

炭气凝胶作为燃料电池催化剂载体的研究进展

张震, 赵爽, 陈国兵, 李昆锋, 费志方, 罗中一, 杨自春

(海军工程大学 动力工程学院, 湖北 武汉 430033)

摘要: 设计制备低成本、高催化活性、高稳定性的 ORR 电催化剂对燃料电池的实际应用至关重要, 良好的催化剂载体对提高催化剂的电化学催化性能具有重要意义。炭气凝胶具有孔结构可控、高比表面积、高导电性、大孔体积等优势, 是一种非常具有潜力的燃料电池 ORR 电催化剂载体。对炭气凝胶作为燃料电池催化剂载体的研究进展进行了综述, 简要介绍了炭气凝胶的种类及其负载催化剂的方法, 着重讨论了炭气凝胶负载 Pt 等贵金属催化剂、炭气凝胶负载非贵金属催化剂以及非金属掺杂炭气凝胶催化剂的研究进展, 最后总结了其面临的技术挑战和未来的主要发展方向。

关键词: 炭气凝胶; 燃料电池; 催化剂载体; 贵金属; 非贵金属

中图分类号: TM911; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3977-10

燃料电池是一种将存储于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置, 具有效率高、绿色环保、可持续等优势, 对于解决环境污染和能源短缺问题具有重要意义^[1,2]。根据工作温度, 燃料电池可被分为低温燃料电池, 中温燃料电池和高温燃料电池。相比于中温和高温燃料电池, 低温燃料电池具有工作温度低、适用范围广、装置相对简单、轻便灵活以及安全可靠等优点, 在汽车等民用和无人潜航器、潜艇等军用领域均具有广阔的应用前景。然而, 由于低温燃料电池的工作温度较低, 而低温下电化学动力十分缓慢, 尤其是阴极氧还原反应 (ORR), 涉及四电子反应路径, 其直接制约着电化学反应的快慢, 因此优良的 ORR 催化剂对提高燃料电池的性能至关重要^[3-5]。目前, 商业上广泛应用的 ORR 催化剂是炭黑负载贵金属 Pt 催化剂^[6,7], 然而, 贵金属 Pt 价格昂贵、地球储量有限, 且物理化学性质不稳定, 在酸性介质中 Pt 易发生溶解、迁移、团聚、长大等现象, 导致燃料电池成本高昂、寿命有限、不可持续, 极大限制了燃料电池的大规模商业化应用^[8,9]。催化剂的性质与催化剂载体密切相关, 载体既可以起到传导电子的作用, 还可以高度分散催化剂纳米颗粒, 从而暴露更多的活性位点, 提高催化剂利用率, 而且载体和催化剂之间由于电子效应可以提高催化剂的本征活性或形成新的活性位点。另外, 载体还可以对催化剂颗粒起到锚定的作用, 抑制其迁移团聚长大, 有利于提高其循环稳定性^[10,11]。可见, 良好的催化剂载体对

提高催化剂的电化学催化性能具有重要意义^[12,13]。而目前商业应用的活性炭、炭黑等催化剂载体存在比表面积较低、导电性较差、物理化学稳定性差, 不耐腐蚀等问题, 因此设计合成新型的催化剂载体是燃料电池实际应用亟待解决的问题^[14,15]。

炭气凝胶一般由有机气凝胶在高温惰性气氛下炭化裂解得到, 具有气凝胶典型的三维纳米网络多孔结构, 以及比表面积高, 孔隙率高、孔体积大等优势, 同时它是除金属气凝胶外唯一可导电的气凝胶^[16-18], 而且制备方法具有简便性和可控性, 在催化剂载体、超级电容器^[19]、吸附^[20,21]材料等领域具有巨大的应用潜力。炭气凝胶发达的三维多孔网络结构可以促进电极中反应物和生成物的传输与扩散, 而高比表面积、高孔体积、高导电性、孔结构可调等优势有利于提高催化剂的催化活性、分散性和利用率, 是一种非常具有潜力的低温燃料电池阴极催化剂的载体。因此, 本文对最近炭气凝胶作为燃料电池催化剂载体的研究进展进行了归纳总结, 简单介绍了炭气凝胶的种类及其负载催化剂的方法, 着重分析了炭气凝胶作为燃料电池催化剂载体的研究进展, 最后总结了其面临的挑战和未来的主要发展方向。

1 炭气凝胶种类及其负载催化剂的方法

随着炭气凝胶前驱体从聚合物, 到生物质, 再到尿素、丙烯酰胺等大、小有机分子以及离子液体等新型炭前驱体的不断发展, 炭气凝胶负载催化剂的方法

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51802347); 国家部委基金资助项目 (9140A27030514JB11449)

作者简介: 张震, 男, 1993 年生, 博士, 海军工程大学动力工程学院, 湖北 武汉 430033, E-mail: zhangzhen12a@126.com

也从传统的液相浸渍还原法, 不断发展为微波加热乙二醇还原法、熔盐法、一锅法等负载方法。炭气凝胶负载催化剂的方法直接决定了催化剂纳米颗粒的分散性、粒径等性质, 进而影响催化剂的利用率、催化活性和循环稳定性等电化学性能。(本研究所指的炭气凝胶不包括由石墨烯, 碳纳米管、碳纤维等炭纳米单元组装而成的纳米多孔炭材料。)

1.1 聚合物基前驱体

1989 年 Pekala 通过溶胶-凝胶、超临界干燥工艺首次制备了间苯二酚-甲醛有机气凝胶, 再经过炭化裂解得到炭气凝胶, 极大丰富了气凝胶的种类, 拓展了气凝胶的性质和应用。目前, 已经发展了多种有机单体为前驱体制备炭气凝胶, 如苯酚-甲醛体系、苯酚-糠醛体系^[22]、间苯二酚-甲醛体系^[23]等。有机单体经溶胶-凝胶过程可以发生聚合反应交联成三维纳米分级多孔网络结构, 具有自支撑性, 存在的问题主要是制备工艺周期较长, 超临界干燥设备昂贵, 操作环境苛刻。因此, 通过常压干燥制备聚合物基炭气凝胶是未来的发展方向之一^[22, 24-26]。

聚合物基炭气凝胶负载金属催化剂的常用方法包括静电吸附法^[27, 28]、液相浸渍还原法、微波辐射加热法^[29, 30]和超临界 CO₂ 沉积工艺^[31]等, 其中液相浸渍还原法可以在单次浸渍过程中调节 Pt 的负载量 (10%~40%, 质量分数), 适合规模化生产, 是最常用的负载方法。液相浸渍还原法主要包括液相浸渍和还原 2 个主要的工艺, 首先通过液相浸渍工艺使催化剂前驱体被炭气凝胶载体上的羟基、羧基等含氧基团吸附锚定, 再经过还原工艺使前驱体还原为催化剂纳米颗粒, 从而制备得到炭气凝胶负载催化剂。常用的浸渍前驱体为金属氯盐^[32]、硝酸盐、乙酰丙酮酸盐溶液, 如 H₂AuCl₄·4H₂O^[33]、Co(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂^[34]、氯铂酸 (H₂PtCl₆)、Ru(AcAc)₃^[35]、二甲基(1,5-环辛二烯)铂 (CODPtMe₂)、Pt(NH₃)₄Cl₂、Pt(NH₃)₄(OH)₂^[36, 37]等, 而还原的方法主要为化学还原 (甲醛^[38]、乙二醇^[39]、NaBH₄^[40]、蚁酸还原^[24, 41]等)、氢化学还原^[42, 43]、高温还原^[44, 45]等。

利用液相浸渍还原法负载的纳米颗粒分散不均匀, 颗粒易团聚生长, 且制备工艺相对较繁杂, 工艺周期相对较长^[46]。为了缩短液相浸渍还原的工艺周期, 提高催化剂纳米颗粒的分散性, 微波辐射加热法被用于炭气凝胶负载催化剂, 不仅可以避免常规加热法容易出现的温度和反应物的集中偏析, 而且由于反应速度快 (10 min 左右)、条件温和、反应均匀, 有利于制备分散性好、粒径细小的催化剂纳米颗粒^[29, 30]。另外, CO₂ 超临界沉积技术是一种制备高分散的 Pt/CA 催化

剂的有效方法, 通过控制基体和 Pt 前驱体之间的作用强度、调控热还原温度可以控制金属晶体在载体上的分散^[31], 而且负载量最高可达 40%(质量分数)^[42, 43](见表 1)。

1.2 生物质前驱体

生物质材料具有来源广泛、成本低廉、可再生等优势, 是制备炭气凝胶最经济、绿色环保和可持续性的前驱体。而且生物质材料一般含有原位硫或氮掺杂, 不仅有利于纳米催化剂的均匀分散^[53], 而且载体本身由于具有掺杂缺陷等催化活性位点, 从而也具有一定的催化活性, 所以既可以作为催化剂载体, 也可以直接用作低成本、高性能的非金属 ORR 催化剂^[54]。研究人员已经利用多种多样的生物质及其衍生物制备炭气凝胶, 例如醋酸纤维素^[51]、壳聚糖^[55]、细菌纤维素^[54]、微晶纤维素^[44, 45]、大豆蛋白^[50]、葡萄糖^[56]、白杨素花序^[57]、蚕蛹蛋白^[53]、角拉菜胶^[58]等, 并用作催化剂载体。生物质基炭气凝胶的常用制备工艺为溶胶凝胶或溶解再生、干燥和炭化裂解^[53]。为了提高炭气凝胶的比表面积和孔隙率, 常采用超临界干燥^[44, 45]或冷冻干燥^[58], 使三维多孔网络骨架结构可以较好的保留。此外, 还可以通过活化作用^[51], 进一步提高气凝胶的微孔比表面积, 为纳米催化剂的负载提供更多位点, 而且通过活化作用可以去除 -OH、-CH₂、-CH₃ 和不稳定的 -CO 等小分子, 形成更稳定的化学表面, 促

表 1 不同负载方法制备 Pt/CA 的性质

Table 1 Characters of Pt/CA prepared by different loading methods

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Method	Loading, $\omega/\%$	d_{Pt}/nm	$S_{\text{Pt}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Ref.
Pt/CA	-	SDM	35	-	-	[47]
Pt/CA	741	SDM	10~40	1~3	79.4-172	[42]
Pt/CA	250	SDM	35	1~2	73±3	[48]
Pt/CA	750	SDM	28.7	1.9	78	[49]
Pt/CA	697	IM	17	5~10	-	[50]
Pt/CA	400	IM	20	2~5	5.3	[51]
Pt/CA	669	IM	31	4±1	43	[36]
Pt/CA	550	PRM	20	2.5~3.5	-	[52]
Pt/CA	613	PRM	20	3.5	73	[22]

Note: SDM-supercritical deposition; IM-impregnation; PRM-polyol reduction

进纳米催化剂的均匀分散, 提高催化剂利用率。除传统的溶胶-凝胶法, 研究人员也利用低成本、快速的水热法^[50, 56]和熔盐法^[57]制备生物质基炭气凝胶^[21]。N 掺杂 S 缺陷炭气凝胶合成及微观形貌和成分分布如图 1 所示^[58]。利用水热法制备炭气凝胶是一种简单可持续的制备技术, 具有经济环保的优势, 这是石墨烯和碳纳米管材料还没有实现的, 因此水热炭气凝胶在未来的能源应用具有非常大的潜力。熔盐法于 2013 年首次被用于制备炭气凝胶, 由于具有绿色环保、工艺简单、成本低等优势, 已经成为一种制备炭气凝胶的重要方法^[57, 59]。

1.3 有机分子前驱体

近年来, 研究人员也研究了苯胺^[60]、丙烯酰胺^[61, 62]、聚丙烯腈^[63]、尿素、三聚氰胺^[64]、2,4-二羟基苯甲酸钾盐^[34]以及离子液体等简单的有机分子用作炭前驱体, 制备炭气凝胶。这类炭气凝胶的制备方法为一锅法或熔盐法, 负载催化剂的方法一般为原料混合原位负载法^[60]。离子液体是一种绿色溶剂, 由于其具有沸点高、不挥发等特性, 也是一种新型的炭前驱体。Zhang 与 Timpatrick Feller 等合作以 Emim-dca 为炭前驱体, 以 ZnCl_2 和 NaCl 为盐模板, 通过熔盐法制备了 N 掺杂炭气凝胶, 氮掺杂量为 4%(质量分数), 炭气凝胶具有极高的比表面积、大的孔体积和分级孔结构,

该炭气凝胶在中性电解液中的半波电位比 Pt/C 催化剂高 150 mV, 比活性炭催化剂高 210 mV, 旋转圆盘电极测试发现, 其电子转移数 $n=3.9$, 具有有效的四电子转移路径, 其最高功率密度可达 2300 mW/m^2 , 比相同条件下 Pt/C 催化剂的高 70%, 比活性炭高 43%, 而且具有很好的稳定性, 操作 700 h 后电压降仅为 4%^[65]。

2 炭气凝胶基催化剂的研究进展

根据催化剂种类的不同, 可以将炭气凝胶基催化剂分为炭气凝胶负载 Pt 等贵金属催化剂、炭气凝胶负载非贵金属催化剂和非金属掺杂炭气凝胶催化剂。

2.1 炭气凝胶负载 Pt 等贵金属催化剂

Pt 因其优异的催化活性和稳定性, 是目前研究最广泛的 ORR 电催化剂。然而, Pt 基催化剂的稀缺性和高成本限制了低温燃料电池的广泛应用, 因此开发高效、稳定、低 Pt 载量的 ORR 催化剂仍然是目前燃料电池阴极材料的主要研究方向。

2.1.1 炭气凝胶孔结构对催化剂性能的影响

载体的孔结构对膜电极的性能具有重要影响, 适宜的孔结构不仅可以促进催化剂纳米颗粒的充分分散, 而且有利于电解质顺利进入孔结构, 使催化剂和电解质接触而发生电化学反应。具有精确可调的纳米孔结构是炭气凝胶作为催化剂载体的重要优势之一, 因此需要建立明确的炭气凝胶孔结构和催化剂性能之间的关系规律。研究发现, 与大孔结构相比, 发达的三维纳米介孔网络结构有助于催化剂纳米颗粒的充分负载和分散^[66, 67], 进而减缓 Pt 纳米颗粒的聚集和烧结生长, 从而延长电池的寿命。然而, 在同为介孔结构的情况下, 催化剂纳米颗粒的尺寸受介孔孔径的影响较小^[36, 37, 52], 粒径主要由负载工艺和还原工艺决定, 炭气凝胶载体的介孔结构对催化剂性能的影响更多体现在电解液的浸润和反应物的传输方面, 即通过影响传质来影响电化学性能^[48, 49]。

为了研究炭气凝胶孔结构对膜电极 (MEA) 性能的影响规律, Julien^[68, 69]等将极化曲线分为动力学损失, 欧姆损失和质量输运损失 3 个部分, 发现不同孔径的炭气凝胶制备的 MEA 在低电流密度下具有相似的动力学活性 (即动力学损失, 欧姆损失相近), 但质量输运电压降相差很大, 且较大的大孔结构容易导致更大的质量输运电压降, 这说明大孔容易导致 Nafion 溶液渗透进入, 从而堵塞了传质路径, 而且大孔径炭气凝胶制备的催化剂层孔隙率较低, 而介孔结构有利于降低质量输运电压降, 这说明原先适用于炭黑催化层的 Nafion 插入技术必须调整以适应炭气凝胶介孔结构催化层。杜鸿达等^[70]也研究发现, 炭气凝胶纳米

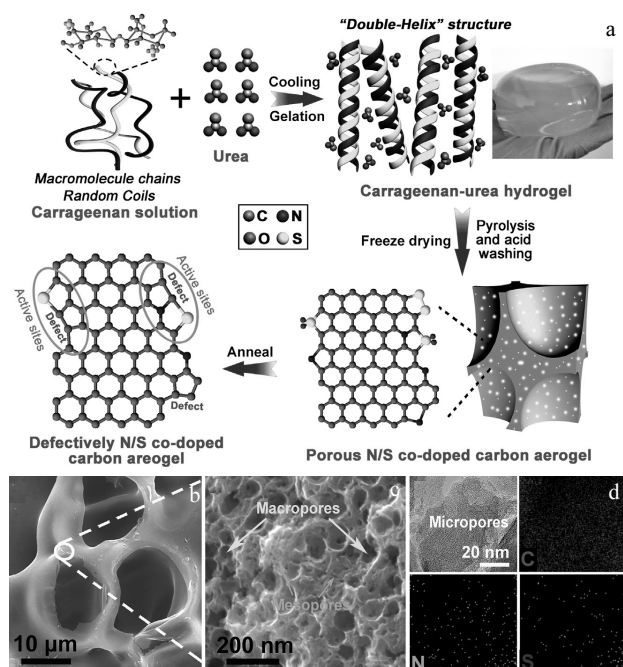


图 1 N 掺杂 S 缺陷炭气凝胶的合成工艺机理示意图和微观形貌结构

Fig.1 Synthesis process (a) and morphologies (b-d) of N-modified S-defect carbon aerogel^[58]

孔径尺寸对甲醇起始氧化电位影响不大,但氧化电流随孔径的增大呈增大的趋势,说明纳米孔径对催化剂的本征活性基本没有影响,但较大的孔径有利于电解液的扩散传输,即炭气凝胶的传质性能较好,从而有利于 Pt 的充分利用和电池性能的提高。

因此,炭气凝胶的介孔网络结构可以为 Nafion 提供很好的插入条件,适宜的炭气凝胶纳米结构应为具有大的比表面积和孔体积,含有丰富的介孔结构并含有一定量的大孔,这样既有利于快速传质,又可以避免 Nafion 堵塞孔结构,通过控制炭气凝胶载体的结构可以减小传质电压降,进而提高催化剂性能,降低 FC 的成本^[69]。

2.1.2 Pt 合金对催化剂性能的影响

掺杂其他金属元素,合成 Pt 合金催化剂是一种降低 Pt 用量,降低成本的有效策略。其他金属掺杂不仅有利于提高 Pt 的分散性,而且由于过渡金属原子的原子半径与 Pt 原子不同,掺杂后可以引起 Pt 原子电子结构的变化,进而提高纳米催化剂的本征催化活性。用于合成 Pt 合金催化剂的金属包括 Co^[71]、Ni、Mo^[30]、Ru^[40]、Zn^[71]、Au^[25]、Ir^[72]等。合金中不同原子比例,和表面原子的分布对催化剂性能有很大影响^[25,31]。Kolla 等^[72]以二甲基 1,5-环辛二烯铂、甲基环戊二烯二烯基 1,5-环辛二烯铱和六氟-2,4-乙酰丙酮钴水合物为有机金属前驱体,通过 CO₂ 超临界沉积技术制备了炭气凝胶负载 Pt₅₉Ir₃₄Co₇ 合金纳米催化剂,颗粒尺寸为 (1.47±0.21) nm,三元纳米合金颗粒表面有 Pt 衣生成,表面 Pt 的含量与热处理温度有关,合金掺杂改变了 Pt 的电子结构,使它具有优异的甲醇氧化催化和氧还原催化性能(图 2),该催化剂的电化学比表面积为 98 m²/g,在电压为 0.7 V (vs. SHE) 时,具有高达 1.55 mA/cm² 的比活性和高达 0.95 mA/μgPt 的质量比活性,三元催化剂 PtIrCo 对 O₂ 和甲醇的选择性吸附提高了催化剂对 ORR 反应中甲醇的抗性^[72]。然而,合金催化剂仍然存在在催化过程中容易被腐蚀溶解,导致合金成分和结构改变,催化性能降低等问题,合金纳米催化剂的催化机理也仍有待进一步揭示。

2.1.3 提高分散性

为了提高 Pt 纳米颗粒催化剂在炭气凝胶载体上的分散性和稳定性,常采用 S 掺杂^[73]或 N 掺杂^[50]的方式,最近, Kim 等^[74]提出了一种聚合物辅助合成策略,用于制备炭气凝胶负载高度分散的 Pt 纳米颗粒催化剂,他们以水溶性阳离子聚乙烯亚胺(PEI)作为氮源和金属离子的锚定位点,将 PEI 和氯铂酸先后浸渍 RF 凝胶, PtCl₆²⁻ 离子在静电力的作用下被吸附在凝胶表面的功能化 PEI 链段上,在炭化裂解阶段,避免了 Pt

颗粒团聚长大(图 3)。高度分散的 Pt 纳米颗粒和氮掺杂炭气凝胶载体的协同效应赋予了该催化剂优异的电催化性能,制备的催化剂具有极高的电化学比表面积,高达 191.1 m²/g,其起始电位为 0.95 V (vs.RHE),PEI 聚合物辅助合成法为制备其他高度分散的金属纳米颗粒也提供了一种新的思路^[74]。

2.1.4 稳定性和寿命

催化剂稳定性和耐久性是限制 PEMFC 大规模商业化应用的另一个挑战,为了提高 PEMFC 的使用寿命,必须提高 Pt 基纳米颗粒的稳定性和载体的稳定性,催化剂颗粒需要稳定的负载在载体上而不发生迁移、溶解、团聚等现象,而炭气凝胶载体需要耐氧化腐蚀^[47]。

为了提高催化剂纳米颗粒的稳定性,常采用在炭气凝胶载体中掺杂 N^[75]、S、P、O、B、F^[76, 77]等元素的办法用以锚定催化剂纳米颗粒。Alegre 等^[24]通过亚临界干燥制备了炭气凝胶,然后利用硫化工艺(炭

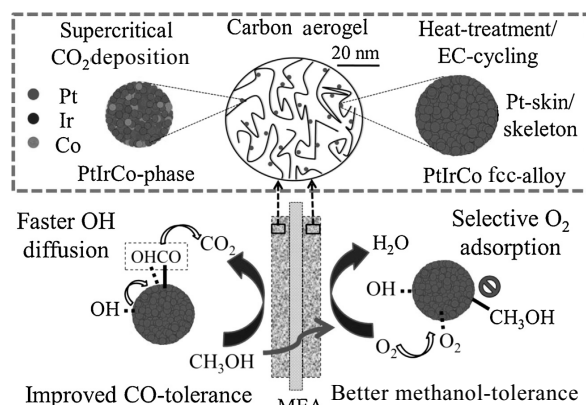


图 2 炭气凝胶负载 PtIrCo 合金纳米颗粒的表面结构和催化性能示意图

Fig.2 View diagram illustrating the surface structure and catalytic activity of PtIrCo-alloy nanoparticles impregnated into carbon aerogel (CA) matrix^[72]

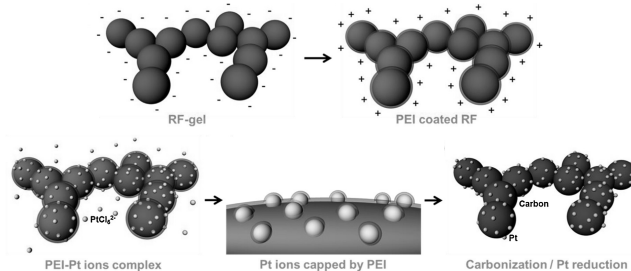


图 3 Pt/NCA 催化剂的合成机理示意图

Fig.3 Schematic illustration of the fabrication process for the Pt/NCA composite^[74]

气凝胶和硫混合共烧)在炭气凝胶基体中引入了 S 元素掺杂,制备的 S 掺杂炭气凝胶负载 Pt 对甲醇氧化和氧还原反应的催化活性明显优于未硫化炭气凝胶和商业级炭黑制备的催化剂, S 掺杂提高了 Pt 纳米颗粒的分散性,减小了 Pt 颗粒的粒径,从而提高了电催化活性比表面积,而且催化剂的稳定性和持久性得到明显提升,硫化处理明显提高了催化剂对阴极腐蚀现象的抵抗力,说明硫化处理是一种提高催化剂活性和稳定性的有效方法。

提高炭气凝胶载体耐久性的最常用方法为通过提高裂解温度来提高炭气凝胶的石墨化程度,因为石墨化程度越高,它的抗腐蚀能力和耐久性越好^[78]。最近,也有研究人员采用在炭气凝胶纳米网络结构表面涂覆 SnO_x 等耐腐蚀涂层的方式来增强炭气凝胶载体的稳定性,然而涂层一定程度上也会导致催化剂载体电导率降低^[79]。另外,研究发现,若负载 Pt 催化剂时常用到氯铂酸等金属前驱体去除分解不完全,则残留的 Cl⁻会与 Pt 活性位点结合,从而抑制其催化活性的发挥,不仅减少活性位点的数量,而且阻碍了对氧分子和含氧中间产物的吸附,从而会降低 ORR 反应动力学。另外,Cl⁻还会通过静电作用阻碍 Nafion 浸渍炭气凝胶载体,不利于 Pt 与 Nafion 的接触,因此制备高效的催化剂,需要完全去除 Cl⁻或使用不含 Cl⁻的前驱体^[80]。

2.2 炭气凝胶负载非贵金属催化剂

Pt 及 Pt 合金是目前催化性能最好的燃料电池催化剂,然而贵金属 Pt 不仅价格昂贵,而且储量有限,极大阻碍了燃料电池的大规模商业化应用。因此,设计制备低成本、高性能的非贵金属 ORR 催化剂是促进燃料电池规模化应用的重要方向^[61-63]。

2.2.1 氮掺杂炭气凝胶负载非贵金属基催化剂

目前, N 掺杂炭气凝胶负载过渡金属被认为是最有前景的 ORR 非贵金属催化剂之一,常用的过渡金属包括 Ni^[81,82]、Fe^[83,84]、Co^[23,85]等。Chen 等^[86]基于固相热解策略设计制备了一种含微量 Co (1.5%, 质量分数)的 N 掺杂缺陷碳作为高效的双功能氧析出/氧还原催化剂 (Co-NDC)。研究表明,由于具有微-介孔结构 (1~3 nm)、石墨-N 掺杂 (高达 49.0%)、丰富的缺陷和石墨碳包覆的钴纳米颗粒 4 个独特因素的协同作用 (图 4)。所制备的 Co-NDC 表现出优异的催化活性,作为空气电极组装到锌-空气电池,最大功率密度为 154.0 mW/cm²,在 5 mA/cm²时的能量密度为 773 (W·h)/kg,超过 100 次的优秀循环充放电稳定性,进一步组装的柔性、可充式全固态锌-空气电池的最高功率密度高达 45.9 mW/cm²。

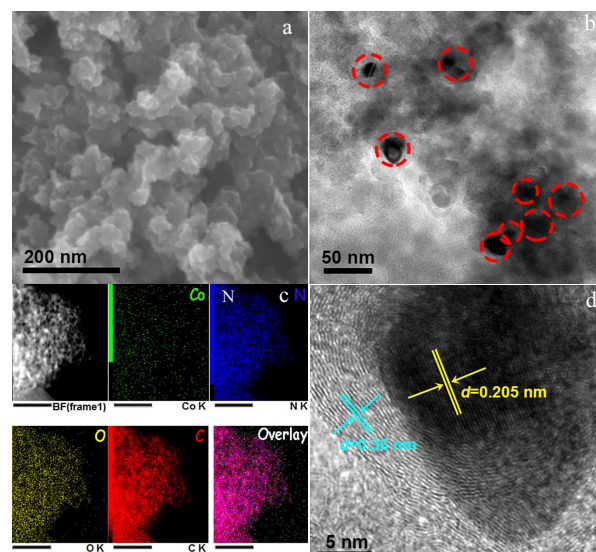


图 4 Co-NDC 催化剂的形貌和结构表征

Fig.4 Morphologies and structural characterizations of Co-NDC^[86]:

(a) SEM image; (b) TEM image; (c) STEM-EDS element mapping; (d) HRTEM image

为了明确过渡金属掺杂对催化剂性能和结构的影响规律, Liu 等^[81,82]在 N 掺杂炭气凝胶负载上不同的过渡金属 Fe、Co、Ni。研究发现,金属对催化剂 ORR 活性和物理性能具有重要影响, Fe 掺杂炭气凝胶催化剂表现出最好的 ORR 催化活性,掺杂金属不仅会影响催化剂的孔结构,增加炭气凝胶的微孔和介孔结构,而且会增加吡啶氮含量和边缘数量。另外, Fe 的存在会促进石墨结构的生长,从而产生更多的石墨氮,进而提高催化剂的活性,氮掺杂的总含量与催化活性之间没有直接的关系,而与氮结合的金属 M-N₄ 结构在提高催化活性中扮演着重要角色。

2.2.2 复合气凝胶

相比于其他炭纳米材料,炭气凝胶具有独特的三维纳米多孔网络结构,然而其导电性和氧化稳定性相对较差,因此炭气凝胶可以通过与氧化石墨烯^[87,88]、炭纳米纤维^[89]或碳纳米管^[90]等纳米炭材料复合,实现优势互补,炭气凝胶的加入可以提高比表面积,其他炭纳米材料的加入可以增强稳定性和导电性,进一步提高催化性能。Fu 等^[55]以壳聚糖、氧化石墨烯以及氰化金属盐 ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) 为原料,制备了一种 Fe/Co 共掺杂双网络炭气凝胶,双交联水凝胶法使 Fe/Co 纳米颗粒很好地锚定在氮掺杂三维双网络结构上, Fe/Co 纳米颗粒的高催化活性、FeCo 与炭气凝胶纳米双网络结构的耦合作用以及适宜的三维网络结构共同赋予了该材料优异的电化学催化性能 (图 5)。当用作氧还原反应

ORR 催化剂时,初始电势为 0.89 V,半波电势为 0.81 V,并且具有良好的电化学稳定性,而且它作为锌-空气电池的阴极 ORR 催化剂时,具有比 Pt/C 和 RuO_2 混合催化剂更小的充放电电压降,更高的功率密度和能量密度以及更好的电化学稳定性^[55]。

2.3 非金属掺杂炭气凝胶催化剂

非金属掺杂炭气凝胶催化剂无金属纳米颗粒,炭气凝胶本身即为催化剂,无需浸渍还原等工艺步骤,制备方法简单、成本低,是一种非常具有潜力的 ORR 催化剂。非金属掺杂包括氮^[91]、磷、硫^[56]、氟等元素,其中氮元素和硫元素研究较多。为了提高催化剂的活性和稳定性,可以采用元素双掺杂的方式,发挥不同元素共掺杂的协同作用^[56]。

氮或硫掺杂的方法包括 H_2S ^[92]或 NH_3 ^[93, 94]高温热处理、原位掺杂^[50, 54, 57, 58, 65]、一锅法前驱体掺杂^[95]等。原位掺杂法和一锅法前驱体掺杂制备的炭气凝胶中氮掺杂分布均匀^[95],但原位掺杂法的氮掺杂量受前驱体中氮含量的限制相对较低,而 NH_3 活化的氮掺杂量则相对较高。为了深入了解 N 掺杂的催化活性机理,Tian 等以葡萄糖、苯胺、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等为炭源和氮源,采用一锅无模板法和水热法制备了氮掺杂炭气凝胶,

并对其进行了 KOH 化学活化,作为微生物燃料电池的 ORR 催化剂。研究发现,KOH 活化调节了 N 系和含氧功能基团的含量,随 KOH 用量的增加,吡啶氮含量增加,而吡咯氮含量减少,此外 KOH 活化还增加了 C-O-C 和 COOH 含量,电化学测试发现,吡啶氮与电化学活性呈正线性相关关系,而吡咯氮呈相反,吡咯氮的增强会降低电化学活性,少量的 C-O-C 和 COOH 有助于降低 H_2O_2 的产率,从而提高燃料电池的效率(图 6),当 KOH 与 CA 的质量比为 10 时,炭气凝胶的比表面积最大为 $1827 \text{ m}^2/\text{g}$,吡啶氮含量最高为 0.26%(原子分数),最低的吡咯氮含量 0.01%(原子分数),还原 C-O-C 和 COOH 的含量分别为 6.7%和 0.72%(原子分数),以它为 ORR 催化剂时,最大功率密度为 $(967 \pm 34) \text{ mW}/\text{m}^2$,比商业级 Pt/C、活性炭($2276 \text{ m}^2/\text{g}$)、CA 分别高出 37.4%,55.2%,283.7%,电子转移数为 3.83, H_2O_2 产率最低为 9%^[60]。

为了研究催化位点的活性来源,Secil 和 Jin^[96, 97]等通过超临界 CO_2 沉积和 NH_3 处理技术设计制备了 N 掺杂炭气凝胶负载非贵金属 Co 催化剂,在有机气凝胶裂解转化为炭气凝胶的过程中, NH_3 和 Co 相互作用形成活性位点。研究发现,含 Co 的催化剂的催化活性是

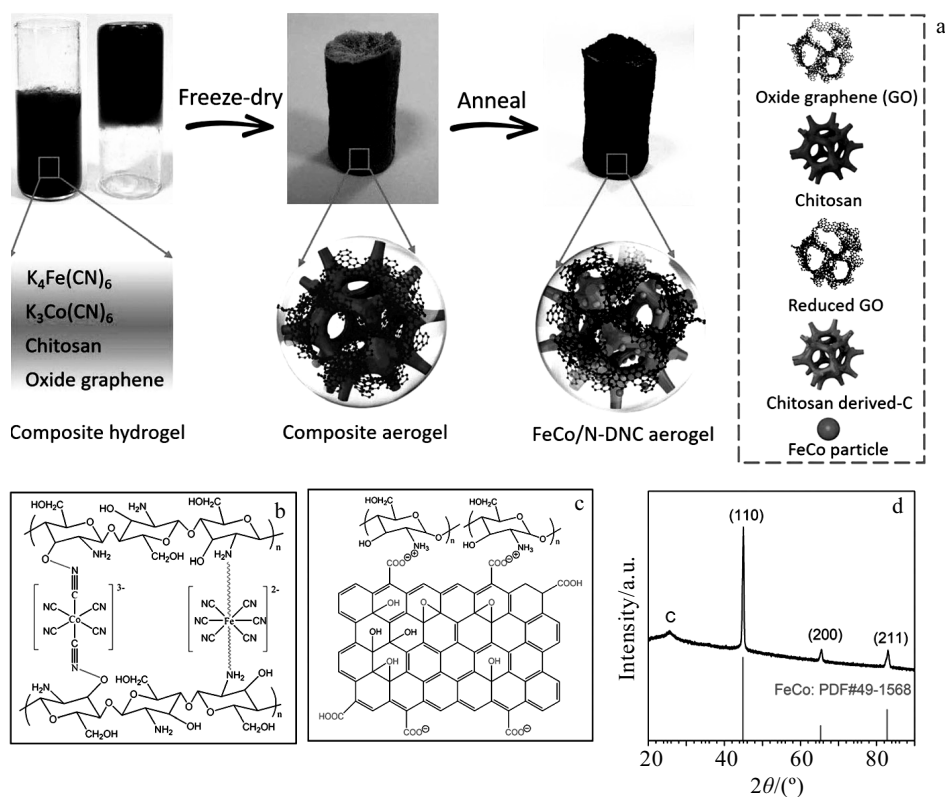


图 5 FeCo/N-DNC 气凝胶的制备工艺流程示意图; 氰化金属盐与壳聚糖的相互作用机理; GO 与壳聚糖的相互作用机理及 FeCo/N-DNC 气凝胶的 XRD 图谱

Fig.5 Schematic illustration of the preparation process of FeCo/N-DNC aerogels (a); schematic of interaction between cyanometalates and CS (b); schematic of interaction between GO and CS (c); XRD pattern of FeCo/N-DNC aerogels (d)^[55]

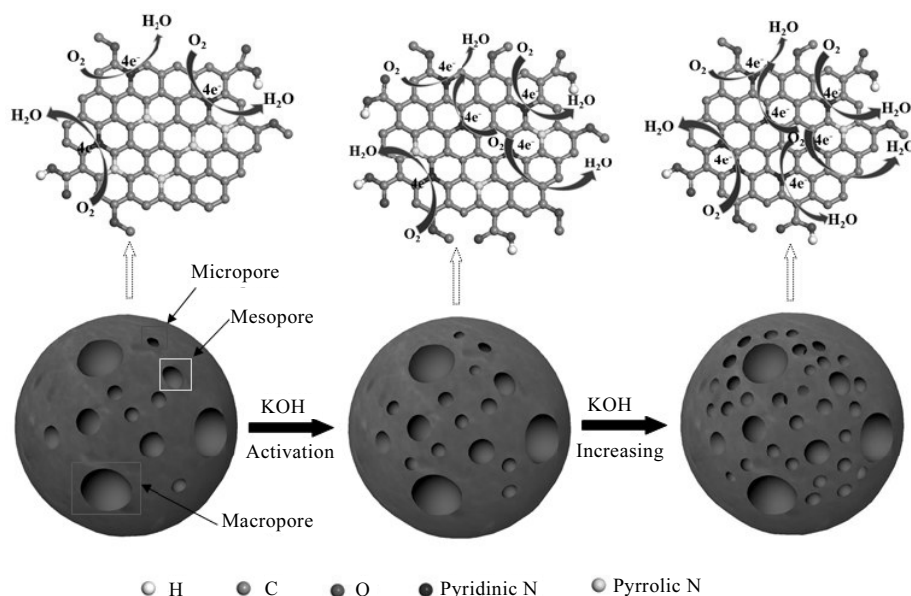


图 6 N-CA 和 N-CA/KOH 可能的 ORR 机理示意图

Fig.6 Schematic illustration of possible ORR mechanism for CA and CA-KOH^[60]

不含 Co 的 N 掺杂炭气凝胶催化剂的 2 倍, 而通过酸碱处理去除 Co 后, 催化剂的催化活性变化不大, 通过旋转圆盘电极和 XPS 测试发现, 石墨氮含量和质量活性之间存在明显的关系, Co 的作用更多表现为在裂解过程中促进石墨氮的形成, 说明氮掺杂缺陷才是炭气凝胶基催化剂高催化活性的原因。目前, 非金属掺杂炭气凝胶催化剂存在的主要问题为催化活性不高, 还难以达到贵金属催化剂, 而且有关准确的催化活性位点、催化反应机理、掺杂工艺的研究有待进一步加强, 催化剂的活性的提高、活性位点数量的增强与稳定性的增强是非金属掺杂 ORR 催化剂未来主要的发展方向。

3 结 语

炭气凝胶催化剂载体因具有孔结构可调、物理化学性质稳定等性质而受到了广泛的关注, 并在炭气凝胶孔结构, 炭气凝胶负载 Pt 合金、非贵金属催化剂以及非金属掺杂催化剂等方面取得了较大进展。

目前, 炭气凝胶的原料来源和制备策略越来越多样, 炭气凝胶的微观形貌、表面性质、稳定性等的性质也可以被精确调控, 炭气凝胶负载催化剂的方法也取得了较大发展, 可以精确控制催化剂纳米颗粒的分散性、粒径等性能, 进而提高催化剂的催化性能。炭气凝胶负载贵金属催化剂的性能可以媲美甚至超越商业 Pt/C 催化剂, 但非贵金属基催化剂是燃料电池催化剂未来发展的主要方向, 而非贵金属掺杂炭气凝胶催化剂仍存在催化活性不高, 稳定性较差、掺杂工艺负

载等问题, 因此进一步提高炭气凝胶负载非贵金属和非金属掺杂炭气凝胶催化剂的性能是当前炭气凝胶基催化剂研究的重点。目前有关炭气凝胶载体的研究主要集中于其制备调控手段以及其负载不同催化剂的单电池性能的研究, 然而有关膜电极性能、全电池性能的研究较少, 催化剂性能的评价标准不一致也导致了催化剂的实际全电池应用性能有较大差距, 因此, 建立统一的催化剂评价体系和全电池性能测试对于深入准确研究炭气凝胶基催化剂具有重要的意义。另外, 目前有关炭气凝胶对催化剂电子结构调制、杂原子掺杂构型调控、炭气凝胶和催化剂之间相互作用机理以及炭气凝胶基催化剂的催化机理的研究较为欠缺, 这为催化剂的合理设计、催化性能的精确调控提出了挑战, 因此相关机理的研究也是未来的重要方向。单原子催化是近年来电催化领域研究较为火热的方向之一, 石墨烯、碳纳米管等炭载体负载单原子催化剂的性能取得了较大突破, 单原子的制备工艺、稳定性策略以及高密度单原子催化剂的制备方法都得到了广泛研究, 然而有关炭气凝胶用于单原子催化剂制备的研究较少, 炭气凝胶负载单原子催化剂可能为炭气凝胶的研究打开一个新的大门。

综上所述, 系统研究炭气凝胶基催化剂在全电池装置中的性能, 进一步提高炭气凝胶负载非贵金属基催化剂的催化活性和稳定性, 深入研究炭气凝胶与催化剂之间的相互作用机理以及催化反应机理, 以及将单原子催化的概念应用于炭气凝胶基催化剂可能是炭气凝胶作为催化剂载体未来的主要研究方向。

参考文献 References

- [1] Guo Ruihua(郭瑞华), Zhang Jieyu(张捷宇), Zhou Guozhi(周国治) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 383
- [2] Pollet B G, Kocha S S, Staffell I. *Current Opinion in Electrochemistry*[J], 2019, 16: 90
- [3] Guo Ruihua(郭瑞华), Qian Fei(钱飞), An Shengli(安胜利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2683
- [4] Zhao M, Chen Z, Lyu Z *et al. J Am Chem Soc*[J], 2019, 141(17): 7028
- [5] Wang Xiaoxia, Swihart Mark T, Wu Gang. *Nature Catalysis*[J], 2019, 2(7): 578
- [6] Wu Yanni(吴燕妮), Chen Zhisheng(陈志胜), Mo Zaiyong(莫再勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 841
- [7] Liu Minmin, Wang Linlin, Zhao Kangning *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2019, 12(10): 2890
- [8] Zhao Z, Chen C, Liu Z *et al. Adv Mater*[J], 2019, 31(31): 1808115
- [9] Qu Y, Chen B, Li Z *et al. J Am Chem Soc*[J], 2019, 141(11): 4505
- [10] Zhao Wenshi, Li Guodong, Tang Zhiyong. *Nano Today*[J], 2019, 27: 178
- [11] Sharma S, Pollet B G. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 208: 96
- [12] Wang Wang, Jia Qingying, Mukerjee Sanjeev *et al. ACS Catalysis*[J], 2019, 9(11): 10126
- [13] Liu Daobin, Li Xiyu, Chen Shuangming *et al. Nature Energy*[J], 2019, 4(6): 51
- [14] Niu Wenjun, Wang Yaping, He Jinzhong *et al. Nano Energy*[J], 2019, 63: 103788
- [15] Yang L, Shui J, Du L *et al. Adv Mater*[J], 2019, 31(13): 1804799
- [16] Chao Yajun(巢亚军), Yuan Xianxia(原鲜霞), Du Juan(杜娟) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2009, 17(4): 492
- [17] Zhang H, Lyu S, Zhou X *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2019, 536: 245
- [18] Yu Miao, Li Jian, Wang Lijuan. *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 310: 300
- [19] Oschatz M, Boukhalfa S, Nickel W *et al. Carbon*[J], 2017, 113: 283
- [20] Zhuo Hao, Hu Yijie, Tong Xing *et al. Industrial Crops and Products*[J], 2016, 87: 229
- [21] Qian L, Yang M, Chen H *et al. Carbohydr Polym*[J], 2019, 218: 154
- [22] Singh R, Singh M K, Bhartiya S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(16): 11110
- [23] Sarapuu A, Samolberg L, Kreek K *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2015, 746: 9
- [24] Alegre C, Sebastián D, Gálvez M E *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 192: 260
- [25] Guo Zhijun(郭志军). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011
- [26] Job N, Marie J, Lambert S *et al. Energy Conversion and Management*[J], 2008, 49(9): 2461
- [27] Zubiaur A, Job N. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 225: 364
- [28] Zubiaur A, Chatenet M, Maillard F *et al. Fuel Cells*[J], 2014, 14(3): 343
- [29] Guo Zhijun, Zhu Hong, Zhang Xinwei *et al. Bull Mater Sci*[J], 2011, 34(3): 577
- [30] Du Juan(杜娟). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007
- [31] Barim S B, Bozbag S E, Yu H B *et al. Catalysis Today*[J], 2018, 310: 166
- [32] Ye S, Vijn A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(9): 1011
- [33] Zhu Hong, Guo Zhijun, Zhang Xinwei *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(1): 873
- [34] Fu R W, Baumann T F, Cronin S *et al. Langmuir*[J], 2005, 21(7): 2647
- [35] Fort C I, Cotet L C, Vasiliu F *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 172: 179
- [36] Marie J, Berthon-Fabry S, Chatenet M *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2007, 37(1): 147
- [37] Marie J, Berthon-Fabry S, Achard P *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 350: 88
- [38] Du Juan(杜娟), Chao Xianxia(原鲜霞), Chao Yajun(巢亚军) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007(4): 580
- [39] Wei Songli, Wu Dingcai, Shang Xuelong *et al. Energy & Fuels*[J], 2009, 23(2): 908
- [40] Du Hongda, Li Baohua, Kang Feiyu *et al. Carbon*[J], 2007, 45(2): 429
- [41] Alegre C, Gálvez M E, Moliner R *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2014, 147: 947
- [42] Saquing C D, Cheng T T, Aindow M *et al. The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(23): 7716

- [43] Saquing C D, Kang D F, Aindow M *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2005, 80(1): 11
- [44] Rooke J, Matos C, Chatenet M *et al.* *ECS Transactions*[J], 2010, 33(1): 447
- [45] Rooke J, Passos C D M, Chatenet M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(7): B779
- [46] Yuan Xianxia(原鲜霞), Du Juan(杜娟), Chao Yajun(巢亚军) *et al.* *Journal of Chemical Industry and Engineering*(化工学报)[J], 2007(10): 2519
- [47] Smirnova A, Dong X, Hara H *et al.* *Journal of Fuel Cell Science and Technology*[J], 2006, 3(4): 477
- [48] Smirnova A, Dong X, Hara H *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(2): 149
- [49] Barim S B, Bayrakceken A, Bozbag S E *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2017, 245: 94
- [50] Alatalo S M, Qiu K P, Preuss K *et al.* *Carbon*[J], 2016, 96: 622.
- [51] Guilminot E, Fischer F, Chatenet M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 166(1): 104
- [52] Du Hongda, Gan Lin, Li Baohua *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(5): 2040
- [53] Li Changqing, Sun Fengzhan, Lin Yuqing. *Journal of Power Sources*[J], 2018, 384: 48
- [54] Meng Fanlu, Li Lin, Wu Zhong *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2014, 35(6): 877
- [55] Fu Gengtao, Liu Yu, Chen Yifan *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10(42): 19 937
- [56] Wohlgemuth S A, White R J, Willinger M G *et al.* *Green Chemistry*[J], 2012, 14(5): 1515
- [57] Gao Shuyan, Li Xiaoge, Li Lingyu *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 33: 334
- [58] Li Daohao, Jia Yi, Chang Guojing *et al.* *Chem*[J], 2018, 4(10): 2345
- [59] Fechler N, Fellingner T P, Antonietti M. *Adv Mater*[J], 2013, 25(1): 75
- [60] Tian Xiaoyu, Zhou Minghua, Tan Chaolin *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 348: 775
- [61] Ye S Y, Vijn A K. *Electrochemistry Communications*[J], 2003, 5(3): 272
- [62] Ye S Y, Vijn A K. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2004, 9(3): 146
- [63] Ye S Y, Vijn A K. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2005, 9(3): 146
- [64] Yang Wei, Chen Shengzhou, Lin Weiming. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(1): 942
- [65] Zhang Xiaoyuan, He Weihua, Zhang Rufan *et al.* *Chemsuschem*[J], 2016, 9(19): 2788
- [66] Alegre C, Gálvez M E, Sebastián D *et al.* *International Journal of Electrochemistry*[J], 2012, 2012: 1
- [67] Jin Hong, Li Jinyang, Gao Lianxing *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(21): 9204
- [68] Marie J, Chenitz R, Chatenet M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2009, 190(2): 423
- [69] Ouattara-Brigaudet M, Berthon-Fabry S, Beauger C *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(12): 9742
- [70] Du Hongda(杜鸿达), Li Baohua(李宝华), Gan Lin(干林) *et al.* *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2008(1): 58
- [71] Zhang Yun, Wu Xiaomei, Fu Yanbao *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2014, 29(23): 2863
- [72] Kolla P, Smirnova A. *Electrochimica Acta*[J], 2015, 182: 20
- [73] Baker Wendy S, Long Jeffrey W, Stroud Rhonda M *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 350: 80
- [74] Kim G P, Lee M, Lee Y J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 193: 137
- [75] Alegre C, Sebastian D, Galvez M E *et al.* *Materials (Basel)*[J], 2017, 10(9): 1092
- [76] Berthon-Fabry S, Dubau L, Ahmad Y *et al.* *Electrocatalysis*[J], 2015, 6(6): 521
- [77] Fernandez A, Ahmad Y, Guérin K *et al.* *E3S Web of Conferences*[J], 2017, 16: 17 001
- [78] Ouattara-Brigaudet M, Beauger C, Berthon-Fabry S *et al.* *Fuel Cells*[J], 2011, 11(6): 726
- [79] Labbe F, Asset T, Chatenet M *et al.* *Electrocatalysis*[J], 2019, 10(2): 156
- [80] Job N, Chatenet M, Berthon-Fabry S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 240: 294
- [81] Liu Sisi, Deng Chengwei, Yao Lan *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 269: 225
- [82] Liu Sisi, Zhang Huamin, Xu Zhuang *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(24): 19 065
- [83] Sarapu Ave, Kreek Kristiina, Kisand Kaarel *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 230: 81
- [84] Wang Qichen, Chen Zhiyan, Wu Nan *et al.* *Chem Electro Chem*[J], 2017, 4(3): 514
- [85] Smirnova A, Wender T, Goberman D *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(21): 8992
- [86] Chen Zhiyan, Wang Qichen, Zhang Xiaobin *et al.* *Science Bulletin*[J], 2018, 63(9): 548
- [87] Wang Lei, Cheng Jian, Kang Quansheng *et al.* *Composites*

- Part B Engineering*[J], 2019, 174: 107 039
- [88] Seredych M, Laszlo K, Rodriguez-Castellon E *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2016, 25(2): 236
- [89] Sebastián D, Alegre C, Gálvez M E *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(33): 13713
- [90] Kolla P, Lai C, Mishra S *et al. Carbon*[J], 2014, 79: 518
- [91] Tardy G M, Lóránt B, Lóka M *et al. Biotechnology Letters*[J], 2017, 39(7): 993
- [92] Seredych M, Laszlo K, Bandosz T J. *Chem Cat Chem*[J], 2015, 7(18): 2924
- [93] Wang Yi, Liu Hanyu, Wang Kun *et al. Applied Catalysis B-Environmental*[J], 2017, 210: 57
- [94] Jin Hong, Zhang Huamin, Zhong Hexiang *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4 (9): 3389
- [95] Zhu Hong, Sun Zhaonan, Chen Minglin *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 236: 154
- [96] Ünsal S, Yağcı M B, Bozbağ S E *et al. Energy Technology*[J], 2019, 7(11): 1 900 450
- [97] Jin Hong, Li Jinyang, Chen Fuyu *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 222: 438

Progress on Carbon Aerogels as the Supports of Fuel Cell Catalysts

Zhang Zhen, Zhao Shuang, Chen Guobing, Li Kunfeng, Fei Zhifang, Luo Zhongyi, Yang Zichun

(College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: The design and preparation of ORR electrocatalysts with low cost, high catalytic activity and high stability are of crucial importance to the practical application of fuel cells. Carbon aerogels (CAs) have the advantages of controllable pore structure, high specific surface area, high conductivity and large pore volume, and these characters allow CAs a potential candidate for fuel cell ORR electrocatalyst carrier. In this review, the recent progress on CAs as fuel cell catalyst carrier was reviewed. Firstly, the species of carbon aerogels and methods of supporting catalysts were simply introduced, and then the research progress on precious metal catalysts supported on CA, especially Pt, the non-noble metal catalysts supported on CA and non-metal doping CA catalysts were discussed. In addition, the technical challenges and development direction in the future were summarized.

Key words: carbon aerogel; fuel cell, catalyst supports; precious metal; non-noble metal; nonmetal doping

Corresponding author: Yang Zichun, Ph. D., Professor, College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, P. R. China, E-mail: zichunyang12a@126.com