

Recommended Citation

2021-08-28
2021-08-28 in Wu, Jun-Tao Li, Yao Zhou. One-Pot Synthesis of Fe₂O₃@Fe-N-C Oxygen Reduction
Electrocatalyst and Its Performance for Zinc-Air Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(4):
1-274.

One-Pot Synthesis of Fe₂O₃@Fe-N-C Oxygen Reduction

DOI: Oxygen reduction reaction (ORR) plays a profound role in determining cathode performance in metal-
air batteries and fuel cells. It is currently the most difficult task for ORR catalysts
which favors the scissoring of O-O bond and formation of O-H bond are a requisite. In this regard, Pt has
been explored as the most efficient ORR electrocatalysts. Nevertheless, due to its expensiveness, the
usage of Pt catalysts represents one of the major sources of cost in those energy conversion devices.

Thus, the development of alternative ORR electrocatalysts with minimized Pt utilization has been widely
pursued over the past few decades. Metal-nitrogen-carbon catalysts are expected to replace traditional
commercial Pt-C and become a new generation of ORR electrocatalyst. In this paper, using a commercial
chain hollow carbon nanosphere (ECP-600JD) with high specific surface area and high conductivity as
carbon source and template, Fe₂O₃@Fe-N-C nanocomposite was prepared by a straightforward one-step
pyrolysis method as a high-performance ORR electrocatalysts in alkaline media, and its structural
characteristics and catalytic performance have been systematically studied. Such a nanocomposite was
characterized with large external surface area (467.8 m²·g⁻¹), high electronic conductivity, as well as the
co-existence of Fe-N_x active sites and Fe₂O₃ nanoparticles. Owing to its compositional and structural
merits, the optimal Fe₂O₃@Fe-N-C catalyst showed good ORR activity in 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution, with its
half-wave potential being 0.84 V. When used in zinc-air batteries, the open circuit voltages of the battery
assembled by Fe₂O₃@Fe-NC-1000 and Pt-C were 1.51 V and 1.42 V, respectively. It also demonstrates
better rate performance than Pt-C, which can be attributed to the large specific surface area that can
provide excellent mass transfer ability under high current density, and its own excellent electrical
conductivity was also extremely important. According to the mass of zinc consumed, the specific
capacity of the zinc-air battery was calculated, and the specific capacity of the battery assembled with
Fe₂O₃@Fe-NC-1000 could reach 776.8 mAh·g_{Zn}⁻¹, while the specific capacity of Pt-C under the same
conditions was 691.9 mAh·g_{Zn}⁻¹. The polarization curve and power density of the catalyst were also
obtained. The peak power density of zinc-air battery with Fe₂O₃@Fe-NC-1000 as the cathode reached
88.3 mW·cm⁻², while the peak power density of the battery with Pt-C as the cathode was 76.8 mW·cm⁻².
Our research provides a straightforward and easily scalable approach towards the pursuit of high-
performance ORR electrocatalysts.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss4/2>

一锅法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C}$ 氧还原电催化剂及其锌-空气电池的性能研究

林 华, 吴艺津, 李君涛, 周 尧*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 在金属空气电池和燃料电池阴极上的氧还原反应(ORR)对相关电化学能量转换装置的整体性能有重要影响, 金属-氮-碳催化剂有望替代传统的商业 Pt-C 成为新一代 ORR 电催化剂。本文通过简便的一步热解工艺合成了具有 Fe-N_x 活性位点和 Fe_2O_3 纳米颗粒共存的电催化剂, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中表现出良好的 ORR 活性, 半波电位为 0.84 V , 应用在锌-空气电池中时也具有可以和商业 Pt-C 媲美的性能, 能量密度为 $88.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 同时和 Pt-C 相比具有更好电化学稳定性, 表现出优良的 ORR 应用潜力。

关键词: 空心碳小球; Fe-N-C ; Fe_2O_3 ; 氧还原反应; 锌-空气电池

1 引言

随着全球日益增长的能源需求以及传统的化石能源过度使用, 能源危机和环境污染问题日益严重, 人们迫切需要发展绿色的可再生能源装置。燃料电池或金属空气电池作为绿色环保的电化学能量转换和存储设备为解决全球的能源问题带来了契机。作为上述电池放电过程中的重要的半反应, 发生在电池阴极的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)扮演着极其重要的角色, 但是相对阳极燃料或金属的氧化反应, 阴极氧还原反应存在着动力学缓慢的问题, 需要高效电催化剂以加快其反应的动力学, 降低极化, 从而提高电池的工作性能。目前常用的 ORR 电催化剂为贵金属铂(Pt), 但众所周知, 铂价格昂贵, 且其储量在全球范围内稀少, 这严重限制了燃料电池或金属空气电池的大规模商业化发展。因此, 发展高效非贵金属基 ORR 电催化剂, 减少甚至替代传统的铂基催化剂的使用, 对节省成本或推进燃料电池及金属

空气电池技术发展都具有重要意义^[1-4]。

过渡金属-氮-碳(M-N-C)催化剂已被证明是一种具有优异氧还原性能的非贵金属基电催化剂。一般来说, 其合成过程本质是不同金属源、碳源、氮源在高温下一定气氛中发生热解; 最终热解产物中不同种类 N 掺杂在具有一定石墨化程度的碳骨架中, 金属位点 M 则以其离子形式单原子级别分散, 与 N 配位, 所形成的金属-氮配位活性位点(M-N_x)被认为是主要的 ORR 活性位点。在诸多 M-N-C 材料中, Fe-N-C 催化剂在碱性体系下因其拥有接近甚至优于铂基催化剂的性能而被广泛关注和研究。除了单原子类型的 Fe-N-C 催化剂之外, Fe-N-C 催化剂的合成过程本质是不同金属源、碳源、氮源在高温惰性气氛下相互影响, 发生复杂的物理化学反应。在高温热解过程中, 金属离子除了与碳骨架中的氮配位形成单原子 M-N_x 活性中心外, 也会形成其他含铁物种的固体颗粒如氧化铁纳米颗粒等, 上述两个过程互相竞争。目前各类

引用格式: Lin H, Wu Y J, Li J T, Zhou Y. One-pot synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C}$ oxygen reduction electrocatalyst and its performance for zinc-air battery. *J. Electrochem.*, 2021, 27(4): 366-376.

含铁物种的其他电催化剂也被广泛研究,包括金属铁^[5]、氮化铁^[6]、碳化铁^[7]、氧化铁^[8]等。据报道,负载有 Fe_2O_3 或 FeOOH 的碳基材料如石墨烯片、碳纳米管和杂原子掺杂碳等亦表现出高效的 ORR 电催化性能^[9,10]。Zang 等报道了一种含有 $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的碳纳米片,在碱性和酸性条件下均表现出较高的 ORR 催化活性和耐久性^[11]。Sun 等报道了一种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载在碳纳米管上的催化剂,具有良好的 ORR 活性,碳纳米管上负载的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对催化活性有重要作用,其特殊三角结构提高了 ORR 的电催化活性^[12]。此外,因氧还原过程涉及质子、氧气等反应物的扩散传质过程,且 M-N_x 活性位点数量与其比表面积亦紧密关联, Fe-N-C 材料的介观性质亦对其表观氧还原活性存在重要影响。性能较高的 Fe-N-C 材料一般具有大量介孔和(或)微孔,以获得较高比表面积,从而使其单位质量活性位点数目较高。同时,介孔或大孔由于孔径较大,利于传质,对催化剂的表观活性极其重要^[13]。

本文利用一种具有高的比表面积的链状空心纳米碳小球作为碳源及模板,并选用合适的氮源和铁源,通过简便的一步热解工艺合成了一系列具有 Fe-N_x 活性位点和 Fe_2O_3 纳米颗粒共存电催化剂,优化了其合成工艺条件,所得最优的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中表现出良好的 ORR 活性,应用在锌-空气电池中时也具有可以和商业 Pt-C 媲美的性能。

2 实验

2.1 试剂与仪器

六水合氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$)、氢氧化钾(KOH)、乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)购于国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、盐酸(HCl),购于西陇化工股份有限公司;导电碳黑(ECP-600JD)购于日本 Lion 有限公司;碳载铂(阿尔法艾莎),Nafion 膜溶液(杜邦公司),碳纸(日本东丽有限公司)。

锌-空气电池测试均在蓝电测试仪上进行(CT2001A)。循环伏安测试(CV)和线性伏安测试(LSV)在 CHI760E 电化学工作站上完成。SEM 和 TEM 测试分别在 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜和 Tecnai F30 透射电子显微镜上完成。采用 Quantum2000 型 XPS 仪和 Bruker D8 discover 分别对材料进行 XPS 和 XRD 分析。

2.2 催化剂的制备

称取 0.1 g ECP-600JD、 0.2 g 2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶(0.320 mol)置于球磨罐中,后加入 5 mL 溶有 5 mg 六水合三氯化铁(0.0037 mol)的溶液,球磨 12 h 后将所得产物置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h ,将干燥后的样品置于管式炉中在氩气气氛下 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后自然降温,控制升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,所得样品命名为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 。

此外,为制备对照样品,采用同样的制备条件,在前驱体混合物中不加 ECP-600JD 及不加六水合三氯化铁的条件下,分别制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{N-C-1000}$ 和 N-C-1000 催化剂;当控制煅烧气氛分别为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,得到的催化剂命名为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-700}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-800}$ 以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-900}$ 。

将上述 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 24 h 后,将所得样品用超纯水反复清洗至中性,转移到管式炉中在氩气气氛下 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 30 min^{-1} 后自然降温,将产物命名为 H-Fe-N-C-1000 。

2.3 电化学性能评估

所有 ORR 相关的性能测试均在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴条件下进行,电解液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液,使用 CHI 760E 电化学工作站进行测试,旋转圆盘电极转速设置为 $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。三电极电解池中以涂有催化剂的玻碳旋转圆盘电极(RDE,直径 5 mm)或旋转环盘电极(RRDE,直径 5.61 mm)作为工作电极; Hg/HgO 被用作参比电极,石墨棒被用作对电极。本文中所有电势均以可逆氢电极(RHE)电势为参考,根据公式: $E_{\text{RHE}} = E(\text{Hg}/\text{HgO}) + 0.098 + 0.0591 \times \text{pH}$ 进行电势的转换。

工作电极的制备:将 6 mg 催化剂分散在 0.5 mL 水、 0.45 mL 乙醇和 0.05 mL nafion 溶液的混合物中,超声 1.0 h ,形成均匀的“墨水”。取适量的催化剂溶液滴加到抛光后的玻碳电极上,使非贵金属催化剂的负载量为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同样按照上述步骤制备商用 Pt/C 工作电极,其负载量为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (或 $20\text{ }\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

电化学测试过程中进行 IR 补偿,补偿率为 80% 。循环伏安测试(CV)实验在 0.0 至 1.1 V 范围内以 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行。在 O_2 饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中 0.2 至 1.1 V 电位范围内以 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率负扫获得极化曲线;在相同的电

位范围和扫描速率下获得 N_2 饱和的 KOH 的极化曲线,随后将之从 O_2 饱和的 KOH 中得到的极化曲线中扣除,以消除双电层电容的影响。

进行 RRDE 测试以确定过氧化氢产率和转移电子数,测试时将环电极电位设置为 1.20 V,过氧化氢产率 $H_2O_2\%$ 和转移电子数 n 根据以下公式计算:

$$H_2O_2(\%) = 200(I_R/N)/(I_D + (I_R/N)) \quad (1)$$

$$n = 4I_D/(I_D + (I_R/N)) \quad (2)$$

其中, N 是 Pt 环的电流收集效率(0.37),而 I_D 和 I_R 分别表示盘电流和环电流。

Koutecky-Levich 方程也用于计算电子转移数(n):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k} \quad (3)$$

$$B = 0.62nFC_0D_0^{2/3}v^{-1/6} \quad (4)$$

其中, j 是测得的电流密度, j_k 是动力学电流密度, j_L 是极限扩散电流密度, ω 是圆盘角速度($=2\pi N$, N 表示线性旋转速度), n 是转移电子数, F 是法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_0 为 O_2 体积浓度 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D_0 是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中 O_2 的扩散系数 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v 是电解质的运动粘度 ($0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

2.4 锌-空气电池测试

为评估催化剂在实际应用时的氧还原催化活性,进行了锌-空气电池的测试。锌片作为负极,正极为负载有催化剂(非贵重催化剂的载量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, Pt/C 的载量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)的疏水碳纸 (1.0 cm^2),电解液为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnAc}_2$ 和 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KOH。在 LAND CT2001A 上进行了锌-空气电池的放电性能测试。通过 CHI 760E 电化学工作站记录极化曲线,扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 催化剂形貌、结构及组分表征

本文中的催化剂的合成过程是在不同温度及气氛下将铁源(氯化铁)、氮源(2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶)和碳源(ECP-600JD)混合后通过在惰性氩气气氛下简便的一步热解工艺合成的。通过调节热解温度,可以调节所得催化剂的表面性质和组成。利用 XRD 表征了催化剂的物质组成和晶体结构。如图 1 所示,对于 ECP-600JD 来说,可以在 25° 和 44° 观察到两个宽的衍射峰,可以归结于碳的(002)和(101)晶面^[14]。相对其他低温煅烧所得样品,在 $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-1000$ 中,在 25° 和 44° 两个位置的衍射峰变得更强和窄,表明形成了越来越有序的石墨结构,导电性增强。同时,该样品中可以找到与铁基物质有关的信号,与相关 PDF 卡片比对表明其是氧化铁的峰(PDF#39-1346),表明了碳基载体中形成了 Fe_2O_3 晶体颗粒,此外未发现其他铁基物质(例如金属铁、碳化铁和氮化铁等)的峰,即此时经过高温热解后,碳载体上同时负载着 Fe-N_x 位点和 Fe_2O_3 颗粒。从图 1(B)中可以看出,在 700°C 、 800°C 和 900°C 的煅烧温度下,没有明显的 Fe_2O_3 的峰,也没有其他铁基物质的峰,表明此时铁物种最有可能以 Fe-N 构型存在。将含有 Fe_2O_3 的电催化剂进行盐酸酸洗后二次煅烧得到了不含 Fe_2O_3 掺杂的电催化剂 H-Fe-N-C-1000,通过 XRD 谱图可以看出其中属于 Fe_2O_3 的峰已经消

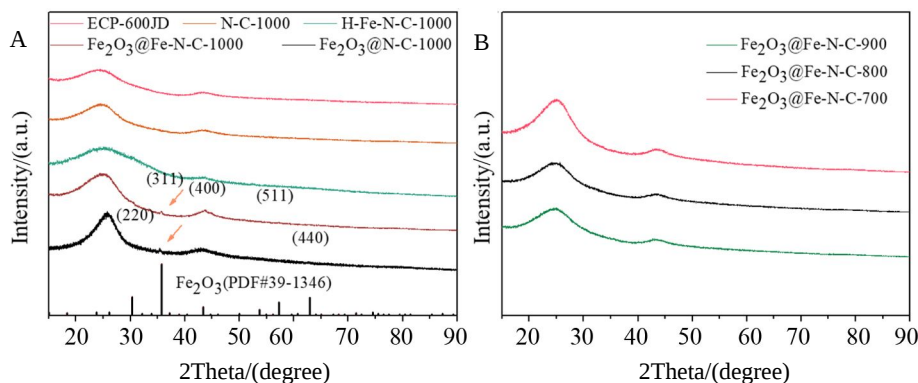


图 1 (A) ECP-600JD、N-C-1000、H-Fe-N-C-1000、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@N-C-1000$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-1000$ 的 XRD 谱图; (B) $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-700$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-800$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-900$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-1000$ 的 XRD 谱图。(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of (A) ECP-600JD, N-C-1000, H-Fe-N-C-1000, $\text{Fe}_2\text{O}_3@N-C-1000$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-1000$ and (B) $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-700$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-800$, and $\text{Fe}_2\text{O}_3@Fe-N-C-900$. (color on line)

失。而在不添加 ECP-600JD 的情况下合成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{N-C-1000}$ 同样出现了 Fe_2O_3 的衍射峰,表明 Fe_2O_3 中的氧可能主要来自高温热解过程中氮源的含氧官能团,2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶上含有一个氨基基团和一个羟基基团,两者都能与铁离子进行很好的配位作用,最终在热解过程后生成 Fe-N 构型和 Fe_2O_3 共掺杂的电催化剂。

为观察获得的催化剂的表面形貌,对相关样品进行了 SEM 和 TEM 的表征。图 2(A)是原始的导电碳黑(ECP-600JD)的 SEM 图,由图可知,没有经过任何处理的 ECP-600JD 是由直径大约在 30 ~ 50 nm 的不规则小球组成的,小球的堆积较为紧密,球与球之间紧密相连,呈现链状。从图 2(B)可以看出,经热处理后得到的催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$

表观结构上没有发生明显变化,依然维持着链状紧密堆积的小球结构,球状颗粒表面无明显破裂。可以预见,由于经过了 1000 °C 的高温惰性气氛煅烧,这种紧密堆积的链状结构催化剂能提供良好的导电性,对其 ORR 性能及锌-空气电池测试都至关重要。图 2(C)是 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 的透射电镜图,证实其是由一个个空心的纳米小球组成的,对于电催化剂来说,空心结构能提供大的比表面积,利于活性位点暴露,有利于催化性能的提升。图 2(D)是 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂的高分辨图,图中除可观测到石墨化的碳层的晶格间纹(0.34 nm)外,根据快速傅里叶变换(FFT)图像的处理结果(图 2(D)中的插图),亦可观测到晶格间距为 0.21 nm 的晶格条纹,其与 Fe_2O_3 的(400)面对

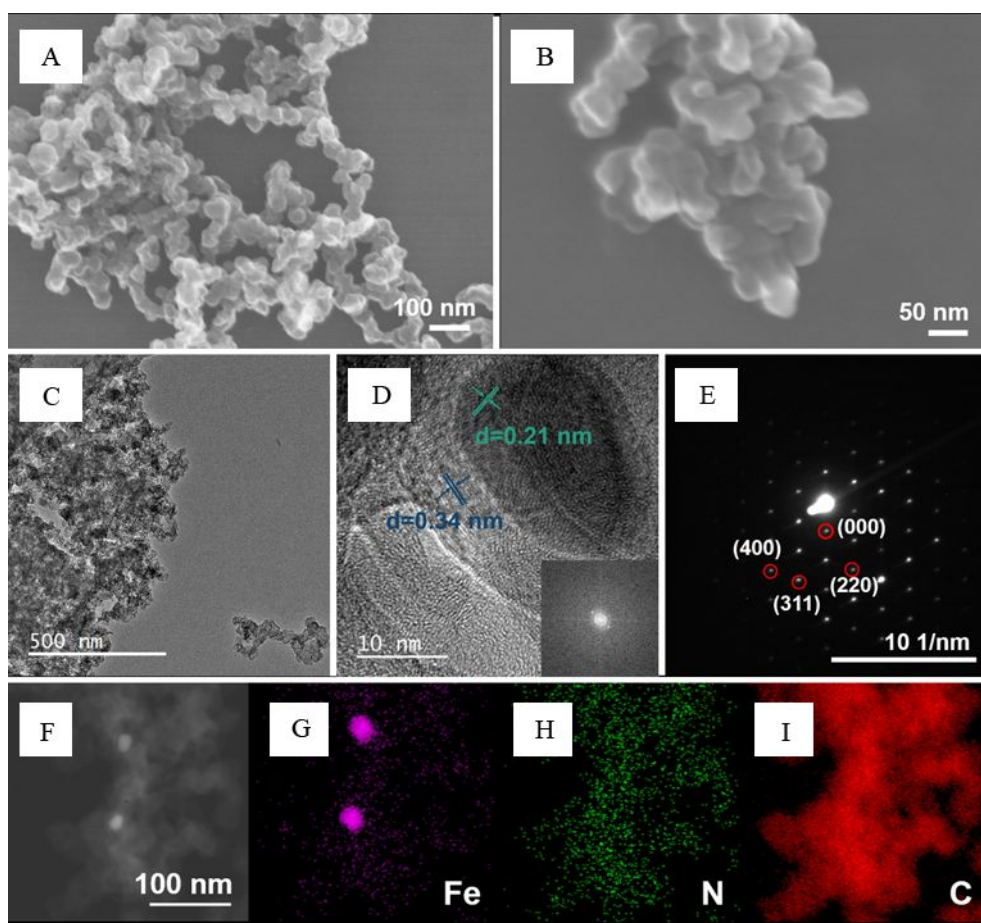


图 2 (A)ECP-600JD 和(B) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 的 SEM 图片;(C-D) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 的 TEM 图片,插图为对应 FFT 图; $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 的(E)选取电子衍射图和(F-I)高角度环形暗场图及 Fe、N、C 元素 mapping 图。(网络版彩图)

Figure 2 SEM images of (A) ECP-600JD and (B) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$; TEM images of (C-D) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$, the illustration is the corresponding FFT picture; (E) Selected electron diffraction pattern; (F) High-angle annular dark field pattern, and (G) Fe, (H) N, and (I) C element mapping images of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$. (color on line)

应。为了进一步证明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 中金属的物相,图 2(E)是相应的选区电子衍射图,图中展示了一套明显的衍射斑点,分别对应于 Fe_2O_3 的(220)面,(311)面和(400)面,这与 XRD 谱图结果一致。此外,通过元素 mapping 图(图 2(G)-(I)),也可以证明 Fe、N 元素成功掺杂在碳载体中,亦证明参与反应的 Fe 元素除了形成 Fe_2O_3 之外,其他的铁元素可能以 Fe-N 构型的形式均匀分布在电

催化剂中。

图 3(A)是催化剂的氮气吸/脱附等温线,从图中可以看出所有样品在较低的相对压力下的等温线都有明显增加,且存在回滞环,表明其存在微孔、介孔结构。如图 3(B)所示,使用 BJH 模型计算催化剂中的孔径分布,也证明催化剂中微孔和介孔的存在。微孔结构有利于增加催化剂的比表面积,但是微孔孔径较小,传质阻力较大,而丰富的

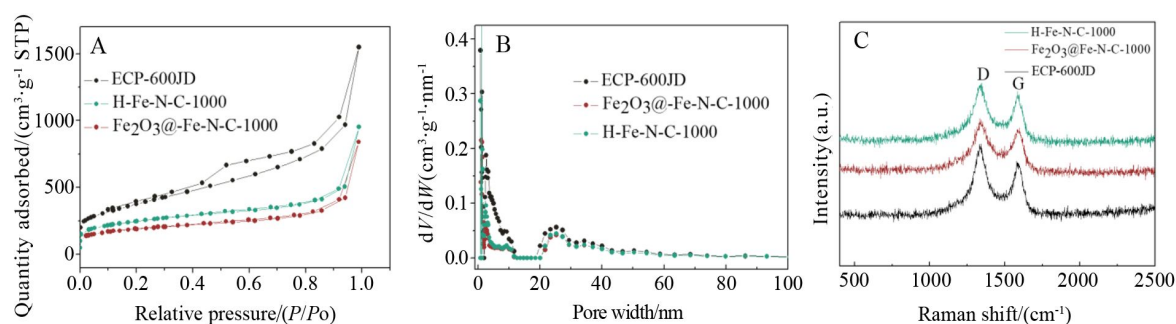


图 3 ECP-600JD、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 和 H-Fe-N-C-1000 的(A) N_2 吸/脱附等温线和(B)孔径分布图;(C)不同催化剂的拉曼光谱图。(网络版彩图)

Figure 3 (A) N_2 adsorption/desorption isotherm curves and (B) pore-size distributions of ECP-600JD, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ and H-Fe-N-C-1000; (C) Raman spectra of different catalysts. (color on line)

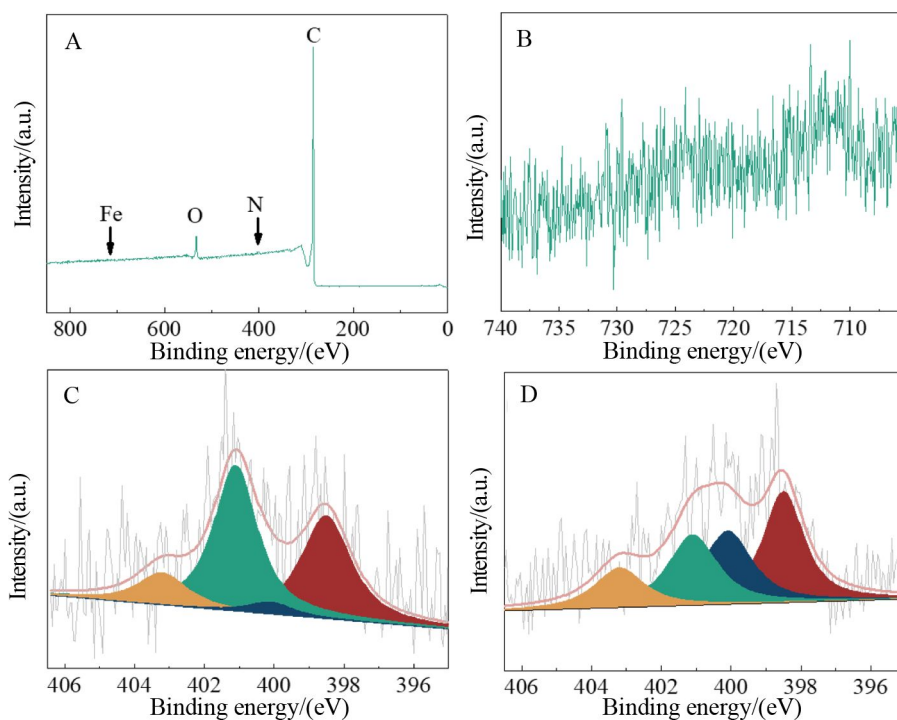


图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 的(A)XPS 全谱和(B)Fe 的 2p 谱图;(C) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 和(D) H-Fe-N-C-1000 的 N 1s 谱图 (网络版彩图)

Figure 4 (A) XPS survey spectrum and (B) Fe 2p spectrum of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$; N 1s spectra of (C) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ and (D) H-Fe-N-C-1000 (color on line)

介孔既利于高比表面积,亦可以有效促进催化过程中的传质过程。在三个样品中,原始的 ECP-600JD 的比表面积最高,达到了 $1334.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 根据 t-plot 计算得到其比表面积主要由外表面积(其对应介孔所提供的面积)贡献,达到了 $1265.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 并且孔体积为 $1.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。热处理所得的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂比表面积虽然有所下降,但是依然保持了原来的结构特征,其比表面积为 $631.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 由 t-plot 计算得到的外表面积达到了 $467.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种以介孔为主的催化剂具备更好的传质能力,其内部的催化活性位点更易于被反应物触及,利于获得较高电催化表现活性。经过酸洗处理后, H-Fe-N-C-1000 催化剂的比表面积相对于酸洗前有所上升,达到了 $842.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同样证明了催化剂中 Fe_2O_3 已被成功去除,该样品中的铁元素基本以 Fe-N 配位构型存在,与 XRD 谱图结果一致。

如图 2(D)所示,材料的高分辨 TEM 图显示

了热解后材料的石墨碳晶格,表明经过高温热解后碳材料已经高度石墨化。图 3(C)通过拉曼光谱进一步分析了不同催化剂中碳的石墨化程度,拉曼光谱中位于 1327 cm^{-1} (D 带)和 1582 cm^{-1} (G 带)的两处峰位置分别代表无定型碳和石墨化碳的两个特征峰,D 带和 G 带的比值即 I_D/I_G 代表了催化剂的石墨化程度。不经过处理的 ECP-600 的 I_D/I_G 值为 1.26,而经过高温热解后, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-N-C-1000}$ 和 H-Fe-N-C-1000 的 I_D/I_G 值分别为 1.10 和 1.15, 相对于初始值都有所降低,表明经过热解后材料中石墨化程度的提高,也意味着导电性的进一步增强。

为了进一步考察所得催化剂的元素组成及其成键结构,对催化剂进行了 XPS 测试。如图 4(A)所示, XPS 显示 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-N-C-1000}$ 主要由 Fe、N、C、O 组成,含量分别为 0.15at%, 1.09at%, 94.08at%和 4.68at%。图 4(B)显示了 Fe 2p 的精细谱,在 711.3 eV 和 724.2 eV 处的鼓包峰很好地对应 Fe^{2+}

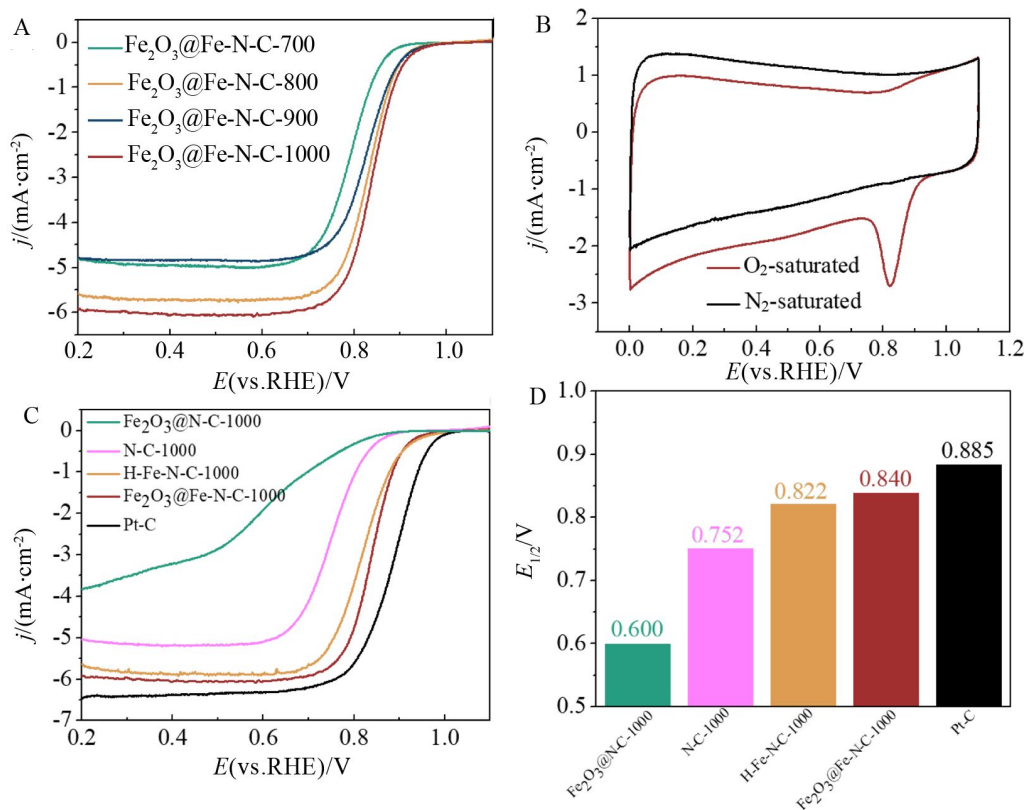


图 5 (A,C)不同催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$, 30°C , $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的 ORR 极化曲线; (B) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-N-C-1000}$ 的 CV 曲线; (D) 不同催化剂的半波电位柱状图。(网络版彩图)

Figure 5 (A, C) ORR polarization plots for different catalysts in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ at 30°C and $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; (B) CV curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-N-C-1000}$; (D) Histogram plots of half-wave potential for different catalysts in (C). (color on line)

物种,与前人报道一致,证实了碳骨架中存在单分散 Fe-N_x 催化活性位点^[15]。图 4(C)和(D)分别是 Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 和 H-Fe-N-C-1000 的 N 1s 精细谱。对 N 1s 的峰进行分峰主要可分成四个氮物种^[16],分别是吡啶氮(398.5 eV)、吡咯氮(400.1 eV)、石墨氮(401.1 eV)和氧化氮(403.2 eV)。对比可知, Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 催化剂中的 N 物种主要以吡啶氮(37.5%)和石墨氮(46.9%)形式存在,根据前人报道,在碳基体中掺杂不同的氮物种,尤其是吡啶氮和石墨氮,既可以提高 ORR 活性,也可以提高导电性^[17]。此外,经过酸洗和二次煅烧制得的 H-Fe-N-C-1000 的总氮含量(1.08at%)相对于酸洗前没有太大变化,但经过处理后,其氮物种发生了明显变化,石墨氮的比例降低(25.6%),吡咯氮的含量上升(26.7%),这可能将对其活性产生影响。

3.2 催化剂电化学性能测试及分析

采用氧气饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 在 30 °C、1600 r·min⁻¹ 的条件下评估、对比了制得的各催化剂的 ORR 电催化性能。从图 5(A)中可以看出,在 1000 °C 煅烧条件下得到的催化剂具有最优的

ORR 电催化活性,半波电位达到了 0.840 V,高于 Fe₂O₃@Fe-N-C-700 (0.794 V)、Fe₂O₃@Fe-N-C-800 (0.833 V)和 Fe₂O₃@Fe-N-C-900(0.829 V),同时其极限电流密度达到了 5.934 mA·cm⁻²。图 5(B)中的 CV 曲线表明, Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 在 O₂ 饱和的溶液中约 0.85 V 处有一明显的还原峰,而在 N₂ 饱和的溶液中 CV 曲线为矩形,没有还原峰,证明了 Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 电催化剂在碱性条件下具有显著的 ORR 电催化活性。图 5(C)显示了对比样的 ORR 极化曲线,从图 5(D)的柱状图可以看出, Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 的半波电位仅比商业 Pt-C (0.885 V)催化剂低 45 mV,表明了其在 ORR 上良好的电催化性能。

其他对照样品的性能进一步证明了采用具有高比表面积、高导电性的 ECP-600JD 作为碳源对于所获得的 Fe-N-C 电催化剂的重要影响。同样条件下不添加 ECP-600JD 所制得的催化剂 Fe₂O₃@N-C-1000 的半波电位低至 0.600 V;相比之下,不添加铁源所制得的对照催化剂 N-C-1000 的半波电位可达 0.752 V。该对照结果证明了碳载体

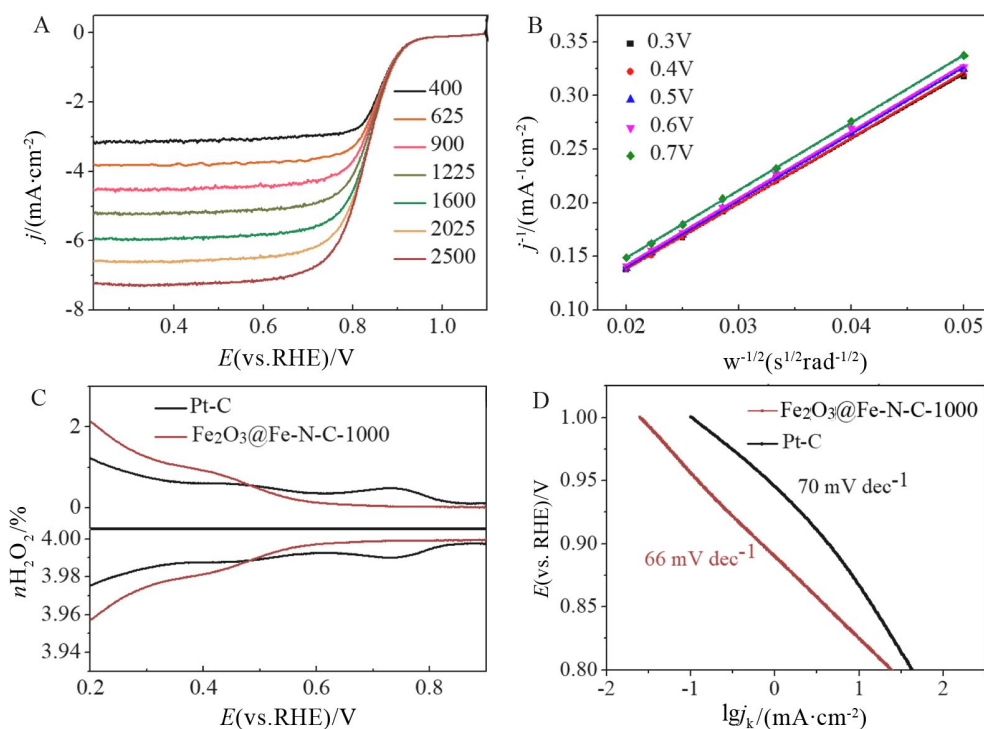


图 6 (A) Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 在不同转速下的 RDE 极化曲线; (B) Koutecky-Levich 点; (C) 转移电子数(*n*)和 H₂O₂ 产率; (D) Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 和 Pt-C 的稳定性测试 (网络版彩图)

Figure 6 (A) RDE polarization curves of Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 at different rotation rates; (B) Koutecky - Levich plots; (C) Electron transfer number (*n*) and H₂O₂ yield versus potential; (D) Stability test data of Fe₂O₃@Fe-N-C-1000 and Pt-C. (color on line)

对 Fe-N-C 催化剂性能的重要性。ECP-600JD 作为一种链状空心球状材料,作为模板合成的 Fe-N-C 催化剂具有优异的导电性和传质能力,这是所制得的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 具有较为优越性能的主要原因之一。

为了探究 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 样品碳载体中嵌入的 Fe_2O_3 纳米颗粒的影响,测试了该催化剂酸洗之后获得的对照样 H- Fe-N-C-1000 的 ORR 电催化活性,其半波电位为 0.822 V,相对酸洗前有一定下降,此外极限电流密度也相对降低 ($5.643 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 中的 Fe_2O_3 纳米颗粒在催化过程中亦可能起到促进 ORR 性能的作用。在此前的报道中,碳骨架中包覆的 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ 或 Fe_3C 纳米颗粒可以激活其周围的石墨化碳层,提高材料本身的催化活性^[18, 19]。类似地, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 中 Fe_2O_3 及 Fe-N_x 位点之间可能存在协同作用,促进了 ORR 电催化活性。

为了解 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂的反应动力学,图 6(A)展示了转速从 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 到 $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的对应的 ORR 极化曲线;相应的 K-L 曲线表现出良好的线性,且斜率在不同电压下相对稳定,如图 6(B)所示,表明在此电位范围内电子的转移速率与电位无关,且该 ORR 过程相对于溶解氧气浓度的一级反应动力学^[20]。根据图 6(B)中的斜率计算所得的 ORR 过程中的转移电子数约为 4,证明该 ORR 电催化过程以有效的四电子过程为主。进一步的 RRDE 的测试如图 6(C)所示,由该法所得的转移电子数也接近于 4,与 K-L 方程结果一致,并且其过氧化氢产率低于 2.1%,与商业 Pt-C 相当 (1.2%),证实了该催化剂具有显著的 ORR 活性。最后在 0.8 V 恒电位下的测试了催化剂的稳定性,由图 6(D)可知,经过了 25000 s 恒电位电解, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 能保持原始电流密度的 72.4%,而商业 Pt-C 仅能保留 51.1%,证实了

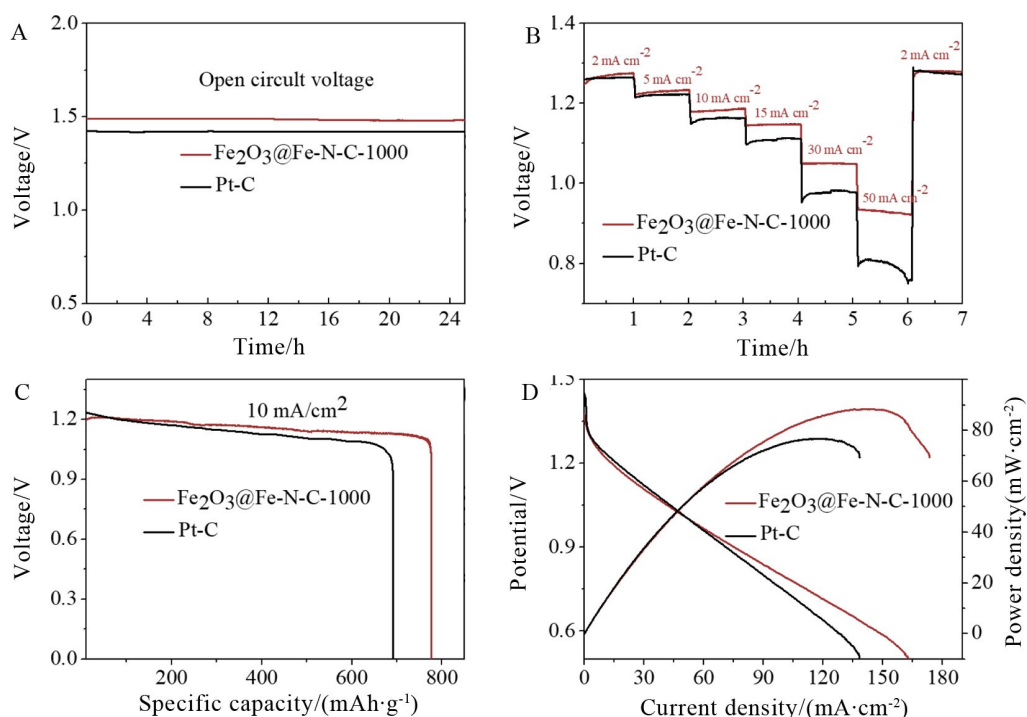


图 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 和商业 Pt-C 作为阴极催化剂进行锌-空气电池测试(A)开路电压曲线;(B)倍率性能;(C)在锌负极完全消耗前以 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的长时间恒电流放电曲线,容量根据消耗锌的质量进行归一化;(D)放电极化曲线及相应的能量密度。(网络版彩图)

Figure 7 Zn-air battery test using $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ or commercial Pt-C as the cathode catalyst: (A) open circuit voltage curves; (B) rate performance; (C) long-term galvanostatic discharge curves before complete consumption of the Zn anode at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, with the capacity normalized by the mass of consumed Zn; (D) the discharge polarization curves and the corresponding power density. (color on line)

$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 具有良好的电化学稳定性。我们认为, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 电催化剂较好的稳定性来源高温煅烧后碳骨架具有较高石墨化程度, 使得碳骨架中的活性位点可以较稳定存在; 且催化剂丰富的介孔结构利于长时间的恒电位电解 ORR 过程中各物质的传输, 且优异的 ORR 性能促进了 O_2 的直接四电子过程, H_2O_2 产生较少, 从而亦减少了对碳基底的腐蚀。

3.3 催化剂在锌-空气电池中的性能

为探究最佳样品 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 在实际应用中的潜力, 以该催化剂作为阴极催化剂, 锌片作为阳极, 以 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnAc_2 作为电解液组装了锌-空气电池; 为对比同样考察了商业的 Pt-C 在锌-空气电池中的性能。由 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 和 Pt-C 组装所得的锌-空气电池开路电压分别为 1.51 V 和 1.42 V (图 7(A)), 并且在图 7(B) 中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 具有比商业更好的放电倍率性能, 这可归结于 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 大的比表面积在大电流密度下可提供优异的传质能力, 并且其本身良好的导电性也极其重要。根据消耗的锌的质量, 计算了锌-空气电池的比容量 (图 7(C)), 以 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 组装的电池比容量可达 $776.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Zn}}^{-1}$, 而同等条件下以 Pt-C 组装的对照电池的比容量为 $691.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Zn}}^{-1}$ 。图 7(D) 中显示了锌-空气电池相应极化曲线和功率密度, 以 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 为阴极的电池可以达到 $88.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而以 Pt-C 为阴极的电池峰值功率为 $76.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这些结果证明了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂在实际应用中作为优良的 ORR 催化剂的潜力。

4 结 论

本文以具有高比表面积、高导电性的链状纳米碳球为碳源和模板, 通过简便的一步热解法合成了一种用于碱性介质中 ORR 电催化的高性能非贵金属基电催化剂, 并对其结构特征和催化性能进行了系统研究。结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-N-C-1000}$ 催化剂中材料本身大的比表面积和优异的导电性对其 ORR 活性至关重要, 且含有的 Fe-N_x 活性位点和 Fe_2O_3 的共掺杂进一步利于其 ORR 电催化活性的提高; 其半波电位达到了 0.84 V, 可以与商业的 Pt-C 媲美, 此外将其应用在锌-空气电池中功率密度可达 $88.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 同时具有良好的倍率性能和比容量。

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] Zhao Z Q, Fan X Y, Ding J, Hu W B, Zhong C, Lu J. Challenges in zinc electrodes for alkaline zinc-air batteries: obstacles to commercialization[J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(9): 2259-2270.
- [3] Jiang M, Fu C P, Yang J, Liu Q, Zhang J, Sun B D. Defect-engineered MnO_2 enhancing oxygen reduction reaction for high performance Al-air batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2019, 18: 34-42.
- [4] Wang Z L, Xu D, Xu J J, Zhang X B. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(22): 7746-7486.
- [5] Parvez K, Yang S B, Hernandez Y, Winter A, Turchanin A, Feng X L, Mullen K. Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9541-9550.
- [6] Xiao J W, Xu Y Y, Xia Y T, Xi J B, Wang S. Ultra-small Fe_2N nanocrystals embedded into mesoporous nitrogen-doped graphitic carbon spheres as a highly active, stable, and methanol-tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 121-129.
- [7] Zhong G Y, Wang H J, Yu H, Peng F. Nitrogen doped carbon nanotubes with encapsulated ferric carbide as excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction in acid and alkaline media[J]. *J. Power Sources*, 2015, 286(15): 495-503.
- [8] Li Z L, Li G L, Jiang L H, Li J L, Sun G Q, Xia C G, Li F W. Ionic liquids as precursors for efficient mesoporous iron-nitrogen-doped oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(5): 1494-1498.
- [9] Dhavale V M, Singh S K, Nadeema A, Gaikwad S S, Kurungot S. Nanocrystalline Fe- Fe_2O_3 particle-deposited N-doped graphene as an activity-modulated Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(47): 20117-20125.
- [10] Niu W H, Li L G, Liu X J, Wang N, Liu J, Zhou W J, Tang Z H, Chen S W. Mesoporous N-doped carbons prepared with thermally removable nanoparticle templates: an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(16): 5555-5562.
- [11] Zang Y P, Zhang H M, Zhang X, Liu R R, Liu S W, Wang G Z, Zhang Y X, Zhao H J. Fe/ Fe_2O_3 nanoparticles anchored on Fe-N-doped carbon nanosheets as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Nano Res.*, 2016, 9(7): 2123-2137.

- [12] Sun M, Dong Y Z, Zhang G, Qu J H, Li J H. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spherical nanocrystals supported on CNTs as efficient non-noble electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(33): 13635-13640.
- [13] Schaefer Z L, Gross M L, Hickner M A, Schaak R E. Uniform hollow carbon shells: nanostructured graphitic supports for improved oxygen-reduction catalysis[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 122(39): 7199-7202.
- [14] Shen H J, Gracia-Espino E, Ma J Y, Zang K T, Luo J, Wang L, Gao S S, Mamat X, Hu G Z, Wagberg T, Guo S J. Synergistic effects between atomically dispersed Fe-N-C and C-S-C for the oxygen reduction reaction in acidic media[J]. *Angew Chem. Int. Edit.*, 2017, 56(44): 13800-13804.
- [15] Jiang W J, Gu L, Li L, Zhang Y, Zhang X, Zhang L J, Wang J Q, Hu J S, Wei Z, Wan L J. Understanding the high activity of Fe-N-C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe-N_x[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(10): 3570-3578.
- [16] Guo D H, Shibuya R, Akiba C, Saji S, Kondo T, Nakamura J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, 351(6271): 361-365.
- [17] Masa J, Xia W, Muhler M, Schuhmann W. On the role of metals in nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(35): 10102-10120.
- [18] Liu Y L, Xu X Y, Sun P C, Chen T H. N-doped porous carbon nanosheets with embedded iron carbide nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic media[J]. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, 40(13): 4531-4539.
- [19] Hu Y, Jensen J O, Zhang W, Cleemann L N, Xing W, Bjerrum N J, Li Q F. Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2014, 126(14): 3749-3753.
- [20] Liang Y Y, Li Y G, Wang H L, Zhou J G, Wang J, Regier T, Dai H J. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(10): 780-786.

One-Pot Synthesis of Fe₂O₃@Fe-N-C Oxygen Reduction Electrocatalyst and Its Performance for Zinc-Air Battery

Hua Lin, Yi-Jin Wu, Jun-Tao Li, Yao Zhou*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Oxygen reduction reaction (ORR) plays a profound role in determining cathode performance in metal-air batteries and fuel cells. Owing to its inherently sluggish kinetics, high-performance ORR catalysts which favors the scissoring of O-O bond and formation of O-H bond are a requisite. In this regard, Pt has been explored as the most efficient ORR electrocatalysts. Nevertheless, due to its expensiveness, the usage of Pt catalysts represents one of the major sources of cost in those energy conversion devices. Thus, the development of alternative ORR electrocatalysts with minimized Pt utilization has been widely pursued over the past few decades. Metal-nitrogen-carbon catalysts are expected to replace traditional commercial Pt-C and become a new generation of ORR electrocatalyst. In this paper, using a commercial chain hollow carbon nanosphere (ECP-600JD) with high specific surface area and high conductivity as carbon source and template, Fe₂O₃@Fe-N-C nanocomposite was prepared by a straightforward one-step pyrolysis method as a high-performance ORR electrocatalysts in alkaline media, and its structural characteristics and catalytic performance have been systematically studied. Such a nanocomposite was characterized with large external surface area (467.8 m²·g⁻¹), high electronic conductivity, as well as the co-existence of Fe-N_x active sites and Fe₂O₃ nanoparticles. Owing to its compositional and structural merits, the optimal Fe₂O₃@Fe-N-C catalyst showed good ORR activity in 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution, with its half-wave potential being 0.84 V. When used in zinc-air batteries, the open circuit voltages of the battery assembled by Fe₂O₃@Fe-NC-1000 and Pt-C were 1.51 V and 1.42 V, respectively. It also demonstrates better rate performance than Pt-C, which can be attributed to the large specific surface area that can provide excellent mass transfer ability under high current density, and its own excellent electrical conductivity was also extremely important. According to the mass of zinc consumed, the specific capacity of the zinc-air battery was calculated, and the specific capacity of the battery assembled with Fe₂O₃@Fe-NC-1000 could reach 776.8 mAh·g_{Zn}⁻¹, while the specific capacity of Pt-C under the same conditions was 691.9 mAh·g_{Zn}⁻¹. The polarization curve and power density of the catalyst were also obtained. The peak power density of zinc-air battery with Fe₂O₃@Fe-NC-1000 as the cathode reached 88.3 mW·cm⁻², while the peak power density of the battery with Pt-C as the cathode was 76.8 mW·cm⁻². Our research provides a straightforward and easily scalable approach towards the pursuit of high-performance ORR electrocatalysts.

Key words: hollow carbon nanosphere; Fe-N-C; Fe₂O₃; oxygen reduction reaction; zinc-air battery