

$(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂的制备及其在酸性电解质中的氧还原反应

付一丹¹, 彭先慧¹, 韩丽娜^{1*}, 董鹏², 张英杰^{2*}

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 提高非贵金属催化剂氧还原反应(ORR)性能对实现质子交换膜燃料电池的大规模应用至关重要,我们通过简单的一锅法合成了氮掺杂碳纳米管包覆铁掺杂磷化钴纳米颗粒催化剂($(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P@NCNTs}$)。研究发现掺入的 Fe 离子可促进电子转移,增强 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P}$ 与 N 掺杂碳纳米管之间的协同作用,间接调控氮掺杂碳材料中吡啶氮和缺陷位点的含量,从而提高 Co_2P 基催化剂在酸性电解质中的 ORR 催化性能。起始位点、半波电位和极限电流均远高于 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$,且具有更强的抗甲醇能力和稳定性。

[关键词] $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$; N 掺杂碳纳米管; ORR; 酸性介质

[中图分类号] TG146.4⁺14

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0103-10

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.014

目前,为了缓解能源危机,解决环境污染问题,人们致力于研究可持续的储能装置。质子交换膜燃料电池技术具有能量转换效率高、环境友好、启动快速、不依赖矿物燃料等重要优点,被认为是未来最有发展前景的绿色能源装置之一^[1-4]。然而,贵金属催化剂的低储量、高成本、利用率低和稳定性差等诸多问题,限制了质子交换膜燃料电池的大规模应用^[5-6]。因此急需寻求具有高氧还原(ORR)催化活性和强抗甲醇能力的非贵金属电催化剂。

在非贵金属催化剂中,过渡金属磷化物(TMPs)

具有较高的活性,被认为是一种极具发展前景和竞争力的催化剂。据报道,引入 P 原子后,金属的 d 带中心(d 电子的平均能量)和费米能级会发生变化,从而进一步提升催化活性^[7-9]。特别是, Co_2P 基催化剂已被证明在碱性溶液中是良好的双功能析氢反应(HER)和析氧反应(OER)催化剂^[10]。一些 Co_2P 基催化剂的析氢反应(HER)活性甚至超过了贵金属 Pt/C 和 IrO_2 ^[11]。然而,由于表面 Co 原子与吸附的中间体(OH^*)之间的结合力强, OH^* 无法解吸,进而降低了 ORR 活性,以至于很少用作 ORR 电催化剂^[12-14]。因此,如何设计和合成高 ORR 性能的 Co_2P 基电催化剂,以满足燃料电池的商业化应用仍然是一个巨大的挑战。

为了解决上述问题,可以通过合理的策略来提高 Co_2P 的 ORR 催化性能。(1)通过将 Co_2P 纳米粒子封装到 N 掺杂碳材料中,从而获得优异的导电性和高比表面积。同时,外层的石墨不仅可以防止 Co_2P 纳米粒子的团聚,还可以保护 Co_2P 纳米粒子免受恶劣环境的影响^[15]。李等人^[16]通过一步热解法成功地制备了包裹在 N, P 共掺杂的碳纳米管包覆 Co_2P 纳米颗粒复合材料($\text{Co}_2\text{P@NPC}$),将含有 N, P 杂原子掺入后的碳纳米管可作为 ORR 的活性位点,并且 Co_2P 纳米粒子和碳纳米管之间的电子相

[收稿日期] 2022-10-12

[第一作者] 付一丹(1997—),女,河南新乡人,硕士研究生,研究方向为碳基、过渡金属化合物等催化剂制备及其电化学性能研究。

[通信作者] 韩丽娜(1986—),女,山东菏泽人,副教授,研究方向为碳基、过渡金属化合物等催化剂制备及其电化学性能研究;钠离子电池正负极材料、金属-空气电池。

张英杰(1963—),女,黑龙江双鸭山人,教授,博士,主要研究方向为锂离子电池材料。

[基金项目] 国家自然科学基金(51802134,51864024);云南省重大科技项目(202202AG050003)

[引用格式] 付一丹,彭先慧,韩丽娜,等. $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂的制备及其在酸性电解质中的氧还原反应[J]. 有色设备,2023,37(1):103-112.

互作用可以使 $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NPC}$ 在氧还原反应中表现出与 Pt/C 相当的电化学活性。(2) 引入具有相似电子构型的金属原子可以显著提高过渡金属基催化剂的电催化活性。引入第二种金属元素可以重新分配电荷,从而降低反应势垒,提高催化剂的催化活性和稳定性。孙等人^[17]通过模板法制备了 $\text{Fe}_2-\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ 催化剂,通过 DFT 计算表明,Fe 掺杂可以调节电子结构、催化剂的微观形貌等,从而协同提高 HER 和 OER。因此 $\text{Fe}_2-\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ 催化剂表现出出色的 HER 和 OER 双功能催化活性。童等人^[18]通过一步热解法制备了 Mn 掺杂的 $\text{Co}_2\text{P}/\text{NC}$ 催化剂。结果表明, $\text{Mn}_{0.1}-\text{Co}_2\text{P}/\text{NC}$ 在碱性溶液中具有 0.856 V 的起始电位,这得益于 Mn 的掺入提高了催化剂的比表面积和电荷转移能力。因此,设计和合成氮掺杂碳基包覆金属掺杂 TMP 的催化剂,对于实现高活性、高稳定性的催化剂具有很大的前景。

基于上述考虑,我们通过一锅热处理方法制备

了包覆在 N 掺杂碳纳米管中的 Fe 掺杂磷化钴催化剂($(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$)。得到的 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化剂呈一维碳纳米管结构,有利于电子转移,可以在电解质传输过程中提供有效的途径。通过电催化性能测试发现,具有较高缺陷程度和丰富的吡啶氮的 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化剂在酸性介质中表现出优异的 ORR 催化活性,尤其是其半波电位为 0.69 V,比 $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 高了 70 mV。这可能是由于适量的铁离子增强了 N 掺杂碳纳米管和 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}$ 之间的协同效应。此外,掺入的铁离子可以间接影响碳纳米管的缺陷结构,调节电子结构,进而优化相邻碳原子对 O_2 的吸附/解吸能,提供优异的催化活性。本论文为提高 TMPs 基催化剂在酸性条件下的催化性能提供理论基础。

1 实验部分

1.1 药品

表 1 实验原料与化学试剂

药品名称	化学式	规格	厂家
四水合乙酸钴	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AR	Aladdin
七水合硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AR	Aladdin
P123	PEO-PPO-PEO	GR	Aldrich.
单氰胺	NH_2CN	50% w/w aq. soln	Adamas
磷酸二氢铵	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	AR	Aladdin
Nafion	-	5.0 wt %	Aldrich
商业 Pt/C 催化剂	Pt/C	20% Pt	上海河森
硫氰酸钾	KSCN	AR	Aladdin

1.2 样品的制备

$\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化剂的制备:在磁力搅拌下,首先将一定质量 P123、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 DICY 充分溶解在 H_2O 中。混合物中 P123、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、DICY 和 H_2O 的摩尔比为 1:9:55:3222。然后在混合物溶液中加入 15 mg 的 GO(我们根据已有的报道制备 $\text{GO}^{[19]}$),并搅拌均匀。之后,将混合物溶液在 60 °C 油浴锅中蒸干以获得蓝色前驱体。前驱体在 N_2 气氛下的管式炉中以 5 °C/min 的升温速率升温至 900 °C,并保温 1 h。待自然冷却至室温后,将获得的黑色产物命名为 $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 。 $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 、 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@$

NCNTs 和 $(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 采用类似方法合成, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比分别为 1:19、1:12.3 和 1:9,将所得催化剂命名为 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$,其中 x 代表 Fe 的掺杂量。

1.3 材料表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex 600)对样品的物相结构进行表征。测试参数:角度扫描范围 10° ~ 90°,扫描速度 5°/min,射线源 $\text{Cu K}\alpha$,电压 40 kV。采用分辨率较高的场发射扫描电子显微镜(FESEM, FEI NOVA NANOSEM 459)观察材料的微观形貌,测试参数:电压 15 kV,真空度 5×10^{-4} Pa。透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 TF

30 S-Twin) 可以对样品的精细结构、形貌和元素的分布进行表征。测试参数:加速电压 300 kV。为了分析样品表面元素价态、组成和化学键,利用以 $\text{Al K}\alpha$ (148.6.6 eV) 为辐射源的 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher K-Alpha + X) 进行测试。分析室工作真空度: 2×10^{-7} mba。数据分析前以 C1s 为标准进行荷电矫正。通过拉曼光谱 (Raman, Renishaw inVia) 对材料石墨化程度和缺陷程度进行分析。测试参数:激光波长 532 nm, 波数范围 $50 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 电化学测试

电化学性能测试实验是以 CHI760E 电化学工作站为测试仪器,利用三电极体系,以铂电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极,滴加催化剂的玻碳电极 (RDE, 直径 5 mm) 为工作电极。工作电极的制备步骤如下:首先将玻碳电极用氧化铝进行抛光处理,之后称取 5 mg 催化剂分散在 400 μL 去离子水、600 μL 乙醇和 50 μL Nafion 溶液 (5 wt %) 中,超声处理后,量取 20 μL 分散液滴加到玻碳电极表面 (负载量: $0.48 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$),室温下干燥待用。作为对比,本文也使用商业化的铂碳催化剂 (Pt/C , 20% 铂负载量) 制备工作电极。本论文所有电压都根据公式转换成可逆氢电压 ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.059 \text{ 2pH} + 0.1976$)。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

使用场发射电子显微镜 (FESEM) 和透射电子

显微镜 (TEM) 观察 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化剂的形貌特征和微观结构。图 1 是 $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 的 FESEM 图像。从图中可以观察到交叉堆叠在一起的碳纳米管。有趣的是,通过调节添加 Fe 的量,材料形貌发生了变化。在合成过程中,随着 Fe 的增加,碳纳米管形态清晰, $\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNRs}$ 中的碳纳米管的直径约为 40 ~ 100 nm。图 2a ~ c 中的 TEM 图像进一步表明,大量的 Co_2P 或 $\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}$ 纳米颗粒 (直径约为 20 ~ 30 nm) 被包裹在 N 掺杂的碳纳米管中。这种 N 掺杂碳纳米管包裹纳米颗粒的形貌可以减轻粒子的腐蚀、氧化和团聚,提高材料在催化作用中的稳定性。图 2d 的 HRTEM 图像可以看到清晰的晶格条纹,晶格间距分别为 0.32 nm 和 0.21 nm,分别对应于石墨碳的 (002) 晶面和 Co_2P 的 (112) 晶面^[20]。 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 的 EDS 图像 (图 2e) 证实该催化剂含有 C、N、Co、Fe 和 P 元素。其中 Co、Fe 和 P 元素主要集中分散在纳米颗粒处,而 C 和 N 元素则均匀分散在纳米颗粒外的碳纳米管区域,说明我们制备的碳纳米管只有 N 作为掺杂剂,并进一步说明我们成功制备了 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化剂。

通过 X 射线衍射 (XRD) 研究了催化剂的物相结构。从图 3a 可以明显的看出,在 40.7° 、 43.2° 、 44.1° 、 48.8° 、 50.2° 和 52.1° 处出现了明显衍射峰,分别对应 Co_2P 的 (121)、(201)、(220)、(211)、(031)、(310)、(310)、(002) 和 (320) 晶面,和标准 PDF 卡片 Co_2P (PDF#32-0306) 相对应。 26° 处的衍

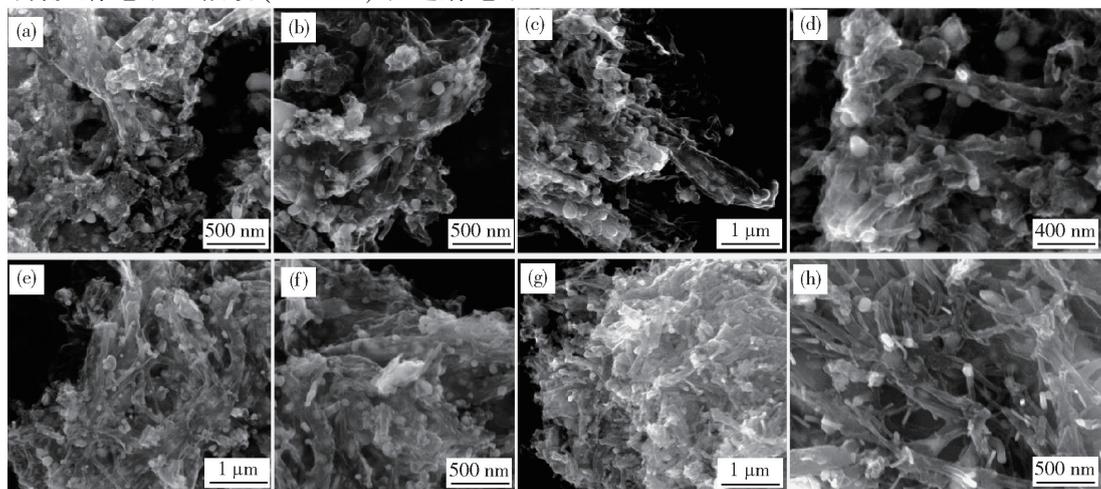


图 1 (a, b) $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$, (c, d) $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$, (e, f) $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$, (g, h) $(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 的 FESEM 图

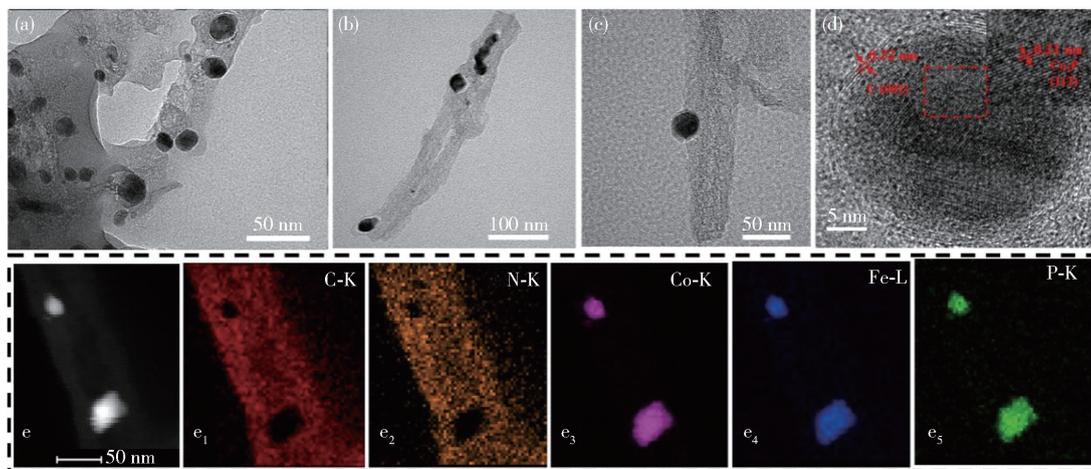


图 2 (a) $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 的 TEM 图。($\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}$) $_2\text{P@NCNTs}$ 的 (b), (c) TEM 和 (d) HRTEM 图像。(e) ($\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}$) $_2\text{P@NCNTs}$ 的元素分布图

射峰归属于石墨碳的(002)平面。然而,与 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 相比, $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 在 43.3° 处的衍射峰向低角度移动(图 3b), 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 意味着 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 晶格常数变大, 且随着铁掺杂量的增多偏移程度越大, 可能

是由于铁原子的半径比钴原子大的原因。值得注意的是, 所制备催化剂的光谱中除 Co_2P 和石墨碳的衍射峰外, 没有其他杂质峰, 表明 Fe 可能被掺入到氮化钛晶格中。

之后通过拉曼光谱研究了材料的石墨化程度、

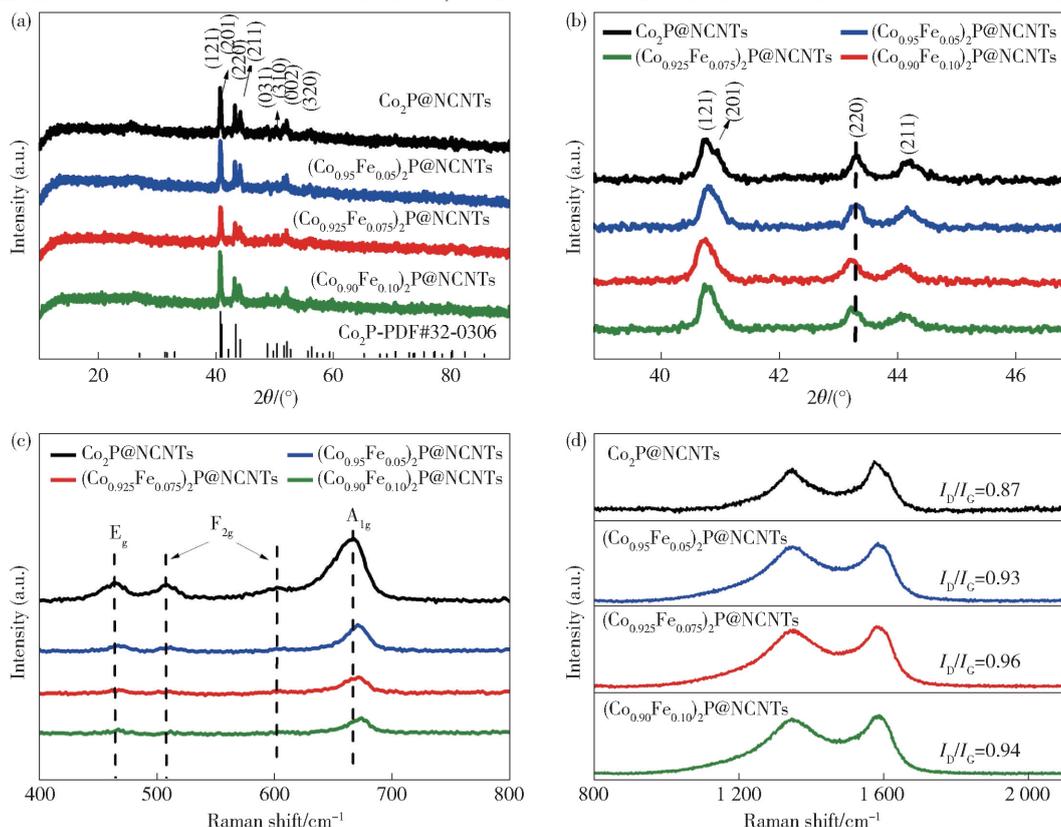


图 3 (a, b) $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 的 XRD 图谱。(c, d) $\text{Co}_2\text{P@NCNT}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 的拉曼光谱

缺陷程度以及分子振动模式。在图 3c 中, 在 465 cm^{-1} 、 507 cm^{-1} 、 603 cm^{-1} 和 670 cm^{-1} 处有四个特征峰, 其中 465 cm^{-1} 对应 Co_2P 中的 E_g 活性模式, 代表 $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ 的弯曲振动, 507 cm^{-1} 和 603 cm^{-1} 对应是的面 F_{2g} 拉曼活性模式, 表示 $\text{Co}-\text{O}$ 对称伸缩振动, 这三个特征峰的出现可能是由于 Co_2P 的表面被氧化^[21]。 670 cm^{-1} 处出现的峰对应的是 Co_2P 中 $\text{Co}-\text{P}$ 键的振动模式 A_{1g} , 这个峰的出现证明很好的形成了 Co_2P ^[22]。此外, $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化剂的拉曼光谱均显示出两个典型的无定形碳峰, 位于 1340 cm^{-1} 的 D 峰, 是由碳 sp^3 杂化轨道的面外振动模式引起的, 与样品的无序结构和缺陷程度有关; 1582 cm^{-1} 处的峰为 G 峰, 由碳 sp^2 杂化轨道的面内振动模式引起, 通常与材料的石墨化程度有关^[23]。通过比较两个峰的衍射强度比值的大小, 可以判断样品石墨化程度和缺陷程度。 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 的 I_D/I_G 为 0.96, 高于其他催化剂, 表明该催化剂中存在更多的缺陷, 缺陷的存在会改变相邻碳的电荷分布, 有利于电化学反应。

接着我们采用 XPS 分析来确定 $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 的表面化学组成 (图 4)。如图 4a 是制备样品的全谱图, 可以清楚地检测到分配给 N, C, O, Co 和 Fe ($(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 催化

剂) 的峰。图 4b 显示的 C 1s 谱图可以分为三个部分, 285.4 eV 处 C—N 的存在表明碳材料中含有氮元素, 证明氮成功掺杂到碳材料中, 287.5 eV 处则对应于 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, 是由于材料的表面存在含氧官能团。O 1s (图 4c) 的拟合结果显示位于 531.5 eV 碳骨架的峰对应吸附在金属表面的羟基, 位于 532.7 eV 归因于 C—O 键的出现; 535.5 eV 处有一个较微弱的峰, 代表的是样品表面的化学吸附氧 (比如 H_2O 或 O_2)。图 4d, N 1s 高分辨率光谱中在 398.88 eV 、 400.99 eV 、 402.42 eV 和 404.38 eV 处存在四种峰, 分别对应于吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氮的氧化物^[24-25]。其中, 吡咯氮的邻位碳原子通常被认为氧吸附的活性中心, 因此可以提供大量活性位点^[26]。与其他催化剂相比, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 的吡咯氮含量最高 (48.36%), 较高的吡啶氮含量有利于提高催化剂的 ORR 活性。图 4e 是 P 2p 谱图的分峰拟合结果, 位于 129.0 eV 的是金属磷化物的峰, 在 133.7 eV 出现 P—O, 即样品表面的部分磷被氧化。Co 2p 的高分辨光谱中 (图 4f), 位于 781.0 eV 和 795.75 eV 处的峰与 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 相对应, 而 785.26 和 802.56 eV 处的峰则归因于卫星峰, 是由于金属离子处于激发态而非基态导致的^[27]。 778.44 eV 和 793.26 eV 的峰与 $\text{Co}-\text{P}$ 键有

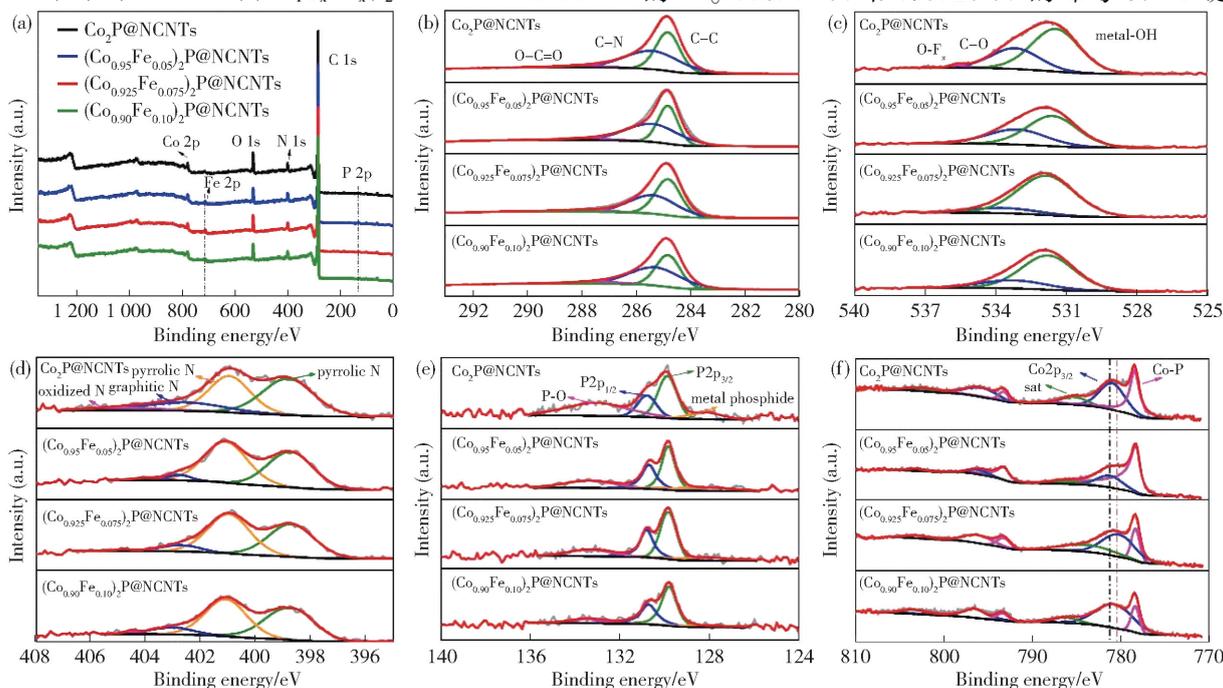


图 4 $\text{Co}_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P}@ \text{NCNTs}$ (a) XPS 图谱全谱; (b) C 1s; (c) o 1s; (d) N 1s; (e) P 2p; (f) Co 2p 的精细谱图

关^[28]。此外,与 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 相比, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 中 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 峰呈负移。表明 Fe 掺杂略微改变了催化剂的表面电子结构,使 Co 得

到电子,这可以降低 O_2 的吸收自由能,提高 ORR 的催化活性。

表 2 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂中四种类型氮在元素总量中的相对含量

催化剂	吡啶氮	吡咯氮	石墨氮	氧化氮
$\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$	44.31%	36.18%	15.67%	3.84%
$(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P@NCNTs}$	43.89%	50.78%	4.47%	0.86%
$(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$	43.23%	48.36%	7.37%	1.04%
$(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{P@NCNTs}$	45.61%	45.08%	8.45%	0.87%

2.2 电化学表征

图 5a 是 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂在氧

气或氮气饱和的 0.5 M H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线,所有催化剂在氧气饱和的 0.5 M H_2SO_4 中均出现明显

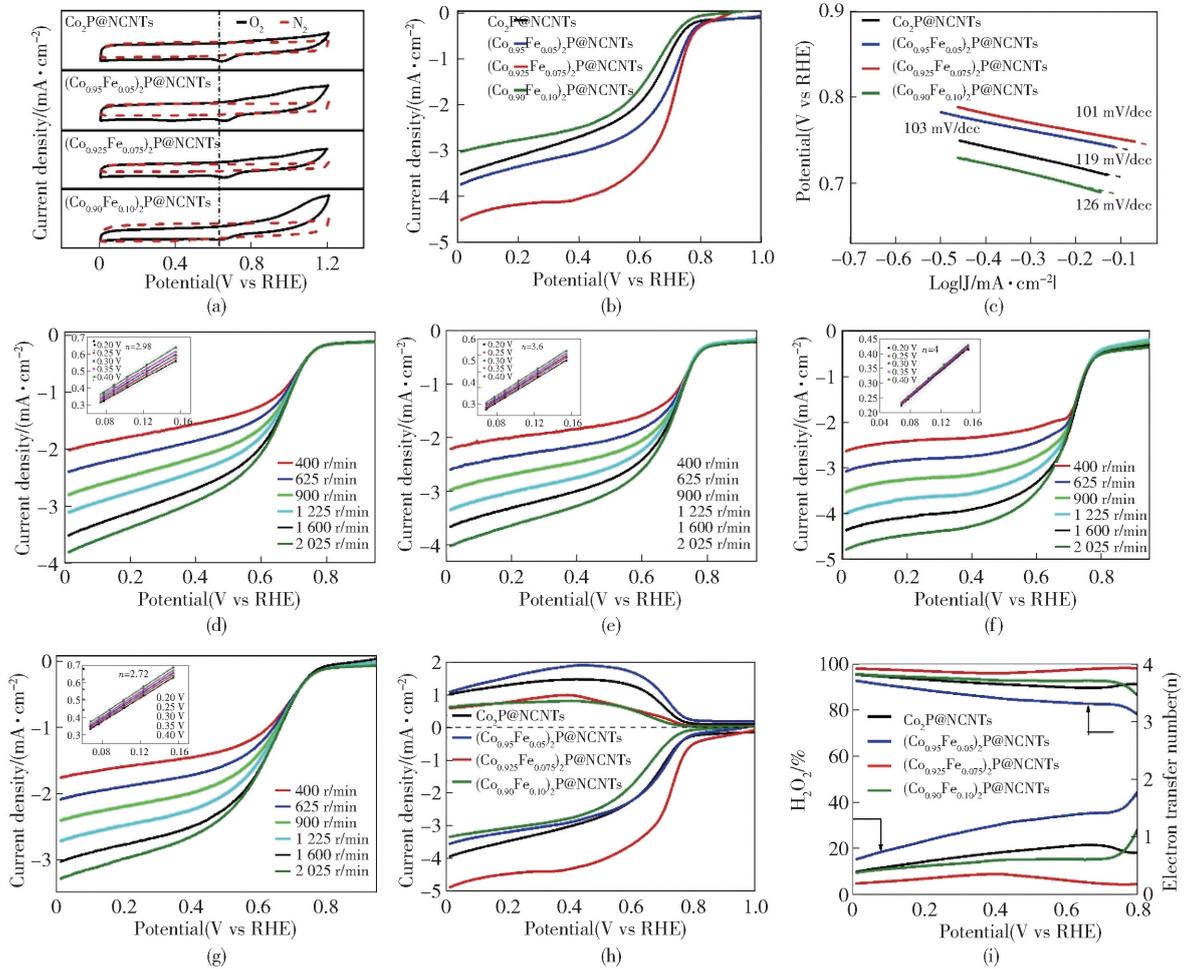


图 5 (a) $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 的 CV 曲线; (b) ORR 极化曲线; (c) Tafel 斜率曲线; (d) $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$; (e) $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P@NCNTs}$; (f) $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$; (g) $(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.1})_2\text{P@NCNTs}$ 在不同转速下的 LSV 曲线,插图是相应的 K-L 图; (h) $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂 RRDE 盘电流和环电流; (i) $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 的过氧化物产率(下)和相应的电子转移数(上)

的氧还原峰,在氮气饱和的情况下未观察到还原峰。与 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 、 $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P@NCNTs}$ 、 $(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{P@NCNTs}$ 相比, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 的氧化还原峰更正(0.67 V),说明 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 具有更好的 ORR 活性。为了进一步研究 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂的 ORR 性能,进行了线性扫描伏安法(LSV)测试(图 5b)。显而易见, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 的半波电位和极限电流分别为 0.69 V 和 $4.52 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,均高于 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ (0.61 V, $3.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P@NCNTs}$ (0.65 V, $3.75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和 $(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{P@NCNTs}$ (0.61 V, $3.00 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 催化剂。以上结果表明, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂的 ORR 催化活性优于其他催化剂。良好的催化性能得益于 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 含有丰富的吡啶氮和结构缺陷。此外, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}$ 和 N 掺杂碳纳米管之间的协同作用也是增强整体催化活性的一部分原因。Tafel 斜率是表征 ORR 动力学反应速率的一个重要因素。从图 5c 可以看出, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 的 Tafel 斜率仅为 101 mV/dec,优于其他催化剂。结果表明, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 具有优异的反应动力学速率。此外, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 优异的反应动力学速率可归因于(1) $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}$ 的高本征活性和 N 掺杂碳纳米管的优良导电性;(2) $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P}$ 和 N 掺杂碳纳米管的协同作用降低了 O_2 吸附的能量势垒。综上所述,适量的 Fe 掺杂对催化剂的反应动力学更有利。

为了进一步阐明 ORR 动力学,在不同转速下对 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 的进行了线性扫描伏安法测量。在图 5e ~ g 中,所有催化剂的 K-L 图都显示出良好的线性关系,代表氧还原过程的一级反应动力学和溶解在电解质中的氧气浓度相关^[29]。 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 的电子转移数平均值为 4,这表明 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂上的 ORR 反应遵循有效的四电子反应路径,表明 O_2 直接还原为 OH^- 。 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 、 $(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.1})_2\text{P@NCNTs}$ 的电子转移数平均值分别为 2.98、3.6 和 2.72,说明二电子和四电子反应同时发生。同时,采用 RRDE 测试进一步分析了过氧化物中间体(H_2O_2)的产率,研究了 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂的电子转移途径。如图 3h ~ f 所示。 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@}$

NCNTs 的 H_2O_2 产率小于 7.5%,低于其他催化剂的 H_2O_2 产率。 H_2O_2 具有强氧化性,产生的 H_2O_2 过多会影响催化剂催化活性^[30]。 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{P@NCNTs}$ 、 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.1})_2\text{P@NCNTs}$ 的相应电子转移数计算为 3.5、3.14、3.92 和 3.46,与上述旋转圆盘电极(RDE)数据相似。这些结果进一步表明,在酸性溶液中 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 接近动力学速率较快的四电子路径。

为了比较 Pt/C, $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 的耐久性,通过计时电流法(i-t)对催化剂进行了评估。在图 6a 中, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂在 10 h 后电流保持率保持了 85.90%,大于 Pt/C (68.20%) 和 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ (77.50%)。直接表明 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 对 ORR 表现出更好的稳定性。在实际应用中,催化剂的抗干扰能力具有重要意义。对图 6b 中曲线的分析表明,当催化剂暴露于甲醇时,电流会有损失。其中, $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 的波动较小,表明 $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 具有良好的耐甲醇性、较强的抗交叉作用和良好的 ORR 选择性。

据报道, SCN^- 可以与钴离子和铁离子配位形成配位化合物,因此可以封闭金属活性位点并阻碍其催化性能^[31-32]。如图 6c 和 6d 所示,通过在电解质中添加 50 mM KSCN 研究了催化剂活性中心对 ORR 活性的影响。我们发现,在 KSCN 存在下, $\text{Co}_2\text{P@NCNTs}$ 和 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂的极半波电位分别低了 70 mV 和 100 mV。证明 SCN^- 在 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 中封闭了更多的金属活性位点,即铁元素的掺杂丰富了材料的活性中心。

3 结论

总之,我们通过简便的一锅法成功合成了 $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 催化剂。电化学测试表明,在 0.5 M H_2SO_4 中, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 表现出优异的 ORR 活性,表现为高半波电位(0.69 V),大极限电流密度($4.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),符合四电子转移途径。更重要的是, $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$ 具有很好的耐甲醇性,稳定性和导电性。其原因可能是(1)其中 Fe 的掺杂可以调节 Co_2P 的电子结构,从而加快氧化还原反应动力学。(2)由于金属

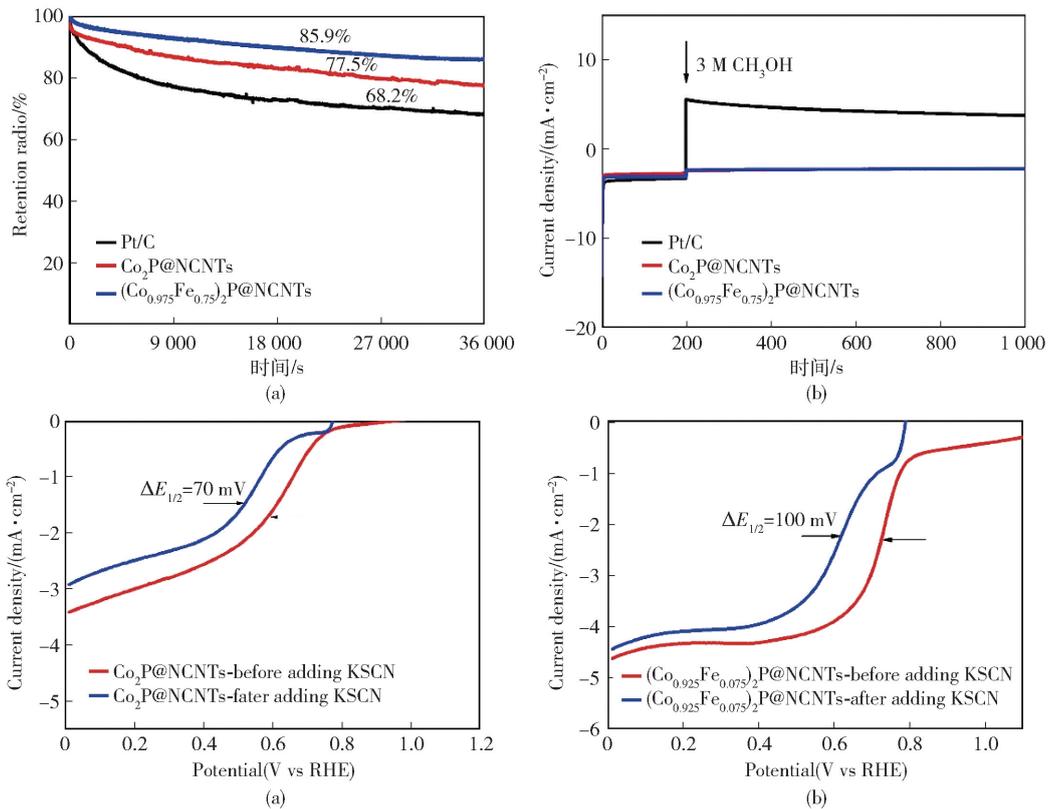


图 6 (a) Pt/C、Co₂P@NCNTs 和 (Co_{0.925}Fe_{0.075})₂P@NCNTs 在 0.5 M H₂SO₄ 中的 i-t 曲线。(b) Pt/C、Co₂P@NCNTs 和 (Co_{0.925}Fe_{0.075})₂P@NCNTs 在加入 3 M 甲醇前后的 i-t 曲线。SCN⁻ 对 (c) Co₂P@NCNTs 和 (d) (Co_{0.925}Fe_{0.075})₂P@NCNTs 的 ORR 活性的影响

纳米颗粒与氮掺杂碳材料之间存在协同催化作用，氮掺杂可以进一步提高催化活性。(3) 此外，掺入的铁离子可以间接影响碳纳米管的缺陷结构，这些缺陷可以调节电子结构，从而调节相邻碳原子对 O₂ 的吸附/解吸能。

[参考文献]

[1] FERRERO G A, PREUSS K, MARINOVIC A. Fe-N-Doped carbon capsules with outstanding electrochemical performance and stability for the oxygen reduction reaction in both acid and alkaline conditions [J]. ACS Nano, 2016, 10(6): 5922 - 5932.
 [2] GU P, ZHENG M, ZHAO Q. Rechargeable zinc-air batteries: a promising way to green energy [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 7651 - 7666.
 [3] 田新龙. 基于过渡金属氮化物氧还原催化剂的制备及其氧还原性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
 [4] 洪伟. 非 Pt/低 Pt 氧还原催化剂的制备及其性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
 [5] LI Y, DAI H. Recent advances in zinc-air batteries [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(15): 5257 - 5275.

[6] WANG Y, WANG J, WEI D. A “MOF-protective-pyrolysis” strategy for the preparation of Fe-N-C catalysts and the role of Fe, N, and C in the oxygen reduction reaction in acidic medium [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(39): 35755 - 35763.
 [7] CHENG F, SU Y, LIANG J. MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media [J]. Chemistry of Materials, 2009, 22(3): 898 - 905.
 [8] ZHANG Y, OUYANG B, XU J. Rapid synthesis of cobalt nitride nanowires: highly efficient and low-cost catalysts for oxygen evolution [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2016, 55(30): 8670 - 8674.
 [9] 何成, 张勇, 郑春花, 吕少文, 张翼滢, 常贵可. 柔性燃料电池研究现状及发展展望 [J]. 广州化工, 2019, 47(16): 20 - 22 + 67.
 [10] WANG Y, ZHANG Y, HUANG H. Advantageous configurative heteroatoms-doped carbon foams design and application for ultrahigh-powered Zn-air batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 8(2): 731 -

738.

- [11] KABIR S, ARTYUSHKOVA K, SEROV A. Role of nitrogen moieties in n-doped 3D-graphene nanosheets for oxygen electroreduction in acidic and alkaline media [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(14): 11623 – 11632.
- [12] GUO Q, FENG J, CHEN D. Theoretical insights into enhanced electrocatalytic activity of oxygen reduction reactions on N/S-codoped graphene quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(18): 9747 – 9755.
- [13] KUMAR M M, RAJ C R. Carbothermal-reduction-assisted phosphidation of cobalt affords mesoporous nitrogen-doped carbon-embedded CoP nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(2): 643 – 648.
- [14] LI S, WANG R, YANG X. Binary metal phosphides with MoP and FeP embedded in P, N-doped graphitic carbon as electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11872 – 11884.
- [15] JIN H, LIU S, PEI L. Construction of hierarchical CoP@Ni₂P core-shell nanoarrays for efficient electrocatalytic hydrogen evolution in alkaline solution [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(36): 22467 – 22472.
- [16] LI J, LIU G, LIU B. An extremely facile route to Co₂P encased in N, P-codoped carbon layers: Highly efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(3): 1365 – 1374.
- [17] SUN H, MIN Y, YANG W. Morphological and electronic tuning of Ni₂P through iron doping toward highly efficient water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(10): 8882 – 8892.
- [18] TONG J, WANG H, BO L. Mn-doped Co₂P/N-doped carbon composite materials as efficient bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 147: 111638.
- [19] LI Z, WANG X, LIU J. 3D honeycomb nanostructure comprised of mesoporous N-doped carbon nanosheets encapsulating isolated cobalt and vanadium nitride nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3291 – 3301.
- [20] KHAN W U, WANG D, WANG Y. Highly green emissive nitrogen-doped carbon dots with excellent thermal stability for bioimaging and solid-state LED [J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(24): 15229 – 15239.
- [21] YIN S, LI J, SUN L. Construction of Heterogenous S-C-S MoS₂/SnS₂/r-GO Heterojunction for Efficient CO₂ Photo-reduction [J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(22): 15590 – 15601.
- [22] SWAMINATHAN J, PUTHIRATH A B, SAHOO M R. Tuning the electrocatalytic activity of Co₃O₄ through discrete elemental doping [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 39706 – 39714.
- [23] SHAO Q, LI T, WANG H-G. A facile one-pot synthesis of Co₂P nanoparticle-encapsulated doped carbon nanotubes as bifunctional electrocatalysts for high-performance rechargeable Zn-air batteries [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(4): 1013 – 1018.
- [24] YUAN Q, YU Y, GONG Y. Three-dimensional n-doped carbon nanotube frameworks on Ni foam derived from a metal-organic framework as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(3): 3592 – 3602.
- [25] TIAN X, LUO J, NAN H. Transition metal nitride coated with atomic layers of Pt as a low-cost, highly stable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(5): 1575 – 1583.
- [26] ZHAI M, WANG F, DU H. Transition-metal phosphide-carbon nanosheet composites derived from two-dimensional metal-organic frameworks for highly efficient electrocatalytic water-splitting [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(46): 40171 – 40179.
- [27] FENG X, WANG H, BO X. Bimetal-organic framework-derived porous rodlike cobalt/nickel nitride for all-ph value electrochemical hydrogen evolution [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(8): 8018 – 8024.
- [28] FANG L, XIE Y, YANG Y. Interfacial electronic modulation of multishelled CoP hollow spheres via surface reconstruction for high-efficient hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 3(1): 309 – 318.
- [29] LELLALA K. Microwave-assisted facile hydrothermal synthesis of Fe₃O₄-GO nanocomposites for the efficient bifunctional electrocatalytic activity of OER/ORR [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 8263 – 8274.
- [30] DIAO L, YANG T, CHEN B. Electronic reconfiguration of Co₂P induced by Cu doping enhancing oxygen reduction reaction activity in zinc-air batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(37): 21232 – 21243.
- [31] YE H, LI L, LIU D. Sustained-release method for the di-

rected synthesis of ZIF-derived ultrafine Co-N-C ORR catalysts with embedded Co quantum dots [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(52): 57847–57858.

[32] WANG Y, QI K, YU S. revealing the intrinsic peroxi-

dase-like catalytic mechanism of heterogeneous single-atom Co-MoS₂[J]. Nanomicro Lett, 2019, 11(1): 102.

The Preparation of $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P@NCNTs}$ and Their Application for High Efficiency Oxygen Reduction in Acidic Medium

FU Yi-dan, PENG Xian-hui, HAN Li-na^{*}, DONG Peng, ZHANG Ying-jie^{*}

Abstract: For the widespread use of proton exchange membrane fuel cells, it is crucial to enhance the oxygen reduction (ORR) performance of non-noble metal catalysts. By using a simple one-pot method, we have synthesized a catalyst for Fe-doped cobalt phosphate nanoparticles in nitrogen-doped carbon nanotubes ($(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P@NCNTs}$). It is found that Fe ions can promote electron transfer, enhance the synergistic interaction between $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{P}$ and N-doped carbon nanotubes, indirectly regulate the content of pyridine nitrogen and defect sites in nitrogen doped carbon materials, and thus improve the ORR catalytic performance of Co₂P-based catalysts in acidic electrolytes. In comparison to Co₂P@NCNTs, the onset potential, half-wave potential, and limit current are significantly higher, and the methanol resistance and stability are both greater.

Key words: $(\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{P@NCNTs}$; N-doped carbon nanotubes; ORR; Acid medium

