

质子交换膜燃料电池中的电化学催化

李 莉, 陈四国, 齐学强, 王耀琼, 季孟波, 李兰兰, 魏子栋 *

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 系统介绍了重庆大学在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 电化学催化方面的研究工作. 指出 PEMFC 成流过程中造成电池性能衰减及寿命短与催化剂和膜电极 (MEA) 相关的主要因素有: 催化剂在载体表面迁移、聚结、溶解, 随同载体腐蚀一并流失, 催化剂中毒, MEA 催化层水淹导致反应气体短缺而引起的“负差效应”以及小分子有机物缓慢的氧化动力学. 重庆大学燃料电池研究小组近年来从分子模拟机理出发, 结合实验求证, 探索制备高活性、高稳定性、高催化剂利用率、抗溺水性电极的方法、技术和手段, 为提高催化剂的寿命和利用率, 降低催化剂成本, 寻求可行的解决办法.

关键词: 燃料电池; 电化学催化; 氧还原; 甲醇氧化; 甲酸氧化; DFT; 电极过程动力学; 抗溺水性; Pt 利用率

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

目前质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 催化剂的成本和催化剂寿命问题是造成燃料电池和燃料电池汽车迟迟不能商业化推广的首要原因^[1]. PEMFC 成流过程中出现电池性能衰减及寿命短与催化剂和膜电极 (MEA) 相关的主要因素有: 1) 目前普遍使用的 Pt/C 催化剂, 由于 Pt 与 C 之间弱的相互作用, 造成 Pt 在碳载体表面的迁移、聚结、溶解. 2) 随同碳载体腐蚀一并流失. 3) 催化剂中毒, 来自重整燃料氢中的 CO、H₂S 以及空气含有的 NO_x、SO_x 和汽车尾气等均可能使催化剂中毒. 4) MEA 催化层水淹导致反应气体短缺而引起的“负差效应”以及小分子有机物缓慢的氧化动力学. 5) 催化层结构不合理, 催化剂利用率低. 6) PEMFC 催化层水淹, 引起电池失效的催化剂假短命问题.

针对上述问题, 本课题组就近年来在高稳定性、高活性、高催化剂利用率燃料电池催化剂开发和电池运行过程的水管理方面之研究进展进行了总结.

1 Pt 催化剂的近表面合金化

获得高稳定催化剂, 不外乎如下几种方法: 增

强催化剂自身的稳定性, 选用更稳定的催化剂载体, 提高催化剂与载体之间的结合力, 提高催化剂抗中毒能力.

即便使用铂族贵金属催化剂, 也无法长期承受 PEMFC 正极的高电位、氧化性和酸性环境. 但如选用含有 3d 轨道的过渡金属 M (如: Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等) 与 Pt 形成的 PM, 即所谓近表面合金催化剂以增强其稳定性, 则被认为是可行的方法^[2-4]. 近表面合金催化剂稳定性提高的原因在于过渡金属 M 于碳表面的锚定效应^[5]. 非常幸运的是, PM 近表面合金不仅表现出优异稳定性的同时, 而且其催化氧还原的活性也有所提高. 这是由于 M 元素使 Pt 的 d 带中心负移, 减弱了氧气还原 (ORR) 中间物种对催化剂的强吸附作用, 利于 ORR 后续反应的进行. 与早期的观点认为第一步电子转移是 ORR 的速控步骤不同^[6-7], 越来越多的研究表明: 催化剂表面难以脱附的中间物种是 ORR 的速控步骤^[8-10]. 荷兰埃因霍温工业大学 Kopper 的分子动力学模拟结果显示^[11], 在体系不存在催化剂情况下, O₂ 分子获得一个电子成为 O₂⁻.

收稿日期: 2009-08-02, 修订日期: 2009-08-26 * 通讯作者, Tel: (86-23) 27402361, E-mail: zdwei@cqu.edu.cn

国家自然科学基金委 (29976047, 20176066, 20476109, 20676156, 20806096), 国家 863 高技术研究计划 (2006AA11A141, 2007AA05Z124), 教育部 (307021, NCET-04-0850) 和重庆市 (CSTC 7348, 8428, CSTC2007AB6012) 科学研究计划资助

的活化能为 $4.185 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而与之伴随的溶剂化重组活化能却高达 $33.480 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这意味着第一步电子转移肯定不是 ORR 的速控步骤. 当然, 发生于外 Helmholtz 面的水分子重组也不会是 ORR 的速控步骤, 否则, 不论是什么电极, ORR 都有相同的反应速率, 这显然与事实不符. 因此 ORR 的速控步骤只能是传统认为的第一步电子转移步骤之外的其他步骤.

不同于化学催化, 电化学催化要求其催化剂 (主要是载体) 应当是电化学惰性的电子导体. 因而, 适用于电化学催化的催化剂载体选择范围非常有限, 这正是碳在电化学中广泛使用的原因. 然而, 原本稳定的且具有高比表面和分散性的碳黑 (carbon black) 在车用 PEMFC 工况下有被氧化腐蚀之虞. 如在停车瞬间, 正极空气出口处的局部电压高达 $1.6 \text{ V}^{[12]}$; 而在加速瞬间或由于电极水淹, 负极氢气供应不足或困难, 造成燃料氢短缺 (fuel starvation), 致使原本是氢气氧化生成质子的反应变成水氧化析出氧气和质子的反应, 其局部电压高达 $2 \text{ V}^{[13]}$. 在如此高的电压下, 无论是碳载体还是金属催化剂其氧化性腐蚀都是很难避免的.

在电弧条件下形成的具有完美石墨结构的碳纳米管 (CNTs), 能够承受 $4000 \sim 5000 \text{ K}$ 的高温, 具有超化学稳定性. 在含氧条件下 870 K 的纯化去除伴随 CNTs 生产俱来的无定型碳, 说明 CNTs 具有很强的抗氧化性. 然而, CNTs 的完美石墨结构, 却与外来物种的结合倾向很小. 因此, 使用之前经过适度处理是必须的. 如适度氧化并在管壁引入 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 等官能团, 这些官能团可为 Pt 提供沉积活性位. 基于电子在 CNTs 的功函高于 Pt 盐的特点, 可以利用 CNT 中丰富的电子, 在不添加额

外还原剂的情况下, 实现 Pt 盐在 CNTs 上的自还原沉积^[14]. 研究表明由此而制备的 $\text{Pt}_5\text{Ni}/\text{CNTs}$ 催化剂结合了过渡金属对 Pt 的锚定效应和 CNTs 的抗腐蚀性, 具有更高的稳定性和催化 ORR 活性^[15].

为了进一步提高 Pt 与 CNTs 的结合力, 受金属纳米线自组装巯基定向原理的启发, 作者试将巯基引入 CNTs, 借此改善 Pt 与 CNTs 的结合力, 抑制 Pt 的迁移和团聚, 并用 Au 修饰的 Pt 催化剂, 以期提高 Pt 的抗氧化电位, 降低 Pt—O 氧化物的生成, 提高 Pt 催化剂活性^[16], 结果如图 1 所示^[17]. DFT 计算证实^[18], 碳管上巯基化的 S 原子能保持碳管固有的高抗腐蚀性, 并能有效提高负载 Pt 的氧化电位, 从而提高巯基化负载催化剂的稳定性.

纳米颗粒的金属氧化物 TiO_2 也是载体的热点材料, 具有较好的化学稳定性、耐腐蚀性和催化增强作用. 在金属钛基体上阳极氧化产生 TiO_2 纳米管, 以其负载铂族催化剂, 结果发现^[19-20]: 碳 C 载体上, Pt 的催化活性好于 Pd; 而 TiO_2 载体上, Pd 的活性却好于 Pt. DFT 研究发现活性翻转的原因是^[20] TiO_2 载体可有效地增大 Pd/ TiO_2 HOMO 轨道的空间尺寸, 使其与 O_2 的 LUMO 轨道实现最大重叠 (见图 2); 而且 Pd 与 TiO_2 表面 O 的强相互作用, 也削弱了中间物种 O_{ads} 在 Pd 上的吸附, 利于 ORR 后续反应进行.

外来气体的毒化作用是氢氧 PEMFC 催化剂失活因素之一. 通过 Mo 对 Pt 的掺杂^[21], 发现 Mo 的掺杂有效减弱了毒性物种 (SO_2 、S、 SO_3 、 NO_2 、NO) 在 PMo 表面的吸附; 且 PMo 能在毒性物种吸附前后, 仍然有效地保持原有电子构型, 从而能在毒性物种存在情况下保住原有的催化活性, 如图 3 所示.

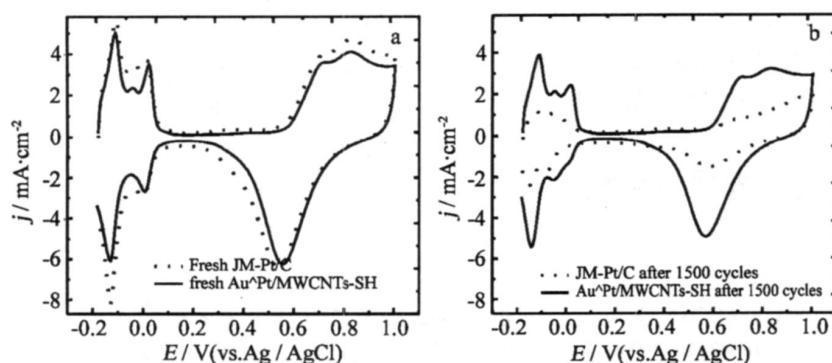


图 1 JM-Pt/C 与 Au-Pt/MWCNTs-SH 催化电极 1500 圈 CV 扫描前 (a) 后 (b) 的 CV 曲线

Fig 1 CV curves of electrodes made from JM-Pt/C and Au-Pt/MWCNTs-SH before (a) and after 1500 cycles (b)

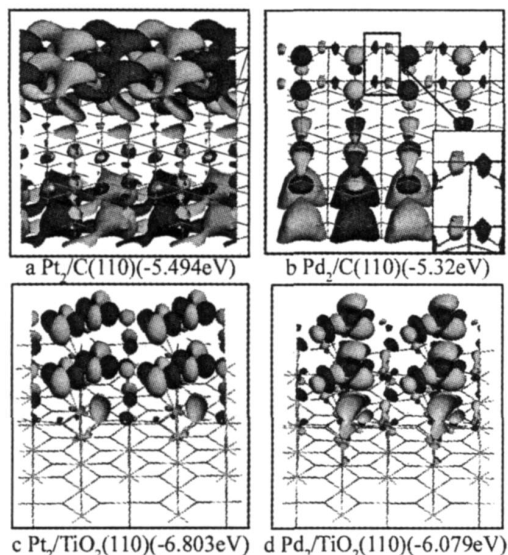


图 2 担载在 C(110)、TiO₂(110)上的 Pt₂、Pd₂ HOMO 轨道及其能级值

Fig 2 HOMO shapes of the Pt₂ and Pd₂ supported on C(110) and TiO₂(110)

The data in the parentheses are the energy of corresponding HOMO₂

2 催化剂利用率

提高催化剂利用率,是降低燃料电池贵金属催化剂用量和成本的关键.在 PEMFC 的多孔催化层中,只有处在既有连续电子传输通道直达集流极(双极板),又有连续离子传输通道直达质子膜,还有连续气体通道直达扩散层上的 Pt,即处在所谓有效三相界面上的 Pt^[22-24]上才能持续不断地进行电化学反应,成为有效的催化剂.但目前广泛使用的方法无非是将催化剂 Pt/C、Nafion 溶液和溶剂制成墨水(ink)或喷涂,或涂刷,或印刷在气体扩散层或质子膜上,不能保证 Pt 都能存在于上述的有效三相界面上, Pt 的实际比例非常低,见诸报道的 Pt 利用率仅从 0.5%到 50%不等^[10, 25-27].

直接电化学沉积与“离子交换—还原沉积”能够实现将金属催化剂选择性地沉积在既有电子通道,又有离子传输通道的与质子膜接触的载体上,显示了比传统的以质子交换膜电解质溶液粘接 Pt/C 的方法更高的催化剂利用率.但是,直接将贵金属 Pt 沉积在多孔电极上时也会遇到^[28]诸如沉积过程的析氢,降低电沉积 Pt 的效率;由于析氢造成电极与溶液界面 pH 升高,电解质局部水解;氢

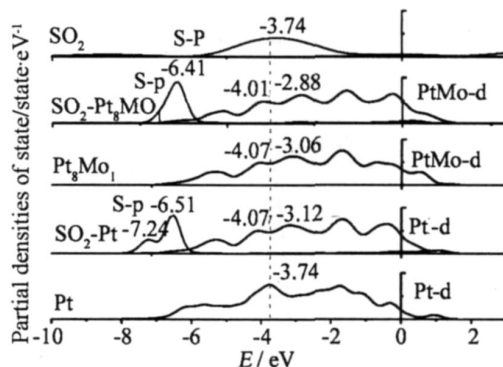


图 3 SO₂ 及 Pt、PMo 吸附 SO₂ 前后的分态密度图

Fig 3 Partial densities of state (PDOS) of SO₂, PMo, and Pt before and after SO₂ adsorption

气泡阻塞 Pt 盐向多孔电极内部渗透,造成 Pt 仅沉积在多孔电极的外表面且晶粒尺寸粗大等等问题.

表面活性剂 CTAB 具有抑制水溶液电沉积 Pt 的析氢作用,从而使电流效率从 13% 提高到 78%^[29].遗憾的是,CTAB 对所用催化电极的目的反应,即氢气氧化和氧气还原,也有明显的抑制作用,况且要从多孔电极中彻底干净地清除表面活性剂并不是一件容易的事.虽然借助调制脉冲法于多孔碳电极上电沉积 Pt 催化剂,可有效地限制析氢反应,并使 Pt 的沉积效率提高到 69.9%,但沉积的铂晶粒尺寸仍达 30 nm 左右^[30-32],与尺寸仅有 2~3 nm 的 Johnson-Matthewy 商用催化剂 JM-Pt/C 相比,并不具有优势.

为了克服直接电化学沉积铂带来的缺点,可预先将纳米尺度的、具有很高的析氢过电位的 Cu 电沉积在质子交换膜粘接的多孔碳电极上,形成碳载 Cu 电极.然后,利用沉积的 Cu 与 Pt 盐之间的化学置换反应,构筑 Pt/C 燃料电池催化剂.就这样,克服了由直接电化学沉积 Pt 导致的析氢、水解、颗粒粗大等问题.考虑到成核过电位和多孔电极电容效应,在两步法沉积 Cu (TSD) 的基础上^[33],又提出四步电沉积法 (FSD) 沉积 Cu 技术^[15].图 4 表明, FSD 方法制备的电极具有很高的 Pt 利用率.

3 抗溺水性气体多孔电极

PEMFC 可以看作是一个正极不断生成水的发电装置.如果生成的水不能有效排出,就会造成正极水淹.此时,催化层氧气供应不足,原本在高电位下进行的氧还原反应,就会被可在低电位下进行的 H⁺ 还原反应取代,电池端电压由正转负,形成

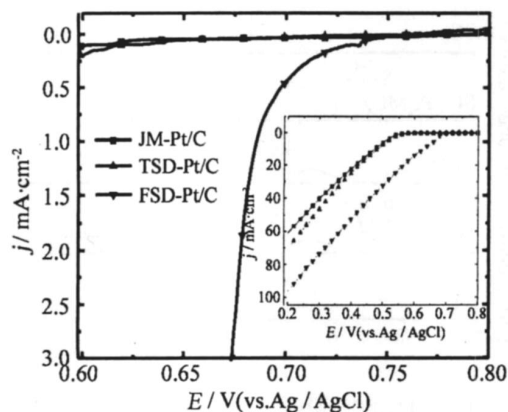


图 4 JM-Pt/C、TSD-Pt/C和 FSD-Pt/C 电极电催化氧化还原伏安曲线 电极 Pt 含量依次为 0.27, 0.10 和 0.06 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig 4 ORR currents of the JM-Pt/C, TSD-Pt/C and FSD-Pt/C electrode in O_2 -saturated $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions, where Pt loadings are 0.27, 0.10 and 0.06 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively

所谓“负差效应”,加之催化层活性区域减小,导致催化剂利用率降低。目前大部分研究致力于系统设计和工程方面的改进,但难免会带来严重的寄生功率损耗。就小功率便携式 PEMFC 而言,由于其容许的空间和能量有限,不可能采用主动型排水装置。对于大功率的燃料电池系统,虽然允许采取增加气体流速,强制排除水分措施,但是,这些方法只能排除双极板流场中的水分,无法有效解决夹藏在多孔电极孔隙中的水,而 PEMFC 生成的第一滴水恰恰是出现在气体多孔电极的催化层中。

正极水淹造成催化层氧气供应不足的核心问题是:非极性的 O_2 分子在极性水分子溶剂中的溶解度太低,而在 PEMFC 工作温度下 (60°C) 下,由于水的蒸汽压增大, O_2 分压减小, O_2 在水中的溶解度还会进一步减小。作者依据“相似相溶原理”,在电极微孔中预先加入对 O_2 有很高溶解度的非极性硅油,以使部分孔隙成为气体独占的传输通道,确保氧气的供应不会因为水的堵塞而中断。而未被硅油占据的孔隙则作为反应生成水的固定排除通道,从而实现了气体传输与水排出通道的有序分离。选用的硅油除了对 O_2 有很高溶解度外,还必须符合有尽可能低的黏度、蒸汽压,尽可能高的闪点,电化学惰性等。分子量在 2000 左右的二甲基硅油 (DMS) 恰恰满足上述要求。我们通过将 DMS 渗入到传统 Pt/C 气体多孔电极 (CPE) 中,发明了一种抗溺水性气体多孔电极 (AFE) [34-35]。图 5 显示,含

有 AFE 正极的 PEMFCs 比含有 CPE 传统正极的 PEMFCs, 在无增湿条件下, 电池的功率从 $1.01 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 $1.33 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在过增湿条件下 ($156\% \text{ RH}$), 电池的功率从 $0.6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 $1.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而且过增湿后, CPE 仅能坚持 3 h 正常放电, 而 AFE 却能坚持 12 或 17 h 正常放电。研究表明, DMS 主要存在于孔径为 $20 \sim 70 \text{ nm}$ 的孔隙中 [34], 而发生在直径为 $20 \sim 70 \text{ nm}$ 孔隙中最难解决的水淹问题, 却被 AFE 电极很好地解决了。

AFE 电极的设计构想, 也成功地应用于碱性燃料电池, 解决了金属/空气电池气体电极的水淹问题 [35] 和直接甲醇燃料电池 CO_2 “液封效应”问题, 如 DMS 为 CO_2 提供独占的溢出通道 [36]。

鉴于 MnO_2 具有与氧化还原的 Nemst 电位, 于传统 Pt/C 电极添加 MnO_2 制成 MnO_2 -Pt/C 复合电极。在水淹缺氧状态下, 由与 ORR 有着相近 Nemst 电位, 即由 MnO_2 的还原反应代替氧还原维持正极运作以消除负差效应 [37]。

4 小分子有机物的氧化

小分子有机物氧化反应乃是便携式燃料电池的负极反应, 其中甲醇催化氧化研究最为广泛。

尽管甲醇氧化的热力学电位 0.02 V (vs SHE) 十分接近氢电极, 但迄今没有人在 0.4 V (vs SHE) 以内实现甲醇氧化。究其原因, 甲醇的吸附、脱氢、氧化被欠电位沉积的氢 (H_{upd}) 阻挡于电极之外, 而 H_{upd} 的脱附在 0.4 V 以前不会结束。要实现低电位下甲醇氧化, 比起广泛进行的甲醇氧化中间物 CO 去除, 以及低电位下甲醇脱氢机理研究似乎是更为优先的课题 [38-39]。

从头算研究表明 [40], 甲醇在铂低指数晶面的脱氢步骤是一个结构敏感步骤。甲醇氧化反应的结构敏感性不仅与甲醇和 CO 的吸附有关, 还受到欠电位沉积 H_{upd} 脱附和含氧物种 OH_{ads} 形成的影响。文献 [18] 指出: 与 Pt(110) 面相比, 外加电势下, 具有较低 d 带中心的 Pt(111) 在低电位下易发生 H_{upd} 的脱附; 具有较少剩余电子的 Pt(111) 面更利于低电位下 H_2O 中 $\text{O}-\text{H}$ 键的极化和 OH_{ads} 的形成。该结论预示较低电位下, Pt(111) 较 Pt(110) 面更易于甲醇的吸附和 CO 的氧化。另外, 溶剂环境对甲醇的氧化机理的影响也不容忽视, 如 Pd 催化剂仅在碱性介质下才对甲醇有催化活性。酸性介质中无任何活性, DFT 计算表明: 对 Pd 催化剂, 甲醇分子只在碱性介质中受到活化 [41]。

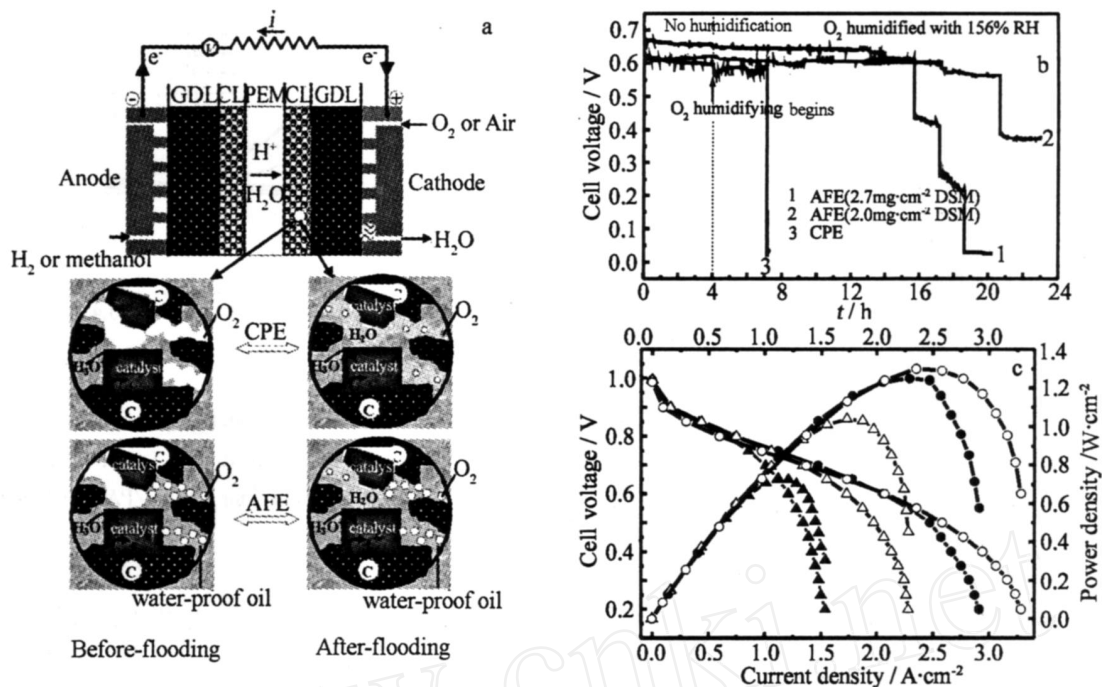


图 5 传统 Pt/C 电极 (CPE) 和抗溺水性气体多孔电极 (AFE) 中水淹发生前后 (a) 分别和以 AFE 或 CPE 为正极的 MEA 在 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下放电的电压 ~ 时间曲线 (b) 及以 CPE 为负极 AFE 为正极在没有氧增湿 (○) 和氧气相对湿度为 156% (●) 情况下的单电池和分别以 CPE 为正、负极在没有氧增湿 (Δ) 和氧气相对湿度为 156% (▲) 情况下的单电池极化曲线 (c)

Fig. 5 Schematic processes happening in the CPE and the AFE (a), and the cell voltage vs time of a MEA with an AFE or CPE as cathode at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b), and cell voltage and power density vs. current density of a single cell with a CPE anode and an AFE cathode in the case of no O_2 humidification (○) and O_2 humidification at 156% RH (●), and a single cell with two CPEs in the case of no O_2 humidification (Δ) and O_2 humidification at 156% RH (▲) (c)

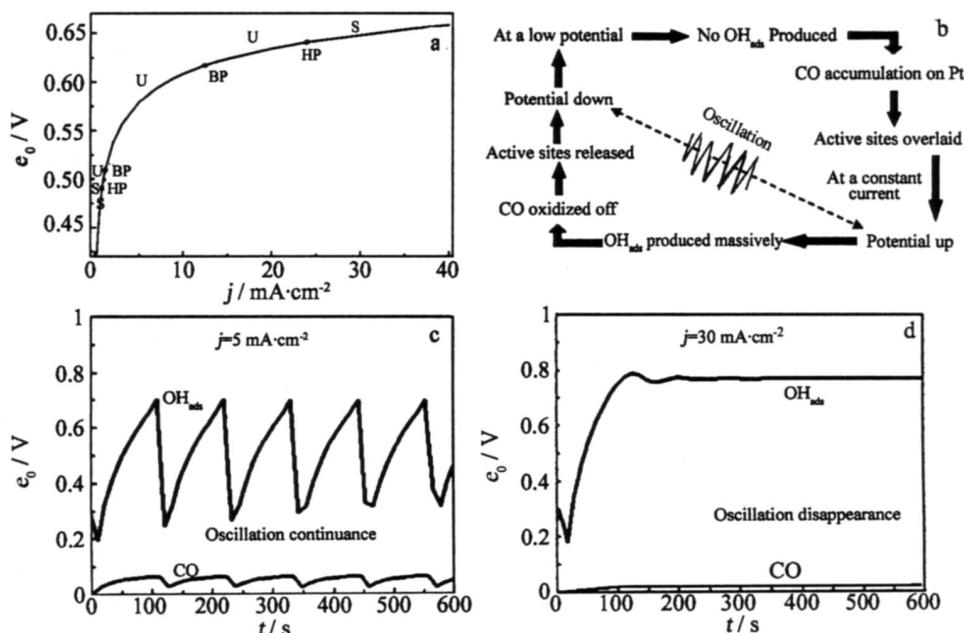


图 6 定态解 e_0 随电流密度 j 的变化 (a) 及其电位振荡机理 (b) 和 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) 和 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d) 电流密度下, 表面物种 CO 和 OH_{ad} 覆盖度随时间振荡的模拟结果

Fig. 6 The steady state e_0 varying with current density j (a), mechanism of potential oscillation (b), and simulated oscillation pattern of CO (x) and OH_{ad} (y) coverage at $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) and $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d)

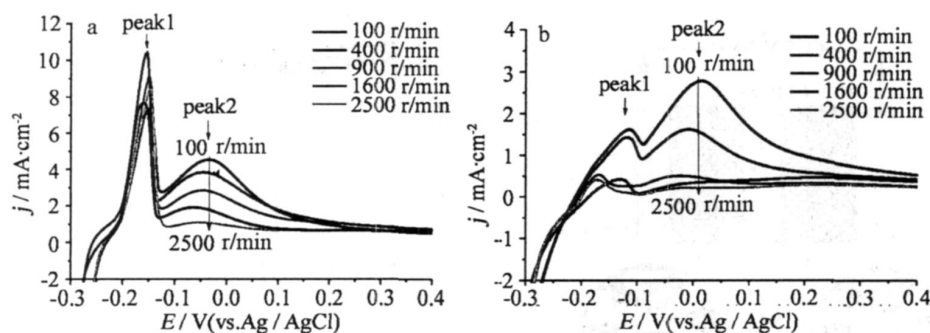


图 7 甲酸在旋转圆盘电极 Pd/PAN/GCE (a) 和 Pd/GCE (b) 在不同转速下的阳极氧化 LSV 曲线

电解质为 $10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 扫速为 $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Pd 含量约 $0.14\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig 7 LSV curves of electrodes Pd/PAN/GCE (a) and Pd/GCE (b) at labeled rotation speeds in $10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at a sweeping rate of $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Pd loadings are about $0.14\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ for both Pd/PAN/GCE and Pd/GCE

作者还利用欠电位 upd 方法在 Pt 表面沉积亚单层的 Ru 和 Sn, 制备出易生成 OH 的 upd-Ru/Pt, upd-Sn/Pt 和 upd-RuSn/Pt 电极^[42-46]. 参照 Au 能够催化磷酸氧化 CO 的报导^[47-48], 尝试在甲醇溶液中加入磷酸, 从而促进了在 Au 修饰的 Pt 电极上甲醇氧化中间产物 CO 的快速氧化^[49].

另一方面, 作者又根据甲醇氧化过程电位振荡与氧化电流的依赖关系, 建立了表征甲醇电化学氧化过程电位振荡的非线性动力学模型^[50]. 定态稳定性分析 (图 6a) 得知, 体系定态解的稳定性随外控参数 j 而变化, 通过改变外控 j 可以使体系远离或接近平衡态, 图中 HP 代表 Hopf 分叉点, BP 代表分叉点, U 代表不稳定解分支, S 代表稳定解分支. 模拟 (见图 6b ~ d) 发现 CO 是产生电化学振荡的诱因; 含氧物种 OH_{ads} 在 Pt 表面的生成与消失乃是维系振荡的直接原因; 电极电位对 CO 和含有 OH_{ads} 参与反应的耦合反馈作用是振荡的动力学行为根源.

甲酸是一种较好的甲醇替代燃料. 聚苯胺 (PAN) 具有良好的导电性和分散性, 但仅在酸性介质中才呈现质子传递的特性 (对催化层深处参与电极反应的质子传入或传出非常有益), 利用这一特点, 结合 Pd 在强酸性介质中的弱稳定性, 选择弱酸性硫酸铵作介质, 研究 Pd-PAN 对甲酸的催化氧化性能^[51]. 图 7 显示: 相对于未被 PAN 修饰 Pd 电极, 修饰后的 Pd 电极, 甲酸氧化反应主要发生在低电位区 (peak 1). 高电位区峰电流随转速升高而降低 (peak 2) 的出现, 说明甲酸在 Pd 催化下的氧化是一个经历了弱吸附中间物的过程, 该中间物需要

在更高的电位下氧化, 但因在电极上的吸附并不强烈, 增大 RDE 的转速, 可以把它甩出 RDE 之外, 使氧化电流减小.

5 结 论

燃料电池催化剂的稳定性、活性和利用率可以采用下列措施得以改进:

- 1) 通过催化剂近表面合金化, 调节贵金属催化剂的 d 带中心, 提高其催化活性和稳定性;
- 2) 选用抗腐蚀性的载体, 载体表面须经适当处理以增强载体与催化剂的结合力, 通过载体调控催化剂的电子构型, 进一步提高催化剂的活性和稳定性;
- 3) 多孔电极催化层尽可能地有序化, 是提高催化剂利用率, 降低催化剂担载量的有效途径;
- 4) 在膜电极中, 将产物水和反应气传输通道分离, 是避免多孔电极水淹有效的解决方案.

参考文献 (References):

- [1] Tang R, Wei Z D, Shao Z G. Review about durability of PEMFC electrocatalysts [J]. Battery, 2009, 39 (1): 45-47.
- [2] Wei Z D, Guo H T, Tang Z Y. Reduction of oxygen on supported Pt-Fe-Co alloy catalyst with high surface area [J]. Chinese J Catal, 1995, 16 (2): 141-144.
- [3] Wei Z D, Guo H T, Tang Z Y. Heat-treatment of carbon based catalysts carrying Pt binary alloy: Influence on corrosion resistance and particle size [J]. J Power Sources, 1996, 62 (2): 233-236.
- [4] Wei Z D, Guo H T, Tang Z Y. Stabilization of platinum

- on carbon-based air electrodes [J]. *J Applied Electrochem*, 2000, 30(6): 734.
- [5] Wei Z D, Yin F, Li L L, et al Study of Pt/C and Pt-Fe/C catalysts in the light of quantum chemistry [J]. *J Electroanal Chem*, 2003, 541(1): 185-191.
- [6] Norskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(46): 17886-17892.
- [7] Sidik R A, Anderson A B. Density functional theory study of O_2 electroreduction when bonded to a Pt dual site [J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 52(1/2): 69-76.
- [8] Shao M H, Liu P, Zhang J L, et al Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(24): 6772-6775.
- [9] Stamenkovic V, Mun B S, Mayrhofer K J J, et al Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the electronic structure [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(18): 2897-2901.
- [10] Nilekar A U, Mavrikakis M. Surface segregation energies in low-index open surfaces of bimetallic transition metal alloys [J]. *Surface Science*, 2009, 603(1): 91-96.
- [11] Harting C, Koper M T M. Molecular dynamics simulation of the first electron transfer step in the oxygen reduction reaction [J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 532(1/2): 165-170.
- [12] Shen Q, Hou M, Liang D, et al Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2009, 189(2): 1114-1119.
- [13] Liang D, Shen Q, Hou M, et al Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation [J]. *J Power Sources*, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.059.
- [14] Wei Z D, Yan C, Tan Y, et al Spontaneous reduction of Pt(IV) onto the sidewalls of functionalized multi-walled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction in PEMFCs [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(7): 2671-2677.
- [15] Liao M J. Study of ultra low Pt-loading and alloy catalysts for fuel cell [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [16] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, et al Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters [J]. *Science*, 2007, 315(5809): 220-222.
- [17] Tang R. Thiol enhanced stability of Au/Pt nanoparticles onto multiwalled carbon nanotubes [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [18] Li L. DFT study of Pt-based catalysts used in PEMFCs [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [19] Fu Y, Wei Z D, Chen S G, et al Synthesis of Pd/TNTs/Ti for oxygen reduction reaction in acidic solution [J]. *J Power Sources*, 2009, 189(2): 982-987.
- [20] Li L, Wei Z D, Zhang Y, et al DFT study of difference caused by catalyst supports in Pt and Pd catalysis of oxygen reduction reaction [J]. *Sci China Ser B: Chem*, 2009, 52(5): 571-578.
- [21] Xia M R. DFT study of Pt/Mo anti-poisoning capability to SOX and NOX [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [22] Wei Z D, Guo H T, Tang Z Y. Numerical analysis of the gas diffusion layer model of PAFC air electrode [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 1996, 12(11): 1022-1026.
- [23] Wei Z D, Tan J, Fu C. An analysis of interface structure of PAFC air electrodes [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2001, 17(10): 892-897.
- [24] Wei Z D, Ran H B, Liu X A, et al Numerical analysis of Pt utilization in PEMFC catalyst layer using random cluster model [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(15): 3091-3096.
- [25] Shao M H, Liu P, Zhang J L, et al Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(24): 6772-6775.
- [26] Stamenkovic V, Mun B S, Mayrhofer K J J, et al Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the electronic structure [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(18): 2897-2901.
- [27] Paulus U A, Veziridis Z, Schnyder B, et al Fundamental investigation of catalyst utilization at the electrode/solid polymer electrolyte interface: Part I Development of a model system [J]. *J Electroanal Chem*, 2003, 541(16): 77-91.
- [28] Wei Z D, Chan S H, Li L L, et al Electrodeposition of Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(11): 2279-2287.
- [29] Wei Z D, Sun C X, Hong Y. A method to restrain hydrogen evolution in process of electrodeposition catalysts for PEMFCs: CN, 1599106A [P]. 2004.
- [30] Liu Y, Wei Z D, Chen S G, et al PEMFC electrodes

- platinized by modulated pulse current electrodeposition [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2007, 23(4): 521-525.
- [31] Liu Y. Study of PEMFC electrodes platinized by modulated pulse current electrodeposition [D]. Chongqing: Chongqing University, 2006
- [32] Wei Z D, Chen S G, Liu Y, et al. Electrodepositing Pt by modulated pulse current on a nafion-bonded carbon substrate as an electrode for PEMFC [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(42): 15456-15463.
- [33] Wei Z D, Feng Y C, Li L, et al. Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2008, 180(1): 84-91.
- [34] Ji M B, Wei Z D, Chen S G, et al. A novel anti-flooding electrode for proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(2): 765-771.
- [35] Ji M B. Study of Anti-flooding gas [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [36] Ji M B, Wei Z D, Chen S G, et al. A novel anode for preventing liquid sealing effect in DMFC [J]. *Intern J Hydrogen Energy*, 2009, 34(6): 2765-2770.
- [37] Wei Z D, Ji M B, Hong Y, et al. MnO_2 -Pt/C composite electrodes for restraining voltage reversal effect of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 246-251.
- [38] Wei Z D, Li L L, Li L, et al. Mechanism of methanol oxidation on electrocatalysts [J]. *Chemistry (in Chinese)*, 2004, 67(1): 9-14.
- [39] Li L L, Wei Z D, Li L. Study on electrocatalytic mechanism of catalyst for methanol oxidation [J]. *Chinese J Power Sources*, 2004, 28(5): 324-327.
- [40] Li L L, Wei Z D, Li L, et al. Study of the initial steps of methanol electrooxidation catalyzed by Pt [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(11): 1173-1178.
- [41] Qi X Q. DFT study of methanol adsorption and dissociation in different kinds of solution [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [42] Wei Z D, Guo H T, Tang Z Y. Methanol electro-oxidation on Pt and Pt-Sn/C alloy catalysts dispersed on Active carbon [J]. *J Power Sources*, 1996, 58(2): 239-242.
- [43] Wei Z D, Miki A, Ohmori T, et al. Methanol electrooxidation on upd-Sn modified platinum electrodes [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2002, 18(12): 1120-1124.
- [44] Wei Z D, Chan S H. Electrochemical deposition of Pt-Ru on an uncatalyzed carbon electrode for methanol electrooxidation [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 569(1): 23-33.
- [45] Li L L, Wei Z D, Yan C, et al. Methanol oxidation on a Pt electrode modified by underpotential deposition of Ru [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2007, 23(5): 723-727.
- [46] Wei Z D, Li L L, Luo Y H, et al. Electrooxidation of methanol on upd-Ru and upd-Sn Modified Pt electrodes [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(51): 26055-26061.
- [47] Kim W B, Voigt T, Rodriguez-Rivera G J, et al. Preferential oxidation of CO in H_2 by aqueous polyoxometalates over metal catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(5): 778-782.
- [48] Kim W B, Voigt T, Rodriguez-Rivera G J, et al. Powering fuel cells with CO via aqueous polyoxometalates and gold catalysts [J]. *Science*, 2004, 305(5688): 1280-1283.
- [49] Wang Y Q, Wei Z D, Li L, et al. Methanol electrochemical oxidation on Au/Pt electrode enhanced by phosphomolybdic acid [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(47): 18672-18676.
- [50] Li L L, Wei Z D, Qi X Q, et al. Chemical oscillation in electrochemical oxidation of methanol on Pt surface [J]. *Sci China Ser B: Chem*, 2008, 51(4): 322-332.
- [51] Liao C, Wei Z D, Ji M B, et al. Synergistic effect of PAN modified Pd/C catalysts on formic acid oxidation in a weak acid medium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(14): 5705-5710.

Electrocatalysis in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

L I Li, CHEN Si-guo, Q I Xue-qiang, WANG Yao-qiong, J I Meng-bo,

L I Lan-lan, WEI Zi-dong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: This review presents the study of Chongqing University in electrocatalysis for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). Based on the understanding to the performance degradation of PEMFCs' catalysts, the university has been concentrated on how to increase the activity, stability and utility of noble metal catalysts. It covers the molecular design of near-surface alloy catalysts for improvement of activity to oxygen reduction reaction (ORR) and resistance to foreign poison species, selective deposition of Pt on the so-called "three-phase interface" for a high Pt utility, and invention of anti-flooding electrode against water flooding in the catalyst layer of the membrane assemble electrode (MEA), and so on. The catalytic mechanism of electrode reactions involved in the PEMFCs, such as ORR, oxidation of methanol and formic acid, has been also studied and reviewed in this paper.

Key words: fuel cell; electrocatalysis; oxygen reduction reaction; methanol oxidation; formic acid oxidation; DFT; electrode dynamics; anti-flooding; Pt utility