

水热法合成铁/碳微球复合材料及氧还原性能

麦隍旺 杨 伟 雷康州 陈胜洲*

(广州大学化学化工学院, 广州 510006)

摘 要 以葡萄糖为碳源、硝酸铁为铁源,六次甲基四胺为氮源或沉淀剂,水热法合成铁/碳微球氧还原催化剂前驱体,再在氨气气氛中热处理制备出氧还原催化剂。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱分析仪(XPS)、旋转圆盘电极(RDE)对催化剂进行表征,并探讨了热处理温度对催化剂性能的影响。结果表明:不同温度热处理形成不同的铁氮化合物结构,催化剂中存在 4 种型态氮的化合物。热处理温度为 800℃ 制得的催化剂氧还原起始电位为 0.55 V(vs Ag/AgCl),氧还原反应途径为四电子路径。

关键词 氧还原反应,铁催化剂,碳微球

Iron/carbon microsphere synthesized by hydrothermal method and catalysis for oxygen reduction

Mai Huangwang Yang Wei Lei Kangzhou Chen Shengzhou

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006)

Abstract Used glucose as a carbon source, ferric nitrate as an iron source, and hexamethylenetetramine as a nitrogen source and precipitant, iron/carbon microsphere catalyst precursor of oxygen reduction was synthesis by hydrothermal method, followed by heat treatment in an ammonia gas atmosphere to prepare oxygen reduction catalyst. The effect of heat treatment temperature on the performance of catalyst was discussed. The catalyst was characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and rotating disc electrode (RDE). The results showed that the catalyst with four kinds of nitrogen compounds had different structures of iron nitrogen in heat treatment at different temperature. The as-prepared catalyst at the heat treatment temperature 800℃ exhibited the initial potential of 0.55 V (vs Ag/AgCl) in oxygen reduction and the path of oxygen reduction reaction was a four-electron mechanism.

Key words oxygen reduction reaction, iron catalyst, carbon microsphere

质子交换膜燃料电池(PEMFC)被认为是最环保的能量转换装置之一。铂及其合金催化剂是目前活性最高的氧还原催化剂,但铂系金属由于资源匮乏造成成本过高,使得质子交换膜燃料电池不能大面积推广使用^[1]。

碳基材料具有可加工性强、来源丰富、稳定性好和优秀的导电能力等优点,在电催化方面有巨大的潜力^[2]。氮掺杂是提高碳基氧还原催化剂性能的常见方法,因为氮原子的原子半径和碳原子相似,很容易在碳表面形成掺杂型缺陷,因此碳与氮的共轭作用可以提高碳基氧还原催化剂的活性^[3]。水热法因其反应条件温和、产物晶型和形貌易控等优点,成为制备碳微球的常见方法之一^[4]。Sun 等^[5]采用水热

法制得 Fe₃O₄/C-N 氧还原催化剂,认为 Fe₃O₄ 和碳氮的协同作用使得催化活性提高,制得催化剂在碱性电极液中起始电位为 -0.15 V(vs Ag/AgCl)。Yao 等^[6]以淀粉为原料采用水热法制备出 FeN/C 氧还原催化剂,在酸性电解质中起始电位达到 0.93 V(vs RHE),并指出氨气可刻蚀碳球表面,然而在酸性电解质中分布在催化剂表面的金属原子不稳定,使得催化剂性能下降。

本研究以硝酸铁为铁源,葡萄糖为碳源,六次甲基四胺为沉淀剂并且作为氮源,在碱性环境中,铁离子形成沉淀,以便在水热反应中形成碳包覆结构的氧还原催化剂前驱体,前驱体再置于氨气气氛中热处理制得 FeN/碳微球氧还原催化剂,考察热处理

基金项目:广州市属高校羊城学者项目(1201541563)

作者简介:麦隍旺(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为燃料电池电极材料。

联系人:陈胜洲(1967-),男,博士,教授,主要研究方向为燃料电池及电催化技术。

温度对 FeN/碳微球氧还原催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取 0.57g 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 、5.4g 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)配成 10mL 溶液 I,再把 5.4g 六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)加入去离子水配成 30mL 溶液 II,把溶液 II 逐滴滴到溶液 I 中同时剧烈搅拌,滴完后剧烈搅拌 30min,转移到水热釜中 180℃ 反应 10h,黑色产物先后用乙醇和去离子水洗涤,洗涤至流出洗涤液为澄清透明,再置于充满氮气的管式炉中分别以 700℃、800℃ 和 900℃ 热处理得到铁/碳微球氧还原催化剂,所得样品命名为 FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900。

1.2 仪器

X 射线衍射仪(XRD,PW3040/60 型),PANalytical 公司,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406\text{nm}$,管电压 36kV,管电流 20mA,扫描角度 $5^\circ\sim 80^\circ$,步长 0.02° ,描速 $5^\circ/\text{min}$;场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-7001F 型),日本 JEOL 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi 型),Thermo 公司。

1.3 电化学性能测试

称取 5mg 样品和 5mg 导电炭黑,加入 1mL 分散溶液(6.25% Nafion 溶液+20%异丙醇+20%丙酮+53.75%水的混合液,wt,质量分数,下同),超声分散 30min,用微量提取器移取 $10\mu\text{L}$ 已混合均匀黑色悬乳液,滴加在玻碳电极上,把玻碳电极置于红外灯下烘干。

采用电化学工作站(PARSTAT MC 1000 型,Princeton 公司),按三电极体系进行电化学测试。工作电极为旋转圆盘玻碳电极($\varnothing 5\text{mm}$),对电极为铂电极,参比电极为银氯化银电极(Ag/AgCl)。电解液是 0.5mol/L 的硫酸溶液,分别在 O_2 气氛下采用循环伏安扫描(CV)和线性伏安扫描(LSV)对催化剂进行表征,扫描速率为 $10\text{mV}/\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 XRD 谱图见图 1。由图可知,在 $2\theta=25^\circ$ 处有一个碳的衍射峰,该衍射峰随着热处理温度的增加,峰越来越尖锐,生成的碳结晶性越好。在不同温度中,铁与氮形成的化合物结构有所不同,在 FeN/C-900 的 XRD 谱图中, $2\theta=37.77^\circ$ 、 41.19° 和 43.25° 处可发现

Fe_3N (PDF # 01-1236)的(100)、(002)、(101)的衍射峰。FeN/C-700 和 FeN/C-800 中形成了 Fe_2N (PDF # 72-2126)。说明在高的热处理温度下催化剂中氮元素有减少的趋势,使得氮化铁结构改变。

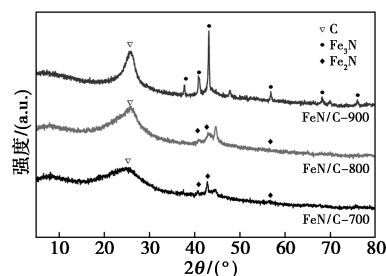


图1 FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 SEM 图见图 2。由图可知,经过水热反应和热处理后,催化剂中形成直径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的球体,在高温中较小的小球烧结在一起,FeN/C-900 中有少量的碳管形成,说明在高温中碳源可以形成碳管,并且其中可以看到较多球体破损,说明在高温中碳球容易破损。

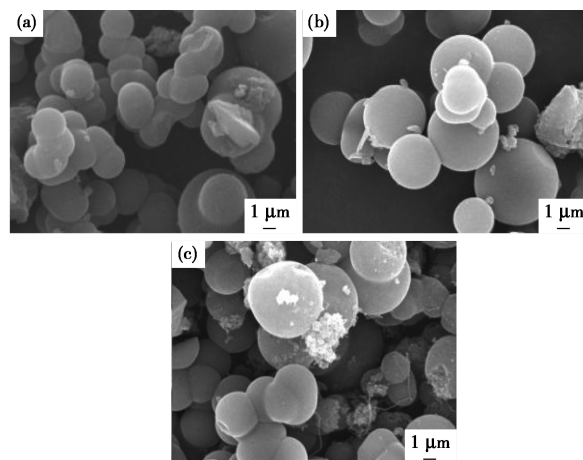


图2 FeN/C-700(a)、FeN/C-800(b)和 FeN/C-900(c)的 SEM 图

2.3 XPS 分析

FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 XPS 图见图 3。由图可知,每个图都可以分出 4 个小峰,分别归属为氧化氮、石墨氮、吡啶氮和吡咯氮^[7]。文献指出吡啶氮和吡咯氮对催化剂活性有重要影响,根据面积可以推出各种氮的含量及各元素的原子百分数,结果见表 1。由表可知,随着温度升高氧化氮的百分含量逐渐增大。其中 FeN/C-800 的吡啶氮和吡咯氮总相对含量最高,其次是 FeN/C-700,FeN/C-900 的含量最少。另外,氧原子的原子百分

比随温度的升高增加,说明温度越高催化剂越容易被氧化。铁及氮含量随着温度的升高而减少,即温度越高铁及氮越容易流失。

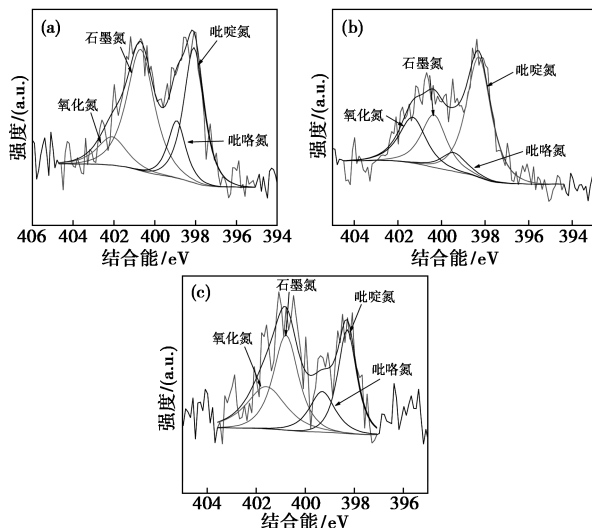


图3 FeN/C-700(a)、FeN/C-800(b)和 FeN/C-900(c)的 XPS 图

表 1 FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 XPS 数据表

	质量分数				原子百分数			
	氧化氮/%	石墨氮/%	吡咯氮/%	吡啶氮/%	碳/%	氮/%	氧/%	铁/%
FeN/C-700	10.33	42.13	12.84	34.70	82.18	3.62	13.61	0.59
FeN/C-800	20.49	21.99	7.82	49.70	80.24	3.44	15.77	0.55
FeN/C-900	23.45	33.91	14.77	27.87	81.07	1.43	17.03	0.48

2.4 电化学分析

FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 CV 和 LSV 曲线见图 4。由图 4(a)可知,FeN/C-900 还原峰在 0.15V, FeN/C-700 的峰电位在 0.41V, FeN/C-800 的峰电位在 0.32V。由图 4(b)可知, FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的起始电位相近, FeN/C-800 的起始电位约为 0.55V, 极限电流密度为 4.0mA/cm²; FeN/C-700 的起始电位约

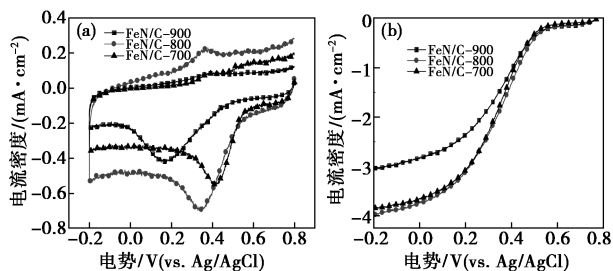


图4 FeN/C-700、FeN/C-800 和 FeN/C-900 的 CV(a)和 LSV(b)曲线图(LSV:2000r/min)

为 0.55V, 极限电流为 3.9mA/cm²。FeN/C-800 具有最大的极限电流, 说明 FeN/C-800 催化剂的催化活性较好。

FeN/C-800 在不同转速下的 LSV 和 Koutecky-Levich 曲线见图 5。由图 5(a)可知, 催化电流随着转速的增加而增加。由图 5(b)可知, 在 -0.2V、0V 和 0.2V 电压下, Koutecky-Levich 线都近似为直线, 三者的斜率分别为 7.10、7.33 和 6.68, 根据 Koutecky-Levich 方程^[8]计算得电子转移数分别为 3.94、3.82 和 4.01。因此, 在酸性环境中 FeN/C-800 催化剂上的氧还原反应是按照四电子路径进行。

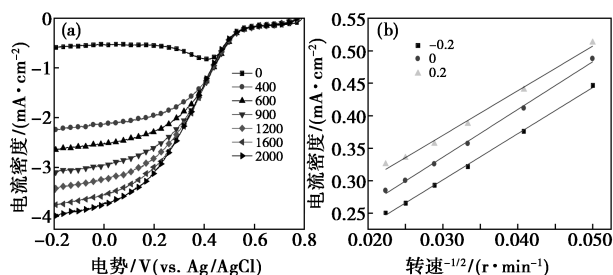


图5 FeN/C-800 在不同转速下的 LSV(a)和 Koutecky-Levich(b)曲线图

2.5 稳定性分析

循环次数对 FeN/C-800 电化学稳定性的影响见图 6(a)。由图可知, 第二圈还原峰电位为 0.28V, 随着圈数的增加, 还原峰电位不断正移, 第 10 圈时还原峰电位增加到 0.38V, 说明催化剂产生作用时有一个活化的过程。到了第 10 圈时, 起始电位趋于稳定, 可以看见 1870 圈时还原峰电位稍微下降到 0.34V, 还原起始峰电位在 0.54V。

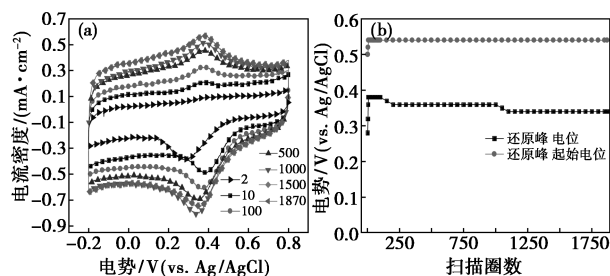


图6 循环次数对 FeN/C-800 电化学稳定性的影响(10mV/s)(a)和还原峰电位和起始还原峰电位随扫描次数的变化曲线图(b)

还原峰电位和起始还原峰电位随扫描次数的变化曲线见图 6(b)。由图可知, 催化剂还原峰起始电位在第 10 圈后一直保持在 0.54V。峰电位在 10 圈后增加到 0.38V, 经过 1870 圈后只下降了 0.04V, 说明催化剂可以长时间保持优秀的催化活性。

(下转第 161 页)