

氮、硫共掺杂多孔类石墨烯碳催化剂的制备 及其氧还原性能*

刘希龙¹, 蒋晓薇¹, 韩雷云¹, 林强¹, 王向辉¹, 华英杰¹,
李毅¹, 王崇太¹, 游诚航¹, 杨建新²
(1. 海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158;
2. 海南大学材料与化工学院, 海南 海口 570228)

摘要: 开发廉价、高性能的碳基非贵金属氧还原(ORR)催化剂是很多先进能源系统(如:质子交换膜燃料电池、直接甲醇燃料电池等)商业化应用的关键。采用聚丙烯腈前驱体,以升华硫为硫源,以氧化锌为模板,通过聚合、热处理等过程得到了氮、硫共掺杂的多孔类石墨烯 ORR 催化剂。该催化剂在碱性介质中表现出优异的 ORR 性能,其中部电位比商业 Pt/C 催化剂高出 32 mV。除了优异的 ORR 催化性能,该催化剂还具有优异的稳定性、甲醇耐受性及接近 100% 的四电子催化过程选择性。通过研究催化剂的理化性质与 ORR 性能之间的关联,发现,引入硫后,催化剂的组成、结构、形貌都发生了明显的变化,而这些变化是催化剂具有优异 ORR 性能的重要原因。

关键词: 氮硫共掺杂; 聚丙烯腈; 多孔类石墨烯; 氧还原

中图分类号: O613; O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2017)04-0084-07

Preparation and catalytic performance toward oxygen reduction reaction of a N, S codoped porous graphene-like carbon-based electrocatalyst

LIU Xilong¹, JIANG Xiaowei¹, HAN Leiyun¹, LIN Qiang¹, WANG Xianghui¹,
HUA Yingjie¹, LI Yi¹, WANG Chongtai¹, YOU Chenghang¹, YANG Jianxin²

(1. Chemistry and Chemical Engineering School, Hainan Normal University, Haikou 571158, China;
2. Materials and Chemical Engineering School, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Low-cost and high performance electrocatalysts toward oxygen reduction reaction (ORR) is important for novel energy systems, such as proton exchange membrane fuel cells, direct methanol fuel cells, and etc. In this work, a N and S codoped porous graphene-like catalyst was obtained using polyacrylonitrile and sulfur as precursors through a facile pyrolysis procedure. The catalyst exhibited excellent performance in alkaline medium, with a half-wave potential 32 mV more positive than that of commercial Pt/C catalyst. Beside excellent ORR performance, the catalyst also exhibited outstanding methanol toler-

* 收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(21606061); 海南省国际科技合作重点项目(KJHZ2014-08); 海南省自然科学基金(20162022); 海南省科协青年科技英才创新计划项目(201502); 海口市重点科技计划项目(2016032, 2016030); 海南师范大学博士科研启动资助项目; 海南师范大学大学生创新训练计划省级项目(201511659021)

作者简介: 刘希龙(1988年生),男;研究方向:电化学储能与光能转换材料研究;E-mail: xilongliu312@163.com

通信作者: 王崇太(1962年生),男;研究方向:电化学储能与光能转换材料研究;E-mail: oehy2014@163.com

游诚航(1986年生),男;研究方向:电催化及电化学储能材料研究;E-mail: youchh@163.com

ance, stability, as well as high catalytic efficiency. By studying the relationship among catalyst's structures, compositions and its catalytic performance, we found that the unique compositions, morphologies and porous structures induced by sulfur addition should be the origin to the catalyst's high ORR performance.

Key words: N, S codoped; polyacrylonitrile; porous grapheme-like; oxygen reduction

氧还原反应 (ORR) 是很多先进电化学能源系统中的关键反应, 如: 质子交换膜燃料电池^[1]、直接甲醇燃料电池^[2]、金属-空气电池^[3-4]等。目前为止, 金属 Pt 仍然是应用得最广泛的 ORR 催化剂。但其高昂的成本、易中毒等不足也严重制约了这些新型能源系统的商业化应用。因而, 开发廉价、高效的 ORR 催化剂对于新型能源系统的商业化至关重要。

碳, 由于具有来源广泛、价格低廉、ORR 性能优异等特点, 成为新能源领域中最为热门的研究方向之一^[5]。在过去的几年中, 虽然碳基 ORR 催化剂领域取得了巨大的进展^[6-10], 但要使这些碳基 ORR 催化剂真正能够应用于实际, 仍然还有很长的路要走。

对于碳催化剂, 氮掺杂可改变碳的组成及电子分布状态, 从而显著改善碳催化剂的 ORR 性能。而相对于单元素掺杂, 多元素共掺杂能更有效地调节碳中的电子分布, 进而可以更有效地提升催化剂的性能。在众多杂原子中, 硫由于能够稳定地掺入到碳骨架中, 并在提升催化剂 ORR 性能上与氮杂原子存在协同效应, 得到了科研工作者的广泛关注^[11-14]。

除改变催化剂的组成外, 通过构建合理多孔结构来增加催化剂的比表面积并改善催化过程中的传质也是提升碳基催化剂 ORR 性能行之有效的方法^[15-18]。

基于以上考虑, 本文采用聚丙烯腈为碳源及氮源, 以升华硫为硫源, 以氧化锌为模板, 通过聚合、热处理等过程得到了氮、硫共掺杂的三维多孔类石墨烯 ORR 催化剂。该催化剂在碱性介质中表现出优异的 ORR 性能、稳定性、甲醇耐受性及很高的催化效率。通过研究催化剂的理化性质与 ORR 性能之间的关联, 我们发现, 引入硫后, 催化剂的组成、结构、形貌都发生了明显的变化, 而这些变化是催化剂具有优异 ORR 性能的重要原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中用到的聚丙烯腈、偶氮二异丁腈、无水氯化锌、柠檬酸钠、氢氧化钠均为分析纯试剂, 购自

国药集团化学试剂有限公司, 使用前未经任何处理。

实验中电化学性能测试及理化表征仪器: 双恒电位仪 (CHI701E, 上海辰华)、旋转环盘电极系统 (RRDE, RDE 710, 美国 Gamry)、扫描电镜 (SEM, Nova Nano 430, 荷兰 FEI)、透射电镜 (TEM, JEM-2100, 日本 JEOL)、X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250, 美国 Thermo-VG Scientific,) 比表面分析仪 (Tristar II 3020, 美国 Micromeritics)。

1.2 催化剂的制备

依次称取 29.4 g 二水合柠檬酸钠与 13.6 g 氯化锌置于三口烧瓶中, 加入 200 mL 去离子水, 搅拌下充分溶解后搅拌 2 h。之后逐滴加入 100 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液, 得到白色悬浊液。二水合柠檬酸钠、氯化锌及氢氧化钠摩尔比为 1:1:2。

在得到的悬浊液中通入氮气排尽瓶中空气后, 加入 20 mL 丙烯腈单体, 常温搅拌 1 h 后升温至 70 °C。加入微量过硫酸铵作为引发剂后, 恒温反应 6 h, 得到浅黄色悬浊液。抽滤、水洗、干燥、粉碎后得到白色粉末, 记为 PA/ZnO。

取 1 g PA/ZnO 与 5 g 升华硫置于研钵中, 研磨、混合均匀后, 置于管式炉中, 氮气气氛中 900 °C 下处理 1 h。自然冷却后, 将得到的固体粉末用 0.5 mol/L 硫酸于 80 °C 下处理 8 h 去除 ZnO。过滤、水洗、干燥后得到氮、硫共掺杂催化剂 ZPAC-5S。未使用 ZnO 模板的催化剂及不同硫含量的催化剂也通过相同的制备过程制得, 得到的两个催化剂分别命名为 PAC、ZPAC、ZPAC-3S 及 ZPAC-7S。

1.3 电极的制备

称取 5.0 mg 催化剂置于 3 mL 玻璃瓶中, 加入 1 mL $w = 0.25\%$ 的 Nafion 乙醇溶液, 超声下混合均匀后, 取 20 μL 浆料涂于直径为 5 mm 的玻碳电极上, 自然干燥后备用。

1.4 电催化性能测试

催化剂电催化性能测试在三电极体系中进行, 电解质溶液为 0.1 mol/L KOH 溶液, 对电极与参比电极分别为铂丝与 Hg/HgO 参比电极。每次测试

前, KOH 溶液中均通入高纯氧或高纯氮达到饱和。循环伏安与线性扫描测试时采用 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行。 $I-t$ 曲线测试中所设定的电位值为 -0.3 V (*vs.* Hg/HgO)。环盘电极测试中得到的数据通过以下两个公式计算催化过程中的过氧化氢产率 (η) 与转移电子数 (n) :

$$\eta = 200I_r (NI_d + I_r)^{-1}$$

$$n = 4I_d (I_d + I_rN^{-1})^{-1}$$

式中, I_r 、 I_d 分别为环电流与盘电流, N 为环盘电极捕获率 (0.36)。

2 结果与讨论

图 1 是不同催化剂的 SEM 及 TEM 照片。可以看到, 直接热处理聚丙烯腈得到的催化剂呈现光滑的块状形貌, 显然, 在高温热处理的过程中, 碳发生了严重的团聚。当前驱体中引入 ZnO 后, 得到的催化剂中出现了大量的孔结构, 表明氧化锌在催化剂形成的过程中起到了很好的模板作用。图 1c 是 ZPAC-5S 的 SEM 图, 可以看到 ZPAC-5S 具有与 ZPAC 类似的多孔结构, 但 ZPAC-5S 中的孔壁要明显地薄于 ZPAC, 呈现石墨烯样薄层结构 (图 1d)。由于 ZPAC 与 ZPAC-5S 的制备过程相同, 硫的引入应是 ZPAC-5S 中石墨烯样薄层结构的重要形成原因: 硫的引入增加了碳骨架的分解与消耗, 从而使得 ZPAC-5S 中的孔壁明显地薄于 ZPAC。

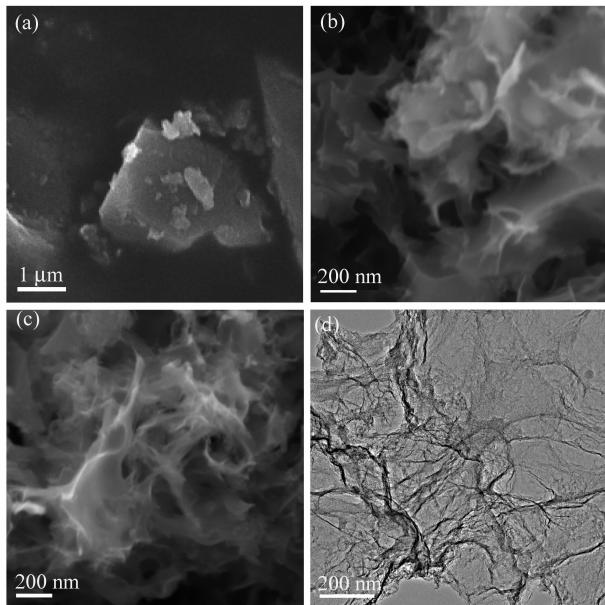


图 1 PAC (a), ZPAC (b), ZPAC-5S (c) 的 SEM 照片以及 ZPAC-5S 的 TEM 照片 (d)

Fig. 1 SEM images of PAC (a), ZPAC (b), ZPAC-5S (c) and TEM image of ZPAC-5S (d)

图 2 是不同催化剂比表面分析结果。从图 2 (a) 中的吸脱附曲线中可以看到, ZPAC 与 ZPAC-5S 的吸脱附曲线为 IV 型等温线, 在等温线的高压区域存在明显的滞回环, 表明 ZPAC 与 ZPAC-5S 中同时存在微孔与介孔结构。

从孔径 ZPAC 与 ZPAC-5S 的孔径分布图中可以看到, ZPAC 与 ZPAC-5S 具有类似的孔径分布, 见图 2 (b)。在引入硫后, 催化剂 ZPAC-5S 在微孔区域的分布减小, 但在介孔区域, ZPAC-5S 拥有比 ZPAC 更高的分布, 说明硫的引入破坏了催化剂中的部分微孔结构, 并促使这些微孔扩大形成介孔, 表明了含硫基团确实能够加剧碳骨架分解与消耗。

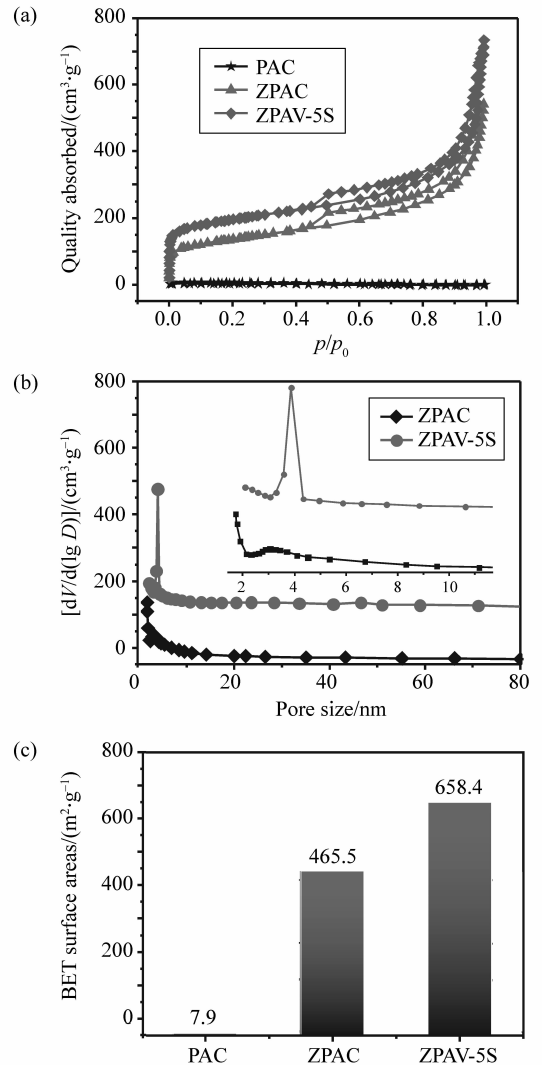


图 2 (a) 不同催化剂的氮气吸脱附曲线; (b) 孔径分布; (c) 比表面积

Fig. 2 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution; (c) BET surface areas

图 2 (c) 是不同催化剂的比表面积, 可以看到, 由聚丙烯腈直接碳化得到的催化剂 PAC 比表面积仅为 $7.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而引入 ZnO 后催化剂的比表面积显著增大, 达到 $465.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当引入硫后, 催化剂的比表面积可进一步增大至 $658.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 3 是不同催化剂的 N, C, S 元素分析结果, 可以看到, 随着硫用量的增加, 催化剂中的硫含量逐渐升高, 催化剂中含硫的质量分数最高的可达 $w = 11.3\%$, 而与此同时, 催化剂中的含氮的质量分数则由 ZPAC-3S 中的 4.2% 下降到 ZPAC-7S 中的 2.2% 。

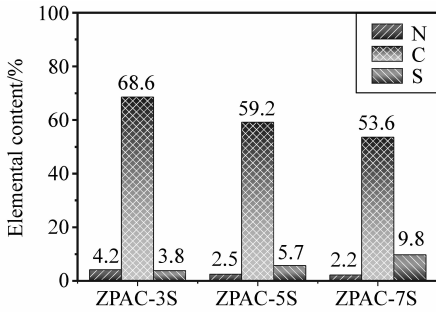


图 3 含硫催化剂元素分析结果

Fig. 3 Element analysis results of sulfur-containing catalysts

表 1 是从 ZPAC 与 ZPAC-5S 的 XPS 测试结果中得到的表面原子组成, 可以看到, ZPAC-5S 中含硫的原子百分数为 4.21% , 说明硫已经成功地掺入到碳骨架之中。从两种催化剂的氮含量可以看出, 在引入 S 之后, 催化剂中的含氮的原子百分数从 ZPAC 中的 5.28% 下降到 ZPAC-5S 中的 3.40% 。

表 1 ZPAC 与 ZPAC-5S 表面原子组成

Table 1 surface compositions of ZPAC and ZPAC-5S

催化剂	原子百分数/%			
	C	N	O	S
ZPAC	90.08	5.28	4.64	0
ZPAC-5S	87.99	3.40	4.39	4.21

图 4 (a) 与图 4 (b) 是 ZPAC 与 ZPAC-5S 中 N1s XPS 谱图及其拟合分峰结果, 可以看到, 两种催化剂中均含有 4 种氮组分: 氧化型氮、石墨氮、吡咯氮与吡啶氮。虽然两种催化剂具有相似的氧化型氮及石墨氮含量图 4 (c), 但两者的吡咯氮与吡啶氮含量差异明显, 其中 ZPAC 的吡咯氮与吡

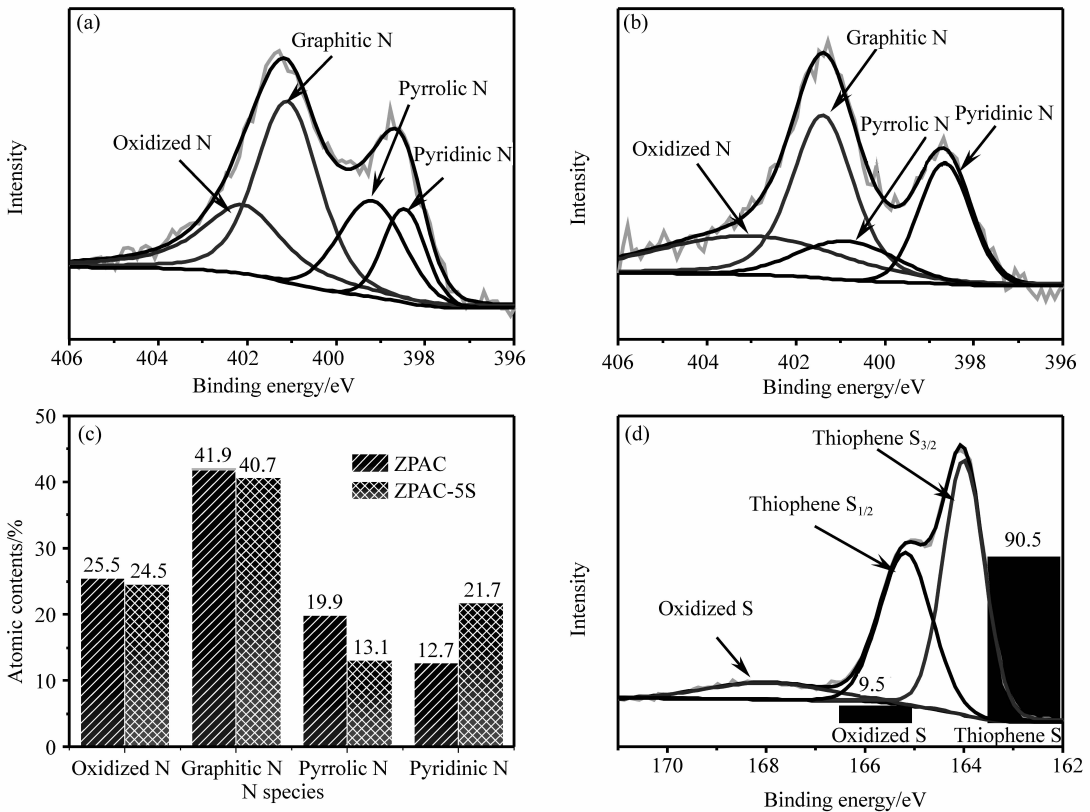


图 4 (a) ZPAC 中 N1s XPS; (b) ZPAC-5S 中 N1s XPS; (c) ZPAC 与 ZPAC-5S 中氮组成;

(d) ZPAC-5S 中 S2p 的 XPS, 氧化态硫 (Oxidized S) 与噻吩硫 (Thiophene S) 的相对含量

Fig. 4 (a) N1s XPS spectra of ZPAC; (b) N1s XPS spectra of ZPAC-5s; (c) N compositions in ZPAC and ZPAC-5S;

(d) S2p XPS spectra of ZPAC-5S, the figure inserted illustrates the relative content of oxidized S and thiophene S

脒氮的含氮原子百分数分别为 19.9% 与 12.7%，而 ZPAC-5S 中的分别为 13.1% 与 21.7%，显然，硫引入后，催化剂中吡啶氮的含量得到了显著提高，说明硫能够显著影响催化剂中的氮组成。图 4d 是 ZPAC-5S 中 S2p XPS 谱图及其拟合分峰结果，可以看到，ZPAC-5S 中的 ORR 活性硫（噻吩硫）总硫的原子百分数可高达 90.5%。

从以上结果中，不难看出，硫引入后，催化剂的组成、形貌与结构都发生了显著的改变，可以预见，这些差异必将导致这些催化拥有不同的 ORR 电催化性能。

图 5 (a) 与 5 (b) 分别是不同催化剂在 1 600 r/min 下的 ORR 极化曲线与中部电位。在得到的几种催化剂中，可以看到，PAC 的 ORR 性能最差，中部电位仅为 -0.284 V (*vs.* Hg/HgO)。在引入 ZnO 模板后，得到的催化剂的 ORR 性能得到了显著的提升，中部电位达到了 -0.131 V (*vs.* Hg/HgO)，表明由 ZnO 引入后造成的多孔结构确实可以显著改善催化剂的 ORR 性能。而当引入硫后，催化剂的 ORR 性能得到了进一步的提升，ZPAC-5S 的中部电位可以达到 -0.052 V (*vs.*

Hg/HgO)，比商业 Pt/C 催化剂高出 32 mV。而当催化剂中的硫含量进一步升高后，催化剂的性能反而出现了下降。从元素分析的结果中，我们可以看到，随着催化剂中硫含量的增加，催化剂中的氮含量逐渐减少，而这一变化，可认为，是造成催化剂性能下降的一个重要原因。

图 5 (c) 与 5 (d) 是 3 种催化剂在 1 600 r/min 下的 RRDE 测试结果及从 RRDE 结果计算得到的不同催化剂的过氧化氢产率及转移电子数。可以看到，在 $-0.1 \sim -0.7$ V (*vs.* Hg/HgO) 电势窗口中，ZPAC-5S 具有最低的过氧化氢产率与最高的转移电子数，表明 ZPAC-5S 具有非常高的催化效率，可以几乎使氧分子直接接收 4 个电子转化成为 OH^- ，即，ZPAC-5S 催化 ORR 主要是通过四电子催化过程实现的。

从理化性质表征中，可以发现硫引入后，催化剂的组成、形貌与结构都发生了显著的变化，结合不同催化剂的 ORR 性能，认为引入硫后，ZPAC-5S 所具有的独特的组成、形貌及结构是其具有优异 ORR 性能的主要原因。

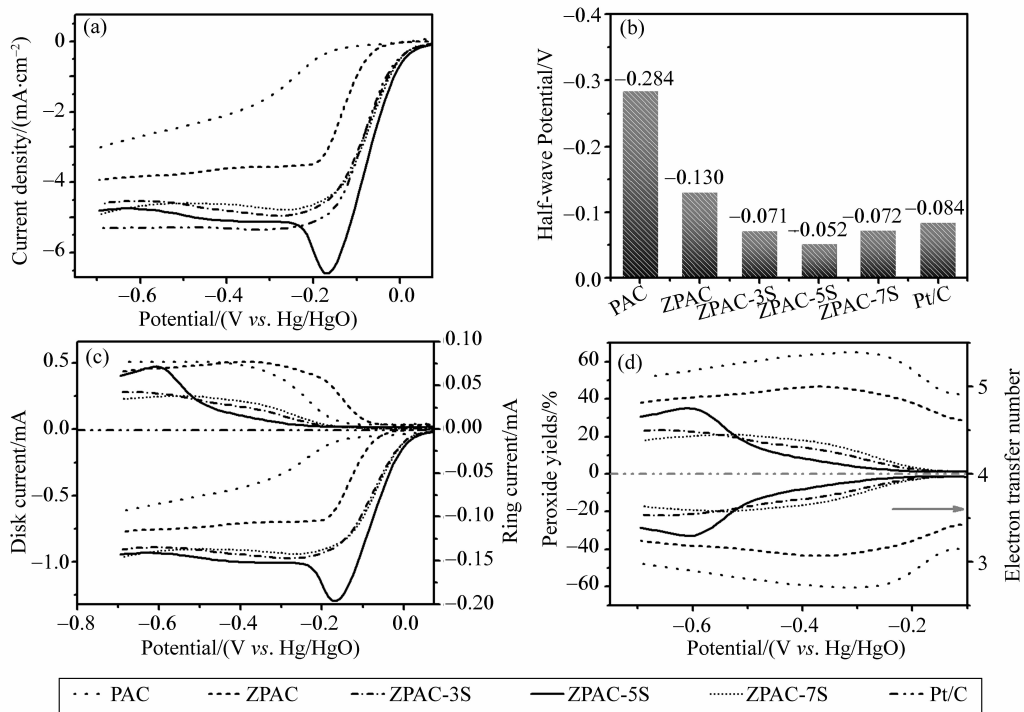


图 5 (a) 1 600 r/min 下不同催化剂的 ORR 极化曲线；(b) 不同催化剂 ORR 中部电位；(c) 1 600 r/min 下不同催化剂 RRDE 测试结果；(d) 由 RRDE 测试结果得到的过氧化氢产率及转移电子数

Fig. 5 (a) LSV curves of various catalysts under 1 600 r/min;

(b) half-wave potential of various catalysts obtained from their LSV curves; (c) RRDE measurement results;

(d) peroxide yields and electron transfer number calculated from the RRDE measurement results

图 6 (a) 是引入 3 mol/L 甲醇溶液后 ZPAC - 5S 与商业 Pt/C 的 $I-t$ 曲线, 可以看到, 在加入甲醇后, ZPAC - 5S 的 ORR 电流并没有发生明显的下降, 而在相同条件下, 商业 Pt/C 的 ORR 电流则受到了明显的影响, 表明 ZPAC - 5S 具有非常优异的甲醇耐受性。图 6 (b) 是连续运行 20 000 s 后 ZPAC - 5S 与商业 Pt/C 的 $I-t$ 曲线, 可以看到, 在运行 20 000 s 后, 商业 Pt/C 催化剂的性能衰减了近 20%, 而 ZPAC - 5S 在同等测试条件下仍然可以保留 98.5% 的性能, 说明 ZPAC - 5S 具有非常好的稳定性。

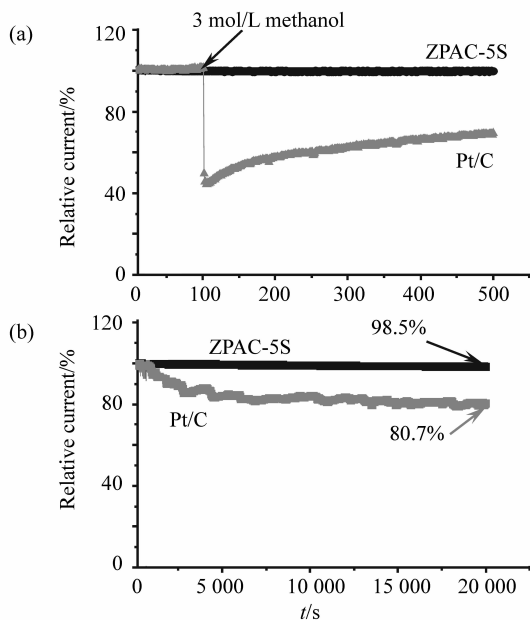


图 6 (a) 3 mol/L 甲醇存在下 ZPAC - 5S 与商业 Pt/C 的 $I-t$ 曲线;
(b) 20 000 s $I-t$ 曲线

Fig. 6 (a) $I-t$ curves of ZPAC - 5S and Pt/C upon the addition of 3 mol/L methanol solution;
(b) $I-t$ curves of ZPAC - 5S and Pt/C after 20 000 s continuous ORR

3 结 论

采用聚丙烯腈为碳源及氮源, 以升华硫为硫源, 以氧化锌为模板, 通过一步热处理方法得到了氮、硫共掺杂的多孔类石墨烯碳基非金属 ORR 催化剂。该催化剂在碱性介质中表现出优异的 ORR 性能, 其中部电位可比商业 Pt/C 高出 32 mV。除了优异的 ORR 催化性能, 该催化剂还具有优异的稳定性和甲醇耐受性及很高的催化效率 (接近

100% 的四电子催化过程选择性)。通过研究催化剂的理化性质与 ORR 性能之间的关联, 发现, 引入硫后, 催化剂的组成、结构、形貌都发生了明显的变化, 而这些变化是催化剂具有优异 ORR 性能的重要原因。

参考文献:

- [1] HE W, WANG Y, JIANG C, et al. Structural effects of a carbon matrix in non-precious metal O_2 - reduction electrocatalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 2396 - 2409.
- [2] HUANG H, ZHU J, ZHANG W, et al. Controllable co-doping of nitrogen and sulfur in graphene for highly efficient li-oxygen batteries and direct methanol fuel cells [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28: 1737 - 1745.
- [3] NIE Y, LI L, WEI Z D. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 2168 - 2201.
- [4] MA Z L, DOU S, SHEN A L, et al. Sulfur-doped graphene derived from cycled lithium-sulfur batteries as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54: 1888 - 1892.
- [5] ZHU C Z, LI H, FU S F, et al. Highly efficient nonprecious metal catalysts towards oxygen reduction reaction based on three-dimensional porous carbon nanostructures [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 517 - 531.
- [6] GUO D, SHIBUYA R, AKIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts [J]. Science, 2016, 351: 361 - 365.
- [7] VARNELL J A, TSE E C M, SCHULZ C E, et al. Identification of carbon-encapsulated iron nanoparticles as active species in non-precious metal oxygen reduction catalysts [J]. Nature Communications, 2016, 7: 12582.
- [8] YOU C, JIANG X, HAN L, et al. Uniform nitrogen and sulphur co-doped hollow carbon nanospheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 1742 - 1748.
- [9] YOU C, ZHENG R, SHU T, et al. High porosity and surface area self-doped carbon derived from polyacrylonitrile as efficient electrocatalyst towards oxygen reduction [J]. Journal of Power Sources, 2016, 324: 134 - 141.
- [10] YOU C H, LIAO S J, QIAO X C, et al. Conversion of

- polystyrene foam to a high-performance doped carbon catalyst with ultrahigh surface area and hierarchical porous structures for oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 12240 – 12246.
- [11] YOU C, LIAO S, LI H, et al. Uniform nitrogen and sulfur co-doped carbon nanospheres as catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2014, 69: 294 – 301.
- [12] WU Z, LIU R, WANG J, et al. Nitrogen and sulfur co-doping of 3D hollow-structured carbon spheres as an efficient and stable metal free catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 19086 – 19092.
- [13] HOQUE M A, HASSAN F M, SEO M H, et al. Optimization of sulfur-doped graphene as an emerging platinum nanowires support for oxygen reduction reaction [J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 27 – 38.
- [14] SU Y, YAO Z, ZHANG F, et al. Sulfur-enriched conjugated polymer nanosheet derived sulfur and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets as electrocatalysts for oxygen reduction reaction and zinc-air battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 5893 – 5902.
- [15] YOU C, DANG D, QIAO X, et al. An ultra high performance multi-element doped mesoporous carbon catalyst derived from poly(4 – vinylpyridine)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 23512 – 23519.
- [16] YOU C H, ZENG X Y, QIAO X C, et al. Fog-like fluffy structured N-doped carbon with superior oxygen reduction reaction performance to commercial Pt/C catalyst [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 3780 – 3785.
- [17] ZHANG Z, GAO X, DOU M, et al. Fe-Nx moiety-modified hierarchically porous carbons derived from porphyrin for highly effective oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 1526 – 1532.
- [18] CHEN Y F, MA R G, ZHOU Z Z, et al. An *in situ* source-template-interface reaction route to 3d nitrogen-doped hierarchical porous carbon as oxygen reduction electrocatalyst [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2: 1500199.