
调控热活化氛围突破Fe-N-C催化剂的活性-稳定性限制

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25213.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

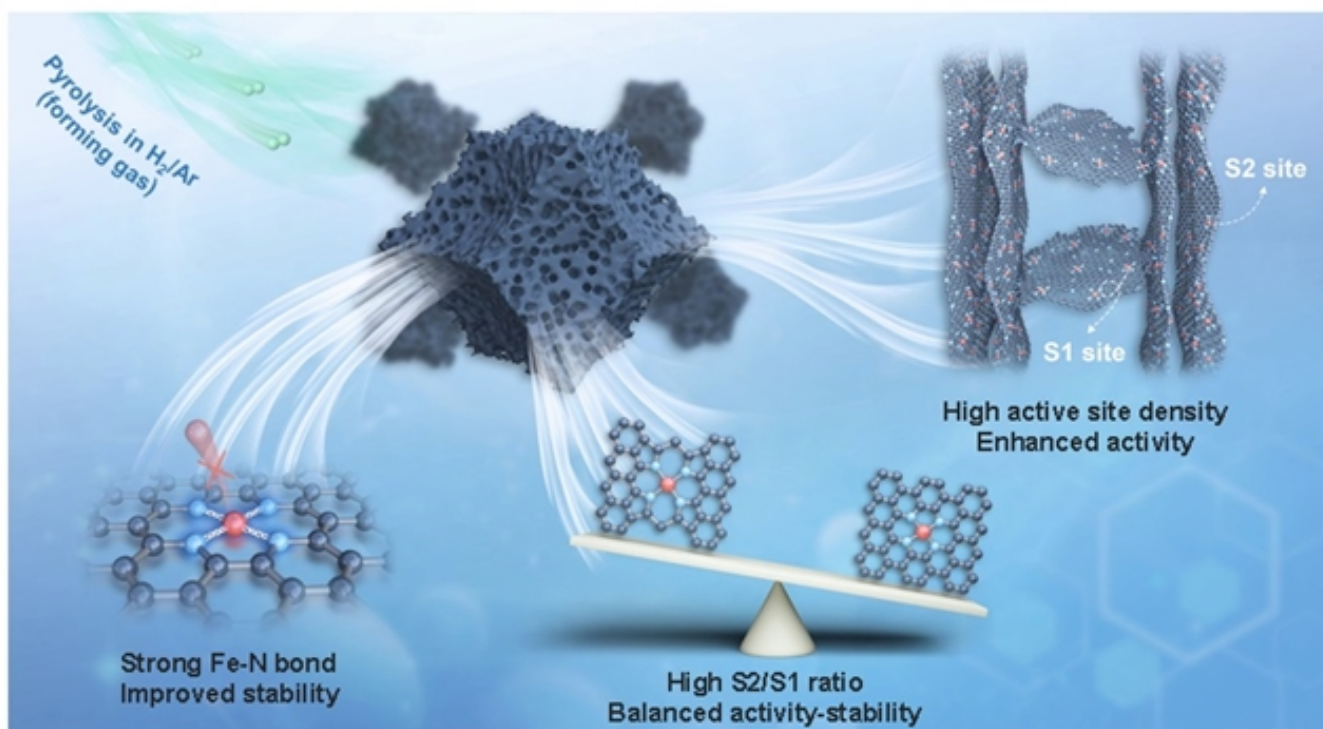
调控热活化氛围突破Fe-N-C催化剂的活性-稳定性限制。

2023年12月5日，美国纽约州立布法罗大学的武刚教授课题组在Nature

Catalysis期刊上发表题为Tuning the Thermal Activation Atmosphere Breaks the Activity-Stability Trade-Off of Fe-N-C Oxygen Reduction Fuel Cell Catalysts的论文。论文的第一作者是博士后曾亚超。该工作是美国大学和能源部国家实验室在联合发展实用非铂催化剂项目中的最新进展。

Fe-N-C催化剂是最有前途的非铂族金属（PGM-free）的氧还原催化剂，但其活性金属位点密度低，且活性与稳定性之间存在相互制约的问题。这项工作报道了一种通过在热活化过程中向传统惰性气氛中添加氢气而制备的Fe-N-

C催化剂。适量氢气的存在显著加了总的金属位点FeN₄的密度，同时抑制了不稳定的吡咯-N配位的（S1）位点，并有利于稳定的吡啶-N配位S2位点形成。更为重要的是，在热活化中，氢气的存在缩短了Fe-N键长，有利于增强Fe-N-C催化剂的稳定性。文中的讨论提出一个全新的概念，本质上稳定的S2位点可能存在于石墨化良好的碳层中，而S1位点存在于石墨化程度较低的碳层中。氢气可以在热解过程中去除不稳定的S1位点并保留稳定的S2位点，从而打破具有挑战性的活性与稳定性制约。这个新开发的Fe-N-C催化剂在膜电极组件中同时实现了令人鼓舞的活性和稳定性：30,000个动态电压循环（氢气/空气下0.60至0.95 V）后，在0.8 V（氢气-空气）下保持67 mA cm⁻²的电流密度。



非贵金属氧还原催化剂对于降低燃料电池的成本，进而实现氢能的大规模应用具有重大意义。Fe-N-C催化剂被认为是最具潜力的非贵金属氧还原催化剂，有望在燃料电池的应用中替代Pt基催化剂。但受限于较低的活性位点密度和潜在的活性-稳定性的约束关系，Fe-N-C催化剂在实际中的应用任重道远。通常，Fe-N-C催化剂中同时存在与吡咯氮配位的FeN₄位点（即S1位点）和与吡啶氮配位的FeN₄位点（即S2位点）。S1位点具有较高的氧还原活性，但其电化学稳定性较差；S2位点的电化学稳定性较强，但是其氧还原活性较差。因此，提高S1位点的稳定性并且保持其活性，同时进一步提高S2位点的活性但不降低其稳定性，是目前打破Fe-N-C催化剂的活性-稳定性约束关系的有效手段。

近日，纽约州立布法罗大学的武刚教授团队通过向焙烧氛围中引入H₂，成功制备出同时具有高活性和高稳定性的Fe-N-C催化剂。所制备的催化剂在酸性介质中的半波电位高达0.93 VRHE，显著高于商业化的20%Pt/C催化剂。H₂的引入可以有效提升Fe-N-C催化剂的活性位点密度。在质子交换膜燃料电池测试中，其面积比活性高达50.8 mA cm⁻² (@0.9 V_{iR}-free, H₂-O₂, 150 kPaabs, 80 °C)，超过了DOE设定的2025年目标（44.0 mA cm⁻²@0.9 V_{iR}-free）。在氢气-空气燃料电池测试条件下，所制备的Fe-N-C催化剂在动力学区优于商业化Pt/C的性能，其在0.8 V处的电流高达191 mA cm⁻² (H₂-Air, 150 kPaabs, 80 °C)。燃料电池加速衰减测试表明，所制备的Fe-N-C具有优于商业化Pt/C的稳定性，在经历了30000圈加速衰减测试后，其性能优于加速衰减过后的Pt/C催化剂。在200小时的燃料电池稳定性测试中，Fe-N-C催化剂表现出良好的稳定性，其衰减行为表明有两种活性位点在不同阶段主导燃料电池的性能。研究人员采用原子级分辨率的STEM、X-射线吸收光谱、⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱以及DFT理论计算，深入解析了氢气对S1以及S2位点生成的影响，并阐述了S1以及S2位点在碳结构中可能存在的位置，据此进一步探讨了该Fe-N-C催化剂的高活性和稳定性的来源。DFT理论计算表明，H₂的存在可将S1（S2）位点转变成S1-4H（S2-4H）位点，其中与FeN₄临近的碳原子发生氢化，引起了S1位点中Fe-N键键长缩短，进而增强了S1位点的稳定性。FeN₄位点与周围

配位环境的电荷密度差异增加，从而增加了S1-4H（S2-4H）位点的电化学稳定性以及活性。该项研究为进一步设计高活性、高稳定的Fe-N-C催化剂奠定了基础。

■ 催化剂的构效关系研究

图1：高活性Fe-N-C催化剂的制备以及电催化性能。

要点：

1. 还原焙烧氛围有助于打破Fe-N-C催化剂的活性-稳定性的约束关系。长久以来，Fe-N-C的催化剂的通常是在惰性气氛（Ar）下热解所得，但是所制备的催化剂受限于活性和稳定性的约束关系。这种活性-稳定性约束的来源之一可能是传统方法所制备的催化剂中具有较高比例的高活性S1位点，而高稳定性的S2位点比例则较低（图1a）。通过调变还原性焙烧氛围，可以提高催化剂的活性位点密度，增加S1和S2位点的本征活性和稳定性，进而打破这种活性-稳定性的制约关系。

2. 本文进一步发现采用H₂/Ar作为焙烧氛围，能显著提升催化剂的活性和稳定性。在优化的条件下，所制备的Fe-N-C催化剂在酸性介质中可以达到0.93 VRHE的半波电位（E_{1/2}, 0.5 M H₂SO₄, 600 μgcat cm⁻²），活性显著优于商业化的Pt/C催化剂（图1b）。研究发现，Fe-N-C催化剂的活性位点随着焙烧氛围中的氢气浓度增加而增加（出于安全考虑，研究采用的最高氢气浓度为10 mol.%）。10%H₂/Ar下所制备的催化剂（Fe-N-C-FG）的活性位点密度是Ar下制备得到的催化剂（Fe-N-C-Ar）的4.3倍（图1c）。在经历了30000圈的加速衰减测试之后，Fe-N-C-FG的半波电位降至0.833 VRHE，与Fe-N-C-Ar的初始活性相近（图1d）；传统的Fe-N-C-Ar的活性则发生了显著的连续性衰减。

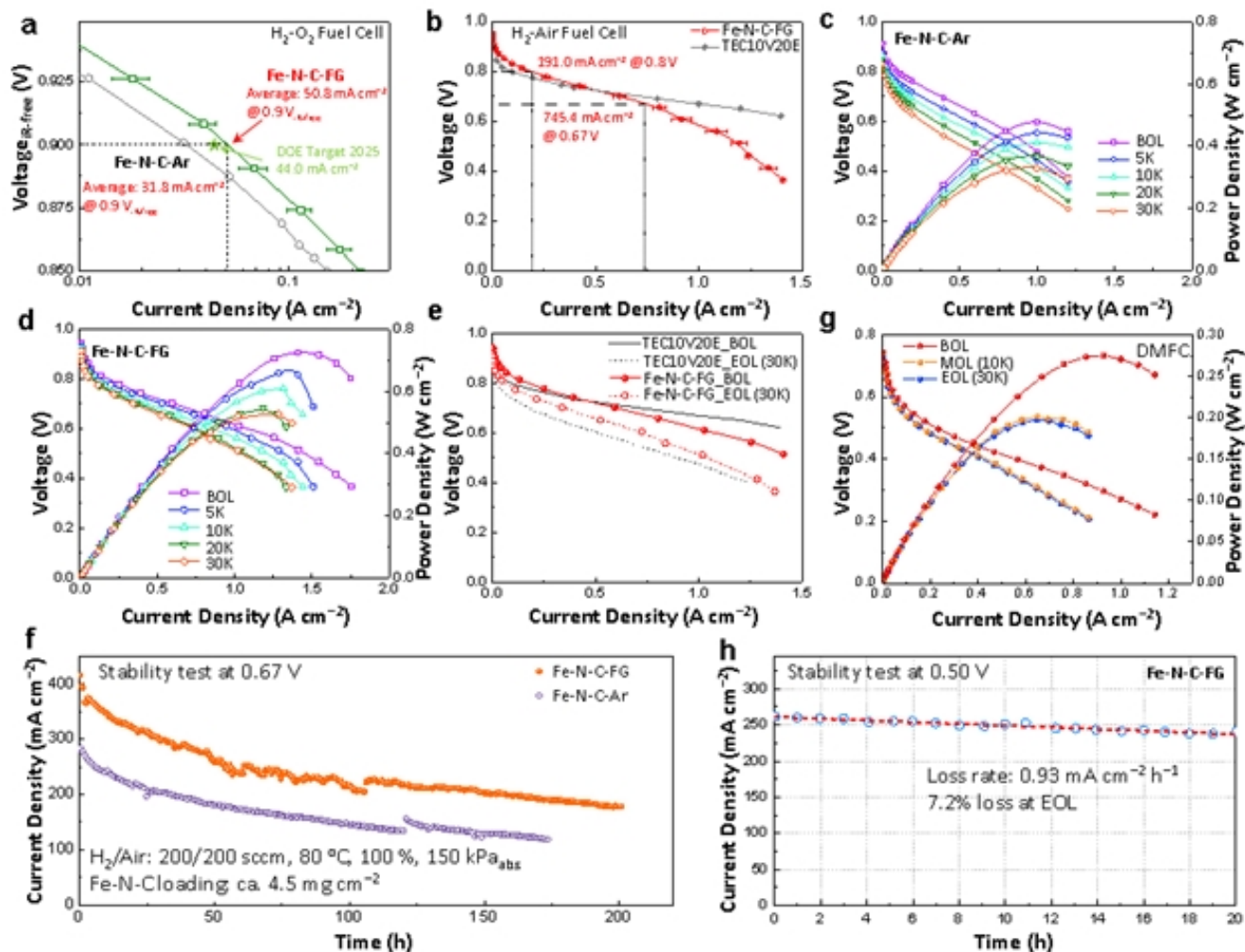


图2：高活性Fe-N-C催化剂的燃料电池性能研究。

要点：

1. 在H₂-O₂燃料电池测试中，Fe-N-C-FG催化剂在0.9 V_{ir-free}处的平均电流为50.8 mA cm⁻²（80 °C，150 kPa_{abs}，100%湿度），显著高于美国能源部设定的2025年目标（DOE Target-2025，44.0 mA cm⁻² @0.9 V_{ir-free}）（图2a）。在H₂-Air燃料电池测试中，Fe-N-C-FG也表现出优越的性能（图2b）。与商业化Pt/C催化剂（TEC10V20E）相比，在相同的测试条件下（80 °C，150 kPa_{abs}，100%湿度），Fe-N-C-FG在动力学区展现出优于Pt/C催化剂的性能。Fe-N-C-FG在0.8 V处的平均电流为191 mA cm⁻²；在0.67 V处的平均电流为745.4 mA cm⁻²。

2. 在燃料电池加速衰减测试中（H₂-Air，0.6-0.95 V，方波脉冲），Fe-N-C-FG展现出优越的稳定性（图2c-d）。相较于传统方法制备的Fe-N-C-Ar，Fe-N-C-FG在经历了20000圈加速衰减之后，电池性能趋于稳定（图2d）；然而Fe-N-C-Ar表现出连续性的衰减。Fe-N-C-Ar在0.8 V处的电流衰减率为90%；Fe-N-C-FG在0.8 V处的电流衰减率为64.9%。在经历了30000圈加速衰减测试之后，Fe-N-C-FG的燃料电池性能优于商业化的Pt/C催化剂，表现出更好的稳定性（图2e）。进一步的恒电压测试表明，Fe-N-C-FG稳定性显著优于其他的高活性Fe-N-C催化剂（图2f）。

）。其衰减模式表明Fe-N-C-FG中具有S1以及S2活性位点的催化剂，分别对燃料电池的前期和末期起主导作用。

3. 高活性Fe-N-C催化剂可提高直接甲醇燃料电池的性能。与Pt基催化剂相比，Fe-N-C催化剂具有良好的抗甲醇中毒能力。因此，本文进一步研究了Fe-N-C-FG在直接甲醇燃料电池中的性能。在相对较低的阳极催化剂用量的条件下（ $3.0 \text{ mgPtRu cm}^{-2}$ ），采用Fe-N-C-FG作为阴极的电池的峰值输出功率为 275 mW cm^{-2} （图2g），高于商业化Pt/C催化剂的电池性能。经历了10000圈加速衰减测试后，电池的性能趋于稳定，其性能在30000圈的时候依然保持良好。在20小时的恒电压测试中，直接甲醇燃料电池的电流维持在 240 mA cm^{-2} （@0.5 V，图2h），衰减率仅为7.2%。

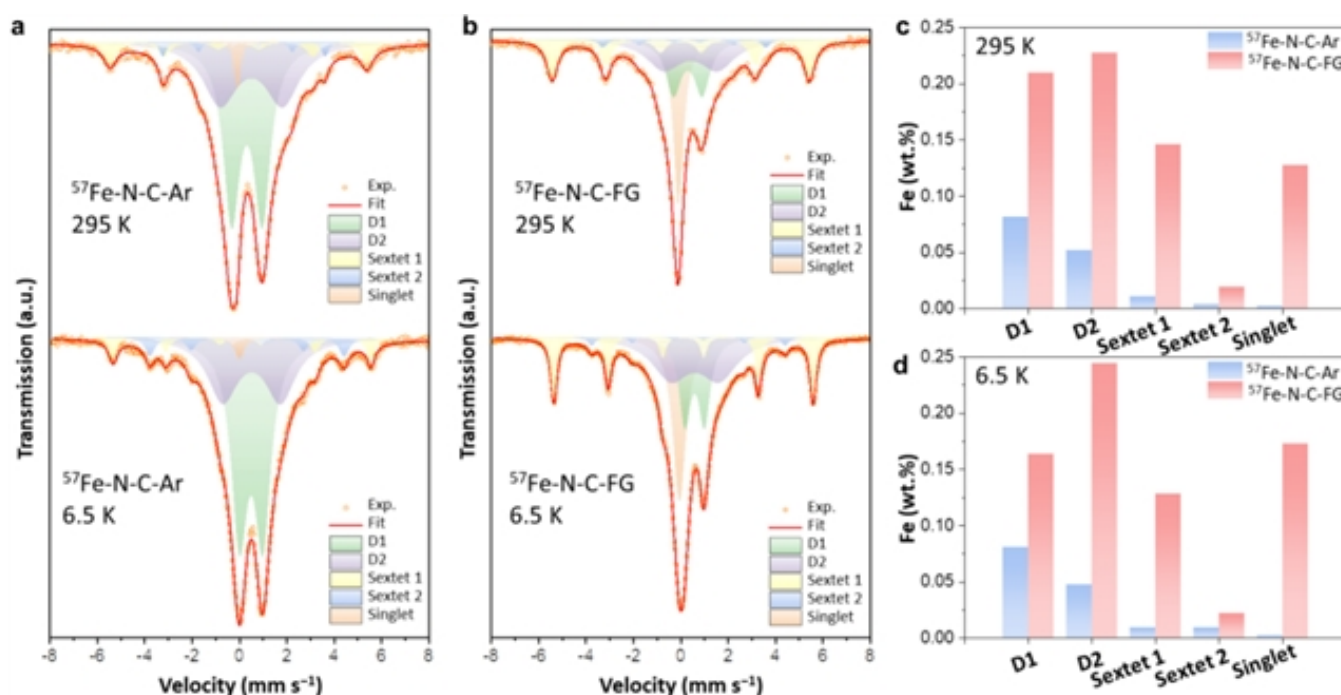


图3： ^{57}Fe 穆斯堡尔谱分析不同焙烧氛围下的Fe配位环境。

要点：

1. 还原气氛焙烧有助于高活性和高稳定性的活性位点构造。Fe-N-C中一般同时具有高活性的S1位点和高稳定性的S2位点。其中，S1位点由Fe原子与吡咯型氮配位形成；S2位点由Fe原子与吡啶型氮配位构成。穆斯堡尔谱对于铁的配位环境、价态和自旋态高度敏感，可以有效区分S1位点和S2位点的相对含量。 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱测试表明，相较于Fe-N-C-Ar，Fe-N-C-FG催化剂具有更高含量的S1和S2位点密度（图3c），这解释了Fe-N-C-FG催化剂优异的催化活性。

2. 低温穆斯堡尔谱排除铁纳米颗粒对S1和S2位点检测的干扰。常温下，超顺磁的铁纳米颗粒在穆斯堡尔谱中表现出与S1位点类似的双重分裂峰，这种干扰可以通过低温穆斯堡尔谱测试加以排除。低温（6.5 K） ^{57}Fe 穆斯堡尔谱测试表明，Fe-N-C-FG催化剂中的S2位点的相对含量进一步增加，S2位点的密度高于S1位点，这解释了Fe-N-C-FG催化剂具有较高的稳定性（图3d）。但是S2位点数量的增加并没有导致Fe-N-C-FG催化剂活性的降低，这意味着Fe-N-C-FG催化剂中的S2位点的结构发生了细微变化，导致了其本征活性提高。

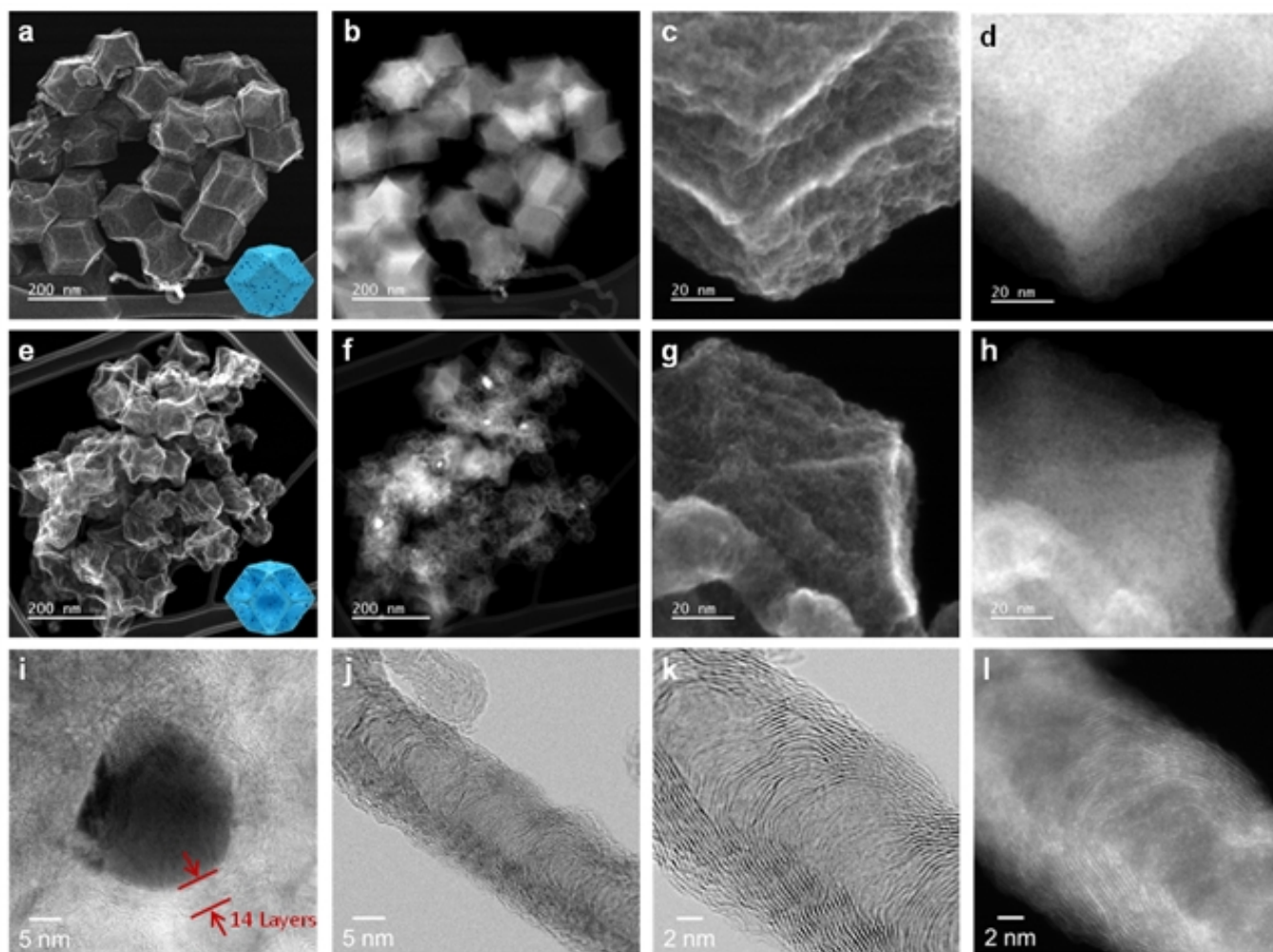


图4：不同焙烧氛围下所制备的Fe-N-C催化剂的形貌。

要点：

1. 还原性焙烧氛围引起催化剂结构坍塌。高分辨电镜分析表明，Fe-N-C-Ar催化剂继承了ZIF-8的立体构型，具有较为规整的多面体结构，催化剂的表面较为平整（图 4a-d）。Fe-N-C-FG催化剂则发生了严重的坍塌，催化剂的表面严重凹陷（图 4e）。催化剂的内部甚至产生空化，形成空壳结构（图 4f）。相较于Fe-N-C-Ar，Fe-N-C-FG催化剂的表面形成了均匀细腻的微孔结构（图 4g）。

2. 还原性焙烧氛围诱导碳结构的石墨化转变。高分辨透射电镜分析表明，在10% H₂/Ar条件下，Fe颗粒被致密的碳层包裹，这与图3的穆斯堡尔谱吻合。这些铁颗粒可以促进碳纳米管的生长以及碳结构的石墨化转变，从而增强催化剂的电化学稳定性。球差电镜测试表明，碳纳米管中具有高密度的Fe单原子，这对活性和稳定性的进一步提升具有重要意义。

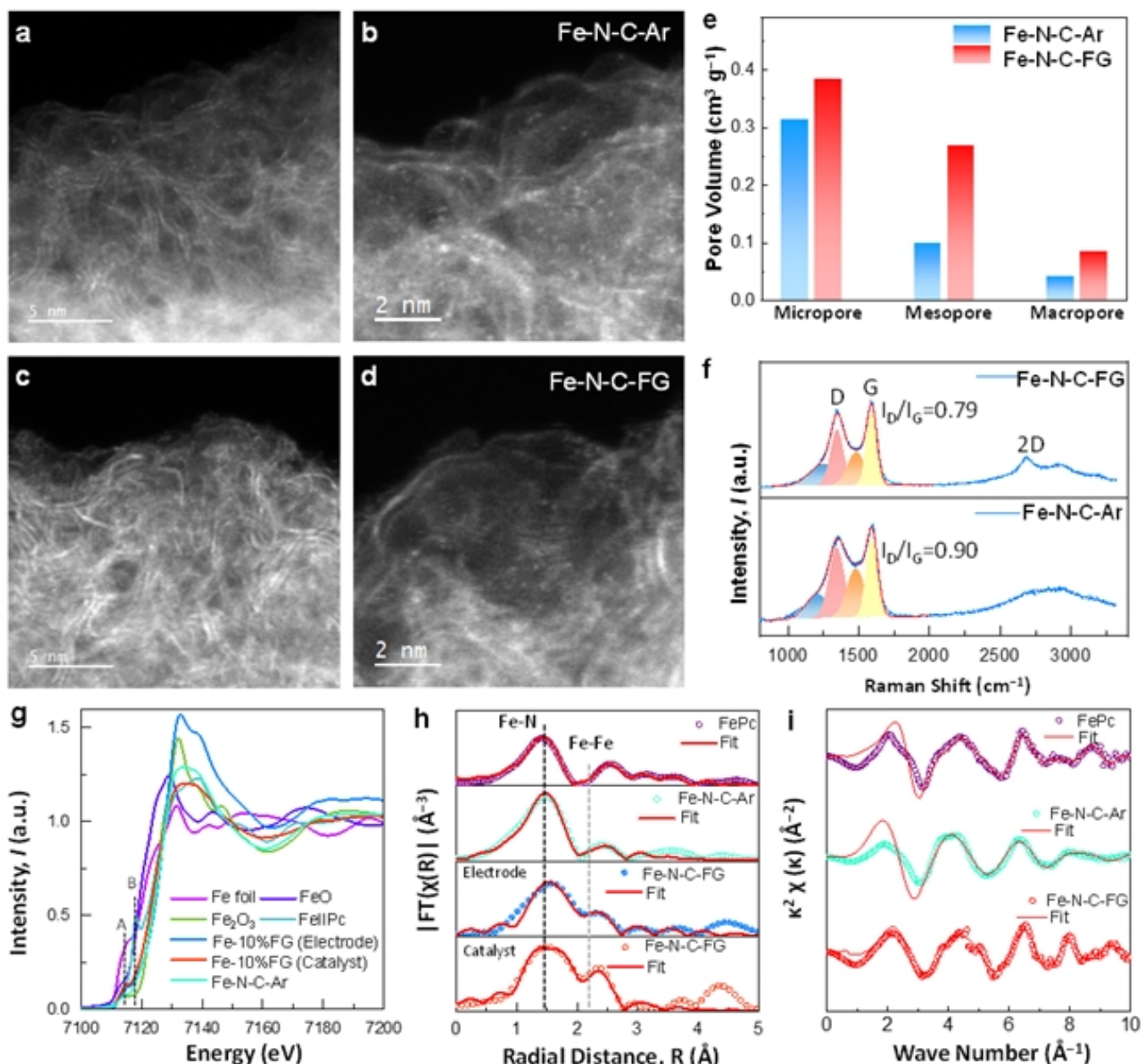


图5：不同焙烧氛围下所制备的Fe-N-C催化剂的结构分析。

要点：

1. H₂氛围焙烧可以有效改善催化剂的碳结构。高分辨透射电镜表明，Fe-N-C-FG催化剂的石墨化特征明显，催化剂的表面由高度卷曲的多层石墨烯构成，Fe单原子分布其中（图 5a-d）。BET测试表明，Fe-N-C-FG催化剂具有更高的微孔和介孔比例（图 5e），能有效提高活性位点密度，增加活性位点利用率。拉曼光谱测试表明，Fe-N-C-FG催化剂具有明显的2D峰，表明催化剂的表面具有较高度度的石墨化（图 5f）。

2. 根据BET比表面积、孔径分布以及拉曼光谱的结果，研究人员提出S1以及S2位点可能存在的位置。H₂氛围可以加速碳的气化过程，刻蚀缺陷处的碳。因此，不稳定的五元环的S1位点将会被刻蚀去除，稳定的六元环的S2位点能够较好地保持，从而解释了FG气氛下S2位点比例更高的原

因。同时，据此可以推测出S2位点主要存在于完整的石墨烯结构中，而S1位点则主要存在于缺陷碳层中。

3. H₂氛围焙烧可以缩短Fe-N键的键长。X射线吸收近边结构分析表明，相较于Fe-N-C-Ar的Fe-N键键长（2.02 Å），Fe-N-C-FG催化剂的Fe-N键键长明显缩短（1.95 Å）。较短的键长能赋予催化剂更高的稳定性。

机理研究

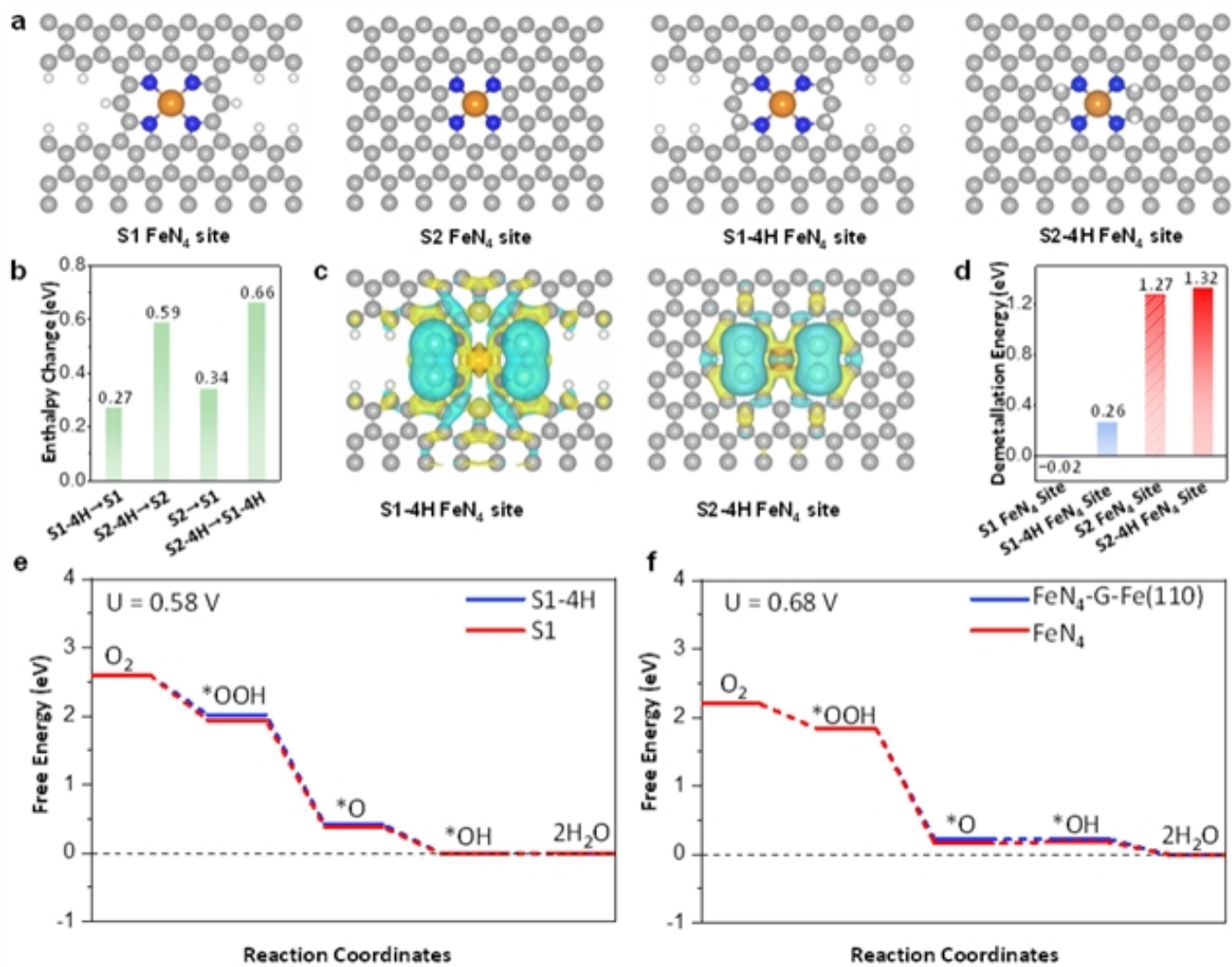


图6：DFT阐释Fe-N-C-FG的活性和稳定性的提升机制。

要点：

1. H₂能同时促进S1位点和S2位点的生成。鉴于Fe-N-C催化剂是通过在H₂氛围下焙烧制备的，本文探究了FeN₄以及临近的碳原子的加氢的可能性。图 6a给出了在热力学上最稳定的加氢后的S1和S2位点。DFT计算表明，相较于S1和S2位点，S1-4H和S2-4H位点的形成能更低（图 6b），这解释了在H₂氛围下所制备的Fe-N-C-FG具有更高的活性位点密度。研究进一步探究了在高温条件下，S2（S2-4H）位点与S1（S1-4H）之间相互转变的可能性。相较于S2向S1的转变过程，S2-4H向S1-4H转变的过程需要更高的能量（图 6b），亦即S2-4H更易于生成。这也解释了在H₂氛围下，

所制备的Fe-N-C-FG中具有更高密度的S2-4H位点。

2. 氢化的S1位点（S1-4H）和S2位点（S2-4H）具有更高的稳定性。DFT计算进一步探究了新生成的S1-4H和S2-4H位点的稳定性。Bader电荷分析表明，S1-4H FeN₄和S2-4H FeN₄位点上的电荷密度差分别为0.18 e和0.37 e（图6c）。较大的电荷密度差异进一步增强了FeN₄和基底之间的作用力，从而增强了催化剂的稳定性。DFT计算表明，S1位点经过氢化后，Fe-N键键长从2.09缩短至2.05 Å，较短的键长进一步提升了S1-4H FeN₄位点的稳定性。文章进一步研究了S1-4H FeN₄和S2-4H FeN₄位点中脱除Fe所需要的能量（图6d）。相较于S1位点，S1-4H FeN₄位点的Fe的脱除能量从-0.02 eV增加到了0.26 eV，显示了S1-4H FeN₄位点更强的电化学稳定性；S2-4H FeN₄位点的Fe脱除能量增加不显著，从1.27 eV增加到1.32 eV。因此，经由H₂氛围焙烧所制备的Fe-N-C催化剂具有更高的稳定性。

3. 氢化的S1位点（S1-4H）和S2位点（S2-4H）具有更高的活性。鉴于Fe-N-C-FG优异的ORR活性，文章采用DFT计算进一步探究了S1-4H FeN₄位点和S2-4H FeN₄位点的活性的来源（图6e）。DFT计算考虑了溶剂对电催化过程的影响。对于S1-4H FeN₄位点，其ORR的截止电位仅提高了0.01 V，增加幅值有限；对于S2-4H FeN₄位点，其ORR的截止电位提高了0.06 V，表明其活性得到了较大幅度的提升。因此，H₂氛围焙烧可以有效提高催化剂的活性和稳定性。同时，DFT计算阐述了Fe纳米颗粒的存在对Fe-N-C催化剂的ORR活性贡献不明显。

■ 小结

通过研究者的不断努力，Fe-N-C的活性从过去的接近Pt/C催化剂（Science, 332, 443, 2011），到如今的超越（Nature Energy, 7, 7, 2022; Nature Catalysis, 2023），展现了非贵金属催化剂蓬勃的生命力以及无限的可能性。当然，我们也要认识到现阶段的Fe-N-C催化剂所存在的不足，譬如其活性只是在高载量的条件下取得，其稳定性需要进一步提升，其大规模制备和在燃料电池中的长期稳定性还需要进一步验证。进一步推动Fe-N-C催化剂的实际应用仍需要我们的共同努力。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41929-023-01062-8>

作者：武刚等 来源：《自然—催化》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发