

宁波材料所在磷化镍表面电化学机理和调控方面取得进展

作者: , 日期: 2023-07-18

磷化镍 (Ni_2P) 具有较高的硬度, 优异的耐腐蚀性、耐磨性和高温稳定性, 常用于防腐涂层和抗摩擦涂层材料。除了这些优异的结构材料特性, 它还具有良好的导电性和优异的催化活性, 因此可以用来制备稳定服役的电化学电极, 在清洁能源和催化领域具有广泛的应用。通过合金化和掺杂等化学手段, 可以对 Ni_2P 表面电化学的反应机理和活性实现有效调控。但是合金化和掺杂对 Ni_2P 表面的化学状态、稳定性和表面电化学反应的微观调控机制仍然缺乏系统且精确的理解, 这对各类 Ni_2P 基电极/涂层体系的优化设计和有效利用具有重要的指导意义。

近期, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所前沿交叉科学研究中心的理论研究人员和宁波大学的实验团队紧密合作, 在原子尺度上揭示了 Ni_2P 表面各类电化学反应行为(表面吸附状态、析氢反应、析氧反应等)及Co合金化和Mn掺杂的调控规律和微观原理。本研究工作中, 研究人员首先通过构建表面电化学相图确定了在析氢反应(HER)和析氧反应(OER)电位条件下表面不同的稳定构型(即分别为H和O钝化的表面结构)。而本工作的实验表征也发现, 在OER过程后材料表面被明显氧化, 这一实验现象和本工作中的理论电化学相图一致。随后, 研究人员基于相应的表面钝化结构, 从HER和OER的微观反应路径和能量上, 系统揭示了Co合金化对HER活性的促进作用和Mn掺杂对OER的促进作用, 以及两者协同作用机理带来的优异OER+HER双功能催化性能, 从原子尺度层面精确解释了在本工作实验部分制备的各类涂层体系中, Mn-NiCoP具有最佳的全水解活性。最后, 通过计算Mn-NiCoP表面的H吸附活性, 揭示了Mn掺杂对表面HER活性的空间影响规律, 创新性地解释了实验上观察到的一个重要掺杂浓度效应: 随着Mn杂质浓度的提高, HER活性先增加后降低的现象, 为“少量Mn掺杂”这一重要调控要求建立了严格的基础原理。

相关成果以“Mn-doped NiCoP Nanopin Arrays as High-Performance Bifunctional Electrocatalysts for Sustainable Hydrogen Production via Overall Water Splitting”为题发表在学术期刊*Nano Energy* (<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108679>) 上。宁波大学2020级硕士生马桂园和宁波材料所2021级直博生叶锦涛为共同第一作者, 宁波材料所黄良锋研究员和宁波大学辛星副教授为共同通讯作者。该研究得到了国家自然科学基金(51901106、22272192)和宁波市科技创新2025重大专项计划(2019B10044)的资助。

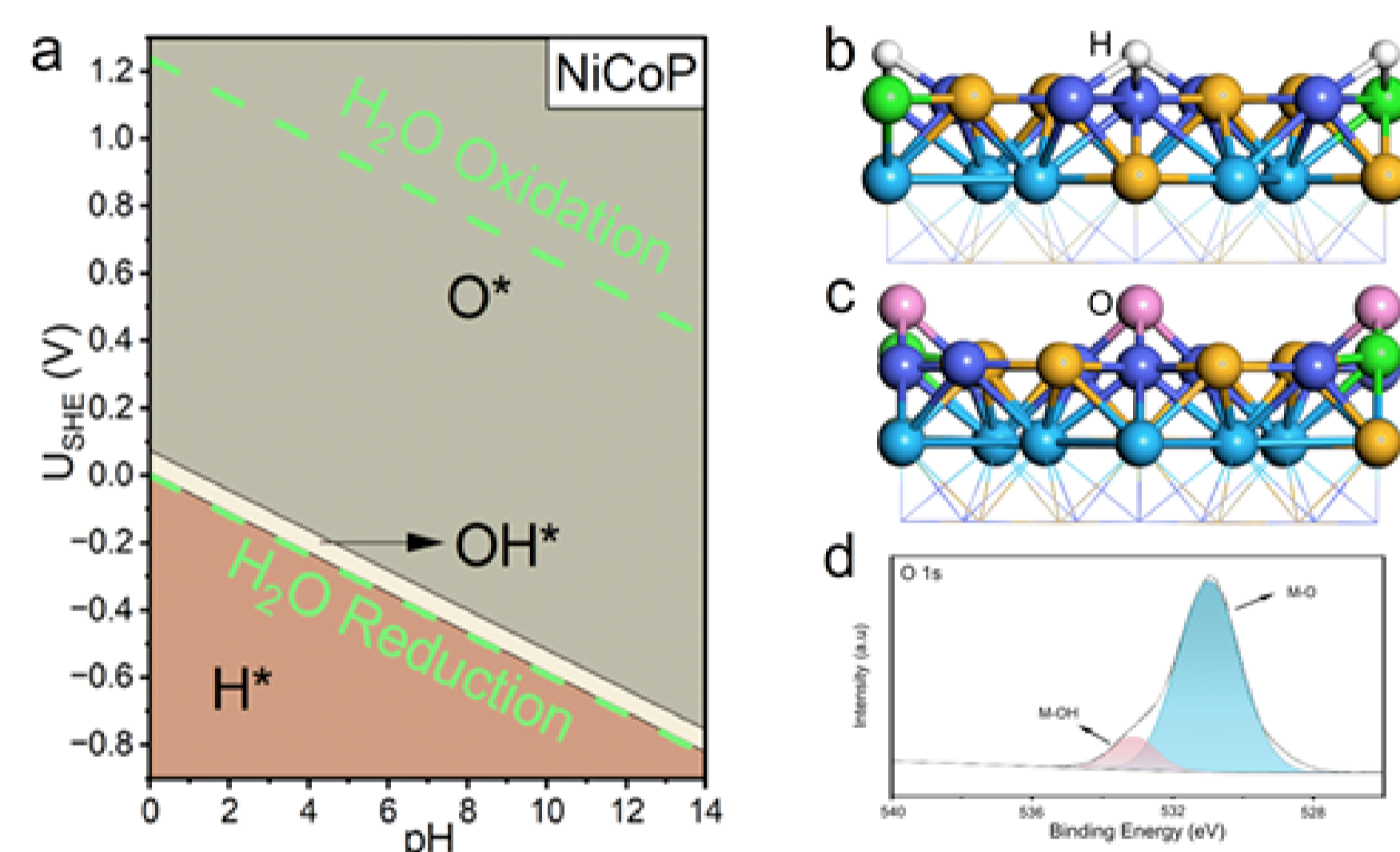


图1 (a) NiCoP的表面电化学相图; (b-c) Mn-NiCoP表面的H和O钝化结构; (d) XPS实验观察到的金属-氧结合峰

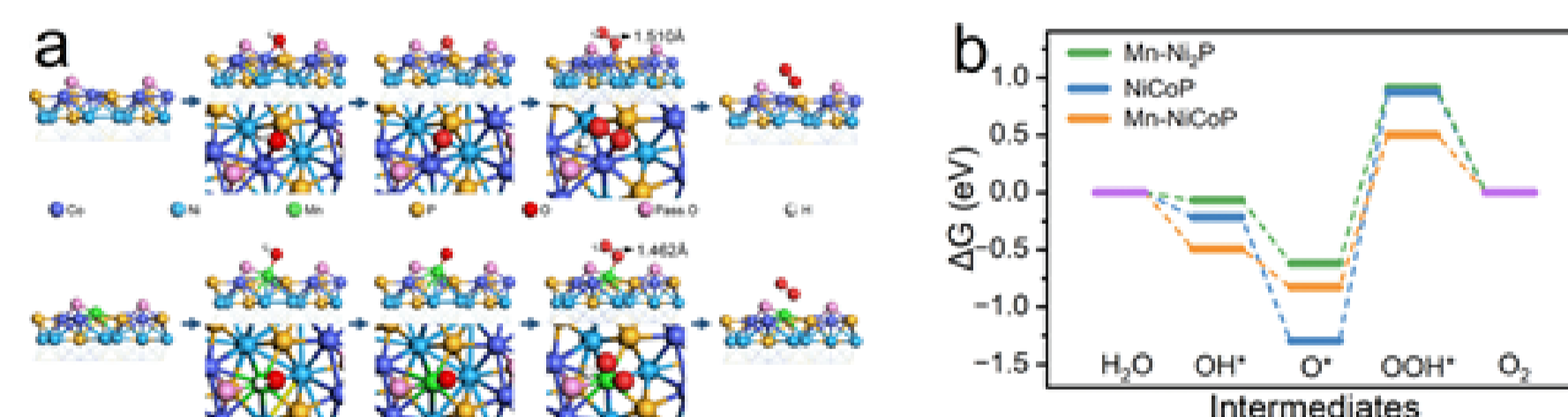


图2 (a) NiCoP和Mn-NiCoP的微观反应路径; (b) 平衡电压(1.23V vs RHE)下Mn-Ni₂P、NiCoP和Mn-NiCoP表面OER反应的自由能变化台阶图

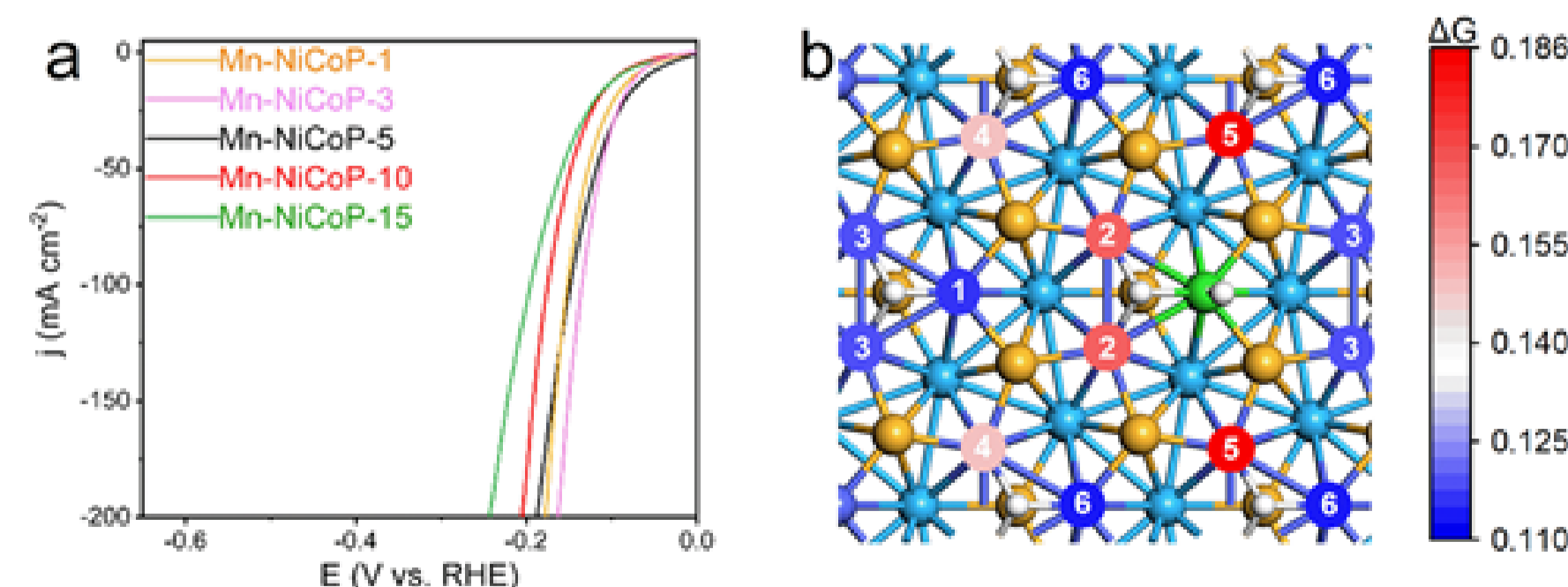


图3 (a) Mn掺杂浓度对HER活性的影响; (b) Mn掺杂对H吸附活性的空间影响效应

(海洋实验室 叶锦涛)

相关文档