

# 多孔碳纳米管负载 Fe<sub>3</sub>C 纳米颗粒的电催化性能研究

谢炫豪,朱夕夕,蔡丰浚,张强,李佳忆,刘雪莹,曾妮,张传玲\*  
(合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230009)

**摘要:**通过静电纺丝技术和后煅烧法成功制备了一种 Fe<sub>3</sub>C 纳米颗粒嵌入的 N 掺杂多孔碳纳米管材料(Fe<sub>3</sub>C-NCNT)。利用 SEM、TEM、XRD、Raman、XPS 等对催化剂进行表征,同时对所制备的 Fe<sub>3</sub>C-NCNT 纳米管在电催化氧还原反应时表现出的电催化活性和循环稳定性进行测试。结果表明,Fe<sub>3</sub>C@NCNT 表现出优异的电催化 ORR 性能,为制备高效非贵金属电催化剂提供了一种简便有效的通用方法。

**关键词:**金属有机框架;电催化;多孔碳纳米管;静电纺丝;氧还原反应

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0201-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.036

## Electrocatalytic performance of Fe<sub>3</sub>C nanoparticles anchored on porous carbon nanotubes

XIE Xuan-hao, ZHU Xi-xi, CAI Feng-jun, ZHANG Qiang, LI Jia-yi, LIU Xue-ying, ZENG Ni, ZHANG Chuan-ling\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Fe<sub>3</sub>C-NCNT, a kind of N-doped porous carbon nanotubes embedded with Fe<sub>3</sub>C nanoparticles, is successfully prepared through the electrospinning technology combining with a facile post calcination process. The as-synthesized Fe<sub>3</sub>C-NCNT is characterized by means of SEM, TEM, XRD, Raman spectroscopy, XPS and other methods, and its electrocatalytic activity and cycling stability for oxygen reduction reaction are determined simultaneously. It is shown that Fe<sub>3</sub>C-NCNT exhibits an excellent electrocatalytic ability for oxygen reduction reaction, thus providing a simple and effective general method for the preparation of high-efficiency non-noble metal electrocatalysts.

**Key words:** metal organic framework; electrocatalysis; porous carbon nanotubes; electrospinning; oxygen reduction reaction

面对日益加重的全球能源短缺和环境污染问题,大力发展绿色新能源以代替化石燃料成为解决上述问题的关键举措。其中,具有效率高和无污染等优点的燃料电池被认为是理想的下一代能源系统,成为新能源领域的研究热点<sup>[1-4]</sup>。然而,在阴极上发生的氧还原反应(ORR)作为燃料电池的关键过程,其较大的过电势和过慢的反应动力学降低了电池效率,阻碍了新能源电池的商业化应用<sup>[5]</sup>。目前,贵金属 Pt 基催化剂显示出最好的 ORR 催化性能,但受储量低、价格昂贵、易 CO 中毒及低稳定性等缺点的限制<sup>[6-8]</sup>。发展高效稳定的非贵金属催化剂是推进燃料电池商业化发展的重要因素<sup>[9-10]</sup>。

高比表面积、多级孔结构、均匀的掺杂、高活性位点和高导电性是材料具备优异 ORR 性能的重要

条件<sup>[11-12]</sup>。其中,金属有机框架(MOFs)晶体通过高温煅烧衍生的杂原子(N、B、P及S)掺杂多孔碳纳米材料具有高孔隙率、高比面积、均匀的杂原子掺杂及高导电性等优点,近年来成为能源转化和储存等领域的研究热点<sup>[2,13-15]</sup>。然而,高温碳化过程经常会导致 MOFs 颗粒多孔结构坍塌、催化有效面积的降低,从而降低了衍生材料的催化活性和稳定性。因此,设计和制备具有快速传质和稳定性的 MOFs 衍生电催化剂是目前面临的一大挑战。

研究表明,构筑具有特殊形貌和结构的组装体能够有效提高材料的性能<sup>[16]</sup>。其中,一维纳米结构(如纳米棒、纳米线、纳米管等)由于高比表面积和二维限制表现出优异的光、电和磁性能<sup>[17]</sup>,特别是 MOFs 衍生一维中空多孔结构同时包含了中空多孔

收稿日期:2022-01-17;修回日期:2022-11-02

基金项目:合肥工业大学创新创业训练计划项目(202010359039);合肥工业大学“十四五”科技创新培育重点专项(PA2021KCPY0042)

作者简介:谢炫豪(1999-),男,本科生,研究方向为 MOF 衍生电催化剂的制备,1215668596@qq.com;张传玲(1986-),女,博士,副教授,研究方向为静电纺制备功能性复合材料,通讯联系人,zhangcl@hfut.edu.cn。

和一维结构的优势。近年来,研究者们通过自模板法或利用静电纺纤维和碳纳米管等外模板组装 MOFs 晶体,成功制备了多种一维 MOFs 纤维/管及其复合材料,并通过进一步煅烧制备了多孔衍生材料,在能源储存与转化领域成为研究热点<sup>[6,18-22]</sup>。其中,电纺 MOFs 前驱物后通过溶液反应可在电纺纤维表面合成 MOFs 层,通过控制前驱物浓度、转换过程和刻蚀聚合物纤维等即可方便得到 MOFs 管状结构<sup>[23-25]</sup>。为了进一步发挥静电纺丝技术对纤维组分调控和纳米颗粒组装方面的优势,笔者通过一步煅烧成功制备了具有多级孔结构的 N 掺杂一维 MOFs 基衍生纳米管,且不用任何刻蚀过程。同时对其电化学性能进行了测试。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

二水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、七水合硫酸亚铁 $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、聚丙烯腈(PAN, 平均相对分子质量为 150 000)、2-甲基咪唑(2-MIA)、Nafion(质量分数为 5%)、氢氧化钾(KOH)、甲醇、无水乙醇。

### 1.2 仪器

医用注射泵, KL-702 型, 北京科力建元生产; 高压直流电源(DW-P503-1ACDF 型); 扫描电子显微镜(Zeiss Meilin Compact, 5 kV); 透射电子显微镜(Hitachi H7700 型, 100 kV); X-射线光电子仪(PANalytical X-Pert PRO MPD 型); 共焦激光微拉曼光谱仪(LABRAM-HR 型); X-射线光电子能谱仪(ESCALAB250Xi 型); 高速离心机(HERMLEZ 236 型); AUTOLAB 电化学工作站(PGSTAT302N 型)。

## 2 实验方法

### 2.1 纳米纤维膜的制备

室温下,将 0.88 g  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和与其摩尔比分别为 10:0、10:1、10:2 和 10:3 的  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  通过剧烈搅拌溶解在 10 mL DMF 中,然后加入 0.8 g PAN 继续搅拌过夜,获得的混合溶液作为电纺溶液使用。将电纺溶液装入 10 mL 一次性注射器中,铜网作为接收屏,设置高压发生器的电压、注射泵的流速和针头距接收屏距离分别为 11 kV、0.3 mL/h 和 15 cm。纺丝过程中,室温为 25℃ 左右,空气湿度为 60% 左右,作为比较,通过调节电纺溶液内  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的加入量,电纺一定时间后得到不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比的电纺纤维膜。

### 2.2 负载 $\text{Fe}_3\text{C}$ 纳米颗粒的氮掺杂多孔碳纳米管( $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}$ ) 催化剂的制备

取 4.088 g 2-MIA 溶于 50 mL 甲醇中,超声溶解,再将 80 mg 电纺纤维膜浸入其中并放置在 40℃ 烘箱中,反应 3 h 后取出电纺纤维膜,用无水乙醇洗涤 3 次后再放入真空干燥箱中过夜。在  $\text{N}_2$  的环境下,干燥的电纺纤维膜在管式炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 900℃ 热解 3 h,待自然冷却到室温后将样品取出,得到负载  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒的氮掺杂多孔碳纳米管( $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}$ )。

### 2.3 电化学测试

通过电化学工作站(AUTOLAB, 瑞士万通有限公司生产)测试催化剂的 ORR 电催化性能。工作电极为玻碳电极(GC, 圆盘面积为 0.196  $\text{cm}^2$ )、饱和的 Ag/AgCl 为参比电极和石墨碳电极为对电极。所有的测试均在 0.1 mol/L 氢氧化钾电解液中进行,所有电极电势均转化为可逆氢电极电势(RHE),计算公式为  $E(\text{RHE}) = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.198$ 。

催化剂以及购买的商业电极催化材料制备方法如下:取 5 mg 催化剂加入到 490  $\mu\text{L}$  的乙醇和 10  $\mu\text{L}$  的 Nafion 中,在超声机中连续超声 4 h,直到得到类似于墨水样的均一溶液。分别取实验制备的催化剂和商业化 20% Pt/C 催化剂 10  $\mu\text{L}$  旋涂在工作电极表面,计算得到工作电极催化剂的负载量为 0.51  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。线性扫描伏安法(LSV)的电压范围为 0~1.1 V,扫描速度为 5 mV/s,转速为 1 600 r/min。循环伏安法(CV)的电压区间为 0~1.1 V,扫速为 100 mV/s,旋转环盘电极(RRDE)测试,转速为 1 600 r/min,扫速为 10 mV/s,电压范围为 0~1.1 V。K-L 曲线是基于不同转速下的 LSV 曲线测得。计时电流测试(CA)和耐甲醇测试的固定电压为 0.6 V。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的形貌与结构的表征

氮掺杂多孔碳纳米管负载  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒( $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}$ )催化剂的合成过程为:首先,利用静电纺丝法制备含有  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  的电纺纤维;然后,通过与溶液中的 2-MIA 反应,在纤维表面构筑金属咪唑骨架(ZIF)晶体层;最后,通过在惰性气氛中高温煅烧,制备负载  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒的氮掺杂多孔碳纳米管( $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}$ )。

催化剂中金属盐的含量和种类是影响电催化性能的关键因素之一。通过控制  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在电纺溶液中的含量,制备了  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比分别为 10:0、

10:1、10:2和 10:3的 4 种电纺纤维。将电纺纤维浸入含有 2-MIA 的甲醇溶液中后,纳米纤维内的  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  向纤维表面迁移,与溶液中的 2-MIA 迅速发生配位反应,在纤维表面形成金属咪唑骨架(ZIF)晶体层。该反应在动力学上是有自限性的,反应一段时间后,甲醇溶液中的 2-MIA 和纳米纤维内的金属盐都不能通过新形成的 ZIF 层进行化学反应。不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比的 PAN@ZIF 的 SEM 图如图 1 所示。

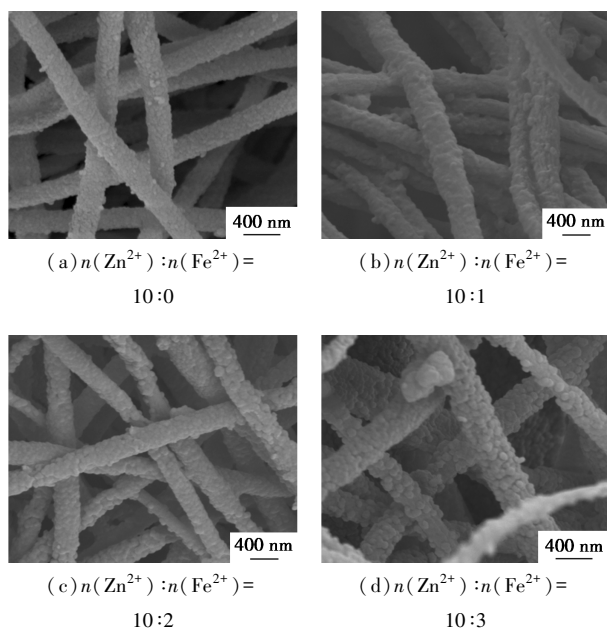


图 1 不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比的 PAN@ZIF 的 SEM 图

由图 1 中可以看出,由于 ZIF 层的形成,电纺纤维表面变得粗糙,且随着  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔分数的增加,电纺纤维表面附着的颗粒逐渐变大。

在  $\text{N}_2$  氛围中高温煅烧后,PAN 和 ZIF 中的有机部分被转化为 N 掺杂多孔 C, $\text{Zn}^{2+}$  被还原为 Zn,然后高温条件下升华, $\text{Fe}^{2+}$  则被转化为  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,最终形成嵌有  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒的 N 掺杂多孔碳纳米管( $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT)。  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比分别为 10:1、10:2和 10:3 的电纺纤维,煅烧后的样品分别被标记为  $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT-1、 $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT-2 和  $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT-3。若电纺纤维内无  $\text{Fe}^{2+}$ ,则无  $\text{Fe}_3\text{C}$  形成,对应样品标记为 NCNT。Zn 和 Fe 能够将周围 C 石墨化,增大碳石墨化程度,从而提高材料导电性。不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比合成的  $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT 的透射图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,随着  $\text{Fe}^{2+}$  的摩尔分数的增多,煅烧后的纤维内孔结构变大,最终形成大的空腔结构,纤维呈现出竹状纳米管形貌,内部由厚度约为 3.5 nm 的

碳层段连接,这是材料自刻蚀和石墨化所造成的。高温煅烧后,根据碳热还原的  $\text{ZnO}+\text{C} \rightarrow \text{Zn}+\text{CO}_2$ ,C 被  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  的分解产物 ZnO 刻蚀,并有  $\text{CO}_2$  合成,形成空心结构。当铁摩尔分数较小时, $\text{Zn}^{2+}$  和 2-MIA 反应充分,纤维内  $\text{Zn}^{2+}$  含量较少,不足以形成空心结构。随着  $\text{Fe}^{2+}$  的摩尔分数的增多,形成的 Fe-MOF 层越厚,阻碍了  $\text{Zn}^{2+}$  与 2-MIA 配位,使得纤维内  $\text{Zn}^{2+}$  含量多,煅烧时形成 ZnO 比较多,进而形成空心结构。这种多孔竹节状结构进一步增大了材料的比表面积,有利于活性位点和电解质间的充分接触,从而进一步提高电催化活性。

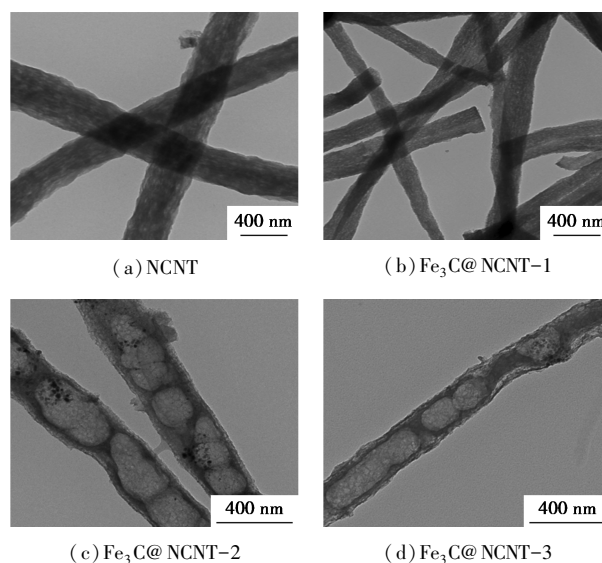
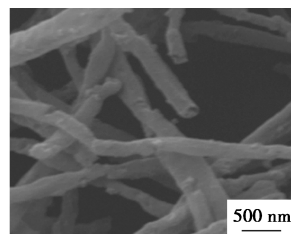
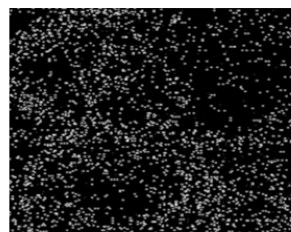


图 2 不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比合成的  $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT 的透射图

利用能谱仪对元素在纤维中的分布进行了进一步表征,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT 纳米管中仅含 C、N、O 以及 Fe 4 种元素。



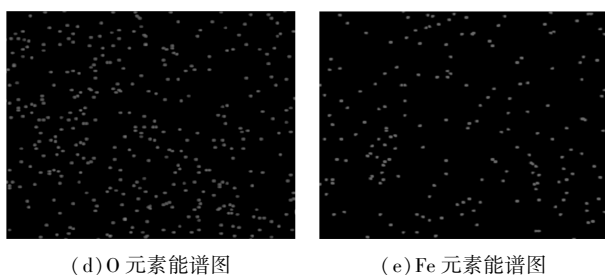
(a)  $\text{Fe}_3\text{C}@$ NCNT-2 的扫描图



(b) C 元素能谱图



(c) N 元素能谱图

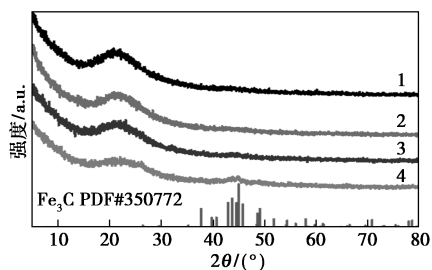


(d) O 元素能谱图 (e) Fe 元素能谱图

图 3 Fe<sub>3</sub>C@NCNT-2 面扫描元素分布图以及各元素所占原子比

### 3.2 活性材料的化学组成表征

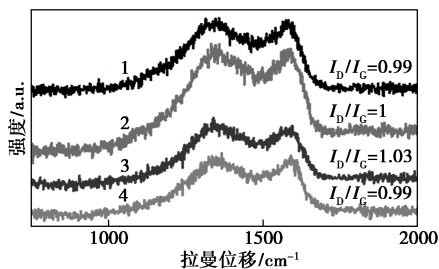
利用粉末 X-射线光电子仪对所制备样品进行表征,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,所制备样品在 22.5°左右出现 1 个明显的宽衍射峰,对应着石墨碳的(002)面,证实了合成的样品都含有石墨化和无序的碳原子。除碳峰以外,随着加入 Fe 盐量的增加,在杂化碳纳米管中 Fe<sub>3</sub>C 衍射峰逐渐增强(JCPD;35-0772),在 44.992、43.742°和 44.569°的衍射峰分别对应 Fe<sub>3</sub>C 的(031)、(102)和(220)晶面。未发现任何 Zn 类物质的衍射峰,说明在 900°C 的高温条件下 Zn 完全汽化。



1—NCNT;2—Fe<sub>3</sub>C@NCNT-1;3—Fe<sub>3</sub>C@NCNT-2;4—Fe<sub>3</sub>C@NCNT-3

图 4 不同 Zn<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 摩尔比样品的 XRD 谱图

不同 Zn<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 摩尔比样品的拉曼谱如图 5 所示。



1—NCNT;2—Fe<sub>3</sub>C@NCNT-1;3—Fe<sub>3</sub>C@NCNT-2;4—Fe<sub>3</sub>C@NCNT-3

图 5 不同 Zn<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 摩尔比样品的拉曼谱  
由图 5 中可以看出,在 1 343 cm<sup>-1</sup>和 1 580 cm<sup>-1</sup>

有 2 个 Raman 峰,分别对应石墨化碳材料的 D 带和 G 带。I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 可用于表征碳材料的石墨化缺陷程度,比值越大,缺陷越多。Fe<sub>3</sub>C@NCNT-2 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 为 1.03,说明该样品中石墨化碳中产生了较多的缺陷。

Fe<sub>3</sub>C@NCNT-2 的 XPS 分析结果如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,根据峰的位置判断有 C、N、O 以及 Fe 元素存在,这与元素分布图的结果相一致,没有 Zn 元素的存在,证明 N 和 Fe 被成功地掺杂进碳材料中。从图 6(b)中可以看出,对 C 1s 而言,其主要由 3 个峰组成,位于 284.7 eV 的峰对应着 C=C—C,位于 285.8 eV 的峰对应着 C—O 或 C—N 2 种形态,288 eV 的位置对应着 C=O—OH 峰,面积最小,说明含量较低。从图 6(c)中可以看出,N 1s 谱图拆分成 3 个主要的峰,位于 400.8、398.8 eV 以及 398.4 eV 的位置分别对应着石墨化氮、吡咯氮/Fe—N 以及吡啶氮。从图 6(d)中可以看出,在电催化中,石墨化氮和吡咯氮对电化学活性有提高作用,而 Fe—N 可以作为活性位点来提高电催化活性。Fe 2p 轨道可以被划分为 4 个峰,证明材料中含 4 不同电子形态的 Fe。位于 725.4、716.1、713.1 eV 和 711 eV 的 4 个峰分别被认为是 Fe 2p<sub>1/2</sub>、Fe 的附峰、Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub>。说明 Fe 元素在材料中以二价和三价 2 种价态存在。

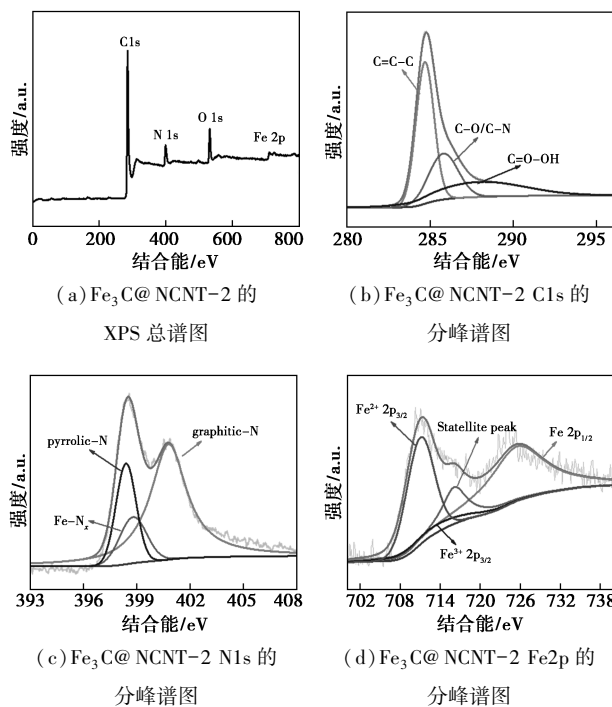
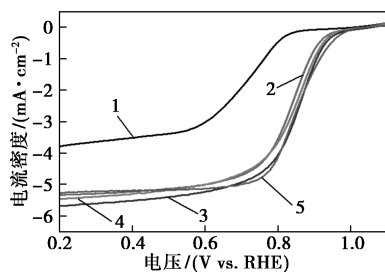


图 6 Fe<sub>3</sub>C@NCNT-2 的 XPS 分析

### 3.3 催化剂的电化学活性测试

为了表征样品的电催化活性,在 O<sub>2</sub> 饱和的

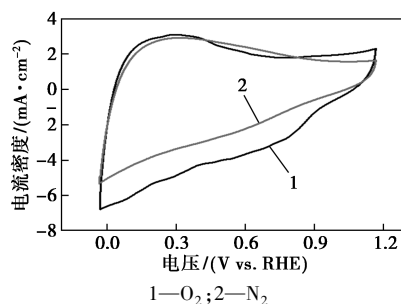
0.1 mol/L KOH 电解质中通过三电极系统对制备的催化剂进行 ORR 测试,结果如图 7 所示。不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比制备的催化剂以及 20% Pt/C 的电催化性能如表 1 所示。由图 7(a)和表 1 中可以看出,当  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比由 10:0 提高到 10:1 时,催化剂的起始电位和半波电位逐渐增大,这是因为 Fe-N 活性位点的增加提高了催化活性;当  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比增加到 10:2 时,催化剂的活性进一步提高,这是由于当 Fe 的摩尔分数增加,纤维由于自蚀刻和石墨化作用由原来的实心结构变成竹节状的 N 掺杂的空心管,有利于电子的传输, $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  起始电位和半波电位分别为 0.995 V 和 0.845 V,证明其优异的电化学性能,优于商业化 20% Pt/C 电极;而当



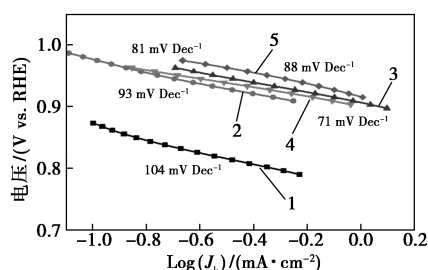
1—NCNT;2— $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-1$ ;3— $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$ ;  
4— $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-3$ ;5—20% Pt/C

(a)不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比制备的催化剂以及 20% Pt/C 的 LSV 曲线

注:在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 中进行测试。



(b) $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  分别在  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  饱和的电解质中的 CV 曲线



1—104 mV/dec;2—93 mV/dec;3—71 mV/dec;  
4—81 mV/dec;5—88 mV/dec

(c)与(a)相对应的样品的塔菲尔斜率图

图 7 催化剂的电化学测试

表 1 不同  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比制备的催化剂以及 20% Pt/C 的电催化性能

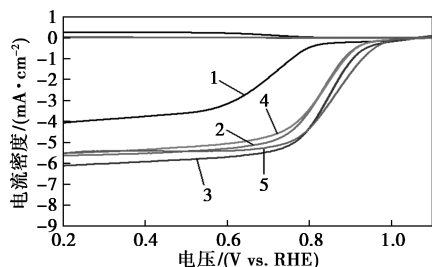
样品名称	半波电位/V	起始电位/V
NCNT	0.700	0.873
$\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-1$	0.835	0.974
$\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$	0.845	0.995
$\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-3$	0.838	0.968
20% Pt/C	0.840	0.960

$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比进一步增大到 10:3 时, $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-3$  的起始电位和半波电位又略有降低,这是因为随着 Fe 摩尔分数的增加,在热解过程中有部分  $\text{Fe}_3\text{C}$  颗粒的聚集,从而降低了反应活性。 $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  具有最高的半波电位和起始电位,证明了该催化剂具有最好的电催化活性。

从图 7(b)可以看出, $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  的 CV 曲线的形状几乎为矩形, $\text{O}_2$  饱和条件下接近 0.7 V 的位置有明显的还原峰,说明其具有良好的导电性。通过塔菲尔斜率的大小可以判断其动力学过程,塔菲尔斜率小说明反应过程越完全。从图 7(c)中可以看出, $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  的塔菲尔斜率为 71 mV/dec,分别小于 NCNT (104 mV/dec)、 $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-1$  (93 mV/dec)、 $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-3$  (81 mV/dec) 以及 20% Pt/C (88 mV/dec),表明  $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  具有最优的动力学过程。

为了进一步探究所有样品的 ORR 催化活性,在  $\text{O}_2$  饱和 KOH 电解液中进行旋转环盘电极 (RRDE) 测试,以表征催化剂的电子转移数 ( $n_e$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率。催化剂的电化学测试结果如图 8 所示。从图 8(a)和图 8(b)中可以看出,在所制备的催化剂中,除了 NCNT 以外,所有催化剂的  $n_e$  值在 4 左右,与 Pt/C 催化剂相当。除了 NCNT 外,所有样品的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率均低于 10%。结果表明, $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}$  催化剂具有高效 4 电子传递途径且低  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率。另外,探究了相同条件下旋转圆盘电极的不同旋转速度对催化过程的影响,从图 8(c)中可以看出,催化剂的电流密度随转速的增加而增加。从图 8(d)中可以看出,根据相应的 K-L 方程所作出的 K-L 图表明,催化剂具有一级反应动力学,计算出电子转移数为 3.85,与 RRDE 测试结果一致。从图 8(e)中可以看出,催化剂的稳定性是决定能否商业化的重要因素之一,在长时间运行 50 000 s 后, $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  的电流密度降低了 15.2%,稳定性优于 20% Pt/C 催化剂,证明  $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{NCNT}-2$  具有良好的稳定性。从图 8(f)中可以看出,在电解液中加入

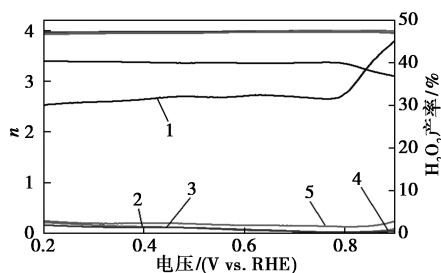
1 mol/L 甲醇后,  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$  的 ORR 电流基本不变, 而 20% Pt/C 由于甲醇氧化反应而呈现出明显的电流变化。以上实验结果表明, 所制备的  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$  催化剂具有高电催化活性、高循环稳定性和甲醇耐受性。



1—NCNT; 2— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-1$ ; 3— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$ ;  
4— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-3$ ; 5—20% Pt/C

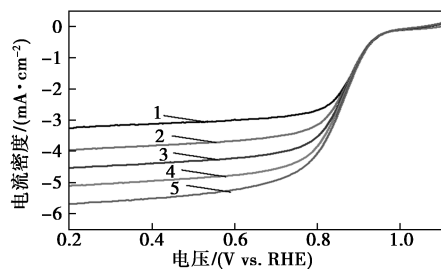
(a) 制备的催化剂和 20% Pt/C 的 LSV 曲线

注: 在饱和 0.1 mol/L KOH 电解液、1 600 r/min 下进行 RRDE 测量。



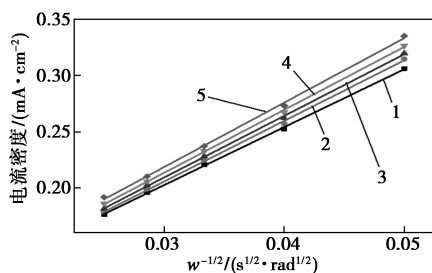
1—NCNT; 2— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-1$ ; 3— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$ ;  
4— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-3$ ; 5—20% Pt/C

(b) 制备的催化剂和 20% Pt/C 的电子传递数和过氧化氢产率



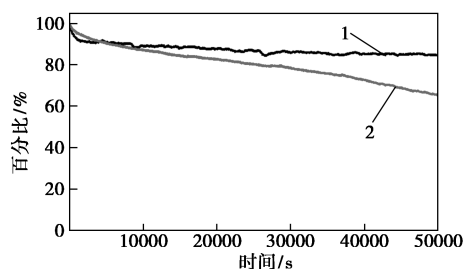
1—400 r/min; 2—625 r/min; 3—900 r/min; 4—1 225 r/min;  
5—1 600 r/min

(c)  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$  在不同转速下的 LSV 曲线



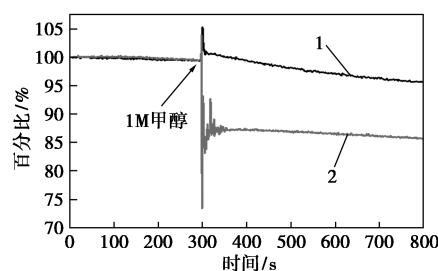
1—0.2 V; 2—0.3 V; 3—0.4 V; 4—0.5 V; 5—0.6 V

(d)  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$  催化剂的 K-L 曲线



1— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$ ; 2—20% Pt/C

(e)  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$  和 20% Pt/C 催化剂的稳定性测试结果



1— $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$ ; 2—20% Pt/C

(f)  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}-2$  和 20% Pt/C 催化剂的耐甲醇测试结果

图 8 催化剂的电化学测试

## 4 结论

以静电纺纤维为模板构筑 Zn、Fe 双金属 MOF 的可控合成策略, 并通过一步法煅烧简便制备  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒嵌入的 N 掺杂多孔竹节状碳纳米管。所制备的竹节状碳纳米管具有高孔隙率、高比表面积、高石墨化程度以及均匀分布的 N 掺杂和  $\text{Fe}_3\text{C}$  活性位点, 在碱性条件下,  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNT}$  表现出优异的电催化 ORR 性能, 甚至优于商业化 Pt/C 电极。该研究为简便制备高效非贵金属电催化剂提供了有效途径。

## 参考文献

- [1] Wang X X, Swihart M T, Wu G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation[J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 578-589.
- [2] Li Z, Ji S, Liu Y, et al. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites [J]. Chemical Reviews, 2020, 120: 623-682.
- [3] Stephens I E L, Rossmeisl J, Chorkendorff I. Toward sustainable fuel cells[J]. Science, 2016, 354: 1378-1379.
- [4] Wang H F, Chen L, Pang H, et al. MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 1414-1448.
- [5] Zhang K, Guo W, Liang Z, et al. Metal-organic framework based nanomaterials for electrocatalytic oxygen redox reaction[J]. Science China-chemistry, 2019, 62: 417-429.
- [6] Shen K, Chen X, Chen J, et al. Development of MOF-derived

- carbon-based nanomaterials for efficient catalysis [J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 5887–5903.
- [7] Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y, *et al.* Molecule-Level  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  coordinated transition metals as a new class of electrocatalysts for oxygen electrode reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 3336–3339.
- [8] 罗迎新, 李翔, 张博稳, 等. 铁氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 128–132.
- [9] Liu J, Jin Z, Wang X, *et al.* Recent advances in active sites identification and regulation of M-N/C electro-catalysts towards ORR[J]. Science China-chemistry, 2019, 62: 669–683.
- [10] Afsahi F, Kaliaguine S. Non-precious electrocatalysts synthesized from metal-organic frameworks [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 12270–12279.
- [11] Shao M, Chang Q, Dodelet J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Chemical Reviews, 2016, 116: 3594–3657.
- [12] He W, Wang Y, Jiang C, *et al.* Structural effects of a carbon matrix in non-precious metal  $\text{O}_2$ -reduction electrocatalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 2396–2409.
- [13] O’Keeffe M, Yaghi O M, Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets [J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 675–702.
- [14] Dang S, Zhu Q L, Xu Q. Nanomaterials derived from metal-organic frameworks [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 3: 17075.
- [15] 任雨峰, 栾伟玲, 姜滔. 基于金属有机框架材料的氧还原催化研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 19: 1–20.
- [16] Barredo D, Lienhard V, Leseleuc S De, *et al.* synthetic three-dimensional atomic structures assembled atom by atom [J]. Nature, 2018, 561: 79–82.
- [17] Liu J W, Liang H W, Yu S H. Macroscopic-scale assembled nanowire thin films and their functionalities [J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 4770–4799.
- [18] Liu J, Zhu D, Guo C, *et al.* Design Strategies toward Advanced MOF-Derived Electrocatalysts for Energy-Conversion Reactions [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7: 1700518.
- [19] Guan B Y, Yu X Y, Wu H B, *et al.* Complex nanostructures from materials based on metal-organic frameworks for electrochemical energy storage and conversion [J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1703614.
- [20] Yang H, Wang X. Secondary-component incorporated hollow MOFs and derivatives for catalytic and energy-related applications [J]. Advanced Materials, 2018, 31: e1800743.
- [21] Cao X, Tan C, Sindoro M, *et al.* Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: Preparation and applications in energy storage and conversion [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 2660–2677.
- [22] Li X, Yang X, Xue H, *et al.* Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 2: 100027.
- [23] Chen Y, Li X, Park K, *et al.* Nitrogen-doped carbon for sodium-ion battery anode by self-etching and graphitization of bimetallic MOF-based composite [J]. Chem, 2017, 3: 152–163.
- [24] 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.
- [25] Zhang C L, Liu J T, Li H, *et al.* The controlled synthesis of  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Co}/\text{N}$ -doped hierarchically structured carbon nanotubes for enhanced electrocatalysis [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 261: 118224. ■

(上接第 200 页)

硬段交联程度增大,提高了修补胶的热稳定性;然而,当  $R$  值过大时,体系内残余 NCO 数量增多,聚氨酯分子质量减小,导致  $T_g$  降低。

### 3 结论

(1) 当  $R$  值为 1.15 时,聚氨酯(脲)修补胶综合性能最好。

(2) 修补胶室温( $22^\circ\text{C}$ )下,浸泡 5 d 达到 1.0%~1.2% 的平衡吸水率,耐水性能较好。

(3) 随着异  $R$  值增大,修补胶耐磨性能逐步提高,耐热性能先增加后减小。

### 参考文献

- [1] 罗道成, 陈安国. 橡胶修补胶在输送带维修中的应用 [J]. 煤气与热力, 2004, (6): 318–319.
- [2] 李弘. 橡胶输送带局部损伤的冷粘修补及质量控制 [J]. 化工管理, 2019, (2): 140–141.
- [3] 陈晓东, 周南桥, 张海. 室温固化聚氨酯修补胶的试验研究 [J]. 矿山机械, 2009, 37(1): 67–70.
- [4] 郭秀鹏, 贾林才, 杨茹果. 室温快速固化皮带修补用聚氨酯弹性体的研究与性能 [C]. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会 2011 年年会论文集, 2011: 321–325.
- [5] 吴文文, 程凤菊, 刁振峰, 等. 静态混合技术制备橡胶输送带用喷涂聚氨酯(脲)弹性体的研制 [J]. 中国涂料, 2019, 34(10): 17–21.
- [6] 张兴东. 修补胶用双组分聚氨酯的制备及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [7] 魏健. 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 的合成及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [8] Feng G D, Ma Y, Zhang M, *et al.* Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols: Design, nutrient release and degradation [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 267–275.
- [9] Zhang H B, Chen Y D, Zhang Y C, *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane elastomers [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2008, 40(2): 161–177.
- [10] Hutchings I M, Deuchar D, Muhr A H. Erosion of unfilled elastomers by solid particle impact [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(11): 4071–4076.
- [11] Yilmaz F. Aspects of polyurethanes [M]. Croatia: InTech, 2017: 136–140. ■