

基于镍络合物衍生的非金属元素掺杂材料 用于电解水研究

李思青, 汤艳峰*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年4月18日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

随着石油危机的日益严重和人们对碳排放问题的日渐关注, 氢能作为一种绿色、高效的清洁能源正逐步成为传统化石燃料的替代品。在众多制备氢能的科学方法中, 电解水制氢以其环境友好、高能效、适应性强和可持续发展等显著特性脱颖而出, 对于推动能源结构的转型和实现碳中和目标具有积极作用。因此研究出高效、低成本的电解水催化剂势在必行。本文通过研究以镍元素为基础衍生的非金属掺杂材料的全解水性能, 进一步探讨了非金属掺杂材料在电解水领域的应用前景和研究方法, 对未来清洁能源的大规模使用和环境的保护具有重要的研究意义和应用价值。

关键词

镍络合物, 非金属掺杂, 电解水, 氢能

Research on Non-Metallic Element Doped Materials Derived from Nickel Complexes for Electrolytic Water Splitting

Siqing Li, Yanfeng Tang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Apr. 18th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

*通讯作者。

文章引用: 李思青, 汤艳峰. 基于镍络合物衍生的非金属元素掺杂材料用于电解水研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 284-289. DOI: 10.12677/japc.2024.132033

Abstract

With the increasingly serious oil crisis and growing concerns about carbon emissions, hydrogen energy has emerged as a green, efficient and clean alternative to traditional fossil fuels. Among the various scientific methods for producing hydrogen energy, water electrolysis stands out due to its environmental friendliness, high energy efficiency, strong adaptability and sustainability, playing a positive role in promoting energy structure transformation and achieving carbon neutrality goals. Therefore, it is imperative to develop efficient and low-cost catalysts for electrolytic water production. This article investigates the overall water splitting performance of non-metallic doped materials derived from nickel element, further exploring the application prospects and research methods of non-metallic doped materials in the field of water electrolysis, which is of great research significance and application value for the large-scale use of clean energy and protection of the environment in the future.

Keywords

Nickel Complexes, Non-Metallic Doping, Electrocatalytic Water Splitting, Hydrogen Energy

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

世界经济增长依赖于巨大的能源消耗, 并且随着人口增长[1]、食品和生活必需品的大规模生产等因素[2], 能源消耗的数量还在不断扩大。目前, 全球 83.1% 的一次能源消费依赖于化石燃料, 如石油(31.2%)、天然气(24.7%)和煤炭(27.2%) [3]。然而, 众所周知化石燃料是有限的资源, 并且在使用或燃烧化石燃料的过程中会产生污染物(如 SO_x 、 N_xO_y 、 CO 和 CO_2), 并造成严重的全球性问题, 如温室效应、酸雨和其他环境污染等难题。因此, 绿色、高效、清洁的氢能源崭露头角成为化石燃料理想的替代品[4]。但由于制备方法、储存和运输等问题一直未被大规模运用。如今, 通过电解水来制备氢气的途径被认为是纾解全球能源危机和环境污染最有前途的技术之一[5] [6]。

随着人们环保意识的增强, 积极响应时代号召, 发展绿色高效的电解水制氢技术有利于社会可持续发展。但由于电解水反应具有较高的能垒, 反应效率低, 因此研究出高效、低成本的电解水催化剂在电解水制氢的过程中尤为重要。近年来国内外已有许多关于镍络合物催化剂的研究, 基于镍络合物衍生的材料广受关注[7]。多项研究已经证明, 以镍元素为基础衍生的非金属掺杂物质可应用于全解水中。与金属催化剂相比, 非金属催化剂能实现更广泛的应用[8] [9] [10] [11]。非过渡金属基催化剂因其储量丰富和相对低廉的价格等优势也在近年被引起重视。因此通过将镍络合物衍生的非金属材料与其他材料掺杂的方式可以制备出独特的非均相结构, 以显著改善电催化剂的 OER、HER 性能, 对电解水的实际应用具有重要意义[12]。当前已经研究出许多镍基化合物, 如镍基硫化物、镍基磷化物、镍基氮化物、镍基硒化物等[13] [14] [15] [16]。过渡金属磷化物($\text{M} = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Mo 和 Cu)也是应用于电解水的不含贵金属的催化剂材料。磷元素的掺杂不仅提高了催化剂的电导率, 还调节了表面活性位点的吸附能。因此, 可以通过将磷元素掺杂在镍络合物中的方法提升电催化剂的性能。

综上所述, 基于镍络合物衍生的非金属掺杂材料在电解水方面具有巨大的发展潜力和应用前景。通

过探究电解水催化剂的 HER、OER 性能, 从而提高电解水的整体效率, 对于未来绿色清洁能源的大规模发展具有重大意义。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

聚乙烯吡咯烷酮 k 30(K30 M.W.40000, 上海毕得医药科技股份有限公司), 四水乙酸镍(99%, 分析纯, 上海易恩化学技术有限公司), 镍氰化钾(分析纯, 上海毕得医药科技股份有限公司), 二水柠檬酸钠(分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司), 泡沫镍(1 cm × 1 cm, 上海毕得医药科技股份有限公司), 氢氧化钾(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 次亚磷酸钠(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司)。

2.2. Ni-Ni HCPs、Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂的合成

分别称 0.3700 g 四水乙酸镍、0.5600 g 二水柠檬酸钠、2.000 g 聚乙烯吡咯烷酮(Mw = 40,000), 溶解在 20 mL 去离子水中以形成溶液, 记为溶液 A。继续称 0.3600 g 镍氰化钾, 溶于 20 mL 去离子水中形成溶液, 记为溶液 B。然后在 5 s 内将溶液 B 加入溶液 A, 连续搅拌一分钟后, 将获得的混合溶液在室温下陈化 24 h, 最后通过离心收集沉淀物, 用水和乙醇洗涤, 然后干燥过夜得到 Ni-Ni HCPs。将粉末置于瓷舟中, 在氮气保护下 180°C 加热 2 h, 获得黄色粉末 Ni(CN)₂。接着将 Ni(CN)₂ 放在瓷舟下游, 上游放置 2.0000 g 次亚磷酸钠, 升温速率为 5°C 每分钟, 在氮气保护下 300°C 加热 2 h, 获得黑色粉末 Ni(CN)₂/NiP。

2.3. 复合材料的物理表征

XRD 表征测试是确定材料物相的有效方法。通过使用 AXS D8-Advance X-射线粉末衍射仪在室温下对制备的 Ni-Ni HCPs、Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂ 三种样品分别进行 XRD 测试, 研究样品的物相和纯度。

2.4. 复合材料的电化学性能测试

所有电化学数据均由 CHI660E 工作站测得。利用该电化学工作站依次对三个样品进行循环伏安测试(CV)、线性伏安测试(LSV)、双电层电容测试(C_{dl})、电化学交流阻抗测试(EIS)。电解液为 1 M KOH 溶液(pH = 14)。HER 和 OER 的测试均采用三电极体系, 主要由工作电极、参比电极和对电极组成, 测试均在室温下进行。Hg/Hg₂Cl₂/KCl 为参比电极, 碳棒为对电极, 制备的自支撑材料泡沫镍基(1 cm × 1 cm)直接作为工作电极使用。将 5 mg 样品和 50 μL Nafion 溶液(5 wt.%)分散在 950 μL 溶液中, 超声 30 min 形成油墨。然后将油墨滴在电极表面, 在红外线灯下将其干燥。在线性扫描伏安法(LSV)测试之前, 首先对催化剂进行循环伏安扫描(CV), 以计算催化剂的电化学活性表面积(ECSA), 扫描速率为 10 mVs⁻¹~60 mVs⁻¹, 电压范围为 0.1~0.2 V。其次使用扫描速率为 1 mV·s⁻¹ 的线性扫描伏安法(LSV)测试催化剂的 HER、OER 性能, 在测试前需进行 80% 的电阻补偿, 以消除由于电流内阻存在带来的活性损失。最后进行电化学交流阻抗(EIS)测试, 频率范围为 0.01 至 10⁵ Hz, 幅值为 10 mV。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的物理表征

首先对不同材料的物相进行了表征, 三个谱图中都出现了窄且强的衍射峰, 表明三种样品的结晶度都很高。经过查阅文献[17], 衍射峰与文献中的各峰高度匹配, 说明产物分别为 Ni-Ni HCPs、Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂。在三个 XRD 谱图中(图 1), 样品均呈现出了纯净无杂质的状态(没有出现其它的杂质峰), 表明三种样品的纯度都很高, 无杂质相。测试结果表明复合材料已被成功合成。

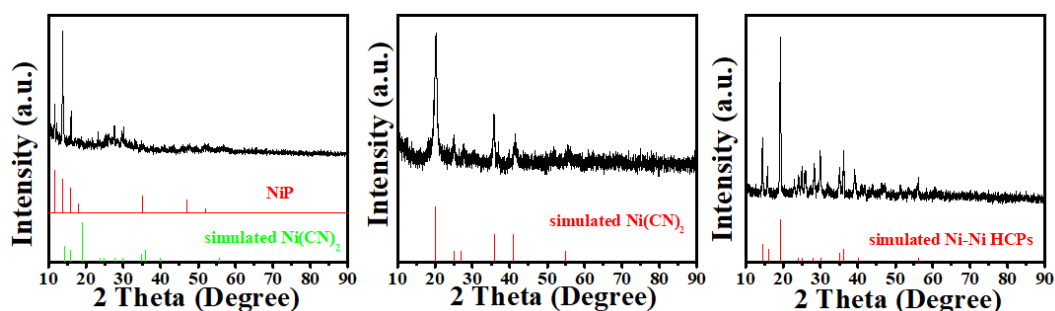


Figure 1. XRD pattern of Ni(CN)₂/NiP, Ni(CN)₂, Ni-Ni HCPs

图 1. Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂、Ni-Ni HCPs 的 XRD 图

3.2. 析氢性能分析(HER)

在相同条件下, 采用三电极体系测试了复合材料在 1 M KOH 溶液中的 HER 性能。如图 2(a)为催化剂的线性扫描伏安法(LSV)曲线, 电流密度按几何表面积(1 cm²)归一化。在相同电压下, Ni(CN)₂/NiP 具有更低的电流密度, 说明复合结构 Ni(CN)₂/NiP 的催化活性相比 Ni-Ni HCPs 和 Ni(CN)₂ 更好。图 2(b)是在电化学交流阻抗(EIS)测试下得到的。从图中可以看出 Ni(CN)₂/NiP 相比于 Ni-Ni HCPs 和 Ni(CN)₂ 的圆弧直径更小, 表明 Ni(CN)₂/NiP 具有最小的电荷转移电阻, 具有更高效的反应动力学。为了进一步了解制备的电极高效 HER 性能的机理, 采用循环伏安法测量了电化学活性表面积。从图 2(c)与图 2(d)~(f)中可知, 与 Ni-Ni HCPs (1.2×10^{-2} mF·cm⁻²)、Ni(CN)₂ (1.45×10^{-2} mF·cm⁻²)相比 Ni(CN)₂/NiP 催化剂的 C_{dl} 值最大(3.3×10^{-2} mF·cm⁻²), 表明制备的 Ni(CN)₂/NiP 具有相对较大的电化学表面积(ECSA), 从而说明三种材料中 Ni(CN)₂/NiP 复合材料的析氢性能显然更好。

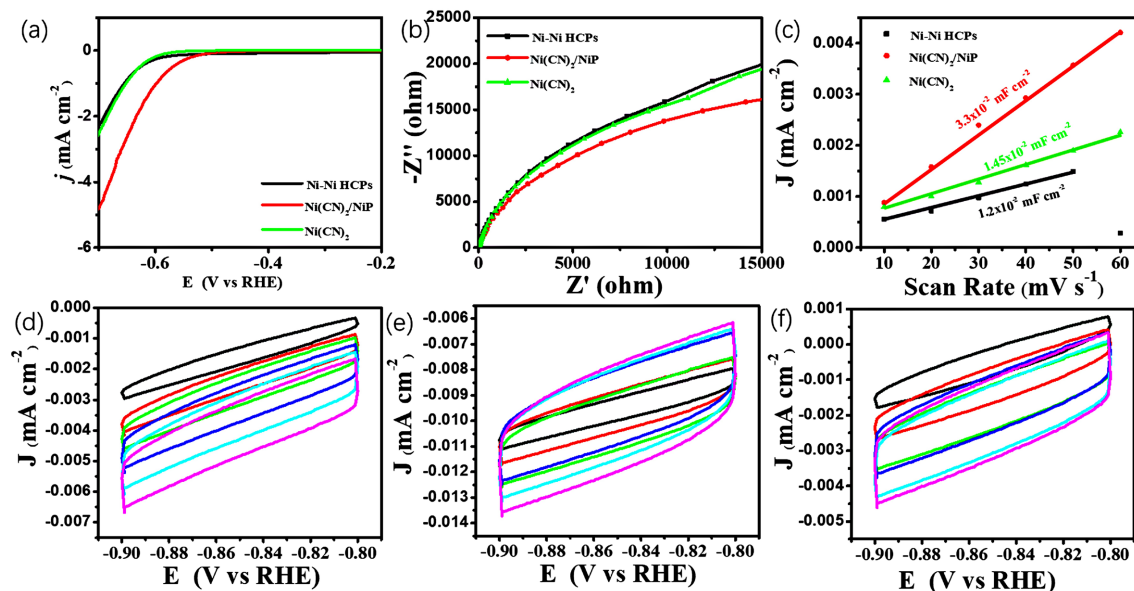


Figure 2. (a) Polarization curves of Ni(CN)₂/NiP, Ni(CN)₂, Ni-Ni HCPs; (b) Nyquist plots of Ni(CN)₂/NiP, Ni(CN)₂, Ni-Ni HCPs; (c) C_{dl} of Ni(CN)₂/NiP, Ni(CN)₂, Ni-Ni HCPs and (d)~(f) CV curves of Ni(CN)₂/NiP, Ni(CN)₂, Ni-Ni HCPs in 1 M KOH solution

图 2. (a) Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂、Ni-Ni HCPs 的极化曲线; (b) Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂、Ni-Ni HCPs 的电化学阻抗谱; (c) Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂、Ni-Ni HCPs 的双层电容和(d)~(f)分别为 Ni(CN)₂/NiP、Ni(CN)₂、Ni-Ni HCPs 在 1M KOH 溶液中的循环伏安曲线

3.3. 析氧性能分析(OER)

采用三电极体系测试了复合材料在碱性条件下的 OER 性能。如图 3(a)表示了三种材料的 LSV 曲线。在 1.6 V 左右, 复合材料 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 的电流密度相对于其他两个材料有显著的提高, 电流密度越高, 表明复合材料 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 的催化活性相比 Ni-Ni HCPs 和 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 更好。图 3(b)的电化学交流阻抗显示 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 的电荷转移电阻(R_{ct})值远远小于其他两个催化剂的 R_{ct} 值。低频下的电荷转移电阻可以体现电催化动力学, 较低的值与较快的电荷转移速率有关。[18]显然, $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 的 R_{ct} 远小于 Ni-Ni HCPs 和 $\text{Ni}(\text{CN})_2$, 由此可以进一步判断催化剂材料在 OER 过程中具有更快的析氧速率, 说明 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 催化剂表面的电化学反应动力学越快。另外, 计算了催化剂的双层电容(C_{dl})。从图 3(c)~(f)可以知道, $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 的 C_{dl} 达到了 $2.15 \times 10^{-2} \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相较于 Ni-Ni HCPs 和 $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 两种材料具有更高的电化学活性面积并且暴露出了更多的电活性位点。所有结果都表明合成的复合材料 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 具有较高的析氧性能。

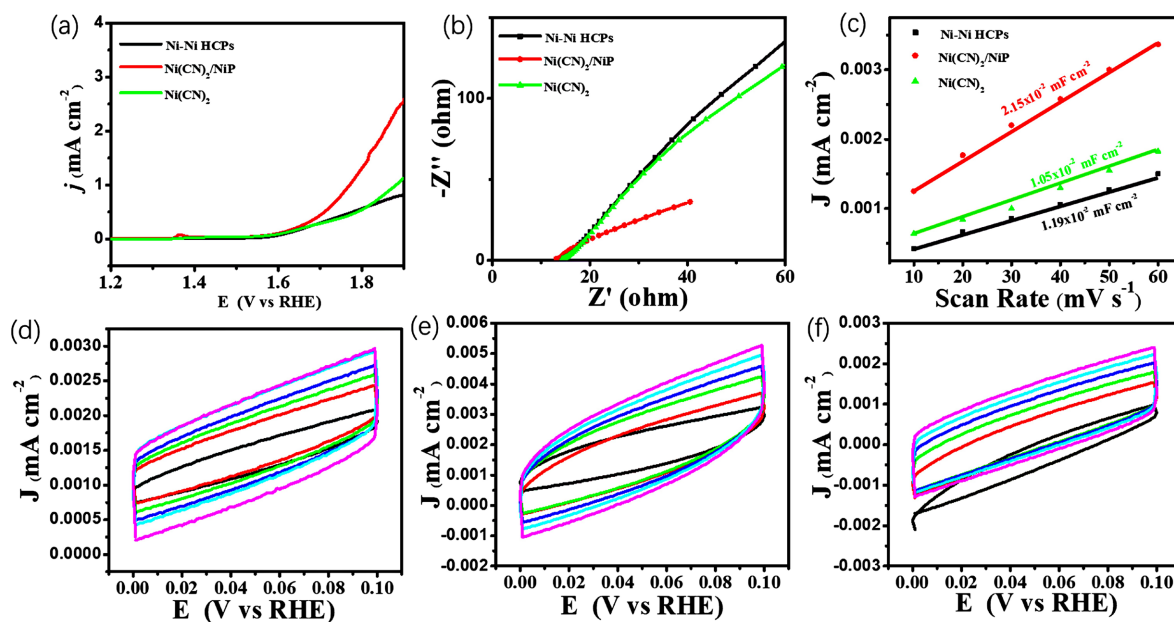


Figure 3. (a) Polarization curves of $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Ni-Ni HCPs ; (b) Nyquist plots of $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Ni-Ni HCPs ; (c) C_{dl} of $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Ni-Ni HCPs and (d)~(f) CV curves of $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Ni-Ni HCPs in 1 M KOH solution

图 3. (a) $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 、 Ni-Ni HCPs 的极化曲线; (b) $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 、 Ni-Ni HCPs 的电化学阻抗谱; (c) $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 、 Ni-Ni HCPs 的双层电容和(d)~(f)分别为 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 、 Ni-Ni HCPs 在 1 M KOH 溶液中的循环伏安曲线

4. 结论

本文设计了一种杂原子掺杂电催化剂, 通过磷化的方法来促进在碱性溶液中水分解(析氢反应(HER)和析氧反应(OER))的过电势。从而实现电解水催化性能的提升。过渡金属磷化物具有独特的带电性质和丰富的非配位 P 原子, 使其易于进一步改性。我们首先通过文献中的方法制备出 P 掺杂的复合材料 $\text{Ni}(\text{CN})_2/\text{NiP}$ 与 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 和 Ni-Ni HCPs , 再对制备的三种催化剂分别进行了各项性能测试。正如预期, 使用此方法成功合成的基于镍基络合物衍生的非金属掺杂材料具有良好的析氢、析氧性能, 这将为日后探索综合性能优异的电解水催化剂提供可行的思路。

基金项目

江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24_3548)。

参考文献

- [1] Van Bavel, J. (2013) The World Population Explosion: Causes, Backgrounds and Projections for the Future. *Facts, Views & Vision in ObGyn*, **5**, 281-289.
- [2] Mont, O. and Power, K. (2010) The Role of Formal and Informal Forces in Shaping Consumption and Implications for a Sustainable Society. Part I. *Sustainability*, **2**, 2232-2252. <https://doi.org/10.3390/su2072232>
- [3] Holechek, J.L., Geli, H.M.E., Sawalhah, M.N., et al. (2022) A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability*, **14**, 4792. <https://doi.org/10.3390/su14084792>
- [4] Zeng, J., Xu, L., Luo, X., et al. (2022) Z-Scheme Systems of ASi_2N_4 (A = Mo or W) for Photocatalytic Water Splitting and Nanogenerators. *Tungsten*, **4**, 52-59. <https://doi.org/10.1007/s42864-021-00116-3>
- [5] Zhao, M.J., He, Q., Xiang, T., et al. (2023) Automatic Operation of Decoupled Water Electrolysis Based on Bipolar Electrode. *Renewable Energy*, **203**, 583-591. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.083>
- [6] Wu, D. and Zhang, Z. (2018) Simultaneous Non-Metal Doping and Cocatalyst Decoration for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting on Hematite Photoanodes. *Electrochimica Acta*, **282**, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.045>
- [7] Liu, W.X., Wang, C.L., Lei, J.M., et al. (2022) A Nickel Complex of 2,2-Dicyanoethylene-1,1-Dithiolate, a Catalyst for Electrochemical and Photochemical Driven Hydrogen Evolution. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **52**, 533-541. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1897615>
- [8] Zhang, Y., Yun, S., Dang, J., et al. (2022) Defect Engineering via Ternary Nonmetal Doping Boosts the Catalytic Activity of ZIF-Derived Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Photovoltaics and Water Splitting. *Materials Today Physics*, **27**, Article ID: 100785. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100785>
- [9] Al-Naggar, A.H., Shinde, N.M., Kim, J.S., et al. (2023) Water Splitting Performance of Metal and Non-Metal-Doped Transition Metal Oxide Electrocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, **474**, Article ID: 214864. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214864>
- [10] Mou, W.Y., Li, T., Xie, B., et al. (2020) Neutral Heteroleptic Nickel Complexes Incorporating Maleonitriledithiolate and Bis (Diphenylphosphanyl) Amine as Robust Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *Inorganica Chimica Acta*, **507**, Article ID: 119587. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119587>
- [11] Lee, Y., Min, K., Kim, M., et al. (2023) Core@ Shell Structured NiCo@ NiCoP Nanorods Vertically Aligned on Ni Foam as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **938**, Article ID: 168683. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168683>
- [12] Flis-Kabulska, I. and Flis, J. (2020) Electrodeposits of Nickel with Reduced Graphene Oxide (Ni/rGO) and Their Enhanced Electroactivity towards Hydrogen Evolution in Water Electrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, **241**, Article ID: 122316. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122316>
- [13] Rajakumar, M., Manickam, M., Gandhi, N.N., et al. (2020) Nickel Centered Metal-Organic Complex as an Electro-Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction at Neutral and Acidic Conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 3905-3915. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.031>
- [14] Zagidullin, A.A., Sakhapov, I.F., Miluykov, V.A., et al. (2021) Nickel Complexes in C-P Bond Formation. *Molecules*, **26**, 5283. <https://doi.org/10.3390/molecules26175283>
- [15] Wilson, J.R., Zeller, M. and Szymczak, N.K. (2021) Hydrogen-Bonded Nickel (I) Complexes. *Chemical Communications*, **57**, 753-756. <https://doi.org/10.1039/D0CC07216H>
- [16] Cho, H., Lee, N. and Kim, B.H. (2022) Synthesis of Highly Monodisperse Nickel and Nickel Phosphide Nanoparticles. *Nanomaterials*, **12**, 3198. <https://doi.org/10.3390/nano12183198>
- [17] Nai, J., Xu, X., Xie, Q., et al. (2022) Construction of Ni (CN)₂/NiSe₂ Heterostructures by Stepwise Topochemical Pathways for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2104405. <https://doi.org/10.1002/adma.202104405>
- [18] Cai, R., Jin, H., Yang, D., et al. (2020) Generalized Preparation of Au NP@ Ni(OH)₂ Yolk-Shell NPs and Their Enhanced Catalytic Activity. *Nano Energy*, **71**, Article ID: 104542. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104542>