文章编号: 1001-3555(2014)06-0553-11

过渡金属/氮掺杂石墨催化剂的制备及电催化氧还原

张 蓉,柳 璐,马 飞,张 晶,王文洋,李瑞丰 (太原理工大学化学化工学院,山西太原 030024)

摘要:用简单的化学方法制备了过渡金属(*TM*)壳聚糖水杨醛席夫碱配合物,然后以此配合物为金属源和 N 源、以 硝酸预处理石墨为载体,经热处理后制备了过渡金属/氮掺杂石墨催化剂 *TM*-N-C-*t*(*TM*=Co, Ni, Cu; *t*=200, 400, 600, 800,1 000 ℃).以此催化剂为修饰剂制备了玻碳修饰电极,并用循环伏安法(CV)和旋转圆盘电极(RDE)伏安 法研究了催化剂 *TM*-N-C-*t* 的电化学行为和电催化氧还原(ORR)的催化性能,催化剂的组成和结构采用 TG,FT-IR, XRD, XPS 等技术进行了表征.研究结果表明,催化剂 *TM*-N-C-*t* 对 ORR 均显示不同程度的催化活性,其中以 1 000 ℃ 热处理的钴基催化剂 Co-N-C-1000 的催化活性最好,其活性已接近相同条件下的商用催化剂 JM 20% Pt/C,催化活性位主要为 Co—N—C.根据扩散控制的不可逆反应的循环伏安行为,计算得到了 *TM*-N-C-*t* 催化剂电催化 ORR 的 动力学参数,并以此提出了氧还原催化反应的机理,在活性最好的催化剂 Co-N-C-1000 修饰电极上,氧气以 4e 转移 途径被还原为水.

燃料电池是目前极具潜力的一种高效绿色清洁 能源转换系统,但是因其 Pt 电极成本高、耐久性低 严重制约了燃料电池的应用,尤其是阴极较慢的氧 还原反应(ORR)动力学使其需要更多的 Pt 载量, 即使这样也有 0.3~0.4 V 的阴极电位损失^[1].尽 管在过去的几十年中燃料电池阴极催化剂的研究已 取得了相当的成果,但很少有与 Pt/C 可比的非贵 金属 ORR 催化剂发现. 因为, 对于普通的非贵金属 催化剂而言,很难做到酸性电解液中在氧还原活性 和稳定性两方面都满足要求.因此,关于燃料电池 ORR 催化剂的最新研究有从酸性介质向碱性介质 转换的趋势^[2-3].因为在碱性环境中,氧还原反应 动力学更快捷,其催化剂的活性和稳定性易于满足 要求, 这样就使氧还原 Pt/C 催化剂的替代品的洗 择范围扩大. 尤其是最近固体阴离子交换膜的发展 促使燃料电池阴极 ORR 催化剂在碱性电解质中的 研究兴趣明显增加^[4].

近年来,在氧还原催化活性研究方面,热处理 碳载过渡金属(*TM*)和含氮(N)有机化合物的氧还 原催化剂研究取得了较大的进步.热处理步骤已经 被公认为有利于催化剂活性和稳定性的提高^[5],催 化剂性能改善很大程度上依赖于碳载体、金属、氮

源以及热处理等条件. 而对于其催化活性位的问题 仍未达成一致意见. 目前普遍认同的观点是:碳载 体表面掺杂的氮,其构型和含量可能是决定催化剂 效率的主要因素^[6-8].其中,氮取代碳载体石墨层 中的碳之后形成的吡啶氮和(或)石墨氮至少是催 化活性位的一部分^[8]. 而分歧在于金属是否属于催 化活性位的一部分. Dodelet^[9]认为,金属离子与炭 黑表面的含氧基团结合使得碳黑表面有机会被氮掺 杂形成氮杂碳 N---C, 且金属含量直接影响着氮的 载量:金属离子在碳载体的裂孔中与周围石墨层边 缘的吡啶氮原子配位形成如 Fe-N。是可能的活性 位. 可这无法解释无金属参与制备的氮掺杂碳催化 剂对 ORR 的催化活性. 以 B. N. Popov^[7-8,10-11]和 Dai^[12]为代表的另一种观点认为,金属只是氮掺杂 进入碳层的催化剂,真正对 ORR 起催化作用的活 性位是氮掺杂碳形成的吡啶氮和(或)石墨氮.可这 又无法合理解释酸处理使催化剂活性下降的事 实^[11].显然,对于这类非贵金属催化剂的催化活性 中心的本质还有待进一步澄清,金属是否是催化活 性位的一部分还需要必要证据.而且,此类催化剂 的活性目前仍低于载 Pt 的催化剂.

鉴于此,我们以石墨负载壳聚糖水杨醛希夫碱

收稿日期: 2014-05-29;修回日期: 2014-09-13.

作者简介:张蓉(1965-),女,博士,副教授. Tel.: (0351) 6014476; E-mail: zhangrong@ tyut. edu. cn.

基金项目:山西省自然科学基金:"碳载壳聚糖希夫碱金属配合物燃料电池阴极催化剂制备及电催化氧还原研究"(2013011012-1).

金属 Co、Ni 和 Cu 配合物经不同温度的热处理制备 了 TM-N-C-t 催化剂,采用 TG-DTA、FT-IR、XRD、 XPS 以及电化学方法对其结构和 ORR 性能做了较 系统的研究.试图揭示此类催化剂的催化活性位的 本质和氧还原反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(CS),脱乙酰度>90%,天津天大化学 试剂厂;水杨醛,AR,中国医药集团上海化学试剂 公司; $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$,AR,成都联合化工试剂 研究所;石墨,纯度>99.99%,天津光复精细化工 研究所;高纯氮气, $N_2 \ge 99.999\%$;聚苯乙烯 (PS),相对分子量为30000,Alfa Aesar;四氢呋喃 (THF),AR,天津科密欧化学试剂开发中心.

TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪, BRUK-ER; XRD 采用 LabX-XRD-6000(日本岛津)型X 射 线衍射仪, Cu Kα, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 扫描范围 2 θ = 10°~90°, 扫描速率 8°/min, 步长 0.01°; XPS 采用岛津 Kratos 公司的 AXIS ULTRA DLD 型光电子能谱仪, 单色化 Al Kα, 分析区域 700×300 μm, X 射线工作功率为 300 w(N 元素)、 150 w(其它元素). 循环伏安实验用 CHI600B 电化 学工作站(上海辰华)测量, 采用美国 PAR 公司的 VMP III 恒电位仪(即:VMP3 multi potentiostat (Princeton Applied Research))进行旋转圆盘电极伏安实 验,旋转圆盘电极直径为 5 mm.

1.2 催化剂的制备

过渡金属壳聚糖席夫碱配合物的制备:称取1g 壳聚糖(CS)与3mL水杨醛反应成亮黄色的水杨醛 壳聚糖席夫碱^[13-14](CS-Sal);然后将定量的席夫碱 CS-Schiff-base 按N原子与金属离子*TM*(*TM* = Co, Ni, Cu)的摩尔比为1:4进行螯合反应制备过渡金 属壳聚糖水杨醛席夫碱配合物(*TM*-CS-Sal).

电催化剂的制备^[15]:将制备的金属配合物 *TM*-CS-Sal 负载于活化的高纯石墨上,在惰性气氛管式 炉中指定温度下热处理 2 h,得到一系列催化剂 *TM*-N-C-t(*TM*=Co, Ni, Cu; *t*=200,400,600,800, 1 000 ℃).

1.3 修饰电极的制备

玻碳电极(Φ3)的清洗和修饰电极的制备过程 具体见本课题组之前的研究报道^[16].得到的修饰 电极,记作: *TM*-N-C-t(t = 200, 400, 600, 800, 1000)/GCE. 作为对比实验的工作电极是裸碳电极 (Bare/GCE)和以相同的方法制成的纯石墨修饰电极(C/GCE).

1.4 电催化实验

电化学和电催化实验均采用3电极体系:参比 电极为饱和甘汞电极;对电极为213 铂片电极;工 作电极分别为修饰电极(*TM*-N-C-*t*/GCE)、纯石墨 修饰电极(C/GCE)以及裸玻碳电极(Bare/GCE). 电解液为0.1 mol/L 的 NaOH 溶液(采用2次水配 制),电化学测试前通高纯氮气或氧气15 min 达到 饱和以备脱氧或充氧,所有实验均在室温下(25± 1)℃进行.

2 结果与讨论

2.1 TM-N-C-t 修饰电极的稳定性及重现性

以1000 ℃热处理得到的钴基催化剂 Co-N-C-1000 为例,研究了 *TM*-N-C-*t* 修饰玻碳电极在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中的稳定性和重现性.图 1 是 Co-N-C-1000/GCE 修饰电极在 N_2 (曲线 a, b)和 O_2 (曲线 c, d)饱和下稳定后第 1 次记录(实线)的 和经 100 次循环伏安实验后再次记录(虚线)的 CV 曲线.从图 1 看出,无论是在 N_2 还是 O_2 饱和下, 经 100 次扫描后的 CV 曲线(b和d,虚线)与第 1 次扫描记录的曲线(a和c,实线)基本吻合;说明



图 1 Co-N-C-1000/GCE 分别在 N₂ 及 O₂ 饱和下第 1 次 (a和 c)与第 100 次(b和 d)循环伏安扫描记录的 CV 曲线, 扫描速率: 50 mV · s⁻¹.

Fig. 1 CVs of Co-N-C-1000/GCE in 0.1 mol/L NaOH solution (a) initial $\rm N_2$ -saturated, (b) again $\rm N_2$ -saturated

after 100 circles scanning and (c) initial $\mathrm{O}_2\text{-saturated}\,,$

(d) again $\mathrm{O_2}\text{-saturated}$ after 500 circles scanning with

scan rate of 50 mV \cdot s⁻¹.

我们制备的 TM-N-C-t 修饰电极在此实验条件下具 有较好的重现性和稳定性.

2.2 TM-N-C-t 的电化学行为和电催化 ORR 活性

图 2 是 1 000 ℃ 热处理的催化剂 *TM*-N-C-1000 修饰电极、硝酸预处理石墨修饰电极和裸电极分别 在 N_2 和 O_2 饱和下 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中的循 环伏安行为. 从图2看出, Co-N-C-1000修饰电极



图 2 TM-N-C-1000/GCE 与石墨修饰电极(C/GCE)和 裸电极(bare/GCE)的 CV 对比图,扫描速率: 50 mV・s⁻¹ Fig. 2 CVs of bare/GCE (a), C/GCE (b), Co-N-C-1000/GCE (c), Ni-N-C-1000/GCE (d), Cu-N-C-1000/GCE (e) in O₂-saturated and N₂-saturated of Co-N-C-1000/GCE (f) in 0.1mol/L NaOH solution. Scan rate: 50 mV・s⁻¹.

在 N_2 饱和下(f)没有明显的氧化还原峰,说明催化 剂 Co-N-C-1000 在此条件下电化学性质较稳定^[17]; 而 Co-N-C-1000 修饰电极在 O_2 饱和下(c)在 $E_{pc} = -0.294$ V电位处出现了尖锐的还原峰,而没有相 应的氧化峰出现,表现出了典型的电催化反应特征. 与 O_2 在裸电极(图 2a, $E_{pe} = -0.560$ V)和纯石 墨电极(图 2b, $E_{pe} = -0.423$ V)上的还原峰电位相比, O_2 在 Co-N-C-1000/GCE(c)上的还原峰电位 (-0.294 V)分别正移了 266 和 129 mV,峰电流也 大幅增高. 而且, O_2 在 Co-N-C-1000/GCE 上的 CV 曲线的基线电流明显高出纯石墨电极(b)和裸电极 (a). 说明催化剂 Co-N-C-1000 修饰电极上的电容 明显增大且对 ORR 具有优良的催化活性. Cu-N-C-1000(e)和 Ni-N-C-1000(d)修饰电极也分别在 -0.316 V和-0.355 V处出现了氧气的还原峰,比 裸玻碳电极和石墨电极的氧还原峰电位分别正移了 244、107 mV和 205、68 mV,说明此类 *TM*-N-C-*t* 催 化剂均表现了对氧还原反应的催化活性.

2.3 TM-N-C-t 催化 ORR 的动力学

为了揭示催化剂 Co-N-C 在碱性体系中电极过 程的动力学行为,对不同热处理温度制备的系列催 化剂 Co-N-C-t 在 20~100 mV · s⁻¹ 扫描速率范围内 进行循环伏安扫描(见图 3).图 3(A)是催化剂 Co-N-C-800 在不同扫描速率下催化 ORR 的 CV 曲 线.从图 3(A)看出,O₂ 在此电极上的 CV 曲线只 有单个还原峰,无氧化峰出现,而且随扫描速率的 增大,还原峰电位 E_{pe} 负移,峰电流也 i_{pe} 随之增 大.由此可见,发生在此修饰电极上的 ORR 是一个 不可逆过程.其它热处理温度下制备的催化剂 Co-N-C-t(t=200,400,600,1000)也有类似的性质 (no showed).图 3(B,C)分别为 O₂ 在金属钴系列 催化剂 Co-N-C-t(t=200,400,600,800,1000)/ GCE 上的还原峰电位 E_{pe} 和峰电流 i_{pe} 与扫描速率之



图 3(A) O₂ 在 Co-N-C-800/GCE 上 0.1mol/L NaOH 溶液中不同扫描速率(a~e: 20, 40, 60, 80, 100 mV · s⁻¹)的 CV 图; (B) E_{pc}-lnv; (C) i_{pc}-v^{1/2}

Fig. 3(A) CVs of O₂-saturated Co-N-C-800/GCE in 0.1 mol/L NaOH solution with scan rates a ~ e: 20, 40, 60, 80, 100 mV · s⁻¹.
(B) E_{pe}-lnv Plots for Co-N-C-800 obtained from peak potentials in (A); (C) i_{pe}-v^{1/2} Plots for Co-N-C-800 obtained from peak currents in (A).

间的 $E_{pe} \sim lnv$ 和 $i_{pe} \sim v^{1/2}$ 关系图. 从中看出, $E_{pe} \sim lnv$ 和 $i_{pe} \sim v^{1/2}$ 均呈现出良好的线性关系, 说明在催 化剂 Co-N-C-t 上 O₂ 还原过程是由扩散控制的. 据 不可逆扩散控制的循环伏安理论^[18-19], 有公式(1) 和(2)如下:

$$E_{p} = -\frac{RT}{2\alpha n_{a}F} \cdot \ln\nu + A \tag{1}$$

$$i_p = 0.4958nFAC_0 \left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right) 1/2 \cdot \nu^{1/2} \cdot D_0 1/2$$
 (2)

其中, α 为阴极传递系数, n_{α} 为速控步骤的转移电子数, n 为总转移电子数, A 为电极面积, C_0 为稀电解质水溶液中氧气的饱和浓度(1.25×10⁻⁶ mol/cm^{-3[20]}); D_0 为氧气在稀水溶液中的扩散系数 (2.1×10⁻⁵ cm²/s^[20]). 根据公式(1)求出 αn_{α} ; 再将 αn_{α} 值代入公式(2)算出氧气在 Co-N-C-t/GCE(t = 200, 400, 600, 800, 1 000)上发生还原反应转移的 总的电子数 n 值, 见表 1.

表1 催化剂 TM-N-C-t(TM=Co, Ni, Cu; t=200, 400, 600, 800, 1 000)催化 ORR 的还原峰电位 E_{pc} 转移电子数 n

Table 1 Oxygen reduction peak potential Epc and transferred electron numbers for ORR on TM-N-C-t/GCE						
Temperature/°C -	${ m E}_{ m pc}$			n		
	Co-N-C-t	Cu-N-C-t	Ni-N-C-t	Co-N-C-t	Cu-N-C-t	Ni-N-C-t
200	-0.502	-	-0.441	1.94	-	1.40
400	-0.355	-0.377	-0.422	2.50	2.98	2.33
600	-0.401	-0.376	-0.397	2.20	3.27	3.93
800	-0.297	-0.374	-0.383	3.44	3.72	3.96
1000	-0.294	-0.316	-0.355	4.03	4.02	3.99

2.4 热处理温度和不同金属对 ORR 动力学的影响

从图 3(B)和图 3(C) 看出, 热处理温度的高低 对氧气在催化剂 Co-N-C 修饰电极上的还原电流和 还原电位的影响之大是不言而喻的. 用上述同样的 方法得到了3种金属系列催化剂 TM-N-C-t 催化 ORR 的还原峰电位 E_{nc} 值和 ORR 转移的总电子数 n,一并列于表1中.从TM-N-C-t催化 ORR 的峰电 位 E_{nc} 看出, 随着热处理温度的升高, 3 种催化剂 Co-N-C、Ni-N-C、Cu-N-C 的氧还原峰正移并在 1000 ℃热处理温度下的还原峰电位达到最高,分 别为-0.294, -0.355 和-0.316 V. 亦即, 3 种金属 基催化剂均以1000℃的热处理温度活性最好. 由 此说明, 高温热处理有利于提高催化剂对 ORR 的 催化活性.其次,对于不同金属基的催化剂而言, 以 Co-N-C 的催化活性最高;并以 Co >Cu >Ni 的顺 序降低.可见,过渡金属的本质也决定着催化剂 TM-N-C-t 的催化活性.此外,从3种不同催化剂催 化ORR 转移的总电子数 n 看出,在低温下,如 200、400 ℃, 3 种金属基催化剂对 ORR 的转移电子 数更接近2e,即主要以2e反应途径为主,0,被还 原成过氧化氢;在高温下,如800和1000℃,ORR 转移电子数接近 4e,反应以 4e 途径为主,即 O_2 被 还原成水. 说明高温有利于 ORR 的 4e 转移过程. 综上所述, 过渡金属的性质和热处理温度是决定催化剂 *TM*-N-C-*t* 的催化活性和机理的关键因素.

为了进一步揭示催化剂修饰电极表面氧还原反 应动力学本质,采用旋转圆盘电极(RDE)伏安法对 上述性能较好的催化剂 Co-N-C-1000 进行动力学探 讨.图4(A)是旋转圆盘电极在扫描速率为10 mV s⁻¹和旋转速度在200~1 600 rpm 范围内的线性极 化曲线.为确定所制备催化剂 Co-N-C-1000 对氧还 原过程的催化作用,采用 Koutechky-Levich(K-L)方 程计算得到氧还原反应在此催化剂作用下的电子转 移数.其 K-L 方程如下:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{J_L} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}$$
(3)

$$B = 0.62nFC_0 D_0^{2/3} \vartheta^{-1/6}; J_K = nFkC_0$$

其中: $J \, , J_L \, \pi J_K \, \partial \mathcal{J} \mathbb{R} \, \partial \mathcal{J} \mathbb{R} \, \partial \mathcal{J} \mathbb{R}$ 句別是测量电流密度、动力 学电流密度和扩散极限电流密度; ω , n 是电极圆盘 的角速度($\omega = 2 \pi N$, N 是线速度)和总的电子转移 数; F 是法拉第常数(96485 C mol⁻¹); C_0 是氧气的 本体浓度($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3[21]}$); D_0 是氧气的扩 散系数($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1[21]}$); $\vartheta \in 0.1 \text{M}$ NaOH 电解质的动力学粘度($0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1[21]}$).



图 4(A) ORR 在催化剂 Co-N-C-1000 上的线性极化曲线; (B) ORR 在催化剂 Co-N-C-1000 上的 K-L 图; (C) 不同电位下的电子转移数

Fig. 4 (A) ORR linear polarization curves of Co-N-C-1000 at different rotation rates in O₂ saturated 0.1 mol/L NaOH at scan rate of 10 mV s⁻¹. (B) K - L plots of O₂ reduction on Co-N-C-1000; (C) Electrons transfer number of ORR at different potentials on Co-N-C-1000 catalyst

从不同电位下线性拟合图(图4B)看出, J^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈较好的线性关系且基本相互平行,说明 具有相同的反应机理.其在不同电位下电子转移总数(n)在3.61~3.98范围内,见图4C.由此可见 用旋转圆盘电极伏安法测量结果与上述循环伏安法 的结果基本吻合.

2.5 Co-N-C-t 催化剂的热重分析和 FTIR/XRD 表征

上述动力学实验结果表明, 经高温热处理所制 备的催化剂 TM-N-C 不仅具有较好的催化活性, 而 且以接近 4e 转移的途径催化氧还原反应. 那么到 底是此类催化剂中存在的哪种结构导致了催化剂活 性及其 ORR 动力学行为呢? 鉴于此, 对催化剂做 了进一步的表征.图5(A)是壳聚糖、壳聚糖席夫 碱和壳聚糖席夫碱钴配合物的 TG-DTA 曲线. 从 DTA 曲线看出, 钴配合物(Co-CS-Sal) 中糖链断裂 所需温度(约330℃)比壳聚糖及其席夫碱要高,且 放热峰面积较壳聚糖和壳聚糖席夫碱迅速减小,说 明钴配合物热稳定性较前两者高;而配合物 Co-CS-Sal 的苯环裂解温度(~440 ℃)却比壳聚糖希夫碱 低,且放热峰面积减小.这不仅说明壳聚糖水杨醛 席夫碱与金属钴形成了配位物,而且金属钴的存在 对壳聚糖水杨醛希夫碱的热解过程起着重要的催化 作用.

图 5(B) 为钴配合物和催化剂 Co-N-C-*t* 以及预 处理石墨的 FT-IR 谱.如图 5B (a, b, c, d, e, f) 所示,随着热处理温度升高,催化剂的红外吸收峰 变得单一化,而且未经热处理的配合物在 1 631 cm⁻¹ 处的 C = N 振动吸收峰在温度升高到 800 ℃ 和1000 ℃(5B 谱线 e 和 f)时向低波数方向移动到 1625 cm⁻¹,这可能是因为在高温下氮掺杂进入石 墨结构重新形成 C = N 键后,其 N 原子又与金属 Co发生配位使氮上电子云密度下降所导致的 C = N 吸收峰红移.此外,800 ℃热处理的催化剂 Co-N-C-800(e)在1113 cm⁻¹、1042 cm⁻¹ 处出现了新的 吸收峰,当热处理温度升高到1000 ℃时,催化剂 Co-N-C-1000 (f)的此二吸收峰明显增强,它们对应 于 N—C 键的振动,这说明 800 ℃及以上的高温热 处理有利于 N 原子引入石墨层结构中^[22].

图 5(C) 是预处理石墨和 Co-N-C-t 催化剂的 XRD 图. 从图中看出, 200 和 400 ℃催化剂的 XRD 谱与石墨 C/HNO,的衍射峰基本一致,在 26.5°、 44.3°和54.7°有3个衍射峰,为石墨碳的(002)、 (101)和(004)峰(41-1487). 只是 Co-N-C-200、Co-N-C-400 的衍射强度较纯石墨降低了, 这是大量未 完全分解的金属钴配合物负载于石墨表面造成的. 当热处理温度达到 600 ℃以上时, 在 2*θ* = 36.7° (*)处新出现的峰应该是 Co₃O₄(311)(42-1467) 衍射吸收峰.可见,高温下有 Co₃O₄ 形成.此外, 1000 ℃热处理温度下制备的催化剂 Co-N-C-1000 在 2 θ = 51. 6° 处 有 一 弱 的 衍 射 峰, 它 归 为 CoN (200)(41-0943),与文献报道^[23-24]一致.另 外, 在温度达到 400 ℃及以上时还出现了 44°的衍 射峰,这也归属为 CoN 项的(111) 面(41-0943)^[25]. 这些现象均说明石墨碳载壳聚糖水杨醛 希夫碱钴配合物在高温热处理条件下制备的催化剂 有 CoN 相形成.



图 5 (A) 壳聚糖(CS)、壳聚糖席夫碱(CS-Sal)和钴配合物(Co-CS-Sal)的 TG-DTA 曲线; (B) 配合物 Co-CS-Sal、 预处理石墨和催化剂 Co-N-C-t 的 FT-IR 光谱; (C) 预处理石墨和 Co-N-C-t 的 XRD 图

Fig. 5 (A) TG-DTA curves of CS, CS-Sal and Co-CS-Sal; (B) FT-IR Spectra of (a) Co-CS-Sal, (b)Co-N-C-200, (c)Co-N-C-400, (d)Co-N-C-600, (e)Co-N-C-800, (f)Co-N-C-1000, (g) C/HNO₃; (C) XRD patterns of Co-N-C-t and C/HNO₃

2.6 XPS 分析

图 6 为催化剂 Co-N-C-1000 的 XPS 谱图. 图 6 (a) 是催化剂的 XPS 全谱,从中看出,催化剂 Co-N-C-1000 包含 Co、C、N、O 4 种元素组成,其含量 分别为 1.32%、93.42%、1.36% 和 3.90%. 可见 这是一种含少量 Co、N 和 O 元素的碳材料. 图 6 (b) 是 Co 2p 的 XPS 谱,图中出现了像文献[26] 描述的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 电子轨道的两个峰. 经拟 合分峰得到 777.77、779.17、780.77、794.27 和 796.01 eV 等 5 个主峰和 786 及 803 eV 的两个卫星 峰. 位于 779.17 和 796.01 eV 结合能处的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 和高于主峰~7 eV 的卫星峰(约 786 和 803 eV) 是钴氧化物成分^[27],这与 XRD 结果一致. 此外,777.77 eV 峰归属为金属钴,779.17(此处与 Co_xO_y 峰叠加)和 780.77 eV 峰分别归属于 Co-C-N 和 Co-N^[28]. 由此可见,在石墨存在下,壳聚糖希夫

碱钴配合物在高温热处理过程中分解、组合、反应 并产生新的含氮和钴的碳材料.图6(c)是Co-N-C-1000的 C1s XPS 谱,结合能在 284.05、284.78 和 286.00 eV 处的拟合峰分别对应于 C = C 和 C = N 和 C—N 型的碳^[8],说明热处理过程中 N 掺杂进入 石墨层结构形成了新的化学键 C = N 和 C-N. 图 6 (d) 是催化剂 Co-N-C-1000 的 N 1s 的 XPS 图谱, 拟合分峰后得到 397.80、399.50、400.30 和 402.60 eV 4 个峰, 其中 397.80 eV 峰对应于吡啶型 氮^[28],它是由壳聚糖希夫碱钴配合物分解后氮原 子进入石墨碳环形成的; 399.50 对应于 Co-N_x, 400.30 eV 对应于吡咯型氮^[29];结合能为402.6 eV 的峰归属于氧化氮,如吡啶-N⁺-O-^[11].可见,高温 下制得的催化剂 Co-N-C-1000 中有可能存在氰基 $(-N = C)^{[28]}$,如图6(e)所示,其中的吡啶氮和 吡咯氮又可以与金属钴形成 Co-N-C 结构(见图 8).

咯型 N 存在,但是吡啶氮与吡咯型氮的电子效应不同,吡啶氮吸电子且带有一对孤电子对,而吡咯氮 斥电子并没有用于与金属钴配位的孤对电子(除非 失去质子),由此推断,能形成 Co-N_x 结构的主要 是吡啶氮而不是吡咯氮,如图 8 所示.



图 6 Co-N-C-1000 的 XPS 图谱和催化剂中各种类型氮的示意图

Fig. 6 XPS spectra of Co-N-C-1000. (a) Survey scan, (b) Co 2p, (c) C 1s, (d) N 1s and (e) scheme of TM-N-C-t

with kinds of nitrogen

2.7 TM-N-C 催化 ORR 的活性位

根据上述 FT-IR、XRD 和 XPS 表征结果,在高 温下所制备的催化剂 Co-N-C-1000 中包含有金属 Co、O、C 和N4 种元素,其中的N 元素主要以吡啶 型和吡咯型存在.据目前文献关于氮掺杂碳材料催 化 ORR 的活性位的报道,吡啶或石墨型 N—C 是氮 掺杂碳催化剂的活性组分,这个观点是普遍接受 的,因为,当N 原子掺杂进入石墨层形成 C—N 键 后,因电负性较大的 N 诱导极化了邻近的 C 原子, 使其带有部分正电荷,从而使 O₂ 分子易于吸附于 其上而被还原.此处 XPS 进一步表征显示,催化活 性最好的 Co-C-N-1000 催化剂的催化活性也有可 能来源于 N—C 活性位.同时,有证据表明(见图 7),催化剂Co-C-N-1000良好的催化活性不能忽视



图 7 Co-N-C-1000、N/C-1000、Co/C-1000 和纯石墨修饰 电极在氧气饱和下的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线与 商用 JM 20% Pt/C 的对比图(扫描速率为 50 mVs⁻¹) Fig. 7 CVs of Co-N-C-1000/GCE, N/C /GCE, Co/C/GCE, Graphite/GCE and commercial JM 20% Pt/C catalyst in 0.1 mol/L NaOH solution O₂-saturated at 50 mV · s⁻¹

金属的贡献,图7 是壳聚糖席夫碱化合物和乙酸钴 分别负载于石墨上经1000 ℃ 热处理得到 N/C-1000 和 Co/C-1000 试样与 Co-N-C-1000 催化剂以及 石墨 C-1000 修饰电极在相同条件下的 CV 曲线对 比图.显然,在 Co/C-1000 电极上氧气的还原电位 (E_{pe} = -0.482 V)比在石墨 C-1000(E_{pe} = -0.423 V vs SCE)上负移了 59 mV,而且电流也明显减小,说 明单独的钴盐担载于石墨碳上无助于对氧的催化还 原;相反,氧气在 N-C-1000 修饰电极上的还原峰 (E_{pe} = -0.366 V)比在石墨上正移了 57 mV,这也 证实了 N-C 材料对氧还原反应有催化活性;然而 Co-N-C-1000 的催化活性(E_{nc} = -0.294 V)比 N-C-1000 又正移了 72 mV. 也就是说, 当钴盐与氮源同 时存在并负载于石墨上, 经1000 ℃热处理制得的 催化剂 Co-N-C-1000 获得了比 N-C 催化剂更好的催 化活性.由此可见,金属钻只有在氮源存在下才能 起到至关重要的作用,一方面钴的催化作用使更多 的 C-N 形成, 另一方面它还形成 Co-N, 和 Co-N-C 结构的活性位(见图 8), 才使得催化剂 Co-N-C-1000 的催化 ORR 活性更好. 没有钴盐存在时, 氮掺杂碳材料中只有较少的 N-C 结构存在, 也不 可能有 Co-N-C 结构产生, 所以催化活性很有 限. 而且从起始电位(onset potential)看, Co-N-C-1000 的催化活性(E_{onset} = -0.189 V)已接近商用 JM20% Pt/C 催化剂的活性(E_{anset} = -0.180 V)(见 图 7). 可能的原因是金属钴不仅可充当 N 原子进 入石墨碳形成 N-C 的催化剂^[5], 使得在 Co-C-N-1000 催化剂中的 C-N 活性位数量比 C-N-1000 催 化剂中的多. 而且在 Co-C-N-1000 催化剂中金属钴 又与吡啶氮形成的 Co-N,和 Co-N-C 活性位, 而 Co---N---C 很可能是 Co-C-N-1000 催化剂的活性 位(包括 N—C 和 Co—N_x)中更有效的一种. 所以, 非贵金属催化剂 TM-N-C-t 对 ORR 的催化活性位很 可能包括在石墨层中形成的 N---C、Co---N,和 Co--N-C3种活性位.其催化活性位见图8.



图 8 O₂ 在 Co—N—C 活性位上的吸附示意图 Fig. 8 Schematic diagram of adsorbed O₂ on the catalytic active sites

2.8 TM-N-C 催化 ORR 的机理探讨

根据2.4 动力学研究结果,即,不同金属和不同热处理温度下制备的催化剂 TM-N-C-t 电催化

ORR 动力学参数得出催化 O_2 还原反应转移的电子 数是 2e 或 4e 两种机理;又根据上述分析得知, *TM*-N-C 结构很可能是电催化 ORR 的主要催化活性 位.根据 XRD 分析,催化剂中有金属氧化物存在, 但它不是催化活性位^[28].由此对催化剂 *TM*-N-C-*t* 的催化氧还原反应可能的反应机理进行推测如 下^[26]:

 $(a) TM-N-C+O_2 \rightarrow TM-N-C-O_2$

(b) TM-N-C-O₂+H₂O+e⁻ \rightarrow TM-N-C-O₂H+OH⁻ (c) TM-N-C-O₂H+H₂O+e⁻ \rightarrow TM-N-C-O₂H₂+OH⁻ (d) TM-N-C-O₂H₂+H₂O+2e⁻ \rightarrow TM-N-C-OH₂+2OH⁻

其中,2e机理包括(a)、(b)和(c)3个步骤; 而4e机理包括(a)、(b)、(c)和(d)4个步骤.

综上所述,在低温下制备的催化剂 *TM*-N-C-*t* (*t*=200,400,600 ℃)催化 ORR 机理以 2e 途径为 主,而在高温下制备的催化剂 *TM*-N-C-*t*(*t*=800,1000 ℃)以 4e 途径为主,从实验结果看,高温有 利于 Co-N-C 的形成,而较低的热处理温度如 200 ~ 400 ℃时,其前驱体中的配合物结构还没有完全破 坏,此时 Co-N₂O₂ 平面结构可能是催化剂的活性 位,而这种结构也只能使 O₂ 转移 2e 还原为过氧 化氢.

3 结 论

3.1 用天然高分子化合物壳聚糖为原料制备得 到的催化剂 TM-N-C-t 经 FT-IR, TG/DTA、XRD、 XPS 表征分析,结果表明,高温热处理催化剂前驱 体碳载 TM-CS-Sal 使得 N 原子被掺杂进入了碳载体 石墨层中主要形成吡啶型 N 和吡咯型 N,同时金属 离子与吡啶型 N 配位,形成了除 N—C、Co—N_x 以 外的活性更好的活性位是 TM—N—C 结构.

3.2 应用循环伏安法研究催化剂 *TM*-N-C-*t* 电 催化 ORR 的实验结果表明,我们所制备的催化剂 *TM*-N-C-*t* 对 ORR 均有一定的催化活性,其中以 1 000 ℃热处理的钴基催化剂 Co-N-C-1000 的活性 最好,而且在相同条件下其催化活性已经与 JM 20% Pt/C 接近.

3.**3** O₂ 在高温下制备的催化剂 *TM*-N-C-*t*(*t* = 800, 1 000 ℃)上的还原反应均以 4e 转移途径为 主; 低温下制备的催化剂 *TM*-N-C-*t*(*t* = 200, 400, 600 ℃)对 ORR 以 2e 转移途径为主; 并根据催化活 性位的结构和电催化 ORR 的动力学参数提出了 ORR 可能的催化机理.

参考文献:

- [1] a. Yang H, Alonso-Vante N, Léger J-M, et al. Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized pt-cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(6):1938-1947.
 b. Wang Yun, Liao Wei-ping, Suo Zhang-huai. Methanol electrocatalytic oxication performance of earbon black-supported Po-Fe bimetallre catalyst [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2013, 27(4): 356-361.
- [2] a. Bidault F, Brett D J L, Brandon N P, et al. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells [J]. J Pow Sour, 2009, 187(1): 39-48.
 b. Deng Zhong-hua, Lv Gong-xuan. Morphology-controlled synthesis of 1D submicro structred polyoxomolyb-date towazds electrocatalytic oxygen reduction[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2012, 26(6): 529-536.
- [3] Antolini E, Gonzalez E R. Alkaline direct alcohol fuel cells[J]. J Pow Sour, 2010, 195(11): 3431-3450.
- [4] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review [J]. J Memb Sci, 2011, 377(1/2): 1-35.
- [5] Bezerra C W B, Zhang L, Lee K, et al. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction [J]. Elect Acta, 2008, 53(15): 4937–4951.
- [6] Bezerra C W B, Zhang L, Lee K, et al. Novel carbonsupported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction[J]. Elect Acta, 2008, 53(26): 7703-7710.
- [7] Subramanian N P, Li X, Popov B N, et al. Nitrogenmodified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. J Pow Sour, 2009, 188(1): 38-44.
- [8] Sheng Z-H, Shao L, Chen J-J, et al. Catalyst-Free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis [J]. ACS Nano, 2011, 5(6):4350-4358.
- [9] Lefèvre M, Proietti E, Dodelet J-P, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells [J]. Sci, 2009, 324 (5923): 71-74.
- [10] Li X, Popov B N, Kawahara T, et al. Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells [J]. J Pow Sour, 2011, 196 (4): 1717 -

1722.

- [11] Liu G, Li X, Popov B N, et al. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon [J]. Appl Catal B, 2009, 93(1/2): 156-165.
- [12] Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Sci, 2009, 323(5915): 760-764.
- [13] Tong J, Li Z, Xia C. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents[J]. *J Mol Catal A*: Chem, 2005, 231(1/ 2): 197-203.
- [14] Ou H-Y, Zhang C-H, Li S-D, et al. Thermal degradation kinetics of chitosan-cobalt complex as studied by thermogravimetric analysis [J]. Carb Poly, 2010, 82 (4): 1284-1289.
- [15] Qiao J, Lin R, Liu J, et al. Novel system of electro-catalysts for oxygen reductionbased on organic metal complexes in acidic media for PEMFCs [J]. ECS Trans, 2010, 33(1): 595-601.
- [16] Zhang R, Ma J, Li R, et al. Zeolite-encapsulated M (Co, Fe, Mn)(SALEN) complexes modified glassy carbon electrodes and their application in oxygen reduction
 [J]. J Elect Chem, 2010, 643(1/2): 31-38.
- [17] Wei F, Li H, Cheng X, et al. A comparative study of pyrolyzed and doped cobalt-polypyrrole eletrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Appl Surf Sci, 2012, 258 (8): 4048-4053.
- [18] a. Greef R, Peat R, Peter L M. Liu Houtian(柳厚田), Xu Pindi(徐品弟)译. Instrumental Methods in Electrochemistry(电化学中的仪器方法)[M].上海:复旦 大学出版社, 1992. 186-191.

b. Zhang G, Yang W, Yang F. Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of anthraquinonedisulphonate in solution phase and as doping species at polypyrrole modified glassy carbon electrode [J]. *J Elect Chem*, 2007, **602**(2): 163–171.

- [19] Zhang G, Yang F. Electrocatalytic reduction of dioxygen at glassy carbon electrodes modified with polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film in various pH solutions [J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**(24): 6595 – 6603.
- [20] Kumar S A, Chen S M. Electrocatalystic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at poly (p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrodes [J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 278(1/2): 244-250.

- [21] Jiang W J, Hu J S, Zhang X, et al. In situ nitrogendoped nanoporous carbon nanocables as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(26): 10154-10160.
- [22] Zheng Long-zhen(郑龙珍), Tao Kun(陶 堃), Xiong Le-yan(熊乐艳), et al. Electrocatalytic activity of Fe/ N/C catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte [J]. Acta Chim Sinic(化学学报), 2012, 70 (22): 2342-2346.
- [23] Yuasa M, Yamaguchi A, Itsuki H, et al. Modifying carbon particles with polypyrrole for adsorption of cobalt ions as electrocatatytic site for oxygen reduction [J]. Chem Mater, 2005, 17(17): 4278-4281.
- [24] Oda K, Yoshio T, Oda K. Preparation of Co-N films by rf-sputtering [J]. J Mater Sci, 1987, 22(8): 2729 – 2733.
- [25] Liu Z, Zhang G, Lu Z, et al. One-step scalable preparation of N-doped nanoporous carbon as high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Nano Res, 2013, 6(4): 293-301.
- [26] Velázquez-Palenzuela A, Zhang L, Wang L, et al. Fe-Nx/C electrocatalysts synthesized by pyrolysis of Fe(II)-2,3,5,6-tetra(2-pyridyl) pyrazine complex for PEM fuel cell oxygen reduction reaction [J]. Electrochim Acta, 2011, 56(13): 4744-4752.
- [27] Kónya Z, Kiss J, Oszkó A, et al. XPS characterisation of catalysts during production of multiwalled carbon nanotubes[J]. Phys Chem Chem Phys, 2001, 3(1): 155– 158.
- [28] Morozan A, Jegou P, Jousselme B, et al. Electrochemical performance of annealed cobalt-benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction[J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(48): 21600-21607.
- [29] ZhangH J, Li H, Li X, et al. Pyrolyzing cobalt diethylenetriamine chelate on carbon (CoDETA/C) as a family of non-precious metal oxygen reduction catalyst[J]. Int J Hydro Ener, 2014, 39(1): 267-276.

Preparation and Electrocatalytic Activity of Transition Metal/Nitrogen doped Carbon catalysts for Oxygen Reduction Reaction

ZHANG Rong^{*}, LIU Lu, MA Fei, ZHANG Jing, WANG Wen-yang, LI Rui-feng

(College of chemistry and chemical engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Non-noble transition metal and nitrogen doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) were recognized as one of the most promising to replace the traditional Pt-based catalyst with the high cost and scarcity. Graphite-supported transition metal (TM = Co, Ni Cu) complexes of chitosan-salicyiclaldehyde Schiff base (TM-CS-Sal) were synthesized by a simple chemical method, then heat-treated at 200, 400, 600, 800 and 1 000 °C to optimize their activity for ORR. The effects of heat treatment temperature and the nature of metal on the electrocatalytic properties of the resulting catalysts TM-N-C-t(t=200, 400, 600, 800, 1 000 $^{\circ}$ C) were surveyed using cyclic voltammetry (CV). The catalysts TM-N-C-t all showed strong catalytic activity toward the ORR, but the Cobased catalyst at heat temperature of 1 000 °C (Co-N-C-1000) yielded the best ORR activity, which was close to that of the commercial JM 20% Pt/C. Fourier Transform Infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) were used to characterize these catalysts in terms of their structure and composition. The characterizing results combined with catalytic activities showed that Co-N-C potentially might be the main catalytic active sites of the best electrocatalyst Co-N-C -1000 and responsible for the ORR catalytic activity in alkaline electrolyte. In addition, cyclic voltammetry also was used to obtain the important kinetic parameters: overall ORR electron transfer number and electron transfer coefficiency. The overall electron transfer numbers for ORR catalyzed by the catalysts heat-treated at 800 and 1 000 $^{\circ}$ C of Co-N-C-t (800, 1 000 $^{\circ}$ C) were determined to be 3.44 and 4.03, suggesting that the ORR catalyzed by Co-N-C-t (800, 1 000 °C) was mixture of 2- and 4-electron transfer pathways, dominated by a 4-electron transfer process. The results obtained from RDE voltammetry are consistent with those from cyclic voltammetry. Based on these measurements, a mechanism of ORR occurring in Co-N-C-t (t=800, 1000 °C) / GC electrode is proposed to facilitate further investigation.

Key words: transition metal and nitrogen doped graphite; electrocatalysis; oxygen reduction reaction; kinetics; catalytic active sites