

低温燃料电池用非贵金属氧还原催化剂研究进展

马紫峰, 张慧娟, 原鲜霞, 蒋淇忠

(上海交通大学化学工程系, 电化学与能源技术研究所, 上海200240)

摘要: 非贵金属氧还原催化剂是近年来低温燃料电池最受关注的研究热点之一。本文回顾了作者课题组在低温燃料电池用非贵金属氧还原催化剂方面的研究进展, 总结了提高催化活性和稳定性、降低催化剂制备成本、催化剂制备工艺和新型非贵金属氧还原催化剂设计等方面所取得的研究结果。对非贵金属氧还原催化剂亟待解决的问题和发展趋势提出自己的看法。

低温燃料电池, 如质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池, 由于具有环境友好、快速启动、无电解液流失、寿命长、功率密度和能量密度高等优点, 在电动汽车动力电源、移动电源、微型电源及小型发电装置等方面显示出广阔的应用前景。燃料电池的阴极氧还原反应是燃料电池电催化反应的速度控制步骤, 燃料电池氧还原催化剂是燃料电池电催化研究的热点之一。

目前, 碳载铂及铂合金催化剂是性能最好、使用最广泛的低温燃料电池氧还原催化剂, 铂钌等贵金属价格昂贵、资源紧缺制约低温燃料电池商业化进程。开发低价、高效的非贵金属氧还原催化剂已成为低温燃料电池发展的迫切任务。本文作者研究组自2004年以来, 针对低温燃料电池应用, 开展了非贵金属氧还原催化剂的应用基础研究, 在提高非贵金属氧还原催化剂催化活性和稳定性、降低催化剂成本、催化剂制备工艺和新型非贵金属氧还原催化剂设计等方面取得了一系列研究成果。本文对该课题组所取得的研究成果进行总结, 对非贵金属氧还原催化剂目前亟待解决的问题和发展趋势做一评述, 旨在抛砖引玉, 共同促进低温燃料电池电催化反应过程的研究。

1 金属大环化合物类催化剂

自1964年, Jasinsky在Nature上报道的酞菁钴 (CoPc) 能有效催化氧还原反应后, 过渡金属大环化合物这类非贵金属氧还原催化剂引起了世界各国燃料电池研究者的广泛关注。制备这类过渡金属大环化合物催化剂通常是先通过过渡金属离子与大环配体反应形成过渡金属大环化合物, 然后把过渡金属大环化合物负载到导电炭黑载体上, 最后在惰性气氛保护下进行热处理。研究表明, 中心金属离子、大环配体种类、载体特性及热处理条件是影响该类催化剂催化性能的主要因素, 其中, 以钴和铁为中心金属离子的过渡金属大环化合物是目前公认的氧还原催化性能最好的金属大环化合物类氧还原催化剂。

针对传统合成金属卟啉方法中存在着多步骤的缺点, 作者课题组提出了一种全新的金属卟啉氧还原催化剂的制备方法, 即采用先进的微波辐射加热技术取代传统的有机加热回流反应。首先, 将一定量的卟啉单体四甲氧基苯基卟啉 (TMPP)、乙酸钴、预处理过的碳载体溶于30mL冰乙酸或30mL冰乙酸与N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 混合溶液中, 其中Co的质量分数为2%~4%, 然后超声混合15min, 在微波反应器中氩气保护下以130W功率加热回流反应30~150min, 冷却, 加入一定量的甲醇, 静置, 冰箱过夜, 过滤, 甲醇洗涤至滤液无色, 70℃真空干燥12h, 研磨即可获得金属卟啉氧还原催化剂。该方法操作简单、方便, 所制得的钴卟啉催化剂比有机合成法制备的具有更好的氧还原催化性能, 如图1所示。其 H_2-O_2

型质子交换膜燃料电池的单电池的最大输出功率达到

$120mW/cm^2$ [实验条件: 电池温度50℃, H_2 、 O_2

压力均为0.2MPa, 气体均完全加湿, 阳极催化剂为Pt/C (0.35mgPt/cm²), 阴极催化剂负载量为10~12mg/cm²]。

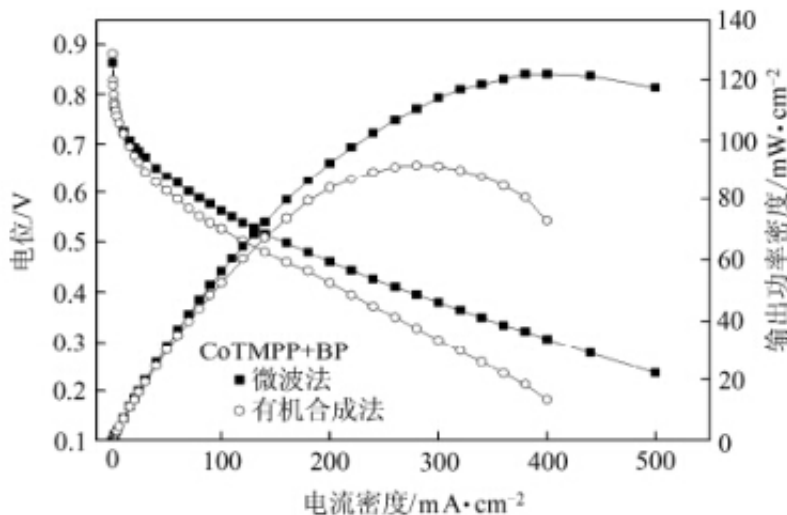


图1 基于不同制备方法得到的CoTMPP/BP阴极催化剂的PEMFC单电池性能曲线^[4]

与此同时，还采用微波加热合成法制备了CoTMPP/BP2000氧还原催化剂，通过旋转圆盘测试技术（RDE）和PEMFC单电池性能研究了BP2000碳载体分别经30% H_2O_2 和6mol/L HNO_3 化学预处理后对催化剂氧还原催化活性的影响。结果表明，碳载体经过化学预处理后其催化剂的性能有显著提高，并且经过30% H_2O_2 化学预处理效果更好。Levich-Koutecky曲线表明在该催化剂上所进行的氧还原反应电子转移数为2~4，其 H_2-O_2 型质子交换膜燃料电池的单电池的最大输出功率达到 $150mW/cm^2$ 实验条件：电池温度 $50^\circ C$ ， H_2 、 O_2 压力均为0.2MPa，气体均完全加湿，阳极催化剂为Pt/C（ $0.35mgPt/cm^2$ ），阴极催化剂负载量为 $10 \sim 12mg/cm^2$ 。单电池寿命测试表明输出电流密度为 $200mA/cm^2$ 时，电池输出电压维持在0.5V，无明显的电池性能下降。采用IR、XRD和XPS表面分析技术进一步研究了载体化学预处理对催化剂活性影响的机理：化学预处理后载体表面羟基（—OH）等含氧基团增多，提高了金属和氧化物在载体表面的吸附和分布；碳载体化学预处理后降低了组分N1s、O1s、Co和Co的结合能，提高了组分N1s和Co的相对原子比例，增大了催化剂N和C原子的表面浓度，有利于形成Co-N4-C催化活性位。

另外，作者等采用微波加热法合成了CoTMPP-TiO₂NT/BP和MnOx-CoTMPP/BP2000氧还原催化剂，系统地研究了TiO₂NT掺杂、热处理条件以及BP2000-TiO₂NT比例对催化剂催化性能的影响。研究表明，CoTMPP-TiO₂NT/BP2000比CoTMPP/BP2000有更好的氧还原催化活性、耐甲醇性能和稳定性；BP2000碳载体中掺杂TiO₂NT有利于由于二电子氧还原反应所产生的双氧水的分解，且当BP2000-TiO₂NT=1-0.1638（质量比）时，CoTMPP-TiO₂NT/BP催化剂的氧还原催化性能最好，过量的掺杂可能使催化剂的导电性下降；700℃热处理后催化剂有最好的氧还原催化性能，其原因可能是由于CoTMPP/BP2000热裂解后形成了Co-N4-C活性位，也可能形成的具有良好半导体性能的锐钛矿和金红石矿TiO₂NT混合晶型的长棒状晶柱结构有利于氧还原反应。以CoTMPP-TiO₂NT/BP为阴极氧还原催化剂的氢-空气PEMFC最大输出功率密度达到 $124mW/cm^2$ 。对于所制备的MnOx-CoTMPP/BP2000复合氧还原催化剂，通过旋转圆盘电极（RDE）技术和锌-空气电池对催化剂在碱性介质中的半电池和全电池的氧还原催化性能进行了评价。

研究表明,在BP2000碳载体中掺杂MnOx后可以有效地提高催化剂在碱性介质中的氧还原催化性能, MnOx-CoTMPP/BP2000复合氧还原催化剂中有两个催化活性位: CoTMPP/BP2000和MnOx/BP2000,而且后者对前者的催化性能有一定的促进作用;以MnOx-CoTMPP/BP为阴极催化剂所制备的锌-空气电池有较好的性能,电池电压为1.0V时输出的最大电流密度达到216mA/cm²。

邓选英等采用机械混合法制备了CoTMPP/BP2000氧还原催化剂,考察了机械混合方式、溶剂、热处理温度、金属含量及氮含量对氧还原催化活性的影响。结果表明,超声混合法制备得到的CoTMPP/BP2000氧还原催化剂优于球磨混合法,以水为溶剂,热处理温度为600℃,Co与TMPP摩尔比为1:1,且钴占炭黑载体的质量分数为5%时得到的CoTMPP/BP2000催化性能最好。

邓选英等还采用微波合成法制备了多壁碳纳米管负载钴卟啉氧还原催化剂(CoTMPP/MWNT),其氧还原性能明显优于有机回流法制备的催化剂,半波电位正移110mV;与以多孔炭黑BP2000为载体的CoTMPP/BP2000催化剂相比,CoTMPP/MWNT催化剂的起始氧还原电位高10mV,还原电流损失低21%,表现出更好的氧还原活性和稳定性;在CoTMPP/MWNT催化剂表面进行的氧还原过程中电子转移数为3.6,H₂O₂生成量为18%。MWNT独特的电子特性、强抗腐蚀能力及其与活性钴离子之间的相互作用有助于改善催化剂的氧化还原性能。

任奇志等比较了中心金属离子、炭黑载体、预处理方法、焙烧温度对金属卟啉氧还原催化剂催化活性的影响。结果表明,钴卟啉比铁卟啉氧还原催化活性好;选择高比表面积的炭黑BP2000作为载体优于炭黑Vulcan72;炭黑BP2000和炭黑Vulcan72这两种载体通过硝酸和双氧水处理后,氧还原电位都正移,但氧还原电流都有所下降,经过双氧水处理的氧还原电位较高;经900℃热处理后催化剂的性能较好,利用紫外可见光谱发现其卟啉特征峰消失,说明焙烧改变了催化剂内部结构。

麻晓霞等将CoTMPP负载于分别经过双氧水和硝酸预处理后且掺杂了MnOx的炭黑载体BP2000上得到氧还原催化剂,通过循环伏安曲线(CV)和Koutevsky-Levich曲线得到:在碱性介质中,CoTMPP负载于经过6mol/L硝酸预处理过的炭黑载体BP2000时所得催化剂的活性较好。

2金属脂肪族多胺催化剂

针对目前燃料电池用非铂类氧还原催化剂过渡金属大环化合物的制备成本较高,合成方法复杂和制备路线烦琐等问题,根据过渡金属大环化合物分子内含有MN₄的结构特点,利用配位化学理论在分子水平设计含有MN₄结构的过渡金属含氮配位化合物必将是一项非常有意义的工作。作者等从实际生产角度出发采用价廉易得的脂肪族多胺(如三乙烯四胺TETA、二乙烯三胺DETA和乙二胺EDA)取代过渡金属大环化合物中昂贵的大环部分(如卟啉、酞菁及其衍生物)来设计并制备新型的非贵金属氧还原催化剂,具有原料价廉、来源广泛、工艺路线简单和环境友好的优点,从而解决了过渡金属大环化合物催化剂所存在问题,实现了氧还原催化剂的低成本化和高性能化。

首先,以3d过渡金属盐和含氮小分子配体为原料通过直接溶胶-浸渍-热解法制备了一系列3d过渡金属小环化合物氧还原催化剂,得到3d过渡金属对催化剂性能的影响顺序是Fe>Co>Zn>Mn>>Cu>Ni,含氮小分子配体对催化剂性能的影响是TETA>DETA>EDA。通过RDE测试系统地考察了钴盐前体、钴盐用量、TETA用量和热处理温度对CoTETA/C催化剂氧还原催化性能的影响,得到最佳条件:钴盐前体为氯化钴,钴盐用量为10%Co,TETA用量为w(Co)/w(TETA)=1:4,热处理温度为800℃;RRDE结果表明CoTETA/C催化剂上氧还原反应的表现电子转移数n=3.6,属于混合催化机理,以4e⁻反应为主;基于CoTETA/C阴极催化剂的PEMFC单电池开路电压为0.76V,最大输出功率密度为162mW/cm²,0.5V时的电流密度为114mA/cm²,如图2所示。此外,作者等还通过直接溶胶-凝胶-热解法制备了FeTETA/C催化剂和FeCoTETA/C双金属催化剂,结合RDE和RRDE结果,采用XRD、TEM、EDS、XPS和XAS等物理表征手段考察了铁盐前体、钴盐前体、铁盐用量、TETA用量和热处理温度对FeTETA/C催化剂和FeCoTETA/C双金属催化剂结构与性能的影响。另外,还对通过采用过渡金属盐、含氮前体、碳载体和热处理一系列步骤制备而成的非贵金属氧还原催化剂的活性位进行了探讨,为进一步提高其活性提供理论依据和实验基础。

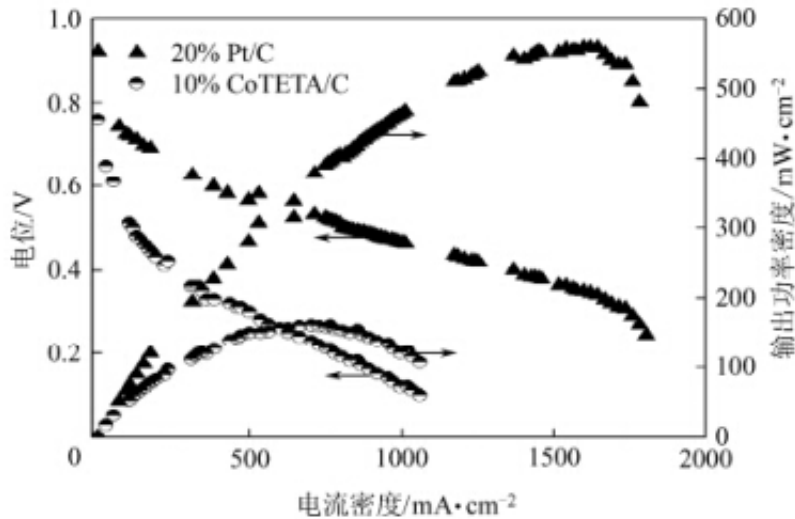


图2 以CoTETA/C为阴极催化剂的PEMFC单电池性能曲线^[17]

3 金属聚吡咯类催化剂

以导电聚合物为原料制备非贵金属氧还原催化剂是近年来燃料电池电催化剂领域的研究热点。

Yuasa等报道了一种Co/PPy/C氧还原催化剂，其制备方法是炭黑载体上先电化学聚合包覆聚吡咯，再负载金属钴，最后在氩气气氛保护下热处理。结果表明，Co/PPy/C催化剂上的氧还原反应以4e路径进行，钴离子以Co-N₄结构存在。Bashyam等在Nature上报道了一种低成本高性能Co-PPy-C氧还原催化剂，其制备方法是先在炭黑载体上化学聚合吡咯得到PPy-C复合载体，后用硼氢化钠还原硝酸钴得到Co-PPy-C催化剂。以Co-PPy-C为阴极催化剂，Pt-Ru-C为阳极催化剂的H₂-O₂燃料电池的最大功率密度达到0.15W/cm²，而且在运行100h后，电池性能没有下降。

最近，本文作者等以对苯甲磺酸(TsOH)掺杂聚吡咯/炭黑载体(PPy/C)制备一种新型Co-PPy-TsOH/C氧还原催化剂。结果表明，掺杂TsOH能有效地提高催化剂中N含量，明显提高Co-PPy-TsOH/C催化剂的氧还原催化性能，以Co-PPy-TsOH/C催化剂为阴极催化剂的H₂-O₂型PEMFC最大功率密度为203mW/cm²，明显优于以Co-PPy/C催化剂为阴极催化剂的H₂-O₂型PEMFC最大功率密度(161mW/cm²)。

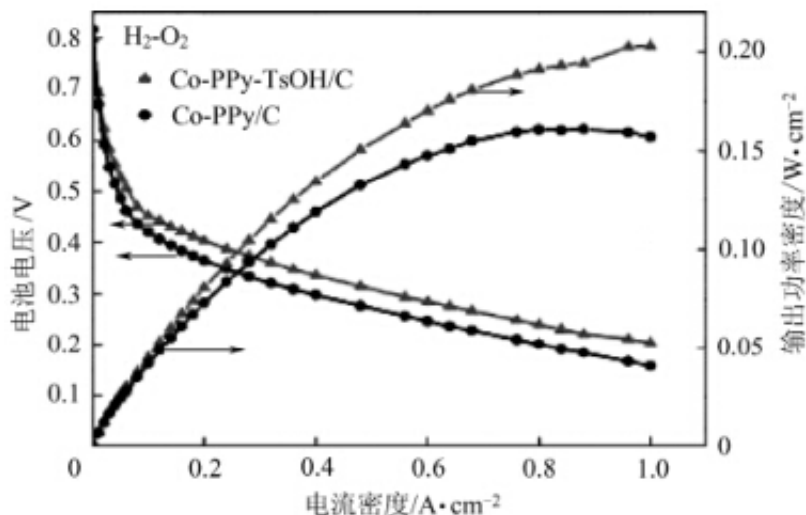


图3 以 Co-PPy-TsOH/C 为阴极催化剂的 PEMFC 单电池性能曲线^[21]

4 结语

阴极氧还原催化剂是低温燃料电池的关键材料，发展低成本高性能的非贵金属氧还原催化剂对解决目前铂资源短缺，降低燃料电池成本，推动燃料电池研究的发展和产业化具有重要指导意义。总的来说，制备这类非贵金属氧还原催化剂必须具有以下4个条件

： 过渡金属，如钴、铁； 氮源，如含N4结构大环

配体、NH₃、CH₃

CN； 碳源，如炭黑载体、聚丙烯腈； 高温热处理，一般在600~1000。采用不同原料和不同制备路径将得到不同催化性能的催化剂和研究者对催化活性位点的不同理解。目前，深入系统地研究低温燃料电池用非贵金属氧还原催化剂可以从下面几个方面入手。

(1) 新型催化剂的设计。低温燃料电池阴极氧还原反应是一个复杂的过程，氧还原反应历程与氧分子在催化剂表面的吸附方式有关，原则上，端基式有利于二电子反应，而侧基式和双齿式有利于四电子反应，因此，在设计和制备催化剂时应力求使氧分子在其表面朝着有利于四电子反应发生的方向进行吸附，以提高氧还原反应效率。另外，应该从实际生产角度出发，采用价廉易得和环境友好的原料来设计并制备氧还原催化剂。

(2) 制备工艺路线的制定。系统深入地分析研究影响催化剂催化性能的各种因素，通过考察载体特性、金属种类、金属价态、金属用量、氮源和热处理条件对催化剂结构和催化性能的影响规律，来优化催化剂的制备工艺，制定具有一定产量的简易可控的制备工艺路线，进行放大性试验，探索实现氧还原催化剂低成本化的技术途径。

(3) 氧还原机理和催化活性位的分析。针对目前国际燃料电池界对非贵金属氧还原催化剂的催化机理和催化活性位点尚未达成一致共识的现状，分别探索催化剂在酸性环境和碱性环境中的氧还原反应机理，分析其催化活性位，进一步提供基础数据和理论依据。对氧还原反应的机理进行深入的了解对寻找经济、高效的氧电极催化剂具有重要的指导作用。

以上问题的有效解决将为低温燃料电池氧电极催化剂的设计和发展提供有力的理论指导，也将有力地促进低温燃料电池的商业化进程。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/100901.html>