

氮掺杂碳纳米片负载Fe-Co-Pt复合材料的制备及其氧还原电活性

陈阿玲 盛况 王跃冰 章巧丽 谭广花 易清风

Fabrication and oxygen reduction reaction electroactivity of Fe-Co-Pt loaded on nitrogen-doped carbon nanosheet composites

CHEN Ailing, SHENG Kuang, WANG Yuebing, ZHANG Qiaoli, TAN Guanghua, YI Qingfeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210506.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

羟基锡酸盐载铂复合催化剂Pt/(Co,Zn)Sn(OH)₆的合成及其甲醇电催化氧化性能

Synthesis of Pt/(Co, Zn)Sn(OH)₆ complex catalysts and their catalytic activity towards methanol electrochemical oxidation

复合材料学报. 2018, 35(1): 173–179 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170401.003>

功能化石墨烯多层膜载金催化剂的制备及其对肼的电催化氧化

Preparation of functionalized graphene multilayer films supported Au catalyst and its electro-oxidation for hydrazine

复合材料学报. 2020, 37(7): 1695–1702 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191209.001>

Co-Mn掺杂碳气凝胶的制备与性能

Preparation and properties characterization of Co-Mn doped carbon aerogels

复合材料学报. 2019, 36(9): 2196–2203 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181221.001>

多孔Co₃O₄纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂

Porous Co₃O₄ nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305–2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>

Pd-Sn-Co纳米粒子修饰还原氧化石墨烯/CuBi₂O₄复合材料的制备及电催化性能

Preparation and electrocatalytic properties of Pd-Sn-Co nanoparticles modified reduced graphene oxide/CuBi₂O₄ composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1442–1449 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.003>

Co₂Ni₁O₄/不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of Co₂Ni₁O₄/stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3764–3774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210506.001

氮掺杂碳纳米片负载 Fe-Co-Pt 复合材料的制备及其氧还原电活性



分享本文

陈阿玲¹, 盛况¹, 王跃冰¹, 章巧丽¹, 谭广花¹, 易清风^{*1,2}

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湘潭 411201; 2. 新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘要: 制备高活性和高稳定性的电催化剂复合材料一直是燃料电池与金属-空气电池的重要研究内容。以双氰胺作为碳氮源, 通过酞菁钴和二茂铁提供金属纳米颗粒, 对其混合物进行简单的高温热解得到负载铁钴合金的氮掺杂碳纳米片 ($\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$); 最后利用沉积法将少量铂引入到 $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ 上, 得到负载铂铁钴三金属合金的氮掺杂碳纳米片 ($\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-Pt-N/C}$)。酸性介质中催化剂的氧还原反应 (ORR) 测试结果表明, $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ 本身对 ORR 具有较强的电活性, 而 2.36%~3.58% 铂的加入显著提升了催化剂的电催化性能, 其 ORR 起始电位、半波电位和极限扩散电流均可与商业 Pt/C(40%) 媲美, 且具有优异的稳定性能, 可作为氧还原催化剂良好的候选材料。

关键词: 氧还原反应 (ORR); 电催化剂; 低载量铂催化剂; 碳纳米片; 燃料电池; Fe; Co

中图分类号: TM911.4; O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)03-1110-10

Fabrication and oxygen reduction reaction electroactivity of Fe-Co-Pt loaded on nitrogen-doped carbon nanosheet composites

CHEN Aling¹, SHENG Kuang¹, WANG Yuebing¹, ZHANG Qiaoli¹, TAN Guanghua¹, YI Qingfeng^{*1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Hunan Provincial Key Lab of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Preparation of electrocatalyst composites with high activity and stability is of great significance for the development of fuel cells and metal-air cells. In this study, nitrogen doped nanosheets loaded with Fe-Co alloy ($\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$) were firstly obtained by simple pyrolysis of the mixture composed of dicyandiamide as carbon and nitrogen sources, cobalt phthalocyanine and ferrocene as metal nanoparticles sources. Finally, a small amount of platinum was introduced into $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ by a facile deposition method to obtain Pt-Fe-Co loaded nitrogen-doped carbon nanosheet composites ($\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-Pt-N/C}$). Electroactivity of the prepared samples towards oxygen reduction reaction (ORR) in acidic medium was investigated. Results show that the $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ itself displays a strong electroactivity for ORR. Further, the $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-Pt-N/C}$ catalysts with Pt mass-loadings of 2.36%~3.58% present a significant improvement on ORR electrocatalytic performance. Their ORR onset potential, half-wave potential and limiting diffusion current are comparable to commercial Pt/C (40%). Also, they exhibit excellent electroactivity stability for ORR. The prepared catalyst in this work can be used as a good candidate material applied to fuel cells.

Keywords: oxygen reduction reaction (ORR); electrocatalyst; low-loading platinum catalyst; carbon nanosheet; fuel battery; Fe; Co

收稿日期: 2021-03-15; 修回日期: 2021-04-18; 录用日期: 2021-04-21; 网络首发时间: 2021-05-06 10:58:27

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210506.001>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21875062); 湖南省重点研发计划项目 (2019GK2034)

通信作者: 易清风, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电催化 E-mail: yqfy2001@hnust.edu.cn

引用格式: 陈阿玲, 盛况, 王跃冰, 等. 氮掺杂碳纳米片负载 Fe-Co-Pt 复合材料的制备及其氧还原电活性 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(3): 1110-1119.

CHEN Aling, SHENG Kuang, WANG Yuebing, et al. Fabrication and oxygen reduction reaction electroactivity of Fe-Co-Pt loaded on nitrogen-doped carbon nanosheet composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(3): 1110-1119(in Chinese).

燃料电池是一种新型的电化学发电设备,被认为是解决化石燃料供应减少、环境污染和全球变暖等问题的潜在解决方案^[1-2]。氧还原反应(ORR)是燃料电池不可或缺的阴极过程,但其本身是一个缓慢的动力学过程,严重阻碍了电池的大规模应用^[3-4]。大量研究表明,商业铂碳是最高效的氧还原催化剂,能快速提升氧还原反应的效率,但地球上铂的资源稀少,价格昂贵,大量的商业化使用铂会导致电池成本高昂。因此,减少铂负载量或者制备高活性非铂催化剂具有非常重要的实际意义^[5]。目前,从降低铂的使用量来说,人们开发了大量铂基 ORR 电催化剂,主要以铂和其它过渡金属如钴、镍、锰、铁、钨、银组成的铂基双金属或铂基多金属复合物纳米颗粒,其载体主要是碳材料^[6-8];从完全弃用铂来说,目前开发的这种非铂 ORR 电催化剂种类繁多,但主要是以不同类型碳材料负载的镍、钴、铁、锰形成的复合物^[9-11]。研究表明,这些新型的 ORR 电催化剂在碱性介质中一般表现出良好的电活性,在电池的实际应用中也表现稳定,但对于酸性环境的质子交换膜燃料电池而言,使用的介质是固体聚合物,通过质子的传递实现电荷的转移。对于非铂 ORR 电催化剂而言,目前还没有找到它们在酸性介质中的 ORR 电活性能够达到或接近金属铂的水平;此外,在实际应用中发现,质子交换膜燃料电池使用非铂类材料为阴极电催化剂时,在电池的运行过程中,由于电极处于静止状态,阴极在催化 ORR 时,产生的少量过氧化氢或过氧化离子不断在阴极表面积累,对非铂类材料的活性产生毒化效应,使催化剂活性产生较为明显的下降^[8]。另一方面,如果在质子交换膜燃料电池中使用铂或铂基 ORR 电催化剂,虽然可以达到电池稳定运行的效果,但铂的实际使用量并没有明显降低,同样存在成本高昂的问题。

除此之外,对于市面上可用的 Pt/C 催化剂,其稳定性仍然是一个需要进一步解决的主要问题。杂原子可以有效地改变 sp^2 共轭碳基质上的电荷和自旋分布,促进氧的吸附,提高电催化效率^[12-14]。可利用杂原子掺杂碳材料,如氮掺杂碳纳米管,或采用金属氧化物增强 Pt 粒子的稳定性^[15]。此外,热解过渡金属含氮碳配合物(M-N_x/C)因其具有较高的活性而被认为是最有发展前景的化合物^[16-17]。过渡金属和氮掺杂剂之间的配位可以有效的调控局部电子结构,提高导电性。铁、钴是

资源丰富的非贵金属,作为双金属合金催化剂用于催化系统中具有独特的性能。

因此,制备低铂载量、ORR 电活性优异且稳定的电催化剂,对于燃料电池的大规模实际应用具有重要意义。在本工作中,利用双氰胺作为碳源和氮源,二茂铁和酞菁钴分别作为铁源和钴源,通过简单的高温热解得到一系列不同铁钴原子负载比例的碳纳米片(Fe-Co-N/C),使其本身即具有良好的 ORR 活性;在此基础上进一步将少量 Pt 负载在 Fe₁-Co₁-N/C 上,并再次通过简单的热处理,得到低铂载量的、氮掺杂碳纳米片负载的铂-铁-钴复合材料(Fe₁-Co₁-Pt-N/C)。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

双氰胺、二茂铁、酞菁钴、四氯化铂购自阿拉丁化学试剂官网;商用 Pt/C (40%, Johnson Matthey Corp.) 购自上海群益能源设备有限公司;采用超纯水发生器生产实验用水(18.2 MΩ·cm);无水乙醇购自中国汕头西龙化工厂;Nafion 溶液(5%, 杜邦) 购自国药控股化学试剂有限公司(上海)。

1.2 Fe-Co-N/C 的制备

将 100 mg 二茂铁和 300 mg 酞菁钴混合(以摩尔比 Fe : Co=1 : 1 为例),加入 20 mL 乙醇,搅拌,然后超声 30 min,再加入 3 g 双氰胺,转移到研钵中,将混合物充分研磨均匀,之后放到烘箱在 60℃ 下烘干,接着将混合物研磨成粉末状,转移到管式炉中,以 4℃/min 的升温速率,加热到 600℃,保持 2 小时,再以同样的升温速率加热到 800℃,继续保持 2 小时。最后得到负载铁钴金属颗粒的碳氮纳米片(Fe₁-Co₁-N/C)。

催化剂 Fe-Co-N/C 中铁和钴摩尔比分别为 1 : 1、1 : 2、2 : 1 和 3 : 1 时,对应的二茂铁和酞菁钴用量分别为 100 mg vs 300 mg、100 mg vs 600 mg、200 mg vs 300 mg、300 mg vs 300 mg。采用同样方法,最终得到不同铁钴比例的四种催化剂: Fe₁-Co₁-N/C Fe₁-Co₂-N/C Fe₂-Co₁-N/C Fe₃-Co₁-N/C。

1.3 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 的制备

将 13.81 mg 四氯化铂溶于 50 mL 水中,然后在搅拌下将 100 mg Fe₁-Co₁-N/C 纳米片粉末加到上述溶液中,在 50℃ 水浴中加热并继续搅拌 4 小时。之后过滤并用水洗涤,再加水进行离心分离,所得固体转移到 70℃ 烘箱中干燥。样品烘干后转移到管式炉中,在氮气气氛中以 4℃/min 的升温

速率，分别加热到 500℃、550℃、600℃，保持该温度 3 个小时，得到氮掺杂碳纳米片负载的铂-铁-钴复合材料 (Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500, Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550, Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600)。

催化剂制备过程如图 1 所示。

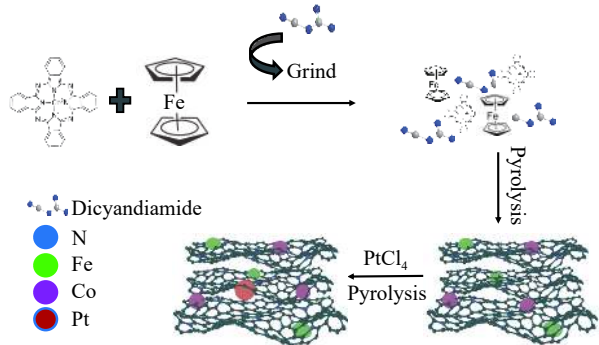


图 1 负载铂铁钴三金属合金的氮掺杂碳纳米片 (Fe₁-Co₁-Pt-N/C) 催化剂制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram for the synthesis of Pt-Fe-Co loaded nitrogen-doped carbon nanosheet composites (Fe₁-Co₁-Pt-N/C) catalysts

2 表征与测试

利用发射扫描电子显微镜 (SEM, FEI Inspect F50, FSEM)、Mapping (EDAX super octane) 和透射电镜 (TEM, Zeiss Merlin compact-61-78) 对催化剂的微观结构和形貌进行表征；利用结合能谱 (EDS, Super octane) 和 X 射线光电子光谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha) 对样品元素组成与成键状态进行表征；金属铂的含量在电子耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES730) 上测定；采用 Bruker D8 ADVANCE A25X 对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 分析；Brunauer - emmet - teller (BET) 测试在自动物理吸附仪上进行，模型为 3H-2000PM2 Bass。

采用三电极体系，在电化学工作站 (AutoLab PGSTAT30/FRA) 上测定了催化剂的 ORR 性能。其中，以涂有催化剂油墨膜的玻碳 (GC)、Pt 箔和装有饱和 KCl 溶液的 Ag/AgCl 电极分别作为工作电

极、辅助电极和参比电极。利用方程 ($E_{RHE}/V = E_{Ag/AgCl} + 0.197 + 0.0591 \times pH$) 将所有电位转化为相对可逆氢电极 (RHE) 的电位。工作电极制备过程为：将 5 mg 催化剂粉末、950 μL 乙醇和 50 μL Nafion 溶液 (5wt%，杜邦) 混合，超声处理 60 min，使混合物形成墨水状的均匀分散液。然后，用微管在预先用 Al₂O₃ 粉末抛光处理的玻碳电极 (0.071 cm²) 表面涂上 20 μL 的催化剂墨水，并让它在室温下自然干燥，得到工作电极。对于所制备的催化剂，在 GC 上的负载量控制在 1.41 mg·cm⁻²。在饱和氧的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中进行了氧还原反应 (ORR) 电催化活性测试。为了进行比较，采用同样步骤制备了 Pt/C (40wt%，Johnson Matthey Corp.) 催化剂工作电极，负载量为 0.7 mg·cm⁻²。

通过 Koutecky-Levich 方程计算 ORR 过程中传递的电子数，如下所示：

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{j_K} \tag{1}$$

其中： j 、 j_L 和 j_K 分别为实测电流密度、极限扩散电流密度和动力学电流密度； B 为 Levich 曲线斜率； ω 为电极转速。

应用下式所示的 B 计算 n ：

$$B = 0.2nFCO_2D_{O_2}^{2/3}\nu^{1/6} \tag{2}$$

其中： n 和 F 分别为电子的数目和法拉第常数 (96 485 C·mol⁻¹)； CO_2 是室温下在电解液中的饱和氧气的浓度 (1.2×10⁻⁶ mol·cm⁻³)； D_{O_2} 是氧气在水中的扩散系数 (1.93×10⁻⁵ cm²·s⁻¹)； ν 是室温下溶液的运动黏度 (0.01 cm²·s⁻¹)^[18]。

3 结果与讨论

3.1 样品表征

扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察到的样品表面形态以及金属纳米颗粒的外观和分布如图 2 所示，分别是 Fe₁-Co₁-N/C、

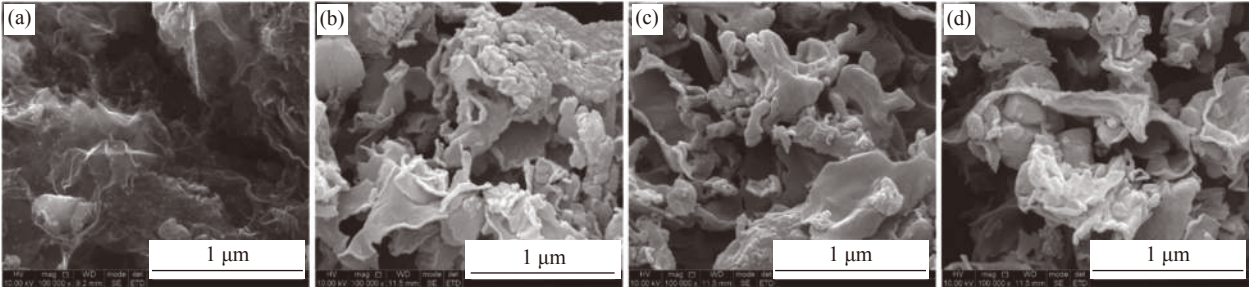


图 2 Fe₁-Co₁-N/C (a)、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500 (b)、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (c) 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 (d) 催化剂的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of the catalysts Fe₁-Co₁-N/C (a), Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500 (b), Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (c) and Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 (d)

Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 的 SEM 形貌图，可以看到所有样品的形貌都是皱褶状的纳米片，催化剂 Fe₁-Co₁-N/C (图 2(a)) 的纳米片表面负载很多明显的金属纳米颗粒，而加入少量铂之后的三种催化剂 (图 2(b)~2(d)) 表面并没有明显的金属纳米颗粒，是由于铂的加入促进了碳材料的石墨化，石墨碳壳紧紧地包裹着金属纳米颗粒，以至于遮盖了大量的金属纳米颗粒，从而阻碍了它们的检测^[19]。

进一步从图 3(a) 所示中的 TEM 图像看出，催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 同样是由具有大量皱褶痕的纳米片构成，表面上可以看到均匀分散的大小

不同的金属纳米颗粒。图 3(b) 和图 3(c) 是催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 的高倍透射电镜图 (HRTEM)，可以看到金属颗粒具有大量连续的晶格条纹。从图 3(b) 中看出，晶格条纹间距为 0.221 nm 对应的是 Pt(111) 的面心立方晶面^[20]，间距为 0.175 nm 的晶格条纹对应的是 Fe 或 Co 的 (200) 晶面^[21]。除此之外，从图 3(c) 看到晶格条纹间距为 0.197 nm 的纳米颗粒，对应的是 Pt(200) 的晶面^[22]。由此可见，TEM 测试结果对应 XRD(图 4(a)) 的表征结果。图 3(d)~3(h) 是催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 里各元素的映射图像，可以看到 C、N、Pt、Fe、Co 五种原子均匀分布在纳米材料上。

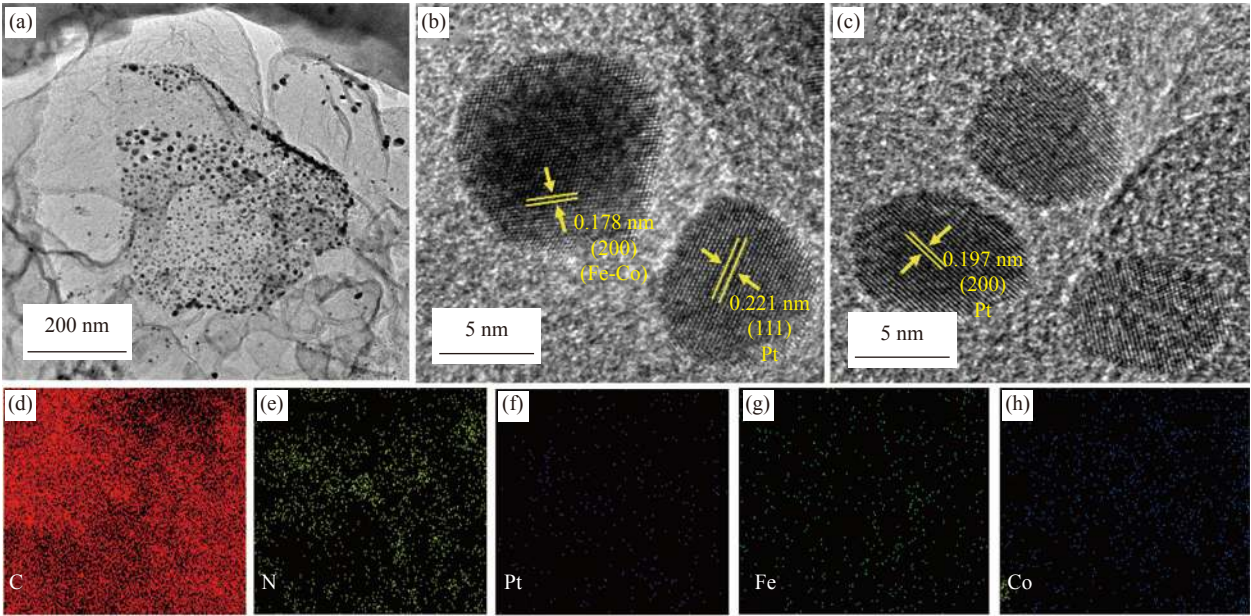


图 3 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 催化剂的 TEM 图像 (a) 和 HRTEM 图像 ((b),(c)); Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 催化剂的 C(d)、N(e)、Pt(f)、Fe(g) 和 Co(h) 元素的映射图像

Fig. 3 TEM image (a) and HRTEM images ((b),(c)) of Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 catalysts; Mapping images of C (d), N (e), Pt (f), Fe (g) and Co (h) of Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 catalyst

通过 X-射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜能谱 (EDS) 来了解样品的元素组成并分析材料相组成。从图 4(a) 所示的催化剂 XRD 谱看出，催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 在 2θ=26.6° 处出现了石墨碳衍射峰对应的 (002) 晶面^[23]，而催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500 的石墨碳衍射峰负移到 2θ=21.3° 处，反映了界面距离的增大，表明过渡金属 (Fe、Co) 和 Pt 掺杂有利于增大石墨烯片层之间的距离并减小石墨烯片层之间的相互作用，从而抑制石墨烯的团聚；同时较弱的宽衍射峰表明金属纳米颗粒掺杂导致石墨烯的结

晶取向变差。催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 在 2θ=43.38° 处出现明显的衍射峰，对照 Fe (PDF#06-0696) 和 Co (PDF# 05-0727) 的标准卡片，这个峰位于 Fe(2θ=44.67°) 和 Co(2θ=41.68°) 的标准峰之间，表明形成部分铁钴合金，这可以归属于铁或钴面心立方结构的 (111) 点阵面^[19]。除此之外，Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 在 2θ=40.0° 和 46.5° 处出现两个明显的衍射峰，根据 Pt(PDF#04-0802) 的标准卡片，对应 Pt 位于 2θ=39.76° 和 2θ=46.24° 处的标准峰，归属于 Pt 晶格面心立方的 (111) 点阵面和 (200) 点阵面，与纯 Pt 相比，这两个峰稍

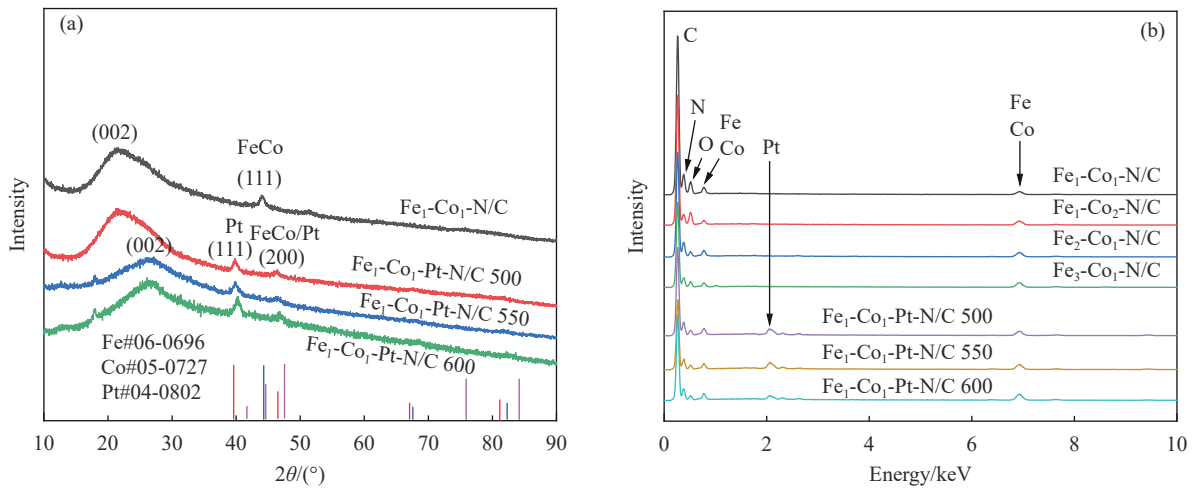


图 4 Fe₁-Co₁-N/C 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 催化剂的 XRD 图谱 (a) 和 EDS 能谱图 (b)

Fig. 4 XRD patterns (a) and EDS spectra (b) of the Fe₁-Co₁-N/C and Fe₁-Co₁-Pt-N/C catalysts

微向更高的角度偏移, 说明形成 Pt-Fe 复合物或 Pt-Co 复合物^[24-26]; 除此之外, $2\theta=46.5^\circ$ 位于 Fe($2\theta=44.67^\circ$) 和 Co($2\theta=41.68^\circ$) 的标准峰之间, 也表明形成部分铁钴合金, 对应于铁或钴的 (200) 晶格面心立方结构。因此, XRD 表征结果与上述 TEM (图 3(b)~3(c)) 分析结果一致。EDS 光谱 (图 4(b)) 进一步表明四种催化剂 Fe-Co-N/C 由 C、N、O、

Fe 和 Co 元素组成, 三种 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 催化剂的 EDS 光谱表明已经成功掺杂 Pt 原子。样品中 C、N、O、Fe 和 Co 元素的含量 EDS 测定, Pt 含量采用 ICP 测定, 结果列于表 1 中。结果表明, 催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 中 Pt 的质量分数分别是 2.36wt%、3.58wt% 和 2.69wt%。

表 1 催化剂不同元素的含量

Table 1 Contents of different elements in catalyst

	wt%					
Sample	Percentage by mass/wt%					
	EDS data					ICP data
	C	N	O	Fe	Co	Pt
Fe ₁ -Co ₁ -N/C	58.25	39.14	—	0.13	2.48	—
Fe ₁ -Co ₂ -N/C	62.24	33.04	—	0.2	7.23	—
Fe ₂ -Co ₁ -N/C	56.60	37.78	—	0.29	5.33	—
Fe ₃ -Co ₁ -N/C	59.61	32.92	—	0.24	4.52	—
Fe ₁ -Co ₁ -Pt-N/C 500	53.69	29.63	5.48	0.33	5.31	2.36
Fe ₁ -Co ₁ -Pt-N/C 550	53.52	27.30	4.90	0.71	7.14	3.58
Fe ₁ -Co ₁ -Pt-N/C 600	55.24	27.88	4.72	0.55	7.73	2.69

为了探索催化剂的催化性能机制, 通过氮气吸脱附测试, 得到三种 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 催化剂的比表面积 (BET) 以及孔体积。如图 5 所示, 催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 的比表面积分别是 59.20 m²·g⁻¹、90.52 m²·g⁻¹ 和 106.12 m²·g⁻¹, 对应的孔体积分别是 0.3595 cm³·g⁻¹、0.3837 cm³·g⁻¹ 和 0.4137 cm³·g⁻¹。催化剂比表面积数值说明纳米片之间堆叠和团聚现象较多, 这和 SEM 得到的形貌图 (图 2) 结果一致。

煅烧温度从 500℃ 升到 550℃, 催化剂比表面积增大了 53%, 因此 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500 的催化性能不如 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 是由于无序化程度较低, 说明催化剂从 550℃ 开始得到较为良好的碳化。Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 的比表面积只相差 16 m²·g⁻¹, 而催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 氧还原催化性能 (图 7(c)) 更好, 可能是由于样品在 550℃ 下得到了更好的碳化, 以及在该温度下生成的金属合金, 以及金属-C 或金属-N 物质更有利

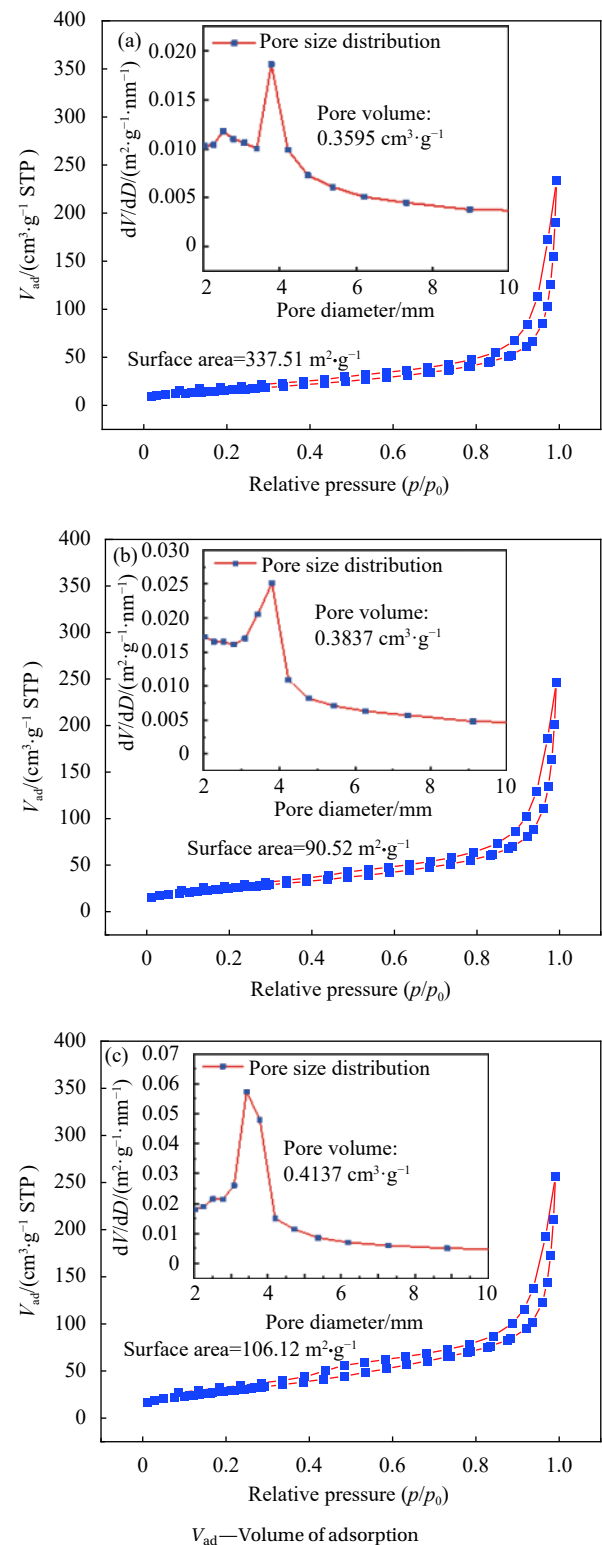


图 5 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500 (a)、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (b) 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600(c) 催化剂脱附曲线图以及孔体积 (插图)

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions (insetting) of Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500 (a), Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (b) and Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 (c)

于增强电活性。

通过 X 射线光子能谱 (XPS) 进一步研究了

催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 复合材料的表面化学组成。图 6(a)~6(b) 是催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 的全谱分析, 图 6(a) 显示了催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 由 C、N、O、Fe 和 Co 元素组成, 而催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 由 C、N、O、Fe、Co 和 Pt 元素组成 (图 6(b))。进一步从图 6(c) 看出, Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2} 的结合能在 73.08 eV 和 76.04 eV 的位置, 符合零价铂的 Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2} 值, 说明合成的复合材料中存在单质铂, 这一结果与 XRD 分析一致。图 6(d)~6(h) 是催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 的 Fe2p、Co2p、Pt4f、C1s 和 N1s 的分峰光谱。图 6(d) 显示, Fe2p 可以反卷积为三个峰, 在结合能 710.7 eV 对应的是 Fe²⁺, 711.1 eV 对应的是 Fe³⁺, 说明 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 两种物质的存在, 除此之外, 在结合能 706.8 eV 对应的是 Fe/Fe-N 物质^[19], 是 ORR 活性基团的主要来源之一。图 6(e) 显示, Co2p 可以反卷积为三个峰, 在结合能 781.9 eV、779.9 eV 和 778.4 eV 处对应的是 Co³⁺、Co²⁺、Co⁰ 三类物种^[19]。图 6(f) 显示 Pt4f 可以反卷积为四个特征峰。结合能 72.22 eV 和 75.68 eV 处对应的是 Pt⁰ 物种, 结合能 72.94 eV 和 76.21 eV 分别对应的是 Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺ 物种^[18, 27]。进一步从图 6(g) 看出, C1s 高分辨率 XPS 能谱显示出 284.52 eV、285.49 eV、286.65 eV 和 288.1 eV 四个主峰, 分别对应 C=C、C—O/C=N、O—C=O 和 C=O/C—N 键^[17]。如图 6(h) 所示, N1s 高分辨光谱分别出现了 398.4 eV、400.4 eV、401.4 eV 三个峰^[28], 分别对应吡啶-N(36.4%)、吡咯-N(32.2%) 和石墨-N(31.3%), 这说明经过高温煅烧后, 氮元素以更稳定的形式存在, 并且吡啶-N 和石墨-N 的存在进一步证实了杂原子通过原位掺杂的方式掺杂到碳骨架中, 而且高含量的吡啶-N 可以改变碳原子的电子离域效应, 减少电子转移能的损失, 从而有效增强电子转移^[29]。

3.2 催化剂电化学测试

用循环伏安法 (CV) 测定了所有催化剂在酸性溶液中对 ORR 的电催化活性。在 N₂ 和 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中, 扫描速度为 50 mV·s⁻¹ 时, 样品的 CV 曲线如图 7(a) 和图 7(b) 的插图所示。在 N₂ 饱和的电解液中没有观察到明显的阴极峰, 而在 O₂ 饱和时, 所有样品的阴极电流密度都有增加, 并出现明显的阴极峰, 说明其对氧还原具有电催化活性。根据光滑石墨表面的双电层比电容 (20 μF·cm⁻²)^[30], 从 N₂ 饱和下的循环伏安曲线 (图 7(a)), 得到催化剂 Fe₁-Co₁-N/C、Fe₁-Co₁-Pt-

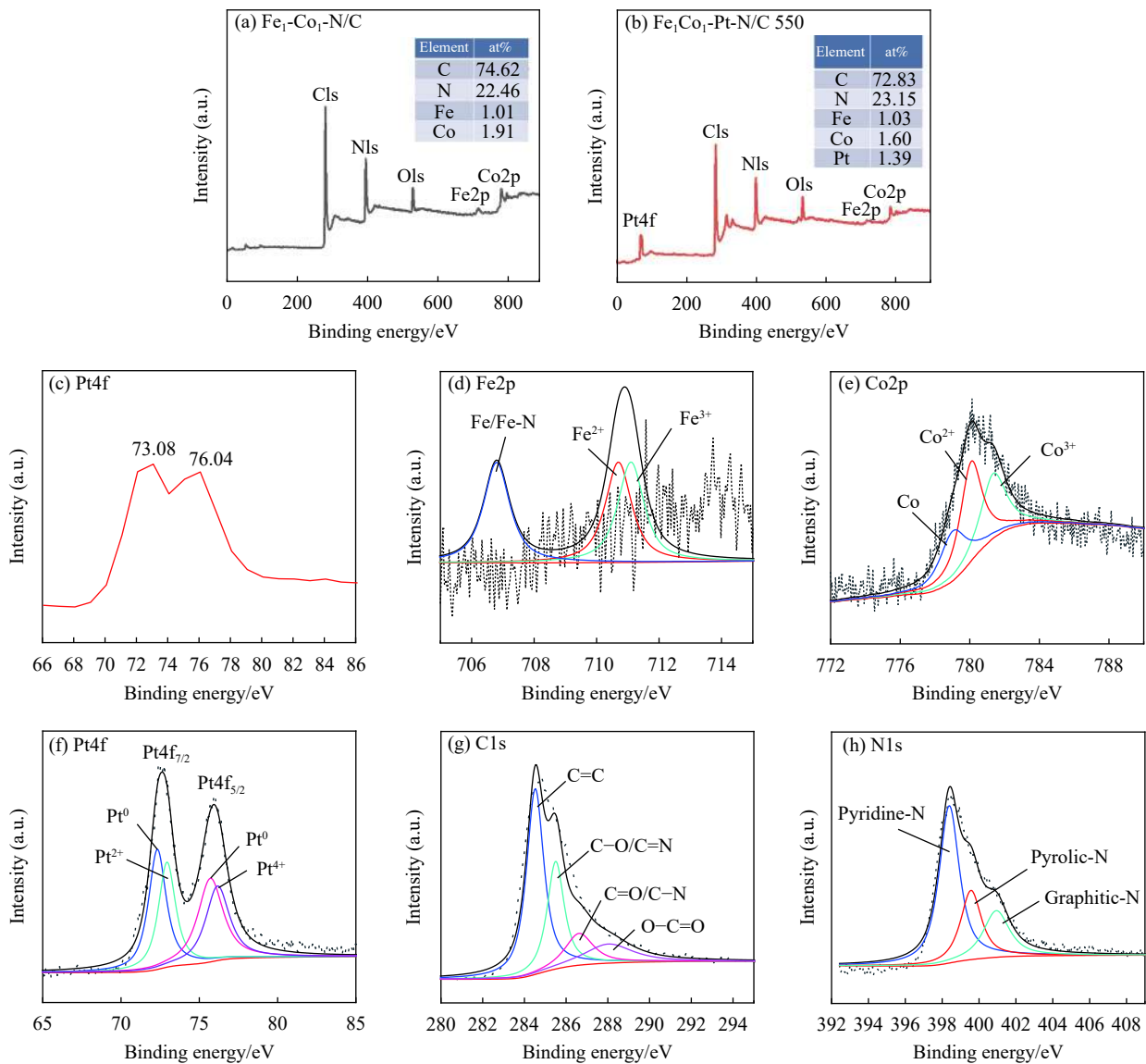


图 6 Fe₁-Co₁-N/C (a) 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (b) 的 XPS 全谱; (c) Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 的 Pt4f 的 XPS 谱; Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 的 Fe2p (d)、Co2p (e)、Pt4f (f)、C1s (g) 和 N1s (h) 的 XPS 分谱

Fig. 6 Full-range XPS of Fe₁-Co₁-N/C (a) and Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (b); XPS of Pt4f of Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 (c); XPS spectra of Fe2p (d), Co2p (e), Pt4f (f), C1s (g) and N1s (h) in Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 catalyst

N/C 500、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 的电化学活性表面积分别为 270、580、425 和 400 cm²。利用旋转圆盘电极 (RDE) 进一步评估了催化剂的 ORR 性能, 图 7(b) 和图 7(c) 是所有催化剂在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中的线性扫描曲线 (LSV))。图 7(b) 比较了不同铁钴比例催化剂的 LSV 曲线, 可以看到催化剂 Fe₁-Co₁-N/C、Fe₂-Co₁-N/C、Fe₃-Co₁-N/C、Fe₁-Co₂-N/C 对应的 ORR 起始电位分别是 0.82、0.77、0.79、0.71 V, 在 0.3 V 时对应的极限扩散电流分别是 4.97、3.74、3.89 和 3.24 mA·cm⁻², 由此可见, 催化剂 Fe₁-Co₁-N/C

在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中的起始电位和极限扩散电流最大, 表明其氧还原性能最优。通过在 Fe₁-Co₁-N/C 中引入少量铂, 使形成的催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 的 ORR 活性进一步提升。如图 7(c) 所示, 可以看到催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 和含低载量铂的三种催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 500、Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 600 在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中对 ORR 的起始电位分别是 0.82、0.87、0.96 和 0.94 V, 在电位 0.2 V 时对应的极限扩散电流分别是 5.10、6.27、6.88 和 5.91 mA·cm⁻²。同时, 在 0.44~0.73 V 的电位范围内, ORR 电流密

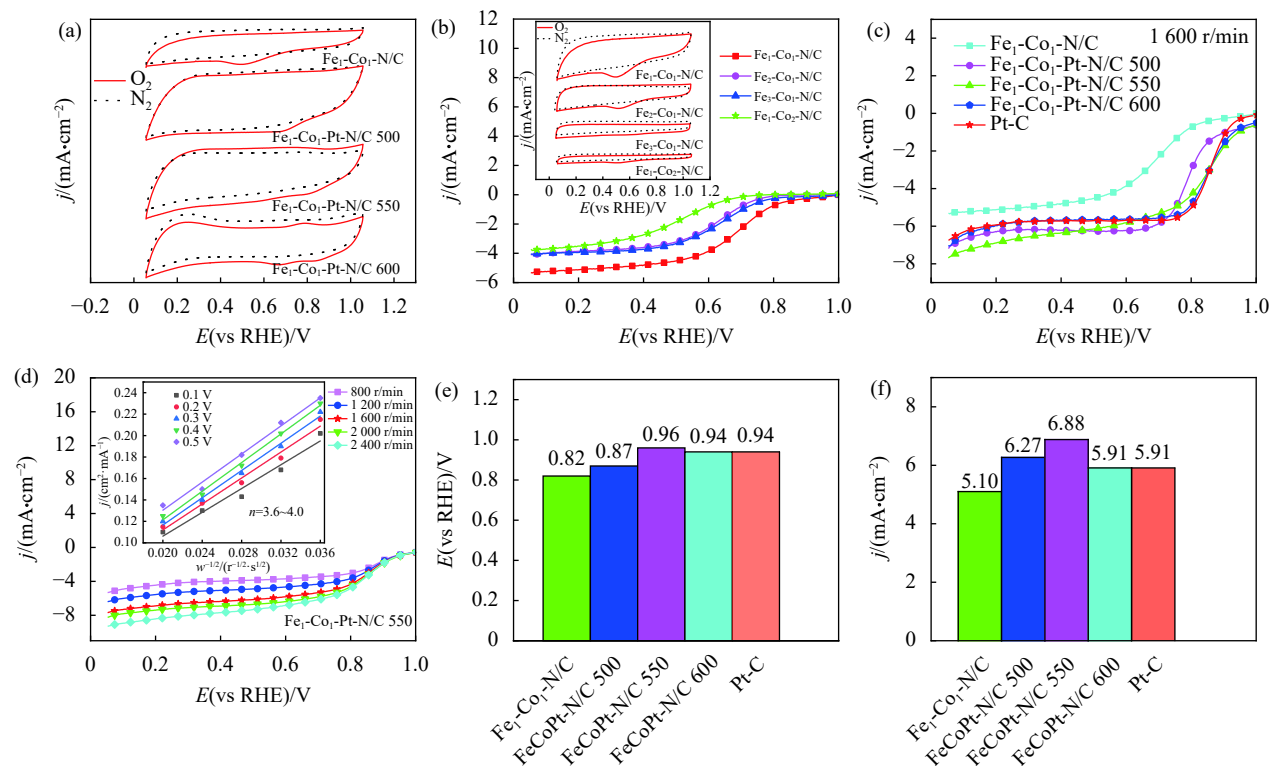


图 7 扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 时，所有催化剂分别在 O₂ 和 N₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中的 CV 曲线 (a)；催化剂 Fe-Co-N/C (b)、催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 和 Pt/C (c) 在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中 1 600 r/min 转速下的 LSV 曲线；(d) 催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 在不同转速下的 LSV 曲线；(e) ORR 起始电位比较；(f) ORR 极限电流比较

Fig. 7 At scanning rate of 5 mV·s⁻¹, CV curves (a) of all catalysts in 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ solution saturated with O₂ and N₂; Comparison of LSV curves of Fe-Co-N/C catalysts (b), Fe₁-Co₁-Pt-N/C catalyst and catalyst Pt/C (c) at 1600 r/min in 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ solution; (d) LSV curves of the Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 catalyst at different rotation speed; (e) ORR onset potential comparison; (f) ORR limiting current comparison

度呈快速增加，电位负移，但相比于 Fe₁-Co₁-N/C，其它含铂样品的电位负移程度明显下降，说明它们的 ORR 半波电位提前，极大改善了 ORR 动力学过程。由此可见，加入少量 Pt 之后，与催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 相比，催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 的氧还原性能得到明显改善。其中，催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 表现出最好的氧还原活性，其起始电位和扩散电流甚至超过了 Pt/C(0.94 V, 5.91 mA·cm⁻²)，具体数据对比见图 7(e)~7(f)。图 7(d) 是催化剂 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 在不同转速下的 LSV 曲线，可以看到，由于氧的扩散层厚度降低，极限扩散电流密度随转速的增加而增大；同时，根据催化剂 Levich 曲线的斜率(B)，计算出催化剂在酸性介质中的 ORR 电子转移数(n)在 3.6~4.0 之间，属于四电子转移过程，结果如图 7(d) 插图所示。由于 ORR 的四电子转移过程比双电子转移过程具有更高的输出电压，因此认为 ORR 的四电子转移过程更利于氧还原阴极反应 [18, 28]。除此之外，对催化

剂 Fe₁-Co₁-N/C 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 进行了氧还原的活性稳定性测试，结果如图 8(a)~8(b) 所示。在 1 600 r/min 下对 Fe₁-Co₁-N/C 进行了 120 次循环测试，催化剂的起始电位没有明显改变，只有电流产生了 5% 的偏移，而 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 进行 120 次循环之后，起始电位和极限扩散电流几乎没有发生变化，曲线基本保持一致，表明催化剂 Fe₁-Co₁-N/C 和 Fe₁-Co₁-Pt-N/C 550 具备良好的电催化稳定性。结果表明，本工作制备的低载铂催化剂具有优异的氧还原催化性能，具有较好的应用前景。

4 总结

- (1) 合成了负载铁钴合金的氮掺杂碳纳米片 (Fe₁-Co₁-N/C) 以及负载铂铁钴三金属合金的氮掺杂碳纳米片复合物 (Fe₁-Co₁-Pt-N/C) 催化剂，铂质量分数在 2.36wt% ~ 3.58wt% 之间。
- (2) 酸性溶液中 Fe₁-Co₁-N/C 本身对氧还原反应 (ORR) 具有较好的电催化活性；虽然 Fe₁-Co₁-Pt-

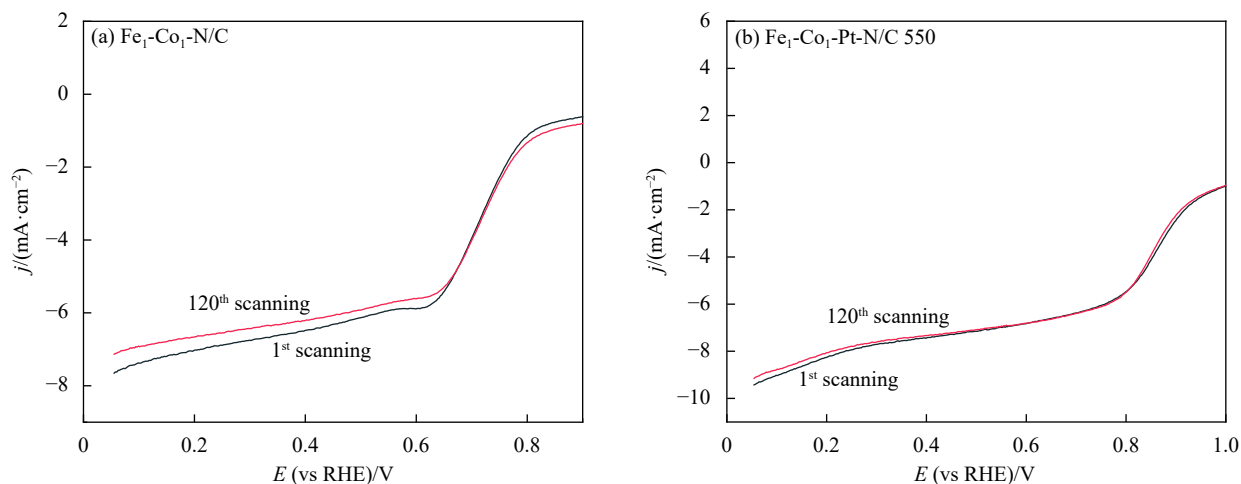


图8 扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 催化剂 $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ (a) 和 $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-Pt-N/C 550}$ (b) 在 1600 r/min 下连续 120 次循环测试的 LSV 曲线

Fig. 8 LSV curves of the $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ (a) and $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-Pt-N/C 550}$ (b) at 1600 r/min and $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ for 120 successive cycles

N/C 的铂负载量低, 但其 ORR 起始电位和极限电流密度均达到或超过 Pt/C, 单位质量铂表现出极高的 ORR 电流, 并且具有优异的活性稳定性。

(3) $\text{Fe}_1\text{-Co}_1\text{-N/C}$ 催化剂中较高的吡啶氮和石墨氮含量、金属之间形成的合金和协同效应, 以及金属-N 等活性基团的存在, 是导致催化剂优异 ORR 电活性的主要原因。

参考文献:

- [1] YANG L J, SHUI J L, DU L, et al. Carbon-based metal-free ORR electrocatalysts for fuel cells: Past, present, and future[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1804799.
- [2] JIANG Y, DENG Y P, LIANG R L, et al. Multidimensional ordered bifunctional air electrode enables flash reactants shuttling for high-energy flexible Zn-air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(24): 1900911.1-1900911.9.
- [3] 杜昌朝, 詹霞丹, 李常荣, 等. 羟基锡酸盐载铂复合催化剂 $\text{Pt}/(\text{Co}, \text{Zn})\text{Sn}(\text{OH})_6$ 的合成及其甲醇电催化氧化性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(1): 173-179.
DU Changming, ZHAN Xiadan, LI Changrong, et al. Synthesis of $\text{Pt}/(\text{Co}, \text{Zn})\text{Sn}(\text{OH})_6$ composite catalyst supported by hydroxystannate and its performance for electrocatalytic oxidation of methanol is simple[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(1): 173-179(in Chinese).
- [4] 施再发, 杨少彬, 刘景东, 等. 化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 341-346.
SHI Zaifa, YANG Shaobin, LIU Jingdong, et al. Preparation and electrochemical properties of S-FeS/ mesoporous carbon composites by chemical precipitation method[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 341-346(in Chinese).
- [5] MAHATA A, NAIR A S, PATHAK B. Recent advancements in Pt-nanostructure-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9: 1-78.
- [6] XIN H Y, ZHANG W B, XIAO X X, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_{4+\delta}$ composite oxides supported Pt catalysts: C=O versus C=C selectivity switch by varying the Ni/Fe molar ratios[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 393: 126-139.
- [7] SHI H, XIA M, JIA L T, et al. First-principles study on the adsorption and diffusion properties of non-noble (Fe, Co, Ni and Cu) and noble (Ru, Rh, Pt and Pd) metal single atom on graphyne[J]. *Chemical Physics*, 2020, 536: 110783.
- [8] LIANG J R, LI Y S, WANG R, et al. Cross-dimensional model of the oxygen transport behavior in low-Pt Proton exchange membrane fuel Cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125796.
- [9] WANG Y Y, LI Z G, ZHANG P, et al. Flexible carbon nanofiber film with diatomic Fe-Co sites for efficient oxygen reductions and evolution reactions in wearable zinc-air batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106147.
- [10] NOORI M T, VERMA N. Cobalt-Iron phthalocyanine supported on carbide-derived carbon as an excellent oxygen reduction reaction catalyst for microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 298: 70-79.
- [11] MA J H, SHI M H, YAO Z Z, et al. Hierarchically porous iron and nitrogen Co-doped carbon composite with enhanced ORR performance[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 276: 139-145.
- [12] PATIL S, SATILMIS B, UYAR T, et al. Metal-free N doped ultrafine carbon fibers from electrospun polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) based fibers for oxygen reduction

- reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451(1): 227799.
- [13] CUI X Z, MENG L, ZHANG X H, et al. Heterogeneous atoms-doped titanium carbide as a precious metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 295: 384-392.
- [14] LYU D D, YAO S X, BAHARI Y, et al. In situ molecular-level synthesis of N, S, Co-doped carbon as efficient metal-free oxygen redox electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 20: 100737.
- [15] CHEN Y G, WANG J, MENG X B, et al. Pt-SnO₂/nitrogen-doped CNT hybrid catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC): effects of crystalline and amorphous SnO₂ by atomic layer deposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238: 144-149.
- [16] LI G, YI Q F, YANG X K, et al. Ni₃Co₁N doped honeycomb carbon composites are the suitable cathodic catalysts of membrane-less direct alcohol fuel cell[J]. *Carbon*, 2018, 140: 557-568.
- [17] YU L, YI Q F, YANG X K, et al. An easy synthesis of Ni-Co doped hollow C-N tubular nanocomposites as excellent cathodic catalysts of alkaline and neutral zinc-air batteries[J]. *Science China Materials*, 2019, 9: 1251-1264.
- [18] WANG L Q, LIANG K X, DENG L, et al. Protein hydrogel networks: a unique approach to heteroatom self-doped hierarchically porous carbon structures as an efficient ORR electrocatalyst in both basic and acidic conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 89-99.
- [19] WANG Y, PAN Y, ZHU L K, et al. Solvent-free assembly of Co/Fe-containing MOFs derived N-doped mesoporous carbon nanosheet for ORR and HER[J]. *Carbon*, 2019, 146: 671-679.
- [20] LIU Y, LI Z S, XU S H, et al. Synthesis of Pt-Ni (trace)/GNs composite and its bi-functional electrocatalytic properties for MOR and ORR[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 640-649.
- [21] YU L, YI Q F, LI G, et al. Fe-Co-doped hollow bamboo-like C-N composites as cathodic catalysts for zinc-air battery in neutral media[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(11): 2502-2509.
- [22] ZHU Y F, WANG S H, LUO Q Y, et al. Facile synthesis of structurally ordered low-Pt-loading Pd-Pt-Fe nanoalloys with enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157322.
- [23] FU Y, YU H Y, CONG J, et al. NiCo alloy nanoparticles decorated on N-doped carbon nanofibers as highly active and durable oxygen electrocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1705094.
- [24] ZHAO Y G, LI L, LIU D K, et al. Sponge tofu-like graphene-carbon hybrid supporting Pt-Co nanocrystals for efficient oxygen reduction reaction and Zn-air battery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(29): 15561-15571.
- [25] HE C M, MA Z L, WU Q, et al. Promoting the ORR catalysis of Pt-Fe intermetallic catalysts by increasing atomic utilization and electronic regulation[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 330: 135119.
- [26] WU Y J, ZHAO Y G, LIU J J, et al. Adding refractory 5d transition metal W into PtCo system: an advanced ternary alloy for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 6(23): 10700-10709.
- [27] GAO P, CAI Y Z, WANG F H, et al. Pt-based trimetallic nanocrystals with high proportions of M (M=Fe, Ni) metals for catalyzing oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(32): 16039-16048.
- [28] SHENG K, YI Q F, HOU L F, et al. Metal-free graphene modified nitrogen-doped ultra-thin hollow carbon spheres as superior cathodic catalysts of Zn-air battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(7): 1-30.
- [29] DETTLAFF A D, SAWCZAK M, KLUGMANN-RADZIEMSKA E. High-performance method of carbon nanotubes modification by microwave plasma for thin composite films preparation [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(51): 31940-31949.
- [30] 米娟, 李文翠. 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算[J]. *电源技术*, 2014, 38(7): 1394-1398.
- MI Juan, LI Wencui. Calculation of specific capacitance of supercapacitor under different test techniques[J]. *Power Supply Technology*, 2014, 38(7): 1394-1398(in Chinese).