

文章编号 : 1001-3555(2021)05-0449-07

多孔二元过渡金属纳米片阵列电极制备及电催化析氢研究

乔劲松, 韩苗苗*

(吉林建筑科技学院 市政与环境工程学院, 吉林 长春 130114)

摘要: 碱性电解液中, 电解水析氢的 H_2O 解离过程非常缓慢, 造成析氢反应较高的过电位和 Tafel 效率. 选择具有本征高析氢活性的合金催化剂与水解离中心 - 过渡金属氧化物复合, 并进一步优化复合物形貌结构, 被证明是解决这个科学问题的重要策略. 我们报道一例新颖的二元过渡金属纳米片阵列自支撑电极 ($MoO_{3-x}-MoNi_4@NF$), 多孔 MoO_{3-x} 纳米片阵列均匀生长在泡沫镍电极表面, 纳米片表面镶嵌着 $MoNi_4$ 合金纳米颗粒, 多孔的纳米片阵列使得催化剂具有高的比表面积 ($57\text{ m}^2/\text{g}$) 和丰富的活性位点. 在碱性电解液中 (1 mol/L KOH), $MoO_{3-x}-MoNi_4@NF$ 仅需要过电位 30 mV 就能达到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度, 如此低的过电位超过了贵金属催化剂 $20\% Pt/C$ (32 mV). 同时, $MoO_{3-x}-MoNi_4@NF$ 具有超低的 Tafel 斜率, 仅为 31 mV dec^{-1} , 如此低的 Tafel 斜率得益于 Ni-Mo 合金与 MoO_{3-x} 之间的协同催化剂作用的发挥, MoO_{3-x} 可以有效促进 H_2O 解离并释放 H_{ads} , $MoNi_4$ 纳米颗粒作为 H_{ads} 吸脱附位点可以促进 H_2 生成, 这使得该催化剂有望替代贵金属铂用作碱性电催化析氢领域.

关键词: 电催化; 析氢; 过渡金属; 自支撑电极

中图分类号: O61

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.05.006

不可再生能源日渐枯竭, 人们致力于寻找环保、可持续、生态友好的能源来替代传统化石燃料^[1]. 氢气是一种理想的清洁能源载体, 其燃烧热值高、燃烧产物无污染, 并且制备氢气的原料是地球储量极为丰富的水, 因此大力开发氢能源成为解决能源危机的重要策略. 在各种氢气生产方法中, 碱性水电解技术已被证明是最有前途的技术之一^[2-3]. 目前, 电催化水分解制氢最高效的催化剂仍然是贵金属 Pt, 但其高昂的价格使其难以满足实际生产要求^[4-5], 因此设计合成廉价的非贵金属析氢催化剂势在必行.

目前, 过渡金属基材料由于其低廉的价格、丰富可调的元素组成和多维形貌结构, 使其成为未来替代 Pt 的最具前景的电催化材料. 众多的过渡金属基析氢电催化剂, 包括过渡金属合金^[6]、碳化物^[7]、磷化物^[8]、氮化物^[9]、硫化物^[10]、硼化物^[11]等被广泛研究报道. 其中, 合金, 尤其是 Ni-Mo 合金是一类优秀的析氢电催化剂. Ni-Mo 合金具有类铂的电子结构和催化性能, 可以促进 H_{ads} 在催化剂表面的快速吸脱附. 然而, 与酸性电解液不同的

是, 在碱性电解液中 H^+ 浓度极低, 电催化析氢过程首先发生的是 H_2O 在催化剂表面解离形成 H_{ads} , H_{ads} 进一步结合生产 H_2 . 因此, 尽管 Ni-Mo 合金具有较好的 H_{ads} 吸脱附能力, 但是 H_2O 分子在其表面解离缓慢, 造成其析氢反应动力学缓慢、Tafel 斜率较高, 其仍然无法完全替代贵金属 Pt. 近期研究发现, 过渡金属氧化物 (M_xO_y) 在电催化析氢过程中可以有效加速 H_2O 解离并释放 H_{ads} , 因此将 M_xO_y 与 Ni-Mo 合金复合将有望改善 Ni-Mo 合金的析氢性能^[12]. 然而, 目前所报道的此类二元电催化材料通常只具有简单的一维结构, 例如纳米线、纳米棒等^[13-14], 低维形貌不利于催化性能进一步提升. 二维纳米材料具有高比表面积、良好导电性、丰富的活性位点, 是目前广泛研究的电催化材料. 可以预见的是, 如果设计合成具有二维形貌结构的二元复合电催化剂有助于进一步改善析氢性能.

我们报道了一例新颖的二元过渡金属纳米片阵列自支撑电极 ($MoO_{3-x}-MoNi_4@NF$), MoO_{3-x} 纳米片表面镶嵌着 $MoNi_4$ 合金纳米颗粒. 该自支撑电极催化剂具有高效的电催化析氢性能, 在碱性电解液

收稿日期: 2021-05-17; 修回日期: 2021-06-20.

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20211369KJ) (13rd 5-year Science and Technology Research Program of the Department of Education of Jilin Province (No. JJKH20211369KJ)).

作者简介: 乔劲松(1989-), 女, 吉林抚松人, 讲师, 硕士研究生学历, 主要从事清洁能源开发与水污染治理研究(Qiao Jinsong (1989-), female, born in Fusong, Jilin province, associate professor, master's degree, mainly engaged in clean energy development and water pollution control research).

* 通讯联系人, E-mail: 723745263@qq.com.

中(1 mol/L KOH), $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 仅需要过电位 30 mV 就能达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度, 这个值甚至超过贵金属催化剂 20% Pt/C (32 mV). 同时, $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有超低的 Tafel 斜率, 仅为 31 mV dec^{-1} , 如此低的 Tafel 斜率得益于 Ni-Mo 合金与 MoO_{3-x} 之间的协同催化作用的发挥, MoO_{3-x} 可以有效促进 H_2O 解离并释放 H_{ads} , MoNi_4 纳米颗粒作为 H_{ads} 吸脱附位点可以促进 H_2 生成, 这使得该催化剂有望替代贵金属铂用作碱性电催化析氢领域.

1 实验部分

1.1 电催化剂的制备

1.1.1 制备 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 首先, 在磁力搅拌下, 将 2 mmol 的 NiSO_4 和 2 mmol 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80 mL 蒸馏水, 搅拌 30 min. 之后将溶液转移至反应釜中, 将泡沫镍竖直放入溶液中, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 6 h. 冷却至室温后, 将样品取出, 水洗, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥即获得 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$.

1.1.2 制备 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 将 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 置于管式炉中间位置, 通入 H_2/N_2 混合气体, 加热至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 h, NiMoO_4 被还原生成 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$.

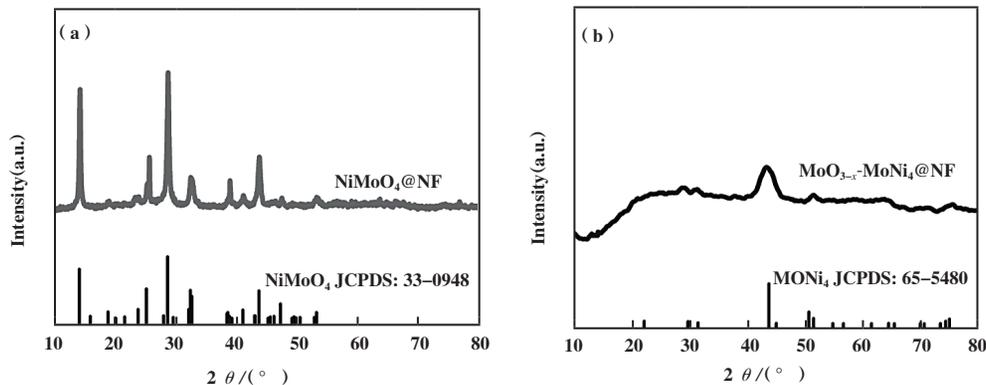


图1 (a) $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 的 XRD 图谱; (b) $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 的 XRD 图谱

Fig.1 (a) XRD patterns of $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$; (b) XRD patterns of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$

19.0° , 23.8° , 25.4° , 28.9° , 32.6° , 39.1° , 41.1° , 43.8° , 47.3° 和 53.4° 的衍射峰归属于 NiMoO_4 (JCPDS No. 33-0948) 的 (110), (101), (-121), (-112), (220), (022), (-402), (400), (330), (-204) 和 (-510) 晶面. 氢气气氛下还原后样品的 XRD 如图 1b 所示, 其衍射峰与 MoNi_4 (JCPDS No. 65-5480) 一致, 表明 NiMoO_4 被氢气还原生成合金 MoNi_4 . 但是并没

1.2 表征仪器

用 X 射线粉末衍射仪 (PXRD) 在 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.154 \text{ 056 nm}$) 上测定了样品的结晶度和晶相组成. 利用 JEOL-JSM-4800F 扫描电镜对样品进行了能谱分析和表面形貌观察. 在 JEOL-2100F 型 200 kV 加速电压显微镜上研究了透射电子显微镜 (TEM)、高分辨率图像 (HRTEM). 用 $\text{Al-K}\alpha$ (1486.6 eV) 作为 X 射线源, 在 ESCALABMKII 光谱仪上记录了 X 射线光电子能谱 (XPS). 用康塔 iQ 吸附仪研究了 Brunauer-Emmett-Teller N_2 吸附-脱附等温线.

1.3 电催化析氢性能测试

自支撑电极催化剂的电解水制氢采用辰华电化学工作站测定. $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 自支撑催化剂作为工作电极, 碳棒作为对电极, 汞/氧化汞电极作为参比电极, 电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液 ($\text{pH} = 14$). LSV 曲线的扫速 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 测定固定电位下自支撑电极在非法拉第区域的不同扫速下的循环伏安曲线, 比较电化学活性面积. 阻抗测定频率范围 $100 \text{ 000} \sim 0.01 \text{ vHz}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD

$\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 的 XRD 结果如图 1a 所示, 14.2° ,

有观察到 Mo-O 物种相关 XRD 衍射峰, 暗示还原后的 Mo-O 物种是以无定型态形式存在.

2.2 催化剂的形貌特征

前驱体 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 形貌如图 2a 所示, NiMoO_4 具有超薄的纳米片形貌, 纳米片表面平整光滑, 并且有序生长在泡沫镍基底上, 形成纳米片阵列结构, 纳米片阵列间距大约 180 nm. $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 氢气

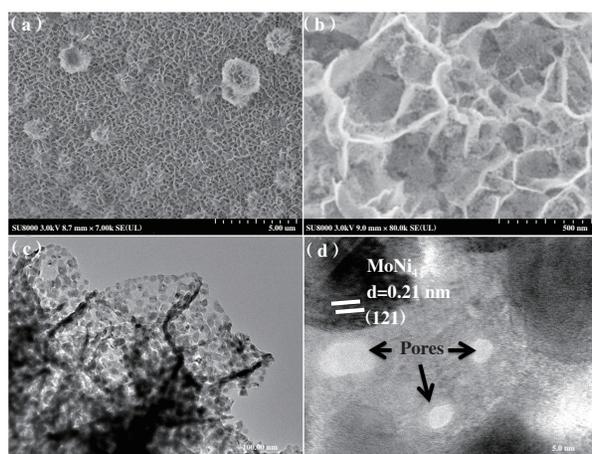


图2 (a) $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 扫描电镜图片; (b) $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 扫描电镜图片; (c) $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 透射电镜图片;
(d) $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 高分辨透射电镜图片

Fig.2 (a) SEM image of $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$; (b) TEM image of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$; (c) TEM image of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$;
(d) HRTEM image of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$

还原后样品 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 的形貌如图 2b 所示, 纳米片阵列结构得到很好的保持, 并且纳米片表面变得粗糙多孔, 这有利于增加材料比表面积. $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 的透射电镜结果如图 2c, 纳米颗粒均匀分布在纳米片表面, 颗粒尺寸大约 10 nm. 高分辨透射电镜结果表明纳米颗粒的晶格衍射条纹为 0.21 nm, 对应 MoNi_4 的 (121) 晶面, 没有观察到其他晶格衍射条纹, 进一步证实 Mo-O 物种以无定型态存在,

这与 XRD 结果一致. 有趣的是, 氢气还原后纳米片表面出现大量孔洞, 这些孔洞可能是由于氢气还原过程中, Ni 原子和部分 Mo 原子被还原并且聚集结合成 MoNi_4 纳米颗粒所造成的, 丰富的孔洞有利于进一步增大比表面积(图 2d).

2.3 催化剂的表面特征和 N_2 吸脱附结果

利用 XPS 光电子能谱研究 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 的元素组成和价态. Ni 2p HR-XPS 光电子能谱如图 3a

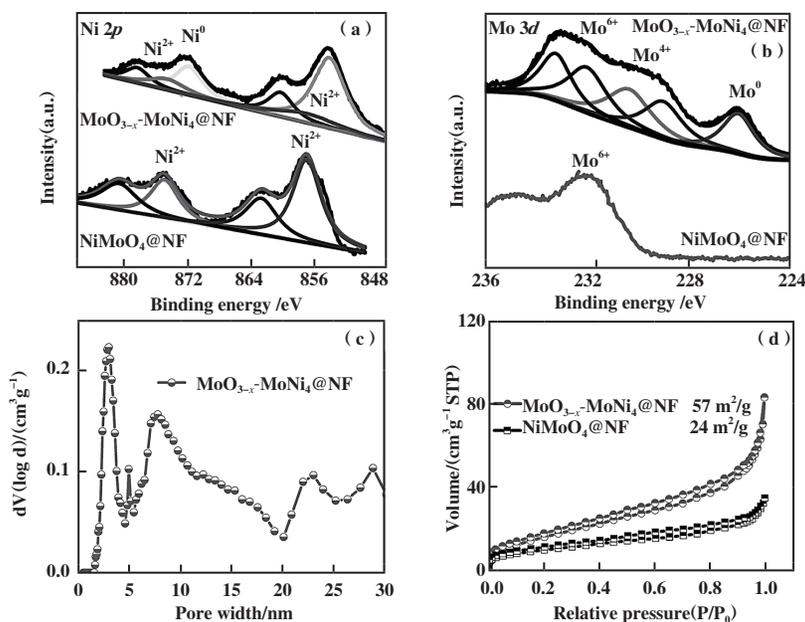


图3 (a) $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 的 Ni 2p HR-XPS 光电子能谱; (b) Mo 3d 的 HR-XPS 谱图;
(c) $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 氮气吸附-脱附等温曲线; (d) 孔尺寸分布曲线

Fig.3 (a) Ni 2p HR-XPS spectrum of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$; (b) HR-XPS of Mo 3d; (c) The N_2 adsorption-desorption isotherms;
(d) The pore-size distribution of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$

所示, 在前驱体 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 中, 只观察到 Ni^{2+} 信号峰(857.2 eV), 氢气还原后, 在 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 中除了存在 Ni^{2+} 信号峰, 还观察到强的 Ni^0 信号峰(854.1 eV), 这说明氢气还原后, 几乎大多数 Ni^{2+} 都被还原, 微弱的 Ni^{2+} 信号峰可能是由于催化剂表面少量 Ni 被氧化造成的. 图 3b 显示的是 Mo 3d HR-XPS, 在前驱体 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 中, 只观察到 Mo^{6+} 信

号峰(232.1 eV), 氢气还原后, 在 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 中除了存在 Mo^{6+} 信号峰, 还观察到强的 Mo^{4+} (230.4, 229.0 eV) 和 Mo^0 信号峰(226.0 eV), 这说明氢气还原后, 部分 Mo^{6+} 被还原成金属并且与 Ni 结合形成 MoNi_4 合金, 部分 Mo^{6+} 被还原成低价 Mo-O 物种. 详细的 XPS 信息如表 1 所示. 因此, 结合 XRD 和 TEM 结果, 氢气还原后纳米片的组成应当是 MoO_{3-x} , 纳

表 1 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 和 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 的 XPS 对比

Table 1 The XPS comparison of $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ and $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$

	Ni^0	Ni^{2+}	Satellite peak	Mo^{6+}	Mo^{4+}	Mo^0
$\text{NiMoO}_4\text{@NF}$	0%	857.2 eV 100%	860.1 eV 878.2 eV	232.1 eV 100%	0%	0%
$\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$	854.1 eV 95%	857.2 eV 5%	862.5 eV 881.6 eV	232.1 eV 28.2%	230.4 eV 229.0 eV 48.6%	226.0 eV 23.2%

米片表面镶嵌着 MoNi_4 合金纳米颗粒. 孔尺寸分布曲线和氮气吸附-脱附等温曲线结果如图 3c-3d 所示, 催化剂具有 IV 型吸附脱附曲线类型, 说明其具有介孔结构, $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 孔径大约在 3~12 nm, 其比表面积为 $57 \text{ m}^2/\text{g}$, 高于前驱体 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$

的 $24 \text{ m}^2/\text{g}$. 这说明 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有很高的比表面积和丰富的介孔结构.

2.4 自支撑电极的电催化析氢性能

自支撑电极的电催化析氢结果如图 4 所示, 以 1 mol/L 氢氧化钾溶液为电解液, 自支撑电极为工作

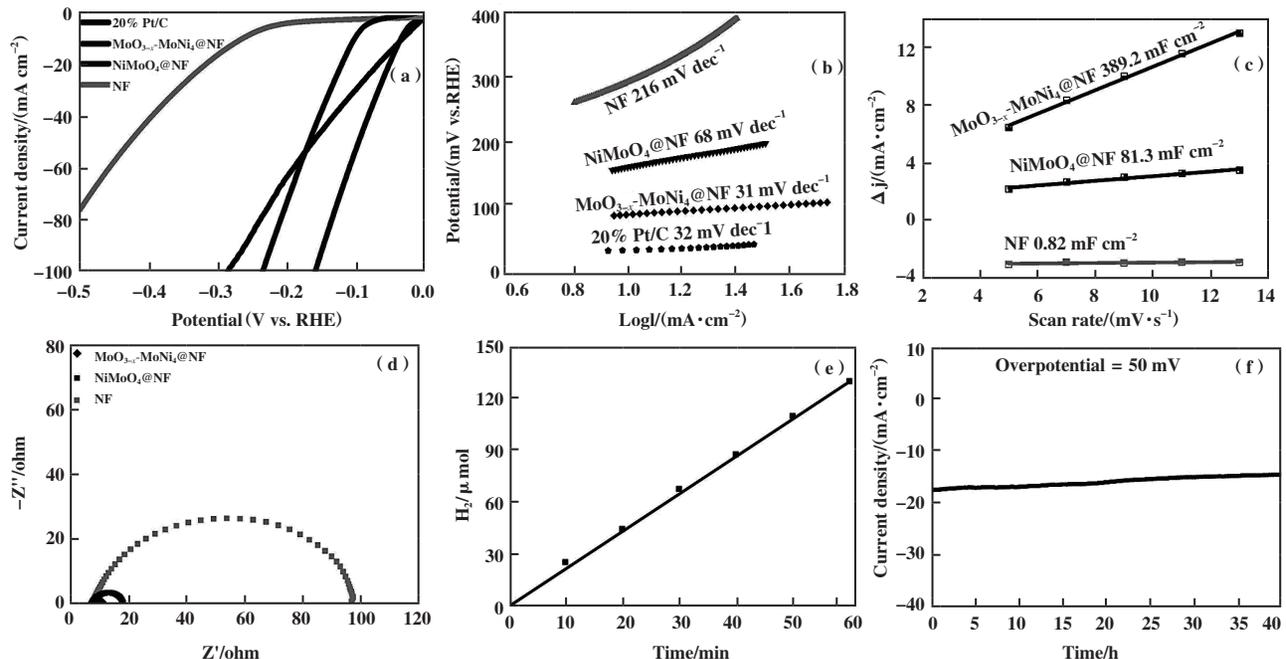


图 4 (a) 1 mol/L 氢氧化钾中各催化剂析氢 LSV 曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) 电流密度差值-扫速曲线; (d) 电化学阻抗;

(e) 法拉第效率; (f) 电流密度-时间曲线

Fig.4 (a) LSV curves of catalysts for HER in 1 mol/L KOH; (b) Tafel slopes; (c) The difference in the current density (j) between the anodic and cathodic sweeps (Δj) versus the scan rate; (d) Electrochemical impedance spectra (EIS); (e) Faraday efficiency; (f) I-T curve

电极, 碳棒为对电极, 汞/氧化汞电极为参比电极.

对比样品包括贵金属 20% Pt/C、 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 和泡沫

镍NF. LSV曲线如图4a所示, $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有最高的催化活性, 其仅仅需要过电位 30 mV 即可达到电流密度 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 甚至超过贵金属 20% Pt/C (32 mV). 而前驱体 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 和 NF 则分别需要较高的过电位 140 和 290 mV 才能达到同样的电流密度. $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有与贵金属 20% Pt/C 相当的塔菲尔斜率(图4b), 分别是 31 和 32 mVdec^{-1} , 这说明 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有快速的电催化析氢反应动力学, 其析氢反应决速步骤是 Tafel 反应, 这应当得益于 MoNi_4 合金纳米颗粒与 MoO_{3-x} 纳米片之间协调催化作用的发挥, MoO_{3-x} 可以加速 H-OH 解离出 H_{ads} , 同时 H_{ads} 在 MoNi_4 表面迅速结合形成 H_2 . NF 和 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 的双电层电容(C_{dl}) 分别是 0.82 和 $81.3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. 氢气还原产物 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有极大的 C_{dl} 值, $389.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 分别是 NF 和 $\text{NiMoO}_4\text{@NF}$ 的 486 倍和 4.8 倍. 这说明与其他对比样品相比, $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有最高的电化学活性面积(ECSA), 并且如此高的电化学活性面积有助于充分暴露活性位点、促进质子传递和电子传递(图4c). 图4d显示的是自支撑电极的电化学阻抗图, $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 、 $\text{NiMoO}_4\text{-NF}$ 和 NF 的电荷迁移电阻(R_{ct}) 分别是 5、17

和 86Ω , $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有最低的 R_{ct} 值, 这得益于泡沫镍基底良好的导电性以及纳米片阵列开放多孔结构, 可以有效促进电荷传递, 降低电阻. 与其他对比样品相比, $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有最高的电化学活性面积(ECSA) 和最低的电荷迁移电阻(R_{ct}), 这得益于自支撑电极材料独特的纳米片阵列结构, 过渡金属纳米片原位生长在泡沫镍基底上, 纳米片阵列具有开放的孔道结构, 并且经过氢气还原处理后的纳米片进一步被刻蚀出现纳米级孔洞, 赋予催化剂更高的比表面积和孔道结构, 这有助于提高材料的电化学活性面积(ECSA), 并且开放多孔结构有助于加速电荷传递和质传递, 降低电阻. 图4e 是 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 电催化析氢法拉第效率, 接近 100%, 说明电子利用率非常高, 没有其他副反应发生. 图4f 显示的是电流密度-时间曲线, 经过 40 h 电解后, 电流密度几乎没有改变, 说明 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 具有长期催化稳定性.

自支撑电极表面的气泡粘附力大小对于电催化产生的氢气气体的快速脱附具有重要影响, 当气泡在电极表面粘附力较小时, 有利于促进气体快速脱附, 促进析氢反应发生. 如图5a 所示, 氢气气泡在 NF 表面的粘附力为 $25 \mu\text{N}$, 图5b 显示, 氢气气

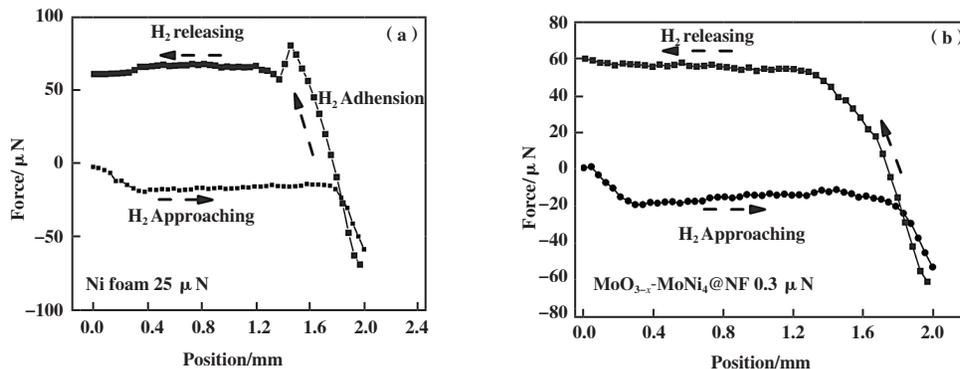


图5 (a) 氢气气泡在NF表面粘附力测试; (b) 氢气气泡在 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 表面粘附力测试

Fig.5 (a) The H_2 bubble adhesion force on the surface of NF; (b) The H_2 bubble adhesion force on the surface of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$

泡在 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 表面的粘附力为 $0.3 \mu\text{N}$. 气泡在 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 表面的粘附力远小于在 NF 表面, 这是由于 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 表面覆盖着纳米片阵列, 阵列结构降低了电极表面三相线(气-液-固)的连续性, 使得气泡在 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ 表面接触面积减小, 粘附力降低. 因此, 电催化析氢过程中所产生的氢气在其表面粘附力小, 可以迅速脱附, 促进析氢反应进行.

3 结论

我们报道了一例结构组成新颖的纳米片自支撑电极析氢催化剂 $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$, 纳米片是由镶嵌了 MoNi_4 合金纳米颗粒的无定型态的 MoO_{3-x} 构成, 这个自支撑电极催化剂具有高效的电催化析氢性能, 甚至超过贵金属 Pt/C. 其之所以具有高效析氢性能, 可归因于以下原因: (1) 独特的纳米片阵列结构, 过渡金属纳米片原位生长在泡沫镍基底

上, 纳米片阵列具有开放的孔道结构, 并且经过氢气还原处理后的纳米片进一步被刻蚀出现纳米级孔洞, 赋予催化剂更高的比表面积和孔道结构; (2) 合金纳米颗粒与过渡金属氧化物之间的协同催化作用, MoO_{3-x} 可以加速 H_2O 分子解离产生 H_{ads} , H_{ads} 在 MoNi_4 表面迅速结合产生 H_2 ; (3) 较小的表面气泡粘附力, 泡沫镍表面生长的纳米片阵列可以有效降低氢气气泡粘附力, 促进气体脱附, 加速析氢反应. 总之, 我们在文中为设计合成高效稳定的碱性电催化水裂解析氢电极材料提供了理论和实验指导, 对于解决当前能源危机具有积极意义.

参考文献:

- [1] a. Merki D, Hu X L. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, **4**(10): 3878–3888.
- b. Liu Hong-xia(刘洪霞), Lu Gong-xuan(吕功煊). Research progress for hydrogen evolution from formaldehyde(甲醛催化制氢的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 210–226.
- c. Feng Chen-chen(冯晨晨), Zhang Ya-jun(张亚军), Bi Ying-pu(毕迎普). Research progress and challenges of α - Fe_2O_3 photoanode for photoelectrochemical water splitting(α - Fe_2O_3 光阳极光电化学分解水的研究进展与挑战)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 227–241.
- d. Wang Meng(王蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功煊). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.
- [2] Wang Guan-ning, Chen Ting-ting, C J G ó mez-García, *et al.* A High-Capacity negative electrode for asymmetric supercapacitors based on a PMo_{12} coordination polymer with novel water-assisted proton channels[J]. *Small*, 2020, **16**(29): 2001626.
- [3] Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, *et al.* Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li-Ni(OH)-Pt interfaces[J]. *Science*, 2011, **334**(6060): 1256–1260.
- [4] Zou Xiao-xin, Zhang Yu. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(15): 5148–5180.
- [5] Shi Yan-mei, Zhang Bin. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, **45**(6): 1529–1541.
- [6] Fu Lu-hong, Li Yun-bo, Yao Na, *et al.* IrMo nanocatalysts for efficient alkaline hydrogen electrocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(13): 7322–7327.
- [7] Hu Yang, Jensen J O, Zhang Wei, *et al.* Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **126**(14): 3749–3753.
- [8] Popczun E J, Read C G, Roske C W, *et al.* Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **126**(21): 5531–5534.
- [9] Xie Jun-feng, Li Shuang, Zhang Xiao-dong, *et al.* Atomically-thin molybdenum nitride nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution[J]. *Chem Sci*, 2014, **5**(12): 4615–4620.
- [10] Peng Sheng-jie, Li Lin-lin, Han Xiao-peng, *et al.* Cobalt sulfide nanosheet/graphene/carbon nanotube nanocomposites as flexible electrodes for hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **126**(46): 12802–12807.
- [11] Kadrekar R, Patel N, Arya A. Understanding the role of boron and stoichiometric ratio in the catalytic performance of amorphous Co-B catalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **518**: 146199.
- [12] Xu Kun, Cheng Han, Lv Hai-feng, *et al.* Controllable surface reorganization engineering on cobalt phosphide nanowire arrays for efficient alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(1): 1703322.
- [13] Chen Yu-yun, Zhang Yun, Zhang Xing, *et al.* Self-templated fabrication of $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_{3-x}$ nanorod arrays with dual active components for highly efficient hydrogen evolution[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(39): 1703311.
- [14] Meng Ling-shen, Li Li-ping, Wang Jiang-hao, *et al.* Valence-engineered $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_x$ @NF as a Bi-functional electrocatalyst compelling for urea-assisted water splitting reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2020, **350**: 136382.

Preparation of Porous Binary Transition Metal Nanosheets Array Electrode and Its Electrocatalytic Hydrogen Evolution

QIAO Jin-song, HAN Miao-miao*

(*Jilin University of Architecture and Technology, School of Municipal and Enviromental Engineering, Changchun 130114, China*)

Abstract: In alkaline electrolyte, the water dissociation kinetics is sluggish, resulting in high overpotential and Tafel slope. It has been proved that it is an important strategy to select the alloy catalyst with intrinsic high hydrogen desorption activity to combine with the transition metal oxide of water dissociation center and further optimize the morphology and structure of the complex. A novel self-supporting electrode based on binary transition metal nanosheet arrays is reported ($\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$). The porous MoO_{3-x} nanosheets arrays were uniformly grown on the surface of the nickel foam, and the MoNi_4 nanoparticles were embedded on the surface of the nanosheets. The porous nanosheets arrays made the catalyst have high specific surface area ($57 \text{ m}^2/\text{g}$) and abundant active sites. In alkaline electrolyte (1 mol/L KOH), $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ only required overpotential of 30 mV to reach the current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which even exceeds 20% Pt/C (32 mV). At the same time, the Tafel slope of $\text{MoO}_{3-x}\text{-MoNi}_4\text{@NF}$ is only 31 mV dec^{-1} , such a low Tafel slope is due to the synergetic catalyst effect between Ni-Mo alloy and MoO_{3-x} . MoO_{3-x} can effectively promote the dissociation of H_2O and release Hads. MoNi_4 nanoparticles as the desorption sites of Hads can promote H_2 generation, which makes the catalyst be expected to replace platinum as the field of alkaline electrocatalytic hydrogen evolution.

Key words: electrocatalysis; HER; transition metal; self supporting electrode