

金属性 Ni₃N 纳米粒子的制备与乙二醇电氧化性能*杨镇鸿[†] 干晓娟[†] 王书哲 段君元 翟天佑 刘友文*

(华中科技大学材料科学与工程学院 材料成形与模具技术全国重点实验室 武汉 430074)

摘要 利用小分子电催化氧化反应耦合水解制氢不仅有助于降低阳极反应过电位, 提高析氢反应(HER)效率, 而且产生高附加值的化学品, 是提升电催化水分解性能的有效策略。其关键是开发具有高导电性和低氧化电位的非贵金属电催化剂。以 Ni(OH)₂ 纳米片为前驱物, 通过退火氮化工艺, 制备了具有低氧化电位和高导电性的金属相 Ni₃N 纳米颗粒(Ni₃N-NPs)。与 Ni(OH)₂ 相比, Ni₃N-NPs 具有较小的法拉第电阻, 更低的氧化电位(1.36 V 时达到 10 mA·cm⁻²), 较小的 Tafel 斜率(29 mV·dec⁻¹), 表现出更好的乙二醇(EG)电催化氧化性能。在 1.36 V 时, Ni₃N-NPs 电催化氧化 EG 生成甲酸盐的法拉第效率高达 91.16%。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)对反应前后 Ni₃N-NPs 结构进行详细表征发现, 在电催化 EG 氧化过程中, Ni₃N-NPs 表面被氧化生成 NiOOH, 同时 EG 在催化剂表面发生脱 H 氧化生成甲酸, H 同步还原 NiOOH 并将其转化为 Ni(OH)₂。此外, Ni₃N-NPs 对有机小分子电催化氧化具有良好的普适性。

关键词 电催化; 电解水; 乙二醇; Ni(OH)₂; Ni₃N

Preparation of Metallic Ni₃N Nanoparticles and Its Electrooxidation Performance for Ethylene Glycol*Yang, Zhenhong[†] Gan, Xiaojuan[†] Wang, Shuzhe Duan, Junyuan
Zhai, Tianyou Liu, Youwen*

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Coupled small molecule electrocatalytic oxidation reaction can not only reduce anode overpotential, improve hydrogen evolution reaction (HER) efficiency, but also produce high value-added chemicals, which is an effective strategy to improve the performance of electrocatalytic water splitting. The development of non-noble metal based electrocatalysts with high conductivity and low oxidation potential is the key issue. Herein, Ni₃N nanoparticles (Ni₃N-NPs) with low oxidation potential and high conductivity were prepared by annealing and nitriding Ni(OH)₂ nanosheets precursors. Compared with Ni(OH)₂, Ni₃N-NPs has a smaller Faraday resistance, a lower oxidation potential, a smaller Tafel slope (29 mV·dec⁻¹), and exhibits the better electrocatalytic oxidation performance towards ethylene glycol (EG). At 1.36 V, the Faraday efficiency of electrocatalytic EG oxidation to formate reached 91.16%. The structure of Ni₃N-NPs before and after the electrocatalytic oxidation reaction was characterized in detail by X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that in the electrocatalytic EG oxidation process, the surface of Ni₃N-NPs was oxidized into NiOOH, while EG underwent dehydrogenation and oxidation to form formic acid on the catalyst surface, and the NiOOH was synchronously reduced by H and converted into Ni(OH)₂. In addition, Ni₃N-NPs has good universality for electrocatalytic oxidation of small organic molecules.

Keywords electrocatalysis; water splitting; ethylene glycol; Ni(OH)₂; Ni₃N

1 引言

优化阳极反应有助于提升电解水性能^[1-2]。然而, 常见的析氧反应(OER)涉及 4 个电子的复杂转移过程, 优化难度较大^[3]。而且 OER 产物 O₂ 经济价值低, 易与阴极

反应产物 H₂ 发生可逆反应。选用热力学上更有利的有机小分子氧化反应替代 OER 被视为一种优化阳极反应的有效策略^[4-7]。该过程不仅可以极大降低阳极反应过电位, 提升与其耦合的析氢反应(HER)效率, 并且能产

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

[†] E-mail: ywliu@hust.edu.cn

Received May 5, 2023; published August 14, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (No. S202210487007) and the National Natural Science Foundation of China (No. 22071069).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受大学生创新创业训练计划(No. S202210487007)和国家自然科学基金(No. 22071069)资助。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

生高附加值的化学品. 最近, 大量文献报道醇类是一种有效的有机小分子氧化原料^[8-12]. 乙二醇, 作为最简单的二元醇, 由于生物质转化和煤化工的不断发展, 面临产能过剩等问题, 探索合理利用乙二醇具有重要意义^[4]. 目前, 已有研究尝试将乙二醇作为有机小分子氧化反应的原料^[13-15]. 但是, 大多数电催化剂面临材料昂贵、选择性差等问题, 亟需开发高性能非贵金属基电催化剂. 镍基电催化剂, 如 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等, 因原料丰富、环境友好以及拥有独特的电子结构, 受到了广泛关注^[5,16-18]. 但是目前镍基氧化物催化剂导电性较差, 极大地阻碍了从催化剂表面到支撑电极的电子传输. 实现高效的电荷转移是获得高性能催化剂的关键. 近期, 有研究表明氮化镍具有高导电性和类似于 Pt 和 Rh 等贵金属元素的催化性能, 表现出良好的催化活性. 而且, 研究表明镍基电催化剂的有机小分子氧化过程为氢缺陷循环过程, 首先镍基电催化剂表面发生氧化脱氢, 随后有机小分子自发氧化脱氢修复镍基电催化剂的氢缺陷. 降低镍基电催化剂氧化脱氢电位有利于获得高效的有机小分子电催化氧化性能. 因此, 寻找和制备高导电的镍基电催化剂促进电催化有机小分子氧化反应具有十分重要的应用前景.

本文通过退火氮化 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 制备了六方相 Ni_3N 纳米颗粒(Ni_3N -NPs). Ni_3N -NPs 因拥有高的导电性和低的氧化电位, 在电催化氧化 EG 反应具有较小的法拉第电阻, 更低的氧化电位(在 1.36 V 达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 较小的 Tafel 斜率($29 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 赋予其更好的电催化乙二醇氧化性能. 在 1.36 V 时, Ni_3N -NPs 电催化氧化乙二醇生成甲酸盐的法拉第效率高达 91.16%. 而且, Ni_3N -NPs 具有更小的表观活化能(E_a)、电化学活性面积和归一化电流密度, 因此表现出较高的电催化氧化乙二醇本征活性. 通过 X 射线光电子能谱(XPS)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对反应后 Ni_3N -NPs 的化合价和结构研究发现, 在电催化乙二醇氧化反应过程中 Ni_3N -NPs 内部保持 Ni_3N 相, 表面被氧化形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 电催化 EG 氧化形成甲酸盐的过程遵循以下过程. 在氧化电位的作用下, Ni_3N -NPs 表面被氧化生成 NiOOH , 同时 EG 在催化剂表面发生脱 H 氧化生成甲酸, H 同步还原 NiOOH 并将其转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 此外, Ni_3N -NPs 电催化氧化甲醇、尿素、苯甲醇表现出优异的催化性能, 说明其对有机小分子电催化氧化具有较好的普适性.

2 结果与讨论

2.1 Ni_3N -NPs 的形貌和结构表征

通过 X 射线衍射(XRD)和 Raman 对氮化样品的物相进行了表征. 在 XRD 图中(图 1a) 30.3° 、 38.8° 、 41.7° 、 44.3° 和 58.4° 处观察到 5 个明显的衍射峰, 分别对应 Ni_3N (101)、(110)、(002)、(111)和(112)晶面(PDF #89-5144), 这表明获得了具有高结晶特性的六方相

Ni_3N . 而且, Raman 光谱(图 1b)在 202 、 230 和 529 cm^{-1} 处出现 3 个 Ni_3N 的特征峰^[11], 进一步说明我们成功制备了六方相 Ni_3N . 在 1060 cm^{-1} 处出现的峰为 NiO 的特征峰, 表明 Ni_3N 表面不可避免地被氧化. 透射电子显微镜(TEM)照片显示合成的 Ni_3N 为尺寸 *ca.* 100 nm 的纳米颗粒(图 1c). 从 HRTEM 照片(图 1d)可以观察到间距约为 0.225 nm 晶格条纹, 对应六方相 Ni_3N (110)晶面. 以上表征结果说明, 通过氮化处理 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 成功制备了结晶较好的六方相 Ni_3N 纳米颗粒.

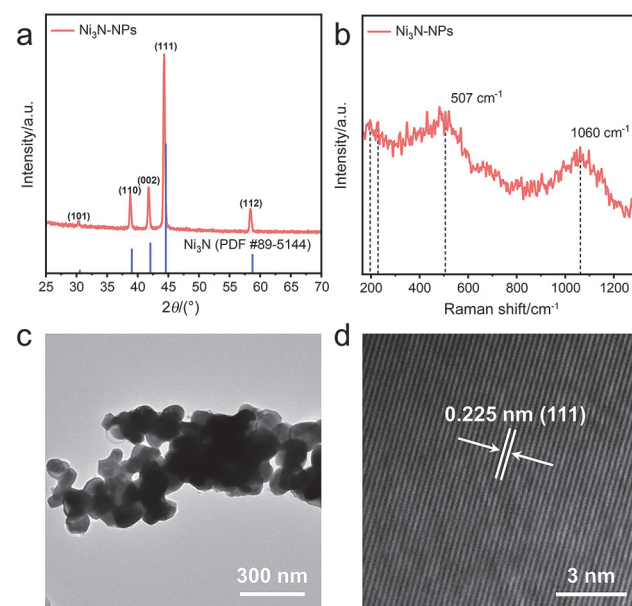


图 1 Ni_3N 纳米颗粒的物相与结构表征. (a) XRD 图谱; (b) Raman 光谱; (c) TEM 照片; (d) HRTEM 照片

Figure 1 Phase and structure characterization of Ni_3N nanoparticles (Ni_3N -NPs). (a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) TEM and (d) HRTEM images

2.2 Ni_3N -NPs 电催化乙二醇氧化性能

为了评估 Ni_3N 纳米颗粒的电催化性能, 采用线性扫描伏安法(LSV)在 1.0 mol/L KOH 溶液的三电极体系中测试了 Ni_3N 的电催化乙二醇氧化性能(EGOR). 在电氧化过程中, 析氧反应(OER)是 EGOR 的主要竞争反应. 因此, 比较了 Ni_3N -NPs 电极在 EG 氧化(0.5 mol/L EG)和水氧化(无 EG)时的 LSV 曲线. 从图 2a 可以看出, 无 EG 时, 在 1.65 V 达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 相比之下, 加入 0.5 mol/L EG 后在 1.36 V 就达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而且在整个测试的电位窗口范围内其电流密度极大提高, 这说明 Ni_3N -NPs 电催化 EG 氧化性能明显要优于其 OER 性能. 同时, 为了比较电催化 EG 氧化性能, 进一步选用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片作为对比并测试了其 LSV 曲线(图 2b). 尽管在 1.40 V 时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电流密度可以达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 但是在测试的电位窗口范围($1.40 \sim 1.70 \text{ V}$), 其电流密度远低于 Ni_3N -NPs. 而且, 在电催化 EG 氧化过程中, Ni_3N -NPs (Tafel 斜率: $29 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)比 $\text{Ni}(\text{OH})_2$

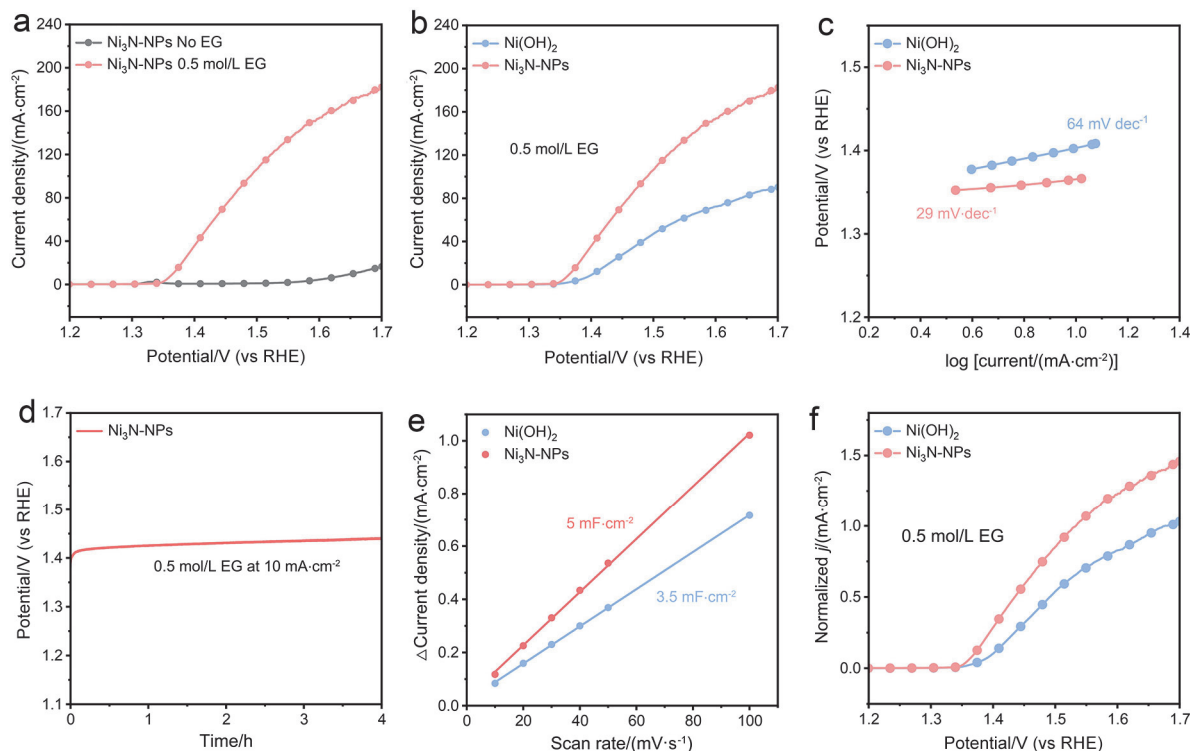


图2 Ni₃N-NPs 电催化乙二醇氧化性能. (a)有无 EG 的 LSV 曲线; (b) Ni₃N-NPs 和 Ni(OH)₂ 电催化 EG 氧化 LSV 曲线; (c) Tafel 斜率; (d) 10 mA·cm⁻² 下计时电位曲线; (e) C_{dl} 值; (f) 归一化后的 LSV 曲线

Figure 2 Electrocatalytic EG oxidation performance of Ni₃N-NPs. (a) LSV curve with or without EG; (b) LSV curve of electrocatalytic EG oxidation for Ni₃N-NPs and Ni(OH)₂; (c) Tafel slopes; (d) chronopotential curve at 10 mA·cm⁻²; (e) C_{dl} values, and (f) normalized LSV curves

(Tafel 斜率: 64 mV·dec⁻¹)具有更小的 Tafel 斜率, 表明 Ni₃N-NPs 具有比 Ni(OH)₂ 更快的 EGOR 动力学(图 2c). 以上结果和分析充分说明 Ni₃N-NPs 具有更好的乙二醇电催化氧化性能. 为了评估 Ni₃N-NPs 催化剂的稳定性, 测试了 Ni₃N-NPs 在 10 mA·cm⁻² 电流密度下的 EG 电催化氧化反应计时电位曲线(图 2d). 在持续反应 4 h 后, 电位没有明显的衰减, 表明 Ni₃N-NPs 具有良好的催化稳定性.

为了探究电化学活性面积与乙二醇氧化反应之间的内在联系, 基于双电层电容(C_{dl})的方法测试了 Ni₃N-NPs 和 Ni(OH)₂ 电化学活性面积(ECSA)(图 S1, 见支持信息). 如图 2e 所示, Ni₃N-NPs 和 Ni(OH)₂ 的 C_{dl} 分别为 5.0 和 3.5 mF·cm⁻². 经过计算, Ni₃N-NPs 和 Ni(OH)₂ 的 ECSA 分别为 125.0 和 87.5, 这说明 Ni₃N-NPs 拥有更多的电催化活性位点. 为了评估本征活性, 计算了归一化后的 LSV. 从图 2f 可以看出, 在整个测试电位窗口内, Ni₃N-NPs 仍然拥有更大的电流密度, 进一步说明 Ni₃N-NPs 在 EGOR 中具有更加优异的本征活性.

表观活化能(E_a)是衡量电催化活性的重要指标. 于是, 通过研究温度对 LSV 曲线的影响确定了 Ni₃N-NPs 和 Ni(OH)₂ 电催化 EG 氧化反应过程中的 E_a. 如图 S2a, S2b (见支持信息)所示, 在相同电位下, 两者的电流密度均随着温度升高而增加, 表明升温可有利于促进 EG 的电催化氧化, 符合电催化反应的热力学规律. 但是, Ni₃N-NPs 电流密度增加的速度更快, 显示其具有更加

高效的电催化 EG 氧化能力. 通过计算可以确定 Ni₃N-NPs 和 Ni(OH)₂ 的 E_a 分别为 13.24 和 42.27 kJ/mol (图 S2c, S2d, 见支持信息). 由此可见, Ni₃N-NPs 具有更低的表现活化能, 在电催化 EG 氧化反应显现出更好的催化性能.

电催化氧化反应效率取决于电催化剂与有机小分子之间的电荷转移能力. 为此, 通过原位电化学阻抗谱(EIS)进一步研究 EG 在电极上的电化学氧化催化动力学. 图 3a 是在 1.4 V 下有无 EG 时 Ni₃N-NPs 的 EIS. 无 EG 时, Nyquist 图近乎一条直线; 添加 0.5 mol/L EG 后, Nyquist 图变为半圆, 表明 EG 的电催化氧化的阻抗远小于 OER, EG 的电催化氧化反应更容易发生. 对比 Ni₃N-NPs 与 Ni(OH)₂ 在相同电位下的 Nyquist 图(图 3b)发现, 前者半圆直径远小于后者, 表明其具有更小的法拉第电阻, 因此表现出更加优异的 EG 氧化性能. 同时, 测量了 Ni₃N-NPs 与 Ni(OH)₂ 在不同电位下的原位电化学阻抗谱, 如图 3c~3f 所示. Ni(OH)₂ 和 Ni₃N-NPs 的 Nyquist 图和 Bode 图的规律相似. 随着施加电位增加, 它们的 Nyquist 图由直线演变为半圆形状, 法拉第电阻依次降低, EG 电催化氧化反应开始发生并不断加快, 这和前面测的 LSV 曲线一致. 从 Bode 图可以看出, 随着施加电位的增加, 频率峰值不断降低, 并向更高频率偏移, 表明法拉第电阻逐渐降低, 更有利于电荷转移, 表面反应速率不断提高. 通过比较发现, Ni₃N-NPs 的 Nyquist 图半圆半径和 Bode 图峰值降低速率更大, 说明

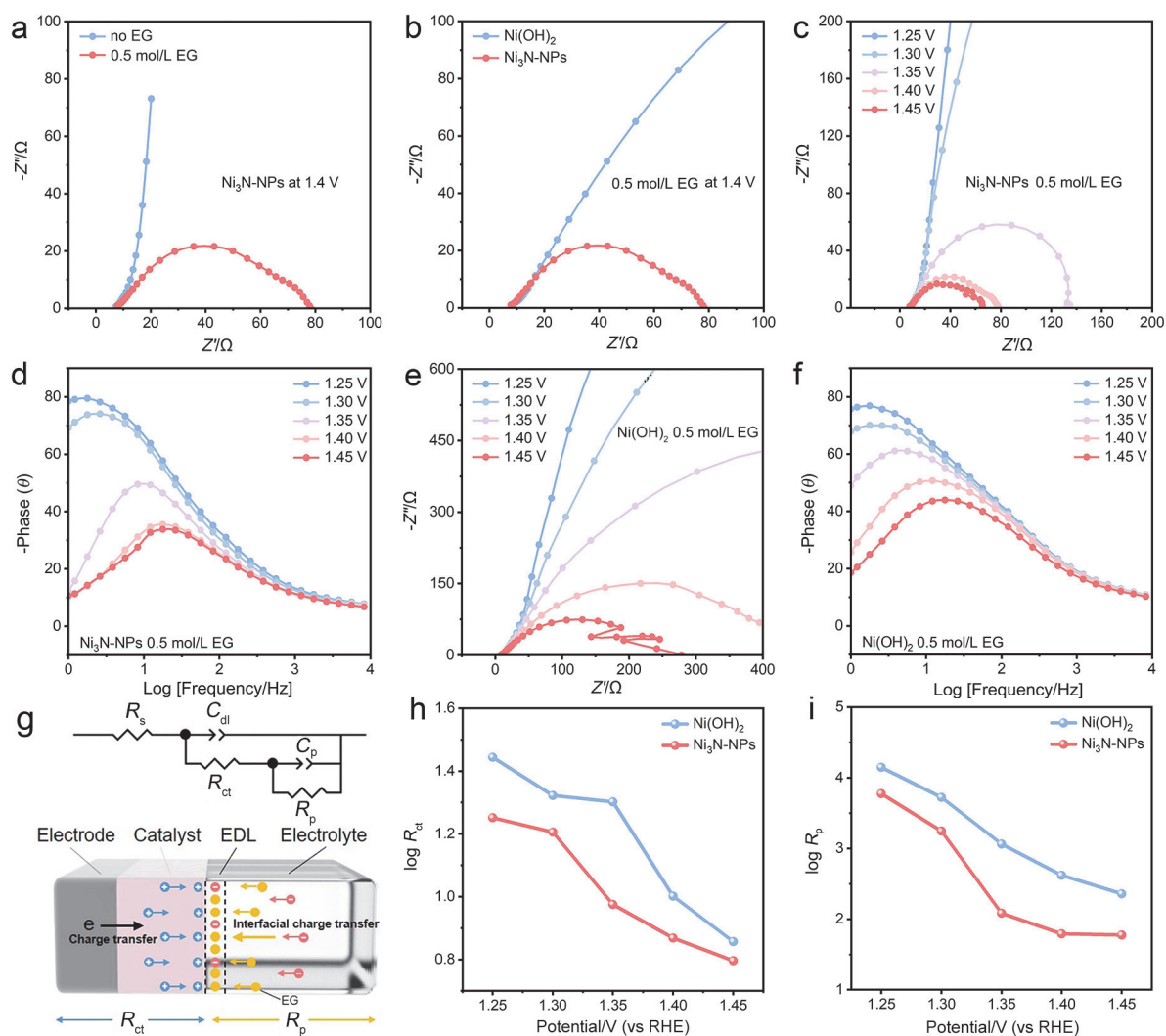


图 3 1.4 V 下(a)有无乙二醇时 Nyquist 图; (b) $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 Nyquist 图; 不同电位下 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 的(c) Nyquist 图和(d) Bode 图, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的(e) Nyquist 图和(f) Bode 图; (g) 电荷转移示意图(EDL 代表双电层)以及等效电路图; (h) R_{ct} 与电位之间的关系; (i) R_{p} 与电位之间的关系

Figure 3 (a) Nyquist diagram with or without EG; (b) $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nyquist diagram at 1.4 V; (c) Nyquist diagram and (d) Bode diagram of $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$; (e) Nyquist diagram and (f) Bode diagram of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ under different potentials; (g) charge transfer diagram (EDL stands for double layer) and equivalent circuit diagram; (h) the relationships between R_{ct} and potential; (i) the relationship between R_{p} and potential

$\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 电催化氧化的电阻更小, 电荷转移能力更强。

为了深入理解 EG 电催化氧化反应, 拟合 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的阻抗谱获得了如图 3g 所示的等效电路图。其中, R_{s} 表示电极及电解液的内阻; C_{dl} 表示双电层电容; R_{ct} 代表电荷传输电阻; R_{p} 和 C_{p} 的组合表示在固液界面处与表面中间体形成相关的电荷弛豫过程。 R_{ct} 与 R_{p} 共同表示电催化剂发生电催化 EG 氧化反应过程中的法拉第电阻(表 1, 见支持信息)。随着电位的升高, $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 R_{ct} 和 R_{p} 均减小(图 3h, 3i)。电位的增加可以促进电荷的传输和 EG 的电催化氧化。但是, 在测试的电位范围, $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 比 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有更小的 R_{ct} 和 R_{p} , 说明其电荷传输能力更强, 表面中间体更容易生成。

为了评估产物选择性, 用核磁共振氢谱对产物组成进行了定量分析(图 S3, 见支持信息)。如图 4a 所示, 虽然核磁共振氢谱显示了四组峰, 分别为二甲亚砜(δ ca.

2.5)、EG (δ ca. 3.4)、水(δ ca. 4.7)和甲酸盐(δ ca. 8.3), 但只有甲酸盐是 EGOR 唯一的液体氧化产物, 这表明 EG 的氧化过程经历了碳碳键的断裂和羟基的氧化。而且, 增大氧化电位可以提高 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 电催化 EG 氧化生成甲酸盐能力。如图 4b 所示, 在 1.32 V 时, 未检测到甲酸盐。当电位提高到 1.36 V 时, 生成甲酸盐的法拉第效率高达 91.16%(表 2, 见支持信息)。进一步提高工作电位, 由于 OER 竞争反应增加, EG 电催化氧化生成甲酸盐的法拉第效率逐渐降低, 但仍然超过 72%。以上结果表明, $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 对电催化 EG 氧化生成甲酸盐具有较高的选择性。

为了研究 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 对 EG 电催化氧化耦合水分解产氢的适用性, 以 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 作为阳极, Pt/C 作为阴极, 组装两电极构成全电解体系。从图 4c 可以看出, 以 EG 氧化作为阳极反应的混合分解水反应比全解水反应拥

有更高的电流密度. 无 EG 时, 两电极体系的氧化极化曲线的起始过电位比较大, 在 1.675 V 达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 加入 EG 后, 1.513 V 就可以实现同样电流密度. 且随着电位的升高, 混合水电解与分解之间的电位差距逐渐增加(图 4d), 这说明乙二醇氧化反应优化了全解水阳极反应, 进而极大提升了水分解的效率. 此外, 在 1.6 V 时添加 EG 后, 阴极处产生了大量 H_2 气泡, 而阳极表面无气泡(图 S4, 见支持信息), 进一步证明了 Ni_3N -NPs 电催化 EGOR 时不仅可以促进水分解制氢, 还能高效率将乙二醇氧化为液体产物, 提高水分解制氢的生产效率和经济性.

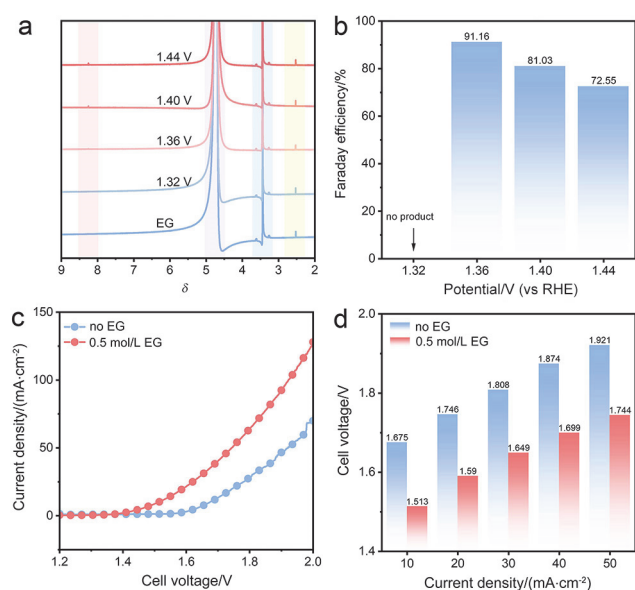


图 4 (a) 不同电位下乙二醇氧化产物的核磁共振氢谱; (b) 不同电位电催化 EG 氧化产甲酸盐的法拉第效率; (c) 有无乙二醇的电解水的 LSV 曲线; (d) 不同电流密度所需的电解槽电位

Figure 4 (a) ^1H NMR spectra of EG oxidation products at different potentials; (b) Faraday efficiency of EG oxidation to formate at different potentials; (c) LSV curves of the electrolytic water splitting with or without EG; (d) cell voltage required by different current densities

2.3 Ni_3N -NPs 电催化乙二醇氧化性能增强机制

为了阐明 Ni_3N 具有良好的电荷传输能力和 EG 电催化氧化性能的原因, 通过第一性原理对 Ni_3N 的导电性机制进行研究. 图 5a 为 Ni_3N 的电荷密度图, 表明 Ni_3N 存在较明显的电荷梯度. 如图 5b 所示, 费米能级附近态密度跨越费米面而且具有较高的强度, 说明 Ni_3N 具有典型的金属导电特性. 图 5c 为 Ni_3N 的能带结构图, 费米能级穿过导带, 说明电子填充进入了导带, 带隙为零. 以上结果表明, Ni_3N 是一种典型金属性催化剂, 在电催化反应过程中能实现电子快速传输. 而且, 通过比较 Ni_3N -NPs 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 OER 性能发现(图 5d), Ni_3N -NPs 出现氧化峰的电位更低, 说明 Ni_3N -NPs 可以在更低的电位下将镍位点电化学氧化为高价镍. 大量研究显示, 高价镍有利于促进有机小分子电催化氧化活

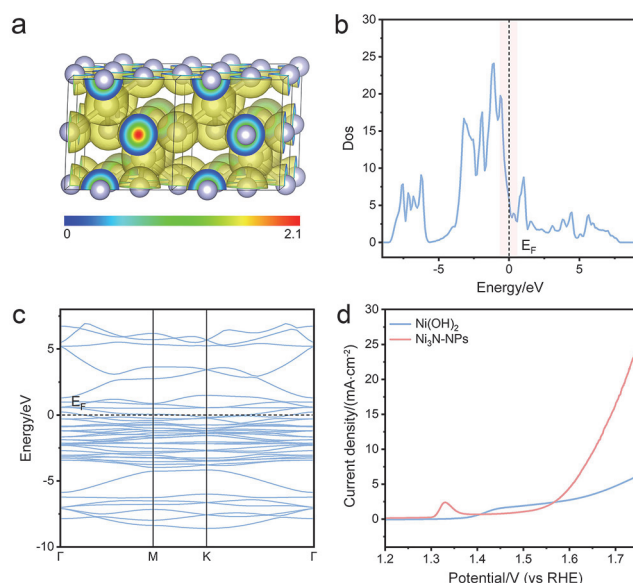


图 5 (a) Ni_3N 的电荷密度图; (b) Ni_3N 的态密度; (c) Ni_3N 的能带图; (d) Ni_3N -NPs 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 1 mol/L KOH 中 OER 的 LSV 曲线

Figure 5 (a) Charge density diagram of Ni_3N ; (b) state density of Ni_3N ; (c) band diagram of Ni_3N ; (d) LSV curve of OER of Ni_3N -NPs and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in 1 mol/L KOH

化. 以上结果和分析表明, Ni_3N -NPs 高导电性和低氧化电位是赋予其优异的 EG 电催化氧化性能的内在原因.

事实上, 催化剂的结构对电催化 EG 氧化具有十分重要的影响. 因此, 通过 XPS 测试了乙二醇氧化反应前后 Ni_3N -NPs 表面各种元素化合价(图 S5, 见支持信息). 在 Ni 2p 轨道 XPS 光谱中, 反应前位于 852.9 eV 处峰对应于 Ni_3N 中的 Ni^+ , 而 856 eV 处的峰对应于 Ni^{2+} , 来源于 Ni_3N -NPs 表面氧化层. 结合 XRD 图谱, 反应前 Ni_3N -NPs 的物相为 Ni_3N , 其中 Ni 元素主要以 Ni^+ 形式存在. 反应后, Ni 2p 轨道的结合能为 856.6 eV, 这表明 Ni_3N -NPs 中 Ni^+ 被氧化为更高价态 $\text{Ni}^{\delta+} (\delta \geq 2)$. 对比 N 1s 轨道 XPS 谱可以发现, 反应前 N 1s 轨道结合能 *ca.* 398 eV, 主要对应 Ni_3N ; 反应后, N 1s 轨道的特征峰完全消失, 说明电催化过程中表面被氧化. XPS 表征结果和分析显示, 在电催化乙二醇氧化反应过程中, 表面的 Ni_3N -NPs 被电化学氧化为一层不含氮的高价镍化合物.

为了深入分析 EGOR 反应后 Ni_3N -NPs 的表面结构, 对其进行了 TEM 表征. 从图 6a 可以看出, Ni_3N -NPs 形貌依然和反应前保持一致. 在 HRTEM 图中(图 6b~6d), 间距为 0.197 nm 和 0.18 nm 晶格条纹分别对应于六方相 Ni_3N 的(200)和(102)晶面, 这说明 Ni_3N -NPs 内部依然能够保持 Ni_3N 物相. 此外, 在部分区域的 HRTEM 图中, 观察到了分别对应于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的(012)晶面($d=0.184 \text{ nm}$)和(002)晶面($d=0.236 \text{ nm}$)的晶格条纹.

结合 XPS 和循环伏安法(图 S6, 见支持信息)分析结果, 可以推断: 在氧化电位的作用下, Ni_3N -NPs 表面被氧化生成 NiOOH , 同时 EG 在催化剂表面发生脱 H 氧化

生成甲酸, H 同步还原 NiOOH 并将其转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 提供大量的活性位点^[9], 在氧化电位下继续转化成 NiOOH 发生反应. 这一过程会不断循环导致 EG 电催化氧化过程持续发生. 催化机理如图 7 所示. 由于 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 具有低氧化电位以及高导电特性, 不仅可以在较低电位下实现上述过程, 而且能够快速传递和转移电荷, 因而赋予其较好的乙二醇电催化氧化性能.

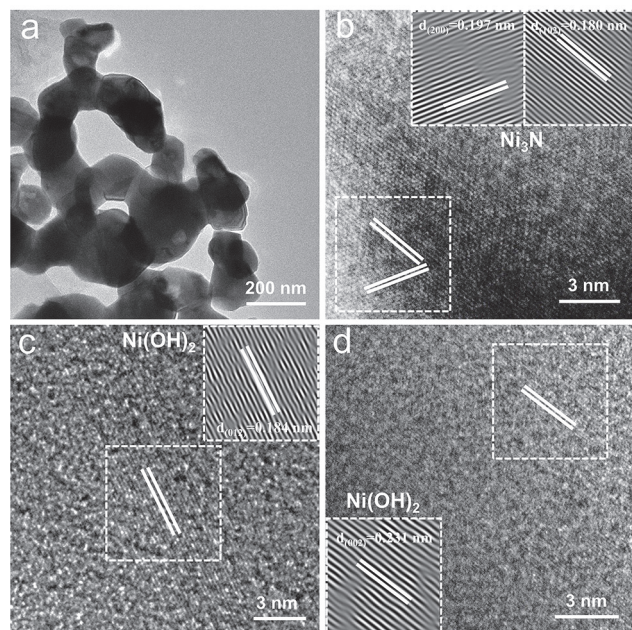


图 6 电催化氧化 EG 反应后 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 的(a) TEM 和(b~d) HRTEM 照片

Figure 6 (a) TEM and (b~d) HRTEM images of $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ after electrocatalytic EG oxidation reaction

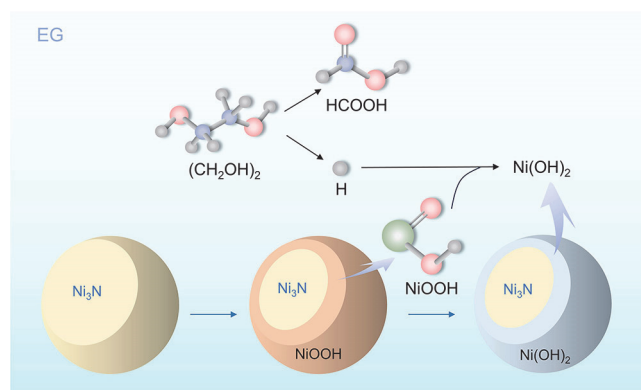


图 7 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 电催化氧化 EG 过程机理图

Figure 7 Schematic diagram of $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ electrocatalytic oxidation reaction towards EG

2.4 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 电催化小分子氧化的普适性

为了考察 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 对有机小分子电催化氧化的普适性, 研究了甲醇、尿素、苯甲醇在 1 mol/L KOH 电解液中的电催化氧化性能, 如图 8a~8c 所示, $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 比 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有更高的电流密度, 这说明前者具有更好电

催化氧化性能. 进一步比较 1.4 V 时的电流密度(图 8d), $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 电催化氧化甲醇、尿素、苯甲醇的电流密度比 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分别提高 1.5、2.2 和 3.3 倍, 这表明 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 对有机小分子都拥有较好的电催化氧化性能.

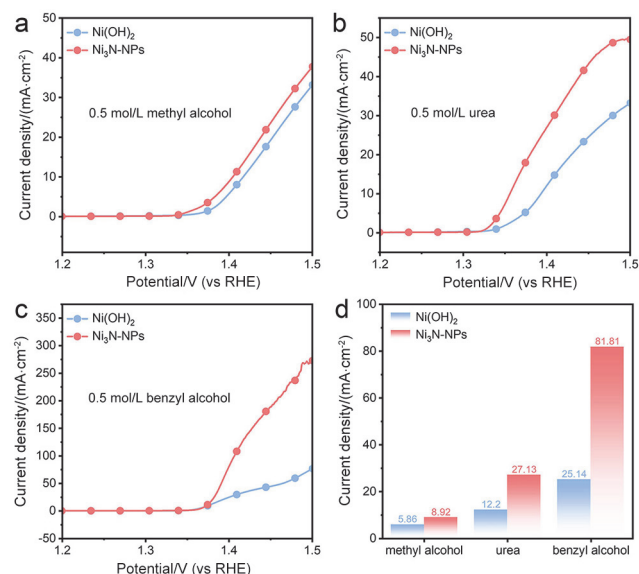


图 8 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 电催化氧化(a)甲醇、(b)尿素和(c)苯甲醇的 LSV 曲线; (d)在 1.4 V 各种有机小分子氧化的电流密度对比

Figure 8 LSV curves of $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ electrocatalytic oxidation (a) methanol, (b) urea and (c) benzyl alcohol; (d) the current densities of electrocatalytic oxidation of various organic small molecule at 1.4 V

3 结论

本文以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片为前驱物, 通过退火氮化工艺, 制备了金属相 Ni_3N 纳米颗粒. 由于 Ni_3N 纳米颗粒具有比氢氧化镍更高的导电性和低的氧化脱氢电位, Ni_3N 纳米颗粒在电催化 EGOR 时具有较小的表观活化能、Tafel 斜率和较大电化学活性面积, 不仅能够降低乙二醇的氧化电位, 还能在 1.36 V 时以高达 91.16% 的法拉第效率将乙二醇氧化为甲酸盐, 从而有效提高了水分解制氢效率. 通过研究电催化氧化反应前后 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 催化剂的结构发现, $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 表面在氧化电位的作用下被氧化生成 NiOOH , 与此同时 EG 在催化剂表面发生脱 H 氧化生成甲酸, H 发生同步还原 NiOOH 并将其转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 此外, $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 对有机小分子都具有较好的普适性.

4 实验部分

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的制备: 将 25 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 200 mL 去离子水中, 加入 3 mL 氨水, 用磁力搅拌器搅拌 5 min, 将烧杯放入水浴锅中, 60 °C 保温 24 h. 自然冷却到室温后, 用无水乙醇和去离子水先后洗涤三次, -73 °C 冷冻干燥 10 h, 得到淡绿色粉末状样品.

通过 XRD、SEM 测试上述方法合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的结构(图 S7, 见支持信息).

$\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 的制备: 将 100 mg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末置于瓷舟并转移至管式炉中, 持续通入 50 sccm 的氩气和氨气, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从室温升至 $380\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1 h, 自然冷却至室温, 得到黑色 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 粉末。

通过 XRD、Raman、TEM、XPS 测试电催化反应前后各种 $\text{Ni}_3\text{N-NPs}$ 样品的结构。

电化学性能均使用三电极体系在 CHI 760e 电化学工作站获得。其中, 以负载样品的玻碳电极作为工作电极(面积为 0.0707 cm^2 , 催化剂载量为 0.035 mg), 石墨棒作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极。5 mg 样品分散于 $950\text{ }\mu\text{L}$ 无水乙醇和 $50\text{ }\mu\text{L}$ Nafion 混合溶剂, 并取 $7\text{ }\mu\text{L}$ 滴加在玻碳电极制作工作电极。

在频率 $10^4\sim 0.1\text{ Hz}$ 测试电化学阻抗谱(EIS), 振幅为 5 mV 。活化能(E_a)通过公式 $\partial(\log i_k)/\partial(1/T)|_p = E_a/2.3R$ 计算, 其中, i_k 代表恒电位下不同温度时的电流, T 代表开尔文温度, R 代表理想气体常数 $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。电化学活性面积(ECSA)通过公式 $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ 计算, 其中, C_{dl} 对应双电层电容, C_s 对应比电容($0.02\sim 0.06\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), C_s 取 $0.04\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。法拉第效率(FE)按照公式 $\text{FE} = n \times z \times F/Q$ 计算, 其中, z 是电子转移数($z=3$ 表示乙二醇转换成甲酸盐), F 是法拉第常数($96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), n 是产物的物质的量, Q 代表总电荷量。以二甲亚砜为对标物, 拟合核磁共振峰面积得到产物的物质的量; 在恒压下拟合电流与时间的乘积获得转移总电荷量, 从而计算出法拉第效率。

理论计算使用 VASP5.4 软件包进行。采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法来描述电子交换和关联作用。平面波截断能设置为 500 eV 。所有结构都经过充分优化, 残余力小于 $0.01\text{ eV}/\text{\AA}$, 总能量收敛为 10^{-5} eV 。使用 $12\times 12\times 12$ 的 k 点网格进行弛豫优化, 使用 $14\times 14\times 14$ 的 k 点网格进行静态自洽和电子结构计算。

致谢

感谢安徽师范大学卢宁副教授在理论计算提供的帮助。

References

- [1] Chatenet, M.; Pollet, B. G.; Dekel, D. R.; Dionigi, F.; Deseure, J.; Millet, P.; Braatz, R. D.; Bazant, M. Z.; Eikerling, M.; Staffell, I.; Balcombe, P.; Shao-Horn, Y.; Schafer, H. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 4583.
- [2] Zhan, F.; Mebrahtu, C.; Liao, L. F.; Palkovits, R.; Beine, A. K. *J. Energy Chem.* **2022**, *69*, 301.
- [3] Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060.
- [4] Li, R.; Xiang, K.; Peng, Z. K.; Zou, Y. Q.; Wang, S. Y. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2102292.
- [5] Wang, W. B.; Wen, Q. L.; Liu, Y. W.; Zhai, T. Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1185 (in Chinese). (王文彬, 温群磊, 刘友文, 翟天佑, 化学学报, **2020**, *78*, 1185.)
- [6] Wang, Z. H.; Ma, C.; Fang, P.; Xu, H. C.; Mei, T. S. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1115 (in Chinese). (王振华, 马聪, 方萍, 徐海超, 梅天胜, 化学学报, **2022**, *80*, 1115.)
- [7] Wang, W. B.; Zhu, Y. B.; Wen, Q. L.; Wang, Y. T.; Xia, J.; Li, C. C.; Chen, M. W.; Liu, Y. W.; Li, H. Q.; Wu, H. A.; Zhai, T. Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900582.
- [8] Si, D.; Xiang, B. Y.; Chen, L. S.; Shi, J. L. *Chem. Catal.* **2021**, *1*, 941.
- [9] Wu, K. H.; Zhou, Y. W.; Ma, X. Y.; Ding, C.; Cai, W. B. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 292 (in Chinese). (吴匡衡, 周亚威, 马宪印, 丁辰, 蔡文斌, 化学学报, **2018**, *76*, 292.)
- [10] Xin, L.; Zhang, Z. Y.; Qi, J.; Chadderton, D.; Li, W. Z. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 85.
- [11] Zhang, N. N.; Zou, Y. Q.; Tao, L.; Chen, W.; Zhou, L.; Liu, Z. J.; Zhou, B.; Huang, G.; Lin, H. Z.; Wang, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15895.
- [12] Xu, Z. H.; Rao, L. X.; Song, H. Y.; Yan, Z. X.; Zhang, L. J.; Yang, S. B. *Chin. J. Catal.* **2017**, *38*, 305.
- [13] Chen, Z. D.; Chen, Z. X.; Tang, J. L.; Xu, J.; Wang, W. C.; Cao, J. Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 241 (in Chinese). (陈智栋, 陈转霞, 汤佳丽, 许娟, 王文昌, 曹剑瑜, 化学学报, **2012**, *70*, 241.)
- [14] Qin, Y. C.; Zhang, W. L.; Wang, F. Q.; Li, J. J.; Ye, J. Y.; Sheng, X.; Li, C. X.; Liang, X. Y.; Liu, P.; Wang, X. P.; Zheng, X.; Ren, Y. L.; Xu, C. L.; Zhang, Z. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *134*, e202200899.
- [15] Yan, H.; Yao, S.; Wang, J. Y.; Zhao, S. M.; Sun, Y. H.; Liu, M. Y.; Zhou, X.; Zhang, G. Y.; Jin, X.; Feng, X.; Liu, Y. B.; Chen, X. B.; Chen, D.; Yang, C. H. *Appl. Catal., B* **2021**, *284*, 119803.
- [16] Wang, W. B.; Wang, Y. T.; Yang, R. O.; Wen, Q. L.; Liu, Y. W.; Jiang, Z.; Li, H. Q.; Zhai, T. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16974.
- [17] Wen, Q. L.; Lin, Y.; Yang, Y.; Gao, R. J.; Ouyang, N. Q.; Ding, D. F.; Liu, Y. W.; Zhai, T. Y. *ACS Nano* **2022**, *16*, 9572.
- [18] Wen, Q. L.; Wang, S. Z.; Wang, R. W.; Huang, D. J.; Fang, J. K.; Liu, Y. W.; Zhai, T. Y. *Nano Res.* **2023**, *16*, 2286.
- [19] Yong, W. L.; Yang, X. P.; Hou, C. M.; Li, B. J.; Gao, H. T.; Lin, J. H.; Luo, X. L. *Appl. Catal., B* **2019**, *259*, 118020.

(Cheng, F.)