

[Ni(DOTA)] 的合成及其光催化产氢的应用

李立楷 李海欣 杜宇聪 曾佳晴 项钰玲 张燕*

东莞市城市学院城建与智造学院 广东东莞 523000

摘要: 利用太阳光催化分解水制氢,既能满足人类的能源需求、又不污染环境,是解决未来能源问题的一条重要途径。本文报道了一种基于镍配合物 ([Ni^{II}(DOTA)]) 与 CdS 纳米棒 (1D NWs) 协同作用的光催化水分解体系,并对其进行系统的光催化析氢实验,优化其工作条件,以期达到最佳的催化效果。实验结果表明,该体系在可见光 ($\lambda = 469 \text{ nm}$) 下,体系展现出优越的产氢性能 (10 h 的产氢量为 $252.037 \mu\text{mol}$),显著提高的光催化性能归因于 ([Ni^{II}(DOTA)]) 暴露出丰富的未配位活性位点和多孔形态的协同作用、增强可见光吸收、改善光致电荷分离。本工作为设计高效非贵金属光催化体系提供了新的维度工程策略与配位化学调控思路。

关键词: 镍配合物 ([Ni^{II}(DOTA)]); CdS; 光催化产氢

氢能作为一种理想的绿色能源,其燃烧仅生成水,不对环境构成负担;同时,氢能拥有较高的能量密度,且在运输和储存过程中损耗相对较低,具有显著的经济和环境双重优势 [1-4]。因此,氢能在全球范围内受到广泛关注和重视。然而,当前工业领域中获取氢气的主流方法为:化石燃料的蒸汽重整以及电解水等方法。此类型方式能耗较高,且伴随着一定程度的环境污染;尽管贵金属如铂金和黄金在催化氢气生成方面表现出色,但其本身贵金属的特性限制了它们在工业应用中的可行性 [5-8]。因此,设计合成一种新型催化剂,提高效率、成本低廉且具备优良的连续工作性能已成为实验制氢工业化进程中亟待解决的核心难题。这一突破不仅将推动氢能产业的快速发展,更将为全球能源结构的优化升级和环境保护贡献重要力量 [9]。

自然界中,由于酶的存在,例如植物叶片叶绿素中酶促进光合作用,海底火山附近自养微生物体中酶催化硫及甲烷等例子,使生态一直稳定处于动态平衡 [10,11]。人类在研究这些酶的作用机理的同时,也为人工设计非生命体的新型催化剂 (Cat) 提供了灵感 [12]。

因此,我们设计了三配位的金属 Ni 配合物 ([Ni^{II}(btep)]) 作催化剂,与 1D 纳米线 (NWs) 协同作用,在可见光 ($\lambda = 469 \text{ nm}$) 条件下,进行光催化水分解产氢研究。金属 Ni 配合物减少了配体空间位阻,暴露出更多未配位活性位点与 CdS 产生的光生电子结合,触发 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 的连续还原。硫空位作为电子陷阱延长载流子寿命,而 Ni 中心通过可逆的 Ni-H

键形成降低 H_2 生成的活化能,协同实现高效质子还原与空穴氧化分离。

1 实验过程

1.1 实验试剂

本实验所使用的试剂 1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸 (DOTA),氯化镍,抗坏血酸,硫脲,乙二胺,甲醇,乙酸乙酯等均从阿拉丁平台直接购买使用;实验所使用的水为三级去离子水,使用的蒸馏水为二次蒸馏水;实验涉及的气体纯度均大于等于 99.999%。

1.2 配合物合成

[A]: 称取 0.02379 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 mL 甲醇;

[B]: 称取 0.04042 g DOTA 溶于 1 mL H_2O ,再溶于 1 mL 乙酸乙酯;

将 [A]、[B] 两份溶液充分混合,使其中的混合物质进行充分配位化学反应。反应完成后,固液分离,得到淡紫色的配合物 [Ni(DOTA)]。

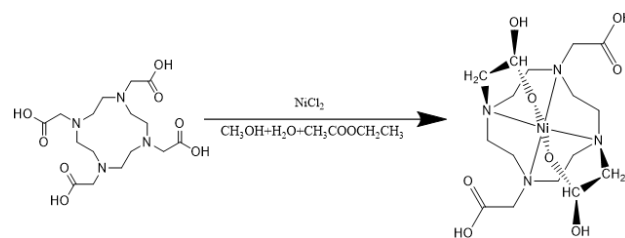


图 1 配合物 [Ni(DOTA)] 的合成过程

1.3 Cd 纳米棒合成

参照文献^[20]的方法合成 CdS 纳米棒: 分别称取 3.08 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) 和 2.41 g NH_2CSNH_2 (30 mmol, $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-} = 1/3$), 加入到 40 mL 的乙二胺中, 磁力搅拌 1 h 后转移至 65 mL 的反应釜中。将反应釜旋紧密封后放入烘箱中, 设定烘箱程序 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温, 180 $^\circ\text{C}$ 反应 24 h。反应结束后, 粗产物依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤和离心数次, 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥过夜后获得黄色粉末 CdS NRs, 产率为 83%。

1.4 光催化体系组建

本研究采用了三组分体系来进行光催化析氢气实验: 包括硫化镉纳米结构作为光敏剂 (P)、抗坏血酸 (H2A) 作为电子给体, 即牺牲剂 (D) 以及 $[\text{Ni}(\text{DOTA})]$ 作为催化剂 (Cat)。因为 $[\text{Ni}(\text{DOTA})]$ 是非水溶性的, 先把它溶于 DMF 中形成溶液, 然后加入催化体系中, 在光催化过程中 $[\text{Ni}(\text{DOTA})]$ 与溶液均相形式存在。将上述三种组分的溶液进入反应器, 在 269 nm 紫外光条件下进行光催化实验。

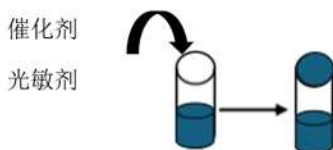


图 2 光催化体系组建

1.5 氢气检测

光照结束后抽取 0.5 mL 混合气注入气相色谱, 定性和定量分析产物 (H_2 , O_2 和 N_2)。带入标准曲线计算氢气产生量。气相色谱测试条件: 载气为氩气, 辅助气体为氮气, 热导检测器 TCD 温度为 250 $^\circ\text{C}$, 5A 分子筛色谱柱温度为 70 $^\circ\text{C}$, 载气的流速为 12 mL/min。

1.6 表观量子产率

光催化表观量子产率 (AQY) 是衡量光催化反应效率的核心参数, 为在特定波长光照下, 单位时间内参与反应的电子数与入射光子数的百分比。

$$\text{AQY}(\%) = \frac{2 \cdot n_{\text{H}_2} \cdot c \cdot N_A \cdot h}{100 \cdot (\lambda \cdot I \cdot A \cdot t_{\text{irr}})} \quad (1)$$

其中 n_{H_2} , 为光催化产氢物质的量 (mol/L), c 为光速 (3.0×10^8 m/s), N_A 为阿伏伽德罗常数 (6.02×10^{23}), h 为普朗克常数 (6.63×10^{-34}), λ 为照射光源波长 (469 nm), I 为光源强度 ($5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), A 为光照箱的光照面积 (19.63 cm^2), 为光照时间 (s)。

2 结果与讨论

2.1 表征

为了观察所合成的 CdS 的表面形貌, 我们对 CdS 进行扫描电镜 (SEM)。从图 3a 可以看出, CdS 纳米棒为实心的纳米棒, 表面出现微小的凹凸或颗粒状结构, 直径 20–80nm 范围, 形状规则有序。在常温条件下, CdS 进行了 X 射线粉末衍射实验 (3b)。CdS NRs 显示出较为强烈且尖锐的衍射峰, 这表明其内部的原子或分子排列有序, 呈现出较高的结晶程度。

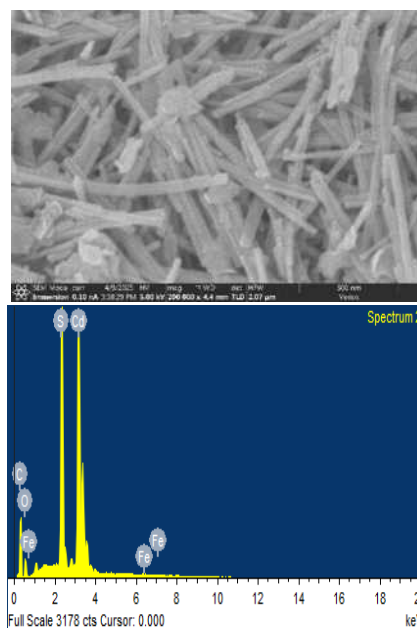


图 3 硫化镉纳米棒 CdS NRs 的 SEM (a) 及 EDS (b) 能谱图

对 $[\text{Ni}(\text{DOTA})]$ 使用 X 射线单晶衍射仪进行衍射测试。该配合物由中心金属 Ni 与 DOTA 环上的四个氮原子以及环上的对位羧基上的 O 原子连接, 形成的六齿配合物, 如图 4 所示。该配合物的键角及键长、晶体数据如表 1 所示。

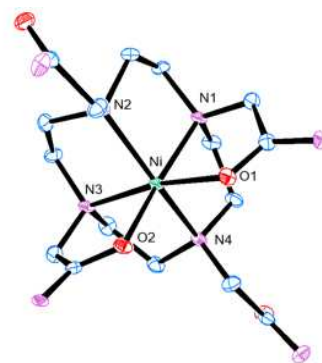


图 4 配合物 $[\text{Ni}(\text{DOTA})]$ 的球棍模型图

表 1 [Ni(DOTA)] 中心金属键角及键长

[Co(DOTA)] 中心金属键角		
O ₁ -Ni-N ₁ : 81.877	O ₂ -Ni-N ₁ : 168.671	N ₁ -Ni-N ₂ : 83.882
O ₁ -Ni-N ₂ : 94.145	O ₂ -Ni-N ₂ : 94.145	N ₁ -Ni-N ₃ : 158.528
O ₁ -Ni-N ₃ : 168.671	O ₂ -Ni-N ₃ : 81.877	N ₁ -Ni-N ₄ : 83.675
O ₁ -Ni-N ₄ : 101.329	O ₂ -Ni-N ₄ : 101.329	O ₁ -Ni-O ₂ : 87.680
N ₂ -Ni-N ₃ : 83.675	N ₂ -Ni-N ₄ : 108.852	N ₃ -Ni-N ₄ : 83.882

为验证所合成的 [Ni(DOTA)] 纯度符合试验要求, 将所自行合成的配合物 [Ni(DOTA)] 使用 X 射线衍射技术进行单晶衍射 (XRD) 测试实验, 并将配合物 [Ni(DOTA)] 研磨为粉末, 再次使用 X 射线衍射技术进行粉末衍射 (PXRD) 测试实验, 将二者的测试数据进行对比分析可发现, XRD 的测试谱图与 PXRD 的测试谱图二者衍射峰的位置基本相同, 且主要衍射峰位置完全相同, 如图 5 所示, 证明所合成的配合物 [Ni(DOTA)] 不含杂质的同时, 实测晶型与理论晶型完全相同, 且物化性质亦相同, 证明了实验所使用的配合物 [Ni(DOTA)] 与单晶结构下的配合物 [Ni(DOTA)] 为同一种物质。

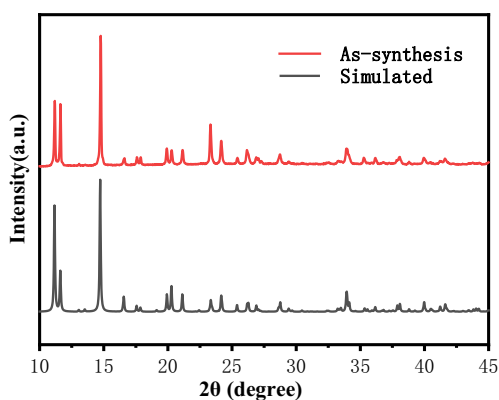


图 5 [Ni(DOTA)] 的模拟 XRD 与实测 XRD 对比

2.2 [Ni(DOTA)] 光催化体系最佳条件探索

光催化体系一般由光敏剂, 电子牺牲剂和助催化剂。采用 CdS 为光敏剂, 抗坏血酸 (H₂A) 为电子牺牲剂, [Ni(DOTA)] 为助催化剂。分别研究溶液 pH、CdS 浓度、H₂A 浓度和 [Ni(DOTA)] 浓度对异相光催化水还原析氢性能的影响, 从而探索出光催化体系水还原析氢的最佳条件。图 6a 为光催化体系中 H₂A 0.1 M, [Ni(DOTA)] 0.01 μM, CdS 纳米棒 0.1 mg · mL⁻¹ 条件下, pH 依次为 3.0, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 产氢的量。由图可知, 产氢最佳 pH 为 4.5, 三小时产氢 212.99 μmol。图 6b 为光催化体系中 H₂A 0.1 M, [Ni(DOTA)] 0.01 mM, pH 4.5 条件下, CdS 纳米棒 0.02 mg · mL⁻¹, 0.04 mg · mL⁻¹, 0.06 mg · mL⁻¹, 0.08 mg · mL⁻¹, 0.1 mg · mL⁻¹, 0.12

mg · mL⁻¹, 0.14 mg · mL⁻¹, 0.16 mg · mL⁻¹, 0.18 mg · mL⁻¹, 0.20 mg · mL⁻¹ 产氢的量。由图可知, 产氢最佳多孔 CdS 纳米球为 0.1 mg · mL⁻¹, 三小时产氢 46.87 μmol。图 6c 为光催化体系中 [Ni(DOTA)] 0.01 mM, pH 4.5, CdS 纳米棒 0.1 mg · mL⁻¹ 条件下, H₂A 的浓度依次为 0.02 M, 0.04 M, 0.06 M, 0.08 M, 0.1 M, 0.12 M, 0.14 M, 0.16 M, 0.18 M 产氢的量。由图可知, H₂A 的浓度 0.12 M 产氢最佳, 三小时产氢 40.53 μmol。图 6d 为光催化体系中 H₂A 0.1 M, pH 4.5, CdS 纳米棒 0.1 mg · mL⁻¹ 条件下, [Ni(DOTA)] 浓度依次为 1 μM, 10 μM, 100 μM, 500 μM, 1000 μM 产氢的量。由图可知, 产氢随着 [Ni(DOTA)] 浓度增加而增加, 但是浓度 10 倍增加, 产氢量增加没有很明显, 推测溶液中光敏剂产生的电子转移至配合物, 低浓度的配合物可以实现接受电子。因此, 通过上述条件探索, 光催化系统最佳条件为 H₂A 0.1 M, [Ni(DOTA)] 0.01 μM, 多孔 CdS 纳米球 0.1 mg · mL⁻¹, pH 4.5。

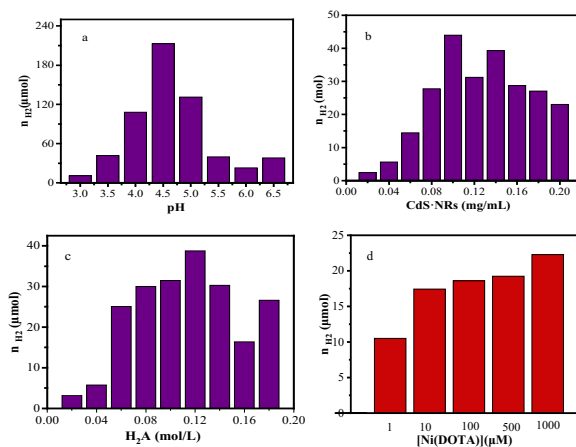


图 6 光催化体系最佳条件探索

图 7a 为 pH 4, H₂A 0.1 M, [Ni(DOTA)] 0.01 mM, CdS 纳米棒对应的 H₂ 的产生量。有图可知, 该体系产氢量为第 1 个小时为 29.45 mmol/g, 前 10 h 产氢速率较快, 第 10 h 的产氢量为 252.037 μmol。10 h 之后产氢逐渐趋于稳定。图 7b 是由气相色谱仪检测光催化 40 h 之后, 封闭光催化系统气体组分含量, 带入标准曲线得到 H₂ 为 1.71 mL。图 7c 为在 pH 4, 0.1 mg · mL⁻¹ CdS 纳米棒, 0.1 M H₂A 条件下, 0.01 mM [Ni(DOTA)] 配合物光照 10 h, 由公式 (1) 算得其光催化体系的表现量子产率, 表现量子产率平均为 5.45%。循环稳定性是评价光催化剂性能的标准之一。在对多孔 CdS 纳米棒循环产氢的实验中, H₂ 生成速率在 6 h 的 4 次循环的过程中基本保持不变 (图 7d), 表明其具备良好的稳定性。

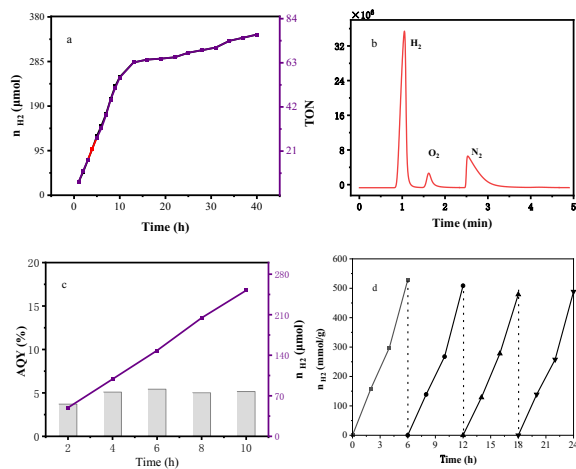


图 7 (a) [Ni(DOTA)] 在 10 h 的可见光照射下光催化产氢性能的对比图; (b) H₂ 气相色谱图; (c) CdS NSs 在产氢量和表观量子产率 (d) CdS NSs 产氢过程中稳定性分析

3 总结

本文通过研究设计合成 [Ni(DOTA)]。并采用 X 射线单晶衍射 (XRD) 等表征技术, 对这些配合物的结构进行详细解析, 并分别对三种配合物体系进行最佳光催化条件探索, 长时间光催化产氢测试。配合物 [Ni(DOTA)] 在其光催化体系下的产氢量 10h 达到 252.037 μmol, 平均表观量子产率为 5.45 %。这项研究为高效太阳能制氢体系的设计提供了配位化学与纳米结构协同强化的新策略。

参考文献:

[1] Wang Yilin. Controllable preparation and performance study of Ni-based photocatalyst[D]. Qingdao University of Science and Technology, 2023. DOI:10.27264/d.cnki.gqdhc.2023.000797.
 [2] 员晓刚. 氧化亚铜在光催化水分解中的性能及失活机理研究 [D]. 天津大学, 2017.
 [3] Yang Qiguang. Biomass energy and its development and utilisation[J]. Anhui Science and Technology, 2005, (12):18–20.
 [4] Wang X. Preparation of transition metal-based electrocatalyst and its performance of hydrogen production by electrolysis of water[D]. Tianjin University, 2018. DOI:10.27356/d.cnki.gtjdu.2018.002036.
 [5] 敖翔. Fe-N-C 基氧还原反应电催化剂的设计、优化及其性能研究 [D]. 华中科技大学, 2021. DOI:10.27157/d.cnki.ghzku.2021.000284.
 [6] Yang H. Synthesis and catalytic hydrogen precipitation

properties of nickel, cobalt, copper and palladium complexes[D]. South China University of Technology, 2022. DOI:10.27151/d.cnki.ghnlu.2022.004477.

[7] WANG Guangqi, BI Yiyang, WANG Jiabo, et al. Construction of non-precious metal ternary composite Ni(PO₃)₂-Ni₂P/CdS NPs heterojunctions and visible-light efficient catalytic hydrogen production[J]. Journal of Higher Education Chemistry, 2022, 43(06):237–247.

[8] ZHANG Yaqi. Preparation of bimetallic transition metal phosphides based on bimetallic transition metal phosphides and their hydrogen precipitation activity[D]. Hefei University of Technology, 2021.

[9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.

[10] Zhang, J., Liu, B., Li, Y., Zhou, Z., & Zhang, X. (2010). “Photocatalytic activity of ZnIn₂S₄ for water splitting under visible light irradiation.” Journal of Physical Chemistry C, 114(17), 7570–7575.

[11] ZHENG Hui-Qin, FAN Yao-Ting. Visible light-driven catalytic decomposition of aquatic hydrogen by [FeFe] hydrogenase mimics[J]. Journal of Xinyang Normal College (Natural Science Edition), 2023, 36(04):544–549.

[12] CAO Mangan, LIU Yang, ZHANG Shangxi, WANG Zhenxi, XU Sheng. Synthesis and photocatalytic hydrogen production properties of chitosan cobalt complexes[J]. Journal of Higher Education Chemistry, 2020, 41(04):735–741.

[13] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.” Nature, 238(5358), 37–38.

[14] Zhan Shuzhong, Yang Hao. Design of a novel photocatalytic hydrogen production system [J]. Laboratory Research and Exploration, 2021, 40 (07): 6–9.

[15] YU Chuan-Ming, ZENG Sheng-Wei, JIANG Jin-E, et al. Progress in visible photocatalysis of copper-based compounds[J]. Chemical Progress, 2020, 39(06):2411–2421.

[16] ZHANG Ji-Hong, ZHONG Di-Chang, RU Tong-Bu. Cobalt(II)-based molecular complexes for

photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. Journal of Physical Chemistry,2021,37(05):111-125. ^[17] Zhang, H., Wang, Q., Zhang, W., Liu, Y., & Zhang, X. (2018). “Nickel sulfide nanoparticles loaded on cadmium sulfide as an efficient photocatalyst for hydrogen production under simulated solar light irradiation.”

Applied Catalysis B: Environmental, 225, 607-615.

作者简介: 李立楷 (2002—), 男, 汉族, 本科学历, 研究方向为光催化产氢。

通讯作者: 张燕 (1985—), 女, 汉族, 博士研究生, 研究方向为光催化产氢。