

# FeCo/NCNTs 复合材料的制备及其电催化性能的研究

熊子龙<sup>1</sup>, 张正<sup>1</sup>, 江晓雪<sup>1</sup>, 李翠芹<sup>1,2\*</sup>

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省磷氟资源高效利用协同创新中心, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:**采用高温热解法成功制备了掺氮碳纳米管包覆 FeCo 合金颗粒的催化剂 FeCo/NCNTs-3:1。利用透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对催化剂进行表征与分析, 并对其进行电化学测试。结果表明, 该催化剂为中空竹节状碳纳米管结构, 利于 O<sub>2</sub> 输送、电解液扩散和电子传递; 催化剂中 FeCo 合金的形成利于提高催化速率; 催化剂中含有丰富的 Fe/Co-N-C 活性位点, 利于促进催化反应; FeCo/NCNTs-3:1 对于氧还原反应 (ORR) 性能的半波电位为 0.84 V; 对于氧析出反应 (OER), 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下对应的电位为 1.652 V; 以其为空气阴极的锌空气电池, 开路电压为 1.49 V, 功率密度为 142.41 mW/cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 氧还原反应; 氧析出反应; 掺氮碳纳米管; 多功能电催化剂; 锌空气电池

中图分类号: TQ426; TM911.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)02-0143-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.027

## Preparation of FeCo/NCNTs composite and study on its electrocatalytic properties

XIONG Zi-long<sup>1</sup>, ZHANG Zheng<sup>1</sup>, JIANG Xiao-xue<sup>1</sup>, LI Cui-qin<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Provincial Collaborative Innovation Center for Efficient Utilization of Phosphorus and Fluorine Resources, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** FeCo/NCNTs-3:1 catalyst, in which FeCo alloy particles are coated by nitrogen-doped carbon nanotubes, is successfully prepared via high-temperature pyrolysis method, and characterized and analyzed by using transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical testing. It is indicated by the results that the catalyst has a hollow bamboo-like carbon nanotube structure, which facilitates O<sub>2</sub> transport, electrolyte diffusion and electron transfer. The formation of FeCo alloys in the catalyst are favorable for increasing the catalytic speed. The catalyst is rich in Fe/Co-N-C active sites, which facilitates the catalytic reaction. The half-wave potential of FeCo/NCNTs-3:1 is 0.84 V for the oxygen reduction reaction (ORR) performance. As for oxygen evolution reaction (OER), the corresponding potential is 1.652 V at 10 mA·cm<sup>-2</sup> of current density. The zinc-air battery with it as the air cathode has an open-circuit voltage of 1.49 V and a power density of 142.41 mW·cm<sup>-2</sup>.

**Key words:** oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; nitrogen-doped carbon nanotubes; bifunctional electrocatalyst; zinc-air battery

金属-空气电池特别是锌-空气电池 (Zinc-air batteries, ZABs) 因具有高理论能量密度、高充放电能力和低成本等优点, 成为下一代有前景的储能技术<sup>[1]</sup>。然而, 可逆充放电反应的质子耦合多步电子转移过程, 导致空气阴极中的氧电化学反应 (ORR/OER) 动力学缓慢<sup>[2]</sup>。开发高效的氧电催化是锌空气电池成功的关键<sup>[3-4]</sup>。Pt 基和 Ru/ Ir 基贵金属催化剂分别是主要的 ORR 和 OER 催化剂<sup>[5]</sup>, 但贵金属催化剂资源稀缺、价格昂贵且活性单一, 限

制了其进一步应用。因此, 合理设计开发能够维持大规模应用的资源丰富、价格低廉的 ORR/OER 多功能电催化剂迫在眉睫。

在过去的几十年里, 高效且地球资源丰富的过渡金属 Co-N-C 广泛用作 ORR 和 OER 的电催化剂<sup>[6]</sup>。然而, 单金属催化剂通常表现出有限的催化性能。最新研究表明, 双金属催化剂由于活性中心结构稳定性的提高和电子云的调制, 表现出比单金属催化剂更高的活性和稳定性。由 M-N-C 或合金

收稿日期: 2023-04-13; 修回日期: 2023-12-08

基金项目: 贵州省教育厅自然科学基金项目 (黔教技 [2022] 001 号)

作者简介: 熊子龙 (1997-), 女, 硕士生, 研究方向为锌空气电池多功能催化剂的研究, 627255119@qq.com; 李翠芹 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为资源高效利用及能源材料, 通讯联系人, cqli@gzu.edu.cn。

颗粒的纯活性中心结构组成的催化剂通常表现出较差的电荷转移和质量转移,因此将过渡金属与碳载体结合能够改善这些问题<sup>[7]</sup>。研究表明,被碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)管端封装的过渡金属纳米颗粒对 ORR 和 OER 表现出良好的活性和稳定性<sup>[8-9]</sup>。在这种结构中,碳纳米管可以作为负载 M-N-C 催化剂的优秀支架,防止电催化过程中过渡金属纳米颗粒的氧化和聚集<sup>[10]</sup>,还可以从金属纳米颗粒中捕获电子<sup>[11]</sup>。同时,碳纳米管构建了高速扩散通道,使大量的电荷(电子和离子)及时传输到可到达的活性位点,减弱 ORR/OER 的极化<sup>[12]</sup>。此外,氮掺杂到碳材料中可以进一步促进电子向相邻碳原子转移<sup>[13]</sup>。这种协同效应提高了电催化的活性和稳定性。因此,开发具有优异 ORR/OER 双功能活性的 NCNTs 包覆过渡金属合金纳米颗粒的复合材料催化剂具有重大意义。

基于此,笔者通过高温煅烧法一步合成了 N 掺杂 CNTs 包覆 FeCo 纳米颗粒的催化剂(FeCo/NCNTs-3:1)。在合成过程中,FeCo 合金能够催化三聚氰胺的石墨化以及 CNTs 的原位生长。N 掺杂 CNTs 与 FeCo 合金纳米颗粒之间独特的包封结构,加速了催化剂的电子转移,并且提高了材料的稳定性。因此,FeCo/NCNTs-3:1 表现出良好的 OER/ORR 催化活性和稳定性,并且以其为阴极催化剂的可充电锌空气电池也展现了优异的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:六水合硝酸钴[ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、九水合硝酸镍[ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]、三聚氰胺、葡萄糖,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产。

仪器:MiniFlex-Smatlab 型 X 射线衍射分析仪(XRD),日本理学株式会社生产;FEI talos f200s 型透射电子显微镜(TEM),赛默飞世尔科技公司生产;Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS),赛默飞世尔科技公司生产;CHI 760E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

将一定量的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、三聚氰胺(4 g)和葡萄糖(0.05 g)均匀地分散在 40 mL 的去离子水和乙醇混合溶液中。搅拌 5 h 后,将样品置于 80℃ 的鼓风干燥箱中,得到干燥的青色粉末。将粉末放在瓷方舟中,置于管式炉内,

以 2.5℃/min 的升温速度升至 600℃,保温 2 h。然后以 2℃/min 的升温速度升至 800℃,保温 2 h。冷却后,用去离子水和无水乙醇交替洗涤样品以除去杂质,并在 80℃ 真空下干燥过夜。FeCo/NCNTs 的不同进料的  $n(\text{Fe}):n(\text{Co})$  分别为 3:1、2:1、1:1、1:2 和 1:3。

### 1.3 电化学测试

所有电化学测量室温下在单室电解池中进行。在标准的三电极电池配置中,参比电极 Ag/AgCl、对电极 Pt 片与工作电极一起使用。ORR、OER 测试分别在 0.1 mol/L KOH 和 1 mol/L KOH 电解质中持续流动的  $\text{O}_2$  下进行。循环伏安法(CV)、旋转圆盘电极(RDE)测量、计时安培法(CA)在上海辰华 CHI 760E 电化学工作站上进行。为了方便比较,将实验测得的电位转换为相对于可逆氢的电位(vs.RHE):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.197\text{V} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{RHE}}$  为相对于可逆氢的电位, V;  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  为实验测得的电位, V; pH 为电解液的 pH。

OER 电位的  $iR$  补偿式为:

$$E_{\text{com}} = E_{\text{meas}} - iR \quad (2)$$

式中: $E_{\text{com}}$  为补偿电位, V;  $E_{\text{meas}}$  为实验测得的电位, V;  $i$  为实验测得的电流, A;  $R$  为实验测得的溶液电阻,  $\Omega$ 。

### 1.4 锌空气电池的制备

在室温下,用自制的锌空气电池进行全电池测试。将催化剂墨水滴在碳纸上制备空气电极(催化剂负载量为  $1 \text{ mg/cm}^2$ )。6 mol/L KOH 和 0.2 mol/L  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  混合溶液作电解质,0.5 mm 厚的抛光锌片作阳极。测量过程中持续供氧,气体流量为 50 mL/min。

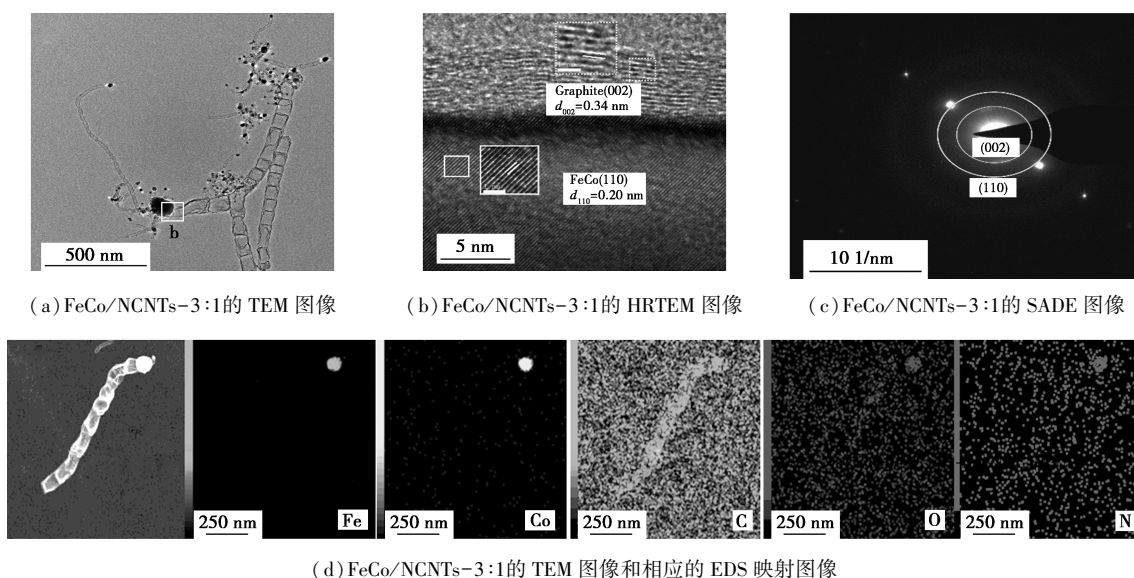
## 2 结果与分析

### 2.1 形貌分析

利用透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析 FeCo/NCNTs-3:1 的微观形貌,结果如图 1 所示。由图 1(a)可知,FeCo/NCNTs-3:1 具有中空竹节状碳纳米管结构,赋予催化剂更大的表面积,暴露更多的活性位,有利于提高材料的催化性能。金属颗粒被封装在碳纳米管管端。同时,在一根碳纳米管上还生长了很多小碳纳米管,提供更高的电导率和更多的电子传递通道,进一步促进 ORR/OER 催化反应过程中的电子转移。从图 1(b)中可以看出,FeCo 合金纳米颗粒被多层碳层紧密包裹,碳层的层间距离为 0.34 nm,对应于

石墨碳的(002)平面。内部合金纳米颗粒的晶格条纹间距为0.20 nm,与FeCo合金的(110)平面一致<sup>[14]</sup>。碳纳米管包覆的合金纳米颗粒可以提高导电性且能提高催化剂的稳定性<sup>[8]</sup>。从图1(c)中可以看出,FeCo/NCNTs-3:1选定区域的电子衍射(SAED)图中从内向外的环分别对应石墨碳的

(002)平面和FeCo合金的(110)平面,该结果和图1(b)的晶格条纹间距所对应的平面是一致的。从图1(d)中可以看出,Fe和Co都均匀分布在碳纳米管管端,进一步证明FeCo合金的形成。在N元素的mapping图中,N在Fe、Co的位置显示了明显的聚集,证明Fe/Co-N-C结构的存在。



(d) FeCo/NCNTs-3:1的TEM图像和相应的EDS映射图像

图1 FeCo/NCNTs-3:1的TEM、HRTEM及EDS映射图

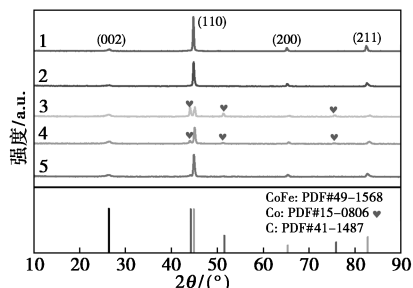
## 2.2 晶体结构分析

通过X射线衍射仪(XRD)对不同Fe/Co摩尔比的催化剂的晶体结构进行表征,结果如图2所示。从图2中可以看出,所有样品都出现位于 $26.48^\circ$ 的特征峰,归属于碳的(002)平面(PDF#41-1487)。位于 $44.78^\circ$ 、 $65.14^\circ$ 和 $82.41^\circ$ 的峰分别归因于FeCo合金(PDF#49-1568)的(110)、(200)和(211)面。证明在高温热解过程中形成了FeCo合金纳米颗粒,随后FeCo合金在FeCo-NC基体中催化碳纳米管的原位生长。FeCo合金和NCNTs之间通过原位生长形成的紧密接触可以加速催化过程中的电子转

移<sup>[15]</sup>。此外,封装在碳纳米管内的FeCo合金也有助于表面FeCo-N<sub>x</sub>活性位点的活性增强<sup>[16]</sup>。值得注意的是,FeCo/NCNTs-3:1的FeCo合金的XRD峰强度高于其他金属配比的强度,说明FeCo合金的XRD峰强度随着FeCo/NCNTs中Fe摩尔分数的增加而增加,这意味着FeCo/NCNTs-3:1中拥有更多的FeCo-N<sub>x</sub>活性位点。FeCo/NCNTs-1:1和FeCo/NCNTs-1:2还出现了对应于Co(PDF#15-0806)的物相峰,说明这2种催化剂在合成的过程没有实现完全的合金化,会导致其表现出较差的催化性能。

## 2.3 化学成分和表面化学状态分析

利用X射线光电子能谱(XPS)研究了不同Fe/Co摩尔比的催化剂的表面组成和化学状态,结果如图3所示。从图3(a)中可以看出,所有的催化剂中都含有Co、Fe、O、N和C元素。从图3(b)可以看出,制备的催化剂中存在C—C(284.8 eV)、C—N(285.62 eV)、C=O(285.62 eV)和 $\pi-\pi^*$ 键(291.21 eV)。C=O键的存在意味着NCNTs的表面富含大量的含氧基团,能在碳基体中产生缺陷,有利于捕获氧气促进电催化反应。在285.62 eV处观察到C—N键的存在,说明在所有制备的催化剂中N都成功地掺杂到碳纳米管中。通过高分辨率



1— $n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 3 : 1$ ; 2— $n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ ;  
3— $n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 1 : 1$ ; 4— $n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 1 : 2$ ;  
5— $n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 1 : 3$

图2 不同Fe/Co摩尔比的催化剂的XRD图谱

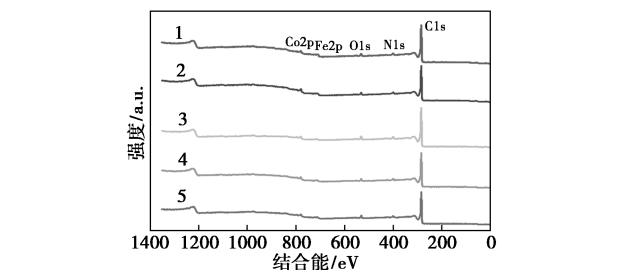
的 N 1s 光谱对掺杂到碳骨架的 N 种类进行分析。由图 3(c) 可知, N 1s 光谱可分为 398.65 eV 和 401.18 eV 2 个特征峰, 分别属于吡啶 N 和石墨 N<sup>[17]</sup>。吡啶 N 可以和 Fe、Co 配位, 形成 Fe-N<sub>x</sub>、Co-N<sub>x</sub> 构型, 优化局部电子结构, 提高催化剂的导电性<sup>[18]</sup>。石墨 N 也可以作为 ORR 和 OER 的活性位点, 有助于提高极限电流密度<sup>[19]</sup>。

从图 3(d) 和图 3(e) 中可以看出, 所制备的催化剂均含有不同种类的 Co(即 Co<sup>0</sup>、Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>3+</sup>) 和不同种类的 Fe(即 Fe<sup>0</sup>、Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>)。具体地, FeCo/NCNTs-3:1 的 Co 2p 谱中位于 778.73 eV 和 793.58 eV 的峰归属于零价态的 Co, 代表 FeCo 合金的 Co<sup>[20]</sup>。此外还观测到离子态 Co<sup>2+</sup>(783.01 eV 和 798.80 eV) 和 Co<sup>3+</sup>(780.30 eV 和 795.79 eV), 以及振荡卫星(785.2 eV 和 804.44 eV)。FeCo/NCNTs-3:1 的 Fe 2p 高分辨率光谱中 707.48 eV 和 720.28 eV 处的 2 个带对应于零价态的 Fe, 说明 FeCo 合金中

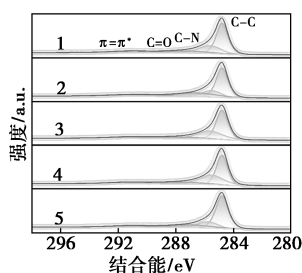
存在金属 Fe<sup>[21]</sup>。位于 710.78 eV 和 723.58 eV 处的峰属于离子态的 Fe<sup>2+</sup>, 位于 714.46 eV 和 727.26 eV 处的峰属于离子态的 Fe<sup>3+</sup>, 而位于 731.21 eV 处的峰属于卫星峰。Co 和 Fe 的离子态分别来自于 Co-N<sub>x</sub> 和 Fe-N<sub>x</sub>, 这为 M-N-C 结构的形成提供了强有力的证据。

### 2.4 ORR 性能分析

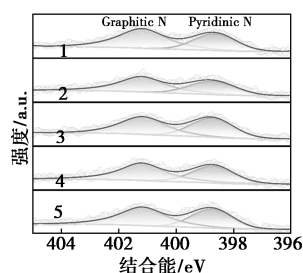
为了测试不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 Pt/C 的 ORR 电催化活性, 在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol/L KOH 中进行了 CV、LSV 等电化学测试, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 随着 Fe/Co 摩尔进料比的增加, 出现氧还原峰的位置越正。FeCo/NCNTs-3:1 以 0.813 V(vs.RHE) 为中心的最正的氧还原峰暗示其



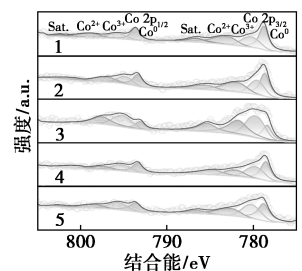
(a) XPS 全谱图



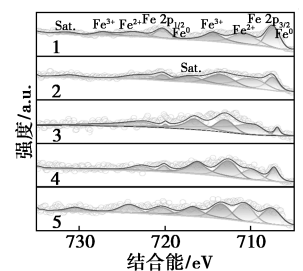
(b) C 1s 的 XPS 谱图



(c) N 1s 的 XPS 谱图



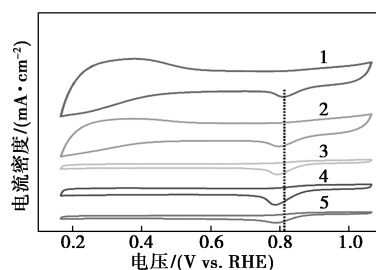
(d) Co 2p 的 XPS 谱图



(e) Fe 2p 的 XPS 谱图

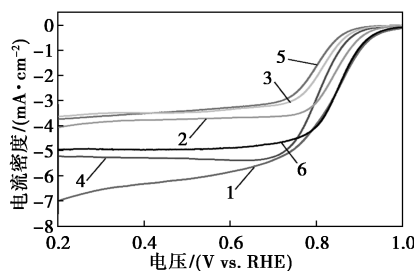
- 1—n(Fe):n(Co) = 3:1; 2—n(Fe):n(Co) = 2:1;
- 3—n(Fe):n(Co) = 1:1; 4—n(Fe):n(Co) = 1:2;
- 5—n(Fe):n(Co) = 1:3

图 3 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂的 XPS 图



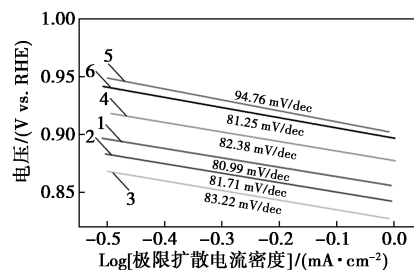
- 1—n(Fe):n(Co) = 3:1; 2—n(Fe):n(Co) = 2:1;
- 3—n(Fe):n(Co) = 1:1; 4—n(Fe):n(Co) = 1:2;
- 5—n(Fe):n(Co) = 1:3

(a) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂的 CV 曲线



- 1—n(Fe):n(Co) = 3:1; 2—n(Fe):n(Co) = 2:1;
- 3—n(Fe):n(Co) = 1:1; 4—n(Fe):n(Co) = 1:2;
- 5—n(Fe):n(Co) = 1:3; 6—Pt/C

(b) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 Pt/C 的 LSV 曲线



- 1—n(Fe):n(Co) = 3:1; 2—n(Fe):n(Co) = 2:1;
- 3—n(Fe):n(Co) = 1:1; 4—n(Fe):n(Co) = 1:2;
- 5—n(Fe):n(Co) = 1:3; 6—Pt/C

(c) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 Pt/C 的 Tafel 斜率图

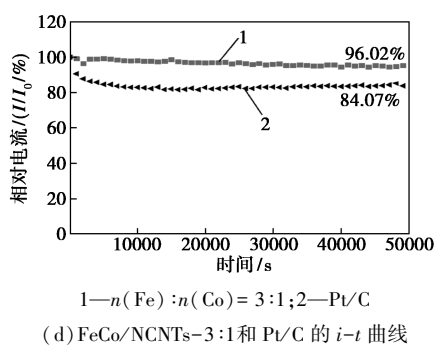


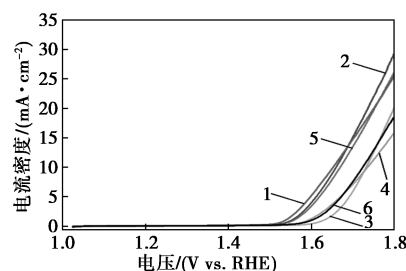
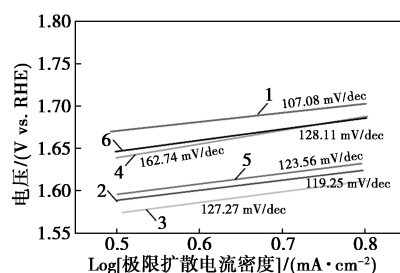
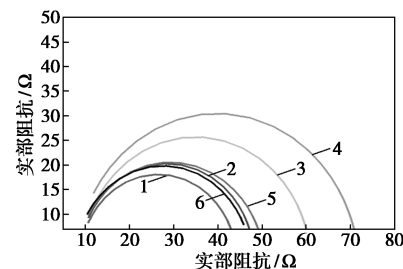
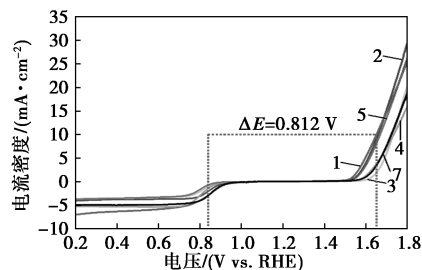
图 4 催化剂的 ORR 电化学测试结果

具有最好的催化活性。从图 4(b) 中可以看出, 在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 中, 以 5 mV/s 的扫描速率、1 600 r/min 的转速记录了不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 Pt/C 的 LSV 曲线。FeCo/NCNTs-3:1 表现出 0.945 V (vs. RHE) 的起始电位, 高于 FeCo/NCNTs-1:3 (0.884 V)、FeCo/NCNTs-1:2 (0.902 V)、FeCo/NCNTs-1:1 (0.901 V) 和 FeCo/NCNTs-2:1 (0.932 V)。FeCo/NCNTs-3:1 拥有最大的电流密度, 为 6.99 mA/cm<sup>2</sup>, 高于 Pt/C 和其他 Fe/Co 摩尔比的催化剂。FeCo/NCNTs-3:1 的半波电位为 0.844 V, 与 Pt/C 的半波电位相当, 进一步证实了其优异的 ORR 活性。

从图 4(c) 中可以看出, FeCo/NCNTs-3:1 (80.99 mV/dec) 的 Tafel 斜率低于 FeCo/NCNTs-3:1 (80.99 mV/dec) 的 Tafel 斜率, 远低于 FeCo/NCNTs-1:3 (94.76 mV/dec)、FeCo/NCNTs-1:2 (82.38 mV/dec)、FeCo/NCNTs-1:1 (83.22 mV/dec)、FeCo/NCNTs-2:1 (81.71 mV/dec) 和 Pt/C (81.25 mV/dec) 的 Tafel 斜率, 表明 FeCo/NCNTs-3:1 电极具有更快的 ORR 动力学。从图 4(d) 中可以看出, FeCo/NCNTs-3:1 表现出良好的稳定性, 在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 中连续运行 50 000 s 后, 电流保持率为 96.02%。相比之下, 商业 Pt/C 的电流保持率仅为 84.07%, 表明 FeCo/NCNTs-3:1 具有比商业 Pt/C 催化剂更好的耐久性能。FeCo/NCNTs-3:1 具有优异稳定性的原因在于其独特的碳纳米管包裹合金的结构。碳层不仅可以有效地将 FeCo 合金纳米颗粒封装在有限的空间内, 避免合金颗粒团聚, 而且还可以保护 FeCo 合金纳米颗粒免受电解液的腐蚀, 避免溶解和再沉积的过程。

## 2.5 OER 性能分析

在  $\text{O}_2$  饱和的 1 mol/L KOH 电解质中以 5 mV/s 的扫描速率下测试的催化剂的 OER 性能如图 5 所

(a) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 RuO<sub>2</sub> 的 LSV 曲线(b) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 RuO<sub>2</sub> 的 Tafel 斜率图(c) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 RuO<sub>2</sub> 的阻抗图(d) 不同 Fe/Co 摩尔比的催化剂及 Pt/C+RuO<sub>2</sub>

在 ORR/OER 区域的 LSV 曲线

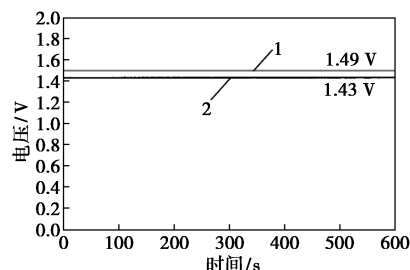
图 5 催化剂的 OER 电化学测试结果

示。从图 5(a) 中可以看出, FeCo/NCNTs-3:1 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下对应的电压为  $1.652 \text{ V}$  (vs. RHE), 远低于对照催化剂和商业  $\text{RuO}_2$  催化剂的电压, 表明其对 OER 具有优异的电催化活性。值得注意的是, FeCo/NCNTs-3:1、FeCo/NCNTs-2:1 和 FeCo/NCNTs-1:1 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下的 OER 电位分别为  $1.652$ 、 $1.659 \text{ V}$  和  $1.733 \text{ V}$ , 说明 Fe 质量分数的增加对于增强 OER 活性起到关键作用。此外, 从图 5(b) 中可以看出, 与 FeCo/NCNTs-2:1、FeCo/NCNTs-1:1、FeCo/NCNTs-1:2、FeCo/NCNTs-1:3 和  $\text{RuO}_2$  相比, FeCo/NCNTs-3:1 ( $107.08 \text{ mV/dec}$ ) 的塔菲尔斜率更低, 证实了其优异的 OER 动力学。从图 5(c) 中可以看出, 在所有的催化剂中, FeCo/NCNTs-3:1 的阻抗谱图呈现出最小的半圆, 说明具有最小的电荷转移电阻, 增强的电子电导率在增强 OER 活性中起重要作用。为了进一步证明催化剂的双功能活性, 还测量了在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的 OER 电流密度下的电位和 ORR 半波电位之间的差异。从图 5(d) 中可以看出, FeCo/NCNTs-3:1 获得的  $\Delta E$  为  $0.812 \text{ V}$ , 这比其他对照催化剂和 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  ( $0.883 \text{ V}$ ) 的值小得多, 证明 FeCo/NCNTs-3:1 在双功能催化中的优越性。

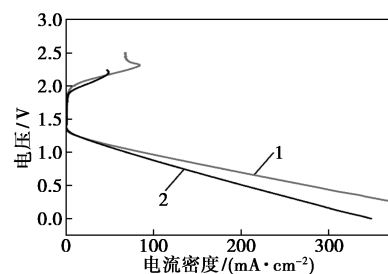
## 2.6 锌空气电池的性能分析

优异的 ORR 和 OER 性能使 FeCo/NCNTs-3:1 成为锌空气电池的空气阴极中可逆氧反应的双功能催化剂。为了证明其实用性, 以金属锌片为阳极, 以  $6 \text{ mol/L KOH}$  和  $0.2 \text{ mol/L Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  混合溶液为电解液, 分别以 FeCo/NCNTs-3:1、等质量的混合商业 Pt/C 和  $\text{RuO}_2$  催化剂 (Pt/C+ $\text{RuO}_2$ ) 负载在碳纸上作为空气阴极, 组装了 2 个可充电锌空气电池, 其性能如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 以 FeCo/NCNTs-3:1 为空气阴极催化剂的电池开路电位为  $1.49 \text{ V}$ , 高于 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  组装的电池 ( $1.43 \text{ V}$ )。从图 6(b) 中可以看出, 基于 FeCo/NCNTs-3:1 的电池有和 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  基准电池相当的充电能力, 但其放电能力优于 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  基准电池。与 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  基准电池相比, FeCo/NCNTs-3:1 的充放电曲线之间的电压差较小, 这是由于 N 掺杂碳纳米管作为 FeCo 合金的载体, 有利于氧气和电解液离子向活性位点的扩散。此外, FeCo/NCNTs-3:1 中分别提供了更多的活性位点 Fe/Co-N-C, 有利于提高催化反应。从图 6(c) 中可以看出, 采用 FeCo/NCNTs-3:1 催化剂的锌-空气电池的最大功

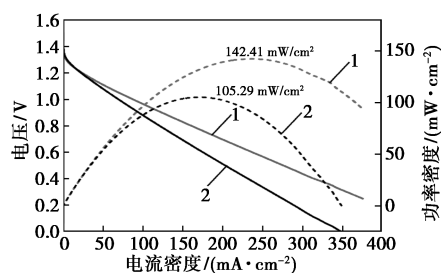
率密度高达  $142.41 \text{ mW/cm}^2$ , 高于 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  催化剂的  $105.29 \text{ mW/cm}^2$ 。从图 6(d) 中可以看出, 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, FeCo/NCNTs-3:1 基电池的稳定性优于 Pt/C+ $\text{RuO}_2$ 。



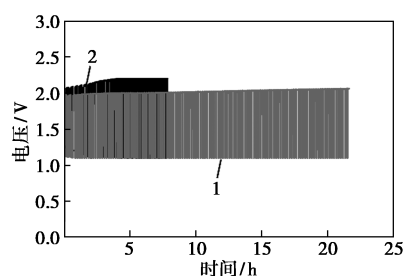
(a) 开路电压



(b) 充放电电极化曲线



(c) 功率密度图



(d) 充放电电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时的循环稳定性图

1— $n(\text{Fe}):n(\text{Co})=3:1$ ; 2—Pt/C+ $\text{RuO}_2$

图 6 FeCo/NCNTs-3:1 和 Pt/C+ $\text{RuO}_2$  的锌空气电池性能

## 3 结论

通过简单的高温热解法成功地制备了掺氮碳纳米管包覆 FeCo 合金颗粒的催化剂 FeCo/NCNTs-3:1, 该催化剂呈现出中空竹节状碳纳米管结构。

与其他 Fe/Co 摩尔比的催化剂相比, FeCo/NCNTs-3:1 形成的 FeCo 合金的峰强度更高且具有更多的 Fe/Co-N-C 活性位点, 因而表现出较好的 ORR 和 OER 催化性能。

对于 ORR 性能, 其半波电位为 0.84 V, Tafel 斜率为 80.99 mV/dec。在连续测试 50 000 s 后, FeCo/NCNTs-3:1 的催化电流保持率保持在 96.02%, 优于商业 Pt/C 的 ORR 催化性能和稳定性。对于 OER 性能, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下对应的电位为 1.652 V, Tafel 斜率为 107.08 mV/dec, 优于商业 RuO<sub>2</sub> 的催化性能。此外, 以 FeCo/NCNTs-3:1 为空气阴极的锌空气电池, 开路电压为 1.49 V, 功率密度为 142.41 mW/cm<sup>2</sup>, 并且展现出优于 Pt/C+RuO<sub>2</sub> 基锌空气电池的稳定性。因此, 该研究为开发多功能电催化剂以推进可充电 ZABs 的应用提供了一种实用的方法。

### 参考文献

- [1] Leong K W, Wang Y, Ni M, *et al.* Rechargeable Zn-air batteries: Recent trends and future perspectives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154:111771.
- [2] Wang F, Borodin O, Gao T, *et al.* Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543-549.
- [3] Meng Y, Zhao Y M, Li J C, *et al.* An integrated oxygen electrode derived from a flexible single-walled carbon nanotube film for rechargeable Zn-air batteries produced by electropolymerization [J]. *NPG Asia Materials*, 2023, 15(1): 14-22.
- [4] Kumar R S, Prabhakaran S, Ramakrishnan S, *et al.* Developing outstanding bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries using high-purity spinel-type ZnCo<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *Small*, 2023, 19:2207096.
- [5] Zhu X, Tan X, Wu K H, *et al.* Intrinsic ORR activity enhancement of Pt atomic sites by engineering the d-band center via local coordination tuning [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(40): 21911-21917.
- [6] Hou Y, Wen Z, Cui S, *et al.* An advanced nitrogen-doped graphene/cobalt-embedded porous carbon polyhedron hybrid for efficient catalysis of oxygen reduction and water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(6): 872-882.
- [7] Wang X T, Ouyang T, Wang L, *et al.* Redox-inert Fe<sup>3+</sup> ions in octahedral sites of Co-Fe spinel oxides with enhanced oxygen catalytic activity for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(38): 13291-13296.
- [8] Wang L, Xu Z, Peng T, *et al.* Bifunctional single-atom cobalt electrocatalysts with dense active sites prepared via a silica xerogel strategy for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(3): 381-394.
- [9] 王丹, 侯现飏, 汪兴坤, 等. 应用于锌空气电池的碳包覆铁纳米颗粒电催化剂研究进展 [J]. *应用化学*, 2022, 39(10): 1488-1500.
- [10] Chen K, Kim S, Je M, *et al.* Ultrasonic plasma engineering toward facile synthesis of single-atom MN<sub>4</sub>/N-doped carbon (M=Fe, Co) as superior oxygen electrocatalyst in rechargeable zinc-air batteries [J]. *Nano-micro Letters*, 2021, 13: 1-20.
- [11] Wang Z, Zhu C, Tan H, *et al.* Understanding the synergistic effects of cobalt single atoms and small nanoparticles: Enhancing oxygen reduction reaction catalytic activity and stability for zinc-air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2104735.
- [12] 刘小超. 碳纳米管原位封装钴基纳米粒子用于高性能锌空气电池 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- [13] Yang L, Zeng X, Wang W, *et al.* Recent progress in MOF-derived, heteroatom-doped porous carbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1704537.
- [14] 陈裕鑫, 金虹, 刘琛, 等. 钴铁双金属有机骨架及其衍生碳材料的制备与电化学性能研究 [J]. *江西科学*, 2022, 40(5): 976-979, 1003.
- [15] Fu G, Liu Y, Chen Y, *et al.* Robust N-doped carbon aerogels strongly coupled with iron-cobalt particles as efficient bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(42): 19937-19944.
- [16] Wang J, Wu H, Gao D, *et al.* High-density iron nanoparticles encapsulated within nitrogen-doped carbon nanoshell as efficient oxygen electrocatalyst for zinc-air battery [J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 387-396.
- [17] Jiang H, Liu Y, Li W, *et al.* Co nanoparticles confined in 3D nitrogen-doped porous carbon foams as bifunctional electrocatalysts for long-life rechargeable Zn-air batteries [J]. *Small*, 2018, 14(13): 1703739.
- [18] Su C Y, Cheng H, Li W, *et al.* Atomic modulation of FeCo-nitrogen-carbon bifunctional oxygen electrodes for rechargeable and flexible all-solid-state zinc-air battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(13): 1602420.
- [19] Tang C, Zhang Q. Nanocarbon for oxygen reduction electrocatalysis: Dopants, edges, and defects [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(13): 1604103.
- [20] Zhu X, Jin T, Tian C, *et al.* In situ coupling strategy for the preparation of FeCo alloys and Co<sub>4</sub>N hybrid for highly efficient oxygen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(47): 1704091.
- [21] Yang L, Zeng X, Wang D, *et al.* Biomass-derived FeNi alloy and nitrogen-codoped porous carbons as highly efficient oxygen reduction and evolution bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12: 277-283. ■