

# 质子交换膜燃料电池 Fe-N-C 催化剂活性位点 润湿性、黏附性及三相界面传质研究

黄东<sup>1</sup>, 耿莉敏<sup>1</sup>, 吕强<sup>2</sup>

(1. 长安大学能源与电气工程学院, 710064, 西安;  
2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

**摘要:** 为考察质子交换膜燃料电池非贵金属催化剂 Fe-N-C 构成的阴极催化层三相界面稳定性和传质性能,以沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)为前驱体,引入氧化石墨烯,在 800~1 200 °C 温度范围内采用热合成方法制备了一系列 Fe-N-C 催化剂,通过电化学测试和形貌表征,筛选出氧还原反应催化活性最佳的组别,并分析了其代表性活性位点  $\text{Fe}_3\text{N}$ 。通过分子动力学模拟,探究了包含  $\text{Fe}_3\text{N}$  的阴极催化层三相界面内部传质过程以及决定该结构稳定性的活性位点表面润湿能力及其与离聚物间黏附性。研究表明:1 000 °C 热解获得的 Fe-N-C-1 000 催化剂具有最佳催化活性,其极限电流密度为 5.18 mA/cm<sup>2</sup>,半波电位为 0.86 mV,反应以 4 电子途径进行;Fe-N-C-1 000 继承了 ZIF-8 的十二面体结构,且存在大量孔径约 3.9 nm 的介孔,其代表性活性位点为  $\text{Fe}_3\text{N}$ ;在 298,358 K 下, $\text{Fe}_3\text{N}$  活性位点表面呈现良好亲水性,无论平整表面或纳米颗粒结构, $\text{Fe}_3\text{N}$  和 Nafion 离聚物间的黏附性均强于 Pt;在包含  $\text{Fe}_3\text{N}$  的三相界面中, $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{O}_2$  的扩散系数显著高于 Pt/C 催化剂三相界面; $\text{Fe}_3\text{N}$  纳米颗粒对  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{O}_2$  也具有更强吸附能力。该研究结果可为 Fe-N-C 催化剂活性位点筛选和分子尺度性能评估提供参考。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池;Fe-N-C 催化剂;氧还原反应;分子动力学模拟;三相界面;黏附性;扩散系数

中图分类号: TK91 文献标志码: A

DOI: 10.7652/xjtuxb202510014 文章编号: 0253-987X(2025)10-0148-12

## Wettability, Adhesion and Mass Transfer of the Active Site within Fe-N-C Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

HUANG Dong<sup>1</sup>, GENG Limin<sup>1</sup>, LÜ Qiang<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Electrical Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;  
2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** To investigate the stability and mass transfer performance of the three-phase interface in the cathode catalytic layer of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) using non-precious metal Fe-N-C catalysts, a series of Fe-N-C catalysts are synthesized via pyrolysis at temperatures ranging from 800—1 200 °C, using zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as a precursor with the introduction of graphene oxide. The optimal catalyst for oxygen reduction reaction activity is selected through electrochemical testing and morphological characterization, and its

representative active site,  $\text{Fe}_3\text{N}$ , is analyzed. Molecular dynamics simulations are employed to explore the mass transfer processes within the three-phase interface of the cathode catalytic layer containing  $\text{Fe}_3\text{N}$ , as well as the wettability of the active site surface, which determine the structural stability, and its adhesion to the ionomer. The results show that the Fe-N-C-1 000 catalyst obtained at 1 000 °C exhibits the best catalytic activity, with a limiting current density of 5.18 mA/cm<sup>2</sup>, a half-wave potential of 0.86 V, and a 4-electron reaction pathway. Fe-N-C-1 000 inherits the dodecahedral structure of ZIF-8 and contains a large number of mesopores with an average pore size of approximately 3.9 nm, with  $\text{Fe}_3\text{N}$  as the representative active site. At 298 K and 358 K, the  $\text{Fe}_3\text{N}$  active site surface demonstrates excellent hydrophilicity, and its adhesion to Nafion ionomer is stronger than that of Pt, regardless of whether the surface is flat or nanoparticle-structured. Within the three-phase interface containing  $\text{Fe}_3\text{N}$ , the diffusion coefficients of  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{O}_2$  are significantly higher than those in the Pt/C three-phase interface. Additionally,  $\text{Fe}_3\text{N}$  nanoparticles exhibit stronger adsorption capabilities for  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{O}_2$ . This study provides valuable insights for the screening and molecular-scale performance evaluation of Fe-N-C catalyst active sites.

**Keywords:** proton exchange membrane fuel cells; Fe-N-C catalyst; oxygen reduction reaction; molecular dynamics simulation; three-phase interface; adhesivity; diffusion coefficient

质子交换膜燃料电池(PEMFC)可将化学能直接转化为电能,是一种清洁高效的能源利用装置<sup>[1]</sup>。PEMFC 阴极氧还原反应(ORR)速率是电池性能的重要影响因素。目前,PEMFC 阴极主要采用贵金属铂(Pt)基催化剂,其在总成本中占比可高达 36%<sup>[2]</sup>。Pt 基催化剂在长期运行中还存在颗粒团聚、位点失活等问题。因此,开发低成本非贵金属催化剂已成为 PEMFC 研究的热点之一<sup>[3]</sup>。在众多非贵金属催化剂中,文献[4]已证实 N 掺杂碳材料(N-C)具有良好的 ORR 催化活性。若将过渡金属 M(通常为 Fe、Co、Ni 等)及过渡金属氧化物或过渡金属硫化物嵌入 N-C 中,形成的 M-N-C 催化剂可以进一步提升活性位点数量。此外,M-N-C 催化剂中活性位点分布均匀性也将提升,金属原子将与 2~4 个 N 原子配位,增强 ORR 催化活性<sup>[5]</sup>。

M-N-C 催化效果因金属种类而异。其中,Fe-N-C 因其均衡的性能和经济性成为主流选择<sup>[6]</sup>。Fe-N-C 催化剂的形貌和 ORR 活性主要受前驱体性质影响。一方面,沸石咪唑基框架材料(ZIF)因其优异的化学稳定性、形貌可控性以及易于合成等特点成为广泛使用的 Fe-N-C 前驱体<sup>[7]</sup>。另一方面,有序孔隙碳载体的引入有助于提高 Fe-N-C 的活性位点本征活性,促进 ORR 传质与电子转移<sup>[8]</sup>。然而,Fe-N-C 催化剂活性位点与制备工艺相关,需要针对性分析。

目前,Fe-N-C 研究主要分为两方面:在原子和电子尺度分析催化反应机理、优化动力学行为<sup>[9]</sup>;在

宏观尺度对 Fe-N-C 进行全电池性能测试<sup>[10]</sup>。然而,在分子尺度,对 Fe-N-C 的稳定性、耐久性、及其构成的三相界面内传质行为则鲜有研究。目前,Fe-N-C 分子尺度研究主要集中于键能和电荷分布等方面,且多采用分子动力学(MD)模拟方法。Xu 等<sup>[11]</sup>通过 MD 模拟方法对 Fe-N-C 中 Fe-N 结合能进行计算,发现 ORR 过程中电场作用将使 Fe-N 键变得更长且更脆弱,将导致 Fe-N-C 去金属化从而失活。Liu 等<sup>[12]</sup>采用 MD 模拟方法发现 pH 通过改变 Fe-N-C 表面电荷密度影响 ORR 活性,而非直接干预  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子行为。事实上,分子尺度下催化层三相界面稳定性和传质等问题在铂碳(Pt/C)催化层中已被广泛研究。例如,采用二维或三维孔隙尺度模型模拟不同润湿性条件下阴极催化层中的氧气传输情况<sup>[13]</sup>;基于 Pt/C 与 Nafion 之间黏附力实测数据构建分子动力学界面模型用于检测 PEMFC 耐久性测试过程中催化层(CL)的损伤程度<sup>[14]</sup>;采用 MD 模拟方法研究 Pt 微粒与碳载体之间黏附性与纳米颗粒尺寸、形状、离聚物水化程度间关系;采用 MD 模拟方法描述水分子和氧分子在 Nafion/Pt/碳基底三相界面处的传输特性等<sup>[15]</sup>。因此,若能参考 Pt/C 催化层分子尺度研究经验,开展 Fe-N-C 催化剂中代表性活性位点的表面润湿性、活性位点与离聚物间界面结构稳定性、Fe-N-C 催化剂三相界面传质行为等研究,将对于深入理解 Fe-N-C 并促进其商业化应用具有重要意义。

本文以高比表面积、N 含量丰富的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)为前驱体,引入有序孔隙碳载体氧化石墨烯,在不同热解温度下制备了多组 Fe-N-C 催化剂。通过电化学测试筛选出最佳 ORR 催化效果组别,分析其微观形貌和代表性活性位点。在此基础上,构建包含自制 Fe-N-C 特征信息的针对性 MD 模型,分析活性位点表面润湿性、其与聚合物间黏附性、以及由 Fe-N-C 构成的阴极催化层三相界面内部 ORR 反应物传质能力。

## 1 实验方法及研究方案

### 1.1 实验方法

#### 1.1.1 Fe-N-C 的合成

采用室温共沉淀方法制备 Fe-N-C 前驱体,再通过不同温度下热解得到多组催化剂最终产物。将 1.15 g 六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,质量分数大于等于 99%,阿拉丁公司生产)、0.706 g 乙酰丙酮铁( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$ ,质量分数大于等于 98%,麦克林公司生产)和 40 mL 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,纯度大于等于 99%,阿拉丁公司生产)混合形成溶液 A。将 1.31 g 2-甲基咪唑( $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ ,质量分数大于等于 98%,阿拉丁公司生产)溶解在 14 mL 甲醇中形成溶液 B。将 8 mg 氧化石墨烯(GO,质量分数大于等于 99%,阿拉丁公司生产)分散在 10 mL 甲醇中形成溶液 C。将 A、B、C 3 种溶液混合,在 25℃下以 500 r/min 搅拌 8 h 后静置 2 d,使悬浮物充分沉淀。将沉淀以 8 000 r/min 离心 15 min,用甲醇冲洗 3 次后放入真空干燥箱内,60℃真空干燥 10 h,获得 Fe-N-C 前驱体。将前驱体置于管式炉中,在  $\text{N}_2$  保护下以 3℃/min 的加热速率升温。分别在  $T$  为 800、900、1 000、1 100 和 1 200℃保持 3 h 以部分或全部移除 Zn 元素。对热解后的固体颗粒进行研磨,得到最终 5 组 Fe-N-C 催化剂,记为“Fe-N-C- $T$ ”。

#### 1.1.2 电化学测试与表征

Fe-N-C 电化学测试基于电化学工作站(PGSTAT302N, Autolab)。采用三电极体系:负载催化剂涂层的玻碳电极为工作电极,铂丝为对电极,Ag/AgCl 为参比电极。所有测试电位  $E_0$  均按照式(1)转换为相对于可逆氢电极(RHE)电位  $E$ ,表达式如下

$$E = E_0 + 0.197 + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

将 4 mg 的 Fe-N-C 均匀分散于由 20  $\mu\text{L}$  质量分数为 20%的 Nafion 溶液(DuPont 公司生产)、500  $\mu\text{L}$  去离子水、500  $\mu\text{L}$  无水乙醇形成的混合液中,获得

催化剂油墨。将油墨超声处理 60 min 后,涂覆于直径为 5 mm 的抛光玻碳电极表面,确保催化剂载量达到 196  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,室温干燥过夜备用。同时,选择质量分数为 20%的铂碳催化剂(20Pt/C),制备 Pt 载量为 196  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  的工作电极作为对比。

电化学测试选择通氧饱和后浓度为 0.1 mol/L 的 KOH 作为溶液基质。利用旋转圆盘电极(RDE)进行循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)测试。CV 测试范围为 0~1.2 V,扫描速率为 50 mV/s,工作电极转速为 1 600 r/min。LSV 测试范围为 0.2~1.1 V,扫描速率为 10 mV/s,工作电极转速为 1 600 r/min。对 LSV 曲线按照下式处理得到 Tafel 曲线

$$\eta = b \lg(j/j_0) \quad (2)$$

式中: $\eta$  为过电位; $b$  为 Tafel 斜率; $j$  为电流密度; $j_0$  为交换电流密度。

在  $10 \sim 10^6$  Hz 频率范围内,以 1 600 r/min 转速,在 0.7 V 电位下进行电化学阻抗谱(EIS)测试。

采用旋转环盘电极(RRDE)测试过氧化氢产率  $P_{\text{H}_2\text{O}_2}$  和 ORR 转移电子数  $n$ ,表达式如下

$$P_{\text{H}_2\text{O}_2} = 200 \frac{I_r}{N} / \left( I_d + \frac{I_r}{N} \right) \quad (3)$$

$$n = 4I_d / \left( I_d + \frac{I_r}{N} \right) \quad (4)$$

式中: $I_r$  和  $I_d$  分别为环电流密度和盘电流密度的实际测量值; $N$  是铂环收集系数, $N = 24.9\%$ ;电极转速为 1 600 r/min。

通过场发射扫描电镜(SEM, Gemini SEM 300)和能谱仪(EDS, Oxford X-Max 50)分析 Fe-N-C 形貌和元素组成。通过 X 射线衍射(XRD, D8ADVANCE)分析晶体结构,辐射源为 Cu  $\text{K}\alpha$  (60 kV, 60 mA,  $8^\circ/\text{min}$ , 1.5418 Å)。采用全自动比表面积测试仪(FBT-9)在 77 K 下获得的  $\text{N}_2$  吸附-解吸等温线,通过 BET 比表面积检测法来计算比表面积和孔径分布。

### 1.2 分子动力学模拟

#### 1.2.1 催化剂表面润湿性

通过实验分析可知,本文制备的 Fe-N-C 中  $\text{Fe}_3\text{N}$  为代表性活性位点,因此 MD 部分以  $\text{Fe}_3\text{N}$  晶体表示自制的 Fe-N-C 催化剂。MD 建模和计算均采用 Materials Studio 2023 软件,构建如图 1 所示的润湿性模型。综合考虑计算精度与效率,水团簇直径取 20 Å,由 147 个水分子组成。催化剂活性位点表面尺寸为 40 Å×40 Å,保证其大于模拟精度要求的 2 倍截断距离。其中,Pt 表面由 4 层 Pt 原子



组成,  $\text{Fe}_3\text{N}$  为六方晶体结构。Fe 原子位于  $(x, 0, 0)$ , N 原子位于  $(1/3, 2/3, 1/4)$ 。晶格参数  $a=b=4.692 \text{ \AA}$ ,  $c=4.367 \text{ \AA}$ <sup>[16]</sup>。  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面则由 4 层 Fe 原子和 3 层 N 原子组成<sup>[17]</sup>。将水团簇置于距催化剂表面  $3 \text{ \AA}$  处,使其大于 Pt 原子和 Fe 原子层间距。在 Forcite 模块中对润湿性模型进行 500 ps 的动力学计算。力场选择 COMPASS III, 系综选择微正则系统(NVE)。温度设置为 298 K 和 358 K, 分别表示室温和 PEMFC 工作温度。通过统计水团簇质心运动轨迹计算水团簇与催化剂表面接触角, 表达式如下

$$H = 2^{\frac{4}{3}} R_0 \left( \frac{1 - \cos \theta}{2 + \cos \theta} \right)^{1/3} \frac{3 + \cos \theta}{2 + \cos \theta} \quad (5)$$

式中:  $H$  为水团簇质心高度;  $R_0$  为水团簇直径;  $\theta$  为接触角, 反映催化剂活性位点表面润湿性。

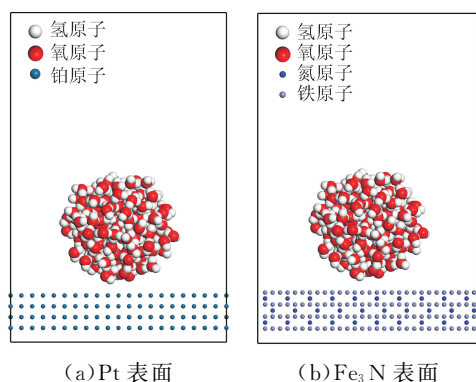


图 1 催化剂活性位点表面润湿性模型

Fig. 1 Surface wettability model of catalyst active site

### 1.2.2 催化剂/黏结剂间黏附性

通过拔拉模拟研究催化剂活性位点平整表面和纳米颗粒两种结构与 Nafion 黏结剂间的黏附性, 分别构建两类模型如图 2 所示。模型 1 为催化剂活性位点平整表面与 Nafion 黏结剂形成的界面结构。综合考虑计算精度与效率, Nafion 黏结剂部分由 4 条 Nafion 分子链组成, 每条 Nafion 分子聚合度为 10, 分子链密度为  $2.05 \text{ g/cm}^3$ <sup>[18]</sup>。拔拉对象为 Nafion 部分。模型 2 则将直径为  $20 \text{ \AA}$  的催化剂颗粒填充进 4 条 Nafion 分子链中, 拔拉对象为催化剂颗粒。力场选择第三代凝聚态体系优化分子力场 (COMPASS III)。拔拉前对模型作如下处理: 首先进行几何优化, 精度取 Fine, 最大迭代次数为 10 000; 其次进行 600 ps 退火, 系综选择正则系综 (NVT) 表示模拟过程中模型内粒子数  $N$ 、模型模型体积  $V$  和环境温度  $T$  保持不变。初始温度为 298 K, 中间温度为 898 K, 循环次数为 3; 最后, 在室温 298 K

下进行 500 ps NVT 动力学平衡获得稳定结构。拔拉模拟以处理后的稳定结构为初始结构, 将拔拉方向尺寸设为  $150 \text{ \AA}$ , 在 298 K 下对拔拉对象施加  $20 \text{ \AA/ps}$  的初始速度, 并对模型进行 5 ps 的分子动力学模拟, 以保证拔拉对象不会脱离模型尺寸范围。系综选择 NVE, 每 0.05 ps 输出一帧。通过分析催化剂表面或颗粒与 Nafion 黏结剂间结合能的变化, 以及拔拉模拟中拔拉对象的速度损失, 评估催化剂与 Nafion 黏结剂间的黏附性强弱, 该黏附性能够反映催化层三相界面结构的稳定程度。

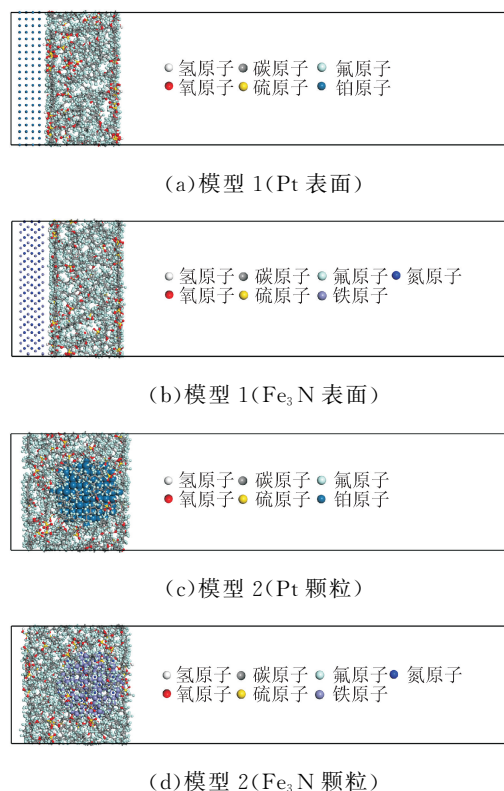


图 2 催化剂/黏结剂间黏附性模型

Fig. 2 Catalyst/binder adhesion model

### 1.2.3 催化层三相界面传质

分别以 Pt 和  $\text{Fe}_3\text{N}$  为催化剂构建催化层三相界面模型<sup>[19]</sup>, 分析催化层内  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  的传质能力。考虑计算精度对应的截断距离和催化剂颗粒典型尺寸, 三相界面模型由  $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$  的石墨烯和 2 颗直径分别为  $10 \text{ \AA}$  和  $20 \text{ \AA}$  的催化剂颗粒构成基底, 4 条 Nafion 分子链沉积于其上。催化层微观含水量用  $\lambda$  表示, 其值等于模型中水分子  $\text{H}_2\text{O}$  与水合氢离子  $\text{H}_3\text{O}^+$  的总个数与 Nafion 分子侧链磺酸基团个数的比值。根据催化层微观含水量  $\lambda=18$  和电中性要求<sup>[20]</sup>, 模型包含 680 个  $\text{H}_2\text{O}$  和 40 个  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2$  设置为 10 个。垂直于基底方向, 模型真空层取



80 Å, 以避免该方向周期性边界条件影响。力场选择 COMPASS III, 静电作用选择 Ewald 方法, 长程静电相互作用时的数值截断误差为  $4.19 \times 10^{-4}$  kJ/mol。范德华力选择 Atom based 方法, 截断距离为 15.5 Å。模型优化过程与 1.2.2 节拔拉模拟一致, 优化后的模型如图 3 所示。获得稳定构象后, 在室温 298 K 和 PEMFC 工作温度 358 K 下对模型再次进行 500 ps NVT 动力学模拟用于扩散系数和径向分布函数分析。

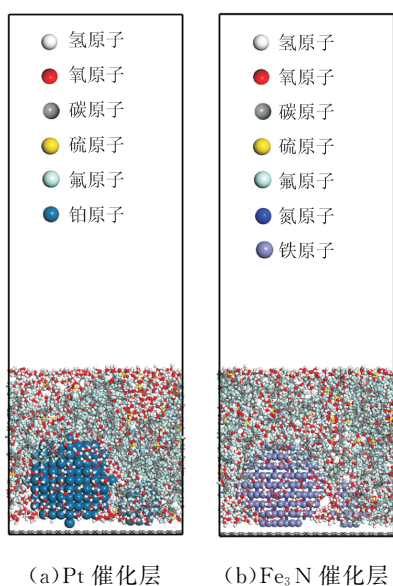


图 3 催化层三相界面传质模型

Fig. 3 Three-phase interfacial mass transfer model

O<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 扩散系数计算式为

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (6)$$

式中:  $D$  为粒子扩散系数;  $N$  为扩散粒子数;  $r_i(t)$  表示  $t$  时刻粒子  $i$  的位置, 括号内部表示均方位移 (MSD)。

径向分布函数 (RDF) 表示组分间相互位置关系, 可分析催化剂对 O<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 的吸附情况, 表达式为

$$g_{A-B}(r) = \left( \frac{n_B}{4\pi r^2 h} \right) / \left( \frac{N_B}{V} \right) \quad (7)$$

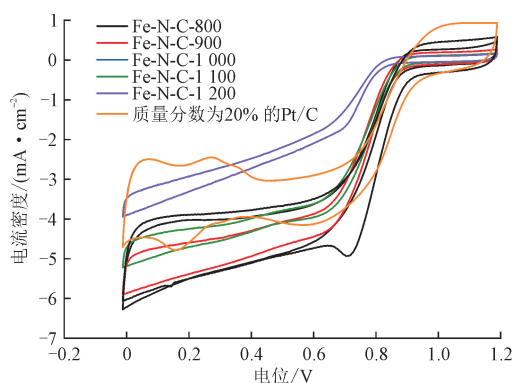
式中:  $g_{A-B}(r)$  为 A 和 B 间的径向分布函数;  $r$  表示以微粒 A 为球心的任意球面的半径;  $h$  表示在半径为  $r$  的球面处径向延伸形成的球壳的厚度;  $n_B$  表示处在半径为  $r$ 、厚度为  $h$  的球壳内部微粒 B 的个数;  $N_B$  为微粒 B 总数;  $V$  为系统总体积。

## 2 结果与讨论

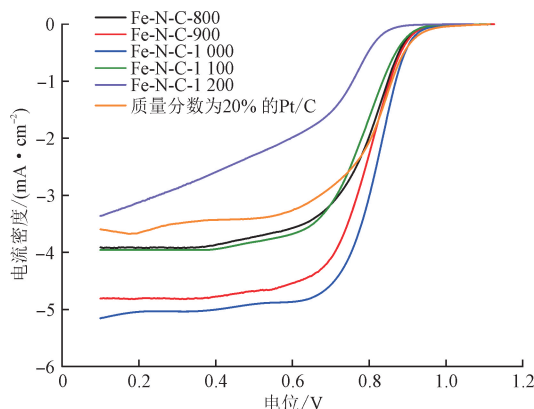
### 2.1 Fe-N-C 催化活性

图 4 为 Fe-N-C 催化剂的循环伏安 (CV) 曲线和线性扫描伏安 (LSV) 曲线。CV 曲线主要用于探究氧还原反应机理、氧吸附行为及催化剂表面性质等; LSV 曲线则侧重于评价催化剂的动力学性能和催化活性参数。由图 4(a) 可知, 当热解温度由 800 °C 逐渐升至 1 200 °C 时, 5 组 Fe-N-C 催化活性差异显著。其中, Fe-N-C-1 000 呈现最为明显的氧还原峰, 峰值电位可达 0.787 V。

图 4(b) 中 LSV 曲线可分为右侧陡峭的动力学区域和左侧平缓的扩散区域。在动力学区域中, 起始电位和半波电位越高, 催化剂氧还原性能越好; 在扩散区域中, 极限电流密度越大, 氧气在催化剂中扩散越快。将起始电位、半波电位及极限电流密度列于表 1, 可见随着热解温度升高, Fe-N-C 起始电位、半波电位和极限电流密度均呈现先增大后减小趋势, 并在 1 000 °C 达到峰值。与质量分数为 20% 的 Pt/C 相比, 虽然 Fe-N-C-1 000 起始电位降低了 0.2 V, 但半波电位更高, 其极限电流密度达到了 5.18 mA/cm<sup>2</sup>,



(a) CV 曲线 (扫描速率 50 mV/s, 转速 1 600 r/min)



(b) LSV 曲线 (扫描速率 10 mV/s, 转速 1 600 r/min)

图 4 Fe-N-C 的循环伏安和线性扫描伏安曲线

Fig. 4 CV and LSV curves of Fe-N-C

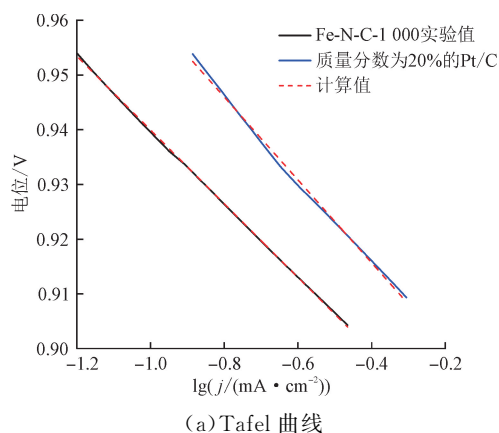
较 Pt/C 提升了 35%。CV 和 LSV 结果均表明, Fe-N-C-1 000 在自制的 5 组催化剂中具有最佳 ORR 催化活性。

表 1 Fe-N-C 电位和极限电流密度

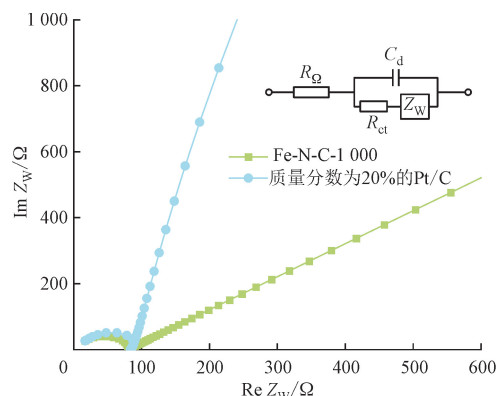
Table 1 Potential and limiting current density of Fe-N-C

| 催化剂<br>组别          | 起始<br>电位/V | 半波<br>电位/V | 极限电流密度/<br>(mA · cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|------------|------------|-------------------------------------|
| Fe-N-C-800         | 0.92       | 0.80       | 3.91                                |
| Fe-N-C-900         | 0.93       | 0.82       | 4.80                                |
| Fe-N-C-1 000       | 0.94       | 0.86       | 5.18                                |
| Fe-N-C-1 100       | 0.91       | 0.81       | 3.96                                |
| Fe-N-C-1 200       | 0.86       | 0.77       | 3.55                                |
| 质量分数为<br>20%的 Pt/C | 0.96       | 0.85       | 3.84                                |

通过 Fe-N-C 的 Tafel 曲线和 EIS 曲线进一步分析 Fe-N-C-1 000 和质量分数为 20% Pt/C 催化活性差异如图 5 所示。



(a) Tafel 曲线



(b) EIS 曲线

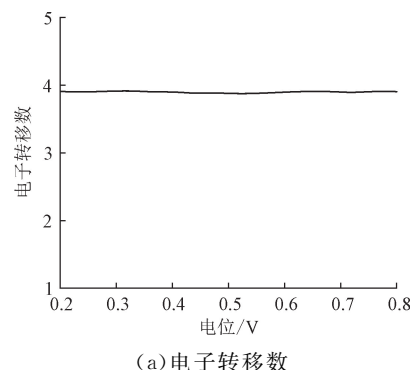
图 5 Fe-N-C-1 000 的 Tafel 和 EIS 曲线

Fig. 5 Tafel and EIS curves of Fe-N-C-1 000

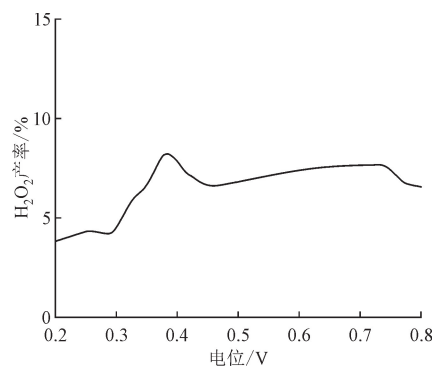
图 5(a)中 Tafel 曲线斜率越低说明过电势越低、催化活性越高。对比可知, Fe-N-C-1 000 具有较快的动力学过程。图 5(b)为高频区半圆和低频斜

线构成的 EIS 曲线及其电化等效电路模型。催化剂的欧姆电阻( $R_{\Omega}$ )、电荷转移电阻( $R_{ct}$ )、韦伯阻抗( $Z_W$ )和电极界面双层电容( $C_d$ )均可由该图获得。由图 5(b)可知, Pt/C 的  $R_{\Omega}$  和  $R_{ct}$  分别为 1.8  $\Omega$  和 83.3  $\Omega$ , Fe-N-C-1 000 则分别为 1.9  $\Omega$  和 78.7  $\Omega$ 。高频区二者  $R_{\Omega}$  接近, 说明界面反应速率差异较小。对于 Fe-N-C-1 000, 其中频区  $R_{ct}$  更小, 说明氧还原反应中电子和离子传输更快, 电荷转移速率更快。在低频区, Fe-N-C-1 000 曲线斜率更小, 说明氧气传输阻力更小, 这与图 4(b) LSV 曲线极限电流密度结论一致。

图 6 为 Fe-N-C-1 000 的 RRDE 测试结果, 反映了 ORR 催化过程中电子转移和  $H_2O_2$  产生情况。可见, 在 0.2~0.8 V 的电位范围内, 电子转移数始终在 3.9 附近波动(图 6(a)), 说明 Fe-N-C-1 000 催化反应呈典型 4 电子转移过程, 与 Pt/C 类似。同时,  $H_2O_2$  产率低于 8% (图 6(b)), 说明 Fe-N-C-1 000 催化时 ORR 倾向于进行直接产生  $H_2O$  的 4 电子反应而非先产生  $H_2O_2$  的 2 电子反应。



(a) 电子转移数



(b)  $H_2O_2$  产率

图 6 Fe-N-C-1 000 电子转移数和  $H_2O_2$  产率

Fig. 6 Electron transfer number and  $H_2O_2$  yield of Fe-N-C-1 000

## 2.2 Fe-N-C 微观结构

图 7 为 Fe-N-C-1 000 的微观形貌。Fe-N-C-1 000 经过高温热解后继承了 ZIF-8 的菱形十二面体结构, 单个颗粒直径在 150~200 nm 范围内。同时,

颗粒间存在大量孔隙,有助于延长氧分子停留时间。表 2 所示为 EDS 测得的 Fe-N-C-1 000 元素组成。Fe-N-C-1 000 以占比达 94.55% 的 C 为主,并且存在 N 和 Fe。N 掺杂能够打破碳材料的电中性,产生带电荷位点,有利于氧气的吸附和活化<sup>[4]</sup>。Fe-N-C-1 000 中未发现 Zn,这是由于 Zn 沸点为 908 ℃,前驱体在 1 000 ℃ 热解时 Zn 元素充分挥发所致。

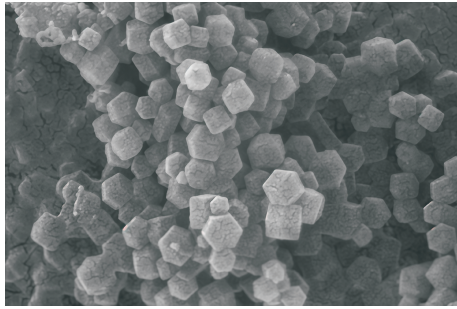


图 7 Fe-N-C-1 000 的 SEM 图  
Fig. 7 SEM image of Fe-N-C-1 000

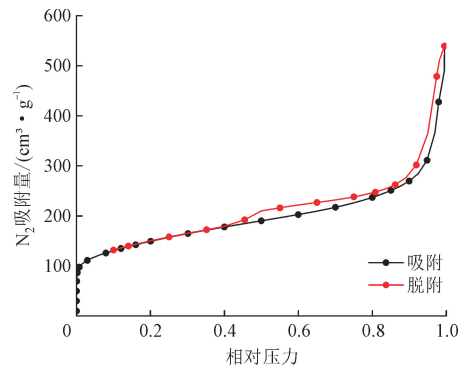
表 2 Fe-N-C-1 000 元素组成

Table 2 Fe-N-C-1 000 element composition

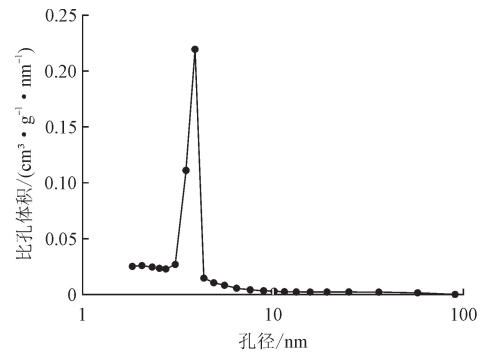
| 元素 | 质量分数/% | 不确定度/% |
|----|--------|--------|
| C  | 94.55  | 0.27   |
| N  | 4.99   | 0.26   |
| Fe | 0.30   | 0.05   |
| Zn | 0.00   | 0.00   |

Fe-N-C-1 000 的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布如图 8 所示。

图 8(a)为典型的 IV 型吸附曲线。在相对压力  $p/p_0=0\sim0.01$  的低压区域,  $N_2$  吸附量随相对压力升高急剧上升,说明 Fe-N-C-1 000 存在微孔;在  $p/p_0=0.5\sim1.0$  的高压区域,等温线出现磁滞环,说明 Fe-N-C-1 000 中存在介孔<sup>[21]</sup>,这与图 8(b)孔径分布一致。Fe-N-C-1 000 孔径主要集中在 3.9 nm 附近,说明 Fe-N-C-1 000 孔隙结构以孔径极小的介孔为主。这种结构有效延长了  $O_2$  停留时间,从而提高了催化活性。Fe-N-C-1 000 多孔结构成因可从两方面解释:① 前驱体热解过程中会产生大量的含氧气体,如  $CO_2$  和  $H_2O$ ;② ZIF-8 中的 Zn 元素随着热解温度的升高,首先形成 ZnO,之后 ZnO 会逐渐被碳重新还原成金属 Zn,当热解温度超过沸点 908 ℃ 时,Zn 从内部和表面蒸发形成了最终的多孔结构。此外,采用 BET 方法计算可得 Fe-N-C-1 000 比表面积为  $492.53\text{ m}^2/\text{g}$ 。



(a)  $N_2$  吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

图 8 Fe-N-C-1 000 的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布  
Fig. 8  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of Fe-N-C-1 000

Fe-N-C-1000 晶体结构如图 9 所示,可明显观察到 ZIF-8、氧化石墨烯(rGO)、 $Fe_3N$  以及  $Fe_3C$  的特征峰。19°处峰值对应 ZIF-8,说明 Fe-N-C-1000 经热解后继承了 ZIF-8 的基本结构,这与图 7 所示 SEM 图像一致。26°处峰值代表催化剂制备时添加的氧化石墨烯。氧化石墨烯能够有效提升 Fe-N-C 材料的导电性能,增强 ORR 电子传输。43°处峰值对应  $Fe_3N$  材料的(111)晶面。其峰值最高,说明

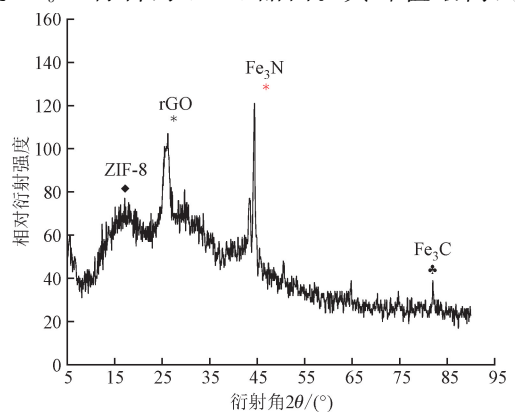


图 9 Fe-N-C-1 000 的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD image of Fe-N-C-1 000



Fe-N-C-1000 中  $\text{Fe}_3\text{N}$  含量最多。这是因为 ZIF-8 的空腔限域作用有助于形成  $\text{Fe}_3\text{N}$  活性位点并使其均匀分布<sup>[22]</sup>。此外,  $\text{Fe}_3\text{N}$  已被证实具有优异的 ORR 性能<sup>[23]</sup>。因此, 选择  $\text{Fe}_3\text{N}$  为自制 Fe-N-C-1000 催化剂材料的代表性活性位点, 作为后续 MD 研究对象。82° 处峰值则对应  $\text{Fe}_3\text{C}$  晶体。值得注意的是, XRD 衍射峰较宽的形态反映出 Fe-N-C-1 000 晶粒粒径较小, 这与 SEM 结论一致。

### 2.3 催化剂表面润湿性

图 10 为 298、358 K 下, 直径 20 Å 的水团簇与 Pt 和  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面间接触角随模拟时长的变化。虽然润湿性总模拟时长为 500 ps, 但是 50 ps 后 4 组接触角数值均已稳定至 40° 附近, 说明  $\text{Fe}_3\text{N}$  和 Pt 表面均展现出良好的亲水性。对于 PEMFC 催化剂, 良好的表面湿润性有助于水分子和离子的传输, 且能够增强催化剂表面与离聚物间的相互作用, 从而增强了电催化反应效率<sup>[24]</sup>。298 K 下, 水团簇与 Pt 表面和  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面间接触角分别稳定于 40.3° 和 41.6°。升温至 358 K 后, 水团簇与 Pt 表面接触角为 40.6°, 与  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面则为 42.2°。相比于 Pt, 虽然  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面接触角稍大, 但与其与水团簇亲和速度更快, 特别是在 298 K 下。这将使  $\text{H}_3\text{O}^+$  能够充分且快速接触催化剂表面, 高效参与 ORR。此外, 润湿性良好的催化剂表面可以优化反应物分配路径, 避免局部反应过于激烈或不均匀, 有助于减少催化剂表面的应力和腐蚀, 从而延长电池寿命。

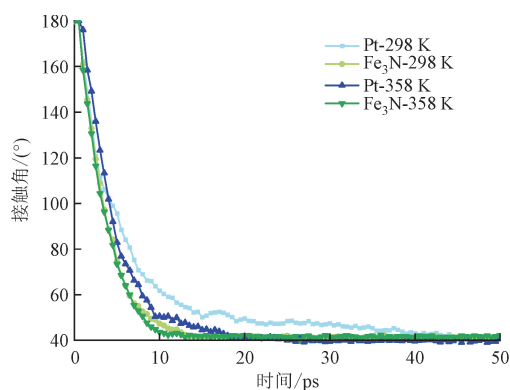
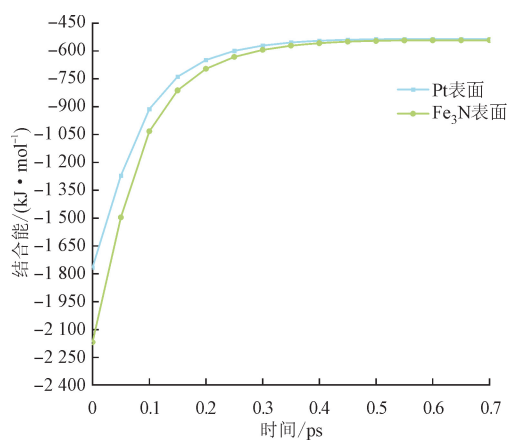


图 10 催化剂表面与水团簇间接触角随模拟时长的变化  
Fig. 10 Changes of contact angle between catalyst surface and water clusters over time

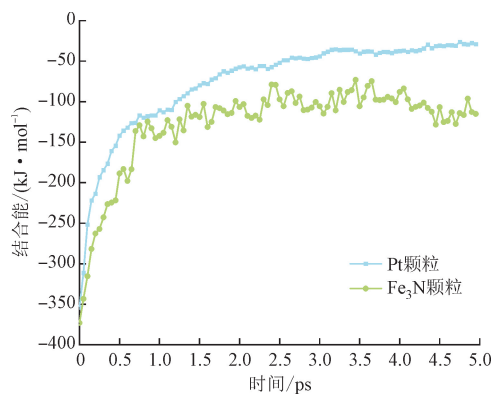
### 2.4 催化剂/黏结剂间黏附性

催化剂与 Nafion 离聚物间的黏附性直接关系着催化层三相界面结构的稳定性。良好的黏附性意味着催化剂能够牢固地附着于离聚物中, 不会出现

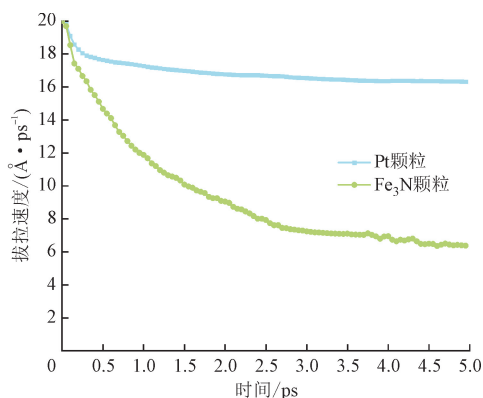
脱落、剥离等现象, 这有助于维持 PEMFC 电池长期稳定运行。由图 11(a)可知, 对于尺寸为 40 Å × 40 Å 的催化剂活性位点平整表面与 Nafion 黏结剂形成的界面结构, 当以 20 Å/ps 的速度对 Nafion 部分进行拔拉时, 经过 0.7 ps 催化剂表面与 Nafion 完全分离, 二者间结合能趋近于 0 且不再变化。对于 Pt 表面, 其与 Nafion 的结合能由 -388.12 kJ/mol 降至 -8.23 kJ/mol; 而  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面与 Nafion 结合能则由 -512.63 kJ/mol 降至 -10.27 kJ/mol。且拔拉过程中  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面结合能始终更低, 说明其与 Nafion 间形成的界面结构更稳定。在实际应用中, 催化剂与 Nafion 界面的稳定性直接影响燃料电池的使用寿命。结合能绝对值较高且稳定的界面结构可以有效降低催化剂与 Nafion 黏结剂和电解质之间的分离风险, 从而减少因界面部件失效导致的电池性能衰退。例如, 燃料电池车辆在实用中需要频繁启停, 同时可能面临剧烈的天气变化(如高温和低温循环)。  $\text{Fe}_3\text{N}$  表面与 Nafion 离聚物形成的稳定界面可以在这些极端条件下维持电池输出, 确保车辆能够快速响应用户需求, 同时延长电池寿命, 减少维护频率和成本。



(a) 结合能(催化剂活性位点平整表面-黏结剂)



(b) 结合能(催化剂颗粒-黏结剂)



(c) 催化剂颗粒拔拉速度

图 11 催化剂与 Nafion 黏结剂间黏附性

Fig. 11 Adhesion between catalyst and Nafion binder

图 11(b) 表示将直径 20 Å 的催化剂颗粒由 Nafion 黏结剂中拔出时, 催化剂颗粒与 Nafion 间结合能的变化。该结合能均随拔拉过程进行逐渐减小并趋于稳定。这与图 11(a) 界面结构一致。然而, 5 ps 拔拉结束后,  $\text{Fe}_3\text{N}$  颗粒与 Nafion 结合能为  $-110.03 \text{ kJ/mol}$ , 远高于 Pt 颗粒的  $-27.85 \text{ kJ/mol}$ , 且二者均未接近 0。说明与界面结构不同, 催化剂颗粒在 5 ps 拔拉模拟内并不能完全与 Nafion 分离, 特别是  $\text{Fe}_3\text{N}$  颗粒。另一方面,  $\text{Fe}_3\text{N}$  颗粒结合能曲线更为波动, 这是由于 Fe 和 N 原子与 Nafion 分子间相互作用较单一种类的 Pt 原子更为复杂, Fe 和 N 原子的交替排布所致。这也导致 5 ps 后, 由于 Nafion 的黏滞作用, 图 11(c) 中 Pt 颗粒拔拉速度由初始值  $20 \text{ Å/ps}$  降至  $16.33 \text{ Å/ps}$ , 而  $\text{Fe}_3\text{N}$  颗粒速度则降至  $6.38 \text{ Å/ps}$ 。无论对于催化剂活性位点表面或纳米颗粒结构,  $\text{Fe}_3\text{N}$  均表现出比 Pt 更强的黏附性。

## 2.5 催化层三相界面传质

图 12 和表 3 分别为 298、358 K 下, 由不同催化剂构成的催化层三相界面中  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{O}_2$  的均方位移(MSD)和扩散系数。298 K 下, Pt 三相界面中  $\text{H}_3\text{O}^+$  扩散系数为  $0.84 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。相同温度下,  $\text{Fe}_3\text{N}$  三相界面中  $\text{H}_3\text{O}^+$  扩散系数则为  $1.26 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , 比 Pt 提升了 50%。升温至 358 K 后, Pt 催化层和  $\text{Fe}_3\text{N}$  催化层内  $\text{H}_3\text{O}^+$  扩散系数均升高, 但  $\text{Fe}_3\text{N}$  催化层中  $\text{H}_3\text{O}^+$  扩散系数仍高于 Pt 催化层。对于  $\text{O}_2$ , 其在相同温度下扩散系数均高于  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。这是因为二者传输路径不同:  $\text{O}_2$  主要在气相中传输, 而  $\text{H}_3\text{O}^+$  则通过液相传输。由于带单位负电荷,

因此  $\text{H}_3\text{O}^+$  借助 Nafion 分子侧链末端磺酸基团间跳跃, 或在水团簇内部传输<sup>[25]</sup>, 而  $\text{O}_2$  则在催化层内部孔隙, 或在 Nafion 内部的亲水/疏水相界面附近传输<sup>[26]</sup>。298 K 下,  $\text{O}_2$  在 Pt 三相界面和  $\text{Fe}_3\text{N}$  三相界面中扩散系数接近。升温至 358 K 后,  $\text{O}_2$  扩散系数均显著增大。在  $\text{Fe}_3\text{N}$  三相界面中,  $\text{O}_2$  扩散系数增至  $2.76 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , 为 Pt 三相界面的 1.68 倍。358 K 时,  $\text{Fe}_3\text{N}$  三相界面中  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{O}_2$  传输能力均显著强于 Pt 三相界面, 这有助于 ORR 发生。更高的扩散系数意味着氧还原反应物可以更快速地扩散到达催化剂表面并参与反应, 有助于减少浓差极化。这使得电池在高电流密度下仍能保持较高的电压。特别是在低温环境下仍然保持较高的反应效率, 能够改善电池的低温启动性能和稳定性<sup>[27-28]</sup>。此外, 更高的扩散系数可以减少局部反应物的过度消耗或积累, 从而降低催化剂表面和电解质的应力和腐蚀风险, 有助于延长电池使用寿命。

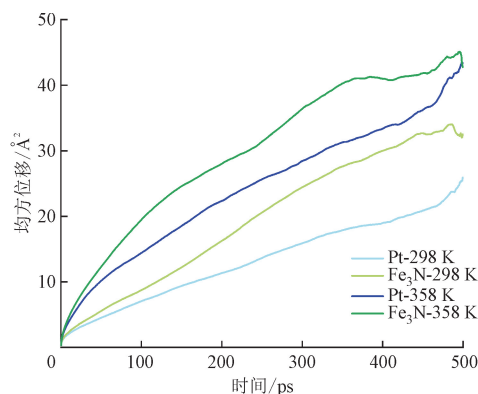
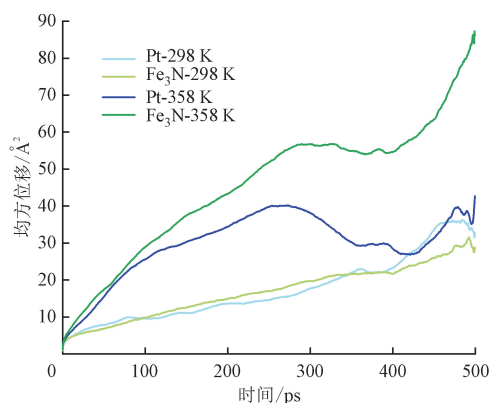
(a) 均方位移( $\text{H}_3\text{O}^+$ )(b) 均方位移( $\text{O}_2$ )

图 12 三相界面中组分动力学特性

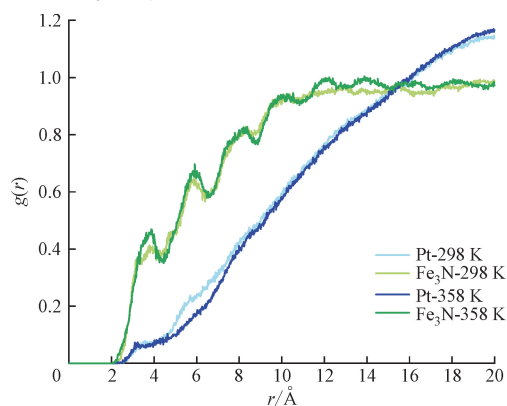
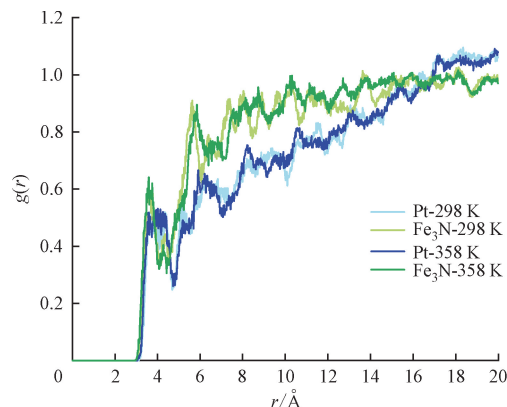
Fig. 12 Dynamics of components in the three-phase interface

表 3 三相界面内反应物扩散系数

Table 3 Diffusion coefficients of reactant inside three-phase interface

| 组别                           | 扩散系数/( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |                        |
|------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|
|                              | $\text{H}_3\text{O}^+$                    | $\text{O}_2$           |
| Pt-298 K                     | $0.84 \times 10^{-10}$                    | $1.10 \times 10^{-10}$ |
| $\text{Fe}_3\text{N}$ -298 K | $1.26 \times 10^{-10}$                    | $1.04 \times 10^{-10}$ |
| Pt-358 K                     | $1.50 \times 10^{-10}$                    | $1.64 \times 10^{-10}$ |
| $\text{Fe}_3\text{N}$ -358 K | $1.82 \times 10^{-10}$                    | $2.76 \times 10^{-10}$ |

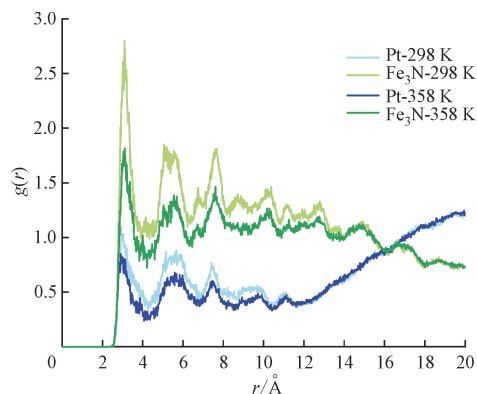
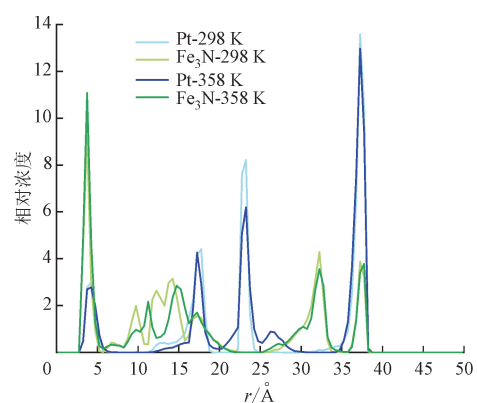
径向分布函数(RDF)表示组分间相互位置关系用  $g(r)$  表示,可分析催化剂对  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  的吸附情况。图 13 为催化层三相界面处催化剂颗粒与  $\text{H}_3\text{O}^+$  和 Nafion 分子侧链末端 S 原子间相互位置关系。由图 13(a)可知,温度对于催化层中  $\text{H}_3\text{O}^+$  分布影响甚微,这与其主要在液相中传输相关。Pt 组中,  $g(r)$  随  $r$  增大线性增大,说明 Pt 颗粒并未对  $\text{H}_3\text{O}^+$  表现出吸附特性。 $r$  相同时,  $g(r)$  在  $\text{Fe}_3\text{N}$  组具有更高的数值,说明  $\text{Fe}_3\text{N}$  颗粒能够有效吸附  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。此外,  $\text{H}_3\text{O}^+$  传输与 Nafion 分子侧链末端磺酸基团位置关系紧密。由图 13(b)可知,  $\text{Fe}_3\text{N}$  颗粒对于包含 S 原子的磺酸基团吸引力更强,这也有助于吸引  $\text{H}_3\text{O}^+$  传输至催化剂颗粒表面。

(a) 催化剂与  $\text{H}_3\text{O}^+$  间 RDF

(b) 催化剂与 S 原子间 RDF

图 13 催化层内  $\text{H}_3\text{O}^+$  和 S 分布Fig. 13  $\text{H}_3\text{O}^+$  and S distribution in the catalyst layer

图 14 表示催化层内  $\text{O}_2$  分布情况,具体可分为催化剂颗粒与  $\text{O}_2$  间的位置关系及催化层厚度方向  $\text{O}_2$  分布。由图可见,  $\text{Fe}_3\text{N}$  对  $\text{O}_2$  吸附能力在 298、358 K 下均强于 Pt,说明有更多  $\text{O}_2$  分布于催化剂颗粒附近,这是  $\text{Fe}_3\text{N}$  中 N 原子与  $\text{O}_2$  相互作用所致。这有助于 ORR 发生,因为影响 ORR 速率的主要步骤为  $\text{O}_2$  扩散并吸附在催化剂表面。然而,当温度由 298 K 升至 358 K 时  $g(r)$  略有减小。这是由于温度升高会导致  $\text{O}_2$  扩散能力增强。图 14(b)催化层厚度方向  $\text{O}_2$  浓度分布则证实了图 14(a)结论。对于  $\text{Fe}_3\text{N}$  三相界面,  $\text{O}_2$  集中分布于  $0 \sim 20 \text{ Å}$  范围内,与催化剂颗粒直径一致,说明  $\text{O}_2$  倾向于在  $\text{Fe}_3\text{N}$  催化剂颗粒和石墨烯基底附近运动。而对于 Pt 颗粒,其未对  $\text{O}_2$  表现出明显吸附效果,导致  $\text{O}_2$  主要分布于  $20 \sim 40 \text{ Å}$ ,并有溢出 Nafion 离聚物区域的趋势。

(a) 催化剂与  $\text{O}_2$  间 RDF(b) 催化层厚度方向  $\text{O}_2$  分布图 14 催化层内  $\text{O}_2$  分布Fig. 14  $\text{O}_2$  distribution in the catalyst layer

### 3 结 论

本文在不同热解温度下制备了多组 Fe-N-C 催化剂,通过电化学测试和材料表征筛选出最佳组别 Fe-N-C-1 000 及其代表性活性位点  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,构建了包

含该位点的 MD 模型,分析了由 Fe-N-C 构成的阴极三相界面结构稳定性和组分传输性能,主要结论如下。

(1) 1 000 °C 下制备的 Fe-N-C-1 000 对于 ORR 催化性能最佳。反应以 4 电子途径发生,  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率小于 8%。半波电位为 0.86 mV, 极限电流密度为 5.18 mA/cm<sup>2</sup>。Fe-N-C-1 000 为十二面体结构, 并且存在大量孔径约 3.9 nm 的介孔。Fe<sub>3</sub>N 为其代表性活性位点。

(2) 298、358 K 下, Fe<sub>3</sub>N 活性位点表面与水团簇间接触角均稳定于 40° 附近, 表现出良好的亲水性。无论对于催化剂活性位点表面或纳米颗粒结构, Fe<sub>3</sub>N 和 Nafion 离聚物间黏附性均强于 Pt。

(3) 298、358 K 下, 包含 Fe<sub>3</sub>N 纳米颗粒的三相界面中  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{O}_2$  扩散系数均大于 Pt 三相界面。Fe<sub>3</sub>N 颗粒对  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{O}_2$  吸附能力更强, 能使反应物分布于催化剂颗粒表面及附近区域, 高效参与 ORR。

#### 参考文献:

- [1] 何璞, 夏强峰, 蒋理想, 等. 阴极催化层铂载量对低温启动过程的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(11): 58-71.  
HE Pu, XIA Qiangfeng, JIANG Lixiang, et al. Effects of Pt loading on the cathode catalyst layer during the cold start process [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(11): 58-71.
- [2] LORI O, ELBAZ L. Recent advances in synthesis and utilization of ultra-low loading of precious metal-based catalysts for fuel cells [J]. ChemCatChem, 2020, 12(13): 3434-3446.
- [3] 陈家一, 高帷韬, 阴亚楠, 等. 电化学沉积法制备质子交换膜燃料电池催化剂 [J]. 化工进展, 2024, 43(4): 1796-1809.  
CHEN Jiayi, GAO Weitao, YIN Yanan, et al. Preparation of PEMFC catalysts by electrodeposition [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(4): 1796-1809.
- [4] GUO Donghui, SHIBUYA R, AKIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts [J]. Science, 2016, 351(6271): 361-365.
- [5] WANG Teng, YANG Chao, LIU Yijiang, et al. Dual-shelled multidoped hollow carbon nanocages with hierarchical porosity for high-performance oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media [J]. Nano Letters, 2020, 20(8): 5639-5645.
- [6] YANG Xiaohua, HUANG Zhiyin, DU Lei, et al. Active sites and stability study of Fe/N/C catalyst in PEMFCs: a decade of stunning progress and the remaining challenges [J]. ACS Catalysis, 2024, 14(20): 15471-15488.
- [7] XU Jinchang, LIANG Guofeng, CHEN Di, et al. Iron and nitrogen doped carbon derived from ferrocene and ZIF-8 as proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst [J]. Applied Surface Science, 2022, 573: 151607.
- [8] WANG Yali, GAN Ruihui, LIU Hao, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe nanoparticles anchored on N-doped hierarchically porous carbon nanospheres as a high-efficiency ORR electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(5): 2764-2774.
- [9] LIU Kang, FU Junwei, LIN Yiyang, et al. Insights into the activity of single-atom Fe-N-C catalysts for oxygen reduction reaction [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2075.
- [10] JIAO Li, ARMAN T A, HWANG S, et al. Self-sacrificial template synthesis of Fe-N-C catalysts with dense active sites deposited on a porous carbon network for high performance in PEMFC [J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(20): 2303952.
- [11] XU Xinlong, ZHANG Xiaoming, KUANG Zhichong, et al. Investigation on the demetallation of Fe-N-C for oxygen reduction reaction: the influence of structure and structural evolution of active site [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2022, 309: 121290.
- [12] LIU Wei, YE Shushan, SHI Le. Mechanistic understanding of the pH-dependent oxygen reduction reaction on the Fe-N-C surface: linking surface charge to adsorbed oxygen-containing species [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(3): 4895-4903.
- [13] FATHI H, RAOOF A, MANSOURI S H. Insights into the role of wettability in cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell; pore scale immiscible flow and transport processes [J]. Journal of Power Sources, 2017, 349: 57-67.
- [14] FENG C, QU K N, ZHENG J, et al. Multiscale study on the mechanical behaviour of catalyst layer under tensile and humidity cyclic loading [J]. Composite Structures, 2021, 276: 114571.
- [15] XUE Qiong, ZHANG Ruofan, YANG Daijun, et al. Effect of ionomer content on cathode catalyst layer for PEMFC via molecular dynamics simulations and experiments [J]. International Journal of Hydrogen Energy,



- 2022, 47(55): 23335-23347.
- [16] SHI Yaojun, DU Yulei, CHEN Guang. First-principles study on the elastic and electronic properties of hexagonal  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N [J]. Computational Materials Science, 2013, 67: 341-345.
- [17] QI Yuruo, LI Qingjie, WU Yuanke, et al. A Fe<sub>3</sub>N/carbon composite electrocatalyst for effective polysulfides regulation in room-temperature Na-S batteries [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 6347.
- [18] HUANG Dong, SONG Bingye, HE Yaling, et al. Cations diffusion in Nafion117 membrane of microbial fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 654-663.
- [19] 李艺彤, 郭航, 陈浩, 等. 质子交换膜燃料电池催化层功能梯度设计进展 [J]. 北京工业大学学报, 2025, 51(5): 637-650.
- LI Yitong, GUO Hang, CHEN Hao, et al. Research progress on functional gradient design of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Beijing University of Technology. 2025, 51(5): 637-650.
- [20] HUANG Dong, LI Mingjia, SONG Bingye, et al. Structure and dynamics of microbial fuel cell catalyst layer [J]. Electrochimica Acta, 2019, 300: 404-416.
- [21] LI Pengxi, MA Ruguang, ZHOU Yao, et al. The direct growth of highly dispersed CoO nanoparticles on mesoporous carbon as a high-performance electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. RSC Advances, 2016, 6(75): 70763-70769.
- [22] HE Jingjing, WAN Yu, ZHOU Wenjun. ZIF-8 derived Fe-N coordination moieties anchored carbon nanocubes for efficient peroxydisulfate activation via non-radical pathways: role of FeNx sites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124199.
- [23] WANG Wei, GONG Jialin, LONG Qing, et al. Fe-Fe<sub>3</sub>N composite nitrogen-doped carbon framework: multi-dimensional cross-linked structure boosting performance for the oxygen reduction reaction electrocatalysis and zinc-air batteries [J]. Applied Surface Science, 2023, 639: 158218.
- [24] LI Longbin, TANG Xiannong, WU Bing, et al. Advanced architectures of air electrodes in zinc-air batteries and hydrogen fuel cells [J]. Advanced Materials, 2024, 36(13): 2308326.
- [25] ZHU Liyu, LI Yucheng, LIU Jing, et al. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications [J]. Petroleum Science, 2022, 19(3): 1371-1381.
- [26] HUANG Dong, SONG Bingye, LI Mingjia, et al. Oxygen diffusion in cation-form Nafion membrane of microbial fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2018, 276: 268-283.
- [27] 李剑铮, 周梦婷, 王博, 等. 氢燃料电池汽车发动机低温冷启动研究 [J]. 汽车文摘, 2023, (4): 40-46.
- LI Jianzheng, ZHOU Mengting, WANG Bo, et al. Research on Engine Cold Start for Hydrogen Fuel Cell Vehicles [J]. Automotive Digest, 2023, (4): 40-46.
- [28] 张慧颖, 蔡伟华, 高明, 等. 质子交换膜燃料电池冷启动堆栈温度预测模型 [J]. 化工学报, 2022, 73(11): 5056-5064.
- ZHANG Huiying, CAI Weihua, GAO Ming, et al. Cold-start stack temperature prediction model for proton exchange membrane fuel cells [J]. CIESC Journal, 2022, 73(11): 5056-5064.

(编辑 刘杨 亢列梅 陶晴)