

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201705088

www.whxb.pku.edu.cn

S 掺杂促进 Fe/N/C 催化剂氧还原活性的实验与理论研究

陈 驰^{1,2} 张 雪² 周志有² 张新胜^{1,*} 孙世刚^{1,2,*}¹华东理工大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;²厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 向Fe/N/C非贵金属催化剂中再引入S掺杂是进一步提高其氧还原催化活性的有效方法。为了探究活性提高的原因, 本文以三聚氰胺-甲醛树脂为前驱体, 氯化钙为模板, 氯化铁为铁源, 通过添加硫氰化钾(KSCN)来控制热解催化剂的S掺杂量。通过对比分析催化剂的物化性质, 结合密度泛函理论(DFT)计算, 分析S掺杂促进Fe/N/C催化剂氧还原活性的原因。透射电子显微镜(TEM)和N₂吸附脱附等温线测试结果表明, S元素可抑制含铁纳米粒子的形成, 促使形成多孔碳结构, 提高比表面积。X射线光电子能谱(XPS)结果表明, 适量S前驱体可实现较高的S掺杂含量, 得到最优的活性, 过量的S反而会导致Fe和S的掺杂量同时降低, 影响活性。DFT计算结果表明在Fe-N₄大环中引入S掺杂, 可增强O₂分子和中间体OOH与Fe-N₄结构中的Fe的相互作用, 促进形成Fe—O键, 从而导致O—O键的键能显著降低, 为后续反应O—O键的断裂提供可能, 促进ORR反应的进行。

关键词: 氧还原反应; 非贵金属催化剂; Fe/N/C材料; S掺杂; 密度泛函理论

中图分类号: O646

Experimental Boosting of the Oxygen Reduction Activity of an Fe/N/C Catalyst by Sulfur Doping and Density Functional Theory Calculations

CHEN Chi^{1,2} ZHANG Xue² ZHOU Zhi-You² ZHANG Xin-Sheng^{1,*} SUN Shi-Gang^{1,2,*}

¹State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China; ²State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract: S doping in Fe/N/C non-precious metal catalysts is an effective approach to further improve their catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR). However, the enhancement mechanism is not yet clear. Here, we synthesized an Fe/N/C catalyst using melamine-formaldehyde resin as the N and C precursors, CaCl₂ as the template, and FeCl₃ as the Fe precursor. The effects of S doping on the morphology, textural property, composition, and ORR catalytic activity were investigated by adding various amounts of KSCN as a precursor. Transmission electron microscopy (TEM) and N₂ adsorption-desorption isotherm results revealed that S prevented the growth of Fe-containing nanoparticles, and facilitated the formation of a porous structure, which increased both the catalyst surface area and mass transfer rate. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicated that a suitable amount of S precursor led to a high doping level of S and provided the highest ORR activity. However, too much S in

Received: March 30, 2017; Revised: April 28, 2017; Published online: May 8, 2017.

*Corresponding authors. ZHANG Xin-Sheng, Email: xszhang@ecust.edu.cn; Tel: +86-21-64253469. SUN Shi-Gang, Email: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2180181.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21373175 and 21621091).

国家自然科学基金(21373175 和 21621091)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

the precursor decreased the doping levels of both Fe and S, due to the formation of FeS, which could be completely removed by acid leaching. Density functional theory (DFT) calculations showed that the addition of S in an Fe-N₄ macrocycle could enhance the interaction strength of the Fe-O bond between the O₂ molecule or the intermediate OOH species and Fe in the Fe-N₄ structure, resulting in a significant decrease in the O-O bond energy, and may help in bond breaking in subsequent reactions, facilitating the ORR process.

Key Words: Oxygen reduction reaction; Non-precious metal catalyst; Fe/N/C materials; S-doping; Density functional theory

1 引言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)可将化学能直接转化为电能,不受卡诺循环的限制,因其转化效率高、清洁无污染等优点备受关注¹。催化剂是燃料电池的核心部件,其主要活性组分为铂。但是铂的价格昂贵、储量稀少、易中毒失活,导致燃料电池成本居高不下,使用寿命无法满足实际应用需求²。燃料电池阴极氧还原反应(ORR)的动力学十分缓慢,阴极所需的铂催化剂用量数倍于阳极³。因此,开发资源储量丰富、高性能、低成本的非贵金属氧还原催化剂对于降低燃料电池的成本,促进燃料电池大规模应用具有重要意义⁴。

近十年来,过渡金属(Fe、Co)掺杂的M/N/C氧还原催化剂的性能已显著提升,展现出良好的应用潜力⁵⁻⁷。研究表明,原始的碳材料对氧还原的催化活性非常低,如石墨烯、碳纳米管、碳黑等⁸。选用电负性、原子尺寸等性质与碳原子不同的杂原子(如N、S、B、P等)进行掺杂,可有效的调控碳材料的表面电子结构,引入电荷缺陷和结构缺陷,促进氧气吸附和电荷转移⁹⁻¹¹。两种杂原子共掺杂还可引入协同效应,进一步提高氧还原催化活性¹²。但在酸性介质中,过渡金属通常是活性中心不可或缺的组成部分¹³。Zelenay等人¹⁴以聚苯胺包覆碳黑颗粒,添加Fe和Co的无机盐,制备了一系列具有高ORR活性的PANI-M-C催化剂。我们也以高含氮量的聚间苯二胺包裹的炭黑为碳、氮前驱体¹⁵,并优化了铁源,如采用硫氰化铁(Fe(SCN)₃)配合物,在引入Fe的同时也引入S元素¹⁶,大幅提升了催化剂的ORR活性。由于碳载体相同,S掺杂对于催化剂的形貌结构没有明显影响,仅比表面积稍有提高。Ferrandon等人¹⁷的研究表明,S元素的添加可抑制热处理过程中形成碳化铁,有利于形成Fe-N₄活性中心。尽管如此,对于S掺杂促进Fe/N/C催化剂氧还原活性的原因仍不太明确。DFT理论计算结果将石墨烯中N-S二元共掺杂引入的协同效应归因于N协同下的电荷密度变化,以及S原子可极化的d轨道增强周围原子的电子极化¹⁸。但该模型没

有考虑过渡金属对于活性中心的作用,因此可能不适用于酸性条件下的氧还原反应。近来更多的模型研究倾向于支持嵌入在碳平面内的Fe-N₄成分为活性中心的结论,因为这种结构更有利于O₂分子的吸附及随后的O₂质子化和O-O键的解离^{19,20}。我们通过在单层石墨烯上制备单原子层的Fe/N/C模型催化剂,表明ORR活性与N_x-Fe物种含量有较好的线性关系²¹。Zitolo等人²²通过扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)和X射线吸收近边结构(XANES)技术在不含晶相铁的Fe-N-C催化剂中检测到类卟啉结构的FeN₄C₁₂物种,表明ORR的活性中心很可能是FeN₄结构。

在本工作中,我们不额外添加碳载体,仅以三聚氰胺-甲醛树脂为碳、氮前驱体,以氯化钙为模板,在铁含量不变的情况下,改变硫氰化钾(KSCN)的添加量,研究S元素对Fe/N/C催化剂的影响。通过对比所制备的催化剂(Resin-FeNS/C)的形貌结构、比表面积、组分含量等性质,发现适量S元素可抑制含铁纳米粒子的形成,促进形成多孔碳,提高比表面积,增强传质;同时引入S掺杂,提高杂原子掺杂含量,其氧还原活性为不含S样品的2.2倍。但过量的S元素反而会降低催化剂中的Fe和S掺杂量,对活性不利。DFT计算以Fe-N₄结构为活性中心模型。结果表明,S原子掺杂可增强O₂及中间体OOH与中心Fe原子的相互作用,形成Fe-O键,使O-O键键能降低,更容易断裂,从而促进ORR反应的进行。

2 实验部分

2.1 Resin-FeNS/C 催化剂的制备

Resin-FeNS/C催化剂的合成过程参照我们已报道的工作²³,主要包括前驱体制备和高温热处理两步,制备方法如图1所示,简述如下:

(1) 三聚氰胺-甲醛树脂的制备:将15.6 mmol三聚氰胺粉末和3 mL 37%的甲醛溶液分散于30 mL水中,加入1 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液,调节溶液的pH值为9-10。70 °C下水浴恒温搅拌1 h后,加入

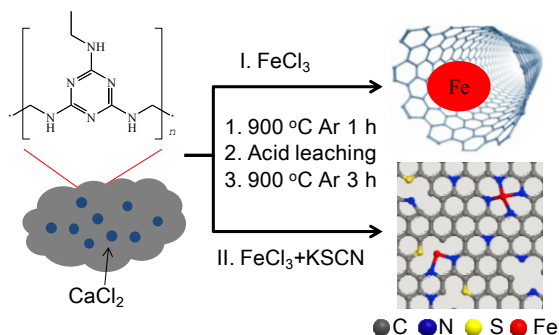


图1 Resin-FeNS/C 催化剂的合成示意图

Fig.1 Synthesis of Resin-FeNS/C catalyst.

0.2 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液, 调节溶液的pH值为5–6, 以加快树脂聚合速度。待溶液出现白色浑浊后, 加入20 mmol氯化钙(CaCl_2) 粉末和10 mL FeCl_3 水溶液($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 mmol), 分别作为模板和铁源。以 $\text{Fe}^{3+}:\text{SCN}^-$ 的摩尔比为1:0, 1:3和1:6的比例, 分别添加0, 30和60 mmol硫氰化钾(KSCN)。升温至 85°C , 继续搅拌加热24 h, 使树脂充分聚合。之后在 85°C 下搅拌加热蒸干溶剂, 80°C 下真空干燥过夜, 所得固体研磨成粉备用。

(2) 高温热处理: 取 3 g 前驱体于瓷舟中, 在 Ar 气保护下 900°C 高温热处理 1 h, 使树脂碳化, 升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。冷却至室温后, 将样品分散于 100 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, 80°C 下酸处理 7 h。离心分离收集固体, 洗涤 3 次后, 样品在 80°C 下真空干燥 3 h。所得固体在 Ar 气保护下, 900°C 二次高温热处理 3 h, 冷却至室温后, 所得催化剂标记为 Resin-FeNS/C- a/b , 其中 a/b 为 Fe^{3+} 和 SCN^- 的摩尔比, 分别为 1/0, 1/3 和 1/6。

2.2 催化剂的物化性质表征

X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 Qtac-100 LEISS-XPS 仪测试 (ION TOF 公司, 德国), 分析催化剂的表面组分含量及其化学态; 采用日本 Rigaku 公司的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试催化剂的晶相结构, 测试角范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$, 步长为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 采用日本电子株式会社的 JEM-1400 透射电子显微镜 (TEM) 观察催化剂的形貌结构, 加速电压为 100 kV; 采用美国 Micromeritics 公司的 TriStar II 3020 仪测定催化剂的氮气吸脱附等温线及比表面积。

2.3 电化学性能测试

电化学测试采用传统的三电极体系, 30°C 下水浴恒温。测试在美国 Pine 公司产的旋转圆盘电极 (RDE) 系统上进行, 采用 CHI 760D 电化学工作站。玻碳工作电极在使用前依次用 $1 \mu\text{m}$ 和 $0.3 \mu\text{m}$ 的

Al_2O_3 粉末抛光、超声清洗三次, 玻碳盘直径为 5 mm。将 6 mg 催化剂与 0.5 mL 水、0.45 mL 乙醇和 0.05 mL 5% Nafion 混合, 超声 1 h 充分分散, 制得催化剂浆料。用移液枪移取 20 μL 催化剂浆料滴涂在玻碳盘上, 红外灯烤干, 制得工作电极, 催化剂的载量为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对电极为 $1 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的石墨片; 参比电极为自制的可逆氢电极 (RHE)。电解质溶液为氧气饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液; 电极转速为 $900 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; 电位扫速为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在氮气饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中以相同的电位区间和扫速记录催化剂的双电层背景曲线, 将氧气饱和时记录的曲线扣除双层电容后即为催化剂的氧还原极化曲线。

通过 Koutecky-Levich 方程可校正扩散控制的影响, 计算得到催化剂的动力电流 i_k :

$$\text{Koutecky-Levich 方程: } 1/i = 1/i_L + 1/i_k \quad (1)$$

式中 i 为表观电流, i_L 为极限扩散电流, i_k 为动力电流。

质量活性 j_m 可通过将 i_k 相对于电极表面的催化剂载量 M_{cat} 进行归一化得到:

$$\text{质量活性: } j_m = i_k/M_{\text{cat}} \quad (2)$$

2.4 计算方法和模型

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 CP2K 程序包²⁴ 对 FeNC 结构中 S 掺杂的所有可能位置及其吸附体系进行结构优化。采用混合高斯和平面波双重基组方法 (GPW) 可以在较低的波函数截断能下获得较好的能量和力的计算精度, 而价电子和包含内层电子的原子核之间的相互作用则使用 Geodecker-Teter-Hutter (GTH) 赝势来描述^{25–27}。其中, 交换关联部分主要采用杂化泛函 B3LYP, 基组用 TZV2P-MOLOPT-GTH 基组, 赝势用 GTH-BLYP, 截断能为 500 eV, K 点选择 $2 \times 2 \times 1$ 。选用 $p(6 \times 6)$ 的石墨烯模型, 在其中嵌入一个 Fe- N_4 中心, 形成具有 66 个碳原子, 4 个 N 原子, 1 个 Fe 原子的 Fe- N_4/C 结构。为避免 Fe- N_4/C 层间的干扰, 真空层取为 15 Å。能量收敛精度为 10^{-5} eV。计算中加入自旋。

吸附能 E_{ad} 的计算按照以下公式:

$$E_{\text{ad}} = E_{M^*} - (E^* + E_M) \quad (3)$$

其中 E_{M^*} 为掺杂并吸附分子后的石墨烯体系能量, E^* 为掺杂后的石墨烯体系能量, E_M 为分子的能量。

吸附的 O_2 分子第一步加 H 生成 OOH 的自由能变是以吸附的 O_2 的能量为基准, 以标准氢电极 (SHE) 为参比电极, 以 $1/2 \text{ H}_2$ 的能量代替 H^+ 和 e^- 的能量条件下计算得到。

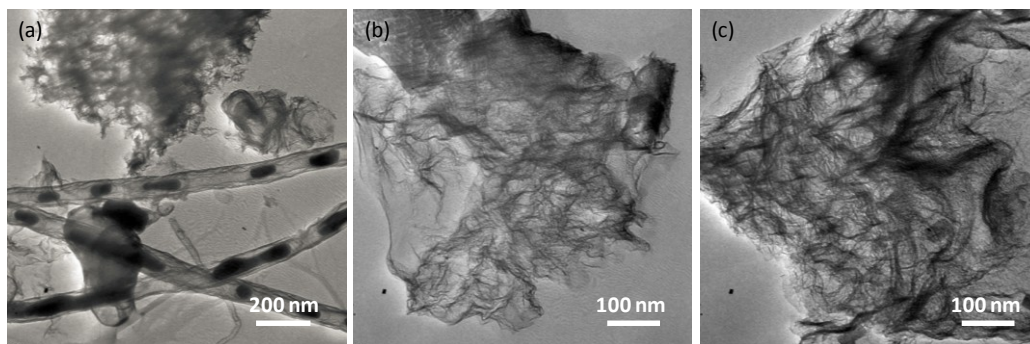


图2 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 催化剂的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) catalyst.

(a) Resin-FeNS/C-1/0, (b) Resin-FeNS/C-1/3, (c) Resin-FeNS/C-1/6.

3 结果与讨论

图2为前驱体中不同 $\text{Fe}^{3+}:\text{SCN}^-$ 摩尔比的催化剂的 TEM 图。由图可见, Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 三者的形貌结构存在明显差异。当前驱体中不含 S 元素时 ($a/b = 1/0$), 催化剂中同时存在两种结构, 即多孔碳和包裹着 Fe 纳米粒子的碳纳米管, 即类似于之前文献报道的豆荚铁碳纳米管²⁸, 如图2(a)所示。当前驱体中存在 S 元素时 ($a/b = 1/3$ 和 $1/6$), 则催化剂中都仅可观察到多孔碳结构, 并且二者的形貌结构非常类似, 如图2(b)、(c)所示。豆荚铁碳纳米管的形成可能是由于在高温下 Fe 离子被还原成单质 Fe 纳米粒子, 其催化有机物分解形成碳纳米管并包覆在表面。类似条件下也可能形成碳层包覆的 Fe_3C 纳米粒子结构²⁹。而 S 元素在高温下则会与 Fe 反应生成 FeS, 抑制单质 Fe 纳米粒子的形成, 并在酸处理过程中被去除, 因此不会形成豆荚铁结构。另一方面, 前驱体中添加的

CaCl_2 粉末均匀分散在三聚氰胺-甲醛树脂中, 可防止高温下树脂交联形成块状碳, 同时起到造孔模板的作用, 促进形成多孔碳结构, 有利于提高比表面积, 促进传质。 CaCl_2 模板和 FeS 颗粒均可在酸处理过程中完全去除, 因此, 在图2(b)、(c)中没有观察到纳米颗粒的物质。

通过 XRD 技术表征 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 催化剂的晶相物种。如图3所示, 三个催化剂的 XRD 谱图在 26° 位置均出现一个宽峰, 对应于石墨烯(002)特征峰, 其源于催化剂中的多孔碳或碳纳米管结构。而 Resin-FeNS/C-1/0 在 44.3° 位置还出现一个较强的峰, 可归属于 Fe 纳米粒子的衍射峰, 该结果与 TEM 观察到的结果一致。除此之外, 在 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/3, 1/6$) 两个催化剂的 XRD 谱图中都未明显出现其它晶相物种衍射峰, 也表明 CaCl_2 模板和其它非活性物种在酸处理过程中已被去除。

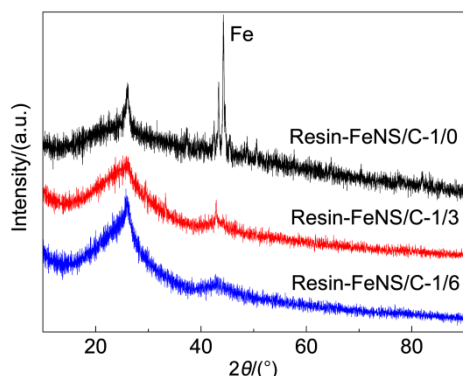


图3 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) catalyst.

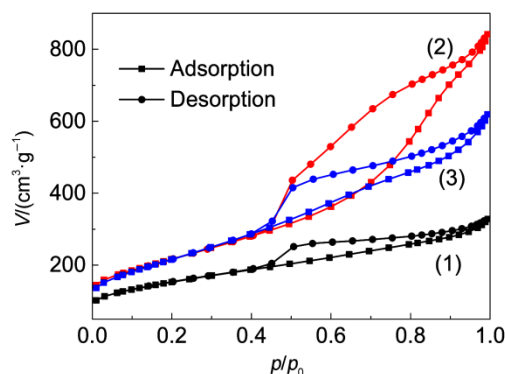


图4 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 催化剂的氮气吸脱附等温线

Fig.4 N_2 sorption isotherms of Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) catalyst.

(1) Resin-FeNS/C-1/0, (2) Resin-FeNS/C-1/3, (3) Resin-FeNS/C-1/6.

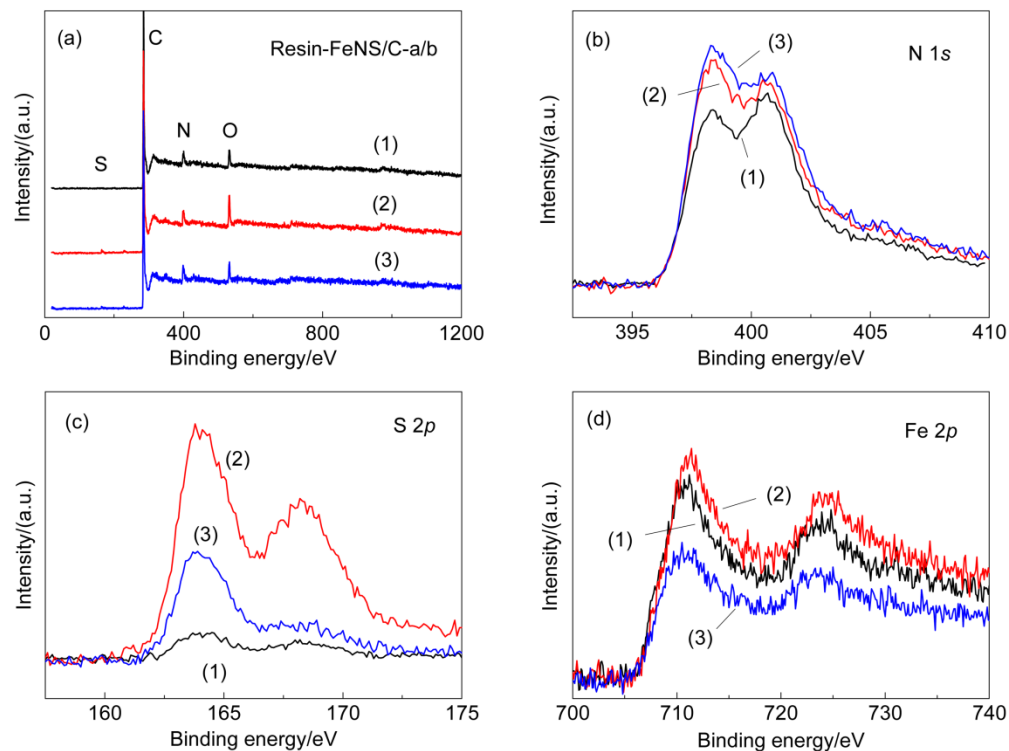


图 5 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 催化剂的 XPS 全谱分析(a)和 N 1s (b), S 2p (c), Fe 2p (d)的高分辨 XPS 谱图

Fig.5 XPS survey spectra (a) and high-resolution N 1s (b), S 2p (c), Fe 2p (d) XPS of Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) catalyst.

(1) Resin-FeNS/C-1/0, (2) Resin-FeNS/C-1/3, (3) Resin-FeNS/C-1/6.

催化剂的形貌结构与表面性质有密切关系,通过测试氮气吸脱附等温线可以表征催化剂的比表面积和孔隙信息,如图 4 所示。由于 Resin-FeNS/C-1/0 中存在豆荚铁结构,增大了催化剂的密度,因此其比表面积也较小,仅为 $536 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/3, 1/6$) 中都仅含多孔碳结构,因此二者的比表面积非常接近,分别为 775 和 $793 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于 Resin-FeNS/C-1/0。另外,在蒸汽压接近零的低压区,催化剂对 N_2 的吸附量(主要是微孔吸附)很低,且吸附量随相对压强的增大而逐渐升高,表明催化剂是以外表面积为,这也与其多孔碳的结构一致。

采用 XPS 分析 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0,$

表 1 XPS 谱图分析的 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) 催化剂中各元素的相对原子含量

Table 1 Element atomic concentration of Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/0, 1/3, 1/6$) by XPS.					
Catalyst	C/%	N/%	O/%	S/%	Fe/%
Resin-FeNS/C-1/0	88.83	5.67	5.19	0.07	0.24
Resin-FeNS/C-1/3	84.81	6.62	7.44	0.82	0.31
Resin-FeNS/C-1/6	85.38	6.95	7.17	0.47	0.03

1/3, 1/6) 催化剂的表面元素组成。图 5 分别显示了三个催化剂的 XPS 宽谱,以及 N 1s、S 2p 和 Fe 2p 的高分辨 XPS 谱图。由图可见, Resin-FeNS/C- a/b 的主要组成元素为 C、N、O、S 和 Fe。三个催化剂中的元素相对原子含量如表 1 所示。催化剂的 N 和 C 都来源于三聚氰胺-甲醛树脂,因此在同样的热处理条件下,三者的 N 含量都较高且比较接近。当添加 SCN^- 引入 S 元素的同时也会引入部分 N 源,因此 Resin-FeNS/C- a/b ($a/b = 1/3, 1/6$) 中的 N 含量比 Resin-FeNS/C-1/0 稍高,并且 Resin-FeNS/C-1/6 的含 N 量也稍高于 Resin-FeNS/C-1/3,如图 5(b) 所示。通过图 5(c)、(d) 的对比可以看出,在前驱体中含有过多 SCN^- 离子的情况下, Resin-FeNS/C-1/6 中的 S 含量和 Fe 含量却都低于 Resin-FeNS/C-1/3。显然,添加适量的 S 前驱体可与过量的 Fe 元素形成 FeS,避免形成豆荚铁结构,并且引入 S 元素掺杂。但是若前驱体中的 S 元素过量,则会竞争形成更多的 FeS,并在酸处理过程中被去除,导致掺杂进催化剂中的 S 元素和 Fe 元素含量同时降低。另外,在不添加 S 元素的 Resin-FeNS/C-1/0 中也可检测到微量的 S,这可能是在热处理过程中引入的杂质。由图 5(d) 可见,虽然在 Resin-FeNS/C-1/3 中不含 Fe

表2 Resin-FeNS/C-*a/b* (*a/b* = 1/0, 1/3, 1/6) 催化剂的 CHNS 元素分析

Table 2 CHNS elemental analysis of Resin-FeNS/C-*a/b* (*a/b* = 1/0, 1/3, 1/6).

Catalyst	C/% (w)	N/% (w)	S/% (w)	H/% (w)
Resin-FeNS/C-1/0	68.17	1.31	0.32	1.16
Resin-FeNS/C-1/3	68.02	3.27	2.78	1.56
Resin-FeNS/C-1/6	73.61	5.87	1.35	1.30

纳米粒子, 但是其 Fe 含量却比 Resin-FeNS/C-1/0 略高, 这是因为 XPS 是表面探测技术, 无法检测到碳纳米管内部的 Fe 纳米粒子的信号。进一步通过 CHNS 元素分析表征催化剂中的 N、S 含量, 确认 Resin-FeNS/C-1/6 中的 S 元素含量仅为 Resin-FeNS/C-1/3 的一半左右, 其结果与 XPS 分析的结果一致, 如表 2 所示。

通过旋转圆盘电极技术对 Resin-FeNS/C-*a/b* (*a/b* = 1/0, 1/3, 1/6) 催化剂的氧还原活性进行测试。图 6 展示了三个催化剂在氧气饱和的 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的 ORR 极化曲线和活性对比。由图可见, 活性最高的 Resin-FeNS/C-1/3 的半波电位可达到 0.809 V, 该数值分别比 Resin-FeNS/C-1/0 和 Resin-FeNS/C-1/6 的半波电位高 22 mV 和 12 mV。在 0.8 V 电位下的表观电流密度为 2.38 mA·cm⁻², 经 Koutecky-Levich 方程校正传质扩散的影响, 可得该电位下的动力电流, 进一步与催化剂载量归一化, 可知 Resin-FeNS/C-1/3 在 0.8 V 电位下的质量活性可达到 9.8 A·g⁻¹。该质量活性分别为 Resin-FeNS/C-1/0 (4.4 A·g⁻¹) 和 Resin-FeNS/C-1/6 (6.4 A·g⁻¹) 的 2.2 倍和 1.5 倍, 如图 6(b) 所示。综合上述物化性质表征和电化学测试可以看出, 在

Fe/N/C 催化剂中额外掺杂 S 可有效提高 ORR 催化活性, 其原因可能包含以下几点: (1) 避免形成含 Fe 纳米粒子, 提高了催化剂的比表面积, 形成多孔结构促进传质, 提高活性位点利用率; (2) S 原子因其特有的电负性、电子极性和较大的原子尺寸, 可引入更多电子缺陷和结构缺陷, 促进氧气吸附³⁰; (3) S、N 共掺杂引入协同效应, 进一步提高 ORR 活性³¹。另一方面, 前驱体中 S 元素的含量需仔细优化, 以得到最优活性。在催化剂的形貌结构与比表面积相近的条件下, Resin-FeNS/C-1/6 的活性较低则是由于过量的 S 使催化剂中的 S 和 Fe 掺杂量同时降低, 影响活性。相比于比表面积等性质的提高, S 掺杂引入的活性中心电子结构的变化对促进 ORR 活性起更主要的作用。

通过密度泛函理论计算分析 S 原子掺杂促进 Fe/N/C 催化剂 ORR 活性的原因。如前言所述, 模型催化剂的研究表明活性中心可能为嵌入在碳平面内的 Fe-N₄ 结构, 因此我们以镶嵌 Fe-N₄ 结构的石墨烯平面为活性中心模型, 将周围的其中 1 个 C

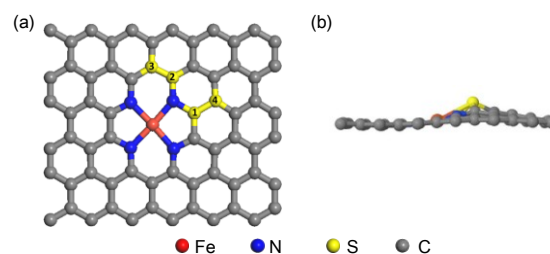


图7 Fe-N₄/C 上四种不同掺 S 位置(a)及优化后的 S 掺杂 Fe-N₄/C 的侧视图(b)

Fig.7 Four kinds of S doping site on Fe-N₄/C structure (a) and the side view of the optimized S-doped Fe-N₄/C (b).

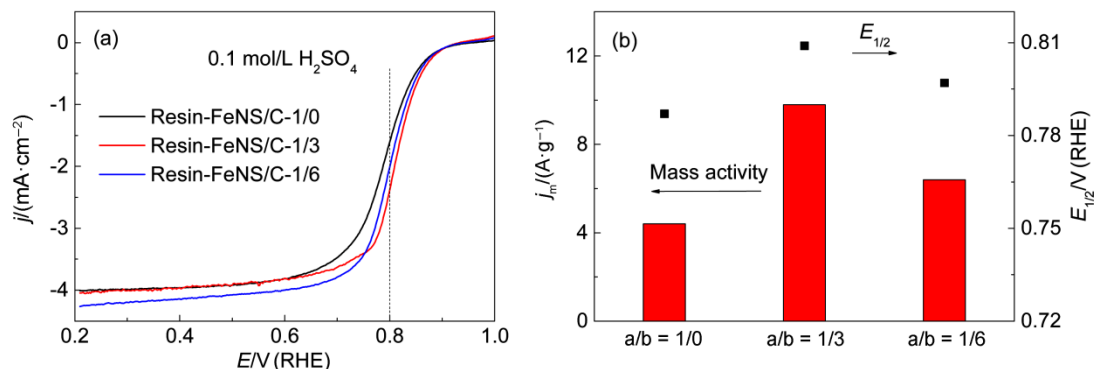


图6 Resin-FeNS/C-*a/b* (*a/b* = 1/0, 1/3, 1/6) 催化剂的氧还原极化曲线(a)和质量活性与半波电位的对比(b)

Fig.6 ORR polarization curves (a) and comparison of mass activity and half-wave potential (b) of Resin-FeNS/C-*a/b* (*a/b* = 1/0, 1/3, 1/6) catalyst.

Catalyst loadings were 0.6 mg·cm⁻²; The electrolyte was O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄; Rotating speed was 900 r·min⁻¹; Scan rate was 10 mV·s⁻¹.

原子替换成 S 原子, 构造出 S 掺杂的 Fe-N₄/C 模型结构, 并认为 O₂ 及反应中间物种都吸附于 Fe 原子上。通常情况下, 电负性的差异引起的电子得失会导致电荷密度重新分布, 因此掺杂原子的位置越靠近活性中心, 对活性的影响越大。我们考虑了以下 4 种可能位置, 分别标记为 Fe-N₄S1/C、Fe-N₄S2/C、Fe-N₄S3/C 和 Fe-N₄S4/C, 如图 7(a)所示。Fe-N₄S1/C、Fe-N₄S2/C 和 Fe-N₄S3/C 三种模型中的 S 原子掺杂在 Fe-N₄ 中心环内, 而 Fe-N₄S4/C 中的 S 原子掺杂在 Fe-N₄ 中心环外。对以上模型结构进行优化后, 由图 7(b)可见, 所有 Fe-N₄/C 结构在掺杂 S 之后, S 原子突出石墨烯平面形成一个四面体结构, 同时 Fe-N₄/C 的平面结构发生弯曲。通过计算可知, 这四种掺杂结构的能量依次分别为 -543.743 eV、-543.756 eV、-543.748 eV 和 -543.738 eV, 相近的能量表明这四种构型的稳定性没有明显差异。

燃料电池阴极上发生的氧还原反应可通过 4 电子过程将 O₂ 直接还原生成 H₂O (O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O), 相比 2 电子过程反应生成 H₂O₂ (O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O₂) 具有更高的转化效率, 并可避免腐蚀性的 H₂O₂ 对燃料电池寿命的影响。通常认为 4 电子转移路径如下^{32,33}:

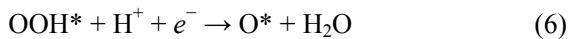
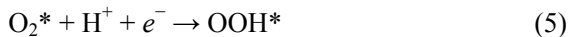
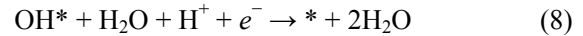
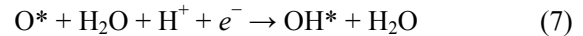


表 3 O₂, OOH, O, OH 在不同的 Fe-N₄S/C 结构上的吸附能

Catalyst	O ₂ /eV	OOH/eV	O/eV	OH/eV
Fe-N ₄ /C	-2.411	-1.513	-3.829	-2.517
Fe-N ₄ S1/C	-2.651	-1.675	-3.954	-2.713
Fe-N ₄ S2/C	-2.599	-1.818	-3.944	-2.694
Fe-N ₄ S3/C	-2.602	-1.899	-4.172	-2.799
Fe-N ₄ S4/C	-2.374	-1.516	-3.841	-2.519

表 4 O₂, OOH, O, OH 在不同的 Fe-N₄S/C 结构上的原子间距

Catalyst	O ₂ (nm)		OOH (nm)		O (nm)		OH (nm)	
	Fe-O	O-O	Fe-O	O-O	Fe-O	Fe-O	Fe-O	Fe-O
Fe-N ₄ /C	0.180	0.129	0.178	0.150	0.167		0.186	
Fe-N ₄ S1/C	0.173	0.137	0.174	0.154	0.163		0.184	
Fe-N ₄ S2/C	0.176	0.135	0.170	0.157	0.163		0.184	
Fe-N ₄ S3/C	0.176	0.135	0.170	0.157	0.161		0.181	
Fe-N ₄ S4/C	0.181	0.130	0.177	0.152	0.167		0.186	



其中*, O*, O₂*, OH*, OOH* 分别表示催化剂表面以及表面上吸附的 O、O₂、OH 和 OOH。在 4 电子反应过程中, 第一个电子转移通常被认为是 ORR 过程的决速步骤³⁴, 而 O-O 键的断裂是反应能够发生的前提, 因此 O₂ 或 OOH 的吸附能太低或太高都不利于 ORR 反应的进行。O-O 键断裂后, 吸附的 O 和 OH 与溶液中的 H⁺ 结合生成 H₂O。

表 3 和表 4 给出了反应过程中, Fe-N₄/C 及 S 掺杂 Fe-N₄/C 结构(标记为 Fe-N₄S/C) 吸附不同中间体形成 Fe-N₄S/C-O₂, Fe-N₄S/C-OOH, Fe-N₄S/C-O 和 Fe-N₄S/C-OH 的吸附能和原子间距。当 O₂ 吸附在 Fe-N₄S/C 上后, 其中一个氧原子垂直于 Fe-N₄ 表面, Fe 原子被拉出 Fe-N₄ 平面, 如图 8(a)所示。Fe-N₄S1/C, Fe-N₄S2/C 和 Fe-N₄S3/C 上 O₂ 的吸附能明显增强(~0.2 eV), Fe-O 键长比吸附在 Fe-N₄/C 结构中的短。同时, O-O 键的键长相比于孤立状态的 O₂ 分子(0.123 nm) 也发生了明显的变化。吸附在 Fe-N₄/C 结构上的 O₂ 的 O-O 键长为 0.129 nm, 而吸附在 Fe-N₄S/C 结构中的 O-O 键长分别为 0.137 nm (Fe-N₄S1/C), 0.135 nm (Fe-N₄S2/C), 0.135 nm (Fe-N₄S3/C), 0.130 nm (Fe-N₄S4/C)。Fe-O 键

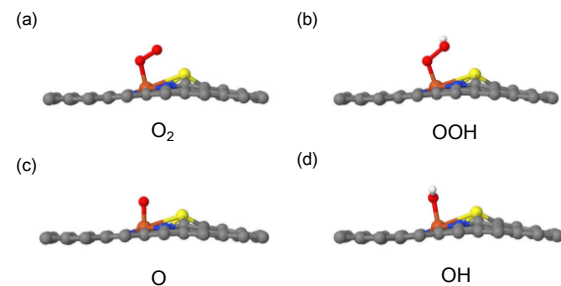


图 8 Fe-N₄S/C 上吸附 O₂ (a), OOH (b), O (c), OH (d) 的结构图

Fig.8 The structures of the species (O₂ (a), OOH (b), O (c), OH (d)) adsorbed on Fe-N₄S/C.

的缩短和 O—O 键的拉伸有利于 O₂ 进行下一步反应。对于 S 掺杂在 Fe-N₄ 环外的 Fe-N₄S₄/C 结构, O₂ 的吸附能相比于 Fe-N₄/C 结构没有增强效果, Fe—O 和 O—O 键长也与未掺杂 S 的结构几乎相同。这是因为 Fe-N₄S₄/C 结构中 S 原子距离 Fe-N₄ 中心最远, 对电子结构的影响很小, 可认为该结构与不含 S 掺杂的 Fe-N₄/C 结构对 O₂ 的吸附没有明显区别。

吸附的 O₂ 随后通过加氢变成 OOH, OOH 的吸附行为与 O₂ 相似, 如图 8(b) 及表 3 和表 4 所示。在 Fe-N₄S₁/C、Fe-N₄S₂/C 和 Fe-N₄S₃/C 上 OOH 的吸附能比不含 S 掺杂的 Fe-N₄/C 结构分别高出 0.162 eV、0.305 eV 和 0.386 eV, Fe—O 键也相应变短。与 O₂ 相似, OOH 在 Fe-N₄S₄/C 上的吸附能与在 Fe-N₄/C 上的很接近。同时, OOH 中 O—O 键的键长相比于孤立状态的 O₂ 也发生了明显的变化。OOH 中吸附在 Fe-N₄/C 结构上的 O—O 键长为 0.150 nm, 而吸附在 Fe-N₄S/C 结构中的 O—O 键长分别为 0.154 nm (Fe-N₄S₁/C), 0.157 nm (Fe-N₄S₂/C), 0.157 nm (Fe-N₄S₃/C), 0.152 nm (Fe-N₄S₄/C), Fe-N₄ 环外的 S 原子对于 OOH 的吸附影响仍然很小。这一结果表明, 由于 Fe-N₄ 环内 S 原子的存在, 增强了 O₂ 和 OOH 与 Fe-N₄ 结构形成 Fe—O 键的相互作用, 较强的化学吸附导致 O—O 键键能显著降低, 键长拉伸, 为后续反应 O—O 键的断裂提供可能。O—O 键被削弱得越多, 越有利于 ORR 反应的进行。随后, OOH 继续加氢后脱去 H₂O 分子形成吸附 O, 吸附的 O 加氢形成 OH, 随后加氢形成第二个 H₂O 分子。尽管 O 和 OH 在 Fe-N₄S₁/C、Fe-N₄S₂/C、Fe-N₄S₃/C 上的吸附也比在 Fe-N₄/C 和 Fe-N₄S₄/C 上的强, 但是由于其并不是决速步, 因此对于 ORR 反应的顺利进行并没有太大

影响。掺杂在 Fe-N₄ 环外的 S 原子由于与 Fe 原子中心的距离较远, 对 ORR 催化活性没有明显的影响。

O₂ 的第一步加氢生成 OOH (式 5) 通常被认为是 ORR 过程的速率决定步骤。进一步通过对比 O₂ 在 Fe-N₄/C 及 Fe-N₄S/C 结构上加氢过程的自由能变来分析不同掺杂位置的 S 原子对 ORR 催化性能的影响。自由能变越低, 表明 ORR 过程越容易进行, 催化活性越高。如图 9 所示, 在 Fe-N₄S₁/C、Fe-N₄S₂/C 和 Fe-N₄S₃/C 中, O₂ 加氢的自由能分别为 -0.851 eV、-0.875 eV 和 -0.980 eV, 相比 Fe-N₄/C 结构 (-0.786 eV) 显著降低, 表明在这三个位置上掺杂的 S 原子对于 Fe 原子中心催化 ORR 有较明显的促进作用。而在 Fe-N₄S₄/C 结构中, O₂ 加氢的自由能仅稍低于 Fe-N₄/C 结构, 为 -0.808 eV, 对 ORR 的促进作用较小。这与通过吸附能计算得到的结果基本一致。

4 结论

本文通过改变前驱体中 KSCN 的添加量, 在 Fe/N/C 催化剂中额外掺杂 S 元素, 研究 S 掺杂对氧还原催化活性的促进作用, 并通过催化剂的形貌结构、组成、表面特性等性质, 结合密度泛函理论计算分析了 S 掺杂促进 Fe/N/C 催化剂的氧还原活性的原因。结果表明, 适量的 S 元素可促使前驱体中过量的 Fe 形成 FeS, 防止形成单质 Fe 或含 Fe 纳米颗粒, 从而提高催化剂的比表面积, 促进传质, 并实现较高的 S 掺杂含量, 显著提高 ORR 活性。然而, 过多的 S 则会形成过量的 FeS, 经酸处理后溶解, 导致催化剂中 Fe 和 S 的掺杂含量同时降低, 对活性不利。DFT 计算结果表明, 在 Fe-N₄ 结构内掺杂 S 原子可增强 Fe 原子中心与 O₂ 分子和中间体 OOH 的相互作用, 促进形成 Fe—O 键, 并削弱 O—O 键, 导致 O—O 键的键能降低, 更容易断裂, 有利于 ORR 反应的进行。掺杂位置距 Fe-N₄ 结构较远的 S 原子则对活性没有明显影响。该研究结果对于理解非贵金属催化剂的活性中心, 进一步理性设计高性能的氧还原催化剂有积极作用。

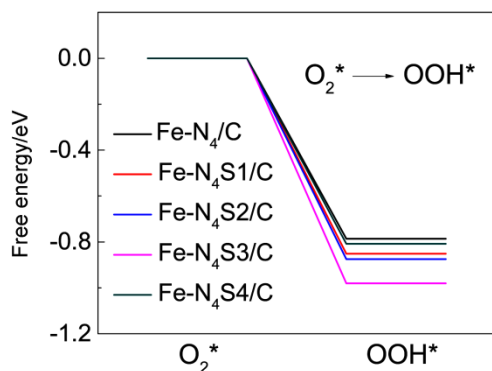


图 9 Fe-N₄/C 和 Fe-N₄S/C 上吸附的 O₂ 加氢的反应自由能曲线

Fig.9 Free energy curves of hydrogenation of adsorbed O₂ on Fe-N₄/C and Fe-N₄S/C structures.

References

- (1) Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 981. doi: 10.1016/j.apenergy.2010.09.030
- (2) Guo, S. J.; Zhang, S.; Sun, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526. doi: 10.1002/anie.201207186
- (3) Morozan, A.; Jusselme, B.; Palacin, S. *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1238. doi: 10.1039/c0ee00601g
- (4) Shao, M. H.; Chang, Q. W.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.*

- 2016, 116, 3594. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462
- (5) Lefèvre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J. P. *Science* **2009**, 324, 71. doi: 10.1126/science.1170051
- (6) Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J. P. *Nat. Commun.* **2011**, 2, 416. doi: 10.1038/ncomms1427
- (7) Tian, J.; Morozan, A.; Sougrati, M. T.; Lefèvre, M.; Chenitz, R.; Dodelet, J. P.; Jones, D.; Jaouen, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6867. doi: 10.1002/anie.201303025
- (8) Tao, L.; Wang, Q.; Dou, S.; Ma, Z. L.; Huo, J.; Wang, S. Y.; Dai, L. M. *Chem. Commun.* **2016**, 2764. doi: 10.1039/c5cc09173j
- (9) Choi, C. H.; Chung, M. W.; Park, S. H.; Woo, S. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 1802. doi: 10.1039/c2cp44147k
- (10) Wang, S. Y.; Zhang, L. P.; Xia, Z. H.; Roy, A.; Chang, D. W.; Baek, J. B.; Dai, L. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4209. doi: 10.1002/anie.201109257
- (11) Xue, Y. Z.; Wu, B.; Bao, Q. L.; Liu, Y. Q. *Small* **2014**, 10, 2975. doi: 10.1002/smll.201400706
- (12) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Ge, L.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 125, 3192. doi: 10.1002/anie.201209548
- (13) Tylus, U.; Jia, Q. Y.; Strickland, K.; Ramaswamy, N.; Serov, A.; Atanassov, P.; Mukerjee, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 8999. doi: 10.1021/jp500781v
- (14) Wu, G.; More, K. L.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. *Science* **2011**, 332, 443. doi: 10.1126/science.1200832
- (15) Wang, Q.; Zhou, Z. Y.; Lai, Y. J.; You, Y.; Liu, J. G.; Wu, X. L.; Terefe, E.; Chen, C.; Song, L.; Rauf, M.; Tian, N.; Sun, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10882. doi: 10.1021/ja505777v
- (16) Wang, Y. C.; Lai, Y. J.; Song, L.; Zhou, Z. Y.; Liu, J. G.; Wang, Q.; Yang, X. D.; Chen, C.; Shi, W.; Zheng, Y. P.; Rauf, M.; Sun, S. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9907. doi: 10.1002/anie.201503159
- (17) Ferrandon, M.; Kropf, A. J.; Myers, D. J.; Artyushkova, K.; Kramm, U.; Bogdanoff, P.; Wu, G.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 16001. doi: 10.1021/jp302396g
- (18) Liang, J.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11496. doi: 10.1002/anie.201206720
- (19) Kattel, S.; Wang, G. F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 10790. doi: 10.1039/c3ta12142a
- (20) Wu, G.; Santandreu, A.; Kellogg, W.; Gupta, S.; Ogoke, O.; Zhang, H. G.; Wang, H. L.; Dai, L. M. *Nano Energy* **2016**, 29, 83. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.12.032
- (21) Yang, X. D.; Zheng, Y. P.; Yang, J.; Shi, W.; Zhong, J. H.; Zhang, C. K.; Zhang, X.; Hong, Y. H.; Peng, X. X.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *ACS Catal.* **2017**, 7, 139. doi: 10.1021/acscatal.6b02702
- (22) Zitolo, A.; Goellner, V.; Armel, V.; Sougrati, M. T.; Mineva, T.; Stievano, L.; Fonda, E.; Jaouen, F. *Nat. Mater.* **2015**, 14, 937. doi: 10.1038/NMAT4367
- (23) Chen, C.; Zhou, Z. Y.; Wang, Y. C.; Zhang, X.; Yang, X. D.; Zhang, X. S.; Sun, S. G. *Chin. J. Catal.* **2017**, 38, 673. doi: 10.1016/S1872-2067(17)62807-9
- (24) CP2K (Open Source Molecular Dynamics). Available online: <http://www.cp2k.org> (accessed on 4 May 2017).
- (25) Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 1703. doi: 10.1103/PhysRevB.54.1703
- (26) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3641. doi: 10.1103/PhysRevB.58.3641
- (27) Lippert, G.; Hutter, J.; Parrinello, M. *Mol. Phys.* **1997**, 92, 477. doi: 10.1080/002689797170220
- (28) Deng, D. H.; Yu, L.; Chen, X. Q.; Wang, G. X.; Jin, L.; Pan, X. L.; Deng, J.; Sun, G. Q.; Bao, X. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 371. doi: 10.1002/anie.201204958
- (29) Xiao, M. L.; Zhu, J. B.; Feng, L. G.; Liu, C. P.; Xing, W. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2521. doi: 10.1002/adma.201500262
- (30) Wohlgemuth, S. A.; White, R. J.; Willinger, M. G.; Titirici, M. M.; Antonietti, M. *Green Chem.* **2012**, 14, 1515. doi: 10.1039/c2gc35309a
- (31) Wu, M.; Wang, J.; Wu, Z. X.; Xin, H. L.; Wang, D. L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 7727. doi: 10.1039/c4ta06323f
- (32) Zhang, L. P.; Niu, J. B.; Li, M. T.; Xia, Z. H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 3545. doi: 10.1021/jp410501u
- (33) Zhang, L. P.; Xia, Z. H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11170. doi: 10.1021/jp201991j
- (34) Wang, J.; Li, L.; Wei, Z. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 321. [王 俊, 李 莉, 魏子栋. 物理化学学报, **2016**, 32, 321.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201512091