

掺杂型碳材料在水合肼燃料电池中的研究进展

金秀彦^{1,2}

(1.北京矿冶研究总院北京100160; 2.北京当升材料科技股份有限公司北京100160)

摘要:水合肼燃料电池能够利用电化学反应有效地将化学能转化为电能,是一种具有较高能量效率的清活动力源。提升电池效率的关键在于不断开发阴极和阳极先进材料,提高其电化学活性。研究表明,掺杂型碳材料具有成本低廉、易于制备的优势,在水合肼燃料电池的阴极氧还原和阳极水合肼氧化反应中均表现出良好的电催化反应活性和稳定性,有望成为贵金属催化剂的替代品。本文综述了掺杂型碳材料在水合肼燃料电池中的研究进展。

随着能源需求的与日俱增和化石能源的逐渐消耗,开发环境友好的新型储能装置迫在眉睫。燃料电池能够有效地将氢气、甲醇、乙醇、水合肼、低分子量的碳水化合物等多种物质的化学能转化为电能。其中,水合肼可充当理想的液态燃料,这是由于水合肼燃料电池具有以下优势:(1)较高的理论开路电压(1.615V)和功率密度;(2)转换效率高,据报道电流密度达到 50mAcm^{-2} 时转换效率可达97%[1];(3)产物为氮气,不生成温室气体碳排放,对环境友好;(4)可选用酸性、中性或碱性电解质;(5)燃料不涉及含碳物质的转化,从根源上避免了催化剂受CO、甲醇等含碳物质的毒化,延长贵金属催化剂使用寿命;(6)燃料可以以固态脘的形式储存,较为安全。

而在实际应用中,水合肼燃料电池的能量转化效率却低于理论值。欲求较高的能量转换效率,离不开性能优异的先进材料对于阴极氧还原反应和阳极水合肼氧化反应的高效电催化。目前铂基贵金属催化剂实现了商用化,但由于其成本昂贵、稳定性差、资源稀缺,使得燃料电池难以得到大规模广泛应用。因此,利用自然界丰度较高的元素制备低成本的高效电极材料备受关注。

近年来,学者将研究聚焦于碳基电催化材料,不断优化体系,将其应用于水合肼燃料电池的电催化领域[2]。碳材料优异的导电性和较高的表面积,可促进电子导通和传质过程。未经掺杂的原始碳材料常常显现催化惰性,掺杂可为碳材料赋予缺陷位,提高阴极氧还原和阳极水合肼氧化的电催化活性。基于以上,本文综述了掺杂型碳材料在水合肼燃料电池中的研究进展,对应用前景进行展望。

1 掺杂元素的研究

1.1 氮掺杂

研究表明,氮元素的掺杂可显著影响碳原子的电荷分布,通过偶极作用改变碳材料的电催化性质[3],因此学者将其应用于电催化领域,开展了大量的研究。Dai课题组采用化学气相沉积法制备了具有较高阴极反应催化活性的垂直排列碳纳米管[4]。为了进一步研究机理,作者进行了密度泛函计算,证明由于氮原子的亲电力比碳原子强,氮掺杂会导致电子的不对称分布,使得与氮毗邻的碳原子带有正电,促进了氧分子在表面的化学吸附,有助于共价键的断裂而促进反应。Meng等人以介孔分子筛为模板,以聚吡咯为前驱体制备的氮掺杂碳材料,在阳极水合肼氧化反应中表现出较低的起始电位和较高的电流密度,反应活性与20wt%的铂碳材料相当[5]。作者认为,因掺杂而带上正电荷的碳在一定的电位下,能够有效促进水合肼解离为质子和氮气,是其活性来源的依据。

氮掺杂主要存在吡咯氮、吡啶氮、石墨氮的键合形式。其中,吡啶氮和石墨氮为 sp^2 杂化,吡咯氮为 sp^3 杂化[6]。Lai等人采用氧化石墨烯作为碳源,在氮气下进行不同温度的热处理,研究不同的氮类型对阴极催化活性的影响。发现随着热处理温度的提升,吡啶氮逐渐转化为更加稳定的石墨氮,总氮含量呈现下降的趋势。较高含量的石墨氮有助于提高阴极反应的极限电流密度,而较高含量的吡啶氮可改善起始电位[7]。

1.2 其他元素掺杂

研究者们尝试采用其他元素进行掺杂,发现B、P、S、O、F等元素掺杂也能够使碳材料的电催化活性得到提升。

Yang等人通过密度泛函计算研究表明,由于碳的电负性(2.55)比硼(2.04)大,硼掺杂会导致自身的电荷分布受到毗邻碳的影响而带有正电吸附氧分子,共轭体系的电子聚集于硼原子的 $2p_z$ 轨道上,随后传递至氧分子来促进燃料电池阴极的电催化反应[8]。磷元素的电负性(2.19)与碳元素相差较大。磷和氮属于同族元素,含有相同个数的价电子,能够表现出一些相似的化学性质。Zhang等人由此推测磷掺杂亦可提高碳材料的电催化活性,采用氧化石墨烯为碳源、三

苯基膦为磷源,制备了磷掺杂石墨烯,在阴极氧还原反应中表现出较高活性,掺杂使起始电位提高了100mV左右,达到0.92V(vs.RHE),活性与商用化的铂碳相当(0.95V vs.RHE)[9]。Sun等人对炭黑进行了氟掺杂,催化氧还原的起始电位和半波电位分别得到了164mV和186mV的大幅提升[10]。

继而,研究者将掺杂元素拓宽至电负性相近于碳的元素。Yang等人分别选择电负性与碳元素相似的硫元素(2.58)和硒元素(2.55)进行了掺杂后,阴极反应起始电位提高了40mV左右,极限电流密度增大了近1倍,表明其具有优良的电催化活性[11]。研究者提出,硫的孤对电子与碳的 π 电子形成共轭,为催化活性的来源。综合以上研究进展,学者认为掺杂使碳晶格的 π 电子发生变化,构筑形成催化活性位点。

1.3 基于氮掺杂的共掺杂

随着研究的深入,科研人员着眼于碳材料的双元素以及三元掺杂。利用协同作用显著提升反应活性。Cazetta等人采用蔗糖为碳源,骨炭为氮源和硫源,以骨炭为硬模板制备了氮、硫双掺杂微孔碳材料。分别采用双掺杂碳材料和未掺杂碳材料制备电极,在PBS缓冲溶液中进行了阳极水合肼氧化的极化曲线测试。双掺杂导致反应起始电位降低了0.43V,在0.65V(vs.RHE)下电流密度增大至1.5倍,说明双掺杂大大增强了催化活性[12]。

Choi等人报道了应用于阴极电催化的氮、硼、磷三元掺杂的碳材料,推测硼掺杂有助于提高吡啶氮的相对含量,并有助于 sp^2 碳结构的形成[13]。磷掺杂导致碳原子的电子离域,并辅助进行材料结构的优化,有利于更多缺陷位的暴露。同时,电子离域在一些电催化反应中,起到促进反应物或中间产物的吸附、促进产物脱附以及提升转化率的作用。

2 孔结构调控的研究

孔结构的构筑能够增加电化学比表面积,是材料设计的重要环节之一。2013年,Yu等人通过三步湿化学方法制备了氮掺杂多孔石墨烯。经过硝酸处理引入孔洞,随后引入尿素作为氮源,通过简单的水热反应进行氮掺杂,最终使用 NH_4BH_4 进行还原,得到目标产物[2]。对比实验表明,构筑3D多孔结构抑制了石墨烯片的堆叠,使材料暴露更多催化活性位点,有助于反应物与电解质的传质。该材料对水合肼燃料电池阳极和阴极反应的催化活性,分别与10wt%和20wt%的铂碳催化剂相当。

近期研究表明,不同类型的孔结构中,介孔对于提升传质作用效果显著。Koh等人以生物质的米粉为碳源,通过水热处理、煅烧和去模板的步骤,制备了介孔氮掺杂碳材料[14]。作者提出,介孔占比在一定范围内可使材料的阳极电催化性能得到显著提升,当占比大于优化值时,对于性能的改善效果甚微。Jeong等人采用PMMA和水蒸气处理氮掺杂碳纤维进行介孔构筑[15],并使用该催化剂搭建了水合肼燃料电池进行了活性评价。结果表明介孔最有利于性能的提升,可使全电池的功率密度提升至127.5mW/cm²。

3 亲疏气性调控的研究

水合肼燃料电池的阴极和阳极电催化反应均发生在气液两相界面,电解质或气体在固体材料表面的浸润对电催化过程具有重要影响。近年来学者对掺杂型碳材料表面进行了亲疏气性质的调控研究。Lu等人以碳纤维为基底,合成了钴修饰的多孔氮掺杂碳纳米管阵列,构筑了微纳结构的超亲气阴极氧还原电极。基于碳纤维表面的原位生长为电子的快速传递创造了条件,多孔结构有利于反应物的传质作用,其表面的PTFE修饰进一步赋予材料疏水亲气的特性,提高氧气传输速率,进而大幅提升了阴极氧还原反应的催化电流[16]。

水合肼燃料电池阳极反应中产生的氮气亲和于电极表面,会影响传质作用,进而降低电极效率。Akbar等人采用等离子体增强化学气相沉积法,在Si/SiO₂

基底上制备了峰状起伏形貌的垂直排列石墨烯[17]。该电极催化水合肼氧化的起始电压低至-0.24V,在0V(vs.SCE)下,电流密度可达到13mA/cm²。

电催化过程中的成像测试结果表明,微纳表面粗糙化大大促进了气体逸出。电极表面溢出气泡的尺寸骤减,表明纳米粗糙结构赋予电极表面以超疏气性质,提升了催化效率。

4 结论

(1)向碳材料中掺入杂原子,可通过电荷极化、共轭效应赋予催化活性,有效催化水合肼燃料电池的阴阳极反应。步骤简易、易于实现量产的有效掺杂方法仍有待继续开发。

(2)掺杂型碳材料孔结构的设计和合理调控有助于提高电化学比表面积,进而提高水合肼燃料电池阴阳极反应催化

活性。对于氧气吸入的阴极和氮气析出的阳极，有待进行截然不同的多级孔分布设计。

(3)表面处理可调控掺杂型碳材料的亲疏气性质，加快水合肼燃料电池阴阳极反应物的吸附，来提高催化活性。超薄、均一的微纳表面的开发将引起研究者的关注。

参考文献

- [1] Tamura K, Kahara T. Exhaust Gas Compositions and Fuel Efficiencies of Hydrazine - Air Fuel Cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123(6):776-780.
- [2] Yu D, Wei L, Jiang W, et al. Nitrogen doped holey graphene as an efficient metal-free multifunctional electrochemical catalyst for hydrazine oxidation and oxygen reduction[J]. Nanoscale, 2013, 5(8):3457-3464.
- [3] Groves MN, Chan ASW, Malardier-Jugroot C, et al. Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 481(4-6):214-219.
- [4] Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323(5915):760-764.
- [5] Meng Y, Zou X, Huang X, et al. Polypyrrole - derived nitrogen and oxygen co-doped mesoporous carbons as efficient metal-free electrocatalyst for hydrazine oxidation[J]. Advanced Materials, 2014, 26(37):6510-6516.
- [6] Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties[J]. Nano letters, 2009, 9(5):1752-1758.
- [7] Lai L, Potts JR, Zhan D, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7):7936-7942.
- [8] Yang L, Jiang S, Zhao Y, et al. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(31):7270-7273.
- [9] Zhang C, Mahmood N, Yin H, et al. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries[J]. Advanced materials, 2013, 25(35):4932-4937.
- [10] Sun X, Zhang Y, Song P, et al. Fluorine-doped carbon blacks: highly efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(8):1726-1729.
- [11] Yang Z, Yao Z, Li G, et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction[J]. ACS nano, 2011, 6(1):205-211.

- [12]Cazetta AL,Zhang T,Silva TL,et al.Bone char-derived metal-free N-and S-co-doped nanoporous carbon and its efficient electrocatalytic activity for hydrazine oxidation[J].Applied Catalysis B: Environmental,2018,225(11):30-39.
- [13]Choi CH,Park SH,Woo SI.Binary and ternary doping of nitrogen, boron, and phosphorus into carbon for enhancing electrochemical oxygen reduction activity[J].ACS nano,2012,6(8):7084-7091.
- [14]Koh K,Meng Y,Huang X,et al.N-and O-doped mesoporous carbons derived from rice grains: efficient metal-free electrocatalysts for hydrazine oxidation[J].Chemical Communications,2016,52(93):13588-13591.
- [15]Jeong J,Choun M,Lee J.Tree - Bark - Shaped N - Doped Porous Carbon Anode for Hydrazine Fuel Cells[J].Angewandte Chemie International Edition,2017,56(43):13513-13516.
- [16]Lu Z,Xu W,Ma J,et al.Superaerophilic carbon - nanotube - array electrode for high - performance oxygen reduction reaction[J].Advanced Materials,2016,28(33):7155-7161.
- [17]Akbar K,Kim JH,Lee Z,et al.Superaerophobic graphene nano-hills for direct hydrazine fuel cells[J].NPG Asia Materials,2017,9(5):e378.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/167865.html>