

2015-06-28

## Enhancing Stability of PEM Fuel Cell Catalysts via Support Changing

Xiao-hong XIE

Zi-dong WEI

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;*  
zdwei@cqu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Xiao-hong XIE, Zi-dong WEI. Enhancing Stability of PEM Fuel Cell Catalysts via Support Changing[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(3): 221-233.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141052

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss3/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141052

Artical ID:1006-3471(2015)03-0221-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(3): 221-233

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 通过载体提高燃料电池催化剂的稳定性

谢小红, 魏子栋\*

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** Pt/C 是目前质子交换膜燃料电池使用最广泛的一种催化剂, 制约其实际应用的关键技术之一是稳定性, 增强燃料电池催化剂稳定性研究一直是该领域的热点. 本文结合作者课题组的研究工作, 综述了通过改进载体材料来提高 Pt 基催化剂稳定性的一些方法, 指出采用更稳定的载体材料以及发展与金属催化剂纳米颗粒有强相互作用的载体材料, 是增强催化剂稳定性的努力方向.

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 铂; 载体材料; 电化学催化

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, PEMFCs) 作为一种能量转换装置, 可将燃料如氢气、甲醇等中的化学能直接转换成电能, 具有能量密度高、效率高、环境友好等特点, 是电动汽车的理想动力源, 亦被视为未来便携式电源及固定电站等领域的潜在电源, 一直是研究和开发的热点. 然而, PEMFCs 的广泛应用仍需面对寿命短及价格高这两个障碍, 而催化剂本身寿命短是造成燃料电池寿命短的主要原因之一.

## 1 PEMFCs 催化剂的性能衰减原因

目前, PEMFCs 所使用的催化剂是一种负载型金属催化剂, 尤以碳黑负载铂 (Pt/C) 催化剂最为常见<sup>[1-2]</sup>. 就 Pt/C 催化剂稳定性而言, Pt 纳米粒子在电池运行条件下的溶解、团聚、电化学烧结等被视为影响催化剂稳定性的主要因素. Pt/C 催化剂不稳定的实质是 Pt 与碳载体之间的弱相互作用. 此外, 碳载体材料自身的电化学不稳定性也是导致 Pt 纳米催化剂流失的一个原因<sup>[3-5]</sup>. 燃料电池尤其是作为动力电池时运行中, 在加速、减速等动态工况下, 电极在气体进出口局部承受高温、高湿、高酸性以及高电压的冲击<sup>[6]</sup>. 负极上的催化剂也会因燃料短缺, 经历氢氧化到水氧化, 电位由低到局部高电压的冲击<sup>[7]</sup>. 因此, 在燃料电池工况下其正负极都会发生碳载体氧化腐蚀, 从而导致 Pt 纳米粒子从载体上脱落以及活性的降低, 如图 1 所示. 因此, 在

保证 Pt 基催化剂具有较高催化活性的前提下, 寻求比碳黑更稳定的燃料电池用催化剂载体, 或对碳材料进一步的改性, 以提高其电化学稳定性, 是十分必要的.

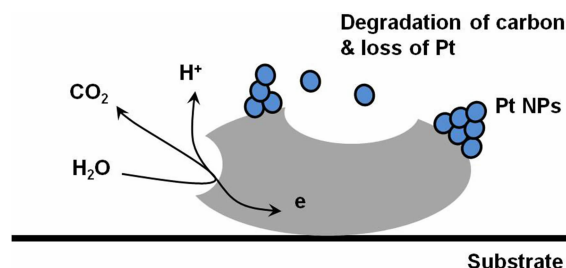


图 1 碳载体腐蚀以及铂纳米粒子脱落示意图

Fig. 1 Schematic representation of Pt detachment and carbon corrosion

## 2 碳基载体材料

### 2.1 新型碳材料

理想的电催化剂载体必须具备高比表面积、高导电性、一定的孔结构、耐腐蚀以及合适的表面基团. 目前, PEMFCs 多采用美国 Cabot 公司生产的 Vulcan XC-72R 碳黑载体, 这种高比表面积的碳载体表面含有大量的缺陷和不饱和键. 这些缺陷和不饱和键对吸附 Pt 纳米粒子是十分必要的, 但同

收稿日期: 2014-11-25, 修订日期: 2014-04-04 \* 通讯作者, Tel: (86-23)65105161, E-mail: zdwei@cqu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 20936008, No. 21176271, No. 21276291, No. 21376283, No. 21376284) 资助

时也会造成碳材料自身稳定性下降, 诱发碳材料的腐蚀. 采用高度石墨化的碳基材料, 如碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、有序介孔碳等, 可有效缓解碳腐蚀问题.

Hasché 等<sup>[8]</sup>制备了碳纳米管负载 Pt 催化剂 (Pt/MWCNT), 并与商业 Pt/C 催化剂进行了稳定性对比测试 (如图 2A 所示). 在不同测试条件下, 如“寿命”稳定模式 (Lifetime Potential Cycling Regimes) 和“启动”稳定模式 (Start-Up Potential Cycling Regimes), Pt/MWCNT 均表现出比 Pt/C 更好的稳定性, 且 Pt 催化剂颗粒的比表面积损失更少. Gan 等<sup>[9]</sup>将制备的碳纳米纤维进行高温碳化, 得到表面高度石墨化的碳纳米纤维 (Surface-recon-

structed Graphite Nanofibers, GNF), 并将其作为 Pt 载体材料 (图 2B). 电化学测试结果表明, Pt/GNF 的稳定性比未经过表面碳化的碳纳米纤维负载 Pt 催化剂 (Pt/CNF) 和商业 Pt/C 更高. 二维石墨烯因其独特的高导电性、高化学稳定性以及高比表面积, 在提高 Pt 基催化剂利用率上也有应用. 作者课题组采用化学还原法, 以金属钠为还原剂、四氯乙烯为碳源, 在石蜡油中制备了具有完整大  $\pi$  共轭结构的石墨烯 (图 2C), 然后制备了负载 Pt/Gr 催化剂 (图 2D)<sup>[10]</sup>. 电化学测试表明, 制备的 Pt/Gr 催化剂对氧还原的起始电位比 Pt/C 正移了 24 mV, 氧还原的 Tafel 斜率变小, 交换电流密度是 Pt/C 的 2.5 倍. Mu 等<sup>[11]</sup>报道了一种 Pt 和还原石墨烯的复

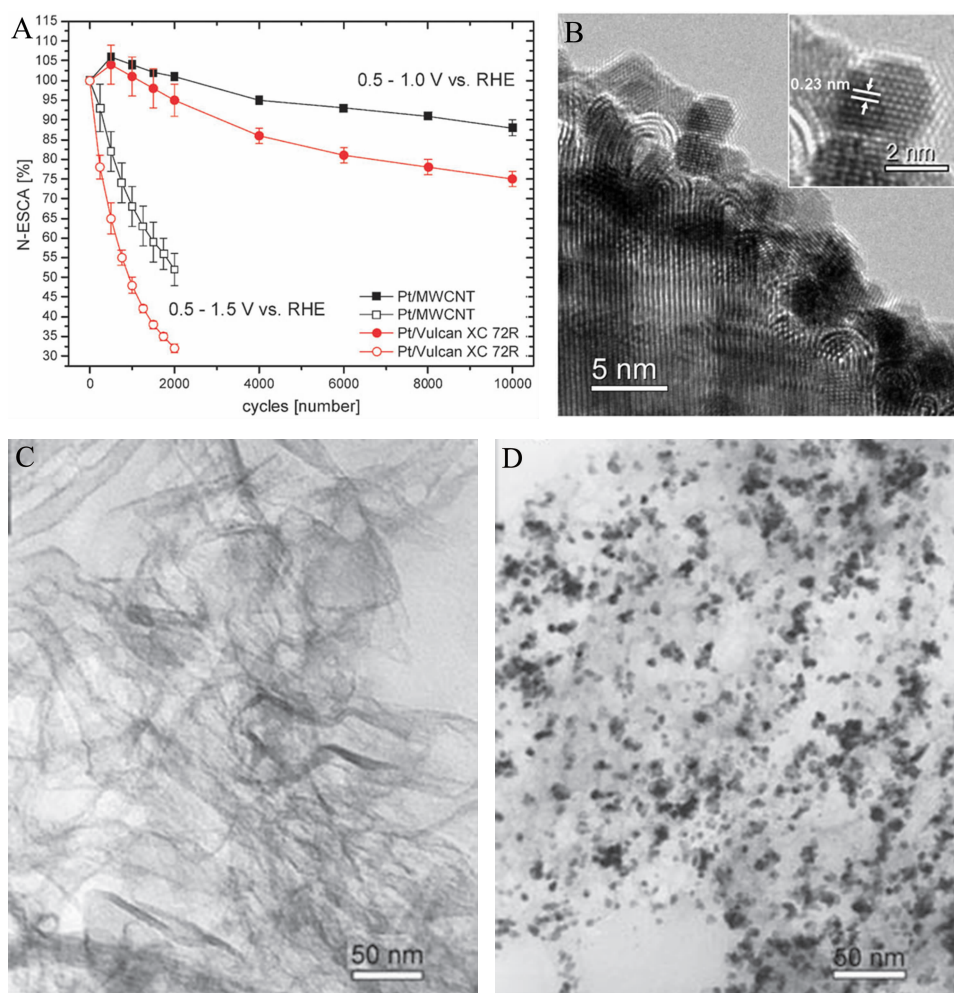


图 2 A. Pt/MWCNT 和 Pt/C 分别于循环电位 0.5~1.0 V 和 0.5~1.5 V 的标准化 ECSA 与电位扫描次数关系图<sup>[8]</sup>; B. Pt/GNFs 的高分辨率 TEM 照片<sup>[9]</sup>; C. Gr 的电镜图<sup>[10]</sup>; D. Pt/Gr 的电镜图<sup>[10]</sup>

Fig. 2 A. Normalized ECSA losses for Pt/MWCNT and commercial Pt/Vulcan XC-72R open voltage cycling for 0.5~1.0 V vs. RHE (solid symbols)<sup>[8]</sup> and 0.5~1.5 V vs. RHE (open symbols)<sup>[8]</sup>; B. HRTEM image of Pt/GNFs<sup>[9]</sup>; C. TEM image of Gr<sup>[10]</sup>; D. TEM image of Pt/Gr<sup>[10]</sup>

合催化剂(Pt/rGO),在酸性测试条件下,Pt/rGO对氧化还原的活性和稳定性都有所提高.Chen等<sup>[12]</sup>认为,Pt纳米粒子在石墨烯上的均匀分布是Pt催化剂活性提高的主要原因,而催化剂稳定性的提高则归因于石墨烯本身优异的电化学稳定性以及Pt与石墨烯之间的强相互作用力.此外,有文献报道三维贯穿通道的介孔碳也有利于提高催化剂的稳定性<sup>[13-15]</sup>.

通过采用高度石墨化的新型碳载体可以缓解碳腐蚀问题,然而,高度石墨化的碳材料具有表面惰性,没有足够数量的活性或者吸附位点以锚定Pt的前驱物或者Pt纳米粒子.采用传统方法(如浸渍法)很难将金属催化剂成功地分散在碳载体上.为解决此问题,常通过强酸氧化处理在石墨化碳载体的表面引入极性官能团,以提高前驱体的吸附.但引入的这些极性基团同时也是电化学腐蚀破坏的起源,由此导致整个石墨化碳载体的腐蚀,使催化剂稳定性降低.

## 2.2 碳材料表面改性或修饰

对传统碳载体进行表面改性,通过改变其表面结构和化学组成,可以有效提高碳载体的利用效率和耐腐蚀性.碳表面改性的方法包括通过非共价键方式在碳载体上结合一层有机高分子<sup>[16-17]</sup>、通过对有缺陷的碳材料进行异原子掺杂抑或修补<sup>[18]</sup>、通过化学氧化或还原的方法在碳载体上引入化学基团<sup>[19]</sup>等.Urchaga等<sup>[20]</sup>通过在碳黑上嵌入一层硫代苯酚来改善碳载体的性能,得到的负载Pt催化剂在经过耐久性实验测试后,Pt电化学活性表面积的损失要比Pt/VC小得多,主要归结于Pt与改性碳载体之间的结合力得到了增强.Popov等<sup>[21]</sup>以硝酸钴作为N源,通过高温处理和酸处理去除Co等步骤在碳载体上掺杂了N原子,所制备的负载Pt催化剂在不同测试条件下的活性和稳定性均高于商业Pt/C.Maiyalagan等<sup>[22]</sup>使用氮掺杂碳纳米管作为Pt催化剂载体制得Pt/N-CNT催化剂,对甲醇氧化具有很好的稳定性.Jafri等<sup>[23]</sup>通过磁控溅射的方法制备了氮掺杂的石墨烯(N-G),并进一步合成了负载Pt催化剂(Pt/N-G).Xing等<sup>[24]</sup>制备了氮掺杂的碳-石墨烯复合物作为Pt纳米粒子的载体材料.硫掺杂石墨烯(S-G)对Pt催化剂的活性及稳定性也有积极的影响<sup>[25]</sup>.一方面,杂原子会影响Pt纳米粒子的电子结构,改善Pt的电催化性能;另一方面,具有d空轨道的杂原子除了修补碳材料的

缺陷,还能与Pt纳米粒子之间形成强作用力,增强了Pt纳米粒子与催化剂载体的结合力,进而提高了负载Pt催化剂的稳定性.

作者课题组通过表面共价接枝手段在原始CNTs的惰性表面引入稳定基团,成功制备了表面链接巯基的新型巯基化碳纳米管(SH-CNTs),如图3A所示<sup>[26]</sup>.碳纳米管上引入SH—后,SH—充当Pt前驱物或者Pt纳米粒子的锚定中心,不但可以提高Pt的分散性,还有助于减少Pt的溶解、Ostwald熟化和Pt纳米粒子的团聚.在SH-CNTs中,SH—直接与CNTs的 $\pi$ 共轭主体连接,可以有效地降低Pt与CNTs之间的接触阻抗.化学还原方法制备的负载Pt催化剂,在SH-CNTs表面上得到分散均匀且粒径较小的Pt纳米颗粒.加速老化实验结果证明,碳纳米管通过巯基修饰后,Pt纳米粒子的电化学活性比表面积损失比原始碳纳米管负载Pt催化剂(Pt/pristine-CNTs)和羧基化碳纳米管负载Pt催化剂(Pt/OH-CNTs)要少,稳定性大为提高(图3B).DFT计算表明,—SH基团提高了Pt簇和CNTs的抗氧化性能并限制了Pt在CNTs上的迁移,Pt与SH-CNTs之间强相互作用和Pt纳米颗粒d能带中心降低有利于提高Pt/SH-CNTs催化剂的稳定性.和OH-CNTs相比,羟基中的O原子没有d空轨道,而SH-CNTs中的S原子有d空轨道且参与成键,与s、p轨道杂化后可与多个原子成键,在锚定金属催化剂的同时,还能够与碳成键,保持CNTs的完美构型,表现了优异的耐腐蚀性.同样,作者所制备的PtRu/SH-CNTs甲醇氧化催化剂的活性和稳定性也得到了增强(如图3C、D)<sup>[27]</sup>.

作者课题组还研究了磺酸化碳纳米管(SO<sub>3</sub>H-Ar-CNTs)对负载Pt催化剂稳定性的影响<sup>[28]</sup>.通过在碳纳米管上先引入羧基,再用对氨基苯磺酸钠作为苯磺酸前驱物,得到磺酸化碳纳米管(图4A).结果表明,磺酸基能成功地链接在碳纳米管上,制备的Pt/SO<sub>3</sub>H-Ar-CNTs催化剂具有比直接将Pt负载在羧基化的碳纳米管催化剂Pt/COOH-CNTs有更高的电化学稳定性(图4B).此外,碳纳米管上引入的磺酸基不仅仅是作为Pt纳米粒子的锚定位点,还增加了催化剂表面质子导含量,增加了“电子/质子”两种载流子交汇界面,对于减少Nafion膜的用量、增加催化剂的利用率有很大的意义.

此外,以金属氧化物修饰碳材料作为催化剂

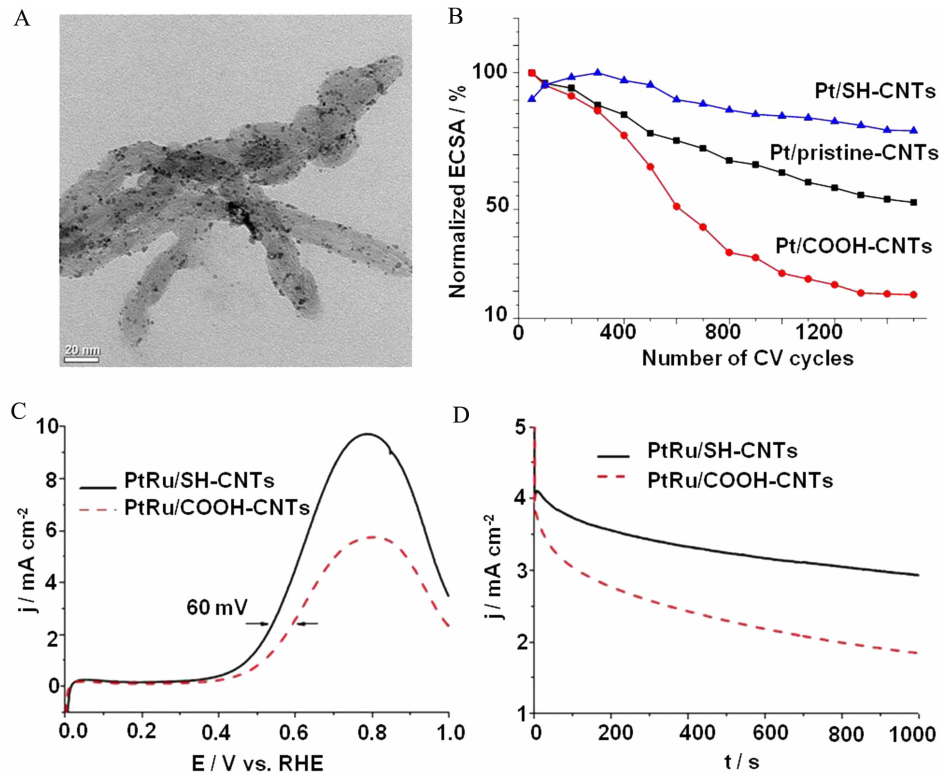


图 3 A. Pt/SH-CNTs 的电镜照片; B. Pt/SH-CNTs、Pt/pristine-CNTs 和 Pt/COOH-CNTs 催化剂的归一化电化学比表面积变化曲线(测试条件:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0 \sim 1.2 \text{ V}$ , 扫速为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>; C. PtRu/SH-CNT 和 PtRu/COOH-CNT 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸中甲醇氧化曲线; D. PtRu/SH-CNT 和 PtRu/COOH-CNT 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲醇中的计时电流曲线<sup>[27]</sup>

Fig. 3 A. TEM image of Pt/SH-CNTs; B. Normalized Pt ECSA of electrodes made with Pt/SH-CNTs, Pt/pristine-CNTs and Pt/COOH-CNTs catalysts in  $\text{N}_2$ -purged  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  at room temperature ( $0 \sim 1.2 \text{ V}$  vs. RHE, sweep rate  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>; C. Linear sweep voltammograms of the PtRu/SH-CNT and PtRu/COOH-CNT catalysts in  $\text{N}_2$ -saturated  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solutions at a scan rate of  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; D. Chronoamperograms of the PtRu/SH-CNT and PtRu/COOH-CNT catalysts at  $0.6 \text{ V}$  in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution<sup>[27]</sup>

载体,也可以增强催化剂的稳定性. Huang 等<sup>[29]</sup>通过碳掺杂二氧化钛包裹碳纳米管制备了 c-TiO<sub>2</sub>-CNTs 复合载体(图 5A),以其为载体的催化剂(Pt/c-TiO<sub>2</sub>-CNTs)催化氧化还原活性比商业 Pt/C 更高,其稳定性也得到了很大的改善(图 5B). 经过 5000 次循环伏安后, Pt/c-TiO<sub>2</sub>-CNTs 催化剂的活性只损失了 3%,而 Pt/C 催化剂电化学活性则损失高达 55%. Pt/c-TiO<sub>2</sub>-CNTs 催化剂稳定性提高的原因在于电化学稳定的 TiO<sub>2</sub> 包覆层对于内部碳纳米管的保护,以及 Pt 纳米粒子与 TiO<sub>2</sub> 之间较强的金属-载体作用力.此外,二氧化硅、二氧化铈、氧化锡、碳化物等金属化合物也用以修饰碳材料,改变碳的表面状态,提高催化剂的稳定性<sup>[30-32]</sup>.

通过对传统碳载体进行表面改性可以在一定程度上缓解碳腐蚀问题,然而,表面直接负载 Pt 纳

米粒子与改性碳载体之间的结合方式以物理吸附为主,依然会导致 Pt 在电池运行中发生团聚或者脱落,从而引起 Pt 催化活性和稳定性的降低.为解决以上问题,增强 Pt 与碳载体之间的结合力以及限制 Pt 纳米颗粒的增长、迁移、脱落,就显得十分重要了.

### 2.3 Pt/C 催化剂的包覆

既然碳载体的腐蚀是造成 Pt/C 催化剂失效的原因之一,能否通过对其包覆使其与腐蚀介质隔离以减小腐蚀? 前提是不影响反应气到达催化剂表面.幸运的是,含有独特  $\pi$  电子共轭结构的导电聚合物(如聚吡咯和聚苯胺)具有高稳定性和良好的电子与质子导电性以及富氧、透氧特性,能满足上述要求.作者课题组采用原位化学氧化聚合的方法在 Pt/C 催化剂的表面聚合一层聚苯胺(PANI)

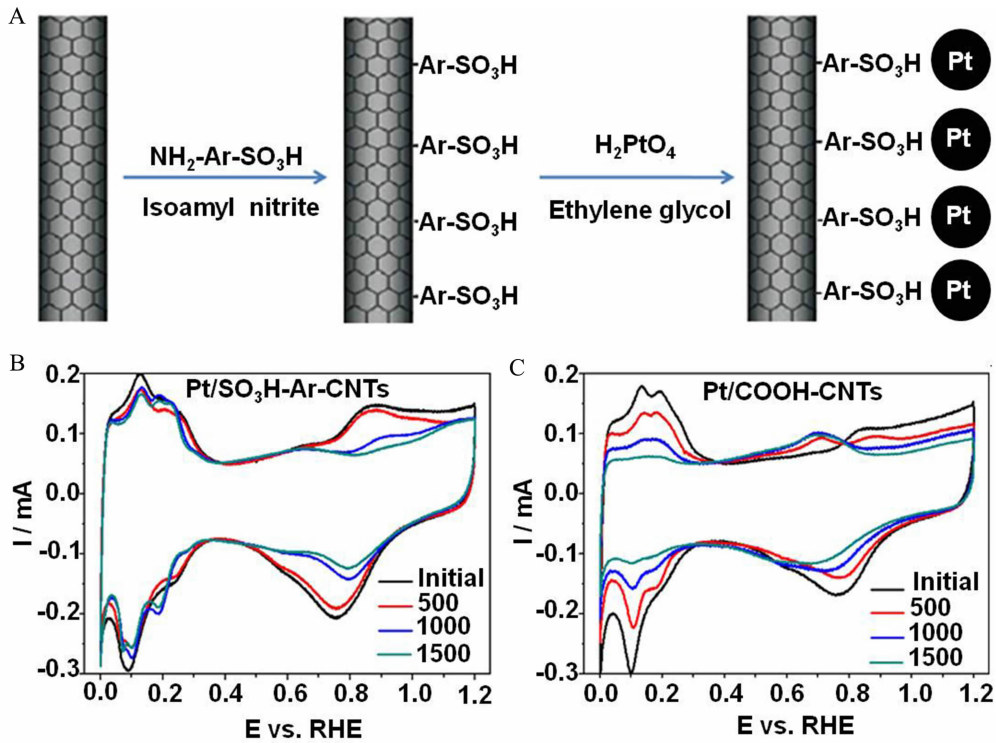


图 4 A. Pt/SO<sub>3</sub>H-Ar-CNTs 催化剂的制备过程; B-C. Pt/SO<sub>3</sub>H-Ar-CNTs 和 Pt/COOH-CNTs 催化剂在氮气饱和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 高氯酸溶液中的 CV 曲线, 扫速 50 mV·s<sup>-1</sup>[28]

Fig. 4 A. Schematic illustration of the synthesis route for the Pt/SO<sub>3</sub>H-Ar-CNTs catalyst; CV curves of electrodes made from Pt/SO<sub>3</sub>H-Ar-CNTs (B) and Pt/COOH-CNTs (C) at different CV cycles in N<sub>2</sub>-purged 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solution at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>[28]

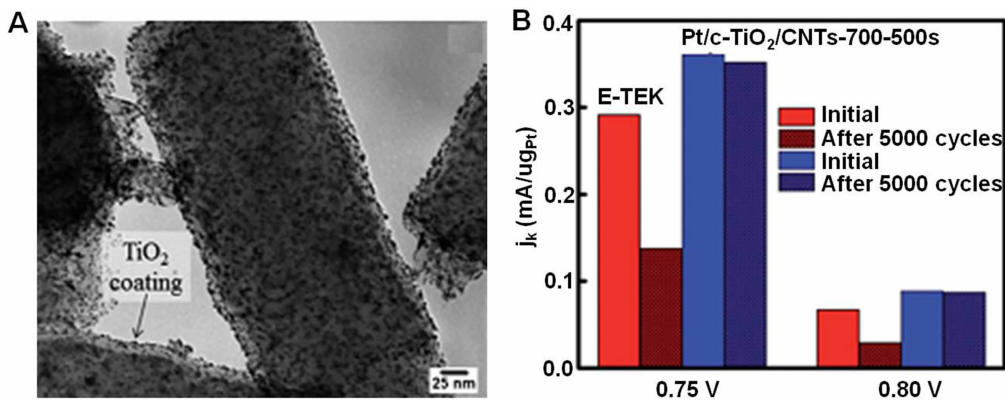


图 5 A. Pt/c-TiO<sub>2</sub>-CNTs 催化剂的电镜照片; B. Pt/c-TiO<sub>2</sub>-CNTs 与 Pt/C 的催化活性对比[29]

Fig. 5 A. TEM image of Pt/c-TiO<sub>2</sub>-CNTs catalyst; B. Comparison in Pt mass activities of the Pt/c-TiO<sub>2</sub>/CNTs-700h-500s catalyst and the E-TEK catalyst at 0.75 V and 0.80 V. Electrolyte: O<sub>2</sub>-saturated 1.0 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Rotating speed: 1600 r·min<sup>-1</sup>; Scan rate: 10 mV·s<sup>-1</sup>[29]

的保护膜,制成 Pt/C@PANI 核壳催化剂(图 6A)<sup>[33]</sup>。以 Pt/C@PANI 为氧还原阳极催化剂的燃料电池,0~1.2 V 范围循环 5000 次后,以 Pt/C@PANI 为氧还原阳极催化剂的燃料电池输出性能仅仅下降了

12%,XPS 检测的表面碳从 67.8%增加到 76.4%,表明碳未受腐蚀或腐蚀受到抑制。而相同条件下,Pt/C 为氧还原阳极催化剂的燃料电池,输出性能下降了 86%,且表面碳从 88.3%减少到 80.8%,说

明碳有明显的腐蚀流失. DFT 计算表明, 随着 PANI 将电子转移给载体碳和 Pt 催化颗粒, 自身空穴增加, PANI 氧化度增加, 导电性增强. PANI 的存在使 Pt/C@PANI 体系能量降低, 体系更趋稳定. 催化剂 HOMO 能级升高, 与氧气分子 LUMO 能级差变小, 有利于电子从催化剂 HOMO 到氧分子的 LUMO 轨道转移. PANI 包覆后, Pt 原子 d 能带中心负移, 含氧物种的吸附减弱, 有利于催化剂活性中心的释放. 上述综合影响, 使 Pt/C@PANI 催化剂更加稳定, 活性更高.

基于掺 N 碳材料的催化氧化还原性能, 作者对 Pt/C@PANI 催化剂进行了高温热处理, 得到包覆层为高度石墨化的氮掺杂催化剂 (Pt/C@NGC), 见图 6B-D<sup>[34]</sup>. 电化学测试结果表明, Pt/C@NGC 催化剂的氧化还原催化活性是 Pt/C 催化剂的 2.5 倍. 经过老化实验 (0 ~ 1.5 V 条件下循环 1500 次) 后, Pt/C 催化剂的氧化还原半波电位损失为 62 mV, ECSA 损失超过 40%. Pt/C@NGC 催化剂的半波电位损失只有 16 mV, ECSA 损失为 8%. 相比 Pt/C 催化剂, 经过修饰的 Pt/C@NGC 催化剂具有更高的活性和稳定性.

### 3 新型载体材料

#### 3.1 金属氧化物

除了碳基载体材料, 金属氧化物如 CeO<sub>2</sub>、

TiO<sub>x</sub>、WO<sub>x</sub>、NbO<sub>2</sub> 等也是燃料电池催化剂中经常尝试的载体材料<sup>[35-36]</sup>. 相比于传统碳载体, 金属氧化物载体耐蚀性强, 与金属催化剂之间的结合力更强, 唯一的不足是导电性差, 这一缺点可在后续的电极制备中予以改进. Huang 等<sup>[37]</sup>发展了一种多孔结构的 TiO<sub>2</sub> 作为 Pt 催化剂载体, Pt/TiO<sub>2</sub> 表现了良好的催化活性以及非常高的稳定性, 甚至在电压为 1.2 V 时稳定性也非常好. Wang 等<sup>[38]</sup>将 Pt 纳米粒子负载在 W 掺杂的 TiO<sub>2</sub>(Pt/Ti<sub>0.7</sub>W<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>) 材料上作为一种抗一氧化碳中毒的催化剂. 在经过 500 次循环伏安老化测试后, Pt/Ti<sub>0.7</sub>W<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的电流只损失了 5%, 而商业 Pt/C(E-TEK) 催化剂则损失了 30%. Ho 等<sup>[39]</sup>则报道了一种比表面积高 (232 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)、具有一定导电性的 Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> (2.8×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 多功能催化剂载体材料. 在酸性和氧化性条件下, 经过 5000 次 CV 循环后, Pt/Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 的活性几乎不发生变化, 在 0.9 V 恒电位下的活性也只损失了 8% (如图 7). Pt/Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 催化剂活性的提高在于载体与 Pt 之间的电子转移效应改变了 Pt 的电子结构, 使氧化还原中间物种在 Pt 表面更容易脱附, 而其稳定性的提高则主要在于 Pt 与 Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 之间具有强相互作用, Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 本身的稳定性也保证了 Pt/Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 催化剂具有高的稳定性. 此外, Ho 等<sup>[40]</sup>还报道了氧化还原活性与稳定性都提高的

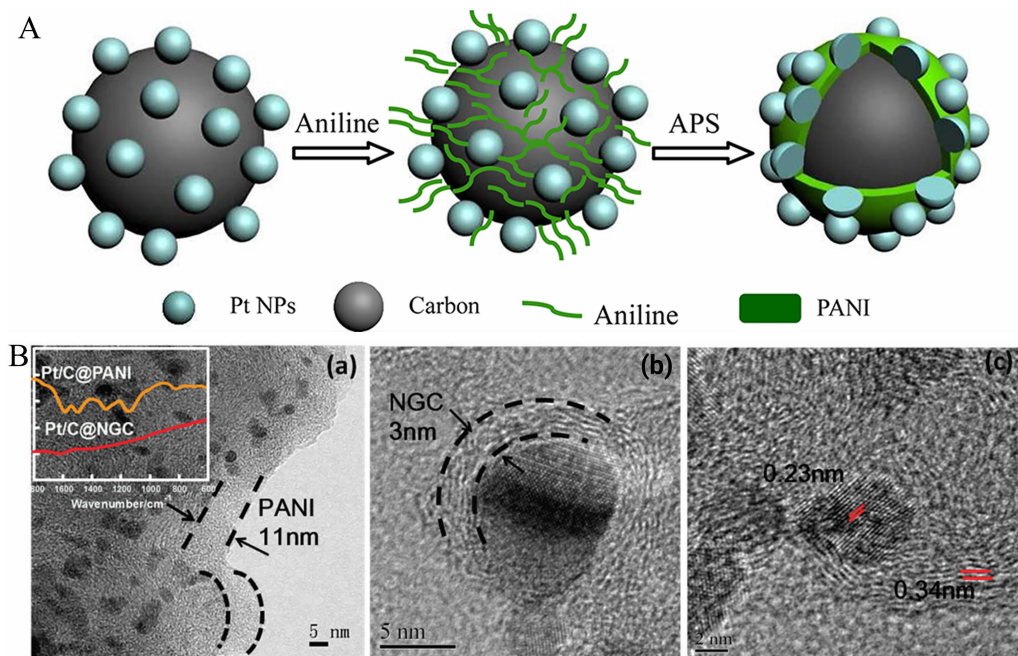


图 6 A. Pt/C@PANI 催化剂的合成<sup>[33]</sup>; B. Pt/C@PANI(a)和 Pt/C@NGC(b,c)的透射电镜图片<sup>[34]</sup>

Fig. 6 A. Configuration of the Pt/C@PANI catalyst<sup>[33]</sup>; B. HETEM images of Pt/C@PANI (a) and Pt/C@NGC (b, c)<sup>[34]</sup>

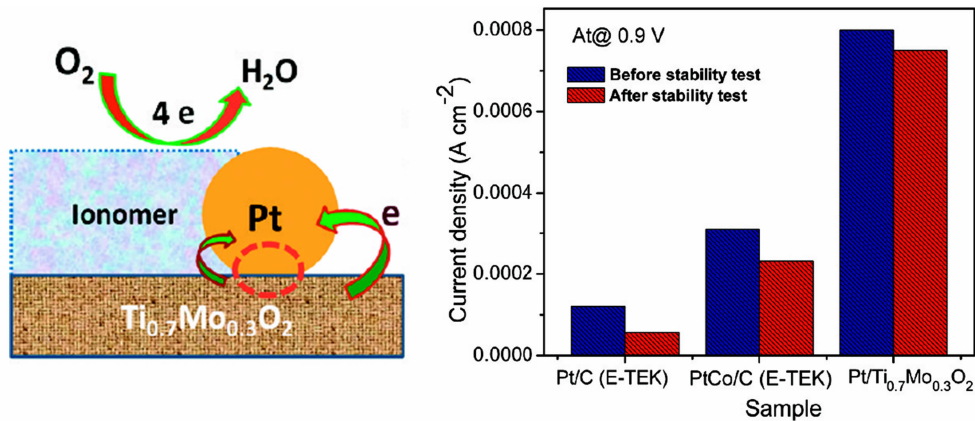


图 7 25 °C 下硫酸溶液中施加恒电位 0.9 V 循环 5000 周(扫速为  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )前后 Pt/Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>、Pt/C (E-TEK) 和 PtCo/C (E-TEK) 催化剂的活性对比图(电极旋转速率为  $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )<sup>[39]</sup>

Fig. 7 Stability characterization of Pt/Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> and commercial Pt/C (E-TEK) and PtCo/C (E-TEK) catalysts at 0.9 V before and after 5000 potential cycles; the electrode rotation rate was kept at  $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , with a sweep rate of  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[39]</sup>

Pt/Ti<sub>0.7</sub>Ru<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 催化剂. 导电性良好的铟锡氧化物 (ITO) 作为 Pt 催化剂的载体也有报道<sup>[41]</sup>.

作者课题组还进行了以廉价易得的蒙脱土 (MMT) 为催化剂载体的尝试<sup>[42]</sup>. MMT 为无机层状化合物, 剥离后的片层 (ex-MMT) 具有较高的表面能和丰富的表面未饱和键, 因而表现出很高的反应活性, 具有与未来物质强烈反应的特性, 使负载金属催化剂牢牢地锚定在 ex-MMT 表面上 (图 8A). 分态密度 (PDOS) 分析表明, Pd-d 轨道与 O (AlO<sub>6</sub>)-p 轨道能量匹配, 更容易发生电子的转移和成键, 显示 Pd 簇与载体蒙脱土间存在的成键作用主要是来自于 AlO<sub>6</sub> 结构中的 O 原子对 Pd 簇产生的锚定效应, 形成的 Pd-O (AlO<sub>6</sub>) 结构促进了催化剂稳定性的增加. 此外, 来自于 O<sub>2</sub> 分子或是由氧还原反应过程产物 O 物种或是 OH 物种等能够使 SiO<sub>4</sub> 四面体结构缺陷重塑, 保证了载体结构的稳定性. 实验发现, Pd/ex-MMT 催化剂与 Pd/C 催化剂相比, 氧还原的半波电位正移了 130 mV (图 8B). 理论计算表明, 活性增加的主要原因是 MMT 与 Pd 之间的强相互作用, 使其 d 能带中心负移, 致使 O 的吸附减弱, Pd 的活性中心得以及时释放, 进而催化活性增强 (如图 8C)<sup>[43]</sup>.

金属氧化物与金属纳米粒子之间强的结合力以及金属氧化物本身优异的稳定性, 对提高负载催化剂的电化学稳定性和活性都有帮助. 然而, 金属氧化物相对较低的导电性依然限制着其在电催

化领域的使用. 因燃料电池的阳极氧化和阴极还原都是电子反应, 对催化剂载体的导电性有很高的要求, 所以开发制备高导电的金属化合物载体对于进一步提高电催化剂的活性和稳定性具有重要的意义.

### 3.2 过渡金属碳化物或氮化物

部分稳定性良好且有导电性的过渡金属碳化物或氮化物作为催化剂载体也有潜在的应用前景<sup>[44]</sup>. Avasarala 等<sup>[45]</sup>报道了 TiN 负载 Pt 催化剂 (Pt/TiN), Pt/TiN 的电化学活性和稳定性都得到了提高 (图 9A). Pt 纳米粒子在 TiN 上均匀分布, Pt 与 TiN 之间的结合力强, TiN 具有高导电性、耐高氧化腐蚀性以及耐高酸性腐蚀性, 使 Pt/TiN 稳定性提高. Pan 等<sup>[46]</sup>将 Pt 纳米粒子负载在多孔 TiN 纳米管上, 得到的 Pt/TiN 具有很高的稳定性. Pan 等认为, Pt/TiN 催化剂稳定性提高的原因在于溶解的 Pt 离子会重新沉积在 TiN 纳米管上的 TiN 凸起结构上, 这种 TiN 凸起活性位对 Pt 的吸附再沉积作用既避免了 Pt 以离子形式的流失, 又避免了 Pt 离子在其他 Pt 颗粒上的沉积而造成 Pt 颗粒的团聚和长大, 从而使 Pt/TiN 保持很好的活性和稳定性. 上述解释还有待商榷. Zhang 等<sup>[47]</sup>对 TiN 作为单原子 Pt 载体材料进行了理论计算, 结果表明, 当 Pt 原子吸附在 TiN 上后, Pt 与 TiN 上 N 缺陷位之间的作用力要强于 Pt 与 Ti 缺陷位之间的作用力, 这种强作用力使 Pt 原子在 N 缺陷位上能够稳定存



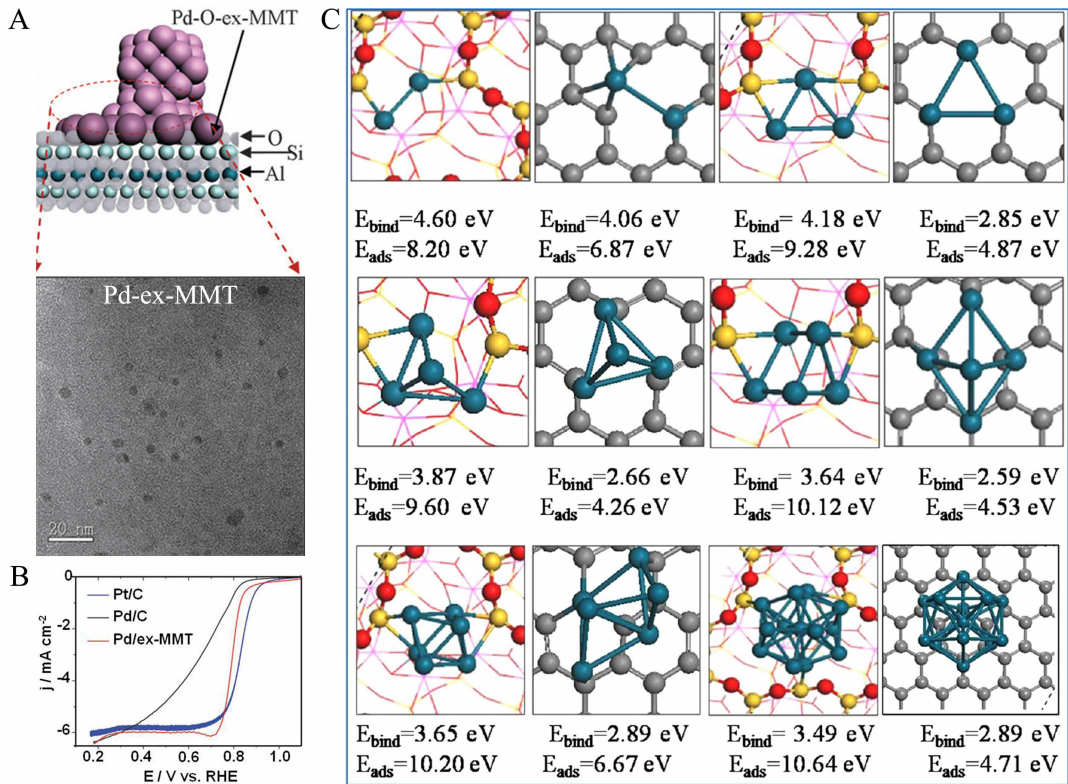


图 8 A. Pd/ex-MMT 电镜图片; B. Pt/C、Pd/C 和 Pd/ex-MMT 催化剂的氧还原曲线<sup>[42]</sup>; Pd<sub>n</sub>/MMT 和 Pd<sub>n</sub>/graphene ( $n = 2 \sim 6, 13$ ) 的最稳定结构<sup>[43]</sup>

Fig. 8 A. TEM image of Pd/ex-MMT; B. Linear sweep voltammograms of Pd/C, Pd/MMT, and Pt/C loaded on GC in an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solution at 10 mV·s<sup>-1</sup> and 1600 r·min<sup>-1</sup>, where the Pd or Pt loading is 10 mg<sup>[42]</sup>; C. Most stable structures of Pd<sub>n</sub>/MMT and Pd<sub>n</sub>/graphene ( $n = 2 \sim 6, 13$ ) ( $E_{bind}$ : The calculated average binding energy;  $E_{ads}$ : The calculated adsorption energy of Pd on support)<sup>[43]</sup>

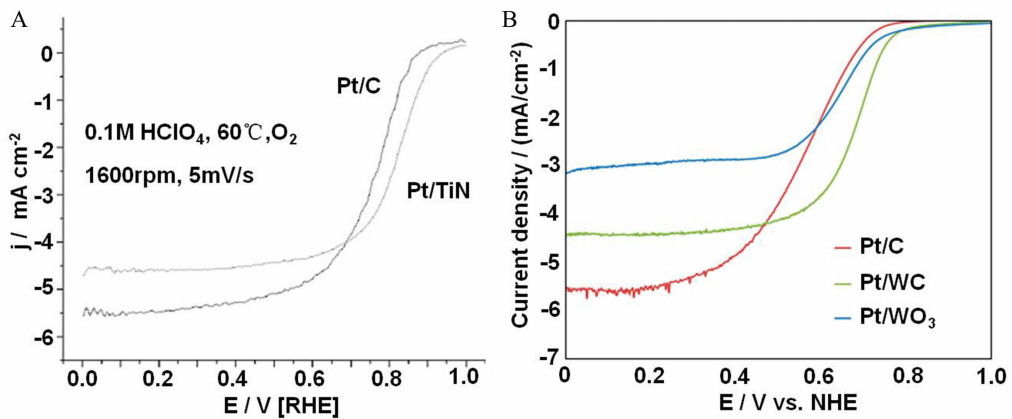


图 9 A. 20%(by mass, 下同)Pt/TiN 和 20% BASF Pt/C 催化剂的活性对比 (Pt 载量: 20 mgPt·cm<sup>-2</sup>)<sup>[45]</sup>; B. Pt/C、Pt/WC 和 Pt/WO<sub>3</sub> 和催化剂的活性对比<sup>[48]</sup>

Fig. 9 A. Oxygen reduction current densities of 20% Pt/TiN and BASF 20% Pt/C (Pt loading in both cases: 20 mgPt·cm<sup>-2</sup>) on a glassy-carbon electrode at 1600 r·min<sup>-1</sup> in O<sub>2</sub> saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> at 60 °C (5 mV·s<sup>-1</sup>, anodic scan)<sup>[45]</sup>; B. Linear sweep voltammograms for thin film Pt/C, Pt/WC, and Pt/WO<sub>3</sub> electrocatalysts in O<sub>2</sub> saturated 0.05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10 mV·s<sup>-1</sup>; 1600 r·min<sup>-1</sup><sup>[48]</sup>

在而不发生迁移形成 Pt 簇,预示了 TiN 负载 Pt 催化剂具有很高的结构稳定性和电化学稳定性. Liu 等<sup>[48]</sup>通过热处理方法制备了一种高比表面积的 WC 材料,并对其作为 Pt 催化剂载体进行了研究(图 9B),Pt 与 WC 之间的电子协同效应提高了 Pt 催化剂的活性和稳定性. Shen 等<sup>[49]</sup>通过 DFT 计算了 Pt 在 WC 上的生长情况,发现当 Pt 生长在以 W 为接触面的 WC 上时,所形成的 Pt—W 键键长(0.2742 nm)与 Pt—Pt 键键长(0.2775 nm)相差不大,这种晶格相匹配的结果使 Pt 在 WC 上能够得到很好的生长,从而产生一定的作用力.当 Pt 生长在以 C 为接触面的 WC 上时,W 和 C 会同时与 Pt 进行配位,使得 Pt 在 WC 上的吸附能达到  $-7.988 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ,从而增强 Pt 与 WC 的结合力.他们所制备的 PtWC/MWCNT、PtWC/Graphene、Pt/TCMSs (Tungsten Carbide Microspheres) 催化剂活性和稳定性均增强<sup>[50-51]</sup>.

作者课题组通过化学方法对三重层状碳化物( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ )进行改性处理,探讨了其作为 Pt 催化剂载体的可能性<sup>[52]</sup>.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  为  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -Al- $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -Al- $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层状结构,其中的 Al 原子层比较活泼容易溶出,通过 HF 酸对  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  进行刻蚀和碱洗,会得到表面富—OH 和—F 官能团的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层状结构材料( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X = OH, F)),如图 10 A-B 所示.这些—OH 和—F 官能团成为 Pt 纳米粒子沉积中心,使 Pt 纳米粒子在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  均匀分散.电化学测试表明(如图 10 C-D), $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  催化剂比商业 Pt/C 催化剂更稳定,在经历 10000 次循环伏安老化(0.6 ~ 1.1 V,  $\text{O}_2$  饱和的  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  电解液)后,  $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  催化剂的 ESCA 损失为 15.7%, 而 Pt/C 则损失了 40.8%. 老化后,  $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  催化剂氧还原的半波电位没有发生明显的变化,而 Pt/C 催化剂则损失了 21 mV.  $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  催化剂稳定性增强的原因在于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  具有比碳更高的电化学稳定性,以及 Pt 与  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  之间具有更强的结合力.

由于 NaOH 的刻蚀能力比 HF 酸要弱,若仅用 NaOH 溶液刻蚀,只能在  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  表层有限厚度上被刻蚀,形成如图 11A 所示的蝉翼状片层结构<sup>[53]</sup>.用 NaOH 刻蚀产物得到的 e-TAC 为载体负载 Pt 催化剂.结果显示,  $\text{Pt}/\text{e-TAC}$  催化剂的氧还原比活性( $0.399 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )是 Pt/C 催化剂( $0.111 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )的 3.6 倍,质量活性( $0.180 \text{ A}\cdot\text{mgPt}^{-1}$ )是 Pt/C 的 3.5 倍 ( $0.0518 \text{ A}\cdot\text{mgPt}^{-1}$ ).在 0 ~ 1.2 V 电位范围、1500

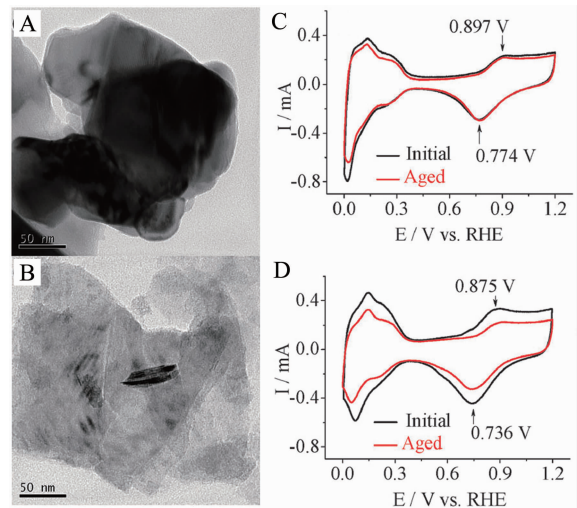


图 10 A.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的电镜照片; B.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  (X = OH, F) 的电镜照片; C.  $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  催化剂老化前后的循环伏安曲线; D.  $\text{Pt}/\text{C}$  催化剂老化前后的循环伏安曲线<sup>[52]</sup>  
Fig. 10 TEM images of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (A) and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X = OH, F) (B); CV curves of  $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  (C) and JM-Pt/C (D) catalysts before and after the ADT (recorded in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ N}_2$ -saturated  $\text{HClO}_4$  with a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[52]</sup>

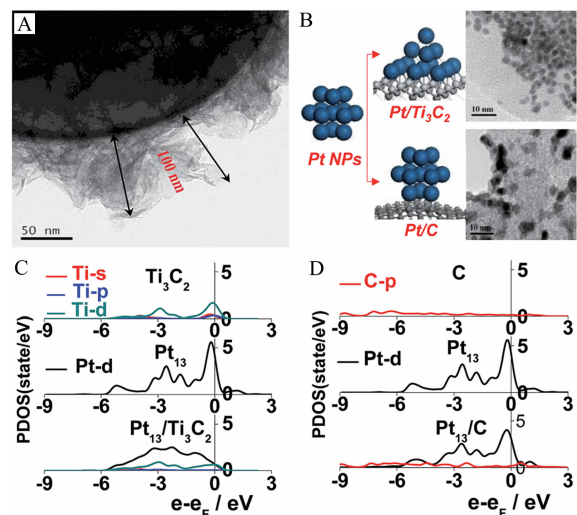


图 11 A.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的电镜照片; B.  $\text{Pt}_{13}$  在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及 C 上的最优化结构; C.  $\text{Pt}_{13}/\text{Ti}_3\text{C}_2$  的 PDOS; D.  $\text{Pt}_{13}/\text{C}$  的 PDOS<sup>[53]</sup>

Fig. 11 A TEM image of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ; B. The optimized most stable structures of  $\text{Pt}_{13}$  loaded on the  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  and C; the PDOS for  $\text{Pt}/\text{Ti}_3\text{C}_2$  (C) and  $\text{Pt}/\text{C}$  (D) before and after adsorption<sup>[53]</sup>

次循环伏安(0 ~ 1.2 V,  $\text{N}_2$  饱和的  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$

电解液)后, Pt/e-TAC 的 ECSA 没有降低, 且氧还原活性未发生变化, Pt/C 催化剂的 ECSA 降低了 48% 且氧还原活性降低了 45 mV. DFT 计算结果从理论上解释了 Pt/e-TAC 具有良好活性和稳定性的原因(图 11B-D). 计算氧还原中间物种( $O_{ad}$ )在催化剂表面的吸附作用,  $O_{ad}$  在 Pt/e-TAC 上的吸附作用力明显要低于在 Pt/C 和无载体 Pt 纳米粒子上的吸附作用力,  $O_{ad}$  在催化剂表面吸附作用力降低主要是由于 Pt 的电子密度发生了变化. 通过分态密度(PDOS)分析表明, Pt-d 轨道与 e-TAC 载体上  $Ti_3C_2$  层状结构中的 Ti-d 轨道能量匹配, 更容易发生电子的转移和成键, 表明 Pt 簇与  $Ti_3C_2$  间存在的成键作用主要来自于 Ti 原子层对于 Pt 簇的锚定效应, 形成的 Pt—Ti 价键结构增加了催化剂的稳定性.

### 3.3 金属载体材料

Pt 负载在金属基(M)载体上的合金催化剂, 不但可以减少贵金属 Pt 的用量, 还可以提高 Pt 的催化活性和稳定性. 典型的 Pt-M 催化剂中, 金属载

体对 Pt 纳米粒子或者纳米层起到分散支撑的作用, 所得的催化剂也称为 Pt 合金催化剂. Xie 等<sup>[54]</sup>通过原子层沉淀法将 Pt 原子层逐层沉降在钯纳米正方体上, 并研究了所制备催化剂( $Pd@Pt_{nL}$ )对氧还原催化剂的活性和稳定性, 以及不同厚度的 Pt 层对催化剂催化性能的影响. 如图 12 所示, 作者在 Pd 纳米立方体上沉积了 1~6 层的 Pt 原子层(图 12 A-B). 当 Pt 原子层为 1 层的时候,  $Pd@Pt_{nL}$  具有最高的电化学比表面积和最高的氧还原质量活性(图 12 C-D), 并随着原子层厚度增加而降低. 但当 Pt 原子层为 1 层的时候,  $Pd@Pt_{nL}$  的稳定性最差, 经过 5000 次老化测试后, ECSA 和质量活性的损失 ~50%, 与 Pt/C 相当. 当原子层厚度增加时,  $Pd@Pt_{nL}$  的稳定性逐渐增强, 当原子层达到 6 层时, 催化剂的稳定性明显提高.

You 等<sup>[55]</sup>使用 Ag 纳米粒子作为牺牲物, 通过 Au 对 Ag 的置换反应得到一种海胆形状的金结构(Au Hollow Nanourchin, HNU), 并在 HNU 结构上负载了 Pt 纳米粒子. Pt-Au HNU 催化剂在经过

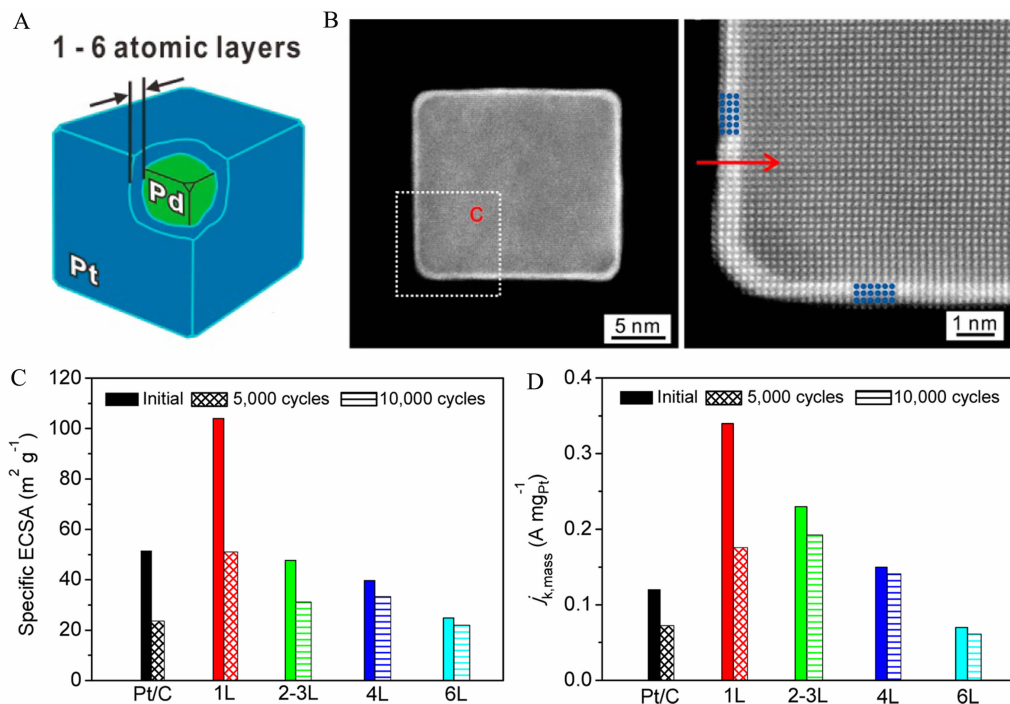


图 12 A. Pd/Pd@Pt<sub>nL</sub> 的示意图; B. Pd@Pt<sub>nL</sub> 的电镜图; Pd@Pt<sub>nL</sub> 催化剂的稳定性测试前后电化学比表面积(C)及质量活性(0.9 vs. RHE)(D)的对比<sup>[54]</sup>

Fig. 12 A. Schematic representation of Pd@Pt<sub>nL</sub>; B. TEM images of Pd@Pt<sub>nL</sub>; Comparison of ECSAs (C) and mass activities (D) given as kinetic current densities (*j<sub>k</sub>*) at 0.9 V (vs. RHE) for the Pt/C and Pd@Pt<sub>nL</sub>/C catalysts before and after accelerated ORR durability tests. The durability tests were carried out at room temperature in an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> aqueous HClO<sub>4</sub> solution with the cyclic potential sweeping between 0.6 and 1.1 V at a rate of 0.1 mV·s<sup>-1</sup><sup>[54]</sup>

3000次老化实验后,Pt的 ECSA 只损失了 20%,而商业 Pt/C 及无负载 Pt Black 的 ECSA 损失都超过了 40%。Xing 等<sup>[56]</sup>研究了 Pd-Au 合金作为 Pt 催化剂载体对 Pt 的催化影响。Pt/PdAu 催化剂氧还原催化活性增强,稳定性也得到了提高,在经过 5000 次老化测试后,其氧还原活性基本没有变化。金属作为 Pt 催化剂的载体,通过金属-金属间的应力效应和电子传输效应,使得 Pt 催化剂的活性和稳定性得到提高。Pt 基合金催化剂也是 Pt 催化剂稳定性的一个发展方向。

## 4 结论

Pt 基催化剂的稳定性问题仍然是燃料电池商业化的关键问题。因此,在保证 Pt 催化剂具有较高催化活性的前提下,通过开发比碳黑更稳定的非碳基材料、或对碳材料进行一定的表面修饰,或对碳负载 Pt 催化剂进行表面修饰,改善载体耐腐蚀性,增强金属催化剂与载体之间的相互作用,是稳定负载型金属催化剂努力的方向。

## 参考文献(References):

- [1] Vishnyakov. Proton exchange membrane fuel cells[J]. Vacuum, 2006, 80(10): 1053-1065.
- [2] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-50.
- [3] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56(1/2): 9-35.
- [4] Wang J J, Yin G P, Shao Y Y, et al. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 331-339.
- [5] Shao-Horn Y, Cheng W C, Chen S, et al. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells[J]. Topics in Catalysis, 2007, 46(3/4): 285-305.
- [6] Dou M, Hou M, Liang D, et al. Behaviors of proton exchange membrane fuel cells under oxidant starvation [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2759-2762.
- [7] Liang D, Dou M, Hou M, et al. Behavior of a unit proton exchange membrane fuel cell in a stack under fuel starvation [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(13): 5595-5598.
- [8] Hasché F, Oezaslan M, Strasser P. Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(46): 15251-15258.
- [9] Gan L, Du H D, Li B H, et al. Surface-reconstructed graphite nanofibers as a support for cathode catalysts of fuel cells [J]. Chemical Communication, 2011, 47(13): 3900-3902.
- [10] Li Y X(李云霞), Wei Z D(魏子栋), Zhao Q L(赵巧玲), et al. Preparation of Pt/Graphene catalyst and its catalytic performance for oxygen reduction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2011, 27(4): 858-862.
- [11] Chen K, He S, Peng T, et al. Porous graphene supported Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 132: 356-363.
- [12] Hsieh S H, Hsu M C, Liu W L, et al. Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell[J]. Applied Surface Science, 2013, 277: 223-230.
- [13] Liu B, Creager S. Silica-sol-templated mesoporous carbon as catalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell applications[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(8): 2721-2726.
- [14] Maiyalagan T, Alaje T O, Scott K. Highly stable Pt-Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt-Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(3): 2630-2638.
- [15] Liu S H, Chiang C C, Wu M T, et al. Electrochemical activity and durability of platinum nanoparticles supported on ordered mesoporous carbons for oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8149-8154.
- [16] Fujigaya T, Nakashima N. Fuel cell electrocatalyst using polybenzimidazole-modified carbon nanotubes as support materials[J]. Advanced Materials, 2013, 25(12): 1666-1681.
- [17] Oh H S, Kim H. Noncovalent modification of carbon nanofibers using 2-naphthalenethiol for catalyst supports in PEM fuel cells[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2010, 1(2): 92-96.
- [18] Li X, Colon-Mercado H R, Wu G, et al. Development of method for synthesis of Pt-Co cathode catalysts for PEM fuel cells[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(11): B201-B205.
- [19] Xu F, Wang M X, Sun L, et al. Enhanced Pt/C catalyst stability using *p*-benzenesulfonic acid functionalized carbon blacks as catalyst supports[J]. Electrochimica Acta, 2013, 94: 172-181.
- [20] Urchaga P, Weissmann M, Baranton S, et al. Improvement of the platinum nanoparticles-carbon substrate interaction by insertion of a thiophenol molecular bridge[J]. Langmuir, 25(11): 6543-6550.
- [21] Li X, Park S, Popov B N. Highly stable Pt and PtPd hybrid catalysts supported on a nitrogen-modified carbon composite for fuel cell application[J]. Journal of Power

- Sources, 2010, 195(2): 445-452.
- [22] Maiyalagan T, Viswanathan B, Varadaraju U V. Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt-Alternate anodes for fuel cell applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(9): 905-912.
- [23] Jafri R I, Rajalakshmi N, Ranaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 7114-7117.
- [24] Zhu J B, Xiao M L, Zhao X, et al. Nitrogen-doped carbon-graphene composites enhanced the electro catalytic performance of the supported Pt catalysts for methanol oxidation[J]. *Chemical Communication*, 2014, 50(81): 12201-12203.
- [25] Higgins D, Hoque M A, Seo M H, et al. Development and simulation of sulfur-doped graphene supported platinum with exemplary stability and activity towards oxygen reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(27): 4325-4336.
- [26] Chen S G, Wei Z D, Guo L, et al. Enhanced dispersion and durability of Pt nanoparticles on a thiolated CNT support[J]. *Chemical Communication*, 2011, 47(39): 10984-10986.
- [27] Guo L, Chen S G, Li L, et al. A Co-tolerant Pt-Ru catalyst supported in thiol-functionalized carbon nanotubes for methanol oxidation reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 360-364.
- [28] Guo L, Chen S G, Wei Z D. Enhanced utilization and durability of Pt nanoparticles supported on sulfonated carbon nanotubes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 387-393.
- [29] Huang K, Sasaki K, Adzic R R, et al. Increasing Pt oxygen reduction reaction activity and durability with a carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanocoating catalyst support[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16824-16832.
- [30] Zhang L, Wang L Y, Holt C M B, et al. Highly corrosion resistant platinum-niobium oxide-carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction in PEM fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 6156-6172.
- [31] Xu J Y, Aili D, Li Q F, et al. Antimony doped tin oxide modified carbon nanotubes as catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(34): 9737-9745.
- [32] Zhou Y K, Neyerlin K, Olson T S, et al. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(10): 1437-1446.
- [33] 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.
- [34] Nie Y, Chen S G, Ding W, et al. Pt/C trapped in activated graphitic carbon layers as a highly durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(97): 15431-15434.
- [35] Huang S Y, Ganesan P, Popov B N. Electrocatalytic activity and stability of titania-supported platinum-palladium electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 825-831.
- [36] Zhang L, Wang L Y, Holt C M B, et al. Oxygen reduction reaction activity and electrochemical stability of thin-film bilayer systems of platinum on niobium oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16463-16474.
- [37] Huang S Y, Ganesan P, Park S. et al. Development of a titanium dioxide-supported platinum catalyst with ultra-high stability for polymer electrolyte membrane fuel cell applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(39): 13898-13899.
- [38] Wang D L, Subban C V, Wang H S, et al. Highly stable and CO-tolerant Pt/Ti<sub>0.7</sub>W<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> electrocatalyst for proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(30): 10218-10220.
- [39] Ho V T T, Pan C J, Rick J, et al. Nanostructured Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> support enhances electron transfer to Pt: High-performance catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(30): 11716-11724.
- [40] Ho V T T, Pillai K C, Chou H L, et al. Robust non-carbon Ti<sub>0.7</sub>Ru<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> support with co-catalytic functionality for Pt: Enhances catalytic activity and durability for fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4194-4200.
- [41] Liu Y, Mustain W E. High stability, high activity Pt/ITO oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(2): 530-533.
- [42] Ding W, Xia M R, Wei Z D, et al. Enhanced stability and activity with Pd-O junction formation and electronic structure modification of palladium nanoparticles supported on exfoliated montmorillonite for the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(50): 6660-6663.
- [43] Xia M R, Ding W, Xiong K, et al. Anchoring effect of exfoliated-montmorillonite-supported Pd catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(20): 10581-10588.

- [44] Liao L, Bian X J, Xiao J J, et al. Nanoporous molybdenum carbide wires as an active electrocatalyst towards the oxygen reduction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(21): 10088-10094.
- [45] Avasarala B, Murray T, Li W Z, et al. Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(13): 1803-1805.
- [46] Pan Z C, Xiao Y H, Fu Z G, et al. Hollow and porous titanium nitride nanotubes as high-performance catalyst supports for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 13966-13975.
- [47] Zhang R Q, Lee T H, Yu B D, et al. The role of titanium nitride supports for single-atom platinum-based catalysts in fuel cell technology[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16552-16557.
- [48] Liu Y, Mustaiin W E. Structural and electrochemical studies of Pt clusters supported on high-surface-area tungsten carbide for oxygen reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(3): 212-220.
- [49] Wang R, Xie Y, Shi K, et al. Small-size contacting Pt-WC nanostructures on graphene as highly efficient anode catalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2012, 18(24): 7443-7451.
- [50] Wang Y, Song S, Maragou V, et al. High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(1/2): 223-228.
- [51] Zhao Z, Fang X, Li Y, et al. The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 290-293.
- [52] Xie X H, Chen S G, Ding W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional  $Ti_3C_2X_2$  ( $X = OH, F$ ) nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(86): 10112-10114.
- [53] Xie X H, Xue Y, Li L, et al. Surface Al leached  $Ti_3AlC_2$  as a substitute for carbon use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(19): 11035-11040.
- [54] Xie S F, Choi S I, Lu N, et al. Atomic layer-by-layer deposition of Pt on Pd nanocubes for catalyst with enhanced activity and durability toward oxygen reduction[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3570-3576.
- [55] You H J, Zhang F L, Liu Z, et al. Free-standing Pt-Au hollow nanourchins with enhanced activity and stability for catalytic methanol oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(9): 2829-2835.
- [56] Xing Y C, Cai Y, Vukmirovic M B, et al. Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd-Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(21): 3238-3242.

## Enhancing Stability of PEM Fuel Cell Catalysts via Support Changing

XIE Xiao-hong, WEI Zi-dong\*

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

**Abstract:** The Pt/C catalyst with highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon has been widely used as the state-of-the-art catalyst in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), while the durability of Pt/C is one of the major barriers for large-scale applications of PEMFCs. Thus, enhancing the stability of Pt/C has been a hot issue in this field. In this review, we summarize the recent progress in enhancing the catalyst stability in the view of support material. The future prospects of the PEMFCs catalyst should focus on adopting more stable supports or strengthening the interactions between Pt and supports.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cells; platinum; support material; electro-catalysis