
科学家精确指认Fe-N-C非贵金属催化剂的活性位点结构

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/32641.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！

科学家精确指认Fe-N-C非贵金属催化剂的活性位点结构。

2025年4月7日，厦门大学王宇成，孙世刚团队发表了题为Identifying high-spin hydroxyl-coordinated Fe₃+N₄ as the active centre for acidic oxygen reduction using molecular model catalysts的最新研究成果。

该成果通过构筑与实际催化剂等同活性的分子模型催化剂，精准指认了Fe-N-C非贵金属催化剂的活性位点结构为：高自旋轴向羟基配体的三价FeN₄位点。

该论文通讯作者是王宇成副教授，孙世刚院士；第一作者是赵匡民，吴道雄，武文堃。

活性位点（又称催化中心）是催化剂中发生化学反应的特定区域，其结构需从原子配位与电子结构两个维度共同解析。Fe-N-C催化剂因在质子交换膜燃料电池氧还原反应（ORR）中可替代贵金属铂而备受关注。现有的研究表明，Fe-N-C催化剂活性位点的局域配位结构为FeN₄，但其电子结构（尤其是自旋态）一直不明确。核心科学难题在于：在Fe²⁺（自旋态S=0、1或2）和Fe³⁺（S=1/2、3/2或5/2）等多种可能自旋态中，究竟何种自旋态对应高活性催化中心。

该研究的挑战在于缺乏模型催化剂。理想的模型催化剂需要满足三大条件：原子结构明确、Fe位点均一（避免自旋态混合）及与实际催化剂相当的高活性。石墨烯负载的FeN₄位点存在结构异质性，导致自旋态混杂；而分子模型体系（如酞菁/卟啉衍生物）虽具备明确原子排列与均一Fe位点，但其酸性条件下的TOF比实际热解Fe-N-C催化剂低两个数量级。

在这项工作中，王宇成、孙世刚团队设计并合成了纯度达96.6%的共轭桥联酞菁铁二聚体模型催化剂（FePc=FePc），其兼具原子结构明确性、Fe位点均一性及与实际热解催化剂相当的ORR活性。结合通过原位与非原位X射线吸收、质谱、穆斯堡尔谱、电子顺磁共振、磁学测量等表征，精确鉴定出活性位点为OH-Fe₃+N₄（S=5/2）。单体和非共轭二聚体中的OH-Fe₃+N₄（S=3/2）位点对ORR中间体表现出过强的吸附能；而聚合FePc则由35%的S=5/2态和65%的Fe₂+N₄（S=0或1）态组成，整体呈现过弱的吸附能。

理论计算表明，铁中心与共轭碳平面之间的 π -d相互作用是决定自旋态的关键因素。更重要的是，从分子模型催化剂得出的结论似乎也适用于热解催化剂。该研究深化了对活性位点的理解，为精准设计ORR及其他反应的单原子催化剂提供了理论依据，对催化领域具有广泛意义。（来源：科学网）

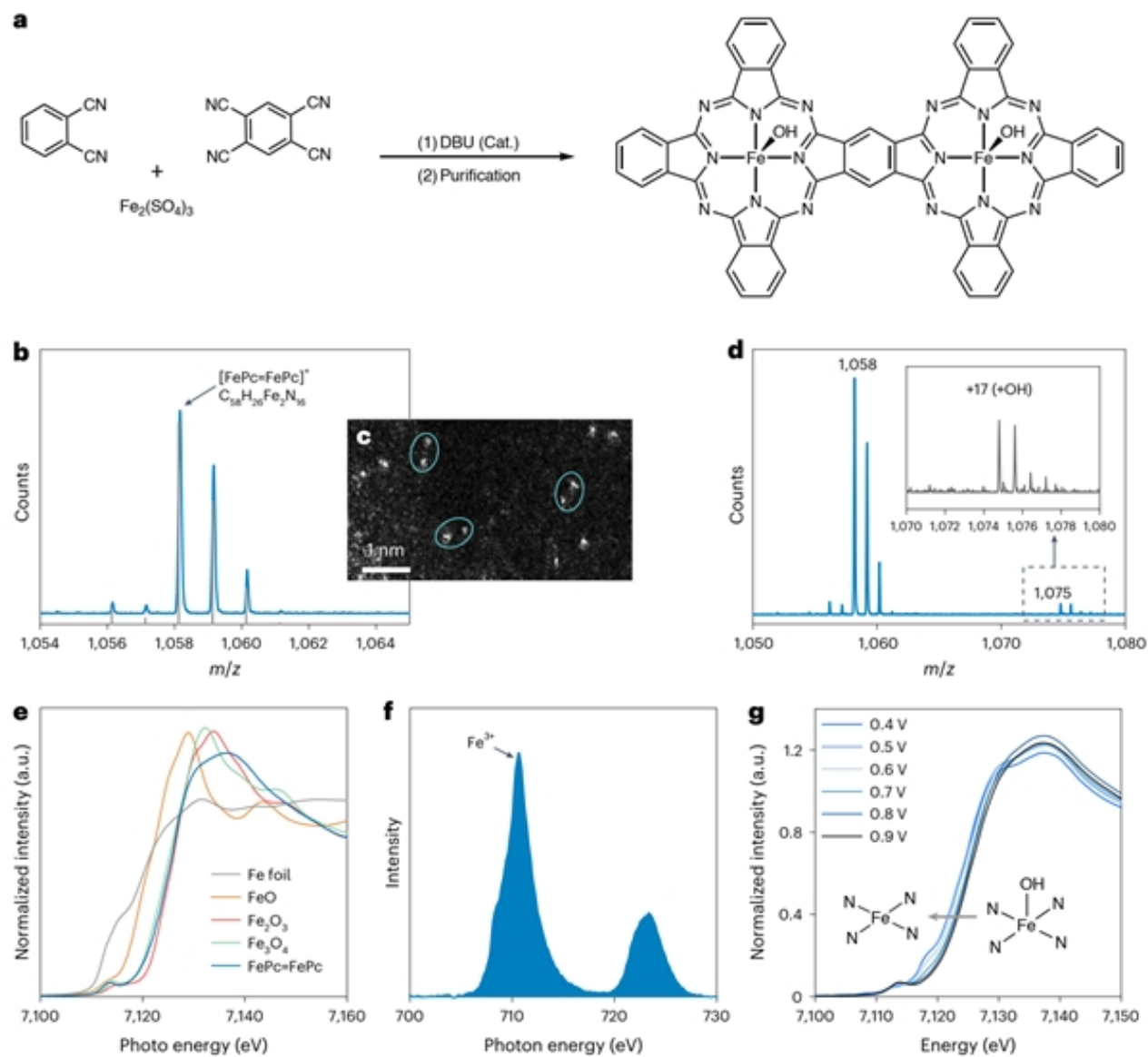


图1：FePc=FePc分子的合成与表征。

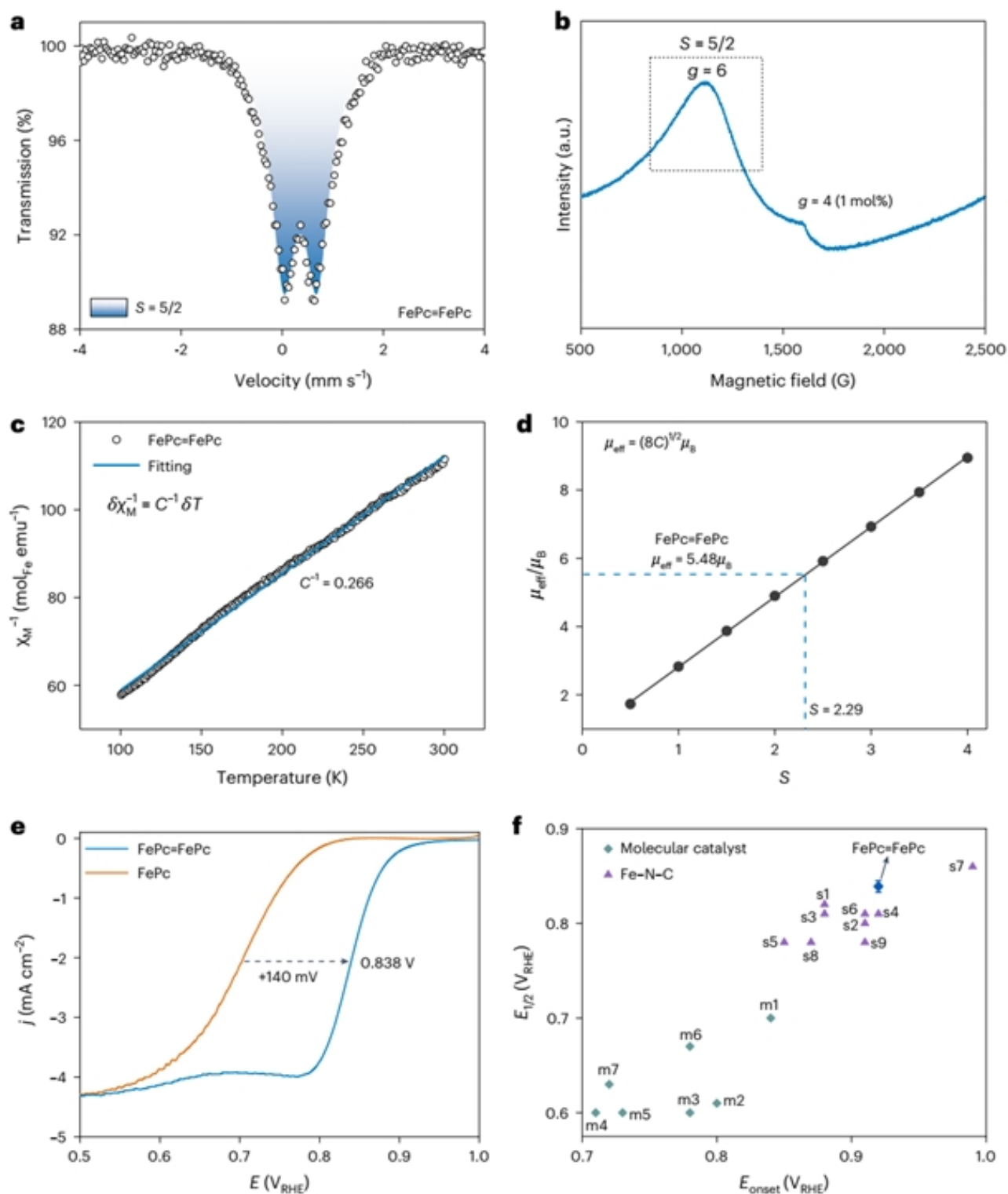


图2：FePc=FePc分子的自旋态与ORR活性。

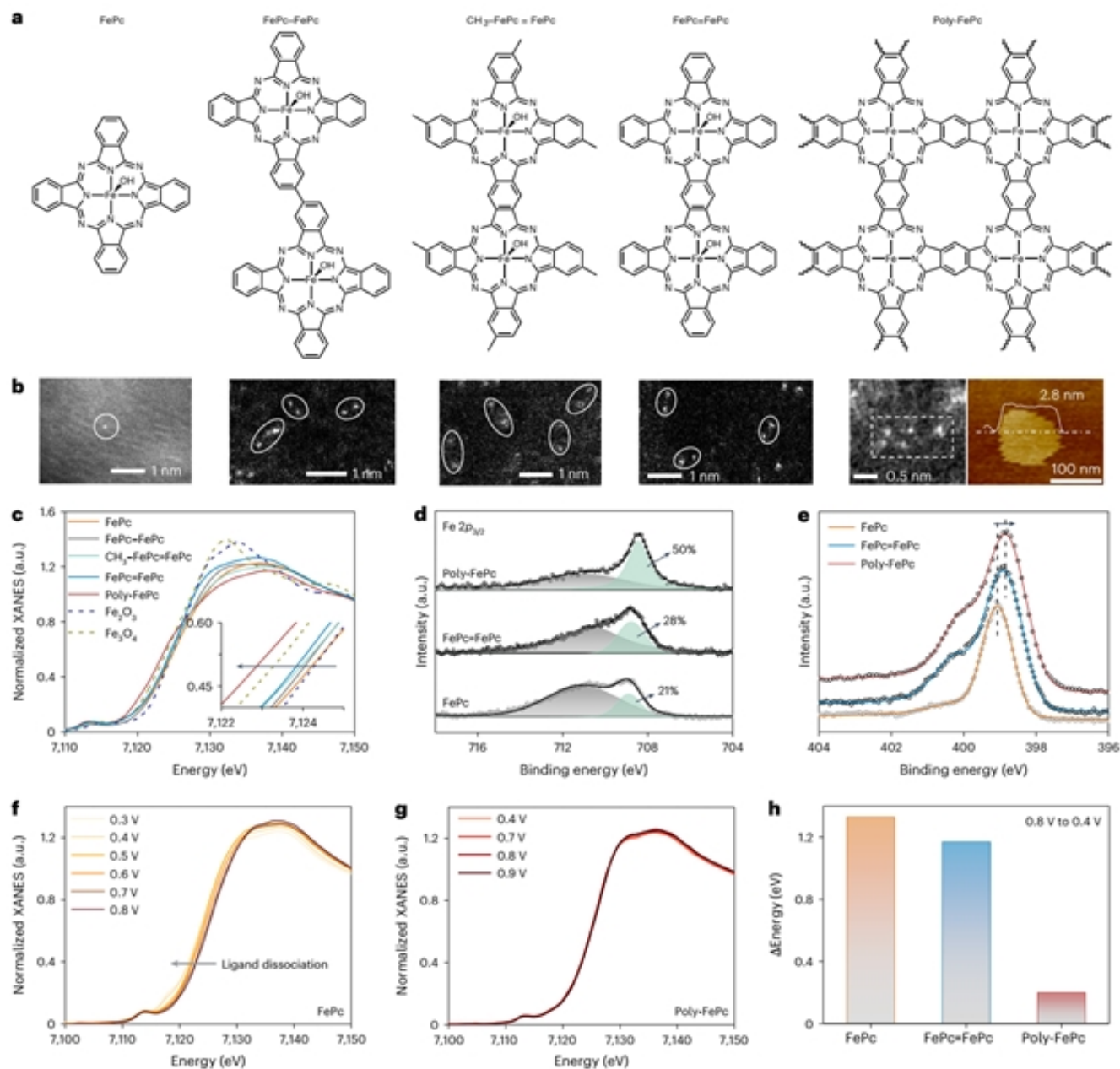


图3：五种分子模型催化剂的结构表征。

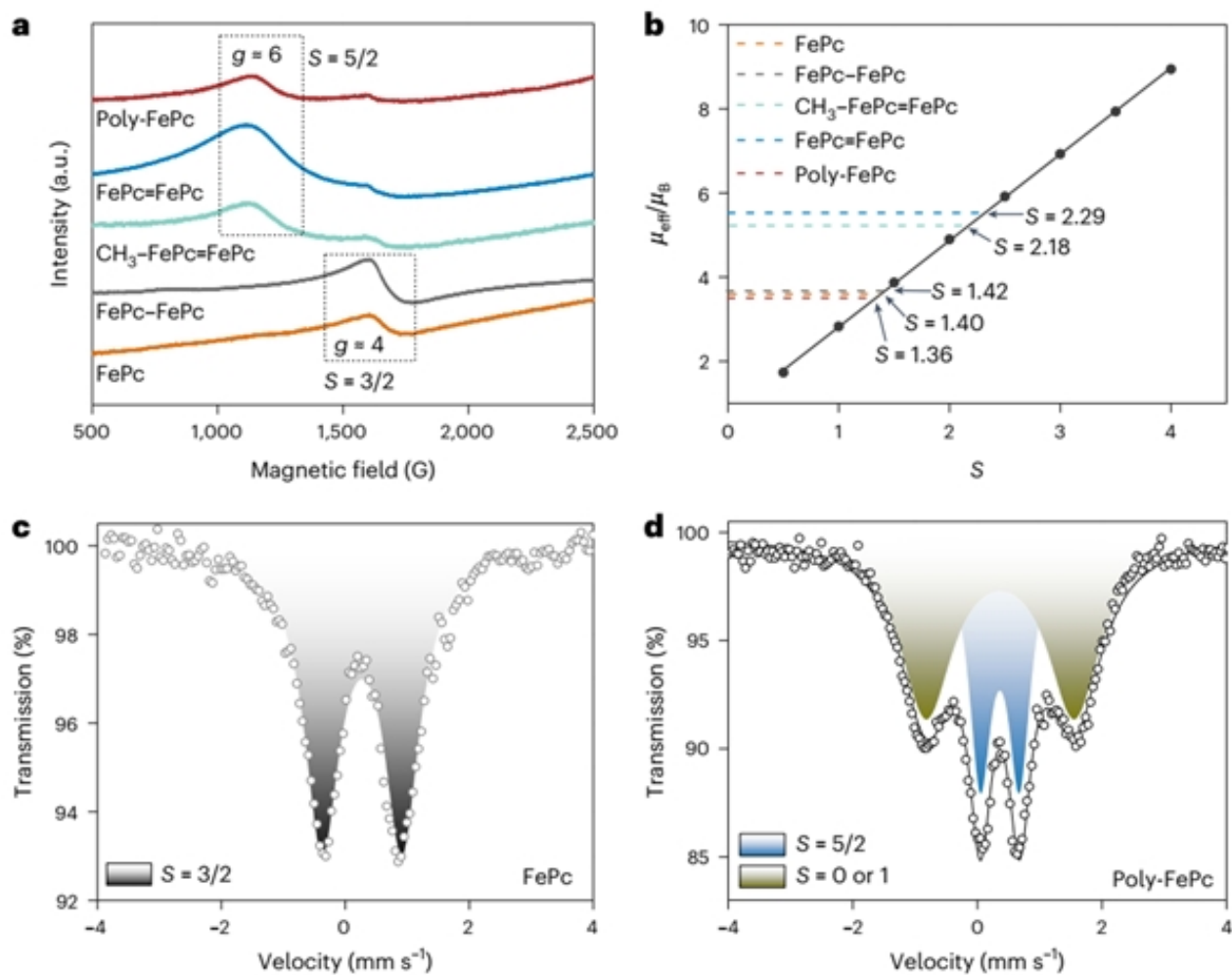


图4：五种分子模型催化剂的自旋态。

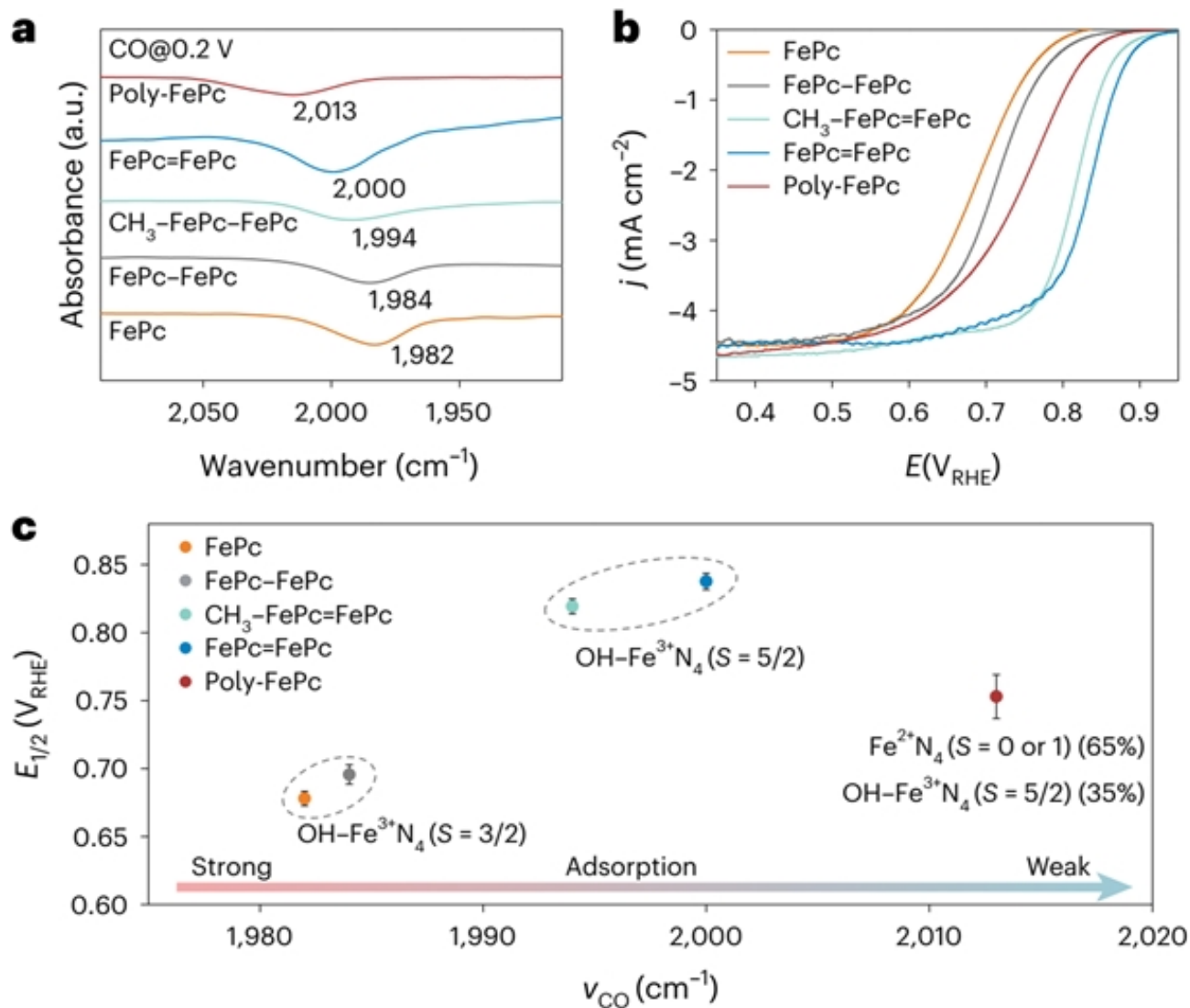


图5：不同自旋态的电化学行为。

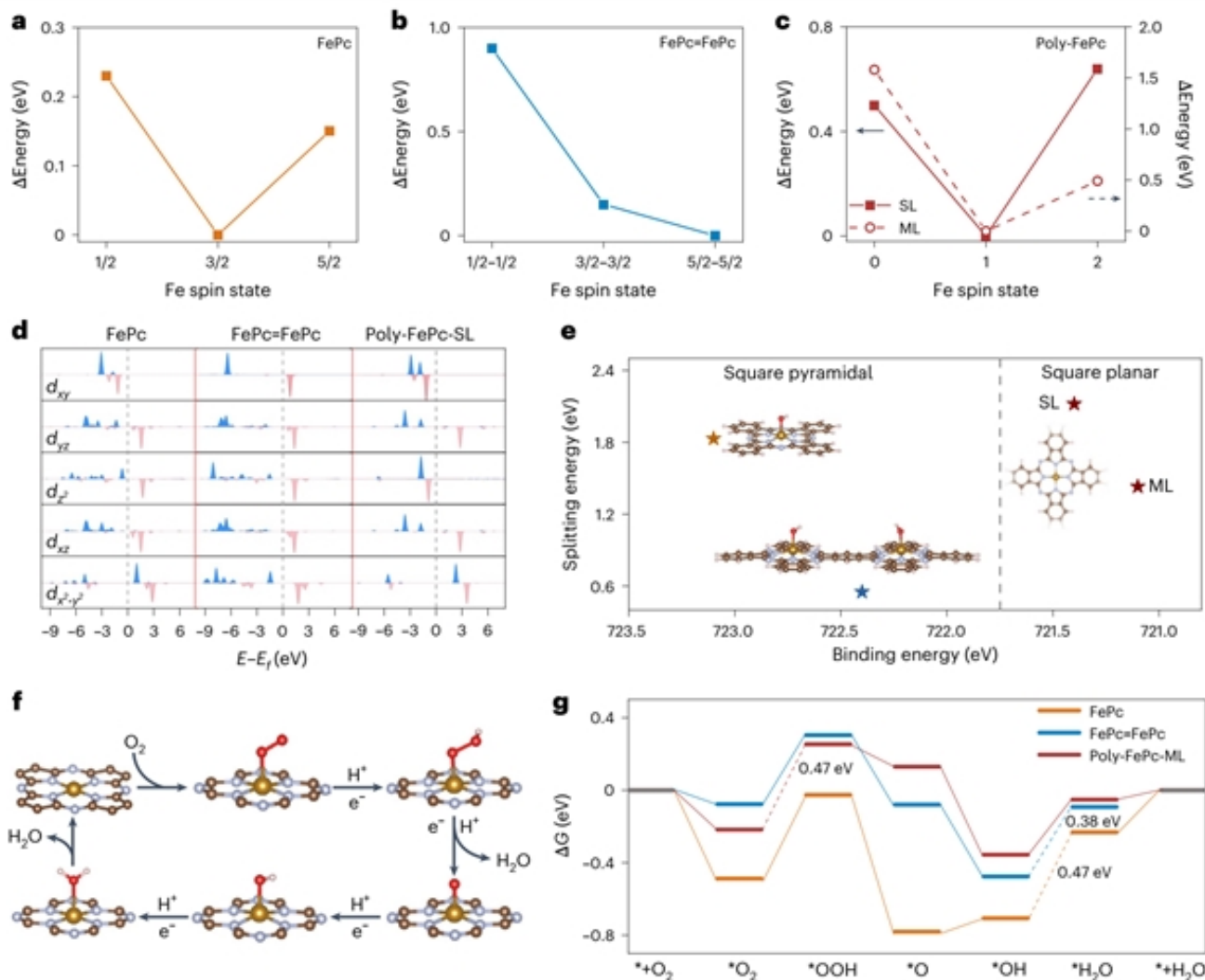


图6：理论计算。

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41929-025-01324-7>

作者：王宇成等 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