[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201809045

www.whxb.pku.edu.cn

氮磷共掺杂—提升氧还原催化剂毒化分子耐受性(SO_x, NO_x 和 PO_x)

庄林

武汉大学化学与分子工程学院, 武汉 430072

P, N-Doped Carbon as an Efficient Anti-Poisoning Catalyst Against SO_x, NO_x and PO_x during Oxygen Reduction in Acidic Media

ZHUANG Lin

School of Chemistry and Molecular Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China.

Email: lzhuang@whu.edu.cn.

Published online: September 27, 2018.

(a) PNC 催化剂合成示意图。(b) PNC, NC 和 PC 扫描电镜。(c) PNC 和 Pt/C 催化剂抗中毒性能测试(背景电流扣除)。(d) PNC, PC, NC 和 Pt/C 催化剂毒化环境电化学性能。(e) PNC 抗中毒性能示意图。(f) 分子动力学模拟催化表面毒化分子浓度分布。

燃料电池以氢气为燃料, 以空气为氧化剂。在电催化剂的作用下, 电池阳极和阴极分别发生氢

氧化反应和氧还原反应 (Oxygen reduction reaction, ORR)。在接触空气的阴极氧还原的过程

中, 即使空气中存在少量的硫氧化物(SO_x)或氮氧化物(NO_x), 也可轻易毒化包括Pt基催化剂, 极大降低催化剂的活性, 进而损害燃料电池的耐久性¹⁻⁴。此外, 以磷酸掺杂的聚苯咪唑为电解质的新型高温燃料电池, 磷酸根 PO_4^{3-} 的流失不仅会导致电解质膜的性能衰减, 还会导致催化剂的磷酸根毒化吸附, 降低高温燃料电池的性能和耐久性^{5,6}。

因此, 开发具有高活性和稳定性的燃料电池抗中毒催化剂显得尤为重要。

最近, 重庆大学化学化工学院魏子栋教授团队研究发现: 氮磷共掺杂碳催化剂(PNC)具有抗 SO_x 、 NO_x 和 PO_x 中毒特性。研究者根据他们稍早一些的理论计算, 发现: 相比氮、磷、硼对碳的单掺杂, 这些元素的共掺杂, 使 O_2 分子有单端吸附转变为两端吸附, 更加有利于活化, O—O键解离活化能从1.8 eV下降为0.5 eV^{7,8}。他们采用过硫酸铵引发二胺吡啶聚合成的聚二胺吡啶(PDAP)为氮碳前驱体, 通过氢键在PDAP表面原位自组装的植酸超分子集合体(PPSA)为磷源, 直接热解合成N、P共掺杂多孔碳材料催化剂。他们意外地发现: PNC催化剂在酸性介质中不仅具有优异的ORR催化活性, 而且具有优异的抗 SO_x 、 NO_x 和 PO_x 毒化作用, 其ORR催化性质几乎不受毒物的影响。相同条件下, Pt/C、氮或磷单掺杂的NC或PC都不具备抗中毒性质, 催化剂呈现不可逆的活性衰减。

PPSA的引入实现了氮碳材料表面原位掺P和表面碳缺陷结构构筑, 诱导并促进N杂原子掺入碳环结构, 形成N/P原子比为1:1的P-N共掺杂结构。但是, 磷源的过量使用会破坏原有碳环结构, 使N由6-ring N掺杂结构(Pyridinic-N、Graphitic-N)向5-ring N掺杂结构(Pyrrolic-N)转换, 而P原子本身则会更倾向结合O, 形成P-O而非P-C掺杂结构, 导致P-N共掺杂结构的破坏, 最终导致活性和抗中毒性质的下降。

N和P共同掺杂结构结构会使得邻近的碳原子的电子密度重新分配, 强化氧气在催化剂表面的选择性吸附。分子动力学模拟表明: 相比P或N单杂原子掺杂结构, P-N共掺杂的结构可显著降低 NO_x 和 SO_x 在催化剂表面的富集程度, 抑制了 NO_x

在催化剂活性中心的毒化吸附, 消除 SO_x 分子在催化剂表面的聚集。而在NC和PC催化剂表面, NO_x 倾向吸附在杂原子临近的C位点(ORR的主要活性位), SO_x 则倾向大量聚集在表面所有位点, 造成催化剂中毒。

研究中采用植酸诱导形成N/P原子比为1:1的共掺杂结构, 具有显著的抗中毒能力; 而当过量植酸引入会破坏N-P共掺杂结构, 则导致PNC催化剂活性下降和抗中毒能力下降。

该工作近期以“An Efficient Anti-Poisoning Catalyst Against SO_x , NO_x and PO_x : P, N-Doped Carbon for Oxygen Reduction in Acidic Media”为题在线发表在*Angewandte Chemie International Edition*上⁹。

研究首次揭示了P-N共掺杂结构的抗中毒特性, 成功研制了具有抗 SO_x 、 NO_x 和 PO_x 中毒的高活性PNC催化剂, 开创了抗中毒的燃料电池ORR催化剂设计新途径。

References

- (1) Chen, Z.; Higgins, D.; Yu, A.; Zhang, L.; Zhang, J. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167. doi: 10.1039/c0ee00558d
- (2) Zhai, Y.; Bender, G.; Dorn, S.; Rocheleau, R. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B20. doi: 10.1149/1.3247546
- (3) Zhang, Q.; Mamtani, K.; Jain, D.; Ozkan, U.; Asthagiri, A. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15173. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03933
- (4) Zhang, P.; Chen, X. F.; Lian, J. S.; Jiang, Q. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17572. doi: 10.1021/jp304097m
- (5) He, Q.; Shyam, B.; Nishijima, M.; Ramaker, D.; Mukerjee, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4877. doi: 10.1021/jp309282n
- (6) Li, Q.; Wu, G.; Cullen, D. A.; More, K. L.; Mack, N. H.; Chung, H. T.; Zelenay, P. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3193. doi: 10.1021/cs500807v
- (7) Li, R.; Wei, Z.; Gou, X. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4133. doi: 10.1021/acscatal.5b00601
- (8) Yang, N.; Li, L.; Li, J.; Ding, W.; Wei, Z. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5795. doi: 10.1039/c8sc01801d
- (9) Najam, T.; Shah, S. A.; Ding, W.; Jiang, J.; Li, J.; Wang, Y.; Li, L.; Wei, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, doi: 10.1002/anie.201808383