

贵金属在直接甲醇燃料电池催化剂的应用

曾利辉, 曾永康, 潘丽娟, 张之翔, 文永忠

(西北有色金属研究院, 陕西西安710016)

摘要: 电极催化剂是燃料电池组件中的关键, 直接影响着电池性能及燃料电池的产业化进程。综述了直接甲醇燃料电池电极催化剂中贵金属的应用。从燃料电池的阳极催化剂和阴极催化剂2个方面阐述了应用贵金属的研究进展, 并对其未来发展进行了展望。

随着煤、石油等化石能源的日益枯竭, 人类社会正面临着越来越严重的能源危机; 在使用化石能源的过程中, 所产生的硫化物、氮氧化物以及碳氧化物等污染气体已经给环境带来了巨大的破坏。质子交换膜燃料电池作为一种可再生、清洁无污染的新型能源正受到越来越多的关注^[1-3]

。直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种以液体甲醇为燃料的新型质子交换膜燃料电池, 不仅具有原料来源丰富、比功率高、可低温启动、清洁环保等优点, 而且相对其它有机燃料而言, 甲醇具有很高的电催化活性, 很有希望作为电动汽车、电动摩托车、电动轮椅车以及手提电脑等的动力电源, 具有广阔的应用前景。

而且与其他一、二次蓄电池相比, DMFC在军事领域应用具有诸多优点: (1) 可靠安全, 因无运动部件, 系统安静, 事故少; (2) 完全的模块化使得组合灵活; (3) 无记忆效应。由于甲醇是液体, 管理方便、储运安全、来源广泛方便及运输方式多样, 能保证军事能源供给。因此DMFC是包括铅酸电池和锂电池在内的常规电池的最佳换代电源, 将有可能广泛应用于军事, 对加强国防建设具有非常重要的意义^[4]。

作为DMFC最重要的组件之一的催化剂密切关系到燃料电池的性能指标, 一直以来都是燃料电池和催化剂科研工作者的研究重点内容。目前, DMFC所用的催化剂主要以铂等贵金属为主要成分。由于具有较高的甲醇氧化催化活性和较强的耐腐蚀性能, 国内外对甲醇氧化过程催化剂的研究主要集中在Pt, Pd等贵金属催化剂上; 而对于直接甲醇燃料电池的阴极过程一氧的催化还原, 主要关注的贵金属催化剂是以Pt为主催化剂。

1 直接甲醇燃料电池的阳极贵金属催化剂

直接甲醇燃料电池的阳极主要发生的是甲醇在催化剂上的电催化氧化过程。由于具有较高的甲醇氧化催化活性和较强的耐腐蚀性能, 国内外对甲醇氧化过程催化剂的研究主要集中在Pt、Pd等贵金属催化剂上。

1.1 单一组分催化剂

Gloaguen等^[5]

用电化学沉积法将纳米Pt附着到不同的载体上, 评价了其对于甲醇氧化过程的催化性能。结果发现, 该系列Pt/C催化剂的催化活性随比表面积增加而提高; 而且载体对催化剂的催化活性有很大的影响, 经过热处理的载体使Pt的质量比活性 (mass activity, A/g) 和面积比活性 (specific activity, A/cm²) 都有很大提高。Mukerjee等^[6]

比较研究了高氯酸溶液中存在或不存在甲醇的情况下, 粒度为2.5~9nm的Pt/C催化剂的原位X射线吸收 (XAS)。结果表明, 当粒度小于5nm时, 催化剂表面H物种、OH物种和CO的吸附增强, 从而导致催化剂对甲醇氧化过程的催化活性降低。彭程等^[7]研究了甲醇在炭载Pt纳米微粒修饰的玻碳电极上的电催化氧化性能, 发现修饰电极对甲醇氧化有较高的电催化活性。

1.2 二元组分催化剂

由于单一组分的催化剂表现的催化活性还是比较低, 无法满足实际应用。寻求更活泼的甲醇氧化的电催化材料的研究工作主要是在铂中添加其他金属元素中展开的。二元铂系催化剂得到了密切关注和深入研究。在众多的二元Pt系催化剂中, Ru、Sn、W、Mo等作为助催化剂对甲醇在Pt表面的氧化具有明显的改善作用。Pt-Ru是研究最多的二元催化剂之一。通常, 甲醇在Pt表面的氧化电位为0.2~0.25V。但是, 纯Pt表面在低于0.5V时不会形成含氧物种, 而Ru原子能在0.2~0.3V的电势范围内吸附含氧物种, 因而Pt-Ru催化剂有利于毒性中间体CO在较低电位下的氧化消耗。

另一方面, Ru的加入也可以通过电子效应减弱Pt和反应中间体CO之间的相互作用, 从而有利于改善催化剂的催化活性和延长其使用寿命。Gasteiger等^[8]认为, Pt-Ru催化剂表面氧化CO的机制与Langmuir-

Hinshelwood反应机制一致。Venkataraman等^[9]对合金态和非合金态Pt-Ru催化剂的比较研究表明,后者具有更好的甲醇氧化催化活性和抗CO能力。究其原因,可能是因为合金态Pt-Ru催化剂中Ru嵌入Pt晶格而降低了Ru的利用率。他们认为,从甲醇电氧化的角度,希望Pt-Ru催化剂中Pt为还原态,Ru为氧化态,还原态的Pt主要负责甲醇的电吸附和脱质子过程,而氧化态的Ru则负责水分子的活化以提供表面活性含氧物种、氧化消除中间产物。但是,目前而言,Pt-Ru催化剂中,Pt和Ru究竟以何种形态存在催化效果最优尚有争议。

W对甲醇在Pt表面电氧化的助催化作用主要来源于反应过程中W氧化态的迅速转变。一般认为,这种氧化还原作用有助于

水的解离吸附

,丰富催化剂表面的含氧基

团,同时对吸附在Pt表面的质子转移也有一定作用。Shu

kla等^[10]

考察了Pt-

WO₃/C催化剂对甲

醇氧化过程的催化作用,发现Pt:W=3:1

(原子比)时催化活性最高;Tesusung等^[11]发现Pt-WO₃

/C对甲醇氧化的动力学性能提高有明显作用,作者将之归因为氢表面的溢流效应,使得氢的氧化或甲醇的氧化都可通过WO₃以H_xWO₃的形式传递质子,从而达到快速转移氢、提高动力学速度的效果。

Mo对甲醇电催化氧化的作用类似于W,其助催化作用主要来自于反应过程中氧化态的迅速转变,从而达到活化并分解水分子、提供丰富活性氧物种的目的。文献[12]证实了钼酸盐的存在有助于甲醇在Pt上的电催化氧化反应,认为Mo的助催化作用主要来自于Mo()和Mo()之间的转变,且Pt:Mo=3:1(原子比)时催化剂抗CO中毒的能力和原子比为1:1的Pt-Ru催化剂相当;Grgur等发现Pt-Mo/C在H₂SO₄中对CO电化学氧化的催化机制与Pt-Ru/C相似,Ru的作用是在其表面

形成Ru(OH)ads,而Mo原子表面则形成MoO(OH)₂

,两者均可以作为氧化吸附态CO的氧化剂^[13,14]。Pt-Sn是另一个研究较为广泛的二元催化剂。Sn的作用因加入方式的不同而不同,合金结构的Sn能引起Pt的d电子轨道部分填充,并引起Pt-Pt金属键的伸长。

这不利于甲醇在Pt表面的吸附及C-H键的断裂,但能减弱CO等中间物在催化剂表面的吸附。Sn的助催化作用及含量目前仍存争议,但倾向于认为其作用是通过电子效应来实现的。

1.3三元组分催化剂

在Pt-Ru基础上添加其它组分构成三元催化剂,以提高催化剂的活性和稳定性是目前研究的热点,研究较成功的有Pt-Ru-W, Pt-Ru-Os, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-Ni等体系^[15,16]。Roth等人^[17]

通过调变的Bönnemann法制备了PtRuWO_x/C,并应用于直接醇类燃料电池阳极,电池的性能比采用E-

TEK的PtRu/C电催化剂的电池提高了40%。Götz等人^[18]

则进一步考察了采用Bönnemann法制备的PtRuWO_x/C, PtRuSn/C, PtRuMo/C以及PtRu/C(E-

TEK)催化剂,结果表

明,无论是对重整气(含150 μL/LCO)还是对

甲醇的电催化氧化,PtRuWO_x

/C都表现出最高的电催化活性。进一步的工作表明^[19]

,Pt/Ru/W的最优原子比为1/1/1.5,以其为阳极的直接甲醇燃料单池性能比采用E-

TEK的PtRu/C电催化剂的电池提高了80%。文纲要等^[20]

采用化学还原沉积法制备了Pt-Ru-WO₃

/C催化剂,研究了其对甲醇的电催化氧化性能。结果表明,该催化剂的催化活性明显优于同方法制备的Pt-Ru/C和Pt-WO₃/C催化剂,且Pt、Ru、W的原子比为3:1:2的催化剂性能最佳。

1.4多元组分催化剂

Reddington等^[21]

对甲醇氧化的电催化剂进行了大面积组合筛选,考察了Pt、Ru、Os、Ir和Rh组成的5个单金属、80个二元、280个三元和280个四元共645组催化剂对甲醇氧化过程的催化性能,筛选出活性最高的催化剂为Pt₄₄-Ru₄₁-Os₁₀-Ir₅。该催化剂在60 min时对甲醇氧化的催化活性明显高于Pt₅₀-Ru₅₀。作者认为Os的介入促进了水分子在催化剂表面的吸附和活化,Ir的加入则有助于C-

H键的活化从而迅速释放Pt活性位,保证了

甲醇的及时连续吸附; Arico等^[22]考察了Pt-Ru-Sn-W/C四元合金催化剂作为DMFC阳极催化剂的性能,半电池实验结果表明,该

催化剂对甲醇氧化过程

的催化活性优于Pt/C催化剂。作者认为,这是

因为该催化剂中存在SnO₂

, RuO₂和WO₂/WO₃等成分,为CO进一步氧化提供了氧物种,而且各金属元素之间的相互作用改变了催化剂的电子环境。

2直接甲醇燃料电池的阴极贵金属催化剂

由于Pt对氧还原有较高的电催化活性与稳定性,铂及铂基催化剂是到目前为止研究最多的氧还原电催化剂。早在对磷酸盐燃料电池研究开始,对铂及铂合金的研究已经比较深入。在质子交换膜燃料电池研究早期,主要采用纯黑催化剂, Pt用量至少4mg/cm²

以上,到70年代初,将铂担载于炭黑上,大大提高了铂的分散度,从而提高了铂的利用率。但由于氧电极的过电位较高,与纯氢阳电极相比,一般采用载量较高Pt/C电催化剂。另外,由于采用炭担载的电催化剂有一定的憎水性,易于形成气体通道,因此,目

前性能最高的甲醇空气电池的阴极采用的就是40wt.

%Pt/C电催化剂^[23]

。高分散、高载

量贵金属的Pt/C电催化剂是直接

甲醇燃料电池广泛采用的阴极电催化材料。徐洪峰等^[24]

采用甲醛还原法制备出高分散的Pt/C催化剂。周振华等^[25]通过调变的多元醇法制备了高性能的40%Pt/C直接甲醇燃料电池阴极电催化剂,并在此基础上探讨了可能的制备过程机理。

Roy等^[26]利用非金属元素N和S改性Pt/C催化剂制得N-Pt/C, S-Pt/C作为氧还原催化剂。研究结果表明,两者均具有比Pt/C更好的氧还原催化活性,而且桥式结合的S-Pt/C催化剂效果更好; Reeve等^[27]对催化剂Re-Ru-S/C和Mo-Ru-S/C的研究结果表明, S的

存在提高了催化剂的氧还原催化活性和抗甲醇中毒

性能; Xiong等^[28]采用HCOONa共还原的方法制备了Pt-M/C (M=Fe、Co、Ni、Cu)合金催化剂,并进行了全电池性能研究,发现Pt-M/C对氧的催化性能明显高于Pt/C,其中Pt:Co=7:1(摩尔比)的催化剂Pt-Co/C表现出最佳的催化效果;他们还发

现对Pt-

M/C进行200 的焙烧因可减

少表面氧化物而有利于其催化性能的进一步提高; Drillet等^[29]通过半电池比较研究了H₂SO₄/CH₃

OH体系中Pt和Pt70-Ni30作为阴极催化剂的性能,发现Pt70-Ni30无论氧还原催化活性还是耐甲醇能力都显著优于Pt; Li等^[30]

利用醇还原的方法制备了Pt-

Fe/C催化剂用于氧催化还原研究,发现Fe的添加有利于H₂O₂的分解,而且高温热处理可以使Pt-Fe/C的催化活性明显提高,其中300 处理的Pt-Fe/C表现出最佳的催化性能;文献^[29]制备了具有2nm微孔结构的Pt-FePO用作氧电极催化剂。电化学测试显示,在Pt载量0.

1mg/cm², 电位0.95V (vsRHE) 时,该催化剂对氧催化还原的质量比活性达20.5A/gPt,而E-TEK的商业Pt(19.7%,质量分数)/C催化剂在同条件下的质量比活性仅为14.3A/gPt,而且该催化剂还具有比上述E-TEK催化剂更高的抗甲醇中毒能力。这主要归结于其载体FePO结构上活跃的氧选择还原机制:氧首先吸附在铁的过氧化氢物种上,然后很快在Pt表面被还原成水。

另外,在Pt-

FePO催化剂中还观察到有Pt²⁺和Pt⁴⁺的存在,这预示着与金属态Pt相比离子态Pt催化剂的抗甲醇中毒性能更好。

对于铂中添加过渡金属氧化物催化剂,目前主要指在铂催化剂中加入V, Ce, Zr的氧化物,这类氧化物有较高的储氧能力^[31, 32]。掺杂的目的是提高氧电极对氧的富集与活化作用,这对于自呼吸的直接甲醇空气电池尤为重要。

3展望

随着能源危机的日益加剧和直接甲醇燃料电池的不断深入研究,高担载的贵金属电催化剂仍然是直接醇类燃料电池

广泛采用的电催化材料，贵金属催化剂在直接甲醇燃料电池中的作用愈来愈重要，应用需求越来越大。然而贵金属的资源匮乏，价格昂贵，因此未来的研究需要不断提高贵金属的利用率。同时通过简单的过程制备粒径可控的高负载高分散的贵金属电催化剂非常具有挑战性；对于多组元的贵金属催化剂，在纳米尺度上有效地控制其表面与体相化学组成与结构也是亟待催化剂研究工作者进行研究解决。

参考文献

- [1]Ren X , Zelenay P , Thomas S et al. Journal of Power Sources[J] , 2000 , 86(1~2) : 111
- [2]Mcnicol B D , Rand D A J , Williams K R. Journal of Power Sources[J] , 1999 , 83 (1~2) : 15
- [3]Yi Baolian(衣宝廉). Fuel Cell(燃料电池)[M]. Beijing : Chemical Industry Press , 2000
- [4]Zhan Can(张灿) , Xu Ying(许莹) , Guo Zhen(郭振). Telecommunication Trends of Foreign Militaries(外军电信动态)[J] , 2003 , (4) : 55
- [5]Gloaguen F , Le ' ger J M , Lamy C. Journal of Applied Electrochemistry[J] , 1997 , 27(9) : 1052
- [6]Mukerjee S , McBreen J. Journal of Electroanalytical Chemistry[J] , 1998 , 448(2) : 163
- [7]Peng Cheng(彭程) , Cheng Xuan(程璇) , Zhang Ying(张颖) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J] , 2005 , 34(6) : 950
- [8]Gasteiger H A , Markovic N M , Ross P N. Journal of Physical Chemistry[J] , 1995 , 99(20) : 8290
- [9]Venkataraman R , Kunz H R , Fenton J M. Journal of the Electrochemical Society[J] , 2003 , 150(3) : A278
- [10]Shukla A K , Ravikumar M K , Arico A S et al. Journal of Applied Electrochemistry[J] , 1995 , 25(6) : 528
- [11]Tseung A C C , Chen K Y. Catalysis Today[J] , 1997 , 38(4) : 439
- [12]Grgur B N , Zhuang G , Markovic N M et al. Journal of Physical Chemistry B[J] , 1997 , 101(20) : 3910
- [13]Grgur B N , Markovic N M , Ross P N. Journal of Physical Chemistry B[J] , 1998 , 102(14) : 2494
- [14]Grgur B N , Markovic N M , Ross P N. Journal of the Electrochemical Society[J] , 1999 , 146(5) : 1613
- [15]Kyung W P , Jong H C , Boo K K et al. Journal of Physical Chemistry B[J] , 2002 , 106(8) : 1869
- [16]Renxuan L , Hakim I , Qinbai F et al. Journal of Physical Chemistry B[J] , 2000 , 104(15) : 3518
- [17]Roth C , Goetz M , Fuess H. Journal of Applied Electrochemistry[J] , 2001 , 31(7) : 793
- [18]Grgur B N , Zhuang G , Markovic N M et al. Journal of Physical Chemistry B[J] , 1997 , 101(20) : 3910
- [19]G ö tz M , Wendt H. Journal of Applied Electrochemistry[J]. 2001 , 31(7) : 811
- [20]Wen Gangyao(文纲要) , Zhang Yin(张颖) , Yang Zhenglong(杨正龙) et al. Electrochemistry(电化学)[J] , 1997 , 4(1) : 73
- [21]Reddington E , Sapienza A , Gurau B et al. Science[J] , 1998 , 280(12) : 1735
- [22]Arico A S , Creti P , Giordano N et al. Journal of Applied Electrochemistry[J] , 1996 , 26(9) : 959
- [23]Lim C , Wang C Y. Journal of Power Sources[J] , 2003 , 113(1) : 145

[24]Xu Hongfeng(徐洪峰), Lin Zhiyin(林治银), Qiu Yanling(邱艳玲) et al.Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2003, 24(2) : 143

[25]Zhou Zhenhua(周振华), Zhou Weijiang(周卫江), Jiang Luhua(姜鲁华) et al.Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2004, 25(1) : 65

[26]Roy S C , Harding A W , Russell A E et al.Journal of the Electrochemical Society[J] , 1997 , 144(7) : 2323

[27]Reeve R W , Christensen P A , Hamnett A et al.Journal of the Electrochemical Society[J] , 1998 , 145(10) : 3463

[28]Xiong L , Kannan A M , Mantihiram A.Electrochemistry Communications [J] , 2002 , 11(4) : 898

[29]Drillet J F , Ee A , Friedemann J et al.Electrochimica Acta[J] , 2002 , 47(12) : 1983

[30]Li Wenzhen , Zhou Weijiang , Li Huanqiao et al.Electrochimica Acta[J] , 2004 , 49(7) : 1045

[31]Trovarelli A , Zamar F , Lorca J.Journal of Catalysis[J] , 1997 , 169(2) : 490

[32]Jiang Xiaoyuan(蒋晓原), Zhou Renxian(周仁贤), Mao Jianxin(毛建新).Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)[J], 1999, 16(3) : 26

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102817.html>