

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2021.03.001

Ni-Mo₂N/NF 的制备及其电催化析氢活性

刘雪华, 陈浙宇, 黄锴晖, 蔡昇辉

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用简单、高效的方法, 成功制备了应用于碱性介质电催化制氢的 Ni-Mo_xN_y/NF 电极, 对其进行 XRD、SEM、TEM 和 XPS 表征, 并系统研究了该电极的电催化析氢性能。结果表明: 产物的相组成为单质 Ni、Mo₂N 及 Mo₅N₆。控制工艺条件, 可制备出性能最佳的相结构为 Ni-Mo₂N、Mo₅N₆ 的含量增加不能提高产物的性能; 性能最佳试样的显微形貌呈现纳米棒状, Ni(111) 与 Mo₂N(200) 构成的异质结构界面赋予材料优异的电催化析氢性能, 在碱性电解质中, 10 mA/cm² 下析氢过电位达 21 mV, 接近 20% Pt/C 电极 (18 mV), Tafel 斜率为 39.9 mV/dec。电极的优异性能既来源于高电催化活性面积, 也来源于其高本征活性, 跻身当前性能最佳的非贵金属催化材料, 为非贵金属碱性析氢电催化材料的研发提供了新思路。

关键词: Ni-Mo_xN_y/NF 电极; 电催化析氢; 构效关系

中图分类号: TQ116.21; TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-4348(2021)03-0205-06

Preparation of Ni-Mo₂N/NF electrode and its performance in electro-catalytic hydrogen evolution

LIU Xuehua, CHEN Xiyu, HUANG Kaihui, CAI Shenghui

(School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The Ni-Mo_xN_y/NF nano composite electrodes applied in electro-catalytic hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline electrolyte were prepared by a simple and efficient process. The structures of the Ni-Mo_xN_y/NF electrodes were characterized by XRD, SEM, TEM and XPS methods, and the electro-catalytic HER activities of the electrodes were tested systematically. Results show that the crystal structure of the product was composed of Ni, Mo₂N and Mo₅N₆, and the best phase composition is Ni and Mo₂N, which showed the best electro-catalytic HER activity among all samples. The Ni and Mo₂N could be acquired by controlling the temperature and duration during the thermo nitridation process, meanwhile the content increase of Mo₅N₆ could not increase the performance of the electrodes. The Ni-Mo₂N/NF sample has the morphology of nanorods. The heterostructure interface between Ni (111) crystal and the Mo₂N (200) gives the material excellent properties in HER. The Ni-Mo₂N/NF reaches an overpotential of 20 mV at 10 mA/cm², approximating 20% Pt/C electrode (18 mV), with a small tafel slope of 39.9 mV/dec in alkaline electrolytes. The excellent performance of the electrodes comes from both the abundant electrochemical activity area and its high intrinsic activity, making it one of the best non-precious metal catalytic materials. It provides a new idea for the research and development of non-precious metal alkaline hydrogen evolution electrocatalytic materials.

Keywords: Ni-Mo_xN_y/NF electrodes; electro-catalytic hydrogen evolution reaction; structure-performance relationship

收稿日期: 2021-03-15
基金项目: 大学生创新创业训练项目 (202010388011); 福建工程学院科研启动基金项目 (GY-Z16006Z)
第一作者简介: 刘雪华 (1975—), 女, 湖北武汉人, 副教授, 博士, 研究方向: 非贵金属电催化析氢材料及其第一性原理计算。

非贵金属析氢电催化材料,是电解水制氢领域的核心研究内容^[1]。近年来,国内外学者研究了众多非贵金属析氢反应电催化剂,取得不少研究成果。采用插层、合金化、制备核壳结构等手段提高材料的本征活性^[1],其中包括过渡金属 Ni、Mo、Fe 及 Co 等的硫化物^[2-3]、硒化物^[4]、磷化物^[5]、碳化物^[6]、氮化物^[7],及碳纳米材料复合催化剂^[8],但这些材料析氢过电位始终无法达到 Pt 电极的标准,能耗仍然较高且稳定性欠佳。最近, Ni 基异质结构电极优异的电催化析氢性能引起国内外学者的高度关注,人们发现将 Ni 和其他化合物复合,构成 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}$ ^[9], $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{C}$ ^[10], $\text{Li}_x\text{NiO}/\text{Ni}$ ^[11] 以及 Ni/MoO_2 ^[12] 异质结构催化剂后,体现出显著改善的碱性介质 HER 电催化性能,几与市售 Pt/C 电极媲美。

根据上述研究思路,本文采用水热法制备前驱体 NiMoO_4 后,将之以恰当的氮化工艺还原,在泡沫镍基体(NF)上制得含有单质 Ni 和氮化物的氮化钼酸镍 ($\text{Ni-Mo}_x\text{N}_y/\text{NF}$) 复合催化电极,详细研究了不同制备条件下所获试样的相结构对制备电极催化析氢性能的影响规律,建立了结构与性能之间的构效关系,为碱性电解水制氢的非贵金属催化材料研发,提供新思路。

1 实验

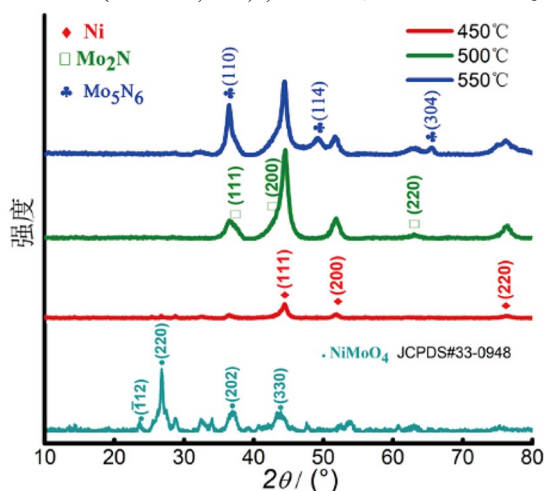
采用水热法制备前驱体:在 100 mL 的反应釜中加入一定配比、且搅拌均匀的钼酸钠和硝酸镍水溶液,将经过碱洗去油和酸洗活化、预处理好的泡沫镍(NF)在马弗炉中 150 °C 加热 6 h,即可得到 NiMoO_4/NF ,将所得 NiMoO_4/NF 以大量去离子水冲洗多次,烘干,之后放入管式炉中,抽真空后通入一定比例的 N_2 和 NH_3 混合气体,并在 450、500 和 550 °C 下分别加热,保温时间为 1、1.5 和 2 h,即可还原制得 $\text{Ni-Mo}_x\text{N}_y/\text{NF}$ 复合催化电极。

产物的相结构采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪表征,扫描速度 1 °/min。显微组织表征采用扫描电子显微镜(TM4000Plus II)和高分辨透射电子显微镜(JEM-2100F),元素价态采用 XPS(ESCALAB250Xi)方法表征。电化学性能采用三电极测试体系在 Autolab 电化学工作站上进行,工作电极为本文所制备,参比电极为饱和氧化汞,对电极为 20 mm×20 mm×2 mm 的石墨片。测试在 1 mol/L 的 KOH 水溶液中进行。

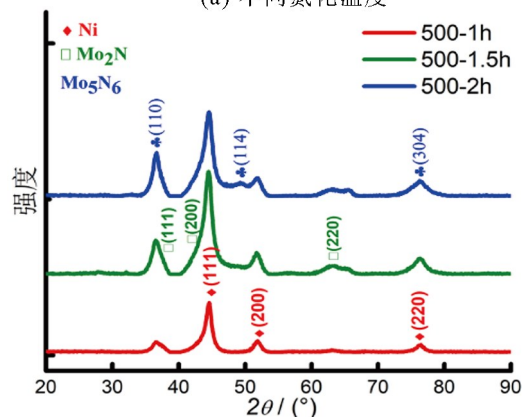
2 结果与讨论

2.1 相结构表征和研究

用从 $\text{Ni-Mo}_x\text{N}_y/\text{NF}$ 上剥离的粉末测试,不同氮化温度下的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。从图 1(a) 可知,预处理后的 NiMoO_4 (JCPDS:33-0948) 衍射图谱,经热氮化后物相发生显著变化。3 个处理温度中,450 °C 时开始出现单质 Ni 的衍射峰,至 500 °C 时单质 Ni 峰(JCPDS:04-0850) 最强,同时出现 Mo_2N (JCPDS:25-1366) 的特征峰,至 550 °C,出现显著的 Mo_5N_6 衍射峰,说明随着氮化温度的升高,还原气氛下析出单质 Ni 和 Mo_2N ,高温下形成 Mo_5N_6 (JCPDS:51-1326)。据文献^[13-14] 报道,单质 Ni 和 Mo_2N 均为具有高析氢活性的催化材料, Mo_5N_6 ^[15] 也有较好的析氢活性,但性能测试结果表明,单质 Ni 和 Mo_2N 组成两相的催化材料(500 °C, 1 h),具有最佳的析氢活性。



(a) 不同氮化温度



(b) 不同氮化时间

图 1 $\text{Ni-Mo}_x\text{N}_y/\text{NF}$ 电极的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Ni-Mo}_x\text{N}_y/\text{NF}$ electrodes

500 ℃ 下不同氮化时间的 XRD 图谱如图 1 (b) 所示,其中氮化时间为 1.5 h 的试样同样具有最强的 Ni 衍射峰,其 HER 催化活性最佳。另外,随着氮化时间延长至 2 h 后,Mo₅N₆相含量显著增加,致使材料催化活性降低。据此,最佳性能的相结构为 Ni-Mo₂N(500 ℃,1.5 h)。

2.2 显微组织构表征

在试样制备过程中,通过水热法可获得 NF 上直接原位生长的纳米棒状 NiMoO₄前驱体,如图 2(a) 所示,肉眼可观察到 NF 上淡绿色的膜层。经热氮化处理后的试样表面呈现墨黑色,其中 500 ℃、1.5 h 所制备试样的 SEM 像如图 2(b) 所示。前驱体和产物二者的形貌大体相似,均为纳米棒形貌,棒之间有一定空隙,为反应过程中氢气的析出留有通道。另外,图 2(b) 与图 2(a) 拍摄条件完全相同,但前者成像清晰度显著增加,说明其导电性更佳,这有利于材料在 HER 中的电荷传递,提高催化活性。

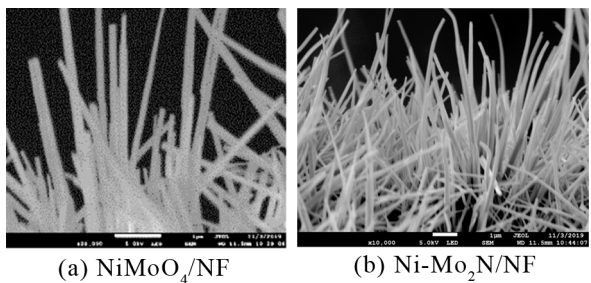


图 2 产物的 SEM 像

Fig.2 SEM images of the product

将所制备性能最佳的试样进行透射电子显微镜下观察,结果如图 3 所示。由图 3(a) 和 (c) 可知,纳米棒形态均匀,Mo 和 Ni 的分布也均匀。高分辨像(图 3(b)) 中可观察到清晰的异质结构界面,高分辨下的衍射图谱 SAED(图 3(d)) 显示有 Ni(111) 和 Mo₂N(200) 共存,结合图 1 中的 XRD 测试结果,可知该界面由单质 Ni(111) 面和 Mo₂N(200) 面匹配组成。

通过 XPS 测试,表征最佳试样的原子价态,并确认元素的存在形式,结果如图 4。由图 4(b) 可知,Ni 的单质价态峰显著,其余为 Ni²⁺ 态存在,源自于单质 Ni 在测试中被氧化;Mo 的峰分为 3 组,一组为 6 价,来自于部分未被还原的 NiMoO₄;一组为 4 价;还有一组是与 N 形成化合物的价态。图 4(d) 是 N 的谱峰,除了最右侧与 Mo 的 3p 峰有所重叠外,位于 397 eV 的谱峰是典型的 N-

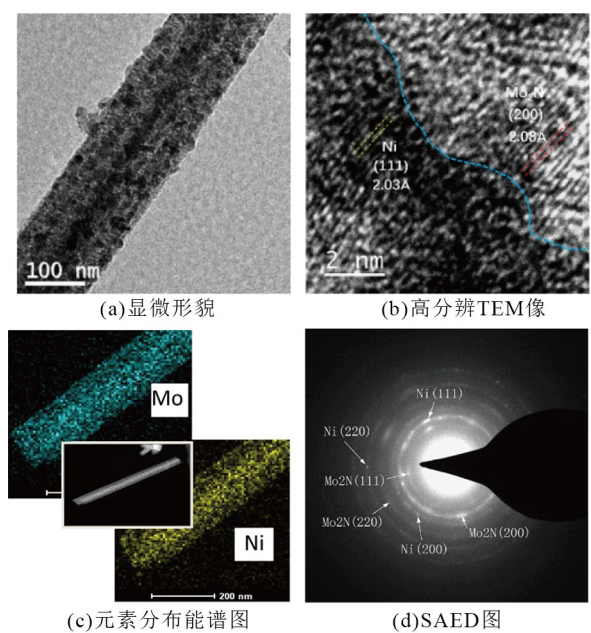


图 3 Ni-Mo₂N/NF 的 TEM 像

Fig.3 TEM images of Ni-Mo₂N/NF

Mo 化合物的谱峰,并考虑图 4(c),可证实 N-Mo 键的存在,图中仅标识起主要作用的 Mo₂N,忽略 Mo₅N₆ 的影响。另外,图 4(d) 中 399 eV 附近则是 N 与 NH₃ 分解后产物进行化合作用所产生,预示着产物中的 N 对 H 有较强的吸附作用,将对 HER 反应中的氢吸、脱附环节产生影响。由上述结果,性能最佳的试样主要相组成物为金属 Ni 和 Mo₂N 相,与前述 XRD 分析结果一致,说明材料具有优异 HER 催化性能的根源,来自于 Ni-Mo₂N 异质结构界面的协同效应。

2.3 电化学性能测试

对不同氮化温度下制备的试样进行电化学测试,所获数据如图 5 所示(文中所有电势均为相对氢标电极的电势)。从图 5 可看出,500 ℃ 下氮化的试样具有最佳的 HER 性能,在 10 mA/cm² 的电流密度下,其析氢过电位仅有 21 mV,可与目前 HER 催化性能最佳的 Pt/C 相媲美。Tafel 斜率为 35.4 mV/dec,说明其析氢反应过程中遵循 Volmer-Heyrovsky 机制,结合计算后获得的 3.0 mA/cm² 的交流电流密度,说明该催化剂可促进水的分解。另外,该试样的比电容达到 332 mF/cm²,说明其电化学活性面积积极大。在阻抗图中,也可以看出该试样具有最小的反应电阻。故该试样具有最佳的 HER 催化活性,无论表面活性位点数量,还是本征活性,都达到较高水平。图 5(e) 表明,经 1 000 次循环伏

安测试后的试样活性丧失极少,LSV 曲线与测试前

近乎重叠,稳定性良好。

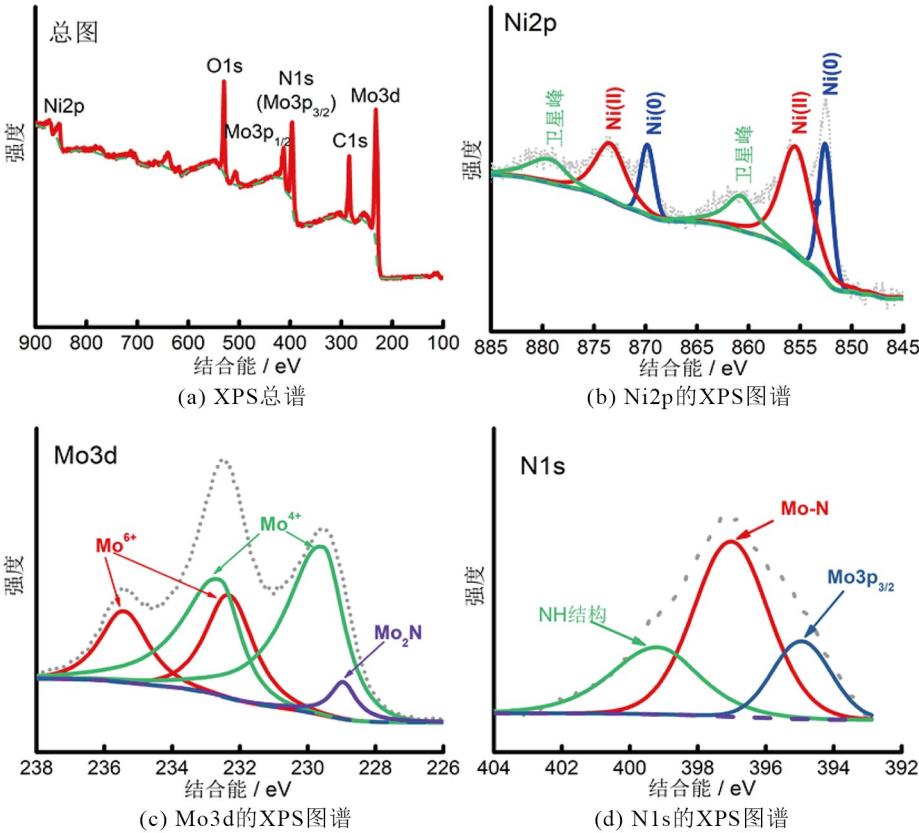


图 4 Ni-Mo₂N/NF 的 XPS 表征

Fig.4 XPS characterization of Ni-Mo₂N/NF

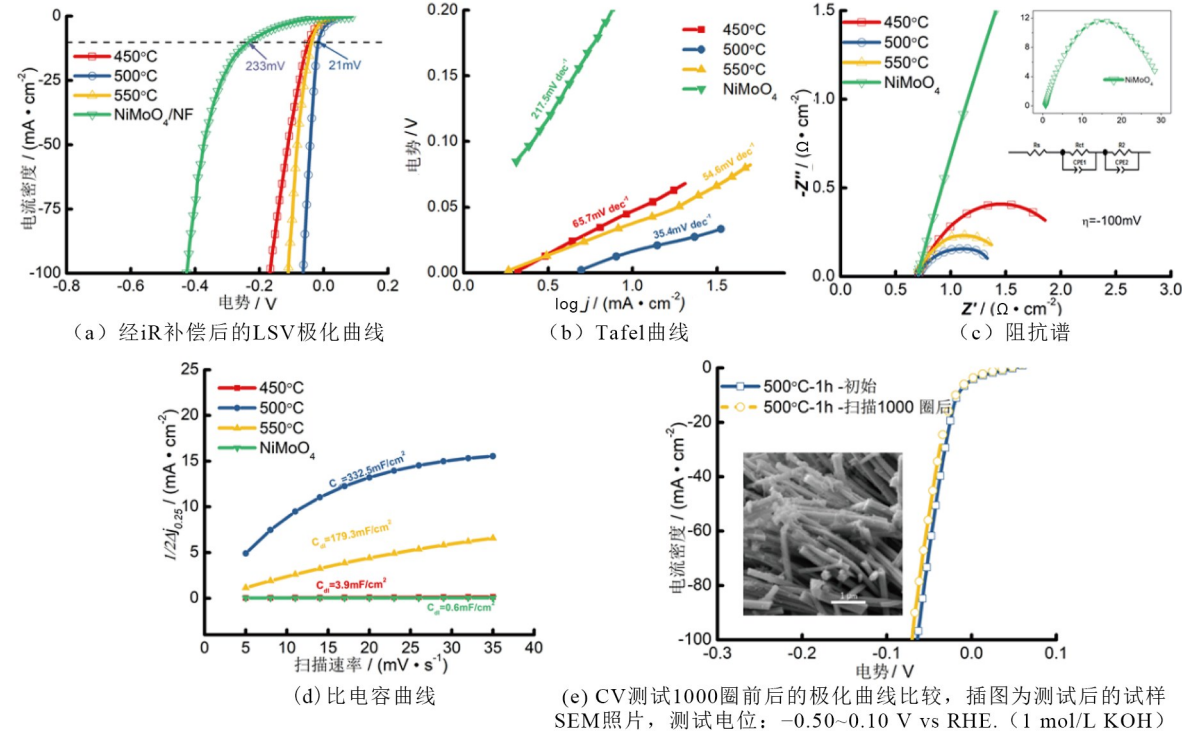


图 5 不同氮化温度下 NiMoO₄ 和 Ni-MoxNy/NF 试样的电化学测试结果

Fig.5 Electrochemical test results for NiMoO₄ and Ni-MoxNy/NF specimens at different nitriding temperatures

另外,制备了不同氮化时间的系列试样,测试结果如图 6 所示。氮化时间至 1.5 h 后,试样的析氢过电位较 1 h 的试样进一步减小,其析氢反应机理不变,电化学活性面积保持一致,反应电阻有所减小,更有利于 HER 催化活性的提高。结合

XRD 分析的结果,以及与其他电极析氢过电位的比较(图 7),得出结论:获得最多 Ni+Mo₂N 含量的试样,具有最佳性能,其析氢过电位接近 Pt/C 电极,且在大电流条件下,超越 Pt/C 电极的表现,具有更低的能耗。

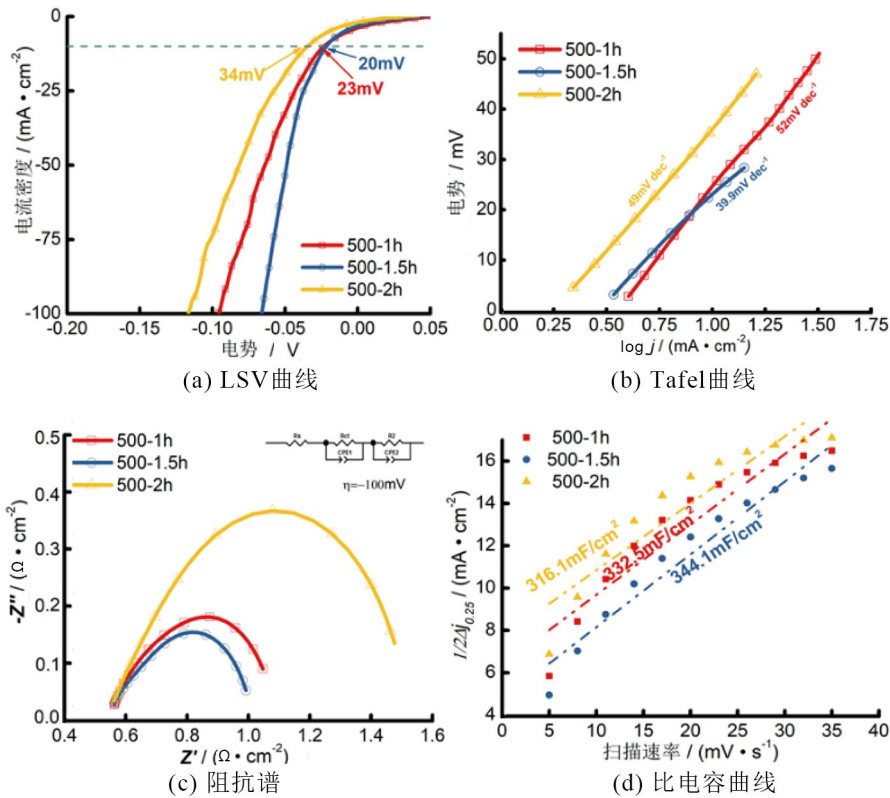


图 6 500 °C 不同氮化时间制备 Ni-MoxNy/NF 的电化学测试结果

Fig.6 Electrochemical tests of Ni-MoxNy/NF at different nitriding duration at 500 °C

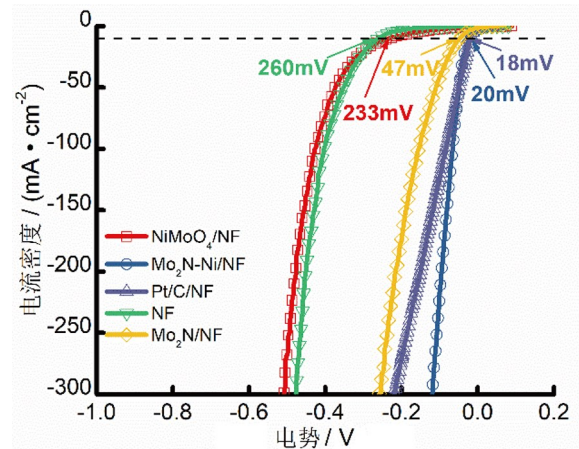


图 7 Ni-Mo₂N/NF 与其他电极的 LSV 曲线比较
Fig.7 Comparison of the LSV curve of Ni-Mo₂N/NF and those of other electrodes

上述分析表明,500 °C、氮化 1.5 h 后所制备的试样 (Ni-Mo₂N/NF) 具有最佳的 HER 催化活性,单质 Ni 和 Mo₂N 构成两相间的异质结构界面对提升材料的性能起重要作用。如前所述,单质 Ni 是传统的碱性电解水制氢催化材料^[3, 14],但它的催化效果并不理想,析氢过电位高达 200 mV,且其塔菲尔斜率过高,表明反应动力学不利。产物中的 Mo₂N^[15]具有类 Pt 电子结构,其析氢过电位在 10 mA/cm²条件下超过 400 mV,也是性能良好的电催化析氢材料。产物中 Mo₅N₆析氢过电位在 10 mA/cm²条件下可达到 94 mV^[16],且稳定性极佳,但这些数据与本文制备的 Ni-Mo₂N/NF (21 mV, 10 mA/cm²) 相比,仍有较大差距。综合本文 XRD、HRTEM 和 XPS 的分析结果,在性能最佳的试样中相结构主要为单质 Ni 和 Mo₂N,

Mo_3N_6 含量很少,且对提高性能无显著贡献,该试样的高 HER 活性与 Ni 和 Mo_2N 的异质结构界面协同作用有关。

3 结论

1) 恰当地调整工艺参数,可获得不同相结构产物,电催化析氢性能最佳试样为 Ni- $\text{Mo}_2\text{N}/\text{NF}$, Ni (111) 晶面和 Mo_2N (200) 晶面构成两相之间的异质结构界面,而该界面上的协同效应是材料具有优异电催化析氢性能的根本。

2) 性能最佳的试样在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 条件下具有 20 mV 的析氢过电位, Tafel 斜率为 $39.9 \text{ mV}/\text{dec}$,在电催化水制氢的过程中遵循 Volmer-Heyrovsky 机制;其交换电流密度 $3.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$,具有极高的 HER 催化本征活性;比电容达到 $344.1 \text{ mF}/\text{cm}^2$,具有极大的电化学活性面积及最小的反应电阻,且在 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 的 KOH 溶液中稳定性颇佳。总之,该 Ni- $\text{Mo}_2\text{N}/\text{NF}$ 试样具有可媲美市售 Pt/C 电极的优异电催化析氢性能。

参考文献:

- [1] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998. DOI:10.1126/science.aad4998.
- [2] LIN J H, WANG P C, WANG H H, et al. Defect-rich heterogeneous $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ nanosheets electrocatalysts for efficient overall water splitting[J]. Advanced Science, 2019, 6(14): 1900246.
- [3] KONG D, WANG H, CHA J J, et al. Synthesis of MoS_2 and MoSe_2 films with vertically aligned layers[J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1341–1347.
- [4] SAADI F H, CARIM A I, VELAZQUEZ J M, et al. Operando synthesis of macroporous molybdenum diselenide films for electrocatalysis of the hydrogen-evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(9): 2866–2873.
- [5] WU M Y, DA P F, ZHANG T, et al. Designing hybrid NiP_2/NiO nanorod arrays for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(21): 17896–17902.
- [6] WANG J B, CHEN W L, WANG T, et al. A strategy for highly dispersed $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoN}$ hybrid nitrogen-doped graphene via ion-exchange resin synthesis for efficient electrocatalytic hydrogen reduction[J]. Nano Research, 2018, 11(9): 4535–4548.
- [7] TANG C Y, HU Q, LI F J, et al. Coupled molybdenum carbide and nitride on carbon nanosheets: an efficient and durable hydrogen evolution electrocatalyst in both acid and alkaline media[J]. Electrochimica Acta, 2018, 280: 323–331.
- [8] LIU Y J, HE S Y, ZHAN F P, et al. Ni@Ni₃C nanochain-SWCNT composite with comparable electrocatalysis of benchmark Pt/C for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(14): 146509.
- [9] SONG F, LI W, YANG J, et al. Interfacing nickel nitride and nickel boosts both electrocatalytic hydrogen evolution and oxidation reactions[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 4531.
- [10] WANG P Y, QIN R X, JI P, et al. Synergistic coupling of Ni nanoparticles with Ni₃C nanosheets for highly efficient overall water splitting[J]. Small, 2020, 16(37): 2001642.
- [11] LU K, LIU Y Z, LIN F, et al. $\text{Li}_x\text{NiO}/\text{Ni}$ heterostructure with strong basic lattice oxygen enables electrocatalytic hydrogen evolution with Pt-like activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(29): 12613–12619.
- [12] ZENG H, CHEN S, JIN Y, et al. Electron density modulation of metallic MoO_2 by Ni doping to produce excellent hydrogen evolution and oxidation activities in acid[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(6): 1908–1915.
- [13] ZENG K, ZHANG D K. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3): 307–326.
- [14] WANG W W, LIU C, ZHOU D L, et al. In-situ synthesis of coupled molybdenum carbide and molybdenum nitride as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 230–239.
- [15] JIN H Y, LIU X, VASILEFF A, et al. Single-crystal nitrogen-rich two-dimensional Mo_5N_6 nanosheets for efficient and stable seawater splitting[J]. ACS Nano, 2018, 12(12): 12761–12769.

(责任编辑: 陈雯)