

# 镍/氮共掺杂自支撑泡沫碳电极的构建及电催化CO<sub>2</sub>还原性能

朱佳佳, 芮家亮, 石文文, 甘铠宁, 李宏强, 何孝军

(安徽工业大学化学与化工学院, 煤清洁转化与高值化利用安徽省重点实验室, 马鞍山 243002)

**摘要** 以沥青为碳源、聚氨酯泡沫为模板, 通过浸渍、固化和碳化等步骤制备了一系列镍/氮共掺杂自支撑泡沫碳电极. 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸附-脱附分析、拉曼光谱和X射线光电子能谱等手段对材料进行了表征. 结果表明, 制备的泡沫碳电极为三维大孔骨架结构, 表面具有缺陷位和Ni—N配位结构, 通过改变碳化温度可调控N含量, 进而实现对Ni—N<sub>x</sub>活性位含量的调控. 将该泡沫碳电极作为电还原CO<sub>2</sub>的自支撑电极, 可得到H<sub>2</sub>/CO摩尔比稳定可控的合成气. 在-0.9~-1.3 V(*vs.* RHE)电位窗口内, H<sub>2</sub>/CO摩尔比可从1/2调整至2/1. 反应10 h后, 在900 °C下得到的泡沫碳电极的电流密度为5.7 mA/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>/CO摩尔比约为1/1.

**关键词** 电催化CO<sub>2</sub>还原; 自支撑电极; 合成气; 泡沫碳

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cju20240203

## Construction of Ni/N Co-doped Self-supported Carbon Foam Electrodes for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction

ZHU Jiajia, RUI Jialiang, SHI Wenwen, GAN Kaining, LI Hongqiang\*, HE Xiaojun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Key Laboratory of Coal Clean Conversion and High Valued Utilization, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

**Abstract** A series of nickel/nitrogen co-doped self-supported carbon foam electrodes were prepared by impregnation, curing and carbonization using asphalt as the carbon source and polyurethane foam as the template, and then characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the prepared carbon foam electrodes possess a three-dimensional macroporous skeleton structure. Moreover, their surface is abundant in defect sites and Ni—N coordination structures. The content of N species can be regulated by varying the carbonization temperature, thereby enabling the regulation of the content of Ni—N<sub>x</sub> active sites. The carbon foam electrodes were directly used as a self-supported electrode for the electroreduction of CO<sub>2</sub>, and a syngas with a stable and controllable H<sub>2</sub>/CO molar ratio could be obtained. The H<sub>2</sub>/CO molar ratio can be tuned from 1/2 to 2/1 within the potential window of -0.9~-1.3 V(*vs.* RHE). In addition, the current density of the carbon foam electrode obtained at the carbonization temperature of 900 °C can be maintained at 5.7 mA/cm<sup>2</sup> after a sustained reaction for 10 h, and the H<sub>2</sub>/CO molar ratio can be maintained at about 1/1.

**Keywords** Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction; Self-supported electrode; Syngas; Carbon foam

收稿日期: 2024-04-22. 网络首发日期: 2024-07-18.

联系人简介: 李宏强, 男, 博士, 副教授, 主要从事能源材料化工方面的研究. E-mail: hqli2020@ahut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22108003)、安徽省高校优秀青年科研项目(批准号: 2023AH030026)和安徽工业大学大学生创新创业训练项目(批准号: S202210360206)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22108003), the Excellent Young Talents Fund of Higher Education Institutions of Anhui Province, China(No.2023AH030026) and the College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program of Anhui University of Technology, China(No.S202210360206).

电催化CO<sub>2</sub>还原在利用可再生能源生产燃料和化学品方面展现出巨大应用潜力<sup>[1]</sup>。近年来,电催化CO<sub>2</sub>还原方面的研究已取得较大进展<sup>[2,3]</sup>,在诸多还原产物中,CO的生成能垒较低,更易制备。同时,在常规水系电解质体系中,电催化CO<sub>2</sub>还原反应会生成副产物H<sub>2</sub>,其与CO混合构成不同比例的合成气是多种工业化学品的制备原料<sup>[4-6]</sup>。因此,通过CO<sub>2</sub>的电催化还原制备可调控比例的合成气极具发展前景,受到了各国科研工作者的重视<sup>[7]</sup>。目前,常用的CO<sub>2</sub>还原电催化剂为粉末状,在电极制备过程中需要使用粘结剂,如,Nafion和聚偏二氟乙烯(PVDF),粘结剂的使用会掩盖部分活性位点,使三相反应界面处的传质效率降低。随反应时间延长,催化剂易从电极表面脱落,导致催化性能下降<sup>[8,9]</sup>。

自支撑材料可通过控制其独特的结构增强催化剂活性组分与载体的相互作用、提升电荷传输效率及增大电催化活性表面积,进而显著提高其电催化活性<sup>[10-13]</sup>。自支撑材料的电催化性能取决于材料的物理特征,如,宏观结构和微观形貌。构筑自支撑材料应该注意以下几点:(1)反应界面,电化学反应主要发生在催化剂表面,需要设计具有较大比表面积的材料以增大电化学反应界面<sup>[14-16]</sup>;(2)导电性,电化学反应过程中伴随着电子转移,电子转移效率是影响催化性能的重要参数之一;(3)孔隙率,传质效率是影响电催化性能的重要因素,高孔隙率的催化剂通过增加通道穿透率和缩短离子的迁移距离提高传质速率<sup>[17-19]</sup>。因此,具有优异机械稳定性和导电性的自支撑多孔电极在电催化还原CO<sub>2</sub>方面展现出巨大应用潜力<sup>[20,21]</sup>。

目前,科研人员已通过多种技术策略制备出以碳布、泡沫镍、泡沫铜和纳米纤维等作为基底的宏观形貌和微观结构各异的自支撑电极材料。Chen等<sup>[22]</sup>利用金属-有机框架为前驱体,成功制备了Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiO-ZnO纳米复合材料,其具有较大的比表面积、较快的电解质渗透速率、高效的电荷传输速率和高度暴露的活性位点。Zhang等<sup>[23]</sup>将混合氧化物NiCoO<sub>2</sub>集成到泡沫镍支撑的三维石墨烯中,制备了具有独特异质结构阵列的复合电极(NiCoO<sub>2</sub>@rGO/NF),由于NiCoO<sub>2</sub>独特的异质结构阵列和NiCoO<sub>2</sub>/石墨烯的协同作用,NiCoO<sub>2</sub>@rGO/NF具有优异的电化学性能。碳材料具有导电性好、物理化学性质稳定以及孔径和结构易调控等优点,构筑自支撑碳基电极并应用于电催化CO<sub>2</sub>还原具有广泛的应用前景。Yang等<sup>[24]</sup>制备了一种具有多孔结构的3D网状碳纳米纤维(CoSA/HCNFs),其能够最大限度地利用Co单原子位点,并且拥有较大的电催化活性表面积,有利于电荷传输。在H型电解池中,CoSA/HCNFs具有高达79 mA/cm<sup>2</sup>的总电流密度,显著大于对比样品HCNFs(19.9 mA/cm<sup>2</sup>)和CoSA/CNFs(31.2 mA/cm<sup>2</sup>),证明Co单原子位点和多孔3D网状结构能增大电流密度。CoSA/HCNFs的高催化活性源于构建的碳纳米纤维电极具有交联和多孔的整体式结构,这使Co单原子活性位点得到了最大化利用。Zhao等<sup>[21]</sup>通过在N掺杂的泡沫碳上热解Ni-ZIF-8合成了一种新型自支撑电催化剂(NH<sub>3</sub>-NiNCF),煤沥青衍生的泡沫碳具有优异的导电性、较高的机械强度和低廉的成本,同时,其高度开放的孔道结构有利于反应物和产物的传输,并扩大三相接触界面。由于Ni—N<sub>x</sub>活性位点大量暴露和整体式分级多孔结构,NH<sub>3</sub>-NiNCF表现出优异的催化性能。在-1.0~-1.4 V vs. RHE的宽电位范围内,CO的法拉第效率超过90%,同时,在-1.4 V(vs. RHE)电位下,CO的偏电流密度高达71.6 mA/cm<sup>2</sup>。Zhang等<sup>[25]</sup>设计合成了一系列独特的具有金属氮位点(M—N, M=Ni, Fe, Co, Mn和Cu)的三维分层交联纳米结构气凝胶(CA)。该材料具有独特的分层多孔结构和高度暴露的M—N位点,CA/N—Ni气凝胶在流动电解池反应器中,达到了300 mA/cm<sup>2</sup>的工业级电流密度和91%的CO法拉第效率。

基于此,本文通过浸渍、固化和碳化等步骤制备了一系列镍/氮共掺杂自支撑泡沫碳(Ni/N-CF)电极。泡沫碳高度开放的骨架结构提高了气-液传质效率,高温碳化构筑了镍-氮活性位点,通过碳化温度的改变实现了对活性位点含量的调控,从而实现了对电催化还原CO<sub>2</sub>生成的合成气H<sub>2</sub>/CO摩尔比的调控。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

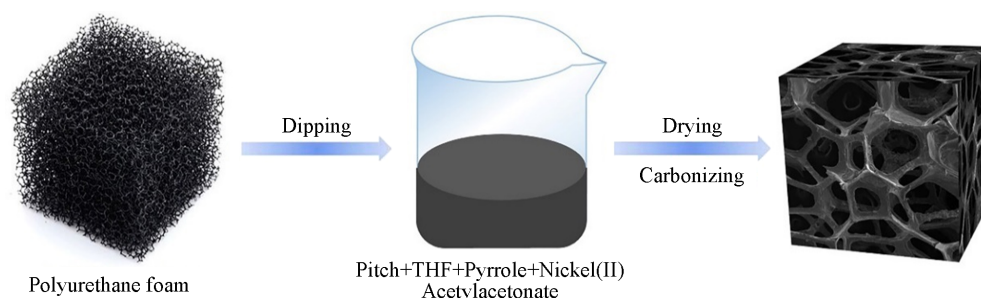
聚氨酯泡沫(中密度,软质泡沫),烟台万华聚氨酯合成材料有限公司;煤焦油沥青(工业级),马鞍

山钢铁有限公司; 乙酰丙酮镍(纯度95%), 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇、吡咯、四氢呋喃(THF)、盐酸(HCl)、氯化钾(KCl)和碳酸氢钾(KHCO<sub>3</sub>)均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; Nafion 117质子交换膜, 美国杜邦公司; 去离子水(电阻率≥15 MΩ·cm), 合肥景纯水销售有限公司; CO<sub>2</sub>(纯度99.999%), 北京氮普北分气体工业有限公司; 氩气(纯度99.999%), 南京特种气体厂股份有限公司; 铂片电极(1 cm×1 cm)和Ag/AgCl对电极, 高仕睿联科技有限公司。

CHI 760E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; GC-2014型气相色谱仪, 日本岛津公司; Sigma 300型扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱仪(EDS), 德国Zeiss公司; JEOL-2100型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; HR800型拉曼光谱仪(Raman), 法国Jobin Yvon公司; ICPS-7500型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES), 日本岛津公司; K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国Thermo Scientific公司。

## 1.2 实验过程

1.2.1 Ni/N共掺杂自支撑泡沫碳电极的制备 Ni/N-CF泡沫碳材料的制备过程如Scheme 1所示。首先, 将尺寸为4.0 cm×4.0 cm×2.0 cm的聚氨酯泡沫依次用无水乙醇和去离子水清洗干净后干燥待用。将10 g煤焦油沥青与1 g乙酰丙酮镍用研钵混合均匀后, 在搅拌下缓慢加入至20 mL THF与2 mL吡咯的混合溶液中, 待粉末全部溶解后超声1 h至形成均一的溶液。将洗净干燥后的聚氨酯泡沫放入上述溶液中, 充分挤压后取出, 平铺于通风橱中, 室温下自然风干。将干燥后的泡沫碳先置于马弗炉中固化(在空气氛围下, 以1 °C/min的速率升温至350 °C, 恒温1 h后自然冷却至室温), 再转移至管式炉中碳化[在Ar氛围下, 以5 °C/min的速率升温至不同温度(700, 800, 900和1000 °C), 恒温2 h后自然冷却至室温]。最后, 将得到的泡沫碳用2 mol/L HCl和去离子水依次充分洗涤, 干燥后得到Ni/N共掺杂泡沫碳, 记为Ni/N-CF-*t*[其中*t*(°C)代表碳化温度, *t*=700, 800, 900, 1000]。将得到的Ni/N共掺杂泡沫碳切割成长约为2 cm、宽约为1.5 cm、厚约为2 mm的长方体, 得到Ni/N-CF电极。



Scheme 1 Schematic illustration of the fabrication process for Ni/N-CF

1.2.2 自支撑泡沫碳和氮掺杂自支撑泡沫碳电极的制备 原始自支撑泡沫碳(CF)和氮掺杂自支撑泡沫碳(N/CF)电极的制备方法与Ni/N-CF电极的制备方法相似, 区别在于原始自支撑泡沫碳在制备时未加入镍源和氮源, 氮掺杂自支撑泡沫碳在制备时未加入镍源。

1.2.3 材料表征 利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜表征材料的微观形貌, 利用X射线衍射仪和激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman)研究材料的晶体结构, 利用X射线光电子能谱仪表征材料的元素化合价态和表面化学组成, 利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测材料中Ni的质量分数, 通过N<sub>2</sub>吸附-脱附实验表征材料的比表面积和孔结构信息。

1.2.4 电催化性能测试 将自支撑泡沫碳电极与特制的电极夹组装后作为工作电极。实验在由Nafion 117膜分离的气密H型电解池中进行, 每个电解池含80 mL电解质(0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub>水溶液)。对电极为铂片电极(1 cm×1 cm), 参比电极为Ag/AgCl(饱和KCl溶液), 在Ar和CO<sub>2</sub>饱和的0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub>水溶液中测试材料的电催化性能。本文所有电位均按照公式(1)换算成相对于可逆氢电极的电位,

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.197 + 0.0591\text{pH} \quad (1)$$

在室温和大气压下, 利用质量流量控制器将CO<sub>2</sub>以20 mL/min的流速通入至0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub>水溶液

液中 30 min, 以除去电解槽中残留的空气, 并达到 CO<sub>2</sub> 饱和. 采用循环伏安法(CV), 以 50 mV/s 的扫描速率对工作电极进行反复扫描, 电极上交替发生还原和氧化反应, 记录电流-电势曲线, 由曲线形状可判断电极反应的可逆程度. 采用线性伏安法(LSV), 以 20 mV/s 扫速对工作电极进行单向扫描, 在 CV 扫描曲线趋于平衡后, 进行 LSV 扫描测试, 以对比电催化 CO<sub>2</sub> 还原反应的起始电位和不同气氛下电流密度的区别.

恒电位电解测试(*I-t*): 在固定时间内对工作电极施加恒定电位, 测试电流随时间变化的关系. 测试单个电位下气相产物的法拉第效率(FE)时, 时间设置为 20 min, 在特定电位值处进行稳定性测试时, 时间设置为 10 h.

采用气相色谱仪检测气相产物. 产物气体由 H 型电解池阴极出气口通入气相色谱仪中. 经过色谱柱分离, 各组分随载气先后进入到检测器中. 检测器将物质的浓度变化转换为电信号, 经放大后保存于记录仪上, 得到色谱流出曲线. 根据曲线每个峰的保留时间进行定性分析, 根据峰面积大小进行定量分析. CO 和 H<sub>2</sub> 的法拉第效率计算公式如下:

$$FE = \frac{aFP_0vV_{CO_2}}{RT_0I_{total}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: *a* 为反应过程中转移的电子数 (*a*<sub>CO</sub> = *a*<sub>H<sub>2</sub></sub> = 2), *F* 为法拉第常数 (96485 C/mol), *P*<sub>0</sub> 为标准大气压 (101325 N/m<sup>2</sup>), *v* 为 CO 或 H<sub>2</sub> 浓度 (mg/m<sup>3</sup>), *V*<sub>CO<sub>2</sub></sub> 为 CO<sub>2</sub> 的体积流量 (20 mL/min), *R* 为理想气体常数 (8.314 N·m·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), *T*<sub>0</sub> 为反应温度 (298.15 K), *I*<sub>total</sub> 为总电流 (A).

总电流密度 *j*<sub>total</sub> (mA/cm<sup>2</sup>) 与对应的法拉第效率的乘积为 CO 和 H<sub>2</sub> 的部分电流密度, 具体公式如下:

$$j_{CO \text{ or } H_2} = j_{total} \times FE_{CO \text{ or } H_2} \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni/N 共掺杂自支撑泡沫碳材料的微观结构与组成分析

图 1(A) 为 Ni/N 共掺杂自支撑泡沫碳材料的照片. 基于其良好的机械强度和稳定性, 该泡沫碳材料可被切割加工成不同形状和尺寸的电极, 使其可在不同电解池反应环境中应用. 对泡沫碳的结构和形貌进行了 SEM 表征 [图 1(B) 和 (C)]. 可见, 泡沫碳材料为整体式的三维大孔骨架结构, 泡沫碳中互相连接的孔道不仅可作为 CO<sub>2</sub> 和产物气体扩散的通道, 还有望提高电催化过程中离子与质子的传输效率. 同时, 互相连通的三维碳骨架可保障反应过程中电子的高效传输, 以获得更大的电流密

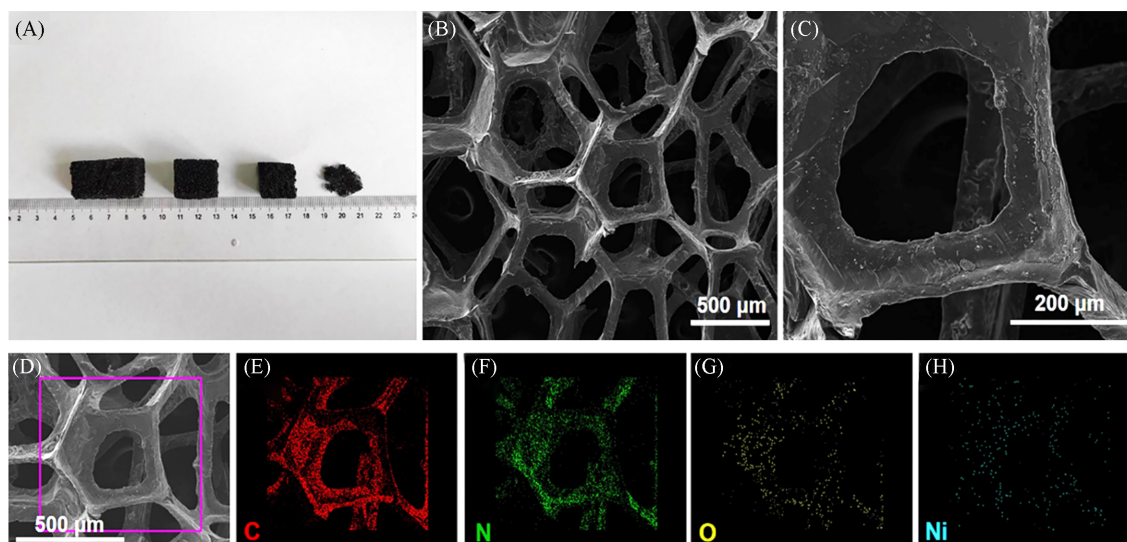


Fig. 1 Photograph of Ni/N-CF-900 samples with different sizes and shapes(A) and SEM images(B, C) and EDS mapping images(D—H) of Ni/N-CF-900

度<sup>[26]</sup>. Ni/N 共掺杂泡沫碳的EDS能谱图[图1(D)~(H)]表明, Ni, N和O元素在其表面均匀分布. 采用TEM对其微观结构进行了研究, 发现经磨碎处理后的泡沫碳材料呈不规则的块体结构[图S1(A)和(B), 见本文支持信息], 整体结构较致密; 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片[图S1(C)和(D), 见本文支持信息]显示, Ni/N-CF-900呈无定形态, 碳基质中存在石墨微晶区域, 且不存在团聚的金属Ni颗粒.

为了获得制备的泡沫碳材料的孔结构信息, 采用N<sub>2</sub>吸附-脱附法测试了材料的比表面积和孔径分布. 由图2(A)数据算得, 所有材料的BET比表面积( $S_{\text{BET}}$ )均小于5 m<sup>2</sup>/g, 表明材料的比表面积处于较低水平, 这是材料未进行活化处理以及在测试过程中材料为磨碎状态所致. 由孔径分布图[图2(B)]可知, 所有材料中均含有少量介孔, 推测这是有机镍前驱体或煤沥青中的小分子化合物在高温环境下发生分解和逸出所致, 一体化泡沫碳中互相连接的孔道结构有利于反应中传质速率的提升和活性位点的充分暴露, 同时, 提供了充足的CO<sub>2</sub>吸附位和存储空间<sup>[27]</sup>. 采用XRD和Raman光谱对泡沫碳材料的微观结构进行了表征, 图2(C)为不同泡沫碳材料的XRD谱图, 在26°和42°处的宽峰分别对应于碳的(002)和(100)晶面<sup>[28]</sup>, 证明泡沫碳中主要为无定形碳. 泡沫碳材料的Raman光谱谱图如图2(D)所示. Ni/N-CF-700, Ni/N-CF-800, Ni/N-CF-900和Ni/N-CF-1000的 $I_D/I_G$ 值分别为1.09, 1.11, 1.26和1.18, 表明Ni/N共掺杂泡沫碳含有大量的缺陷位点和无序结构<sup>[29,30]</sup>. 当碳化温度从700 °C提高至900 °C时,  $I_D/I_G$ 逐渐增大, 泡沫碳中的缺陷增多; 当温度过高时, 由于杂原子逸出, 泡沫碳的石墨化程度增强, 缺陷减少.

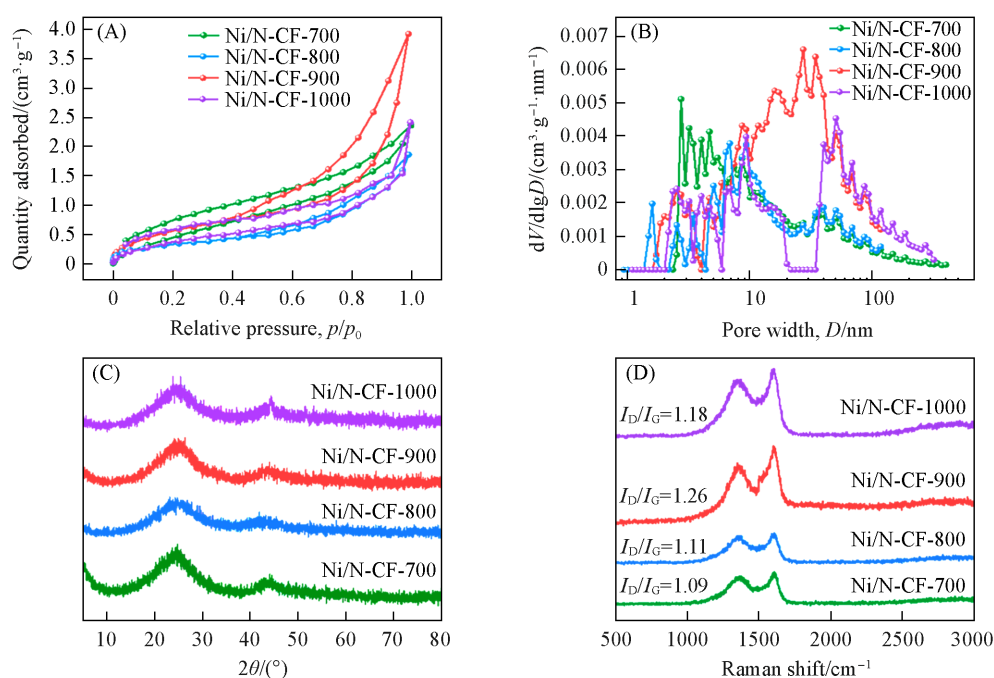


Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(A), pore size distribution(B), XRD patterns(C) and Raman spectra(D) of Ni/N-CF-*t* samples

图3(A)为Ni/N-CF-900的XPS全谱图, 表明Ni/N共掺杂泡沫碳中存在C, N, O和Ni元素. 由图3(B)可见, 高分辨率C<sub>1s</sub> XPS谱图可拟合为3个峰, 分别对应3种C配位形式: C—C(284.6 eV), C—N(285.6 eV)和C=O(287.8 eV), 证明N元素掺杂入泡沫碳中. 图3(C)为Ni/N-CF-900的高分辨率N<sub>1s</sub> XPS谱图, N元素在398.3, 399.5, 400.5和401.3 eV处的4个峰分别对应Pyridinic—N, Ni—N<sub>s</sub>, Pyrrolic—N和Graphitic—N 4种不同形态的N<sup>[5]</sup>. Ni/N-CF-900的高分辨率Ni<sub>2p</sub> XPS谱图如图3(D)所示, 其中Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>峰的结合能(855.8 eV)位于Ni<sup>0</sup>(852.5~853.0 eV)和Ni<sup>2+</sup>(856 eV)之间, 表明Ni物种处于不饱和和化学状态, 且催化剂中可能存在配位的Ni—N位点<sup>[31]</sup>. 同时, 卫星峰的存在表明材料中存在氧化态的镍物种<sup>[32]</sup>.

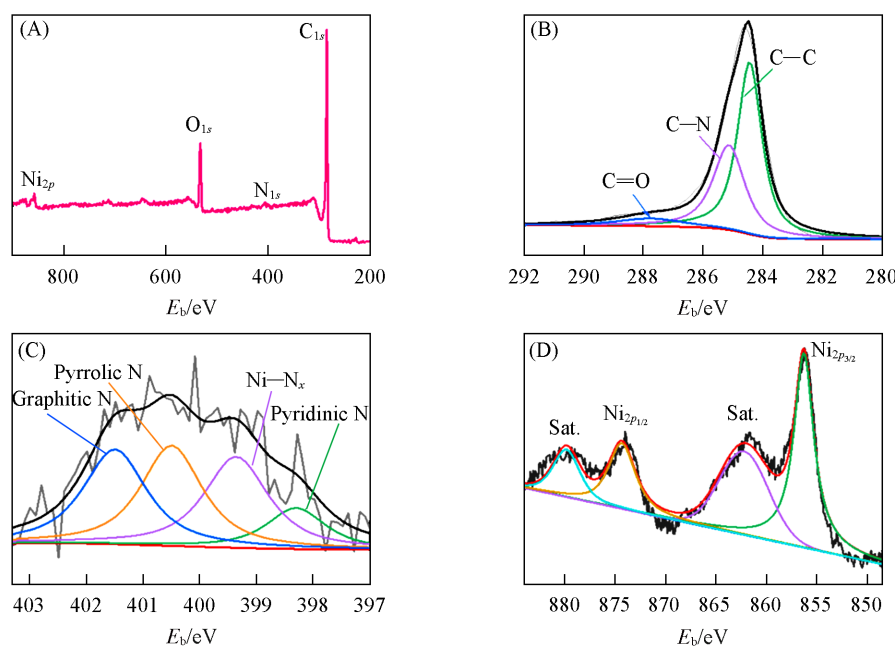


Fig. 3 XPS survey spectrum(A) and high-resolution XPS spectra of C<sub>1s</sub>(B), N<sub>1s</sub>(C) and Ni<sub>2p</sub>(D) of Ni/N-CF-900

Ni/N-CF 中 N 含量随碳化温度的变化趋势如图 4 所示. 从 700 °C 升温至 900 °C 时, N 含量逐渐增加, 当碳化温度继续升高至 1000 °C 时, N 含量又降低, 表明过高的碳化温度会导致 N 物种损失<sup>[33]</sup>. 同时, Ni/N-CF-900 的 Ni 含量(原子分数 0.76%) 高于 Ni/N-CF-700(原子分数 0.14%), Ni/N-CF-800(原子分数 0.33%) 和 Ni/N-CF-1000(原子分数 0.23%), 这与材料中 N 物种的含量变化一致, 表明碳化温度对 Ni/N 物种的形成具有关键作用, 900 °C 可能是制备高 Ni 含量 Ni/N-CF 催化剂的适宜温度. 综上, 通过碳化温度的变化可实现对材料中 Ni—N<sub>x</sub> 活性位点含量的调控.

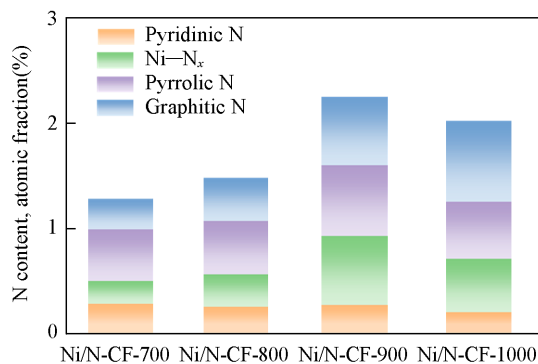


Fig. 4 Percentage of different N species in Ni/N-CF-t samples

## 2.2 Ni/N 共掺杂自支撑泡沫碳电极的电催化性能

在 H 型电解池中研究了不同泡沫碳电极的电催化活性. 如图 5(A) 中 LSV 曲线所示, Ni/N-CF 催化剂在 CO<sub>2</sub> 气氛下的电流密度明显高于其在 Ar 气氛下的电流密度, 证明催化剂对 CO<sub>2</sub> 还原具有催化活性. 对比各催化剂在 CO<sub>2</sub> 气氛下的 LSV 曲线发现, Ni/N-CF-900 的电流密度最大, 表明其具有更优异的电催化 CO<sub>2</sub> 还原性能<sup>[34]</sup>. Ni/N-CF 催化剂在不同电位下的气相产物的法拉第效率如图 S2(见本文支持信息)所示, Ni/N-CF-900 催化剂的 CO 法拉第效率在不同电位下均为最大值, 与 LSV 曲线结果一致, 表明碳化温度对自支撑电极的电催化性能具有重要影响. 同时, 对原始泡沫碳材料和氮掺杂泡沫碳材料进行了电催化 CO<sub>2</sub> 还原性能测试(图 S3, 见本文支持信息), 结果显示, 原始泡沫碳材料不具备电催化 CO<sub>2</sub> 还原性能, 仅掺杂吡咯的氮掺杂碳材料具有微弱的电催化 CO<sub>2</sub> 还原活性. 上述结果表明, 在该催化体系中, Ni—N<sub>x</sub> 位点对催化活性的提升具有关键作用. 根据 Ni/N-CF 催化剂的气相产物选择性, 计算出在不同电位下的 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比, 结果如图 5(B) 所示, Ni/N-CF 催化剂生产的合成气 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比为 0.5~2.0, 而该比例的合成气是制备多种高附加值化学品的关键原料<sup>[5,35]</sup>, 表明通过调节泡沫碳的碳化温度与外加电势可实现对 CO<sub>2</sub> 还原产物中 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比的调变. 在不同电势下, Ni/N-CF 催化剂的 CO 部分电流密度( $j_{CO}$ )的变化趋势如图 5(C) 所示, 表明 Ni/N-CF 催化剂的 CO 部分电流密度随着碳化温度的升高而增加, 在 900 °C 时达到最大值后减小. 同时, H<sub>2</sub> 部分电流密度( $j_{H_2}$ )[图 5(D)]与  $j_{CO}$  均随着外加

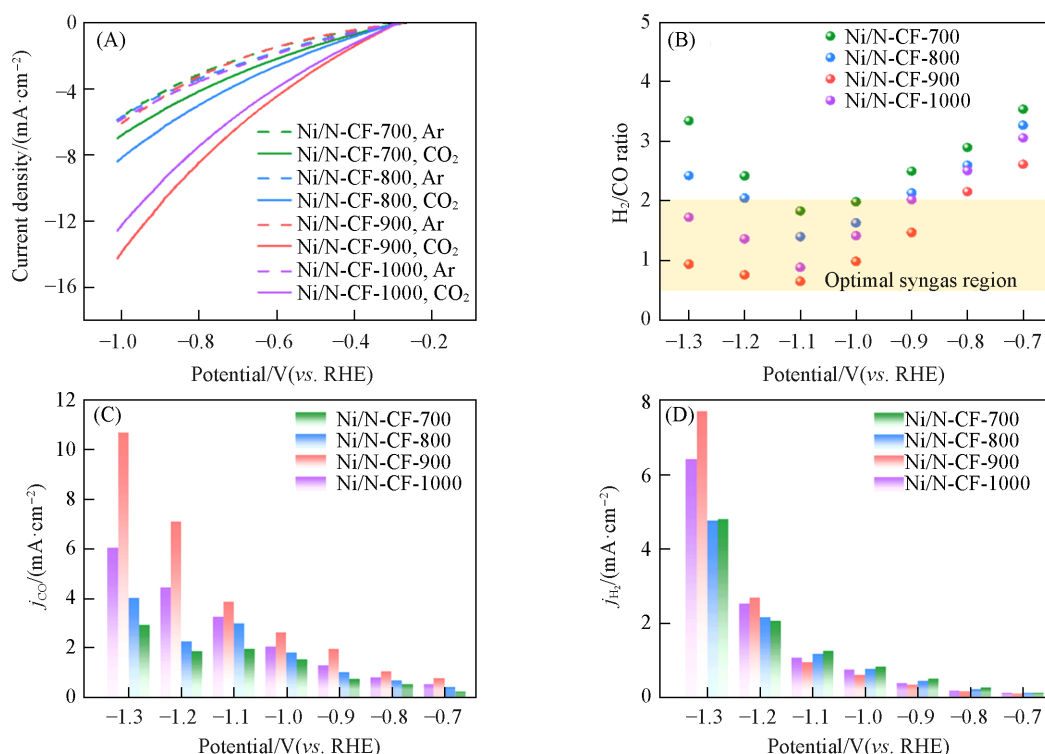
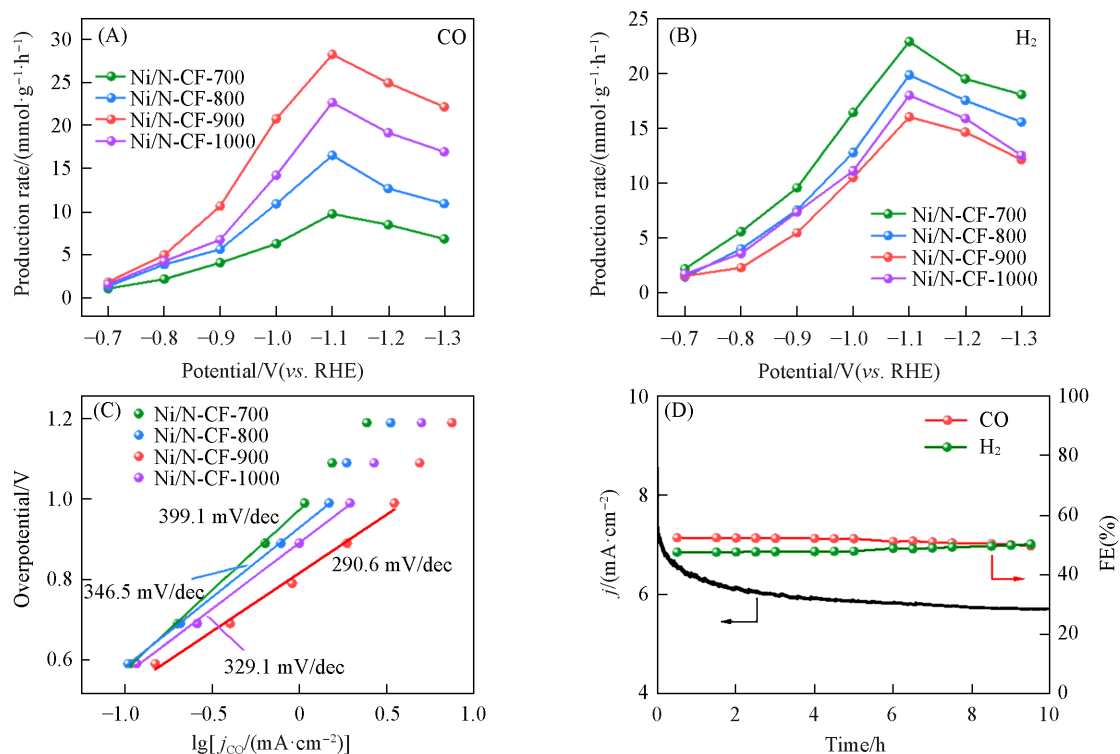


Fig. 5 LSV curves of various samples at Ar(dotted line) or CO(solid line)-saturated 0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub> solution(A), dependence of H<sub>2</sub>/CO molar ratio with applied potential of Ni/N-CF catalysts(B), partial current density of CO(C) and H<sub>2</sub>(D) versus applied potential

电势的增加而增加, 但 $j_{\text{H}_2}$ 和 $j_{\text{CO}}$ 增加的幅度不同, 导致产物中H<sub>2</sub>/CO摩尔比不同, 从而实现通过改变外加电势调节产物中H<sub>2</sub>和CO比例. 为了展现Ni/N-CF催化剂在制备可调比例合成气方面的优势, 将其与文献报道的多种电催化还原CO<sub>2</sub>制备合成气的催化剂进行了性能对比. 如图S4(见本文支持信息)所示, 尽管杂原子掺杂碳材料和金属基催化剂对H<sub>2</sub>/CO摩尔比可在0~3.5范围内调控, 但其偏离了0.5~2.0区间, 且调节幅度较大. 与文献报道的金属-氮-碳类催化剂相比, Ni/N-CF催化剂在调控H<sub>2</sub>/CO摩尔比方面具有优势, 可实现合成气最佳比例区间的覆盖, 且可通过调控活性位含量和电位实现H<sub>2</sub>/CO摩尔比的调变, 展现出一定的应用潜力.

合成气产率是评估材料电催化性能的重要参数. 由图6(A)和(B)可见, CO和H<sub>2</sub>的生成速率随着外加电势的变化而变化. 当外加电势从-0.7 V(*vs.* RHE)增大至-1.1 V(*vs.* RHE)时, CO和H<sub>2</sub>的生成速率均逐渐增大, 并在-1.1 V时达到最大值. 与Ni/N-CF-700(9.72 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)、Ni/N-CF-800(16.53 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)和Ni/N-CF-1000(22.65 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)相比, Ni/N-CF-900具有最大的CO生成速率(28.24 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)和最小的H<sub>2</sub>生成速率, 表明当碳化温度为900 °C时, Ni/N共掺杂自支撑泡沫碳电极具有最佳的电催化CO<sub>2</sub>还原产CO活性. Ni/N-CF催化CO生成的Tafel斜率如图6(C)所示. Ni/N-CF-900的Tafel斜率为290.6 mV/dec, 小于Ni/N-CF-700(399.1 mV/dec)、Ni/N-CF-800(346.5 mV/dec)和Ni/N-CF-1000(329.1 mV/dec), 表明Ni/N-CF-900具有最快的反应动力学速率.

为了进一步对比材料的电子转移效率, 进行了电化学阻抗谱的测试. 如图S5(见本文支持信息)所示, 所有材料均具有相似的Nyquist半径, 表明材料的电化学阻抗值接近, 高频区局部放大的谱图显示, Ni/N-CF-900具有最低的电荷转移电阻, 表明其可能具有更高的电子转移效率, 说明镍物种和氮杂原子对电子转移速率具有提升作用. 为了对比样品的电化学活性表面积(ECSA), 对磨碎状态的Ni/N-CF材料的双电层电容值( $C_{\text{dl}}$ )进行了测试. 由图S6(见本文支持信息)可见, Ni/N-CF-900的 $C_{\text{dl}}$ 值最大, 表明其具有最大的ECSA, 这有利于活性位点与CO<sub>2</sub>的接触. 图6(D)为Ni/N-CF-900催化剂在-0.9 V(*vs.* RHE)下反应10 h后的FE<sub>CO</sub>、FE<sub>H<sub>2</sub></sub>与总电流密度变化图. 可见, 总电流密度下降范围较小,



**Fig. 6** CO(A) and H<sub>2</sub>(B) production rates of Ni/N-CF catalysts at different applied potentials, Tafel plots based on  $j_{\text{CO}}$  for Ni/N-CF catalysts in the CO<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub> solution(C) and long-term stability test of Ni/N-CF-900 at -0.9 V(vs. RHE) for 10 h(D)

反应 10 h 后约为 5.7 mA/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>/CO 摩尔比约为 1, 证明该催化剂具有良好的稳定性. 为了进一步研究催化剂结构的稳定性, 对电解 10 h 后的催化剂进行了 SEM 表征. 如图 S7(见本文支持信息)所示, 催化剂的微观结构未发生明显塌缩和破缺. 为了研究催化剂元素化学态的稳定性, 对电解 10 h 后的催化剂进行了 XPS 测试(图 S8, 见本文支持信息). 结果表明, Ni/N-CF-900 材料的元素组成和化学态均未发生明显变化, Ni—N<sub>x</sub> 配位键仍稳定存在, 且 Ni 价态为 0~+2, 表明催化剂的元素化学态具有较好的稳定性. 同时, 对电解 10 h 后的电解质组分进行了 ICP-AES 测试, 其中镍元素含量在检出限(1 μg/L)以下, 表明催化剂表面活性组分未发生溶出或结构重排. 上述结果表明, Ni/N-CF 一体化电极在结构和功能上具有较好的稳定性.

### 3 结 论

以煤沥青为碳源、乙酰丙酮镍为镍源、吡咯为氮源、聚氨酯泡沫为模板, 通过浸渍、固化和碳化等步骤制备了富含缺陷位点和 Ni/N 配位结构的自支撑泡沫碳电催化剂. 该催化剂具有整体式的三维骨架结构, 其内部含有互连贯通的孔道, 通过改变碳化温度实现了对 Ni—N<sub>x</sub> 活性位含量的调控. 将其直接用作自支撑电极, 能够将 CO<sub>2</sub> 电还原为 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比稳定可控的合成气. 在 -0.9~-1.3 V(vs. RHE) 的电位窗口内, H<sub>2</sub>/CO 摩尔比可从 1/2 调整至 2/1. Ni/N-CF-900 持续反应 10 h 后, 电流密度约为 5.7 mA/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>/CO 摩尔比约为 1. 本研究为电催化 CO<sub>2</sub> 还原制备比例可控的合成气提供了新方法, 为金属/氮共掺杂自支撑碳基电极的构筑提供了一种新策略.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240203>.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Chang B., Pang H., Raziq F., Wang S., Huang K. W., Ye J., Zhang H., *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16(11), 4714—4758

- [ 2 ] He T., Puente-Santiago A. R., Xia S., Ahsan M. A., Xu G., Luque R., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(22), 2200493
- [ 3 ] Chen Q., Wang X., Zhou Y., Tan Y., Li H., Fu J., Liu M., *Adv. Mater.*, **2023**, 36(5), 2303902
- [ 4 ] He Q., Liu D., Lee J. H., Liu Y., Xie Z., Hwang S., Kattel S., Song L., Chen J. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(8), 3033—3037
- [ 5 ] Gan K., Li H., Li R., Niu J., He J., Jia D., He X., *Inorg. Chem. Front.*, **2023**, 10(8), 2414—2422
- [ 6 ] Wang L., Gao X., Wang S., Chen C., Song J., Ma X., Yao T., Zhou H., Wu Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(24), 13462—13468
- [ 7 ] Yang D., Zhu Q., Sun X., Chen C., Guo W., Yang G., Han B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(6), 2354—2359
- [ 8 ] Han S. G., Ma D. D., Zhu Q. L., *Small Methods*, **2021**, 5(8), 2100102
- [ 9 ] Dai M., Ni W., Zeng Z., Zhang W., Zhang Y., Wang S., Zhang S., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, 17(4), 1531—1539
- [ 10 ] Li H., Xiao N., Wang Y., Liu C., Zhang S., Zhang H., Bai J., Xiao J., Li C., Guo Z., Zhao S., Qiu J., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(4), 1779—1786
- [ 11 ] Wang H., Chuai H., Chen X., Lin J., Zhang S., Ma X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(1), 1376—1383
- [ 12 ] Hao Y., Sun Y., Wang H., Xue J., Ren J., Devi A. A. S., Maximov M. Y., Hu F., Peng S., *Electrochim. Acta*, **2023**, 449, 142213
- [ 13 ] Yang Z., Zhao C., Qu Y., Zhou H., Zhou F., Wang J., Wu Y., Li Y., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(12), 1808043
- [ 14 ] Li J., Abbas S. U., Wang H., Zhang Z., Hu W., *Nano-Micro Lett.*, **2021**, 13(1), 216
- [ 15 ] Pan F., Yang Y., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13(8), 2275—2309
- [ 16 ] Wang L. J., Li X., Hong S., Zhan X. Y., Wang D., Hao L. D., Sun Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(7), 20220317 (王丽君, 李欣, 洪松, 詹新雨, 王迪, 郝磊端, 孙振宇. 高等学校化学学报, **2022**, 43(7), 20220317)
- [ 17 ] Wang C., Lv Z., Yang W., Feng X., Wang B., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(4), 1382—1427
- [ 18 ] Xu S., Zheng K., Boruntea C. R., Cheng D. G., Chen F., Ye G., Zhou X., Coppens M. O., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(12), 3991—4005
- [ 19 ] Zhang Q., Ren D., Pan S., Wang M., Luo J., Zhao Y., Grätzel M., Zhang X., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(38), 2103966
- [ 20 ] Li H., Xiao N., Wang Y., Li C., Ye X., Guo Z., Pan X., Liu C., Bai J., Xiao J., Zhang X., Zhao S., Qiu J., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(32), 18852—18860
- [ 21 ] Zhao S., Xiao N., Li H., Guo Z., Bai J., Xiao J., Guo H., Ma X., Qiu J., *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2021**, 49, 101549
- [ 22 ] Chen H., Zhou J., Li Q., Tao K., Yu X., Zhao S., Hu Y., Zhao W., Han L., *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6(9), 2481—2487
- [ 23 ] Zhang H., Deng X., Huang H., Li G., Liang X., Zhou W., Guo J., Wei W., Tang S., *Electrochim. Acta*, **2018**, 289, 193—203
- [ 24 ] Yang H., Lin Q., Wu Y., Li G., Hu Q., Chai X., Ren X., Zhang Q., Liu J., He C., *Nano Energy*, **2020**, 70, 104454
- [ 25 ] Zhang Y., Wang X., Zheng S., Yang B., Li Z., Lu J., Zhang Q., Adli N. M., Lei L., Wu G., Hou Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(45), 2104377
- [ 26 ] Guo Z., *Preparation of Pitch-based Carbon Materials for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction*, Dalian University of Technology, Dalian, **2021** (郭震. 沥青基碳材料的制备及电化学CO<sub>2</sub>还原性能研究, 大连: 大连理工大学, **2021**)
- [ 27 ] Wang K., Chen B., Xuan Y., Fan W., Sun N., Chang S., Meng G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2023**, 338, 123083
- [ 28 ] Huang M., Deng B., Zhao X., Zhang Z., Li F., Li K., Cui Z., Kong L., Lu J., Dong F., Zhang L., Chen P., *ACS Nano*, **2022**, 16(2), 2110—2119
- [ 29 ] Liang S., Jiang Q., Wang Q., Liu Y., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(36), 2101477
- [ 30 ] Xie C., Yan D., Li H., Du S., Chen W., Wang Y., Zou Y., Chen R., Wang S., *ACS Catal.*, **2020**, 10(19), 11082—11098
- [ 31 ] Li H., Gan K., Li R., Huang H., Niu J., Chen Z., Zhou J., Yu Y., Qiu J., He X., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(1), 2208622
- [ 32 ] Yang H. B., Hung S. F., Liu S., Yuan K., Miao S., Zhang L., Huang X., Wang H. Y., Cai W., Chen R., Gao J., Yang X., Chen W., Huang Y., Chen H. M., Li C. M., Zhang T., Liu B., *Nat. Energy*, **2018**, 3(2), 140—147
- [ 33 ] Li H., Xiao N., Hao M., Song X., Wang Y., Ji Y., Liu C., Li C., Guo Z., Zhang F., Qiu J., *Chem. Eng. J.*, **2018**, 351, 613—621
- [ 34 ] Miao K., Qin J., Yang J., Kang X., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 2316824
- [ 35 ] Hua Y., Wang J., Min T., Gao Z., *J. Power Sources*, **2022**, 535, 231453

(Ed.: X, K, N, M)