

# 质子交换膜燃料电池非贵金属型 Fe-N-C 催化剂的研究进展

邵然磊<sup>1</sup> 王鲁元<sup>1\*</sup> 张兴宇<sup>1</sup> 韩世旺<sup>1</sup> 玄承博<sup>1</sup> 程星星<sup>2</sup> 王志强<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>齐鲁工业大学(山东科学院)能源与动力工程学部 济南 250014;<sup>2</sup>山东大学能源与动力工程学院 济南 250061)

**摘要** 质子交换膜燃料电池具有绿色、可持续、效率高等优点,被认为是解决环境与能源问题最有前途的替代方案。燃料电池核心是催化剂,目前应用最成熟的是铂族贵金属,但其高昂的成本制约着燃料电池的快速推广,另外铂族金属对 CO、NH<sub>3</sub> 等气体较为敏感,使得燃料纯度要求苛刻,因此开发高性能低成本的催化剂替代贵金属是推动燃料电池商业化的重要途径。本文总结了近年来燃料电池 Fe-N-C 催化剂的研究成果,并对 Cu、Co 等金属掺杂的影响进行了系统综述。文中从制备方法、载体、氮源、金属掺杂等对 Fe-N-C 催化剂氧还原活性及耐久性的影响进行了详细的对比分析,对催化剂的失活机理进行了一定的探讨。最后,展望了 Fe-N-C 催化剂未来的发展方向,提出了催化剂活性、耐久性同步提升以及优化燃料电池催化剂层的方案。

**关键词** 质子交换膜燃料电池 氧还原反应 耐久性 Fe-N-C 催化剂

## Research Progress in Non-Precious Metal Fe-N-C Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Shao Ranlei<sup>1</sup>, Wang Luyuan<sup>1\*</sup>, Zhang Xingyu<sup>1</sup>, Han Shiwang<sup>1</sup>, Xuan Chengbo<sup>1</sup>,  
Cheng Xingxing<sup>2</sup>, Wang Zhiqiang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Energy and Power Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan, 250014; <sup>2</sup> School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan, 250061)

**Abstract** Proton exchange membrane fuel cells are considered as the most promising alternative to solve environmental and energy problems due to their green, sustainable and high efficiency. The core of fuel cells is catalyst, the most mature catalyst at present is platinum group precious metals. But the high cost of catalyst restricts the rapid promotion of fuel cells. In addition, platinum group metals are sensitive to CO, NH<sub>3</sub> and other gases, making the fuel purity requirements harsh. Therefore, the development of high-performance low-cost catalyst to replace precious metals is an important way to promote the commercialization of fuel cells. In this paper, the research achievements of Fe-N-C catalysts for fuel cells in recent years are summarized, and the effects of Cu, Co and other metal doping are reviewed. The effects of preparation method, support, nitrogen source and metal doping on oxygen reduction activity and durability of Fe-N-C catalyst were analyzed in detail, and the deactivation mechanism of the catalyst was discussed. Finally, the future development direction of Fe-N-C catalyst was prospected, and the plan of improving the activity and durability of catalyst and optimizing the catalyst layer of fuel cell was proposed.

**Keywords** Proton exchange membrane fuel cell, Oxygen reduction reaction, Durability, Fe-N-C catalyst

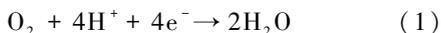
化石燃料的燃烧所带来的大气污染、温室效应、雾霾等环境问题日益加剧<sup>[1]</sup>。能源短缺与环境恶化已成为影响人类可持续发展的重要问题。氢能、太阳能、风能等可再生能源具有零污染的特性,在使用时不会对环境造成污染并且在自然界中储量丰富<sup>[2]</sup>,受到了研究者的广泛关注。虽然可再生能源有其优点,但储存成本较高,大多数

可再生能源在发电过程中表现不理想。为了使发电系统更加高效,在系统中集成燃料电池这种高效的能量转换装置就显得尤为重要<sup>[3]</sup>。

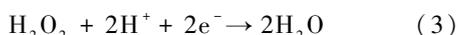
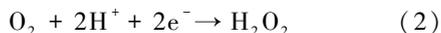
质子交换膜燃料电池(PEMFC)以 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>/(空气)为原料,利用氧化还原反应进行发电,排放产物为水,具有零污染、高能量转化效率等优点<sup>[4]</sup>,有望在短时间成为新的绿色动力能源。氧

\* 联系人,王鲁元 E-mail: luyuanwang1988@126.com

还原反应(ORR)过程十分复杂,该反应是由多步基元反应组成的多电子反应,涉及多个活性中间体,主要分为两电子反应途径和四电子反应途径(图1)。四电子反应是氧气与氢离子结合直接生成水:



两电子反应则是氧气先发生两电子反应生成过氧化氢,过氧化氢继续发生两电子反应生成水:



与四电子反应相比,两电子反应过程中会产生中间产物  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子会脱离活性位点扩散至溶液当中,导致能量损失和催化剂材料结构的破坏<sup>[5]</sup>。

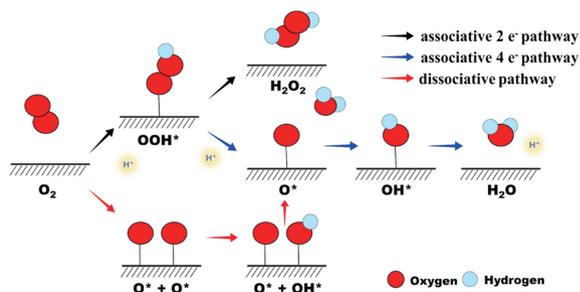


图1  $\text{O}_2$  电化学反应路径<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Electrochemical reaction path of  $\text{O}_2$ <sup>[6]</sup>

催化剂作为质子交换膜电池中膜电极组件(Membrane electrode assemblies, MEA)的关键性材料,决定着电池的性能和寿命。目前 PEMFC 催化剂主要以价格昂贵、资源匮乏的铂基催化剂为主。由于 PEMFC 运行过程中生成的水不能完全去除,在通道中积聚,造成局部高压加速碳腐蚀,碳原子与生成的氧原子反应生成  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO}$ ,使催化层中的碳随着时间的推移而减少,导致 Pt 纳米粒子会发生溶解、团聚<sup>[7]</sup>。同时反应产生的  $\text{CO}$  会被吸附在 Pt 阳极催化剂上,阻断了用于氢氧化的活性位点,发生  $\text{CO}$  中毒现象<sup>[8]</sup>,导致 Pt 基催化剂 ORR 活性不断降低,严重影响电堆使用寿命。由于阴极 ORR 缓慢,使得阴极催化剂 Pt 的用量高达阳极用量的 4 倍,燃料电池中接近一半的成本来源于催化剂中的 Pt<sup>[9]</sup>。相关数据统计表明,伴随燃料电池电堆系统出货量的增加,在成本方面催化剂将会成为单一占比最大的成本<sup>[10]</sup>。因此,开发低铂乃至非铂的高催化性能和耐久性的氧还原催化剂,是直接降低成本的有效手段,也是 PEMFC 长久发展和大规模应用的

重点<sup>[11]</sup>。

经过几十年不断的探索,科研工作者已经开发了许多种不同类型的非贵金属 ORR 催化剂<sup>[12]</sup>,其中热解型过渡金属-氮-碳(Metal-Nitrogen-Carbon, M-N-C)催化剂在全 pH 范围内,特别是酸性介质中(更接近 PEMFC 的实际工况)显示出了较高的催化活性和稳定性。人们最早对 M-N-C 材料的了解源自于美国科学家 Jasinski<sup>[13]</sup>,他在 1964 年合成酞菁钴化合物并研究发现其具有一定的 ORR 活性。随后, M-N-C 催化剂发展迅速,已经成为了 PEMFC 阴极催化剂领域的重要研究方向之一<sup>[14]</sup>。美国能源部(DOE)最新设立的 2025 年对于非贵金属催化剂的研究目标是  $\text{H}_2/\text{air}$  电池运行在 0.8V 工作电压下电流密度不小于  $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,在 0.675V 工作电压下  $\geq 500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,在 30000 圈加速老化测试(测试条件为 0.6V 至开路电压区间扫循环伏安曲线,周期时间为 3s,  $\text{H}_2/\text{air}$  气氛下)后数值分别达到  $\geq 80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $\geq 400\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对于应用的长远目标是在 0.7V 恒电压稳定性测试 25000h 后还能保持  $1.07\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

学者们对非贵金属催化剂的不稳定机理进行了研究<sup>[15]</sup>,目前对于活性衰减的主流观点主要有:(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  或产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的攻击。在酸性条件下  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生的羟基自由基会攻击活性位点导致性能衰减,而  $\text{Fe}^{2+}$  作为芬顿试剂能促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解,从而引起严重的碳腐蚀,降低稳定性。(2) 活性位点降解导致的脱金属。酸性环境、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和自由基的攻击会引起碳氧化,会降低 M-N<sub>x</sub> 活性位点的稳定性,导致 M-N 键断裂,金属浸出; $\text{FeN}_4$  活性位点在氧还原过程中, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原也可能导致脱金属。(3) 活性位的质子化。在酸性环境下活性中心更易与  $\text{H}^+$  结合失去孤对电子而质子化,氮原子不再具有氧化还原能力,变为无活性的氮物种, M-N<sub>4</sub> 部分的 N 原子与 H 结合形成 N-H 键也会导致 M-N 键的断裂,使金属远离 N<sub>4</sub> 平面,并在 ORR 过程中浸出。(4) 催化剂中微孔水淹。催化剂中的大部分活性中心存在于微孔中,当微孔被水浸没时,会阻碍氧气在表面的交换和活性位点的破坏,可能导致膜电极性能损失<sup>[5]</sup>。我们可以以这些观点为依据进行研究,提高非贵金属催化剂的稳定性。本文着眼于 Fe-N-C 催化剂的研究现状,介绍了单金属催化剂以及 Co、

Cu 掺杂催化剂的最新研究进展,从制备方法、载体、氮源等方面探讨其对催化剂活性及稳定性的影响。

## 1 过渡金属 Fe-N-C 催化剂

Fe-N-C 催化剂具有优异的 ORR 催化性能,同时该催化剂资源丰富、价格低廉,目前被认为是最有潜力可以代替贵金属催化剂应用于 PEMFC 阴极催化层的非贵金属催化剂<sup>[16]</sup>。

Cui 等<sup>[17]</sup>报道,与无 Fe 掺杂的石墨烯气凝胶催化剂相比,Fe 掺杂石墨烯气凝胶(Fe-NC)催化剂表现出更强的起始电位、更高的电流密度以及更好的四电子选择性,这可能是加入的 Fe 在催化剂中形成了新的活性位点促进了 ORR 反应。Li 等<sup>[18]</sup>发现,与 NC、Fe-N-C 相比,Fe-吡啶 N-C 催化剂的电化学阻抗(EIS)谱的半圆弧直径更小,有更多的微孔结构,表示 Fe-吡啶 N-C 催化剂的

ORR 电荷转移速度更快,可承载更多的 ORR 活性位点。吡啶 N 比吡咯 N 与铁单原子的结合能更强。Fe-吡啶 N-C 催化剂在酸性介质中具有 0.944V 的起始电位和 0.825V 的半波电位,0.8V 下电流密度为 9.70mA/cm<sup>2</sup>,超过了大多数先进的非贵金属催化剂。表 1 总结了部分文献中铁基催化剂在 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>-Air 燃料电池中的最大功率密度。燃料电池该电压下的功率密度不仅取决于催化剂本身表面积和活性位点的分布,也取决于催化剂的负载。适当增加催化负载有利于提高催化层氧气传输和质子传输的能力。从表中可以看出,H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 燃料电池的最大功率密度是 H<sub>2</sub>-Air 燃料电池的两倍左右,从实际应用角度分析,提高催化剂在 H<sub>2</sub>-Air 燃料电池中的性能更能推动燃料电池的商业化。由于燃料电池的电化学反应较为复杂,需要进一步明确其反应机理,开发出性能优良的 Fe-N-C 催化剂。

表 1 部分文献中 Fe-N-C 催化剂在燃料电池中的性能

Tab. 1 Properties of Fe-N-C catalysts in fuel cells in some literature

催化剂	制备方法	催化剂负载 (mg/cm <sup>2</sup> )	H <sub>2</sub> -Air		H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>		文献
			电压/V	最大功率密度/(W/cm <sup>2</sup> )	电压/V	最大功率密度/(W/cm <sup>2</sup> )	
Fe-N-C+S/5	溶胶-凝胶法	4.0	0.4	0.15	/	/	[19]
Fe/N/C-recry	球磨法	3.0	0.8	0.65	0.8	1.36	[20]
One-pot/Fe/N/C	球磨法	2.5	0.3	0.17	/	/	[21]
Fe-N-C	水热-浸渍法	4.0	0.42	0.43	0.39	0.86	[22]
ZIF-NC-0.5Fe-700	水热-浸渍法	3.5	0.52	0.32	0.41	0.7	[23]
Fe-N-C	水热-浸渍法	2.0	0.53	0.43	0.47	1.18	[24]
Fe-N-C	浸渍法	3.0	0.5	0.32	0.4	0.49	[25]
Fe-Pani-rGO	浸渍法	6.0	0.3	1.47	/	/	[26]
Fe@MNC-OAc	溶剂热法	3.0	/	/	0.6	0.903	[27]
Fe-N-C	浸渍法	2.5	/	/	0.42	0.837	[28]

## 2 双过渡金属 M/Fe-N-C 催化剂

在非贵金属催化剂中,以 M-N<sub>x</sub> 基团为主的单原子催化剂因其最大限度地利用金属和可调的电子性质而表现出良好的 ORR 性能<sup>[29]</sup>。单原子催化剂在酸性介质中的催化活性较高,但是在酸性介质中存在脱金属和碳氧化腐蚀的问题,导致其在 PEMFC 中的活性和耐久性较差<sup>[30]</sup>。与单原子催化剂相比,双金属活性位点修饰的双原子催化剂通过增加原子利用率和高度可调的几何电子结构表现出两个不同的过渡金属位点,明显增强了催化活性。具有双位点的双金属原子催化剂(DACs)也被广泛报道用于 ORR 过程<sup>[31]</sup>。

### 2.1 Fe-Cu 双金属催化剂

Cu 具有许多独特的特性,存在多种价态(Cu<sup>0</sup>,Cu<sup>+</sup>,Cu<sup>2+</sup>),使得催化过程中有大量的电子转移<sup>[32]</sup>,将其与 Fe 元素共同制备催化剂能够增强催化活性和稳定性。因为其低成本和高可用性,目前有越来越多的学者对其进行研究。

Kong 等<sup>[33]</sup>用化学沉积法制备 Fe-Cu 双金属催化剂,计算出 Cu-N<sub>4</sub> 结构限速步骤(RDS)的能垒为 1.21V,比 FeCu-N<sub>8</sub>(Cu)能垒(0.82V)大得多,与单原子 Cu-N<sub>4</sub> 结构相比,RDS 在 FeCu-N<sub>8</sub>(Cu)上的低能垒说明了 Fe-Cu 双原子之间存在协同作用,可以降低反应能垒,增强 ORR 过程的催化活性。通过模拟计算发现,与单一的 Fe-N<sub>4</sub>

模型相比 FeCu-N<sub>8</sub> 模型中的 Fe 原子电荷密度有所降低, Cu 位点电荷密度有所增强, 这表明电子在桥接双原子结构过程中从 Fe 原子转移到了 Cu 原子。用线性伏安法在碱性电解质中测得催化剂起始电位为 1.08V、半波电位为 0.94V。用计时安培法测定催化剂的稳定性, 在碱性环境 O<sub>2</sub> 气氛下连续工作 20000s 后, 初始电流密度保留率高达 92.3%, 表现出良好的稳定性。使用该催化剂的 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 燃料电池最大功率密度可以达到 875mW/cm<sup>2</sup>, 表现出优异的氧还原活性。进一步, Xiao 等<sup>[34]</sup> 通过 CV 曲线计算出所制备的 Fe-Cu/NC 催化剂的双电层电容值高达 17.1mF/cm<sup>2</sup>, 表明催化剂有着高的电化学活性表面积。DFT 计算表明, CuN<sub>4</sub> 的引入降低了 FeN<sub>4</sub>-CuN<sub>4</sub> 中 Fe 的 d 带中心, 削弱了 Fe 对氧的吸附能力特别是 OH\* 的吸附能力。同时, Cu 的 d 带中心转移到更高能级(从 -3.647eV 到 -3.476eV), FeN<sub>4</sub>-CuN<sub>4</sub>-1 的结构使得两种金属的 d 带中心趋于平衡从而提高了催化活性。当 CuN<sub>4</sub> 与 FeN<sub>4</sub> 的距离越近时, CuN<sub>4</sub> 取代 FeN<sub>4</sub> 邻近碳环境所产生的应变效应就越显著, 从而调整了电子结构, 提高了催化活性。用计时安培法测定 Fe-Cu/NC 催化剂与 20% Pt/C 催化剂在碱性介质中的耐甲醇性和长期稳定性, 结果发现, Fe-Cu/NC 催化剂保持了良好的抗甲醇稳定性, 加入甲醇后没有检测到电流衰减。此外, 40000s 后 Fe-Cu/NC 催化剂电流仍为初始电流的 92.7%, 优于 20% Pt/C 催化剂的 86.5%。这表明 Fe-Cu/NC 催化剂具有很高的稳定性, 优于文献报道的大多数单原子和双原子催化剂。

## 2.2 Fe-Co 双金属催化剂

一些研究报道了过渡金属 ORR 的性能排名为 Fe>Co>Cu>Mn>Ni<sup>[35]</sup>, 因此, 越来越多的研究者使用 Fe-Co 双金属作为催化剂活性组分, 在燃料电池中应用。Fe、Co 双金属元素的互相掺杂可以通过改变活性位点的电子结构, 降低 ORR 过程中 O-O 的解离势垒, 从而提高催化剂的性能<sup>[36]</sup>。

Zhu 等<sup>[37]</sup> 用炭黑、沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)、硝酸钴、硫酸亚铁制备了 0.14Co0.01Fe 催化剂。通过 EIS 分析发现, 与 Co 含量较低的催化剂相比, 0.14Co0.01Fe 催化剂的双电层电容(Cdl)最大(图 2), 即 ORR 过程的电化学表面积更大。与之对应的是该催化剂也有着较高的半波电位, 在 0.1mol/L KOH 溶液中半波电位可达 0.86V, 与商业 Pt/C 催化剂相当。计算得到 CoFe-CoN<sub>4</sub> 的 d

带中心与单原子 CoN<sub>4</sub> 相比从 -3.03eV 增加到 -2.54eV, 较低的 d 带可以降低对氧气的吸附能, 提高催化性能, 但是该催化剂的稳定性和耐久性并不乐观。类似地, Gharibi 等<sup>[38]</sup> 利用 ZIF-8、乙酰丙酮铁和乙酰丙酮钴制备的 Co-Fe SAs/NC 催化剂, 在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1mol/L HClO<sub>4</sub> 介质中通过 LSV 测试发现催化剂半极限电流密度约为 6.34mA/cm<sup>2</sup>。通过氢氧燃料电池测试, 催化剂在相对湿度为 80% 和 100% 时最大功率密度分别为 137mA/cm<sup>2</sup> 和 142mA/cm<sup>2</sup>, 表现出相当高的氧还原活性, 这个结果也与其他报道非贵金属催化剂的 ORR 活性一致<sup>[39]</sup>。重要的是, 催化剂在 0.1mol/L HClO<sub>4</sub> 溶液中, 在 0.6V 和转速 900 r/min 的条件下, 经过 40000s 后, 电流密度损失了 27%, 与商业 10(wt)% Pt/C 催化剂相比该催化剂在酸性介质中有着更好的耐久性。

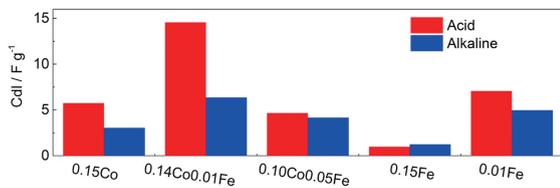


图 2 双层电容值(Cdl)的比较<sup>[37]</sup>

Fig. 2 The comparison of double layer capacitance (Cdl) values<sup>[37]</sup>

## 3 制备方法对催化剂性能的影响

目前, 催化剂常用制备方法主要有浸渍法、气相沉积法、溶剂热法、球磨法、溶胶凝胶法等。不同的制备工艺对催化剂的结构、性能有着较大影响。

Shen 等<sup>[40]</sup> 用溶剂热法、浸渍法制备了 Fe-N-C 催化剂, 研究发现其半波电位与商业铂碳催化剂相似, 稳定性耐久性较差, 这一发现将促进 Fe-N-C 催化剂制备方法的未来改进。Kicinski 等<sup>[19]</sup> 用溶胶-凝胶法制备碳凝胶 N/S 共掺的 Fe-N-C 催化剂取得了较好的成果。碳凝胶可以在溶胶-凝胶合成过程中进行调整(加入硫元素), 硫的加入降低了碳的石墨化程度, 产生了无序和多孔的碳材料, 表现出高的微孔量、含 N 量以及高的比表面积, 改变了 Fe-N<sub>4</sub> 位点电子结构<sup>[41]</sup>, 提高了催化剂的活性。但溶胶凝胶法也存在一些问题: 首先是所使用的原料价格比较昂贵且部分原料对健康不利; 其次, 溶胶凝胶制备过程所需时间较长, 不利于工业化生产。

Qu 等<sup>[42]</sup>采用浸渍法、气相沉积法通过二次热解成功获得了性能明显提高的催化剂。硫酸盐的加入显著提高了催化剂的介孔含量,在第二次热处理过程中,气态  $\text{FeCl}_2$  随着  $\text{N}_2$  气流扩散到  $\text{Fe-N/C}$  的纳米颗粒中,可被碳骨架中暴露的 N 位点捕获,形成大量新的  $\text{Fe-N}_4$  位点,这大大提高了  $\text{Fe-N/C}$  催化剂的活性位点密度。测试发现,催化剂的  $E_{\text{onset}}$  和  $E_{1/2}$  分别达到 0.95V 和 0.835V,与商业 Pt/C 催化剂相当。

采用球磨法处理载体等材料可以增加活性位点密度,Wu 等<sup>[20]</sup>采用球磨法制备了  $\text{Fe-N-C}$  催化剂,前驱体的晶体结构在球磨过程中变得无序,经过再结晶处理后使材料中的介孔富集。由于电子基团的诱导作用<sup>[43]</sup>,会吸引更多的铁原子围绕在 ZIF-8 骨架的 N 原子周围。测试发现,经过球磨法处理重排后催化剂中铁的含量有所增加, $\text{Fe-N}_x$  团簇数量从 17.96% 增加到 23.19%。在酸性介质中测试半波电位为 0.806V,在  $\text{H}_2\text{-O}_2$  燃料电池测试中功率密度可以达到  $1.36\text{W}/\text{cm}^2$ ,这表明重排后的催化剂活性得到显著提升,有着优异的电化学性能。Yang 等<sup>[44]</sup>用一锅合成法、球磨法制备了一系列 Fe 基催化剂。如图 3 所示,根据旋转环盘电极 (RRDE) 实验结果,一锅法制备的 Fe 基催化剂与分步法相比有着低的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产出率和相似的电流密度。根据旋转圆盘电极 (RDE) 结果发现一锅法所得催化剂与分步法催化剂有着相似的起始电位与半波电位,且半波电位高于 Pt/C 催化剂。该制备流程免去了 ZIF-8 复杂的生产制备过程,操作简单、成本低、可大规模生产,同时催化剂有着高 ORR 活性。这意味着它将是 PEMFC 可靠的催化剂。

综上,通过调整催化剂的制备方法,可以改变介孔数量、增加  $\text{Fe-N}_x$  活性位点密度、诱导增强原子间的协同作用,增加反应过程中电子转移速度,明显提升催化剂的催化性能。

#### 4 载体对催化剂性能的影响

改善  $\text{Fe-N-C}$  催化剂的活性、提高稳定性主要有两种策略<sup>[45]</sup>:一种是通过引入更多的孔隙作为有效的质量传输通道,丰富  $\text{Fe-N-C}$  催化剂的孔隙结构,提高活性位点密度;另一种策略是调整  $\text{Fe-N-C}$  催化剂层的亲水性和疏水性,以实现更好的水管理。这些策略可以利用不同的载体来实现。

$\text{SiO}_2$  具有极高的比表面积和均匀的孔分布,

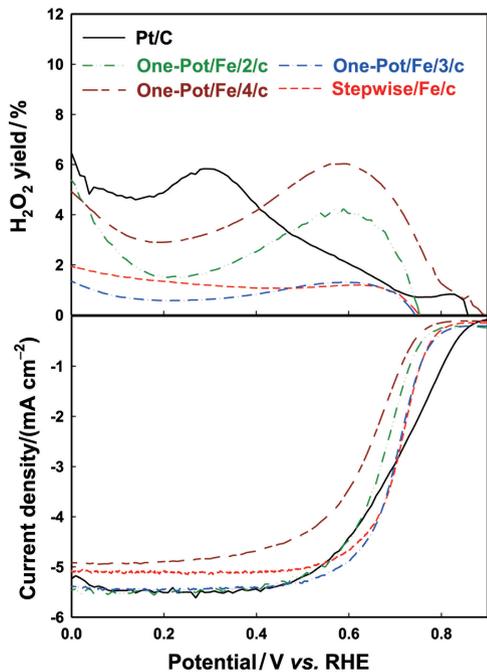


图 3 One-Pot/Fe/2/c、One-Pot/Fe/3/c、One-Pot/Fe/4/c、Stepwise/Fe/c 和 Pt/C 的 ORR 极化曲线及同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率<sup>[44]</sup>  
Fig. 3 One-Pot/Fe/2/c, One-Pot/Fe/3/c, One-Pot/Fe/4/c, Stepwise/Fe/c and Pt/C ORR polarization curves and simultaneous  $\text{H}_2\text{O}_2$  yield<sup>[44]</sup>

Yang 等<sup>[21]</sup>以  $\text{SiO}_2$  为载体成功制备了 Fe 基催化剂。加入的  $\text{SiO}_2$  避免了铁原子的团聚,并且可以在碳基体中引入大量的缺陷,一般认为这些缺陷比原始碳更活跃<sup>[46]</sup>,在缺陷处容易形成更多的  $\text{Fe-N}_x$  结构活性位点从而提高 ORR 活性。分析比较发现,加入  $\text{SiO}_2$  后催化剂的水接触角变得更大,拥有更好的疏水性,从而降低微孔水淹的风险,保证高效的氧气运输,提升稳定性。类似地,吴胤龙<sup>[15]</sup>通过控制  $\text{SiO}_2$  载体的含量并用氢氟酸刻蚀制备了一系列不同微孔介孔比例的  $\text{Fe-N-C}$  催化剂,发现  $\text{Fe-N-C}$  催化剂在燃料电池中的性能主要与微孔比表面积和介孔比表面积相关,微孔体积越小、介孔比表面积越小,电流密度的衰减越少,稳定性越好。

ORR 过程中生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  引起的碳氧化也会对催化剂的稳定性产生不利影响。碳的氧化可能导致表面结构的解体,加剧脱金属现象。研究人员发现, $\text{Ce}^{3+}$  可以在低温快速还原  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[47]</sup>,Wei 等<sup>[48]</sup>以  $\text{CeO}_2$  作载体通过水热法制备了包覆  $\text{CeO}_2$  纳米团簇的  $\text{Fe-NC}$  催化剂。催化剂在 0.8V 进行加速耐久性试验,无  $\text{CeO}_2$  的催化剂电流密度损失为 91.5%,而含 6(wt)%  $\text{CeO}_2$  的催化剂电

流密度损失为 51.1%。图 4 为计算得到 ORR 产生  $H_2O_2$  的结果。随着  $CeO_2$  质量比的增加,  $H_2O_2$  产率呈下降趋势, 当  $CeO_2$  质量比达到 6 (wt)% 时,  $H_2O_2$  产率基本稳定。这说明  $CeO_2$  的加入可以最大限度地消除  $H_2O_2$  的负面影响, 从而显著提高 Fe/N/C 催化剂的耐久性和稳定性。

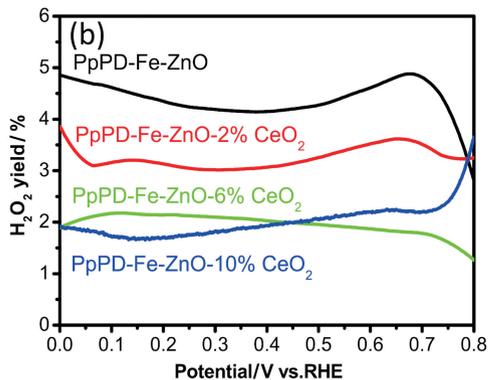


图 4 催化剂 ORR 过程中过氧化氢的百分比<sup>[48]</sup>

Fig. 4 Percentage of hydrogen peroxide in catalyst ORR process<sup>[48]</sup>

ZIF-8 是一种性能优异的 MOF 载体, 是由金属 Zn 离子和有机配体组成的一类多孔晶体材料, 由于其具有高比表面积和高氮含量, 在可持续能源系统和环境技术中受到高度关注。Xu 等<sup>[49]</sup>制备了不同含量的 ZIF-8 催化剂, 其中 FeNC-1:30 催化剂的吡啶 N 含量最高, 为 32%, 是其他样品的两倍。在 0.1 mol/L  $HClO_4$  溶液中通过 LSV 试验测定 FeNC-1:30 催化剂起始电位为 0.95V, 半波电位为 0.78V。经过 10h 的计时安培测试后, 初始电流剩余约 89%, 表现出相当好的稳定性。经过  $H_2$ - $O_2$  燃料电池测试在 0.7V 时电流密度为 0.38A/cm<sup>2</sup>, 最大功率密度为 601mW/cm<sup>2</sup>, 高于其他催化剂。提高 ZIF-8 的比例可以增加吡啶氮的含量, 使其拥有更多的活性位点, 从而有更好的 ORR 活性。

综上所述, 金属氧化物载体具有更高的耐电化学腐蚀性能, 可有效缓解 PEMFC 运行过程中的载体氧化腐蚀现象, 进一步提高催化剂的稳定性。MOF 材料的高孔隙率、高可修饰性极大提升了催化剂的催化活性。未来研究者如果能将 MOF 材料与金属氧化物结合起来, 将会极大促进 Fe-N-C 催化剂的发展。

## 5 氮源对催化剂性能的影响

研究者们对单原子催化剂的活性提升主要是

通过改变制备方法、调控热解温度、改变载体等来增加活性位点密度提升其在燃料电池中的功率密度。还可以通过引入不同的氮源或者添加二次氮源增加活性位点数量来达到提高催化剂还原活性的目的。

Barkholtz 等<sup>[50]</sup>用 1,10-菲咯啉制备吡啶氮含量高于普通催化剂的 Fe-N-C 催化剂, 目前人们发现吡啶型  $FeN_4$  在 Fe 浸出过程中具有较高的吉布斯自由能, 与吡啶氮和吡咯氮配位的 Fe-N 键长分别为 1.88Å 和 2.08Å, 即较短的 Fe-吡啶氮键是更为稳定的<sup>[51]</sup>。所组装氢-空气燃料电池在 80°C 工作条件时, 在 0.8V 下获得了 115.2mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 在 0.6V 时获得了 325.7mW/cm<sup>2</sup> 的功率密度。实验表明菲咯啉的加入使催化剂的活性得到了提高。Chi 等<sup>[52]</sup>用  $g-C_3N_4$  制备 Fe-N-C 催化剂, 优化后的催化剂在酸性介质中表现出优异的 ORR 催化活性。通过 PEMFC 测试, 在 0.8V 和 0.7V 时电流密度分别为 133mA/cm<sup>2</sup> 和 400mA/cm<sup>2</sup>。其高性能是由于在制备过程中加入  $g-C_3N_4$  获得了多面体结构和高密度的 Fe-N<sub>4</sub> 基团。陈超<sup>[53]</sup>利用  $g-C_3N_4$  制备了一系列 Fe 基催化剂, 通过 XRD 分析发现不掺杂  $g-C_3N_4$  的催化剂 Fe 衍射峰强度较掺杂  $g-C_3N_4$  峰尖锐, 这表明  $g-C_3N_4$  的引入可以防止铁的团聚促进碳层锚定 Fe, 催化剂更有利于形成活性位点; 并且催化剂有高的石墨化程度, 这可能是  $g-C_3N_4$  与载体共同作用衍生的碳纳米管有关, 这使催化剂获得了较高稳定性和耐久性。通过 LSV 曲线分析对比发现所制备的掺杂  $g-C_3N_4$  催化剂在 0.1mol/L  $HClO_4$  溶液中半波电位为 0.76V (vs. RHE), 比 Pt/C 催化剂低 60mV。在 0.1mol/L KOH 溶液中, 半波电位达到 0.86V (vs. RHE), 较商用 Pt/C 高 30mV。这表明加入  $g-C_3N_4$  可以提高 Fe 基催化剂在碱性和酸性介质中的氧还原活性。

采用菲咯啉作氮源可以增加吡啶氮-铁活性位点的数量, 提高氧还原活性;  $g-C_3N_4$  可以改变载体的石墨化程度, 有助于防止 Fe 活性位点氧化增强耐久性。不同的氮源对合成高性能非贵金属催化剂作用所不用, 这也可以用来对催化剂做针对性优化。

为了获得优异的氧还原催化活性可以选择在氨气环境中进行热处理, 氨气处理一方面可以刻蚀碳材料表面形成微孔结构负载活性位, 另一方面氨气也能作为氮源在碳载体表面掺氮形成更多

的活性位点。Medard 等<sup>[54]</sup>将铁前驱体分别在氨气和氩气氛围中 900℃ 热解得到碳 T+ClFeTMP 催化剂。计算表明氩气氛围得到的催化剂 Tafel 斜率 -72mV/dec, 碳 T+ClFeTMP 催化剂为 -86mV/dec, Tafel 斜率减小, 催化剂活性升高。这是由于活性位点数量较少, O<sub>2</sub> 的运输分解问题得不到有效提升所致。单膜电极组件测试催化剂在 0.4V 时电流密度可以达到 0.38mA/cm<sup>2</sup>。通过 RDE 法测定催化剂的氧还原活性后发现, 在氨气中热解可以减少二电子反应途径增加四电子反应路径, 增加 ORR 活性。陈锐鑫<sup>[55]</sup>分别在氨气与氩气氛围 700℃ 热解前驱体得到 FeN/C NH<sub>3</sub> 和 FeN/C Ar 催化剂, 电化学分析显示, FeN/C NH<sub>3</sub> 催化剂的起始电位 (0.78V) 略低于 FeN/C Ar (0.82V), 但是通过氨气热解后 FeN/C NH<sub>3</sub> 电流密度达到了 7.38mA/cm<sup>2</sup>, 而 FeN/C Ar 只有 3.80mA/cm<sup>2</sup>。这可能是在氨气的作用下形成了大量过渡金属氮化物, 其活性位与过渡金属大环化合物的活性位分别与氧分子的接触, 发生了双址吸附, 促使反应向四电子方向进行, 从而提高了催化活性。通过对催化剂的测试证明经过氨气气氛热解后的催化剂性能会有所提升, 可能是因为增加了吡啶氮活性位点, 这为以后提升催化剂性能提供一条新的途径。

## 6 结论与展望

本文基于国内外的新研究进展, 介绍了部分 Fe-N-C 催化剂, 并从催化剂的制备方法、载体、氮源入手分析了各种催化剂的性能。Fe-N-C 催化剂的活性相当可观, 可以与商业 Pt/C 催化剂相媲美, 并且抗 CO 中毒性、抗甲醇性好。但是在酸性条件下, Fe-N-C 催化剂的稳定性还有待提升。非贵金属催化剂的发展应用能够降低 PEMFC 的成本, 将极大地促进燃料电池的商业化进程。

未来对于非贵金属催化剂的研究重点可以考虑放在以下几个方向:

(1) 目前非贵金属催化剂的耐久性与实际产业化应用标准还存在着一定的差距, 在保证高活性的同时兼顾耐久性, 保持二者平衡向前推进, 是我们当下的首要任务。通过探究金属氧化物和催化剂活性部分的相互作用机理, 来提高催化剂的耐久性; 制备具有高比表面积载体, 增加表面活性位点数量, 提高催化剂活性。

(2) 进一步探究 Co、Cu 等金属元素掺杂对催

化剂活性的影响, 研究不同金属的 M-N<sub>x</sub> 位点的协同作用对电子结构和反应能垒的影响。

(3) 采用更多先进的表征手段与分析方法加强对活性中心组成与作用机理的研究, 继续推进非贵金属催化剂的活性位点调控, 从而为后续合成高活性非贵金属催化剂提供指导。

(4) 铂系催化剂始终是燃料电池大规模应用的过渡选择, 低成本的非贵金属催化剂处于实验验证阶段, 尽早实现非贵金属催化剂在燃料电池的大规模应用在当前经济与环保的形势下有巨大的价值。

## 参 考 文 献

- [1] 王鸿辉, 周亮, 高伟达, 等. 电力学报, 2020, 35(04): 344~354.
- [2] Wilberforce T, Ijaodola O, Ogungbemi E, et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, 113: 109286.
- [3] Abdelkareem M A, Sayed E T, Nakagawa N. *Energy*, 2020, 209: 118492.
- [4] Staffell I, Scamman D, Abad A V, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(2): 463~491.
- [5] 兰畅, 楚宇逸, 王烁, 等. *物理化学学报*, 2023, 39(8): 25~44.
- [6] Guo X, Lin S, Gu J, et al. *ACS Catal.*, 2019, 9(12): 11042~11054.
- [7] 唐柳, 于力娜, 张克金, 等. *汽车文摘*, 2020(01): 1~7.
- [8] Narayanan H, Basu S. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, 42(37): 23814~23820.
- [9] Wang Y, Diaz D, Chen K S, et al. *Mater. Today*, 2020, 32: 178~203.
- [10] Kodama K, Nagai T, Kuwaki A, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2021, 16(2): 140~147.
- [11] 赵路甜, 程晓静, 罗柳轩, 等. *科学通报*, 2022, 67(19): 2212~2225.
- [12] 苗培培. 高性能非贵金属-氮-碳氧还原电催化剂的设计及衰减机制研究. 华中科技大学博士学位论文, 2021.
- [13] Jasinski R. *Nature*, 1964, 201(4925): 1212~1213.
- [14] He Y, Liu S, Priest C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(11): 3484~3524.
- [15] 吴胤龙. FeNC 氧还原催化剂在质子交换膜燃料电池中性能与稳定性机理研究. 暨南大学硕士学位论文, 2021.
- [16] Osmieri L, Pezzolato L, Specchia S. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, 9: 240~256.
- [17] Cui X, Yang S, Yan X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(31): 5708~5717.
- [18] Li L, Wen Y, Han G, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 437: 135320.
- [19] Kiciński W, Dyjak S, Gratzke M, et al. *Fuel*, 2022, 328: 125323.
- [20] Wu Y, Yuan M, Li X, et al. *Appl. Catal. B*, 2022, 312: 121365.

- [21] Yang X, Wang Y, Zhang G, et al. *Appl. Catal. B*, 2020, 264: 118523.
- [22] Fu X, Li N, Ren B, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(11): 1803737.
- [23] Li J, Zhang H, Samarakoon W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(52): 18971~18980.
- [24] Wan X, Liu X, Li Y, et al. *Nat. Catal.*, 2019, 2(3): 259~268.
- [25] Workman M J, Serov A, Tsui L, et al. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(7): 1489~1493.
- [26] Sudarsono W, Wong W Y, Loh K S, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 145: 111526.
- [27] Liu Y, Tu F, Zhang Z, et al. *Appl. Catal. B*, 2023, 324: 122209.
- [28] Akula S, Mooste M, Zulevi B, et al. *J. Power Sources*, 2022, 520: 230819.
- [29] Mei Z Y, Cai S, Zhao G, et al. *Energy Storage Mater.*, 2022, 50: 12~20.
- [30] Douka A I, Xu Y, Yang H, et al. *Adv. Mater.*, 2020, 32(28): 2002170.
- [31] Zhang W, Chao Y, Zhang W, et al. *Adv. Mater.*, 2021, 33(36): 2102576.
- [32] Kato M, Fujibayashi N, Abe D, et al. *ACS Catal.*, 2021, 11(4): 2356~2365.
- [33] Kong F, Wang M, Huang Y, et al. *Energy Storage Mater.*, 2023, 54: 533~542.
- [34] Xiao Z, Sun P, Qiao Z, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 137112.
- [35] Samad S, Loh K S, Wong W Y, et al. *J. Alloys Compd.*, 2020, 816: 152573.
- [36] Wang J, Huang Z, Liu W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(48): 17281~17284.
- [37] Zhu W, Pei Y, Douglin J C, et al. *Appl. Catal. B*, 2021, 299: 120656.
- [38] Gharibi H, Dalir N, Jafari M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 572: 151367.
- [39] Lin L, Zhu Q, Xu A W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(31): 11027~11033.
- [40] Shen S, Chen J, Yan X, et al. *J. Power Sources*, 2021, 496: 229817.
- [41] Chen Z N H, Ding J, Liu H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(48): 25404~25410.
- [42] Qu X, Li Y, Li G, et al. *Electrochim. Acta*, 2022, 403: 139604.
- [43] Yan J, Han X, Qian J, et al. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52(22): 13091~13102.
- [44] Yang W, Cha D, Lee W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, 47(6): 3846~3856.
- [45] Meng F L, Wang Z L, Zhong H X, et al. *Adv. Mater.*, 2016, 28(36): 7948~7955.
- [46] Yan D, Li Y, Huo J, et al. *Adv. Mater.*, 2017, 29(48): 1606459.
- [47] Gubler L, Dockheer S M, Koppenol W H. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(7): B755.
- [48] Wei H, Su X, Liu J, et al. *Electrochem. Commun.*, 2018, 88: 19~23.
- [49] Xu J, Liang G, Chen D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 573: 151607.
- [50] Barkholtz H M, Chong L, Kaiser Z B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22598~22604.
- [51] Xie X, He C, Li B, et al. *Nat. Catal.*, 2020, 3(12): 1044~1054.
- [52] Chi B, Zhang X, Liu M, et al. *Prog. Nat. Sci-Mater.*, 2020, 30(6): 807~814.
- [53] 陈超. Fe-N-C 催化剂在燃料电池中的应用及衰减机理研究. 广东工业大学硕士学位论文, 2022.
- [54] Médard C, Lefèvre M, Dodelet J P, et al. *Electrochim. Acta*, 2006, 51(16): 3202~3213.
- [55] 陈锐鑫. 质子交换膜燃料电池阴极过渡金属催化剂的制备与表征. 武汉理工大学硕士学位论文, 2012.