

氮磷共掺杂生物质多孔碳材料的制备及其 氧还原性能研究

宋雨蔷¹, 邢献军^{2,3*}, 卜玉蒸¹, 罗甜¹

(1.合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230009;

2.国家新能源汽车储能产品产业计量测试中心,安徽合肥 230051;

3.合肥工业大学机械工程学院,安徽合肥 230009)

摘要:将槟榔原料与一定量的磷酸氢二铵均匀混合,在氮气气氛下制备氮磷共掺杂生物质炭,再与 KOH 二次煅烧生成孔隙结构发达的杂原子掺杂多孔碳。电化学测试结果表明,杂原子掺杂碳催化剂材料的 ORR(氧还原)活性良好,具有优异的稳定性和抗中毒特性。组装的锌-空气电池的测试结果显示,无金属催化剂可与商业 20% Pt/C 催化剂性能相媲美,表明以生物质为基础的氮磷共掺杂活性炭是一种很有商业价值的氧还原催化剂材料。

关键词: 槟榔;生物质活性炭;N/P 共掺杂;氧还原催化剂;锌空电池

中图分类号:Q556.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0199-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.040

Preparation of N/P co-doped biomass porous carbon materials and study on their oxygen reduction properties

SONG Yu-qiang¹, XING Xian-jun^{2,3*}, BU Yu-zheng¹, LUO Tian¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2.National New Energy Vehicle Energy Storage and Supply Product Industry Measurement and Testing Center, Hefei 230051, China; 3.School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Nitrogen and phosphorus co-doped biochar is prepared by mixing betel nut with a certain amount of diamine hydrogen phosphate in the atmosphere of nitrogen, and then calcined with KOH to form a heteroatom doped porous carbon with developed pore structure. It is indicated through electrochemical test that the heteroatom doped carbon catalyst material has excellent ORR (oxygen reduction reaction) activity, excellent stability and strong resistance to poisoning. When a zinc-air battery is assembled with the carbon material, the test results show that the metal-free catalyst performs as well as the commercially purchased 20% Pt/C catalyst, indicating that biomass-based nitrogen/phosphorus co-doped activated carbon is a commercially valuable OPR catalyst material.

Key words: betel nut; biomass activated carbon; N/P co-doping; oxygen reduction catalyst; zinc air battery

不断增长的能源需求造成了快速的化石燃料消耗和严重的环境问题。因此,可持续能源是非常需要的^[1]。在动力来源中,燃料电池和金属-空气电池因能量密度高、绿色环保、成本低引起了人们的广泛关注^[2]。迄今为止,最优的 ORR 催化剂都是基于 Pt 基催化剂^[3],但这些贵金属供应有限且成本过高,极大地阻碍了商业化发展,故寻找廉价的催化剂是目前首要任务^[4]。而无金属催化剂的开发得到越来越多的关注。每年有超过 1 000 亿 t 的生物质残留物,造成巨大的生态影响^[5]。生物质残余物通常具有独特的结构并且富含元素 C、N 和 O,独特结构赋予其成为优良催化剂的潜力^[6]。在此基础上,

杂原子掺杂碳材料因其良好的 ORR 催化性能而被认为是一种重要的无金属催化剂,其中的杂原子会合并碳质支架中形成掺杂型碳材料。在此,笔者通过一种简单方法来获得 N、P 共掺杂碳,并与磷酸氢二胺混合热解再活化,生成 N、P 共掺杂衍生多孔碳,其在碱性电解液中表现出良好的催化性能,并应用于 Zn-air 电池。

1 实验部分

1.1 氮磷共掺杂生物质衍生碳的制备

首先将槟榔用去离子水清洗干净,干燥破碎后将粉状槟榔装管备用。将上述粉状物按质量比 2:1

收稿日期:2021-03-11;修回日期:2022-01-03

作者简介:宋雨蔷(1996-),女,硕士研究生,研究方向为电化学,1301734031@qq.com;邢献军(1964-),男,博士,教授,主要从事先进能源技术与装备研究,通讯联系人,xxianjun@hfut.edu.cn。

与磷酸氢二铵均匀混合,放置管式炉中于氮气气氛、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 600°C 下炭化 2 h。将碳化后的粉末按碱液质量比 2:1 与 1 mol/L 的氢氧化钾溶液 80°C 搅拌 2 h,转移至鼓风干燥机 105°C 烘 12 h,后 800°C 二次煅烧 2 h 完成碱刻蚀,得到的产物在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中浸泡 12 h 去除多余的碱和杂质,之后用去离子水反复清洗至中性,干燥后获得最终产物——氮磷共掺杂槟榔衍生多孔碳,命名为 BN-NP2。对比样 BN-K、BN-NP1 和 BN-NP3 以相似的制备流程合成,BN-K 缺少 N、P 掺杂,BN-NP1 和 BN-NP3 与磷酸二氢铵的质量比分别为 1:1 和 3:1。

1.2 催化剂电极材料的制备

称取 5 mg 实验合成的催化剂粉末(或 3 mg 商业 20% Pt/C 粉末)、500 μL 异丙醇、500 μL 超纯水、20 μL Nafion(5%)置于 2 mL 的离心管中,超声 60 min 达到均匀墨水的状态。

1.3 氧还原性能测试

在电化学工作站 CHI 660E 中进行测试来评估 ORR 性能,三电极(对电极、参比电极和工作电极)系统分别是铂电极、Ag/AgCl 电极、铂碳圆盘(直径为 5 mm,面积为 0.196 cm^2),首先将工作电极铂碳区域在鹿皮加 50 nm 氧化铝粉末和超纯水打磨至表面如镜面般干净。后取配置好的催化剂墨水滴在铂碳表面,待自然风干后向 0.1 mol/L KOH 溶液通 O_2 0.5 h 使其达到 O_2 饱和状态。

1.4 液态电解质锌-空气电池

剪取 1 cm \times 2 cm 的铝箔并打磨抛光作为液态锌空电池的阳极,取 1 cm \times 2 cm 的碳纸,并在其下方 1 cm \times 1 cm 的面积大小上负载上 1 mg/ cm^2 的催化剂,电解质是取 33.6 g KOH 和 3.67 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于 100 mL 的去离子水中。组装后在电化学工作站 CHI 660E 上进行测试。

1.5 固态电解质锌-空气电池

剪取一定形状的铝箔并打磨抛光,留下 2 cm \times 2 cm 的有效面积作为阳极。剪取一定大小的泡沫镍作为集流体,并在其上负载催化剂,催化剂载量为 2 mg/ cm^2 ,电解质为聚乙烯醇膜。取 20 mg 的催化剂材料,使其均匀地分散在 500 μL 的溶剂中(异丙醇与水的质量比为 1:1),后将其均匀地涂覆在 2 cm \times 2 cm 的聚乙烯醇膜上,于红外干燥灯下烘干。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌表征

样品(BN-K、BN-NP1、BN-NP2、BN-NP3)的 X

射线衍射图谱(XRD)如图 1(a)所示。由图 1(a)中可以看出,所有样品均在 24° 和 43° 处出现宽而平缓不太明显的衍射峰,表现为石墨化程度较低的无定型碳^[7]。样品的拉曼光谱如图 1(b)所示。由图 1(b)中可以看出,所有样品的拉曼光谱均在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处存在 2 个明显的特征吸收峰,分别代表缺陷的 D 峰与 C 原子 sp^2 杂化伸缩振动的 G 峰, I_D/I_G 的值越大,缺陷越多,碳材料的无序度越高。样品 BN-NP1、BN-NP2、BN-NP3 的 I_D/I_G 分别为 1.092、1.054、1.015,均大于 BN-K(0.967)。表明 N 和 P 原子都成功地被掺杂到碳骨架中,并且掺杂的杂原子可以调节两者化学反应性、电子和物理性质,提高了材料的电极性能^[8]。

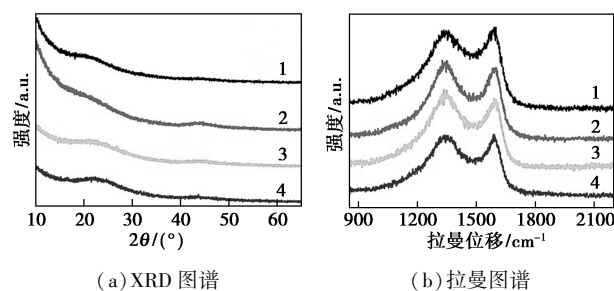


图 1 样品(BN-K、BN-NP1、BN-NP2、BN-NP3)的 XRD 图谱和拉曼图谱

样品的 X 射线光电子全谱图及 BN-NP2 的 XPS 高分辨图谱如图 2 所示,样品的表面元素组成如表 1 所示。从图 2(a)中可以看出,所有样品的全谱中均有 C 1s、N 1s、O 1s 和 P 2p 的特征峰。由表 1 中可以看出,随着掺杂剂质量分数的增加,氮、磷和氧元素的质量分数也随之增加,氮元素一定程度上有利于氧还原性能的提高且 BN-NP2 的氮质量分数最高。BN-NP2 中氮和磷的元素质量分数分别为 5.66% 和 0.49%。进一步对 BN-NP2 进行 C 1s、N 1s 和 P 2p 的化合态进行分峰拟合。从图 2(b)可知,在 284.76、285.50、288.90 eV 处分别对应 C—C 键、C—N 或 C—P 键、O—C=O 键。从图 2(c)中可以看出,吡啶氮、吡啶氮及石墨氮分别处于 398.50、399.99、401.20 eV 位置,石墨氮有利于提高材料的导电性,P-氮(吡啶氮和吡啶氮)和材料的边缘和拓扑缺陷相关联,P-氮越多,材料的结构缺陷越大^[9]。在碳基体的易接近边缘,可以增加多孔碳的润湿性^[10]。再进一步对 P 2p 分峰拟合,

分别是 N-P (132.8 eV)、C-P (133.7 eV)、P-O₄ (134.3 eV)^[11]。

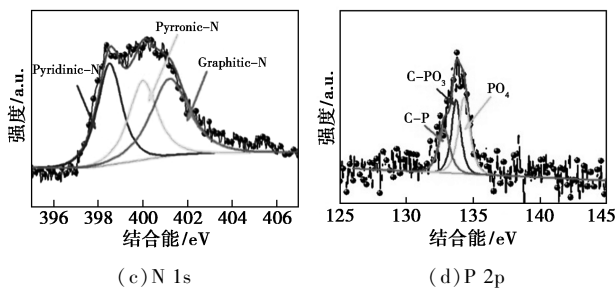
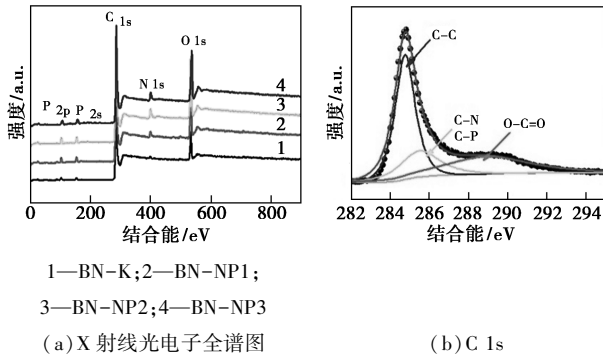


图 2 样品的 X 射线光电子全谱图及 BN-NP2 的 XPS 高分辨图谱

表 1 所制备的活性炭 (BN-K、BN-NP1、BN-NP2、BN-NP3) 表面元素构成

样品	BN-K	BN-NP1	BN-NP2	BN-NP3
w(C)/%	81.39	80.17	77.22	75.56
w(O)/%	16.60	15.08	16.64	18.42
w(N)/%	1.74	4.23	5.66	5.33
w(P)/%	0.27	0.52	0.49	0.70

样品 BN-NP2 的形貌结构如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b) 中可以看出,该材料疏松多孔且孔隙分布不均,放大之后,为桥梁似连接的网状体结构,这种结构使电解质溶液充分浸湿催化剂,对电化学性能具有优良作用。从图 3(c) 中可以看出,氮(绿色)和磷(蓝色)元素均匀掺杂进碳结构中。

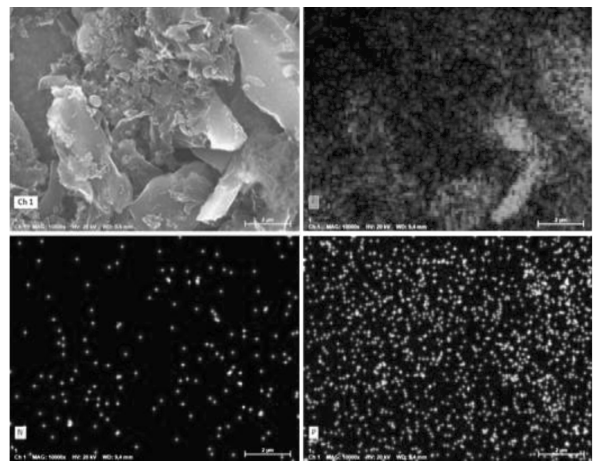
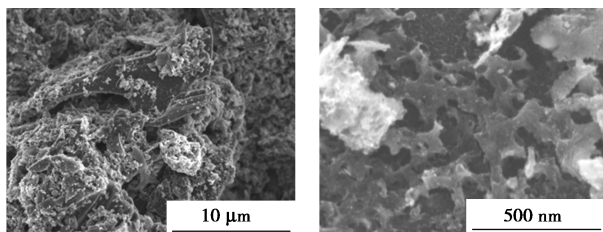
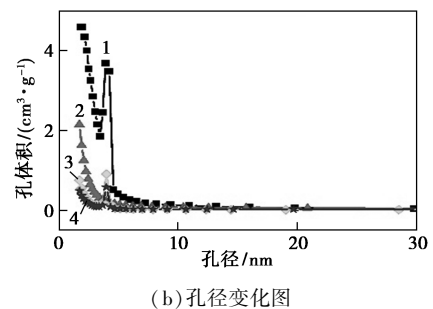
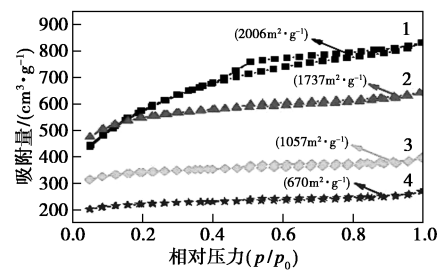


图 3 BN-NP2 样品的扫描电镜图

2.2 比表面积和孔径分布

碳材料的 N₂ 吸脱附等温线及孔径变化情况如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,4 个曲线在相对压力 0.4~0.8 范围内表现出不同滞留回环,这是介孔材料的典型特征^[12]。根据 BJH 计算材料的孔径分布,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着掺杂量的变化,材料的比表面积和微孔体积不断减小,这是因为磷和氮掺杂撑大了碳材料孔径,使比表面积减小,即 BN-K 大于 BN-NP1、BN-NP2、BN-NP3,这由于磷原子和氮原子半径大于碳原子半径,磷和氮共掺杂进入碳晶格中^[11],过多的掺杂剂会形



1—BN-K; 2—BN-NP1; 3—BN-NP2; 4—BN-NP3

图 4 碳材料的 N₂ 吸脱附等温线及孔径变化图

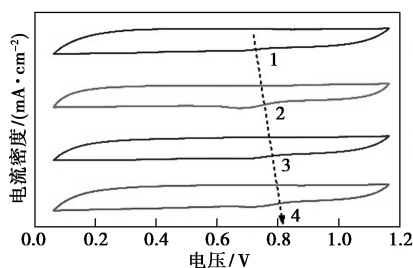
表 2 所制备氮磷共掺杂活性炭的比表面积和孔径分布

序号	样品	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	t-Plot/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	BN-K	2 005.9	2.62	0.65
2	BN-NP1	1 737.1	2.65	0.53
3	BN-NP2	1 057.0	3.04	0.42
4	BN-NP3	670.0	3.33	0.26

成聚合物,从而导致孔径变大,也会堵塞介孔,故比表面积减小,微孔体积减小。

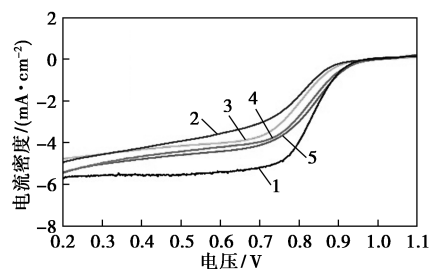
3 氧化还原性能测试

对 ORR 性能进行探究,将制备好的催化剂进行循环伏安法(CV)和线性伏安法(LSV)测试,结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,在 0.1 mol/L KOH 中,相较于纯碳材料,添加掺杂剂后的样品的 CV 曲线出现 1 个明显的氧还原峰,且随着氮磷质量分数的改变,氧还原峰明显增强,表明氮和磷原子掺杂增加了活性位点,提高了碳材料还原氧气的能力。为了具体地反映催化剂的 ORR 性能,在 LSV 测试中将其与 20% Pt/C 进行对比。这些催化剂的起始电位皆为 1.00 V,纯活性炭 BN-K (0.76 V , $-4.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 拥有较差的 ORR 活性, N、P 共掺杂并活化后, BN-NP2 的半波电位为 0.81 V , 极限电流密度为 $-5.38 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 接近于商业 Pt/C (1.00 V , 0.83 V , $-5.60 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 且高于其他对比样 BN-NP1 (0.79 V , $-4.72 \text{ mA}/\text{cm}^2$)、BN-NP3 (0.80 V , $-5.38 \text{ mA}/\text{cm}^2$)。从图 5(b)中可以看出, N、P 掺杂使碳材料增加活性位点, 且后续二次煅烧碱刻蚀使该材料孔隙结构更加发达, 活性位点暴露的更多, 性能测试显示 BN-NP2 [$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) : m(\text{C}) = 2 : 1$] 具有最好的催化性能, 表明元素掺杂之间存在一个中间平衡态, 过高或过低均会导致催化性能的降低。



1—BN-K; 2—BN-NP1; 3—BN-NP2; 4—BN-NP3

(a) 氧气饱和和 0.1 mol/L KOH 下的 CV 曲线

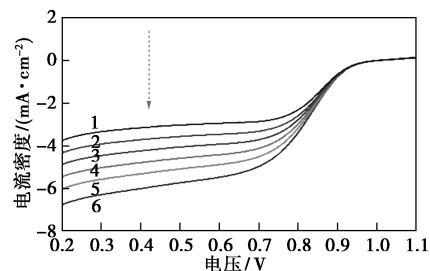


1—Pt/C; 2—BN-K; 3—BN-NP1; 4—BN-NP2; 5—BN-NP3

(b) LSV 曲线

图 5 催化剂的线性伏安特性曲线

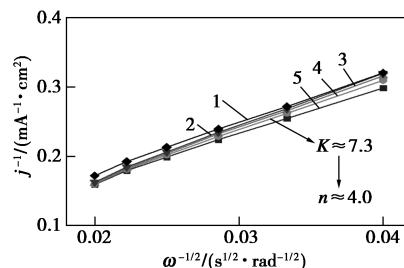
BN-NP2 在不同转速下的 LSV 曲线及不同电位下 K-L 曲线如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出, 电流密度和转速成正相关, 这是由于在高速转动过程中, 催化剂表面会有较多的氧通量。从图 6(b)中可以看出, BN-NP2 的 K-L 曲线在 5 个不同的电流密度下接近平行, 并且转移电子数(n)约等于 4, 表明 BN-NP2 的 ORR 过程几乎是按照 Pt/C 的四电子路径进行。



1—625 r/min; 2—900 r/min; 3—1 225 r/min; 4—1 600 r/min;

5—2 025 r/min; 6—2 500 r/min

(a) LSV 曲线



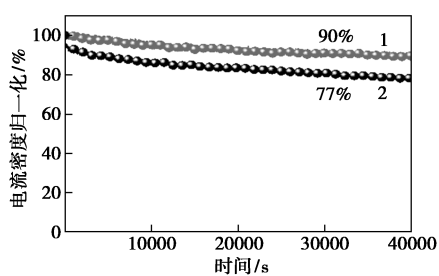
1—0.3 V; 2—0.4 V; 3—0.5 V; 4—0.6 V; 5—0.7 V

(b) K-L 曲线

图 6 BN-NP2 在不同转速下的 LSV 曲线及不同电位下 K-L 曲线

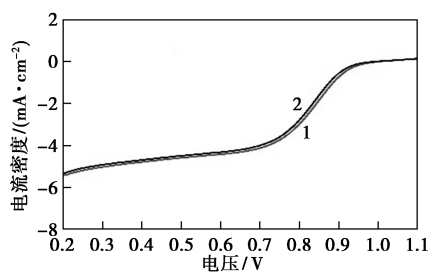
对一个催化剂材料而言, 其稳定性和抗中毒能力也是重要的考察指标。BN-NP2 和 20% Pt/C 在 0.1 mol/L KOH 下的计时电流响应测试如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出, 在恒压为 0.4 V、转速 1 600 r/min、测试时间为 40 000 s 的条件下, 通过 $i-t$

t 图来衡量催化剂的稳定性。在经过 40 000 s 的测试后, BN-NP2 的相对电流仍保留有 90%, 而 Pt/C 的相对电流保留有 77%, BN-NP2 的长时间稳定性要比 20% Pt/C 好。由图 7(b) 中可以看出, 对 BN-NP2 催化剂稳定性测试前后进行 LSV 扫描对比结果发现, 测试前后的 LSV 曲线几乎重合, 表明 BN-NP2 有着优异的稳定性。此外还进行了抗甲醇测试, 在测试过程中, 向 0.1 mol/L KOH 电解液中加入 9 mL 的甲醇溶液, 由图 7(c) 中可以看出, 在滴入甲醇溶液过后, BN-NP2 和 20% Pt/C 皆出现明显波动, BN-NP2 波动过后, 很快就恢复原有的电流水平, 维持在 98%, 而 20% Pt/C 在波动过后, 电流水平明显下降到 83%, 这是因为 20% Pt/C 已中毒并丧失了部分催化活性, 因此, BN-NP2 具有优于 20% Pt/C 的抗中毒性能。



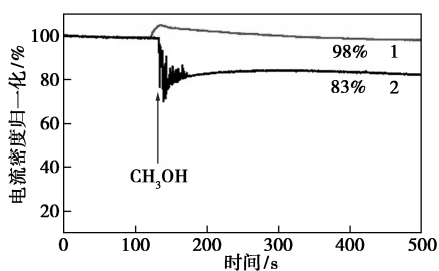
1—BN-NP2; 2—20% Pt/C

(a) 稳定性测试



1—测试前; 2—测试后

(b) 稳定性测试前后的 LSV 测试



1—BN-NP2; 2—20% Pt/C

(c) 抗甲醇测试

图 7 BN-NP2 和 20% Pt/C 在 0.1 mol/L KOH 下的计时电流响应测试对比

4 BN-NP2 在锌-空气电池中的应用

由于 BN-NP2 展现出较好的氧还原能力, 进一步组装成锌-空气电池来探究其实际应用价值。液态锌-空气电池的组装模型如图 8 所示, 并在电化学工作站 CHI 660e 上进行测试。

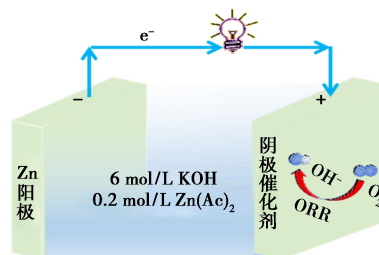
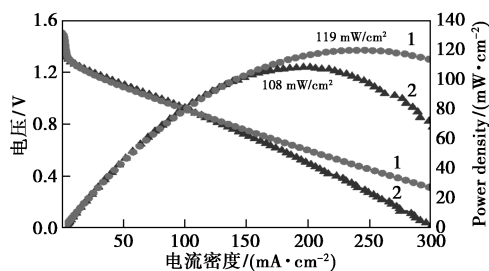


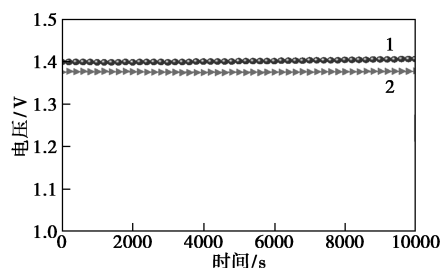
图 8 BN-NP2 作为阴极材料的液态锌-空气电池组装模型

液态锌-空气电池性能测试结果如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出, 经计算, BN-NP2 的功率密度为 108 mW/cm^2 , 接近于 20% Pt/C 催化剂的功率密度 119 mW/cm^2 。从图 9(b) 中可以看出, 相较于 20% Pt/C (1.40 V), 无金属生物质炭催化剂 BN-NP2 接近于商业 20% Pt/C 的性能, 并且相比同类的无金属催化剂有着很大的优势^[14]。说明 BN-NP2 的电化学性能与 Pt/C 相当。在后续的放电测试中, 从图 9(c) 中可以看出, 无论是低密度还是高密度下, BN-NP2 的放电趋势更稳定, 不会随着时间变化而波动, 其次在经过大电流密度的放电后, 回到



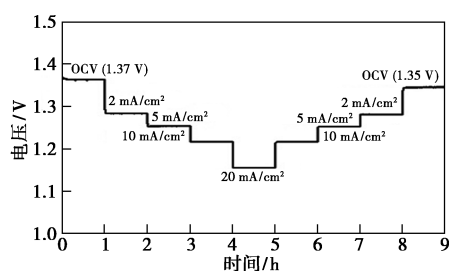
1—Pt/C; 2—BN-NP2

(a) 极化和功率密度曲线



1—1.40 V; 2—1.37 V

(b) 开路下的放电曲线



(c) 不同电流密度下的放电曲线

图 9 液态锌-空气电池性能

最初状态, BN-NP2 的开路电压仅仅减少 0.02 V, 表明 BN-NP2 有着长时间的充放电稳定性。

组装了一个全固态锌-空气电池。该单电池可输出 1.14 V 的开路电压, 将该电池 3 个串联在一起可以使 1 个 3 V 左右的小灯泡点亮。证明 BN-NP2 不仅具有良好的 ORR 催化活性, 而且还有一定的实际应用价值。

5 结论

通过简单的混合共同煅烧的方法制备出高性能氧还原催化剂, 该方法简单、步骤可控; 使用天然植物设计成本低、性能高, 所获得的一系列产物均具有优良的活性和突出的稳定性。该催化剂 BN-NP2 富含 C、N、P 元素, 拥有 C-N、C-P 等多个活性位点, 在 0.1 mol/L KOH 的半波电位为 0.81 V, 极限电流密度为 -5.38 mA/cm^2 , 接近于商业 Pt/C (1.00 V, 0.83 V, -5.60 mA/cm^2), 当用作锌-空气电池的阴极材料时, 有 108 mW/cm^2 的功率密度。这些可以归功于 N 掺杂、碳缺陷和 P 掺杂。最后实验验证了生物质制备高性能氧化还原催化剂的可行性, 这为生物质碳材料成为制备其他催化剂(二氧化碳还原、氮还原等)前驱体材料奠定了基础。

参考文献

- [1] Chen D, Liu T, Wang P, *et al.* Ionothermal route to phase-pure RuB2 catalysts for efficient oxygen evolution and water splitting in acidic media[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(9): 2909-2915.
- [2] Li G, Wang X, Fu J, *et al.* Pomegranate-inspired design of highly active and durable bifunctional electrocatalysts for rechargeable metal-Air Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(16): 4977-4982.
- [3] Zheng Y, Jiao Y, Li L H, *et al.* Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5290-5296.
- [4] Jin H, Kou Z, Cai W, *et al.* P-Fe bond oxygen reduction catalysts toward high-efficiency metal-air batteries and fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(18): 9121-9127.
- [5] Fellinger T P, Thomas A, Yuan J, *et al.* 25th anniversary article: "cooking carbon with salt": carbon materials and carbonaceous frameworks from ionic liquids and poly(ionic liquid)s [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(41): 5838-5855.
- [6] Mccrory C C L, Jung S, Peters J C, *et al.* Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 16977-16987.
- [7] Liu B, Chen H, Gao Y, *et al.* Preparation and capacitive performance of porous carbon materials derived from eulaliopsis binata[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 189: 93-100.
- [8] Ma X, Ning G, Qi C, *et al.* Phosphorus and nitrogen dual-doped few-layered porous graphene: a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 14415-14422.
- [9] Aijaz A, Masa J, Rosler C, *et al.* Co@Co₃O₄ encapsulated in carbon nanotube-grafted nitrogen-doped carbon polyhedra as an advanced bifunctional oxygen electrode[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(12): 4087-4091.
- [10] Fang X Z, Jiao L, Yu S H, *et al.* Metal-organic framework-derived FeCo-N-doped hollow porous carbon nanocubes for electrocatalysis in acidic and alkaline media [J]. *ChemSuschem*, 2017, 10(15): 3019-3024.
- [11] Xu X, Li Y, Gong Y, *et al.* Synthesis of palladium nanoparticles supported on mesoporous N-doped carbon and their catalytic ability for biofuel upgrade [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(41): 16987-16990.
- [12] Zhang C, Mahmood N, Yin H, *et al.* Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4932-4937.
- [13] 张德懿. 杂原子掺杂对有序介孔碳电化学储能性能影响的研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [14] Lin Y, Pan Y, Zhang J. CoP nanorods decorated biomass derived N, P co-doped carbon flakes as an efficient hybrid catalyst for electrochemical hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 561-569.
- [15] Zhang W, Wu Z Y, Jiang H L, *et al.* Nanowire-directed templating synthesis of metal-organic framework nanofibers and their derived porous doped carbon nanofibers for enhanced electrocatalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(41): 14385-14388.
- [16] Liu F, Niu F, Chen T, *et al.* One-step electrochemical strategy for in-situ synthesis of S, N-codoped graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Carbon*, 2018, 134: 316-325. ■