

[Review]

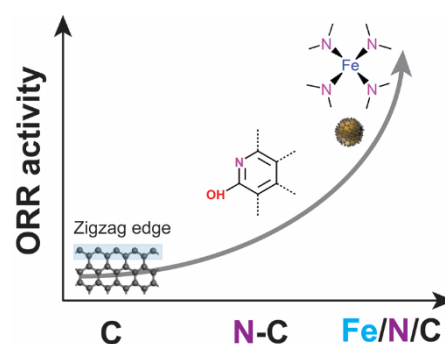
doi: 10.3866/PKU.WHXB201806131

www.whxb.pku.edu.cn

Advances in Active Site Structure of Carbon-Based Non-Precious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

YANG Xiaodong¹, CHEN Chi², ZHOU Zhiyou^{3,*}, SUN Shigang³¹ College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian Province, P. R. China.² Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, P. R. China.³ Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: Carbon-based non-precious metal catalysts, represented by pyrolyzed Fe/N/C, are the most promising catalysts to replace platinum for the oxygen reduction reaction (ORR). Therefore, further improvement of their performance will be significant for commercialization of proton exchange membrane fuel cells. Unveiling the nature of active sites at the atomic scale paves the way for rational designs of Fe/N/C catalysts with high activity and durability. Herein, we review the advances in the active site structure of carbon-based non-precious metal catalysts. Three types of active sites are discussed in the order of their ORR activity, namely, iron/nitrogen-containing sites, nitrogen-containing sites, and carbon defects. In the iron/nitrogen-containing sites, some of iron atoms are amorphous and positioned in a porphyrin-like plane structure with single-iron-atom coordinated to nitrogen. Iron in porphyrin-like sites is believed to directly bind to dioxygen with electron transfer from e_g -orbitals (d_{z^2}) of iron to antibonding orbitals of dioxygen. Factors governing the energy level of e_g -orbitals (d_{z^2}) are certainly effected the ORR activity, including coordination number, atom type, axial ligand effect and electron-donating/withdrawing capability of the carbon matrix. The structures of porphyrin-like iron centers are described as four-coordinate FeN_4 , five-coordinate N-FeN_{2+2} , $\text{O}_2\text{-FeN}_4\text{C}_{12}$ and Fe-N_{2+2} bridging two graphene edges. Moreover, some highly active sites are proposed with basic N-group or defective carbon neighboring the Fe-N center. It is worth noting that surface probing is a powerful tool to identify porphyrin-like iron sites, as well as to estimate its density and turnover frequency. The prospect of surface probe is combined with spectroscopy techniques that will be tremendously helpful in providing further insights of pyrolyzed Fe/N/C. Besides the iron in porphyrin-like sites, other iron atoms are incorporated into crystalline iron nanoparticles and clusters, which are speculated to facilitate electron transfer from nitrogen-doped carbon to dioxygen. However, the role of crystalline iron remains uncertain, because conflicting experimental results are often observed when crystalline iron is removed. Nonetheless, it is undoubted that the iron doping highly boosts the ORR activity of carbon-based catalysts. The next category consists of the nitrogen-containing sites. Various models have been developed to describe the nitrogen-doping carbon catalysts. These include synthesis of planar nitrogen by the layer-by-layer space-confined method, controlled-synthesis of nitrogen on highly-oriented pyrolytic graphite, and selective graft of acetyl group on pyridinic-nitrogen. Strong evidences from models of nitrogen-doping carbon catalysts identify the ortho-carbon atom of the pyridinic ring is the reactive site. The last sites, dopant-free defective carbon, are also found to contribute to ORR. Exploring and summarizing the active sites of pyrolyzed Fe/N/C deepen our understanding of the structure-performance relationship and paves the way for new synthetic strategies. It is expected that the activity as well as stability of pyrolyzed Fe/N/C can be further improved, by exploring the active sites and the ORR mechanism.



Received: April 11, 2018; Revised: June 6, 2018; Accepted: June 7, 2018; Published online: June 13, 2018.

*Corresponding author. Email: zhouzy@xmu.edu.cn; Tel.: +86-592-2180181.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21703184, 91645121) and the National Key Research and Development Program of China (2017YFA0206500).

国家自然科学基金(21703184, 91645121)和国家重点研发计划(2017YFA0206500)资助项目

Key Words: Oxygen reduction reaction; Carbon-based non-precious metal catalyst; Active site; Electrocatalysis; Fuel cell

碳基非贵金属氧还原电催化剂的活性位结构研究进展

杨晓冬¹, 陈驰², 周志有^{3,*}, 孙世刚³

¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021

² 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210

³ 厦门大学化学化工学院, 能源材料化学创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 以热解型Fe/N/C为代表的碳基非金属材料被认为是当前最具潜力替代铂的非贵金属氧还原催化剂, 其综合性能的进一步突破, 对于推动质子交换膜燃料电池商业化应用具有重要意义。对热解型Fe/N/C催化剂活性位结构的深入认识是实现催化剂高活性位密度和高稳定性理性设计的关键。本文总结了热解型Fe/N/C活性位的研究进展, 重点介绍了非晶态铁氮配位活性中心、氮掺杂和碳缺陷三类活性位构型。由于热解型Fe/N/C是非均相的, 结构非常复杂, 导致在活性位认识上还存在诸多争议, 本文总结阐述了活性位结构的不同观点。最后, 我们展望了Fe/N/C催化剂活性位研究的未来方向。

关键词: 氧还原反应; 碳基非贵金属催化剂; 活性位; 电催化; 燃料电池

中图分类号: O646

1 引言

燃料电池是一种清洁、高效的电化学能源转化装置, 有望缓解人类对化石燃料的依赖和解决传统燃料转化造成的环境污染。目前, 实现燃料电池的大规模商业化应用, 仍有许多科学及工程问题亟待解决, 如电池的成本、寿命, 以及燃料的储运等。催化剂作为燃料电池的核心组成部分, 其活性将直接影响燃料电池的能量转换效率和输出功率。当前燃料电池仍依赖价格昂贵的铂基催化剂, 其成本约占电池总成本的40%以上, 且难以通过规模化生产降低成本¹。此外, 地球上铂族金属资源分布严重不均匀, 约铂族金属储量的89%分布在南非, 9%在俄罗斯境内, 我国的铂金属储量仅为0.47%。全球铂的年产量仅200吨左右, 价格波动很大, 而且随需求量增大而急剧上升。燃料电池对铂的依赖是阻碍其大规模商业化应用的瓶颈。

燃料电池的阴极是氧还原反应(ORR), 其动力学很迟缓, 导致燃料电池中的铂催化剂绝大部分用于阴极。探索以资源丰富的物质为原料, 制备

廉价高效的非贵金属氧还原催化剂对于降低燃料电池的成本, 推进其商业化应用具有重要意义²。热解型Fe/N/C作为非贵金属ORR催化剂在近年来的研究中展示出极大的应用潜力。例如, 加拿大Dodelet组报道了一系列高ORR活性的热解型Fe/N/C催化剂: 2009年³制备的Fe/N/C催化剂体积活性达到 $99 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-3}@0.8 \text{ V}$; 2011年⁴将活性提高至 $230 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-3}@0.8 \text{ V}$, 非常接近美国能源部提出的目标², 即2010年达到 $130 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-3}@0.8 \text{ V}$; 2015年达到 $300 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-3}@0.8 \text{ V}$ 。近三年, 先后有多篇工作报道Fe/N/C催化剂在氢氧质子交换膜燃料电池(H₂-O₂ PEMFC)中的最大功率密度超过 $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如2015年周志有等⁵报道的硫掺杂Fe/N/C催化剂($1.03 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), 2017年陈忠伟等⁶报道的石墨烯/碳纳米颗粒复合Fe/N/C催化剂($1.06 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), 2017年水江澜等⁷报道的高铁含量Fe/N/C催化剂($1.14 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)。事实上, 通过优化氧气传质仍有希望进一步提高热解型Fe/N/C催化剂在燃料电池上的性能, 主要方法如调控孔径类型和孔径分布⁸⁻¹², 调控催化剂表面亲疏水性¹³。

热解型Fe/N/C催化剂在活性上已初步具备实际应用的潜力, 但其稳定性仍有待提高。在H₂-O₂ PEMFC运行100 h后, Fe/N/C催化剂高电位的放电活性只剩15%–30%¹⁴⁻¹⁹。高稳定性是热解型Fe/N/C催化剂走向实际应用的重要指标。如何突破稳定性和活性的瓶颈, 关键在于从原子层面上认识活性中心结构、反应路径和活性衰减过程的



周志有, 现任厦门大学化学与化工学院教授。主要研究领域: 电催化, 燃料电池, 非铂电催化剂和电化学原位红外光谱。

本质,从而理性地设计高性能催化剂。近年来,关于活性中心和反应路径的认识始终没有定论,主要困难来自在高温热处理过程中前驱体发生了不可控的热解重构,产物结构复杂,并且可能同时存在不同类型的活性结构,如单原子 Fe 中心、包覆金属颗粒的碳表面、氮掺杂位和碳缺陷位等等。为了深入认识氧还原催化活性中心,进而实现对高性能催化剂的理性设计,研究者们开展了大量工作。本文从铁氮活性位、氮掺杂活性位和碳缺陷活性位三部分展开介绍,最后对热解型 Fe/N/C 催化剂进行展望。

2 Fe/N/C 活性位

少量的过渡族金属可以大幅度提高氮掺杂碳材料的氧还原活性,我们将这类材料称为 Me/N/C,其中 Me 代表金属(metal)。目前,Me/N/C 中常用的金属包括:铁、钴和锰,其中 Fe/N/C 是氧还原活性最高的一类催化剂。因此,Me/N/C 催化剂活性位的研究主要集中在 Fe/N/C。

热解 Fe/N/C 催化剂中,铁通常以两种物相形式存在:原子级分散的非晶态铁和以纳米粒子或团簇形式存在的晶态铁或 Fe₃C。这两种形式都被认为可能具有氧还原反应催化活性。

2.1 Fe/N/C 中的非晶态铁

2.1.1 非晶态铁中心结构的推测

存在非晶态 Fe 的 Fe/N/C 中,Fe 普遍被认为是氧还原反应活性中心。然而其具体结构却一直是争论的焦点。Dodelet 等²⁰运用飞行时间二次离子质谱技术(TOF-SIMS)分析以醋酸铁和铁卟啉为前驱体、在不同气氛(H₂/NH₃/Ar)和温度(400–1000 °C)下热处理所制得的催化剂活性中心。实验检测到 FeN₄C_y⁺和 FeN₂C_y⁺物种,其丰度与氧还原活性成正相关,表明在催化剂中同时存在 FeN₄-C 和 FeN₂-C 位点。另外,在 700–900 °C 区间热处理可生成大量的 FeN₂-C 位点。作者认为 FeN₂-C 的活性比 FeN₄-C 高。

在随后的工作中,人们则倾向于认为 FeN₄-C 具有更高的氧还原活性。Ferrandon 等²¹利用⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱、X 射线吸收近边结构谱(XANES)等多种技术系统地研究聚苯胺、炭黑和氯化铁为前体制备的 Fe/N/C 体系,得到以下几个结论:(1) 活性最好的催化剂具高的微孔率,以容纳大量的 Fe-N₄ 活性位;(2) 较低的热处理温度可能会形成更易溶于酸的含铁物种,且不会形成碳包覆层,使最终催化剂中铁的含量降低;(3) 氧还原反应活性与形成的石墨型 N、Fe-N 物种含量以及 BET 表

面积、微孔率都有很好的相关性,而吡咯型 N 对活性的贡献不大;(4) S 元素的添加可促使热处理时形成 FeS,抑制碳化铁生成,对形成 Fe-N₄ 中心有利。

铁中心六配位结构也被认为是非晶态 Fe 的可能活性位之一,其结构为在平面上形成 FeN₄ 结构,在轴向上和上下两个配体连接,形成六配位。苏党生等²²运用穆斯堡尔谱对使用邻/间/对-苯二胺为前体制备的催化剂进行分析,提出 FeN₆ 结构,即在平面的 Fe^{III} 卟啉上下各与一个吡啶配位[Fe^{III}(porphyrin)(pyridine)₂]。苏党生等关于 Fe^{III} 处于六配位结构的观点与 Schlenker 等²³相似,后者采用⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱研究热解后的 Fe-TMPP-Cl 得出了相似的结论。他们认为,活性位点的 Fe^{III} 处于六重配位环境,其中包括 4 个氮和另外两个部分,可能是氧和/或碳。

Dodelet 等²⁴总结了铁质量分数在 0.03%–1.55% 范围内的 Fe/N/C 催化剂。结合穆斯堡尔谱和 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)研究活性中心,他们将含铁物种分为五类,分别为亚铁离子处于低自旋态(FeN₄/C, D1)、中间自旋态(FeN₂₊₂/C, D2)、高自旋态(N-FeN₂₊₂/C, D3)的 FeN₄ 位点、表面氧化的氮化铁纳米颗粒(D4、D5)以及铁质量分数大于 0.27% 时存在的不完整 FeN₄ 结构。三种非晶态 Fe 的结构和其 d 轨道电子填充如图 1 所示。其中只有 D1 和 D3 具有一定的抗酸性,D3 只在 NH₃ 中热处理时才会形成,其铁原子与五个吡啶 N 配位,并且在附近存在着可质子化的 N 基团,也有利于提高活性。氧还原反应活性主要来源于 D1 和 D3 两种结构。这是因为 D1 和 D3 结构中,亚铁离子的 3d_{z²} 轨道没有被完全占据,D2 则被完全占据,不能吸附 O₂。作者描绘了 D1、D2、D3 结构的可能存在形式,并设想了 D3 结构未质子化、质子化和被阴离子中和的结构变化,如图 1d 所示。进一步研究²⁵表明,分别在控制 Ar 或 NH₃ 的气氛进行二次热处理得到的高活性 Fe/N/C 催化剂也得益于 D1 和 D3 位点数量增加。在 Ar/NH₃ 混合气氛中热处理的催化剂相比在纯氩气中热处理具有更大的孔隙率,可参与反应的催化位点更多。因此氧还原反应活性更高,而纯氩气中热处理形成的活性位点有一部分被隔绝在内部,不能发挥作用。

五配位的 D3 (N-FeN₂₊₂/C)和细胞色素 c 氧化酶的结构相似。细胞色素 c 氧化酶作为动物体内的氧还原反应催化剂,在自然界中已存在了十亿年之久。它的结构中也包含铁(II)卟啉大环结

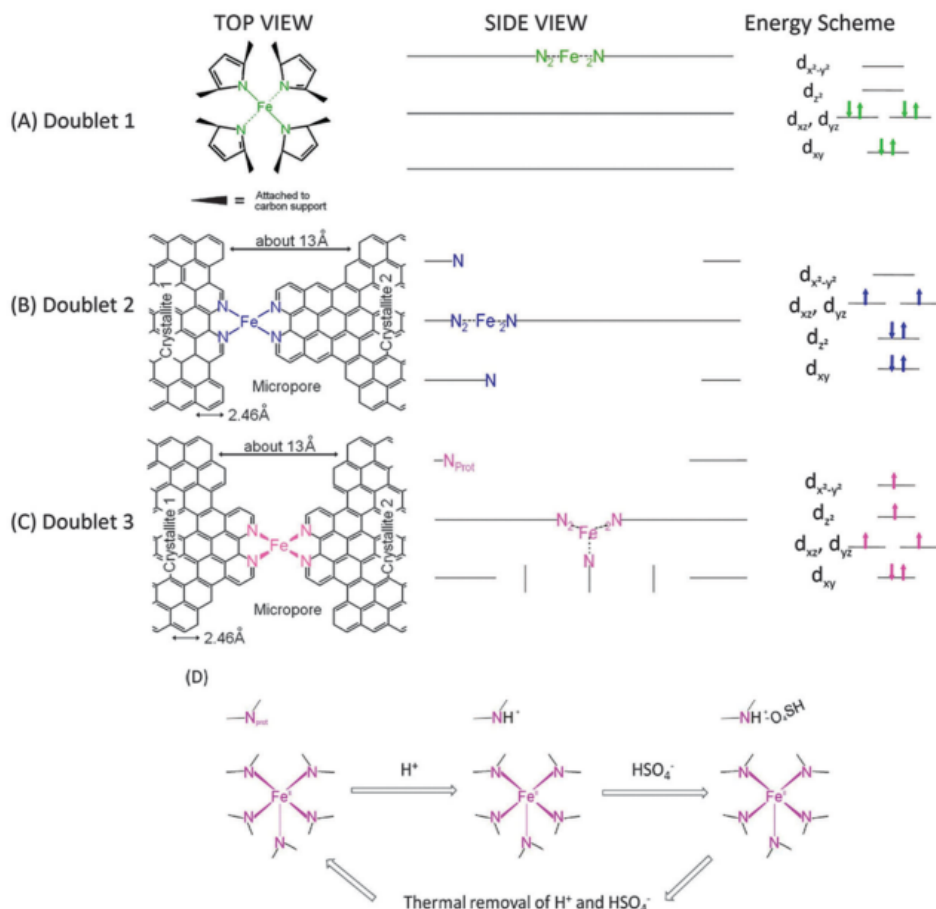


图 1 (a) FeN₄/C, (b) FeN₂₊₂/C 和 (c) N-FeN₂₊₂/C 活性位点的结构示意图及 Fe^{II} 的电子轨道填充示意图; (d) N-FeN₂₊₂/C 位点变化示意图, 从左至右分别与其相邻的 N 基团未质子化、质子化和阴离子中和, 当处于质子化状态时活性最高²⁴

Fig. 1 Proposed structures and Fe^{II} molecular orbitals of (a) FeN₄/C, (b) FeN₂₊₂/C 和 (c) N-FeN₂₊₂/C. (d) Schematizes the changing ORR-activity of the composite N-FeN₂₊₂...N_{prot}/C site, where N-FeN₂₊₂/C has the D3 signature. The activity of the composite site is low when the basic N-group neighbouring the N-FeN₂₊₂/C moiety is unprotonated (left) or protonated and anion-neutralized (right). The activity is high when this N-functionality is protonated but not neutralized (center)²⁴.

构, 并且铁中心还连接着一个轴向咪唑基配位, 属于五配位结构。Cho 等²⁶ 受此启发, 将吡啶修饰在碳纳米管上作为轴向配体固定酞菁铁分子, 使铁中心形成五配位结构, 制得 FePc-Py-CNTs 催化剂。碳纳米管可提供电子快速传输的通道。该催化剂在碱性介质中表现出很高的氧还原反应活性和稳定性。对四配位和五配位结构的密度泛函理论(DFT)计算(图 2)结果表明, 轴向配体的轨道会与铁的 3d 轨道进行杂化, 改变其电子结构和几何结构, 使五配位铁更容易吸附氧气, 并且可使 O-O 键拉伸程度增大, 更容易断裂, 从而提高氧还原反应速率。另一方面, 对于四配位的结构, 氧气吸附造成铁原子的位移较大, 拉伸并弱化 Fe-N₄ 键, 导致催化剂稳定性下降; 而在五配位

结构中, 氧气吸附对铁原子的位移影响非常小, 因此稳定性显著提高。

刘劲刚等²⁷ 也报道了一项类似的工作。他们在多壁碳纳米管上修饰咪唑, 再通过轴向配位的方式连接铁卟啉, 制得与亚铁血红素结构非常类似的(DFTPP)Fe-Im-CNT 氧还原催化剂。这种仿生催化剂在酸性和碱性介质中均表现出优良的氧还原反应活性和四电子反应选择性。在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中的半波电位可达到 0.880 V (可逆氢电极, RHE), 在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 中的半波电位为 0.922 V (RHE), 而不含轴向配体的对照样品(DFTPP) Fe-CNT 的催化活性则非常低, 反映出五配位结构的重要性。这两项工作仿生 Me/N/C 催化剂为进一步设计制备高性能的氧还原催化剂提供了一个新

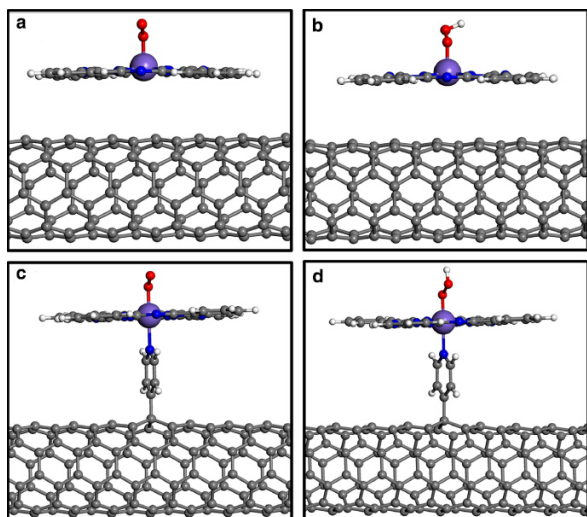


图2 DFT理论计算模型: (a)氧气吸附在FePc-CNT的模型; (b)OOH物种吸附于FePc-CNT; (c)氧气吸附于FePc-Py-CNT; (d)OOH物种吸附于FePc-Py-CNT²⁶

Fig. 2 (a) Optimized structure of O₂ adsorbed on FePc-CNT structure. (b) Optimized structure of OOH molecule adsorbed on FePc-CNT structure. (c) Optimized structure of O₂ adsorbed on FePc-Py-CNT structure. (d) Optimized structure of OOH molecule adsorbed on FePc-Py-CNT structure²⁶.

The grey, blue, white, red and violet balls represent the carbon, nitrogen, hydrogen, oxygen and iron ion, respectively.

的思路,其明确的五配位结构也为热解型Fe/N/C催化剂的非晶态Fe结构猜想提供了参考。

人们对于非晶态Fe中心结构猜想的差异,其主要原因是热解型Fe/N/C催化剂高度异相,且在谱学研究中各个Fe物种之间的相互干扰。如何排除惰性相的干扰是研究的关键。Jaouen等²⁸通

过控制热解型Fe/N/C催化剂的制备条件,获得了Fe单原子分散的催化剂,即在EXAFS中没有观察到Fe-Fe键。在排除铁纳米颗粒/铁团簇的影响后,作者观察到以Fe单原子分散形式的催化剂具有极好的氧还原活性。随后,通过拟合作者认为高活性Fe/N/C催化剂的结构为FeN₄C₁₂类卟啉结构,并在轴向上通过端式/侧式吸附O₂,从而形成五配位的FeN₄C₁₂O₂物种,如图3所示。作者通过几何结构分析,提出类卟啉物种可能存在于高度无序的石墨烯片或石墨烯Z字形边缘间,形成一个微孔。他们也分析了在氩气和氨气中热处理的影响。在氨气中热处理促进形成可质子化的含N基团,进一步提高FeN₄C₁₂物种的氧还原反应活性。Kramm等²⁹利用H₂/N₂混合气氛热处理和酸洗的过程有效地除去晶态铁颗粒/铁簇,制备出只含有FeN₄的Fe/N/C催化剂。这两项工作是人们首次从实验上完美地拟合出Fe/N/C催化剂的构型。尽管,FeN₄C₁₂O₂可能并非真实存在,而是多种Fe单原子物种平均后的折中结构,但其意义在于首次从实验上确定了氧气吸附的第五配位结构,也通过几种碳结构的拟合展示了碳基底对于中心FeN₄结构直接且显著的影响。

近年来低加速电压(< 80 kV)下工作的透射电镜快速发展,分辨率和对对比度大幅度提高,可以直接观察轻元素的原子像,且结合低能电子损失谱可实现轻元素之间的分辨,例如可分辨碳、氮和硼元素³⁰⁻³⁴。利用此技术,在近期的工作中Zelenay等³⁵观察到FeN_x镶嵌于石墨烯骨架中的原子像(图4a),并且利用具有原子级分辨的电子能量损失谱确定了Fe/N比为1/4(图4b),从而直观地在电镜下观察到FeN₄镶嵌于石墨烯框架中。包信

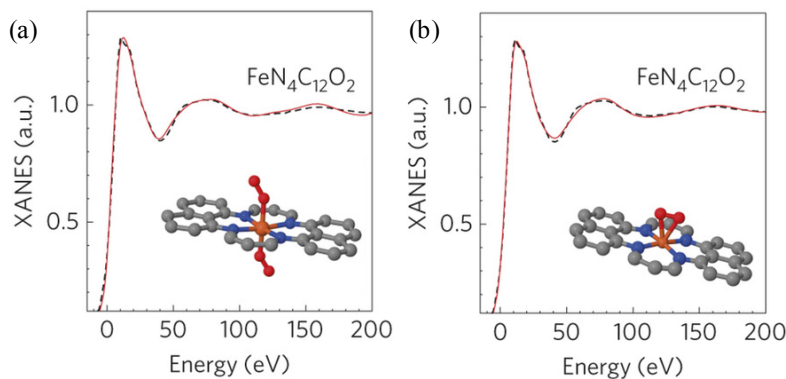
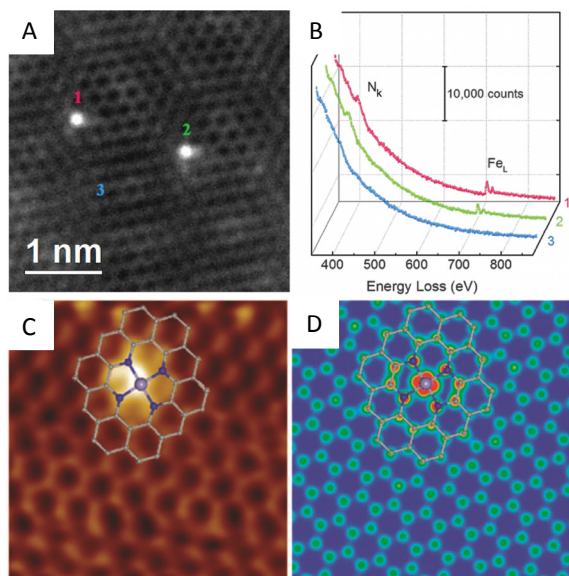


图3 Fe/N/C中Fe元素K边的X射线近边吸收光谱和结构拟合。(a)FeN₄C₁₂上下两侧端式吸附两个氧气分子; (b)FeN₄C₁₂侧面吸附一个氧气分子²⁸

Fig. 3 Fe K-edge XANES of Fe/N/C catalyst and structure fitting. (a) FeN₄C₁₂ moiety with two O₂ molecules adsorbed in end-on mode. (b) FeN₄C₁₂ moiety with one O₂ molecule adsorbed in side-on mode²⁸.

The brown sphere represents an iron atom, whereas blue, grey and red spheres identify nitrogen, carbon and oxygen atoms, respectively.

图4 FeN₄C_γ 结构分析Fig. 4 Structural analysis of FeN₄C_γ.

(a) HAADF-STEM image of individual Fe atoms (labeled 1 and 2).
 (b) Electron Energy Loss Spectra of the N *K*-edge (*N_k*) and Fe *L*-edge (*Fe_L*) acquired from single atoms (1, 2 and 3)³⁵. (c) Low-temperature scanning tunneling microscopy (LS-STM) image of graphene-embedded FeN₄. (d) Simulated STM image for figure c³⁶.

和等³⁶也在由卟啉铁和石墨烯纳米片球磨得到的样品中观察到 FeN₄ 结构。他们利用球差电镜和低温扫描隧道显微镜观察到 FeN₄ 结构, 如图 4c 和 4d 所示。图 4 中所示的 FeN₄C_γ 结构均是 FeN₄ 镶嵌于石墨烯平面中。事实上, 绝大部分的单原子 Fe 分散于碳边缘(edge), 且边缘处的 FeN₄ 结构可能具有更高的氧还原活性。当然, 边缘处的 FeN₄ 也更不稳定, 在电子束照射下其结构很快就被破坏。

此外, 吴宇恩等³⁷提出 Fe、Co 双金属中心和邻近 N 配位的活性位结构。他们认为双金属活性位结构更有利于 O—O 键断裂, 可以提高催化剂的稳定性。在 50000 圈电位(0.6–1.0 V vs RHE)循环中, 催化剂活性几乎没有衰减。不过, 电位循环窗口太小, 达不到加速衰减实验的效果, 其稳定性有待进一步确定。

2.1.2 反应界面上的非晶态铁

氧还原电催化过程仅发生在催化剂表面。然而, 常用的 Fe/N/C 催化剂表征方法, 包括 EXFAS^{25,28,29}, ⁵⁷Fe 穆斯保尔谱^{25,28,29,38,39}, 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)^{20,39} 和 X 射线光电子能谱(XPS)^{40,41} 等, 均是表征材料体相或近表面信息的手段。除了使用高能电子探测的 EXFAS, 上述其它方法难于用于水溶液原位表征, 使得仅

用这些方法难于捕捉到真正参与反应的表面物种的信息。

原位谱学可以通过观察催化活性物种随电化学过程的变化, 有利于排除干扰, 更准确地反映催化活性位结构的信息。例如 Mukerjee 等^{42–44} 利用原位 X 射线吸收光谱(*in situ* XAS)技术, 在氧还原反应过程中观察到中心 Fe 离子发生变价, 由平面型的 O_x-Fe-N₄ 转变成非平面型的 Fe-N₄。他们认为氧还原反应过程始于中心金属离子的变价, 即 Fe-N₄ 中心吸附 O₂ 后, Fe²⁺ 转变成 Fe³⁺, 如图 5a 所示。他们⁴⁵ 同时发现在碱溶液中碳基底的缺陷度与氧还原反应的转化数(TON)存在线性关系, 认为这是由于碳基底的缺陷增加, 破坏部分离域 π 键, 降低了基底的给电子能力(即增加了吸电子能力), 使得 Fe 的 e_g 轨道(d_{z²})的能级降低, 提高了 Fe 中心离子的氧化还原电位, 从而增强氧还原反应活性, 如图 5b 所示。

表面探针技术是获得催化剂表界面信息最为直接便捷的技术。目前, Fe/N/C 催化剂使用的表面探针一般是表面物种(含 Fe 物种)的强配体, 例如 CO、CN⁻、SCN⁻、SO₂、H₂S、SO₂、乙硫醇等^{46–49}。周志有等⁵⁰ 采用高含氮量的聚间苯二胺(PmPDA)为氮源, 制备出 PmPDA-FeN_x/C 催化剂, 其在酸性介质中的质量活性可达 11.5 A·g⁻¹@0.8 V (RHE), 过氧化氢的产率也低于 1%。该催化剂

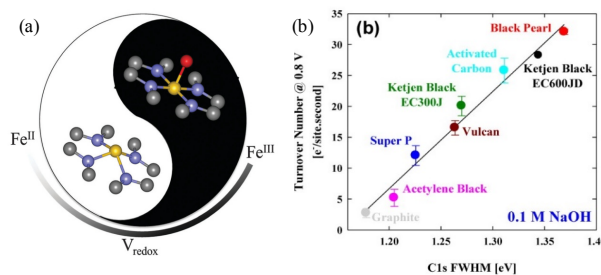


图 5 (a) Fe-N₄-C₈ 模型结构中, 氧原子垂直方向的配位引起 Fe²⁺/Fe³⁺ 的转变⁴⁴; (b) Fe-N-C 中 XPS 的 C 1s 半峰宽(碳的缺陷度)与 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 中氧还原反应的转化数(TON)之间的线性关系⁴⁵

Fig. 5 (a) The derived Fe-N switching behavior governed by the Fe²⁺/Fe³⁺ redox potential is illustrated by the structural model (Fe-N₄-C₈) with/without axially bound O atom⁴⁴. (b) Linear relationship between ORR turnover numbers in 0.1 mol·L⁻¹ NaOH electrolyte versus full-width at half-maximum of C 1s photoemission spectra⁴⁵.

The yellow, blue, grey, and red spheres identify iron, nitrogen, carbon and oxygen atoms, respectively.

同样还表现出良好的 H_2O_2 还原活性。进一步研究发现 $\text{PmPDA-FeN}_x/\text{C}$ 催化剂易被卤素离子 (F^- 、 Cl^- 和 Br^-) 和低价态的含硫物种 (如 SCN^- 、 SO_2 、 H_2S 等) 毒化 (图 6)。探针分子/离子占据金属活性位后, 金属中心无法进行氧还原反应过程。实验上可以观察到加入表面探针前后, 金属中心催化剂的氧还原反应活性明显下降。由此证明 FeN_x/C 的活性位含有 Fe 元素。

表面探针分子/离子还可以用于估算表面活性位的密度和催化转换频率 (TOF)。Strasser 等⁵¹ 发现 MeN_x/C 催化剂可在低温下化学吸附一氧化碳, 且吸附量和氧还原活性成正比, 如图 7 所示。由此, 他们提出利用脉冲化学吸附获得 CO 吸附量, 从而定量估算 MeN_x/C 催化剂表面的活性点密度和催化转换频率 (TOF)。另外, 一氧化氮 (NO) 和亚硝酸根 (NO_2^-) 在酸性介质中氧还原反应电位窗口 (0.3–1.0 V vs RHE) 内可以和 FeN_x/C 形成稳定的配位。在更低电位时 (-0.3 – 0.3 V vs RHE) 吸附物种

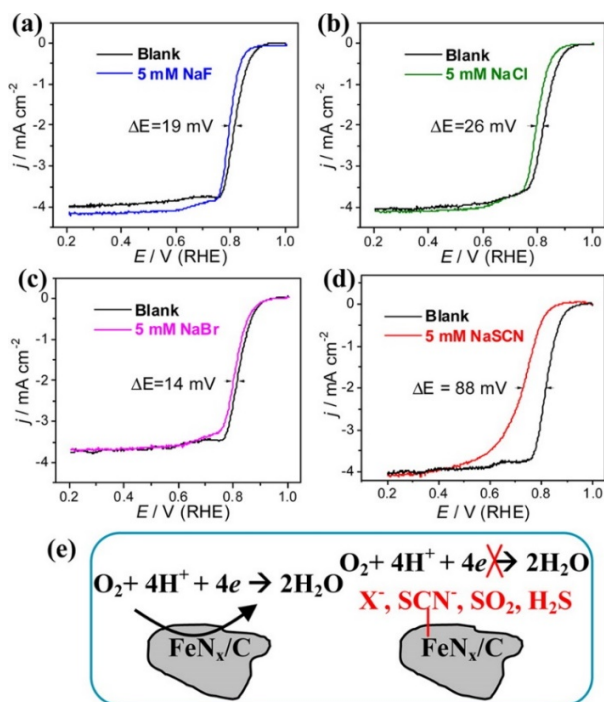


图 6 阴离子对 $\text{PmPDA-FeN}_x/\text{C}$ 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中氧还原反应活性的影响 (a) F^- , (b) Cl^- , (c) Br^- 和 (d) SCN^- ; (e) 卤素离子和低价态的含硫物种 (如 SCN^- 、 SO_2 、 H_2S 等) 毒化 FeN_x/C 催化剂示意图⁵⁰

Fig. 6 Effects of (a) F^- , (b) Cl^- , (c) Br^- , and (d) SCN^- ions on ORR activity of $\text{PmPDA-FeN}_x/\text{C}$ catalyst in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. (e) Illustration of halide ions and S-containing species on the ORR of FeN_x/C catalyst⁵⁰.

All above four ion concentrations were $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;
catalyst loading: $0.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; rotating speed: $900 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.

(NO) 则被还原成 NH_3 和 N_2 。Kucernak 等⁵² 利用 NO 吸脱附 (NO stripping) 的电量, 估算出 FeN_x/C 活性位的数量。这两项工作将非贵金属的表面探针技术从定性表征发展为定量表征技术, 为缺乏高效表征技术的 FeN_x/C 研究提供了一种有力的工具。可以预见表面探针技术将会是 FeN_x/C 催化剂的一个重要研究方向, 尤其是将其与电化学原位谱学技术相结合。

热解 FeN_x/C 催化剂结构复杂, 存在多种物相, 难以研究活性位结构。要深入认识催化活性位, 需要借鉴表面科学已取得巨大成功的单晶模型催化剂研究思想, 构筑结构比较明确可控的 FeN_x/C 模型催化剂。单层石墨烯可认为是碳材料的一个理想模型。周志有等⁵³ 在 $\text{FeCl}_3(\text{g})/\text{NH}_3$ 前驱体气氛中, 高温热处理单层石墨烯, 制得单原子层的 FeN_x/C 模型催化剂, 如图 8 所示。单层 FeN_x/C 表现出与纳米 FeN_x/C 催化剂相近的氧还原反应活性和相同 SCN^- 毒化响应。以此为模型催化剂, 通过控制模型催化剂中 FeN 含量, 观察到 $\text{N}_x\text{-Fe}$ 含量与氧还原反应活性之间的线性关系, 证明了 $\text{N}_x\text{-Fe}$ 为氧还原反应的活性位。另外, 还观察到氧还原活性随着石墨烯的缺陷位密度增加而升高, 但石墨烯的层数对活性影响比较小。值得一提的是, 此体系中所有物种均在表面上, 即氧还原的反应界面, 可以准确的反映出物种与氧还原反应活性之间的关系, 不存在体相物种的干扰。

2.2 FeN_x/C 中的晶态铁

热解 FeN_x/C 催化剂往往还存在着被碳包裹的铁或者 Fe_3C 晶态纳米粒子, 在 XRD 和透射电镜

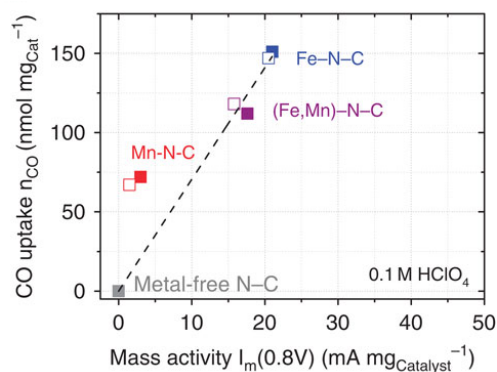


图 7 CO 吸附量与 MeN_x/C 催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中氧还原反应质量活性的线性关系图⁵¹

Fig. 7 CO uptake ($\text{nmol}\cdot\text{mg}^{-1}$) versus ORR catalyst mass activity in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ ⁵¹.

Conditions: CO adsorption at 193 K ,
desorption ramp: $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ to 693 K .

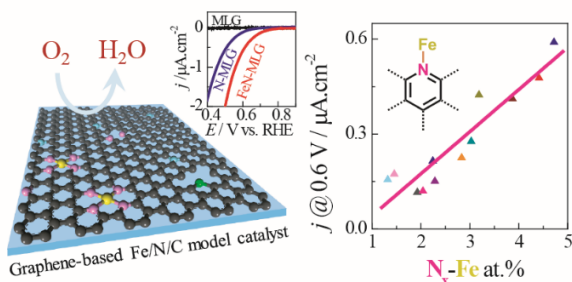


图 8 单层 Fe/N/C 模型催化剂示意图, N_x -Fe 物种与氧还原反应活性的线性关系(氧气饱和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)⁵³

Fig. 8 Schematic of monolayer Fe/N/C model catalysts, correlation between the ORR current at 0.6 V and the percentage of N_x -Fe moiety species (oxygen saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)⁵³.

测量过程中非常容易观察到。关于晶态铁在热解 Fe/N/C 催化剂中的作用有三种观点。

其一, 晶态铁是电化学惰性相, 不参与电催化过程, 甚至阻碍真正活性位的裸露, 可除去晶态铁以提高活性。例如, Jaouen²⁸ 和 Kramm²⁹ 等观察到晶体铁的存在与否并未影响 ORR 活性。他们分别用控制 NH_3 气氛处理时间和还原气氛热处理-酸洗的方法也制备出无晶态铁存在的热解 Fe/N/C 催化剂, 并表现出很好氧还原活性。Choi 等⁵⁴ 通过电化学在线电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和差分电化学质谱(DEMS)观察到, 在低电位($< 0.7 \text{ V}$)时 Fe 发生溶解, 但活性并未衰减; 在高电位($> 0.9 \text{ V}$)时, 部分碳发生氧化, 活性衰减。同时, 他们也发展了电化学除去晶态铁的方法¹⁹。

其二, 晶态铁在高温热处理下促进氧还原反应活性中心的形成, 但其本身并不是氧还原活性位, 对氧还原反应也没有直接的贡献。实验上的依据是, 通过热处理、酸洗等条件改变铁的状态, 但并未观察到氧还原反应活性与铁的改变之间存在联系, 反而氧还原反应活性与碳、氮的变化更相关。因此, Ozkan 等⁵⁵ 部分学者认为 Fe 只是在高温中催化活性位的形成, 而其自身并不参与催化氧还原反应。

其三, 封装在碳薄层内的晶态铁能够促进碳表面对氧还原反应的活性, 但铁本身并未直接参与氧气还原反应。包信和等⁵⁶ 将二茂铁和叠氮化钠在氮气中 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 制备出豆荚状碳纳米管包覆晶态铁的复合催化剂(Pod-Fe), 如图 9 所示。将晶态铁包裹在碳壳中可有效避免活泼的铁被酸腐蚀, 也有效阻止了二氧化硫等中毒, 同时 Fe 还能够向外层碳原子提供电子, 促进氧气活化。在碳外壳的保护下, 该催化剂在 10×10^{-6} (体积分数)

的 SO_2 环境中, 仍能稳定工作 200 h。DFT 结果表明铁纳米粒子的电子转移可使碳纳米管的局部功函降低, 具备催化氧还原反应的能力, 在碳的晶格中掺杂 N 原子能进一步降低局部功函, 提高氧还原反应活性。在随后的研究中, Zelenay 等⁵⁷ 在竹节状碳纳米管包裹铁颗粒(N-Fe-CNT/CNP)观察到优异的氧还原活性。胡劲松等⁵⁸ 也认为在碱溶液中, $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ 和 FeN_xC 共存可以提高氧还原反应活性, 即 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ 促进了 FeN_x 的活性。

如何从实验上证明晶态铁促进氧还原活性呢? 其难点和关键在于排除非晶态 Fe- N_x 的影响, 以确定氧还原活性来自晶态铁纳米颗粒。Gewirth 等⁵⁹ 通过分别在 Cl_2 和 H_2 气氛两步热处理, 除去了 Fe/N/C 中的非晶态 FeN_xC_y , 催化剂中只有还原态的碳包裹铁纳米颗粒。他们观察到在 Cl_2 气氛中高温处理后, 晶态 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ 和非晶态 FeN_xC_y 均转化为 FeCl_3 , 催化剂失活; 但失活后的催化剂再通过氢气还原形成晶态 Fe 后, 其氧还原活性又得到恢复。据此, 他们认为碳包裹的铁纳米粒子是具有氧还原活性的。在近期的工作中, Jaouen 等⁶⁰ 通过对比四种 Fe/N/C 催化剂, 它们分别具有不同含量的 FeN_xC_y 物种和氮掺杂碳包覆的铁纳米颗粒($\text{Fe}@N\text{-C}$)。他们观察到 FeN_xC_y 物种和 $\text{Fe}@N\text{-C}$ 均具有 ORR 催化活性, 其中 FeN_xC_y 物种表面绝大部分进行 4 电子过程, 小部分经历 2 电子过程生成 H_2O_2 ; $\text{Fe}@N\text{-C}$ 表面绝大部分进行 4 电子过程。单纯的铁纳米颗粒(未包覆)或者氮掺杂碳不具备过氧化氢还原能力(图 10)。

此外, Mukerjee 等⁶¹ 通过 *in situ* XAS 测试, 认为豆荚状结构的晶态铁并非活性位, 其催化过程可能是在氮掺杂碳表面进行的。在之前的工作中^{42,44}, 他们观察到 FeN_xC_y 物种会在 ORR 过程中

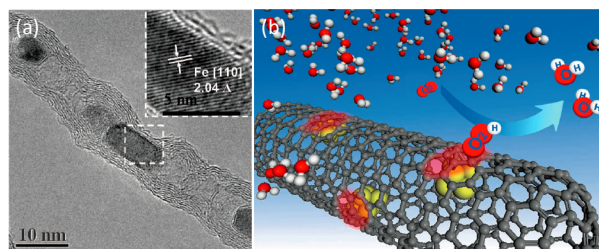


图 9 (a) 豆荚状碳纳米管包覆铁纳米颗粒催化剂(Pod-Fe)的高分辨透射电镜图, 插图为铁纳米粒子[110]晶面的高分辨图; (b) Pod-Fe 催化剂催化氧还原示意图⁵⁶

Fig. 9 (a) HRTEM image of Pod-Fe with the inset showing the [110] crystal plane of the Fe particle. (b) A schematic representation of the ORR process at the surface of Pod-Fe catalyst⁵⁶.

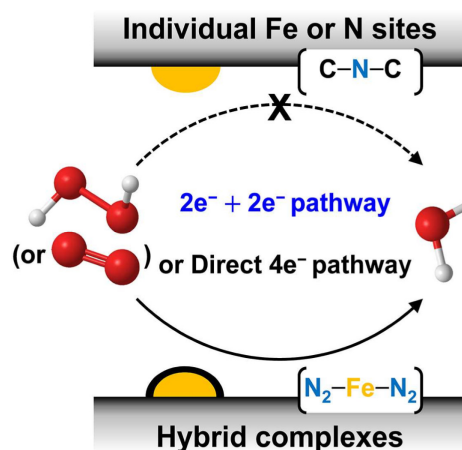


图 10 Fe/N/C 催化剂在酸性中 ORR 机理⁶⁰

Fig. 10 ORR mechanisms on Fe/N/C catalysts in acid medium⁶⁰.

发生变价，而在豆荚状结构中，他们未观察到形成 Fe—N 键，且 Fe 价态并不随电极电位移动而发生变化。因此，他们认为这类材料中氮掺杂碳是氧还原活性位。不过需要注意的是，该研究制备的豆荚状结构 Fe 质量分数很高(3.1%)，而通常非晶态的 FeN_xC_y 中 Fe 含量低于 1%，甚至低于 0.5%。因此，较高含量的晶态 Fe 可能会掩盖低含量 FeN_x 的信号，使得 *in situ* XAS 未能观察到 Fe-N 配位。

当前，对于晶态铁对氧还原催化性能的作用还没有定论。非晶态 FeN_xC_y 物种具有优异氧还原活性，且铁含量往往非常低，甚至痕量金属即可大幅度提高氧还原活性。然而，目前的诸多证据中均不能完全排除 FeN_x 的影响。哪怕是利用还原气氛除去非晶态铁的方法也难以保证单原子分散的 FeN_x 已完全除去或被重构团聚成晶态铁。同时，现有的检测技术也难以在晶态铁中分辨出少量/微量的非晶态铁。晶态铁在催化剂中的作用有待完美的(氮杂)碳包铁催化剂的建立，以及更加精细的检测技术，如纳米级别空间分辨的 ORR 催化活性 mapping 技术等。

3 氮掺杂和碳缺陷活性位

非金属杂元素的引入也可以显著提高碳基催化剂的氧还原催化活性，例如氮⁶²⁻⁶⁴、硼⁶⁵、磷⁶⁶、硫⁶⁷、氟⁶⁸和碘⁶⁹等元素，或分子掺杂⁷⁰。其中，氮掺杂碳具有最好的氧还原活性。2009年，戴黎明等⁶²报道通过热解酞菁铁制备出氮掺杂碳纳米管(NCNT)阵列，并利用电化学方法小心地除去金属杂质，观察到其在碱性条件下具有与商业化 Pt/C 相当的氧还原活性，且具有更高的稳定性和抗 CO 毒化能力。此后，氮掺杂碳材料开始受到

的关注，其是否存在痕量金属的影响也成为了讨论的热点。Pumera⁷¹和 Schuhmann 研究组^{72,73}认为在一些所谓的“Metal-Free”催化剂中残留的微量金属杂质，如 Mn、Fe、Co 等，虽然很难被 XPS、EDS 等表征方法检测出来，却会对氧还原反应催化活性有极大的促进作用。

“自下而上”的方法可以制备出严格意义上的“Metal-Free”碳材料。“自下而上”方法指的是选择碳源通过化学反应从原子或分子合成出碳材料。此方法制备的碳材料干净，易排除痕量金属元素(如铁、钴等)掺杂对活性的影响，可以明确催化活性的来源。胡征等⁷⁴利用 MgO 模板法，以吡啶为前驱体制备出氮掺杂碳纳米管，且在碱性条件下具有不错的 ORR 活性。戴黎明等⁷⁵利用甲烷和氨气在 SiO₂ 上制备氮掺杂碳纳米管，在酸性条件下表现出一定 ORR 活性。这些催化剂是严格意义上的“Metal-Free”，有力地证明了氮掺杂可以提高氧还原活性。

在氮掺杂碳中有三种类型的氮被认为可能是氧还原反应活性位中心，包括吡啶氮(Pyridinic N)、吡咯氮(Pyrolic N)和四价氮(Quaternary N 或石墨氮)等。四价氮为非平面型的 sp³ 杂化，而吡啶氮和吡咯氮均为平面型的 sp² 杂化。通过 DFT 计算，陈胜利等⁷⁶系统分析了氮掺杂碳 11 种可能表面位的氧还原过程，发现氧还原催化活性与 OH 吸附自由能呈火山型曲线关系，其中扶手椅型石墨氮(armchair graphitic N)、锯齿形吡啶氮(zigzag pyridinic N)和锯齿形吡啶氮的氧化物活性比较高。Bao 等⁷⁷认为 zigzag 边的石墨型氮具有较合适的吸附氧气结构，其‘V’字型底顶点为氮，两个邻位碳能够分别吸附氧气分子的两个原子。同时，质子对邻位碳的进攻帮助完成氧还原反应过程，且起到至关重要作用。

实验上研究氮掺杂碳活性位通常需要巧妙的设计。魏子栋等⁷⁸利用蒙脱土的层状结构制备出几乎只有 sp² 杂化的平面型氮，即吡啶型氮和吡咯型氮，如图 11 所示。良好氧还原反应催化活性说明了吡啶型氮和吡咯型氮对氧还原反应发挥了重要的作用。乔世璋等⁷⁹通过对比氮掺杂碳材料在碱性溶液中氧还原前后的 XPS 和红外光谱，推测 ORR 过程中吡啶型氮的邻位碳原子被接上了一个羟基，如图 12a 所示。他们认为邻位碳的 OH_{ads} 为氧还原反应的中间体，吡啶型氮在氧还原反应过程扮演重要角色，而邻位碳是氧还原反应的活性位。随后，郭东辉等⁸⁰在模型催化剂方面取得重要进展，在高序热解石墨(HOPG)上选择性地制

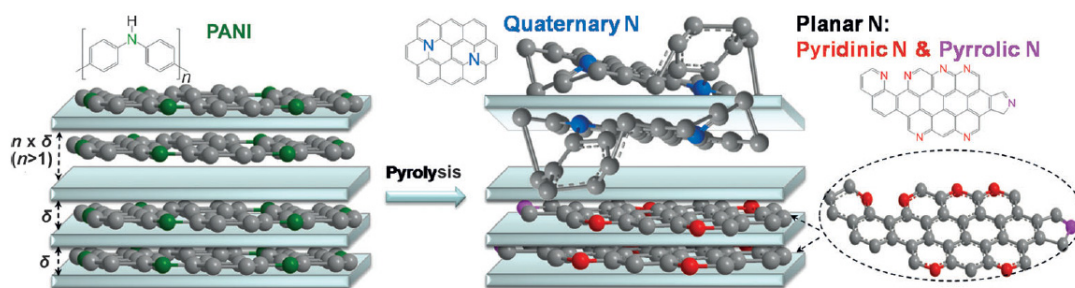


图 11 以蒙脱土为模板制备平面 N 掺杂石墨烯的示意图⁷⁸

Fig. 11 Schematic representation showing the selectivity inside and outside of montmorillonite during nitrogen-doped graphene synthesis⁷⁸.

Planar N (pyridinic- and pyrrolic- N) formed in small-layer-spacing montmorillonite with high ORR activity;

non-planar N (quaternary N) formed in large-layer-spacing montmorillonite with low ORR activity.

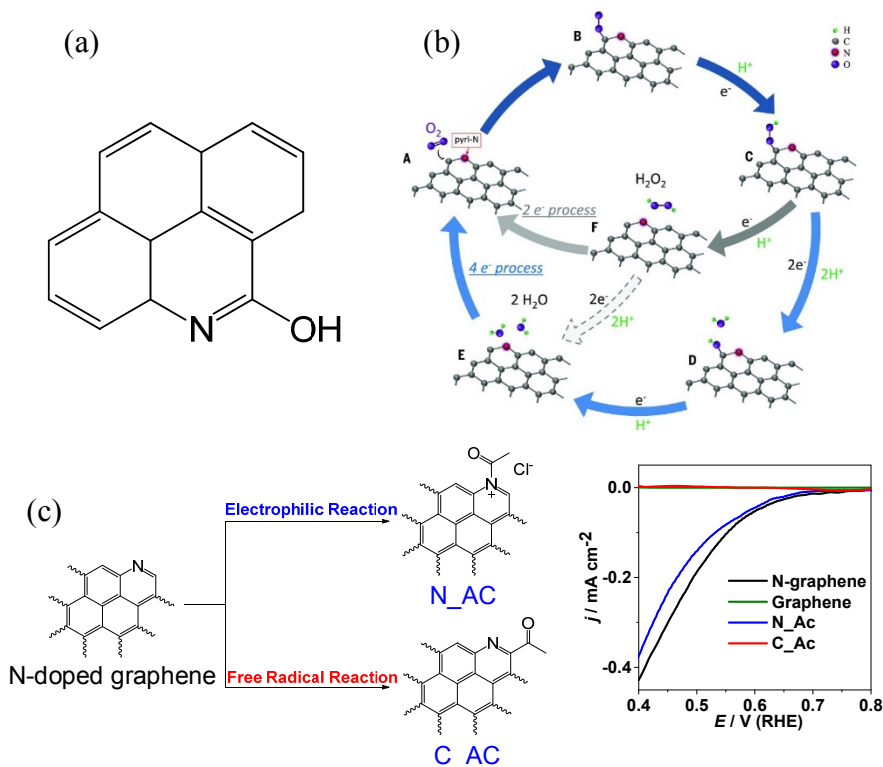


图 12 (a)吡啶型氮的邻位碳在碱性溶液接上 OH⁷⁹; (b)吡啶型氮的邻位碳上进行氧还原反应路径⁸⁰;
(c) N 掺杂石墨烯选择性乙酰化, 确认吡啶 N 的邻位碳原子为氧还原反应位⁸¹

Fig. 12 (a) OH(ads) attached on the carbon atoms close to pyridinic-N⁷⁹; (b) Schematic pathway for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon materials⁸⁰; (c) Identification of the ortho-carbon atom of the pyridinic ring as the reactive site for ORR by selective modification of acetyl group on N-doped graphene⁸¹.

备出吡啶氮和四价氮(或石墨氮)。他们观察到在酸性溶液中吡啶氮含量与氧还原反应活性直接相关, 且在反应后样品氧含量增加。他们推测吡啶氮的邻位碳接上了羟基, 并认为氧还原反应过程是在邻位碳上进行的, 其反应路径如图 12b 所示。近期, 周志有和杨立军等⁸¹借鉴有机反应中喹啉类化合物的高选择性乙酰化反应, 对氮掺杂石墨

烯催化剂进行乙酰化修饰。在亲电取代条件下, 带有孤对电子的氮原子优先被乙酰化; 而在自由基反应条件下, 吡啶氮的邻位原子被乙酰化。两个修饰样品在酸性介质中表现出截然不同的氧还原活性: 吡啶氮被乙酰化的样品, 基本能保留原先的氧还原活性; 而邻位碳原子被乙酰化的样品完全丧失了氧还原活性, 从而为吡啶氮的邻位碳

原子是氧还原活性位提供了一个实验证据(图 12c)。DFT 理论计算表明,在酸性溶液中吡啶 N 被质子化后或嫁接乙酰基后,邻位碳原子带有比较高的正电荷密度和自旋密度,使得氧气很容易在该位置上发生吸附和还原。

质子/氢氧根离子与活性位或碳基底在氧还原电位窗口内存在强相互作用,并形成多种可逆的氧化还原对。梁振兴等⁸²利用氧气溶出伏安法和考察相当宽的 pH 区间(0–2、7、12–14)的氧还原行为,认为氮杂碳材料的表面氧化还原对和氧还原反应相关。在碱性和电位低于 0.8 V vs RHE 条件下,表面形成含氧物种(*O、*OH 等),并借助氢键在外亥姆霍兹层(OHP)吸附溶解氧,传递电子促其转化为 H₂O₂。在酸性条件下,氮原子上的孤对电子被质子化,降低了大 π 键电荷密度,降低了大 π 键与氧气的相互作用,使得活性低于碱性环境。周志有等⁸³也在实验中得到相同的结论。他们对比三种具有不同吡啶氮含量的催化剂,观察到吡啶氮含量与质子化后活性的降低正相关。

对于氮掺杂碳,尚存在氧还原活性是来源于吡啶型氮还是石墨型氮的争议。该争议的主要原因可能是忽略了碳缺陷对于氧还原的贡献。吡啶型氮在较低的温度下形成,伴随着较多的碳缺陷,而石墨型氮在较高的温度下形成,碳缺陷较少。实验上观察到的吡啶型氮的活性可能有一部分来源于缺陷的额外贡献⁸⁴。

碳材料的边缘位和缺陷位具有一定的氧还原催化活性,尤其是在碱性介质中。以结构明确的石墨烯为例,王双印等⁸⁵将空气饱和的碱性电解液微滴滴在高序热解石墨(HOPG)的不同位置,利用微电极采集微液滴上的电化学信号,观察到边缘缺陷碳原子的氧还原活性显著高于平面内 sp^2 杂化碳原子。将商业石墨颗粒进行球磨,结果表明球磨时间越长,氧还原反应活性越好,说明边缘缺陷碳密度增加有利于氧还原反应。DFT 计算也指出,缺陷碳原子带有更高的电荷密度,可提供氧还原反应吸附位点。其他研究也证实⁸⁶,通过高温下对石墨烯、碳纳米管等进行等离子体刻蚀,形成非掺杂、表面富缺陷的结构,可显著提高氧还原反应催化活性。胡征等⁸⁷以苯为碳源,在高温下以 MgO 模板制备出碳纳米笼。碳纳米笼未引入杂原子,且在碱性条件下表现出良好的氧还原反应活性,如图 13 所示。通过 DFT 计算锯齿形边缘(Zigzag edge)、扶手椅型边缘(Armchair edge)、五元环缺陷和孔缺陷在各个反应步骤的自由能,结果显示锯齿形边缘和五元环缺陷表现出

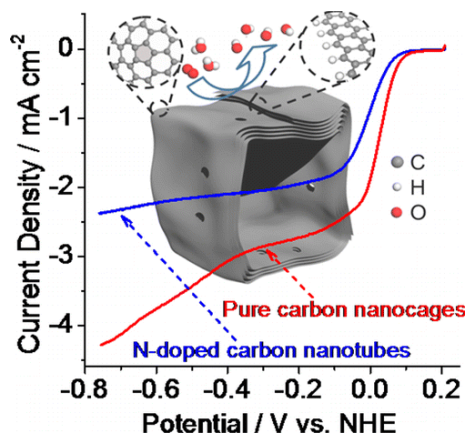


图 13 碳纳米笼示意图和其氧还原活性(碱性溶液)⁸⁷
Fig. 13 Schematic structural characters of the carbon nanocages and its ORR activity in alkaline solution⁸⁷.

随反应进行自由能下降,有利于氧还原反应过程,从而揭示了本征碳缺陷对氧还原反应活性的贡献。

其它非金属元素的掺杂碳材料,如徐维林等⁸⁸制备的氟掺杂碳材料,在碱性条件下也表现出良好的氧还原反应活性。Joo 等⁸⁹利用开尔文力显微镜(Kelvin probe force microscopy)测量了三元掺杂碳(N、S 和 O)、二元掺杂碳(N、S 和 O 两两组合)和氧掺杂碳的功函数(work function),观察到功函数与碱性中的氧还原反应活性线性反比关系。降低碳基催化剂的功函数,将提高其氧还原反应催化活性。对于杂原子掺杂的碳材料催化剂,其本质上也可解释为具有不同电负性、电子极性的杂原子打破了碳原子间原有的 sp^2 杂化电子结构平衡,使杂原子和相邻的碳原子带电荷,增加了活性中心的密度,提高氧还原反应活性。杂原子掺杂的关键是活化 π 电子,使之能被 O₂ 分子有效利用,而不在于掺杂原子本身是富电子还是缺电子⁹⁰。

4 结论

总体来说,碳基非贵金属催化剂是一类非常有前景的燃料电池氧还原反应催化剂。经过研究者几十年的努力探索,已经取得了长足进步。但要在燃料电池中取代铂催化剂,碳基非贵金属催化剂的活性,尤其是稳定性还需进一步提高。要实现这个目标的关键是对活性位结构的清晰认识,从而指导催化剂的理性设计和制备,进一步提高活性位密度。当前虽然已有大量关于活性位结构的报道,但并未能达成一致性的结论,争议很大。热解 Me/N/C 非贵金属催化剂结构复杂,很可能存在多种类型的氧还原活性位,包括单原子分散金属中心与氮配位结构、非金属氮掺杂碳,

以及碳(氮掺杂碳)包裹型金属纳米颗粒等。未来研究需要借鉴表面科学已取得巨大成功的模型催化剂研究思路,力求通过设计和制备结构明确可控的模型催化剂,结合原位谱学技术深入研究。相信未来随着对碳基非贵金属催化剂活性位结构的深入认识,精确构筑活性位并提高其密度,结合燃料电池催化层的结构优化设计,碳基非贵金属催化剂在燃料电池和金属空气电池等电化学能源转化装置的实际应用将得到实质性推进。

References

- (1) Papageorgopoulos, D. Fuel Cells Session Introduction. Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting, May 14, 2013. U.S. Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program. (https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review13/fc000_papageorgopoulos_2013_o.pdf). (accessed Jun 12, 2018)
- (2) US Department of Energy. Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, 2016. (https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myrrdd_fuel_cells.pdf). (accessed Jun 12, 2018).
- (3) Lefevre, M.; Proietti, E.; Jaouen, F.; Dodelet, J. P. *Science* **2009**, *324*, 71. doi: 10.1126/science.1170051
- (4) Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefevre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J. P. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416. doi: 10.1038/ncomms1427
- (5) Wang, Y. C.; Lai, Y. J.; Song, L.; Zhou, Z. Y.; Liu, J. G.; Wang, Q.; Yang, X. D.; Chen, C.; Shi, W.; Zheng, Y. P.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9907. doi: 10.1002/anie.201503159
- (6) Fu, X.; Zamani, P.; Choi, J. Y.; Hassan, F. M.; Jiang, G.; Higgins, D. C.; Zhang, Y.; Hoque, M. A.; Chen, Z. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604456. doi: 10.1002/adma.201604456
- (7) Liu, Q.; Liu, X.; Zheng, L.; Shui, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1204. doi: 10.1002/anie.201709597
- (8) Shui, J.; Chen, C.; Grabstanowicz, L.; Zhao, D.; Liu, D. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 10629. doi: 10.1073/pnas.1507159112
- (9) Su, X.; Liu, J.; Yao, Y.; You, Y.; Zhang, X.; Zhao, C.; Wan, H.; Zhou, Y.; Zou, Z. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16707. doi: 10.1039/C5CC06413A
- (10) Yao, Y.; You, Y.; Zhang, G.; Liu, J.; Sun, H.; Zou, Z.; Sun, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6464. doi: 10.1021/acsami.5b11870
- (11) Xuan, C. J.; Wang, J.; Zhu, J.; Wang, D. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2017**, *33*, 149. [玄翠娟, 王杰, 朱静, 王得丽. 物理化学学报, **2017**, *33*, 149.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201609143
- (12) Zhou, Y.; Cheng, Q. Q.; Huang, Q. H.; Zou, Z. Q.; Yan, L. M.; Yang, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2017**, *33*, 1429. [周扬, 程庆庆, 黄庆红, 邹志青, 严六明, 杨辉. 物理化学学报, **2017**, *33*, 1429.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201704131
- (13) Wang, Y. C.; Huang, L.; Zhang, P.; Qiu, Y. T.; Sheng, T.; Zhou, Z. Y.; Wang, G.; Liu, J. G.; Rauf, M.; Gu, Z. Q.; *et al.* *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 645. doi: 10.1021/acseenergylett.7b00071
- (14) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462
- (15) Zhang, G.; Chenitz, R.; Lefevre, M.; Sun, S.; Dodelet, J. P. *Nano Energy* **2016**, *29*, 111. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.02.038
- (16) Banham, D.; Ye, S. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 629. doi: 10.1021/acseenergylett.6b00644
- (17) Choi, J. Y.; Yang, L.; Kishimoto, T.; Fu, X.; Ye, S.; Chen, Z.; Banham, D. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 296. doi: 10.1039/C6EE03005J
- (18) Chenitz, R.; Kramm, U. I.; Lefevre, M.; Glibin, V.; Zhang, G.; Sun, S.; Dodelet, J. P. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 365. doi: 10.1039/C7EE02302B
- (19) Choi, C. H.; Baldizzone, C.; Polymeros, G.; Pizzutilo, E.; Kasian, O.; Schuppert, A. K.; Ranjbar Sahraie, N.; Sougrati, M. T.; Mayrhofer, K. J. J.; *et al.* *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3136. doi: 10.1021/acscatal.6b00643
- (20) Lefevre, M.; Dodelet, J. P.; Bertrand, P. J. *Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8705. doi: 10.1021/jp020267f
- (21) Ferrandon, M.; Kropf, A. J.; Myers, D. J.; Artyushkova, K.; Kramm, U.; Bogdanoff, P.; Wu, G.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. J. *Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16001. doi: 10.1021/jp302396g
- (22) Zhu, Y.; Zhang, B.; Liu, X.; Wang, D. W.; Su, D. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10673. doi: 10.1002/anie.201405314
- (23) Schulenburg, H.; Stankov, S.; Schünemann, V.; Radnik, J.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H. J. *Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9034. doi: 10.1021/jp030349j
- (24) Kramm, U. I.; Herranz, J.; Larouche, N.; Arruda, T. M.; Lefevre, M.; Jaouen, F.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Abs-Wurmbach, I.; Mukerjee, S.; *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11673. doi: 10.1039/c2cp41957b
- (25) Kramm, U. I.; Lefevre, M.; Larouche, N.; Schmeisser, D.; Dodelet, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 978. doi: 10.1021/ja410076f
- (26) Cao, R.; Thapa, R.; Kim, H.; Xu, X.; Gyu Kim, M.; Li, Q.; Park, N.; Liu, M.; Cho, J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2076. doi: 10.1038/ncomms3076
- (27) Wei, P. J.; Yu, G. Q.; Naruta, Y.; Liu, J. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6659. doi: 10.1002/anie.201403133
- (28) Zitolo, A.; Goellner, V.; Armel, V.; Sougrati, M. T.; Mineva, T.; Stievano, L.; Fonda, E.; Jaouen, F. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 937. doi: 10.1038/nmat4367
- (29) Kramm, U. I.; Herrmann-Geppert, I.; Behrends, J.; Lips, K.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 635. doi: 10.1021/jacs.5b11015

- (30) Huang, P. Y.; Ruiz-Vargas, C. S.; van der Zande, A. M.; Whitney, W. S.; Levendorf, M. P.; Kevek, J. W.; Garg, S.; Alden, J. S.; Hustedt, C. J.; Zhu, Y. *Nature* **2011**, *469*, 389. doi: 10.1038/nature09718
- (31) Krivanek, O. L.; Chisholm, M. F.; Nicolosi, V.; Pennycook, T. J.; Corbin, G. J.; Dellby, N.; Murfitt, M. F.; Own, C. S.; Szilagy, Z. S.; Oxley, M. P.; et al. *Nature* **2010**, *464*, 571. doi: 10.1038/nature08879
- (32) Suenaga, K.; Koshino, M. *Nature* **2010**, *468*, 1088. doi: 10.1038/nature09664
- (33) Van Dyck, D.; Jinschek, J. R.; Chen, F. R. *Nature* **2012**, *486*, 243. doi: 10.1038/nature11074
- (34) Lv, R.; Chen, G.; Li, Q.; McCreary, A.; Botello-Méndez, A.; Morozov, S.; Liang, L.; Declerck, X.; Perea-López, N.; Cullen, D. A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 14527. doi: 10.1073/pnas.1505993112
- (35) Chung, H. T.; Cullen, D. A.; Higgins, D.; Sneed, B. T.; Holby, E. F.; More, K. L.; Zelenay, P. *Science* **2017**, *357*, 479. doi: 10.1126/science.aan2255
- (36) Deng, D.; Chen, X.; Yu, L.; Wu, X.; Liu, Q.; Liu, Y.; Yang, H.; Tian, H.; Hu, Y.; Du, P.; et al. *Sci. Adv.* **2015**, *1*, 11. doi: 10.1126/sciadv.1500462
- (37) Wang, J.; Huang, Z.; Liu, W.; Chang, C.; Tang, H.; Li, Z.; Chen, W.; Jia, C.; Yao, T.; Wei, S.; Wu, Y.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17281. doi: 10.1021/jacs.7b10385
- (38) Koslowski, U. I.; Abs-Wurmbach, I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15356. doi: 10.1021/jp802456e
- (39) Li, W.; Wu, J.; Higgins, D. C.; Choi, J. Y.; Chen, Z. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2761. doi: 10.1021/cs300579b
- (40) Jaouen, F.; Herranz, J.; Lefevre, M.; Dodelet, J. P.; Kramm, U. I.; Herrmann, I.; Bogdanoff, P.; Maruyama, J.; Nagaoka, T.; Garsuch, A.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1623. doi: 10.1021/am900219g
- (41) Artyushkova, K.; Serov, A.; Rojas-Carbonell, S.; Atanassov, P. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25917. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07653
- (42) Jia, Q.; Ramaswamy, N.; Hafiz, H.; Tylus, U.; Strickland, K.; Wu, G.; Barbiellini, B.; Bansil, A.; Holby, E. F.; Zelenay, P.; Mukerjee, S. *ACS Nano* **2015**, *9*, 12496. doi: 10.1021/acsnano.5b05984
- (43) Tylus, U.; Jia, Q.; Strickland, K.; Ramaswamy, N.; Serov, A.; Atanassov, P.; Mukerjee, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8999. doi: 10.1021/jp500781v
- (44) Li, J.; Ghoshal, S.; Liang, W.; Sougrati, M. T.; Jaouen, F.; Halevi, B.; McKinney, S.; Mccool, G.; Ma, C.; Yuan, X.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2418. doi: 10.1039/c6ee01160h
- (45) Ramaswamy, N.; Tylus, U.; Jia, Q.; Mukerjee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15443. doi: 10.1021/ja405149m
- (46) Birry, L.; Zagal, J. H.; Dodelet, J. P. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 628. doi: 10.1016/j.elecom.2010.02.016
- (47) Thorum, M. S.; Hankett, J. M.; Gewirth, A. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 295. doi: 10.1021/jz1016284
- (48) von Deak, D.; Singh, D.; King, J. C.; Ozkan, U. S. *Appl. Catal. B* **2012**, *113–114*, 126. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.11.029
- (49) Zhang, Q.; Mamtani, K.; Jain, D.; Ozkan, U.; Asthagiri, A. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15173. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03933
- (50) Wang, Q.; Zhou, Z. Y.; Lai, Y. J.; You, Y.; Liu, J. G.; Wu, X. L.; Terefe, E.; Chen, C.; Song, L.; Rauf, M.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10882. doi: 10.1021/ja505777v
- (51) Sahraie, N. R.; Kramm, U. I.; Steinberg, J.; Zhang, Y.; Thomas, A.; Reier, T.; Paraknowitsch, J. P.; Strasser, P. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8618. doi: 10.1038/ncomms9618
- (52) Malko, D.; Kucernak, A.; Lopes, T. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13285. doi: 10.1038/ncomms13285
- (53) Yang, X. D.; Zheng, Y.; Yang, J.; Shi, W.; Zhong, J. H.; Zhang, C.; Zhang, X.; Hong, Y. H.; Peng, X. X.; Zhou, Z. Y.; et al. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 139. doi: 10.1021/acscatal.6b02702
- (54) Choi, C. H.; Baldizzone, C.; Grote, J. P.; Schuppert, A. K.; Jaouen, F.; Mayrhofer, K. J. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12753. doi: 10.1002/anie.201504903
- (55) Matter, P. H.; Wang, E.; Millet, J. M. M.; Ozkan, U. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1444. doi: 10.1021/jp0651236
- (56) Deng, D.; Yu, L.; Chen, X.; Wang, G.; Jin, L.; Pan, X.; Deng, J.; Sun, G.; Bao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 371. doi: 10.1002/anie.201204958
- (57) Chung, H. T.; Won, J. H.; Zelenay, P. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1922. doi: 10.1038/ncomms2944
- (58) Jiang, W. J.; Gu, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wang, J.; Hu, J. S.; Wei, Z.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3570. doi: 10.1021/jacs.6b00757
- (59) Varnell, J. A.; Tse, E. C. M.; Schulz, C. E.; Fister, T. T.; Haasch, R. T.; Timoshenko, J.; Frenkel, A. I.; Gewirth, A. A. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12582. doi: 10.1038/ncomms12582
- (60) Choi, C. H.; Choi, W. S.; Kasian, O.; Mechler, A. K.; Sougrati, M. T.; Brüller, S.; Strickland, K.; Jia, Q.; Mukerjee, S.; Mayrhofer, K. J. J.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8809. doi: 10.1002/anie.201704356
- (61) Strickland, K.; Miner, E.; Jia, Q.; Tylus, U.; Ramaswamy, N.; Liang, W.; Sougrati, M. T.; Jaouen, F.; Mukerjee, S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7343. doi: 10.1038/ncomms8343
- (62) Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, *323*, 760. doi: 10.1126/science.1168049
- (63) Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J. B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321. doi: 10.1021/nn901850u
- (64) Wang, J.; Li, L.; Wei, Z. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 321. [王俊, 李莉, 魏子栋. 物理化学学报, **2016**, *32*, 321.]

- doi: 10.3866/PKU.WHXB201512091
- (65) Yang, L.; Jiang, S.; Zhao, Y.; Zhu, L.; Chen, S.; Wang, X.; Wu, Q.; Ma, J.; Ma, Y.; Hu, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 7270. doi: 10.1002/anie.201101287
- (66) Liu, Z. W.; Peng, F.; Wang, H. J.; Yu, H.; Zheng, W. X.; Yang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3257. doi: 10.1002/anie.201006768
- (67) Jeon, I. Y.; Zhang, S.; Zhang, L.; Choi, H. J.; Seo, J. M.; Xia, Z.; Dai, L.; Baek, J. B. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6138. doi: 10.1002/adma.201302753
- (68) Sun, X.; Zhang, Y.; Song, P.; Pan, J.; Zhuang, L.; Xu, W.; Xing, W. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1726. doi: 10.1021/cs400374k
- (69) Yao, Z.; Nie, H.; Yang, Z.; Zhou, X.; Liu, Z.; Huang, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1027. doi: 10.1039/C2CC16192C
- (70) Wang, S.; Yu, D.; Dai, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5182. doi: 10.1021/ja1112904
- (71) Wang, L.; Ambrosi, A.; Pumera, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13818. doi: 10.1002/anie.201309171
- (72) Masa, J.; Xia, W.; Muhler, M.; Schuhmann, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10102. doi: 10.1002/anie.201500569
- (73) Masa, J.; Zhao, A.; Xia, W.; Sun, Z.; Mei, B.; Muhler, M.; Schuhmann, W. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 113. doi: 10.1016/j.elecom.2013.05.032
- (74) Chen, S.; Bi, J.; Zhao, Y.; Yang, L.; Zhang, C.; Ma, Y.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5593. doi: 10.1002/adma.201202424
- (75) Yu, D.; Zhang, Q.; Dai, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15127. doi: 10.1021/ja105617z
- (76) Liang, W.; Chen, J.; Liu, Y.; Chen, S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4170. doi: 10.1021/cs501170a
- (77) Bao, X.; Nie, X.; Deak, D. V.; Biddinger, E. J.; Luo, W.; Asthagiri, A.; Ozkan, U. S.; Hadad, C. M. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1623. doi: 10.1007/s11244-013-0097-z
- (78) Ding, W.; Wei, Z.; Chen, S.; Qi, X.; Yang, T.; Hu, J.; Wang, D.; Wan, L. J.; Alvi, S. F.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *125*, 11971. doi: 10.1002/ange.201303924
- (79) Xing, T.; Zheng, Y.; Li, L. H.; Cowie, B. C.; Gunzelmann, D.; Qiao, S. Z.; Huang, S.; Chen, Y. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6856. doi: 10.1021/nn501506p
- (80) Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J. *Science* **2016**, *351*, 361. doi: 10.1126/science.aad0832
- (81) Wang, T.; Chen, Z. X.; Chen, Y. G.; Yang, L. J.; Yang, X. D.; Ye, J. Y.; Xia, H. P.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 986. doi: 10.1021/acsenergylett.8b00258
- (82) Wan, K.; Yu, Z. P.; Li, X. H.; Liu, M. Y.; Yang, G.; Piao, J. H.; Liang, Z. X. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4325. doi: 10.1021/acscatal.5b01089
- (83) Rauf, M.; Zhao, Y. D.; Wang, Y. C.; Zheng, Y. P.; Chen, C.; Yang, X. D.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Electrochem. Commun.* **2016**, *73*, 71. doi: 10.1016/j.elecom.2016.10.016
- (84) Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 435. doi: 10.1021/acs.accounts.6b00541
- (85) Shen, A.; Zou, Y.; Wang, Q.; Dryfe, R. A.; Huang, X.; Dou, S.; Dai, L.; Wang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10804. doi: 10.1002/anie.201406695
- (86) Tao, L.; Wang, Q.; Dou, S.; Ma, Z.; Huo, J.; Wang, S.; Dai, L. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2764. doi: 10.1039/c5cc09173j
- (87) Jiang, Y.; Yang, L.; Sun, T.; Zhao, J.; Lyu, Z.; Zhuo, O.; Wang, X.; Wu, Q.; Ma, J.; Hu, Z. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6707. doi: 10.1021/acscatal.5601835
- (88) Sun, X. J.; Song, P.; Chen, T.; Liu, J.; Xu, W. L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10296. doi: 10.1039/c3cc45480k
- (89) Cheon, J. Y.; Kim, J. H.; Kim, J. H.; Goddeti, K. C.; Park, J. Y.; Joo, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8875. doi: 10.1021/ja503557x
- (90) Zhao, Y.; Yang, L.; Chen, S.; Wang, X.; Ma, Y.; Wu, Q.; Jiang, Y.; Qian, W.; Hu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1201. doi: 10.1021/ja310566z