

分类号：
学号：20232007077

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



硅掺杂改性金属氢氧化物电催化氧化性能 及机理研究

学位申请人	蒲靓文
指导教师	王刚教授 于锋教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	电催化能源储存与转化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2026年6月

分类号:
学号: 20232007077

密级:
单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



硅掺杂改性金属氢氧化物电催化氧化性能 及机理研究

学位申请人	蒲靓文
指导教师	王刚教授 于锋教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	电催化能源储存与转化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2026年6月

**Study on the Electrocatalytic Oxidation Performance and Mechanism
of Silicon-Doped Modified Metal Hydroxides**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Natural Science

By

Jingwen Pu

(Chemistry)

Dissertation Supervisor: Prof. Gang Wang, Prof. Feng Yu

June, 2026

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名： 蒲靓霞

时间：2026年5月27日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名： 蒲靓霞

时间：2026年5月27日

导师签名： 王刚

时间：2026年5月27日

摘要

电解水制氢技术作为一种高效、可持续的氢气生产途径，在缓解能源危机和环境污染方面展现出了广阔前景。然而，阳极析氧反应（OER）动力学缓慢、能耗高，限制了其工业规模应用，亟需开发稳定高效的催化剂。利用有机小分子（例如甲醇、尿素等）氧化反应来替代 OER，不仅能降低能耗，还可以实现高附加值化学品的生产。目前，电催化氧化催化剂多为贵金属材料，但其存在成本高、资源稀缺等问题。过渡金属氢氧化物因其独特的层状结构、组成丰富和低成本等优势，在电催化领域受到广泛关注，然而其导电性差、活性位点数量有限及稳定性不足等问题仍制约其实际应用。

基于此，本文采用 SiCl_4 对系列过渡金属氢氧化物进行掺杂，成功构筑了丰富的 M-O-Si 键，系统研究了 Si 掺杂对电子结构、配位环境及界面微环境的调控机制，显著提升了材料的电催化氧化性能。具体研究内容如下：

(1) 针对 OER 过程中催化剂稳定性不足的关键问题，采用一步电沉积结合浸渍法制备 Si-CoFe-LDH/ Ni_3S_2 /NF 电极。实验和密度泛函理论（DFT）计算表明 Si 的引入不仅诱导 OER 路径的双机制协同，还优化了催化剂的电荷分布，使 d 带中心更靠近费米能级，增强了对中间体的吸附能，进而有效降低催化剂的反应能垒。电化学测试表明 Si-CoFe-LDH/ Ni_3S_2 /NF 电极在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下过电位低至 235 mV，并具有 200 h 的电化学稳定性。

(2) 为降低阳极能耗，探索了甲醇氧化反应（MOR）替代 OER 的可行性。在室温下，通过 SiCl_4 快速改性 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /NF 自支撑电极，系统研究了其 MOR 性能与催化机制。结构表征与 DFT 计算 Si 掺杂有效调控了 Co 的电子结构，同时诱导晶格畸变，产生更多氧空位，优化反应中间体的吸附能。此外 Si 掺杂构建微疏水、局部高 OH^- 浓度的界面微环境，降低了 MOR 的热力学势垒。电化学测试表明 Si- $\text{Co}(\text{OH})_2$ /NF 电极在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下的电位为 1.41 V vs. RHE，并稳定运行超 90 h。

(3) 面向实际电解应用对高电流密度下催化剂性能的需求，进一步探究了 Si 掺杂策略在大电流 MOR 中的适用性。通过水热法结合室温浸渍法制备了 Si-CuCo-LDH/NF，系统表征了其结构与组成。实验结果表明 Si 掺杂调控 Co 和 Cu 的电子结构，还构建了微疏水、富 OH^- 的界面微环境。DFT 计算证实 Si 掺杂实现了 Co、Cu 位点对反应中间体的吸附-脱附平衡，使 MOR 的热力学势垒降低到 1.36 eV。电化学测试表明 Si-CuCo-LDH/NF 电极在 500 mA cm^{-2} 的高电流密度下电压仅为 1.47 V vs. RHE，法拉第效率保持在 90% 以上，并展现出超 180 h 的优异稳定性。

关键词：析氧反应；甲醇氧化反应；过渡金属氢氧化物；硅掺杂

Abstract

As an efficient and sustainable approach for hydrogen production, water electrolysis technology has shown great potential in addressing the energy crisis and environmental pollution. However, the sluggish kinetics and high energy consumption of the anodic oxygen evolution reaction (OER) limit its industrial-scale application, necessitating the development of stable and efficient catalysts. Utilizing the oxidation reactions of organic small molecules (such as methanol, urea, etc.) to replace OER not only reduces energy consumption but also enables the production of high-value-added chemicals. Currently, electrocatalysts for oxidation reactions are predominantly based on noble metals, which suffer from high cost and resource scarcity. Transition metal hydroxides, owing to their unique layered structures, compositional diversity, and low cost, have garnered extensive attention in the field of electrocatalysis. Nevertheless, their practical application is still constrained by issues such as poor electrical conductivity, limited active sites, and insufficient stability.

To address these challenges, this study introduces SiCl_4 as a dopant into a series of transition metal hydroxides to successfully construct abundant M-O-Si bonds. The regulatory mechanism of Si doping on the electronic structure, coordination environment, and interfacial microenvironment is systematically investigated, leading to significantly enhanced electrocatalytic oxidation performance. The specific research contents are as follows:

(1) To address the critical issue of insufficient catalyst stability during the OER, a Si-CoFe-LDH/ Ni_3S_2 /NF electrode was fabricated using a one-step electrodeposition method combined with an impregnation process. Experimental results and density functional theory (DFT) calculations indicate that the introduction of Si not only induces a dual-mechanism synergy in the OER pathway but also optimizes the charge distribution of the catalyst, shifting the d-band center closer to the Fermi level. This enhances the adsorption energy for intermediates, thereby effectively reducing the reaction energy barrier. Electrochemical tests show that the Si-CoFe-LDH/ Ni_3S_2 /NF electrode exhibits a low overpotential of 235 mV at a current density of 100 mA cm^{-2} and maintains electrochemical stability for 200 h.

(2) To reduce anodic energy consumption, the feasibility of replacing the OER with the methanol oxidation reaction (MOR) was explored. A self-supporting $\text{Co}(\text{OH})_2$ /NF electrode was rapidly modified with SiCl_4 at room temperature, and its MOR performance and catalytic mechanism were systematically investigated. Structural characterization and DFT calculations reveal that Si doping effectively modulates the electronic structure of Co, induces lattice distortion, generates additional oxygen vacancies, and optimizes the adsorption energy of reaction intermediates. Additionally, Si doping creates an interfacial microenvironment characterized by micro-hydrophobicity and a locally high OH^- concentration, which lowers the thermodynamic barrier for the MOR. Electrochemical tests demonstrate that the Si- $\text{Co}(\text{OH})_2$ /NF

electrode achieves a potential of 1.41 V vs. RHE at a current density of 100 mA cm⁻² and operates stably for over 90 h.

(3) To meet the demand for catalyst performance under high current densities in practical electrolysis applications, the applicability of the Si doping strategy for the MOR under high current conditions was further investigated. A Si-CuCo-LDH/NF electrode was prepared via a hydrothermal method combined with a room-temperature impregnation process, and its structure and composition were systematically characterized. Experimental results indicate that Si doping modulates the electronic structures of Co and Cu and establishes a micro-hydrophobic, OH⁻-rich interfacial microenvironment. DFT calculations confirm that Si doping achieves a balance between the adsorption and desorption of reaction intermediates at the Co and Cu sites, reducing the thermodynamic barrier for the MOR to 1.36 eV. Electrochemical tests show that the Si-CuCo-LDH/NF electrode achieves a voltage of only 1.47 V vs. RHE at a high current density of 500 mA cm⁻², maintains a Faraday efficiency above 90%, and exhibits exceptional stability for over 180 h.

Key words: Oxygen Evolution Reaction; Methanol Oxidation Reaction; Transition Metal Hydroxides; Silicon doping.

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第1章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 电催化氧化反应概述.....	3
1.2.1 电催化析氧反应.....	3
1.2.2 电催化醇类氧化反应.....	5
1.2.3 电催化胺类氧化反应.....	7
1.3 过渡金属氢氧化物电催化剂研究进展.....	9
1.3.1 简介.....	9
1.3.2 过渡金属氢氧化物制备方法.....	10
1.3.3 过渡金属氢氧化物催化剂在电催化氧化方面的应用.....	11
1.3.4 过渡金属氢氧化物催化活性提升策略.....	13
1.4 硅掺杂在电催化氧化研究领域研究现状.....	18
1.4.1 硅掺杂的独特优势.....	18
1.4.2 硅掺杂金属氢氧化物在电催化氧化领域研究的不足.....	18
1.5 选题意义与研究内容.....	19
第2章 实验部分.....	21
2.1 实验试剂及仪器.....	21
2.1.1 实验试剂.....	21
2.1.2 实验所涉及到的仪器.....	21
2.2 结构表征.....	22
2.2.1 X-射线晶体衍射 (XRD).....	22
2.2.2 X 射线光电子能谱 (XPS).....	22
2.2.3 拉曼光谱 (Raman).....	22
2.2.4 扫描电子显微镜 (SEM).....	22
2.2.5 透射电子显微镜 (TEM).....	22
2.2.6 红外光谱 (FT-IR).....	22
2.2.7 电子顺磁共振 (EPR).....	22
2.3 原位测试及相关材料处理.....	23
2.3.1 原位拉曼光谱测试.....	23

2.3.2	原位 ATR-FTIR 测试	23
2.3.3	泡沫镍 (NF) 预处理	23
第 3 章	Si 掺杂 CoFe-LDH/Ni ₃ S ₂ /NF 的析氧性能及机理研究	24
3.1	引言	24
3.2	实验部分	25
3.2.1	材料制备	25
3.2.2	电化学测试	26
3.2.3	理论计算	26
3.3	结果与讨论	27
3.3.1	Si-CoFe-LDH/Ni ₃ S ₂ /NF 形貌结构分析	27
3.3.2	Si-CoFe-LDH/Ni ₃ S ₂ /NF 电催化 OER 性能	30
3.3.3	Si-CoFe-LDH/Ni ₃ S ₂ /NF 的 OER 机制探究	33
3.3.4	Si-CoFe-LDH/Ni ₃ S ₂ /NF 理论计算研究	35
3.3.5	Si-CoFe-LDH/Ni ₃ S ₂ /NF 的 OER/HER 耦合测试	37
3.4	本章小结	38
第 4 章	Si 掺杂 Co(OH) ₂ /NF 催化剂的甲醇氧化性能及机理研究	39
4.1	引言	39
4.2	实验部分	40
4.2.1	材料制备	40
4.2.2	电化学性能测试	40
4.2.3	产物的定量计算	41
4.2.4	理论计算	41
4.3	结果与讨论	42
4.3.1	Si-Co(OH) ₂ /NF 形貌结构分析	42
4.3.2	Si-Co(OH) ₂ /NF 电催化 MOR 性能及产物分析	46
4.3.3	Si-Co(OH) ₂ /NF 的 MOR 机制探究	48
4.3.4	Si-Co(OH) ₂ /NF 理论计算研究	52
4.3.5	Si-Co(OH) ₂ /NF 的 MOR 与 HER 耦合测试	55
4.4	本章小结	56
第 5 章	Si 掺杂 CuCo-LDH 在工业级电流密度下实现稳定的甲醇氧化反应	57
5.1	引言	57
5.2	实验部分	58
5.2.1	材料制备	58
5.2.2	电化学性能测试	59

5.2.3 产物的定量计算.....	59
5.2.4 理论计算	59
5.3 结果与讨论	59
5.3.1 Si-CuCo-LDH/NF 形貌结构分析	59
5.3.2 Si-CuCo-LDH/NF 电催化 MOR 性能及产物分析	63
5.3.3 Si-CuCo-LDH/NF 的 MOR 机制探究	65
5.3.4 Si-CuCo-LDH/NF 理论计算研究	69
5.3.5 Si-CuCo-LDH 的 MOR 与 HER 耦合测试.....	72
5.4 本章小结	73
第 6 章 总结与展望	75
6.1 总结.....	75
6.2 展望.....	76
参考文献	77
致谢	90
作者简介	92

第 1 章 绪论

1.1 引言

能源是人类生产生活的物质基础，是驱动科技技术进步的驱动力。在全球能源中，化石能源约占 80%，其次是核能和可再生能源，分别占据 6.3%、13.6%^[1]。长期以来，化石燃料（煤、石油、天然气）一直占据能源核心地位^[2]。但是随着人口数量的增加和经济的快速发展，人类对于化石能源的需求量与日俱增^[3]，进而不可避免的加剧了化石能源的消耗。化石能源是不可再生能源，过度使用导致其面临枯竭危机和环境污染等问题。其燃烧过程中会产生大量的 CO₂ 温室气体，大量排放的 CO₂ 会导致全球变暖、极端天气、生态系统破坏等问题，同时人类活动过程中也会产生 CO₂。2016 年，CO₂ 的计算排放量约为 31.5 Gt/年，而预计到 2040 年，排放量将约为 36 至 45 Gt/年^[4]。在此背景下，中国提出了“2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和”的“双碳目标”，旨在积极的应对全球气候变化、推动绿色能源转化、实现经济高质量发展。为了实现“双碳”目标，缓解化石能源枯竭的问题，太阳能、风能、水能、生物质能等一些列可再生能源受到广泛关注。但是这些能源的使用会受到各种环境因素的影响，还存在能源转化利用低、不易运输等问题，所以要在生产生活中广泛的应用可再生能源依旧存在困难。故而，开发利用率高、绿色无污染、可持续发展的清洁能源，优化能源构型迫在眉睫。

在一系列清洁能源中，氢能由于具有发热值高（140 MJ·kg⁻¹）、可再生、无其他有害排放、应用性广等优点，被世界公认为具有较大发展潜力。如图 1-1 所示，氢能在未来能源发展中扮演重要角色，发挥重要作用^[5]。在实现“双碳”目标的路程中，氢能越来越被认为在国家能源战略中占据核心地位。目前获取氢能的主要方式有：生物质制氢、工业副产物制氢、化石燃料制氢、电解水制氢等方式^[6]。现在市场上氢能的主要来源依旧依赖化石能源的供给，即通过煤气化和 CH₄ 蒸汽重整。通过这种方式制备的氢气称为灰氢，该过程会产生大量污染环境的物质，这进一步加剧了化石燃料消耗和 CO₂ 的排放。而电解水制氢技术（H₂O(l) → H₂(g) + 1/2O₂(g): ΔG = +237,200 J·mol⁻¹, ΔE = 1.23 V vs. RHE），所获得的氢能被称为绿氢。该技术具有以下优势：（1）原料丰富，理论上可以实现可持续的氢能循环；（2）所制的绿氢纯度高；（3）零碳排放，绿色环保；（4）制氢设备具有灵活性、模块化；（5）施加的电可以通过太阳能、风能、水能等可再生能源进行转化得到。目前电解水技术主要为以下四类：（1）碱性电解水（ALK）；（2）质子交换膜电解水（PEM）；（3）阴离子交换膜电解水（AEM）；（4）固体氧化物型电解水（SOEC）^[7]。其中，ALK 技术凭借最高的成熟度和最广泛的实际应用场景，成

为电解水制氢的核心技术之一。该反应有两个半反应组成，分别为阴极的析氢反应（Hydrogen evolution reaction, HER）与阳极的析氧反应（Oxygen evolution reaction, OER： $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ （碱性）， $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ （酸性）），图 1-2 为电催化水分解反应过程及装置示意图^[8]。HER 属于两电子转移反应，反应动力学过程相对容易；而 OER 涉及四电子转移，动力学较为缓慢，在一定程度上限制了 HER 反应的发生，直接致使电解水制氢的整体过电位偏高，进而成为制约该技术商业化规模化推广的关键瓶颈问题。

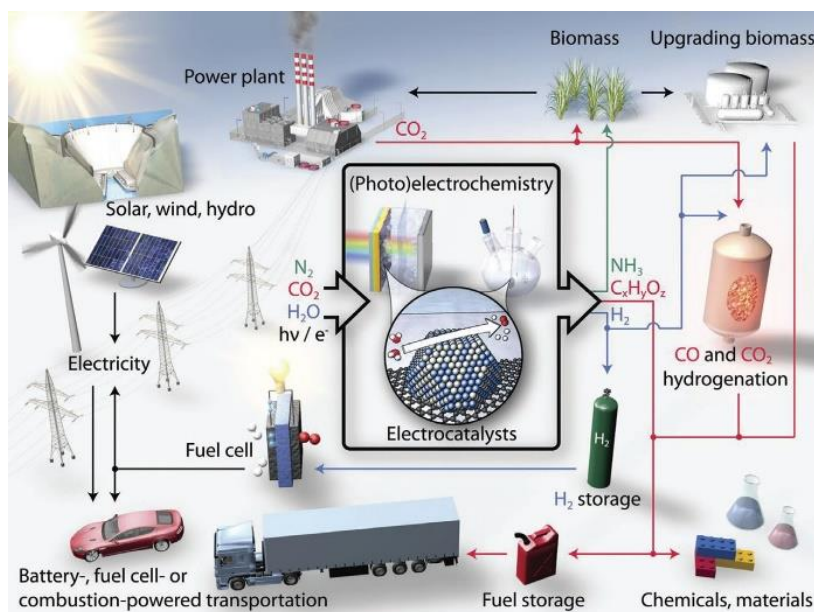


图 1-1 可再生能源未来发展示意图^[5]

Figure 1-1: Schematic Diagram of the Future Development of Renewable Energy^[5]

为了解决瓶颈问题，研究者也提出了大量的解决策略。首先是研究各类 OER 催化剂，以此来提高 OER 的效率。目前 OER 催化材料取得了显著发展，尤其是铱（Ir）、钌（Ru）及其氧化物都显著降低了 OER 的过电位，提升了 OER 反应速率^[9,10]。但是贵金属存在储量稀少问题，同时电解水制氢技术的整体性能依旧受到高的过电位和较高能量消耗的制约。同时，阳极产生的 O_2 的经济价值较低，电解水制氢技术的整体性能仍然受到较高过电位和较高能量消耗的制约。此外，阳极产物氧气的商业价值较低，无法有效补偿电解水整体能效和生产成本。所以，通过研究者的积极探索，除了设计制备高效 OER 催化剂，另外一种方法通过电解小分子有机物来替代 OER 反应，例如甲醇、尿素、葡萄糖、5-羟甲基糠醛、多碳醇以及其他常见小分子等^[11,12]，使得阴极在高效产氢的同时，阳极也能够产生高附加值的化学品。综上所述，为了发展电解水制氢技术，不论是设计制备 OER 催化剂还是使用有机小分子电氧化来替代 OER 反应，都需要开发

高效的电催化氧化催化剂。近年来，低成本的过渡金属基催化剂的研究引起了人们的极大关注，例如尖晶石^[13]、钙钛矿^[14]、氧化物^[15]、氢氧化物^[16]等，在电催化氧化领域具有令人满意内在活性和稳定性。然而研究虽多，但是性能还差强人意，进而需要对已有催化剂进行优化，目前优化策略已成为该领域迫在眉睫的核心研究课题。

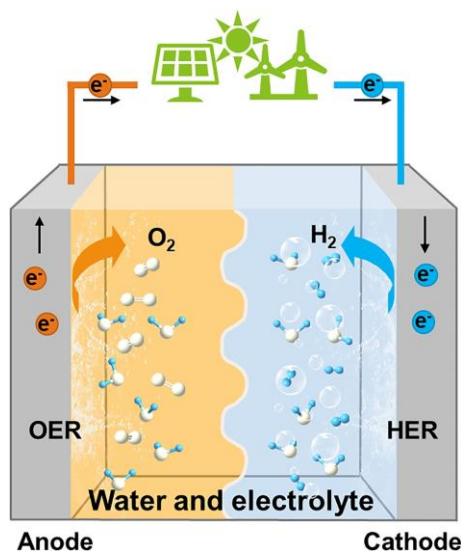


图 1-2 电催化水分解示意图^[8]

Figure 1-2 Schematic diagram of electrochemical water splitting^[8]

1.2 电催化氧化反应概述

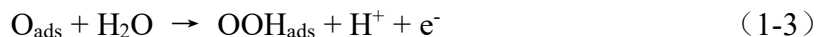
电催化氧化反应在可持续能源转换、保护环境、化学合成等各个领域起着关键作用^[17]，相较于传统热催化氧化或化学氧化方法，具有多维度优势，主要优势为以下这些方面：（1）反应条件的温和性与安全性，能够在常温常压发生该反应；（2）反应过程的高度可控性与可调谐性，能够通过精确调节施加的电位、电流密度、电解质组成及 pH 值，实现动态调控反应路径、中间体稳定性及最终产物分布；（3）能源效率的潜在提升，电催化氧化反应能够在多种体系的进行协同耦合，例如水、甲醇、尿素、葡萄糖、5-羟甲基糠醛等，可以实现了同时生产高价值化学品和清洁氢气，实现了双重收益。

1.2.1 电催化析氧反应

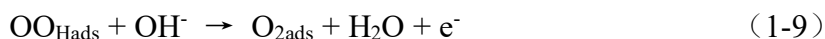
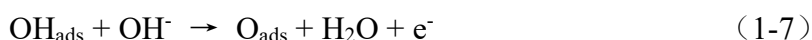
OER 反应是电催化水分解、金属-空气电池及可再生燃料合成等关键能源转换技术中的阳极半反应，其在电化学能源转换系统中占据核心地位。但是 OER 的目前核心挑战在于其四电子-四质子转移机制导致动力学缓慢、过电位高，会限制整体的电解水分解

反应。下面为电解水在酸性、碱性中的 OER 基元反应步骤如下：

在酸性电解液中：



在碱性电解液中：



其中*表示催化剂表面的活性位点，“ads”表示中间产物（ OH_{ads} ， O_{ads} ， OOH_{ads} ， $\text{O}_{2\text{ads}}$ ）的吸附状态。在酸性环境中，活性中心 M 首先与 H_2O 发生电子转移反应，生成吸附的羟基中间体 MOH；随后，MOH 进一步去除质子和电子，转化为吸附的氧原子 MO；此后， O_2 的产生有两种可能的途径：一种是直接将两种 MO 结合形成 O_2 。第二种是 $\text{M}=\text{O}$ 与水分子反应形成过氧化物羟基中间体 M-OOH，然后分解产生 O_2 。而在碱性环境中，活性中心 M 首先吸附 OH^- 形成 MOH 中间体。随后，MOH 中的 O-H 键断裂，产生吸附的氧 MO 并释放出一个 H_2O 分子。随后，MO 与 OH^- 结合生成 MOOH 中间体。最后，MOOH 与 OH^- 反应生成 O_2 并将其从催化剂表面解析。可以看到在酸性和碱性介质中的 OER 机制表现出显著差异，主要表现在反应物的性质、质子参与的形式和中间转化的顺序上。在酸性介质中，该机制主要涉及水分子的直接分解，其中 H^+ 自由参与质子耦合电子转移过程。相比之下，在碱性条件下，质子则是通过 OH^- 的转化间接参与反应，并且水的形成是由脱羟基步骤引起的。

目前，两种溶液中普遍接受的 OER 机制分别是吸附质演化机制（AEM）和晶格氧介导机制（LOM）。图 1-3 清楚地说明了这些途径^[5]。对于 AEM 途径（图 1-3a）， OH^- 经过吸附/去质子化/偶联/解吸步骤释放 O_2 ，同时生成 OH^* 、 O^* 和 OOH^* 中间体。这四个步骤在热力学上都是不利的，导致高过电位来驱动 OER。根据理论计算和实验结果， OH^* 、 O^* 和 OOH^* 中间体的结合能呈线性相关关系，其关系式为 $\Delta G_{\text{OOH}^*} = \Delta G_{\text{OH}^*} + 3.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ 。去质子化/耦合步骤的总能垒（2.46 eV），确定 OER 的过电位极限为 $(3.2-2.46)/2 = 0.37 \text{ V}$ 。然而，大量报道的 OER 电催化剂的过电位低于 AEM 途径的极限值。另外一种情况便是提出了在 OER 电催化剂中触发活化晶格氧的 LOM 途径，并进一步分为氧空位、单金属和双金属位点机制(OVSM、SMSM 和 DMSM)。对于 OVSM 途径（图 1-