

空气电极用氧还原催化剂的研究现状

欧阳鹏, 张正富, 彭金辉, 马全宝

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 对于金属—空气电池用空气电极催化剂的研究, 国内外基本围绕铂及铂合金、银、金属螯合物、金属氧化物(锰氧化物、钙钛石型复合氧化物等)等几个系列来开展工作。目前, 钙钛石型复合氧化物由于其结构复杂多变, 催化性能突出, 是近几年来研究较多的一种金属氧化物催化剂, 极具发展潜力和广阔的应用前景。

关键词: 空气电极; 氧电极; 钙钛石型复合氧化物; 催化剂

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)05-0035-05

Studies on the Reducing Catalyst of Oxygen for Air Electrode

OU Yang-peng, ZHANG Zheng-fu, PENG Jin-hui, MA Quan-bao

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

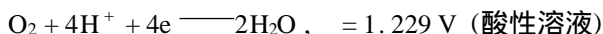
Abstract: For oxygen reducing in air electrode, the major catalysts are Pt and Pt alloy, silver, metal chelate and metal oxide (manganese oxide, perovskite-type oxide). Because of the complicated structures and the outstanding catalytic properties of the perovskite-type oxide, it is considered as a kind of promising catalyst material with large developing potential and broad application prospect.

Key words: air electrode; oxygen electrode; perovskite-type oxide; catalyst

0 引言

随着可持续发展理念不断深入人心, 绿色清洁能源也越来越受到人们的重视。研究表明, 新型金属—空气蓄电池是一种高能、廉价、安全、环保的化学电源, 已成为未来电动交通工具动力源的重要侯选者之一。但要使其能成功运行, 需要一个有效的空气电极。空气电极是一种气体扩散电极, 它一方面与电解质接触, 另一方面与空气接触, 在电池放电过程中, 空气电极作为阴极, 氧气沿电极表面扩散进入电极内部, 在催化剂的作用下发生还原反应。氧电极反应在电化学过程中是一类重要的反应。氧气的电催化还原的机理^[1]:

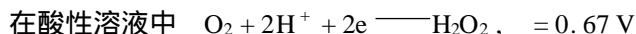
(1) 直接四电子反应途径:



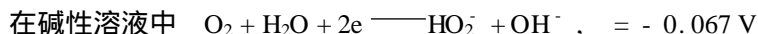
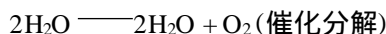
或



(2) 二电子反应途径:



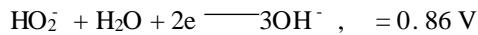
或发生歧化反应



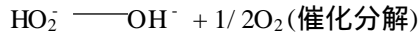
收稿日期: 2003-01-17.

第一作者简介: 欧阳鹏(1964~), 男, 在读硕士研究生; 主要研究方向: 电池催化剂. E-mail: oy931225@public.km.yn.

cn



在有催化剂的情况下, HO_2^- 离子也可能在电极表面发生歧化反应:



氧气只有经历四电子途径的还原才是期望发生的,因为它在液相中没有产生过氧化物中间体.二电子反应途径不仅对能量转换不利,而且在碱性介质中 HO_2^- 的平衡浓度很低,导致还原电流很低.氧气还原是经历四电子途径还是二电子途径主要取决于氧气与电极表面的作用方式,电催化剂的选择是实现二电子和四电子途径的关键,而区别二电子还是四电子途径的方法是检测反应过程中是否存在过氧化物中间体.分子轨道理论表明氧分子的 π^* 电子占有轨道与催化剂活性中心的空轨道重叠,从而削弱了 $\text{O}-\text{O}$ 键,导致 $\text{O}-\text{O}$ 键键长增大,达到活化的目的.同时,催化剂活性中心的占有轨道可以反馈到 O_2 的 π^* 轨道,使 O_2 吸附于活性中心表面.现已知道,氧分子在电极相表面存在的吸附方式主要有:侧基式、端基式和桥式三种.侧基式吸附中,催化剂和 O_2 之间较强的相互作用能减弱 $\text{O}-\text{O}$ 键,甚至引起 O_2 分子在催化剂表面解离,有利于氧气还原按四电子途径进行,在洁净的 Pt、Ag 电极表面氧气的还原是按此途径进行的;端基式吸附,氧气在电极表面吸附时只有一个原子受到活化,因此,有利于二电子途径,过渡金属氧化物电极上氧气的吸附是按这种模型进行的;桥式吸附,氧气分子通过 $\text{O}-\text{O}$ 桥与两个活性中心作用,促使两个氧原子均被活化,此吸附有利于实现四电子还原途径,金属螯合物电极上氧气的吸附就是按这种吸附进行的.

由于空气(氧)电极反应的交换电流密度都比较小,很难建立平衡电位,所以在电流通过电极时极化较为严重^[2].尤其对于上述二电子反应途径,极化更为严重,要想获得电流较高的空气电极,则必须要有良好的催化剂,以减少电解液中的过氧化氢离子(HO_2^-).从目前的情况来看,金属-空气电池的发展,主要取决于空气电极催化剂性能的不断改进,因此,催化剂材料的研究一直是提高金属-空气电池性能的重要课题,备受人们关注.本文拟就这类催化剂的研究开发现状作一介绍.

1 空气电极用催化剂概况

1.1 空气电极催化剂的组成

制备性能优良,工作稳定的催化剂是研究者长期追求的目标.大多数研究者主要围绕(图1)所列系列展开工作:

1.2 铂及铂合金

铂比其它过渡金属氧化物的催化活性都要高.研究表明,Pt50% - Au50%二元合金的氧还原催化活性最好;Pt50% - Ir50%二元合金具有最大的比表面积和最佳的放电性.Ir33% - Pt33% - Au33%是碱性介质中综合性能最好的氧还原催化剂^[3].铂作为催化剂由于原料成本太高,限制了其发展.

1.3 银

银是典型的氧还原催化剂之一,具有良好的导电性和较稳定的物理化学性能.银催化剂制备的关键在于尽可能提高银的比表面积,使银均匀地散布在催化剂载体上.早期空气(氧)电极使用银替代铂催化剂较为普遍,但其存在成本较高和容易引起重结晶等缺陷,较少采用.

1.4 金属螯合物

金属螯合物作为氧还原催化剂适用于中性、酸性以及碱性的各种介质,并已应用在锌-空气电池生产中.酞菁钴(CoPC)对过氧化氢的分解速度是 MnO_2 的3倍^[4],在活性炭上加载四甲氧基苯基卟啉钴(CoTMPP)表现出了比 LaNiO_3 、 MnO_2 等更高的催化活性^[5],通过测定极化曲线比较,催化活性大小顺序为 $\text{CoTMPP} > \text{Ag} > \text{FeTPP}$.在所研究的金属螯合物中,可用的品种较少,所以运用也不广泛.

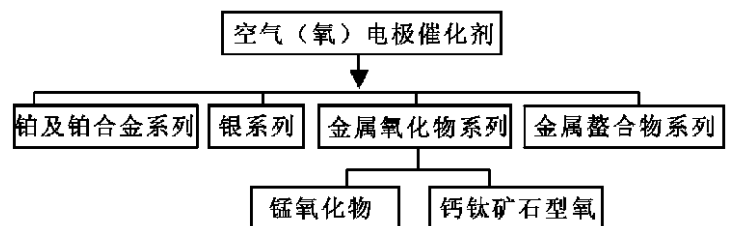


图1 空气电极催化剂的分类及组成

1.5 锰氧化物

锰氧化物具有良好的氧还原和过氧化氢分解催化活性. 其价格低廉, 丰富易得. 很早就被作为催化剂加以研究. 其制备主要有湿化学法和锰化合物热解法两种. 热解法制备锰氧化物催化剂, 340 是最佳分解温度^[6]. 在 Mn_2O_3 中添加 、 、 、 四种不同晶形的 MnO_2 作为催化剂也具有一定的氧还原催化活性^[6].

1.6 钙钛矿型复合氧化物

钙钛矿型复合氧化物组分丰富多样^[21], 其主要成分来自于储量丰富的稀土原料, 价格较低, 是理想的氧电极催化剂材料; 并且, 可以对组分原子化合价进行控制, 组成单组分钙钛型氧化物 (ABO_3); 或 A 位离子被部分替代的钙钛石型氧化物 ($AA'BO_3$); 或 B 位离子被部分替代的钙钛石型氧化物 (AB_2BO_3); 以及 A 位和 B 位离子均被部分替代的钙钛石型氧化物 ($AA'BB'O_3$). 用于制备钙钛矿型复合氧化物的方法, 目前采用较为普遍的有: (1) 硝酸盐分解法; (2) 柠檬酸法; (3) 酒石酸辅助法; (4) 柠檬酸络合法; (5) 溶胶 - 凝胶法.

理想的钙钛矿型复合氧化物具有立方晶格, 其中 A 为较大的阳离子, B 为较小的阳离子. 可以认为, 钙钛矿结构是一个在 BO_3 八面体中并入 A 位阳离子而形成的 ReO_3 型结构. 在实际的晶体结构中, B 到 O 的距离为 $a/2$ (立方体晶胞参数), 而 A 到 O 的距离为 $(\sqrt{2}a)/2$, 并且离子半径有如下关系成立: $r_A + r_O = (r_B + r_O)$. 然而即使这个等式不完全成立, 在 ABO_3 复合物中仍然存在立方晶结构, 作为度量与理想状态的偏差, Goldschmidt^[7] 介绍了一个公差因素 t , t 定义为:

$$t = (r_A + r_O) / (r_B + r_O)$$

虽然理想的钙钛矿的 t 为整数, 但也有更小的 t 值. 在实际的立方钙钛矿结构中很少出现 t 接近 1 和很高的温度. 在多数情况下, 出现的是钙钛矿结构的各种变体. 因而, 其结构对催化活性的影响也呈现多样性.

根据配位场理论, 钙钛矿结构中 A 位阳离子与 12 个氧阴离子发生配位, 6 个氧离子与 B 位离子发生配位, B 位离子五重简并的 d 轨道能级发生分裂, 一组为高能量的 E_g 轨道 (二重简并), 一组为低能量的 T_{2g} 轨道 (三重简并), 二者的能量差为 Δ ^[8]. 因为配位场不是太强, 从低轨道顺序往上每个轨道填充 1 个电子直至 E_g 轨道, 再从低轨道顺序往上填充自旋相反的电子. 如果低轨道填充电子多, 离子的能量就会比分裂前的能量低, 二者的差值称为晶体场稳定化能 (c.f.s.e.). 金属氧化物晶体的 c.f.s.e. 密切影响它的结构和性质^[9]. 通过不同价态的离子置换 B 位离子, 能够影响电子在已发生分裂的 d 轨道上的填充情况, 从而影响晶体场稳定化能 (c.f.s.e.), 使钙钛矿复合氧化物表现出结构和催化性能的多样性.

总之, 使用铂及铂合金、银、金属螯合物作为电催化剂, 氧气还原按四电子途径进行, 催化效率很高, 但由于成本较高, 品种相对较少, 所以采用者不多; 锰氧化物由于晶格氧参与反应, 晶格比较完整, 催化活性中心较少, 品种相对较少, 研究的也不多; 钙钛矿氧化物, 通过离子置换形成较多晶格空位, 在空位附近可能形成较多的催化活性中心, 使催化性能提高. 实验表明^[10], $LaCaCoO_3$ 具有比单一氧化物 ($LaCoO_3$) 较高的活性. 虽然由这类氧化物催化的氧还原反应过程按二电子途径进行, 效率比贵金属催化剂低, 但其价格也很低, 性能价格比较高, 因此, 它们成为了目前研究的热点之一.

2 钙钛石型复合氧化物催化剂性能的改善^[11~20]

钙钛石型复合氧化物 (ABO_3) 在室温下具有很高电导率 (约 10^4 (cm^{-1})), 并且在氧还原反应中具有很高的电催化活性. 这种化合物已经作为双功能氧电极的催化剂在 Zn - O 电池中得到了应用. 该类化合物对碱性燃料电池的氧电极也有很强的催化活性. 当 A 为 La 和 Pr 时, 其催化活性最高^[10]. 其中, 较具有代表性的钙钛矿如图 2 所示:

2.1 单组分钙钛矿氧化物

由于占据 B 位的过渡金属中 Fe 和 Cr 的活性小, Co 的活性较大, 但不稳定, 所以以研究 B 位为 Mn 和 Ni 的居多.

文献[14]报道, B 位为 Mn 的钙钛石型氧化物作为催化剂用于固体氧化物燃料电池(SOFC)的阴极材料,活性和稳定性都很突出。 A 位金属的各催化剂的氧还原催化活性顺序: $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Yb}$ 。

LaNiO_3 本身的导电性很高,在 300 K 下作为催化剂对氧的还原和析出都有很高的活性。采用溶胶-凝胶法制备的 LaNiO_3 纳米晶在性能上要优于非纳米的相同材料^[14]。

2.2 A 位离子被部分替换的钙钛石型氧化物($\text{AA}'\text{BO}_3$)

用于部分替换 A 位的离子有 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ce^{4+} 等异价离子,这将使 B 位离子的氧化数或氧晶格缺陷浓度发生变化,当氧晶格的缺陷很大时会形成 O^{2-} 离子导体,使材料的导电性、氧化还原特性及催化活性明显提高。

用无定形柠檬酸(ACP)法以 Ca 替换部分 La 制备的两种催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 与 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,结果显示, x 从 0.4 到 0.6 变化的催化剂 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 中, $x = 0.4$ 时其表现出良好的催化性能; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 在 $x = 0.2$ 时也表现出较好的催化活性^[15]。对 Pr 基的钙钛石型氧化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 进行了研究,在 $x = 0.4$ 时 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的性能最佳^[16]。

值得一提的是,以 Sr 替换部分 La 也较常见, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的无定形柠檬酸前驱体法(ACP)制备工艺(温度和 pH 值)条件已有详细研究^[17]。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 在碱性燃料电池中表现出很高的氧析出催化活性^[18],在固体燃料电池中的活性比铂还大。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 是 SOFC 研究中常用的阴极材料,还可以用 La_2O_3 及 Sr、Mn 的碳酸盐来制备。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 对氧还原和氧析出都有较大的催化活性,材料的稳定性和导电性都很高。 $x = 0.5$ 及 $x = 0.25$ 时的还原催化性能最佳, $x = 0.75$ 时的氧析出催化性能最佳^[13]。

2.3 B 位离子被部分替换的钙钛石型氧化物($\text{ABB}'\text{O}_3$)

最具代表性的氧化物是 $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ 。 LaFeO_3 基本上是绝缘体,随着 x 值的减少,材料的导电性相应增大;当 $x = 0.25$ 时,材料的过氧化氢分解催化活性最好。在对燃料电池工作时多孔电极中三相平衡的研究中,以醋酸盐分解法(AD)制备的 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 作为催化剂,试验发现 $\text{LaNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ 显示出更高的活性^[19]。

2.4 A 位 B 位离子被部分替换的钙钛石型氧化物($\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$)

采用 ACP 法合成 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,其比表面积较大,对氧还原氧析出都表现出很高的催化活性^[21]。在碱性介质中,对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 进行了试验, $y = 0.2$, $x = 0.4$ 时的催化活性最高,材料的比表面积也最大; $x = 0.4$, $y = 0.4$ 时的催化剂活性和化学性能都较好,也可以显著提高氧电极的性能^[12]。

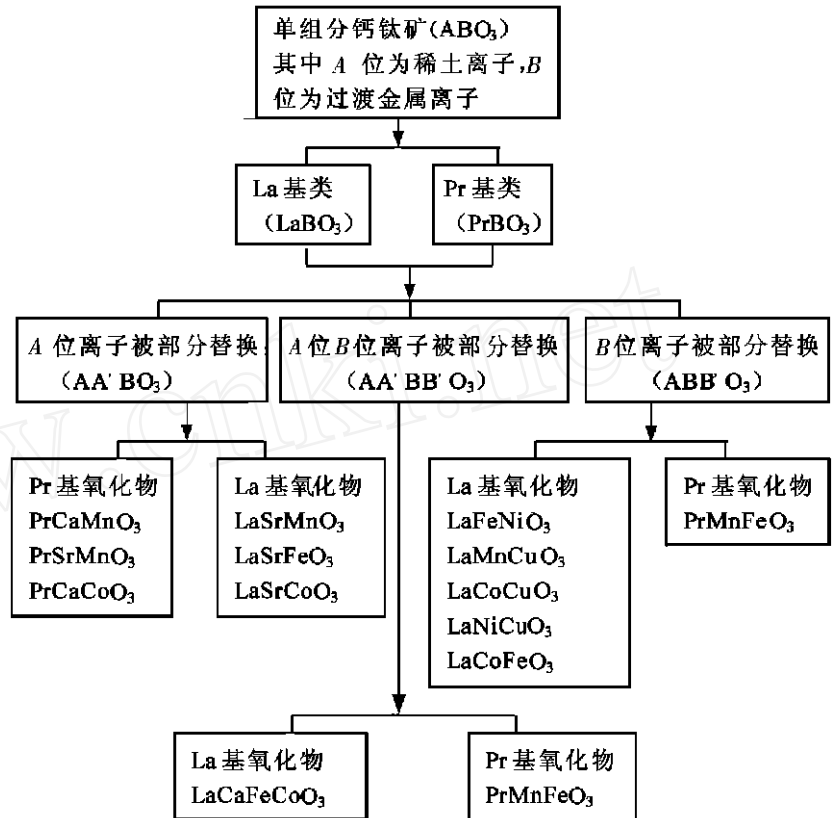


图2 钙钛石型复合氧化物的分类及组成³

3 结语

催化剂是氧电极的关键因素,铂族贵金属和金属螯合物具有最高的催化效率,但成本很高.而钙钛石型氧化物组合丰富多样,结构复杂,催化性能突出,具有较高的性能价格比,是目前的研究热点之一,已有不少研究成果.目前,对这类催化剂的超细粉末化和纳米化已取得不少进展,有不少突破.但钙钛石型氧化物的催化理论和反应机理还需要进一步探讨.

参考文献:

- [1] 杨辉,卢文庆.应用电化学[M].北京:科学出版社,2001.3.
- [2] 宋文顺等.化学电源工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1998.8.
- [3] LI Y J, CHANG C C, WEN T C. A Mixture Design Approach to Thermally Prepared Ir - Pt - Au Ternary Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 227 ~ 234.
- [4] 吕鸣祥.扣式锌—空气电池的研究进展[J].电源技术,1987,11(3):21~26.
- [5] SWETTE L GINR J. Oxygen Electrodes for Rechargeable Alkaline Fuel Cells[J]. J Power Sources, 1988, 22: 399 ~ 408.
- [6] WEI Zi-dong, HUANG Wen-hang, ZHANG Sheng-tao, et al. Carbon-based Air Electrodes Carrying MnO₂ in Zinc-air Batteries[J]. J Power Sources, 2000, 91: 83 ~ 85.
- [7] M. A. Pena and J. L. G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, Chem. Rev, 2001, 101, 1981 ~ 2017.
- [8] 杜晓波等.双掺杂钙钛矿型复合氧化物 La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{1-x}M_xO₃ 的电性能研究[J].吉林大学自然科学学报,2001,(3):55~58.
- [9] 清山哲郎.金属氧化物及其催化作用[M].合肥:中国科技大学出版社,1991.84~89.
- [10] Tseung A C C, Bevan H L. J. Electroanal Chem., 1973, 45: 429 ~ 438.
- [11] 叶红齐等.氧电极催化剂研究[J].电源技术,2002.26:110~113.
- [12] 顾军,隋升,等. La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO₃ 对氧气还原的催化活性[J].无机材料学报,1999,14(4):618~621.
- [13] HYODO T, HA YASHI M, MIURA N. et al. Catalyst Activities of Rare-earth Manganites for Cathodic Reduction of Oxygen in Alkaline Solution[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11): L266 ~ L267.
- [14] 池宇娟,王占良,景晓燕,等.钙钛矿型 La_{1-x}Sr_xFeO₃ 和纳米晶 LaNiO₃ 在双功能电极上的应用[J].电源技术,1999,23(5):275~278.
- [15] YOUICHI S, KENCHI U, NORIO M, et al. Gas-diffusion Electrodes for Oxygen Reduction with Large Surface Area La_{1-x}Ca_xMO₃ (M = Co, Mn) [J]. Chem Lett, 1988, 1979 ~ 1982.
- [16] HYODD T, HA YASHI, MITSU TAKE S, et al. Praseodymium - calcium Manganites (Pr_{1-x}Ca_xMnO₃) as Electrode Catalyst for Oxygen Reduction in Alkaline Solution[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 745 ~ 746.
- [17] YASUTAKE T, HIROFUMI K, ISAMU M, et al. Hydroxy Acid-aided Synthesis of Perovskite-type Oxide of Cobalt and Manganese [J]. Chem Lett, 1991: 673 ~ 676.
- [18] 王鹏,姚立广,王明贤,等.复合氧化物 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 的合成及其析氧催化[J].化学工业与工程,2000,17(1):19~22.
- [19] CARBONIO R E, FIERRO C, TRYKD, et al. Perovskite-type Oxide: Oxygen Electrocatalysis and Bulk Structure [J]. Power Sources, 1998, 22: 387 ~ 398.
- [20] YOUICHI S, HAPU YUKI M. et al. Bi-functional Oxygen Electrode Using Large Surface Area Perovskite-type Oxide Catalyst for Rechargeable Metal-air Batteries [J]. Chem Lett, 1992: 1033 ~ 1036.
- [21] 杜景红,孙加林等.锰掺杂对四元系压电陶瓷压电性能的影响[J].昆明理工大学学报(理工版),2002,27(6):32~35.