

# 生物碳材料高效催化乙炔氢氯化反应的研究

刘悦<sup>1,2</sup>, 罗宏杰<sup>1</sup>, 韩业俊<sup>1,2</sup>, 邢萍<sup>3</sup>, 沈兆兵<sup>2</sup>, 姜标<sup>2,3\*</sup>

(1. 上海大学理学院, 上海 200444; 2. 中国科学院上海高等研究院, 上海 200120;  
3. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

**摘要:**乙炔氢氯化反应是煤基氯乙烯合成的重要技术,但一直受汞触媒催化剂毒性问题的困扰。利用竹子下脚料合成的氮掺杂多孔纳米碳催化剂(N@BC),无需添加任何金属元素,可以高效催化乙炔氢氯化合成氯乙烯。研究表明,反应温度为200℃,乙炔转化率高达95%,氯乙烯选择性大于98%,反应50 h乙炔转化率保持在90%以上。利用生物质废弃资源合成多孔氮掺杂碳材料的方法,为乙炔氢氯化反应生产氯乙烯的无汞化开辟了一条新思路。

**关键词:**竹子;乙炔;氮掺杂;氢氯化;氯乙烯

中图分类号:TQ426.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0121-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.026

## Study on acetylene hydrochlorination catalyzed by bio-based carbon material

LIU Yue<sup>1,2</sup>, LUO Hong-jie<sup>1</sup>, HAN Ye-jun<sup>1,2</sup>, XING Ping<sup>3</sup>, SHEN Zhao-bing<sup>2</sup>, JIANG Biao<sup>2,3\*</sup>

(1. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200120, China;

3. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** Acetylene hydrochlorination is an important technology for the commercial production of coal-based vinyl chloride, however it is plagued by the toxicity of mercury chloride catalyst. Therefore, extensive efforts have made to develop alternative catalysts with various metals, including noble metals and base metals. Here a porous nitrogen-doped carbons (N@BC) derived from the renewable bamboo leftovers is used to activate acetylene directly for hydrochlorination in the absence of additional metal species. N@BC catalyst delivers stable activity during a 50 hour test with acetylene conversion reaching 90%–95% and vinyl chloride selectivity over 98% at 200°C. This study develops a new nitrogen-doped catalyst and corresponding preparation technology, which provides a new idea for non-mercury catalyst development in the vinyl chloride industry.

**Key words:** bamboo; acetylene; nitrogen-doped carbon; hydrochlorination; vinyl chloride

聚氯乙烯(PVC)是全球广泛应用的树脂材料,中国是最大的PVC生产国,2015年产量约2500万t,占全球总产量的40%,年增长率逾10%<sup>[1]</sup>。氯乙烯单体(VCM)是PVC生产的原料,生产方法有乙炔法和乙烯法。由于我国能源富煤贫油,80%以上VCM均以乙炔法通过活性炭(AC)为载体的氯化汞催化剂(HgCl<sub>2</sub>/AC)催化制得,但氯化汞易挥发,毒性严重危害人体健康和生态环境<sup>[2-3]</sup>。因此,开发无汞催化剂是聚氯乙烯行业生存与发展的关键。

无汞催化剂包括金(Au)和钌(Ru)等贵金属催化剂<sup>[4-8]</sup>,该催化剂活性高、成本高,稳定性也未达

产业化要求。另外也有学者研究铜(Cu)和铋(Bi)等贱金属催化剂<sup>[9-11]</sup>,其活性不及贵金属,稳定性也无法满足工业化应用。近年来,由于氮掺杂碳材料比表面积高、电子性能好等优点,被大量用于电化学、氧化还原等方面,因其对乙炔氢氯化反应高效的催化性能引起研究者的关注<sup>[12-13]</sup>。包信和课题组合成氮掺杂硅碳材料(SiC@N-C),用于催化乙炔氢氯化反应,空速为0.8 mL/(min·g)、温度为200℃下,乙炔转化率约为80%,运行150 h未见明显失活,材料表面与吡咯氮相邻的碳原子是活性中心<sup>[14]</sup>。

竹子是一种素有“绿色金矿”之名的森林

收稿日期:2019-01-24;修回日期:2019-09-08

基金项目:中国科学院重点部署项目(ZDRW-CN-2016-1)

作者简介:刘悦(1993-),女,硕士研究生,研究方向为氮掺杂碳催化剂在氯乙烯合成中的应用,m13167128261\_1@163.com;姜标(1962-),男,博士,研究员,研究方向为绿色化学、生理活性物质合成以及战略高技术研究,通讯联系人,jiangb@sari.ac.cn。

资源,我国是全球最大的竹产地之一,竹类加工时会产生很多废料,目前只做焚烧处理,既浪费生物质资源,还造成环境污染。笔者以竹类加工后废弃物为原料,通过一步法制得氮掺杂多孔碳材料,催化乙炔氯化反应,N@BC 催化剂表现出高效的活性和选择性,有很好的工业应用前景。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

竹粉(80目);氯化锌,分析纯,上海泰坦化学有限公司生产;丙烯酰胺、浓盐酸、氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙炔(99.9%)、氮气(99.99%),上海绿冈气体有限公司生产;氯化氢(99.998%),北京绿菱气体公司生产。

### 1.2 仪器

英国 Renishaw 公司拉曼光谱仪;Bruker AXS D8 Advance X 射线衍射仪;Hitachi S-4800 冷阴极场发射扫描电子显微镜(FE-SEM);Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪;Vario Micro cube 型元素分析仪;AutoChem II 2920 程序升温化学吸附仪;ASAP2460 孔径分析仪;日本 JEM2010 电子显微镜。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂制备

催化剂 N@BC 和 N@AC 以浸渍法制备,竹粉(活性炭)为载体,氯化锌为活化剂,丙烯酰胺为氮源,制备过程为:将竹粉 80℃ 烘干 24 h 用作碳源,称取氯化锌和丙烯酰胺溶于水,将混合溶液滴到载体上,浸渍 8 h 后于 80℃ 干燥 12 h,将干燥后样品分别在 500~900℃ 惰性气氛下煅烧 2 h,依次用 2 mol/L 稀盐酸和蒸馏水洗涤以除去氯化锌和杂质,80℃ 干燥 24 h 后得到氮掺杂碳催化剂。催化剂标识:BC-Zn-xN-y,其中,BC 表示载体材料,Zn 表示活化剂 ZnCl<sub>2</sub>,x 表示氮掺杂量为载体的 x 倍,y 表示煅烧温度。

### 2.2 催化剂评价

催化剂活性于内径 10 mm 的石英管固定床反应器(上海意丰电炉有限公司生产)中评价,催化剂质量为 1 g,氯化氢和乙炔体积比为 1.2:1,产物由气相色谱仪(岛津仪器有限公司生产)进行分析。用氮气吹扫反应管,达反应温度后停止吹扫,以大流量氯化氢活化 1 h,后同时通入氯化氢和乙炔,产物

经冷凝分离后的气相通过氢氧化钠溶液除去残留的氯化氢后,通入气相色谱仪进行分析。该反应催化剂性能的评价标准乙炔转化率和氯乙烯选择性的计算式为:

$$\text{乙炔转化率} = (1 - X_1) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{氯乙烯选择性} = [X_2 / (1 - X_1)] \times 100\% \quad (2)$$

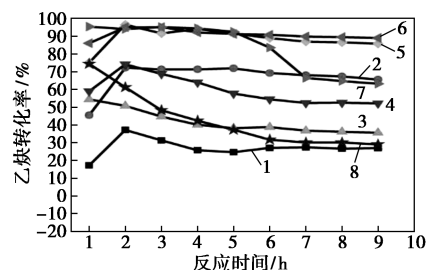
式中: $X_1$  为气相色谱中乙炔峰面积占比; $X_2$  为气相色谱中氯乙烯峰面积占比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂性能研究

#### 3.1.1 氮掺杂量对催化剂性能的影响

不同氮掺杂量 N@BC 的乙炔转化率如图 1 所示。由图 1 可以看出,竹粉不添加氮前驱体直接碳化得到的 BC-Zn-800 和活性炭 AC 表现出不同活性,前者乙炔初始转化率为 50%,缓慢降至 40%;后者乙炔初始转化率为 40%,后降至 25%,说明竹粉的多孔载体比煤基活性炭活性更高。活性炭和竹粉氮掺杂后得到 AC-N-800 和 BC-Zn-N-800,后者乙炔转化率比前者高 20%~25%,这与竹基碳纤维本身的物理结构及制备工艺有关,氮在材料表面分布更均匀,分布密度更高。同时还考察了氮不同掺杂量对此催化剂活性的影响。随着氮掺杂量从 0 增至 50%,乙炔初始转化率由 55% 急剧增至 95%;氮掺杂量从 50% 增至 100%,活性有微小增加;氮掺杂量达到 100% 后,再增加氮掺杂量活性反而降低。这是由于过量氮掺杂降低了比表面积和孔容<sup>[7,15]</sup>,孔道变窄,副反应产生的焦油以及未反应的原料在孔道的积累导致活性位点被覆盖所致。



1—AC;2—AC-1.0N-800;3—BC-Zn-800;  
4—BC-Zn-0.25N-800;5—BC-Zn-0.5N-800;  
6—BC-Zn-1.0N-800;7—BC-Zn-2.0N-800;  
8—BC-Zn-3.0N-800

图 1 不同 N 掺杂量的 N@BC 催化乙炔氯化反应

反应条件:温度 200℃,乙炔空速 1.0 mL/(min·g)。

### 3.1.2 煅烧温度对催化剂性能的影响

煅烧温度会影响氮的化学态和氮活性位点数量。煅烧温度对多孔氮掺杂碳催化剂性能的影响如图2所示。由图2可以看出,随着煅烧温度在500~700℃间的升高,乙炔转化率增大,BC-Zn-N-700初始转化率为98%且基本稳定;但当煅烧温度大于800℃,随煅烧温度升高转化率很快下降,催化剂稳定性变差,11 h后转化率下降至80%。催化剂失活通常与活性位点的减少有关,活性位点减少有3种情况:活性位点随反应的进行发生了转化;活性位点随着的反应进行被竞争物占据;活性位点被产生的焦油积碳覆盖。本研究中主要是活性位点随反应进行被覆盖,煅烧温度提高,孔结构塌陷,孔道变窄,易被副反应焦油类物质覆盖,导致乙炔转化率降低。

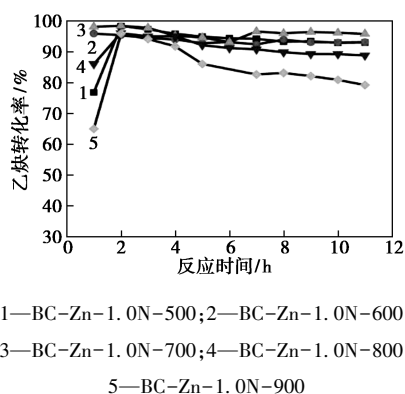


图2 不同煅烧温度的N@BC催化乙炔氢氯化反应

反应条件:温度为200℃,乙炔空速为1.0 mL/(min·g)。

### 3.1.3 反应温度对催化剂性能的影响

从反应动力学角度考虑,提高反应温度可以提高反应速率,但反应温度过高,不仅能耗高还易形成积碳降低催化剂寿命,反应温度对催化剂性能的影响如图3所示。由图3可以看出,随着反应温度的升高,乙炔转化率从70%提高至95%,说明N@BC催化剂对反应温度敏感,耐高温,而氯化汞、氯化铜

等催化剂,反应温度升高都易升华。

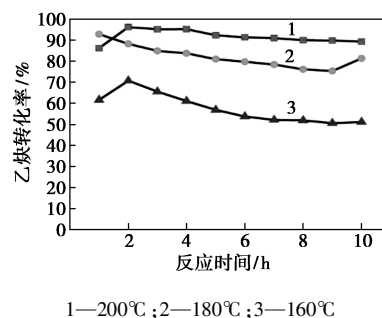


图3 不同反应温度BC-Zn-N-500催化乙炔氢氯化反应

反应条件:温度为160~200℃,乙炔空速为1.0 mL/(min·g)。

### 3.1.4 N@BC催化剂催化乙炔氢氯化反应稳定性

选择BC-Zn-N-700进行50 h测试,实验结果如图4所示。由图4可以看出,乙炔单程转化率从初始98%下降至90%,催化剂来自可再生资源,价格低廉,表现出一定工业化应用前景。

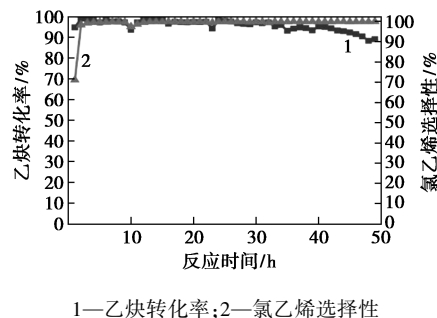


图4 BC-Zn-N-700的稳定性

反应条件:温度为200℃,乙炔空速为1.0 mL/(min·g)。

### 3.2 催化剂表征

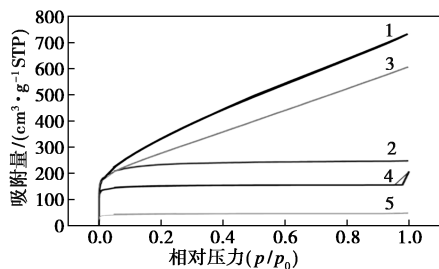
N@BC的元素分析如表1所示。由表1可以看出,BC-Zn-800的氮质量分数绝对值较高,所以活性比煤基炭高,氮掺杂后的BC-Zn-N-800氮的质量分数明显提高,说明有效掺杂氮的活性也比不掺杂氮更高,这和评价结果一致。此结果还说明仅氮质量分数高并没有催化活性,需要高温碳化后形成氮掺杂的氮碳结构才具备催化活性。

表1 N@BC催化剂的组成成分分析

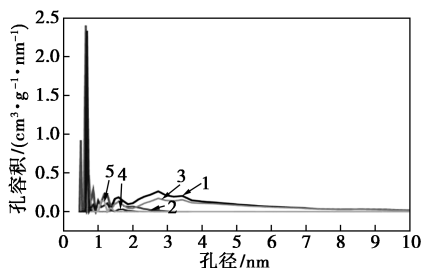
样品	C <sup>①</sup>	H <sup>①</sup>	N <sup>①</sup>	Ca <sup>②</sup>	K <sup>②</sup>	Mg <sup>②</sup>	Zn <sup>②</sup>	Al <sup>②</sup>	Fe <sup>②</sup>	Na <sup>②</sup>
	(μg·g <sup>-1</sup> )									
BC	65.15	0.03	6.14	5.43	33.76	4.91	1.60	0.79	1.32	2.83
BC-Zn-800	75.14	0.74	2.88	1.55	0.45	0.23	25.13	0.43	0.73	2.97
BC-Zn-N-800	61.82	0.90	4.19	1.09	0.51	1.17	51.70	2.07	0.47	0.68
BC-Zn-2N-800	—	—	—	16.4	1.83	9.98	198.92	2.56	3.73	2.75

注:①数据来自EA元素分析;②数据来自ICP-MS。

N@BC 催化剂 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线和孔径分布图如图 5 所示,不同 N 掺杂量的 N@BC 催化剂的比表面积和孔体积如表 2 所示。由图 5 可以看出,催化剂表面都具有相似的微孔结构。从表 2 的 BET 数据可以看出,随氮掺杂量增大,比表面积下降,氮掺杂量大于 100%后,比表面积下降迅速,且孔容显著降低,反应过程中更易被焦油积碳堵塞,所以稳定性较差,结果与评价结果一致。



(a) N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—BC-0.25N-800; 2—BC-0.5N-800; 3—BC-N-800;  
4—BC-2N-800; 5—BC-3N-800

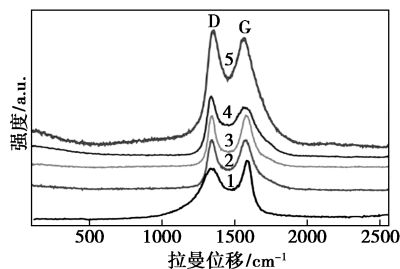
图 5 N@BC 催化剂的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线及孔径分布

表 2 不同 N 掺杂量的 N@BC 催化剂的比表面积数据

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
BC-Zn-800	1812	1.68
BC-Zn-0.25N-800	1175	1.09
BC-Zn-N-800	964	0.84
BC-Zn-2N-800	597	0.02
BC-Zn-3N-800	166	0.01

催化剂的拉曼图谱如图 6 所示。由图 6 可以看出,AC 和 BC 氮掺杂前后,在 1 340 cm<sup>-1</sup> 和 1 595 cm<sup>-1</sup> 有 2 个峰,分别对应无定型和石墨化结构。经计算 AC-800 和 BC-800 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值分别为 1.17 和 0.99,AC-N-800 和 BC-N-800 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值分别为 1.07 和 1.02,氮掺杂前后材料表面缺陷变化不大,说明这种极少量氮掺杂不影响表面的石墨化结构,

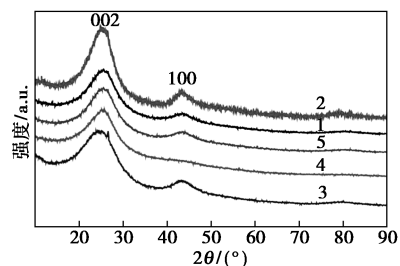
也说明这种表面缺陷并不是影响催化性能的关键,关键还是氮原子掺杂后对碳材料电子传递能力的改变。



1—AC-800; 2—AC-N-800; 3—BC-800;  
4—BC-N-800; 5—BC-N-500

图 6 N@BC 催化剂的拉曼光谱图

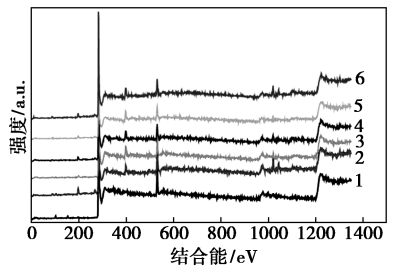
催化剂的 XRD 图谱图 7 所示。由图 7 可以看出,表面均有 24.6° (002) 和 43.3° (100) 晶面衍射峰,且极为类似,说明氮掺杂对表面石墨化影响甚微,与拉曼光谱的分析结果一致。



1—AC-800; 2—AC-N-800; 3—BC-800;  
4—BC-N-500; 5—BC-N-800

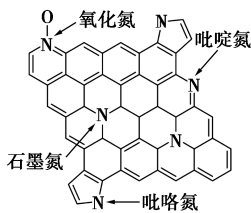
图 7 N@BC 催化剂的 XRD 谱图

催化剂表面的全谱扫描图如图 8(a) 所示。由图 8(a) 可以看出,284、400 eV 和 531 eV 处的峰分别对应催化剂表面的 C 1s、N 1s 和 O 1s 元素。除 BC-Zn-800 外,其他都存在 N 1s,说明 N@BC 的骨架中氮成功掺杂,如图 8(b) 所示。选择 BC-Zn-N-500 进行 C 1s 和 N 1s 窄谱扫描,结果分别如图 8(c)、图 8(d) 所示。由图 8(c) 可以看出,C 1s 的化学态是 C—C (284.5 eV)、C—N (285.2 eV)、C—O (286.3 eV) 和 C=O (288.3 eV),C—N 的存在进一步说明氮成功掺杂入 BC 的碳骨架中,而 C—O 和 C=O 的存在说明存在含氧基团,会促进乙炔氢氯化反应。从图 4(d) 可以看出,N@BC 表面 N 1s 化学态有 4 种,分别是吡啶氮 (398.6 eV)、吡咯氮 (400.2 eV)、石墨氮 (401.2 eV) 和吡啶-氮-氧化物 (402.5 eV)。

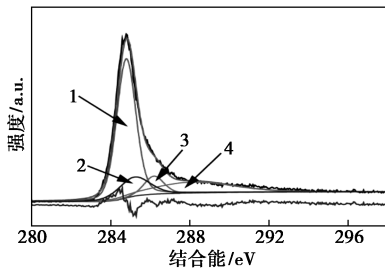


1—BC-Zn-800;2—BC-Zn-0.25N-800;  
3—BC-Zn-0.5N-800;4—BC-Zn-1.0N-800;  
5—BC-Zn-2.0N-800;6—BC-Zn-3.0N-800

(a) N@BC 催化剂的 XPS 全谱

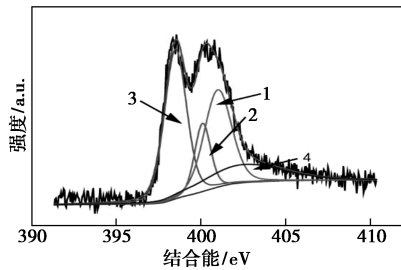


(b) N@BC 催化剂中的 N 化学态示意图



1—C-C;2—C-N;3—C-O;4—C=O

(c) BC-Zn-N-500 催化剂的 C 1s 元素窄谱



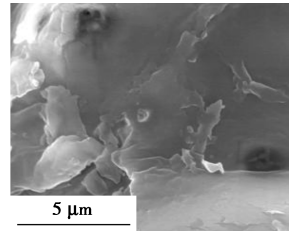
1—石墨氮;2—吡咯氮;3—吡啶氮;4—氧化氮

(d) BC-Zn-N-500 催化剂的 N 1s 元素窄谱

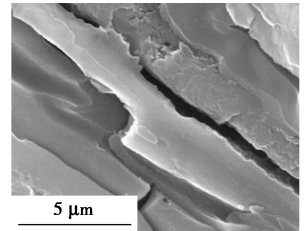
图 8 催化剂的 XPS 谱图分析

催化剂的扫描电镜图如图 9 所示。由图 9(a) 可以看出,竹粉表面相对平滑,BC 经过氮掺杂后,表面具有很多微管状结构,增大了比表面积,这种特殊结构既增加活性位点分布,又增大反应物在催化剂中的停留时间,提升转化率。从图 9(d) 中可以看出,N@BC 表面以无定型碳为主,局部发生了石墨化,这与拉曼和 XRD 分析结果一致,插图中的电子衍射花样也说明 N@BC 表面是无定型和石墨化共

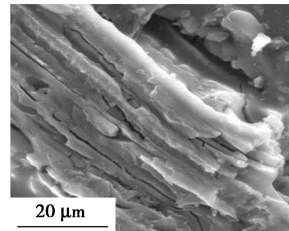
混的状态。



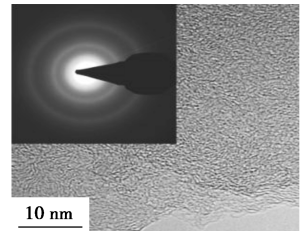
(a) BC 的 SEM 图



(b) BC-Zn-N-600 的 SEM 图



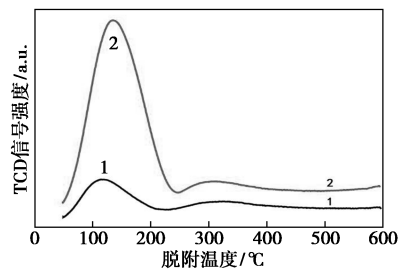
(c) BC-Zn-N-600 的 SEM 图



(d) BC-Zn-N-600 的 HRTEM 图

图 9 催化剂的 SEM 及 HRTEM 图

BC-Zn-N-700 和 AC-N-800 的  $C_2H_2$ -TPD 的分析结果如图 10 所示。由图 10 可以看出,脱附峰的位移代表活性位点对反应物的吸附强弱,峰面积大小代表活性位点的吸附量。N@BC 吸附乙炔分子后脱附峰在  $150^\circ C$ ,而 N@AC 在  $120^\circ C$ ,说明 N@BC 表面活性位点对乙炔的吸附明显强于 N@AC; N@BC 对应的乙炔脱附峰面积明显大于 N@AC,说明 N@BC 表面的活性位点吸附乙炔的量更大,这既与 N@BC 表面活性位点活性高有关,也与其表面结构更有利于活性位点分布有关。TPD 表征有力地解释了 N@BC 的高活性。



1—AC-N-800;2—BC-Zn-N-700

图 10 BC-Zn-N-700 和 AC-N-800 的  $C_2H_2$ -TPD

#### 4 结论

氯化汞有毒且严重污染环境,限制了我国氯碱化工的发展。国内外学者开展了大量非汞催化剂的研究,包括贵金属、贱金属和非金属催化剂。氮掺杂碳催化剂是一种绿色低廉的非金属催化剂,近几年

在乙炔氯化反应中的研究逐渐活跃。以竹粉为原料,通过“一锅法”合成了一种氮掺杂多孔纳米碳催化剂(N@BC),不添加任何金属元素,高效催化乙炔氯化反应。研究表明,反应温度为 200℃、乙炔空速为 1.0 mL/(min·g)的条件下,乙炔转化率高达 95%,氯乙烯选择性大于 98%,反应 50 h 转化率仍保持在 90%以上。

### 参考文献

- [1] 田升江.2014 年中国聚氯乙烯市场分析及前景展望[J].中国石油和化工经济分析,2015,(8):55-57.
- [2] Shen Z B,Zhao H,Liu Y,*et al.*Mercury-free nitrogen-doped activated carbon catalyst: An efficient catalyst for the catalytic coupling reaction of acetylene and ethylene dichloride to synthesize the vinyl chloride monomer[J].Reaction Chemistry & Engineering,2018,3(1):34-40.
- [3] Chao S,Zou F,Wan F,*et al.*Nitrogen-doped carbon derived from ZIF-8 as a high-performance metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Scientific Reports,2017,7:39789-39795.
- [4] Li G,Li W,Zhang J.Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over activated carbon-supported Au catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>[J].Catal Sci Technol,2016,6(6):1821-1828.
- [5] Huang C,Zhu M,Kang L,*et al.*A novel high-stability Au(III)/Schiff-based catalyst for acetylene hydrochlorination reaction[J].Catalysis Communications,2014,54:61-65.
- [6] Huang C,Zhu M,Kang L,*et al.*Active carbon supported TiO<sub>2</sub>-AuCl<sub>3</sub>/AC catalyst with excellent stability for acetylene hydrochlorination reaction[J].Chemical Engineering Journal,2014,242:69-75.
- [7] Zhang H Y,Dai B,*et al.*Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2012,18(1):49-54.
- [8] Hutchings G J,Haruta M.A golden age of catalysis: A perspective[J].Applied Catalysis A General,2005,291(1):2-5.
- [9] Qi H,Li Q,Mo Z,*et al.*MCl<sub>2</sub>(M = Hg, Cd, Zn, Mn) catalysed hydrochlorination of acetylene-A density functional theory study[J].Molecular Simulation,2017,43(1):28-33.
- [10] Hu D,Wang F,Wang J.Bi/AC modified with phosphoric acid as catalyst in the hydrochlorination of acetylene[J].RSC Adv,2017,7(13):7567-7575.
- [11] Zhao W L,Zhu M Y,Dai B.The preparation of Cu-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AC catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Catalysts,2016,6(12):193-202.
- [12] Zhang T,Zhao J,Xu J,*et al.*Oxygen and nitrogen-doped metal-free carbon catalysts for hydrochlorination of acetylene[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2016,24(4):484-490.
- [13] Zhang C,Kang L,Zhu M,*et al.*Nitrogen-doped active carbon as a metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination[J].RSC Advances,2015,5(10):7461-7468.
- [14] Li X,Pan X,Yu L,*et al.*Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene[J].Nature Communications,2014,5:3688-3688.
- [15] Li X,Wang Y,Kang L,*et al.*A novel,non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Journal of Catalysis,2014,311:288-294. ■
- [16] Li X,Wang Y,Kang L,*et al.*A novel,non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Journal of Catalysis,2014,311:288-294. ■
- [17] Li X,Wang Y,Kang L,*et al.*A novel,non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J].Journal of Catalysis,2014,311:288-294. ■
- [18] Liu R,Gu S,Du H,*et al.*Controlled synthesis of FeP nanorod arrays as highly efficient hydrogen evolution cathode[J].Journal of Materials Chemistry A,2014,2(41):17263-17267.
- [19] Yan Y,Zhao B,Yi S,*et al.*Assembling pore-rich FeP nanorods on the CNT backbone as an advanced electrocatalyst for oxygen evolution[J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(33):13005-13010.
- [20] 李斯文.钴基纳米材料的合成及电化学性能研究[D].上海:复旦大学,2017.
- [21] 杜世超.铁系金属化合物电催化分解水制氧性能及机制研究[D].长春:吉林大学,2016.
- [22] Masud J,Umapathi S,Ashokaan N,*et al.*Iron phosphide nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the OER in alkaline solution[J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(25):9750-9754.
- [23] Niu Z,Qiu C,Jiang J,*et al.*Hierarchical CoP-FeP branched heterostructures for highly efficient electrocatalytic water splitting[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(2):2335-2342.
- [24] Li D,Baydoun H,Kulikowski B,*et al.*Boosting the catalytic performance of iron phosphide nanorods for the oxygen evolution reaction by incorporation of manganese[J].Chemistry of Materials,2017,29:3048-3054. ■

(上接第 120 页)

- [11] Zhao Y,Jin B,Vasileff A,*et al.*Interfacial nickel nitride/sulfide as a bifunctional electrode for highly efficient overall water/seawater electrolysis[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(14):8117-8121.
- [12] Gong M,Dai H.A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts[J].Nano Research,2015,8(1):23-39.
- [13] Zhang R,Zhang C,Chen W.FeP embedded in N,P dual-doped porous carbon nanosheets: An efficient and durable bifunctional catalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(48):18723-18729.
- [14] Huang J,Su Y,Zhang Y,*et al.*FeO<sub>x</sub>/FeP hybrid nanorods neutral hydrogen evolution electrocatalysis: Insight into interface[J].Journal of Materials Chemistry A,2018,6(20):9467-9472.
- [15] Miao R,Dutta B,Sahoo S,*et al.*Mesoporous iron sulfide for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J].Journal of the American Chemical Society,2017,139(39):13604-13607.
- [16] Xiong D,Wang X,Li W,*et al.*Facile synthesis of iron phosphide nanorods for efficient and durable electrochemical oxygen evolution[J].Chemical Communications,2016,52(56):8711-8714.
- [17] Feng Y,Xu C,Hu E,*et al.*Construction of hierarchical FeP/Ni<sub>2</sub>P hollow nanospindles for efficient oxygen evolution[J].Journal of