

2018-12-28

Recent Progress in Pt-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

Jing LI

Xin FENG

Zi-dong WEI

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

Recommended Citation

Jing LI, Xin FENG, Zi-dong WEI. Recent Progress in Pt-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(6): 589-601.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180850

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss6/3>

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.180850

Artical ID:1006-3471(2018)06-0589-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 589-601

Http://electrochem.xmu.edu.cn

铂基燃料电池氧还原反应催化剂研究进展

李 静¹, 冯 欣², 魏子栋^{1*}

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学材料学院, 重庆 400044)

摘要: 质子交换膜燃料电池中, 空气电极上进行的氧还原反应动力学过程迟缓, 是贵金属铂催化剂的主要消耗反应, 但铂储量有限、成本过高、稳定性差等缺点严重制约了质子交换膜燃料电池大规模商业化应用. 开发低载量、高催化活性、高稳定铂催化剂是降低燃料电池成本的重要途径之一. 本文以作者课题组近年工作为基础, 综述了铂基催化剂的稳定性研究, 以及以铂合金为代表的低铂氧还原反应催化剂的最新研究进展. 文章重点讨论了催化剂的结构设计与制备, 并对未来氧还原催化剂的发展提出了展望.

关键词: 燃料电池; 铂; 合金; 氧还原反应

中图分类号: O646

文献标识码: A

氢能作为能源媒介的氢经济模式具有清洁、高效、可持续发展等多重优势, 有望成为人类的终极能源. 质子交换膜燃料电池 (proton-exchange membrane fuel cells, PEMFCs) 是氢能转化利用的重要方式之一, 可将氢燃料中的化学能直接转换为电能, 且能量转换效率高、无污染, 具有替代内燃机成为绿色汽车动力电源的巨大潜力.

PEMFCs 涉及的电极过程主要是空气电极上进行的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 以及氢电极上的氢氧化反应 (hydrogen oxidation reaction, HOR). 目前, 用于燃料电池电动汽车的 PEMFCs 电堆采用贵金属铂 (Pt) 作为 ORR 和 HOR 反应的催化剂. HOR 反应较容易进行, 需要的 Pt 催化剂很少, 而 ORR 是四电子过程, 动力学迟缓, 需要更多的 Pt 来加速反应, 因此燃料电池 Pt 的消耗主要来自于 ORR. 但 Pt 资源有限, 成本过高, 限制了大规模商业化应用. 美国能源部 (Department of Energy, DOE) 2010 年估算, 以当时技术进行商业化, 车用燃料电池每年对 Pt 资源的需求高达 1160 吨, 而全球 Pt 年产量约为 200 吨, 缺口相当大. 从成本上讲, 膜电极成本约占燃料电池堆 84%, 贵金属 Pt 催化剂则占到膜电极的 54%, 因此减小 Pt 的用量同时维持催化剂的高活性, 是降低成本、

实现 PEMFCs 商业化的关键之一. 此外, Pt 催化剂稳定性较差, 燃料电池运行过程中, Pt 可能溶解、迁移、团聚、长大, 造成活性表面逐渐降低, 电池性能逐渐衰减^[1-2]. 基于以上考虑, 降低 Pt 催化剂载量并保证其活性、大幅提升稳定性以及确保 PEMFCs 电堆的输出功率和使用寿命, 是目前的关键问题. 本文基于作者课题组近年工作, 综述了 Pt 基 ORR 催化剂的最新研究进展, 内容包括纯 Pt 催化剂稳定性研究、Pt 基合金催化剂以及结论和展望.

1 纯 Pt 催化剂稳定性研究

负载到碳载体表面的 Pt 纳米颗粒比表面能很高, 催化剂与载体之间只依靠弱相互作用黏附在一起. 燃料电池运行过程中, 尤其是启停阶段, 电势波动大, 瞬间电势高, Pt 颗粒很容易在载体表面溶解、迁移、再沉积, 发生所谓 Oswald 肿大, 并由此造成催化剂活性表面积降低, 燃料电池性能逐渐下降, 工作寿命缩短, 可靠性下降. 作者课题组对此开展了一系列研究工作. 采用导电聚苯胺修饰 Pt/C, 利用聚苯胺和碳载体的 π - π 相互作用, 选择性地将聚苯胺负载到碳而不是 Pt 表面, 得到 Pt/C@PANI 核壳结构催化剂. 聚苯胺的引入提高了催化剂体系的导电性和质子传导率, 同时 Pt 活性位没有被遮挡, 催化剂活性得到很好保留 (图 1).

收稿日期: 2018-09-17, 修订日期: 2018-11-22 * 通讯作者, Tel: (86-23)65678928, E-mail: zdwei@cqu.edu.cn

国家重点研发计划“新能源汽车”专项 (No. 2016YFB0101202) 及国家自然科学基金项目 (No. 91534205, No. 21436003) 资助

更重要的是,聚苯胺包覆显著提高了催化剂的稳定性.单电池测试结果表明,循环运行 5000 周后,以 Pt/C@PANI 为阴极催化剂的电池,0.6 V 对应电流密度由 1.17 缓慢降至 0.89 A·cm⁻²,而由商业 Pt/C 组装的电池,相应电流密度由 1.14 迅速降至 0.16 A·cm⁻².聚苯胺提升稳定性有两方面原因:一是 Pt 和聚苯胺之间发生电子转移,Pt 纳米颗粒的氧化变得更难;二是聚苯胺对碳层的包覆,在一定程度上抑制了碳载体的腐蚀^[3].虽然稳定性得到提升,但是该催化剂也有一定局限性.由于聚苯胺在 pH > 4 时呈绝缘体性质,造成催化剂导电性变差.同时,Pt/C@PANI 在使用初期需要专业的活化方能实现催化剂结构重构与稳定化,为使用带来不便.为此,作者将 Pt/C 表面原位吸附的聚苯胺在惰性气氛焙烧处理,制备了氮掺杂石墨烯层(NGC)包覆的 Pt/C 催化剂 Pt/C@NGC(图 2).其中,石墨烯层的限域作用抑制了 Pt 颗粒在高温热处理时的烧结与团聚,高温热处理强化了 Pt 与载体碳之间的相互作用,提高了催化剂耐久性,同时氮掺杂碳本身也为 ORR 反应提供了新的活性位,实现了对

ORR 的 Pt/C 与 NGC 双催化^[4-5].

增强催化剂和载体间的相互作用是提高 Pt 稳定性的重要手段^[6].碳纳米管(CNTs)结构稳定,比一般碳材料更耐腐蚀,适合用作 ORR 催化剂载体.但完美结构的 CNTs 呈现表面惰性,很难与外来物种发生强相互作用,也就是说很难直接负载 Pt 纳米颗粒.通常将 CNTs 在 1:1 的硝酸中回流,以便在 CNTs 壁上生成 -COOH、C=O、C-OH 等含氧官能团,成为 Pt 纳米颗粒前驱物的附着点,进而制备高分散性 Pt 纳米颗粒负载的 CNTs.但含氧官能团的存在导致 CNTs 稳定性下降,特别是在燃料电池工况下,稳定性衰减尤为严重.为此,作者将巯基直接接枝到 CNTs 表面,通过巯基辅助 Pt 的负载,成功构建了高负载量、单分散的 Pt/SH-CNTs 催化剂(图 3).实验结果表明,巯基能够提高 Pt 颗粒和碳纳米管的抗氧化能力,还能抑制 Pt 在碳纳米管表面的迁移,Pt/OH-CNTs 催化剂电化学比表面积在循环 1500 周后损失了 45%,而 Pt/SH-CNTs 的损失降低至 22.3%.密度泛函理论(DFT)计算指出了催化剂稳定性提升的内在原因.S 原子包含 d 轨

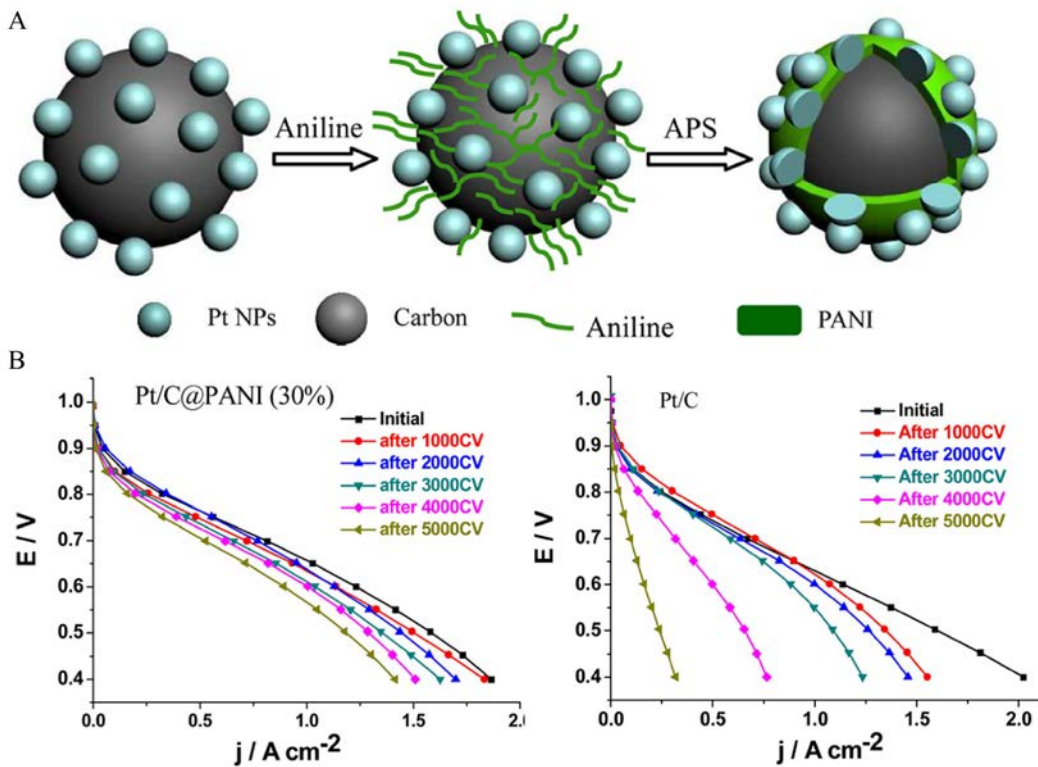


图 1 Pt/C@PANI 催化剂制备机理图(A)以及分别以 Pt/C@PANI 和商业 Pt/C 组装单电池的极化曲线图(B)^[3]

Fig. 1 (A) Scheme for preparation of the Pt/C@PANI catalyst; (B) Polarization curves of single PEM fuel cells with the cathodes being fabricated from Pt/C@PANI (30%) and Pt/C catalysts after the indicated numbers of CV cycles^[3]

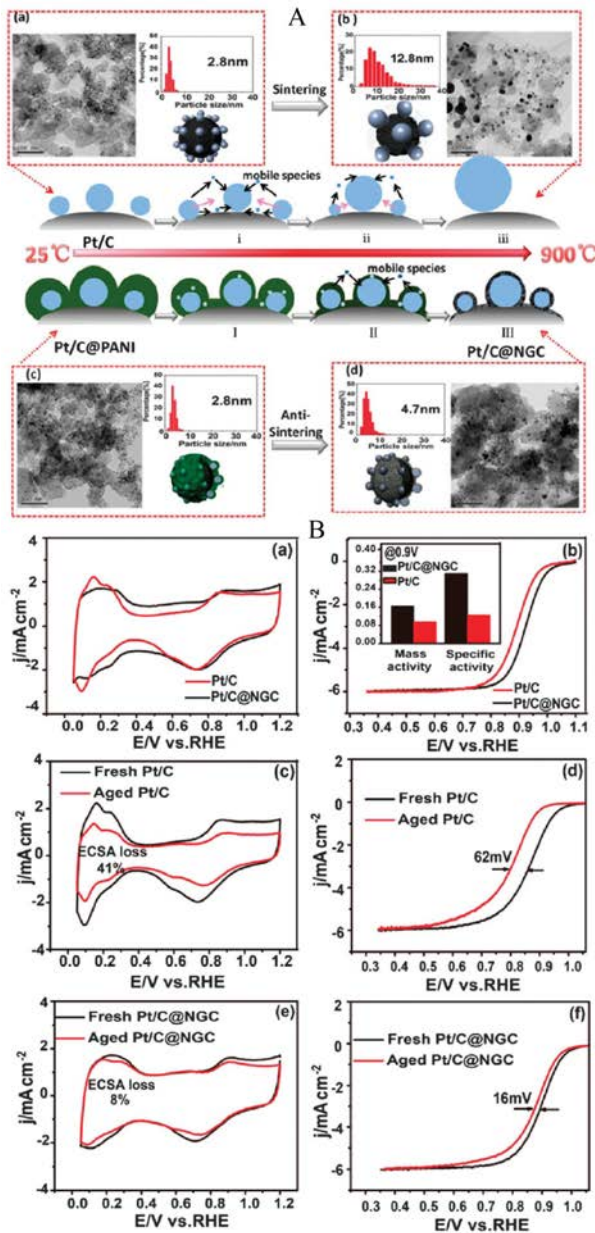


图 2 Pt/C@NGC 催化剂制备机理(A)及 ORR 反应性能 (B)^[4]

Fig. 2 Scheme for preparation of the Pt/C@NGC catalyst (A) and the electrochemical performances of the Pt/C@NGC and commercial Pt/C (B)^[4]

道,可以与三个或更多原子成键,而 O 原子只包含 s、p 轨道,最多能与两个原子成键。也就是说,S-Pt 键形成后,S 仍能与两个 C 原子成键,从而维持 CNTs 的完美结构。而 O 与 Pt 成键后,最多只能再与一个 C 成键,造成碳纳米管结构中出现大量不饱和 C,易于被氧化,催化剂稳定性降低^[7-9]。

传质效率是决定燃料电池效率及长期稳定运

行的关键因素之一。传统 Pt/C 催化剂的孔道由颗粒紧密堆积产生的间隙构建而成,孔道空间排布不规则,能够用于传质的孔体积有限,容易水淹造成气体传输不畅。如图 4 所示,作者课题组基于软硬模板法制备的有序大孔-介孔互穿网络耐水淹气体多孔电极,大孔排布规则有序,尺寸达到 500 nm,将孔体积容量提高到传统 Pt/C 颗粒密堆积电极的 3.5 倍,成为流体传输与存储的主通道;而由 13 nm 介孔构建的孔壁将其比表面积提高到传统 Pt/C 的 4.5 倍,是电极反应的主阵地。全电池评价发现,多孔电极在常规测试条件下输出功率比传统电极提高 41%,在强增湿条件下输出功率提高 45%。因此孔结构的调控空前提高了气体多孔电极传质效率^[10-11]。此外,作者还自主研发了一个“拨浪鼓”工作电极(图 5),相比普通旋转圆盘构建的三电极体系,该电极能够在高催化剂载量、连续气体氧环境下工作。由于拨浪鼓电极输出电流/电压在很大程度上仅与催化剂层的传质能力相关,还可以利用该装置对催化剂的传质效率以及水淹程度进行评估。在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流下,大孔-介孔电极输出电压达到 0.6 V,传统 Pt/C 电极仅为 0.15 V,前者的整体传质效率即抗水淹能力约为后者的四倍。调控体系 O_2 流量和质子浓度进行测试,发现大孔-介孔电极对质子、 O_2 的传输能力均大幅优于传统电极^[10]。最后,传质能力还和电极表面亲疏水性密切相关。本项工作中,传统电极和大孔-介孔电极的水接触角分别为 138.0° 和 148.6° ,表面疏水性较强,有利于避免水淹^[12]。

2 Pt 基合金催化剂

利用非贵金属部分替代 Pt 构建合金催化剂,是降低 Pt 载量的一个有效途径。自从 1980 年首次发现 Pt 合金可以用作燃料电池催化剂以来,该类催化剂便获得了广泛关注^[13-14]表明,PtM(M = Pd, Fe, Co, Ni)合金中,掺杂元素能够有效调控 Pt 的电子、几何构型以及 d 带中心位置,造成含氧物种在催化剂表面的结合能降低,进而有效提高 Pt 的 ORR 催化活性^[15-20]。

图 6 所示,本课题组采用 DFT 计算,系统调查了 PtM/Pd(111)(M=Au, Os)表面层的活性位。Au 是化学惰性元素,而 Os 很容易被氧化,虽然两者化学性质完全不同,但都能有效促进 ORR。计算结果表明,PtAu/Pd 和 PtOs/Pd 表面电荷分布不均匀,

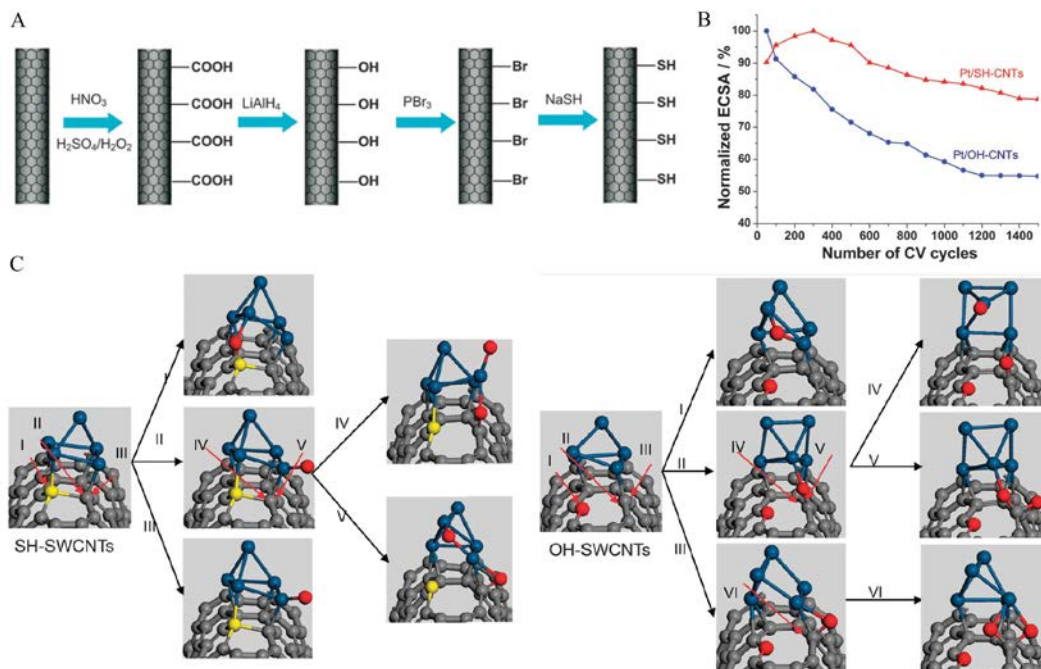


图 3 (A)SH-CNTs 制备示意图、(B)催化剂电化学比表面积(electrochemical active surface area, ECSA)随循环伏安测试的变化以及(C)氧原子在 Pt₉/SH-SWCNTs 及 Pt₉/OH-SWCNTs 表面的吸附模型^[7]

Fig. 3 (A) Schematic illustration of the synthetic procedure for SH-CNTs; (B) ECSA retention of the two Pt-based electrodes; (C) Attack configurations of O_{ad} on Pt₉/SH-SWCNTs and Pt₉/OH-SWCNTs^[7]

d 带中心不相等,由此造成不同活性位点在氧还原过程中会按不同的氧还原机理进行. 结合电子结构分析发现, 与掺杂原子 Au 或 Os 隔一个原子距离的 Pt, 催化活性主要受配位效应影响, 各 ORR 基元步骤能垒相近, 具有比其他位点 Pt 显著更高的 ORR 活性. 这种催化活性随 Pt 原子和杂原子距离变化而变化的现象正是 Pt 基贵金属合金表面杂原子浓度对活性影响的根本原因, 因此调控掺杂元素浓度能够有效提升催化剂活性^[21].

合金材料的微观几何结构和原子排布方式同催化剂活性密切相关,同时由于过渡金属的存在,合金材料在燃料电池运行中的结构稳定性也是一项重要研究内容,本部分对此作了详细综述.

2.1 Pt 合金催化剂结构调控

富含 Pt 壳层的核壳结构合金催化剂近期报道相当多,本部分对其开展专门讨论,同时简述了其他类型结构的研究进展.

1)富含 Pt 壳层的核壳结构合金催化剂

目前,降低贵金属 Pt 的用量主要是通过过渡金属与 Pt 形成合金、核壳结构等方式来实现. 以过渡金属为核(例如 Au、Pd、Cu、Ni、Fe 等)、Pt 为壳层

的核-壳结构电催化剂不仅可以保留贵金属 Pt 的优良性能,有效地降低 Pt 的用量,而且某些核还会对 Pt 壳起助催化作用,通过控制核-壳的组分,可显著提高催化剂的活性^[22-25].

采用模板置换法制备纯 Pt 空心纳米结构已经有广泛报道^[26-28],但是该方法并不适用于合金空心材料的制备,原因是动力学上要求过渡金属向外扩散速率要高于 Pt 向内扩散速率,同时热力学需要形成合金的 Gibbs 自由能也相当高^[29-32],而置换反应条件温和,动力学和热力学均无法满足合金的形成. 如图 7 所示,作者课题组采用原位化学氧化聚合的方法将具有类石墨结构、易于石墨化的聚苯胺或聚吡咯包覆在 Pt-M/C 表面,高温热解过程中,借助 Kirkendall 效应,将 Pt-M 中的 Pt 偏析至表面,合成了由氮掺杂类石墨烯层保护、表层富含 Pt 的核壳结构纳米颗粒^[33]. 该方法通过聚合物限制作用,在高温处理的过程中抑制了金属纳米催化剂粒子在载体表面的迁移、聚集、烧结长大,同时形成具有优异 ORR 催化活性的氮掺杂类石墨烯修饰层. 0.9 V 下,所制备的 H-PtFe/C@NC 催化剂比活性是商业 Pt/C 的 5.0 倍,质量活性是商业

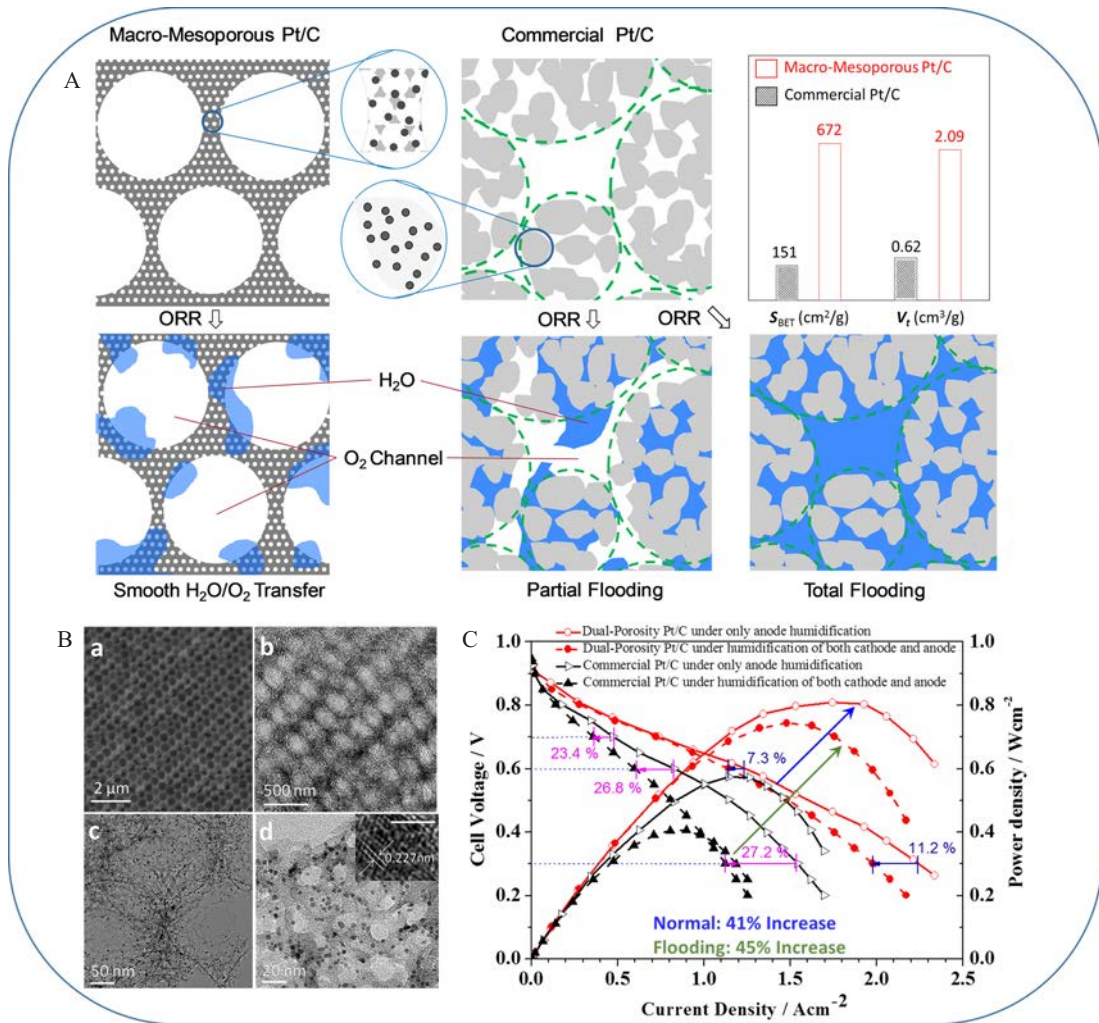


图 4 (A)大孔-介孔互穿网络气体多孔电极抗水淹示意图;(B)大孔-介孔催化剂透射电镜图片;(C)单电池性能比较^[10]

Fig. 4 (A) Scheme for smooth mass transfer and partial/total flooding; (B) TEM images of the macro-mesoporous catalysts; (C) Performances of the catalysts in single PEM cells^[10]

Pt/C 的 5.1 倍. 20000 周循环伏安老化测试后, H-PtFe/C@NC 半波电势仅损失 7 mV, 远低于商业 Pt/C 的 49 mV, 稳定性非常好.

Xiao 等通过将少量 Pt 原子修饰在有序间金属四方晶相 PdFe 合金表面, 构建了 PdFe@Pt 核壳结构. 亚表面层的 Pd 和 Fe 原子引起表面 Pt 的晶格收缩, 造成其表面氧结合能相比于纯 Pt 有明显降低. DFT 计算进一步证明, 降低氧结合能后催化剂的 ORR 活性明显增强^[34]. Huang 等通过在 Pd/C 表面进行 Ni、Zn 欠电位沉积, 再通过两步置换反应在颗粒表面逐层生长 Pt 原子层, 制备出内核为 Pd、壳层为 Pt₃Ni 且表层富含 Pt 的合金催化剂 Pt₃Ni(Pt-skin)/Pd/C. 之前广泛采用的 Cu 欠电位沉

积结合置换反应制备 Pt 表层合金的方法, 由于 Cu 较高的功函数, 可选的亚层金属种类有限. 该项工作采用功函数较低的 Zn 取代 Cu 进行置换反应, 使得 Pt 表层下面的亚层具有更多选择. 催化剂在 0.9 V(vs. RHE) 下动力学电流密度达到 16.7 mA·cm⁻², 质量活性为 14.2 A·mg_{Pt}⁻¹, 比商用 Pt/C 催化剂分别提高了 90 和 156 倍^[35]. 如图 8 所示, 作者课题组通过将 Pd 纳米颗粒负载的碳纳米管 Pd/CNT 浸入到 H₂PtCl₆ 溶液中, 利用 Pd 对碳纳米管催化作用产生的电子直接还原 Pt⁴⁺, 形成 Pd@Pt 核壳结构合金催化剂. 该催化剂质量比活性达到商业 Pt/C 的 7~9 倍, 0.148% 的 Pd@Pt/CNT 相比于 1.05% 商业 Pt/C, H₂O₂ 产率显著降低 85.9%. DFT 计算表明, 由于亚

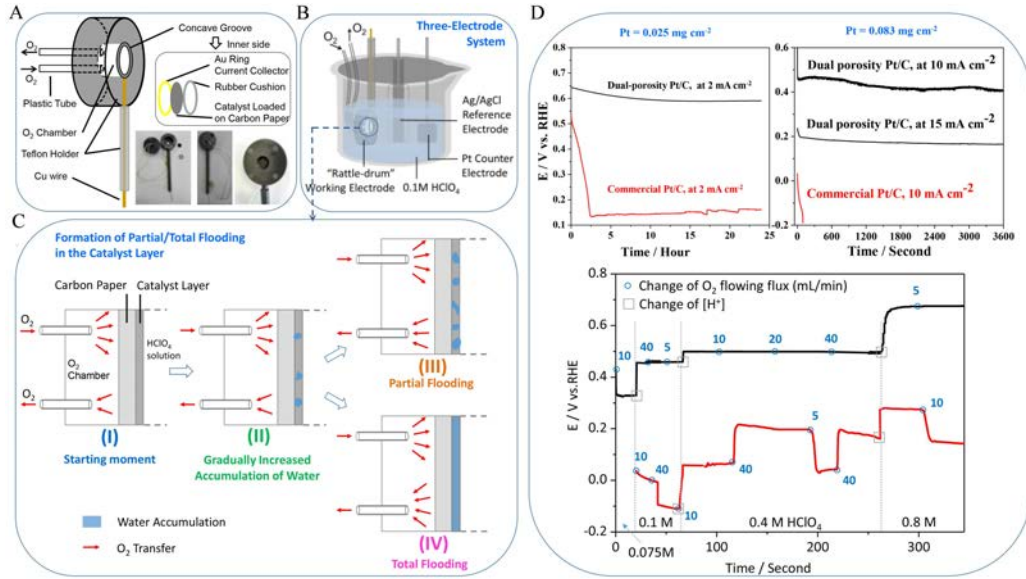


图 5 “拨浪鼓”工作电极组装(A)、测试(B)示意图;催化剂层发生部分、完全水淹示意图(C);采用“拨浪鼓”电极测试催化性能(D)^[10]

Fig. 5 The schematic and optical pictures of the self-made “rattle-drum”-like working electrode (A) and the corresponding three electrode testing system (B); Scheme for the formation of partial/total flooding in the catalyst layer (C); Performances of the catalysts loaded in the “rattle-drum” working electrode (D)^[10]

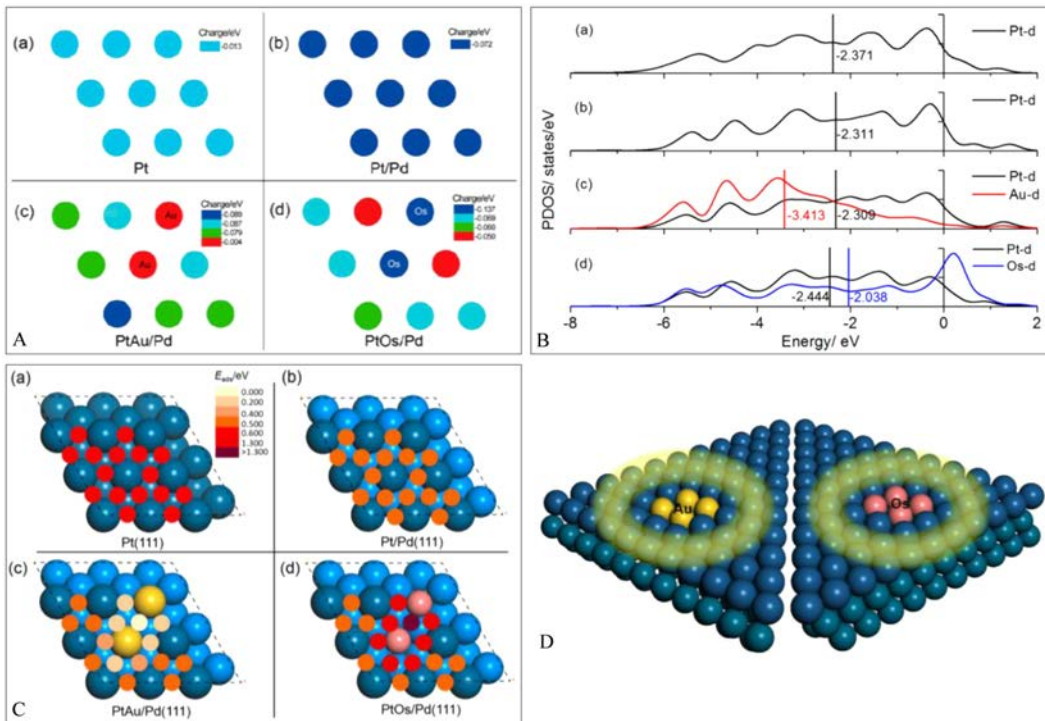


图 6 A. Pt, Pt/Pd, PtAu/Pd, PtOs/Pd 表面 Hirshfeld 电荷分布图;B. Pt 及掺杂原子的分态密度图;C. 表面不同位点 O₂ 吸附能(E_{ads});D. PtM/Pd (111) (M = Au, Os)表面,具有最高氧还原活性的 Pt 原子所在位置^[21]

Fig. 6 A. The distributions of Hirshfeld charge on Pt (a), Pt/Pd (b), PtAu/Pd (c) and PtOs/Pd (d); B. The partial densities of state (PDOS) of Pt and doped atoms; C. The distributions of the adsorption energy of O₂ (E_{ads}) on the surfaces of Pt(111) (a), Pt/Pd(111) (b), PtAu/Pd(111) (c) and PtOs/Pd(111) (d); D. The Pt sites with the highest ORR activity on the PtM/Pd(111) (M = Au, Os)^[21].

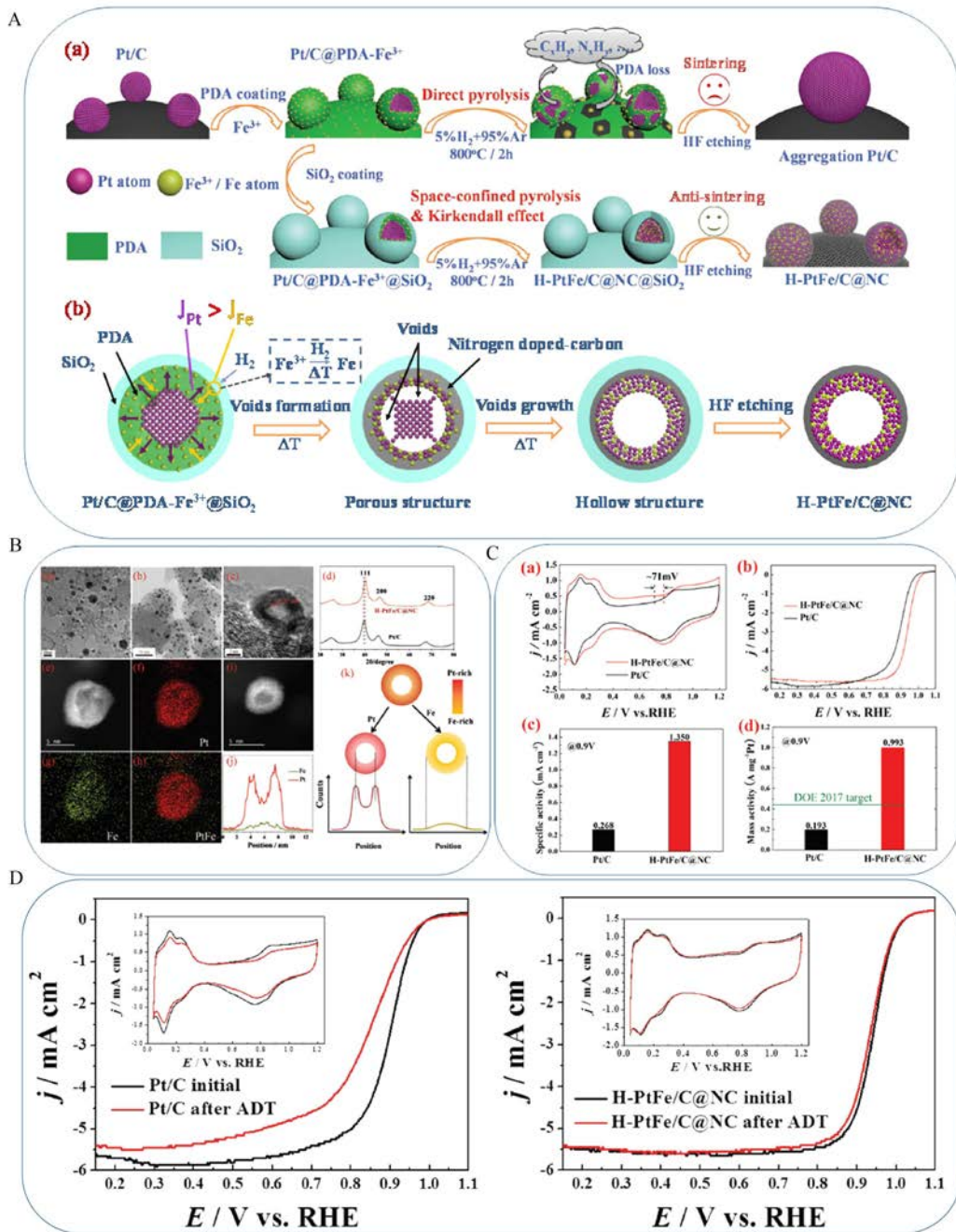


图 7 H-PtFe/C@NC 催化剂的制备机理图(A)、透射电镜照片(B)、ORR 性能(C)以及与商用 Pt/C 催化剂的稳定性比较(D)^[33]
 Fig. 7 A. Schematic illustrations showing the preparation of H-PtFe/C@NC; B. TEM images; C. The electrochemical performances in ORR; D. The electrochemical stability data of commercial Pt/C and H-PtFe/C@NC^[33]

表面层 Pd 的存在, 表层 Pt 对含氧中间体吸附变弱, 使氧的结合能处于最优范围, 因此催化剂活性明显提升^[36].

合金纳米颗粒中的成分偏析能够显著影响其催化活性^[37-38]. 偏析程度一般取决于纳米颗粒合成过程中元素各向异性生长和扩散程度, 而研究人

员很难对此过程实现精确调控. Ma 等通过在溶剂热合成八面体 Pt-Ni 纳米颗粒过程中采用微波辅助的方法, 促进其表面扩散, 成功调控了合金纳米颗粒的表面组成. 与传统溶剂热合成相比, 微波的应用显著促进了 Pt-Ni 八面体内的原子扩散, 特别是表面扩散, 促进 Pt 在 {111} 晶面上的偏析, 同时

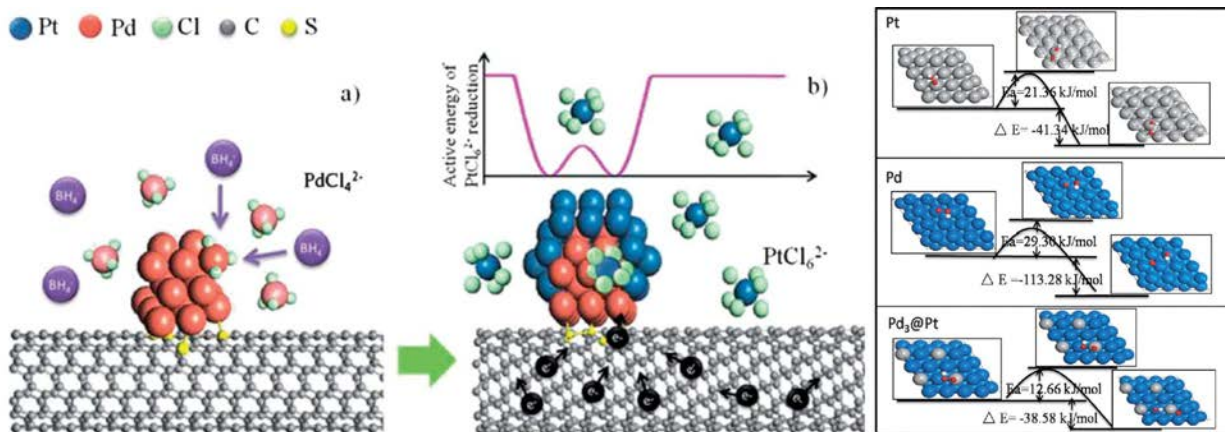


图 8 Pd/CNT 和 Pd@Pt/CNT 催化剂制备示意图以及催化剂表面 HOO* 物种解离能图^[36]

Fig. 8 Schematic illustrations for the preparations of Pd/CNT and Pd@Pt/CNTs. The dissociation energy of the HOO* species on pure Pt and Pd, and on the near-surface of Pd₃Pt alloy^[36].

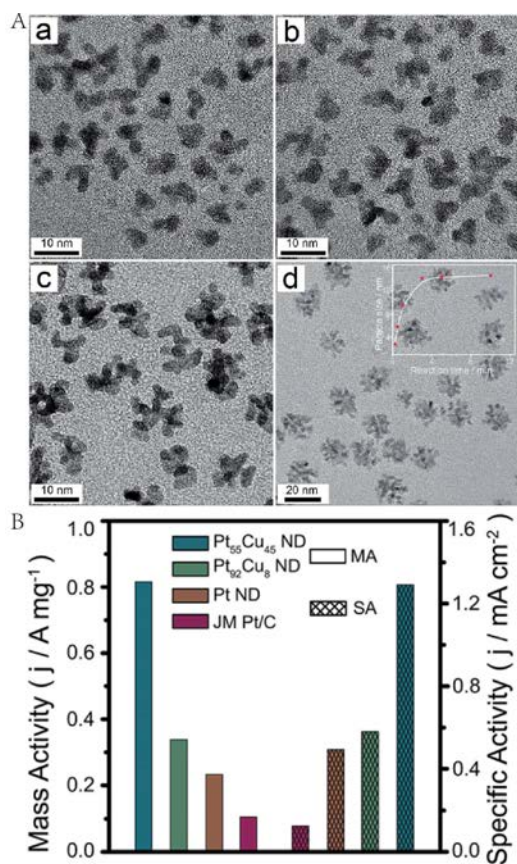


图 9 A. 不同反应时间制备的 Pt₅₅Cu₄₅ 树枝状催化剂透射电镜照片 (a. 15 s, b. 30 s, c. 1 min, d. 3 min); B. 催化剂的质量活性和比活性^[44]

Fig. 9 A. TEM images showing the growing process of Pt₅₅Cu₄₅ at the different reaction times: (a) 15 s, (b) 30 s, (c) 1 min, and (d) 3 min; B. Mass activity and specific activity comparison for these four catalysts at 0.85 V (vs. RHE)^[44]

颗粒在很大程度上保持了八面体形状。所获得的偏析 Pt-Ni 八面体纳米粒子对 ORR 具有优异的催化活性。与广泛采用的高温气相热退火相比,液相中微波增强的表面扩散提供了在低于 200 °C 温度下调节合金纳米颗粒表面组成的新方法^[39]。He 等以氧化石墨烯(GO)为吸附基底,以六硝基合钴(III)酸钠、氯铂酸为金属源,采用固态方法在 CO 气氛下焙烧得到了具有核壳结构的 PtCo/GO 纳米立方体。由于合成过程中不涉及有机试剂和表面活性剂, PtCo/GO 纳米立方体表面无任何有机基团。核-壳结构颗粒具有 PtCo 合金核及富含 Pt 的表层(约 3~5 个原子层),平均晶粒尺寸为 5 nm。ORR 测试表明, PtCo/GO 纳米立方体质量比活性是商业 Pt/C 的 8.4 倍,稳定性也显著增强。优异的 ORR 性能源于两个方面:1) 钴掺杂引起表面 Pt 原子的晶格收缩, d-轨道重叠增加,表面氧吸附能降低,有利于含氧中间物种的脱附进而促进 ORR 活性;2) 立方体结构本身较为稳定,同时 PtCo 颗粒与 GO 载体之间的强相互作用确保了其优异的稳定性^[40]。

2) 其他结构 Pt 合金

Wang 等对负载 Pt 的含 Co 有机金属框架进行热处理,通过 Co 的扩散形成有序 Pt₃Co 间金属纳米合金颗粒,Co 的含量与热处理温度是有序合金形成的关键。ORR 性能测试表明,酸性介质中该催化剂半波电位高达 0.92 V(vs. RHE),经过 30000 周加速老化测试,半波电位仅衰减 12 mV。元素分布表明,老化后原子水平的有序合金结构没有被

破坏,因此催化剂活性和稳定性均较高^[41].

除了最常见的纳米颗粒,Pt 合金还可以构建成其他结构. 选择性地暴露高活性晶面以及调整催化剂近表面组成是提高电催化性能两种主要手段. Luo 等制备了具有 Pt 表层的锯齿形 Pt₃Fe 纳米线,表面主要为(311)、(211)等高指数晶面. 催化剂在 0.9 V(vs. RHE)下质量比活性高达 2.11 A·mg⁻¹, 表面积比活性 4.34 mA·cm⁻²,在目前所有文献报道

的 PtFe 基 ORR 催化剂中比活性最高. DFT 计算揭示,暴露的高指数晶面以及 Pt 表层结构,通过配位效应和几何效应的调控,优化了氧吸附能,是活性提高的主要原因. 更重要的是,相比于之前报道的高指数晶面催化剂相对较差的稳定性,该催化剂 50000 次循环加速老化测试后,活性没有明显衰减,结构也几乎没有变化,具有非常好的耐久性^[42]. 与 Pt 纳米颗粒相比,具有中空、薄壁结构的 Pt 纳

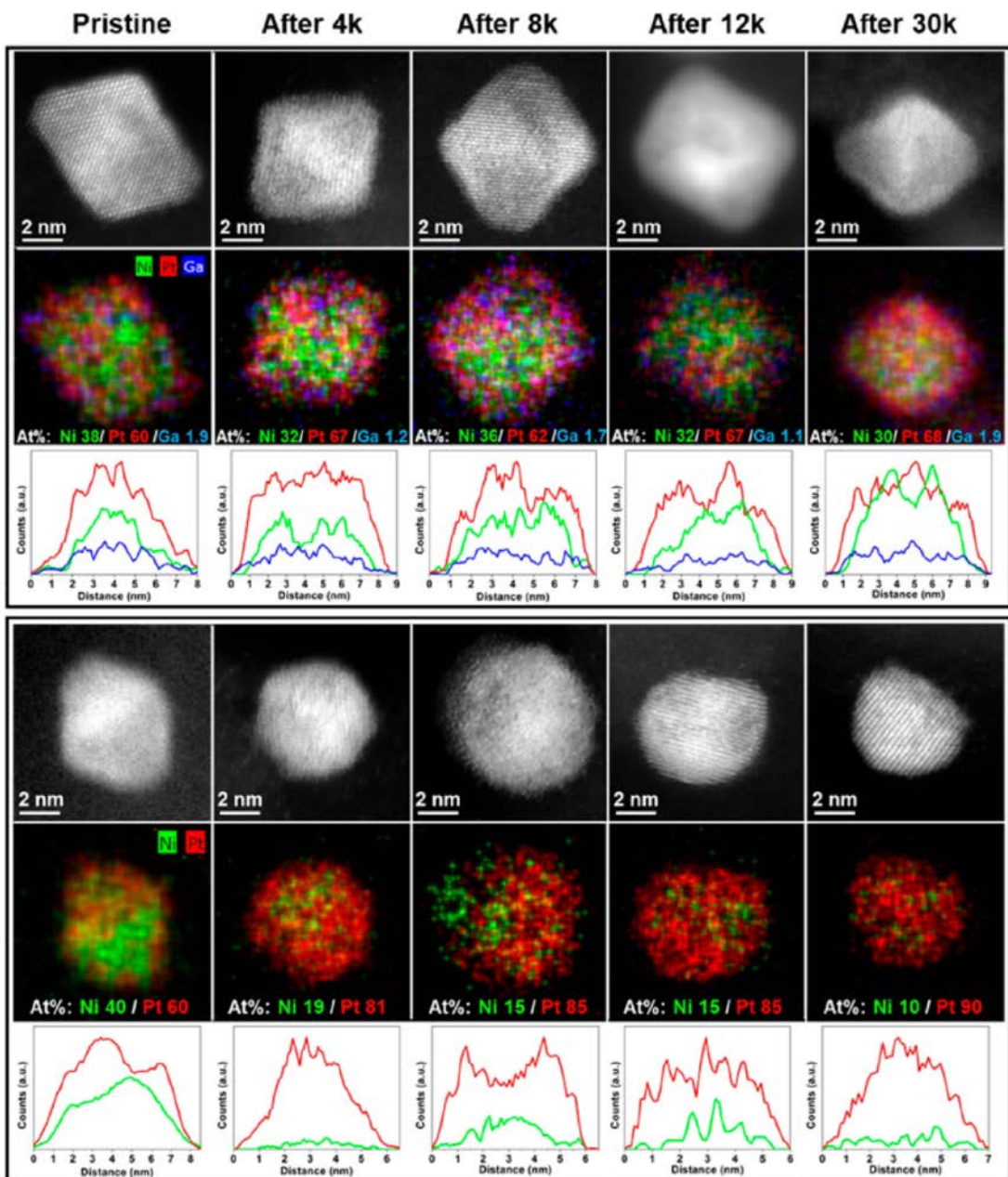


图 10 Ga 掺杂前后 PtNi 合金在循环测试后的微观结构表征^[48]

Fig. 10 The morphology and chemical composition of Ga-PtNi/C and PtNi/C for the pristine catalysts and those subject to 4 k, 8 k, 12 k, and 30 k cycles of durability tests^[48]

米管可以提高暴露的活性表面,加速传质,进而提升催化活性和稳定性. Li 等采用 Te 纳米线为模板,通过多步置换反应制备了直径 140 nm、壁厚 50 nm 的 TePtCo 三元合金纳米管. 该催化剂在 0.9 V(vs. RHE)下表面积比活性和质量比活性分别是商业 Pt/C 的 4.6 倍和 3.9 倍. DFT 计算结果表明, Pt 与 Te 和 Co 的合金化促进了 O-O 键的断裂,削弱了羟基吸附,从而提高了 ORR 性能^[43]. 作者课题组采用室温欠电位沉积方法,在不到五分钟的超短反应时间内,制备了树枝状 PtCu 合金,每个分支均包含丰富边缘位和边角原子,活性位密度高,同时开放的结构有利于反应物的传质(图 9)^[44].

已报道的间金属纳米催化剂一般采用 20wt% 的负载量,当负载量进一步提高时,颗粒之间的团聚十分严重. Xiong 等采用晶种生长结合退火处理,得到碳载体上负载量高达 40wt%且均匀分布的 Pt₃Co 纳米颗粒. 该催化剂有利于降低膜电极催化层厚度,促进传质,提升催化剂活性和稳定性^[45]. 此外,合金结构的精确调控通常以超低产量作为

代价. Zhu 等通过微波辅助还原的方法制备了 Au 掺杂的有序 PtFe 合金纳米颗粒,批产量达到 10 g. 同时 Au 掺杂调控了表面电子结构,催化剂因此表现出优异的 ORR 催化性能^[46].

2.2 Pt 基合金催化剂稳定性研究

PtNi_{1.5} 催化 ORR 活性较高,但是表面组成随着膜电极测试逐步发生改变. Peter Strasser 课题组采用在透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)中原位加热 PtNi_{1.5} 八面体纳米颗粒,揭示了 PtNi_{1.5} 的组成和形貌演变规律. 最初的 PtNi_{1.5} 八面体边缘富含 Pt,凹陷的 Ni{111}面富含 Ni. 热处理后,八面体形貌变成包含{100}和{111}面的截断八面体(即十四面体)颗粒,组成变为表面层富含 Pt,亚表层富含 Ni. 热偏析引起的形貌转换降低了高活性{111}晶面的暴露程度,但是提高了催化剂的稳定性. 此项研究对于设计具有更稳定暴露晶面、更高 ORR 活性的合金类纳米颗粒具有重要借鉴作用^[47]. PtNi 合金催化剂在燃料电池操作条件下, Ni 原子容易溶解到电解质中,导致催化剂和膜电极组件(membrane electrode assembly, MEA)降解破

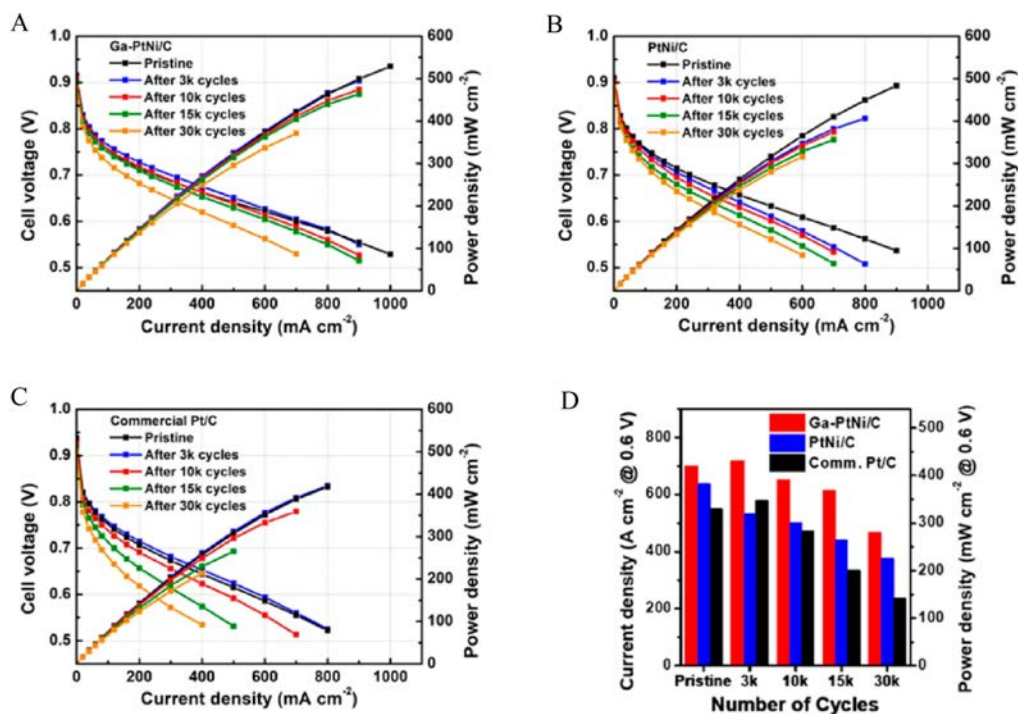


图 11 (A)Ga-PtNi/C、(B)PtNi/C 以及 (C)商业 Pt/C 三种催化剂的单电池性能和稳定性测试. (D)三种催化剂首次及运行不同周数后的电流密度及功率密度比较^[48].

Fig. 11 Single fuel cell performance and long-term durability of the MEAs assembled with Ga-PtNi/C (A), PtNi/C (B), and commercial Pt/C (C). (D) Comparisons of current density and power density for the three catalysts before (pristine) and after different cycles during tests^[48].

坏.Lim 等在碳载体上负载了 Ga 掺杂 PtNi 八面体纳米颗粒. 如图 10-11 所示,半电池测试中,该催化剂质量活性达到 $1.24 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$,比商业 Pt/C ($0.106 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 高 11.7 倍,比活性为 $0.146 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,比商业 Pt/C 提高 17.3 倍. 经过 30000 周半电池循环老化测试后,PtNi 纳米颗粒中的 Ni 含量从 40at% 降至 10at%, 而 Ga-PtNi 纳米颗粒中的 Ni 含量从 38at% 降低至 30at%, 因此 Ga 掺杂后催化剂 Ni 流失明显减少, 稳定性增加. 同时单电池测试表明, 15000 次循环后, PtNi/C 和 Pt/C 性能损失分别为 31% 和 39%, Ga-PtNi/C 则仅有 12%. 甚至在单电池耐久性测试 30000 周循环后, 大多数 Ga-PtNi 纳米颗粒仍能很好地保持八面体形貌, 不会发生团聚. Ga-PtNi/C 的高活性、高稳定性被认为与 Ga 掺杂引起的表面结合力以及晶格几何构型变化有关^[48].

3 结论和展望

开发低 Pt、高活性、高稳定性的 ORR 催化剂是实现燃料电池商业化的关键. 今后研究的主要方向将有: 探究近表面组成、原子排布、电子构型、缺陷分布、微观结构等与活性的构效关系, 设计高活性 Pt 合金催化剂; 研究催化剂在电化学反应过程中的组成、结构、形貌演变规律, 提高催化剂的耐蚀性和稳定性, 发展大功率低温燃料电池的 Pt 合金催化剂.

参考文献(References):

- [1] Nie Y, Li L, Wei Z D, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 8(44): 2168-2201.
- [2] Li L, Hu L P, Li J, et al. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Nano Research, 2015, 8(2): 418-440.
- [3] 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.
- [4] Nie Y, Chen S G, 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.
- [5] Guo L, Jiang W J, Zhang Y, et al. Embedding Pt nanocrystals in N doped porous carbon/carbon nanotubes toward highly stable electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(5): 2903-2909.
- [6] Xie X H, Chen S G, Ding W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X = OH, F) nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Communications, 2013, 49(86): 10112-10114.
- [7] Li L, Chen S G, Wei Z D, et al. Experimental and DFT study of thiol-stabilized Pt/CNTs catalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(48): 16581-16587.
- [8] 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.
- [9] Chen S G, Wei Z D, Guo L, et al. Enhanced dispersion and durability of Pt nanoparticles on a thiolated CNT support [J]. Chemical Communications, 2011, 47(39): 10984-10986.
- [10] Wang M J, Zhao T, Luo W, et al. Quantified mass transfer and superior antiflooding performance of ordered macroporous electrocatalysts[J]. AIChE Journal, 2018, 64(7): 2881-2889.
- [11] Fan C, Huang Z H, Hu X Y, et al. Freestanding Pt nanosheets with high porosity and improved electrocatalytic performance toward the oxygen reduction reaction[J]. Green Energy and Environment, 2018, 3(4): 310-317.
- [12] Chao W K, Lee C M, Tsai, D C, et al. Improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance at low-humidity conditions by adding hygroscopic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles into the catalyst layer[J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(1): 136-142.
- [13] Jalan V M, Landsman D A, Lee J M. Electrochemical cell electrodes incorporating noble metal-base metal alloy catalysts: U.S. Patent 4, 192, 907[P]. 1980-3-11.
- [14] Jalan V M, Landsman D A. Noble metal-refractory metal alloys as catalysts and method for making: U. S. Patent 4, 186, 110[P]. 1980-1-29.
- [15] Li C J, Xu Y, Li Y H. Engineering porosity into trimetallic PtPdNi nanospheres for enhanced electrocatalytic oxygen reduction activity[J]. Green Energy and Environment, 2018, 3(4): 352-359.
- [16] Lu Y Z, Thia L, Fisher A, et al. Octahedral PtNi nanoparticles with controlled surface structure and composition for oxygen reduction reaction[J]. Science China Materials, 2017, 60(11): 1109-1120.
- [17] Ou L H(欧利辉), Cheng S L(陈胜利). A DFT calculation screening of Pt-based bimetallic catalysts for oxygen reduction[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2013, 19(1): 1-5.
- [18] Zhang B W(张斌伟), Wang Y X(王云晓), Xu Y F(徐燕斐), et al. Designing Pt-skin of Pt-based bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2017, 23(2): 102-109.

- [19] Escudero-Escribano M, Malacrida P, Hansen M H, et al. Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction[J]. *Science*, 2016, 352(6281): 73-76.
- [20] Jin H, Hong Y, Yoon J, et al. Lanthanide metal-assisted synthesis of rhombic dodecahedral MNi (M = Ir and Pt) nanoframes toward efficient oxygen evolution catalysis [J]. *Nano Energy*, 2017, 42: 17-25.
- [21] Wang J, Liu D F, Li L, et al. Origin of the enhanced catalytic activity of PtM/Pd(111) with doped atoms changing from chemically inert Au to active Os[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121(16): 8781-8786.
- [22] Shao M H, Chang Q W, Dodelet J P, et al. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(6): 3594-3657.
- [23] Sheng T, Tian N, Zhou Z Y, et al. Designing Pt-based electrocatalysts with high surface energy[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8): 1892-1900.
- [24] Chen D(陈丹), Shu T(舒婷), Liao S J(廖世军), et al. Catalyst with core-shell structure and low platinum loading: A review on their design, preparation and the effects of core structure and composition on catalyst performance [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*, 2013, 32(5): 1053-1059.
- [25] Cao C H(曹春晖), Lin R(林瑞), Zhao T T(赵天天), et al. Preparation and characterization of core-shell Co@Pt/C catalysts for fuel cell[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2013, 29(1): 95-101.
- [26] Gu J, Zhang Y W, Tao F. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(22): 8050-8065.
- [27] Wang W, Dahl M, Yin Y. Hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(8): 1179-1189.
- [28] Li H H, Cui C H, Zhao S, et al. Mixed-PtPd-shell PtPdCu nanoparticle nanotubes templated from copper nanowires as efficient and highly durable electrocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(10): 1182-1187.
- [29] Aldinger F. Controlled porosity by an extreme Kirkendall effect[J]. *Acta Metallurgica*, 1974, 22(7): 923-928.
- [30] Jana S, Chang J W, Rioux R M. Synthesis and modeling of hollow intermetallic Ni-Zn nanoparticles formed by the Kirkendall effect[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3618-3625.
- [31] Tu K N, Gosele U. Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: Design and stability considerations[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(9): 093111.
- [32] Yin Y, Erdonmez C K, Cabot A, et al. Colloidal synthesis of hollow cobalt sulfide nanocrystals[J]. *Advanced Function Materials*, 2006, 16(11): 1389-1399.
- [33] Wang Q M, Chen S G, Shi F, et al. Structural evolution of solid Pt nanoparticles to a hollow PtFe alloy with a Pt-skin surface via space-confined pyrolysis and the nanoscale Kirkendall effect[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(48): 10673-10678.
- [34] Xiao W P, Cordeiro M A L, Gao G Y, et al. Atomic rearrangement from disordered to ordered Pd-Fe nanocatalysts with trace amount of Pt decoration for efficient electrocatalysis[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 70-78.
- [35] Huang J F, Tseng P K, High performance layer-by-layer Pt₃Ni(Pt-skin)-modified Pd/C for the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(28): 6134-6142.
- [36] Xia M R, Liu Y, Wei Z D, et al. Pd-induced Pt(IV) reduction to form Pd@Pt/CNT core@shell catalyst for a more complete oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(46): 14443-14448.
- [37] Zhang M(张敏), Pan M(潘牧). Recent progress of Pt-based oxygen reduction catalyst for PEM fuel cells[J]. *Chinese Battery Industry(电池工业)*, 2011, 16(5): 311-316.
- [38] Chen Z L(陈泽霖), Zhang H(张华). Morphology control of Pt-Ni alloy electrocatalysts prepared by potentiostatic electrodeposition and application in PEMFC cathode[J]. *Surface Technology(表面技术)*, 2015, 44(7): 50-55.
- [39] Ma Y B, Miao L Q, Guo W H, et al. Modulating surface composition and oxygen reduction reaction activities of Pt-Ni octahedral nanoparticles by microwave-enhanced surface diffusion during solvothermal synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13): 4355-4360.
- [40] He C Y, Zhang S K, Tao J Z, et al. One-step solid state synthesis of PtCo nanocubes/graphene nanocomposites as advanced oxygen reduction reaction electrocatalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 362: 85-93.
- [41] Wang X X, Hwang S, Pan Y T, et al. Ordered Pt₃Co intermetallic nanoparticles derived from metal-organic frameworks for oxygen reduction[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(7): 4163-4171.
- [42] Luo M C, Sun Y J, Zhang X, et al. Stable high-index faceted Pt skin on zigzag-like PtFe nanowires enhances oxygen reduction catalysis[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1705515.
- [43] Li W Q, Xiong Y L, Wang Z, et al. Seed-mediated synthesis of large-diameter ternary TePtCo nanotubes for enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 277-282.
- [44] Guo L, Huang L B, Jiang W J, et al. Tuning the branches and composition of PtCu nanodendrites through underpo-

- tential deposition of Cu towards advanced electrocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(19): 9014-9021.
- [45] Xiong Y, Xiao L, Yang Y, et al. High-loading intermetallic Pt₃Co/C core-shell nanoparticles as enhanced activity electrocatalysts toward the oxygen reduction reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(5): 1532-1539.
- [46] Zhu H, Cai Y Z, Wang F H, et al. Scalable preparation of the chemically ordered Pt-Fe-Au nanocatalysts with high catalytic reactivity and stability for oxygen reduction reactions[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(26): 22156-22166.
- [47] Gocyla M, Kuehl S, Shviro M, et al. Shape stability of octahedral PtNi nanocatalysts for electrochemical oxygen reduction reaction studied by *in situ* transmission electron microscopy[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5306-5311.
- [48] Lim J H, Shin H Y, Kim M J, et al. Ga-doped Pt-Ni octahedral nanoparticles as a highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2450-2458.

Recent Progress in Pt-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

LI Jing¹, FENG Xin², WEI Zi-dong^{1*}

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044, China*)

Abstract: One major challenge for a large-scale commercialization of the proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs) technologies that enable a shift to 'zero-emission' personal transportation, is the expensive and unstable Pt catalysts, which are mainly used to catalyze the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) occurred on the air electrode of PEMFCs. Many research works have targets to improve the stability of Pt-based catalysts and to construct Pt/transitional metal alloys with low Pt loading amount. Herein, we provide a minireview for the Pt-based ORR catalysts based on our recent work, which covers a brief background introduction, the stability improvement of pure Pt catalysts, the construction of Pt-alloy type catalysts and a future perspective. It is believed that the alloy catalysts with a sophisticated structure design at an atomic level owns a promising future prospect.

Key words: fuel cells; platinum; alloy; oxygen reduction reaction