

氮硫共掺杂碳纳米管的制备及其催化性能研究

刘云梅

(上海燃料电池汽车动力系统有限公司,上海 201804)

摘 要 采用非原位掺杂方式,将化学气相沉积法生长的碳纳米管阵列在含氮和含硫的气氛下,700~900℃退火,制备了氮硫共掺杂的碳纳米管(NS-CNT)。X 射线光电子能谱仪测试证明,通过非原位掺杂方式成功实现了氮和硫在碳纳米管上的掺杂。通过电化学测试研究退火温度对氧还原反应催化活性的影响,电化学测试结果表明,800℃退火所制备样品的氧还原峰电位和起始电位分别为 0.873,0.771V,表现出最好的催化活性。通过旋转环盘电极测试发现,样品 NS-CNT-800 在反应过程中的反应电子数为 3.7,说明该样品的反应机理是二电子和四电子反应同时进行,但以四电子反应过程为主,并研究了样品的长时间稳定性。与商业燃料电池所用的 Pt/C 催化剂相比,NS-CNT-800 的稳定性更好,用于燃料电池有明显的优势。

关键词 燃料电池,催化剂,氧还原反应,起始电势,峰电势

Application of nitrogen and sulfur co-doped carbon nanotube arrays and their catalytic performance

Liu Yunmei

(Shanghai Fuel Cell Vehicle Powertrain Co.,Ltd.,Shanghai 201804)

Abstract Nitrogen and sulfur co-doped vertically-aligned carbon nanotubes (N/S-CNT) were fabricated as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR) by a two-step process involving preparation of vertically-aligned carbon nanotubes and subsequent annealing in a nitrogen and sulfur-containing atmosphere. The surface morphology, crystal structure and chemical composition of samples were investigated. Both cyclic voltammetry (CV) and rotating-disk electrode (RDE) measurements revealed that the annealing temperature had a significant impact on the ORR activity of catalyst in alkaline electrolyte. And the best ORR performance was achieved for the catalyst annealed at 800℃ (N/S-CNT-800) in 0.1M KOH solution, which exhibited an onset potential of 0.873V and an ORR peak potential of 0.771V. Rotating ring-disk electrode (RRDE) testing in KOH showed an electron transfer number of around 3.7, indicating a four-electron pathway-dominated ORR process. And it had a significant advantage for long time stability over commercial Pt/C catalyst, making it an excellent substitute catalyst for PEMFC.

Key words fuel cell, electrocatalyst, oxygen reduction reaction, onset potential, peak potential

为了缓解能源危机与保护环境,找到绿色环保、可稳定持续使用的新能源已成为当今世界的研究热点。燃料电池因其具有良好的环境友好性、安全性、高效能性越来越受到人们的关注^[1]。质子交换膜燃料电池(PEMFC)不仅具有燃料电池的一般特点,还具有启动快、比能量和比功率高等突出优点,因而成为当今社会研究的热点,相关的开发和应用技术也发展得非常迅速^[2]。

PEMFC 是一种绿色能量转换装置,发电原理相当于水电解的逆过程。和一般燃料电池一样,PEMFC 单电池也是由阳极、阴极和质子交换膜组

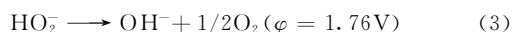
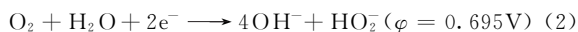
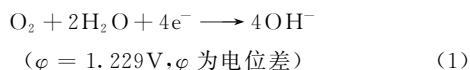
成,氢气作为燃料在阳极发生氧化反应,氧气作为氧化剂在阴极发生还原反应。PEMFC 工作时相当于一个直流电源,其阴极为电源正极,阳极为电源负极。PEMFC 阳极和阴极的反应都需要使用催化剂,阴极氧的还原反应(ORR)要比阳极氢的氧化反应困难,原因如下:(1)ORR 的可逆性很小,即使是选择一些催化活性很高的催化剂(Pt)来催化反应的进行,阴极上 ORR 的交换电流密度也只有 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$,而在相同催化剂的催化作用下,阳极上氢氧化反应的交换电流密度可达到 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ A/cm}^2$;(2)阴极上 ORR 产生的中间产物过氧化氢(H_2O_2)

基金项目:国家重大仪器开发专项(2012YQ15025602)

作者简介:刘云梅(1989-),女,硕士研究生,研究方向为燃料电池汽车动力系统集成。

存在着强吸附作用,从而削弱催化剂的作用,最终导致反应过程很难进行;(3)ORR 的机理较复杂,氧在不同的电极上有不同还原机理;(4)ORR 的催化剂一般是 Pt,这是因为除此之外,别的金属和合金在氧还原电位下不稳定^[3]。

ORR 是一个复杂的多相催化过程,且会因反应条件和电极材料的不同而出现不同的机理和控制步骤^[4]。碱性电解液中,在催化剂 Pt 的作用下,ORR 主要以“直接四电子”途径进行反应[见式(1)],反应直接生成 H₂O;若选择其他的催化剂,则大部分 ORR 反应以产生中间产物(H₂O₂)的“二电子”途径反应,氧分子先以“二电子”反应途径生成 H₂O₂[见式(2)],反应产物 H₂O₂ 还有可能进一步反应产生 H₂O[见式(3)],反应的程度受催化剂的影响,但一般很难进一步反应。



氧分子中 O—O 键的解离能为 494kJ/mol,远高于质子化生成 H₂O₂ 后的 O—O 键解离能(146kJ/mol),因此,ORR 在电极表面的反应大部分是趋向于按“二电子”途径或者“直接四电子”与“二电子”共存的途径进行。若 ORR 以“直接四电子”途径进行,理论上可产生的阴极电位为 1.229V(vs. NHE 以可逆氢电极为参比电极),高于以“二电子”途径反应时产生的电位,因此有利于提高燃料电池的输出电压。所以,理想的催化剂在催化 ORR 时是按四电子的反应途径进行的。

目前 PEMFC 的阴极催化剂仍以 Pt 为主,但因为 Pt 资源匮乏,价格昂贵,造成 PEMFC 成本很高,极大地阻碍了其广泛应用。因此,开发成本低廉、ORR 催化活性好、原材料丰富的非 Pt 材料或低 Pt 材料来代替 Pt/C 作为 ORR 的催化剂是降低燃料电池成本的有效途径,同时也是推动燃料电池大规模商业化的一个关键技术。因碳纳米管(CNT)具有高比表面积、优异的导电性、良好的热稳定性,特别是垂直阵列碳纳米管(VCNT)具有整齐的三维空间结构,因此在燃料电池中的应用受到了越来越多的关注。

尽管人们已对 CNT 及石墨烯负载的 ORR 催化材料进行了广泛研究,但大多数制备方法均采用湿化学反应路径。本研究在前人研究的基础上,首先采用水分辅助化学气相沉积方法制备了 VCNT,

再利用后掺杂方式干法制备了氮硫共掺杂碳纳米管(NS-CNT)并对其 ORR 催化性能及机理进行研究。

1 实验部分

1.1 VCNT 制备

采用水分辅助化学气相沉积法技术制备 VCNT。以单晶 Si(100)为衬底,电子束蒸发方法制备的 Fe/Al₂O₃ 作为催化剂。Al₂O₃ 薄膜厚度控制在 30~40nm,Fe 薄膜厚度控制在 1.0~1.4nm。

CNT 生长过程中,以高纯乙烯作为碳源,高纯 Ar 和高纯 H₂ 作为载气。反应中所需的少量水分是通过湿度发生器的 Ar 提供,主要技术参数如下:相对湿度 10%~95%,加热设备为美国 Thermo Scientific 的 Mini-Mite 1100℃ 开体式管式加热炉,整个反应阶段的气体流量保持在 650sccm,作为碳源的乙烯流量为 50sccm,生长温度为 815℃。垂直阵列碳纳米管束(VACNTs)在管式炉内的生长过程可分为 4 个阶段:升温阶段、保温阶段、生长阶段、降温阶段。反应开始前,将催化剂放置在石英管中,设置好程序,检查完装置气密性后启动程序。

升温阶段:通入 Ar 和 H₂,在 18min 内将加热炉由室温升到设定的 CNT 生长温度 815℃。

保温阶段:温度稳定阶段和加湿阶段,除了通入 Ar 和 H₂,还有适量湿 Ar(含有部分水分的 Ar),保温 3min。

生长阶段:通入湿 Ar、H₂ 和作为碳源的乙烯,反应时间 20s。

降温阶段:在惰性气体 Ar 的保护下,管式加热炉开始降温,当炉温降到室温时取出样品,结束实验。

1.2 NS-CNT 制备

在管式炉上游靠近进气端的石英管处安装一个与温控仪连接的加热套,从而使单温区的管式炉变成双温区管式炉。管式炉温度(高温区)由程序设定和控制,而前驱体加热温度(低温区)则通过加热套温控仪设定。实验时将前驱体硫氢酸铵放在低温区,由外置加热套对前驱体进行加热,从而使前驱体达到挥发温度后随载气到达高温区,分解为含氮、硫的气体,然后将 VCNT 在高温下反应,得到 NS-CNT。整个制备过程 Ar 作为保护气,流量为 500sccm,具体操作包括以下几个阶段:

排气阶段:将管式炉内的空气排干净,时间为 10min。

升温阶段:在 18min 内管式炉由室温升高到反

应温度 800℃。

反应阶段:打开低温区温控仪的开关,使温度升到硫氰酸氨的分解温度 180℃,高温区分别保持 700℃、800℃ 和 900℃,反应 30min,所得样品分别标记为 NS-CNT-700,NS-CNT-800,NS-CNT-900。

降温阶段:管式炉开始降温,当炉温降到室温时取出样品,结束实验。

2 结果与讨论

2.1 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 1 为样品的 XPS 谱图。从图 1 可以看出,在 285.6,533,400eV 的位置上出现了 3 个特别明显的峰,分别对应 C1s, O1s 和 N1s 的特征峰;在 164, 229.2eV 处出现了两个小峰,这都是对应硫的特征峰^[5]。这说明通过这种后掺杂的方法,成功实现了氮元素和硫元素的掺杂。

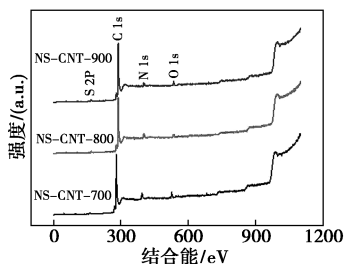


图 1 样品的 XPS 谱图

2.2 样品的 ORR 催化性能

为了对比 NS-CNT 样品的 ORR 催化性能,采用循环伏安(CV)及旋转圆盘(RDE)测试方法,在 0.1mol/L KOH 溶液中对样品进行测试。首先,在 N₂ 饱和的条件下,以 5mV/s 的速率扫描一圈,作为背景 CV 曲线。之后向溶液中通入 O₂ 使其达到饱和,并以 5mV/s 的速率扫描并记录 CV 曲线。饱和 N₂ 条件下所测 CV 曲线平滑无峰,饱和 O₂ 条件下所测 CV 曲线有一个很明显的还原峰,这说明催化剂在碱性条件下有明显的催化活性。

图 2(a)是不同样品在 O₂ 饱和的 KOH 溶液中扣除 N₂ 背底的 CV 曲线,图 2(b)是不同样品的 RDE 曲线。从图中可知,当退火温度从 700℃ 增加到 900℃ 时,样品的起始电位分别是 0.806V、0.873V 和 0.767V, ORR 峰电位分别是 0.598V、0.771V 和 0.625V;而纯 CNT 的 ORR 峰电位为 0.561V,起始电位为 0.712V。这说明经过退火处理后,由于 CNT 中已经掺杂了部分氮和硫,产生了一些 ORR 的活性位点,所以催化活性都提高了。退火温度为 800℃ 的样品(NS-CNT-800),无论是

ORR 峰电位还是起始电位都比其他样品更高,表现出了最好的 ORR 催化活性。

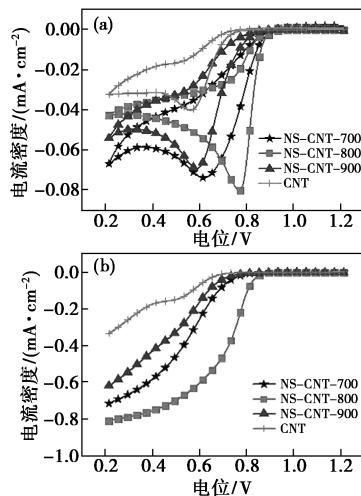


图 2 在 O₂ 饱和的 0.1mol/L KOH 溶液中不同样品的催化性能

[(a)扣除 N₂ 背底的 CV 曲线;(b)RDE 曲线]

为了确定所制备的催化剂样品的 ORR 机理,实验中用旋转环盘(RRDE)来测试反应过程中所生成的 HO₂⁻ 和转移电子数(*n*),计算方法见式(4)和式(5)^[5]:

$$n = 4I_d / (I_d + I_r / N) \quad (4)$$

$$\text{HO}_2^- \% = 200I_r / (N \times I_d + I_r) \% \quad (5)$$

式中,*N* 为 RRDE 电极的常数,表示环电极的吸收效率,本实验取 *N* 为 0.37;*I_d* 为反应过程中所测样品的圆盘电流,A;*I_r* 为反应过程中所测的圆环电流,A。

图 3(a)是在 O₂ 饱和的 0.1mol/L KOH 溶液

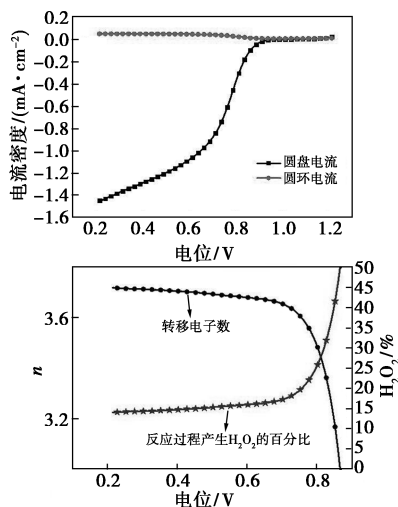


图 3 样品的圆盘电流和圆环电流曲线以及催化过程中 *n* 与电势的关系图

[(a)圆盘电流和圆环电流曲线(转速 900r/min); (b)H₂O₂ 比例以及 *n* 与电势的关系]

中所测 NS-CNT-800 样品的 I_d 和 I_r , 图 3(b) 是反应过程中生成 HO_2^- 的百分比和反应过程中的 n 。从图 3(b) 可知, 在电势范围为 0.3 ~ 0.7V (vs. RHE) 时, 反应过程中 n 介于 3.65 ~ 3.72, 且生成的 H_2O_2 少于 18%, 这些都说明反应过程中“二电子”反应途径和“四电子”反应途径同时进行, 但主要以“四电子”反应途径为主催化 ORR。

通常用于商业 PEMFC 的电极催化剂是负载于炭黑上的 Pt 纳米粒子 (Pt/C)。在电子结构上, 催化剂 Pt 与载体 C 差异性大, 它们之间只依靠很弱的相互作用结合, 所以 Pt 纳米粒子在 C 载体表面上容易发生迁移、团聚长大, 以致催化剂活性降低, 进而导致电池在动态工作中性能逐渐下降, 工作寿命缩短。一般来说, 电极催化剂的降解机制归因于以下几个方面: (1) Pt 的溶解和再沉积, 较小的 Pt 纳米粒子溶解并沉积在较大的 Pt 纳米粒子上; (2) Pt 纳米粒子在 C 载体上的迁移和结合; (3) 由于 C 的氧化腐蚀而造成 Pt 纳米粒子的分离^[6]。

2.3 样品的稳定性

为了考察样品 NS-CNT-800 的稳定性, 在恒电势条件下, 测试了电流随时间推移的变化情况。实验过程中, 在 O_2 饱和的碱性电解液中, 电位设置为 0.68V (vs. RHE), 工作电极的转速为 1600r/min, 记录电流随时间的变化情况, 结果见图 4, 从图中可以看出, 样品 NS-CNT-800 的电流有一个缓慢的下降, 经过 20000s 后, 电流依然保持初始值的 84%。有学者用同样的方法研究了 Pt/C 的稳定性, 发现 Pt/C 催化剂在 2000s 时, 电流急剧下降到初始电流的 50% 甚至更低^[7], 同时 NS-CNT-800 的测试结果也可与之前报道的非 P 贵金属催化剂的稳定性相媲美, 如 Co-N/HGS^[8]。

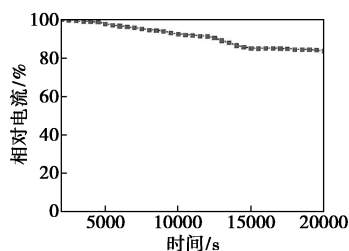


图 4 样品电流随时间的变化情况

3 结论

(1) ORR 是决定 PEMFC 性能的关键因素, 现

阶段所使用的 ORR 催化剂一般是 Pt, 受其高成本、资源少的影响, 研究性能稳定且具有优良催化性能的非贵金属催化剂已成为当今世界的研究热点。

(2) 退火温度对 NS-CNT 样品中氮和硫的结合形式有显著影响, 并进而影响其 ORR 催化活性。在碱性介质中, NS-CNT-800 样品的 ORR 起始电位和峰电位分别为 0.771V 和 0.873V, 优于 700, 900°C 所制备的样品。

(3) NS-CNT-800 样品的催化机理是一个以“二电子”反应途径和“四电子”反应途径同时进行, 但以“四电子”反应途径为主催化 ORR。该样品的稳定性优于商业 Pt/C 催化剂, 且可与其他非贵金属催化剂的稳定性相媲美。

(4) 将制备的 NS-CNT-800 样品作为燃料电池阴极催化剂, 可以降低燃料电池的成本、提高长时间运行的性能和延长燃料电池的寿命。

参考文献

- [1] Baker J L, Widmer-Cooper A, Toney M F, et al. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors[J]. Nano Letters, 2010, 10(1): 195-201.
- [2] 王林山, 李璞. 燃料电池[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [3] Lee K S, Jang C, Johnston C M, et al. The catalytic activities of sputtered cobalt metal electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 395-407.
- [4] Wu M, Wang J, Z X, et al. Synergistic enhancement of nitrogen and sulfur co-doped graphene with carbon nanosphere insertion for the electrocatalytic oxygen reduction reaction[J]. Mater Chem A, 2015, 3(15): 7727-7731.
- [5] Shi Qianqian, Peng F, Liao S X, et al. Sulfur and nitrogen co-doped carbon nanotubes for enhancing electrochemical oxygen reduction activity in acidic and alkaline media[J]. Mater Chem A, 2013(1): 14853-14857.
- [6] Roen L M, Paik C H, Jarvi T D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004(7): 19-24.
- [7] Gong Kuanping, Du Feng, Durstoc M, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323: 760-763.
- [8] Chao Shujun, Bai Zhengyu, Cui Qian, et al. Hollowed-out octahedral Co/N-codoped carbon as a highly efficient non-precious metal catalyst for oxygen reduction reaction [J]. Carbon, 2015, 82: 77-86.

收稿日期: 2017-03-30

修稿日期: 2018-03-20