

直接乙醇燃料电池电催化剂研究进展

朱 昱,周燕琴,魏金栋,张 宇,倪红军*

(南通大学机械工程学院,江苏南通 226019)

摘要:综述了直接乙醇燃料电池阳极催化剂的催化反应机理、铂系和非铂系电催化剂,详细介绍了铂系催化剂中单一金属催化剂、二元合金催化剂和三元及多元复合催化剂的研究现状,并对电催化剂的研究方向进行了展望。

关键词:直接乙醇燃料电池;电催化机理;阳极电催化剂

中图分类号:O643.3;TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0018-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.005

Research progress of anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell

ZHU Yu, ZHOU Yan-qin, WEI Jin-dong, ZHANG Yu, NI Hong-jun*

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The catalytic reaction mechanism of anode electrocatalysts, Pt-based catalysts and non-Pt-based catalysts for direct ethanol fuel cell are reviewed. Particularly, the research progress of Pt-based catalysts, including single metal, binary alloys, ternary alloys, multi-alloys and composite electrocatalysts, are introduced. The development directions of electrocatalysts in the future are prospected as well.

Key words: direct ethanol fuel cell; mechanism of electrocatalysts; anode electrocatalysts

随着世界能源危机问题的日益突出和对环境保护的强烈需求,质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种无污染、高效的发电方式引起了人们的兴趣。直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)作为 PEMFC 的一种,具有无污染、无噪音和能量转化效率高等优点,但燃料甲醇沸点较低(64.5℃)易产生有毒蒸气。相比较之下,直接乙醇燃料电池(direct ethanol fuel cell, DEFC)中燃料乙醇无毒,可由农作物发酵生成,发生的氧化反应与甲醇类似,并且具有更高的能量密度(8 kWh/kg 与 6.1 kWh/kg)^[1]。同时 DEFC 燃料电池无污染、系统简单、运行便捷,更为重要的是燃料供应系统可与现有的加油站兼容,因此未来在小型便携式电子设备和电动汽车等方面有很好的发展前景^[2-3]。

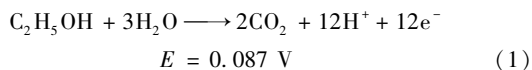
现阶段,DEFC 的功率密度仍然不及氢氧质子交换膜燃料电池或 DMFC 燃料电池,尚无法达到工业应用的水平。主要原因为乙醇氧化速率过慢、中间产物毒化金属催化剂和碳载体易受酸腐蚀等。更深入的原因为乙醇氧化反应涉及 C—H 和 C—C 键的断裂同时形成 C=O 键,使得氧化反应实际机理比较复杂^[4];中间产物如 Pt—OCH₂CH₃、Pt—CHOHCO₃、(Pt)₂=COHCH₃、Pt—COCH₃ 和 Pt=C=O 在低电

势下难以继续氧化^[5],吸附在催化剂表面使催化剂中毒从而降低 DEFC 性能。因此,开发高效的催化剂提高反应速率和催化效率成为一项具有挑战性的工作。近年来,研究者对 DEFC 电催化剂进行了大量的探索,主要针对碳材料负载的二元、三元以及多元合金和复合催化剂的催化活性进行了研究,并取得了一些成果。

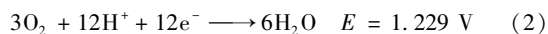
1 DEFC 阳极催化剂催化反应机理

直接乙醇燃料电池电解液分为酸性和碱性 2 种。在酸性介质中乙醇的反应如下:

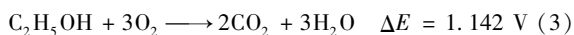
阳极反应:



阴极反应:



总反应:



在乙醇的氧化机理研究中,对酸性介质下乙醇反应机理研究较多^[6-7]。乙醇电氧化过程中存在 Pt—CO、Pt—CO—CH₃、Pt—OCH₂—CH₃ 等吸附物种。相关研究者认为,乙醇燃料吸附在金属表面之后,所处的电极电位不同,发生的乙醇氧化反应也不同,如

收稿日期:2015-09-15

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);南通市应用研究计划项目(BK2014052, BK2014053)

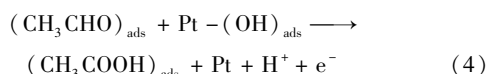
作者简介:朱昱(1972-),男,硕士,教授,研究方向为新材料及 CAD/CAM;倪红军(1965-),男,博士,教授,研究方向为新能源汽车和燃料电池,通讯联系人,0513-85012671, ni_hj@ntu.edu.cn。

表1所示。

表1 不同电极电位下发生的乙醇阳极氧化反应

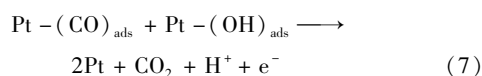
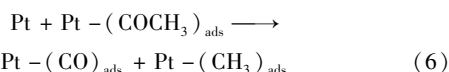
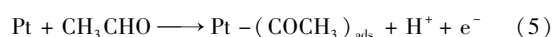
乙醇主要氧化反应	化学反应式	电位/V
乙醇氧化生成乙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	> 0.8
发生水的解离吸附	$\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{Pt}-(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.6 ~ 0.8
乙醇氧化生成乙醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	< 0.6

这样,被吸附的乙醛可能会发生氧化生成乙酸,反应为式(4):



随着研究的深入,发现当乙醇浓度较高时,乙醇氧化为乙醛而不需要额外的氧原子,使得乙醛成为主要产物;乙醇浓度较低时,则含水量较高,有利于发生水的解离吸附,使乙酸和 CO_2 成为主要产物。

在室温条件下,实现乙醇完全电催化氧化成 CO_2 比较困难。反应过程中乙醇氧化的中间产物可能吸附在Pt表面,发生式(5)~式(7)的反应。产生的中间产物易毒化催化剂。



在碱性介质中乙醇的反应如下。

阳极反应:



阴极反应:



总反应:



研究者认为实际反应过程中,在碱性介质中乙醇氧化的唯一产物为乙酸,很难产生 CO_2 ^[8]。因此,基于2种不同反应介质中DEFC燃料电池的复杂反应机理,寻找高效的催化剂能够减少或避免中间产物CO的形成或者在较低电位下即可将其氧化是当前研究的热点和难点。

2 DEFC 阳极电催化剂

贵金属铂被证明是用于低温燃料电池的最佳催化剂活性组分,Pt基能够与很多带电物种发生吸附

作用,并且强度适中,形成活性物种从而促进反应进行。但是,铂金属价格昂贵,资源短缺,因此,研究者也致力于寻找可代替的非铂系催化剂。对于阳极催化剂而言可以分为铂系催化剂和非铂系催化剂2类。同时,随着研究的深入,针对铂系催化剂,研究者通过加入第二或第三成分组元,使得催化剂在酸性条件下具有足够的稳定性和氧化性,在一定程度上防止电催化剂中毒。因此,将电催化剂的研究根据添加的组分可以分为3类,单一金属催化剂、二元合金电催化剂、三元及多元复合催化剂。

2.1 铂系催化剂

2.1.1 单一金属催化剂

在单组元的催化剂中,Pt催化剂在酸性介质中对乙醇的电化学氧化具有较高的催化活性与稳定性。目前对单一金属催化剂而言,主要从改进制备方法和开发新型催化剂载体2方面开展工作,从而制备高效的阳极催化剂。

Lázaro等^[9]分别采用硼氢化钠、甲酸和乙二醇还原法制备Pt/CNC(carbon nanocoils)阳极催化剂并比较其物理和电化学性能。研究发现,采用硼氢化钠和乙二醇还原法制备得到的Pt/CNC对乙醇氧化具有更高的电流密度。Marta等^[10]致力于制备形状可控的Pt催化纳米粒子,主要采用反相微乳液法^[11]通过控制盐酸在水相中的比例从而制备出形状可控的Pt₍₁₀₀₎纳米粒子,分别将Pt八面体结构、Pt₍₁₀₀₎、商业化Pt3种催化剂作为阳极催化剂应用于直接乙醇燃料电池进行对比实验。结果表明,Pt₍₁₀₀₎催化剂使DEFC的催化性能从14 mW/mg提高到24 mW/mg,并且与商业化Pt催化剂相比,制备出的Pt₍₁₀₀₎催化性能高3倍。

目前广泛应用的催化剂载体主要为Vulcan XC-72、碳纳米纤维和碳纳米管等,石墨烯作为新型碳材料,由于其极高的比表面积特性(2 630 m²/g)高于石墨(10 m²/g)、Vulcan XC-72(254 m²/g)和碳纳米管(1 300 m²/g)以及电子迁移率在室温下可超过15 000 cm²/(V·s)等优点^[12-13],因此研究者尝试以石墨烯或经过改性后的石墨烯作为催化剂载体并研究其催化性能。Sun等^[14]采用溶胶-凝胶法制备5种不同纳米尺寸的Pt/磺化石墨烯(Pt/sG)作为碱性DEFC燃料电池阳极催化剂。理论计算表明,sG中的磺酸官能团可以增强Pt的吸附能,进而降低CO对Pt的吸附能力。实验结果表明,CV测量曲线中Pt-sG(2.5 nm)具有最高的峰值电流为3 480 mA/g;Pt-sG(2.5 nm)的乙醇氧化活性高于

炭黑负载的 Pt(2.5 nm) 催化剂。

单一金属催化剂具有良好的催化效果,但由于乙醇不完全氧化产生的一些中间产物会对电极产生强吸附作用,而使其催化活性迅速降低,同时若全以贵金属作为催化剂,成本过高无法满足实际应用。因此研究者通过研究多元合金催化剂或寻求廉价金属以提高金属催化剂的氧化还原能力,进而降低催化剂成本。

2.1.2 二元合金催化剂

为进一步提高 DEFC 中电催化剂的活性以及解决阳极 CO 中毒问题,研究者通过加入第二种金属,增加吸附 OH 物种的浓度,直接参与 CO 的电化学氧化反应,从而防止催化剂中毒。目前,研究较多的是以碳材料或其他材料为载体的 PtSn、PtRu、PtPd、PtMo、PtW、PtCo、PtIr、PtNi、PtFe、PtCu、PtCr、PtMn 和 PtPb 等二元合金催化剂^[15-18]。

在使用合金催化剂(如 PtRu 或 PtSn)氧化乙醇时,由于 Ru 或 Sn 金属对水分子吸附形成 M-OH 的电位较低因而反应较容易,所以可使 Pt-OH 容易氧化得到 CO₂ 以及 Pt-COCH₃ 氧化得到乙酸(CH₃COOH)。对于 DEFC 而言,Sn 的加入在修饰催化剂表面特性和降低中间产物氧化活化能方面起到了重要作用^[19]。Wang 等^[20]采用多元醇制备方法,研究比较酸处理后的 PtSn/石墨烯催化剂(PtSn/G-A)与未经过酸处理 PtSn/石墨烯催化剂(PtSn/G)的性能。由于反应溶液酸碱平衡的调节及石墨烯结构的改变,经过酸处理后的石墨烯 PtSn 负载量增加。PtSn/G-A 的阳极峰值电流为 548.9 mA/mg,高于 PtSn/G 的阳极峰值电流 427.1 mA/mg。

除了 Sn 以外,研究者采用新型制备方法对其他二元合金催化剂的催化性能也进行了研究。李志扬等^[21]采用静电纺丝技术与烧结工艺相结合的方式制备了 PtPb 纳米催化剂。结果表明,在预氧化温度为 300℃、碳化温度为 800℃ 的条件下,纤维载体的直径在 200 nm 左右;催化粒子粒径约为 3.05 nm,并且催化粒子分散均匀;对乙醇氧化反应的最大峰电流密度达到 125 mA/cm²。李琳等^[22]采用微波法合成了 PtMo/C、Pt₂Mo/C、Pt₃Mo/C、Pt₄Mo/C 催化剂,与单组元 Pt/C 和 Mo/C 催化剂进行分析比较。表 2 中 Pt₂Mo/C 第 1 圈的峰电流密度为 48.15 mA/cm²,衰减率为 14.6%,乙醇氧化催化剂的稳定性优于其余催化剂。并且 Mo 的加入使得 Pt/C 催化剂的稳定性得到了明显的提高,衰减速率明显降低。相比较之下,Pt₂Mo/C 催化剂具有最好的乙醇氧化催化

活性。

表 2 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中扫描 150 圈的峰电流密度及衰减率

催化剂	1 圈循环伏安扫描后的峰电流/ (mA·cm ⁻²)	150 圈循环伏安扫描后的峰电流/ (mA·cm ⁻²)	衰减率/ %
Pt/C	39.57	17.53	55.7
PtMo/C	29.55	20.83	29.5
Pt ₂ Mo/C	48.15	41.13	14.6
Pt ₃ Mo/C	26.77	16.65	37.8
Pt ₄ Mo/C	26.62	15.99	39.9

随着催化剂研究的深入,研究者发现二元合金催化剂在一定程度上提高了 DEFC 的性能。为了进一步减少 Pt 的负载量以及提高催化剂的催化性能和稳定性,因此逐渐研究三元及多元复合催化剂,并分析其作用机理及对乙醇的催化氧化性能。

2.1.3 三元及多元复合催化剂

三元或四元合金催化剂不仅使 Pt 能维持高活性,而且多元合金的状态可以降低 Pt 对 CO 的吸附力进而达到抗毒化与延长催化反应寿命的效果。因此除二元合金外,研究者也尝试合成三元和四元合金催化剂并研究其催化性能。当前对 DEFC 燃料电池催化剂研究较多的是在 Pt-Sn 催化剂中添加第三组元,如 Pt-Sn-M/C 催化剂(M = Ru、Rh、Re、Ir、Pd、Ni、Mo 等)。除此之外,对 PtRuAu、PtCrCu、PtFe 分别与 Cr、Co、Ni、Mn、Cu 组成的三元合金或者合金与其氧化物的复合催化剂等也进行研究^[23]。

孙洪岩等^[24]采用改良的 Bönemann 法合成了平均粒径分别为 2.71、3.36、2.17、2.38 nm 的 Pt/C、Pt-Ir/C、Pt-SnO₂/C 和 Pt-Ir-SnO₂/C 阳极电催化剂,研究其在酸性介质中电催化氧化乙醇的性能。实验发现,Pt-Ir-SnO₂/C 三元催化剂最佳摩尔配比为 Pt: Ir: SnO₂ = 1: 0.07: 1。电化学测试结果表明,在相同条件下,Pt-Ir-SnO₂/C 电催化剂对乙醇氧化具有更好的催化活性和稳定性。Ir 和 Sn 的协同作用可以降低 Pt-Ir-SnO₂/C 催化剂对乙醇氧化反应的活化能,有效地提高乙醇电催化活性。Fatih 等^[25]通过硼氢化钠还原法合成了一系列的四元 Pt₃₀Ru₃₀Ir_{40-x}Sn_x/C 催化剂,平均尺寸为 4.9 nm,与商业的 Pt₆₇Ru₃₃/C 和 Pt₈₃Sn₁₇/C 催化剂进行性能比较。结果表明,经过长时间性能测试后得到的 Pt 活性大小为: Pt₃₀Ru₃₀Ir₁₀Sn₃₀ > Pt₃₀Ru₃₀Ir₄₀ > Pt₃₀Ru₃₀Sn₄₀ > Pt₈₃Sn₁₇ > Pt₆₇Ru₃₃。Pt₃₀Ru₃₀Ir₁₀Sn₃₀/C (1:

1.5:0.5:2) 催化剂相比于商业催化剂 $\text{Pt}_{67}\text{Ru}_{33}/\text{C}$ (1:1) (HISPEC 5000) 和 $\text{Pt}_{83}\text{Sn}_{17}/\text{C}$ (3:1) (E-tek) 在 DEFC 工作温度为 90°C 时表现出更高的稳定性和催化性能,在阴极没有 O_2 的背压情况下功率密度为 $29\text{ mW}/\text{mg}$,远高于 $\text{Pt}_{30}\text{Ru}_{30}\text{Sn}_{40}/\text{C}$ (1:0.8:2) 催化剂的功率密度 $19\text{ mW}/\text{mg}$;对 DEFC 而言,Sn 的加入使得四元 $\text{Pt}_{30}\text{Ru}_{30}\text{Ir}_{10}\text{Sn}_{30}/\text{C}$ 和三元 $\text{Pt}_{30}\text{Ru}_{30}\text{Sn}_{40}/\text{C}$ 的催化性能高于 $\text{Pt}_{30}\text{Ru}_{30}\text{Ir}_{40}/\text{C}$ 和 $\text{Pt}_{67}\text{Ru}_{33}/\text{C}$ 。

研究者对添加 Ni 后合成的催化剂性能也进行了研究。Luanna 等^[26] 采用了聚合物前驱体法制备了 $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ (3:1)、 $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{C}$ (3:1)、 $\text{Pt}_3\text{SnNi}/\text{C}$ (3:1:1) 做对比实验,制备出的催化剂平均晶粒尺寸分别为 3.6 、 5.7 、 7.2 nm 。实验结果表明, $\text{Pt}_3\text{SnNi}/\text{C}$ 纳米电催化剂在性能测试后期对乙醇氧化反应的最高瞬时电流密度为 $16\text{ mA}/\text{mg}$,远高于 PtNi/C 催化剂 ($0.22\text{ mA}/\text{mg}$);Sn 和 Ni 的加入使得三元催化剂更加稳定,形成合金改变了 Pt 的电子特性并且与 Sn 产生协同效应,有利于除去吸附在 Pt 表面上的 CO 并降低 CO 氧化的活化能,从而促进了乙醇氧化反应。Almeida 等^[27] 采用硼氢化物还原水性金属盐的制备方法制备了 PtSnM/C 催化剂 ($M = \text{Fe}$ 、 Ni 、 Pd 和 Ru),经过荧光法筛选活性较高的催化剂为 $\text{Pt}(80)\text{Sn}(10)\text{Fe}(10)/\text{C}$ 、 $\text{Pt}(80)\text{Sn}(10)\text{Ni}(10)/\text{C}$ 、 $\text{Pt}(70)\text{Sn}(20)\text{Pd}(10)/\text{C}$ 、 $\text{Pt}(70)\text{Sn}(10)\text{Ru}(20)/\text{C}$ 4 种催化剂。 $\text{Pt}(80)\text{Sn}(10)\text{Fe}(10)/\text{C}$ 表现出对乙醇的催化氧化活性最高为 $13.2\text{ A}/\text{g}$,其次为 $\text{Pt}(80)\text{Sn}(10)\text{Ni}(10)/\text{C}$ ($10.6\text{ A}/\text{g}$)、 $\text{Pt}(70)\text{Sn}(20)\text{Pd}(10)/\text{C}$ ($9.3\text{ A}/\text{g}$)、 $\text{Pt}(70)\text{Sn}(10)\text{Ru}(20)/\text{C}$ ($3.1\text{ A}/\text{g}$)、 $\text{Pt}(80)\text{Sn}(10)\text{Fe}(10)/\text{C}$ 的单电池功率密度为 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$,高于 PtSn-Etek 功率密度。

虽然三元或四元催化剂在乙醇氧化性能上优于二元合金催化剂,且能够减少贵金属 Pt 的用量,但是多元催化作用实际机理更为复杂,因此还有待进一步研究。

2.2 非铂系催化剂

由于 Pt 基催化剂成本较高,因此寻求可替代金属 Pt 的廉价金属已成为燃料电池催化剂研究的一个重要方向。在可能的非铂系替代催化剂中主要有 3 类: Pd 基电催化剂,Co 和 Fe 作为第二或第三添加组元,过渡金属。

Pd 在地球上的含量较丰富,价格相对低廉。对 DEFC, Pd 基电催化剂是非铂系催化剂中较有希望的替代者。Carrera - Cerritos 等^[28] 研究了 Pd/C (Vulcan carbon) 作为阳极催化剂在碱性 DEFC 中的

性能及稳定性,采用改良的多元醇制备方法制备出以 C 负载的 Pd 基 NP (nanopolyheral)、NB (nanobar) 和 NR (nanorod) 纳米催化剂。根据温度和乙醇浓度对开路电压的影响来分析比较 3 种催化剂对 DEFC 性能的影响,研究发现,在温度为 298 K 、 $3\text{ mol}/\text{L}$ 乙醇浓度时 NB/C、NP/C 和 NR/C 最大功率密度分别为 8.1 、 6.8 、 $6.0\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。经过 50 次循环后 NP/C 和 NB/C 最大功率密度略微减少,表现出更好的稳定性。

Co 和 Fe 的阳离子在酸性溶液中对氧还原反应表现的催化活性是最高的,研究者对 PdCo 、 NiCoFe 、 PdCoMo 等复合催化剂进行研究^[29]。Wang 等^[30] 将次磷酸钠作为还原剂,采用快速还原法合成 $\text{PdCo}/\text{还原氧化石墨烯片}$ (PdCo/RGO)。改变 Pd 与 Co 以 RGO 为催化剂载体的负载量,分别比较 Pd/RGO 、 $\text{PdCo}^*1/\text{RGO}$ 、 $\text{PdCo}^*2/\text{RGO}$ 、 $\text{PdCo}^*5/\text{RGO}$ 作为催化剂的醇类氧化性能。结果表明, PdCo/RGO 纳米粒子平均尺寸为 10 nm ; $\text{PdCo}^*5/\text{RGO}$ 在甲醇或者乙醇中测试的稳定电流密度都是最高,分别为 69 、 $84\text{ mA}/\text{mg}$;无论是甲醇还是乙醇的电氧化过程, $\text{PdCo}^*5/\text{RGO}$ 表现出最好的稳定性和抗含碳中间体 CO 毒性。

在可能的非铂系替代催化剂中,热解或非热解的过渡金属大环螯合物也较引人注意,过渡金属氧化物按其结构可以分为钙钛矿型氧化物、尖晶石型氧化物和烧绿石型氧化物,其中钙钛矿型氧化物有较好的氧还原催化活性。钙钛矿型氧化物结构通式为 ABO_3 ($A = \text{La}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba , $B = \text{Co}$ 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Cr)。它们有可能促进氧获得 4 个电子而被还原。但是非铂系催化剂在活性和稳定性方面与铂系催化剂存在一定差距,因此需要进一步研究。

3 发展前景

随着 DEFC 燃料电池催化剂研究的深入,如何能在较低的电位下使 C—C 键更容易打开,如何促进形成吸附 OH 的物种使乙醇尽可能向 CO_2 转换已成为研究的主要问题,因此还需围绕以下几个方面做进一步研究。

(1) 加深复合催化剂作用机理的研究。加深催化作用机理的研究,通过加入其他金属形成复合催化剂改变 Pt 表面电子状态,提高催化剂的稳定性和催化活性。

(2) 开发新的非贵金属或载体材料。催化剂是燃料电池中关键材料之一,其成本占燃料电池成本

的 1/3,因此通过以 Pd、Co 和 Ni 等过渡金属代替 Pt,在达到催化性能和稳定性的条件下,可大大降低 DEFC 的成本。同时开发新型载体材料如石墨烯和纳米核壳结构等,增加催化剂的催化活性,从而提高 DEFC 燃料电池性能。

(3)改进催化剂制备方法和膜电极的制备工艺。改善已有催化剂的制备工艺或开发新型制备方法,提高 Pt 颗粒在载体上的分散性和均匀性,提高催化剂对乙醇的氧化活性和抗 CO 中毒性。

(4)实现催化剂的大规模化生产。目前制备 Pt 基催化剂的方法大部分适用于实验室的制备,为了使电催化剂的应用更为广泛,还需要朝着大规模生产且制备过程简单易操作、可控和低成本等方向发展。

参考文献

- [1] Vigier F, Coutanceau C, Hahn F, *et al.* On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: Electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 563(1): 81 - 89.
- [2] An L, Zhao T S, Li Y S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50: 1462 - 1468.
- [3] Vohra M, Manwar J, Manmode R, *et al.* Bioethanol production: Feedstock and current technologies [J]. *Journal of Environment Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 573 - 584.
- [4] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1): 1 - 12.
- [5] Iwasita T, Pastor E. A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum[J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39(4): 531.
- [6] Ianniello R, Schmidt V M, Rodriguz J L, *et al.* Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu[J]. *Electroanal Chem*, 1999, 471(2): 167 - 179.
- [7] Song H Q, Qiu X P, Li F S. Promotion of carbon nanotube-supported Pt catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation by ZrO₂ in acidic media[J]. *Applied Catalysis A Gernal*, 2009, 364(1): 1 - 7.
- [8] Liang Z X, Zhao T S, Xu J B, *et al.* Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(8): 2203 - 2208.
- [9] Lázaro M J, Celorrio V, Calvillo L, *et al.* Influence of the synthesis method on the properties of Pt catalysts supported on carbon nanocoils for ethanol oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(9): 4236 - 4241.
- [10] Marta C Figueiredo, José Solla-Gullón, Francisco J Vidal-Iglesias, *et al.* Carbon-supported shape-controlled Pt nanoparticle electrocatalysts for direct alcohol fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 55: 47 - 50.
- [11] Roberto A Martínez-Rodríguez, Francisco J Vidal-Iglesias, José Solla-Gullón, *et al.* Synthesis of Pt nanoparticles in water-in-oil microemulsion: Effect of HCl on their surface structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(4): 1280 - 1283.
- [12] Stoller M D, Park S, Zhu Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498 - 3502.
- [13] Sakhaee-Pour A. Elastic properties of single-layered graphene sheet [J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(1/2): 91 - 95.
- [14] Sun C L, Tang J S, Brazeau N, *et al.* Particle size effects of sulfonated graphene supported Pt nanoparticles on ethanol electrooxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 162: 282 - 289.
- [15] Liliane C Battirola, José F Schneider, Íris C L Torriani, *et al.* Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion® 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(27): 12060 - 12068.
- [16] Zignani S C, Baglio V, Linaresc J J, *et al.* Aricò. Endurance study of a solid polymer electrolyte direct ethanol fuel cell based on a Pt-Sn anode catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11576 - 11582.
- [17] Malika Ammam, Bradley E Easton. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222: 79 - 87.
- [18] Pan Y X, Guo X Y, Li M Z, *et al.* Construction of dandelion-like clusters by PtPd nanoseeds for elevating ethanol electrocatalytic oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 159: 40 - 45.
- [19] Jiang L H, Zhou Z H, Li W Z, *et al.* Effects of treatment in different atmosphere on Pt₃Sn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18(3): 866 - 871.
- [20] Wang Y, Wang X M, Wang Y Z, *et al.* Acid-treatment-assisted synthesis of Pt-Sn/graphene catalysts and their enhanced ethanol electro-catalytic activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(2): 990 - 997.
- [21] 李志扬, 袁善美, 朱昱, 等. 碳纤维基 PtPb 阳极催化剂的制备及其电催化性能[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(1): 96 - 100.
- [22] 李琳, 原鲜霞, 夏小芸, 等. Mo 掺杂对 Pt/C 催化剂乙醇氧化催化性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(10): 1044 - 1048.
- [23] Crisafulli R, Antoniassi R M, Oliveira A Neto, *et al.* Acid-treated PtSn/C and PtSnCu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(11): 5671 - 5677.
- [24] 孙洪岩, 赵莲花, 余凤春. 直接乙醇燃料电池阳极催化剂 Pt - Ir - SnO₂/C 的制备与表征[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(5): 959 - 965.
- [25] Fatih K, Neburchilov V, Alzate V, *et al.* Synthesis and characterization of quaternary PtRuIrSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7168 - 7175.

到染料罗丹明 B (RhB) 的光催化降解实验,结果表明,Fe 的掺杂度为质量分数 0.5% 时,Fe/g-CN 分解速率是纯 g-CN 的 2.5 倍,展现出良好的光催化活性。

Wang 等^[3]通过简单的热解方法,使用尿素为前体和钛酸四丁酯作钛源合成不同钛掺杂浓度的 Ti/g-CN。引入钛可以有效扩展 g-CN 的光谱响应范围,从紫外光区域扩展到可见光区域,使得 Ti/g-CN 在光催化降解 RhB 实验中展现出较高的光催化活性。

1.2 非金属离子掺杂

一般认为,对 g-CN 进行非金属离子掺杂是指其 3-s-三嗪结构单元上的 C、N、H 元素被非金属元素取代。这些非金属元素包括 B、C、N、P、S 等。这些非金属元素引入 g-CN 时,由于电负性不同,会引起内部电子电势的重新分配,促使电子结构发生改变。掺杂后的 g-CN 禁带宽度变窄,光子载流子的迁移率增加,其电子-空穴对分离效率提高,从而提升了催化活性。

Li 等^[4]通过水热处理得到 g-CN 和葡萄糖溶液的混合物,然后高温煅烧合成了 C/g-CN,实现了 g-CN 的碳自掺杂。碳自掺杂 g-CN 能有效改善 g-CN 的光催化性能,是由于 C 和 g-CN 之间的协同效应,不仅增加了可见光的吸收范围,增强吸附能力,而且提高了光诱导电子-空穴对的分离效率。通过葡萄糖实现碳掺杂氮化碳可以为改善 g-CN 光催化性能提供高效、经济、绿色的实现途径。

Zhang 等^[5]使用双氰胺和 [Bmim]PF₆ 作前体,直接混合后高温煅烧,可以很方便地得到掺磷氮化碳材料。分析表明,P 取代的是 g-CN 结构中的 C 元素,P 掺入的 g-CN 表现出良好的结构性质,具有更高的比表面积和较小的结构尺寸,不仅增强了可见光的吸收,而且增强了导电性,在光降解罗丹明 B 和甲基橙水溶液的实验中都表现出优于无掺杂 g-

CN 的光催化活性。

通过加热三聚氰胺和硼酸的混合物,Tan 等^[6]在实验室制备硼掺杂的 g-CN。XPS 和红外光谱数据表明,B/g-CN 表面具有大量的活性基团,并拥有更高的比表面积。该实验组用 B/g-CN 吸附水中的镉,证实吸附过程快速有效,说明 B 掺杂的 g-CN 能够作为一种高效快速的吸附剂来吸附水中的重金属离子。通过 N₂ 保护,在 550℃ 半封闭式系统中高温煅烧双氰胺、三聚氰胺、二氧化硒的混合物,可以得到 Se/g-CN^[7]。XPS 分析证实存在 Se=C-N 键和 Se-C 键。硒掺杂的 g-CN 可以从催化功能上模拟生物氧化酶,在温和的条件下实现对过氧化氢和分子氧的催化活化。

非金属离子掺杂改性的实验过程大多操作简单,可控性强,所需原料也廉价易得,并且非金属离子掺杂改性后 g-CN 在很多方面的应用都具有优越性,因此在今后的改性研究中,非金属离子掺杂仍将会是广大研究人员的研究重点。

2 半导体复合改性技术

半导体复合是指利用能级不同以及相对能带位置匹配的半导体材料在 g-CN 表面进行复合,产生半导体异质结,促进电子和空穴的有效分离,提高光电转化效率,大幅度提高其催化性能。由于大多数半导体,例如 ZnO、TiO₂、CdS、ZnWO₄ 都属于宽禁带 n 型,因此氮化碳与其复合,大多数构筑的都是同型异质结(n-n 结)的异质结构;但少数文献也报道有些半导体与 g-CN 复合后会产生异型异质结(p-n 结),例如卤氧化铋体系 BiOBr^[8]、Cu₂O^[9]等。氮化碳与半导体进行复合可以大致分为 g-CN 与金属氧化物、金属盐、非金属化合物的复合。

2.1 g-CN 与金属氧化物的复合

关于 g-CN 与金属氧化物复合,提高光催化性能的报道有很多。例如 Wang 等^[10]、Huang 等^[11]分

Performance and stability of Pd nanostructures in an alkaline direct ethanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 370 - 378.

[29] Brouzgou A, Song S Q, Tsiakaras P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 127: 371 - 388.

[30] Wang Y, Zhao Y, Yin J, et al. Synthesis and electrocatalytic alcohol oxidation performance of Pd-Co bimetallic nanoparticles supported on graphene[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(3): 1325 - 1335. ■

(上接第 22 页)

[26] Luanna Silveira Parreira, Júlio César Martins da Silva, Melina D' Villa-Silva, et al. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study[J]. Electrochimica Acta, 2013, 96: 243 - 252.

[27] Almeida T S, Van A R Wassen, VanDover R B, et al. Combinatorial PtSnM (M = Fe, Ni, Ru and Pd) nanoparticle catalyst library toward ethanol electrooxidation[J]. Journal of Power Sources, 2015, 284: 623 - 630.

[28] Carrera-Cerritos R, Fuentes-Ramírez R, Cuevas-Muniz F M, et al.