

新型碳材料作为直接醇类燃料电池催化剂载体的评述

唐水花^{1,2}, 孙公权², 齐 静², 孙世国², 郭军松², 辛 勤², Geir Martin HAARBERG¹

¹挪威科技大学材料科学与工程系, 特隆赫姆 7491, 挪威

²中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

摘要: 电催化反应过程涉及固、液、气传输以及电子和质子传导, 为确保反应的顺利进行和提高催化剂中贵金属的利用率及延长催化剂的寿命, 理想的电催化剂载体必须同时具备高比表面积、导电性好、合适的孔结构、耐腐蚀以及合适的表面基团等。为此, 碳载体的改性工作受到关注, 常用的方法是通过酸、碱、氧化和高分子等手段改变载体的结构和表面性质, 以期接近理想电催化剂载体的要求; 同时在开发新型碳载体方面做了大量的工作。本文简要评述了商品炭载体如碳黑 Vulcan XC-72R 以及其它的乙炔黑、黑珍珠-2000、Printex XE-2 和 Ketjen Black EC 等碳材料在直接醇燃料电池中的应用, 但对纳米碳纤维、碳纳米管、有序多孔碳、中间相碳小球、碳纳米角、碳纳米卷和碳气凝胶等新型碳载体则进行了较全面的评述。与商品碳载体相比, 新型碳载体在一定程度上都表现出比 XC-72R 更优的性能, 这主要是因为新型碳材料具有特殊的结构、更高的结晶性能(导电性)和更好的传质能力。

关键词: 直接醇类燃料电池; 电催化剂; 碳纤维; 碳纳米管; 有序多孔碳; 碳纳米卷; 碳纳米角

中图分类号: O643 文献标识码: A

New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells

TANG Shuihua^{1,2}, SUN Gongquan^{2,*}, QI Jing², SUN Shiguo², GUO Junsong²,
XIN Qin², Geir Martin HAARBERG¹

¹Department of Material Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim, Norway

²Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: Electrocatalytic reactions in direct alcohol fuel cells involve solid, liquid, and gas phase transport and electron and proton transfer. Better supports for the electrocatalysts are needed to carry out the reactions successfully and give a longer lifetime for the electrocatalysts. An ideal carbon support should have a high specific surface area, good electric conductivity, suitable pore size, favorable surface functional groups, good corrosion resistance, and low cost. Much work has been done on developing new carbon materials and modifying the carbon materials by pretreatment with acid, alkali, oxidant, or polymer to meet these requirements. In this work, commercial carbon supports that include the widely used carbon black Vulcan XC-72R, acetylene black, black pearls 2000, Printex XE-2, and Ketjen Black EC were briefly reviewed. New carbon materials such as carbon nanofibers, carbon nanotubes, ordered porous carbon, mesocarbon microbeads, carbon nanohorns, carbon nanocoils, and carbon aerogels were reviewed in detail. These new carbon materials generally give better performance due to their special structure, better crystallinity, and faster mass transfer when compared to the commercial materials, and carbon nanotubes demonstrated the best performance up to the present time.

Key words: direct alcohol fuel cell; electrocatalyst; carbon nanofiber; carbon nanotube; ordered porous carbon; carbon nanocoil; carbon nanohorn

直接甲醇燃料电池具有比能量密度高、无噪音、无污染、易于操作等优点, 有望在手机、笔记本电脑和摄像机等小型移动电源领域取代锂离子电池^[1]。

近年来, 直接甲醇燃料电池的研发迅猛发展, 人们已经在催化剂的筛选和制备、质子交换膜的研制与改性、膜电极的结构优化及系统集成等方面进行了大

收稿日期: 2009-05-19.

联系人: 孙公权. Tel/Fax: (0411)84379063; E-mail: gqsun@dicp.ac.cn

基金来源: 国家高技术研究发展计划(863计划, 2007AA05Z159); 国家自然科学基金(20803078).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

量深入的研究^[2-4],以至于世界上许多大公司诸如 NEC、东芝、日立、三星、MTI 和摩托罗拉等纷纷推出了手机和笔记本电脑电源的演示产品. 有人认为,直接甲醇燃料电池已经处在产业化的前夕. 然而还面临三大主要科学问题: 一是阳极电催化剂的甲醇氧化动力学过程缓慢,二是质子交换膜的质子电导率低和甲醇从阳极迁移到阴极,三是阴极催化剂氧还原过程缓慢以及抗甲醇能力差. 因此,研制出高活性、高稳定性的阳极和阴极电催化剂至关重要.

1 商品碳载体

为提高催化剂活性和稳定性及贵金属的利用率,通常是将活性组分担载在载体上. 碳材料具有比表面积较大、耐腐蚀性能较强以及价格低廉等优点,因而成为电催化剂载体的首选. 最常用的商品碳载体是美国 Cabot 公司生产的 Vulcan XC-72R (简称 XC-72R) 炭黑,其 BET 表面积约 250 m²/g,表观上中孔和大孔达到 54% 以上,电导率 2.77 S/cm,能基本满足电催化剂载体对比表面积和导电性的要求,被认为是目前最好的商品载体,几乎 80% 以上的负载型电催化剂的研究都是以 XC-72R 炭黑为载体. 此外,也有人对其余几种商品化的碳载体如 Black Pearls 2000, Acetylene Black, Ketjen Black 和 Macsorb 等进行了研究,但其担载的电催化剂性能几乎都逊色于 XC-72R. 为此,人们对碳载体进行了表面改性、扩孔或堵孔等处理,以期改善载体表面的亲水或憎水性能及电催化反应的电子、质子和传质过程,因而催化剂活性在一定程度上得到了提高. 常用商品碳载体的物理性质见表 1.

电催化反应过程涉及固、液、气传输以及电子和质子传导,为确保反应的顺利进行和提高贵金属的利用率及延长催化剂的寿命,理想的电催化剂载

体必须同时具备高比表面积、高导电性、合适的孔结构、耐腐蚀性以及合适的表面功能团. 这是因为电催化剂中金属载量一般要求高达 40% 或以上,因此,碳载体必须具有高的比表面积,以实现活性组分的高分散、高活性以及高稳定性. 一般认为,理想电催化剂载体的比表面积为 400~600 m²/g. 同时,为了使反应物和产物能顺利地接近反应活性位和从活性位表面脱出,还要求碳载体具有足够多的中孔或大孔以及合适的形貌. 另外,电催化反应要求碳载体必须具有高的导电性(石墨化程度),以降低电极电阻和防止在电池运行过程中碳载体被氧化. 合适的表面官能团被认为在催化剂制备过程中能锚定贵金属粒子,从而提高催化剂的使用寿命和活性组分的分散度. 尽管 XC-72R 是最好的商品碳载体,但仍然不能满足理想电催化剂载体的要求. 因此,新型碳载体的开发和改性备受关注.

高导电性、高比表面积和大量的中孔或大孔并存本身存在着矛盾. 因此,设计开发性能优异的电催化剂载体是一项极具挑战性的工作. 从 1998 年至今,已经有多种新型碳材料被尝试作为质子交换膜燃料电池电催化剂载体,如纳米碳纤维(CNFs)、有序多孔碳(OPC)、碳纳米管(CNTs)、中间相碳小球(MCMBs)、碳纳米角(SWNHs)、碳纳米卷(CNCs)和碳气凝胶(CAGs)等,并取得了一些令人瞩目的结果. 下面将分别对各新型碳材料在直接甲醇燃料电池中的应用进行较全面和较详细的评述.

2 新型碳材料

2.1 纳米碳纤维(CNFs)

2001 年 Bessel 等^[5]分别将小盘状、带状和鱼骨状三种不同结构的石墨碳纳米纤维(GCNFs)作为载体制备了 5% 的 Pt/GCNFs 催化剂,其中小盘状和带

表 1 几种常用商品碳载体的物理性质

Table 1 Physical properties of various commercial carbon supports

| Carbon material | Supplier | Category | Specific surface area (m ² /g) | DBP ^a /Unit |
|-------------------|--------------|-----------------|---|------------------------|
| Vulcan XC-72R | Cabot | furnace black | 250 | 190 |
| Black Pearls 2000 | Cabot | furnace black | 1500 | 330 |
| Ketjen EC-300J | Ketjen Black | furnace black | 800 | 360 |
| Ketjen EC-600JD | Ketjen Black | furnace black | 1270 | 495 |
| Shawinigan | Chevron | acetylene black | 80 | — |
| Denka Black | Denka | acetylene black | 65 | 165 |

^aDBP: Dibutyl phthalate number (measure of carbon void volume).

状的负载的 Pt/GCNFs 催化剂比以 XC-72R 为载体的同类催化剂的甲醇氧化活性提高 4 倍, 且抗 CO 毒化能力更强, 他们认为这是 GCNFs 独特的原子结构影响了 Pt 纳米晶体的形貌从而导致催化活性提高. 而鱼骨状 GCNFs 负载的催化剂性能与 XC-72R 负载的相当. Steigerwalt 等^[6,7]采用含 PtRu 单分子前体制备的阳极电催化剂, 在表面积和平均粒径相当的情况下, 鱼骨状的 GCNFs 负载的 PtRu 催化剂的性能比非负载的 PtRu 胶体性能高 50%. 进一步的优化实验表明, 当阳极催化剂金属载量为 2.7 mg/cm^2 时, PtRu/GCNFs 与非负载型的 PtRu 催化剂性能相当. 但当阳极催化剂金属载量为 1.5 mg/cm^2 时, PtRu/GCNFs 比非负载型的 PtRu 催化剂性能高 64%.

Tang 等^[8]采用电化学沉积方法将 Pt 均匀地沉积到 GCNFs 上. 制得催化剂的甲醇氧化活性最高为 323 A/g , 即使 Pt 载量很低 ($8.79 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$) 时, Pt/GCNFs/石墨电极仍然表现出很高的催化活性, 其质量活性为 129.5 A/g . 且该催化剂稳定性好, 循环扫描 500 次后活性逐渐下降, 这可能是电解液中甲醇浓度降低, 也可能是 Pt 纳米粒子被毒化或结构变化引起的, 最可能是电位扰动引起的. 当用二次蒸馏水处理电极后, 其峰值电流密度 (55.4 mA/cm^2) 比最后一次扫描的高, 达到最大值 (60.94 mA/cm^2) 的 90.9%.

Guo 等^[9]对 CNFs 进行氧化和还原处理后制备成 45% PtRu 的 DMFC 阳极电催化剂. 尽管还原处理后负载的 PtRu 催化剂具有比氧化处理后负载的 PtRu 催化剂更小的金属粒子和更高的分散度, 但二者的甲醇氧化峰电流密度相同, 且比同类的商品催化剂的甲醇氧化峰电流密度小得多. 然而在单电池测试中, 当电流密度大于 50 mA/cm^2 时, 氧化处理后的 CNFs 负载的 PtRu 催化剂却表现出比相同载量商品催化剂更好的性能, 这可能归属为碳纤维具有特殊的表面和结构.

2.2 有序多孔碳 (OPC)

2001 年, Joo 等^[10]以 SBA-15 为模板、糠醇为碳前体制备的 OPC 负载 Pt 催化剂首次被尝试作为氧还原催化剂. OPC 的比表面积高达 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, 随着 Pt 载量提高, 氢化学吸附量下降, 氧还原的质量活性随着 Pt 载量增加而增加, 在 Pt 载量为 33% 时达到最大, 之后随着 Pt 载量的继续增加而快速降低. 在氧饱和的 0.1 mol/L HClO_4 电解液中, 转速 10000 r/min , 扫

描速率 50 mV/s 条件下, 33% Pt/OPC 在 0.900 V (vs RHE) 的质量活性为 100 A/g , 而相似条件下炭黑 (XC-72R, BET 表面积 $250 \text{ m}^2/\text{g}$)、活性炭 (Darco KB, BET 表面积 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$)、活性炭纤维 (Osaka ACF A-15, BET 表面积 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) 负载 Pt 催化剂的氧还原活性仅为 $1.4\sim 25 \text{ A/g}$.

2004 年 Nam 等^[11]也以 SBA-15 为模板, 蔗糖为碳前体, 得到的有序中孔碳 (OMC) 比表面积为 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$. 以 Pt/OMC 为阴极催化剂, 在 65°C 最大功率密度 61 mW/cm^2 , 开路电压 0.67 V , 极限电流超过 200 mA/cm^2 , 性能稍优于相似单电池条件下的 Pt 黑.

Yu 等^[12]和 Chai 等^[13]以球形 SiO_2 为模板, 间苯二酚和甲醛聚合物为碳前体制得孔径可调的 OPC (孔径 $10\sim 1000 \text{ nm}$), 以此作为 DMFC 阳极电催化剂载体, 其催化活性大大提高, 这是因为 OPC 具有较大的比表面积、孔体积以及三维连接的孔结构, 因此可实现催化剂粒子的高度分散和反应物的有效扩散. 孔径为 25 nm 的 OPC 负载的 PtRu 合金催化剂表现出最高的活性, 在 30 和 70°C 时的最大功率密度分别为 58 和 167 mW/cm^2 , 分别比 E-TEK 的商品催化剂约高 70% 和 40%.

Chai 等^[14]将聚苯乙烯和硅溶胶混合物干燥, 然后煅烧, 得到多孔 SiO_2 结构. 再将它浸入二乙烯基苯碳前体中, 聚合、碳化得到一种新型的周期性的、有序的和双峰的多孔碳结构 (POBPC). 该碳三维相互连接、有序、大孔被中孔壁均匀包围, 大孔和中孔直径分别约 317 和 10 nm , 表面积 $465 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积 132 ml/g . POBPC 负载的 PtRu 催化剂在 30 和 70°C 均表现出比相同金属载量的 E-TEK 催化剂好得多的催化性能, 30 和 70°C 的最大功率密度分别为 70 和 39 mW/cm^2 , 190 和 121 mW/cm^2 .

Choi 等^[15]将焙烧后的 SBA-15 浸入 $(\text{NH}_3)\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:1) 的溶液中, 先于 40°C 旋转蒸发干燥, 然后在 60°C 真空干燥, 重新分散在 CH_2Cl_2 中, 室温干燥以便使 SBA-15 外表面的 Pt 前体进入孔内, 然后让蔗糖和硫酸充满 SBA-15 的剩余的孔体积内, 最后得到 Pt 粒子嵌入碳的 PtC 纳米复合催化剂. 该催化剂与 Pt/CMK-3, 相比, 显示出更高的氧还原电催化活性. 与商品催化剂相比, 在不同温度和甲醇浓度下, 前者阴极开路电压比后者高出 $40\sim 60 \text{ mV}$, 当阳极用 $2 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 时, 在

810 mV (vs RHE), Pt/C 纳米复合物的电流密度是商品催化剂 EC-20-PTC 的 190%, 当甲醇浓度为 4 mol/L, 在 800 mV (vs RHE) 前者的电流密度为后者的 340%. 这是由于规则的中孔排列, 能减小气体分子传质扩散限制和曲折系数及 Pt 金属粒子的高度分散.

Raghuvveer 等^[16]合成了比表面积高达 890 m²/g, 且孔径主要分布在 10~50 nm 间具有较大直径的中孔碳, 其搭载的 Pt 催化剂性能是 XC-72R 搭载 Pt 催化剂的 3 倍. 这主要是由于该类多孔碳具有较高的比表面积和无微孔, 能有效提高 Pt 的分散度和利用率.

2.3 碳纳米管 (CNTs)

碳纳米管自 1991 年被日本 NEC 的 Iijima 发现以来, 一直备受关注. Li 等^[17]将经硝酸和硫酸处理后的多壁碳纳米管 (MWNTs) 用于质子交换膜燃料电池阴极电催化剂的载体, 其直径在 4~50 nm, 比表面积约为 42 m²/g, 催化剂中金属载量仅为 10% 的情况下, 最大功率密度达 107 mW/cm², 而同等情况下以 XC-72R 为载体的 10% Pt 催化剂的最大功率密度为 70 mW/cm², 这主要归因于 CNTs 独特的结构、良好的电子传导率以及 Pt 和 CNTs 的强相互作用. 当将 Fe 引入时, PtFe/MWNTs 和 Pt/MWNTs 催化剂中的金属粒径分别为 7.0 和 4.5 nm, 但前者的氧还原催化活性却高于后者^[18], 这是因为 Fe 的加入使得催化剂表面可能存在 Fe³⁺, 它能有效地促进氧还原的中间产物 H₂O₂ 的分解. 但由于 Fe 在强酸和强电场作用下易流失, 尚需进一步改进催化剂的制备方法. 调变催化剂制备过程中水/乙二醇的比率, 可以有效地控制催化剂粒径和性能, 当水含量为 5% 时, 催化剂金属粒

子为 2.6 nm, 其催化活性最高. 当调变水/乙二醇比率制备的 PtFe/MWNTs 在 H₂/Ar 混合气中经不同温度 (300 和 900 °C) 处理后, 300 °C 处理的催化剂活性高于未处理和 900 °C 处理的^[19].

2002 年 Liu 等^[20]将 MWNTs 用硝酸或硝酸-重铬酸钾处理得到高产率的功能化 MWNTs, 采用化学电镀方法将 Pt 镀在该 MWNTs 上. X 射线光电子能谱 (XPS) 结果表明催化剂中 67.3% 的 Pt 以 Pt⁰ 形式存在, 其余以 Pt(IV) 形式存在. 采用 SnCl₂ 激活和 PdCl₂ 活化后镀 Pt 制备的 Pt/CNTs 催化剂比直接镀 Pt 制备的 Pt/CNTs 的氧还原活性高得多.

He 等^[21]采用电化学沉积法将 Pt 均匀地分散在 CNTs 上. Pt/CNTs/石墨电极的甲醇氧化活性在低 Pt 沉积电荷 ($Q = 1.24 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$) 时表现出很高的催化活性, 当 $Q = 3.72 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 时, 该催化剂活性达到最大 4.62 A/C, 约为 Pt/石墨的 2.3 倍. 经过 500 次循环扫描后催化活性损失 40.1%, 用双蒸水处理 24 h, 活性得到部分提高 (12.21 mA/cm²), 达到最大电流密度 (17.3 mA/cm²) 的 71%.

Li 等^[22]将 MWNTs 在体积比 1:1 的浓硫酸-硝酸混合酸中于 90 °C 处理 5 h, 采用两性离子表面活性剂 3-(*N,N*-二甲基十二烷基胺) 丙烷磺酸盐 (SB12) 作为纳米催化粒子稳定剂, 甲醇为还原剂, 制得的 20% Pt/MWNTs 催化剂, 其透射电子显微镜 (TEM) 照片见图 1. 可以看出, 该催化剂中 Pt 粒子高度分散, 平均粒径约为 2.2 nm, 其性能略优于 20% Pt/XC-72R.

2.4 中间相碳小球 (MCMBs)

MCMBs 是采用适当的溶剂从热处理沥青中分离得到的. 碳黑为软碳, 而 Liu 等^[23]认为 MCMBs 是

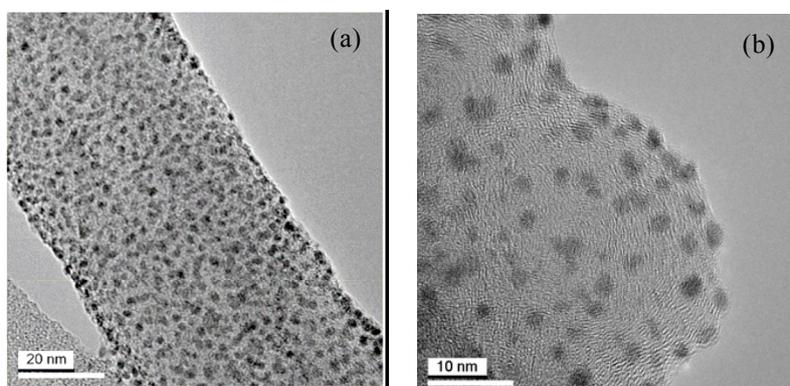


图 1 SB-12 稳定法制备的负载 Pt 催化剂的 HRTEM 亮场照片

Fig. 1. High-resolution TEM bright-field images of supported Pt catalysts prepared by the SB12-stabilized method. (a) Pt/MWNTs; (b) Pt/XC-72R.

一种硬碳. MCMBs在电极制备过程中孔道仍然保持敞开,有利于电催化反应过程中的传质. 将MCMBs(A)在750 °C空气中处理2 h; MCMBs(B)在KOH溶液中煮沸1 h; MCMBs(C)不处理. 然后制备Pt/MCMBs(A)、Pt/MCMB(B)和Pt/MCMB(C)催化剂. 电感耦合离子体(ICP)测试表明, MCMBs(A)、MCMBs(B)和MCMBs(C)负载的催化剂中, Pt含量分别为16.4%, 12.3%和10.9%,说明载体的预处理对Pt粒子的吸附影响很大,热处理和KOH处理能增加MCMBs表面的活性位. 通过X射线衍射(XRD)计算得到Pt粒径大约为3.7 nm,载体的预处理对Pt粒径影响不大,但对Pt的衍射峰影响很大. MCMBs(A)、MCMBs(B)和MCMBs(C)负载的催化剂的电化学表面积分别为43.3, 70.9和10.7 m²/g. 用KOH处理的MCMBs负载的Pt催化剂活性最高,但未处理的MCMBs负载的Pt催化剂的极化性能最高. Yang等^[24]还采用硬碳球(HCS)作为Pt催化剂的载体,该Pt/HCS催化剂的甲醇氧化性能优于中间相碳小球(MCMBs)负载的催化剂以及商品催化剂Pt/XC-72R.

2.5 单壁碳纳米角(SWNHs)

碳纳米角作为CNTs家族中特殊的一员,它易聚集,聚集体约为100 nm,作为燃料电池电极的突出优势在于其不仅具有比表面积非常大,而且气体和液体易渗透到角内. 尤其是它比CNTs更易提纯. 2001年8月日本NEC公司将SWNHs作为电催化剂载体用于微型燃料电池中,催化剂中金属粒子大小约为一般活性碳载体上的一半,从而使电池性能大大提高,电池能量提高到锂离子的10倍. 据*Small Times*杂志报道,NEC将通过碳纳米角努力抢夺燃料电池市场.

除NEC公司外,Yoshitake等^[25]采用CO₂激光烧蚀法制备了SWNHs,并采用胶体法将H₂PtCl₆还原成(NaHSO₃和H₂O₂还原H₂PtCl₆成氧化铂胶体)氧化铂,后者吸附在碳纳米角表面,在除掉Cl⁻,Na⁺和SO₄²⁻等离子后,干燥,氢气还原后催化剂中Pt粒径约2 nm,其电极性能明显优于炭黑.

Yuge等^[26]采用浓硝酸在25或130 °C处理SWNHs以刺穿管壁,其比表面积从处理前的310增至500或1200 m²/g. Pt/SWNHs角内的Pt粒径在1.5~2.5 nm之间且呈球形,一般位于SWNHs有缺陷

的部位,不过外部的Pt粒子不呈球形. Pt位于角内的性能远远低于位于SWNHs外表面的,如在0.55 V(vs NHE),Pt(outside)/SWNHs和Pt(inside)/SWNHs的质量活性分别为22.5和5.5 A/gPt,这是因为甲醇分子较难到达角内的Pt粒子表面.

2.6 碳纳米卷(CNCs)

Hyeon等^[27]和Park等^[28]以间苯二酚/甲醛聚合物胶体为碳前体,钴或镍盐为碳化过程中的石墨化催化剂,SiO₂溶胶为造孔剂,制得CNCs. 它负载的PtRu催化剂的甲醇氧化活性极高,在25 °C 0.4 V(vs NHE)时,PtRu/CNCs,PtRu/XC-72R及E-TEK商品催化剂的比氧化电流分别为80,20和14 A/g;在30 °C和0.6 V,电流密度分别为20,5和1 mA/cm²;30 °C时的PtRu/CNCs最大功率密度分别为PtRu/XC-72R和商品催化剂的1.7和2.3倍,60 °C PtRu/CNCs最大功率密度分别为PtRu/XC-72R和商品催化剂的1.46和1.8倍. 60%PtRu/CNCs催化剂中PtRu金属粒子的粒径约2.3 nm,且分布均匀,与PtRu/XC-72R和商品催化剂上的金属粒子的粒径相近. 其优异的性能主要源自CNCs高的比表面积(318 m²/g),明确的孔隙率以及良好的结晶度,满足理想的燃料电池电催化剂载体的要求. 这是迄今为止性能最佳的直接甲醇燃料电池阳极电催化剂载体.

当采用相同的碳前体和相同的碳化石墨化催化剂,不使用SiO₂时,合成了中空的石墨纳米碳颗粒(HGNP)^[29,30]. HGNP比表面积仅为88 m²/g,PtRu/HGNP催化剂的催化甲醇活性比PtRu/CNCs略低.

2.7 碳气凝胶(CAGs)

CAGs和CNCs一样,都是通过间苯二酚和甲醛在中性或弱碱性条件下聚合形成气凝胶,然后碳化得到的,两者的结构和性能与催化剂的用量均密切相关,只不过前者的催化剂为无水碳酸钠,后者为钴和镍盐.

Smirnova等^[31]制备了不同载量的Pt/CAGs催化剂,并考察了不同操作条件下Pt/CAGs作为阴极催化剂时的电化学表面积和电池性能. 结果表明,Pt/CAGs显示出高的催化性能、较高的开路电压、接近理论的Tafel斜率以及2倍于商品催化剂的电化学表面积. 对于孔径为20 nm的CAGs负载的Pt催化剂,当Pt载量为0.1 mg/cm²,空气和常压下最大功率密度达0.8 mW/cm². 这可能是Nafion颗粒能渗入

CAGs 孔内以及使用低 Pt 含量催化剂能很好地覆盖膜表面所致。

3 结论和展望

为了提高电催化反应过程中的质子传输能力, 一般采用在制备催化剂浆液时加入 Nafion 溶液, 通常认为 Nafion 的量在 10%~30% 间较为合适. Nafion 的加入可以提高质子传输能力, 但同时不可避免地会覆盖催化剂的部分活性位, 从而降低贵金属的利用率. 为了提高催化剂中贵金属的利用率, 可以通过载体改性来改善质子传输能力, 这样还可减少 Nafion 使用量, 降低燃料电池成本. 另外, 对阴极电催化剂载体而言, 为了使产物(水)能及时有效地离开活性位表面, 使反应物(氧气)能顺利地接近活性位, 载体必须具有一定的疏水性, 而阳极电催化剂载体则要求具有一定的亲水性, 这都可通过对载体进行改性实现. 总之, 只有通过将开发新型碳材料和载体改性相结合, 才有可能得到理想的电催化剂载体.

商品碳载体如 XC-72R 具有较高的比表面积、导电性和粒径, 但当金属担载量达 40% 以上时, 金属粒径迅速增大, 这对直接甲醇燃料电池将是一个挑战. 碳纤维和多壁碳纳米管比表面积较小、直径大和长径比高, 因而存在贵金属担载量不能太高以及催化剂在乙醇中分散较困难等问题, 需要对其进行改性以降低壁厚, 提高表面积和改变表面功能基团. 更值得注意的是, 不同的碳载体的比表面积、孔径、电子特性、结构和形貌均不同, 因此制备阳极和阴极催化剂的方法会有所不同, 探索适合不同载体的催化剂制备方法也将是下一步工作的重点.

参 考 文 献

- Arico A S, Srinivasan S, Antonucci V. *Fuel Cells*, 2001, **1**: 133
- Ralph T R, Hogarth M P. *Platinum Metals Rev*, 2002, **46**: 3
- Ralph T R, Hogarth M P. *Platinum Metals Rev*, 2002, **46**: 117
- Ralph T R, Hogarth M P. *Platinum Metals Rev*, 2002, **46**: 146
- Bessel C A, Laubernds K, Rodriguez N M, Baker R T K. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 1115
- Steigerwalt E S, Deluga G A, Cliffler D E, Lukehart C M. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 8097
- Steigerwalt E S, Deluga G A, Lukehart C M. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 760
- Tang H, Chen J H, Nie L H, Liu D Y, Deng W, Kuang Y F, Yao S Z. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **269**: 26
- Guo J S, Sun G Q, Wang Q, Wang G X, Zhou Z H, Tang S H, Jiang L H, Zhou B, Xin Q. *Carbon*, 2006, **44**: 152
- Joo S H, Choi S J, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R. *Nature*, 2001, **412**: 169
- Nam J H, Jang Y Y, Kwon Y U, Nam J D. *Electrochem Comm*, 2004, **6**: 737
- Yu J S, Kang S, Yoon S B, Chai G. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 9382
- Chai G S, Yoon S B, Yu J S, Choi J H, Sung Y E. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 7074
- Chai G S, Shin I S, Yu J S. *Adv Mater*, 2004, **16**: 2057
- Choi W C, Woo S I, Jeon M K, Sohn J M, Kim M R, Jeon H J. *Adv Mater*, 2005, **17**: 446
- Raghuvveer V, Manthiram A. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, **7**: A336
- Li W Z, Liang C H, Qiu J S, Zhou W J, Han H M, Wei Zh B, Sun G Q, Xin Q. *Carbon*, 2002, **40**: 791
- Li W Z, Zhou W J, Li H Q, Zhou Z H, Zhou B, Sun G Q, Xin Q. *Electrochim Acta*, 2004, **49**: 1045
- Li W Z, Liang C H, Qiu J S, Li H Q, Zhou W J, Sun G Q, Xin Q. *React Kinet Catal Lett*, 2004, **82**: 235
- Liu Z L, Lin X H, Lee J Y, Zhang W D, Han M, Gan L M. *Langmuir*, 2002, **18**: 4054
- He Z B, Chen J H, Liu D Y, Deng W, Kuang W F. *Mater Chem Phys*, 2004, **85**: 396
- Li X G, Ge S H, Hui C L, Hsing I M. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, **7**: A286
- Liu Y C, Qiu X P, Huang Y Q, Zhu W T. *Carbon*, 2002, **40**: 2375
- Yang R Z, Qiu X P, Zhang H R, Li J Q, Zhu W T, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q. *Carbon*, 2005, **43**: 11
- Yoshitake T, Shimakawa Y, Kuroshima S, Kimura H, Ichihashi T, Kubo Y, Kasuya D, Takahashi K, Kokai F, Yudasaka M, Iijima S. *Phys B*, 2002, **323**: 124
- Yuge R, Ichihashi T, Shimakawa Y, Kubo Y, Yudasaka M, Iijima S. *Adv Mater*, 2004, **16**: 1420
- Hyeon T, Han S, Sung Y E, Park K W, Kim Y W. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 4352
- Park K W, Sung Y E, Han S, Yun Y, Hyeon T. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 939
- Han S J, Yun Y K, Park K W, Sung Y E, Hyeon T. *Adv Mater*, 2003, **15**: 1922
- Chai G, Yoon S B, Kang S, Choi J H, Sung Y E, Ahn Y S, Kim H S, Yu J S. *Electrochim Acta*, 2004, **50**: 823
- Smirnova A, Dong X, Hara H, Vasiliev A, Sammes N. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, **30**: 149