一种通用的方法：利用碳量子点为构筑基元构建全 pH Ru 基双金属电解水产氢催化剂

于吉红

吉林大学化学学院无机合成与制备化学国家重点实验室，长春 130012

A General Route via Carbon Quantum Dots Assembled to Prepare Ruthenium Based Bimetals Electrocatalysts for pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction

Jihong Yu

State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

Email: jihong@jlu.edu.cn

Published online: November 16, 2020.

RuNi/CQDs 双金属电催化剂的合成示意图。

电催化水裂解是制备可再生清洁能源——氢气的最佳技术之一¹。铂(Pt)被认为是最佳的电催化产氢催化剂，然而，Pt储量有限且价格昂贵阻碍了其广泛应用。此外，目前大多数具有良好电催化性能的Pt基催化剂都是在酸性介质中进行。在中性和碱性溶液中，由于水裂解反应的动力学过程缓慢，Pt的催化活性通常比酸性条件下低2–3个数量级。因此开发出在全pH条件下工作性能良好的催化剂对于实际应用是必不可少的²。

钌(Ru)是一种被广泛使用的催化剂，与Pt催化剂具有相近的氢结合强度且价格远低于Pt³。虽然Ru对HER具有电催化活性，但其成本、过电位和

电化学稳定性依然有待提高。与单组分催化剂相比，双金属纳米颗粒催化剂由于金属活性组分原子间相互渗透所导致的活性位点表面电荷分布的变化，可显著改善催化反应过程中的电子转移，有利于降低催化反应过程中的活化能，进而提高催化剂的催化活性⁴。然而，在制备和长期储存过程中，合金纳米粒子(NPs)通常由于颗粒聚集和表面氧化而失去催化性能。为了解决这个问题，在高温煅烧过程中通过引入导电基质锚定金属前体，可以保证其均匀分散而避免团聚⁵。

与金属有机骨架(MOF)、石墨烯和其他碳质材料相比，碳量子点(CQD)具有生产工艺简单、生产

环境友好、成本低、产率高等优点⁶。此外, CQDs表面丰富的官能团(—COOH、—OH等)可以与空 d 轨道的金属离子配位, 形成相对稳定的CQD-金属离子配位复合材料⁷。金属NPs被限域在CQDs之间形成结构稳定的超细纳米晶, 有效地防止了NPs在反应过程中的团聚和生长。因此, 将金属NPs与CQDs结合, 为开发高效的金属/碳杂化电催化剂提供了一条很有前景的途径。

因此, 郑州大学卢思宇等人提出了一种以廉价低毒的CQDs为构筑基元制备Ru基双金属电催化剂的通用方法。通过在Ru晶格中均匀掺入过渡金属原子, 制备合成了三种Ru基双金属材料(RuNi、RuMn、RuCu)。电化学测试证实了RuM/CQDs (M = Ni、Mn、Cu)具有良好的电催化性能: 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时RuNi/CQDs只需要13 mV ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH)、58 mV ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4)和18 mV ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS)的过电位, 并在10000次循环后保持其催化活性, 且Ru的负载量仅有 $5.93 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于已报道催化剂的催化水平。实验结果和密度泛函理论(DFT)计算进一步表明, Ru晶格中掺入过渡金属后优化了H吸附的吉布斯自由能, Ni部分取代的RuNi合金催化剂与纯Ru催化剂相比, H的结合强度明显减弱, 有更优越的析氢反应催化性能。

上述工作近期在 *Angewandte Chemie International Edition* 上在线发表⁸。此外, 卢等人围绕碳点金属复合材料开展了一系列工作, 建立了普适性方法, 使得催化剂活性稳定性获得提高, 相关研究成果在 *Advanced Materials*、*Angewandte Chemie International Edition* 等期刊上发表^{9,10}。这些工作为开发具有先进的HER性能的高效金属/碳

基杂化催化剂提供了一种简便高效的方法。

References

- (1) Wang, N.; Sun, Q.; Baidu, R.; Li, X.; Guo, G.; Yu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7484. doi: 10.1021/jacs.6b03518
- (2) Huang, Z. F.; Song, J.; Li, K.; Tahir, M.; Wang, Y. T.; Pan, L.; Wang, L.; Zhang, X.; Zou, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1359. doi: 10.1021/jacs.5b11986
- (3) Geng, Z.; Liu, Y.; Kong, X.; Li, P.; Li, K.; Liu, Z.; Du, J.; Shu, M.; Si, R.; Zeng, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803498. doi: 10.1002/adma.201803498
- (4) Yao, Q.; Huang, B.; Zhang, N.; Sun, M.; Shao, Q.; Huang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13983. doi: 10.1002/anie.201908092
- (5) Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. *Science* **2017**, *355*, eaad4998. doi: 10.1126/science.aad4998
- (6) Kong, B.; Tang, J.; Zhang, Y.; Jiang, T.; Gong, X.; Peng, C.; Wei, J.; Yang, J.; Wang, Y.; Wang, X.; *et al.* *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 171. doi: 10.1038/nchem.2405
- (7) Yu, H.; Shi, R.; Zhao, Y.; Waterhouse, G. I. N. L.; Wu, Z.; Tung, C. H.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9454. doi: 10.1002/adma.201602581
- (8) Liu, Y.; Li, X.; Zhang, Q.; Li, W.; Xie, Y.; Liu, H.; Shang, L.; Liu, Z.; Chen, Z.; Gu, L.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1718. doi: 10.1002/anie.201913910
- (9) Li, W.; Liu, Y.; Wu, M.; Feng, X.; Redfern, S. A. T.; Shang, Y.; Yong, X.; Feng, T.; Wu, K.; Liu, Z.; *et al.* *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800676. doi: 10.1002/adma.201800676
- (10) Li, W.; Zhao, Y.; Liu, Y.; Sun, M.; Waterhouse, G. I. N.; Huang, B.; Zhang, T.; Lu, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, doi: 10.1002/anie.202013985