用于提升金属-氮-碳催化剂氧还原活性的双金属自旋态调控策略

于吉红

吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012

E-mail: jihong@jlu.edu.cn

Regulating Fe-spin state by atomically dispersed Mn-N in Fe-N-C catalysts with high oxygen reduction activity

Jihong Yu

State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

E-mail: jihong@jlu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2021-0145

因其高的电导率和独特的金属-配体相互作用, 过渡金属-氮-碳(M-N-C)催化剂具有优异的氧气还原(ORR)催化性能, 在燃料电池、金属空气电池等能源催化领域展现出很大的应用潜力^[1], 被认为是替代商业Pt/C催化剂的极具潜力的新型催化剂. 因此, 如何构建高性能的M-N-C催化剂, 使其性能接近或超越Pt/C催化剂, 成为其替代贵金属催化剂的关键. 这对于燃料电池和金属空气电池的产业化应用和可持续发展具有重要意义.

理论研究表明, 过渡金属(M = Mn, Fe, Co, Ni等)的3d未占据轨道可以容纳外来电子, 从而降低OOH*, O*/OH*等中间体的键合强度, 从而具有催化还原O₂的潜力^[2]. 催化剂的活性主要受其电子结构的影响, 可以通过打破催化剂表面的M^{(m+1)+}-O₂²⁻键来释放能量, 以确保O²⁻/OH⁻的快速转换和OH⁻的再生^[3]. 基于配位环境, Fe^{III}具有多种自旋状态, 包括低自旋t_{2g}⁵ e_g⁰, 中自旋t_{2g}⁴ e_g¹和高自旋t_{2g}³ e_g². 低自旋电子构型为d_{xy}² d_{yz}² d_{xz}¹, 没有电子占据反键轨道, 从而导致M^{m+}/O₂强的相互作用和稳定的M^{(m+1)+}-O₂²⁻键, 使M^{(m+1)+}-O₂²⁻/M^{m+}-OOH跃迁变得困难^[4]. 高自旋电子的构形是d_{xy}¹ d_{yz}¹ d_{xz}¹ d_z² d_{x²-y²}¹, 其高的填充度(d_z² d_{x²-y²}¹)导致吸附能力差和性能差^[5]; 而对于中自旋电子构型(d_{xy}² d_{yz}¹ d_{xz}¹ d_z² d_{x²-y²}¹), 中等自旋态的单个d_z²电子可以轻松穿透氧的反键π轨道, 从而具有很高的ORR活性. 因此, 通过改善过渡金属的周边化学环境, 调制其电子自旋状态可以精确调控催化位点的电子结构, 有望获得活性可调的高性能ORR催化剂.

郑州大学张佳楠课题组及其合作者^[6]提出提升金属-氮-

碳催化剂ORR活性的双金属自旋态调控新策略(图1). 他们采用预聚合和热解方法制备了Fe, Mn双金属原子分散的Fe, Mn/N-C电催化剂. 磁性测量表明, Mn-N结构的引入导致Fe^{III}电子离域, 并使Fe^{III}的自旋态从低自旋(t_{2g}⁵ e_g⁰)转变为中自旋(t_{2g}⁴ e_g¹), 从而易于穿透氧的反键π轨道. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 自旋态精确可调的Fe, Mn/N-C可以适度地与氧相互作用, 具有优化的键长和吸附能, 可以促进ORR反应的动

图1 (网络版彩色)原子级Mn-N掺杂调控Fe-N_x自旋态提升酸性ORR性能

Figure 1 (Color online) Regulating Fe-N_x spin state by atomically dispersed Mn-N with high oxygen reduction activity in acid medium

力学过程. 实验表明, 该催化剂在碱性和酸性介质中均表现出优异的ORR性能(在0.1 mol/L KOH中半波电位为0.928 V, 在0.1 mol/L HClO₄中半波电位为0.804 V); 具有良好耐久性, 在碱性和酸性介质中, 分别优于和近似于商用Pt/C的活性. 此外, 该催化剂在可逆锌空气电池中也具有优异的功率密度特性和长期耐用性. 总之, 基于原子分散的双金属结构, 可以精确调控活性金属的自旋态, 从而获得高活性的Fe-N-C催化剂. 该成果为金属-氮-碳活性位点的调控开创了新的路径, 对高效低成本

非贵金属催化剂的研究和开发具有重要的指导价值.

上述工作2021年3月在线发表于*Nature Communications*. 近年来, 张佳楠团队致力于研发杂原子掺杂的缺陷碳金属复合催化材料, 通过异原子的引入调控催化活性中心电子结构, 使其活性和稳定性得到显著提高, 相关研究成果在*Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *ACS Nano* 等期刊上发表^[7-9]. 该系列工作为构建具有优异ORR性能的金属-氮-碳催化剂提供了便捷高效的策略和路径.

参考文献

- 1 Zhao L, Zhang Y, Huang L B, et al. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts. *Nat Commun*, 2019, 10: 1278
- 2 Wang H, Liu R, Li Y, et al. Durable and efficient hollow porous oxide spinel microspheres for oxygen reduction. *Chem*, 2018, 2: 337–348
- 3 Mu C, Mao J, Guo J, et al. Rational design of spinel cobalt vanadate oxide Co₂VO₄ for superior electrocatalysis. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907168
- 4 Wang X T, Ouyang T, Wang L, et al. Redox-inert Fe³⁺ ions in octahedral sites of Co-Fe spinel oxides with enhanced oxygen catalytic activity for rechargeable zinc-air batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13291–13296
- 5 Shen G, Zhang R, Pan L, et al. Regulating the spin state of Fe^{III} by atomically anchoring on ultrathin titanium dioxide for efficient oxygen evolution electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 2313–2317
- 6 Yang G, Zhu J, Yuan P, et al. Regulating Fe-spin state by atomically dispersed Mn-N in Fe-N-C catalysts with high oxygen reduction activity. *Nat Commun*, 2021, 12: 1734
- 7 Qiao Y, Yuan P, Hu Y, et al. Sulfuration of an Fe-N-C catalyst containing Fe_xC/Fe species to enhance the catalysis of oxygen reduction in acidic media and for use in flexible Zn-air batteries. *Adv Mater*, 2018, 30: e1804504
- 8 Guo Y, Yuan P, Zhang J, et al. Co₂ P-CoN double active centers confined in N-doped carbon nanotube: Heterostructural engineering for trifunctional catalysis toward HER, ORR, OER, and Zn-air batteries driven water splitting. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1805641
- 9 Guo Y, Yuan P, Zhang J, et al. Carbon nanosheets containing discrete Co-N_x-B_y-C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries. *ACS Nano*, 2018, 12: 1894–1901