[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201608083

www.whxb.pku.edu.cn

原位生长 Pd/Ni(OH)₂/NF 复合催化剂及其析氢性能

吴 昱 罗 键*

(西南大学附属中学, 重庆 400700)

摘要: 采用水热合成法在泡沫镍上原位构建了低贵金属含量的钯/氢氧化镍纳米复合催化剂(Pd/Ni(OH)₂/NF)。通过扫描电镜, 能谱仪, X射线衍射仪和X射线光电子谱仪等分析技术表征了催化剂的形貌和微观结构; 运用线性扫描伏安法, 电化学阻抗谱和计时电流法等手段研究了催化剂的催化析氢性能。实验结果显示复合催化剂具有特殊的微观构型, 超薄的Ni(OH)₂薄片生长在泡沫镍表面, 纳米尺寸的钯均匀地镶嵌在氢氧化镍薄片中。催化剂表面的氢氧化镍有利于促进水的解离, 加快氢中间体的形成; 均匀分散的钯极易吸附解离的氢中间体, 快速地复合成氢气分子。我们发现复合催化剂能协同加快析氢反应过程, 极大地降低析氢过电位, 提高了析氢活性。此外, 复合催化剂原位生长在泡沫镍上, 有效地提高了催化电极的稳定性。

关键词: 双功能体系; 析氢反应; 电解水; 复合催化剂; 氢氧化镍
中图分类号: O646

In situ Growth of a Pd/Ni(OH)₂/NF Composite Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction

WU Yu LUO Jian*

(High School Affiliated to Southwest University, Chongqing 400700, P. R. China)

Abstract: We devised and fabricated a Pd/Ni(OH)₂ composite catalyst with low noble metal content that grows *in situ* on nickel foam (NF) using the hydrothermal synthesis method. The morphology and microstructure of the catalyst were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hydrogen evolution performance of the composite catalyst was evaluated by linear scanning voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronoamperometry (CP). The composite catalyst exhibited a special nanostructure consisting of an ultra-thin Ni(OH)₂ film growth on the surface of the nickel foam with palladium nanoparticles uniformly embedded in the Ni(OH)₂ thin film. The Ni(OH)₂ on the surface of the catalyst might considerably promote the dissociation of water and the formation of hydrogen intermediates (H_{ad}) that subsequently adsorbed on the nearby Pd and quickly recombined into hydrogen molecules. The composite catalyst exhibits a synergistic effect for the hydrogen evolution reaction (HER), which might decrease the over-potential of hydrogen evolution and enhance the activity of the hydrogen evolution reaction. Growing the composite catalyst *in situ* on the nickel foam effectively improved the stability of the catalyst for the HER in alkaline solutions.

Key Words: Difunctional system; Hydrogen evolution reaction; Electrolysis of water; Composite catalyst; Nickel hydroxide

1 引 言

氢能作为未来社会与经济发展的最佳清洁能

源, 一直备受人类关注。电解水制氢是实现工业化制氢的重要途径。大量研究证实在碱性介质

Received: July 6, 2016; Revised: August 5, 2016; Published online: August 8, 2016.

*Corresponding author. Email: agsun2003@163.com; Tel: +86-23-68356009.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51272297).

国家自然科学基金(51272297)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

中, 电解水的阴极析氢反应产生高过电位的原因是由于吸附氢原子生成氢中间体过程的速率缓慢¹⁻¹²。

目前, 研究镍基阴极析氢复合催化剂主要集中于氢中间体的吸、脱附方面, 而关于其吸附水分子, 加快氢中间体形成方面的研究较少。在碱性环境中, 电解水析氢首先是水分子离解产生氢中间体, 然后吸附、复合成氢分子的过程²。过渡金属(氢)氧化物能有效地解离HO-H键, 生成氢中间体, 但是对吸附离解后的中间体以及复合生成氢气分子的能力很弱¹³。而大多数贵金属(如Pd等)是吸附氢中间体和复合成氢分子的良好催化剂, 但是其价格昂贵且在水离解过程中表现的效率较低。因此, 析氢反应催化剂的最佳设计是创建新的金属-过渡金属氢氧化物的双功能体系, 结合金属及过渡金属氢氧化物各自的催化析氢特点, 制备出具有高活性的析氢催化剂。Subbaraman等²采用电沉积的方法制备了电极Ni(OH)₂/Pt islands/Pt(111)获得好的析氢活性, 在0.1 mol·L⁻¹的氢氧化钾溶液中过电位为150 mV (电流密度9 mA·cm⁻²)。

通常情况下, 纳米结构的粉末催化剂需要与粘合剂混合, 然后粘附到载体上制备成电极。电荷的传输会受到粘合剂阻碍, 而且催化剂的稳定性也受到影响。如果直接将活性材料生长在导电基质上, 不仅避免界面处引入杂质, 同时也提高了复合催化剂的使用寿命。泡沫镍具有丰富的立体空隙结构, 能极大地增加电极比表面积, 碱性条件下具有良好的传质作用和优良稳定性, 是一个常用的催化剂载体^{14,15}。Yang等¹⁶通过镍盐的电沉积制备出生长在泡沫镍上的氢氧化镍纳米粒子。Yuan等¹⁷通过化学浴沉积制备了以泡沫镍为载体的多孔Ni(OH)₂/NiOOH复合膜。

我们设计构造了一个双功能体系, 采用水热合成的方法在泡沫镍基体上原位生长Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂, 其中超薄的Ni(OH)₂直接生长在泡沫镍表面, 纳米尺寸金属Pd修饰在Ni(OH)₂附近。这种复合催化剂不仅协同加强析氢反应的活性, 降低过电位, 而且其原位生长在泡沫镍上, 构建出无粘合剂的复合催化剂, 提高了稳定性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验所需的试剂为尿素、乙二醇、六水合氯

化镍、氯化钯, 均为分析纯, 重庆川东化工有限公司生产; 实验所用的水溶液都是用新鲜的超纯水配制。电化学工作站采用美国Princeton Applied Research的VersaSTA3。

2.2 复合催化剂的制备

泡沫镍预处理: 泡沫镍裁剪成条状(50 mm × 10 mm × 1 mm), 浸渍在3.0 mol·L⁻¹ HCl溶液中20 min, 除去其表面的氧化层。随后将泡沫镍取出, 用无水乙醇和超纯水反复冲洗, 自然晾干后, 浸渍在无水乙醇中备用。

复合催化剂制备: 用电子天平称取0.057 g六水合氯化镍, 0.036 g尿素, 量取30.0 mL乙二醇, 用移液枪量取25 μL氯化钯(2.4 mol·L⁻¹实验现存)放置于150 mL的烧杯中; 在室温下磁力搅拌1 h, 形成均匀溶液; 然后转移到50 mL的聚四氟乙烯内胆中, 并将预处理后的泡沫镍竖直放置于溶液中, 密封于不锈钢高压反应釜中; 在一定合成温度下, 水热反应一段时间, 然后冷却取出样品; 最后将样品用无水乙醇和超纯水多次洗涤, 除去样品表面吸附的杂质, 烘干得到产品。根据水热反应的不同合成温度和反应时间, 制备出的催化剂分别表示为Pd/Ni(OH)₂/NF-x °C-y h。

合成工艺条件的选择: 我们采用单因素分析方法, 前驱体的量不变, 改变水热反应时间(分别为8、12、18 h, 反应温度保持90 °C); 改变水热反应温度(分别为70、90、120 °C, 反应时间保持12 h), 制备出不同形貌的催化剂。比较催化剂的活性, 来选择合适的水热合成条件。

为了比较, 我们按照上述实验方案也合成了复合催化剂钯/泡沫镍(未添加六水合氯化镍), 氢氧化镍/泡沫镍(未添加氯化钯)和纯泡沫镍(未添加六水合氯化镍和氯化钯)。除非有提示, 文中钯/氢氧化镍/泡沫镍(Pd/Ni(OH)₂/NF)、钯/泡沫镍(Pd/NF)、氢氧化镍/泡沫镍(Ni(OH)₂/NF)和纯泡沫镍(NF), 均表示水热合成条件为90 °C、12 h的样品。

2.3 电极结构表征和析氢性能测试

催化剂的表面形貌和微观结构分别通过日本电子株式会的JSM-7800F场发射扫描电镜(FESEM), 英国Oxford公司X-MAX 80能谱仪(EDS), 日本岛津公司XRD-7000 X射线衍射仪(由于催化剂在泡沫镍表面的负载量较小, 为了减小泡沫镍基底的干扰, 我们将泡沫镍上的催化剂小心翼翼的刮下来, 收集催化剂粉末, 进行XRD测试), 英国Kratos公司的

XSAM 800 X射线光电子能谱仪(XPS)进行表征分析。

利用电化学工作站,在三电极体系中,工作电极为制备的样品(截取10 mm × 10 mm × 1 mm)、对电极为铂片、参比电极为饱和甘汞电极,在1 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液中进行催化析氢性能的测试。测试前先对工作电极进行循环伏安扫描以除去电极表面的杂质,在室温、扫描速率为10 mV·s⁻¹下,进行了线性扫描伏安(LSV)曲线测试。根据 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E_{\text{SCE}}^{\circ} + 0.059\text{pH}$,本文所用电位值均转化为相对标氢电极(未进行溶液*iR*校正)。

另外,在室温下,扫描速率为50 mV·s⁻¹,在10 kHz至0.01 Hz的频率范围内,测试了样品的电化学阻抗。通过电化学阻抗谱图的高频区的溶液电阻和电荷传递电阻的大小,简要地分析了样品的催化析氢机理。

通过电化学工作站,在1 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液中,30 °C下,测试了样品的计时电流曲线,进行催化析氢稳定性考察。

3 结果与讨论

3.1 催化剂形貌表征

水热合成法制备的催化剂样品,在不同反应条件下,其形貌和性能可能存在着差异。我们通过改变水热反应的时间和合成温度,调控催化剂

的形貌,比较形貌对催化剂活性的影响,从而选择出最佳水热合成条件。图1是不同反应时间和合成温度制备得到的样品的SEM图。当水热合成温度为90 °C、反应时间为8 h时,样品中未完全生长的氢氧化镍片倒伏在泡沫镍上(图1(a));反应时间为12 h时,样品中片状的氢氧化镍竖直地生长在泡沫镍上(图1(b));随着反应时间增加到18 h,样品中氢氧化镍过渡生长连成长片并和团聚的钯交织在一起,呈线性生长(图1(c))。当合成温度不同,反应时间均为12 h制备的样品中,70 °C制备的样品由于合成温度过低,没有生成片状的氢氧化镍(图1(d));而120 °C样品由于晶核生长过快,直接生成直径500 nm左右的球状氢氧化镍(图1(f))。我们对不同反应时间和合成温度的样品在1 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液中进行析氢性能测试,其线性扫描伏安曲线见图2,图2(a)是不同水热反应时间制备的催化剂的LSV曲线,图2(b)是不同水热合成温度制备的催化剂的LSV曲线。相同电流密度下,析氢电位越正,催化析氢活性越好。对比可知水热条件为90 °C、12 h制备的催化剂析氢活性更好。

图3是不同复合催化剂的SEM图。图3(a, c)为Pd/Ni(OH)₂/NF不同放大倍数的微观形貌,可看出Ni(OH)₂以六边形薄片垂直离散地生长在泡沫镍

图1 不同反应时间和合成温度制备的催化剂的扫描电镜(SEM)图

Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) images of catalysts with different reaction time and synthesis temperatures

图2 不同合成条件制备的催化剂线性扫描伏安(LSV)曲线

Fig.2 Linear scanning voltammetry (LSV) curves of catalysts with different synthesis conditions

NF: nickel foam

图3 不同催化剂的SEM图

Fig.3 SEM images of different catalysts

(a–c) Pd/Ni(OH)₂/NF, (d) Pd/NF, (e) Ni(OH)₂/NF, (f) NF

上, 而钯纳米颗粒均匀地镶嵌在Ni(OH)₂薄片中。图3(b)为Pd/Ni(OH)₂/NF横截面的微观形貌。从图3(b, c)可以观察到Pd/Ni(OH)₂/NF中暴露出的Pd纳米粒子大部分约为20 nm。图3(d)、3(e)、3(f)分别为Pd/NF、Ni(OH)₂/NF和NF催化剂的表面形貌。图3(d)中Pd/NF电极表面的Pd颗粒明显增大, 部分已经团聚成100 nm以上。图3(e)中Ni(OH)₂/NF电极表面均匀的竖直地生长着Ni(OH)₂薄片, 图3(f)中NF电极表面没有其他物质生长。

我们采用EDS分析了Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂的成分, 由图4可看出, Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂主要是由Ni、O和Pd元素组成, 谱图中未发

图4 Pd/Ni(OH)₂/NF的EDS谱图Fig.4 EDS spectrum of Pd/Ni(OH)₂/NF

现其他元素。通过EDS定量分析,电极中各元素的原子百分含量分别为Pd 4.3%, Ni 45.7%, O 50.0%。图5是Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂的XRD图。参照 β -Ni(OH)₂的标准谱图(JCPDS No. 14-0117)可知, 2θ 为19.0°、32.8°、38.3°、51.7°、58.8°和62.4°处有特征衍射峰(蓝色*标注), 分别对应了 β -Ni(OH)₂的(001)、(100)、(101)、(102)、(110)和(111)晶面, 可推测样品中存在 β -Ni(OH)₂晶

图5 Pd/Ni(OH)₂/NF的XRD谱图
Fig.5 XRD pattern of Pd/Ni(OH)₂/NF
color online

体。 2θ 为40.1°、46.6°和68.1°的特征峰对应了Pd的(111)、(200)和(220)晶面(黑色*标注), 推测样品有金属钯存在。 2θ 为44.5°、51.8°和76.4°对应的特征峰(绿色*标注), 分别为基体泡沫镍Ni的(111)、(200)、(220)晶面(参照Ni标准谱图JCPDS No. 04-0850)。由于催化剂的XRD测试是收集泡沫镍上的催化剂粉末测试的, 收集过程中混入了部分泡沫镍粉末。

为了进一步确认Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂的成分, 我们对其进行了XPS测试。通过XPS的全谱图6(a)可知, Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂表面含有Pd、Ni、O元素, 与EDS测试结果一致。O 1s的XPS谱图6(b)拟合可知, 结合能为531.6和529.7 eV处的两个吸收峰, 分别为氧与羟基(OH⁻)和金属(O²⁻)的特征峰^{18,19}。Pd 3d的XPS谱图6(c)拟合分析, 结合能为335.0和340.9 eV的特征峰为Pd⁰产生的²⁰, 而337.4和342.8 eV的特征峰为Pd²⁺(PdO)产生的, 推测样品中的钯为单质和氧化钯, 结合XRD的结果, 催化剂表面的氧化钯可能是单质钯表面部分被氧化产生的。对Ni 2p的XPS谱(图

图6 Pd/Ni(OH)₂/NF的X射线光电子能谱(XPS)
Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Pd/Ni(OH)₂/NF
(a) survey, (b) O 1s, (c) Pd 3d, (d) Ni 2p

6(d))拟合分析, 872.5 和 854.9 eV 的两个特征峰为 Ni^{2+} 的 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 与 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ^{21,22}, 结合 XRD 谱图可以确认复合催化剂表面的氢氧化镍主要为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶体。实验结果证明我们成功地合成了 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 复合催化剂。

3.2 催化析氢性能测试

根据图 7(a) 的线性扫描伏安曲线可以看出, 当电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 比纯泡沫镍的析氢电位明显正移约 108 mV, 比 Pd/NF 析氢电位正移约 67 mV, 表明 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 具有

图7 不同催化剂的线性伏安曲线

Fig.7 LSV curves of different catalysts

(a) not iR -corrected data, (b) iR -corrected data (resistance $\approx 1.0 \Omega$)

更佳的催化析氢性能。纯泡沫镍相对于标氢电极的析氢电位为 300 mV, 而 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 析氢电位略大于 300 mV, 表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 对析氢催化没有作用, 由于其导电性差, 单独生长在泡沫镍基体上导致 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 析氢活性有所下降。通过对比 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 、 Pd/NF 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 和纯泡沫镍电极, 我们发现 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极在 100 mV 过电位下的电流密度达到 $43.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 为 Pd/NF 电极 ($22.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 1.97 倍, 为 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极 ($16.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 2.67 倍, 纯泡沫镍电极 ($18.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 2.41 倍。由此得出 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极中 Pd 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的协同催化作用, 改善了电极的析氢性能。 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 催化析氢示意图见图 8, 我们推测垂直生长的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 增加了与电解液的接触面积, 容易吸附电解液中的水分子(图 8 中黄色箭头表示), 并且加速了水分子解离为氢中间体; 随后周边的 Pd 迅速地吸附氢中间体(图 8 中绿色箭头表示), 然后脱附生成氢气(图 8 中橙色箭头表示)。两者结合成为一种对析氢反应具有协同催化作用的

图8 $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的催化析氢示意图

Fig.8 Schematic illustration of $\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ for catalytic hydrogen evolution
color online

表1 文献报道部分催化剂的析氢活性汇总

Table 1 Summary of the HER catalytic activity of representative catalysts

Catalyst	Electrolyte	η/mV	$j/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	Tafel slope/ $(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	Ref.
$\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	193	100	41	this work
$\text{Pd}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	93	100	—	this work (iR corrected)
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Pt islands}/\text{Pt}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	150	9	100–130	2
$\text{RuO}_2\text{-NiO}/\text{NF}$	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	100	100	38.5	3
$\text{RuO}_2/\text{P-Ni}$	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	118	100	43	23
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCu}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	300	75.1	—	24
$\text{Pt-Dy}(50\%(x) \text{ Dy})$	$8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	409	100	147	25
$\text{NiO}/\text{Ni-CNT}/\text{NF}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	195	100	51	26
$\text{NiO}/\text{Ni-CNT}/\text{NF}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	95	100	—	26 (iR corrected)

η : the over-potential for hydrogen evolution reaction (HER), j : the corresponding current density

高活性的双功能复合催化剂。另外, 表1为实验制备的复合催化剂与文献报道的部分催化剂的析氢活性汇总表。从表1中, 我们明显地看出Pd/Ni(OH)₂/NF比文献^{2,3,23-26}中报道的大部分的析氢催化剂有更低的塔菲尔斜率和过电位, 其催化析氢活性优越。

采用电化学阻抗测试进行了电极析氢反应的电极动力学研究。图9展示了不同复合催化剂在开路电位下的阻抗谱图。Pd/Ni(OH)₂/NF的阻抗图(Nyquist图)由一个半圆和一条直线组成, 表明存在着电化学极化阻抗和浓差极化阻抗。比较上述不同复合催化剂的阻抗谱图的高频区, 我们发现4种催化剂的溶液电阻(R_s)近似为 $1.0\ \Omega$ (图9插图), 而电荷传递电阻(R_{ct})相差较大, Pd/Ni(OH)₂/NF的圆弧半径最小, Ni(OH)₂/NF最大, 即Pd/Ni(OH)₂/NF的 R_{ct} 最小。而 R_{ct} 值与电极析氢反应动力学密切相关, R_{ct} 值越小, 相关电极的催化析氢反应越活跃。电化学阻抗谱揭示了Pd、Ni(OH)₂和NF协同作用有利于Pd/Ni(OH)₂/NF的催化析氢活性提高。

图10(a)是30 °C下, Pd/Ni(OH)₂/NF和Pd/NF复合催化剂在 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH电解液在过电位100 mV下的计时电流曲线。经过24 h的持续电解, Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂的电流密度下降约 $3\text{--}4\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而Pd/NF的电流密度衰减较快, 约为 $12\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。实验表明Pd/Ni(OH)₂/NF比Pd/NF更稳定。我们对经过24 h电解析氢反应后的Pd/Ni(OH)₂/NF进行了微观形貌观察, 图10(b)为其对应SEM图, 其形貌与电解前没有太大的变化, 仅

图9 不同催化剂的电化学阻抗谱图(Nyquist图)

Fig.9 Electrochemical impedance spectra of different catalysts (Nyquist plots)

图10 不同催化剂的计时电流曲线(a)及Pd/Ni(OH)₂/NF电解24 h后对应的SEM图(b)

Fig.10 Chronoamperometry curves of different catalysts (a) and the corresponding SEM image of Pd/Ni(OH)₂/NF after 24 h electrolysis (b)

氢氧化镍薄片变得更蓬松了。我们推测Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂中Pd/Ni(OH)₂膜生长在泡沫镍上形成一个粗糙的表面, Ni(OH)₂薄片竖直生长为反应析出的氢气提供了通道, 防止H₂气泡的聚积, 有利于气泡在催化剂表面快速逸出²⁷, 从而提高了催化剂的稳定性。原位生长技术也显著地改善了活性物质和泡沫镍基质间的粘附性, Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂独特的结构确保了它的良好催化析氢稳定性。

4 结 论

我们设计构造一个双功能析氢体系, 采用水热合成法在泡沫镍上成功地原位合成了Pd/Ni(OH)₂/NF复合催化剂。超薄的Ni(OH)₂薄片生长在泡沫镍表面, 纳米尺寸的金属Pd修饰在其附近, 这种独特的微观形貌以及金属-金属氢氧化物协同效应改善了碱性溶液中水的离解, 加快了析氢反应速率, 提高了催化析氢反应活性; 催化材料原位生长在泡沫镍基体上增强了催化析氢的稳定性。

致谢：感谢重庆大学化学化工学院魏子栋教授对课题的指导和资助，并允许我们进入清洁能源化工实验室进行实验研究；感谢实验室师兄的指导和帮助；感谢重庆市青少年科技创新雏鹰计划提供的学习研究平台。

References

- (1) Duan, Q. H.; Wang, S. L.; Wang, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (1), 123. [段钱花. 王森林. 王丽品. 物理化学学报, **2013**, *29* (1), 123.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201210095
- (2) Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Chang, K. C.; Uchimura, M.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. *Science* **2011**, *334*, 1256. doi: 10.1126/science.1211934
- (3) Zhang, L.; Xiong, K.; Chen, S. G.; Li, L.; Deng, Z. H.; Wei, Z. D. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 114. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.038
- (4) Liu, Q.; Tian, J. Q.; Cui, W.; Jiang, P.; Cheng, N. Y.; Asiri, A. M.; Sun, X. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6710. doi: 10.1002/anie.201404161
- (5) Faber, M. S.; Dziedzic, R.; Lukowski, M. A.; Kaiser, N. S.; Ding, Q.; Jin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10053. doi: 10.1021/ja504099
- (6) Zhuang, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32* (6), 1301. [庄林. 物理化学学报, **2016**, *32* (6), 1301.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201605102
- (7) Liao, L.; Wang, S. N.; Xiao, J. J.; Bian, X. J.; Zhang, Y. H.; Scanlon, M. D.; Hu, X. L.; Tang, Y.; Liu, B. H.; Girault, H. H. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 387. doi: 10.1039/C3EE42441C
- (8) Wang, D. Z.; Pan, Z.; Wu, Z. Z.; Wang, Z. P.; Liu, Z. H. *J. Power Sources* **2014**, *264*, 229. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.066
- (9) Xu, Y. F.; Gao, M. R.; Zheng, Y. R.; Jiang, J.; Yu, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8546. doi: 10.1002/anie.201303495
- (10) Huang, Z. P.; Chen, Z. B.; Chen, Z. Z.; Lv, C. C.; Meng, H.; Zhang, C. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8121. doi: 10.1021/nn5022204
- (11) Gu, J.; Yan, Y.; Krizan, J. W.; Gibson, Q. D.; Detweiler, Z. M.; Cava, R. J.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 830. doi: 10.1021/ja408876k
- (12) Deng, Z. H.; Li, L.; Ding, W.; Xiong, K.; Wei, Z. D. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1893. doi: 10.1039/c4cc08491h
- (13) Rodriguez, J. A.; Ma, S.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J.; Pérez, M. *Science* **2007**, *318*, 1757. doi: 10.1126/science.1150038
- (14) Yin, Z. W.; Chen, F. Y. *J. Power Sources* **2014**, *265*, 273. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.123
- (15) Drunen, J.; Pilapil, B. K.; Makonnen, Y.; Beauchemin, D.; Gates, B. D.; Jerkiewicz, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12046. doi: 10.1021/am501097t
- (16) Yang, G. W.; Xu, C. L.; Li, H. L. *Chem. Commun.* **2008**, *48*, 6537. doi: 10.1039/B815647F
- (17) Yuan, Y.; Xia, X.; Wu, J.; Yang, J.; Chen, Y.; Guo, S. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2627. doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.001
- (18) Kitakatsu, N.; Maurice, V.; Hinnen, C.; Marcus, P. *Surf. Sci.* **1998**, *407*, 36. doi: 10.1016/S0039-6028(98)00089-2
- (19) Kang, J. L.; Hirata, A.; Qiu, H. J.; Chen, L. Y.; Ge, X. B.; Fujita, T.; Chen, M. W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 269. doi: 10.1002/adma.201302975
- (20) Jin, Z.; Nackashi, D.; Lu, W.; Kittrell, C.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5695. doi: 10.1021/cm 102187a
- (21) Zhao, B.; Ke, X. K.; Bao, J. H.; Wang, C. L.; Dong, L.; Chen, Y. W.; Chen, H. L. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14440. doi: 10.1021/jp904186k
- (22) Loglio, F.; Innocenti, M.; Jarek, A.; Caporali, S.; Pasquini, I.; Foresti, M. L. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 15. doi: 10.1016/j.jelechem.2009.10.027
- (23) Xiong, K.; Li, L.; Deng, Z. H.; Xia, M. R.; Chen, S. G.; Tan, S. Y.; Peng, X. J.; Duan, C. Y.; Wei, Z. D. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20521. doi: 10.1039/C4RA01379D
- (24) Yin, Z. W.; Chen, F. Y. *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 84. doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.102
- (25) Santos, D. M. F.; Sljukic, B.; Sequeira, C. A. C.; Macciò, D.; Saccone, A.; Figueiredo, J. L. *Energy* **2013**, *38*, 10178. doi: 10.1016/j.energy.2012.11.003
- (26) Gong, M.; Zhou, W.; Tsai, M. C.; Zhou, J.; Guan, M.; Lin, M. C.; Zhang, B.; Hu, Y.; Wang, D. Y.; Yang, J.; Pennycook, S. J.; Hwang, B. J.; Dai, H. *Nat. Commun.* **2014**, *22*, 4695. doi: 10.1038/ncomms5695
- (27) Faber, M. S.; Dziedzic, R.; Lukowski, M. A.; Kaiser, N. S.; Ding, Q.; Jin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10053. doi: 10.1021/ja504099w