

直接甲醇燃料电池中碳基载体材料的研究进展

季东¹, 安欣¹, 郭鹏¹, 王首登¹, 达虎², 李红伟^{1*}

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省计算中心, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 甲醇氧化电催化剂是决定直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 性能、寿命与成本的关键。为获得高功率密度和低生产成本的 DMFCs, 设计合成组成、结构、形貌可控的阳极催化剂备受关注。阳极催化剂的颗粒尺寸、粒径分布、形貌结构、稳定性、分散性以及催化活性都与载体息息相关, 而碳基载体材料由于其优异的性能已广泛应用于 DMFCs 中。首先, 介绍了酸性环境和碱性环境中甲醇氧化反应的机理; 然后, 对不同形式的碳基载体材料, 如炭黑、介孔碳、碳纳米材料、氧功能化碳、杂原子掺杂碳以及金属氧化物改性碳作为催化剂载体在 DMFCs 中的应用进行了综述; 最后, 对 DMFCs 的发展趋势进行了展望。

关键词: 电化学; 直接甲醇燃料电池; 阳极催化剂; 碳基载体材料; 机理

中图分类号: O643.36; TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0269-08

Research progress on carbon-based support materials for direct methanol fuel cells

Ji Dong¹, An Xin¹, Guo Peng¹, Wang Shoudeng¹, Da Hu², Li Hongwei^{1*}

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Gansu Computing Center, Lanzhou 730030, Gansu, China)

Abstract: Methanol oxidation electrocatalysts are the key to the performance, life and cost of direct methanol fuel cells (DMFCs). In order to obtain DMFCs with high power density and low production cost, the design and synthesis of anode catalysts with controllable composition, structure and morphology have attracted much attention. The particle size, particle size distribution, morphology, stability, dispersion and catalytic activity of anode catalysts are closely related to the anode supports, and carbon-based support materials have been widely used in DMFCs due to their excellent properties. Herein, the mechanism of methanol oxidation reaction in acidic and alkaline environments was introduced. And the application of different forms of carbon materials, such as carbon black, mesoporous carbon, carbon nanomaterials, graphene, oxygen-functionalized carbon, heteroatom-doped carbon, and metal oxide-modified carbon as catalyst supports in the field of DMFCs were then reviewed. Finally, the development trend of DMFCs was discussed.

Key words: electrochemistry; direct methanol fuel cells; anode catalysts; carbon-based support materials; mechanism

为解决能源短缺、环境污染问题, 寻找开发其他可替代再生能源愈发迫切。其中, 燃料电池技术的发展为绿色能源的构筑提供了备选方案^[1-2]。基于中国“贫油、少气、相对富煤”的能源结构, 甲醇作为煤化工生产过程中相对充足的下游产品, 在转

化为高附加值的化工中间体、缓解未来能源和环境危机方面发挥着关键作用。其中, 直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 凭借简单的燃料处理系统和温和的运行条件受到广泛研究^[3-4]。

DMFCs 的结构示意图如图 1 所示, 主要组成部

收稿日期: 2023-02-20; 定用日期: 2023-06-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230118

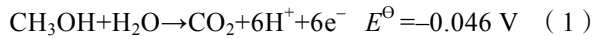
基金项目: 甘肃省基础研究创新群体项目 (22JR5RA219)

作者简介: 季东 (1977—), 男, 正高级工程师, E-mail: jidong@lut.edu.cn。联系人: 李红伟 (1988—), 男, 副教授, E-mail: lhwzqy@163.com。

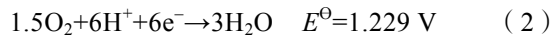
分是阳极和阴极以及夹在两个电极之间的质子传导电解质膜，其中，阳极发生甲醇氧化反应（MOR），阴极发生氧还原反应（ORR）^[5]。其电池反应式如式（1）~（6）所示：

酸性环境：

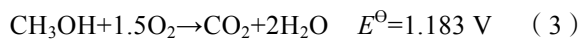
阳极：



阴极：

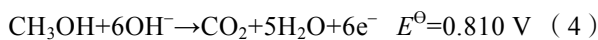


总反应：



碱性环境：

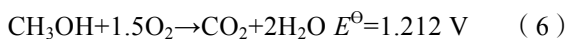
阳极：



阴极：



总反应：



式（1）~（6）为酸性与碱性环境下的反应式。

在酸性介质中，CH₃OH 在阳极区和 H₂O 反应生成 CO₂、H⁺ 和 e⁻，CO₂ 从阳极出口排出，H⁺ 和 e⁻ 分别通过质子交换膜和外电路转移到阴极区。O₂ 与阳极区转移来的 H⁺ 和 e⁻ 在阴极区发生反应生成 H₂O，从阴极出口排出。在碱性介质中，阳极区的 CH₃OH 和 OH⁻ 反应生成 e⁻、CO₂ 和 H₂O 从阳极出口排出，e⁻ 通过外电路转移到阴极区；在阴极区，O₂ 和 H₂O、阳极区转移来的 e⁻ 反应生成 OH⁻，OH⁻ 又通过阴离子交换膜转移到阳极继续反应^[6-7]。

目前，DMFCs 阳极催化剂主要以铂（Pt）基催化剂为主，但是存在成本高、阳极反应动力学缓慢、催化剂易中毒失活的问题，极大限制了 DMFCs 的商业化进程^[2,8]。为克服这些限制并提高催化剂的电催化氧化活性，设计成分、结构以及形貌可控的阳极催化剂已被认为是实现高性能 DMFCs 的关键。为提高 Pt 的利用率，一般将铂纳米粒子（Pt NPs）负载在载体材料上。载体作为 DMFCs 阳极催化剂的重要组成部分，可以一定程度上影响活性金属的物理性质（如粒径、分散度和比表面积）以及电化学性能（如活性和稳定性）。此外，载体材料也会影响电子和质子的转移过程，从而显著影响催化剂性能。合适的载体还有利于分散和锚定金属纳米粒子，增加有效活性面积，提高催化剂活性和稳定性，构建高效的电催化反应界面，并降低催化剂的成本。其中，碳材料凭借稳定性强、孔隙结构可控、物理形态可调、表面化学可修饰、低成本等优势成为研究最为广泛的载体材料。但碳材料在恶劣的燃料电池运行条件下相对容易被腐蚀，并且表面活性不高，将导致电化学性能的快速衰减^[4]。为了克服这一缺点，研究人员对碳材料表面进行改性或通过电化学沉积、化学沉积等方法使贵金属均匀分散在碳材料表面，以此提高阳极催化剂的电化学活性。

本文总结了甲醇氧化反应机理，重点综述了 DMFCs 阳极催化剂碳基载体材料的研究进展，主要包括单碳材料、改性碳材料在 DMFCs 领域的应用以及碳基载体材料当前面临的挑战，以期为催化剂设计提供理论依据。

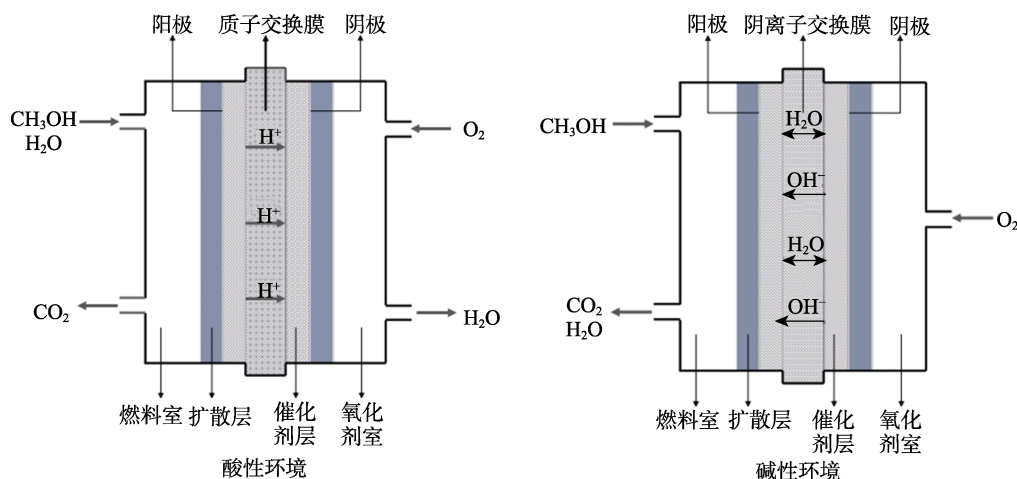


图 1 DMFCs 结构示意图^[6]
Fig. 1 Structure diagram of DMFCs^[6]

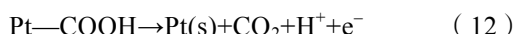
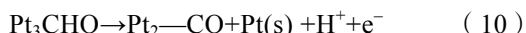
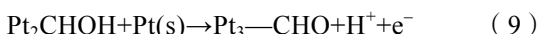
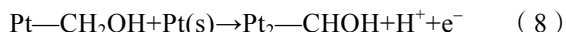
1 甲醇氧化反应机理

1988 年，PARSONS 等^[9]首次综述了甲醇氧化反应的基本原理。在此基础上，TIWARI 等^[10]和

LIU 等^[11]对阳极催化剂上的甲醇氧化反应机理进行了综述，主要步骤总结如下：（1）甲醇吸附到催化剂表面；（2）甲醇发生解离，催化剂表面的 C—H 活化；（3）H₂O 被吸附到催化剂表面并活化；（4）

增加氧的供应,与吸附的含碳中间体反应生成 CO_2 ,这可以通过在合金体系中添加第二种金属实现。

目前,商业化程度最高的阳极催化剂是 Pt 基催化剂,其对甲醇电氧化具有较好的活性和稳定性。在酸性条件下 Pt 和 Pt 合金对甲醇的电催化氧化(见图 2a)的步骤如下^[12]:



式中: $\text{Pt}(\text{s})$ 代表 Pt 和 Pt 合金。

相较于酸性介质, Pt 基催化剂在碱性介质中具有更好的 CO 耐受性、甲醇氧化动力学更快且在低电位下也有很高的吸附态羟基 (OH_{ads}) 覆盖率^[13]。碱性介质中 Pt 基催化剂上甲醇氧化过程(图 2b)可表示为:

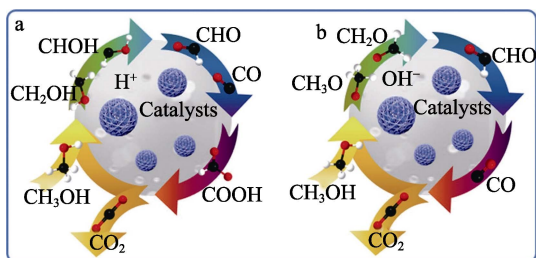
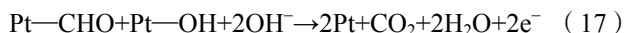
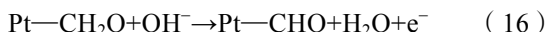
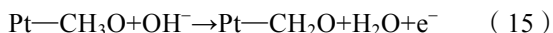
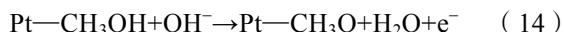
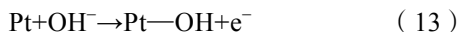


图 2 在酸性介质 (a) 和碱性介质 (b) 中 MOR 的机理示意图^[12]

Fig. 2 Schematic diagram of mechanisms of MOR in acidic media (a) and alkaline media (b)^[12]

2 碳基载体材料在阳极催化剂中的应用

燃料电池的性能、寿命以及成本取决于催化剂的载体材料,其强烈影响催化剂的性能、耐久性和效率^[14]。碳材料因其良好的电子导电性、在酸性和碱性介质中的稳定性以及环境友好性被广泛用作 DMFCs 的催化剂载体^[7]。近年来,单碳、氧功能化碳、杂原子掺杂碳及金属氧化物改性碳等作为阳极催化剂载体取得了一些进展,本节将对其进行系统讨论。

2.1 单碳负载催化剂

2.1.1 炭黑

炭黑 (CB) 具有丰度高、介孔分布好、价格低

廉等优点,常用作 DMFCs 阳极催化剂的载体^[7]。炭黑有众多种类,包括乙炔炭黑^[15]、Vulcan XC-72^[16]及科晶碳^[17]等。未经处理的炭黑表面活性不高,为了增强炭黑与活性组分间的相互作用,可对其惰性表面进行适当的功能化处理。如酸化处理,可在炭黑表面引入羧基、羰基、酸酐和酚基等含氧基团,这些含氧基团在合成催化剂的过程中可起到锚定金属活性位点的作用^[7]。CHANG 等^[18]研究了经臭氧处理的商用炭黑负载 Pt NPs 对甲醇氧化的催化活性。结果表明,平均粒径为 2.04 nm 的 Pt NPs 均匀地分散在臭氧的炭黑表面,且其电化学活性表面积 (ECSA) 为 $78.6 \text{ m}^2/\text{g}$,远大于商业 Pt/C。这是由于经臭氧处理的炭黑表面产生的含氧官能团可用于锚定金属且去除 CO 等中间产物,释放活性位点,缓解催化剂中毒,从而使催化剂具有较高的电催化活性和稳定性^[19-20]。

尽管炭黑被广泛应用于燃料电池领域,但由于其具有大量的微孔,会降低甲醇输送的效率,导致催化剂性能的下降。因此,除上述对炭黑表面进行功能化处理外,还可以对其进行掺杂等多种形式的改性,以此提高催化剂的催化活性。

2.1.2 介孔碳

介孔碳是一种多孔碳材料,具有比表面积大、导电性强、孔径分布窄以及孔隙度可调节等优势,已广泛应用于电化学领域^[21]。根据介孔碳的结构和制备方法可将其分为有序介孔碳 (OMC) 和无序介孔碳 (DOMC)。其中,OMC 应用相对广泛,常用于锂离子电池领域和燃料电池领域,还常用作燃料电池的催化剂载体^[14]。例如: SALGADO 等^[22]采用甲酸还原法制备了有序介孔碳 (CMK-3) 负载的 PtRu 催化剂 (PtRu/CMK-3)。其中, PtRu/CMK-3 对甲醇氧化的催化活性明显高于商业 PtRu/C 催化剂 (E-TEK),其活性的增加归因于介孔碳的负载作用。为了增强介孔碳负载的金属催化剂的催化活性,可以通过化学处理来调节其表面特性。CALVILLO 等^[23]以 HNO_3 为氧化剂,通过液相氧化处理对 OMC 进行了结构和表面化学修饰,然后采用 NaBH_4 还原法制备了以 OMC 为载体的单 Pt 催化剂。为了进行比较,作者以相同的方法制备了 Pt/Vulcan XC-72 催化剂。研究发现, Pt NPs 在 HNO_3 处理过的 OMC 上均匀分散,与 Pt/Vulcan XC-72 催化剂相比,酸化的 OMC 负载的催化剂的催化性能有所提高。

结果表明,介孔碳和改性介孔碳作为载体材料在甲醇氧化反应过程中表现出较好的电催化活性。但介孔碳存在的表面活性差且负载金属困难的问题使其作为燃料电池催化剂载体的应用受到限制。应进一步开展介孔碳材料的研究,提高其比表面积和

导电性,减少金属纳米粒子在其上的团聚,以此获得性能优异的燃料电池。

2.1.3 碳纳米材料

碳纳米材料包括碳纳米管(CNTs)、石墨烯、活性炭、碳纳米纤维(CNFs)及其衍生物等^[24]。其中,CNTs可以分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。SWCNTs是通过轧制石墨烯片形成的无缝圆柱体,MWCNTs是直径增大且同轴分布的同心SWCNTs^[25]。CNTs由于大的比表面积、低的电阻和高的稳定性,作为阳极催化剂载体得到了广泛研究^[26]。TANG等^[27]采用质量分数为30%的HNO₃水溶液对CNTs进行预处理,而后通过电沉积法在排列良好的CNTs阵列上均匀沉积Pt NPs。TEM结果表明,负载在CNTs表面的Pt NPs有更高的分散度。同时,Pt/CNT催化剂对甲醇氧化具有更高的电催化性能。相同反应条件下,Pt/CNT的比电流(0.41 mA/ μ C)是Pt/石墨的1.4倍。与Vulcan-XC等碳质材料相比,CNTs虽然具有较高的导电性,但其比表面积较小、孔隙发育较差且不宜大规模生产^[28]。因此,需要在改性CNTs这方面进行深入研究,以提高金属纳米粒子在载体上的分散度,使CNTs在燃料电池应用中的性能得到一定提高。CNTs的大规模生产也需进一步发展,以适应燃料电池等行业的应用需求^[13]。

石墨烯是一种 sp^2 杂化化学键合的六边形2D纳米结构的碳原子层,凭借较大的比表面积及对电子和离子传输的高导电性而备受关注^[29]。DONG等^[30]研究了石墨烯负载的单Pt和PtRu催化剂对甲醇和乙醇氧化的电催化活性的影响,并比较了石墨烯、石墨以及Vulcan XC-72R 3种载体负载的单Pt催化剂和PtRu催化剂对甲醇氧化反应的电催化活性。研究发现,石墨烯负载的Pt NPs的电流密度约为19 mA/cm²,分别是炭黑和石墨峰值电流密度的2~3倍,且石墨烯负载的Pt NPs正向阳极峰值电流密度(I_f)与反向阳极峰值电流强度(I_b)比值为6.52,远高于炭黑和石墨负载的Pt NPs(分别为1.39和1.03)。除石墨烯外,氧化石墨烯(GO)虽然导电性较低,但其作为燃料电池催化剂载体也备受关注。LI等^[31]采用乙二醇化学还原法,制备了Pt/CCG(Pt沉积过程中,GO上的大部分含氧官能团被去除,形成了Pt/CCG杂化物,其中,CCG为化学转化的石墨烯)和Pt/MWCNT,并检测了两种催化剂的催化性能。结果表明,Pt/CCG的电化学活性表面积(36.27 m²/g)高于Pt/MWCNT(33.43 m²/g),且Pt/CCG有较高的CO耐受性。

CNFs和CNTs具有相似的结构特性,有较高的机械强度、纵横比、比表面积及较好的抗氧化性,

因此得到了广泛的研究和应用^[24]。而活性炭比表面积大、性能稳定、价格较低且易于生产,对燃料电池性能方面产生了积极的影响。诸多优点使碳纳米材料成为DMFCs阳极催化剂优质载体之一,因此,深入研究碳纳米材料对推进DMFCs商业化具有重要意义。

几种单碳材料的对比如表1所示。

表1 单碳材料的优缺点
Table 1 Advantages and disadvantages of single carbon materials

单碳材料	优点	缺点	参考文献
炭黑	丰度高、介孔分布好、价格低廉	具有大量的微孔,降低甲醇输送的效率	[7]
介孔碳	比表面积大、导电性强、还能提高金属催化剂的分散性和利用率	需要表面活性剂	[21]
碳纳米管	大比表面积、低电阻和高稳定性	难以大规模生产	[26]
石墨烯	大比表面积及对电子和离子传输的高导电性	性能不稳定	[29]

2.2 改性碳负载催化剂

2.2.1 氧功能化碳

未经修饰的碳材料表面活性较低,没有足够的活性位点来锚定金属离子或金属纳米粒子的前驱体,很难获得粒径分布均匀、分散度高的催化剂。为了引入更多的活性位点和表面锚定基团,可对碳材料进行氧功能化处理^[32]。

通常会使用HNO₃或HNO₃/H₂SO₄混合物对碳材料进行氧化处理,在其表面引入羰基、羧基以及羟基等含氧基团^[33]。此外,还可以通过与具有氧化性的气体(如O₂、O₃)或H₂O₂水溶液发生反应以增加碳材料表面的含氧基团^[34]。然后在制备催化剂的过程中还可以继续添加一些还原剂,进一步对含氧官能团和金属前体进行还原,从而获得负载型金属催化剂^[32]。CALVILLO等^[35]先以浓HNO₃和浓H₂SO₄的混合物〔V(HNO₃):V(H₂SO₄)=1:1〕作为氧化剂对CNFs表面进行改性,然后采用浸渍法制备了Pt/CNF催化剂。采用程序升温脱附(TPD)对催化剂表面氧基团进行了定量分析,结果表明,氧化处理程度的增加可提高载体表面氧基团数量。HERNANDEZ-FERNANDEZ等^[36]以浓HNO₃和浓H₂SO₄的混合物作为氧化剂分别对MWCNTs进行轻度氧化处理(标记为CNT-MT)和重度氧化处理(标记为CNT-ST),增加其表面的含氧官能团,然后使用多元醇还原法制备PtCo NPs,并将其锚定在MWCNTs上,研究了CNTs表面的含氧官能团在甲

醇电氧化中的作用。图 3 为 PtCo/CNT 的 TEM 图, 从图 3 可以看出, PtCo/CNT-ST 中 PtCo NPs 的分散度高于 PtCo/CNT-MT, 且后者呈现出一些小纳米粒子的团聚。与 PtCo/Vulcan XC-72 对比发现, 经过化学处理的 CNTs 负载的 PtCo NPs 显著改善了甲醇的电氧化, 其甲醇氧化反应的起始电位向正电位偏移且电流密度增大。

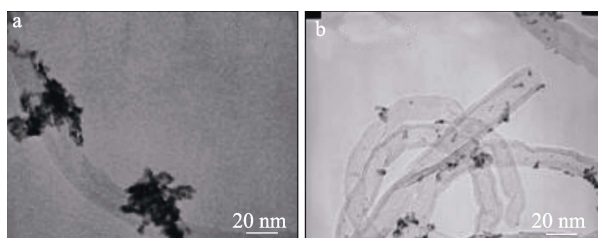


图 3 PtCo/CNT-MT (a) 和 PtCo/CNT-ST (b) 的 TEM 图^[36]
Fig. 3 TEM images of PtCo/CNT-MT (a) and PtCo/CNT-ST (b)^[36]

2.2.2 杂原子掺杂碳

SHAO 等^[37]和 SUMPTER 等^[38]研究表明, 化学掺杂可以从本质上修饰材料, 调整电子特性, 改变表面化学, 并使主体材料的元素组成产生局部变化。对于碳材料而言, 化学掺杂可以丰富自由载流子密度, 提高导电性以及热导率^[39-40]。在众多潜在的掺杂剂中, 氮的原子大小相当, 并且含有 5 个价电子, 可以与碳原子形成强大的共价键。因此, 氮是碳材料进行化学掺杂的较优选择^[41-42]。

碳基载体材料的氮掺杂可分为两类。一类可以在碳载体的合成过程中直接氮掺杂, 称为“原位”掺杂^[37,43]。例如: MAIYALAGAN 等^[44]以阳极氧化铝膜为模板合成了定向含氮碳纳米管 (N-CNT), 然后制备了 Pt/N-CNT 催化剂, 考察了其对甲醇氧化的电催化活性, 并与常规电极的电催化性能进行了比较。所制备 N-CNT 的开口端为空心, 直径为 200 nm, 长度为 40~50 μm , 且 Pt NPs 均匀地分散在上面 (图 4)。Pt/N-CNT 的电流密度为 13.3 mA/cm^2 , 与其相比, 20% Pt/Vulcan (E-TEK) 催化剂电流密度降低了 1.3 mA/cm^2 。SU 等^[45]制备了大比表面积的氮掺杂多孔碳纳米球 (PCN), 并比较了 Pt/PCN、Pt/CN (无孔碳纳米球) 和 Pt/PN (聚吡咯纳米球) 催化剂对甲醇氧化反应的电催化活性。研究发现, 与 Pt/CN 和商用 E-TEK 催化剂相比, Pt/PCN 催化剂对甲醇氧化反应的活性有所提高, 这是因为, Pt NPs 在 PCN 上高度分散, 并具有发达的孔结构、大的比表面积以及氮物种。第二类是通过使用含氮前置体 (N_2 、 NH_3 等) 对预合成碳材料进行后处理来实现氮掺杂碳的形成, 即后掺杂^[33]。ROY 等^[46]制备了未处理的、氮官能化和硫官能化的 3 种炭黑负载的 Pt 催化剂,

评估了其对氧还原和甲醇氧化的催化性能。结果表明, 与未处理的催化剂相比, 氮官能化的催化剂对氧还原和甲醇氧化的催化活性显著增强^[37]。

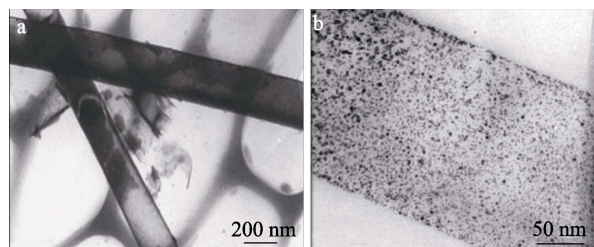


图 4 N-CNT (a) 和 Pt/N-CNT (b) 催化剂的 TEM 图^[44]
Fig. 4 TEM images of N-CNT (a) and Pt/N-CNT (b)^[44]

除了氮原子, 硼和硫也常用于对各种碳材料进行掺杂, 以提高催化剂的电催化活性。SUN 等^[47]制备了硼掺杂石墨烯 (BG), 以其为 Pt 催化剂载体制备了 Pt/BG 催化剂, 并将其用于甲醇氧化反应中。与 Pt/C 催化剂相比, Pt/BG 的粒径更小, 并且电化学活性面积分别比 Pt/G (石墨烯) 和 Pt/C 高 39.0% 和 16.4%, 对甲醇氧化反应的活性也高于这两种催化剂。这是由于硼原子掺杂到石墨烯中产生的大量缺陷位点促进了 Pt NPs 的均匀沉积。AHMADI 等^[48]制备了硫改性 CNTs 负载的 Pt/CNTs 催化剂, 并研究了硫改性剂与 CNTs 的质量比 [$m(\text{硫改性剂}) : m(\text{CNTs})$] 对 Pt/CNTs 催化剂中 Pt NPs 的分散度和尺寸的影响。结果表明, 随着硫改性剂与 CNTs 质量比的增加, Pt NPs 在 CNTs 上的分散性变好。当 $m(\text{硫改性剂}) : m(\text{CNTs}) = 0.3 : 1$ 时, 合成的 Pt/CNTs 催化剂的电化学活性表面积最高 (88.4 m^2/g), 且该催化剂的甲醇氧化峰电流是未改性 CNTs 负载的 Pt NPs 的 6.5 倍, 是商业 Pt/C 的 2.3 倍。

与氮掺杂机制不同, 硼掺杂通过在碳晶格中引入缺陷位点, 显著改变了碳载体的表面性质, 使金属纳米粒子在其上面均匀分布^[49]。而硫掺杂可以防止合金纳米粒子的烧结, 以提高催化剂活性。除了单原子掺杂, 研究者们还对双原子掺杂^[50]进行了探索, 研究表明, 两个不同的杂原子共掺杂到碳材料中, 催化剂的活性可以得到进一步的提升。虽然在过去的研究中也取得了一些进展, 但是制备低成本、高活性、高稳定性的 DMFCs 阳极催化剂绝非易事, 研究者们应该探索更可靠的技术使 DMFCs 可以广泛应用于日常生活中。

2.2.3 金属氧化物改性碳

目前, 常用的改性碳材料的金属氧化物主要有 CeO_2 、 MnO_2 及 TiO_2 。

CeO_2 是一种变价金属氧化物, 可以在 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间可逆地经历氧化还原过程, 具有高载氧量

的 CeO_2 通过在较低电位下提供的含氧物种促进了甲醇在 Pt 上的氧化。 CeO_2 的促进作用归因于低温下的储氧能力 (OSC)、Pt 存在时的高还原性以及 Pt 在 CeO_2 上的高分散性^[51]。YU 等^[52]研究了纳米 CeO_2 掺杂 Pt/C 阴极催化剂对 DMFCs 单电池性能的影响。结果表明, 将纳米 CeO_2 加入到阴极催化剂 Pt/C 中可提高空气中的局部氧浓度, 从而提高 DMFCs 的单电池性能。YUAN 等^[53]制备了金属氧化物 (CeO_2 、 TiO_2 和 SnO_2) 改性 CNTs 负载的单 Pt 催化剂, 并研究了催化剂在酸性介质中对甲醇氧化的催化性能。结果表明, CeO_2 、 TiO_2 和 SnO_2 改性 CNTs 负载的单 Pt 催化剂的催化活性高于纯 Pt 催化剂, 其中添加 CeO_2 的催化剂的催化活性最好。

MnO_2 是最稳定的锰氧化物之一, 具有独特的物理和化学性质。其制备工艺简单且成本低, 可广泛用于 DMFCs 阳极催化剂的结构设计中^[54]。ZHOU 等^[55]通过在 CNTs 上连续负载含水 MnO_2 和 Pt NPs, 制备了 Pt/ MnO_2 /CNTs 和 PtRu/ MnO_2 /CNTs 催化剂, 并研究了其对甲醇和 CO 的电催化氧化活性。Pt/ MnO_2 /CNTs 对甲醇氧化的响应电流是 Pt/CNTs 的 2.3 倍。这表明 Pt/ MnO_2 /CNTs 具有较高的电催化活性表面积和优异的甲醇电催化活性。这是由于 CNTs 表面 MnO_2 的存在有效地提高了催化剂的质子导电率, 从而显著改善了催化剂的催化性能。XU 等^[56]以 β - MnO_2 纳米管作为催化剂载体材料成功制备了 Pd/ β - MnO_2 纳米管催化剂, 并评价了其电催化活性。结果表明, 所获得的 Pd/ β - MnO_2 纳米管催化剂具有良好的电催化活性且在 NaOH 溶液中氧化甲醇的电催化活性优于 Pd/C。

通过钛薄膜或厚膜阳极氧化制成的垂直定向、高度有序的 TiO_2 由于其良好的性能可应用在各种领域中, 如光催化、水光电解制氢和气体传感器等。HE 等^[57]研究了 TiO_2 纳米管阵列改性碳负载 PtNi 合金纳米粒子 (PtNi/C- TiO_2) 对光辅助甲醇氧化的催化活性, 并进一步系统研究了 Pt/Ni 原子比和光照对 PtNi/C- TiO_2 活性的影响。结果表明, Pt/Ni 原子比为 6.1 : 5.7 时, PtNi/C- TiO_2 对甲醇氧化的催化活性最高。还发现, 光通过光电催化作用和金属载体间相互作用加速了甲醇在 PtNi/C- TiO_2 上的氧化。

金属氧化物本身比表面积小且导电性差, 需与碳材料相结合负载贵金属纳米粒子以提高催化剂电催化活性。而除 CeO_2 、 MnO_2 和 TiO_2 外, ZnO ^[58]、 SnO_2 ^[59] 等金属氧化物也是改性碳载体的良好候选材料, 在制备 DMFCs 阳极催化剂方面具有潜在的应用前景。

3 结束语与展望

生产低成本且高效稳定的阳极催化剂对 DMFCs 的发展至关重要, 而将金属负载在载体上不仅可以降低催化剂制造成本, 还能提高其催化活性和抗中毒能力。目前, 碳材料作为阳极催化剂载体的开发和优化已经取得了一定的进展。炭黑、介孔碳、碳纳米材料等碳基载体材料由于来源丰富且具有大的比表面积和高的导电性, 被认为是 DMFCs 阳极催化剂载体的最佳选择。本文重点综述了不同组成、结构、形貌的碳基载体材料在 DMFCs 阳极催化剂中的应用。从近年来的研究来看, 碳基载体材料负载的贵金属催化剂的催化活性和抗中毒性确实得到了一定的提升。但碳基载体材料仍存在表面活性差、性能不稳定以及与金属间相互作用力弱等问题。因此, 需要对碳基载体材料进行改性, 目前对碳基载体材料的改性主要有以下 3 种策略:

(1) 氧功能化碳: 可使用浓酸对碳材料进行酸化或与 O_2 、 O_3 等具有氧化性的气体进行反应以此在碳材料表面引入含氧官能团, 提高金属在载体表面的分散度;

(2) 杂原子掺杂碳: 可在碳基载体材料上掺杂氮、硫、硼等元素增加其表面缺陷, 修饰电子结构。除单原子掺杂, 对碳材料进行双原子掺杂也能让其表现出优异的电催化活性;

(3) 金属氧化物改性碳: 可使用 CeO_2 、 MnO_2 以及 TiO_2 等金属氧化物对碳基载体材料进行改性。

尽管碳基载体材料的功能化和改性可以改善其电子性能, 一定程度上推进了 DMFCs 的商业化。但碳材料在改性过程中容易被腐蚀, 改变了其原始电子结构, 极大限制了其作为催化剂载体的应用。因此, 完善碳材料表面改性技术、提高其表面稳定性仍是 DMFCs 阳极催化剂的重要研究方向之一。DMFCs 作为氢燃料电池的可行替代者, 有望在新能源汽车、移动电源以及便携式电子设备等领域具有广泛的应用前景, 是当前改善环境污染和缓解能源危机的有效途径。

参考文献:

- [1] DAO D V, ADILBISH G, LE T D, *et al.* Au@ CeO_2 nanoparticles supported Pt/C electrocatalyst to improve the removal of CO in methanol oxidation reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 589-599.
- [2] WU X Q, JIANG Y, YAN Y C, *et al.* Tuning surface structure of Pd₃Pb/Pt₃Pb nanocrystals for boosting the methanol oxidation reaction[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(24): 1902249.
- [3] ZHANG T, SUN Y Q, LI X J, *et al.* PtPdAg hollow nanodendrites: Template-free synthesis and high electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction[J]. *Small Methods*, 2019, 4(1): 1900709.
- [4] DUBALE A A, ZHENG Y Y, WANG H L, *et al.* High-performance

- bismuth-doped nickel aerogel electrocatalyst for the methanol oxidation reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(33): 13891-13899.
- [5] CHATTERJEE S, SENGUPTA K. 6-Carbon-based electrodes for direct methanol fuel cells[M]. Unite State: Elsevier, 2020: 135-176.
- [6] DING X (丁鑫), ZHANG D M (张栋铭), JIAO W Z (焦纬洲), *et al.* Research progress of anode catalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Chemical Industry Progress (化工进展)*, 2021, 40(9): 4918-4930.
- [7] BARUAH B, DEB P. Performance and application of carbon-based electrocatalysts in direct methanol fuel cell[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(16): 5344-5364.
- [8] BAI G L, LIU C, GAO Z, *et al.* Atomic carbon layers supported Pt nanoparticles for minimized CO poisoning and maximized methanol oxidation[J]. *Small*, 2019, 15(38): 1902951.
- [9] PARSONS R, VANDERNOOT T. The oxidation of small organic molecules[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1988, 257(1/2): 9-45.
- [10] TIWARI J N, TIWARI R N, SINGH G, *et al.* Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(5): 553-578.
- [11] LIU H, SONG C J, ZHANG L, *et al.* A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2): 95-110.
- [12] TONG Y Y, YAN X, LIANG J, *et al.* Metal-based electrocatalysts for methanol electro-oxidation: Progress, opportunities, and challenges[J]. *Small*, 2021, 17(9): 1904126.
- [13] MANSOR M, TIMMIATI S N, LIM K L, *et al.* Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(29): 14744-14769.
- [14] SHARMA S, POLLET B G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 96-119.
- [15] PRITHI J A, VEDARAJAN R, RAO G R, *et al.* Functionalization of carbons for Pt electrocatalyst in PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(34): 17871-17885.
- [16] MARTÍNEZ-LOYOLA J C, SILLER-CENICEROS A A, SÁNCHEZ-CASTRO M E, *et al.* High performance Pt nanocatalysts for the oxidation of methanol and ethanol in acid media by effect of functionalizing carbon supports with Ru organometallic compounds[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167: 164502.
- [17] PAYATTIKUL L, KAKAEN W, PUNYAWUDHO K. Effects of carbon supporter on oxygen reduction reaction catalytic activity in proton exchange membrane fuel cell of bimetallic Pt-Ni nanoparticles electrocatalysts[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 463(1): 012064.
- [18] CHANG X M, DONG F, YANG S, *et al.* Well dispersed Pt nanoparticles on commercial carbon black oxidized by ozone possess significantly high electro-catalytic activity for methanol oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(39): 21559-21568.
- [19] CHEN J H, WANG M Y, LIU B, *et al.* Platinum catalysts prepared with functional carbon nanotube defects and its improved catalytic performance for methanol oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(24): 11775-11779.
- [20] HU Y J, ZHANG H, WU P, *et al.* Bimetallic Pt-Au nanocatalysts electrochemically deposited on graphene and their electrocatalytic characteristics towards oxygen reduction and methanol oxidation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(9): 4083-4094.
- [21] YUDA A, ASHOK A, KUMAR A. A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction[J]. *Catalysis Reviews*, 2020, 64(1): 126-228.
- [22] SALGADO J R C, ALCAIDE F, ÁLVAREZ G, *et al.* Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13): 4022-4029.
- [23] CALVILLO L, LÁZARO M J, GARCÍA-BORDEJÉ E, *et al.* Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 169(1): 59-64.
- [24] GUL A, GHAFARI K N, NORDIN N, *et al.* Correlation on synthesis design and surface modification towards properties and applications of carbon nanofibers and carbon nanofibers based nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2022, 44(1): 38-56.
- [25] CHU H B, WEI L, CUI R L, *et al.* Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaterials: Preparations and applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(9/10): 1117-1134.
- [26] LI G X, WANG S D, GUO P, *et al.* Dependence of palladium catalysts on the crystal plane in the methanol oxidation reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(4): 1822-1827.
- [27] TANG H, CHEN J H, HUANG Z P, *et al.* High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube arrays[J]. *Carbon*, 2004, 42(1): 191-197.
- [28] YOU P Y, KAMARUDIN S K. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 489-502.
- [29] LIU J W, MA Q L, HUANG Z Q, *et al.* Recent progress in graphene-based noble-metal nanocomposites for electrocatalytic applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(9): 1800696.
- [30] DONG L F, GARI R R S, LI Z, *et al.* Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 781-787.
- [31] LI Y J, GAO W, CI L J, *et al.* Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48(4): 1124-1130.
- [32] HUANG H J, WANG X. Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6266-6291.
- [33] WU B H, KUANG Y J, ZHANG X H, *et al.* Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications[J]. *Nano Today*, 2011, 6(1): 75-90.
- [34] TOEBES M L, VAN HEESWIJK J M P, BITTER J H, *et al.* The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers[J]. *Carbon*, 2004, 42(2): 307-315.
- [35] CALVILLO L, GANGERI M, PERATHONER S, *et al.* Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(1): 144-150.
- [36] HERNANDEZ-FERNANDEZ P, BARANTON S, ROJAS S, *et al.* Insights into the effects of functional groups on carbon nanotubes for the electrooxidation of methanol[J]. *Langmuir*, 2011, 27(15): 9621-9629.
- [37] SHAO Y Y, SUI J H, YIN G P, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(1): 89-99.
- [38] SUMPTER B G, MEUNIER V, ROMO-HERRERA J M, *et al.* Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: Diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation[J]. *ACS Nano*, 2007, 1(4): 369-375.
- [39] MA Y C, FOSTER A S, KRASHENINNIKOV A V, *et al.* Nitrogen in graphite and carbon nanotubes: Magnetism and mobility[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(20): 205416.
- [40] ZHOU C W, KONG J, YENILMEZ E, *et al.* Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes[J]. *Science*, 2000, 290(5496): 1552-1555.

- [41] LEE S U, BELOSLUDOV R V, MIZUSEKI H, *et al.* Designing nanogadgets for nanoelectronic devices with nitrogen-doped capped carbon nanotubes[J]. *Small*, 2009, 5(15): 1769-1775.
- [42] WANG Y, SHAO Y Y, MATSON D W, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1790-1798.
- [43] EWELS C P, GLERUP M. Nitrogen doping in carbon nanotubes[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5(9): 1345-1363.
- [44] MAIYALAGAN T, VISWANATHAN B, VARADARAJU U V. Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt-alternate anodes for fuel cell applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(9): 905-912.
- [45] SU F B, TIAN Z Q, POH C K, *et al.* Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanospheres as an electrocatalyst for fuel cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 22(3): 832-839.
- [46] ROY S C, HARDING A W, RUSSELL A E, *et al.* Spectroelectrochemical study of the role played by carbon functionality in fuel cell electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(7): 2323.
- [47] SUN Y R, DU C Y, AN M C, *et al.* Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300: 245-253.
- [48] AHMADI R, AMINI M K. Synthesis and characterization of Pt nanoparticles on sulfur-modified carbon nanotubes for methanol oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(12): 7275-7283.
- [49] SHANMUGAPRIYA S, ZHU P, GANESHBABU M, *et al.* Improved electrocatalytic properties of bundled B/N co-doped electrospun carbon nanofibers with Pt nanostructures through dopant-induced metal-support interaction (DIMSI)[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2022, 284: 115880.
- [50] GUO X J, WANG Q, HE H Y, *et al.* Boron and nitrogen codoped carbon nanohorn-supported Pt nanocrystals as highly-efficient methanol oxidation electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 722-731.
- [51] BERA P, GAYEN A, HEGDE M S, *et al.* Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(25): 6122-6130.
- [52] YU H B, KIM J H, LEE H I, *et al.* Development of nanophase CeO₂-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 140(1): 59-65.
- [53] YUAN H P, GUO D J, QIU X P, *et al.* Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 8-13.
- [54] YUAN W J, ZHANG Y F, ZHANG N Y, *et al.* Carbon riveted Pt-MnO₂/reduced graphene oxide anode catalyst for DMFC[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 100: 66-70.
- [55] ZHOU C M, WANG H J, PENG F, *et al.* MnO₂/CNT supported Pt and PtRu nanocatalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Langmuir*, 2009, 25(13): 7711-7717.
- [56] XU M W, GAO G Y, ZHOU W J, *et al.* Novel Pd/ β -MnO₂ nanotubes composites as catalysts for methanol oxidation in alkaline solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 217-220.
- [57] HE H C, XIAO P, ZHOU M, *et al.* PtNi alloy nanoparticles supported on carbon-doped TiO₂ nanotube arrays for photo-assisted methanol oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 782-789.
- [58] GHOURI Z K, BARAKAT N A M, KIM H Y, *et al.* Nano-engineered ZnO/CeO₂ dots@CNFs for fuel cell application[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9(2): 219-228.
- [59] RIBEIRO J Y C, DOS ANJOS A V, NETO E S V, *et al.* Influence of different carbon and SnO₂ ratios on the activity of PtIr/C_x(SnO₂)_{1-x} catalysts toward methanol oxidation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 923: 116793.

(上接第 256 页)

- [110] FERREYRA S, BOTTINI R, FONTANA A. Temperature and light conditions affect stability of phenolic compounds of stored grape cane extracts[J]. *Food Chemistry*, 2023, 405: 134718.
- [111] MULLER A G, SARKER S D, SALEEM I Y, *et al.* Delivery of natural phenolic compounds for the potential treatment of lung cancer[J]. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, 27(1): 433-449.
- [112] LI X J, LI M, LIU J, *et al.* Preparation of hollow biopolymer nanospheres employing starch nanoparticle templates for enhancement of phenolic acid antioxidant activities[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(19): 3868-3882.
- [113] CHEN S N, LIU Y Q, ZHU L, *et al.* Chaotrope-controlled fabrication of ferritin-salvianolic acid B-epigallocatechin gallate three-layer nanoparticle by the flexibility of ferritin channels[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(41): 12314-12322.
- [114] LI X J, LI M, LIU J, *et al.* Preparation of hollow biopolymer nanospheres employing starch nanoparticle templates for enhancement of phenolic acid antioxidant activities[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(19): 3868-3882.
- [115] PARISI O I, AIELLO D, CASULA M F, *et al.* Mesoporous nanocrystalline TiO₂ loaded with ferulic acid for sunscreen and photo-protection: Safety and efficacy assessment[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(87): 83767-83775.
- [116] KANG H J, YONG H C, JOO I W, *et al.* Mechanochemical synthesis of CD-MOFs and application as a cosmetic ingredient[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2021, 42(5): 737-739.
- [117] SHUKLA D, NANDI N K, SINGH B, *et al.* Ferulic acid-loaded drug delivery systems for biomedical applications[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2022, 75(9): 103621.
- [118] GUPTA K M, DAS S, CHOW P S, *et al.* Encapsulation of ferulic acid in lipid nanoparticles as antioxidant for skin: Mechanistic understanding through experiment and molecular simulation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020(3): 5351-5361.
- [119] ZHANG Z H, LI X J, SANG S Y, *et al.* Polyphenols as plant-based nutraceuticals: Health effects, encapsulation, nano-delivery, and application[J]. *Foods*, 2022, 11(15): 2189.
- [120] WANG W Y, XIONG P, ZHANG H, *et al.* Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: A review[J]. *Environmental Research*, 2021, 201: 111531.
- [121] BAMPIDIS V, AZIMONTI G, DE LOURDES BASTOS M, *et al.* Safety and efficacy of propyl gallate for all animal species[J]. *EFSA Journal*, 2020, 18(4): e06069.
- [122] QI L J (齐丽娟), LI G J (李国君), GAO S (高珊). Health hazard assessment of ginkgolic acid in *Ginkgo biloba* seeds[J]. *Journal of Toxicology (毒理学杂志)*, 2021, 35(4): 267-273.
- [123] TRUZZI F, VALERII M C, TIBALDI C, *et al.* Are supplements safe? Effects of gallic and ferulic acids on *in vitro* cell models[J]. *Nutrients*, 2020, 12(6): 1591.