

文章编号: 1674-2869(2016)03-0244-05

氨等离子体改性对碳纳米管氧还原性能的影响

张 维, 王升高*, 皮晓强, 刘星星, 陈 睿, 崔丽佳

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要: 为了提高碳纳米管的氧还原性能, 利用氨等离子体对碳纳米管进行了表面改性处理. 采用透射电子显微镜、拉曼光谱对改性前后碳纳米管的结构进行了表征, 利用电化学方法比较分析了改性前后碳纳米管的氧还原性能. 研究发现, 氨等离子体改性对碳纳米管的结构未产生明显的影响, 改性后 I_b/I_c 值无变化, 但改性后碳纳米管的氧还原起始电位为 -146 mV、半峰电位高 -243 mV、动力学电流为 17.42 mA/cm²、电子转移数目为 3.0, 其均高于碳纳米管的相应参数. 等离子体表面改性工艺简单, 改性后对氧还原性能显著提高.

关键词: 氮掺杂碳纳米管; 氧还原; 等离子体改性

中国分类号: TQ152

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.008

Effect of Ammonia Plasma Modification on Oxygen Reduction Performance of Carbon Nanotube

ZHANG Wei, WANG Shenggao*, PI Xiaoqiang, LIU Xingxing, CHEN Rui, CUI Lijia

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China

Abstract: The carbon nanotube was modified with ammonia plasma to improve its oxygen reduction performance. The structure and morphology of the samples were characterized by transmission electron microscope and Raman spectra. The oxygen reduction performance of the carbon nanotube was analyzed through electrochemical test. The result shows that the structure, morphology and the I_b/I_c value of the carbon nanotube have no significant change after the ammonia plasma modification. However, the oxygen reduction ability has some improvement. The values of onset potential, half peak potential, kinetics current and electron transfer number are -146 mV, -243 mV, 17.42 mA/cm² and 3.0, respectively, which are higher than those of the unmodified carbon nanotube. The technology of plasma surface modification is simple and remarkably improves oxygen reduction performance of the carbon nanotube.

Keywords: nitrogen-doped carbon nanotube; oxygen reduction; plasma modified

1 引 言

在燃料电池系统中, 阴极催化剂的催化氧还原能力的优劣对燃料电池的性能起着决定性作用. 众所周知, Pt基催化剂具有优异的催化氧还原能力, 但是由于Pt基催化剂价格昂贵, 来源稀少, 因此大幅提高了燃料电池的价格, 阻碍了燃料电

池的商业化发展^[1].

为了寻找价格低廉、制备工艺简单、氧还原性能优异的阴极催化剂, 人们在非金属氧还原催化剂方面进行了大量的研究. Sharifi^[2]以二茂铁为催化剂、吡啶为碳源与氮源, 运用CVD的方法制备出氮掺杂碳纳米管, 所制备的氮掺杂碳纳米管在碱性条件下展现出优异的氧还原性能. Parvez^[3]等以

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 湖北省科技支撑计划(2015BAA093); 国家自然科学基金(51272187); 湖北省基金群体(2013CFA012)

作者简介: 张 维, 硕士研究生. E-mail: cool520zw@163.com

*通讯作者: 王升高, 博士, 教授. E-mail: wyysg@yahoo.com.cn

氨脒为氮源,氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)为载体运用高温裂解的方法制备出氮掺杂的石墨烯,在900℃下所制备的氮掺杂石墨烯的氧还原起始电位高于商业Pt/C催化剂的起始电位. Geng^[4]等以GO为原料,在800℃的NH₃氛围下制备出氮掺杂的石墨烯,在碱性条件下也展现出优异的氧还原活性,起始电位达到0.308 V(参比电极为标准氢电极). Ma^[5]等使用爆炸辅助化学气相沉积法制备出氮掺杂碳纳米空心球,该氮掺杂碳纳米空心球的起始电位为-0.08 V(参比电极为Ag/AgCl电极),同时测试的商业Pt/C催化剂的起始电位为0.01 V,说明该催化剂表现出优异的氧还原能力. Du^[6]等运用微波等离子化学气相沉积(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)的方法制备出氮掺杂的碳纳米管,所制备的碳纳米管具有良好的氧还原性能,碱性条件下起始电位达到0.84 V(参比电极为Ag/AgCl电极),而同样条件下商业Pt/C催化剂的起始电位为0.88 V. 氮掺杂碳纳米材料不仅仅具有优良的催化氧还原能力,同时大量研究表明^[7-11]氮掺杂的碳纳米材料具有Pt基催化剂所不具备的抗甲醇能力,因此氮掺杂的碳纳米材料可以作为直接甲醇燃料电池的阴极催化剂.

MPCVD方法具有气体电离率高、温度低的优点,本文利用微波等离子体的方法对所制备的碳纳米管进行NH₃等离子体改性,制备出氮掺杂的碳纳米管(nitrogen-doped carbon nanotube, N-CNT).

2 实验部分

2.1 碳纳米管的制备与改性

按照Xu的方法制备碳纳米管^[12]. 将所制备的CNT放入微波等离子体腔体中进行NH₃等离子体改性,改性工艺为:微波功率200 W, NH₃流量30 mL/min,压强2 kPa,反应时间30 min,所收集的粉体标记为N-CNT.

称取CNT与N-CNT各10 mg,加入到1 200 μL全氟磺酸与200 μL乙醇的混合溶液中超声1 h,直到催化剂粉末形成均匀分散的墨水. 移取均匀分散的10 μL催化剂墨水至干燥后的玻碳电极表面,自然晾干. 经计算电极表面的催化剂载量为364 μg/cm².

2.2 材料表征与电化学测试

材料的形貌利用JEOL JEM-2000EX型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,

TEM)进行表征,结构采用激光Raman光谱仪(LABRAM-HR)进行表征. 使用Princeton parstat4000型电化学工作站运用循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)、线扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测试方法对材料的催化性能进行分析,工作电极为旋转圆盘电极(RDE, Pine, AFMSRCE),参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt丝,电解液为O₂饱和与N₂饱和的0.1 mol/L KOH溶液.

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构

图1为CNT与N-CNT的Raman光谱图. 在Raman光谱上出现了表征碳的两个特征峰D峰(1 323 cm⁻¹)和G峰(1 585 cm⁻¹). 在碳材料中1 585 cm⁻¹附近的峰被认为是石墨微晶中心类似单晶石墨的E_{2g}振动模式,1 330 cm⁻¹附近的峰对应于石墨微晶边缘的振动. I_D/I_G 的比值可以通过D峰与G峰的积分面积计算,高的 I_D/I_G 比值意味着材料中的高缺陷,低的 I_D/I_G 意味着所制备材料中拥有完善的石墨结构^[13]. 经过计算CNT的 I_D/I_G 值为1.61,而N-CNT的 I_D/I_G 值为1.61,二者没有差异. 因此在200 W的功率,1 kPa的气压下微波等离子体NH₃改性的好处在于没有对材料的结构造成严重破坏,所制备的N-CNT没有产生过多的缺陷.

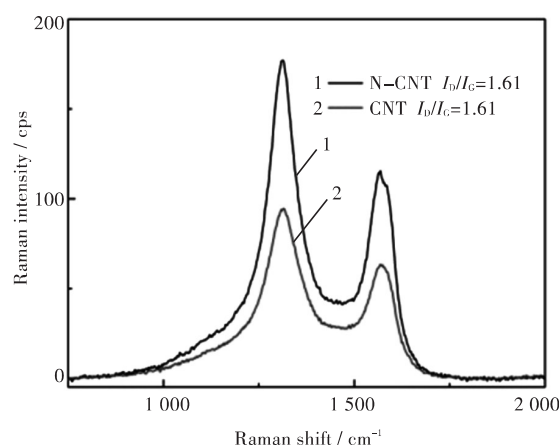


图1 N-CNT和CNT的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of N-CNT and CNT

图2为所制备N-CNT与CNT的TEM图. 从两幅TEM的图中可以清晰的看出碳的纳米管状结构. 经过NH₃等离子体改性的CNT其形貌并未发生明显的改变. 这点与Raman光谱分析所得出的结论一致即 I_D/I_G 的值无变化.

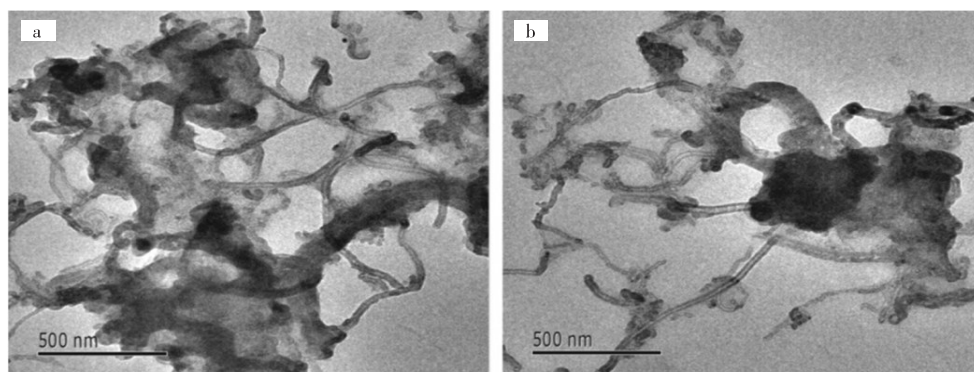


图2 (a)N-CNT的TEM图,图(b)CNT的TEM图

Fig. 2 TEM images of (a) N-CNT and (b) CNT

3.2 电化学性能测试

图3为催化剂在饱和 N_2 与饱和 O_2 的0.1 mol/L KOH溶液中CNT(A)与N-CNT(B)的CV曲线, CNT在 O_2 饱和溶液中-0.25 V附近出现了明显的氧还原峰,同样在N-CNT的CV图中,溶液 O_2 饱和情况下-0.19 V附近出现了氧还原峰,而两种催化剂在 N_2 饱和溶液中未出现还原峰,说明所制备的材料均有氧还原性能. 同时在CV图中可以看出N-CNT的氧还原的起始电位高于CNT,表明N-CNT具有更强的氧还原能力.

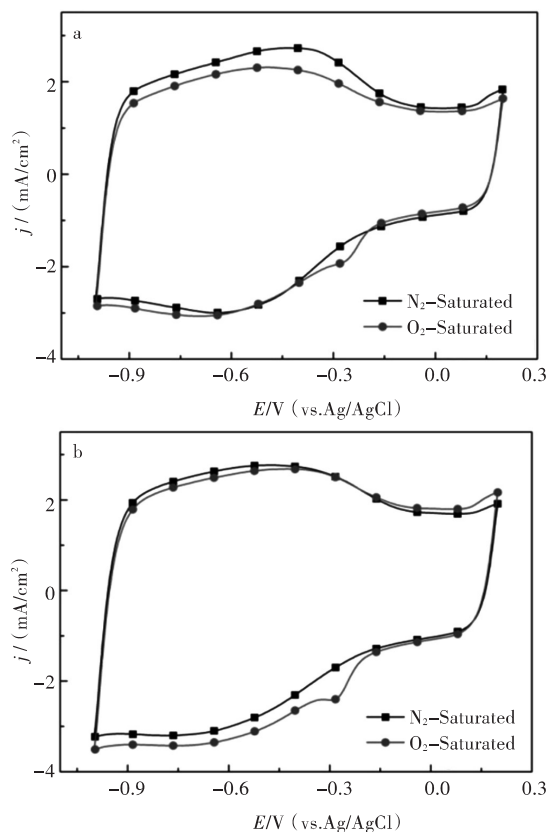
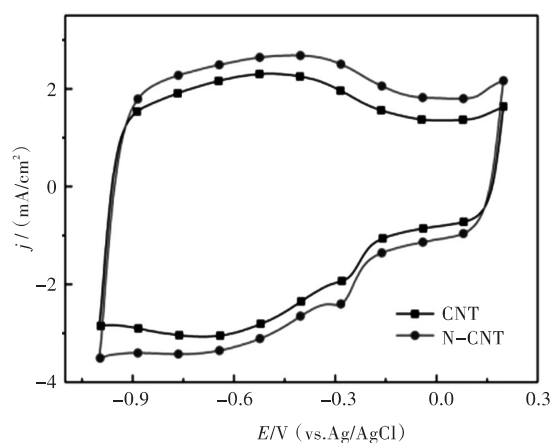
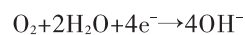
图3 0.1 mol/L KOH N_2 饱和与 O_2 饱和下(a)CNT和(b)N-CNT的CV曲线Fig. 3 CV curves of (a)CNT and (b)N-CNT in 0.1 mol/L KOH electrolyte saturated with N_2 and O_2

图4为CNT与N-CNT的CV曲线. 图4中可以看出,在 O_2 饱和的0.1 mol/L KOH溶液中N-CNT的CV面积大于CNT的CV面积,展现的CV图形更趋于正方形. CV图形更趋于方形,说明所制备的碳材料更容易进入离子,比表面积相对变大,更大的CV面积代表材料对氧还原具有更高的活性^[14].

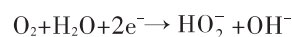
图4 0.1 mol/L KOH饱和 O_2 下CNT与N-CNT的CV曲线Fig. 4 CV curves of CNT and N-CNT in 0.1 mol/L KOH O_2 -saturated electrolyte solution

为了更好地判定催化剂的氧还原性能和计算氧还原的动力学参数,使用了旋转圆盘电极的方法分析材料的氧还原性能. 在氧还原的过程中,氧还原可以分为以下两种情况^[15];

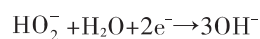
第一种情况为: O_2 通过一个 $4e^-$ 过程直接还原成 H_2O . 具体反应方程式如下:

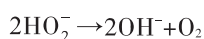


第二种情况为: O_2 先通过一个 $2e^-$ 过程转还原成 HO_2^- . 具体反应方程式如下:



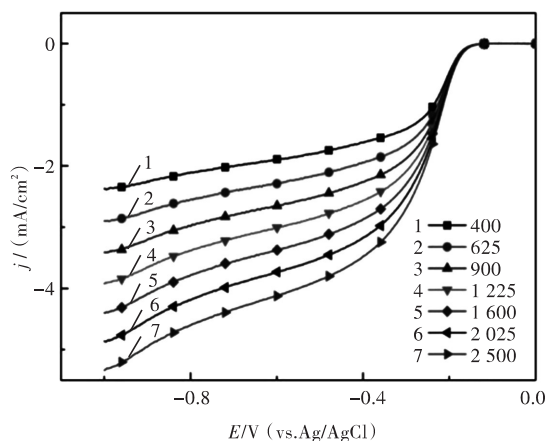
形成 HO_2^- 后要么再经过一次 $2e^-$ 过程还原成 H_2O ,要么发生歧化反应生成 O_2 . 反应方程式如下:





将在不同转速下测出的 LSV 数据带入 K-L 方程可以计算出材料的电子转移数. 其中: j 为测试电流密度, j_k 为动力学电流密度, j_L 为扩散极限电流密度^[16].

$$\frac{1}{-j} = \frac{1}{-j_k} + \frac{1}{-j_L} = \frac{1}{-j_k} + \frac{1}{-B\omega^{1/2}} \quad (1)$$



$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6} \quad (2)$$

图 5、图 6 是在不同转速下 CNT 和 N-CNT 的 LSV 曲线与拟合的 K-L 方程曲线, 可以看出更高的转速会出现更高的极限电流, 并且材料的起始电位保持不变. 同时根据 K-L 拟合曲线在 Y 轴的截距和直线的斜率可以计算出不同电位下的 j_k 以及电子转移数目. 数据见表 1.

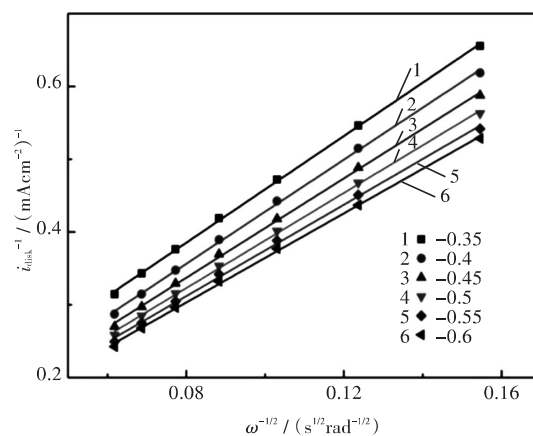


图 5 在 400~2 500 r/min 下 CNT 的 LSV 曲线与对应的 K-L 曲线

Fig. 5 LSV and corresponding Koutecky-Levich curves of CNT in the range of 400~2 500 r/min

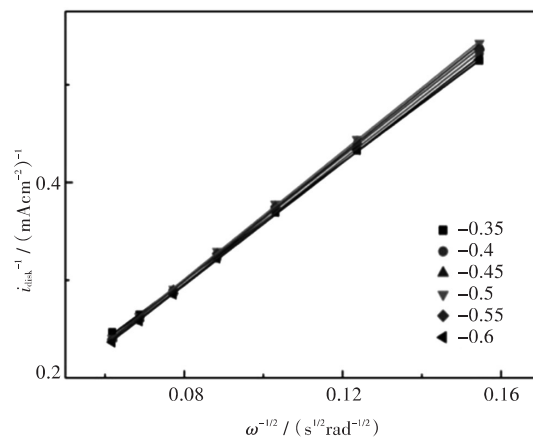
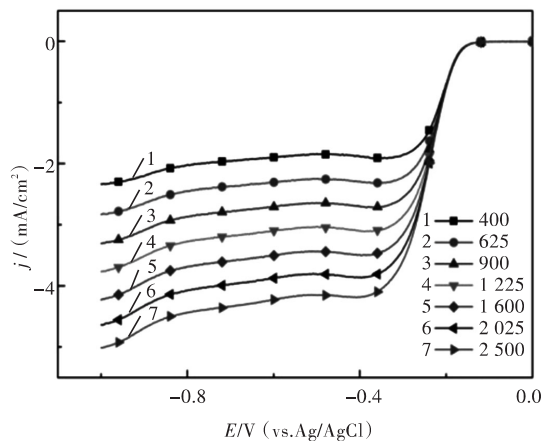


图 6 在 400~2 500 r/min 下 N-CNT 的 LSV 曲线与对应的 K-L 曲线

Fig. 6 LSV and corresponding Koutecky-Levich curves of N-CNT in the range of 400~2 500 r/min

表 1 CNT 和 N-CNT 的氧化还原反应数据

Tab. 1 Activity data of oxygen reduction reaction of CNT and N-CNT

	onset potential / mV	half peak potential / mV	limiting current / (mA/cm²)	kinetics current / (mA/cm²)	electron transfer number (-0.25 V)
CNT	-154	-287	-4.4	10.85	2.5
N-CNT	-146	-243	-4.23	17.42	3

图 7 是在 1 600 r/min 下两种催化剂的 LSV 的图片, N-CNT 的起始电位稍微高于 CNT 的起始电位, 但对于半峰电位而言 N-CNT 相比 CNT 正移

44 mV. 同时 N-CNT 在 -0.4V~-1V 这部分区间 LSV 曲线出现明显的平台, 催化剂的这些特征均说明 N-CNT 相比 CNT 具有更加优良的氧还原活性.

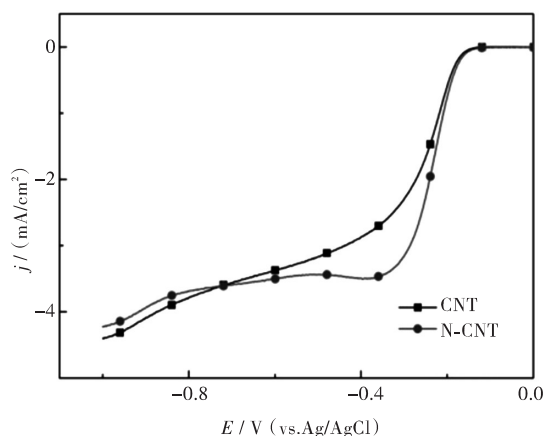


图7 N-CNT与CNT在1600 r/min下的LSV曲线

Fig. 7 LSV curves of CNT and N-CNT at 1600 r/min

从表1的数据中可以看出,在-0.25 V下N-CNT的动力学电流密度要高于CNT的动力学电流密度,电子转移数目提高0.5,说明材料的催化效率有所增加,部分的 O_2 通过 $4e^-$ 过程直接还原为 H_2O ,减少了双氧水的产生,提高氧还原的催化效率。N-CNT的极限电流密度比CNT的极限电流密度要略小,但在-0.5 V时N-CNT的电流密度大于CNT的电流密度,这种现象可能是因为在测试过程中微小的误差导致。因此仅仅依靠对CNT进行简单的 NH_3 等离子体表面改性就可以明显的提高CNT的氧催化活性。

4 结 语

MPCVD改性的方法可以制备出氮掺杂的碳纳米管, NH_3 改性没有对CNT的结构产生严重破坏,但所制备的N-CNT比CNT具有更高的催化氧还原活性,半峰电位提高44 mV、动力学电流密度提高60%达到 6.57 mA/cm^2 、电子转移数目提高0.5。改性后的碳纳米管氧催化性能得到改善。

参考文献:

- [1] LI S, ZHANG L, KIM J, et al. Synthesis of carbon-supported binary FeCo-N non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica acta*, 2010, 55(24): 7346-7353.
- [2] SHARIFI T, HU G, JIA X, et al. Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes [J]. *ACS nano*, 2012, 6(10): 8904-8912.
- [3] PARVEZ K, YANG S, HERNANDEZ Y, et al. Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *ACS nano*, 2012, 6(11): 9541-9550.
- [4] GENG D, CHEN Y, CHEN Y G, et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene [J]. *Energy & environmental science*, 2011, 4(3): 760-764.
- [5] MA G, JIA R, ZHAO J, et al. Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles with excellent oxygen reduction performances and their electrocatalytic kinetics [J]. *The journal of physical chemistry C*, 2011, 115(50): 25148-25154.
- [6] DU Z R, WANG S G, KONG C X, et al. Microwave plasma synthesized nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction [J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2015, 19(5): 1541-1549.
- [7] YANG Z, NIE H, CHEN X, et al. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction [J]. *Journal of power sources*, 2013, 236: 238-249.
- [8] LI H, LIU H, JONG Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes with high activity for oxygen reduction in alkaline media [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36(3): 2258-2265.
- [9] ZHAO Y, YANG L, CHEN S, et al. Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes? [J]. *Journal of the American chemical society*, 2013, 135(4): 1201-1204.
- [10] RATSO S, KRUSENBERG I, VIKKISK M, et al. Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media [J]. *Carbon*, 2014, 73: 361-370.
- [11] LI Y, ZHOU W, WANG H, et al. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes [J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(6): 394-400.
- [12] XU J L, WANG S G, DENG Q R, et al. High-performance Pt/CNTs catalysts via hydrogen plasma for methanol electrooxidation [J]. *Nano*, 2014, 9(2): 1450018.
- [13] YANG M, YANG D, CHEN H, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline medium [J]. *Journal of power sources*, 2015, 279: 28-35.
- [14] RAZMJOOEI F, SINGH K P, SONG M Y, et al. Enhanced electrocatalytic activity due to additional phosphorous doping in nitrogen and sulfur-doped graphene: a comprehensive study [J]. *Carbon*, 2014, 78: 257-267.
- [15] WANG Q, ZHOU Z Y, LAI Y J, et al. Phenylendiamine-based FeN_x/C catalyst with high activity for oxygen reduction in acid medium and its active-site probing [J]. *Journal of the American chemical society*, 2014, 136(31): 10882-10885.
- [16] XIONG C, WEI Z, HU B, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of power sources*, 2012, 216-220.

本文编辑: 蔡晓宁