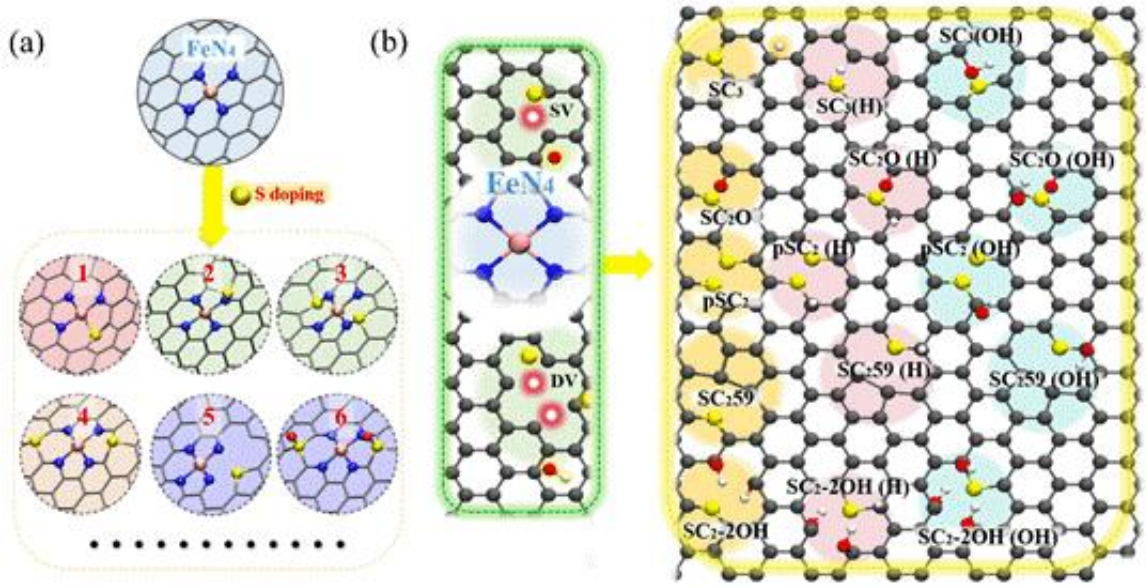
杂原子调控单原子催化剂性能研究取得进展

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/41288.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！

杂原子调控单原子催化剂性能研究取得进展。在国家自然科学基金等项目资助下，中山大学李岩、王成新团队基于前期提出的建模原则，进一步优化了面向硫掺杂Fe-N-C单原子催化剂的理论建模框架，系统研究了含硫缺陷构型、空间分布及表面官能化对氧还原反应（ORR）性能的影响。相关成果近日发表于《美国化学会-催化》（ACS Catalysis）。



面向不同电化学反应的S掺杂Fe-N-C单原子催化剂的理论建模原则。研究团队供图

石墨烯负载Fe-N-C型单原子催化剂（SACs）因具有明确的FeN4配位结构和优异的电子传输能力，在燃料电池和金属－空气电池等能源转换领域展现出重要应用前景。然而，其催化活性、长期稳定性及有效活性位点密度仍有待提升。硫掺杂被广泛认为是提高Fe-N-C催化剂ORR性能的有效策略，但由于构效关系不明，理性设计仍面临诸多挑战：关于硫掺杂的空间位置——是进入Fe中心第一配位壳层形成FeN3S1结构，还是位于外围碳骨架的第二及更远配位壳层——目前仍存在争议，相关理论模型尚缺乏统一标准；同时，活性位点密度低是制约催化剂性能提升的瓶颈，而单纯提高金属负载量易导致金属原子团聚，亟需在不增加金属用量的前提下增加活性中心数量。

针对上述问题，研究团队基于前期提出的建模原则，通过密度泛函理论（DFT）计算，获得以下关键发现：

第一，揭示了硫掺杂空间分布对FeN4催化性能的调控规律。外围碳骨架中的硫缺陷能够有效降低*OH脱附能垒，从而显著提升ORR性能。针对部分实验中检测到Fe-S键（即第一配位壳层存在硫）且表现出高ORR活性的现象，研究指出其根源在于以往模型往往忽略了第一配位壳层与外围碳骨架中硫掺杂的共存。计算表明，即使体系中存在Fe-S键，若外围碳骨架同时存在硫掺杂，其催化性能仍可获得提升。该发现为理解实验中Fe-S相关结构与理论模型间的差异提供了新的合理解释，进一步完善了硫掺杂体系的建模策略。

第二，发现了H/OH官能化激活碳位点的新机制。硫掺杂诱导邻近碳原子从sp2向sp3杂化转变，形成悬挂键，促进H/OH的吸附。氢化后的碳位点表现出极低的ORR过电位和极宽的抗毒化窗口，在不增加金属用量的前提下有效提升了活性位点密度。

第三，揭示了多活性位点协同催化机制。硫缺陷、H/OH官能化与FeN4基元之间形成协同的多位点ORR路径。研究还发现，随着结构复杂度增加，在几何重构、氢键等非电子效应影响下，Fe的Bader电荷、磁矩及d带中心等传统电子性质难以作为跨体系的通用描述符。

此外，该双位点机制具有良好的普适性，可推广至其他硫族元素（O/Se）掺杂及不同金属中心（Co、Cu）体系，并在CO2还原反应（CO?RR）和氮气还原反应（NRR）中展现出潜在适用性。

该工作系统阐明了硫掺杂Fe-N-C单原子催化剂中不同结构模型对应的催化作用机制，建立了统一的理论描述框架，并提出了不依赖增加金属负载量而提升活性位点密度的新策略。这为杂原子掺杂调控石墨烯基催化剂性能的建模原则建立及高性能非贵金属催化剂的理性设计提供了重要指导。（来源：中国科学报 朱汉斌）

相关论文信息：https://doi.org/10.1021/acscatal.6c03952

作者：李岩等 来源：《美国化学会—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转发