

增强 Fe-N-C 燃料电池电催化剂稳定性的研究进展

刘博宇 许新兰 龙 菊 蒋玲颖

(重庆科技大学, 重庆 401331)

摘要: 燃料电池被认为是最具有发展前景的绿色清洁能源装置, 其中质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因其能量转换效率高、功率密度高、污染物零排放等优点而备受关注。然而, 阴极铂族金属 (PGM) 催化剂的高成本为 PEMFC 的大规模应用制造了障碍, 使得开发出高性能非铂族金属 (PGM-free) 电催化剂至关重要。在酸性电解质中, Fe-N-C 催化剂在氧还原反应中表现出优异的催化活性, 被认为是最有希望取代 Pt 基催化剂的催化剂材料。然而, 在实际燃料电池中的应用仍受到稳定性不足的困扰, 其性能和耐用性远远落后于铂基材料在实际设备中的应用。为了提高 Fe-N-C 催化剂的稳定性, 本文简要概括了近年来催化剂的降解机制, 总结了改善催化剂稳定性的基本策略, 并对催化剂的应用前景进行了总结与展望。

关键词: 质子交换膜燃料电池; Fe-N-C 催化剂; 降解机制; 稳定性

经济和科技的飞速发展给我们的生活带来了极大的便捷, 但与此同时, 严峻的能源短缺和环境污染等问题也随之而来, 迫使人们使用清洁可再生能源来减少对化石燃料的依赖, 最终实现碳中和。在众多能源存储与转换装置中, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种高效的氢能转换装置, 因其具有能量转换效率高、无污染、噪音低、耐久性强等优点, 被认为是最有可能取代内燃机的供能技术, 并且在多个领域拥有巨大的市场潜力和广阔的应用前景。然而 PEMFC 在阴极的氧还原反应 (ORR) 中存在动力学缓慢的问题, 严重阻碍了燃料电池技术的大规模应用。阴极铂族金属 (PGM) 催化剂是当今最高效、最商业化的 ORR 催化剂, 但铂的稀缺性限制了质子交换膜燃料电池的大规模生产和广泛应用。因此, 设计并开发具有低成本、高活性、高稳定性的非铂族金属 (PGM-free) 电催化剂对燃料电池技术的商业化至关重要。美国能源部 (DOE) 已经为 PGM-free 催化剂的 PEMFC 阴极设定了 2025 年 ORR 活性目标: 在 H_2 和 O_2 含量为 1.0 bar, 电压为 0.90V 时, 其 ORR 活性为 44 mA cm^{-2} , 这与 PGM 催化剂的阴极 ORR 活性相当。具有单原子 M-Nx 活性中心的金属-氮-碳 (M-N-C, M=Fe、Co 等) 催化剂已成为最有前途的低成本 ORR 催化剂, 在所有 M-N-C 催化剂中, Fe-N-C 因其在酸性介质中的最高活性而备受关注。在过去十年中, Fe-N-C 催化剂的活性取得了飞快的进步, 现在已经接近 Pt/C 催化剂的活性, 尽管这令人鼓舞, 但它们在质子交换膜燃料电池中的稳定性仍然很差。Fe-N-C 的稳定性通常通过计时电流法在 0.4-0.7V 的电池电压下进行测量, 在燃料电池测试的前 100 小时内, 通常会出现 40-80% 的性能损失, 稳定性仍有待提高, 这使得 Fe-N-C 催化剂的不稳定性已成为必须解决的最重要问题, 只有解决了稳定性问题, 它才能真正成为 PGM 催化剂的替代品。因此, 本文简要概括了催化剂的降解机理及改善催化剂稳定性的策略, 这对改善 Fe-N-C 催化剂稳定性的相关研究提供了理论基础。

一、催化剂的降解机理

控制燃料电池性能的因素多种多样, 其中单位点活性的大小 (SD)、周转频率 (TOF) 以及氧气可及性是关键因素。这些因素的变化都会直接影响到催化剂的性能, 进而影响整个燃料电池的运行效果。首先, 单位点活性 (SD) 是衡量催化剂在单位时间内能够转化多少反应物的重要指标。如果单位点活性降低, 意味着催化剂的转化效率下降, 这将直接导致燃料电池的性能下降。

其次, 周转频率 (TOF) 是指催化剂在单位时间内能够转化多少反应物的速率。如果周转频率降低, 同样也会导致燃料电池的性能下降。最后, 氧气可及性也是影响燃料电池性能的重要因素之一。如果氧气无法充分接触到催化剂, 那么催化剂就无法充分发挥其催化作用, 从而导致燃料电池的性能下降。以上这些因素中任何一个的下降都会导致催化剂性能的下降。为此, 研究者们提出了以下三种 Fe-N-C 催化剂的降解机制:

(一) 碳氧化

碳载体的氧化是一个复杂的过程, 可以由多种因素引起。其中, 电氧化反应是一种常见的氧化方式, 当电位超过 0.9V 时, 碳载体可能会发生氧化。这种氧化过程通常伴随着活性氧 (ROS) 的形成, 这些活性氧会对碳载体造成侵蚀。如果氧化程度严重, 碳载体可能会发生收缩, 甚至导致活性中心的脱落。然而, 除了电氧化反应外, 还有一种温和的表面氧化方式, 这种氧化方式不会改变碳载体的活性位点。Choi 和同事确定了另一种不改变活性位点的温和表面氧化, 在 Fenton 反应中, Fe 离子或 Fe-Nx 位点可以作为催化剂, 促进活性氧的形成。这些活性氧可以与碳载体发生反应, 导致碳表面的氧官能团被修饰。这种修饰过程可以弱化 O_2 的结合, 从而降低附近铁中心的反应速率常数 (TOF)。

(二) 脱金属作用

活性位点的脱金属作用对活性有着显著的影响。这种脱金属作用通过降低 SD, 即表面脱附, 直接降低了活性。Dodelet 和同事提出, 微孔结构中 Fe-Nx 位点的脱金属作用导致了初始活性损失。脱金属的驱动力是流经微孔的快速水通量, 铁离子可以从金属铁相中浸出, 虽然浸出的铁离子不会直接导致活性下降, 但它们会催化 Fenton 反应产生有害的 ROS。这些 ROS 会对离聚物产生污染, 最终导致质子电导率下降。因此, 铁离子的浸出不仅会影响离聚物的性质, 还会对整个反应体系产生负面影响。

(三) 氮质子化

这一机理最初是由 Popov 及其同事推测的, 以解释吡啶 N 和石墨 N 之间的燃料电池稳定性差异, 并且 Jaouen 和同事又提出了质子化机制的一种变体: N 质子化和随后的阴离子结合, 这一修饰中和了 N-基团的碱度, 并降低了相邻 Fe 中心的 TOF。然而, 经过后续研究发现衰变行为对质子提供体的性质不敏感, 因而推翻了之前的假设。Wei 及其同事将质子化与脱金属相联系, 他们发现在 ORR 过程中, 存在易受 N 质子化影响的 $*Fe(OH)_2$ 中间体,

$N(*Fe(OH)_2-(NH)_2)$ 的质子化会削弱 Fe-N 键,最终导致 $Fe(OH)_2$ 的脱金属作用。

如上所述,碳氧化和脱金属是目前公认的主要降解机制。这两种机制通常是耦合的:活性氧诱导的碳氧化分解活性位点中心,而浸出的铁离子反过来又能通过 Fenton 反应促进活性氧的形成。

二、改善催化剂稳定性的策略

(一) Fe-N-C 催化剂中 D_1/D_2 的控制

控制催化剂中 D_1/D_2 的含量也就是将 D_1 位点 ($O_2-FeN_4C_{12}$) 转变为稳定性更高的 D_2 结构位点 (FeN_4C_{10})。由于在热解的 Fe-N-C 催化剂中普遍存在电子上不同的铁位,因此能够精确控制电子状态的合成方法仍然很少见。近日, Jia 和同事使用化学气相沉积法合成了一种 Fe-N-C 催化剂,其中 Fe-N₄ 位置仅为 D_1 形式。这是通过将 $FeCl_3$ 蒸汽在 $750^\circ C$ 的 Zn-N-C 衬底上流动实现的,导致 Zn-N₄ 位向 Fe-N₄ 位的转化,由于气相反应,所有的 Fe-N₄ 位置都暴露在空中,并且可以自然进入,进而实现 D_1 位点变为稳定性更高的 D_2 结构位点,但仍存在以下有待改进的地方:(1) Fe-N₄ 部分通常容易受到氧吸附的影响,因此,由于热解过程中复杂的结构变化和穆斯堡尔谱的高灵敏度,检测唯一的 D_2 位点非常具有挑战性。(2) 石墨化程度、 D_2 含量和燃料电池稳定性之间的明确联系尚未确定,可能是因为降解机制是相互关联的,但更高层次的石墨化始终是一个有价值的目标。因此关于结构-稳定性关系的更深入的研究仍非常必要。

(二) 强化 Fe-N 键

尽管去金属化的驱动力尚不清楚,但构建坚固的 Fe-N 键对于增强金属浸出的抵抗力是非常可取的。Li 及其同事通过调节催化剂前体中螯合聚合物与金属离子之间的结合常数来调节 Fe-N 配位和键长,具有较长 Fe-N 键的优化催化剂在 H_2 -空气燃料电池中表现出优异的稳定性,在 0.55V 电压下的前 37 小时内,电流保持率接近 100%。此外, Wu 及其同事通过对负载氮掺杂碳的铁离子进行温度控制的热激活,研究了 Fe-N₄ 位的形成机制,由于碳层的面外波纹,Fe-N 键的长度随着温度的升高而缩短,只有在较高的活化温度 ($>700^\circ C$) 下才能实现增强的 ORR 稳定性。因此,稳定的 Fe-N₄ 位点与较短的 Fe-N 键长度和较高的键合强度有关。shao 及其同事的 DFT 计算也支持缩短 M-N 键是首选,氮物种的类型会影响 Fe-N 的长度和强度,进而影响稳定性,与 Fe-吡咯 N 相比,Fe-吡啶 N 键具有更短的键长和更强的结合能,从而提高了稳定性。这些研究之间的差异表明,Fe-N 键中可能存在有利于稳定 Fe-N₄ 位点的中等键长。

三、总结与展望

本文对 Fe-N-C 催化剂的稳定性进行了深入研究,揭示了影响其稳定性的主要因素,并提出了相应的改善策略。Fe-N-C 催化剂作为一种具有优异催化活性和稳定性的替代贵金属催化剂的材料,对于降低成本、推动绿色清洁能源转换装置的大规模商业化具有重要意义。尽管已经取得了一定的成果,但仍存在许多需要解决的问题,如 D_2 位点的检测、性能衰减以及催化剂活性和稳定性之间的平衡问题等。这些问题极大限制了非铂族金属(PGM-free)电催化剂的广泛应用,值得科研工作者广泛而深远的研究。对于 Fe-N-C 催化剂的研究,可以从以下几个方面进行深入研究:

1. 更精确的 D_2 位点检测方法:目前检测 D_2 位点仍具有一定的挑战性,未来可以通过发展新的检测方法或利用先进的表征手

段,更准确地确定 D_2 位点的位置和含量,进一步揭示其与催化剂稳定性的关系。

2. 性能衰减机制的深入研究:针对 Fe-N-C 催化剂在运行过程中的性能衰减问题,需要进一步探究其衰减机制,为开发更稳定的催化剂提供理论支持。

3. 催化剂活性和稳定性的协同提升:在保证催化剂活性的同时,提高其稳定性是未来研究的重点。可以通过优化催化剂的制备方法、引入新的元素或结构调控等手段,实现催化剂活性和稳定性的协同提升。

4. 扩大应用范围:目前 Fe-N-C 催化剂主要应用于燃料电池领域,未来可以尝试将其应用于其他能源转换和存储领域,如太阳能电池、电化学储能等,进一步拓展其应用范围。

总之,Fe-N-C 催化剂作为一种具有广泛应用前景的超级巨星材料,其稳定性和性能的提升是未来研究的重点。通过深入探索和不断尝试,相信在不久的将来,能够实现 Fe-N-C 催化剂的广泛应用,为绿色清洁能源的发展做出更大的贡献。

参考文献:

- [1] 凌文,李全生,张凯.我国氢能产业发展战略研究[J].中国工程科学,2022,第24卷(3):80-88.
- [2] 敖翔.Fe-N-C 基氧还原反应电催化剂的设计、优化及其性能研究[D].华中科技大学,2021.
- [3] 董以宁,李赫,宫雪等.非 Pt 基催化剂在质子交换膜燃料电池阴极氧还原反应中的研究进展[J].应用化学,2023,40(08):1077-1093.
- [4] 金瑞,王恒伟,路军岭.基于原子层沉积技术的先进能源材料设计[J].科学通报,2023,68(27):3670-3690.
- [5] 冷雷鹏.钴基氮掺杂碳电催化剂制备及氧还原性能研究[D].东北石油大学,2022.
- [6] 陈潇.氮化碳基过渡金属团簇催化剂的制备及催化性能研究[D].浙江理工大学,2023.
- [7] 苗政培.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[D].华中科技大学,2021.
- [8] 张立国.过渡金属/氧化物基电催化材料的结构设计与电子调控[D].北京科技大学,2022.
- [9] 黄爱鉴.新型电催化材料的结构设计和性能调控研究[D].电子科技大学,2023.
- [10] 夏永明.M-N-C 型碳基单原子催化剂酸性氧还原反应催化性能的理论研究[D].北京化工大学,2023.
- [11] 张艺严,陈熙元,董灵玉等.负载单原子催化剂在电还原二氧化碳领域的研究进展[J].燃料化学学报(中英文),2023,51(11):1617-1632.
- [12] 兰畅,楚宇逸,王烁等.质子交换膜燃料电池阴极非贵金属 M-N_x/C 型氧还原催化剂研究进展[J].物理化学学报,2023,39(08):25-44.
- [13] 王周扬,丁一然,曾梦琪等.先进材料的原子制造[J].科学通报,2023,68(30):4035-4054.

基金项目:重庆科技大学研究生创新计划项目+“Fe-N-C 非贵金属燃料电池阳极催化剂的可控制备及构效关系研究”+(YKJCX2320509)