

# Fe-PPy-TsOH/C 用作质子交换膜燃料电池氧电极催化剂的研究

李姝玲, 原鲜霞, 孔海川, 徐 进, 马紫峰

(上海交通大学 化学工程系, 上海 200240)

**摘 要:** 氧电极催化剂是制约质子交换膜燃料电池(PEMFCs)发展和应用的一个重要因素, 开发低价高效的非贵金属催化剂对 PEMFCs 来说已成为当务之急。本研究选择氮掺杂的碳载过渡金属(M-N/C)类催化剂为研究对象, 以铁盐作为金属前驱体, BP2000 为碳源, 聚吡咯(PPy)为氮源, 对甲基苯磺酸(TsOH)为掺杂剂, 合成了非贵金属催化剂 Fe-PPy-TsOH/C, 探究了不同的热处理温度及钴原子的掺杂对其氧还原催化性能的影响。研究表明: 800℃ 制备的 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂因结晶度高、颗粒大小适中且分布均匀而具有最佳的氧还原催化性能; 一定量的钴原子取代可以改善 Fe-PPy-TsOH/C 的氧还原催化性能, 当钴的掺杂量为 33.33%时(铁钴原子比为 2 : 1), 催化剂的性能达到最优。

**关 键 词:** 质子交换膜燃料电池; 氧还原; Fe-PPy-TsOH/C 催化剂; 热处理; 钴掺杂

中图分类号: O646 文献标识码: A

## Fe-PPy-TsOH/C as Cathode Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

LI Shu-Ling, YUAN Xian-Xia, KONG Hai-Chuan, XU Jin, MA Zi-Feng

(Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Cathode catalyst is a dominant parameter hindering the development of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), exploiting non-precious metal based catalysts with low cost and high activity has become an urgent task in recent decades. In this work, a non-precious metal based catalyst of heat-treated nitrogen doped carbon supported transition metal based catalyst (M-N/C catalyst) was chosen as the subject, and a series of Fe-PPy-TsOH/C catalysts were synthesized with iron salt as the metal precursor, BP 2000 carbon black as the carbon source, polypyrrole (PPy) as the nitrogen source, and methyl benzene sulfonic acid (TsOH) as the dopant. The effects of heat-treatment temperature and cobalt-doping on the phase structure, morphology and catalytic performance towards oxygen reduction reaction (ORR) were comparatively investigated. It shows that 800℃ is the optimal heat-treatment temperature to prepare high performance Fe-PPy-TsOH/C catalyst. If the iron in the Fe-PPy-TsOH/C catalyst is replaced by appropriate amount of cobalt, its catalytic performance towards ORR could be further improved, and the best ORR performance could be achieved at a cobalt content of 33.33% (Fe:Co=2:1 in ratio) in the range of 0–50at%.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cells; oxygen reduction reaction; Fe-PPy-TsOH/C catalyst; heat treatment; cobalt doping

作为一种清洁能源转换装置,质子交换膜燃料电池(PEMFCs)因具有工作温度低、能量密度高和启动快等优点而备受关注<sup>[1]</sup>。通常,PEMFCs的阴极和阳极都需要使用催化剂,但因为其阳极氢氧化过程比阴极氧还原过程要快得多,所以 PEMFCs 的性能主要受其氧电极及其催化剂控制<sup>[2-4]</sup>。目前公认的性能最好的 PEMFCs 氧电极催化剂为碳载铂及其合金催化剂,但贵金属铂的资源有限和价格昂贵<sup>[5-6]</sup>,这严重地阻碍了 PEMFCs 的规模化应用。因此,开发性能优异、成本低廉的非贵金属氧还原催化剂已成为 PEMFCs 进一步发展亟待解决的关键问题。

迄今为止,PEMFCs 用非贵金属氧还原催化剂主要可以分为碳载过渡金属大环化合物类催化剂、氮掺杂的碳载过渡金属(M-N/C)类催化剂和过渡金属硫族化合物类催化剂<sup>[7]</sup>。其中,M-N/C 类催化剂因氧还原催化性能良好和价格低廉,成为很有希望取代现用的铂基催化剂的实用催化剂,国际学术界对其进行了大量的研究工作。结果表明,M-N/C 类催化剂的氧还原催化性能与其载体、金属前驱体、金属的种类与含量、氮源及氮的含量、热处理工艺和条件、催化剂的结构及金属和氮的存在形式和配位数等有密切的关系<sup>[8-16]</sup>。而作为 M-N/C 类催化剂的代表性成员,以聚吡咯(PPy)为氮源制备的催化剂因其优异的性能引起广泛关注。例如: Martinez 等<sup>[17]</sup>对比研究发现,在分别以 PPy、PANi(聚苯胺)和 P3MT(聚-甲基噻吩)为氮源制备的 Co-N/C 催化剂中,Co-PPy/C 具有最好的氧还原催化性能; Lee 等<sup>[18]</sup>对 Co-PPy/C 的研究发现,热处理对改善其氧还原催化活性具有明显的促进作用; Yuan 等<sup>[9]</sup>研究表明,制备 Co-PPy/C 的金属前驱体对其氧还原催化性能有重要影响; Liu 等<sup>[19]</sup>的研究表明,自支撑的 Fe-PPy 催化剂比碳负载的催化剂具有更高的氧还原催化活性,以其为阴极催化剂的 PEMFC 的功率密度比使用负载型 Fe-PPy/C 的电池高出 3~4 倍; Yuasa 等<sup>[20]</sup>研究发现,用少量的 Fe 或 Ir 取代 Co-PPy/C 中的 Co 可以提升其氧还原催化性能。总体而言,目前国际学术界对 Co-PPy/C 的研究已经比较成熟,但是对 Fe-PPy/C 的研究相对较少,关于其性能影响因素及掺杂改性的效果不够明确。本课题组在前期研究工作中发现,在 Co-PPy/C 催化剂的制备过程中加入少量的对甲基苯磺酸(TsOH)作为表面活性剂可以明显改善其氧还原催化性能,并能够使其为阴极催化剂的 PEMFC 的功率密度提高 30%<sup>[21]</sup>。本工作将 TsOH 引入到 Fe-PPy/C 制备了 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂,并对比研究了热处理温度和钴掺杂对其氧还原催化性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

#### 1.1.1 碳载体的预处理

称取一定量的 BP2000 炭黑,加入质量分数为 30% 的双氧水,搅拌 24 h 后过滤,用双蒸水洗涤至中性后置于真空干燥箱中 45℃ 下干燥 12 h。

#### 1.1.2 催化剂的合成

称取 0.6 g 预处理过的 BP2000 炭黑,加入到装有 100 mL 异丙醇的锥形瓶中,超声 30 min 后加入 208  $\mu\text{L}$  新蒸的吡咯,剧烈搅拌 30 min 之后加入 100 mL 浓度为 0.01 mol/L 的对甲苯磺酸(TsOH)溶液以及 100 mL 浓度为 0.06 mol/L 的过硫酸铵溶液,聚合反应 4 h 后过滤,并用无水乙醇和双蒸水反复洗涤,然后 45℃ 干燥 12 h 得到 PPy-TsOH/C。

Fe-PPy-TsOH/C 的制备: 称取 0.5 g PPy-TsOH/C 和 0.40 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 加入到装有 200 mL 蒸馏水的锥形瓶中,超声 1 h 后中速搅拌 2 h,随后转移至圆底烧瓶中,在 75℃ 恒温水浴下通过旋转蒸发蒸干溶剂,得到黑色粉末。将该粉末收集至石英舟中,置于石英管内,然后放入氩气氛的管式炉中以 5℃/min 的速率分别升温至 600、700、800、900 及 1000℃ 并保温 2 h,最后随炉冷却得到催化剂 Fe-PPy-TsOH/C。整个过程中始终保持石英管内的惰性气体保护气氛。

$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C 的制备: 称取 0.5 g PPy-TsOH/C 和不同比例的  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (详见表 1), 加入到装有 200 mL 蒸馏水的锥形瓶中,超声 1 h 后中速搅拌 2 h,随后转移至圆底烧瓶中,在 75℃ 恒温水浴旋转蒸发蒸干溶剂。将得到的粉末收集至石英舟中,置于石英管内,然后放入氩气氛的管式炉中以 5℃/min 的速率升温至 800℃ 并保持 2 h,最后随炉冷却得到催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C。整个过程中始终保持石英管内的惰性气体保护气氛。

表 1  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C 中铁和钴的量  
Table 1 Content of Fe and Co in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C catalysts

Catalyst	Fe/mmol	Co/mmol	Fe:Co	
			synthesis	ICP
1	1.000	0	1:0	1:0
2	0.750	0.250	3:1	3.127:1
3	0.667	0.333	2:1	2.066:1
4	0.500	0.500	1:1	1.077:1

## 1.2 催化剂物化性能表征

采用日本岛津公司的 6000 型 X 射线衍射(XRD)仪对材料物相进行分析, 测试条件为  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度  $6^\circ/\text{min}$ ; 采用日本电子的 JEOL-100CX 型透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌进行观察; 采用美国热电公司的 Iris advantage 1000 型等离子发射光谱仪(ICP)分析样品中金属的含量; 采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型气体吸附分析仪测试样品的氮气吸脱附等温线并计算比表面积; 采用 Renishaw 公司的 UV-Vis Raman System 1000 型拉曼光谱仪测试各催化剂的拉曼光谱图, 测试条件为激光波长 632.8 nm (He-Ne-laser), 激光功率 2 mW, 扫描范围为  $400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ , 光谱收集时间 30 s。

## 1.3 电化学性能测试

采用循环伏安法(CV)测试催化剂的电化学性能, 所用仪器为上海辰华仪器有限公司的 CHI 750A 电化学工作站。测试采用三电极体系, 其中工作电极为直径 4 mm、负载了催化剂层的玻碳电极, 对电极为直径 1 mm 的铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。

催化剂层的制备: 取 6 mg 催化剂, 加入 950  $\mu\text{L}$  去离子水和 50  $\mu\text{L}$  5wt% 的 Nafion 乳液配制成 6 g/L 的催化剂悬乳液, 超声分散半小时后用微量进样器吸取 10  $\mu\text{L}$  滴在玻碳电极表面, 室温晾干得到分散均匀的催化剂层。

测试条件: 电解液为 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。每次测试前向电解液通高纯氧以使其处于氧饱和状态, 然后以 50 mV/s 的速度快扫对电极进行活化处理, 待电极状态稳定以后再次通高纯氧使电解液达到饱和, 然后以 5 mV/s 的速度扫描测试循环伏安曲线。电极活化和循环伏安测试的电位扫描范围均为  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$  (vs. SCE)。

为了方便讨论和比较, 文中所有的电位数据均已换算为相对于标准氢电极(NHE)的电极电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热处理温度对 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂性能的影响

图 1 为不同温度热处理制得催化剂 Fe-PPy-TsOH/C 的 XRD 图谱。可以看出, 各样品均在  $2\theta = 30.24^\circ$ 、 $35.63^\circ$ 、 $43.28^\circ$ 、 $53.73^\circ$ 、 $57.27^\circ$  和  $62.93^\circ$  出现了特征衍射峰, 分别对应  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF#39-1346) 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面, 说明金属铁在所制得的催化剂中以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形式存

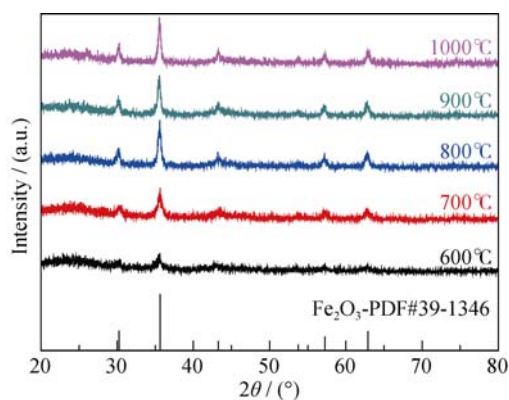


图 1 不同热处理温度制得 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe-PPy-TsOH/C catalysts synthesized at various temperatures

在。从图 1 还可以看出, 各特征峰随着热处理温度的升高变得越来越尖锐, 当温度升高到  $800^\circ\text{C}$  以上时, 特征峰不再变化, 说明催化剂中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的结晶度随热处理温度的升高而提高。

图 2 为不同温度热处理制得催化剂 Fe-PPy-TsOH/C 的拉曼光谱图, 所有催化剂除了在  $1327 \text{ cm}^{-1}$  和  $1595 \text{ cm}^{-1}$  分别出现 D-band 和 G-band 特征峰以外, 都没有在  $900 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  出现 PPy 的特征峰<sup>[21-22]</sup>, 说明催化剂制备过程中所使用的原料 PPy 已经全部在热处理过程中分解并提供了氮源<sup>[2,12-14]</sup>, 这与文献<sup>[23]</sup>报道结果一致。

图 3 为不同温度热处理制得催化剂 Fe-PPy-TsOH/C 的 TEM 照片, 其中灰色部分为碳载体, 颜色较深的颗粒为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。由图 3 可以看出, 随着热处理温度的上升,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒越来越多且越来越大; 当热处理温度上升到  $800$  和  $900^\circ\text{C}$  时, 大小均匀的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒均匀地分布在载体表面, 说明此温度下合成的

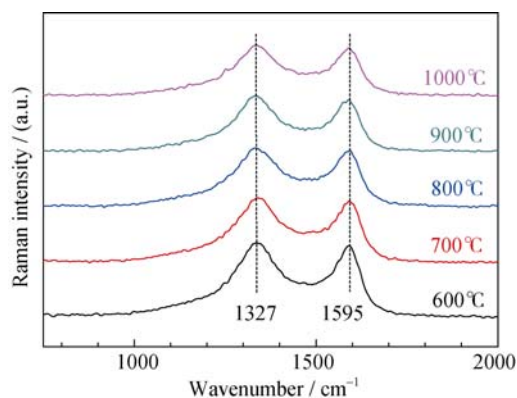


图 2 不同温度热处理制得的催化剂 Fe-PPy-TsOH/C 的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of Fe-PPy-TsOH/C catalysts synthesized at various temperatures

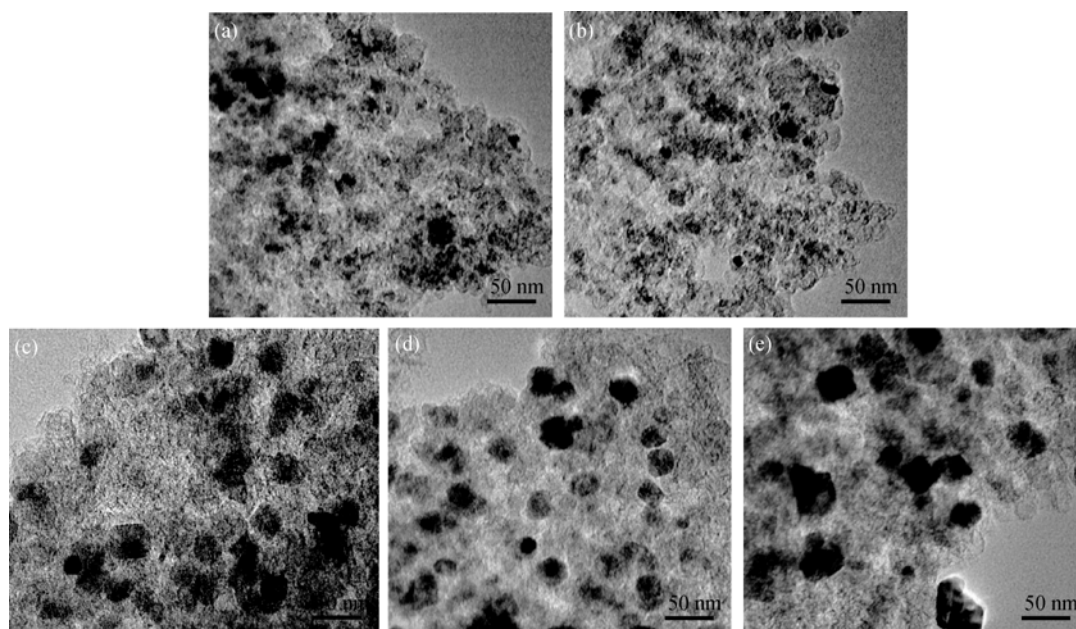


图 3 不同热处理温度制得 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM images of Fe-PPy-TsOH/C catalysts synthesized at various temperatures  
(a) 600°C; (b) 700°C; (c) 800°C; (d) 900°C; (e) 1000°C

催化剂中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结晶良好, 这与 XRD 分析结果一致; 当热处理温度升高到 1000°C 时, 催化剂中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒发生了明显的团聚, 这不利于催化剂的性能发挥。由文献[24-25]可知, 催化剂颗粒的大小以其分布的均匀程度对其性能有很大的影响, 因此 800~900°C 制备的催化剂可能具有最好的氧还原催化性能。

图 4 展示了不同温度热处理制得催化剂 Fe-PPy-TsOH/C 在氧气饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安(CV)曲线。从图 4 可以看出, 催化剂 Fe-PPy-TsOH/C 的氧还原峰电位随着热处理温度升高而增加, 当热处理温度为 800°C 时, 达到最大值 0.702 V; 然后随着热处理温度的升高又降低。这些

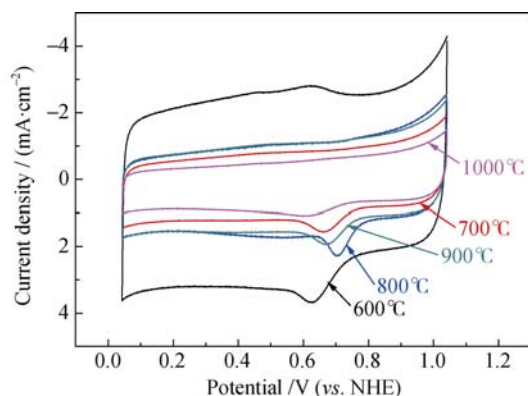


图 4 不同热处理温度制得 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂在氧气饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线  
Fig. 4 Cyclic voltammograms of Fe-PPy-TsOH/C catalysts synthesized at various temperatures in oxygen saturated 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at a potential scanning rate of 5 mV/s

结果说明经 800°C 热处理制得的 Fe-PPy-TsOH/C 催化剂具有最好的氧还原催化性能, 这与上文中讨论是一致的, 主要归因于该催化剂中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶格结构完善及其颗粒大小适中且分布均匀。当热处理温度太高时, 不仅会引起催化剂颗粒的团聚从而导致其比表面积降低, 还有可能会破坏其催化活性中心, 这些都将导致催化剂性能的降低。

## 2.2 钴掺杂对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C 催化剂性能的影响

为了进一步改善 Fe-PPy-TsOH/C 的氧还原催化性能, 在上述研究的基础上实验采用一定量的钴取代铁, 对比研究了钴元素的掺杂对催化剂性能的影响。

图 5 为不同钴掺杂量的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C 的 XRD 图谱, 可以看出, 钴掺杂的催化剂主体上仍然保持  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶型, 但会生成少量的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 而且随着钴掺杂量的增加,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的特征峰也越来越明显、含量越来越多。这说明催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C 中掺入的钴大部分嵌入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶格, 使催化剂整体保持  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶型, 少量的钴则与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应形成了反尖晶石结构的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。

图 6 为不同钴掺杂量的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ -PPy-TsOH/C 的 TEM 照片, 可以发现, 钴原子的掺杂不仅使催化剂的颗粒变成了类空心结构, 而且在一定程度上减小了催化剂的颗粒尺寸, 增大了催化剂比表面积, 从而有利于改善其氧还原催化性能。但是, 当钴的掺杂量达到 50%, 即 Fe 与 Co 的原子比达到

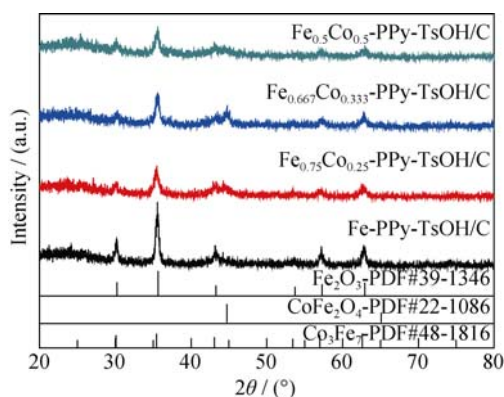


图5 不同钴掺杂量的催化剂 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$ 的XRD图谱  
Fig. 5 XRD patterns of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  catalysts with various Co contents

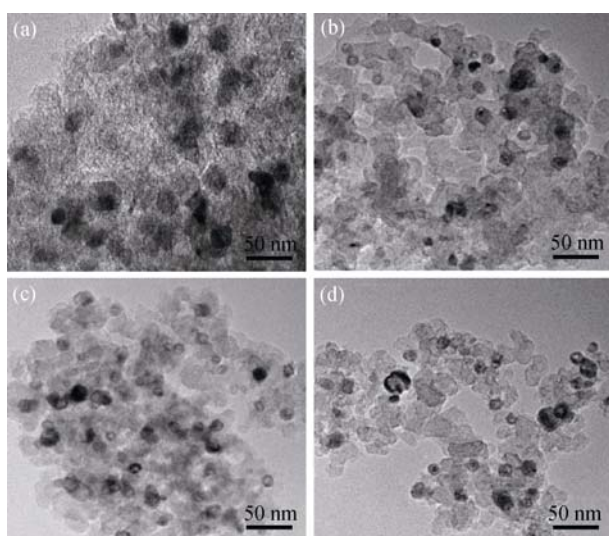


图6 不同钴掺杂量的催化剂 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$ 的TEM照片

Fig. 6 TEM images of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  catalysts with various Co contents  
(a)  $\text{Fe}_1\text{Co}_0\text{-PPy-TsOH/C}$ ; (b)  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{-PPy-TsOH/C}$ ; (c)  $\text{Fe}_{0.666}\text{Co}_{0.333}\text{-PPy-TsOH/C}$ ; (d)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{-PPy-TsOH/C}$

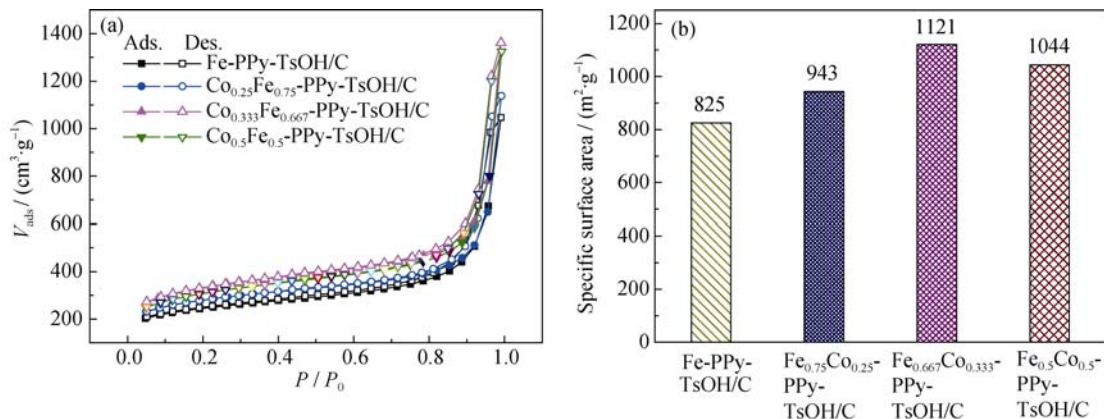


图7 不同钴掺杂量的催化剂 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$ 的氮气吸脱附曲线(a)和BET比表面积(b)

Fig. 7  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and the calculated BET specific surface areas (b) of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  catalysts

1:1 时, 催化剂的颗粒又发生明显的团聚现象, 这会降低催化剂性能。

ICP 测得的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  中铁、钴的原子比见表 1, 可以发现, 实际制得的催化剂中的铁、钴原子比与实验设计的值非常接近, 说明在催化剂的合成过程中金属的损失很少。从表 1 还可以看出, 实际催化剂中的铁含量略高于设计值, 说明在催化剂制备的热处理过程中金属钴的损失略高于铁。

图 7(a)为不同钴掺杂量的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  的氮气吸脱附等温线, 由此计算得到的各催化剂的 BET 比表面积如图 7(b)所示, 可以看出, 所有催化剂的吸脱附几乎都是完全可逆的, 不存在迟滞效应, 说明不同钴掺杂量的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  具有相同的孔隙类型。但是, 各催化剂的比表面积却存在较大的差异。少量钴掺杂可以使催化剂的比表面积随着钴掺杂量的增加而增大, 但是当钴的掺杂量大于 0.333 时, 催化剂的比表面积反而有所减少。

图 8 为不同钴掺杂量的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  在氧气饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线, 可以看出, 当钴的掺杂量为 0.25 或 0.5 时, 催化剂的氧还原峰电位均比未掺杂的  $\text{Fe-PPy-TsOH/C}$  有所降低, 但当钴的掺杂量为 0.333 时, 催化剂  $\text{Fe}_{0.666}\text{Co}_{0.333}\text{-PPy-TsOH/C}$  的氧还原峰电位和峰电流均明显高于未掺杂的催化剂, 说明其氧还原催化活性得到了明显改善。结合前面的物化表征, 催化剂  $\text{Fe}_{0.666}\text{Co}_{0.333}\text{-PPy-TsOH/C}$  具有最好氧还原催化性能的主要原因可以归结于其中铁和钴的协同作用、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的促进作用以及空心结构导致比表面积的增大。

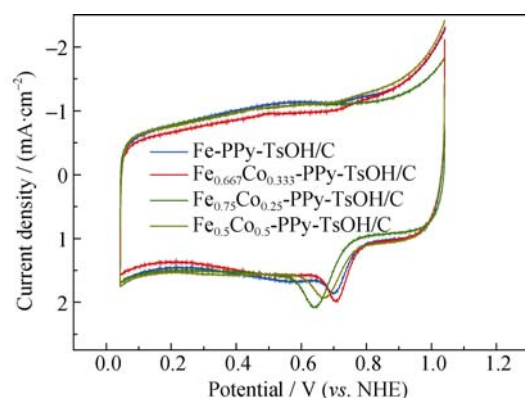


图 8 不同钴掺杂量的催化剂  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  在氧气饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammograms of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-PPy-TsOH/C}$  catalysts in oxygen saturated 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at a potential scanning rate of 5 mV/s

### 3 结论

实验对比研究了催化剂  $\text{Fe-PPy-TsOH/C}$  制备过程中的热处理温度和钴掺杂改性对其氧还原催化性能的影响, 结果表明: (1) 热处理温度为  $800^\circ\text{C}$  时制备的催化剂  $\text{Fe-PPy-TsOH/C}$  结晶完善、颗粒大小适中且分布均匀, 氧还原催化性能最好; (2) 当采用 33% 的 Co 取代  $\text{Fe-PPy-TsOH/C}$  中的 Fe 时, 由于 Fe 和 Co 的协同作用、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的促进作用以及催化剂中空结构导致的比表面积增大, 所制得的催化剂  $\text{Fe}_{0.666}\text{Co}_{0.333}\text{PPy-TsOH/C}$  的氧还原催化性能得到明显的提升。

### 参考文献:

- [1] JAOUEN F, PROIETTI E, LEFEVRE M, *et al.* Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**(1): 114–130.
- [2] KRAMM U I, LEFÈVRE M, BOGDANOFF P, *et al.* Analyzing structural changes of Fe-N-C cathode catalysts in PEM fuel cell by Mößbauer spectroscopy of complete membrane electrode assemblies. *Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(21): 3750–3756.
- [3] FAN R J, RUI L, ZHEN H, *et al.* Preparation and characterization of Pt catalysts supported on cobalt-polypyrrole-carbon for fuel cells. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2014, **30**(7): 1259–1266.
- [4] WU G, ZELENAY P. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science*, 2011, **332**(6028): 443–447.
- [5] APPLEBY A J, TWIDELL J. Recent developments and applica-

- tions of the polymer fuel cell and discussion. *Philos. Trans. R. Soc., A*, 1996, **354**(1712): 1693.
- [6] HOGARTH M P, RALPH T R. Catalysis for low temperature fuel cells. *Platinum Met. Rev.*, 2002, **46**(4): 146–164.
- [7] YUAN X X, XIA X Y, ZENG X, *et al.* Catalysts for oxygen electrode in low temperature fuel cells. *Prog. Chem.*, 2010, **22**(1): 19–31.
- [8] SHAO M, CHANG Q, DODELET J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chem. Rev.*, 2016, **116**(6): 3594.
- [9] YUAN X X, HU X X, DING X L, *et al.* Effects of cobalt precursor on pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, **8**(1): 1–11.
- [10] KRAMM U I, ZANA A, VOSCH T, *et al.* On the structural composition and stability of Fe-N-C catalysts prepared by an intermediate acid leaching. *J. Solid State Electrochem.*, 2015: 1–13.
- [11] WANG J, LI S, ZHU G, *et al.* Novel non-noble metal electrocatalysts synthesized by heat-treatment of iron terpyridine complexes for the oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 2013, **240**(31): 381–389.
- [12] YUAN X X, SHA H D, DING X L, *et al.* Comparative investigation on the properties of carbon-supported cobalt-polypyrrole pyrolyzed at various conditions as electrocatalyst towards oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(28): 15937–15947.
- [13] SHA H D, YUAN X X, LI L, *et al.* Experimental identification of the active sites in pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole-4-toluenesulfonic acid as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 2014, **255**(7): 76–84.
- [14] SHA H D, YUAN X X, HU X X, *et al.* Effects of pyrrole polymerizing oxidant on the properties of pyrolysed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**(6): F507–F513.
- [15] LEI Z, KIM J, DY E, *et al.* Synthesis of novel mesoporous carbon spheres and their supported Fe-based electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, 2013, **108**(10): 480–485.
- [16] YIN W W, DAUD W R W, MOHAMAD A B, *et al.* Nitrogen-containing carbon nanotubes as cathodic catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Diamond Relat. Mater.*, 2011, **22**: 12–22.
- [17] MILLÁN 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. Hydrogen Energy*, 2009, **34**(2): 694–702.

- [18] LEE K, LEI Z, LUI H, *et al.* Oxygen reduction reaction (ORR) catalyzed by carbon-supported cobalt polypyrrole (Co-PPy/C) electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, 2009, **54(20)**: 4704–4711.
- [19] LIU H S, SHI Z, ZHANG J L, *et al.* Ultrasonic spray pyrolyzed iron-polypyrrole mesoporous spheres for fuel cell oxygen reduction electrocatalysts. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19(4)**: 468–470.
- [20] YUASA M, OYAIZU K, MURATA H, *et al.* Electrocatalytic activities for the reduction of oxygen of carbon particles modified with polypyrrole including various metal ions as electrocatalytic sites. *Electrochemistry*, 2007, **75(10)**: 800–806.
- [21] YUAN X X, ZENG X, ZHANG H J, *et al.* Improved performance of proton exchange membrane fuel cells with p-Toluenesulfonic acid-doped Co-PPy/C as cathode electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(6)**: 1754.
- [22] LIU Y C, YANG K H, LIN L H, *et al.* Studies of thermal decay of electropolymerized polypyrrole using *in situ* surface-enhanced Raman spectroscopy. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10(1)**: 161–164.
- [23] WANG J Z, CHOU S L, CHEN J, *et al.* Paper-like free-standing polypyrrole and polypyrrole- $\text{LiFePO}_4$  composite films for flexible and bendable rechargeable battery. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10(11)**: 1781–1784.
- [24] JAOUEN F, MARCOTTE S, DODELET J P, *et al.* Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of iron acetate adsorbed on various carbon supports. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107(6)**: 1376–1386.
- [25] BEZERRA C W B, LEI Z, LEE K, *et al.* A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, 2008, **53(15)**: 4937–4951.