



血液蛋白热解制 Fe/N/C 催化剂及其电催化活性

郭朝中^{①②③*}, 廖文利^{③④}, 陈昌国^{②*}

① 重庆文理学院新材料技术研究院, 重庆 402160;

② 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044;

③ 重庆文理学院环境材料与修复技术重庆市重点实验室, 重庆 402160;

④ 重庆文理学院材料与化工学院, 重庆 402160

* 联系人, E-mail: guochaorong1987@163.com; cgchen@cqu.edu.cn

2014-06-24 收稿, 2014-08-27 接受

重庆市基础与前沿研究计划(CSTC2014JCYJA50038)、国家自然科学基金(21273292)、重庆文理学院科学研究基金和重庆文理学院材料交叉研究中心石墨烯专项资助

摘要 通过两步热分解法, 以血液蛋白为前驱体制备了含有 Fe, C 和 N 的非贵金属催化剂. 对催化剂进行了结构表征和氧还原电催化性能测试, 分析了热解过程对产物催化性能的影响. 结果表明, 在 300 和 900 °C 下分别热分解 2 h 所得产物有较好的氧还原电催化性能和较高的四电子反应途径选择性, 其氧还原起始电位 0.55 V, 电子转移数 3.7; 热解过程由 1 步增加为 2 步, 改变了产物的碳基质特性和石墨化程度, 有利于氮原子掺杂产生更高比例的吡啶型和 Fe-N_x 型 2 种 C-N 结构, 增强了产物在硫酸溶液中的氧还原反应电催化性能.

关键词

血液蛋白
非贵金属催化剂
氧还原反应
催化活性
热解法

质子交换膜燃料电池(PEMFC)工作温度低、能量密度高、启动快、噪音低、无污染, 是电动汽车、潜艇、移动及便携式电源、固定发电装置等的未来理想能源之一. 电催化剂的性能、成本和寿命是制约 PEMFC 能否走向商业化应用的关键因素之一^[1]. 当前, PEMFC 中的阴/阳极均使用 Pt 系催化剂, 但金属 Pt 存在价格昂贵、资源贫乏等缺点, 致使 PEMFC 的成本进一步升高. 因此, 发展低铂催化剂或廉价非贵金属催化剂成为 PEMFC 催化剂研究的主要目标.

自 1964 年 Jasinski^[2]首次报道了酞菁钴对氧还原反应(ORR)有催化活性后, 使用含 TM-N_x (TM=Fe, Co, 等; x=2, 4, 等)结构的金属大环配合物制备阴极 ORR 催化剂(标记为 TM/N/C)成为研究热点之一^[3-5]. TM/N/C 催化剂因具有高活性、高稳定性及耐甲醇性能等优势, 被众多学者一致认为最有可能替代 Pt 系催化剂. 然而, 目前对 TM/N/C 催化剂的催化活性位及其催化机理依然缺乏统一认识. 根据相关文献, 可将相关 TM/N/C 催化剂的研究观点主要归为 2 类: (1)

产生 TM-N_x 结构是制备 TM/N/C 催化剂的必要前提^[4]; (2) 利用各种类型富氮化合物(三吡啶基三嗪、咪唑、苯胺、吡咯等)代替金属大环类配合物创新制备 TM/N/C 催化剂^[6-8]. 此后, Maruyama 等人^[9]避开了生成 TM-N_x 结构的繁杂工序, 直接热解血红蛋白制备了 ORR 催化性能良好的 Fe/N/C 催化剂, 从概念上实现了“生物蛋白”制 TM/N/C 催化剂的显著突破. Jiang 等人^[10]相继提出了炭载血红素制备 Fe/N/C 催化剂的新方法. 最近, 本课题组^[11-13]分别以猪血热聚物、大豆生物物质为前驱体, 制备出了 2 种类型的 Fe/N/C 催化剂, 它们在碱性介质中均具有高的电催化性能和稳定性; 随后, 又选用蛋清蛋白为氮源制备了 Fe/N/C 催化剂, 此类催化剂在酸性介质中同样有良好的 ORR 催化活性和电化学稳定性^[14].

本文提出了以廉价易得、富含铁卟啉配合物及氨基酸的血液蛋白质为前驱体, 在氮气保护下, 通过两步热分解法创新性地制备了一种新型非贵金属 Fe/N/C 催化剂, 并对此催化剂在酸性介质中的 ORR

引用格式: 郭朝中, 廖文利, 陈昌国. 血液蛋白热解制 Fe/N/C 催化剂及其电催化活性. 科学通报, 2014, 59: 3424–3429

Guo C Z, Liao W L, Chen C G. Fe/N/C catalysts derived from blood protein and their electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in acidic solution (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3424–3429, doi: 10.1360/N972014-00666

催化性能及其反应动力学特征、结构特性及催化活性位点等进行了系统研究。

1 实验

(i) 催化剂的制备. 称取 0.50 g 血液蛋白(BP)粉末转入到陶瓷舟内并置于管式电阻炉中, 300℃低温碳化 120 min 促使蛋白质发生热分解(在 300℃附近蛋白质的热分解速率最大), 再升温至 900℃进行热处理 120 min. 2 个热解过程均在氮气保护氛下进行, 升温速率均为 30℃/min. 待电阻炉自然冷却后, 取出样品, 用玛瑙研钵研磨 30 min, 产物标记为 Fe/N/C(300900). 作为对比研究, 直接在 900℃下热解血液蛋白 120 min, 所得产物标记为 Fe/N/C(900).

(ii) 结构表征. X 射线衍射(XRD)分析用日本岛津 X 射线衍射仪(XRD-6000), Cu K α ($\lambda=1.54178$ Å)辐射, 扫描范围 10°~90°, 扫速 4°/min. 产物的扫描电子显微镜(SEM)由美国 FEI Quanta 250 扫描电子显微镜获得. 采用英国 KRATOS 公司 XSAM800 光电子能谱仪(XPS)测定产物的表面组成及其化学价态, 激发源 Mg K α , 真空 5×10^{-5} Pa.

(iii) ORR 电催化活性测试. 电化学测试仪器为美国 CHI600A 电化学工作站. 电化学测试在室温下进行, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为圈形 Pt 丝, 工作电极为表面负载有催化剂层的玻碳(GC, $\Phi=5$ mm)旋转圆盘电极(RDE), 电解质为 H₂SO₄ 溶液(0.5 mol/L). 工作电极的制备方法为: 取定量的催化剂, 二次蒸馏水和 0.5%Nafio 溶液(质量分数)按一定比例混合, 超声 20 min 直至分散均匀; 用微量移液器吸取 10 μ L 混合溶液滴涂在洁净的玻碳电极表面, 置于空气中干燥. 线性伏安在氧气气氛下进行, 扫描电压范围为 0.9~-0.2 V(vs. SCE), 扫描速度为 5 mV/s, 电极转速为 0~2500 r/min.

2 结果与讨论

2.1 热解产物的 ORR 催化活性及其电催化机理分析

图 1 是裸玻碳电极, Fe/N/C(900), Fe/N/C(300900)和 Pt 电极($\Phi=3$ mm)在 O₂ 饱和的 H₂SO₄ 溶液(0.5 mol/L)中的线性扫描伏安曲线. 采用起始电位值和峰电位值作为评估 ORR 催化活性的主要指标. 结果表明, GC 电极几乎没有 ORR 催化活性(曲线 a); 炭黑

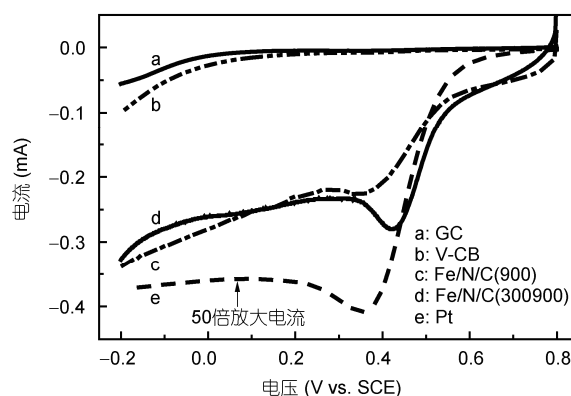


图 1 GC 电极($\Phi=5$ mm)(a)、V-CB (b)、Fe/N/C(900) (c)、Fe/N/C(300900) (d)和 Pt 电极($\Phi=3$ mm)(e)在氧气饱和 H₂SO₄ 溶液(0.5 mol/L)中的线性扫描伏安曲线

扫描速度: 5 mV/s; 电极转速: 0 r/min; GC 电极上的催化剂负载量: 500 μ g

(Vulcan XC-72R, V-CB)对 ORR 有一定的催化活性, 起始电位 0.2 V(曲线 b); Fe/N/C(900)在酸性介质中显示了良好的 ORR 催化活性, 起始电位和峰电位分别为 0.53 和 0.35 V(曲线 c); Fe/N/C(300900)在酸性介质中的 ORR 催化活性更好, 起始电位和峰电位都更正, 峰电流提高了约 1.5 倍(曲线 d), 这表明热解过程由 1 步增加为 2 步对提升催化性能有明显促进作用^[9]. Pt 电极在硫酸溶液中则具有最高的 ORR 催化活性, 起始电位 0.65 V, 比 Fe/N/C(300900)的起始电位(0.55 V)正移约 100 mV, 但其峰电位却负移 60 mV, 说明 Fe/N/C(300900)在硫酸溶液中可产生较好的 ORR 催化活性.

随后对 O₂ 的电化学还原机理进行了研究, 在不同转速(900~2500 r/min)下测定了 Fe/N/C(300900)在 H₂SO₄ 溶液(0.5 mol/L)中的 ORR 极化曲线(图 2). 可以看出, 电流密度的高低依赖于电极旋转速度的大小, 因此, ORR 电子转移数(n)及其动力学电流密度(j_k)通过 Koutecky-Levich (K-L)理论方程^[7]进行计算:

$$\frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}}, \quad (1)$$

其中, j_d 为 ORR 极限扩散电流密度(mA/cm), F 为法拉第常数(96485 C/mol), C_0 为 O₂ 在溶液中的饱和浓度(1.18×10^{-6} mol/cm), D_0 为 O₂ 在溶液中的扩散系数(1.9×10^{-5} cm²/s), ν 为溶液的动黏度(9.87×10^{-3} cm²/s), ω 为旋转角频率(rad/s). 在 -0.1 V 电位下绘制的 K-L 直线如图 2 内插图所示, 由其斜率 $1/0.62nFC_0D_0^{2/3}$

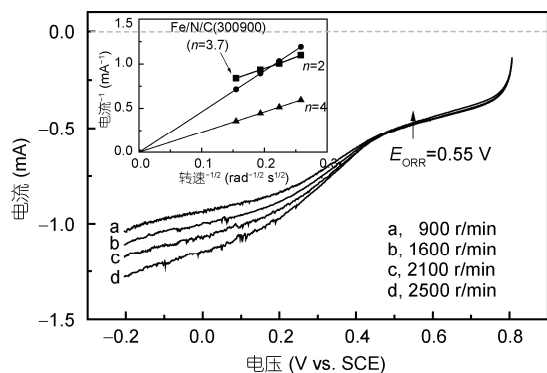


图2 Fe/N/C(300900)在氧气饱和 H_2SO_4 溶液(0.5 mol/L)中的 ORR 极化曲线

扫描速度: 5 mV/s; 电极转速: 900~2500 r/min; RDE 上的催化剂载量: 500 μg

$v^{-1/6}$ 和截距 $1/j_k$ 可得 $n = 3.7$, $j_k = 2.2 \text{ mA/cm}^2$. 显然 Fe/N/C(300900)催化的 ORR 是 2 电子和 4 电子转移途径的混合动力学过程, 但主要遵循 4 电子反应途径产生水: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. 这说明所制的 Fe/N/C(300900)催化剂可用在酸性介质中的电催化氧还原反应, 并有希望进一步发展成为 Pt 系催化剂的替代品.

2.2 热解产物的结构表征分析

图 3 为 Fe/N/C(900)和 Fe/N/C(300900)的 XRD 谱图. 可以看出, 在 2 种催化剂的 XRD 图中, 未观察到金属单质及其氧化物的晶相峰, 只有 2 个宽峰 $2\theta=25.0^\circ$ 和 44.3° , 分别归属为无定形碳的特征峰 002 和 100, 表明催化剂的结构为非晶态^[15]. 25° 处的宽峰表明催化剂中存在大量的无序碳相, 44.3° 处的窄峰表明催化剂中包含有小尺寸、低三维有序结构的石墨烯片层^[12]. 石墨峰在 Fe/N/C(300900)上的相对强度是在 Fe/N/C(900)上的 2 倍多, 主要是因为第 1 步低温碳化处理改变了催化剂内部碳基质的特性, 增强了催化剂的石墨化程度^[16]. 100 衍射峰的相对强度增大, 暗示在 Fe/N/C(300900)中产生了更多的石墨烯片层结构, 有助于氮原子掺杂形成更多的活性位结构, 提高了它在酸性介质中的 ORR 催化性能^[12]. 然而, 比较 V-CB 的 XRD 谱可知, 催化剂的 2 个碳峰强度更低, 002 衍射峰位负移, 100 衍射峰位正移, 表明 2 种催化剂有更低的石墨化程度, 可能是由于氮原子掺杂进入碳基质内部的石墨烯片层结构引起的.

利用 XPS 分析了 Fe/N/C(900)和 Fe/N/C(300900)

的元素组成及其价态结构. 从图 4(a)可看出, 2 种催化剂中均是由 Fe, N, C 及 O 元素组成; 两步热分解过程引起了各组成元素含量的变化, Fe 元素含量降低 0.4%, N 元素含量降低 1.2%; 反之, C 元素含量却增加了 1.9%. 然而, Fe/N/C(300900)中 Fe 和 N 2 种元素的总含量减少并未降低其 ORR 电催化性能, 说明 ORR 催化活性的高低与 Fe, N 元素总含量无直接关联^[16]. 由图 4(b)可看出, 在 Fe/N/C(900)和 Fe/N/C(300900)中的 Fe $2p^{3/2}$ 结合能分别为 713.0 和 711.8 eV, 表明催化剂中的 Fe 都处在较高的氧化态(+3 价), 且氧化形态是相同的, 但 Fe/N/C(300900)显示出了更低的 Fe $2p^{3/2}$ 结合能. 图 4(c)和(d)分别为 2 种催化剂的 C 1s 谱; C 元素有较强的峰信号, 主要以 C-C, C-N 和 C=O 3 种形式存在, 说明碳基质已经被 N 元素成功修饰, 但是 Fe/N/C(300900)中含有比 Fe/N/C(900)更高的 C-N 结构比例, 表明 N 元素修饰碳基质的程度更大, 两步热分解过程有利于 N 原子掺杂进入碳基质内部的石墨烯片层结构, 印证了前文所述的 XRD 结果.

为探讨催化剂的活性位中心, 对 2 种催化剂的 N 1s 窄扫描 XPS 谱进行了分峰拟合, 如图 4(e)和(f)所示. 398.4 eV 峰可归属于吡啶型 C-N 结构, 399.5 eV 峰则可归属于 Fe-N_x 型结构, 400.7 eV 峰可归属于吡咯型 C-N 结构, 402.0 eV 峰可归属于季铵型 C-N 结构^[9,12,17]. 通过对比可以发现, 两步热分解过程导致了 4 种类型 C-N 结构的比例明显不同, 吡啶型 C-N 结构的相对含量从 34.3% 增加到 41.3%, Fe-N_x 结构的相对含量从 17.3% 增加到 26.0%; 反之, 吡咯型 C-N 结构的相对含量快速降低, 从 42.4% 减少到 27.5%; 季铵型 C-N 结构的相对含量则无明显变化. 两步热分解容易引起吡咯型 C-N 结构的转化或分解, 其

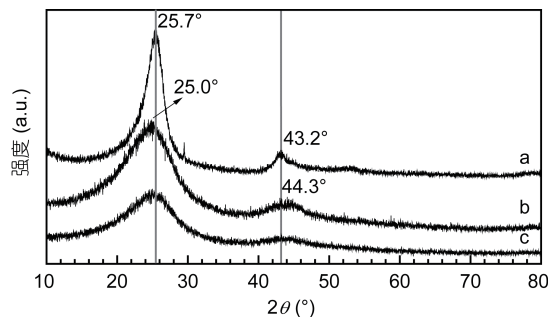


图3 XRD 图谱

a, V-CB; b, Fe/N/C(300900); c, Fe/N/C(900). 扫描速度: 4°/min

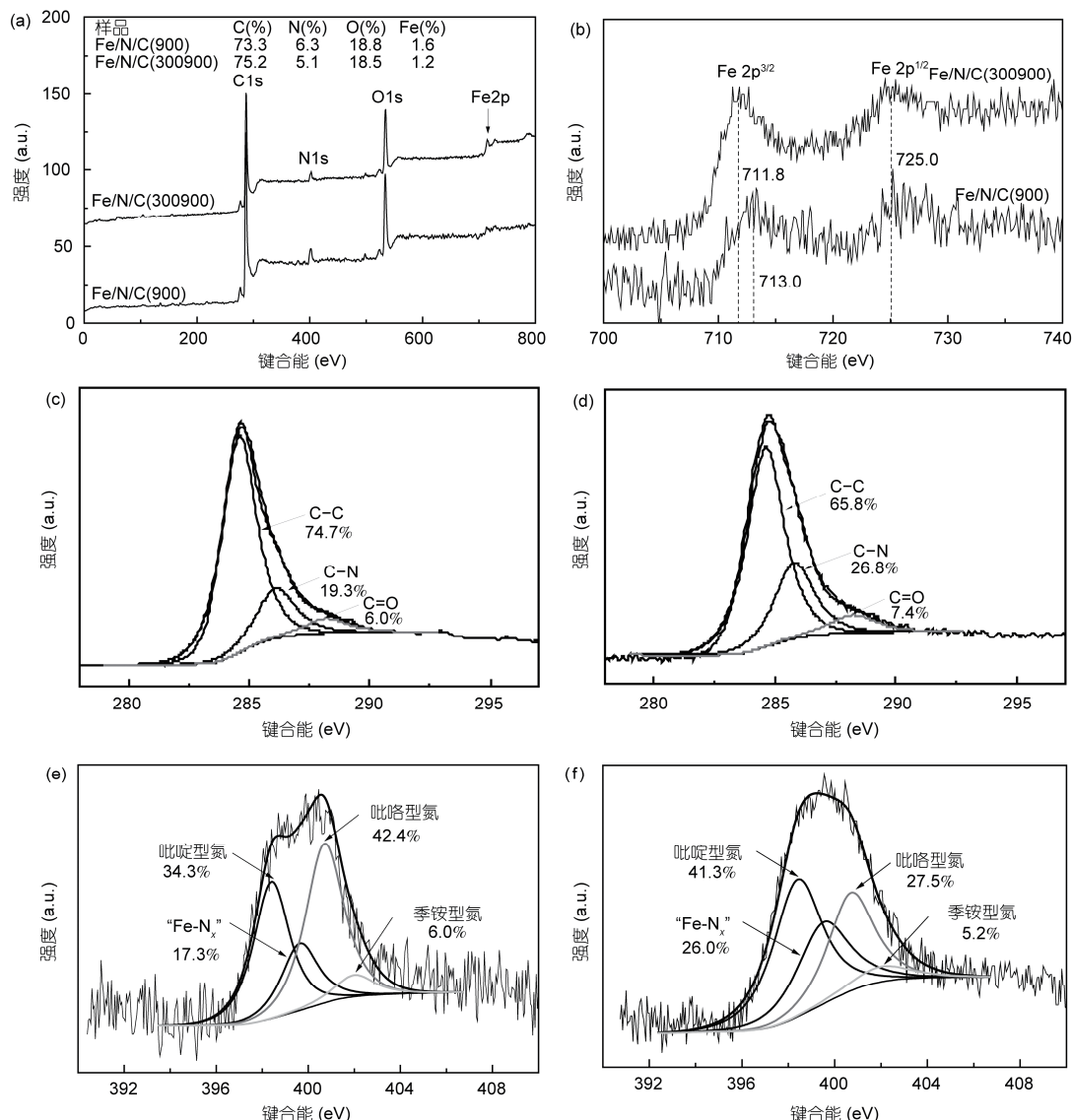


图 4 Fe/N/C(900)和 Fe/N/C(300900)的 XPS 图谱
全谱(a)及其 Fe 2p 谱(b)、C 1s 谱(c),(d)和 N 1s 谱(e), (f)

减少的相对含量主要是转化为吡啶型 C-N 结构以及 Fe-N_x 型结构。Fe/N/C(300900)的 ORR 催化活性的提高可能主要是由于吡啶型 C-N 结构及 Fe-N_x 型结构的相对含量的增加。因此, Fe/N/C(300900)中的 2 种类型 C-N 结构(吡啶型和 Fe-N_x 型)可能是此类催化剂的 ORR 电催化活性位中心。

2.3 热解产物的 SEM 形貌分析

图 5 是 2 种方法热解 BP 所得产物的 SEM 图像。从中可以看出, 2 种产物主要都是由直径为几十微米

的较大块状颗粒组成, 表面光滑, 在这些大颗粒上附着有直径为几微米的片状小颗粒。2 种催化剂的微观形貌的细小差异与机械研磨程度有关。改善合成条件, 促使热解产物纳米化, 可提高活性比表面积, 同时发挥纳米颗粒的表面效应, 提高催化剂表面的氮含量, 有望大大增强产物的催化活性^[18]。然而, 两步热分解 BP 产生了更多的 Fe-N_x 活性结构, 可在一定程度上提高 ORR 催化活性, 但同时也增加了 Fe 物种在热解产物中的聚集程度, 阻碍其内部孔径的发展, 导致其比表面积缩小^[19]。

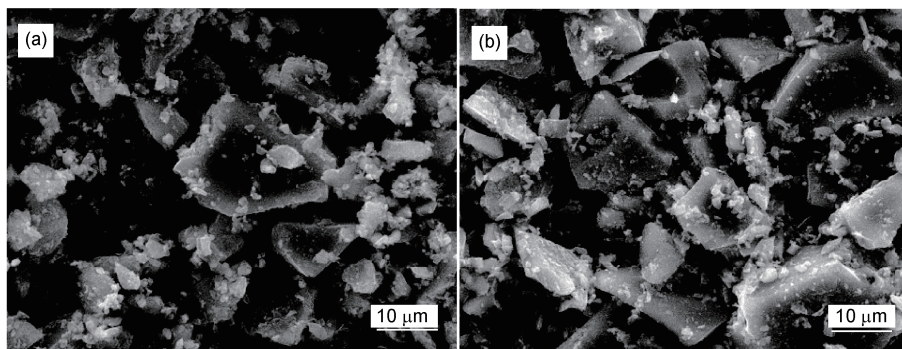


图 5 催化剂 Fe/N/C(900) (a)和 Fe/N/C(300900) (b)的 SEM 图像

3 结论

本文通过简单的热分解法对血液蛋白进行两步热处理制备出了在硫酸介质中有较高 ORR 催化活性的新型 Fe/N/C 催化剂. ORR 反应机理及催化活性位中心的研究结果表明, 当热解过程由 1 步变为 2 步可以改变催化剂中的碳基特性及其石墨化程度, 有利

于 N 原子掺杂, 生成更多的 C-N 键结构, 增强 ORR 催化活性; 在 300 和 900℃ 下分别热解 2 h 所得产物有较好的 ORR 电催化活性和较高的四电子转移选择性, 其 ORR 起始电位 0.55 V, 电子转移数 3.7; 提出了吡啶型和 Fe-N_x 型 2 种 C-N 结构可能是催化剂的 ORR 活性位中心. 本文的研究结果将有助于人们利用丰富的生物质制备空气电极 ORR 催化剂.

参考文献

- 1 Cheng F Y, Chen J. Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2172–2192
- 2 Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst. *Nature*, 1964, 201: 1212–1213
- 3 Goubert-Renaudin S N S, Zhu X L, Wieckowski A. Synthesis and characterization of carbon-supported transition metal oxide nanoparticles—Cobalt porphyrin as catalysts for electroreduction of oxygen in acids. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1457–1461
- 4 Bezerra C W B, Zhang L, Lee K C, et al. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4937–4951
- 5 Zagal J H, Bedioui F, Dodelet J P. *N₄-macrocyclic Metal Complexes*. New York: Springer, 2006
- 6 Millan W M, Thompson T T, Arriaga L G, et al. Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34: 694–702
- 7 Bezerra C W B, Zhang L, Lee K, et al. Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl-triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 7703–7710
- 8 Ma Y W, Zhang H M, Zhong H X, et al. Cobalt based non-precious electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 7945–7950
- 9 Maruyama J, Okamura J, Miyazaki K, et al. Two-step carbonization as a method of enhancing catalytic properties of hemoglobin at the fuel cell cathode. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6597–6600
- 10 Jiang R Z, Tran D T, McClure J, et al. Heat-treated hemin supported on graphene nanoplatelets for the oxygen reduction reaction. *Electrochem Commun*, 2012, 19: 73–76
- 11 Guo C Z, Chen C G, Luo Z L. The structural changes of blood pyropolymers and their beneficial electrocatalytic activity toward oxygen reduction. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 3698–3703
- 12 Guo C Z, Chen C G, Luo Z L. A novel nitrogen-containing electrocatalyst for oxygen reduction reaction from blood protein pyrolysis. *J Power Sources*, 2014, 245: 841–845
- 13 Guo C Z, Liao W L, Chen C G. Design of a non-precious metal electrocatalyst for alkaline electrolyte oxygen reduction by using soybean biomass as the nitrogen source of electrocatalytically active center structures. *J Power Sources*, 2014, 269: 841–847
- 14 Liu P, Chen C G, Guo C Z, et al. A non-noble metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction using egg-white protein as nitrogen source. *Asian J Chem*, 2014, 26: 2523–2526

- 15 Maruyama J, Fukui N, Kawaguchi M, et al. Application of nitrogen-rich amino acids to active site generation in oxygen reduction catalyst. *J Power Sources*, 2008, 182: 489–495
- 16 Guo C Z, Chen C G, Luo Z L. Electrocatalytic activity for the oxygen reduction on the novel carbon material containing nitrogen prepared by using two-step pyrolysis of hemolymph protein. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8: 8940–8950
- 17 Lai L, Potts J R, Zhan D, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7936–7942
- 18 Maruyama J, Hasegawa T, Amano T, et al. Pore development in carbonized hemoglobin by concurrently generated MgO template for activity enhancement as fuel cell cathode catalyst. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 4837–4843
- 19 Maruyama J, Okamura J, Miyazaki K, et al. Two-step carbonization as a method of enhancing catalytic properties of hemoglobin at the fuel cell cathode. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6597–6600

Fe/N/C catalysts derived from blood protein and their electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in acidic solution

GUO ChaoZhong^{1,2,3}, LIAO WenLi^{3,4} & CHEN ChangGuo²

¹ *Research Institute for New Materials Technology, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China;*

² *College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;*

³ *Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials & Remediation Technologies, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China;*

⁴ *College of Materials and Chemical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China*

A non-noble-metal catalyst composed of Fe, C and N was prepared by two-step pyrolysis of blood protein as the precursor. The structure and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction of the prepared catalysts were investigated, and the influence of pyrolysis process on the catalytic performance of the catalysts was analyzed. The results indicated that the obtained catalyst, which was prepared at 300 and 900°C for two hours, respectively, has excellent electrocatalytic performance for the oxygen reduction and selectivity of four electron reaction pathways. The onset potential for the oxygen reduction is 0.55 V and the electron transfer number is 3.7. The pyrolysis process from one-step to two-steps has changed the the properties of the matrix and the graphitization degree of the product, which helps to the doping of nitrogen atoms and the formation of a high percentage of pyridinic-N and Fe-N_x structures. It has enhanced the electrocatalytic performance for the oxygen reduction of the product in acidic media.

blood protein, non-noble-metal catalysts, oxygen reduction reaction, catalytic activity, pyrolysis method

doi: 10.1360/N972014-00666