

车载燃料电池用铂基催化剂的研究进展

顾永万^{1,2}, 马宝华², 栗云彦², 杨冬霞², 赵云昆², 卢 军², 刘 锋^{2*}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 昆明, 650106)

摘 要: 能源危机和环境污染是车载燃料电池发展的主要驱动力。电催化剂的性能和成本是制约其实现商业化的关键因素之一。目前, 车载燃料电池用催化剂主要是铂(Pt)基催化剂, 文章对质子交换膜燃料电池、直接甲醇燃料电池和甲酸燃料电池三种车载燃料电池用铂基催化剂的研究进行综述, 并对其存在的问题进行了分析和讨论。

关键词: 催化化学; 车载燃料电池; 电催化; Pt 基催化剂; 氧还原反应

中图分类号: O643.3, O614.82⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0089-09

Research Progress of Pt-Based Electro-catalyst for Automotive Fuel Cell

GU Yongwan^{1,2}, MA Baohua², LI Yunyan², YANG Dongxia², ZHAO Yunkun², LU Jun², LIU Feng^{2*}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Sino-platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Energy crisis and environmental pollution are the main driving forces for the development of automotive fuel cell. However, the performance and cost of electrocatalyst become one of the key factors, which limit the large scale commercial application of fuel cells. So far, Pt-based catalysts have been mainly used for fuel cell. Three kinds of automotive fuel cell electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell, direct methanol fuel cell and formic acid fuel cell are discussed in detail, and their problems and solutions are analyzed.

Key words: catalytic chemistry; automotive fuel cell; electro-catalysis; Pt-based catalysts; oxygen reduction reaction (ORR)

能源是现代社会赖以生存和发展的基础。随着社会的发展, 世界能源危机日趋严峻, 而且化石燃料过渡消耗导致了温室效应和酸雨等严重的环境污染问题。燃料电池(Fuel Cell, FC)是不经过燃烧而直接以电化学反应方式将燃料的化学能转化为电能, 具有对环境友好、能量转化效率高和适用范围广等优点, 被认为是二十一世纪最为重要的新能源技术之一。大力发展车载燃料电池并推进其大规模实用化进程, 对解决目前面临的“能源短缺”和“环境污染”这两大难题都具有重要的现实意义。

车载燃料电池用电催化剂是燃料电池内部关键

材料之一。目前, 催化剂的性能和成本成为制约其商业化的关键因素之一。麻省理工学院的 Lippard 教授曾指出“二十世纪科学研究中最大的遗憾是没有研制出性能优良的燃料电池用电催化剂”^[1]。本文综述了 3 种实用价值较大的车载燃料电池(包括质子交换膜燃料电池、直接甲醇燃料电池和甲酸燃料电池)用电催化剂的研究进展。

1 质子交换膜燃料电池(PEMFC)

除有燃料电池的一般优点外, 质子交换膜燃料

收稿日期: 2013-07-22

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE06B00)。

第一作者: 顾永万, 男, 高级工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: guyongwan@163.com

*通讯作者: 刘 锋, 男, 博士, 研究方向: 燃料电池催化剂。E-mail: spmclif@163.com

电池还具有比功率与比能量高、工作温度低、可在室温下快速启动和寿命长等优点,成为目前最有发展前景的车载燃料电池。

1.1 PEMFC 阴极催化剂

1.1.1 Pt/C 电催化剂

PEMFC 发展初期,因 Pt 对电极上氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)具有较低的电势和较高的催化活性,人们主要采用铂黑作为阴极催化剂。为了降低 Pt 的成本,逐渐以炭材料作为载体,将 Pt 高度分散在载体表面,形成炭载 Pt 催化剂。大量研究表明, Pt 颗粒大小和表面状况对 ORR 的催化活性和利用效率有较大的影响,并一致认为表面积活性随着催化剂颗粒尺寸的增加而增大,质量活性则在颗粒尺寸为 3~5 nm 时最佳^[2-6]。Kinoshita K^[7]对酸性介质中 ORR 的 Pt 的尺寸效应进行了综述,解释了 Pt 的不同晶面对 ORR 具有不同的活性以及随 Pt 晶粒尺寸变化而晶面变化等现象。王爱丽等^[8]认为上述结论与阴离子的吸附特性有关,并设计了一套电化学极化测量装置对 Pt 催化剂尺寸效应进行了研究,认为 Pt/C 催化剂对氢氧化和氧还原反应均有显著的尺寸效应。随着 Pt 粒子粒径减小,氢氧化和氧还原反应的表面积活性均降低。Pt 的担载量对阴极电极上的催化活性也有重要影响。与其他反应要求不同(如 Pt 质量分数小于 5%),典型的 PEMFC 电催化剂 Pt 含量要求较高(不小于 40%)。表 1^[9]列出了 Johnson Matthey 公司载 Pt(质量分数)40%~70%的阴极催化剂的分散特性和对 CO 的吸附特性。可以看出,随着在炭载体上金属 Pt 含量的增大, Pt 晶体尺寸也增加,而适合于 CO 气体吸附的金属 Pt 的面积则减小。

表1 Pt含量对晶体尺寸和吸附CO的特性的影响

Tab.1 Influence of Pt content on the crystal size and adsorption of CO

炭载体上Pt的质量分数/%	40	50	60	70	100(无炭载体)
Pt晶体尺寸/nm	2.2	2.5	3.2	4.5	5.5~6.0
CO吸附金属面积/(m ² /g)	120	105	88	62	20~50

1.1.2 Pt-M/C 催化剂(M为过渡金属)

催化剂的 ORR 活性受到许多因素影响。对纯 Pt 来说,由于其 d 键中心靠近费米能级,中间产物如 OH_{ads} 在 Pt 表面具有较强的吸附能力,导致催化活性位减少。因此需要提高 Pt 原子的利用率或开发比纯 Pt 更具有活性的 ORR 催化剂。目前较普遍的

方法是掺杂其它金属原子改变催化剂中 Pt 的原子间距,使其 d 键中心发生偏移,从而改善催化剂的氧还原活性^[10]。

在 Pt 合金催化剂的研究中,主要包括由合金元素 Ru、Cr、Co、Ni、Fe、Cu、Mn、Pd 和 Sn 等与 Pt 组成的 Pt-Au、Pt-Ir、Pt-Pd、Pt-Rh、Pt-Ru 二元或多元合金催化剂^[10-15],或形成类似 Au 核 Pt 壳双金属催化剂^[16]。目前,对 ORR 表现出较好电催化活性的合金催化剂主要是 Pt-Cr^[17-18], Pt-Ni^[19-22]和 Pt-Co^[23-26]三种,实验证明 Pt-Cr 合金比纯 Pt 催化剂对 ORR 的电化学动力学活性高约 2.5 倍。Xiong L^[27]等对 Pt-M(M 为 Fe、Co、Ni、Cu 等)型合金催化剂进行了系统比较,认为原子排列规则的合金型催化剂较普通炭载 Pt 催化剂有更好的催化活性,且催化活性的增加与原子排列规则强度有关。对于 Pt-M 合金能提高 ORR 电催化活性机理解释,认为合金元素的加入,使 Pt 的物理结构和电子结构发生变化, Pt-Pt 原子间距降低,表层 Pt 原子空 d 轨道增加,电催化的比活性提高^[28]。

1.2 PEMFC 阳极催化剂

虽然 Pt/C 在 PEMFC 的阳极电催化剂中电催化活性最高,但如果阳极反应的氢气中即使仅仅含有 10⁻⁶ 的 CO 杂质,便会相对于 H₂ 在 Pt 表面进行优势吸附,导致催化剂中毒失活。为了减轻 CO 对 Pt 阳极中毒的影响,迄今为止发展了两类电催化阳极材料。

第一类阳极材料是载于炭载体(如 Vulcan XC72R)上的 Pt 合金催化剂。向 Pt/C 催化剂中掺杂另一种金属作为助催化剂,通过电子效应或配位效应,减弱 CO 在金属表面的吸附强度或者降低 CO 的电氧化电势,达到抗 CO 中毒的效果^[29-30]。目前一致认可抗 CO 的催化剂是过电势较低的 Pt-Ru 合金^[31-33]。研究表明提高催化剂催化能力的先决条件是对颗粒粒径的精细控制,最佳粒径范围大概在 2~3 nm。如 Pt 粒子的尺寸过小时,便对 CO 产生很强的吸附。另外, Pt 与 Ru 的原子比为 1:1 时, CO 的氧化电势最低。目前,对抗 CO 毒化的机理尚未形成定论,较为普遍的观点是 Pt 和 Ru 通过协同作用降低 CO 的氧化电势,减小其对催化剂的毒化。还有一种有影响力的观点认为 Ru 加入 Pt 晶格后,使 CO 在合金表面的吸附能降低,起到活化吸附态 CO 的作用。

除了 PtRu 催化剂外,人们还尝试了许多其他的二元或多元催化剂,例如 PtIr、PtRh、PtPd、PtFe、PtCo、PtNi、PtMn、PtCr、PtW、PtSn、PtMo、PdAu

等等^[29-30, 34-35]。由于每种元素的电子排布和轨道能级均不同,形成合金后对CO抗毒性能的影响也不相同,这些催化剂的催化性能一般不如PtRu/C催化剂,有的甚至比不含助剂的Pt还差,这与不同元素对氧吸附能力的强弱不同有关,相关数据列于表 2^[36]。

表2 不同金属表面氧的化学吸附

Tab.2 Chemical adsorption of oxygen on different metal

surfaces				
金属	观察氧的 覆盖值 /(μc/cm ²)	计算的单分子 氧的覆盖值 /(μc/cm ²)	氧的表 面覆盖度 /%	每个金属原 子未配对的 d电子数
Pd	110	510	22	0.55
Pt	135	500	27	0.55~0.60
Rh	480	530	90	1.70
Ir	440	525	84	1.70
Ru	500	530	95	2.20
Au	<15	500	<3	0

另外,基于金属氧化物改性的 Pt 催化 CO 转变为 CO₂ 的方法,人们发展了炭载 PtMo、PtCoMo、PtWO₃、PtCoWO₃、PtRu-H_xWO_y 等第二类阳极材料。这类催化剂比炭载 PtRu 合金有更高的 CO 忍耐性和抗中毒性。Grgur B^[37]认为非担载型 PtMo 催化剂在原子比为 Pt:Mo=77:23 时表现出最好的活性,而担载型催化剂在 Pt:Mo=4:1 时活性最佳。Shen P 等^[38]证实了 WO₃ 的加入使 Pt/WO₃ 及 PtRu/WO₃ 对 H₂/CO 及甲醇的催化活性都有明显的提高。还有专利^[39]报道了 PtCoW、PtCoMo、PtNiW、PtMnW、PtRuNb 等三组分催化剂的制法,实验表明这几种催化剂对 H₂/CO 的活性都高于 PtRu。

2 直接甲醇燃料电池(DMFC)

直接甲醇燃料电池(以甲醇作为燃料,无 C-C 键束缚,电化学活性高),可作为便携式电源和车载动力电源,被认为在 21 世纪最有希望取代锂离子电池。同 PEMFC 类似,DMFC 也存在较多难题。例如 Pt 基催化剂易被甲醇氧化过程中生成的如 CO 等过渡态分子或基团毒化,导致电池性能大幅下降;此外,使用过程中部分甲醇会透过电解质膜渗透到阴极,发生所谓的“透醇”现象,降低甲醇的利用率,还可能造成阴极催化剂中毒。目前,对 DMFC 阳极催化剂的研究主要集中在 Pt 基二元或多元催化剂,尽可能减少甲醇氧化中间产物对催化剂性能的影响^[40]。

2.1 DMFC阳极催化剂

2.1.1 Pt基二元催化剂

经过 30 多年的研究,目前一致认为 PtRu 双金属催化剂是 DMFC 较好的阳极催化剂,其催化氧化甲醇机理主要有 2 种:一是本征机理(电子效应理论),即金属 Ru 通过电子效应减弱 Pt 与甲醇氧化反应中间产物的相互作用的强度。Lin S D 等^[41]通过气相化学吸附结果表明形成 PtRu 合金相,改变了 Pt 的电子结构,电子云密度降低,削弱了 CO 的吸附强度,其在吸附分子中的比率也随着减小。另一种为 Watanabe M 等人^[42]提出的双功能机理,认为 Ru 的加入不仅可以增加催化剂表面含氧物种的覆盖度,还可以在较低的电位下使 H₂O 分解为 OH_{ads},而这些含氧物种和 OH_{ads} 是甲醇氧化中间产物被氧化所必需的。从甲醇氧化的双功能模型看,PtRu 催化剂中 Pt 为金属态,这样有利于甲醇的吸附解离;而处于氧化态 Ru 为表面水分子活化提供表面活性氧,氧化消除甲醇氧化的中间产物。因此,在催化剂制备过程中应力求金属 Pt 与 Ru 互为邻位,这样可以及时地氧化除去金属 Pt 上吸附的甲醇氧化中间产物。Yajima T 等^[43]用原位衰减全反射-红外吸收光谱(ATR-IR)确认了甲醇在 PtRu 合金上电氧化过程中水分子在 Ru 上的吸附,并发现只有当 Ru 上的吸附水解离成 OH_{ads} 时才能够氧化 CO_{ads}。本征机理和双功能机理可能同时存在,但哪种机理在实际的电极反应中占主导地位,尚有一定的争议。

PtRu 双金属催化剂活性成分的含量也是影响催化剂活性的因素之一,并且最佳 Ru 含量以及 PtRu 合金颗粒尺寸等与制备方法、应用温度等密切相关。表 3^[9]列出了 DMFC 电池中不同比例的 PtRu/C 阳极电催化剂的物理特性。

表3 DMFC电池中PtRu/C阳极电催化剂的物理特性

Tab.3 The physical properties of PtRu/C anode electro-catalyst for DMFC

催化剂 成分/%	晶体 尺寸/nm	晶格常 数/nm	金属面积 /(m ² /g)	CO吸附 面积/(m ² /g)
20Pt-10Ru/炭载体	1.9	0.3877	174	139
40Pt-20Ru/炭载体	2.5	0.3883	132	104
PtRu(无炭载体)	2.9	0.3882	114	83
Pt黑(无炭载体)	6.5	0.3926	43	24

催化剂中 PtRu 金属颗粒的尺寸是影响其抗 CO 性能的另一重要因素。一般认为颗粒尺寸在 3 nm

左右时对 CO 的电催化氧化活性最高^[44]。在燃料电池运行过程中催化剂中金属颗粒会变大,一般认为小颗粒的 Pt 从载体表面脱离,再沉积到大的颗粒上,导致金属颗粒尺寸增大和电极比表面积降低,这可能是电极性能衰减的主要原因^[45]。Liu J 等^[46]认为甲醇对催化剂有较大的腐蚀性,DMFC 阳极催化剂颗粒的增大程度比阴极催化剂更加明显。而 Chen W 等^[47]的结果刚好相反,认为在 PtRu 双金属催化剂中存在的 Ru 氧化物和氢氧化物阻止了 Pt 颗粒的长大,即合金的第二种元素起到固定 Pt 颗粒的作用,属于添加元素的“锚定效应”。

2.1.2 Pt基三元或四元催化剂

虽然 PtRu 二元金属催化剂在甲醇氧化过程中表现出很好的电催化活性,但为了提高催化剂的稳定性,选择在 PtRu 双金属催化剂的基础上添加第三种金属助剂。添加元素以过渡金属为主,因为过渡元素有丰富的 d 轨道电子,可以转移电子弥补金属 Pt 的 d 轨道空位,从而降低甲醇氧化中间产物在金属 Pt 上的吸附。Lima A 等^[48]研究了 PtRuX (X=Au, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn, W) 对甲醇的共催化性质, PtRuMo 表现出最好的催化活性,比 PtRu 相比活性提高了近 8 倍。除了 PtRuSn 和 PtRuAu 外,其他体系也有不同程度的提高。Park K W 等^[49]发现 Ni 的掺杂对 PtRu 体系的催化活性有促进作用。Venkataraman R 等^[50]采用循环伏安、交流阻抗等电化学方法研究了 PtRuM/C (M=Ag, Au, Rh, W₂C) 催化剂对 CO 电化学氧化性能,发现 PtRuW₂C/C 在低电位催化活性是 PtRu/C 的 2 倍。相对而言,四元体系研究得还比较少。Arcio A 等^[51]认为 PtRuSnW 催化剂优于 Pt 催化剂。Reddington E 等^[52]采用筛选方法优化甲醇催化剂的制备条件,发现四元体系 PtRuOsIr 比 IrPtRu 对甲醇的氧化性能提高明显。

2.1.3 稀土掺杂的Pt基催化剂

稀土元素外层 d 或 f 轨道电子丰富,贵金属材料与稀土元素之间存在较强的相互作用,稀土掺杂的 Pt 基催化剂在甲醇阳极氧化过程中发生晶格变化或表现出协同效应,能有效提高甲醇的氧化活性。因此,DMFC 阳极催化剂中添加稀土或稀土氧化物是目前研究的新方向。刘晶华等^[53]研究了在含有稀土离子的电解液中甲醇在光滑 Pt 电极的电催化氧化过程,发现稀土元素铈、镧、钕等与甲醇之间存在配位作用,能有效的促进甲醇的氧化和抗 CO 中毒性能。Matsumara Y 等^[54]认为,正电性的 Pt 是甲醇分解的活性中心,加入 La₂O₃ 使 Pt 的正电性增强,

表面活性位增加,从而提高甲醇在催化剂上裂解的活性。

2.2 DMFC阴极催化剂

对于 DMFC 阴极催化剂而言,除了应具有很高的 ORR 催化活性和电化学稳定性外,还需要对甲醇有较高的耐受性,即 ORR 不受甲醇的吸附和氧化的影响。Pt-Cr, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Se 铂基合金催化剂能很好的满足上述条件,这是因为甲醇在 Pt 表面吸附时需要几个相邻的 Pt 活性位,过渡金属 M 的加入改变了催化剂表面活性位分布,使甲醇在合金催化剂上催化氧化能力迅速减弱,但对氧的吸附几乎没有影响。Yang H 等^[17]发现 PtCr/C 催化剂具有很高的甲醇耐受性。Drillet J F 等^[55]利用 RDE 技术研究了金属 Pt 和 Pt_{0.7}Ni_{0.3} 在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中 ORR 的电化学活性,发现 Pt-Ni 电极上 ORR 的起始电位对 Pt 电极正移,而且极限电流密度比 Pt 电极高约 11 倍。Salgado J R C 等^[56]研究了不同 Pt:Co 比例的 PtCo/C 催化剂的耐甲醇行为,认为 Co 的原子百分比为 0.15 时已具有很好的耐甲醇氧化性能。Wang R F 等^[57]制备的 1.8 nm Pt-Se 催化剂也具有较好的耐甲醇行为,并认为 Se 的加入可以有效减小催化剂的粒径。

除了添加第二种金属元素提高铂的耐甲醇性能外,一些金属氧化物或非金属也可以起到类似的作用。Xiong L 等^[58]在 Pt/C 中加入 TiO₂ 形成 Pt-TiO₂/C 催化剂,研究发现 TiO₂ 减轻甲醇对 Pt 活性位的毒化作用,降低甲醇渗透对阴极电位的影响。Oh J G^[59]等用 N 对 Pt 催化剂进行表面修饰获得 PtN_x/C 催化剂,该催化剂对氧还原反应没有明显影响,却具有很高的耐甲醇氧化性能,这主要是由于修饰的 N 使甲醇在铂上的吸附能力降低。

3 直接甲酸燃料电池(DFAFC)

甲酸能作为燃料电池的燃料,在于其具有较多突出的优点。甲酸无毒性,不易燃烧,易于存储与运输,而且甲酸的最佳工作浓度较高,冰点较低,直接甲酸燃料电池的耐低温的性能较好。虽然甲酸的能量密度要低于甲醇,但甲酸易于电离,甲酸根离子很难透过质子交换膜,有利于增加阳极室内溶液的质子电导率。甲酸的电化学活性较高,比直接甲醇燃料电池具有更高的开路电压,而且甲酸氧化直接生成 H₂O 和 CO₂,减少了中间产物的形成,不易使催化剂中毒。

3.1 DFAFC阳极催化剂

Pt 和 Pd 都具有良好的电催化氧化甲酸的性能, 因此, Pt/C 和 Pd/C 催化剂最为人们所关注。由于甲酸在 Pt 上的氧化为 CO 途径, 在 Pd 上的氧化为直接途径, 因此目前甲酸燃料电池催化剂主要集中在 Pd/C 的研究上。

3.1.1 Pd/C 催化剂

Pd/C 催化剂的研究主要从改变 Pd 前驱体、还原剂、稳定剂着手, 改善催化剂的粒径大小、粒径分布范围, 提高甲酸氧化的能力。另外, 配体(包括螯合剂)、表面活性剂、阴离子等等也被广泛地应用于 Pd/C 催化剂的合成, 一方面有效的抑制了 Pd 纳米粒子的生长过程, 另一方面也避免了 Pd 纳米粒子在炭黑载体上的团聚。Tang Y W 等^[60]采用 EDTA 作为稳定剂, 与 PdCl₂ 络合形成配合物, 经 NaBH₄ 还原后得到 2.3 nm 小粒径催化剂。Zhu 等^[61]通过热处理温度来控制 Pd/C 催化剂的粒径, 当后处理温度为 120℃ 时粒径最小为 4.7 nm, 此时对甲酸电催化氧化活性最高。陈莹等^[62]利用液相还原法制备 Pd/C 催化剂时, 用 Na₂CO₃ 调节溶液 pH 至 8~9, 降低了 Pd 粒子的聚集趋势, 使制得的 Pd/C 催化剂的平均粒径和相对结晶度都明显减小。Huang Y 等^[63]考察了不同醇相体系对制备的 Pd/C 催化剂的影响。Li H 等^[64]采用改进的多元醇法制备了载量为 30% 的 Pd/C, 在前驱体中加入浓氨水避免生成 Pd(OH)₂, 从而减少了 Pd 纳米颗粒的团聚, 提高了对甲酸的电催化活性。Liao C 等^[65]采用电化学沉积方法制备 Pd/XC 催化剂, 并利用聚乙烯(PAn)修饰催化剂, 使甲酸氧化电位显著负移, 催化活性提高。Zhang L 等^[66]在水溶液中使用 NH₄F 和 H₃BO₄ 作为添加剂制备高度分散的 Pd/C 催化剂, NH₄F 和 PdCl₂ 形成的络合物有助于 Pd 前驱体在炭表面的分散并能有效地控制催化剂的粒径在 3 nm 范围内。Subhramanniam 等^[67]利用多孔 Al₂O₃ 为模板, 制备了具有树枝 Y 型结构的 Pd-Y/XC 枝催化剂, 结果表明 Pd-Y/XC 枝催化剂对甲酸氧化的电催化活性较好, 是同样方法制备 Pt-Y/XC 催化剂的 10 倍。

3.1.2 Pd 基合金催化剂

同甲醇燃料电池一样, 尽管 Pd/C 催化剂的电催化活性良好, 但稳定性较差, Pd 易被氧化而导致活性降低甚至失效。为了提高催化剂的稳定性, 人们在 Pd 基合金催化剂方面开展了大量的研究工作。甲酸在 Pd 合金催化剂上的电催化氧化依赖于合金的表面组成, 其重点在于助剂的选择以及对合金粒

子表面组成的精细调控。表 4 是 Pd 基催化剂中常用 3 类助剂的分类。

表4 Pd基合金催化剂助剂分类

Tab.4 Classification of assistant for Pd-based alloy catalyst

类别	元素	备注
第一类	Au、Ir、Pt、Ru	贵金属
第二类	Cr、Cu、Fe、Mo、Nb、 V、Bi、Sb、Sn	过渡金属
第三类	P、B	非金属

第一类是贵金属元素。Pd 与 Pt、Ru、Au、Ir 等金属形成的 Pd 基合金催化剂, 因为催化剂活性组分之间具有较强的相互作用, 表现出良好的电催化活性和稳定性。例如, PtPd 合金催化剂中 Pt 和 Pd 二者之间能够形成协同效应, 氧化 CO 等反应中间体及毒物^[68]。选择 Au 和 Ir 也取得了很好的效果。Zhou W 等人^[69]发现 AuPd 催化剂除了可以提高甲酸电氧化的性能, 还可以大大增加催化剂的抗中毒能力和稳定性。通常情况下, CO 的生成往往在相邻的多个活性位上形成一个孪生的吸附中间态, Au 和 Ir 的作用就是占据 Pt 和 Pd 的表面活性位, 从而抑制 CO 的产生。Wang X 等^[70]首次制备出 PdIr/C 催化剂, 当 Pd 与 Ir 的比例在 5:1 时, 催化剂的粒径最小, 对甲酸氧化的峰电流密度比 Pd/C 高 13%, 氧化峰电位负移 50 mV。此外还通过 CO 吸附氧化的线性伏安曲线发现 Ir 的加入能够降低 CO 在 Pd 上的吸附, 促进甲酸通过直接途径氧化。Zhou W 等^[69]制备出 Pd 壳 Au 核的 Au@Pd/C 催化剂, Au-Pd 之间的相互作用减弱了 CO 的吸附, 对甲酸电催化氧化活性是 Pd/C 的 5 倍。

第二类是过渡金属元素。这些元素可以影响 Pd 的 d 轨道的电子密度, 从而削弱 CO 等毒物在 Pd 表面的吸附能力, 提高电催化活性和稳定性^[71]。江红等人^[72]在 Pd/C 催化剂中掺入 Fe, 与 Pd 形成合金, Fe 因为缺电子且本身具有磁性, 可改变 Pd 电子结构, 增加 4d 电子空穴, 使其更易接受 O₂ 的 p 电子, 提高对甲酸电催化性能。Yu X 等^[73]利用液相还原法制备出一种新型的双金属 Pd-Pb/C 催化剂, 其催化性能和稳定性比 Pd/C 都要高, 而且起始电压更低。Zhang Z 等人^[74]制备出 PdSn/C 双金属催化剂, 当 Pd-Sn 原子比为 2:1 时催化活性最高, 认为这主要由 Sn 与 Pd 之间的电子效应引起的。这类助剂在电化学反应过程中易于溶出, 还不能完全替代贵金属助剂, 一般用来作合金催化剂的第三组分。

第三类是非金属元素。非金属助剂的具体作用在于影响 Pd 的晶体结构,而晶格畸变的 Pd 纳米粒子对电催化活性具有很大的提升。Zhang L 等^[75]首次制备出 Pd-P/C 催化剂,对甲酸氧化的峰值电位相对于 Pd/C 负移约 18 mV,而且磷的添加使 Pd 不易氧化,提高了催化剂对甲酸氧化的稳定性,1000 s 后的电流密度是未添加磷的 6 倍。

3.2 DFAFC 阴极催化剂和电解质

直接甲酸和直接甲醇燃料电池的阴极催化剂具有较大的相似性,因此不再赘述。

4 结语

随着对车载燃料电池催化剂研究的不断深化,目前很大程度提高了催化剂的各项性能,但距商业化还有很多现实问题有待深入研究。这些需要着重解决的问题包括:

(1) 简化担载型催化剂制备工艺,引入合适元素,优化催化剂性能,提高贵金属利用率,尽可能减少其用量。

(2) 选择不同的合金体系,利用不同物质间的协同作用发展抗 CO 毒害型催化剂。

(3) 提高催化剂的寿命,从抗饥饿性,抗氧化腐蚀烧结等角度寻找新的载体材料,开发出高稳定性、可应用于恶劣条件下的催化体系。

(4) 改善催化剂颗粒在载体上的固定化及有序化分布,将提高贵金属的有效活化面积和抗 CO 能力有机结合起来。

总之,提高催化剂的催化性能和稳定性,降低燃料电池的成本是亟待解决也是最为关键的问题,同时也成为人们在车载燃料电池商业化进程中面临的最大挑战。

参考文献:

- [1] 冯守华. 化学的黄金时代[J]. 化学通报, 1998, 61(7): 9-14.
Feng Shouhua. The golden age of chemistry[J]. Chemistry, 1998, 61(7): 9-14.
- [2] Min M K, Cho J, Cho K, et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(25/26): 4211-4217.
- [3] Mayrhofer K, Blizanac B, Arenz M, et al. The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(30): 14433-14440.
- [4] Wikander K, Ekström H, Palmqvist A E, et al. On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 6848-6855.
- [5] Ye H, Crooks J A, Crooks R M. Effect of particle size on the kinetics of the electrocatalytic oxygen reduction reaction catalyzed by Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles[J]. Langmuir, 2007, 23(23): 11901-11906.
- [6] 朱芳芳, 张昆华, 刘伟平, 等. 改进多元醇法制备 Pt/C 催化剂及其性能表征[J]. 贵金属, 2012, 33(1): 29-32.
Zhu F, Zhang K, Liu W, et al. Preparation and characterization of Pt/C catalysts by modified polyol method[J]. Precious Metals, 2012, 33(1): 29-32.
- [7] Kinoshita K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1990, 137(3): 845-848.
- [8] 王爱丽, 孙瑜, 梁志修, 等. Pt 纳米催化剂在质子交换膜燃料电池催化层中的尺寸效应研究[J]. 化学学报, 2009, 67(22): 2554-2558.
Wang Aili, Sun Yu, Liang Zhixiu, et al. Particle size effects of Pt nanocatalyst in the catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(22): 2554-2558.
- [9] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
Ning Yuantao, Yang Zhengfen, Wen Fei. Platinum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [10] Koh S, Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(42): 12624-12625.
- [11] Gan L, Yu R, Luo J, et al. Lattice strain distributions in individual dealloyed Pt-Fe catalyst nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(7): 934-938.
- [12] Wang D, Yu Y, Xin H L, et al. Tuning oxygen reduction reaction activity via controllable dealloying: A model study of ordered Cu₃Pt/C intermetallic nanocatalysts[J]. Nano Letters, 2012, 12(10): 5230-5238.
- [13] Oezaslan M, Heggen M, Strasser P. Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 134(1): 514-524.

- [14] Mani P, Srivastava R, Strasser P. Dealloyed binary PtM_3 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) and ternary PtNi_3M ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}$) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(2): 666-673.
- [15] Wang C, Markovic N M, Stamenkovic V R. Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 891-898.
- [16] Xu Y, Dong Y, Shi J, et al. Au@Pt core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes for methanol oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 13(1): 54-58.
- [17] Yang H, Alonso-Vante N, Léger J-M, et al. Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(6): 1938-1947.
- [18] Fournier J, Faubert G, Tilquin J, et al. High-performance, low Pt content catalysts for the electroreduction of oxygen in polymer-electrolyte fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(1): 145-154.
- [19] Gan L, Heggen M, Rudi S, et al. Core-shell compositional fine structures of dealloyed $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(10): 5423-5430.
- [20] Xiong L, Yang X, Xu M, et al. Pt-Ni alloy nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes for methanol oxidation in alkaline media[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(3): 805-810.
- [21] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, et al. Improved oxygen reduction activity on $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ via increased surface site availability[J]. *Science*, 2007, 315(5811): 493-497.
- [22] Cui C, Gan L, Li H-H, et al. Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: Exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5885-5889.
- [23] Wang D, Xin H L, Hovden R, et al. Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 81-87.
- [24] Chen S, Ferreira P J, Sheng W, et al. Enhanced activity for oxygen reduction reaction on “ Pt_3Co ” nanoparticles: direct evidence of percolated and sandwich-segregation structures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13818-13819.
- [25] Duong H T, Rigsby M A, Zhou W-P, et al. Oxygen reduction catalysis of the Pt_3Co alloy in alkaline and acidic media studied by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical methods[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(36): 13460-13465.
- [26] Oezaslan M, Hasché F, Strasser P. Oxygen electro-reduction on PtCo_3 , PtCo and Pt_3Co alloy nanoparticles for alkaline and acidic PEM fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(4): B394-B405.
- [27] Xiong L, Kannan A, Manthiram A. Pt-M ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(11): 898-903.
- [28] Toda T, Igarashi H, Watanabe M. Enhancement of the electrocatalytic O_2 reduction on Pt-Fe alloys[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 460(1/2): 258-262.
- [29] Wee J H, Lee K Y. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 128-135.
- [30] Garcia A C, Paganin V A, Ticianelli E A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(12): 4309-4315.
- [31] Park G S, Pak C, Chung Y S, et al. Decomposition of Pt-Ru anode catalysts in direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(2): 484-489.
- [32] Chen W, Sun G, Liang Z, et al. The stability of a PtRu/C electrocatalyst at anode potentials in a direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 933-939.
- [33] Rojas S, García-García F J, Järas S, et al. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 285(1): 24-35.
- [34] Li X, Huang Q, Zou Z, et al. Low temperature preparation of carbon-supported PdCo alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22): 6662-6667.
- [35] Kwiatkowski K C, Milne S B, Mukerjee S, et al. Synthesis of Pt-Mo/carbon nanocomposites from single-source molecular precursors: A(1:1) PtMo/C PEMFC anode catalyst exhibiting CO tolerance[J]. *Journal of Cluster Science*, 2005, 16(2): 251-272.
- [36] 林维明. 燃料电池系统[M]. 北京: 化学工业出版社,

- 1996.
- Lin Weiming. Fuel cell systems[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
- [37] Grgur B, Markovic N, Ross P. The electro-oxidation of H_2 and H_2/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y alloy catalysts[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(5): 1613-1619.
- [38] Shen P, Chen K, Tseung A. CO oxidation on Pt-Ru/ WO_3 electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(6): L85-L86.
- [39] Gunner A G, Hyde T I, Potter R J, et al. Catalyst: US, 5939220[P]. 1999-08-17.
- [40] 温河丽, 张正富, 董颖男, 等. 碳载金铂双金属催化剂催化活性研究[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 56-59.
- Wen H, Zhang Z, Dong Y, et al. Catalytic property of carbon-supported Au-Pt bimetallic catalysts[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 56-59.
- [41] Lin S D, Hsiao T C, Chang J R, et al. Morphology of carbon supported Pt-Ru electrocatalyst and the CO tolerance of anodes for PEM fuel cells[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(1): 97-103.
- [42] Watanabe M, Uchida M, Motoo S. Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 229(1): 395-406.
- [43] Yajima T, Wakabayashi N, Uchida H, et al. Adsorbed water for the electro-oxidation of methanol at Pt-Ru alloy[J]. Chemical Communications, 2003(7): 828-829.
- [44] Guo J, Zhao T, Prabhuram J, et al. Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(10): 1973-1983.
- [45] Stevens D, Hicks M, Haugen G, et al. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts effect of carbon type and humidification on degradation of the carbon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(12): A2309-A2315.
- [46] Liu J, Zhou Z, Zhao X, et al. Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(1): 134-137.
- [47] Chen W, Sun G, Guo J, et al. Test on the degradation of direct methanol fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(12): 2391-2399.
- [48] Lima A, Coutanceau C, Léger J-M, et al. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(4): 379-386.
- [49] Park K W, Choi J H, Kwon B K, et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(8): 1869-1877.
- [50] Venkataraman R, Kunz H, Fenton J. Development of new CO tolerant ternary anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(3): A278-A284.
- [51] Arico A, Poltarzewski Z, Kim H, et al. Investigation of a carbon-supported quaternary PtRuSnW catalyst for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 1995, 55(2): 159-166.
- [52] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, et al. Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts[J]. Science, 1998, 280(5370): 1735-1737.
- [53] 刘晶华. 稀土离子和稀土氧化物对甲醇在 Pt 催化剂上电催化氧化性能的影响[D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2002.
- Liu Jinghua. Effect of rare earth ions and rare-earth oxide on Pt catalyst for methanol electrooxidation[D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, 2002.
- [54] Matsumura Y, Okumura M, Usami Y, et al. Low-temperature decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen with low activation energy over Pd/ ZrO_2 catalyst[J]. Catalysis Letters, 1997, 44(3/4): 189-191.
- [55] Drillet J F, Ee A, Friedemann J, et al. Oxygen reduction at Pt and $Pt_{70}Ni_{30}$ in H_2SO_4/CH_3OH solution[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(12): 1983-1988.
- [56] Salgado J R C, Antolini E, Gonzalez E R. Carbon supported Pt-Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 57(4): 283-290.
- [57] Wang R F, Liao S J, Liu H Y, et al. Synthesis and characterization of Pt-Se/C electrocatalyst for oxygen reduction and its tolerance to methanol[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 471-476.
- [58] Xiong L, Manthiram A. Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiOx/C nanocomposites for oxygen

- reduction in direct methanol fuel Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(24): 4163-4170.
- [59] Oh J G, Lee C H, Kim H. Surface modified Pt/C as a methanol tolerant oxygen reduction catalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(10): 2629-2632.
- [60] Tang Y W, Zhang L L, Wang X, et al. Preparation of ultrafine and high dispersion Pd/C catalyst and its electrocatalytic performance for formic acid oxidation[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2009, 25(2): 239-242.
- [61] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, et al. Facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid[J]. *Fuel Cells Bulletin*, 2008, 2008(7): 12-15.
- [62] 陈滢, 唐亚文, 高颖, 等. 改进液相还原法制备的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电能[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(4): 560-564.
- Chen Y, Tang Y, Gao Y, et al. Electrocatalytic performance of Pd/C catalyst prepared with improved liquid phase reduction method for oxidation of formic acid[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(4): 560-564.
- [63] Huang Y, Liao J, Liu C, et al. The size-controlled synthesis of Pd/C catalysts by different solvents for formic acid electrooxidation[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(10): 5604-5609.
- [64] Li H, Sun G, Jiang Q, et al. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(6): 1410-1415.
- [65] Liao C, Wei Z, Chen S, et al. Synergistic effect of polyaniline-modified Pd/C catalysts on formic acid oxidation in a weak acid medium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(14): 5705-5710.
- [66] Zhang L, Lu T, Bao J, et al. Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1625-1627.
- [67] Subhramannia M, Ramaiyan K, Aslam M, et al. Y-junction nanostructures of palladium: Enhanced electrocatalytic properties for fuel cell reactions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 627(1): 58-62.
- [68] Kristian N, Yan Y, Wang X. Highly efficient submonolayer Pt-decorated Au nano-catalysts for formic acid oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2008(3): 353-355.
- [69] Zhou W, Lee J Y. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1725-1729.
- [70] Wang X, Tang Y, Gao Y, et al. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(2): 784-788.
- [71] 孙丽美, 张铖, 李慧婷, 等. Pd-Ru/Ni (泡沫镍)作为 $\text{Mg-H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池阴极的研究[J]. *贵金属*, 2011, 32(4): 1-5.
- Sun L, Zhang C, Li H, et al. A study of Pd- Ru on nickel foam cathode for magnesium-hydrogen peroxide semi-fuel Cells[J]. *Precious Metals*, 2011, 32(4): 1-5.
- [72] 江红, 冯兰英, 朱红, 等. 掺杂 Fe 元素对 Pd/C 催化剂性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 847-850.
- Jiang Hong, Feng Lan-Ying, Zhu Hong, et al. Effect of adding Fe on the performances of Pd/C catalyst[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(4): 847-850.
- [73] Yu X, Pickup P G. Novel Pd-Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 279-284.
- [74] Zhang Z, Ge J, Ma L, et al. Highly active carbon-supported PdSn catalysts for formic acid electrooxidation [J]. *Fuel Cells*, 2009, 9(2): 114-120.
- [75] Zhang L, Tang Y, Bao J, et al. A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 177-179.