

Doi:10.19964/j.issn.1006-4990.2020-0389  
开放科学(资源服务)标志代码(OSID)

# 络合物法制备镍-氮共掺杂炭基二氧化碳电催化剂

常若鹏, 胡旭, 贺雷, 郝广平

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁省低碳资源高值化利用重点实验室, 辽宁大连 116024)

**摘要:**过渡金属-氮共掺杂炭基催化剂广泛应用于电催化二氧化碳还原反应(CO<sub>2</sub>RR)。为解决催化剂存在的催化活性及选择性问题,以乙二胺与硝酸镍发生配位反应形成的三乙二胺合镍小分子络合物作为氮源和镍源,分别以亲水氧化石墨烯及疏水炭黑为载体,得到两类镍-氮共掺杂多孔炭基催化剂。通过 X 射线衍射及透射电镜等手段分析了镍物种在不同处理阶段的存在形式。CO<sub>2</sub>RR 性能测试表明,同一炭载体具有不同金属负载量的催化剂经过酸洗处理除去镍纳米颗粒后,一氧化碳分电流密度得到明显提升,表明原子级分散的镍物种是 CO<sub>2</sub>RR 的活性位点。在-0.8 V(vs.RHE),不同催化剂的一氧化碳法拉第效率均达到 90%。与亲水炭材料作为载体相比,疏水炭材料为载体制备的催化剂一氧化碳分电流密度更高,这表明疏水炭载体有利于过渡金属络合物在载体骨架中的负载与分散,进而抑制后续处理过程中活性物质的损失,从而获得高活性的镍-氮共掺杂炭基电催化剂。

**关键词:**二氧化碳电催化;炭基电催化剂;镍-氮共掺杂炭;络合物;疏水性

中图分类号:O643.36 文献标识码:A 文章编号:1006-4990(2021)09-0097-07

## Preparation of nickel-nitrogen co-doped carbon-based carbon dioxide electrocatalyst through complex-assisted method

Chang Ruopeng, Hu Xu, He Lei, Hao Guangping

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Key Laboratory for Catalytic Conversion Carbon Resources, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Transition metal-nitrogen co-doped carbon-based catalysts have attracted widely attention in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR). To solve the problems of catalytic activity and selectivity of catalysts, two kinds of Ni-N co-doped porous carbon-based catalysts were prepared by using triethylenediamine, a small molecule complex, formed by the coordination reaction between ethylenediamine and nickel nitrate and hydrophilic GO and hydrophobic carbon black were selected as the support, respectively. The existing forms of nickel species in different processing stages were discussed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The CO<sub>2</sub>RR performance showed that the CO current density had been enhanced when the catalyst with different metal loadings on the same carbon support was pickled to remove nickel nanoparticles, which indicated that the nickel species in high dispersion were beneficial to the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. At the potential of -0.8 V(vs.RHE), the catalysts with different carbon supports reached a CO Faradic efficiency of 90%. Compared with hydrophilic carbon materials as supports, hydrophobic carbon materials as supports had higher carbon monoxide partial current density, which indicated that hydrophobic carbon supports were conducive to the loading and dispersion of transition metal complexes in the framework of the support, and then inhibited the loss of active substances in the subsequent treatment process, so as to obtain high activity Ni-N co-doped carbon based electrocatalysts.

**Key words:** CO<sub>2</sub> electroreduction; carbon-based electrocatalysts; Ni-N co-doped carbon materials; complex; hydrophobicity

近年来,大气中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度的增加使得地球温室效应不断加剧,随之引发的冰川融化、海平面上升等问题正严重威胁着人类未来的生存空间。

因此,如何有效降低大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度已成为人类社会可持续发展过程中必须要面对的问题<sup>[1-2]</sup>。二氧化碳电催化还原反应(CO<sub>2</sub>RR)可以在温和条件下将 CO<sub>2</sub> 转化为一氧化碳、甲酸等化学品,同时实现了碳

基金项目:国家自然科学基金项目(21975037);辽宁省“兴辽英才计划”项目资助(XLYC1807205);中央高校基本科研业务费资助[DUT18RC(3)075]。

收稿日期:2020-07-07

作者简介:常若鹏(1995—),男,硕士,研究方向为二氧化碳电催化催化剂的制备;E-mail:changruopeng@163.com。

通讯作者:郝广平(1984—),男,博士,教授,研究方向为多孔材料及吸附催化应用;E-mail:guangpinghao@dlut.edu.cn。

资源的循环与清洁能源的储存,该课题引起了人们的关注<sup>[3-4]</sup>。而设计出高选择性、高活性的电催化剂是推动 CO<sub>2</sub>RR 实现规模化应用的关键。

利用炭材料自身来源广泛、导电性好、结构稳定等优势,研究者们通过形貌调控以及杂原子掺杂等方式对炭材料进行功能化处理,制备了一系列掺杂型炭基电催化剂。其中,过渡金属-氮共掺杂的炭基催化剂因良好的催化能力及低廉的价格得到了大量报道。按照制备方法的不同可以分为:1)混合物直接炭化法<sup>[5-7]</sup>;2)金属掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作前驱体炭化法<sup>[8-9]</sup>;3)高温热解金属-有机框架材料(MOFs)法<sup>[10-12]</sup>;4)氮掺杂炭载体负载金属原子法<sup>[13-15]</sup>;5)炭载体锚定金属络合物法<sup>[16-17]</sup>。其中,炭载体锚定金属络合物法是利用过渡金属与含氮配体形成的络合物与炭载体进行复合,该方法可以在温和条件下将金属络合物锚定在炭载体框架中,一步获得过渡金属-氮共掺杂的炭基催化剂。目前,吡啶、酞菁及邻二氮菲等含氮大分子基团通常会被选择作为配体与过渡金属盐溶液进行配位反应形成稳定的配位溶液与炭载体进行直接负载,获得了较好的催化效果。然而,吡啶、酞菁及邻二氮菲等物质价格昂贵,高负载下的金属络合物容易形成团聚,导致催化剂性能降低。因此,笔者对传统的炭载体锚定金属络合物法进行改进,将廉价的乙二胺与硝酸镍形成的小分子络合物溶液作为镍源及氮源,分别以亲水氧化石墨烯及疏水炭黑作为载体,对络合物负载的炭载体进行炭化、酸洗处理,得到镍-氮共掺杂催化剂。通过 X 射线衍射、透射电子显微镜等手段表征不同处理阶段镍物种的存在形式,结合同一载体催化剂在炭化前后及酸洗前后催化性能上的变化,得出高度分散的镍物种对二氧化碳电催化反应具有促进效果。对比不同炭载体酸洗后样品的催化性能,发现使用疏水性炭载体有助于提高络合物在炭载体骨架间的分散程度,进而提高催化剂的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

过渡金属络合物溶液的制备:配制 10 mL 各类过渡金属盐溶液(0.1 mol/L),按照 1:3 物质的量比分别向其中加入对应体积的哌嗪溶液及乙二胺溶液,静置 24 h;按照 1:1、1:3、1:5、1:7 物质的量比分别向 10 mL 0.1 mol/L 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中加入对应体积的哌嗪溶液及乙二胺溶液,静置 24 h。记录各络合物溶

液的状态。

亲水性镍-氮共掺杂催化剂的制备:按照 1:3 物质的量比取 10 mL 0.1 mol/L 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液与 200 μL 乙二胺(EN)混合,得到紫色的三乙二胺合镍络合物溶液,将其与 20 mL 氧化石墨烯(GO, 3 mg/mL)分散液混合,在 180 °C 水热处理 24 h,得到的固相产物命名为 Ni-EN-GO;将 Ni-EN-GO 在 900 °C 炭化处理 2 h,得到的炭化产物命名为 Ni NPs@Ni-NG;将 Ni NPs@Ni-NG 经过 24 h 盐酸酸洗处理(4 mol/L),得到以石墨烯为炭载体的亲水性镍-氮共掺杂催化剂,命名为 Ni-NG。

疏水性镍-氮共掺杂催化剂的制备:采用等体积浸渍法,将 0.3 mL 三乙二胺合镍络合物溶液负载于 100 mg 科琴黑载体中,干燥后的样品命名为 Ni-EN-KB;将 Ni-EN-KB 在 900 °C 炭化处理 2 h,得到的炭化产物命名为 Ni NPs@Ni-NKB;将 Ni NPs@Ni-NKB 经过 24 h 盐酸酸洗处理(4 mol/L),得到以科琴炭黑为炭载体的镍-氮共掺杂催化剂,命名为 Ni-NKB。采用同样的方法,按照 20% 的理论镍含量(质量分数)制备疏水性镍-氮共掺杂催化剂,将酸洗处理前后的样品分别命名为 Ni NPs@Ni-NKB-2、Ni-NKB-2。

工作电极的制备:称取 9 mg 催化剂,分散在由 665 μL 去离子水、285 μL 无水乙醇以及 50 μL Nafion 组成的溶液中(质量分数为 5%),分散液超声处理 1 h 得到催化剂匀浆;取 10 μL 催化剂匀浆,分两次滴加在玻碳电极表面(玻碳电极直径为 3 mm),使用红外干燥灯烘干,得到负载催化剂的玻碳电极。取 300 μL 催化剂匀浆,使用移液枪分 6 次滴加在圆形碳纸两面(圆形碳纸直径为 1.2 cm),在室温干燥 4~5 h,然后转移至 80 °C 真空干燥箱中干燥过夜,得到催化剂负载的碳纸。

### 1.2 测试表征

采用 D/Max 2400 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行物相分析;采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)及 Tecnai F30 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌;采用 Vairo EL cube 型元素分析仪对样品体相元素含量进行检测,样品中金属元素含量由 Nex ION 300D 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)进行测试;采用 Elecsys 580 型电子顺磁共振仪对样品进行电子顺磁共振(EPR)测试;采用 HARKE-SPCA 型接触角测试仪对样品接触角进行测试;材料的电催化性能测试由 Ivium-Stat 工作站

完成,气相产物检测由 GC7900 型气相色谱仪完成。











## 2 实验结果与讨论

首先,对不同种类的过渡金属盐与配体的配位反应规律进行探究,希望通过含氮配体与金属原子形成稳定的络合物溶液,在温和条件下将金属络合

物一步负载于炭载体上,进而获得过渡金属-氮共掺杂的炭基催化剂。选择哌嗪 ( $C_4H_{10}N_2$ ) 与乙二胺 ( $C_2H_8N_2$ ) 作为配体,按照过渡金属与配体物质的量比为 1:3 将配体分别加入至镍、铜、铁、钴、锰 5 种过渡金属盐溶液中,不同过渡金属盐与配体间的配位反应见表 1。

表 1 过渡金属盐与配体的配位反应规律

Table 1 Regulation of coordination reactions between transition metals and ligands

过渡金属盐	配比	过渡金属盐-哌嗪配体络合物		过渡金属盐-乙二胺配体络合物	
		状态	实物图	状态	实物图
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	1:3	$[Cu(piperazine)_3](NO_3)_2$ 青蓝色沉淀		$[Cu(en)_3](NO_3)_2$ 黑紫色沉淀	
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1:3	$[Fe(piperazine)_3](NO_3)_2$ 棕色沉淀		$[Fe(en)_3](NO_3)_2$ 棕色沉淀	
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:3	$[Co(piperazine)_3](NO_3)_2$ 黑色沉淀		$[Co(en)_3](NO_3)_2$ 黑色沉淀	
$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	1:3	$[Mn(piperazine)_3](ac)_2$ 棕黄色沉淀		$[Mn(en)_3](ac)_2$ 棕黄色沉淀	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:1	$[Ni(piperazine)_x](NO_3)_2, x=1, 3$ , 翠绿色沉淀		$[Ni(en)_x](NO_3)_2, x=1, 3$ , 紫色均匀溶液	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:3				
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:5				
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:7				

注:配比指过渡金属与配体物质的量比。

将配体加入金属盐溶液后,溶液颜色迅速发生变化,说明各过渡金属与配体间发生了明显的配位反应。由于各络合物在水中的溶解度存在差异,经过长时间静止,部分络合物以沉淀形式析出,溶液出现明显的分层现象。值得注意的是,乙二胺与硝酸镍的配位体系较为稳定,经过长时间静止仍为均匀溶液,有利于在水溶液体系下进行络合物的负载。此外,按照硝酸镍与乙二胺物质的量比为 1:1、1:5、1:7 进行配位实验,同样可以获得稳定的络合物溶液。因此,使用乙二胺作为配体、硝酸镍作为镍源获得的镍配合物作为镍源与氮源,与炭载体进行复合,即可得到镍-氮共掺杂炭基催化剂前驱体。

为确定硝酸镍与乙二胺的配比,按照硝酸镍与乙二胺物质的量比分别为 0:3、1:3、1:7 制备前驱体,对 3 组前驱体进行电子顺磁共振(EPR)测试,结果见图 1。由图 1 看出,在物质的量比为 0:3 及 1:7 时,在磁场强度为 267 100 A/m 附近出现的峰对应未发生配位作用的氮原子上的未成对电子,随着乙二胺用量增加未配位的氮原子数增多,对应峰强度明显增加。在物质的量比为 1:3 时,相同位置处的峰消失,说明在该配比下乙二胺中所有氮原子均与镍原子发生配位作用,形成三乙二胺合镍配合物,这个结果与有关文献报道的结果相同<sup>[18]</sup>。因此,选择硝酸镍与乙二胺物质的量比为 1:3。

将硝酸镍与乙二胺物质的量比为 1:3 形成的三乙二胺合镍络合物作为镍源与氮源,分别以亲水氧

化石墨烯及疏水炭黑作为载体制备催化剂,两种样品 XRD 谱图见图 2。图 2 表明,经过 900 °C 炭化处

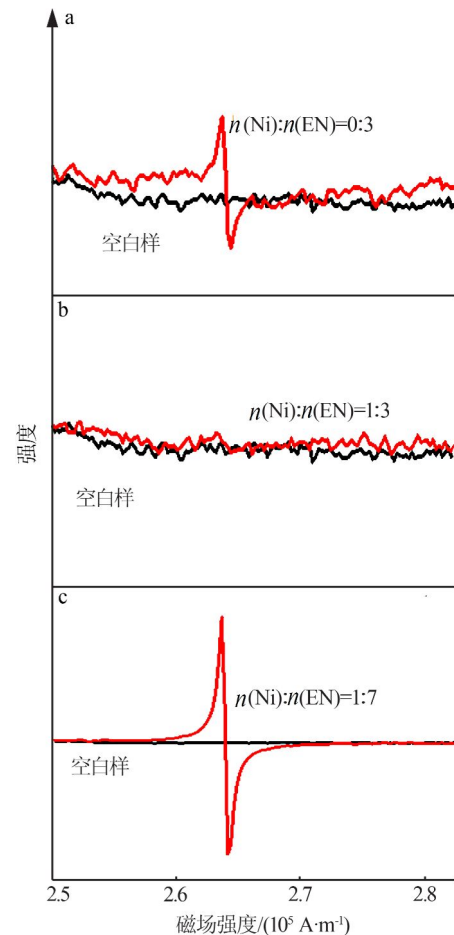


图 1 不同  $n(Ni):n(EN)$  所得前驱体 EPR 测试图  
Fig.1 EPR spectra of precursor with varied  $n(Ni):n(N)$

理,样品 Ni NPs@Ni-NG 位于  $2\theta$  为  $10.8^\circ$  的氧化石墨烯特征峰消失,在  $2\theta$  为  $26^\circ$  处出现了对应石墨烯(002)晶面的特征衍射峰,同时在  $2\theta$  为  $44.4^\circ$ 、 $51.8^\circ$  处出现了对应镍金属(111)(002)晶面的特征衍射峰。说明经过  $180^\circ\text{C}$  水热处理及  $900^\circ\text{C}$  炭化处理,氧化石墨烯被还原成为石墨烯,样品中部分镍物种发生团聚形成镍金属颗粒。酸洗处理后,镍金属颗粒已基本被除去,对应的特征衍射峰消失。经过  $900^\circ\text{C}$  炭化处理,样品 Ni NPs@Ni-NKB 中同样出现了对应镍金属的特征衍射峰;酸洗处理后团聚态的镍被除去,样品 Ni-NKB 中仅出现了位于  $2\theta$  为  $26^\circ$ 、 $44^\circ$  处的峰,分别对应炭材料的(001)(101)晶面。

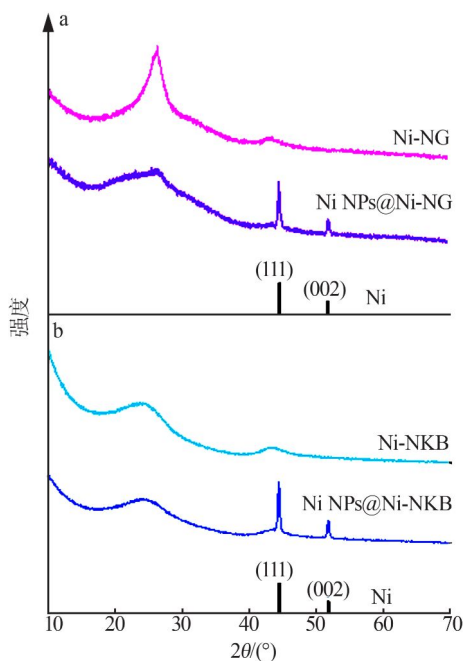
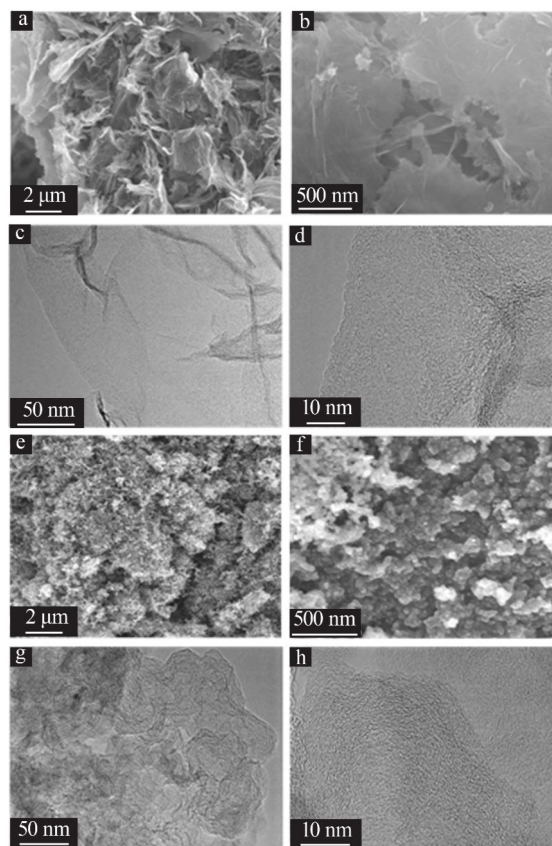


图 2 GO 体系样品(a)和 KB 体系样品(b)XRD 谱图  
Fig.2 XRD patterns of the samples of GO system(a) and KB system(b)

采用 SEM 和 TEM 对 Ni-NG 样品和 Ni-NKB 样品进行形貌表征,结果见图 3。由图 3a~d 可见, Ni-NG 样品的 SEM 照片显示材料的主体为堆叠的石墨烯片层结构,与 TEM 照片中出现的石墨烯特有的褶皱结构相对应。同时,无论在 SEM 照片或 TEM 照片中均未发现明显的镍金属颗粒,说明酸洗处理后 Ni-NG 样品中镍物种应以高度分散的状态存在。由图 3e~h 可见, Ni-NKB 样品的 SEM 照片中可以观察到尺寸分布均匀的纳米炭颗粒,颗粒之间堆积紧密,提高了材料的导电性;TEM 照片中同样未发现明显的镍金属颗粒,说明 Ni-NKB 样品中镍物种也应以高度分散的形式存在,与 XRD 测试结果相

符。根据文献报道,在炭载体中高度分散的金属原子具有较好的  $\text{CO}_2$  电催化活性,有利于提高产物的法拉第效率,抑制析氢反应的发生<sup>[19]</sup>。



a, b—Ni-NG 的 SEM 照片; c, d—Ni-NG 的 TEM 照片;  
e, f—Ni-NKB 的 SEM 照片; g, h—Ni-NKB 的 TEM 照片  
图 3 Ni-NG 样品和 Ni-NKB 样品电镜照片

Fig.3 SEM and TEM images of Ni-NG and Ni-NKB

为进一步确定样品中的元素含量,使用元素分析及 ICP-AES 对样品 Ni-NG 进行表征。结果表明样品 Ni-NG 的体相元素组成(原子分数):Ni, 0.45%; N, 4.92%; C, 83.76%; H, 5.80%。可以看出,将三乙二胺合镍络合物负载于氧化石墨烯载体上,在炭骨架中引入镍、氮元素,经过进一步炭化、酸洗处理,获得了镍-氮共掺杂催化剂。

为比较样品的亲、疏水性差异,测试了 Ni-NG 样品和 Ni-NKB 样品的动态接触角,结果见图 4。由图 4 看出, Ni-NG 与水之间形成的接触角接近  $43.5^\circ$ ,具有较为明显的亲水特性,这是由于其炭载体氧化石墨烯在炭化处理过程中并未被完全还原造成的(O 原子分数为 5.16%); Ni-NKB 采用疏水炭黑作载体,其接触角接近  $67.0^\circ$ ,显示出了一定的疏水特性。相比之下,亲水性炭载体容易与络合物间形成较强的作用力,使络合物在炭载体中的负载较为集

中,在炭化过程中更容易出现镍物种的团聚;疏水性炭载体与络合物溶液之间作用力相对较弱,有利于

络合物在炭载体中的分散,炭化过程中镍物种不易团聚,减少了炭化酸洗处理后镍物种的损失。

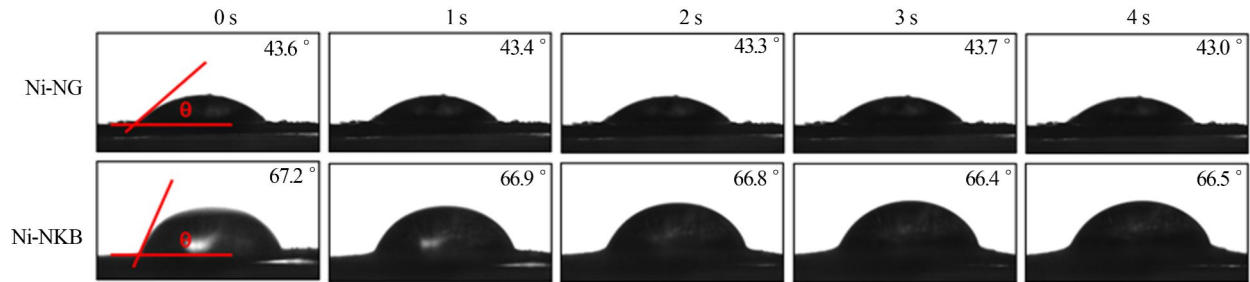


图4 Ni-NG样品与Ni-NKB样品的接触角测试图

Fig.4 Images of contact angle measurements of Ni-NG and Ni-NKB

为进一步证明亲、疏水性不同的炭载体催化剂在炭化过程中镍物种团聚程度的不同,对 Ni NPs@Ni-NKB-2 样品和 Ni-NKB-2 样品进行了 XRD 表征,结果见图 5。由图 5 看出, Ni NPs@Ni-NKB-2 样品(理论镍质量分数为 20%)在酸洗处理后仍可以检测到镍金属的特征衍射峰,而具有相似理论镍含量(理论镍质量分数为 20.87%)的 Ni NPs@Ni-NG 样品在酸洗处理后对应镍的特征衍射峰消失(图 2)。两组样品间的差异表明,在炭化过程中不同催化剂中镍物种的团聚情况不同。在高负载量条件下,由于氧化石墨烯的亲水性作用,镍物种与氧化石墨烯的极性位点相互作用较强,热解过程中高密度镍物种容易面内迁移,进而团聚形成较大尺寸的镍金属颗粒。由于其二维开放结构,酸洗处理后镍纳米颗粒基本完全除去;而以疏水多孔炭黑作为载体的催化剂中,镍物种在多孔骨架上分散程度较好,由于炭质孔壁的保护作用,酸洗处理并不能完全将小尺寸的镍物种除去。

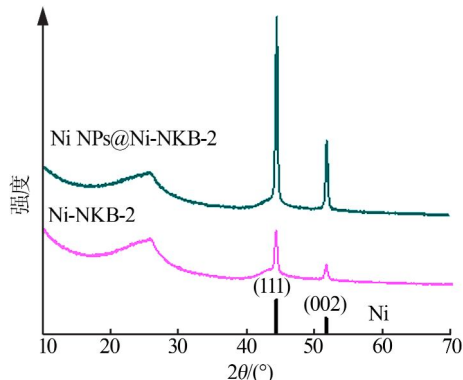


图5 Ni NPs@Ni-NKB-2 样品与 Ni-NKB-2 样品 XRD 谱图

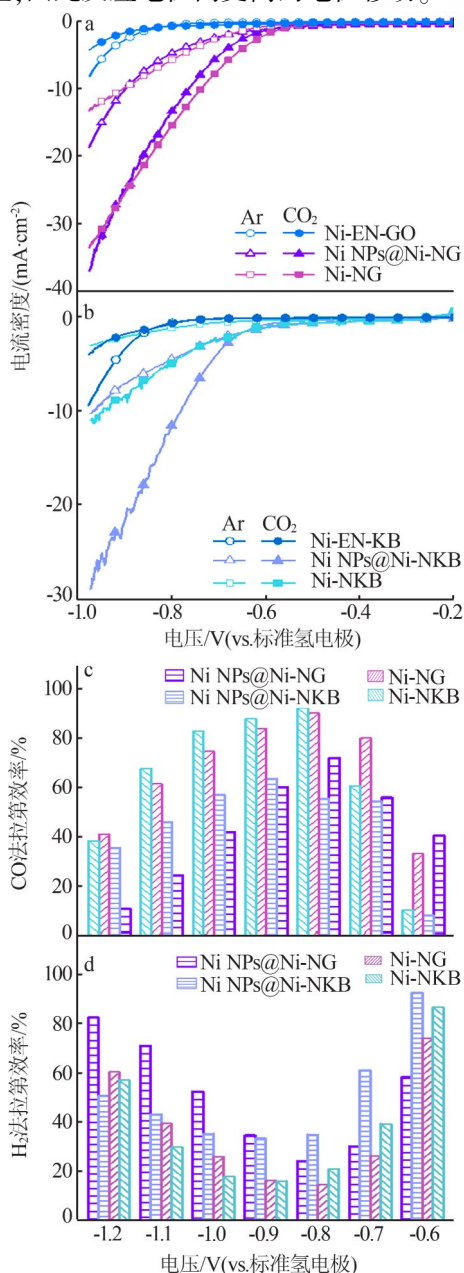
Fig.5 XRD patterns of the Ni NPs@Ni-NKB-2 and Ni-NKB-2

为测试各阶段样品的催化性能,使用气密性良好的 H 型电解池对各阶段样品的电化学性能进行测试。首先,在  $-1.0 \sim -0.2$  V (vs.RHE) 电位区间进行

线性伏安扫描(LSV)测试,结果见图 6a、b。由图 6a 看出,在 GO 体系中水热处理后的样品 Ni-EN-GO 在  $\text{CO}_2$  气氛下电催化反应的电流密度基本与在 Ar 气氛下的电流密度相同,说明样品没有  $\text{CO}_2$  还原活性,电解反应的电流密度全部由析氢反应提供;而经过  $900^\circ\text{C}$  处理的样品 Ni NPs@Ni-NG 在  $\text{CO}_2$  气氛下的电流密度明显提高,说明样品中形成了具有  $\text{CO}_2$  催化还原活性的活性中心(镍-氮-碳结构),同时样品具有较大的析氢反应电流密度,可能是因为样品中镍金属颗粒的存在;通过酸洗处理除去镍金属颗粒后,样品 Ni-NG 在  $\text{CO}_2$  气氛下的电流密度基本不变,析氢反应电流密度降低。同样由图 6b 看出,在 KB 体系中经过炭化处理各阶段样品都出现了  $\text{CO}_2$  催化还原活性,与 Ni NPs@Ni-NKB 相比酸洗后 Ni-NKB 样品的反应电流密度明显降低,可能是因为 Ni NPs@Ni-NKB 样品中含有大量的镍颗粒,因此反应电流密度主要由析氢反应提供,在酸洗处理后镍颗粒被除去,析氢反应所提供的电流密度迅速减小,所以无论是在 Ar 气氛下的电流密度还是在  $\text{CO}_2$  气氛下的电流密度都会出现明显降低。

由于反应产物主要是一氧化碳(CO)和氢气( $\text{H}_2$ ),因此为测试各样品电催化反应中 CO 产物的法拉第效率,在不同的电位下对材料进行恒电位电解处理。在同一电位下电解 1 h 后检测产物中 CO 与  $\text{H}_2$  的含量,进而计算在该电位下不同产物的法拉第效率,结果见图 6c、d。 $900^\circ\text{C}$  炭化处理的 Ni NPs@Ni-NG 样品和 Ni NPs@Ni-NKB 样品的 CO 法拉第效率最大值仅为 70% 和 60%,这是因为样品中团聚态的镍物种有利于析氢反应的进行,促进了产物氢气的生成,使得样品 CO 法拉第效率降低。Ni-NG 样品在  $-0.8$  V (vs.RHE) 的 CO 法拉第效率达到最高值 90%,在  $-0.9 \sim -0.7$  V (vs.RHE) 的 CO 法拉第效率均处于

80%以上。Ni-NKB样品在-0.8 V(vs.RHE)的 CO 法拉第效率同样达到最高值92%，说明两样品的活性中心可能是相似的。对比除去镍颗粒后样品的 CO 选择性，在-0.7~-0.6 V(vs.RHE),Ni-NG 的 CO 法拉第效率高于 Ni-NKB;在-1.2~-0.9 V(vs.RHE), Ni-NKB 的 CO 法拉第效率高于 Ni-NG。两样品法拉第效率上的差异可能是炭载体的亲、疏水特性影响了析氢反应发生的电位,与 Ni-NG 相比以疏水炭黑作炭载体的 Ni-NKB 发生析氢反应需要克服更高的能垒,因此反应电位向更高的电位移动。



a,b—LSV 测试图;c,d—CO、H<sub>2</sub> 法拉第效率图  
图 6 各阶段样品电催化 CO<sub>2</sub> 还原性能测试图  
Fig.6 Electrochemical CO<sub>2</sub>RR performance of the prepared samples

在电催化反应中，电流密度一般由材料中活性位的密度决定，是评价催化剂催化性能的一项重要参数。根据恒电位测试结果及测试用电极片负载的催化剂质量，作出不同电位下各样品的分电流密度图,结果见图 7。由图 7a 可见,酸洗后的 Ni-NG、Ni-NKB 样品与未酸洗的 Ni NPs@Ni-NG、Ni NPs@Ni-NKB 样品在 CO 分电流密度上存在明显差异,基本趋势均为酸洗样品 CO 分电流密度大于未酸洗样品。在-1.0 V(vs.RHE),Ni-NKB 样品的 CO 分电流密度达到最高,为 7.2 mA/g。样品 Ni-NG 具有相似的规律,在-1.1 V(vs.RHE),其 CO 分电流密度达到最高,为 6.4 mA/g。两样品在-1.2 V(vs.RHE)CO 分电流密度下降、H<sub>2</sub> 分电流密度增加,这是由于高电位下析氢反应明显增强造成的。值得注意的是, Ni NPs@Ni-NKB 样品随着电位的提高 CO 分电流密度不断增加,并未出现类似 Ni NPs@Ni-NG 样品的 CO 分电流密度变化趋势。产生这种差异的原因可能是因为疏水性炭载体使得析氢反应的优势电位向高电位移动,因此即使在-1.2~-1.1 V(vs.RHE),样品的 CO 分电流密度仍可以出现小幅度提高。而以亲水氧化石墨烯作炭载体的 Ni NPs@Ni-NG 样品,随着电位的不断提高析氢反应不断增强,CO 分电流密度会迅速下降。从各样品的 H<sub>2</sub> 分电流密度图(图 7b)可以看出,其基本趋势为未酸洗样品 H<sub>2</sub> 分电流密度大于酸洗样品,这进一步说明了高度分散态

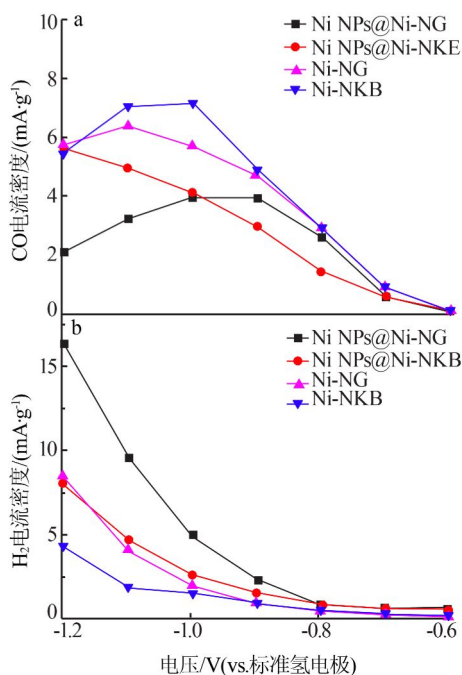


图 7 不同电位下 CO 与 H<sub>2</sub> 的分电流密度  
Fig.7 Current density of CO and H<sub>2</sub> at varied potentials

的镍物种有利于 CO<sub>2</sub> 电催化还原反应的发生,而团聚态的镍物种有利于析氢反应的进行。两体系样品的 CO 分电流密度也同样存在差异,相较于 Ni-NG 在相同电位下 Ni-NKB 样品的 CO 分电流密度更大,具有更好的催化活性。这种差异可能是因为在水溶液体系中,三乙二胺合镍络合物与亲水氧化石墨烯表面的含氧官能团间具有较强的共价作用,炭化过程中镍物种更容易发生团聚。而疏水炭黑与络合物溶液间的相互关系较弱,在负载过程中有利于镍物种的分散,避免了酸洗过程中镍物种大量损失,催化剂的催化活性较高。

### 3 结论

选择乙二胺作为小分子含氮配体与硝酸镍反应得到三乙二胺合镍络合物溶液,将其分别负载于疏水炭黑与亲水氧化石墨烯炭载体中,获得了亲、疏水具有明显差异的两类镍-氮共掺杂催化剂。在同一炭载体条件下,酸洗处理前后的样品在电催化性能上出现明显提升,说明高度分散的镍物种对于 CO<sub>2</sub> 电催化还原为 CO 具有促进作用。此外,亲、疏水不同的炭载体与金属络合物间的结合方式不同,亲水氧化石墨烯表面的含氧官能团与过渡金属络合物间会形成较强的共价作用,疏水炭黑则与络合物溶液间的相互作用较弱,相比之下更有利于络合物溶液分散在炭骨架中,减少在炭化处理中出现镍物种因为团聚形成镍金属颗粒而造成活性物质的损失,在相同电位下获得更高的 CO 分电流密度。因此,通过改进型炭载体锚定金属络合物法,将小分子过渡金属络合物负载于疏水性炭载体中,通过炭化、酸洗等处理,能够获得分散性好、催化活性高的镍-氮共掺杂催化剂,这为高活性电催化剂的制备提供了方法。

#### 参考文献:

- [1] Ren Wenhao, Zhao Chuan. Paths towards enhanced electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. National Science Review, 2020, 7(1): 7-9.
- [2] 王建行, 赵颖颖, 李佳慧, 等. 二氧化碳的捕集、固定与利用的研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(4): 12-17.
- [3] He Qun, Liu Daobin, Lee Ji Hoon, et al. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to syngas with controllable CO/H<sub>2</sub> ratios over Co and Ni single-atom catalysts[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(8): 3033-3037.
- [4] Bai Xiaofang, Chen Wei, Zhao Chengcheng, et al. Exclusive formation of formic acid from CO<sub>2</sub> electroreduction by a tunable Pd-Sn alloy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(40): 12219-12223.
- [5] Jiang Kun, Siahrostami Samira, Akey Austin J, et al. Transition-metal single atoms in a graphene shell as active centers for highly efficient artificial photosynthesis[J]. Chem, 2017, 3(6): 950-960.
- [6] Yang Hong Bin, Hung Sung-Fu, Liu Song, et al. Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. Nature Energy, 2018, 3(2): 140-147.
- [7] Hu Xinming, Hval Halvor Høfen, Bjerglund Emil Tveden, et al. Selective CO<sub>2</sub> reduction to CO in water using earth-abundant metal and nitrogen-doped carbon electrocatalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(7): 6255-6264.
- [8] Li Xiaogang, Bi Wentuan, Chen Minglong, et al. Exclusive Ni-N<sub>4</sub> sites realize near-unity CO selectivity for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(42): 14889-14892.
- [9] Guo Chen, Zhang Tian, Deng Xiangxuan, et al. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to C1 products on single nickel/cobalt/iron-doped graphitic carbon nitride: A DFT study[J]. ChemSusChem, 2019, 12(23): 5126-5132.
- [10] Zhao Changming, Dai Xinyao, Yao Tao, et al. Ionic exchange of metal-organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO<sub>2</sub>[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(24): 8078-8081.
- [11] Pan Fuping, Zhang Hanguang, Liu Kexi, et al. Unveiling active sites of CO<sub>2</sub> reduction on nitrogen-coordinated and atomically dispersed iron and cobalt catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 3116-3122.
- [12] Huan Tran Ngoc, Ranjbar Nastaran, Rousse Gwenaëlle, et al. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by Fe-N-C materials: A structure-selectivity study[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(3): 1520-1525.
- [13] Ju Wen, Bagger Alexander, Hao Guang-Ping, et al. Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>[J]. Nature Communications, 2017, 8(1). Doi: 10.1038/s41467-017-01035-z.
- [14] Cheng Yi, Zhao Shiyong, Li Haobo, et al. Unsaturated edge-anchored Ni single atoms on porous microwave exfoliated graphene oxide for electrochemical CO<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 294-303.
- [15] Ma Shuangshuang, Su Panpan, Huang Wenjuan, et al. Atomic Ni species anchored N-doped carbon hollow spheres as nanoreactors for efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. Chem Cat Chem, 2019, 11(24): 6092-6098.
- [16] Lu Chenbao, Yang Jian, Wei Shice, et al. Atomic Ni anchored covalent triazine framework as high efficient electrocatalyst for carbon dioxide conversion[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(10). Doi: 10.1002/adfm.201806884.
- [17] Wu Qiao, Xie Rui-Kuan, Mao Min-Jie, et al. Integration of strong electron transporter tetrathiafulvalene into metalloporphyrin-based covalent organic framework for highly efficient electroreduction of CO<sub>2</sub>[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(3): 1005-1012.
- [18] Alahmari Fatimah, Davaasuren Bambar, Emwas Abdul-Hamid, et al. Tris(ethylenediamine)nickel(II) thio-hydroxogermanate monohydrate: Synthesis, crystal structure, <sup>1</sup>H NMR, EPR, optical and magnetic properties[J]. Inorganica Chimica Acta, 2019, 488: 145-151.
- [19] 朱红林, 李文英, 黎挺挺, 等. CO<sub>2</sub> 电还原用氮掺杂碳基过渡金属单原子催化剂[J]. 化学进展, 2019, 31(7): 939-953.