

# 燃料电池中铁基氧还原催化剂的研究进展

李红伟, 雷福红, 李忠英, 李贵贤, 赵 鹍\*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 阴极氧还原反应是燃料电池的核心反应之一。目前, 用于氧还原反应的催化剂通常是铂基催化剂, 普遍存在成本高、对甲醇耐受性差、易 CO 中毒等缺点, 因此, 开展非贵金属催化剂的研究显得尤为重要。铁基催化剂因催化活性好、稳定性高、甲醇耐受性好、价格低廉等而备受青睐, 最有希望成为铂基催化剂的替代品。该文主要综述了铁基氧还原催化剂, 包括含铁化合物催化剂、铁单原子催化剂、铁基合金催化剂、铁基复合物催化剂及其他铁基催化剂的研究现状、催化机理及活性影响因素, 并在此基础上阐述了各类催化剂尚待解决的问题和发展方向。

**关键词:** 铁基催化剂; 燃料电池; 电化学性能; 氧还原反应

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)02-0233-11

## Research progress of iron-based oxygen reduction catalysts in fuel cells

LI Hongwei, LEI Fuhong, LI Zhongying, LI Guixian, ZHAO Yu\*

(College of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** At present, platinum based catalysts are the most commonly used for the cathode oxygen reduction reaction, one of the core reactions in fuel cells. However, the shortcomings of the platinum based catalysts, such as high cost, poor tolerance to methanol and easy carbon monoxide poisoning, seriously limit its large-scale applications, which makes development of non-platinum-based catalysts essential. Iron-based catalysts are considered the most promising alternatives to platinum-based catalysts due to their excellent catalytic activity, high stability, good methanol tolerance, and low price. In this review, the research status, catalytic mechanism, and activity influencing factors of different iron-based oxygen reduction catalysts were discussed. In the end, the existing problems and future development directions of various catalysts were proposed.

**Key words:** iron-based catalysts; fuel cells; electrochemical performances; oxygen reduction reaction

燃料电池由阳极、阴极和电解质组成<sup>[1]</sup>, 通常将涂覆催化剂的多孔、导电材料作为阴、阳极电极。阳极输入氢气、天然气、甲醇等燃料发生失电子的氧化反应, 阴极通入双氧水、空气或纯氧等氧化剂发生得电子的还原反应。燃料电池是一种能源转换装置, 它可以将燃料和氧化剂的化学能转换成电能, 其具有能量转换效率高、比能量高、清洁无污染等优点, 堪称继水力发电、火力发电、核电之后的第四大发电系统<sup>[2]</sup>。阴极氧还原反应 (ORR) 动力学过程缓慢, 严重影响燃料电池的性能, 需要使用催

化剂来促进 ORR 的发生, 进而保障燃料电池的高效运转。目前, 催化 ORR 反应的催化剂通常是铂基催化剂, 但其成本高、对甲醇耐受性差及易 CO 中毒等缺点阻碍其发展应用。因此, 开发低成本、高活性、使用寿命长、综合性价比优的氧还原催化剂成为燃料电池的研究热点<sup>[3-5]</sup>。铁基催化剂因来源广、成本低、稳定性好而备受青睐。近年来, 对铁基催化剂的研究有了很大进展。本文首先介绍了氧还原反应机理, 然后从含铁化合物催化剂、铁单原子催化剂、铁基合金催化剂、铁基复合物催化剂及其他

收稿日期: 2022-06-19; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220568

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21763016); 甘肃省高等学校产业支撑计划项目 (2020C-06)

作者简介: 李红伟 (1988—), 男, 副教授, E-mail: lhwzqy@163.com。联系人: 赵 鹍 (1981—), 男, 副教授, E-mail: yzhao@lut.edu.cn。

铁基催化剂等方面综述了铁基催化剂的研究现状，深入探究了催化剂活性影响因素，并在此基础上阐述了各类催化剂目前尚待解决的问题和发展方向。

## 1 氧还原反应机理

燃料电池的阴极发生 ORR 反应，以直接甲醇燃料电池为例，阴极 ORR 过程动力学十分缓慢、反应过电位大，比阳极甲醇氧化反应（MOR）动力学慢约 5 个数量级，ORR 反应是直接甲醇燃料电池“木桶效应”中的最短板。ORR 反应机理是研究阴极催化剂的基础，直接影响催化剂的催化活性和研发成本。目前，虽对 ORR 的研究面较广，但对 ORR 反应机理的研究相当不足。WROBLOWA 等<sup>[6]</sup>提出 ORR 反应理论解释其复杂的反应机理，见图 1。

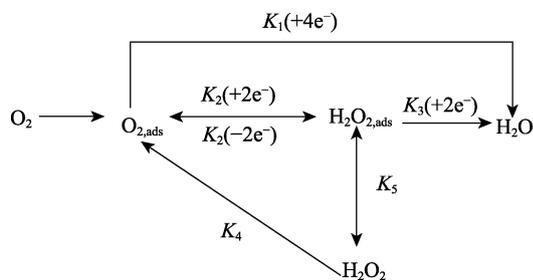


图 1 氧还原反应机理示意图<sup>[6]</sup>

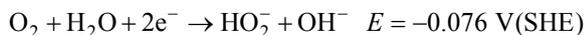
Fig. 1 Schematic diagram of oxygen reduction process<sup>[6]</sup>

如图 1 所示，阴极 ORR 反应过程十分复杂，研究者将催化反应路径简化后可分为两种：（1）以过氧化氢为中间产物的两步  $2e^-$  反应途径；（2）以水为最终产物的  $4e^-$  反应途径。以碱性介质为例，其反应过程如下<sup>[6-7]</sup>：

直接四电子过程：



两步两电子过程：



在实际反应过程中  $2e^-$  反应是很复杂的，除  $OH^-$  外，还形成大量不稳定的中间产物  $H_2O_{2,ads}$ ，增加了反应途径复杂性，同时中间产物容易毒害催化剂，导致活性位点的脱落，降低直接甲醇燃料电池（DMFC）转化率及输出电压。相较而言， $4e^-$  反应过程会将氧分子一步还原为  $OH^-$ ，反应历程简单，没有中间产物生成，运行电势较高，是最理想的反应过程。

## 2 铁基氧还原催化剂

如图 2 所示，燃料电池阴极铁基催化剂可按照铁元素存在状态分为以下几类：（1）含铁化合物<sup>[8-19]</sup>；

（2）铁单原子<sup>[20-24]</sup>；（3）铁基合金<sup>[25-29]</sup>；（4）铁基复合物<sup>[30-32]</sup>；（5）其他<sup>[33-36]</sup>。金属 Fe 成本低廉、来源广泛，铁基催化材料已成为研究最广泛的催化剂，其中铁基化合物种类多样，主要有：碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、氧化物等。

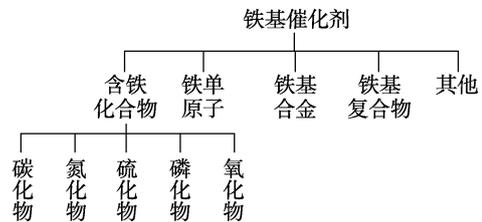


图 2 铁基催化剂的分类图

Fig. 2 Classification chart of iron-based catalysts

### 2.1 含铁化合物

#### 2.1.1 碳化物

过渡金属碳化物不仅成本低、稳定性好、导电性好、抗氧化性能好，还具有类似于贵金属的催化性质，被认为是非常有潜力的电催化剂。特别是含氮碳化物，N 与 C 结合后 C 带上了正电荷成为  $O_2$  的吸附位点，从而对  $O_2$  吸附变强，使得 O—O 键断裂更易发生。

LI 等<sup>[8]</sup>采用静电纺丝技术对三维聚乙烯吡咯烷酮/氰胺铁/磷酸前体进行热解，成功合成了氮/磷共掺杂碳包覆  $Fe_3C$  混合纳米丝催化剂  $Fe_3C@NP-PCFs$ ，其在 0.1 mol/L KOH 中半波电位为 0.802 V。QIAO 等<sup>[9]</sup>将通过原位生长法合成的  $Fe_3C@C$  纳米颗粒封装于 N 掺杂中空石墨烯纳米球/碳纳米管中，制得催化剂  $Fe_3C@C-NGns-NCNTs$ ，其比表面积达  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ ，在碱性电解质中 ORR 的半波电位为 0.855 V，比商业 Pt/C 高 23 mV，1000 次线性伏安扫描法（LSV）扫描后曲线仅轻微偏移，表现出良好的催化活性和稳定性。

此类催化剂的高电催化性能可能归因于：（1） $Fe_3C$  纳米颗粒、氮掺杂碳和可能的  $Fe-N_x-C$  等多种活性位之间的协同作用；（2）独特的碳包覆结构，碳包覆可有效保护活性组分，阻隔其与气、液相的直接接触，避免有害组分对催化剂的毒化，促进了反应物/产物的吸附/扩散和电子的快速转移；（3）催化剂的高度石墨化，提高了电催化稳定性。

#### 2.1.2 氮化物

过渡金属氮化物中氮原子以空隙填充的方式嵌入过渡金属晶格中，从而形成一类新型间充型金属化合物，它们表现出与母体金属显著不同的理化性质，如较高的导电性、耐腐蚀性。此外，过渡金属 Fe 具备 Pt 类似的  $d$  轨道电子结构，容易与 N 形成  $Fe-N$  配位中心，嵌入或负载在碳平面或边缘上，

这种结构能有效降低氧还原过电位, 产生  $4e^-$  转移过程。过渡金属氮化物成本低廉、催化性能高, 在氧还原反应中稳定性高, 有一定研究意义。

XIE 等<sup>[10]</sup>合成了 B/N 共掺杂的多孔碳包覆  $Fe_2N$  纳米颗粒 ( $Fe_2N@BNC$ ) (合成路径如图 3 所示),  $Fe_2N@BNC$  催化剂起始电位为 0.981 V、半波电位为 0.844 V, 在 ORR 中电子转移数为 3.88, 1000 次的循环伏安法 (CV) 扫描后半波电位衰减 10 mV, 在连续操作超过 25000 s 后,  $Fe_2N@BNC$  的电流密度仅损失 3.7%, 电解液中注入甲醇对其只有微小影响。 $Fe_2N@BNC$  的封装结构实现了活性和稳定性的平衡。HE 等<sup>[11]</sup>将凤仙花的根部在  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  溶液中培养后与三聚氰胺混合得到前驱体, 在  $N_2$  气氛下 900 °C 炭化 2 h (加热速率为 5 °C/min), 得

到可用作氧还原和锌空气电池的高效电催化剂  $Fe_2N@NCNTs$ 。它在碱性电解液中 CV 的峰值电位为 0.80 V, 半波电位为 0.86 V, 显示出优异的 ORR 活性,  $Fe_2N@NCNTs$  遵循  $4e^-$  反应途径, 在 0.5 V 电压下连续工作 40000 s 后, 电流密度保持率达 95%。LOU 等<sup>[12]</sup>在氩气气氛中直接热解炭黑、氯化铁和三聚氰胺的混合物来合成分散在氮掺杂碳 (NC) 上的六方体  $Fe_2N$  纳米晶体, 得到的  $Fe_2N/NC$  催化剂在碱性溶液中半波电位为 0.91 V, 经过 1000 次 CV 循环后基本无变化, 表现出超高的 ORR 活性。另外, 催化剂上过氧化物的产率低至 2.57%, 说明对 ORR 反应具有高效选择性。酸刻蚀和硫氰化钾中毒实验证实, 催化剂性能主要归因于具有特殊晶面的六方氮化物。

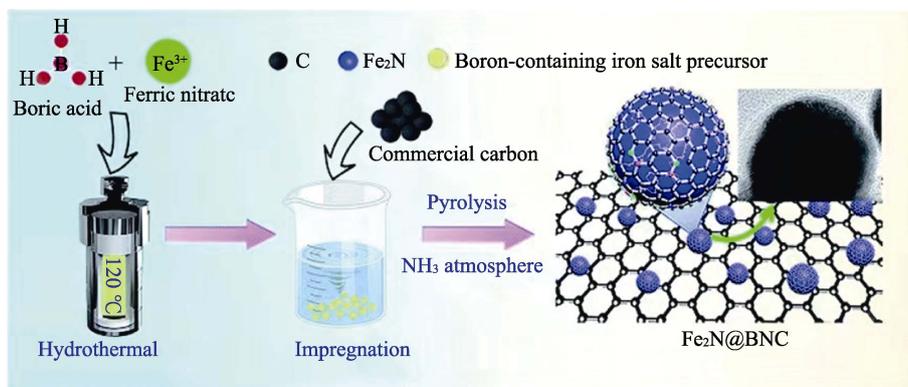


图 3  $Fe_2N@BNC$  的合成示意图<sup>[10]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of  $Fe_2N@BNC$  synthesis<sup>[10]</sup>

氮原子电负性 (3.04) 高于碳原子 (2.55), 当氮原子嵌入到碳结构中时, 能从碳原子上吸引电子, 使其相邻碳原子产生正电荷; 可以增强氧分子的吸附并产生可以活化氧分子的活性位, 使得氧分子可以分解成两个氧原子; 氮的掺杂可有效调控催化剂结构, 修饰催化剂中的活性因子, 增加活性位点密度, 促进电池反应中氧气的转换, 提高 ORR 催化性能。另外, 核壳结构避免了反应过程中对  $Fe_2N$  纳米颗粒的侵蚀, 使催化剂表现出优异的催化活性、耐用性和耐甲醇交叉的 ORR 性能。

### 2.1.3 硫化物

硫原子的掺杂会在碳框架内产生电荷分布和自旋密度, 故选用含 S 物质为硫源, 通过简单的热解得到 S 掺杂碳的铁基催化剂或 N,S 共掺杂碳的铁基催化剂。

LIN 等<sup>[13]</sup>通过两步反应合成了一种硼氢化物燃料电池 (DBFC) 的阴极催化剂——聚吡咯改性碳负载硫化亚铁 ( $FeS-PPy-BP$ )。FeS-PPy-BP 上的 ORR 主要通过  $4e^-$  过程进行,  $H_2O_2$  产率较低 (低于 5%), ORR 反应中的半波电位为 0.89 V, 5000 次 CV 循环

后衰减 31 mV, 而 Pt/C 衰减 42 mV。使用 FeS-PPy-BP 作为阴极催化剂的 DBFC 在 60 和 30 °C 下最大功率密度分别达 140.5 和 78.8  $mW/cm^2$ , 这充分说明了杂原子 S 对金属的优化修饰特性。JIA 等<sup>[14]</sup>通过  $Fe^{3+}$  与多巴胺配位聚合后炭化制备了 N,S 共掺杂的多孔碳纳米片催化剂  $\gamma-FeOOH/NS-C$ , 硫化亚铁 ( $FeS$ ) 在 N,S 共掺杂多孔碳纳米片上原位转化为氢氧化铁 ( $\gamma-FeOOH$ ), 该纳米复合材料在碱性介质中 ORR 的半波电位为 0.833 V, 比 20% Pt/C (即 Pt 质量占 Pt/C 总质量的百分数为 20%, 下同) 商业催化剂具有更高的正半波电位 (10 mV), 表现出很高的活性。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 碳基体中掺杂的 N、S 和  $\gamma-FeOOH$  的 (010) 晶面是 ORR 活性中心。该催化剂可使锌空气电池具有更好的功率密度 ( $92 mW/cm^2$ ) 和比容量 ( $740 mA \cdot h/g$ )。

S 元素的电负性与碳元素非常接近 (分别为 2.58 和 2.55), S 掺杂对碳材料晶格的电荷密度分布影响较小, 它主要是通过自旋极化作用产生活性位点。S 原子的添加还可以修饰金属电子能级结构, 改善电荷转移、减少过电势、诱导氧吸附, 从而提高氧还

原反应催化活性；另外，S 原子与碳载体可形成更强的共价键，有助于提高催化剂稳定性。总而言之，过渡金属硫化物有很大的 ORR 潜力。

#### 2.1.4 磷化物

在元素周期表中，几乎所有的过渡金属元素都可以与磷反应形成磷化物。金属磷化物由磷和金属元素组成，过渡金属和磷元素之间的键合常被视为金属。由于它们的类金属性，金属磷化物具有良好的导电性。过渡金属磷化物已成为新兴的非贵金属电催化剂，具有卓越的催化活性和长期稳定性，可与传统贵金属催化剂媲美。

ZHANG 等<sup>[15]</sup>通过一步盐辅助自模板高温热解制备了具有多个活性位点的 FeP 纳米粒子自嵌入 P,N 共掺杂分级多孔碳 (FeP@NPC)。其中，加入 90 mg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O，热解温度为 900 °C 时合成的 FeP@NPC-90-900 催化剂在碱性介质中氧化还原电位为 0.957 V，半波电位为 0.863 V，其催化活性高于商业 Pt/C 催化剂。LIU 等<sup>[16]</sup>将磷化铁 (Fe<sub>2</sub>P) 封装于沸石咪唑酸盐框架 (ZIF-8) 装饰的碳纳米管 (CNTs) 合成 ZIF-8/Fe<sub>2</sub>P@CNT 催化剂。ZIF-8/Fe<sub>2</sub>P@CNT 的起始电位为 0.92 V，半波电位为 0.81 V，反应电子转移数为 3.99，接近理想反应路径。在 30000 次 CV 循环后，ZIF-8/Fe<sub>2</sub>P@CNT 的半波电位衰减 26 mV，而 Pt/C 相同 CV 循环次数后衰减 123 mV，表现出优异的 ORR 活性和长期稳定性。ZHANG 等<sup>[17]</sup>通过植酸铁和叶酸混合粉末热退火合成嵌在 N,P 双掺杂二维多孔碳纳米片中的 FeP (FeP@NPCs)，FeP@NPCs 在碱性介质中半波电位为 0.82 V，电流密度高达 5.85 mA/cm<sup>2</sup>，该催化剂具有优异的催化性能。

铁基催化剂中掺杂 P 原子形成磷化物可以增加缺陷位置，易吸引邻近铁的电子，使氧气更易吸附于催化剂表面，进而提高 ORR 催化活性。P 的掺杂还能促进电子和离子扩散，提高催化剂的分散度，增强电子转化效率，调控包覆结构以及碳主体结构，为活性中心提供更多附着位点。磷化物催化剂中的 ORR 活性在很大程度上取决于 Fe—P 和 P—C 键的存在，并且其中任何一种的缺失都会显著降低催化活性。近年来，磷化物催化剂由于独特的催化和电子性能，已成为一种用于燃料电池的稳定又高效的催化剂材料，进一步开发可实用的纳米尺度磷化物促进剂并研究其催化促进机制具有重要价值。

#### 2.1.5 氧化物

金属氧化物自身的比表面积小、导电性差、在高温合成时极易发生迁移而在局部生成大量不稳定、低活性的金属团聚物。在电池反应中易溶解，稳定性不好，影响其 ORR 电催化性能。为了解决这些问题，人们在长期研究过程中发现，用碳载体负

载金属氧化物，可以防止活性因子流失，提高催化剂的比表面积以及导电性能，使其暴露更多的活性位点，加快催化反应速率。

DENG 等<sup>[18]</sup>通过富含含氧官能团的介孔碳与乙酰丙酮铁结合合成中空 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，900 °C 时制备的催化剂 C-FePPDA-900 在碱性介质中的半波电位为 0.833 V，比商业 Pt/C 催化剂的半波电位高 30 mV，表现出高选择性 (4e<sup>-</sup>过程)。WANG 等<sup>[19]</sup>合成含 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的空心氮掺杂碳球 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NC/NHPC，催化剂半波电位与商业 Pt/C 相同，均为 0.803 V；旋转环盘电极测量 ORR 反应的平均电子转移数为 3.91，HO<sub>2</sub> 产率低于 6%；在 10000 次 CV 循环后，半波电位衰减 94 mV，而商业 Pt/C 衰减 141 mV。这说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NC/NHPC 具有优异的电催化活性和稳定性，并且对 ORR 具有 4e<sup>-</sup>选择性。

含铁氧化物催化剂相对成本较低、丰度较高并且对 ORR 具有高的选择性，使其有望成为一种可替代贵金属的催化剂。含铁氧化物催化性能显著的原因在于：高密度活性氮和 Fe-N<sub>x</sub> 物种的整合、氧空位的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子和氮掺杂碳之间的协同效应、以及高比表面积的介孔结构。载体为其提供了更大的电化学活性表面积 (ECSA)、更多的扩散传输通道，促进电子转移和物质扩散，增强 ORR 传质，从而提高了催化剂整体性能。总的来说，负载在载体上的含铁氧化物是一种合成方法简单、价格低廉，可大规模生产的具有高效的氧还原性能的催化剂。

催化剂的半波电位反映其催化活性，半波电位越正，峰值越大，对应催化剂的催化性能越好。表 1 整理了上述含铁化合物催化剂在碱性介质中的 ORR 催化活性，半波电位值略高于商业 Pt/C，其中 Fe<sub>2</sub>N/NC 催化剂催化性能明显优于其他催化剂，主要归因于其具有特殊晶面的六方氮化物。

表 1 含铁化合物催化剂在碱性介质中的 ORR 活性  
Table 1 ORR catalytic activity of iron-containing compound catalysts in alkaline media

含铁化合物催化剂名称	半波电位/V
Fe <sub>3</sub> C@NP-PCFs <sup>[8]</sup>	0.802
Fe <sub>3</sub> C@C-NGns-NCNTs <sup>[9]</sup>	0.855
Fe <sub>2</sub> N@BNC <sup>[10]</sup>	0.844
Fe <sub>2</sub> N@NCNTs <sup>[11]</sup>	0.860
Fe <sub>2</sub> N/NC <sup>[12]</sup>	0.910
FeS-PPy-BP <sup>[13]</sup>	0.890
γ-FeOOH/NS-C <sup>[14]</sup>	0.833
FeP@NPC-90-900 <sup>[15]</sup>	0.863
ZIF-8/Fe <sub>2</sub> P@CNT <sup>[16]</sup>	0.810
FeP@NPCs <sup>[17]</sup>	0.820
C-FePPDA-900 <sup>[18]</sup>	0.833
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NC/NHPC <sup>[19]</sup>	0.803

## 2.2 铁单原子

单原子催化剂具有单原子金属位点, 当金属全部以原子形式锚定在载体上时, 金属的活性位点可以全部暴露于表面, 并且其活性中心独特的电子结构、未饱和配位环境、活性位无异质性以及金属原子-碳载体间强相互作用, 使其在 ORR 反应中展现出比一般催化剂更高的活性、选择性和金属原子利用率。铁单原子催化剂是一种有望替代贵金属的催化剂材料。它们不仅成本低, 而且表现出优异的活性和稳定性, 这些属性为燃料电池大规模商业化提供了可能。

WANG 等<sup>[20]</sup>以二甲基咪唑、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、三乙酰丙酮合铁  $[Fe(acac)_3]$  为原料合成铁单原子 Fe-NC 催化剂, Fe-NC 在 0.1 mol/L KOH 溶液中半波电位为 0.852 V, ECSA 高达  $94.1 \text{ cm}^2/\text{g}$ , ORR 反应是由  $4e^-$  过程主导的。在 50000 s CV 循环后半波电位下降了 20%, 而电流密度只下降了 10.5%。YANG 等<sup>[21]</sup>设计并合成了一种二维单原子 Fe-N-C 催化剂。Fe 单原子通过  $Fe^{3+}$  和盐酸联苯胺的配位分散在二维分层多孔氮掺杂碳纳米片上。独特的二维分层多孔纳米片具有特殊的边缘效应, 不仅可以提供较大的比表面积, 促进 ORR 的传质, 还可以促进 Fe 单原子的亲和力。此外, 分布良好的 Fe 单原子和 Fe-N<sub>x</sub>-C 结构可以提高金属原子的利用率。AO 等<sup>[22]</sup>以 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和对苯二甲醛为单体, 以  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  为铁源, 通过浸渍还原法制备了一种 Fe 纳米团簇和 Fe 单原子共存的 Fe-N-C 催化剂。该催化剂的半波电位为 0.912 V, 性能明显优于商业级 Pt/C 催化剂和大多数非铂族金属催化剂。

铁单原子 Fe-N-C 材料在燃料电池中的应用需要增强流动的孔隙结构和可放大的制备方法。KOYUTURK 等<sup>[23]</sup>报道了一种十克级的 Fe-N-C 催化剂合成方法, 通过利用  $Mg^{2+}$  在热解过程中的双重作用, 使 Fe-N<sub>4</sub> 活性位点实现原子分散, 得到比表面积高达  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、流动增强的分级孔隙结构和相对丰度高的单原子 Fe-N-C 催化剂。其在 0.1 mol/L  $HClO_4$  中半波电位为 0.7 V, 同等实验放大 100 倍, 依旧保留形态和活性。ZHANG 等<sup>[24]</sup>以铁酞菁 (FePc) 纳米团簇和氧化石墨烯 (GO) 为原料, 通过在溶剂邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯 (PDPA) 中蒸发、冷冻干燥得到铁酞菁纳米团簇附着的多孔氧化石墨烯 (FePc/PGO), 后经热解制备了铁氮碳纳米颗粒修饰的多孔石墨烯 (Fe-N-C/PGR), 催化剂制备过程示意图如图 4 所示, GO 被还原为石墨烯 (GR), FePc 纳米团簇在 GR 表面被转化为 Fe-N-C 纳米颗粒。对于 FePc 纳米团簇与 GO 前驱体质量比为 3 : 1 的 Fe-N-C/PGR 复合材料, 在 -0.39 V 下峰值电流密度为  $5.82 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 电子转移数为 3.94。这

是因为, 合成的互穿多孔的石墨烯不仅对催化剂进行修饰, 改变催化剂的电子结构和表面能, 还促进物质的扩散和传质。在 Fe-N-C/PGR 复合材料中, Fe 具备捕获电子的能力, 金属中心吸附氧气, 金属中心的电子转移到氧氧双键 ( $O=O$ ) 而形成 N 螯合物, 进而促进吸附氧的还原。

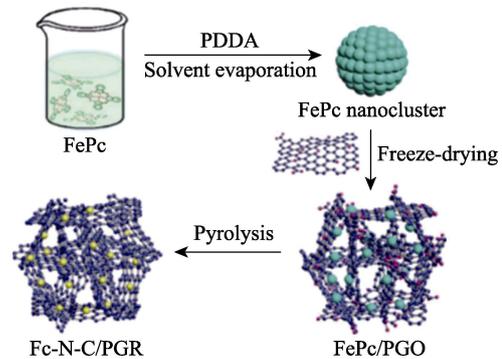


图 4 Fe-N-C/PGR 复合材料的制备过程示意图<sup>[24]</sup>  
Fig. 4 Schematic diagram of Fe-N-C/PGR catalyst preparation process<sup>[24]</sup>

铁单原子催化剂在碱性介质中的 ORR 催化性能列于表 2, 其中 Fe-N-C 半波电位 0.912 V, 此类催化剂中金属的活性位点可以全部暴露于催化剂表面, 在氧还原反应中比一般催化剂活性更高。Fe-N-C 催化剂 ORR 高活性原因可能是: (1) Fe-N-C 与关键 ORR 中间体之间的良好吸附作用; (2) 丰富的活性位点可以降低含氧中间体的能垒, ORR 过程中的自由能降低; (3) 从活性位点到吸附中间体的电子传递更容易; (4) Fe 原子直接吸附  $O_2$ , 并与吸附在表面的  $O_2$  形成牢固的背面结合, 促进  $O-O$  断裂, 使得  $O_2$  按照  $4e^-$  转移步骤催化生成水, 表现出良好的催化活性。

表 2 铁单原子催化剂在碱性介质中的 ORR 活性  
Table 2 ORR catalytic activity of iron monoatomic catalysts in alkaline media

铁单原子催化剂名称	半波电位/V
Fe-NC <sup>[20]</sup>	0.852
Fe-N-C <sup>[22]</sup>	0.912

铁单原子催化剂以单原子的形式与其他非金属发生配位作用, 单一分散在载体上作为活性中心, 从而实现了催化反应的高活性和高选择性, 为原子水平理解催化机理提供新的思路。铁单原子催化剂虽然有较高的活性, 但所有新材料的应用都受到可重复性和规模化生产能力的限制。无法在碳材料上大规模生产孤立的原子仍然是一个问题。因此, 开发制备包含孤立的和表征良好的活性中心的多相催化剂的方法是至关重要的。

### 2.3 铁基合金

从应用角度考虑, 催化剂寿命比活性更重要, Fe-N-C 催化剂在实际燃料电池中的应用受到稳定性不足的阻碍, 影响其使用寿命。为了使制备的催化剂兼具高的电化学稳定性和氧还原活性, 研究者设计合成第二金属掺杂铁基催化材料。

HU 等<sup>[25]</sup>首次合成了氮掺杂碳包覆的双金属 Fe<sub>2</sub>Mo 纳米颗粒 (Fe<sub>2</sub>Mo/NC), 其能够作为一种高效且超稳定的 ORR 电催化剂。与单金属 Fe-NC 及商业 Pt/C 催化剂相比, Fe<sub>2</sub>Mo/NC 双金属催化剂的 ORR 催化活性和耐久性显著提高。在 0.1 mol/L KOH 溶液与 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, ORR 的半波电位分别为 0.91 和 0.80 V, 电流密度分别为 82.28 和 37.62 mA/cm<sup>2</sup>, 即使经过 10000 次 CV 循环, 也基本没有活性损失, 表明其具有出色的催化剂耐用性。

AO 等<sup>[26]</sup>通过将有序金属间 Pt 合金纳米颗粒沉积到具有 Fe-N-C 位点的 NC 上合成复合 ORR 催化剂 Pt<sub>A</sub>@Fe<sub>SA</sub>-N-C。在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 中以 10 mV/s 的扫描速率和 1600 r/min 转速记录催化剂的 LSV 曲线, 见图 5a。

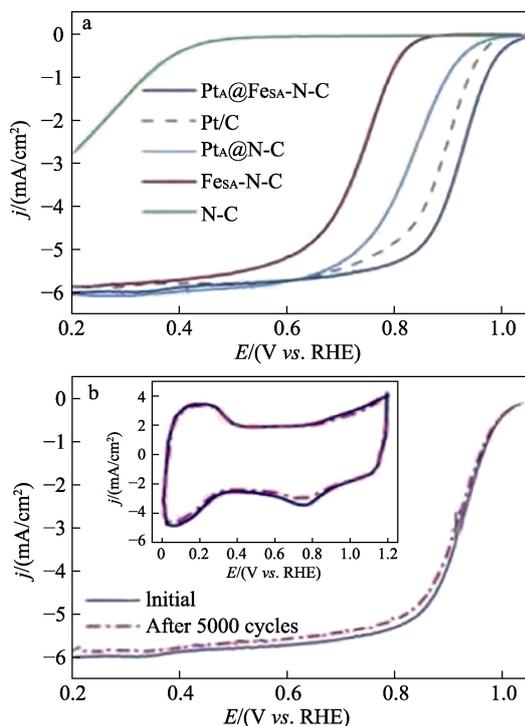


图 5 不同催化剂在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 中以 10 mV/s 扫速和 1600 r/min 转速下的 LSV 曲线 (a); Pt<sub>A</sub>@Fe<sub>SA</sub>-N-C 在耐久性测试前后的 LSV 曲线 (b) (插图为扫速为 200 mV/s 时的 CV 变化)<sup>[26]</sup>

Fig. 5 LSV curves of different catalysts recorded at a scan rate 10 mV/s and a rotation rate of 1600 r/min in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> (a); LSV curves of Pt<sub>A</sub>@Fe<sub>SA</sub>-N-C before and after durability test (b) (The inset shows the CV variation at a scan rate of 200 mV/s)<sup>[26]</sup>

结果表明, 催化剂在酸性介质中半波电位为 0.923 V, 极限电流密度高于其他催化剂。在催化剂耐久性测试前后的 LSV 曲线(图 5b)中, 显示 Pt<sub>A</sub>@Fe<sub>SA</sub>-N-C 经过 5000 次 CV 循环的加速耐久性实验后活性损失可忽略不计, 插图说明催化剂在 0.75 V 附近有氧化还原峰, 这表明该催化剂催化性能及稳定性良好。Pt 合金纳米颗粒和单原子 Fe 活性位点之间的相互作用增强了催化活性和耐久性, 同时减少了 Pt 的用量。

HAN 等<sup>[27]</sup>设计并合成了 Fe-N<sub>4</sub>/Pt-N<sub>4</sub>@NC, 它具有 0.93 V 的超高半波电位, 优于商业 Pt/C 催化剂和已报道的大多数金属基单原子催化剂在碱性溶液中的电催化 ORR 活性。在连续 10000 次 CV 循环后, 半波电位仅衰减 8 mV, 表明其具有持久的催化稳定性。研究表明, 邻近的 Pt 原子位点可调控催化剂电子结构, 优化氧中间体的吸附, 降低 ORR 过电位, 从而加速整个 ORR 动力学过程。GUO 等<sup>[28]</sup>通过球磨法将铁引入到 Co 掺杂的碳中, 成功制备了一种高效的双功能 ORR 和 OER 电催化剂——FeCo-NPC, 该催化剂半波电位为 0.79 V, 商业 Pt/C 的半波电位为 0.81 V, 该催化剂表现出与 Pt/C 相当的 ORR 活性。4 h CV 循环后电流密度保持率 97%, 而商业 Pt/C 催化剂电流密度保持率降至 86%。球磨增强了 FeCo 纳米颗粒和碳载体之间的相互作用, 将 Fe 掺杂到 Co 基体系中形成合金化的 FeCo 纳米颗粒, 有助于增加吡啶-N 和金属-N 基团的比例。HUANG 等<sup>[29]</sup>合成了具有 Fe-Mn 双重位点的 Fe-Mn-N-C 双原子催化剂, 基于 Fe-Mn-N-C 的质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 和碱性膜燃料电池 (AEMFC) 表现出超高的功率密度, 分别为 1.048 和 1.321 W/cm<sup>2</sup>, 几乎超过了所有基于非贵金属阴极催化剂的同类产品。Fe-Mn-N-C 的优异性能主要归功于应变效应对电子结构的优化、Fe-Mn 双重位点共同吸收 •OOH 自由基的氧物种抑制 2e<sup>-</sup> 氧还原反应路径、超低的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率和高分子孔隙结构。

铁基合金催化剂在碱性介质中 ORR 半波电位多在 0.9 V 以上, 如表 3 所示。

表 3 铁基合金催化剂在碱性介质中 ORR 活性

Table 3 ORR catalytic activity of iron-based alloy catalysts in alkaline media

铁基合金催化剂名称	半波电位/V
Fe <sub>2</sub> Mo/NC <sup>[25]</sup>	0.910
Pt <sub>A</sub> @Fe <sub>SA</sub> -N-C <sup>[26]</sup>	0.923
Fe-N <sub>4</sub> /Pt-N <sub>4</sub> @NC <sup>[27]</sup>	0.930
FeCo-NPC <sup>[28]</sup>	0.790

该类催化剂催化性能明显优于其他催化剂的原

因可能是: (1) 催化剂均为铁单原子催化剂, 此类催化剂原子利用率高, 催化活性比一般催化剂高; (2) 催化剂中掺杂第二金属元素, 金属原子与 Fe 原子的相互作用使催化剂性能增强。

Fe 与第二金属共掺杂的双金属催化剂, 由于其独特的电子结构以及双金属间的协同作用, 使 ORR 催化性能以及稳定性都有大幅提升。这为合成氧还原催化剂提供了一种新思路——掺杂第二金属元素的铁单原子催化剂。

## 2.4 铁基复合物

多元掺杂则是从调节催化剂内部分子结构的电子特性角度出发改变反应自由能, 提高催化剂的反应动力学。

KARUPPANNAN 等<sup>[30]</sup>将苯胺、2-氟苯胺和铁经机械研磨后热处理、酸浸和二次炭化形成氮/氟共掺杂碳包覆铁基复合纳米颗粒催化剂 NFC@Fe/Fe<sub>3</sub>C。NFC@Fe/Fe<sub>3</sub>C-900 (热处理温度为 900 °C) 的半波电位 0.87 V, 比 Pt/C 高 16 mV, 并且在碱性电解液中, 50000 次 CV 循环后仅表现出 26 mV 的衰减, 具有优异的耐用性。SONG 等<sup>[31]</sup>制备了氮掺杂多层石墨烯均匀包覆铁和碳化铁 (Fe/Fe<sub>3</sub>C) 结构的催化剂 Fe<sub>3</sub>C/Fe@G。其中, 热解温度为 800 °C 时得到 Fe<sub>3</sub>C/Fe@G-800 催化剂, 该催化剂的半波电位 (0.80 V) 与市售 20% Pt/C 催化剂一致, 稳定性优于 Pt/C 催化剂 (40000 s 计时电流测试后电流密度保持率为 91%)。研究发现, Fe<sub>3</sub>C/Fe@G-800 具有良好的稳定性和催化性能的原因为: (1) 石墨烯的高度石墨化使材料具有良好的导电性; (2) 内部 Fe<sub>3</sub>C/Fe 金属颗粒与 N 掺杂石墨烯层之间的协同作用使表面的 C—N 活性中心更加有效; (3) 层状结构使活性中心更容易暴露, 石墨烯层之间堆叠的介孔结构使暴露的活性中心更容易接近; (4) 石墨氮和吡啶氮是催化剂主要的催化活性氮物种。高含量的石墨氮和吡啶氮使 Fe<sub>3</sub>C/Fe@G-800 更好地发挥其结构优势, 暴露更多活性位点, 材料的催化性能变得更加优异。YU 等<sup>[32]</sup>报道了 FeN<sub>x</sub> 和  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子共负载的中空石墨碳纳米纤维 (FeN<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CNF) 是一种高效 ORR 电催化剂。研究发现, FeN<sub>x</sub> 物种作为活性中心, 而  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为助催化剂来提高 ORR 催化活性。所得 FeN<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CNF 具有 4e<sup>-</sup> 转移途径, 半波电位 (0.81 V) 接近商业 Pt/C 催化剂, 过氧化氢产率低 (0.2~0.7 V 时, 过氧化氢产率 < 6%), 稳定性好 (30000 s 计时电流测试后, FeN<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CNF 催化剂的电流密度保持率为 87.14%)。

表 4 列出了铁基复合物催化剂在碱性介质中 ORR 的半波电位, 催化活性基本接近商业 Pt/C 催化

剂。铁基复合物催化剂中活性组分多样, 几种不同活性组分之间通过相互作用增强传质, 从而提高催化性能。另外, 将几种单一材料的优势整合制备出活性高、稳定性好、耐甲醇、耐久性好的复合材料将是研究铁基复合物 ORR 催化剂的重点。

表 4 铁基复合物催化剂在碱性介质中的 ORR 活性  
Table 4 ORR catalytic activity of iron-based complex catalysts in alkaline media

铁基复合物催化剂名称	半波电位/V
NFC@Fe/Fe <sub>3</sub> C-900 <sup>[30]</sup>	0.87
Fe <sub>3</sub> C/Fe@G-800 <sup>[31]</sup>	0.80
FeN <sub>x</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CNF <sup>[32]</sup>	0.81

## 2.5 其他铁基催化剂

除了上述几种铁基催化剂外, 文献中还报道了其他特殊组成的铁催化剂。BaFeO<sub>3- $\delta$</sub>  钙钛矿由于其高的电催化活性和快速的表面交换动力学被认为是一种潜在的富铁阴极<sup>[33]</sup>。吕晨等<sup>[34]</sup>运用乙二胺四乙酸-柠檬酸燃烧法制备 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  粉末, 采用该粉体制备阴极的阳极支撑型固体氧化物燃料电池具有较高的性能, 以氢气为燃料, 空气为氧化剂, 在 700、750 °C 工作温度下最大功率密度分别为 0.72 和 0.85 W/cm<sup>2</sup>。王林<sup>[35]</sup>用溶胶-凝胶法结合涂层法制备具有核壳结构的 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  和 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>1.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4- $\delta$</sub> , 两者之间形成的氧空位使电催化性能增强。在 650 °C 下, CV 循环 400 h 后仍保持良好的稳定性, 能保证电池长期运行。王林等<sup>[36]</sup>制备了铁酸锰/活性炭, 研究表明, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和活性炭的物质的量比为 1:3 时, 微生物燃料电池 (MFC) 功率密度最高达 302.7 mW/m<sup>2</sup>, 在峰值电压附近维持时间长达 200 h, 维持时间是传统 Pt/C 催化剂 MFC 的 4 倍, 库仑效率达到 17.45%。

## 3 催化剂活性的影响因素

### 3.1 碳载体

金属元素在 ORR 催化剂中的应用可能面临分散性差、利用率低和导电性差的问题。解决这个问题的最佳方法是引入比表面积大及导电性良好的碳材料。将活性组分有效分散于载体中, 得到分散性良好、稳定性强的催化剂。

石墨烯是一种相对较新的同素异形碳质材料, 由于其较大的比表面积、较好的化学稳定性和高导热性, 引起人们的广泛关注<sup>[37]</sup>。HE 等<sup>[38]</sup>将氧化石墨烯和 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 通过简单有效的热处理方法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO 复合材料。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO 在碱性溶液中显示出优异的 ORR 催化性能, 包括高极限电流密度

( $4.6 \text{ mA/cm}^2$ )、 $\text{H}_2\text{O}_2$  产率低至 1%~6%、电子转移数为 3.98。21600 s 的连续操作后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  催化剂的电流密度保持率为 90.4%, 而商业 Pt/C 的电流密度保持率为 70.6%。在注入甲醇后, 由于产生的 CO 对 Pt/C 的毒害作用, Pt/C 的电流密度急剧下降, 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  却变化很小。这充分说明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  提供了更出色的长期稳定性和碱性电解质中的耐甲醇性。此外, 石墨烯具有较多缺陷, 能够促进  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒均匀沉积在复合材料表面并牢固结合, 石墨烯的大  $\pi$  键与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分子轨道相互作用能够提高催化剂的催化活性和耐久性。

与石墨烯类似, 碳纳米管具有固有的  $sp^2$  杂化结构、优异的导电性和良好的化学稳定性等优点。因此, 碳纳米管也被认为是制备电催化剂的有前景的载体。WANG 等<sup>[39]</sup>采用一步煅烧法合成了不同形态的氮掺杂碳纳米管和纳米片包覆碳化铁 ( $\text{Fe}_3\text{C}@N\text{-CNTs}$  和  $\text{Fe}_3\text{C}@N\text{-CNSs}$ ), 这两种电催化剂在碱性介质中的半波电位分别为 0.845 和 0.860 V, 起始电位分别为 0.996 和 1.056 V, 都表现出优于商业 20% Pt/C 催化剂的 ORR 电催化活性。

SHE 等<sup>[40]</sup>采用一锅热法合成的泡状 N,S 共掺杂多孔碳纳米纤维包覆  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}_2$  纳米晶体 (FeNSC) 是一种高效、耐用的双功能氧电催化剂。催化剂同时实现双非金属杂原子掺杂和异质金属单质/碳化物的结合。由于独特的封装纳米结构和高导电性、大比表面积以及 N 和 S 共掺杂的协同效应, FeNSC-800 (热解温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 在碱性和酸性条件下, 均表现出显著的 ORR 和 OER 催化活性。多孔碳具有高比表面积和发达的孔隙度, 为锚定金属物种提供了丰富的活性位点, 并提供了大量的运输通道, 从而促进活性位点的充分暴露和有效传质<sup>[41]</sup>。多孔碳的可控多孔结构可以防止催化过程中金属活性中心的聚集, 从而延长催化剂的使用寿命。

具有多孔、二维或 3D 结构的碳基载体不仅可以提高电子传输能力, 暴露更多活性位点, 还可以提高金属利用率, 节约原料成本。近几年, 碳纳米管、石墨烯和多孔碳等碳纳米材料被广泛用于电催化领域。在燃料电池中, 大比表面积或高导电率的碳载体材料是目前研究的热点。碳负载型电催化剂是实现铁基催化剂高效利用和保持良好使用寿命的一种实用手段。

### 3.2 制备方法

制备铁基催化剂一般是: 制备前驱体 $\rightarrow$ 热处理 $\rightarrow$ 酸刻蚀, 然后经洗涤干燥收集催化剂粉末。近几年, 研究者们探索出金属有机框架 (MOFs)、球磨法、模板法、单原子催化剂等策略用于铁基催化剂的合成, 催化剂的活性不断提升。

通过传统方法制备的铁基催化剂的形貌、结构

及孔径较难控制, 研究者通过先将活性组分嵌入模板剂, 后酸洗除去模板剂的方法可以得到理想催化剂。KWAK 等<sup>[42]</sup>以有序二氧化硅为模板和卟啉铁合成铁/氮/硫/甲基纤维素催化剂, 使用该催化剂的 PEMFC 最大功率密度可高达  $386 \text{ mW/cm}^2$ 。在酸性介质中, 其氧还原反应峰电位为 0.80 V, 起始电位为 940 mV, 半波电位为 860 mV, 氧还原反应以  $4e^-$  转移路径进行, 经过 10000 次 CV 循环后, 半波电位衰减 48 mV, 低于 Pt/C 催化剂 (63 mV)。CHAI 等<sup>[43]</sup>使用 ZIF-8 衍生的立方体氧化锌为模板进行二次 MOFs 生长, 再进行最终炭化, 制备了掺杂在碳纳米管和氮掺杂空心碳上的原位生长  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  ( $\text{Fe}_x\text{-CNT}@NHC$ )。其中,  $\text{Fe}_{0.1}\text{-CNT}@NHC$  (碱性介质中 KOH 浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ ) 电催化剂在  $0.1 \text{ mol/L}$  的 KOH 中半波电位为 0.92 V, 扩散电流密度为  $6.08 \text{ mA/cm}^2$ , 高于商业 Pt/C 催化剂的相应电化学值 (0.89 V 和  $5.08 \text{ mA/cm}^2$ )。在 15 h CV 循环后电流密度保持率达到 94.5%, 而商业 Pt/C 催化剂的电流密度保持率降至 66.0%。滴入甲醇后电流密度在 1200 s 后仅下降 1.1%。

随着原子分辨率表征技术和理论模型的发展, 电催化剂的表征从纳米尺度降到原子尺度, 单原子催化已成为多相催化的前沿领域之一, 许多科学家相继报道了关于 Fe/N/C 单原子催化剂的合成和研究工作。LIU 等<sup>[44]</sup>采用一种形貌和孔工程策略来同时调控 Fe-N/C 的电子结构和几何结构, 设计并研发出了一种具备高本征活性和优异传质能力的边缘缺陷  $\text{FeN}_3$  位点的单原子催化剂 (命名为  $e\text{Fe-N}_3/\text{PCF}$ ), 该催化剂在  $0.1 \text{ mol/L}$  KOH 中实现了超高的 ORR 活性, 起始电位为 1.09 V, 半波电位为 0.934 V, 这些性能指标已经远超商业化的贵金属 Pt/C。

LI 等<sup>[45]</sup>以二茂铁为前体用化学气相沉积法 (CVD) 合成  $\text{Fe}(\text{Fc})\text{-N/S-C}$  催化剂。该催化剂在氧还原反应中半波电位为 0.872 V, 100 h CV 循环后半波电位衰减 23 mV, 电流密度保持率为 87.8%。良好的催化活性和高稳定性源于二茂铁独特的分子结构和杂原子 N,S 的锚定作用使单铁位点可以高度分散在二维碳纳米片上。此外, CVD 法可以抑制含铁碳化物的铁簇 ( $\text{Fe}_x\text{C}/\text{Fe}$ ) 的形成, 从而提高比表面积和孔隙率。MENG 等<sup>[46]</sup>用微波辅助法合成一种用于 ORR 反应的亲氧催化剂—— $\text{Fe-N-G}/\text{CNT}$ , 在  $\text{O}_2$  饱和的碱性介质和中性海水中都具有出色的氧还原反应性能, 其半波电位分别为 0.929 和 0.704 V, 该催化剂在天然海水为电解质的海水燃料电池中可稳定运行 100000 s。

表 5 总结了铁基催化剂的制备方法。传统模板法、化学气相沉积法等主要是将富含氮的过渡金属配合物或金属盐混合物经过高温热解合成以过渡金

属原子为中心原子的富氮碳复合物催化剂。但使用传统合成方法存在高温易团聚、稳定性较差、工作效率低、工艺繁琐等缺点。因此, 开发新的高效、廉价、节能、环保的合成策略刻不容缓, 将创新方法与传统方法相结合将引起研究者的极大兴趣。此外, 有必要设计具有丰富锚定位点的载体, 以获得所需金属负载量相对较高且无团聚的催化剂。

表 5 铁基催化剂的制备方法比较

Table 5 Comparison of preparation methods of iron-based catalysts

合成方法	优点	缺点
球磨法	操作简单、混合充分、产量高	工作效率低、球磨机损耗污染产品
模板法	形态可控、结构规整、分散性好	工艺繁琐、需酸洗去除模板剂
化学气相沉积法	工艺简单、粒径均匀、污染少	微粒易团聚、组成不均匀
原位生长法	操作简单、产品纯度高	反应时间长、原料利用率低、基底要求高
微波辅助法	加热快且均匀、溶解能力强	对设备要求高

### 3.3 掺氮方式

氮原子的引入会使  $d$  带收缩, 形成类 Pt 的外层电子轨道, 从而表现出优异的活性。值得注意的是, 氮原子的引入方式对催化剂的整体性能具有至关重要的作用。

TRAN 等<sup>[47]</sup>通过在空气中将 ZIF-8 和乙酰丙酮铁简单混合, 然后通入  $\text{NH}_3$  热解, 经  $\text{NH}_3$  活化制备出高活性的 Fe-N-C 电催化剂, 其中  $\text{Fe}_{0.06}\text{-N/C-900}$  (热解温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , Fe 含量为 6%) 孔隙率大, 比表面积高达  $1288.7\text{ m}^2/\text{g}$ , 氮含量约 7.12%, 起始电位为  $0.84\text{ V}$ , 半波电位为  $0.78\text{ V}$ , 电流密度在  $0.15\text{ V}$  时增加至  $6.7\text{ mA}/\text{cm}^2$ , 表现出优异的 ORR 活性。另外,  $\text{NH}_3$  处理不仅提高了碳孔隙率和氮含量, 还增加了碳石墨化, 从而提高了导电性。吴胤龙<sup>[48]</sup>用 MIL-101(Fe) 和  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  为铁源分别与 ZIF-8 球磨混合, 再分别在氮气或氨气中进行热处理, 探究不同掺氮方式对催化剂性能的影响。从 XPS 分析得出, 两种掺氮方式对 Fe-N<sub>x</sub> 活性位形成的作用类似; 由拉曼光谱分析得知, 两种掺氮方式提高石墨碳的缺陷程度相同。但比表面积和孔径分布分析可以发现, 氨气气氛下掺氮会刻蚀碳载体, 增加微孔, 为活性位的形成提供更多的场所, 前驱体掺氮并不会对碳载体带来较大的影响。从燃料电池的性能上看, 氨气环境中热处理能够明显提升氧还原活性, 因为氨气腐蚀碳材料表面形成能够负载活性位的微孔结构, 同时氨气掺氮的作用有利于 Fe-N<sub>x</sub>

活性位的形成, 前驱体铁源掺氮的方式虽然能够提高活性, 但因无法刻蚀碳表面形成微孔而限制了氧还原活性提升的上限。

对于含氮催化剂, 不仅掺氮方式会影响 ORR 性能, 掺氮量也会对其产生影响。掺氮量增加可以产生更多的活性位点, 以增强 ORR 催化性能。然而, 掺氮量越多, 意味着碳材料中的缺陷越多, 这将导致最终催化剂的电导率降低, 从而限制电子转移和降低 ORR 反应活性。对于 ORR 性能, 非常需要合理数量的 N 原子。

高分散性、高孔隙率、丰富多孔的碳结构以及有利的晶面是高性能催化剂的基本要素。表 6 总结了 5 种提高催化剂性能的可行方法。(1) 优化材料结构。催化反应是界面反应, 催化剂的表面结构对催化剂的活性至关重要, 如包覆结构, 可以保护活性组分免受毒害;(2) 掺杂其他原子。杂原子掺杂的作用机理主要是电荷极化作用和自旋极化作用, 两种作用的协同效应改变了碳材料表面的电荷分布, 从而提高了其催化活性。另外, 在催化剂制备过程中掺杂其他金属原子也能显著提高催化剂的活性、稳定性或选择性;(3) 选择合适载体。载体可以使催化剂分散, 增大有效面积, 不仅可以节约用量, 提高催化剂活性、质量传输, 还可以增加催化剂的机械强度, 防止活性组分在高温下发生烧结而影响其使用寿命;(4) 改变掺氮方式。氨气掺氮会刻蚀碳材料表面形成能够负载活性位的微孔结构, 有利于 Fe-N<sub>x</sub> 活性位的形成, 前驱体铁源掺氮的方式虽能提高活性但其无法刻蚀碳表面, 因此限制了氧还原活性提升的上限;(5) 温度。温度对催化剂活性影响很大, 绝大多数催化剂都有其活性温度范围, 温度过高易使催化剂烧结而破坏其活性, 温度太低时, 催化剂的活性很小, 最适宜的温度要通过实验来确定。

表 6 提高铁基催化剂性能的策略

Table 6 Strategies for improving the performance of iron-based catalysts

提高铁基催化剂性能的策略	原理
优化材料结构	如碳包覆、氮掺杂碳包覆、核壳结构等可保护活性组分免受毒害
掺杂其他原子	通过自旋极化作用、电荷极化作用产生活性位点
选择合适载体	增大分散度和有效面积, 提高催化剂活性、质量传输、机械强度
改变掺氮方式	氨气掺氮会刻蚀碳材料表面形成能够负载活性位的微孔结构, 有利于 Fe-N <sub>x</sub> 活性位的形成
温度	绝大多数催化剂都有其活性温度范围, 温度过高, 催化剂易烧结影响其活性, 温度太低, 催化剂的活性很小

## 4 结束语与展望

燃料电池大量使用高成本的铂作为催化剂使其难以实现商业化。近年来,研究者在碳、铁材料制备 ORR 催化剂方面取得了一定进展,但到目前为止尚未实现重大突破。倘若碳、铁材料制备的催化剂实现商业化应用,新能源汽车的整体发展态势和路径方向将发生重大转变。催化剂材料成本占主导地位,超低铂或无铂是降低催化剂成本的有效途径,进而使燃料电池更具产业化潜力。目前,国外燃料电池催化剂的铂族金属负载量降低至  $0.035 \text{ mg/cm}^2$ ,铂质量比活性达到  $0.76 \text{ A/mg}$ ,电池 3 万次 CV 循环后催化剂性能衰减 5% 以内,明尼苏达矿业及制造业公司、巴斯夫股份公司、优美科国际有限公司等已实现燃料电池催化剂大规模生产,然而国内燃料电池催化剂的铂族金属负载量达  $0.16 \text{ mg/cm}^2$ ,铂质量比活性仅为  $0.27 \text{ A/mg}$ ,电池 3 万次 CV 循环后催化剂性能衰减 86%,仅有中国科学院大连化学物理研究所、贵研铂业股份有限公司等实现小规模生产。另外,丰田、现代等车企已实现燃料电池乘用车商业化,单车铂用量在 20~40 g,而国内上汽、大通、长城、长安等车企先后发布的氢燃料电池乘用车尚在示范运营阶段。总体上,中国燃料电池仍处于科研阶段,与国外相比,水平较低。国内外燃料电池催化剂的差异主要表现在:(1) Pt 含量不同。Pt 含量极大程度影响催化剂活性;Pt 含量高,催化剂成本高;Pt 含量低,催化性能不佳;同时,最佳 Pt 含量也与载体、表面状态等匹配关系密切相关;(2) Pt 颗粒尺寸不同。颗粒越小,越有利于沉积在载体表面;与载体的结合强度和抗甲醇中毒能力决定了燃料电池运行条件下催化剂的寿命;(3) 催化剂载体不同。不同碳载体结构中催化剂层的压缩比和亲水/疏水性能不同,会严重影响电化活性位和阴极催化剂层中的质量传输。另外,燃料电池系统包括电堆、供氢系统、进风系统、冷却系统、加注系统、控制系统等,但核心技术多数掌握在国外企业中。

放眼未来,发展铁基催化剂、提高综合性能,研究出高稳定、高活性的铁基催化剂,使其实现商业化应用将是研究重点。未来研究应重视以下方面:(1) 铁基催化剂的催化原理及反应路径,确定其活性位点;(2) 在保持铁基催化剂具有高稳定性和耐甲醇性的同时提高 ORR 催化活性;(3) 催化剂能够在酸、碱性介质均适用;(4) 有效提高催化剂活性中心的分散性、催化效率;(5) 合成双功能或多功能铁基催化剂。

## 参考文献:

- [1] IWASITA T. Electrocatalysis of methanol oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22/23): 3663-3674.
- [2] WEI Z F (魏增福), ZHENG J (郑金). Research status and application prospects of fuel cell power generation[J]. *Guangdong Electric Power (广东电力)*, 2009, 22(12): 1-7.
- [3] PENG S, LI Z F, WANG S W, *et al.* Performance enhancement of polybenzimidazole based high temperature proton exchange membranes with multifunctional crosslinker and highly sulfonated polyaniline[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 660-669.
- [4] LV Y N, LI Z F, SONG M F, *et al.* Preparation and properties of ZrPA doped CMPSU cross-linked PBI based high temperature and low humidity proton exchange membranes[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 137: 57-70.
- [5] WANG C, LI Z F, WANG L K, *et al.* Vertical-space-limit synthesis of bifunctional Fe<sub>3</sub>N-codoped 2D multilayer graphene electrocatalysts for Zn-air battery[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(6): 1900123.
- [6] WROBLOWA H S, RAZUMNEY G. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1976, 69(2): 195-201.
- [7] SHIMIZU T, MOMMA T, MOHAMEDI M, *et al.* Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 137(2): 277-283.
- [8] LI M, LIU Y, HAN L N, *et al.* A novel strategy for realizing high nitrogen doping in Fe<sub>3</sub>C-embedded nitrogen and phosphorus codoped porous carbon nanowires: Efficient oxygen reduction reaction catalysis in acidic electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 17923-17936.
- [9] QIAO X C, JIN J T, LUO J M, *et al.* In-situ formation of N doped hollow graphene nanospheres/CNTs architecture with encapsulated Fe<sub>3</sub>C@C nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154238.
- [10] XIE Z, LI Q L, PENG X K, *et al.* Promoting interfacial charge transfer by B/N co-doping enables efficient ORR catalysis of carbon-encapsulated Fe<sub>2</sub>N[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4191-4199.
- [11] HE X D, ZHANG Y J, WANG J, *et al.* Biomass-derived Fe<sub>2</sub>N@NCNTs from bioaccumulation as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and Zn-air battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(28): 9105-9112.
- [12] LOU Y W, LIU J J, LIU M, *et al.* Hexagonal Fe<sub>2</sub>N coupled with N-doped carbon: Crystal-plane-dependent electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(4): 2443-2451.
- [13] LIN L X, QIN H Y, JIA J K, *et al.* FeS as a promising cathode catalyst for direct borohydride fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 769: 136-140.
- [14] JIA N, LIU J, LIU Y P, *et al.* In situ conversion of iron sulfide (FeS) to iron oxyhydroxide ( $\gamma$ -FeOOH) on N,S co-doped porous carbon nanosheets: An efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 558: 323-333.
- [15] ZHANG M R, ZHANG M X, SUN K J, *et al.* In-situ salt template-assisted synthesis of FeP self-embedded P,N co-doped hierarchical porous carbon for efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 133: 104252.
- [16] LIU C C, CHEN H Y, JHONG H P, *et al.* In-situ growth of iron phosphide encapsulated by carbon nanotubes decorated with zeolitic imidazolate framework-8 for enhancing oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(39): 17367-17378.
- [17] ZHANG R Z, ZHANG C M, CHEN W, *et al.* FeP embedded in N,P dual-doped porous carbon nanosheets: An efficient and durable

- bifunctional catalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 18723-18729.
- [18] DENG Y J, TIAN X L, SHEN G H, *et al.* Coupling hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with oxygen vacancy on mesoporous carbon as a high-efficiency ORR electrocatalyst for Zn-air battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 567: 410-418.
- [19] WANG Y, WU M M, WANG K, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@N doped interconnected hierarchical porous carbon and its 3D integrated electrode for oxygen reduction in acidic media[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(14): 2000407.
- [20] WANG T L, SUN C X, YAN Y, *et al.* Understanding the active sites of Fe-N-C materials and their properties in the ORR catalysis system[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(16): 9543-9549.
- [21] YANG S T, LIU X L, NIU F Q, *et al.* 2D Single-atom Fe-N-C catalyst derived from a layered complex as an oxygen reduction catalyst for PEMFCs[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(7): 8791-8799.
- [22] AO X, ZHANG W, ZHAO B, *et al.* Atomically dispersed Fe-N-C decorated with Pt-alloy core-shell nanoparticles for improved activity and durability towards oxygen reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(9): 3032-3040.
- [23] KOYUTURK B, FARBER E M, WAGNER F E, *et al.* A simple decagram-scale synthesis of an atomically dispersed, hierarchically porous Fe-N-C catalyst for acidic ORR[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(37): 19859-19867.
- [24] ZHANG Y, QIAN L, ZHAO W, *et al.* Highly efficient Fe-NC nanoparticles modified porous graphene composites for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(9): H510.
- [25] HU J, ZHANG C X, SUN M Z, *et al.* Ultrastable bimetallic Fe<sub>2</sub>Mo for efficient oxygen reduction reaction in pH-universal applications[J]. *Nano Research*, 2022: 1-8.
- [26] AO X, ZHANG W, LI Z S, *et al.* Markedly enhanced oxygen reduction activity of single-atom Fe catalysts *via* integration with Fe nanoclusters[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11853-11862.
- [27] HAN A L, WANG X J, TANG K, *et al.* An adjacent atomic platinum site enables single-atom iron with high oxygen reduction reaction performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(35): 19262-19271.
- [28] GUO B B, JU Q J, MA R, *et al.* Mechanochemical synthesis of multi-site electrocatalysts as bifunctional zinc-air battery electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(33): 19355-19363.
- [29] HUANG S Q, QIAO Z L, SUN P P, *et al.* The strain induced synergistic catalysis of FeN<sub>4</sub> and MnN<sub>3</sub> dual-site catalysts for oxygen reduction in proton-/anion-exchange membrane fuel cells[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121770.
- [30] KARUPPANNAN M, JI E P, BAE H E, *et al.* A nitrogen and fluorine enriched Fe/Fe<sub>3</sub>C@C oxygen reduction reaction electrocatalyst for anion/proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(4): 2542-2554.
- [31] SONG A L, CAO L, YANG W, *et al.* Uniform multilayer graphene-coated iron and iron-carbide as oxygen reduction catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 4890-4898.
- [32] YU Q, LIAN S T, LI J T, *et al.* FeN<sub>x</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-functionalized hollow graphitic carbon nanofibers for efficient oxygen reduction in an alkaline medium[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 6076-6082.
- [33] GUO M M (郭苗苗). High-temperature electrochemical performance and oxygen reduction reaction of Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3- $\delta$</sub> -based cathode catalysts Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3- $\delta$</sub> [D]. Harbin: Heilongjiang University (黑龙江大学), 2021.
- [34] LYU C (吕晨), LUO L H (罗凌虹), WU Y F (吴也凡), *et al.* Preparation and characterization of SOFC Nano-La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> cathode powder[J]. *Chinese Pottery (中国陶瓷)*, 2013, 49(8): 13-16.
- [35] WANG L (王林). Preparation and electrochemical properties of Sc-doped La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  cathode materials[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology (内蒙古科技大学), 2020.
- [36] WANG L (王林), WU K (吴可), WANG C Y (王成业), *et al.* Preparation of manganese ferrite activated carbon cathode catalyst and its effect on electricity generation in microbial fuel cells[J]. *Chinese Environmental Science (中国环境科学)*, 2022, 42(6): 2638-2646.
- [37] XU Y H (徐永辉), XIAO B H (肖宝华), FENG Y Y (冯艳艳), *et al.* Progress in research on carbon dioxide capture materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)* 2021, 38(8): 1513-1521.
- [38] HE X F, LONG X Y, WANG P, *et al.* Interconnected 3D Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO as highly durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157422.
- [39] WANG P, ZHAO Y, ZHOU K W, *et al.* High electrocatalytic performance of Fe<sub>3</sub>C-encapsulated N-doped carbon nanotubes and nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 149: 111719.
- [40] SHE Y Y, LIU J, WANG H K, *et al.* Bubble-like Fe-encapsulated N,S-codoped carbon nanofibers as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for robust Zn-air batteries[J]. *Nano Research*, 2020, 13(8): 2175-2182.
- [41] SHI J, LIN N, LIN H B, *et al.* A N-doped rice husk-based porous carbon as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(4): 401-409.
- [42] KWAK D H, HAN S B, LEE Y W, *et al.* Fe/N/S-doped mesoporous carbon nanostructures as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 889-898.
- [43] CHAI L L, HU Z Y, WANG X, *et al.* Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> nanoparticles with *in situ* grown CNT on nitrogen doped hollow carbon cube with greatly enhanced conductivity and ORR performance for alkaline fuel cell[J]. *Carbon*, 2021, 174: 531-539.
- [44] LIU J J, GONG Z C, ALLEN C, *et al.* Edge-hosted Fe-N<sub>3</sub> sites on a multiscale porous carbon framework combining high intrinsic activity with efficient mass transport for oxygen reduction[J]. *Chem Catalysis*, 2021, 1(6): 1291-1307.
- [45] LI X H, YANG X X, LIU L T, *et al.* Chemical vapor deposition for N/S-doped single Fe site catalysts for the oxygen reduction in direct methanol fuel cells[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(12): 7450-7459.
- [46] MENG R W, ZHANG C, LU Z Y, *et al.* An oxygenophilic atomic dispersed Fe-N-C catalyst for lean-oxygen seawater batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(23): 2100683.
- [47] TRAN T N, SHIN C H, LEE B J, *et al.* Fe-N-functionalized carbon electrocatalyst derived from a zeolitic imidazolate framework for oxygen reduction: Fe and NH<sub>3</sub> treatment effects[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(20): 5368-5381.
- [48] WU Y L (吴胤龙). Study on performance and stability mechanism of FeNC oxygen reduction catalyst in proton exchange membrane fuel cell[D]. Guangzhou: Jinan University (暨南大学), 2021.