

质子交换膜燃料电池改性铂基催化剂研究进展

杨金富, 毕向光, 王火印, 刘 锋, 李 权, 卢 峰, 赵云昆*
(昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

摘 要: 质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其工作效率高、启动速度快、环境友好等优点而倍受青睐。所用催化剂中的核心组分(金属铂)的成本和催化性能是制约其实现商业化的关键因素之一。目前有关改性铂基催化剂应用于质子膜燃料电池的研究工作主要集中在 2 个方面: 一是通过改性催化剂的结构降低铂用量; 二是改性载体材料制备活性组分高度分散的高性能催化剂。综述了近年来质子膜交换燃料电池改性铂基催化剂的研究进展, 并对 PEMFC 催化剂的发展做了展望。

关键词: 催化化学; 质子交换膜燃料电池; 铂; 催化剂

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0071-07

Research Progress in Modified Pt-based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

YANG Jinfu, BI Xiangguang, WANG Huoyin, LIU Feng, LI Quan, LU Feng, ZHAO Yunkun*
(Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is acclaimed with the advantages of high working efficiency, starting quickly and environmental friendliness. The cost and catalytic efficiency of platinum-based catalysts, as a core component of PEMFC, are always one of the key factors limiting its large-scale commercial application. The research progress of PEMFC in recent year on modified platinum-based catalysts and the use of more superior support material, for these are two effective approaches to improve catalytic efficiency and reduce the amount of platinum used, were reviewed. The development of new catalysts for PEMFC is also prospected.

Key words: catalytic chemistry; proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); platinum; catalysts

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^[1]。其中质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有室温启动快, 结构简单和能量密度高等特点, 被认为是最适合电动汽车使用的车载动力源^[2]。但是, 质子交换膜燃料电池商业化发展的进程缓慢, 其障碍之一是所用催化剂中的核心组分(金属铂)昂贵而导致其成本过高^[3]。因此, 降低催化剂中的铂用量或用廉价金属取代铂对质子交换膜燃料电池的商业化发

展起到重要作用^[4-5]。

近年来, 人们在降低铂含量, 提高其利用率方面进行了大量改性研究, 主要集中在 2 个方面: 一是通过改性催化剂的结构降低铂用量获得性能更好的催化剂, 如核壳结构, 纳米结构, 合金催化剂等。二是改性催化剂载体材料制备活性组分高度分散的高性能催化剂, 如采用新的载体如碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等。本文综述了近年来质子膜交换燃料电池改性铂基催化剂的研究进展, 并对 PEMFC 催化剂的发展做了展望。

收稿日期: 2016-01-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0101309)、昆明市科技计划项目(2015-1-G-01001)

第一作者: 杨金富, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属冶金及贵金属材料制备。E-mail: 419467665@qq.com

*通讯作者: 赵云昆, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属催化材料。E-mail: yunkunzhao@gmail.com

1 铂基催化剂的结构

铂催化剂的活性, 依赖于其粒径大小、在载体上的分散度以及粒径分布。为了得到好的铂粒径大小及分布, 研究人员研发出许多铂催化剂的合成方法^[6]。通过改变合金催化剂^[7]、使用低铂催化剂和非铂催化剂^[8]等的组成; 或改变催化剂的结构, 如核壳结构^[9]、纳米薄膜及纳米线^[10]等, 从纳米尺度上对金属催化剂的结构进行设计和裁剪, 改变金属催化剂的物理化学性质, 获得性能更好的催化剂。

1.1 Pt-M 合金催化剂

对于氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)而言, Pt/C 电催化剂是公认最好的电催化剂, 并被广泛使用。然而由于铂用量较大以及催化稳定性不足, 使得 PEMFC 成本居高不下。采用 Pt 和过渡金属 Ti、Cu、Ni、Co、W、Sn 等的合金作为 ORR 电催化剂可提高电池性能^[11], 其中 Pt-Ru/C 催化剂是抗 CO 中毒性能较好的催化剂^[12], 由于钌加入铂晶格后, 使 CO 在合金表面的吸附状态有所改变, 降低了吸附性能, 起到了活化吸附态 CO 的作用^[13]。而 Pt_{0.5}Ru_{0.5} 对 CO 的氧化电势最低, Pt:Ru=1:1 被认为是铂和钌的最优比。

合金种类以及合金化程度显著影响铂的电子结构, 通过脉冲电沉积作用可有效提高催化剂的分散性和活性^[14], 使催化剂的结构发生改变。由于 Pt-Co 对 ORR 活性较高, Pt-Co 合金作为 PEMFC 阴极催化剂越来越受研究者追捧^[15]。Sievers^[16]将铂和钴交替溅射到具有微孔的气体扩散层, 合成高活性的介孔质子膜燃料电池催化剂, 这种 Pt-Co 催化剂的 ORR 催化动力学增大达 16 倍。Yaldagarda 等^[17]利用恒流脉冲将铂和钴层积在石墨烯的纳米板的气体扩散层制成 Pt/Co/GDP/GD 催化剂, 实验发现 Pt-Co 合金与石墨烯纳米片催化剂具有较高的催化活性和高比表面。

聚吡咯有良好的导电性、分散性和稳定性, 而且聚吡咯的加入可以控制产物的分散性, 同时产生氧还原反应活性位点。在制备 Pt-M 合金过程中加入聚吡咯(PPy)与碳纳米管(CNT)聚合可以提高燃料电池性能, 增强碳载体对于铂的负载量。Kaewsai 等^[18]研究了吡啶聚苯并咪唑包裹碳纳米管制备 Pt-PPy-m-PBI/CNT 复合材料用于高温质子膜交换燃料电池, Pt-PPy-m-PBI 增强了碳纳米管对于铂的负载量, 其电催化的性能比 Pt/XC-72 要好。

Hyuna 等^[19]针对燃料电池 ORR 动力学低和过量铂价格的昂贵开发了新型的催化剂 PtNi/PPy-CNT, 主要合成步骤为: ① 添加镍到铂中形成 PtNi 合金; ② 用聚吡咯与碳纳米管聚合形成 PPy-CNT; ③ 通过硼氢化钠还原得到 PtNi 合金。铂在 PtNi/PPy-CNT 中的含量为 31%, 在 Pt/C 中的含量为 40%, PtNi-N 网络增加对氧的吸附和削弱 O-O 键, C-N 网络形成吡啶型 N 提高给电子能力, 并导致增加氧还原活性。

Xu 等^[20]通过表面富集铂原子合成了 PtCu/C 高活性阴极 PEMFC 催化剂, 表面富集沉积退火铂粒子形成无序的 Pt-Cu 合金, 具有较高的 Cu/Pt 原子比, 电化学活性比商业 Pt/C 高 3.7 倍。PtCu/C 氧化还原活性的增强归因于表面铂原子, 其降低了氧化还原物质的表面阻挡。Zhou 等^[21]通过硼氢化物化学还原制成 PtCu 和不同 Ag 浓度的 PtCuAg 合金, 发现最佳 PtCuAg/C 原子比为 3:10:1, PtCuAg/C 催化剂与 PtCu/C 相比, 循环伏安曲线(CV 曲线)显示出更强的银的氧化还原峰, 由于引入银导致铂粒子晶体畸变及粒径变小。

1.2 核壳结构

核壳结构 M@Pt 电催化剂可有效提高贵金属铂利用效率、降低其用量, 同时, 由于核壳结构纳米金颗粒具有特殊的表面电子结构以及核-壳之间存在特殊的相互作用, 在电催化领域可展现出更高的活性及稳定性^[22]。Zhu 等^[23]通过还原法和化学脱金法, 以炭黑 XC-72R 为载体合成改性壳-壳构造的 CuPd@Pt/C 催化剂, 如图 1 所示。结果表明, 改性 CuPd@Pt/C 催化剂在催化氧还原反应电化学催化剂活性比 Pt/C 要高, 可以减少铂的使用量。研究还证实 CuPd@Pt/C 表面的铜原子能够延缓 ORR 速率, 但为改善电化学活性的目的必须把它们去除。

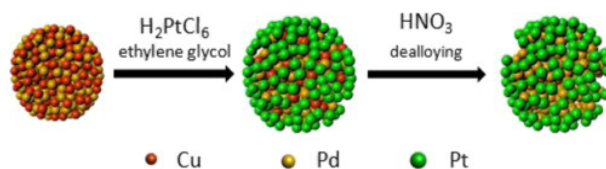


图 1 改性壳-壳构造的 CuPd@Pt/C 催化剂合成示意图^[23]

Fig.1 Schematic of the synthesis procedure of modified CuPd@Pt/C

Luo 等^[24]利用微波辅助多元醇工艺合成克级的核-壳结构催化剂(Cu@Pt/C), 该催化剂铂负载量较低, 电催化剂活性比商用 Pt/C 催化剂增加 2 倍。

Ignaszak 等^[25]研究了 TiC 和芯-壳结构的 TiC@TiO₂ 用于 PEMFCs 催化剂的载体。TiC 在硫酸中溶解度低和电子传导性好, 但 TiC 在稀高氯酸、0~1.2 VRH 工作电位范围内氧化电化学不可逆。TiC@TiO₂ 核-壳复合比 TiC 更稳定, 用这两种材料通过微波辅助多元醇负载铂和 Pt-Pd 合金催化剂 (Pt/TiC、Pt₃Pd/TiC、Pt₃Pd/TiC@TiO₂)。研究表明 Pt₃Pd/TiC 和 Pt₃Pd/@TiC 的 ORR 催化活性比 Pt/TiC 高, 耐久试验表明 TiC 载体催化剂电化学稳定性不高, 相应的 TiC@TiO₂ 负载型的催化剂比 TiC 负载的更稳定, 因为 TiO₂ 壳对 TiC 芯起到氧化保护作用。

1.3 纳米结构

当人们将宏观物体细分成超微颗粒(纳米级)后, 它将显示出许多奇异的特性, 即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质与大块物体相比有着显著的不同^[26]。因此, 越来越多的研究者将活性组分铂制备成纳米材料, 发现其电化学活性有着显著提高。Sun 等^[27]通过乙二醇还原合成稳定的 Nafion®铂纳米颗粒的胶体溶液, 加入炭黑作为导电材料制成 Pt/Nafion®-XC72 催化剂, 相比 Pt/C 显示出优异的电化学性能(图 2)。循环充放电 300 次之后, Pt/Nafion®-XC72 催化剂的电池性能下降 29.9%, Pt/C 催化剂下降 92.2%。Pt/Nafion®-XC72 和 Pt/C 电荷转移的电阻分别增加 27.2%和 101.9%, 剩余的表面电化学活性 Pt/Nafion®-XC72 为 61.7%, Pt/C 为 38.1%。Pt/C 粒度增加 5.1~10.8 nm, Pt/Nafion®-XC72 粒度增加 3.6~5.8 nm, 另外 Pt/Nafion®-XC72 催化剂可以增强 PEMFC 电池的耐久性。

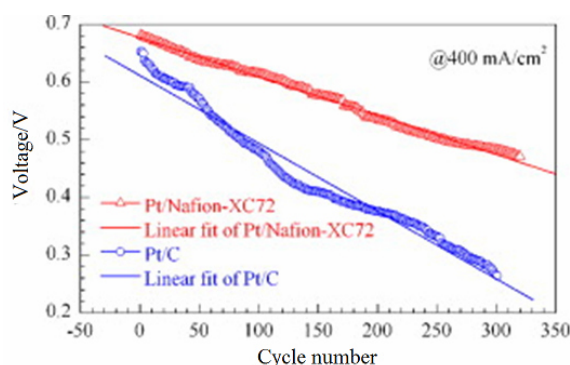


图2 Pt/C 和 Pt/Nafion®-XC72 催化剂循环 300 次衰减情况^[27]

Fig.2 The attenuation of Pt/C and Pt/Nafion®-XC 72 catalyst after recycling 300 times

纳米线或者纳米管作为一维纳米结构, 具有大的比表面积且表面暴露有高密度的活性原子, 同时

加速了反应过程中的电子转移, 有利于提高铂利用率, 增强催化剂性能^[28]。Yan 等^[29]用一种简单且廉价的无模板的方法成功地合成碳负载的铂纳米线 (PtNW/C)应用于 PEMFC 的阴极电极材料, PtNW/C 催化剂比商业的 Pt/C 表现出更好的耐久性, 是一种潜在替代传统的 Pt/C 的阴极电催化剂。Sung 等^[30]在空气氛围中加热聚乙烯吡咯烷酮(PVP)复合纤维制备铂纳米线。结果表明, 常规 Pt/C 与少量铂纳米线的混合, 显示出更好的催化性能。

Yao 等^[31]考察了 PEMFC 新型催化剂层铂纳米线(PtNW)在碳基上的生长情况。铂纳米线沿厚度方向生长长度为 10~20 nm, 直径为 4 nm。通过循环伏安(CV), 电化学阻抗谱(EIS)和偏振实验用来表征铂纳米线电极的电化学性能。结果表明, 与常规催化层相比, Pt 纳米晶面{111}取向占主导地位, 由于电催化活性主要取决于{111}晶体取向, 因此, 如何控制铂纳米晶体的生长及晶型尤为重要。

目前认为铂纳米线或纳米管表现出来良好的活性, 除了较高的比表面外, 还有铂纳米的高度分散。Dou^[32]用平行 WO₃ 纳米棒和 Pt/C 制成 Pt/WO₃/C 纳米复合材料。电化学和单晶检测表明, Pt/WO₃/C 催化剂比 Pt/C 氧化还原反应活性增强, 较高的催化活性可能归功于铂的分散和较小尺寸, 同时该 Pt/WO₃/C 催化剂循环后电化学稳定性较好。

2 载体对催化剂性能影响

载体对负载的金属催化剂的性质如形貌、粒子尺寸、粒径分布、分散性以及合金化程度等有很大的影响。一般来说, 优良的催化剂载体应具有良好的导电性、高的比表面积和合理的孔结构、良好的分散性和良好的抗电池中电解质腐蚀的能力^[33]。

2.1 碳载体

碳载体是使用最广泛的载体, 为了保证铂的分散以及控制粒子尺寸, 一般将载体做成多种结构类型如纳米管、纳米线、纳米纤维、介孔结构等。

Song^[34]用一种平均直径 100 nm 和孔径 5~30 nm 的极细多孔碳纤维制备出 Pt/CCS (新型复合碳载体) 的复合材料作为阴极催化剂, 同时还作为膜电极的相关组件。与单 Pt/C 燃料电池相比其功率密度要高 1.25 倍, 由于该电极横截面形态为短切纤维形式, 构成一个松散的三维层状结构, 可以降低能量变换阻力。

Park 等^[35]成功制备出了介孔碳分子筛 CMK-3,

通过碳化六边形排列的中孔 CMK-3 作为模版, 将铂纳米颗粒沉积到 CMK-3 上。孔状的 Pt-CB_(1-x)/Pt-CMK-3_x 混合催化剂($x=0, 0.4, 0.5, 0.7$ 和 1.0)被用于 PEMFC 的阴极催化剂以增强质量传递和耐久性。实验发现 Pt-CB_(0.5)/Pt-CMK-3_(0.5) 相比单独 Pt-CMK-3 和 Pt-CB 性能增强了 322% 和 62%, 耐久性实验同样显示 Pt-CMK-3 和不同 Pt-CMK-3/ Pt-CB 混合催化剂性能要比 Pt-CB 更好。介孔材料 CMK-3 能够很好地替代商业 Pt-CB。

2.2 石墨烯

石墨烯材料以其独特的超薄片层结构、超高比表面积、良好的导电性等重要特性, 而被认为在制备高性能燃料电池催化剂方面具有重要的潜在应用价值^[36]。

Lei 等^[37]用聚二烯丙基二甲基(PDDA)合成 Pt/石墨烯催化剂, 用于 PEMFC。引入 PDDA 在石墨烯载体上铂纳米颗粒分散良好, 从而提高了电化

表面积和增强了电催化活性。PDDA 既改性了铂纳米粒子也修饰石墨烯载体, 相比 Pt/石墨烯催化剂, 其电化学氧化循环性和耐久性能明显提高。

Sheng 等^[38]采用氧化石墨和 B₂O₃ 在 1200℃ 热处理得到硼含量为 3.2% 的硼掺杂石墨烯(BG), 在碱性溶液中, BG 上的 ORR 起始电位比未掺杂硼的石墨烯提高 0.1 V, 他们认为缺电子的硼掺入石墨烯晶格可能会增强氧气在催化剂表面的吸附, 并为 O-O 键断裂提供更多的活性位点^[39]。Pullamsetty^[40]用一种简单无害的合成掺硼的石墨烯, 铂层积在石墨烯上由 3 种还原方法, 分别是硼氢化钠还原 Pt/BG-1, 多元醇还原 Pt/BG-2 及多元醇改性的还原 Pt/BG-3, 如图 3 所示。结果表明, 通过改性的多元醇还原法的铂纳米颗粒修饰 BG 具有良好的 ORR 活性和稳定性, 掺杂硼明显提高了石墨烯的耐久性和 PEMFC 性能。

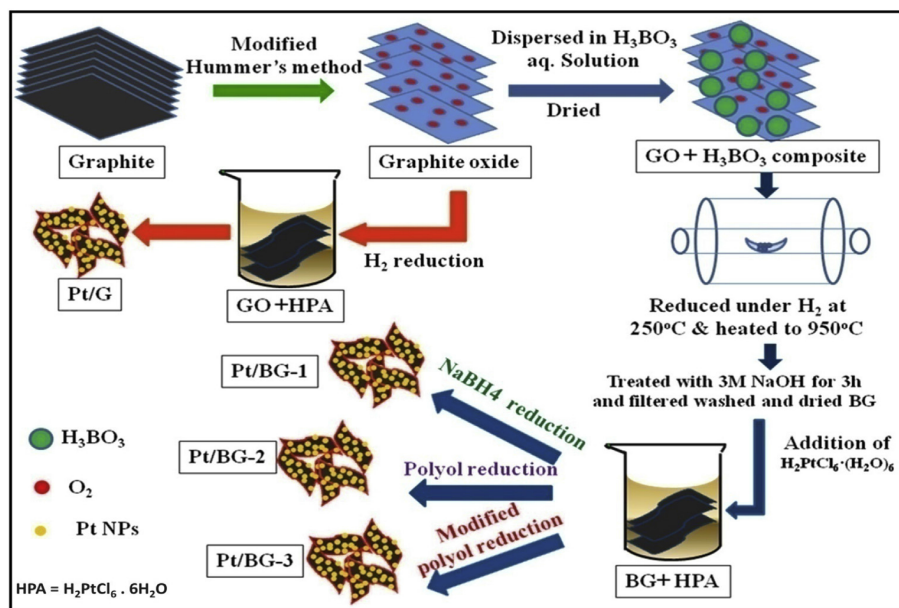


图 3 掺硼的石墨烯/Pt 催化剂合成过程^[40]

Fig.3 Schematic illustration of the synthesis procedure of Pt/G and Pt/BGs electrocatalysts

2.3 复合材料

二氧化钛具有良好的机械性, 在酸性和氧化环境下具有良好地稳定性, 有利于铂颗粒的沉积和分散, 一般以钛作为催化剂的载体, 做成纳米材料, 使其规则排列, 如纳米管、纳米线、纳米片。

Seifitokaldani^[41]用原位尿素溶胶-凝胶法制备出了 PEMFC 用 Pt/TiON 催化剂, 以钛的氮氧化合物替代碳载体, 研究发现, TiON 载体在长期运行

和高氧化电位的条件下比碳载体的稳定性要高。由于铂结块或载体溶解在电解质里使电极表面失去电催化活性是碳载体不稳定的主要原因。在暴露于高氧化电位下, 商业 Pt/C 催化剂表面电催化活性下降 20% 左右, 而自制的 Pt/TiON 催化剂下降小于 5%。循环 1000 次后, 商业 Pt/C 催化剂电催化活性几乎失去了 95%, 而 Pt/TiON 只失活 50%。对于高温和长期运行条件下, Pt/TiON 催化剂将会是 Pt/C 催

剂的有效替代品。

Han 等^[42]寻找耐腐蚀和稳定性较好的 PEMFC 催化剂的载体。碳复合材料载体通过纳米 TiO_2 和乙酸亚铂(II)四水合物和 XC-72 炭黑一起湿法浸渍, 在还原性气氛下 90°C 热处理得到 $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-C}$ 复合载体, 此种复合载体在酸性溶液中比常规使用的炭黑更耐腐蚀且稳定。随后用来负载 40.3% 铂纳米颗粒制成 Pt/CS, 作为 PEMFC 催化剂。加速稳定性试验发现, 在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, 27.9% 的 Pt/CS 保持原来的电化学表面积, 对比 Pt 催化剂负载在 XC-72(含铂 39.5%)的炭黑, 只有 8.4% 的电化学表面积未改变, 原因在于该复合载体提高了其抵抗力。

Chen 等^[43]将 SnO_2 和铂纳米粒子沉积在氮掺杂的纳米管上构造成 $\text{Pt/SnO}_2/\text{CN}_x$ 混合催化剂, 通过控制温度选择性的将晶体型和不定型的 SnO_2 沉积在铂催化剂上, 实验发现, 添加 SnO_2 可以有效增加铂催化剂的电化学稳定性, 此外, 晶体结构的 SnO_2 比不定型更能有效稳定铂催化剂, 原因是晶体型的 SnO_2 增加了铂催化剂的电化学表面积, 从而导致更高的催化活性。单电池测试也证实 SnO_2 负载的铂催化剂(Pt/SnO_2)的性能要优于传统的 Pt/C 催化剂^[44]。

Okanishi 等^[45]对氨氧化过的 SnO_2 改性铂催化剂(C-Pt/SnO_2 、 $\text{SnO}_2\text{-Pt/C}$ 、 Pt/C)在碱性水溶液中的电化学性能进行评价。氧化电流大小顺序为 $\text{C-Pt/SnO}_2 > \text{SnO}_2\text{-Pt/C} > \text{Pt/C}$, 不同温度下 C-Pt/SnO_2 、 $\text{SnO}_2\text{-Pt/C}$ 和 Pt/C 的表观活化能分别为 52、58、67 kJ/mol。这些结果表明, SnO_2 活化了氨燃料中铂的脱氢, 用 $\text{SnO}_2\text{-Pt/C}$ 的阳极性能比 Pt/C 更明显。

3 结语

目前, PEMFC 阳极和阴极的催化剂最有效的活性组分还是以铂为主, 虽然近年来有很多学者致力于无铂催化剂的研究, 也取得一定研究成果, 但其稳定性与铂基催化剂还有很大的差距。因此, 如何最大限度的提高铂的利用率, 提高电催化剂稳定性将是今后研究的主要方向, 研究者可以从以下方面入手:

1) 优化催化剂的制备方法, 简化催化剂的制备工艺, 减少铂在制备过程中的损耗。

2) 继续研发新的催化剂载体, 保证铂的负载量, 提高催化剂的耐久性和稳定性, 制备新型的纳

米碳复合材料载体。

3) 深入研究铂合金催化剂催化机理, 特别是活性成分的原子组成、电子构型、表观形貌等与电催化活性的关系, 为制备高性能催化剂提供理论依据。

参考文献:

- [1] 顾永万, 马宝华, 栗云彦, 等. 车载燃料电池用铂基催化剂的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 89-97.
GU Y W, MA B H, LI Y Y, et al. Research progress of Pt-Based electro-catalyst for automotive fuel cell[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 89-97.
- [2] LI B, LI H, MA J X, et al. PEM fuel cell: current status and challenge for electrical vehicle applications[J]. Journal of automotive safety and energy, 2010, 1(4): 260.
- [3] DEBE M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [4] JHA N, RAMESH P, BEKYAROVA E, et al. Functionalized single-walled carbon nanotube-based fuel cell benchmarked against US DOE 2017 technical targets[J]. Scientific reports, 2013, 3(3): 2257-2263.
- [5] 蒋鑫, 尤欣敏, 赵志刚. 质子交换膜燃料电池用 Pt-Ag-Co/C 催化剂的耐久性研究[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 9.
JIANG X, YOU X M, ZHAO Z G, et al. Durability of Pt-Ag-Co/C catalyst in PEMFC[J]. Precious metals, 2015, 36(4): 9.
- [6] 雷一杰, 李彤, 顾军, 等. 质子交换膜燃料电池含 Pt 催化剂的研究[J]. 电源技术, 2011, 35(10): 1305.
LEI Y J, LI T, GU J, et al. Research of platinum catalysts used in PEM fuel cell[J]. Chinese journal of power sources, 2011, 35(10): 1305.
- [7] 曾敏. 质子交换膜燃料电池铂合金催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
ZENG M. Preparation and catalytic properties of platinum alloy catalysts of proton exchange membrane fuel cell[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [8] 聂瑶, 丁炜, 魏子栋. 质子交换膜燃料电池非铂电催化剂研究进展[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3306-3315.
NIE Y, DING W, WEI Z D. Recent advancements of Pt-free catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. CIESC journal, 2015, 66(9): 3306-3315.
- [9] 刘宾, 廖世军, 梁振兴. 核壳结构: 燃料电池中实现低铂电催化剂的最佳途径[J]. 化学进展, 2011, 23(5): 852.

- LIU B, LIAO S J, LIANG Z X. Core-shell structure: the best way to achieve low-Pt fuel cell electrocatalysts[J]. *Progress in chemistry*, 2011, 23(5): 852.
- [10] 严泽宇, 李冰, 杨代军, 等. 质子交换膜燃料电池 Pt 纳米线电催化剂研究现状[J]. *催化学报*, 2013, 34(8): 1479.
- YAN Z Y, LI B, YANG D J, et al. Pt nanowire electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2013, 34(8): 1479.
- [11] 王巧平. 质子交换膜燃料电池用 Pt 合金催化剂的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- WANG Q P. Research of proton exchange membrane fuel cell with Pt alloy catalysts[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [12] HENRY P A, GUETAZ L, PELISSIER N, et al. Structural and chemical analysis by transmission electron microscopy of Pt-Ru membrane precipitates in proton exchange membrane fuel cell aged under reformat[J]. *Journal of power sources*, 2015, 275: 312-321.
- [13] 马紫峰, 黄碧纯, 石玉美. 质子交换膜燃料电池催化剂电催化研究及膜电极制备技术[J]. *电源技术*, 1999, 23(2): 149-150.
- MA Z F, HUANG B C, SHI Y M. Fabrication technology of MEA and the electrocatalyst for PEMFC[J]. *Chinese journal of power sources*, 1999, 23(2): 149-150.
- [14] HSIEH C T, WEI J M, LIN J S, et al. Pulse electrode position of Pt nanocatalysts on graphene-based electrodes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Catalysis communications*, 2011, 16(1): 220-224.
- [15] SCHENK A, GRIMMER C, PERCHTHALER M, et al. Platinum-cobalt catalysts for the oxygen reduction reaction in high temperature proton exchange membrane fuel cells-long term behavior under ex-situ and in-situ conditions[J]. *Journal of power source*, 2014, 266: 313-322.
- [16] SIEVERSA G, MUELLERA S, QUADE A, et al. Mesoporous Pt-Co oxygen reduction reaction (ORR) catalysts for low temperature proton exchange membrane fuel cell synthesized by alternating sputtering[J]. *Journal of power sources*, 2014, 268: 255-260.
- [17] YALDAGARD M, SEGHTLESLAMI N, JAHAN-SHAH M. Preparation of Pt-Co nanoparticles by galvanostatic pulse electrochemical codeposition on in situ electrochemical reduced graphene nanoplates based carbon paper electrode for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Applied surface science*, 2014, 315: 222-234.
- [18] KAEWSAI D, LIN H L, LIU Y C, et al. Platinum on pyridine-polybenzimidazole wrapped carbon nanotube supports for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 41(24):10430-10445.
- [19] HYUN K, JIN H L, CHANG W Y, et al. Improvement in oxygen reduction activity of polypyrrole-coated PtNi alloy catalyst prepared for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Synthetic metals*, 2014, 190(4): 48-55.
- [20] XU Z, ZHANG H M, LIU S S, et al. Facile synthesis of supported Pt-Cu nanoparticles with surface enriched Pt as highly active cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of hydrogen energy*, 2012, 37(23):17978-17983.
- [21] ZHOU Y M, ZHANG D M. Nano PtCu binary and PtCuAg ternary alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2015, 278: 396-403.
- [22] 张海艳, 曹春晖, 赵健, 等. 燃料电池 Pt 基核壳结构电催化剂的最新研究进展[J]. *催化学报*, 2012, 33(2): 223.
- ZHANG H Y, CAO C H, ZHAO J, et al. Recent development of Pt-Based core-shell structured electrocatalysts in fuel cells[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2012, 33(2): 223.
- [23] ZHU H, LUO M C, ZHANG S. Combined method to prepare core-shell structured catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(8): 3323-3329.
- [24] LUO M C, WEI L L, WANG F H, et al. Gram-level synthesis of core-shell structured catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of power sources*, 2014, 270: 34-41
- [25] IGNASZAK A, SONG C J, ZHU W M. Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 69: 397-405
- [26] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. *化学学报*, 2014, 72: 185-200.
- ZHAO D M, LI Z W, LIU L D, et al. Progress of preparation and application of graphene/carbon nanotube composite materials[J]. *Acta chimica sinica*, 2014, 72: 185-200.
- [27] SUN X, XU H F, ZHU Q R, et al. Synthesis of

- Nafion®-stabilized Pt nanoparticles to improve the durability of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of energy chemistry*, 2015, 24(3): 359-365.
- [28] 王宗花, 史国玉, 夏建飞, 等. 直接甲醇燃料电池 Pt 基阳极催化剂的研究进展[J]. *化学学报*, 2013, 71: 1225-1238.
- WANG Z H, SHI G Y, XIA J F, et al. Research progress in Pt based catalysts for direct methanol fuel cell[J]. *Acta chimica sinica*, 2013, 71: 1225-1238.
- [29] YAN Z Y, LI B, YANG D Y, et al. Pt nanowire electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chinese Journal of catalysis*, 2013, 34(8): 1471-1481.
- [30] SUNG M T, CHANG M H, HO M H. Investigation of cathode electrocatalysts composed of electrospun Pt nanowires and Pt/C for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2014, 249: 320-326.
- [31] YAO X Y, SU K H, SUI S, et al. A novel catalyst layer with carbon matrix for Pt nanowire growth in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(28): 12374-12378.
- [32] DOU M L, HOU M, LI Z L, et al. Pt/WO₃/C nanocomposite with parallel WO₃ nanorods as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of energy chemistry*, 2015, 24(1): 39-44.
- [33] 王丽, 杨云裳, 裴春娟. 直接甲醇燃料电池钯基催化剂研究进展[J]. *当代化工*, 2014, 43(11): 2406.
- WANG L, YANG Y S, PEI Y J. Research progress in Pd based catalysts for direct methanol fuel cell[J]. *Contemporary chemical industry*, 2014, 43(11): 2406.
- [34] SONG J, LI G, QIAO J L. Ultrafine porous carbon fiber and its supported platinum catalyst for enhancing performance of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 177: 174-180.
- [35] PARK K W, YANG H N, LEE W H. Effect of hybridization of Pt supported mesoporous-CMK-3 into Pt-CB as cathode catalyst on cell performance and durability in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2016, 220: 282-289.
- [36] 钟铁良, 莫再勇, 杨莉君, 等. 改性石墨烯用作燃料电池阴极催化剂[J]. *化学进展*, 2013, 25(5): 717-725.
- ZHONG Y L, MO Z Y, YANG L J, et al. Application of modified graphene for cathode catalysts in fuel cells[J]. *Progress in chemistry*, 2013, 25(5): 717-725.
- [37] LEI M, LIANG C, WANG Y J, et al. Durable platinum/graphene catalysts assisted with polydiallyl-dimethylammonium for proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 113: 366-372.
- [38] SHENG Z H, GAO H L, BAO W J, et al. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22: 390-395.
- [39] YANG H N, LEE D C, PARK K W. Platinum-boron doped graphene intercalated by carbon black for cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Energy*, 2015, 89: 500-510.
- [40] PULLAMSETTY A, SUBBIAH M, SUNDARA R. Platinum on boron doped graphene as cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40(24): 10251-10261.
- [41] SEIFITOKALDANI A, SAVADOGO O. Electrochemically stable titanium oxy-nitride support for platinum electro-catalyst for PEM fuel cell applications[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 167: 237-245.
- [42] HAN M J, LI M W, WU X, et al. Highly stable and active Pt electrocatalysts on TiO₂-Co₃O₄-C composite support for polymer exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 154: 266-272.
- [43] CHEN Y G, WANG J J, MENG C B, et al. Pt-SnO₂/nitrogen-doped CNT hybrid catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC): Effects of crystalline and amorphous SnO₂ by atomic layer deposition[J]. *Journal of power sources*, 2013, 238: 144-149.
- [44] DOU M L, HOU M, LIANG D, et al. SnO₂ nanocluster supported Pt catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 92: 468-473.
- [45] OKANISHI T, KATAYAMA Y, MUROYAMA H. SnO₂-modified Pt electrocatalysts for ammonia-fueled anion exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 173: 364-369.