

花生衣衍生的氮掺杂碳催化剂用于 高效电化学二氧化碳还原为一氧化碳

景仲雨, 苏文礼, 范煜*

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:采用水热-高温热解的方法制备了一种花生衣衍生的氮掺杂碳催化剂(NAC-NH₃, N, A, C 和 NH₃ 分别代表二氰二胺, 无水氯化钙, 碳基质和氨气), 用于电化学二氧化碳还原反应(ECO₂RR)。结果表明, NAC-NH₃ 具有高吡啶氮含量、高比表面积和理想的多孔结构, 有效地将二氧化碳(CO₂)转化为一氧化碳(CO), 在-0.6 V 下, CO 的法拉第效率高达 95.7%, CO 的部分电流密度为-5.6 mA/cm²。此外, 在 20 h 的 ECO₂RR 过程中, NAC-NH₃ 催化剂表现出良好的稳定性。

关键词:电化学二氧化碳还原反应; 二氰二胺; 无水氯化钙; 氨气; 一氧化碳

中图分类号: TQ151.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0172-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.029

A peanut skin derived nitrogen-doped carbon catalyst for efficient electrochemical carbon dioxide reduction to carbon monoxide

JING Zhong-yu, SU Wen-li, FAN Yu*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: A peanut skin derived nitrogen-doped carbon catalyst (NAC-NH₃, N, A, C and NH₃ represent dicyandiamide, calcium chloride anhydrous, carbon matrix and ammonia, respectively) was prepared via a hydrothermal-high temperature pyrolysis method, and applied to electrochemical carbon dioxide reduction reaction (ECO₂RR). The results showed that NAC-NH₃ had high pyridinic nitrogen content, high specific surface area and ideal porous structure, which effectively converted carbon dioxide (CO₂) to carbon monoxide (CO). The Faradaic efficiency of CO reached 95.7%, with a corresponding partial current density of -5.6 mA/cm² at -0.6 V. In addition, the NAC-NH₃ catalyst exhibited good stability during the ECO₂RR process for 20 h.

Key words: electrochemical carbon dioxide reduction reaction; dicyandiamide; calcium chloride anhydrous; ammonia; carbon monoxide

化石燃料的大量燃烧使得大气中二氧化碳(CO₂)浓度持续升高, 导致了全球变暖、海洋酸化等一系列环境问题。因此, 研究人员将目光转向了 CO₂ 的转化和利用。电化学 CO₂ 还原反应(ECO₂RR)因操作条件温和、产品分布广泛等特点受到了广泛的关注, 但该过程存在过电位高、产物选择性低、反应动力学缓慢等一系列问题^[1]。

近年来, 金属基材料在 ECO₂RR 中展现出良好的应用潜力。然而, 高昂的成本和制备方法的复杂性限制了其大规模应用^[2]。最近的研究表明, 碳材料因比表面积高、孔道结构丰富、稳定性好等优点而受到广泛关注^[3]。但纯碳材料难以活化 CO₂ 分子从而展现出较低的催化性能, 而杂原子的引入(如 N, S, B, F)可以有效地调节碳材料的结构和化学状态, 这有利于改变相邻碳原子的电荷和自旋密度, 从

而显著增强纯碳材料的电学性能^[4]。氮原子(0.74 Å)与碳原子(0.77 Å)的共价半径相似, 因此碳骨架中的氮掺杂更容易进行^[5]。

Wu 等^[6]采用液体化学气相沉积法制备了氮掺杂碳纳米管, 在-0.18 V 的过电位下, 一氧化碳(CO)的法拉第效率(FE)达到 80%。Li 等^[7]通过小麦粉和氢氧化钾混合热解合成了具有高比表面积和分级孔结构的氮掺杂生物质衍生碳, 在-0.71 V 的过电位下, CO 的 FE 达到 83.7%。Liu 等^[8]通过碳化 L-半胱氨酸和三聚氰胺合成了三维氮掺杂石墨烯纳米带网络, 在-0.49 V 的过电位下, CO 的 FE 为 87.6%。目前, 研究者们已经开发出多种氮掺杂碳电催化剂, 但目标产物的低选择性和原料的高成本极大地限制了氮掺杂碳电催化剂的发展。

花生衣(PC)广泛分布于世界各地, 适合作为生

收稿日期: 2025-03-24; 修回日期: 2025-10-07

基金项目: 中国石油大学(北京)科学基金项目(KYJJ2012-03-03)

作者简介: 景仲雨(1992-), 男, 博士生, 研究方向为新型催化材料与催化剂, 15136780701@163.com; 范煜(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新型催化材料与催化剂, 通讯联系人, fanyu@cup.edu.cn。

产生物质衍生多孔碳材料的前驱物。花生去皮后的花生衣作为一种成本极低的农业废弃物,具有大规模工业应用的潜力^[9]。无水氯化钙(CaCl_2)作为一种环境友好的盐类活化剂,因成本低、易于获得而被用于生产多孔碳材料^[10]。氨气(NH_3)蚀刻促进碳材料中氮掺杂和孔隙构建^[11]。二氰二胺(DICY)氮含量高,在高温下容易分解,是一种很好的外部氮源^[12]。然而,在 CaCl_2 和 NH_3 的共同作用下,以DICY为补充氮源,制备花生衣衍生的氮掺杂碳催化剂用于 ECO_2RR 的研究目前尚未被报道。

本文中以PC作为碳源、无水 CaCl_2 为活化剂, NH_3 为刻蚀剂和氮源,DICY为补充氮源,通过水热-高温热解的方法合成了一种掺杂氮的多孔花生衣衍生碳催化剂(NAC- NH_3 , N, A和C分别代表DICY, CaCl_2 和碳基质),并对其 ECO_2RR 性能进行测试。此外,系统研究了活化剂、氮源和热解气氛对催化剂理化性质和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

花生衣(PC)购买自益安堂药材店。二氰二胺(DICY, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$, 99%),无水氯化钙(CaCl_2 , 99.99%),碳酸氢钾(KHCO_3 , AR),异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, AR),乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR)均购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。浓盐酸(HCl , AR)购买自天津市富宇精细化工有限公司。全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物(Nafion, 5%)购买自阿法埃莎(中国)化学有限公司。

1.2 电催化剂制备

首先将PC放入去离子水中洗涤数次,80℃干燥24 h。将3.0 g清洁的PC和50 mL去离子水加入高压釜中,185℃水热处理12 h,过滤后的产物用去离子水和乙醇洗涤数次,80℃干燥12 h,得到褐色的水热碳(HC)。随后,将HC、DICY和 CaCl_2 以1:2:2的质量比混合均匀,80℃真空干燥6 h后,在 NH_3 气氛下900℃热解2 h。将热解产物研磨成细粉浸泡在 HCl 溶液中,室温下搅拌24 h。最后将产物过滤,用去离子水洗涤数次,80℃干燥12 h,得到的电催化剂被命名为NAC- NH_3 ,其中N、A和C分别代表DICY、 CaCl_2 和碳基质。

作为对比,在不加入DICY的情况下制备了AC- NH_3 ,在不加入 CaCl_2 的情况下制备了NC- NH_3 ,用氩气(Ar)替代 NH_3 制备了NAC-Ar,其他条件与制备NAC- NH_3 时相同。

1.3 电催化剂表征

催化剂的物相组成采用配备了Cu $\text{K}\alpha$ 射线的德国Bruker D8 Advance X射线衍射仪(XRD)进行测定。扫描范围:10°~90°,扫描速率为4°/min。催化剂的 N_2 吸附-脱附测试在Quantachrome Autosorb-iQ吸附仪上进行。采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL Hitachi SU8010)观察催化剂的形貌和微观结构。在配备有Al $\text{K}\alpha$ 射线的Thermo Scientific K-Alpha上进行X射线光电子能谱(XPS)测量,从而确定催化剂表面的元素组成和化学状态,根据分析样品表面不定碳的C 1s峰(284.8 eV)校准结合能标度。在Quantachrome Nova 4000e分析仪上测定催化剂的 CO_2 吸附等温线。

1.4 电化学研究

在CHI 760E电化学工作站(Shanghai CH Instruments Co., China)上完成所有的电化学测试。工作电极的制备:将10 mg催化剂分散到50 μL Nafion(质量分数5%)和950 μL 异丙醇的混合溶液中,超声1.0 h直至形成均匀的悬浮液,取100 μL 悬浊液均匀地滴涂在碳纸上(1.0 cm×1.0 cm)。然后,将碳纸在室温下干燥。铂片和 Ag/AgCl (3.5 mol/L KCl)电极分别作为对电极和参比电极,利用转换公式: $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag}/\text{AgCl}) + 0.197 \text{ V} + 0.0591 \times \text{pH}$ 将参比电极电位转换为可逆氢电极(RHE)。在25 mV/s的扫描速率下测量线性扫描伏安(LSV)曲线,扫描范围为0.0~-1.0 V。在-0.3~-0.9 V电位范围内进行恒电位测试。通过催化剂的双层电容(C_{dl})评估催化剂的电化学活性表面积(ECSA)。在不同扫描速率(4~20 mV/s)下测量了催化剂的循环伏安(CV)曲线,并将中间稳定区域充电电流密度与放电电流密度之差的1/2与扫描速率线性拟合得到了催化剂的 C_{dl} 。

使用H型电解池评估催化剂的 ECO_2RR 性能。分别向阴极室和阳极室中加入100 mL的0.5 mol/L KHCO_3 电解液。电解实验开始前,先向阴极室电解液中通30 min的 CO_2 ,去除气体杂质并形成 CO_2 饱和的电解液。阴极电解液的pH为7.2。在电化学还原过程中,以20 mL/min的流量将 CO_2 持续通入阴极室。待电解反应稳定后,将阴极室内的气体直接通入气相色谱(GC)仪进行分析。

产物的法拉第效率(FE)计算公式如下:

$$FE = (nF/Q) \times 100\%$$

式中, n 为从 CO_2 还原到目标产物分子所需的电子数; n 为目标产物的物质的量,mol; F 为法拉第常数,

96 485 C/mol; Q 为电流随时间积分的电荷量, C_0 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

不同催化剂的 SEM 图像如图 1 所示。NC-NH₃ 为不规则块状结构, 表面粗糙, 且 NC-NH₃ 的表面呈现少量层状结构, 表明碳基质在高温下被 NH₃ 刻蚀[图 1(a)]。NAC-Ar 的石墨结构被 CaCl₂ 的化学活化部分破坏, 且 NAC-Ar 的边缘处出现波纹[图 1(b)]。在 CaCl₂ 和 NH₃ 同时存在的条件下, 得到的 AC-NH₃ 由表面粗糙的不规则碳纳米片组成, 这些纳米片相互堆叠形成阶梯状结构[图 1(c) 和 1(d)]。AC-NH₃ 的尺寸明显小于 NC-NH₃ 和 NAC-Ar, 表明 CaCl₂ 与 NH₃ 共同作用能够深度破坏碳材料的原始结构, 使其由较大的块状结构变成堆叠的纳米片结构。如图 1(e)、(f) 所示, NAC-NH₃ 表现出和 AC-NH₃ 相似的形态和结构, 这表明 DICY 的引入对 NAC-NH₃ 催化剂的形貌影响不大。

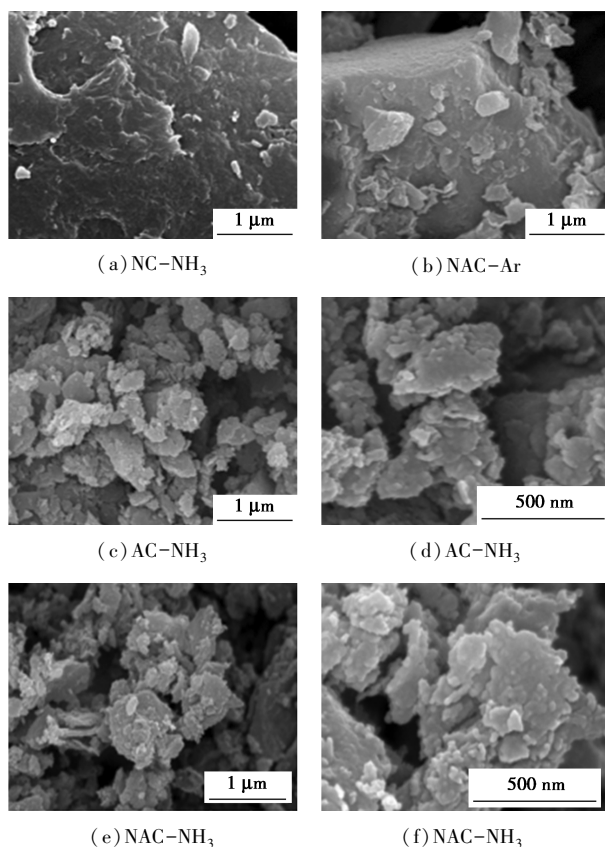
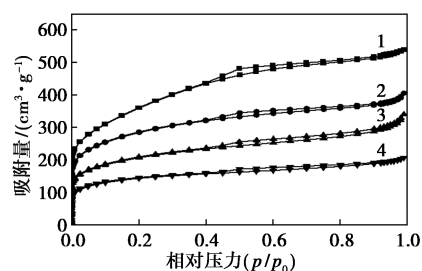


图 1 NC-NH₃、NAC-Ar、AC-NH₃ 和 NAC-NH₃ 的 SEM 图

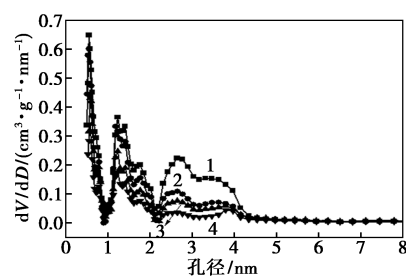
2.2 N₂ 吸附-脱附表征

各催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 2(a) 所示。当相对压力(p/p_0) 接近 0 时, 4 种催化剂的 N₂

吸附量随 p/p_0 的增加而急剧增大, 表明催化剂中存在丰富的微孔; 当 p/p_0 继续增大时, N₂ 分子在催化剂孔道内部发生毛细凝聚现象, 并在此范围内出现迟滞环, 说明催化剂中存在介孔。4 种催化剂的 N₂ 吸附量由大到小依次为 AC-NH₃ > NAC-NH₃ > NAC-Ar > NC-NH₃。图 2(b) 为各催化剂的孔径分布图。从图中可以看出, 所有催化剂均形成了微孔(包括 0.5~1.0 nm 和 1.0~2.0 nm) 及介孔(主要集中在 2.0~4.5 nm)。



(a) 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布曲线

1—AC-NH₃; 2—NAC-NH₃; 3—NAC-Ar; 4—NC-NH₃

图 2 不同催化剂的吸附等温线和孔径分布图

各催化剂的比表面积和孔容如表 1 所示。NC-NH₃ 的比表面积和孔容分别为 518 m²/g 和 0.32 cm³/g, 表明在高温下, NH₃ 能够与碳前驱体充分接触, NH₃ 的腐蚀作用可以在碳材料表面造孔, 增加催化剂的多孔结构^[13]。NAC-Ar 的比表面积和孔容分别为 738 m²/g 和 0.53 cm³/g, 表明在热解过程中, CaCl₂ 能够渗透到碳前驱体的交联骨架中, 与纤维素、半纤维素和木质素发生反应, 最终形成发达的分级孔结构^[14]。在 CaCl₂ 和 NH₃ 共同作用下制备的 AC-NH₃ 比表面积和孔容分别为 1 269 m²/g 和 0.83 cm³/g。远大于 NC-NH₃ 和 NAC-Ar, 这是因为, 高温下 NH₃ 刻蚀增加了催化剂的比表面积和孔容, CaCl₂ 进一步在碳骨架中引入丰富的孔隙结构并提高比表面积, 故 AC-NH₃ 的比表面积和孔容最高。NAC-NH₃ 的比表面积(1 015 m²/g) 和总孔容(0.64 cm³/g) 均小于 AC-NH₃, 这归因于在 CaCl₂ 活化和 NH₃ 刻蚀的基础上引入了 DICY, 高温下

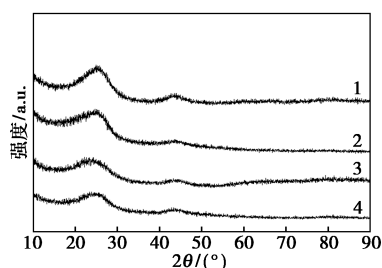
DICY 分解产生的氮组分插入到碳基质中,占据了部分孔隙通道。

表 1 不同催化剂的质构特性

催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC-NH ₃	1269	0.83
NAC-NH ₃	1015	0.64
NAC-Ar	738	0.53
NC-NH ₃	518	0.32

2.3 XRD 表征

4 种催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示,位于 25° 和 43° 左右的 2 个衍射峰对应石墨碳结构^[15]。4 种催化剂中,NC-NH₃ 在 25° 和 43° 左右的衍射峰最尖锐,石墨化程度最高,这是由于在缺少 CaCl₂ 的情况下,仅靠 NH₃ 刻蚀,对 NC-NH₃ 催化剂石墨结构的破坏程度有限,使得碳基质中保留了更多的石墨碳结构。对比发现,NAC-Ar 的衍射峰强度低于 NC-NH₃,这是因为与 NH₃ 刻蚀相比,CaCl₂ 的活化破坏了催化剂中更多的石墨结构,故 NAC-Ar 的衍射峰强度降低。与 NC-NH₃ 和 NAC-Ar 相比,AC-NH₃ 和 NAC-NH₃ 的衍射峰强度更低,表明在 CaCl₂ 和 NH₃ 的共同作用下,催化剂的石墨化程度明显降低。



1—NC-NH₃; 2—NAC-Ar; 3—AC-NH₃; 4—NAC-NH₃

图 3 NAC-NH₃、AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 的 XRD 谱图

2.4 XPS 表征

NAC-NH₃ 的 N 1s 光谱[图 4(a)]可拟合出 4 种成分,包括吡啶氮(398.3 eV)、吡咯氮(400.0 eV)、石墨氮(401.4 eV)和氧化氮(405.6 eV)^[16]。作为对比,将 AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 也进行了 XPS 表征[图 4(b)~(d)]。各催化剂总氮含量和不同类型氮物种的含量如表 2 所示,NAC-NH₃、AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 的总氮原子分数分别为 7.26%、5.87%、6.15% 和 6.44%。对于 NC-NH₃,虽然包含 NH₃ 和 DICY 2 种氮源,但总氮含量仍然低于 NAC-NH₃,这是由于缺少 CaCl₂ 活化,催

化剂的孔结构不够发达,不利于碳基体中氮原子的插入。NAC-Ar 的总氮含量低于 NAC-NH₃,这是由于 Ar 为惰性气体,在热解过程中只能充当保护气,而 NH₃ 刻蚀是一种有效的氮掺杂方式,故将 NH₃ 改成 Ar 后,NAC-Ar 的总氮含量降低。值得注意的是,NAC-Ar 的总氮含量高于 AC-NH₃,表明 DICY 在提高碳材料中氮含量方面的能力优于 NH₃。AC-NH₃ 的总氮含量低于 NAC-NH₃,这主要归因于缺少 DICY。4 种催化剂中,NAC-NH₃ 的总氮含量最高,这是因为:采用 NH₃ 刻蚀策略,能够在构造发达孔道结构的基础上实现氮的后掺杂;使用物理混合的方法引入 DICY,通过高温热解的方式将 DICY 衍生的氮原子插入碳基质中,同时,CaCl₂ 渗透进碳前驱体,在构造丰富孔结构的基础上促进氮掺杂。多种因素共同作用有利于碳基质捕获更多的氮原子并形成稳定的活性位点。进一步分析发现,NC-NH₃ 的石墨氮含量(原子分数 4.10%)高于其他 3 个催化剂,而吡啶氮含量(原子分数 1.10%)则低于它们,表明 NC-NH₃ 中的氮物种主要以石墨氮的形式存

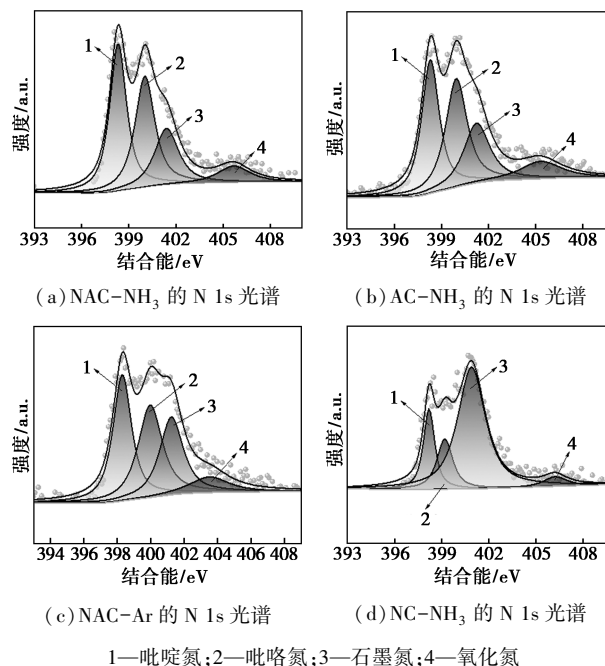


图 4 NAC-NH₃、AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 的 N 1s 光谱

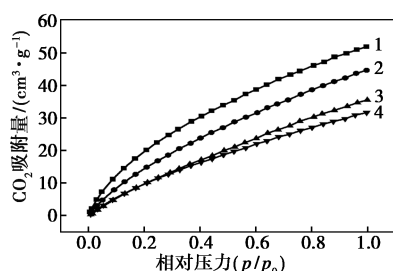
表 2 不同催化剂中 N 的原子分数 %

催化剂	总氮	吡啶氮	吡咯氮	石墨氮	氧化氮
NAC-NH ₃	7.26	2.75	2.42	1.50	0.59
AC-NH ₃	5.87	2.18	1.91	1.24	0.54
NAC-Ar	6.15	2.06	1.95	1.58	0.56
NC-NH ₃	6.44	1.10	0.97	4.10	0.27

在。然而,之前的研究指出,电子位于石墨氮的 π^* 反键轨道上,使得它们不太容易与 CO_2 结合^[17]。此外,用于 CO_2 还原反应的路易斯碱位点是由吡啶氮而不是石墨氮产生的^[17]。对于 NAC-Ar 、 AC-NH_3 和 NAC-NH_3 ,吡啶氮的含量大于吡咯氮、石墨氮和氧化氮,是主要的氮类型。通过比较 AC-NH_3 和 NAC-Ar 发现, NAC-Ar 的吡啶氮 (2.06 at%) 含量低于 AC-NH_3 (2.18 at%);同时, NAC-Ar 的吡咯氮 (原子分数 1.95%) 和石墨氮 (原子分数 1.58%) 含量高于 AC-NH_3 (原子分数 1.91% 和 1.24%)。在这些催化剂中, NAC-NH_3 的吡啶氮原子分数为 2.75%,明显高于 AC-NH_3 和 NAC-Ar 。研究发现,吡咯氮对 CO_2RR 活性的影响很小^[17]。而具有孤对电子的吡啶氮很容易与 CO_2 分子结合,同时它能够诱导相邻的 C 原子正极化,促进 $^* \text{COOH}$ 的形成,从而产生 $\text{CO}^{[18]}$ 。综合上述分析,认为高吡啶氮含量有助于提高催化剂的 ECO_2RR 性能。

2.5 CO_2 吸附表征

图 5 显示了不同催化剂的 CO_2 吸附等温线。4 种催化剂的 CO_2 吸附容量由大到小依次为 NAC-NH_3 ($51.8 \text{ cm}^3/\text{g}$) > AC-NH_3 ($44.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) > NAC-Ar ($35.5 \text{ cm}^3/\text{g}$) > NC-NH_3 ($31.6 \text{ cm}^3/\text{g}$)。 CO_2 分子的吸附是 ECO_2RR 发生之前的一个先决条件,故 CO_2 吸附的位点被认为是 ECO_2RR 的活性位点。 CO_2 是一种弱路易斯酸,在碳材料中进行氮掺杂会引入路易斯碱位点,而酸性 CO_2 分子更倾向于吸附在路易斯碱吡啶氮上^[17]。因此,高吡啶氮含量能够有效促进 CO_2 分子在催化剂上的吸附。此外,适宜的分级孔结构可以增加 CO_2 分子对活性位点的可及性。其中, NC-NH_3 和 NAC-Ar 的吡啶氮含量和孔容远低于 NAC-NH_3 而显示出较低的 CO_2 吸附容量。对于 AC-NH_3 ,虽然孔容高于 NAC-NH_3 ,但 AC-NH_3 吡啶氮含量明显低于 NAC-NH_3 ,故 AC-NH_3 的 CO_2



1— NAC-NH_3 ; 2— AC-NH_3 ; 3— NAC-Ar ; 4— NC-NH_3

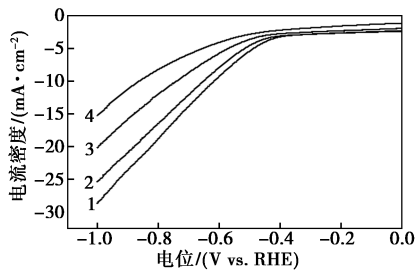
图 5 NAC-NH_3 、 AC-NH_3 、 NAC-Ar 和 NC-NH_3 的 CO_2 吸附等温线

吸附容量低于 NAC-NH_3 。4 个催化剂中, NAC-NH_3 中拥有最高的吡啶氮含量和适宜的分级孔结构,从而表现出最佳的 CO_2 吸附能力。

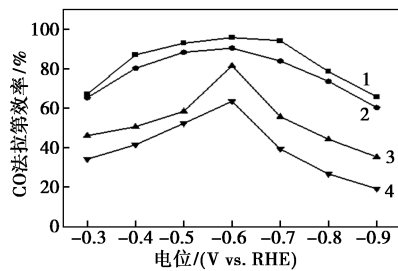
2.6 电化学二氧化碳还原反应性能

为了评估 4 种催化剂的电化学性能,在 H-型电解池中测定了 NAC-NH_3 、 AC-NH_3 、 NAC-Ar 和 NC-NH_3 [图 6(a)] 的 LSV 曲线。其中, NAC-NH_3 的电流密度最高,表明 NAC-NH_3 的催化活性最高。产品的 FEs 随后通过恒电位电解进行评价。图 6(b) 为 NAC-NH_3 、 AC-NH_3 、 NAC-Ar 和 NC-NH_3 在 $-0.3 \sim -0.9 \text{ V}$ 下的 $\text{FE}(\text{CO})$ 。4 种催化剂在相同施加电位下的 $\text{FE}(\text{CO})$ 由大到小依次为 $\text{NAC-NH}_3 > \text{AC-NH}_3 > \text{NAC-Ar} > \text{NC-NH}_3$ 。对于 NC-NH_3 ,在高温条件下进行 NH_3 刻蚀使碳前驱体产生多孔结构,可以降低反应物的扩散阻力。但是, NC-NH_3 催化剂的 $\text{FE}(\text{CO})$ 远低于 NAC-NH_3 、 AC-NH_3 和 NAC-Ar 。在 -0.6 V 时, $\text{FE}(\text{CO})$ 仅为 63.5%。研究发现, NC-NH_3 的比表面积 ($518 \text{ m}^2/\text{g}$, 表 1) 和孔容 ($0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表 1) 均为最低。值得注意的是, NC-NH_3 的吡啶氮含量仅为 NAC-NH_3 的 40%,故 NC-NH_3 的 $\text{FE}(\text{CO})$ 最低。 NAC-Ar 的 $\text{FE}(\text{CO})$ 明显低于 NAC-NH_3 ,对比发现, NAC-Ar 的比表面积和孔容 ($738 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表 1) 低于 NAC-NH_3 ($1015 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表 1),较低的比表面积和孔容不利于活性位点的暴露,在缺少 NH_3 刻蚀的情况下,导致 NAC-Ar 中吡啶氮活性位点 (原子分数 2.06%, 表 2) 的含量低于 NAC-NH_3 (原子分数 2.75%, 表 2),故 NAC-Ar 显示出较低的 $\text{FE}(\text{CO})$ (在 -0.6 V 时达到 81.5%)。在 -0.6 V 的电位下, AC-NH_3 的最大 $\text{FE}(\text{CO})$ 为 90.4%,低于 NAC-NH_3 。研究发现,仅使用 NH_3 作为氮源,得到的 AC-NH_3 氮掺杂量有限 (5.87 at%, 表 2)。而使用 NH_3 和 DICY 作为双重氮源,得到的 NAC-NH_3 具有更高的氮原子分数 (7.26%, 表 2)。特别是 AC-NH_3 的吡啶氮原子分数 (2.18%, 表 2) 低于 NAC-NH_3 (2.75%, 表 2),由于 AC-NH_3 缺乏足够的吡啶氮活性位点,故 AC-NH_3 的 $\text{FE}(\text{CO})$ 仍不理想。4 个催化剂中, NAC-NH_3 表现出最佳的 ECO_2RR 性能。在 -0.3 V 下, $\text{FE}(\text{CO})$ 就达到 67.1%,说明该催化剂在较低的电位下就能发生反应。在 $-0.5 \sim -0.7 \text{ V}$ 的电位范围内 $\text{FE}(\text{CO})$ 保持在 90% 以上。在 -0.6 V 下, $\text{FE}(\text{CO})$ 达到最大值 95.7%。值得注意的是,在整个测试范围内, AC-NH_3 、 NAC-Ar 和 NC-NH_3 的 $\text{FE}(\text{H}_2)$ 均高于 NAC-NH_3 [图 6(c)]。

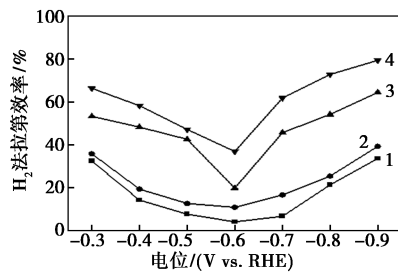
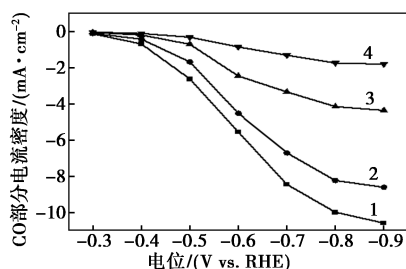
图 6(d) 为 NAC-NH₃、AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 在 -0.3 ~ -0.9 V 下的 CO 部分电流密度 [$j(\text{CO})$]。在 -0.6 V 下, 4 种催化剂的 $j(\text{CO})$ 由大到小依次为 NAC-NH₃ (-5.6 mA/cm²) > AC-NH₃ (-4.5 mA/cm²) > NAC-Ar (-2.5 mA/cm²) > NC-NH₃ (-0.9 mA/cm²)。上述结果表明, NAC-NH₃ 比 AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 具有更高的 ECO₂RR 活性和 CO 的选择性。



(a) 4 种催化剂的 LSV 曲线



(b) 4 种催化剂的 CO 法拉第效率

(c) 4 种催化剂的 H₂ 法拉第效率

(d) 4 种催化剂的 CO 部分电流密度

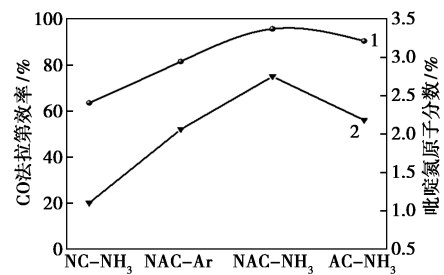
1—NAC-NH₃; 2—AC-NH₃; 3—NAC-Ar; 4—NC-NH₃

图 6 4 种催化剂的电化学性能评价

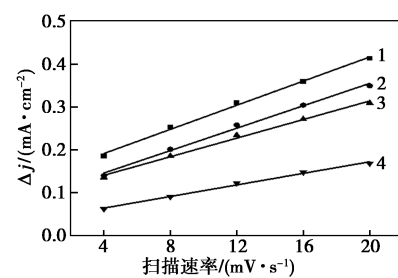
为进一步阐明 ECO₂RR 中活性位点结构与还原性能的构效关系, 分析了 ECO₂RR 性能与吡啶氮之间的相关性[图 7(a)]。研究发现, 各催化剂的

吡啶氮含量与 FE(CO) 呈正相关趋势, 其中 NC-NH₃ 的吡啶氮含量最小(原子分数 1.10%), 故其 FE(CO) 最低(63.5%, -0.6 V), 而 NAC-NH₃ 的吡啶氮原子分数(2.75%) 最高, 从而表现出最大的 FE(CO)(95.7%, -0.6 V)。这些结果表明, ECO₂RR 性能的提高主要归因于高吡啶氮含量。此外, CaCl₂ 活化和 NH₃ 刻蚀的共同作用能够提高催化剂的比表面积, 构建理想的分级孔结构, 这既增加了活性位点和反应物分子的可及性, 也加速了电解质的传输^[2], 有助于提高催化剂的 ECO₂RR 性能。

通过测量 C_{dl} 得到 ECSA, 且 ECSA 与 C_{dl} 呈正比。如图 7(b) 所示, 各催化剂的 C_{dl} 由大到小依次为 NAC-NH₃(14.0 mF/cm²) > AC-NH₃(13.0 mF/cm²) > NAC-Ar(10.8 mF/cm²) > NC-NH₃(6.7 mF/cm²)。其中, NC-NH₃ 和 NAC-Ar 的比表面积、孔容和吡啶氮含量明显低于 NAC-NH₃, 不发达的孔结构和较少的活性位点使得 NC-NH₃ 和 NAC-Ar 表现出更小的 ECSA。值得注意的是, 虽然 AC-NH₃ 的比表面积和孔容最大, 但是其吡啶氮含量低于 NAC-NH₃, 导致 AC-NH₃ 的 ECSA 较小。对于 NAC-NH₃, 高吡啶氮含量和理想的孔道结构能为反应提供充足的活性位点, 在电场的作用下, 分散在孔道中的吡啶氮会产生强极化, 诱导的重叠吸附电位有利于 CO₂ 分子的吸附和转化^[19], 故 NAC-NH₃ 具有最大的 ECSA。



1—CO 法拉第效率; 2—吡啶氮含量
(a) NC-NH₃、NAC-Ar、NAC-NH₃ 和 AC-NH₃ 的吡啶氮含量与 FE(CO) 的关系



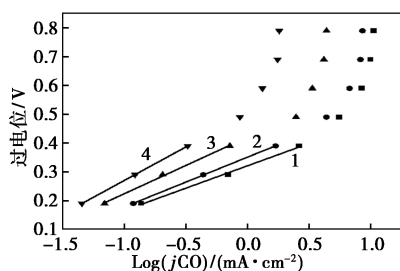
1—NAC-NH₃; 2—AC-NH₃; 3—NAC-Ar; 4—NC-NH₃

(b) NAC-NH₃、AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 的电化学活性面积

图 7 4 种催化剂的吡啶氮含量与 CO 法拉第效率的关系和电化学活性面积

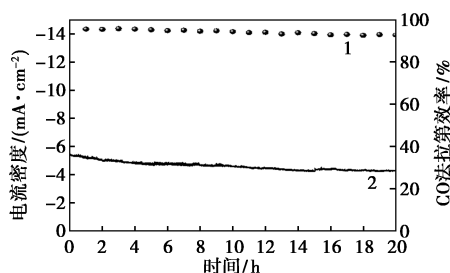
不同催化剂的塔菲尔(Tafel)斜率如图 8(a)所示,4种催化剂的 Tafel 斜率由小到大依次为 NAC-NH₃(155 mV/dec) < AC-NH₃(173 mV/dec) < NAC-Ar(196 mV/dec) < NC-NH₃(233 mV/dec)。其中,NC-NH₃的 Tafel 斜率最大(233 mV/dec),表明它在生成 CO 的过程中动力学最缓慢,导致 CO 的选择性最低。在所有催化剂中,NAC-NH₃的 Tafel 斜率(155 mV/dec)最小,表明其在生成 CO 的反应中反应动力学最快,初始电子转移到 CO₂ 分子的过程被加速促进了 *CO₂ 中间体的形成,更有利于将 CO₂ 分子转化为 CO^[20]。

稳定性也是评价催化剂电化学性能的重要参数。因此,采用 NAC-NH₃ 在 -0.6 V 下进行长时间恒电位电解。如图 8(b)所示,连续运行 20 h 后总电流密度稳定在 -4.2 mA/cm² 左右。值得注意的是,随着反应时间的延长,FE(CO) 基本保持稳定,即使在连续电解 20 h 后,FE(CO) 仍可以达到 92.7%,表明 NAC-NH₃ 在 ECO₂RR 过程中具有良好的电化学稳定性。



1—NAC-NH₃; 2—AC-NH₃; 3—NAC-Ar; 4—NC-NH₃

(a) NAC-NH₃、AC-NH₃、NAC-Ar 和 NC-NH₃ 的 Tafel 斜率



1—CO 法拉第效率; 2—电流密度

(b) NAC-NH₃ 在 -0.6 V 下的稳定性测试

图 8 4 种催化剂的 Tafel 斜率和 NAC-NH₃ 的稳定性测试

3 结论

以花生衣为碳前驱体, CaCl₂ 为活化剂, NH₃ 为刻蚀剂和氮源, DICY 为补充氮源制备了低成本、高性能的氮掺杂碳催化剂。CaCl₂ 的引入改善了花生

衣的孔结构并增加比表面积,为碳质骨架提供了可接近的界面和理想的扩散路径,有利于 CO₂ 的传质和电解液的浸润。在高温下进行 NH₃ 刻蚀,不仅为碳骨架构造了孔道结构,而且在碳骨架中引入了氮原子。DICY 的引入进一步增加了碳基质中的氮掺杂量,从而为反应提供充足的活性氮位点。多种因素共同作用下得到的 NAC-NH₃ 催化剂表现出最佳的 ECO₂RR 性能,在 -0.6 V 下 CO 的法拉第效率高达 95.7%, CO 的部分电流密度为 -5.6 mA/cm²,并且在 ECO₂RR 过程中表现出优异的稳定性。该研究为农业废弃物转化为高性能、低成本 ECO₂RR 催化剂提供了新途径。

参考文献

- [1] Song R B, Zhu W, Fu J, *et al.* Electrode materials engineering in electrocatalytic CO₂ reduction: Energy input and conversion efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(27): e1903796.
- [2] Chen C, Sun X, Yan X, *et al.* Boosting CO₂ electroreduction on N, P-co-doped carbon aerogels[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2020, 59(27): 11123-11129.
- [3] Gerber I C, Serp P. A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 1250-1349.
- [4] Li W, Fehler N, Bandosz T J. Chemically heterogeneous nitrogen sites of various reactivity in porous carbons provide high stability of CO₂ electroreduction catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 234: 1-9.
- [5] Matsagar B M, Yang R X, Dutta S, *et al.* Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(7): 3703-3728.
- [6] Wu J, Yadav R M, Liu M, *et al.* Achieving highly efficient, selective, and stable CO₂ reduction on nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5364-5371.
- [7] Li F, Xue M, Knowles G P, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon derived from biomass for electrocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 561-568.
- [8] Liu S, Yang H, Huang X, *et al.* Identifying active sites of nitrogen-doped carbon materials for the CO₂ reduction reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(21): 1800499.
- [9] Chen Q, Tan X, Liu Y, *et al.* Biomass-derived porous graphitic carbon materials for energy and environmental applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 5773-5811.
- [10] Wang X, Wang S, Liu W, *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from lignin-rich enzymatically hydrolyzed corn cob residues and its adsorption of Cu(II) ions[J]. *Starch-Stärke*, 2019, 72(1/2): 1900131.
- [11] Li H, Xiao N, Hao M, *et al.* Efficient CO₂ electroreduction over pyridinic-N active sites highly exposed on wrinkled porous carbon nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 613-621.

(下转第 185 页)

- metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte: Beyond oxides[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105162.
- [9] Zhang Y C, Han C D, Gao J, *et al.* NiCo-based electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction: A review[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(20): 12485–12509.
- [10] Xu M Y, Liu M, Gong Z Z, *et al.* Iron-promoted rapid self-reconstruction of nickel-based catalysts for efficient oxygen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 678: 161086.
- [11] Han M H, Pin M W, Koh J H, *et al.* Improving the oxygen evolution reaction using electronic structure modulation of sulfur-retaining nickel-based electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(47): 27034–27040.
- [12] Radinger H, Connor P, Tengeler S, *et al.* Importance of nickel oxide lattice defects for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(21): 8259–8266.
- [13] Zhang Y Y, Chen M X, Guo P, *et al.* Magnetic field-enhanced water splitting enabled by bifunctional molybdenum-doped nickel sulfide on nickel foam[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(10): 50–63.
- [14] Zhang Y, Guo H R, Ren J K, *et al.* MoO_3 crystal facets modulation by doping heteroatom Fe from polyoxometalate for quasi-industrial oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120582.
- [15] Xiong S S, Wang L D, Chai H R, *et al.* Molybdenum doped induced amorphous phase in cobalt acid nickel for supercapacitor and oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1695–1706.
- [16] Zheng L X, Zhao Y J, Bao Z Y, *et al.* High-valence Mo doping and oxygen vacancy engineering to promote morphological evolution and oxygen evolution reaction activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43953–43962.
- [17] Liu Y M, Yang D, Liu Z Y, *et al.* Nickel foam supported cobalt phosphate electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 461: 228165.
- [18] Wang C, Li W, Kistanov A A, *et al.* Structural engineering and electronic state tuning optimization of molybdenum-doped cobalt hydroxide nanosheet self-assembled hierarchical microtubules for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 398–406.
- [19] 杨宏麟, 储伟, 张君君. 微波硫化法制备铁基硫-氧复合化合物及其电化学析氧性能研究[J]. *现代化工*, 2025, 45(4): 201–207.
- [20] Tao Y H, Jiang W D, Wang H, *et al.* Tuning electronic structure of hedgehog-like nickel cobaltite via molybdenum-doping for enhanced electrocatalytic oxygen evolution catalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 921–930.
- [21] Tao S S, Wen Q B, Jaegermann W, *et al.* Formation of highly active $\text{NiO}(\text{OH})$ thin films from electrochemically deposited $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by a simple thermal treatment at a moderate temperature: A combined electrochemical and surface science investigation[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(2): 1508–1519.
- [22] Gao C, Pan L, Wang H, *et al.* Cerium doping-induced enrichment of Ni_3S_4 phase for boosting oxygen evolution reaction[J]. *ChemSuschem*, 2024, 17(16): e202400056.
- [23] Ke W C, Zhang Y, Imbault A L, *et al.* Metal-organic framework derived iron-nickel sulfide nanorods for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(40): 20941–20949.
- [24] Huang J Z, Sheng H Y, Ross R D, *et al.* Modifying redox properties and local bonding of Co_3O_4 by CeO_2 enhances oxygen evolution catalysis in acid[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3036.
- [25] Zhang G K, Pei J J, Wang Y S, *et al.* Selective activation of lattice oxygen site through coordination engineering to boost the activity and stability of oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2024, 63(36): e202407509.
- [26] Zhu J W, Lu R H, Xia F J, *et al.* Crystalline-amorphous heterostructures with assortative strong-weak adsorption pairs enable extremely high water oxidation capability toward multi-scenario water electrolysis[J]. *Nano Energy*, 2023, 110: 108349. ■
-
- (上接第 178 页)
- [12] Liu W, Qi J, Bai P, *et al.* Utilizing spatial confinement effect of N atoms in micropores of coal-based metal-free material for efficiently electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118974.
- [13] Zhou T, Zhou Y, Ma R, *et al.* Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres as a highly active and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Carbon*, 2017, 114: 177–186.
- [14] Zhang Y, Li X, Wang Q, *et al.* A wax gourd flesh-derived porous carbon activated by different activating agents as lithium ion battery anode material[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(19): 23776–23785.
- [15] Xie J, Zhao X, Wu M, *et al.* Metal-free fluorine-doped carbon electrocatalyst for CO_2 reduction outcompeting hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2018, 57(31): 9640–9644.
- [16] Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A, *et al.* Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis[J]. *Carbon*, 1995, 33(11): 1641–1653.
- [17] Duan X, Xu J, Wei Z, *et al.* Metal-free carbon materials for CO_2 electrochemical reduction[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1701784.
- [18] Jung H, Lee S Y, Won D H, *et al.* Understanding selective reduction of CO_2 to CO on modified carbon electrocatalysts[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(12): 1615–1621.
- [19] Xu J Y, Kan Y H, Huang R, *et al.* Revealing the origin of activity in nitrogen-doped nanocarbons towards electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(10): 1085–1089.
- [20] Takele Menisa L, Cheng P, Qiu X, *et al.* Single atomic Fe- N_4 active sites and neighboring graphitic nitrogen for efficient and stable electrochemical CO_2 reduction[J]. *Nanoscale Horiz*, 2022, 7(8): 916–923. ■