



面向世界科技前沿、面向经济主战场、面向国家重大需求、面向人民生命健康，率先实现科学技术跨越发展，率先建成国家创新人才高地，率先建成国家高水平科技智库，率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针

[首页](#)[组织机构](#)[科学研究](#)[成果转化](#)[人才教育](#)[学部与院士](#)[科学普及](#)[党建与科学文化](#)[信息公开](#)

首页 > 科研进展

中国科大等实现金属间化合物燃料电池催化剂的普适性合成

2021-10-22 来源：中国科学技术大学

【字体：大 中 小】



近日，中国科学技术大学教授梁海伟课题组与北京航空航天大学教授水江澜课题组等合作，发展了一种高温硫锚定合成方法学，实现了小尺寸金属间化合物（IMCs）燃料电池催化剂的普适性合成，成功构建出由46种Pt基二元和多元IMCs催化剂组成的材料库，并基于该材料库发现了IMCs电催化氧化还原活性与其二维晶面应力之间的强关联性。该项研究成果发表在国际期刊《科学》上。

金属间化合物又称原子有序合金，具有规整的表面或近表面原子有序排列结构和独特的电子特性，在众多化学反应中表现出优异的催化性能并因此受到广泛关注。特别是在质子交换膜燃料电池领域中，Pt基IMCs有望成为新一代低Pt阴极氧还原催化剂并大幅降低燃料电池核心部件膜电极的成本。虽然在热力学上，IMCs结构相对于传统的无序固溶体合金结构是稳定相，但IMCs的合成往往需要高温热处理来克服固相中原子有序化重排的动力学能垒（图2A）。然而，高温热处理不可避免会造成金属颗粒的严重烧结和活性金属表面积降低（图2B），并最终导致Pt利用率的下降和燃料电池成本的大幅提升。因此，发展小尺寸Pt基IMCs催化剂的合成方法是大幅降低燃料电池成本的关键所在。

在该项工作中，研究人员基于梁海伟课题组近期在金属—碳载体强相互作用领域取得的系列成果，使用硫掺杂碳（S-C）为载体，发展了一种高温硫锚定合成策略（图2C），构建出由46种小尺寸Pt基IMCs催化剂组成的材料库，包括20种二元（囊括了所有3d过渡金属元素和数种p区元素）以及26种多元IMCs（图3）。系列谱学表征证实Pt和碳载体中掺杂的硫原子之间存在强键合作用，该作用极大程度上抑制了合金颗粒在高温下的烧结，从而能够在高温下形成平均尺寸小于5纳米的IMCs催化剂。X射线衍射和球差电镜表征证明了IMC物相的成功合成、小尺寸性、高度有序性以及规整的原子有序排列结构（图4）。

基于构建的庞大、完备的材料库，研究人员发现IMCs电催化氧化还原本征活性与其二维晶面应力存在强关联性：在很宽的压缩应变范围内，其氧化还原活性随着压缩应变的增加呈现单调上升趋势（图5A、B）。该现象不同于现有经典理论预测的火山关系趋势。研究人员猜测，由于存在压缩应变弛豫现象，最外层原子的真实压缩应变会显著小于测量值，从而无法表现出存在峰值的火山曲线关系。基于此，研究人员进一步预测：若能进一步通过减小IMCs的晶格常数增大压缩应变，将有望将催化活性推向峰值。

研究所制备的部分IMCs催化剂表现出优异的电催化氧还原性能。特别是氢氧燃料电池测试表明，PtNi IMC催化剂展现出记录性催化活性（0.9V电压下，质量活性高达1.84 A/mgPt）（图5C）。在氢空燃料电池测试中，尽管Pt用量比商业Pt/C催化剂低10倍以上，PtCo IMCs催化剂表现出与Pt/C催化剂相当的电池性能（图5D）。具有超低Pt负载的PtCo IMC阴极在高化学计量比气流下达到了1.08 W/cm²的峰值功率密度，展现出优异的应用前景。未来通过对碳载体的多孔结构和表面化学性质进行优化改性，有望降低局部氧传输阻抗来进一步提高氢空燃料电池性能。

本项工作的合作者还包括中科院高能物理研究所副研究员储胜启、中国科大同步辐射国家实验室教授朱俊发、电子科技大学教授崔春华以及中国科大微尺度理化中心博士林岳。该项工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金、中央高校基本科研业务费专项基金、北京市自然科学基金重点研究专题以及中科院青促会的资助。

论文链接



图1. 高温硫锚定合成IMCs催化剂示意图



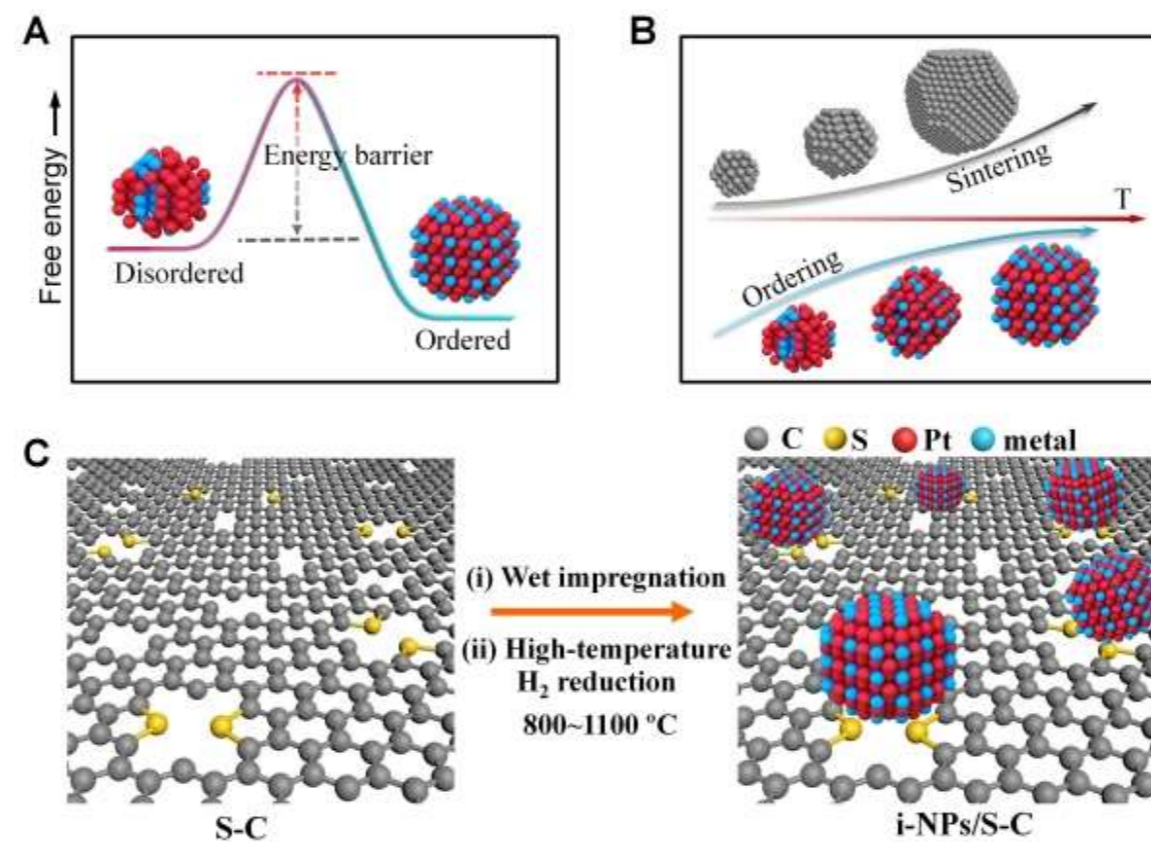


图2. (A) IMCs的形成需要克服原子有序化重排的动力学能垒； (B) 高温热处理同时促进原子有序化和催化剂的烧结； (C) 高温硫锚定合成法



| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
| Be | | | | | | | | | | | | B | C | N |
| Mg | | | | | | | | | | | | Al | Si | P |
| Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | |
| Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | |
| Ba | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | |
| Ra | Ac-Lf | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | |

| | |
|---------------|---|
| 20 binary | Pt ₃ Al, Pt ₃ Sc, Pt ₃ Ti, Pt ₃ V, Pt ₃ Cr, Pt ₃ Mn, Pt ₃ Fe, PtFe, Pt ₃ Co, PtCo, PtNi, PtCu, PtCu ₃ , Pt ₃ Zn, PtZn, Pt ₃ Ga, Pt ₃ Ge, Pt ₃ Zr, Pt ₃ In, Pt ₃ Sn |
| 10 Ternary | Pt ₂ FeCo, Pt ₂ FeNi, Pt ₂ FeCu, Pt ₂ FeMn, Pt ₂ CoNi, Pt ₂ CoCu, Pt ₂ CoMn, Pt ₂ NiCu, Pt ₂ NiMn, Pt ₂ CuMn |
| 10 Quaternary | Pt ₃ FeCoNi, Pt ₃ FeCoCu, Pt ₃ FeCoMn, Pt ₃ FeNiCu, Pt ₃ FeNiMn, Pt ₃ FeCuMn, Pt ₃ CoNiCu, Pt ₃ CoNiMn, Pt ₃ CoCuMn, Pt ₃ NiCuMn |
| 5 Quinary | Pt ₄ FeCoNiCu, Pt ₄ FeCoNiMn, Pt ₄ FeCoCuMn, Pt ₄ FeNiCuMn, Pt ₄ CoNiCuMn |
| 1 Senary | Pt ₅ FeCoNiCuMn |

图3. 由46种小尺寸Pt基二元和多元IMCs催化剂组成的材料库

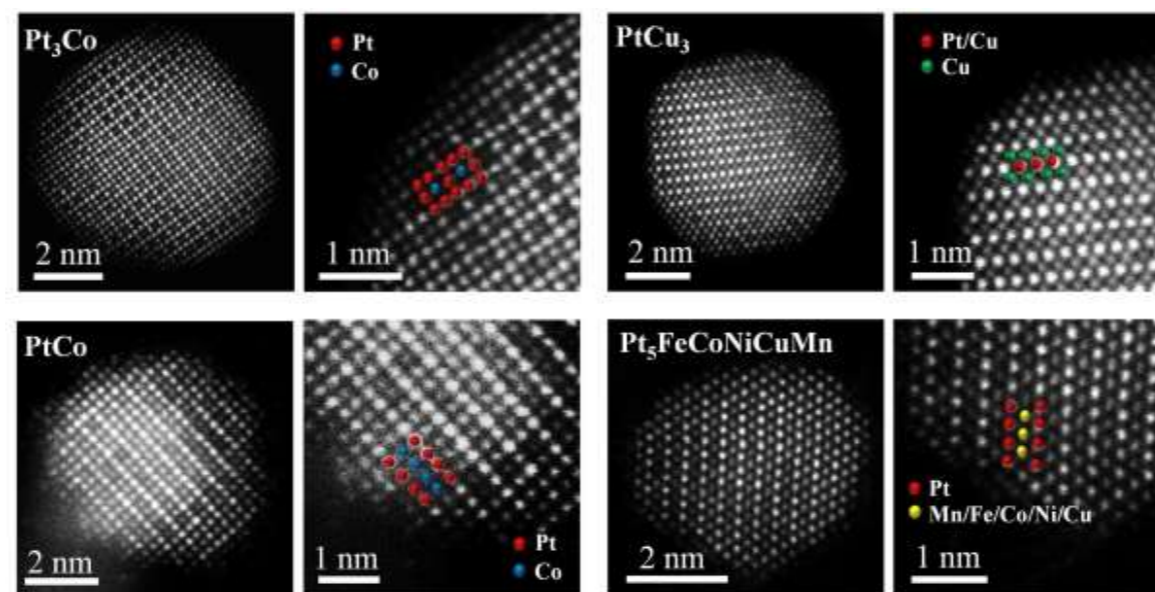


图4. 球差电镜揭示IMCs的规则原子排列结构

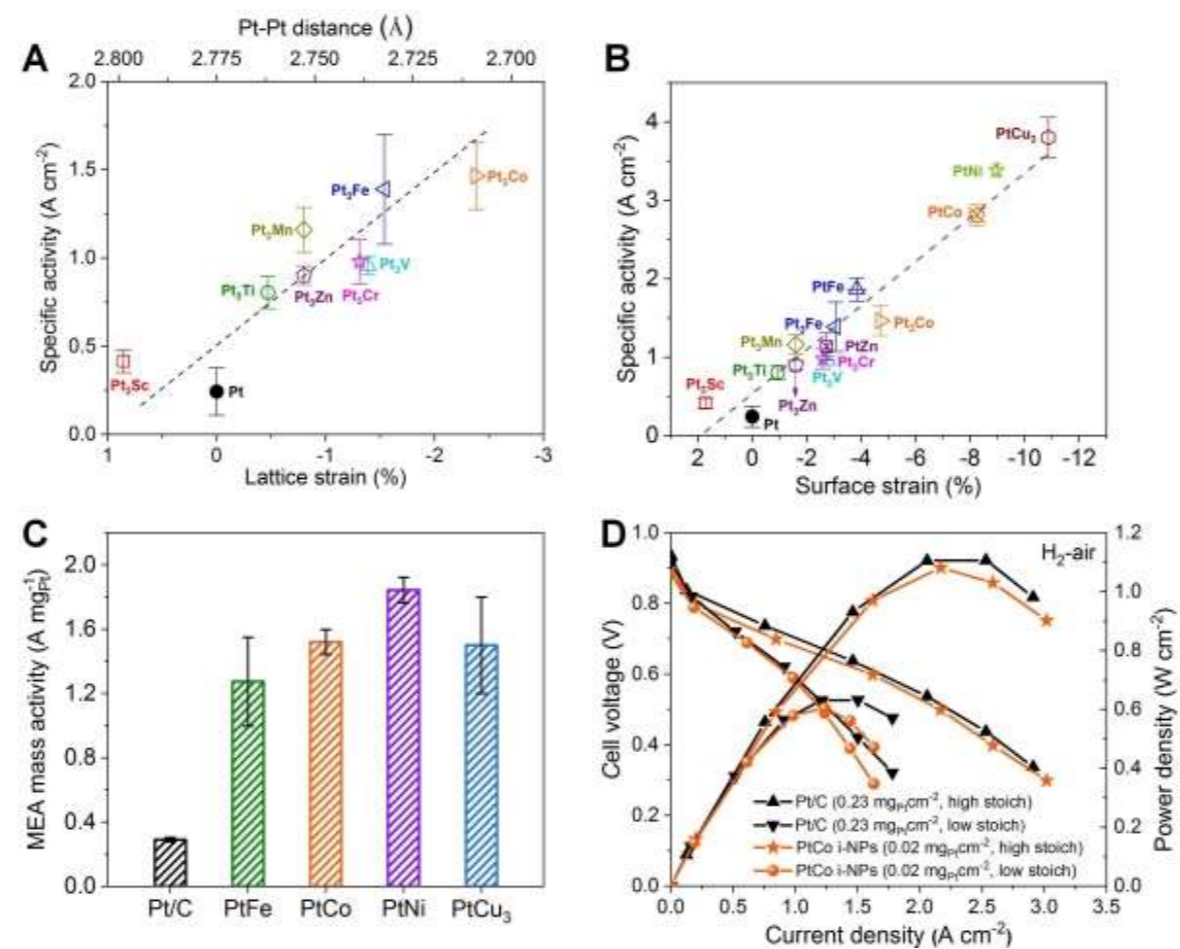


图5. (A、B) IMCs电催化氧还原本征活性与表面压缩应变呈现强关联性；(C) IMCs催化剂氢氧燃料电池质量活性 (0.9 V)；(D) IMCs和商业Pt/C催化剂氢空燃料电池性能对比 (IMCs催化剂Pt用量比Pt/C低10倍以上)

责任编辑：任霄鹏

打印



更多分享

» 上一篇：版纳植物园提出中南半岛生态与生物多样性保护规划实施评估框架

» 下一篇：农业资源中心在我国食物需求及其对全球贸易和环境效应的影响研究中获进展



扫一扫在手机打开当前页

地址：北京市西城区三里河路52号 邮编：100864
电话：86 10 68597114（总机） 86 10 68597289（总值班室）
编辑部邮箱：casweb@cashq.ac.cn

