
科学家实现高性能直接乙醇燃料电池新突破

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16773.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科学家实现高性能直接乙醇燃料电池新突破。2021年11月29日，美国中佛罗里达大学杨阳教授联合美国俄勒冈州立大学冯振兴教授、南方科技大学谷猛教授、匹兹堡大学王国峰教授等在国际顶级学术期刊Nature Energy在线发表了题为Improving Pd – N – C fuel cell electrocatalysts through fluorination-driven rearrangements of local coordination environment的研究论文。

他们通过在经典Pd/N-C催化剂中引入F以调控Pd的局部配位环境以获得具有高催化活性和高稳定性的直接乙醇燃料电池Pd/NF-C催化剂。需要指出的是，通过F引入的方法具有普适性，对于Pd/P-C、Pd/S-C、Pd/B-C等催化剂都具有良好的性能提升效果。

论文通讯作者为杨阳、王国峰、冯振兴、谷猛；第一作者为常进法。

直接乙醇燃料电池（DEFC）的输出性能通常受到12e转移的阳极乙醇氧化（EOR）反应和4e转移的阴极氧还原（ORR）反应的缓慢动力学限制。商用Pt/C催化剂和Pd/C催化剂催化乙醇电氧化生成CO₂反应的效率非常低，其法拉第效率通常在0.5-8%，这极大地损害了电池效率和输出功率。研究表明通过精确控制电催化剂的局部配位环境（LCE），可以有效提高电催化反应中多电子反应的动力学反应速率，促进多电子的快速转移过程，从而使乙醇氧化反应顺利地通过12电子过程进行。反应中催化活性位点周围的LCE在调节电催化剂的活性、选择性和稳定性方面起着至关重要的作用。然而，通过合理设计以控制这种微观结构/环境来提高电催化剂性能的策略受到合成方法和对催化相的形成机制理解不足等因素的阻碍。

M-N通常被认为Pd-N-C型催化剂的活性位点。通过在C上嵌插其他杂原子如磷（P）、硫（S）、硼（B）等以形成原子间协同的M/X-C进而促进ORR的性能也已有研究。由于低维材料如单原子催化剂的LCE具有高敏感性，因此可以通过调控该类催化剂的LCE以提高催化剂的活性。然而，如何调控大尺寸催化剂如纳米材料和商用材料的LCE仍然未得到妥善研究和解决。传统方法通过控制LCE制备M/X-C催化剂时，杂原子X通常更倾向于和C配位而不是和金属M配位，因此极大地降低了此类材料的M-N活性位点数量。另一关键性问题是常用的碳基材料在实际燃料电池运行中容易氧化腐蚀，从而降低了燃料电池长时间运行的稳定性并且阻碍了该类电源的商业使用前景。

针对以上燃料电池催化剂存在的问题，近日，中佛罗里达大学杨阳教授课题组等以经典Pd/N-C材料为模型催化剂，通过在该类催化剂中引入F以调控该类催化剂的LCE，进而增大Pd-N基团的活性位点数量。研究发现，通过F的引入，可以有效弱化N-C键的形成，并驱使N与Pd进行配位（图1）。

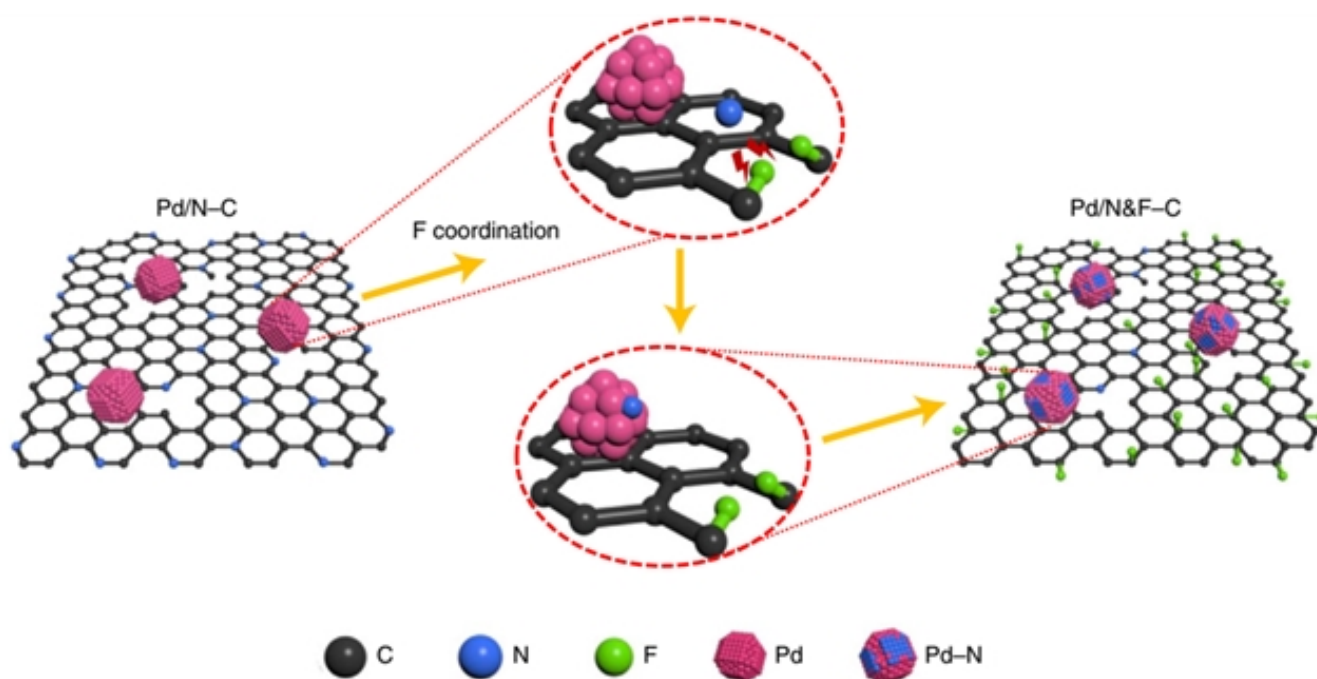


图1：通过氟化驱动LCE重构的示意图。该示意图中，通过在Pd/N-C中引入F配位以削弱C-N键，并将N原子驱逐到Pd表面。

三电极电化学测试结果（图2）表明，Pd/NF-C的ORR半波电位为0.91V，0.9V电位对应的质量活性高达4.7 A mgPd⁻¹，经过30000圈循环之后ORR性能几乎无衰减。而EOR峰值电流密度高达26.5A mgPd⁻¹，乙醇氧化为CO₂的法拉第效率高达95%。作为对比，商用Pt/C、Pd/C以及未经过F掺杂的参照样均表现出较差的ORR和EOR性能，催化乙醇电氧化主要以不完全氧化的4e⁻途径产生乙酸盐方式进行。总之，该类Pd/NF-C相较Pd-N-C催化剂表现出更快的动力学反应速率和更高的质量比活性。优化后的活性Pd-N集团有效的抑制了贵金属Pd的迁移、流失、团聚。

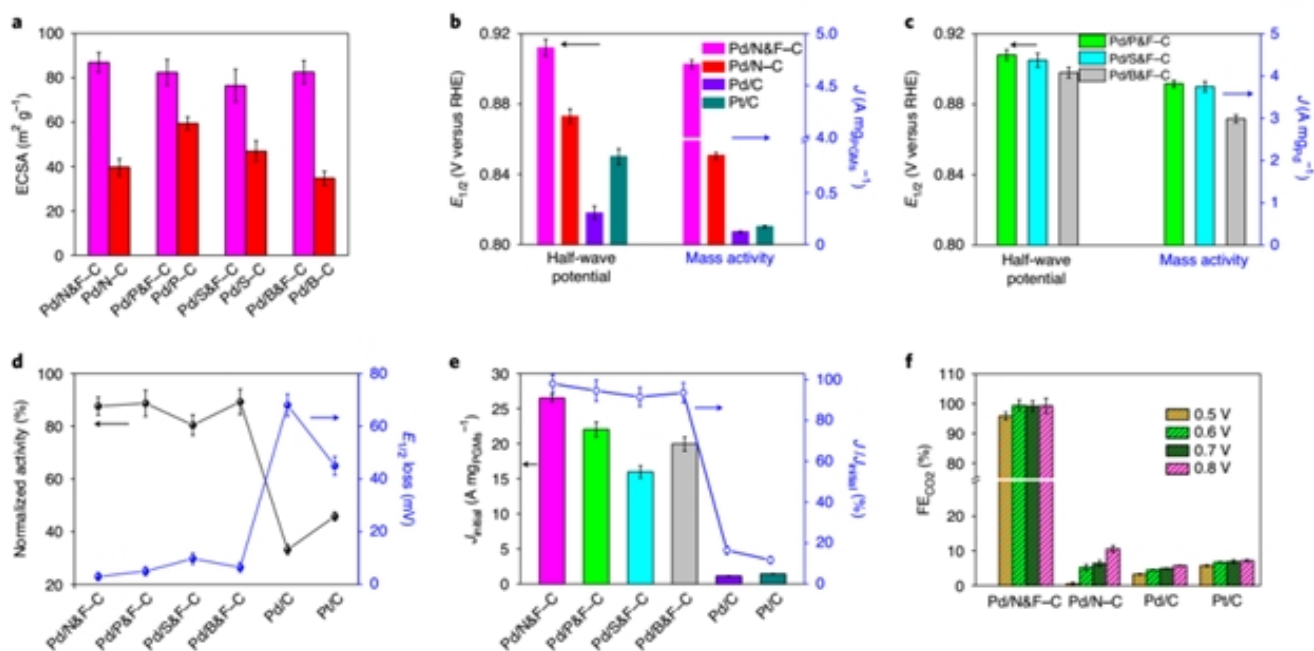


图2：Pd/XF-C的半电池乙醇氧化性能和氧还原性能。

该Pd/NF-C催化剂可以分别作为直接乙醇燃料电池（DEFC）的阳极和阴极催化剂，其单电池最大功率密度达到 0.57 W cm^{-2} （图3a），同时可稳定运行5900小时（图3b），克服了传统催化剂长时间运行时活性下降的难题。此外，作者发现除了Pd/N-C催化剂外，Pd/P-C、Pd/S-C以及Pd/B-C均可以通过F化驱动的方法调节催化剂的LCE，从而大大地提高催化剂的EOR、ORR和电池性能。

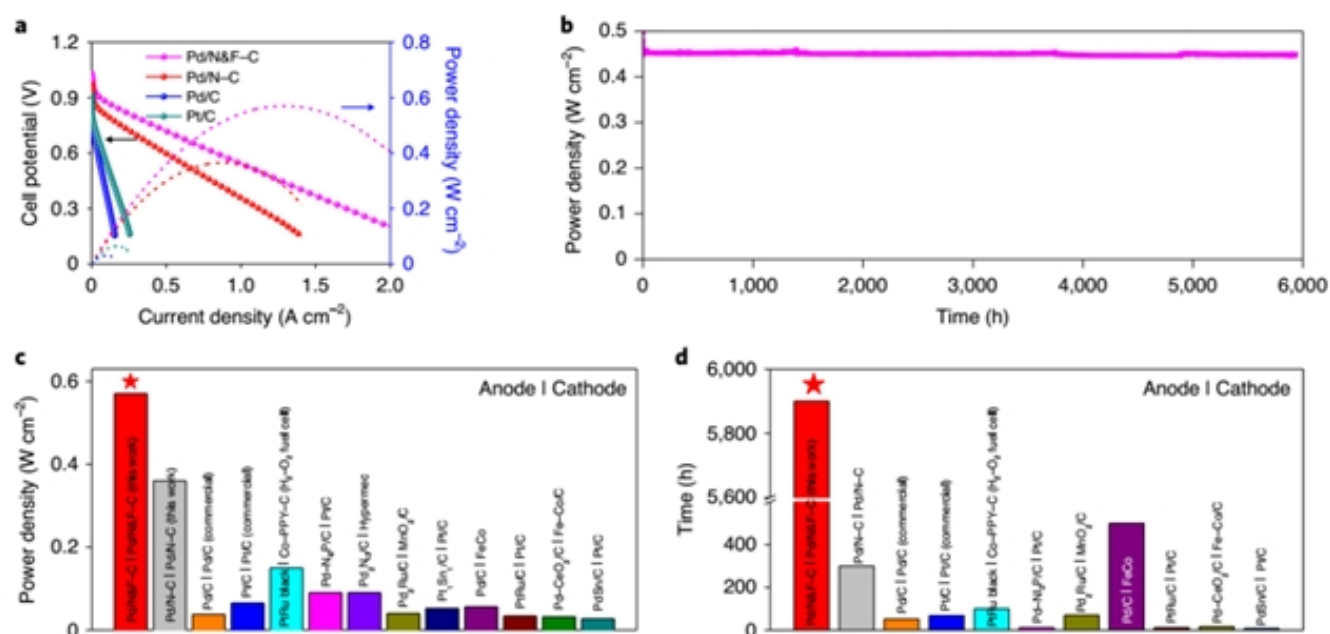


图3：Pd/XF-C的直接乙醇燃料电池活性和稳定性。

该工作为提高常用催化剂的活性、稳定性和选择性提供了一种新方法，为解决各种能源设备常用的碳基材料催化剂的腐蚀问题提供了新思路。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41560-021-00940-4>

作者：杨阳等 来源：《自然-能源》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发