

进展评述

生物质基碳材料作为氧还原反应催化剂的研究进展

高书燕 苏景振

(河南师范大学化学化工学院 新乡 453007)

摘要 燃料电池作为一种清洁能源有很大的发展前景,其阴极氧还原反应多采用铂基催化剂,但由于贵金属铂的储量稀少、价格昂贵等原因,严重阻碍了燃料电池的商业化进程。寻找高活性、高稳定性的新材料来替代阴极铂基催化剂成为燃料电池大规模商业化亟待解决的关键问题之一。研究表明,以生物质为原料的碳材料有望成为商业铂基氧还原催化剂的一种理想替代品。本文综述了这方面的研究进展,并且展望了未来的发展趋势。

关键词 生物质基 碳材料 催化剂 氧还原反应

Progress in Biomass-Based Carbon Materials as Oxygen Reduction Electrocatalyst

Gao Shuyan, Su Jingzhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract Fuel cells as a kind of clear energy source have great prospects, and Pt-based catalysts are often used to boost the cathode oxygen reduction reaction (ORR). However the limited Pt reserves and high cost seriously obstruct the commercialization of fuel cells. To find new cheap materials with high ORR activity and stability to replace traditional Pt-based catalyst becomes one of the key issues of large-scale commercialization of fuel cells. Carbon-based materials derived from biomass are considered to be one of the ideal alternatives, which have been intensively investigated recently. The research progress in biomass-based carbon materials as ORR electrocatalysts was reviewed and the future development was prospected.

Keywords Biomass, Carbon materials, Catalyst, Oxygen reduction reaction

经济和科技的快速发展、人口的迅猛增长致使化石能源日渐短缺、生态环境逐渐恶化,能源问题和环境问题成为全球面临的两大主要问题,如何合理开发利用新能源成为人类面临的新课题。燃料电池是直接以化学反应方式将燃料的化学能转换为电能能量转换装置,是一种绿色的能源技术,对解决目前全球所面临的能源危机和环境污染问题具有重要意义^[1,2]。然而,燃料电池阴极氧还原反应可逆性很低,交换电流密度较小($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ A/cm}^2$),常伴随有很高的过电位;尤其在酸性电解质中,氧还原反应的标准电极电位为 1.23 V(相对氢标),过电位高达几百毫伏,在如此高的过电位下,大多数金属在水溶液中不稳定,在电极表面易出现氧和多种含氧离子的吸附,或生成氧化膜,使电极表面状态改变,导致反应历程更为复杂、电池电势下降。所以,利用阴极氧还原反应催化剂降低阴极过电位,提高电池工作性能无论在基础研究领域还是对燃料电池的商品化开发都具有极其重要的意义。目前,铂基催化剂仍是燃料电池阴极氧还原反应最常用的催化剂,但由于金属铂的成本高、储量有限、活性易衰减等问题,大大制约了燃料电池的商业化进程,因此,寻找一种高活性、高稳定性、低成本的氧还原反应催化剂来替代铂

高书燕 女, 43 岁, 博士, 教授。从事功能纳米材料研究。E-mail: shuyangao@htu.cn

国家自然科学基金项目(21471048)、教育部科学技术项目(213023A)和河南省高校创新团队(14IRTSTHN005)资助
2015-01-09 收稿, 2015-05-15 再修回, 2015-05-25 接受

基催化剂是该领域的研究热点。其中,以生物质为原料的碳基材料用于催化氧化还原反应在近年来受到了广泛关注,取得了一定的进展。本文综述了生物质基碳材料用于氧化还原反应催化材料的研究进展,并且展望了未来的发展趋势。

1 生物质基碳材料的研究进展

碳材料具有优良的耐热性、良好化学惰性、高电导率、大的比表面积等优点^[5],广泛应用于各个领域。传统的碳材料由煤、石油等为主要原料通过加工处理制备,但如今全球范围内的能源、资源危机以及生态环境的恶化对传统碳材料的进一步发展提出了挑战。生物质基碳材料是利用生物质为原料制备的各种碳材料。生物质(biomass)是指通过光合作用产生的有机体^[3],能够把太阳能转化成化学能储存在植物体或动物体内,动物、植物和微生物以及它们的废弃物^[4]都属于生物质。生物质中富含碳元素,以生物质为原料制备碳材料,能够降低碳材料的生产成本,实现碳材料的可持续发展。

生物质基碳材料不是一个新概念。早在 1850 年就有英国人 Swon 用棉、竹等天然纤维制成碳丝,利用碳纤维优良的导电性和稳定性来做灯泡的灯丝^[6]。植物类生物质炭化会形成活性炭物质,可以用作环境净化材料,除去水中的无机和有机污染物,如重金属、磷酸盐、有机染料以及其他有毒物质,该类材料已成功用于医疗领域^[7]。近些年来为了促进资源再利用,节约成本,寻找来源广泛、价格低廉的生物质来制备碳材料成为新的目标,于是研究方向转移到农林副产物、食品工业废弃物。例如,2005 年,El-Hendawy^[8]把玉米芯炭化,得到了具有表面吸附性能的微孔碳结构;2007 年,Elizalde-Gonzalez 等^[9]把芒果核炭化,形成活性炭,并成功应用于污染物的吸附去除;2011 年,Valente Nabais 等^[10]将杏仁壳制成了具有高比表面积和微孔体积的活性炭;2012 年,Lim 等^[11]炭化棕榈壳,得到介孔活性炭,比表面积达到 1956 m²/g;2013 年,Geng 等^[12]将椰子壳炭化后用蒸汽活化,获得比表面积高达 1933 m²/g 的活性炭;2014 年,Nowicki 等^[13]报道樱桃核炭化后得到的活性炭能很好地吸附空气和液体的污染物;Martins 等^[14]用稀 NaOH 溶液活化坚果壳的炭化物,获得性能良好的活性炭物质。另外利用棉秆、葵花籽壳、咖啡渣、甘蔗渣、稻壳、茶叶渣、枣核、柚子皮、椰子壳^[15-24]等农作物废弃物为原料制备碳基材料都已见诸报道。这些活性炭的比表面积和总孔隙体积大部分优于商业木质活性炭(新奥活性炭有限公司,山东)(见表 1)。

表 1 生物质材料制成的活性炭与商业活性炭的对比^[8,11-14,16,18]

Tab.1 Comparison of activated carbon made from biomass materials to commercial activated carbon^[8,11-14,16,18]

	玉米芯	坚果壳	棕榈壳	葵花籽壳	甘蔗渣	樱桃核	椰子壳	商业活性炭
比表面积(m ² /g)	722	1524	1956	2585	2289	1173	1933	888
总孔隙体(cm ³ /g)	0.417	0.826	1.90	1.41	1.358	0.66	0.92	0.49
平均孔径(nm)	1.15 ^[8]	2.16 ^[14]	3.80 ^[11]	2.10 ^[16]	2.37 ^[18]	2.44 ^[13]	2.0 ^[12]	2.2 ^[16]

除了广泛报道的植物类生物质基碳材料外,有一些研究者开辟新思路,开始对其他类的生物质基碳材料进行探索。Moreno-Piraja 等^[25]和 Ghahfarrokhi 等^[26]分别通过热解和焙烧牛骨,制作了碳基吸附剂和催化剂;Liu 等^[27]炭化蟹壳得到有序的碳纳米纤维,用于超级电容器和燃料电池的研究;Huang 等^[28]炭化猪骨得到了多孔大比表面积的碳材料,具有优良的电容性能;对牛粪鸡粪等动物粪便的研究也有报道^[29,30]。生物质基碳材料的原料多种多样,应用领域广泛,其中以废弃物为原料,有效开辟了废弃物利用新途径,具有很高的研究价值,值得研究者进一步去探索。

2 生物质基碳材料的制备

生物质基碳材料的制备过程主要是预处理、炭化和活化,且炭化活化过程可同时也可分开进行。

2.1 预处理

预处理是生物质炭化热解前的加工环节,会对生物质的特性(包括颗粒度、水分、挥发分和灰分等)产生影响,从而降低活化温度,缩短活化时间,提高炭化产率。常用的预处理方法包括干燥、粉碎、脱灰。

干燥是生物质预处理最常见的方法,生物质材料在进行炭化前,要进行清洗等处理,并且植物类原料本身含水量很高,进行炭化时水分的蒸发会阻碍热解反应的发生和降低传热速率,所以原料的干燥处理必不可少。最常用的干燥方法是自然干燥,也可用热风干燥、烘箱干燥的方法。

粉碎是固体物质在外力作用下碎裂的过程,粉碎可以使生物质表面积增大,颗粒度减小^[31],一般在粉碎机上就可以完成。生物质颗粒度对热解有较大的影响,生物质粒径过大不利于介质与生物质间的传热,会使升温时间增加,而生物质粒径过小,则会带来预处理成本的增加^[32,39]。生物质最佳粒径的大小尚无统一标准,主要取决于热解装置和生物质种类。

生物质中经常会含有极少量的 Ca、Al、Na、Fe、K 等金属元素,它们被称为灰分。脱灰是除去生物质中金属杂质的过程,既可以在炭化前进行也可以在炭化后进行,常用的方法是洗涤,包括水洗和酸洗(稀 HCl、稀 HNO₃),通常情况下酸洗脱除金属离子的程度要优于水洗^[33]。

2.1 炭化

炭化是通过去除原材料中的有机和挥发性成分而得到具有一定孔隙度的炭化料的过程,最常用的方法有直接炭化法和热水炭化法。

直接炭化是指在有惰性气体(N₂、Ar₂)保护的条件下,进行生物质的裂解反应,把含碳物质转化为固定碳,其温度通常控制在 1000℃ 以下。常用的装置是真空管式炉,它的主要特点是方法简便快捷,加热速率可调。直接炭化的影响因素很多,温度、升温速率、停留时间、含水率、颗粒尺寸等对炭化效果都有很大影响。

热水炭化分为低温热水炭化和高温热水炭化,是将生物质在一定温度和压强下在反应釜内加热,实现对生物质炭化的过程。低温热水炭化是一种条件温和、环境友好的方法,可以通过这种方法制备功能性碳材料,炭化温度一般维持在 180~300℃^[35-37],其过程接近于自然界中煤的形成过程^[34],但只需很短时间就能完成。

除了直接炭化和热水炭化外,微波炭化法近年来也有使用。微波加热^[38-41]是通过微波使加热体内部偶极分子发生高频往复运动,分子间相互碰撞产生的大量热量使物料内外部同时快速均匀升温进而炭化。微波加热具有操作简单、升温速率快、反应效率高、可选择性均匀加热等优点,而缺点是微波炭化对物料的反应温度不能精确控制,且过量的微波辐射将损害工人的健康。

2.2 活化

炭化过后形成的炭化料的微观结构和性能一般都不太理想,常常需要通过活化处理来调节结构、优化性能。活化有开孔、扩孔、创造新孔的作用,主要方法分为物理活化法、化学活化法、复合活化法。

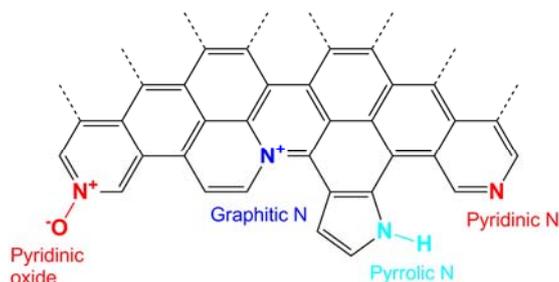
物理活化法也称气体活化法,它是指采用水蒸气、CO₂ 等作为活化剂,在高温下与含碳材料内部的碳原子反应,通过开孔、扩孔和创造新孔而形成丰富的孔结构。物理活化法对设备要求不高,不存在设备腐蚀、环境污染等问题,但由于活化剂活性相对较弱,难以在前驱体内部形成发达的空隙结构。

化学活化法是指以化学试剂为活化剂,经过一系列的交联或缩聚反应来制备生物质碳的方法。此法具有反应时间短、步骤简易、产物比表面积高等优点,但其污染腐蚀大,化学药剂易残留。常用的活化剂主要有 KOH、H₃PO₄、ZnCl₂、CaCl₂、K₂CO₃ 等。

复合活化法是指将化学方法和物理方法结合起来活化的方法，既可以分步进行物理活化和化学活化，也可以同步进行物理活化和化学活化。这种活化方法不论成本还是复杂程度都要高于以上两种方法，但复合活化法能较好地控制孔结构。

3 生物质基碳材料作为氧还原催化材料的应用及作用机理

生物质中除含有碳、氢、氧元素外，一般都含有其他非金属元素，其中氮元素含量较多，生物质在经过炭化、活化处理后，一部分氮元素会掺杂到碳骨架上。根据氮的连接位置不同，碳材料表面氮一般具有三种化学形态^[42]：连接在掺氮碳面边缘的 2 个碳上的氮原子被称为吡啶氮(pyridinic)，带有 2 个 p 电子并与 π 键体系共轭的氮原子被称为吡咯氮(pyrrolic)，与三个 C 原子相连的氮则被称为石墨氮(graphitic)(见图式 1)。



图式 1 氮掺杂碳中不同 N 原子的化学形态

Scheme 1 Different chemical forms of N atom in nitrogen-doped carbon

3.1 生物质基碳材料作为氧还原反应贵金属催化剂的载体

以生物质为原料制备出来的碳材料一般具有发达的孔隙结构、高的比表面积、丰富的表面官能团、超强的吸附能力以及极高的化学稳定性，特别适合做燃料电池阴极贵金属催化剂的载体。Liu 等^[52]对猪骨头先在 450°C 进行一次炭化，接下来用稀 KOH 溶液活化，然后在 850°C 下二次炭化，制备了一种氮掺杂的三维分级多孔碳材料(HPC, 图 1(a))，作为 Pt 纳米材料(Pt NPs)的载体，制成 Pt/HPC 催化剂(图 1(b))。电化学测试表明，与 Pt/Vulcan XC-72 相比，Pt/HPC 有更大的电化学活性表面积和催化活性，电流和稳定性也高于 Pt/Vulcan XC-72。

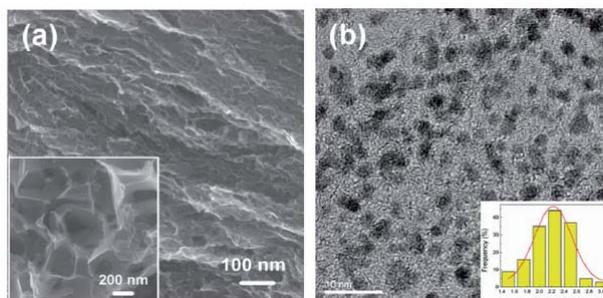


图 1 (a) HPC 的扫描电镜图；(b) Pt/HPC 的高分辨率透射电镜图(插图为粒径分布直方图)^[52]

Fig.1 (a) SEM images of the HPC; (b) HR-TEM image of the Pt/HPC (Inset: Histogram of particle size distribution)^[52]

由于生物质碳材料掺杂有杂原子氮，载体与活性组分之间发生相互作用，改变表层电子结构，进而导致催化剂的催化活性、选择性等性能发生变化。研究表明，氮掺杂至少从三方面改变了铂基催化剂的结构和性能^[44-46]：(1)氮元素的掺杂改变了 Pt NPs 在碳载体上的成核动力学过程，使 Pt NPs 以较小的粒径牢固附着在碳载体上；(2)氮元素最外层有 5 个电子，具有给电子效应，从而增强了碳载体与 Pt NPs

之间结合力,使其与碳载体更稳定地结合,增加了催化剂的寿命;(3)氮元素的掺杂增加了碳载体的导电性,改变了贵金属催化剂的电子结构从而增强催化剂的活性。

3.2 生物质基碳材料作为氧还原催化剂

在氮被引入碳骨架后,因其与碳原子键长、价电子和原子尺寸不同,相邻碳原子附近位点出现缺陷,电荷分布不均匀,碳材料的电中性受到破坏,更有利于成为氧分子吸附和还原的活性中心,具有催化性能。

3.2.1 生物质基碳材料后掺杂处理作为非金属氧还原催化剂 Chen 等^[54]用香蒲(*Typha Orientalis*)的花穗作为原料,先对其进行水热炭化得到炭化水凝胶,然后冷冻干燥得到炭化气凝胶,最后在氨气气氛、800°C 条件下煅烧,获得氮掺杂的多孔碳纳米片。对其进行电化学测试,发现表面布满微孔,比表面积虽然只有 898 m²/g,但是氮含量高达 9.1%,在酸性碱性环境中都有很高的氧还原电化学活性(图 2)。

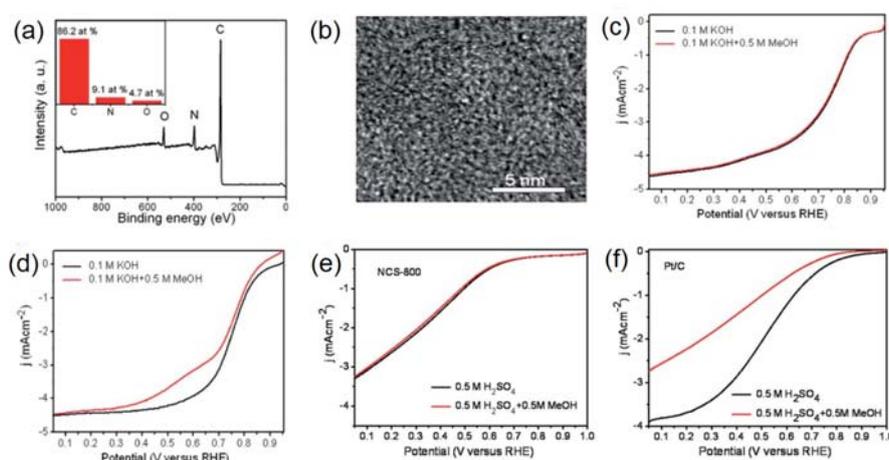


图 2 (a) NCS-800 的光电子能谱图(插图显示 C、N、O 的百分比); (b) NCS-800 高分辨率透射电子显微镜图; (c) (d) NCS-800 和 Pt/C 碱性条件下甲醇干扰旋转圆盘电极伏安图; (e) (f) NCS-800 和 Pt/C 在酸性条件下甲醇干扰旋转圆盘电极伏安图^[54]

Fig. 2 (a) XPS survey of the NCS-800 (Inset: Chart showing the percentages of carbon, nitrogen and oxygen according to XPS data); (b) HRTEM images of the NCS-800; RDE voltammograms in 0.1 mol/L KOH solution at room temperature for (c) NCS-800 and (d) Pt/C with or without 0.5 mol/L methanol; RDE voltammograms in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at room temperature for (e) NCS-800 and (f) Pt/C with or without 0.5 mol/L methanol^[54]

3.2.2 生物质基碳材料直接作为氧还原催化剂 Yang 等^[53]用鸭血作为 N 前驱体,脱水球磨后炭化,与 FeCl₃ 溶液混合,干燥后再进行球磨炭化,制得铁掺杂含氮碳材料(CDB-Fe) (图 3(a))。对其进行电化学测试,在碱性环境中,CDB-Fe 的初始电位达到 33 mV,半波电位达到-120 mV (图 3(b)),非常接近于商业 Pt/C 催化剂,并且 CDB-Fe 具有出色的抗甲醇干扰能力。

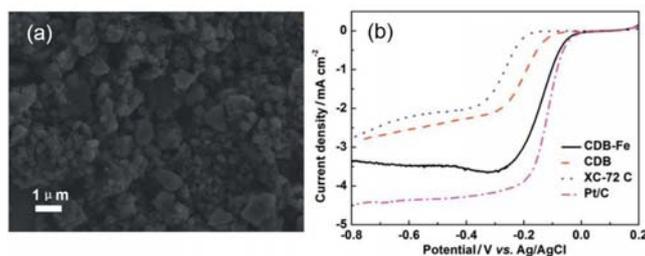


图 3 (a) CDB-Fe 的扫描电镜图; (b) CDB-Fe, CDB, XC-72 和 Pt/C 在 0.1 mol/L KOH 溶液中旋转圆盘电极伏安图^[53]

Fig.3 (a) SEM images of the CDB-Fe; (b) RDE voltammograms for ORR on CDB-Fe, CDB, XC-72 carbon, and Pt/C electrodes in 0.1 mol/L KOH solution^[53]

Ma 等^[55]通过碳化柳絮(Catkins)制备的一种碳微管(CMTs)在经过碳化处理后得到了内径和外径分别

为 3~7 μm 和 4~8 μm 的 CMTs(图 4)。750 $^{\circ}\text{C}$ 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 碳化得到的 CMTs 掺杂有少量的氮(约 1.8%)和磷(约 0.4%)。电化学测试表明, 这些 CMTs 对氧还原反应具有较好的催化活性, 其电子转移数分别是 2.73 和 2.35, 是 2e^- 和 4e^- 结合的还原反应过程, 说明柳絮碳材料可以作为一种廉价的非金属阴极氧还原催化剂。

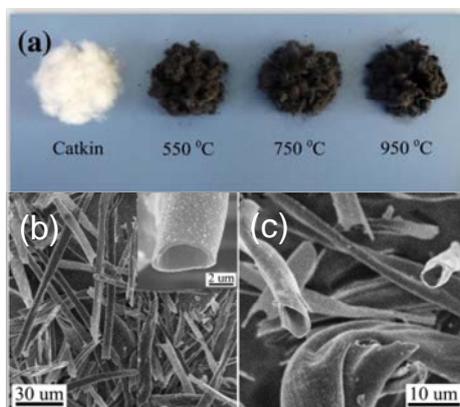


图 4 (a) 柳絮炭化前后照片; (b) 750 $^{\circ}\text{C}$ (c) 950 $^{\circ}\text{C}$ 炭化后扫描电镜图^[55]

Fig.4 (a) Photograph of willow catkins and their carbonized samples; SEM images of willow catkins carbonized samples at (b) 750 $^{\circ}\text{C}$ and (c) 950 $^{\circ}\text{C}$ ^[55]

关于氮掺杂碳材料的催化活性位点一直存在争议^[47]。此前, 一些研究者认为过渡金属和氮掺杂碳材料共同构成催化活性中心(如 FeN_4/C 和 FeN_2/C)^[48], 后来的一些研究成果证明, 在没有过渡金属存在的情况下, 氮掺杂碳材料依然具有较好的催化活性, 但目前还不能准确确定氮掺杂碳材料中何种氮的化学态(吡啶氮、吡咯氮和石墨氮)对氧还原反应催化贡献最大^[46, 49-51]。有研究表明, 吡啶型氮含量越高, 缺陷位越多, 相应的氧还原电催化活性越大^[49, 50], 也有一些研究者认为石墨型氮对氧还原的贡献要大于吡啶型氮^[45, 51]。因此, 何种氮的化学态在氧还原催化过程中起关键作用尚待进一步确认, 值得进一步研究。

综上所述, 生物质基碳材料可以用作贵金属氧还原催化剂的载体, 可以在经过后掺杂处理后作为非金属氧还原催化剂, 也可以直接作为氧还原催化剂。

4 笔者课题组的有关工作

笔者课题组多年来致力于生物质基碳材料氧还原反应催化剂的研究。虽然生物质基碳材料可以作为碳载体或者后掺杂催化剂, 但增加了催化剂的制作成本, 不符合向廉价、高效催化剂发展的趋势, 所以, 我们更倾向于用生物质基碳材料直接作为氧还原反应催化剂。我们先后对天麻、柳叶、发酵大米、竹荪、苋菜红^[56-60]等廉价或废弃植物进行实验, 制备了相应的生物质基碳材料, 并探索了这几种碳材料在电化学领域中应用的可能性和条件。

首先, 在对生物质的选择上, 通过文献调研, 我们发现一些自然界资源丰富、成本低廉的生物质已经成功用于氮掺杂碳材料的制备, 并且在燃料电池阴极氧还原反应催化剂中显示出潜在的应用价值。天麻和竹荪含有丰富碳、氮和氧元素, 预计非常有可能成为氮掺杂碳材料的理想碳氮前驱体。我们利用它们作为碳源和氮源, 通过最为简单、绿色的方法进行炭化活化, 成功合成了新型的氮掺杂碳材料。采用 X 射线衍射和高分辨率透射电镜等技术手段对其结构和形貌进行表征, 结果显示, 由天麻制成的氮掺杂类网状 CMTs 具有无序和大量的中微孔结构(图 5(a, b))、高的比表面积(可达 1271 m^2/g)和大约 3.07% 的氮含量; 由竹荪炭化成的具有多层石墨特征的碳材料(图 5(c, d)), 比表面积达到 1895.5 m^2/g , 含氮量为 2.42%。电化学测试表明, 所制备的氮掺杂碳材料均具有可与商业 Pt/C 催化剂相比的氧还原催化活性, 和优异的耐甲醇干扰、抗 CO 中毒的性能以及优良的持久稳定性。

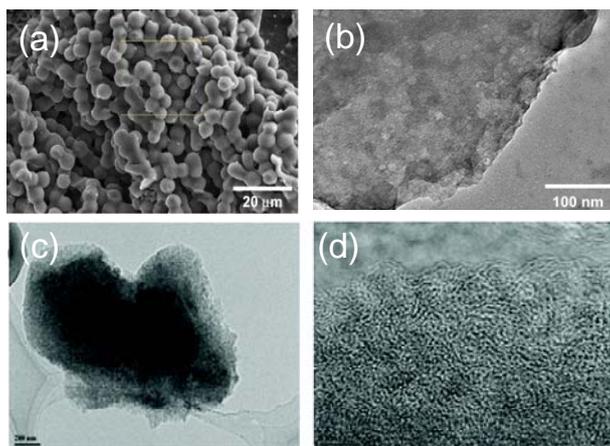


图 5 (a) S1-AZ-800 扫描电镜图; (b) S1-AZ-800 透射电镜图; (c) HAZ-800 透射电镜图; (d) HAZ-800 高分辨率透射电镜图^[56,59]

Fig. 5 (a) SEM image of the S1-AZ-800; (b) TEM image of the S1-AZ-800; (c) TEM image of HAZ-800; (d) high-resolution TEM images of HAZ-800^[56,59]

虽然天麻和竹荪在自然界中含量丰富,但其本身有其他的应用价值,天麻已经成功应用于医药,有治疗头痛、头晕、感冒、癫痫的功效,可以缓解疼痛,消除炎症;竹荪作为菌类植物,含有多种酶和丰富的人体所需蛋白质,应用范围更广,不仅可以药用,而且可以作为食材,具有明目清肺、降血压和胆固醇,防癌抗癌的作用。这些生物质相对于金属 Pt 材料,是非常廉价的资源,但以牺牲其原有自身高的应用价值来换取电化学功能材料,与可持续发展有所偏移。于是,我们把注意力转向更常见更普通甚至是不可食用和药用的生物质材料。大米和柳树是生活中特别常见的食物和植物。在对大米进行发酵处理水热碳化后用稀 ZnCl_2 溶液进行活化,在 700°C 、 N_2 条件热解,用稀盐酸洗至中性,得到的氮掺杂碳球体(N-CSs),比表面积高达 $2105.9 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙率达到 $1.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。电化学性能测试 N-CSs 对氧还原反应有出色的催化活性,良好的稳定性,抗甲醇干扰和抗 CO 中毒能力,除此之外, N-CSs 有很高的比电容,是一种有潜力的电容器电极材料。对柳叶进行水热处理,而后在 700°C 通 N_2 条件下热解,得到高比表面积氧还原电催化剂,该方法避开了活化处理步骤,同时大大降低了成本。

从未来能源和环境的发展来讲,利用生物废弃物为原料来制备电化学功能碳基材料是最理想的。天然苋菜红提取残渣含有丰富的氮元素,很可惜他们都作为废弃物直接投放到环境中,不仅污染环境,又浪费资源。我们课题组就充分利用天然苋菜红提取残渣为原料,在不需任何活化处理条件下直接制得具有优良导电性的高比表面积多孔氮掺杂碳材料。图 6 是相应的过程示意图。该材料表现出优异的氧还原电催化活性,同时呈现出高选择性和强耐久性,有望替代昂贵的 Pt/C 广泛应用为氧还原催化材料。该方法不仅解决了富含有机物的废弃物处理问题,而且制成了有价值的功能性碳材料。

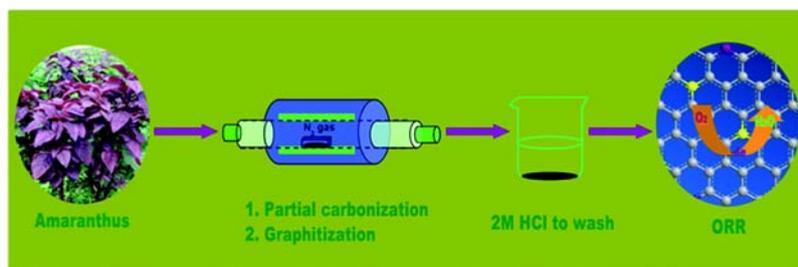


图 6 苋菜红制备 N 掺杂高比表面积碳材料示意图^[60]

Fig. 6 Schematic procedure for the fabrication of N-doped, high surface area carbon from amaranthus waste^[60]

表 2 列出了笔者课题组制备的生物质基碳材料的结构和氧还原催化性能与商业 Pt/C 催化剂的对比。

表 2 几种氧还原电催化剂的催化性能对比^[56-60]Tab. 2 Performance Comparison of several oxygen reduction electrocatalysts^[56-60]

样品	比表面积/(m ² /g)	总孔隙体积/(cm ³ /g)	起始电位/V	半波电位/V	极限扩散电流密度/(mA/cm ²)
柳树叶	1334	/	-0.02 (vs Hg/HgO)	-0.244 (vs Hg/HgO)	3.08 ^[57]
天麻	1721	0.971	-0.06 (vs Hg/HgO)	/	3.75 ^[59]
竹荪	1895.5	1.063	0.089 (vs Ag/AgCl)	-0.072 (vs Ag/AgCl)	3.55 ^[58]
发酵大米	2105.9	1.14	-0.06 (vs Hg/HgO)	/	/ ^[56]
苋菜红	988.43	0.7433	0.27 (vs Hg/HgO)	0 (vs Hg/HgO)	4.38 ^[60]
Pt/C (20wt%)	/	/	0.30 (vs Hg/HgO)	/	4.66

5 结语

综上所述,以生物质为原料制备的碳基氧还原电催化材料有了一定的发展,得到了很有价值的结果。但是有关生物质的选择、碳化方法、所得材料的电催化性能与商业 Pt/C 催化剂的距离等方面还有很大研究空间。生物质是种类繁多、储量丰富、能够可持续利用、对环境友好的廉价原料。生物废弃物是其中一种重要的生物质资源,对于废弃物的利用,部分仅用于直接燃烧为人类提供能源,部分用作农用肥料、动物饲料或者工业原料,这些处理方法对生物质的利用率都很低。随着农耕技术和科技的发展,更为大家熟知的生物质废弃物处理方式是直接焚烧掩埋,这不仅不能使生物质得到充分合理有效的资源化利用,而且生物质燃烧所产生的浓烟及有害物质对环境造成了严重污染。如果将生物废弃物转化为高附加值的碳基氧还原电催化剂,既能解决富含杂原子和有机物的生物废弃物处理问题,又能实现废弃物的资源化利用。生物质碳化后所得碳材料中除氮元素外其他多元素杂原子的影响,或者通过多元素掺杂引入“第二种”甚至多种活性元素,调控掺杂原子的数量、比例等等都可能影响材料对氧还原电催化活性,值得进行深入、系统的研究。多元素掺杂催化剂的氧还原活性的改善并不是简单叠加,而是多种原子相互耦合的协同效应,其研究难度必然会增加。此外,大部分生物质碳材料通常仅适用于碱性条件催化氧还原反应,在酸性介质中性能大打折扣,这严重影响了燃料电池的大规模应用,是亟待解决的问题。

生物质基碳材料作为氧还原催化剂,展现出来了优异的耐甲醇干扰、抗 CO 中毒性能以及具有良好的持久稳定性,将是今后氧还原催化剂研发工作的重要方向。

参考文献

- [1] 毛宗强. 燃料电池. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 衣宝廉. 燃料电池-原理. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] 张瑞芹. 生物质衍生的燃料和化学性质. 郑州: 郑州大学出版社, 2004: 1~50.
- [4] 吴剑之, 马隆龙. 生物质能现代利用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1~195.
- [5] 赵丽媛, 吕剑明, 李庆利 等. 科学技术与工程, 2008, 8(11): 2914~2919.
- [6] 马晓军, 赵广杰, 刘辛燕 等. 功能材料, 2011, 10(42): 1746~1749.
- [7] S Tabata, H Iida, T Horie et al. Med. Chem. Commun., 2010, 1(2): 136.
- [8] A N A El-Hendawy. Appl. Surf. Sci., 2005, 252(2): 287~295.
- [9] M P Elizalde-Gonzalez, V Hernandez-Montoya. Biochem. Eng. J., 2007, 36(3): 230~238.
- [10] J M V Nabais, C E C Laginhas, P J M Carrott et al. Fuel Proc. Technol., 2011, 92(2): 234~240.
- [11] W C Lim, C Srinivasakannan, V Doshi. Sep. Sci. Technol., 2012, 47(6): 886~895.
- [12] X Geng, L X Li, M L Zhang et al. J. Environ. Sci., 25(1): 110~117.
- [13] P Nowicki, J Kazmierczak, R Pietrzak. Powder Technol., 2015, 269: 312~319.
- [14] C C Martins, O Pezoti, A L Cazetta et al. Chem. Eng. J., 2015, 260: 291~299.
- [15] H Deng, G L Zhang, X L Xu et al. J. Hazard. Mater., 2010, 182(1-3): 217~224.
- [16] X Li, W Xing, S P Zhuo et al. Bioresour. Technol., 2011, 102(2): 1118~1123.
- [17] T E Rufford, D Hulicova-Jurcakova, Z H Zhu et al. Electrochem. Commun., 2008, 10(10): 1594~1597.
- [18] T H Liou. Chem. Eng. J., 2010, 158(2): 129~142.
- [19] T G Chuah, A Jumasiah, I Azni et al. Desalination, 2005, 175(3): 305~316.
- [20] E Yagmur, M Ozmak, Z Aktas. Fuel, 2008, 87(15-16): 3278~3285.
- [21] D Schneider, M Escala, K Supawittayayothin et al. Int. J. Energ. Environ., 2011, 2(4): 647~652.
- [22] B S Girgis, A N A El-Hendawy. Micropor. Mesopor. Mat., 2002, 52(2): 105~117.

- [23] K Y Foo, B H Hameed, *Chem. Eng. J.*, 2011, 173(2): 385~390.
- [24] J Mi, X R Wang, R J Fan et al. *Energy Fuels*, 2012, 26(8): 5321~5329.
- [25] A M Ghahfarrokhi, P Moshiri, M Ghiaci. *Appl. Catal. A*, 2013, 456(4): 51~58.
- [26] J C Moreno-Pirajá, R Gomez-Cruz, V S Garcia-Cuello et al. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2010, 89(1): 122~128.
- [27] H J Liu, X M Wang, W J Cui et al. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 4223~4230.
- [28] W T Huang, H Zhang, Y Q Huang et al. *Carbon*, 2011, 49(3): 838~843.
- [29] R Ozao, T Okabe, Y Nishimoto et al. *Energy Fuels*, 2005, 19(4): 1729~1734.
- [30] Q R Qian, M Machida, H Tatsumoto. *Bioresour Technol.*, 2007, 98(2): 353~360.
- [31] 伊晓路, 孙立, 郭东彦 等. *可再生能源*, 2005, 120(2): 31~33.
- [32] W N R W Isahak, M W M Hisham, M A Yarmo et al. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, 16(8): 5910~5923.
- [33] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松 等. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 496~502.
- [34] 郑大锋, 邱学青, 楼宏铭. *精细化工*, 2005, 22(4): 249~252.
- [35] B Hu, K Wang, L H Wu et al. *Adv. Mater.*, 2010, 22(7): 813~828.
- [36] X J Cui, M Antonieth, S H Yu. *Small*, 2006, 2(6): 756~759.
- [37] 刘守新, 孙剑. *无机材料学报*, 2009, 24(6): 1132~1136.
- [38] K B Yang, J H Peng, C Srinivasakannan et al. *Bioresour. Technol.*, 2010, 101(15): 6163~6169.
- [39] 伊晓路, 刘贞先, 郭东彦 等. *现代化工*, 2006, 26(S2): 230~235.
- [40] 张利波, 彭金辉, 夏洪应 等. *武汉理工大学学报*, 2008, 30(12): 76~79.
- [41] 李保强, 贺全志, 罗阳 等. *中国*, CN 101780955. 2010.
- [42] E J Biddinger, D V Deak, U S Ozkan. *Top. Catal.*, 2009, 52(11): 1566~1574.
- [43] K P Gong, F Du, Z H Xia et al. *Science*, 2009, 323(5915): 760~764.
- [44] C Raghuram, K Shankhamala, X Wei et al. *Electrochim. Acta*, 2009, 54(17): 4208~4215.
- [45] R L Liu, D Q Wu, X L Feng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(14): 2565~2569.
- [46] Y K Zhou, R Pasquarelli, T Holme et al. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(42): 7830~7838.
- [47] D S Yu, E Nagelli, F Du et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(14): 2165~2173.
- [48] N P Subramanian, X G Li, V Nallathambi et al. *J. Power Sources*, 2009, 188(1): 38~44.
- [49] Y Tang, B L Allen, D R Kauffman et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(37): 13200~13201.
- [50] Z Chen, D Higgins, H Tao et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(49): 21008~21013.
- [51] S Kundu, T C Nagaiah, W Xia et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(32): 14302~14310.
- [52] H J Liu, Y L Cao, F Wang et al. *Electroanalysis*, 2014, 26(8): 1831~1839.
- [53] H Yang, H Li, H Wang et al. *Full Cells*, 2015, 15(1): 214~220.
- [54] P Chen, L K Wang, G Wang et al. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 4095~4103.
- [55] Y W Ma, J Zhao, L Zhang et al. *Carbon*, 2011, 49(15), 5292~5297.
- [56] S Gao, Y Chen, H Fan et al. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(10), 3259~3678.
- [57] S Gao, Y Chen, H Fan et al. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(18), 6320~6325.
- [58] S Gao, H Fan, S Zhang. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(43), 18263~18270.
- [59] S Gao, H Fan, Y Chen et al. *Nano Energy*, 2013, 2(6), 1261~1270.
- [60] S Gao, K Geng, H Liu et al. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(1), 221~229.