

Current Status of Research on Electrocatalytic Reduction of CO₂ by Nitrogen-doped Graphene

Longhui Hou Mingxue Sun Tianbo Yu Xinrui Yang Chunhao Wang

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing, 100083, China

Abstract

Electrocatalytic CO₂ technology is able to utilize renewable energy to reduce CO₂ into chemicals with high added value, which is of great significance to alleviate the energy crisis and control the carbon balance. However, electrocatalytic CO₂ reaction kinetics are slow, the mechanism is complex, and the catalytic efficiency is not high; therefore, efficient catalysts have been the focus of research. Nitrogen-doped graphene alters the electronic structure and chemical activity of graphene to enhance its CO₂ adsorption and reduction ability with high electrical conductivity and good stability. This paper presents the current research status of nitrogen-doped graphene, monometallic-loaded nitrogen-doped graphene and bimetallic-loaded nitrogen-doped graphene for electrocatalytic reduction of CO₂, and looks forward to the future development trend of nitrogen-doped graphene catalysts.

Keywords

nitrogen-doped graphene; electrocatalysis; carbon dioxide reduction; electrochemistry

氮掺杂石墨烯电催化还原 CO₂ 的研究现状

侯龙慧 孙铭雪 于添博 杨欣蕊 王春浩

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 中国·北京 100083

摘要

电催化CO₂技术能够利用可再生能源将CO₂还原为具有高附加价值的化学品,对缓解能源危机及控制碳平衡具有重要意义。然而,电催化CO₂反应动力学缓慢、机理复杂且催化效率不高,因此,高效催化剂一直是研究重点。氮掺杂石墨烯中氮原子替代石墨烯中的碳原子,改变石墨烯的电子结构和化学活性,从而增强其对二氧化碳的吸附和还原能力,具有高的导电性和良好的稳定性,使其成为理想的电催化剂。介绍了氮掺杂石墨烯、单金属负载氮掺杂石墨烯和双金属负载氮掺杂石墨烯对电催化还原CO₂的研究现状,并展望了氮掺杂石墨烯催化剂的未来发展趋势。

关键词

氮掺杂石墨烯; 电催化; 二氧化碳还原; 电化学

1 引言

二氧化碳(CO₂)的排放是导致全球气候变化的主要原因之一。在寻找有效的减排方式之一时,电催化还原二氧化碳(ECO₂RR)转化成有用化学品的方法备受关注。电催化还原二氧化碳是一种可持续能源转化方法,可以将二氧化碳转化为有用的化学品和燃料,从而减少温室气体排放并解决能源危机。在众多的CO₂还原反应中,将CO₂直接转化为一种新的能源,如化工原料和燃料,是一种极具发展潜力的新型能源。该方法具有较好的催化活性,选择性可调,反应

单元简单等优点,具有很好的工业化前景^[1]。另外,电催化技术的另外一个巨大优势是其主要来源于可再生能源。由于可再生能源在任何时间都会受到气候等多种因素的影响,因此,通过对可再生能源发电的电催化还原CO₂,可以降低或防止多余的电力浪费。

电催化还原过程中不同反应途径的氧化还原电位较为接近,使得产物的选择性较差^[2]。在催化剂的选择中既要有良好的催化活性和产物选择性,还要抑制析氢反应,常用的电极催化剂包括贵金属、过渡金属、非金属碳基材料等。随着稳定性好、比表面积大、导电性能优异的石墨烯和碳纳米管等新型碳纳米材料的发现,其在电催化氧化或还原反应中的应用和性能研究得到众多学者的关注^[3]。常用的碳基材料有活性炭、石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等。

论文旨在综述氮掺杂石墨烯电催化二氧化碳研究的现状,并探讨其潜在的应用前景。研究表明,氮掺杂石墨烯具有较

【基金项目】中国矿业大学(北京)大学生创新训练项目(项目编号: 202303049、202403015)。

【作者简介】侯龙慧(2000-),女,中国山西吕梁人,在读硕士,从事环境工程研究。

高的二氧化碳还原活性和选择性。一些研究还发现,通过调控氮掺杂位点的类型和浓度,可以进一步提高氮掺杂石墨烯的催化性能。

2 氮掺杂石墨烯电极电催化还原 CO₂ 的研究进展

在电化学活性方面,原生石墨烯对 CO₂ 电还原反应没有活性。而掺杂含氧基团和其他杂原子后,电催化活性增强^[4]。sp² 杂化的碳材料存在良好的导电性,对 sp² 杂化的碳材料进行杂原子掺杂可以明显提高活性位点数量。杂原子掺杂是一种有效的化学改性石墨烯的手段,通过掺杂氮、硼或硫等杂原子可以提供更多的活性中心和调谐带隙,从而提高其催化性能。NG 具有较高的比表面积,有利于金属和非金属物种的同化^[5]。杂原子掺杂是调节碳衬底本征电子结构,进一步提高碳衬底催化活性的有效策略^[2]。

更主要的原因是氮原子的原子半径与碳原子的原子半径接近,更容易实现碳材料的掺杂,掺杂之后会对周边碳原子的电子云分布起到调节的作用,对其电化学作用产生影响。研究显示氮掺杂石墨烯的电容性能不仅取决于氮含量,也取决于掺杂结构。对于氮掺杂碳材料主要包括吡啶氮、吡咯氮、石墨氮三种。在这三种氮的类型中,吡啶氮和石墨氮是 sp² 杂化,而吡咯氮原子是 sp³ 杂化。

对于这三种氮掺杂来说,大部分学者认为吡啶氮的掺杂使石墨烯对催化还原二氧化碳具有更好的还原效果。他们通过理论研究也证实了他们的想法。Wu^[6] 等人通过理论研究表明,对于氮掺杂碳纳米纤维(NCNFs)上的 CO₂ 电还原为 CO,最佳活性位点是吡啶氮,其次是吡咯氮和石墨氮。Zou^[7] 等人通过第一性原理模拟氮掺杂石墨烯,研究发现边缘吡啶氮引入石墨烯量子点(NGQDs)对二氧化碳的电催化还原性能和铜基催化剂类似,可以将 CO₂ 还原为各种碳氢化合物和含氧化合物,这使 NGQD 成为一个有价值的替代铜的减少 CO₂ 的材料。同样的 Liu 等人通过密度泛函理论计算的吉布斯自由能进一步说明吡啶氮是 CO₂ 还原中 CO₂ 吸附、*COOH 形成和 *CO 去除得更有利的位点。在对 CO₂ 吸附电还原的过程当中,催化剂应对反应物 CO₂ 以及反应中间体的吸附能强,以便对中间体更好地进行还原;但对反应产物的吸附能弱,这样可以解吸脱附更容易。Sun^[8] 等人通过对电催化还原 CO₂ 中间体和氮掺杂石墨烯之间的吸附能的计算,得出吡啶氮掺杂石墨烯可以更好地电还原 CO₂,其主要产物为 HCOOH 和 CO,还可以产生 CH₃OH 和 CH₄ 等次要产物。除了理论计算以外,Wang 等人通过实验也证明 N-石墨烯催化剂在 KHCO₃ 水溶液中将 CO₂ 电还原为甲酸盐时具有高活性、选择性和稳定性。N-石墨烯达到最高甲酸盐 73% 的法拉第效率所需的过电势为 0.78V,这反映出 N-石墨烯进行还原所需的能量输入较少反应,从而显著提高能量效率。其中吡啶氮、石墨氮和吡咯氮的浓度分别为 2.9%、1.4% 和 1.1atom%,百分比最高的是吡啶 N,

这将导致氧化形式的相邻碳原子基本上带正电。根据机理研究,显著增强的还原反应动力学、选择性和改善的稳定性,从而得出结论:现有独特的吡啶 N 产生的活性位点是 N-石墨烯在电催化中前所未有的性能的原因。

还有部分学者认为吡咯氮掺杂石墨烯作为催化剂的效果更好。Liu 等人通过 DFT 计算表明,氮含量为 7.07wt% 的类吡咯氮掺杂石墨烯由于其过电势最小,在所有考虑的氮掺杂石墨烯中具有最好的催化性能,仅生成 HCOOH 作为产物。并且计算得出石墨氮和吡啶氮的析氢副反应(HER)的自由能垒较低,很容易被 *H 钝化,为了抑制 HER 的干扰,同时提高 CO₂RR,选择合适的电解质可能是一种有效的方法,以确保电极表面附近的局部中性或碱性环境。

其余的人则认为石墨氮发挥了更大的作用,由于石墨氮和吡啶氮具有较大的偶极矩,能够改善掺杂石墨烯的润湿性。此外,石墨氮可以促进电子转移,通过降低电极中电荷在高电流密度下的转移电阻,从而改善电容性能。

3 氮掺杂石墨烯负载单金属电极电催化还原 CO₂ 的研究进展

氮掺杂石墨烯催化剂于各类催化反应中都呈现出相当优异的选择性。可是,这种催化剂存在部分电流密度相对较低的情况。当反应过电位增大的时候,由于部分电流密度低这一因素的影响,就会造成目标产物的产率降低,这对于实际应用是很不利的。可以通过负载金属修饰的方法,还可以利用周围配位原子调控等方式,对其活性中心的电子结构进行进一步的优化。

张会念等人制备了单原子 CoN₄ 活性位点嵌入石墨烯基体中的催化剂,研究发现,N/G 和 CoN₄/G 的 N 含量分别为 6.67% 和 5.36%,但与 CoN₄/G 催化剂相比,制备的 N/G 样品在 CO₂ 还原方面表现出较差的电化学活性,可见 CoN₄ 有利于 CO₂ 的电催化还原。此外,通过 Tafel 分析进行了进一步揭示 CO₂RR 在 CoN₄/G 催化剂上的动力学。CoN₄/G 的 Tafel 斜率为 110mV/dec,其小于具有 128mV/dec 的 N/G 的 Tafel 斜率,直接反映了对 CO 生成途径的催化优势,证明 CoN₄/G 在 CO₂ 电催化还原反应中具有更高的能量效率。

研究者 SONG 等设计了具有不同不对称原子界面的 Cu 单原子催化剂。催化剂 CuN₃O/C 具有很高的电催化选择性,在 -0.8Vvs.RHE 的电位,电催化 CO₂ 为 CO 的 FE 达到 96%,而 CuCO₃/C 对 CO 的生产选择性较差,在 -0.5Vvs.RHE 时 FE 值最高只有 20.0%。密度函数理论(DFT)结果表明,在决定 CO 解吸速率的步骤中,CuN₃O 位点需要比 CuCO₃ 更低的吉布斯自由能,这导致了 CuN₃O/C 在电催化过程中的出色表现。此外有人通过热解氧化石墨烯气凝胶制备了高活性 Ni-N 共掺杂三维多孔石墨烯气凝胶。XANES 和 HAADF 的结果表明,掺杂气凝胶中存在单个 Ni 原子。在 H 型电解槽中电催化还原 CO₂ 表现出优异的催化

活性。在过电位为 0.8V 对 RHE 时, CO 的法拉第效率达到 90.2%。这主要是由于气凝胶中存在大量的 Ni-Nx 位, 它们成为反应的活性中心, 随着 Ni 单原子周围 N 位的逐渐增加, CO₂ 还原自由能降低。

综上, 单原子负载氮掺杂石墨烯催化剂在催化反应尤其是电催化还原 CO₂ 方面展现出了独特的性质与潜力。虽然单原子负载氮掺杂石墨烯催化剂目前还存在部分电流密度低等问题, 但通过多种方式优化其金属活性中心的电子结构等手段, 有望不断提高其性能, 从而在更多实际应用场景中发挥巨大价值。

4 氮掺杂石墨烯负载双金属电极电催化还原 CO₂ 的研究进展

单一贵金属在使用时存在容易团聚进而致使反应活性下降的缺陷。正因如此, 在电催化还原 CO₂ 这一领域中, 越来越多的研究开始聚焦于双金属负载的催化剂的应用。双金属位点之间存在相互作用, 这种相互作用能够对中间体的吸附性能进行调节, 进而对产物的选择性起到调节的作用。

Li 等人制备了一种用于 CO₂ 电化学还原的双原子 Ag 负载石墨烯催化剂 (Ag₂G)。实验结果表明双原子负载有效提高了 CO₂ 的还原效率, Ag₂G 在 -0.7V 时的 FE_{CO} 达到了最大值, 与此同时在 -0.7V 时双金属负载还有效抑制了 H₂ 的还原。并且在 -0.7V 电位下测试了 Ag₂G 的 CO₂ 还原稳定性, 在 36h 的测试过程中电流密度没有明显下降, 且 FE_{CO} 能保持在 90%, 说明其稳定性较好。还有研究者制备了核壳结构 Cu₂O/Cu@C 固载于氮掺杂石墨烯复合材料 (Cu₂O/Cu@C/NG)。Cu₂O/Cu@C/NG 具有良好的选择性 (法拉第效率为 82.1 ± 1.2%) 和耐久性 (超过 30h)。这种优异的催化活性归因于氮掺杂与铜基反应中心之间的协同作用。氮掺杂不仅有利于 Cu 活性中心的广泛分布, 而且改善了 CO₂ 吸附和界面电荷转移过程。此外, 它还可以缓解 Cu 位上的竞争析氢, 从而为 CO₂ 还原留下更多可利用的位点。相比之下, Cu₂O/Cu@C/rGO 在相对压力低于 0.6 时具有较高的吸附能力, Cu₂O/Cu@C 在测试范围内 CO₂ 的吸附量最低, 并逐渐趋于饱和。Cu₂O/Cu@C/rGO 比 Cu₂O/Cu@C 具有更高的 CO₂ 吸附能力, 这可以归因于 rGO 的大表面积使其对 CO₂ 具有良好的吸附能力, 而将 rGO 改为 NG 后, CO₂ 的吸附量进一步增加。说明 N 掺杂是 Cu₂O/Cu@C/NG 吸附 CO₂ 较高的主要原因。之前已经证明杂原子掺杂可以增强碳基材料的 CO₂ 捕获。

Lu 等的研究人员制备了一种高效电催化剂, 这种电催化剂是将 Fe/Ni 纳米合金包裹在氮掺杂碳框架结构之中。这种材料具备非常好的结构特性, 在长达 50 小时的电解时间里, 依旧能够保持 90% 以上的 CO 法拉第效率。在 LSV 曲线的基础之上, 研究人员计算出了 Tafel 图, Fe/Ni-NC 的斜率为 104mV⁻¹, 这一结果表明在这种材料中 CO₂ 的电还原动

力学状况良好。由此可以明显看出, 双金属催化剂相较于单金属催化剂而言, 往往会具备更高的催化活性, 并且其过电位也会更低。

综上, 双金属负载氮掺杂石墨烯催化剂在电催化还原 CO₂ 领域展现出巨大的潜力。随着对双金属催化剂研究的不断深入, 进一步优化其组成、结构以及反应条件等, 有望为电催化还原 CO₂ 技术的发展提供更高效、稳定且实用的催化剂, 从而在能源转换和环境治理等相关领域发挥更为重要的作用。

5 总结与展望

氮掺杂石墨烯在 CO₂ 电催化反应中表现出优异的催化性能。氮原子的掺杂可以引入额外的活性位点, 增强催化剂对 CO₂ 的吸附能力, 加快反应速率。此外, 氮掺杂石墨烯在负载金属之后表现出优异的电子导电性能和较高的电化学稳定性, 使其能够在长时间的催化反应中保持较高的催化活性。未来研究可以进一步优化双金属催化剂的组成和结构。深入研究双金属负载氮掺杂石墨烯催化剂在电催化还原 CO₂ 过程中的反应机制, 包括中间体的形成和转化过程、双金属位点之间以及与底物分子之间的相互作用等。这有助于更好地设计和开发高性能的双金属负载氮掺杂石墨烯催化剂。

参考文献

- [1] LIU J-H, YANG L-M, GANZ E. Efficient and Selective Electroreduction of CO₂ by Single-Atom Catalyst Two-Dimensional TM-Pc Monolayers [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15494-15502.
- [2] LI W-B, YU C, TAN X-Y, et al. Recent advances in the electroreduction of carbon dioxide to formic acid over carbon-based materials [J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(2): 277-287.
- [3] LI J S, WANG Y, LIU C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 1-8.
- [4] DELGADO S, ARÉVALO M D C, PASTOR E, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide on graphene-based catalysts [J]. *Molecules*, 2021, 26(3): 572-573.
- [5] MA T, QUNLI, XINQIU, JIESHANWU, TIANBINSUN, ZHENYU. Graphene-based materials for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 30: 168-182.
- [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] ZOU X, LIU M, WU J, et al. How Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots Catalyze Electroreduction of CO₂ to Hydrocarbons and Oxygenates [J]. *Acs Catalysis*, 2017, 7(9): 6245-6250.
- [8] SUN X. Achieving Selective and Efficient Electrocatalytic Activity for CO₂ Reduction on N-Doped Graphene [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2015, 137(43): 13844-13850.