

国家自然科学基金(21106178)项目资助

直接醇类燃料电池催化剂

尹诗斌 罗林 荆胜羽 刘海 著

Electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cells

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

106178)项目资助

直接醇类燃料电池催化剂

Electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cells

尹诗斌 罗 林 荆胜羽 刘 海 著

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

直接醇类燃料电池催化剂 / 尹诗斌等著. —徐州:
中国矿业大学出版社, 2013. 10
ISBN 978-7-5646-1947-3

I. ①直… II. ①尹… III. ①醇类燃料—燃料
电池—催化剂—研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 160926 号

书 名 直接醇类燃料电池催化剂
著 者 尹诗斌 罗 林 荆胜羽 刘 海
责任编辑 仓小金
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州市今日彩色印刷有限公司
开 本 787×960 1/16 印张 7.75 字数 148 千字
版次印次 2013 年 10 月第 1 版 2013 年 10 月第 1 次印刷
定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

直接醇类燃料电池采用质子交换膜做固体电解质,甲醇或乙醇等有机液体做燃料,具有燃料来源广泛、环境友好等优点。催化剂作为其关键材料,存在成本高、稳定性低等诸多问题,是阻碍燃料电池产业化的主要因素。影响催化剂性能的关键因素之一是催化剂载体,它具有支撑金属颗粒、导电等特殊作用。合适的催化剂载体必须满足导电性好、电化学稳定性好、利于传质、能增强金属-载体之间的相互作用力等要求。因此,功能化催化剂载体、增强金属与载体之间作用力,对于提高催化活性和稳定性具有重要意义。

本书系统介绍了直接醇类燃料电池催化剂的设计、制备合成、表征等,是作者多年研究成果的结晶。以功能化催化剂载体为手段,提高燃料电池催化剂性能为目标,采用交替微波乙二醇技术高效快速制备系列燃料电池催化剂。采用交替微波法制备了纳米级碳化钨(WC),并采用交替微波 H_2O_2 技术处理碳纳米管(CNTs)使其功能化。对催化剂及载体的物理化学及电化学特性进行深入系统的研究,获得如下结论:

(1) 采用交替微波乙二醇技术合成了 Pt/CNTs,其中以乙二醇作为分散剂、还原剂和微波吸收介质。采用 5s-ON/5s-OFF 微波加热方式进行高温还原,详细研究了加热时间对于催化剂粒径、电化学面积、Pt 的利用率、氧还原活性的影响。结果表明,Pt 的粒径随着加热时间的延长而增大;电化学面积和 Pt 的利用率随着加热时间的延长而减小。氧还原活性测试结果显示加热 20 次时 Pt/CNTs 对氧的还原活性最好,氧还原起始电位接近 1.0 V。其他的催化剂对氧还原的活性均随着加热时间的延长而降低。

(2) 联用 HF 处理和交替微波 H_2O_2 技术处理 CNTs,并采用 FTIR、Raman 等手段分析了 CNTs 的表面状态。结果显示,HF 处理部分破坏了 CNTs 的石墨化结构, H_2O_2 的引入能使 CNTs 表面产生含氧官能团,而且石墨化程度与加热方式有关。CNTs 经过 HF 和 H_2O_2 双重处理后更适合用做催化剂载体,特别是采用 10s-ON/20s-OFF 的方式进行氧化处理的 CNTs 载 Pt 催化剂对甲醇氧化和氧还原具有更高的活性,比 CNTs-HF、CNTs- H_2O_2 、CNTs 载 Pt 催化剂有更高的电化学稳定性。

(3) 采用交替微波法和传统的连续微波加热法制备了纳米级 WC 颗粒。从

加热曲线可知,在交替微波加热过程中,体系温度可以通过改变微波加热时间和弛豫时间来控制,从而可以控制纳米粒子的粒径。采用 15s-ON/15s-OFF 的交替微波方式加热 20 次所得到的 WC 粉末颗粒的平均粒径约为 21.4 nm,采用持续微波加热 5 min 所得到的 WC 的平均粒径约为 35.7 nm。将所得到的 WC 采用 NaOH 溶液处理后能够得到 WC/C 复合样品。电化学结果显示,处理后的 WC/C 用做 Pt 催化剂载体时显示出较好的催化活性及稳定性。

(4) 将 PdFe 的类 Pt 氧还原活性及优良抗醇性能和 WC 对氧还原的促进作用结合起来,开发了 DAFCs 阴极非 Pt 抗醇催化剂 PdFe-WC/C。对其氧还原反应的催化性能和抗醇性能进行了系统研究,并探讨了其电催化机理。实验结果表明 WC/C 和 Fe 能增强 Pd 基催化剂对于氧还原的活性。PdFe-WC/C 催化剂在酸性溶液中与常用的 Pt/C 催化剂显示出相当的氧还原活性,且具有良好的抗醇性。在醇和氧共存的情况下,充分显示出其选择性。PdFe-WC/C 催化剂是一种优良的抗醇氧化的非 Pt 阴极催化剂。

期望本书能为从事燃料电池催化剂研究的人员,特别是从事低温燃料电池催化剂的技术研究人员以及对燃料电池催化剂感兴趣的具有大学化学水平的高年级学生、研究生提供有益的参考和帮助,同时本书也适用于非化学专业的人员,例如涉及纳米材料合成及采用各种电化学技术进行研究的材料学、环境科学和生命科学等领域的科技人员。

本书的第 1 章由尹诗斌撰写,第 2 章和第 3 章由荆胜羽撰写,第 4 章由刘海撰写,第 5 章由罗林撰写,第 6 章由尹诗斌和罗林撰写,第 7 章由尹诗斌撰写。

全书由尹诗斌负责总审核与修改。

由于作者水平和时间所限,书中难免有错误和不妥之处,欢迎读者及时批评指正。

尹诗斌

2013 年 5 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 直接甲醇燃料电池	1
1.2 DMFC 催化剂的研究现状	4
1.3 DMFC 催化剂载体	9
1.4 DMFC 催化剂的制备方法	12
1.5 WC 的合成及其在催化领域中的应用	15
参考文献	18
第 2 章 研究方法	49
2.1 实验仪器	49
2.2 物性分析	50
2.3 电化学表征	51
参考文献	52
第 3 章 交替微波乙二醇法制备催化剂	53
3.1 引言	53
3.2 Pt/CNTs 催化剂的合成	54
3.3 催化剂的表征	54
3.4 结果与讨论	55
3.5 小结	60
参考文献	60
第 4 章 微波 H_2O_2 处理 CNT 的电化学性能	64
4.1 引言	64
4.2 Pt/CNTs 催化剂的合成	65
4.3 催化剂的表征	66
4.4 结果与讨论	66
4.5 小结	78

参考文献	79
第 5 章 交替微波法制备纳米 WC	84
5.1 引言	84
5.2 催化剂的合成	85
5.3 催化剂的表征	85
5.4 结果与讨论	86
5.5 小结	93
参考文献	93
第 6 章 PdFe-WC/C 阴极抗醇非 Pt 催化剂	100
6.1 引言	100
6.2 PdFe-WC/C 催化剂的合成	101
6.3 催化剂的表征	101
6.4 结果与讨论	102
6.5 小结	110
参考文献	111
第 7 章 展望	117

第1章 绪 论

燃料电池(Fuel Cell, FC)是一种将化学能直接转换成电能的发电装置,不受“卡诺循环”的限制,能量效率是普通内燃机的2~3倍。具有燃料多样化、噪音低、环境污染小等优点^[1-4],作为便携式电源、充电电源和紧急备用电源而广泛应用于航天航空、交通运输、备用电站等。燃料电池技术的研发备受各国政府与大公司的重视,被认为是21世纪首选的洁净、高效的发电技术。燃料电池有很多类型,按照电解质类型可以分为:碱性燃料电池(AFC)、磷酸型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)和直接甲醇燃料电池(DMFC)。其中 PEMFC 和 DMFC 在便携式电源方面显示出极大的优越性,已成为世界各国研究的热点^[5-6]。

1.1 直接甲醇燃料电池

直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)属于低温燃料电池,采用质子交换膜做固体电解质,甲醇作为燃料。目前相关技术不断进步,工业化和实用化前景日益明朗,显示出较好的发展势头。

DMFC 单电池主要由膜电极、双极板、集流板和密封垫片组成。由催化剂和质子交换膜构成的膜电极(Catalyst Coated Membrane, CCM)是燃料电池的核心部件,燃料电池的所有电化学反应均通过膜电极来完成。质子交换膜的主要功能是传导质子阻隔电子,同时作为隔膜防止两极燃料的互串。催化剂的主要功能是降低反应的活化过电位,促进电极反应迅速进行。目前使用较多的是 Pt 基负载型催化剂,如 Pt/C 催化剂或 PtM/C 合金催化剂等。质子交换膜及催化剂的性能直接关系到 DMFC 的性能,因此备受关注。

DMFC 的基本原理如图 1-1 所示^[7]:从阳极通入的甲醇在催化剂的作用下解离为质子,并释放出电子,质子通过质子交换膜传输至阴极,与阴极的氧气结合生成水。在此过程中产生的电子通过外电路到达阴极,形成传输电流并带动负载。与普通的化学电池不同的是,燃料电池不是一个能量存储装置而是一个能量转换装置,理论上只要不断地向其提供燃料,它就可向外电路负载连续输出

电能。

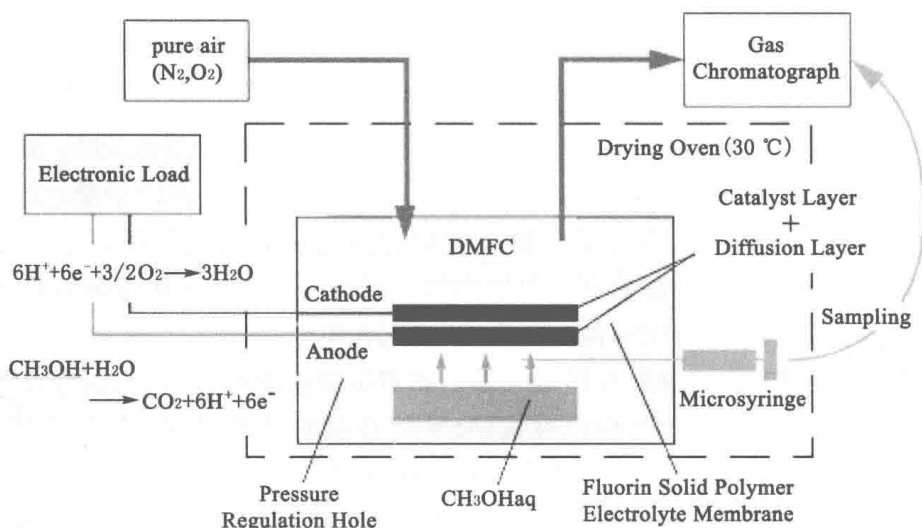


图 1-1 DMFC 工作原理示意图

1.1.1 甲醇氧化

甲醇氧化涉及 6 电子转移,过程复杂缓慢。现场红外光谱检测发现甲醇在 Pt 电极上氧化的主要产物有 CO、COH、HCOH 及 H₂COH^[8]。为了提高阳极反应的速率,必须深入研究甲醇氧化机理,尤其是甲醇氧化过程中的速度控制步骤。目前相关的研究较多^[9-15],一般认为按双途径(dual-pathway)进行^[16-17]。如图 1-2 所示(A⁻表示溶液中的电解质阴离子),认为其氧化过程分为两个基本步骤:

- ① 甲醇吸附至催化剂表面并逐步脱氢形成含碳中间产物。
- ② 解离水产生含氧物种,与含碳中间产物反应,并释放出 CO₂。

由于 Pt 在酸性介质中对甲醇具有较好的吸附能力,且具有较好的氧化活性及稳定性,甲醇氧化机理研究一般在 Pt 基催化剂[PtM(M=Pt, Ru, Sn, Mo)]表面进行,主要包括如下步骤:



其中反应(1-1)至反应(1-5)是吸附过程,接下来的过程涉及氧的转移及表面中间产物的转化。图 1-2 反映了甲醇氧化的可能机理。

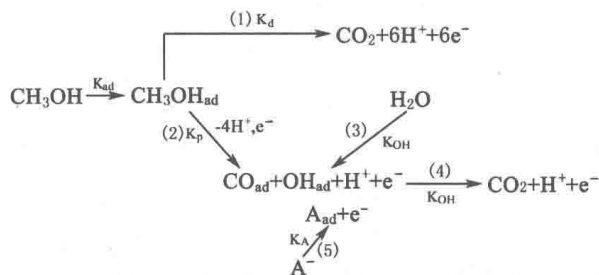


图 1-2 甲醇氧化机理示意图

甲醇氧化的过程首先是甲醇在电极表面吸附,然后经过反应(1)直接氧化生成 CO_2 ,或经过中间步骤(2)、(4)氧化生成 CO_2 。反应过程(2)~(4)所得中间产物 CO_{ad} 已经由现场红外光谱证明^[18]。 CO_{ad} 在 Pt 表面吸附导致 Pt 催化剂中毒,并需要在较高的电位下才能通过反应(4)氧化 CO_{ad} ,因此反应步骤(4)是速率控制步骤,即反应式(1-10)。反应(3)是水分子在 Pt 电极上吸附分解生成活性组分 OH_{ad} ,当电位 $> 0.4 \text{ V (vs. RHE)}$ ^[19]时才有利于 OH_{ad} 生成,并促进 Pt-CO 氧化。反应途径(1)的直接证据是 CO_{ad} 在不能氧化生成 CO_2 的电位区间($\sim 0.6 \text{ V vs. RHE}$),原位红外光谱检测到 CO_2 ^[8,17],这表明甲醇在 Pt 电极上的氧化存在其他途径。

1.1.2 氧还原

DMFC 阴极发生氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR),由于 Pt 及其合金催化剂对氧还原的催化活性较高,因此是目前应用最普遍的阴极催化剂^[20]。氧气在 Pt 电极上的还原反应涉及多个电子的转移,可能包括多个基元反应^[21-24]。Worblowa 等^[25-26]提出可能的氧还原过程如图 1-3 所示。

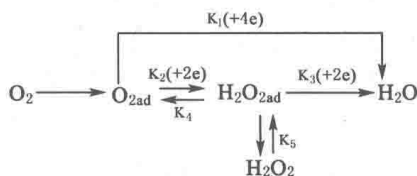


图 1-3 氧还原机理

从图中可以看出, O_2 能够以 4 电子反应直接生产水,没有其他中间产物生成,即 4 电子过程;也可以首先生成中间产物 $\text{H}_2\text{O}_{2\text{ad}}$,再被非电化学催化分解成

O_2 和 H_2O , 或者脱附进入溶液中, 即 2 电子过程。下面是氧的 4 电子还原过程可能的机理:



其中, 反应(1-8)是整个速度的控制步骤。

1.2 DMFC 催化剂的研究现状

当前燃料电池存在的问题是使用寿命短、制造成本高^[27], 阻碍了其商业化进程。其中催化剂占据总成本很大的一部分, 直接关系到燃料电池的最终性能及成本。为此研究者采用各种办法来制备催化剂, 以期提高催化剂的活性及稳定性、降低催化剂的成本。

1.2.1 DMFC 阳极催化剂

DMFC 阳极反应为甲醇氧化, 由反应式(1-4)和(1-6)可知, 如果要提高催化剂的抗毒化能力, 就必须尽量避免反应(1-4)发生, 并促使反应(1-6)发生。在电极表面引入含有大量含氧物种是合理的选择之一。A. B. Anderson 等人^[28]处理了 42 种金属元素(第 4 周期: Sc 到 Se, 第 5 周期: Y 到 Te, 第 6 周期: La 到 Po)作为 Pt 表面的取代金属, 通过原子重叠和电子移位分子轨道理论量化计算了这 42 种元素在 Pt 表面进攻水分子和催化形成 OH_{ads} 的活性, 机理如下:



阳极氧化水形成羟基基团:



其中步骤(1-13)为速度控步。所以金属元素进攻 H_2O 产生 OH_{ads} 的能力决定了其催化活性和抗毒化能力。

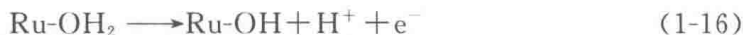
在 Pt 的众多二元阳极催化剂中, Ru、Sn、W、Mo 等元素的加入对甲醇氧化抗毒化能力明显改善, 其中 PtRu 是研究最多、应用最广的抗 CO 毒化催化剂。PtRu 催化剂对甲醇氧化具有较高的催化活性, 它可以在较低的电极电位氧化 CO, 从而提高 CO 存在条件下的电池性能。其原理可通过双功能机制^[19,29]和电子(配体)效应^[30]解释: 甲醇吸附在 Pt 上, 水在低电位下在 Ru 的表面解离生成

OH 物种,它与邻近的 Pt-CO 反应,使 CO 氧化成 CO₂,Pt 的催化活性位得以空出,以结合甲醇进行下一轮的氧化,从而提高甲醇氧化的速率。

根据 N. M. Markovic^[16] 和 T. Yajima^[19] 的研究结果,甲醇氧化过程为:



随着反应中间产物 CH_xO_{ads} 在电极表面的吸附,电极有效的催化面积不断减少,从而对甲醇氧化的电流密度减小。吸附在 Ru 上的水分子在 >400 mV 时就可形成 Ru-OH 活性物种。



一旦 Ru-OH 形成,电极上吸附的 CO(主要在 Pt 上)就很容易氧化为 CO₂,



A. Kabbabi 等^[31-32] 利用原位红外光谱法研究 PtRu 对 CO 和甲醇氧化的性质,发现 Pt:Ru 原子比为 1:1 时,对 CO 表现出最好的氧化活性。M. Neergat 等^[33] 研究表明,Pt:Ru 最佳质量比随温度的变化而改变,在温度较低时 3:2 的质量比显示出最好的活性,在温度高于 60 °C 时,1:1 的质量比显示出最好活性。虽然 CO_{ads} 氧化速率在 Ru 摩尔含量为 50% 时达到最大,这时其表面基本不吸附毒性中间物,但它对甲醇氧化活性并非最佳^[31],当 Ru 的含量为 10%~15% 时,PtRu 催化剂对甲醇显示出较高的催化活性。这是由于甲醇氧化主要发生在 Pt 上,增大 Ru 的含量虽然有利于 CO 氧化,但降低 Pt 的含量会降低催化剂对甲醇氧化的活性。

除了 PtRu 的比例外,催化剂的制备方法也影响着催化剂对于甲醇和 CO 的氧化性能。这是因为 Ru 的加入可能带来如下几个方面的影响。一方面通过电子效应减弱 Pt 和类 CO 中间产物的相互作用,该作用已经通过现场红外光谱技术得到证实^[31-32,34-35]。Ru 的加入能使 CO_{ads} 的吸附频率红移,这是由 CO 在 PtRu 催化剂上的电化学吸附能较低引起的。同时 Ru 的加入能使吸附的含碳中间产物中 C 原子上的正电荷数增加,使其更容易受到水分子的攻击。另一方面,Ru 的加入能够增加催化剂表面含氧物种的覆盖度,这些含氧物种是氧化 CO 等中间产物所必需的,如反应式(1-17)。T. Kawaguchi^[36] 用浸渍还原热解法制备了 PtRu 合金催化剂,结果显示 200 °C 温度下得到的 Pt₅₀Ru₅₀/C 催化剂对甲醇显示出最好的催化活性,这可能与 Pt、Ru 的存在状态有关。C. Roth 等^[37] 采用两种不同的方法合成了粒径、分散度、合金度不同的 PtRu/C 催化剂,详细考察了其甲醇氧化和抗 CO 性能。单电池测试结果表明,H₂/CO 作为阳极燃料时,当 CO 浓度较低时,自制的 PtRu/C 催化剂已经能将 CO 完全氧化,这是因为在纯 Ru 上 CO 能够在 200 mV(vs. RHE)就开始氧化,因此分散态的 Pt、Ru 要比合金态的 PtRu 具有更高的活性。但是当 CO 浓度较高时,Ru 不能提供

足够的活性点来促使 CO 的氧化,因此部分的 Pt 会被 CO 毒化,这时合金态的 PtRu 要比分散态的 Pt、Ru 具有更高的活性。由上述文献可知,PtRu 催化剂中 Pt、Ru 的原子比例及其存在状态对于甲醇及 CO 的氧化活性有重要影响,因此开发新型 PtRu 催化剂必须要考虑这两个因素。

PtSn 是另一个研究较为广泛的二元 Pt 基催化剂。但 Sn 的助催化作用可能不同于 Ru,PtRu 催化剂中 Ru 无论以分散态(混合态)还是以合金态与 Pt 共存,都具有显著的助催化作用,而 Sn 的作用可能因其存在状态不同而有所区别。合金结构的 Sn 能使 Pt 的 d 电子轨道部分填充,并能影响 Pt-Pt 键的键长,这虽不利于甲醇在 Pt 表面的吸附,也不利于 C—H 键的断裂,但是能减弱 CO 等中间产物在催化剂表面的吸附,这与 PtRu 合金催化剂中 Ru 的作用是不一样的^[38]。A. Aricò 等^[39]认为 PtSn 存在协同作用,Pt : Sn 摩尔比为 3 : 1 时对于甲醇的氧化活性最好,此时催化剂中从 Sn 转移到 Pt 的电子数最多。另外,Pt 和 PtSn 合金两种不同物相共存可能是提高催化活性的关键,这也与 PtSn 合金中 Sn 的含量有关^[40]。PtSn 催化剂中 Sn 的氧化物能在较低过电位下产生含氧物质如 OH_{ads} 等,这有助于消除 Pt 表面吸附的有毒中间产物,从而促进甲醇的氧化。J. Sobkowski 等^[41]研究表明,Sn 只能在 0.4~0.8 V 的电位区间对甲醇氧化具有促进作用,如果电位继续升高,则会导致 Sn 的溶解。目前关于 Sn 的加入对甲醇在 Pt 催化剂上的反应是否有助催化作用以及 Sn 的有效含量等问题都还存在较大的争议。M. M. P. Janssen^[42]和 M. Watanabe^[43]等的研究结果表明在 Pt 表面沉积少量的 Sn 能使 Pt 对甲醇的氧化活性提高 50~100 倍;而其他的研究结果却显示 Sn 对 Pt 的助催化作用较小,甚至能减弱 Pt 对甲醇的电催化活性^[40,44-47],这与 PtSn 催化剂的制备方法和处理过程有关。通常认为如果 Sn 的加入表现助催化作用,则这种作用主要通过电子效应来实现,这与 Ru 的加入能带来多重助催化效应不一样。在实际的反应电位下,氧化物的存在对于提高催化剂的性能很有意义^[48-61],这是因为含氧物质及含氧官能团的存在,更利于表面含氧物种的形成。

此外,W 的加入能显著增加 Pt 临近位置上 OH_{ads} 的数量,从而有助于反应(1-6)的进行。WC 的表面电子结构与 Pt 类似^[62],作为催化剂应用于催化加氢、催化重整等反应,具有良好的稳定性和抗中毒性能^[63]。WC 及 WO_3 对甲醇氧化的助催化作用可能是由于反应过程中 WO_x 在 W(IV)与 W(V)、W(VI)之间的迅速变化所致。一般认为这种转变有助于水的解离和吸附,能增加催化剂表面的含氧基团,同时对吸附在 Pt 表面的质子的转移也有一定的促进作用。该类催化剂中的协同作用依赖于 Pt 在 WO_3 颗粒周围的分散程度及两种元素的原子比。 WO_x 载 Pt、Pd 等催化剂对葡萄糖^[64]、甲醇^[65-69]、乙醇^[70]、甲酸^[71-72]等有机

小分子的电化学氧化性能有明显促进作用,其原因是 Pt 表面的溢流效应^[70,72-75],即 Pt 上的电化学反应产生的氢可以很快转移至 WO_3 上形成钨氢铜。 WO_3 以 H_xWO_3 的形式快速转移氢,加快了甲醇氧化脱氢,从而提高催化活性和抗毒化能力。和 W 位于同一副簇的 Mo 也具有与 W 相似的催化活性。Wang 等^[76]的工作证实钼酸盐有助于甲醇氧化,并认为 Mo 的助催化作用来自于 Mo(III)和 Mo(VI)之间的转变, $\text{Pt}_{75}\text{Mo}_{25}$ 催化剂的抗 CO 毒化能力和 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 相当^[77]。L. Li 等^[78]发现虽然 PtMo/C 的甲醇氧化活性要比 PtRu/C 低,但是 PtMo/C 催化剂抗 CO 毒化性能更佳。在 PtW(Mo) 催化剂中,W(Mo)的助催化作用可能是二者均能形成 W(Mo)青铜这种中间产物,这种产物来自于反应过程中 W(Mo)状态的迅速转变^[79],它能活化分解水分子,从而提供丰富的含氧活性物种。至于 W(Mo)氧化物及其碳化物的稳定性尚存有争论。T. E. Shubina 等^[80]通过量子化学密度泛函理论计算了 PtRu 、 PtMo 、 PtSn 表面吸附 CO 和 OH 基团结合能的变化,认为 PtMo 、 PtSn 是比 PtRu 更好的抗 CO 毒化的催化剂。在 PtMo 催化剂中,CO 分别在 Pt 和 Mo 表面吸附,而 OH 只在 Mo 表面强烈吸附;在 $\text{Pt}_3\text{Sn}(311)$ 催化剂中,CO 只在 Pt 表面吸附,而 Sn 对 OH 的吸附具有很好的活性,这对研究 DMFC 阳极催化剂具有指导意义。

除此之外,其他二元、三元、多元合金催化剂^[43,81-99]及碳化物^[100-102]、氧化物^[53,55]、混合型氧化物载体^[103-105]也有广泛研究,囿于篇幅的限制,这里不再做详细阐述。

1.2.2 DMFC 阴极催化剂

Pt 催化剂具有较高的催化活性和良好的稳定性,是低温燃料电池应用最为广泛的阴极催化剂。尽管如此,还需降低催化剂的成本,提高其对氧还原反应的活性(避免过氧化氢的生成)及本身的电化学稳定性。

氧还原的标准电位是 1.23 V,而实际上由于动力学的限制,氧还原过电位可达 0.3~0.4 V,大约是氢氧化过电位的 10 倍。这是因为氧和反应过程中水分解产生的 OH^- 在 Pt 表面的吸附速度十分缓慢。因此在燃料电池的研究中,研究开发具有较好氧还原活性的催化剂意义重大。

另一方面,针对 DMFC 存在较严重的甲醇渗透现象,阴极催化剂的选择和设计也必须充分考虑到甲醇对催化剂的毒化作用^[13,106]。由于 Pt 对甲醇比较敏感,而在现有的技术条件下 DMFC 中阳极燃料向阴极的渗透很难避免。渗透的甲醇将会与 Pt 进行反应,从而占据 Pt 对氧还原反应的活性位,降低 Pt 和燃料的利用率。同时还会形成混合电位,增大阴极的极化过电位,从而影响电池的性能^[107]。随着 DMFC 的研制日益受到重视并开始向实用化方向发展,研制具有

较好氧还原催化活性且同时具有良好抗甲醇性能的阴极催化剂具有一定的理论意义和较高的实用价值。

目前阴极氧还原催化剂的研究主要集中在如下几个方面:

(1) Pt 及其合金催化剂,或是具有特殊形貌(晶型)的 Pt 催化剂^[108]

合金催化剂已经被证明能有效提高催化剂的活性及稳定性^[109-110],这是因为合金元素的引入一方面能够缩短 Pt-Pt 键的键长,另一方面引入的其他金属元素在电化学环境中能有效延缓 Pt 的腐蚀,使催化剂的稳定性得到提高。Markovic^[111]等研究了单晶 Pt 上的氧还原活性,发现单晶 Pt 上氧还原的活性顺序是(100)<(110)<(111)。另外,合金度、粒径大小及制备条件也会对催化剂的氧还原活性产生影响^[112]。

(2) 非 Pt 合金催化剂,如 Pd、Ru、Au 等贵金属

目前研究表明,Fe、Pd 等修饰 Pt 能一定程度上具有抗醇性,但是 Pt 的存在,不能杜绝渗透到阴极的醇类的氧化。虽然 Pd 在酸性溶液中具有较好的抗甲醇性能,且价格便宜,但是其对氧还原的活性很低^[113],也很难实际应用于 DMFC。为了提高 Pd 在酸性环境中的氧还原活性,科研工作者开发了 Pd 的系列合金,如 Pd-Co^[114-121],Pd-Fe^[107,122-124],Pd-Ni^[125-126],Pd-Ti^[127],Pd-Sn^[128],Pd-Cu^[129],Pd-Au^[130],Pd-Co-Au^[127],PdFeIr^[131]等催化剂,并研究了其氧还原的相关机理^[132]。实验结果显示,Pd 的合金能够有效地提高对氧还原的活性,而且还具有一定的抗醇性,适用于 DMFC 阴极催化剂^[107]。另外,Au、Ru 等合金催化剂也有广泛的研究,其金属合金较单一的金属催化剂要具有更高的活性及稳定性。

(3) 非贵金属催化剂,如卟啉、大环有机物、聚吡咯、FeNC 等

一些有机大环化合物(如铁卟啉等)活性较高、成本较低,有甲醇存在时对氧的还原有很好的选择性。R. W. Reeve 等人^[133]研究了过渡金属簇化合物在氧饱和的甲醇酸性溶液中的电化学活性,发现 RhRu₅S₅ 和 ReRu₅S₅ 活性最好且有良好的抗醇性。因此人们将其作为有潜力的抗甲醇阴极催化剂来研究^[134-138],但是这类有机金属化合物对氧还原活性很低^[139-140]且不稳定。此外,FeNC 和 CoNC 等非 Pt 催化剂也有广泛的研究。J. P. Dodelet^[141]及其合作者以微孔碳为载体制备了 FeNC 催化剂,单电池测试结果发现,作为阴极催化剂时在电池电压大于等于 0.9 V 时,其最大质量活性与 0.4 mg/cm² Pt/C 催化剂的电流密度相接近,显示出极大的优势。但是由于催化剂本身的稳定性问题,目前尚无法在燃料电池中得到实际的应用。

(4) 功能化催化剂载体,优化催化剂及电极制备方法,提高 Pt 的利用率降低 Pt 的用量

这主要通过提高 Pt 在载体的分散度,降低金属粒子粒径来实现;也可以通过优化电极制备过程,增加催化剂和电解质的接触面积来实现。乙二醇法是利用乙二醇的还原性和介电常数大等特性,以其作为分散剂和还原剂合成高度分散的催化剂。但是此方法合成时间比较长,仅仅是高温还原就需要 3 h 以上^[142]。S. Q. Song 等^[143]结合交替微波和乙二醇合成的优点,首次采用交替微波乙二醇技术,合成了高载量的 Pt/C 催化剂,结果显示合成的催化剂粒径小且分布均匀,具有与商业 Pt/C 催化剂相当的氧还原活性。该方法合成过程简短,耗时约 2 min,这较之前的还原时间(3~6 h)大幅度缩短,是一种高效、快速的催化剂制备方法。此外,功能化催化剂载体,引入其他元素对于提高催化剂活性也具有促进作用。L. F. Cheng^[144]采用次磷酸钠还原法制备了 P 修饰的 Pd/C 催化剂,其中 Pd 的平均粒径约为 2.0 nm。XPS 和 XRD 结果分析表明 P 成功掺杂 Pd 原子并与 Pd 形成合金,由此得到的 PdP/C 催化剂具有与 Pt/C 催化剂相似的性能,其氧还原活性要优于 Pd/C 催化剂。

1.3 DMFC 催化剂载体

催化剂载体起到支撑金属颗粒、导电、传质等特殊作用,其性质直接影响催化剂的性能。因此,合适的催化剂载体必须满足导电性好、利于传质、电化学稳定性好、能增强金属—载体相互作用力等要求。目前对于催化剂载体的研究主要集中在以下几个方面。

1.3.1 碳黑载体

碳黑载体(Vulcan XC-72、乙炔黑、Ketjen 黑等)具有较大的比表面积,有利于提高催化剂中金属微粒的分散性,同时具有良好的导电性^[145],在燃料电池中得到广泛的应用。在燃料电池运行过程中,温度^[146]、湿度^[147,148]、气体压力和浓度^[147,148]、电压^[149]、Pt 载量及粒径大小^[146,150]、电解质^[151]等因素都会对其稳定性产生影响,从而影响燃料电池的寿命。研究者采取各种方法对碳黑载体进行预处理以提高其稳定性和活性^[152-154]。

碳气凝胶是通过高温碳化有机气凝胶得到的比表面积大、中孔发达、导电性良好的多孔碳材料。与其他碳材料相比,其显著特点是可以通过控制溶胶—凝胶过程中催化剂和溶剂浓度来调节材料颗粒的尺寸和孔径分布,在燃料电池中研究较为广泛^[155-160]。但是在燃料电池中,催化剂的工作环境恶劣,作为非石墨化的碳气凝胶材料很难避免化学性腐蚀,从而降低催化剂的稳定性。

介孔碳是最近发现的新型非硅基介孔材料,具有大的比表面积和孔体积,作

为催化剂载体、储氢材料、超级电容器等得到重要应用^[161-163]。常用模板法^[164-168]合成介孔碳, Yu 等^[169]利用模板法制备 DMFC 用 PtRu 阳极催化剂, 在 DMFC 中即使金属负载量比 E-TEK 公司商品化的 PtRu/C 催化剂降低 25%, 电池的最大功率密度却提高 15%。这表明用其作为催化剂载体对于燃料电池尤其是需要高负载量催化剂的 DMFC 显示出极好的应用前景。

介孔碳根据结构的不同可分成三类: ① 具有单一孔径的三维相通的介孔碳, 代表性的载体是 CMK-3^[170]。其利于催化性能提高的原因是大的比表面积有利于催化剂的高度分散, 三维相通的孔道有利于反应物和产物的扩散, 在燃料电池中体现出来的就是浓差极化较小。② 大孔和介孔兼有并且三维相通的多孔碳, 代表性的载体是周期有序连续多孔碳^[171]和壳核结构的碳胶囊^[161]。它除了具有第一种介孔碳的优点外, 大孔和介孔同时存在可以有效减少物料在孔道内传输的路程和时间。③ 石墨化的介孔碳, 代表性的载体是碳纳米圈^[172]和中空石墨碳^[162]。这种石墨化的介孔碳相对于前两种介孔碳比表面积要小, 但也具有较好的催化效果, 其原因是载体利于金属颗粒的分散, 而且石墨化程度提高能增强金属颗粒与载体之间的相互作用力, 这种相互作用力有助于催化剂活性及稳定性的提高^[173-176]。其他的碳材料如中空碳球^[161, 177]、碳半球^[178-179]等也有广泛的研究, 由于它们的比表面积较大, 在传质方面较传统碳粉更有优势。但是在催化剂的制备过程中, 部分的 Pt 可能会被包覆在孔道内, 从而有可能导致催化剂的利用率降低。另外, 由于本身石墨化程度不高, 也同样存在稳定性问题。

1.3.2 石墨化碳载体

石墨化碳载体由于其石墨化程度高, 具有特殊的物理化学性质, 导电性和电化学稳定性好, 有利于改善燃料电池的稳定性^[180-182]。其中最常见的是碳纳米管(CNTs)和石墨烯。对于 CNTs 来说, 由于其具有完美的石墨化结构表面呈惰性, Pt 等贵金属粒子很难在其表面均匀负载, 而且其亲水性很差、容易缠绕, 不利于直接用做催化剂载体, 对其进行前期处理十分必要。

为了解决这个问题, 科研工作者采用了 HCl、HF、H₂SO₄、HNO₃、O₃、K₂Cr₂O₇、HClO₄、H₃PO₄、KMnO₄、OsO₄、RuO₄、NaNO₂、H₂O₂、柠檬酸、多聚磷酸、混酸等^[183-192]方法对 CNTs 进行表面功能化修饰、掺杂^[193]、刻蚀^[194-195]、化学接枝^[196-200]等, 以增强金属颗粒与 CNTs 表面的相互作用力。或者是采用 KOH 对 CNTs 进行扩孔处理, 以增大其比表面积^[201]。在进行前期处理的过程中, CNTs 的表面会被氧化腐蚀, 形成缺陷, 产生诸如羰基、羧基^[188, 202]、氨基^[197]、磺酸基团^[203]等特殊官能团, 这些基团有利于金属纳米粒子的吸附, 能有效增强载