

Study on Pt-Based Oxygen Reduction Catalyst for Fuel Cells

Hongru Zhou

Shanghai Hydrogen Propulsion Technology Co., LTD., Shanghai
Email: zhou_hongru@shpt.com

Received: Aug. 16th, 2019; accepted: Aug. 30th, 2019; published: Sep. 6th, 2019

Abstract

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is regarded as the ultimate solution for future vehicle power source due to the strong environmental adaptability, fast start-up, long driving range and fast filling time. For the large scale applications of fuel cells, higher oxygen reduction activity, longer durability and lower cost of catalysts are needed than Pt/carbon catalysts. Pt-based catalysts increase significantly noble metal mass specific activity and improve the durability. These characteristics reduce the cost. This paper reviewed the recent achievements in the Pt-based oxygen reduction catalysts, compared and analyzed the effects of the synthetic processes, morphologies and facets and oxidation resistant support on mass specific activities and durabilities of alloy catalysts and core shell ones.

Keywords

Oxygen Reduction, Electrocatalyst, Fuel Cell

燃料电池用铂基氧还原催化剂的研究

周红茹

上海捷氢科技有限公司, 上海
Email: zhou_hongru@shpt.com

收稿日期: 2019年8月16日; 录用日期: 2019年8月30日; 发布日期: 2019年9月6日

摘要

质子交换膜燃料电池因其环境适应性强、启动快、续驶里程长、加氢时间快等诸多优点, 被视为未来汽车动力来源的终极解决方案。燃料电池大规模应用需要比碳载铂氧还原活性更高的电催化剂, 并满足高耐久性和低成本的要求, 铂基催化剂可以显著提高贵金属质量比活性, 改善耐久性, 从而降低电催化剂

成本。本文总结了今年铂基氧还原催化剂的研究进展,对比不同的制备方法、形貌与暴露晶面对铂基催化剂的影响。

关键词

氧还原, 电催化剂, 燃料电池

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

质子交换膜燃料电池(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC)作为能量转化装置,具有清洁、能量转化效率高、运行温度低、启动速度快的特点,有望应用于交通运输、备用电源和便携式工具等系统,因此该类型燃料电池在近年化学工程技术研究开发领域倍受关注。作为燃料电池的关键材料之一,电催化剂参与能量转化过程,需要满足活性高、耐久性好、成本低和可进行大规模生产等要求。

阴极电催化剂在阴极被还原生成水,与阳极电催化剂相比,反应过程速率相对较慢,电催化剂载量高。目前在 PEMFC 电极中常使用碳载铂纳米粒子作为氧还原电催化剂。然而在电极中存在 Ostwald 熟化现象,铂晶体迁移,导致铂颗粒生长与合并。同时碳载体被腐蚀后铂颗粒脱落,高电位下铂发生溶解并在电解质中再沉积,导致铂无法发挥催化作用。以上作用机理使纯铂电催化活性面积下降,耐久性不佳[1]。铂资源稀缺、价格昂贵,以上诸因素均成为 PEMFC 大规模商业化的障碍因素。因此降低 PEMFC 阴极氧还原催化剂中的铂用量,是推动车用燃料电池大规模商业化应用的关键;如何提高阴极铂催化剂氧还原活性和稳定性,从而大大降低阴极催化剂 Pt 用量是当前亟待解决的问题。

2. 铂基合金/核壳催化剂

与传统铂碳催化剂相比,铂基过渡金属合金催化剂具有更高的氧还原催化活性和稳定性,对于合金催化剂氧还原活性的提高被广泛的认为是铂表面电子结构改变引起的。例如,典型铂镍、铂钴合金电催化剂的反应级数、活化能等动力学参数和纯铂相同[2]。然而由于不同的面心立方晶格常数体现出键长变化[3],合金化改变了电催化剂表面电子结构,减弱了表面对氧的吸附[4],电催化剂活性增加,同时合金化抑制了电催化剂颗粒长大,可以改善电催化剂在酸性环境下的耐久性。

另一种开发铂基电催化剂的思路是以合金或异质材料为内核,使铂在内核表面形成壳状结构,有效提高铂的利用率,降低铂含量。通过内核材料与表面铂原子的晶格调制作用,晶格常数小于铂的合金核可以对富铂多原子壳产生压缩性应力,表面富铂多原子壳中铂-铂键长小于纯铂。压缩性晶格应变减弱了 Pt-O 的相互作用,降低了 Pt-OH 的覆盖度,促进了氧还原动力学。例如,Chen [5]通过液相还原法先合成 Ni 纳米颗粒,然后再形成 Pt 壳制备出 8 nm 左右的 Ni@Pt 核壳结构合金催化剂,成分优化后获得了优异的氧还原催化活性。Wang 等人[6]采用两步法,先合成出 AuCu 纳米颗粒,再通过液相还原法形成 Pt 外壳获得了 15 nm 左右的 AuCu@Pt 核壳结构合金纳米颗粒,氧还原催化活性为商业 Pt/C 催化剂的 5 倍多。

3. 有机溶剂热合成控制活性组分

研究人员采用有机溶剂热合成法不仅可以有效控制活性组分尺寸,还可以控制活性组分粒子具有不

同暴露晶面。比如有机溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是一种高沸点的极性非质子性溶剂,也是化学反应中的常用溶剂。由于 DMF 醛基的碳氧双键存在极化,使得碳带有少量的正电,碳氧双键可以吸引电子被打开而具有一定的还原性。经文献查阅曾有相关的文献报道介绍使用 DMF 将铜离子还原形成亚铜离子和使用 DMF 还原生成金、银纳米粒子。Fang 等[7]使用乙酰丙酮合镍,以油酸和油胺为稳定剂,以六羰基合钨调节成核速度,合成了单分散 Pt₃Ni 纳米八面体,表面为{111}晶面。将镍前驱体替换为氯化镍获得纳米立方体,表面为{100}晶面。两种纳米多面体尺寸均约 10 nm,是商用 Pt/C 催化剂中铂尺寸的 3 倍。但是纳米八面体的氧还原质量比活性(110 mA/mg Pt)是纳米立方体与铂纳米立方体的 2.8 倍,碳载纳米八面体的质量比活性(300 mA/mg Pt)是商用 Pt/C 催化剂的 4 倍。与传统球状无择优晶面控制的纳米粒子相比,纳米多面体表面富铂,电化学扫描下镍不容易溶出,结构更加稳定。同样的,Strasser 等[8]使用二甲基甲酰胺溶剂热合成了表面为{111}晶面的单分散 Pt_{1.5}Ni、Pt₁Ni₁ 和 PtNi_{1.5} 纳米八面体,产物中铂在八面体的棱边和角偏析,而镍在{111}晶面上聚集。Yang Hong 等[9]以二苯基醚为反应介质,以叔丁胺基硼烷和十六烷二醇为还原剂,以金刚烷羧酸控制反应动力学制备了截顶八面体 Pt₃Ni 合金电催化剂。粒子表面主要为(111)晶面,而且可以通过添加烷基胺型表面活性剂,改变碳链长度,调变(111)晶面占总暴露晶面的比例,最高可达 80%,三电极氧还原质量比活性随(111)晶面比例增加,最高为 530 mA/mg Pt,是日本 TKK 50 wt% Pt/C 催化剂(140 mA/mg Pt)的 4 倍。

有机溶剂热合成法可以控制活性组分尺寸,甚至暴露晶面,获得形貌可控氧还原电催化剂,氧还原活性很高,甚至达到其它方法制备电催化剂活性的五倍,为高活性电催化剂的设计与开发开辟了新途径。但是合成过程需要使用含有机配体的贵金属前驱体,成本过高,而且反应体系使用过量有机溶剂,金属前驱体浓度很低,大规模生产难度较大。

4. 耐高电位氧化载体电催化剂

燃料电池在启停、欠反应气等条件下运行时,氧还原电催化剂处于约 1.4 V vs RHE 高电位,碳发生氧化腐蚀,活性组分纳米粒子聚集、迁移,微米厚度的催化层中导电通道被破坏,接触电阻、电荷转移阻抗和传质阻抗不同程度地增加,影响电池极化性能。研究人员选择耐高电位氧化载体,负载活性组分,以提高燃料电池耐久性。3M 公司将铂和铂合金材料溅射沉积至取向性结晶的有机晶须表面,制备出纳米结构薄膜电催化剂,电极厚度小于 0.3 μm [10]。该方法将电催化剂和电极直接制成一体,同时主要暴露电化学活性较高的(111)晶面[11]。尽管只使用铂的纳米结构薄膜电催化剂质量比活性低于商用 Pt/C 电催化剂,但合金纳米结构薄膜电催化剂表现出高氧还原活性。三电极测试活性最高的 PtNi (铂含量 55%)电催化表面积比活性约 5.5 mA/cm² Pt,为商用 Pt/C 的 10 倍;其质量比活性为 0.75 A/mg Pt,为商用 Pt/C 的 2.5 倍[12]。在 50 cm² 单电池测试中合金型电催化剂电催化表面积比活性高达 2.1 mA/cm Pt (PtCoMn 合金)~2.5 mA/cm² Pt (表面能处理 Pt₃Ni₇ 合金,铂含量 59%),质量比活性为 0.24 A/mg Pt (PtCoMn 合金)~0.43 A/mg Pt (表面能处理 Pt₃Ni₇ 合金) [13],使得以超低铂族金属载量(约 0.15 mg Pt/cm²)拥有和常规载量膜电极相当的性能。同时,纳米结构薄膜电催化剂以有机晶体而不以碳为电催化剂载体,膜电极在 0.6~1.2 V 下循环扫描过程中能有效抑制活性组分电催化表面积降低,9000 次循环后电催化表面积趋于稳定,为初始值的 66%,而以石墨化碳、活性炭为载体的电催化剂分别在 2500 次循环和 5000 次循环后电催化表面积衰减至初始值的 10%,表明纳米结构薄膜电催化剂稳定性远好于以碳为载体的电催化剂。3M 的先驱性工作使 PEMFC 性能和耐久性表现出应用前景,但目前纳米结构薄膜电催化剂仅能在特种有机晶须表面通过溅射沉积方法实现,成本问题与大面积样品制备问题仍有待解决。

5. 特殊形貌或结构的铂基合金催化剂

氧还原催化剂的效率会因铂的不同晶面而不同,不同形貌的纳米颗粒则会暴露出不同的晶面。Choi

等人[14]通过高温有机相还原法合成了 PtCo 纳米立方体, 其暴露出 Pt{100}晶面簇, 成分优化后的 Pt₃Co 面积比活性达到商业 Pt/C 催化剂的 10 倍左右。Wu 等人[15]通过高温有机相还原法合成了 Pt₃Ni 合金纳米立方体和八面体(暴露出 Pt{111}晶面簇), 发现 Pt₃Ni 合金纳米八面体具有更高的氧还原催化活性, Zhang 等人[16][17][18][19]同样也发现了这个现象, 且 Pt₃Ni 合金纳米八面体的面积比活性为立方体的 5 倍多, 这主要是由于 Pt{111}晶面簇具有更高的氧还原催化活性。Li 等[20]通过水溶液法合成由纳米单晶组成的 3D PtCu 纳米球, 获得了 PtCu 纳米颗粒富 Pt 的表面结构, 表现出极好的催化活性, 氧还原活性是传统铂碳催化剂的 3.2 倍; He [21]等人通过固态合成方法用于制备石墨烯上核壳结构的 PtCo 纳米立方体催化剂, 与商业化相比催化剂耐久性进一步提高。Wu [22]等人合成 PtPd 对称破碎的凹面纳米立方体, 并对这些特殊结构催化剂进行物理化学上的表征, 发现各种高指数面和富 Pt 构成表面。这些特征使氧还原反应和比重/质量具有优异的性能 Pt-Pd SBCNCs 的活性分别比商业 TKK-Pt/C 高 7.7/6.2 倍。它也展出在 15,000 次加速耐久性测试后, 仅通过降低 30 mV 的半波电位实现了卓越的耐久性周期。Ding [23]等人采用絮凝物核壳 PtNi@Ni 的前驱体来解决产生的 PtNi 网络, 然后精心控制电化学脱合金, 制备纳米颗粒内部孔隙结构的催化剂在 ORR 循环中, 与传统商业化 Pt/C 相比, PtNi 网络在 ECSA 和 Mass 中均提高 4 倍, 在耐久性测试中, PtNi 网络也证明很稳定。

特殊结构催化剂可提高阴极 Pt 基合金催化剂的氧还原催化活性从而降低 Pt 的载量, 达到大幅度降低燃料电池成本从而实现大规模商业化应用的重要途径。因此, 开发特殊结构 Pt 基合金氧还原催化剂的可控合成方法, 结合先进的物理化学及电化学表征手段研究其化学成分和晶体及元素分布结构对其氧还原催化活性及其稳定性的作用机理, 从而为高活性新型特殊结构 Pt 基合金催化剂的设计和开发提供科学依据。

6. 未来燃料电池催化剂

综上所述, 通过下述几种方案可以制备氧还原活性和耐久性优于纯铂的电催化剂: 选择性溶解合金, 有机溶剂热合成法控制活性组分尺寸和暴露晶面, 使用耐高电位氧化载体负载电催化剂等。目前各种方案各有优缺点, 尚无绝对优势现阶段实现大规模生产和应用。继续探索、优化铂基电催化剂制备方法, 开发出工艺过程容易控制、原材料成本和制备生产工艺过程价格低廉、可以大规模批量生产的工艺, 对于推动新型电催化剂的实际应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Shao-Horn, Y., Sheng, W.C., Chen, S., *et al.* (2007) Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells. *Topics in Catalysis*, **46**, 285-305. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9000-0>
- [2] Stamenkovic, V., Schmidt, T.J., Ross, P.N., *et al.* (2002) Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 11970-11979. <https://doi.org/10.1021/jp021182h>
- [3] Chen, Z.W., Waje, M., Li, W.Z., *et al.* (2007) Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reactions. *Angewandte Chemie—International Edition*, **46**, 4060-4063. <https://doi.org/10.1002/anie.200700894>
- [4] Stamenkovic, V., Mun, B.S., Mayrhofer, K.J.J., *et al.* (2006) Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure. *Angewandte Chemie—International Edition*, **45**, 2897-2901. <https://doi.org/10.1002/anie.200504386>
- [5] Chen, Y., Liang, Z., Yang, F., Liu, Y. and Chen, S. (2011) Ni-Pt Core-Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts: Effect of Pt Shell Coverage. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 24073-24079. <https://doi.org/10.1021/jp207828n>
- [6] Wang, G., Huang, B., Xiao, L., Ren, Z., Chen, H., Wang, D., Abruna, H.D., Lu, J. and Zhuang, L. (2014) Pt Skin on AuCu Intermetallic Substrate: A Strategy to Maximize Pt Utilization for Fuel Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 9643-9649. <https://doi.org/10.1021/ja503315s>
- [7] Zhang, J., Yang, H.Z., Fang, J.Y., *et al.* (2010) Synthesis and Oxygen Reduction Activity of Shape-Controlled Pt₃Ni

- Nanopolyhedra. *Nano Letters*, **10**, 638-644. <https://doi.org/10.1021/nl903717z>
- [8] Cui, C., Gan, L., Heggen, M., *et al.* (2013) Compositional Segregation in Shaped Pt Alloy Nanoparticles and Their Structural Behaviour during Electrocatalysis. *Nature Materials*, **12**, 765-771. <https://doi.org/10.1038/nmat3668>
- [9] Wu, J., Zhang, J., Peng, Z., *et al.* (2010) Truncated Octahedral Pt₃Ni Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 4984-4985. <https://doi.org/10.1021/ja100571h>
- [10] Oh, H.-S., Oh, J.-G., Haam, S., *et al.* (2008) On-Line Mass Spectrometry Study of Carbon Corrosion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochemistry Communications*, **10**, 1048-1051. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.006>
- [11] Debe, M.K., Schmoeckel, A.K., Vernstrom, G.D., *et al.* (2006) High Voltage Stability of Nanostructured Thin Film Catalysts for PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **161**, 1002-1011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.033>
- [12] Gancs, L., Kobayashi, T., Debe, M.K., *et al.* (2008) Crystallographic Characteristics of Nanostructured Thin-Film Fuel Cell Electrocatalysts: A HRTEM Study. *Chemistry of Materials*, **20**, 2444-2454. <https://doi.org/10.1021/cm702992b>
- [13] Van der Vliet, D., Wang, C., Debe, M., *et al.* (2011) Platinum-Alloy Nanostructured Thin Film Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta*, **56**, 8695-8699. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.063>
- [14] Debe, M.K. (2011) Advanced Cathode Catalysts and Supports for PEM Fuel Cells. Annual Merit Review DOE Hydrogen and Fuel Cells and Vehicle Technologies Programs.
- [15] Choi, S.-I., Lee, S.-U., Kim, W.Y., Choi, R., Hong, K., Nam, K.M., Han, S.W. and Park, J.T. (2012) Composition-Controlled PtCo Alloy Nanocubes with Tuned Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 6228-6234. <https://doi.org/10.1021/am301824w>
- [16] Wu, J., Gross, A. and Yang, H. (2011) Shape and Composition-Controlled Platinum Alloy Nanocrystals Using Carbon Monoxide as Reducing Agent. *Nano Letters*, **11**, 798-802. <https://doi.org/10.1021/nl104094p>
- [17] Zhang, J., Yang, H., Fang, J. and Zou, S. (2010) Synthesis and Oxygen Reduction Activity of Shape-Controlled Pt₃Ni Nanopolyhedra. *Nano Letters*, **10**, 638-644. <https://doi.org/10.1021/nl903717z>
- [18] Salgado, J.R.C., Paganin, V.A., Gonzalez, E.R., *et al.* (2013) Characterization and Performance Evaluation of PtRu Electrocatalysts Supported on Different Carbon Materials for Direct Methanol Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 910-920. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.079>
- [19] Wang, Y.J., Wilkinson, D.P., Guest, A., *et al.* (2013) Synthesis of Pd and Nb-Doped TiO₂ Composite Supports and Their Corresponding Pt-Pd Alloy Catalysts by a Two-Step Procedure for the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Power Sources*, **221**, 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.025>
- [20] Li, W.Q., Hu, Z.-Y., Zhang, Z.W., *et al.* (2019) Nano-Single Crystal Coalesced PtCu Nanospheres as Robust Bifunctional Catalyst for Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions. *Journal of Catalysis*, **375**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.031>
- [21] He, C.Y., Zhang, S.K., Tao, J.Z., *et al.* (2018) One-Step Solid State Synthesis of PtCo Nanocubes/Graphene Nanocomposites as Advanced Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *Journal of Catalysis*, **362**, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.025>
- [22] Wu, R.F., Tsiakaras, P. and Shen, P.K. (2019) Facile Synthesis of Bimetallic Pt-Pd Symmetry-Broken Concave Nanocubes and Their Enhanced Activity toward Oxygen Reduction Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **251**, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.045>
- [23] Ding, J.T., Ji, S., Wang, H., *et al.* (2018) Nano-Engineered Intrapores in Nanoparticles of PtNi Networks for Increased Oxygen Reduction Reaction Activity. *Journal of Power Sources*, **374**, 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.002>