

DOI: 10.13208/j.electrochem.180859

Artical ID:1006-3471(2018)06-0655-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 655-663

Http://electrochem.xmu.edu.cn

质子交换膜燃料电池铂电催化剂的稳定策略

何太平, 木士春*

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 质子交换膜燃料电池使用寿命低是制约其商业化应用的主要瓶颈。其中, 影响质子交换膜燃料电池寿命的一个主要因素是其所广泛使用的贵金属铂基电催化剂在燃料电池苛刻的运行环境下(如可变电压、强酸性、气液两相流等)容易发生降解, 导致电催化剂性能衰减, 从而降低了质子交换膜燃料电池的使用寿命。因此, 如何保持铂基电催化剂的电化学稳定性已成为质子交换膜燃料电池稳定性研究中的重大科学问题。本论文基于作者在该领域的长期研究成果, 评述了应用于质子交换膜燃料电池的铂电催化剂稳定性的研究进展。重点关注了能够大幅改善铂催化剂电化学稳定性的策略, 包括聚合物稳定策略、多孔碳封装/限域稳定策略以及载体稳定策略, 并对这些铂催化剂稳定策略所面临的挑战进行了展望。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 铂催化剂; 载体; 电化学性能; 稳定策略

中图分类号: O646

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)由于具有环境友好、功率密度高、运行温度低等优点而备受关注^[1]。催化剂是 PEMFC 的一个重要组成部分, 目前已商业化的 PEMFC 催化剂是碳担载铂(Pt)催化剂(Pt/C), 即在高比表面积纳米碳(例如碳 Vulcan XC-72, 平均粒径 30 nm)上均匀担载平均粒径为 3~5 nm Pt 纳米颗粒的催化剂。然而, Pt/C 催化剂较低的电化学稳定性是制约 PEMFC 广泛商业化的主要障碍之一。在燃料电池严苛的运行环境下, Pt 纳米颗粒的溶解/再沉积(Oswald 熟化过程)、迁移/聚集、碳载体腐蚀均会导致催化剂性能的衰减^[2-3], 从而严重影响燃料电池的使用寿命。因此, 如何提高催化剂的电化学稳定性已经成为了亟待解决的问题。本文主要总结了作者近期为稳定燃料电池 Pt 催化剂所提出的一些策略, 旨在为今后研究和开发稳定、高效的燃料电池催化剂提供有益的思路。

1 聚合物稳定化策略

针对 Pt 纳米颗粒在载体表面的溶解与团聚问题, 通过使用具有独特分子结构的聚合物材料作为官能化和锚定剂, 对 PEMFC 催化剂进行修饰, 从而增强金属催化剂与载体之间的相互作用, 极

大限制了 Pt 纳米颗粒的迁移、脱落与长大, 有利于增强 PEMFC 催化剂稳定性。由于 PEMFC 催化剂的活性位点均位于由气相、液相与固相构成的三相界面(triple-phase boundary, TPB), 在 TPB 区, 反应物质(氢气、氧气)、质子及电子被有效地运输并参与电化学反应。因此, 如何选择修饰催化剂的聚合物功能材料, 在提高催化剂稳定性能的同时不减少 TPB 反应区, 是研究的难点, 也是研究热点之一。

1.1 多孔聚合物稳定化

如图 1A 所示, 通过与英国巴斯大学 Frank Marken 教授研究组合作, 作者采用了一种具有稳定微孔结构的本征多孔高分子(PIM, polymers with intrinsic microporosity^[4])直接在 Pt/C 催化剂表面进行修饰^[5-6], 成功制备出 PIM 包覆的 Pt/C 催化剂(PIM@Pt/C)。由于 PIM 具有本征稳定的微孔结构, PIM@Pt/C 的传质不受影响, 使得 PIM@Pt/C 与 Pt/C 催化剂的性能相当; 在进行加速老化实验(0.541~0.941 V, 5000 次)后, Pt/C 的电化学活性面积(ECSA)损失 34%, Pt 纳米颗粒平均粒径由 4 nm 增大至 9.2 nm; 而相同条件下 PIM@Pt/C 损失仅为 8%, 粒径由 4 nm 变为 5.6 nm。因此, 经过 PIM 修

饰的 PIM@Pt/C 催化剂的催化稳定性相比较于 Pt/C 催化剂显著提高. 可以看出, 从分子尺度设计材料性质对提高燃料电池 (以及更多应用领域) 催化剂的性能的改善非常重要, 本征多孔 PIM 材料的出现提供了一个新的增加燃料电池催化剂寿命的通用策略.

1.2 质子导体聚合物稳定化

具有质子传导结构的聚合物, 如全氟磺酸 (PFSA, perfluorosulfonic acid), 作为质子导体和粘结剂被广泛应用于 PEMFC 催化层中^[7-16]. 作者采用 PFSA 修饰, 分别在导电碳黑^[13]、导电陶瓷^[14]、碳纳米管^[15]、石墨烯 (graphene, GNS) (图 1B)^[16] 等纳米材料表面构建质子、电子双通道, 制备出应用于燃料电池的新型电催化剂. 通过调控聚合物的量, 可有效减少反应物质在 Pt 表面的传输阻力, 同时由于增加了质子通道, 燃料电池催化的 TPB 反应区得以拓展. 此外, PFSA 还可作为锚定剂, 增加金属-载体间的相互作用. 例如, 作者成功在惰性石墨烯纳米片表面负载了 PFSA 修饰的 Pt 纳米颗粒. 透射电镜 (TEM) 观察结果表明, 所制备的 Pt 纳米粒子均匀地沉积在 GNS 上, 且 Pt 粒径分布在较窄的区间 (1 ~ 4 nm). 通过循环伏安法 (CV) 和氧还原反应 (ORR) 测试发现, 与常规的石墨烯载 Pt 催化剂 (Pt/GNS) 和商业 Pt/C 催化剂相比, 这种新型 PFSA 修饰石墨烯载 Pt 催化剂 (PFSA-Pt/GNS) 显示出更长的电化学循环寿命. 催化剂在不同电化学氧化循环下, ECSA 损失随循环次数的增加而降低, 4000 次 CV 循环后, Pt/C 初始 ECSA 仅保留 6.1%, Pt/GNS 初始 ECSA 保留 35.2%, 而 PFSA-Pt/GNS 仍保留 45.6%. 显然, 经 PFSA 稳定化的 PFSA-Pt/GNS 比 Pt/GNS 和 Pt/C 具有更高的稳定性. 此外, PFSA-Pt/C 比商业 Pt/C 催化剂还表现出了更好的抗一氧化碳 (CO) 毒化性能.

英国伯明翰大学 Pruno Pollet 教授研究组长期对 PFSA 聚合物稳定策略进行跟踪研究^[17-19], 其实验结果也表明聚合物稳定化的确有利于改善催化剂的催化活性并大幅提高催化剂的电化学稳定性. 国内孙公权教授研究组也制备了 PFSA 稳定化 Pt/C 催化剂, 并应用于直接甲醇燃料电池 (DMFC)^[20].

1.3 电子导体聚合物稳定化

导电聚合物 (例如聚吡咯 (PPy) 与聚苯胺 (PANI)) 能够与碳的六元环结构发生 π - π 共轭效应, 同时还能够与 Pt 之间形成强相互作用, 因此利

于提高催化剂稳定性^[21-24]. 如图 1C 中所示^[24], 作者在苯胺保护下, 用乙醇还原法制备了 Pt 胶体颗粒, 然后, CNT 在苯胺溶液中均匀分散; 最后, 苯胺在质子酸 (HCl) 和氧化剂 ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) 存在下聚合. 利用 PANI 与 CNT 碳六元环的共轭效应, PANI 和 CNT 可以牢固地结合在一起. 同时, XPS 测试亦证明了 Pt-N 键的存在. 这些因素均有利于提高 Pt 纳米颗粒在惰性 CNT 表面的均匀性分散 (Pt 纳米颗粒粒径分布在 2.0 ~ 4.0 nm 之间) 以及与载体之间结合力, 从而有力改善催化剂的稳定性. 电化学加速实验发现, Pt/C 催化剂与 Pt/CNT 分别经历 1400 次与 3100 次 CV 循环后, ECSA 下降到初始值的 40%, 而 Pt-PANI/CNT 催化剂在加速了 4500 次循环后, ECSA 仅下降到初始值的 40%, 并且在 5800 次循环之后保持率仍达 38%. 因此, 在相同条件下, 经 PANI 稳定的 Pt-PANI/CNT 催化剂的电化学稳定性是商业 Pt/C 催化剂 3 倍, 比不经稳定化处理的 Pt/CNT 提高了 1.5 倍.

此外, 国内邱建丁教授研究组借鉴作者的 π - π 键合稳定机制模型制备了 PANI 稳定化 Pt/CNT 催化剂, 也具有较高的氧还原反应 (ORR) 活性和电化学寿命^[25]. 重庆大学魏子栋教授研究组也相继报道了一种 PANI 修饰的 Pt/C@PANI 核壳催化剂, 经 1500 次 CV 循环加速 (0 ~ 1.2 V) 后, Pt/C@PANI 的 ECSA 损失为 30%, 而商业 Pt/C 催化剂的损失高达 83%. 该催化剂的高稳定性可归因于聚苯胺壳层的存在有效地阻止了催化剂载体碳的腐蚀^[22].

1.4 质子和电子导体聚合物共稳定化

为进一步优化燃料电池催化反应的三相界面, 作者提出从载体和金属催化剂两方面修饰着手去解决其稳定性问题 (图 1D)^[26]. 首先, 构想在碳载体 (Vulcan XC-72) 表面原位聚合包覆一层导电聚合物 (PANI, 层厚 ~ 2 nm), 得到碳与导电聚合物复合载体材料 (C@PANI); 再采用胶体法还原制备出质子导体 (PFSA) 修饰的 Pt 纳米颗粒; 随后将其担载在 C@PANI 载体表面, 从而得到一种质子和电子导体聚合物共稳定化 Pt 基催化剂 (PFSA-Pt/C@PANI). 电化学测试结果表明, 该催化剂不仅具有良好的氧还原反应 (ORR) 催化活性, 而且经过 6000 周的加速老化实验后, PFSA-Pt/C@PANI 催化剂的 ECSA 和质量活性仅分别损失 28% 和 37% (Pt/C 催化剂的 ECSA 和质量活性损失率分别达到 43% 和 60%), 表现出了优异的稳定性.

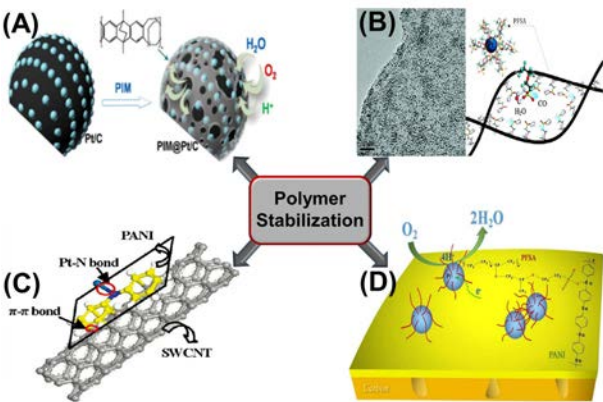


图 1 聚合物稳定化策略:(A)本征多孔高分子稳定化 Pt/C 催化剂^[5];(B)全氟磺酸(PFSA)稳定化 Pt/GNS 催化剂^[16];(C)聚苯胺稳定化 Pt/CNT 催化剂^[20];(D)质子导体与电子导体共稳定化 Pt/C 催化剂^[26]。

Fig. 1 Polymer stabilization strategies: (A) Intrinsically microporous polymer stabilized Pt/C catalyst^[5]; (B) Perfluorosulfonic acid stabilized Pt/GNS catalyst^[16]; (C) Polyaniline stabilized Pt/CNT catalyst^[20]; (D) Proton and electron conductor polymer Co-stabilized Pt/C catalyst^[26].

2 多孔碳封装/限域稳定策略

相比于价格昂贵的有机聚合物,通过多孔碳等无机材料将 Pt 纳米粒子锚定到碳载体上,是低成本制备高稳定性催化剂的有效方法^[27-30]。同时,作者研究表明,在电化学环境下,Pt 对碳具有助催化作用。如果 Pt 与载体碳仅以点对点接触,Pt 纳米颗粒就会因所接触的碳发生电化学氧化而发生迁移

或脱落,从而降低了催化剂的电化学稳定性。如果 Pt 被超薄多孔碳层封装,Pt 与碳之间接触点增多,可以大幅改善催化剂的稳定性^[31]。因此,作者合成了一种超薄多孔碳层封装的纳米 Pt 催化剂。如图 2 所示,通过胶体法合成 Pt 纳米颗粒并在其表面包裹上淀粉聚合物,然后将其负载到纳米导电碳表面,最后在适当的温度下(350 °C)将 Pt 纳米颗粒表面的淀粉碳化,制得导电性较好的超薄多孔纳米碳层(UTCL,ultrathin carbon layer)封装的 Pt 基催化剂(Pt-UTCL/C)^[30]。结构表征显示 UTCL 具有分子级厚度(~0.54 nm)的开放多孔结构,因而不影响催化反应物输入或输出 Pt 表面。电化学稳定性测试发现,催化剂的稳定性相对于商业 Pt/C 催化剂得到很大提升。经加速老化实验,Pt-UTCL/C 中 Pt 纳米颗粒的平均粒径从初始的 2.8 nm 仅仅增加到 5.2 nm,而 Pt/C 中 Pt 纳米颗粒的平均粒径变化为 2.9~8.1 nm。测试结果进一步验证了 UTCL 能够有效地阻止 Pt 纳米颗粒的团聚和从载体表面脱落,从而增加了 Pt 催化剂的稳定性。

此外,作者还利用纳米碳球(20~40 nm)对 Pt 纳米颗粒实施限域,即将 Pt 纳米颗粒限制在由碳纳米球堆积的多孔的狭小空间内,以抑制 Pt 纳米颗粒的自由移动,从而获得具有高稳定性的催化剂^[32]。首先,采用胶体法制备 Pt 纳米胶体,并将其均匀地负载到 gC₃N₄ 表面,然后引入纳米碳球,制得纳米碳球限域的 Pt 催化剂(Pt-gC₃N₄/C)。电化学测试表明,由于多孔结构及导电率的提高,该催化剂具有与商业 Pt/C 相似的催化活性。更重要的是,

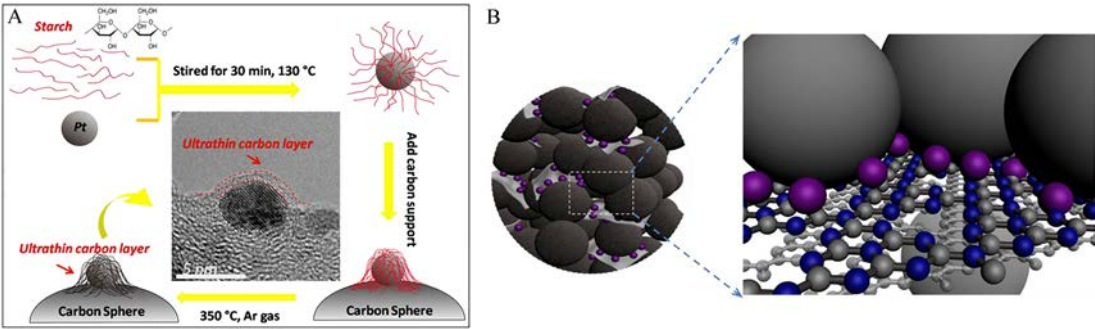


图 2 多孔碳封装/限域稳定策略。(A)超薄多孔碳层封装 Pt 催化剂(Pt-UTCL/C)的制备流程图,中间的图片为 Pt-UTCL/C 的 TEM 照片^[30];(B)纳米碳球对 gC₃N₄ 担载纳米 Pt 颗粒限域作用示意图^[32]

Fig. 2 Strategy for encapsulation and confinement of porous carbon. (A) Synthetic strategy of ultrathin porous carbon layer encapsulated Pt catalysts supported on carbon supports. The image in the middle is a TEM image of the Pt-UTCL/C catalyst^[30]; (B) Schematic illustration of carbon nanosphere (CNS) confined gC₃N₄ supported Pt catalysts^[32].

催化剂的电化学稳定性得到了极大提高: 在 6000 次 CV 循环后, Pt-gC₃N₄/C 的 ECSA 保持率高达 85.0%, 质量活性保持率高达 78.7% (Pt/C 为 32.3%)。

3 载体稳定化策略

选择更加稳定的 Pt 催化剂载体, 是提升 Pt 催化剂稳定性的一项重要策略。该策略通过提升铂催化剂载体的耐腐蚀能力, 同时利用 Pt 纳米颗粒 (Pt NPs) 和载体之间的相互作用, 对 Pt NPs 进行锚定, 从而增强 Pt 催化剂的稳定性^[33-46]。近年来, 新型碳材料, 如碳纳米管、石墨烯及其改性材料, 以及纳米导电陶瓷等材料, 被用来作为 Pt 电催化剂的载体, 在提升催化剂稳定性方面展现出巨大的潜力。

3.1 功能化碳纳米管载体

碳纳米管 (CNT) 凭借着优异的导电、导热以及力学性能, 自 1991 年被发现以来, 就受到了广泛关注^[47-49]。然而, CNT 表面呈现惰性, 将其用作载体时的负载量和稳定性仍有待提高。作者课题组通过与其他课题组合作, 采用间歇微波加热 (IMH) KOH 介质的方法对 CNT 进行功能化改性, 并将其作为甲醇电氧化反应中 Pt 催化剂的载体^[50]。结果表明, CNT-IMH 对于 Pt NPs 的负载量比初始 CNT 提升了 2.1%, 比商业 Pt/C 提高了 6.8%。透射电镜 (TEM) 照片如图 3(A) 所示, Pt NPs 均匀分布在 CNT-IMH 上, 且平均粒径仅为 3.6 nm, 表明 CNT-IMH 对于 Pt NPs 的团聚存在明显的抑制作用。此外, 作者课题组还运用计时电位法测量并对比了 CNT 改性前后电催化剂的抗 CO 中毒稳定性。当电流密度为 3.0 mA·cm⁻² 时, Pt/CNTs-IMH 呈现的电压振荡时间远远长于 Pt/CNTs-pristine 的电压振荡时间。并且, 在电流密度 5.0 mA·cm⁻² 下的 Pt/CNTs-IMH 振荡时间甚至与在电流密度 3.0 mA·cm⁻² 下的 Pt/CNTs-pristine 振荡时间相当。这两点都证明了 Pt/CNTs-IMH 具有更高的稳定性。造成这种高稳定性的原因主要是 CNT 石墨化和功能化程度的提高, 增强了 Pt 颗粒和 CNT 之间的相互作用。以上结果表明, 相对于初始 CNT, 改性后得到的 CNT-IMH 用作催化剂载体呈现出更加优异的负载能力和抗 CO 中毒稳定性。

3.2 功能化石墨烯载体

石墨烯纳米片 (GNS) 具有优异的导电性、高表面积和耐腐蚀性, 可用作催化剂载体^[51-55]。如图 3(B) 所示, 作者课题组在氧化石墨烯 (GO) 上接枝磺酸基团, 采用冷冻干燥辅助法制备得到以磺化还原

氧化石墨烯 (S-rGO) 为载体的 Pt/S-rGO 催化剂^[56]。测试结果表明, Pt/S-rGO 的电化学活性面积比商业 Pt/C 催化剂提升了 56%, 并且在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中进行 2500 周 (0.6~1.2 V) 加速耐久性测试后, Pt/S-rGO 的 ECSA 仍能维持 59.6%, 远大于 Pt/C (17.3%)。如图 3(C) 所示, 作者课题组首次通过氯化法制备出具有核壳结构的 GNS 包覆纳米无定形碳/纳米陶瓷复合物 (a-C@GNS, a-TiC@GNS), 并用作催化剂载体^[57-58]。以 a-C@GNS 为例^[57], 其中, 作为壳的球形 GNS 可用作保护层以减轻无定形碳核的降解, 从而防止 Pt NPs 团聚。透射电镜显示 Pt NPs 的平均粒径仅为 2.8 nm, 小于商业 Pt/C 的平均粒径 3.2 nm。与 Pt/C (33%) 相比, Pt/a-C@GNS, 在 0.1 mol·L⁻¹ 高氯酸 (HClO₄) 中进行 4000 周 (0.6~1.2 V) 循环测试后仍保留其初始 ECSA 的 51%。因此, 功能化石墨烯材料用于燃料电池催化剂载体时可具有优异的电化学稳定性, 显示出广阔的应用前景。

3.3 纳米导电陶瓷载体

陶瓷材料具有高熔点、高硬度、高耐磨性, 高温下不易氧化, 并对酸、碱、盐具有良好的抗腐蚀能力, 因此有希望应用于催化剂载体材料^[58-62]。作者采用纳米 TiB₂、BC₄ 等导电陶瓷作为 Pt 载体获得了较高的电化学稳定性^[14,43,45], 但为了进一步提高纳米导电陶瓷的导电性, 需要将其与碳进行复合 (如 Pt/SiC/C、Pt/ZrO₂-C 等)^[36,62]。例如, 作者将纳米 ZrO₂ 陶瓷装饰在碳表面上, 得到 ZrO₂-C 核壳结构, 并将其作为 Pt NPs 的载体得到 Pt/ZrO₂-C 催化剂。如图 3(D) 所示, 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中经过 2500 周 (0.6~1.2 V) 加速耐久性测试后, Pt/C 商业催化剂的 ECSA 降低了 86%, 而 Pt/ZrO₂-C 可维持到加速前的 41%^[62]。因此, 与 Pt/C 商业催化剂相比, Pt/ZrO₂-C 催化剂的电化学稳定性显著提高。这主要是由于纳米 ZrO₂ 陶瓷的存在使催化剂-载体的抗氧化性得到提升。此外, 在纳米陶瓷修饰碳载体或与碳载体复合的研究基础上, 作者进一步结合之前提出的聚合物稳定化策略, 获得了新的 PF-SA-Pt/TiO₂-C 复合催化剂, 使 Pt 纳米颗粒在三个维度上保持了高的稳定性^[11]。

3.4 杂原子掺杂碳载体

作者初步揭示了氧 (O)、氮 (N) 等杂原子掺杂对碳载 Pt 催化剂的稳定作用。首先, 提出了碳表面的含氧基团对活性金属纳米粒子的双功能作用, 即碳表面含氧基团含量对催化剂的催化活性和稳

定性起着关键作用. 当碳表面含氧基团含量过高时,可以起到增加 Pt 与载体的相互作用,但将会降低催化剂的导电率,影响电催化活性;相反,将会增加催化剂电导率,但 Pt-载体的相互作用力降低,对保持催化剂稳定不利. 因此,通过调控碳表面 O/C 比可以均衡地获得同时具有高催化活性和稳定性的燃料电池催化剂(图 4A),这为提高纳米碳(纳米碳球、碳纳米管、石墨烯等)负载金属催化剂的催化活性与稳定性提供了重要的理论依据. 为此,作者采用氢还原方法调控氧化石墨烯(GO)表面 O/C 比,获得了最佳的 O/C 比(0.14). 在该 O/C 比下, Pt 催化剂可获得最优的氧还原反应(ORR)活性和电化学稳定性^[54].

石墨烯掺杂不仅可以打开能带隙并调整导电类型,改变石墨烯的电子结构^[63],提高石墨烯的自由载流子密度^[64]和导电性,而且还可以增加石墨烯表面的吸附位点^[65],并增强金属粒子与石墨烯的相互作用. 为此,作者采用尿素作为 N 前驱体对 GO 进行掺 N,并在载 Pt 过程中同时实现了对 GO 的还原(RGO). 制备的 Pt/NRGO 催化剂其 ECSA 和 ORR 活性较 Pt/RGO、Pt/GO 催化剂有很大提高.

更重要的是,作者发现 Pt/NRGO 具有更为优越的电化学稳定性,在 1000 周 CV 扫描后, Pt/NRGO 的 ORR 活性几乎没有出现衰减(图 4B). 深入分析认为,这可能是由于 Pt-N 键的存在,以及随着电化学加速的进行,载体表面的 Pt 粒子发生了位移,暴露出的 N-C 活性位替代 Pt 起电催化作用,从而改善了催化剂电化学稳定性^[52]. 此外,对多壁碳纳米管(MWCNT)进行 N 掺杂,在 CV 加速 1000 周后,与未处理的 MWCNT 相比,其电化学稳定性显著提高^[48]. 采用类似的方法对纳米碳球(XC-72)进行 N 掺杂,也获得了很好的电化学稳定性^[37].

3.5 碳载体空间结构调控

二维石墨烯由于具有较大的表面能容易发生自堆叠,严重影响了其作为电催化材料的活性与稳定性. 针对这一科学问题,作者在石墨烯片层之间引入纳米碳球^[53]、纳米陶瓷^[35, 59, 61],设计并构筑了具有三明治、纳米楔结构的三维石墨烯插层结构,有效抑制了石墨烯片层的自堆叠,而且还增大了载体比表面积并改善了传质. 但作者先前研究发现,制备石墨烯/导电陶瓷复合材料过程中很难得到均一的石墨烯/纳米导电陶瓷三明治结构^[60]. 这主要是由于,导电陶瓷的比重较碳材料大,在石墨烯/纳米导电陶瓷的液相混合、沉淀过程中,陶瓷与石墨烯容易产生分相,导致纳米陶瓷不能很好地插入到石墨烯层间. 针对该科学问题,作者采用比重相近原理,重新设计了实验方案. 如图 5 所示,先将 Pt 纳米粒子负载到石墨烯表面以增大石墨烯片层的比重,然后再与纳米陶瓷进行液相混合. 此时,纳米 SiC 被成功地插入到石墨烯层间,形成了具有典型三明治结构的 Pt 催化剂(Pt-RGO/SiC). 测试结果表明,催化剂的 ECSA 要大于石墨烯载 Pt 催化剂(Pt/RGO)及商业 Pt/C 催化剂,而 ORR 质量活性(174 A/gPt@0.9 V)几乎分别是后者的 1.6 倍和 2.4 倍. 更重要的是,催化剂的电化学稳定性也得到了极大改善. 经 10000 周 CV 循环后,其 ECSA 保持率高达 40.3%,远大于 Pt/RGO(28.2%)及 Pt/C(20.7%)催化剂^[59].

为进一步优化石墨烯电极结构,作者选用比重小于 SiC 的 BC₄ 纳米陶瓷作为插层材料,获得了更加有序的三明治结构 Pt 催化剂. 经扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察表明,BC₄ 很少在石墨烯层间发生堆积,形成相对完美的石墨烯/纳米陶瓷三明治结构. 经 10000 周 CV 加速后,其 ECSA

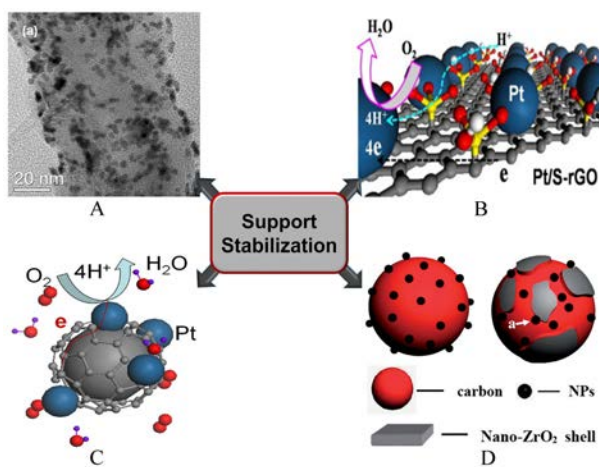


图3 载体稳定化策略:(A)微波功能化碳纳米管载 Pt 催化剂^[50];(B)磺化石墨烯载 Pt 催化剂^[56];(C)GNS 与无定形碳核壳结构载 Pt 催化剂^[57];(D)纳米导电陶瓷载 Pt 催化剂^[62].

Fig. 3 Support stabilization strategies: (A) Microwave functionalized CNT supported Pt catalyst^[50]; (B) Sulfonated GNS supported Pt catalyst^[56]; (C) Core-shell graphene@amorphous carbon composites supported Pt catalyst^[57]; (D) Nanoconductive ceramics supported Pt catalyst^[62].

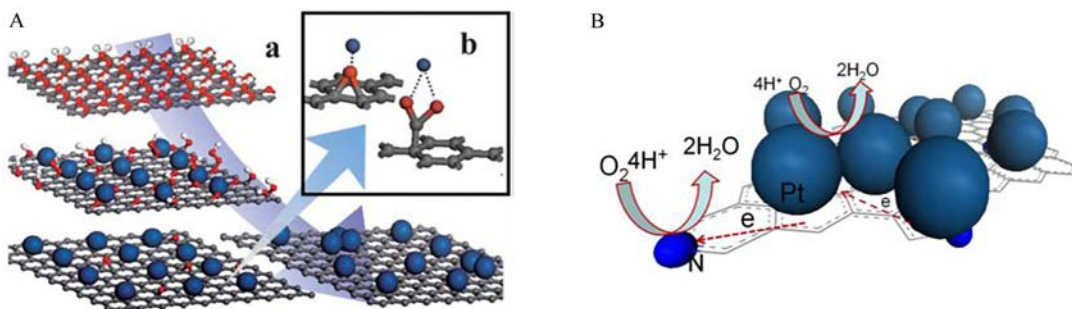


图 4 杂原子掺杂碳载体对稳定 Pt 催化剂示意图. (A) 石墨烯含氧基团对 Pt 催化剂的双功能作用^[54]; (B) 掺氮(N)石墨烯对 Pt 催化剂的稳定作用机制^[52].

Fig. 4 Illustrations of heteroatom doped carbon support stabilized Pt catalysts. (A) Bifunctional function of oxygen-containing group toward activity and stability^[54]. (B) Stabilizing mechanism of nitrogen-doped graphene^[52].

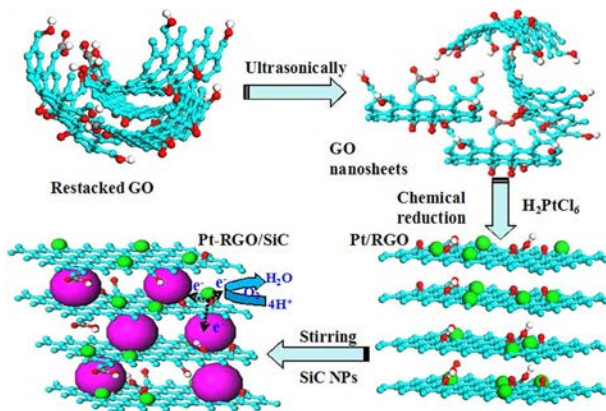


图 5 纳米 SiC 被插入到载 Pt 氧化还原石墨烯层间形成 Pt-RGO/SiC 三明治结构催化剂的过程示意图^[59]

Fig. 5 Illustration of the formed sandwiched architecture catalyst by inserting SiC into platinized RGO (Pt-RGO/SiC)^[59]

保持率高达 45.2%, 远高于 Pt/RGO(29.7%) 和 Pt/C(23.4%)^[35].

4 结 论

本论文基于作者前期的研究成果, 总结并评述了 Pt 催化剂的电化学稳定策略, 主要包括聚合物稳定策略、多孔碳封装/限域稳定策略及载体稳定策略. 研究结果表明, 这些策略均能大幅提高 Pt 催化剂的电化学稳定性. 此外, 为了进一步提高 Pt 催化剂的稳定性, 又将该三种稳定策略进行了交叉研究. 例如, 将聚合物稳定策略与载体稳定策略相结合, 获得了更稳定的全氟磺酸(PFSA)修饰碳纳米管、石墨烯及纳米陶瓷载 Pt 催化剂; 又将三种稳定策略相结合, 获得了新型的 PFSA-Pt/TiO₂-C

复合催化剂, 使 Pt 纳米颗粒在三个维度上均保持了高的稳定性. 然而, 上述实验测试结果主要是在半电池测试条件下获得. 相比于全(单)电池中所使用的全氟磺酸固体电解质(Nafion), 半电池中所使用的硫酸或高氯酸电解质更容易接触到 Pt 表面, 形成更多的 TPB 反应区, 有利于提高催化剂的催化活性和保持其电化学稳定性. 因此, 今后需要更多的全电池测试来检验上述 Pt 催化剂稳定策略的有效性. 此外, 要实现质子交换膜燃料电池车的商业化, 还需要大幅降低电池成本, 即需要进一步将 Pt 用量降低到 $0.125 \text{ g} \cdot \text{kW}^{-1}$ (美国能源部目标). 这就需要对纳米 Pt 进行结构调控, 如采用合金化、核壳化及形貌调控等方法, 或往亚纳米级和团簇化方向发展, 以大幅提高 Pt 催化剂的质量活性和显著降低 Pt 用量. 而当 Pt 用量较低时, 如何更好地保持 Pt 基催化剂的电化学稳定性显得尤为重要. 对于碳担载型 Pt 或 Pt 基催化剂, 对载体碳进行 N、S 或 P 杂原子掺杂或共掺杂可以增强载体-金属的相互作用, 同时由于载体具有一定的催化活性, 在改善催化剂电化学稳定性的同时还有利于保持或提高其电催化活性. 对于非担载型 Pt 或 Pt 基催化剂, 应多从分子设计角度出发, 采用多孔聚合物稳定化或超薄多孔碳封装/限域策略提高其电化学稳定性. 但随着科技发展和对催化剂的更高要求, 未来可能需要在原子尺度上发展新的 Pt 催化剂稳定策略.

参考文献(References):

- [1] Yi B L(衣宝廉). Fuel cells-principles, technologies and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工

- 业出版社), 2003.
- [2] Wang H M(汪虹敏), Wei Z D(魏子栋). Development on stability of catalysts for proton exchange membrane fuel cell[J]. Chemistry Bulletin(化学通报), 2014, 77(1): 3-10.
- [3] Qi L(戚利), Yin Y(殷瑛), Tu W G(涂文广), et al. Preparation of Pt-TiO₂/graphene composites with high catalytic activity towards methanol oxidation and oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(4): 377-381.
- [4] Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, et al. An efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations[J]. Science, 2013, 339(6117): 303-307.
- [5] He D P, Rong Y Y, Kou Z K, et al. Intrinsically microporous polymer slows down fuel cell catalyst corrosion[J]. Electrochemistry Communication, 2015, 59: 72-76.
- [6] He D P, Rong Y Y, Carta M, et al. Fuel cell anode catalyst performance can be stabilized with a molecularly rigid film of polymers of intrinsic microporosity (PIM)[J]. RSC Advances, 2016, 6(11): 9315-9319.
- [7] Nam K W, Song J, Oh K H, et al. Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/graphene as a high-performance oxygen reduction reaction catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(3): 767-774.
- [8] Sarma L S, Lin T D, Tsai Y W, et al. Carbon supported Pt-Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 139(1/2): 44-54.
- [9] Scibioh M A, Oh I H, Lim H T, et al. Investigation of various ionomer-coated carbon supports for direct methanol fuel cell applications[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 77(3/4): 373-385.
- [10] Cheng K, Liu X B, Li W Q, et al. Enhancing the specific activity of metal catalysts toward oxygen reduction by introducing proton conductor[J]. Nano, 2016, 11(5): 1650055.
- [11] Cheng K, Jiang M, Ye B, et al. Three-dimensionally co-stabilized metal catalysts toward an oxygen reduction reaction[J]. Langmuir, 2016, 32(9): 2236-2244.
- [12] Tian Z Q, Jiang S P, Liu Z C, et al. Polyelectrolyte-stabilized Pt nanoparticles as new electrocatalysts for low temperature fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(7): 1613-1618.
- [13] Cheng N C, Mu S C, Pan M, et al. Improved lifetime of PEM fuel cell catalysts through polymer stabilization[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(8): 1610-1614.
- [14] Yin S B, Mu S C, Lv H F, et al. A highly stable catalyst for PEM fuel cell based on durable titanium diboride support and polymer stabilization[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 93(3-4): 233-240.
- [15] He D P, Mu S C, Pan M. Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/carbon nanotube catalysts with enhanced stability and performance for use in proton exchange membrane fuel cells[J]. Carbon, 2011, 49(1): 82-88.
- [16] He D P, Cheng K, Li H G, et al. Highly active platinum nanoparticles on graphene nanosheets with a significant improvement in stability and CO tolerance[J]. Langmuir, 2012, 28(8): 3979-3986.
- [17] Curnick O J, Pollet B G, Mendes P M. Nafion®-stabilised Pt/C electrocatalysts with efficient catalyst layer ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells[J]. Rsc Advances, 2012, 2(22): 8368-8374.
- [18] Curnick O J, Mendes P M, Pollet B G. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(8): 1017-1020.
- [19] Curnick O J, Mendes P, Pollet B. Morphological origins of the enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion®-stabilized colloidal Pt nanoparticles[J]. ECS Transactions, 2010, 33(1): 557-561.
- [20] Zhu S, Wang S, Jiang L, et al. High Pt utilization catalyst prepared by ion exchange method for direct methanol fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 14543-14548.
- [21] Oh H S, Kim K, Kim H. Polypyrrole-modified hydrophobic carbon nanotubes as promising electrocatalyst supports in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11564-11571.
- [22] Chen S G, Wei Z D, Qi X Q, et al. Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(32): 13252-13255.
- [23] Kaewsai D, Hunsom M. Comparative study of the ORR activity and stability of Pt and PtM (M = Ni, Co, Cr, Pd) supported on polyaniline/carbon nanotubes in a PEM fuel cell[J]. Nanomaterials, 2018, 8(5): 299.
- [24] He D P, Zen C, Xu C, et al. Polyaniline functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts[J]. Langmuir, 2011, 27(9): 5582-5588.
- [25] Shi L, Liang R P, Qiu J D. Controllable deposition of platinum nanoparticles on polyaniline-functionalized carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(33): 17196-17203.
- [26] Ye B, Cheng K, Li W Q, et al. Polyaniline and perfluoro-

- sulfonic acid co-stabilized metal catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Langmuir*, 2017, 33(22): 5353-5361.
- [27] Nie Y, Chen S, Ding W, et al. Pt/C trapped in activated graphitic carbon layers as a highly durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50 (97): 15431-15434.
- [28] Cheng N C, Banis M N, Liu J, et al. Extremely stable platinum nanoparticles encapsulated in a zirconia nanocage by area-selective atomic layer deposition for the oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 277-281.
- [29] Rong Y Y, He D P, Malpass-Evans R, et al. High-utilisation nanoplatinum catalyst (Pt@cPIM) obtained via vacuum carbonisation in a molecularly rigid polymer of intrinsic microporosity[J]. *Electrocatalysis*, 2017, 8(2): 132-143.
- [30] Cheng K, Kou Z K, Zhang J, et al. Ultrathin carbon layer stabilized metal catalysts towards oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 14007-14014.
- [31] Kou Z K, Cheng K, Wu H, et al. Observable electrochemical oxidation of carbon promoted by platinum nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3940-3947.
- [32] Cheng K, Zhu K, Liu S, et al. A spatially confined gC_3N_4 -Pt electrocatalyst with robust stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(25): 21306-21312.
- [33] Xu F, Cheng K, Yu Y, et al. One-pot synthesis of Pt/CeO₂/C catalyst for enhancing the SO₂ electro-oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 229(C): 253-260.
- [34] Mu S C, Zhao P, Xu C, et al. Detaching behaviors of catalyst layers applied in PEM fuel cells by off-line accelerated test[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8155-8160.
- [35] Mu S C, Chen X, Sun R H, et al. Nano-size boron carbide intercalated graphene as high performance catalyst supports and electrodes for PEM fuel cells[J]. *Carbon*, 2016, 130: 449-456.
- [36] Lv H F, Mu S C, Cheng N C, et al. Nano silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1): 190-196.
- [37] Lv H F, Wu P, Wan W, et al. Electrochemical durability of heat-treated carbon nanospheres as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(9): 7027-7031.
- [38] Cheng N C, Banis M N, Liu J, et al. Atomic scale enhancement of metal-support interactions between Pt and ZrC for highly stable electrocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1450-1455.
- [39] Xu F, Xu R, Mu S C. Enhanced CO and SO₂-poisoning resistance for CeO₂ modified Pt/C catalysts applied in PEM fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112(12): 304-309.
- [40] Li H G, Cheng N C, Zheng Y, et al. Oxidation stability of nanographite materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(9): 1176-1179.
- [41] Xu R, Xu F, Pan M, et al. Improving sulfur tolerance of noble metal catalysts by tungsten oxide-induced effects [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(3): 764-773.
- [42] Cheng N C, Mu S C, Chen X J, et al. Enhanced lifetime of PEM Fuel cell catalysts using nafion functionalized carbon support[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(5): 2154-2159.
- [43] Lv H F, Peng T, Wu P, et al. Nano-boron carbide supported platinum catalysts with much enhanced methanol oxidation activity and CO tolerance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9155-9160.
- [44] Cheng N C, Li H G, Li G Q, et al. Highly active Pt@Au nanoparticles encapsulated with perfluorosulfonic acid for the reduction of oxygen[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(48): 12792-12794.
- [45] Yin S B, Mu S C, Pan M, et al. A highly stable TiB₂ supported Pt electrocatalysts applied in PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(19): 7931-7936.
- [46] Xu F, Wang D Q, Sa B S, et al. One-pot synthesis of Pt/CeO₂/C catalyst for improving the ORR activity and durability of PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(18): 13011-13019.
- [47] He D P, Mu S C, Pan M. Improved carbon nanotube supported Pt nanocatalysts with lyophilization method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 4699-4703.
- [48] Lv H F, Cheng N C, Mu S C, et al. Heat-treated multi-walled carbon nanotubes as durable supports for PEM fuel cell catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58(5): 736-742.
- [49] Li H G, Zhang X, He D P, et al. Carbon-embedded carbon nanotubes as supports of polymer electrolyte membrane fuel cell catalysts[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(6): 6929-6933.
- [50] Yin S B, Luo L, Qiang Y H, et al. Functionalizing carbon nanotubes for effective electrocatalysts supports by an intermittent microwave heating method[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198(1): 1-6.
- [51] Cheng K, He D P, Peng T, et al. Porous graphene supported Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132(3): 356-363.

- [52] He D P, Jiang Y L, Pan M, et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132: 379-388.
- [53] He D P, Cheng K, Peng T, et al. Graphene/carbon nanospheres sandwich supported PEM fuel cell metal nanocatalysts with remarkable high activity and stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 2126-2132.
- [54] He D P, Cheng K, Peng T, et al. Bifunctional effect of reduced graphene oxides to support active metal nanoparticles for oxygen reduction reaction and stability [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(39): 21298-21304.
- [55] He D P, Tang H L, Kou Z K, et al. Engineered graphene materials: synthesis and applications for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601741.
- [56] He D P, Cheng K, Xiong Y L, et al. Simultaneously sulfonated and reduced graphene oxide as highly efficient supports for metal nanocatalysts[J]. *Carbon*, 2014, 66(2): 312-319.
- [57] Wu H, Peng T, Kou Z K, et al. Core-shell graphene@amorphous carbon composites supported platinum catalysts towards oxygen reduction reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(4): 490-495.
- [58] Wu H, Peng T, Kou Z K, et al. Constructing ultrastable ceramic@graphene core-shell architectures by an *in situ* synthesis strategy as advanced metal catalyst supports towards oxygen reduction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(6): 1160-1167.
- [59] Chen X, He D P, Wu H, et al. Platinized graphene/ceramics nano-sandwiched architectures and electrodes with outstanding performance for PEM fuel cells[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16246.
- [60] Lv H F, Mu S C. Nano-ceramic support materials for low temperature fuel cell catalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(10): 5063-5074.
- [61] Wu P, Lv H F, Peng T, et al. Nano conductive ceramic wedged graphene composites as highly efficient metal supports for oxygen reduction[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(2): 3968.
- [62] Lv H F, Cheng N C, Peng T. High stability platinum electrocatalysts with zirconia-carbon hybrid supports[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 1135-1141.
- [63] Shao Y, Sui J, Yin G, et al. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(1): 89-99.
- [64] Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1752-1758.
- [65] Zhou C, Kong J, Yenilmez E, et al. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes[J]. *Science*, 2000, 290(5496): 1552-1555.

Stabilization Strategies of Pt Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

HE Da-ping, MU Shi-chun*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: The low service lifetime of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) is the main bottleneck for their commercial applications. One of the main factors is that the expensive metal Pt catalyst is easy to degradation under the harsh working environment of PEMFC (such as variable voltage, strong acidity, gas-liquid two-phase flow), which leads to the inevitable decay of the catalytic performance, thus, seriously restricting the lifetime of PEMFC. Therefore, the electrochemical stability of Pt-based electrocatalysts has become an important and hot topic to improve the PEMFC lifetime. In this paper, we review the recent development in enhancing the stability of Pt electrocatalysts for PEMFC, mainly focusing on the achievements obtained by our group, especially, the polymer stabilization strategy, carbon encapsulation/confinement stabilization strategy, and support stabilization strategy. In addition, the challenges in these Pt catalyst stabilization strategies are summarized, and the corresponding measures and future research trends in facing these challenges are suggested.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; Pt catalyst; support; electrochemical performance; stability strategy