

# 铁氮掺杂生物质/聚苯胺衍碳氧还原催化剂研究\*

姚智子, 冯欢欢, 董森, 李源, 马俊红<sup>†</sup>

(新疆大学 化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830017)

**摘要:** 研究高性价比的非贵金属氧还原反应(ORR)催化剂对清洁能源的大规模开发有重要意义, 本研究以聚苯胺(PANI)和生物质废弃物豆渣共同作为碳/氮前驱体材料,  $g-C_3N_4$ 为辅助氮源和致孔剂, 氯化铁作为氧化剂和铁源制备得到了一种具有多孔结构的铁氮共掺杂生物质/聚苯胺衍碳材料( $Fe-N-C_B/C_{PANI}$ )。系统考察了氯化铁用量对催化剂样品结构及ORR催化性能的影响, 优化后的催化剂样品 $Fe-N-C_B/C_{PANI-2}$ 对ORR具有良好的催化活性, 其起始电势相对商业催化剂Pt/C正移50 mV, 抗甲醇性能和稳定性明显优于Pt/C。

**关键词:** 氧还原反应; 催化剂; 生物质; 聚苯胺; 铁氮掺杂碳

**DOI:** 10.13568/j.cnki.651094.651316.2021.03.25.0001

**中图分类号:** TM911.4; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2022)03-0314-09

**引文格式:** 姚智子, 冯欢欢, 董森, 李源, 马俊红. 铁氮掺杂生物质/聚苯胺衍碳氧还原催化剂研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2022, 39(3): 314-322.

**英文引文格式:** YAO Zhizi, FENG Huanhuan, DONG Sen, LI Yuan, MA Junhong. Iron and nitrogen co-doped biomass/polyaniline derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2022, 39(3): 314-322.

## Iron and Nitrogen Co-doped Biomass/Polyaniline Derived Carbon Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

YAO Zhizi, FENG Huanhuan, DONG Sen, LI Yuan, MA Junhong

(School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China)

**Abstract:** The study of cost-effective non-precious metal oxygen reduction reaction(ORR) catalysts is of great significance to the large-scale development of clean energy. In this work, iron and nitrogen co-doped biomass/polyaniline derived carbon materials( $Fe-N-C_B/C_{PANI}$ ) with porous structure were fabricated by using both polyaniline(PANI) and biomass waste bean dregs as carbon/nitrogen precursors,  $g-C_3N_4$  as both the additional nitrogen source and porogen, ferric chloride as an oxidant and iron source. The effect of ferric chloride dosage on the structure and ORR performance of the prepared catalysts was systematically investigated, the optimized  $Fe-N-C_B/C_{PANI-2}$  catalyst exhibits decent ORR behavior with initial potential 50 mV positively shifted in comparison to commercial Pt/C, and the methanol resistance and ORR stability of  $Fe-N-C_B/C_{PANI-2}$  are even better than Pt/C.

**Key words:** oxygen reduction reaction; catalyst; biomass; polyaniline; iron and nitrogen doped carbon

## 0 引言

近年来,化石燃料日益枯竭以及生态环境持续恶化的状况,使得科研工作者们将目光逐渐聚焦于高效清洁能源的开发与研究<sup>[1]</sup>。燃料电池和金属空气电池作为新一代的能量转换装置,以其高能量密度、低成本、环保等优点越来越受到关注<sup>[2]</sup>。氧还原反应(ORR)是这些能源转换装置中涉及到的核心反应之一。但由于氧分子电化学还原过程动力学迟缓<sup>[3]</sup>,会严重降低电池的整体效率,因此需要使用高活性的贵金属Pt作为催化剂以加速ORR过程的进行。然而贵金属Pt资源稀缺、价格昂贵,并且Pt基催化剂在ORR反应过程中抗甲醇性能差、稳定性不佳、且存在易溶解流失、易团聚等问题<sup>[4]</sup>,这些都在极大程度上限制了燃料电池等清洁能源的大规模应用。因此,研究开发高性价比非贵金属ORR催化剂具有重要意义。

\* 收稿日期: 2021-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(21862021); 新疆维吾尔自治区大学生创新训练计划项目(S202010755053)。

作者简介: 姚智子(1996-),女,硕士生,从事氧还原电催化剂的研究, E-mail: 554355073@qq.com。

<sup>†</sup> 通讯作者: 马俊红(1973-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事电催化剂的研究, E-mail: junhong@xju.edu.cn。

许多研究者致力于研究非贵金属类ORR催化剂,大量研究表明,过渡金属铁和氮共掺杂碳催化剂(Fe-N-C)具有优异的ORR催化活性和稳定性,并且价格低廉,是最有潜力替代Pt基贵金属ORR催化剂的材料之一<sup>[5-6]</sup>.通常采用的Fe-N-C催化剂的制备方法是通过简单热解含铁、碳和氮前驱体材料的混合物,例如:研究者提出一种形貌控制策略,利用普鲁士蓝(PB)和聚苯胺(PANI)为原料制备了具有高度分散的Fe-N<sub>x</sub>活性中心的多孔碳ORR催化剂,其具有良好的催化活性和循环稳定性<sup>[5]</sup>.本课题组则利用生物质废弃物豆渣衍生的多孔碳和碳纤维进行复合后制备得到Fe-N-C材料,其具有较大的比表面积和较快的ORR反应动力学<sup>[7]</sup>.

碳前驱体材料的种类及特点对所制备的Fe-N-C催化剂的结构及其相应的ORR性能有重要影响.近年来,生物质以及含氮聚合物分子等材料,因其种类丰富以及本身含有氮杂原子等特点,作为制备Fe-N-C材料的碳前驱体材料显示出一定的优势<sup>[8-9]</sup>.然而生物质碳材料单独作为碳前驱体材料时制备得到的碳材料往往显示出石墨化程度较低、导电性较差等劣势<sup>[4,10]</sup>,而含氮聚合物如聚苯胺等材料单独作为碳前驱体材料时制备得到的相应碳材料则会由于聚合物高温热解过程中的团聚,使得碳材料比表面积减小,不利于活性位点的暴露<sup>[11]</sup>,则需要与其他碳材料复合使用,以得到活性位分散良好且性能优异的催化剂材料<sup>[12-14]</sup>.例如:研究者以聚苯胺和炭黑共同作为碳前驱体材料(聚苯胺同时作为氮源),氯化铁和氯化钴为过渡金属前驱体,制备得到了活性组分良好分散的ORR催化剂,其性能可与商业催化剂Pt/C相媲美<sup>[12]</sup>.另一研究者同样以聚苯胺和炭黑为原料制备得到了Fe-PANI/BP2000催化剂样品,该催化剂对ORR的半波电势高达0.77 V (V vs. RHE)<sup>[13]</sup>.Begum等则以聚苯胺和石墨烯为原料通过简单的聚合反应和热解反应制备了具有优异的ORR催化性能的氮掺杂石墨碳@石墨烯复合材料(Ng-C@G)<sup>[14]</sup>.基于以上分析,结合考虑生物质碳材料所具有的来源丰富、价格低廉、含有丰富的杂原子以及对环境友好等特点,本研究尝试将生物质与聚苯胺共同作为碳前驱体材料,制备用于ORR的Fe-N-C催化剂材料,期望通过利用两种不同衍生碳材料的协同作用达到提高催化剂性能的目的.

氯化铁作为一种具有较低的氧化电位的氧化剂在引发苯胺聚合的过程中可以有效减少聚合反应过程中副反应的发生,与此同时还可以将一部分铁物种引入到所制备的材料体系中<sup>[15-16]</sup>.本研究选用苯胺和生物质废弃物豆渣为原料,以氯化铁为氧化剂和铁源,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>为辅助氮源和致孔剂,制备得到了具有三维多孔结构的铁氮共掺杂生物质/聚苯胺衍生复合碳材料,实验结果表明,优化后的催化剂样品Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2具有良好的ORR催化活性,其抗甲醇性能和稳定性甚至优于商业Pt/C催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

废弃豆渣(新疆大学食堂),尿素(≥99.0%;天津市致远有限公司化学试剂),氯化铁(天津市福晨化学试剂厂),苯胺(上海麦克林生化科技有限公司),浓盐酸(天津永晟精细化工有限公司),氢氧化钾(≥85%;天津市致远有限公司化学试剂),甲醇(99.5%;天津市致远有限公司化学试剂),商业Pt/C催化剂(20%;JM公司),N<sub>2</sub>(99.9999%;新疆乌鲁木齐鑫天意有限公司),O<sub>2</sub>(99.9999%;新疆乌鲁木齐鑫天意有限公司).

### 1.2 催化剂制备

**豆渣的预处理:**将食堂收集来的豆渣浸泡在1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,室温下连续搅拌24 h后过滤,并用去离子水洗涤至pH=7左右,以除去可溶性杂质.随后将洗好的豆渣在80 °C下干燥后打碎成粉末以备后续使用.

**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备:**将适量的尿素转移到瓷舟后放入马弗炉中,在空气氛围下,按5 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率,加热至550 °C保温2 h,冷却后得到淡黄色产物即为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[6]</sup>.

**Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>材料的制备:**称取300 mg预处理后的豆渣原料和600 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>依次分散到20 mL的0.5 M HCl溶液中,搅拌30 min后形成分散均匀的悬浮液,将装有悬浮液的三口瓶置于冰浴中,并进行避光处理,然后在搅拌下加入0.1 mL的苯胺,搅拌30 min后再逐滴加入6 mL (0.22 M)的氯化铁溶液,此后在避光冰浴条件下持续搅拌8 h,将得到的产物进行抽滤后在60 °C下真空干燥3 h,随后将得到的固体进行研磨后放置于管式炉中氮气氛围下800 °C焙烧2 h.最后将焙烧后的样品在0.5 M HCl中酸洗8 h,进行离心和干燥,并以相同的条件进行二次焙烧,待冷却至室温后取出样品并研磨成粉末标记为Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-1.与此同时,在保证其他实验条件均不变的情况下,将只改变氯化铁溶液的浓度为0.66 M、1.10 M所制备的样品标记为Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3.为了对比,在保证制备条件与Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2样品条件一致的情况下,在不加入苯胺的条件下制

备得到的样品标记为Fe-N-C<sub>B</sub>.

### 1.3 物理化学表征方法

X射线粉末衍射(XRD)测试采用德国Bruker公司的D8 advance X射线粉末衍射仪, Cu靶波长为0.154 nm; 样品表面形貌分析采用扫描电子显微镜(SEM, 日立SU8010), 并选用与SEM相连的能谱仪对X射线能谱(EDS)和选区成像进行了表征. 拉曼光谱(Raman)采用德国Bruker Senterra R200-L拉曼光谱仪, 激光波长为532 nm; 比表面积分析采用ASAP 2460; X射线光电子能谱(XPS)使用ESCALAB 250 (Thermo Fisher Scientific, USA)进行测试. 热重测试采用德国Netzsch SDT 449F3热重分析仪, 所有样品均在静态空气中进行测试, 升温速率为5 °C·min<sup>-1</sup>.

### 1.4 电化学性能表征

准确称取5 mg催化剂样品置于样品管中, 随后依次加入40 μL Nafion (5%) 和460 μL异丙醇, 将混合溶液超声分散15 min后, 用移液枪精确移取5 μL悬浮液滴在打磨成功的玻碳电极表面. 催化剂的电化学性能测试均采用CHI 760工作站和PINE旋转圆盘电极. 测试采用三电极体系, 涂有催化剂的玻碳电极作为工作电极, Pt丝电极作为对电极, 汞/氧化汞电极(Hg/HgO)作为参比电极, 电解液采用饱和N<sub>2</sub>或O<sub>2</sub>的0.1 M KOH溶液. 线性伏安扫描(LSV)测试扫速为5 mV·s<sup>-1</sup>, 电势范围为-0.90~0.20 V. 催化剂稳定性测试采用计时电流法(CA), 在O<sub>2</sub>饱和的0.1 M KOH电解质溶液中, 设置恒定电势为-0.30 V, 转速为1 600 rpm, 连续测试3 600 s. 在O<sub>2</sub>饱和下的0.1 M KOH+1 M CH<sub>3</sub>OH溶液中, 用CA法评价催化剂的抗甲醇性能. 以上所有电化学测试均在恒温下(30 °C)进行, 所述电势均相对汞/氧化汞电极而言.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理化学表征分析

图1(a)为Fe-N-C<sub>B</sub>和一系列Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>复合样品在空气氛围下的热重分析曲线图(TGA). 由图1(a)可知, Fe-N-C<sub>B</sub>样品和Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>系列样品的热重曲线由室温到100 °C左右的失重可能归因于催化剂样品中游离水的损失, 而在370 °C~550 °C左右的失重阶段可能对应于氮掺杂碳基体的断裂和完全分解, 并且所有样品在开始分解到趋于稳定这段时间内, Fe逐渐被氧化形成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[17]</sup>. 利用Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量计算出Fe-N-C<sub>B</sub>、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-1、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3铁元素的含量分别为1.81、2.48、3.07和6.90 wt.%. 由以上结果可知: 在Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>系列样品中, 随着氯化铁用量的增加, 样品中的铁含量越高, 这可能是当氯化铁含量增加时, 聚苯胺的产率也随之增加<sup>[15]</sup>, 因此由聚苯胺包裹进入催化剂样品的铁物种含量也相对高. 此外可以看到当氯化铁的用量与Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2样品相同时, 制备得到的Fe-N-C<sub>B</sub>中铁的含量只有1.81 wt.%, 其显著低于Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2中的3.07 wt.%, 这也进一步说明样品中铁物种的引入与聚苯胺的形成紧密相关.

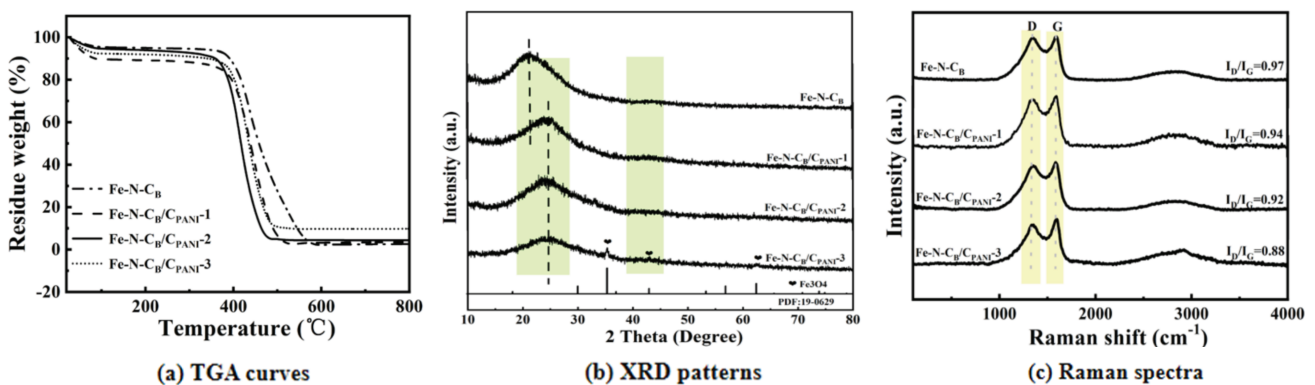


图 1 各样品的热重曲线、XRD和Raman图

图1(b)为Fe-N-C<sub>B</sub>、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-1、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3的XRD谱图. 由图1(b)可知, Fe-N-C<sub>B</sub>在22°左右出现了碳的相关衍射峰, 其归因于C(002)晶面. 相较于Fe-N-C<sub>B</sub>样品而言, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>系列样品中C(002)衍射峰向更大的角度移动, 约在25°左右, 这可能是由于聚苯胺衍生碳的引入以及铁含量的增加使得样品中C(002)晶面间距减小, 石墨化程度有所提高造成的<sup>[14]</sup>. 此外, Fe-N-C<sub>B</sub>、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-1、Fe-N-

$C_B/C_{PANI-2}$ 的XRD谱图中均未出现铁物种相关的衍射峰(Fe的氧化物、碳化物或金属Fe),说明在这些样品中含铁物种可能以非晶态形式或者高度分散形式存在,这将有利于Fe与N、C原子形成Fe-N或Fe-C等活性位结构<sup>[4,6]</sup>,从而提高样品的ORR活性.值得注意的是随着体系中铁含量的进一步增加, $Fe-N-C_B/C_{PANI-3}$ 的XRD表征结果中出现了 $Fe_3O_4$ 的相关衍射峰,这说明当铁含量较高时,样品中的铁物种可能聚集形成较大尺寸的 $Fe_3O_4$ 颗粒.

图1(c)为 $Fe-N-C_B$ 、 $Fe-N-C_B/C_{PANI}$ 系列样品的Raman谱图.由图1(c)可知,所有样品均在 $1350\text{ cm}^{-1}$ 和 $1590\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现两个特征峰对应于D峰和G峰. D峰归属于 $sp^3$ 碳中的无序碳或缺陷,可能与空位和杂原子掺杂有关, G峰则是石墨碳结构中 $sp^2$ 杂化碳原子(包括C-C、N-C)的面内拉伸振动引起的<sup>[18]</sup>.此外,四个样品均在约 $2900\text{ cm}^{-1}$ 处出现了D+G特征峰,这可能是由于C-H振动所引起的<sup>[19]</sup>.通常 $I_D/I_G$ 能在一定程度上反映碳材料的缺陷程度,一般 $I_D/I_G$ 越小,石墨化程度越高. $Fe-N-C_B$ 、 $Fe-N-C_B/C_{PANI-1}$ 、 $Fe-N-C_B/C_{PANI-2}$ 、 $Fe-N-C_B/C_{PANI-3}$ 的 $I_D/I_G$ 值分别为0.97、0.94、0.92、0.88.由此可知,相较于 $Fe-N-C_B$ 样品而言, $Fe-N-C_B/C_{PANI}$ 复合样品的石墨化程度呈现上升的趋势,这与XRD结果相一致.推测是由于随着体系中铁物种含量的增加,可能使生物质和聚苯胺衍生碳更多转化为类石墨结构引起的<sup>[20]</sup>.

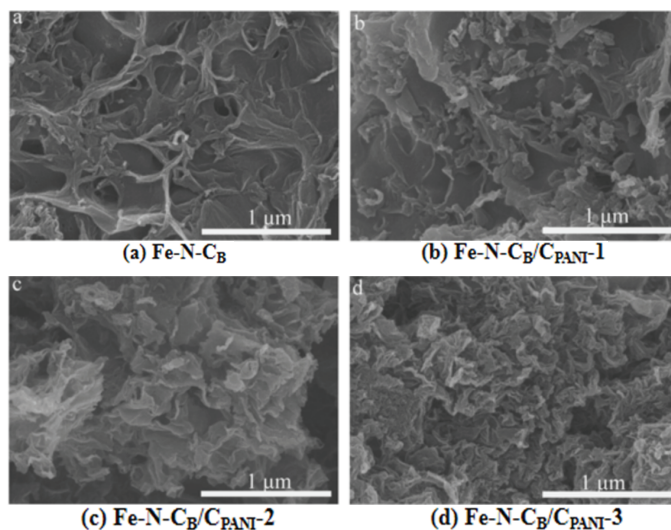


图2 各样品SEM图

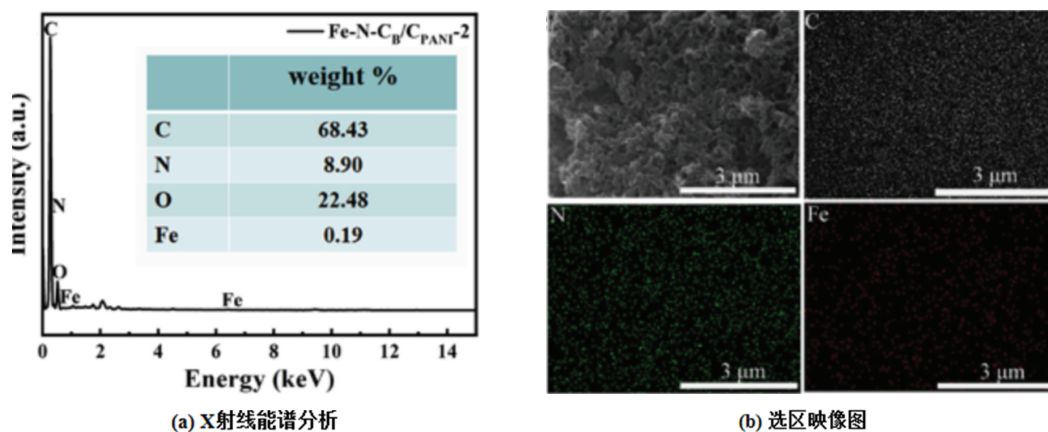


图3  $Fe-N-C_B/C_{PANI-2}$ 的X射线能谱分析和选区映像图

各样品的SEM结果如图2所示.由图2(a)可知,由纯豆渣制备的样品 $Fe-N-C_B$ 呈现出一种皱褶状的层片结构,且可以清晰地看到其具有一定的孔隙.然而当制备体系中引入聚苯胺后,由图2(b)可知, $Fe-N-C_B/C_{PANI-1}$ 催化剂样品表面的微观结构相较于 $Fe-N-C_B$ 发生了明显变化,其表面出现了另一种更小更薄的碳层材料.随着 $Fe-N-C_B/C_{PANI}$ 系列样品中氯化铁用量的变化, $Fe-N-C_B/C_{PANI-2}$ 和 $Fe-N-C_B/C_{PANI-3}$ 催化剂样品表面这种薄层碳材料的比例逐渐增加,并且孔结构趋向于更致密(图2(c)、图2(d)).由此我们推测 $Fe-N-C_B/C_{PANI}$ 系列样品表面出现

的这种碳层材料可能源自于附着在豆渣表面的聚苯胺的碳化,由于氯化铁用量在一定程度增加时会提高聚苯胺的产率<sup>[15]</sup>,因此随着体系中氯化铁用量的增加,聚苯胺衍生碳材料的比例也有所增加.而聚苯胺衍生的碳材料的结构则可能与高温处理过程中包裹在聚苯胺内部的生物质豆渣、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及聚苯胺本身碳化分解产生的气体有关,而这种层状结构的碳材料则有益于活性位点的充分暴露.  $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-2}}$ 催化剂样品的能量色散X射线谱图和选区映像图如图3所示,由能量色散X射线谱(EDS)分析可知,  $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-2}}$ 样品主要含有C(68.43 wt.%)、O(22.48 wt.%)、Fe(0.19 wt.%)以及N(8.90 wt.%)元素.与此同时,选区映像图也显示了C、N、O、Fe元素均匀分散在所制备的催化剂中,这将有利于形成更多Fe-N及N-C等活性位点.

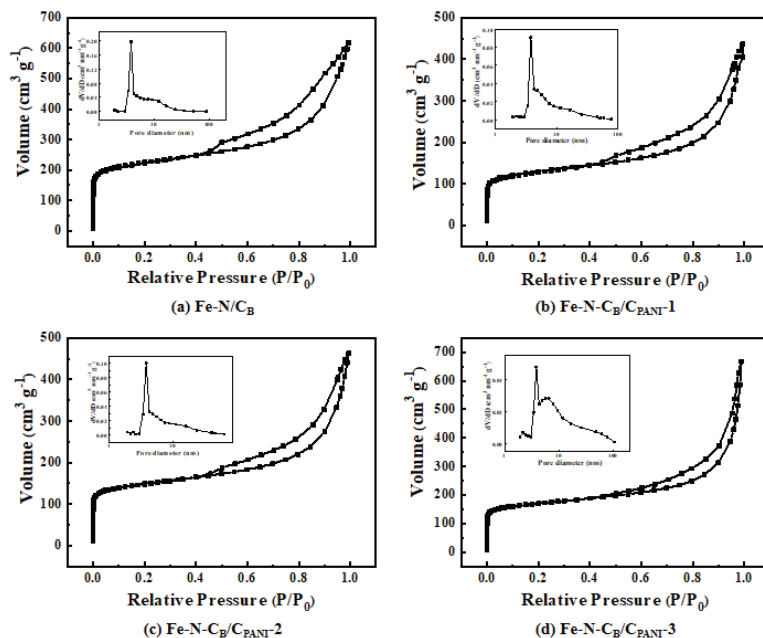


图4 各样品的氮气吸脱附等温曲线及其相应孔径分布图(插图)

催化剂的孔道结构及表面积对其性能有重要影响,适宜的孔道结构分布有利于提高材料的催化活性.图4给出了所有催化剂样品的氮吸脱附曲线及其相应的孔径分布,由图4可知,所有制备的样品均具有IV型等温线特征:相对压力较低时,催化剂样品呈现体积明显增大的特点,且有接近垂直的线,证明材料中存在一定的微孔;在高压区具有明显的H3回滞环,意味着材料中具有一定的介孔.利用BET方程对该系列样品进行了比表面积分析,  $\text{Fe-N-C}_B$ 、 $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-1}}$ 、 $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-2}}$ 、 $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-3}}$ 的相关表征数据如表1所示.由表1可知,随着 $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI}}$ 系列样品中氯化铁用量的增加,各样品的比表面积呈现上升的趋势,依次为430、493、595  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,微孔孔容持续增加,中孔孔容和总孔容则是先增加后减少的趋势.一方面这可能是铁物种对催化剂的结构会产生一定的调节作用<sup>[21]</sup>,另一方面氯化铁的用量还会影响聚苯胺的产率,在这两方面因素影响下最终导致催化剂样品的比表面积和孔结构发生一定的变化.

表1 不同样品的结构参数

样品	$S_{\text{BET}}^a/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{Tb}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}^c/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}^d/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$D_{\text{ap}}^e/\text{nm}$
$\text{Fe-N-C}_B$	649	0.96	0.21	0.75	8.60
$\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-1}}$	430	0.69	0.14	0.55	10.05
$\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-2}}$	493	1.03	0.17	0.86	14.80
$\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-3}}$	595	0.98	0.20	0.78	10.35

注:  $a$ 为比表面积,  $b$ 为总孔体积,  $c$ 为微孔体积,  $d$ 为中孔体积,  $e$ 为平均孔径.

由表1可知,  $\text{Fe-N-C}_B/\text{C}_{\text{PANI-2}}$ 样品具有最大的总孔孔容和中孔孔容,分别是1.03和0.86  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,且其具有一定的微孔结构.众所周知,微孔可为催化活性位点的均匀分散提供相应的场所,而中孔则可以为离子和电解质溶液的传输提供相应的孔道,因此二者相互协同配合更有利于提高催化剂整体的反应效率.此外,通过对

比Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2与Fe-N-C<sub>B</sub>的BET结果可知, 聚苯胺衍生碳的引入会在一定程度上减少样品中微孔的数目, 造成微孔孔容以及催化剂比表面积的下陷, 这可能与部分聚苯胺衍生碳堵塞微孔孔道有关。

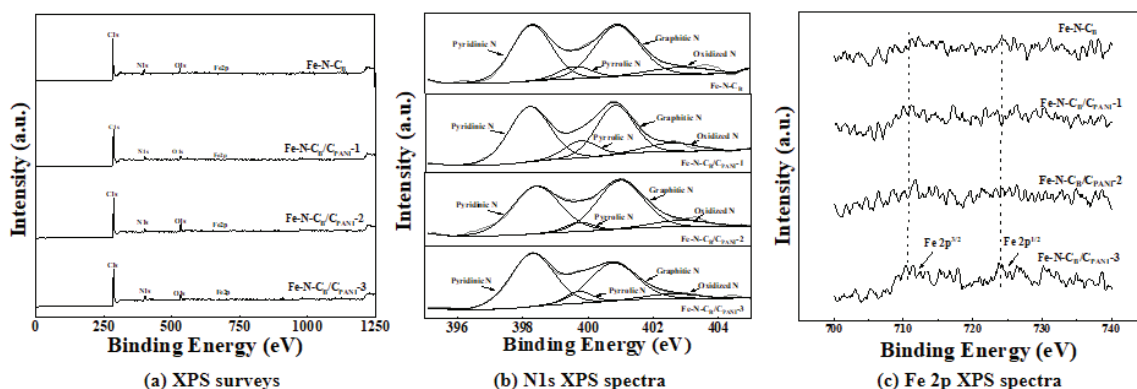


图 5 各样品XPS总谱图和N1s、Fe2p XPS谱图

利用XPS进一步分析催化剂样品的表面化学元素组成及其化学价态, 由图5(a) XPS全谱图可知所制备的催化剂样品中C、N、O、Fe的存在. 表2给出了该系列不同催化剂表面C、N、O、Fe的相对原子百分比含量. 由表2可知, Fe-N-C<sub>B</sub>、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-1、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3催化剂样品表面氮含量分别是7.58、8.33、8.78、9.20 at.%, 呈现出依次增加的趋势, 说明将聚苯胺作为辅助氮源, 随着聚苯胺生成量的增加, 催化剂样品中的氮含量也有所增加. 值得注意的是, 对于Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>系列样品而言, 随着反应体系中氯化铁用量的增加, 催化剂样品表面附近的铁元素相对原子百分比呈现出先增加后减小的趋势, 这与样品中总铁含量增加的趋势并不一致(见热重分析结果). 一方面这可能归因于氯化铁用量增加时, 聚苯胺产率高导致聚苯胺衍碳量较多, 从而使大量的铁物种被包埋进催化剂内部; 另一方面, 当铁含量过高时会造成部分铁物种聚集成较大颗粒(如XRD所示), 使得位于XPS检测范围内的表面铁相对含量有所降低. 在所制备的一系列催化剂样品中, 适宜的氯化铁用量使Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品具有最高的表面铁含量.

表 2 XPS得到的所有样品的表面原子含量/%

样品	C1s	N1s	O1s	Fe2p
Fe-N-C <sub>B</sub>	86.11	7.58	6.01	0.30
Fe-N-C <sub>B</sub> /C <sub>PANI</sub> -1	84.89	8.33	6.41	0.38
Fe-N-C <sub>B</sub> /C <sub>PANI</sub> -2	82.94	8.78	8.02	0.55
Fe-N-C <sub>B</sub> /C <sub>PANI</sub> -3	82.68	9.20	7.96	0.15

表 3 所有样品在N1s能谱中不同N的表面相对含量/%

样品	吡啶型-N	石墨型-N	吡咯型-N	氧化型-N
Fe-N-C <sub>B</sub>	42.63	46.12	6.44	4.80
Fe-N-C <sub>B</sub> /C <sub>PANI</sub> -1	42.24	42.54	8.27	6.95
Fe-N-C <sub>B</sub> /C <sub>PANI</sub> -2	44.24	43.93	4.99	6.84
Fe-N-C <sub>B</sub> /C <sub>PANI</sub> -3	49.88	38.18	6.82	5.11

N1s进行分峰拟合的结果如图5(b)所示, N1s可被划分为吡啶氮、石墨氮、吡咯氮、氧化氮四种形态. 不同类型氮所占的百分比含量如表3所示, 制备的所有催化剂样品中, 吡啶氮和石墨氮的含量都占绝对优势. 我们知道吡啶氮的存在有利于氧气的吸附, 并且其具有孤对电子易与铁物种形成Fe-N活性位点, 对提升ORR催化剂的活性具有积极作用, 而石墨氮则有益于ORR过程以四电子转移过程进行<sup>[4,22]</sup>. 图5(c)为该系列样品的Fe2p谱图, 所有样品都仅检测到微弱的铁信号, 这应该与样品制备过程中经过酸处理有关, 我们推测大部分表面可溶解于酸的Fe物种都已经被除去, 而剩下的Fe物种可能大部分被包覆在碳层里, 不在XPS检测范围. 由Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3的Fe2p谱图可以看出, 在711 eV和724 eV处存在能谱峰, 711 eV出现Fe2p<sup>3/2</sup>峰对应与N相结合的Fe<sup>2+</sup>或Fe<sup>3+</sup>, 而724 eV出现的Fe2p<sup>1/2</sup>能谱峰则对应于Fe<sup>3+</sup><sup>[23]</sup>.

## 2.2 电化学性能分析

图6为所有催化剂样品和商业催化剂Pt/C在O<sub>2</sub>饱和的0.1 M KOH中的LSV对比图. 由图6可知, Fe-N-C<sub>B</sub>表现出较差的ORR性能, 其半波电势明显低于其他催化剂. 当在催化剂制备体系中引入聚苯胺后, 得到的Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>系列样品ORR催化性能较Fe-N-C<sub>B</sub>而言均有一定程度提升, 当转速为1 600 rpm时, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-1、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2、Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3的起始电势和极限电流分别是0.03、0.12、0.03 V和5.12、5.32、4.75 mA·cm<sup>-2</sup>. Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>系列催化剂样品的ORR活性随着氯化铁用量的增加呈现出先增加后降低的趋势, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品具有最优的ORR催化活性, 起始电势(0.12 V)超过Pt/C(0.07 V)约50 mV, 其极限电流密度(5.32 mA·cm<sup>-2</sup>)也远远大于Pt/C(4.98 mA·cm<sup>-2</sup>). 这可能是由于当氯化铁的用量在一定范围内增加时, 所制备得到的Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2中的铁物种既可以具有较高的含量, 同时可以达到良好分散, 这将有利于大量Fe原子和N形成有利于ORR的Fe-N<sub>x</sub>催化活性位点. 另一方面, 当体系中的铁含量过高时, 所制得的Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-3样品中大量铁在高温热解过程中相互聚集并形成对ORR活性较低的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>物种(见XRD分析), 这将导致催化剂样品的ORR性能明显下降<sup>[24]</sup>. 由XPS、BET表征结果可知, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品具有较高的表面铁元素含量(0.55 at.%)和N元素含量(8.78 at.%), 这有益于形成更多的Fe-N活性位点. 另外Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2样品不仅具有最大的总孔容积和中孔容积, 还具有一定的微孔, 这种丰富的多级孔道结构更有利于三相界面的物质传递, 从而进一步提高ORR催化性能. 与此同时, 由拉曼分析结果也可知, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2样品具有适中的I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>值, 说明了适宜的缺陷程度和良好的导电性会进一步提高催化剂的ORR催化性能.

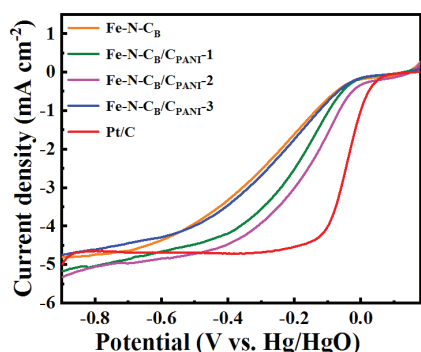


图6 各样品在饱和0.1 M KOH电解液中1 600 rpm的LSV图

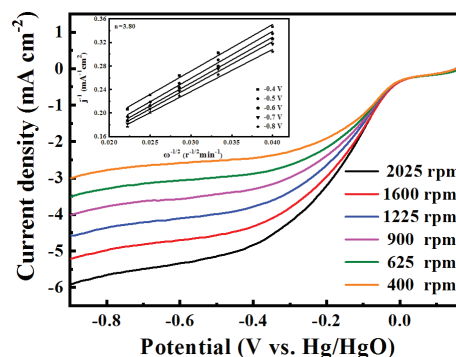


图7 Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2在饱和0.1 M KOH电解液中不同转速下的LSV曲线及其K-L曲线(插图)

图7为Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品在不同转速下的LSV图. 可以看出该催化剂样品的极限扩散电流密度随着转速的增加而增加, 选取-0.40~0.80 V电势范围, 拟合出了相关K-L曲线, 由图7内插图可知, K-L曲线呈良好的线性关系. 电子转移数( $n$ )用Koutechy-Levich(K-L)方程计算(公式(1)、公式(2)), 通过计算可知其电子转移数为3.80, 说明该催化剂ORR过程接近四电子过程.

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

$$B = 0.2nF(D_o)^{2/3}\nu^{-1/6}C_o \quad (2)$$

图8为Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品和Pt/C的Tafel曲线对比图. 由图8可知, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品Tafel斜率(211 mV·dec<sup>-1</sup>)大于Pt/C的69 mV·dec<sup>-1</sup>, 说明优化组成的Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2相对Pt/C来说动力学速度还有一定的差距. 为了进一步探究Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2催化剂样品的氧还原反应过程, 采用环盘电极测试了反应过程中双氧水的产率和电子转移数(图9), 在电势范围为-0.80~-0.40 V之间, 利用公式(3)、公式(4)计算出双氧水产率低于5%, 电子转移数在3.91~

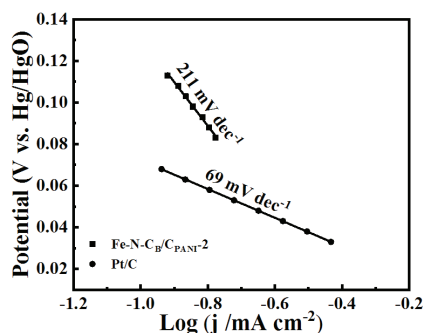


图8 Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI</sub>-2和Pt/C的Tafel曲线

3.96之间, 说明该催化剂具有较低的双氧水产率, 并验证了该催化剂表面主要是以四电子途径为主的ORR过程.

$$\text{H}_2\text{O}_2\% = 200 \times \frac{I_R}{I_D \times N + I_R} \quad (3)$$

$$n = 4 \times \frac{I_D}{I_D \times \frac{I_R}{N}} \quad (4)$$

式中:  $I_R$ 为环电流,  $I_D$ 为盘电流,  $N$ 为Pt环收集率(37%).

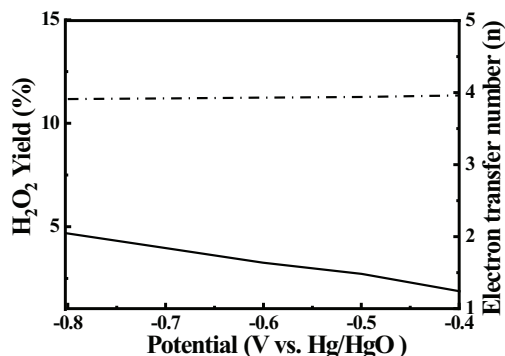


图9 环盘电极测试得到的Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>上双氧水产率和电子转移数

抗甲醇性能是衡量催化剂的重要评价标准之一, 图10给出了样品Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>及商业Pt/C催化剂在加入甲醇前后的0.1 M KOH溶液中, 计时电流曲线的变化情况. 由图10可知, 在加入1 M甲醇后, Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>催化剂ORR性能没有发生明显变化, 而商业催化剂Pt/C在加入甲醇的0.1 M KOH溶液中的电流曲线则显著下降, 说明其甲醇耐受性较差. 因此, 较Pt/C而言最优样品Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>具有更优异的抗甲醇性能. 催化剂的稳定性通常也是评价催化剂性能好坏的关键指标之一, 图11为Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>催化剂样品在恒定电势-0.30 V下持续测试3 600 s的稳定性图, 其电流保持率达82.7%, 明显高于商业催化剂的相应电流保持率(60.5%), 表现出优良的催化稳定性.

### 3 结论

基于生物质废弃物豆渣及聚苯胺作为复合碳前驱体材料, 成功制备了多孔结构的铁氮共掺杂生物质/聚苯胺衍生碳材料. 两种不同碳材料的协同作用使得优化后的Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>样品具有高度分散的活性位点, 适宜的孔结构和较高的比表面积, 显示出良好的ORR催化活性以及比商业Pt/C催化剂更优异的抗甲醇性能和催化稳定性.

#### 参考文献:

- [1] ZHOU X W, LIU X, ZHANG J H, et al. Highly-dispersed cobalt clusters decorated onto nitrogen-doped carbon nanotubes as multifunctional electrocatalysts for OER, HER and ORR[J]. Carbon, 2020, 166: 284-290.
- [2] RADWAN A, JIN H H, LIU B S, et al. 3D-ZIF scaffold derived carbon encapsulated iron nitride as a synergistic catalyst for ORR and zinc-air battery cathodes[J]. Carbon, 2021, 171: 368-375.
- [3] 贺新福, 龙雪颖, 吴红菊, 等. 氮掺杂石墨烯/多孔碳复合材料的制备及其氧还原催化性能[J]. 化工学报, 2019, 70(6): 2308-2315.
- [4] SHI M H, MA J H, YAO Z Z, et al. Iron and nitrogen co-doped porous carbon derived from soybean dregs with enhanced catalytic performance for oxygen reduction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 839: 141-148.

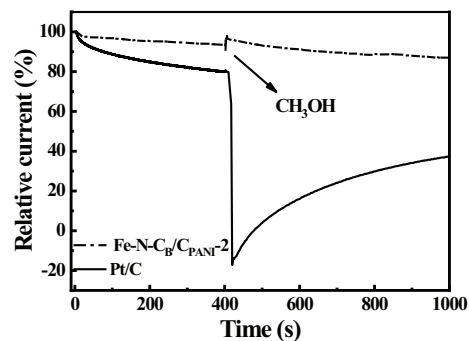


图10 Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>和Pt/C在O<sub>2</sub>饱和0.1 M KOH中加入1 M CH<sub>3</sub>OH后的计时电流曲线

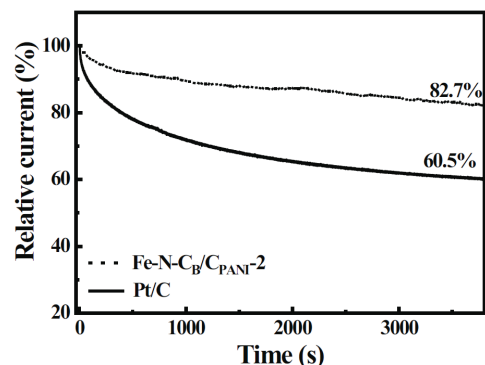


图11 Fe-N-C<sub>B</sub>/C<sub>PANI-2</sub>和Pt/C在O<sub>2</sub>饱和0.1 M KOH电解液中的计时电流曲线

- [5] HUANG Y P, LIU K, KAN S T, et al. Highly dispersed Fe-N<sub>x</sub> active sites on graphitic-N dominated porous carbon for synergetic catalysis of oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2021, 171: 1-9.
- [6] YAO Z Z, MA J H, HOANG T K A, et al. High performance biomass-derived catalysts for the oxygen reduction reaction with excellent methanol tolerance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 27026-27035.
- [7] 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.
- [8] ZHOU T S, MA R G, ZHANG T, et al. Increased activity of nitrogen-doped graphene-like carbon sheets modified by iron doping for oxygen reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 42-52.
- [9] TRAN T N, SONG M Y, SINGH K P, et al. Iron-polypyrrole electrocatalyst with remarkable activity and stability for oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic conditions: a comprehensive assessment of catalyst preparation sequence[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2016, 4(22): 8645-8657.
- [10] LIU A R, MA M Y, ZHANG X Q, et al. A biomass derived nitrogen doped carbon fibers as efficient catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 824: 60-66.
- [11] NIE Y, XIE X H, CHEN S G, et al. Towards effective utilization of nitrogen-containing active sites: nitrogen-doped carbon layers wrapped CNTs electrocatalysts for superior oxygen reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 187: 153-160.
- [12] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443-447.
- [13] CHEN M X, ZHU M Z, ZUO M, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction in metal/nitrogen-doped carbons with encapsulated metal nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(4): 1627-1633.
- [14] BEGUM H, AHMED M S, KIM Y B. Nitrogen-rich graphitic-carbon@graphene as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 12431.
- [15] AYAD M M, AMER W A, WHDAN M. In-situ polyaniline film formation using ferric chloride as an oxidant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(4): 2695-2700.
- [16] LIKHAR P R, ARUNDHATHI R, GHOSH S. Polyaniline nanofiber supported FeCl<sub>3</sub>: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the acylation of alcohols and amines with acetic acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 302(1/2): 142-149.
- [17] 马俊红, 徐朝权, 石旻慧, 等. 铁氮共掺杂碳纤维基复合碳材料的制备及其氧还原反应催化性能研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 2019, 36(3): 318-323.
- [18] YANG G X, ZHANG Z Z, KANG X H, et al. Fe-N-C composite catalyst derived from solid digestate for the oxygen reduction reaction in microbial fuel cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 11929-11938.
- [19] COSSIO J B, PROSPERO A P, HERNANDEZ G A, et al. In-situ aniline polymerized interfaces on GO-PVA nanoplatforms as bifunctional supercapacitors and pH-universal ORR electrodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(5): 4727-4737.
- [20] FU X G, ZAMANI P, CHOI J Y, et al. In-situ polymer graphenization ingrained with nanoporosity in a nitrogenous electrocatalyst boosting the performance of polymer-electrolyte-membrane fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(7): 4456-4463.
- [21] WANG Y, CHEN W, CHEN Y, et al. Carbon-based catalysts by structural manipulation with iron for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8405-8412.
- [22] YANG W X, LIU X J, YUE X Y, et al. Bamboo-like carbon nanotube/Fe<sub>3</sub>C nanoparticle hybrids and their highly efficient catalysis for oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1436-1439.
- [23] 徐朝权, 马俊红, 石旻慧, 等. 基于天然产物的新型铁氮共掺杂碳电催化剂的制备及氧还原性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(7): 1532-1539.
- [24] ZHANG L, LEE K, BEZERRA C, et al. Fe loading of a carbon-supported Fe-N electrocatalyst and its effect on the oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6631-6636.