



过渡金属和磷共掺杂多孔碳作为氧气还原电催化剂

万泽远 李桂林 吴娇

Transition metal and phosphorus co-doped porous carbon as electrocatalyst for oxygen reduction

WAN Zeyuan, LI Guilin, WU Jiao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.flclxb.20220228.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

活化剂对焦煤基多孔碳制备的影响及其在锂硫电池中的应用

Effect of activator on preparation of coal-based porous carbon and its application in lithium-sulfur battery
复合材料学报. 2020, 37(3): 716–723 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.flclxb.20190624.002>

基于纤维素纤维的多孔碳材料的制备及应用

Preparation and application of cellulose fiber derived highly porous carbon materials
复合材料学报. 2020, 37(3): 724–730 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.flclxb.20190612.002>

磷掺杂石墨相氮化碳的制备及其在锂硫电池中的应用

Preparation of phosphorus-doped graphitic carbon nitride and its application in lithium-sulfur batteries
复合材料学报. 2021, 38(5): 1558–1566 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.flclxb.20201111.005>

V⁵⁺-Sr²⁺共掺杂对TiO₂基压敏陶瓷性能的影响

Effect of V⁵⁺-Sr²⁺ co-doping on properties of TiO₂ varistors ceramics
复合材料学报. 2017, 34(5): 1048–1053 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.flclxb.20170222.003>

基于生物质吸附效应的石膏基多功能化复合材料制备与性能

Preparation and properties of gypsum-based multi-functional composites based on biomass adsorption effect
复合材料学报. 2017, 34(3): 646–652 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.flclxb.20160607.023>

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.flclxb.20181221.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220228.002

过渡金属和磷共掺杂多孔碳作为氧气还原电催化剂



分享本文

万泽远, 李桂林, 吴娇*

(山西大学 电力与建筑学院, 太原 030013)

摘要: 碳基材料作为非贵金属催化剂具有导电性能高、稳定性能好、价格低廉、环境友好等优点，在燃料电池阴极催化剂领域中引起了广泛的关注，尤其是过渡金属和异原子共掺杂能够显著提高碳材料的氧气还原催化活性。本文采用聚醚(F127)作为软模版，苯酚、甲醛作为碳源，四苯基溴化膦作为磷源，硝酸盐作为过渡金属来源，通过挥发溶剂自组装及高温煅烧过程制备了过渡金属(Co、Fe、Ni、Mn)和磷(P)共掺杂多孔碳材料(TM-P-C)。通过旋转环盘电极研究了TM-P-C在0.1 mol/L KOH电解液中的氧气还原电催化性能。研究结果表明：TM-P-C催化剂具有较高的氧化还原反应(ORR)电催化性能，其ORR活性为P-Co-C>P-Ni-C>P-Fe-C>P-Mn-C，其中P-Co-C的ORR电催化性能可与商业20wt%Pt/C催化剂相媲美，其电流密度与20wt%Pt/C催化剂的电流密度相当，与20wt%Pt/C仅存在66 mV的半波电位差，表现为ORR的4e⁻转移途径。制备的TM-P-C催化剂所具有的较高氧气还原电催化活性主要来自于过渡金属和P原子之间的协同作用。此外，TM-P-C催化剂表现出优异的长期稳定性和抗甲醇中毒性能，优于商业化20wt%Pt/C催化剂。

关键词：过渡金属；磷；共掺杂；多孔碳；非贵金属；氧气还原反应

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)02-0844-08

Transition metal and phosphorus co-doped porous carbon as electrocatalyst for oxygen reduction

WAN Zeyuan, LI Guilin, WU Jiao*

(School of Electric Power and Architecture, Shanxi University, Taiyuan 030013, China)

Abstract: Carbon-based materials, as non-noble catalysts, have attracted extensive attention in the field of cathode catalysts for fuel cells due to their high conductivity, long-term stability, low-cost and environmental friendliness. Especially, the oxygen reduction reaction (ORR) activity of carbon materials can be significantly improved after co-doping with transition metal and heteroatoms. In this work, transition metal (Co, Fe, Ni, Mn) and phosphorus (P) co-doped porous carbon (TM-P-C) was prepared via self-assembly method combined with a carbonization process, in which polyether (F127) was introduced as soft template, phenol and formaldehyde as carbon precursor, tetraphenylphosphine bromide as phosphorus source, and nitrate as transition metal source. The electrocatalytic activity of TM-P-C for ORR in alkaline electrolyte was studied by using the rotating ring-disk electrode (RRDE) technique. The results reveal that TM-P-C exhibits high electrocatalytic performance for ORR in 0.1 mol/L KOH, and the activity follows P-Co-C>P-Ni-C>P-Fe-C>P-Mn-C. Moreover, the ORR performance of P-Co-C is compared to that of commercial 20wt%Pt/C catalyst. The diffusion limiting current density of P-Co-C reaches that of 20wt%Pt/C and a negative shift of about 66 mV exists in the half-wave potential of P-Co-C as com-

收稿日期：2022-01-06；修回日期：2022-02-08；录用日期：2022-02-12；网络首发时间：2022-03-01 16:55:49

网络首发地址：<https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220228.002>

基金项目：山西省基础研究计划项目(201901D211157)；山西省高校科技创新项目(2020L0044)

Shanxi Basic Research Program Project (201901D211157); Science and Technology Innovation Project of Colleges and Universities in Shanxi Province (2020L0044)

通信作者：吴娇，博士，副教授，硕士生导师，主要研究方向为高性能电催化材料 E-mail: jiaow@sxu.edu.cn

引用格式：万泽远, 李桂林, 吴娇. 过渡金属和磷共掺杂多孔碳作为氧气还原电催化剂[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 844-851.

WAN Zeyuan, LI Guilin, WU Jiao. Transition metal and phosphorus co-doped porous carbon as electrocatalyst for oxygen reduction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 844-851(in Chinese).

pared to 20wt%Pt/C, indicating the four-electron pathway during the ORR. The enhancement in the activity for ORR is mainly attributed to the synergistic effect of P and transition metal doping in carbon of TM-P-C. Moreover, TM-P-C shows excellent long-term stability and methanol toxicity resistance, superior to that of commercial 20wt%Pt/C.

Keywords: transition metal; phosphorus; co-doping; porous carbon; non-precious metal; oxygen reduction reaction

燃料电池作为一种绿色环保的能源转换装置，具有发电效率高、噪声低、使用范围广等优点，可应用于发电站、交通运输动力、便携式电源等。然而，阴极处的氧化还原反应(ORR)是一个动力学缓慢过程，目前Pt基催化剂是最有效的ORR催化剂，但是Pt资源有限、价格昂贵、稳定性差，阻碍了燃料电池商业化发展^[1-2]。因此，开发高效、低廉、稳定性高的非贵金属催化剂成为了研究的热点。

纳米碳材料作为氧气电极催化剂，具有来源广泛、价格低廉、导电性能好、环境友好、稳定性高等优点，被认为是有前景的一类非贵金属催化剂^[3-4]。近来研究表明，经过异原子(N、S、P、B等)掺杂C能够导致原子电荷密度和电子自旋密度重新分布，有利于O₂吸附在碳表面，使氧气还原反应以4e⁻方式进行，从而能够显著地提高碳材料的氧气还原催化活性^[5-7]。尤其是过渡金属和氮共掺杂碳(TM-N/C)材料，由于N和金属原子之间具有强耦合作用，这在一定程度上能够解决碳材料的低稳定性。其中Fe-N/C和Co-N/C由于具有较高的电催化活性，吸引了广泛的研究。Zhao等^[8]通过高温碳化制备了Fe-N/C和Co-N/C并研究了其ORR性能，实验表明，Fe-N/C能够显著提高ORR的催化性能，具有较高的长期稳定性。

本文以酚醛树脂作为前驱体，硝酸盐作为过渡金属来源，四苯基溴化膦作为磷源，聚醚(F127)作为形貌控制剂，通过自组装过程制备了过渡金属(Co、Fe、Ni、Mn)和P共掺杂碳材料。研究了过渡金属和磷的键合方式，并研究了过渡金属和磷共掺杂碳催化剂的ORR催化性能及稳定性。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本实验所用试剂均为分析纯，使用时没有进一步纯化。其中四苯基溴化膦、苯酚、甲醛、盐酸(38wt%)、氢氧化钠、硫酸(98wt%)、无水乙醇、硝酸钴、硝酸锰、硝酸铁、硝酸镍均购买于国药集团化学试剂有限公司，聚醚(F127)来自于Sigma-Aldrich公司。

1.2 材料制备

软模板法制备P和Co共掺杂多孔碳材料：P和Co共掺杂多孔碳材料，采用F127作为形貌控制剂，选择可溶性、低分子量的酚醛树脂作为碳前驱体，四苯基溴化膦作为磷源。首先称取1.22g苯酚在42℃烘箱中融化为液体，再缓慢加入0.26g(20%)的NaOH溶液，充分搅拌15min，称取0.78g甲醛逐滴加入上述混合物中，并在70℃水浴中搅拌1h。将上述混合液冷却至室温后，用0.6mol/L HCl中和为中性。放置在40℃真空干燥箱中烘干以待用。干燥后，将此酚醛树脂前驱体再次分散到一定量的乙醇中，搅拌20min形成均一溶液。将2.0g F127溶解于40g乙醇中并加入上述混合液中。称取0.78g四苯基溴化膦和0.19g硝酸钴加入上述混合液，通过搅拌形成均匀的混合物。转移到培养皿中。在室温下蒸发掉乙醇，形成蓝绿色透明膜，转移到100℃烘箱中干燥24h。将得到的混合物在N₂氛围下加热到800℃并保温2h。得到的黑色粉末加入0.5mol/L H₂SO₄溶液搅拌6h以除掉样品中可溶性的Co²⁺，用大量去离子水清洗、干燥，最终得到的粉末即为Co和P共掺杂碳材料，标记为P-Co-C。

采用相同方法制备了其他过渡金属(Fe、Ni、Mn)和磷共掺杂碳材料，其中硝酸铁添加的含量为0.13g，硝酸镍加入的含量为0.188g，硝酸锰为0.16g，制备得到的材料分别标记为P-Fe-C、P-Ni-C和P-Mn-C。为了方便标记，将制备得到的P-Co-C、P-Fe-C、P-Ni-C和P-Mn-C统一简写为TM-P-C。

为了对比，在相同的实验条件下，合成了只含磷掺杂的多孔碳材料，即在反应物中只加入四苯基溴化膦，不加硝酸盐制得的样品，标记为P-C。

1.3 电极制备

将上述制备的TM-P-C催化剂称取5mg，并与5mg乙炔黑充分混合均匀，再加入350mL无水乙醇和95mLNafion溶液，超声分散30min以得到均匀的混合液。量取7μL上述TM-P-C催化剂和乙炔黑的混合液，滴在玻碳电极的表面，得到催化剂的负载量为251.5 μg·cm⁻²。

1.4 材料物化性能分析

采用 D/MAX-2000PC 的 X 射线粉末衍射仪(日本理学公司)和 HR800 型光谱仪(HORIBA 仪器公司)对 TM-P-C 的结构进行分析, 日立株式会社的 Hitachi S-4700 扫描电子显微镜分析 TM-P-C 微观形貌, Quadrasorb 2030 比表面分析仪(康塔科技有限公司)和 ASAP 2020 比表面分析仪(Micromeritics 有限公司)测定 TM-P-C 等温吸附线、孔径分布和比表面积, ESCALAB-MKII 型 X 射线光电子能谱仪分析 TM-P-C 键合方式、价态等信息。

1.5 电化学性能测试

采用循环伏安(CV)、线性扫描伏安法(LSV)和计时电流法分析了制备的 TM-P-C 催化剂的 ORR 性能及稳定性。采用标准三电极电化学测试系统对 TM-P-C 催化剂的 ORR 性能进行了研究, 工作电极是直径为 5 mm 的玻碳电极, Pt 丝做对电极, Ag/AgCl(3 mol/L KCl) 为参比电极。电解液是 0.1 mol/L KOH 溶液。

CV 测试: 在 N₂ 饱和条件下测试非法拉第电流, 电压 -0.9~0 V, 扫速 10 mV/s。

LSV 测试: 电势 -0.9~0 V, 扫速 10 mV/s, 分别测不同转速 0、400、900、1 600 和 2 500 r/min 的线性伏安曲线。

TM-P-C 法拉第电流密度 j 计算公式:

$$j = (i_{\text{ORR}} - i_{\text{capacitive, N}_2-\text{CV}})/A_{\text{geo}} \quad (1)$$

其中: i_{ORR} 为氧还原过程中的电流; $i_{\text{capacitive, N}_2-\text{CV}}$ 为 N₂ 饱和状态下的电容电流; A_{geo} 为电极几何面积。

动力学电流密度 j_k 计算如下:

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

其中: j 为 ORR 过程的盘电流密度; j_d 为极限电流密度; ω 为电极旋转角速度; B 称为 B 因子, 计算如下:

$$B = 0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{\text{O}_2} \quad (3)$$

其中: n 为转移电子数; F 为法拉第常量; D_{O_2} 为 O₂ 扩散系数; C_{O_2} 为溶解在 KOH 中的 O₂ 浓度, ν 为 KOH 动力学黏度。

采用环盘电极测试催化剂 ORR 过程的中间产物。碱性电解液中, 中间产物 (HO₂⁻/%) 和转移电子数 (n) 通过以下公式计算:

$$\text{HO}_2^-/\% = 100 \frac{I_{\text{R}}/N}{I_{\text{D}} + (I_{\text{R}}/N)} \quad (4)$$

$$n = 4 \frac{I_{\text{D}}}{I_{\text{D}} + (I_{\text{R}}/N)} \quad (5)$$

其中: I_{R} 和 I_{D} 分别为环电流和盘电流; N 为收集率 ($N=0.22$)。

计时电流测试: O₂ 饱和 0.1 mol/L KOH, 转速 1 600 r/min, 测试时间 12 h, 盘电极电压 -0.3 V。采用计时电流法测试催化剂抗甲醇毒化性能, 在电解液中加 15 mL 0.3 mol/L 甲醇。

2 结果与讨论

2.1 TM-P-C 物理测试

采用 SEM 对制备的 TM-P-C 材料的微观形貌进行表征。图 1(a)~1(d) 分别为 P-Co-C、P-Fe-C、P-Ni-C 和 P-Mn-C 样品 SEM 图像, 可看出制备的 P-Co-C(图 1(a)) 表面分布着大量的孔隙, 表面疏松, 与 P-Co-C 相对比, P-Fe-C(图 1(b)) 孔隙减少, 表面也较致密, P-Ni-C(图 1(c)) 的孔隙也有所减少, 分布着较发达的孔道, P-Mn-C 样品的孔隙减少, 表面较致密。

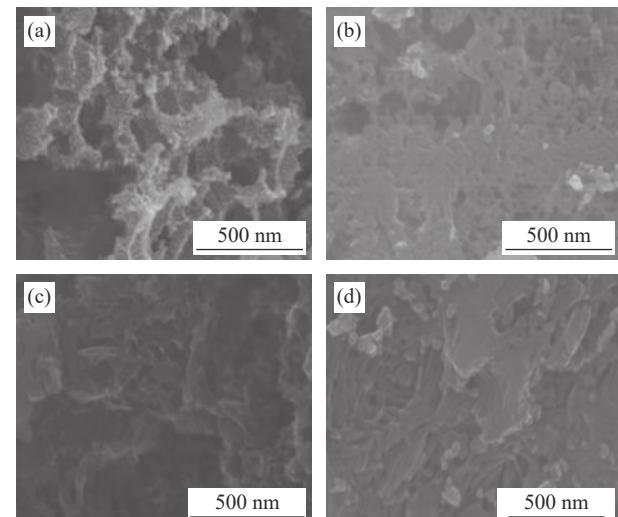


图 1 P-Co-C (a)、P-Fe-C (b)、P-Ni-C (c) 和 P-Mn-C (d) 的 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of P-Co-C (a), P-Fe-C (b), P-Ni-C (c) and P-Mn-C (d)

采用 XRD 和 Raman 对 TM-P-C 材料的结构进行了表征。如图 2(a) 所示, 制备的 TM-P-C 均表现出两个衍射峰, 分别对应碳的 (002) 和 (100) 晶面, 表明 P-Co-C、P-Fe-C、P-Ni-C 和 P-Mn-C 主要是无定型结构。Raman 图谱进一步研究材料的结构缺陷, 如图 2(b) 所示, 大约在 1 335 cm⁻¹ 和 1 590 cm⁻¹ 位置, TM-P-C 均表现出两个特征峰, 分别对应碳材料的 D 带和 G 带。同时, D 带和 G 带强度的比值 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 表征石墨材料的结构缺陷, 其值越大代表材料的结构缺陷程度越高^[9-10]。通过

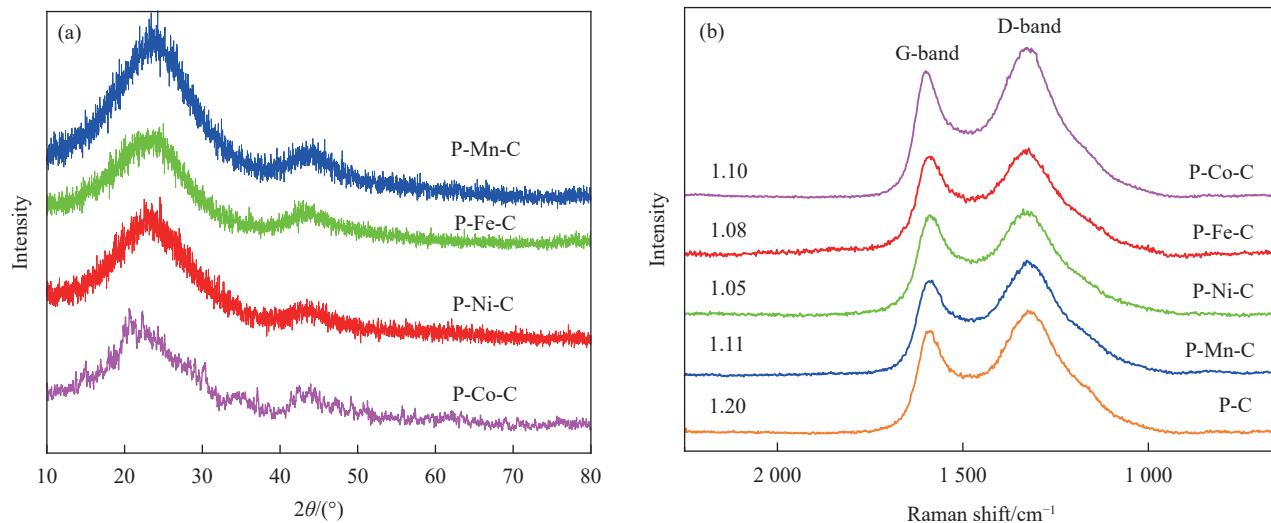


图 2 P-Co-C、P-Fe-C、P-Ni-C 和 P-Mn-C 样品的 XRD 图谱 (a) 和 Raman 图谱 (b)

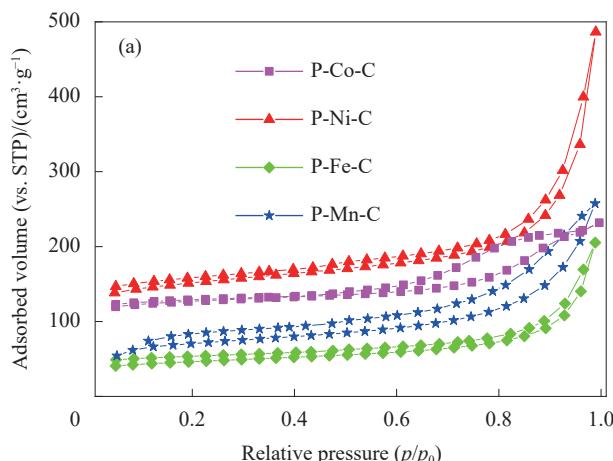
Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of P-Co-C, P-Fe-C, P-Ni-C and P-Mn-C

计算, P-C 样品的 I_D/I_G 为 1.20, 说明 P-C 无序化程度较高; 而过渡金属掺杂之后, P-Co-C、P-Fe-C、P-Ni-C 和 P-Mn-C 对应的 I_D/I_G 均小于 P-C 样品, 分别为 1.10、1.08、1.05 和 1.11, 表明在 P 掺杂基础上, 引入过渡金属可以提高碳材料的石墨化程度^[11-12]。因此, 制备的 TM-P-C 的结构缺陷低于 P-C。

采用 N_2 吸脱附方法评价了 TM-P-C 的比表面积和孔径分布。如图 3(a) 所示, P-Co-C 具有第 IV 类型吸脱附曲线, 表明主要分布的是介孔, 得到的比表面积为 $485 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容积为 $0.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 图 3(b) 表明介孔主要分布在 2~11 nm 之间。P-Fe-C 和 P-Mn-C 的吸脱附曲线表现为第 I 和第 IV 类型的结合, 说明样品同时含有介孔和微孔, 得到

的比表面积分别为 $278 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容积分别为 $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的孔径分布分别为 3.97 nm 和 3.92 nm 、 8.95 nm 。P-Ni-C 的比表面积为 $478 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容积为 $0.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 3.73 nm 和 12.62 nm 。说明制备的 TM-P-C 材料具有不同的结构, 表明过渡金属掺杂对碳材料的比表面积、孔容积和孔径分布都有影响。其中, P-Co-C 具有较大的比表面积和孔容积, 发达的孔隙能够为氧化还原反应提供大量反应位点, 促进三相物质传输^[13-14]。

采用 XPS 研究了 TM-P-C 体系中过渡金属的键合环境。图 4(a) 为 Co2p 高分辨能谱图, Co2p 由 4 个峰组成, 781.2 eV 和 797.8 eV 处的两个峰分别为 $\text{Co2p}_{3/2}$ 和 $\text{Co2p}_{1/2}$, 785.9 eV 和 802.9 eV 的两

图 3 P-Co-C、P-Ni-C、P-Fe-C 和 P-Mn-C 样品的 N_2 吸脱附曲线 (a) 和相对应孔径分布 (b)Fig. 3 N_2 adsorption and desorption isotherm (a) and the corresponding pore size distribution curves (b) of P-Co-C, P-Ni-C, P-Fe-C and P-Mn-C

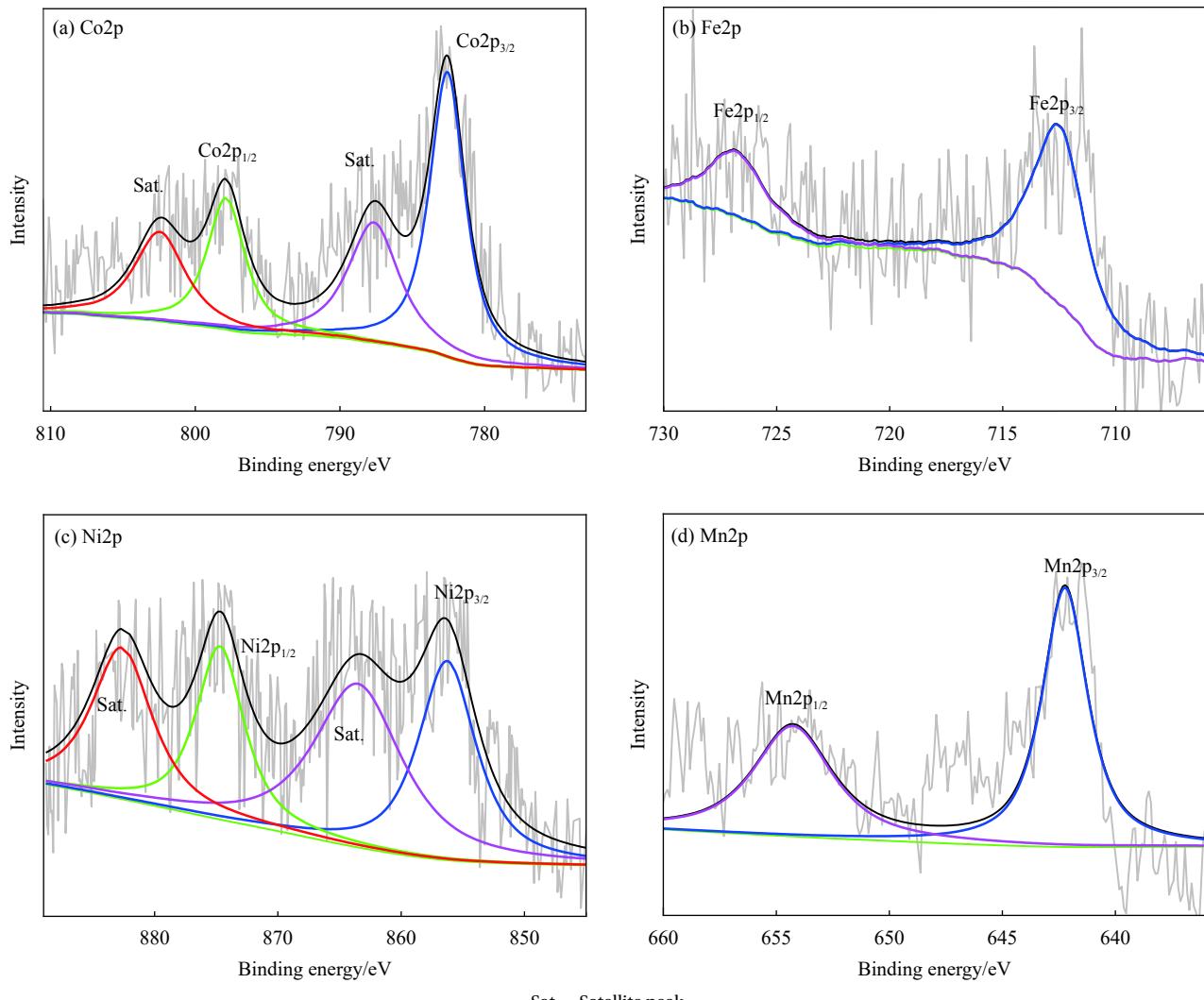


图 4 Co2p(a)、Fe2p(b)、Ni2p(c) 和 Mn2p(d) 高分辨 XPS 图谱

Fig. 4 High-resolution XPS spectra of Co2p (a), Fe2p (b), Ni2p (c) and Mn2p (d)

个信号峰代表 Co 卫星峰，表明钴是以 Co²⁺形式存在于 P-Co-C 样品^[15-16]。图 4(b) 对应 P-Fe-C 样品的 Fe2p 高分辨能谱图，Fe2p 由 712.5 eV 和 726.8 eV 两个峰组成，分别对应 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2}，表明 P-Fe-C 样品中的铁以 Fe³⁺形式存在^[17-18]。图 4(c) 为 P-Ni-C 样品的 Ni2p 高分辨 XPS 能谱图，Ni2p 由 4 个峰组成，约位于 856.5 eV 和 874.7 eV 结合能的两个峰分别对应 Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2}，其他两个峰为 Ni 的卫星峰，表明 P-Ni-C 中的镍以 Ni³⁺存在^[19-20]。图 4(d) 为 P-Mn-C 的 Mn2p 高分辨能谱图，Mn2p 由两个峰拟合而成，大约在 642.5 eV 和 654.1 eV 的两个峰分别是 Mn2p_{3/2} 和 Mn2p_{1/2}，表明 P-Mn-C 中锰主要以 Mn²⁺存在^[21-22]。制备的 TM-P-C 已用 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液充分清洗可溶性金属离子，结合图 2(a) 的 XRD 测试，TM-P-C 体系中均没有

发现过渡金属单质、金属氧化物或者金属基碳化物等形式。因此推断过渡金属和 P 原子之间发生了作用，但键合方式及其结构需要进一步借助同步辐射原位 X 射线吸收近边谱和扩展 X 射线吸收精细结构谱加以研究确定。

2.2 TM-P-C 电化学分析

采用旋转环盘电极 (RRDE) 技术研究了 TM-P-C 催化剂的氧气还原电催化性能。图 5(a) 为 N₂ 饱和 0.1 mol/L KOH 电解液的循环伏安曲线，在 -0.9~0.1 V，制备的 TM-P-C 和 P-C 均没有表现出具有还原特性的 CV 曲线，CV 曲线的面积按 P-Co-C > P-Ni-C > P-Fe-C > P-Mn-C 的顺序变化，与材料的比表面积变化趋势一致。图 5(b) 为采用线性扫描伏安法研究 TM-P-C 在 O₂ 饱和 0.1 mol/L KOH 电解液的氧气还原极化曲线。制备的 TM-P-C 催

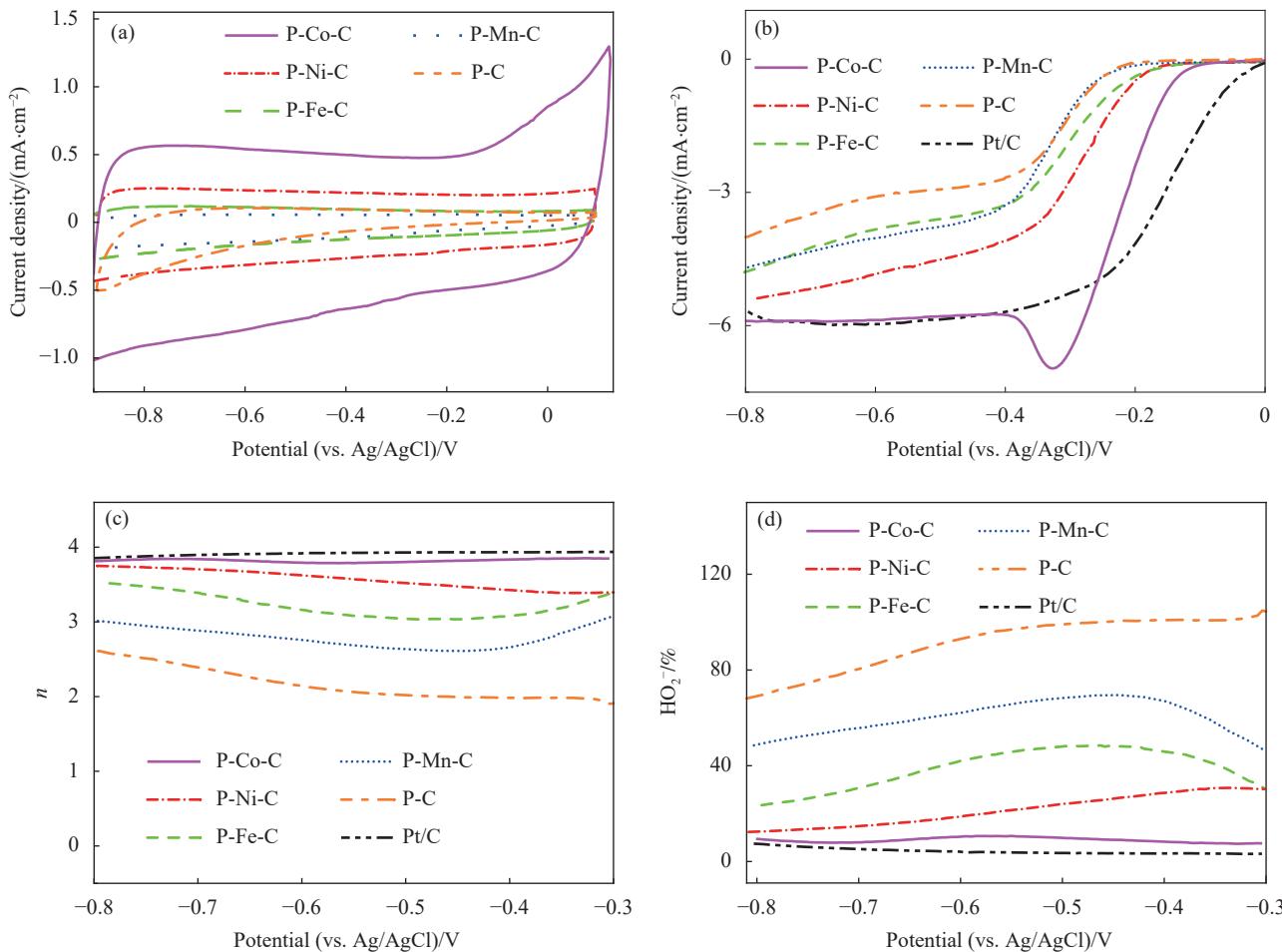


图 5 (a) P-Co-C、P-Ni-C、P-Fe-C 和 P-Mn-C 在 N_2 饱和 0.1 mol/L KOH 及扫速 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的循环伏安曲线; (b) O_2 饱和 0.1 mol/L KOH 及转速 $1600 \text{ r}/\text{min}$ 条件下测得的线性扫描伏安曲线; (c) 转移电子数 n ; (d) 中间产物

Fig. 5 (a) CVs of P-Co-C, P-Ni-C, P-Fe-C and P-Mn-C in N_2 -saturated 0.1 mol/L KOH with a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) LSVs of P-Co-C, P-Ni-C, P-Fe-C and P-Mn-C in O_2 -saturated 0.1 mol/L KOH with a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ at rotating speed of $1600 \text{ r}/\text{min}$; (c) Electron transfer number n ; (d) Determined peroxide percentage

化剂的氧气还原催化性能与 P-C 对比, 表现出显著的提高, 表现为 TM-P-C 催化剂具有更大的极限扩散电流密度和更正的起始还原电位。P-Co-C、P-Ni-C、P-Fe-C 和 P-Mn-C 催化剂的起始还原电位分别为 -0.08 V 、 -0.14 V 、 -0.15 V 和 -0.19 V , 均高于 P-C 的起始还原电位 (-0.2 V), 同样, 极限扩散电流密度也表现出相同的变化趋势。其中, P-Co-C 催化剂具有最高的氧气还原催化活性, 其极限扩散电流密度达到了商业 Pt/C 催化剂的电流密度, 仅与 Pt/C 存在 66 mV 的半波电位差, 具有较高的氧气还原催化性能。研究结果表明, 在 P 掺杂的基础上引入过渡金属可以进一步提高碳材料的 ORR 性能。[图 5\(c\)](#) 和 [图 5\(d\)](#) 为基于 RRDE 计算得到的转移电子数 n 和中间产物, TM-P-C 在 ORR 过程中具有的转移电子数均高于 P-C, 其变

化顺序为 $\text{P-Co-C} > \text{P-Ni-C} > \text{P-Fe-C} > \text{P-Mn-C}$, 其中 P-Co-C 催化剂的转移电子数为 $3.79 \sim 3.85$, 具有最大的转移电子数, 与商业化 Pt/C 催化剂转移电子数相接近。可以发现中间产物的变化也遵循相同规律, 其变化顺序为 $\text{P-Co-C} < \text{P-Ni-C} < \text{P-Fe-C} < \text{P-Mn-C} < \text{P-C}$, 制备的 TM-P-C 在 ORR 过程中的中间产物均低于 P-C, 其中 P-Co-C 催化剂的中间产物含量降到了最低, 为 $7.8\text{wt}\% \sim 10.4\text{wt}\%$, 与商业化 Pt/C 催化剂的中间产物含量相接近。与 P-C 相比, TM-P-C 催化剂均表现出较高的转移电子数和较低的中间产物。实验结果表明, 在 P 掺杂的基础上引入过渡金属, 可以显著提高碳材料的 ORR 性能, 有效促进 ORR 以 $4e^-$ 方式进行。

采用塔菲尔曲线研究了 TM-P-C 本征氧气还原催化活性, 塔菲尔斜率越低表明催化剂的固有

催化性能越高^[23]。如图6所示,制备的P-Co-C、P-Ni-C、P-Fe-C和P-Mn-C在低过电位下具有的斜率分别为63 mV·dec⁻¹、73 mV·dec⁻¹、75 mV·dec⁻¹和76 mV·dec⁻¹,均高于P-C的79 mV·dec⁻¹,表明过渡金属和异原子P共掺杂能够进一步提高催化剂的氧气还原催化性能。其中P-Co-C表现出最低的塔菲尔斜率,甚至低于商业化Pt/C的塔菲尔斜率(69 mV·dec⁻¹),进一步表明P-Co-C具有较高的氧气还原电催化活性。

采用计时电流法研究了TM-P-C催化剂的长期稳定性和抗甲醇毒化能力。如图7(a)所示,经过45 000 s的持续测试,商业化Pt/C催化剂的电流密度出现急剧下降,减少了59.7%,而制备的TM-P-C催化剂发生小幅度下降,其中P-Co-C电流密度保持平稳,几乎没有衰减,表现出优异的长期稳定性。在测试过程中,大约在5 000 s加入15 mL 0.3 mol/L甲醇之后, Pt/C催化剂的电流密度立即

发生了衰减,而TM-P-C催化剂发生小幅度下降。表明P-Co-C、P-Ni-C、P-Fe-C和P-Mn-C具有优异的长期稳定性和抗甲醇毒化性能,优于商业化Pt/C催化剂。

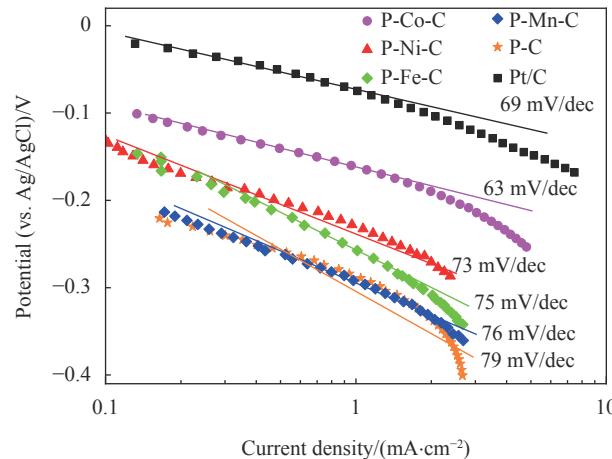


图6 P-Co-C、P-Fe-C、P-Ni-C、P-Mn-C、P-C及Pt/C的塔菲尔曲线
Fig. 6 Tafel plots of P-Co-C, P-Fe-C, P-Ni-C, P-Mn-C, P-C and Pt/C

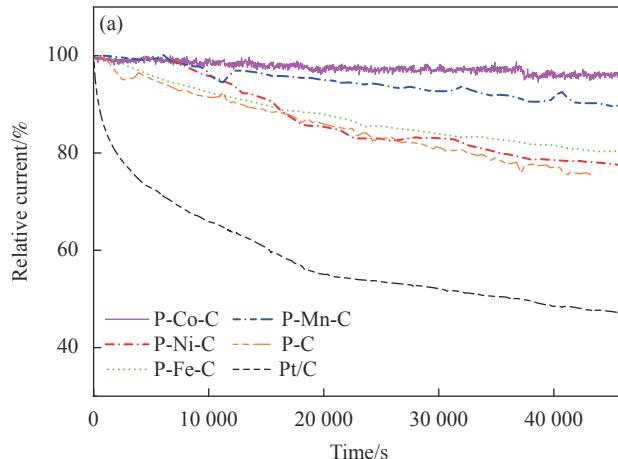


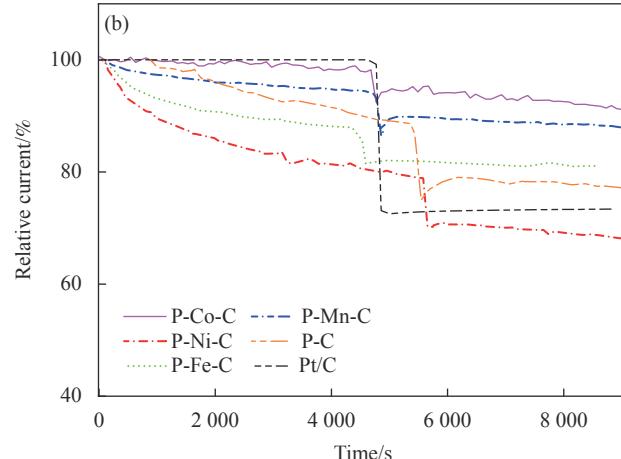
图7 P-Co-C、P-Ni-C、P-Fe-C、P-Mn-C和商业化Pt/C催化剂氧气还原反应计时电流响应曲线(a)及抗甲醇毒化性能曲线(b)
(O₂饱和0.1 mol/L KOH、-0.3 V恒电压、扫速10 mV·s⁻¹、转速为1 600 r/min)

Fig. 7 Current-time (*i*-*t*) chronoamperometric responses (a) for the ORR of P-Co-C, P-Ni-C, P-Fe-C, P-Mn-C and commercial Pt/C and chronoamperometric response (b) upon addition of 3 mol/L methanol into O₂-saturated 0.1 mol/L KOH at -0.3 V with a scan rate of 10 mV·s⁻¹ and a rotating speed of 1 600 r/min

3 结论

(1)通过挥发溶剂自组装制备了过渡金属(Co、Fe、Ni、Mn)和磷共掺杂碳材料(TM-P-C)。

(2)通过旋转环盘电极研究发现,过渡金属和磷共掺杂碳材料的ORR催化性能均优于磷单独掺杂碳材料的性能,表现为较高的电流密度和较大的起始还原电位。ORR催化性能具体为P-Co-C>P-Ni-C>P-Fe-C>P-Mn-C,其中P-Co-C具有最高的ORR催化性能,其电流密度与商业化



Pt/C催化剂的电流密度相当,仅与Pt/C存在66 mV的半波电位差,为4e⁻转移途径。

(3)TM-P-C较高的ORR催化活性主要得益于过渡金属和P原子之间的相互作用,形成了有利于ORR的催化活性位。而且TM-P-C催化剂表现出优异稳定性和抗甲醇毒化性能,优于商业化Pt/C催化剂的稳定性和抗甲醇毒化能力。因此TM-P-C作为一类有效的价格低廉的非贵金属催化剂,有望应用于燃料电池阴极催化剂中。

参考文献：

- [1] CHIU Y S P, LIAN J H, CHIU V, et al. Mathematical modeling for a multiproduct manufacturing system featuring postponement, external suppliers, overtime, and scrap[J]. *International Journal of Industrial Engineering Computations*, 2020, 13: 1-12.
- [2] MA M J, YANG X X, QIAO J S, et al. Progress and challenges of carbon-fueled solid oxide fuel cells anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 209-222.
- [3] LYU 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: 100737-100747.
- [4] LIU T, ZHANG L M, TIAN Y. Earthworm-like N, S-doped carbon tube-encapsulated Co₉S₈ nanocomposites derived from nanoscaled metal-organic frameworks for highly efficient bifunctional oxygen catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 5935-5943.
- [5] AMIJNU I S, PU Z H, LIU X B, et al. Multifunctional Mo-N/C@MoS₂ electro-catalysts for HER, OER, ORR, and Zn-air batteries[J]. *Advanced Functional Material*, 2017, 27: 1702300-1702311.
- [6] WEI J, HU Y X, LIANG Y, et al. Nitrogen-doped nanoporous carbon/graphene nano-sandwiches: Synthesis and application for efficient oxygen reduction[J]. *Advanced Functional Material*, 2015, 25: 5768-5777.
- [7] LI J, QIN X P, HOU P X, et al. Identification of active sites in nitrogen and sulfur co-doped carbon-based oxygen reduction catalysts[J]. *Carbon*, 2019, 147: 303-311.
- [8] ZHAO Y, KAMYIYA K, HASHIMOTO K, et al. Efficient bifunctional Fe/C/N electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 2583-2588.
- [9] QIAN Y H, HU Z G, GE X M. A metal-free ORR/OER bifunctional electrocatalyst derived from metal-organic frameworks for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Carbon*, 2017, 111: 641-650.
- [10] ZENG K, SU J M, CAO X C, et al. B, N co-doped ordered mesoporous carbon with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824: 153908-153914.
- [11] ZHANG D, SUN P P, ZUO Z, et al. N, P-co-doped carbon nanotubes coupled with Co₂p nanoparticles as bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 871: 114327-114335.
- [12] HUANG N, YANG L, ZHANG M Y, et al. Cobalt-embedded N-doped carbon arrays derived in situ as trifunctional catalyst toward hydrogen and oxygen evolution, and oxygen reduction[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 4522-4532.
- [13] QUÍLEZ-BERMEJ J, GONZALEZ-GAITAN C, EMILIA M, et al. Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR-Some insights about the nature of the active sites[J]. *Carbon*, 2017, 119: 62-71.
- [14] SON S, LIM D, NAM D, et al. N, S-doped nanocarbon derived from ZIF-8 as a highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 274: 237-242.
- [15] ZHANG W M, YAO X Y, ZHOU S N, et al. ZIF-8/ZIF-67-derived co-N_x-embedded 1D porous carbon nanofibers with graphitic carbon-encased Co nanoparticles as an efficient bifunctional electrocatalyst[J]. *Small*, 2018, 14: 1800423-1800430.
- [16] YUAN H L, WANG Y Q, ZHOU S M. Low-temperature preparation of superparamagnetic CoFe₂O₄ microspheres with high saturation magnetization[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5: 1817-1821.
- [17] LI J S, LI S L, TANG Y J, et al. Nitrogen-doped Fe/Fe₃C@graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: Efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 2710-2713.
- [18] SHARMA Y, SHARMA N, RAO G V S, et al. Studies on spinel cobaltites, FeCo₂O₄ and MgCo₂O₄ as anodes for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 587-597.
- [19] OKU M, HIROKAWA K. X-ray photoelectron spectra of inequivalent atoms in inorganic compounds[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, 30: 45-53.
- [20] XIAO J W, YANG S. Bio-inspired synthesis of NaCl-type Co_xNi_{1-x}O (0 ≤ x < 1) nanorods on reduced graphene oxide sheets and screening for asymmetric electrochemical capacitors[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22: 12253-12262.
- [21] FU Y Y, XU L, ZHAO W K, et al. Spinel CoMn₂O₄ nanosheet arrays grown on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 2013-2021.
- [22] MA S C, SUN L Q, CONG L N. Multiporous MnCo₂O₄ microspheres as an efficient bifunctional catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 25890-25897.
- [23] WU J, YANG Z R, SUN Q J, et al. Synthesis and electrocatalytic activity of phosphorus-doped carbon xerogel for oxygen reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 53-60.