

氮掺杂碳载钴催化剂制备及其 TG-FTIR 和 XRD 光谱分析

杨伟¹, 陈胜洲^{2*}, 邹汉波², 林维明^{1,2}

1. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640
2. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006

摘要 以三聚氰胺甲醛树脂预聚体为氮源、碳源, 以乙酸钴为金属前驱体, 制备氮掺杂碳载钴氧还原电催化剂。利用傅里叶变换红外光谱与热重联用(thermogravimetry-fourier transform infrared spectroscopy, TG-FTIR)、X射线衍射光谱分析(X-ray diffraction spectra, XRD)等研究了催化剂的制备过程和结构, 采用旋转圆盘电极测试(rotating disc electrode, RDE)考察了制备过程中不同炭化温度对催化剂氧还原催化活性的影响。结果显示, 在惰性气氛中, 随炭化温度升高, 样品中部分有机基团以 CO, CO₂, HCHO, NH₃, NO₂ 等形态随保护气流失, 催化剂结构出现明显变化, 形成典型的面心立方结构。旋转圆盘电极测试结果表明, 所制备的催化剂都具有较好的电催化活性, 氮掺杂碳载钴催化剂的氧还原起始电位在 0.5 V(vs. SCE)左右, 炭化温度为 700 °C 时制备的催化剂具有最高电催化氧还原活性。

关键词 傅里叶变换红外光谱-热重联用; X射线衍射光谱; 氮掺杂碳载钴催化剂; 氧还原反应

中图分类号: O646, TM911.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-1114-04

引言

由于质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)具有能量密度高、工作温度低、环境友好等优点, 是未来汽车、舰船等交通工具的理想动力源, 还可以广泛应用于移动能源和固定电站^[1,2]。目前 PEMFC 阴极催化剂主要使用 Pt 或者 Pt 基金属催化剂, 由于 Pt 资源严重匮乏, 价格昂贵, 造成 PEMFC 电池成本过高, 严重阻碍了 PEMFC 的商业化, 因此开发高活性的非贵金属氧还原催化剂是目前 PEMFC 研究的关键之一^[3]。氮掺杂碳材料负载过渡金属催化剂对氧还原反应具有较高活性和选择性, 因而近几年来成为研究的热点^[4]。

早在 1964 年 Jasinski^[5] 已经使用含氮金属大环化合物作为氧还原催化剂, 但后续研究发现金属 N₄-大环化合物在酸性介质中非常不稳定。20 世纪 70 年代有学者发现在惰性气体中热处理金属碳氮化合物可以明显提高催化剂的活性和稳定性^[6], 紧接着应用于 PEMFC 阴极氧还原反应的氮掺杂碳载非贵金属电催化剂大批涌现, 经过众多学者研究发现热处理温度是催化剂形成氧还原催化活性位的关键因素之一^[7]。本研究采用高含氮量的三聚氰胺甲醛(MF)树脂预聚体和乙

酸钴为主要原料, 在不同炭化温度下制备了氮掺杂碳载钴氧还原催化剂, 并利用 TG-FTIR 和 XRD 研究了不同炭化温度对催化剂制备和结构的影响, 考察了催化剂的氧还原电催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

美国 PerkinElmer 公司 Spectrum 100 型红外光谱仪, 美国 TA 公司 SDT Q600 型热分析仪, 北京普析公司 XD-3 型 X 射线衍射光谱仪, 上海辰华 CHI760B 型电化学测试系统, 美国 PINE 公司 MSR 型旋转圆盘电极, KQ 600 型超声波反应器, DF 101S 型恒温磁力搅拌器, DZF6051 型真空干燥箱, 三聚氰胺甲醛树脂预聚体(工业级, 60 Wt%, 潮州立信化学工业有限公司), 乙酸钴、乙醇、异丙醇、硝酸以及 Nafion 溶液 5 Wt%, Fluka 均为分析纯。

1.2 方法

将乙酸钴加入 MF 树脂预聚体(Co/C 质量比为 5%), 室温搅拌 30 min, 待金属盐完全溶解后, 逐滴加入 10 Wt% 的硝酸溶液, 直至 pH 值为 1.5, 在室温静置 1 h 固化, 将固化后的 MF 树脂预聚体在真空干燥箱中减压干燥 24 h。干燥后

收稿日期: 2011-08-08, 修订日期: 2011-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21076048)和广东省科技计划项目(2008B010800036, 2008B010800037, 2009B011000022)资助

作者简介: 杨伟, 1982 年生, 华南理工大学化学与化工学院博士研究生 e-mail: ethanyang@yahoo.cn, ethanyang@yeah.net

* 通讯联系人 e-mail: szchen@gzhu.edu.cn

的样品在高温管式炉中 Ar 气氛保护下, 高温(600, 700, 800, 900 °C)炭化, 即制得氮掺杂碳载钴催化剂, 分别记为 CoNC-600, CoNC-700, CoNC-800, CoNC-900。

红外-热分析联用仪实验系统由美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪和美国 TA 公司的 SDT Q600 型综合热分析仪组成。红外光谱仪气体传输线路及气室温度为 240 °C, 扫描波数范围 4 000~650 cm^{-1} 。实验过程中同时记录热重-微商热重曲线(TG-DTG)和红外光谱扫描数据。样品量(7±0.1)mg, 升温范围 50~900 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 载气(Ar) 流量为 50 mL·min⁻¹。

采用北京普析通用仪器有限责任公司 XD-3 型 X 射线衍射仪分析电催化剂的晶相结构, Cu 靶激发 K α 辐射为射线源, 管压为 36 kV, 电流为 20 mA, 扫描范围为 10°~90°(2 θ), 扫描速度为 4°·min⁻¹。

在 25 °C 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中对 CoNC 电催化剂进行氧还原活性测试。使用传统的三电极体系, Pt 片电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 负载 CoNC 催化剂的玻碳电极(直径 4 mm)为工作电极。实验前依次分别用 1.0, 0.3 和 0.05 μm 氧化铝粉末对玻碳电极进行抛光, 然后分别用乙醇和二次去离子水进行超声清洗干净。称取 1 mg CoNC 催化剂与 1 mL 含 20% 异丙醇 + 73.75% 水 + 6.25% Nafion 的混合溶液(体积比)配成 1 g·L⁻¹ 的悬浮液, 超声分散 30 min, 移取 10 μL 悬浮液至电极表面, 自然晾干制得工作电极。测试前向 H₂SO₄ 溶液中通高纯氮气或高纯氧气 10 min。采用旋转圆盘电极测试, 扫描范围-0.2~0.8 V vs SCE, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹, 转速为 1 500 r·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 热重-红外光谱联用

图 1 为 CoNC 在 Ar 气氛中升温速率为 10 °C·min⁻¹ 的 TG 和 DTG 曲线。由图中可看出样品的热解失重过程可以按照升温过程划分为 3 个阶段。第 1 阶段在 200 °C 以下, 主要为样品中水分的挥发, 失重量较小; 第 2 阶段在 200~600 °C, 样品中的小分子基团受热挥发, 另外部分有机基团在惰性气氛中受热剧烈分解, 此阶段为主要的失重阶段; 第 3 阶

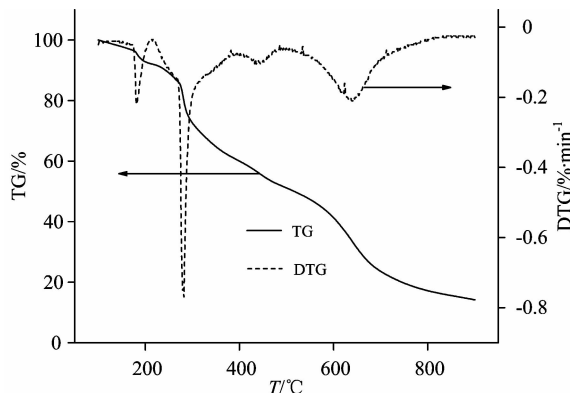


Fig. 1 TG and DTG curves for CoNC, heating rate 10 °C·min⁻¹ and Ar flow 50 mL·min⁻¹

段为 600 °C 以上的炭化过程, 此过程中样品深层的极少量的挥发性物质向外层缓慢扩散, 持续时间较长, 最后即得到多孔的 CoNC 催化剂。

图 2 为 CoNC 在 Ar 气氛中不同受热温度分解尾气的红外光谱图。表 1 为尾气中出现的几种气体的特征红外吸收波数范围^[8]。综合分析热重曲线(见图 1)和红外光谱图(见图 2), 3 250 cm^{-1} 的位置是 CoNC 分解产物的吸收, 该位置的吸收峰一直存在。在升温的第 1 阶段, 主要是样品中少量的游离水分的挥发; 第 2 阶段, 小分子基团如 HCHO(特征峰 1 780 cm^{-1})等受热挥发, 另外部分有机基团在惰性气氛中受热剧烈分解, 以 CO₂(特征峰 2 379, 2 353, 2 303, 2 289 cm^{-1})、CO(特征峰 2 169, 2 076 cm^{-1})、NH₃(特征峰 967, 932 cm^{-1})、NO₂(特征峰 1 731 cm^{-1})等形态随 Ar 保护气流流失; 第 3 阶段, 样品结构基本稳定, 尾气中只有少量 CO₂ 和 CO 出现, 超过 800 °C 后基本无 CO₂ 和 CO 等吸收峰出现。

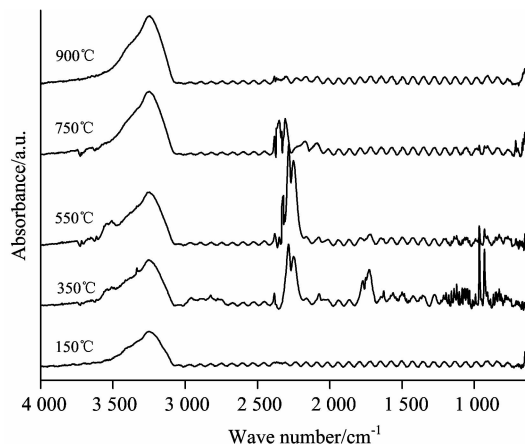


Fig. 2 FTIR gases release spectra of CoNC in pyrolysis

Table 1 Absorption band of some typical gases

Gas	Wave number/ cm^{-1}
CO ₂	2 400~2 250, 780~600
CO	2 250~2 000
HCHO	1 850~1 640
NO ₂	1 650~1 550
NH ₃	1 200~720

2.2 X 射线衍射光谱分析

图 3 为 CoNC-600, CoNC-700, CoNC-800, CoNC-900 电催化剂的 XRD 谱图。CoNC 在 $2\theta=44.3^\circ, 52.1^\circ$ 和 76.2° 出现的衍射峰, 分别对应于 Co 的(111), (200)和(220)面, 与标准图谱(PDF 89-4307)对照, 表示在热处理后的碳载体表面形成面心立方的晶态 $\alpha\text{-Co}$ ^[9]。不同炭化温度制备的 CoNC 电催化剂的 XRD 谱图对比发现, 随着炭化温度的升高, Co 的衍射峰越尖锐, 这表明 Co 晶粒越来越大。

2.3 CoNC 电催化剂的氧还原活性

图 4 为不同炭化温度制备的 CoNC 催化剂在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的线性扫描曲线。从图中可以看出, 不同炭化温度下制备的 CoNC 催化剂在 N₂ 气氛中均没有明显的还原峰, 而在 O₂ 气氛中产生了较大的还原电流, 并且都出

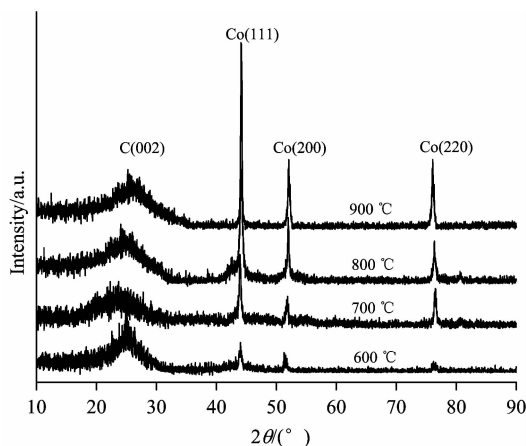


Fig. 3 XRD spectra of different CoNCs

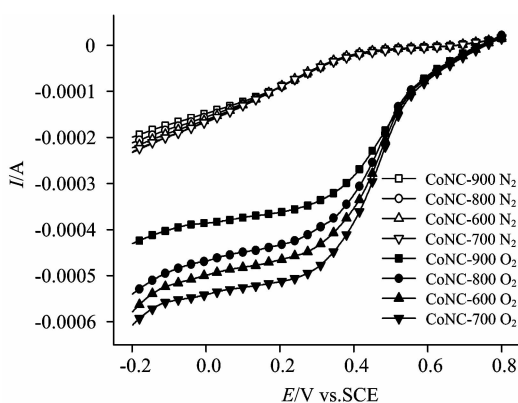


Fig. 4 Current-potential curves for CoNC in 0.5 M H_2SO_4 saturated with O_2 or N_2 at rotation rate of 1500 rpm. Scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

现明显的极限电流平台,这说明制备的 CoNC 催化剂对氧还原反应均具有一定的电催化活性。CoNC 催化剂的氧还原起始电位在 0.5 V(vs. SCE)左右,与文献[10]报道的相同载量的 Pt/C 催化剂氧还原起始电位接近。在 O_2 气氛中,催化剂氧还原活性按降序排列: $CoNC-700 > CoNC-600 > CoNC-800 > CoNC-900$ 。

一般认为在 500~700 °C 之间热处理催化剂^[11],过渡金属与氮元素在碳载体表面上相结合,生成含有 Me—N 和 Me—C 结构的片段,其中部分片段为 Me— N_4 , Me— N_4 结构对氧还原反应具有催化活性。在这个温度范围内热处理能够使催化剂中过渡金属和氮元素更均匀地分散在碳基体的表面,使氧还原催化活性位增多^[12],从而使催化剂活性提高。另外高温热处理能够使催化剂中的碳片段将 Co 原子包覆起来,能够使催化剂的稳定性提高^[13, 14]。但热处理温度超过 700 °C 后,可能有一部分 Me— N_4 键断裂,形成金属原子簇,从而使氧还原催化活性降低^[15]。根据线性扫描测试结果,采用三聚氰胺甲醛树脂预聚体和乙酸钴制备 CoNC 催化剂的最佳炭化温度为 700 °C。

所有的催化剂的氧还原性能在测试过程中没有发生明显变化,催化剂的稳定性有待通过寿命测试实验进一步研究。

3 结论

采用一种新型的方法,使用三聚氰胺甲醛树脂预聚体和乙酸钴,在不同炭化温度下制备了一系列的氮掺杂碳载钴氧还原电催化剂。实验结果表明,所制备的 CoNC 催化剂都具有氧还原催化活性,炭化温度为 700 °C 制得的 CoNC 催化剂具有最高的催化活性,炭化温度超过 700 °C 后制得的催化剂氧还原活性随炭化温度升高而降低。

References

- [1] Sammes Nigel (Ed.). Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization. London: Springer-Verlag London Limited, 2006. 27.
- [2] Winter Martin, Brodd Ralph. J. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4245.
- [3] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56(1-2): 9.
- [4] YANG Wei, CHEN Sheng-zhou, ZOU Han-bo, et al(杨伟, 陈胜洲, 邹汉波, 等). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2010, 29(11): 2085.
- [5] Jasinski R. Nature, 1964, 201: 1212.
- [6] Jahnke H, Schonbron M, Zimmerman G. Organic Dyestuffs as Catalysts for Fuel Cells, Physical and Chemical Applications of Dyestuffs. Topics in Current Chemistry, Berlin: Springer Berlin/Heidelberg, 1976. 165.
- [7] Bezerra Cicero W B, Zhang Lei, Liu Hansan, et al. Journal of Power Sources, 2007, 173(2): 891.
- [8] LIAN Chen-zhou, LÜ Zi-an, XU Xu-chang(连晨舟, 吕子安, 徐旭常). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2004, 20(2): 17.
- [9] Zhang Huijuan, Yuan Xianxia, Wen Wen, et al. Electrochemistry Communications, 2009, 11(1): 206.
- [10] Liu Shouheng, Wu Jyunren. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 87.
- [11] Borup Rod, Meyers Jeremy, Pivovar Bryan, et al. Chemical Reviews, 2007, 107(10): 3904.
- [12] Lefevre M, Dodelet J P, Bertrand P. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(34): 8705.
- [13] Gojkovic S Lj, Gupta S, Savinell R F. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 462(1): 63.
- [14] Zhang Lei, Zhang Jiujun, Wilkinson David P, et al. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 171.
- [15] Ji Yanfeng, Li Zhongfang, Wang Suwen, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8117.

TG-FTIR and XRD Spectroscopic Analysis for the Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Supported Cobalt Electrocatalysts

YANG Wei¹, CHEN Sheng-zhou^{2*}, ZOU Han-bo², LIN Wei-ming^{1, 2}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract Nitrogen-doped carbon supported cobalt electrocatalysts for the reduction of oxygen were prepared from the high nitrogen content prepolymer of melamine formaldehyde resin and cobalt acetate. The preparation and structure of the electrocatalysts were investigated by TG-FTIR and XRD spectroscopic analysis methods. The electrochemical reduction of oxygen was studied at the nitrogen-doped carbon supported cobalt by using the rotating disk electrode method. The results indicated that the catalyst structure changed with the carbonization temperature under the protection of the inert gases. Some organic groups were decomposed into CO, CO₂, HCHO, NH₃ and NO₂, which were taken away by the protecting gas. The electrocatalysts exhibited face-centered cubic structure. The RDE results showed that good electrocatalytic activity for oxygen reduction at these electrocatalysts was found under the experimental condition. The onset potential for oxygen reduction (E_{onset}) was 0.5 V (*vs.* SCE). The catalyst prepared under 700 °C was found to have the highest activity.

Keywords TG-FTIR; XRD; Nitrogen-doped carbon supported cobalt electro-catalysts; Oxygen reduction reaction

(Received Aug. 8, 2011; accepted Nov. 12, 2011)

* Corresponding author