

# 海胆状钴掺杂磷化镍纳米球的制备 及其电催化氮气还原性能研究

郭成英 高令峰 赵明珠 马晓晶 阴世新 李石晶 于笑妍 孙旭

(济南大学 化学化工学院、山东省界面反应与传感分析重点实验室,山东 济南 250022)

**摘要** 运用简单安全的水热法以及磷化反应成功制备了海胆状钴掺杂磷化镍( $\text{Co-Ni}_2\text{P}$ ),钴原子的掺杂成功调控优化了材料的形貌特征、电子结构以及活性位点,从而大幅度提升了其电催化氮气还原(NRR)活性.采用 X-射线粉末衍射、扫描电镜、X-射线能谱分析等技术对得到的材料进行了全面的表征,并将所得材料用作 NRR 催化剂研究了其全面的电化学性能.在室温、 $-0.2\text{ V}$  电压下, $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  的产氨速率高达  $45.6\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ,同时在该电位下法拉第效率高达  $7.1\%$ .此外,与纯  $\text{Ni}_2\text{P}$  相比,钴原子掺杂后,表面电荷转移电阻由  $64\ \Omega$  降为  $22\ \Omega$ ,从而有利于快速的动力学过程.这种通过钴原子掺杂来降低电荷转移电阻、增加活性位点并且调控形貌的策略为设计高效廉价的 NRR 催化剂提供了思路.

**关键词** 电催化;氮还原;制氨;磷化镍;掺杂;杂原子

**中图分类号** O648.1

**文献标识码** A

## 0 引言

氨,作为一种重要的化工以及化肥原料对工业以及农业发挥着不可替代的作用,在人类的进步和社会的发展中具有重要意义<sup>[1-3]</sup>.并且氨作为一种高能量密度、无二氧化碳排放的能量载体也吸引了人们的广泛关注.目前的工业制氨工艺为传统的哈伯-博施法,该工艺规模庞大、流程复杂、反应条件严苛(压强: $150\text{-}350\text{ atm}$ 、温度: $350\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ ,同时需要 Fe-基催化剂)并且释放大量二氧化碳,严重违背了可持续发展理念<sup>[4]</sup>.另外,该工艺需要消耗大量能量(每年  $1\%\text{-}3\%$  的能量用于该工艺)使其进一步应用面临重大问题<sup>[5,6]</sup>.因此,探索清洁高效、简单安全的工艺实现高效率制氨迫在眉睫.目前,电催化氮气还原制氨由于条件温和、反应安全可控、工艺简单等优点在众多制氨途径中脱颖而出成为最有希望替代哈伯-博施法的制氨工艺之一.然而,氮气分子巨大的吸附障碍、强烈的偶极矩以及电催化析氢反应(HER)的强烈竞争使电催化氮气还原制氨的进一步应用面临重大挑战<sup>[7]</sup>.因此,探索合成高选择性、高活性的新型廉价、高效电催化剂成为温和条件下电催化氮气还原制氨的重要一环.

值得注意的是,根据已有文献报道优化的电子转移、高效的氮气吸附以及大量的  $\text{N}\equiv\text{N}$  活性中心是理想电催化剂必不可少的因素<sup>[8,9]</sup>.为此,人们从创造活性中心、加快电子转移以及降低吸附能等角度出发,对 NRR 催化剂进行了大量的探索开发.总体来说,NRR 催化剂大致分为三类:非金属催化剂、过渡金属催化剂和贵金属催化剂.对于非金属电催化剂而言,非金属配合物或化合物形成的复杂活性中心难以达到预定的调节和优化目的.对于贵金属催化剂而言,贵金属-H 键极易形成这导致了强有力的电催化析氢竞争,大幅度降低了法拉第效率<sup>[10]</sup>.与贵金属的和非金属相比,过渡金属独特的 d 轨道结构和电子云密度丰富的供电子体有利于削弱稳定的  $\text{N}\equiv\text{N}$  三键实现高效的氮气激活<sup>[11]</sup>.然而不幸的是,过渡金属的 d 轨道电子也有利于形成金属-H 键,这也引起了不可忽略的竞争反应从而导致较差的选择性.针对这一缺点近年来大量的研究致力于调控并减弱其竞争反应(HER)从而实现高效的电催化氮气还原制备氨,例如,界面调控、制造缺陷、引入

收稿日期:2019-06-01

基金项目:国家自然科学基金(21601064);山东省自然科学基金(ZR2016BQ10)资助

通讯作者:孙旭,女,汉族,博士,副教授,研究方向:3D 过渡金属化合物的电催化应用,E-mail:chm\_sunx@ujn.edu.cn.

杂原子等<sup>[12-17]</sup>. 其中,杂原子工程可以通过杂原子与周围基质原子之间的协同电子转移作用来调节自旋密度、电荷密度、带隙宽度,从而协调 NRR 与 HER 之间的竞争.<sup>[18]</sup>由此可见,引入杂原子的过渡金属化合物可以作为一种高活性以及高选择性的电催化  $N_2$  固定催化剂. 除此之外,考虑到  $P(3S^2 3P^3)$  与  $N(2S^2 2P^3)$  相似的电子结构,与其他化合物相比,过渡金属磷化物更有利于氮气吸附和活化,从而实现高效的 NRR.

磷化镍,作为一种常见的过渡金属磷化物,其低廉的价格、简单的制备工艺使其在电催化领域获得了大量关注. 然而强烈的 HER 竞争使磷化镍用于高效的 NRR 催化剂面临挑战. 考虑到 Co、Ni 在元素周期表中相临的位置,以及相似的原子半径,钴掺杂磷化镍(Co-Ni<sub>2</sub>P)很有可能有效地调控优化磷化镍的电子结构实现高效的 NRR 活性. 另外,海胆状纳米球使内部大量的活性位点暴露于表面进而参与电催化反应,并且其巨大的比面积也有利于提升催化反应. 因此,我们首次报道了海胆状钴掺杂磷化镍纳米球用于高效的 NRR 催化剂. 具体来说,受益于增多的活性位点以及快速的电子转移,钴掺杂磷化镍的 NRR 活性获得大幅度提升,在  $-0.2$  V 电位下(相对于标准氢电极),其  $NH_3$  产率为  $45.6 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ,明显高于纯磷化镍 ( $17.0 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ). 同时,在相同电位下钴掺杂的磷化镍也表现出更高的法拉第效率(7.1 %),远高于纯磷化镍(3.0 %),证实了钴掺杂后带来的高选择性. 本工作通过杂原子调控工程,成功地实现了对磷化镍的调控优化,为将来的电催化氮气还原催化剂的制备提供了一条新的路径.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

硝酸钴、硝酸镍、尿素、柠檬酸三钠、次亚磷酸钠均购自阿拉丁试剂公司. 实验过程中所用到的试剂和药品都为分析纯,购买后直接使用未任何处理.

### 1.2 实验步骤

前驱物的合成:取 40 mL 去离子水置于 50 mL 烧杯中,在磁力搅拌下依次加入 14 mmol 尿素与 0.1 mmol 柠檬酸三钠,搅拌 10 min 获得澄清透明溶液,磁力搅拌下向该溶液中继续加入 0.3 mmol 硝酸钴与 1.2 mmol 硝酸镍室温下继续强烈搅拌 120 min 直至全部溶解. 将获得的反应液移至 50 mL 聚四氟乙烯内胆中将水热高压釜密封后置于  $150^\circ\text{C}$  的电热鼓风干燥箱中保温 24 h. 待自然冷却后,分别用去离子水、乙醇离心洗涤数次,真空烘干后得到黑色的前驱物.

Co-Ni<sub>2</sub>P 的合成:取前驱物 50 mg 置于管式炉出气口一侧,同时取次亚磷酸钠 0.5 g 置于进气口一侧,氮气保护下  $300^\circ\text{C}$  煅烧 3 h 得到 Co-Ni<sub>2</sub>P 固体粉末.

Ni<sub>2</sub>P 的合成: Ni<sub>2</sub>P 的合成方法与上述方法一致,反应液中并未加入硝酸钴.

### 1.3 表征手段

对所合成的 Co-Ni<sub>2</sub>P 以及 Ni<sub>2</sub>P 催化剂做了详细的结构和成分表征分析. 为了分析材料形貌特征,采用电子扫描显微镜(Helios FIB)在 10.0 KV 的加速电压时采集样品的外部形貌特征以及 X 射线能谱(EDS). 晶体相分析由 Rigaku Smart Lab 9 kW 采集获得 X 射线衍射图谱(XRD),以 Cu K $\alpha$  靶为 X 光源( $\lambda = 0.15406$  nm)采集过程中光谱信息收集的范围  $10^\circ$ - $70^\circ$ 、 $2\theta$  一步宽度为  $0.01^\circ/2\theta$ . 所有的电化学测试都在 CHI660B 电化学站上进行,使用标准的三电极系统.

### 1.4 电化学测试

以 H 型电解槽为电解池进行电化学测试. 以 Ag/AgCl 电极为参比电极,碳棒为对电极,滴涂材料的碳纸为工作电极,电解液为 0.1 M HCl 溶液. 首先,在三电极体系中进行循环伏安测试,使样品活化. 循环伏安测试电压区间为  $0$ - $1.0$  V(相对 Ag/AgCl 电极),最高电位  $0$  V,最低电位  $-1.0$  V,开始电位为  $0$  V,终止电位为  $-1.0$  V. 扫描速率为  $0.05$  V/s. 采样间隔为  $0.001$  V,静置时间为  $2$  s,扫描段数为 500. 经循环伏安测试后,以涂有钴掺杂磷化镍的碳纸为工作电极,在三电极体系中进行线性电压扫描测试,电压区间为  $0$ - $1.0$  V(相对 Ag/AgCl 电极). 初始电位为  $0$  V,终止电位为  $-1.0$  V. 扫描速率为  $5$  mV/s. 采样间隔为  $0.001$  V. 静置时间为  $2$  s. 首先,向电解液中通入氩气 30 min 以排出电解液中溶解的氮气,待氩气饱和后进行第一次线性电压扫描测试. 然后向电解液中通入氮气 30 min,待氮气饱和后进行第二次线性电压扫描测试. 对催

化剂进行长时间电催化制氨测试, 电位分别设置为  $-0.35$ 、 $-0.45$ 、 $-0.55$ 、 $-0.65$ 、 $-0.75$ 、 $-0.85$  V(相对 Ag/AgCl) 运行时间为 7200 s.

### 1.5 工作电极的制备

取 5 mg 材料分散于 0.5 mL 去离子水与 0.5 mL 无水乙醇混合溶液中, 加入 0.05 mL Nafion 后超声 2 h. 取 40  $\mu\text{L}$  分散液滴涂在表面积控制为  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的碳纸上, 干燥后作为工作电极进行电催化氮气还原测试.

### 1.6 $\text{NH}_3$ 工作曲线绘制

以氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )为标准试剂在 0.1 mol/L 的盐酸溶液中分别配制 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液并对其进行显色反应测试吸光度. 取标准溶液 2 mL 加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液 2 mL(其中包含 5 wt% 水杨酸以及 5 wt% 二水合柠檬酸钠), 然后加入 0.05 mol/L 次氯酸钠溶液 1 mL, 最后加入 5 wt% 二水合硝普钠溶液 0.2 mL. 室温避光条件下静置显色 2 h 后运用紫外可见分光光度计在 550-800 nm 波长范围内进行光谱扫描, 记录 655 nm 处吸光度数值并与浓度作图得到工作曲线.

氨产量测试: 分别取各个电位下运行 2 h 后的电解液 2 mL, 加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液 2 mL(其中包含 5 wt% 水杨酸以及 5 wt% 二水合柠檬酸钠) 然后加入 0.05 mol/L 次氯酸钠溶液 1 mL, 最后加入 5 wt% 二水合硝普钠溶液 0.2 mL. 室温避光条件下静置显色 2 h 后运用紫外光谱在 550-800 nm 内进行光谱扫描, 并记录 655 nm 处吸光度数值, 与工作曲线相结合最终得到氨的浓度. 经数据处理和计算后, 得出电催化制氨的产氨速率.

### 1.7 副产物工作曲线绘制

以水合肼为标准试剂在 0.1 mol/L 的盐酸溶液中分别配制 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液并对其进行显色反应测试吸光度. 显色剂配置: 取 5 mL 对-二甲胺基苯甲醛加入 300 mL 无水乙醇、30 mL 盐酸搅拌 2 h 即可. 取 5 mL 显色剂与 5 mL 电解后溶液混合后暗处静置 20 min 后进行紫外分光光度测试, 波长范围为: 410-500 nm, 记录 455 nm 处的吸光度并与浓度作图得到工作曲线.

电解液副产物量测试: 与工作曲线显色相似, 将 5 mL 标准溶液替换为 5 mL 电解后溶液. 其它步骤保持一致.

### 1.8 计算公式

产氨量计算

$$\text{yield rate} = \frac{C \times V}{t \times m},$$

其中  $C$  为对应的  $\text{NH}_3$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 浓度,  $V$  是电解液的体积 (我们控制为 50 mL),  $t$  为运行时间 (该工作中为 2 h),  $m$  是催化剂的负载量 (0.2 mg).

法拉第效率计算

$$FE = \frac{3 \times C \times V \times F}{Q \times 1000000},$$

其中  $C$  为对应的  $\text{NH}_3$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 浓度,  $V$  是电解液的体积 (我们控制为 50 mL),  $F$  法拉第常数 (96485),  $Q$  测试过程中的电子转移数量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相分析

为了探究  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$  的晶体结构以及组成, 我们对其进行了详细的表征. 为了探究材料的晶体结构, 对材料进行了 X 射线衍射分析 (XRD), 如图 1(a) 所示. 从图中可以看出, 对于未掺杂的样品 (浅蓝色线条), 每个衍射峰都完美地对应于  $\text{Ni}_2\text{P}$  标准卡 (JPSD Card NO. 03-0953) 没有任何一个杂质峰出现, 并且图中位于  $40.8^\circ$ ,  $44.6^\circ$ ,  $47.3^\circ$  以及  $54.2^\circ$  的四个峰分别对应于  $\text{Ni}_2\text{P}$  (111), (201), (210) 以及 (300) 晶面, 这证明了材料完美的晶体结构和高纯的物相. 同时, 钴掺杂后的样品同样提供在图 1 中 (浅紫色线条), 图中可以看

出与纯  $\text{Ni}_2\text{P}$  相比, 钴原子引入后 XRD 衍射峰未发生变化, 位于  $40.8^\circ$ ,  $44.6^\circ$  以及  $47.3^\circ$  的三个主峰与掺杂前相似. 由此证明, 钴原子掺杂后材料依然保持着  $\text{Ni}_2\text{P}$  的良好晶体结构. 此外, 为了证实钴原子成功引入, 我们对掺杂后的材料进行了 X 射线能谱 (EDS) 分析 (图 3 所示), 图中可以明显地观察到钴元素的峰, 清晰地证明在反应液中加入硝酸钴后成功实现了钴掺杂  $\text{Ni}_2\text{P}$  的合成. 同时各元素的含量也提供在表 1 中, 表中可以看出 Co 的掺杂量大约为 20%. 为了分析掺杂 Co 的化学价态以及 Ni 的化学价态, 我们对 Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  进行了 XPS 光谱分析. 图 1(b) 所示, 对 Co 的高分辨光谱进行拟合, 发现 Co 的电子能谱由 6 个峰组成, 其中  $803.3\text{ eV}$ 、 $785.6\text{ eV}$  处的两个峰分别对应于 Co 元素的卫星峰.  $798.4\text{ eV}$ 、 $796.8\text{ eV}$  处的两个峰对应于 +2 价 Co 的  $\text{Co } 2p_{1/2}$  部分, 表明了  $\text{Co}^{2+}$  的存在<sup>[19, 20]</sup>. 同时  $\text{Co } 2p_{3/2}$  部分的拟合峰也与文献报道的  $\text{Co}^{2+}$  相吻合, 进一步证实了 Co 以 +2 价态的形式掺杂进入  $\text{Ni}_2\text{P}$  晶格中. 图 1(c) 提供了 Ni 2p 的 XPS 光谱, 从中看出 Co 掺杂后 Ni 2p 由 +2 价态组成 ( $874.5\text{ eV}$ ,  $856.7\text{ eV}$  分别对应于 +2 价的 Ni  $2p_{1/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$ )<sup>[20]</sup>. 此外, Ni 2p 光谱中可以明显的观察到一个微弱的肩峰 ( $853.0\text{ eV}$ ), 与文献对比这一小峰归因于金属态 Ni 或者  $\text{Ni}^{\delta+}$  ( $\delta$  接近于零)<sup>[21, 22]</sup>, 该峰的出现是由于 Co 引入对 Ni 产生的影响. 综合考虑上述 XRD、XPS 以及 EDS 光谱的结果, 可以明显的得出钴掺杂磷化镍成功合成.

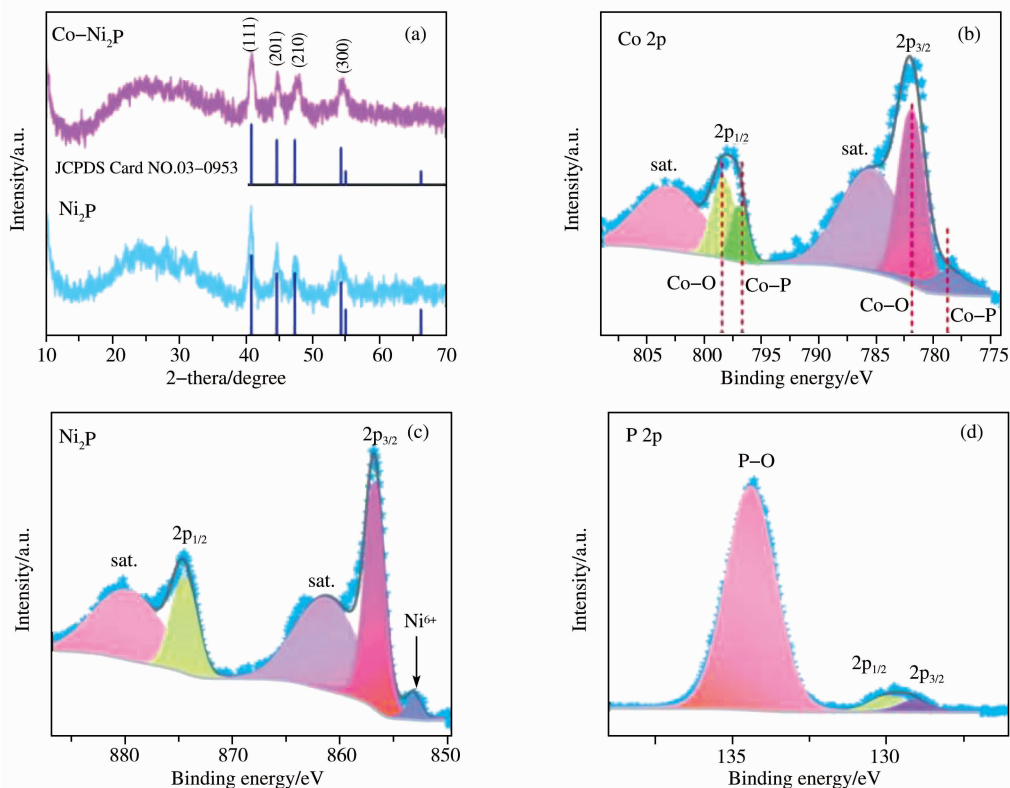


图 1 XRD 以及 XPS 光谱 (a)Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  以及  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 XRD 谱图; (b)Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  的 Co 2p 光谱; (c)Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  的 Ni 2p 光谱; (d)Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  的 P 2p 光谱

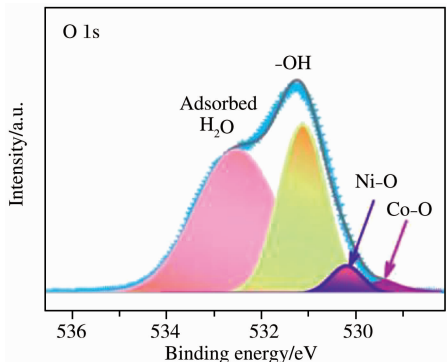


图 2 Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  的 O 1s 光谱

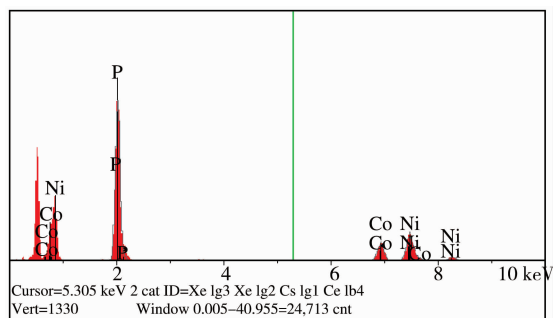


图 3 Co- $\text{Ni}_2\text{P}$  的 X 射线能谱 (EDS)

表 1 EDS 光谱得出的元素含量

Elt.	Line	Intensity(c/s)	Conc.	Units	Error 2-sig	MDL 3-sig
P	Ka	305.22	33.719	wt. %	0.731	0.296
Co	Ka	46.31	22.907	wt. %	1.370	0.928
Ni	Ka	69.85	43.375	wt. %	2.070	1.273
			100.000	Wt. %		Total

## 2.2 样品的形貌分析

为了探究材料的表面形貌特征,对 Co-Ni<sub>2</sub>P 进行了电子扫描显微镜(SEM)表征(图 4 所示).为了对比,我们同时提供了纯 Ni<sub>2</sub>P 的电子扫描显微镜图.图 4(a)中可以看出,Co-Ni<sub>2</sub>P 具有大小均匀的球状结构,其直径大约为 1 μm.为了进一步研究纳米球表面结构,我们提供了高倍的 SEM 图,如图 4(b)所示,球状结构表面由针状纳米线组成具有类似海胆状结构,该独特的形貌结构有利于内部活性位点暴露于表面从而提升催化活性.另外,该独特的海胆状纳米球结构有利于增大材料的比表面积进而增强催化活性.同时纯 Ni<sub>2</sub>P 的形貌结构可以在图 4(c)以及(d)中看到,图中可以清晰观察到接近球状结构,其直径约为 3 μm.并且,从放大的 SEM 图中可以看出,该球状结构表面为纳米片状结构.与纯 Ni<sub>2</sub>P 相比,钴原子掺杂后具有更小的直径,并且纳米片变为针状纳米线,更有利于活性位点的暴露和表面积的增加.因此,钴原子作为活性原子掺杂后更有利于 Ni<sub>2</sub>P 催化活性的提升,并且 Co 原子的引入更有利于海胆状结构的形成.我们的工作指出,杂原子掺杂可成功地调控材料的形貌结构并且定向合成海胆状形貌结构.

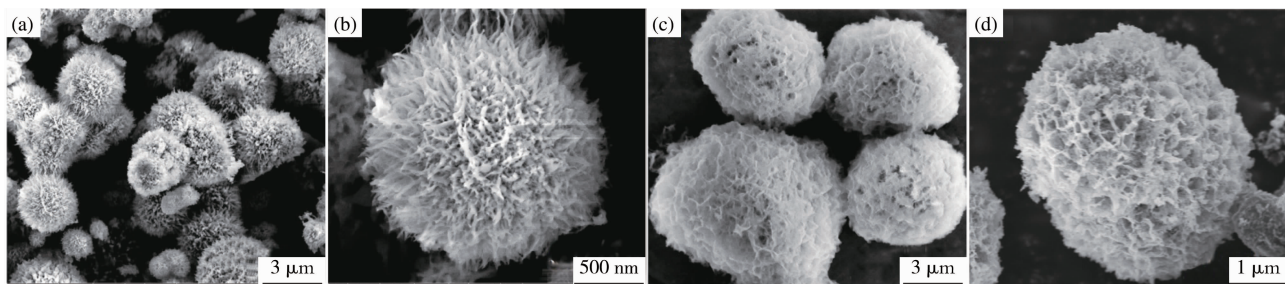


图 4 Co-Ni<sub>2</sub>P 以及 Ni<sub>2</sub>P 的电子扫描电镜 (a) (b) Co-Ni<sub>2</sub>P 的扫描电子显微镜图;(c) (d) Ni<sub>2</sub>P 的扫描电子显微镜图

## 2.3 材料电催化性能分析

为了研究过渡金属钴原子对电催化氮气还原性能的提升作用,我们在 0.1 M HCl 介质中运用 H 型电解槽(装置图 5)在氮气/氩气饱和和下进行了全面的电化学测试.以碳棒为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,涂有催化剂的碳纸为工作电极,对 Co-Ni<sub>2</sub>P 进行了全面的电化学测试(图 6 所示).同时为了更好地对比,纯 Ni<sub>2</sub>P 也进行了相同的电化学测试.极化曲线作为一种重要的电催化性能评估手段被广泛的应用,图 6(a)展示了 Co-Ni<sub>2</sub>P 在氮气或氩气饱和介质中的极化曲线,图中可以看出与氩气饱和介质的极化曲线相比,氮气氛下的催化剂在 -0.1-0.5 V 范围内电流密度明显增大,证明了其电催化氮还原的催化活性.为了进一步探究 Co-Ni<sub>2</sub>P 的 NRR 性能,我们在各个电位下进行了电催化氮气还原性能,如图 6(b)测试.从中的 i-t 曲线可以看出两小时内电催化过程的稳定性.并且,我们对电解后的溶液进行了显色并测试了其紫外光谱,如图 6(c).具体的显色方法提供于实验部分中.紫外分光光度测试可以看出 -0.2 V 电位下在 655 nm 处的吸光度明显高于其他电位,表明 -0.2 V 下该材料具有最优的电催化氮气还原性能.为了进一步分析精确的制备氨量,以氯化铵为原料在 0.1 M HCl 溶液中配置了一系列合适浓度的标准溶液并运用同样的方法进行显色,对其进行紫外分光光度测试并记录 655 nm 处的吸光度,进而绘制工作曲线(图 7).基于该工作曲线各个电位下的产氨量和法拉第效率如图 6(d)所示, -0.2 V 下产氨量高达 45.6 μg · h<sup>-1</sup> · mg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.法拉第效率同时达到最高(7.1 %).这一高效的 NRR 活性明显优于已经报道的部分过渡金属化合物催化剂(表 3 所示).另外, -0.2 V 下高效的电催化氮气还原性能明显高于其他电位这主要归因于两个方面:(1) 电位过低时无法提供氮气活化所需的必要能量;(2) 电位过高时更有利于实现金属-H 键的形成,HER 的竞争不可忽略.为了更好地对比,纯 Ni<sub>2</sub>P 的测试结果也提供于图 6(e),从中可以得出对于纯 Ni<sub>2</sub>P 的产氨量仅为 17.0 μg · h<sup>-1</sup>

•  $\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$  法拉第效率仅为 3.0 %。由此得出, 钴原子掺杂后确实有利于大幅度提升材料氮还原性能。

众所周知, 氮还原过程中涉及较复杂的电子转移, 提升的电子转移能力是理想催化剂的前提。因此为了更好的研究钴原子对电子转移的调控,  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  以及  $\text{Ni}_2\text{P}$  的阻抗谱图提供在图 6(f) 中。图中可以明显看出, 纯  $\text{Ni}_2\text{P}$  的电荷转移阻力为 64  $\Omega$ , 钴掺杂后电荷转移阻力降为 22  $\Omega$ , 表明钴原子对  $\text{Ni}_2\text{P}$  具有较好的电子调控作用, 有利于快速的电催化氮气还原动力学过程。

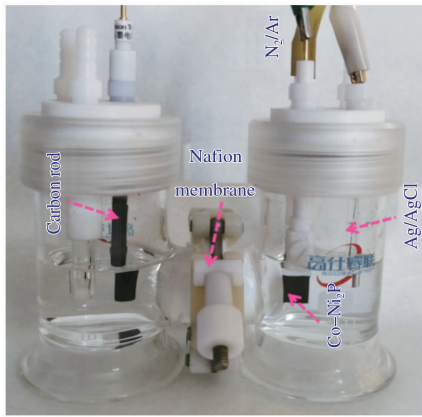


图 5 H 型电解槽装置图

表 2 掺杂前后电催化活性对比

	电位/V vs. RHE	产氨速率 / $\mu\text{g h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	法拉第效率 / %
$\text{Co-Ni}_2\text{P}$	-0.1	25.0	6.0
	-0.2	45.6	7.1
	-0.3	17.5	1.9
	-0.4	9.6	1.0
	-0.5	4.6	0.3
$\text{Ni}_2\text{P}$	-0.1	13.5	2.1
	-0.2	17.0	3.0
	-0.3	13.1	1.3
	-0.4	5.3	0.06
	-0.5	2.7	0.01

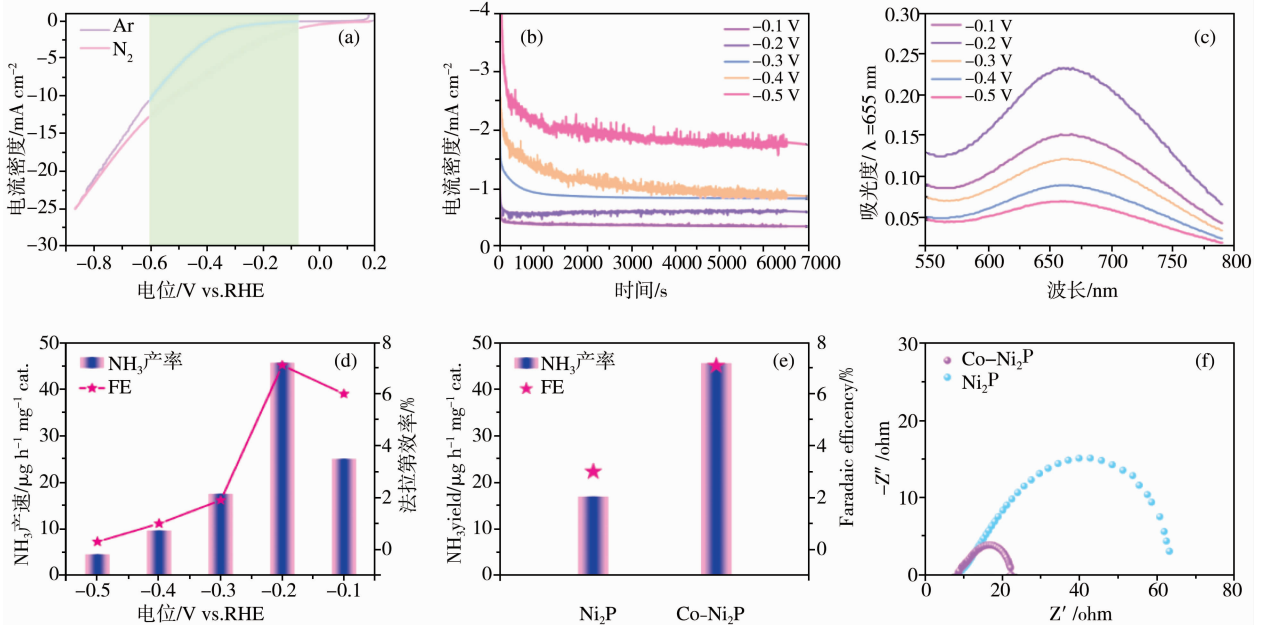


图 6 (a)  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  分别以氮气、氩气为原料气的极化曲线; (b)  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  各个电位下 2 h 内的  $i-t$  曲线; (c) 各个电位下电解 2 h 后溶液显色后的紫外光谱; (d)  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  各个电位下电解后产氨速率和法拉第效率; (e)  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  与  $\text{Ni}_2\text{P}$  在最优电位下的产氨速率以及法拉第效率对比; (f)  $\text{Co-Ni}_2\text{P}$  与  $\text{Ni}_2\text{P}$  在 0.1 M HCl 溶液中 -0.2 V (vs. RHE) 的阻抗图谱

表 3 过渡金属化合物催化性能对比表

催化剂	电解质	法拉第效率	产氨速率 / $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	电位
我们的催化剂	0.1 M HCl	7.1 %	$45.6 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	-0.2 V vs. RHE
缺陷 $\text{MoS}_2$ 纳米花 <sup>[23]</sup>	0.1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	8.34 %	$29.3 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	-0.4 V vs. RHE
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 纳米线 <sup>[24]</sup>	0.1 M HCl	9.26 %	$43.6 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	-0.55 V vs. RHE
中空 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 微球 <sup>[25]</sup>	0.1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	6.78 %	$25.3 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	-0.9 V vs. RHE
a- $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{CeO}_2$ <sup>[26]</sup>	0.1 M HCl	10.16 %	$23.2 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	-0.2 V vs. RHE
$\alpha\text{-Au}/\text{CeO}_x\text{-RGO}$ <sup>[27]</sup>	0.1 M HCl	10.10 %	$8.30 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	-0.2 V vs. RHE

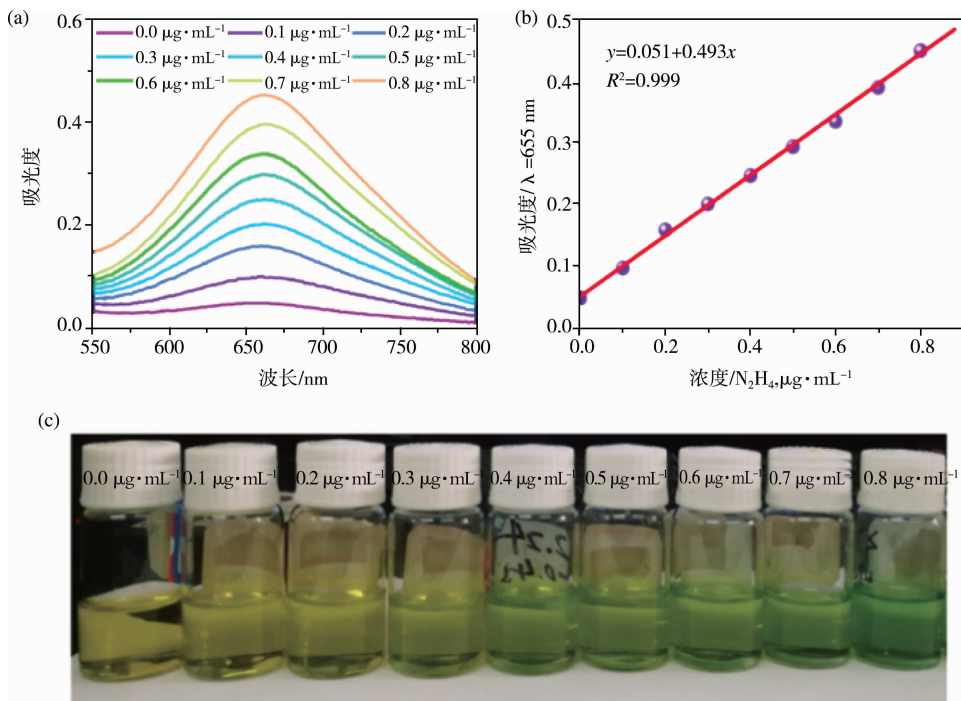


图7 (a)一系列标准溶液显色后的紫外光谱;(b)655 nm 处吸光度与浓度的工作曲线;  
(c)一系列标准溶液显色后的颜色梯度

为了进一步证明 Co-Ni<sub>2</sub>P 高效的电催化氮还原活性,全面的对比实验提供在图 8 中.图 8(a)展示了三个经典对比实验的紫外光谱包括:氩气替代氮气作为原料气、干净的碳纸作为工作电极以及开路测试.图 8(b)中,三个对比实验接近零的产氨量证明了 Co-Ni<sub>2</sub>P 高效的催化活性.同时,为了进一步证实电催化氮还原制备氨中的原料来源于氮气,我们进行了氮气、氩气交替作为原料气的测试.氮气/氩气交替作为原料气的产氨速率以及法拉第效率图展示于图 8(c)中,图中看出只有氮气作为原料气时才会检测到大量的氨,证实了电催化产氨的原料气来源于氮气.另外,为了进一步排除电解池以及其他因素的影响,我们对电解前后的

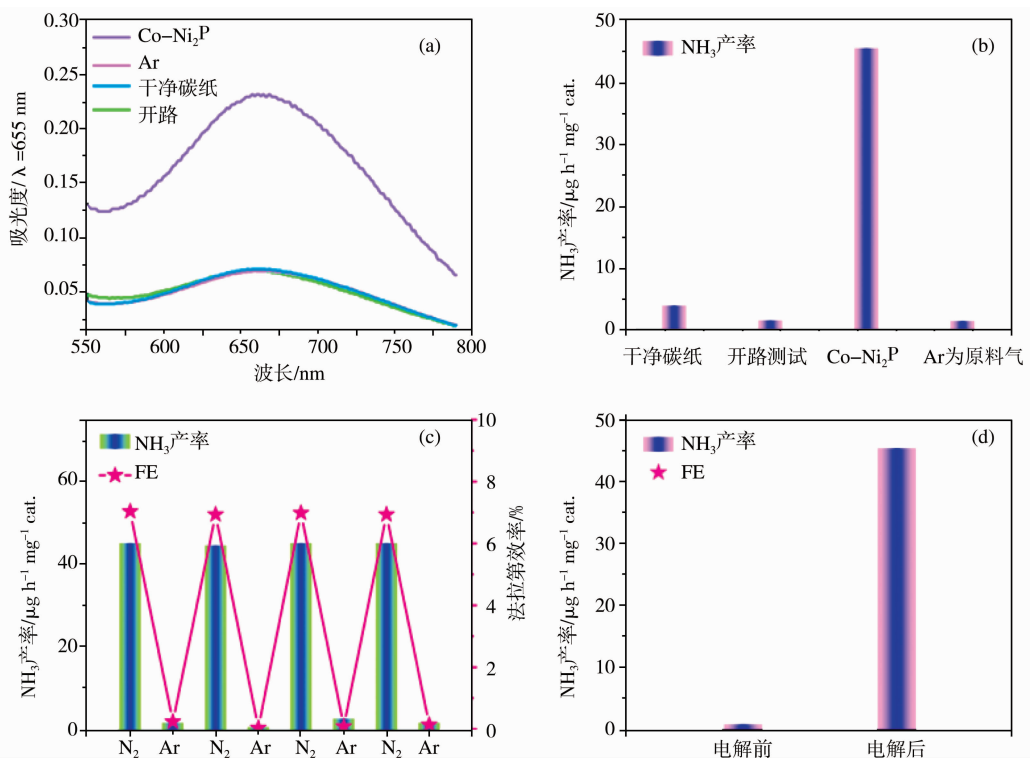


图8 (a)对比实验紫外光谱;(b)对比试验与 Co-Ni<sub>2</sub>P 的产氨速率对比柱状图;(c)氮气、氩气分别替换作为原料气的产氨速率以及法拉第速率对比图;(d)电解前、后溶液的产氨对比

溶液分别进行了紫外分光光度测试,图 8(d)可以看出与电解后相比,电解前溶液中基本不含有氨,可以证明电解反应后测得的产氨量为电催化氮气还原产生,证实了该材料确实具有高效催化活性.综上所述,通过一系列对比实验结果,Co-Ni<sub>2</sub>P 确实具有高效的电催化氮气还原活性并且只有氮气作为原料气存在下才能进行氮还原产氨反应.

在电催化历程中,氮气除了还原为氨之外,还可能有副产物出现,因此我们对最常见的副产物肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)进行了检测,从而评估材料的选择性.运用经典的 Watt-Chrisp 法对 Co-Ni<sub>2</sub>P 各个电位下的电解液进行了副产物的检测,紫外光谱于图 9 中,图中得出,各电位下的副产物曲线与纯 0.1 M HCl 溶液基本一致,表示基本没有副产物产生,说明了 Co-Ni<sub>2</sub>P 高的选择性.为了进一步精确的评估副产物含量,以水合肼为原料配制一系列工作曲线运用 Watt-Chrisp 法进行工作曲线绘制,如图 9(b).基于副产物工作曲线,所有电位下电解 2 h 后电解液中 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 浓度趋近于零(图 10、11),进一步证明了 Co-Ni<sub>2</sub>P 的高选择性.

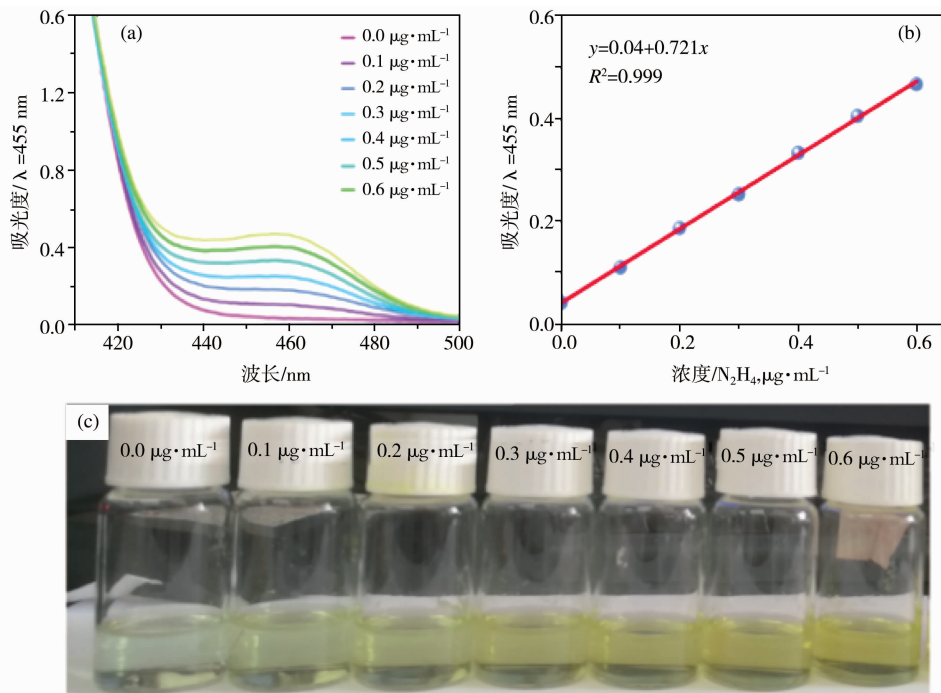


图 9 (a) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的一系列标准溶液显色后的紫外光谱;(b) 455 nm 处吸光度与浓度的工作曲线;(c) 一系列标准溶液显色后的颜色梯度

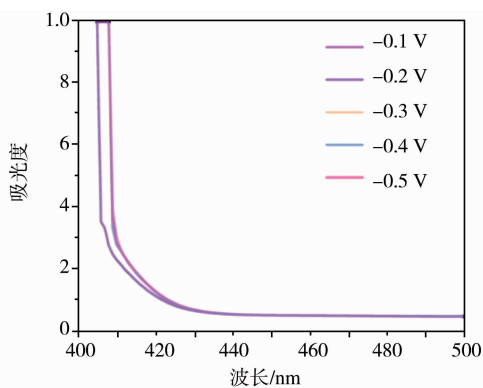


图 10 各电位下电解后溶液的副产物紫外光谱

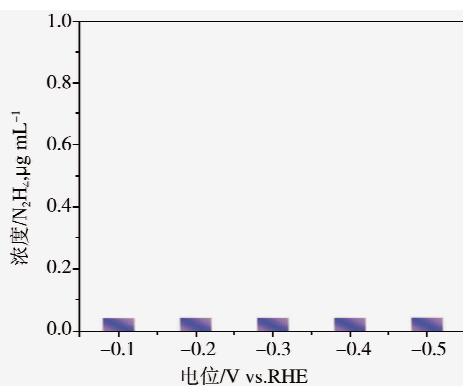


图 11 基于工作曲线得到的各电位下电解后溶液的副产物浓度

此外,稳定性作为重要的参数是一个理想催化剂所必须具备的性能.我们对合成的 Co-Ni<sub>2</sub>P 进行了长期稳定性测试(图 12),给出了 Co-Ni<sub>2</sub>P 催化剂在 6 次循环的产氨速率和法拉第效率.图 12(a)可以看出,在长时间的稳定性测试中,十小时内电流基本保持不变,电流的衰减可以忽略,表明了材料的高稳定性.另外多次循环测试后的电解液也运用相同的方法进行了显色以及紫外分光测试.为了进一步证实高稳定性,基于工作曲线每次测试后的产氨速率以及法拉第效率都被精确地计算得到,如图 12(b).图中可以看出产氨速率以及法拉第效率在循环过程中保持一致,更加证实了 Co-Ni<sub>2</sub>P 的高稳定性.

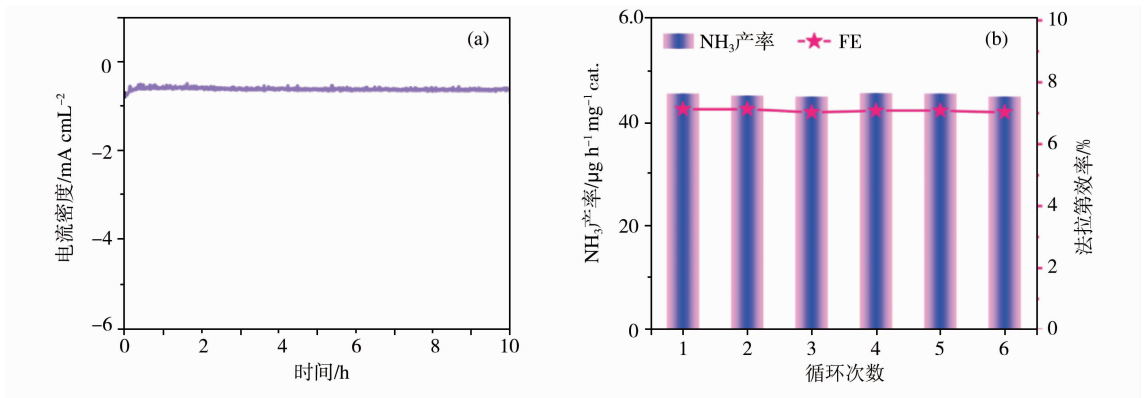


图 12 Co-Ni<sub>2</sub>P 以及 Ni<sub>2</sub>P 的稳定测试 (a) 计时电流测试;(b) 六次循环测试

### 3 结论

总而言之,我们通过水热法以及磷化反应成功合成了海胆状钴掺杂的磷化镍,受益于海胆状结构巨大的比表面积以及增多的活性位点,催化活性得到有效提升.同时,钴原子掺杂成功地调控了磷化镍的电子结构,实现了快速的电荷转移,具体表现为钴原子掺杂后电荷转移电阻由  $64 \Omega$  降为  $22 \Omega$ ,有利于快速的动力学过程,从而进一步提升其催化活性.受益于优化的形貌特征以及电子结构的调控,Co-Ni<sub>2</sub>P 表现出优异的催化活性,  $-0.2 \text{ V}$  电位下产氨速率高达  $45.6 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ,法拉第效率高达  $7.1 \%$ .我们提供了一种钴原子掺杂的策略,通过降低电子转移阻力以及增加活性位点来进一步提升 NRR 催化活性.该催化剂的成功合成为将来新颖、理想电催化氮气还原催化剂的设计开发提供了指导思想.

### 参 考 文 献

- [1] 寇雪莹,孙炜伟. 金属有机骨架材料对于氨基硼烷储放氢性能的改善研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2017, 30(1):56-60.
- [2] Chen P,Zhang N,Wang S,et al. Interfacial engineering of cobalt sulfide/graphene hybrids for highly efficient ammonia electrosynthesis [J]. Proc Natl Acad Sci,2019,116:6635-6640.
- [3] Han J,Liu Z,Ma Y,et al. Ambient N<sub>2</sub> fixation to NH<sub>3</sub> at ambient conditions: Using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofiber as a high-performance electrocatalyst[J]. Nano Energy,2018,52:264-270.
- [4] Li X,Li T,Ma Y,et al. Boosted electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> by defect-rich MoS<sub>2</sub> nanoflower[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1801357.
- [5] Lv C,Yan C,Chen G,et al. An Amorphous Noble-Metal-Free electrocatalyst that enables nitrogen fixation under ambient conditions[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57:6073-6076.
- [6] Mehta P,Barboun P,Herrera F A, et al. Overcoming ammonia synthesis scaling relations with plasma-enabled catalysis[J]. Nat Catal, 2018, 1:269-275.
- [7] L egar  M,B elanger-Chabot G,Dewhurst R D, et al. Nitrogen fixation and reduction at boron[J]. Science, 2018, 359:896-900.
- [8] Wu X,Xia L,Wang Y, et al. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocube: an efficient electrocatalyst toward artificial N<sub>2</sub> fixation to NH<sub>3</sub> [J]. Small, 2018, 14: 1803111.
- [9] Yang X,Nash J,Anibal J,et al. Mechanistic insights into electrochemical nitrogen reduction reaction on vanadium nitride nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140:13387-13391.
- [10] Zhao S,Lu X,Wang L, et al. Carbon-Based Metal-Free catalysts for electrocatalytic reduction of nitrogen for synthesis of ammonia at ambient conditions[J]. Adv Mater, 2019, 31:1805367.
- [11] Zhang L,Ding L X,Chen G F,et al. Ammonia synthesis under ambient conditions: selective electroreduction of dinitrogen to ammonia on black phosphorus nanosheets[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58:2612-2616.
- [12] Zhang N,Jalil A,Wu D, et al. Refining defect states in W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> by Mo doping: a strategy for tuning N<sub>2</sub> activation towards solar-driven nitrogen fixation[J]. J Am Chem Soc, 2018,140:9434-9443.
- [13] 杨慧聪,梁曦,王振兴,等. 多孔碳质材料在氧还原电催化中的应用[J]. 新型炭材,2016,(3):243-263.
- [14] 贺海峰,龚树文,崔庆新,等. 壳聚糖铜催化剂催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反应的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2009,22(4):37-40.
- [15] 高丽,曹珊珊,谢俊峰. 四氧化三钴@发蓝铁丝自支撑电催化剂用于析氧反应[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2019,32(5):42-47.
- [16] Li S J,Bao D,Shi M M, et al. Amorphizing of Au nanoparticles by CeO<sub>2</sub>-RGO hybrid support towards highly efficient electrocatalyst for N<sub>2</sub> reduction under ambient conditions[J]. Adv Mater,2017, 29:1-6.

- [17] Lv C, Qian Y, Yan C, et al. Defect engineering metal-free polymeric carbon nitride electrocatalyst for effective nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57:10246-10250.
- [18] Shi M M, Bao D, Li S J, et al. Anchoring PdCu amorphous nanocluster on graphene for electrochemical reduction of  $N_2$  to  $NH_3$  under ambient conditions in aqueous solution[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8:1800124.
- [19] Gao R, Li Z Y, Zhang X L, et al. Carbon-dotted defective CoO with oxygen vacancies: a synergetic design of bifunctional cathode catalyst for Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *ACS Catal*, 2015, 6:400-406.
- [20] Wu Z S, Ren W C, Gao L B, et al. Graphene anchored with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance[J]. *ACS Nano*, 2010, 4:3187-3194.
- [21] Sun Y, Hang L, Shen Q, et al. Mo doped Ni<sub>2</sub>P nanowire arrays: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction with enhanced activity at all pH values[J]. *Nanoscale*, 2017, 9:16674-16679.
- [22] Wang X, Zhou H, Zhang D, et al. Mn-doped NiP<sub>2</sub> nanosheets as an efficient electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction at all pH values[J]. *J Power Sources*, 2018, 387:1-8.
- [23] Li X, Li T, Ma Y, et al. Boosted Electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> by defect-rich MoS<sub>2</sub> nanoflower[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8:1801357.
- [24] Han J, Liu Z, Ma Y, et al. Ambient N<sub>2</sub> fixation to NH<sub>3</sub> at ambient conditions: using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofiber as a high-performance electrocatalyst [J]. *Nano Energy*, 2018, 52:264-270.
- [25] Zhang Y, Qiu W, Ma Y, et al. High-Performance electrohydrogenation of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> catalyzed by multishelled hollow Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres under ambient conditions[J]. *ACS Catal*, 2018, 8:8540-8544.
- [26] Lv C, Yan C, Chen G, et al. An amorphous noble-metal-free electrocatalyst that enables nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57:6073-6076.
- [27] Li S J, Bao D, Shi M M, et al. Amorphizing of Au nanoparticles by CeO<sub>x</sub>-RGO hybrid support towards highly efficient electrocatalyst for N<sub>2</sub> reduction under ambient conditionset[J]. *Adv Mater*, 2017, 29:1-8.

# Fabrication and Research of Electrochemical Performance of Co-doped Ni<sub>2</sub>P with Urchin-likes Structures for Reduction Nitrogen

GUO Cheng-ying   GAO Ling-feng   ZHAO Ming-zhu   MA Xiao-jing  
YIN Shi-xin   LI Shi-jing   YU Xiao-yan   SUN Xu

(Key Laboratory of Interfacial Reaction & Sensing Analysis in Universities of Shandong, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract** Co-doped Ni<sub>2</sub>P was successfully prepared by the simple and safe one-step hydrothermal and phosphating reaction. The doping of Co atoms successfully regulated the morphological, electronic structure and active sites of the material, thus greatly enhancing the catalytic activity of electrocatalytic nitrogen reduction reaction (NRR). X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy spectrum (EDS) were used to characterize the materials. Meanwhile, the electrochemical properties of the catalyst were studied by adopting it as working electrode for NRR. Under room temperature, the NH<sub>3</sub> yield and Faradaic efficiency was 45.6  $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$  and 7.1 % at -0.2 V. Furthermore, compared with pure Ni<sub>2</sub>P, the charger transfer resistance reduced from 64  $\Omega$  to 22  $\Omega$  after doped Co atoms, which was in favor of fast kinetics process. This strategy of decreasing charge transfer resistance and increasing active sites by doping Co atoms provides a way to design more efficient NRR catalysts.

**Key words** electrocatalytic; nitrogen reduction reaction (NRR); heteroatom ammonia; nickel phosphide; doped; heteroatom