

铁前驱体对 FeN/ZIF-8 催化剂 氧还原活性的影响

Effect of iron precursors on oxygen reduction
reaction activity of FeN/ZIF-8 catalysts

郑秋燕^{1,2}, 杨 智¹, 李茂辉^{1,2}, 潘廷仙^{1,2}, 秦好丽^{1,2}, 田 娟^{1,2}

(1 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;

2 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001)

ZHENG Qiu-yan^{1,2}, YANG Zhi¹, LI Mao-hui^{1,2},

PAN Ting-xian^{1,2}, QIN Hao-li^{1,2}, TIAN Juan^{1,2}

(1 School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal

University, Guiyang 550001, China; 2 Key Laboratory of

Functional Materials and Chemistry of Guizhou

Province, Guiyang 550001, China)

摘要: 近年来, ZIF-8 因具有比表面积大、孔道结构规则等优点而被用作氧还原催化剂载体。以 ZIF-8 为载体, 1,10-菲啰啉为氮源, 分别以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeAc , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ 为铁前驱体制备阴极氧还原催化剂, 考察不同铁前驱体对 FeN/ZIF-8 催化剂结构及性能的影响。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、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 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁前驱体制备的催化剂, 其起始电位约为 0.93 V, 氧还原反应为 4 电子过程, 具有更好的氧还原催化活性; 其在制备过程中形成的适中的比表面积及孔径大小, 较好的晶型结构及较均匀的颗粒分散情况, 且 X 射线衍射结果表明催化剂中存在少量的 Fe_3C , 这是其具有较好的氧还原催化活性的可能原因。

关键词: 氧还原反应; ZIF-8; FeN/ZIF-8 催化剂; 铁前驱体; 催化活性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000530

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0132-08

Abstract: ZIF-8 attracted more attention as the carbon support for oxygen reduction reaction catalyst due to its large specific surface area and regular pore structure in recent years. A series of FeN/ZIF-8 catalysts were prepared using ZIF-8, 1,10-phenanthroline as carbon and nitrogen precursor, as well as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeAc , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ were used as different iron precursors, respectively. The influence of different iron precursors on the structure and oxygen reduction reaction (ORR) activities of FeN/ZIF-8 catalysts were investigated by X-ray diffraction, specific surface area and pore size distribution measurements, transmission electron microscope, thermogravimetric analysis, and linear sweep voltammetry. The results show that the catalyst prepared with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as iron precursor has the initial potential of about 0.93 V, and the ORR is a four-electron process, which has better oxygen reduction catalytic activity. Moderate specific surface area and pore size distribution, good crystal structure and uniform particle dispersion, as well as the presence of Fe_3C are the possible reasons of resulting in better ORR activity of FeN/ZIF-8 with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as the iron precursor.

Key words: oxygen reduction reaction; ZIF-8; FeN/ZIF-8 catalyst; iron precursor; catalytic activity

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 作为燃料电池的一种, 因其能将储存在燃料和催化剂内的化学能直接转换为电能, 不污

染环境, 不被卡诺循环所控制, 并且具有噪声低、可于常温启动等优点, 被应用于军事、航天等特殊领域^[1-3]。然而, PEMFC 中的阴极氧还原反应 (ORR) 电催化剂

大都为铂基催化剂^[4-9],铂价格昂贵且储量有限,限制了 PEMFC 商业化的发展,用非贵金属催化剂替代铂基催化剂是研究的热点之一^[10-16]。在众多非贵金属催化剂中,M-N-C 类催化剂表现出较好的活性和稳定性,有望代替 PEMFC 中所使用的阴极铂基催化剂。碳载体作为 M-N-C 类催化剂的重要组成部分,直接影响催化剂的比表面积、孔结构、导电性、活性及稳定性等。近年来,类沸石咪唑骨架(ZIF-8)因其具有比表面积大、孔道结构规则、化学稳定性好等优点引起了人们的广泛关注^[17-22]。Kida 等^[23]用 2-甲基咪唑和六水合硝酸锌在水相中合成了 ZIF-8 晶体,为后面 ZIF-8 的制备提供了新的思路。Wang 等^[24]通过一步热处理直接将 Fe-ZIF-8 转化为具有 3D 多孔结构和高度分散活性位点的 Fe/N/C 催化剂,在酸性条件下具有优异的氧还原起始电位和半波电位,但由于其缺少部分物相表征,难以分辨活性位点。Deng 等^[25]以 ZIF-8 为载体,制备了 Fe/N/C 催化剂发现,Fe 的掺杂有利于形成形貌清晰、尺寸可调、粒子分散性好以及高催化活性的氧还原催化剂。

由于 ZIF-8 具有特殊的结构性能,可作为碳载体,经过不同处理获得具有良好催化性能的阴极 ORR 催化剂,其中,催化剂前驱体的种类、组成、工艺条件等对所获得催化剂的性能有着明显影响。本工作以 ZIF-8 为载体,1,10-菲啰啉为氮源,分别以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeAc 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ 为铁源,通过浸渍、球磨及热处理等步骤制备 FeN/ZIF-8 阴极 ORR 催化剂,通过电化学方法测试其电化学活性,结合透射电子显微镜、比表面积和孔径分布及 X 射线衍射等物相表征,探究不同铁前驱体对催化剂结构的影响,并讨论催化剂结构对催化活性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

1,10-菲啰啉(国药集团化学试剂有限公司,99.0%,质量分数,下同);三氯化铁(FeCl_3)(天津市大茂化学试剂厂,分析纯 AR);2-甲基咪唑(国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR);六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR);醋酸亚铁(FeAc)(阿拉丁试剂有限公司,分析纯 AR);七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)(天津市大茂化学试剂厂,分析纯 AR);二茂铁($\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$)(阿拉丁试剂有限公司,分析纯 AR);甲醇(天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯 AR);乙醇(成都市科龙化工试剂厂,95%);5% Nafion(杜邦公司)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 ZIF-8 载体的制备

将 20 mL 含 1.488 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液加入到含有 24.6 g 2-甲基咪唑的 180 mL 水溶液的圆底烧瓶中,恒温 25 °C 搅拌 24 h,离心分离,用甲醇洗涤 3 次,于 40 °C 条件下隔夜烘干^[23]。

1.2.2 FeN/ZIF-8 催化剂的制备

将 20 mL 含 1.488 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液加入到含有 24.6 g 2-甲基咪唑的 180 mL 水溶液的圆底烧瓶中,加入 0.25 g 氮源 1,10-菲啰啉(phen),加入 Fe 的质量分数为 1% 的 FeAc 铁源于圆底烧瓶中,恒温 25 °C 搅拌 24 h,离心分离,用甲醇洗涤 3 次,于 40 °C 条件下隔夜烘干。取 0.5 g 样品于烧杯中,加入 80 mL 水和 40 mL 乙醇,搅拌 30 min 后,加热搅拌至体积为原来的 1/3,隔夜烘干,在 400 r/min 转速下球磨 3 h。将球磨后的催化剂前驱体置于石英管中,在管式炉中氩气气氛下 1050 °C 热处理 1 h,在氨气气氛中 950 °C 热处理 15 min,获得 FeN/ZIF-8 催化剂,记为:FeN/ZIF-8-Ac。

同上,保持其他条件不变,分别以 Fe 的质量分数为 1% 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ 为铁源,制备 FeN/ZIF-8 催化剂,分别记为 FeN/ZIF-8-S、FeN/ZIF-8-Cl、FeN/ZIF-8-C。

1.3 物性表征

1.3.1 透射电子显微镜(TEM)

使用 JEM-2010HR 型电镜,在加速电压为 120 kV 的条件下测试。取少量 FeN/ZIF-8 催化剂,超声振荡分散于乙醇中,取少量浆液滴于铜网上,待乙醇挥发后进行 TEM 表征。

1.3.2 X 射线衍射(XRD)

使用 Rigaku X 射线衍射仪对催化剂进行表征。测试条件:铜靶, $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$,扫描速率为 $10(^\circ)/\text{min}$ 。

1.3.3 比表面积和孔径分布

采用 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,计算出试样的比表面积。同时结合脱附过程,进行孔径分析。

1.3.4 热重分析(TGA)

采用 HCT-3 型微机差热天平对催化剂进行热重分析。将合成的催化剂前驱体置于陶瓷坩埚中,在 N_2 气氛下进行升温加热,升温至 1100 °C,升温速率为 10 °C/min,气体流速 150 mL/min。

1.4 电化学表征

1.4.1 浆液的配制

准确称取上述 FeN/C 催化剂 10.00 mg 于 5 mL 装有小玻璃球的进样瓶中,依次加入 350 μL 乙醇 (AR) 和 95 μL Nafion 溶液 (5%),密封;先在漩涡仪上振荡 5 min,然后置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 的水中超声 20 min,重复上述操作一次。

1.4.2 工作电极的制备

用微量移液器移取 7 μL 上述催化剂浆液,滴于表面洁净、直径为 5 mm 的玻璃碳电极表面上,自然晾干,至表面形成平滑、均匀的催化剂薄层,玻璃碳电极上催化剂的担载量约为 800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

1.4.3 电化学测试

采用 CHI660E 型电化学工作站,在三电极体系中室温下对催化剂进行 ORR 性能测试。以铂丝电极为对电极,氢电极为参比电极,涂有催化剂的玻璃碳电极为工作电极,以 0.1 mol/L HClO_4 为电解液。扫描速率为 10 mV/s,扫描电势范围为 0~1.2 V,在氧气氛围

下,测得其 CV 曲线及不同转速 (0, 400, 900, 1500 r/min) 下的极化曲线。

老化测试 (accelerated degradation test, ADT) 条件:扫描速率 100 mV/s,扫描范围 0.6~1.0 V vs RHE,老化测试周期数依次累计为:1000, 2000, 4000, 8000, 25000 周次。

2 结果与讨论

2.1 不同铁前驱体对催化剂 ORR 活性的影响

为比较不同铁前驱体对催化剂的 ORR 活性的影响,对 4 种催化剂进行了电化学活性表征,并将其在氧气氛围下的循环伏安 (CV) 曲线及 1500 r/min 下测试的 LSV 曲线进行比较,结果如图 1 所示。由图可知,4 种催化剂都出现了明显的氧还原峰,其中 FeN/ZIF-8-C 催化剂的氧还原峰较弱,且半波电位及起始电位都较低,FeN/ZIF-8-S 催化剂半波电位及起始电位都最高,半波电位约为 0.79 V,起始电位约为 0.93 V。

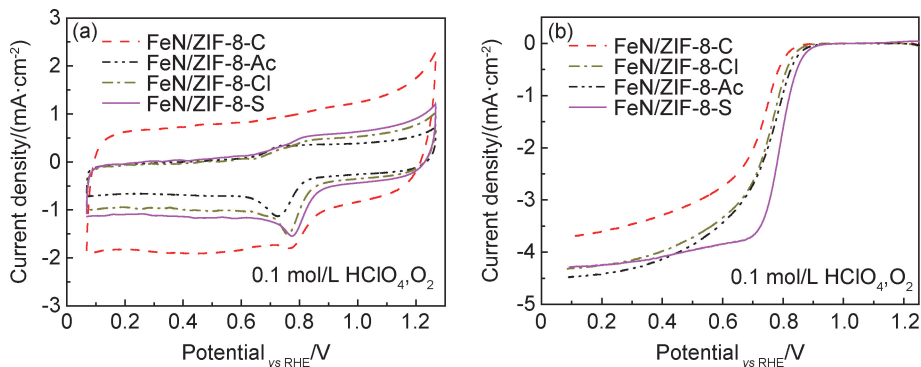


图 1 不同铁前驱体制备的催化剂的 CV 曲线 (a) 及 LSV 曲线 (b)

Fig. 1 CV curves (a) and LSV curves (b) of catalysts prepared from different iron precursors

EMFCs 阴极氧还原反应分为 2 电子转移反应和 4 电子轻移反应两种。利用 Koutecky-Levich (K-L) 方程对 4 种催化剂的 ORR 过程进行研究。

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1)$$

$$B = 0.2nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (2)$$

本研究在 0.1 mol/L HClO_4 溶液中进行测试,式中: i 代表测得的总电流密度; i_k 代表动力学电流密度; i_l 代表极限电流密度; F 为法拉第常量 (96485 $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$); D 为反应中的氧气扩散系数 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); ω 表示工作电极转速; ν 为电解液的动滞黏度 ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C 为氧气在溶液中的饱和浓度 ($1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$)。在选定的 0.20~0.60 V 的电势范围内,K-L 曲线近似直线,表明催化剂在不同转速下的电子转移数大致相同。根据 K-L

图中直线的斜率可以计算得到 ORR 过程产生的平均电子转移数 n ,结果如图 2 和表 1 所示。4 种催化剂的氧还原反应都为 4 电子过程,但 FeN/ZIF-8-S 催化剂的平均电子转移数最接近于 4,反应直接生成水,因此其催化活性也更好。

为了进一步探究催化剂的稳定性,对 FeN/ZIF-8-S 催化剂进行老化测试,结果如图 3(a) 所示。FeN/ZIF-8-S 催化剂在经过老化测试后,其起始电位及半波电位都向左发生了位移,极限电流密度也有所降低。在扫描 25000 周次后,起始电位约为 0.91 mV,只向左位移了约 20 mV,半波电位约为 0.74 mV,向左位移了约 30 mV,说明 FeN/ZIF-8-S 催化剂在 0.1 mol/L HClO_4 溶液中具有较好的稳定性。

图 3(b) 给出了 FeN/ZIF-8-S 催化剂和商业 Pt/C 催化剂的 LSV 曲线对比,商业 Pt/C (20% 负载) 催化

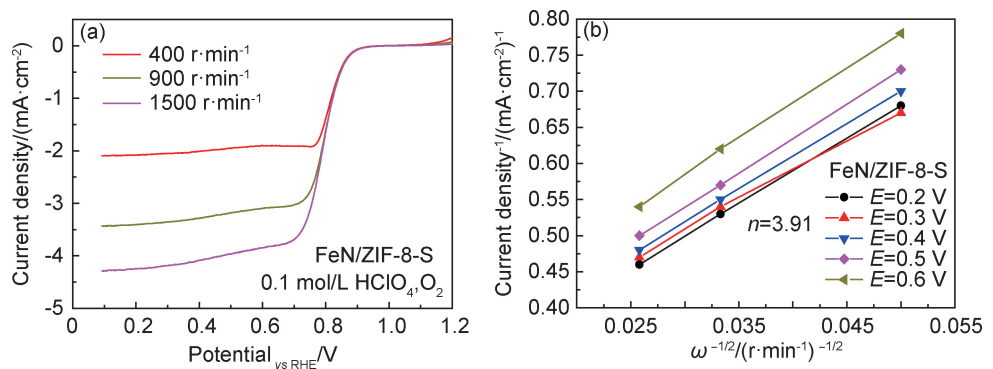


图 2 FeN/ZIF-8-S 催化剂在不同转速下的 LSV 曲线(a)及相应的 K-L 图(b)

Fig. 2 LSV curves (a) and corresponding K-L diagram (b) of FeN/ZIF-8-S catalyst at different rotating speeds

表 1 4 种催化剂的平均电子转移数

Table 1 Average electron transfer number of four catalysts	
Sample	<i>n</i>
FeN/ZIF-8-C	3.20
FeN/ZIF-8-Ac	3.49
FeN/ZIF-8-S	3.91
FeN/ZIF-8-Cl	3.62

剂的起始电位约为 0.95 V, FeN/ZIF-8-S 催化剂的起始电位及半波电位与商业 Pt/C(20% 负载)催化剂的起始电位及半波电位都只相差约 20 mV。虽然 FeN/ZIF-8-S 催化剂的起始电位、半波电位及极限电流密度与商业 Pt/C 催化剂相比还存在一定的差异,但是其价格低廉,制备简单且稳定性较好,具有潜在的应用前景。

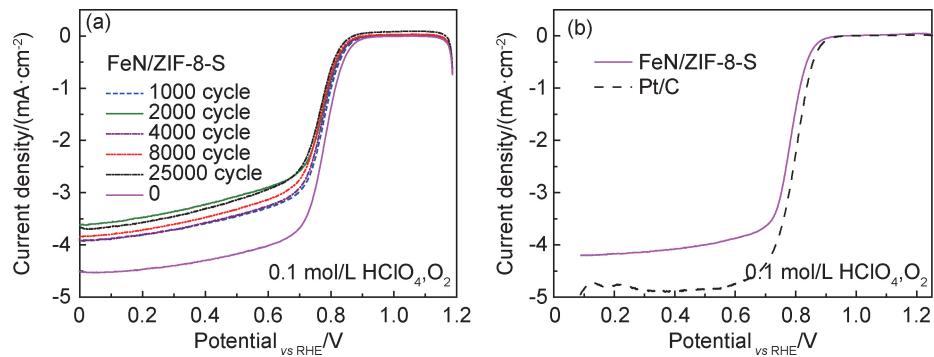


图 3 FeN/ZIF-8-S 催化剂的 ORR 性能曲线图

(a) FeN/ZIF-8-S 催化剂在扫描不同周次后的 LSV 曲线; (b) FeN/ZIF-8-S 催化剂和 Pt/C 催化剂的 LSV 曲线

Fig. 3 ORR performance curves of FeN/ZIF-8-S catalyst

(a) LSV curves of FeN/ZIF-8-S catalyst after scanning different cycles; (b) LSV curves of FeN/ZIF-8-S catalyst and Pt/C catalyst

2.2 热重分析

为探究以不同铁源制备获得的 4 种催化剂在结构及性能上的差异,对 4 种催化剂前驱体进行了热重分析,考察不同催化剂前驱体在热处理过程中可能的质量损失及结构变化,结果如图 4 所示。由图可知,热重曲线可大致分为三个阶段。第一阶段:在 0~100 ℃ 之间,残留在催化剂表面或是孔道里的水、甲醇、乙醇等小分子在受热条件下脱离出来,质量减少。第二阶段:在 100~500 ℃ 之间,以硫酸亚铁为铁源的催化剂开始分解,其他 3 种催化剂较稳定,损失较少。可能是以不同铁源为前驱体制备的催化剂都形成了络合物,只是以 FeSO₄ 为铁前驱体制备的催化剂形成的络合物不稳定^[26],易被热分解。第三阶段:在 500~1100 ℃

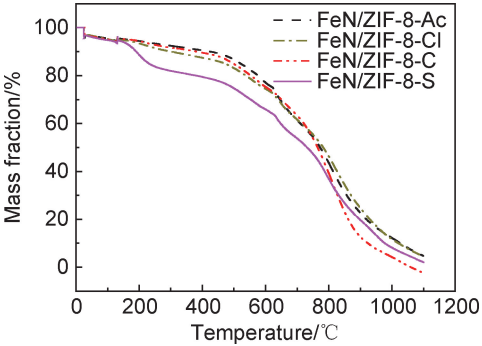


图 4 不同催化剂前驱体的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of different catalyst precursors

之间, ZIF-8 载体在高温下被分解炭化,结构中的 Zn 转变为了 ZnO@C,随着温度进一步升高, ZnO

被 C 还原成气态金属 Zn 并随氮气流排出, 催化剂结构逐渐坍塌, 形成多孔结构, 这与王春宇等^[27]在文献中报道的一致。在热处理过程中, 几种催化剂的结构形貌等可能发生了变化, 以 FeSO_4 为铁前驱体制备的催化剂在热处理过程中表现出不同的热重曲线, 这可能是该催化剂结构及性能优于其他催化剂的原因。

2.3 比表面积和孔径分布分析

为考察不同铁前驱体对催化剂比表面积与孔径的影响, 对样品进行了比表面积和孔径测试, 结果如图 5 和表 2 所示。由图 5(a) 可知, 不同铁前驱体制备的催化剂的吸脱附等温曲线都在 0.15~0.88 的 P/P_0 范围时出现了回滞环, 且 FeN/ZIF-8-C 催化剂的 N_2 吸附量略大一点。由图 5(b) 和表 2 可知, 4 种催化剂都存在大量的介孔结构, 孔径主要分布在 20~25 nm 之

间, 但是其比表面积和平均孔径大小有所差别。FeN/ZIF-8-C 催化剂的比表面积最大, 但平均孔径较小, 可能导致孔径堵塞, 影响催化活性, 说明较大的比表面积也不一定能提高催化剂的性能, 在合成过程中, 载体与催化活性中心的相互作用对催化剂的性能影响较大, 这与邓选英等^[28]报道的一致。FeN/ZIF-8-Cl 催化剂的比表面积较小, 可能不利于催化活性中心的分散, 导致催化剂活性中心团聚。说明不同的铁前驱体对催化剂的比表面积及孔径有一定的影响, 总的来说, 以有机铁源为前驱体的催化剂的比表面积偏大, 以无机铁源为前驱体的催化剂的比表面积偏小, 可能是因为加入的铁源中含有的元素不同, 而有机铁中含有较多的碳, 其中的氮与碳发生反应, 使催化剂结构发生变化。这可能是造成不同铁源前驱体催化剂的氧还原活性不同的原因。

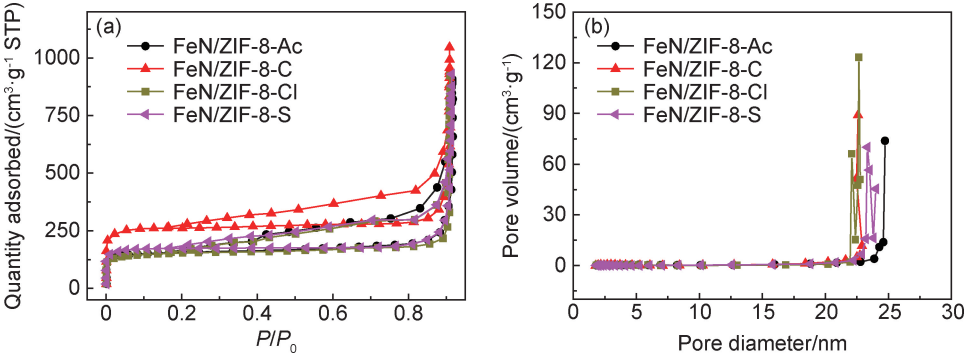


图 5 不同催化剂的 N_2 吸/脱附曲线(a)及孔径分布曲线(b)
Fig. 5 N_2 adsorption/desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of different catalysts

表 2 不同催化剂的比表面积及平均孔径

Table 2 Specific surface area and average pore size of different catalysts

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
FeN/ZIF-8-C	808.9341	8.00235
FeN/ZIF-8-Ac	527.6644	10.63976
FeN/ZIF-8-S	526.7444	10.92261
FeN/ZIF-8-Cl	509.6578	11.21101

2.4 FeN/C 催化剂 XRD 测试

为进一步探究不同铁前驱体对催化剂结果的影响, 对 4 种催化剂进行了 XRD 表征, 结果如图 6 所示。由图可知, 4 种催化剂具有相似的晶相结构, 都在 2θ 约为 26.6° 出现衍射峰, 可归属于碳载体的 (003) 晶面衍射 (PDF26-1079)。FeN/ZIF-8-Ac 催化剂在 2θ 约为 43.5° 和 41.0° 处出现衍射峰, 可分别归属于 Fe_3N (111) (PDF36-1249), $\text{C}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}$ (101) (PDF44-1289) 或 Fe_2C (101) (002) (PDF36-1249) 晶面。FeN/ZIF-8-S 催化剂在 2θ 约为 37.6° , 40.6° , 43.5° 和 44.5° 出现衍

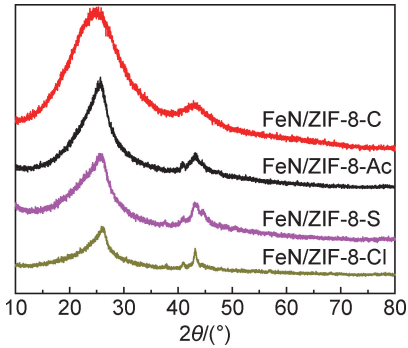


图 6 不同铁前驱体制备的催化剂的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of catalysts prepared from different iron precursors

射峰, 分别归属于 Fe_3C (210) (201) (102) (031) (PDF35-0772), Fe_3N (110) (002) (111) (PDF49-1662) 或 Fe_2C (100) (002) (101) (PDF36-1249) 晶面。FeN/ZIF-8-Cl 催化剂在 2θ 约为 38.0° , 40.9° , 43.1° 和 57.0° 出现衍射峰, 可分别归属于 Fe_2C (100) (002) (101)

(102)(PDF36-1249)晶面或 Fe_3N (110)(002)(111)(112)(PDF49-1662)晶面。 FeN/ZIF-8-C 催化剂在 2θ 约 43.0° 出现衍射峰,可归属于 Fe_2C (111)(PDF37-0999)或 $\text{C}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}$ (101)(PDF44-1289)晶面。有研究表明^[29-31], Fe_3C 物质能够提高催化剂的氧还原催化性能,这有可能是 FeN/ZIF-8-S 催化剂活性较好的原因。

2.5 催化剂的 TEM 表征

为了进一步探究铁前驱体对催化剂形貌结构的影

响,对 4 种催化剂进行了 TEM 测试,对催化剂的形貌进行分析,结果如图 7 所示。由图可知 4 种催化剂都有轻微的团聚现象,由上述的 XRD 表征可推测,团聚物可能为铁的碳化物和氮化物等。相比于其他几种催化剂, FeN/ZIF-8-S 催化剂的颗粒更小,分散更均匀,团聚现象也较少,这也可能是 FeN/ZIF-8-S 催化剂的氧还原催化活性较好的原因之一。

结合上述物性表征可知, FeN/ZIF-8-S 催化剂有着相对合适的比表面积及平均孔径,既能形成较多的

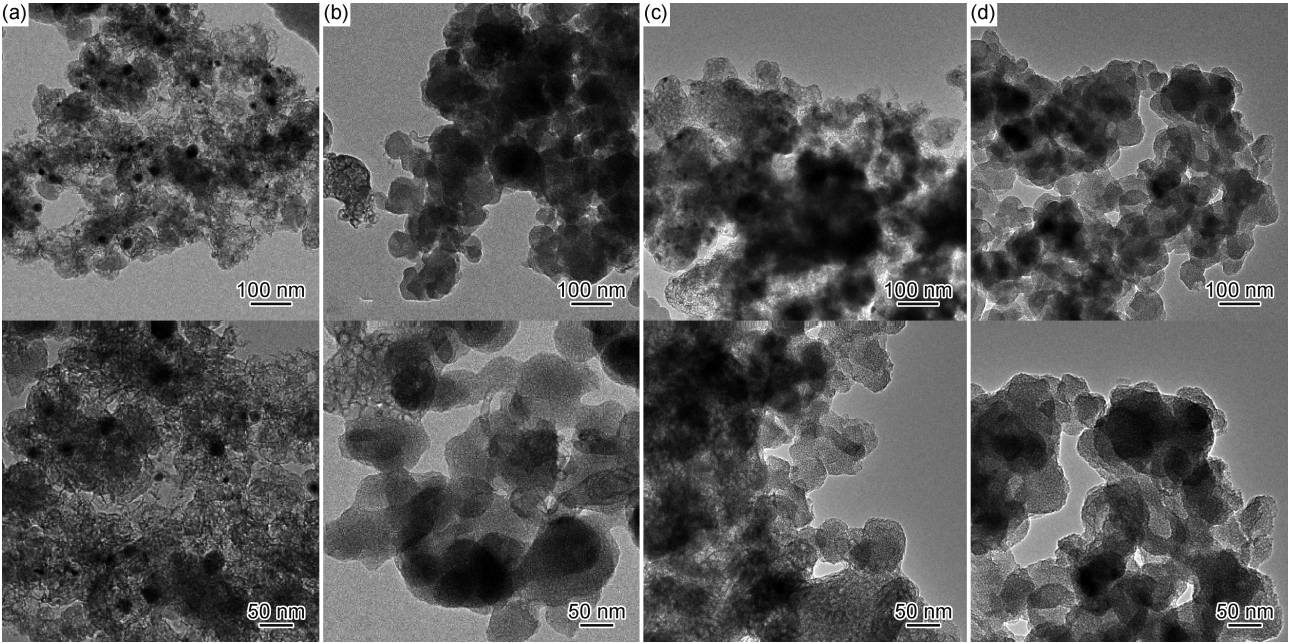


图 7 不同铁前驱体制备的催化剂的 TEM 图
(a)FeN/ZIF-8-S;(b)FeN/ZIF-8-Ac;(c)FeN/ZIF-8-Cl;(d)FeN/ZIF-8-C
Fig. 7 TEM images of catalysts prepared from different iron precursors
(a)FeN/ZIF-8-S;(b)FeN/ZIF-8-Ac;(c)FeN/ZIF-8-Cl;(d)FeN/ZIF-8-C

有效活性位,也有利于反应物与产物的传递,且 FeN/ZIF-8-S 催化剂中存在少量 Fe_3C ,颗粒更小,分散更均匀,这些可能是其具有较好的氧还原催化性能的原因。

3 结论

(1)4 种催化剂的氧还原反应都为 4 电子过程,其中, FeN/ZIF-8-S 催化剂的平均电子转移数为 3.91,且有着更高的起始电位,约为 0.93 V。对 FeN/ZIF-8-S 催化剂进行老化测试,在扫描 25000 周次后,起始电位只向左位移了约 20 mV,稳定性较好。

(2)4 种催化剂都存在大量介孔结构, FeN/ZIF-8-S 催化剂具有相对合适的比表面积及平均孔径,既能尽可能地形成较多的有效活性位,又能使反应物与生

成物快速传递。

(3)4 种催化剂在热处理过程中结构坍塌,形貌发生改变,且 FeN/ZIF-8-S 催化剂表现出了不同的热重曲线。

(4) FeN/ZIF-8-S 催化剂中存在少量 Fe_3C ,且晶形结构更好,团聚较少,可能是其活性较好的原因。

参考文献

[1] NIE Y, LI L, WEI Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 46(25): 2168-2201.

[2] 王倩倩,郑俊生,裴冯来,等. 质子交换膜燃料电池膜电极的结构优化[J]. 材料工程, 2019, 47(4):1-14.

WANG Q Q, ZHENG J S, PEI F L, et al. Structural optimization of PEMFC membrane electrode assembly[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(4):1-14.

- [3] LIU J, GAO Y, SU X, et al. Disturbance-observer-based control for air management of PEM fuel cell systems *via* sliding mode technique[J]. IEEE Transactions on Control Systems and Technology, 2019, 27(3): 1129-1138.
- [4] OZDEMIR O K. A novel method to produce few layers of graphene as support materials for platinum catalyst[J]. Chemical Papers, 2019, 73(2): 387-395.
- [5] WANG Y, LI G, JIN J, et al. Hollow porous carbon nanofibers as novel support for platinum-based oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 5938-5947.
- [6] GAO H, LIAO S, ZHANG Y, et al. Effects of Se content on the structure and electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction[J]. Ionics, 2020, 26(3): 1315-1323.
- [7] LI J, SHARMA S, LIU X, et al. Hard-magnet L10-CoPt nanoparticles advance fuel cell catalysis[J]. Joule, 2019, 3(1): 124-135.
- [8] 赵拓, 罗二桂, 王显, 等. 铂基氧还原催化剂在活性和稳定性方面的挑战[J]. 电化学, 2020, 26(1): 84-95.
ZHAO T, LUO E G, WANG X, et al. Challenges in the activity and stability of Pt-based catalysts toward ORR[J]. Journal of Electrochemistry, 2020, 26(1): 84-95.
- [9] 朱诗尧, 李平, 叶黎城, 等. 基于 Pt/CNTs 催化剂的燃料电池 Pt/Buckypaper 催化层的制备与表征[J]. 材料工程, 2018, 46(6): 27-35.
ZHU S Y, LI P, YE L C, et al. Preparation and characterization of Pt/buckypaper catalytic layer based on Pt/CNTs catalyst for fuel cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(6): 27-35.
- [10] YANG Z, WANG Y, ZHU M, et al. Boosting oxygen reduction catalysis with Fe-N₄ sites decorated porous carbons toward fuel cells[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 2158-2163.
- [11] LI M L, YE M Z, CHAO X, et al. B, N-codoped Cu-N/B-C composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. Chemistry Select, 2020, 5(12): 3647-3654.
- [12] WANG J, YANG S, SONG W, et al. High-efficiency synthesis of Co, N-doped carbon nanocages by ball milling-hard template method as an active catalyst for oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(11): 6318-6327.
- [13] YANG Y, LI R Y, WU Y J, et al. Highly active self-assembled hybrid catalyst with multiphase heterointerfaces to accelerate cathodic oxygen reduction of intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 9661-9668.
- [14] 张传香, 陈亚玲, 巩云, 等. 二硫化钼/石墨烯复合材料的一步水热合成及电催化性能[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 56-61.
ZHANG C X, CHEN Y L, GONG Y, et al. One-step hydrothermal synthesis and electrocatalytic performance of MoS₂/RGO composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(5): 56-61.
- [15] YANG W G, GONG Z W, CHEN Y N, et al. Nitrogen doped carbon as efficient catalyst toward oxygen reduction reaction[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2020, 39(2): 287-293.
- [16] YANG W H, FENG Y X, KE C Y, et al. The synthesis of Fe@CNT-Fe/N/C catalyst and application for oxygen reduction reaction on fuel cell[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2019, 27(12): 961-966.
- [17] PAN Y, SUN K, LIU S, et al. Core-shell ZIF-8@ ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(7): 2610-2618.
- [18] ELLIS J E, ZENG Z, HWANG S I, et al. Growth of ZIF-8 on molecularly ordered 2-methylimidazole single-walled carbon nanotubes to form highly porous, electrically conductive composites[J]. Chemical Science, 2019, 10(3): 737-742.
- [19] FAIRENJIMENEZ D, MOGGACH S A, WHARMBY M T, et al. Opening the gate: framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(23): 8900-8902.
- [20] GAO T, LI H, ZHOU F, et al. Mesoporous carbon derived from ZIF-8 for high efficient electrosorption[J]. Desalination, 2019, 451: 133-138.
- [21] REN G, LI Z, YANG W, et al. ZnO@ ZIF-8 core-shell microspheres for improved ethanol gas sensing[J]. Sensors and Actuators B, 2019, 284: 421-427.
- [22] CAO P, LIU Y, QUAN X, et al. Nitrogen-doped hierarchically porous carbon nanopolyhedras derived from core-shell ZIF-8@ ZIF-8 single crystals for enhanced oxygen reduction reaction[J]. Catalysis Today, 2019, 327: 366-373.
- [23] KIDA K, OKITA M, FUJITA K, et al. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution[J]. CrystEngComm, 2013, 15(9): 1794-1801.
- [24] WANG X, ZHANG H, LIN H, et al. Directly converting Fe-doped metal-organic frameworks into highly active and stable Fe-N-C catalysts for oxygen reduction in acid[J]. Nano Energy, 2016, 25: 110-119.
- [25] DENG Y, DONG Y, WANG G, et al. Well-defined ZIF-derived Fe-N co-doped carbon nanoframes as efficient oxygen reduction catalysts[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(11): 9699-9709.
- [26] 熊杰明, 王焱, 吴新民, 等. 七水硫酸亚铁的热分解动力学研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2007, 15(4): 15-19.
XIONG J M, WANG Y, WU X M, et al. Kinetic study on the thermal decomposition of ferrous sulphate heptahydrate[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology, 2007, 15(4): 15-19.
- [27] 王春宇, 张晶, 张青云, 等. ZIF-8 基多孔碳的制备及吸附性能[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 299-304.
WANG C Y, ZHANG J, ZHANG Q Y, et al. Preparation and adsorption properties of ZIF-8 based porous carbon[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 299-304.
- [28] 邓选英, 章冬云, 王昕, 等. 碳纳米管负载金属卟啉电催化剂制备及其催化活性[J]. 催化学报, 2008, 29(6): 519-523.
DENG X Y, ZHANG D Y, WANG X, et al. Preparation and

catalytic activity of carbon nanotube-supported metalloporphyrin electrocatalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(6): 519-523.

[29] 徐佳钰. 碳改性的铁基氧还原催化剂的制备及其性能研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2017.

XU J Y. Preparation and electrochemical performance of carbon modified iron-based catalyst for oxygen reduction reaction [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2017.

[30] 苏海霞. 基于 MOF 化合物制备高性能的非贵金属 ORR 催化剂材料[D]. 北京:中国石油大学, 2016.

SU H X. High performance non-precious metal electrocatalysts derived from MOF towards oxygen reduction reaction[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2016.

[31] MA G F, XIE X, SUN K J, et al. Facile preparation of Fe₃C decorate three-dimensional N-doped porous carbon for efficient oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(24): 13272-13281.

基金项目:国家自然科学基金(21965006, 21506041); 贵州省科学技术基金(黔科合 JZ 字[2015]2007 号); 贵州省普通本科高等学校科技拔尖人才支持项目(黔教合 KY 字[2016]063); 中国科学院燃料电池及复合电能源重点实验室开放课题(KLFC201703)

收稿日期:2020-06-11; **修订日期:**2021-01-13

通讯作者:田娟(1979—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为催化材料, 联系地址: 贵州省贵阳市云岩区宝山北路 180 号贵州师范大学化学与材料科学学院(550001), E-mail: juan_tian@126.com

(本文责编:解 宏)