

学校编号: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20520131151654

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

化学处理对 Fe/N/C 型氧还原电催化剂
的影响规律及活性位研究

Effects of chemical treatment on the ORR activity of
Fe/N/C electrocatalyst and study of active sites

赵艳迪

指导教师姓名: 周志有 教授

孙世刚 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016年 5月

论文答辩日期: 2016年 5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年5月

**Effects of chemical treatment on the ORR activity of
Fe/N/C electrocatalyst and study of active sites**



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen
University for the Degree of
Master of Science

By

Yan-Di Zhao

This work was carried out under the supervision of

Prof. Zhi-you Zhou

Prof. Shi-gang Sun

At

College of Chemistry, Xiamen University

May, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

燃料电池是一种具有发展前景的清洁转化装置，但受制于 Pt 等贵金属催化剂导致的高成本无法商业化。燃料电池阴极的非贵金属 Me / N / C 催化剂由于来源广，成本低，合成方法简单，成为目前的研究热点。但当前不同研究组使用不同的前驱体，只要优化合成条件都可以得到活性和稳定性相当的催化剂，这使得目前研究者对提高催化剂性能遇到了瓶颈。更多的研究者希望依据高活性的活性位的确定来理想设计制备具有高密度和高数量的活性位点的催化剂。活性位点的本质确定对合理设计催化剂来说是十分重要。但催化剂活性位点仍然处于争论状态，包括活性位中是否包含中心金属离子，金属离子对活性位的作用，及可能的催化活性位的组成，具有较高的研究价值。

本文使用三氯化铁，间苯二胺聚合物，和炭黑作为前驱体在惰性气氛下高温热解得到 PmPDA- Fe / N / C 催化剂，使用电化学方法和化学方法，利用旋转圆盘技术，研究化学处理对催化剂氧还原活性的影响，结合 X-射线光电子能谱、穆斯堡尔谱、紫外-可见吸收光谱、X-射线吸收精细结构等谱学手段，研究热解型 Fe/N/C 催化剂的活性位结构：

(1) 对 PmPDA-Fe / N / C 催化剂进行酸性介质的电化学和化学处理的研究，发现酸性介质对催化剂的 ORR 性能是有较大影响的，但是影响有限度的，改变时间，浓度，温度，压力等外界酸处理条件使催化剂下降到一个相似的氧还原活性，说明酸性介质可以破坏催化剂的部分活性位，在酸性介质中催化剂中仍存在着较稳定的活性位。通过谱学手段，可以得在酸性条件下催化剂中吡啶型的氮含量与原始催化剂的吡啶型氮含量相比有一定值的下降，这说明吡啶型氮含量的下降对催化剂在酸性介质中活性下降起到重要作用，吡啶型氮是催化剂中一种重要的活性位。

(2) 对 PmPDA-Fe / N / C 催化剂进行过氧化氢的化学和电化学处理，研究催化剂受过氧化氢侵蚀前后活性变化，得到 H_2O_2 可以与催化剂表面活性物种进行剧烈反应，导致催化剂氧还原性能大幅度下降，并通过 XPS 技术研究 H_2O_2

破坏的催化剂活性位最可能为吡啶型的氮和四价型氮金属-氮结构两种类型，证明四价型氮金属-氮结构也是催化剂中一种活性位。

(3)对 PmPDA-Fe / N / C 催化剂进行化学方法加入可与铁物种发生反应的分子，破坏催化剂中可能存在的铁物种，得到催化剂氧还原活性都有不同程度地下降，表明铁物种在催化剂活性位中的重要作用；并得到二价铁参与某种活性位的构成且在高温下对促进催化剂的活性位形成具有重要作用，证明二价铁对催化剂活性位的重要作用。

关键字： PmPDA-Fe / N / C 催化剂 氧还原 活性位 吡啶型氮 铁的作用

Abstract

The fuel cell as the most promising reformer has an extraordinary research value, but it can not be commercialized that be subject to precious metals. Due to the wide materials, low cost, simple synthesis methods, non-precious metal Me / N / C catalyst as the fuel cell cathode catalyst, become the hotspot. While even the use of different precursors, catalyst activity and stability may be of the same order so long as optimized synthesis conditions, which makes the researchers encountered a bottleneck about how to improve catalyst activity and stability. More researchers hope to design catalysts of having high density and high numbers of active sites, depending on the highly active sites. The nature of the active sites to determine the rational design of catalysts is very important. However, the active sites of catalyst is still under debate point state, including whether including metal ions, the role of metal ions and the composition of active sites, which with a significant research value.

This thesis used ferric chloride, phenylenediamine, and carbon black as a precursor in an inert atmosphere pyrolysis to get PmPDA- Fe / N / C electrocatalysts. Using electrochemical and chemical methods, utilizing rotating disk electrode technology, it studied the effects of chemical treatment on the ORR activity of Fe / N / C electrocatalyst combined with X - ray photoelectron spectroscopy, Mossbauer spectroscopy, UV - Vis absorption spectra, X- ray absorption fine structure, it studied the structure of the active sites for Fe / N / C catalysts:

(1) It studied the influence of acid medium for PmPDA- Fe / N / C electrocatalysts in electrochemical and chemical methods, and found that the ORR activity of Fe / N / C electrocatalyst in acid medium was obviously decreased, but the influence was limited, which it could get the similarity of activity with changing the treated time, concentration, temperature, pressure and other conditions. This result indicated that some active sites of electrocatalyst in acid medium could be destroyed, and there

would be still more stable active sites in acid medium. By XPS technology, UV-Vis spectrometry, X-ray absorption fine structure and other spectroscopy, it found that the decreased content of pyridinic nitrogen of the catalyst should be a major factor for decreased activity in acid medium, indicating that pyridinic nitrogen should be an important active site for Fe / N / C electrocatalysts.

(2) It studied the influence of H_2O_2 for PmPDA- Fe / N / C electrocatalysts in electrochemical and chemical methods, and studied the varieties of the activity. It found that hydrogen peroxide could react violently with surface active species of the catalyst, leading to a significant decline of the activity, and the active sites may be pyridinic nitrogen and metals – N (quaternary N) by XPS technology. Metal - N (quaternary N) was also proved to be an active site.

(3) It studied the influence of different moleculars with reacted with iron species for PmPDA- Fe / N / C electrocatalysts in chemical methods, and found that the activities of the catalyst had varying degrees of decline. This result indicated that iron species should play an important role in the active sites of the catalyst. Ferrous iron was proved to be a component of the active site and had an important influence on the formation of active sites for the catalyst during pyrolysis.

Keywords: PmPDA- Fe / N / C electrocatalyst; oxygen reduction reaction; active sites; pyridinic nitrogen; role of iron

目 录	
摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 非贵金属氧还原催化剂的研究.....	3
1.1.1 改性碳材料.....	3
1.1.2 过渡金属硫化物.....	4
1.1.3 过渡金属氧化物、氮化物、碳化物.....	6
1.1.4 过渡金属含氮化合物 $\text{Me/N}_x/\text{C}_y$ 型.....	6
1.2 过渡金属含氮化合物 $\text{Me/N}_x/\text{C}_y$ 型氧还原催化剂的研究.....	7
1.2.1 $\text{Me/N}_x/\text{C}_y$ 型催化剂的发展历程.....	7
1.2.2 非热解型 $\text{Me/N}_x/\text{C}_y$ 型催化剂.....	8
1.2.3 热解型 $\text{Me/N}_x/\text{C}_y$ 型催化剂的合成方法.....	9
1.2.4 影响 $\text{Me/N}_x/\text{C}_y$ 型催化剂活性的参数.....	11
1.2.4.1 热处理条件.....	11
1.2.4.2 过渡金属的影响.....	12
1.2.4.3 含氮量的影响.....	13
1.2.4.4 碳载体的影响.....	14
1.3 非贵金属氧还原催化剂的活性位研究.....	15
1.3.1 时间-飞行二次离子质谱.....	16
1.3.2 X 射线吸收光谱和扩展 X 射线吸收精细结构.....	18
1.3.3 穆斯堡尔谱.....	19
1.3.4 化学及电化学方法.....	20
1.4 本文的研究思路和意义.....	22
参考文献	23
第二章 实验及仪器方法	35

2.1 实验药品.....	35
2.2 实验仪器.....	36
2.3 实验方法.....	37
2.3.1 氧还原催化剂的制备.....	37
2.3.2 氧还原电催化剂的电化学表征.....	38
2.3.2.1 电极和电化学实验体系.....	38
2.3.2.2 电化学循环伏安技术.....	39
2.3.2.3 恒电位阶跃法.....	39
2.3.2.4 旋转圆(环)盘电极技术.....	40
参考文献.....	40
第三章 酸介质对氧还原 Fe/N/C 型电催化剂的影响	41
3.1 实验结果与讨论.....	42
3.1.1 电化学中酸性介质对催化剂的影响.....	42
3.1.2 化学处理酸介质对催化剂的影响.....	43
3.1.3 酸的浓度对酸处理催化剂的影响.....	44
3.1.4 处理温度对酸处理催化剂的影响.....	46
3.1.5 氧气压力对酸处理催化剂的影响.....	47
3.1.6 高温热处理酸处理后的催化剂.....	48
3.1.7 电化学中酸处理前后催化剂活性保持能力.....	50
3.1.8 电化学中 SCN^- 探针离子对酸处理前后催化剂的影响.....	51
3.1.9 酸处理前后催化剂的 XPS 谱图.....	53
3.1.10 紫外分光光度法测量酸处理前后催化剂铁的含量.....	56
3.1.11 穆斯堡尔谱测量酸处理前后催化剂铁的变化.....	59
3.1.12 X 射线近边吸收光谱.....	60
3.2 本章小结.....	61
参考文献.....	62
第四章 其他小分子对氧还原 Fe/N/C 型电催化剂的影响	64

4.1 实验结果与讨论.....	64
4.1.1 过氧化氢对催化剂的电化学影响.....	64
4.1.2 过氧化氢对催化剂化学处理的影响.....	66
4.1.3 过氧化氢对酸处理催化剂的影响.....	69
4.1.4 与铁发生反应的小分子对催化剂化学处理的影响.....	71
4.1.5 邻二氮菲对催化剂化学处理的影响.....	73
4.1.6 高温处理邻二氮菲后处理的催化剂.....	75
4.1.7 磺基水杨酸化学处理对催化剂的影响.....	77
4.1.8 高温处理磺基水杨酸后处理的催化剂.....	78
4.2 本章小结.....	80
参考文献.....	81
第五章 结论与展望.....	83
致谢.....	86

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Researches of non-precious metal electrocatalysts for ORR.....	3
1.2.1 Modified carbon materials.....	3
1.2.2 Transition metal chalcogenides.....	4
1.2.3 Transition metal oxides, nitrides, carbides.....	6
1.2.4 Transition metal/N _x /C _y electrocatalysts.....	6
1.2 Researches of transition metal/N _x /C _y electrocatalysts for ORR.....	7
1.2.1 Development of transition metal/N _x /C _y electrocatalysts.....	7
1.2.2 No-heattreated transition metal/N _x /C _y electrocatalysts.....	8
1.2.3 Synthesis approaches for heat-treated transition metal/N _x /C _y electrocatalysts...9	
1.2.4 Important Parameters for transition metal/N _x /C _y electrocatalysts.....	11
1.2.4.1 Pyrolysis condition.....	11
1.2.4.2 The Transition Metal.....	12
1.2.4.3 The Nitrogen Content.....	13
1.2.4.4 The Carbon Support.....	14
1.3 Researches for active sites of transition metal/N _x /C _y electrocatalysts.....	15
1.3.1 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy.....	16
1.3.2 X-ray Absorption Spectroscopy.....	18
1.3.3 Mossbauer Spectroscopy.....	19
1.3.4 Chemical and electrochemistry methods.....	20
1.4 Motivation and contents of this thesis.....	22
References	23
Chapter 2 Exeperiment and methods	35
2.1 Reagents.....	35
2.2 Instruments.....	36

2.3 Exeperiment methods.....	37
2.3.1 Preparation of electrocatalysts.....	37
2.3.2 Electrochemical characterization of catalysts.....	38
2.3.2.1 Electrode and electrochemical system.....	38
2.3.2.2 Cyclic voltammetry.....	39
2.3.2.3 Constant potential step technique.....	39
2.3.2.4 RDE/RRDE methods.....	40
References.....	40
Chapter 3 Influences with H ₂ SO ₄ for Fe/N/C electrocatalysts during ORR.....	41
3.1 Results and discussion.....	42
3.1.1 Influences with H ₂ SO ₄ for electrocatalysts during electrochemical tests.....	42
3.1.2 Influences with H ₂ SO ₄ chemical treatments for electrocatalysts.....	43
3.1.3 Influences with different H ₂ SO ₄ concentration for electrocatalysts.....	44
3.1.4 Influences with different H ₂ SO ₄ tempratures for electrocatalysts.....	46
3.1.5 Influences with H ₂ SO ₄ treatments of different O ₂ pressures	47
3.1.6 Heat treatments of electrocatalysts with H ₂ SO ₄ chemical treatments.....	48
3.1.7 Ability of keeping active with H ₂ SO ₄ treatments for electrocatalysts.....	50
3.1.8 Influences of SCN ⁻ with H ₂ SO ₄ treatments for electrocatalysts.....	51
3.1.9 XPS characterization.....	53
3.1.10 Measuring of Fe content by Uv-Vis.....	56
3.1.11 Mossbauer spectrum characterization.....	59
3.1.12 Extended X-ray Absorption Fine Structure.....	60
3.2 Conclusions.....	61
References.....	62
Chapter 4 Influences with particular substances for Fe/N/C electrocatalysts during ORR.....	64
4.1 Results and discussion.....	64

4.1.1 Influences with H ₂ O ₂ for electrocatalysts during electrochemical tests.....	64
4.1.2 Influences with H ₂ O ₂ chemical treatments for electrocatalysts.....	66
4.1.3 Influences with H ₂ O ₂ chemical treatments for treated electrocatalysts.....	69
4.1.4 Influences with different molecules treatments for electrocatalysts.....	71
4.1.5 Influences with phen treatments for electrocatalysts.....	73
4.1.6 Heat treatments of electrocatalysts with phen chemical treatments.....	75
4.1.7 Influences with ssa treatments for electrocatalysts.....	77
4.1.8 Heat treatments of electrocatalysts with ssa chemical treatments.....	78
4.2 Conclusions.....	80
References.....	81
Chapter 5 Conclusions and Prospects.....	83
Acknowledgements.....	86

第一章 绪论

随着当代经济的迅猛发展，人类对生活水平日益提高的迫切要求，对现有能源，包括石油，煤炭，其他矿石资源等不可再生资源的需求与日俱增。在资源与日减少迫切找到可替代的同时，传统能量所带来的环境污染也是不可忽视的。传统工业，汽车运输，发电等大量依靠石油，煤炭，矿石资源，燃烧带来的二氧化硫，氮氧化物，粉尘等对地球环境，人类健康都带来不可忽视的影响^[1,2,3]。近些年来，人们开始重视可再生能源例如太阳能，风能的利用，并着重发展新型绿色清洁能源转化装置。

燃料电池由于低排放，低环境影响，无噪声，作为高效友好的对改善环境有益的能量转换装置目前受到广泛关注，具有较高的评价和积极的研究发展。燃料电池一般以氢氧为燃料，可以通过电化学装置直接高效将燃料的化学能转化成电能^[3]。它不仅可能有效控制地球的温室效应，保护现有的环境，也有可能解决迫在眉睫的能源短缺问题。燃料电池有以下显著的优势^[1,2,3]：

(1) 是一种清洁，安全的发电装置。燃料电池一般以氢氧作为燃料燃烧排放出水，无化石燃料燃料排放的有害气体，对环境污染极小。

(2) 装置转化率高。相对于传统的热机而言，燃料电池不受卡诺循环的限制，转化效率高，可以达到40 %到60 %。

(3) 高效率的发电装置。传统的发电装置运输距离长，电能损失大，成本高，燃料电池可以改变大小，设置在工厂或住宅附近，车辆上，减少能量损失。

因此，燃料电池具有巨大的优势和开发前景。目前各国政府也在积极支持燃料电池的研究与开发，燃料电池定会成为21世纪能源中璀璨的明珠。

依据电池采用的电解质来分，燃料电池可以分为质子交换膜燃料电池，碱性燃料电池，固体氧化物燃料电池，磷酸型燃料电池，熔融碳酸盐型燃料电池^[3]。这其中，质子交换膜电解质燃料电池（PEMFC）由于启动容易且迅速，整体较高的电池转化率，操作温度接近室温，提供作为高效率低污染能量的方向，成为目前研究的热点方向和最有前景的能量转换技术之一^[1,2,3]。

尽管质子交换膜电解质燃料电池技术在最近几年取得了一些引人注目的成果,但是在市场中大规模的引入仍旧面对巨大的挑战,如它的高成本和依旧不足的性能。一个问题是组成材料的成本^[4]高包括膜,双极板及 Pt 电催化剂,且 Pt 催化剂的成本是主要的,所以必须要提高 Pt 催化剂的质量比活性,或寻找可替代的非贵金属催化剂;另一个问题是低的耐用性^[5,6],在 PEMFC 操作下, Pt 催化剂经常凝结成块或者从碳载体上分离,碳载体容易被氧化腐蚀,膜发生降解等。由此看来,目前存在的问题中燃料电池阴阳两极所使用的 Pt 催化剂占很大方面。然而, Pt 成本高昂,价格持续上升,资源缺乏,需求增加,这就限制了它在燃料电池技术中广泛的应用。Pt 基催化剂材料由于有较低的氧化过电势和较高的动力学速率可以作为阳极用来催化氢氧化,但是对于阴极氧还原反应来说, Pt 基催化剂材料对氧还原的反应动力学迟缓(0.3 V 的阴极过电势),产生不完全的四电子转移反应,引起高的电压损失,因此具有低的转化效率和高能量密度损失的阴极承载了燃料电池电极上大约80%的 Pt^[7,8]。并且 Pt 基催化剂材料在进料系统中对污染物(如 CO, H₂S, NH₃, NO_x, SO_x)具有敏感性,使燃料电池的性能受到限制。因此部分降低或完全代替 Pt 作为阴极催化剂来降低高成本市场障碍和提高电催化活性十分有必要。

目前,采用主要有两种方法降低催化剂成本:通过控制铂纳米粒子的粒径、表面结构、空心结构、表面单层结构等,使用合金或核壳纳米结构提高铂的利用率,从而降低铂用量;寻找活性良好的非贵金属催化剂。选择地球上丰富的非贵过渡金属作为催化剂,不仅价格低廉,储量丰富,更是解决可持续发展问题的要求^[8,9]。

在过去的几十年里,研究了包括像非贵金属硫化物,过渡金属衍生的氮掺杂碳的催化剂^[8-11]这一些具有前景的非贵金属氧还原催化剂。在碱性介质中,最具有前景的非贵金属氧还原催化剂所表现的氧还原活性和稳定性已经可以达到或者超过以 Pt 为基体的催化剂^[12]。然而,在酸性介质中非贵金属氧还原催化剂的性能还是较低的。非贵金属氧还原催化剂可以通过相对简单和便宜的前驱体经过必要的热处理步骤来制备,价格并不昂贵,成本不是挑战。虽然可以通过使用较高的催化剂量来弥补较低的活性,但如果催化剂使用量太高(例如体积过大),

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库