



三维自支撑 Ni_2P 纳米片阵列的制备及析氢性能

李帅帅, 汪 星, 李 敏, 刘爱萍

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 开发性能优异的电解水析氢催化剂, 减小析氢反应的过电位, 降低氢燃料制备成本是电解水制氢技术应用的关键。采用恒电位沉积技术在镍泡沫上制备出镍羟基氧化物(Ni-LDH)纳米片前驱体, 再通过低温磷化得到 Ni_2P 纳米片阵列, 并作为自支撑电极用于碱性环境下的催化析氢反应。结果表明: 调整恒电位沉积时间能够有效调节 Ni-LDH 纳米片的尺寸及分布; 当电沉积时间为 7 min 时, 前驱体形成均匀的纳米片阵列且没有明显堆积; 经过磷化得到的 Ni_2P 纳米片具有最大的双电层电容 ($40.1 \text{ mF}/\text{cm}^2$), 催化析氢电流密度为 $10.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时所需的过电位最小 (134.0 mV), 塔菲尔斜率最低 ($91.0 \text{ mV}/\text{dec}$); 三维自支撑 Ni_2P 纳米片阵列连续测试 24 h 后得到的析氢电流稳定, 表明 Ni_2P 纳米片阵列具有很好的析氢稳定性, 在碱性环境下有电解水获得氢气的潜力。

关键词: Ni_2P 催化剂; 恒电位沉积; 析氢反应; 双电层电容

中图分类号: TB333

文献标志码: A

Preparation and hydrogen evolution performance of three-dimensional self-supported Ni_2P nanosheets

LI Shuaishuai, WANG Xing, LI Min, LIU Aiping

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Developing excellent catalysts for hydrogen evolution from water electrolysis, reducing the overpotential of hydrogen evolution reaction and decreasing the cost of hydrogen fuel preparation are the keys to the application of hydrogen production from water electrolysis. In this paper, Ni oxyhydroxide (Ni-LDH) precursor was prepared on Ni foam by potentiostatic electrodeposition technology, and then the Ni_2P nanosheet arrays were gained by low-temperature phosphorization as self-supported electrode for catalytic hydrogen evolution reaction (HER) in the alkaline condition. The experimental results showed that the size and distribution of Ni-LDH nanosheets could be effectively regulated by changing the electrodeposition time of Ni-LDH . The uniform and unstacked Ni-LDH nanosheets were obtained when the deposition time was 7 min. Consequently, the corresponding Ni_2P nanosheets presented the maximum double-layer capacitance ($40.1 \text{ mF}/\text{cm}^2$). The overpotential was lowest (134.0 mV) at the current density of $10.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$, and the Tafel slope was smallest ($91.0 \text{ mV}/\text{dec}$). Meanwhile, the hydrogen evolution current of the three-dimensional self-supported Ni_2P nanoplate array was still stable after a continuous test for 24 h, indicating that the three-dimensional self-supported Ni_2P nanosheet arrays has good stability of hydrogen evolution and a potential of hydrogen evolution by electrolysis of water in the alkaline condition.

Key words: Ni_2P catalyst; potentiostatic electrodeposition; hydrogen evolution reaction; double-layer capacitance

收稿日期: 2019-04-15 网络出版日期: 2019-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51572242)

作者简介: 李帅帅 (1992—), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事电催化剂材料方面的研究。

通信作者: 刘爱萍, E-mail: aipingwz@163.com

0 引言

随着全球能源需求的不断增加和不可再生化石能源的持续开采与利用,能源短缺和环境污染问题已经成为制约经济和社会发展的瓶颈,开发清洁、可持续发展的能源引起人们的广泛关注^[1-3]。氢气作为一种无碳型的能源载体,具有较高的能量密度、高热值、可再生和清洁无污染等特点,被认为是替代传统化石能源的最佳选择之一^[4-8]。当前,获取氢气的工业化途径主要有甲烷整流、煤的气化和电解水制氢三种,其中电解水制氢是一种简便高效的产氢方法^[9]。但由于电解水过程中析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)存在过电位,使得电能转化为氢能的效率较低。因而开发性能优异的析氢催化剂,降低 HER 过程中的过电位,减少能源消耗,降低氢燃料制备成本是非常重要的。

目前最有效的析氢催化剂为铂类贵金属催化剂,但是其地壳含量低、价格昂贵,使其在大规模工业化产氢上的应用受到限制^[10-11]。因此,开发高效、低成本的非贵金属类析氢催化剂已成为研究重点。近年来,随着析氢催化剂相关研究的不断深入,多种不同类型的催化剂已经被用于催化析氢领域。例如,过渡金属硫化物^[12]、硒化物^[13]、碳化物^[14]、氮化物^[15]等在酸性电解质中均表现出较好的 HER 性能。由于电解水过程中涉及析氢和析氧两个半反应,析氧性能同样影响着电解水产氢效率,而析氧反应通常在碱性条件下更为有利,所以需要在碱性电解质下也具备优异催化活性和稳定性的析氢催化剂^[16-17]。但是上述催化剂在碱性条件下均缺乏催化活性和稳定性。过渡金属磷化物(TMPs)是一种具有较高机械强度、良好电导率和化学稳定性的材料,表面拥有更多的配位不饱和原子,因而呈现出很高的催化活性^[18]。大量研究表明,TMPs 在碱性条件下有优异的 HER 催化活性和长期稳定性,亦可用于析氢催化剂材料^[19-21]。例如:Du 等^[22]通过水热法制备了不同形貌的 NiCoP 、 CoP 和 Ni_2P 等 TMPs,证实催化剂在碱性条件下均表现出优异的析氢性能,且催化剂的形貌对析氢性能起着关键作用。Cai 等^[23]在生长有石墨烯的镍泡沫上制备出 Ni_2P 纳米片,在碱性条件下表现出优异的催化析氢活性,但并没有深入探讨催化剂形貌与析氢性能的关系。由于 TMPs 催化析氢性能与其形貌和微结构有着密切关联,而通过水热法调控催化剂形貌的工艺相对复杂^[24]。因此,探究较为简便、可控性强

的制备工艺,进一步优化实验条件,提升 TMPs 的催化析氢性能变得迫在眉睫。

本文采用恒电位沉积法在镍泡沫上制备出镍羟基氧化物(Ni-LDH)前驱体,再对前驱体进行低温磷化,得到 Ni_2P 纳米片阵列材料,通过调整电沉积工艺优化 Ni_2P 纳米片阵列的结构和电催化析氢性能。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:盐酸(HCl)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、次磷酸钠(NaH_2PO_2)和氢氧化钾(KOH)均为分析纯,购买自阿拉丁试剂有限公司;镍泡沫(厚度 1.5 mm)购买于苏州泰利有限公司。

实验仪器:AUW200 型电子天平(上海方瑞仪器厂),SKGL-1200 型管式炉(上海大恒光学精密机械有限公司),D8 Discover 型 X 射线衍射仪(XRD, Bruker 公司),S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 公司),G2 F20 型透射电子显微镜(TEM, FEI Hitachi 公司),CHI700E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 Ni_2P 纳米片阵列制备

首先将镍泡沫裁剪成 $1.0\text{ cm} \times 1.2\text{ cm}$ 大小,依次放入 2.0 mol/L 的 HCl 溶液、无水乙醇和去离子水中超声清洗 15 min,然后放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥待用。

Ni-LDH 前驱体的制备:将处理好的镍泡沫作为工作电极(镍泡沫在电沉积液中暴露面积为 1.0 cm^2),面积为 1.0 cm^2 的铂片作为对电极,饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极,在 0.1 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中进行电沉积。电沉积采用三电极装置,沉积电位设为 -1.0 V (vs. Ag/AgCl),沉积时间设为 5、7 min 和 9 min。得到的 Ni-LDH 前驱体用去离子水冲洗若干次,室温干燥备用。根据电沉积时间,本文将 Ni-LDH 前驱体命名为 $\text{Ni-LDH-}x$ ($x=5, 7$ 或 9)。

Ni_2P 纳米片阵列的制备:将 Ni-LDH 前驱体和 0.5 g 的 NaH_2PO_2 分别放入两个瓷方舟中,将放有 NaH_2PO_2 的瓷舟放入管式炉的通气上游一侧,放有前驱体的瓷舟放入下游一侧。对管式炉抽真空后通入氮气,在氮气氛围下以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下保温 2 h 后自然冷却得到 Ni_2P 纳米片阵列。根据前驱体电沉积时间,本文将得到的 Ni_2P 材料命名为 $\text{Ni}_2\text{P-}x$ ($x=5, 7$ 或 9)。

1.3 电化学性能测试

采用三电极体系, Ni_2P 为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。利用辰华电化学工作站进行测试, 电解质溶液为 1.0 mol/L 的 KOH 水溶液, 线性伏安测试扫速为 5.0 mV/s, 阻抗测试选取析氢反应过电位 200.0 mV, 测试频率为 $10^5\sim10^{-2}$ Hz, 振幅为 5.0 mV。试验中所用的电位都是相对于可逆氢电极(RHE)而言。

2 结果与分析

2.1 Ni-LDH 前驱体及 Ni_2P 的形貌与微观结构

图 1 为 Ni-LDH 和 Ni_2P 的 XRD 谱图, 从图中可以看出: 在 44.5° 、 51.8° 和 76.4° 处的三个强衍射峰对应镍泡沫的(111)、(200)和(220)晶面(PDF # 04-0850); 在 37.3° 处的衍射峰对应 Ni-LDH 的(002)晶面(NiOOH , PDF # 06-0141); 在 40.8° 、 47.3° 、 54.2° 、 54.9° 和 74.7° 处的衍射峰依次对应 Ni_2P 的(111)、(210)、(300)、(211)和(400)晶面(PDF # 03-0953)。图 1 中没有其他杂峰存在, 说明本文制备的 Ni-LDH 和 Ni_2P 材料是较为纯净的。

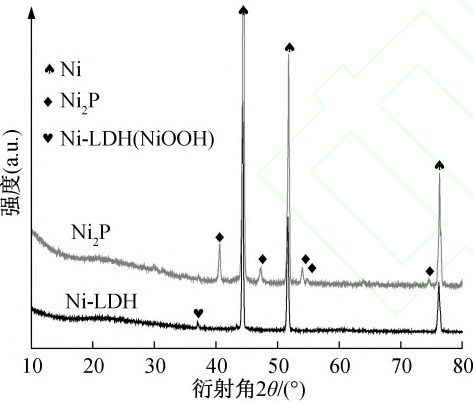


图 1 Ni-LDH 和 Ni_2P 的 XRD 图谱

图 2 给出了不同材料的 SEM 图像。从图 2(a)和图 2(b)可以看到, 镍泡沫具备良好的三维骨架结构且表面非常平整, 可以为 Ni-LDH 提供成核位点。图 2(c)–(e)是在镍泡沫上不同电沉积时间下得到的 Ni-LDH 前驱体的形貌图, 可以看到: 当电沉积时间为 5 min 时, Ni-LDH-5 表面呈现出纳米片结构, 但是纳米片尺寸较小; 当电沉积时间为 7 min 时, 得到的 Ni-LDH-7 纳米片完整, 分布均匀; 而随着电沉积时间增加到 9 min 时, 在底层的 Ni-LDH 纳米片上又堆积了一层纳米片, 说明沉积时间过长, 纳米片发生堆叠; 当 Ni-LDH-7 纳米片被磷化为 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 后, SEM 图像表明 Ni_2P 的形貌没有发生明显变化, 呈现出均一的纳米片结构, 其纳米片尺寸

为 500.0~800.0 nm, 厚度为 20.0~50.0 nm, 如图 2(f)所示。

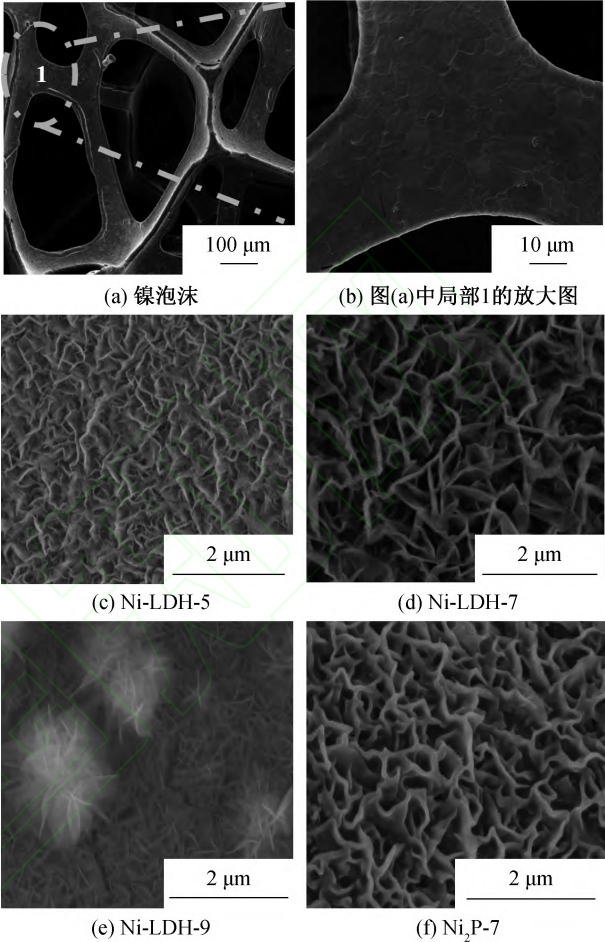


图 2 镍泡沫、不同电沉积时间下得到的 Ni-LDH-x 和 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 的 SEM 图像

进一步通过 TEM 确认 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 的形貌和晶体结构, 如图 3 所示。从图 3(a)中观察到, $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 呈现出纳米片结构。图 3(b)和图 3(c)中明显的晶格条纹间距为 0.23 nm, 对应着 Ni_2P 的(111)晶面, 说明 Ni_2P 被成功制备出来。

图 4 是 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 的 XPS 图谱。图 4(a)是 Ni 2p 高分辨图谱, 其中在 853.3 eV 和 869.8 eV 的峰是由于 Ni-P 中 $\text{Ni}^{\delta+}$ ($0<\delta<2$) 形成而引起的。在 857.0 eV 和 875.5 eV 处的峰归因于样品表面形成的镍氧化物, 在 862.7 eV 和 881.0 eV 的峰是镍的卫星峰^[25]。图 4(b)是 P 2p 高分辨图谱, 位于 129.0 eV 和 130.9 eV 结合能处的峰是由于形成金属磷化物引起的, 归因于 P 2p_{1/2} 和 P 2p_{3/2}, 在 134.1 eV 处的峰是由于材料表面氧化形成的磷氧化物^[25]。

2.2 三维自支撑 Ni_2P 纳米片的电催化析氢性能

图 5 是镍泡沫、 $\text{Ni}_2\text{P-5}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P-9}$ 四种材料在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中的析氢性能测试分

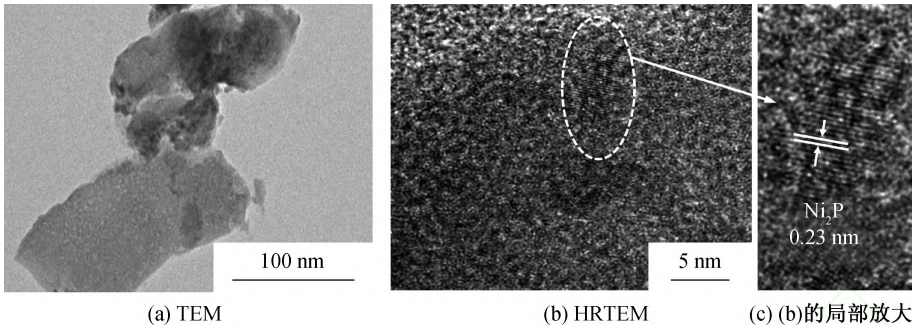


图 3 Ni_2P -7 的 TEM 和 HRTEM 图像

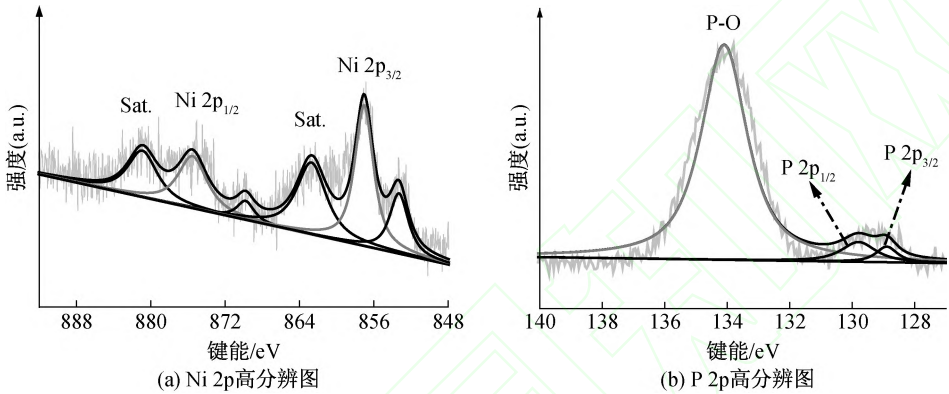


图 4 Ni_2P -7 的 XPS 图谱

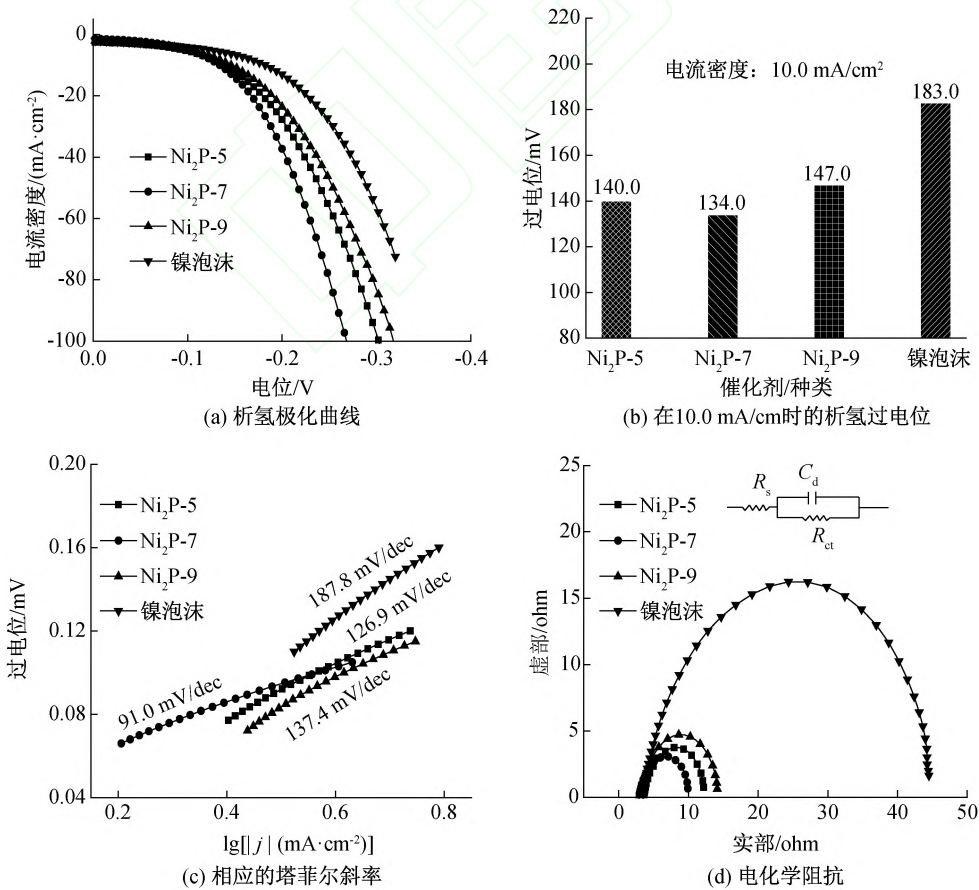


图 5 在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中的析氢性能测试分析图

析图,从图 5(a) 不同材料的极化曲线结果看到, Ni_2P -7 催化剂表现出最好的析氢性能,在电流密度

达到 10.0、20.0 mA/cm² 和 50.0 mA/cm² 时所需要的过电位分别是 134.0、167.0 mV 和 218.0 mV。

而其他三种材料在电流密度为 10.0 mA/cm^2 时所需的过电位分别为 140.0 、 147.0 和 183.0 mV (图 5b),均高于 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 催化剂,说明 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 催化剂的氢析出电位更低,反应活性更高。此外,塔菲尔斜率是析氢反应过程动力学的重要参数。析氢反应通常涉及两个步骤,首先是 H_3O^+ 质子(酸性条件)或 H_2O 分子(碱性条件)在催化剂表面接受电子形成吸附氢原子过程(Volmer 步骤),然后吸附氢原子通过 Tafel 步骤或 Heyrovsky 步骤形成脱附氢分子过程。从图 5(c)看到, $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 催化剂的塔菲尔斜率最小(为 91.0 mV/dec),而镍泡沫、 $\text{Ni}_2\text{P-5}$ 和 $\text{Ni}_2\text{P-9}$ 催化剂的塔菲尔斜率值相对更大。通常认为,塔菲尔斜率在 $40.0\sim120.0\text{ mV/dec}$ 范围内时催化剂的析氢机制为 Volmer-Heyrovsky 机制,其中 Heyrovsky 反应步骤为限速步骤^[22]。塔菲尔斜率越小,反应动力学越快,因此 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 催化剂表面的析氢反应速率更快。阻抗测试结果也进一步证明了上述结论。图 5(d)的结果显示,不同材料体系的串联电阻(R_s)均在 $3.0\sim5.0\ \Omega$,说明整个反应体系导电性良好。 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 催化剂对应的半圆直径最小,说明 $\text{Ni}_2\text{P-7}$ 表面电荷转移阻抗最低(大约 $6.0\sim8.0$

Ω),反应速度最快。可见,通过合理控制催化剂的制备条件和表面形貌,可以有效的调节其催化析氢反应的活性和动力学特性。

双电层电容是表征电解水析氢催化剂催化活性的另一个重要参数,其数值侧面反应了催化剂活性表面积的大小^[12]。双电层电容越大,表明催化剂的活性表面积越大,催化剂的活性越高。双电层电容通常是在一定的电势窗口内(非析氢析氧区域, $0.1\sim0.2\text{ V}$),通过在不同扫描速率下测得循环伏安曲线(如图 6(a)—(c)),在 $1.5\times10^{-1}\text{ V}$ 下以阳极电流 J_a 与阴极电流 J_c 之差($J_{0.15}=J_a-J_c$)为纵坐标,以不同扫描速率为横坐标,得到线性曲线的斜率,斜率的 2 倍即为催化剂的双电层电容^[12]。从图 6(d)的结果可以看到,随着电沉积时间的延长,催化剂的活性表面呈现出先增大后减小的趋势,说明当电沉积时间增加到 7 min 时,催化剂纳米片形貌完整,活性表面积最大。而电沉积时间增至 9 min 时,由于多层纳米片的堆叠减小了有效活性表面积,从而使溶液不能很好地与催化剂表面充分接触,降低了析氢催化性能。这与 SEM、析氢性能的结果分析是一致的。

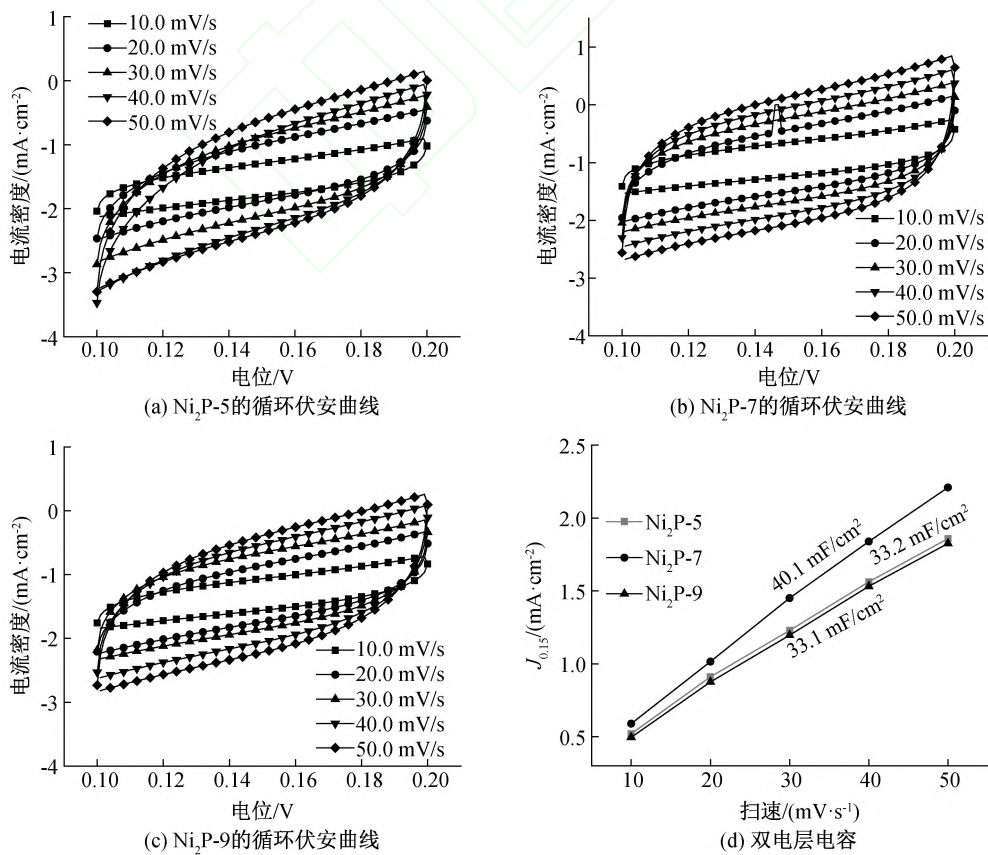
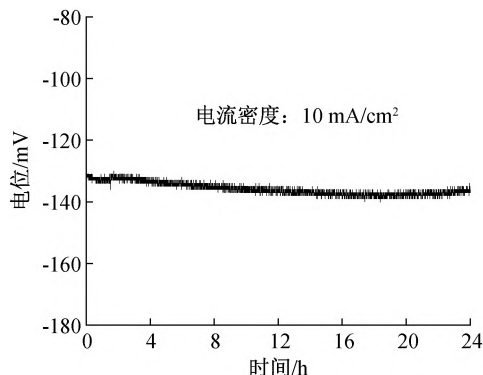


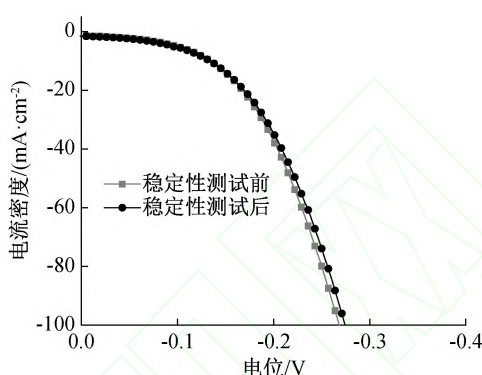
图 6 在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中不同扫描速度下催化剂的循环伏安曲线和双电层电容

最后,本文对析氢性能最优异的 Ni_2P -7 催化剂的稳定性进行评测。图 7(a)是 Ni_2P -7 催化剂在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中以电流密度为 10.0 mA/cm^2 的恒电流连续测试 24 h 的析氢过电位变化情况,可以看出在测试的时间内析氢过电位变化



(a) 在 10.0 mA/cm^2 下 24 h 间的稳定性

不大。而将稳定性测试前后 Ni_2P -7 催化剂的极化曲线进行对比,发现在获得相同电流密度下所需的过电位相差不大(图 7(b)),表明 Ni_2P -7 催化剂在经过 24 h 的连续测试后析氢性能依然保持在 98% 以上。



(b) 24 h 前后极化曲线对比

图 7 在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中 Ni_2P -7 催化剂的析氢稳定性测试

3 结 论

本文采用恒电位沉积法在镍泡沫上制备出镍羟基氧化物(Ni-LDH)纳米片前驱体,之后通过低温磷化得到 Ni_2P 纳米片阵列。探究前驱体电沉积时间对 Ni_2P 纳米片的形貌和析氢性能的影响,主要研究结果如下:

a) 催化剂前驱体纳米片形貌与电沉积时间密切相关,当沉积时间为 7 min 时,前驱体纳米片完整,分布均匀。

b) Ni_2P 催化剂的 HER 性能与前驱体形貌密切相关,电沉积 7 min 得到的 Ni_2P 催化剂具有大的双电层电容(40.1 mF/cm^2),催化析氢性能提高。当电流密度为 10 mA/cm^2 时所需过电位仅为 134.0 mV,有较低的析氢塔菲尔斜率(91.0 mV/dec),且具备优异的长期稳定性。

参考文献:

- [1] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103 (43): 15729-15735.
- [2] Faunce T A, Lubitz W, Rutherford A W B, et al. Energy and environment policy case for a global project on artificial photosynthesis[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 695-698.
- [3] Gielen D, Boshell F, Saygin D. Climate and energy challenges for materials science[J]. Nature Materials, 2016, 15(2): 117-120.

- [4] Christopher K, Dimitrios R. A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6640-6651.
- [5] Azwar M Y, Hussain M A, Abdul-Wahab A K. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 31: 158-173.
- [6] Zhang F, Shi Y, Yang L, et al. Kinetics for hydrogen production by methanol steam reforming in fluidized bed reactor[J]. Science Bulletin, 2016, 61(5): 401-405.
- [7] Tee S Y, Win K Y, Teo W S, et al. Recent progress in energy-driven water splitting [J]. Advanced Science, 2017, 4(5): 1600337.
- [8] 常进法, 肖瑶, 罗兆艳, 等. 水电解制氢非贵金属催化剂的研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 32(7): 1556-1592.
- [9] Yan L, Jiang H, Xing Y, et al. Nickel metal-organic framework implanted on graphene and incubated to be ultrasmall nickel phosphide nanocrystals acts as a highly efficient water splitting electrocatalyst[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(4): 1682-1691.
- [10] Cheng N, Stambula S, Wang D, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13638.
- [11] Xu G R, Hui J J, Huang T, et al. Platinum nanocuboids supported on reduced graphene oxide as efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285:

- 393-399.
- [12] Zhao L, Hong C, Lin L, et al. Controllable nanoscale engineering of vertically aligned MoS₂ ultrathin nanosheets by nitrogen doping of 3D graphene hydrogel for improved electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Carbon, 2017, 116: 223-231.
- [13] Xuan C, Xia K, Lei W, et al. Composition-dependent electrocatalytic activities of NiFe-based selenides for the oxygen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2018, 291: 64-72.
- [14] Xing J, Li Y, Guo S, et al. Molybdenum carbide in-situ embedded into carbon nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. Electrochimica Acta, 2019, 298: 305-312.
- [15] Xie L, Qu F, Liu Z, et al. In situ formation of a 3D core/shell structured Ni₃N@Ni-Bi nanosheet array: An efficient non-noble-metal bifunctional electrocatalyst toward full water splitting under near-neutral conditions [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 7806-7810.
- [16] Wang Y, Zhang Y, Liu Z, et al. Layered double hydroxide nanosheets with multiple vacancies obtained by dry exfoliation as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(21): 5867-5871.
- [17] Zou X, Huang X, Goswami A, et al. Cobalt-embedded nitrogen-rich carbon nanotubes efficiently catalyze hydrogen evolution reaction at all pH values [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(17): 4372-4376.
- [18] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [19] Xiao P, Sk M A, Thia L, et al. Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2624-2629.
- [20] Liu T, Ma X, Liu D, et al. Mn doping of CoP nanosheets array: An efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction with enhanced activity at all pH values[J]. ACS Catalysis, 2016, 7(1): 98-102.
- [21] Ledendecker M, Krick Calderón S, Papp C, et al. The synthesis of nanostructured Ni₅P₄ films and their use as a non-noble bifunctional electrocatalyst for full water splitting [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(42): 12361-12365.
- [22] Du C, Yang L, Yang F, et al. Nest-like NiCoP for highly efficient overall water splitting [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(6): 4131-4137.
- [23] Cai Z, Song X, Wang Y, et al. Electrodeposition-assisted synthesis of Ni₂P nanosheets on 3D graphene/Ni foam electrode and its performance for electrocatalytic hydrogen production[J]. ChemElectroChem 2015, 2 (11): 1665-1671.
- [24] Wang Y, Kong B, Zhao D, et al. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting[J]. Nano Today, 2017, 15: 26-55.
- [25] Tang C, Zhang R, Lu W, et al. Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni₂P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst [J]. Angewandte Chemie, 2017, 56(3): 842-846.

(责任编辑:刘国金)