非碳化策略制备氧还原电催化剂

米春霞, 彭鹏, 向中华*

北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: xiangzh@mail.buct.edu.cn

2019-12-29 收稿, 2020-02-15 修回, 2020-02-20 接受, 2020-02-28 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0206500)、国家自然科学基金(21676020, 21922802)、北京市自然科学基金(JQ19007, 17L20060)和青年人才托举工程(2017QNRC001)资助

摘要 非贵金属碳基氧还原催化剂是当前热门的燃料电池催化剂, 而传统制备过程中, 需要经过高温($>700^{\circ}\text{C}$)碳化过程来提高材料的导电性和催化活性. 高温碳化过程中, 材料结构可能发生不可预测性的改变甚至重构、催化活性位不清晰、难以控制等问题, 给催化过程中的反应机制、失活机理与宏量制备等带来重大挑战. 本文系统地介绍了利用非碳化策略构筑新型氧还原催化材料的制备与应用, 尽管非碳化法策略仍处于婴儿发展期, 但正在发挥着重要推动作用, 为活性位点、催化机理研究带来新的机遇.

关键词 非碳化, 氧还原电催化剂, 催化机理, 燃料电池

传统化石能源的加速消耗, 加重全世界范围的能源危机和环境压力, 因此清洁和可再生能源技术一直吸引着人们的兴趣^[1]. 由于功率密度高(与内燃机相当), 能量转换效率高, 排放物仅为水, 且具有能量值高、绿色无污染等特点, 能够利用氢气进行化学能电能转换的燃料电池(PEMFC)成为目前发展潜力巨大的新能源转换技术之一^[2-4]. 作为PEMFC电极核心反应之一的氧气还原反应^[5], O_2 经过多电子转移过程最终被相应还原生成 H_2O 或 OH^- , 如图1所示. 以燃料电池阴极电极中的氧还原反应为例, 作为反应底物的 O_2 扩散并吸附在催化剂活性位点处, 在催化剂表面得到电子, 通过 4e^- 过程形成 H_2O 或由 2e^- 过程形成 H_2O_2 , 然后再形成 H_2O . 在此过程中由于实际电势与热力学平衡电势($E_0 = 1.23\text{ V}$, 即电流密度值为零时对应电势)之间过电位的存在, 导致了氧气还原反应(ORR)自发进行的反应过程缓慢, 因此ORR往往离不开催化剂的使用来加快反应进程, 提高器件效率^[6]. 然而, 商用的催化剂多为贵金属铂基催化体系, 贵金属的成本高昂、资源稀缺, 严重

限制了燃料电池的大规模、商业化应用^[7,8]. 因此, 发展高活性、高稳定性、低成本的非贵金属氧气还原反应催化剂是当前的研究热点^[9,10]. 近年来, 碳基氮配位非贵金属催化剂($\text{M-N}_x\text{-C}$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ 等)被认为是有望取代铂基催化剂的催化体系^[11]. 目前, 碳基氮配位非贵金属体系的制备方法大多是通过将含有 $\text{M-N}_x\text{-C}$ 结构的前驱体直接高温碳化, 或者将具有过渡金属(Fe, Co 等)、氮、碳源的各类材料进行氮配位后碳化制备得到^[12-14]. 通过碳化法得到的催化剂表现出良好的催化活性和稳定性^[15]. 然而, 在高温处理过程中前驱体难以避免会发生不可预测的结构变化甚至重构, 最终产物的结构、活性位的种类和数目均难以控制, 为催化剂催化过程的反应机制、失活机制等机理研究带来了艰巨的挑战. 此外, 高温热解过程影响因素较多, 给催化剂制备过程的重复性带来了重大的考验, 也给大规模制备带来了挑战^[16]. 为此, 开发出无需高温碳化的制备方法、活性中心和材料结构明确的催化体系、生产重复性高的制备工艺, 不仅是高性能氧还原电催化剂

引用格式: 米春霞, 彭鹏, 向中华. 非碳化策略制备氧还原电催化剂. 科学通报, 2020, 65: 1348–1357

Mi C X, Peng P, Xiang Z H. Pyrolysis-free approach towards synthesis of oxygen reduction electrocatalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 1348–1357, doi: [10.1360/TB-2019-0890](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0890)

探索的难点,更是面向燃料电池应用的催化剂开发的重要方向.本文系统地介绍了利用非碳化策略构筑高效氧还原反电催化材料,重点阐述了非碳化本征型催化剂和负载型催化剂在氧还原催化剂机理的研究进展.

1 氧还原催化剂的非碳化构建策略

如引言所述,通常氧还原催化过程中, O_2 经过多电子转移过程最终被相应还原生成 H_2O 或 OH^- ,在该过程中相应的氧还原催化剂的开发研究至关重要.作为PEMFC核心电极反应之一的氧气还原反应,以酸性电解质中的氧还原反应为例,作为反应底物的 O_2 扩散并吸附在催化剂活性位点处,在催化剂表面得到电子,通过 $4e^-$ 过程形成 H_2O 或由 $2e^-$ 过程形成 H_2O_2 ,然后再形成 H_2O .在此过程中由于实际电势与热力学平衡电势($E_0 = 1.23\text{ V}$,即电流密度值为零时对应电势)之间过电位的存在,导致了ORR自发进行的反应过程缓慢,因此ORR往往离不开催化剂的使用来加快反应进程,提高器件效率.如图1所示,催化过程中需要气相的反应底物(氧气)、液相的还原剂(酸电解质)、固相的传质载体(催化剂/集流体)在作为三相界面的催化剂表面上完成电子的转移与分配,这就要求高效的ORR催化剂不仅要含有高密度的活性位点,亦要具有优异的传质、电子迁移能力.高效ORR催化剂的非碳化构筑策略,需要针对材料的结构特性,构筑活性位点与电子迁移骨架结构,并实现活性位点与材料骨架的有效协同配合.一方面,采取“自下而上”的构筑理念,例如构筑出具有高度共轭、高电子离域度的导电高分子结构作为催化剂骨架,同时以官能团或者其他改性基团的形式在导电主链上合成相应活性位点,通过将活性位点与导电骨架的有机串连,得到具有高本征导电性和催化活性的催化剂;此外,还可以先制备具有规整形貌、相应活性结构的催化中心,例如利用酞菁、卟啉等构筑被公认有望取代贵金属催化剂的M-N-C(M为金属Fe、Co等)的催化中心,再通过 π 电子共轭、范德华力相互作用等方式,建立起催化活性中心与石墨烯、碳纳米管等优异电子导体的电子传递通道,利用活性中心与导电载体的协同效应得到兼具催化能力与载流子迁移能力的复合催化材料.

2 非碳化过渡金属类氧还原催化剂

早在1964年Jasinski^[17]证明了M-N_x(M=Fe, Co等过渡金属, x =氮配位数)单元具有良好的ORR催化活性.

图1 (网络版彩色)燃料电池阴极电极三相界面处反应过程及氧还原反应相关机理

Figure 1 (Color online) The reaction process at the three-phase interface of fuel cell cathode electrode and the related mechanism of oxygen reduction reaction

研究者在保留M-N_x单元的基础上,结合结构规整且具有共轭体系的框架类多孔材料制备得到一系列本征型非碳化催化剂.

2.1 非碳化本征型氧还原催化剂

框架类多孔材料,如金属有机框架(MOF)、共价有机框架(COF)等,在非碳化催化剂制备中表现出优异的性能^[18-20].该类材料所具有的高比表面积使其活性位点暴露最大化,同时多样的制备单体使得化学结构可调,可以为孔内发生的反应提供合适的化学环境.2014年,Dincă课题组^[21]通过Ni²⁺与HITP(HITP: 2,3,6,7,10,11-六亚氨基三苯)键合,自组装形成多层六边形蜂巢状晶格MOF材料Ni₃(HITP)₂.该材料具有扩展的二维 π 共轭和类石墨烯结构,电子被限制在原子层厚度的纳米片内进行传输,表现出良好的导电性($\sigma=40\text{ S cm}^{-1}$);同时该材料具有M-N_x($x=4$)单元,表现出良好的本征催化活性.电化学测试表明,在 $0.1\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液中,该材料起始电位可达到 0.82 V ,相较于Pt($E_{\text{onset}}=1.00\text{ V}$),其过电位(E_{onset})仅为 0.18 V .同时利用循环伏安法进行稳定性测试,该材料表现出良好的电催化稳定性和结构稳定性.通过K-L方程计算出其转移的电子数目约为2,该结果表明 O_2 在MOF催化剂的条件下,生成了 H_2O_2 .经过ORR测试后,X射线光电子能谱分析(XPS)测试数据显示,MOF材料中的Ni的结合能提高了 1 eV ,推测形成了Ni-O键^[22].2017年,利用原位X射线吸收近边结构(XANES)测试进一步对Ni₃(HITP)₂中的活性位点进行确认,发现金属Ni在施加电压之后其配位环境及本身

价态情况并无变化,进而认为催化活性位点应该位于金属配体上,如图2(a)所示^[23]. 2019年,本课题组^[24]设计构建了一种具有氮配位单原子中心作为活性位点,同时兼具全共轭结构保障电子迁移的导电型COF类材料. 该材料含有有序的氮配位Fe单原子中心和全共轭结构,无需经过碳化过程就可以得到优异的氧还原催化性能,如图2(b)所示. 在材料合成中,采用1,2,4,5-四氰基苯(BTC)作为反应单体,以金属盐为Fe源,通过微波法快速合成目标产物COF_{BTC}. 通过各种表征手段,证明了采用非碳化方法制备的实验产物与理论产物结构

一致,利用高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)可以清晰地看到铁原子呈现拓扑分布. COF_{BTC}的全共轭结构表现出更低的功函数值($\phi = 4.84$ eV),低功函数在氧还原催化过程中提供高驱动力和对电子低的束缚能,电子转移过程更加容易. 利用原位X射线近边吸收图谱分析证明,金属中心为活性位点组成部分,也更进一步地证明Fe-N₄为预期的活性位点. 这类新型的催化剂制备方法从材料本征结构与性质,完全避免了因为高温热解所导致材料结构破坏、产物过于复杂等问题,可以在原子级别实现精准控制催化

图 2 (网络版彩色)本征型非碳化催化剂制备过程及相关研究^[21–25]. (a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 材料合成步骤和相关形貌表征,以及不同气氛条件下 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的催化性能. Copyright © 2014 ACS, 2016 Nature Publishing Group. (b) COF_{BTC} 制备过程示意图和HAADF-STEM图,以及 COF_{BTC} 材料电催化性能. Copyright © 2019 ACS. (c) $\text{CAN-Pc}(\text{Fe/Co})$ 的原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)图像及相应的高度剖面,以及催化剂相关电化学测试结果. Copyright © 2019 Wiley

Figure 2 (Color online) Preparation process and related studies of intrinsic non-carbonized catalysts^[21–25]. (a) Synthesis steps of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ and the related morphology characterization, as well as the catalytic performance of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ under different atmosphere conditions. Copyright © 2014 ACS, 2016 Nature Publishing Group. (b) Schematic diagram of COF_{BTC} preparation process and HAADF-STEM diagram, as well as electrocatalytic performance of COF_{BTC} material. Copyright © 2019 ACS. (c) $\text{CAN-Pc}(\text{Fe/Co})$ AFM and TEM images and corresponding height profiles, as well as catalyst-related electrochemical tests. Copyright © 2019 Wiley

剂结构, 为研究材料构效关系、开发新型非碳化催化剂、研究活性中心、催化机理、反应过程等问题提供模型催化剂。

除此之外, 大环类化合物也引起广泛关注, 常见的大环化合物金属卟啉(Pr)、金属酞菁(Pc)等, 其得天独厚的M-N_x元使得该类材料在电催化领域得到广泛研究。2019年, 北京化工大学王峰课题组^[25]通过简单的无热解路线合成了具有超薄共轭层(3.5 nm)和高位点密度(质量含量为10.7%, 每平方纳米有0.73个金属原子)单原子催化剂的二维共轭芳香网络(CAN-Pc(M), M=Fe, Co或Fe/Co), 如图2(c)所示。CAN-Pc(M)表现出独特的二维特征, 一方面增强材料电导率($8.9 \times 10^{-2} \sim 7.4 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$), 另一方面表现出优异的电催化性能。实验发现, 该材料具有优异的ORR质量活性($47 \text{ mA mg}_{\text{cat}}^{-1}$), 分别是标准Pt和Pt/C的1.3和6.4倍。研究者认为在该催化剂中Fe原子可以与氧气分子配位来促进ORR, 金属Co的存在可以促进ORR过程, 并通过密度泛函理论(DFT)计算确定了在CAN-Pc(Fe/Co)中氧气吸附能适宜, 可以有效地避免氧气吸附在ORR过程中过强或过弱。DFT结果也更进一步证明该类材料具有较好的ORR性能。该类材料为研究不同金属种类对于ORR性能影响提供新思路。

2.2 非碳化负载型氧还原催化剂

基于本征型催化剂研究, 负载型催化剂拓展了非碳化氧还原催化剂的制备方法以及研究手段。常用的载体材料有石墨烯、碳纳米管等, 这些材料具有高比面积、高导电性, 可有效使得活性位点充分暴露且提高电子在电催化过程中的传输效率催化过程, 同时可以通过引入的基底来调节金属中心的电子分布状态, 进而提高ORR性能。负载型催化剂的制备拓展了因导电性差的本征型催化剂更进一步的应用, 既保留了本征型催化剂活性位点, 也增加材料导电性, 可进一步研究催化机理及活性位点与载体材料之间的作用, 同时也为器件设计应用提供新思路。

2.2.1 有机框架类负载型催化剂

传统有机框架材料不导电的特性以及有机配体易堵塞活性中心等缺点限制了其催化活性的提高和在燃料电池中的应用。因此在催化剂设计制备过程中, 除了继承传统有机框架类材料的优点外, 还要考虑其应具有有良好的导电性, 高密度的活性中心, 进而提高ORR催化活性。2019年, 上海交通大学冯新亮课题组^[26]利用溶

剂热法制备得到具有层状结构的酞菁铜基二维MOF材料($\text{PcCu-O}_8\text{-Co}$), 将其与碳纳米管(CNT)复合得到 $\text{PcCu-O}_8\text{-Co/CNT}$, 如图3(a)所示。实验结果表明, 该催化剂具有优异的ORR催化活性(半波电位可达到0.83 V vs. RHE, 电子转移数可达到3.93), 且表现出优异的ORR稳定性(经过5000次循环伏安测试后催化剂电流衰减可忽略不计)。该催化剂中以 Co-O_4 作为连接点, XPS、XANES、电子顺磁共振(EPR)等测试结果证明Co原子中 S^* 反键轨道($\text{eg}=1$)上存在为配对的电子, 使得 Co-O_4 中心具有高的ORR催化活性。原位拉曼光谱电化学测试也更进一步证实 Co-O_4 结构具有高的催化活性。同时, 与 $\text{PcCu-(OH)}_8\text{-CNT}$ 和 $\text{Pc-O}_8\text{-Co/CNT}$ 相比, $\text{PcCu-O}_8\text{-Co/CNT}$ 显示出 CuN_4 和 CoO_4 在ORR中的协同作用。以CNT为催化剂, 揭示了CNTs在 $\text{PcCu-O}_8\text{-Co/CNT}$ 和旋转圆盘电极之间起到增强有效电子转移中的作用。利用DFT计算表明, 与Cu-N相比, 在ORR过程中Co位点对于中间体 OOH^- 表现出较高的吸附能, 意味着Co-O结构是ORR的活性位点。研究者提出并验证了一种优化二维MOFs电子结构的有效策略, 为新一代二维MOFs电催化剂的

图3 (网络版彩色)有机框架类负载型催化剂制备过程及相关研究^[26-28]。(a) $\text{PcCu-O}_8\text{-M}$ 结构示意图和TEM图。Copyright © 2019 Wiley。(b) COP-P-SO₃-Co-rGO的合成示意图和HRTEM图。Copyright © 2018 Wiley。(c) $p/\text{SAC-Fe}$ 催化剂合成路径和HAADF-STEM图。Copyright © 2019 AAAS

Figure 3 (Color online) Preparation process and related studies of organic frame supported catalysts^[26-28]. (a) $\text{PcCu-O}_8\text{-M}$ schematic diagram and TEM diagram. Copyright © 2019 Wiley. (b) Synthesis diagram and HRTEM diagram of COP-P-SO₃-Co-rGo. Copyright © 2018 Wiley. (c) Synthesis path of $p/\text{SAC-Fe}$ catalyst and HAADF-STEM diagram. Copyright © 2019 AAAS

设计提供了新思路. 2018年, 本课题组^[27]将具有高氮含量的卟啉类化合物作为反应单体所得的COP与氧化石墨烯(GO)通过自组装以及还原处理后, 得到目标催化剂COP-P-SO₃-Co-rGO, 如图3(b)所示. 在高导电性rGO与具有大量活性位点的COP材料相互作用下, ORR催化活性发生显著提升. 利用XANES谱图测试和DFT计算对ORR活性中心进行研究, 结果表明, 在该催化剂中活性位点位于COP材料的卟啉环中与吡咯氮相连的碳上. 该工作开辟了利用预先设计的策略来构建结构清晰的电催化剂的方法, 为非碳化催化剂的设计以及催化机理的研究打下良好的基础. 基于前期制得的具有封闭 π 共轭骨架的有机框架材料(COF_{BTC}), 本课题组^[28]还可控制备出了原子级高度规则排列的Fe-N₄单原子位点, 并利用金属中心与载体的分子间协同作用, 成功构筑了活性中心与石墨烯之间的 π 电子共轭结构, 在室温条件下直接制备出了高催化活性、高稳定性的氮配位金属单原子催化剂 p /SAC-Fe, 在氧气还原反应过程中表现出优于商业铂碳催化剂的使用性能和稳定性, 如图3(c)所示. 我们通过状态密度(DOS)、差分电荷(ELF)等分析证实了催化剂与石墨烯基质之间存在着范德华力相互作用, 提供了导电路径, 使得复合材料兼具了石墨烯的导电性能和COF_{BTC}的高密度、高效催化活性中心. 通过HAADF-STEM可以发现金属原子均匀地锚定在石墨烯基底上. 非碳化制备催化剂的方法能够准确预测材料的结构, 结合同步辐射等测试手段, 能够从分子、原子层得到材料的结构信息和活性中心情况. 在此基础上借助DFT等理论计算, 通过模拟O₂、O*、OOH*、H₂O₂、OH*、OH⁻等在活性位点上相互作用能等, 可以帮助我们建立起材料结构、组成成分与催化活性之间的构效关系, 为制备高活性密度和稳定性的催化剂提供指导. 此外, 通过 π 电子共轭法的构筑理念, 不仅能在保留原有材料结构的基础上, 更限度地将活性位点暴露, 使得催化活性与导电性在原有的基础上发生显著提升, 同时也为器件装配, 尤其是膜电极的装配提供了新思路.

2.2.2 大环化合物类负载型催化剂

酞菁、卟啉类大环化合物因导电性差而被限制其在电催化领域的广泛应用. 因此研究者通过引入一些高导电性的碳材料来拓展其电催化应用, 进而研究ORR催化机理等. 2017年, 北京化工大学王峰课题组^[29]引入石墨化炭黑(GCB)作为碳支撑材料, 通过与额外添加酞菁(Pc)的离域 π 电子协调作用来调控酞菁

铁(Pc-FePc)中铁的配位环境. 由于空间和电子结构的影响, 所制备的新型Pc-FePc/GCB电催化剂ORR性能增加, 如图4(a)所示. 此外, 研究不同过渡金属(Fe、Co、Ni、Mn等)加入后对材料性能的影响, 结果显示Pc-FePc/Mn-GCB在Pc-FePc/TM-GCB系统中具有最优的ORR催化活性. 研究者认为Mn²⁺离子可以促使Pc单元形成Pc-FePc复合物, 进而提升催化活性. 同时利用理论计算发现, 由于FePc与Pc之间离域 π 电子共轭作用, 相邻大环化合物之间距离增加, 说明附加的Pc可有效抑制FePc中Fe原子脱出. 而且Fe-N键变短变强证明Fe原子不易脱出, 可有效避免催化剂耐久性不可逆损伤, 提高催化剂稳定性. 该工作为提高FePc基ORR催化性能开辟了新的道路. 2018年, 澳大利亚格里菲斯大学姚向东课题组^[30]利用Sonogashira-Hagihara偶和反应, 用Fe[Pc(I)₄]和Co[Pc(ethynyl)₄]反应得到共轭聚合物(Fe_xCo_yPc-CP, x, y =金属摩尔量). 金属酞菁化合物通过聚合反应可以有效增大材料物理化学稳定性, 能有效提高电化学稳定性, 如图4(b)所示. 乙炔基相连的异金属酞菁基2D共轭聚合物具有明确的化学组成和Fe、Co片段的交替分布, 为理解其催化活性的来源提供了一个理想的模型. 结果表明, 在杂金属共轭聚合物中, 铁离子和钴离子的分布很清晰, 一个金属离子被另一个金属离子的4个相邻离子紧密包围. 与同质金属类似物相比, 双金属聚合物Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP的氧还原反应(ORR)效率更高, 说明Fe与Co离子的相互作用可能对活性产生协同作用. 与质量分数为50%的碳黑混合的Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP催化剂在碱性介质中的ORR催化活性与商用Pt/C相似, 稳定性优于商用Pt/C, 同时催化性能也优于不掺杂炭黑的催化剂, 这些酞菁基CPs的高共轭结构有利于改善酞菁基CPs与炭黑之间的相互作用, 进而提高电催化过程中的电子传递效率, 从而提高ORR性能. 为了更进一步理解催化剂中表现出的协同作用, DFT计算结果表明, 快速的 $2 \times 2e^-$ 协同催化反应途径是Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP优异ORR的关键, 同时通过建立模型发现, 随着Fe与Co之间距离增加, 材料ORR催化活性显著降低, 金属离子之间的协同作用随着距离增加而消失. 该工作不仅有助于了解FeCoN_x基ORR催化剂的催化机理, 同时也为开发新型催化剂提供一条可行的途径. 2019年, 作者在之前研究的基础上利用超声剥离方法制备得到超薄Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP纳米片, 所得纳米片与石墨烯通过 π - π 作用结合, 得到Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP@G^[31]. 该催化剂表现出高ORR催化活性

图 4 (网络版彩色)大环化合物类负载型催化剂制备过程及相关研究^[29-31]. (a) Pc-FePc/Mn-GCB催化剂的制备工艺示意图, DFT优化FePc和Pc-FePc的分子和电子结构, 以及O₂吸附在FePc和Pc-FePc分子上的最低能量结构. Copyright © 2017 Elsevier. (b) 酞菁共轭聚合物MPc-CPs(M=Fe, Co, Fe_{0.5}Co_{0.5})的合成原理图, CoPc≡CoPc, FePc≡FePc, FePc≡CoPc催化模型的ORR自由能图及提出的Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP催化剂的ORR反应机理. Copyright © 2018 RSC. (c) Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP NS@G的合成示意图. Copyright © 2019 RSC

Figure 4 (Color online) Preparation of macrocyclic supported catalysts and related studies^[29-31]. (a) Schematic diagram of preparation process of Pc-FePc/Mn-GCB catalyst and DFT optimization of molecular and electronic structures of FePc and Pc-FePc as well as the minimum energy structure of O₂ adsorbed on FePc and Pc-FePc molecules. Copyright © 2017 Elsevier. (b) Synthesis schematic diagram of phthalocyanine conjugated polymer MPc-CPs (M=Fe, Co, Fe_{0.5}Co_{0.5}), ORR free energy diagram of CoPc≡CoPc, FePc≡FePc, FePc≡CoPc catalytic model and ORR reaction mechanism of Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP catalyst. Copyright © 2018 RSC. (c) Schematic diagram of Fe_{0.5}Co_{0.5}Pc-CP NS@G synthesis. Copyright © 2019 RSC

(0.1 mol L⁻¹ KOH中 $E_{\text{onset}}=1006$ mV, $E_{1/2}=927$ mV vs. RHE), 如图4(c)所示. 该杂化催化剂极好的ORR活性也在锌空气电池装置中得到了证实, 该装置的开路电压为1.34 V, 峰值功率密度约180 mW cm⁻². 该工作对该类催化剂高效应用进行了拓展, 为相似催化剂的应用提供新思路.

3 非碳化非金属类催化剂

2009年, 美国凯斯西储大学戴黎明课题组^[32]研究发现具有高催化活性的非金属类ORR催化剂, 此后, 非金属类催化剂研究得到广泛关注^[33,34]. 近年来, 研究者通过设计制备非金属类非碳化催化剂来研究ORR催

化机理以及非金属类催化剂的活性位点. 2018年, Maji课题组^[35]利用耦合反应制备得到两种不同构型的共轭微孔聚合物(CMP), 分别为TPA-BP-1和TPA-TPE-2, 如图5(a)所示. 结果显示, 这两种CMPs都具有可观的ORR活性和催化稳定性, 同时密集存在的N容易结合氧分子, 进而导致电催化还原. 此外, DFT计算结果揭示了半导体性质的来源, 并证明两种材料结构中氧分子与N都是通过正面相接(head-on)的结合方式. 该工作显示了原始无金属CMPs在能量转换过程中的潜在应用. 2019年, 青岛大学Xia课题组^[36]报道了一种新型的杂环化策略, 该策略利用由N⁻、S⁻或Se⁻杂环组成的线性共轭聚合物(LCPs)构建高效的ORR催化剂, 避免了热解和杂原子掺杂过程, 从而能够精确地调节催化剂结构, 如图5(b)所示. 在这些聚合物中, 与还原氧化石墨烯(rGO)共价连接的吡啶和噻吩分子(P-T)具有显著的半波电势(vs. RHE)和优异的电化学稳定性. 作者通过DFT计算证明, P-T较好的ORR催化活性应归因于锚定的五环s-杂环, 由于激活了吡啶基聚合物骨架, 增加了活性位点, 从而诱导了独特的电子密度重分布. 该工作为构建具有明确化学结构、高效催化反应活性位点的电催化剂开辟了一条新途径.

4 结论与展望

不同于传统高温热解制备电化学催化剂, 非碳化

法制得的电催化剂既保留了传统催化剂优异的催化性能, 同时也使得材料结构精准可控. 利用非碳化法可以制得模型催化剂, 使得在活性位点、反应机理的研究过程变得简单. 利用非碳化优势, 结合清晰的材料结构, 深入研究催化剂活性位点以及催化机理, 为高效、定向合成非贵金属催化剂提供思路, 为燃料电池等电化学能源转化提供新型高效非贵金属催化剂方案. 然而, 要开发面向应用的非碳化类材料氧还原催化剂仍需在以下几个方向进一步加强和探索.

(1) 非碳化类催化剂为研究氧还原催化机理提供了结构清晰的模型催化剂, 因此我们可以通过现代高科技表征手段, 如原位同步辐射、原位原子力显微镜、原位扫描隧道显微镜等, 来实现实际观测催化位点, 达到清楚了解ORR催化机理的最终目的.

(2) 目前, 常见非碳化ORR催化剂在碱性电解质中表现出很好的催化性能, 然而在酸性电解质条件下催化性能无法与贵金属基催化剂媲美, 因此设计制备酸性条件下ORR催化性能优异的非碳化催化剂意义重大, 对于研究酸性条件下ORR活性位点以及催化机理至关重要.

(3) 在催化剂实际应用过程中, ORR催化剂在使用环境中的化学、热力学稳定性以及耐中毒性与电池循环利用、使用寿命密切相关. 拥有较好稳定性的非碳化催化剂可以更加全面地了解催化剂在运行过程中

图 5 (网络版彩色)非碳化非金属类催化剂制备过程及相关研究^[35,36]. (a) TPA-BP-1和TPA-TPE-2的合成路线及其在不同气氛条件下循环伏安曲线. Copyright © 2018 RSC. (b) P-Ph、P-Se和P-T线性共轭聚合物的化学结构, 材料与还原氧化石墨烯层之间的分子堆积的侧视图和俯视图, P-T/rGO、P-Se/rGO、P-Ph/rGO和rGO的电化学性能, 以及平衡电位下P-T-3、P-Se-3和P-Ph-3模型的自由能图. Copyright © 2019 Wiley

Figure 5 (Color online) Preparation of non-carbonized non-metallic catalysts and related studies^[35,36]. (a) Synthesis routes of materials TPA-BP-1 and TPA-TPE-2 and their cyclic voltammetry curves under different atmosphere conditions. Copyright © 2018 RSC. (b) Chemical structures of P-Ph, P-Se and P-T linear conjugated polymers, side and top views of the molecular accumulation between the material and rGO layers, the electrochemical properties of P-T/rGO, P-Se/rGO, P-Ph/rGO and rGO models, and free energy diagrams of P-T-3, P-Se-3 and P-Ph-3 models at equilibrium potentials. Copyright © 2019 Wiley

对电池状态的影响。因此, 提高材料稳定性对促进产业发展至关重要。

(4) 非碳化类催化剂在制备过程中避免了高温处理步骤, 使得制备方式可以直接借鉴传统绿色化工制备手段, 例如可以利用超重力法快速高效制备目标产物。因此, 非碳化类催化剂的研究开发, 为催化剂的宏量制备提供新思路。

(5) 非碳化法制备催化剂过程中避免高温处理, 因此容易根据材料所具有的特点进行器件设计。同时可

以通过在单一催化剂中引入不同催化活性中心, 使得单一催化剂在不同器件设备中的应用目标。

综上所述, 非碳化催化剂在氧还原电催化领域展现出不可低估的影响, 为催化活性位点确定、催化机理研究提供结构清晰的模型催化剂, 同时也为器件装配应用提供新的装配方式。我们相信未来会有越来越多的非碳化类催化剂被研究开发出来, 可以让研究者通过清晰的结构阐明各类催化反应中所需的活性位点以及催化机理。

参考文献

- Boettcher S W. Elevating solar fuels and electrocatalysis research. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 920–921
- Wang X X, Swihart M T, Wu G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. *Nat Catal*, 2019, 2: 578–589
- Meng H, Shen H, Cui X T, et al. Assembly and demonstration of the proton exchange membrane fuel cell DIY educational kit (in Chinese). *Exp Technol Manag*, 2010, 27: 70–72 [孟辉, 沈韩, 崔新图, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极组件及单电池的制作和运行. 实验技术与管理, 2010, 27: 70–72]
- Sun H Y. Research and development of fuel cell (in Chinese). *Henan Chem Ind*, 2011, 28: 10–17 [孙华雨. 燃料电池的研究与发展. 河南化工, 2011, 28: 10–17]
- Yang Z F, Jiao R, Zhang W L, et al. Research progress of cathodic oxygen reduction non-platinum catalyst for fuel cell (in Chinese). *New Chem Mater*, 2019, 47: 227–231 [杨子凤, 焦芮, 张万里, 等. 燃料电池阴极氧还原非铂类催化剂研究进展. 化工新型材料, 2019, 47: 227–231]
- Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- Li J, Feng X, Wei Z D. Recent progress in Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction (in Chinese). *J Electrochem*, 2018, 24: 589–601 [李静, 冯欣, 魏子栋. 铂基燃料电池氧还原反应催化剂研究进展. 电化学, 2018, 24: 589–601]
- Hu Q P, Tao Z Y, Xiao L, et al. Study on preparation and the oxygen reduction reaction of the PdAu/catalysts (in Chinese). *Chem Word*, 2018, 59: 430–434 [胡清平, 陶芝勇, 肖丽, 等. PdAu合金催化剂制备及其氧还原性能研究. 化学世界, 2018, 59: 430–434]
- Zhao S L, Wang D W, Dai L M, et al. Carbon-based metal-free catalysts for key reactions involved in energy conversion and storage. *Adv Mater*, 2018, 31: 1804672
- Masa J, Xia W, Muhler M, et al. On the role of metals in nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10102–10120
- Fei H, Dong J, Feng Y, et al. General synthesis and definitive structural identification of MN_4C_4 single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities. *Nat Catal*, 2018, 1: 63–72
- Li S, Zhou Y F, Qiu P, et al. Preparation of Co-based non-noble metal catalyst and its electrocatalytic activity for oxygen reduction (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2009, 54: 881–887 [李赏, 周彦方, 邱鹏, 等. Co基非贵金属催化剂的制备及其氧还原电催化性能. 科学通报, 2009, 54: 881–887]
- Guo S, Yang Y, Liu N, et al. One-step synthesis of cobalt, nitrogen-codoped carbon as nonprecious bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Sci Bull*, 2016, 61: 68–77
- Zhu G B, Bian Z C, He Y L, et al. Synthesis and catalytic performance towards oxygen reduction of Fe/N co doped graphene (in Chinese). *Mater Rep*, 2020, 34: 2010–2016 [朱广彬, 边志成, 何雨林, 等. 铁/氮共掺杂石墨烯的制备及氧还原催化活性. 材料导报, 2020, 34: 2010–2016]
- Zheng Q Y, Shen Y Y, Yang Z, et al. Effect of pyrolysis on performance of FeN/C catalyst for oxygen reduction reaction (in Chinese). *Funct Mater*, 2019, 50: 12142–12147 [郑秋燕, 沈亚云, 杨智, 等. 热处理对FeN/C催化剂氧还原性能的影响. 功能材料, 2019, 50: 12142–12147]
- Qiao Z, Zhang H, Karakalos S, et al. 3D polymer hydrogel for high-performance atomic iron-rich catalysts for oxygen reduction in acidic media. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 629–639
- Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst. *Nature*, 1964, 201: 1212–1213
- Wang H W, Deng L, Zhang S J, et al. The development of electrocatalysts based on MOFs (in Chinese). *Chem Eng Equip*, 2019, 8: 245–247 [王海文, 邓璐, 张顺江, 等. 基于金属有机骨架的电催化剂的研究进展. 化学工程与装备, 2019, 8: 245–247]
- Fan R, Xue J J, Zhao Y, et al. Preparation of Co-N-C oxygen-reduction catalyst via tuning MOF(Co) supported on functionalized graphene (in Chinese). *New Chem Mater*, 2019, 47: 165–171 [樊荣, 薛建军, 赵媛, 等. MOF(Co)/功能化石墨烯制备高效Co-N-C型氧还原催化剂研究. 化工

- 新型材料, 2019, 47: 165–171]
- 20 Xue S, Li J. The catalyst for oxygen reduction reaction with high stability based on nitrogen-doped porous carbon derived from ZIF-8 (in Chinese). *Appl Chem Ind*, 2018, 47: 2560–2563 [薛师, 李静. 基于ZIF-8衍生氮掺杂多孔碳的高稳定性氧还原催化剂. *应用化工*, 2018, 47: 2560–2563]
- 21 Sheberla D, Sun L, Blood-Forsythe M A, et al. High electrical conductivity in $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$, a semiconducting metal-organic graphene analogue. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8859–8862
- 22 Miner E M, Fukushima T, Sheberla D, et al. Electrochemical oxygen reduction catalysed by $\text{Ni}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$. *Nat Commun*, 2016, 7: 10942
- 23 Miner E M, Wang L, Dincă M. Modular O_2 electroreduction activity in triphenylene-based metal-organic frameworks. *Chem Sci*, 2018, 9: 6286–6291
- 24 Peng P, Shi L, Huo F, et al. *In situ* charge exfoliated soluble covalent organic framework directly used for Zn-air flow battery. *ACS Nano*, 2019, 13: 878–884
- 25 Yang S, Yu Y, Dou M, et al. Two-dimensional conjugated aromatic networks as high-site-density and single-atom electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 14724–14730
- 26 Zhong H, Ly K H, Wang M, et al. A phthalocyanine-based layered two-dimensional conjugated metal-organic framework as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10677–10682
- 27 Guo J, Lin C Y, Xia Z, et al. A pyrolysis-free covalent organic polymer for oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12567–12572
- 28 Peng P, Shi L, Huo F, et al. A pyrolysis-free path toward superiorly catalytic nitrogen-coordinated single atom. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw2322
- 29 Zhang Z, Dou M, Ji J, et al. Phthalocyanine tethered iron phthalocyanine on graphitized carbon black as superior electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 2017, 34: 338–343
- 30 Liu W, Hou Y, Pan H, et al. An ethynyl-linked Fe/Co heterometallic phthalocyanine conjugated polymer for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 8349–8357
- 31 Liu W, Wang C, Zhang L, et al. Exfoliation of amorphous phthalocyanine conjugated polymers into ultrathin nanosheets for highly efficient oxygen reduction. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3112–3119
- 32 Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 323: 760–764
- 33 Tong J, Li W, Bo L, et al. Simple synthesis of nitrogen-doped carbon spheres as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1138–1145
- 34 Liao S J, Peng H L, Zhang B Q. A novel N-doped carbon-based metal-free catalyst prepared and its oxygen reduction performance (in Chinese). *J South Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2012, 40: 121–127 [廖世军, 彭洪亮, 张丙青. 新型氮掺杂碳基金属催化剂的制备及其氧还原性能. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2012, 40: 121–127]
- 35 Roy S, Bandyopadhyay A, Das M, et al. Redox-active and semi-conducting donor-acceptor conjugated microporous polymers as metal-free ORR catalysts. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 5587–5591
- 36 Long X, Li D, Wang B, et al. Heterocyclization strategy for construction of linear conjugated polymers: Efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 11369–11373

Summary for “非碳化策略制备氧还原电催化剂”

Pyrolysis-free approach towards synthesis of oxygen reduction electrocatalysts

Chunxia Mi, Peng Peng & Zhonghua Xiang*

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: xiangzh@mail.buct.edu.cn

The accelerated consumption of traditional fossil energy has aggravated the energy crisis and environmental pressure worldwide, so clean and renewable energy technologies have been attracting increasing interest. The development of fuel cell technology, metal air batteries, etc., is an important way to deal with the crisis and relieve pressure. As an important part in the operation of battery system, oxygen reduction reaction (ORR) electrochemical catalysts have become the focus of more and more researchers. At present, the commercial catalysts are metal base, especially the electrocatalysts based on precious metals (platinum, ruthenium, etc.) show excellent electrochemical catalytic performance and good stability in ORR. However, the introduction of precious metals increases the cost of battery systems, and the scarcity of raw materials greatly limits the large-scale commercial application of such catalysts. Therefore, the development of high efficiency, stability and low cost non-noble metal based electrocatalysts is the current research target.

Recently, a large number of non-precious metal carbon-based catalysts (Fe, Co and other transition metals) have been developed. As early as 1964, scientists found that cobalt phthalocyanine with M-N₄ structure in alkaline electrolyte showed ORR properties, but the stability and catalytic activity of the material were poor. On the basis of this research, M-N_x/C electrocatalysts prepared by high-temperature pyrolysis with materials with non-noble metals, N and C sources as precursors have been widely studied in the field of new energy materials. Non-noble metal carbon oxygen reduction catalyst is the current popular fuel cell catalysts, the traditional preparation process, most of the carbon catalyst with high temperature carbonization decomposition (usually in 800–1100°C) carbonization process to improve the conductivity and catalytic activity of material, but because of the high temperature in the process of sheet metal atoms to reunite, pyrolysis carbonization of artificial is high, the preparation conditions demanding, not guaranteed, reproducibility and subsequent brings environmental pollution problems such as acid treatment process, is not conducive to practical production applications. In the process of high-temperature carbonization, the material structure may change unpredictably or even be reconstructed, and the catalytic activity potential is unclear and difficult to control, which brings great challenges to understand the reaction and deactivation mechanism and subsequently develop large-scale preparation approach. The research and development of non-carbonization method can avoid the change of material structure caused by high temperature from the source of production. This method can not only effectively reduce energy consumption and improve the repeatability of material preparation, but also realize the controllable construction of high-density, high-activity center and multi-function, and even realize the centralized appearance of different catalytic active centers in the same catalyst, providing a model catalyst for the study of catalytic mechanism. More and more researchers have been working on the preparation of carbon-based catalysts by non-carbonized methods.

This paper systematically introduces the preparation and application of non-carbonization strategy to construct new oxygen reduction catalytic materials. Although the non-carbonization strategy is still in its infancy, it is playing an important role in promoting the research of active sites and catalytic mechanism.

pyrolysis-free, oxygen reduction electrocatalyst, catalytic mechanism, fuel cell

doi: [10.1360/TB-2019-0890](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0890)