

铁氮共掺杂介孔碳材料的简易制备及其氧还原反应催化性能

杨代辉¹, 孙甜², 田合鑫¹, 史晓斐¹, 马东伟¹

(1. 贵州梅岭电源有限公司 特种化学电源全国重点实验室, 遵义 563003; 2. 南昌工学院 机械与车辆工程学院, 南昌 330108)

摘要: 氧还原反应(ORR)是燃料电池阴极重要的电化学反应过程, 其自发反应进程缓慢, 对氧还原反应起高效催化作用的催化剂面临价格昂贵、合成流程复杂、污染环境等问题, 因此探索合成简单、环境友好的氧还原催化剂制备方法具有重要意义。铁氮共掺杂介孔碳材料(Fe-N/MC)是一种有巨大应用价值的非贵金属氧还原反应催化剂。本工作通过在马弗炉中的半封闭体系内高温碳化小分子前驱体得到介孔碳材料(MC_M), 再把获得的 MC_M 与铁盐混合在管式炉中高温处理制备得到铁氮共掺杂介孔碳材料(Fe-N/MC_{MT})。该方法热解条件简单, 无需模板剂和 NH₃、HF 等有毒物质。由于 MC_M 含有较高的氮和氧元素, 有利于提升介孔碳材料表面的亲水性和配位能力, 通过 MC_M 和铁盐制备出的 Fe-N/MC_{MT} 含有丰富的、催化 ORR 的 Fe-N_x 活性位点, 其起始电位和半波电位分别为 0.941 和 0.831 V (vs RHE), 比商业化 Pt/C 催化剂的起始电位和半波电位分别正 34 和 16 mV。氧还原反应按照反应过程分为二电子过程和四电子过程, Fe-N/MC_{MT} 和 Pt/C 的转移电子数分别为 3.77 和 3.91, 表明具有四电子反应过程。

关键词: 铁氮共掺杂介孔碳; 氧还原反应; 半封闭体系; 催化剂

中图分类号: TM911 文献标志码: A

Iron-nitrogen-codoped Mesoporous Carbon: Facile Synthesis and Catalytic Performance of Oxygen Reduction Reaction

YANG Daihui¹, SUN Tian², TIAN Hexin¹, SHI Xiaofei¹, MA Dongwei¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Guizhou Meiling Co., Ltd., Zunyi 563003, China; 2. Faculty of Mechanical and Vehicle Engineering, Nanchang Institute of Science and Technology, Nanchang 330108, China)

Abstract: Oxygen reduction reaction (ORR) is an important electrochemical reaction process at the cathode of fuel cell, but its spontaneous reaction process is slow, and its catalysts, though efficient in catalyzing the ORR reaction, are facing problems of expensive price, complicated synthesis process, and polluting environment. Therefore, it is of great significance to explore the method of synthesizing a simple and environmentally friendly catalyst for the preparation of ORR catalysts. Fe-N co-doped mesoporous carbon substrate (Fe-N/MC) is a kind of non-precious metal catalysts for oxygen reduction reaction with great application value. In this work, mesoporous carbon substrate (MC_M) was obtained by high-temperature carbonization of small molecule precursors in a semi-closed system in a muffle furnace, and then Fe-N co-doped mesoporous carbon substrate (Fe-N/MC_{MT}) was prepared by mixing the obtained MC_M with iron salts in a tube furnace at a high temperature. This method only needs simple pyrolysis conditions, requiring no template agents and toxic substances such as NH₃ and HF. MC_M is beneficial to enhance the hydrophilicity and coordination ability of the mesoporous carbon substrate surface due to its high element contents of nitrogen and oxygen. Fe-N/MC_{MT}, prepared by MC_M and iron salts, contains abundant and catalytic ORR Fe-N_x active sites with

收稿日期: 2023-06-12; 收到修改稿日期: 2023-07-21; 网络出版日期: 2023-08-21

基金项目: 南昌工院校级基金(NGKJ-22-07)

School Foundation of Nanchang Institute of Science and Technology (NGKJ-22-07)

作者简介: 杨代辉(1993-), 男, 硕士. E-mail: 841671731@qq.com

YANG Daihui (1993-), male, Master. E-mail: 841671731@qq.com

onset potential and half-wave potential of 0.941 and 0.831 V(vs RHE), respectively, which are 34 and 16 mV more positive than those of commercial Pt/C catalyst, respectively. ORR can be divided into two-electron or four-electron type according to the reaction process, and the transfer electron numbers of Fe-N/MCMT and Pt/C are 3.77 and 3.91, respectively, indicating a four-electron reaction process.

Key words: iron-nitrogen co-doped mesoporous carbon; oxygen reduction reaction; semi-containment system; catalyst

ORR 在能源存储和能源转化等设备电源领域(如燃料电池和锂空电池)是极为重要的阴极反应^[1]。然而 ORR 自发动力学过程极为缓慢,导致过电位较大,严重制约了燃料电池的性能。当前,对 ORR 催化活性较高的是贵金属 Pt/C 催化剂,其铂纳米颗粒粒径为 2~5 nm,且均匀分散在碳材料表面,但是铂催化剂面临资源稀少、价格昂贵、稳定性差、耐甲醇性能不佳等问题,严重制约了燃料电池大规模商业化发展。因此,发展新型高效、经济实惠的非铂催化剂是未来的主流方向。

在非铂催化剂中,过渡金属与氮共掺杂多孔碳材料,特别是铁与氮共掺杂介孔碳材料(Fe-N/MC)是最有潜力的非贵金属 ORR 催化剂,其经济性和高效的催化活性可以与商业化 Pt/C 催化剂相媲美^[2-3]。Fe-N/MC 催化剂的主要活性位点为分子型 Fe-N_x 结构,其中铁以单个原子与氮配位嵌入碳材料骨架中,其 ORR 催化性能的关键因素是 Fe³⁺/Fe²⁺ 转变电位和过氧化物中间体的稳定性,ORR 过电位较低,主要以四电子反应过程进行^[4]。同时,通过构建介孔碳结构,可以获得较高的比表面积,有利于物质传输(H⁺、OH⁻、O₂、H₂O 等),充分暴露活性位点,提升催化 ORR 性能^[5]。

Fe-N/MC 催化剂通常通过原位或者高温热解含碳前驱体、含氮前驱体和含铁前驱体的混合物得到^[2,6],并且需要使用软模板和硬模板(如聚苯乙烯、二氧化硅等)来制备介孔碳材料。通常,模板法面临合成过程复杂、时间较长等问题,需要使用高腐蚀性的化学物质(如使用氢氟酸、强碱溶液等去除二氧化硅模板)^[7]。另外一种替换方法,就是直接在 NH₃ 氛围下高温刻蚀介孔碳材料和铁盐的混合物得到 Fe-N/MC 催化剂,此过程中 NH₃ 既作为还原剂,又作为氮源^[8],同时,铁原子与氮元素在碳骨架中形成 Fe-N_x 活性位点。然而, NH₃ 有毒,实验难度较大,并且它与碳在高温环境下产生剧毒的氰化氢。通过使用其它含氮前驱体(如三聚氰胺、离子液体)来替代 NH₃,也可以合成 Fe-N/MC 催化剂^[9],但这种方法很难有效构建铁原子与氮元素的强相互作用,导致铁在高温环境下容易团聚而降低催化活性。大多数铁盐是水溶性的,与载体通常在溶液中进行混合,

亲水性碳材料作为载体有利于铁盐在表面分散,使铁盐与碳材料之间产生强相互作用,再通过高温处理可以获得铁以单原子形态存在的 Fe-N_x 活性位点,并且可在碳材料中均匀分散^[10]。同时,为了获得亲水性碳材料表面,大多数碳材料需要用酸氧化在表面形成大量含氧官能团^[11],这种方法不仅可以制备铁氮共掺杂碳材料(Fe-N/C),还可以制备其它碳基多孔电催化剂,比如用 H₂O₂ 水热处理 BP2000 获得缺陷表面的碳材料作为载体锚定单原子铂用于高效催化 ORR^[12]。基于以上分析,探索出一种简单高效的方法替代模板法和避免使用有毒气体 NH₃ 的来合成 Fe-N/MC 催化剂具有重要意义和应用价值。

已有相关文献报道质子酸盐对苯二胺硫酸盐 [pPDA][2HSO₄] 可以在缺少模板的条件下制备出介孔碳材料, [pPDA][2HSO₄] 在一定高温环境下通过氢键超分子结构多合一作用(自身提供氧、氮和碳源,同时自身作为氧化剂和模板剂)形成介孔碳材料^[13]。通过简单、无模板的条件,在马弗炉空气氛围中使用半封闭高温碳化 [pPDA][2HSO₄] 可以获得氮和氧共掺杂的介孔碳材料(NOMC),碳化过程中无需惰性气体保护,这种方式获得的介孔碳材料含有大量氮和氧元素,同时具有大的比表面积、丰富的介孔结构和较小的孔径分布等特点^[14]。

再进一步把获得的 NOMC 作为催化剂碳载体制备 Fe-N/MC。由于 NOMC 含有大量氮和氧元素,因此制备 Fe-N/MC 不需要使用有毒气体 NH₃,只需要在氢氩混合气氛下高温处理即可,介孔碳材料中的氮元素可以与铁盐配位,在高温环境中形成高活性位点的 Fe-N_x 结构。由于 NOMC 含有大量含氧官能团,有利于铁盐均匀分散在碳材料表面,不需要使用任何表面活性剂,同时,这种含有大量氮和氧元素的介孔碳材料扮演了一种重要的角色用于高温锚定铁原子,形成高活性位点 Fe-N_x 结构,得到催化 ORR 活性较高的 Fe-N/MC_{MT} 催化剂。

1 实验方法

1.1 质子酸盐 [pPDA][2HSO₄] 的合成

将浓硫酸(Adamas 公司, 95%)和对苯二胺(pPDA) (Acros 公司, 纯度 98%)按摩尔比 1 : 2 投料(图 1)。

首先, 分别把 10.32 g 浓硫酸和 5.51 g pPDA 分别在 40 mL 去离子水和 80 mL 甲醇(Adamas 公司, 99%) 中稀释和溶解。在搅拌和冰浴条件下, 将 pPDA 甲醇溶液缓慢滴加到稀硫酸中, 待全部滴加完毕后, 再在室温下搅拌 3 h, 最后真空干燥得到质子酸盐 [pPDA][2H₂SO₄]。

1.2 介孔碳材料(MC_M 和 MC_T)的合成

在马弗炉中把 [pPDA][2H₂SO₄] 置于坩埚中, 同时盖上坩埚盖, 形成空气气氛下的半封闭体系, 以 10 °C/min 升温到 900 °C 后冷却到室温, 得到的样品命名为 MC_M, 该半封闭式高温处理方法是平衡了空气腐蚀、活化和碳化的综合结果。在管式炉中把 [pPDA][2H₂SO₄] 置于瓷舟中, 在氩气氛下, 以 10 °C/min 升温到 900 °C 保温 2 h 后冷却到室温得到介孔碳材料, 样品命名为 MC_T。

1.3 铁氮共掺杂介孔碳材料(Fe-N/MC_{MT} 和 Fe-N/MC_{TT})的制备

将 0.508 g MC_M 与 0.016 g 氯化铁(Aladdin 公司, 98%) 水溶液混合后, 蒸发除去溶剂, 最后在氢氩混合气氛(体积比 9:1) 中, 在 900 °C 煅烧 2 h 得到 Fe-N/MC_{MT} 催化剂。对比样品制备: 将 MC_T 与氯化铁水溶液混合后, 蒸发除去溶剂, 最后在氢氩混合气氛(9:1) 中 900 °C 煅烧 2 h 得到 Fe-N/MC_{TT} 催化剂。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌与结构表征

碳化气氛即使不同, 样品 MC_M 和样品 MC_T 的

比表面积也基本一致, 通过 N₂ 吸附-脱附曲线得到它们的比表面积分别为 688 和 681 m²/g。图 2(a) 可知, 所有样品为 IV 型 N₂ 吸附-脱附曲线, 相对压强 (p/p_0) 在 0.4~1.0 范围内有明显的回滞环^[15], 各样品的孔径在 10 nm 左右(图 2(b))。样品 Fe-N/MC_{MT} 和 Fe-N/MC_{TT} 的比表面积分别为 569 和 466 m²/g, 铁元素在第二次高温处理过程中掺杂进入碳的骨架中, 样品保留了第一次碳化获得的介孔结构, 但是比表面积由于掺杂铁原子有所降低。图 2(c) 显示所有样品的 XRD 图谱在 $2\theta=25^\circ$ 和 44° 处都出现了两个明显的衍射峰, 分别对应碳材料的(002)和(100)衍射峰。样品 Fe-N/MC_{MT} 和 Fe-N/MC_{TT} 在 $2\theta=43.7^\circ$ 处出现了微弱的衍射峰, 归属于 FeS 的(102)衍射峰(JCPDS 65-9124)。各样品没有出现铁的其他形态峰, 比如氧化铁、氮化铁和金属铁单质等物质, 表明铁主要以原子形态或微量纳米团簇嵌入到碳骨架中从而表现出非晶态。图 2(d) 拉曼光谱测试结果表明, 各样品出现了位于 1355 和 1584 cm⁻¹ 的两个主峰, 分别对应石墨的 D 峰和 G 峰。D 峰代表石墨碳的无序结构或 sp³ 杂化轨道, D 峰越强表明石墨化程度越低, 结构越无序混乱; G 峰代表石墨碳的两种 E_{2g} 拉曼振动模式或 sp² 杂化, G 峰越强表明石墨化程度越高, 结构排列越规则有序^[16]。样品 MC_M 和 MC_T 的 G/D 峰强度比(I_G/I_D) 都为 0.97, 而样品 Fe-N/MC_{MT} 和 Fe-N/MC_{TT} 的 I_G/I_D 分别为 1.11 和 1.05。这表明掺杂铁并进行第二次高温处理可以提升石墨化程度, 样品 Fe-N/MC_{MT} 比样品 Fe-N/MC_{TT} 的石墨缺陷结构更少, 其导电性和稳定性更加优异。

为了更好地观察铁原子在两个 Fe-N/MC 样品中的分布, 进一步了解其微观结构, 对 Fe-N/MC 样

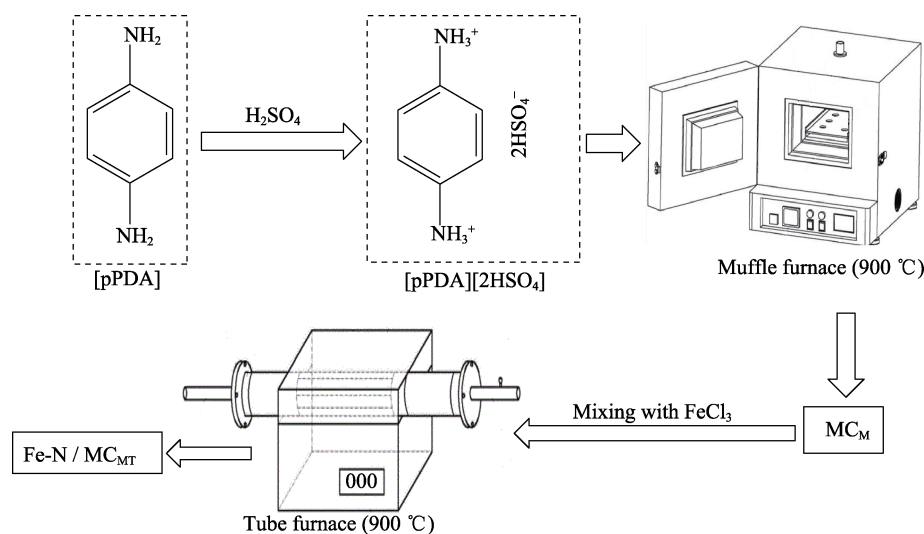


图 1 Fe-N/MC_{MT} 催化剂合成原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Fe-N/MC_{MT} catalyst synthesis

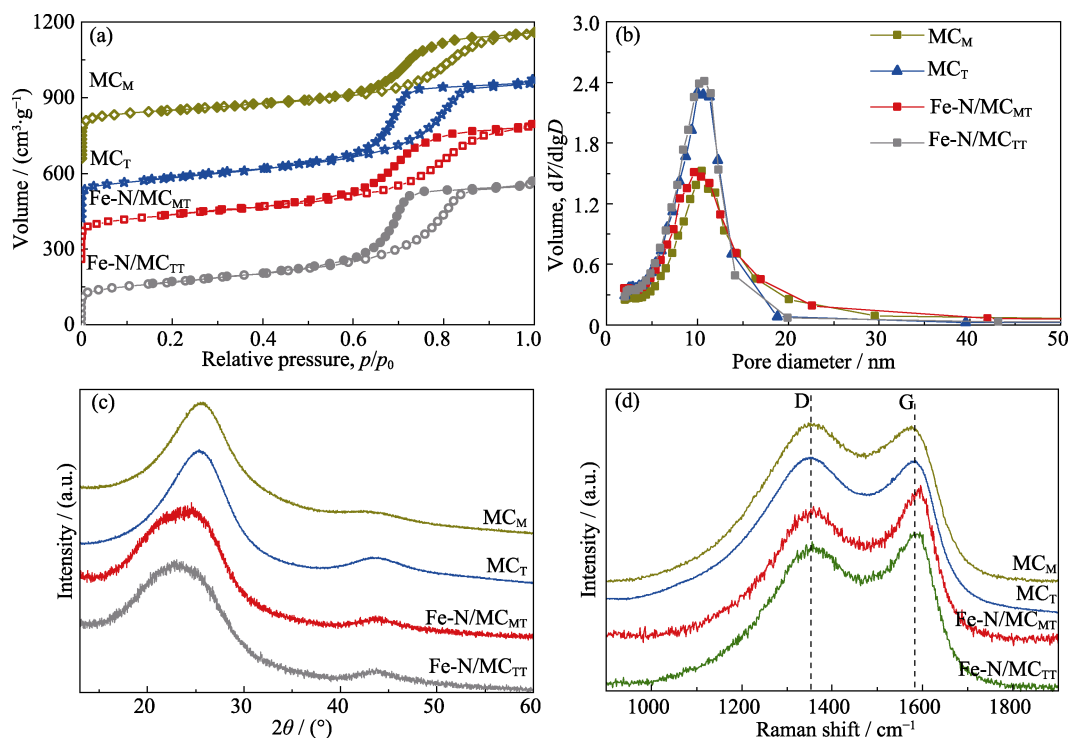


图 2 MC_M 、 MC_T 、 $Fe-N/MC_{MT}$ 和 $Fe-N/MC_{TT}$ 的 (a) N_2 吸附-脱附等温线、(b) 孔径分布图、(c) XRD 图谱和 (d) 拉曼光谱图
 Fig. 2 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms, (b) pore-size distributions, (c) XRD patterns, and (d) Raman spectra of MC_M , MC_T , $Fe-N/MC_{MT}$ and $Fe-N/MC_{TT}$

品进行了球差校正 HAADF-STEM 表征。在 $Fe-N/MC_{MT}$ 的结构中(图 3(a)), 一些原子级尺寸大小的亮点(白色圆圈)高度均匀分散, 没有明显的金属原子聚集, 这对应于 $Fe-N_x$ 结构中的铁单原子。同时, 在 $Fe-N/MC_{MT}$ 中也发现了非常少量的纳米颗粒, 其晶格间距为 0.208 nm(图 3(b, c)), 这与 XRD 显示的 FeS 的(102)晶面一致。对于样品 $Fe-N/MC_{TT}$, 可以观察到铁单原子和 FeS 纳米颗粒(图 3(d)), 此外, 如图 3(e)中白色圈出的亮点所示, 在 $Fe-N/MC_{TT}$ 中出现了大量的 Fe 纳米团块, 这归因于高温热解过程中铁原子聚集和长大。这些结果显示, $Fe-N/MC_{MT}$ 主要含有 $Fe-N_x$ 活性位点和极少量的 FeS , 而 $Fe-N/MC_{TT}$ 含有大量 $Fe-N_x$ 、铁纳米团簇和 FeS , 表明 $Fe-N/MC_{MT}$ 中铁原子分散性优于 $Fe-N/MC_{TT}$ 。

进一步分析样品表面元素的结合状态。 $Fe-N/MC$ 样品的 XPS 谱图表明存在碳、氮、氧、硫和铁元素(图 4)。如图 4(a)所示, $S2p$ 高分辨谱图中有 $S-Fe$ 峰(162.2 eV), 表明样品中存在 FeS 颗粒, 这进一步验证了球差校正 HAADF-STEM 和 XRD 表征存在 FeS 颗粒的结论。如图 4(b)所示, 所有样品的 $N1s$ 高分辨谱图可以在 398.3、400.0、401.0 和 403.0 eV 处分解为四个峰, 分别对应吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮的结合能。根据相应峰面积, 计算不同类型氮的含量, 结果如表 S1 所示。吡啶氮在 MC_M

中含量为 41%, 在 MC_T 中含量为 26%, 这表明半封闭碳化形成更多吡啶氮。吡啶氮通常有利于与铁配位形成 $Fe-N_x$ 活性位点^[17-18], 对产生高度均匀的 $Fe-N_x$ 活性位点至关重要, 这也与 HAADF-STEM 结果一致。 $Fe-N/MC_{MT}$ 和 $Fe-N/MC_{TT}$ 中 N 原子分数分别为 5.92% 和 5.12%, 而 Fe 含量则低得多, $Fe-N/MC_{MT}$ 中为 0.49%, $Fe-N/MC_{TT}$ 中为 0.64% (如补充材料表 S2)。如图 4(b)所示, 除了在介孔碳材料中观察到的吡啶氮(398.3 eV)、石墨氮(401.0 eV)和氧化氮(403.0 eV)外, 铁掺杂后的样品在 399.3 eV 出现了新的峰, 对应 $Fe-N_x$ 结构。由于 $Fe-N_x$ 位点是催化 ORR 的主要活性位点, 因此通过 $N1s$ XPS 结果计算了 $Fe-N_x$ 结构的氮含量(表 S1), $Fe-N_x$ 在 $Fe-N/MC_{MT}$ 中的含量远远高于在 $Fe-N/MC_{TT}$ 的含量。 $Fe2p$ 的高分辨谱图可以分解为以下几个峰(图 4(c)): 707.3 eV 处的峰归属于铁的碳化物或硫化物^[19]; 10.2 和 712.1 eV 处的峰归属于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 物种的 $2p_{3/2}$ 轨道; Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $2p_{1/2}$ 轨道的峰分别位于 724.1 和 726.6 eV^[20]。 $Fe^{2+}2p_{3/2}$ 在 710.2 eV 的峰对应催化 ORR 活性位点 $Fe-N_x$ 结构^[21-22]。表 S1 显示 $Fe-N/MC_{MT}$ 的 $Fe-N_x$ 含量比 $Fe-N/MC_{TT}$ 更高, 表 S2 显示 $Fe-N/MC_{TT}$ 的铁元素含量比 $Fe-N/MC_{MT}$ 高, 这表明 $Fe-N/MC_{MT}$ 具有更多的 $Fe-N_x$ 活性结构, 和球差校正 HAADF-STEM 结果一致。

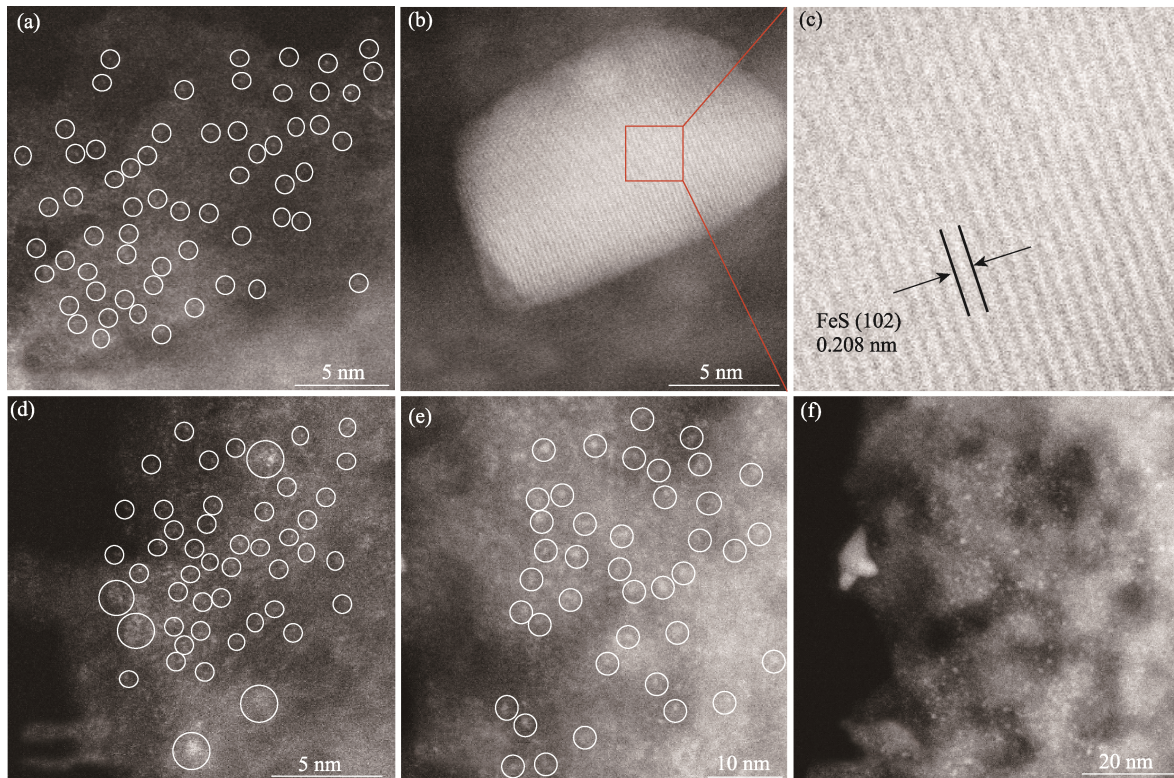


图 3 (a~c)Fe-N/MC_M, (d~f)Fe-N/MC_{TT} 的 HAADF-STEM 照片

Fig. 3 HAADF-STEM images of (a-c) Fe-N/MC_M and (d-f) Fe-N/MC_{TT}

Single Fe atoms and Fe atom clusters are highlighted by white circles, respectively. Colorful figures are available on website

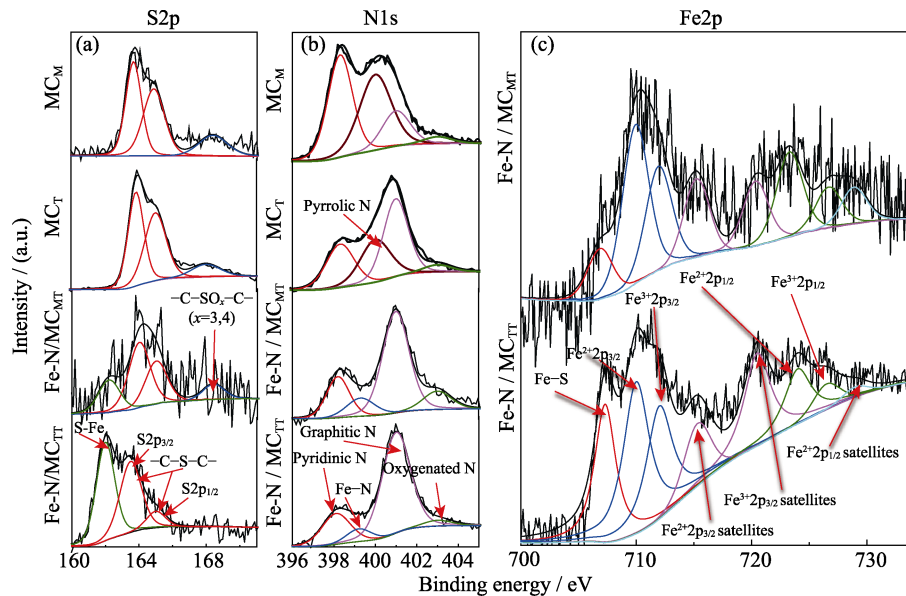


图 4 MC_M、MC_T、Fe-N/MC_M 和 Fe-N/MC_{TT} 的高分辨率 (a)N1s、(b)S2p 和 (c)Fe2p XPS 光谱

Fig. 4 High-resolution (a) N1s, (b) S2p and (c) Fe2p XPS spectra of MC_M, MC_T, Fe-N/MC_M, and Fe-N/MC_{TT}

与 Fe-N/MC_{TT} 相比, Fe-N_x 在 Fe-N/MC_M 中的含量高且分散性好, 这是因为相对较高的氮含量以及明显较高的吡啶氮有利于其在高温热解之前和热解期间与铁配位。因此, 尽管 MC_M 和 MC_T 的比表面积相当, 但前者的氮和氧含量更高, 从而具有更好的分散性能。吡啶氮可以作为铁原子的锚点, 高含

量的吡啶氮诱导了丰富的 Fe-N_x 结构^[6,23]。此外, 较高的氧含量使 MC_M 的亲水性比 MC_T 更强, 保证了 Fe²⁺ 和 MC_M 的表面含氧基团之间的强相互作用。通过比较 MC_M 和 MC_T 在水分散中的稳定性(图 S1)发现, MC_M 样品很容易分散在水中, 并且在至少 8 h 内都很稳定, 几乎没有沉淀现象。相比之下, MC_T 的疏

水性更强, 静置后很快就出现了沉淀。

2.2 电化学性能测试

首先, 使用 RDE 在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中评估了所制备催化剂的 ORR 催化活性, 与商用 Pt/C 催化剂(20% Pt, Aldrich)进行比较。在混合动力学和扩散区, LSV 的半波电位可以用来评估催化剂的活性。如图 5(a)所示, 无金属碳材料, 即 MC_M 和 MC_T , 表现出非常差的 ORR 催化活性。将无金属碳材料与铁盐混合后再进行高温处理, 其 ORR 催化性能得到明显改善。在相同实验条件下, Fe-N/ MC_{MT} 的起始电位和半波电位分别为 0.941 和 0.831 V (vs RHE) , 比商业 Pt/C 催化剂的起始电位和半波电位分别正 34 和 16 mV 。相比之下, Fe-N/ MC_{TT} 表现出更低的起始电压和半波电位, 分别为 0.88 和 0.77 V (vs RHE) 。考虑到这两种样品的比表面积、孔径分布和铁含量基本无差别, 但 Fe-N/ MC_{MT} 的铁原子分散性优于 Fe-N/ MC_{TT} 。因此, Fe-N/ MC_{MT} 样品更好的 ORR 催化性能源自其丰富和均匀的 Fe- N_x 活性位点。

ORR 有双电子和四电子的转移途径, 这两种途径在碱性电解质中相应的还原产物分别是过氧化物和 OH^- 。一般来说, 四电子转移途径是 ORR 中非常需要的, 特别是对于燃料电池。因此, 有必要研究 ORR 的动力学反应途径。图 5(b)显示了 Fe-N/ MC_{MT} 不同转速下的 LSV 曲线。在 $400\sim 2400 \text{ r/min}$ 的不同转速下, 电位范围为 $0.2\sim 1 \text{ V (vs RHE)}$, 从 LSV 曲线

得到相应的 K-L 图的线性良好(图 5(b)插图), 表明与 O_2 浓度有关的四电子反应途径和与电位无关的电子转移率^[24]。通过 RRDE 测试确定 Fe-N/ MC_{MT} 的平均电子转移数超过 3.77 , 接近于商用 Pt/C 催化剂(3.91), 高于 Fe-N/ MC_{TT} (3.68) (图 5(c))。重要的是, 在 $0.4\sim 0.7 \text{ V}$ 的范围内, Fe-N/ MC_{MT} 的过氧化物产率低于 15% (图 5(c)), 在不同电位下比 Fe-N/ MC_{TT} 少。这些结果说明, Fe-N/ MC_{MT} 催化 ORR 是四电子途径, 并且具有较高的选择性。Fe-N/ MC_{MT} 具有较小的 Tafel 斜率(65 mV/dec), 优于 20% 的 Pt/C(70 mV/dec)和 Fe-N/ MC_{TT} (76 mV/dec), 表明 Fe-N/ MC_{MT} 具有快速的电子转移速率(图 5(d))。

通过 CA 评估 Fe-N/ MC_{MT} 样品的稳定性和抗甲醇性。从图 5(e)可以看出, Fe-N/ MC_{MT} 催化剂显示出卓越的稳定性, 在 30000 s 的连续测试中性能可以保持 92% , 而商业 Pt/C 则遭受快速的电流损失(仅保持 83%), 表明 Fe-N/ MC_{MT} 具有更好的稳定性。此外, 当在 O_2 饱和的 KOH 电解液中加入 2 mol/L 的甲醇时(在 300 s 时加入), Fe-N/ MC_{MT} 样品的性能没有明显下降, 表明其对甲醇有很强的耐受性, 相比之下, 商用 Pt/C 催化剂尽管具有较高的 ORR 催化活性, 但其电流密度却下降显著(图 5(f))。

3 结论

本研究提出了一种简便的方法来制备高效催化

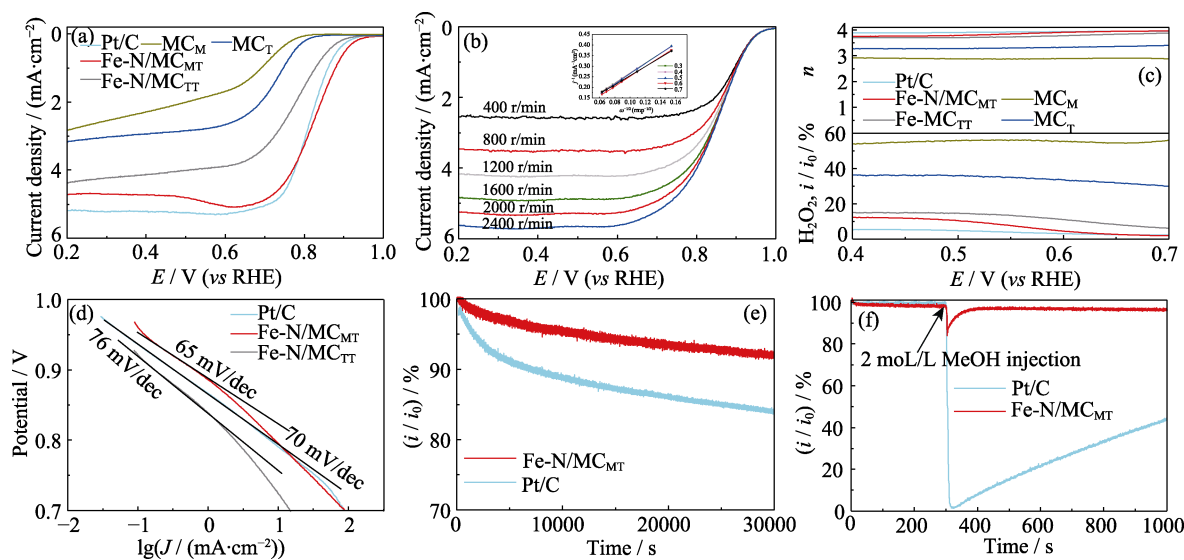


图 5 各催化剂的 ORR 催化性能

Fig. 5 ORR performance of catalysts

- (a) LSV curves of different catalysts in O_2 -saturated 0.1 mol/L KOH at a scan rate of 10 mV/s and a rotation rate of 1600 r/min ;
 (b) LSV curves of Fe-N/ MC_{MT} at different rotation rates with inset showing K-L plots obtained from polarization curves;
 (c) Plots of number of electron transfer and H_2O_2 yield with different catalysts at the rotation speed of 1600 r/min ;
 (d) Tafel plots derived from Fig. 6(a); (e, f) Chronoamperometric responses of Fe-N/ MC_{MT} and Pt/C in (e) presence or (f) absence of methanol at 0.7 V (vs RHE) . Colorful figures are available on website

ORR 的铁氮共掺杂介孔碳材料。制备过程只有两个步骤: 通过 [pPDA][2HSO₄] 在马弗炉中使用半封闭高温碳化处理得到 NOMC, 该过程无需模板和惰性气体; NOMC 被用作催化剂载体, 在没有额外的含氮前驱体的情况下与铁盐混合进行第二次高温处理得到 Fe-N/MC_{MT}。半封闭高温碳化获得了良好的介孔结构和高的氮、氧含量, 其中表面含氧基团赋予了 NOMC 优异的亲水性能表面, 从而确保其与铁盐的强相互作用, 而丰富的氮分子, 特别是吡啶氮, 作为氮源和锚点在第二次高温处理过程中与铁离子配位形成 Fe-N_x 结构。Fe-N/MC_{MT} 的铁元素主要由分布良好的 Fe-N_x 活性位点和极少量的 FeS 颗粒组成。相比之下, 除了在氩气中进行第一次高温碳化处理外, 在相同条件下获得的 Fe-N/MC_{TT} 含有较多的 FeS 颗粒和铁团簇, 而 Fe-N_x 活性位点含量较少。相应地, Fe-N/MC_{MT} 作为 ORR 催化剂表现出优异的催化活性、良好的甲醇耐受性和优异的稳定性, 其性能优于商业化 Pt/C 催化剂和 Fe-N/MC_{TT}。本研究为简易制备高性能 ORR 催化剂 Fe-N/MC 的提供了一种新的思路和方法。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230277> 查看。

参考文献:

- [1] JIANG L, XU S, XIA B, *et al.* Defect engineering of graphene hybrid catalysts for oxygen reduction reactions. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37(2)**: 215.
- [2] KIM D, ZUSSBLATT N P, CHUNG, H T, *et al.* Highly graphitic mesoporous Fe, N-doped carbon materials for oxygen reduction electrochemical catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10(30)**: 25337.
- [3] SUN Y T, DING S, XU S S, *et al.* Metallic two-dimensional metal-organic framework arrays for ultrafast water splitting. *J. Power Sources*, 2021, **494**: 229733.
- [4] RAMASWAMY N, TYLUS U, JIA Q Y, *et al.* Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: linking surface science to coordination chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135(41)**: 15443.
- [5] LEE S H, KIM J, CHUNG D Y, *et al.* Design principle of Fe-N-C electrocatalysts: how to optimize multimodal porous structures? *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(5)**: 2035.
- [6] KONG A G, ZHU X F, HAN Z, *et al.* Ordered hierarchically micro- and mesoporous Fe-N_x-embedded graphitic architectures as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *ACS Catal.*, 2014, **4(6)**: 1793.
- [7] NISHIHARA H, KYOTANI T. Templated nanocarbons for energy storage. *Adv. Mater.*, 2012, **24(33)**: 4473.
- [8] PENG Y, LU B Z, CHEN S W. Carbon-supported single atom catalysts for electrochemical energy conversion and storage. *Adv. Mater.*, 2018, **30(48)**: 1801995.
- [9] LEE J S, PARK G, KIM S T, *et al.* A highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: N-doped ketjenblack incorporated into Fe/Fe₃C-functionalized melamine foam. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52(3)**: 1026.
- [10] YANG L, CHENG D J, ZENG X F, *et al.* Unveiling the high-activity origin of single-atom iron catalysts for oxygen reduction reaction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2018, **115(26)**: 6626.
- [11] LU X, YIM W L, SURYANTO B H R, *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution at surface-oxidized multiwall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(8)**: 2901.
- [12] LIU J, JIAO M G, MEI B B, *et al.* Carbon-supported divacancy-anchored platinum single-atom electrocatalysts with superhigh Pt utilization for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **131(4)**: 1175.
- [13] ZHANG S G, MANDAI T, UENO K, *et al.* Hydrogen-bonding supramolecular protic salt as an “all-in-one” precursor for nitrogen-doped mesoporous carbons for CO₂ adsorption. *Nano Energy*, 2015, **13**: 376.
- [14] XING C, YANG D H, ZHANG Y T, *et al.* Semi-closed synthesis of nitrogen and oxygen co-doped mesoporous carbon for selective aqueous oxidation. *Green Energy Environ.*, 2022, **7(1)**: 43.
- [15] SING K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57(4)**: 603.
- [16] DAS A, CHAKRABORTY B, SOOD A K B. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Mater. Sci.*, 2008, **31**: 579.
- [17] WU Z Y, XU X X, HU B C, *et al.* Iron carbide nanoparticles encapsulated in mesoporous Fe-N-doped carbon nanofibers for efficient electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54(28)**: 8179.
- [18] SUN M, DAVENPORT D, LIU H J, *et al.* Highly efficient and sustainable non-precious-metal Fe-N-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6(6)**: 2527.
- [19] SEROV A, ARTYUSHKOVA K, ATANASSOV P. Fe-N-C oxygen reduction fuel cell catalyst derived from carbendazim: synthesis, structure, and reactivity. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4(10)**: 1301735.
- [20] ZHAO Y X, LAI Q X, WANG Y, *et al.* Interconnected hierarchically porous Fe, N-codoped carbon nanofibers as efficient oxygen reduction catalysts for Zn-air batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(19)**: 16178.
- [21] DING Y J, NIU Y C, YANG J, *et al.* A metal-amino acid complex-derived bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries. *Small*, 2016, **12(39)**: 5414.
- [22] LEFEVRE M, PROIETTI E, JAOUEN F, *et al.* Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 2009, **324(5923)**: 71.
- [23] LI J, SONG Y J, ZHANG G X, *et al.* Multicolor printing using electric-field-responsive and photocurable photonic crystals. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27(43)**: 1702825.
- [24] CAO L, LI Z H, GU Y, *et al.* Rational design of n-doped carbon nanobox-supported Fe/Fe₂N/Fe₃C nanoparticles as efficient oxygen reduction catalysts for Zn-air batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(22)**: 11340.

补充材料:

铁氮共掺杂介孔碳材料的简易制备及其氧还原反应催化性能

杨代辉¹, 孙甜², 田合鑫¹, 史晓斐¹, 马东伟¹

(1. 贵州梅岭电源有限公司 特种化学电源国家重点实验室, 遵义 563003; 2. 南昌工学院, 南昌 330108)

S1 电化学性能分析

将 5 mg 催化剂置于 5 mL 试剂瓶中, 移取 970 μL 异丙醇(Aladdin 公司, 99.9%)和 30 μL Nafion 水溶液(上海河森电气有限公司, 质量分数 5%)置于试剂瓶中, 用超声波处理 30 min, 制得催化剂浆料。将 8 μL 催化剂浆料滴涂于抛光的玻碳电极上, 在室温下自然干燥, 得到担载量为 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的工作电极。

催化 ORR 性能测试采用美国 PINE 旋转圆盘电极(RDE)/环盘电极(RRDE)电极系统测试, 以石墨电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。电解液为 0.1 mol/L 的 KOH(Aladdin 公司, 99.999%)溶液。线性扫描伏安法(LSV)和计时电流法(CA)稳定性测试在饱和 N_2 和 O_2 的 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中进行, 扫描速率 10 mV/s, 电极转速为 1600 r/min。抗甲醇中毒实验在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行, 采用恒电位 0.7 V (vs. RHE)扫描, 然后再在 KOH 溶液中加入体积比 23% 的 2 mol/L 甲醇溶剂, 记录电流

随时间的变化曲线。

S2 物理表征

通过 N_2 吸附-脱附测试(Micromeritics TriStar II 3020, 77.3 K)表征催化剂的内部结构。使用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算比表面积, 孔径分布采用吸附等温线并利用 Barrette-Joyner-Halenda (BJH)模型计算。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku/Max-2500PC, Cu $K\alpha$ 射线(波长 0.154 nm), 管压 40 kV, 管流 25 mA, 扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $3^\circ/\text{min}$, 步宽 0.01°)得到催化剂的 XRD 图谱。催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)是在 K-Alpha1063 光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific)上测试得到, 其辐射源为 Al $K\alpha$, 功率 250 W, 光管电压为 14 kV。使用高角环形暗场扫描透射(HAADF-STEM)成像技术观察样品形貌和结构, 仪器型号为 FEI Titan Cubed G2300。采用拉曼光谱(Raman, Thermo Fischer DXR)测试碳材料 D 峰和 G 峰评价石墨化程度。

表 S1 各样品的氮含量

Table 1 Nitrogen content of each sample

Samples	N/(in atomic)	Binding energy of relative nitrogen content/eV				
		Pyridinic N	Fe-N _x	Pyrolic N	Graphitic N	Oxygenated N
Fe-N/MC _{MT}	5.92	0.2 (398.2)	0.11 (399.3)		0.58 (401)	0.11 (403)
Fe-N/MC _{TT}	5.12	0.21 (398.1)	0.07 (399.2)		0.68 (401)	0.04 (403)
MC _M	16.48	0.41 (398.3)		0.39 (400)	0.16 (401)	0.04 (403)
MC _T	10.00	0.26 (398.3)		0.28 (400)	0.42 (400.98)	0.04 (403)

表 S2 各样品元素的原子百分比

Table 2 Elemental percentages in atom of each sample

Sample	XPS				
	Fe/%	N/%	S/%	O/%	C/%
Fe-N/MC _{MT}	0.49	5.92	0.32	8.41	84.86
Fe-N/MC _{TT}	0.64	5.12	0.57	9.34	84.33
MC _M	0	16.48	1.27	7.92	74.33
MC _T	0	10	0.9	5	84.1

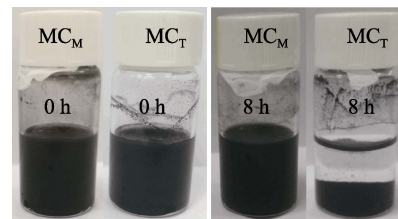


图 S1 MC_M 和 MC_T 在水中分散后的稳定性

Fig. S1 Stability of MC_M and MC_T dispersed in water