

# 热解微量 Fe 掺杂 ZIF-8/PAN 静电纺丝纤维制备 1D 多孔 Fe-N-C 基 ORR 电催化剂

冉 帅<sup>1</sup>, 齐 骥<sup>2,\*</sup>, 董旭峰<sup>1</sup>, 黄 昊<sup>1,\*</sup>, 齐 民<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 大连理工大学化工学院, 大连 116024)

**摘要:**开发简单、高效地批量制备多孔 Fe-N-C 催化剂的方法对于其大规模应用具有重要意义。静电纺丝法是一种可以很简单地通过增加针头数量来大规模生产碳基催化剂的常用方法,而如何通过调控成分来控制静电纺丝纤维热解产物的孔结构和成分还存在很多困难。本文通过热解微量 Fe 掺杂 ZIF-8 颗粒与 PAN 的静电纺丝纤维制备了具有大量开放孔的高度石墨化的一维 Fe-N-C 催化剂。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线光电子能谱和氮气吸附-脱附测试对材料进行了结构和成分分析。通过循环伏安法、线性扫描伏安法、旋转环盘电极测试表征了催化剂的电催化 ORR 性能。结果表明,微量 Fe 掺杂实现了封闭孔向开放孔的转变,将孔内活性位点暴露出来使其能够高效地参与反应。热解过程中 Fe 能够催化表面石墨结构的形成,减小了电荷转移阻力,间接提高了 ORR 反应速率。高活性 Fe-N-C 和石墨-N 位点的引入,孔结构的优化和石墨化程度的提高,使 5% Fe-N-C 获得了超越商业 20% Pt/C 的优异 ORR 催化性能。

**关键词:**静电纺丝;多孔;Fe-N-C;金属有机框架;氧还原反应

**DOI:**10.48014/pcms.20230710001

**引用格式:**冉帅,齐骥,董旭峰,等. 热解微量 Fe 掺杂 ZIF-8/PAN 静电纺丝纤维制备 1D 多孔 Fe-N-C 基 ORR 电催化剂[J]. 中国材料科学进展,2023,2(4):65-74.

## 0 引言

随着人类对能源的需求急剧增加,化石能源的不断消耗,温室效应逐渐加重,迫切需要构建可持续的绿色能源体系,这对于人类社会的可持续发展具有重要意义。 $H_2$ - $O_2$  燃料电池、甲醇燃料电池和金属-空气电池是一类以氧还原反应(ORR)为阴极反应的高效可再生能源转换装置,是可持续能源体系中的重要一环<sup>[1-3]</sup>。然而,ORR 缓慢的反应动力学使得这类装置的实际性能与理论性能间仍存在较大差距<sup>[4]</sup>。铂基贵金属是目前催化性能最好

的 ORR 催化剂,但铂的储量有限,价格昂贵,严重阻碍了这类能源转换装置的大规模应用<sup>[5,6]</sup>。因此,开发高性能非贵金属基 ORR 催化剂具有重要意义。

近年来,大量的非贵金属 ORR 催化剂被开发出来,其中过渡金属-N-C 基(M-N-C)和无金属 C 基催化剂表现出了优异的 ORR 催化活性,是目前两大主流非贵金属催化剂<sup>[7-10]</sup>。具有 d 带电子的过渡金属原子与 N 原子共掺杂到石墨原子结构中形成的 M-N-C 原子结构具有特殊的局域电子结构,能够优化 ORR 中间产物在活性位点上的吸附能,表现出了很高的催化活性,其中 Fe-N-C 配位结构的活

\* 通讯作者 Corresponding author: 黄昊, [huanghao@dlut.edu.cn](mailto:huanghao@dlut.edu.cn); 齐骥, [jiqui@dlut.edu.cn](mailto:jiqui@dlut.edu.cn)

收稿日期:2023-07-10; 录用日期:2023-08-01; 发表日期:2023-12-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21703028)资助

性最高<sup>[11]</sup>。N原子掺杂到石墨烯的原子结构中主要形成吡啶-N、吡咯-N、石墨-N和氧化-N的原子配位结构,石墨-N和吡啶-N表现出了优异的ORR催化活性<sup>[12-16]</sup>。实际上,M-N-C催化剂中同时存在大量的M-N-C位点和石墨-N、吡啶-N位点。M-N-C催化剂的制备过程往往包含高温热解过程,导致活性位点的密度过低,其性能与实际应用要求还相差很远。提高活性位点的利用率和优化传质性能是进一步提高M-N-C催化剂活性的有效策略<sup>[17-19]</sup>。设计合成多孔结构的M-N-C催化剂能够有效暴露活性位点从而提高活性位点利用率,并能够促进传质过程。硬模板法和软模板法是制备多孔催化剂最成熟的方法,但也存在很多问题。硬模板必须使用强酸长时间刻蚀才能除去,操作危险且对环境不友好<sup>[20-22]</sup>。常用的聚苯乙烯球软模板能够制备有序多孔碳材料,但制备步骤复杂,难以大批量制备<sup>[18,23,24]</sup>。因此,开发能够简单且高效地制备多孔M-N-C催化剂的方法尤为重要。

在本文中,我们报道了一种直接热解Fe掺杂ZIF-8/聚丙烯腈(Fe-ZIF-8/PAN)静电纺丝纤维制备具有多孔Fe-N-C纳米纤维的方法,并研究了Fe掺杂对产物中表面原子结构和孔结构的影响规律及其对催化活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品与原料

六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR),国药;硝酸铁(III)九水合物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AR),科密欧;1,2-二甲基咪唑( $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ , AR),98%,阿拉丁;聚丙烯腈( $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$ , PAN, AR),麦克林;N,N-二甲基甲酰胺( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , AR),科密欧。

### 1.2 实验仪器与设备

电化学工作站,CHI760E,上海辰华仪器有限公司;旋转圆盘电极装置,RRDE-3A,日本BAS有限责任公司;高温管式炉,OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 物化表征

使用JEOL JSM-7900F型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征样品的形貌,加速电压为10kV;JEOL JEM-F200型场发射透射电子显微镜(TEM),结合高角环形暗场扫描透射(HAADF-STEM)成像技术表征样品的内部孔结构,能谱图(EDS)分析元素分布,加速电压为200 kV;使用Quantachrome Autosorb iQ型比表面积及孔径测试仪,采用 $\text{N}_2$ 吸附-脱附法表征比表面积和孔径分布,测试前所有样品均在200℃下真空脱气24h;采用赛默飞生产的DXR型智能拉曼光谱仪表征碳材料的结构信息,激光波长为532nm,光谱分辨率 $<2\text{cm}^{-1}$ ;采用荷兰帕纳科公司生产的Empyrean型X射线衍射仪对样品晶体结构进行表征,测试条件:铜靶,10—50°,2° $\text{min}^{-1}$ ,40mA,40kV;赛默飞生产的ESCALAB XI<sup>+</sup>型X射线光电子能谱仪用来表征样品表面原子的化学环境;安捷伦生产的Agilent 5110型电感耦合等离子体发射光谱仪用来检查催化剂中Fe的含量。

#### 1.3.2 电化学性能表征

本文中催化剂的电催化性能测试均采用三电极测试体系(参比电极:Hg/HgO电极;对电极:碳棒;工作电极:载有催化剂的环盘电极),电解质为0.1M KOH,通过电化学工作站采集数据。循环伏安法测得循环伏安曲线(CV),分别在 $\text{N}_2$ 饱和和 $\text{O}_2$ 饱和的电解质溶液中测试,扫速为10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。线性扫描曲线(LSV)在 $\text{O}_2$ 饱和的电解质溶液中测试得到,转速为1600rpm,扫速为10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。转移电子数( $n$ )和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产率可通过方程(1)和(2)由旋转环盘电极测试得到的盘电流( $I_D$ )和环电流( $I_R$ )计算得到:

$$\text{HO}_2^-(\%) = 200 \times \frac{I_R/N}{I_R/N + I_D} \quad (1)$$

$$n = 4 \times \frac{I_D}{I_R/N + I_D} \quad (2)$$

其中,N为环电极收集系数0.37。

### 1.4 催化剂的制备

将3.462g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11.64mmol)和

0.2475g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.6125mmol) 溶解到 250mL 甲醇中, 得到  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的混合甲醇溶液, 其中  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  的比例为 5%。将 8.05g 1,2-二甲基咪唑 (98mmol) 溶解于 250mL 甲醇中, 然后将  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的混合甲醇溶液快速倒入其中, 搅拌 1h, 离心分离并用甲醇洗涤 3 遍, 最后的离心产物在 60℃ 中烘干一夜, 得到 5% Fe-ZIF-8 颗粒。

称取 0.42g 5% Fe-ZIF-8 粉体加入到 2mL DMF 中, 超声 1h 使 5% Fe-ZIF-8 颗粒充分分散, 然后加入 0.18g PAN, 40℃ 水浴搅拌 1 夜得到 5% Fe-ZIF-8/PAN/DMF 静电纺丝溶液。将纺丝液转移到注射器中, 针尖距离接收器距离为 10cm, 分别对针尖和接收器施加 15 kV 和 -5kV 的直流电压进行静电纺丝。将收集得到的 5% Fe-ZIF-8/PAN 纤维置于石英舟中, 在高温管式炉中于高纯氩气气氛中热解, 温 280℃ 保温 2h 然后 900℃ 保温 2h, 最后将热解产物用细胞粉碎机进行破碎得到 5% Fe-NC 粉体。样品 NC 中没有 Fe 的加入, 其他步骤与 5% Fe-NC 样品相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

从图 1a<sub>1</sub> 和图 1b<sub>1</sub> 的 SEM 图中可以看出, ZIF-8 颗粒尺寸集中在 500nm 左右, 而 5% Fe-ZIF-8 颗粒则集中在 250nm 左右, 两种颗粒的尺寸分布均匀。Fe 掺杂后 ZIF-8 颗粒尺寸显著减小, 表明  $\text{Fe}^{3+}$  的加入能够在 ZIF-8 结晶的过程中提供更多的形核位点, 从而降低 ZIF-8 颗粒尺寸。图 1a<sub>2</sub> 和 b<sub>2</sub> 分别为 ZIF-8/PAN 纤维和 5% Fe-ZIF-8/PAN 纤维的 SEM 图像, 二者均形成了很好的纤维形貌, 颗粒间通过 PAN 连接在一起, 没有明显的颗粒团聚, 说明 ZIF-8 颗粒被 PAN 均匀包覆起来。图 1a<sub>3</sub> 和 b<sub>3</sub> 分别为热解产物 NC 和 5% Fe-NC 的 SEM 图像, 均呈纤维状。NC 长度约 2μm, 表面形成了很多褶皱, 但内部孔并没有充分地暴露出来, 说明大部分孔为封闭孔。5% Fe-NC 的纤维长度约 3μm, 大部分内部孔裸露出来, 说明 Fe 的加入有助于开放孔的形成。此外, PAN 对 ZIF-8 的包覆可以避免热解过程中

ZIF-8 颗粒间的烧结团聚现象, 从而能够使 ZIF-8 衍生的活性位点得到充分利用。

为了进一步观察内部孔的结构, 对 5% Fe-NC 进行了 TEM(图 2a,b) 和 HAADF-STEM(图 2c,d) 成像。5% Fe-NC 内部密集分布着大量孔, 尺寸在 100~200nm, 孔之间有一定程度的连通。ZIF-8/PAN 在热解过程中, PAN 首先在 200~300℃ 之间发生环化反应, 随后进一步碳化在 ZIF-8 外部形成碳外壳。ZIF-8 在热解的过程中, ZIF-8 与 PAN 碳化产物间的强界面张力使 ZIF-8 由内向外收缩, 最后在 900℃ 时形成中空结构<sup>[25,26]</sup>。因此中空结构内壁的 C 主要由 ZIF-8 热解产生, 外壁的 C 则由 PAN 热解产生, 二者在高温热解过程中会形成介于二者之间的 C 原子结构。Fe 的掺杂将封闭孔转变成开放孔, 说明  $\text{Fe}^{3+}$  影响了 PAN 和 ZIF-8 的热解过程, 形成了具有更多孔洞的孔壁。图 2e,f 分别为 N 和 Fe 的 EDS 元素分布图, N 和 Fe 的信号分布均匀, 表明 N 和 Fe 原子均匀分布在 5% Fe-NC 内部。没有观察到明显的 Fe 颗粒, 说明 Fe 很可能以单原子的形式存在。开放孔的形成有助于暴露更多的活性位点, 增加反应场所, 优化传质性能, 从而提高整体的催化活性。

为了揭示 Fe 掺杂后热解产物的封闭孔向开放孔的转变对比表面积和孔径分布的影响, 分别采集了 NC 和 5% Fe-NC 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附图, 如图 3a<sub>1</sub> 和图 3b<sub>1</sub> 所示。根据  $\text{N}_2$  吸附-脱附图, 可进一步计算得到孔径分布和比表面积。NC 的总比表面积为 334m<sup>2</sup>/g, 其中介孔比表面积为 81m<sup>2</sup>/g, 微孔比表面积为 253m<sup>2</sup>/g。5% Fe-NC 的总比表面积为 530m<sup>2</sup>/g, 其中介孔比表面积为 39m<sup>2</sup>/g, 微孔比表面积为 491m<sup>2</sup>/g。图 3a<sub>2</sub> 和图 3b<sub>2</sub> 分别为 NC 和 5% Fe-NC 的孔径分布图, NC 的孔径主要分布集中在 <2nm(微孔) 和 25~35nm(介孔), 而 5% Fe-NC 中的介孔孔径集中在 10~23nm 之间。PAN 热解产物的石墨化程度较高, 孔隙率低, 而 ZIF-8 的热解产物通常为无定形碳, 孔隙率非常高, 以微孔为主<sup>[27]</sup>。Fe 掺杂后形成的开放孔将孔内壁由 ZIF-8 的热解产生的微孔暴露出来, 导致 5% Fe-NC 具有比 NC 更高的微孔比表面积, 极大地提高了孔内活性位点的利用率。



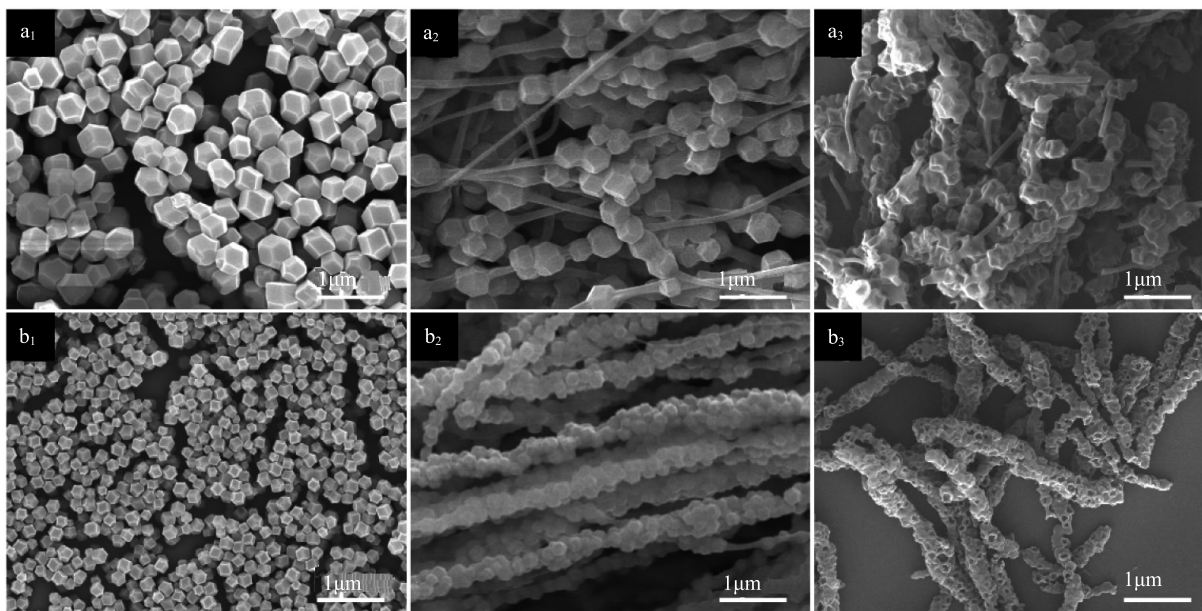


图 1 (a<sub>1</sub>) ZIF-8 颗粒、(a<sub>2</sub>) ZIF-8/PAN 静电纺丝纤维、(a<sub>3</sub>) NC、(b<sub>1</sub>) 5% Fe-ZIF-8 颗粒、  
(b<sub>2</sub>) 5% Fe-ZIF-8/PAN 静电纺丝纤维和 (b<sub>3</sub>) 5% Fe-NC 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of (a<sub>1</sub>) ZIF-8 particles, (a<sub>2</sub>) ZIF-8/PAN electrospun fibers, (a<sub>3</sub>) NC, (b<sub>1</sub>) 5% Fe-ZIF-8 particles, (b<sub>2</sub>) 5% Fe-ZIF-8/PAN electrospun fibers and (b<sub>3</sub>) 5% Fe-NC

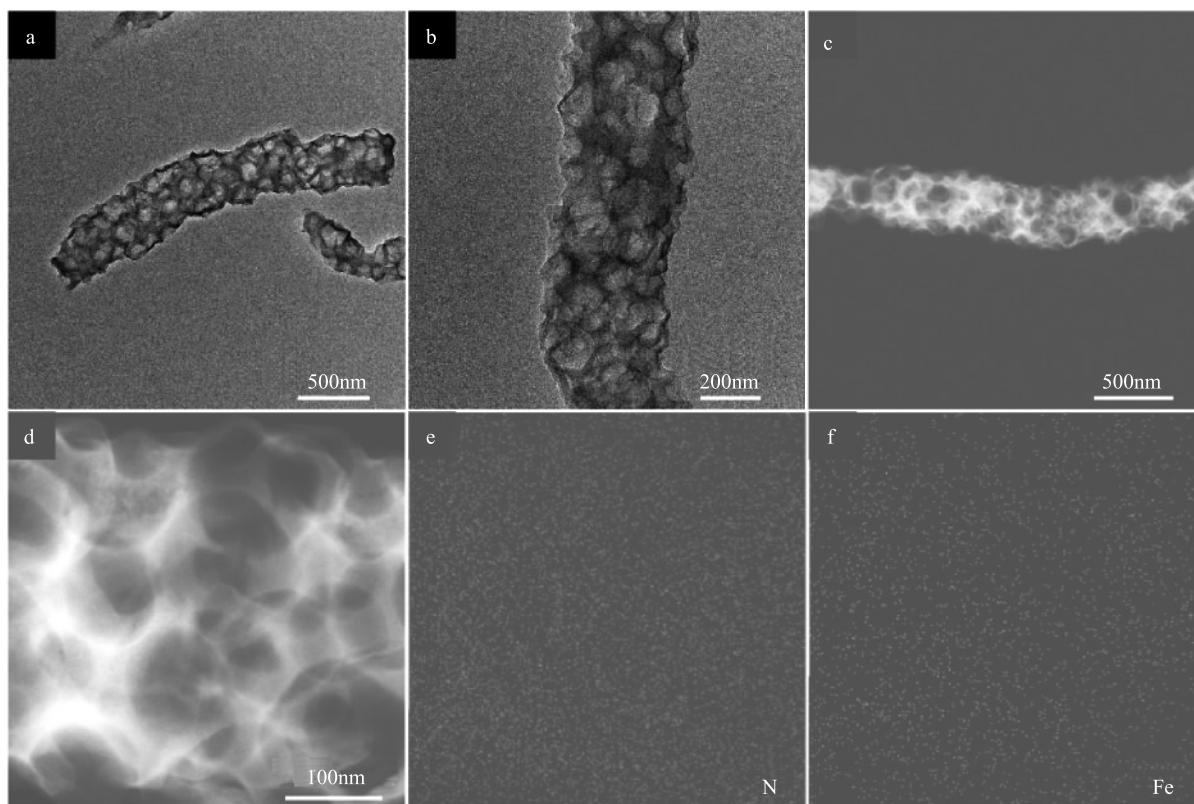


图 2 5% Fe-NC 的 (a, b) TEM 图像、(c, d) HAADF-STEM 图像和 (e, f) EDS 元素分布图

Fig. 2 (a, b) TEM images, (c, d) STEM images and (e, f) EDS element mappings of 5% Fe-NC

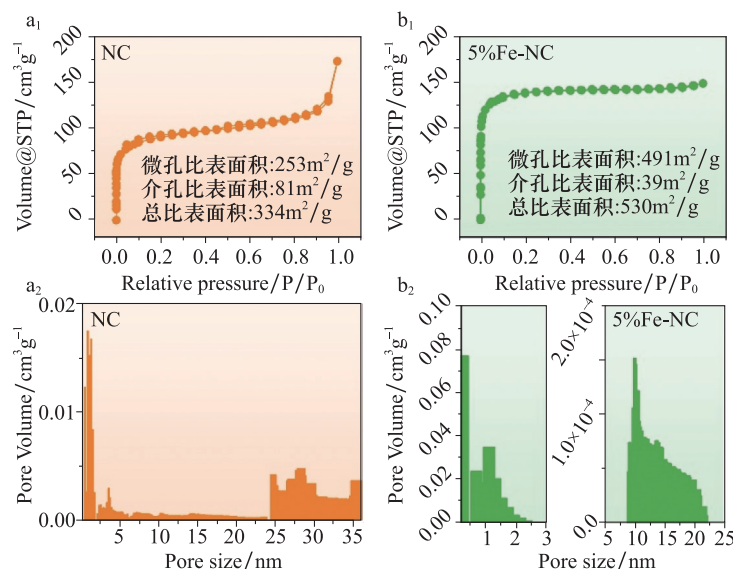


图 3 (a<sub>1</sub>)NC 和(b<sub>1</sub>)5%Fe-NC 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和比表面积对比;(a<sub>2</sub>)NC 和(b<sub>2</sub>)5%Fe-NC 的孔径分布图

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves and specific surface area comparisons of(a<sub>1</sub>)NC and (b<sub>1</sub>)5%Fe-NC;Pore size distribution curves of(a<sub>1</sub>)NC and(b<sub>1</sub>)5%Fe-NC

## 2.2 结构表征

XRD 谱图如图 4a 所示,NC 和 5%Fe-NC 均在 25°处显现了碳的(002)典型晶面衍射峰,但峰的半高宽很大,说明形成的产物为非晶碳和石墨碳的混合物。如图 4b 所示,电感耦合等离子体发射光谱仪检测到 5% Fe-NC 样品中 Fe 原子的含量只有  $0.435 \mu\text{mol mg}^{-1}$ ,极低的 Fe 含量使热解产物中很难形成 Fe 颗粒。5%Fe-NC 样品的 XRD 谱图中同样没有出现单质 Fe 的衍射峰,进一步证明了没有单质 Fe 的形成。

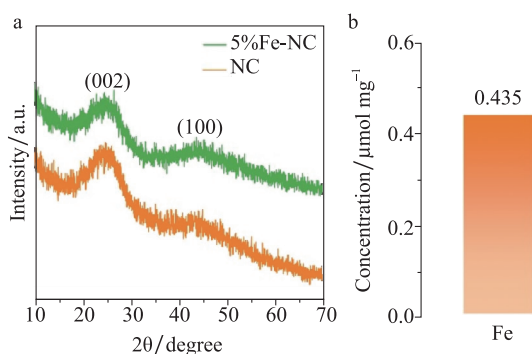


图 4 (a)NC 和 5%Fe-NC 的 XRD 图谱;

(b)5%Fe-NC 中的 Fe 原子含量

Fig. 4 (a)XRD spectra of NC and 5%Fe-NC;

(b)Fe concentration in 5%Fe-NC

为了进一步研究 Fe 的掺杂对热解产物中碳原子结构的影响,分别对 NC 和 5%Fe-NC 的拉曼光谱进行了分析。如图 5a,b 所示,拉曼光谱在  $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  之间的峰通过拟合可得到 D<sub>1</sub> 峰 ( $1183 \text{ cm}^{-1}$ )、D<sub>2</sub> 峰 ( $1342 \text{ cm}^{-1}$ )、D<sub>3</sub> 峰 ( $1511 \text{ cm}^{-1}$ )、G 峰 ( $1597 \text{ cm}^{-1}$ ),其中 D<sub>1</sub> 峰代表石墨烯面外的  $\text{sp}^2$  C,D<sub>2</sub> 峰代表石墨烯原子结构中的空位、杂原子和晶界缺陷,D<sub>3</sub> 峰代表碳五元环缺陷,G 峰由石墨烯面内的碳六元环的伸缩振动产生。G 峰的出现证明样品中存在石墨烯结构,D<sub>1</sub>/G、D<sub>2</sub>/G 和 D<sub>3</sub>/G 的面积比代表相应缺陷的浓度。如图 5c 所示,D<sub>2</sub>/G 由 NC 的 3.22 下降至 5%Fe-NC 的 2.64,说明微量 Fe 掺杂后石墨烯面内的空位、杂原子和晶界缺陷减少,石墨化程度增加。此外,微量 Fe 掺杂后同样使 D<sub>3</sub>/G 由 3.61 下降到 3.14,表明碳五元环缺陷减少,这也与石墨化程度增加密切相关。石墨烯面内缺陷减少,石墨化程度的增加有助于降低电荷转移阻力,提高反应速率。

图 6 为 NC 和 5%Fe-NC 的表面 C1s 和 N1s 的 XPS 高分辨图谱,可反映催化剂表面 C 原子和 N 原子的化学环境。图 6a 和图 6b 分别为 NC 和 5%Fe-NC 的 C1s 高分辨图谱,通过去卷积处理可拟合出 C=C( $\sim 284.54 \text{ eV}$ )、C-C/C-N( $\sim 285.44 \text{ eV}$ )、C-O( $\sim 286.6 \text{ eV}$ )和 O-C=O( $\sim 288.9 \text{ eV}$ ),通过计算峰

面积比可得到不同化学环境的碳原子的相对含量。图 6c 为计算得到的 NC 和 5%Fe-NC 表面 C=C 原子占总碳原子的相对含量,其含量越高说明表面石墨化程度越高。5%Fe-NC 表面的 C=C 原子含量为 62.47%,高于 NC 的 57.70%,说明微量 Fe 原子的加入提高了表面的石墨化程度,这与拉曼光谱的分析结论一致。图 6d 和 e 分别为 NC 和 5%Fe-NC 的 N1s 高分辨图谱,可拟合出吡啶-N( $\sim 398.5\text{eV}$ )、吡咯-N( $\sim 400.0\text{eV}$ )、石墨-N( $\sim 401.0\text{eV}$ )和氧化-N

( $\sim 402.5\text{eV}$ )。图 6f 为四种原子配位结构的 N 原子与 C 原子的原子比,以此参数表征 N 原子的相对含量。Fe 原子加入后掺杂的 N 原子总含量、吡啶-N、吡咯-N 和氧化-N 含量均下降,只有石墨-N 原子含量基本保持不变,这归因于 Fe 原子催化石墨层的形成,导致边缘缺陷减少,位于边缘处的吡啶-N、吡咯-N 和氧化-N 也相应减少。石墨-N 位于石墨烯面内,石墨化程度的增加有利于石墨-N 的形成。

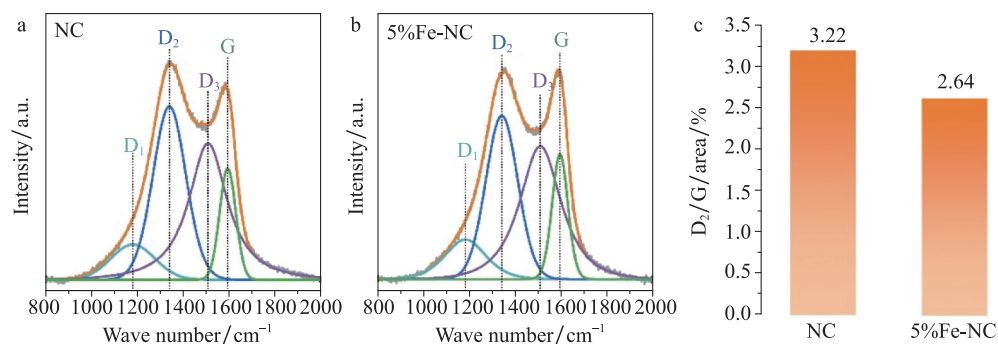


图 5 (a) NC 和 (b) 5%Fe-NC 的拉曼光谱拟合图; (c) D<sub>2</sub> 峰和 G 峰的面积比 D<sub>2</sub>/G

Fig. 5 Fitted Raman spectra of (a) NC and (b) 5%Fe-NC; (c) Peak area ratio of D<sub>2</sub> and G (D<sub>2</sub>/G)

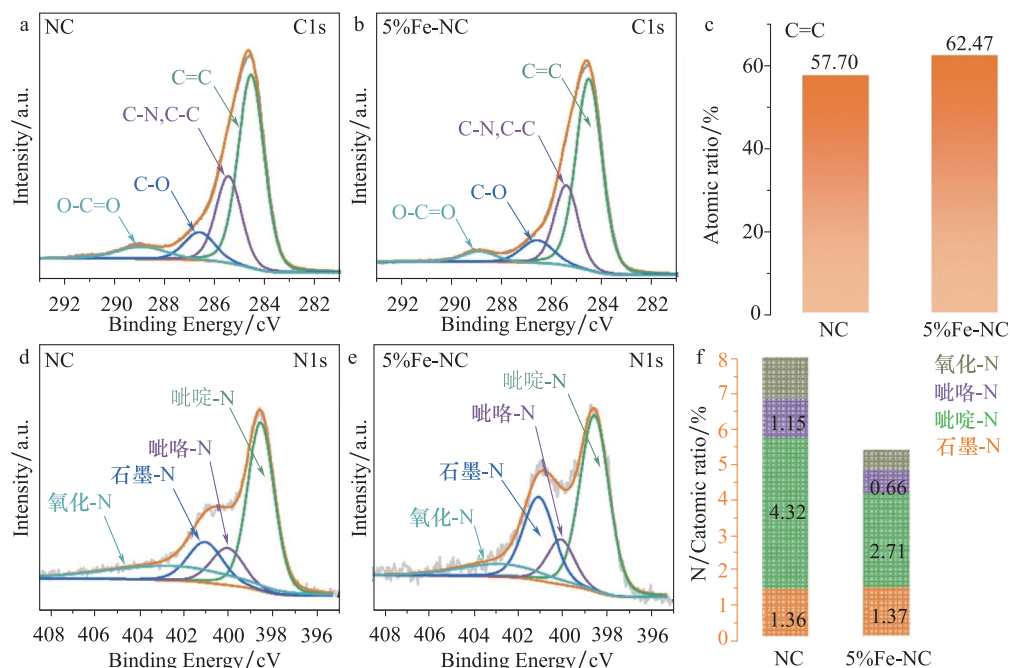


图 6 (a) NC 和 (b) 5%Fe-NC 的高分辨 XPS C1s 图谱; (c) NC 和 5%Fe-NC 表面的 C=C 原子含量; (d) NC 和

(e) 5%Fe-NC 的高分辨 XPS N1s 图谱; (f) NC 和 5%Fe-NC 中吡啶-N、吡咯-N、石墨-N 和氧化-N 相对于 C 原子的含量

Fig. 6 High-resolution XPS C1s spectra of (a) NC and (b) 5%Fe-NC; (c) atomic content of C=C on the surface of NC and 5% Fe-NC; High-resolution XPS N1s spectra of (d) NC and (e) 5%Fe-NC; (f) atomic ratios of pyridinic-N, pyrrolic-N, graphitic-N and oxidized-N on the surface of NC and 5%Fe-NC



### 2.3 电化学性能表征

图 7a 和 7b 分别为 NC 和 5%Fe-NC 在  $N_2$  和  $O_2$  饱和的 0.1M KOH 溶液中的 CV 曲线。在  $N_2$  饱和条件下,两个样品的 CV 曲线均未出现反应峰,但在  $O_2$  饱和条件下出现了明显的 ORR 峰,并且 5%Fe-NC 的峰位为 0.85V,远高于 NC 的峰位 0.75V,说明 5%Fe-NC 的 ORR 活性更高。图 7c 为 NC、5%Fe-NC 和 Pt/C 的 LSV 曲线,起始电位 ( $E_{onset}$ )分别为 0.87 V、1.00 V 和 0.96 V,半波电位 ( $E_{1/2}$ )分别为 0.73 V、0.82 V 和 0.83 V,极限电流密度 ( $J_L$ )分别为  $3.36\text{mA m}^{-2}$ 、 $5.72\text{mA m}^{-2}$  和  $5.68\text{mA m}^{-2}$ 。5%Fe-NC 具有比 NC 更大的起始电位、半波电位,且起始电位优于商业 Pt/C 催化剂,表明 5%Fe-NC 催化 ORR 的反应动力学更快,这要归因于高本征活性的 Fe-N-C 位点和石墨-N 位点的形成,同时石墨化程度的提高降低了电荷传输阻力也在一定程度上为加速反应速率做出了贡献。

5%Fe-NC 比 NC 具有更高的极限电流密度,这要归因于微量 Fe 的掺杂使封闭孔转变为开放孔,孔内大量的活性位点被暴露出来并高效的参与 ORR 反应。为了进一步研究 ORR 过程,利用旋转环盘电极测试技术检测并计算得到了转移电子数 ( $n$ )、 $H_2O_2$  产量和 Tafel 斜率,如图 7d 和图 7e 所示。2 电子副反应产生的  $H_2O_2$  在实际应用过程中会加速离聚物、电解质膜和碳载体的电化学腐蚀,严重影响器件的稳定性。相比于 NC,5%Fe-NC 具有接近于 4 的转移电子数,更低的  $H_2O_2$  产量(2%),说明 5%Fe-NC 催化 ORR 主要沿 4 电子路径进行,具有更高的选择性。图 7e 中,5%Fe-NC 具有比 NC 更低的 Tafel 斜率,再次证明了 5%Fe-NC 具有更快的反应动力学。图 7f 为 5%Fe-NC 经过 10000 圈 CV 循环(0.6~1.2V vs. RHE,  $50\text{mV s}^{-1}$ )前后的 LSV 曲线,循环稳定性测试后半波电位仅下降了 200mV,表现出了较高的稳定性。

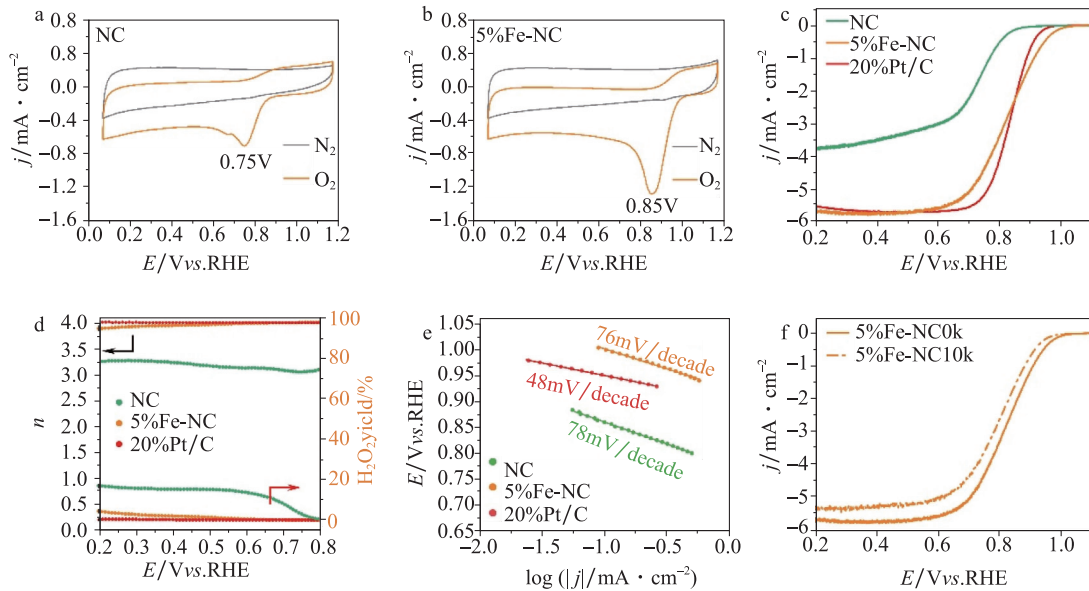


图 7 0.1mol/L KOH 溶液:  $O_2$  和  $N_2$  饱和溶液中 (a) NC 和 (b) 5%Fe-NC 的 CV 曲线;  
NC、5%Fe-NC 和 20% Pt/C 的 (c) LSV 曲线, (d) 转移电子数及  $H_2O_2$  产率, (e) Tafel 斜率;  
(f) 5%Fe-NC 经过 10000 圈 CV 循环(0.6~1.2 V vs. RHE,  $50\text{mV s}^{-1}$ ) 前后的 LSV 曲线

Fig. 7 0.1mol/L KOH solution: CV curves ( $5\text{mV s}^{-1}$ ) of (a) NC and (b) 5%Fe-NC; (c) LSV curves ( $10\text{mV s}^{-1}$ , 1600 rpm), (d) electron transfer number and peroxide yield, and (e) Tafel slopes curves of NC, 5%Fe-NC and 20% Pt/C; (f) LSV curves of NC, 5%Fe-NC and 20% Pt/C after 10000 cycles of CV (0.6~1.2V vs. RHE,  $50\text{mV s}^{-1}$ )

### 3 结论

热解 5%Fe-ZIF-8 与 PAN 的静电纺丝纤维制备了具有大量开放孔的高度石墨化的一维 Fe-N-C 催化剂。微量 Fe 掺杂实现了封闭孔向开放孔的转变,将孔内活性位点暴露出来使其能够有效地参与反应。热解过程中 Fe 能够催化石墨结构的形成,增强了催化剂的石墨化程度,提高了催化剂的导电性,间接提高了 ORR 反应速率。一维结构堆叠产生的空隙配合催化剂本身的多孔结构极大地提高活性位点的利用率和传质性能。高活性 Fe-N-C 和石墨-N 活性位点的引入,活性位点利用率的提高以及传质性能的优化,使 5%Fe-NC 获得了超越商业 20% Pt/C 的优异 ORR 催化性能。

**利益冲突:**作者声明无利益冲突。

### 参考文献(References)

- [1] 姜大乾. 车用燃料电池技术分析 [J]. 科技资讯, 2023, 21 (09): 52-55.  
<https://doi.org/10.16661/j.cnki.1672-3791.2209-5042-9891>
- [2] Chen Y H, Xu J J, He P, et al. Metal-air batteries: progress and perspective[J]. Science Bulletin, 2022, 67(23): 2449-2486.
- [3] 邱晨曦. 甲醇燃料电池汽车的发展研究 [J]. 机电技术, 2022(03): 60-62+120.  
<https://doi.org/10.19508/j.cnki.1672-4801.2022.03.017>
- [4] Yang Y, Peltier C R, Zeng R, et al. Electrocatalysis in alkaline media and alkaline membrane-based energy technologies [J]. Chemical Reviews, 2022, 122 (6): 6117-6321.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00331>
- [5] Tian X L, Zhao X, Su Y Q, et al. Engineering bunched Pt-Ni alloy nanocages for efficient oxygen reduction in practical fuel cells [J]. Science, 2019, 366 (6467): 850-856.  
<https://doi.org/10.1126/science.aaw7493>
- [6] Yang C L, Wang L N, Yin P, et al. Sulfur-anchoring synthesis of platinum intermetallic nanoparticle catalysts for fuel cells [J]. Science, 2021, 374(6566): 459-464.  
<https://doi.org/10.1126/science.abj9980>
- [7] Xu H D, Yang J, Ge R Y, et al. Carbon-based bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Optimization strategies and mechanistic analysis [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 234-265.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.022>
- [8] Thompson S T, Papageorgopoulos D. Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles [J]. Nature Catalysis, 2019, 2(7): 558-561.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0291-x>
- [9] Li J, Chen S, Yang N, et al. Ultrahigh-loading zinc single-atom catalyst for highly efficient oxygen reduction in both acidic and alkaline media [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2019, 58(21): 7035-7039.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201902109>
- [10] Zhang S, Xue H, Li W L, et al. Constructing precise coordination of nickel active sites on hierarchical porous carbon framework for superior oxygen reduction [J]. Small, 2021, 17(35): 2102125.  
<https://doi.org/10.1002/smll.202102125>
- [11] Zhou Y, Chen G, Wang Q, et al. Fe-N-C electrocatalysts with densely accessible Fe-N<sub>4</sub> sites for efficient oxygen reduction reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(34): 2102420.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202102420>
- [12] Xie Q, Si W, Wang Z, et al. Controlling sp<sup>3</sup> defect density of carbon-based catalysts by defining a limiting space [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139221.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139221>
- [13] Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction [J]. Science, 2009, 323 (5915): 760-764.  
<https://doi.org/10.1126/science.1168049>
- [14] Quilez-Bermejo J, Melle-Franco M, San-Fabian E, et al. Towards understanding the active sites for the ORR in N-doped carbon materials through fine-tuning of nitrogen functionalities: An experimental and computational approach [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(42): 24239-24250.  
<https://doi.org/10.1039/c9ta07932g>
- [15] Xu Z, Zhou Z, Li B, et al. Identification of efficient active sites in nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(16): 8689-8696.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11090>



- [16] Haque E, Zavabeti A, Uddin N, et al. Deciphering the role of quaternary n in O<sub>2</sub> reduction over controlled n-doped carbon catalysts [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(4):1384-1392.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03354>
- [17] Zou J, Chen C, Chen Y, et al. Facile steam-etching approach to increase the active site density of an ordered porous Fe-N-C catalyst to boost oxygen reduction reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 4517-4525.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00408>
- [18] Zhu Z, Yin H, Wang Y, et al. Coexisting single-atomic Fe and Ni sites on hierarchically ordered porous carbon as a highly efficient ORR electrocatalyst [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42):2004670.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202004670>
- [19] He Y, Guo H, Hwang S, et al. Single cobalt sites dispersed in hierarchically porous nanofiber networks for durable and high-power PGM-free cathodes in fuel cells [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(46):2003577.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202003577>
- [20] Liang H W, Zhuang X D, Bruller S, et al. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Nature Communications*, 2014, 5:4973.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms5973>
- [21] Wang G, Sun Y, Li D, et al. Controlled synthesis of N-doped carbon nanospheres with tailored mesopores through self-assembly of colloidal silica [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(50):15191-15196.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201507735>
- [22] Liu B, Liu F, Lu D, et al. Metal-organic framework assembly derived hierarchically ordered porous carbon for oxygen reduction in both alkaline and acidic media [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430:132762.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132762>
- [23] Qiao M F, Wang Y, Wang Q, et al. Hierarchically ordered porous carbon with atomically dispersed FeN<sub>4</sub> for ultraefficient oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(7):2688-2694.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201914123>
- [24] Li W, Liu B, Liu D, et al. Alloying Co species into ordered and interconnected macroporous carbon polyhedra for efficient oxygen reduction reaction in rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(17):2109605.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202109605>
- [25] Lai Q, Zhao Y, Liang Y, et al. In situ confinement pyrolysis transformation of ZIF-8 to nitrogen-enriched meso-microporous carbon frameworks for oxygen reduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(45):8334-8344.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201603607>
- [26] Zhang C-L, Lu B-R, Cao F-H, et al. Electrospun metal-organic framework nanoparticle fibers and their derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Nano Energy*, 2019, 55:226-233.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.029>
- [27] Wang C H, Kaneti Y V, Bando Y, et al. Metal-organic framework-derived one-dimensional porous or hollow carbon-based nanofibers for energy storage and conversion [J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(3):394-407.  
<https://doi.org/10.1039/c8mh00133b>

# Preparation of 1D Porous Fe-N-C based ORR Electrocatalysts by Pyrolysis of Trace Fe-doped ZIF-8/PAN Electrospun Fibres

RAN Shuai<sup>1</sup>, QI Ji<sup>2,\*</sup>, DONG Xufeng<sup>1</sup>, HUANG Hao<sup>1,\*</sup>, QI Min<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The development of a simple and efficient method for batch preparation of porous Fe-N-C catalysts is of great significance for its large-scale application. Electrostatic spinning is a common method that can be used to produce carbon-based catalysts on a large scale simply by increasing the number of needles. However, it is still difficult to control the pore structure and composition of the pyrolysis products of electrostatically spun fibers by modulating the composition. In this paper, highly graphitized one-dimensional Fe-N-C catalysts with a large number of open pores were prepared by pyrolysis of electrospun fibres of trace Fe-doped ZIF-8 particles with PAN. The materials were structurally and compositionally analyzed using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and nitrogen adsorption-desorption test. The electrocatalytic ORR performance of the catalysts was characterized by cyclic voltammetry, linear scanning voltammetry, and rotating ring-disk electrode tests. The results show that trace Fe doping achieves a transition from closed to open pores, exposing the active sites within the pores to allow them to participate efficiently in the reaction. Fe could catalyze the formation of surface graphite structures during pyrolysis, which reduces the charge transfer resistance and indirectly increases the ORR reaction rate. The formation of highly reactive Fe-N-C and graphite-N sites, the optimization of pore structure and the enhancement of graphitization allow 5% Fe-NC to achieve excellent ORR catalytic performance beyond that of commercial 20% Pt/C.

**Keywords:** Electrospinning; porous; Fe-N-C; metal-organic frames; oxygen reduction reaction

**DOI:** 10.48014/pcms.20230710001

**Citation:** RAN Shuai, QI Ji, DONG Xufeng, et al. Preparation of 1D porous Fe-N-C based ORR electrocatalysts by pyrolysis of trace Fe-doped ZIF-8/PAN electrospun fibres[J]. Progress in Chinese Materials Science, 2023, 2(4): 65-74.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

