

燃料电池氧还原电催化剂的研究进展

蒋春燕, 聂明*, 田显辉, 李庆

(西南大学材料与能源学部, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆400715)

摘要:综述了国内外在燃料电池氧还原催化剂方面贵金属与各种金属及非金属复合的研究进展, 力求原材料成本低并可获得大的比表面积以提供更多的活性位点使催化剂的活性和催化效率提高, 同时增强催化剂的稳定性, 改善催化剂的抗毒化能力和氧还原性能, 最终实现可观的性价比。

关键词:氧还原反应(ORR); 贵金属; 非贵金属; 复合材料; 电催化剂

中图分类号:TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0017-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.005

Research progress of oxygen reduction catalysts for fuel cells

JIANG Chun-yan, NIE Ming*, TIAN Xian-hui, LI Qing

(Faculty of Materials and Energy, Education Ministry Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The research progress of the composites of noble metals and various other kinds of metals or non-metals for fuel cell oxygen reduction catalyst at home and abroad are summarized. To achieve the cost-effective catalysts, the low cost of raw materials are always pursued at first. The composites with large specific surface area are also very important to provide more active sites and improve the catalytic activity and catalytic efficiency. Meanwhile, the integration of the increased stability of the catalyst, improved anti-poisoning ability and oxygen reduction performance, plays a significant role as well.

Key words: oxygen reduction reaction (ORR); noble metal; non-noble metal; composite; electro-catalyst

燃料电池作为一种高效、环境友好型、无污染、应答速度快的新型发电装置, 可直接将化学能转化为电能, 因此其成为21世纪的主要能源是人心所向。燃料电池动力系统是一种绿色能源技术, 对解决地球村面临的能源危机和生态污染这2大难题至关重要, 被视为21世纪最重要的能源动力之一^[1-2]。

氧气的电还原反应是最重要的电催化反应之一, 在燃料电池体系中被广泛应用^[3]。在一个大气压下, 1 mol/L H⁺的饱和氧溶液中, O₂/H₂O的标准电位是1.0 V(vs SCE), 而在现有的催化剂的催化下, 能达到的最高电位是0.55 V; 在典型的燃料电池操作条件下, 氧还原的动力学限制会造成至少0.3~0.4 V(相对于理论电位)的电位损失。所以, 降低阴极过电位将弥补最大部分的能量损失, 这是提高燃料电池催化效率的有效方法。当下, 大多数燃料电池的阴极催化剂主要是铂催化剂, 但其资源少, 价格昂贵, 成本高, 长期使用易受电解液影响使其催化活性下降, 耐甲醇能力弱, 在甲醇氧化过程中易中毒, 此外在氧还原过程中其过电位偏高、可逆性

小, 因此提高贵金属的利用率和降低贵金属的用量一直是燃料电池研究领域的重点^[4]。从上述方面出发, 本文中综述了近年来国内外在燃料电池氧还原催化剂方面贵金属与不同金属及非金属的最新研究进展。

1 贵金属(Pt)催化剂的发展

1.1 贵金属-金属复合催化剂

在酸性介质中, 铂对氧还原反应的电催化活性高, 稳定性强, 被普遍用作燃料电池阴极氧还原的催化剂。

黄庆红等^[5]采用改进的多元醇法得到高金属载量碳载铂镍(PtNi/C)催化剂, 通过在450℃下退火处理获得有序的PtNi/C金属间化合物电催化剂。该催化剂对氧还原的质量比活性和面积比活性分别是商业Pt/C催化剂的1.66和2.3倍; 加速耐久性测试表明, PtNi金属间化合物催化剂的质量比活性仍与Pt/C的初始性能相当, PtNi/C-450较Pt/C对氧的电催化还原具有更好的电化学稳定性。PtNi有序原子排布及催化剂表面零价金属含量的提高使得

收稿日期: 2016-01-26; 修回日期: 2016-04-26

基金项目: 重庆市自然科学基金重点资助项目(cstc2012jjB5011); 重庆市首批高等学校青年骨干教师资助计划(102060-20600506); 教育部本科教研业务费重点项目(XDJK2013B018); 基本科教研业务项目学生项目(XDJK2014D001); 科技开发项目(2013039)

作者简介: 蒋春燕(1995-), 女, 本科生; 聂明(1976-), 男, 博士, 副教授, 燃料电池催化剂, 通讯联系人, 15922626669, niemingcqu@126.com。

PtNi/C 金属间化合物催化剂氧还原活性和稳定性大大提高。

Yukihisa 等^[6]通过异双核铂-钌配合物热解制备的 PtRu 合金电催化剂,初步测得其在甲醇氧化条件下具有很好的活性和耐久性。之后, Li 等^[10]利用微波辅助多元醇法制得复合载体铂钌催化剂 (PtRu/C@g-C₃N₄NS)。实验表明,该催化剂均匀分布在载体上并具有很好的活性, PtRu 纳米粒子和复合载体之间的强相互作用使催化剂具有更高的稳定性;加速耐久性测试表明, PtRu/C@g-C₃N₄NS 催化剂比制备的 PtRu/C 的稳定性高出大约 14%,在酸性条件下复合载体 (C@g-C₃N₄NS) 的壳核结构使催化剂具有更强的抗甲醇中毒能力。此外,关于铂钌合金氧还原催化剂的新近研究还有很多,也都表明其氧还原性能优异,降低贵金属的含量使催化剂成本降低^[8-10]。

Fu 等^[11]通过简单的水基合成化学还原法获得环保型多孔铂钯合金纳米花 (Pt-Pd ANFs) 催化剂。氧还原反应催化剂 Pt-Pd ANFs 的电催化活性和稳定性利用旋转圆盘电极伏安法进行研究,电化学测试表明,在阴极扫描时 Pt-Pd ANFs 氧化还原峰电位比商业 Pt/C 正移了 40 mV,被 {111} 封闭的 Pt-Pd ANFs 催化剂的多孔结构使其表现出优异的氧还原活性、良好的稳定性和耐甲醇能力;在酸性条件下, Pt-Pd ANFs 催化剂作为燃料电池的阴极催化剂将很有前途。

Youngmin 等^[12]以 L-抗坏血酸为还原金属前体和石墨烯氧化物为载体,利用一锅还原法制得核-壳结构的 Pd@Pt 并最终合成 Pd@Pt/RGO 二元合金催化剂。用二元 Pd-Pt 催化剂系统的协同效应使催化剂的催化活性大大增强,在碱性溶液中甲醇的氧化稳定性比单金属 Pt/RGO 和商业的 Pt/C 催化剂优异;星状核-壳结构 Pd@Pt/RGO 催化剂能最大限度提高电流密度、氧还原氧化峰的起始电位、催化剂的稳定性以及电荷转移速率。关于 Pt-Pd 二元催化剂的研究还有很多,研究人员尽量降低铂的用量,让催化剂显示出优异的氧还原性能^[13-15]。

Li 等^[6]运用氧介导的原电池反应策略一步合成了碳负载的钴-铂核-壳纳米结构 (Co@Pt/C) 催化剂用于氧还原反应中。实验结果显示,低含量 Pt 纳米结构催化剂在氧还原反应中表现出优异的电催化性能, Co@Pt/C 具有很高的催化活性,其中 Pt 最高极限含量的活性 465 mA/mg 可达到的电位为 0.9 V (vs. RHE)。循环伏安测试 (CV) 结果表明,

Co@Pt/C 和商业 Pt/C 同时在 50 mV/s 的扫描速度下扫描 1 500 圈后, Co@Pt/C 的 CV 面积为原始的 85.7%, 对应电位降低 15 mV, 而 Pt/C 的 CV 面积下降到 72.3%, 对应电位降低 30 mV, 很明显, Co@Pt/C 催化剂的耐久性和稳定性更好。

1.2 贵金属-非金属复合催化剂

非金属一般选择导电高分子,因其结构比较疏松,能提供的比表面积比较大,最重要的一点是导电性特别好,能使电荷在金属粒子与电极之间进行更有效的传递。非金属的存在能使贵金属纳米粒均匀分散,不易团聚。

Guo 等^[17]采用嵌入纳米铂为多孔碳壳碳纳米管基体前驱体通过聚合、裂解法、原位还原、真空干燥等一系列过程合成了氮掺杂多孔碳/碳纳米管负载铂 (Pt@CN_x/CNT) 电催化剂。氮掺杂多孔碳壳可有效防止纳米铂在加速耐久性试验或在 900℃ 加热时脱离、溶解、迁移和聚集,在 Pt@CN_x/CNT 结构中发现,嵌入式纳米铂和封闭的氮掺杂层之间的相互作用明显影响着纳米铂的电子结构,有助于对催化活性和 Pt@CN_x/CNT 催化剂稳定性的改善。

Sundar 等^[18]采用原位聚合法合成了聚苯乙烯磺酸钠功能化石墨烯载体 (PSS-G) 负载铂纳米粒子 (Pt-PSS-G) 催化剂。所制备 Pt-PSS-G 催化剂对甲醇氧化反应比原始的石墨烯负载 Pt 纳米粒子 (Pt-G) 催化剂有更高的活性和稳定性。高活性是由于对 PSS-G 负载表面的 Pt 纳米颗粒的存在,使每一个 Pt 纳米粒具有完整的电子和更多的转移途径。这项实验实现了可扩展性和更环保的高效催化剂的生产,并将是有价值的以实际应用中的石墨烯为基础的燃料电池催化剂。

Guo 等^[19]采用直接碳化的方法制备出氮掺杂介孔碳负载铂纳米粒 (Pt NP-NMCs) 催化剂。Pt NP-NMC 复合催化剂具有较高的比表面积 (1 226 m²/g), 丰富的介孔结构 (孔径尺寸集中在 3.9 nm), 氮掺杂的质量分数为 5.13% 以及发达的多面体形态,其中的 Pt 纳米粒子被均匀地封装在介孔结构中;这些性质使得 Pt NP-NMC 催化剂具有高催化活性、高稳定性和优异的耐甲醇能力;Pt NP-NMC 独特的形态和结构使氧分子能进入介孔中与 Pt 纳米粒子反应,并防止纳米粒子集聚和接触甲醇分子。

Chen 等^[20]制得了聚苯胺 (PANI) 修饰的 Pt/C @ PANI 壳核催化剂。与未被聚合物修饰的 Pt/C 相比, Pt/C @ PANI 催化剂的催化活性和耐久性均增

强;氧还原反应结果表明,聚苯胺壳厚度为 5 nm 时,催化性能得到最大限度的增强。Pt/C@PANI 催化剂的高活性和高稳定性归因于聚苯胺修饰的核-壳结构导致电子从 Pt 的 d 轨道转移到聚苯胺 π 共轭配体;稳定的聚苯胺壳保护直接暴露在腐蚀性环境下的碳载体,显著增强燃料电池的氧还原性能。

1.3 铂基多元复合催化剂

多元合金之间的协同效应和内部的相互作用不仅能最大限度改善催化剂的稳定性、催化活性和氧还原过程中的抗中毒能力,还能大大节省贵金属铂的用量,使催化剂的成本尽可能低并可能实现其商业化应用。

Ren 等^[21]以乙醇为还原剂,采用一锅法获得氧化石墨烯负载的铂金钉三元合金复合氧还原催化剂 (PtAuRu/RGO)。通过透射电子显微镜 (TEM) 发现, PtAuRu 纳米粒子形成合金结构约 (3.09 ± 0.73) nm 的直径并均匀分布在石墨烯表面;电化学测量表明,多元复合型 PtAuRu/RGO 催化剂的电催化活性和稳定性以及对甲醇氧化反应的催化性能优于二元复合 PtAu/RGO 催化剂;研究表明,制备的 PtAuRu/RGO 催化剂具有很大的潜力用于直接甲醇燃料电池 (DMFC)。

Ma 等^[22]通过原位离子交换法首次制备了贵金属含量很低的纳米复合催化剂 Pt-Co₆Mo₆C₂,并以石墨化碳 (¹³C) 为载体获得 Pt-Co₆Mo₆C₂/¹³C 催化剂。电化学测试结果表明,在 0.1 mol/L 高氯酸电溶液中,与传统 Pt/C 催化剂相比,氧化峰的起始电位正移 80 mV 左右;Pt-Co₆Mo₆C₂/¹³C 催化剂的氧还原性能增强可能是由于合金碳化物 Co₆Mo₆C₂ 和铂属于同一族,供电子效应也存在 Co₆Mo₆C₂ 中,导致 Pt 表面电子结构的变化,使得催化剂的氧还原性能和稳定性都得到改善。

Arun 等^[23]用硼氢化钠作为还原剂采取直接还原法合成不同成分比例的铂钉镍 (Pt-Ru-Ni/C) 催化剂。透射电镜分析表明,所制备的催化剂具有相似的颗粒形貌,颗粒大小为 3~5 nm;对单一的无膜燃料电池, Pt₅₀Ru₄₀Ni₁₀/C 催化剂在功率密度为 38.2 mW/cm 时是所制备的催化剂中催化效果最佳的;Ni 在 Pt₅₀Ru₄₀Ni₁₀/C 催化剂中增强了甲醇氧化活性可以归因于电子效应使 Pt 电子结构改变和 Ni 的各种氧化态形式。

Li 等^[24]通过置换反应以碲 (Te) 纳米线作为模板和还原剂首次合成 TeCuPt 纳米线 (NWs) 复合催化剂。三元 TeCuPt 合金具有更正的起始电位和氧

还原时的比表面积更大,并且其耐一氧化碳能力更好和稳定性更持久。TeCuPt-NWS 增强了催化性能归因于 Pt 与 Te、Cu 形成三元合金可能会削弱 Pt 表面原子和中间物种之间的结合强度。这种三元铂基催化剂可应用在直接甲醇燃料电池。

Zhu 等^[25]为进一步提高催化活性和氧还原反应催化剂的耐久性合成了不同成分比例的三元合金 FePtM (M = Cu, Ni) 纳米棒 (NRs) 催化剂。其中成分比例为 Fe₁₀Pt₇₅Cu₁₅ NRs 的催化剂表现出的性能更优,电流密度为 1.034 A/mg 的参比电极 Ag/AgCl 的电位是 512 mV 和 0.222 A/mg 的参比电极 Ag/AgCl 的电位是 557 mV, 这比商业铂催化剂更高。

对贵金属催化剂的研究,多数学者都以改善催化剂的形态和结构为重心,通过催化剂的特殊构造使其达到预想的性能。其中以壳-核结构为研究热点^[26],核壳结构的催化剂催化活性壳均匀沉积在核心表面,很容易激活;壳的厚度容易控制,而核-壳之间的相互作用可以调整并优化催化性能;允许不同的金属被纳入到核心的外壳结构,提供各种丰富的活性位点。而贵金属与不同金属及非金属的复合,所产生的协同效应不同程度地改善催化剂的氧还原性能。

2 燃料电池的应用

燃料电池动力系统是一种绿色能源技术,对解决地球村面临的能源危机和生态污染这 2 大难题至关重要;燃料电池所具有的环保无污染、低噪音、热辐射低及适应不同功率要求等优势,使其应用领域不断拓宽。

2.1 军事用途

目前,燃料电池可应用在单兵作战动力电源和军车动力驱动电源等陆地军事设备,潜艇的驱动电源、海面舰艇辅助动力源等海军军事设备^[27],以及无人驾驶飞机等空中军事设备上。以美国 Protonex 公司专门为美军小型无人飞机 (UAV) 研制的 UAV-C250 型便携式 RMFC 燃料电池为例,采用该电池的 UAV 的续航时间长达 10~24 h,是锂电池的 4 倍,并且其荷载大大增加,能够携带更多的侦查设备,以完成更多的军事任务^[28]。

2.2 交通用途

燃料电池不受卡诺循环的制约,不存在对环境的污染,其能量转换效率较高且占地小、安装便捷、建设周期短。基于以上优点,在现代的交通领域中,传统的动力供给源如发电机或者内燃机将会逐渐被

成像领域具有巨大的潜能。

1.2 沉淀法

Tan 等^[13]采用高收率的共沉淀法成功合成了镧系掺杂的均匀纯净的立方相三氧化二钇(Y_2O_3)空心微球,该微球以碳球模型作为模板,通过调控碳球模型可方便地调控微球的产量、直径和壳厚。该产品有望替代传统的生物医学荧光粉。

闵庆旺^[14]采用共沉淀法制备了铕(Eu)掺杂磷酸镧($LaPO_4$)发光粉体,即 $LaPO_4:Eu^{3+}$ 。透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)结果显示,制备得到的纳米粒子是单斜相,其粒径约 70 nm;荧光光谱显示其发出的光为橙红色。

1.3 溶胶-凝胶法

Mialon 等^[15]采用溶胶-凝胶法制备了 Yb 和 Er 共掺杂的钒酸钇(YVO_4)纳米晶体,即 $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$,该材料具有较高的结晶度, $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ 的水分散体呈现很好的上转换性能。

Huang 等^[16]采用简单的溶胶-凝胶法成功合成了纯单斜相的磷酸钇(YPO_4)纳米粒子,其中以柠檬酸和乙二醇四乙酸作为配位剂,配方为 5% 的锂(Li)和 5% 的铕(Eu)掺杂的磷酸钇,即 $YPO_4:5%Li^+,5%Eu^{3+}$ 纳米粒子,该粒子有较高的发射强度,与 $YPO_4:5%Eu$ 相比,其强度增长了 2.5 倍。

1.4 高温热分解法

Wang 等^[17]通过热分解法合成了荧光-磁性双功能的 $NaLuF_4$ 上转换纳米晶体。研究发现,锰离子(Mn^{2+})的掺杂可以引起从绿色发光到红色发光的转换,并能显著提高红色发光强度。同时 Mn^{2+} 和 Gd^{3+} 的掺杂起到了协同效应,但二者同时掺杂会降低纳米晶的超顺磁特性。

Mai 等^[18]通过三氟乙酸钠 [$Na(CF_3COO)$] 和三氟乙酸稀土 [$RE(CF_3COO)_3$] 在油酸/油胺/1-十八烯体系中热分解合成了高质量的 α -相和 β -相四氟稀土钠 ($NaREF_4$) 以及系列稀土掺杂 $NaREF_4:Yb,Er/Tm$ 纳米晶体。通过调节钠(Na)和稀土(RE)的比例、溶剂组成、反应温度和反应时间,能方便地控制 $NaREF_4$ 纳米晶体的位相、形状和尺寸。

1.5 微乳液法

Lee 等^[19]采用反向微乳液法合成了铕掺杂三氧化二钇($Y_2O_3:Eu$)纳米粒子。该工艺制备的粒子粒径为纳米级且粒径分布较窄,微球的尺寸随着煅烧温度的上升由 8~16 nm 增长到了 30 nm 左右,但是其形状不变。该纳米粒子具有很强的红光发射光谱,可望作为红色荧光粉应用到场发射显示器中。

Hua 等^[20]采用微乳液法制备了氟化钡(BaF_2)纳米粒子。研究发现,影响纳米粒子粒径的主要因素是水的含量和表面活性剂的浓度,若反应体系中水的质量分数从 14.2% 下降到 9.47%,微球粒径会从 75 nm 减小到 40 nm;此外,延长反应时间,纳米粒子的粒径也随之增大。

尽管稀土上转换纳米粒子的制备方法报道较多,但这些方法中,水热法是目前最有应用前景的,因为此方法可以精确地控制纳米粒子的形状和尺寸,通过调节水热法的反应参数(如反应时间、浓度、温度、pH、表面活性剂等),能够使纳米粒子满足特定的光学和磁学性能要求,从而制备出满足特殊性能要求的生物医学材料。

2 表面修饰

纳米粒子的表面效应对其性质影响很大,其表

(上接第 20 页)

- [21] Ren F F, Wang C Q, Zhai C Y, *et al.* One-pot synthesis of a RGO-supported ultrafine ternary PtAuRu catalyst with high electrocatalytic activity towards methanol oxidation in alkaline medium [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7255 - 7261.
- [22] Ma X M, Meng H, Cai M, *et al.* Bimetallic carbide nanocomposite enhanced Pt catalyst with high activity and stability for the oxygen reduction reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(4): 1954 - 1957.
- [23] Arun A, Gowdhamamoorthi M, Ponmani K, *et al.* Electrochemical characterization of Pt-Ru-Ni/C anode electrocatalyst for methanol electrooxidation in membraneless fuel cells [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 49643 - 49650.
- [24] Li H B, Ren C C, Xu S L, *et al.* Te-template approach to fabricating ternary TeCuPt alloy nanowires with enhanced catalytic performance towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction

[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5850 - 5858.

- [25] Zhu H Y, Zhang S, Guo S J, *et al.* Synthetic control of FePtM nanorods (M = Cu, Ni) to enhance the oxygen reduction reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(19): 7130 - 7133.
- [26] Mehtap Oezaslan, Frédéric Hasché, Peter Strasser. Pt-Based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(19): 3273 - 3291.
- [27] 何学明. 燃料电池在海警舰艇中的应用 [J]. *现代电子技术*, 2015, 38(23): 130 - 132.
- [28] 杨敏, 裴向前, 郑建龙. 便携式燃料电池在军事上的应用 [J]. *电池技术*, 2013, 37(4): 696 - 699.
- [29] 王菊. 国内外燃料电池汽车发展政策综述 [J]. *太阳能*, 2013, (11): 8 - 10.
- [30] 张亚媛, 张沛龙, 葛静, 等. 燃料电池应用现状及发展前景 [J]. *新材料产业*, 2014, (6): 65 - 68. ■