

Ni-P 电催化芳香伯胺氧化脱氢的研究

杨晨艺, 张培立*

(大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以泡沫镍为基底、磷酸镍为镍源、次亚磷酸钠为磷源,通过变电位沉积法制备了 Ni-P/NF 电极。在 0.1 mol/L KOH 水溶液中,考察了该电极对催化甲氧基苄胺氧化脱氢制备对甲氧基苯甲腈的影响。结果表明,该氧化脱氢反应的转换率约为 96%,法拉第效率约为 98%。开路电压测试和原位拉曼研究表明,该电极催化对甲氧基苄胺氧化脱氢的活性中间体是 Ni³⁺OOH。

关键词:电催化;脱氢;电沉积;磷化镍

中图分类号:TQ151.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0151-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.029

Study on electrocatalytic dehydrogenation of aromatic primary amine over Ni-P

YANG Chen-yi, ZHANG Pei-li*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Ni-P/NF electrode is prepared by potentiodynamic deposition method with nickel foam as substrate, nickel phosphate as nickel source, and sodium hypophosphite as phosphorus source. In 0.1 mol · L⁻¹ KOH aqueous solution, *p*-methoxybenzylamine is oxidized to *p*-methoxybenzoxonitrile through potentiostatic electrolysis over Ni-P/NF electrode. A conversion of 96% and Faraday efficiency of approximately 98% are obtained during the dehydrogenation process. Open-circuit potential versus time experiment and in situ Raman spectroscopy suggest that Ni³⁺OOH is the active intermediate during the oxygenation of *p*-methoxybenzylamine.

Key words: electrocatalysis; dehydrogenation; electrodeposition; nickel phosphide

电解水制氢技术(2H₂O → O₂ + 2H₂)是重要的高效、绿色产氢途径之一^[1-3]。目前,电解水装置仍不能广泛的工业化应用,主要是因为:实际电解过程中的输入电压远高于电解水的理论电压 1.23 V vs. RHE,这是由于阳极水氧化反应所需的过电势(η)偏高造成的;氧气(O₂)是分解水制氢反应的阳极产物,附加值较低,且具有与阴极产生的 H₂ 混合形成爆炸性气体(H₂/O₂)的风险^[4]。

近年来,为提高电解水效率,用热力学上更有利的小分子物质(乙醇^[5-6]、肼^[7-8]、胺^[9-10]、尿素^[11]、5-羟甲基糠醛^[12]等)的电催化氧化替代 OER(析氧反应),能在阳极得到高附加价值产品,且与阴极耦合提高产氢效率。Sun 等^[7]以泡沫镍上原位生长的 Ni₂P 纳米阵列(Ni₂P/NF)为催化剂,实现碱性介质中肼(N₂H₄)的氧化反应。在 1.0 V 的电压驱动下产生 500 mA/cm² 的电流,具有较强的电化学稳定性,且在含 0.5 mmol N₂H₄ 的碱性介质中的析氢法拉第效率为 100%。Sun 等^[13]用 Ni₂P NPA/NF 三维

纳米片阵列实现 5-羟甲基糠醛(HMF)氧化生成 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)。Ni₂P NPA/NF 双功能催化剂不仅能氧化 HMF,对氢气析出反应的催化性能也非常突出。在双电极体系下,能同时实现 H₂ 和 FDCA 的制备,与单纯的电解水相比,达到相同电流密度所需的电势减小了 200 mV。

利用电催化法驱动有机物氧化脱氢制高附加值的化学品,可有效提高水的分解效率和能源利用率,降低电解成本,实现电解水体系的高效析氢。

笔者以变电位沉积法制备 Ni-P/NF 电极^[14],探究其在碱性条件下催化对甲氧基苄胺(*p*-MOBA)氧化脱氢反应的活性、选择性和法拉第效率。并通过电化学拉曼分析电催化过程中的活性中间体和催化反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:六水合硫酸镍、次亚磷酸钠、氢氧化钾、对

收稿日期:2021-04-14;修回日期:2022-01-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21978040);中央高校基本科研业务费专项资金(DUT17RC(3)083)

作者简介:杨晨艺(1995-),女,硕士研究生,研究方向为电催化有机底物合成,ycyy95@163.com;张培立(1982-),男,博士后,副教授,研究方向为电催化与电合成,通讯联系人,peilizhang@dlut.edu.cn。

甲氧基苯胺、对甲氧基苯甲腈,阿拉丁生产;无水乙酸钠,安耐吉生产;乙醇、盐酸、去离子水。

仪器:CHI 660E 型电化学工作站,上海辰华生产;高效液相色谱仪,日本岛津生产;电热恒温鼓风干燥机,上海东麓设备仪器公司生产;X 射线光电子能谱,赛默飞世尔科技公司生产;Hitachi SU8220 型冷场电镜扫描,日立高新技术公司生产;Optima 2000DV 型电感耦合等离子发射光谱仪。

1.2 Ni-P/NF 电极制备

利用变电位电沉积法在泡沫镍(NF)表面电沉积得到 Ni-P/NF。电沉积前,NF(10 mm×10 mm×1.6 mm)依次用盐酸、乙醇和去离子水超声清洗 15 min。将 1.31 g 硫酸镍、0.41 g 无水乙酸钠和 2.20 g 次亚磷酸钠溶于 50 mL 水作为沉积液。在标准三电极体系下进行电沉积,对电极为铂片,参比电极为 Hg/HgO。在 -1.0 ~ -0.3 V vs.SHE 之间循环沉积 15 圈,扫描速率为 10 mV/s。电沉积后,将电极从电解液中取出并依次用去离子水、乙醇清洗,在室温下干燥得到 Ni-P/NF^[14]。

1.3 材料表征

利用 X 射线光电子能谱分析(XPS)、扫描电镜(SEM)分析、原位拉曼分析、EDX 分析等分析材料表面的形貌结构、元素分布、元素组成和价态。

1.4 电化学测试方法

利用上海辰华有限公司生产的 CHI 660E 电化学工作站进行电化学性能测试。于室温三电极体系下进行电化学测试,Hg/HgO 为参比电极($E_{\text{Hg}/\text{HgO}} = 0.098 \text{ V vs.SHE}$),铂片为对电极,Ni-P/NF 为工作电极。测试前,工作电极经过多次 CV 扫描直至得到稳定的电化学信号。测试电位结果均转化为标准氢电极电位(SHE),换算公式为 $E_{\text{SHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.098 \text{ V}$ 。利用 CHI 660E 的 iR 补偿功能测得参比电极和工作电极之间的内阻为 6 Ω ,所有的 LSV 极化曲线经过 75% 的 iR 自动补偿进行校正,公式为 $E = E_{\text{测试}} - 75\% iR$ 。实验在 0.1 mol/L KOH 内进行,扫描速率为 5 mV/s。

1.5 液相色谱检测条件

利用岛津 LC-16 液相色谱仪并搭配 C₁₈ 反相色谱柱对 *p*-MOBA 的氧化反应过程进行实时监测。紫外检测波长为 235 nm,液相流动相为溶剂 A 和 B 的混合相,A 为色谱级乙腈,B 为 0.1% H₃PO₄,流动相质量比为 50%:50%,流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 分析

Ni-P 的 SEM 图和元素分布图如图 1 所示。由图 1(a)~图 1(d)中可以看出,Ni-P 以小球状分布在 NF 表面,材料横截面的厚度约为 $(2.42 \pm 0.10) \mu\text{m}$,NF 表面堆积的小球与三维结构的泡沫镍基底协同作用,可以有效增加电极材料与电解液之间的接触面积,从而提高整个电极的导电性和催化活性。从图 1(e)和图 1(f)中可以清晰地观察到 Ni、P 元素的存在,2 种元素均匀分布在 NF 表面。经等离子发射光谱仪检测(ICP-OES),Ni-P/NF 中 Ni、P 的摩尔比为 $n(\text{Ni}) : n(\text{P}) = 2.9 : 1$ 。

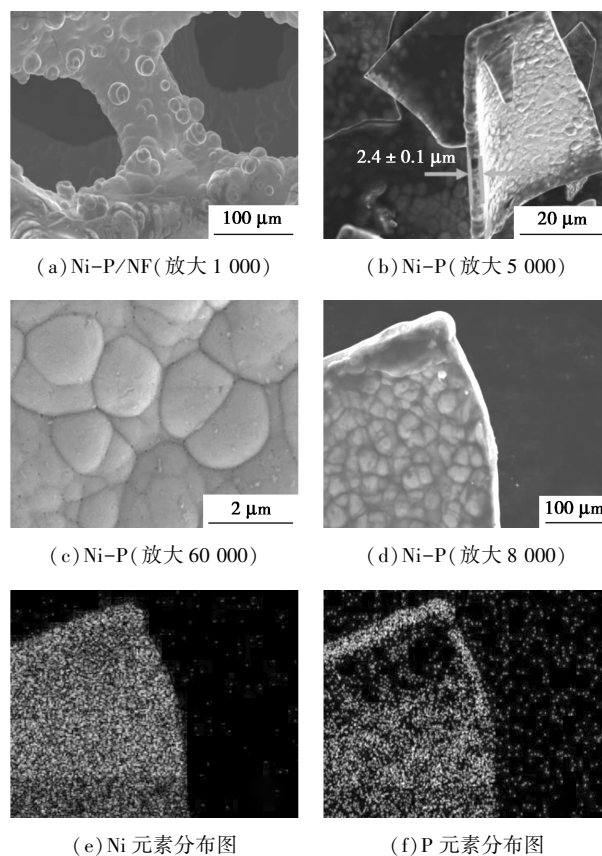


图 1 Ni-P 的 SEM 图和元素分布图

2.1.2 XPS 分析

Ni-P/NF 的 X 射线光电子能谱(XPS)测量结果如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,Ni-P/NF 表面存在 Ni、P、O、C 等元素。C 和 O 元素的存在归因于产品的污染以及暴露在空气中时表面形成的 Ni 或 P 的氧化物^[15]。由图 2(c)中可以看出,结合能为 855.5 eV 和 873.5 eV 处的 2 个峰归属于 Ni 2p_{3/2}

和 Ni 2p_{1/2}, 并分别伴随 1 个卫星峰。结合能为 852.5 eV 和 869.58 eV 处的 2 个峰归属于金属 Ni^[16-17]。由图 2(d) 中可以看出, 129.3 eV 和 130.6 eV 处的 2 个峰分别对应于 P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2}^[17-18]。P 在结合能为 132.8 eV 处的峰归属于因接触空气而产生的磷的氧化物^[18]。结果表明, 制备的 Ni-P/NF 表面含有金属镍、磷化镍以及磷的氧化物。

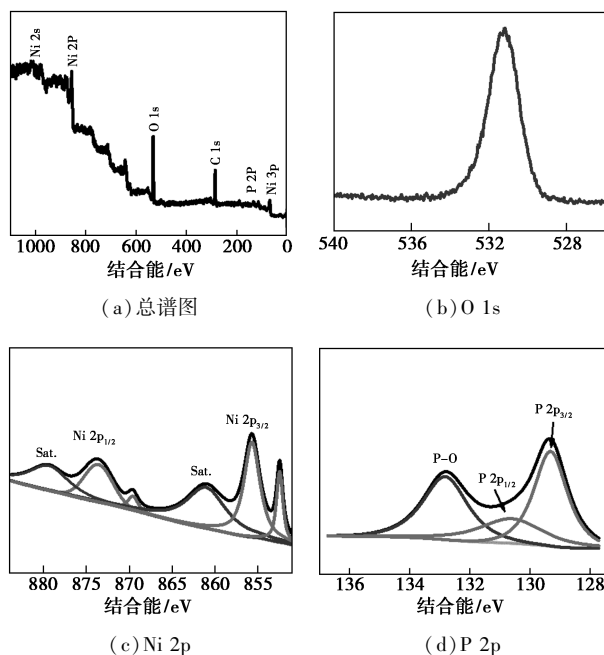
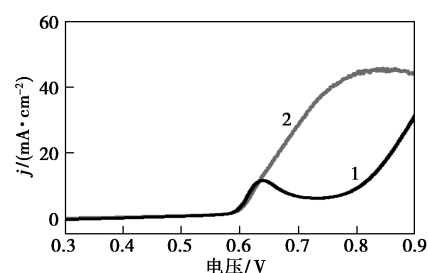


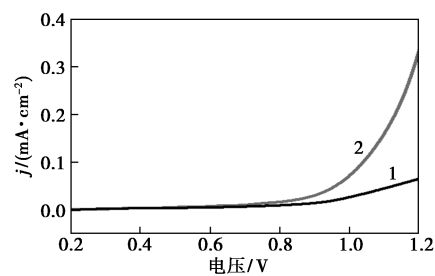
图 2 Ni-P/NF 表面各元素的 XPS 谱图

2.2 电催化性能分析

利用线性伏安扫描测试 (LSV) 评价 Ni-P/NF 在碱性条件下对 *p*-MOBA 的催化响应, 结果如图 3 (a) 所示。由图 3 (a) 中可以看出, Ni-P/NF 纳米材料对 *p*-MOBA 的氧化有明显的催化活性。未加入 *p*-MOBA 时, 在 0.69 V vs. SHE 电位下出现 1 个 Ni²⁺/Ni³⁺ 的氧化峰, OER 发生在 0.85 V vs. SHE 之后^[19]。加入 10 mmol/L 的 *p*-MOBA 后, 阳极氧化电流密度迅速增加, 在 20 mA/cm² 电流密度下的电位为 0.78 V vs. SHE, 对比 OER 在 20 mA/cm² 电流密度下的电位为 0.96 V vs. SHE, 所需电位减小了 180 mV。结果表明在阳极侧, *p*-MOBA 的氧化优于 OER。以玻碳电极 (GC) 为工作电极进行对照实验, 结果如图 3 (b) 所示。由图 3 (b) 中可以看出, 无论是否加入 *p*-MOBA, 在 0.2~0.8 V vs. SHE 电位窗口下均为非法拉第区, 不能催化 *p*-MOBA 氧化。结果表明 Ni-P/NF 能在 0.1 mol/L KOH 水溶液中促使 *p*-MOBA 发生电催化氧化脱氢。



(a) Ni-P/NF 电极



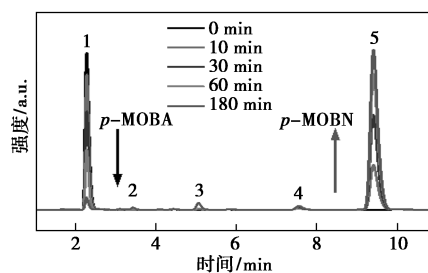
(b) GC 电极

1—无 *p*-MOBA; 2—加入 10 mmol/L *p*-MOBA

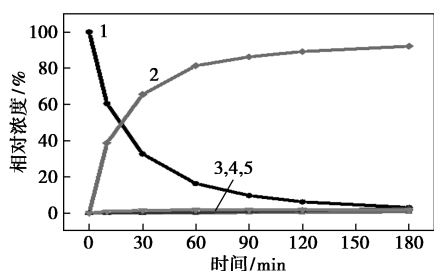
图 3 0.1 mol/L KOH 中加入 *p*-MOBA (10 mmol/L) 前后的 LSV 曲线

2.3 稳态电解分析

对甲氧基苯甲腈 (*p*-MOBN) 室温下为无色液体, 是重要的有机合成中间体, 广泛用于农用化学品、药品和精细化学品的合成。研究表明^[9-10], 苯胺可以通过电催化氧化法生成苯甲腈。用恒电位计时电流法探究 Ni-P/NF 对 *p*-MOBA 的催化活性, 并用高效液相色谱监测反应过程中电解池内的物质变化。Ni-P/NF 在 0.8 V vs. SHE 的恒电势下的电解结果如图 4 所示, 反应过程用高效液相色谱进行实时监测。由图 4 中可以看出, 180 min 内, *p*-MOBA 基本被完全转化为 *p*-MOBN, 同时, 产生少量副产物对甲氧基苯甲酸、对甲氧基苯甲酰胺和对甲氧基苯甲醛。用面积归一法计算反应物的转化率、产率。恒电势电解过程中电流-时间和电荷-时间的瞬态变化曲线如图 5 所示, 计算反应的法拉第效率。结果表明, *p*-MOBA 的转化率为 96%, 生成 *p*-MOBN 的产率为 93%, 法拉第效率为 98%。



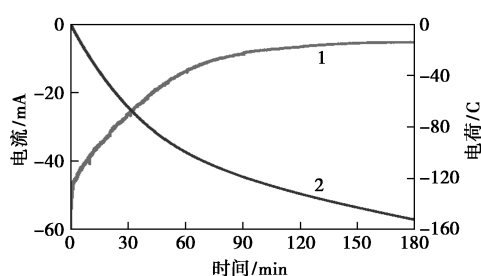
(a) HPLC



(b) 相对浓度-时间曲线

1—*p*-MOBA; 2—对甲氧基苯甲酸; 3—对甲氧基苯甲酰胺;
4—对甲氧基苯甲醛; 5—*p*-MOBN

图 4 Ni-P/NF 的恒电势电解结果



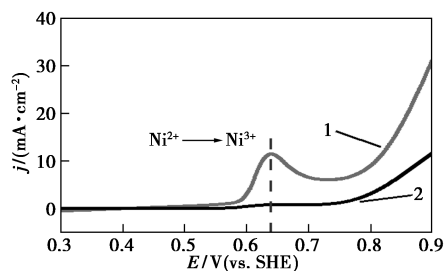
1—电流-时间曲线; 2—电荷-时间曲线

图 5 恒电势电解过程中电流和电荷的瞬态变化曲线

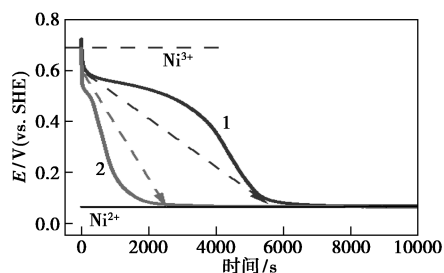
2.4 反应机理推断

Ni-P/NF 电催化 *p*-MOBA 脱氢氧化的反应机理如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, Ni-P/NF 在 0.64 V vs.SHE 处有明显的氧化峰, 这是 Ni²⁺/Ni³⁺ 的氧化峰, 电催化生成高价态的 Ni³⁺。根据之前的研究, Ni²⁺/Ni³⁺ 可作为碱性介质中的电催化活性中心^[9,20]。用电化学开路电压测试 (OCPT) 和原位拉曼光谱对其进行验证。开路电压是指电池无电流通过时正负极之间的电位差, 在实际的电池体系中, 电池两极建立的电位多为稳定电位, 所以, 开路电压实际上是两极的稳定电位之差。E_{ocp} 的变化反映了工作电极表面的变化, 而表面的变化又依赖于电极-溶液界面活性物质的变化^[21]。因此, E_{ocp} 与发生在 Ni-P/NF 表面的阳极反应有关。由图 6(b) 中可以看出, 电催化产生的活性物质 Ni³⁺ 的 E_{ocp} 为 0.64 V vs.SHE, Ni²⁺ 的 E_{ocp} 为 0.06 V vs.SHE。工作电极表面的 Ni 在 0.64 V vs.SHE 电压下被氧化为 Ni³⁺ [Ni(OH)₂+OH⁻→NiOOH+H₂O+e⁻], 然后自发猝灭转变为 Ni²⁺ [NiOOH+H₂O+e⁻→Ni(OH)₂+OH⁻], 寿命约为 5 000 s。向其中加入 *p*-MOBA 后, Ni³⁺ 的寿命迅速衰减至 1 200 s。Ni³⁺ 的加速猝灭过

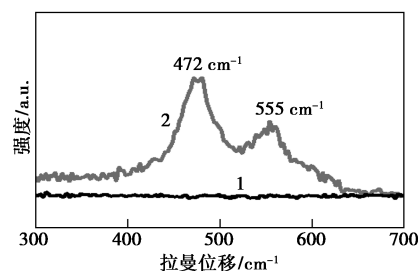
程, 说明电化学生成的 Ni³⁺ 是 *p*-MOBA 氧化过程中的活性中间体。由图 6(c) 中可以看出, Ni-P/NF 在 0.65 V vs.SHE 电压下, 在 472/cm 处出现了 Ni³⁺O 弯曲峰, 555/cm 处出现 Ni³⁺O 的伸缩峰, 捕捉到了 Ni³⁺OOH 的出现^[22]。由图 6(d) 中可以看出, 加入 *p*-MOBA 后, Ni³⁺ 特征峰逐渐减小, 1 200 s 后, Ni³⁺ 衰减为施加电压前的状态, 进一步证明 Ni³⁺OOH 是电催化 *p*-MOBA 脱氢氧化过程中的活性中间体。



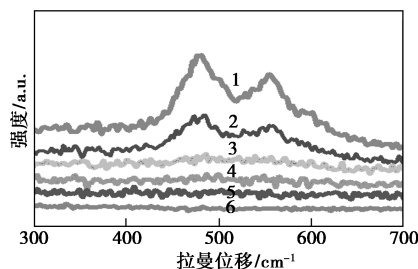
1—Ni-P/NF; 2—NF
(a) LSV 曲线



1—未加入 *p*-MOBA; 2—加入 *p*-MOBA
(b) OCPT 曲线



1—未加电压; 2—施加 0.65 V vs.SHE 电压
(c) 未加入 *p*-MOBA 的拉曼谱图



1—0 s; 2—300 s; 3—600 s; 4—800 s; 5—1 200 s; 6—1 500 s
(d) 加入 *p*-MOBA 后拉曼随时间的变化谱图

图 6 Ni-P/NF 催化反应机理

3 结论

通过电沉积的方法在泡沫镍上制备了均匀沉积的 Ni-P/NF 纳米颗粒催化剂,构建了一种新型电解水体系。Ni-P/NF 能够在碱性介质中催化 *p*-MOBA 脱氢氧化生成 *p*-MOBN, 替代电解水中的 OER。用电催化的方法在阳极生成了有高附加价值的有机产品,该脱氢氧化反应的转化率为 96%,*p*-MOBN 的产率为 93%,法拉第效率约为 98%。提高了电解水反应的能量转换效率和原子利用率,具有良好的发展前景。

参考文献

- [1] Shang X, Tang J H, Dong B, *et al.* Recent advances of nonprecious and bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(7): 3211-3228.
- [2] Li Z, Shao M, An H, *et al.* Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions[J]. *Chem Sci*, 2015, 6(11): 6624-6631.
- [3] Morales-Guio C G, Liardet L, Hu X. Oxidatively electrodeposited thin-film transition metal (oxy)hydroxides as oxygen evolution catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(28): 8946-8957.
- [4] You B, Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting[J]. *Acc Chem Res*, 2018, 51(7): 1571-1580.
- [5] Chen Y X, Lavacchi A, Miller H A, *et al.* Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis[J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 1-6.
- [6] Zhao X, Dai L, Qin Q, *et al.* Self-supported 3D PdCu alloy nanosheets as a bifunctional catalyst for electrochemical reforming of ethanol[J]. *Small*, 2017, 13(12): 1602970.
- [7] Tang C, Zhang R, Lu W, *et al.* Energy-saving electrolytic hydrogen generation; Ni₂P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(3): 842-846.
- [8] Zhang J Y, Wang H, Tian Y, *et al.* Anodic hydrazine oxidation assists energy-efficient hydrogen evolution over a bifunctional cobalt perselenide nanosheet electrode[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(26): 7649-7653.
- [9] Ding Y, Miao B Q, Li S N, *et al.* Benzylamine oxidation boosted electrochemical water-splitting: Hydrogen and benzonitrile co-production at ultra-thin Ni₂P nanomeshes grown on nickel foam[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 268: 118393.
- [10] Huang Y, Chong X, Liu C, *et al.* Boosting hydrogen production by anodic oxidation of primary amines over a NiSe nanorod electrode[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(40): 13163-13166.
- [11] Vitse F, Coopeer M, Botte G G. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1-2): 18-26.
- [12] Nam D H, Taitt B J, Choi K S. Copper-based catalytic anodes to produce 2,5-furandicarboxylic acid, a biomass-derived alternative to terephthalic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 1197-1206.
- [13] You B, Jiang N, Liu X, *et al.* Simultaneous H₂ generation and biomass upgrading in water by an efficient noble-metal-free bifunctional electrocatalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(34): 9913-9917.
- [14] Liu Q, Gu S, Li C M. Electrodeposition of nickel-phosphorus nanoparticles film as a Janus electrocatalyst for electro-splitting of water-ScienceDirect[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 342-346.
- [15] Panneerselvam A, Malik M A, Afzaal M, *et al.* The chemical vapor deposition of nickel phosphide or selenide thin films from a single precursor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(8): 2420-2421.
- [16] Zhang Y, Liu Y, Min M, *et al.* A Mn-doped Ni₂P nanosheet array: An efficient and durable hydrogen evolution reaction electrocatalyst in alkaline media[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(80): 11048-11051.
- [17] Yu Q, Zeng Z, Zhao W, *et al.* Patterned Ni-P alloy films prepared by "reducing-discharging" process and the hydrophobic property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1053-1060.
- [18] Xiang J Y, Tu J P, Wang X L, *et al.* Electrochemical performances of nanostructured Ni₃P-Ni films electrodeposited on nickel foam substrate[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 519-525.
- [19] Jiang N, Liu X, Dong J, *et al.* Electrocatalysis of furfural oxidation coupled with H₂ evolution via nickel-based electrocatalysts in water[J]. *ChemNanoMat*, 2017, 3(7): 491-495.
- [20] Zhou W, Wu X J, Cao X, *et al.* Ni₃S₂ nanorods/Ni foam composite electrode with low overpotential for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10): 2921-2924.
- [21] Conway B E, Liu T. Experimental evaluation of adsorption behaviour of intermediates in anodic oxygen evolution at oxidized nickel surfaces[J]. *Cheminform*, 1987, 18(29): 1063-1079.
- [22] Wales D J, Head-Gordon T. Evolution of the potential energy landscape with static pulling force for two model proteins[J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116(29): 8394-8411. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。