

N P 共掺杂的多孔碳材料在氧还原方面的应用

袁雪丁 硕 徐大为 刘雪美 张美茜 刘建华 戴昉纳

(中国石油大学(华东)理学院,山东 青岛 266580)

摘要 可持续清洁能源的发展对缓解能源和环境危机有着不可或缺的作用,燃料电池具有可循环性、产物清洁等优点,其中氢氧燃料电池有很大的发展前景,而寻找非贵重催化剂替代 Pt 基催化剂成为研究氢氧燃料电池阴极(ORR)氧还原反应的研究重点之一.本课题选择廉价易得的工业废料-木屑作为框架材料,通过 N 和 P 双掺杂的方法,对其表面进行后修饰.利用其协同效应,得到具有良好 ORR 活性的多孔碳材料,并利用电化学工作站对其进行 ORR 性能测试,结果表明 cal-ZIF-wood-24 h 具有较高 ORR 活性和较好的稳定性,而且其较低的成本为广泛的实际应用提供了可能.

关键词 氧还原电催化;多孔碳材料;双掺杂的协同效应

中图分类号 O6-33

文献标识码 A

0 引言

21 世纪能源和环境危机的不断升级让可持续清洁能源的发展更迫切^[1].燃料电池以其可循环性和产物清洁的特点引起了广泛关注,很多人认为氢氧燃料电池具有很大发展前景,而氧还原反应(ORR)是氢氧燃料电池的一个重要的阴极反应过程,也就是说开发氢氧燃料电池需要高效的 ORR 电催化剂^[2].目前公认的 Pt 基催化剂具有极好的电催化活性,但其成本高,稳定性差,限制了它的应用前景.因此,非贵重催化剂的发展成为了最近的广泛研究的对象^[3].

MOFs 作为模板可以制备多种衍生物,如多孔碳材料、纳米金属氧化物以及复合材料. MOFs 衍生物具有较高的比表面积和孔隙率,可以为电催化过程提供更多的活性位点^[4,5].近年来钴基配合物作为前驱体制备电催化剂比较常见^[6].另外 MOFs 模板材料除了富含大量的金属离子之外,其配体中 N、C 元素的存在也使催化剂材料可以有效地引入具有活性的杂原子^[7].在本实验中,我们将回收的废弃的杨木屑室温下浸泡在 ZIF-67 生长母液中,得到一种被 ZIF-67 覆盖的木屑材料,经过磷化和碳化处理后,得到了 NP 共掺杂的多孔碳材料,其具有良好的 ORR 活性,稳定性和甲醇抗性.总之,各组分之间的协同效应使材料具有良好的电催化活性.此外,整个实验操作过程简单,成本低,原材料易获得,这都为其大规模的实际工业应用提供了可能.

1 实验部分

1.1 实验药品

甲醇为天津富宇精细化工有限公司所产,六水合硝酸钴、2-甲基咪唑(2-MI)、偏磷酸钠、氢氧化钾均为国药集团所产,以上试剂均为分析纯.

1.2 催化剂 cal-ZIF-wood-24 h 的合成

1.2.1 ZIF-wood-X(X=8、12、24、36、60 h)的合成.称取 1.17 g 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 1.31 g 2-甲基咪唑(2-MI)分散在 100 mL 甲醇中,然后倒入 0.5 g 木屑搅拌,根据搅拌时间的不同命名为 ZIF-wood-X(X=8、12、24、36、60 h).随后,过滤收集 ZIF-wood-X 并用甲醇洗涤数次.

1.2.2 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -wood、2MI-wood 和 ZIF-wood-24-Y(Y=1/1、1/2、1/5、1/10)的合成.首先制备不同浓度的 ZIF-67 溶液,然后倒入 0.5 g 木屑搅拌 24 h.根据 ZIF-67 溶液的浓度不同命名为 ZIF-wood-24-Y(Y=1/1、

1/2、1/5、1/10), 随后, 过滤收集 ZIF-wood-24-Y 并用甲醇洗涤数次. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-wood}$ 和 2MI-wood 则是分别将木屑放入在只有 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或只有 2-MI 的溶液中搅拌得到的, 为方便起见, ZIF-wood-24-1/1 记为 ZIF-wood-24.

1.2.3 一步法合成 cal-ZIF, cal-wood, cal- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-wood}$, cal-2MI-wood 和 cal-ZIF-wood-24. 将已制备的样品包括放置在管式炉的中部, 上游放置 $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (质量比=1:10). 在 H_2/Ar (含有 10% H_2) 氛围下, 样品以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 300°C 维持 1 h, 之后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C 维持 3 h. 冷却至室温, 收集样品. cal-wood 和 cal-ZIF 分别是未浸泡 ZIF-67 和未添加木屑直接煅烧得到的.

2 结果与讨论

2.1 cal-ZIF-wood-24 h 的 X 射线光电子能谱分析

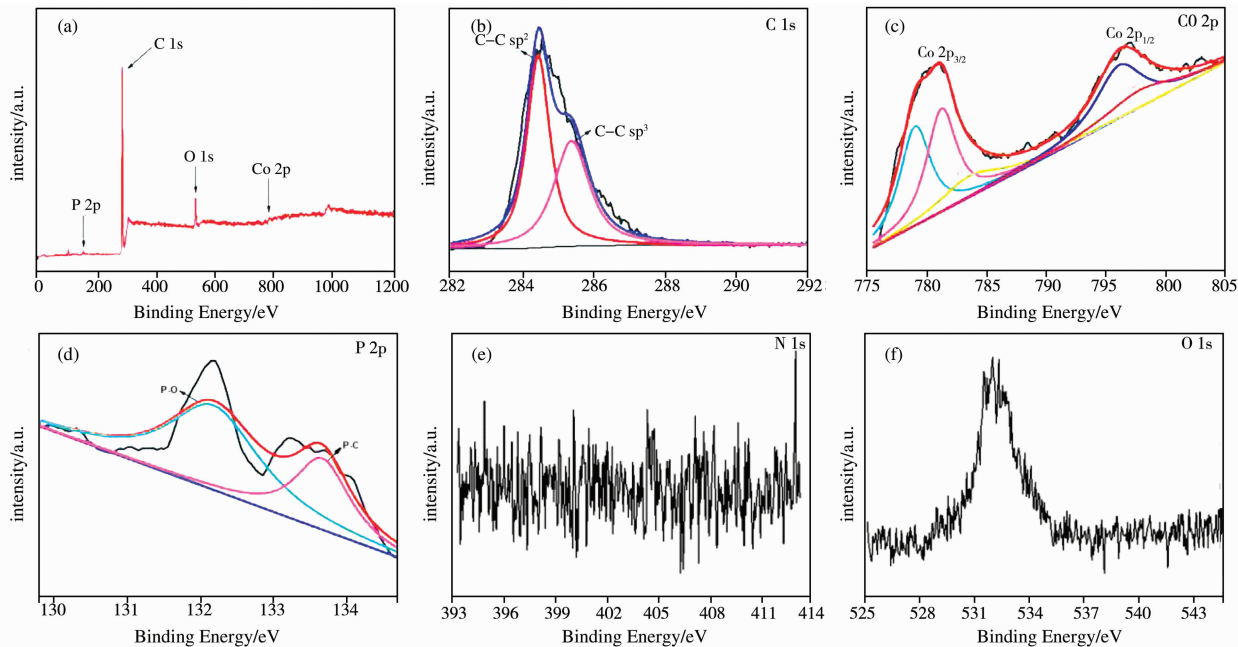


图 1 (a) cal-ZIF-wood-24h 的 X 射线光电子能谱总图, (b) C 1s, (c) Co 2p, (d) P 2p, (e) N 1s, (f) O 1s

如图 1(a) 所示, 从总谱图上可以看出存在 C、O、P、Co 等四种元素. 根据图 1(b), C1s 峰在 284.6 和 285.3 eV 两个位置的峰值分别是 sp^2 C-C 键和 sp^3 C-C 键对应的两个峰. 图 1(c) 所示, 对于 Co 2p 的高分辨率 XPS 谱, Co $2\text{p}_{3/2}$ 能谱在 778.5 eV 和 781.7 eV 两个位置的峰可以认为是 Co-P 中 Co 离子的峰和 Co 的氧化峰. 另外, Co $2\text{p}_{1/2}$ 的峰值向 797 eV 移动, 由于 P、N 的电负性较强, 引起 Co 电子云密度的偏移, 导致 Co^{2+} 峰位置的移动, 786 和 802.6 eV 两个峰是振动的伴峰. 根据图 1(d), P 2p 高分辨的 XPS 谱图显示在 132.5 eV 和 134 eV 的两个位置的峰分别为 P-O 和 P-C 对应的峰值. 然而, 根据图 1(e) 结果, 在 cal-ZIF-wood-24 h 中并没有 N 元素信号被检测出来, 但 cal-ZIF-wood-24h 中应该含有来自 ZIF-67 有机配体中痕量的 N 元素, 所以 N 信号可能由于 N 含量太低而被掩盖. 此外, 根据图 2(f) 结果, 由于表面氧化, 出现一小部分氧.

2.2 cal-ZIF-wood-24 h 的扫描和透射电子显微镜分析

如图 2(a-e) 展示了木材表面形态的改变. 图 2(a) 是纯木屑表面的扫描电子显微镜图, 图 2(b) 是浸泡过 ZIF-67 的木屑表面, 图 2(c) 是纯木屑煅烧之后的表面. 根据这三个样品的扫描电子显微镜图可知, 木屑表面光滑, 煅烧后的木屑表面仍然没有很大的变化, 而浸泡过 ZIF-67 的木屑表面, 出现了许多小的纳米粒子, 但是与木屑并没有紧密连接, 这也是其性能有待提高的原因之一. 图 2(d) 和 (e) 是 cal-ZIF-wood-24 h 的扫描电子显微镜图, 从图中可以明显的看出, 煅烧之后, 纳米粒子的尺寸大小在 0.5-1 μm 之间, 而木屑与纳米粒子能够紧密结合, 图 2(f) 的透射电子显微镜图也证实了这一点. 正是由于木屑与纳米粒子的紧密连接, 才成功构建了 N P 双掺杂的多孔碳材料, 进而有潜力发展成为良好的 ORR 电催化剂.

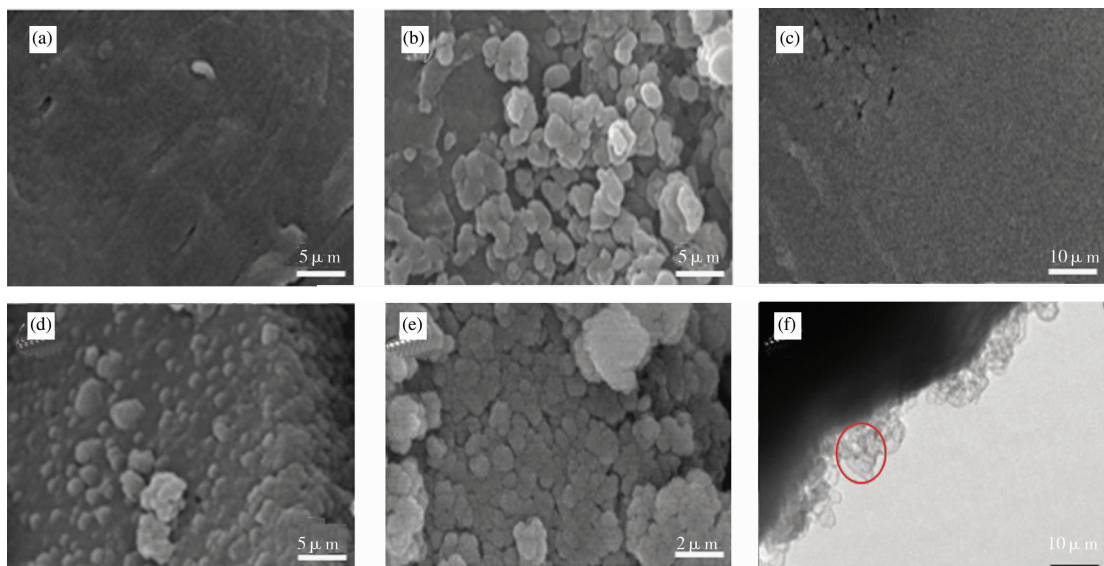


图2 扫描电子显微镜图,(a)木屑表面,(b)浸泡过 ZIF-67 的木屑表面,(c)cal-wood,(d-e)cal-ZIF-wood-24 h 透射电子显微镜图,(f)cal-ZIF-wood-24 h

2.3 N_2 吸附等温线分析和 X 射线衍射分析

如图 3(a), cal-wood 和 cal-ZIF-wood-24 h 的 N_2 吸附等温线表明, cal-ZIF-wood-24 h 的比表面积为 $249.685 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 cal-wood 的比表面积为 $859.172 \text{ m}^2/\text{g}$, cal-wood 和 cal-ZIF-wood-24 h 两种材料对 N_2 吸附存在明显的差别, 这进一步表明了 ZIF 磷化后转换为 N P 双掺杂于木屑表面, 导致其比表面积下降. 而 cal-ZIF-wood-24 h 的孔径均匀分布在 4.45 nm 处, 属于介孔材料, 进一步证实了多孔碳的存在, 进而方便电子的传递与运输, 成为良好的 ORR 电催化剂的竞争者, 如图 3(b). 经过碳化之后, 有两个峰与碳元素(JCPDS no. 800-0017)的(111)和(220)晶面对应, 另外, 在 52° 衍射峰的位置对应 CoP_2 (JCPDS no. 77-0263)的(311)晶面, 结合 XPS 可以推断出此处为 P 元素掺杂引起的, 如图 3(c).

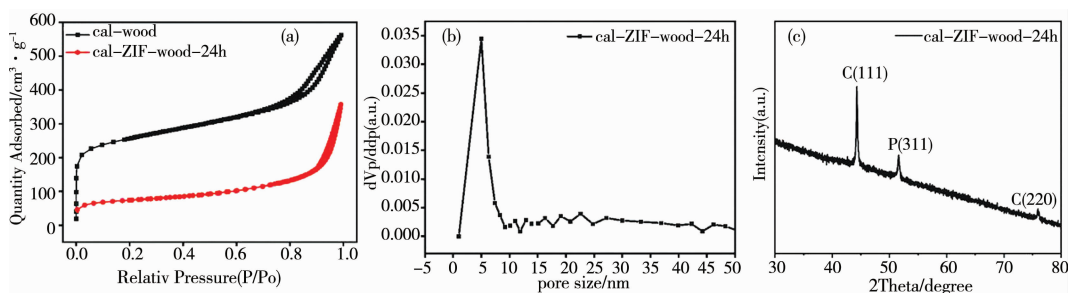


图3 (a) N_2 吸附等温线,(b)cal-ZIF-wood-24 h 的孔径分布,(c)X 射线粉末衍射

2.4 cal-ZIF-wood-24h 的电化学性质研究分析

2.4.1 电催化氧化还原性质测试. 本实验在 Gamry 3000 进行 ORR 电化学测试. 使用常规的三电极体系, 其直径为 5.0 mm 的玻碳电极 (GCE) 作为工作电极, 铂片作为对电极, Ag/AgCl (填充液为 3.0 M KCl) 作为参比电极^[8]. 将 4.0 mg 催化剂分散到 0.2 mL 的 Nafion 溶液 ($5\% \text{ Nafion}$; 水 = $1:9$ (v/v)) 和 0.8 mL 乙醇的混合溶剂中超声处理 30 min 形成均一的溶液. 然后取 $10.0 \mu\text{L}$ 溶液滴涂到 GCE 上, 于空气中干燥 (负载量为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). 用于测试的电解液均为 0.1 M KOH . 在每次实验开始之前, 通氧气至少 30 min , 确保氧饱和. ORR 测试过程中, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 对于计时电位法和计时电流法测量, 转速一般为 1600 rpm .

2.4.2 条件优化分析. 如图 4(a) 和 (b) 所示, 通过对不同浸泡时间和不同溶液浓度的优化, 得知, 时间为 24 h , ZIF-67 溶液浓度为 1.0 M 时, cal-ZIF-wood-24 h 表现出最好的电催化性能, 此时起始电位为 0.85 V , 半电位为 0.67 V .

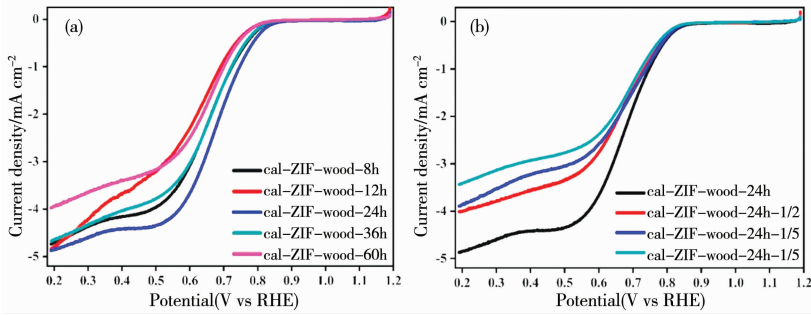


图 4 (a)不同浸泡时间的样品 LSV 曲线,(b)不同 ZIF-67 浓度的 LSV 曲线

2.4.3 性质对比分析.如图 5(a)和(b),cal-ZIF-wood-24 h 的长期稳定性是通过测试在 0.67 V(vs RHE)的恒定电压下的计时电流来评估^[9,10],其显示在 10 h 的测试中电流只有轻微下降.且经过 10 h 的测试,其 LSV 曲线与原始的 LSV 曲线相比仅有轻微的衰减,表明其电催化稳定性较好.

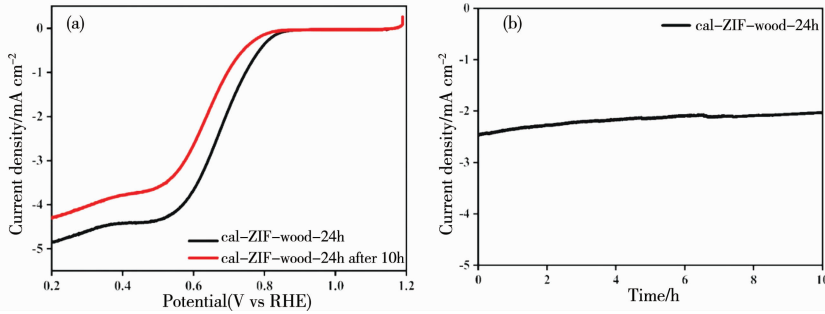


图 5 (a)cal-ZIF-wood-24 h 的时间-电流密度曲线,(b)cal-ZIF-wood-24 h 的极化曲线.

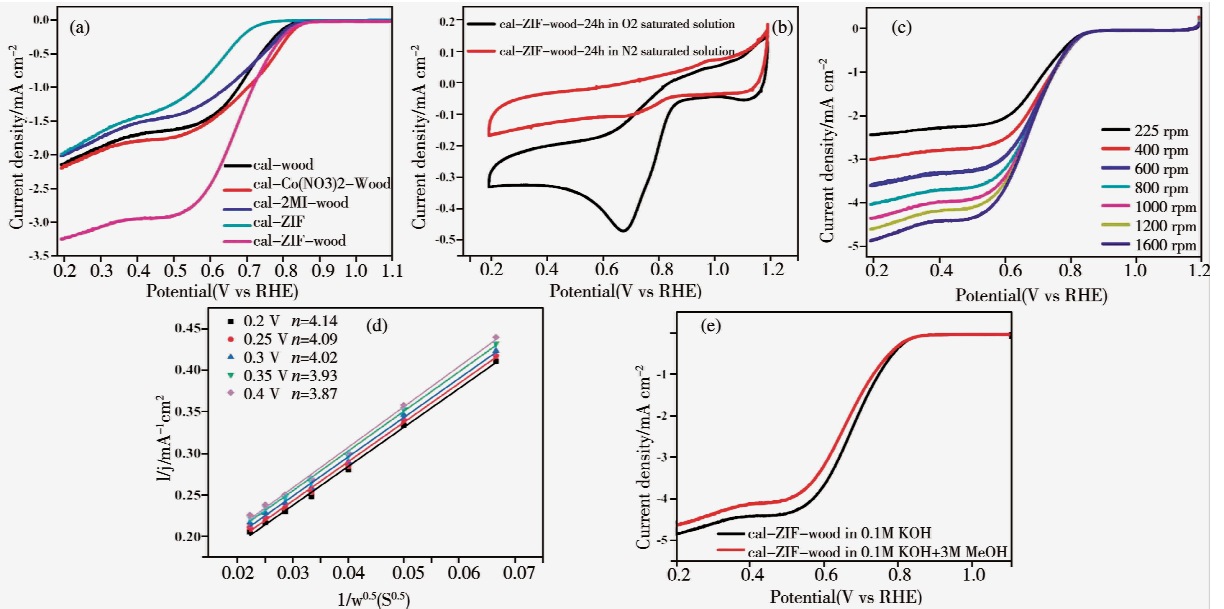


图 6 (a)不同催化剂 LSV 曲线,(b)cal-ZIF-wood-24 h 分别在 O₂ 和 N₂ 充足的条件下的 CV 曲线,(c)cal-ZIF-wood-24 h 不同扫速(r. p. m)下的 LSV 曲线;(d)K-L 图, ω 是角旋转速度,(e)cal-ZIF-wood-24 h 在 0.1 M KOH 中未加和加入 3.0 M 甲醇的 LSV 曲线

如图 6(a)所示,与其它样品相比,cal-ZIF-wood-24 h 展现出了优异的电化学性能,表现为:起始电位为 0.86 V,半波电位为 0.665 V,极限电流密度为-3.245 mA · cm⁻².其原因可以归因于三种粒子 Co、P、N 之间存在协同作用,进而有利于提高电化学性质^[11,12].在图 6-b 的循环伏安曲线(CV)中,N₂ 氛围中 CV 曲线表现为一条闭合的平滑曲线,而在氧气氛围中,0.67 V 处出现明显的氧化峰,表明在该电势范围内发生了氧还原反应.图 6(c)为不同转速下测得的线性扫描伏安曲线(LSV),cal-ZIF-wood-24 h 的催化性能也可以由 400-1600 rpm 不同转速下的 LSV 曲线来进一步证实.如图 6(d)曲线所示,进一步拟合得 n 值.在 0.2、0.25、0.3、0.35、0.4 V 电压下得到的转移电子数分别为 4.14、4.09、4.02、3.93 和 3.87.全部接近于 4,表明此催

化剂的反应机理以四电子反应机理为主^[13-15].

3 结论

综上所述,我们以废弃的木屑作为原料,通过与 ZIF-67 复合,再进一步煅烧,引入杂原子 P 和 N,制备出了 N P 共掺杂的 cal-ZIF-wood-24 h 催化剂,用电化学工作站对其 ORR 性质进行了测试并分析.首先,此种方法简单且实现了木屑的回收再利用;其次,Co-P-N 的结构和高的碳含量均有助于高 ORR 活性的实现;最后,较低的实现成本使其广泛的实际应用成为了可能.总之,本实验提供了一种新的思路,使得为寻求廉价易得的原料来代替 Pt/C 提供了潜在的应用价值,具有一定的现实意义.

参 考 文 献

- [1] 寇雪莹,孙炜伟.金属有机骨架材料对于氨基硼烷储放氢性能的改善研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2017,30(1):56-60.
- [2] 贺海峰,龚树文,崔庆新,等.壳聚糖铜催化剂催化 H₂O₂ 分解反应的研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2009,22(4):37-40.
- [3] 杨慧聪,梁骥,王振兴,等.多孔碳质材料在氧还原催化中的应用[J].新型炭材,2016,3:243-263.
- [4] 李之乐,曾为民,马玉录.聚苯胺载铂钯电极的制备及氧还原催化性能研究[J].华东理工大学学报(自然科学版),2013,4:466-471.
- [5] 李英霞,陈章霖,罗瑞贤,等.用于氧还原的固体催化电极材料活性的研究[J].北京化工学院学报(自然科学版),1993,4:75-79.
- [6] 杨文秀,郑建波.铁掺杂的多孔碳复合材料的制备及其氧还原研究[C].//中国化学会第29届学术年会摘要集—第4分会:纳米生物传感新方法,2014.
- [7] 王静,王勇.S、N共掺杂石墨炭材料的制备及催化氧还原性能研究[C].//第十四届全国青年催化学术会议会议论文集,2013.
- [8] 靳琪,裴龙凯,胡宇翔,等.溶剂热/水热法制备 MnO_x@rGO 纳米复合材料及其氧还原催化性能[J].化学学报,2014,8:920-926.
- [9] 夏骥,张全生,郭东莉,等.电泳沉积制备氧化石墨烯-银电极及其氧还原催化性能[J].无机化学学报,2014,06:1305-1311.
- [10] 李志扬,王小美,倪红军,等.石墨烯负载电催化剂的研究进展[J].现代化工,2013,6:46-49.
- [11] 马延文,刘忠儒,王博琳,等.石墨烯负载 Pt-Co 纳米粒子及其在氧化还原反应中的应用(英文)[J].新型炭材料,2012,4:250-257.
- [12] 李静,王贤保,杨佳,等.氮掺杂石墨烯的制备及氧还原电催化性能[J].高等学校化学学报,2013,4:800-805.
- [13] 戴先逢,郑明富,徐攀,等.吡啶掺杂碳载钴酞菁催化氧还原的电化学性能及在燃料电池中的应用[J].物理化学学报,2013,8:1753-1761.
- [14] 谢先宇,马紫峰,麻晓霞,等.碳载体预处理对 CoTMPP/BP 电催化剂氧还原性能的影响[J].无机化学学报,2007,1:34-40.
- [15] 任奇志,麻晓霞,谢先宇,等.金属卟啉负载炭黑电催化氧还原性能[J].化工学报,2006,11:2597-2603.

N P-codoped Porous Carbon Material:an Effective Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

YUAN Xue DING Shuo XU Da-wei LIU Xue-mei

ZHANG Mei-xi LIU Jian-hua DAI Fang-na

(School of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract The development of sustainable clean energy plays an indispensable role in mitigating the energy and environmental crisis. Fuel cells have the advantages of recyclability and product cleanliness. Among them, hydrogen-oxygen fuel cells have great prospects, the search for non-precious catalysts to replace Pt-based catalysts has become one of the research focuses on the study of oxygen reduction of cathodes (ORR) in hydrogen-oxygen fuel cells. We selects the cheap and easy-to-obtain waste-wood chips as the frame material, further post-modified by the N and P double doping methods. Thus, porous carbon material with good ORR activity was obtained, and its ORR performance test was carried out by electrochemical workstation. The results show that cal-ZIF-wood-24 h has higher ORR activity and better stability, and its lower cost offers the possibility for a wide range of practical applications.

Key words oxygen reduction electrocatalysis; porous carbon materials; double doping synergistic effect