

文章编号: 1007-8827(2017)05-0419-08

氮掺杂炭层包覆碳纳米管的组织结构调控 及其氧还原催化活性

李莉香^{1,2}, 赵宏伟¹, 邢天宇¹, 耿新^{1,2}, 宋仁峰³, 安百钢^{1,2}

(1. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁鞍山 114051;

2. 辽宁科技大学材料电化学研究所, 辽宁鞍山 114051;

3. 鞍钢集团矿业设计研究院, 辽宁鞍山 114004)

摘要: 采用化学原位聚合合成聚吡咯涂覆碳纳米管, 之后将其在氮气氛下热处理制备氮掺杂炭层包覆碳纳米管 NC-CNTs。利用该工艺, 通过改变热处理温度, 调控 NC-CNTs 组织结构和表面化学组成。比表面和孔结构分析显示, 600, 800 和 1 000 °C 热处理制备的氮掺杂碳纳米管 NC-CNT600, NC-CNT800 和 NC-CNT1000 的比表面积和孔体积依次显著增加, NC-CNT1000 的比表面积和孔体积分别约是 NC-CNT600 的 3 倍和 1.7 倍。这是因碳纳米管表面聚吡咯层向氮掺杂炭层转化过程导致更多的微孔形成。然而, 制备温度升高使 NC-CNTs 的氮含量降低, 表面含氮官能团由吡咯型氮向吡啶型氮和石墨氮转化, NC-CNT1000 含最高比例的石墨氮。作为无金属催化剂, NC-CNTs 在碱性电解质条件下展现了明显的氧还原催化活性, 但其氧还原活性并不与样品氮含量成正比。NC-CNT600 和 NC-CNT800 的氧还原反应为两电子转移机制, 而 NC-CNT1000 表现为两电子和四电子转移混合机制, 其展现出最高的氧还原催化活性和催化稳定性, 这可能是其具有高的比表面积和孔体积, 结合含氮官能团中高比例石墨氮的缘故。

关键词: 氮掺杂; 碳纳米管; 氧还原; 氮官能团

中图分类号: O646

文献标识码: A

收稿日期: 2017-08-06; 修回日期: 2017-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(51672117, 50801035); 辽宁省高校创新团队(LT2014007); 辽宁省自然科学基金(201502063); 辽宁省教育厅资助项目(2016TSZD01)。

通讯作者: 安百钢 教授, E-mail: baigang73@126.com

作者简介: 李莉香 教授, E-mail: lili2005@126.com

Nitrogen-doped carbon coatings on carbon nanotubes as efficient oxygen reduction catalysts

LI Li-xiang^{1,2}, ZHAO Hong-wei¹, XING Tian-yu¹, GENG Xin^{1,2},
SONG Ren-feng³, AN Bai-gang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Institute of Materials Electrochemistry Research, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

3. Ansteel Mining Engineering Corporation, Anshan 114004, China)

Abstract: Polypyrrole-coated carbon nanotubes (PPy-CNTs) synthesized by an in-situ chemical polymerization approach were heat-treated at 600, 800 and 1 000 °C in N₂ to prepare N-doped carbon coatings on CNTs (NC-CNTs). The specific surface area (SSA) and pore volume of the NC-CNTs increase significantly with heat treatment temperature and the nitrogen content decreases. Also, as the temperature increases the content of pyrrolic-N decreases while that of the graphitic-N increases. The SSA and pore volume of the NC-CNT1000 are 3 and 1.7 times higher than those of the NC-CNT600. As metal free electrocatalysts, the NC-CNTs show significant ORR activity in a basic electrolyte, but it is not proportional to their total nitrogen content. The ORR mechanism of the NC-CNT600 and NC-CNT800 belongs to a two-electron transfer reaction while that of the NC-CNT1000 to a mixture of the two-electron and four-electron transfer reactions. The NC-CNT1000 exhibits the best ORR activity and durability among the samples owing to its highest SSA and pore volume as well as having the largest amount of graphitic-N.

Key words: Nitrogen doping; Carbon nanotubes; Oxygen reduction; Nitrogen containing functional groups

Foundation items: The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (5162117, 50801035); Innovative Research Team in Colleges and Universities of Liaoning Province, China (LT2014007); Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (201502063); Education department of Liaoning Province, China

(2016TSZD01) .

Corresponding authors: AN Bai-gang, Professor. E-mail: baigang73@126.com

Author introduction: LI Li-xiang, Professor. E-mail: lxli2005@126.com

1 前言

随着石化资源临近枯竭和其低效使用带来的环境污染加剧,开发绿色清洁能源日益迫切。质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其能量密度高、运行温度低、环境友好而成为未来清洁能源领域开发的重点技术之一。然而,目前 PEMFC 阴极氧还原最有效催化剂主要是贵金属铂,其一方面价格昂贵,另一方面铂易发生中毒而失活,导致 PEMFC 成本高、难以商业化。因而,发展非贵金属(合金),尤其无金属催化剂成为降低燃料电池成本的有效途径之一。在降低燃料电池催化剂成本和发展高性能催化剂方面,炭材料一直扮演重要的角色。作为贵金属或非贵金属催化剂载体,炭材料高比表面积、适宜的孔结构及良好导电性等特点可有效降低金属催化剂粒子尺寸,提高金属催化剂质量活性、稳定性等。新型炭材料如碳纳米管、石墨烯、模板碳等的发展也大大促进了燃料电池催化剂性能的提高^[1-5]。尤其,氮掺杂碳纳米管具有氧还原活性的重要发现^[6],使发展氮掺杂碳质材料氧还原催化剂成为近来燃料电池催化领域的研究热点^[7-13]。

氮掺杂炭材料的氧还原催化活性主要源于碳晶格中的氮杂原子的电负性诱导相邻碳原子正电荷密度,其增强了氧在碳表面的化学吸附并弱化 O—O 键^[6]。作为无金属氧还原催化剂,一方面氮杂原子类型和分布决定了催化活性位;另一方面氮掺杂炭材料的比表面积、孔结构及分布等组织结构直接影响催化活性位的利用,因此合成氮掺杂炭质材料,同时调控其组织结构和表面化学组成是开发氮掺杂炭质材料催化剂的重要研究内容之一。

目前,氮掺杂炭材料的主要制备方法有原位合成法和后处理方法。前者主要是采用含氮碳前驱体在惰性气氛或含氮气氛下热解合成氮掺杂炭材料,如氮掺杂碳纳米管、氮掺杂石墨烯、氮掺杂炭气凝胶等^[14-18],依据前驱体性质和工艺条件,其可合成高氮含量的氮掺杂炭材料,并通过调整工艺参数或采用模板等方式调控合成的氮掺杂炭材料组织结构,但其制备温度高、工艺复杂。后者主要采用硝酸、NH₃ 等含氮试剂对炭材料进行后处理实现氮原子掺杂^[19-21],其引入氮官能团的同时,易导致炭材料本征结构的破坏,并且难以调控炭材料组织结构。

涂层法是介于上述两种方法间的一种实现氮掺杂的同时保持炭材料本征结构的方法^[22-24],其主要通过在已合成的炭材料表面制备含氮碳涂层,实现氮掺杂,相对原位合成方法工艺简单;相对后处理法其不会破坏炭材料的本征结构,并且制备的氮掺杂炭材料具有相对高的氮含量,尤其涂层法制备的氮掺杂炭材料其含氮官能团更多集中于材料表面相,有利于发挥氮杂原子在多相界面反应的催化作用。

碳纳米管具有独特的中空纤维结构、高的比表面积、良好导电性及化学稳定性,在能源电化学领域展示了良好的应用前景。采用涂层法对碳纳米管进行氮掺杂更有利于保持碳纳米管的本质结构及特性,同时发挥表面氮掺杂原子增强碳纳米管活性和导电性作用^[24]。利用聚合物改性涂层法制备的氮掺杂碳纳米管或作为燃料电池催化剂载体,或作为超级电容器电极活性材料展现出优异的应用潜能^[24-26]。但其作为无金属催化剂的氧还原催化性能还鲜有研究报道。本文采用吡咯涂层法制备氮掺杂碳纳米管工艺路线^[24]。通过控制热处理温度,调控氮掺杂碳纳米管组织结构和表面化学组成,分析氮掺杂碳纳米管组织结构和含氮官能团与其作为无金属催化剂的氧还原催化活性的联系。

2 实验部分

掺杂碳纳米管制备利用我们先前报道的方法^[24],首先采用原位化学聚合法制备聚吡咯包覆碳纳米管(PPy@CNTs),再将 PPy@CNTs 在高纯氮气气氛下热处理,将聚吡咯层转化为氮掺杂炭层,从而制备出氮掺杂炭层包覆碳纳米管,记为 NC-CNTs。热处理 PPy@CNTs 制备 NC-CNTs 的温度程序为:从室温以 5 °C/min⁻¹ 的升温速率升温至 400 °C,然后在 400 °C 下恒温 60 min,再从 400 °C 以 5 °C/min⁻¹ 的升温速率分别升温至 600, 800 和 1 000 °C,并在对应温度下恒温 90 min,最后在高纯氮气气氛下自然降温至室温,对应的样品分别记为 NC-CNT600, NC-CNT800 和 NC-CNT1000。

样品的微观形貌采用 JEOL2010 透射电镜分析。用麦克 ASAP2020 比表面及孔结构分析仪分析样品的比表面积和孔结构等参数。采用 ESCAL-AB250 表面分析系统(Mg K α , 1 253.5 eV)的 X-射线光电子谱(XPS)分析样品表面化学组成。

循环伏安曲线 (CV) 和电位线性扫描曲线 (LSV) 被用于样品的氧还原催化性能分析。电化学实验采用三电极电解池, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 为电解质溶液, 金属铂电极为辅助电极, Hg/HgO 电极为参比电极。CV 和 LSV 测试时, 分别采用涂覆催化剂的玻碳电极和旋转圆盘电极为研究电极。研究电极制备过程为: 将玻碳电极和旋转圆盘电极依次用金相砂纸, $0.3 \mu\text{m}$, $0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 粉磨至镜面, 在去离子水中超声充分振荡, 然后用无水乙醇清洗, 干燥后备用。用微量取液器移取 $50 \mu\text{L}$ 的 5 wt% Nafion 溶液于小试剂瓶中, 然后加入 2 mL 无水乙醇。称取 10 mg NC-CNTs 样品放入上述 Nafion 乙醇溶液中, 并超声分散溶液至墨汁状, 然后用微量移取液器分别移取 $20 \mu\text{L}$ 催化剂 Nafion 悬浮液滴涂于玻碳电极和旋转圆盘表面, 然后将电极在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 后备用。电化学测试前将工作电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解质溶液中浸泡 24 h。分别在氮气或氧气饱和的电解质溶液中测量样品 CV 和 LSV 曲线。LSV 曲线采用旋转圆盘电极 电极转数 1 600 rpm。CV 和 LSV 测试扫描电位范围为 $-0.8 \sim 0.2 \text{ V}$, 扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化

学测量在上海辰华仪器公司生产的 CHI604 电化学工作站上完成。

3 结果与讨论

采用原位化学聚合法制备聚吡咯包覆碳纳米管 (PPy@CNTs), 然后经不同热处理温度制备的 NC-CNTs 透射电镜观察结果如图 1。PPy@CNTs 为内碳纳米管和外聚吡咯层结构, 外聚吡咯层厚度约在 20 nm。经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后获得的 NC-CNTs 与 PPy@CNTs 外观无明显差异, 为内碳纳米管和外氮掺杂炭层结构, 外氮掺杂炭层厚度约 15 nm, 外氮掺杂炭层由聚吡咯热解转化形成, 转化过程中发生体积收缩和部分碳和氮的元素的流失, 氮掺杂炭层较聚吡咯层厚度减薄。当热处理温度升高至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 氮掺杂炭层进一步减薄。经 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 形成的 NC-CNTs 外氮掺杂炭层烧蚀严重, 表面变得更加粗糙, 部分已无法观察到完整的外层结构。TEM 分析说明, 热处理温度主要通过影响聚吡咯转化形成的氮掺杂炭层而影响 NC-CNTs 的微观结构形貌。

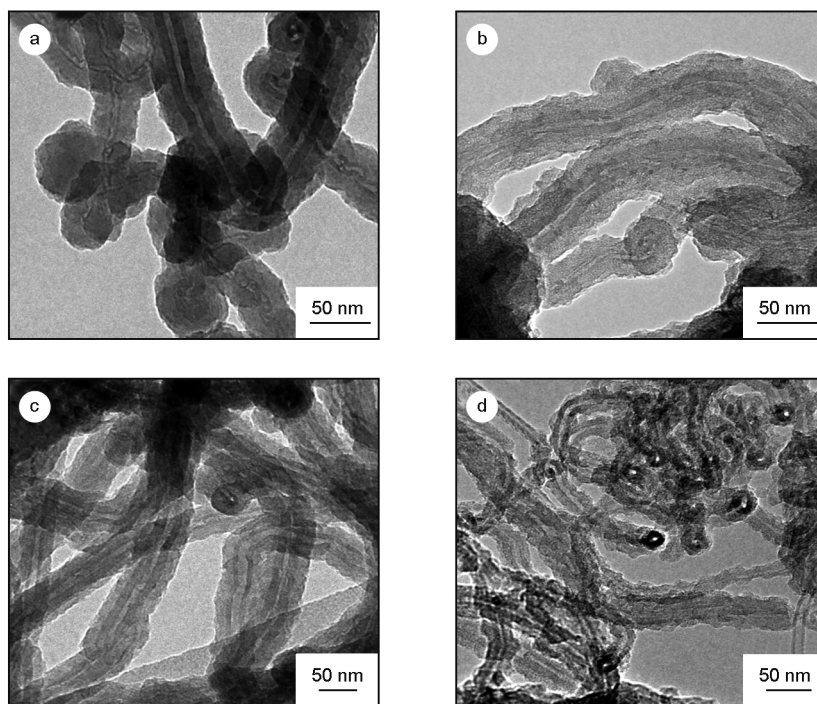


图 1 PPy@CNTs (a) 和 NC-CNT600 (b), NC-CNT800 (c) 及 NC-CNT1000 (d) 透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of PPy@CNTs (a), NC-CNT600 (b), NC-CNT800 (c) and NC-CNT1000 (d).

图 2 为 NC-CNTs 氮吸附等温线, 采用聚吡咯涂层改性制备的 NC-CNTs 氮吸附接近 I 型吸附,

样品的吸附容量主要体现在超低压段, 说明材料含有更多的微孔。而且随热处理温度升高, 样品吸附

容量的增加也主要由超低压段贡献,说明升高热处理温度,样品的微孔容量增大。表1为根据吸脱附等温线计算的样品的比表面积和孔特征参数。随热处理温度升高,样品比表面积增加明显,NC-CNT1000比表面积和孔体积约为NC-CNT600的3和1.7倍,孔体积增加更主要来源于微孔体积增长,暗示热处理导致了更多微孔形成。这些微孔应主要源于聚吡咯转化形成的氮掺杂炭层,因氮掺杂炭层厚度在10 nm左右,所以这种微孔更多的是开放的短孔道,更利于被有效利用。结果表明通过简单的改变热处理温度可以有效调控NC-CNTs比表面积和微孔体积等组织结构参数。

图3a为样品的X射线光电子全扫描谱(XPS),在结合能400 eV为N1s峰,NC-CNTs样品NC-CNT600、NC-CNT800和NC-CNT1000氮含量依次为7.42,4.47和2.31 at%,随着热处理温度升高氮含量明显降低,其原因是聚吡咯热解过程中氮的流失随温度升高而加剧。C-N结构被认为在氮掺杂碳质材料氧还原催化活性增强特性中起到决定性作用^[27-29],因此,为进一步研究样品含氮官能团种类及其分布对其氧还原催化活性的影响,对样

品的N1s谱进行了高斯拟合,结果如图3b、图3c和图3d。

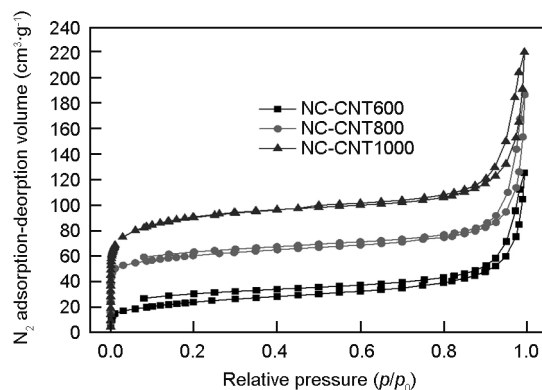


图2 氮掺杂碳纳米管吸脱附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of NC-CNTs.

表1 NCN-CNTs比表面积(S_{BET})及孔分布相关参数

Table 1 Specific surface area (S_{BET}) and pore related parameters of NC-CNTs.

Sample	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{total} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micropore} /(cm ³ ·g ⁻¹)
NC-CNT600	106.53	0.201	0.039
NC-CNT800	189.88	0.312	0.061
NC-CNT1000	334.15	0.340	0.105

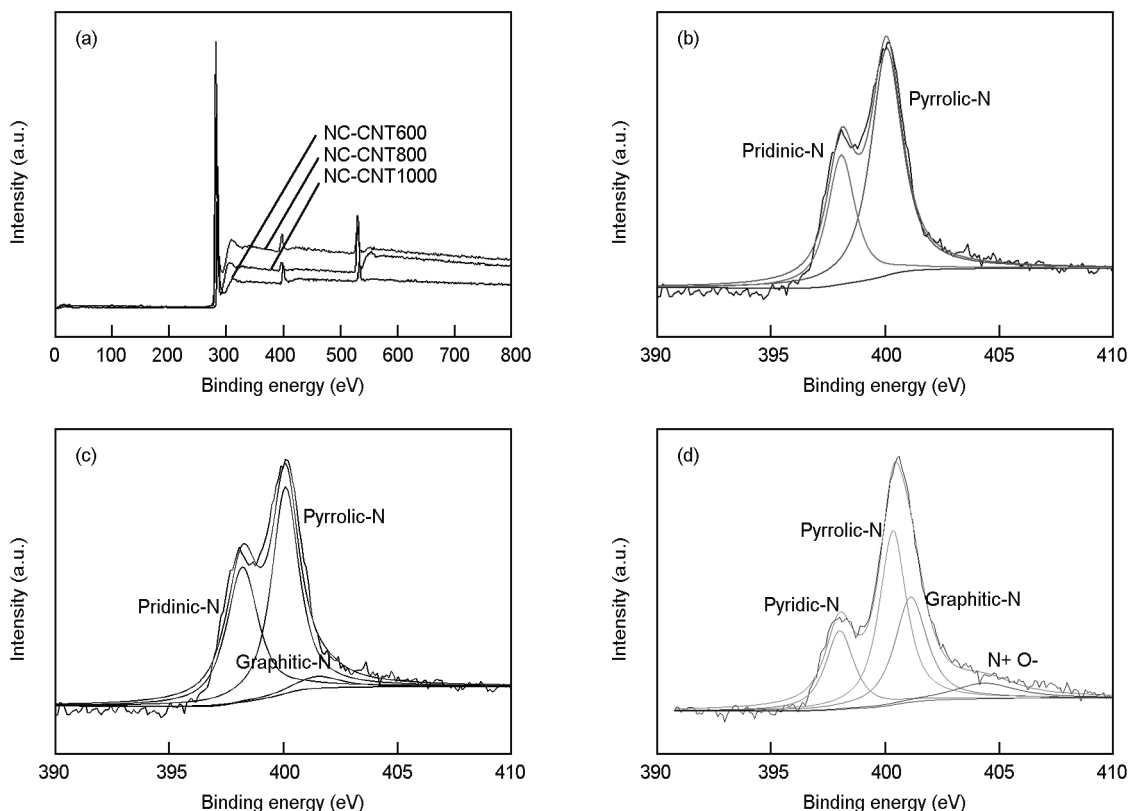


图3 NC-CNTs的XPS全扫描谱图(a)和NC-CNT600(b),NC-CNT800(c)和NC-CNT1000(d)的N1s谱图

Fig. 3 XPS survey spectra of NC-CNTs (a) and N 1s spectra of NC-CNT600 (b), NC-CNT800 (c) and NC-CNT1000 (d).

图中在结合能为 398、400、401 和 404 eV 左右的峰分别对应吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化吡啶氮。NC-CNT600 所含氮官能团为吡咯氮和吡啶氮, 而 NC-CNT800 和 NC-CNT1000 除吡啶氮和吡咯氮外, 还含有石墨氮, 并且 NC-CNT1000 还含有氧化

吡啶氮。表 2 给出了样品中不同氮含官能团的分布, 与 NC-CNT600 比较, NC-CNT800 的吡啶氮和石墨氮官能团百分比增加, NC-CNT1000 中的石墨氮百分比比较 NC-CNT800 明显增加, 其说明热处理温度升高使吡咯氮向吡啶氮和石墨氮转化。

表 2 NC-CNTs 含氮官能团类型及其原子分数(A) 含量

Table 2 Types and atomic fraction (A) of nitrogen-containing functional groups of NC-CNTs.

Sample	At %				
	Pyrolic-N	Pyridinic-N	Graphitic-N	N-O	Total N
NC-CNT600	66.8	33.2	-	-	7.4
NC-CNT800	53.9	41.0	5.1	-	4.5
NC-CNT1000	41.7	19.8	29.9	8.6	2.3

图 4 为 CNTs 和 NC-CNTs 在氧气饱和 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安 (CV) 曲线。

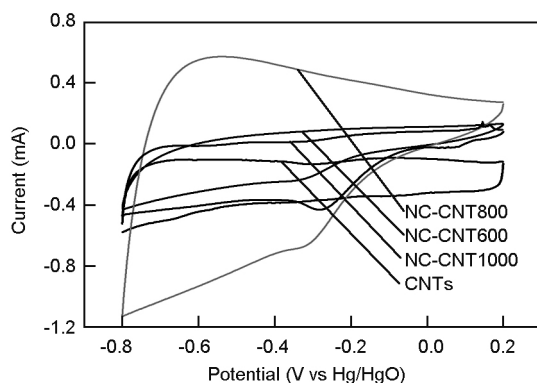


图 4 CNTs 和 NC-CNTs 在氧气饱和 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of CNTs and NC-CNTs in oxygen saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution.

通过比较 CV 曲线结果, 能够确认 NC-CNTs 样品具有氧还原催化活性。NC-CNTs 在从 -0.33 到 -0.28 V 都能观察到氧还原峰。NC-CNT1000 的氧还原峰电位为 -0.28 V, 较 NC-CNT600 (-0.33 V) 和 NC-CNT800 (-0.31 V) 更正, 表明氧更易在 NC-CNT1000 发生 ORR 反应。另一方面, 通过扣除样品 CV 曲线中电化学电容电流, 可进一步对比 ORR 峰电流的大小, 分析样品的氧还原催化能力。电化学电容包括双电层电容和赝电容。原始 CNTs 电容主要来源于双电层电容, 而 NC-CNTs 除双电层电容外, 还包括含氮官能团贡献赝电容。因赝电容大小与样品含氮量通常成正比, NC-CNT600 到 NC-CNT1000 含氮量逐渐降低最低, 因而其赝电容应逐

渐减小。扣除样品 CV 曲线电化学电容后的 ORR 峰电流大小顺序为 NC-CNT1000 (-0.13 mA), NC-CNT800 (-0.07 mA), NC-CNT600 (-0.04 mA), NC-CNT1000 的 ORR 峰电流约为 NC-CNT600 的 3 倍。利用 ORR 峰电流随 CV 循环次数的变化可考察催化剂的耐久性。NC-CNT600、NC-CNT800 和 NC-CNT1000 经 200 次 CV 循环后, ORR 峰电流分别保持其第 10 个循环的 ORR 峰电流的 72%、76% 和 91%。从电化学分析结果看, 氮掺杂碳纳米管中 NC-CNT1000 不仅具有最正的氧还原电位, 同时展现出最高的氧还原峰电流和良好的稳定性, 表明其在所研究的样品中具有最优的氧还原催化能力。

图 5 为 NC-CNTs 在氧饱和 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的 LSV 曲线。从图 5 可看到, NC-CNT600 和 NC-CNT800 的 LSV 曲线相近, 在扩散控制区, NC-CNT800 的 ORR 极限电流略高于 NC-CNT600。然而, NC-CNT1000 的 ORR 极限扩散电流密度则明显高于 NC-CNT600 和 NC-CNT800, 表明 NC-CNT1000 具有更优的 ORR 活性, 这与 CV 分析结果相一致。基于氧还原反应电子转移数的计算, 可进一步分析不同样品的氧还原反应催化机制。图 5b 为基于 LSV 曲线在 -0.7 V 下拟合获得的 $K-L$ 曲线, 可以看出不同样品的 j^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈现良好的线性关系, 表明 NC-CNTs 催化氧还原反应均为一级反应。NC-CNT600 和 NC-CNT800 的 $K-L$ 曲线斜率 (18.5 和 18.3) 很接近, 表明他们相似的 ORR 反应机制。而 NC-CNT1000 的 $K-L$ 曲线呈现更低的斜率 (11.6), 暗示 ORR 反应相对更高的电子转移数。

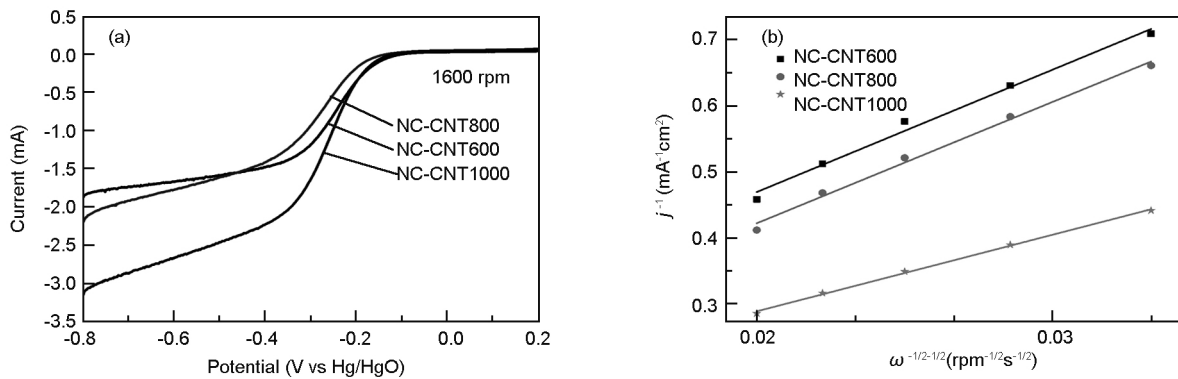


图 5a (a) NC-CNTs 在氧饱和和 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的 LSV 曲线; (b) 基于 LSV 曲线(图 5b) 在 -0.7 V 电极电位下的 K-L 图
Fig. 5a (a) LSV of NC-CNTs samples in oxygen saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution; (b) Koutecky-Levich plots (from Fig. 5a) at -0.7 V.

利用 K-L 方程 (1) 和 (2) 可计算 ORR 反应电子转移数:

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

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

式中: j 为表观电流密度; j_k 和 j_L 分别代表动力学和扩散极限电流密度; F 为法拉第常数; C_0 为 O₂ 的本体浓度; D_0 为 O₂ 扩散系数; ν 为电解液的运动黏度。

在碱性条件下, ORR 机制一种是二电子转移反应, 一种是四电子转移反应, 四电子转移反应具有更高的催化效率。根据上式计算的 NC-CNT600、NC-CNT800 反应转移电子数分别为 1.90 和 1.91, 表明他们的 ORR 机制是两电子反应。而 NC-CNT1000 电子转移数为 3.04, 暗示其 ORR 机制可能是两电子和四电子反应混合过程。根据 NC-CNTs 样品含氮官能团的分析结果, NC-CNT1000 中含的高比例石墨氮更可能是促进了 ORR 四电子转移过程的重要因素。

含氮官能团是决定氮掺杂碳质材料氧还原催化活性的决定性因素^[29]。吡咯氮、吡啶氮和石墨氮是氮掺杂炭材料中最常见的含氮官能团。吡啶氮和吡咯氮通常位于石墨烯层边缘位, 而石墨氮是取代石墨烯层中的碳原子与相邻 3 个碳原子键合。这几种官能团氧还原催化活性都有相关研究报道^[30-32]。其中, 实验和理论计算证实石墨氮具有明显的 ORR 催化活性, 能够加速 ORR 反应^[33]。NC-CNTs 样品中, NC-CNT1000 总氮含量最低 (2.31 at%), 但其总氮中石墨氮比例最高, 因而具有最高的石墨氮含量, 这应是其在 NC-CNTs 样品中展现最优 ORR 催化活性的主要原因之一。另一方面, 氮掺杂碳质材料的催化活性位的利用与其宏观和微观结构密切相

关^[34, 35]。聚吡咯涂层热解制备的氮掺杂碳纳米管, 其氮掺杂炭层位于 NC-CNTs 外表面且厚度在 10 nm 左右, 这意味活性含氮官能团更多处于样品的外层, 有利于这些催化活性位的利用。同时, 氮掺杂炭层的孔道也主要是聚合物热解转化成氮掺杂炭层过程中形成的微孔, 由于外氮掺杂炭层厚度在 10 nm 左右, 这些微孔孔道短并处于外表面, 更容易被利用和有利于物质传输, NC-CNT1000 的外氮掺杂炭层因部分烧蚀而粗糙且厚度不足 10 nm, 其比表面积达 334 m²·g⁻¹。这些微观和宏观结构都有利于活性氮官能团的有效利用, 结合其高的石墨氮含量, 因而使 NC-CNT1000 展现优良的氧还原催化能力。

4 结论

利用原位化学聚合法合成聚吡咯包覆碳纳米管, 然后对其热处理制备氮掺杂炭层包覆碳纳米管 (NC-CNTs) 的工艺路线, 通过简单控制热处理温度 (600, 800 和 1 000 °C), 有效调控了 NC-CNTs 的组织结构和表面化学组成。随热处理温度升高, 所获得的 NC-CNTs 比表面积和孔体积明显增大, 比表面积增加主要源于聚吡咯层热解转化为氮掺杂炭层形成的微孔, 且这些微孔处于 NC-CNTs 外层。然而, 热处理温度升高也导致 NC-CNTs 氮含量明显降低, 使含氮官能团由吡咯氮向吡啶氮和石墨氮转化。所制备的 NC-CNTs 中, NC-CNT1000 尽管总氮含量最低 (2.42 at%), 但其石墨氮比例和含量在所有样品中最高。电化学分析表明, NC-CNT1000 具有最优的氧还原催化活性和稳定性, 这源于其含有高比例的具有明显氧还原催化活性的石墨氮, 结合其高比表面积和含氮官能团处 NC-

CNTs 的外氮掺杂炭层而更易被有效利用的特性。

参考文献

- [1] Dai L, Chang D W, Baek J B, et al. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage [J]. *Small*, 2012, 8 (8): 1130-1166.
- [2] Zhang W, Sherrell P, Minett A I, et al. Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Energy Environment Science*, 2010, 3: 1286-1293.
- [3] Nishihara H, Kyotani T. Templated nanocarbons for energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 4473-4474.
- [4] Jafri R I, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2010, 20: 7114-7117.
- [5] Zheng Y, Jiao Y, Mietek J, et al. Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction [J]. *Small*, 2012, 8: 3550-3552.
- [6] Gon K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction [J]. *Science*, 2009, 323: 760-764.
- [7] Daems N, Sheng X, Vankelecom I F J, et al. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 4085-4110.
- [8] Wang Z, Jia H, Zheng J, et al. Nitrogen-promoted self-assembly of N-doped carbon nanotubes and their intrinsic catalysis for oxygen reduction in fuel cells [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 1677-1684.
- [9] Qu L, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1321-1326.
- [11] Liu S, Dong Y, Zhao C, et al. Nitrogen-rich carbon coupled multifunction metal oxide/graphene nanohybrids for long-life lithium storage and efficient oxygen reduction [J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 578-587.
- [12] Liu S, Dong Y, Wang Z, et al. Towards efficient electrocatalysts for oxygen reduction by doping cobalt into graphene-supported graphitic carbon nitride [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 51(16): 3419-3422.
- [14] Wu M, Li Xiao, Pan D, et al. Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes and monitoring of doping by Raman spectroscopy [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 8: 215-220.
- [15] Jin H, Zhang H, Zhong H, et al. Nitrogen-doped carbon xerogel: A novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells [J]. *Energy Environment Science*, 2011, 4: 3389-3394.
- [16] Gadipelli S, Guo Z. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation [J]. *Progress of Material Science*, 2015, 69: 1-60.
- [17] 刘冬, 沈军, 李亚捷, 等. 碳气凝胶的孔结构及其对电化学超级电容器性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28 (4): 843-849.
- (Liu D, Shen J, Li Y, et al. Pore structures of carbon aerogels and their effects on electrochemical supercapacitor performance [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(4): 843-849.
- [18] Wang H, Zhao Z B, Chen M, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheets from coal tar high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(4): 280-286.
- [19] Sebastian D, Suelves I, Moliner R, et al. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity [J]. *Carbon*, 2010, 48(15): 4421-4431.
- [20] Liu H, Zhang Y, Li R, et al. Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials [J]. *Particology*, 2011, 9(5): 465-470.
- [21] Horikawa T, Sakao N, Sekida T, et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbon by ammonia gas treatment and the effects of N-doping on water adsorption [J]. *Carbon*, 2012, 50(5): 1833-1842.
- [22] Wang R, Jia J, Li H, et al. Nitrogen-doped carbon coated pyrgorskite as an efficient electrocatalyst support for oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(12): 4526-4531.
- [23] Tuavev X, Paraknowitsch J P, Illgen R, et al. Nitrogen-doped coatings on carbon nanotubes and their stabilizing effect on Pt nanoparticles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 6444-6447.
- [24] An B, Xu S, Li L, et al. Carbon nanotubes coated with a nitrogen-doped carbon layer and its enhanced electrochemical capacitance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 7222-7224.
- [25] 安百钢, 黄芬, 李莉香, 等. 活化和氮掺杂炭层包覆碳纳米管载铂催化剂电催化性能研究 [J]. *功能材料*, 2013, 23: 3435-3438.
- (An B, Huang F, Li L, et al. Electrocatalytic performance of the activated and the nitrogen-doped carbon layer coated carbon nanotubes loaded with platinum [J]. *Functional Materials*, 2013, 23: 3435-3438.
- [26] 李莉香, 赵宏伟, 许微微, 等. 铁基氮掺杂碳纳米管制备及其电催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, 3: 498-504.
- (Li Li-xiang, ZHAO Hong-wei, XU Wei-wei, et al. Preparation and electrocatalytic performance of iron based nitrogen doped carbon nanotubes [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 3: 498-504.
- [27] Soudani N, Souad S N, Ouederni A. Influence of Nitric Acid Concentration on Characteristics of Olive Stone Based Activated Carbon [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 12(12): 1425-1430.
- [28] Liu H, Liu Y, Zhu D. Chemical doping of graphene [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2011, 21: 3335-3345.
- [29] Mahaninia M H, Rahimian P, Kaghazchi T. Modified activated carbons with amino groups and their copper adsorption properties in aqueous solution [J]. *Chinese Journal of Chemical Engi-*

- neering ,2015 ,23(1) : 50-56.
- [30] Tsai C W , Tu M H , Chen C J , et al. Nitrogen-doped graphene nanosheet-supported non-precious iron nitridenano-particles as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction [J]. RSC Advances ,2011 ,1: 1349-1357.
- [31] Zhao A , Masa J , Muhler M , et al. N-doped carbon synthesized from N-containing polymers as metal-free catalysts for the oxygen reduction under alkaline conditions [J]. Electrochimica Acta ,2013 ,98: 139-145.
- [32] Dorjgotov A , Ok J , Jeon Y K , et al. Activity and active sites of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Applied Electrochemistry ,2013 ,43(4) : 387-397.
- [33] Kim H , Lee K , Woo S I , et al. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbon [J]. Physical Chemistry Chemical Physics ,2011 ,13: 17505-17510.
- [34] Restivo J , Rocha R P , Silva A M T , et al. Catalytic performance of heteroatom-modified carbon nanotubes in advanced oxidation processes [J]. Chinese Journal of Catalysis ,2014 ,35(6) : 896-905.
- [35] 丁 炜 , 张 雪 , 李 莉 , 等. 杂原子掺炭材料氧还原催化剂研究进展 [J]. 电化学 ,2014 ,20(5) : 426-438. (Ding W , Zhang X , Li L , et al. Recent Progress in Heteroatoms Doped Carbon Materials as a Catalyst for Oxygen Reduction Reaction [J]. Electrochemistry ,2014 ,20(5) : 426-438.

Instructions to Authors

New Carbon Materials is a bimonthly journal published with the permission of the Ministry of Science and Technology and of the State News and Publication Agency. The journal is sponsored by the Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , and is published by Science Press.

Aims and Scope

New Carbon Materials publishes research devoted to the physics , chemistry and technology of those organic substances that are precursors for producing aromatically or tetrahedrally bonded carbonaceous solids , and of the materials that may be produced from those organic precursors. These materials range from diamond and graphite through chars , semicokes , mesophase substances , carbons , carbon fibers , carbynes , fullerenes and carbon nanotubes , etc. Papers on the secondary production of new carbon and composites materials (for instance , carbon-carbon composites) from the above mentioned various carbons are also within the scope of the journal. Papers on organic substances will be considered if research has some relation to the resulting carbon materials.

Manuscript Requirements

1. *New Carbon Materials* accepts Research Paper , Short Communication and Review. The number of words in each Research Paper should be less than 6000 words. Short Communication < 3500 words. There is no maximum of words for Review.

2. Manuscript including an abstract , graphical abstract , highlight , keywords , reference list , original figures and captions , tables. Manuscripts can be written both in Chinese and English.

3. Manuscript should be accompanied with key words placed after Abstract and a short resume of first author (name , academic degree , professional position) placed in the end of 1st page of text as foot-note. Corresponding author and his (her) E-mail address should also be mentioned.

4. All illustrations , photographs , figures and tables should be on separate sheets , figure captions should be typed separately , not included on the diagram. Authors are requested to submit original photographs , which should have good contrast and intensity.

5. References should be individually numbered in the order in which they are cited in the text , and listed in numerical sequence on separate sheets at the end of the paper , typed in double spacing. Remember that "unpublished works" are not references! In the reference list , periodicals [1] , books [2] , multi-author books with editors [3] , proceedings [4] , patents [5] , and thesis [6] should be cited in accordance with the following examples:

[1] Kandalkar S G , Dhawale D S , Kim C K , et al. Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application [J]. Synthetic Metals ,2010 ,160(11) : 1299-1302.

[2] Inagaki M , Kang F Y. Carbon Materials Science and Engineering-From Fundamentals to Applications [M]. Beijing: Tsinghua University Press ,2011: 3-6.

[3] Toropov V V , Jones R , Willment T , et al. Weight and manufacturability optimization of composite aircraft components based on a genetic algorithm [P]. 6th World Congresses of Structural and Multidisciplinary Optimization , Rio de Janeiro , Brazil ,2005 ,30.

[4] Yang H. Deposit , doping and photocatalytic activity of fibrous TiO₂ [D]. Dalian University of Technology ,2007.

[5] Hemmert D , Shiraki K , Yokoyama T , et al. Optical diagnostics of shock waves generated by a pulsed streamer discharge in water [C]. Pulsed Power Conference ,2003. Digest of Technical Papers. PPC-2003. 14th IEEE International. IEEE ,2003 ,1: 232-235.

Note: For the references with more than three authors , please give the first three and mark "et al".

6. Publication of papers in the journal is free of charge.

7. Manuscript Submission: Online submission: <http://xxtcl.sxicc.ac.cn/EN/volumn/home.shtml>