

氢燃料电池阴极氧还原反应电催化剂研究进展*

李雅银¹⁾ 袁萌伟²⁾ 王 迪¹⁾ 石柯凡¹⁾ 孙根班^{1)†}

(1)北京师范大学化学学院, 100875, 北京; (2)北京师范大学物理学系, 100875, 北京)

摘要 氢燃料电池是一种将化学能直接转换为电能能量转换装置, 具有转换效率高、噪声低、无污染、原料多样且用途广泛等优点, 但其阴极氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)动力学缓慢, 极大地限制了其大规模应用与发展。因此, 研发高效、耐用兼具经济性的 ORR 电催化剂是当前研究热点之一。在众多科研工作者的努力下, 关于 ORR 电催化剂的研究工作已取得了许多重要突破性进展。本综述系统介绍了 ORR 反应机制和目前 3 种主流类别的 ORR 电催化剂(贵金属、非贵金属、碳基)的研究进展, 着重分析了不同催化剂体系的性能与优缺点, 并探讨了高性能 ORR 电催化剂的合成策略及其未来的发展方向。

关键词 氢燃料电池; 氧还原反应(ORR); 电催化剂; 贵金属材料; 非贵金属基材料; 碳基材料

中图分类号 TM911.4; O643.36

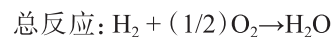
DOI: 10.12202/j.0476-0301.2021136

0 引言

化石燃料包括煤炭、石油以及天然气等是目前全球的主要能源, 但是化石燃料作为初级能源存在储量有限、能量转换效率低以及燃烧过程中产生大量温室气体而加剧全球变暖等问题^[1]。我国政府在 2020 年 9 月联合国大会上提出并表态, 将采取更加有力的政策和措施, 使 CO₂ 排放于 2030 年达到峰值, 努力争取在 2060 年之前实现碳中和。因此, 最大范围地开发和利用绿色清洁、可再生能源, 实现高效、可循环的能量存储与物质转化, 将成为我国国民经济和社会发展中迫切需要解决的战略性科学问题, 受到政府、企业及科研院所等各个行业领域的广泛关注^[2]。

电化学转换是一种理想的能量储存与物质转化技术, 可以取代传统能源并生产绿色清洁燃料和化学品, 如利用可再生能源(风能、水能、太阳能等)转换成电能, 并进一步利用产生的电能生产清洁燃料或化学品(H₂、碳氢化合物、含氮化合物等)^[3]等。一般地, 氢能因其零碳排放最具代表性。在氢能综合利用过程中, 低能耗电解水法制备氢气和氧气等^[4], 以及科研工作者研发出的氢燃料电池装置, 可通过氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)和氢氧化反应(hydrogen oxidation reaction, HOR), 将化学能直接转变为电能^[5]。燃料电池通常采用无毒无污染、环境友好、能量高、可持续的氢能源作为燃料, 不涉及燃烧, 且不受卡诺循环限制, 具有能量转换效率高、噪声低、无污染、

原料多样、用途广等优点^[6]。氢燃料电池主要由阳极、阴极、电解质溶液和外部电路等 4 部分组成, H₂ 和 O₂ 分别通入氢燃料电池的阳极和阴极, H₂ 在阳极上失去电子发生氧化反应, 而 O₂ 则在阴极催化剂作用下得电子发生还原反应, 具体电极反应式为(以碱性电解液为例):



整个电化学过程中, 阴极的氧还原反应是能量转换的核心, 但其受活化能垒的限制, 动力学缓慢, 极大地限制了燃料电池的商业化发展^[7]。高效的 ORR 电催化剂能产生势能较低的中间产物来解决上述问题, 并决定着燃料电池的整体性能。长久以来, Pt 基材料一直是性能优异的 ORR 电催化剂, 但其价格昂贵、储量稀缺、稳定性差、甲醇耐受性差、易 CO 中毒^[8], 不利于广泛使用和商业化发展。因此, 开发低 Pt 或者非 Pt 电催化剂, 且性能接近甚至优于 Pt 基电催化剂是当前氢燃料电池的研究核心。在广大科研工作者的努力下, 目前, 具有良好应用前景的氧还原电催化剂主要包括 3 类代表性催化剂, 即贵金属 ORR 电催化剂、非贵金属 ORR 电催化剂和碳基 ORR 电催化剂。

1 ORR 反应机制

ORR 是一个涉及多电子转移的较为复杂的反应

* 国家自然科学基金资助项目(21771024), 中国博士后科学基金资助项目(2020M680430)

† 通信作者: 孙根班(1979—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 无机新能源材料及其电、磁等性能。E-mail: gbsun@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-27

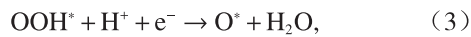
过程, 在酸性、碱性电解液中, 分为 $4e^-$ 途径和 2 步 $2e^-$ 过氧化物途径, 具体反应途径表达式如表 1 所示。

表 1 ORR 反应途径^[9]

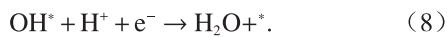
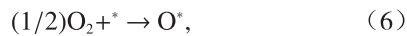
电解质	途径	反应过程	反应电势 (vs NHE)/V
酸性	$4e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229
	$2e^-$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+0.670 +1.770
碱性	$4e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.401
	$2e^-$	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	-0.065 +1.770

ORR 反应机制较为复杂, 涉及一系列中间物种的反应和其他基元步骤, 这些步骤取决于电解质和催化剂的性质^[9]。反应机制主要有缔合机制和解离机制 2 种^[10], 其区别主要在于 O_2 与催化剂的活性位点结合方式不同。

1) 酸性电解液缔合机制 (* 表示催化剂表面的游离活性位点):



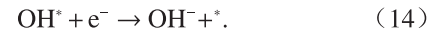
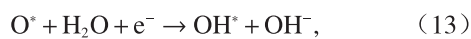
2) 酸性电解液解离机制:



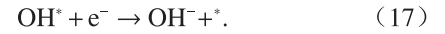
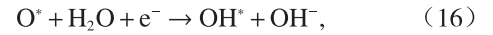
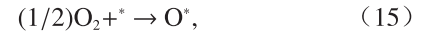
以上 2 类反应机制均是 $4e^-$ 反应途径, 但缔合机制中通常有部分 O_2 分子被还原为 H_2O_2 , 形成 $2e^-$ 反应途径, 具体反应式为



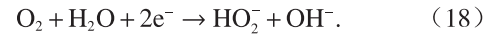
3) 碱性电解液缔合机制:



4) 碱性电解液解离机制:



碱性电解液缔合机制也有 $2e^-$ 反应途径, 即部分 O_2 分子被还原为 HO_2^- , 具体反应式为



原则上, $4e^-$ 反应途径更加有利于能量转换, 而 $2e^-$ 反应途径因易产生过氧化物强腐蚀电催化剂, 不利于氢燃料电池的稳定, 所以人们希望 ORR 过程全部以 $4e^-$ 反应途径为主, 但是 $2e^-$ 反应途径依旧不可避免发生, 这与许多因素有关, 如缺陷、活性位点密度及粒子间距离等^[11-12]。然而, 当前最先进的 PGMs (platinum group metals) 或非 PGMs 催化剂的 H_2O_2 产率通常很低, 一般 $<2\%$, 因此, 接下来我们将主要讨论 $4e^-$ 反应途径^[13]。

在 $4e^-$ 反应途径中 ORR 遵循何种反应机制, 一般取决于 O_2 在催化剂表面的自由能势垒。密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算被广泛应用于理解中间体的自由能, 并进一步揭示增强 ORR 活性的机制, 据其计算结果表明: 在 O_2 含量低或催化剂为金属材料时, 有最低解离能垒, 即以解离机制为主; 在 O_2 含量较高或催化剂为碳材料时, 有最低缔合能垒, 则以缔合机制为主^[10, 14]。解离和缔合机制均涉及含氧中间体 (O^* 、 OH^*), 后者还需额外的 OOH^* 中间体, 这些中间体的吸附过程是 ORR 动力学的关键部分。理想的电催化剂对 O^* 、 OH^* 或 OOH^* 中间体的结合能应该合适, 不要太弱或太强。更具体地说, 当中间体在电极表面的吸附作用太弱时, 就会限制 O_2 分子的质子和电子转移, 当吸附作用太强时, 就会影响 H_2O 的解吸附, 甚至阻碍电极表面活性位点对 O_2 分子的进一步吸附^[15]。如图 1 所示, 科研工作者们计算发现, 多种金属单质的 ORR 催化活性与 O 原子结合能呈“火山型”关系, 并且贵金属 Pt 优于过渡金属 Fe、Co、Ni 等处于理想位置, 具有较高 ORR 电催化活性。同样, 在非金属催化剂中也存在“火山型”关系, 其中 B 或 N 掺杂的石墨烯比 O、S、P 掺杂及无掺杂的石墨烯, 具有更高 ORR 电催化活性^[16]。通过实验研究结合 DFT 计算得出的结论, 对于了解各种电催化剂的 ORR 活性趋势非常重要, 为研发高活性和高稳定性的 ORR 电催化剂提供了理论指导。

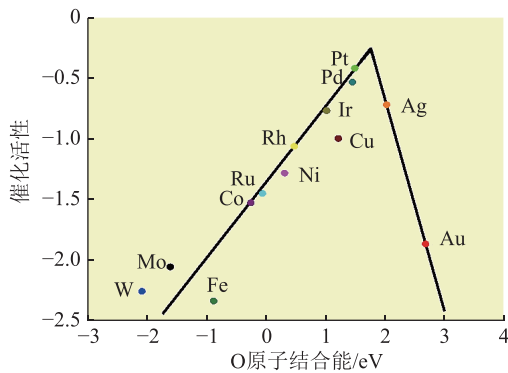


图 1 金属单质的 ORR 催化活性与 O 原子结合能的关系^[10]

2 ORR 电催化剂研究进展

2.1 贵金属 ORR 电催化剂 贵金属电催化剂主要研究大多基于 Pt 基电催化剂,无论是在碱性还是酸性介质中(下文例子若无特殊说明,则均表示在碱性介质中),其对于氢燃料电池的阴极氧还原反应都具有优异的电催化活性,并在许多研究中,Pt 基电催化剂常作为参考或基准来评价其他催化剂的性能,但是 Pt 族金属的价格昂贵、储量稀缺、易中毒,严重阻碍了其大规模应用^[13, 17]. 因此,科研工作者为了提高阴极氧还原反应电催化活性并减少贵金属 Pt 的用量,对 Pt 基电催化剂形貌和尺寸进行了调控,并在 Pt 的基础上负载其他低成本贵金属(Ag、Pd、Ir 等)或者过渡金属(Fe、Mn、Co、Ni 等). 由此设计策略合成了一系列高催化性能的核壳结构、空心结构和合金等电催化剂. 例如 Du 等^[18]利用 NaBH_4 作为还原剂,在 NH_4F 的辅助下,采用一步室温还原法制备出了核壳结构 Pt-Pd-Au 气凝胶电催化剂. 透射电镜结果显示,这种电催化剂分散性好,呈交联状三维微纳结构,一级结构尺寸 $< 5 \text{ nm}$. 其具有更高的电催化活性和稳定性,半波电位比商业 Pt/C 高 40 mV,在 1000 圈加速耐久性测试后,半波电位仅减少 12 mV. Wang 等^[19]采用简单的热还原法成功制备出以 Pt 作为超薄壳、Pd 为核的 Pd@Pt 核壳凹十面体结构电催化剂,其质量活性 (mass activity, ∂_m) 和比活性 (specific activity, ∂_s) 相对于 Pt/C 电催化剂分别提高了 6.6 和 4.4 倍,即使在经历 10000 圈加速耐久性测试后,质量活性也是商业 Pt/C 的 2 倍多,具有优异的催化活性和稳定性. 同时, Zhang 等^[20]首次采用催化还原策略合成了以爆米花状 Au 纳米晶体为核,1.3 个 Pt 原子层为壳的 Au@Pt 核壳纳米结构电催化剂,其对氧还原反应具有增强的电催化活性,是 Pt/C 催化剂的 6.87 倍(图 2-a). 此外该合成策略的显著优点是准单层 Pt 壳的形成可以自我控制,并且完全无须控制 Pt 离子的剂量和 Au 核的

尺寸分布. 以上例子均为合成具有超薄贵金属表面的核壳结构电催化剂提供了新途径、新方法.

另一方面,将 Pt 与过渡金属合金化,可以有效调控材料电子结构,提高有效活性表面积,增强 ORR 催化活性. 例如, Li 等^[21]报道了具有优异性能的 PdCoNi/NCNTs 电催化剂,其在碱性溶液中表现出 0.907 V 的半波电位和 $3.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的比活性(在 0.9 V vs RHE),相对于商用 Pt/C 催化剂具有 10 mV 的正移和 17.2 倍的增强(图 2-b). 同时, PdCoNi/NCNTs 的耐用性大大提高,在 10000 次循环后半波电位仅有 5 mV 的偏移,明显优于 PdCo/NCNTs、PdNi/NCNTs 和 Pd/NCNTs. 根据价带光发射光谱分析和理论计算可知: Co 和 Ni 的存在,可以通过压缩应变效应和配位效应调节 Pd 的电子结构,从而促进 O_2 的活化并稳定合金元素;此外,NCNTs 的高稳定性和固有的催化活性也有利于提供理想的 ORR 活性和稳定性. Wu 等^[22]系统研究了不同比例的 PtPdCu 三元纳米合金电催化剂的结构及性能,其中 $\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Cu}_{60}$ 催化剂的 ORR 活性、稳定性和耐久性最高,均优于市售 Pt/C,且随着 Cu 含量的增加,催化活性也呈现出规律性的变化,可以实现催化活性的有效调控. 在另一例子中, Kong 等^[23]利用 DMF 做溶剂,在避免使用表面活性剂的情况下,成功地合成了弯曲的 PtFe 纳米线催化剂,其组分可控,纳米线直径 $< 5 \text{ nm}$. 通过调节具体合金组分,可有效调控催化剂表面应力,优化催化活性. 结果表明: $\text{Pt}_{24}\text{Fe}_{76}$ 具有最好的 ORR 催化活性,质量活性最高可达 $3.4 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$,超过商业 Pt/C 催化剂 20 倍;同时兼具良好的稳定性,循环 40000 圈后,比活度仅损失 2%,循环 120000 圈后,比活度损失不超过 30%. 以上实例充分说明,将 Pt 与过渡金属合金化,可以在较低催化剂成本的情况下,有效调控材料电子结构,实现 ORR 催化活性的有效提升,为贵金属 ORR 催化剂的设计提供了研究基础.

此外,中空结构电催化剂具有充裕的内部空间和功能化的外部壳层,可以进一步提高 ORR 催化性能. 如图 2-c 所示, Li 等^[24]报道了中空半球形大孔石墨烯/碳化钨/铂(HMG/WC/Pt)纳米复合材料的合成,其中 WC 纳米颗粒和 Pt 纳米颗粒均附着在 HMG 上,尺寸分别约为 10 和 3 nm. 电化学结果表明, HMG/WC/Pt 的质量活性(在 0.9 V 处测得)为 $206 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,比 Pt/C ($112 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$)高约 85%,并且在经历 2000 次循环测试后,活性保留高达 84.5%,而 Pt/C 的保留率仅为 70.5%,是燃料电池 ORR 的有效电催化剂. Chen 等^[25]利用己烷-氯仿混合溶液定向刻蚀的方法,以 PtNi_3 多面体材料为模板,制备出 Pt_3Ni 三维纳米开放框架(图 2-d). 这种开放式框架结构的内部和外部催化表面均由纳

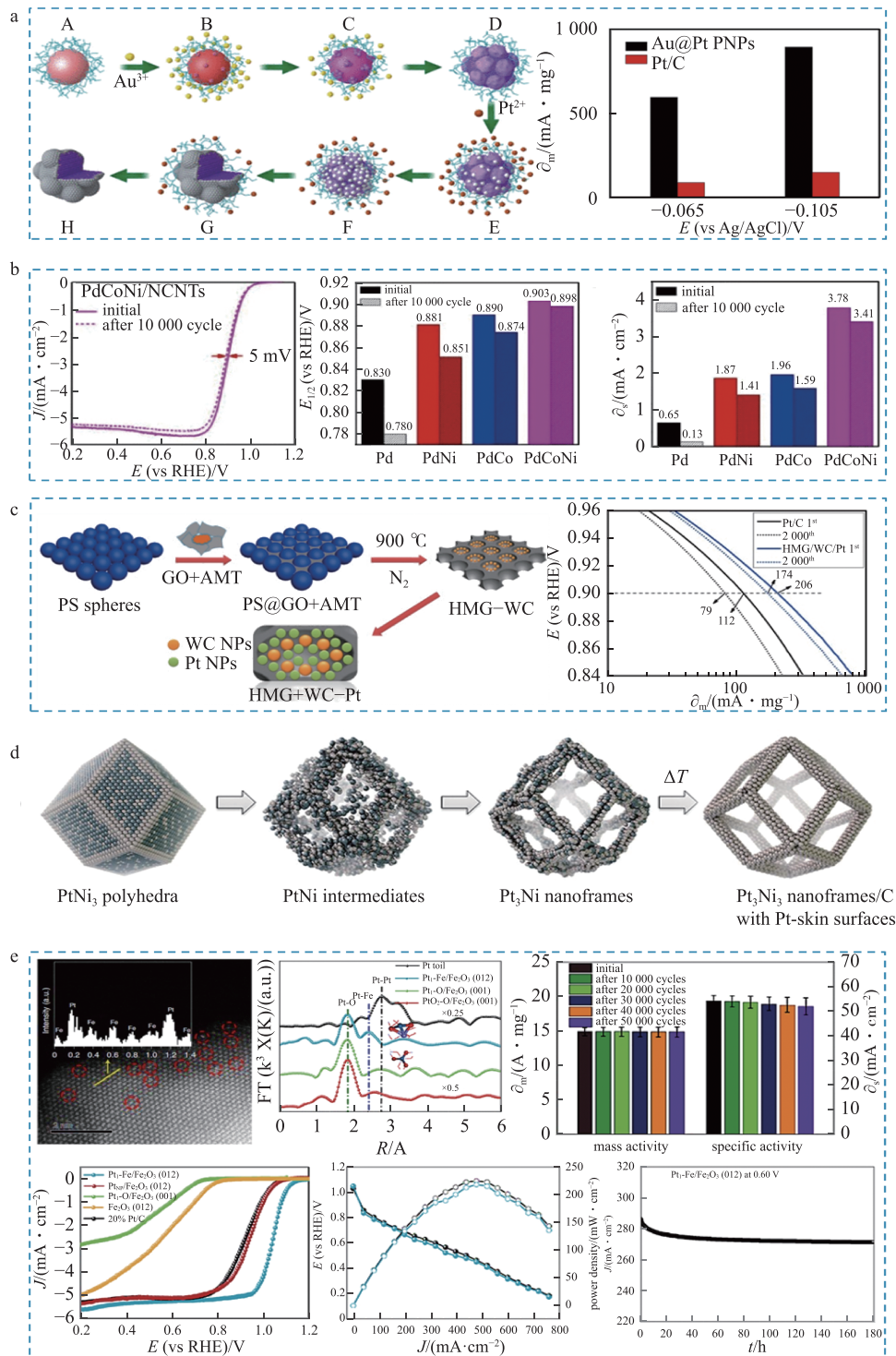


图 2 一些典型贵金属 ORR 电催化剂的制备策略和催化性能

米分离的 Pt 皮肤结构组成, 整体呈中空结构. 研究表明, Pt₃Ni 纳米骨架催化剂在长时间暴露于反应条件

下, 其 ORR 活性大大增强, 相对于最先进的 Pt/C 电催化剂, 该反应的质量活性提高了 36 倍, 比活性提高了

22 倍. 此外, Pt 基复合结构也在 ORR 反应中体现优异的催化活性, 例如, Gao 等^[12] 利用光化学沉积技术, 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体中负载单原子 Pt, 构筑了超低 Pt 载量 (0.13%) 的 ORR 催化剂. 通过球差电镜和同步辐射系统研究了 Pt 单原子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基质中的赋存形态, 确认了 Pt-Fe 位点间强的电子耦合作用, 可协同吸附 O_2 分子, 加速 $\text{O}=\text{O}$ 键的断裂, 并促进 *OH 基团从 Pt 表面脱附, 增强 ORR 性能. 结果表明: 该催化剂在碱性体系中, 可实现 1.05 V(vs RHE) 的高半波电位和 50 000 圈以上的稳定性, 远优于商业 Pt/C; 同时, 在 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池中表现出优越的性能, 其功率密度最高可达 $217\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 稳定性可持续在 180 h 以上(图 2-c). 这些结果证明了构建高效的节省贵金属的电催化剂的新途径, 即通过将具有所需催化性能的不同金属组分适当地整合到一个单一的纳米结构中, 并且可能对其他技术应用的高性能纳米结构的设计和合成产生重要影响.

2.2 非贵金属 ORR 电催化剂 自 1964 年 Jasinski 等^[26] 首次制备出酞菁钴 ORR 电催化剂后, 非贵金属 ORR 电催化剂就成了取代贵金属 Pt 的理想催化剂, 受到研究人员的广泛关注. 非贵金属催化剂具有储量丰富、价格低廉、制备简易、环境友好等特点. 目前成功报道的非贵金属 ORR 电催化剂主要包括过渡金属碳化物、过渡金属氮化物、过渡金属氧化物、过渡金属硫化物和过渡金属磷化物等电催化剂. 其中过渡金属 Fe、Co、Mn、Cu、Ni 等催化性能潜力大, 是目前的研究重点, 且已取得了显著的研究进展.

过渡金属碳化物具有独特的电子结构和良好的导电性, 电催化性能接近于 Pt, 但通常不耐受酸性环境, 所以常封装于碳或者石墨层中^[27]. Xiao 等^[28] 采用高温热解法, 成功制备了封装在 N 掺杂的石墨层中的碳化铁 (Fe_3C) 电催化剂 ($\text{Fe}_3\text{C}/\text{NG}$), 且所得催化剂在酸性和碱性溶液中均表现出优异的 ORR 活性和耐久性. Guo 等^[29] 制备了平均直径为 $(1.9\pm 0.9)\text{ nm}$ 的 WC 电催化剂, 该催化剂包含高密度的单个 W 原子, 亚纳米和纳米级 WC 团簇, 这些团簇完全封装在高缺陷的石墨层 ($\text{WC}@\text{C}$) 中. 高缺陷的石墨层不仅可以提高整体电导率, 从而在氧还原的电催化过程中加速离子和电子的渗透和交换, 而且可以抑制 WC 催化剂的化学/热粗化作用, 表现出优异的电催化性能. 过渡金属碳化物的具体组分通常比较难确定, 如碳化钨样品可能是 WC 和 W_2C 的混合物, 碳化铁样品可能为 Fe 和 Fe_3C 颗粒, 这将导致具体 ORR 作用机制不明确^[30]. 因此, 需要更多理论奠基和科研探索来充分了解各组分作用, 并明确具体作用机制.

过渡金属氮化物 (MN_x , $\text{M}=\text{Mo}$ 、 Mn 、 Co 、 Ti 、 Ta 等) 具有高能量的金属-氮三键, 即使是在强酸、高压等苛刻条件下, 也比较稳定^[31]. 1963 年, 第一个用于 ORR 催化反应的氮化物是氮化锡, 人们发现它在碱性电解质中具有良好的电催化活性和优良的导电性^[32]. 至此, 以过渡金属氮化物为 ORR 电催化剂成为研究热点. 例如, MoN ^[33]、 Mn_4N ^[34] 的成功制备, 其中 Mn_4N 在碱性电解质中 ORR 催化活性高, 且反应机制是 4 电子途径. 近几年, Kreider 等^[35] 通过反应溅射法合成了活性薄膜氮化镍电催化剂, 其在酸性介质中具有很高的 ORR 活性、稳定性和 4 电子选择性. Yang 等^[36] 报道了新型氮化钴族 ($\text{Co}_x\text{N}/\text{C}$, $x=2, 3, 4$) ORR 电催化剂, 其中 $\text{Co}_4\text{N}/\text{C}$ 具有最高的 ORR 活性, 半波电位达到 0.875 V(vs RHE), 可与商业 Pt/C 媲美. 此外, 与 CoO 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 相比, $\text{Co}_4\text{N}/\text{C}$ 在 0.85 V 时的质量活性提高了 8 倍, 并且 10 000 次循环测试后其电位下降几乎可以忽略不计 ($\Delta E_{1/2}=14\text{ mV}$). 优异的性能归因于氧化物薄壳 (约 2 nm) 和导电氮化物核的形成, 导电氮化物核可以有效地缓解金属氧化物的低导电性, 氧化物薄壳可以为 ORR 提供活性位点. 在另一项工作中, Tang 等^[37] 报道了多孔纳米网格结构 $\text{Nb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$ 电催化剂, 其具有高催化活性和稳定性, 产生的电流密度 (vs RHE 为 0.6 V) 是纯 NbN 的 4.6 倍. 这归因于其较大的比表面积以及第 2 种过渡金属 Co 的掺杂富集了 Nb 的 d 电子, 由此也证明, 通过引入另一种过渡金属来提高过渡金属氮化物的 ORR 性能是一种有效的策略, 这将为其他电催化剂的制备提供新思路与新途径.

总体来说, 一般 N 掺杂碳负载过渡金属具有更高的催化活性: 一是形成 M-N_x 部分, 具有 ORR 活性; 二是 N 掺杂的碳材料可以通过载体和氮化物之间的协同效应提供额外的 ORR 活性^[38-40]. 在酸性、碱性电解质溶液中, 过渡金属氮碳 (M-N-C) 电催化剂的电化学活性由高到低一般遵循 Fe、Co、Mn、Cu、Ni 的顺序^[41]. Luo 等^[42] 利用双模板法和二次原子掺杂法制备了 $\text{Fe-N-C}/\text{FeN}$ 单原子 ORR 电催化剂 (图 3-a), 提高了本征活性和活性位点密度, 并在酸性介质下表现出高稳定性和 ORR 电催化活性. Tang 等^[43] 通过改变不同结构中配体的种类, 制备出具有不同配体结构的 Co 基单原子催化剂材料. 通过调控催化剂中中心原子的 d 带中心, 影响催化剂对中间产物的键合能力, 从分子水平上调控电子构型, 有目标性地实现产物的高选择性合成. Wang 等^[44] 通过热分解法制备了原子分散 MnN_x 的 Mn-N-C 电催化剂, 其中 Mn-N-C900 半波电位为 0.88 V (vs RHE), 比商业 Pt/C 催化剂高 20 mV, 具有优异的 ORR 性能(图 3-b). 同样在另一项研究中, Shang 等^[45]

合理地设计了 Mn-N_x 双功能 ORR 和 OER 电催化剂 (MnSAC) (图 3-c), 其在碱性介质中具有 0.915 V (vs RHE) 高 ORR 半波电位, 在 10 mA·cm⁻² 时具有 350 mV 的低 OER 过电位(图 3-d). 此外, 研究发现键长延伸的 Mn²⁺-N₂C₂ 原子界面位点在 ORR 过程中充当活性中心, 而键长缩短的高价 Mn⁴⁺-N₂C₂ 部分用作 OER 的催化位点. 通过调节中间吸附的反应自由能, 离析的 Mn 位和 N 掺杂的 C 载体的原子和电子协同效应起着关键作用, 以促进涉及 O₂ 的催化性能. 该研究工作为贵金属双功能单原子电催化剂提供了一种原子界面策略. Li 等^[46] 报道了通过回收原子转移自由基聚合 (ATRP) 催化剂来合成 Cu-N-C 电催化剂的新方法. 通过 ATRP 获得的聚丙烯腈 (PAN) 用作 C 基材的前体, Cu-2,2'-联吡啶 (Cu-bpy) 被保留为 ORR 的 Cu-N 活性位点. 根据实验结果表明, Cu-N-C 电催化剂与 N-C 相比, E_{1/2} 改善了 70 mV, 极限电流密度为 5.3 mA·cm⁻², 具有更优异的 ORR 性能(图 3-e). 这一发现为合成 ORR 电催化剂提供了新策略, 也为再循环 ATRP 催化剂提供了新思路.

过渡金属氧化物是一个大家族, 主要包括单金属

氧化物和混合金属氧化物电催化剂, 如 NiO、TiO₂、MnO₂、NiCo₂O₄、Co₃O₄ 等. VII B 族和 VIII 族元素的过渡金属具有多种价态和各种氧化物, 例如 Mn 有 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV), 氧化物有 MnO、MnO₂、Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄. 据 Cheng 等^[47] 和 Zeng 等^[48] 报道, 在碱性电解质中不同结晶结构的 MnO₂ 电催化活性由高至低顺序为 α-MnO₂、amorphous-MnO₂、β-MnO₂、γ-MnO₂, 这主要与它们的尺寸大小和电导率有关. 此外, 钴氧化物, 包括 CoO、Co₃O₄ 等, 其 ORR 电催化活性也与结构和尺寸相关. 小尺寸的 CoO 纳米颗粒比大尺寸的纳米颗粒具有更高的 ORR 活性^[49], 而纳米棒形貌的 Co₃O₄ 又比纳米颗粒的 ORR 活性高^[50].

过渡金属磷化物和硫化物含有丰富的原子价态, 在电催化过程中会产生不同氧化还原电子对, 也具有较高 ORR 活性. 例如, Singh 等^[51] 利用金属磷化物惰性性质, 成功合成了 CoP 和 FeP, 其在酸性介质中具有良好的耐久性和 ORR 电催化活性. 在另一项工作中, Chen 等^[52] 合成了 M₂P (M=Co、Mn、Ni)/杂原子掺杂的碳纳米管复合材料, 并报道了所有 M₂P 催化剂在碱性介质中 ORR 活性由高到低依次是 Mn₂P、Co₂P、

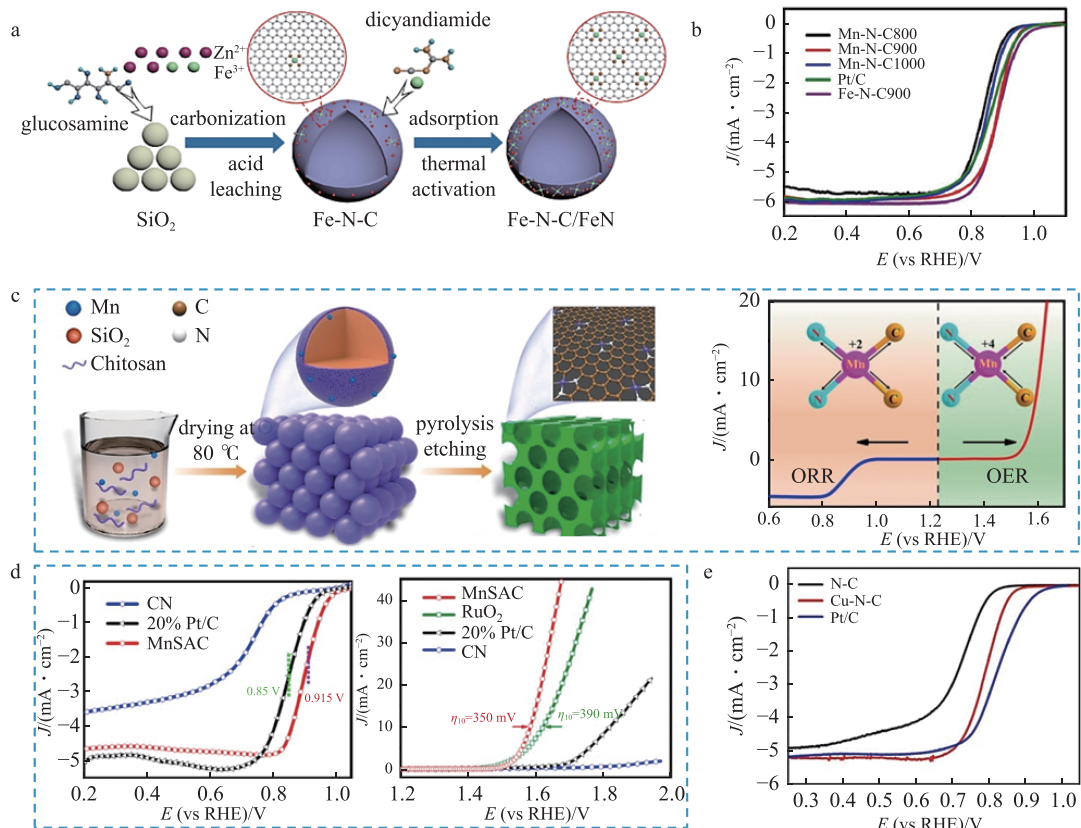


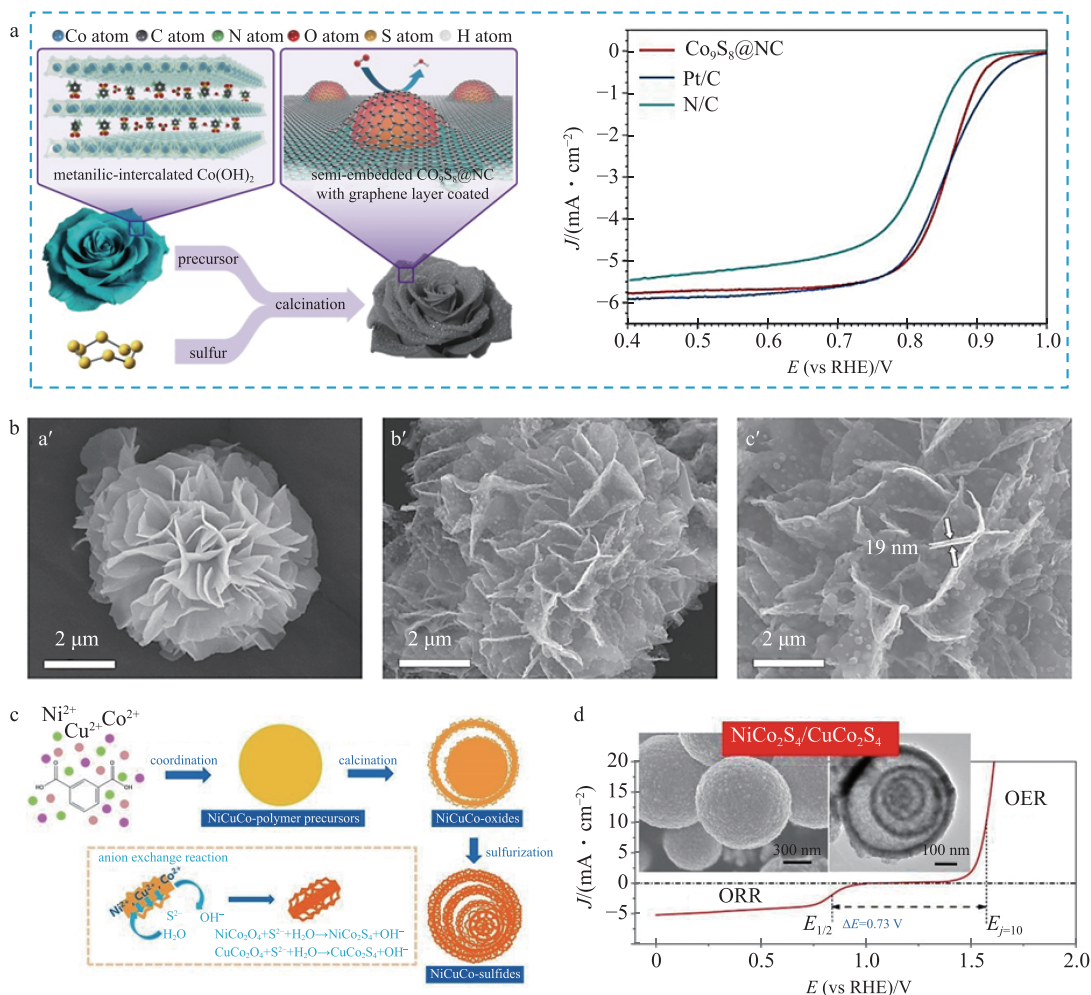
图 3 一些典型过渡金属氮碳 (M-N-C) 电催化剂制备策略和催化性能
a Fe-N-C/FeN 电催化剂的合成路线示意^[42]; b 不同热解温度下 Mn-N-C、Pt/C 和 Fe-N-C900 的 LSV 曲线^[44]; c MnSAC 电催化剂的合成路线示意; d MnSAC、CN 和 20% Pt/C 的红外校正 ORR 极化曲线, MnSAC、CN、商用 RuO₂ 和 20% Pt/C 在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的红外校正 OER 极化曲线^[45]; e N-C、Cu-N-C 和工业 Pt/C 的 LSV 曲线^[46]

图 3 一些典型过渡金属氮碳 (M-N-C) 电催化剂制备策略和催化性能

Ni_2P . 同时, 关于过渡金属硫化物的研究报道也甚多, 例如, Bai 等^[53] 利用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体夹层和硫粉合成了呈花朵形貌的 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NC}$ 电催化剂, 其半波电位为 0.861 V(vs RHE), 具有良好的 ORR 催化性能、稳定性和耐甲醇性(图 4-a、b). 此外, ORR 反应发生后不久, $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NC}$ 的表面便会形成钴氧化物层, 其可以增加 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NC}$ 的电化学活性面积、降低 ORR 能垒, 从而提供更多的催化活性位点, 提高本征催化活性. Wu 等^[54] 通过溶剂热反应、煅烧和硫化反应, 成功制备了 Ni、Cu、Co 基混合硫化物的高性能双功能电催化剂(图 4-c). 该电催化剂呈现出独特的中空介孔结构, 其中几个 30~50 nm 厚的纳米粒子组装成的中空纳米球依次嵌套, 形成多壳层结构, 对 ORR 和 OER 均表现出显著的电催化活性和良好的耐久性, 此外, 混合硫化物在 KOH 电解质中的 ORR 和 OER 之间的电位差极低(0.73 V), 与商业催化剂 Pt/C 以及最近报道的大多数氧双功能催化剂相比具有显著优势(图 4-d).

2.3 碳基 ORR 电催化剂 碳基 ORR 电催化剂, 在酸性介质和碱性介质中均表现出较高的 ORR 催化活性和稳定性, 且碳基材料地壳含量丰富、来源广泛, 极有希望取代 Pt 族金属, 成为理想的氢燃料电池阴极氧还原反应电催化剂. 碳基 ORR 电催化剂可分为 2 类, 即过渡金属掺杂和非金属掺杂的电催化剂, 其催化的活性位点分别是过渡金属掺杂碳催化剂的 M-N₄ 部分、非金属掺杂碳催化剂的吡啶环的邻位碳原子^[55].

目前, 过渡金属掺杂的碳材料主要有碳纳米管(CNT)、石墨烯、碳笼和金属有机框架(MOFs)衍生的碳等^[56-57]. 例如, Chai 等^[58] 制备了 Fe_7C_3 掺杂原位生长碳纳米管和 N 掺杂的空心碳($\text{Fe}_7\text{-CNT@NHC}$)电催化剂(图 5-a). $\text{Fe}_{0.1}\text{-CNT@NHC}$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 介质中的半波电位为 0.92 V(vs RHE), 扩散限制电流密度为 $6.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且具有优异的耐久性和良好的抗甲醇性, 优于商业 Pt/C. 这主要归因于: 中大孔的中



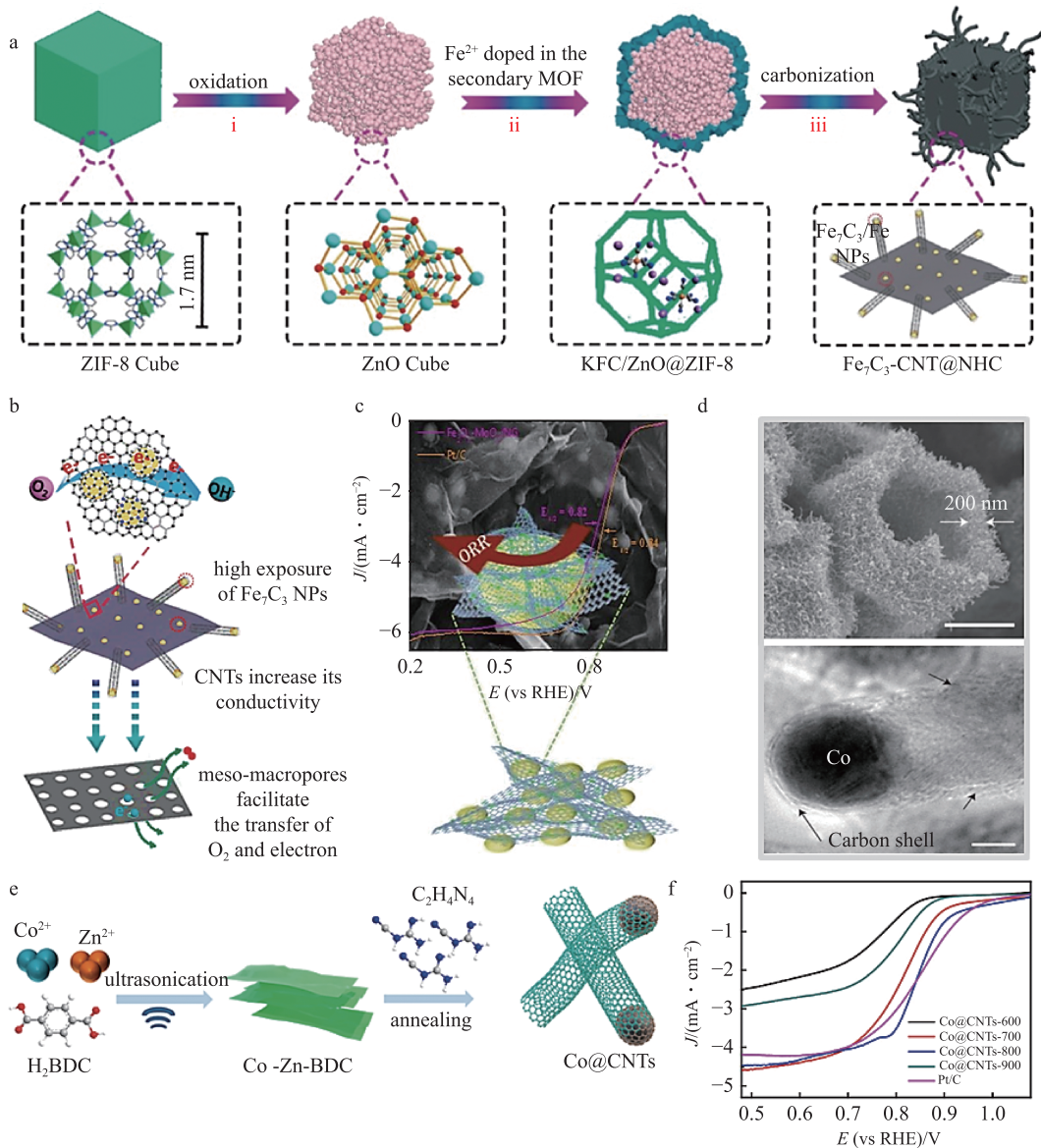
a $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NC}$ 电催化剂的制备路线示意, $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NC}$ 、NC 和 Pt/C 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中的 LSV 极化曲线; b $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体(a')和 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NC}$ (b'、c')的 SEM 图^[53]; c NiCuCo-硫化物纳米球的路线; d NiCuCo-硫化物纳米球的 SEM、TEM 和 LSV 曲线^[54]

图 4 一些典型过渡金属硫化物电催化剂制备策略、结构表征和催化性能

空结构促进了 O_2 和电子的转移; 碳网络为高活性的 $Fe-N/Fe_7C_3$ 物种提供有效的支持和暴露; 原位生长的 CNT 极大地增加了电导率从而增强了 ORR 活性(图 5-b). Maiti 等^[59] 首次通过纳米双金属 $Fe_2O_3-MoO_3$ 氧化物包覆 N 掺杂石墨烯(NG)制备了核壳结构电催化剂($Fe_2O_3-MoO_3/NG$), 其中双金属 $Fe_2O_3-MoO_3$ 与 NG 载体独特的协同作用可以修饰表面应变效应, 因此, $Fe_2O_3-MoO_3/NG$ 具有优异的催化活性、耐久性和稳定性(图 5-c). 此外, Xia 等^[60] 采用高温热解法, 将封装 Co 的咪唑啉沸石框架 ZIF-67 颗粒合成 N 掺杂碳纳米管高孔中空骨架结构, 作为 ORR 和 OER 的高效和稳定的双功能电催化剂(图 5-d). 其优异的电化学性能

主要归功于化学成分的协同作用以及晶状 N 掺杂碳纳米管相互连接形成的坚固中空结构. 在另一项工作中, Zhang 等^[61] 通过双氰胺在不同温度($T=600、700、800、900\text{ }^\circ\text{C}$)下对 Co/Zn-MOFs 进行简单碳化, 合成了晶体钴嵌入 N 掺杂碳纳米管($Co@CNTs-T$)(图 5-e). 研究发现 $Co@CNTs-T$ 的三维网络结构促进了 ORR 过程中的电子迁移和离子扩散, 且 $Co@CNTs-800$ 在碱性电解质中具有良好的稳定性和 ORR 活性, 其半波电位为 0.846 V (vs RHE), 与 Pt/C 相当(图 5-f).

非金属掺杂碳催化剂指的是杂原子(B、N、O、P 和 S 原子等)取代基体中的部分碳原子. 掺入的碳原子可以诱导掺杂位点和相邻碳原子之间的电荷转

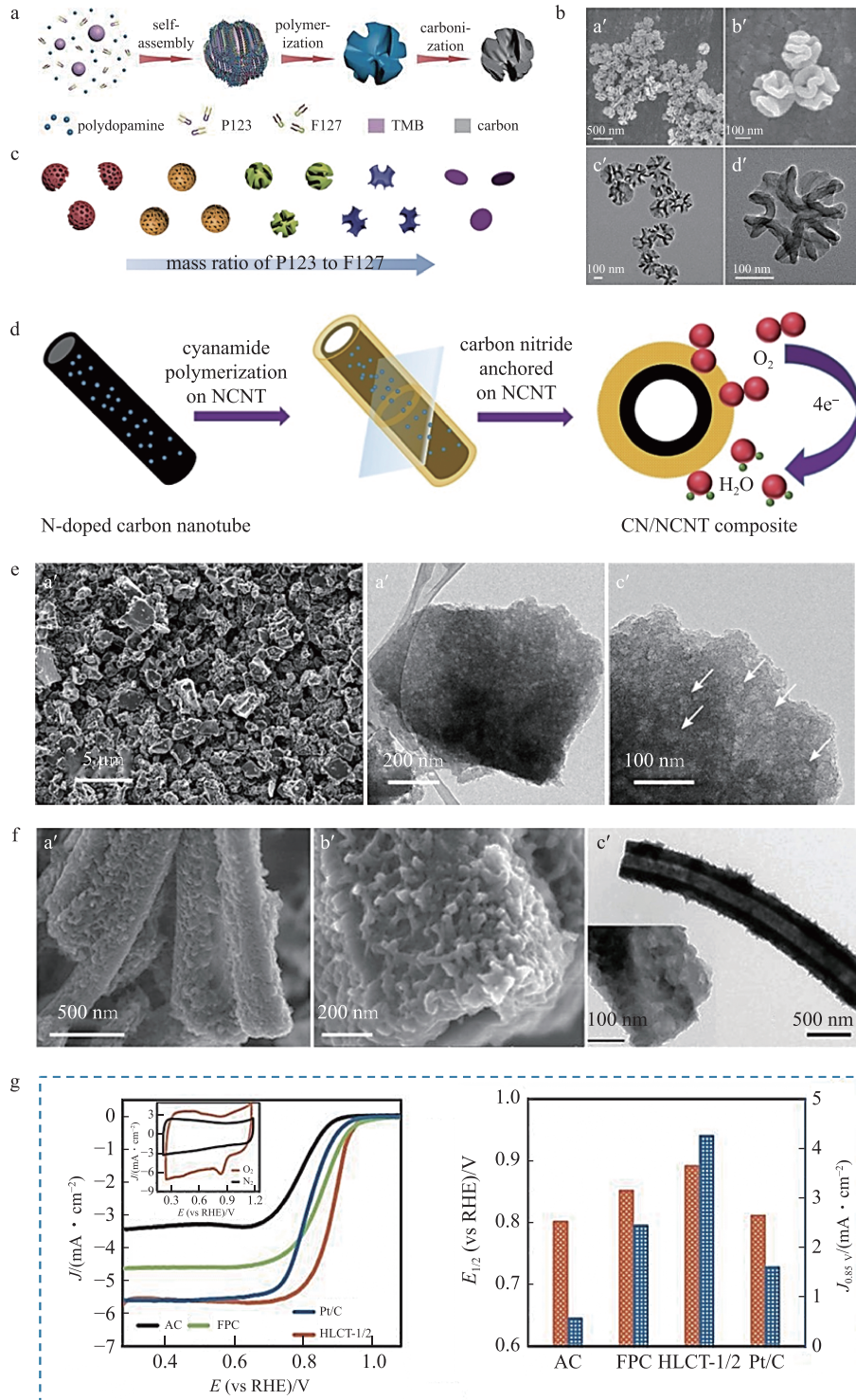


a $Fe_7C_3-CNT@NHC$ 电催化剂的制备路线示意; b $Fe_{0.1}-CNT@NHC$ 电催化剂制备示意^[58]; c $Fe_2O_3-MoO_3/NG$ 电催化剂的 SEM 与半波电位结合^[59]; d $Fe_2O_3-MoO_3/NG$ 电催化剂的 FESEM 和 HRTEM^[60]; e $Co@CNTs$ 电催化剂的合成路线; f $Co@CNTs-T$ ($T=600、700、800、900\text{ }^\circ\text{C}$) 和 Pt/C 电催化剂的 LSV 曲线 ($1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)^[61]

图 5 一些典型过渡金属掺杂碳电催化剂的制备策略、结构表征和催化性能

移,这将有效地调控电荷再分配,从而提高碳的电催化活性^[30]. 例如, Guan 等^[62]报道了一种简单的双模板方法来制备新型核桃形大孔/中孔聚多巴胺颗粒(图 6-a),其直径约为 270 nm,具有高度可达的双连续

孔道和 20~95 nm 的宽孔径分布(图 6-b). 在该方法中,选用 F127 和 P123 的 2 种嵌段共聚物的混合物用作结构导向剂,以有效控制所得聚多巴胺颗粒的孔结构,并通过调节 F127 和 P123 的相对含量,实现介观



a 核桃形颗粒的合成路线示意; b 核桃形大/中孔聚多巴胺颗粒的 FESEM (a', b') 与 TEM (c', d') 图; c 通过增加 P123/F127 质量比制备聚多巴胺颗粒的中间相转变示意^[62]; d CN/NCNT 电催化剂的路线图^[63]; e SNBC12 的 SEM (a'), TEM (b', c')^[67]; f HLCT-1/2 电催化剂的 SEM (a', b'), TEM (c'); g HLCT-1/2、AC、FPC 和质量分数为 20% Pt/C 的 LSV 曲线, 以及在 0.85 V (vs RHE) 下的半波电位和电流密度曲线 (插图是 HLCT-1/2 电催化剂分别在 O_2 饱和与 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 CV 曲线)^[68]

图 6 一些非金属掺杂碳电催化剂的制备策略、结构表征和催化性能

结构从柱状结构到双连续结构以及最终到层状结构的连续演化(图 6-c)。此外,这些核桃形的大孔/中孔聚多巴胺颗粒可以很容易地碳化为中孔碳颗粒,其形态和孔结构均保持不变,并具有良好的 ORR 电催化活性和稳定性。Feng 等^[63]首次报道了氮化碳(CN)与 N 掺杂碳纳米管(NCNT)制备的无金属 CN/NCNT 电催化剂,其电催化效率接近 $4e^-$ 途径的 100%,表现出优异的 ORR 电催化活性、对交叉效应耐受性和稳定性(图 6-d)。CN/NCNT 电催化剂的高性能主要归因于其相对大的表面积、高含量的吡啶二氮和优异的电导率。在另一例子中,Wu 等^[64]采用水热法合成了 P 掺杂碳空心球电催化剂,其电催化活性和稳定性较优异,这主要归因于 P 掺杂碳晶格中形成的高活性催化位点以及空心球形结构促进了反应物和产物的有效传质,加快反应动力学,降低反应过电位。P 与 N 是同主族元素,具有相同的价态,且其更大的原子半径和较低的电负性有利于其在碳材料中引入缺陷,因此 P 掺杂碳材料也有良好的电催化活性,但与 N 掺杂碳材料相比,其催化活性较差,这主要归因于 P 活性位点吸附能力太强,阻碍了 ORR 反应中的中间体离去,降低 ORR 反应速率^[65]。B 原子与 P 原子类似,虽然能够提高 ORR 电催化性能,但催化活性与 N 掺杂的相比明显不足。例如,B 掺杂的碳纳米管可以表现出优异的 CH_3OH 和 CO 耐受性,但 ORR 催化活性却不足^[66]。此外,杂原子共掺杂或多掺杂电催化剂性能也很优异。例如, Kim 等^[67]通过竹子和硫脲的热解制备出 S、N 共掺杂的 C 基 ORR 电催化剂(SNBCs),其形貌如图 6-e 所示。由于其在催化剂层中有发达的二次孔结构且有效掺杂剂数量增加,SNBCs 具有与商用 Pt/C 催化剂相当的半波电位和稳定性。这也由此证明了生物质衍生的催化剂在实际能源应用中的可行性。Dong 等^[68]通过调节 MOF 与苯胺的质量比,从具有可控杂原子掺杂浓度的前体材料中衍生得到 N、O 共掺杂的空心丝瓜状(图 6-f)碳管电催化剂(HLCT)。最佳 HLCT-1/2 催化剂(MOF 与苯胺质量比为 1:2)在 0.85 V(vs RHE)时的半波电位(0.88 V)和电流密度($4.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)优于市售质量分数为 20% 的 Pt/C,在碱性介质中表现出出色的 ORR 活性和稳定性(图 6-g)。这种优异的催化性能可归因于丝瓜形碳管的高比表面积和丰富的活性中心,以及 O 掺杂剂调节 N 物种的含量和分布,从而提高了 O_2 分子在催化剂表面上的吸附强度,促进了 O 的活化,并因此实现了更高的电催化活性。此外,Liu 等^[69]采用简单的热解法合成了 N、P、O 三掺杂富缺陷多孔 C 基电催化剂(GNP-900)。其具有出色的 HER、OER 和 ORR 三功能

催化性能,这主要归因于三掺杂原子和基底上大量的缺陷位点。

3 总结与展望

综上所述,阴极氧还原反应电催化剂是氢燃料电池最重要的组成部分,可提高 ORR 电催化剂活性、稳定性、耐久性和降低成本,对推动氢燃料电池的发展和商业化具有重要意义。目前 ORR 电催化剂种类繁多,除了已经商用的 Pt/C 电催化剂,还有其他贵金属、非贵金属和碳基电催化剂等。贵金属 ORR 电催化剂具有优异的活性,但储量稀缺,成本高,稳定性需要提升,不利于商业化;非贵金属 ORR 电催化剂价格低廉,在碱性介质中有较高电化学活性,但通常在酸性环境下稳定性较差;碳基 ORR 电催化剂在酸碱性和电解液中均具有良好 ORR 催化活性,但催化活性位点仍然不明确。

总体来说,ORR 电催化剂的研究已经取得极大的进步,但要制备高效稳定的电催化剂还需要考虑多方面的因素,例如 ORR 电催化剂的形貌结构、原子结构、反应机制和活性位点等。根据目前研究进展,可以根据以下方面进行设计与制备高效 ORR 电催化剂:

- 1) 选用良好导电性的碳材料(碳纳米管、石墨烯等)作为基底,负载其他电催化活性物质,通过模板法等设计制备结构稳定、比表面积合适的 ORR 电催化剂;
- 2) 提高活性中心原子负载量和活性面积等,增加活性位点密度;
- 3) 选用杂原子进行掺杂、调控活性中心原子的电子状态及配位结构等,提高电催化剂本征活性;
- 4) 结合 ORR 催化机制及理论计算,设计合理且高效的电催化剂。

相信在广大科研工作者的努力下,同时在酸性、碱性介质下具有更加优异性能的 ORR 电催化剂将被成功研发并商业化,进而推动氢燃料电池的快速发展。

4 参考文献

- [1] KOUSSA D S, KOUSSA M. GHGs (greenhouse gases) emission and economic analysis of a GCRES (grid-connected renewable energy system) in the arid region, Algeria[J]. Energy, 2016, 102: 216
- [2] NØRSKOV J K, BLIGAARD T, ROSSMEISL J, et al. Towards the computational design of solid catalysts[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(1): 37
- [3] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis:

- Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998
- [4] WANG M Y, WANG Z, GUO Z C. Water electrolysis enhanced by super gravity field for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3198
- [5] LUO F, ROY A, SILVIOLI L, et al. P-block single-metal-site tin/nitrogen-doped carbon fuel cell cathode catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11): 1215
- [6] LIU Q T, LI Y C, ZHENG L R, et al. Sequential synthesis and active-site coordination principle of precious metal single-atom catalysts for oxygen reduction reaction and PEM fuel cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(20): 2000689
- [7] ZHU Z J, YIN H J, WANG Y, et al. Coexisting single-atomic Fe and Ni sites on hierarchically ordered porous carbon as a highly efficient ORR electrocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42): e2004670
- [8] WANG Y J, WILKINSON D P, ZHANG J J. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(12): 7625
- [9] WANG D W, SU D S. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 576
- [10] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(46): 17886
- [11] KULKARNI A, SIAHROSTAMI S, PATEL A, et al. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(5): 2302
- [12] GAO R J, WANG J, HUANG Z F, et al. Pt/Fe₂O₃ with Pt-Fe pair sites as a catalyst for oxygen reduction with ultralow Pt loading[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(6): 614
- [13] DAI L M, XUE Y H, QU L T, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 4823
- [14] YAN H J, XU B, SHI S Q, et al. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for Li-air batteries[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(10): 104316
- [15] STAMENKOVIC V, MUN B S, MAYRHOFER K J J, et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(18): 2897
- [16] JIAO Y, ZHENG Y, JARONIEC M, et al. Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: a roadmap to achieve the best performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4394
- [17] MEIER J C, GALEANO C, KATSOUNAROS I, et al. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 832
- [18] DU R, JIN W, HÜBNER R, et al. Engineering multimetallic aerogels for pH-universal HER and ORR electrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(12): 1903857
- [19] WANG X, VARA M, LUO M, et al. Pd@Pt core-shell concave decahedra: a class of catalysts for the oxygen reduction reaction with enhanced activity and durability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(47): 15036
- [20] ZHANG Y L, LI X K, LI K, et al. Novel Au catalysis strategy for the synthesis of Au@Pt core-shell nanoelectrocatalyst with self-controlled quasi-monolayer Pt skin[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 32688
- [21] LI Z Y, LI J F, JIANG K H, et al. PdCoNi alloy nanoparticles decorated, nitrogen-doped carbon nanotubes for highly active and durable oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128527
- [22] WU Z P, CARACCILO D T, MASWADEH Y, et al. Alloying-realloving enabled high durability for Pt-Pd-3d-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 859
- [23] KONG Z, MASWADEH Y, VARGAS J A, et al. Origin of high activity and durability of twisty nanowire alloy catalysts under oxygen reduction and fuel cell operating conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(3): 1287
- [24] LI Z S, LIU Z S, LI B L, et al. Hollow hemisphere-shaped macroporous graphene/tungsten carbide/platinum nanocomposite as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 221: 31
- [25] CHEN C, KANG Y J, HUO Z Y, et al. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces[J]. *Science*, 2014, 343(6177): 1339
- [26] JASINSKI R. A new fuel cell cathode catalyst[J]. *Nature*, 1964, 201(4925): 1212
- [27] IIDA T, SHETTY M, MURUGAPPAN K, et al. Encapsulation of molybdenum carbide nanoclusters inside zeolite micropores enables synergistic bifunctional catalysis

- for anisole hydrodeoxygenation[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8147
- [28] XIAO M L, ZHU J B, FENG L G, et al. Meso/macroporous nitrogen-doped carbon architectures with iron carbide encapsulated in graphitic layers as an efficient and robust catalyst for the oxygen reduction reaction in both acidic and alkaline solutions[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(15): 2521
- [29] GUO J J, MAO Z, YAN X L, et al. Ultrasmall tungsten carbide catalysts stabilized in graphitic layers for high-performance oxygen reduction reaction[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 261
- [30] TIAN X L, LU X F, XIA B Y, et al. Advanced electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in energy conversion technologies[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 45
- [31] NAN H X, DANG D, TIAN X L. Structural engineering of robust titanium nitride as effective platinum support for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 6065
- [32] MAZZA F, TRASSATTI S. Tungsten, titanium, and tantalum carbides and titanium nitrides as electrodes in redox systems[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1963, 110(7): 847
- [33] ZHONG H X, ZHANG H M, LIU G, et al. A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 707
- [34] NEBURCHILOV V, WANG H J, MARTIN J J, et al. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(5): 1271
- [35] KREIDER M E, GALLO A, BACK S, et al. Precious metal-free nickel nitride catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30): 26863
- [36] YANG Y, ZENG R, XIONG Y, et al. Cobalt-based nitride-core oxide-shell oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(49): 19241
- [37] TANG H B, TIAN X L, LUO J M, et al. A Co-doped porous niobium nitride nanogrid as an effective oxygen reduction catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14278
- [38] QIAO M F, WANG Y, WANG Q, et al. Hierarchically ordered porous carbon with atomically dispersed FeN₄ for ultraefficient oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(7): 2688
- [39] ZHAO C X, LI B Q, LIU J N, et al. Intrinsic electrocatalytic activity regulation of M-N-C single-atom catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(9): 4448
- [40] YIN H, ZHANG C Z, LIU F, et al. Hybrid of iron nitride and nitrogen-doped graphene aerogel as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20): 2930
- [41] PENG H L, LIU F F, LIU X J, et al. Effect of transition metals on the structure and performance of the doped carbon catalysts derived from polyaniline and melamine for ORR application[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3797
- [42] LUO X, WEI X Q, WANG H J, et al. Secondary-atom-doping enables robust Fe-N-C single-atom catalysts with enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 1
- [43] TANG C, CHEN L, LI H, et al. Tailoring acidic oxygen reduction selectivity on single-atom catalysts via modification of first and second coordination spheres[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(20): 7819
- [44] WANG Y Q, ZHANG X R, XI S B, et al. Rational design and synthesis of hierarchical porous Mn-N-C nanoparticles with atomically dispersed MnN_x moieties for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(25): 9367
- [45] SHANG H S, SUN W M, SUI R, et al. Engineering isolated Mn-N₂C₂ atomic interface sites for efficient bifunctional oxygen reduction and evolution reaction[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5443
- [46] LI S Y, LEI Z Y, YU G, et al. Recycling the catalyst of atom transfer radical polymerization to prepare a Cu, N codoped mesoporous carbon electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 12768
- [47] CHENG F Y, SU Y, LIANG J, et al. MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 898
- [48] ZENG Z, ZHANG W D, LIU Y Y, et al. Uniformly electrodeposited α -MnO₂ film on super-aligned electrospun carbon nanofibers for a bifunctional catalyst design in oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 256: 232
- [49] LIU J, JIANG L H, ZHANG B S, et al. Controllable synthesis of cobalt monoxide nanoparticles and the size-dependent activity for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(9): 2998
- [50] XU J B, GAO P, ZHAO T S. Non-precious Co₃O₄ nanorod electrocatalyst for oxygen reduction reaction in anion-exchange membrane fuel cells[J]. *Energy & Environmental*

- Science, 2012, 5(1): 5333
- [51] SINGH K P, BAE E J, YU J S. Fe-P: a new class of electroactive catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(9): 3165
- [52] CHEN K, HUANG X, WAN C, et al. Hybrids based on transition metal phosphide (Mn_2P , Co_2P , Ni_2P) nanoparticles and heteroatom-doped carbon nanotubes for efficient oxygen reduction reaction[J]. RSC Advances, 2015, 5: 92893
- [53] BAI F, QU X, WANG J, et al. Confinement catalyst of $Co_9S_8@N$ -doped carbon derived from intercalated $Co(OH)_2$ precursor and enhanced electrocatalytic oxygen reduction performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(30): 33740
- [54] WU X Y, LI S M, LIU J H, et al. Mesoporous hollow nested nanospheres of Ni, Cu, Co-based mixed sulfides for electrocatalytic oxygen reduction and evolution[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(8): 4921
- [55] WANG T, CHEN Z X, CHEN Y G, et al. Identifying the active site of N-doped graphene for oxygen reduction by selective chemical modification[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(4): 986
- [56] ORTIZ-MEDINA J, WANG Z P, CRUZ-SILVA R, et al. Defect engineering and surface functionalization of nanocarbons for metal-free catalysis[J]. Advanced Materials, 2019, 31(13): e1805717
- [57] YANG L, ZENG X F, WANG W C, et al. Recent progress in MOF-derived, heteroatom-doped porous carbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(7): 1704537
- [58] CHAI L L, HU Z Y, WANG X, et al. Fe_7C_3 nanoparticles with *in situ* grown CNT on nitrogen doped hollow carbon cube with greatly enhanced conductivity and ORR performance for alkaline fuel cell[J]. Carbon, 2021, 174: 531
- [59] MAITI K, KIM N H, LEE J H. Strongly stabilized integrated bimetallic oxide of Fe_2O_3 - MoO_3 Nano-crystal entrapped N-doped graphene as a superior oxygen reduction reaction electrocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128358
- [60] XIA B Y, YAN Y, LI N, et al. A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. Nature Energy, 2016, 1: 15006
- [61] ZHANG W D, LIU X M, GAO M, et al. Co-Zn-MOFs derived N-doped carbon nanotubes with crystalline Co nanoparticles embedded as effective oxygen electrocatalysts[J]. Nanomaterials, 2021, 11(2): 261
- [62] GUAN B Y, ZHANG S L, LOU X W. Realization of walnut-shaped particles with macro-/mesoporous open channels through pore architecture manipulation and their use in electrocatalytic oxygen reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(21): 6176
- [63] FENG L Y, WANG T T, SUN H, et al. Carbon nitride anchored on a nitrogen-doped carbon nanotube surface for enhanced oxygen reduction reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(51): 56954
- [64] WU J, JIN C, YANG Z R, et al. Synthesis of phosphorus-doped carbon hollow spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction[J]. Carbon, 2015, 82: 562
- [65] CHAI G L, QIU K P, QIAO M, et al. Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P, N Co-doped graphene frameworks[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(5): 1186
- [66] YANG L J, JIANG S J, ZHAO Y, et al. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(31): 7132
- [67] KIM M J, PARK J E, KIM S, et al. Biomass-derived air cathode materials: pore-controlled S, N-Co-doped carbon for fuel cells and metal-air batteries[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(4): 3389
- [68] DONG Y Y, ZHOU M W, TU W Z, et al. Hollow loofah-like N, O-Co-doped carbon tube for electrocatalysis of oxygen reduction[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(18): 1900015
- [69] LIU Z, WANG M L, LUO X L, et al. N-, P-, and O-doped porous carbon: a trifunctional metal-free electrocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2021, 544: 148912

Electrocatalysts for hydrogen fuel cell cathodic oxygen reduction

LI Yayin¹⁾ YUAN Mengwei²⁾ WANG Di¹⁾ SHI Kefan¹⁾ SUN Genban^{1)†}

(1)College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2)Department of Physics, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Hydrogen fuel cell as a power generating device converts chemical energy into electrical energy, with the advantages of high energy conversion efficiency, low noise, no pollution, diverse raw materials, and wide use. However, slow cathodic oxygen reduction (ORR) kinetics severely limits large-scale applications and advanced development. Therefore, the efficient, durable and economical electrocatalysts for oxygen reduction reaction is of vital importance. Here we review the three mainstream ORR electrocatalysts (precious metal ORR electrocatalysts, non-precious metal ORR electrocatalysts, and carbon-based ORR electrocatalysts), with a focus on performance, advantages and disadvantages of different catalyst systems. We discuss synthesis strategy of high-performance ORR electrocatalyst and future research directions.

Keywords hydrogen fuel cell; oxygen reduction reaction (ORR); electrocatalysts; precious metal materials; non-precious metal-based materials; carbon-based materials

【责任编辑: 武 佳】