



碳化硅和碳化硼在电催化中的应用

苏 静¹ 王艳辉¹ 董 亮² 臧建兵^{*,1}

(¹燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(²东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘要: 燃料电池是具有广泛应用前景的新能源技术。碳载铂基催化剂(Pt/C)是最常用的燃料电池电极催化剂, 不过 Pt/C 稳定性较差、且成本高昂, 严重限制了燃料电池的规模化应用。共价型碳化物碳化硅和碳化硼, 由于具有极强的共价键, 其物化稳定性优异, 成为制备高稳定性、低成本的燃料电池催化剂的重要基础材料。本文总结了相关研究成果, 介绍了碳化硅和碳化硼的独特优势, 讨论了相关研究的发展方向。

关键词: 燃料电池; 共价性碳化物; 碳化硅; 碳化硼; 电催化

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)01-0001-10

DOI: 10.11862/CJIC.2018.023

Application of Silicon Carbide and Boron Carbide in Electrocatalysis

SU Jing¹ WANG Yan-Hui¹ DONG Liang² ZANG Jian-Bing^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinghuangdao, Hebei 066004, China)

(²Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material Hebei Province, School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinghuangdao, Qinghuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract: Fuel cells are considered to be new energy technologies with broad application prospects. Platinum nanoparticles loaded on carbon supports (Pt/C) are commonly used as electrode electrocatalysts for fuel cells, however, Pt based nanocatalysts are unstable in fuel cells and high cost, which severely restricting the scale application of fuel cells. Silicon carbide and boron carbide, which presents excellent physical and chemical stability due to strong covalent bonds, become stable and low cost materials for fuel cell catalysts. The progress of related research is reviewed in this paper, unique advantage of silicon carbide and boron carbide as electrocatalysts is provided, and development tendency is discussed.

Keywords: fuel cells; covalent carbides; silicon carbide; boron carbide; electrocatalysis

环境和能源问题一直是现代人类社会发展的巨大挑战。通过发展新技术, 开发利用绿色可再生能源是突破发展瓶颈的必由之路。目前, 逐渐成熟的新能源技术包括: 太阳能电池技术、风能技术、燃料电池技术等^[1-2]。其中燃料电池技术依靠各

国政府和机构的大力投入, 以及广大研究人员的不懈努力, 正不断取得进步和突破。特别是近些年来, 燃料电池已经从航空、发电站领域向汽车、军事、电子设备领域渗入, 且商业化程度越来越高。燃料电池作为迄今为止能量转化率最高的新能源技术之

收稿日期: 2017-09-01。收修稿日期: 2017-11-17。

国家自然科学基金(No.51602043)和中央高校基本科研业务费(No.N152303001)资助项目。

*通信联系人。E-mail: diamondzjb@163.com

一,得到了普遍的关注^[3]。根据燃料种类、电解质类型等不同,研究者将燃料电池分成氢气燃料电池、直接醇类燃料电池、固体氧化物燃料电池、磷酸燃料电池等等不同类型,甚至有研究者认为 Li(Na)-O₂ 等金属空气电池也属于燃料电池一类^[4-8]。其中氢气燃料电池、直接醇类燃料电池和金属空气电池是本文讨论的主要类型。氢气燃料电池的能量密度高,无污染,安静,灵活,技术成熟度高,是最有希望解决能源枯竭的方法之一^[9];直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种清洁高效的能源,可在低温下运行,因此在很多领域具有极大的应用潜力,受到人们的密切关注,但是也有催化剂活性低、甲醇渗透和容易 CO 中毒的缺点^[10];金属空气电池的质量(体积)比能量很高,造价低廉,稳定性好,是具有广阔前景的新能源技术。

商用燃料电池催化剂主要是(如炭黑 XC-72)碳载铂基催化剂(Pt/C)^[11-12],或者 Pt 基合金催化剂^[13-14]。但是如图 1 所示,Pt/C 中的碳载材料在燃料电池运行过程中容易被氧化,产生结构塌陷进而导致负载的纳米铂颗粒(Pt-NPs)脱落流失,造成催化剂失活^[15-16]。此外,Pt/C 在醇类燃料电池中容易被 CO 毒化^[17-18],其表面的 Pt-NPs 易发生迁移、团聚导致催化剂失活^[19-20]。Pt/C 较差的稳定性成为燃料电池商业化道路上主要障碍之一^[21]。碳化硅(SiC)和碳化硼(B₄C)都具备高度稳定的共价键,因此它们的晶体结构十分稳定,具有极强的物理和化学稳定性,以及出色的抗氧化能力^[22]。因此 B₄C 和 SiC 替代碳载作铂基催化剂的载体材料是它们在燃料电池领域的重要应用方向。对 SiC 和 B₄C 进行一些处理或者功能化修饰,可以提高载体与 Pt-NPs 之间的结合力,进一步提高了催化剂的稳定性,甚至提高催化剂的抗 CO 中毒能力及其催化活性。与 Pt/C 类似,合金或者双金属催化剂同样面临上述稳定性问题,所以大量研究中也往往使用 SiC 和 B₄C 代替碳载。本文综合介绍了原始或者处理后的 SiC 和 B₄C 在 Pt 及

其合金或者含 Pt 双金属催化剂中的应用。

另外,Pt 是众所周知的稀有金属,其价格十分高昂。根据相关统计结果,使用 Pt 的花费占燃料电池总成本 30%~50%^[23]。因此,研发非铂催化剂是推动燃料电池最终商业化的核心技术之一。目前,主要非铂催化剂包括:过渡族金属大环化物、杂原子掺杂的碳材料、过渡族金属碳化物或者它们共同组成的复合材料等^[24-26]。基于 SiC 和 B₄C 出色的稳定性以及独特的分子结构,它们也常常被用于研发制备非铂催化剂。

氢气在工业、医疗等多个领域存在广泛应用,同时也是最常用的燃料电池阳极的燃料之一。铂基催化剂目前还是性能最佳的制氢催化剂^[27],但纳米级 SiC 可用于制备高稳定性、低成本的新型制氢催化剂。

本文基于以上 3 条线索,归纳分析了 SiC 和 B₄C 在电催化领域的应用研究进展,讨论了它们在其中的突出优势,以及相关研究发展方向,为后续相关研究工作的开展提供借鉴。

1 铂及其合金、其它金属催化剂

1.1 SiC 为载体的催化剂

碳化硅(SiC)是一种物化性能十分稳定的化合物,适合做燃料电池催化剂的载体。相关研究中,SiC 的主要形貌为颗粒和纳米线,同时也出现一些基于 SiC 的复合纳米材料。SiC 颗粒的应用研究出现较早,最初只是微米级别,载铂之后用作催化 MOR(甲醇氧化反应)^[28]。但是微米级的尺寸依然较大,而且 SiC 只是一种半导体材料,与纳米铂颗粒之间的结合力也较弱。这就使得相关研究一直滞后。随着技术手段的进步,纳米级 SiC 大量涌现,基于此的燃料电池催化剂研究也开始广泛出现。比如,印度的 Rao 课题组^[29]利用等离子体电弧法制备出 nano-SiC,并以其为载体材料制备了铂基催化剂 Pt/SiC。制备的 Pt/SiC 的 ESA(有效电化学活性比表面积)达到(78±8) m²·g⁻¹,接近传统商用 Pt/C 的 ESA((85±5) m²·g⁻¹)。Pt/SiC 催化 ORR(氧还原反应)的起始电位与 Pt/C 的相当,均为 910 mV。Dhiman 等^[30]以炭黑 XC-72 为模板,让其与熔融硅或者 SiO 蒸汽反应,分别制备得到粒径 50~150 nm 和 25~35 nm 的 SiC 颗粒。通过氧化性酸处理,获得含 C、O 的官能团,作为 Pt-NPs 的锚定点。在同样的载铂量的情况下,粒径 50~150 和 25~35 nm 的 SiC 为载体的铂催

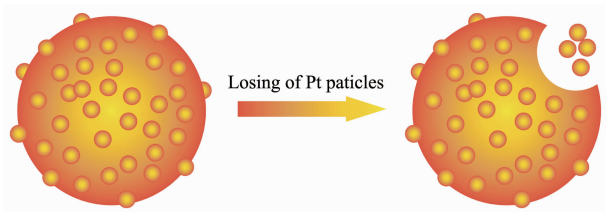


图 1 Pt/C 催化剂失活原理示意图

Fig.1 Pt/C catalyst deactivation schematic diagram

化剂的 ESA 分别为 35.6 和 $55.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 均高于 Pt/C ($33.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。由于 CV 曲线中吸氢区存在着几个特征峰, 分别对应氢离子吸附在不同的 Pt 晶面上。研究者发现 Pt/SiC 具有更多催化活性更高的 Pt(111) 晶面, 使其对 ORR 和 MOR(甲醇氧化反应)的催化活性也高于 Pt/C。Lyu 等^[31]以乙二醇为还原剂, 将 Pt-NPs 负载到了 40 nm 左右的 β -SiC 颗粒表面, 得到催化剂 Pt/SiC。由于 SiC 的导电性差, Pt/SiC 的催化活性很低。因此 Lyu 等在制备测试电极时, 在 Pt/SiC 中添加了 20% (w/w) 的炭黑(Vulcan XC-72)为导电剂。使得 Pt/SiC/C 的 ESA($48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)接近 Pt/C 的 ESA ($62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。如图 2 所示, 经过 ADT(电化学加速老化试验), Pt/SiC/C 的 ESA 衰减至约 22.5% , 而 Pt/C 仅剩余 8.9% , 进而证明了 Pt/SiC 稳定性优于 Pt/C。Stamatin 等^[32]则重点研究了 Pt/SiC 在 ADT 测试

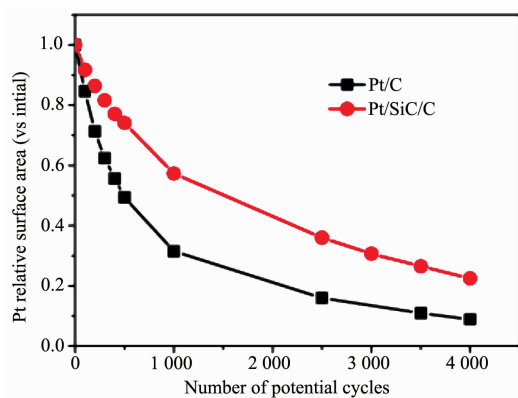


图 2 Pt/SiC/C 和 Pt/C 在 ADT 实验过程的变化情况对比图^[31]

Fig.2 Before and after ADT, changes of ESA of catalysts related to Pt catalytic surface area with the increased potential cycles^[31]

中, 纳米 SiC 表面的结构变化。通过透射电镜(TEM)和 X 光电子能谱 (XPS) 测试结果, 研究者认为在 ADT 过程中, SiC 表面 Si 原子有可能发生了流失, 并且其表面出现了轻微氧化现象, 但并未出现显著的结构塌陷, 这有助于催化剂的稳定性。

针对 SiC 与 Pt-NPs 间结合力弱、导电性差的问题, 研究者们提出对 SiC 纳米颗粒进行表面修饰方法, 来提高 SiC 与 Pt-NPs 间的结合力, 及增加载体导电性。Lobato 等^[33]将 TiO_2 沉积到微米级 SiC 表面, 热处理之后形成 $10\sim 100 \text{ nm}$ 孔径的多孔 TiO_2 沉积层, 来克服 SiC 导电性差的问题。由此制备得到的 Pt/TiO₂/SiC 的稳定性好, 在热磷酸溶液中进行循环伏安实验, 400 圈以后, ESA 仅损失约 15% , 而商用催化剂 ESA 损失约为 34% 。Zang 和 Dong 等^[34-35]分别以石墨化纳米 SiC 和酸腐蚀纳米 SiC 为载体制备了铂基催化剂 Pt/SiC@G 和 O-C/SiC。如图 3 所示, 2 种载体均为核壳结构, 只是 SiC 芯外的壳层分别为纳米石墨碳层和无定型碳。碳层为壳结构能够提高载体的导电性。Pt/SiC、Pt/SiC@G 和 Pt/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中测到的 CV 曲线如图 4 所示, ESA 的计算方法, 由图 4 中的图形数据, 可以得到 Pt/SiC、Pt/SiC@G 和 Pt/C 的 ESA 分别为: 25.2 、 108.1 、 $104.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Pt/SiC@G 和 Pt/C 具有相近的活性比表面积。Pt/SiC@G 催化 ORR 的起始电位、半波电位均与 Pt/C 基本一致。Pt/SiC@G 的塔菲尔斜率为 -60 (低过电势区域) 和 $-120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (高过电势区域) 与一般铂基催化剂相同。但从图 5 中可见 Pt/SiC@G 的稳定性明显优于 Pt/C, ADT 以后, ESA 降至 ADT 之前的 53.9% , 而 Pt/C 的 ESA 则只剩下 17.1% 。Pt/O-C/SiC 的相关结果与 Pt/SiC@G 相近, ORR 活性接近 Pt/C, 并具有

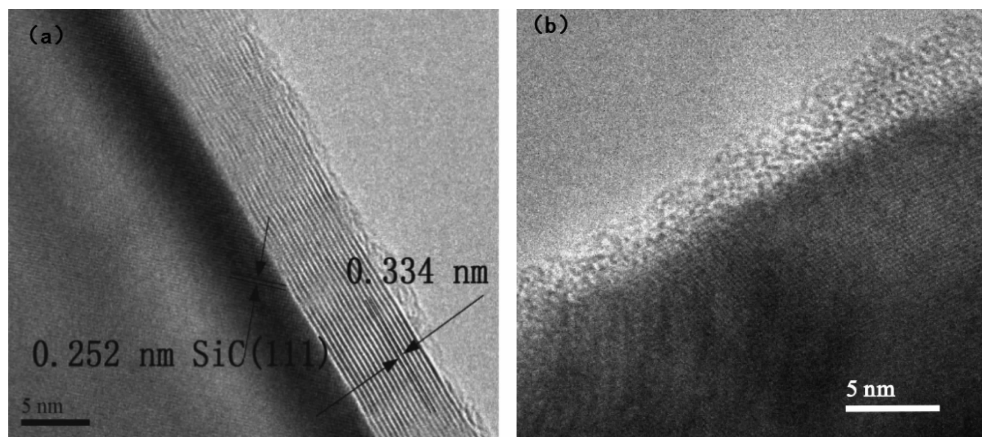


图 3 石墨化纳米 SiC (a) 和酸腐蚀纳米 SiC (b) 的高分辨透射电镜照片(HRTEM)^[34-35]

Fig.3 HRTEM images of nano-SiC (a) and nano-SiC after acid corrosion (b)^[34-35]

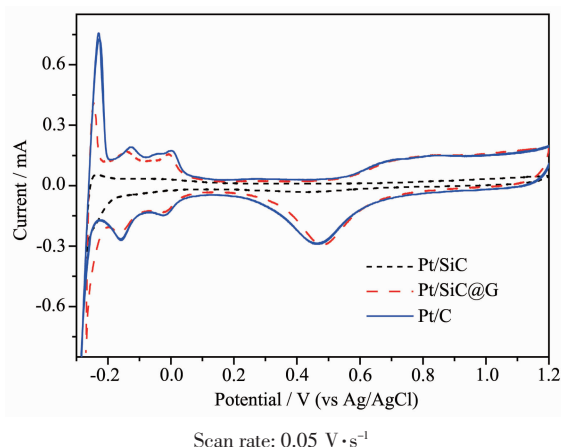


图 4 Pt/SiC、Pt/SiC@G 和 Pt/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中测到的 CV 曲线

Fig.4 CV plots of Pt/SiC@G, Pt/SiC and Pt/C electrocatalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ [34]

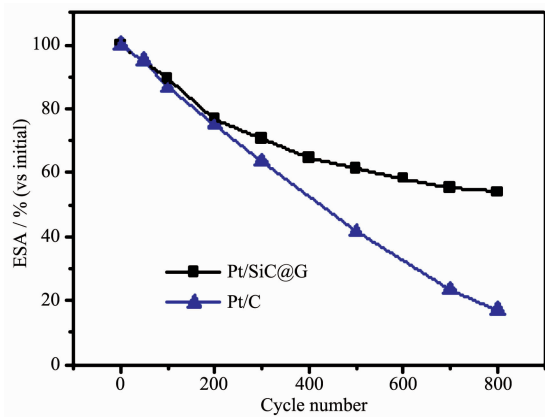


图 5 Pt/SiC@G 与 Pt/C 的 ESA 在 ADT 实验过程的变化情况对比图 [34]

Fig.5 Variations of the ESA values with cycle number [34]

更好的稳定性 (ADT 后 ESA 仅减少 28%)。此外, Zhang 等 [36] 使用微蒸发镀技术, 在纳米 SiC 表面修饰了纳米级金属 Ti 层, Ti 与 SiC 之界面处形成 TiC 、 Ti_5Si_3 等化合物且两者紧密结合在了一起。Ti 金属层导电性好, 与 Pt 之间结合力强, 使得 Pt/Ti-SiC 的 ESA ($107.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 以及 MOR 和 ORR 催化活性远高于 Pt/SiC, 略好于 Pt/C, 而且在 ADT 实验中 ESA 剩余 71.65%, Pt/C 仅剩余 58.93%。同时由于 Ti_5Si_3 的存在, Pt-Ti/SiC 在 MOR 的催化稳定性测试中仅衰减 50.90%, 而 Pt/C 衰减约 70%。上述实验结果表明 SiC 为芯结构, 很好的支撑了载体结构, 避免了载体塌陷情况的发生, 是催化剂稳定性提高的重要原因。

对 SiC 表面进行腐蚀活化的方法很多, 如 Fang 等 [37] 对 SiC 颗粒进行了表面活化后负载了 Pt。首先

将 SiC 颗粒在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中浸泡 24 h, 后去离子水洗净至 Cl^- 离子完全去除, 随后将其在空气中 700 K 煅烧 4 h, 并在 423 K 的氢气中还原。XPS 结果表明在 SiC 表面有 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$ 形成。在 723 K 下用氢气还原法得到 Pt/SiC, 其表现出最好的催化活性和耐 CO 毒性, 文章认为这可能与在 723 K 还原温度下 Pt 具有最好的结晶行为有关。

除了颗粒状 SiC, SiC 纳米线 (SiC-NWs) 为载体的铂基催化剂的研究也在不断开展。比如 Niu 等 [38] 研发了一种简单、高产、低成本的 SiC-NWs 制备方法, 即采用固相-气相反应法, 以硅粉、CO 以及 ZnS 为原料制备得到 10~30 nm 直径的 SiC-NWs。其 ORR 在 0.57 V 具有更高的电流密度 $-290 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 即具有很高的 ORR 催化活性。见图 6 所示, 同时加速老化试验后的 CV 曲线无明显变化, 说明稳定性优异。Tong 等 [39] 利用溶胶-凝胶法和真空热处理制备得到 SiC 纳米线, 负载 Pd 纳米颗粒得到 Pd/SiC。通过电化学测试, Pd/SiC 的 ESA 为 $49.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于相同方法制备的 Pd/CNT (碳纳米管) 的 $38.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 也高于无载体的 Pd 纳米颗粒 ($29.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。Pd/SiC 对 MOR 的催化活性和稳定性也优于 Pd/CNT。同时, 他们也认为 SiC 不但是高稳定性载体, 也具有一定抗毒化的作用。为了提高 Pt 与 SiC 载体的结合力, Han 等 [40] 通过原位植入硫氰酸铵的办法等对 SiC 超细纤维表面进行氮修饰, 得到 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合物。样品进一步在 650~800 °C 处理得等到不同氮含量的 N-C/SiC 样品。遗憾的是, 文章并没有对其

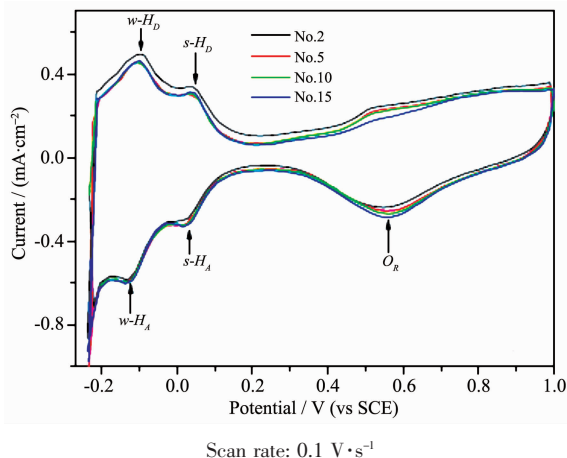


图 6 Pt/SiCNWs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中测到的 CV 曲线, 循环圈数分别为 2、5、10 和 15 圈

Fig.6 CV plots of Pt/SiCNWs with scanning numbers of 2, 5, 10 and 15 cycles in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, the Pt-loading is 50% (w/w) [38]

催化性能进行进一步分析。

此外, SiC 为重要组分的复合纳米材料也常常被用来做铂基催化剂的载体。如 You 等^[41]以 SiO_2 为模板, 引入 1,10-菲咯啉做碳源, 通过 1 350~1 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到含有 SiC 的有序介孔碳(SiC-OMC)。其中 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 是最佳热处理温度, SiC-OMC 中 SiC 占比为 10.3%(w/w)。Pt/OMC-1350 的 ESA 能够达到 $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 1 000 圈 ADT 测试后, Pt/OMC-1350 的氧还原反应电流密度仅仅衰减了 0.16%, 而 Pt/C 衰减了 33.4%。与此相似, Jiang 等^[42]制备出含有 SiC 的无序多孔碳。其中使用兼具了造孔功能的四乙氧基硅烷做硅源。由此制备的催化剂的 MOR 催化电流密度($\text{A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)是 Pt/C 的 3 倍以上, 并且稳定性优异。Dong 等^[43]同样采用四乙氧基硅烷做硅源, 酚醛树脂做碳源, 采用先凝胶后热处理的方式, 制备出高比表面积的三维多孔状 SiC。Pt/SiC 的 ESA 达到 $87.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比 Pt/MWCNTs(多壁碳纳米管)的 $67.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 Pt/C 的 $62.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 都要更高。Pt/SiC 具有更好

的抗 CO 中毒能力, 相较于 Pt/MWCNTs, 其催化 CO 氧化的峰值左移了 67 mV, 起始电位左移了 51 mV。研究者认为 SiC 载体有效的提高了 Pt 氧化 CO 的活性。SiC 这一特殊性能也被其他研究发现。Wang 等^[44]以椰棕为碳源, 在真空热处理时引入 Si 蒸汽, 使得石墨层间形成 SiC 纳米颗粒。以其为载体制备铂基催化剂 Pt-SiC/GC, 其 HRTEM 和结构如图 7 所示。Pt-SiC/GC 的 MOR 催化电流 ($\text{A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) 是 Pt/C 的 6.2 倍, 是 PtRu/C 的 5 倍。同时, 他们也认为 Pt 与 SiC 之间的协同催化作用提高了铂基催化剂抗 CO 中毒, 即其 CO 氧化峰电位仅为 0.58 V(vs SCE), 明显低于 Pt/C 的 0.67 V(vs SCE)。

目前受到石墨烯启发, 二维材料逐渐兴起。二维 SiC 片层的研究开始起步。Ganji^[45]基于第一原理讨论了 SiC 片层做铂基催化剂载体的优势。研究者发现 Pt 与 SiC 片层之间的吸附能高达 -3.828 eV , 比石墨烯高约 1.28 倍。同时能够削弱 Pt 与 O 之间结合力, 进而能够提高且对 ORR 的催化活性。

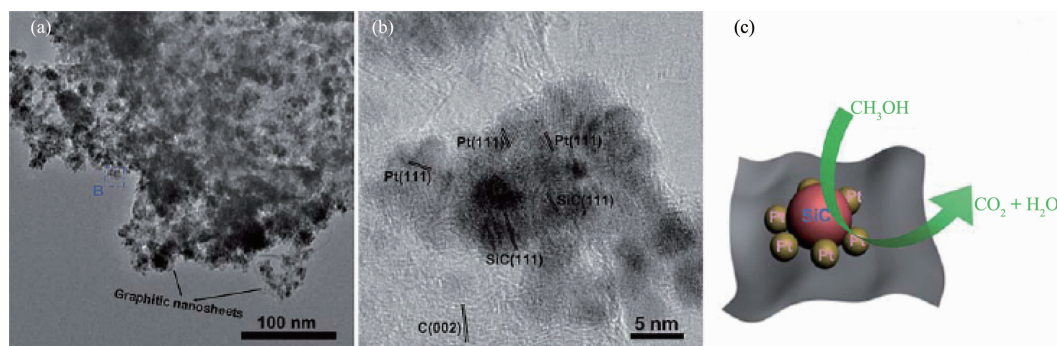


图 7 Pt-SiC/GC 的 HRTEM 和结构示意图^[44]

Fig.7 HRTEM images of Pt-SiC/GC and Structure diagram^[44]

1.2 B_4C 为载体的铂基催化剂

B_4C 也是高稳定性共价化合物, 具有良好的化学稳定性, 近年来也作为催化剂载体材料引起人们的关注。早在 1966 年, Grubb 和 McKee^[46]就在 Nature 上报了以商用 B_4C 负载 Pt 作为磷酸燃料电池的电极, 结果发现负载在 B_4C 上的 Pt 比 Pt 黑或负载在石墨上的 Pt 表现出更好的活性。

碳化硼(B_4C)不会与酸和生物碱发生反应, 它的低密度和高化学势使得它成为酸性中最稳定的物质之一。通过协同作用, B_4C 可能促进催化活性, 因而被期望用作燃料电池的催化剂载体材料。据我们所知, 关于将 B_4C 作为燃料电池贵金属催化剂载体的研究比较少。Grubb 和 McKee 已经对磷酸燃料电

池(PAFCs)的阳极材料 B_4C 载 Pt 进行了研究, 结果表明: Pt 的活性变大, 并且负载在 B_4C 上的 Pt 比铂黑和石墨负载 Pt 在相同表面积的情况下的抗聚集能力更强。2012 年, Lv 等^[47]对纳米 B_4C 负载 Pt 催化甲醇氧化反应和耐 CO 毒性做了研究。这也是第一次对纳米 B_4C 为载体的催化剂催化甲醇氧化反应的性能进行研究。研究人员通过乙二醇还原法制备了 Pt/ B_4C , 如图 8(a)所示, 其 ESA 达到 $88.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与传统 Pt/C 催化剂的 $62.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 相比, 电化学表面积显著提高; 为了研究其催化甲醇的电化学活性, 以扫速 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 测试得到 Pt/ B_4C 和 Pt/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 CV 曲线如图 8(b)所示, Pt/ B_4C 催化 MOR 的电流密

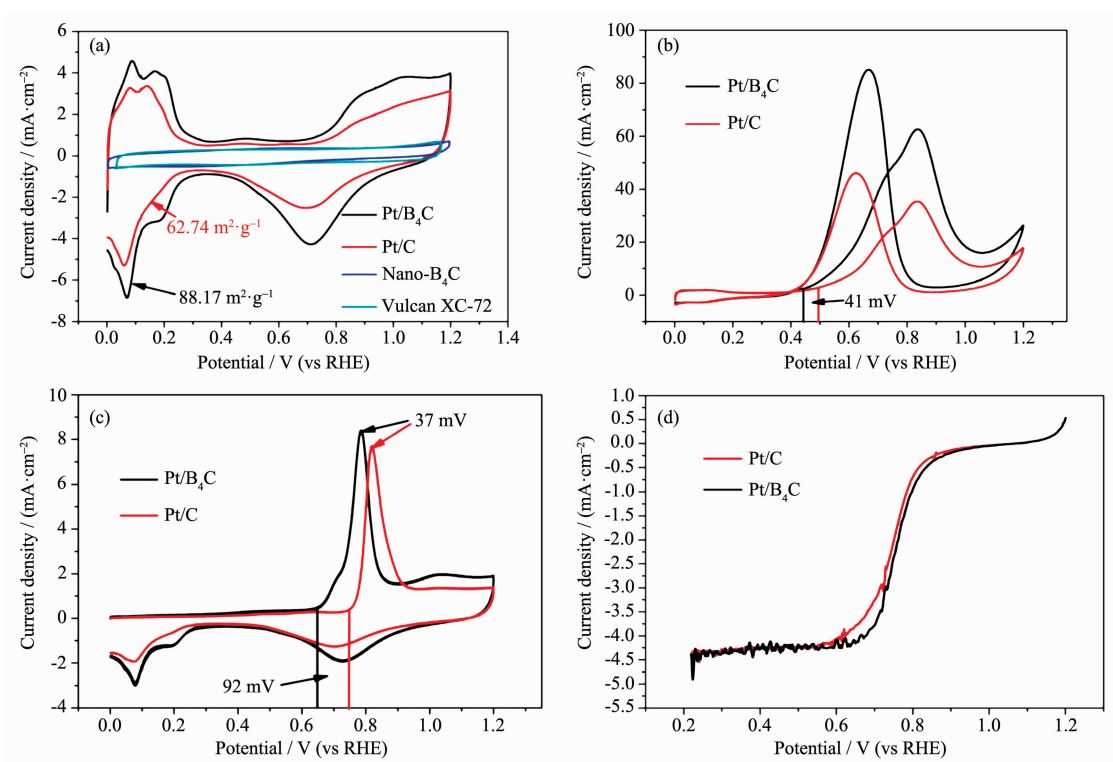


图 8 (a) Pt/B₄C 和 Pt/C 的 CV 曲线对比图; (b) Pt/B₄C 和 Pt/C 的电化学催化性能对比; (c) Pt/B₄C 和 Pt/C 的 CO 脱附效果对比; (d) Pt/B₄C 和 Pt/C 催化剂在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 旋转速率为 1 600 r·min⁻¹ 的极化曲线^[47]

Fig.8 (a) Comparison of CV curves for both the catalysts and supports in nitrogen saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ suspension; (b) Comparison of the electrochemical catalytic performances of Pt/B₄C and Pt/C catalysts, measurements were performed in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH solutions with a scan rate of 0.05 V·s⁻¹; (c) CO stripping results of the Pt/B₄C and Pt/C catalysts in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution at a scan rate of 0.02 V·s⁻¹; (d) Polarization curves for the Pt/B₄C and Pt/C catalysts obtained with a rotation rate of 1 600 r·min⁻¹ in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution^[47]

度为 63 mA·cm⁻² 为 Pt/C 催化剂(37 mA·cm⁻²)的 1.7 倍;如图 8(c)所示, Pt/B₄C 的 CO 氧化的起始电位和峰值电位与 Pt/C 相比分别向负方向移动了 92 和 37 mV, 同时其耐 CO 毒性能力也得到提高;如图 8(d)所示, Pt/B₄C 与 Pt/C 相比较, 有约 10 mV 的微小负位移, 证明 Pt/B₄C 的 ORR 催化活性略高于 Pt/C。Jackson 等^[48]研究了在一种富石墨硼碳材料上负载 Pt, 纳米颗粒(Pt/BC)的催化剂, 结果发现由于 Pt 与 BC 之间的电子交互作用, 使得 Pt 在 BC 表面具有更低的能态, 10%、20% 和 40%(w/w)Pt/BC 在酸性介质中的动力学电流密度 I_k 分别为(3.2±0.3)、(3.7±0.3)和(7.1±0.3) A·m_{Pt}⁻², 而 10%、20% 和 40%(w/w)Pt/C 的动力学电流密度 I_k 分别为(1.5±0.7)、(2.4±0.1)和(3.3±0.2) A·m_{Pt}⁻², Pt/BC 的催化活性比商用 Pt/C 提高了 50%~100%。从 300 圈的数据开始研究 Pt/BC 和 Pt/C 的循环稳定性, Pt/C 每 10 圈损失 14.7% 的 ESA, 而 Pt/BC 每 10 圈的 ESA 损失 9.8%, Pt/BC 减少了

1/3 的损失率, 其循环稳定性也得到了改善。

2 非贵金属催化剂

2.1 SiC 基非铂催化剂

众所周知, Pt 是一种贵金属, 全球储量仅 3.8 万吨, 因此寻找低成本非贵金属催化剂是燃料电池领域的重要方向。

SiC 在真空或者保护气氛下, 通过高温热处理方式能够实现表层石墨化。以此石墨层为基础, 对其进行氮掺杂处理。由于 N 原子具有更大的电负性, 比 C 原子具有更强的吸引电子的能力, 使得掺入的 N 原子周围的 C 原子显现一定的正电, 改变了 O₂ 在 C 原子上的吸附方式, 进而提高碳材料的 ORR 催化活性, 得到高活性的非铂催化剂。不过纳米 SiC 的石墨化温度也比较高, 一般要高于 1 300 °C, 会破坏 C-N 键。Pan 等^[49]利用 HF、HNO₃(V_{HF}:V_{HNO₃} =1:2) 混合溶液对纳米 SiC 表面进行腐蚀处理制得

C/SiC,其表面生成纳米非晶无定型碳,降低了热处理温度,使其更容易进行氮的掺杂。然后与三聚氰胺混合进行 1 000 °C 以下的真空热处理,保护了 C-N 键进而实现氮掺杂,得到 N-C/SiC。研究者给出 C/SiC, N-C/SiC 和 20%(w/w)Pt/C 的 LSV 曲线,发现 N-C/SiC 的电催化活性不及 Pt/C,但其较之无掺杂的 C/SiC 具有更负的起始电位和更大的氧还原反应电流。N-C/SiC 在高电流密度区域和低电流密度区域的塔菲尔斜率分别为 -56 和 -118 mV·dec⁻¹,跟 Pt/C 的相近。经过 ADT 测试, N-C/SiC 表现出良好的抗氧化性能。N-C/SiC 和 Pt/C 的 $I-t$ (计时电流)曲线表明,经过 8 000 s 反应, N-C/SiC 保留了 93.2% 的电流,而 Pt/C 只保留了 70.6% 的电流,即 N-C/SiC 稳定性更好。另外, Pan 等^[50]采用 SiC、三聚氰胺、氯化镍(NiCl₂)混合热处理的方式制备了氮掺杂石墨化碳化硅(N-C/SiC)。使用 NiCl₂ 做催化剂可降低 SiC 石墨化温度至 1 000 °C,同时混入三聚氰胺即可实现氮掺杂。主要机理是 NiCl₂ 受热分解,形成 Ni 单质和 Cl₂, Cl₂ 选择性刻蚀掉 Si 原子,而 Ni 催化了石墨化过程。用此一步法制备得到 N-C/SiC,其在碱性环境中的 ORR 催化活性较高。Jia 等^[51]以硫酸氧钛为原料,利用恒温水解法,在纳米 SiC 表面修饰了 TiO₂ 纳米颗粒。然后将其与三聚氰胺混合,并 N₂ 保护下热处理,制备得到氮掺杂无定型碳和 TiN 纳米颗粒共同修饰的碳化硅复合催化剂 (NC-TiN/SiC)。NC-TiN/SiC 催化 ORR 的半波电位($E_{1/2}$)为 0.82 V(vs RHE(可逆氢参比电极)),接近 Pt/C(0.86 V),这表明 NC-TiN/SiC 具有优异的 ORR 催化活性。经过 8 000 s 的 $I-t$ 试验, NC-TiN/SiC 保持了初始催化电流的 95.1%,而 Pt/C(20%(w/w))仅保留 81.2%,这表明 NC-TiN/SiC 比 Pt/C 稳定性更好。

Li 等^[52]让 SiC 在 CCl₄+NH₃ 的气氛下, 800 °C 处理 1 h,得到 SiC@N-C 颗粒。SiC 表面形成氮掺杂碳壳结构。再将氨脒和醋酸铁在 60 °C 乙醇中反应 3 h 后,加入 SiC@N-C 颗粒,反应过夜。溶液蒸发后的混合物在氩气气氛中 950 °C 热解 1 h,得到一种多孔 Fe@N-C/SiC@N-C 复合结构,其 ESA 达 75.4 m²·g⁻¹。包裹纳米 Fe 颗粒的氮掺杂碳纳米管负载在 SiC 的壳状结构上。这一复合结构在碱性介质中表现出比商用 Pt/C 更好的 ORR 催化活性,稳定性和耐甲醇性能。

有研究者认为在石墨结构中掺杂 Si 也能够用于催化 ORR,且活性较高。Zhang 等^[53]基于密度泛函

理论,分析了 4 层以内的立方 SiC 片层在碱性环境下的 ORR 催化活性。通过理论计算,研究者发现立方 SiC 片层的 ORR 催化活性甚至优于 Pt(111)晶面。这主要是因为 O₂ 吸附到 SiC 表层表面以后,反键轨道电子增多,使得 O=O 双键更加容易断裂。本文前面还介绍了 SiC 片层优秀的载体性能,所以可以认为 SiC 片层在燃料电池催化领域具有巨大应用前景,因此相关制备和性能研究具有重大价值。

2.2 B₄C 基非铂催化剂

金属空气电池以金属离子为载流子,因此其阴极 ORR 相对于其他燃料电池有着较大差异。通常可以直接使用碳材料作为催化剂,不过碳材料稳定性差,近几年 B₄C 被挖掘出来,成为替代材料。Song 等^[54]对 B₄C 作为 Li-O₂ 电池的氧电极材料进行了研究。用 0.1 V·s⁻¹ 扫速在 2.0~4.7 V 电压下扫描得到 CV 曲线,表明 B₄C 电极比 TiC 和 CNT 电极具有更好的循环稳定性和循环寿命。TiC 和 CNT 基电极失活迅速主要是其表面氧化钝化过快,但 B₄C 基电极的降解机理在于 B₄C 表面的活性点逐渐减少。B₄C 的密度与碳接近,表现出高的 ORR 和 OER 催化活性,以及良好的化学和电化学稳定性。Song 等^[55]用溶剂热合成的方法在 B₄C 的表面沉积纳米 Ir 颗粒,制备 Ir/B₄C 复合 Li₂CO₃ 电极,进一步提高了 B₄C 作为阴极电极的催化活性和稳定性。在低于 4.37 V 下该电极几乎完全分解,而未沉积 Ir 颗粒的 B₄C 电极,其 Li₂CO₃ 分解仅约 4.7%。理论分析表明 Li₂CO₃ 的高效分解,归因于 Ir 和 B₄C 的协同效应。Ir 对氧有很高的亲和力,能够有效降低 Li₂CO₃ 的电化学氧化反应的能量势垒。Vineesh 等^[56]以 B₄C 为基础材料,通过在 N₂ 环境中 1 400 °C 下进行热处理,制备得到 B 掺杂石墨烯(BG)。B 原子电负性弱于 C 原子,因此在石墨结构中掺入 B 原子带一定正电,成为吸附 O₂ 和催化 ORR 的重要活性位点。通过 BET 模型计算出的 BG 的表面积是 190 m²·g⁻¹, CV 曲线测试结果也表明 BG 可能具有巨大的电化学活性面积。BG、PG(原始石墨烯,商用,4 到 6 层, BET 表面积约为 200 m²·g⁻¹)和 Pt/C (E-TEK)催化 ORR 的 LSV 曲线表明, BG 比 PG 有较低过电位,和 Pt/C 相近, PG 和 Pt/C 的起始电位仅相差 59 mV。对 BG 在 -1.2~0.2 V 进行 6 000 圈的 ADT,其半波电位仅左移 8 mV 的移动,几乎没有明显的催化活性的衰减。因此 BG 可用于催化 ORR 反应,其催化活性和稳定性较高。

3 制氢催化剂

所有燃料电池的运行都需要燃料,因此燃料电池的燃料,来源成为关键问题之一。按燃料的来源,燃料电池又可分为三类。第一类是直接式燃料电池,即其燃料直接用氢气或轻醇类;第二类是间接式燃料电池,其燃料不是直接用氢,而是通过某种方法(如重整转化)将轻醇、天然气、汽油等化合物转变成氢(或氢的混合物)后再供给燃料电池发电;第三类是再生式燃料电池,它是指把燃料电池反应生成的水经过电解分解成氢和氧,再将氢和氧输入燃料电池发电^[57]。氢气制备主要是通过电解水来实现,即通过析氢反应(HER)来实现。基于 SiC 可以制备新型非铂制氢催化剂。He 等^[58]研究发现在弱酸性溶液中 ($\text{pH}=6$), H_2O 在 SiC 表面发生自催化,使得 -H 和 -OH 分别吸附在 SiC 表面。吸附在 SiC 表面的 -H 获得电子,形成氢气 H_2 。该反应相较于 H_2O 分子裂解制备 H_2 的反应活化能更低。不过晶粒尺寸对催化活性有着显著影响,研究者发现 8 nm 以下的 SiC

才具有极高的催化活性,粒径增加至 20 nm, SiC 的催化活性明显变差。研究者认为 8 nm 以下的 SiC 是通过将微米尺寸的 SiC 放入 HF 和 HNO_3 混合溶液,然后进行 100 $^\circ\text{C}$ 腐蚀处理制备得到的,且它们的粒径尺寸主要集中在 3~4.5 nm 之间。

近期, Fan 等^[59]制备了纳米 SiC、ND、直列碳纳米管(VA-CNTs)组成的复合材料,用于催化 HER。利用电子束蒸发器气化 Si 单质,将 Si 低速沉积($0.005 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) 到 VA-CNTs 表面,形成 1~5 nm 的沉积层,然后通入 H_2 、 H_2O 、 CH_4 混合气体,在 950 $^\circ\text{C}$ 进行真空热处理,在 VA-CNTs 表面形成 1~3 nm SiC 为核芯, ND(论文中用 GD 表示)为壳的 2~8 nm 的核壳纳米颗粒。在此过程中 VA-CNTs 被氢气刻蚀,变成纳米条带,进而得到 SiC-GD@GNRs。制备过程中, Si 单质首先与 H_2 还原出来的 C 反应形成纳米级 SiC, 它也是 GD 的形核点,随着热处理时间延长, GD 晶体就会不断长大,具体如图 9 所示。由于 SiC 是 HER 的活性点,所以过长时间热处理会使 SiC 过多

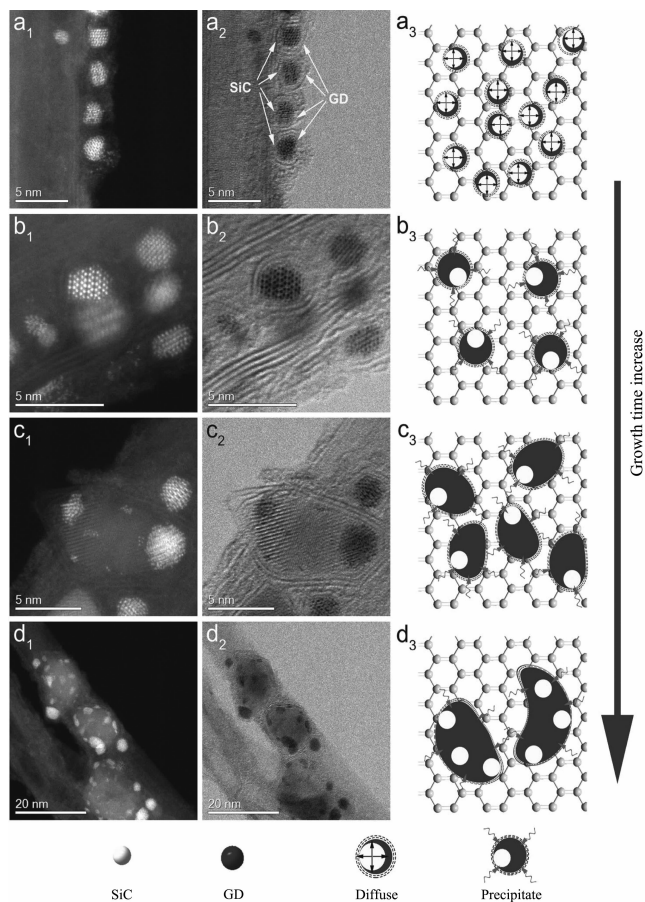


图 9 SiC-GD@GNRs 随热处理时间发生形貌结构变化^[59]

Fig.9 Morphology structure changes of SiC-GD@GNRs with the extension of heat treatment time^[59]

埋入 GD 表面,减小催化的活性。同时 SiC-GD 的缺陷减少,也降低了电导率,进而降低了催化活性。SiC-GD@GNRs 是一种新的无金属催化剂,HER 活性卓越,具有小的起始电位 8 mV,塔菲尔斜率约为 $54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,在 200 mV 的条件下的交换电流密度达到 $77.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该催化剂能够在较低的过电位下产生大的阴极电流,并且稳定很长一段时间。这种材料的合成方式使得我们可以很轻松地制备先进的非金属电催化剂,使其能够很容易和水裂解装置结合起来。SiC-GD@GNRs 可以进入到 HER 非铂催化剂里面活性最好的行列中,且具有优异的稳定性。

总体而言,SiC 量子点的研究方兴未艾,考虑到它对 HER 的高催化活性,以及 SiC 能够提高铂基催化剂抗 CO 中毒能力等独特性能,可以认为其将来在燃料电池相关催化剂领域可能会展现广阔的应用前景。

4 结 论

本文总结了 SiC 和 B_4C 两种高稳定性共价型碳化物材料在电催化领域的应用。作为共价型碳化物,SiC 和 B_4C 具有极强的共价键,物化稳定性优异,是其成为高稳定性催化剂的主要原因。不过 SiC 和 B_4C 的导电性较差,与 Pt-NPs 间的结合力较弱,限制了它们的应用。对 SiC 和 B_4C 进行改性处理,能够显著提高作为载体材料的优势。其中的改性方法主要是表面的功能化处理,包括表面碳化、氧化、镀覆、氮修饰等等。同时,SiC 和 B_4C 还有一些独特的结构特性,因此可用在制备氧还原反应非铂催化剂和制氢催化剂方面。这里主要是借助 SiC 和 B_4C 高稳定性和结构优势,构建相关催化剂。

SiC 和 B_4C 在电催化领域的研究仍然具有广阔发展空间。比如在 SiC 和 B_4C 的改性方法方面,可以围绕提高可控性、可操作性展开工作,同时进一步优化分析手段,探究其中的相关机理。另外,制备 10 nm 以下的颗粒状 SiC 和 B_4C 、制备直径更小且更长的 SiC 纳米线、以及制备二维的 SiC 纳米片、Si 和 B 掺杂的石墨烯等,也是后续要就的重点。这些形貌和结构更为独特的纳米材料,也许能够在电催化领域展现不同寻常的性质。所以 SiC 和 B_4C 在电催化领域应用空间广阔,也必将助力燃料电池的大规模商业化应用。

参考文献:

- [1] ZHAI Xiu-Jing(翟秀静), LIU Kui-Ren(刘奎仁), HAN Qing(韩庆). *New Energy Technology* (新能源技术). Beijing: Chemical Industry Press, **2010**.
- [2] WU Zhi-Jian(吴治坚), YE Zhi-Quan(叶枝全), SHEN Hui(沈辉). *Use of New and Renewable Sources of Energy* (新能源和可再生能源的利用). Beijing: China Machine Press, **2006**.
- [3] LI Mao-Hua(李茂华), LIU Rui-Quan(刘瑞泉). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**,**24**(2):195-200
- [4] QIU Li-Gan(仇立干), WU Lin(吴林), SHI Hui(石慧). *Chin. Battery Ind.* (电池工业), **2001**,**6**:233-236
- [5] LIU Chun-Na(刘春娜). *Chin. J. Power Sources* (电源技术), **2015**,**39**:657-658
- [6] O'hayre R, Cha S W, Prinz F B, et al. *Fuel Cell Fundamentals*. New York: John Wiley & Sons, **2016**.
- [7] Sharaf O Z, Orhan M F. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2014**,**32**:810-853
- [8] LIU Chun-Na(刘春娜). *Chin. J. Power Sources* (电源技术), **2014**,**38**(2):199-200
- [9] GAO Jian(高建), LIU Jian-Guo(刘建国), LIU Wen-Ming(刘文明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(11):2016-2020
- [10] SHAO Yu-Yan(邵玉艳), YIN Ge-Ping(尹鸽平), GAO Yun-Zhi(高云志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2004**,**20**(12):1453-1458
- [11] Meier J C, Galeano C, Katsounaros I, et al. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2014**,**5**:44-67
- [12] Pavlišić A, Jovanović P, Šelih V S, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:3732-3734
- [13] Wang Y J, Zhao N, Fang B, et al. *Chem. Rev.*, **2015**,**115**:3433-3467
- [14] Baldizzone C, Mezzavilla S, Carvalho H W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**:14250-14254
- [15] Kangasniemi K H, Condit D A, Jarvi T D. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**:E125-E132
- [16] Reiser C A, Bregoli L, Patterson T W, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**,**8**:A273-A276
- [17] Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl. Catal., B*, **2005**,**56**:77-86
- [18] García G, Silva-Chong J, Guillén-Villafuerte O, et al. *Catal. Today*, **2006**,**116**:415-421
- [19] Ferreira P J, Shao-Horn Y, Morgan D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:A2256-A2271
- [20] Koh S, Yu C, Mani P, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**172**:50-56
- [21] Yu X, Ye S. *J. Power Sources*, **2007**,**172**:133-144
- [22] FANG Xiao-Hu(方啸虎). *Superhard Materials Science and*

- Technology*(超硬材料科学与技术), Beijing: China Building Materials Press, **1998**.
- [23]Bar-On I, Kirchain R, Roth R. *J. Power Sources*, **2002**,**109**: 71-75
- [24]Gong K, Du F, Xia Z, et al. *Science*, **2009**,**323**:760-764
- [25]Qu L, Liu Y, Baek J B, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**:1321-1326
- [26]Kramm U I, Lefèvre M, Larouche N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:978-985
- [27]Lasia A. *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, **2010**:5
- [28]Honji A, Mori T, Hishinuma Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**,**135**:917-918
- [29]Rao C V, Singh S, Viswanathan B. *Indian J. Chem., Sect A*, **2008**,**47**:1619-1625
- [30]Dhiman R, Johnson E, Skou E M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:6030-6036
- [31]Lyu H F, Mu S C, Cheng N C, et al. *Appl. Catal., B*, **2010**, **100**:190-196
- [32]Stamatini S N, Speder J, Dhiman R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:6153-6161
- [33]Lobato J, Zamora H, Plaza J, et al. *ChemCatChem*, **2016**,**8**: 848-854
- [34]Zang J B, Dong L, Jia Y D, et al. *Appl. Catal., B*, **2014**,**144**: 166-173
- [35]Dong L, Zang J B, Su J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**:16310-16317
- [36]Zhang Y, Zang J B, Dong L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**:10146-10153
- [37]Fang L, Huang X P, Vidal-Iglesias F J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**:1309-1312
- [38]Niu J J, Wang J N. *Acta Mater.*, **2009**,**57**:3084-3090
- [39]Tong X, Dong L, Jin G, et al. *Fuel Cells*, **2011**,**6**:907-910
- [40]Han C, Wang Y D, Lei Y P, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**: 5368-5374
- [41]You D J, Jin X, Kim J H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**:12352-12361
- [42]Jiang L M, Fu H G, Wang L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:51272-51279
- [43]Dong L L, Tong X L, Wang Y Y, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2014**,**18**:929-934
- [44]Wang L, Zhao L, Yu P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**: 24139-24147
- [45]Ganji M D, Agheb R, Ganji H D, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2016**,**88**:47-53
- [46]Grubb W, McKee D. *Nature*, **1966**,**210**:192-194
- [47]Lv H F, Peng T, Wu P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 9155-9160
- [48]Jackson C, Smith G T, Inwood D W, et al. *Nat. Commun.*, **2017**,**8**:15802
- [49]Pan H, Zang J B, Dong L, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**,**37**:40-44
- [50]Pan H, Zang J B, Li X H, et al. *Carbon*, **2014**,**69**:630-633
- [51]Jia Y D, Wang Y H, Dong L, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, 51:2625-2628
- [52]Li J Y, Wang J, Gao D F, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, **6**:2949-2954
- [53]Zhang P, Xiao B B, Hou X L, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**:3821
- [54]Song S D, Xu W, Cao R G, et al. *Nano Energy*, **2017**,**33**: 195-204
- [55]Song S D, Xu W, Zheng J M, et al. *Nano Lett.*, **2017**,**17**: 1417-1424
- [56]Vineesh T V, Kumar M P, Takahashi C, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**5**:1500658(8 pages)
- [57]SUN Jie(孙杰), WU Feng(吴锋), QIU Xin-Ping(邱新平), et al. *Chin. J. Power Sources*(电源技术), **2004**,**28**(7):452-457
- [58]He C, Wu X, Shen J, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:1545-1548
- [59]Fan X J, Peng Z W, Wang J J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**,**26**:3621-3629