

Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极的制备及电催化析氢性能

李喜德¹, 刘羽祚^{1,3}, 张 焯³, 邹浩然³, 刘记立^{1,2}, 杨军胜³

(1. 武汉理工大学 工程结构与力学系, 湖北 武汉 430070)

(2. 武汉理工大学 新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(3. 武汉轻工大学 机械工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘 要: 为了解决电解水析氢过程中所用电极材料的低效率、高成本问题, 采用粉末冶金法—低温磷化法制备了一种 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极。采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)、X 射线能谱分析(EDS)等对电极的物相、形貌结构以及元素分布等进行表征; 通过开路电位、线性极化、交流阻抗等方法测试了磷化物电极材料的电催化析氢性能。结果表明, Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极具有优异的析氢性能, 调节磷化时间可在较大程度上提高其析氢催化活性。在室温条件下, 磷化时间为 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极在 6 mol/L KOH 的溶液中析氢性能较好, 其析氢过电位仅有 -0.19 V (vs RHE), 交换电流密度为 10 mA/cm² 时对应的极化电位为 -0.20 V (vs RHE); 经开路电位测试 18 000 s 后, 电极材料的开路电位(η)从 +0.80 V 变化为 +0.78 V (vs RHE), 仅降低 0.02 V, 表明其具有良好的电催化稳定性。

关键词: 多孔材料; 磷化物; 制备; 电催化; 析氢

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4117-06

随着人类社会高速发展及能源的大量使用, 化石能源因不可再生性而逐渐枯竭, 并且给人类生存环境带来了严重的污染^[1]。因此, 要想实现可持续发展, 就必须发展清洁能源。在目前所有的清洁能源中, 氢气因其具有热值高、产物环保(燃烧产物是水)、资源丰富(可通过水制取)、密度小、质量轻等诸多优点而受到广泛关注^[2]。氢气通常使用电解水方式制取^[3]。但在电解过程中, 由于析氢过电位的存在使得电能转换效率较低, 电解成本较高^[4]。因此, 研究低过电位、高效率的析氢电极材料变得尤为重要。

Pt、Pd 等贵金属通常被认为是具有优异高效电催化析氢性能的电极材料, 但是由于其来源稀少、价格昂贵, 无法实现大规模工业化生产, 因此开发具有较低成本、较高催化效率的新型电极材料成为研究的热点。大量的研究表明, 过渡金属如 Fe、Co、Ni 等具有良好的催化析氢性能, 并且由不同的过渡金属组合成合金后, 会产生协同作用, 使析氢性能进一步提升。Yu 等^[5]通过粉末冶金法制备 Ni-Cu 合金, 其析氢过电位为 -1.2 V (vs SCE), 相比纯 Ni, 其析氢性能表现更加良好。Vijaydkumar^[6]报道了一种由电沉积技术制备

的 Ni-Co-Sn 合金, 其比 Ni-Sn 合金表现出更高的交换电流密度。Yang^[7]等人通过粉末冶金法制备出四元多孔 Ni-Cr-Mo-Cu 合金, 并对其析氢性能进行系统研究, 结果显示 Ni-Cr-Mo-Cu 合金在 6 mol/L KOH 中的析氢性能表现良好, 且成分为 Ni-25%Cr-10%Mo-5%Cu(质量分数)的多孔电极其析氢性能最佳。但是到目前为止, 该类析氢材料仍然具有较大的析氢过电位和 Tafel 斜率。随着对析氢材料研究的深入, 学者们发现过渡金属磷化物(TMPs)是一种具有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^[8,9]。因此, 探究较为简便、可控性强的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔电极材料磷化制备工艺, 提升析氢性能, 使其成为工业电解水催化析氢电极材料新选择具有十分重要的意义。

本研究采用粉末冶金法先制备出 Ni-25%Cr-10%Mo-5%Cu(质量分数)四元多孔合金前驱体, 再对前驱体进行低温磷化, 得到 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极材料, 通过调整磷化时间, 优化其磷化工艺, 以获得具有最佳析氢性能的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极。

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51974217, 51704221); 武汉轻工大学杰出青年基金(2018J05)

作者简介: 李喜德, 男, 1993 年生, 博士生, 武汉理工大学理学院工程结构与力学系, 湖北 武汉 430070, E-mail: lixide1993@163.com

1 实验

实验所用的 Ni 粉、Cr 粉、Mo 粉以及 Cu 粉粒度均为 38~74 μm，纯度均为 99.9% 以上，多孔材料成分配比为 60%Ni-25%Cr-10%Mo-5%Cu(质量分数)。将混合粉末置于行星球磨机中均匀混合 5 h，球料比为 5:1，转速为 200 r/min。然后用 160 MPa 的压力将混合粉末压成 40 mm×10 mm×2 mm 的长条，再将其置于真空度为 1.2×10^{-3} Pa 的真空炉中，在最终温度为 1150 °C 下保温 2 h，得到前驱体。将制备好的前驱体放入氧化铝的瓷舟中，同时将 1.0 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 放入另一个瓷舟，2 个瓷舟同时放入管式炉中，在 Ar 气氛下加热到 300 °C 分别保温 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h，升降温速率均为 10 °C/min，得到最终样品。

使用场发射扫描电镜以及 X 射线能谱仪(EDS)对样品形貌以及成分进行表征分析，利用 X 射线衍射仪(XRD)对样品晶体结构成分进行分析表征。电化学测试采用标准的三电极体系，以 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔电极材料作为工作电极，饱和 Hg/HgO (1 mol/L NaOH) 为参比电极，因少量 Pt^{2+} 沉积导致电极析氢速率加快，故选用金片(Au)替代铂片作为对电极^[10]，电解质溶液为 6 mol/L KOH 溶液。在 CHI660E 电化学工作站上分别进行电流-时间曲线(*i-t*)以及循环伏安曲线(CV)、交流阻抗曲线(AC)以及稳态极化曲线(LSV)测试，其中 *i-t* 用来除杂，工作时间为 600 s；在电化学交流阻抗谱测试中，初始电位为所测的开路电位，交流激励信号幅值为 20 mV，阻抗测量频率范围为 100 kHz~0.01 Hz；采用不同的扫描速率进行循环伏安测试，扫描速率为 1、2、5、10、20、30 mV/s；采用动电位扫描法测量析氢的阴极极化曲线，扫描速率为 5 mV/s；标准氢电极的换算公式为： $E(\text{RHE})=E(\text{Hg}/\text{HgO})+0.970 \text{ V}^{[7]}$ 。

2 结果与分析

2.1 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极结构表征分析

图 1 为磷化 2 h 后和未磷化的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的 XRD 图谱。由图可以看到，XRD 图谱中出现的衍射峰其对应的产物为 Ni, NiCu 和 $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$, XRD 没有检测到 Mo、P 元素的存在。在合金形成的过程中，Mo 形成非晶态合金，分布均匀，所以图中没有出现 Mo 的衍射峰^[11]。另外，在低温磷化的过程中，与合金结合的 P 元素的量相对来说较少，在 XRD 图谱中衍射峰不明显，主要以 Ni_2P 形式存在。另外，通过 XPS 定性分析，同样也证实了 P 元素的存在（如图 2 所示），且 P 元素在多孔磷化物中主要以氧化物形式存在。

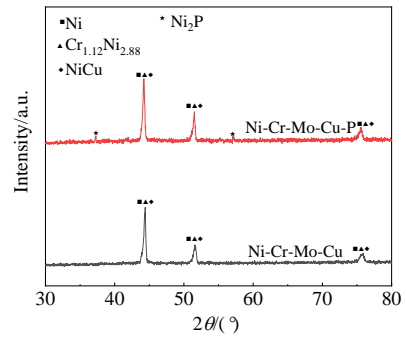


图 1 磷化 2 h 与未磷化的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials with and without phosphating for 2 h

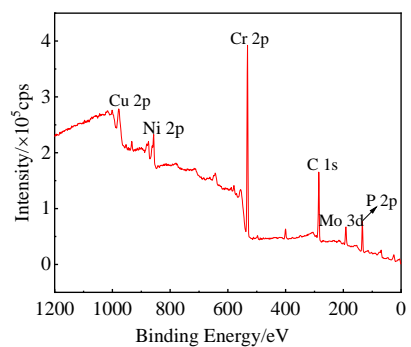


图 2 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物的 XPS 总图谱
Fig.2 XPS spectrum of porous Ni-Cr-Mo-Cu phosphates

图 3 为磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极材料的表面 SEM 照片。由图可发现，电极材料表面形貌表现为分布相对均匀的由微米级孔洞组成的多孔结构，且可以看出具有明显的烧颈，样品表面没有杂质残留。图 4 为磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极材料的 EDS 元素面分布。从图中可看到，电极材料表面由 Ni, Cr, Mo, Cu 和 P 元素组成，且表面

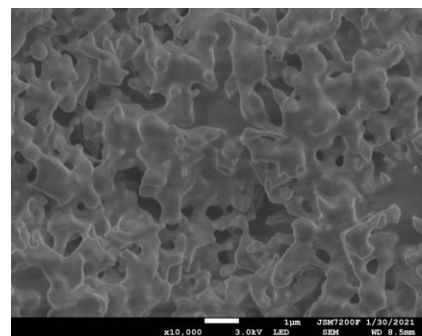


图 3 磷化 2 h 多孔 Ni-Cr-Mo-Cu 磷化物的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of porous Ni-Cr-Mo-Cu phosphates after 2 h phosphating

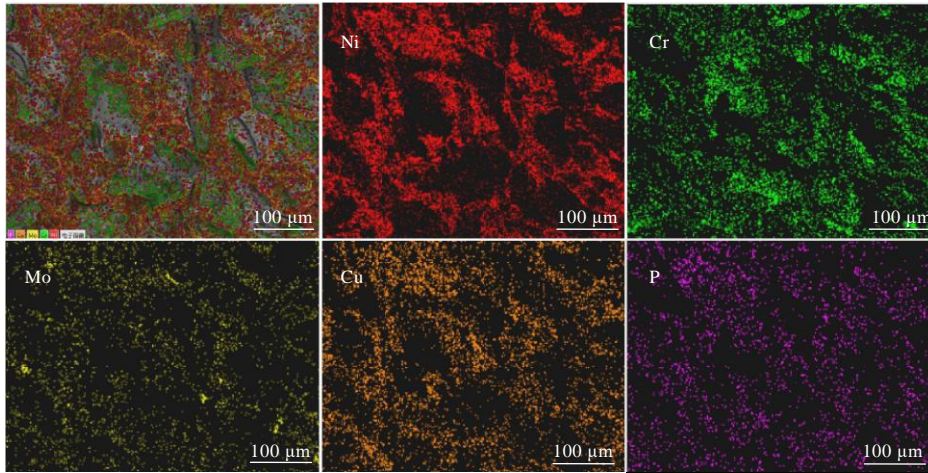


图 4 多孔 Ni-Cr-Mo-Cu 磷化物材料的 EDS 元素面扫描

Fig.4 EDS element mappings of porous Ni-Cr-Mo-Cu phosphates materials

各元素分布均匀, 均没有形成偏聚。另外表示 P 元素分布的颜色较浓, 说明 P 元素较好地附着在多孔材料表面。

2.2 电催化析氢性能

2.2.1 线性极化曲线分析

图 5 所示为室温(25 °C)下不同磷化时间(1~3 h)的 Ni-Cr-Mo-Cu 电极和未磷化 Ni-Cr-Mo-Cu 电极在 6 mol/L KOH 溶液中的线性极化曲线(LSV)。从图中可以看到, 与未磷化电极相比, 当过电位在-0.35 V 以上时, 磷化 1 h 电极的电流密度都很小, 电催化活性可以忽略不计。从-0.35 V 开始, 两者的电流密度都开始急剧变化, 但在同样的过电位下, 磷化 1 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 电极的电流密度明显高于未磷化的。这说明在相同的电流密度下磷化 Ni-Cr-Mo-Cu 电极具有更高的催化活性。另外, 从图中可以看出, 磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 电极较其他磷化时间的电极具有更正的析氢过电位。表 1 展示了磷化 2 h 和未磷化电极各项电化学参数, 从表中数据可知, 磷化 2 h 的多孔电极析氢过电位仅为-0.19 V, 析氢交换电流密度为 10 mA cm⁻²时对应的过电位为-0.20 V, 表明其具有良好的催化活性。

在磷化的过程中, 析氢性能本就良好、能够产生

协同作用析氢的过渡金属元素 Ni、Cr、Mo 等与 P 元素结合, 增大析氢比表面积, 析氢性能得以提升^[12]。但随着磷化时间的继续延长, 多孔合金表面的活性位点被 P 覆盖, 有效工作面积下降, 导致催化活性下降。综合以上因素, Ni-Cr-Mo-Cu 多孔电极在磷化时间为 2 h 时具有最佳的析氢催化活性。

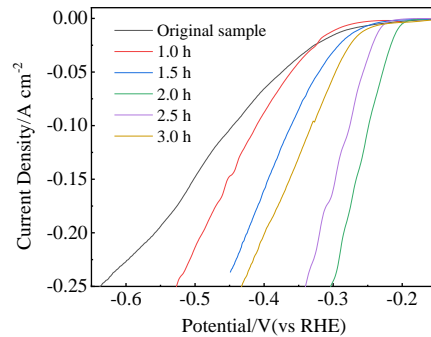


图 5 室温下在 6 mol/L KOH 溶液中不同磷化时间的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔电极的线性极化曲线

Fig.5 Linear polarization curves of porous Ni-Cr-Mo-Cu electrodes with different phosphating time in 6 mol/L KOH solution at room temperature

表 1 磷化 2 h Ni-Cr-Mo-Cu-P 多孔磷化物电极和 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔电极的各项电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of porous Ni-Cr-Mo-Cu-P after 2h phosphating and unphosphating alloy electrode materials

Electrocatalyst	Tafel slope/ mV dec ⁻¹	I ₀ /mA cm ⁻²	Onset potential/ V vs RHE	η ^{@10} /V	Overpotential/ V vs RHE
Ni-Cr-Mo-Cu-P	29	10	-0.195	-0.20	-0.19
Ni-Cr-Mo-Cu	180	14.8	-0.27	-0.28	-0.26

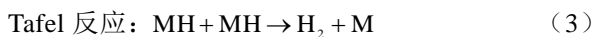
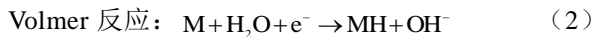
2.2.2 塔菲尔曲线分析

通常, Tafel 斜率是探究析氢反应机理和动力学的内在指标^[13]。为了获得该值, 需要将 Tafel 斜率的线性部分与 Tafel 方程进行拟合, 即

$$\eta = a + b \lg |j| \quad (1)$$

其中, η 为过电位, a 是 Tafel 常数, j 是电流密度, b 是 Tafel 斜率, 该值取决于电极材料的综合性质、溶液状态以及温度, 也是评判电催化析氢反应速率的重要参数^[14]。图 6 为不同磷化时间 Ni-Cr-Mo-Cu 电极的拟合塔菲尔区(即在某段区间 $\lg |j|$ 与 η 存在较好的线性关系)曲线。

由图 6 可知, 磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 的 Tafel 斜率为 29 mV dec^{-1} , 而未磷化的多孔电极的 Tafel 斜率为 180 mV dec^{-1} 。磷化多孔电极的斜率更小, 析氢反应就越快, 即在相同的电位下, 经过磷化的电极具有更大的析氢电流。一般认为析氢反应由 Volmer-Heyrovsky 或 Volmer-Tafel 机理控制^[15], 其表示如下:



磷化 2 h Ni-Cr-Mo-Cu 多孔复合电极的 Tafel 斜率为 29 mV dec^{-1} , 表明最高效的析氢过程应该是由复合脱附 (Tafel 反应) 决定的, 未磷化的多孔电极表面析氢过程由 Volmer 步骤控制^[16]。其中 H_2O 分子需要额外的能量才能首先在催化界面上分解为吸附的氢原子 (H_{ad}) 和氢氧根离子 (OH^-), 然后 H_{ad} 与界面上分解并吸附的氢质子 (H^*) 继续反应生成氢气, 最终生成的 H_2 从催化界面上脱附以完成制氢。过渡金属 Ni, Cr, Mo 和 Cu 与 P 元素结合使电极材料析氢反应由 Volmer

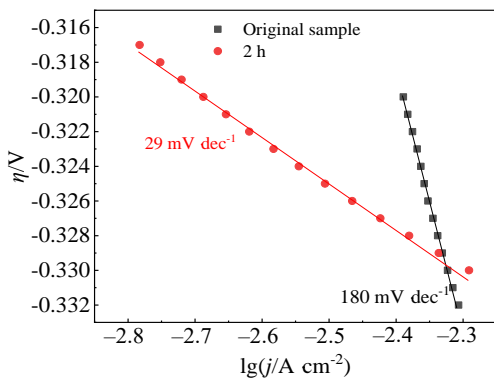


图 6 磷化 2 h 与未磷化的 Ni-Cr-Mo-Cu 拟合 Tafel 曲线
Fig.6 Fitted Tafel curves of porous Ni-Cr-Mo-Cu after 2 h phosphating and unphosphating

步骤控制变为由 Volmer-Tafel 步骤共同控制, 这表明 P 元素提高了电极材料对氢质子 (H^*) 的吸附能力, 使复合电极材料表面存在大量的氢质子并使其结合生成氢气, 反应不需要迁移到溶液中进行, 提高了反应效率。

2.3 电化学阻抗分析和催化剂稳定性

2.3.1 电化学阻抗谱分析

电化学阻抗谱 (EIS) 是一种非常敏感的技术, 可用于理解多孔电极上的电极反应^[17]。磷化 2 h 的复合多孔电极在氢逸出区域附近在不同超电势下的代表性 Nyquist 曲线如图 7a 所示, 同一系统的相位角-频率图如图 7b 所示, 形状符号表示实验点, 而实线表示拟合结果。从图 7a 中可以看到, 复合电极在 Nyquist 图中观察到的半圆直径明显比 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔电极小^[7], 目前广泛认为较低的电荷转移电阻是优质电催化剂的标志^[13], 所以经磷化的复合电极表现出良好的析氢性能。另外可看到, 随着过电位的增加, 在 Nyquist 图中观察到的半圆直径减小, 表明其阻抗谱行为与过电位有关。在图 7a 中以插图形式展示了用于建模电化学阻抗数据的等效电路。2-CPE 模型 (恒定相元素) 很好地拟合了在不同电位下获得的 EIS 数据, 并预测了两个重叠部分的半圆的形成^[18]。这两个半圆在对应的

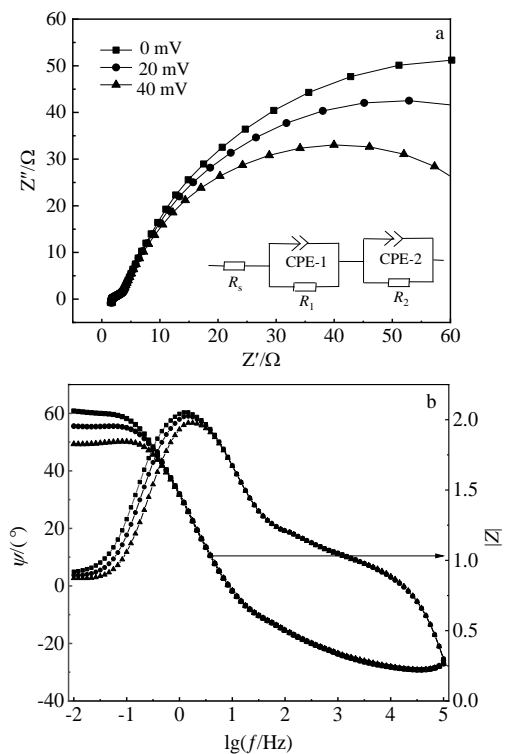


图 7 磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy of porous Ni-Cr-Mo-Cu electrode after 2 h phosphating: (a) Nyquist and (b) Bode

相角-频率图中可观察到(图 7b), 其中 HF(高频)半圆与电极的多孔结构有关, LF(低频)半圆与法拉第扩散过程有关^[19]。表 2 总结了在不同的过电位下, 由拟合在复合电极上的实验阻抗数据获得的相应参数值。其中 R_s 为溶液电阻; CPE 与电极的双层容量有关。 R_1 和 R_2 分别与 HER 的多孔结构以及法拉第反应的动力学有关。

从表 2 中可以看出, R_1 值几乎保持恒定, CPE-1 可视为理想电容器。但是, CPE-2 和 R_2 值都随着过电位的增加而降低, 降低的 CPE-2 最可能是由于表面上吸附的氢的阻塞^[20], 高电位下的低电荷转移电阻 R_2 是由于负载增加导致析氢速率加快。

2.3.2 复合电极稳定性分析

图 8 所示为磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔复合电极在 25 °C、6 mol/L KOH 溶液中的开路电位曲线。由图可知, 复合电极在测试开始时在很短的时间内由 +0.80 V 下降到 +0.78 V (vs RHE), 在这之后, 经过 1.8×10^4 s 的连续测试, 开路电位总体波动不大, 基本保持稳定。在整个电解过程中, 开路电位仅移动了 20 mV, 表明其具有更好的析氢稳定性和化学活性^[21]。

表 2 磷化 2 h 的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极在不同过电位下的 EIS 拟合参数

Table 2 EIS fitted parameters of the porous Ni-Cr-Mo-Cu electrode after 2 h phosphating at different potentials

Potential/mV	0	20	40
$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	1.923	1.877	1.854
CPE-1/F cm^{-2}	4.7×10^{-4}	4.6×10^{-4}	4.7×10^{-4}
$R_1/\Omega \cdot \text{cm}^2$	1.9	1.885	1.852
CPE-2/F cm^{-2}	4.56×10^{-3}	4.51×10^{-3}	4.50×10^{-3}
$R_2/\Omega \cdot \text{cm}^2$	120	60.49	49.61

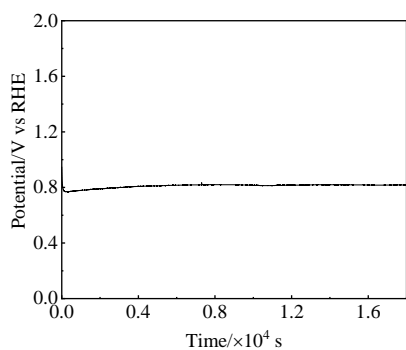


图 8 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔复合电极的开路电位曲线
Fig.8 Open circuit potential of porous phosphating Ni-Cr-Mo-Cu electrode

3 结 论

1) Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极的表面形貌是一种由微米级孔洞组成的多孔结构, 孔洞结构分布相对均匀且元素分布也比较均匀, 形成了较好的复合结构。

2) 电化学测试表明, 磷化后的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极在室温下、6mol/L KOH 溶液中具有优异的析氢性能, 相比于未磷化的多孔电极, Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极具有更低的析氢过电位、Tafel 斜率等。

3) Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极析氢性能的提升得益于磷化时间的合理调控。通过低温磷化制备磷化物的方式相对简单、快捷、成本经济, 通过该方式制取的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极为制备工业电解水催化析氢电极材料提供了新的选择。

参考文献 References

- [1] Wang Mingxing(王明星), Liao Changjian(廖昌建). *Contemporary Chemical Industry*(当代化工)[J], 2011, 40(3): 30
- [2] Andreas Züttel, Remhof Arndt, Borgschulte Andreas *et al.* *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*[J], 2010, 368(1923): 3329
- [3] Jin Yanshuo, Wang Haotian, Li Junjie *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(19): 3785
- [4] Zhang Chao(张超). *Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(S1): 42
- [5] Yu Linping, Lei Ting, Nan Bo *et al.* *Energy*[J], 2016, 97(2): 498
- [6] Vijaydkumar J, Mohan S, Kumar S A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(25): 10 208
- [7] Li Xide, Yang Junsheng, Feng Xindong *et al.* *Materials Research Express*[J], 2020, 7(9): 95 505
- [8] Zhao Wentong(赵文通). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020
- [9] Liu Shuai, Jiang Anning, Wang Zegao *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(3): 1729
- [10] Wang Jing, Xu Fan, Jin Haiyan *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 14(29): 1 605 838
- [11] Han Qing, Cui Shuang, Pu Nianwen *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(11): 5194
- [12] Oluwaniyi Mabayoje, Samuel G Dunning, Kenta Kawashima *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(1): 176
- [13] Jia Zhe, Yang Tao, Sun Ligang *et al.* *Advanced Materials*[J],

- 2020, 32(21): 2 000 385
- [14] Hu Yuanchao, Wang Yizhi, Su Rui *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(46): 10 293
- [15] Hu Yangdon(胡洋东), He Yuehui(贺越辉), Li Xide(李喜德) *et al.* *Materials Review(材料导报)*[J], 2020, 34(24): 24 074
- [16] Qu Yindon(屈银东). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016
- [17] Correia A N, Machado S A S. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2003, 33(5): 367
- [18] Yu Linping, Dang Yanliu, Zeng Julan *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 515: 146 117
- [19] Andrzej Lasia. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1998, 454(1-2): 115
- [20] Ramazan Solmaz, AliDöner, GülfezaKardaş *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(5): 2089
- [21]Zhang Yi(张 艺), Wang Senlin(王森林), Li Caicai(李彩彩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(3): 457

Preparation and Hydrogen Evolution Performance of Porous Ni-Cr-Mo-Cu Phosphating Electrode

Li Xide¹, Liu Yuzuo^{1,3}, Zhang Chuo³, Zou Haoran³, Liu Jili^{1,2}, Yang Junsheng³

(1. Department of Mechanics and Engineering Structure, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In search for an efficient and low cost electrode material, porous Ni-Cr-Mo-Cu phosphating electrode was prepared by powder metallurgy and low temperature phosphating method. The phase, morphologic structure, and element distribution of the electrode were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM), and X-ray energy spectrum analysis (EDS). The electrocatalytic hydrogen evolution properties of phosphide electrode materials were tested by open-circuit potential (OCP), linear polarization curves (LSV) and electrochemical impedance spectrum (EIS). The results show that the porous Ni-Cr-Mo-Cu phosphating electrode exhibits excellent hydrogen evolution performance, which could be optimized by adjusting the phosphating time. At room temperature, the porous Ni-Cr-Mo-Cu phosphating electrode with a phosphating time of 2 h exhibits a good hydrogen evolution performance in a solution of 6 mol/L KOH, and its hydrogen evolution overpotential is only -0.19 V (vs RHE). When the exchange current density is 10 mA/cm^2 , the corresponding polarization potential is -0.20 V (vs RHE). After 18 000 s of OCP test, the potential of the electrode material decreases by only 0.02 V (from $+0.80$ to $+0.78$ V (vs RHE)), which indicates that the electrode material has good chemical stability.

Key words: porous materials; phosphide; preparation; electrocatalysis; hydrogen evolution

Corresponding author: Liu Jili, Ph. D., Professor, Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, E-mail: ljl0507@163.com