

多孔 NiS_2 和 Ni_2P 纳米片的制备 及其析氧催化性能研究

高文君^{1,2,3} 高腾飞^{1,2} 王梦娇^{1,2} 张建波^{3*} 郭桦^{1,2} 李会泉³

(1. 国电新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 发电系统功能材料北京市重点实验室,
北京 102209; 3. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程中科院重点实验室,
湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190)

摘 要 NiS_2 和 Ni_2P 由于其在析氢(HER)和析氧反应(OER)中表现出很好的催化性能而被广泛用于电解水反应催化剂。为了提高上述两种催化剂的催化性能,采用两步法合成了具有多孔结构的 NiS_2 和 Ni_2P 纳米片,研究了它们对析氧反应的电催化性能。同时,对两种催化剂的催化性能也进行了比较。结果表明:上述两种催化剂均具有较好的催化活性和催化稳定性。与 NiS_2 相比, Ni_2P 表现出相对较小的塔菲尔斜率值(84 mV/dec)、较高的催化性能和较好催化稳定性。

关键词 NiS_2 , Ni_2P , 析氧, 电催化

Preparation and catalytic property of NiS_2 and Ni_2P nanosheet with porous structure for OER

Gao Wenjun^{1,2,3} Gao Tengfei^{1,2} Wang Mengjiao^{1,2} Zhang Jianbo³ Guo Hua^{1,2} Li Huiquan³

(1. Guodian New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209;
2. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Beijing 102209;
3. Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for
Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese
Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Nickel sulfide and nickel phosphide have been widely applied as catalysts for electrochemical water splitting owing to their high catalytic property for hydrogen evolution (HER) and oxygen evolution reaction (OER). In order to improve their catalytic activity, NiS_2 and Ni_2P nanosheets with porous structure were synthesized via a two-step method, and investigated the corresponding electrocatalytic properties towards OER. Meanwhile, the catalytic properties of the two catalysts were also compared. The results revealed that the two catalysts described above exhibit good activity and stability. Compared to the catalyst of NiS_2 , the Ni_2P catalyst exhibited relatively smaller Tafel slope (84 mV/dec), higher catalytic performance and better stability.

Key words NiS_2 , Ni_2P , oxygen evolution reaction, electrocatalysis

工业制氢的方法主要有蒸汽甲烷重整、煤气化和电解水制氢等^[1]。其中甲烷重整、煤气化是主要的制氢方法,电解水制氢虽然过程简单、环境污染小且氢气纯度高,但是由于其制氢过程能耗大、转化率低,限制了其在工业上的规模应用。为了提高制氢

效率,反应过程中常会用一些催化性能好的贵金属催化剂,但是这也增加了制氢成本^[2-4]。此外,电解水制氢包括析氢和析氧两个反应,其中析氧是制约电解水的关键步骤^[5-8]。因此,为了提高制氢效率和降低制氢成本,需要针对析氢和析氧不同的反应设

基金项目:国家重点研发计划(2018YFE0196000);国家能源集团重点科技项目(GJNY-19-102、2017E1WP00200 和 2017B1BE00100);北京市科技重大专项(Z171100002017021)

作者简介:高文君(1980-),女,博士,工程师,主要研究方向为催化剂材料的合成及其应用。

联系人:张建波。

计经济有效的催化剂材料。

镍的硫化物和磷化物,由于在电解水过程中表现出很好的析氢或析氧催化性能,且成本相对低廉,因此,各种形貌结构的这类催化剂被广泛开发,并用于电解水反应催化剂^[9-14]。例如:Tang 等^[15]在碳布上直接生长了 NiS_2 纳米片得到自支撑催化材料,该材料在中性和碱性溶液中均表现出很好的析氢催化活性和很好的催化稳定性。Tian 等^[16]合成了表面富含阴离子的 NiS_2 空心微球,由于其材料自身和空心多孔的结构等特点,在析氢反应中表现出很好的催化性能。Guo 等^[10]在碳纤维纸上合成了类似草坪状的 NiS_2 纳米线并用于析氢和析氧催化剂,与单纯 NiS_2 及其同系列其它催化剂相比,由于其形貌结构的改变表现出更好的催化性能。You 等^[17]在泡沫镍上合成了海胆状 Ni_2P ,其大孔结构有利于降低离子传输阻力和促进气体产物的扩散,因此在析氢和析氧反应中均表现出很好的催化性能。Sun 等^[13]合成了多壳层的 Ni_2P 空心微球用于析氢和析氧反应催化剂,与同系列其它结构的 Ni_2P 相比,其催化效果更好。这些文献报道中指出催化剂的形貌结构和组分对提高催化剂的性能具有很大的影响。

本研究以硝酸镍为镍源,首先合成了镍氧化物,然后在通氮气的管式炉内,300℃下分别以硫粉为硫源进行硫化处理得到 NiS_2 ,以次亚磷酸钠为磷源进行磷化处理得到 Ni_2P 。将上述两种材料分别用于电解水析氧反应催化剂,考察和比较了两种催化剂的催化活性和催化稳定性。

1 实验部分

1.1 镍氧化物的合成

将 1.45g 三嵌段共聚物 P123(分子量为 5800)、加入到含有 1.53mL 浓硝酸和 13mL 正丁醇的混合溶液中,在 40℃ 恒温水浴中完全溶解后,加入 0.01mol 硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,磁力搅拌 10~30min 使其全部溶解,然后将混合溶液转移到 120℃ 烘箱中加热 3.5h,冷却到室温,用乙醇洗 3~4 次,离心分离后得到产物,将其放入 40℃ 真空烘箱中过夜干燥,将所得材料放于马弗炉中 150℃ 焙烧 12h(升温速率 5°/min)得到镍氧化物。

1.2 硫化处理

取 40mg 上述材料和 200mg 硫粉均匀混合放入瓷舟,并置于管式炉中,同时在进气口端加入含有 1g 硫粉的磁舟,持续通入 N_2 (流速约 25sccm),设置

管式炉以恒定的升温速率(2℃/min)升温到 300℃,并在该温度下焙烧 2h,冷却到室温得到 NiS_2 催化剂材料。

1.3 磷化处理

取 20mg 上述镍氧化物放于磁方舟中,将其置于持续通入 N_2 的管式炉内,然后在管式炉进气口端,放置含有 400mg 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的瓷方舟,设置管式炉程序,以恒定的升温速率(2℃/min)升温到 300℃后,在该温度下焙烧 2h,冷却到室温得到 Ni_2P 催化剂材料。

1.4 材料的表征和催化测试实验准备

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Endeavor 型,德国 Bruker 公司)表征材料的组成和晶体结构;采用高分辨扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800 型,日本日立公司)观察材料的形貌结构;采用高分辨透射电镜(TEM, JEM-2100F 型,日本 JEOL 公司)观察材料的精细微观结构。

催化实验测试均在三电极体系电化学工作站(CHI760E 型)上进行,电解液为 KOH 溶液(1mol/L),对电极为碳棒,参比电极分别为 Hg/HgO 电极,工作电极为本实验合成的 NiS_2 材料和 Ni_2P 材料制成的电极。工作电极的制备方法如下:取 4mg 催化剂(NiS_2 或 Ni_2P)加入到含有 16μL Nafion 溶液(5%, wt, 质量分数,下同)、264μL 异丙醇和 520μL 去离子水的混合溶液中,并将其超声 10~20min 得到工作电极溶液。然后取上述混合溶液(12μL),滴到新打磨干净的旋转圆盘玻碳电极上晾干。测试过程中所有循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)的测试扫速均为 5mV/s。LSV 曲线测试前,均进行循环伏安活化测试,电势均采用可逆氢电位(RHE)表示^[18-19]。

2 结果与讨论

2.1 材料组成、晶体结构和形貌分析

2.1.1 XRD 分析

为了确定经过硫化或磷化处理所得材料的组成成分,对 NiS_2 和 Ni_2P 进行对应的 XRD 测试,结果见图 1。由图 1(a)可见,硫化处理后的材料具有 5 个很强的衍射峰,分别为 31.6°、35.3°、38.8°、45.3°和 53.6°处的衍射峰,经过分析对比分别归属于 NiS_2 的(200)、(210)、(211)、(220)和(311)晶面(JCPDS No. 11-0099)^[20-21],可以确定硫化处理得到了 NiS_2 。由图 1(b)可见,经过磷化处理,材料

具有典型的 Ni_2P 衍射峰,在 40.8° 、 44.6° 、 47.3° 和 54.2° 处有 4 个很强的衍射峰,分别归属于 Ni_2P 的 (111)、(201)、(210) 和 (300) 晶面 (JCPDS No. 03-0953)^[22-23]。因此,镍氧化物经过硫化或磷化处理,都成功得到了相应的硫化或磷化物,从衍射峰强度可以认为材料具有很高的结晶度。

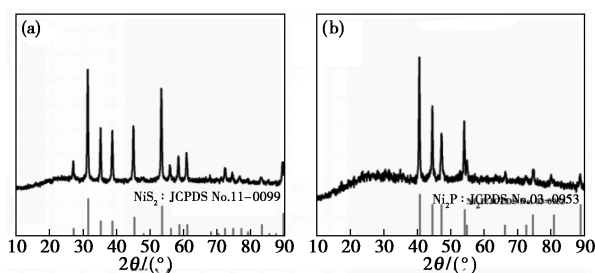


图1 NiS_2 (a) 和 Ni_2P (b) 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为材料硫化或磷化处理前、 NiS_2 和 Ni_2P 的 SEM 图。由图 2(a) 可见,材料硫化或磷化处理前具有纳米片堆积而成的类似花状结构,经过硫化或磷化处理后,材料的空间形貌依然保持的很好,纳米片依然存在,说明材料结构比较稳定。由于后处理过程生成相应的 NiS_2 [图 2(b)] 或 Ni_2P [图 2(c)],所以材料外观有些变化,由最初比较平整的纳米片变为多孔疏松的纳米片状结构。这种结构上的变化,可能会为后续催化反应提供更多的接触空间,有利于反应物和催化剂的接触,并且这种多孔结构有利于气体产物的释放,因此这种结构在催化反应中可能有利于提高催化剂的催化活性。

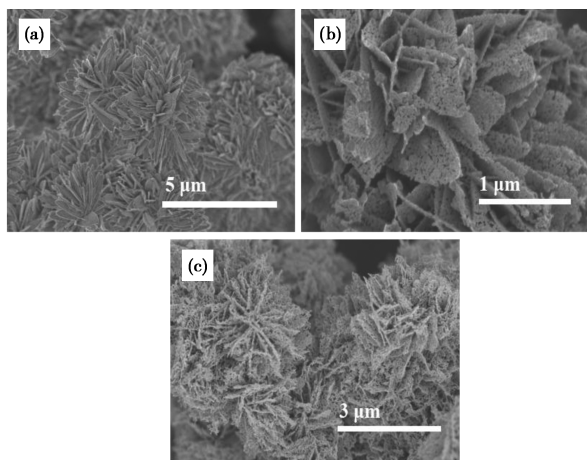


图2 材料硫化或磷化处理前(a)、 NiS_2 (b) 和 Ni_2P (c) 的 SEM 图

图 3 为 NiS_2 的 TEM 和高清 TEM (HRTEM) 图。由图 3(a) 可见,经过硫化处理后, NiS_2 表面变

成多孔结构,这一现象与 SEM 结果一致。图 3(b) 进一步证实 NiS_2 具有比较高的晶化度,可以观察到晶面间距为 0.28 nm 和 0.33 nm 的晶格条纹,分别归属于 NiS_2 的 (200) 和 (111) 晶面^[24],说明经过硫化处理后,成功生成了对应的硫化物,进一步证实了 XRD 测试结果。

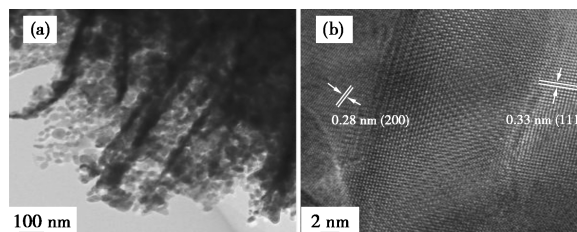


图3 NiS_2 的 TEM(a) 和 HRTEM(b) 图

图 4 为 Ni_2P 的 TEM 图。由图可见, Ni_2P 也具有多孔结构,其形貌结构和 SEM 结果一致。

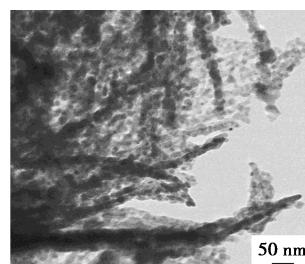


图4 Ni_2P 的 TEM 图

2.2 析氧催化性能分析

为了研究 NiS_2 和 Ni_2P 的催化性能,分别对这两种材料进行电解水析氧性能测试,并比较了两种材料的催化活性和催化稳定性, NiS_2 和 Ni_2P 的 LSV 曲线见图 5(a)。由图可见, Ni_2P 析氧起始电位为 1.53 V,比 NiS_2 析氧起始电位小 (约 1.58 V)。当电流密度达到 10 mA/cm^2 时,以 Ni_2P 为催化剂,需要的析氧电位约为 1.62 V,比 NiS_2 为催化剂时需要的电位 (约 1.68 V) 小 60 mV。

NiS_2 和 Ni_2P 的塔菲尔曲线见图 5(b)。由图可见, Ni_2P 作为催化剂时,其塔菲尔斜率值为 84 mV/dec,比 NiS_2 催化剂的塔菲尔斜率值 (约为 109 mV/dec) 小 25 mV/dec。因此,与 NiS_2 相比, Ni_2P 在析氧反应中,具有相对较小的析氧起始电位、较小的塔菲尔斜率值,同时当电流密度达到 10 mA/cm^2 时,需要的电位也较小,因此 Ni_2P 在析氧反应中具有相对较好的催化活性。

催化剂的稳定性也是判断催化性能优劣的重要指标,通过对比两种催化剂在同样条件下,经过 CV 循环扫描 1000 次后的 LSV 曲线 [图 5(c—d)] 可以

看出, NiS_2 作为催化剂时, 经过多次 CV 循环扫描后, 其 LSV 曲线变化稍微有些大[图 5(c)], 而 Ni_2P 经过多次 CV 循环扫描后的 LSV 曲线变化较小[图 5(d)], 因此, 两种催化剂都具有较好的催化稳定性, 并且 Ni_2P 的催化稳定性相对更好。

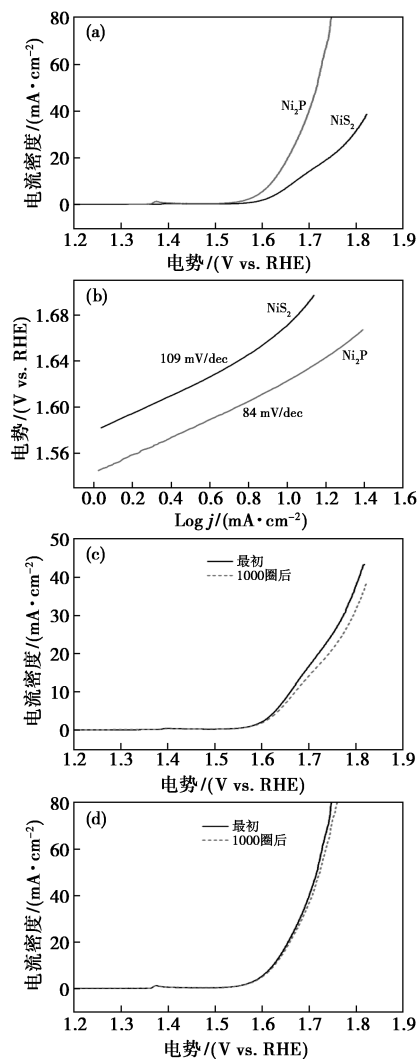


图 5 NiS_2 和 Ni_2P 的 LSV 曲线图(a)及塔菲尔图(b)、 NiS_2 (c)和 Ni_2P (d)经过 1000 次 CV 循环扫描前后的 LSV 曲线图

3 结论

通过两步法分别合成了纳米片状的 NiS_2 和 Ni_2P 材料, 并用于电解水析氧反应催化剂。结果表明, 两种材料具有较好的催化活性和催化稳定性, 通过对两种材料的催化性能进行比较, Ni_2P 在析氧反应中, 具有较小的析氧起始电位、较小的塔菲尔斜率值, 且当电流密度达到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 需要的电位也较小。因此, Ni_2P 表现出相对较好的催化活性和催化稳定性。

参考文献

- [1] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 5148-5180.
- [2] Xiao X, Huang D, Fu Y, et al. Engineering $\text{NiS}/\text{Ni}_2\text{P}$ heterostructures for efficient electrocatalytic water splitting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 4689-4696.
- [3] Liu Y, Jiang S, Li S, et al. Interface engineering of $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$ @ MoS_2 heterostructures for synergetic electrochemical water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 107-114.
- [4] Dong B, Zhao X, Han G, et al. Two-step synthesis of binary Ni-Fe sulfides supported on nickel foam as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 13499-13508.
- [5] Gong M, Dai H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts[J]. Nano Research, 2015, 8: 23-39.
- [6] Liu H, He Q, Jiang H, et al. Electronic structure reconfiguration toward pyrite NiS_2 via engineered heteroatom defect boosting overall water splitting[J]. ACS Nano, 2017, 11: 11574-11583.
- [7] Liang X, Zheng B, Chen L, et al. MOF-derived formation of $\text{Ni}_2\text{P-CoP}$ bimetallic phosphides with strong interfacial effect toward electrocatalytic water splitting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 23222-23229.
- [8] Zeng L, Sun K, Wang X, et al. Three-dimensional-networked $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ heteronanoflake arrays for highly enhanced electrochemical overall-water-splitting activity[J]. Nano Energy, 2018, 51: 26-36.
- [9] Li Q, Wang D, Han C, et al. Construction of amorphous interface in an interwoven NiS/NiS_2 structure for enhanced overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 8233-8237.
- [10] Guo Y, Guo D, Ye F, et al. Synthesis of lawn-like NiS_2 nanowires on carbon fiber paper as bifunctional electrode for water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 17038-17048.
- [11] Thangasamy P, Maruthapandian V, Saraswathy V, et al. Supercritical fluid processing for the synthesis of NiS_2 nanostructures as efficient electrocatalysts for electrochemical oxygen evolution reactions[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 3591-3597.
- [12] Stern L, Feng L, Song F, et al. Ni_2P as a Janus catalyst for water splitting, the oxygen evolution activity of Ni_2P nanoparticles[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 2347-2351.

(下转第 98 页)