



HAL
open science

Les matériaux carbonés Fe-N-C dopés au fer pour l'électrocatalyse

Frederic Jaouen, Sara Cavaliere, Moulay Tahar Sougrati, Frédéric Maillard, Laetitia Dubau, Andrea Zitolo

► **To cite this version:**

Frederic Jaouen, Sara Cavaliere, Moulay Tahar Sougrati, Frédéric Maillard, Laetitia Dubau, et al.. Les matériaux carbonés Fe-N-C dopés au fer pour l'électrocatalyse. *L'Actualité Chimique*, 2022, 473-474, pp.73. hal-03763109

HAL Id: hal-03763109

<https://hal.science/hal-03763109>

Submitted on 29 Aug 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les matériaux carbonés Fe-N-C dopés au fer pour l'électrocatalyse

Iron-doped carbonaceous Fe-N-C materials for electrocatalysis

Frédéric Jaouen,^{a*} Sara Cavaliere,^a Moulay-Tahar Sougrati,^a Frédéric Maillard,^b Laetitia Dubau,^b

Andrea Zitolo^c

a Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34293
Montpellier, France

b Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble,
France

c Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, BP 48 Saint Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Auteur correspondant : frederic.jaouen@umontpellier.fr

Résumé

Les piles à combustible convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Cependant, les catalyseurs actuels à base de métaux précieux et rares induisent un coût élevé et menacent la pérennité de cette technologie. Cet article présente les avancées et défis restant pour remplacer le platine par des catalyseurs bio-inspirés, à base de fer, azote et carbone (Fe-N-C). De leur synthèse à leur intégration dans les dispositifs, en passant par l'identification des sites catalytiques à un atome de fer, cet article se concentre sur une application des Fe-N-C en piles à combustible à membrane conductrice de protons, mais nous abordons également celles à membrane conductrice d'anions, une technologie émergente et prometteuse.

Mots-clés

Piles à combustible, électrocatalyse, réduction de l'oxygène, fer, membrane échangeuse de protons, membrane échangeuse d'anions

Abstract

Fuel cells directly convert chemical energy into electrical energy. However, the current catalysts are based on precious and rare metals, leading to a high cost and also threatening the sustainability of this technology. We present advances and remaining challenges towards the replacement of platinum with bio-inspired catalysts based on iron, nitrogen and carbon (Fe-N-C). From their synthesis to their integration in devices, *via* the identification of catalytic sites based on single iron atom, this article focuses on the implementation of Fe-N-C in proton exchange membrane fuel cells, but we also discuss the emerging and promising anion exchange membrane fuel cell technology.

Keywords

Fuel cells, electrocatalysis, oxygen reduction, iron, proton exchange membrane, anion exchange membrane

L'électrocatalyse et les piles à combustible

L'électrocatalyse consiste à accélérer une réaction électrochimique *via* un catalyseur qui n'est pas consommé par la réaction. Dans le contexte actuel de décarbonation de la production et de la conversion de l'énergie, l'électrocatalyse joue un rôle essentiel dans les deux technologies clés que sont les électrolyseurs et les piles à combustible (PAC). L'électrolyse de l'eau permet de stocker l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique, le dihydrogène. Cet hydrogène *vert* peut alors être reconverti en énergie électrique à la demande dans une PAC [1]. Le terme PAC prête à confusion car leur principe n'est pas la combustion directe d' H_2 avec O_2 , mais sa séparation en deux demi-réactions électrochimiques : l'électrooxydation d' H_2 à l'anode, et l'électroréduction du dioxygène (provenant de l'air) à la cathode. Pour les applications automobiles en particulier, deux PAC sont prometteuses, basées sur une membrane polymérique de type PEM (*Proton Exchange Membrane*) fonctionnant en milieu acide, ou de type AEM (*Anion Exchange Membrane*), fonctionnant à pH plus élevé (**Figure 1**). Cependant, ces PAC nécessitent aujourd'hui des catalyseurs de platine à l'anode et à la cathode. Le platine est un métal rare, dont les gisements sont principalement situés en Afrique du Sud. De plus l'extraction et le traitement du minerai de platine sont énergivores. Même si le platine peut être recyclé et que la R&D progresse encore sur de tels catalyseurs, la catalyse par des métaux plus abondants sera nécessaire pour un déploiement à grande échelle. Cet article résume la recherche en cours sur les matériaux fer-azote-carbone (Fe-N-C) pour catalyser la réaction de réduction du dioxygène (RRO) à la cathode des PAC-PEM et PAC-AEM.

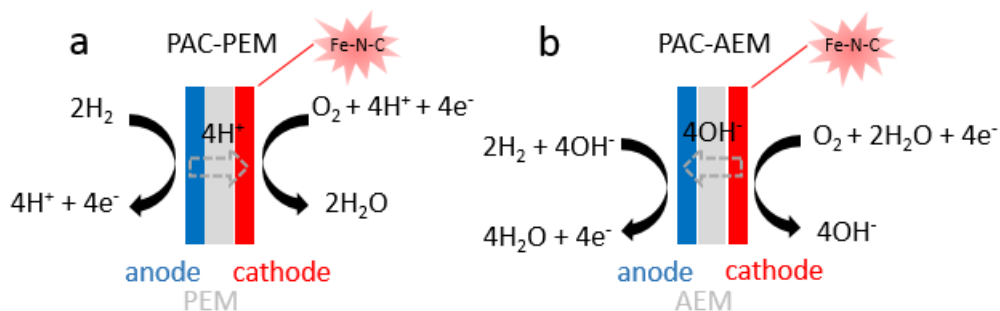


Figure 1. Principe de fonctionnement des PAC à membrane a) PEM et b) AEM.

Découverte des catalyseurs Fe-N-C

Les catalyseurs Fe-N-C diffèrent des autres catalyseurs hétérogènes à base de fer connus jusqu'à présent, car ils contiennent du fer dispersé atome-par-atome dans une matrice carbonée. Ces matériaux font partie de la famille récente des catalyseurs hétérogènes dénommés *single-atom-catalysts* (SAC) [2]. L'histoire des Fe-N-C commença avec la découverte par Jasinski en 1964 de l'activité électrocatalytique pour la RRO de phthalocyanines et porphyrines de fer adsorbées sur des supports carbonés conducteurs [3], et dans lesquelles le cation fer est coordiné par quatre atomes d'azote (Fe-N₄) (**Figure 2a**). Ces catalyseurs moléculaires furent inspirés de la coordination du fer existant dans les enzymes catalysant la RRO dans le monde du vivant (**Figure 2b**). Leur activité et stabilité sont cependant restées limitées, du fait de la faible interaction entre les centres Fe-N₄ adsorbés et le support conducteur. Certains groupes de recherche appliquèrent alors des traitements thermiques aux macrocycles de fer supportés sur carbone, pour augmenter leurs performances. En 1989, la première synthèse de catalyseur Fe-N-C par pyrolyse de sources séparées de carbone, azote et fer démontra qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une coordination Fe-N₄ préexistant à la pyrolyse afin d'obtenir un catalyseur actif [4]. Cette publication marqua un tournant pour la synthèse de tels catalyseurs, la plupart des groupes adoptant depuis cette approche générique pour préparer des catalyseurs Fe-N-C à partir de simple sel de fer, de précurseur d'azote et d'un composé riche en carbone. La nature des sites actifs formés lors de la pyrolyse ($\geq 700^\circ\text{C}$) restait cependant un mystère, les hypothèses principales allant de groupements azotés particuliers jusqu'à des particules de fer métallique ou de carbure de fer enrobées dans une fine couche de carbone graphitique.

Identification de la nature des sites catalytiques formés par pyrolyse

Le groupe du Professeur Dodelet étudia la nature des sites de fer par la technique TOF-SIMS (*Time-of-flight secondary-ion mass spectroscopy*) en 2000-2002. Il démontra que l'intensité du signal des cations FeN_2C_y^+ semblait être reliée à l'activité RRO [5]. Une structure FeN_2 fut proposée pour le site actif, mais les auteurs clarifièrent que cette structure déterminée par TOF-SIMS, une méthode destructrice, était incomplète. La spectrométrie Mössbauer fut utilisée régulièrement par le groupe du Professeur Bogdanoff en 2000-2010 pour étudier des catalyseurs Fe-N-C obtenus par pyrolyse de porphyrines de fer [6]. La présence récurrente de signaux doublets quadrupolaire ayant des paramètres spectroscopiques semblables à ceux observés dans les spectres Mössbauer de certains macrocycles de fer à structure Fe-N_4 , suggérait la présence de sites semblables, même après pyrolyse. Cependant, ces assignations restaient empiriques.

Le rayonnement synchrotron s'est révélé indispensable pour la détermination structurale des sites atomiques de fer. La synthèse en 2015 de catalyseurs Fe-N-C actifs tout en étant exempts de particules de fer permit de valider définitivement le modèle Fe-N_4 par analyse de leur signature spectroscopique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (**Figure 2c**), avec une structure de type $\text{Fe-N}_4\text{-C}_{12}$ obtenue par analyse détaillée du signal XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) (**Figure 2d**) [7]. Par ailleurs, les progrès en microscopie électronique permirent en 2018 de confirmer par l'image l'existence de sites atomiques de fer [8] (**Figure 2e**).

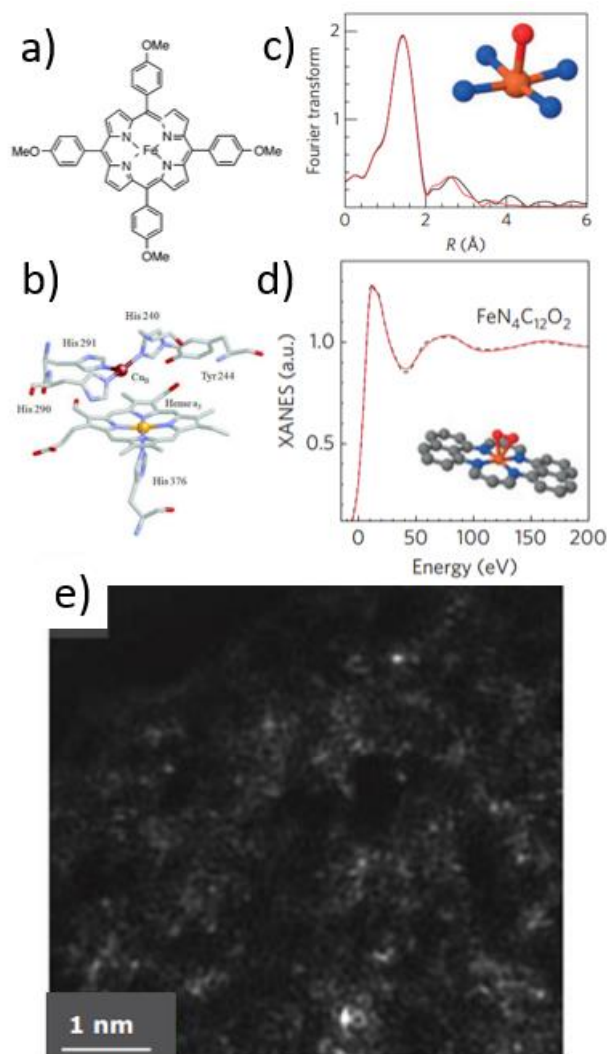


Figure 2. a) Structure de la chloro-tétraméthoxy-phénylporphyrine de fer(III) ; b) structure du site actif de la cytochrome c oxydase ; c) spectre EXAFS expérimental pour un catalyseur Fe-N-C exempt de particules de fer et spectre EXAFS calculé pour la structure O-Fe-N₄ optimisée ; d) spectre XANES expérimental du même catalyseur et spectre XANES calculé pour la structure optimisée montrée ; e) image de microscopie électronique HAADF-STEM pour un catalyseur Fe-N-C à structure carbonée peu ordonnée. Les atomes de fer correspondent aux points brillants. Sur b-d, les atomes d'azote sont représentés en bleu, ceux de carbone en gris, l'oxygène en rouge et le fer en orange. b) reproduit de [9], c-d) de [7] et e) de [8].

Récemment, la spectroscopie d'absorption X (SAX) permet d'aller encore plus loin, en étudiant les matériaux Fe-N-C en mode *operando* [10]. Grâce à des dispositifs électrochimiques conçus à cette fin, il est possible de suivre par SAX l'évolution de l'état d'oxydation des cations de fer ainsi que d'éventuels changements structurels des sites actifs, en fonction du potentiel électrochimique et/ou du temps. De telles études ont montré, entre autres, que le fer change réversiblement d'état d'oxydation de +III à +II lorsqu'on abaisse le potentiel électrochimique et que ce changement est relié au démarrage de l'électrocatalyse de la RRO. Le rayonnement synchrotron a également permis de suivre le mécanisme de formation des sites actifs lors de la pyrolyse [11]. Ces mesures ont démontré que les sites Fe-N₄ sont bien formés lors de la pyrolyse et ce, 30 ans après la première synthèse d'un matériau Fe-N-C actif à partir de sources séparées de ces éléments.

Performance des catalyseurs Fe-N-C pour l'électrocatalyse de la RRO

La recherche sur les Fe-N-C prit véritablement de l'ampleur après une publication de 2009, rapportant une multiplication par un facteur 30 de l'activité RRO d'un matériau Fe-N-C en électrolyte acide par rapport aux meilleurs résultats précédents [12]. En augmentant le chargement en catalyseur Fe-N-C à la cathode d'une PAC-PEM de 1 à ≈ 5 mg/cm², l'activité apparente de la cathode (mesuré à 0.8 V) était quasiment égale à celle d'une cathode de nanoparticules de platine supportées sur du noir de carbone (Pt/C) avec un chargement classique de 0.4 mg_{Pt}/cm² (**Figure 3a**). Si un chargement élevé en Fe-N-C est économiquement viable, vu le coût négligeable du fer par rapport au platine, des cathodes excessivement épaisses induisent des résistances élevées au transfert des protons, des électrons et du dioxygène. Ceci résulte typiquement en des performances moindres de telles cathodes Fe-N-C par rapport au Pt/C à hautes densités de courant, malgré des performances cinétiques compétitives avec celle du platine à 0.9 V (**Figure 3a**). Une autre avancée fut rapportée par le groupe du Professeur Dodelet en 2011 [13]. La synthèse de catalyseurs Fe-N-C par pyrolyse d'un mélange optimisé de solide hybride poreux cristallisé (le ZIF-8, un solide microporeux dont le réseau cristallin est composé de

cations métalliques Zn^{2+} et de ligands organiques 2-méthylimidazole, de formule chimique $Zn(II)-[2\text{-méthylimidazole}]_2$, d'acétate de fer et de phénantroline permet d'améliorer la performance de la cathode Fe-N-C à haut courant en PAC-PEM (**Figure 3b**). La structure ouverte de la matrice carbonée issue de la pyrolyse du ZIF-8 améliora l'accessibilité des sites Fe-N₄ à l'oxygène et aux protons.

Après les progrès obtenus en PAC-PEM avec du dioxygène pur à la cathode, la R&D s'est naturellement tournée vers des tests en pile en conditions réelles d'utilisation, en approvisionnant la cathode en air. Les meilleures performances de puissance obtenues à ce jour avec des cathodes Fe-N-C sous air sont de $0.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [14], (**Figure 3c**), par optimisation de la taille des cristaux de ZIF-8. La pyrolyse transforme les cristaux de ZIF-8 en particules catalytiques Fe-N-C de taille semblable, et l'optimum à 60 nm résulte d'un compromis entre la diffusion intra-particule, et la nécessité de garder une macroporosité entre les particules catalytiques. Bien que $0.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit impressionnant pour un catalyseur sans métal précieux, ceci reste en deçà des performances des cathodes Pt/C ($> 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les cathodes Fe-N-C souffrent encore de leur épaisseur, combinée à la localisation des sites Fe-N₄ dans des pores de petite taille, dans lesquels les molécules d'O₂ ont du mal à diffuser.

Enfin, les matériaux Fe-N-C ont récemment été intégrés à la cathode de PAC-AEM [15]. Une PAC-AEM avec une cathode Fe-N-C approvisionnée en air synthétique a démontré une puissance maximale $> 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Figure 3d**). Ceci est dû à la meilleure activité RRO à pH élevé qu'à pH faible pour les Fe-N-C, ce qui permet de diminuer leur chargement à $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, facilitant le transfert des réactifs. Les PAC-AEM ont par contre d'autres défis, comme la stabilité des AEM et la catalyse de l'électrooxydation d'H₂ à l'anode, mais ceci est une autre histoire.

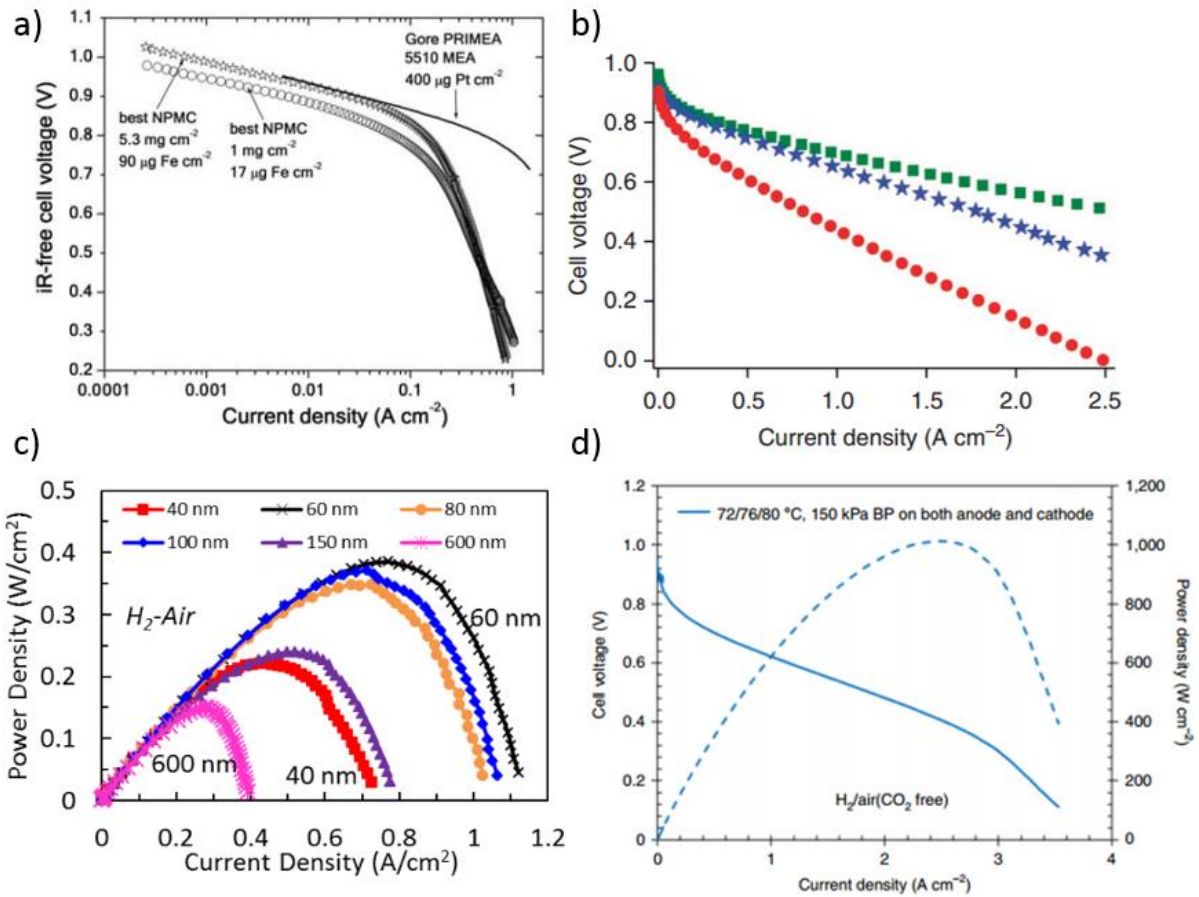


Figure 3. a) Performance d'une PAC-PEM fonctionnant à O_2 pur avec une cathode Fe-N-C de 2009 ayant un chargement de 1.0 ou 5.3 mg/cm^2 et comparaison à une cathode Pt/C de chargement 0.4 mg_{Pt}/cm^2 , b) Performance d'une PAC-PEM fonctionnant à O_2 pur avec le meilleur catalyseur Fe-N-C de chargement 4 mg/cm^2 datant de 2009 (courbe rouge), le nouveau catalyseur dérivé du ZIF-8 obtenu en 2011 (courbe bleue) et la comparaison à une cathode Pt/C de chargement 0.4 mg_{Pt}/cm^2 (courbe verte), c) performance d'une PAC-PEM fonctionnant sous air avec des cathodes Fe-N-C issues de cristaux de ZIF-8 de taille allant de 40 à 600 nm, et un chargement en Fe-N-C de 4 mg/cm^2 , d) performance d'une PAC-AEM fonctionnant sous air avec une cathode Fe-N-C chargée à 1 mg/cm^2 . La température de fonctionnement des PAC-PEM et PAC-AEM était de 80°C dans tous ces exemples. Reproduit d'après a) [12], b) [13], c) [14] et d) [15].

Quantification du nombre de sites et de la fréquence de turnover

La quantification des sites Fe-N₄ et la mesure de leur activité intrinsèque sont devenues primordiales afin de comprendre et améliorer l'activité des Fe-N-C. L'activité massique d'un catalyseur notée MA (en A/g), la densité de sites notée SD (en moles de sites/g), et l'activité intrinsèque des sites, dite fréquence de *turnover* et notée TOF (en unité d'électrons par site et par seconde), sont reliées *via* l'équation 1 :

$$MA = SD \times TOF \times F \quad \text{Equation 1}$$

Où F est la constante de Faraday. La valeur de MA (et donc du TOF) est mesurée à un potentiel électrochimique donné, typiquement à 0.9 ou 0.8 V vs. une électrode de référence à hydrogène (ERH). Deux méthodes ont récemment été mises au point pour estimer la SD des matériaux Fe-N-C. Le groupe du Professeur Strasser à Berlin a utilisé l'adsorption sélective à basse température de CO sur les sites Fe-N₄ [16]. Toutefois, des doutes subsistent si cette mesure en phase gazeuse est pertinente pour un environnement électrochimique. La deuxième méthode, rapportée en 2016 par le groupe du Professeur Kucernak à Imperial College London, s'appuie sur l'adsorption et la réduction électrochimique des ions nitrites NO₂⁻ sur les sites Fe-N₄ (**Figure 4a**) [17]. Cette méthode électrochimique est attractive mais elle est cependant peu sélective. Kumar *et coll.* ont en effet montré que les ions NO₂⁻ s'adsorbent également sur des particules d'oxydes de fer [18], ces dernières se formant progressivement par dégradation des sites Fe-N₄ lors de la catalyse de la RRO. Par conséquent, la méthode nitrite mesure la somme des sites Fe-N₄ en surface et la surface de particules d'oxyde de fer, si ces dernières sont présentes.

En 2020, ces deux méthodes ont été appliquées simultanément à quatre catalyseurs Fe-N-C [19]. Les résultats ont montré que les tendances de mesure de SD sont les mêmes par les deux méthodes, mais la valeur de SD mesurée par la méthode nitrite est systématiquement plus faible que celle mesurée par la méthode CO (**Figure 4b**). L'équation 1 montre que réciproquement, la méthode nitrite conduit systématiquement à des TOF plus élevés que la méthode CO (**Figure 4c**). La méthode nitrite semble

détecter seulement les sites Fe-N₄ les plus actifs, donnant une valeur basse pour SD et une valeur haute pour le TOF. La connaissance des valeurs de SD et TOF pour différents catalyseurs permet d'établir des cartes d'iso-activité, comme représenté en **Figure 4d**. Il apparaît que des catalyseurs Fe-N-C peuvent avoir des activités massiques (MA) semblables, mais pour des raisons très différentes. Le catalyseur dénoté PAJ a peu de sites mais qui sont très actifs, tandis que le catalyseur dénoté CNRS a beaucoup de sites mais peu actifs. La raison fondamentale de cette modulation importante du TOF pour des sites Fe-N₄ semblables peut provenir du degré de graphitisation de la structure carbonée localement autour des sites Fe-N₄, ou de l'accessibilité des sites.

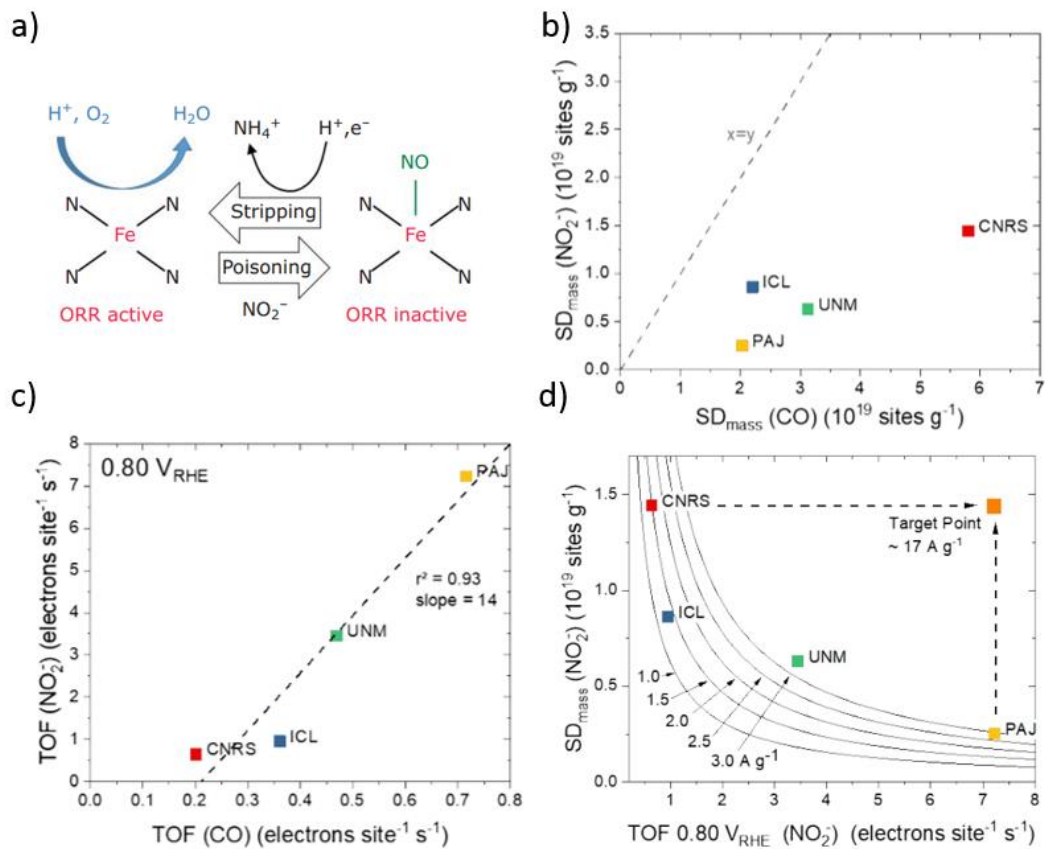


Figure 4. a) Schéma de la mesure de SD par la méthode nitrite, b) comparaison de SD mesurée par les méthodes CO et nitrite pour quatre catalyseurs, c) comparaison du TOF en électrolyte acide déduit des mesures de SD par ces deux méthodes pour quatre catalyseurs, d) positionnement des différents catalyseurs dans une carte SD vs. TOF. Chaque courbe indique une iso-activité massique pour laquelle le produit mathématique SD x TOF est constant. Reproduit d'après a) [20], et b-d) [19].

Durabilité des sites Fe-N₄

Le milieu acide des PAC-PEM a longtemps été perçu comme le défi principal pour la stabilité des catalyseurs Fe-N-C. Le diagramme de Pourbaix du fer indique en effet que l'espèce stable à pH acide et aux potentiels électrochimiques correspondant à l'électrocatalyse de la RRO est l'ion Fe(II) libre. Cela a longtemps conduit les chercheurs à penser que le mécanisme de dégradation principal des matériaux Fe-N-C en milieu acide était la démétallation des sites Fe-N₄. Ce n'est que récemment que des études expérimentales et théoriques ont montré que les sites Fe-N₄ sont relativement stables en milieu acide, dans une large plage de potentiels électrochimiques (0-1 V vs. ERH), en conditions anaérobiques [21-22] (**Figure 5a**). Dans un deuxième temps, les mêmes tests de dégradation accélérée ont été appliqués, mais en saturant l'électrolyte avec O₂. Dans ce cas, les catalyseurs Fe-N-C montrèrent une dégradation prononcée de leur structure et de leur activité RRO en électrolyte acide (**Figure 5b**) [18, 22]. Ces résultats suggèrent que c'est le phénomène d'électrocatalyse de la RRO par les sites Fe-N₄ qui est la source principale de la dégradation des Fe-N-C. En particulier, la production d'espèces radicalaires extrêmement réactives issues des réactions de Fenton, comme HO[•] et HO₂[•], est suspectée d'être à l'origine de leur dégradation lors du fonctionnement en milieu acide. Des expériences de dégradation chimique des matériaux Fe-N-C par simple mise en contact avec H₂O₂ (pas d'électrocatalyse de la RRO) ont montré que les sites Fe-N₄ ne sont alors pas détruits, mais que la surface de carbone est oxydée (**Figure 5c-d**) [8]. Ceci modifie les propriétés électroniques et physico-chimiques de la surface, abaissant le TOF des sites Fe-N₄. Cette modification est réversible, les sites Fe-N₄ recouvrant leur TOF initial après une réduction électrochimique de la surface carbonée. Par contre, lorsque les tests de dégradation sont conduits de telle manière que l'électrocatalyse de la RRO se produise, les phénomènes observés sont irréversibles, et incluent la corrosion de la matrice carbonée en CO et CO₂, ainsi qu'une nette diminution du nombre de sites Fe-N₄ (**Figure 5e**) et la précipitation des cations fer dissous, dans certaines conditions, en nanoparticules d'oxyde de fer.

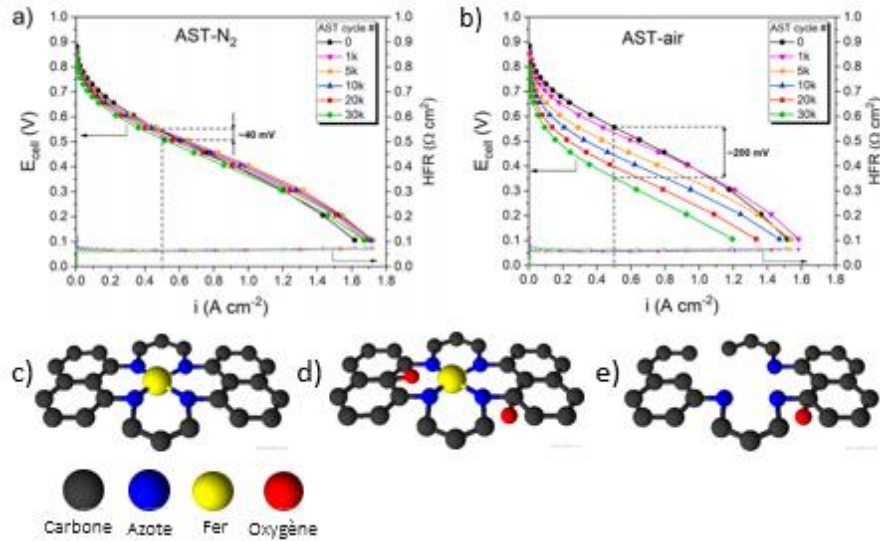


Figure 5. Courbes de polarisation de PAC-PEM contenant une cathode Fe-N-C, avant et après 30,000 cycles entre 0.6 et 0.95 V (et autres cycles intermédiaires : voir légende) pour une cathode cyclée sous a) atmosphère inerte N_2 et b) sous air. Dans les deux cas, l'anode était du Pt/C, sous H_2 pur. c-d-e) Schémas de l'état de surface initial d'un catalyseur Fe-N-C (c), après oxydation réversible (d) et irréversible (e) de la surface carbonée. a-b) reproduit d'après [22].

Il ressort que le défi principal pour la stabilité des catalyseurs Fe-N-C en PAC-PEM n'est pas l'acidité du milieu en tant que tel, mais plutôt la nature des espèces radicalaires oxygénées produites à de tels pH lors de l'électrocatalyse de la RRO. A pH élevé par contre, les catalyseurs Fe-N-C sont assez stables lors de mêmes tests de dégradation accélérée en présence d' O_2 , ce qui est prometteur pour une application en PAC-AEM. Ceci est probablement dû à la moindre réactivité des espèces radicalaires produites lors de la RRO à pH élevé [23].

Diverses stratégies ont commencé à être étudiées ces dernières années afin d'améliorer la durabilité des Fe-N-C en milieu acide. Elles consistent à i) augmenter la sélectivité pour la réduction directe à quatre électrons d' O_2 , minimisant la quantité de H_2O_2 produit, ii) ajouter des co-catalyseurs pour la réduction électrochimique rapide de H_2O_2 en eau, iii) ajouter des catalyseurs qui éliminent rapidement

les espèces radicalaires oxygénées, et iv) synthétiser des catalyseurs Fe-N-C ayant une matrice carbonée plus graphitique, et de ce fait plus résistance à l'oxydation.

Perspectives

L'histoire du développement des catalyseurs Fe-N-C pour l'électrocatalyse de la RRO est donc un exemple intéressant de découverte de nouveaux matériaux en s'inspirant des sites catalytiques à l'œuvre dans des processus biologiques que la nature a mis des millions d'années à développer. Initialement centrés pour une application en PAC-PEM, ces matériaux sont pertinents pour d'autres applications de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie, comme la réduction électrochimique du CO₂ et les batteries métal-air. Des premiers développements industriels de cette nouvelle famille de catalyseurs sont en cours. La synthèse de catalyseurs Fe-N-C a été mise à l'échelle par la société Pajarito Powder aux Etats-Unis (<https://pajaritopowder.com/>), et des stacks de PEMFC de petite puissance avec une cathode Fe-N-C sont disponibles commercialement depuis 2018 (<https://www.ballard.com/about-ballard/newsroom/news-releases/2018/02/21/ballard-receives-follow-on-order-for-next-stage-in-development-of-non-precious-metal-catalyst-based-fuel-cells-for-material-handling>). Au niveau R&D, on sait maintenant que ce type de matériaux à sites atomiques métal-N₄ n'est pas limité qu'au fer, mais s'applique à la plupart des métaux de transition de la période 4 du tableau périodique et la famille s'agrandit maintenant aux métaux plus lourds comme l'étain. Enfin, on peut souligner que les défis restant pour une application pratique ne sont pas propres à cette famille de matériaux mais s'appliquent également à la nouvelle génération de catalyseurs RRO à base de platine. Ces derniers ont une faible densité de sites super-actifs, mais sont également moins stables. Le dernier aspect de ces 50 années de recherche sur les catalyseurs Fe-N-C n'est pas des moindres : aider les générations futures à décarboner leurs sources d'énergie, et ce avec des catalyseurs à base de métaux abondants dans la croûte terrestre.

Références

1. Voir le dossier hydrogène décarboné dans L'Actualité Chimique, octobre 2021, N° 466, pages 11- 37
2. S. K. Kaiser, Z. Chen, D. Faust Akl, S. Mitchell, J. Perez-Ramirez, *Single-atom catalysts across the periodic table*, Chem. Rev., **2020**, *120*, 11703-11809, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00576>
3. R. Jasinski, A New Fuel Cell Cathode Catalyst, *Nature*, **1964**, *201*, 1212-1213, <https://doi.org/10.1038/2011212a0>
4. S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction, *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, *19*, 19–27, <https://doi.org/10.1007/BF01039385>
5. M. Lefèvre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 11238-11247, <https://doi.org/10.1021/jp002444n>
6. U. I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Nature of the Catalytic Centers of Porphyrin-Based Electrocatalysts for the ORR: A Correlation of Kinetic Current Density with the Site Density of Fe–N₄ Centers, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15356–15366, <https://doi.org/10.1021/jp802456e>
7. A. Zitolo et al, Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, *Nature Materials*, **2015**, *14*, 937-942, <https://doi.org/10.1038/nmat4367>
8. C. H. Choi et al, The Achille's heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, 3176-3182, <https://doi.org/10.1039/C8EE01855C>
9. S. Yoshikawa et al, Redox-coupled crystal structural changes in bovine heart cytochrome c oxidase, *Science*, **1998**, *280*, 1723-1729, <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.280.5370.1723>

10. J. Li et al, Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe-N-C catalysts toward oxygen reduction, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, 2418-2432,
<https://doi.org/10.1039/C6EE01160H>
11. J. Li et al, Evolution pathway from iron compounds to Fe₁(II)-N₄ sites through gas-phase iron during pyrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 1417-1423,
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b11197>
12. M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J. P. Dodelet, Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells, *Science*, **2009**, *324*, p. 71-74, DOI: 10.1126/science.1170051
13. E. Proietti et al, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nature Commun.*, **2011**, *2*, art. 416,
<https://doi.org/10.1038/ncomms1427>
14. A. Uddin et al, High power density platinum group metal-free cathodes for polymer electrolyte fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 2216-2224,
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b13945>
15. H. Adabi et al, High-performing commercial Fe-N-C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells, *Nature Energy*, **2021**, *6*, p. 834-843,
<https://doi.org/10.1038/s41560-021-00878-7>
16. N. R. Sahraie et al, Quantifying the Density and Utilization of Active Sites in Non-Precious Metal Oxygen Electroreduction Catalysts, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, art. 8618,
<https://doi.org/10.1038/ncomms9618>
17. D. Malko, T. Lopes, A. Kucernak, *In situ* electrochemical quantification of active sites in Fe-N/C non-precious metal catalysts, *Nature Commun.*, **2016**, *7*, art. 13285,
<https://doi.org/10.1038/ncomms13285>
18. K. Kumar et al, On the Influence of Oxygen on the Degradation of Fe-N-C Catalysts, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 3235-3243. DOI: 10.1002/anie.201912451

19. M. Primbs et al, Establishing reactivity descriptors for platinum group metal (PGM)-free Fe–N–C catalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, p. 2480-2500,
<https://doi.org/10.1039/D0EE01013H>
20. F. Jaouen et al, Toward platinum group metal-free catalysts for hydrogen/air proton exchange membrane fuel cells, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2018**, *62*, p. 231-255,
<https://doi.org/10.1595/205651318X696828>
21. K. Kumar et al, Physical and Chemical Considerations for Improving Catalytic Activity and Stability of Non-Precious-Metal Oxygen Reduction Reaction Catalysts, *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, p. 11264–11276, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02934>
22. L. Osmieri, D. A. Cullen, H. T. Chung, R. K. Ahluwalia, K. C. Neyerlin, Durability evaluation of a Fe–N–C catalyst in polymer electrolyte fuel cell environment via accelerated stress tests, *Nano Energy*, **2020**, *78*, art. 105209, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105209>
23. G. Bae, M. W. Chung, S. Gu, F. Jaouen, C. H. Choi, pH Effect on the H₂O₂-Induced Deactivation of Fe-N-C Catalysts, *ACS Catalysis*, **2020**, *10*, p. 8485-8495,
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00948>