

# MOFs衍生的CoP@FeP异质结催化剂在碱性海水制氢中的应用

罗张愉<sup>1</sup>, 曹新<sup>1</sup>, 陈荟媛<sup>1</sup>, 杨贝贝<sup>1</sup>, 王刚<sup>2</sup>, 宾端<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>衡阳市第五中学, 湖南 衡阳

收稿日期: 2024年6月12日; 录用日期: 2024年8月19日; 发布日期: 2024年8月28日

## 摘要

氢气作为一种安全, 清洁且热值高的能源而备受关注。通过电解水阴极析氢反应(HER)的“绿氢”制备法是代替传统化石燃料的工业制氢的良好途径。本文将金属有机骨架ZIF-67和MIL-88复合成ZIF-67@MIL-88A后磷化, 制备具有特殊结构形貌的CoP@FeP异质结材料。通过扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射(XRD)对CoP@FeP异质结复合材料进行物理表征。此外, 还通过线性扫描伏安法(LSV), 循环伏安法(CV), 电化学阻抗谱(EIS), 等电化学方法研究了该材料在碱性条件下的HER性能。结果显示, 与对比材料相比, CoP@FeP异质结修饰电极在电解水制氢时具有最好的电催化性能。该电极在碱性介质中具有较小的过电位、Tafel斜率、电化学阻抗以及良好的长期稳定性, 较高的活性面积等良好的性能。将其应用在模拟海水中同样展现出优异的催化活性、稳定性, 为海水氢气制备提供了新的方案。

## 关键词

电解海水, 电化学析氢, MOFs, 过渡金属磷化物, 异质结

# MOFs-Derived CoP@FeP Heterojunction Catalyst for Hydrogen Production under Alkaline and Seawater Conditions

Zhangyu Luo<sup>1</sup>, Xin Cao<sup>1</sup>, Huiyuan Chen<sup>1</sup>, Beibei Yang<sup>1</sup>, Gang Wang<sup>2</sup>, Duan Bin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>Hengyang Fifth Middle School, Hengyang Hunan

Received: Jun. 12<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 19<sup>th</sup>, 2024; published: Aug. 28<sup>th</sup>, 2024

\*通讯作者。

文章引用: 罗张愉, 曹新, 陈荟媛, 杨贝贝, 王刚, 宾端. MOFs衍生的CoP@FeP异质结催化剂在碱性海水制氢中的应用[J]. 物理化学进展, 2024, 13(3): 455-466. DOI: 10.12677/japc.2024.133050

## Abstract

Hydrogen as a safe, clean and high calorific value energy source has attracted much attention. The “green hydrogen” preparation method through electrolytic water cathode is a good way to replace the traditional industrial hydrogen production method of fossil fuels. In this paper, metal-organic skeleton ZIF-67 and MIL-88 were phosphating to prepare the CoP@FeP material with special structural morphology. The CoP@FeP composite was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In addition, linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and other electrochemical methods were used to study the HER properties of the material under alkaline conditions. The results show that the CoP@FeP modified electrode has the best electrocatalytic performance for hydrogen production by water electrolysis with low overpotential, Tafel slope, electrochemical impedance, good long-term stability and high active area in alkaline medium. It also shows excellent catalytic activity and stability in seawater, which provides a new scheme for the preparation of hydrogen from seawater.

## Keywords

Seawater Electrolysis, Electrochemical Hydrogen Evolution, MOFs, Transition Metal Phosphide, Heterojunction

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着能源需求的不断增加和传统能源的日益枯竭，寻找一种可再生、清洁且高效的能源替代方案成为当今社会亟待解决的问题[1]。而氢气是目前世界公认的清洁能源，因其具有高效、清洁、能量密度高等特点，逐渐成为良好的能源载体[2]。目前工业上有三种主要的制氢途径：即蒸汽甲烷重整、煤气化和水电解[3]。水蒸气甲烷重整和煤气化产氢对化石燃料的依赖严重，由于化石燃料有限，不可再生且在产氢过程中会同时排放出大量二氧化碳这一温室气体而释放到大气中，不可避免会对环境造成伤害，所以生产的氢气被称为“灰氢”或“蓝氢”[4]。显然，这两种制氢方法违背了我们使用氢动力来代替传统化石燃料起到节能和清洁的初衷。电解水为以可持续的方式制氢提供了希望，因为它的原料是水——一种丰富和可再生的氢源。所以在多种制氢技术中，电解水作为一种无污染且高效的“绿氢”制备方法越来越受到人们的关注。

地球表面 70%的面积都是海洋，海水中蕴含着大量的水分，相比之下，淡水资源却相对稀缺。所以电解海水进行氢气生产可以极大地缓解水资源短缺的问题，且海水的含盐量较高，可以减少电解过程中电解质的使用，所以比淡水电解更适用于工业大规模制氢。但是，海水中的复杂成分会引起电极的严重腐蚀和其他副反应如与析氧反应(OER)竞争的析氯反应、海水中丰富的氯离子对电极的腐蚀，以及不溶性沉淀物和微生物的沉积的发生等，从而降低制氢的效率[5]。所以，开发高效且稳定的电催化剂用于高效的海水分解迫在眉睫。但目前电催化析氢仍受制于电流效率低、电极造价高且使用寿命短的缺陷，难以大规模应用，因此，很多研究者开始着力于在电解海水制氢中电催化剂的反应特点和克服其缺点的探索

[6]。催化材料的发展创新是解决电解水制氢技术的应用的关键策略之一，廉价、高效的电催化材料能够最大限度的提高制氢效率和降低能耗，在确保催化性能的基础上减少贵金属用量并提高析氢效率是未来电催化剂发展的方向。

MOFs (Metal-Organic Frameworks, 金属有机框架)是一种由金属离子或金属团簇与有机配体通过配位键连接形成的多孔晶体材料。MOFs 因具有独特的可调孔径特性、较高的比表面积、结构多样性和可设计性等优点，而比传统的无机多孔材料更具优势[7]。利用 MOFs 的这种特性，可以将具有不同特性的元素或材料复合在一起，形成具有优异性能的异质结催化剂。在催化剂、气体吸附与分离、传感器等领域具有广泛的应用前景[8]。ZIF-67 一种金属有机框架(MOF)材料，具体是指咪唑酸锌骨架(ZIF)中的一种，由钴离子和 2-甲基咪唑酸根构成。它具有高比表面积、可调的孔隙性、优异的化学稳定性等特点[9]。MIL-88A 是一种含有铁金属的有机金属骨架，其表面 Fe (III)不饱和位点丰富且均匀，具有良好的晶体结构、孔隙结构和表面特性[10]。通过将 ZIF-67 和 MIL-88A 复合形成 ZIL-67@MIL-88A，这种材料已经结合了两种 MOFs 的优点，再通过磷化处理，在材料表面引入磷元素。磷的嵌入可以使得过渡金属晶格的原子距离变大，从而导致金属之间的相互作用减弱，中间体与金属活性位点更容易复合吸附。双金属或多金属磷化物的活性位点更多，这些活性位点相互协同，使其能够具有更高的电催化能力[11]。

异质结是由两种或两种以上不同性质的半导体材料形成的界面结构[12]。研究表明，异质结构不仅维持着原有组分的固有优点，还引入或增强了其他优良的特点。MOFs 衍生的异质结催化剂是指利用 MOFs 作为前驱体，通过溶液法、水热法等多种处理手段制备得到的，其具有多种优点。首先是结构可控，其具有丰富的结构类型和可设计性，可以通过选择合适的金属离子和有机配体来调控催化剂的组成和结构，从而优化催化剂的性能；其次具有高比表面积和孔结构，有利于反应物的扩散和传质，使得电催化活性和稳定性得到进一步提升[13]。过渡金属磷化物异质结催化剂是 MOFs 衍生的催化剂中应用较为广泛的一类。近年来，国内在双金属磷化物电催化析氢领域取得了不少研究进展。天津理工大学陈佳毅使用阳极氧化法、热磷化法成功在泡沫铜上制备了  $\text{Cu}_3\text{P}$  纳米线阵列，并采用电沉积法将一层金属镍均匀地沉积在  $\text{Cu}_3\text{P}$  纳米线阵列表面成功制备出  $\text{Cu}_3\text{P}@Ni$  核-壳结构，金属 Ni 与  $\text{Cu}_3\text{P}$  耦合后能够优化能带结构进而加速电子转移，在 1 M KOH 体系中  $\text{Cu}_3\text{P}@Ni$  在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下的析氢过电位仅为 42 mV，相应的 Tafel 斜率仅为  $41 \text{ mV dec}^{-1}$  [14]。江西师范大学彭叶飞以 ZIF-67 立方体(NCs)为模板，通过化学刻蚀，阳离子引入及后续的热处理过程，合成了一种具有中空多孔结构的 Co 基三金属磷化物纳米盒( $\text{Co Ni Fe P@C NBs}$ )，优化后的三金属  $\text{CoNiFeP@CNBs}$  表现出优异的析氧反应(OER)电催化性能和优异的稳定性[15]。海南大学高鹏等人通过水热和相对较低的磷化温度成功制备出了具有镂空纳米花结构的 Mo 掺杂  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  催化剂在碱性电解液中，Mo 负载下的  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  仅需 116 mV 的析氢过电位就可实现  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度，同时析氧过电位只需 255 mV，在双电极配置中仅需 1.608 V 的电池电压，持续测试 27 h 后，催化剂仍显示出良好的稳定性[16]。Lee 等人制备了一种在中空球体表面上具有连续活性尖刺的  $\text{NiCo}_2\text{Px}$ ，该催化剂在全 pH 范围内显示出优异的 HER 和 OER 性能[17]。Laursen 等人报道了一种具有高催化活性的  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  纳米晶，在 1 M NaOH 和 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中过电位分别为 49 和 23 mV，Tafel 斜率分别为 98 和  $33 \text{ mV dec}^{-1}$  [18]。

本文通过将 ZIF-67 和 MIL-88A 复合并磷化的方法，设计出 MOFs 衍生的  $\text{CoP@FeP}$  异质结催化剂，用于催化电解海水制氢；相对于其他贵金属催化剂，该催化剂具有高比表面积、多孔性以及金属和非金属元素之间的协同作用。这种设计策略使得催化剂具有高效的电催化活性，能够在较低过电位下实现高效的海水电解制氢且能保持较长时间的稳定性。该催化剂与传统 Pt 等贵金属催化剂相比，既保持了良好的催化性能，还可以大大降低生产成本，本文提供了一种高性能电催化剂得以商业化规模化生产的新方法。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯, Sigma-Aldrich), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (分析纯, Sigma-Aldrich), NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>(分析纯, Sigma-Aldrich), 商用 Pt/C (20 wt%) (分析纯, Sigma-Aldrich), NaCl (分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司), CH<sub>3</sub>OH (分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司), KOH (分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司), 萘酚(Nafion) (分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司)。

### 2.2. CoP@FeP 电催化剂的合成

首先合成 ZIF-67, 合成步骤如下: 将 1.455g Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 1.462 g 2-甲基咪唑(2-MeIm)分别溶解在 80 mL 甲醇中, 将两者混合后在室温下搅拌 24 h, 用乙醇离心, 清洗三遍后收集产品, 并在 70℃ 下干燥 12 h。

其次合成 ZIF-67@MIL-88A, 合成步骤如下: 将 1.5 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1.6 g 富马酸和 1.35 g ZIF-67 溶解于 80 mL 甲醇和 50 mL 去离子水中形成溶液, 在 100℃ 下油浴 4 h, 通过乙醇离心收集产物, 并真空干燥。

最后合成 CoP@FeP, 即对 ZIF-67@MIL-88A 进行磷化: 将 10 mg ZIF-67@MIL-88A 和 50 mg NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 分别置于瓷舟的下游和上游, 将瓷舟置于管式炉中, 在 N<sub>2</sub> 气流下以 2 °C·min<sup>-1</sup> 的速率将熔炉加热至 350℃。将其在 350℃ 下保持 2 h, 然后自然冷却至室温。

### 2.3. CoP@FeP 电极的制备

将 2.5 mg 制备好的 CoP@FeP 分散在由 25 μL Nafion, 400 μL 乙醇和 75 μL 去离子水组成的 0.5 mL 溶液中, 超声处理 30 min 后可制成悬浮液。取 50 μL 制备好的悬浮液滴涂在清洁的 GCE 上, 用移液枪一次滴 5 μL, 滴十次, 即可得到 CoP@FeP 修饰电极。对比样品 ZIF-67 和 ZIF-67@MIL-88A 以同样的方法制得。

本文中所应用的几个公式如下:

参比电极饱和甘汞(SCE)的电位与可逆氢标准电极(RHE)的电位根据公式(1)对所有电位进行校正:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.059\text{pH} + 0.24 \quad (1)$$

电化学活性表面积(ECSA)根据公式(2)进行计算, 其中 C<sub>dl</sub> 为双层电容值:

$$\text{ECSA} = \frac{C_{\text{dl}}}{0.04\text{mFcm}^{-2}\text{ per ECSAcm}^2} \quad (2)$$

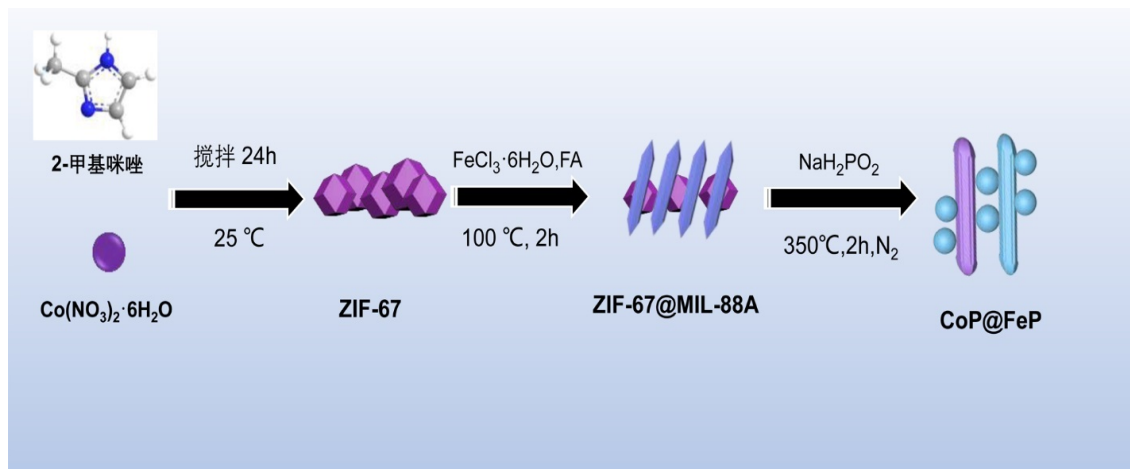
周转频率(TOF)值用公式(3)进行计算, 式中 j (A cm<sup>-2</sup>)是给定电位下的电流密度值, A 为玻碳电极的面积 0.07 cm<sup>2</sup>, F 为法拉第常数(96500 C mol<sup>-1</sup>), n 为催化材料中负载在工作电极上的金属的量:

$$\begin{aligned} \text{TOF (s}^{-1}\text{)} &= (j \times A) / (2 \times F \times n) \\ n &= Q / 2F \end{aligned} \quad (3)$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. CoP@FeP 的物理表征

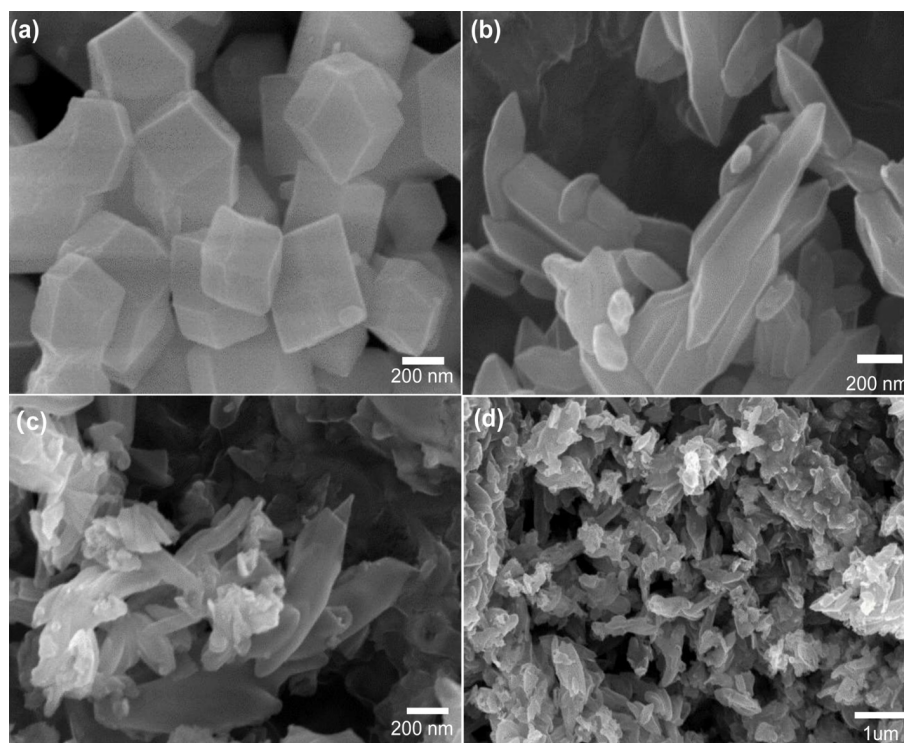
催化材料的制备过程如图 1 所示, 将合成的 ZIF-67 与 MIL-88A 复合后, 再通过高温磷化制备得 CoP@FeP。



**Figure 1.** Flow chart for the preparation of CoP@FeP

**图 1.** CoP@FeP 的制备流程图

如图 2 所示, 通过扫描电子显微镜图(SEM), 首先探究了合成的 ZIF-67, MIL-88A 以及 CoP@FeP 纳米颗粒的形貌, 分别见图 2(a)、(b)、(c)和(d)。由 SEM 图可以看出, ZIF-67 形貌是菱形十二面体, 且表面光滑, 从图中还可以看到 ZIF-67 的边缘长度约为 200~300 nm。ZIF-67@MIL-88A 的形貌图如图 2(b) 所示, ZIF-67 多面体均匀分布在锥状的 MIL-88A 表面, MIL-88A 的边缘长度约为 800~1000 nm。如图 2(c)(d)所示, SEM 图显示当复合材料被磷化后 CoP@FeP 异质结形状转变为三维多孔的花瓣和花蕊状, 不仅保留了前驱体的立方骨架, 而且表面变得粗糙、表面积增大。



**Figure 2.** SEM images of (a) ZIF-67 and (b) ZIF-67@MIL-88A and (c) (d) CoP@FeP

**图 2.** (a) ZIF-67; (b) ZIF-67@MIL-88A; 以及(c) (d) CoP@FeP 的 SEM 图

XRD 能够获得所制备的三种复合材料的晶体结构, 具体结果如图 3 所示。对比文献可以得出对于 ZIF-67@MIL-88A 和 CoP@FeP, 在  $15.3^\circ$ 、 $18.2^\circ$ 、 $25.9^\circ$  和  $29.5^\circ$  处的衍射峰, 对应于 ZIF-67 的 (112)、(222)、(013) 和 (002) 晶面[19], 说明材料的合成是成功的。与 ZIF-67 相比, ZIF-67@MIL-88A 和 CoP@FeP 的晶面产生了轻微正偏移, 这是因为 Fe, P 金属元素的掺入影响了晶格的扩展。此外, 三个样品都有较高的 XRD 峰强度, 表明两个样品都具有较高的结晶性。而且未观察到任何其他杂质或相的特征峰, 表明两种样品的纯度都较高。

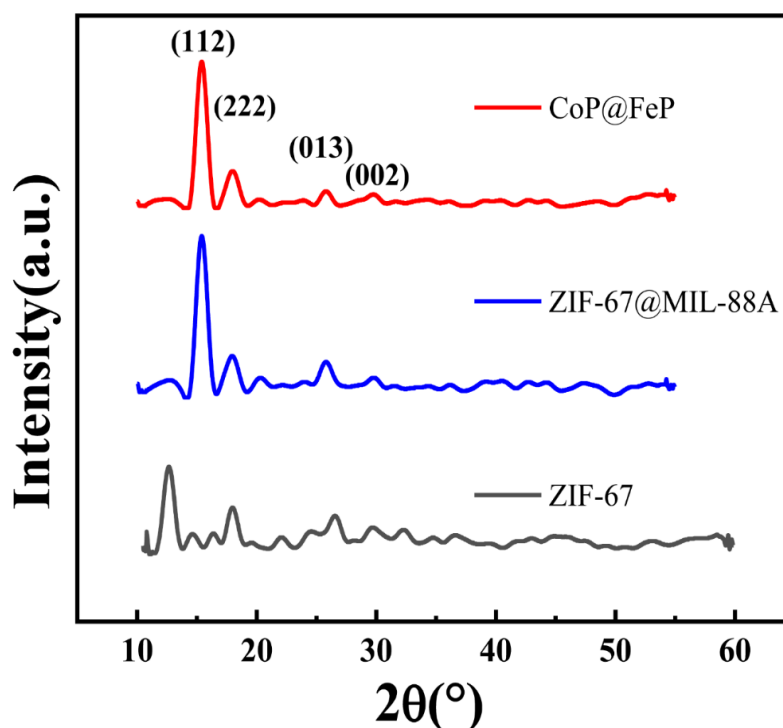
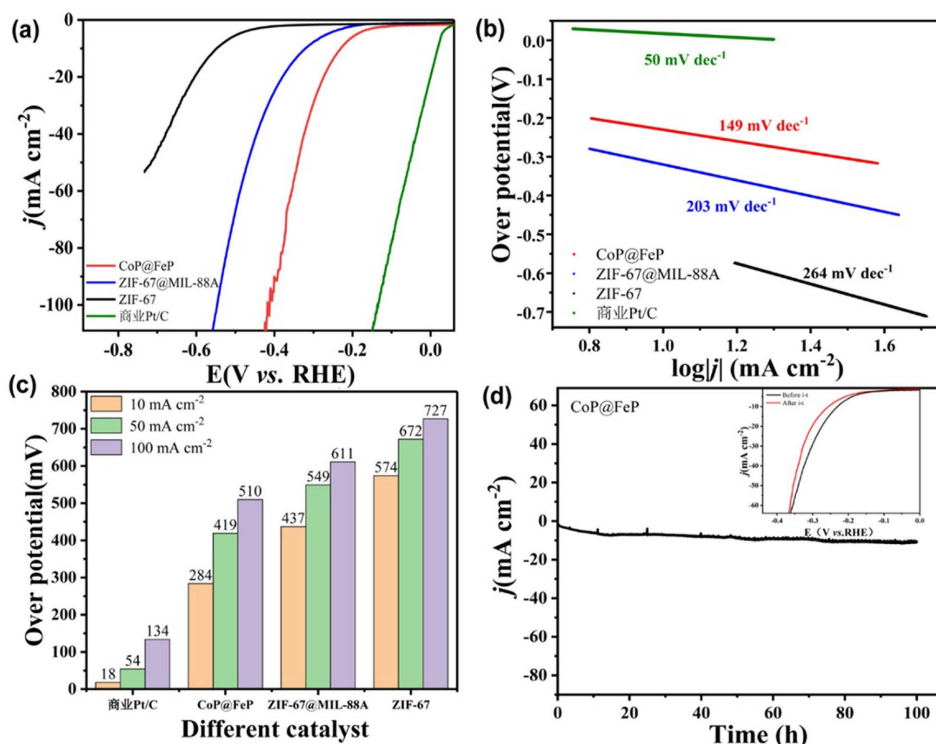


Figure 3. XRD patterns for ZIF-67, ZIF-67@MIL-88A and CoP@FeP  
图 3. ZIF-67, ZIF-67@MIL-88A, CoP@FeP 的 XRD 图

## 3.2. 合成催化剂的电化学表征

### 3.2.1. 线性扫描伏安法(LSV)

在 1 M KOH 溶液中, 检测所制备的 ZIF-67, MIL-88A 和 CoP@FeP 催化剂的电催化 HER 活性。所有的电位都进行 85% 的  $iR$  补偿, 并根据公式(1)调整到标准氢电极(RHE)。图 4(a)为 ZIF-67、ZIF-67@MIL-88A 和 CoP@FeP 三种复合催化剂和商业化 Pt/C 催化剂在 1 M KOH 电解液中的线性循环伏安(LSV)图。设置电位为  $-1.0$  至  $-1.9$  V vs. SCE, 在  $5 \text{ mV s}^{-1}$  的扫描速率下, 测量 HER 极化曲线。由图看出, CoP@FeP 对比其他两种材料析氢所需的起始过电位最小; Tafel 斜率是评价电化学性能的一个参数, Tafel 斜率越小, 说明材料具有越低的过电位, 其电流密度越高。图 4(b)为三种催化剂及商业 Pt/C 的 Tafel 斜率对比图, 与其他两个电极相比, CoP@FeP 显示出最低的 Tafel 斜率值  $149 \text{ mV dec}^{-1}$ , 稍逊色于商业 Pt/C ( $50 \text{ mV dec}^{-1}$ ), 但远低于 ZIF-67( $264 \text{ mV dec}^{-1}$ )、ZIF-67@MIL-88A( $203 \text{ mV dec}^{-1}$ ); 如图 4(c)为三者在不同电流密度下的过电位比较柱状图, CoP@FeP 催化剂析氢在相同电流密度下需要的过电位相比商业 Pt/C 确有不足, 但与 ZIF-67、ZIF-67@MIL-88A 催化剂相比最低。以上结果表明该复合催化剂在碱性介质中具有较快的 HER 动力学和优异的 HER 催化活性。

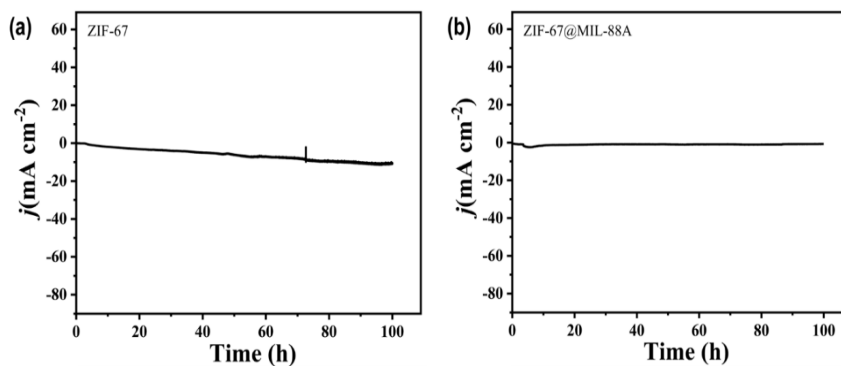


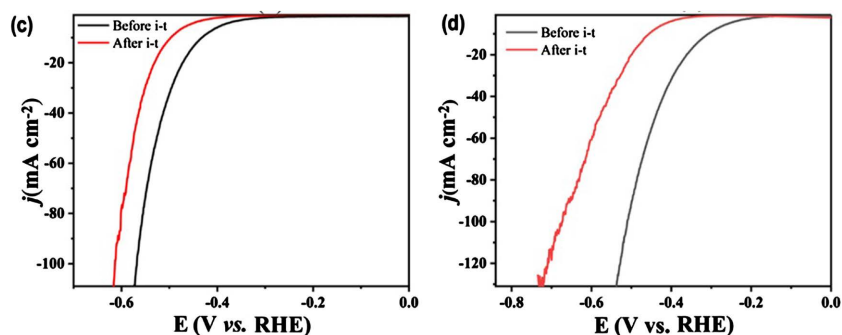
**Figure 4.** (a) All prepared catalysts recorded *iR*-corrected LSV curves at a scan rate of 5 mV s<sup>-1</sup> in 1 M KOH at 85% potential; (b) Tafel plots derived from polarization curves; (c) comparison of overpotential at current densities of 10 mA cm<sup>-2</sup>, 50 mA cm<sup>-2</sup>, and 100 mA cm<sup>-2</sup>; (d) *i*-*t* curves of CoP@FeP stability test at 100h, LSV polarization curve before and after stability test inside.

**图 4.** (a) 所有制备的催化剂在 1 M KOH 中以 5 mV s<sup>-1</sup> 的扫描速度记录的 85% 电位 *iR* 校正的 LSV 曲线; (b) 由极化曲线得出的 Tafel 图; (c) 在电流密度为 10 mA cm<sup>-2</sup>、50 mA cm<sup>-2</sup>、100 mA cm<sup>-2</sup> 时的过电位( $\eta$ )柱状图; (d) CoP@FeP 100h 稳定性测试 *i*-*t* 图, 插图为其稳定性测试前后的 LSV 曲线对比。

### 3.2.2. 稳定性测试

在电化学测试中, 能够具有长时间的稳定性是体现催化剂性能的另一个关键因素。因此, 本文通过恒电位时间 - 电流曲线(*i*-*t*) 在碱性溶液中(1M KOH) 对此三种催化剂进行了稳定性测试。三种催化剂在设置电位 -0.3 V vs.RHE, 时间持续 100 h, 如图 4(d) 及图 5(a)(b) 所示, 三者电流密度基本保持起始时的电流密度大小, HER 性能都只有较微弱的衰减。100 h 稳定性测试后, 的 LSV 曲线如图 5(c)(d) 所示, 三个电极的 HER 活性都有一定程度的衰减, 其中 CoP@FeP 的衰减程度相对较小, 表明其在碱性介质电催化 HER 反应中具有较为出色的稳定性。



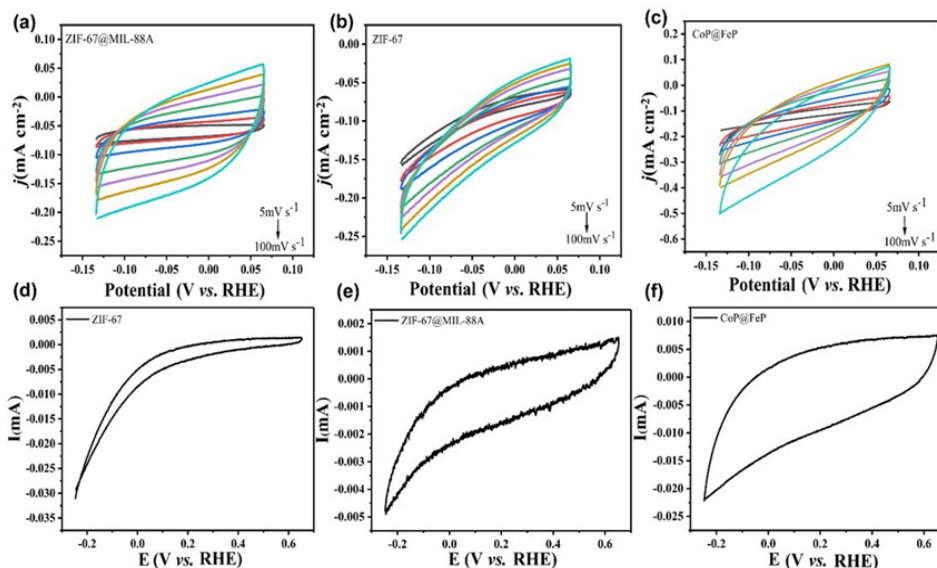


**Figure 5.** 100 hi-t stability tests for: (a) ZIF-67, (b) ZIF-67@MIL-88A; LSV curve before and after stability tests: (c) ZIF-67, (d) ZIF-67@MIL-88A

**图 5.** 100 hi-t 稳定性测试图: (a) ZIF-67, (b) ZIF-67@MIL-88A; 稳定性测试前后的 LSV 曲线对比图: (c) ZIF-67, (d) ZIF-67@MIL-88A

### 3.2.3. 电催化性能探究

复合材料催化活性的差异跟电化学活性面积(ECSA)的大小相关, 而 ECSA 的大小又和材料双电层( $C_{dl}$ )电容值成正比, 因此本文用循环伏安法测试非法拉第区间的双电层电容值来估算催化材料的电化学活性面积。图 6 为三种复合催化剂在 $-0.13\sim 0.06$  V vs. RHE 的电位区间, 扫描速率设置为 $5\text{ mV s}^{-1}$ 到 $100\text{ mV s}^{-1}$ 的循环伏安图, 分别如图 6(a)(b)(c)所示。在中间电位 $-0.02$  V vs. RHE 处取正向和反向扫描所得电流密度的之差的二分之一即 $\Delta j/2$  为纵坐标, 扫描速率为横坐标, 将其通过线性拟合, 获得的斜率即为 $C_{dl}$ 。如图 7(a)所示, ZIF-67、ZIF-67@MIL-88A 和 CoP@FeP 三种复合催化剂的 $C_{dl}$ 分别为 $3.7$ 、 $7.9$ 和 $10.7\text{ mF cm}^{-2}$ , 列于表 1。再由公式(2)计算出三者的 ECSA, 如表 1 所示, 分别为 $6.4$ 、 $13.8$ 和 $16.4\text{ cm}^2$ 。相比于与另外两种催化剂, CoP@FeP 的电化学活性面积和双层电容值最大, 在电催化 HER 过程中可以展现更多的活性位点, 因此能更好地接触到电解液, 表现出较高的催化活性。

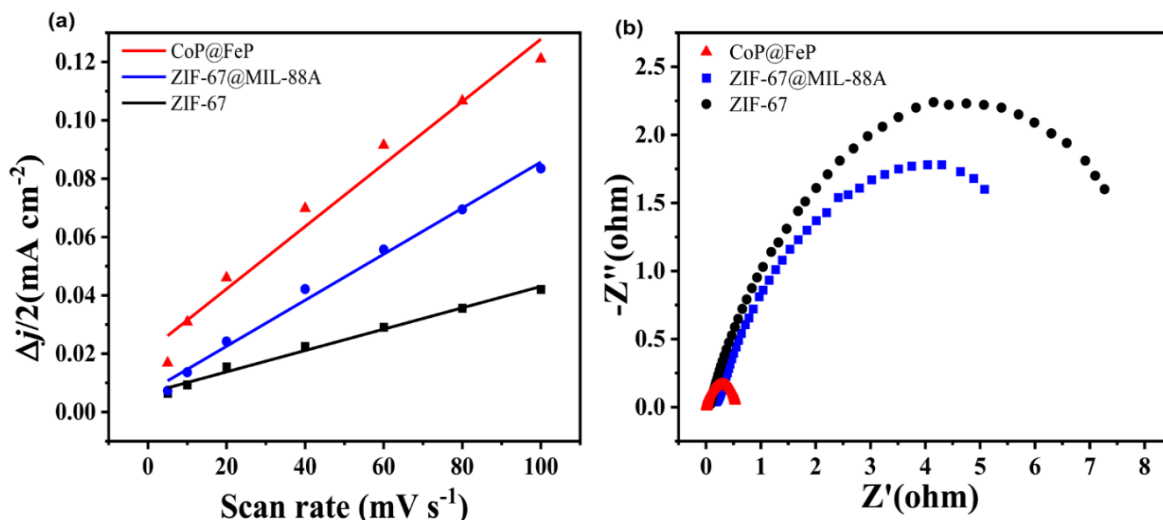


**Figure 6.** CV curves of (a) ZIF-67, (b) ZIF-67@MIL-88A, and (c) CoP@FeP catalysts in the non-Faradaic range of 1 M KOH solution at scan rates of  $5\text{ mV s}^{-1}$  to  $100\text{ mV s}^{-1}$ ; The CV curves of (d) ZIF-67, (e) ZIF-67@MIL-88A, and (f) CoP@FeP are obtained in 1 M PBS (pH = 7.0), with a potential range from  $-0.2$  to  $0.6$  V vs. RHE and a scan rate of  $50\text{ mV s}^{-1}$

**图 6.**  $5\text{ mV s}^{-1}$  到  $100\text{ mV s}^{-1}$  扫描速率下(a) ZIF-67、(b) ZIF-67@MIL-88A 和(c) CoP@FeP 催化剂在非法拉第区间 1M KOH 溶液中的 CV 曲线; 电位区间 $-0.2\sim 0.6$  V vs. RHE, 扫速  $50\text{ mV s}^{-1}$ , 在 1 M PBS (pH = 7.0)中(d) ZIF-67、(e) ZIF-67@MIL-88A 和(f) CoP@FeP 的 CV 图



为了进一步研究三个材料的固有催化活性，我们还进行了周转效率(TOF)的计算。设置电位区间为  $-0.2\sim 0.6$  V vs.RHE，扫速为  $50$   $\text{mV s}^{-1}$ ，在  $1\text{ M PBS}$  ( $\text{pH} = 7.0$ )中进行测试，三种材料的 CV 图分别见图 6(d,e,f)。假设所有的参与 HER 反应的催化位点均为金属位点。由公式(3)来计算所有复合材料的 TOF 值。在过电位  $-350$  mV 时，此三种催化材料的 TOF 值如表 1 所示，分别为  $0.38$ ， $0.63$  和  $0.66$   $\text{s}^{-1}$ ，CoP@FeP 的较高的 TOF 值进一步表明了其在电催化 HER 中有优异的本征催化活性。



**Figure 7.** (a) Double-layer capacitance of catalysts ZIF-67, MIL-88A, CoP@FeP at different scanning rates in  $1\text{ M KOH}$  solution in non-Faraday region; (b) Ac impedance diagram of three catalysts at  $-0.7$  V vs. RHE potential.

图 7. (a) 在非法拉第区  $1\text{ M KOH}$  溶液中，不同扫描速率下 ZIF-67, MIL-88A, CoP@FeP 催化剂的双层电容，(b) 三种催化剂在  $-0.7$  V vs. RHE 电位的交流阻抗图

**Table 1.** The  $C_{dl}$ , ECSA, and TOF values of the three catalysts

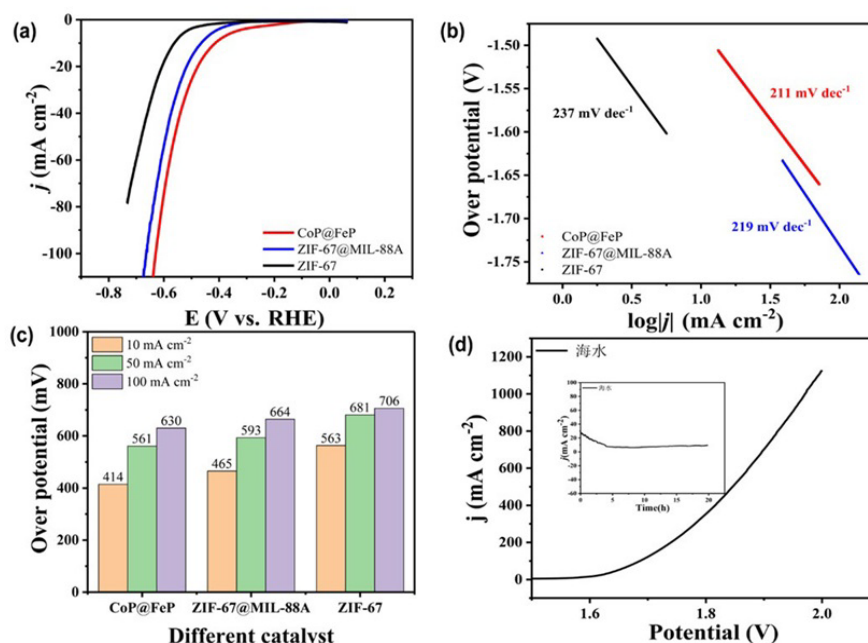
表 1. 三种催化剂的  $C_{dl}$  值，ECSA 值，TOF 值

Catalyst	ZIF-67	ZIF-67@MIL-88A	CoP@FeP
$C_{dl}/\text{mF cm}^{-2}$	3.7	7.9	10.7
ECSA/ $\text{cm}^2$	6.4	13.8	18.4
TOF/ $\text{s}^{-1}$	0.38	0.63	0.66

为了进一步分析催化剂在 HER 反应中传输电荷的能力大小，我们用在  $-0.7$  V vs. RHE 电位下的交流阻抗图(EIS)来进行评估。模拟的 EIS 曲线的半径大小体现了催化剂电荷转移电阻的能力。由图 7(b)，可以得出 CoP@FeP 的阻抗值为  $524.96\ \Omega$ ，ZIF-67 为  $7441.6\ \Omega$ 、ZIF-67@MIL-88A 为  $8373.34\ \Omega$ ，CoP@FeP 的阻抗值明显小于其他两个材料，说明其具有最小的电荷传递电阻( $R_{ct}$ )，因此表明其具有最快的反应动力学。

### 3.2.4. 海水析氢的性能研究

为了测试材料在海水中的析氢性能，我们在  $1\text{ M KOH}$  含有  $0.5\text{ M NaCl}$  的模拟海水中进行了线性扫描伏安测试，结果如图 8(a) (b)所示。与其他两个材料相比，CoP@FeP 在海水中也同样具有较小的析氢起始电位和 Tafel 斜率，图 8(c)表明在不同电流密度下 CoP@FeP 相比其他两种催化剂具有较低过电位，说明其在海水中仍具有较为优异的 HER 性能。

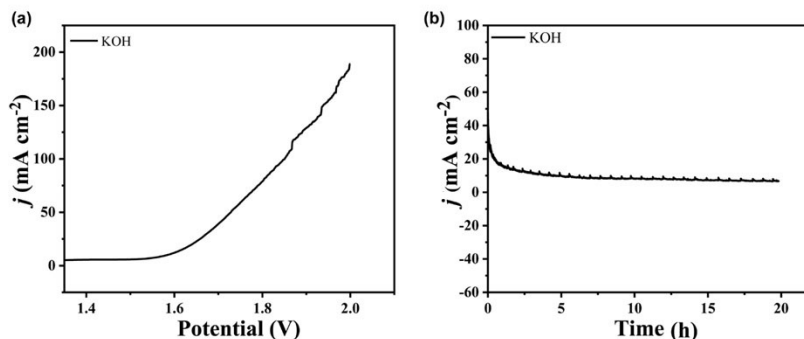


**Figure 8.** (a) 85%  $iR$ -corrected LSV curves of all prepared catalysts recorded at a scanning speed of  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in simulated seawater; (b) Tafel diagram derived from the polarization curve; (c) Histogram of overpotential at current density of  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (d) CoP@FeP completely dissolved water polarization curve in simulated seawater illustrated by  $i$ - $t$  diagram for 100 h stability test.

**图 8.** (a) 所有制备的催化剂在模拟海水中以  $5 \text{ mV s}^{-1}$  的扫描速度记录的 85% 电位  $iR$  校正的 LSV 曲线; (b) 由极化曲线得出的 Tafel 图; (c) 在电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $50 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $100 \text{ mA cm}^{-2}$  时的过电位( $\eta$ )柱状图; (d) CoP@FeP 在模拟海水中的全解水极化曲线, 插图为其 100 h 稳定性测试  $i$ - $t$  图

### 3.3. 全解水测试

为了进一步评价 CoP@FeP 样品的实际应用, 分别在  $1 \text{ M KOH}$  和模拟海水中设置电压范围为  $1.0 \text{ V}$ ~ $2.0 \text{ V}$  区间下进行了双电极体系的全水解测试。图 8(d)和图 9(a)结果表明, 在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下 KOH 溶液和模拟海水中 CoP@FeP 分别需要约  $1.7 \text{ V}$ ,  $1.8 \text{ V}$  的电压。同时, 将 CoP@FeP 双电极体系电解槽分别在 KOH 和模拟海水中, 在恒定电压  $1.70 \text{ V}$  下进行  $20 \text{ h}$  全解水稳定性测试, 如图 9(b)和图 8(d)所示, 在  $20 \text{ h}$  后, 在两个溶液中都仅有轻微的电位衰减, 进一步证明 CoP@FeP 在碱性溶液和海水中都可表现出良好的耐久性。



**Figure 9.** (a) CoP@FeP: Polarization curve of total water solution at  $1 \text{ M KOH}$ ; (b)  $i$ - $t$  diagram of  $20 \text{ h}$  stability test at  $1.7 \text{ V}$  constant potential

**图 9.** (a) CoP@FeP: 在  $1 \text{ M KOH}$  中的全解水极化曲线; (b)  $1.7 \text{ V}$  恒定电位下  $20 \text{ h}$  稳定性测试的  $i$ - $t$  图

## 4. 结论

综上所述,本文中制备出三种 MOFs 衍生的催化水电解析氢的材料。在这三种材料中,CoP@FeP 材料在碱性介质中表现出了最高的 HER 性能:起始析氢电位约 1.5 mV, 10 mA cm<sup>-2</sup> 过电位为 284 mV, Tafel 斜率为 149 mV dec<sup>-1</sup>, 并且能在长时间稳定运行后催化性能不发生明显变化。研究发现, (1) P 的引入可以起到促进 HER 活性的作用; (2) 小尺寸的纳米颗粒转变为三维多孔的花瓣和花蕊状, 丰富了比表面积, 使得活性位点数目增多; (3) 催化剂的电子构型得到优化, 降低了氢吸附的自由能, 从而具有更高的 HER 催化能力。以上特性使 CoP@FeP 催化剂能够成为在未来电催化 HER 反应中如 Pt 等贵金属催化剂的良好代替选择。

## 参考文献

- [1] Yang, Z., Li, M., Wang, W., Gong, J., Sun, H. and Sun, H. (2024) Fabrication of Transparent P-Cui/n-ZnO Heterojunction with Excellent Ideality Factor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **57**, Article 145301. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad1a63>
- [2] Lin, J., Liao, J., Dagnaw, F.W., Li, J., Xie, L., Zhou, M., *et al.* (2024) Silicon-Based Heterojunction Photoanodes Modified with Copper-Bipyridine Catalyst for Enhanced Solar-Driven Water Splitting. *Applied Surface Science*, **648**, Article 159089. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159089>
- [3] Wang, J., Zhang, Y., Xu, X. and Bao, M. (2023) Oxygen Vacancy-Rich Ni-CeO<sub>2</sub> Heterojunction Catalyst for Hydrogenating Halogenated Nitroarenes with High Activity and Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 8149-8156. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c21272>
- [4] Yao, J., Zhang, M., Ma, X., Xu, L., Gao, F., Xiao, J., *et al.* (2022) Interfacial Electronic Modulation of CoP-CoO P-P Type Heterojunction for Enhancing Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **607**, 1343-1352. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.097>
- [5] Li, Z., Hu, M., Wang, P., Liu, J., Yao, J. and Li, C. (2021) Heterojunction Catalyst in Electrocatalytic Water Splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, **439**, Article 213953. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213953>
- [6] Li, G., Huang, J., Chen, J., Deng, Z., Huang, Q., Liu, Z., *et al.* (2019) Highly Active Photocatalyst of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Octahedron for Hydrogen Generation. *ACS Omega*, **4**, 3392-3397. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03404>
- [7] Chen, S., Hu, J., Zhou, H., Yu, F., Wu, C., Chung, L., *et al.* (2022) Microenvironment Regulation of Metal-Organic Frameworks to Anchor Transition Metal Ions for the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry*, **61**, 19475-19482. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03407>
- [8] Karimi-Nazarabad, M., Azizi-Toupanloo, H., Sajjadzadeh, H., Goharshadi, E.K. and Namayandeh Jorabchi, M. (2024) Enhanced Oxygen Evolution of a New Copper-Based Metal-Organic Framework through the Construction of a Heterogeneous Structure with Bismuth Oxyiodide. *Electrochimica Acta*, **491**, Article 144299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144299>
- [9] Duan, X., Wang, Z., Cao, T., Li, Q., Chen, G., Guan, H., *et al.* (2024) Synthesis of Porous Carbon-Encapsulated Mo<sub>x</sub>C/Co Based on NaCl Template and ZIF-67 Towards Enhancing Electromagnetic Wave Absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, **993**, Article 174538. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174538>
- [10] Liu, G., Yi, X., Chu, H., Wang, C., Gao, Y., Wang, F., *et al.* (2024) Floating MIL-88A(Fe)@Expanded Perlites Catalyst for Continuous Photo-Fenton Degradation toward Tetracyclines under Artificial Light and Real Solar Light. *Journal of Hazardous Materials*, **472**, Article 134420. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134420>
- [11] Qian, Y., Sun, Y., Zhang, F., Luo, X., Li, K., Shen, L., *et al.* (2024) In Situ Construction of Layered Transition Metal Phosphides/Sulfides Heterostructures for Efficient Hydrogen Evolution in Acidic and Alkaline Media. *Chemical Engineering Journal*, **490**, Article 151693. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151693>
- [12] Wang, X., Wang, H., Huang, H., Liu, Q., Han, L. and Jiang, W. (2024) *In-situ* Construction of AgI Nanoparticle-Decorated Covalent Triazine-Based Frameworks Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Performance for the Degradation of Persistent Organic Pollutants. *Inorganic Chemistry Communications*, **164**, Article 112486. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112486>
- [13] Zhang, Y., Liang, C., Zhang, K., Zeng, Y., Zhou, Y., Zhang, X., *et al.* (2024) Tandem Photocatalysis of Nitrate to Nitrogen on Cu@CN/TiO<sub>x</sub> S-Scheme Heterojunction. *Separation and Purification Technology*, **348**, Article 127686. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127686>
- [14] 陈佳毅, 过渡金属磷化物@金属镍异质结的制备及析氢催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学,

- 2023.
- [15] 彭叶飞, 铁系金属磷化物复合材料的制备及其电催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西师范大学, 2024.
- [16] 高鹏, 张艳平, 高效 Mo-Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> 双功能电催化剂的制备及其电解水性能研究[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(9): 1691-1697.
- [17] Jose, V., Edison, E., Manalastas, W.W., Sreejith, S., Vianney Nsanzimana, J.M., Srinivasan, M., *et al.* (2019) Surface-Modified Hollow Ternary NiCo<sub>2</sub>P<sub>x</sub> Catalysts for Efficient Electrochemical Water Splitting and Energy Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 39798-39808. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11779>
- [18] Laursen, A.B., Patraju, K.R., Whitaker, M.J., Retuerto, M., Sarkar, T., Yao, N., *et al.* (2015) Nanocrystalline Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>: A Hydrogen Evolution Electrocatalyst of Exceptional Efficiency in both Alkaline and Acidic Media. *Energy & Environmental Science*, **8**, 1027-1034. <https://doi.org/10.1039/c4ee02940b>
- [19] 张小桃. ZIF-67 和 ZIF-69 材料的合成及吸附分离性能研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.