

过渡金属功能化硼、氮掺杂碳纳米复合材料的 电解水制氢研究进展

郭 飞, 王艺斌, 肖 兰, 张英杰, 李 冕*

(锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 可持续地制氢是实现未来氢经济的必要前提。近年来, 过渡金属功能化杂原子掺杂碳纳米复合材料, 因为其在电催化领域的优点, 引起了研究者的广泛关注。其中, 与其它杂原子掺杂或未掺杂的碳纳米复合材料相比, 硼(B)、氮(N)杂原子共掺杂纳米复合材料在电解水制氢催化中表现出极大的优势。本综述重点介绍了近年来过渡金属功能化的 B,N 杂原子掺杂碳纳米复合材料的设计、制备、及其电解水制氢催化性能提高的策略。本文考虑了这些特殊结构的纳米材料作为潜在电催化剂的广泛应用。最后, 对 B,N 掺杂碳纳米复合材料电催化剂的发展进行了展望。

[关键词] B,N 杂原子掺杂; 电解水制氢; 碳纳米材料

[中图分类号] TM911.4 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0026-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.006

0 引言

由于化石燃料资源有限以及环境问题, 开发清洁和可再生的化石燃料替代品非常紧迫^[1]。在各种候选燃料中, 氢因其燃烧热量高、可再生、燃烧无污染而备受关注。因此, 为了取代现有的化石燃料, 有效且低成本的生产高纯氢气是一个关键。

电解水制氢是一种将可再生资源的能量储存在易于获取和无污染的化学燃料中的技术, 它产生质子和电子, 并可结合产生氢气, 同时产生氧气^[2]。然而, 由于析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的动力学迟缓和过电位高的原因, 从丰富的地球资源中开发获得有效电催化剂仍存在挑战。迄今为止, 催

化剂中催化性能最佳的为铂(Pt)、铑(Rh)、钌(Ir)等贵金属催化剂; 然而, 这些贵金属的稀缺性、成本高、耐受性差等严重阻碍了其在实践中的大规模应用。因此, 开发资源丰富、成本低且活性高的非贵金属催化剂显得极为重要。

碳材料因其天然丰度、良好的导电性、可定制的结构和组件等特点而令人满意^[3]。然而, 由于活性位点较少, 导致碳材料的 HER、OER 的电催化活性欠佳, 杂原子掺杂被认为是进一步提高碳材料 HER、OER 电催化活性的良好策略^[4]。由于硼(B)或氮(N)原子大小与碳(C)相似, 但电子构型不同, 通常用于开发氮掺杂碳或硼掺杂碳, 产生晶格失配最小的新电子结构^[5]。氮掺杂碳材料由于其独特的电子特性, 被证明是一种有前途的无金属电化学反应催化剂。另一方面, 硼原子的加入会导致碳基体中的电荷分布不均匀, 因为硼原子的电负性比碳^[6]低。结果, 带正电的硼与碳原子成化学键时, 成为主要的活性位点。因此, 掺杂 B 的碳也为电化学反应的发生创造了大量的活性位点, 提高了导电性^[7]。然而, 单掺杂氮或硼对提高催化性能的作用有限。为了进一步提高 HER、OER 电催化性能, 更多地研究采用硼、氮共掺杂碳材料, 从而诱发更多的缺陷。纯 B,N 掺杂的碳纳米材料催化电解水制氢效果不是很明显^[8]。因此, 很多研究团队基于地球

[收稿日期] 2022-09-15

[第一作者] 郭飞(1996—), 女, 山东聊城人, 硕士研究生, 研究方向为电解水制氢电催化。

[通信作者] 李冕(1989—), 男, 云南曲靖人, 副教授, 博士, 研究方向为电解水制氢电催化。E-mail: mianzi2009@126.com, lim148@kmust.edu.cn

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51902146); 昆明理工大学引进人才科研启动经费(130214119417)

[引用格式] 郭飞, 王艺斌, 肖兰, 等. 过渡金属功能化硼、氮掺杂碳纳米复合材料的电解水制氢研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 26-30.

上储量丰富的非贵金属合成了很多应用成本低、催化活性好的复合材料电催化剂。比如,融合过渡金属纳米颗粒和杂原子掺杂碳材料的优势,实现了相关复合材料催化剂的电解水制氢催化活性提升。

本文简要介绍了近年来过渡金属纳米颗粒功能化 B,N 掺杂碳纳米复合材料用于电解水制氢催化的研究进展,按照 B,N 共掺杂纳米碳到过渡金属纳米颗粒功能化 B,N 共掺杂碳纳米材料的顺序展开。对于每一类催化剂,重点阐述了其用于电解水制氢 HER、OER 催化的相关工作,包括它们的设计、制备、催化性能提升的策略。最后,指出了此类催化剂在电解水制氢应用中面临的挑战和未来的机遇。

1 B,N 共掺杂碳纳米复合材料 HER、OER 催化

前人的研究明确表明,共掺杂可以增加活性位点的数量,从而提高碳的电催化活性^[9]。因此可以同时引入两个具有不同原子半径、键长和电负性的异质原子,从而诱发更多的缺陷,提高催化剂的催化活性。

Li 等^[10]人以喹啉和硼酸为前驱体,通过简单快速的等离子体合成方法,有效地制备了 B,N 共掺杂碳材料。B,N 共掺杂碳材料通过提供额外的 B—C 和 B—N 表面活性位点以及 C—N 键,表现出了显著的 OER 电催化性能。Choi 等人得出 B,N 共掺杂石墨烯的质量活度为 $0.53 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,比 N 掺杂石墨烯^[11]高约 1~2 倍。Jiang 等报道了 B 和 N 在石墨烯上的共掺杂对锂离子电池^[12]具有良好的 OER 性能。Wang 等将 B—N 活性位点结合到富缺陷的纳米碳材料中,与贵金属催化剂^[13]相比,该材料表现出了优越的 OER 催化活性和稳定性。苏建敏等^[14]选择硼酸为硼源、尿素为氮源,通过可控的一步法原位自组装合成硼和氮共掺杂的介孔碳。制备得到的掺杂样品具有有序的介孔结构和高的比表面积。在 0.1M KOH 溶液中,二元掺杂材料对于氧还原催化活性的提升显著,其中 B,N 掺杂量分别为 1.12、1.34at. % 的 B,N—C(1:1)的催化活性最优,主要是由于 B,N 与 C 原子之间的协同效应。Huang 等^[15]人采用简便的方法成功地制备了三维大孔/中孔/微孔 B,N 共掺杂碳催化剂。所设计的 BNC-800 样品具有多级多孔结构和高比表面积,随着大量吡啶氮和吡咯氮的获得,BNC-800 样品在电解水制氢中表

现良好,与商用 Pt/C 相比,具有出色的耐久性和长期稳定性。

2 Fe 纳米颗粒修饰 B,N 共掺杂碳纳米复合材料 HER、OER 催化

除了硼氮共掺杂可以改变活性位点的数量,有研究者发现^[16],Fe 原子同样具有优异的改变活性位点和导电性的能力,引起碳材料的改变。因而可以向 B,N 共掺杂中引入 Fe,得到丰富的活性位点,大大提高催化剂的活性。

Hu 等^[17]人利用三维树皮状 N 掺杂碳(标记为 BNC)作为纳米反应器,制备了一系列具有丰富纳米孔径的超薄金属硼酸盐(即 $\text{Co}-\text{B}_i$ 、 $\text{Ni}-\text{B}_i$ 和 $\text{Fe}-\text{B}_i$)纳米网格,具有优异的电催化活性。

Lu 等^[16]人成功合成了硼氮共掺杂/生物质碳气凝胶包覆的 NiCoFe 金属纳米颗粒,并证明其是一种有效的 OER 电催化剂。最佳的电催化剂具有较低的过电位和 Tafel 斜率,甚至小于 IrO_2 和 RuO_2 。此外,碳气凝胶作为基质有效地减缓了金属纳米颗粒的团聚和溶解,从而提高了其稳定性。

Liu 等^[18]人通过自模板法和高温碳化法,成功制造出具有 Fe 单原子锚定位点的硼氮共掺杂碳,即材料 Fe-SA/BNC,其具有较好的 HER 活性。

3 Co 纳米颗粒修饰 B,N 共掺杂碳纳米复合材料 HER、OER 催化

Co 原子也可使碳原子的结构发生改变^[19],使之形成多孔结构,增加活性位点,从而提高碳的电催化活性。因此,可以向 B,N 共掺杂中引入 Co,从而得到更多的孔隙结构,使催化剂的活性提高。

郭等人证实了 B,N 共掺杂碳纳米片($\text{Co}-\text{N}$, $\text{B}-\text{CSs}$)对锌空气电池^[20]的 OER 具有优异的电催化活性。

Yang 等^[21]人将 B 以一种简便的方式掺杂到葡萄糖和三聚氰胺衍生的氮化碳(CN)中,并在硼掺杂的氮化碳(BNC)中引入钴,形成 $\text{Co}@ \text{BNC}$ 纳米复合材料。在不同 Co 含量的 $\text{Co}@ \text{BNC}$ 系列中,12% Co @ BNC 显示出 1.67 V 的析氧反应电压,具有良好的双功能电催化行为。

Sikdar 等^[19]人提出了硼氮共掺杂石墨二维碳纳米结构浸渍控制数量的过渡金属($\text{M}-\text{BCN}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$)作为双功能电催化剂。 $\text{Co}-\text{BCN}$ 的

性能优于 Ni、Fe、Cu 基 BCN 催化剂,显示了超强的双功能循环稳定性。

何灯红等^[22]人采用高温热解合成的方法,通过将 ZIF-67 引入前躯体,成功制备出硼氮共掺杂纳米管中具有均匀分部钴纳米颗粒的电催化材料,具有良好的催化活性和稳定性。

4 Ni 纳米颗粒修饰 B, N 共掺杂碳纳米复合材料 HER、OER 催化

掺入 Ni 可使大量活性位点暴露^[23],得到大量的碳缺陷,从而提高碳的电催化活性。因此可以向 B, N 共掺杂中加入 Ni,从而引起碳结构的变化,得到较大的比表面积,提高催化剂的催化活性。

Guo 等^[24]人利用一种简单且低成本的方法,通过对静电纺丝制备的三维醋酸镍 $[\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ -羟基苯硼酸-聚乙烯吡咯烷酮前躯体网络进行热解,成功合成了新型的三维超细 Ni 纳米颗粒嵌入、B 和 N 共掺杂的多孔碳纳米纤维(Ni@BNPCFs)。由于结构和元素组成的优势,最佳的 Ni@BNPCFs-900 具有极好的 HER 电催化活性。

刘得鑫等^[25]采用共沉淀辅助化学气相沉积法,成功制造出 NiCo 双金属原子电位的硼氮共掺杂电催化剂 NiCo/NBC。其具有特殊的笼式碳纳米结构形貌,形成这种形貌可能的原因是由于热解过程中金属钴、镍迁移和团聚形成金属颗粒并镶嵌于碳基底表面和内部,用酸洗涤后留下的空穴,这种形貌下的催化剂有利于氧气的传输。

Yu 等^[23]人提出了一种二维纳米片自模板法制备双金属合金纳米粒子装饰杂原子掺杂碳纳米片网络电催化剂。最佳的 NiCo@BNC-800 表现出优越的 OER 活性,由于 B, N 共掺杂方面的特殊作用,导致了大量活性位点的暴露。同时,成功合成了几层 BNC 壳包覆的 NiCo 合金,具有较高的电催化活性和高导电性,进一步促进了催化过程。

5 其他过渡金属(Cu、Mn、Mo 等)纳米颗粒修饰 B, N 共掺杂碳纳米复合材料 HER、OER 催化

相较于常用且地球储量丰富的过渡元素,其他不常用的过渡元素也引起了一些学者和研究者的注意。

Liu 等^[26]人成功设计并合成了由锰氧化物

($\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$)改性、碳化铁(Fe_3C)嵌入、B 和 N 共掺杂多孔碳纳米纤维(记为 $\text{Fe}_x\text{Mn}_y@ \text{BNPCFs}$)组成的新型三维混合网络,表现出优异的电解水催化活性。

Peng 等^[27]人提出了一个锚定在硼氮共掺杂碳纳米管阵列(Mn-SA/BNC)上的单原子 Mn 位点,该催化剂具有丰富的单原子活性位点, Mn 与配位元素之间具有很强的协同效应,是一种高效的电催化剂,活性和稳定性可与商用 Pt/C 相媲美。

高占明等^[28]人发现一种引入环保低成本生物质组装二维层状晶体表面的方法,成功制造出了一种内嵌纳米碳化钼的超薄硼氮共掺杂二维碳复合结构催化剂。这种催化剂在碱性条件下的 HER 反应中拥有比类铂的催化活性,更优的电化学反应动力学速率及良好的反应稳定性。

6 结论及展望

发展电解水制氢技术是一种解决能源的有效对策。过去几十年里,随着研究学者们的不断努力,电催化剂的设计和优化都取得了显著的进步。本文简述了过渡金属纳米颗粒功能化 B, N 掺杂碳纳米复合材料用于电解水制氢催化的研究进展。其中一些材料表现出与贵金属基催化剂相当甚至更好的电解水性能。更重要的是这类催化剂有储量丰富、原料易得、价格低廉等优点,为未来氢能源和氢经济的发展提供了良好的理论基础和科学依据。

虽然在电解水制氢方面已经取得了喜人的理论成果,但是利用电解水技术获得商业可用的、对经济和环境都十分有利的氢产品,还存在有待解决的问题,探索新型非贵金属电解水制氢电催化剂仍然是未来电解水制氢催化剂材料的发展趋势。理想的非贵金属电解水制氢电催化剂应具有以下性能:(1)催化效率高,与贵金属的催化能力接近;(2)长期使用稳定性好;(3)价格低廉,能满足氢产品足够便宜的需求。相信,随着科学研究的不断深入和过渡金属纳米颗粒功能化 B, N 共掺杂碳纳米材料的开发利用,电解水制氢电催化剂的综合性能将不断提高,促进氢能源和氢经济的快速发展。

[参考文献]

- [1] WEI S, LEI D, CHUNYU D, YUNZHI G, GEPING Y. Three-dimensional layered doublehydroxides on carbon nanofibers: the engineered mass transfer channels and active sites towards oxygen evolution reaction [J]. Appl.

- Surf. Sci, 2019, 485: 41 – 47.
- [2] XIANBIAO H, QINGWEI Z, PENGFEI C, SHAOQIANG S, XIN W, XINGSEN G, GUOFU Z, ZHANG Z, JUNMING L. Nickel-iron selenide polyhedral nanocrystal with optimized surface morphology as a high-performance bifunctional electrocatalyst for overall watersplitting [J]. Appl. Surf. Sci, 2019, 488: 326 – 334.
- [3] YU C, KANGLEI P, XIAOHUI X, PENGFEI Y, ZHIGUO Z, XIAO W, LIRONG ZH, JIANAN Z, RUI S. Borate crosslinking synthesis of structure tailored carbon-based bifunctional electrocatalysts directly from guar gum hydrogels for efficient overall water splitting [J]. Carbon, 2020, 157: 153 – 163.
- [4] HUANYU J, CHUNXIAN G, XIN L, JINLONG L, ANTHONY V, YAN J, YAO Z, SHIZHANG Q. Emerging two-dimensional nanomaterials forelectrocatalysis [J]. Chem. Rev, 2018, 118: 6337 – 6408.
- [5] TAO S, QIANG W, YUFEI J, ZHIQI Z, LINGYU D, LIJUN Y, XIZHANG W, ZHENG H. Sulfur and nitrogen co-doped carbon tubes as bifunctional metal-free electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution in acidic media [J]. Chem. Eur, 2016, 22: 10326 – 10329.
- [6] OILUN L, HOONSEUNG L, TAKAHIRO I. Recent progress in solution plasma-synthesized-carbon-supported catalysts for energy conversion systems [J]. Appl. Phys, 2018, 57: 0102A2.
- [7] XIANG W, WEIHAN L, JINAN S, LIN G, YAN Y. FeS@C on carbon cloth as flexible electrode for both lithium and sodium storage [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7: 27804 – 27809.
- [8] 李国敏. 含氮碳功能纳米材料的结构设计及电催化性能研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2020.
- [9] YINGYING G, PENGFEI Y, JIANAN Z, YONGFENG H, IBRAHIMSAANA A, XIN W, JIGANG Z, HUICONG X, ZHIBO S, QUN X, SHICHUN M. Carbon nanosheets containing discrete Co-Nx-By-C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn – Air batteries [J]. ACS Nano, 2018, 12: 1894 – 1901.
- [10] OILUN L, NGUYETNT P, JIHUN K, HEECHAE C, DAEHOON L, YANG Y, WENHUI Y, YOUNGRAE C, SEUNGGEOL L. Insights on boosting oxygen evolution reaction performance via boron incorporation into nitrogen-doped carbon electrocatalysts [J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 146979.
- [11] CHANGHYUCK C, MINWOOK C, HANCHANG K, SUNGHYEON P, SEONGIHL W. B, N-and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media [J]. Mater. Chem. A, 2013, 1: 3694 – 3699.
- [12] HR J, TS Z, L S, P T, L A. First-principles study of nitrogen-, boron-doped graphene and co-doped graphene as the potential catalysts in nonaqueous Li – O₂ batteries [J]. Phys. Chem. C, 2016, 120: 6612 – 6618.
- [13] TAO S, JUN W, CHUNTIAN Q, XIANG L, BINGBING T, WEI C. B, N codoped and defect-rich nanocarbon material as a metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. Adv. Sci, 2018, 5: 1800036.
- [14] 苏建敏. 硼掺杂介孔碳作为氧气还原电催化剂的研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- [15] XIAOBO H, QING W, DONG J, YONGMIN H. Facile synthesis of B, N co-doped three-dimensional porous graphitic carbon toward oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction [J]. Catalysis Communications, 2017, 100: 89 – 92.
- [16] RUNQING L, DANIELKOBINA S, WENBO W, SHANHE G, JUN L, ARULAPPAN D, MENGXIAN L, XIAOMENG L. Boron, nitrogen co-doped biomass-derived carbon aerogel embedded nickel-cobalt-iron nanoparticles as a promising electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 613: 126 – 135.
- [17] QI H, GUOMIN L, ZHEN H, ZIYU W, XIAOWAN H, XIAOYAN C, QIANLING Z, JIANHONG L, CHUANXIN H. General Synthesis of Ultrathin Metal Borate Nanomeshes Enabled by 3D Bark-Like N-Doped Carbon for Electrocatalysis [J]. Adv. Energy Mater, 2019, 9: 1901130.
- [18] 刘帅. 非金属掺杂铁配位催化剂的制备及其锌-二氧化碳电池应用研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2022.
- [19] NIVEDITA S, PHILIPP S, DANEA M, STEFAN D, THOMAS Q, ANNCATHRIN B, STEFFEN C, MARTIN M, JUSTUS M, WOLFGANG S. Trace Metal Loading of B-N-Co-doped Graphitic Carbon for Active and Stable Bifunctional Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Electrocatalysts [J]. ChemElectroChem 2021, 8: 1685 – 1693.
- [20] YINGYING G, PENGFEI Y, JIANAN Z, YONGFENG H, IBRAHIMSAANA A, XIN W, JIGANG Z, HUICONG XIA, ZHIBO S, QUN X, SHICHUN M. Carbon nanosheets containing discrete Co-Nx-By-C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn – Air batteries [J]. ACS Nano, 2018, 12: 1894 – 1901.
- [21] ZHOU Y, JINGJING Y, HONGWEI N, JIA H, HANBING

- C, MENG X. Cobalt on boron-doped carbon nitride for a novel bifunctional electrocatalyst in zinc-air batteries [J]. *Energy Storage*, 2022, 4:313.
- [22] 何灯红. 基于 ZIF-67 的双功能电催化剂的制备及电化学性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [23] CHUNLIN Y, SHAOYUN H, LECHENG L, XINGWANG Z. Synthesis of NiCo Alloy Nanoparticle-Decorated B, N-Doped Carbon Nanosheet Networks via a Self-Template Strategy for Bifunctional Oxygen-Involving Reactions [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7:14394 – 14399.
- [24] FEI G, ZHUO L, YIYONG Z, JIE X, XIAOYUAN Z, CHENGXU Z, PENG D, TINGTING L, YINGJIE Z, MIAN L. Tiny Ni Nanoparticles Embedded in Boron- and Nitrogen-Codoped Porous Carbon Nanowires for High-Efficiency Water Splitting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14:24447 – 24461.
- [25] 刘得鑫. 过渡金属/非金属杂原子共掺杂碳纳米材料制备及其电催化性能的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- [26] ZHUO L, FEI G, LEI C, XIANGJIE B, TINGTING L, MIAN L. Fabrication of manganese borate/iron carbide encapsulated in nitrogen and boron co-doped carbon nanowires as the accelerated alkaline full water splitting bi-functional electrocatalysts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629:179 – 192.
- [27] XIANYUN P, JUNRONG H, YUYING M, JIAQIANG S, GAOCAN Q, YONGJI Q, SHUSHENG Z, YUAN QIU, JUN L, XIJUN L. Bifunctional single-atomic Mn sites for energy-efficient hydrogen production [J]. *Nanoscale*, 2021, 13:4767.
- [28] 高占明, 吴赟虹. 基于纳米碳化钨/硼氮共掺杂二维碳复合结构催化剂制备及电化学析氢反应性能研究 [J]. *电子显微学报*, 2018, 37(01):38 – 44.

Advances in Transition Metal Functionalized Boron and Nitrogen Doped Carbon Nanocomposites for Hydrogen from Electrolytic Water

GUO Fei, WANG Yi-bin, XIAO Lan, ZHANG Ying-jie, LI Mian *

Abstract: Sustainable hydrogen production is a necessary prerequisite for the realization of the hydrogen economy. In recent years, transition metal functionalized heteroatom-doped carbon nanocomposites, have attracted a lot of attention from researchers because of their advantages in the field of electrocatalysis. Among them, boron (B) and nitrogen (N) heteroatom co-doped nanocomposites show great advantages over other heteroatom-doped or undoped carbon nanocomposites in the catalysis of hydrogen production by splitting water. This review focuses on the design, preparation, and strategies to improve the catalytic performance of transition metal functionalized B, N heteroatom-doped carbon nanocomposites for hydrogen production by splitting water in recent years. The wide range of applications of these specially structured nanomaterials as potential electrocatalysts is considered. Finally, an outlook on the development of B, N-doped carbon nanocomposite electrocatalysts is provided.

Key words: Nitrogen and boron codoping; Hydrogen from splitting water; Carbon nanomaterials ▲