

2016-12-28

Chitosan/Nonahydrate Gel Derived Fe-N-Doped Porous Carbon Sheet as High-Efficient ORR Electrocatalyst

Fan-Lu MENG

Xin-Bo ZHANG

Jun-Min YAN

Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education and College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China; junminyan@jlu.edu.cn

Recommended Citation

Fan-Lu MENG, Xin-Bo ZHANG, Jun-Min YAN. Chitosan/Nonahydrate Gel Derived Fe-N-Doped Porous Carbon Sheet as High-Efficient ORR Electrocatalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(6): 624-630.
DOI: 10.13208/j.electrochem.151231
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss6/11>

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.151231

Artical ID:1006-3471(2016)06-0624-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 624-630

Http://electrochem.xmu.edu.cn

壳聚糖/硝酸铁凝胶制备铁氮掺杂 多孔碳片作为高效氧还原电催化剂的研究

孟凡陆^{1,2}, 张新波², 鄢俊敏^{1*}

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 以壳聚糖/硝酸铁凝胶为前驱体, 实现了含氮高分子与金属盐的均匀混合, 将凝胶冷冻干燥处理后, 经过热处理和酸刻蚀得到了成分及微结构更加均匀的铁氮掺杂多孔碳片. 铁氮掺杂多孔碳片与商业铂碳相比, 具有更高的起始电位, 半波电位和优秀的循环性能, 在碱性燃料电池的测试中实现了更高的功率密度. 铁氮掺杂多孔碳片出色的氧还原电催化性能归因于铁在壳聚糖中的原子级分散所导致的均匀分布的铁氮碳催化活性位, 大的比表面积和均匀的孔道分布.

关键词: 铁氮掺杂多孔碳片; 氧还原; 凝胶; 多孔结构

中图分类号: O646

文献标识码: A

燃料电池是一种将化学能直接转换为电能的新能源技术, 具有能量转化效率高、环境友好等优点, 几十年来一直受到科研人员的广泛关注^[1-3]. 其阴极多电子的氧气还原反应的动力学缓慢, 严重限制了其效率^[4-6]. 铂及其合金是目前已知的最好的氧还原催化剂, 但是还有很多关键的问题阻碍了燃料电池大规模商业化应用. 例如, 作为贵金属的铂, 在自然界中储量十分有限价格非常昂贵、使用过程中不可避免的消耗、交叉效应、一氧化碳毒化及循环稳定性差等^[7-10]. 因此, 开发研究成本低廉、高活性、高稳定性及抗毒化的非铂氧还原催化剂, 对降低燃料电池成本、推动其大规模商用具有非常关键的作用.

在目前报导的非铂氧还原催化剂中, 铁氮掺杂碳材料具有最好的应用前景, 其氧还原催化活性和稳定性已经非常接近甚至超过了商业铂碳^[11-14]. 因此铁氮碳材料的制备及研究是目前的热点. 目前制备铁氮碳材料的前驱体中, 大环分子如酞菁、卟啉成本高昂^[15-16], 传统的高分子金属盐混合体系, 由于两者相容性差, 在热处理过程中会导致金属颗粒的团聚和微结构的不均匀^[17]. 所以, 开发成本低廉、成分均匀的高分子金属盐混合体系来

制备铁氮碳材料十分迫切.

本文首次以壳聚糖/硝酸铁凝胶为前驱体合成了铁氮掺杂多孔碳片. 在凝胶体系中, 壳聚糖分子通过物理交联形成网状结构将水分子连接在其高分子网状内部, 硝酸铁溶解后的铁离子在其中均匀分散. 同时, 壳聚糖分子中大量的含氮及含氧基团与铁离子形成紧密的配位, 这种分子级的配位关系, 在此后的热处理中非常有利于活性位的大量形成及均匀分散. 因此, 作者得到的铁氮掺杂多孔碳片具有良好的催化活性、循环稳定性及抗甲醇渗透效应, 并且在组装的碱性燃料电池中, 其性能也非常优秀.

1 实验

1.1 试剂与仪器

壳聚糖 (Chitosan, Aladdin 试剂公司, 分析纯), 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aladdin 试剂公司, 分析纯), 冰醋酸 (CH_3COOH , $\geq 98\%$, 北京化工厂, 分析纯), 硫酸 (H_2SO_4 , $\geq 98\%$, 北京化工厂, 分析纯), 氢氧化钾 (KOH, Aladdin 试剂公司, 分析纯), 铂碳 (20% Pt/C, Nafion 乙醇溶液 (杜邦公司), aQAPS-S₈ 膜及 aQAPS-S₁₄ 溶液 (上海群羿能源设备有限公

司),无纯化处理。

材料表征采用扫描电镜 (FE-SEM, HITACHI, S-4800),透射电镜 (FEI Tecnai G2 electron microscope operated at 200 kV),X 射线光电子能谱分析 (XPS, Thermo ESCALAB 250 电子能谱仪)电催化性能表征及碱性燃料电池测试采用 Biologic VMP3 电化学工作站和 Pine 旋转环盘电极。BET 比表面积及 BJH 孔径通过 N_2 吸附-解吸测试 (AS-AP2020 全自动介孔,微孔物理吸附仪)。

1.2 铁氮掺杂多孔碳片电极的制备

1) 铁氮掺杂多孔碳片的合成

首先将 1 g 壳聚糖溶解在 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中,0.8 g 硝酸铁溶解在 10 mL 去离子水中。然后在均匀搅拌的条件下,将硝酸铁溶液缓慢的滴入壳聚糖溶液中,滴加完成后,混合溶液逐渐变成黄色的果冻状凝胶。对果冻状凝胶进行冷冻干燥处理,得到壳聚糖与硝酸铁的统一复合材料。将复合材料在氮气保护下,管式炉中 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 热

处理 2 h (升温速度为 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。热处理得到的材料研磨均匀后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 回流 12 h 将非活性的氧化物等杂质刻蚀掉,再经过离心洗涤及干燥处理后得到铁氮掺杂多孔碳片 (命名为 FNC-900)。作为优化对比,作者合成了不同温度处理下的材料及壳聚糖 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 碳化材料 (NC)。

2) 薄膜工作电极的制备

取 5 mg 催化剂粉末和 50 μL 0.5 % Nafion 乙醇溶液加入 1 mL 无水乙醇,30 min 超声处理后,形成均匀稳定的悬浮浆液,取 10 μL 浆液,滴涂在玻璃碳电极表面,室温下自然干燥使催化剂均匀的覆盖在玻璃碳电极表面,完成薄膜电极制备。

3) 电催化性能测试

三电极体系:铁氮掺杂多孔碳片负载的玻璃碳电极作为工作电极,铂电极作为对电极,Ag/AgCl (饱和 KCl) 作为参比电极, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 作为电解液,用于电极性能测试。旋转环盘电极 (RRDE) 测

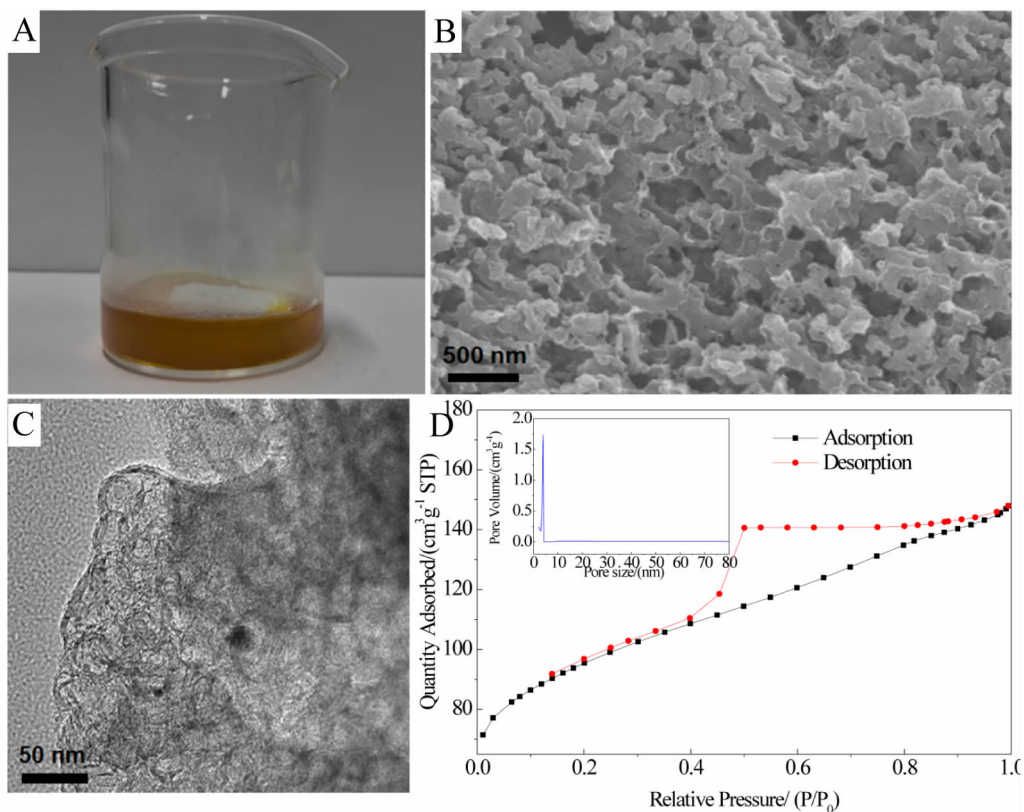


图 1 (A)壳聚糖/硝酸铁凝胶的光学照片;(B)铁氮掺杂多孔碳片的扫描电镜 (SEM)形貌照片;(C)铁氮掺杂多孔碳片的 TEM 形貌照片;(D)铁氮掺杂多孔碳片的 N_2 吸附-解吸曲线 (内图为孔径分布)。

Fig. 1 (A) Photo graph of chitosan/nonahydrate gel; (B) SEM image of FNC-900; (C) TEM image of FNC-900; (D) Nitrogen adsorption-desorption curves of FNC-900 (the inset: pore size distribution curve)

试, Pt 环电位为 0.5 V (vs Ag/AgCl), 过氧化物 (HO₂⁻) 及相应的电子转移数(n), 通过以下公式计算得到:

$$\%HO_2^- = 200 \times \frac{I_R/N}{I_D/(I_R/N)}$$

$$n = \frac{4I_D}{I_D + (I_R/N)}$$

4) 碱性燃料电池测试

膜电极制备: 将催化剂 (4 mg)、粘合剂 aQAPS-S₁₄ 溶液 (2 wt %)、乙醇(1 mL)混合, 其中催化剂与 aQAPS-S₁₄ 的比例为 7:3, 超声分散 0.5 h, 得到分散均匀的催化剂浆料. 然后将它们喷涂在 aQAPS-S₈ 膜的一侧作为阴极, 催化剂载量为 4 mg·cm⁻², 另一侧喷涂商业铂碳作为阳极, 载量为 0.3 mg·cm⁻². 最后将膜电极组装单电池. 氢气作为燃料, 氧气作为氧化剂, 对电池进行放电测试.

2 结果与讨论

2.1 铁氮掺杂多孔碳片的结构和成分

图 1A 表示壳聚糖/硝酸铁凝胶, 可以看出两者形成了稳定的凝胶结构, 实现了两者的均匀混合分散. 图 1B 表示热处理后得到的铁氮掺杂多孔碳片的 SEM 形貌照片, 可以看出铁氮掺杂多孔碳片有很多的大孔结构. 通过 TEM 对其微观形貌进行表征, 从图 1C 中的 TEM 形貌照片可以看出, 铁氮掺杂多孔碳片布满了均匀分散且大小基本一致的介孔结构. 图 1D 的氮气吸附-解吸曲线进一步说明了其介孔结构, BET 分析得到比表面积为 312.59 m²·g⁻¹, BJH 分析得到的孔体积为 0.17 cm³·g⁻¹, 平均孔径为 3.59 nm. 这些结果表明了得到的铁氮掺杂多孔碳片具有均匀的介孔结构,

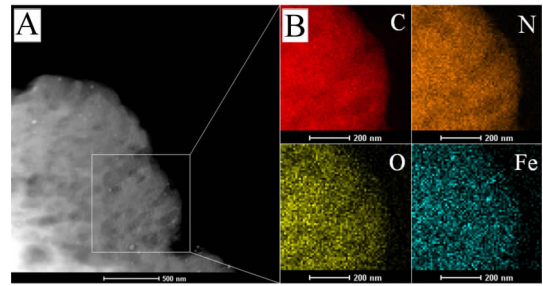


图 2 (A)铁氮掺杂多孔碳片的 HAADF-STEM 形貌照片; (B)铁氮掺杂多孔碳片的元素面扫分布.

Fig. 2 (A) HAADF-STEM image of FNC-900. (B) Elemental mapping images of C, N, O and Fe for the square region in (A)

表 1 铁氮掺杂多孔碳片不同温度处理下 EDS 测试得到的元素组成.

Tab. 1 Elemental compositions of FNC-700, 800, 900, and 950 determined by EDS

Sample	Elemental content(atom%)			
	C	N	O	Fe
FNC-700	85.83	11.3	2.86	/
FNC-800	90.02	7.96	1.76	0.26
FNC-900	94.41	3.80	1.60	0.19
FNC-950	96.09	2.17	1.56	0.17

这提供了非常有效的物质传输通道.

图 2A 表示铁氮掺杂多孔碳片的 HAADF-STEM 形貌照片, 这进一步说明了其多孔结构. 图 2B 表示铁氮掺杂多孔碳片的 STEM 面扫, 可以看出组成铁氮掺杂多孔碳片的四种元素(C、N、O、Fe)

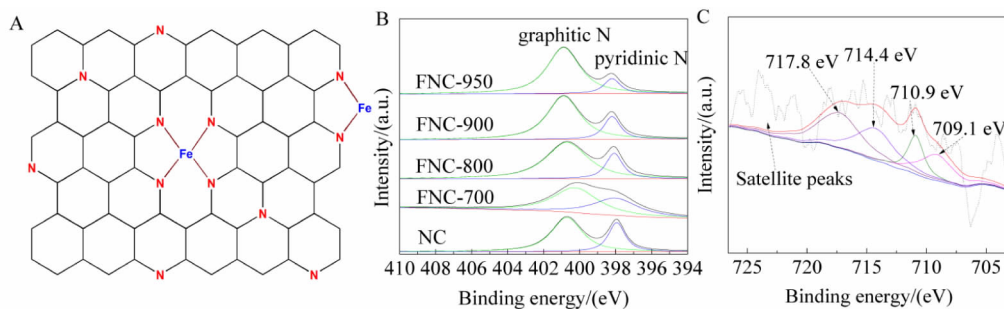


图 3 (A)铁氮掺杂多孔碳片中氮类型的示意图; (B)铁氮掺杂多孔碳片及其对比材料的 N 1s 的 XPS 数据; (C)铁氮掺杂多孔碳片的 Fe 2p 的 XPS 数据

Fig. 3 (A) Possible N structure model of FNC-900; (B) N 1s XPS spectra of NC and FNC-700, 800, 900 and 950; (C) Fe 2p XPS spectra of FNC-900

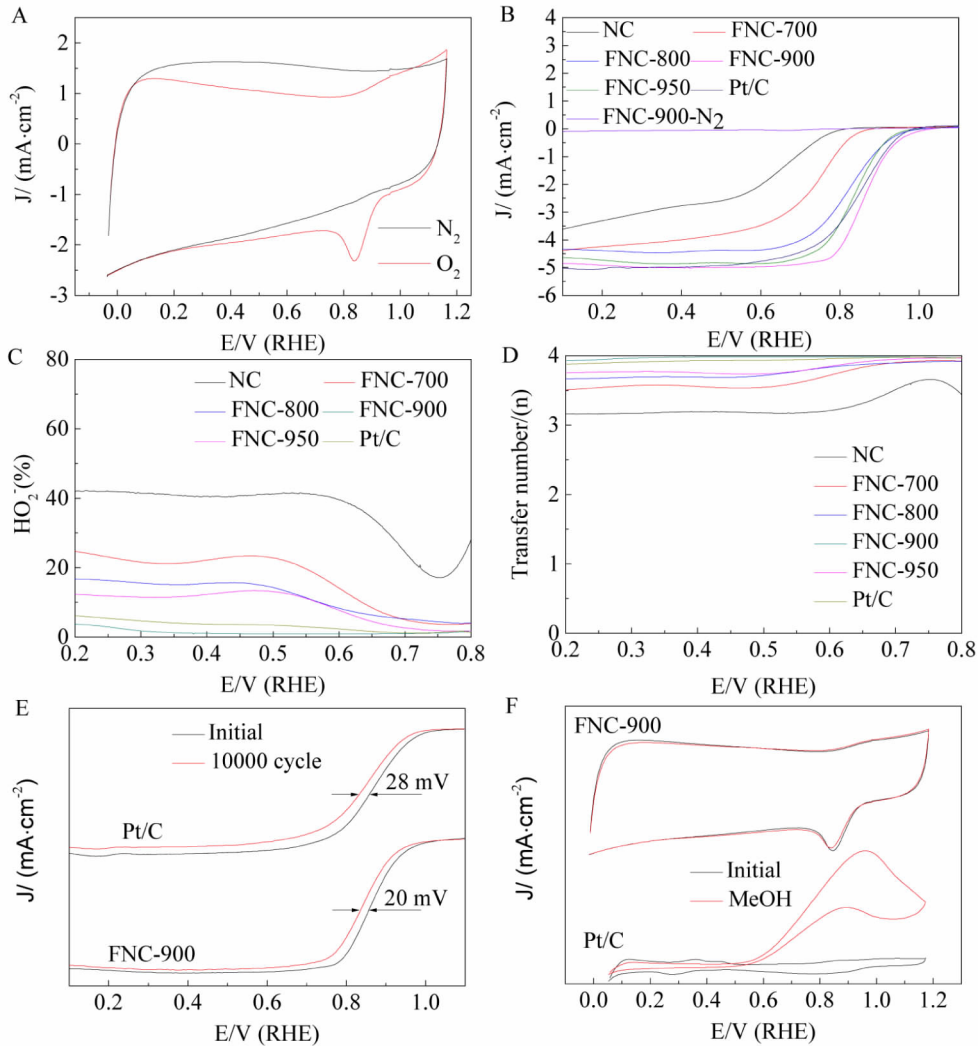


图 4 (A)铁氮掺杂多孔碳片分别在氮气和氧气饱和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中的循环伏安曲线(CV),扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;(B)铁氮掺杂多孔碳片及其对比材料的 LSV 曲线,盘转速为 1600 rpm ,扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;(C)RRDE 测试得到的 HO_2^- 产率;(D)RRDE 测试得到的转移电子数 n ;(E)铁氮掺杂多孔碳片及 Pt/C 经过 10000 圈 CV 循环后的 LSV 曲线;(F)铁氮掺杂多孔碳片及 Pt/C 加入甲醇前后的 CV 曲线

Fig. 4 (A) CV curves of FNC-900 in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (B) LSV curves for NC, FNC-700, 800, 900, 950, and Pt/C in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and 1600 rpm . (C) HO_2^- and (D) electron transfer number (n) plots of NC, FNC-700, 800, 900, 950, and Pt/C in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH from the data of RRDE. (E) LSV curves for FNC-900 and Pt/C before and after 10000 potential cycles in O_2 -saturated electrolyte. (F) CV curves of FNC-900 and Pt/C in O_2 saturated and $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol O_2 saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH with a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

均匀分散,表明铁氮碳活性位分散均匀.表 1 表示铁氮掺杂多孔碳片及其对比材料的四种元素的含量.在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品中,Fe 含量无法测出,可能是因为处理温度低,Fe-N-C 活性位没有形成,Fe 元素更多的以氧化物等杂质的形式存在,酸处理后,产物 FNC-700 中基本无 Fe 元素存在.碳材料的石墨化程度随热处理温度上升而提高,其中的缺陷也相应减少,因此从表 1 中可以看出氮、氧

及铁元素的含量呈下降的趋势.

图 3 表示铁氮掺杂多孔碳片及其对比材料的 XPS 数据,从结果中可以看出随着热处理温度的升高吡啶氮的含量减少,石墨氮的含量升高.这两种类型的氮都具有氧还原催化活性.吡啶氮具有跟铁离子配位的能力,可以形成具有更高活性的铁氮碳活性位.图 3B 中可以看出,吡啶氮的峰向高结合能有所偏移,可能是由于 Fe 的配位作用引

起的. 图 3C 表示 FNC-900 样品 Fe 2p 的 XPS 数据, 存在 Fe-N 峰 (709.1 eV), 进一步说明了 Fe 原子与 N 原子之间的结合作用. 前人的报道指出 Fe 原子引入与 N 形成氧还原催化活性位, 能够促进氧气分子在此活性位的吸附, 并能弱化 O-O 键促进中间产物的形成, 促进氧气的还原^[1].

2.2 电化学性质

图 4 是铁氮掺杂多孔碳片涂敷在玻碳电极上的薄膜电极在碱性电解液 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中的电化学性能表征. 图 4A 是铁氮掺杂多孔碳片的循环伏安 (CV) 曲线. 在氮气饱和的电解液中, CV 曲线呈一定的矩形特点, 没有明显的氧化还原峰. 当将通入的气体改为氧气, 达到饱和后, 在 0.85 V (vs. RHE) 左右的位置出现了一个明显的还原峰, 这表明铁氮掺杂多孔碳片具有良好的氧还原催化活性. 图 4B 是铁氮掺杂多孔碳片及其对比材料的线性扫描伏安 (LSV) 曲线, 在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下通过旋转环盘电极 (RRDE) 测试. 与壳聚糖直接热处理得到的氮掺杂碳相比, 壳聚糖/硝酸铁凝胶热处理得到的铁氮掺杂多孔碳片具有更高的起始电位, 表明铁的引入对催化活性有着质的提高. 热处理温度对材料的催化活性有非常重要的影响, 从图 4B 中可以发现, 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理时得到的铁氮掺杂多孔碳片具有最高的起始电位, 半波电位和极限电流密度. 此时, 材料中氮元素的含量及吡啶氮含量并不是最高的, 说明在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 铁氮掺杂多孔碳片在活性位的密度、比表面积、孔道分布及导电性上实现了最优化的条件. 与商业铂碳相比, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理的铁氮掺杂多孔碳片的起始电位提高了 3 mV , 半波电位提高了 10 mV , 说明其具有比商业铂碳更好的催化活性. 图 4C、D 是铁氮掺杂多孔碳片及其对比材料的 RRDE 测试得到的 HO_2^- 含量及转移电子数 n . 从结果中可以发现, 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下处理得到的铁氮掺杂多孔碳片 HO_2^- 含量在 5% 以下, 转移电子数在 3.93 以上, 接近 4 电子转移, 说明铁氮掺杂多孔碳片具有非常高的催化效率. 图 4E 显示了铁氮掺杂多孔碳片良好的循环稳定性, 经过 10000 圈 CV 循环后, 其 LSV 曲线的半波电位仅有 20 mV 左右的下降, 低于商业铂碳 28 mV 的下降. 图 4F 为加入甲醇前后铁氮掺杂多孔碳片及商业铂碳的 CV 曲线, 可以看出加入甲醇后, 商业铂碳发生巨大的变化, 由还原峰突变为氧化峰, 说明在催化剂上发生的反应由氧还原转变成了甲醇氧化, 极易受甲醇渗透的影响. 而铁氮掺

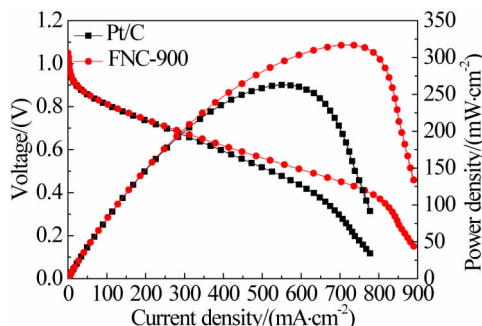


图 5 铁氮掺杂多孔碳片和 Pt/C 作为膜电极阴极催化剂时的单电池性能

Fig. 5 Single cell performance of MEAs prepared with FNC-900 or 40 wt% Pt/C as a cathode catalyst

杂多孔碳片几乎没有变化, 说明几乎没有发生甲醇氧化. 以上结果说明铁氮掺杂多孔碳片具有更好的抗甲醇渗透毒化影响的能力.

图 5 是碱性燃料电池单电池测试得到的铁氮掺杂多孔碳片及商业铂碳的极化曲线及功率密度曲线. 铁氮掺杂多孔碳片膜电极的开路电压为 1.06 V , 略高于商业铂碳 1.04 V 的开路电压, 表明其对氧还原有更高的催化活性. 从功率密度上看, 可以发现铁氮掺杂多孔碳片膜电极能够达到的最大功率密度为 $318 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 略高于商业铂碳 $267 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度. 这说明, 铁氮掺杂多孔碳片可以作为非常有潜力的燃料电池氧还原催化剂.

3 结论

通过以壳聚糖/硝酸铁凝胶为前躯体, 实现了含氮高分子与金属盐的均匀混合, 经过高温处理得到了成分及微结构更加均匀的铁氮掺杂多孔碳片. 铁氮掺杂多孔碳片与商业铂碳相比, 具有更高的起始电位, 半波电位和优秀的循环性能, 并且在单电池的测试中具有更高的功率密度. 铁氮掺杂多孔碳片出色的氧还原电催化性能归因于铁在壳聚糖中的原子级分散所导致的均匀分布的铁氮碳催化活性位, 有利于电解液及氧气传输的大的比表面积和均匀的孔道分布.

参考文献 (References):

- [1] Zhang S, Hao Y Z, Su D, et al. Monodisperse core/shell Ni/FePt nanoparticles and their conversion to Ni/Pt to catalyze oxygen reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(45): 15921-15924.
- [2] Wang D L, Xin H L, Hovden R, et al. Structurally ordered

- intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 81-87.
- [3] Ruan L Y, Zhu E B, Chen Y, et al. Biomimetic synthesis of an ultrathin platinum nanowire network with a high twin density for enhanced electrocatalytic activity and durability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(48): 12577-12581.
- [4] Nesselberger M, Roefzaad M, Hamou R F, et al. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(10): 919-924.
- [5] Lu Y Z, Jiang Y Y, Gao X H, et al. Strongly coupled Pd nanotetrahedron/tungsten oxide nanosheet hybrids with enhanced catalytic activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(33): 11687-11697.
- [6] Hoque M A, Hassan F M, Higgins D, et al. Multigrain platinum nanowires consisting of oriented nanoparticles anchored on sulfur-doped graphene as a highly active and durable oxygen reduction electrocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1229-1234.
- [7] Guo S J, Zhang S, Su D, et al. Seed-mediated synthesis of core/shell FePtM/FePt (M = Pd, Au) nanowires and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(37): 13879-13884.
- [8] Guo S J, Li D G, Zhu H Y, et al. FePt and CoPt nanowires as efficient catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(12): 3465-3468.
- [9] Zhao X, Chen S, Fang Z C, et al. Octahedral Pd@Pt_{1.8}Ni core-shell nanocrystals with ultrathin PtNi alloy shells as active catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2804-2807.
- [10] Shui J L, Chen C, Li James C M. Evolution of nanoporous Pt-Fe alloy nanowires by dealloying and their catalytic property for oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(17): 3357-3362.
- [11] Zhu Y S, Zhang B S, Liu X, et al. Unravelling the structure of electrocatalytically active Fe-N complexes in carbon for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(40): 10673-10677.
- [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] Chang S T, Wang C H, Du H Y, et al. Vitalizing fuel cells with vitamins: pyrolyzed vitamin B12 as a non-precious catalyst for enhanced oxygen reduction reaction of polymer electrolyte fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5305-5314.
- [14] Zhao Y, Watanabe K, Hashimoto K. Self-supporting oxygen reduction electrocatalysts made from a nitrogen-rich network polymer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19528-19531.
- [15] Yuan S W, Shui J L, Grabstanowicz L, et al. A highly active and support-free oxygen reduction catalyst prepared from ultrahigh-surface-area porous polyporphyrin[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(32): 8349-8353.
- [16] Wu Z S, Chen L, Liu J Z, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from cobalt porphyrin-based conjugated mesoporous polymers [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1450-1455.
- [17] Liang H W, Wei W, Wu Z S, et al. Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 16002-16005.

Chitosan/Nonahydrate Gel Derived Fe-N-Doped Porous Carbon Sheet as High-Efficient ORR Electrocatalyst

MENG Fan-lu^{1,2}, ZHANG Xin-bo², YAN Jun-min^{1*}

(1. *Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education and College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*; 2. *State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China*)

Abstract: The chitosan/nonahydrate gel was used as a precursor to realize the uniform mixture of N-polymer and metal salt. After lyophilization treatment, the gel went through heat treatment and acid etch. Accordingly, the Fe-N-doped porous carbon sheet with homogenous composition and microstructure was prepared. Compared with the commercial Pt/C catalyst, the Fe-N-doped porous carbon sheet exhibited more positive onset potential and half-wave potential, higher current density, and especially, excellent durability. The power density of $318 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ was obtained in alkaline fuel cell with the Fe-N-doped porous carbon sheet as a cathode catalyst, which is higher than $267 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ with the Pt/C as a cathode catalyst. The improved cell performance with the Fe-N-doped porous carbon sheet might be contributed to the atomically dispersed iron in chitosan, which results in the homogenous dispersion of Fe-N-C active site, high specific surface area and pore size distribution.

Keywords: Fe-N-doped porous carbon sheet; oxygen reduction reaction; gel; porous structure.