

2018-12-28

## Fe-N Doped Hollow Carbon Nanospheres Linked by Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction

Ya-lin ZHANG

Chi CHEN

Liang-liang ZOU

Zhi-qing ZOU

*Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;*  
zouzq@sari.ac.cn

Hui YANG

*Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;*  
yangh@sari.ac.cn

---

### Recommended Citation

Ya-lin ZHANG, Chi CHEN, Liang-liang ZOU, Zhi-qing ZOU, Hui YANG. Fe-N Doped Hollow Carbon Nanospheres Linked by Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(6): 726-732.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180842

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss6/13>

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.180842

Artical ID:1006-3471(2018)06-0726-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 726-732

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Fe-N 共掺杂的碳纳米管串联空心球对 氧还原反应的电催化

张雅琳<sup>1,2</sup>, 陈 驰<sup>1</sup>, 邹亮亮<sup>1</sup>, 邹志青<sup>1\*</sup>, 杨 辉<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以 ZIF-8 为模板, 通过表面包覆聚多巴胺、同时刻蚀 ZIF-8 中的  $Zn^{2+}$ , 形成空心球, 在与三氯化铁络合后, 经高温碳化和氨气热处理, 得到了高比表面积的 Fe-N 共掺杂的碳纳米管串联的碳纳米空心球催化剂. 氨气不仅刻蚀碳基底提高比表面积, 还可还原铁元素形成  $Fe_3N$  纳米粒子, 提升了催化剂对氧还原反应的电催化活性, 其氧还原半波电位达 0.79 V, 仅比商业 Pt/C 低 60 mV, 而且其稳定性和耐甲醇性更优于商业 Pt/C, 展示出良好的燃料电池应用潜力.

**关键词:** 非贵金属催化剂; 氧还原反应; 聚多巴胺; 氨气刻蚀; 碳纳米管/空心球复合物

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) 是一种将化学能高效转化为电能的装置, 具有高能量密度、高转换效率、绿色无污染等优点, 被认为是理想的二次能源技术<sup>[1]</sup>. 燃料电池阴极的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 动力学非常迟缓<sup>[2]</sup>, 严重制约了燃料电池的转换效率. 铂基催化剂仍是目前最常用的 ORR 催化剂, 但其价格昂贵且资源稀缺, 制约燃料电池的规模应用. 因此, 研发具有高活性、高稳定性和高选择性的廉价非贵金属 ORR 催化剂对燃料电池的发展与应用有重要意义<sup>[3-4]</sup>.

近年来, Fe、N 共掺杂的碳基催化剂已在氧还原电催化中显示出优异的性能. Zelenay 等以炭黑作载体, 在其表面包覆聚苯胺为氮源, 加入  $FeCl_3$  作铁源, 经氨气氛围中煅烧及酸处理和二次热处理, 制得一系列高性能的 PANI-Fe(Co)-C 氧还原催化剂<sup>[5]</sup>. Xing wei 等合成了一种中空球形催化剂, 其内部含有石墨碳层包覆的  $Fe_3C$  纳米颗粒, 在酸性介质中, 外层石墨碳可保护内部的  $Fe_3C$  颗粒不受酸刻蚀, 表现出突出的 ORR 稳定性<sup>[6]</sup>.

除了活性位点的组成和结构, 催化剂的形貌对于其催化性能也有重要影响<sup>[7-9]</sup>. 较大的比表面

积和分级的多孔结构有利于暴露更多的活性位点, 提高传质速率, 从而促进 ORR 活性<sup>[10-11]</sup>. 因此, 设计与调控催化剂的孔道结构和形貌有重要意义. 常见的非贵金属 ORR 催化剂是将过渡金属和氮掺杂进碳骨架中, 例如 Co-N-C<sup>[10, 12-14]</sup>、Fe-N-C<sup>[6, 8, 10]</sup> 等. 特殊的形貌可对催化剂的性能有促进作用, 如碳纳米管<sup>[5]</sup>、碳纳米片<sup>[6]</sup>、碳纳米笼<sup>[14]</sup>、碳纤维<sup>[17]</sup>、空心球<sup>[9]</sup> 等. 除此之外, 还可通过模板法、静电纺丝法、复合载体等方法促进传质, 但合成方法通常较为繁琐, 额外添加惰性的碳载体则不利于提高催化剂的活性. 空心球的结构可提供大量纳米级的自由空间, 使反应物进入空心球内部后, 在各自纳米孔洞中引发高浓度的催化反应, 提高催化效率. 空心球的内壁也可分布活性位点, 提高活性中心密度. 然而, 由于纳米球易堆积团聚, 在实际应用的催化层中易阻塞传质孔道, 使得活性位点不能充分暴露. 通过碳纳米管将纳米空心球互相串联形成复合结构, 不仅有效减轻了团聚对传质的影响, 还可提高纳米球间的电导率, 从而提高分子、质子和电子的传输, 促进活性<sup>[18-19]</sup>.

聚多巴胺(PDA)几乎可在任何物质表面形成均匀的薄膜, 且含有化学性质活泼的氨基<sup>[20]</sup>, 是理

想的制备中空结构纳米球的材料. 本文选用金属有机框架 ZIF-8 为模板, 在其表面包覆 PDA 的同时将 ZIF-8 逐渐刻蚀, 形成中空 PDA 微球<sup>[21-23]</sup>. 在与 Fe<sup>3+</sup> 进行络合后<sup>[24]</sup>, 先后经高温热处理及氨气处理, 在高温和 Fe 的催化作用下原位形成了碳纳米管, 且空心球结构得以保持, 制得碳纳米管/空心碳纳米球复合材料(PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>). 实验结果表明氨气处理提高了比表面积和微孔面积, 并还原 Fe 元素形成少量 Fe<sub>n</sub>N 纳米粒子. 该催化剂在酸性介质中具有优异的 ORR 催化活性, 其半波电位达到 0.79 V(RHE), 仅比商业 Pt/C 低 60 mV. 经过 10000 周加速衰减测试, 其半波电位仅降低 19 mV, 与 Pt/C 相当, 展示出良好的燃料电池应用潜力.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

ZIF-8(Basolite Z1200), 多巴胺盐酸盐, 三羟甲基氨基甲烷缓冲液 (Tris, 10 mmol·L<sup>-1</sup>, pH=8.5, 现配, Sigma-Aldrich), 三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR), 盐酸(HCl, 36%~38%, AR), 高氯酸(HClO<sub>4</sub>, AR), Pt/C 催化剂(20wt%, Alfa Aesar), 乙醇(EtOH, AR). 实验用水均为超纯水(18.2 MΩ·cm<sup>-1</sup>).

X 射线衍射仪(XRD)为采用 Cu K<sub>α</sub> 辐射源(λ = 0.15418 nm) 的 Bruker AXS D8 ADVANCE 衍射仪; 透射电子显微镜(TEM)为 JEM-2100 Plus, 加速电压 200 kV; 扫描电子显微镜 (SEM) 为日立 SU8220 场发射扫描电镜; BET 比表面积测试采用 Micromeritics ASAP 2020 进行测试; X 射线光电子能谱(XPS)采用赛默飞 EscaLab 250Xi 进行测试.

### 1.2 PDA-Fe/N/C 催化剂的制备

取 0.8 g ZIF-8 分散于 100 mL Tris 缓冲液(10 mmol·L<sup>-1</sup>, pH = 8.5)中, 搅拌半小时后加入 0.2 g 多巴胺单体, 反应 24 h 后, 用乙醇洗涤 3 次并离心收集沉淀, 得到 PDA 空心球. 加入 100 mL 2 mmol·L<sup>-1</sup> 的三氯化铁乙醇溶液反应 1 h, 用乙醇离心洗涤 3 次后收集固体, 干燥后得到前驱体. 在氮气保护下, 以 4 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温到 500 °C 后保温 2 h 进行预碳化, 降至室温后将固体充分研磨成粉末, 以避免催化剂高温烧结形成大块颗粒, 再在氮气保护下以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速率分别升温到 900 °C、1000 °C、1100 °C 并保温 1 h, 得到氧还原活性. 所得样品标记为 PDA-Fe/N/C-T(T = 900、1000、1100). 将 PDA-Fe/N/C-1000 在 950 °C, 氨气气氛下刻蚀 15 min 得到最终的催化剂, 标记为 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>.

### 1.3 电化学表征测试

催化剂浆料配制: 将 6 mg PDA-Fe/N/C 催化剂分散于 0.05 mL 5% Nafion 溶液和 0.95 mL 无水乙醇的混合溶剂中, 超声 1 h 充分分散. 用移液枪滴加 20 μL 催化剂浆料于抛光的玻碳电极(直径为 5 mm)表面, 自然干燥, 制成工作电极, 催化剂的载量为 0.6 mg·cm<sup>-2</sup>. 对电极为石墨棒电极, 参比电极为 Hg/HgSO<sub>4</sub> 电极. 本文中的电位均已校正为可逆氢电极(RHE)的电位区间.

电化学性能测试: 氧还原性能测试在 Pine 旋转圆盘(RDE)/环盘(RRDE)电极系统中进行, 将涂覆了催化剂的工作电极在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 HClO<sub>4</sub> 溶液中, 以 10 mV·s<sup>-1</sup> 的扫描速率进行线性扫描(LSV), 采集 ORR 极化曲线. 在 N<sub>2</sub> 饱和的溶液中, 以相同的条件进行 LSV 测试, 采集双电层背景电流, 扣除双电层后即可得实际的 ORR 极化曲线.

加速衰减测试(ADT): 在 O<sub>2</sub> 饱和的溶液中, 以 50 mV·s<sup>-1</sup> 的扫描速率, 在 0.6 V ~ 1.0 V(RHE)的电位区间内进行 10000 周循环伏安扫描, 测试对比催化剂在 ADT 前后的 ORR 极化曲线.

过氧化氢产率和平均电子转移数可应用旋转环盘电极系统采集环电极上的过氧化氢氧化电流, 由环电流和盘电流通过下列公式计算得到:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 产率: } \text{H}_2\text{O}_2 (\%) = \frac{i_r/N_0}{i_r/N_0 + i_d} \times 200 \quad (1)$$

$$\text{平均转移电子数: } n = \frac{i_d}{i_r/N_0 + i_d} \times 4 \quad (2)$$

其中,  $i_r$  为环电流;  $i_d$  为盘电流;  $N_0$  为环电极的收集系数,  $N_0 = 0.386$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 和 SEM 表征

采用 SEM 和 TEM 对催化剂进行形貌表征. 图 1A 为 BASF 公司产的商业化 ZIF-8, 其尺寸约为 200 nm 左右, 多为正十二面体. 在包覆多巴胺的过程中, PDA 中丰富的儿茶酚通过抢夺 ZIF-8 中的 Zn<sup>2+</sup>, 使 ZIF-8 逐步被刻蚀<sup>[21-23]</sup>, 形成 PDA 空心微球, 如图 1B 所示. PDA 壳的厚度约为 20 nm 左右. 空心结构提供了大量纳米级的自由空间, 使反应物进入自由空间后在各自纳米孔洞中引发高浓度的催化反应, 有更高的催化效率. 将 PDA 空心球负载 FeCl<sub>3</sub> 后进行高温碳化和氨气刻蚀. 如图 1C-D 所示, 制得的 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂仍保

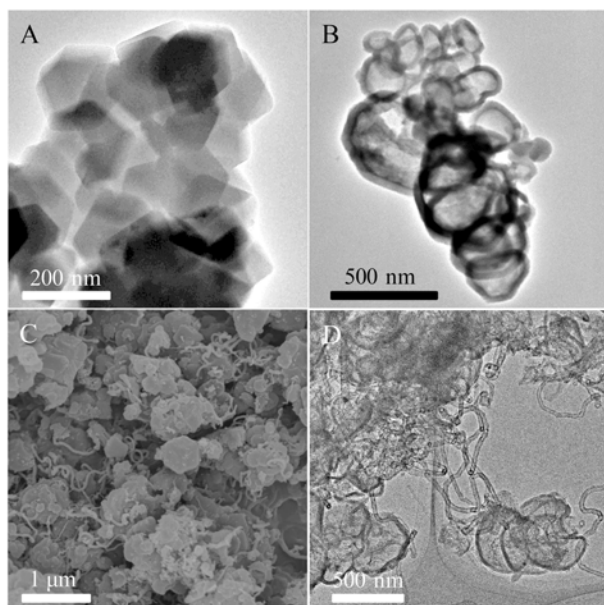


图 1 (A) ZIF-8 的 TEM 照片;(B) 中空结构 PDA 的 TEM 照片;PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂的 (C)SEM 照片和 (D) TEM 照片

Fig. 1 Typical TEM images of (A) ZIF-8 and (B) PDA hollow nanospheres; (C) typical SEM image and (D) TEM image of the synthesized PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> catalyst

持空心结构,同时在高温和 Fe 的催化下原位形成了大量碳纳米管,将空心碳球通过碳纳米管相互串联,不仅缓解了碳球团聚对传质的影响,还提供了碳球间的电子传输通道,有利于提高催化活性.

## 2.2 XRD 表征

为探究催化剂的晶相结构以及温度的影响,对不同的催化剂样品进行 XRD 表征.如图 2 所示,900 °C 下热处理的 PDA-Fe/N/C-900 的 XRD 谱图仅出现两个碳的宽峰.随着热处理温度升高,PDA-Fe/N/C-1000 在 44.8° 和 82.4° 处出现微弱的晶体衍射,在 PDA-Fe/N/C-1100 中这两个峰有所增强,可归属于 Fe 纳米粒子(PDF#03-1050).这可能是由于,高温下 Fe 被还原并团聚形成 Fe 粒子,且温度越高颗粒团聚得越严重.将 PDA-Fe/N/C-1000 在 950 °C 下氨气处理 15 min,PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 中 Fe 的峰略微减弱,同时出现了微弱的 Fe<sub>4</sub>N 的衍射峰(PDF#06-0627).经过氨气处理的催化剂 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 表现出更好的 ORR 催化活性.

## 2.3 BET 表征

通过氮气吸脱附等温线分析氨气刻蚀前后

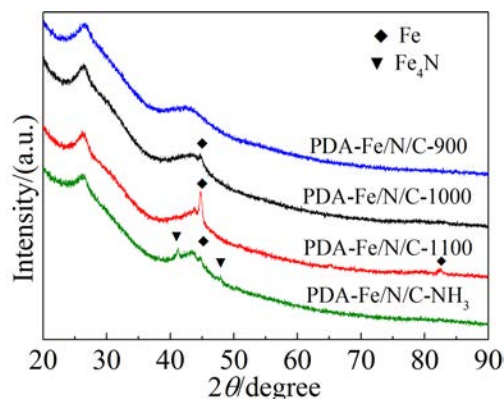


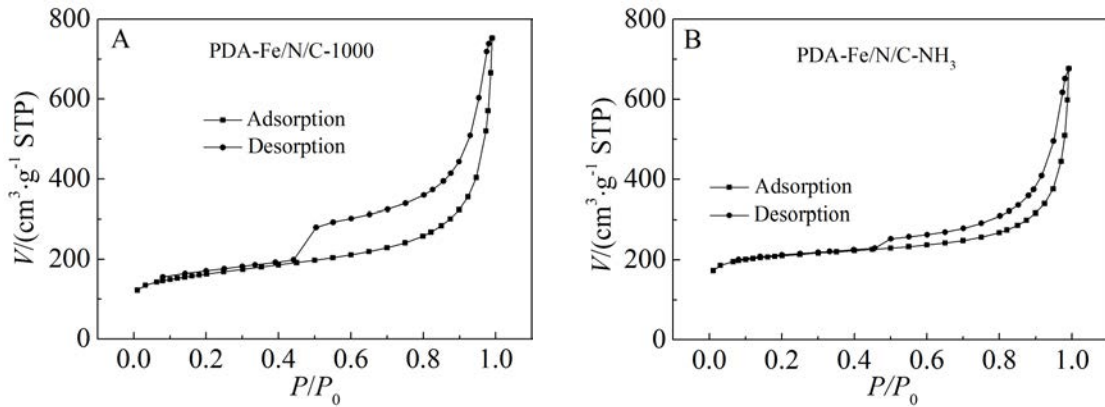
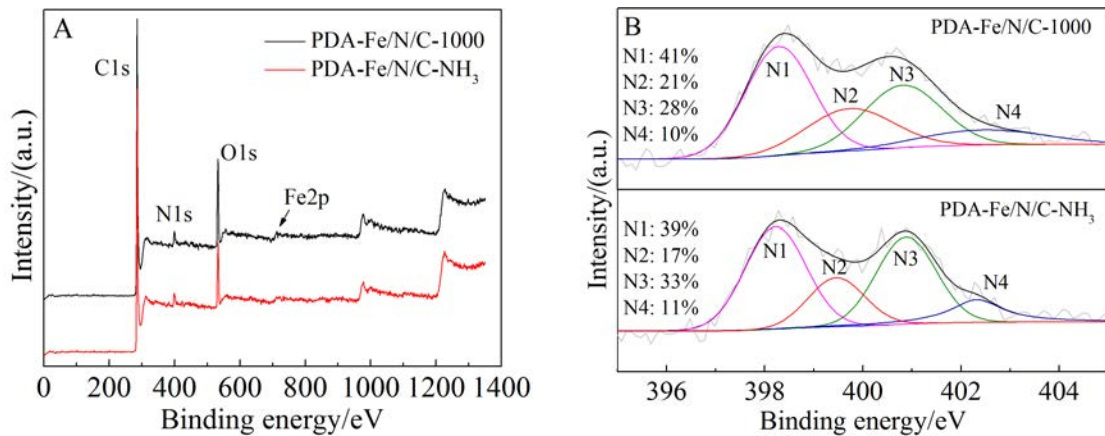
图 2 PDA-Fe/N/C-T 和经氨气处理的 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PDA-Fe/N/C-T and PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> after NH<sub>3</sub>-etching

PDA-Fe/N/C-1000 和 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂的比表面积和孔结构,如图 3 所示.经过氨气处理后 PDA-Fe/N/C 的比表面积由 529.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 增至 651.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,其中微孔面积由 227.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 增至 445.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.在中压和高压区的吸附滞后环表明催化剂中包含大量的介孔结构.BET 比表面积的提高以及微孔面积的增加可归因于高温下氨气的刻蚀作用.

## 2.4 XPS 表征及元素组分含量分析

为了解催化剂各个组分的含量以及 N1s 的化学态,对催化剂进行 XPS 表征.如图 4A 所示,XPS 的全谱分析表明 PDA-Fe/N/C-1000 及 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂的主要成分为 C、N、O 和 Fe 元素,PDA-Fe/N/C-1000 表面相应的原子含量分别为 82.44%、6.09%、11.07%、0.39%,PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 表面相应的原子含量为 76.22%、8.16%、14.93%、0.69%.进一步通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测试可知,PDA-Fe/N/C-1000 和 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂的铁元素质量含量分别为 3.4%和 4.35%.结果表明,经过氨气刻蚀后催化剂中氮和铁的相对含量都有所提高.进一步对高分辨 N1s XPS 谱图进行分峰拟合.如图 4B 所示,N1s 的 XPS 谱图可分为四个峰,分别为吡啶氮(398.3 eV, N1)、吡咯氮(399.7 eV, N2)、石墨氮(400.8 eV, N3)和氧化氮(402.5 eV, N4).由于吡啶氮与 Fe-N 物种的峰位非常接近,且催化剂中含有较多原子级分散的 Fe 原子,因此吡啶氮的峰中也包含 Fe-N 物种的贡献.通过对峰面积积分,可计算得到不同掺杂类型的氮的百分含量,如图 4B 所示.在

图 3 (A) 催化剂 PDA-Fe/N/C-1000 和 (B) PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的氮气吸脱附等温线Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of (A) PDA-Fe/N/C-1000 and (B) PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>图 4 PDA-Fe/N/C-1000 与 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂的 (A) XPS 全谱分析和 (B) N 1s 的高分辨 XPS 谱图Fig. 4 (A) XPS survey spectra and (B) high-resolution deconvoluted N 1s XPS spectra of PDA-Fe/N/C-1000 and PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>. N1: pyridinic N; N2: pyrrolic N; N3: graphitic N; N4: oxidized N

PDA-Fe/N/C-1000 和 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂中, 吡啶氮和石墨氮都占有较高的比例, 这两种氮也被认为是构成 ORR 活性位的主要部分<sup>[25]</sup>. 经过氨气刻蚀, 二者的含量之和稍有提高, 可能与氨气刻蚀形成更多的碳缺陷位和高温下的石墨化有关, 这与 BET 测试结果一致. 提高吡啶氮和石墨氮的含量对 ORR 催化活性的提高有促进作用<sup>[26-27]</sup>.

## 2.5 电化学性能测试

### 1) ORR 催化性能测试

采用 RDE/RRDE 技术, 对催化剂在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中的 ORR 活性进行表征, 同时测试了商业化 Pt/C 的 ORR 活性作为对比. 图 5A 为 PDA-Fe/N/C-T (T=900, 1000, 1100) 和 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的 ORR 极化曲线. 由图可见, 经第一次高温碳化后, PDA-Fe/N/C-1000 的 ORR 活性最优, 其半波

电位为 0.77 V, 在 0.8 V 电位下的表观电流密度为 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 高于 PDA-Fe/N/C-1100 (1.5 mA·cm<sup>-2</sup>). 而 PDA-Fe/N/C-900 可能由于碳化程度较低, 因此活性较差. 继续对 PDA-Fe/N/C-1000 进行氨气刻蚀, 性能得到进一步提高, PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的半波电位达到 0.79 V, 仅比商业 Pt/C 低 60 mV, 在 0.8 V 电位下的表观电流密度可达到 2.3 mA·cm<sup>-2</sup>, 展示出优异的 ORR 催化活性. 氨气处理对 ORR 活性的促进作用可能来源于两个方面: 一方面, 氨气刻蚀提高了催化剂的比表面积和微孔面积, 同时提高了 N 和 Fe 的掺杂含量, 使可利用的活性位点数量增加; 另一方面, 氨气处理形成了少量的 Fe<sub>4</sub>N 纳米粒子, 改变了周围碳层的电子结构, 有利于促进 ORR 活性<sup>[28]</sup>.

图 5B 为 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的过氧化氢产率曲

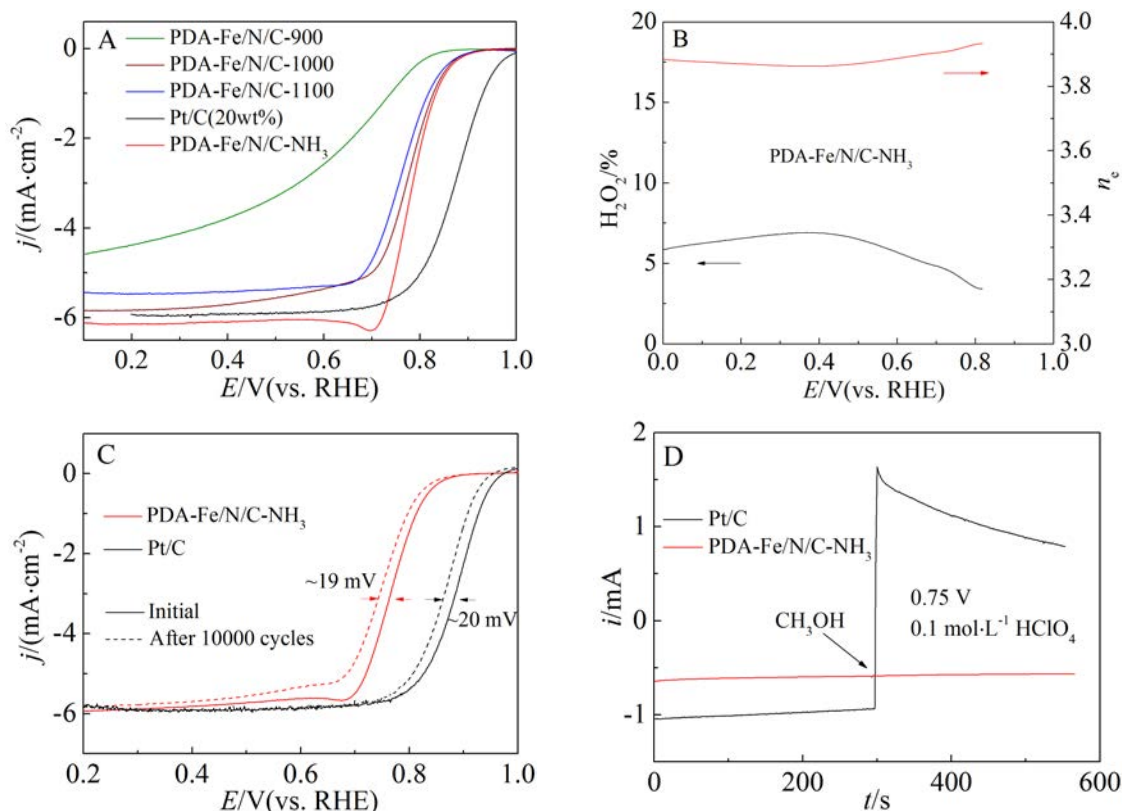


图 5 (A) PDA-Fe/N/C-T、PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 和商业 Pt/C(20wt%) 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中的 ORR 极化曲线; (B) PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率和平均电子转移数; (C) PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂与 Pt/C(20wt%) 在 10000 周加速衰减测试前后的 ORR 极化曲线(0.6 ~ 1.0 V, 50 mV·s<sup>-1</sup>); (D) PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 催化剂与 Pt/C(20wt%) 的耐甲醇测试. 转速为 1600 r·min<sup>-1</sup>; 催化剂载量为 0.6 mg·cm<sup>-2</sup>, Pt/C 的载量为 0.1 mg·cm<sup>-2</sup>.

Fig. 5 (A) ORR polarization curves of PDA-Fe/N/C-T, PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> and commercial Pt/C(20wt%) catalysts in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solution; (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield and average electron transfer number of PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>; (C) ORR polarization curves of PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> and Pt/C before and after 10000 cycles during accelerated durability test (0.6 ~ 1.0 V, 50 mV·s<sup>-1</sup>); (D) methanol tolerance test of PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> and Pt/C. Rotational speed: 1600 r·min<sup>-1</sup>; catalyst loadings: 0.6 mg·cm<sup>-2</sup> for PDA-Fe/N/C-T and PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>, 0.1 mg·cm<sup>-2</sup> for Pt/C.

线和相应的平均电子转移数. 如图所示, 在全电位区间范围内, PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的过氧化氢产率均低于 7%, 且平均电子转移数始终高于 3.86, 表明其具有良好的 4 电子过程选择性, 有利于提高燃料电池的能量转换效率和平均寿命.

## 2) 稳定性测试

Fe-N-C 氧还原催化剂在酸性介质中的稳定性仍面临严峻挑战. 进一步在氧气饱和的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 中对 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 以及 Pt/C 进行加速衰减测试. 如图 5C 所示, 在经过 10000 周循环伏安扫描后, PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的半波电位仅衰减了 19 mV, 与 Pt/C 相当(20 mV), 表明 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 具有良好的稳定性, 有望应用于实际的燃料电池系统中.

## 3) 耐甲醇测试

在实际燃料电池系统中, 燃料小分子易从阳极透过质子交换膜到达阴极, 对 ORR 催化剂产生毒化. 以甲醇为例, 作者测试了 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 与 Pt/C 的耐甲醇性. 如图 5D 所示, 在 0.75 V 的恒电位放电过程中, 加入一定量的甲醇, Pt/C 的电流从负值的 ORR 电流阶跃为正值甲醇氧化电流, 而 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 的电流则没有明显的变化. 这说明 PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> 具有良好的 ORR 催化选择性和耐甲醇性, 可避免因小分子毒化所引起的电池功率损失.

## 3 结论

本文以 ZIF-8 为牺牲模板, 在其表面包覆聚多巴胺的同时刻蚀 ZIF-8, 形成聚多巴胺空心球, 在

与三氯化铁络合后,经高温碳化和氨气刻蚀,得到了Fe-N共掺杂的碳纳米空心球与碳纳米管复合结构催化剂。碳纳米管串联碳纳米空心球的结构不仅避免了因碳纳米球团聚对传质的影响,还促进了碳纳米球间的电子传递。氨气处理提高了催化剂的比表面积和Fe、N掺杂含量,同时由于氨气的还原作用形成了少量Fe<sub>3</sub>N纳米粒子,进一步提升了催化剂的ORR活性。制得的PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub>催化剂的氧还原半波电位达0.79 V,仅比商业Pt/C低60 mV,且其稳定性和耐甲醇性更优于商业Pt/C,展示出良好的燃料电池应用潜力。

### 参考文献(References):

- [1] Sharma S, Pollet B G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208(Supplement C): 96-119.
- [2] Song C J, Zhang J J. *Electrocatalytic oxygen reduction reaction*[M]. London: Springer, 2008: 89-134.
- [3] Chen Z, Higgins D, Yu A, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3167-3192.
- [4] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks for Pt, Pt-alloy and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 56(1/2): 9-35.
- [5] 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.
- [6] Hu Y, Jensen J O, Zhang W, et al. Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(14): 3675-3679.
- [7] Peng H L, Mo Z Y, Liao S J, et al. High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1765.
- [8] Zhou D, Yang L P, Yu L H, et al. Fe/N/C hollow nanospheres by Fe(III)-dopamine complexation-assisted one-pot doping as nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(4): 1501-1509.
- [9] Kitao T, Zhang Y Y, Kitagawa S, et al. Hybridization of MOFs and polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3108-3133.
- [10] 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.
- [11] Xing R H, Zhou T S, Zhou Y, et al. Creation of triple hierarchical micro-meso-macroporous N-doped carbon shells with hollow cores toward the electrocatalytic oxygen reduction reaction[J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10(1): 3.
- [12] Hu H, Han L, Yu M Z, et al. Metal-organic-framework-engaged formation of Co nanoparticle-embedded carbon@Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> double-shelled nanocages for efficient oxygen reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(1): 107-111.
- [13] Xia W, Qu C, Liang Z B, et al. High-performance energy storage and conversion materials derived from a single metal organic framework/graphene aerogel composite[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 2788-2795.
- [14] Liu S H, Wang Z Y, Zhou S, et al. Metal-organic-framework-derived hybrid carbon nanocages as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1700874.
- [15] Zhu C Z, Fu S F, Song J H, et al. Self-assembled Fe-N-doped carbon nanotube aerogels with single-atom catalyst feature as high-efficiency oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Small*, 2017, 13(15): 1603407.
- [16] Chen X Q, Yu L, Wang S H, et al. Highly active and stable single iron site confined in graphene nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 353-358.
- [17] Liang H W, Wu Z Y, Chen L F, et al. Bacterial cellulose derived nitrogen-doped carbon nanofiber aerogel: An efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air battery[J]. *Nano Energy*, 2015, (11): 366-376.
- [18] Zhang C, Wang Y C, An B, et al. Networking pyrolyzed zeolitic imidazolate frameworks by carbon nanotubes improves conductivity and enhances oxygen-reduction performance in polymer-electrolyte-membrane fuel cells[J]. *Advanced Material*, 2017, 29(4): 1604556.
- [19] Guo Y, Yang H J, Zhou X, et al. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO with 100% faradaic efficiency by using pyrolyzed zeolitic imidazolate frameworks supported on carbon nanotube networks[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24867-24873.
- [20] Shultz M D, Reveles J U, Khanna S N, et al. Reactive nature of dopamine as a surface functionalization agent in iron oxide nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(9): 2482-2487.
- [21] Ye Z H, Wu S H, Zheng C X, et al. Self-etching of metal-organic framework templates during polydopamine coating: nonspherical polydopamine capsules and potential intracellular trafficking of metal ions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(45): 12952-12959.

- [22] Xiang S Y, Wang D D, Zhang K, et al. Chelation competition induced polymerization (CCIP): construction of integrated hollow polydopamine nanocontainers with tailorable functionalities[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(66): 10155-10158.
- [23] Zhang Y K, Lin Y X, Jiang H L, et al. Well-defined cobalt catalyst with N-doped carbon layers enwrapping: the correlation between surface atomic structure and electrocatalytic property[J]. *Small*, 2018, 14(6): UNSP1702074.
- [24] Shultz M D, Reveles J U, Khanna S N, et al. Reactive nature of dopamine as a surface functionalization agent in iron oxide nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(9): 2482-2487.
- [25] Rao C V, Cabrera C R, Ishikawa Y. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(18): 2622-2627.
- [26] Liang W, Chen J X, Liu Y W, et al. Density-functional-theory calculation analysis of active sites for four-electron reduction of O<sub>2</sub> on Fe/N-doped graphene[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(11): 4170-4177.
- [27] Chen C(陈驰), Lai Y J(赖愉姣), Zhou Z Y(周志有), et al. Thermo-stability and active site structure of Fe/N/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2017, 23(4): 400-408.
- [28] Fan X H, Kong F T, Kong A G, et al. Covalent porphyrin framework-derived Fe<sub>2</sub>P@Fe<sub>4</sub>N-coupled nanoparticles embedded in N-doped carbons as efficient trifunctional electrocatalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 32840-32850.

## Fe-N Doped Hollow Carbon Nanospheres Linked by Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction

ZHANG Ya-lin<sup>1,2</sup>, CHEN Chi<sup>1</sup>, ZOU Liang-liang<sup>1</sup>, ZOU Zhi-qing<sup>1\*</sup>, YANG Hui<sup>1\*</sup>

(1. *Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** The development of non-precious metal catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) is essential for large-scale application of proton exchange membrane fuel cells. Herein, we present the *in situ* formed Fe-N doped hollow carbon nanospheres linked by carbon nanotubes composite, synthesized by using ZIF-8 as sacrificed template to form polydopamine (PDA) hollow nanospheres, followed by complexing with FeCl<sub>3</sub>, high temperature heat-treatment and NH<sub>3</sub>-etching. ZIF-8 was gradually decomposed simultaneously with PDA coating due to the loss of Zn<sup>2+</sup> grabbed by PDA. NH<sub>3</sub> etching resulted in the improved surface area, while the reducibility of NH<sub>3</sub> resulted in the formation of Fe<sub>4</sub>N nanoparticles, which benefits the ORR activity of the catalyst. The half-wave potential of the as-prepared of PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> was 0.79 V, only 60 mV lower than that of commercial Pt/C. The stability and methanol tolerance of PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> were even superior to that of commercial Pt/C, indicating the good potential of PDA-Fe/N/C-NH<sub>3</sub> for the application of fuel cells.

**Key words:** non-precious metal catalyst; oxygen reduction reaction; polydopamine; NH<sub>3</sub>-etching; carbon nanotubes/hollow nanospheres composite