

2020-02-28

## Effect of Nitrogen Content in Catalyst Precursor on Activity of FeN/C Catalyst for Oxygen Reduction Reaction

Zhi YANG

Ya-yun SHEN

E ZHOU

Cheng-ling WEI

Hao-li QIN

Juan TIAN

*School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550000, China;*  
juan\_tian@126.com

---

### Recommended Citation

Zhi YANG, Ya-yun SHEN, E ZHOU, Cheng-ling WEI, Hao-li QIN, Juan TIAN. Effect of Nitrogen Content in Catalyst Precursor on Activity of FeN/C Catalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 130-135.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180923

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180923

Article ID:1006-3471(2020)01-0130-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 130-135

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 前驱体中 N 含量对 FeN/C 催化剂 氧还原活性的影响研究

杨智, 沈亚云, 周娥, 魏成玲, 秦好丽, 田娟\*

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550000)

**摘要:** 采用热解法制备 FeN/C 催化剂, 考察催化剂前驱体中氮含量对其氧还原活性的影响. 使用 X 射线衍射、比表面积和孔径分布测试、透射电子显微镜以及热重分析等方法对催化剂的结构、形貌及催化剂前驱体的热性质等进行表征, 使用线性扫描伏安法对催化剂的氧还原活性进行测试. 结果表明, 以 1,10-菲啰啉为氮源, FeCl<sub>3</sub> 为铁源, Black Pearl 2000 为载体, 催化剂前驱体中 1,10-菲啰啉含量为 20wt%, Fe 含量为 1wt% 时, 热处理制备所得催化剂粒子分布均匀, 比表面积为 824.48 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔隙为 10.58 nm, 表面的氮元素含量为 0.31wt%; 并具有最好的氧还原催化活性. 催化剂前驱体中氮含量在热解过程中导致催化剂的比表面积、孔径结构及表面氮元素含量的变化是影响催化剂活性的关键因素.

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 氧还原反应; FeN/C 催化剂; 活性; 氮含量

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 由于清洁、便捷、高效和低温等优点, 广泛应用于国防、能源和交通等领域<sup>[1-3]</sup>. 近年来 PEMFC 取得飞速发展, 催化剂作为 PEMFC 的关键材料, 直接影响 PEMFC 的性能与成本. 其中阴极氧还原反应 (ORR) 是动力学慢反应, 阴极催化剂以铂基催化剂为主, 其高昂的价格直接制约了 PEMFC 的大规模商业化发展, 合成高效、低廉的阴极氧还原催化剂尤为重要<sup>[4-5]</sup>.

金属碳氮材料价格低廉、资源丰富, 经高温热处理后具有较好的氧还原活性, 是目前最有希望替代现有贵金属催化剂的非贵金属氧还原催化剂<sup>[6-14]</sup>. Lefevre 等<sup>[15]</sup>通过球磨法将 1,10-菲啰啉和醋酸亚铁的混合物填充到碳载体的微孔中, 先在氩气气氛下 1050 °C 热处理, 再在氩气气氛下 950 °C 二次热处理得到铁基催化剂, 具有较好的 ORR 活性. 廖世军等<sup>[16]</sup>在 900 °C 热解三聚氰胺和聚苯胺混合物, 获得一种新型的氮掺杂碳基非金属催化剂, 具有较高的氮含量, 在酸性条件下具有较好的氧还原活性与稳定性. 杨伟等<sup>[17]</sup>在“氮掺杂非贵金属氧还原催化剂研究进展”中指出, 氮含量是氮掺杂非

贵金属氧还原催化剂性能的重要影响因素.

本文采用浸渍法制备催化剂前驱体, 并对催化剂前驱体进行热处理获得 FeN/C 催化剂. 考察催化剂前驱体中 N 含量对催化剂氧还原催化性能的影响. 使用 X 射线衍射、比表面积和孔径分布测试、透射电子显微镜等对催化剂的形貌结构进行表征, 通过电化学方法对催化剂的氧还原性能进行测试, 并结合催化剂前驱体的热重分析测试, 讨论前驱体中氮含量在获得催化剂的热处理过程中对催化剂活性位形成的可能机理, 分析讨论催化剂的组成结构等对催化剂 ORR 性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

仪器: 电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华); 旋转圆盘电极装置 (AFMSRCE, 美国 PINE 设备公司); 高温管式炉 (BTF-1200C, 安徽贝意克设备技术有限公司); 透射电子显微镜 (JEM-2010HR, 日本电子株式会社); 热重分析仪 (STD2960, 美国 TA 公司); X 射线能谱 (EDS, Link300, 英国 Oxford 公司).

收稿日期: 2018-09-23, 修订日期: 2019-02-16 \* 通讯作者, Tel: (86)18224801932, Email: juan\_tian@126.com

国家自然科学基金 (No. 21506041)、贵州省科学技术基金 (黔科合 JZ 字 [2015]2007 号)、贵州省留学人员科技活动择优资助项目 (黔人项目资助合同 (2014)12 号) 和贵州师范大学资助博士科研项目资助

试剂:1,10-菲啰啉(phen, 国药集团化学试剂有限公司,99.0%);三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ , 天津市大茂化学试剂厂, 分析纯 AR);Black Pearl 2000 (BP, Cabot Corporation,99.99%);乙醇(成都市科龙化工试剂厂,95%);浓硫酸(成都金山化学试剂有限公司,95%~98%),5wt%Nafion 溶液(杜邦公司)。

## 1.2 催化剂的制备

0.2 g 1,10-菲啰啉溶于 60 mL 蒸馏水与 60 mL 无水乙醇的混合液中,加入 0.048 g  $\text{FeCl}_3$  充分搅拌 10 min 后,加入 0.8 g 碳载体于上述烧杯中,继续搅拌 30 min 后,加热使溶剂蒸发,至所余溶液约为 40 mL,将烧杯中混合液置于 50 °C 烘箱干燥。干燥后的催化剂前驱体用研钵充分研磨,置于石英管中,在管式炉中氩气气氛下 1050 °C 热处理 1 小时,获得 FeN/C 催化剂。改变催化剂前驱体中氮源的含量,以同样方法制备一系列不同氮含量的 FeN/C 催化剂。所制备催化剂记为 FeN/BP( $x/y$ ),其中  $x,y$  分别表示催化剂前驱体中的 phen 及 BP 的质量百分含量。

## 1.3 物性表征

### 1) X-射线衍射

使用日本 Rigaku 公司生产的 X-射线衍射仪对催化剂进行表征。测试条件:铜靶, $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速率为  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2) 比表面积和孔径分布

使用北京中科晖玉科技有限公司生产的 HYA2010-C2 型比表面积及孔径测试仪,采用氮气等温吸附-脱附法测试比表面积。将定量的待测试样装入样品管中,在 120 °C 下进行加热脱气,再将样品管置于液氮环境中,待样品管中的试样吸附的氮气达到平衡后,测定其吸附量,利用 BET 公式计算出试样的比表面积。同时结合脱附过程,进行孔径分析。

### 3) 形貌表征

将少量待测样品,超声振荡分散于乙醇中,取浆液滴于铜网上,待乙醇挥发后进行 TEM 表征,并记录局部 X 射线能谱。

### 4) 热重分析测试

使用差热热重联用仪,进行热重分析测试。测试在氩气气氛下进行,测量温度范围为室温~1000 °C,升温速率为  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 1.4 电化学性能测试

称取 5 mg 催化剂,加入 350  $\mu\text{L}$  乙醇与 95  $\mu\text{L}$

5wt% Nafion 醇溶液,超声震荡获得催化剂浆液。取 7  $\mu\text{L}$  浆液涂覆于玻碳电极(直径 5 mm)表面,溶剂挥发后在玻碳电极表面形成催化剂载量约为  $400 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  的催化剂薄层。

使用 CHI600E 型电化学分析仪对催化剂样品进行电化学测试。电化学测试在室温下采用三电极体系进行,以玻璃碳电极(直径 5 mm)、Pt 电极、Ag/AgCl 电极分别为工作电极、对电极及参比电极,电解液为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液。扫描电势范围为 0.2 V ~ 1.0 V (vs. RHE),扫描速率为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FeN/BP 催化剂 XRD 表征

采用 XRD 对不同氮含量前驱体所获得的催化剂及活性碳载体 BP 进行结构表征,结果如图 1 所示。由图 1 可见, $2\theta$  约  $24^\circ$  处衍射峰可归属于碳载体的(002)晶面衍射(PDF#41-1487),相对于 BP 碳载体约  $44^\circ$  处的(101)晶面衍射,以 BP 为载体,不同氮含量前驱体热处理所获得的催化剂均在  $2\theta$  约  $43.6^\circ$ 、 $44.6^\circ$  处出现衍射峰,可分别归属为  $\text{Fe}_5\text{C}_4$  (021) (PDF#20-0508)、 $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$  (102) (PDF#39-1008)、 $\text{Fe}_3\text{N}$  (111) (PDF#49-1662) 或  $\text{Fe}_5\text{C}_4$  (402) 晶面。而前驱体中 phen/BP 为 50/50 及 80/20 时, $50.7^\circ$  处衍射峰可归属于  $\text{Fe}_5\text{C}_4$  的(312)晶面。与 BP 碳相比,以不同氮含量的前驱体热处理获得的催化剂 XRD

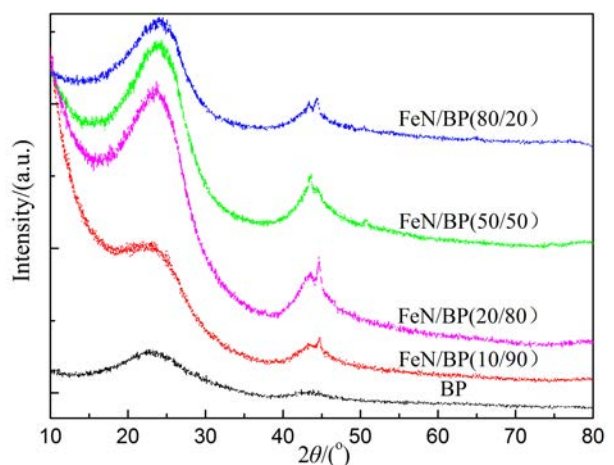


图 1 不同 phen/BP 质量比前驱体制备 FeN/BP 催化剂的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction patterns of FeN/BP catalysts prepared with various weight ratios of phen/BP in catalyst precursor

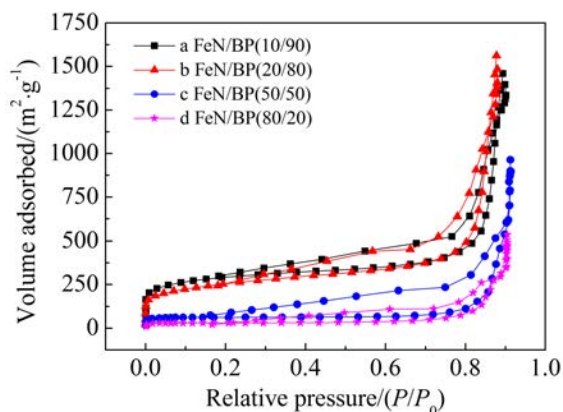


图 2 不同 phen/BP 质量比前驱体制备的 FeN/BP 催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 2  $N_2$  adsorption and desorption isotherms for FeN/BP catalysts prepared with different weight ratios of phen/BP in catalyst precursor

衍射峰的峰形相对变得尖锐,晶型结构变好。

## 2.2 FeN/BP 催化剂的比表面积及孔结构分析

通过 XRD 表征可知,催化剂前驱体中的氮含量对催化剂的结构有着较为明显的影响。为进一步探究其对催化剂比表面积及孔结构的影响,对不同氮含量制备的催化剂进行了比表面积及孔结构分析测试,测试结果如图 2 及表 1 所示。从图 2 中的吸脱附曲线中可以发现,催化剂的比表面积随催化剂前驱体中氮含量的增加而减少。结合表 1 中的孔结构数据,可以看出不同氮含量制备的催化剂的比表面积不同,随着氮含量的增加,比表面积呈现逐渐减小的趋势。phen/BP 为 10/90 时制备的催化剂比表面积为  $962.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,当 phen/BP 为 80/20 时制备的催化剂比表面积仅为  $87.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。造成这一差异的原因可能是过量的氮在高温下与碳反应,使得碳载体结构发生改变,从而影响催化剂的比表面积。这也可能会造成不同氮源含量的催化剂前驱体制备的催化剂 ORR 活性出现差异。

## 2.3 FeN/BP 催化剂的 TEM 测试

为了进一步探究催化剂前驱体中的氮含量对催化剂形貌结构的影响,对不同氮含量制备的催化剂样品进行了 TEM 及 EDS 测试,对催化剂的形貌及表面元素含量进行分析。结果如图 3 与表 2 所示。由图 3 可以看出,不同氮含量制备的 FeN/BP 催化剂粒径总体较为均匀,且有局部的团聚现象出现,结合 XRD 表征结果,可能为铁的氮化物、碳化物或氧化物。随前驱体中氮含量的不同,团聚现象有所区别。当前驱体中 phen/BP 为 20/80 时,粒子分布更为均匀。van Veen<sup>[18]</sup>、Dodelet<sup>[19-20]</sup>及 Jaouen<sup>[21]</sup>等认为,FeN/C 催化剂中的 ORR 活性位为位于微孔中的  $\text{FeN}_4/\text{C}$ 、 $\text{FeN}_{2+2}/\text{C}$  或  $\text{FeN}_4\text{Cl}_2$  结构。由表 2 可知,当催化剂前驱体中 phen/BP 为 20/80 时,氮及铁的含量分别为  $0.31 \pm 0.06 \text{ wt}\%$ 、 $0.22 \pm 0.05 \text{ wt}\%$ ;当催化剂前驱体中 phen/BP 为 80/20 时,氮及铁的含量分别为  $1.26 \pm 0.06 \text{ wt}\%$ 、 $0.58 \pm 0.04 \text{ wt}\%$ 。由这两个催化剂前驱体所获得的催化剂较易形成 ORR 活性位。同时,考虑不同催化剂的比表面积及孔结构差异,由表 2 可知,当催化剂前驱体中 phen/BP 为 20/80 时,所得催化剂具有最高的比表面积 ( $824.48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )及合适的孔结构,更易在催化剂表面形成更多的 ORR 活性位,进而影响催化剂的氧还原活性。

## 2.4 FeN/BP 催化剂的氧还原活性

通过上述表征,前驱体中不同氮含量制备的催化剂具有不同的粒径、结构、比表面积、表面元素含量,为考察催化剂结构、形貌对 FeN/BP 催化剂 ORR 活性的影响,对不同氮含量制备的催化剂进行电化学性能测试,其结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着催化剂前驱体中氮源含量的增加,催化剂的 ORR 活性先上升,在 phen/BP 为 20/80 时,活性达到最高点,随后,随着催化剂前驱体中氮源含量的增加,其活性下降。值得注意的是,当

表 1 不同 FeN/BP 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径

Tab. 1 BET surface area, pore volume and average pore size for different FeN/BP catalysts

Sample/(weight ratio)	SBET/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Average pore size/nm
FeN/BP (10/90)	962.98	1.85	14.14
FeN/BP (20/80)	824.48	2.17	10.54
FeN/BP (50/50)	178.42	1.4	20.14
FeN/BP (80/20)	87.08	0.79	17.38

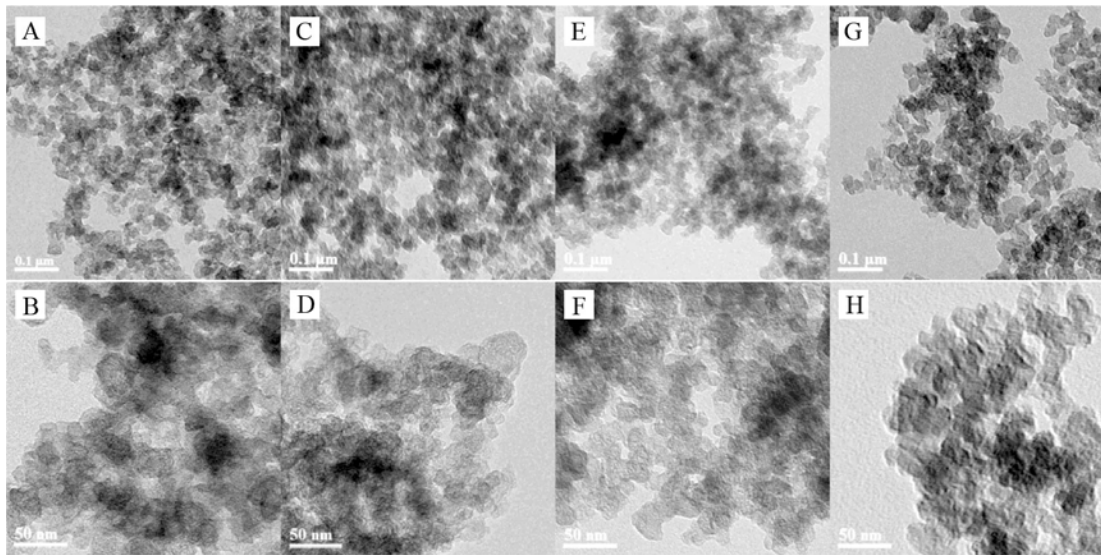


图 3 不同 phen/BP 质量比前驱体制备的 FeN/BP 催化剂 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of FeN/BP catalysts prepared with various weight ratios of phen/BP in catalyst precursor

A-B: FeN/BP(10/90); C-D: FeN/BP(20/80); E-F: FeN/BP(50/50); G-H: FeN/BP(80/20)

表 2 不同 phen/BP 质量比前驱体制备的 FeN/BP 催化剂的元素含量

Tab. 2 Element contents of FeN/BP catalysts with various weight ratios of phen/BP in catalyst precursor sample/(weight ratio)

Sample/(weight ratio)	C/wt%	N/wt%	O/wt%	Fe/wt%
FeN/BP(10/90)	98.2±1.67	0.09±0.03	1.35±0.06	0.36±0.04
FeN/BP(20/80)	98.01±2.55	0.31±0.06	1.46±0.10	0.22±0.05
FeN/BP(50/50)	95.81±1.86	0.25±0.04	3.42±0.10	0.52±0.04
FeN/BP(80/20)	95.92±2.32	1.26±0.06	2.24±0.09	0.58±0.04

催化剂前驱体中不含氮源时,所制备的催化剂氧还原活性远远低于添加氮源时所制备的催化剂.因此,氮源的存在能大幅提高催化剂的氧还原活性,且其含量对催化剂的氧还原活性有着显著影响.这可能是由于 phen/BP 为 20/80 时,在热处理过程中更易形成氧还原反应的活性位点<sup>[9]</sup>,具有较好的 ORR 活性.

## 2.5 FeN/BP 催化剂前驱体的 TGA 表征

为进一步分析催化剂前驱体中氮含量对催化剂 ORR 性能的影响,对不同氮源含量的催化剂前驱体进行热重分析,观察催化剂制备过程中的质量变化情况.图 5 为不同氮源含量的催化剂前驱体的热重曲线,从图 5 可知,催化剂前驱体的质量损失随着氮源含量的增加而增加.在 420 °C 以下,phen/BP 比例为 50/50、80/20 的催化剂前驱体有明显的质量损失,分别为 29%及 60%,而 phen/BP 为

20/80 的催化剂前驱体的失重率仅约为 3%,与其前驱体中的氮源含量有关.而 420 °C 后不同氮源含量的催化剂前驱体均有明显的质量损失,这可能是在高温作用下,催化剂前驱体中的氮与碳反应所引起.值得注意的是,在 420 °C 后,催化剂前驱体的质量损失随氮含量的增加而减少,当 phen/BP 的比例为 20/80,催化剂前驱体在此温度后的失重最高,为 28.1%.作者认为较高的质量损失可能来自于催化剂前驱体中铁氮络合物的分解,氮与碳之间的反应等,而催化剂的活性位形成与较高温度的热解过程有关<sup>[19-20]</sup>.因此,当催化剂前驱体中 phen/BP 为 20/80 时,在热解过程中,较高的温度区间内,催化剂前驱体的较高的质量损失可能使热解所得催化剂具有较高的比表面积及表面氮含量,导致催化剂具有较多的催化活性位,故催化剂有着较好的 ORR 活性.

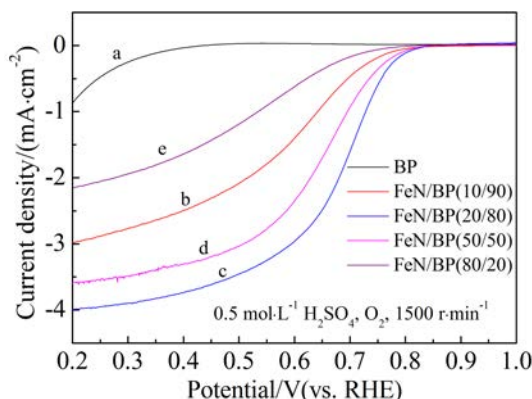


图 4 在  $O_2$  饱和的  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  电解液中不同氮含量合成的催化剂 ORR 极化曲线;扫描速率:  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 4 ORR polarization curves of FeN/BP catalysts prepared with various weight ratios of phen/BP in  $O_2$ -saturated  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution

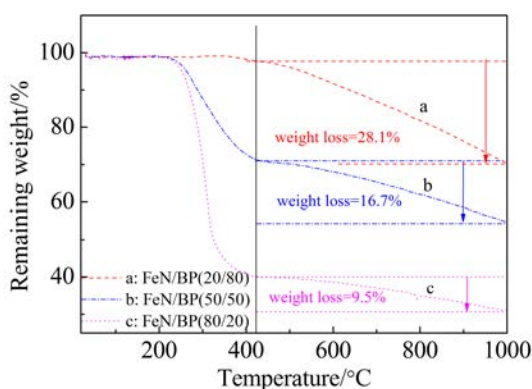


图 5 不同 phen/BP 质量比制备 FeN/BP 催化剂前驱体的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of catalyst precursors with various weight ratios of phen/BP

### 3 结 论

本文考察了催化剂前驱体中氮含量对 FeN/BP 催化剂氧还原催化活性的影响, 利用 TEM、BET、XRD 等方法对催化剂的结构进行表征, 采用线性扫描伏安法对催化剂的氧还原活性进行测试, 使用 TGA 分析催化剂制备过程中的催化剂前驱体的变化. 催化剂前驱体中氮的含量对其在热解过程中形成的催化剂形貌、粒径、比表面积及表面氮元素含量等有着较明显的影响, 当前驱体中 phen/BP 质量比为 20/80 时, 所得催化剂有着较高的 ORR 活性. 催化剂的比表面积与孔结构、催化剂表面氮元素的含量等是影响催化剂 ORR 活性

的重要因素. 前驱体中氮源的含量等对热解过程中催化剂氧还原活性位的形成有显著影响.

### 参考文献(References):

- [1] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [2] Ding W(丁炜), Zhang X(张雪), Li L(李莉), et al. Recent progress in heteroatoms doped carbon materials as a catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(5): 426-438.
- [3] Chen C(陈驰), Zhang X(张雪), Zhou Z Y(周志有), et al. Experimental boosting of the oxygen reduction activity of an Fe/N/C catalyst by sulfur doping and density functional theory calculations[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2017, 33(9): 1875-1883.
- [4] Lin L(林玲). Synthesis and evaluation of PGM-free Catalysts for proton exchange membrane fuel cell cathodes[D]. He Fei(合肥): University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2017.
- [5] Xia B Y, Ng W T, Wu H B, et al. Self-supported interconnected Pt nanoassemblies as highly stable electrocatalysts for low-temperature fuel cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(29): 7213-7216.
- [6] Kong J F(孔建飞), Cheng W L(程文龙). Recent advances in the rational design of electrocatalysts towards the oxygen reduction reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2017, 38(6): 951-969.
- [7] Zhong G Y(钟国玉), Wang H J(王红娟), Yu H(余皓), et al. A review of carbon-based non-noble catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2017, 75(10): 943-966.
- [8] Gupta S, Tryk D, Bae I, et al. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1989, 19(1): 19-27.
- [9] Koslowski U I, Wurmbach I A, Fiechter S, et al. Nature of the catalytic centres of porphyrin based electrocatalysts for the ORR - A correlation of kinetic current density with the site density of Fe-N<sub>4</sub> centres[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(39): 15356-15366.
- [10] Liu Q, Liu X, Zheng L, et al. The solid phase synthesis of an Fe-N-C electrocatalyst for high-power proton-exchange membrane fuel cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(5): 1204-1208.
- [11] Li J, Shraboni G, Liang W, et al. Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe-N-C catalysts toward oxygen reduction[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 9(7): 1-50.

- [12] Wu G, More K L, Xu P, et al. A carbon-nanotube-supported graphene-rich non-precious metal oxygen reduction catalyst with enhanced performance durability [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(32): 3291-3293.
- [13] Hua Y Q, Jiang T T, Wang K, et al. Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 202-208.
- [14] Wang K, Wang Y, Liang Z X, et al. Ordered mesoporous tungsten carbide/carbon composites promoted Pt catalyst with high activity and stability for methanol electrooxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(7): 518-525.
- [15] Lefevre M, Proietti E, Jaouen F, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 71-74.
- [16] Liao S J(廖世军), Pen H L(彭洪亮), Zhang B Q(张丙青). A novel n-doped carbon-based metal-free catalyst prepared and its oxygen reduction performance[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)(华南理工大学学报(自然科学版))*, 2012, 40(10): 121-127.
- [17] Yang W(杨伟), Chen S Z(陈胜洲), Zhou H B(邹汉波), et al. Progress in nitrogen-doped non-noble catalysts for oxygen reduction[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*, 2010, 29(11): 2085-2089.
- [18] Bouwkamp-Wijnoltz A L, Visscher W, Van Veen J A R, et al. On active-site heterogeneity in pyrolyzed carbon-supported iron porphyrin catalysts for the electrochemical reduction of oxygen: an *in situ* mössbauer study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(50): 12993-13001.
- [19] Jaouen F, Lefevre M, Dodelet J P, et al. Heat-treated Fe/N/C catalysts for O<sub>2</sub> electroreduction: are active sites hosted in micropores? [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2006, 110 (11): 5553-5558.
- [20] Charreteur F, Jaouen F, Ruggeri S, et al. Fe/N/C non-precious catalysts for PEM fuel cells: Influence of the structural parameters of pristine commercial carbon blacks on their activity for oxygen reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(6): 2925-2938.
- [21] Zitolo A, Goellner V, Armel V, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron-and nitrogen-doped graphene materials[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(9): 937-945.

## Effect of Nitrogen Content in Catalyst Precursor on Activity of FeN/C Catalyst for Oxygen Reduction Reaction

YANG Zhi, SHEN Ya-yun, ZHOU E, WEI Cheng-ling, QIN Hao-li, TIAN Juan\*

(*School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550000, China*)

**Abstract:** Non-noble metal catalysts with high activity and low cost have attracted increasing interest as potential catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) to replace Pt-based catalysts. In this paper, the effect of nitrogen content in catalyst precursor on ORR activity of FeN/C catalyst was investigated by X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area and pore size distribution measurements, transmission electron microscope (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and rotating disk electrode (RDE) techniques. The results show that the most active catalyst was obtained by pyrolysis in argon at 1050 °C with a catalyst precursor containing 20wt% 1,10-phenanthroline, 1wt% Fe and Black Pearl 2000. The particle size and distribution, BET surface area and pore size distribution, surface nitrogen content are key factors affecting the catalytic activity of catalyst. The difference in ORR activities may be explained by TGA data of catalyst precursors with different nitrogen contents, where the pyrolysis of catalyst precursor with phen/BP ratio of 20/80 resulted in weight loss of 28.1% at the temperature above 420 °C, which may generate most of the catalytic sites for ORR.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cell; oxygen reduction reaction; FeN/C catalyst; activity; nitrogen content