

DMFC 中电催化剂的研究进展

彭程¹, 程璇², 陈羚¹, 张颖¹, 范钦柏³

(1. 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 美国气体技术研究院电化学技术部质子交换膜燃料电池研究室, 伊利诺斯 60018, USA)

摘要: 从阳极催化剂的开发和阴极催化剂的开发两个方面重点综述了直接甲醇燃料电池(DMFC)中电催化剂的研究进展。概述了甲醇电催化氧化机理。研究表明: 阳极催化剂材料不仅可利用铂基二元或多元合金, 而且可利用不含贵金属铂的电子导电混合氧化物, 同时开发新的具有高活性和对甲醇无活性的氧还原反应非贵金属催化剂, 应成为阴极催化剂研究的一个重要方向。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 甲醇氧化; 电催化剂; 氧还原

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2004)02-0123-03

Research and development of electrocatalysts used in DMFC

PENG Cheng¹, CHENG Xuan², CHEN Ling¹, ZHANG Ying¹, FAN Qin-bai³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 2. Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 3. PEMFC Research, Electrochemistry Technology, Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018, USA)

Abstract: The progress and recent status of the electrocatalysts used in direct methanol fuel cell (DMFC) was reviewed from the viewpoint of the development of anode catalyst and cathode catalyst. The mechanism for electrocatalytic oxidation of methanol was briefly summarized. It was demonstrated that not only the Pt-based binary or ternary alloys, but also electronically conducting mixed oxides could be used as anode catalyst materials, meanwhile, the development in the new oxygen reduction and methanol inert electrocatalyst containing non-noble metal with high activity and selectivity should become an important direction for cathode catalyst research.

Key words: DMFC; methanol oxidation; electrocatalyst; oxygen reduction

直接甲醇燃料电池(DMFC)与普通的质子交换膜燃料电池不同之处在于直接采用甲醇作为燃料。甲醇不需要经过重整得到富氢的燃料气。甲醇具有来源丰富、价格便宜、毒性小、易于携带和储存等优点, 相对于其他有机燃料而言, 甲醇具有较高的电催化活性^[1]。长期以来 DMFC 的商业化受到了两个关键问题的困扰^[2]: ① 阳极对甲醇的电催化性能差; ④ 甲醇的渗透使阴极性能衰退。

本文从电催化剂的角度综述了 DMFC 的研究进展, 并简要介绍了甲醇电催化氧化机理, 探讨了研究中尚存在的问题和今后努力的方向。

1 DMFC 中电催化剂研究概述

目前, DMFC 所用的电催化剂均以铂为主催化剂成分, 它对于两个电极反应均具有催化活性, 可长期工作。为提高利用

作者简介:

- 彭程(1972-), 男, 湖北荆州人, 厦门大学材料科学与工程系博士生, 主要从事直接甲醇燃料电池研究;
程璇(1963-), 女, 福建长汀人, 厦门大学化学系副教授, 博士, 主要从事材料电化学研究;
陈羚(1979-), 女, 福建厦门人, 厦门大学材料科学与工程系硕士生, 主要从事质子交换膜燃料电池研究;
张颖(1956-), 男, 江西南昌人, 厦门大学材料科学与工程系教授, 博士生导师, 主要从事材料的设计与模拟研究;
范钦柏, 男, 美国气体技术研究院电化学技术部质子交换膜燃料电池研究室总管, 博士, 主要从事质子交换膜燃料电池研究。

基金项目: 国家自然科学基金(20073036)和美国气体技术研究院共同资助项目

率,铂均以纳米级颗粒高分散地负载到导电、抗腐蚀的碳担体上。所选择的碳担体以炭黑(或乙炔炭黑)为主,有时还经过高温处理,以增加它们的石墨特性。最常使用的担体为 Vulcan XG-72R 炭黑,它的平均粒径约为 30 nm,比表面约为 250 m²/g。由于铂的价格昂贵,资源匮乏,使得 DMFC 的成本居高不下,限制了其大规模的应用。

2 甲醇电催化氧化机理

甲醇电催化氧化是一个多步骤、多中间体的反应过程。溶液中的甲醇首先通过氢原子吸附到基体表面上,然后 C-H 键断裂,甲醇的剩余部分[吸附的羰基物种(CH_xO)_{ads}, x = 0~3]被含氧物种(来自于吸附水)氧化生成二氧化碳^[3]。

T. Iwasita 等^[4]在 0.01 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 体系中测量了甲醇吸附电荷(Q_{ad})和其残留物的氧化电荷(Q_{ox}),结果发现 Q_{ad}/Q_{ox} = 1.07,表明了中间体主要由含 C、H、O 的物种和少量 CO(少于 10%)组成;同时他们利用微分电化学质谱技术进一步证实:只有 -COH 物种是唯一的吸附中间体。J. Willsau 等^[5]的研究结果却表明吸附中间体是 -CHO。

J. Clavilier 等^[6]用电化学方法结合电化学热吸附质谱的研究表明:在高浓度的甲醇(0.5~0.05 mol/L)溶液中,CO 是 Pt 电极表面上的主要吸附中间体;而在低浓度的甲醇(0.05~0.005 mol/L)溶液中 -COH 是主要吸附中间体。J. Clavilier 等人测量了每个 Pt 位上的电子转移数 n,结果发现 1 < n < 2。这一结果也证明了主要吸附中间体是 CO(包括线型和桥型),因为如果中间体是 -COH 物种,则 n = 3。

1981 年, B. Beden 等^[7]利用电化学调制红外光谱技术首次报道了甲醇在光滑 Pt 电极上电吸附的原位红外研究,他们发现在 0.5 mol/L CH₃OH 溶液中主要的吸附物种是线型 CO 和一些桥型 CO, 而没发现 -COH 吸附中间体。利用极化调制红外反射吸收光谱技术, K. Kunimatsu^[8]进一步证实了在 1 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 体系中光滑 Pt 电极上的表面吸附物种主要是线型 CO。M. I. S. Lopes 等^[9]的研究结果表明:在甲醇浓度高于 5 × 10⁻³ mol/L 体系中,线型 CO 是吸附中间体;而当甲醇浓度低于 5 × 10⁻³ mol/L 时, -CHO 物种和 CO(包括线型和桥型)共存,同时还证实存在少量多键类型 CO 吸附中间体。

基于大量的实验数据,人们对甲醇的氧化提出了两种不同的机理,即双途径反应机理^[10]和连续反应机理^[11]。X. H. Xia 等^[12]根据他们的质谱结果质疑 CH₃OH 氧化的双途径反应机理,他们认为两种反应机理都可能存在,实际的反应机理可能与许多实验参数(如基底性质、温度和溶液组成等)有关。除了上述两种机理外,也有实验表明其他机理的存在。X. H. Xia 等利用原位红外技术检测到了 HCOOH 的形成。

当甲醇的浓度高于 5 × 10⁻³ mol/L 时, Pt 电极表面会形成 CO 吸附中间体,为了将 CO 吸附中间体氧化成 CO₂, 必须要有一个活性含氧物种(比如活性水中的羟基)参与反应,这种机理称为双功能机理。在低电位下(0.33 V, vs. RHE), 甲醇可吸附在 Pt 电极表面,但 Pt-OH 只有在较高电位时(> 0.7 V, vs. RHE)才会大量形成,所以在较低电位时甲醇在 Pt 电极上的氧化电流很小,而且在高电位时太多的含氧物种会阻塞 Pt 电极

表面从而使甲醇氧化电流衰减。尽管单金属铂电极对甲醇的氧化呈现最高的活性,但随着极化过程的进行,其活性会大大降低。值得注意的是:以上的研究结果均基于单晶和多晶电极。Q. Fan 等^[13]利用现场散射红外技术在直接甲醇燃料电池阳极检测到了类似的中间体。

尽管目前对甲醇氧化机理的基础研究较多,但是在 DMFC 的实际操作条件下(如温度在 60~130 °C 之间,各种不同的湿度条件和高分散的催化剂)的甲醇氧化机理还有待于进一步探讨。只有充分了解了实际操作条件下的甲醇电催化氧化机理,才能对今后的电催化剂的开发工作具有真正的指导意义。

3 新型催化剂的开发

3.1 阳极催化剂的开发

为了降低甲醇氧化中间体对阳极催化剂的毒化作用,提高阳极催化剂对甲醇的氧化活性,一般采用以下两种方法:①利用一些亲氧金属如 Ru 和 Sn 与 Pt,形成二元或多元合金;④利用电子导电混合氧化物作为阳极材料。

对于二元铂基合金催化剂开发而言,目前大部分的研究主要集中在 Pt-Ru、Pt-Sn 和 Pt-Mo 合金。除了这些二元合金外,其他二元合金如 Pt-W、Pt-Re、Pt-Pb 等对甲醇的氧化也表现出一定的催化活性,但是目前公认的在二元合金体系中活性最高的还是 Pt-Ru 合金。

虽然在双组分体系中, Pt-Ru 合金的催化活性最高,但是通过在此基础上再添加另外一种或几种组分来进一步改善其活性表面相的吸附性质也是一种合理思路,因此,人们将合金催化剂的研究拓展到了三元合金体系。目前,对三元合金体系的研究主要集中在 Pt-Ru-W、Pt-Ru-Os 和 Pt-Ru-Mo。为了探索更复杂的组成, E. Reddington 等^[14]发展了一种利用荧光酸碱指示剂对三元和四元合金催化剂进行迅速筛选的组合筛选法,结果发现:当 Pt-Ru-Os-Ir 合金化学组成为 Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5)(括号内为原子百分数)时的催化活性最好,并且通过燃料电池性能测试证实了其对甲醇的电催化活性远远高于 Pt-Ru 二元合金体系。

尽管对 Pt 基合金催化剂研究比较多,但由于铂的价格昂贵,资源匮乏,人们对不含贵金属 Pt 的电子导电混合氧化物产生了极大的兴趣。早期人们对 V、Fe、Ni、In、Sn、La 和 Pb 的氧化物的甲醇氧化活性进行了大量的研究,但除了 NiO 外,其他氧化物并没有表现出很好的甲醇氧化活性。近几年,人们对具有钙钛矿结构的过渡金属氧化物进行了研究,发现这类氧化物可以作为高温燃料电池电极中的替代材料。

甲醇氧化过程的第 1 步是甲醇的氧化脱氢过程,这个过程显然与催化剂的表面碱性有关。如果催化剂表面含有碱土或镧系离子,则其表面碱性会增强,甲醇氧化的脱氢过程更易进行。最近, V. Raghuvver 等^[15]研究了一系列稀土铜酸盐(Ln_{2-x}M_xCu_{1-y}M_yO_{4-δ}),其中 Ln = La, Nd; M = Sr, Ca, Ba; M' = Ru, Sb; 0 ≤ x ≤ 0.4, y = 0.1)对甲醇的氧化活性。实验结果发现:这些物质在高电位下(0.7 V, vs. Hg/HgO)对甲醇氧化表现出了明显的催化活性和结构稳定性,并且铜离子的含量与甲醇氧化的活性呈线性关系,说明这种材料对甲醇吸附的活性位在铜离子上;同时,该研究还发现这类材料相对于普遍采用的贵金属

催化剂而言表现出更好的抗甲醇的毒化能力。由此可见: 钙钛矿结构中的晶格氧也可作为活性氧组分来氧化吸附在催化剂表面的毒性中间产物。

显然催化剂的表面性质和表面结构是决定电催化剂性能的最重要因素。

3.2 阴极催化剂的开发

DMFC 商业化的一个重要障碍是由于甲醇的渗透使阴极性能衰退。通过 Nafion 膜渗透到阴极的甲醇可导致阴极的去极化损失(由于甲醇的氧化和氧的还原同时在阴极催化剂上进行),从而降低电池输出电压。由此可见: 要想提高 DMFC 的性能和效率,解决甲醇渗透对阴极性能的负面影响至关重要。

从催化剂的角度来说,解决甲醇渗透对阴极性能的影响可以有两种思路: ① 开发选择性的氧还原反应催化剂; ④ 开发新的具有比金属铂更高的氧还原反应交换电流密度的催化剂(使阴极上的混合电位向高电位方向移动)。

研究表明: 热解的过渡金属大环螯合物对氧还原反应表现出了很好的活性。在这些螯合物中, Fe 和 Co 的四甲氧苯基卟啉化合物(Fe-TMPP, Co-TMPP) 以及它们的衍生物表现出最强的活性, 并且这些化合物还表现出很好的氧还原反应的选择性。B. Bittins-Cattaneo 等^[16] 利用联机的微分电化学质谱技术还发现四硝基苯基卟啉铁 [FePP(NO₂)₄] 具有很好的氧还原反应选择性。R. W. Reeve 等^[17] 研究了一系列过渡金属硫化物的氧还原活性和甲醇相容性, 发现组成为 RhRu_{5.9}S_{4.7} 的阴极催化剂不仅具有很好的氧还原活性, 还具有良好的甲醇相容性。

为了提高阴极性能, 改善甲醇渗透对阴极性能的负面影响, 除了对非贵金属催化剂的开发外, 人们对铂基合金催化剂也进行了大量的研究。最近, A. K. Shukla 等^[18] 利用 XPS 技术研究了一系列负载阴极催化剂 (Pt/C, Pt-Cr/C, Pt-Co/C, Pt-Ni/C, Pt-Co-Cr/C, Pt-Co-Ni/C) 的表面性质, 发现二元合金电催化剂表面存在富集铂金属组分现象; 而三元合金电催化剂表面则存在富集贱金属组分现象, 并且还发现 Pt-Co/C 催化剂表面氧化铂的含量最低。电化学性能测试表明: 在所研究的催化剂中 Pt-Co/C 表现出最高的氧还原活性。很显然, 阴极催化剂表面 Pt 位的富集能有效地促进其氧化反应活性, 但是目前关于该催化剂的长期稳定性还有待于进一步探讨。

4 结束语

电催化剂的研究对于 DMFC 的应用和开发有着重大的意义。对于 DMFC 中的电催化剂研究而言, 催化剂的成本、性能和长期稳定性应是始终追求的目标, 同时, 对于 DMFC 在实际操作条件下的甲醇氧化机理还有待于进一步探讨。只有充分了解了实际操作条件下的甲醇电催化氧化机理, 才能对今后的电催化剂的开发工作具有真正的指导意义。

参考文献:

[1] LU Wen-quan (陆文全). 质子交换膜燃料电池初步研究[M]. Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 1998.
[2] LI Jian-ling (李建玲), MAO Zong-qiang (毛宗强). 直接甲醇燃料电池研究现状及主要问题[J]. Battery Bimonthly(电池), 2001, 31(1): 36- 39.

[3] Ley K L, Liu R, Pu C, *et al.* Methanol oxidation on single phase Pt-Ru-Os ternary alloys [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1 543- 1 548.
[4] Iwasita T, Vielstich W, Santos E. Identification of the adsorbate during methanol oxidation[J]. J Electroanal Chem, 1987, 229(1-2): 367- 376.
[5] Willsau J, Heitbaum J. Mass spectroscopic detection of the hydrogen in methanol adsorbate[J]. J Electroanal Chem, 1985, 185(1): 181- 183.
[6] Clavilier J, Sun S. Electrochemical study of the chemisorbed species formed from formic acid dissociation at platinum single crystal electrodes[J]. J Electroanal Chem, 1986, 199(2): 471- 480.
[7] Beden B, Lamy C, Bewick A, *et al.* Electro sorption of methanol on a platinum electrode IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species[J]. J Electroanal Chem, 1981, 121: 343- 347.
[8] Kunimatsu K. Infrared spectroscopic of methanol and formic acid adsorbates on a platinum electrode[J]. J Electroanal Chem, 1986, 213(1): 149- 157.
[9] Lopes M I S, Beden B, Hahn F, *et al.* On the nature of the adsorbates resulting from the chemisorption of methanol at a platinum electrode in acid medium —an EMIRS study[J]. J Electroanal Chem, 1991, 313(1- 2): 323- 339.
[10] Herreno E, Chrzanoski W, Wieckowski A. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode[J]. J Phys Chem, 1995, 99(1): 423- 424.
[11] Vielstich W, Xia X H. Comments on “Electrochemistry of methanol at low index crystal planes of platinum: an integrated voltammetric and chronoamperometric study” [J]. J Phys Chem, 1995, 99(1): 421- 422.
[12] Xia X H, Iwasita T, Vielstich W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(5): 711- 718.
[13] Fan Q, Pu C, Ley K L, *et al.* In situ FTIR-diffuse reflection spectroscopy of the anode surface in a direct methanol/oxygen fuel cell [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(2): L21- L23.
[14] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, *et al.* Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts[J]. Science, 1998, 280: 1 735- 1 737.
[15] Raghuvver V, Ravindranathan K, Xanthopoulos N, *et al.* Rare earth cuprates as electrocatalysts for methanol oxidation [J]. Solid State Ionics, 2001, 140(3- 4): 263- 274.
[16] Bittins-Cattaneo B, Wasmus S, Lopez M, *et al.* Reduction of oxygen in an acidic methanol/oxygen (air) fuel cell: an online MS study [J]. J Appl Electrochem, 1993, 23(6): 625- 630.
[17] Reeve R W, Christensen P A, Dickinson A J, *et al.* Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(25- 26): 4 237- 4 250.
[18] Shukla A K, Neergat M, Jayaram V, *et al.* An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinumized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells [J]. J Electroanal Chem, 2001, 504(1): 111- 119.

收稿日期: 2003- 05- 08