

Научная статья

УДК 621

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-455-465>

CC BY 4.0

Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода

Ян Ванг¹, Юечен Ванг¹, Цзин Бай^{1,2*}, Сибин Дуан^{1*}, Ронгмин Ванг^{1*}, Ун-Мин Лау^{1,2*}

¹ Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай

² Высшая школа Шунде Пекинского университета науки и технологии, Фошань 528000, Китай

* Авторы, ответственные за переписку: e-mail: xingqingcaoyuan@163.com (Цзин Бай), sibinduan@ustb.edu.cn (Сибин Дуан), rmwang@ustb.edu.cn (Ронгмин Ванг), leolau@ustb.edu.cn (Ун-Мин Лау)

АННОТАЦИЯ: Металлические точно-азотно-углеродные катализаторы стали широко обсуждаемой темой в последние годы благодаря особой среде координации. В настоящей работе для реакции выделения водорода (HER) был подготовлен углеродный скелет с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом (W@NC). В частности, матрицы NaCl не только ограничивают рост наноточек, но и улучшают чистоту фазы. Оптимизируя соотношение подачи метавольфрамата аммония, наночастицы W (размер около $1,2 \pm 0,6$ нм) хорошо диспергируются на C-каркасе, легированном N, и эта специальная структура может эффективно способствовать переносу электронов и диффузии ионов во время процесса HER. В результате оптимизированные гибриды W@NC продемонстрировали отличные рабочие характеристики в щелочных средах с очень низким избыточным потенциалом (228 мВ при 10 мА см⁻²) и исключительной долговечностью в течение 10 часов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: W наноточки; N-легированный углеродный скелет; NaCl матрица; сушка при температуре ниже нуля градусов; реакция выделения водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ: Это исследование финансировалось Национальным фондом естественных наук Китая (№ 51901012, 51971025 и 12034002), Пекинским фондом естественных наук (2212034), Фондом постдокторских исследований Высшей школы Шунде Пекинского университета науки и технологии (2020BH007), Специальным фондом талантов Фошаня (BKBS202003), Фондами фундаментальных исследований для центральных университетов (FRF-BD-20-13A и FRF-TP-20-011A1) и Проектом 111 (№ B170003).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ян Ванг, Юечен Ванг, Цзин Бай, Сибин Дуан, Ронгмин Ванг, Ун-Мин Лау. Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 455–465. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-455-465>. – EDN: SQQGUT.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hu Y., Yu B., Li W.X., Ramadoss M., Chen Y.F. W₂C nanodot-decorated CNT networks as a highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic and alkaline media. *Nanoscale*. 2019; 11(11): 4876–4884. <https://doi.org/10.1039/c8nr10281c>

2. Shi M.Q., Jiang Z.Z., Mei B.B., Li Y.Y., Sun F.F., Yu H.S., Xu Y.H. Tuning the hydrogen evolution performance of 2D tungsten disulfide by interfacial engineering. *J. Mater. Chem. A*. 2021; 9(11): 7059–7067. <https://doi.org/10.1039/d0ta10673a>

3. Shan A.X., Teng X.A., Zhang Y., Zhang P.F., Xu Y.Y., Liu C.R., Li H., Ye H.Y., Wang R.M. Interfacial electronic structure modulation of Pt-MoS₂ heterostructure for enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*. 2022; 94: 106913. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106913>

© Ян Ванг, Юечен Ванг, Цзин Бай, Сибин Дуан, Ронгмин Ванг, Ун-Мин Лау, 2022

4. Wu Y.H., He H.W. A novel Ni-S-W-C electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *Mater. Lett.* 2019; 209: 532-534. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.086>
5. Lin Z.P., Xiao B.B., Wang Z.P., Tao W.Y., Shen S.J., Huang L.A., Zhang J.T., Meng F.Q., Zhang Q.H., Gu L., Zhong W.W. Planar-coordination PdSe₂ nanosheets as highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Adv. Funct. Mater.* 2021; 31(32): 2102321. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102321>
6. Li C.F., Zhao J.W., Xie L.J., Wu J.Q., Li G.R. Water adsorption and dissociation promoted by Co^{*}-/N-C^{*}-bifunctional sites of metallic Co/N-doped carbon hybrids for efficient hydrogen evolution. *Appl. Catal. B-Environ.* 2021; 282: 119463. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119463>
7. Yang C.F., Zhao R., Xiang H., Wu J., Zhong W.D., Li W.L., Zhang Q., Yang N.J., Li X.K. Ni-activated transition metal carbides for efficient hydrogen evolution in acidic and alkaline solutions. *Adv. Energy Mater.* 2020; 10(37): 2002260. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002260>
8. Li X.F., Liu Y.J., Chen H.B., Yang M., Yang D.G., Li H.M., Lin Z.Q. Rechargeable Zn-air batteries with outstanding cycling stability enabled by ultrafine FeNi nanoparticles-encapsulated N-doped carbon nanosheets as a bifunctional electrocatalyst. *Nano Lett.* 2021; 21(7): 3098-3105. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00279>
9. Zhang Z.H., Yang X.N., Liu K.H., Wang R.M. Epitaxy of 2D Materials toward Single Crystals. *Adv. Sci.* 2022; 9(8): 2105201. <https://doi.org/10.1002/advs.202105201>
10. Bisen O.Y., Yadav A.K., Nanda K.K. Self-organized single-atom tungsten supported on the N-doped carbon matrix for durable oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2020; 12(39): 43586-43595. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10234>
11. Qu Y.T., Wang L.G., Li Z.J., Li P., Zhang Q.H., Lin Y., Zhou F.Y., Wang H.J., Yang Z.K., Hu Y.D., Zhu M.Z., Zhao X.Y., Han X., Wang C.M., Xu Q., Gu L., Luo J., Zheng L.R., Wu Y.E. Ambient synthesis of single-atom catalysts from bulk metal via trapping of atoms by surface dangling bonds. *Adv. Mater.* 2019; 31(44): 1904496-1902503. <https://doi.org/10.1002/adma.201904496>
12. Zhang L.L., Liu D.B., Muhammad Z., Wan F., Xie W., Wang Y.J., Song L., Niu Z.Q., Chen J. Single nickel atoms on nitrogen-doped graphene enabling enhanced kinetics of lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.* 2019; 31(40): 1903955. <https://doi.org/10.1002/adma.201903955>
13. Zhang E.H., Wang T., Yu K., Liu J., Chen W.X., Li A., Rong H.P., Lin R., Ji S.F., Zheng X.S., Wang Y., Zheng L.R., Chen C., Wang D.S., Zhang J.T., Li Y.D. Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2019; 141(42): 16569-16573. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08259>
14. Wei R.C., Gu Y., Zou L.L., Xi B.J., Zhao Y.X., Ma Y.N., Qian Y.T., Xiong S.L., Xu Q. Nanoribbon superstructures of graphene nanocages for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Lett.* 2020; 20(10): 7342-7349. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02766>
15. Zhao L., Zhang Y., Huang L.B., Liu X.Z., Zhang Q.H., He C., Wu Z.Y., Zhang L.J., Wu J., Yang W., Gu L., Hu J.S., Wan L.J. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts. *Nat. Commun.* 2019; 10: 1278. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09290-y>
16. Liu Z.Z., Zhang X.M., Song H., Yang Y.X., Zheng Y., Gao B., Fu J.J., Chu P.K., Huo K.F. Electronic modulation between tungsten nitride and cobalt dopants for enhanced hydrogen evolution reaction at a wide range of pH. *ChemCatChem.* 2020; 12(11): 2962-2966. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000391>
17. Zhang J., Chen J.W., Luo Y., Chen Y.H., Wei X.Y., Wang G., Wang R.L. Sandwich-like electrode with tungsten nitride nanosheets decorated with carbon dots as efficient electrocatalyst for oxygen reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2019; 466: 911-919. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.116>
18. Han X.F., Batool N., Wang W.T., Teng H.T., Zhang L., Yang R., Tian J.H. Templated-assisted synthesis of structurally ordered intermetallic Pt₃Co with ultralow loading supported on 3D porous carbon for oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021; 13(31): 37133-37141. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08839>
19. Wu Q., Liang J., Yi J.D., Shi P.C., Huang Y.B., Cao R. Porous nitrogen/halogen dual-doped nanocarbons derived from imidazolium functionalized cationic metal-organic frameworks for highly efficient oxygen reduction reaction. *Sci. China Mater.* 2018; 62(5): 671-680. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9364-5>
20. Teng X.A., Shan A.X., Zhu Y.C., Wang R.M., Lau W.M. Promoting methanol-oxidation-reaction by loading PtNi nano-catalysts on natural graphitic-nano-carbon. *Electrochim. Acta.* 2020; 353: 136542. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136542>
21. He D.Q., Xiang J.L., Zha C.Y., Wu R., Deng J., Zhao Y.W., Xie H.G., Liu Y., Wang P.C., Wang W., Yin Y., Qin T.S., Zhu C., Rao Z.H., Wang L., Huang W. The efficient redox electron transfer and powered polysulfide confinement of carbon doped tungsten nitride with multi-active sites towards high-performance lithium-polysulfide batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2020; 525: 146625. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146625>

22. Tong R., Qu Y.J., Zhu Q., Wang X.N., Lu Y.H., Wang S.P., Pan H. Combined experimental and theoretical assessment of WX₂ (X = C, N, S, P) for hydrogen evolution reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020; 3(1): 1082-1088. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02114>
23. Yan H.J., Meng M.C., Wang L., Wu A.P., Tian C.G., Zhao L., Fu H.G. Small-sized tungsten nitride anchoring into a 3D CNT-rGO framework as a superior bifunctional catalyst for the methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Nano Res.* 2015; 9(2): 329-343. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0912-x>
24. Ling Y., Kazim F., Ma S.X., Zhang Q., Qu K.G., Wang Y.G., Xiao S.L., Cai W.W., Yang Z.H. Strain induced rich planar defects in heterogeneous WS₂/WO₃ enable efficient nitrogen fixation at low overpotential. *J. Mater. Chem. A.* 2020; 8(26): 12996-13003. <https://doi.org/10.1039/c9ta13812a>
25. Cheng H.F., Klapproth M., Sagaltchik A., Li S., Thomas A. Ordered mesoporous WO_{2.83}: Selective Reduction Synthesis, Exceptional localized surface plasmon resonance and enhanced hydrogen evolution reaction activity. *J. Mater. Chem. A.* 2018; 6(5): 2249-2256. <https://doi.org/10.1039/c7ta09579a>
26. Lv C.C., Yan G.Y., Wang X.B., Gao L.J., Xu S.C., San X.Y., Wang S.F., Li Y.G., Huang Z.P. Ni loaded on N-doped carbon encapsulated tungsten oxide nanowires as an alkaline-stable electrocatalyst for water reduction. *Sustain. Energy. Fuels.* 2020; 4(2): 788-796. <https://doi.org/10.1039/c9se00616h>
27. Zhang H.F., Pan Q., Sun Z.P., Cheng C.W. Three-dimensional macroporous W₂C inverse opal arrays for the efficient hydrogen evolution reaction. *Nanoscale.* 2019; 11(24): 11505-11512. <https://doi.org/10.1039/c9nr03548f>
28. Feng Q., Xiong Y.Y.H., Xie L.J., Zhang Z., Lu X.E., Wang Y.J., Yuan X.Z., Fan J.T., Li H., Wang H.J. Tungsten carbide encapsulated in grape-like N-doped carbon nanospheres: one-step facile synthesis for low-cost and highly active electrocatalysts in proton exchange membrane water electrolyzers. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2019; 11(28): 25123-25132. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b04725>
29. Lin H.L., Liu N., Shi Z.P., Guo Y.L., Tang Y., Gao Q.S. Cobalt-doping in molybdenum-carbide nanowires toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Funct. Mater.* 2016; 26(31): 5590-5598. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600915>
30. Li W.R., Zhao H.F., Li H., Wang R.M. Fe doped NiS nanosheet arrays grown on carbon fiber paper for a highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Nanoscale Adv.* 2022; 4(4): 1220-1226. <https://doi.org/10.1039/d2na00004k>
31. Lv Y.P., Duan S.B., Zhu Y.C., Yin P., Wang R.M. Enhanced OER performances of Au@NiCo₂S₄ core-shell heterostructure. *Nanomaterials.* 2020; 10(4): 611. <https://doi.org/10.3390/nano10040611>
32. Lv Y.P., Duan S.B., Zhu Y.C., Guo H.Z., Wang R.M. Interface control and catalytic performances of Au-NiS_x heterostructures. *Chem. Eng. J.* 2020; 382: 122794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122794>
33. Shi J.L., Pu Z.H., Liu Q., Asiri A. M., Hu J.M., Sun X.P. Tungsten nitride nanorods array grown on carbon cloth as an efficient hydrogen evolution cathode at all pH values. *Electrochim. Acta.* 2015; 154: 345-351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.096>
34. Jin H.Y., Zhang H., Chen J.Y., Mao S.J., Jiang Z., Wang Y., A general synthetic approach for hexagonal phase tungsten nitride composites and their application in the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A.* 2018; 6(23): 10967-10975. <https://doi.org/10.1039/c8ta02595a>
35. Abbas S.C., Wu J., Huang Y., Babu D.D., Anandhababu G., Ghausi M.A., Wu M., Wang Y., Novel strongly coupled tungsten-carbon-nitrogen complex for efficient hydrogen evolution reaction. *Inter. J. Hydrog. Energ.* 2018; 43(1): 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.065>
36. Lv C.C., Wang X.B., Gao L.J., Wang A.J., Wang S.F., Wang R.N., Ning X.K., Li Y.G., Boukhvalov D.W., Huang Z.P., Zhang C. Triple functions of Ni(OH)₂ on the surface of WN nanowires remarkably promoting electrocatalytic activity in full water splitting. *ACS Catal.* 2020; 10(22): 13323-13333. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02891>
37. Zhao Y.X., Lv C.C., Huang Q.L., Huang Z.P., Zhang C. Self-supported tungsten/tungsten dioxide nanowires array as an efficient electrocatalyst in hydrogen evolution reaction. *RSC Adv.* 2016; 6(92): 89815-89820. <https://doi.org/10.1039/c6ra17194j>
38. Zhu Y.P., Chen G., Zhong Y.J., Zhou W., Shao Z.P. Rationally designed hierarchically structured tungsten nitride and nitrogen-rich graphene-like carbon nanocomposite as efficient hydrogen evolution electrocatalyst. *Adv. Sci.* 2018; 5(2): 1700603. <https://doi.org/10.1002/advs.201700603>
39. Latiff N.M., Wang L., Mayorga-Martinez C.C., Sofer Z., Fisher A.C., Pumera M. Valence and oxide impurities in MoS₂ and WS₂ dramatically change their electrocatalytic activity towards proton reduction. *Nanoscale.* 2016; 37: 16752-16760. <https://doi.org/10.1039/c6nr03086f>
40. Zhang X.Y., Guo T., Liu T.Y., Lv K.Y., Wu Z.Z., Wang D.Z., Tungsten phosphide (WP) nanoparticles with tunable crystallinity, W vacancies, and electronic structures for hydrogen production. *Electrochim. Acta.* 2019; 323(10): 134798. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134798>

41. Seo B., Jung G.Y., Kim J.H., Shin T.J., Jeong H.Y., Kwak S.K., Joo S.H. Preferential horizontal growth of tungsten sulfide on carbon and insight into active sulfur sites for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*. 2018; 10(8): 3838–3848. <https://doi.org/10.1039/c7nr08161h>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ян Ванг – аспирант (Ph.D), Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: wygnjzy@163.com

Юечен Ванг – магистрант, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: s20190809@xs.ustb.edu.cn

Цзин Бай – доктор наук (Ph.D), преподаватель, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай; Высшая школа Шунде Пекинского университета науки и технологии, Фошань 528000, Китай, e-mail: xingqingcaoyuan@163.com

Сибин Дуан – доктор наук (Ph.D), доцент, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: sibinduan@ustb.edu.cn

Ронгмин Ванг – доктор наук (Ph.D), профессор, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: rmwang@ustb.edu.cn

Ун-Мин Лау – доктор наук (Ph.D), профессор, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай; Высшая школа Шунде Пекинского университета науки и технологии, Фошань 528000, Китай, e-mail: leolau@ustb.edu.cn

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 20.10.2022; одобрена после рецензирования 14.11.2022; принята к публикации 17.11.2022.