文章编号: 1007-8827(2017)05-0419-08

氮掺杂炭层包覆碳纳米管的组织结构调控 及其氧还原催化活性

李莉香¹², 赵宏伟¹, 邢天宇¹, 耿 新¹², 宋仁峰³, 安百钢¹²

(1. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051;

2. 辽宁科技大学材料电化学研究所, 辽宁 鞍山 114051;

3. 鞍钢集团矿业设计研究院, 辽宁 鞍山 114004)

摘 要: 采用化学原位聚合合成聚吡咯涂覆碳纳米管,之后将其在氮气氛下热处理制备氮掺杂炭层包覆碳纳米管 NC-CNTs。利用该工艺,通过改变热处理温度,调控 NC-CNTs 组织结构和表面化学组成。比表面和孔结构分析显示,600,800 和1000 ℃热处理制备的氮掺杂碳纳米管 NC-CNT600,NC-CNT800 和 NC-CNT1000 的比表面积和孔体积依次显著增加, NC-CNT1000 的比表面积和孔体积分别约是 NC-CNT600 的3 倍和1.7 倍。这是因碳纳米管表面聚吡咯层向氮掺杂炭层转化 过程导致更多的微孔形成。然而,制备温度升高使 NC-CNTs 的氮含量降低,表面含氮官能团由吡咯型氮向吡啶型氮和石墨 氮转化,NC-CNT1000 含最高比例的石墨氮。作为无金属催化剂,NC-CNTs 在碱性电解质条件下展现了明显的氧还原催化 活性,但其氧还原活性并不与样品氮含量成正比。NC-CNT600 和 NC-CNT800 的氧还原反应为两电子转移机制,而 NC-CNT1000 表现为两电子和四电子转移混合机制,其展现出最高的氧还原催化活性和催化稳定性,这可能是其具有高的比表面 积和孔体积,结合含氮官能团中高比例石墨氮的缘故。

关键词: 氮掺杂;碳纳米管;氧还原;氮官能团

中图分类号: 0646 文献标识码: A

收稿日期: 2017-08-06; 修回日期: 2017-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(51672117,50801035); 辽宁省高校创新团队(LT2014007); 辽宁省自然科学基金(201502063); 辽宁省教育厅资助项目(2016TSZD01).

通讯作者:安百钢 教授 E-mail: baigang73@126.com 作者简介:李莉香 教授 E-mail: lxli2005@126.com

+0(%")\$. @. "&\$: 4*%-". 4"*(0.)2". 4*%-". .*."(6-\$2 *2 \$77040\$. ("BC)\$. %\$: 64(0". 4*(*1C2(2

LI Li-xiang $^{1.2}$, ZHAO Hong-wei 1 , XING Tian-yu 1 , GENG Xin $^{1.2}$,

SONG Ren-feng³, AN Bai-gang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Institute of Materials Electrochemistry Research , University of Science and Technology Liaoning , Anshan 114051 , China;

3. Ansteel Mining Engineering Corporation, Anhsan 114004, China)

D-2(*4(: Polypyrrole-coated carbon nanotubes (PPy-CNTs) synthesized by an in-situ chemical polymerization approach were heat-treated at 600,800 and 1 000 °C in N₂ to prepare N-doped carbon coatings on CNTs (NC-CNTs). The specific surface area (SSA) and pore volume of the NC-CNTs increase significantly with heat treatment temperature and the nitrogen content decreases. Also, as the temperature increases the content of pyrrolic-N decreases while that of the graphitic-N increases. The SSA and pore volume of the NC-CNT1000 are 3 and 1.7 times higher than those of the NC-CNT600. As metal free electrocatalysts, the NC-CNTs show significant ORR activity in a basic electrolyte, but it is not proportional to their total nitrogen content. The ORR mechanism of the NC-CNT600 and NC-CNT800 belongs to a two-electron transfer reaction while that of the NC-CNT1000 to a mixture of the two-electron and four-electron transfer reactions. The NC-CNT1000 exhibits the best ORR activity and durability among the samples owing to its highest SSA and pore volume as well as having the largest amount of graphitic-N.

1 \$C, "%:2: Nitrogen doping; Carbon nanotubes; Oxygen reduction; Nitrogen containing functional groups

Foundation items: The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (5162117, 50801035); Innovative Research Team in Colleges and Universities of Liaoning Province, China (LT2014007); Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (201502063); Education department of Liaoning Province, China

(2016TSZD01).

Corresponding authors: AN Bai-gang , Professor. E-mail: baigang73@126.com Author introduction: LI Li-xiang , Professor. E-mail: lxli2005@126.com

1 前言

随着石化资源临近枯竭和其低效使用带来的环 境污染加剧,开发绿色清洁能源日益迫切。质子交 换膜燃料电池(PEMFC)由于其能量密度高、运行温 度低、环境友好而成为未来清洁能源领域开发的重 点技术之一。然而,目前 PEMFC 阴极氧还原最有 效催化剂主要是贵金属铂,其一方面价格昂贵,另 一方面铂易发生中毒而失活,导致 PEMFC 成本高、 难以商业化。因而,发展非贵金属(合金),尤其无 金属催化剂成为降低燃料电池成本的有效途径之 一。在降低燃料电池催化剂成本和发展高性能催化 剂方面,炭材料一直扮演重要的角色。作为贵金属 或非贵金属催化剂载体,炭材料高比表面积、适宜 的孔结构及良好导电性等特点可有效降低金属催化 剂粒子尺寸,提高金属催化剂质量活性、稳定性等。 新型炭材料如碳纳米管、石墨烯、模板碳等的发展也 大大促进了燃料电池催化剂性能的提高[1-5]。尤其, 氮掺杂碳纳米管具有氧还原活性的重要发现^[6],使 发展氮掺杂碳质材料氧还原催化剂成为近来燃料电 池催化领域的研究热点^[7-13]。

氮掺杂炭材料的氧还原催化活性主要源于碳晶 格中的氮杂原子的电负性诱导相邻碳原子正电荷密 度,其增强了氧在碳表面的化学吸附并弱化 O—O 键^[6]。作为无金属氧还原催化剂,一方面氮杂原子 类型和分布决定了催化活性位;另一方面氮掺杂炭 材料的比表面积、孔结构及分布等组织结构直接影 响催化活性位的利用,因此合成氮掺杂碳质材料, 同时调控其组织结构和表面化学组成是开发氮掺杂 碳质材料催化剂的重要研究内容之一。

目前,氮掺杂炭材料的主要制备方法有原位合 成法和后处理方法。前者主要是采用含氮碳前驱体 在惰性气氛或含氮气氛下热解合成氮掺杂炭材料, 如氮掺杂碳纳米管、

循环伏安曲线(CV)和电位线性扫描曲线 (LSV) 被用于样品的氧还原催化性能分析。电化 学实验采用三电极电解池,以 $0.1 \text{ mol} \cdot L^4$ KOH 为 电解质溶液,金属铂电极为辅助电极,Hg/HgO电 极为参比电极。CV 和 LSV 测试时,分别采用涂覆 催化剂的玻碳电极和旋转圆盘电极为研究电极。研 究电极制备过程为:将玻碳电极和旋转圆盘电极依 次用金相砂纸, 0.3 μm, 0.05 μm Al₂O₃粉磨至镜 面,在去离子水中超声充分振荡,然后用无水乙醇 清洗,干燥后备用。用微量取液器移取 50 μL 的 5 wt% Nation 溶液于小试剂瓶中,然后加入2 mL 无水乙醇。称取 10 mg NC-CNTs 样品放入上述 Nation 乙醇溶液中,并超声分散溶液至墨汁状,然 后用微量移取液器分别移取 20 µL 催化剂 Nafion 悬浮液滴涂于玻碳电极和旋转圆盘表面,然后将电 极在 80 ℃下真空干燥 12 h 后备用。电化学测试前 将工作电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot L^4$ KOH 电解质溶液中浸泡 24 h。分别在氮气或氧气饱和的电解质溶液中测量 样品 CV 和 LSV 曲线。LSV 曲线采用旋转圆盘电 极,电极转数1600 rpm。CV和LSV测试扫描电位 范围为 -0.8~0.2 V,扫描速度 50 mV·s⁻¹。电化 学测量在上海辰华仪器公司生产的 CHI604 电化学 工作站上完成。

3 结果与讨论

采用原位化学聚合法制备聚吡咯包覆碳纳米管 (PPy@CNTs),然后经不同热处理温度制备的NC-CNTs 透射电镜观察结果如图 1。PPy@ CNTs 为内 碳纳米管和外聚吡咯层结构,外聚吡咯层厚度约在 20 nm。经 600 ℃热处理后获得的 NC-CNTs 与 PPy @ CNTs 外观无明显差异,为内碳纳米管和外氮掺 杂炭层结构,外氮掺杂炭层厚度约15 nm,外氮掺 杂炭层由聚吡咯热解转化形成,转化过程中发生体 积收缩和部分碳和氮的元素的流失,氮掺杂炭层较 聚吡咯层厚度减薄。当热处理温度升高至800℃, 氮掺杂炭层进一步减薄。经1000℃热处理后,形 成的 NC-CNTs 外氦掺杂炭层烧蚀严重,表面变得 更加粗糙,部分已无法观察到完整的外层结构。 TEM 分析说明, 热处理温度主要通过影响聚吡咯 转化形成的氮掺杂炭层而影响 NC-CNTs 的微观结 构形貌。



图 1 PPy@CNTs(a)和NC-CNT600(b),NC-CNT800(c)及NC-CNT1000(d)透射电镜照片 Fig. 1 TEM images of PPy@CNTs(a),NC-CNT600(b),NC-CNT800(c) and NC-CNT1000(d).

图 2 为 NC-CNTs 氮吸附等温线,采用聚吡咯 涂层改性制备的 NC-CNTs 氮吸脱附接近 I 型吸附, 样品的吸附容量主要体现在超低压段,说明材料含 有更多的微孔。而且随热处理温度升高,样品吸附 容量的增加也主要由超低压段贡献,说明升高热处 理温度,样品的微孔容量增大。表1为根据吸脱附 等温线计算的样品的比表面积和孔特征参数。随热 处理温度升高,样品比表面积增加明显,NC-CNT1000 比表面积和孔体积约为 NC-CNT600 的3 和1.7倍,孔体积增加更主要来源于微孔体积增 长,暗示热处理导致了更多微孔形成。这些微孔应 主要源于聚吡咯转化形成的氮掺杂炭层,因氮掺杂 炭层厚度在10 nm 左右,所以这种微孔更多的是开 放的短孔道,更利于被有效利用。结果表明通过简 单的改变热处理温度可以有效调控 NC-CNTs 比表 面积和微孔体积等组织结构参数。

图 3a 为样品的 X-射线光电子全扫描谱 (XPS),在结合能400 eV 为 N1s 峰, NC-CNTs 样 品 NC-CNT600、NC-CNT800 和 NC-CNT1000 氮含 量依次为7.42,4.47 和2.31 at%,随着热处理温 度升高氮含量明显降低,其原因是聚吡咯热解过程 中氮的流失随温度升高而加剧。C-N 结构被认为在 氮掺杂碳质材料氧还原催化活性增强特性中起到决 定性作用^[27-29],因此,为进一步研究样品含氮官能 团种类及其分布对其氧还原催化活性的影响,对样 品的 N1s 谱进行了高斯拟合,结果如图 3b

图中在结合能为 398、400、401 和 404 eV 左右 的峰分别对应吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化吡啶 氮。NC-CNT600 所含氮官能团为吡咯氮和吡啶氮, 而 NC-CNT800 和 NC-CNT1000 除吡啶氮和吡咯氮 外,还含有石墨氮,并且 NC-CNT1000 还含有氧化 吡啶氮。表2给出了样品中不同氮含官能团的分布,与NC-CNT600比较,NC-CNT800的吡啶氮和石 墨氮官能团百分比增加,NC-CNT1000中的石墨氮 百分比较 NC-CNT800明显增加,其说明热处理温 度升高使吡咯氮向吡啶氮和石墨氮转化。

表 № +! @ +52 含氮官能团类型及其原子分数(A) 含量

Table 2 Types and atomic fraction (A) of nitrogen-containing functional groups of NC-CNTs.

| Sample | At % | | | | |
|------------|------------|-------------|-------------|-----|---------|
| | Pyrrolic-N | Pyridinic-N | Graphitic-N | N-0 | Total N |
| NC-CNT600 | 66.8 | 33.2 | - | - | 7.4 |
| NC-CNT800 | 53.9 | 41.0 | 5.1 | - | 4.5 |
| NC-CNT1000 | 41.7 | 19.8 | 29.9 | 8.6 | 2.3 |

图 4 为 CNTs 和 NC-CNTs 在 氧 气 饱 和 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{4}$ KOH 溶液中的循环伏安(CV) 曲线。



图 4 CNTs 和 NC-CNTs 在氧气饱和 0.1 mol·L⁴ KOH 溶液中循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of CNTs and NC-CNTs in oxygen saturated $0.1\ mol^{-L^{-1}}$ KOH solution.

通过比较 CV 曲线结果,能够确认 NC-CNTs 样 品具有氧还原催化活性。NC-CNTs 在从 -0.33 到 -0.28 V都能观察到氧还原峰。NC-CNT1000 的氧 还原峰电位为 -0.28V,较 NC-CNT600(-0.33 V) 和 NC-CNT800(-0.31V)更正,表明氧更易在 NC-CNT1000 发生 ORR 反应。另一方面,通过扣除样 品 CV 曲线中电化学电容电流,可进一步对比 ORR 峰电流的大小,分析样品的氧还原催化能力。电化 学电容包括双电层电容和赝电容。原始 CNTs 电容 主要来源于双电层电容,而 NC-CNTs 除双电层电 容外,还包括含氮官能团贡献赝电容。因赝电容大 小与样品含氮量通常成正比,NC-CNT600 到 NC-CNT1000 含氮量逐渐降低最低,因而其赝电容应逐 渐减小。扣除样品 CV 曲线电化学电容后的 ORR 峰电流大小顺序为 NC-CNT1000 (-0.13 mA), NC-CNT800 (-0.07 mA), NC-CNT600 (-0.04 mA), NC-CNT1000 的 ORR 峰电流约为 NC-CNT600 的 3 倍。利用 ORR 峰电流随 CV 循环 次数的变化可考察催化剂的耐久性。NC-CNT600、 NC-CNT800 和 NC-CNT1000 经 200 次 CV 循环后, ORR 峰电流分别保持其第 10 个循环的 ORR 峰电 流的 72%、76% 和 91%。从电化学分析结果看, 氮 掺杂碳纳米管中 NC-CNT1000 不仅具有最正的氧还 原电位,同时展现出最高的氧还原峰电流和良好的 稳定性,表明其在所研究的样品中具有最优的氧还 原催化能力。

图 5 为 NC-CNTs 在氧饱和 0.1 mol・L⁻¹ KOH 溶 液中的 LSV 曲线。从图 5 可看到, NC-CNT600 和 NC-CNT800 的 LSV 曲线相近,在扩散控制区,NC-CNT800的 ORR 极限电流略高于 NC-CNT600。然 而, NC-CNT1000的 ORR 极限扩散电流密度则明显 高干 NC-CNT600 和 NC-CNT800 ,表明 NC-CNT1000 具有更优的 ORR 活性,这与 CV 分析结果相一致。 基于氧还原反应电子转移数的计算,可进一步分析 不同样品的氧还原反应催化机制。图 5b 为基于 LSV 曲线在 -0.7 V 下拟合获得的 K-L 曲线,可以 看出 不同样品的 i^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈现良好的线性关系 表 明 NC-CNTs 催化氧还原反应均为一级反应。NC-CNT600 和 NC-CNT800 的 K-L 曲线斜率(18.5 和 18.3) 很接近 表明他们相似的 ORR 反应机制。而 NC-CNT1000 的 K-L 曲线呈现更低的斜率(11.6), 暗示 ORR 反应相对更高的电子转移数。



图 5a (a) NC-CNTs 在氧饱和 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的 LSV 曲线; (b) 基于 LSV 曲线(图 5b) 在 -0.7 V 电极电位下的 K-L 图 Fig. 5a (a) LSV of NC-CNTs samples in oxygen saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution; (b) Koutecky-Levich plots (from Fig. 5a) at -0.7 V.

利用 *K-L* 方程(1) 和(2) 可计算 ORR 反应电子 转移数:

$$j_{k}^{-1} = j_{K}^{-1} + j_{L}^{-1} = j_{K}^{-1} + B^{-1}\omega^{-1/2}$$
(1)

 $B = 0.62 \text{nF}C_0 (D_0)^{2/3} v^{4/6}$ (2) 式中: *j* 为表观电流密度; *j*_K 和 *j*_L 分别代表动力学 和扩散极限电流密度: F 为法拉第党数: *C* 为 O 的

和扩散极限电流密度; F 为法拉第常数; C_0 为 O_2 的 本体浓度; D_0 为 O_2 扩散系数; v 为电解液的运动 黏度。

在碱性条件下,ORR 机制一种是二电子转移反应,一种是四电子转移反应四电子转移反应具有更高的催化效率。根据上式计算的 NC-CNT600、NC-CNT800 反应转移电子数分别次为 1.90 和 1.91 ,表明他们的 ORR 机制是两电子反应。而 NC-CNT1000 电子转移数为 3.04,暗示其 ORR 机制可能是两电子和四电子反应混合过程。根据 NC-CNTs 样品含氮官能团的分析结果,NC-CNT1000 中含的高比例石墨氮更可能是促进了 ORR 四电子转移过程的重要因素。

含氮官能团是决定氮掺杂碳质材料氧还原催化 活性的决定性因素^[29]。吡咯氮、吡啶氮和石墨氮是 氮掺杂炭材料中最常见的含氮官能团。吡啶氮和吡 咯氮通常位于石墨烯层边缘位,而石墨氮是取代石 墨烯层中的碳原子与相邻3个碳原子键合。这几种 官能团氧还原催化活性都有相关研究报道^[30-32]。 其中,实验和理论计算证实石墨氮具有明显的ORR 催化活性,能够加速ORR反应^[33]。NC-CNTs 样品 中,NC-CNT1000总氮含量最低(2.31 at%),但其 总氮中石墨氮比例最高,因而具有最高的石墨氮含 量,这应是其在 NC-CNTs 样品中展现最优 ORR 催 化活性的主要原因之一。另一方面,氮掺杂碳质材 料的催化活性位的利用与其宏观和微观结构密切相 关^[34,35]。聚吡咯涂层热解制备的氮掺杂碳纳米管, 其氮掺杂炭层位于 NC-CNTs 外表面且厚度在 10 nm 左右,这意味活性含氮官能团更多处于样品的 外层,有利于这些催化活性位的利用。同时,氮掺 杂炭层的孔道也主要是聚合物热解转化成氮掺杂炭 层过程中形成的微孔,由于外氮掺杂炭层厚度在 10 nm左右,这些微孔孔道短并处于外表面,更容 易被利用和有利于物质传输,NC-CNT1000 的外氮 掺杂炭层因部分烧蚀而粗糙且厚度不足 10 nm,其 比表面积达 334 m²·g⁴。这些微观和宏观结构都有 利于活性氮官能团的有效利用,结合其高的石墨氮 含量,因而使 NC-CNT1000 展现优良的氧还原催化 能力。

4 结论

利用原位化学聚合法合成聚吡咯包覆碳纳米 管,然后对其热处理制备氮掺杂炭层包覆碳纳米管 (NC-CNTs)的工艺路线,通过简单控制热处理温 度(600,800和1000℃),有效调控了 NC-CNTs

CNTs 的外氮掺杂炭层而更易被有效利用的特性。

参考文献

- [1] Dai L , Chang D W , Baek J B , et al. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage [J]. Small , 2012 , 8 (8): 1130-1166.
- [2] Zhang W, Sherrell P, Minett A I, et al. Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells [J]. Energy Environment Science, 2010, 3: 1286-1293.
- [3] Nishihara H, Kyotani T. Templated nanocarbons for energy storage [J]. Advanced Materials, 2012, 24: 4473-4474.
- [4] Jafri R I , Rajalakshmi N , Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of Materials Chemistry A , 2010 , 20: 7114-7117.
- [5] Zheng Y , Jiao Y , Mietek J , et al. Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction [J]. Small ,2012 ,8: 3550-3552.
- [6] Gon, K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction [J]. Science, 2009, 323: 760-764.
- [7] Daems N , Sheng X , Vankelecom I F J , et al. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A , 2014 , 2: 4085– 4110.
- [8] Wang Z , Jia H , Zheng J , et al. Nitrogen-promoted self-assembly of N-doped carbon nanotubes and their intrinsic catalysis for oxygen reduction in fuel cells [J]. ACS Nano , 2011 , 5 (3): 1677-1684.
- [9] Qu L , Liu Y , Baek J B , et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells
 [J]. ACS Nano , 2010 , 4(3) : 1321-1326.
- [11] Liu S , Dong Y , Zhao C , et al. Nitrogen-rich carbon coupled mutifunction metal oxide/graphene nanohybrids for long-life lithium storage and efficient oxygen reduction [J]. Nano Energy , 2015 , 12: 578-587.
- [12] Liu S , Dong Y , Wang Z , et al. Towards efficient electrocatalysts for oxygen reduction by doping cobalt into graphene -supported graphitic carbon nitride [J]. Journal of Materials Chemistry A , 2015 , 51(16): 3419-3422.
- [14] Wu M , Li Xiao , Pan D , et al. Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes and monitoring of doping by Raman spectroscopy [J]. Chinese Physics B , 2013 , 8: 215-220.
- [15] Jin H , Zhang H , Zhong H , et al. Nitrogen-doped carbon xerogel: A novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells [J]. Energy Environment Science , 2011 , 4: 3389-3394.
- [16] Gadipelli S , Guo Z. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption , storage and separation [J]. Progress of Material Science , 2015 , 69: 1-60.
- [17] 刘 冬,沈 军,李亚捷,等.碳气凝胶的孔结构及其对电 化学超级电容器性能的影响[J].物理化学学报,2012,28

(4): 843-849.

(Liu D , Shen J , Li Y , et al. Pore structures of carbon aerogels and their effects on electrochemical supercapacitor performance [J]. Acta Physico-Chimica Sinica , 2012, 28(4): 843-849.

- [18] Wang H , Zhao Z B , Chen M , et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheets from coal tar high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. New Carbon Materials , 2014 , 29(4): 280-286.
- [19] Sebastian D , Suelves I , Moliner R , et al. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity [J]. Carbon , 2010 , 48(15) : 4421-4431.
- [20] Liu H ,Zhang Y ,Li R ,et al. Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials [J]. Particuology ,2011 ,9(5): 465-470.
- [21] Horikawa T, Sakao N, Sekida T, et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbon by ammonia gas treatment and the effects of N-doping on water adsorption [J]. Carbon ,2012 ,50 (5): 1833-1842.
- [22] Wang R , Jia J , Li H , et al. Nitrogen-doped carbon coated palygorskite as an efficient electrocatalyst support for oxyge fN=70*4444B7NrCOIN

nee