

渣油衍生碳载 PtCoNiFeCu 高熵金属间化合物催化剂用于提升质子交换膜燃料电池性能

李有康, 李家慧, 齐悦彤, 陈旭

(北京化工大学化工资源有效利用全国重点实验室, 北京 100029)

摘要 以渣油作为前驱体, 合成了一种富含 π 电子的氮掺杂多孔碳载体(NPPC), 并将其负载 PtCoNiFeCu 高熵金属间化合物(HEI)用于氧还原反应(ORR). 通过 NPPC 与 Pt 金属之间强烈的 $d-\pi$ 相互作用, 结合载体的物理限域效应, 将高熵纳米颗粒的平均粒径严格控制在 2.30 nm, 极大化了活性位点的暴露. 同时, 该相互作用还在合金内部诱导产生了显著的压缩晶格应变(2.3%), 从而优化了金属 d 轨道电荷分布, 并调节了氧中间体的吸附能, 从而极大提升了催化剂的 ORR 性能. 实验结果表明, 所制备的 PtCoNiFeCu HEI/NPPC 催化剂的质量活性(MA)高达 2.07 A/mg_{Pt}, 约为商业 Pt/C 的 14 倍. 在 30000 次加速耐久性测试(ADT)后, 其质量活性保留率仍高达 87%. 此外, 该催化剂在 H₂-air 质子交换膜燃料电池(PEMFC)中以 0.1 mg/cm² 的阴极铂负载量实现了 1.03 W/cm² 的超高峰值功率密度, 且在 30000 次循环后, 功率损耗仅为 10%. 本研究为制备高活性、长寿命的质子交换膜燃料电池催化剂提供了一种简单有效的方法.

关键词 多孔碳载体; 晶格应变; 高熵金属间化合物; 质子交换膜燃料电池

中图分类号 O646; O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260090

PtCoNiFeCu High-entropy Intermetallics Supported on Petroleum Residue-derived Carbon for Enhanced Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance

LI Youkang, LI Jiahui, QI Yuetong, CHEN Xu*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract Using petroleum residue as a precursor, a π -electron-rich nitrogen-doped porous carbon (NPPC) was synthesized and supported to anchor PtCoNiFeCu high-entropy intermetallics (HEI) for the oxygen reduction reaction (ORR). Benefiting from the strong $d-\pi$ interaction between NPPC and Pt, coupled with the physical confinement effect of the support, the average nanoparticle size was precisely restricted to 2.30 nm, maximizing the exposure of active sites. Concurrently, this interaction induces a significant compressive lattice strain (2.3%) within the alloy structure, optimizing the metal d -orbital charge distribution and tuning the adsorption energies of oxygen intermediates, which significantly enhances the ORR performance. Experimental results demonstrate that the as-prepared PtCoNiFeCu HEI/NPPC catalyst delivers a superior mass activity (MA) of 2.07 A/mg_{Pt}, approximately 14-fold higher than that of commercial Pt/C. Remarkably, the catalyst retains 87% of its initial MA after 30000 accelerated durability test (ADT) cycles. Furthermore, the catalyst achieves a peak power density of 1.03 W/cm² in

收稿日期: 2026-03-04. 网络首发日期: 2026-05-06.

联系人简介: 陈旭, 女, 博士, 教授, 主要从事电化学功能材料方面的研究. E-mail: chenxu@mail.buct.edu.cn

基金项目: 中国石油化工集团公司项目(批准号: 421100-2)资助.

Supported by the China Petrochemical Corporation Project(No.421100-2).

H₂-air proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) at a low cathodic Pt loading of 0.1 mg/cm², with a power loss of only 10% after 30000 cycles. This work provides a simple and effective strategy for the development of highly active and durable catalysts for PEMFCs through strategic support engineering.

Keywords Porous carbon support; Lattice strain; High-entropy intermetallic compound; Proton exchange membrane fuel cell

质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其零碳排放、高能量密度、高能效和快速加注等优点而备受关注^[1-3]。然而,其大规模商业化受限于阴极氧还原反应(ORR)迟缓的动力学及铂基催化剂稀缺性带来的高昂成本^[4-8]。因此,开发高活性、高稳定性的低铂催化剂是突破这一瓶颈的关键。尽管铂基二元合金可有效提升ORR活性^[9,10],但在酸性环境下过渡金属的浸出易导致结构坍塌及性能衰减。铂基高熵合金(HEA)催化剂通常由5种或更多金属组成,近年来,凭借独特的多元元素协同效应、晶格畸变效应及优异的结构稳定性,为设计下一代高性能ORR催化剂开辟了新路径^[11]。

然而,HEA的本征活性受其无序固溶体结构中复杂的活性位点环境限制。目前,通过相工程促进其有序金属间化合物转变,或通过元素掺杂精细调节 d 带中心,已被证实是优化电子结构,提高催化剂活性与稳定性的有效策略^[12,13]。不仅如此,最新研究表明利用中空介孔碳(HMC)的物理限域与孔道优势,成功实现了包括高熵体系(Pt₄CoFeCuMn)在内的高密度、小尺寸金属间化合物纳米粒子的强锚定^[14],进而提高其ORR活性。此外,应变工程通过调节Pt原子间距,改变 d 轨道重叠程度,从而优化对含氧中间体(O^{*}/OH^{*})的吸附强度,是提升本征活性的关键手段^[15]。尽管应变调控至关重要,但现有研究多侧重于合金本体或核壳结构^[16,17],利用强金属-载体相互作用(SMSI)通过功能化载体诱导晶格应变的报道较少。为构筑上述SMSI,载体的选择及微观结构至关重要。传统商业碳黑(如XC-72)的表面化学活性较低,呈现表面惰性,难以诱导SMSI。石油渣油富含沥青质和胶质等多环芳香族化合物,在高温碳化过程中,可以形成大量石墨烯碎片^[18-20],从而赋予载体丰富的 π 电子网络,有利于构筑 d - π 电子相互作用。

本文设计并合成了一种基于氮掺杂渣油衍生多孔碳(NPPC)负载PtCoNiFeCu高熵金属间化合物(HEI)的催化剂。在合成策略上,首先以渣油为前驱体,通过硬模板法结合高温碳化与氮掺杂工艺,制备了富含 π 电子NPPC载体。随后,采用浸渍法将5种金属前驱体均匀锚定于载体上,经高温还原退火形成高熵金属间化合物纳米颗粒,并成功构筑了PtCoNiFeCu HEI/NPPC催化剂。将该催化剂用于ORR,在旋转圆盘电极(RDE)和膜电极(MEA)测试中均展现出卓越的活性与耐久性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

渣油(沥青质30.5%,饱和分10.4%,芳香分25.4%,胶质33.7%,质量分数),中国石油化工集团有限公司;纳米三氧化二铁(α -Fe₂O₃)、尿素[CO(NH₂)₂]和六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O, Pt含量>37.5%,质量分数),分析纯,上海麦克林生化有限公司;六水合氯化钴(CoCl₂·6H₂O)、六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)和盐酸(HCl, 37%,质量分数),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;去离子水(电导率为1 μ S/cm)。

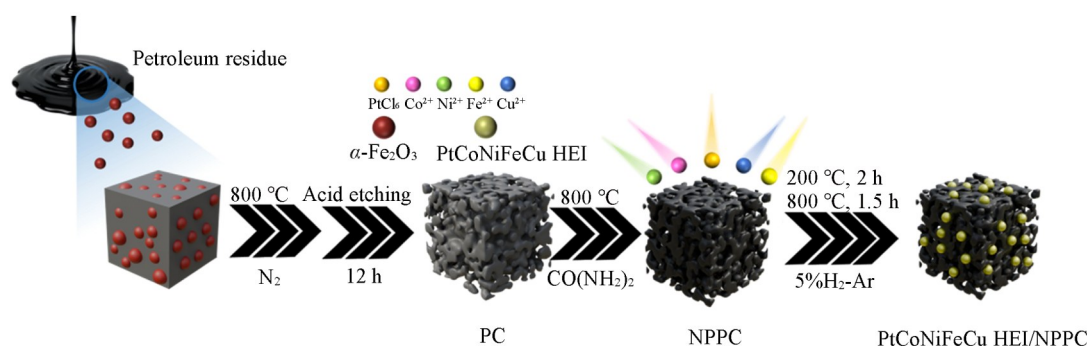
ZEISS SUPRA55型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司仪器公司;JEOL-JEM2010型高分辨透射电子显微镜(HRTEM),日本电子株式会社;AXSD2PHASER型X射线衍射光谱仪(XRD),德国布鲁克公司;Fisher Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo公司;Agilent 7800型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国安捷伦科技公司;ASAP2020型比表面积及孔径分析仪(BET),美国Micromeritics公司;RM2000型拉曼光谱仪(Raman),英国Reinshaw公司;RRDE-3A型旋转环盘电极仪,日本ALE公司;Scribner 850e型燃料电池测试系统,美国Scribner公司;CHI600E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PtCoNiFeCu HEI/NPPC 的制备 将 2 g 石油渣油与 10 g α -Fe₂O₃ (质量比 1:5) 分散于 40 mL 石油醚中, 搅拌 6 h 蒸发溶剂, 所得红褐色前驱体在氮气氛围下经 800 °C (升温速率 5 °C/min) 煅烧 2 h. 随后, 碳化产物用 2 mol/L HCl 溶液蚀刻 12 h 以彻底移除模板, 并经去离子水洗涤至中性后干燥, 制得渣油衍生多孔炭 (PPC) 为进一步引入氮掺杂, 将 1 g PPC 与 5 g 尿素溶于 40 mL 去离子水, 经搅拌、干燥并研磨后, 同样的在氮气氛围下经 800 °C (升温速率 5 °C/min) 煅烧 2 h, 获得氮掺杂多孔碳 (NPPC). 然后分别将 H₂PtCl₆·6H₂O (24.8 mg), CoCl₂·6H₂O (3.0 mg), NiCl₂·6H₂O (3.0 mg), FeCl₃·6H₂O (3.5 mg) 和 CuCl₂·2H₂O (2.2 mg) 共同溶解于含有 50 mg NPPC 载体的 50 mL 去离子水中, 超声 1 h 后, 在 60 °C 水浴中旋转蒸发至干燥. 在 5% H₂-Ar 气氛下对粉末进行两步高温还原处理, 先在 200 °C 下保温 2 h, 再在 800 °C 下保温 1.5 h, 得到最终产物 PtCoNiFeCu HEI/NPPC, 合成过程如 Scheme 1 所示. 为了验证载体的作用, 以商业碳 XC-72 用同样的方法进行氮掺杂合成 N-XC-72, 然后负载金属得到 PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72. 同时为了探究合成 PtCoNiFeCu HEI/NPPC 的最佳温度, 分别以 700, 800 和 900 °C 进行合成. 高熵金属间化合物的有序度 (Ordering degree, %) 可通过下式计算^[21]:

$$\text{Ordering degree} = \frac{S_{110}/(S_{111} + S_{200})}{I_{110}/(I_{111} + I_{200})} \times 100\%$$

式中: S_{hkl} 表示所制备催化剂中各峰的积分面积; I_{hkl} 表示标准 PtCo (JCPDS No. 65-8969) 中各峰的强度.



Scheme 1 Schematic diagram of the synthesis of PtCoNiFeCu HEI/NPPC catalyst

1.2.2 MEA 性能测试 MEA 测试在 Scribner 850e 燃料电池测试系统上进行. MEA 的活性面积为 5 cm², 其结构如下: 阴极催化剂为 PtCoNiFeCu HEI/NPPC, 阳极采用 Johnson Matthey 的 Pt/C (20%, 质量分数), 两侧的 Pt 负载量均为 0.1 mg_{Pt}/cm², 并使用 Nafion 211 质子交换膜. 测试过程中, 电池与气体增湿器温度均恒定维持在 80 °C, 绝对压力控制为 200 kPa. 氢气流量设置为 400 mL/min, 分压为 50 kPa, 空气与氧气的流量分别设置为 1500 和 600 mL/min, 分压为 200 kPa. 为进行性能对比, 在相同测试条件下评估了以商业 Pt/C 为阴极催化剂的 MEA. 此外, 采用方波电位法在 0.6 V (保持 3 s) 与 0.95 V (保持 3 s) 之间进行加速耐久性测试.

2 结果与讨论

2.1 NPPC 的表征

图 1(A) 为 NPPC 的 SEM 照片, 可见, NPPC 呈现出显著的三维多孔形貌, 且在图 S1(A)~(D) (见本文支持信息) 中通过元素分布映射 (EDS) 证实了氮元素的均匀掺杂. 如图 1(B) 所示, NPPC 含有圆形石墨化微晶结构, 微晶区内部含有许多缺陷, 此种结构外层为长程有序的石墨化碳层, 碳层间距为 0.335 nm, 而内部则为短程有序的非晶碳区, 碳层间距为 0.425 nm. 如图 S2 (见本文支持信息) 所示, 相比之下, 对比样品商业化 XC-72 掺杂 N 以后 (N-XC-72) 未观察到类似特征, 其碳层间距基本都保持在 0.338 nm 左右. NPPC 能够产生这种结构原因在于其前驱体适中的轻重组分含量, 其中重组分 (沥青质、胶质) 可以生成石墨化程度较高的长程有序碳, 而轻组分 (饱和分、芳香分) 可以生成缺陷碳, 这种石墨域结构可对纳米粒子产生良好的限域作用.

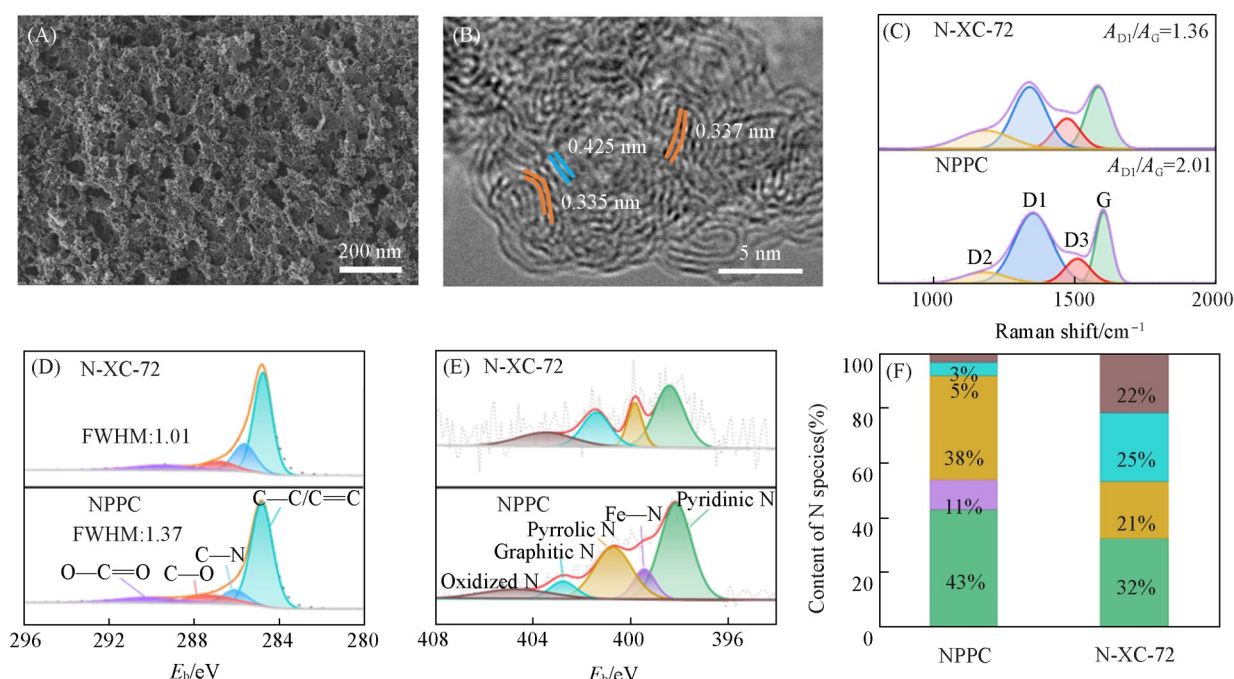


Fig. 1 SEM image(A) and HRTEM image(B) of NPPC, Raman spectra(C), C_{1s} (D) and N_{1s} (E) XPS spectra of NPPC and N-XC-72, histogram of the content of nitrogen specie(F)

如图1(C)所示,通过拉曼光谱进一步表征了材料的微观结构,碳载体的拉曼光谱可以拟合为4个峰,分别为D1(约1350 cm^{-1}), D2(约1180 cm^{-1}), D3(约1510 cm^{-1})和G(约1580 cm^{-1}),并分别与完美石墨烯网络外的无序碳原子、五元环缺陷、杂原子和有序石墨结构有关^[22]. NPPC与N-XC-72的 A_{D1}/A_G 分别为2.01与1.36,表明NPPC有较高的缺陷程度.同时,利用XRD分析两种碳载体的微观结构.图S3(见本文支持信息)显示了N-XC-72的两个明显的宽峰,分别位于约 23° 与 44° 处,分别对应于无定形碳的(002)和(100)晶面衍射峰,其(002)晶面峰相较于NPPC的更加尖锐,表明碳载体的有序性增强,进一步印证了NPPC拥有更多的缺陷区域,可以为金属锚定提供更多的位点.图S4(见本文支持信息)为NPPC与N-XC-72的孔径分布曲线及氮气吸附-脱附等温线,两者均具有典型的IV型等温线特征及明显的滞后环,说明存在介孔结构,NPPC与N-XC-72平均孔径分别为18与15 nm.此外,NPPC的比表面积高达835 m^2/g ,显著优于N-XC-72(284 m^2/g),高比表面积有利于纳米粒子的分散.综上所述,NPPC凭借其高比表面积、丰富的介孔结构以及均匀的氮掺杂,为其作为高性能金属纳米催化剂载体奠定了坚实的结构基础.

利用XPS对NPPC与N-XC-72表面化学态进行了深入分析.根据XPS总谱(图S5,见本文支持信息),NPPC中含有N, C, O等元素,且NPPC与N-XC-72的氮掺杂原子比分别为3.29%和2.98%.如图1(D)所示, C_{1s} 高分辨XPS谱图可卷积为4个峰,分别归属于C-C/C=C(284.5 eV)、C-N(285.6 eV)、C-O(286.9 eV)和O-C=O(289.5 eV).研究表明, C_{1s} 的半峰宽(FWHM)可以用来衡量碳基面上 π 电子离域的程度^[23].NPPC中FWHM为1.37 eV,较N-XC-72(1.01 eV)更宽,表明NPPC中碳基面的 π 电子离域程度较低,局部 π 电子密度更高,有助于增强与金属d轨道之间的相互作用.此外,如图1(E)所示,NPPC的 N_{1s} XPS谱图进一步拟合为吡啶氮(398.1 eV)、M-N配位(399.5 eV)、吡咯氮(400.8 eV)、石墨氮(401.5 eV)及氧化氮(404.2 eV),而N-XC-72的 N_{1s} XPS谱图可以拟合为吡啶氮(398.2 eV)、吡咯氮(399.9 eV)、石墨氮(401.4 eV)及氧化氮(403.5 eV).图1(F)中的定量分析表明,NPPC中吡啶氮的含量占比明显高于N-XC-72.由于吡啶氮具有较强的给电子特性,其不仅能有效调节碳基底的局部电子结构,还能作为强锚定点增强载体与高熵合金纳米颗粒之间的界面相互作用^[24].

2.2 PtCoNiFeCu HEI/NPPC的表征

通过XRD对PtCoNiFeCu HEI/NPPC与PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72晶体结构进行表征(图2),由

图2(A)可见,所有衍射峰均与有序面心四方PtCo相(PDF#65-8969)吻合.其中, $2\theta=24.0^\circ$ 处的(001)晶面峰和 32.8° 处的(110)晶面峰为有序金属间化合物的典型特征.根据相关文献方法^[25,26],计算了(110)晶面峰面积与(111), (200), (002)三晶面峰组合面积之比,用以评估结构有序度.结果表明,NPPC负载的催化剂有序度高达93%,优于N-XC-72负载样品的85%,证实了NPPC载体对纳米粒子的限域效应以及强相互作用有助于形成更有序的晶体结构.此外,相比于PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72,PtCoNiFeCu HEI/NPPC的Pt(111)衍射峰向高角度偏移了 0.5° ,说明合金内部发生了明显的晶格压缩应变.如图2(B)所示,对于700和900 $^\circ\text{C}$ 的样品,计算其有序度分别为75%和95%,说明了有序度与退火温度成正比.

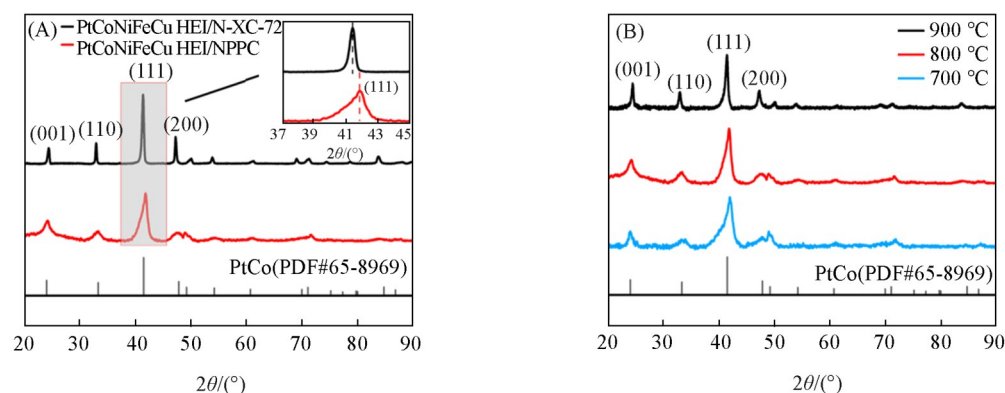


Fig. 2 XRD patterns of PtCoNiFeCu HEI/NPPC, PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72(A) and PtCoNiFeCu HEI/NPPC at different annealing temperatures(B)

为了进一步验证纳米颗粒发生的压缩应变,使用HRTEM观察纳米颗粒的粒径分布与晶格间距.如图3(A)和(B)所示,NPPC负载的HEI纳米颗粒平均粒径为2.30 nm;而如图4(A)和(B)所示,N-XC-72负载的纳米颗粒粒径为6.72 nm.从结果来看,NPPC所负载的粒子粒径明显小于N-XC-72所负载的,可归因于NPPC独有的高含量吡啶氮的化学锚定与石墨域的物理限域双重协同作用.如图5(A)和(B)所示,晶格间距测量结果显示,相比于纯Pt的(111)晶面间距(0.226 nm),负载于N-XC-72与NPPC上的高熵合金纳米颗粒,其Pt(111)晶面均发生了明显的晶格压缩(间距分别减小至0.220和0.215 nm),这是合金化导致的应变.然而,在保持合金成分一致的前提下,NPPC负载的样品相较于N-XC-72负载的样品,进一步产生了约2.3%的额外压缩应变.这一现象进一步证实了NPPC载体通过强金属-载体相互作用可以诱导Pt晶格产生显著的压缩应变.根据 d 带中心理论,这种压缩应变效应会导致Pt的 d 带中心下移,从而削弱其对含氧中间体过强的结合力,加速ORR反应动力学^[27,28].此外,如图6(A)~(F)所示,利用EDS元素分布图显示Pt, Co, Ni, Fe, Cu 5种元素在纳米颗粒中均匀分布且高度重叠.ICP-OES分析结果(表S1,见本文支持信息)显示,NPPC与N-XC-72负载催化剂原子比分别为 $\text{Pt}_{51}\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{13}$ 与 $\text{Pt}_{48}\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{15}\text{Cu}_{10}$,有力证明了高熵合金的成功合成.

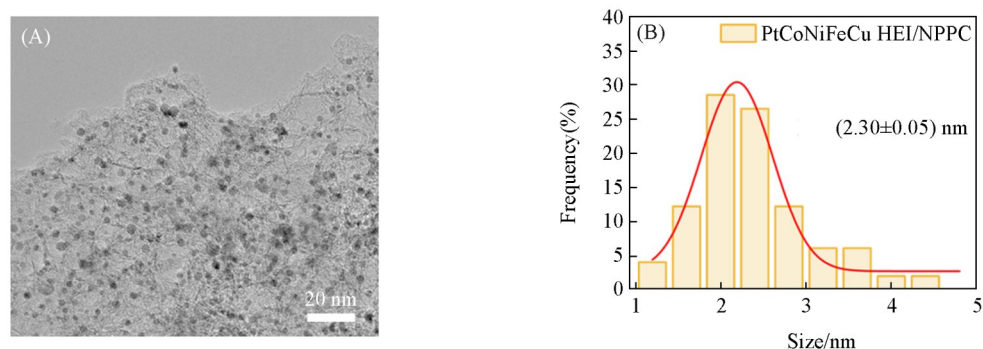


Fig. 3 TEM image(A) and particle size histogram(B) of PtCoNiFeCu HEI/NPPC

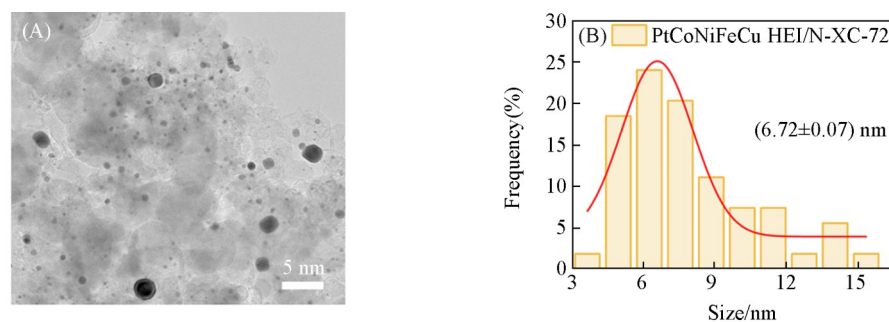


Fig. 4 TEM image(A) and particle size histogram(B) of PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72

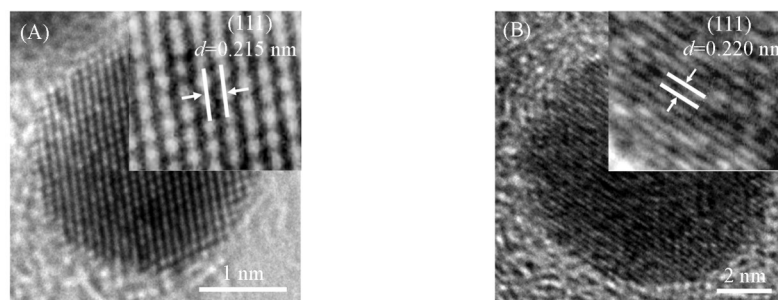


Fig. 5 HRTEM images of PtCoNiFeCu HEI/NPPC(A) and PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72(B)

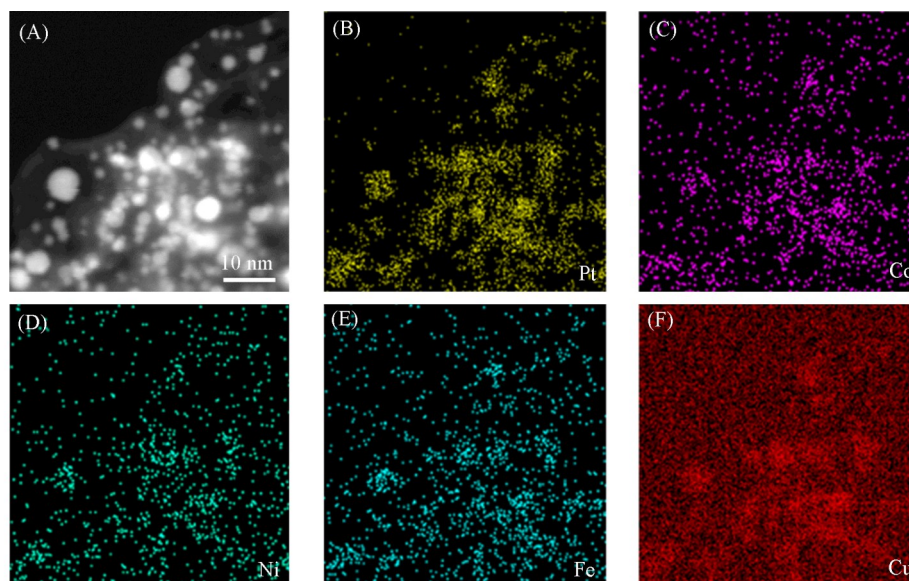


Fig. 6 High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy(HAADF-STEM) image(A) and EDS element mapping images(B—F) of PtCoNiFeCu HEI/NPPC

利用XPS深入分析了Pt与两种载体的电子相互作用。如图7所示,相比于PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72, PtCoNiFeCu HEI/NPPC中 Pt_{4f} 的结合能向高结合能方向位移了0.35 eV,表明电子从Pt向NPPC载体发生了显著转移,有力证实了两者间更强的 $d-\pi$ 相互作用。这一效应可归因于NPPC独特前驱体来源与结构特征。以石油渣油为前驱体,其富含的多环芳香族化合物在高温碳化过程中倾向于形成大量纳米尺度的石墨烯碎片。该类碳骨架拥有大量的 π 电子,能够与金属的 d 轨道发生显著的电子耦合,从而显著增强金属-载体的电子相互作用。

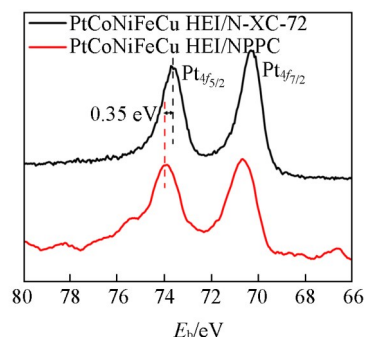


Fig. 7 Pt_{4f} XPS spectra of PtCoNiFeCu HEI/NPPC and PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72

2.3 电化学性能测试

在 O_2 饱和的 $HClO_4$ 溶液中, 采用 RDE 技术对 PtCoNiFeCu HEI/NPPC 的氧还原反应 (ORR) 活性进行了系统评估. 在进行电化学测试之前, 常温下使用 $0.5 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 对催化剂刻蚀 4 h, 以获得稳定的铂壳层. 根据氢区欠电位沉积 (HUPD) 收集的电荷测量值计算了催化剂的电化学活性面积 (ECSA). 如图 8(A) 和 (B) 所示, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 具有最大的电化学活性面积, 达 $83.8 \text{ m}^2/\text{g}_{Pt}$, 优于 PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72 ($54.6 \text{ m}^2/\text{g}_{Pt}$) 和商用 Pt/C ($46.2 \text{ m}^2/\text{g}_{Pt}$). 这一显著提升主要得益于以下两个方面: 首先, NPPC 载体独特的石墨域结构产生的物理限域效应以及对金属粒子的强锚定作用, 这种限域-锚定双重机制有效抑制了金属原子的迁移, 将高熵合金纳米颗粒的粒径精确控制在超小尺寸 (约 2.30 nm), 从而最大限度地暴露了活性位点; 其次, NPPC 载体超高的比表面积 ($835 \text{ m}^2/\text{g}$) 和丰富的三维介孔网络保证了电解液对纳米颗粒更好的浸润, 从而暴露更多的活性面积.

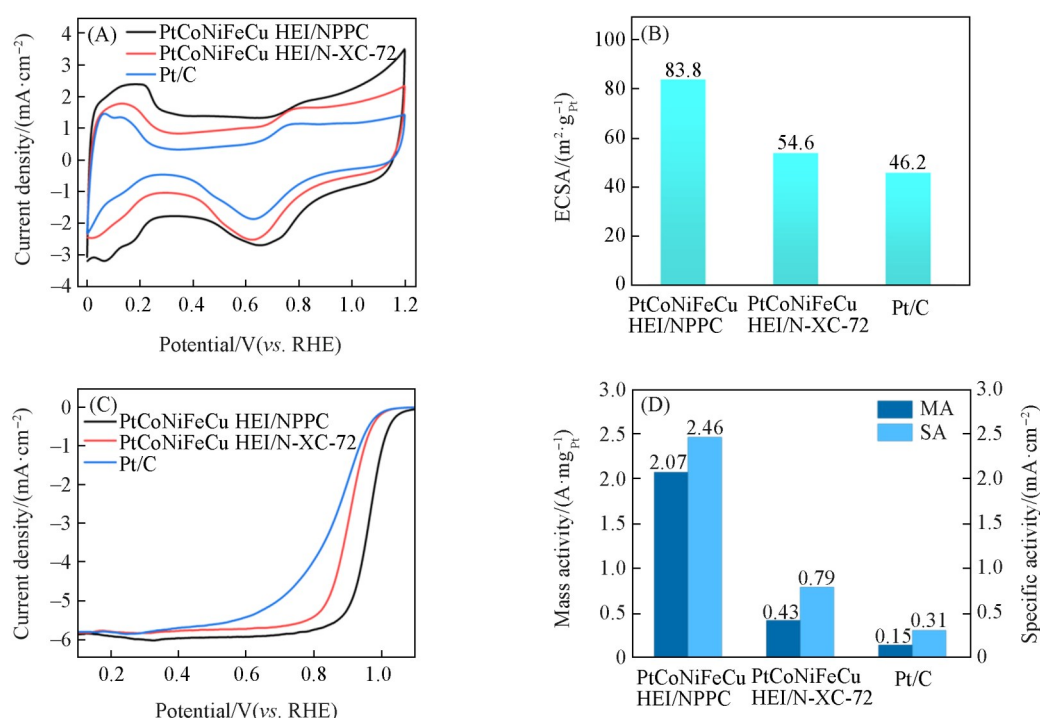


Fig. 8 CV curves(A), ECSA histogram(B), LSV curves(C) and MA(mass activity) and SA(specific activity) histograms(D) of PtCoNiFeCu HEI/NPPC, PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72 and commercial Pt/C

图 8(C) 和 (D) 显示, 在 0.9 V vs. RHE 电位下, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 其质量活性 (MA) 高达 $2.07 \text{ A}/\text{mg}_{Pt}$, 显著高于 PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72 ($0.43 \text{ A}/\text{mg}_{Pt}$) 和商用 Pt/C ($0.15 \text{ A}/\text{mg}_{Pt}$). 这种卓越的本征活性归因于载体诱导的晶格应变工程, NPPC 与金属间的强 $d-\pi$ 相互作用在 Pt 晶格中诱导了约 2.3% 的压缩应变有效调控了 Pt 的 d 带中心, 优化了对氧中间体的吸附能. 与此同时, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 的比活性 (SA) 也达到 $2.46 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 远高于对比样品 PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72 ($0.79 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 和商用 Pt/C ($0.31 \text{ mA}/\text{cm}^2$). 如图 S6 (见本文支持信息) 所示, 进一步研究了不同热处理温度 ($700\sim 900^\circ\text{C}$) 对催化剂 ORR 性能的影响. 当温度从 700°C 升至 800°C 时, 性能显著提升, 这主要归因于原子有序度的提高^[29]. 适当升高温度有助于提升合金有序度, 进而增强催化性能, 但温度过高可能导致碳载体结构坍塌, 造成活性下降. 因此, 800°C 被确定为最优合成温度. 为了进一步将载体效应与高熵效应分离, 分别合成了 PPC 负载的高熵金属间化合物 (PtCoNiFeCu HEI/PPC) 与 NPPC 负载的二元金属间化合物 (PtCo IMC/NPPC), 如图 S7 (见本文支持信息) 所示, 二者的 MA 分别为 1.75 与 $1.71 \text{ A}/\text{mg}_{Pt}$, 显著低于 PtCoNiFeCu HEI/NPPC ($2.07 \text{ A}/\text{mg}_{Pt}$). 与 PPC 相比, NPPC 中由于引入了丰富的氮物种, 提供了化学锚定作用. 这不仅进一步优化了金属的电子结构 ($d-\pi$ 相互作用), 还与石墨域限域协同, 实现了颗粒的高分散与尺寸控制. 与 PtCo IMC/NPPC 相比, 得益于多元协同效应, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 展现出了

远超传统二元合金的本征活性。总之, NPPC特有的载体效应与五元体系的高熵效应的完美协同, 赋予了PtCoNiFeCu HEI/NPPC卓越的ORR性能。

在O₂饱和的0.1 mol/L HClO₄中(0.6~1.0 V *vs.* RHE), 采用加速耐久性实验(ADT)对上述催化剂的长期电化学稳定性进行了测试。如图9(A)~(G)所示, 经过30000次循环后, PtCoNiFeCu HEI/NPPC的质量活性衰减率仅为13%, 远低于PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72(28%)和商业Pt/C(47%), 显示出优异的电化学稳定性。这源于结构有序化与载体限域的协同保护机制, PtCoNiFeCu HEI/NPPC的高度规则的原子排布极大提高了过渡金属原子的溶出能垒, 从而在材料内部从根本上抵抗了酸性电解液对过渡金属的浸出与腐蚀。在载体限域层面, ADT后的形貌表征显示, 纳米颗粒平均粒径仅从2.30 nm增长至2.54 nm[图10(A)和(B)]。证明NPPC的限域作用有效构建了物理屏障, 这种限域作用有效阻碍其迁移路径, 显著抑制了长循环过程中纳米颗粒的团聚与奥斯瓦尔德熟化^[30]。

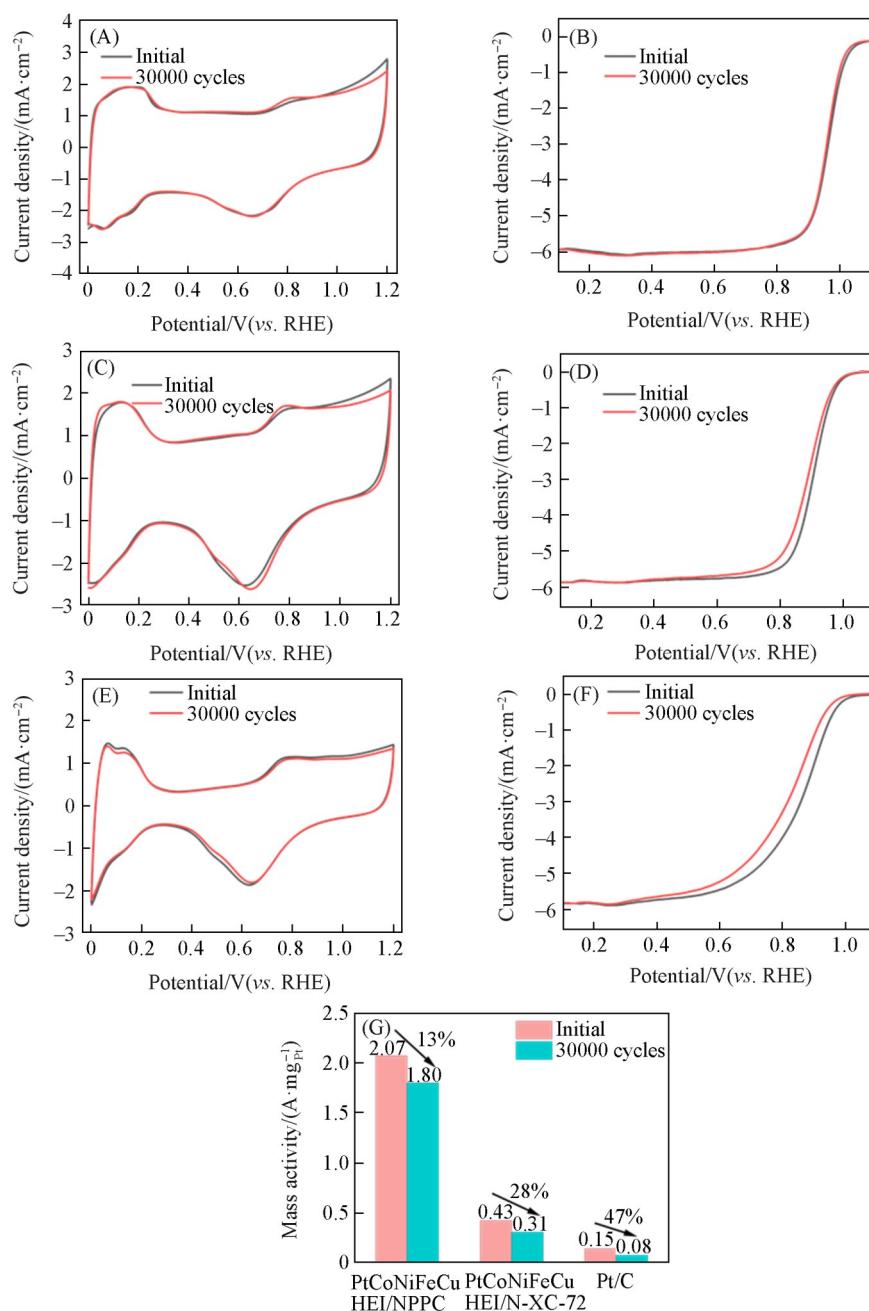


Fig. 9 CV(A, C, E) and LSV(B, D, F) curves before and after ADT of PtCoNiFeCu HEI/NPPC(A, B), PtCoNiFeCu HEI/N-XC-72(C, D) and commercial Pt/C(E, F) and corresponding MA histograms(G)

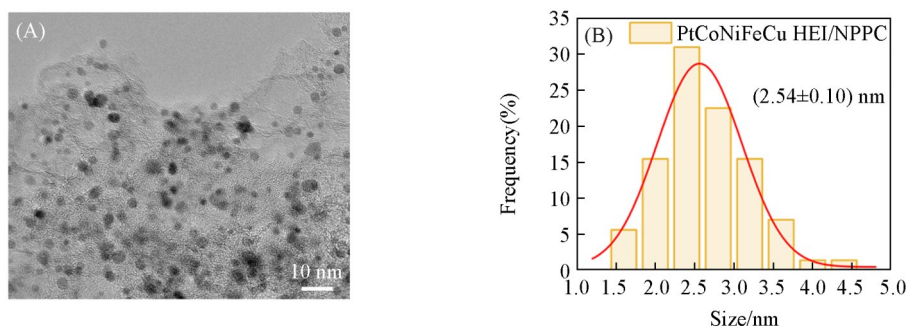


Fig. 10 TEM image(A) and particle size distribution(B) of PtCoNiFeCu HEI/NPPC after 30000 cycles

2.4 MEA 性能测试

基于 PtCoNiFeCu HEI/NPPC 在旋转圆盘电极测试中表现出的优异 ORR 性能, 进一步将其作为阴极催化剂组装成膜电极, 如图 11(A)和(B)所示, 在 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 条件下测试其 MEA 性能, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 的初始峰值功率密度高达 1.88 W/cm^2 , 优于商用 Pt/C (1.19 W/cm^2), 即使在 30000 次循环后仍可保持在 1.51 W/cm^2 . 在 $\text{H}_2\text{-air}$ 条件下进一步评估其实际燃料电池性能. 在相同测试条件下, 与商用 Pt/C 阴极进行对比. 如图 11(C)和(D)所示, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 在 2.5 A/cm^2 电流密度下实现了 1.03 W/cm^2 的峰值功率密度, 显著优于商用 Pt/C (0.54 W/cm^2). 在经历 30000 次电位循环后, PtCoNiFeCu HEI/NPPC 仍能维持 0.93 W/cm^2 的峰值功率密度, 展现出优异的运行稳定性. 此外, 在 0.8 A/cm^2 处, 其电压衰减仅为 8 mV , 满足美国能源部 (DOE) 设定的 2025 年目标 (30000 次循环后电压衰减 $\leq 30 \text{ mV}$). 并且优于迄今为止报道的大多数 Pt 基高熵合金催化剂 (表 S2, 见本文支持信息), 再次验证了该催化剂在实际燃料电池工况下的高活性与高耐久性.

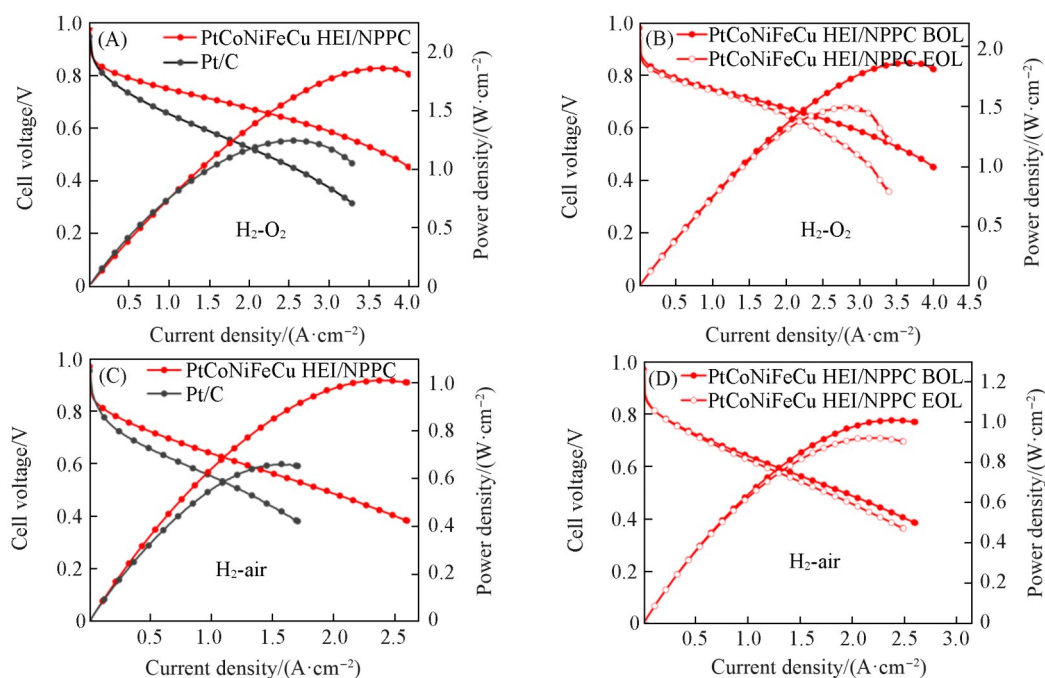


Fig. 11 $\text{H}_2\text{-O}_2$ (A) and $\text{H}_2\text{-air}$ (C) fuel cell polarization curves of PtCoNiFeCu HEI/NPPC and commercial Pt/C, $\text{H}_2\text{-O}_2$ (B) and $\text{H}_2\text{-air}$ (D) fuel cell polarization curves on PtCoNiFeCu HEI/NPPC before and after 30000 voltage cycles

3 结 论

利用氮掺杂石油渣油衍生的多孔碳负载 PtCoNiFeCu 高熵金属间化合物制备的 NPPC 富含 π 电子, 通过与 Pt 金属之间的 $d\text{-}\pi$ 相互作用为 Pt(111) 晶面施加了晶格压缩, 实现了 2.3% 的压缩应变. 当 Pt 的

晶格压缩应力增大时可显著提高 ORR 催化活性。在结构稳定性层面, NPPC 中的石墨域结构可以对纳米粒子产生限域, 结合强金属-载体相互作用, 阻滞了纳米颗粒的迁移与团聚。得益于此, 在 RDE 测试中 PtCoNiFeCu HEI/NPPC 的 MA 达到 2.07 A/mg_{Pt}, 在经历 30000 次循环后 MA 仅损失 13%, 展现出良好的循环耐久性。在 H₂-air 条件下测试燃料电池 MEA 性能, 峰值功率密度为 1.03 W/cm²。在经历 30000 次循环后峰值功率密度仅损失 10%, 电压损失为 8 mV, 超过了 DOE 目标。本研究为实现高熵金属间化合物的应变提供了一种新的思路, 为设计开发下一代高性能、长寿命的燃料电池催化剂奠定了科学基础。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260090>。

参 考 文 献

- [1] Yang C. L., Wang L. N., Yin P., Liu J., Chen M. X., Yan Q. Q., Wang Z. S., Xu S. L., Chu S. Q., Cui C., *Science*, **2021**, 374(6566), 459—464
- [2] Jiao K., Xuan J., Du Q., Bao Z., Xie B., Wang B., Zhao Y., Fan L., Wang H., Hou Z., *Nature*, **2021**, 595(7867), 361—369
- [3] Li L., Tang X., Wu B., Huang B., Yuan K., Chen Y., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(13), 2308326
- [4] Luo B., Zhou F., Pan M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(4), 20210853 (罗昇, 周芬, 潘牧. 高等学校化学学报, **2022**, 43(4), 20210853)
- [5] Zhao Q., Li S., Chen K. W., Wen Z. Y., Zhang X. Y., Yi S. J., Pan M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(6), 20230016 (赵倩, 李赏, 程矿伟, 文智勇, 张晓宇, 易少杰, 潘牧. 高等学校化学学报, **2023**, 44(6), 20230016)
- [6] Gui R., Cheng H., Wang M., Tai X., Zhang H., Liu C., Cao X., Chen C., Ge M., Wang H., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(11), 2307661
- [7] Wang E., Luo L., Feng Y., Wu A., Li H., Luo X., Guo Y., Tan Z., Zhu F., Yan X., *J. Energy Chem.*, **2024**, 93, 157—165
- [8] Hu S. N., Xu W. C., Tian N., Chen S. M., Li M. Y., Shen J. F., Lin J. X., Guo S. L., Huang X. Y., Zhou Z. Y., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, 17(9), 3099—3111
- [9] Li J., Sharma S., Liu X., Pan Y. T., Spendelov J. S., Chi M., Jia Y., Zhang P., Cullen D. A., Xi Z., *Joule*, **2019**, 3(1), 124—135
- [10] Li J., Sharma S., Wei K., Chen Z., Morris D., Lin H., Zeng C., Chi M., Yin Z., Muzzio M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(45), 19209—19216
- [11] Niu M., Guan Q., Yuan W., Guo C. X., Cao D., Li C. M., Zhang L. Y., Zhao X. S., *Chem. Eng. J.*, **2025**, 503, 158465
- [12] Wang Y., Gong N., Liu H., Ma W., Hippalgaonkar K., Liu Z., Huang Y., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(28), 2302067
- [13] Luan T., Zhao J., Gao T., Wang F., Xu H., Song Z., Luo L., Gong S., Liu B., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(44), 2506851
- [14] Qin P., Liu D., Li C., Peng G., Waterhouse G. I., Han Y., Shui J., Luo M., Shang L., Guo S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, 148(9), 9563—9571
- [15] Lu J., Luo L., Yin S., Hasan S. W., Tsiakaras P., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(19), 16209—16214
- [16] Qiu Y., Rao Y., Zheng Y., Hu H., Zhang W., Guo X., *InfoMat*, **2022**, 4(9), e12326
- [17] Zhang J., Liang P., Xu X., Wang R., Liu S., Wang C., Liu B., Luo L., Jin M., Liu H., *Nano Mater. Sci.*, **2024**, 7(1), 105—112
- [18] He X., Zhang N., Shao X., Wu M., Yu M., Qiu J., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 297, 121—127
- [19] Jalilov A. S., Li Y., Tian J., Tour J. M., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(1), 1600693
- [20] Xu R., Yi Z., Song M., Chen J., Wei X., Su F., Dai L., Sun G., Yang F., Xie L., *Carbon*, **2023**, 206, 94—104
- [21] Wan K., Luo C., Wang J., Xu W., Pei X., Zhou X., Ming P., Liang H., Li B., *eScience*, **2025**, 100510
- [22] Gao H., Wang S., Cheong W. C., Wang K., Xu H., Huang A., Ma J., Li J., Ip W. F., San Hui. K., *Carbon*, **2023**, 203, 76—87
- [23] Ramaswamy N., Tylus U., Jia Q., Mukerjee S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(41), 15443—15449
- [24] Jiao L., Wan G., Zhang R., Zhou H., Yu S. H., Jiang H. L., *Angew. Chem.*, **2018**, 130(28), 8661—8665
- [25] Song T. W., Zuo L. J., Zuo M., Liang H. W., *J. Catal.*, **2023**, 419, 19—25
- [26] Zhang L., Tong L., Li S., Ma C. S., Xue K. Z., Liang H. W., *J. Energy Chem.*, **2025**, 101, 1—6
- [27] Kwon T., Kim T., Son Y., Lee K., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(22), 2100265
- [28] Lu B. A., Shen L. F., Liu J., Zhang Q., Wan L. Y., Morris D. J., Wang R. X., Zhou Z. Y., Li G., Sheng T., *ACS Catal.*, **2020**, 11(1), 355—363
- [29] Song T. W., Chen M. X., Yin P., Tong L., Zuo M., Chu S. Q., Chen P., Liang H. W., *Small*, **2022**, 18(31), 2202916
- [30] Li J., Li L., Lin W., Chen X., Yang W., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(13), 5241—5250

(Ed.: Y, K, V)