

MXene 基催化剂在燃料电池氧还原反应中的研究进展

许新兰 罗蓝玉 彭甜甜 刘博宇

(重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要:摘要燃料电池是 21 世纪备受青睐的新能源发电技术, 然而其阴极氧还原反应 (ORR) 迟缓的动力学已成为制约其大规模商业化的瓶颈。MXene (2D 过渡金属碳化物 / 氮化物 / 碳氮化物) 其独特的层状结构和丰富的组成赋予其许多优异性能, 如高比表面积、出色的电子导电性和高效的电荷传输能力、高电化学稳定性、良好的亲水性和表面化学可调节, 被认为是具有前途的一类 ORR 电催化剂和载体。本文将从 MXene 合成、催化 ORR 反应基本原理、ORR 催化剂设计原则及应用实例等方面进行概括, 最后对 MXene 基 ORR 电催化剂的应用发展进行了总结与展望。

关键词:燃料电池; MXene 电催化剂; 氧化还原反应

经过数百年的大规模开发消耗, 化石能源濒临枯竭, 自然环境也面临着严重的污染和破坏, 多地区连年遭受雾霾、酸雨、异常高温天气困扰, 开发新型绿色清洁能源势在必行。其中质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因其绿色、高效、便携、启动速度快等特点, 在多个领域具有巨大的市场潜力和广阔的应用前景。阴极氧还原反应 (ORR) 作为 PEMFC 的阴极半反应, 涉及 OH^* , O^* 和 OOH^* 中间体的复杂的四电子转移过程, 过电位高、动力学速率缓慢, 严重阻碍了其商业化发展。电催化是一种表面反应, 涉及各种中间体吸附及电荷转移, 电催化剂的电子结构在催化过程中起着至关重要的作用。引入载体, 提供高比表面积和活性物质附着位点, 使两者在电催化剂界面上产生强相互作用; 引入杂原子调节配位环境, 调整 d 带中心到 ORR 有利位置均有利于提高催化剂的活性。MXene (2D 过渡金属碳化物 / 氮化物 / 碳氮化物) 作为一种新颖的二维材料家族, 可以用 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{Tx}$ (其中 M 表示过渡金属, X 表示碳、氮或两者, Tx 则表示表面功能化基团: $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 等, $n=1, 2$ 或 3) 通用公式表示。MXene 与石墨烯相似的层状结构和丰富的表面官能团赋予其许多优异性能, 高比表面积、高导电性和高效的电荷传输能力、高电化学稳定性、良好的亲水性和表面化学可调节, 是有前途的一类 ORR 电催化剂和载体。

一、MXene 的合成策略

MXene 的合成从机理上可分为自上而下和自下而上两大类。自下而上的策略可控制 MXene 片层的厚度和尺寸, 片层缺陷少, 一般通过的化学气相沉积手段实现; 而自上而下策略的刻蚀, 是一种简单、高效的制备策略, 通过对刻蚀剂种类、浓度, 刻蚀温度、时间, 离心洗涤转速等参数的调控可制备不同尺寸、厚度、表面官能团的 MXene 纳米片, 本文也将着重介绍 MXene 的刻蚀策略。

(一) HF 刻蚀法

向呈有 10mL 的 HF (10–50wt%) 的塑料烧杯中逐渐加入 0.5 gMXene 粉末 (5 min), 在室温 ($\sim 25^\circ\text{C}$) 下进行 24–96 h 的刻蚀 (根据 HF 浓度和材料要求选择合适的刻蚀时间)。用乙醇和去离子水对底部沉淀进行离心 (5 min, 3500rpm) 洗涤, 洗涤 5–7 次。

重复洗涤 5 次以上, 直到上清液的 pH \sim 6。使用孔径为 0.22 μm 的聚二氟乙烯 (PVDF) 滤膜过滤, 再用 1000 mL 去离子水通过真空辅助过滤对沉积物进行再次洗涤。最后, 将 MXene 粉末在 80 $^\circ\text{C}$ 的真空干燥 24 小时或冷冻干燥保存。

(二) 氟化盐蚀刻法

在不断搅拌下, 将 0.5 g MXene 粉末加入到 10 mL 2 M NH_4HF_2 中, 室温下磁力搅拌 24 h ($\sim 35^\circ\text{C}$)。向混合物中加入 40mL 去离子水洗涤 (3500rpm, 5min) 重复洗涤 5 次以上, 直至上层清液的 PH \sim 6。使用真空辅助过滤, 在具有 0.22 μm 孔径的 PVDF 过滤膜上过滤, 并用 1000 mL 去离子水冲洗, 进一步洗涤, 将粉末在真空烘箱在 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 后保存。

(三) 最小强度分层法 (MILD)

将 0.8 g LiF 添加到 10 mL 9 M HCl 中持续搅拌 5 min。将 0.5 g MXene 粉末逐渐加入到上述混合溶液中 (历时 5 min), 室温下反应 24 h。用去离子水通过离心 (3500 rpm, 5min) 多次循环洗涤酸性混合物。当 pH ≥ 5 时, 可以观察到深绿色的上清液, 沉淀在离心管底部的沉淀物与之前的洗涤循环相比膨胀到几乎两倍的体积。将黑色浆料在 120 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h 即可得到少层 / 多层 MXene。

HF、氟化盐刻蚀后得到的一般为多层堆积的类手风琴状 MXene 块体; 插层剂插层、超声剥离、反复冷冻干燥等方法可制备得到少层 / 单层的 MXene 薄片, 少层 / 单层的 MXene 薄片在溶液中呈稳定胶体, 可给活性物质提供更多的结合位点, 但易氧化聚集。制备少层 / 单层 MXene 纳米片时常将插层和超声连用。常用的插层剂有碱金属离子: Na^+ 、 Li^+ 、 KOH , 大分子有机碱: 二甲亚砜 (DMSO), 四烷基氢氧化铵 (TMAOH), 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 等。MXene 薄片的大小可以通过执行级联离心来控制薄片的大小, 在 2500、5000 和 10000 rpm 下离心 2 分钟来按大小分离, 收集的胶体溶液在 2500 rpm 后含有大至 2 μm 的薄片, $\sim 1 \mu\text{m}$ 5000 rpm 后, 10000 rpm 后小至 200nm。在进行超声处理时, 定期向超声机中添加冰块通惰性气体 (N_2 、 Ar), 防止薄片在超声处理时被氧化, 超声时间越长, 薄片的尺寸越小, 缺陷越多。少层、单层的 MXene 薄片溶液应该充惰性气体后冰箱 (4 $^\circ\text{C}$) 或直接冷冻干燥保存。

二、MXene 作为 ORR 催化剂材料的关键特性

(一) 形态、化学结构和机械强度

MXene 是由 M 与 C/N 离子键交替的层内骨架层, 附着在表面的 O 或 F 原子之间的氢键和原子之间的范德华力, 还有随机分布在表面的官能团 (eg: O、OH、F) 三部分组成的类“三明治”层状结构。与其他 2D 层状材料不同的是: MXene 具有类似陶瓷的特性, 使它们在机械和化学方面都稳定; 表面官能团能调节表面电子结构, 为电催化过程中的有效电子迁移提供了较低的电荷转移电阻。

(二) 电子特性

MXene 的电子特性取决于存在的金属层的类型和表面终止基团。例如, Mo₂CO₂ 具有金属性质, 而 Ti₂CO₂ 具有半导体性质, 且外部过渡金属层比内部过渡金属层起着更重要的作用。过渡金属 d 电子在费米表面附近的 DOS 中占主导地位, 当 X 原子的 p 电子在费米表面下方约 3–5eV 构建能带时, 附着在过渡金属原子外层上的表面末端可能会改变当从过渡金属原子的外层电子结构。不同的终止基团对 MXene 电子结构有不同的影响, O 封端的 MXene 具有更高的催化活性, F 封端的 MXene 具有更高的导电性, 可根据催化剂应用要求对其表面基团的类型进行调控。

(三) 电导率

ORR 过程涉及复杂的多电子转移, 需要大量的能量摄入和快速的电子转移。MXenes 具有高达 15100s/cm 的高电导率。MXene 电导率受表面官能团, 分层产率, 缺陷浓度, 横向尺寸和 d-MXene 薄片之间的间距等因素影响, 当大 MXenes 薄片之间的缺陷浓度较低时, 可以实现 MXenes 的高电导率。在实际应用中, 制备的 MXene 的导电性低于理想电导率值, 如何对 MXene 表面集团进行精确调控还需要进一步研究。

(四) 亲水性和稳定性

MXene 表面接枝的各种表面官能团使其具有优异的亲水性, O 终端有助于保护 MXenes 的内部金属原子暴露在环境中, 提高了材料的稳定性和抗氧化性。大的负表面电荷既可以确保分层的 MXenes 的稳定性, 又可增强加水与活性位点间的相互作用, 增强了氧分子的吸附, 从而促进 ORR 反应快速进行。此外, MXene 可以在酸性和碱性介质中保持其稳定性, MXene 可在高达 800 °C 的温度下保持稳定, 对于 HT-PEMFCs, 可以在高于 120 °C 的温度下实现电催化 ORR。

三、MXene 电催化 ORR 催化剂的同设计思路及应用实例

MXene 的 ORR 性能高度依赖其表面缺陷、端基亲水性和电子构型, 使大多数 MXene 不能达到贵金属催化剂的基本要求, 其更适合用作催化剂载体; 在 MXene 中引入过渡金属氧化、氮化、硫化物等基团能有效防止 MXene 在反应中重新堆积、降低反应过电位; MXene 制备过程中引入的羟基和氟等官能团可作为金属的锚定位点, 促进金属原子在 MXene 表面的分散和锚定。表面改性、构建异质结、金属/杂原子掺杂、晶格替换、缺陷工程、形貌结构控制均是 MXene 基催化剂性能提高的常用策略, 表面改性和构建异质结在众多策略中最为简单有效。

(一) 表面改性

MXene 的电子状态与其表面官能团有关, 在刻蚀过程中会引入 OH、O 和 F 等官能团, 可通过调控刻蚀剂、插层剂的浓度、种类和反应时间实现某一种或两种官能团的富集, 得到高导电性、高活性的 MXene 薄片。Seh 等人合成了一系列具有不同 F 覆盖率的 MXene, 具有高导电性。此外, 还可以在 MXene 表面用 P 和 S 原子取代 O、OH、F 基团, 通过在其表面掺杂金属或用金属原子取代官能团合成, 电负性更强或有更多 d-电子的过渡金属可以与 MXene 表面的 O 原子结合, 在费米能级附近形成更高的占据态, 并提高导电性。Peng 等利用高通量 DFT 技术研究了一系列约束在 2D Ti₂C 和 Ti₃C₂ 表面的 3d、4d 和 5d 过渡金属单原子的 ORR,

Cu 与 O₂ 之间相互作用使 O=O 键增长, 表明 MXenes 载体与过渡金属单原子可以促进电子转移, 促进 ORR 反应进程。引入金属粒子, 金属氧化物, 杂原子等可以改变 MXene 表面的电子结构, 使其与引入基团发生强烈相互作用, 进而提高 ORR 性能。

(二) 构建异质结

构建异质结, 可以很容易地将活性相引入到 MXene 中, 增加催化活性位点的同时还能使保持 MXene 的高导电性。此外, 外加的材料中和了 MXene 表面的负电荷, 从而避免了 MXene 聚集, 结构得到保护, 避免了氧化敏感性相关的催化活性降低。根据活性组分不同, 可分为金属、S 族化合物、P 族化合物、碳化物/氮化物、氧化物、氢氧根、碳基材料-MXene 异质结。其中, 金属/碳化物/氮化物/碳基材料-MXene 异质结对 ORR 有利。Pt、Pd、Ag 等可以通过浸渍、静电自组装、化学沉积, 自发氧化还原反应等方式与 MXene 表面的 O、F、OH 等表面官能团发生强烈的相互作用稳固负载到 MXene 薄片上。MXene 上支撑的纳米结构提供了许多氧吸附位点和较短的氧扩散路径, 并表现出良好的 ORR 性能。Chen 等人利用 Fe 金属簇合物调制氮化碳的表面电荷, 这些 Fe 金属簇合物与 MXene 自发结合, 形成二维/二维超晶格结构。Fe-N-C/MXene 的表面积是单个 Fe-N-C 的两倍, 导致活性位点暴露更多, 而界面协同促进电荷转移, 均有利于氧的吸附。此外, 混合价金属氧化物与 MXene 之间的强耦合作用可显著提高 ORR 性能, Zhi 等人制备了第一种用于 ORR 的非贵金属/MXene 多相催化剂 Mn₃O₄/MXene, 其在碱性条件下表现出与 Pt/C 相同的起始电位。

四、总结与展望

MXene 的高比表面积、高导电性、丰富的表面基团等特性使其非常适合做 ORR 电催化剂, 原始的 MXene 虽然具有一定的催化活性, 但其催化效果依然不是很理想, 常将其用作载体材料。大多数 MXene ORR 活性都是通过包括表面改性、晶格替换、缺陷工程、形貌控制和异质结构建等策略获得的, 其中以构建异质结提高 ORR 活性的策略最为简单高效。目前报道最多的是 Ti₃C₂T_x 载体, 制备工艺也较为成熟, 但中晚期过渡金属的 MXene (Nb₂CT_x、Mo₂CT_x、Mn₂CT_x), 在理论上显示出优越性能和合适的结构的 N 基的 MXene 都还未成功合成。总的来说, MXene 是一类具有强电催化势的新型 2D 配体材料, 如果可以通过简单、绿色的制备方法合一系列基于 MXene 的纳米复合材料, 它们有望在电催化 ORR, 甚至整个电催化领域发挥更重要的作用。

参考文献:

- [1] 王昌英, 路宇畅, 任翠兰, 等. 电场, 应力和电荷态对 Ti₂CO₂ 电子性质调控的理论研究 [J]. 无机材料学报, 2020, 35(1): 8.
- [2] 徐政和, 卢吉明, 大卫·哈伯特, 等. 一种表面接枝有机螯合官能团的 MXene 材料及其制备方法: CN202110162357.X[P]. CN113003675A[2023-08-05].
- [3] 景远聚, 康淳, 林延欣, 等. MXene 基单原子催化剂的制备及其在电催化中的应用 [J]. 化学进展, 2022, 34(11): 13.

基金项目: 重庆科技学院研究生创新计划项目 + “杂多酸修饰 MXene 非贵金属催化剂的可控制备及其氧还原性能研究” + (YKJCX2220504)