

Ni 基多孔材料作为析氢与氢氧化双功能催化可行性分析

阿更兄¹ 刘丽² 任铁真^{1,2*}

1. 巴音郭楞职业技术学院石油化工学院, 新疆 库尔勒 841000

2. 新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 831100

[摘要] 资源枯竭与环境保护促使氢能广泛应用成为迫切需求, 设计合成高效非贵金属电催化剂材料是拓展以氢气为中心的电催化反应体系规模化应用的前提。电催化材料中高效活性位点对反应中间产物的吸附与活化, 以及自身电子传输和质量传输效率, 是决定电催化体系活性的核心因素。具有析氢和氢氧化双功能的非贵金属催化剂设计对于碱性氢-氧燃料电池的实际应用具有重要意义。通过总结不同金属异质界面对氢氧化反应的电催化活性和选择性的影响规律, 分析氢和氢氧化机理, 可以为开发新型高效催化剂提供理论指导。文中综述了 Ni 基多孔材料在析氢与氢氧化反应中的应用, 并探讨了其作为双功能催化剂的可行性。研究发现, 通过调控 Ni 基材料的孔隙结构和表面特性, 可以显著提高其电催化性能。此外, 文中还对 Ni 基多孔材料的稳定性及其在实际应用中的潜力进行了评估, 为未来催化剂的设计和 optimization 提供了新的思路。

[关键词] 氢能; 氢氧化; 析氢; 机理; Ni 基催化剂

DOI: 10.33142/nsr.v1i3.14920

中图分类号: O646

文献标识码: A

Feasibility Analysis of Ni Based Porous Materials as Dual Functional Catalysts for Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation

A Gengxiong 1, LIU Li 2, REN Tiezhen 1,2*

1. Petrochemical College of Bayin Guoleng Vocational and Technical College, Korla, Xinjiang, 841000, China

2. School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, 831100, China

Abstract: Resource depletion and environmental protection have made the widespread application of hydrogen energy an urgent need. Designing and synthesizing efficient non precious metal electrocatalyst materials is a prerequisite for expanding the scale application of hydrogen centered electrocatalytic reaction systems. The adsorption and activation of intermediate products by efficient active sites in electrocatalytic materials, as well as their own electron and mass transfer efficiency, are the core factors determining the activity of the electrocatalytic system. The design of non precious metal catalysts with dual functions of hydrogen evolution and hydrogen oxidation is of great significance for the practical application of alkaline hydrogen oxygen fuel cells. By summarizing the influence of different metal heterointerfaces on the electrocatalytic activity and selectivity of hydrogen oxidation reactions, analyzing the mechanisms of hydrogen evolution and hydrogen oxidation, theoretical guidance can be provided for the development of new and efficient catalysts. The article summarizes the application of Ni based porous materials in hydrogen evolution and hydrogen oxidation reactions, and explores their feasibility as bifunctional catalysts. Research has found that by regulating the pore structure and surface properties of Ni based materials, their electrocatalytic performance can be significantly improved. In addition, the stability of Ni based porous materials and their potential in practical applications were evaluated in the article, providing new ideas for the design and optimization of future catalysts.

Keywords: hydrogen energy; hydrooxidation; hydrogen evolution; mechanism; Ni based catalyst

引言

当前社会迫切需要解决的可持续发展问题包括能源供应和环境问题, 人们日益关注持续、可再生且环保的能源策略。氢气, 作为一种无二氧化碳排放、能量密度高的理想能源载体, 拥有显著的优势。氢气能够以化学键的形式储存由可再生能源产生的能量, 并且在需要时, 这些能量可以通过燃料电池或其他设备转换成电力进行传输。氢气的循环利用能够实现从依赖化石燃料的能源系统向可再生能源系统的转变, 特别是在高能分子与电能之间的转换反应中, 目前急需的是成本低廉、效率高且资源丰富的

催化剂^[1]。

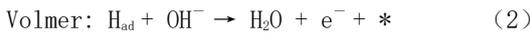
氢气的生成与消耗是氢能循环使用依赖的两个主要步骤。在众多制氢技术中, 电解水因其操作简便和无害副产品而备受推崇。电解过程中, 阴极发生析氢反应(HER), 其电化学反应式为: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$ 。燃料电池, 亦称 FC (fuel cell), 与电解水过程相反, 通过电解水技术制得的氢气, 是最佳氢氧化反应(HOR)的原料, 可以实现电能与化学能之间的能量循环, 以及水、氢气、水之间的物质循环, ^[2-5]成为“12种能够改变未来的技术”之一。

尽管电催化全分解水产氢领域已经取得突破性进展,

各类能够替代标准贵金属催化剂的廉价过渡金属基催化剂已经能够规模化生产,但限制其广泛应用的主要因素是高效的电极催化剂。尤其是标准的 HOR 催化剂仍局限于铂 (Pt) 及其合金催化剂。相关研究数据显示,质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 所需成本的 45% 都来自于 Pt 电催化剂,因此开发廉价高效的过渡金属基双功能催化剂以实现燃料电池的高效性能是当前亟须解决的问题。

1 HOR/HER 机理

HOR/HER 主要包括 Tafel, Heyrovsky 和 Volmer 三个基元步骤,但碱性或中性介质中,因质子不直接参与反应,基元步骤 Heyrovsky 和 Volmer 为:



式中,*代表催化剂上的活性位, H_{ad} 代表吸附态的 H 。

HOR 反应的决速步骤是 Volmer 步骤,催化剂表面的 H_{ad} 和 OH^- 的结合生成 H_2O 完成 HOR 过程^[6]。在研究过渡金属催化剂表面的反应时,我们发现,有效地活化氢气分子 (H_2) 以产生吸附态的氢原子 (H_{ad}) 以及吸附态的氢氧根离子 (OH^-) 对于加速氢气氧化反应 (HOR) 的速率具有决定性的影响。因此,可以推断,在碱性溶液中的氢气演化反应 (HER) 的机理涉及两个关键步骤:首先是水分子的分裂,其次是氢原子 (H_{ad}) 的结合。在这两个步骤中,水分子的分裂显得尤为关键,因为它为后续的氢原子结合步骤奠定了基础。HER 的双功能机理认为在催化剂表面引入促进水解离的物质可以提高催化剂的 HER 活性^[7]。催化剂对氧的亲合力与氢氧还原反应 (HOR) 活性之间存在直接的正比关系,这表明,通过在催化剂表面引入那些易于形成氧氢吸附态 (OH_{ad}) 的特定元素,可以有效地提升氢氧还原反应的活性水平。因此,催化剂表面的特性,包括其电子结构和表面形态,对氢气氧化反应 (HOR) 的活性具有至关重要的影响。通过精心优化催化剂表面的这些特性,可以有效地促进氢氧根离子 (OH_{ad}) 的形成,进而显著提高氢气氧化反应的速率^[8]。

另一方面,在氢能转换过程中,HOR/HER 在碱性环境下的动力学缓慢性,可以从表面羟基 (OH^*) 的作用讨论。Liu 等人^[9]通过密度泛函理论计算获得的与电位相关的自由能剖面,以及在 Pt (111) 上对 HER/HOR 极化曲线的全 pH 范围瞬态动力学模拟,证明了 HOR 起始电位附近的电流来自于 OH^- ,而非 OH^* 。Zhu 等人^[10]通过构建包含不同覆盖度的密度泛函理论计算模型,说明 Volmer 步骤均为 HER 和 HOR 的控速步 (图 1), H^* 和 OH^* 中间体在钌 (Ru) 金属壳层的吸附强度要高于 Pt。在催化 HER 的过程中,较强的 H^* 和 OH^* 吸附可以显著降低水裂解的能量 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$), 其为 Volmer 步骤中的控速子步骤。而在 HOR 的过程中,较强的 OH^* 吸附有利于催化剂将溶液中的氢氧根转化为表面 OH^* , 并与 H^* 的耦合脱附,其为 Volmer 步骤中的控速子步骤。较强的 H^* 吸附可以缓解 OH^* 毒化 Ru 表面的问题,因

此相比于纯 Ru 电极, 100% Ru 覆盖度修饰的 Pt 电极可以达到更高的 HOR 电流密度。该工作对 Pt-Ru 双金属体系高效催化 HOR/HER 反应的原因提出了新的理解,阐释了表面 H^* 和 OH^* 吸附强度调控对于高效碱性 HOR/HER 催化的重要作用,并为更先进催化剂的开发提供了理论指导。

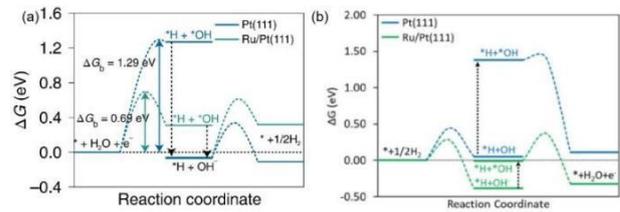


图 1 a. HER; b. HOR 反应自由能图在 Pt (111) and Ru/Pt (111)^[10]

因为 HOR 的反应路径可看作是 H_{ad} 与溶液中的 OH^- 结合生成 H_2O , H_{ad} 是反应过程中唯一的键物种, HER 则是其逆过程。因此, H_{ad} 在催化剂表面的结合能 (HBE) 成为影响 HOR/HER 动力学的关键和主要因素。Haake 等人比较了 Pt/C、Ir/C、Pd/C 和 Rh/C 四种金属的交换电流密度与 HBE 之间的普遍相关性,表明它们可能具有相同的基本步骤和速率决定步骤,并且 HBE 是 HOR/HER 活性的主要描述符。由于四种金属的 CO 剥离电位随碱性增大而减小,表明 OH^- 的吸附作用更强,则 OH^- 对 HOR/HER 的促进作用不存在。考虑到 OH_{ad} 在酸中的活性比在碱中的活性高 (高出两个数量级), 在 ECSA 从酸到碱的下降不到两倍的情况下, OH_{ad} 的位点阻断作用不太可能在影响 HOR/HER 活性方面发挥任何主要作用。调整 HBE 更合理,因为在酸电解质和碱电解质之间观察到解吸峰电位相差约 150mV,推断出基于可逆 HOR/HER 电位下 OH_{ad} 的存在, HBE 更容易被溶液中的 OH^- 影响^[11]。因此可以通过催化剂组分调控催化剂表界面的电子结构,改变 H_{ad} 吸附能,以此来调变 HOR/HER 机理和反应动力学^[8]。

McCrum 等人^[12]通过研究 Pt 的析氢动力学过程,证实了 Pt 具有较好的氢气吸附能 ($\Delta G < 0$) 且不受 H_2 吸附/解吸限制的催化剂的析氢 (从左至右) 和氢氧化 (从右至左) 反应路径 (图 2a)。对于弱 OH^* 结合, HER 的速率决定步骤 (RDS) 是水解离形成吸附氢 (碱性 Volmer 步骤), 而 HOR 的速率决定步骤是相同的,但规律相反。对于强 OH^* 结合,析氢的速率决定步骤是 OH^* 解吸 (生成 OH^-), 而对于 HOR 则是 $\text{H}^* + \text{OH}^*$ 重组 (生成 H_2O)。在弱结合侧, HER 和 HOR 具有相同的速率决定步骤。然而,对于具有 H^* 有利吸附能的催化剂,由于屏障更大 (并且比 $|\Delta G_{\text{H}^*}|$ 大), HOR 的速率常数比 HER 的速率常数小。此外, HOR 的速率方程与 HER 的速率方程不同,因为 HOR 的环盘电极需要氢覆盖位点 (H^*), 而 HER 需要吸附氢的空位点 (*). 这种速率常数的变化和速率方程的变化相互抵消,得到的氢的析出速率与氢的氧化速率相同,这种催化剂位于 OH^* 火山的弱结合侧。然而,在 OH^* 火山的强结合一侧, HER 和 HOR 的

速率决定步骤是不同的;这导致速率方程和反应速率不同。图 2b 给出了氢氧根吸附自由能的 HER 或 HOR 速率函数。在氢氧根火山的弱结合一侧,HER 和 HOR 的速率是相同的。在强结合侧, H^* 和 OH^* 复合的热力学势垒较高(相对于 OH^* 以 OH 形式解吸),导致 HOR 的速率低于 HER 的速率。将反应速率与 OH^* 火山中结合强度过弱的一侧(比如 Pt)的催化剂进行比较时,随着 OH^* 结合强度的增加,HER 和 HOR 的活性也会增加,即使我们移动到 OH^* 火山中结合强度过强的一侧(催化剂(a))。继续向更强的 OH^* 结合方向发展时,则出现了促进 HER(相对于 Pt)速率而阻碍 HOR 速率的催化剂;同时,产生最高反应速率的最佳 OH^* 吸附能对于 HER 和 HOR 是不同的;也就是说,在这种情况下, HOR 比 HER 更小(负的更小)。确定 HOR 的最佳位置需要额外的研究。

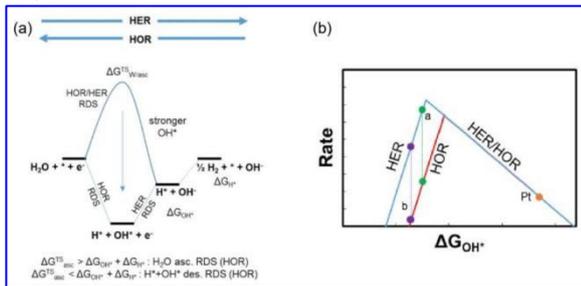


图 2 (a) 反应能图, (b) 氢氧根吸附自由能的 HER 或 HOR 速率函数^[12]

2 镍催化剂双功能可行性分析

非贵金属 Ni 基材料表现出一定的催化性能,但其活性却远低于贵金属催化剂。因此,提高 Ni 基催化剂的碱性 HOR 性能对于促进碱性燃料电池技术的进一步发展具有重要的意义。金属 Ni 具有较高的正电荷和金属离子 d 轨道,可以促进 H_2 快速解离生成 H_{ads} 。目前为止, Ni 基催化剂(例如 Ni/CNTs^[13], Ni₃N/C^[14]等)展现出较为优异的 HOR 催化活性。这些催化剂中 Ni 基材料和碳基底之间相互作用产生电荷转移,削弱了 Ni 位点对 H_{ads} 的吸附,提升氢氧化活性。但是,值得注意的是,针对 Volmer 步骤仍需进一步优化设计这类 Ni 基催化剂的配位环境。Yang 等人^[15]发现 CeO₂ 修饰的 Ni/C 纳米催化剂具有显著提升的 HOR 性能,其交换电流密度可达 0.038 mAcmNi⁻²,约为 Ni/C (0.016 mAcmNi⁻²) 的 2.4 倍。如果引入 CeO₂,一方面通过电子效应削弱了 Ni 位点对于 H_{ads} 的吸附,另一方面通过 CeO₂ 上的氧空穴,加强了对于 OH_{ads} 的吸附,两种位点的协同作用,有效提高了碱性 HOR 催化性能。Miller 等人^[16]将钯 (Pd) 纳米颗粒均匀分散在沉积有 CeO₂ 的碳基底上,这样的结构不仅削弱了 Pd-H 键,并且可以为 Pd- H_{ads} 提供 OH_{ads} ,从而加快了 HOR 反应速率。该催化剂应用于 AEMFC,展现出十分优异的性能,在以干燥的 H_2 和部分过滤的空气 (<10ppmCO₂) 为反应气的条件下,峰值功

率密度超过了 500mW cm²。

基于异双活性位点策略, Ni 周围的电荷环境可以得到有效调控,从而提升 Ni 基催化剂的 HOR 活性。Sun 团队采用构筑 Ni 基异质结的策略制备了 Ni-NiO/C^[17]、Ni-Ni₃N^[18]等催化剂。最近 Liang 等人^[19]指出镍基材料(包括金属镍和氧化镍)在探索非贵金属氢电催化剂方面得到了广泛的研究,但纯 Ni 和 NiO 都不是析氢反应 (HER) 和氢氧化反应 (HOR) 的理想材料。它们在二氧化钨载体(表示为 O-Ni/WO₂)的辅助下,通过对镍的插氧策略调节其氢电催化性能,成功制备了插氧镍催化剂。氧在 Ni 中的部分插入维持了 Ni 原子的面心立方排列,同时扩展了晶格,增加了晶格间距。因此,优化了 H^* 和 OH^* 对 Ni 的吸附强度,从而使 O-Ni/WO₂ 在碱性 HER/HOR 中具有优越的电催化性能。O-Ni/WO₂@NF 对 HER 的 Tafel 斜率为 56mVdec⁻¹, O-Ni/WO₂ 对 HOR 的动力学电流密度达到 4.85mAcm⁻²,领先于目前报道的大多数催化剂。

这些研究结果表明,通过合理设计和构筑复合金属相电极,特别是采用异质结结构,可以有效地实现电催化氢氧化反应 (HOR) 时的选择性催化反应或功能性吸附反应中间体。这样的设计有助于优化 HOR 反应中的 Volmer 决速步骤,从而提高整体反应的效率和选择性。然而,如何有效地结合不同活性位的金属,同时实现电极结构的优化,例如采用自支撑结构,已经成为当前研究领域面临的一个新的挑战。

3 结论

基于对氢氧化反应 (HOR) 过程的深入理解,以及对非贵金属镍基 HOR 电催化剂开发的迫切需求,研究者们致力于异质结结构的可调性研究。通过不同活性位的有效统一和高效催化剂的构筑,以及对异质结界面效应的深入探讨,共同促进了 HOR 的催化过程。利用电沉积动力学的原理和认识,研究者们尝试调控 Ni 基异质结结构,通过采用不同金属成分和碳基底中不同杂原子种类的设计,有望实现双功能应用。这种策略不仅能够提高催化剂的性能,还可能拓展其应用范围。此外,结合理论计算的方法,研究者们努力阐明 Ni 基异质结电催化的 HOR 反应途径与机理研究。这将极大地推动介观结构和 HOR 催化性能之间的研究,进而获得满足工业化应用的碱性燃料电池用 HOR 催化剂。这样的催化剂将有助于促进清洁氢能的利用,为缓解我国当前面临的能源困境和环境问题作出重要贡献。

基金项目:新疆少数民族科技人才特殊培养计划科研项目 (2020D03025);自治区自然科学基金项目 (2021D01A03)。

[参考文献]

[1]Du Pingwu and EisenbergRichard. Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: recent progress and future challenges [J]. Energy Environ. Sci, 2012 (5): 6012-6021.

- [2] Han Lei, Dong Shaojun, Wang Erkang. Transition - Metal (Co, Ni, and Fe) - Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016(28): 9266-9291.
- [3] Ma Tianyi, Dai Sheng, Qiao Shizhang. Self-supported electrocatalysts for advanced energy conversion processes [J]. *Materials Today*, 2016(19): 265-273.
- [4] Ferris Anaïs, Garbarino Sébastien, Guay Daniel, et al. 3D RuO₂ microsupercapacitors with remarkable areal energy [J]. *Advanced Materials*, 2015(27): 6625-6629.
- [5] Zhou Haiqing, Wang Yumei, He Ran, et al. One-step synthesis of self-supported porous NiSe₂/Ni hybrid foam: An efficient 3D electrode for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2016(20): 29-36.
- [6] Li Jinkun, Ghoshal Shraboni, Bates Michael K, et al. Experimental Proof of the Bifunctional Mechanism for the Hydrogen Oxidation in Alkaline Media [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2017(56): 15594-15598.
- [7] Chen Sheng, Duan Jingjing, Jaroniec Mietek, et al. Nitrogen and Oxygen Dual - Doped Carbon Hydrogel Film as a Substrate - Free Electrode for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction [J]. *Advanced Materials*, 2014(26): 2925-2930.
- [8] 李孟婷, 郑星群, 李莉, 等. 碱性介质中氢氧化和析氢反应机理研究现状 [J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 2007054.
- [9] Ling Liu, Yuyang Liu, Chungun Liu. Enhancing the Understanding of Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions on Pt(111) through Ab Initio Simulation of Electrode/ Electrolyte Kinetics [J]. *J. Am. Chem. Soc*, 2020(142): 4985-4989.
- [10] Zhu Shangqian, Qin Xueping, Xiao Fei, et al. The role of ruthenium in improving the kinetics of hydrogen oxidation and evolution reactions of platinum [J]. *Nature Catalysis*, 2021(4): 711-718.
- [11] Haake Matthieu, Reuillard Bertrand, Chavarot-Kerlidou Murielle, et al. Proton Relays in Molecular Catalysis for Hydrogen Evolution and Oxidation: Lessons From the Mimicry of Hydrogenases and Electrochemical Kinetic Analyses [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024(2): 202413910.
- [12] McCrum, IT, Koper, MTM. The role of adsorbed hydroxide in hydrogen evolution reaction kinetics on modified platinum [J]. *Nature Energy*, 2020(5): 891-899.
- [13] Zhuang Zhongbin, Giles Stephen A, Zheng Jie, et al. Nickel supported on nitrogen-doped carbon nanotubes as hydrogen oxidation reaction catalyst in alkaline electrolyte [J]. *Nature Communication*, 2016(7): 10141.
- [14] Ni Weiyan, Krammer Anna, Hsu Chia-Shuo, et al. Ni₃N as an Active Hydrogen Oxidation Reaction Catalyst in Alkaline Medium [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2019(58): 7445-7449.
- [15] Yang Fulin, Bao Xi, Li Peng, et al. Boosting Hydrogen Oxidation Activity of Ni in Alkaline Media through Oxygen-Vacancy-Rich CeO₂/Ni Heterostructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2019(58): 14179-14183.
- [16] Miller Hamish A, Lavacchi Alessandro, Vizza Francesco, et al. A Pd/C-CeO₂ Anode Catalyst for High-Performance Platinum-Free Anion Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2016(55): 6004-6007.
- [17] Yang Yang, Sun Xiaodong, Han Guanqun, et al. Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Oxidation on Ni/NiO/C Derived from a Nickel-Based Metal-Organic Framework [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2019(131): 10754-10759.
- [18] Song Fuzhan, Li Wei, Yang Jiaqi, et al. Interfacing nickel nitride and nickel boosts both electrocatalytic hydrogen evolution and oxidation reactions [J]. *Nature Communication*, 2018(9): 4531.
- [19] Liang Wanli, Gong Xiyu, Xu Jinchang, et al. Enhancing hydrogen evolution and oxidation kinetics through oxygen insertion into nickel lattice [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024(95): 529-539.

作者简介: 阿更兄 (1981—), 女, 青海, 本科, 巴音学院讲师。