

模板法制备氮掺杂多孔碳材料氧还原性能研究

尹艳红^{a,b}, 苏可可^b, 万宵绮^b, 高荣贞^{a,b}

(河南师范大学 a.动力电源及关键材料国家地方联合工程实验室;b.化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:以水溶性盐 NaCl 和 Na_2SiO_3 为双重模板,以葡萄糖为碳源,尿素为氮源,通过冷冻干燥以及随后的热解过程,合成了具有分级多孔结构的氮掺杂碳纳米片作为高效的氧还原催化剂,并探究了不同模板剂对碳纳米片性能的影响.结果表明,以 NaCl 和 Na_2SiO_3 为模板可使碳源、氮源分散,形成具有较大比表面积和分级多孔结构的碳纳米片.这种结构不但有利于提高催化剂和电解质的有效接触面积,促进氧分子的扩散,缩短电催化过程中电子和离子的传输路径,还有助于产生更多的活性位点,提高氧还原催化性能.

关键词:水溶性盐模;三维网络结构;多孔碳纳米片;氮掺杂;氧还原催化剂

中图分类号:O646;O614.81

文献标志码:A

全球能源消耗和环境污染问题,极大促进了人类对清洁可再生能源的探索.作为清洁能源,燃料电池因高效率和环境友好而成为未来能源储存和转换设备的理想选择.但由于燃料电池阴极氧还原(ORR)反应缓慢的动力学过程以及现阶段必须使用贵金属催化剂等问题严重阻碍了其应用^[1-2].

在非铂催化剂中,杂原子掺杂的碳基催化剂表现出较优异的催化性能和稳定性,因而备受关注.多孔碳材料具有来源丰富、价格低廉、比表面积大、孔结构多样等优异的特性^[3].但是碳材料自身的催化活性较低,通过杂原子掺杂则可以有效地改善碳材料的性能^[4-8].另外,通过调节碳材料的结构和形貌,也可以产生更多的活性位点,促进催化反应过程中的电子和离子的传输,从而提高材料的催化活性^[9-10].

模板法是一种被广泛应用的材料形貌调控方法^[11].常用的模板有二氧化硅^[12-13]、氧化镁^[14-15]等.但这些方法往往过程复杂,去除模板剂的过程中容易产生污染等,限制了其应用.此外,通过酸/碱蚀刻除去模板时还容易造成部分催化活性位点的损失^[16].而水溶性盐模板法(NaCl ^[17-18]、 Na_2SiO_3 ^[19]、 Na_2CO_3 ^[20]等)具有环境友好、简单、可扩展、成本低、模板易消除、可回收等特点^[21].但目前还没有关于不同模板剂对碳材料催化性能影响方面的文献.本文拟采用对环境友好的水溶性盐 NaCl 和 Na_2SiO_3 为双重模板,合成具有分级多孔结构的氮掺杂碳纳米片作为高效的氧还原催化剂,并探究不同模板剂对碳纳米片性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 材料的合成

将葡萄糖(1.25 g)、尿素(1.25 g)、氯化钠(20.00 g)和硅酸钠(0.30 g),依次加入 75 mL 去离子水中,搅拌使其溶解.然后将溶解后的澄清溶液倒入表面皿中,冷冻干燥后得到白色粉末状样品.随后,将白色粉末状样品在氮气气氛下,以 5 °C/min 的升温速率,800 °C 下煅烧 2 h.将煅烧研磨后的黑色粉末,用去离子水洗涤并抽滤,在 60 °C 烘箱干燥后得到黑色粉末状样品,命名为 NPCNS-800.作为对比,在 800 °C 条件下以同样的合成方法不加 Na_2SiO_3 合成的样品命名为 NPCNS-1;不加 NaCl 合成的样品命名为 NPCNS-2;同时不加 NaCl 和 Na_2SiO_3 合成的样品命名为 NPCNS-3.

收稿日期:2019-08-08;修回日期:2020-01-31.

基金项目:国家自然科学基金(51502082);河南省高校重点科研项目(20A150021).

作者简介(通信作者):尹艳红(1976—),女,河南南阳人,河南师范大学教授,研究方向为锂离子电池负极材料,E-mail:yyh3326439@foxmail.com.

1.2 材料的表征

使用德国布鲁克公司的 X-射线衍射仪,型号为 AXS D8 Advance,步长为 0.05,扫描速度为 $0.2^\circ/\text{s}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$.使用 HITACHI 公司的 SU-8000 场发射扫描电子显微镜(FESEM)对材料进行形貌分析,电压为 15 kV.采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)对材料进行结构的分析,电压为 200 kV.拉曼光谱采用 Renishaw Invia 光谱仪进行测试,激发波长为 532 nm.使用日本 Kratos 公司 Axis Ultra DLD 光谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析.采用美国 Micromeritics Instrument 公司的 Micromeritics TriStarII 3020 型物理吸附仪进行 N_2 吸附-脱附测试.

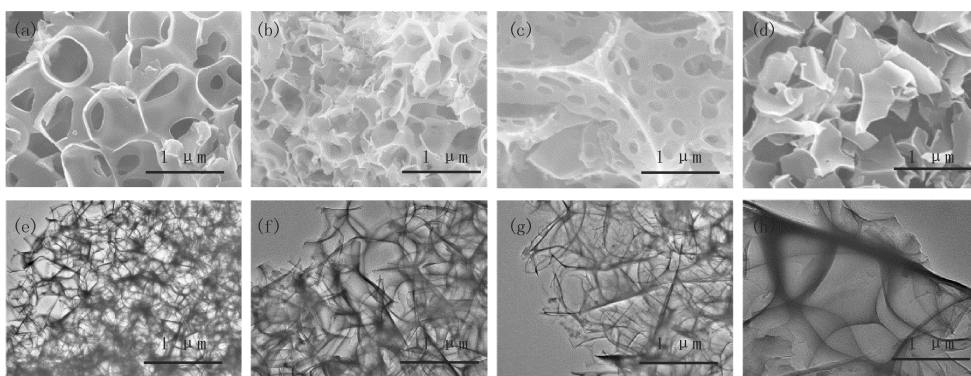
1.3 电化学测试

电极的制备:精确称量 5 mg 催化剂和 5 mg 乙炔黑(增加导电性),超声分散于 $95\ \mu\text{L}$ 的 5%(质量分数) Nafion 溶液和 $350\ \mu\text{L}$ 的乙醇溶液中,移取 $7\ \mu\text{L}$ 的催化剂浆料滴在玻碳电极上,自然干燥后形成均匀的催化剂层.

将制备好的电极先后置于氮气和氧气饱和的 $0.1\ \text{mol/L}$ KOH 溶液中进行清洗和循环伏安(CV)及线性扫描伏安(LSV)测试.本实验使用的是 CHI 760E 型电化学工作站,CV 与 LSV 的扫描范围在 $(-0.9)\sim 0.1\ \text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$,利用方程 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.059 \times 2 \times \text{pH}(\text{pH}=13) + 0.210 = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.98$,将所有电势归一化为可逆氢电极(RHE).CV 测试的扫描速度为 $50\ \text{mV/s}$,LSV 测试的扫描速度为 $10\ \text{mV/s}$.根据 Koutecky-Levich 方程,结合 LSV 曲线,计算出样品在 ORR 反应过程中的平均电子转移数.

2 实验结果与讨论

图 1 为 800°C 下煅烧所得催化剂材料的 FESEM 和 TEM 图.从图 1(a,e)可以看出,采用双模板法合成的样品形成了互相交联的均匀的三维(3D)多孔碳纳米片网络结构,碳纳米层厚度小于 $100\ \text{nm}$.采用 NaCl 单一模板所合成的催化剂 NPCNS-1 呈现出均匀的 3D 多孔碳纳米片网络结构,部分碳纳米片出现了坍塌(图 1(b,f)).采用 Na_2SiO_3 单一模板所合成的催化剂 NPCNS-2 则呈现出带有大量小孔洞的较大的 3D 片层结构(图 1(c,g)).没有加模板的样品 NPCNS-3 显示出较大的随意堆积的碳片(图 1(d,h)).与碳片形貌相比较,均匀的 3D 多孔碳纳米片网络结构可大大提高材料的比表面积,有利于形成更多的吸附位点,并促进电子和离子的运输.



(a, e) NPCNS-800; (b, f) NPCNS-1; (c, g) NPCNS-2; (d, h) NPCNS-3.

图1 样品的FESEM(a-d)和TEM(e-h)图

Fig.1 Figure of FESEM(a-d) and TEM(e-h) of the sample

图 2(a)为所制备材料的 XRD 图谱,从图中可看出位于 26° 和 41° 处的衍射峰分别对应于碳的(002)、(100)晶面,无其他杂峰出现.图 2(b)拉曼谱图用来分析所合成催化剂的石墨化程度.D 峰和 G 峰均是碳的 Raman 特征峰,分别在 $1300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1580\ \text{cm}^{-1}$ 附近.D 峰代表的是碳原子晶格的缺陷和碳层结构的对称性,G 峰代表的是碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动,D 峰和 G 峰的强度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 可以用来描述碳材料的石墨化程度,比值越小代表材料的石墨化程度和结晶度越高.从拉曼图谱中可以计算出 NPCNS-800、NPCNS-1、NPCNS-2、NPCNS-3 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 分别为 1.03、1.05、1.03、1.04.相对来说,NPCNS-800 和 NPCNS-2 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$

值较低,说明其石墨化程度较高.

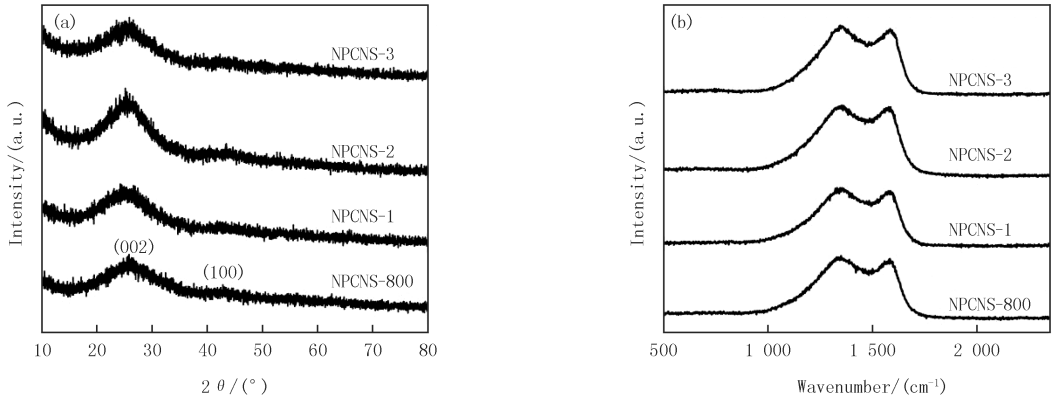


图2 所合成催化剂的XRD (a)和拉曼光谱图 (b)

Fig.2 XRD (a) and Raman spectrum (b) of the synthesized catalyst

图3是所合成的NPCNS材料的XPS谱图,图3(a)为NPCNS-800、NPCNS-1、NPCNS-2、NPCNS-3全谱图,显示了C、N和O元素的存在.从图3(b)中NPCNS-800样品氮的XPS图谱可以看出吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和 O^+N^- 的存在^[22],分别对应的峰值为398.35 eV、399.95 eV、400.81 eV和401.83 eV.不同样品的峰位置相近,但峰的强度和面积有所不同.NPCNS-800、NPCNS-1、NPCNS-2、NPCNS-3中吡啶氮所占比例分别为39.34%、31.32%、36.32%、36.82%,吡咯氮所占比例分别为24.88%、21.82%、23.11%、29.27%,石墨氮所占含量分别为21.01%、33.98%、26.08%、23.48%, O^+N^- 所占比例分别为14.77%、12.93%、14.47%、10.44%,其中NPCNS-800催化剂的吡啶氮含量较多,而吡啶氮被认为是最有利于材料ORR催化活性的氮物种^[23].

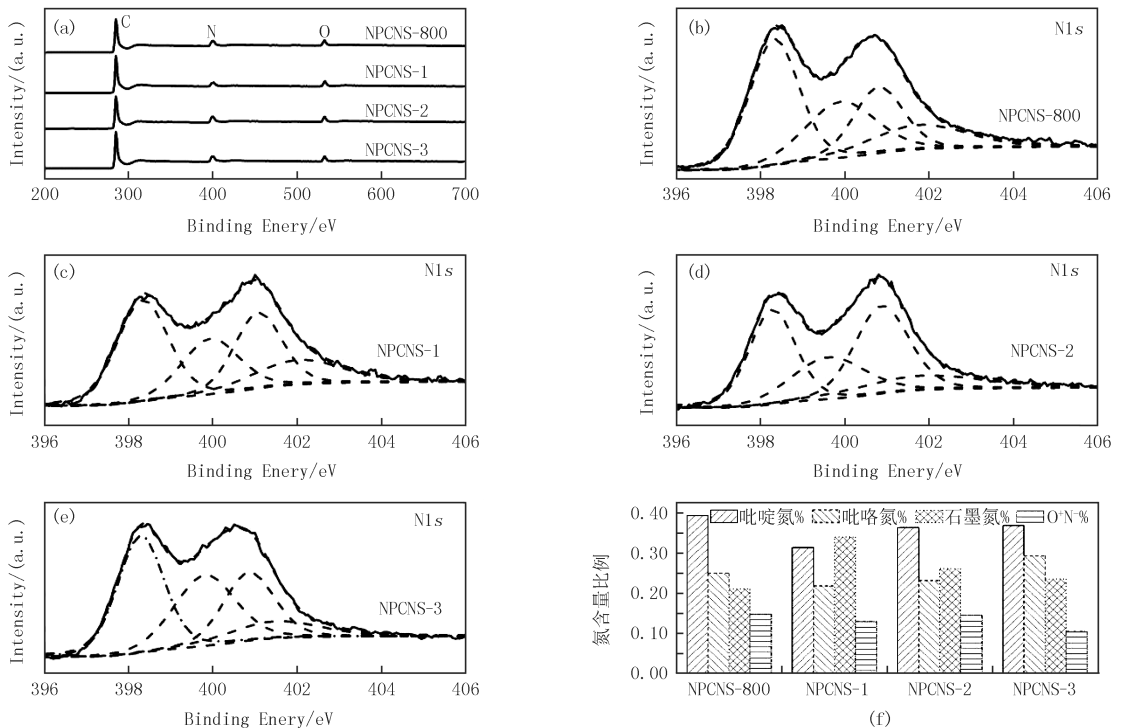


图3 所合成催化剂的XPS全谱图(a),解卷积的N1s谱图(b-e),不同催化剂中不同氮含量所占的比值(f)

Fig.3 XPS full spectrum of the synthesized catalyst(a), N1s spectrum of deconvolution (b-e), ratio of nitrogen content in different catalysts (f)

图4为所合成催化剂的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线图.吸脱附曲线表现为II型等温线,NPCNS-800、NPCNS-1、NPCNS-2、NPCNS-3的比表面积分别为 $510 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $309 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

较大的比表面积有利于形成更多的催化活性位点.从孔径分布曲线可以看出所有材料均为分级多孔结构,同时存在微孔、介孔和大孔.此外,采用单一模板或不添加模板剂所合成样品中的孔相对较少,这进一步说明了 NaCl 和 Na₂SiO₃ 模板的协同作用能够产生最优的 3D 网络结构.

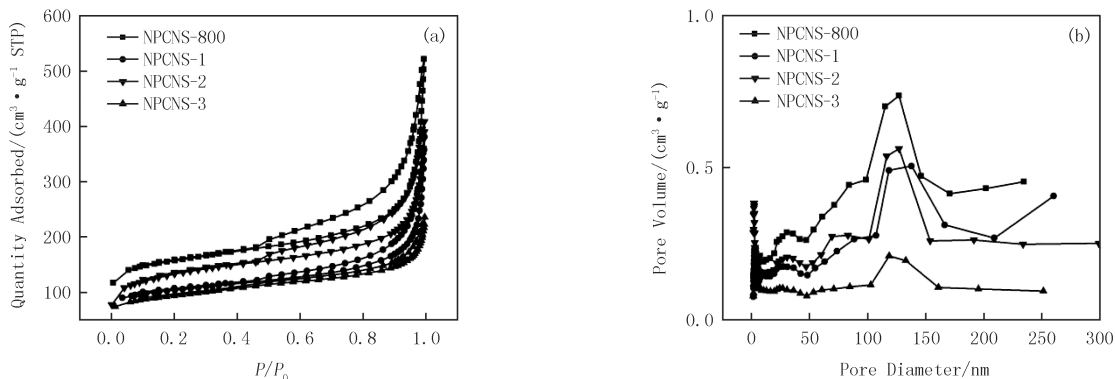


图4 样品的吸脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig.4 Adsorption and desorption curves(a) and pore size distribution curves(b) of samples

图 5(a)为用旋转圆盘电极在 O₂ 饱和的 KOH 溶液中测试的 CV 曲线,测试电压为(-0.9)~0.1 V,可以看出,NPCNS-800 具有最高的氧还原峰电位和峰值电流.为了评估所得电催化剂的催化活性,在氧气饱和的 KOH 溶液中进行 LSV 测试,转速为 1 600 r/min 的 LSV 曲线显示在图 5(b)中.所有样品的起始电位、半波电位、极限电流密度和电子转移数等数值表示在图 5(c,d)柱形图中.可以发现,在所有合成的材料中,催化剂 NPCNS-800 显示了最高的起始电位(0.86 V)、半波电位(0.75 V),极限电流密度(4.17 mA · cm⁻²)和电子转移数(3.89),表现出最好的 ORR 活性,更接近于商业 Pt/C 催化剂.优异的催化性能可能和材料均匀的 3D 多孔结构以及较高的吡啶氮含量有关.

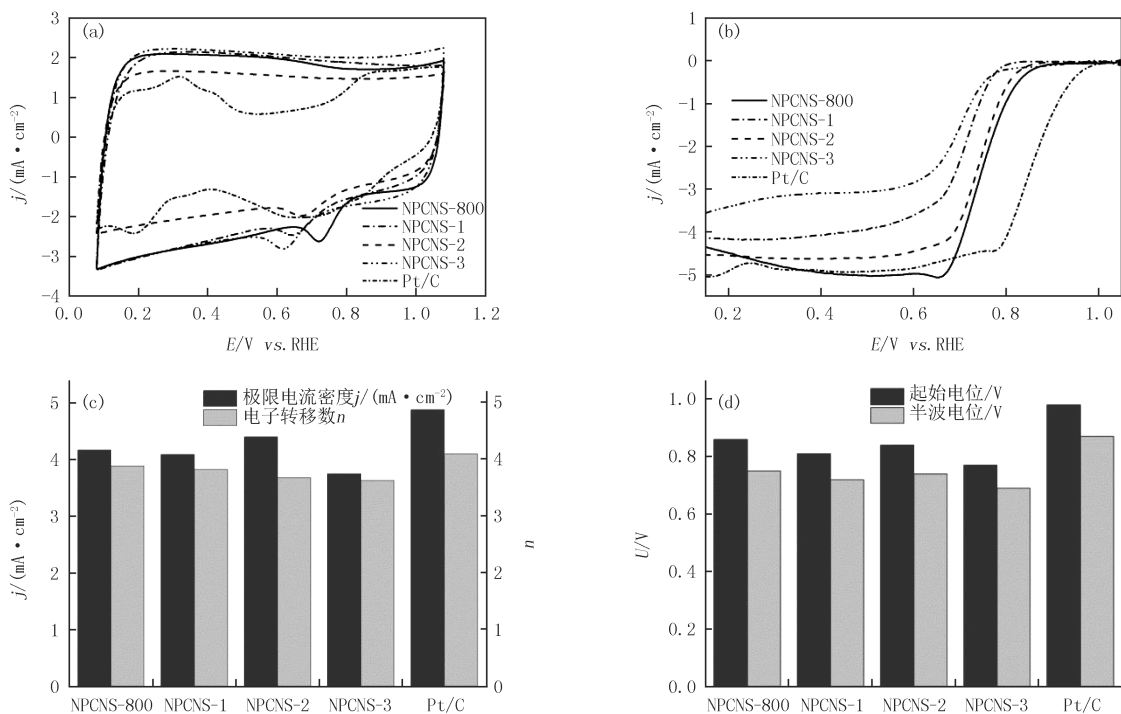


图5 所合成催化剂和商业Pt/C在O₂饱和的0.1 mol/L KOH溶液中的CV曲线(a)和LSV曲线(b),极限电流密度和电子转移数对比(c),起始电位和半波电位对比(d)

Fig.5 CV curve of the synthesized catalysts and commercial Pt/C in O₂ saturated 0.1 mol/L KOH solution(a), LSV curve in O₂ saturated 0.1 mol/L KOH solution(b), Contrast of the limiting current density and the electron transfer number (c), Contrast of the onset potential and the half-wave potential (d)

商业 Pt/C 和所合成催化剂在氧气的气氛下,转速为 1 600 r/min,用计时电流法测试的 ORR 催化稳定

性.从图6可以看出,测试10 000 s后,NPCNS-800 电流密度保持率为91.8%,商业 Pt/C 和 NPCNS-1、NPCNS-2、NPCNS-3 催化剂在测试10 000 s后电流密度已经分别下降到78.1%、87.0%、89.3%、85.7%.与其他样品相比,NPCNS-800 电流密度保持率更高、稳定性增强,这可能与其较高的石墨化程度有关.NPCNS-800 优异的 ORR 催化性能和稳定性说明以 NaCl 和 Na_2SiO_3 为模板合成氮掺杂多孔碳纳米片策略的可行性.

图7给出了 NPCNS-800 和商业 Pt/C 的甲醇耐受性测试结果.可以看出,在加入甲醇后,NPCNS-800 的电流密度基本保持不变,然而商业 Pt/C 的却急速降低,表明 NPCNS-800 材料具有更好的甲醇抗毒性.

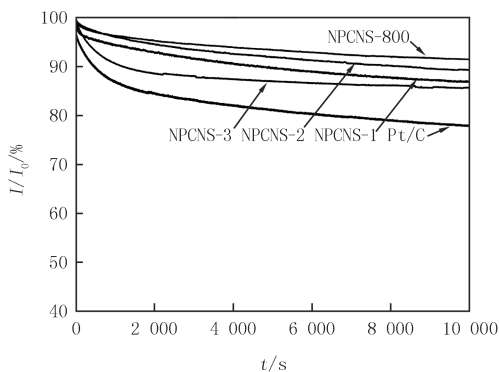


图6 所合成催化剂和商业Pt/C在 O_2 饱和的0.1 mol/L KOH溶液中的稳定性测试曲线

Fig.6 Stability test curve of the synthesized catalysts and commercial Pt/C in O_2 saturated 0.1 mol/L KOH solution

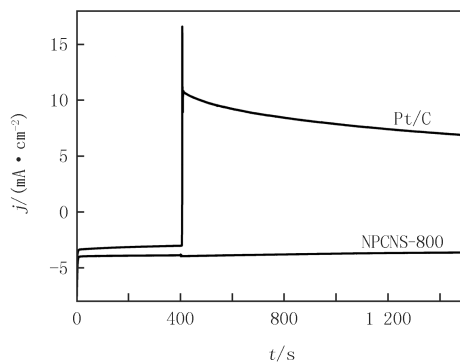


图7 NPCNS-800和Pt/C的*i-t*计时电流法甲醇毒化测试

Fig.7 Timed current method was used to measure methanol toxicity of *i-t* of NPCNS-800 and Pt/C

3 结 论

本文以水溶性盐为原位模板制备了具有分级多孔结构的高效 ORR 催化剂,并探讨了不同模板剂对材料结构及性能的影响.研究表明,采用复合模板剂可以得到均匀的三维多孔碳纳米片网络结构,且该碳材料具有相对较高的吡啶氮含量、石墨化度和比表面积,这些特点有利于提高催化剂的稳定性和催化活性.该方法操作简单、原料易得、绿色环保,为可控设计合成碳材料在能源、催化等领域的大规模应用提供了可行的研究思路.

参 考 文 献

- [1] 狄沐昕,肖国正,黄鹏,等.钴、氮掺杂碳纳米管石墨烯复合材料的构筑及氧还原催化性能[J].高等学校化学学报,2018,39(2):343-350.
DI M X, XIAO G Z, HUANG P, et al. Construction and catalytic properties of cobalt and nitrogen-doped carbon nanotube graphene composites[J]. University chemistry journal, 2018, 39(2): 343-350.
- [2] DU C, GAO X H, CHEN W. Recent developments in copper-based, nonnoble metal electro-catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(7): 1049-1061.
- [3] WU X Y, WANG K X, CHEN J S. Preparation of Porous Carbon Materials[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(2/3): 262-274.
- [4] PAN T, REN G Y, LI Y, et al. Metal-free porous nitrogen-doped carbon nanotube for enhanced oxygen reduction and evolution reactions[J]. Science Bulletin, 2016, 61(11): 889-896.
- [5] LEE W J, MAITI U N, LEE J M, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications[J]. Chemical Communications, 2014, 50(52): 6818-6830.
- [6] CHOI C H, PARK S H, WOO S I. Phosphorus-nitrogen dual doped carbon as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media: effects of the amount of P-doping on the physical and electrochemical properties of carbon[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(24): 12107-12115.
- [7] KICINSKI W, SZALA M, BYSTRZEJEWSKI M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications[J]. Carbon, 2014, 68: 1-32.
- [8] LIU J, JIAO M G, MEI B B, et al. Carbon-Supported Divacancy-Anchored Platinum Single-Atom Electrocatalysts with Super high Pt Utilization for the Oxygen Reduction Reaction[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2019, 58(4): 1163-1167.
- [9] GUO D H, SHIBUYA R, ABIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. Science, 2016, 351(6271): 361-365.
- [10] XING T, ZHENG Y, LI L H, et al. Observation of Active Sites for Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Multilayer Graphene

- [J].ACS Nano,2014,8(7):6856-6862.
- [11] DUTTA S,BHAUMI A,WU K CW,et al.Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass:effect of interconnected pores on energy applications[J].Energy & Environmental Science,2014,7(11):3574-3592.
- [12] LI G C,LI J,ZHOU Z W,et al.Silica-polydopamine core-shell self-confined templates for ultrastable hollow Pt anchored N-doped carbon electrocatalysts[J].Dalton Transactions,2017,46(47):16419-16425.
- [13] LI S,CHENG C,ZHAO X J,et al.Active Salt/Silica-Templated 2D Mesoporous FeCo-N-x-Carbon as Bifunctional Oxygen Electrodes for Zinc-Air Batteries[J].Angewandte Chemie International Edition,2018,57(7):1856-1862.
- [14] GENG W D,MA F W,WU G,et al.MgO-templated hierarchical porous carbon sheets derived from coal tar pitch for supercapacitors[J].Electrochimica Acta,2016,191:854-863.
- [15] ZHANG T W,LI Z F,WANG L K,et al.Spinel CoFe₂O₄ supported by three dimensional graphene as high-performance bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction[J].International Journal of Hydrogen Energy,2019,44(3):1610-1619.
- [16] NIU W H,LI L G,LIU X J,et al.Mesoporous N-Doped Carbons Prepared with Thermally Removable Nanoparticle Templates: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction[J].Journal of the American Chemical Society,2015,137(16):5555-5562.
- [17] DU L L,WU W,XU D W,et al.Lignin-derived nitrogen-doped porous carbon as a high-rate anode material for sodium ion batteries[J].Journal of Physical Chemistry C,2014,118(41):23527-23534.
- [18] QIE L,CHEN W,WANG Z H,et al.Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability[J].Advanced Materials,2012,24(15):2047-2050.
- [19] ZHU S,LI J J,MA L Y,et al.Three-Dimensional Network of N-Doped Carbon Ultrathin Nanosheets with Closely Packed Mesopores: Controllable Synthesis and Application in Electrochemical Energy Storage[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2016,8(18):11720-11728.
- [20] YU S K,SUN N,HU L F,et al.Self-template and self-activation synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors[J].Journal of Power Sources,2018,405:132-141.
- [21] ZHU S,LI J J,HE C N,et al.Soluble salt self-assembly-assisted synthesis of three-dimensional hierarchical porous carbon networks for supercapacitors[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3(44):22266-22273.
- [22] YANG S T,MAO X X,CAO Z X,et al.Onion-derived N,S self-doped carbon materials as highly efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J].Applied Surface Science,2018,427:626-634.
- [23] LIU J,SONG P,RUAN M,et al.Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen doped on carbon black for oxygen reduction reaction[J].Chinese Journal of Catalysis,2016,37(7):1119-1126.

Research on the oxygen reduction performance of nitrogen-doped porous carbon materials prepared by template method

Yin Yanhong^{a,b}, Su Keke^b, Wan Xiaoqi^b, Gao Rongzhen^{a,b}

(a.National & Local Joint Engineering Laboratory for Motive Power and Key Materials;

b.School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Using water-soluble salts NaCl and Na₂SiO₃ as dual templates, glucose as carbon source and urea as nitrogen source, 3D nitrogen-doped carbon nanosheets with graded porous structure were synthesized as efficient oxygen reduction catalyst through freeze drying and subsequent pyrolysis process, and the effects of different template agents on the performance of carbon nanosheets were explored. The results show that using NaCl and Na₂SiO₃ as templates can disperse the carbon and nitrogen sources and prevent their aggregation, forming carbon nanosheets with large specific surface area and fractional porous structure. This structure is not only beneficial to improve the effective contact area of catalyst and electrolyte, promote the diffusion of oxygen molecules, shorten the transport path of electrons and ions in the electrocatalytic process, but also helpful to produce more active sites and improve the catalytic performance of oxygen reduction.

Keywords: water-soluble salt temple; 3D network structure; porous carbon nanosheets; nitrogen-doped; oxygen reduction catalyst



本期专家介绍



肖鸿民,西北师范大学数学与统计学学院统计学教授,博士,美国《数学评论》评论员,全国工业统计学教学研究会理事.2014.10—2015.10由国家留学委派出,访问美国佐治亚州立大学.主要研究方向为保险精算、金融统计及风险管理.在 *Insurance: Mathematics and Economics*, *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, *Computers and Mathematics with Applications*, *Communications in Statistics-Theory and Methods*, *应用数学学报*, *工程数学学报* 等 SCI 及国内学术刊物上公开发表论文 40 余篇,参编著作 3 部.主持完成国家自然科学基金项目“基于保单进入过程的风险系统的建构与应用研究”(71261023),参与完成国家自然科学基金项目 4 项(10471057,10871086,71061012,71471148).获得甘肃省教学成果奖、甘肃省高校科技进步一等奖、甘肃省高校社科成果二等奖、西北师大教学成果奖等,指导学生参加全国数学建模比赛并获得国家一等奖.

马春旺,河南师范大学特聘教授,博士生导师,现任河南师范大学物理学院副院长.主要从事重离子核反应物理研究.2002年毕业于河南师范大学物理学教育专业,2008年博士毕业于中国科学院研究生院(现中国科学院大学),先后入选河南省科技创新杰出青年、河南省教育厅高校科技创新人才计划、河南省教育厅学术技术带头人,兼任中国核物理学会理事、河南省核学会副理事长、河南省物理学会理事.在炮弹碎裂反应、丰中子核素结构和性质的实验和理论方面开展了系统研究,在 *Prog Part Nucl Phys*, *Phys Lett B*, *Phys Rev C* 等国际核物理顶级期刊发表论文 60 余篇,主持国家自然科学基金项目 4 项.



尹艳红,河南师范大学化学化工学院教授,博士,动力电源及关键材料国家地方联合工程实验室副主任,动力电源及关键材料河南省协同创新中心副主任,新能源材料与器件学科带头人,中国硅酸盐学会固态离子学分会理事,河南省科技创新杰出青年,河南省高校科技创新人才,河南省青年骨干教师.主要从事新型能源器件及关键材料等方面的研究.在 *J Power Sources*, *Electrochimica Acta* 等国内外学术期刊发表 SCI, EI 论文 30 余篇;获授权国家发明专利 7 项;获河南省科技进步二等奖 1 项;主持完成国家自然科学基金项目 2 项,河南省重点攻关、河南省基础与前沿技术研究等省级项目 5 项、横向项目 2 项.