

化学所在燃料电池催化剂研究方面取得系列进展

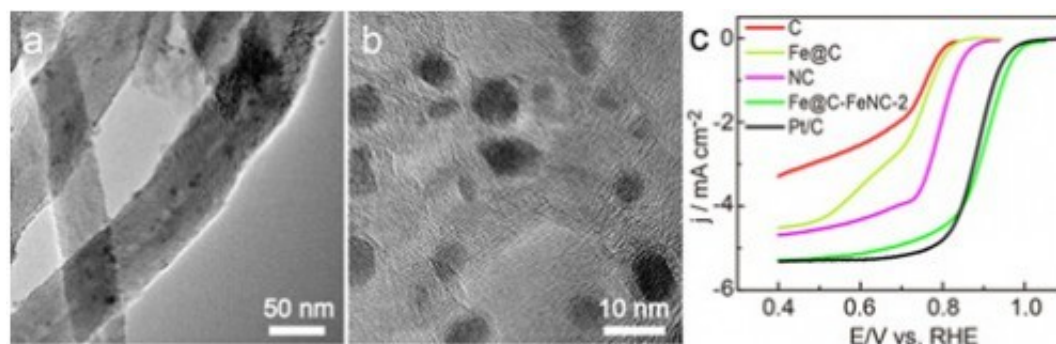


图1 Fe@C-FeNC催化剂的TEM照片及氧还原性能

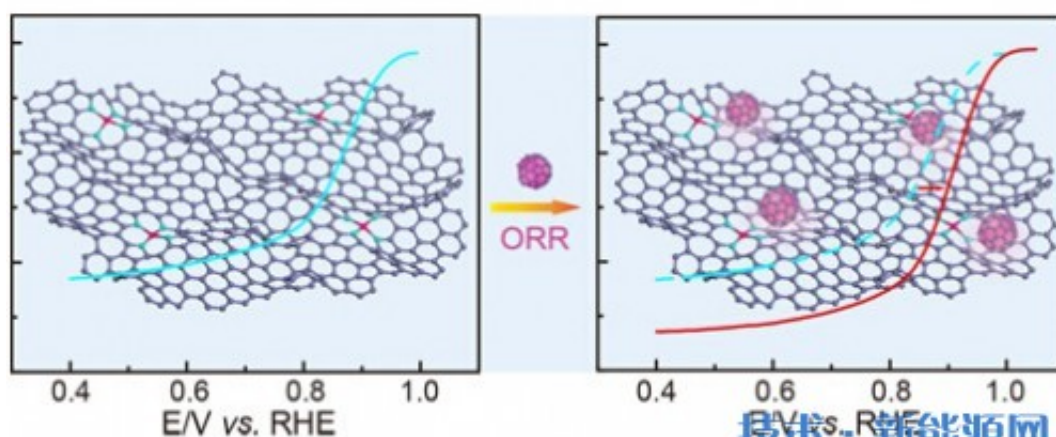


图2 Fe@C粒子增强Fe-N_x位点氧还原活性示意图

氧还原反应是燃料电池中的重要反应，其反应动力学缓慢，需要贵金属作为催化剂，使燃料电池的成本居高不下，严重阻碍了燃料电池的商业化。发展高性能的非贵金属氧还原催化剂是燃料电池规模化使用的挑战之一。在科技部、中国科学院和国家自然科学基金委的支持下，中科院化学研究所分子纳米结构与纳米技术国家重点实验室胡劲松研究团队近期在Fe-N-C类非贵金属氧还原催化剂的设计制备及其高活性机理研究方面取得了新的进展。

研究人员在前期关于燃料电池催化剂的研究基础上（ACS Catal., 2015, 5, 2903；ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 11508），开发了一种高活性Fe-N-C类催化剂。催化剂由多孔碳层包覆的碳纳米管组成，同时含有碳层包覆的Fe/Fe₃C纳米粒子（Fe@C）（图1a，1b）。电化学测试表明该催化剂在碱性环境下表现出优于商业铂碳催化剂的氧还原性能（图1c）。

Fe-N-C类催化剂由于有着较高的氧还原催化性能，近几年广受该领域科研工作者的关注，但这类催化剂结构复杂，对其催化活性中心的理解存在很大争议，制约了更高活性Fe-N-C催化剂的设计与开发。研究人员利用上述开发的催化剂，详细研究了这类Fe-N-C催化剂高的氧还原活性的来源。他们和中科院物理研究所及上海光源等单位的研究人员合作，首先通过球差校正透射电镜及能量损失谱（EELS）、EXAFS及XPS等技术证实催化剂中在碳层包覆Fe/Fe₃C纳米粒子的邻近位置存在Fe-N_x活性位点；其次通过设计系列实验研究表明：1）Fe@C粒子自身活性很低；2）只含有Fe-N_x的催化剂并不具有最高的活性；3）同时含有Fe@C粒子和Fe-N_x活性位点的催化剂具有更高的活性；4）在含有Fe@C粒子的情况下，催化剂活性与Fe-N_x活性位点的数量正相关；5）对比实验表明：对于同时含有Fe@C粒子和Fe-N_x活性位点的催化剂，除去其中的Fe@C粒子时，催化活性显著降低；阻断其中的Fe-N_x活性位点时催化活性显著降低；恢复Fe-N_x活性位点时催化活性恢复。进一步的理论计算也表明当Fe-N_x活性位附近含有金属铁原子时，Fe-N_x活性位的最高占据轨道升高，与氧分子的p轨道的重叠更容易，有利于氧气的吸附行为，从而加速了氧还原。基于这些实验与理论计算结果可表明：高温热解产生的Fe@C粒子可以显著增强Fe-N_x活性位点的氧还原活性，因而使这类Fe-N-C催化剂表现出优异的氧还原性能。这一新的催化机制可以很好地解释以往报道中具有相似结构的氧还原催化剂的高活性来源，也为设计与优化Fe-N-C类催化剂提供了新的思路（J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 3570-3578）。

在此基础上，研究人员利用可回收的NaCl辅助，进一步开发了一种更为简单的一步方法制备出了具有类似结构与活性中心的Fe-N-C催化剂，获得了优于商业铂碳催化剂（JM 20%Pt）的催化效果，同时也验证了上述所提出的机理（J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 7781）。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/96733.html>