

自组装合成 Fe-N-C-PANI 有序介孔结构催化剂及其在酸性条件下的氧还原活性

康欢, 李赏, 刘畅, 郭伟, 潘牧

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 燃料电池湖北省重点实验室, 武汉 430070)

摘要 采用乙醇挥发自组合法, 以 F127 为模版, 甲阶酚醛树脂为碳源, 聚苯胺为配体, 加入硝酸铁和硅酸盐, 制备了有序多级孔的 Fe-N-C-PANI 催化剂. 催化剂的成分和形貌表征结果表明, 在热处理温度为 800 °C 时, 有序介孔的结构最清晰, 拥有整齐的孔道和最高的比表面积(1007 m²/g); XPS 分析结果表明, 吡啶氮原子和石墨氮原子含量(摩尔分数)为 3.86%. 热处理温度升高过程中 Fe(III) 被还原, 向单质 Fe 转化, 并促进了 N 的掺杂, 使碳化铁转化为 Fe-N_x 活性位点, 提高了催化剂的氧还原反应(ORR)催化活性, 热处理温度达到 900 °C 时, 过多的单质铁使其氧还原活性下降. 在酸性溶液中, Fe-N-C-PANI-800 催化剂的起始电位可达 0.89 V, 半波电势为 0.81 V. 有序介孔结构使催化剂更易石墨化, 提高了材料的稳定性.

关键词 质子交换膜燃料电池; 非贵金属催化剂; 有序介孔; 氧化还原

中图分类号 O643 **文献标志码** A

质子交换膜燃料电池(PEMFC)通过电化学方式将氢能转换为电能, 其比功率高、工作电流大、启动速度较快且产物只有水, 是一种清洁高效的二次能源转换装置. 燃料电池汽车续航里程长、安全系数高, 是未来新能源汽车动力系统的重要选择方向之一^[1,2]. 目前, PEMFC 商业化的主要瓶颈问题是成本高和寿命短. 其中, 约 40% 的高成本来自于贵金属 Pt 催化剂. 与阳极的氢氧化反应(HOR)相比, 阴极的氧还原反应(ORR)过程效率较低, 反应较困难, 动力学较慢(ORR 交换电流密度为 10⁻¹⁰ A/cm², HOR 交换电流密度为 10⁻⁴ ~ 10⁻¹ A/cm²), 需要增加 Pt 的载量来催化 ORR, 从而提高了 PEMFC 的成本, 阻止了其商业化发展^[3-5]. 因此, 研究高活性、低成本、耐久性良好的非贵金属催化剂是解决 PEMFC 高成本问题的重要途径之一^[6].

目前, 研究较多的非贵金属催化剂主要有 N-C 催化剂和 M-N-C (M=Fe/Co) 催化剂 2 大类, N-C 催化剂通常在碱性条件下表现出良好的 ORR 活性, 但酸性条件下活性较差. 掺杂不同金属物种(Fe, Co 等)和杂原子(如 N, S, P 和 B)的碳材料最有希望代替 Pt 基催化剂来提高 ORR 催化活性^[7-11], 尤其是 Fe 和 N 共掺杂碳材料, Fe 和 N 之间的相互作用能显著提高 ORR 活性^[12-16]. 但是, 目前合成的阴极非贵金属催化剂的功率密度仍然低于 Pt 基催化剂, 这是由于其低的活性位点数量和差的质子传递性能所致^[17]. 为了获得足够的活性位点数量, 常用的方法是增加非贵金属催化剂的比表面积^[18]. 催化剂的比表面积和有效 Fe-N_x 活性位点的数量有关, 大的比表面积能有效提高活性位点与 O₂ 的接触, 提高催化剂的催化效率和速度. 以多孔碳为载体制备的 Fe-N-C 催化剂, 在酸性条件下起始电位为 0.82 V (*vs.* RHE), 电子转移数目为 3.0^[19]. Shi 等^[20] 合成了介孔结构的 Fe-N-C-ABI 催化剂, 主要为中空的碳纳米粒子(<100 nm), 石墨化的碳外壳厚度约为 10 nm, 中间的孔径约为 10~25 nm, 比表面积为 662 m²/g, 在酸性电解液中, 载量为 0.6 mg/cm² 时, 半波电位为 0.820 V (*vs.* RHE), 0.8 V 下的电流密度为 2.55 mA/cm², 极限电流密度为 4.71 mA/cm². 介孔的有序化可以进一步提高催化剂中的传质速率, 从而提高氧还原催化活性. 高度有序的介孔碳材料(OMCs)的合成方法简单, 具有高比表面积、窄孔径

收稿日期: 2016-12-27. 网络出版日期: 2017-07-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21406173)资助.

联系人简介: 李赏, 女, 博士, 副研究员, 主要从事质子交换膜燃料电池方面的研究. E-mail: lishang@whut.edu.cn

分布和均匀的孔道,介孔和微孔大量的连接使离子传输速度加快,使其成为优良的电极材料.迄今,关于酸性条件下有序介孔催化剂的报道很少^[21-24]. Lei 等^[25]以酞菁为氮源合成了有序介孔 Fe-N-C 催化剂,比表面积为 416 m²/g,孔径大多集中在约 5.5 nm,且有序介孔结构能显著提高催化剂的 ORR 性能,在 0.2 V(*vs.* SHE)下的电流密度为 53 mA/cm²,与 Pt/C(65 mA/cm²)相差 12 mA/cm²; Wang 等^[26]合成了有序介孔 C-N 氧还原催化剂,酸性条件下起始电位只有 0.72 V(*vs.* NHE).为了研究及提高有序介孔催化剂在酸性条件下的 ORR 性能,本文采用乙醇挥发自组装法,以 F127 为模版,酞醛树脂为碳源,聚苯胺为氮源,加入过渡金属盐和硅酸盐制备了有序多级孔结构的 Fe-N-C-PANI 催化剂,对热处理温度进行了优化,研究了催化剂的结构、形貌及在酸性条件下的电化学性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

F127(中国医药集团上海化学试剂公司);苯酚、甲醛溶液(质量分数 37%)、正硅酸四乙酯(TEOS)、苯胺、过硫酸铵(APS)、无水乙醇和 Fe(NO₃)₃·9H₂O,以上试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司.

TL1400 型管式炉(南京博蕴通仪器科技有限公司);D/Max-RB 型转靶 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司),Cu K α 辐射源,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描范围 0.5°~2°;JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜(日本 JEOL 公司),加速电压 160~200 kV;VG Muhilab 2000 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);KQ-100E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);RS-150 型超声波细胞粉碎机(宁波荣顺科技仪器厂);KL-UP-IV-10 型超纯水机(成都康宁实验专用纯水设备厂).

1.2 实验过程

1.2.1 甲阶酞醛树脂的制备 将 0.61 g 苯酚于 40~42 °C 溶解在圆底烧瓶中,加入 2 mL 2 mol/L NaOH,搅拌 10 min;升温至 50 °C,逐滴加入 1.05 g 甲醛溶液(质量分数 37%),继续升温至 70 °C,搅拌 1 h,冷却至室温,用盐酸调节 pH \approx 7,在 50 °C 下真空干燥,除去水分,将所得产物溶于乙醇中,制成质量分数为 20%的酞醛树脂乙醇溶液.

1.2.2 Fe-N-C-PANI 有序介孔催化剂的制备 将 1.6 g F127 加入到含有 1 g 0.2 mol/L 盐酸的 8 g 乙醇中,在 40 °C 下搅拌 1 h,得到澄清溶液,再加入 2.08 g TEOS,5 g 酞醛树脂乙醇溶液和 0.2 g 苯胺单体,搅拌 1 h,加入 0.2020 g Fe(NO₃)₃·9H₂O,转移到冰水浴中,加入 0.49 g APS,在冰水浴中搅拌 24 h.将上述混合物平铺在培养皿中,室温下静置 5~8 h,放入 100 °C 的真空干燥箱中,热聚合 24 h.从培养皿中刮下薄膜,研磨成粉末.将粉末在管式炉中于 NH₃ 气氛下进行热处理,360 °C 下保温 3 h,分别升温到 700,800 或 900 °C 热处理 2 h.将热处理过的粉末浸润到 10%(质量分数)的 HF 中 24 h,抽滤,干燥,研磨,再次在上述温度下热处理 2 h,得到催化剂样品,分别记为 Fe-N-C-PANI-700, Fe-N-C-PANI-800 和 Fe-N-C-PANI-900.制备无 F127 的样品时,热处理温度为 800 °C,作为对照样品,记为 Fe-N-C-PANI-800-no;制备不含 Fe 的催化剂时,热处理温度为 800 °C,作为对照样品,记为 N-C-PANI-800.

1.2.3 工作电极的制备及电化学测试 称取适量的催化剂,加入一定量的去离子水和异丙醇,再加入 25 μ L 5%(质量分数) Nafion 溶液,超声 0.5 h,配制成分散均匀的墨水.取 20 μ L 墨水滴加到玻碳电极表面.电化学性能测试采用标准三电极系统:旋转圆盘电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极;电解质溶液为 0.1 mol/L 的 HClO₄ 溶液;LSV 电位扫描范围为 -0.2~0.75 V(*vs.* SCE),扫描速率为 5 mV/s;CV 的扫描速率为 50 mV/s,范围为 -0.3~0.9 V(*vs.* SCE).商业 Pt/C 催化剂采用相同的电极测试作对比.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

催化剂的有序性可以用小角 XRD 表征^[27].图 1 为不同热处理温度所得催化剂的小角 XRD 谱图.

由图 1 可见, 无序的 Fe-N-C-PANI-800-no 没有 XRD 衍射峰, 而有序介孔催化剂均显示出明显的 XRD 衍射峰, 均位于约 $2\theta=1^\circ$ 处, 可对应为二维六方结构的 (100) 衍射面. Fe-N-C-PANI-800 催化剂衍射峰强度最强, 表明二维六方结构在 800 °C 下保存最完整; Fe-N-C-PANI-900 催化剂的衍射峰强度最弱, 表明在 900 °C 下有序孔结构受到破坏, 部分坍塌. 其它特征峰的消失可能与聚苯胺的引入有关.

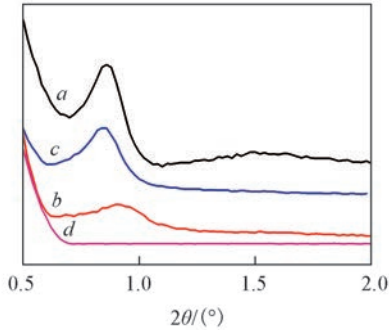


Fig.1 Small-angle XRD patterns of Fe-N-C-PANI catalysts at different heat treatment temperatures

a. Fe-N-C-PANI-800; b. Fe-N-C-PANI-900;
c. Fe-N-C-PANI-700; d. Fe-N-C-PANI-800-no.

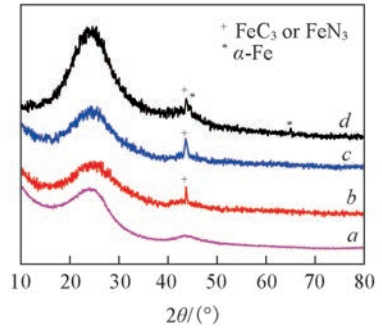


Fig.2 XRD patterns of Fe-N-C-PANI catalysts at different heat treatment temperatures

a. N-C-PANI-800; b. Fe-N-C-PANI-700;
c. Fe-N-C-PANI-800; d. Fe-N-C-PANI-900.

图 2 为不同热处理温度所得催化剂的广角 XRD 谱图. 无 Fe 的 N-C-PANI 催化剂只在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 和 $40^\circ\sim 50^\circ$ 之间存在宽的衍射峰, 可对应为石墨化的碳峰. 加入 Fe 元素的催化剂除了碳的衍射峰外, 均在约 43.7° 处出现了 1 个尖峰, 对应的物相为 FeC_3 或者 FeN_3 , 可以看出经 800 °C 的热处理后, 此衍射峰强度最高, 因为 FeC_3 和 FeN_3 的 XRD 光谱峰位置很接近, 不能确定催化剂中 FeC_3 和 FeN_3 的含量^[19], 需利用光电子能谱 (XPS) 等其它表征方式进一步确定. 当热处理温度升高至 900 °C 时, 催化剂中出现了金属态 Fe.

2.2 N₂ 吸附-脱附表征

图 3 示出了不同热处理温度所得催化剂的氮气吸附-脱附曲线, 根据 BDDT (Brunauer-De-ming-Teller) 分类, 催化剂的等温线均属于第 IV 型等温线, 表明样品中具有 2~50 nm 介孔的存在. 同时, 滞留回环是 H4 型, 表明制备的有序 Fe-N-C-PANI 催化剂的孔结构是由层状结构产生的孔. 根据 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算, Fe-N-C-PANI-800 催化剂的比表面积高达 $1007\text{ m}^2/\text{g}$, Fe-N-C-PANI-700, Fe-N-C-PANI-900 和 Fe-N-C-PANI-800-no 的比表面积分别为 918, 786 和 $510\text{ m}^2/\text{g}$. 根据 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法, 由等温线吸附分支可计算出 Fe-N-C-PANI-800 催化剂的孔径分布 (图 4), 可见催化剂具有集中分布的介孔存在, 孔径约为 6.2 nm.

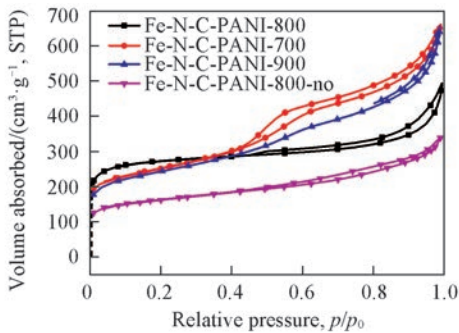


Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms of Fe-N-C-PANI catalysts at different heat treatment temperatures

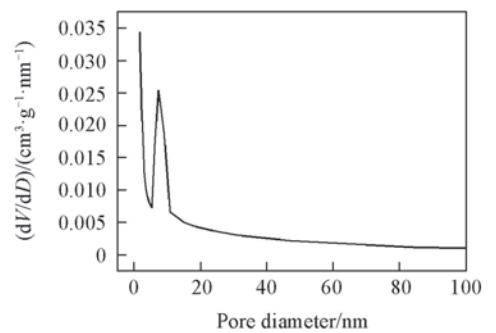


Fig.4 Pore size distribution of Fe-N-C-PANI-800 catalyst

2.3 TEM 表征

图 5 示出了 Fe-N-C-PANI 催化剂在不同热处理温度下的 TEM 照片. 可见, Fe-N-C-PANI-700,

Fe-N-C-PANI-800 和 Fe-N-C-PANI-900 均呈现出有序介孔结构, 这表明虽然加入了聚苯胺, 但是酚醛树脂还能和 F127 相互作用, 使催化剂形成有序介孔结构. 由图 5(A) 和 (B) 可见, Fe-N-C-PANI-700 和 Fe-N-C-PANI-800 均表现出整齐有序的介孔孔道, 平行排列程度较好, 但 Fe-N-C-PANI-800 的介孔结构更清晰, 具有高度有序的六方对称性孔道结构. 由图 5(C) 可见, Fe-N-C-PANI-900 由于热处理温度过高, 导致催化剂边缘的有序介孔结构大面积坍塌, 孔壁变得疏松, 内部有序介孔结构也有坍塌, 有序化程度降低, 这与小角 XRD 衍射分析结果一致. 而 Fe-N-C-PANI-800-no 没有有序介孔结构, 只有一些杂乱无章的孔, 这是由酸洗产生的.

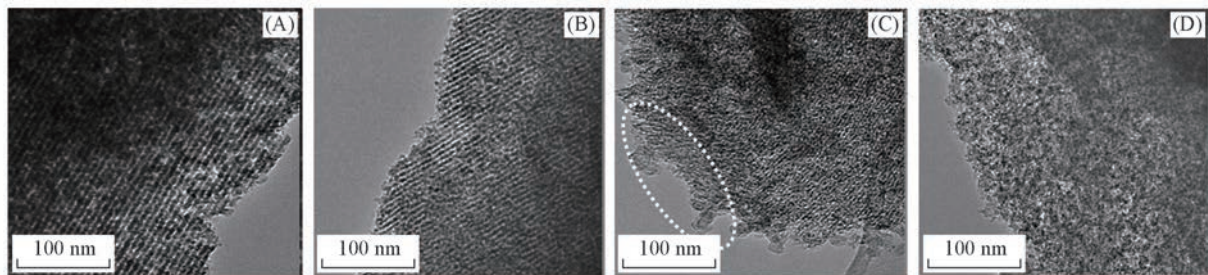


Fig.5 TEM images of Fe-N-C-PANI catalysts

(A) Fe-N-C-PANI-700; (B) Fe-N-C-PANI-800; (C) Fe-N-C-PANI-900; (D) Fe-N-C-PANI-800-no.

2.4 电化学性能表征

图 6 示出了催化剂的线性伏安曲线. 可以看出, Fe-N-C-PANI-800 的氧还原催化性能显著优于 N-C-PANI-800 的, 这说明金属 Fe 的添加能显著提高催化剂的 ORR 性能; 从图 6 还可以看出, 具有有序介孔结构的 Fe-N-C-PANI-800 的 ORR 催化活性高于无序的 Fe-N-C-PANI-800-no 催化剂.

另外, 热处理温度对 Fe-N-C-PANI 催化剂的 ORR 活性影响也较大, 在热处理温度为 800 °C 时, 催化剂表现出最优的 ORR 催化性能, 起始电位达到 0.89 V (*vs.* RHE), 半波电势达到 0.81 V (*vs.* RHE). 对比 TEM 表征 (图 5) 中的不同热处理温度下催化剂的形貌可看出, 催化剂的氧还原催化活性与催化剂孔结构的有序化变化规律一致, 均为 Fe-N-C-PANI-800 > Fe-N-C-PANI-700 > Fe-N-C-PANI-900, 有序化程度越高, 氧还原催化活性越好. 因此, 在不同的热处理温度下催化剂形成了不同有序度的孔结构, 导致催化剂的比表面积不相同, 是造成本实验中 Fe-N-C-PANI 催化剂氧还原催化活性不同的重要原因之一; 另一方面, 高的氧还原活性还与氮原子量以及不同种类的氮和 Fe-N_x 活性位点数量有关.

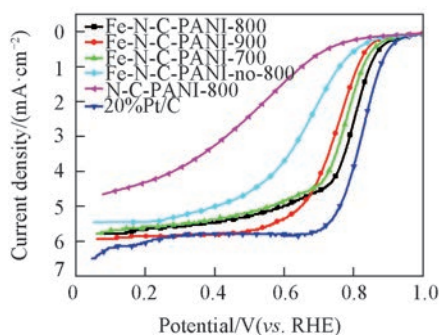


Fig.6 ORR polarization curves of catalysts in O₂-saturated 0.1 mol/L HClO₄ solution

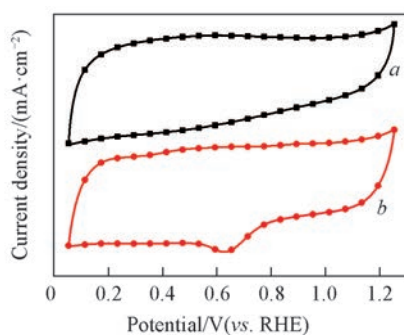


Fig.7 Cyclic voltammograms of Fe-N-C-PANI-800 in N₂ (a) and O₂-saturated (b) 0.1 mol/L HClO₄ solution

图 7 示出了 Fe-N-C-PANI-800 催化剂的循环伏安曲线. 在氮气饱和的溶液中 (图 7 谱线 a), 催化剂没有明显的氧还原反应, 有较大的双电层, 表明催化剂有较高的比表面积; 在氧气饱和的溶液中 (图 7 谱线 b), 约 0.675 V (*vs.* RHE) 处出现的还原峰说明此催化剂具有氧还原催化活性.

图 8(A) 示出了 Fe-N-C-PANI-800 在不同转速下的 ORR 线性扫描曲线. 由图 8(A) 可以看出, 随着圆盘电极转速的增加, 催化剂的氧还原电流逐渐增大, 而且显示出明显的极限电流平台. 在低电位范

围[0.2~0.4 V (*vs.* RHE)]内旋转圆盘电极上的电极电流密度 i_d 与转速之间符合 Koutecky-Levich 方程:

$$\frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFc_{O_2}D_{O_2}^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

式中: i_k 为氧还原反应动力学的电流密度; n 为总的电子转移个数; F 为法拉第常数(96487 C/mol); c_{O_2} 为溶液中氧的浓度(1.2×10^{-6} mol/L); D_{O_2} 为氧的扩散系数(1.93×10^{-5} cm²/s); ν 为电解质的动力学黏度(0.01 cm²/s); ω 是电极旋转角速度(rad/s). 根据 Fe-N-C-PANI-800 在不同转速下 0.2, 0.3 和 0.4 V 的数据得到 Koutecky-Levich(K-L) 曲线图[图 8(B)], 由 Koutecky-Levich 理论可计算出 Fe-N-C-PANI-800 在 0.2, 0.3 和 0.4 V 下 ORR 转移电子数分别为 3.9, 3.88 和 3.88^[28], 这表明 Fe-N-C-PANI-800 催化剂的氧还原反应过程主要为 4 电子反应控制过程, 反应产物大部分为 H₂O.

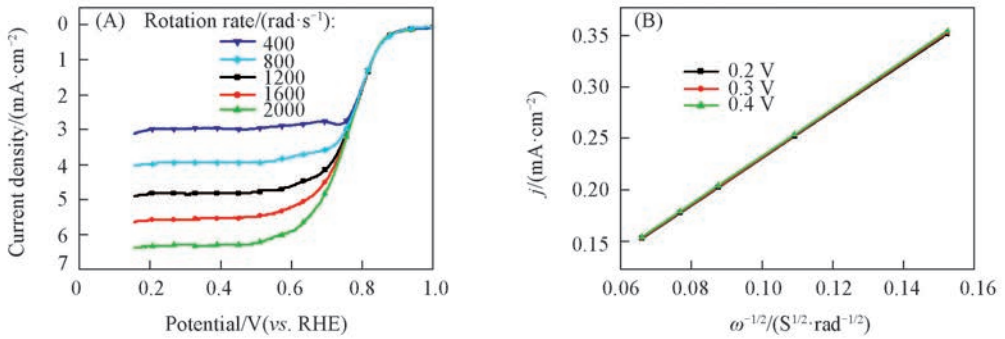


Fig.8 ORR polarization curves at different rotation rates(A) and corresponding K-L plots of Fe-N-C-PANI-800 in O₂-saturated 0.1 mol/L HClO₄ solution(B)

Scan rate: 5 mV/s.

2.5 催化剂组成分析

Fe-N-C-PANI-700, Fe-N-C-PANI-800 和 Fe-N-C-PANI-900 催化剂的 XPS 表征和元素分析结果列于表 1. XPS 用于检测化合物表面的化学组成、化学价态以及各元素的含量, 元素分析用于检测催化剂整体的元素含量. 由元素分析(EA)得到的氮含量均小于 XPS 测得的氮原子含量, 表明 N 在催化剂表面有一定程度的富集, 这有利于提高催化剂的催化活性.

Table 1 Percentage of C, O, N and Fe elements on the surface of catalysts

Catalyst	Elemental content (% , molar fraction)				
	N ^a	N _{1s} ^b	C _{1s} ^b	O _{1s} ^b	Fe _{2p} ^b
Fe-N-C-PANI-700	5.87	6.32	83.47	4.75	0.58
Fe-N-C-PANI-800	4.79	5.54	87.74	4.36	0.60
Fe-N-C-PANI-900	2.96	3.09	85.60	5.94	0.56

a. Obtained by EA; b. obtained by XPS.

将不同热处理温度所得催化剂的 N_{1s} 峰进行分解, 可以看出每种催化剂的 N_{1s} 峰均可以分成吡啶氮(398.1 eV)、M-N_x(399.18 eV)、吡咯氮(400.1 eV)和石墨氮(401.2 eV)4 种峰[图 9(A)~(C)].

由催化剂中 4 种不同种类的 N 原子数(见表 2)发现, Fe-N-C-PANI-800 催化剂表面吡啶氮和石墨氮原子之和最高, Fe-N-C-PANI-700 次之, Fe-N-C-PANI-900 最低, 这与催化剂的氧还原催化活性(半波电位 $E_{1/2}$)变化规律一致[图 9(D)]. 因此, 吡咯氮和石墨氮的总量和与催化剂 ORR 活性密切相关, 与文献[29,30]结论一致.

如前所述, 过渡金属元素及其氮化物对催化剂的氧还原活性起着重要作用. 图 10 为催化剂表面 Fe_{2p} 的 XPS 谱图, Fe(III), Fe(I) 和 Fe(0) 的结合能分别为 710.8~711.8, 707.1~708.7 和 706.7~707.2 eV. 可以看出, 催化剂中大多数的 Fe_{2p} 以 Fe(III) 形式存在, 随着热处理温度的增加, Fe(III) 逐渐还原为 Fe(0), 生成的金属态 Fe 会降低催化剂的 ORR 性能. Fe-N-C-PANI-800 的 ORR 活性高于 Fe-N-C-PANI-700 的原因可能是在氨气气氛热处理下, N 在高温下能够更好地掺杂进材料中, 取代苯环

上的碳原子,破坏原有的 Fe 和 C 之间的相互作用,使 Fe 与掺杂进来的 N 形成新的 Fe-N_x 活性位^[31]. 而 Fe-N-C-PANI-900 的氧还原性能下降是因为 Fe(III) 大量转化为金属态 Fe(0), 降低了 Fe-N_x 的数量.

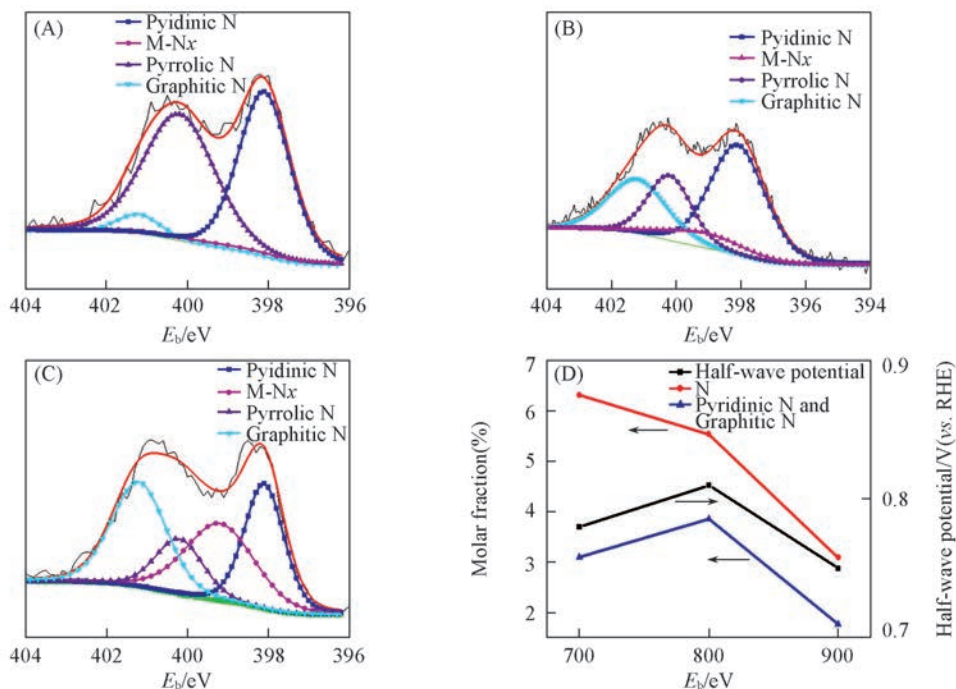


Fig.9 N_{1s} XPS curves of catalysts and curves of nitrogen relative content and $E_{1/2}$

(A) Fe-N-C-PANI-700; (B) Fe-N-C-PANI-800; (C) Fe-N-C-PANI-900; (D) N element and $E_{1/2}$.

Table 2 Nitrogen content with relative intensities on the surface of various catalysts

Catalyst	N _{1s}	Distribution of N(%, molar fraction)			
		Pyridinic N	Graphitic N	Pyrrolic N	M-N _x
Fe-N-C-PANI-700	6.32	2.54	0.56	2.77	0.45
Fe-N-C-PANI-800	5.54	2.52	1.34	1.18	0.50
Fe-N-C-PANI-900	3.09	0.82	0.95	0.44	0.88

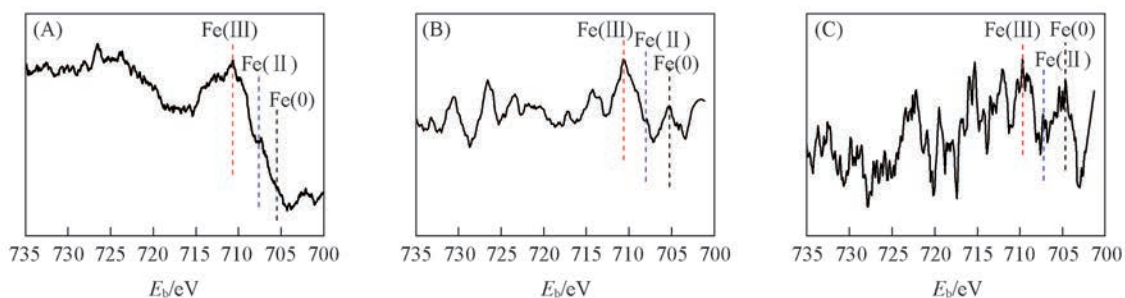


Fig.10 Fe_{2p} XPS curves of catalysts

(A) Fe-N-C-PANI-700; (B) Fe-N-C-PANI-800; (C) Fe-N-C-PANI-900.

2.6 稳定性分析

催化剂的稳定性可以采用循环伏安加速测试(AAT)来评价. 图 11(A)为 Fe-N-C-PANI-800 经过 1000 CVs 前后的 LSV 对比曲线, 图 11(B)为 20%(质量分数) Pt/C 经过 AAT 测试前后的 LSV 对比曲线. 对比图 11(A)和(B)可以看出, 经过加速测试后, 有序介孔 Fe-N-C-PANI-800 催化剂半波电势的衰减明显小于 20% Pt/C, 前者衰减了 0.02 V, 后者则衰减了 0.05 V, 表明有序介孔结构催化剂稳定性良好, 这可能是因为有序介孔催化剂中的碳具有更高的石墨化结构, 催化剂形成的活性位点能较稳定地保留在石墨化结构中, 难以被腐蚀.

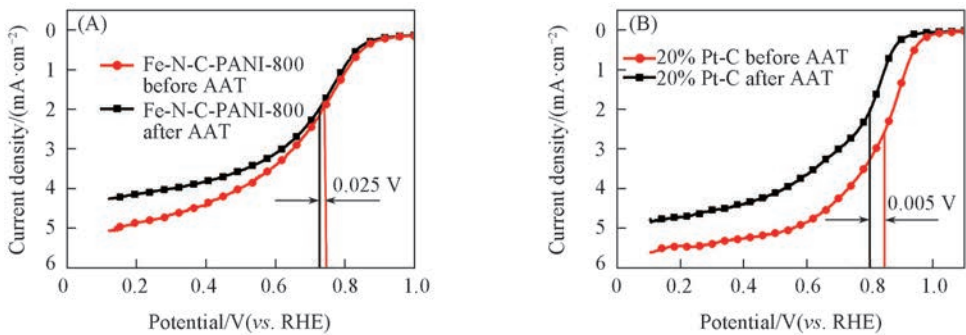


Fig.11 ORR polarization curves of catalysts before and after AAT in O_2 -saturated 0.1 mol/L $HClO_4$ solution

(A) Fe-N-C-PANI-800; (B) 20% Pt/C. Scan rate: 5 mV/s.

3 结 论

以聚苯胺为配体, 通过三嵌段聚合的方法合成了有序多级孔结构的非贵金属催化剂. 经过 800 °C 热处理得到的催化剂 Fe-N-C-PANI-800 具有高氧还原催化活性. 氧还原起始电位可达 0.89 V (*vs.* RHE), 半波电势为 0.81 V (*vs.* RHE). 热处理温度升高过程中 Fe(III) 被还原, 向单质 Fe 转化, 并促进了 N 的掺杂, 使碳化铁转化为 Fe-N_x 活性位点, 提高了催化剂的 ORR 催化活性, 热处理温度达到 900 °C 时, 过多的单质铁使其氧还原活性下降. 有序介孔结构使催化剂更易石墨化, 提高了催化剂在酸性溶液中的稳定性.

参 考 文 献

- [1] Dufour A. U., *J. Power Sources*, **1998**, 71, 19—25
- [2] Sa Y. J., Seo D. J., Woo J., Lim J. T., Cheon J. Y., Yang S. Y., Lee J. M., Kang D., Shin T. J., Shin H. S., Jeong H. Y., Kim C. S., Kim M. G., Kim T. Y., Joo S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(45), 15046—15056
- [3] Stamenkovic V. R., Fowler B., Mun B. S., Wang G. F., Ross P. N., Lucas C. A., Markovic N. M., *Science*, **2007**, 315(5811), 493—497
- [4] Lim B., Jiang M. J., Camargo P. H. C., Cho E. C., Tao J., Lu X. M., Zhu Y. M., Xia Y. N., *Science*, **2009**, 324(5932), 1302—1305
- [5] Gewirth A. A., Thorum M. S., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(8), 3557—3566
- [6] Cheng X., Than X. T., Pinault M., Mayne M., Reynaud C., Vigneron J., Etcheberry A., Perez H., *Electrochim. Acta*, **2014**, 135, 293—300
- [7] Wu Z. S., Yang S. B., Sun Y., Khaled P., Feng X. L., Mullen K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(22), 9082—9085
- [8] Yin H., Zhang C., Liu F., Hou Y. L., *Adv. Func. Mater.*, **2014**, 24(20), 2930—2937
- [9] Lin L., Zhu Q., Xu A. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(31), 11027—11033
- [10] Serov A., Artyushkova K., Atanassov P., *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4(10), 1301735
- [11] Hu H., Han L., Yu M. Z., Wang Z. Y., Lou X. W., *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9(1), 107—111
- [12] Jiang W. J., Gu L., Li L., Zhang Y., Zhang X., Zhang L. J., Wang J. Q., Hu J. S., Wei Z. D., Wan L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(10), 3570—3578
- [13] Liang J., Zhou R. F., Chen X. M., Tang Y. H., Qiao S. Z., *Adv. Mater.*, **2014**, 26(35), 6074—6079
- [14] Liu C., Wang J., Li J. S., Luo R., Sun X. Y., Shen J. Y., Han W. Q., Wang L. J., *Carbon*, **2017**, 114, 706—716
- [15] Li S., Zhu G. W., Chen R. X., Wang J. T., Zhao W., Pan M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(8), 1782—1787(李赏, 朱广文, 陈锐鑫, 王家堂, 赵伟, 潘牧. 高等学校化学学报, **2012**, 33(8), 1782—1787)
- [16] Li S., Li P., Zhao Wei, Kang H., Pan M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(9), 1737—1742(李赏, 李沛, 赵伟, 康欢, 潘牧. 高等学校化学学报, **2015**, 36(9), 1737—1742)
- [17] Jaouen F., Proietti E., Lefèvre M., Chenitz R., Dodelet J. P., Wu G., Chung H. T., Johnston C. M., Zelenay P., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4(1), 114—130
- [18] Ding W., Li L., Xiong K., Wang Y., Li W., Nie Y., Chen S. G., Qi X. Q., Wei Z. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(16), 5414—5420
- [19] Liu S. H., Wu J. R., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 170, 150—154
- [20] Shi W., Wang Y. C., Chen C., Yang X. D., Zhou Z. Y., Sun S. G., *Chinese J. Catal.*, **2016**, 37(7), 1103—1108

- [21] Dou Y. Q., Zhai Y., Liu H., Xia Y., Tu B., Zhao D., Liu X. X., *J. Power Sources*, **2011**, 196(3), 1608—1614
- [22] Liu R. L., Wu D. Q., Feng X. L., Mullen K., *Angew. Chem.*, **2010**, 122(14), 2619—2623
- [23] Pan X. C., Tang J., Xue H. R., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2, 010
- [24] Cheon J. Y., Ahn C., You D. J., Pak C., Hur S. H., Kim J., Joo S. H., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(4), 1270—1283
- [25] Lei M., Li P. G., Li L. H., Tang W. H., *J. Power Sources*, **2011**, 196(7), 3548—3552
- [26] Wang X. Q., Lee J. S., Zhu Q., Liu Y., Wang Y., Dai S., *Chemistry of Materials*, **2010**, 22(7), 2178—2180
- [27] Zhao D. Y., Feng J. L., Huo Q. S., Nicholas Melosh, Glenn H., Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D., *Science*, **1998**, 279(5350), 548—552
- [28] Li Z. H., Shao M. F., Zhou L., Zhang R. K., Zhang C., Wei M., Evans D. G., Duan X., *Adv. Mater.*, **2016**, 24(12), 2337—2344
- [29] Hung T. F., Tu M. H., Tsai C. W., Chen C. J., Liu R. S., Liu W. R., Lo M. Y., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38(10), 3956—3962
- [30] Guo D., Shibuya R., Akiba C., Saji S., Kondo T., Nakamura J., *Science*, **2016**, 351(6271), 361—365
- [31] Wu G., More K. L., Johnston C. M., Zelenay P., *Science*, **2011**, 332(6028), 443—447

Synthesis of Ordered Mesoporous Fe-N-C-PANI Catalyst via Self-assembly and Its Oxygen Reduction Reaction Activity in Acid Medium[†]

KANG Huan, LI Shang*, LIU Chang, GUO Wei, PAN Mu

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Key Laboratory of Hubei Province for Fuel Cell, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract Highly ordered mesoporous Fe-N-C-PANI electrocatalysts were synthesized by ethanol evaporation induced self-assembly using triblock copolymer Pluronic F127 as template, phenol-formaldehyde resin as carbon precursor and polyaniline as the N precursor. XRD, TEM, BET, XPS and RDE techniques were used to characterize the composition, morphology and electrocatalytic activity of the catalysts. The results show that the catalyst pyrolyzed at 800 °C has distinctly ordered mesoporous structure and straightest channel, and its specific surface area is as high as 1007 m²/g. The results of XPS show that the percentage of pyridinic N and Graphitic N of Fe-N-C-PANI-800 is 3.86% (molar fraction). In the process of heat treatment, Fe(III) was reduced to metallic Fe, and the introduction of N was facilitated, which made iron carbide turn into Fe-N_x active sites, and enhanced the ORR catalytic performance of catalysts. But when the temperature rise to 900 °C, the formation of metallic Fe decreases its ORR activity. In the acid medium, Fe-N-C-PANI-800 has an onset potential of 0.89 V (*vs.* RHE) and a half-wave potential of 0.81 V (*vs.* RHE). Ordered mesoporous catalyst had higher graphitization structure, which improved its stability.

Keywords Proton exchange membrane fuel cell; Non-noble metal electrocatalyst; Ordered mesoporous; Oxygen reduction reaction (ORR)

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21406173).