

钴磷双掺杂硫化镍纳米片高效析氢电催化

刘晨阳, 毕宇聪 *

西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065

摘要 : 氢能作为一种清洁能源, 具有巨大的发展潜力。目前较为成熟的化石燃料制氢由于其成本太高, 且有碳杂质排放, 被认为不是理想的制氢方式。碱性电解水制氢是目前具有发展前景的绿色制氢方式之一, 但是碱性电解水制氢的成本较高。由此亟待设计开发高效且低成本的碱性电解水制氢电极催化材料。本文通过一步水热法以及高温磷化, 对过渡金属硫化物电催化析氢材料进行性能的优化。通过物理表征、电化学测试以及理论模拟计算对 P-Co-Ni₃S₂/NF 进行碱性电解水析氢性能的研究, 并通过改变材料制备时水热反应物质量来分析碱性电解水析氢材料最佳的反应条件。研究发现, 钴和磷双掺杂的 P-Co-Ni₃S₂/NF 具有与 Ni₃S₂/NF 相似的蜘蛛网状纳米片结构, 为电解水析氢提供大量的离子传输通道以及反应活性位点。采用标准的三电极体系, 对所制备的电催化材料进行电化学性能发现, P-Co-Ni₃S₂/NF 拥有比 Ni₃S₂/NF 以及单金属掺杂的电催化材料更优异的电化学性能, 通过理论模拟计算与电化学实验的结合共同探究了非金属与过渡金属共掺的 P-Co-Ni₃S₂/NF 电解水析氢的路径与机理, 为碱性电解水析氢材料以及电解槽的发展提供一定的理论及实验支持。

关键词 : 电解水析氢; 泡沫镍; 密度泛函理论; 掺杂策略; 过渡金属硫化物

High-efficiency Electrocatalysis for Hydrogen Evolution Using Cobalt-Phosphorus Double-Doped Nickel Sulfide Nanosheets

Liu Chenyang, Bi Yucong *

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065

Abstract: Hydrogen energy, as a clean energy source, has huge development potential. At present, the relatively mature hydrogen production from fossil fuels is not considered an ideal method due to its high cost and the emission of carbon impurities. Alkaline electrolysis of water for hydrogen production is one of the promising green hydrogen production methods at present, but the cost of alkaline electrolysis of water for hydrogen production is relatively high. Therefore, it is urgent to design and develop efficient and low-cost catalytic materials for alkaline electrolytic water hydrogen production electrodes. In this paper, the performance of transition metal sulfide electrocatalytic hydrogen evolution materials is optimized through one-step hydrothermal method and high-temperature phosphating. The hydrogen evolution performance of P-Co-Ni₃S₂/NF in alkaline electrolytic water was studied through physical characterization, electrochemical tests and theoretical simulation calculations. The optimal reaction conditions of the alkaline electrolytic water hydrogen evolution material were analyzed by changing the mass of hydrothermal reactants during material preparation. The research found that the cobalt and phosphorus dual-doped P-Co-Ni₃S₂/NF has a spider-web-like nanosheet structure similar to Ni₃S₂/NF, providing a large number of ion transport channels and reactive sites for hydrogen evolution in electrolyzed water. The electrochemical performance of the prepared electrocatalytic materials was investigated using the standard three-electrode system. It was found that P-Co-Ni₃S₂/NF has more excellent electrochemical performance than Ni₃S₂/NF and single-metal-doped electrocatalytic materials. Through the combination of theoretical simulation calculations and electrochemical experiments, the path and mechanism of hydrogen evolution in water electrolysis using P-Co-Ni₃S₂/NF co-doped with non-metals and transition metals were jointly explored, providing certain theoretical and experimental support for the development of hydrogen evolution materials and electrolytic cells in alkaline water electrolysis.

Keywords: hydrogen evolution from electrolytic water; nickel foam; density functional theory; doping strategy; transition metal sulfide

作者简介: 刘晨阳 (1998.08-), 男, 汉族, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要从事碱性电解水析氢电极催化材料的制备及析氢性能的研究;

通讯作者: 毕宇聪 (1999.10-), 男, 汉族, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 主要从事油田管道腐蚀与防护方面的研究, 邮箱: 1633776825@qq.com

引言

氢能作为清洁能源,其燃烧热值可以达到与汽油、煤炭等化石燃料相当的值,甚至比传统化石燃料的热值还要高数倍,氢气之所以被称之为清洁能源最重要的就是其燃烧产物仅仅只有水,是一种亲和环境的气体^[1]。过渡金属磷化物作为电解水析氢的催化材料,表面通常具有丰富活性位点,能够为析氢反应提供更多的反应活性位点。过渡金属磷化物的加工性较强,能够通过高温磷化法、溶液法等多种合成方法制备成不同形态^[2-3]。本研究选择过渡金属钴和非金属磷作为掺杂元素,对 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 材料进行改性,通过一步水热法合成了钴掺杂的 $\text{Co-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 材料,然后对样品进行了磷化处理,以获得最终的电极催化材料。该过程中,钴作为过渡金属的掺入能够增强材料的导电性,调节催化活性位点。

一、实验部分

对泡沫镍进行预处理。将处理好的泡沫镍置于 70 mg 硫酸钴与 30 mL 的去离子水中,并添加 80 mg 的硫酸镍以及 20 mg 硫代乙酰胺,将混合溶液转移至高压反应釜中,160 °C 下高温加热 4 h。将过渡金属钴掺杂后的泡沫镍置于 30 mg 次亚磷酸钠与 30 mL 的去离子水中 1 h,随后将其置于方舟上放入马弗炉中进行高温热处理,以 2 °C/min 的速率升温至 320 °C,保温 2 h。将制备的样品记为 $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$,保持硫酸镍及硫代乙酰胺的质量不变,改变硫酸钴及次亚磷酸钠的质量,制备出 $\text{P}_5\text{-Co}_5\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 、 $\text{P}_8\text{-Co}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 、 $\text{P}_2\text{-Co}_8\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 以及 $\text{P}_7\text{-Co}_3\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 等。

二、结果与讨论

根据图 1 可知,在 44.9 °、53.1 ° 以及 76.8 ° 处出现了三个 Ni 的强衍射峰,与立方晶体 Ni (JCPDS No.01-1258) 标准衍射峰很好匹配^[4-5]。 $\text{P-Co-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 在 22.8 °、31.1 ° 以及 48.3 ° 处的衍射峰分别对应 Ni_3S_2 (JCPDS No.44-1418) 的标准衍射峰 (101), (110) 以及 (113)^[6]。

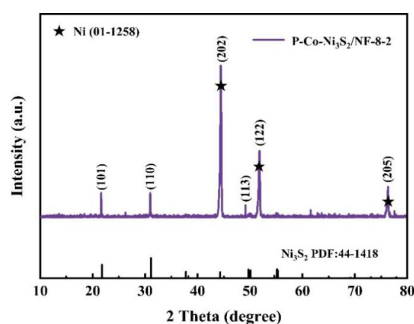


图 1 $\text{P-Co-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 的 XRD 图谱

如图 2(a) 所示, S 2p 可被分峰为 160.98 eV 和 164.22 eV 处的两个自旋轨道峰 (S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2})。图 2(b) 所示, 在 873.15 eV 及 854.89 eV 处显示了两个自旋轨道峰 (Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}) , 均为 Ni_3S_2 中镍的衍射峰。此外, 在 878.21 eV 和 860.74 eV 处显示的是 $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 两个自旋轨道对应的卫星峰^[7]。如图 2(c) 所示, $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 中 Co 2p 被分峰为 795.97 eV 和 778.25 eV 处的两个自旋轨道峰 (Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2})。如图 2(d) 所示, P 2p 的峰位于 129.34 eV 和 131.01

eV, 对应于 P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2} 两个自旋轨道峰, 其中 133.64 eV 出的峰归因于 P 表面的氧化物^[8]。

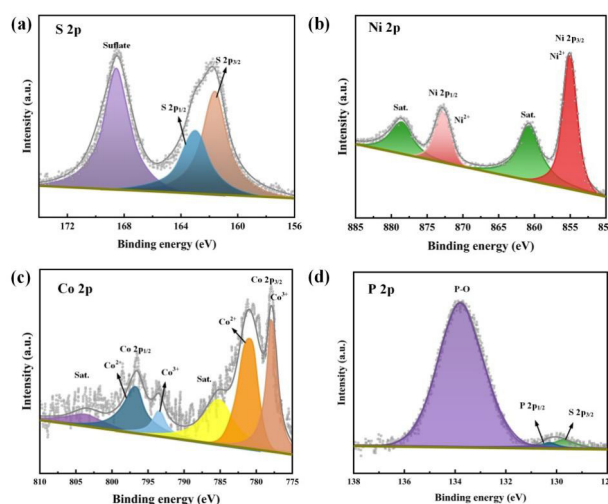


图 2 $\text{P-Co-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的 (a) S 2p, (b) Ni 2p, (c) Co 2p 及 (d) P 2p 精细谱

如图 3(a)~(d) SEM 图像所示, $\text{P-Co-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 在 100 μm 、5 μm 以及 500 nm 的下可观察出其呈现出相互连接的蜘蛛网状纳米片结构。如图 3(e) 所示, 间距为 0.163 nm 和 0.281 nm 的晶格条纹与 Ni_3S_2 标准的 (104) 和 (110) 晶面对应的晶格间距匹配良好^[9]。如图 3(f), 通过 Ni_3S_2 的选取电子衍射 (SAED) 可以得出, 衍射环对应于 Ni_3S_2 (110), (003), (113) 及 (223) 晶面的晶格间距^[10]。通过图 3(g) 以及 XRD 证明在泡沫镍表面上合成了 Ni_3S_2 。

图 4(a) 为 $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 、 $\text{P}_2\text{-Co}_8\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 、 $\text{P}_4\text{-Co}_6\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 以及 $\text{P}_5\text{-Co}_5\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 的 LSV 曲线, 由 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以及 100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度时的过电位可知, $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 在所有过渡金属钴以及非金属 P 掺杂的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 样品中有最好的电化学性能。图 4(b) 四个样品 Tafel 斜率分别为 104 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、118 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 、122 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 以及 129 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 是析氢动力学最快的。如图 4(c) 所示, 四个样品的阻抗为 1.85 Ω 、2.14 Ω 、2.22 Ω 以及 2.63 Ω 。证明 $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 拥有样品中最强的导电性。通过对图 4(d) 的分析可以得知, 四个样品的双层电容值分别为 16.01 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、15.22 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、14.58 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 及 12.81 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。证明 $\text{P}_3\text{-Co}_7\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF-8-2}$ 有最大的活性面积。

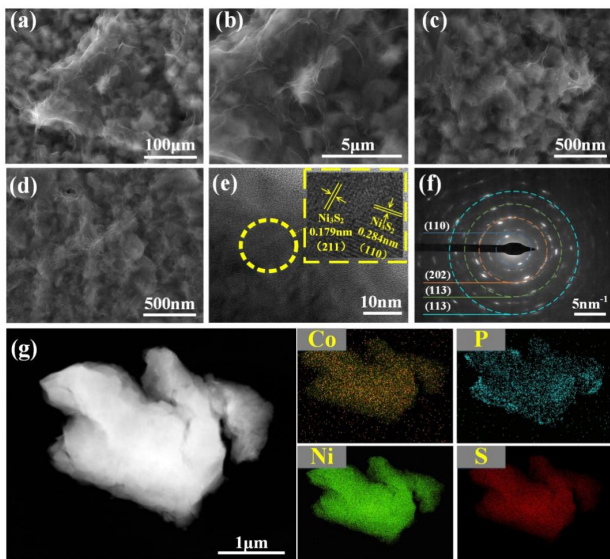


图3 P-Co-Ni₃S₂/NF(a-d) SEM图, (e-f) HRTEM图, (g) EDS扫描图及元素映射图

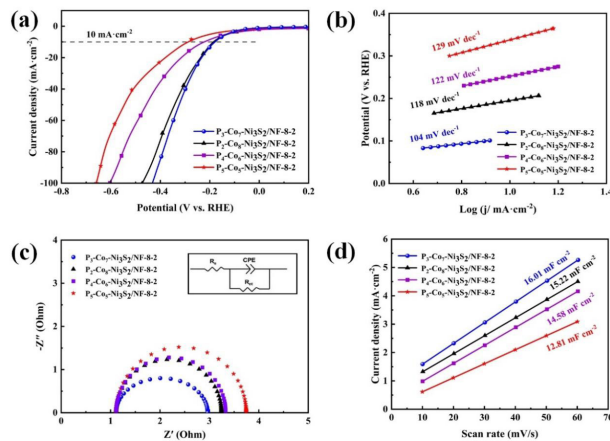


图4 不同反应物质量制备的P-Co-Ni₃S₂/NF (a) 在5 mV/s 扫描速率下的极化曲线, (b) 塔菲尔斜率, (c) 交流阻抗及 (d) 双层电容值, 均在1.0 M KOH 水溶液中

将P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2在三电极体系中进行长达100 h的稳定性测试, 并测量材料在100 h前后的LSV曲线。从图5可观察到, P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2具有非常好的稳定性, 反应前后的LSV曲线重合度较高, 并且在100 h内的电流没有明显波动。

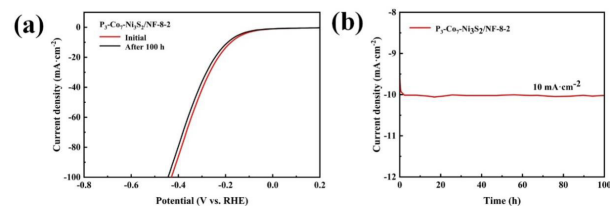


图5 P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2 (a) 100h 测试前后的LSV曲线, (b) i-t曲线

如图6 得出了P-Co-Ni₃S₂的态密度图以及吸附氢离子前后的P-Co-Ni₃S₂的总能量, 通过公式计算得出P-Co-Ni₃S₂的 ΔG_{H^*} 值为-0.31 eV。两个材料中P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2的HER过程最稳定。通过态密度图可以观察到, 在费米能级附近呈现出一定的金属性, 使得P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2的导电性优于Ni₃S₂/NF-8-2。

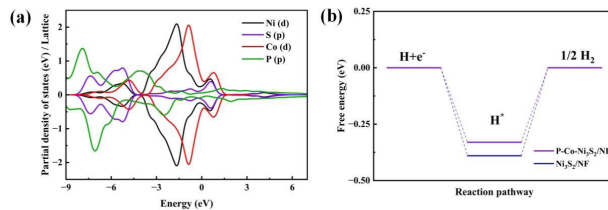


图6 (a) P-Co-Ni₃S₂的态密度图, (b) P-Co-Ni₃S₂和Ni₃S₂在HER的吉布斯自由能图

三、结论

通过水热法及磷化热处理所制备出的P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2具有与Ni₃S₂/NF-8-2相似的蜘蛛网状纳米片结构, 并且制备的材料均匀地生长在NF的表面。通过物理表征信息可以证明在NF表面成功制备出具有Co和P共掺的Ni₃S₂纳米片, P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2电极催化材料表现出了最优异的电化学性能。在1 M KOH中需要182 mV和440 mV的低电位就可达到10 mA·cm⁻²和100 mA·cm⁻²的电流密度, 并且有着104 mV·dec⁻¹的低Tafel斜率。该电极催化材料在析氢反应过程中有最低的1.85 Ω的阻抗值, 是所有材料当中电子传输速率最快的。采用DFT计算出了P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2的态密度图以及氢吸附自由能, 在负方向上P₃-Co₇-Ni₃S₂/NF-8-2更接近于零, 证明P和Co掺杂后的材料在HER过程中能够拥有更好的稳定性。

参考文献

- [1]Wu Y, Jiao C, Wang F, et al. High electrocatalytic oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction of N-doped Co@CN materials derived from two cobalt-based metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1316(15): 138945.
- [2]潘致宇. 过渡金属基催化析氢材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2019(2): 143-144.
- [3]Ganesan P, Sivanantham A, Shanmugam S. Inexpensive electrochemical synthesis of nickel iron sulphides on nickel foam: super active and ultra-durable electrocatalysts for alkaline electrolyte membrane water electrolysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(42): 16394-16402.
- [4]周宏春. 氢在碳中和背景下燃料构成中将占多大比例[J]. 中国商界, 2021, (7): 36-37.
- [5]Li S, Li E, An X, et al. Transition metal-based catalysts for electrochemical water splitting at high current density: Current status and perspectives[J]. Nanoscale, 2021, 13(30): 12788-12817.
- [6]冀国超, 赵笑飞. 过渡金属磷化物在电解水制氢方向的研究进展[J]. 化工管理, 2018, (33): 69-71.
- [7]Zhu X, Yao X, Lang X, et al. Charge self-regulation of metallic heterostructure Ni₂P@Co₉S₈ for alkaline water electrolysis with ultralow overpotential at large current density[J]. Advanced Science, 2023, 10(33): 2303682.
- [8]Zhao L, Guo Z, Liu Z. Facile synthesis and efficient electrochemical water splitting of bifunctional nanostructured Ni-based layered double hydroxide/sulfide composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 910(25): 164880.
- [9]Hu M, Qian Y, Yu S, et al. Amorphous MoS₂ decorated Ni₃S₂ with a core-shell structure of urchin-like on nickel-foam efficient hydrogen evolution in acidic and alkaline media[J]. Small, 2023, 20(5): 2305948.
- [10]Bao Y, Wu Z, Liu B, et al. Fe-doped Ni₃S₂ nanosheets on Ni foam for alkaline seawater oxidation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(6): 4360-4369.