

硼氮共掺杂碳载体负载钌纳米颗粒 及其电催化析氢 性能研究

范柳青, 刘亚楠, 宋文锐, 孙旭镛, 李波*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年3月14日; 录用日期: 2024年5月9日; 发布日期: 2024年5月20日

摘要

金属-载体相互作用不仅调控金属的电子结构, 还可以稳定金属纳米颗粒, 被认为是一种提高电解水析氢反应性能的有效策略。本文采用4,4'-联吡啶与 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 为前驱体, 通过静电组装制备了新型硼有机聚合物(BOPs), 并以此作为还原剂和载体, 原位还原-煅烧两步法制备硼氮双掺杂碳载体负载钌纳米颗粒催化剂(Ru/BCN)。主要探究了合成过程中不同煅烧温度对于Ru/BCN的HER性能的影响, 研究发现Ru/BCN-700展现出最佳的析氢活性, 在碱性介质中仅需要17 mV的过电位就可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 并且具有良好的稳定性和耐久性。

关键词

超分子组装, 金属-载体相互作用, 电催化析氢

Research on Ru Nanoparticles Loaded on B, N Co-Doping Carbon Support for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance

Liuqing Fan, Yanan Liu, Wenrui Song, Xuzhuo Sun, Bo Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Mar. 14th, 2024; accepted: May 9th, 2024; published: May 20th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 范柳青, 刘亚楠, 宋文锐, 孙旭镛, 李波. 硼氮共掺杂碳载体负载钌纳米颗粒及其电催化析氢性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 103-109. DOI: 10.12677/japc.2024.132013

Abstract

Metal-carrier interaction not only regulates the electronic structure of metals but also stabilizes metal nanoparticles, which is considered an effective strategy for improving the performance of electrolytic water hydrogen evolution reaction. In this paper, a novel boron organic polymer (BOPs) was prepared by electrostatic assembly using 4,4'-bipyridine and $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ as precursors, and BOPs was used as the reducing agent and carrier. The in situ reduction-calcination two-step method was employed to prepare ruthenium nanoparticle catalyst supported on boron-nitrogen double-doped carbon carrier (Ru/BCN). The influence of different calcination temperatures on HER properties of Ru/BCN during the synthesis process was primarily investigated. It was found that Ru/BCN-700 exhibited the best hydrogen evolution activity with a current density of 10 mA cm^{-2} achieved at only 17 mV over potential in alkaline medium, demonstrating good stability and durability.

Keywords

Supramolecular Assembly, Metal-Support Interaction, Electrocatalytic Hydrogen Evolution

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

迄今为止, 贵金属基纳米材料(如铂、铑、钌、铱等)被认为是最有效的析氢反应(HER)电催化剂, 因为它们具有最佳的氢结合能、良好的稳定性以及可调的电子性质[1] [2]。但是, 贵金属的稀缺和高价格严重阻碍了它们在商用水电解槽中的广泛应用[3]。由于高表面自由能, 贵金属通常固定在支撑基底上, 以增强分散并防止合成和反应过程中的聚集, 其中碳基材料被认为是一种出色的催化剂载体[4]。碳材料中的缺陷工程和元素掺杂不仅能够调节相应催化活性的自由度[5], 而且还通过强金属-载体相互作用有效调节活性位点的电子结构, 最终增强催化性能[6] [7] [8]。Xu 等制备了具有丰富的超小(2~3 nm) Ru 电子限制在 B、N 共掺杂的极性碳表面(Ru/(B-N)-PC), 该催化剂表现出优于商业 Pt/C 的 HER 活性和耐久性[9]。Sun 等采用 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 离子交换策略构建了 B、N 共掺杂碳负载的小型 Ru 纳米颗粒, 得益于 B 和 N 的协同耦合效应所产生的强金属-载体相互作用, 该催化剂表现出更好的催化性能[10]。Sun 等采用自组装策略构建了以 B、N 共掺杂碳纳米棒载体(Ru/BCN)为 HER 催化剂的纳米级 Ru 纳米颗粒(NPs), 增加了金属纳米颗粒与载体之间的电子传递, 在酸性和碱性介质中显示出优异的 HER 催化性能[11]。以上报道均表明, 具有路易斯酸特性的 B 原子和路易斯碱特性的 N 原子的掺杂, 能够提高活性物种对于材料表面的吸脱附和诱发相邻原子的极化, 从而改变本体材料的电子和化学性质[12] [13]。此外, 共掺杂还可以增加活性位点的数量, 从而提高碳基材料的活性[14] [15]。

基于此, 本文将 4,4'-联吡啶与 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 组装形成新型硼有机聚合物(BOPs), 利用 BOPs 结构中的 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 原位还原 Ru 盐形成 BOPs@Ru, 然后通过高温煅烧 BOPs@Ru 制备了硼氮双掺杂碳材料分散的 Ru 纳米颗粒(Ru/BCN)。其中, 在煅烧温度为 700°C 时, Ru/BCN-700 展现出最佳的析氢活性, 在碱性条件下仅需要 17 mV 的过电位就可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

本文所用试剂包括 4,4'-联吡啶、氯化钇、盐酸、无水乙醇、氢氧化钾均为分析纯，实验过程中均为直接使用，无需纯化。

本文所使用仪器为 Bruker 公司 D8 Advance X 射线粉末衍射仪、美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜、美国 Thermo Scientific 公司 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱、上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站。

2.2. 催化剂的制备及电催化性能测试

本文中催化剂的制备方案如下所示：

(1) BOPs 的制备

$\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 按照文献中的方法合成[16]。将 0.40 g 4,4'-联吡啶超声溶解于 100 mL pH = 3 的盐酸溶液。在 40 mL pH = 3 的盐酸中加入 0.21 g $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ ，之后将其滴入 4,4'-联吡啶溶液中。搅拌 1 h 后，用蒸馏水多次洗涤后，真空干燥 12 h 后样品即为 BOPs。

(2) BOPs@Ru 的制备

称取 0.1 g BOPs 后加 20 mL 蒸馏水后超声分散均匀，之后再称取 0.04 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于 8 mL 蒸馏水。在 BOPs 水溶液中通入氮气使其饱和后，将 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液用注射器缓慢加入到 BOPs 溶液中。在常温下磁力搅拌 2 h 后，用蒸馏水多次洗涤后，真空干燥 12 h 后样品即为 BOPs@Ru。

(3) Ru/BCN 的制备

BOPs@Ru 在管式炉中通氮气使所处氛围饱和后，升温速率保持在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，煅烧温度分别为 600°C 、 700°C 和 800°C ，保持温度煅烧 2 h 后，室温冷却，即得样品 Ru/BCN-600、Ru/BCN-700 和 Ru/BCN-800。

催化剂墨水的制备：向 3 mg 催化剂中加入 600 μL 乙醇和 120 μL Nafion 溶液，将溶液超声至均匀分散。电化学 HER 性能测试采用的是经典的三电极系统，即石墨棒作为对电极，Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极，使用 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的碳纸作为工作电极，负载量为 0.1 mgcm^{-2} ，在电化学工作站 CHI 660E 上进行电催化性能测试。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

4,4'-联吡啶、 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 和 BOPs 的 XRD 如图 1(a) 所示，在 2θ 为 $10^\circ \sim 30^\circ$ 的低角度范围内 BOPs 的衍射峰与 4,4'-联吡啶和 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 相关衍射峰有明显不同，说明二者通过自组装的方式，使 BOPs 形成了特定的晶型结构[17]。将还原 Ru 盐前后的 XRD 图进行对比，发现 BOPs@Ru 中依旧存在 BOPs 的相关衍射峰，然而 Ru 的引入使其出现了部分新的衍射峰，是由于金属 Ru 占据了部分 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 的位点，使得 BOPs@Ru 相关结构发生了改变。另外，与 Ru 的 PDF 卡片(JCPDS #06-0663)对比，BOPs@Ru 的峰中没有出现金属 Ru 的相关衍射峰，推测可能是由于金属颗粒较小和结晶度不好所致。对比发现煅烧后的 XRD 衍射峰不同于煅烧前的峰，即 Ru/BCN-700 在 24.7° 、 43.1° 的位置出现了新的衍射宽峰(图 1(b))，对应于 BCN 结构中碳的(002)晶面和金属 Ru 的(101)晶面，说明自组装体 BOPs 通过高温煅烧转化成石墨化的 BCN 结构，并且与煅烧前相比，Ru 具有较大的颗粒尺寸和好的结晶程度。

Ru/BCN-700 的傅里叶变换红外(FT-IR)谱图如图 2 所示，显示有新的峰出现，并且没有出现 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 和 4,4'-联吡啶相关峰。其中位于 1415 cm^{-1} 附近的峰，对应于 B-N 的伸缩振动；位于 1192

cm^{-1} 和 1158 cm^{-1} 附近的峰, 对应于 C-N 和 C-B, 进一步证明 BOPs 经过煅烧转化成 BCN 结构[18]。

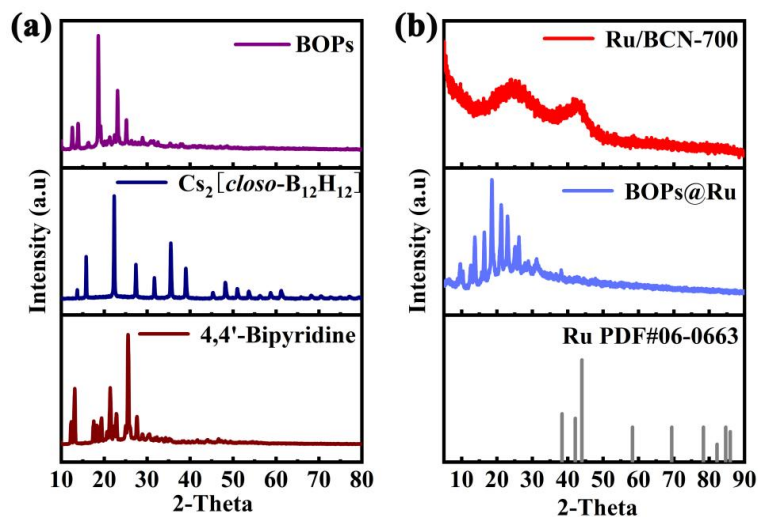


Figure 1. (a) XRD patterns of 4,4'-Bipyridine, $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ and BOPs; (b) XRD patterns of BOPs@Ru and Ru/BCN-700

图 1. (a) 4,4'-联吡啶、 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 和 BOPs 的 XRD 图; (b) BOPs@Ru 和 Ru/BCN-700 的 XRD 图

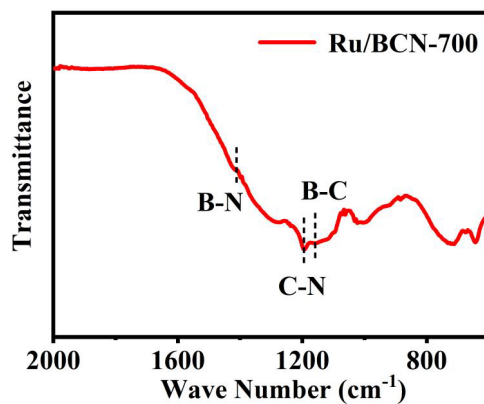


Figure 2. FT-IR spectra of Ru/BCN-700

图 2. Ru/BCN-700 的红外谱图

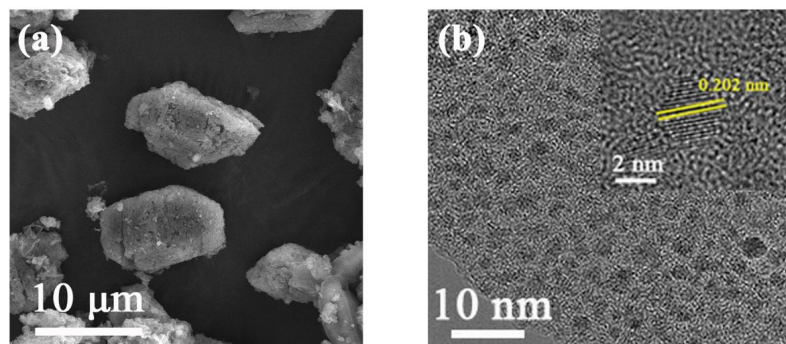


Figure 3. (a) SEM image of Ru/BCN-700; (b) TEM image of Ru/BCN-700

图 3. (a) Ru/BCN-700 的 SEM 图; (b) Ru/BCN-700 的 TEM 图

图3是Ru/BCN-700的SEM和TEM图,由图3(a)可知,经过700℃煅烧后,Ru/BCN-700呈均匀块状结构且较为疏松,出现这种现象的原因是Ru能够取代BOPs中部分的 $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$,使结构保存完好。从图3(b)可以看出,Ru颗粒均匀分散在基底表面且晶格条纹间距为0.202 nm,与Ru的(101)晶面相一致,以上分析说明金属Ru在BCN基底上成功负载。

3.2. 催化剂电催化性能的影响

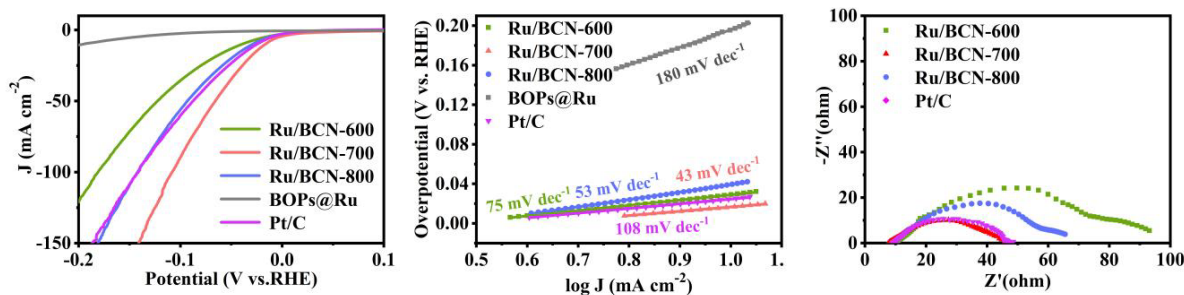
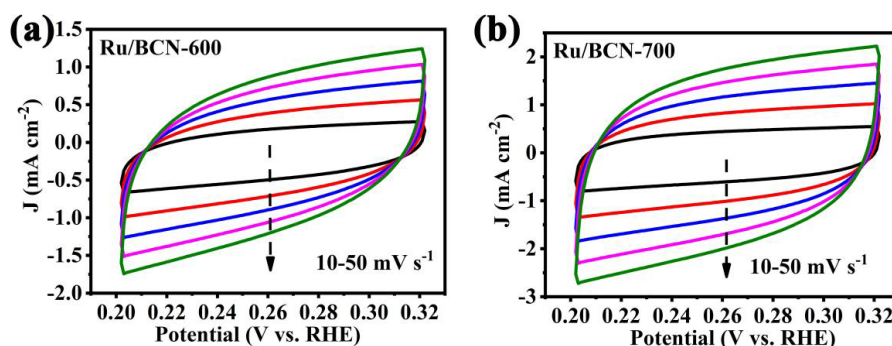


Figure 4. The HER Electrochemical properties diagram of Ru/BCN-600, Ru/BCN-700, Ru/BCN-800 and Pt/C in 1 M KOH. (a) Polarization curves; (b) Tafel curves; (c) Electrochemical AC impedance spectra

图4. Ru/BCN-600、Ru/BCN-700、Ru/BCN-800和Pt/C在1 M KOH中的电化学性能图。(a) HER极化曲线; (b)对应的Tafel曲线; (c)电化学交流阻抗谱图

为研究不同的煅烧温度对HER性能的影响,将所制备不同温度下煅烧的催化剂在1 M KOH中分别对其进行了HER极化曲线测试(图4(a))。与Pt/C (26 mV)、Ru/BCN-800 (31 mV)、Ru/BCN-600 (41 mV)和BOPs@Ru (196 mV)相比,Ru/BCN-700仅需17 mV的过电位就能达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度。随着电流密度的逐渐增加,各样品之间催化性能的差异也逐渐变大。以上数据分析结果表明在700℃下煅烧更有利于得到好的HER性能,并且煅烧前后的性能对比说明,BCN结构的形成对性能提升有很大帮助。与其他电催化剂的Tafel斜率相比,Ru/BCN-700拥有较小的Tafel斜率(43 mV dec^{-1}),其遵循Volmer-Heyrovsky机制(图4(b))。这进一步说明了Ru/BCN-700的析氢反应动力学更快,并且和HER催化性能相一致。如图4(c)所示,Ru/BCN-700展现出较小的电荷转移电阻,表明金属Ru纳米颗粒负载于BCN基底上更加有利于催化过程中电子的传递,有助于进一步提高催化性能。

为进一步了解所制备样品的电催化活性,在非法拉第电压范围内用不同扫速进行CV测试,拟合计算出各催化剂的双电层电容(图5)。与Ru/BCN-600和Ru/BCN-800的双电层电容相比,Ru/BCN-700具有较大的双电层电容(33.5 mFcm^{-2}),说明在700℃下煅烧能够使催化剂暴露更多的活性位点,从而加快其反应速率。分析结果表明,强的金属-载体相互作用能够避免Ru颗粒变大,有助于活性位点的暴露,从而提升其催化活性[19]。



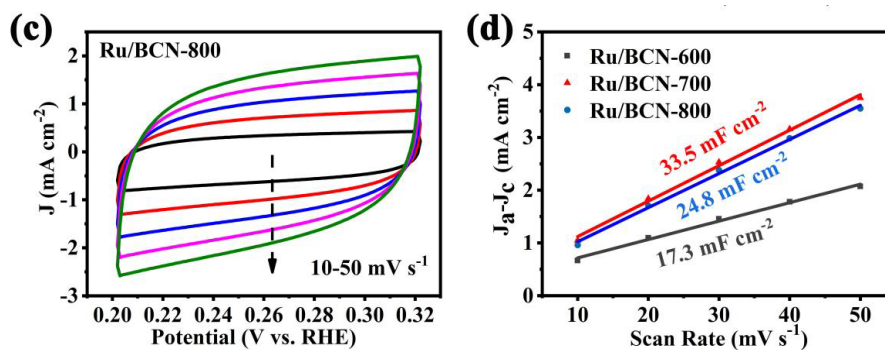


Figure 5. CV curves with different scan rates (10~50 mV s^{-1}) in 1.0 M KOH. (a) Ru/BCN-600; (b) Ru/BCN-700; (c) Ru/BCN-800

图 5. 1 M KOH 中不同扫描速率下(10~50 mV s^{-1})的 CV 曲线。(a) Ru/BCN-600; (b) Ru/BCN-700; (c) Ru/BCN-800

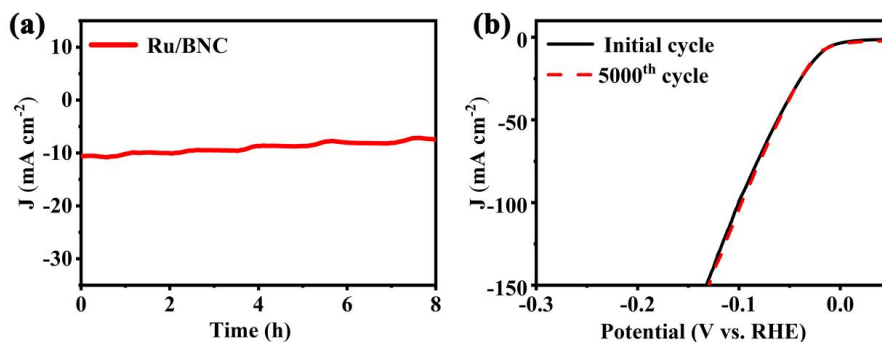


Figure 6. (a) I-t curves; (b) Comparison of polarization curves of Ru/BCN-700 before and after 5000 CV cycles in 1 M KOH

图 6. (a) I-t 曲线; (b) 1 M KOH 中 Ru/BCN-700 的 5000 圈 CV 循环前后极化曲线

如图 6(a)所示, Ru/BCN-700 在 1.0 M KOH 中能够保持 8 h 的稳定性。并且加速耐久性实验表明, 循环 5000 圈后其极化曲线与初始曲线并未发生明显变化。Ru/BCN-700 之所以有着良好的稳定性和耐久性是由于 B 掺杂增强了 Ru 与基底材料之间的金属-载体相互作用, 有效防止了 Ru 纳米颗粒在电化学过程中的团聚和脱落。

4. 结论

本文将 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 和 4,4'-联吡啶组装成超分子聚合物 BOPs, 原位还原-煅烧两步法制备 Ru/BCN, 由于强金属-载体相互作用, 使得粒径超小的 Ru 颗粒能够高度分散在 BCN 材料的表面, 增加了活性位点的暴露。对比不同煅烧温度的 HER 性能, 煅烧温度在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, Ru/BCN-700 在碱性介质中展现出最高的 HER 活性, 其 10 mA cm^{-2} 对应的过电位只有 17 mV, 远低于商用 Pt/C (25 mV)。本工作利用静电组装策略, 制备了 BCN 材料表面均匀负载的金属 Ru 颗粒, 为开展高性能碱性 HER 催化剂提供了新的合成方法。

参考文献

- [1] Liu, H., Nosheen, F. and Wang, X. (2015) Noble Metal Alloy Complex Nanostructures: Controllable Synthesis and Their Electrochemical Property. *Chemical Society Reviews*, **44**, 3056-3078. <https://doi.org/10.1039/C4CS00478G>
- [2] Liu, J., Ma, Q., Huang, Z., et al. (2019) Recent Progress in Graphene-Based Noble-Metal Nanocomposites for

- Electrocatalytic Applications. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1800696. <https://doi.org/10.1002/adma.201800696>
- [3] Huang, H., Yan, M., Yang, C., *et al.* (2019) Graphene Nanoarchitectonics: Recent Advances in Graphene-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1903415. <https://doi.org/10.1002/adma.201903415>
- [4] Li, X., Yang, X., Huang, Y., *et al.* (2019) Supported Noble-Metal Single Atoms for Heterogeneous Catalysis. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1902031. <https://doi.org/10.1002/adma.201902031>
- [5] Kang, J., Qiu, X., Hu, Q., *et al.* (2021) Valence Oscillation and Dynamic Active Sites in Monolayer NiCo Hydroxides for Wateroxidation. *Nature Catalysis*, **4**, 1050-1058. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00715-w>
- [6] Campbell, C.T. (2012) Electronic Perturbations. *Nature Chemistry*, **4**, 597-598. <https://doi.org/10.1038/nchem.1412>
- [7] Liu, J., Niu, W., Liu, G., *et al.* (2021) Selective Epitaxial Growth of Rh Nanorods On 2H/Fcc Heterophase Au Nanosheets to Form 1D/2D Rh-Au Heterostructures for Highly Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 4387-4396. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c00612>
- [8] Shi, Y., Ma, Z.R., Xiao, Y.Y., *et al.* (2021) Electronic Metal-Support Interaction Modulates Single-Atom Platinum Catalysis Forhydrogen Evolution Reaction. *Nature Communications*, **12**, Article No. 3021. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23306-6>
- [9] Xu, S., Niu, M., Zhao, G., *et al.* (2023) Size Control and Electronic Manipulation of Ru Catalyst over B, N Co-Doped Carbon Network for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Research*, **16**, 6212-6219. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5250-1>
- [10] Sun, X., Wu, B., Li, B., *et al.* (2023) Strong Metal-Support Interactions for High Sintering Resistance of Ru-Based Catalysts toward the HER and ORR. *Chemical Communications*, **59**, 10291-10294. <https://doi.org/10.1039/D3CC02529B>
- [11] Sun, X., Wu, B., Chen, J., *et al.* (2023) Self-Assembly Synthesis of Ru Nanoparticles Anchored on B, N Co-Doping Carbon Support for Hydrogen Evolution: Electronic State Induced by the Strong Metal-Support Interactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 9682-9689. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.143>
- [12] Jiao, Y., Zheng, Y., Davey, K., *et al.* (2016) Activity Origin and Catalyst Design Principles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution on Heteroatom-Doped Graphene. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16130. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.130>
- [13] Ito, Y., Shen, Y., Hojo, D., *et al.* (2016) Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene. *Advanced Materials*, **28**, 10644-10651. <https://doi.org/10.1002/adma.201604318>
- [14] Guo, Y., Yuan, P., Zhang, J., *et al.* (2018) Carbon Nanosheets Containing Discrete Co-N_x-B_y-C Active Sites for Efficient Oxygen Electrocatalysis and Rechargeable Zn-Air Batteries. *ACS Nano*, **12**, 1894-1901. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b08721>
- [15] Zheng, Y., Jiao, Y., Ge, L., *et al.* (2013) Two-Step Boron and Nitrogen Doping in Graphene for Enhanced Synergistic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 3110-3116. <https://doi.org/10.1002/anie.201209548>
- [16] Geis, V., Guttische, K., Knapp, C., *et al.* (2009) Synthesis and Characterization of Synthetically Useful Salts of the Weakly-Coordinating Dianion [B₁₂Cl₁₂]²⁻. *Dalton Transactions*, **2009**, 2687-2694. <https://doi.org/10.1039/b821030f>
- [17] Xie, Z., Li, Q., Peng, X., *et al.* (2022) Promoting Interfacial Charge Transfer by B/N Co-Doping Enables Efficient ORR Catalysis of Carbon-Encapsulated Fe₂N. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 4191-4199. <https://doi.org/10.1039/D1TA10352K>
- [18] Zhao, X., Wang, D., Xiang, C., *et al.* (2018) Facile Synthesis of Boron Organic Polymers for Efficient Removal and Separation of Methylene Blue, Rhodamine B, and Rhodamine 6G. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 16777-16787. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04049>
- [19] Cheng, Y., Pang, K., Xu, X., *et al.* (2020) Borate Crosslinking Synthesis of Structure Tailored Carbon-Based Bifunctional Electrocatalysts Directly from Guar Gum Hydrogels for Efficient Overall Water Splitting. *Carbon*, **157**, 153-163. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.024>