



中国科大研制高抗氨毒化的燃料电池阳极

来源: 科研部 发布时间: 2023-08-22 浏览次数: 53

近日, 中国科学技术大学高敏锐教授课题组研制出一种高抗氨毒化的镍基碱性膜燃料电池阳极催化剂, 其在阳极含10 ppm氨的膜电极组装中, 能保持95%的初始峰值功率密度和88%的初始电流密度 (0.7 V下), 远超商业铂碳催化剂。相关成果以“Efficient NH₃-Tolerant Nickel-Based Hydrogen Oxidation Catalyst for Anion Exchange Membrane Fuel Cells”为题发表在国际著名学术期刊《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 31, 17485) 上。

氢氧燃料电池由于比能量高和零排放等优点, 有望在国家“双碳”战略中扮演重要的角色。然而, 商业铂碳催化剂极易被氢气燃料中的氨气毒化而导致性能降低。特别地, 在碱性膜燃料电池中, 铂基催化剂的氢气氧化反应动力学缓慢, 其与氨毒化协同作用, 加速电池性能的衰退。因此, 设计高活性、高抗氨毒化的新型阳极催化剂是碱性膜燃料电池实用化亟需解决的难题。

通常, 过渡金属结合氨的能力与其未占据和占据的d轨道相关, 其既可接受来自氨的电子也能向氨反向供给电子, 两者都能增强氨的吸附。铂镍合金是高效氢氧化催化剂, 研究人员认为营造镍位点的富电子态会排斥氨的孤对电子供给, 而引入比镍电负性小的元素可以提供电子获得镍的富电子态。研究人员发现, 将Cr掺杂入铂镍合金不仅获得镍的富电子态来抑制 $\sigma_{N-H} \rightarrow d_{metal}$ 电子供给, 同时还使d带中心下移阻隔了 $d \rightarrow \sigma_{N-H}^*$ 的反向电子供给, 两者协同作用大大削弱了氨吸附。

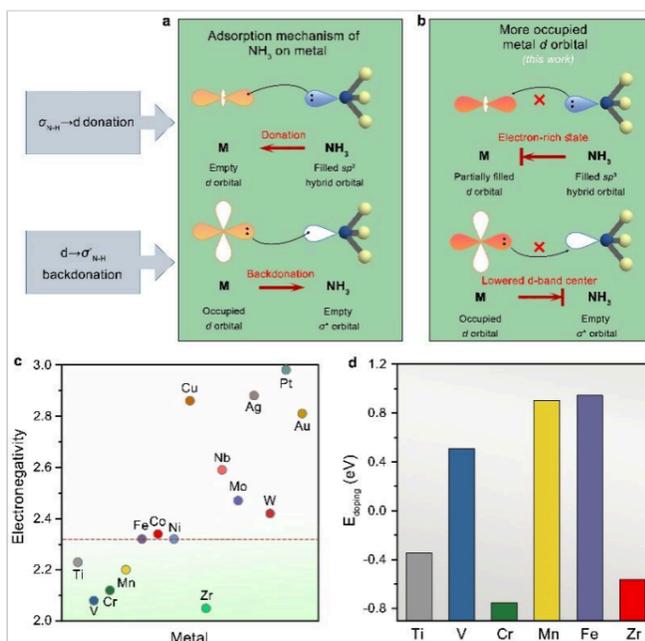


图1.氨毒化机制和电子态调控

旋转圆盘电极测试表明, 该催化剂在2 ppm氨存在条件下电化学循环1万次性能几乎没有损失, 而铂碳催化剂性能损失严重。在实际的碱性膜燃料电池中, 以该催化剂作为阳极组装的器件在10 ppm氨存在下可保留95%的初始峰值功率密度。相比之下, 铂碳催化剂的功率输出则降低至初始值的61%。

衰减全反射-表面增强红外吸收光谱测试表明, 没有Cr掺杂的铂镍合金与商业铂碳催化剂在不同电位下对氨具有吸附行为。经Cr调制的催化剂表面则没有任何氨吸附峰的存在。同时, 电子能量损失谱和电子顺磁共振分析也表明Cr的引入使得镍的d带占据数更高, 验证了其富电子态催化中心; 理论计算发现Cr引入可降低镍的d带中心, 佐证了氨在其表面吸附被削弱。

近年来, 高敏锐研究小组致力于碱性膜燃料电池非贵金属电催化剂的研制和应用研究 (Acc. Chem. Res.2023, 56, 12, 1445; Nat. Catal. 2022, 5, 993; Nat. Commun. 2021, 12, 2686; Nano Lett. 2023, 23, 107; Nano Res. 2023,16, 10787)。在之前的工作中, 该小组与杨晴教授合作发现Co元素的掺杂可以有效抑制镍的d轨道对一氧化碳分子 $2\pi^*$ 反键轨道的电子“反向供给”, 获得了高一氧化碳耐受性的氢气氧化非贵金属电催化剂 (Angew. Chem., Int. Ed. 2022, 61, e202208040)。

论文的通讯作者是合肥微尺度物质科学国家研究中心高敏锐教授, 共同第一作者为中国科大博士研究生王业华、博士后高飞跃和张晓隆。相关研究受到国家自然科学基金委、国家重大科学研究计划、安徽省重点研究与开发计划等项目的资助。

论文链接: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c06903>

(合肥微尺度物质科学国家研究中心, 科研部)



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

科研部

Copyright 2009-2020 中国科学技术大学科研部 All Rights Reserved.
电话: 0551-63601954 传真: 0551-63601795 E-mail: ustckjc@ustc.edu.cn
办公地址: 安徽省合肥市包河区金寨路96号中国科大东区老图书馆三楼 邮编: 230026



微信公众号



事业单位