

# 钴硫氮共掺杂碳纳米管的制备及其氧还原性能研究\*

刘德江, 许贯诚<sup>†</sup>

(新疆大学 化学学院 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017)

**摘要:** 在惰性气氛下高温煅烧硫氰酸钴和三聚氰胺的混合物, 得到大量均匀的钴硫氮共掺杂碳纳米管材料. 利用X-射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱仪等对得到的钴硫氮共掺杂碳纳米管进行表征, 结果表明: 其具有规整的竹节状结构, Co纳米粒子位于碳纳米管顶端, 且钴、硫、氮原子成功地掺入到碳纳米管中. 电化学测试结果表明: 钴硫氮共掺杂碳纳米管在0.1 mol/L KOH氧饱和溶液中具有优异的氧还原催化活性, 测得起始电位为-0.12 V, 半波电位为-0.16 V, 极限扩散电流密度为-5.62 mA·cm<sup>-2</sup>. 该合成方法简单易行, 为制备非贵金属基氧还原电催化剂提供了参考.

**关键词:** 钴硫氮共掺杂; 碳纳米管; 氧还原反应

**DOI:** 10.13568/j.cnki.651094.651316.2021.09.23.0004

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2022)05-0592-06

**引文格式:** 刘德江, 许贯诚. 钴硫氮共掺杂碳纳米管的制备及其氧还原性能研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2022, 39(5): 592-597.

**英文引文格式:** LIU Dejiang, XU Guancheng. Preparation of cobalt sulfur nitrogen doped carbon nanotubes and application in oxygen reduction reaction[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2022, 39(5): 592-597.

## Preparation of Cobalt Sulfur Nitrogen Doped Carbon Nanotubes and Application in Oxygen Reduction Reaction

LIU Dejiang, XU Guancheng

(State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources,  
School of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China)

**Abstract:** A large number of uniform cobalt sulfur nitrogen doped carbon nanotubes were obtained by calcining the mixture of cobalt thiocyanate and melamine. The cobalt sulfur nitrogen doped carbon nanotubes were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope and Raman spectrometer. The results show that the carbon nanotubes have regular bamboo-like structure and the Co NPs are encapsulated in the tips of carbon nanotubes. In addition, cobalt, sulfur, nitrogen atoms are doped in carbon nanotubes successfully. The electrochemical test results show that the cobalt sulfur nitrogen doped carbon nanotubes have excellent catalytic activity of oxygen reduction in O<sub>2</sub> saturated 0.1 mol/L KOH. The positive onset potential is -0.12 V, half-wave potential is -0.16 V, and diffusion-limiting current density is -5.62 mA·cm<sup>-2</sup>. The synthesis method is simple and feasible, which provides reference value for preparing non-noble metal-based oxygen reduction electrocatalyst.

**Key words:** cobalt sulfur nitrogen doped; carbon nanotubes; oxygen reduction reaction

## 0 引言

随着化石燃料的不断消耗, 导致了严重的环境污染和能源危机, 限制了全球经济增长. 因此, 开发可再生、绿色环保的新型能源迫在眉睫<sup>[1-3]</sup>. 燃料电池是一种可直接将化学能转换为电能的能源转换装置, 燃料不经过燃烧, 不受卡诺循环的限制, 具有极高的能量转换效率且产物清洁、无污染<sup>[4]</sup>. 然而燃料电池的发展也遇到了问

\* 收稿日期: 2021-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(22065034).

作者简介: 刘德江(1995-), 男, 硕士生, 从事纳米功能材料的研究, E-mail: ldj13899894717@163.com.

<sup>†</sup> 通讯作者: 许贯诚(1980-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事电催化材料的研究, E-mail: xuguancheng@xju.edu.cn.

题,其在工作过程中,阴极氧还原反应(ORR)比阳极氢气氧化反应(HOR)的动力学慢6~7个数量级,从而制约了电池的性能,需要使用催化剂来加速反应. Pt基催化剂虽然具有高效的ORR催化性能,但储量稀少、价格昂贵、稳定性较差等缺点极大地限制了其商业应用. 因此,开发低成本、高活性和高稳定的催化剂来代替Pt基催化剂成为当前的研究热点<sup>[5-8]</sup>.

近年来,一些非贵金属催化剂应用于电催化氧还原反应,如Fe、Co和Ni纳米粒子/碳复合材料表现出良好的催化活性和稳定性. 碳纳米管(CNT)作为碳纳米材料的一种,具有较大的比表面积、优异的导电性和良好的稳定性,广泛应用于能源和催化等领域<sup>[9]</sup>. 研究表明在碳纳米管掺入杂原子(如B、N、F、P和S)对ORR催化活性有很大提高<sup>[10]</sup>. 首先,氮原子可以调节碳基材料的相邻电子结构,促进氧的吸附,从而提高催化性能. Cao等<sup>[11]</sup>通过煅烧醋酸钴和三聚氰胺的混合物,制备了Co纳米粒子/氮掺杂碳纳米管复合材料,Co纳米粒子及其保护性碳层之间的协同作用使该复合材料具有优于铂碳的ORR催化性能、更高的甲醇耐受性和循环稳定性. 其次,在氮掺杂碳纳米管中继续引入其它杂原子会进一步影响碳的电子结构和表面极性,从而提高ORR催化性能. Liu等<sup>[12]</sup>以二氧化硅为模板,将三聚氰胺、硫粉、醋酸钴混合均匀后高温煅烧,得到的Co、S、N共掺杂CNT显示更好的ORR催化活性,表明硫的掺杂能提高碳纳米管的电催化活性. Wu等<sup>[13]</sup>以硫酸亚铁和三聚氰胺为原料,通过两步热解合成Fe、N、S共掺杂碳纳米管网络材料,该材料也表现出优异的电化学ORR催化性能.

本文以三聚氰胺和硫氰酸钴为原料,采用在惰性气氛中高温煅烧的方法来制备钴硫氮共掺杂碳纳米管,探究煅烧温度对钴硫氮共掺杂碳纳米管的形貌和性能的影响. 此法方便简单,制得的碳纳米管产量高、形貌均匀,具有广阔的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺( $C_3N_3(NH_2)_3$ )、氢氧化钾(KOH)、无水乙醇购自天津市致远化学试剂有限公司,硫氰酸钴( $Co(SCN)_2$ )购自北京伊诺凯科技有限公司,浓硫酸为市售分析纯试剂. 使用的仪器主要包括Bruker D8 Advance X-射线粉末衍射仪,Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜,FEI Tecnai G2 F30场发射透射电子显微镜,Bruker Senterra R 200-L拉曼光谱分析仪以及CHI 660D电化学工作站.

### 1.2 钴硫氮共掺杂碳纳米管的制备

称取1.008 0 g  $C_3N_3(NH_2)_3$ 溶于20 mL蒸馏水中,油浴加热搅拌,待 $C_3N_3(NH_2)_3$ 溶解后加入0.140 0 g  $Co(SCN)_2$ 搅拌至完全溶解,继续加热蒸发除去水分,收集得到粉末,并在真空干燥箱中60 °C干燥10 h,此时粉末呈蓝色. 将蓝色粉末放入石英舟中并置于管式炉高温煅烧处理,在高纯Ar保护下,先以2 °C/min的升温速率升至600 °C保温3 h,然后以3 °C/min的升温速率升至900 °C保温2 h,自然冷却至室温后取出样品,得到黑色粉末.

将煅烧后的样品用0.5 mol/L的 $H_2SO_4$ 溶液浸渍24 h,然后离心分离,用蒸馏水洗涤2遍,用乙醇洗涤2遍,最后在60 °C下真空干燥10 h,制得钴硫氮共掺杂碳纳米管,标记为Co/S/N-CNT-900. 用同样的制备方法制取Co/S/N-CNT-850、Co/S/N-CNT-950,唯一不同的是管式炉最终煅烧温度分别变为850 °C和950 °C.

### 1.3 ORR电催化性能测试

准确称取2.5 mg待测样品分散于245  $\mu$ L异丙醇和245  $\mu$ L蒸馏水的混合溶液中,用移液枪量取10  $\mu$ L Nafion溶液加入到上述混合溶液中,超声30 min后得到均匀分散的墨水溶液. 用移液枪准确量取10  $\mu$ L墨水溶液滴涂在玻碳面电极表面,待其室温下自然晾干后作为工作电极. 在碱性条件下(0.1 mol/L KOH),使用旋转圆盘装置测试其ORR催化性能,饱和Ag/AgCl电极作为参比电极,铂丝作为对电极. 使用循环伏安法(CV)对电极进行活化,并且检测催化剂是否具有ORR催化性能. 使用线性扫描伏安法(LSV)在 $O_2$ 饱和的0.1 mol/L KOH溶液中测试电催化性能. 在-0.8 V的恒定电压下,观察电流随时间变化的情况,得到*i-t*曲线,以此来判断催化剂的稳定性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的物理表征分析

为探究钴硫氮共掺杂碳纳米管的微观结构,使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行形貌表征. 图1(a)~(b)为Co/S/N-CNT-850的SEM图像,碳纳米管直径约为70 nm,长度约为几微米. 图1(c)~(d)

为Co/S/N-CNT-900的SEM图像,可知900 °C下煅烧所制得的碳纳米管直径更大,约为100 nm,形貌也更加均匀,并且每个纳米管的连接处向内凹陷形成“结”,这种凹陷使得碳纳米管的表面褶皱不平,这样的形貌结构有利于增大碳纳米管的比表面积和催化活性.图1(e)~(f)为Co/S/N-CNT-950的SEM图像,可知950 °C下煅烧得到的样品有一些短小的管,这可能是因为煅烧温度过高导致碳纳米管断裂.透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)可以更清晰地观察Co/S/N-CNT-900的内部结构和形貌,由图2可知,碳纳米管呈“竹节状”,Co纳米粒子位于碳纳米管顶端,且被碳层包裹,这种独特的结构可以有效缓解电解液对催化剂的腐蚀,从而提高催化剂的稳定性.由图3可知,C、N、S、Co元素在碳纳米管中均匀分布,表明成功制备了钴硫氮共掺杂碳纳米管.

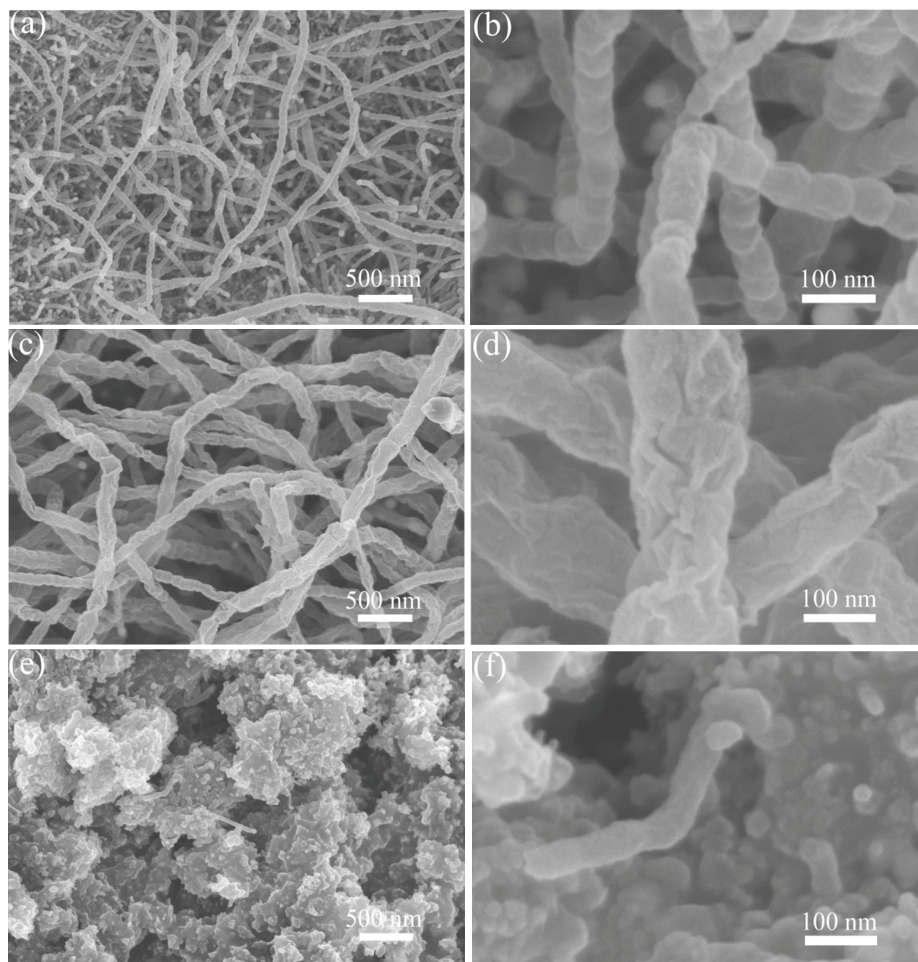


图 1 Co/S/N-CNT-850(a~b)、Co/S/N-CNT-900(c~d)和Co/S/N-CNT-950(e~f)的SEM图

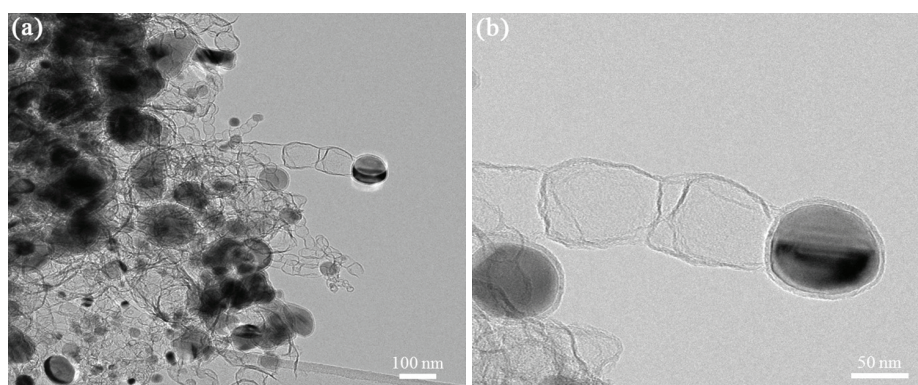


图 2 Co/S/N-CNT-900的TEM图

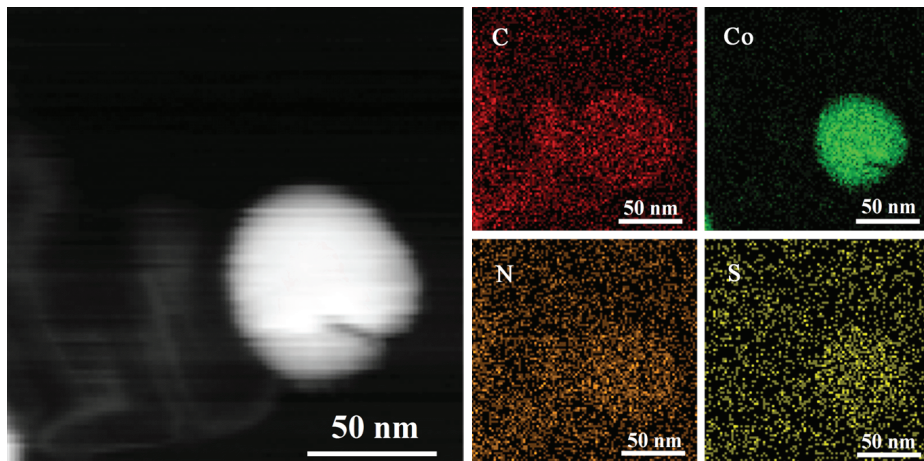


图3 Co/S/N-CNT-900的mapping图

使用X-射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 进一步探究钴硫氮共掺杂碳纳米管的组成. 由图4(a)可知, 衍射峰与金属Co的XRD标准衍射峰卡片 (PDF 15-0806) 完全对应, 表明钴单质的存在. 在 $26.5^\circ$ 左右有碳的石墨峰. 通过XRD分析没有发现硫化物和氮化物的衍射峰, 证明没有金属硫化物和氮化物的存在. 结合图3可以说明样品实现了钴硫氮的共掺杂.

图4(b)为Co/S/N-CNT-900的拉曼 (Raman) 光谱图. 大约在 $1350\text{ cm}^{-1}$ 和 $1580\text{ cm}^{-1}$ 附近有两个明显的主峰, 分别属于D峰和G峰. 一般的, 峰强度的比值 ( $I_D/I_G$ ) 可用来评估碳材料的石墨化/缺陷程度. Co/S/N-CNT-850、Co/S/N-CNT-900、Co/S/N-CNT-950的 $I_D/I_G$ 值分别为0.92、1.03、1.09, 表明随着温度升高, Co、S、N的掺杂会导致更大的缺陷程度.

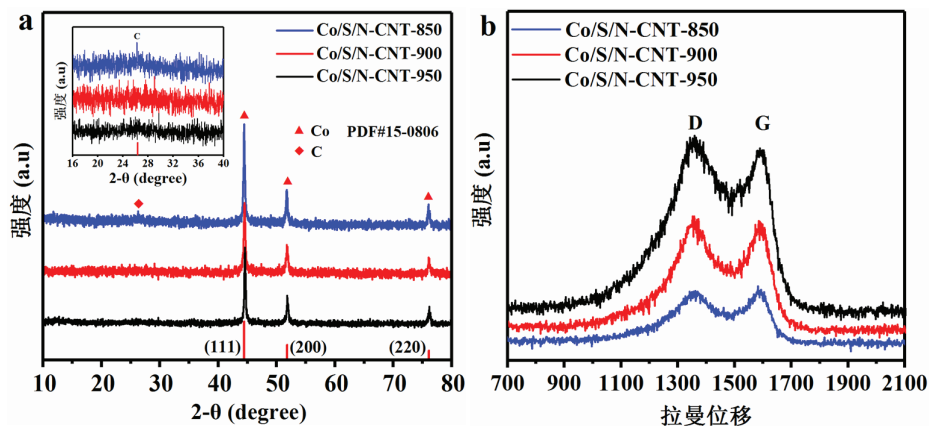


图4 Co/S/N-CNT-850、Co/S/N-CNT-900和Co/S/N-CNT-950的XRD图谱(a)和Raman图谱(b)

## 2.2 电化学表征结果

为探究制得的钴硫氮共掺杂碳纳米管的ORR催化活性, 对其进行旋转圆盘电极测试来研究氧还原催化能力, 将商业铂碳 (20% wt) 作为对比在同样的条件下进行测试.

由图5(a)可知, Co/S/N-CNT-900在 $\text{O}_2$ 饱和的 $0.1\text{ mol/L}$  KOH溶液中表现出明显的氧还原负极峰, 还原峰的中心位于 $-0.220\text{ V}$ , 且此时其电流密度为 $-2.82\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而在 $\text{N}_2$ 饱和的 $0.1\text{ mol/L}$  KOH溶液中则没有氧还原峰, 说明制得的样品具有氧还原催化活性. 由图5(b)可知, 通过不同温度煅烧得到的钴硫氮共掺杂碳纳米管的氧还原催化性能是不同的, 其中: Co/S/N-CNT-900的起始电位为 $-0.12\text{ V}$ , 半波电位为 $-0.16\text{ V}$ , 极限扩散电流密度为 $-5.62\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 性能优于Co/S/N-CNT-850和Co/S/N-CNT-950. 起始电位和半波电位虽然低于商业铂碳 (20% wt) 的 $-0.01\text{ V}$ 和 $-0.10\text{ V}$ , 但是其极限扩散电流密度高于商业铂碳 (20% wt) 的 $-5.31\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Co/S/N-CNT-900优异的ORR催化性能可归因于Co、N、S的掺杂导致大的缺陷程度、均匀的竹状结构以及Co纳米粒子与保护性碳壳之间的协同相互作用. 图5(c)为Co/S/N-CNT-900在不同转速下的极化曲线, 可知随着转速的增加, 极限扩散电流密度随之增大, 说明氧还原过程主要受扩散能力的限制.

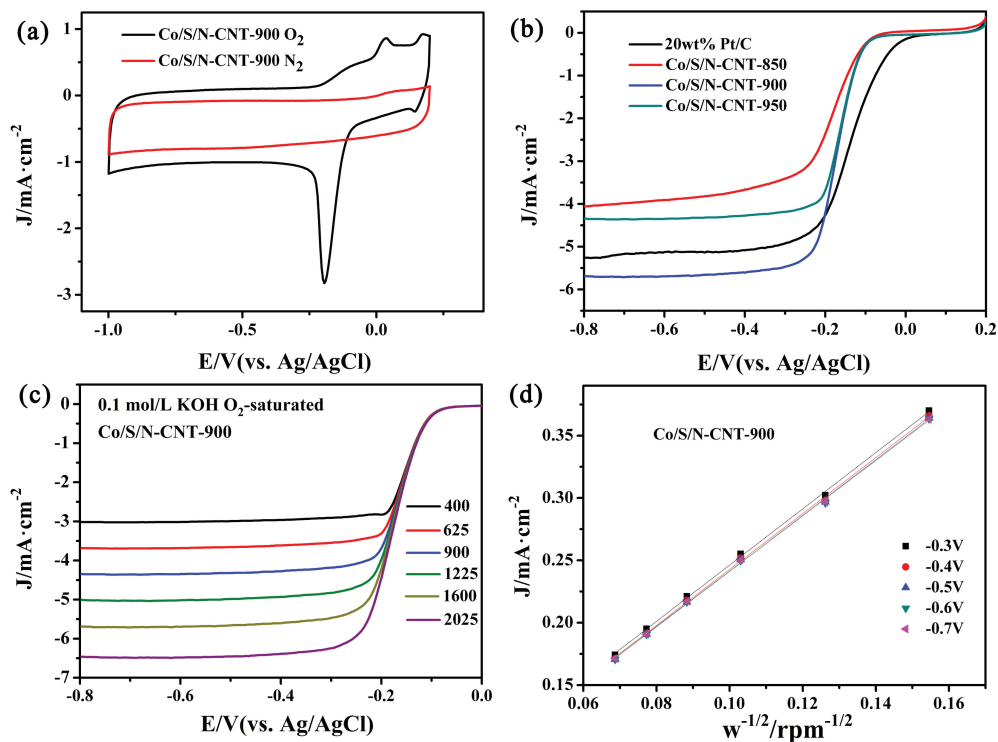


图 5 Co/S/N-CNT-900循环伏安曲线 (50 mV/s) (a); Co/S/N-CNT-850、Co/S/N-CNT-900、Co/S/N-CNT-950以及20 wt%商业Pt/C的极化曲线 (在O<sub>2</sub>饱和的0.1 mol/L KOH的水溶液中, 转速为1 600 rpm) (b); Co/S/N-CNT-900不同转速的极化曲线 (在O<sub>2</sub>饱和的0.1 mol/L KOH的水溶液中) (c); Co/S/N-CNT-900的K-L曲线(d)

众所周知, 氧还原过程主要分为四电子与两电子过程, 而只有当氧还原过程为四电子过程时, 才可以将全部的氧气还原为氢氧根, 两电子过程不但造成能量的浪费, 而且产生的中间产物也会对反应造成不利的影响<sup>[12]</sup>. 通过测得不同扫速下的极化曲线, 并根据式(1)绘制K-L图, 根据式(2)以及K-L曲线斜率来计算转移电子数 $n$ , 得出在电位-0.3 V~-0.7 V之间平均电子转移数为3.94, 表明钴硫氮共掺杂碳纳米管催化ORR反应的过程接近于四电子过程.

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

$$B = 0.62nFCO_2D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6} \quad (2)$$

循环稳定性是评估催化剂性能的另一个重要因素. 如图6所示, 在-0.8 V的电压下保持10 000 s后, Co/S/N-CNT-900的电流仅降至86.6%, 而20 wt%商业Pt/C催化剂则降至59.1%, 表明Co/S/N-CNT-900具有优于商业Pt/C的稳定性, 良好的稳定性归因于Co纳米粒子被碳层包裹的缘故.

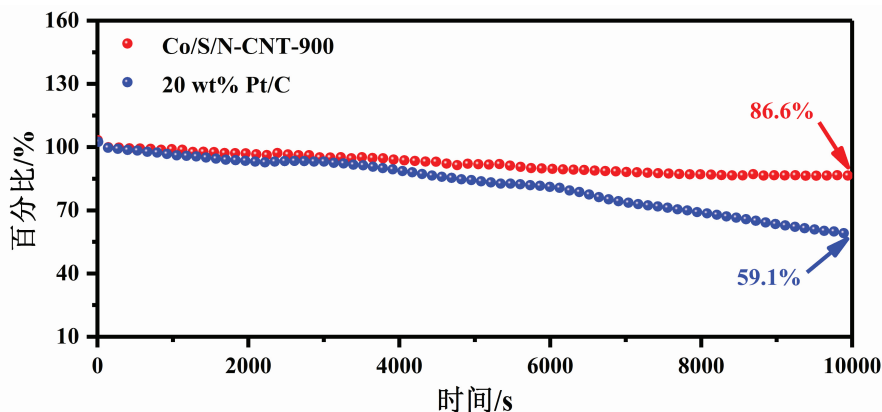


图 6 Co/S/N-CNT-900与20 wt% Pt/C的*i*-*t*曲线

### 3 总结与展望

本文致力于以一种简便、有效的方法合成钴硫氮共掺杂碳纳米管作为ORR反应的催化剂,使用三聚氰胺和硫氰酸钴作为氮源和硫源,利用高温煅烧的方法合成了竹节状的碳纳米管,同时引入了钴、硫、氮元素,有效提高了碳纳米管的氧还原催化活性.通过XRD、SEM、TEM、Raman等各种手段对得到的碳纳米管进行表征和测试,结果表明所制得的样品形貌均匀,有更大的缺陷程度.电催化测试结果显示:900 °C下得到的钴硫氮共掺杂碳纳米管性能最优,其极限扩散电流密度为 $-5.62 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,优于商业铂碳催化剂,起始电位为 $-0.12 \text{ V}$ ,半波电位为 $-0.16 \text{ V}$ ,略低于商业铂碳催化剂,且该催化剂具有优于商业Pt/C的稳定性.此次制得的钴硫氮共掺杂碳纳米管性能优异,具有良好的氧还原催化活性,为今后发展价格低廉、高效的氧还原催化剂提供了新的参考.

#### 参考文献:

- [1] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [2] LIU D L, TONG Y Y, YAN X, et al. Recent advances in carbon-based bifunctional oxygen catalysts for zinc-air batteries[J]. *Batteries & Supercaps*, 2019, 2(9): 743-765.
- [3] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [4] YAN X H, PRABHU P, XU H, et al. Recent progress of metal carbides encapsulated in carbon-based materials for electrocatalysis of oxygen reduction reaction[J]. *Small Methods*, 2019, 4(1): 1900575.
- [5] JORGE A B, JERVIS R, PERIASAMY A P, et al. 3D carbon materials for efficient oxygen and hydrogen electrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(11): 1902494.
- [6] XU G, XU G C, BAN J J, et al. Cobalt and cobalt oxides N-codoped porous carbon derived from metal-organic framework as bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 521: 141-149.
- [7] HAN X P, ZHANG W, MA X Y, et al. Identifying the activation of bimetallic sites in  $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CNT}$  hybrid electrocatalysts for synergistic oxygen reduction and evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1808281.
- [8] LI Y, SUN Y, QIN Y, et al. Recent advances on water-splitting electrocatalysis mediated by noble-metal-based nanostructured materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(11): 1903120.
- [9] RATHINAVEL S, PRIYADHARSHINI K, PANDE D. A review on carbon nanotube: an overview of synthesis, properties, functionalization, characterization and the application[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2021, 268: 115095.
- [10] TABASSUM H, MAHMOOD A, ZHU B J, et al. Recent advances in confining metal-based nanoparticles into carbon nanotubes for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(10): 2924-2956.
- [11] CAO T, WANG D, ZHANG J T, et al. Bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes with Co nanoparticles encapsulated at the tips: uniform and large-scale synthesis and high-performance electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(40): 14022-14029.
- [12] LIU J Y, XU L, DENG Y L, et al. Metallic cobalt nanoparticles embedded in sulfur and nitrogen Co-doped rambutan-like nanocarbons for the oxygen reduction reaction under both acidic and alkaline conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14291-14301.
- [13] WU B, MI J L, HU H, et al. Fe-, S- and N-doped carbon nanotube networks as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(12): 12297-12307.

责任编辑: 张自强