

Fe-N-C 阴极催化层离聚物可控热解对膜电极性能与稳定性的影响研究^{*}

王庆鑫 崔勇 李蕴琪^{*} 卢善富^{*} 相艳

(北京航空航天大学能源与动力工程学院 仿生能源材料与器件北京市重点实验室 北京 100191)

摘要 为了改善 M-N-C 阴极催化层“水淹”和物质传输效率低的问题,通过对催化层中全氟磺酸离聚物侧链上亲水性磺酸根的可控热解,在催化剂活性位点原位调控亲疏水平衡,优化催化层中质子、水和氧传输效率,构建高效三相反应界面,提升膜电极的输出性能与稳定性.结果表明通过调节热处理温度和时间,可以有效控制催化层离聚物侧链上磺酸根的热解程度.以离聚物和 Fe-N-C 催化剂质量比(I/C)为 0.5 的催化层作为模型催化层,在 N₂ 气氛下 250 °C 热处理 40 min,全氟磺酸离聚物中磺酸根分解比例为 16.3%,催化层疏水性显著提升,表面水接触角由 113° 增加至 134°,同时催化层保持了较高的离子传导能力,对应的膜电极输出性能最佳,峰值功率密度达到 359.7 mW·cm⁻²,较热处理前膜电极性能提升了 38%.在 0.4 V 恒压条件下测得热处理后催化层的物质传输电阻为 242.48 mΩ·cm²,较热处理前下降了 29.8%.由热处理 40 min 催化层组装的电池性能衰减缓慢,可以稳定运行至少 100 h.本研究工作探究了催化层中离聚物部分可控热解对提升 M-N-C 非贵金属膜电极燃料电池性能和稳定性的可行性.

关键词 质子交换膜燃料电池;非贵金属催化层;热处理;水淹;全氟磺酸离聚物

Effect of Controllable Pyrolysis of Ionomers in Fe-N-C Cathode Catalytic Layer on Cell Performance and Stability of Membrane Electrode Assembly^{*}

Wang, Qingxin Cui, Yong Li, Yunqi^{*} Lu, Shanfu^{*} Xiang, Yan

(Beijing Key Laboratory of Bio-inspired Energy Materials and Devices, School of Energy and Power Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract Non-precious metal M-N-C catalysts have a low density of active sites, which requires increasing the catalyst loading amount per unit area to obtain sufficient active sites to ensure the required apparent output current of the proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). This inevitably increases the thickness of the catalytic layer. On the one hand, a thick catalytic layer increases the resistance to material transfer, and on the other hand, a thick catalytic layer is more prone to causing “flooding” problems, which further worsens the material transfer problem of the catalytic layer. To address the water flooding and material transfer efficiency challenges of Fe-N-C cathode catalytic layers, this study employed controlled pyrolysis of perfluorinated sulfonic acid ionomer side chains with hydrophilic sulfonic acid groups within the catalytic layer. The *in-situ* modulation of the hydrophilic-hydrophobic balance at the active sites of the catalyst creates an efficient three-phase interface, enabling high ion conductivity and efficient water and oxygen transport within the Fe-N-C catalytic layer. Consequently, the output performance and stability of the membrane electrode are significantly improved. The results demonstrate that the degree of sulfonic acid group pyrolysis within the catalytic layer ionomer can be effectively controlled by adjusting the pyrolysis temperature and duration. Using a catalytic layer with an ionomer to Fe-N-C catalyst mass ratio (I/C) of 0.5 as a model, the perfluorinated sulfonic acid ionomer's sulfonic acid group decomposition rate was 16.3% after 40 minutes of heat treatment at 250 °C under a N₂ atmosphere, resulting in an increased hydrophobicity of the catalytic layer surface, as indicated by a surface water contact angle increasing from 113° to 134° while maintaining high ion conductivity. The corresponding membrane electrode exhibited optimal output performance, with a peak power density of 359.7 mW·cm⁻², representing a 38% improvement over the pre-treatment electrode. Additionally, under a constant voltage of 0.4 V, the material transfer resistance of the heat-treated catalytic layer decreased by 29.8% to 242.48 mΩ·cm² compared to the pre-treatment condition. During the 20-hour constant voltage discharge test at 0.4 V, the heat-treated Fe-N-C catalytic layer exhibited higher discharge current density than the untreated membrane electrode. This study demonstrates that partially controlled pyrolysis of catalytic layer ionomer is an effective method for improving the performance and stability of M-N-C

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: yunqi_li@buaa.edu.cn; lusf@buaa.edu.cn

Received April 26, 2023; published July 26, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U22A20419, 22005016) and the Beijing Municipal Science and Technology Project (No. Z221100007522006).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(Nos. U22A20419, 22005016)和北京市科技计划(No. Z221100007522006)资助.

non-precious metal catalyst membrane electrode fuel cells.

Keywords proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs); non-precious metal catalyst layers; heat treatment; flooding; perfluorosulfonic acid ionomer

1 引言

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)作为一种清洁、高效的能量转化装置,将在我国“双碳”战略目标的实现过程中扮演重要角色^[1-7].近年 PEMFCs 的商业化发展受限于其居高不下的成本,其中 Pt/C 催化剂成本占电堆总成本 40%以上^[8-9],因此开发低成本、高活性非贵金属催化剂是降低 PEMFCs 成本的有效方法之一^[10-12].在众多非贵金属催化剂中, M-N-C (M 为过渡金属元素)类非贵金属催化剂展现了良好的应用前景,其中 Fe-N-C 催化剂因在三电极体系测试中表现出最优的氧还原(ORR)电催化活性,已接近甚至超越 Pt/C 催化剂而备受关注^[13-17].然而,基于 Fe-N-C 催化剂的膜电极无论在输出性能还是稳定性方面均与 Pt 基催化剂膜电极存在较大差距^[18-22].其主要原因在于 Fe-N-C 催化剂活性位点密度低,需要通过增加催化剂单位面积载量来获得足够的活性位点,从而保证电池获得所需的表观输出电流,这势必会增加催化层厚度.一方面,厚层催化层增加了物质传递阻力;另一方面,厚层催化层更容易引起“水淹”问题,进一步恶化物质传递效率^[23-27].

提高催化层的疏水性是改善 M-N-C 催化层“水淹”、加速物质传递的有效方式.常见的方法包括在催化层中添加疏水性材料(如聚四氟乙烯, PTFE)^[28-30],或者对催化剂表面进行疏水修饰改性等^[31-33]. Shui 等^[30]研究了 PTFE 添加量对 Fe-N-C 催化层输出性能和稳定性的影响,发现随着 PTFE 含量的增加,催化层疏水性增强,当 PTFE 含量为 5% (w) 时,膜电极具有最佳的电化学性能,其峰值功率密度由未添加 PTFE 时的 654 提升至 951 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,但进一步增加 PTFE 含量,会出现催化层孔隙堵塞、物质传输受阻及电池性能下降的问题. Wang 等^[34]通过三氟甲基苯共价接枝对 Fe-N-C 催化剂表面进

行憎水修饰,改善了催化层物质传输能力,缓解了催化层微孔“水淹”现象,提高了电池的工作稳定性.然而,这些方法均存在一定内在局限性:如添加的疏水性 PTFE 不具备离子导电功能,导致催化剂活性位点利用率下降,催化层离子电阻增加,且难以在微观层面上实现催化层局域亲憎水平衡;而催化剂表面憎水修饰方法也存在制备复杂、催化剂活性位点损失等问题.

针对上述问题,本研究提出采用可控热解方法将 Fe-N-C 催化层中全氟磺酸离聚物分子结构中的亲水性磺酸基团部分分解,在催化层三相界面原位产生憎水性 C-F 骨架,从而调节催化层的亲疏水平衡,在加速产物水排出的同时保持催化层具有较高的离子电导率,而且还可以最大限度避免催化剂活性位点损失.我们研究了催化层热处理温度、时间等因素对催化层离子电导率、双层电容以及电池输出性能和工作稳定性的影响规律.本研究工作对提升基于 M-N-C 阴极催化剂的 PEMFCs 的性能和工作稳定性具有指导意义.

2 结果与讨论

2.1 Nafion 全氟磺酸树脂的热处理分解行为

通过热重分析方法对全氟磺酸树脂 Nafion 的热分解行为进行了研究,确定合适可控的催化层热处理条件.图 1 为 Nafion 树脂在 N_2 气氛下的热分解行为.从图 1a 热重分析曲线(TG)及微商热重分析曲线(DTG)可以观察到 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内因树脂吸附水挥发引起失重约为 5.2%.当温度升至约 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, Nafion 树脂开始逐渐失重, DTG 曲线出现对应 Nafion 中磺酸基团分解的第一个失重峰.当温度进一步升至 360 $^{\circ}\text{C}$ 左右时, Nafion 侧链上的磺酸基团已基本分解完全.当温度继续升至 380 $^{\circ}\text{C}$ 后, Nafion 主链开始出现断裂,聚合物迅速

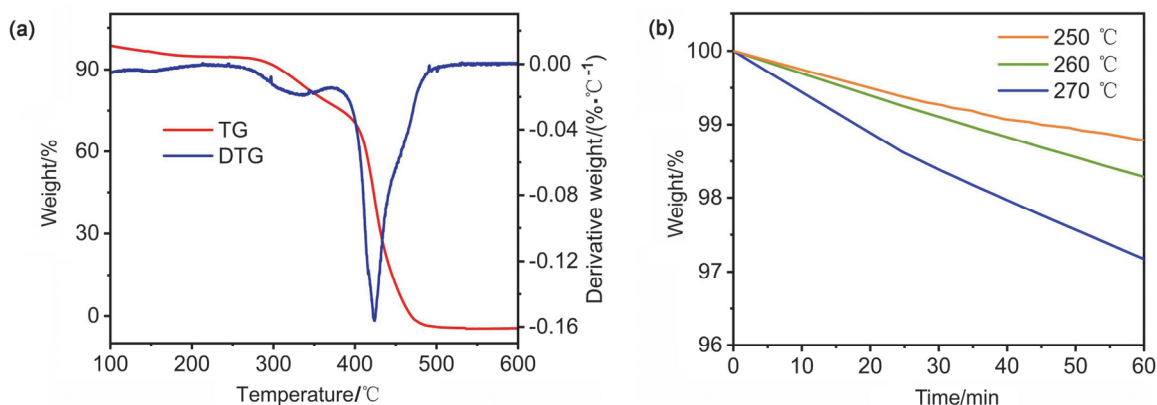


图 1 Nafion 热重分析曲线及微商热重分析曲线(a); Nafion 在不同恒定温度下失重曲线(b)

Figure 1 Thermogravimetric curve and thermogravimetric differential curve (a); weight loss curves of Nafion under different temperatures (b)

分解, 这与文献报道结果相一致^[35]. 图 1b 为 Nafion 树脂分别在 250, 260 和 270 °C 恒温惰性气氛条件下重量随时间的变化关系, 随时间延长 Nafion 重量逐渐下降, 分解速率随热处理温度升高逐渐加快. 为了使 Nafion 树脂中磺酸基团分解行为可控, 后续选定 250 °C 对催化层进行热处理.

2.2 催化层中全氟磺酸离聚物含量优化研究

本工作采用课题组前期报导的方法制备 Fe-N-C 催化剂用于构筑非贵金属催化层^[36], 所制备催化剂的具体信息和氧还原反应(ORR)测试结果参见支持信息. 扫描电子显微镜(SEM)方法观察到所制备的 Fe-N-C 催化剂的粒径约为 50~200 nm, 呈现出多面晶体结构(支持信息图 S1a). X 射线衍射图谱(XRD)在 26°与 43°处出现碳材料的两个典型特征峰, 并未出现铁单质的特征衍射峰, 表明酸洗过程已将未配位的铁纳米颗粒去除干净. 在酸性电解液环境中, 该 Fe-N-C 催化剂 ORR 半波电位为 0.71 V, 具有相对优异的 ORR 活性. 同时, 在测试的

电势区间内 ORR 电子转移数均高于 3.8, 表明制备的 Fe-N-C 催化剂主要通过四电子反应路径进行 ORR 反应.

首先对催化层中 Nafion 离聚物含量(即 I/C 比)进行了优化研究. 结果如图 2a 所示, 随着 Fe-N-C 催化层 I/C 比从 0.3 增加至 0.6, 膜电极的输出性能呈现先增加后降低的变化规律. 当 $I/C=0.4$ 时, 膜电极峰值功率密度达到最大值 $279.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 当 I/C 大于 0.4 时, 在大电流区域(即物质传输区域)观察到较为明显的电压降, 这归因于过量 Nafion 一方面阻碍了反应气体传输, 另一方面使催化层过于亲水, 加剧了催化层“水淹”现象^[37-38]. 图 2b 为不同 I/C 的 Fe-N-C 催化层在 0.4 V 恒压放电时的阻抗谱. 所有 I/C 比下, 膜电极的交流阻抗谱均呈现出两个特征半弧. 随着 I/C 的增加, 膜电极欧姆电阻 R_{ohm} (阻抗谱中高频段与实轴的交点)逐渐减小, 从 $I/C=0.3$ 时的 $130.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小至 $I/C=0.6$ 时的 $114.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. 阻抗谱中第一个半圆弧(中高频段)主要反映由 Fe-N-C 催化剂的氧还原反应引起的电荷转移电阻 R_{ct} .

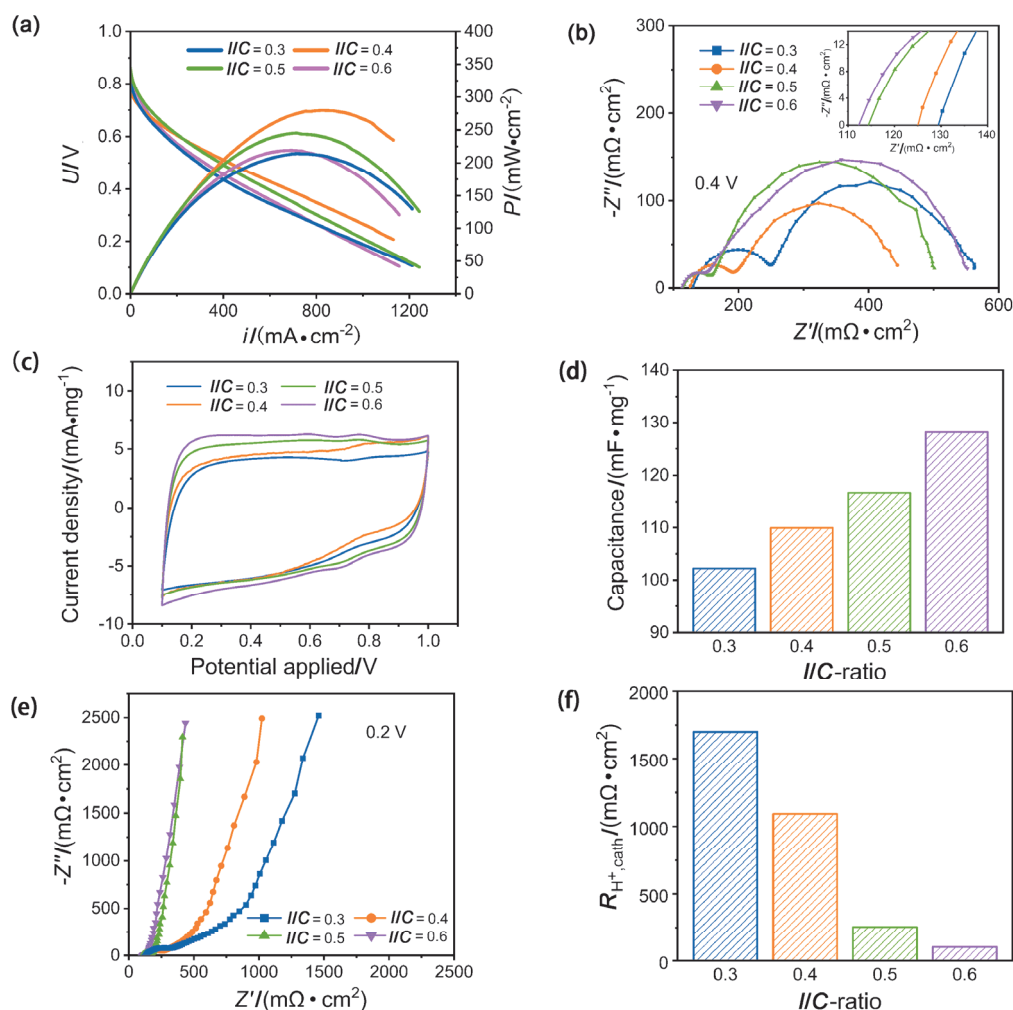


图 2 不同 I/C 比膜电极的极化曲线(a); H_2/O_2 条件下的阻抗谱(b); CV 测试曲线(c); 双电层电容(d); H_2/N_2 条件下阻塞电极阻抗谱(e); 离子传输电阻(f)

Figure 2 Polarization curves (a); impedance spectrum under H_2/O_2 condition (b); CV curves (c); double layer capacitance (d); impedance spectrum under H_2/N_2 condition (e) and ion transport resistance (f) of membrane electrodes with different I/C ratios

如图 2b 所示, 随着 I/C 的增加, R_{ct} 逐渐减小, 表明随着 I/C 的增加 Fe-N-C 催化剂与 Nafion 树脂接触更加充分, 这一点得到了 Fe-N-C 催化层循环伏安测试结果的支持. 随着 I/C 的增加, 催化层双层电流密度逐渐增大(图 2c), 所对应的双层电容值也逐渐升高(图 2d), 表明催化剂利用率逐渐增加^[39]. 但同时, 随着 I/C 的增加, 阻抗谱主要反映阴极物质传输过程的传质阻抗 R_{mt} 的第二个半圆弧(在低频段)^[40]呈现先减小后增加的变化规律. $I/C=0.4$ 时, 膜电极具有最小的 $R_{mt}=252.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 当 I/C 比增加至 0.5 和 0.6 时, R_{mt} 显著增大, 表明过高的 Nafion 含量会严重影响阴极催化层内部物质传输, 这与膜电极极化曲线测试结果一致. 进一步在阳极通 H_2 、阴极通 N_2 , 0.2 V 恒压条件下进行了 Fe-N-C 催化层的阻抗测试. 结果如图 2e、2f 所示, 随着 I/C 比的增加, Fe-N-C 催化层的离子传输电阻从 $I/C=0.3$ 时的 $1832.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 快速降低至 $I/C=0.6$ 时的 $104.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明催化层中 Nafion 含量增加有助于提升催化层的质子传导率^[41].

本研究确定 Fe-N-C 催化层较优的 I/C 比为 0.4, 此时催化层具有较高的催化剂活性位点利用率, 同时具有较低的离子传递电阻和物质传输阻力^[42]. 本文后续热解实验选取 Nafion 含量略高 $I/C=0.5$ 的催化层进行热处理, 通过热解掉部分亲水性的磺酸基团调节催化层亲疏水平衡, 使 Fe-N-C 的离子传导性能和催化剂的利用率接近 I/C 比为 0.4 时的状态.

2.3 热处理对催化层疏水性的影响

在 N_2 气氛中 250 °C 恒温对 $I/C=0.5$ 的 Fe-N-C 催化层分别进行 20, 40 和 60 min 热处理, 并对处理后的样品进行了离子交换容量(IEC)测试, 定量分析了 Nafion 离聚物侧链磺酸根的分解比例. 如图 3a 所示, 磺酸基团分解比例随热处理时间延长逐渐增加, 而 IEC 呈现相反的变化趋势. 在热处理前, 催化层离聚物的 IEC 值为 1.06 mmol/g, 与商业 Nafion 树脂样品 IEC (1.1 mmol/g) 基本一致^[43]. 当热处理 20, 40 和 60 min 后, 催化层离子交换容量分别下降至 0.95, 0.89 和 0.84 mmol/g, 分别下降了

10.4%, 16.0% 和 20.7%, 与 2.1 节中 250 °C 时 Nafion 树脂失重曲线计算得到的磺酸基团分解比例相当(计算方法详见支持信息).

全氟磺酸离聚物 Nafion 由憎水 C—F 骨架和亲水性磺酸基团组成, 催化层中磺酸基团数量的变化会影响催化层整体亲疏水性. 通过可控热解过量离聚物侧链上的亲水磺酸根, 暴露出疏水性 C—F 骨架能增强催化层疏水性. 如图 3b 所示, 在热处理前催化层表面水接触角为 113°. 随着热处理时间的增加, 催化层表面水接触角呈现不断增加的趋势. 当催化层分别被热处理 20, 40 和 60 min 后, 接触角分别增加至 129°, 132° 和 136°, 催化层变得更加疏水. 通过热处理降解 Nafion 离聚物中的部分磺酸基团并保留憎水 C—F 骨架, 实现在活性位点周围原位精准构筑疏水微结构, 提升催化层中氧气等物质传输能力, 有助于缓解催化层“水淹”问题.

2.4 热处理对膜电极电化学性能的影响

催化层热处理时间(20, 40 和 60 min)对膜电极电化学性能的影响结果如图 4a 所示, 随着热处理时间的增加, 膜电极电化学性能呈现先增加后减小的变化趋势. 热处理 40 min 时, 膜电极输出性能达到峰值, 输出峰值功率密度为 $359.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 超过此前 $I/C=0.4$ 膜电极的峰值功率密度. 当延长热处理时间至 60 min, 膜电极输出性能大幅衰退, 低于热处理前膜电极性能, 磺酸基团过度分解导致催化层离子电导率不足. 图 4b 交流阻抗谱表明随热处理时间增加, 膜电极欧姆阻抗 R_{ohm} 呈现逐渐增大的变化趋势, 从热处理前的 $114.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大至热处理 60 min 时的 $209.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 超过 $I/C=0.4$ 膜电极的 R_{ohm} . 电荷转移电阻 R_{ct} 也随着热处理时间延长逐渐增大, 磺酸基团的过度分解增加了催化层与 Nafion 离聚物之间的界面接触电阻. 循环伏安测试结果(图 4c)也证实了这一结论, 随着热处理时间的延长, 双层电容值呈逐渐下降的趋势(图 4d). 热处理 40 min 后开始出现双层电容值低于 $I/C=0.4$ 膜电极的情况, 当继续延长热处理时间, 催化层中保留的磺酸基团不能提供足

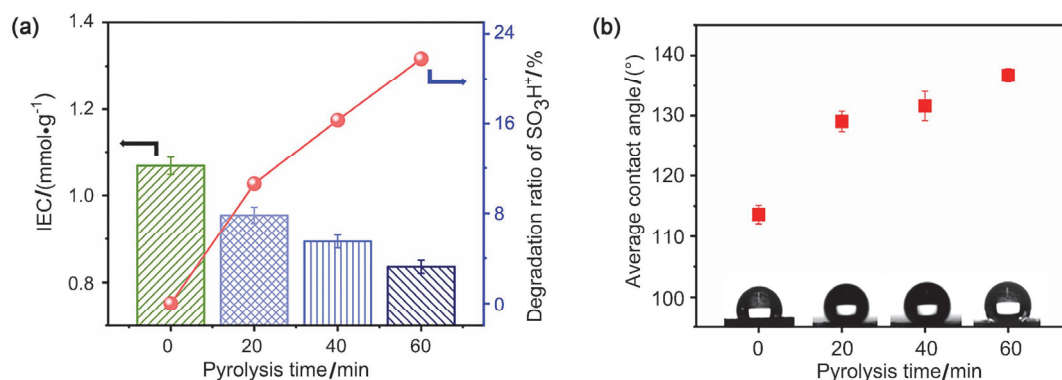


图 3 随热处理时间增加, $I/C=0.5$ 催化层离子交换容量(IEC)及磺酸基团分解比例变化(a); 催化层接触角变化(b)

Figure 3 The change of the ion exchange capacity (IEC) of the catalytic layer and the decomposition ratio of sulfonate groups (a); the change of the water contact angle of the catalytic layer (b) with the increasement of heat-treated time

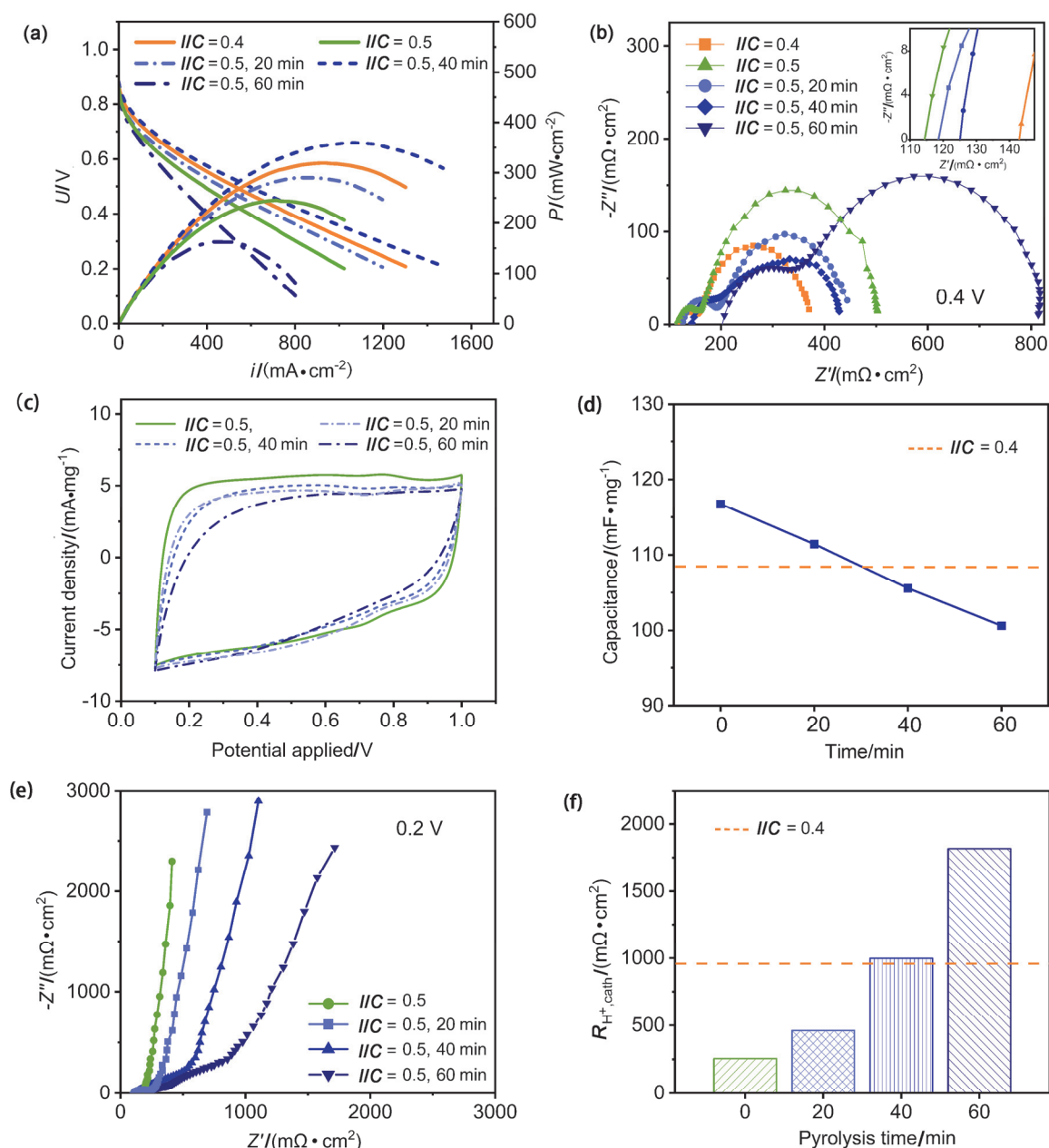


图4 不同热处理时间膜电极极化曲线(a); H_2/O_2 条件下阻抗谱(b); CV 曲线(c); 双电层电容(d); H_2/N_2 条件下阻塞电极阻抗谱(e); 离子传输电阻(f)
Figure 4 Electrode polarization curves corresponding to the catalytic layer under different heat-treated time (a); impedance spectrum under H_2/O_2 condition (b); CV curves (c); electric double layer capacitance (d); impedance spectrum under H_2/N_2 condition (e) and ion transport resistance (f)

够的离子电导率。短时热处理(20 和 40 min)在原位生成的憎水性 C—F 骨架能提高催化层疏水性, R_{mt} 从热处理前的 $345.26 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至热处理 40 min 时的 $242.48 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 催化层具有更优异的物质传输能力。当延长热处理时间至 60 min, R_{mt} 再次增大至 $477.15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 这是由于磺酸基团过度分解影响了催化剂活性位点与 Nafion 离聚物的有效接触, 降低了催化层中有效三相反应界面数量, 增大了催化层的局域物质传输电阻^[44]。 H_2-N_2 条件下阻抗谱结果(图 4e, 4f)也证实了这一结论, 膜电极质子传输电阻随热处理时间延长逐渐增大, 热处

理 40 min 时膜电极达到最佳状态, 其质子传输电阻接近 Nafion 离聚物含量 $I/C=0.4$ 的膜电极, 延长热处理时间至 60 min, 质子传输电阻显著增大, 催化层中离子电导率严重不足。

为考量热处理对催化剂氧还原性能的影响, 我们分别将热处理 20, 40, 60 min 后的催化剂在 0.1 mol/L HClO_4 电解液体系中进行循环伏安(CV)与线性伏安扫描(LSV)测试。从支持信息图 S2a 的 CV 曲线可知: 随着热处理时间的增加, 双电层电流密度逐渐变小。随着磺酸根的逐渐热解, 催化剂周围覆盖的离聚物逐渐变得更

为疏水, 催化剂被电解质溶液浸润性变差. 从三电极体系的 LSV 曲线(支持信息图 S2b)可以看出, 随着热处理时间的增加, 电化学有效活性面积逐渐减小, 氧化还原反应的半波电位有所负移. 这归因于催化层热处理会一定程度上减少三相反应界面. 这也正是本工作选择离聚物过量的 $I/C=0.5$ 催化层进行热解以期达到 $I/C=0.4$ 最佳条件的原因. 在保证催化层三相界面牺牲不多的条件下, 改善催化层的亲疏水平衡, 从而达到改善催化层排水效果, 避免催化层“水淹”现象, 促进催化层中氧气传输, 进而提升膜电极的整体性能.

支持信息图 S3 考察了热处理过程对膜电极稳定性的影响. 在恒流($250\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)放电条件下, 未经热处理的催化层组装的电池性能衰减较快, 仅能工作 50 h. 与此相反, 由热处理 40 min 后的催化层组装的电池性能衰减缓慢, 可以稳定运行至少 100 h. 热处理能提高催化层整体疏水性, 缓解了工作过程中因“水淹”导致的活性位点损失, 大幅提高了燃料电池的工作稳定性.

综上所述, 本研究确定出最佳热处理时间为 40 min, 可控热解让催化层保持较高离子电导率, 同时原位生成的憎水性 C—F 骨架能提高催化层疏水性和降低物质传输阻力, 缓解“水淹”现象, 提升了膜电极电化学输出性能和工作稳定性.

3 结论

本文探究了催化层中离聚物的可控热解对 Fe-N-C 阴极催化层亲疏水平衡、物质传输以及膜电极输出性能的影响. 结果表明通过控制热解温度和热解时间可有效调节催化层离聚物侧链磺酸根的热解程度. I/C 比为 0.5 的 Fe-N-C 催化层在 N_2 气氛 250 °C 热处理 40 min 时, 催化层中离聚物的磺酸根分解比例为 16.3%, 催化层疏水性增强, 获得较好的亲憎水平衡. 同时催化层具有较低的离子传递电阻, 物质传递能力增强, 所对应的膜电极输出性能提升, 峰值功率密度达到 $359.7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 较未热处理催化层膜电极的性能提升了 38%. 本研究工作表明通过催化层离聚物的部分可控热解是提升 M-N-C 非贵金属催化剂膜电极燃料电池性能和稳定性的有效方法.

4 实验部分

本次工作中膜电极有效面积为 4 cm^2 , 催化剂的微观结构表征使用了扫描电子显微镜(JSEM-7500F 冷场电镜仪); 使用热重分析确定了 Nafion 在 N_2 氛围下的热分解行为, 仪器型号为 PerkinElmer TGA8000; 通过测试催化层的接触角来表征催化层的亲疏水性, 接触角测试仪型号为 German DSA100; 通过酸碱滴定法定量测试了热处理前后催化层的离子交换容量; 燃料电池性能采用 Greenlight G20 燃料电池测试系统进行测试, 交流阻抗谱采用普林斯顿电化学工作站 Princeton PARSTA T

4000+进行测试(具体见 SI).

阳极气体扩散电极的制备: 阳极催化层的铂载量控制在 $0.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. 将一定比例的 60% (w) Pt/C 催化剂、5% (w) Nafion 溶液及水与异丙醇(体积比为 1 : 9)配成混合溶剂, 并通过超声分散处理 30 min 以得到均匀的催化剂浆料, 将浆料喷涂在含有气体扩散层的碳纸上, 并将其置于 60 °C 加热台上烘干 1 h, 使溶剂充分挥发.

阴极气体扩散电极的制备: Fe-N-C 催化剂载量控制在 $3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右. 将 Fe-N-C 催化剂、5% (w) Nafion 溶液及水与异丙醇(体积比为 1 : 9)配成混合溶剂, 通过冰浴超声分散处理 2 h 以得到均匀的催化剂浆料, 将催化剂浆料均匀喷涂在碳纸上, 烘干备用.

催化层热处理: 将制备好的阴极气体扩散电极置于管式炉中, N_2 气氛下以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 250 °C, 在 250 °C 分别加热 20, 40 和 60 min 后自然冷却, 取出备用.

燃料电池组装: 将阳极气体扩散电极、Nafion®211 膜与阴极气体扩散电极按序堆叠组装, 在 110 °C、0.4 MPa 压力下热压 90 s, 制备成膜电极, 组装单电池进行测试.

实验中使用的试剂及仪器, 补充实验等信息详见“支持信息”(Supporting Information)中.

References

- [1] Ma, Z.; Cano, Z.; Yu, A.; Chen, Z.; Jiang, G.; Fu, X.; Yang, L.; Wu, T.; Bai, Z.; Lu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18334.
- [2] Jiao, K.; Xuan, J.; Du, Q.; Bao, Z. *Nature* **2021**, *595*, 361.
- [3] Yuan, H.; Zhang, Q. *J. Energy Chem.* **2020**, *48*, 107.
- [4] Yan, S.; Jiao, L.; He, C.; Jiang, H. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1084 (in Chinese). (闫绍兵, 焦龙, 何传新, 江海龙, 化学学报, **2022**, *80*, 1084.)
- [5] Lim, K.; Lee, A.; Atanasov, V.; Kerres, J.; Park, E.; Adhikari, S. *Nat. Energy* **2022**, *7*, 248.
- [6] Jiao, T.; Xu, X.; Zhang, L.; Weng, Y.; Weng, Y.; Gao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 513 (in Chinese). (焦桐, 许雪莲, 张磊, 翁幼云, 翁玉冰, 高志贤, 化学学报, **2021**, *79*, 513.)
- [7] Zhao, W.; Xu, X.; Bai, H.; Zhang, J.; Lu, S.; Xiang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 69 (in Chinese). (赵伟辰, 徐鑫, 白慧娟, 张劲, 卢善富, 相艳, 化学学报, **2020**, *78*, 69.)
- [8] Yang, Y.; Peltier, C.; Zeng, R.; Schimmenti, R. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 6117.
- [9] Cui, L.; Zhang, J.; Sun, Y.; Lu, S.; Xiang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 47 (in Chinese). (崔丽瑞, 张劲, 孙一焱, 卢善富, 相艳, 化学学报, **2019**, *77*, 47.)
- [10] Qiao, M.; Wang, Y.; Wang, Q.; Hu, G.; Mamat, X.; Zhang, S.; Wang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *59*, 2688.
- [11] He, Y.; Liu, S.; Priest, C.; Shi, Q.; Wu, G. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3484.
- [12] Huang, W.; Zhang, H.; Hu, S.; Niu, D.; Zhang, X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 723 (in Chinese). (黄文姣, 张浩宇, 胡硕真, 钮东方, 张新胜, 化学学报, **2018**, *76*, 723.)
- [13] Xiao, F.; Wang, Y.; Wu, Z.; Chen, G.; Yang, F. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006292.
- [14] Mun, Y.; Kim, M. J.; Park, S. A. *Appl. Catal., B* **2018**, *222*, 191.
- [15] Deng, Y.; Chi, B.; Tian, X. L. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5020.
- [16] Yang, L.; Cheng, D.; Xu, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115*, 6626.
- [17] Zhang, H.; Hwang, S.; Wang, M.; Feng, Z.; Karakalos, S.; Luo, L.; Qiao, Z.; Xie, X.; Wang, C.; Su, D.; Shao, Y.; Wu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14143.
- [18] Li, Y.; Zhang, P.; Wan, L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2009645.
- [19] Liu, Q.; Liu, X.; Zheng, L.; Shui, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**,

- 57, 1218.
- [20] Choi, C. H.; Baldizzone, C.; Grote, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12753.
- [21] Liu, S.; Meyer, Q.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2323.
- [22] Banham, D.; Kishimoto, T.; Zhou, Y. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 7180.
- [23] Jaouen, F.; Jones, D.; Coutard, N. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2018**, *62*, 231.
- [24] Guo, J.; Li, B.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Shui, J.; Xiang, Z. *Sci. Adv.* **2021**, *8*, 2002249.
- [25] Zhang, G.; Chenitz, R.; Lefèvre, M. *Nano Energy* **2016**, *29*, 111.
- [26] Choi, J. Y.; Yang, L.; Kishimoto, T. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 296.
- [27] Chenitz, R.; Kramm, U. I.; Lefèvre, M. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 365.
- [28] Wan, Z.; Liu, S.; Zhong, Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7456.
- [29] Avcioglu, G. S.; Ficicilar, B.; Bayrakceken, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7720.
- [30] Zhang, X.; Liu, Q.; Shui, J. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 1775.
- [31] Weissmann, M.; Baranton, S.; Clacens, J. M.; Coutanceau, C. *Carbon* **2010**, *48*, 2755.
- [32] Sansotera, M.; Bianchi, C. L.; Lecardi, G. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4498.
- [33] Xu, X.; Zhang, X.; Xia, Z.; Sun, R.; Wang, J.; Jiang, Q.; Yu, S.; Wang, S.; Sun, G. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2021**, *13*, 16279.
- [34] Wang, Y.; Zhu, P.; Yang, H. *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 1914.
- [35] Samms, S.; Wasmus, S.; Savinell, R. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1498.
- [36] Zhou, L.; Li, Y.; Chen, X. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 20323.
- [37] Kim, S.; Her, M.; Kim, Y.; Ahn, C. Y.; Park, S.; Cho, Y.; Sung, Y. *Electrochim. Acta* **2021**, *400*, 139439.
- [38] Roca-Ayats, M.; Roca-Moreno, M. D.; Martínez-Huerta, M. V. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19656.
- [39] Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5780.
- [40] Chen, H.; Chen, S. *J. Electrochem.* **2022**, *10*, 1 (in Chinese). (陈浩杰, 陈胜利, 电化学, **2022**, *10*, 1.)
- [41] Zhang, S.; Dai, H.; Yuan, H. *Chin. J. Mech. Eng.* **2021**, *57*, 40 (in Chinese). (张少哲, 戴海峰, 袁浩, 机械工程学报, **2021**, *57*, 40.)
- [42] Wang, G.; Osmieri, L.; Star, A. G.; Pfeilsticker, J.; Neyerlin, K. C. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 044519.
- [43] Chen, T.; Leddy, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 2866.
- [44] Cheng, X.; Shen, S.; Wei, G.; Wang, C.; Luo, L.; Zhang, J. *Adv. Mater. Technol.* **2022**, *7*, 2200228.

(Lu, Y.)