

# 退火对Ni MOF材料电解水析氢性能的研究

王 薇, 王春来\*

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年11月29日; 录用日期: 2022年12月25日; 发布日期: 2022年12月30日

## 摘 要

本文介绍了一种介孔结构的金属粒子催化剂。原始的Ni MOF材料孔隙是微孔, 不利于传输过程中物质的渗透与传播, 也不利于电荷的转移。煅烧以后, 可以有效地解决在电催化过程中催化剂孔径是微孔这一问题。同时, 选择适宜的温度进行煅烧, 可以使颗粒适当团聚, 同时把微孔扩大成介孔, 从而使样品具有更高的比表面积, 这有利于提高样品的催化活性。本文在1 M氢氧化钾碱性条件下, 测试了样品的电催化析氢性能。在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, HER的过电位为167 mV。同时, 该样品具有超强的耐久性, 在进行了1000圈CV循环后, 样品的性能没有发生明显的改变。该实验为非贵金属基电催化剂材料提供了新的思路。

## 关键词

电解水, 析氢, Ni MOF

# Study on Annealing Effect on Hydrogen Evolution from Electrolytic Water of Ni MOF Materials

Wei Wang, Chunlai Wang\*

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Nov. 29<sup>th</sup>, 2022; accepted: Dec. 25<sup>th</sup>, 2022; published: Dec. 30<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

In this paper, a mesoporous metal particle catalyst is introduced. The pores of the original Ni MOF material are micropores, which are not conducive to the penetration and propagation of materials in the transmission process, and are also not conducive to the transfer of charges. The calcination can effectively solve the problem that the catalyst is microporous in the electro-catalysis process.

\*通讯作者。

At the same time, calcination at a suitable temperature can properly agglomerate particles, and expand micropores into mesopores, so that the sample has a higher specific surface area, which is conducive to improving the catalytic activity of the sample. In this paper, the electrocatalytic hydrogen evolution performance of the samples was tested under the alkaline condition of 1 M potassium hydroxide. At a current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , the overpotential of the HER is 167 mV. At the same time, the sample has super durability, and its performance has not changed significantly after 1000 cycles of CV. This experiment provides a new idea for non-noble metal-based electrocatalyst materials.

## Keywords

Electrolytic Water, Hydrogen Evolution, Ni MOF

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着传统化石能源的日渐消耗, 开发新能源已经迫在眉睫[1] [2]。氢能作为二十一世纪最有潜力的新能源, 具有清洁、零污染、较高的能量密度等优点[3]。目前, 制氢的主要方式有电解水制氢、天然气蒸汽转化、轻油蒸汽转化、水煤气制氢几种方法。其中, 电解水制氢因为不用消耗化石燃料而被广泛研究[4]。电解水制氢一般需要以贵金属作为催化剂, 这大大增加了这一过程的成本。因此, 寻找一种易得、廉价的替代品是至关重要的[5]。

金属有机框架(MOF)由于其具有可调的孔隙率、高的比表面积, 可以优化扩散过程, 被广泛地应用在电催化、医学载药、气液分离等领域[6] [7] [8] [9]。然而, Ni MOF 在煅烧前的孔径分布集中在微孔孔径范围内, 微孔孔径不利于增加材料的比表面积, 从而限制了催化剂的催化活性[10]。制作介孔材料主要有化学反应法、模板法以及煅烧法。化学反应法虽然可以制造出孔径, 但是制造出来的孔径大小分布不均匀, 孔径的尺寸也无法控制。反应模板法虽然可以制作出理想孔径大小的材料, 但是制作模板的过程比较复杂, 需要等待较长的时间, 而且由于制作工艺水平的不同, 模板质量也常常不能保证。同时, 制作模板价格比较昂贵。相比较下来, 煅烧法是一种较为简单、廉价的方式来获得多孔材料。

本文利用水热 - 退火两步法来制备电解水催化剂。与煅烧前的实心长方体形貌相比较, 煅烧后的 Ni MOF 形成了镂空结构, 同时形成的细小的纳米颗粒提供了高度暴露的催化位点[11], 这样有助于增加材料的比表面积[12] [13]。此外, 多孔结构加速了催化过程中反应物的传输和电解液的渗透[11]。与此同时, 煅烧前的 Ni MOF 前体结晶性不好, 这不利于电解水性能的提升, 而煅烧后样品的结晶度升高。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料

六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、乙醇, 购自国药化学试剂有限公司, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、对苯二甲酸和三乙二胺(dabco)购自阿拉丁化学有限公司。所有的化学品均为分析纯, 未经过进一步处理。

### 2.2. 合成 Ni MOF

采用水热法制备 Ni MOF。将 0.033 M 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 100 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。溶质完全溶解后, 加入 0.66 M 对苯二甲酸, 搅拌形成绿色溶液 A。将 0.0165 M 三乙二胺溶解在 100

mL DMF 中, 得到无色溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 混合, 在室温下搅拌 3 小时。将混合溶液转移到反应釜芯中, 然后将他们放置在反应釜壳中并拧紧, 最后放置在烘箱中, 在 120°C 下保持 48 小时。分别用 DMF 和乙醇洗涤至溶液清澈没有杂质, 并在离心机中以 6000 r/min 的速度进行离心, 得到绿色晶体。最后, 用真空干燥箱以 70°C 干燥得到样品。

### 2.3. 合成 Ni MOF-700

通过煅烧 Ni MOF 前体至目标温度得到催化剂 Ni MOF-700。将 Ni MOF 前体均匀铺在陶瓷舟中, 将陶瓷舟放在管式炉的恒温区。在氩气氛围中, 以 2°C/min 的升温速率加热至 200°C, 并保持 2 小时。然后, 以相同的升温速率加热到 700°C, 并保持 4 小时, 得到 Ni MOF-700。

### 2.4. 结构特征

利用 Rigaku D/max-2600/PC X 射线衍射仪的 X 射线衍射(XRD)模式, 研究了样品的晶体结构。采用扫描电子显微镜(SEM, 日本日立 SU70)和透射电子显微镜(TEM, FEI, Tecnai TF20)对样品的形貌和尺寸进行了表征。

### 2.5. 电化学测试

电极的电化学测试是在 VMP3 电化学工作站(Bio Logic)和标准的三电极电化学系统中进行的, 以 Ag/AgCl (以饱和 KCl 填充)电极和石墨棒分别作为参比电极和对电极, 扫描速率为 5 mV·s<sup>-1</sup>, 测试了 Ni MOF-700 在 1.0 M KOH 电解液中的电化学性能。墨水状的电催化剂悬浮液(20 uL)被均匀涂覆在 1 × 1 cm 的亲水碳纸上(负载量约为 2.81 mg)。所有的电位均参照可逆氢电极(RHE), 并经过 85%欧姆电位降(IR)补偿校正。文中所有电位均通过以下方程式校准为可逆氢电极(RHE):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 \text{ V} + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

## 3. 结果和讨论

### 催化剂的结构

本文利用水热 - 煅烧两步法制作催化剂 Ni MOF-700。正如 XRD 示意图(图 1(a))所示, Ni MOF 前体结晶度较差, 这不利于样品的电解水析氢的催化性能的提升[14] [15]。然而 Ni@NC 的 XRD 结果(图 1(b))表示样品具有良好的结晶度。图中 44.8°, 52.1°, 77.3°的位置分别对应金属 Ni 的立方晶系(111), (200), (220)面, 24.8°的位置对应无序的非晶碳[16]。

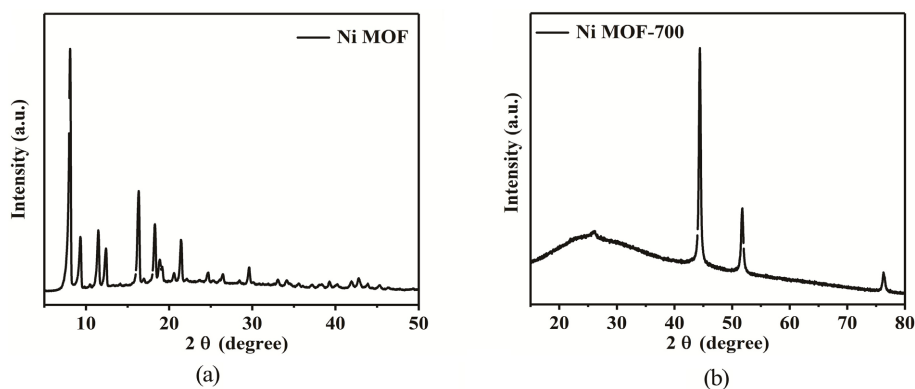
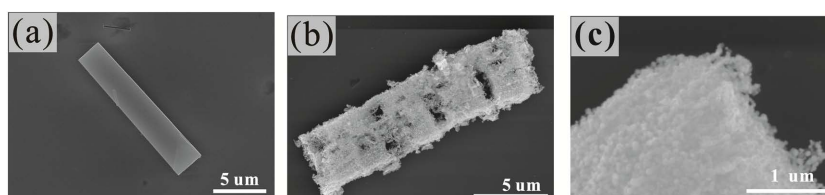


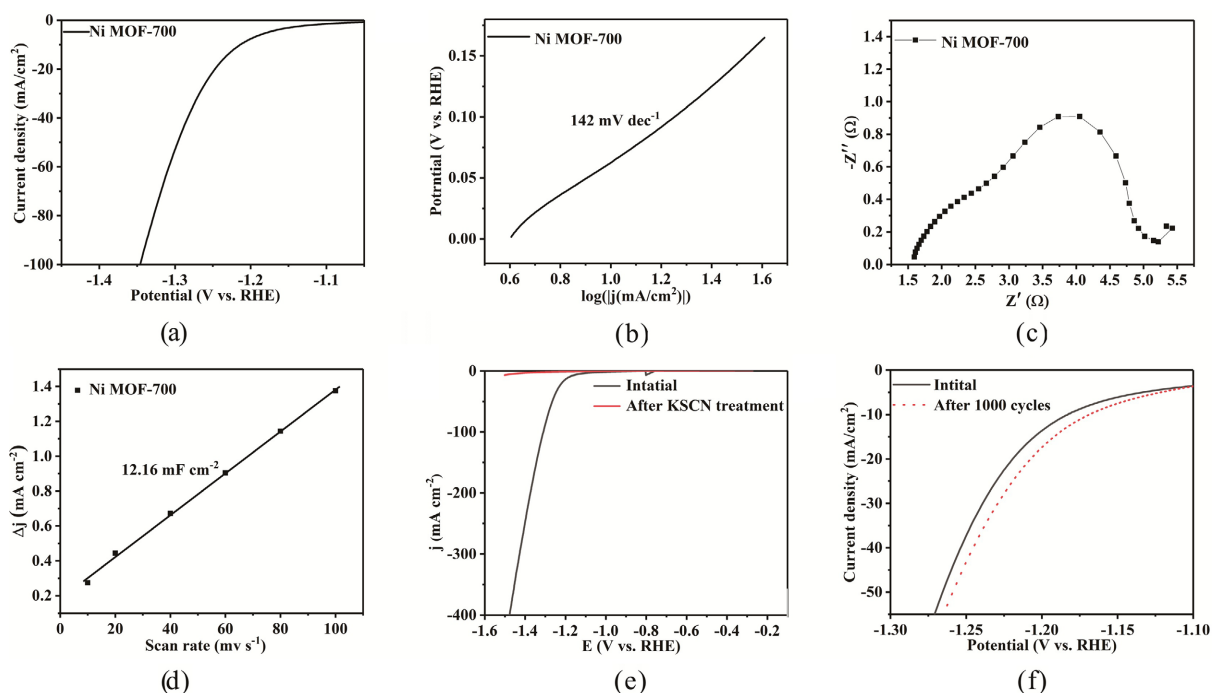
Figure 1. XRD patterns of (a) Ni MOF; (b) Ni MOF-700

图 1. (a) Ni MOF 的 XRD 图; (b) Ni MOF-700 的 XRD 图

如图 2(a)所示, Ni MOF 前体是长方体形状, 在煅烧后依旧保持了原本的长方体形状(图 2(b)-(c))。退火后 Ni MOF 表面变得粗糙, 可以观察到颗粒。这是由于煅烧过程中达到了金属镍的熔点, 导致金属镍团聚, 因此可以看见颗粒。镂空结构是由于煅烧过程中 Ni MOF 前体的有机物质挥发导致的。通过观察 SEM 图像, 可以看到煅烧后的样品具有镂空的结构, 材料整体都由小颗粒组成。相比于煅烧前的实心长方体材料, 煅烧后的材料是空心的, 相同质量的两种材料相比, 煅烧后的材料孔径更大更丰富, 这有利于提高材料的电解水性能。



**Figure 2.** SEM images of (a) Ni MOF; (b)~(c) Ni MOF-700  
**图 2.** (a) Ni MOF 的 SEM 图像; (b)~(c) Ni MOF-700 的 SEM 图像



**Figure 3.** (a) LSV curve of Ni MOF-700 in 1.0 M KOH; (b) Tafel plot obtained from the polarization curve in (a); (c) EIS Nyquist plot of Ni MOF-700; (d) Arrhenius plot of Ni MOF-700; (e) HER LSV curves of the Ni MOF-700 before and after shielded by 0.1 M KSCN; (f) HER polarization curves before and after cycling for 1000 times of Ni MOF-700

**图 3.** (a) Ni MOF-700 在 1.0M KOH 中的 LSV 曲线; (b) 根据(a)中的极化曲线获得的塔菲尔曲线; (c) Ni MOF-700 的奈奎斯特图; (d) Ni MOF-700 的  $C_{DL}$  图; (e) Ni MOF-700 在被 0.1M KSCN 处理前和后的 HER 极化曲线; (f) Ni MOF-700 循环 1000 次之前和之后的 HER 极化曲线

接下来考察了退火后的 Ni MOF-700 样品在碱性条件下(1 M KOH)的 HER 电催化性能。图 3(a)显示, 在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下, Ni MOF-700 的过电位达到 167 mV。与煅烧前的 Ni MOF 材料相比性能显著提高。同时, Ni MOF-700 具有很小的塔菲尔斜率, 表明它具有较好的 HER 反应动力[17]。塔菲尔斜率(图 3(b))根据图 3(a)以及下面的公式计算:

$$\eta = b \log |j| + a \quad (2)$$

其中,  $\eta$ 、 $j$  和  $b$  分别是过电位、阴极交换电流密度和 Tafel 斜率, 即  $142 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 因此可以推断它在 HER 过程中遵循 Volmer Heyrovsky 机制[18]。根据奈奎斯特曲线图(图 3(c))能够看出, Ni MOF-700 具有较小的电荷转移电阻。通过测试在不同扫速下的 CV 曲线, 计算出电化学双层电容(CDL), 研究了电催化材料有效的电催化比表面积(ECSA)。Ni MOF-700 催化剂的  $C_{dl}$  为  $12.61 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  (图 3(d))。材料较大的电催化比表面积是由于煅烧以后形成了介孔。ESCA 根据下方公式计算:

$$\text{ECSA} = C_{dl} / C_s \quad (3)$$

其中,  $C_s$  是相同条件下相应光滑表面样品的比电容。其结果表示, 样品 Ni MOF-700 具有较多的活性位点, 因此过电位较小。金属镍是电解水析氢的活性物质, 为了验证 Ni 纳米粒子是电催化过程中的活性物质, 用 0.1 M 的硫氰化钾把镍颗粒屏蔽。利用硫氰化钾处理后的样品 HER 电催化性能降低, 从而验证了这个猜想(图 3(e))。在经历了 1000 圈 CV 循环后, 它具有和初始时一样的电催化活性, 甚至优于初始的催化性能(图 3(f)), 这说明材料具有较好的稳定性。

#### 4. 结论

综上所述, 我们研究了退火后的 Ni MOF 材料的析氢性能。当退火温度为  $700^\circ\text{C}$  时, HER 性能相较于原始 Ni MOF 催化材料有很大的提升。这是由于在煅烧过程中形成的介孔使 Ni MOF-700 具有较高活性比表面积, 从而有利于析氢性能的提升。煅烧形成的颗粒状形貌使材料能够更加充分地 and 电解液接触, 提供了高度暴露的活性位点。同时, 样品继承了 Ni MOF 的多孔结构, 这有利于反应过程中的物质传输和电荷转移。此外, 材料的稳定性也比较好, 在 1000 圈 CV 循环后, 样品的性能没有衰减。本实验为非贵金属电解水析氢催化剂提供了新的思路。

#### 参考文献

- [1] Zhang, L., Guo, X., Zhang, S. and Huang, S. (2022) Building Up the “Genome” of Bi-Atom Catalysts toward Efficient HER/OER/ORR. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 11600-11612. <https://doi.org/10.1039/D2TA02050E>
- [2] Zhang, J., Lian, J., Jiang, Q. and Wang, G. (2022) Boosting the OER/ORR/HER Activity of Ru-Doped Ni/Co Oxides Heterostructure. *Chemical Engineering Journal*, **439**, Article ID: 135634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135634>
- [3] Kim, B.K., Kim, M.J. and Kim, J.J. (2022) Modulating the Active Sites of Nickel Phosphorous by Pulse-Reverse Electrodeposition for Improving Electrochemical Water Splitting. *Applied Catalysis B*, **308**, Article ID: 121226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121226>
- [4] Wen, S., Huang, J., Li, T., et al. (2022) Multiphase Nanosheet-Nanowire Cerium Oxide and Nickel-Cobalt Phosphide for Highly-Efficient Electrocatalytic Overall Water Splitting. *Applied Catalysis B*, **316**, Article ID: 121678. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121678>
- [5] You, M., Du, X., Hou, X., et al. (2022) In-Situ Growth of Ruthenium-Based Nanostructure on Carbon Cloth for Superior Electrocatalytic Activity towards HER and OER. *Applied Catalysis B*, **317**, Article ID: 121729. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121729>
- [6] Tarasi, S., Ramazani, A., Morsali, A., et al. (2022) Drug Delivery Using Hydrophilic Metal-Organic Frameworks (MOFs): Effect of Structure Properties of MOFs on Biological Behavior of Carriers. *Inorganic Chemistry*, **61**, 13125-13132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01820>
- [7] Dao, X., Nie, M., Sun, H., Dong, W., et al. (2022) Electrochemical Performance of Metal-Organic Framework MOF (Ni) Doped Graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 16741-16749. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.176>
- [8] Daglar, H. and Keskin, S. (2022) Combining Machine Learning and Molecular Simulations to Unlock Gas Separation Potentials of MOF Membranes and MOF/Polymer MMMs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 32134-32148. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c08977>
- [9] Goh, S.H., Lau, H.S. and Yong, W.F. (2022) Metal-Organic Frameworks (MOFs)-Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for Gas Separation: A Review on Advanced Materials in Harsh Environmental Applications. *Small*, **18**, Article

ID: 2107536. <https://doi.org/10.1002/sml.202107536>

- [10] Rui, K., Zhao, G., Chen, Y., *et al.* (2018) Hybrid 2D Dual-Metal-Organic Frameworks for Enhanced Water Oxidation Catalysis. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1801554. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801554>
- [11] Goel, B., Vyas, V., Tripathi, N., *et al.* (2020) Amidation of Aldehydes with Amines under Mild Conditions Using Metal-Organic Framework Derived NiO@Ni Mott-Schottky Catalyst. *ChemCatChem*, **12**, 5743-5749. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001041>
- [12] Yoo, J.M., Shin, H., Chung, D.Y. and Sung, T.E. (2022) Carbon Shell on Active Nanocatalyst for Stable Electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, **55**, 1278-1289. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00727>
- [13] Cui, X., Ren, P., Deng, D., Deng, J. and Bao, X. (2016) Single Layer Graphene Encapsulating Non-Precious Metals as High-Performance Electrocatalysts for Water Oxidation. *Energy & Environmental Science*, **9**, 123-129. <https://doi.org/10.1039/C5EE03316K>
- [14] Niilisk, A., Kozlova, J., Alles, H., Aarik, J. and Sammelselg, V. (2016) Raman Characterization of Stacking in Multi-Layer Graphene Grown on Ni. *Carbon*, **98**, 658-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.050>
- [15] Wei, R., Gu, Y., Zou, L., Xi, B., *et al.* (2020) Nanoribbon Superstructures of Graphene Nanocages for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Nano Letters*, **20**, 7342-7349. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02766>
- [16] Gu, Y., Xi, B., Wei, R., *et al.* (2020) Sponge Assembled by Graphene Nanocages with double Active Sites to Accelerate Alkaline Her Kinetics. *Nano Letters*, **20**, 8375-8383. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03565>
- [17] Gujral, H.S., Singh, G., Yang, J.H., *et al.* (2022) Mesoporous Titanium Carbonitride Derived from Mesoporous C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Carbon*, **195**, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.060>
- [18] Shuang, W., Huang, H., Kong, L., *et al.* (2019) Nitrogen-Doped Carbon Shell-Confined Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Composite Nanosheets Derived from Ni-MOF for High Performance Sodium-Ion Battery Anodes. *Nano Energy*, **62**, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.030>