碱性介质中 Fe/N/C 催化剂的氧气还原反应催化性能研究

郑龙珍* 陶堃 熊乐艳 叶丹 韩奎 记忆

(华东交通大学 化学化工系 南昌 330013)

摘要 以氧化石墨烯(GO)为碳载体, $K_3Fe(CN)_6$ 同时作为 N 源和 Fe 源, 经热处理后构建了新型 Fe/N/C 结构的氧气还原催化剂. 在热处理过程中, 氧化石墨烯上的官能团分解脱离形成活性中心, Fe 元素和 N 元素的同时掺杂是通过氧化石墨烯与 $K_3Fe(CN)_6$ 之间的相互作用而实现的. 通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征证明了这种非贵金属催化剂中 N 元素和 Fe 元素的成功掺杂, 在催化剂中 N 元素主要是以吡啶式氮、吡咯式氮和石墨式氮的形式存在, Fe(II)和 Fe(III)则与其中的吡啶式氮配位形成 $Fe-N_x$ 结构. 采用循环伏安法(CV)和旋转圆盘电极(RDE)技术, 研究其在碱性介质中对氧气还原反应(ORR)的电催化性能. 实验结果显示: Fe/N/C 催化剂具有良好的 ORR 电催化活性, 在碱性溶液中的起始电位为 -0.15 V, 同时有着良好的稳定性和抗甲醇性能.

关键词 燃料电池; 氧气还原反应; 非贵金属催化剂; 电催化

Electrocatalytic Activity of Fe/N/C Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte

Zheng, Longzhen* Tao, Kun Xiong, Leyan Ye, Dan Han, Kui Ji, Yi

(Department of Chemistry, East China Jiao Tong University, Jiang Xi, Nan Chang 330013)

Abstract Fuel cells have been recognized as one of the most promising power sources due to their high efficiency and low emissions. However, the high cost and scarcity of traditional Pt-based catalyst limit their commercialization. More intensive research have been focused on the development of non-noble-metal catalysts in order to replace Pt for catalyzing oxygen reduction reaction (ORR). Recently, it was reported that the Fe/N/C catalyst have high activity toward ORR. Chemical vapor deposition (CVD) is the most common method for the preparation of the Fe/N/C catalyst. However, the cost of CVD method is much higher. Here we report a facile method for the preparation of Fe/N/C catalyst for ORR in alkaline electrolyte. The catalyst is prepared by using graphene oxide as carbon support, and $K_3Fe(CN)_6$ as both nitrogen and iron sources. The precursors are then treated thermally at 800°C under nitrogen atmosphere. In the process of heat treatment, the functional groups of graphene oxide are decomposed to form active center. Simultaneous doping of N and Fe can be realized by the interaction between graphene oxide and $K_3Fe(CN)_6$. The non-noble-metal catalyst is further characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It shows that N and Fe elements are successively doped into the graphene substrate. In the catalyst, N elements exist mainly in the forms of pyridine N, pyrrole N and graphite N. Fe(II) and Fe(III) are coordinated with pyridine N to form $Fe-N_x$ structure. The electrocatalytic activity of catalyst is evaluated by cyclic voltammetry (CV) and rotating disk electrode (RDE) experiments. The Fe/N/C catalyst shows high electrocatalytic activity toward ORR in an alkaline solution with an onset potential of -0.15 V vs. Ag/AgCl reference electrode. CVs of consecutive sweep for 2000 cycles are conducted to study the stability of the catalyst. The Fe/N/C catalyst exhibits excellent stability and methanol-tolerant ability.

Keywords fuel cells; oxygen reduction reaction; non-noble-metal catalyst; electrocatalysis

1 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有能量转化率高, 环境污染小等诸多优点而备受人们关注, 然而要实现其商业化, 仍面临着许多困难^[1-2]. 目前最主要的原因有两个, 一是由于燃料电池中多以 Pt 等贵金属作为阴极催化剂, 使得催化剂成本较高; 二是以 Pt 作为燃料电池的

阴极, 氧气的还原和甲醇的氧化会同时发生, 由此产生的“混合电位”将严重降低催化剂的性能^[3]. 因而, 人们开始将目光转向其他材料, 以替代 Pt 催化剂并降低燃料电池的成本^[4]. 而新型的非贵金属催化剂就是其中的一个研究热点^[5].

近期研究表明, 掺氮碳材料对氧气还原反应(ORR)具有良好的催化活性, 各类掺氮碳材料也被人们所研

* E-mail: zhenglongzhen@tsinghua.org.cn; Tel.: 0086-0791-87046351.

Received July 24, 2012; published October 23, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20965003, 21163007, 21165009, 21210102011).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20965003, 21163007, 21165009, 21210102011)资助.

究,例如掺氮碳纳米管^[6],掺氮碳纳米纤维^[7]和掺氮石墨烯^[8].石墨烯以其独特的电学和化学特性,使其具有杰出的电催化活性^[9],因而,掺氮石墨烯吸引了更多人的注意.目前掺氮石墨烯的合成方法主要是化学气相沉积法(CVD)等方法^[10~13],这些方法往往成本较高.另一方面,含有Fe(或Co)与杂环N配合结构的材料,被认为是最有前景的非贵金属催化剂^[14].掺氮石墨烯本身对氧气还原反应(ORR)即具有良好的催化活性,而在此基础上引入Fe等过渡金属,可以形成Fe-N_x的类似金属酞菁结构,使其催化性能进一步提高^[15~17].

本文中使用K₃Fe(CN)₆晶体作为氮源和铁源,将其与氧化石墨烯(GO)研磨混合后直接在氮气气氛下,800 °C热处理.在热处理时,氧化石墨烯上官能团的分解脱离形成活性中心^[18],可与K₃Fe(CN)₆发生相互作用,实现Fe和N的同时掺杂.对得到的Fe/N/C复合材料进行了电化学表征,结果显示产物在碱性条件下对氧气还原反应具有很高的催化活性,同时对甲醇的氧化反应也具有良好的惰性,这为其替代Pt等贵金属催化剂提供了实验依据.

2 结果与讨论

2.1 Fe/N/C 催化剂的红外表征

图1为GO、制备的Fe/N/C催化剂和相同条件下热处理的GO(GO-800)的红外图谱.

图1 GO (a), GO-800 (b)和Fe/N/C (c)的红外图谱
Figure 1 The FTIR spectra of GO (a), GO-800 (b) and Fe/N/C (c)

对比图1(a)和(b)可以发现,在进行热处理后,大部分的含氧官能团被移除,而1600 cm⁻¹附近的芳环的特征峰依然存在,说明热处理并未破坏GO的石墨烯骨架结构.1392 cm⁻¹处O—H键振动吸收峰有所减弱,说明热处理后催化剂结构中仍含有少量的羟基.对图1(a), (b)和(c)进行比较,可见热处理前GO的谱图中1048 cm⁻¹和1220 cm⁻¹处的C—O键振动吸收峰在热处理后基本消失,而在1118 cm⁻¹和1195 cm⁻¹处出现了C—N键的振动吸收峰,说明热处理后N被成功地引入.

2.2 XPS 分析

对制备的Fe/N/C催化剂进行了XPS表征.从XPS的全谱中(图2a)可以看到,催化剂中除了较强的C 1s峰外,还可观察到Fe 2p, N 1s和O 1s等其他元素的峰,说明在热处理过程中,Fe和N均成功地掺杂进入了催化剂结构中.

分析C 1s能谱图(图2b)表明C在Fe/N/C催化剂结构中的主要存在形式为C=C (284.8 eV)、C—N (285.7 eV)和C=N (287.0 eV),而对N 1s能谱图(图2c)进行的分析表明,N在Fe/N/C催化剂结构中主要的存在形式为吡啶式氮(Pyridinic N, 398.4 eV),腈氮(Ph-CN, 399.0 eV),吡咯式氮(Pyrrolic N, 400.0 eV),石墨式氮(Graphite N, 401.0 eV)及氧化式氮(Oxidized N, 402.6 eV),各峰的面积大小表明在以上几种结构中,氮的存在形式以吡啶式氮、吡咯式氮和石墨式氮为主.

对Fe 2p的能谱图(图2d)进行分析表明,Fe在Fe/N/C催化剂结构中的主要存在形式为Fe(II) (709.5 eV),对应Fe(III) (710.6, 711.3 eV),由于Fe能与吡啶式氮配合,形成Fe-N_x结构^[19~21],从而提高Fe/N/C催化剂的催化活性.

而对O 1s能谱图(图2e)进行分析表明,O在Fe/N/C催化剂结构中的主要存在形式为O—C=O (533.3 eV), C=O (532.4 eV)和—OH/—O— (531.7 eV),表明虽然热处理后移除了大部分的含氧官能团,在催化剂结构中仍有一些含氧官能团剩余.

由以上对各元素组成及价态的分析,可推测该Fe/N/C催化剂的结构可能如图2f所示.

2.3 电催化性能

图3是GCE, GO-800和Fe/N/C修饰电极分别在氧气和氮气饱和的0.1 mol/L KOH溶液中的循环伏安曲线.由图可见,三种电极均对氧气有明显响应,而以Fe/N/C修饰电极的响应最为明显,峰电位比GO-800修饰电极正移了0.12 V,峰电流达到3.5×10⁻⁴ A,表明Fe/N/C催化剂对氧气还原反应具有良好的响应,证实了Fe, N的掺杂使得Fe/N/C催化剂对氧气还原反应的催化活性有显著提高.

为了进一步研究催化剂的催化性能,我们采用旋转圆盘电极(RDE)对材料进行测试,并与Johnson Matthey公司生产的商业Pt/C催化剂(JM Pt/C)进行比较,如图4所示. Fe/N/C非贵金属催化剂修饰电极催化氧气还原的起始电位在-0.15 V,且表现出了足够高的催化活性,是一种替代Pt催化剂的潜在材料.但与Pt/C催化剂相比,非贵金属催化剂对氧气还原反应的催化活性还偏低.

图5是Fe/N/C催化剂在不同转速下催化氧气还原的线性扫描伏安曲线,从图中也可以进一步看到,该催化剂对氧气还原反应具有良好的催化性能.

图2 Fe/N/C 的 XPS 全谱(a)和 C 1s (b), N 1s (c), Fe 2p (d), O 1s (e) 的谱图及其结构图(f)

Figure 2 XPS spectra of Fe/N/C in the survey (a) and C 1s (b), N 1s (c), Fe 2p (d), O 1s (e) and schematic structure (f) of Fe/N/C

采用时间电流($I-t$)曲线法测试催化剂对氧气的响应性能. 在 0.1 mol/L KOH 溶液中间隔通入氧气和氮气, 时间间隔为 500 s, 电位设定为 -0.30 V, 测试 Fe/N/C 修饰电极的 $I-t$ 曲线. 从图 6 中可见, 在通入氧气后, Fe/N/C 修饰电极到达最大电流的响应时间为 28 s. 在进行了 5 次循环测试后, 该催化剂修饰电极对氧气仍具有良好的响应, 且电流密度没有明显降低, 表明催化剂对氧气的响应十分灵敏, 而从图 7 中可见, 在进行了 2000 圈的循环测试后, Fe/N/C 修饰电极的峰电流仅有微小的减弱, 说明 Fe/N/C 催化剂具有良好的稳定性.

甲醇的氧化而产生的“混合电位”是影响燃料电池

性能的一个严重问题. 因而, 理想的催化剂应该对氧气还原反应具有高度的选择性. 如图 8 所示, 在溶液中加入甲醇后, 商业 JM Pt/C 催化剂的循环伏安曲线上出现了明显的甲醇氧化峰, 而 Fe/N/C 修饰电极则未受到明显影响, 说明 Fe/N/C 催化剂有良好的抗甲醇干扰性能, 对氧气还原反应具有较好的选择性.

3 结论

采用简单温和的方法制备了 Fe/N/C 催化剂, 并通过红外表征和 XPS 分析证实了 N 和 Fe 的成功掺杂. 其中, N 在催化剂结构中主要是以吡啶式氮、吡咯式氮和

图3 GCE (a, c), GO-800 (b, d)和 Fe/N/C (e, f)修饰电极分别在氧气和氮气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线

Figure 3 The cyclic voltammograms of GCE (a, c), GO-800 (b, d) and Fe/N/C (e, f) modified electrodes in 0.1 mol/L KOH solution saturated with N_2 or O_2

图4 1600 r/min 转速下 GO-800 (a), Fe/N/C (b)和 JM Pt/C (c)修饰电极在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的线性扫描伏安曲线

Figure 4 The linear sweeping voltammograms of GO-800 (a), Fe/N/C (b) and JM Pt/C (c) modified electrodes in 0.1 mol/L KOH solution saturated with O_2 at rotating rate of 1600 r/min

石墨式氮的形式存在, Fe 则与其中的吡啶式氮配位形成 $Fe-N_x$ 结构. 对该催化剂修饰电极的电化学氧气还原反应 (ORR) 研究表明, Fe/N/C 催化剂对氧气有良好的催化还原性能, 同时具有一定的稳定性和优异的抗甲醇能力.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

325 目石墨, 西陇化工股份有限公司; 5 wt% Nafion 溶液, Sigma-Aldrich 公司; 铁氰化钾 $K_3Fe(CN)_6$, 西陇化工股份有限公司; 高纯氮气, $N_2 \geq 99.999\%$, 江西省华东特种气体有限公司; Pt/C 催化剂 (Pt 的负载量为 20%), Johnson Matthey (JM) 公司生产.

图5 Fe/N/C 修饰电极在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的线性扫描伏安曲线

Figure 5 The linear sweeping voltammograms of the Fe/N/C modified electrode in 0.1 mol/L KOH solution saturated with O_2 Rotating rate: (a) 100, (b) 400, (c) 900, (d) 1600, (e) 2500, (f) 3600 r/min

图6 Fe/N/C 修饰电极在轮流通 N_2 和 O_2 的 0.1 mol/L KOH 溶液中的电流 $I-t$ 曲线图

Figure 6 The amperometric $I-t$ curve of the Fe/N/C modified electrode in 0.1 mol/L KOH solution alternatively saturated with N_2 and O_2

图7 Fe/N/C 修饰电极在进行 2000 圈循环测试前后的循环伏安曲线

Figure 7 The cyclic voltammograms of the Fe/N/C modified electrode before and after 2000 cycles

图8 JM Pt/C (a)和 Fe/N/C (b)修饰电极在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液和氧气饱和的 0.1 mol/L KOH+1 mol/L CH₃OH 溶液中的循环伏安曲线

Figure 8 The cyclic voltammograms of the JM Pt/C (a) and Fe/N/C (b) modified electrodes in 0.1 mol/L KOH solution saturated with O₂ and 0.1 mol/L KOH+1 mol/L CH₃OH solution saturated with O₂

三口烧瓶, 玛瑙研钵, 真空管式炉, 所有的玻璃仪器均使用去离子水洗涤烘干。

傅立叶变换红外光谱仪, PerkinElmer 公司; ESCALAB250 型 X 射线光电子光谱仪, Thermo Scientific 公司; CHI660a 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; MSR 旋转圆盘电极装置, PINE 公司。

4.2 催化剂的制备

采用 Hummers 法^[22]制备得到 GO。将 GO 和 K₃Fe(CN)₆ 按 1:2 的比例混合后, 研磨分散均匀。将放置有样品的陶瓷方舟置于管式炉中, 通入 N₂ 0.5 h 以除去管式炉中的空气。逐步升温至 800 °C, 维持 1 h 后关

闭电源, 待自然冷却至室温后, 取出样品。将样品在 2 mol/L H₂SO₄ 溶液中酸化 3 h, 过滤, 洗涤, 干燥, 即制得 Fe/N/C 催化剂。按照相似步骤对未加 K₃Fe(CN)₆ 的 GO 进行热处理作为空白对照, 得到的样品记为 GO-800。

4.3 催化剂的表征

使用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子光谱 (XPS) 对催化剂的结构进行分析。采用三电极体系研究催化剂的电催化活性, 工作电极为旋转圆盘电极, 测试溶液为 0.1 mol/L KOH 溶液, 扫速为 0.1 V/s。

将 5% 的 Nafion 溶液稀释到 0.2%, 与等体积的乙醇混合后, 将 1 mg Fe/N/C 催化剂溶于 1 mL 该混合溶液中, 超声 10 min。取 15 μL 上述溶液, 滴到洁净的玻璃碳电极上, 自然干燥得到 Fe/N/C 催化剂修饰电极。同样的方法得到 GO-800 和 JM Pt/C 修饰电极。

References

- [1] Yu, X.; Ye, S. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 145.
- [2] Winter, M.; Brodd, R. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245.
- [3] Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9.
- [4] Cheng, F. Y.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z. L.; Chen, J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 898.
- [5] Lai, Y.; Zhou, D.-B.; Hu, J.-W.; Cui, L.-L. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1015. (赖渊, 周德壁, 胡剑文, 崔莉莉, 化学学报, **2008**, *66*, 1015.)
- [6] Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Dustock, M.; Dai, L. M. *Science* **2009**, *323*, 760.
- [7] Maldonado, S.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4707.
- [8] Qu, L. T.; Liu, Y.; Baek, J. B.; Dai, L. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321.
- [9] Guo, S. J.; Dong, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2644.
- [10] Wei, D. C.; Liu, Y. Q.; Wang, Y.; Zhang, H. L.; Huang, L. P.; Yu, G. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752.
- [11] Zhang, C. H.; Fu, L.; Liu, N.; Liu, M. H.; Liu, Z. F. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1020.
- [12] Wang, Y.; Shao, Y. Y.; Matson, D. W.; Li, J. H.; Lin, Y. H. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1790.
- [13] Panchokarla, L. S.; Subrahmanyam, K. S.; Saha, S. K.; Govindaraj, A.; Krishnamurthy, H. R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4726.
- [14] Charreter, F.; Jaouen, F.; Ruggeri, S.; Dodelet, J. P. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2925.
- [15] Bashyam, R.; Zelenay, P. *Nature* **2006**, *443*, 63.
- [16] Lefevre, M.; Dodelet, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11238.
- [17] van Veen, J. A. R.; Visser, C. *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 921.
- [18] Sheng, Z. H.; Shao, L.; Chen, J. J.; Bao, W. J.; Wang, F. B.; Xia, X. W. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350.
- [19] Lefevre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J. P. *Science* **2009**, *324*, 71.
- [20] Charreter, F.; Jaouen, F.; Ruggeri, S.; Dodelet, J. P. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2925.
- [21] Lefevre, M.; Dodelet, J. P.; Bertrand, P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8705.
- [22] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.

(Cheng, B.; Lu, Z.)