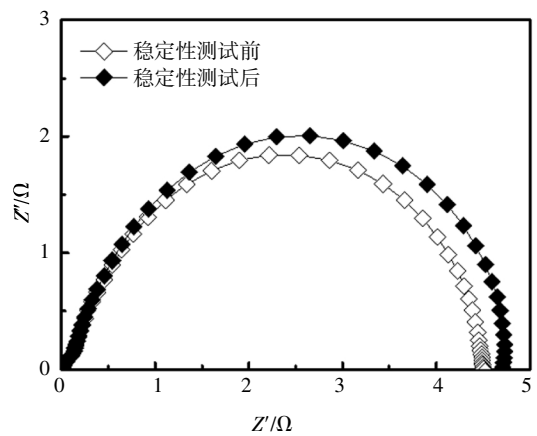
了 ESSM/Ni-OH/P 样品 10 h 的稳定性(图 3(a)),经 10 h 的稳定性测试后 ESSM/Ni-OH/P 的性能保持在原先的 60%左右,稳定性有所下降. 对比稳定性测试前的 LSV(图 3(b)),稳定性测试后的 HER 催化活性略微降低,可能是该样品在稳定性测试中,表面的活性位点随着活性物质的减少而减少,导致催化活性变弱. 稳定性测试前后 ESSM/Ni-OH/P 的阻抗性能如图 3(c)所示,阻抗图谱呈半圆形,通常与电荷转移电阻(R_{ct})有关,电化学阻抗越小说明材料的电子转移速度越快,越有利于催化性能的提升. 图中稳定性测试后半圆曲线的半径略有增大,说明稳定性测试后的阻抗动力学性能有所减弱. 观察 ESSM/Ni-OH/P 稳定性试验后 (ESSM/Ni-OH/P-i-t) 的形貌(图 3(b)),与稳定性试验前 ESSM/Ni-OH/P 的 SEM(图 1(g))对比,发现样品表面的结构发生了变化,可能是生长在不锈钢表面活性物质减少的缘故. 结合稳定性测试前后的 XRD 图谱(图 3(d)),发现图中 Ni-OH 峰的位置发生了偏移且强度减弱,说明 Ni-OH 的含量在稳定测试后减少了. 所以 ESSM/Ni-OH/P 在 HER 中的稳定性降低可能与 Ni 基活性物质含量减少相关. 虽然该样品的稳定性有一定的下降,但其在碱性条件下的 HER 催化活性还是值得期待的.



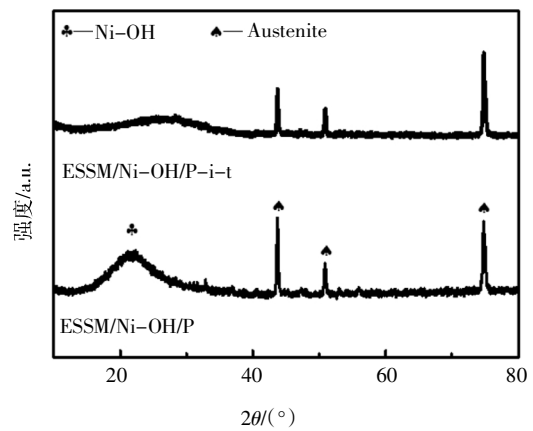
(a)在-1.185 V 的恒定电位下的 HER 稳定性曲线



(b)HER 稳定性测试前后 LSV 对比图及稳定性测试后的 SEM 图(10000 倍)



(c)稳定性测试前后的阻抗曲线



(d)HER 稳定性测试前后的 XRD

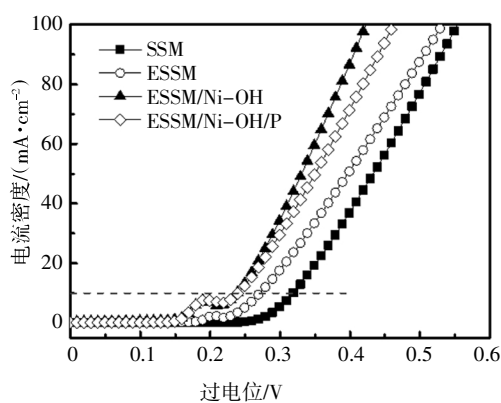
图 3 ESSM/Ni-OH/P 样品的 HER 稳定性

Fig.3 HER stability performance of sample ESSM/Ni-OH/P

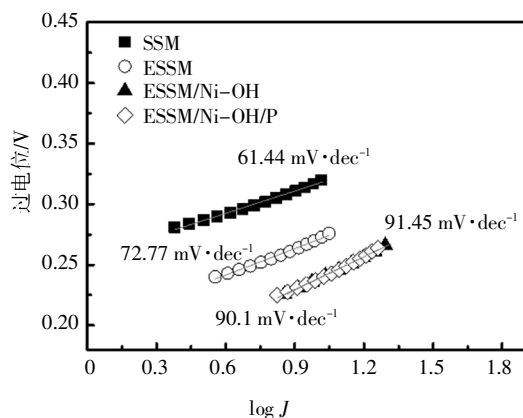
OER 过程涉及 4 个连续的质子耦合电子转移反应,被认为是电化学水分解反应速率的主要瓶颈. 在 1.0 mL KOH 中,进一步研究了 ESSM/Ni-OH/P 的电催化 OER 性能. 在极化曲线(LSV)中(图 4(a)),SSM 的 OER 电化学活性较差,10 mA·cm⁻² 的过电位为 319 mV,ESSM、ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P 的过电位分别为 272 mV、239 mV、240 mV,相比 SSM 性能均有提升. ESSM/Ni-OH 较 ESSM 提升了 32 mV,可能是利于 OER 催化性能的 Ni-OH 起到了促进作用^[26]. 而 P 掺杂可能会改变 Ni-OH 的结构,影响了对 OER 的促进作用,这也是 ESSM/Ni-OH/P 比 ESSM/Ni-OH 的 OER 性能略差的原因. 但 10 mA·cm⁻² 的过电位基本一样,即磷化后对 OER 性能影响不大,但 HER 性能却显著提升. 如图 4(b)所示,ESSM/Ni-OH、ESSM/Ni-OH/P 的 Tafel 斜率相差不大,均为 90 mV·dec⁻¹ 左右,说明磷化前和磷化后的 Tafel 动力学性能相似. 图 4(c)为 ESSM/Ni-OH/P 通过 10 h 的稳

定性试验的曲线图,稳定性试验后仍保持 80% 的 OER 性能. 同时还对比了稳定性试验前后的 OER 的 LSV(图 4(d)), 40 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 前的 LSV 基本重叠, 说明稳定性试验后, ESSM/Ni-OH/P 仍保持较好的 OER 电催化性能. 还表征了稳定性试验后 ESSM/Ni-OH/P 的形貌(图 4(d)), 其表面粗糙, 边缘处出现龟裂的纹路, 这可能是由于 OER 在高电位下的恶劣环境造成的.

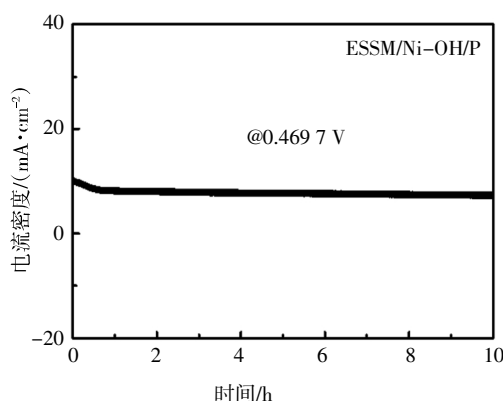
由此可知: ESSM/Ni-OH/P 是 HER 和 OER 的高效双功能电催化剂. 进一步用其作为阳极和阴极来组装 ESSM/Ni-OH/P/ESSM/Ni-OH/P 电解槽(简写成



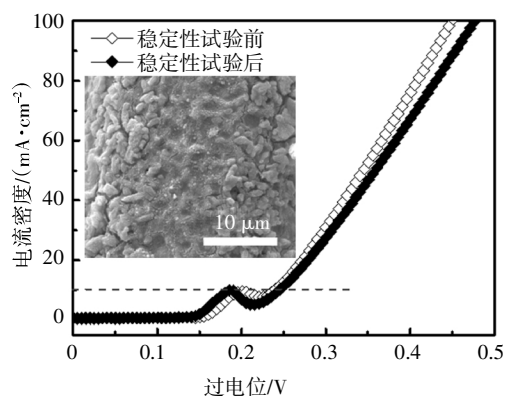
(a) SSM, ESSM, ESSM/Ni-OH, ESSM/Ni-OH/P 的 LSV



(b) 析氧反应的 Tafel 斜率曲线



(c) 在 0.4697 V 的过电位下的稳定性曲线

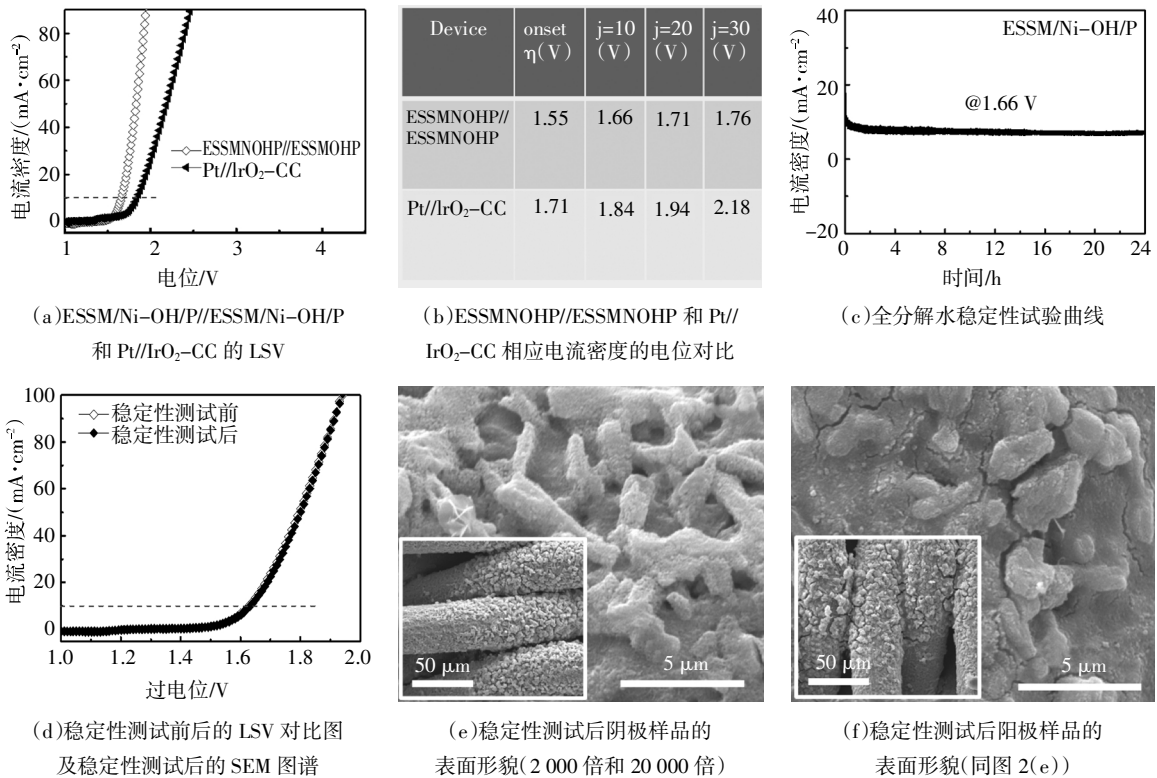


(d) OER 稳定性试验前后的 LSV 及稳定性试验后的 SEM 图(10 000 倍)

图 4 几种不同处理方式的不锈钢网的 OER 电催化性能比较

Fig.4 Comparison of OER electrocatalytic performance of stainless steel mesh with different treatment methods

ESSMNOHP/ESSMNOHP). 图 5(a)所示为该电解槽全分解水的 LSV, 施加 1.66 V 的电压可提供 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度. 该值小于基于 Pt/IrO₂-CC 的电解槽获得的值(1.84 V). 二者在起始电位, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电位对比(图 5(b)), 说明 ESSM/Ni-OH/P 电极全分解水性能明显比铂碳电极好. 我们以 1.66 V 的恒定电位, 转速为 900 r/min 对其进行 24 h 的稳定性测试(图 5(c)), 稳定性也有所下降, 说明稳定性测试后, 相关活性物质的减少在一定程度上影响了该样品的催化活性. 对比稳定性测试前后的 LSV(图 5(d)), 它们基本重合, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的全分解水电压均为 1.66 V, 说明稳定性测试前后全分解水催化活性的变化较小. 图 5(e)和 5(f)分别显示 ESSM/Ni-OH/P 作为阴极和阳极电极材料在全分解水稳定性测试后的 SEM 图. 二者比较, ESSM/Ni-OH/P 作为阴极电极时(图 5(e)), 表面出现细长的条状; 而作为阳极电极时, 表面是较为圆润的颗粒状伴随着延伸的龟裂纹, 稍异于前者, 这可能是 ESSM/Ni-OH/P 在 OER 和 HER 中反应不同造成的. ESSM/Ni-OH/P 组装全分解水试验结果表明: 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 需 1.66 V 电压, 比铂碳电极的 1.84 V 降低近 200 mV. 另外, 与最近不锈钢基材料作为双功能电催化剂用于全分解水的性能相比(表 1), 发现其在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的催化性能优于 SS/SS、NESSP/NESS, SS scrubber/SS scrubber, 与 SSFS/SSFS 相差不多, 这对电解水制氢来说提供了一种新的途径, 其方法简单, 操作方便, 同时不锈钢价格适中, 有推广应用的潜力.



(a)ESSM/Ni-OH/P/ESSM/Ni-OH/P 和 Pt/IrO₂-CC 的 LSV

(b)ESSMNOHP/ESSMNOHP 和 Pt//IrO₂-CC 相应电流密度的电位对比

(c)全分解水稳定性试验曲线

(d)稳定性测试前后的 LSV 对比图及稳定性测试后的 SEM 图谱

(e)稳定性测试后阴极样品的表面形貌(2 000 倍和 20 000 倍)

(f)稳定性测试后阳极样品的表面形貌(同图 2(e))

图 5 全分解水装置的电催化性能

Fig.5 Electrochemical performance of overall water splitting device

表 1 几种不同全分解水装置的性能比较

Tab.1 The comparison of performance among several overall water splitting devices

装置	起始电位/V	10 mA·cm ⁻² 处的过电位/V	文献
ESSMNOHP/ESSMNOHP	1.55	1.66	本文
SS/SS	1.82	1.96	[16]
NESSP/NESS	1.60	1.74	[16]
SS scrubber/SS scrubber	—	1.98	[27]
SSFS/SSFS	1.55	1.64	[28]

3 结论

通过对不锈钢进行盐酸腐蚀、浸泡、磷化处理,获得了 HER 和 OER 性能都能显著提升的 ESSM/Ni-OH/P 双功能电催化剂,并用其组装了全分解水电解槽,在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时获得了较低的驱动电位(1.66 V)。

1)不锈钢经盐酸腐蚀形成粗糙的刻蚀表面,增大了比表面积,提供了更多的活性位点,同时三维立体的表面加速氢气和氧气的释放,推动反应的进行。

2)浸泡 NiCl₂·6H₂O 和 NaNO₃ 溶液,引入镍元素,形成镍的氢氧化物层,利于电催化性能的提升。

3)通过磷化,得到磷掺杂的不锈钢,显著提升了不锈钢的 HER 性能,10 mA·cm⁻² 时为 165 mV。

相比贵金属基材料,不锈钢成本低廉、来源丰富、性能优良,是具有很大发展潜力的电催化剂,同时也可作为一体化自支撑材料。本文研制的 ESSM/Ni-OH/P 双功能电催化剂,未来有望应用于大规模制氢过程中。

参考文献

[1] CALLEJAS J F, READ C G, ROSKE C W, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of metal phosphide catalysts for the hydrogen-evolution reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (17): 6017-6044.

[2] MORALES-GUIO C G, STERN L A, HU X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(18): 6555-6569.

[3] LI A, YU Z, RUI W, *et al.* Activation of defective nickel molybdate nanowires for enhanced alkaline electrochemical hydrogen evolution [J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 16539-16546.

[4] XI W, YAN G, TAN H, *et al.* Superaerophobic P-doped Ni(OH)₂/NiMoO₄ hierarchical nanosheet arrays grown on Ni foam for

- electrocatalytic overall water splitting [J]. Dalton Transactions, 2018, 47: 8787—8793.
- [5] AN L, FENG J, ZHANG Y, *et al.* Epitaxial heterogeneous interfaces on N—NiMoO₄/NiS₂ Nanowires/Nanosheets to boost hydrogen and oxygen production for overall water splitting [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(1): 1805298.
- [6] JIAO Y, ZHENG Y, JARONIEC M, *et al.* ChemInform abstract: design of electrocatalysts for oxygen— and hydrogen—involving energy conversion reactions [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(8): 2060—2086.
- [7] LI F, HANG G F, NOH H J, *et al.* Mechanochemically assisted synthesis of a Ru catalyst for hydrogen evolution with performance superior to Pt in both acidic and alkaline media [J]. Advanced Materials, 2018, 30(44): 1803676.
- [8] SHI Y, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(6): 1529—1541.
- [9] YAN Y, XIA B Y, XU Z, *et al.* Recent development of molybdenum sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(6): 1693—1705.
- [10] WANG J, XU F, JIN H, *et al.* Non—noble metal—based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications [J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1605838.
- [11] ZOU X, ZHANG Y. Noble metal—free hydrogen evolution catalysts for water splitting [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5148—5180.
- [12] ZHANG Z, MA X, TANG J. Porous NiMoO₄—x/MoO₂ hybrids as highly effective electrocatalysts for the water splitting reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 12361—12369.
- [13] ZHOU Y, SILVA J L, WOODS J M, *et al.* Revealing the contribution of individual factors to hydrogen evolution reaction catalytic activity [J]. Advanced Materials, 2018, 30(18): 1706076.
- [14] ABGHOUY Y, SKULASON E. Hydrogen evolution reaction with transition metal nitrides as cathode material [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(43): 24036—24045.
- [15] SHEN J, WANG M, ZHAO L, *et al.* A self—supported stainless steel nanocone array coated with a layer of Ni—Fe Oxides/(Oxy) hydroxides as highly active and robust electrode for water oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(10): 8786—8796.
- [16] BALOGUN M S, QIU W, HUANG Y, *et al.* Cost—effective alkaline water electrolysis based on nitrogen— and phosphorus—doped self—supportive electrocatalysts [J]. Advanced Materials, 2017, 29(34): 1702095.
- [17] TANG D, MABAYOJE O, LAI Y, *et al.* In situ growth of Fe (Ni) OOH catalyst on stainless steel for water oxidation [J]. Chemistry Select, 2017, 2(7): 2230—2234.
- [18] CHEN J S, REN J, SHALOM M, *et al.* Stainless steel mesh—supported NiS nanosheet array as highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8): 5509—5516.
- [19] ZHANG D, KONG X, JIANG M, *et al.* NiOOH—decorated α -FeOOH nanosheet array on stainless steel for applications in oxygen evolution reaction and supercapacitor [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 4420—4428.
- [20] VIJ V, SULTAN S, HARZANDI A M, *et al.* Nickel—based electrocatalysts for energy related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions [J]. ACS Catalysis, 2017, 7: 7196—7225.
- [21] ZHANG L, WANG X Y, ZHENG X Q, *et al.* Oxygen—incorporated NiMoP₂ nanowire arrays for enhanced hydrogen evolution activity in alkaline solution [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1: 5482—5489.
- [22] LIU T, LI A, WANG C B, *et al.* Interfacial electron transfer of Ni₂P—NiP₂ polymorphs inducing enhanced electrochemical properties [J]. Advance Materials, 2018, 30: 1803590.
- [23] WANG X D, CHEN H Y, XU Y F, *et al.* Self—supported NiMoP₂ nanowires on carbon cloth as an efficient and durable electrocatalyst for overall water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 7191—7199.
- [24] POPCZUN E J, MCKONE J R, READ C G, *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9267—9270.
- [25] WANG Q, ZHAO H Y, L F M, *et al.* Mo—doped Ni₂P hollow nanostructures: highly efficient and durable bifunctional electrocatalysts for alkaline water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 7636—7643.
- [26] ZHONG D Z, ZHANG L, LI C C, *et al.* Nanostructured NiFe (Oxy) hydroxide with easily oxidized Ni towards efficient oxygen evolution reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 16810—16817.
- [27] ANANTHARAJ S, CHATTERJEE S, SWAATHINI K C, *et al.* Stainless steel scrubber: a cost efficient catalytic electrode for full water splitting in alkaline medium [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 2498—2509.
- [28] LIU X, YOU B, SUN Y J. Facile surface modification of ubiquitous stainless steel led to competent electrocatalysts for overall water splitting [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 4778—4784.