

Research  
Frontiers of Chemical Engineering—Review

## 基于一维纳米结构阵列的质子交换膜燃料电池电极设计的研究进展

杜尚峰

School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 December 2019

Revised 24 July 2020

Accepted 15 September 2020

Available online 23 December 2020

#### 关键词

质子交换膜燃料电池 (PEMFC)

电极

一维 (1D)

氧还原反应 (ORR)

催化剂

有序化

### 摘要

一维 (1D) 铂基电催化剂对氧还原反应 (ORR) 展现出了良好的催化活性和稳定性。基于一维铂基纳米结构阵列的三维 (3D) 有序电极的研究进展表明, 它们在解决现有铂/碳 (Pt/C) 纳米颗粒电极在高性能质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的传质特性和持久性挑战方面具有巨大的潜力。本文综述了该领域的最新进展, 重点介绍了基于独立的铂纳米线阵列的三维有序结构电极, 讨论了纳米结构薄膜 (NSTF) 催化剂以及沉积在聚合物纳米线、碳和二氧化钛纳米管阵列上的铂基纳米颗粒电极, 并回顾了铂基纳米管阵列电极的研究进展。本文指出了一维催化剂纳米结构的尺寸、表面性质和分配控制的重要性。最后, 讨论了一维纳米结构阵列电极在增大电催化比表面积 (ECSA) 和氧传质阻力定量研究方面面临的挑战和未来的发展机遇。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 可以通过与氧的一步电化学反应, 将燃料中储存的化学能 (比如氢) 直接转化为电能。这是一个高效的清洁能源转换过程, 副产物只有水和热。PEMFC 通常在 80 °C 以下工作, 如果再利用产生的余热 [比如在热电联供 (CHP) 装置中], 则其电效率为 40%~50%, 综合能效可以达到 80%~95% [1]。PEMFC 具有固态结构紧凑、启动和关闭速度快、功率范围灵活等优点。20 世纪 60 年代, 通用电气公司 (GE) 为航天器研发了第一台 PEMFC; 之后, 在 20 世纪 80 年代和 90 年代, 通过引入碳负载的铂纳米颗粒催化剂

(Pt/C) 和在催化剂层中添加离子聚合物, 使催化电极单位面积的铂负载量 (mg Pt) 从约每平方厘米 4 mg 大幅降低到 0.4 mg, 同时 PEMFC 的性能也得到了显著提高 [2]。如今, PEMFC 已经作为发电装置被成功应用于交通工具和建筑物中。根据国际能源署 (IEA) 的报告《2020 全球电动汽车展望》(Global EV Outlook 2020), 2019 年燃料电池电动汽车 (FCEV) 共销售 12 350 辆, 使全球总销量达到 25 210 辆 (包括小轿车、公共汽车和卡车)。然而, 成本高和耐用性差仍然是 PEMFC 技术面临的两大挑战 [图 1 (a)] [3]。与传统内燃机 (ICE) 技术相比, 该技术仍不具备较强的竞争力。与纯电池电动汽车 (BEV) 相比, 尽管燃料电池电动汽车的加氢速度

\* Corresponding author.

E-mail address: [s.du@bham.ac.uk](mailto:s.du@bham.ac.uk).

比纯电池电动汽车的充电速度快得多，但PEMFC相对较低的电效率和对高纯度氢气的需求限制了该技术的市场发展空间。为进一步提高PEMFC的性能，催化电极作为核心部件受到了大量的关注。催化电极作为燃料电池中发生电化学反应的地方，它决定了整个燃料电池系统的动力性能和衰减速率，同时催化电极中催化剂材料和相关的电极制造成本也占到了燃料电池总成本的一半以上[图1 (b)] [3]。

通过研发新的催化剂材料来提高PEMFC的性能是近几十年来该技术最热门的研究课题，特别是用于燃料电池阴极氧还原反应(ORR)的催化剂[4,5]。从基础研究到实际应用，发表了许多关于该方向研究进展的综述文章[6-12]。最新一代催化剂具有极高的催化活性[8,13]，比如超细锯齿状铂纳米线在半电池电化学测试中表现出的ORR质量活性达到了商用Pt/C纳米颗粒催化

剂的52倍[14]。但是这种新一代催化剂目前还很难被实际应用于电极当中，他们自身的优异催化活性和以此制备的燃料电池电极较低的功率特性迫使人们致力于探索新的电极结构设计和制备方法。在最近的研究进展中，三维有序结构电极，尤其是基于一维催化剂纳米结构阵列的电极结构受到了极大的关注。这种电极结构在降低传质阻力和提高催化剂利用率方面具有独特的优势，在开发低催化剂负载量和大电流密度运行的燃料电池方面表现出了巨大的潜力[15-17]。按催化剂及其载体的结构以及电化学表面积(ECSA)对这些三维有序结构电极进行分类，它们的基本设计如图2所示。基于锯齿状铂纳米线的大电化学表面积和优异催化活性，由其组成阵列的三维有序结构电极尽管目前还没有报道，但在超高功率密度运行方面极具潜力。

本文综述了将新型三维结构电极用作PEMFC中

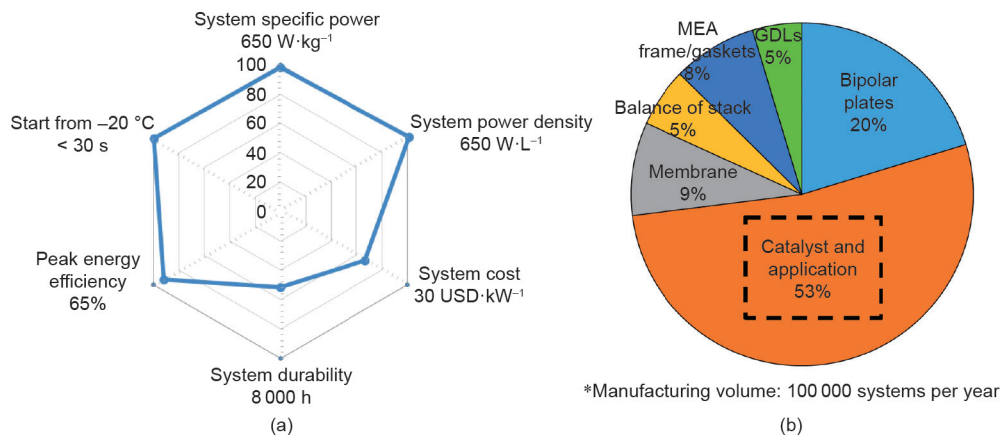


图1. 当前PEMFC的发展状况 (a) 和电堆的成本构成 (b) (基于美国能源部2019年氢能和燃料电池项目的年度评估报告)。GDL: 气体扩散层; MEA: 膜电极。经Papageorgopoulos许可, 转载自参考文献[3]。

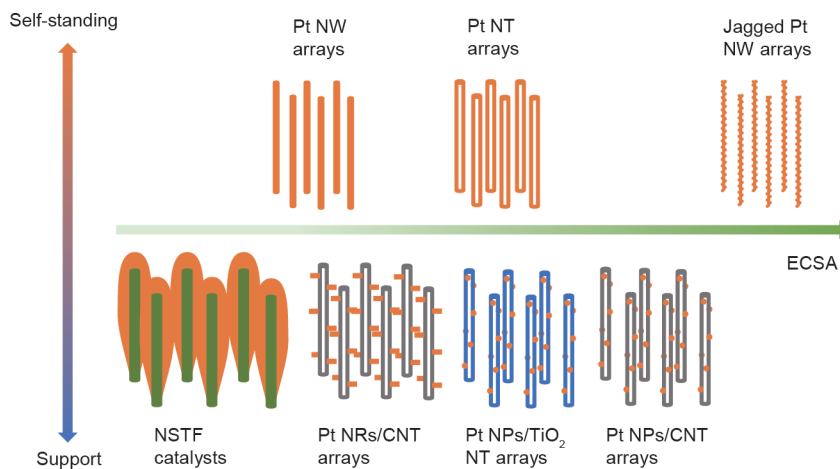


图2. 基于一维催化剂纳米结构阵列的三维有序电极的基本设计。锯齿状铂纳米线阵列展示了极大的潜力, 但目前还没有文献报道。NW: 纳米线; NT: 纳米管; NSTF: 纳米结构薄膜; NR: 纳米棒; CNT: 碳纳米管; NP: 纳米颗粒。

ORR阴极的研究进展。首先描述了理想的三维电极结构模型，然后讨论了基于一维载体阵列上沉积的纳米结构薄膜催化剂和纳米颗粒催化剂构成的三维电极结构。接下来，对作者及其所在团队的铂纳米线阵列电极相关方面的工作进行详细介绍。最后，对铂基纳米管阵列（NTA）电极进行了讨论。基于PEMFC单电池中膜电极的测试结果和现状，对ECSA和电极质量活性在改善PEMFC功率密度和耐久性方面的贡献进行了探讨。

## 2. 基于一维纳米结构阵列的三维有序电极模型

在传统的PEMFC电极中，催化剂层由随机排列的Pt/C纳米颗粒构成，以离子聚合物作为黏合剂和离子传导通道。在Pt/C纳米粒子之间形成了一定的孔隙结构，用以传输反应所需的气体和排除生成的水，同时相互连接的催化剂颗粒也提供了有效的电子传导路径。在催化剂层中，同时具有这三种功能（气体传输、电子传导和质子传导）的活性位点通常被称为三相界面（TPB）。但是在Pt/C纳米粒子电极中，这种无序的结构限制了电荷和质量传输性能，不利于形成三相界面从而导致了较低的催化剂利用率（通常低于30%），最终在实际应用中限制了燃料电池在大电流密度运行。最近，Wang等[17]综述了当前Pt/C电极面临的挑战。

针对Pt/C纳米颗粒电极存在的问题，提出了基于一维催化剂纳米结构阵列的三维有序电极的概念，其目的是在超薄催化剂层内大幅度改善有效的传质路径以提高活性位点的利用率。Middelmann [18]提出了基于附载有催化剂的垂直定向的电子导体和质子导体，并具有通孔结构的三维有序电极结构的理想模型，如图3所示。这种独特的电极结构被认为是能够显著提高催化剂利用率和功率特性的最有利途径。近几十年来，陆续出现了基

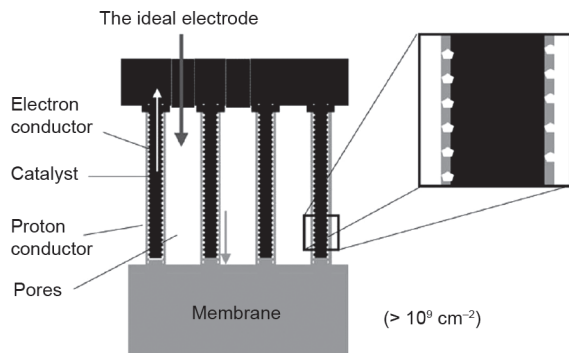


图3. 基于一维催化剂纳米结构阵列的理想三维电极结构示意图。经Elsevier Science Ltd. 许可，转载自参考文献[18]，©2002。

于一维纳米结构阵列的各种电极类型，比如Pt催化剂修饰的垂直排列的纳米线或纳米管，以及独立一维铂基纳米结构催化剂阵列。其中的一些发现，包括我们对铂纳米线阵列电极的研究，在最近一些催化剂材料开发的综述中也都有提及[9,10,16,17]。与这些综述文章不同的是，本文提供了一个基于三维电极结构设计的系统性评述，在理解这种电极结构的发展演化和所取得的进步的基础上，探讨其对PEMFC发展所具有的潜在贡献。

## 3. 一维纳米结构阵列作为催化剂载体

### 3.1. 一维聚合物结构阵列附载的纳米结构薄膜催化剂

3M公司提出的纳米结构薄膜（NSTF）催化剂电极是一种基于垂直排列的一维纳米结构的经典电极构型，在许多综述文章（包括Debe的研究）中对这种电极结构都有讨论[15,19]。该电极由垂直排列的二萘嵌苯聚合物晶须作为基底，通过磁控溅射在晶须上覆盖铂合金多晶薄膜（如PtCoMn或PtNi）催化剂（阳极和阴极分别为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）制得。这些晶须的横截面积约为 $55 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ，长度小于 $1 \mu\text{m}$ ，分布密度为 $30\sim 40 \mu\text{m}^{-2}$ [20]。制备的催化剂层的厚度仅为约 $1 \mu\text{m}$ ，只有等效催化剂负载量的传统Pt/C纳米颗粒电极的 $1/10\sim 1/20$ ，从而有效地增强了质子和电子传导率。在该催化剂层中，覆盖整个晶须载体表面的铂合金薄膜层由晶须状纳米结构阵列构成，厚度约为 $10\sim 20 \text{ nm}$ 。由于铂合金催化剂表面一般具有亲水性，因此在燃料电池运行过程中，水会充满催化剂晶须之间的空间，从而在不添加离子聚合物的情况下也能提供有效的质子传输通道[21]。在燃料电池运行过程中，离子聚合物会受到合金催化剂中浸出的过渡族金属（如Co、Ni、Fe等）离子的污染，从而降低其质子导电性并加速电极的性能衰减。因此在NSTF电极中，不使用离子聚合物也有助于提高燃料电池的耐久性。然而，这种淹水现象（water flooding）也加速了合金催化剂中过渡金属的浸出从而加速了催化剂老化。此外，尽管这种纳米结构薄膜催化剂的比催化活性比Pt/C纳米颗粒提高了 $5\sim 10$ 倍，但它们尺寸较大，导致了很低的ECSA（ $5\sim 17 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，远小于高比表面积的Pt/C）[20]。NSTF电极超薄的催化剂层厚度带来的另一个严重后果是淹水引起的水管理问题。在给定的电流密度下，NSTF阴极单位体积产生的水比同等催化剂负载量的Pt/C电极高 $20\sim 30$ 倍，这对燃料电池电堆的水管理策略提出了重大挑战。受这两个问题的影



响——低ECSA和严重的淹水问题——NSTF技术离真正的商业化应用还有很长的路要走。

类似于NSTF催化剂电极中使用的二萘嵌苯，其他导电聚合物纳米线阵列（NWA），如由聚吡咯（PPy）和聚苯胺（PANI）组成的NWA，也可作为铂纳米结构的催化剂载体。由于成本低、良好的导热性和导电性（在部分氧化状态下）、优异的化学稳定性、易于制备纳米有序结构（如纳米线或纳米管阵列）等优点，PPy和PANI在作为PEMFC电催化剂载体的应用方面呈现出一定的优势。Jiang等[22]制备了铂钯催化剂修饰的PPy NWA电极。在制备过程中首先在钯纳米粒子修饰的不锈钢（SS）板上生长出间隔约60 nm的PPy纳米线阵列。得到的PPy纳米线呈锥形，平均长度约为1.1  $\mu\text{m}$ ，平均底径为120 nm，顶径为80 nm。然后在纳米线表面，采用物理气相沉积（PVD）技术生长密集排列的短晶须状铂钯催化剂颗粒。最后将所得的结构热压到聚合物电解质膜（PEM）上以制备膜电极（MEA）。该方法与NSTF催化剂电极所使用的制备工艺相似，同样在催化剂层中也不使用离子离聚物。然而，采用这种工艺制备催化剂颗粒尺寸过大，从阴极循环伏安曲线（CV）分析中得出的ECSA仅为 $5.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  PGM，使得电极在PEMFC得到的功率密度相对较低。在膜电极测试（在 $\text{H}_2/\text{O}_2$ 中，使用Nafion 211聚合物电解质薄膜）中记录的峰值功率密度为 $0.762 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ （阴极催化剂负载为 $0.156 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.0545 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，阳极分别为 $0.0846 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.0528 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ），低于采用Pt/C电极（质量分数为20%的Pt/C；阳极催化剂负载为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ；阴极催化剂负载为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）的 $0.846 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Xia等[23]开展了类似的研究工作，他们在碳纸气体扩散层（GDL）上直接生长PPy NWA[图4（a）~（c）]。不同于PVD技术，他们使用湿化学方法将Pt催化剂纳米粒子附着到NWA上。为获得均匀分布的催化剂纳米颗粒，在PPy纳米线生长过程中引入了Nafion离子聚合物掺杂，然后利用Pt阳离子与Nafion中磺酸基的静电作用从而将其吸附在PPy纳米线表面。最后在250  $^\circ\text{C}$ 下用氢气还原Pt离子，形成平均粒径约为4.3 nm的均匀分布的铂纳米颗粒[图4（d）~（f）]。在 $\text{H}_2/\text{O}_2$ 测试条件下，采用阴极催化剂负载量为 $0.065 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的Pt-NfnPPy电极在膜电极测试中表现出 $0.778 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度，这与采用负载量为 $0.198 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的Pt/C（E-Tek）纳米颗粒阴极相当[图4（g）]。在 $\text{H}_2$ /空气测试情况下，更是得到略高于具有三倍Pt负载的Pt/C电极的功率密度[图4（h）]。该小组

还报道了用铂纳米颗粒和晶须纳米结构修饰的PANI纳米线阵列电极[24,25]。在制备过程中首先采用原位聚合法在GDL表面生长出PANI NWA。然后在聚合过程中，通过控制苯胺单体浓度和反应温度生长出平均直径约61 nm、长194 nm、分布密度为 $78 \mu\text{m}^{-2}$ 的PANI纳米线阵列，然后通过喷涂Pt催化剂墨水或使用PVD方法沉积Pt催化剂来制备电极。使用PVD方法时可以得到沿着PANI纳米线排列的层厚度约为8.9 nm的密集排列的短晶须Pt纳米颗粒，类似于NSTF催化剂层和Jiang等[22]在PPy纳米线上利用PVD获得的铂钯催化剂结构。尽管在PANI NWA电极中的Pt催化剂颗粒尺寸较大，但作为PEMFC阴极[催化剂负载量为 $0.095 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时得到的功率密度为 $0.542 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，膜电极活性面积为 $2 \cdot \text{cm} \times 2 \cdot \text{cm}$ ，采用Nafion 212膜，测试温度为70  $^\circ\text{C}$ ，在 $\text{H}_2/\text{O}_2$ （无背压）条件下]，增强的传质性能仍然使其得到比Pt/C电极[ $0.120 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，60%（质量分数）的Pt/C来自Johnson Matthey（JM）]高11%的峰值功率密度。

### 3.2. 碳纳米管和一维 $\text{TiO}_2$ 纳米结构阵列作为载体

基于一维纳米结构阵列的优点，研究人员开发出了Pt纳米颗粒修饰的碳纳米管（CNT）阵列电极。与聚合物晶须相比，CNT具有更好的导电性能和更大的比表面积。相比于Pt/C在催化层中的无序排列，CNT阵列构成的三维有序结构也可以在电极实际运行过程中实现更好的传质特性，同时得益于更好的耐腐蚀性能，以CNT为载体的电极也有望获得更好的耐久性。

Pt纳米颗粒修饰的CNT阵列电极的典型制备流程如图5所示[26]。一般来先是利用催化剂（如Fe或FeCo）在衬底表面（如不锈钢、 $\text{SiO}_2$ 、石英、铝箔等）生长CNT阵列，然后通过化学或物理方法在整个CNT或顶部沉积铂纳米颗粒，并在表面涂覆离子聚合物，最后利用热压的方法将带有Pt纳米颗粒的CNT阵列转移到PEM上。Zhang等[27]制备了催化层厚度为4  $\mu\text{m}$ 的基于CNT阵列的催化电极。他们采用湿化学法通过 $\text{NaBH}_4$ 还原 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 在CNT表面沉积了平均粒径为4 nm的铂纳米颗粒。这种电极结构呈现出较高的ECSA（ $78.72 \sim 52.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ），在 $\text{H}_2/\text{O}_2$  PEMFC测试中功率密度达到Pt/C（HiSPEC™ 4000, JM公司）催化剂电极的两倍（0.65 V下的功率密度为 $0.397 \sim 0.211 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，阳极和阴极催化剂负载量均为 $0.142 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，采用Nafion 115膜，MEA活性面积为 $5 \text{ cm}^2$ ，电池温度为80  $^\circ\text{C}$ ，背压为0.1 MPa）。Tian等[28]报道了一种更易于工艺放大的通



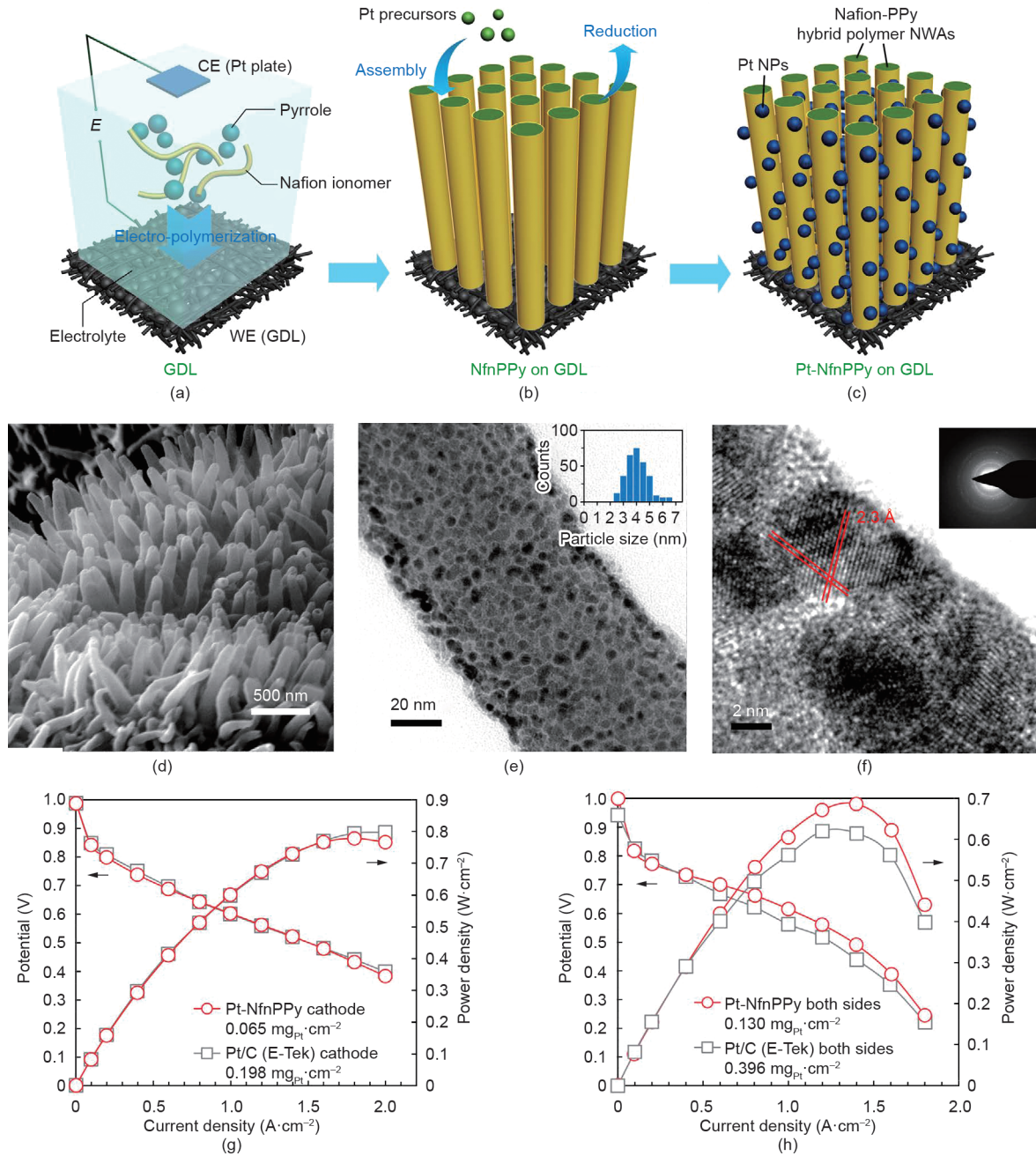


图4. (a~c) PPy NWA 电极的制备流程图: (a) 电化学聚合生长PPy纳米线; (b) 负载Pt催化剂; (c) 制备MEA。Pt-NfnPPy纳米线的扫描电子显微镜 (SEM) 图像 (d) 和透射电子显微镜 (TEM) 图像 (e), (e) 中的插图显示了铂纳米颗粒的尺寸分布; (f) 为Pt-NfnPPy的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 图像, 插图为选区电子衍射 (SAED) 图案; (g、h) 在70 °C和100%相对湿度下在H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (g) 和H<sub>2</sub>/空气 (h) 中测得的以Pt-NfnPPy和常规Pt/C为电极材料的膜电极的极化曲线 (Nafion 212膜, MEA活性面积为2 cm × 2 cm, 化学计量比: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/空气分别为9.5/2, 压力: 0.15 MPa<sub>abs</sub>)。CE: 辅助电极; WE: 工作电极; NWA: 纳米晶须阵列。经Springer Nature Limited许可, 转载自参考文献[23], ©2015。

过结合等离子体辅助化学气相沉积 (PECVD) 和物理溅射技术制备CNT阵列附载Pt催化电极的方法。该方法首先利用PECVD在铝箔上生长出平均长度约为1.3 μm、直径约为10 nm的CNT阵列, 然后采用物理溅射法在CNT表面沉积铂纳米颗粒, 沿CNT阵列的沉积深度约为200 nm。在膜电极中作为阴极测试了不同催化剂负载量的电极性能 (图6) [28]。当铂负载量为0.05 mg·cm<sup>-2</sup>

时, 在H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFC中测试的Pt/CNT阵列电极的峰值功率密度为0.73 W·cm<sup>-2</sup>, 远高于Pt/C电极 [JM Pt/C, 40% (质量分数)] 的0.41 W·cm<sup>-2</sup>。然而, 在增大催化剂负载量的情况下, 这一优势逐步丧失。对于催化剂负载量为0.118 mg·cm<sup>-2</sup>的Pt/CNT阵列电极, 峰值功率密度降至0.69 W·cm<sup>-2</sup>, 甚至低于0.1 mg·cm<sup>-2</sup>的Pt/C阴极的0.8 W·cm<sup>-2</sup>。这说明了采用CNT阵列负载纳米颗粒催化

剂制备电极的局限性，这是因为在实际制备电极的过程中很难实现大负载量的情况下防止纳米颗粒催化剂发生团聚，而这种团聚将会降低燃料电池的功率性能。为提高Pt/CNT阵列电极的性能，进一步研究包括超细CNT阵列的生长和均匀分布的极小尺寸铂纳米颗粒的沉积[26,29–31]。Van Hooijdonk等[32]在他们最近的一篇综述文章中对这方面的一些工作进行了总结和讨论。

我们小组将CNT阵列与一维铂纳米结构结合起来，开发出了一种易于放大的制备基于CNT阵列电极的方法，可以克服铂纳米颗粒的缺点以及在CNT阵列结构上只能沉积小负载量催化剂的局限[33]。这种方法不需要使用转移基板，而是通过PECVD技术将CNT阵列直接生长在GDL上，然后采用活性屏等离子渗氮(ASPN)技术对CNT表面进行氮化处理以提高其表面活性，随后在常温下使用一种简易的甲酸水溶液还原法在N-CNT阵列上生长铂纳米棒催化剂(图7)[33]。这种催化剂电极既可以使用大的催化剂负载量，同时又不会引起严重的团聚。在PEMFC单电池测试中，与Pt/C纳米颗粒电极相比，采用只有一半催化剂负载量的铂纳米棒-CNT阵列电极表现出了更高的功率密度和更好的耐久性。作为阴极测试时，催化剂负载量为 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的Pt/N-CNT电极在 $0.6 \text{ V}$ 下的功率密度为 $0.54 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，高于催化剂负载量为 $0.41 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的Pt/C电极的功率密度也只有 $0.44 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [TKK Pt/C, 45.9% (质量分数) Pt]。

尽管CNT的性能优于碳纳米颗粒，但在PEMFC的启动和长期运行过程中，CNT对高电位电化学腐蚀的耐受性仍然很差。因此，开展了采用 $\text{TiO}_2$ 等金属氧化物的一维纳米结构作为PEMFC催化剂载体的相关研究。与碳材料不同， $\text{TiO}_2$ 具有很高的耐氧化腐蚀性能，并与金

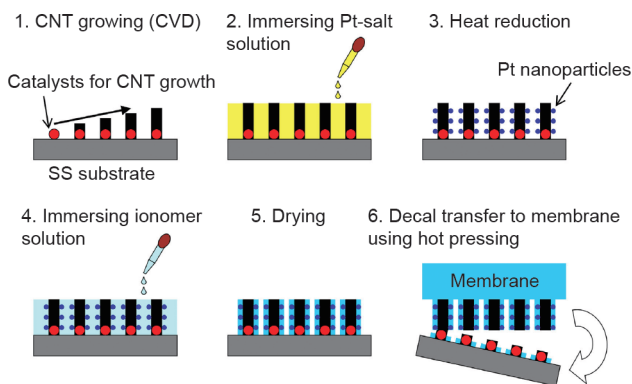


图5. CNT阵列电极的制备流程。CVD: 化学气相沉积。经Elsevier B.V.许可，转载自参考文献[26]，©2014。

属催化剂之间有良好的协同作用。通过电化学阳极氧化法、湿化学还原法或PVD法制备 $\text{TiO}_2$  NTA，然后在其表面负载催化剂纳米颗粒[34]，这一过程与制备CNT阵列为载体的催化剂电极非常相似。当使用 $\text{TiO}_2$ 作为催化剂载体时，面临的主要问题是其相对较差的电子导电性能，以 $\text{TiO}_2$  NTA作为载体制备的电极会比基于Pt/C纳米颗粒的电极的电阻高10倍以上。因此，当 $\text{TiO}_2$ 纳米结构作为催化剂载体时会首先进行氢处理以增强其导电性能(接近Pt/C催化剂的导电性)，从而改进电极的功率特性[35]。 $\text{TiO}_2$ 纳米棒和纳米管阵列也可被用作PEMFC电极的催化剂载体，在其表面包覆碳涂层的方法也被用来提高其导电性能[36,37]。作为阴极在膜电极中的测试结果表明，与商业Pt/C气体扩散电极(GDE，最大功率密度为 $0.983 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，铂负载量为 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )相比，以溅射法在具有表面碳涂层的 $\text{TiO}_2$ 纳米棒阵列载体上沉积铂催化剂制成的电极，在铂负载量只有 $28.7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，峰值功率密度可以达到 $0.343 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (测试条件: Nafion 212膜; 电池温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 100%相对湿度的 $\text{H}_2/\text{O}_2$ ; 背压为 $0.05 \text{ MPa}$ )。加速老化试验(ADT)[在 $-0.241 \text{ V}$ 和 $0.959 \text{ V}$ 之间进行1500次电势扫描循环[相对于饱和甘汞电极(SCE)]，扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，阳极为 $\text{H}_2$ ，阴极为 $\text{N}_2$ ]也证明了这种电极具有更好的耐久性，进行ADT测试后，Pt在具有碳涂层的 $\text{TiO}_2$ 电极上可以保持其初始ECSA的89.4%，优于Pt/C气体扩散电极的65.6% [37]。以一维 $\text{TiO}_2$ 纳米结构阵列作为载体制备的电极目前还没有关于高催化剂负载量的报道，但是也会和CNT阵列载体一样局限于只能使用小催化剂负载量。

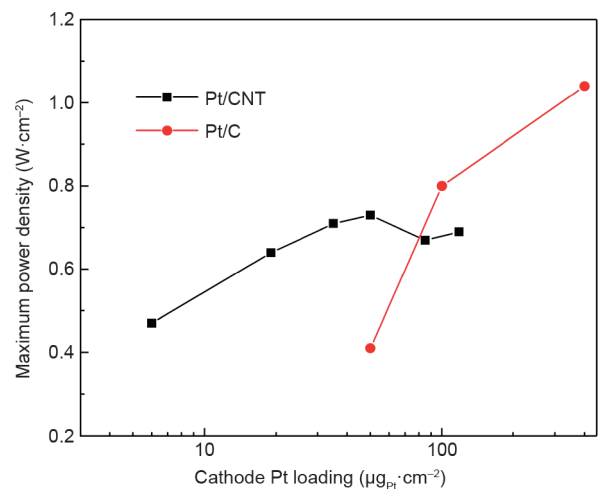


图6. 单电池测试中采用Pt/CNT和Pt/C阴极的膜电极的功率密度随催化剂负载量变化的比较。MEA测试条件: Nafion 212膜; MEA活性面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ; 阳极:  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  [JM Pt/C, 40% (质量分数) Pt]; 测试温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , 背压为 $0.2 \text{ MPa}$ 。数据来自参考文献[28]。



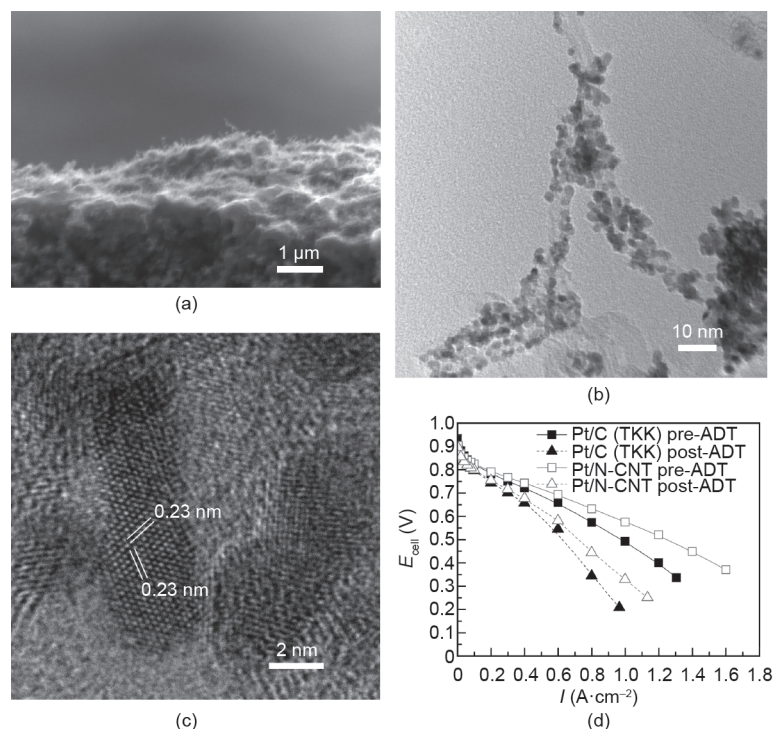


图7. (a) 沉积了N-CNT阵列的GDL的横截面的SEM图像; (b) 用铂纳米棒修饰的N-CNT的TEM图像; (c) 显示沿 $\langle 111 \rangle$ 晶体方向生长的单晶铂纳米棒晶格间距的HRTEM图像; (d) 加速老化试验 (ADT) 前后Pt/C纳米颗粒和Pt/N-CNT阵列电极的极化曲线。测试条件: Nafion 212膜; MEA活性面积为 $16 \text{ cm}^2$ ; 阳极为JM公司的Pt/C气体扩散电极 (GDE); 电池温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100%相对湿度的 $\text{H}_2/\text{空气}$ , 化学计量比为1.3 : 1.5, 背压为0.05 MPa; ADT: 在0.6 V和1.2 V之间进行3000次电位扫描循环, 扫描速率为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 阴极为 $\text{N}_2$ 。经Elsevier B.V.许可, 转载自参考文献[33], ©2020。

## 4. 一维催化剂结构阵列电极

### 4.1. 单晶铂纳米线的优异催化活性

催化剂的稳定性是决定燃料电池耐久性的关键因素。虽然铂基纳米颗粒是最常用的催化剂, 但在PEMFC运行过程中, 其稳定性仍然很差, 不能满足实际应用的要求[图1 (a)]。铂基纳米颗粒可以通过溶解、团聚和Oswald熟化等几种机制降解; 此外, 它们也会从碳载体上脱落, 导致催化活性降低。Meier等[38]在最近的一篇综述文章中对这些降解过程进行了详细讨论。近30年来, 随着材料合成和纳米技术的进步, PEMFC的发展取得了长足的发展, 特别是在燃料电池催化反应和催化剂催化机理的研究方面, 开发出了许多新的催化剂纳米结构, 报道的催化活性和稳定性都远超当前使用的Pt/C纳米颗粒催化剂。Stephens等[4]和Escudero-Escribano等[8]基于液体电解质中半电池电化学测试方法得出的ORR的质量活性, 分析比较了各种报道的燃料电池催化剂 (图8) [8]。其中, 通过从PtNi纳米线中完全浸出Ni以后形成的直径为2.2 nm、具有粗糙表面的超细锯齿状铂纳米线表现出迄今为止最高的催化活性, 即在0.9 V下为 $13.6 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ , 比Pt/C纳米颗粒催化

剂 $[0.26 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ , 碳上负载Pt的质量分数为10%]高52倍[14], 同时拥有 $118 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的大ECSA。为此, 超细锯齿状铂纳米线被认为是燃料电池应用中最有前景的催化剂, 吸引了燃料电池研发人员和制造业的大量关注。

与零维 (0D) 结构相比, 一维金属纳米结构, 特别是一维单晶金属纳米结构具有许多优点, 例如, 由于高活性晶面的大量暴露而具有高比表面活性, 由于路径导向效应在催化剂层中增强了电子传输效率, 并且由于不对称结构提高了催化剂的稳定性, 可以有效地减轻溶解、Oswald熟化和团聚对催化剂造成的老化衰减效应。一些综述性文章, 其中包括我们课题的一篇论文中都从不同角度对纳米颗粒与一维纳米结构在燃料电池中的应用进行了详细的比较[16,39]。

然而, 如何将这些高活性燃料电池催化剂的优异催化性能完全在PEMFC电极中呈现出来提高功率特性仍然是一个重大挑战。将高活性一维纳米结构催化剂应用于实际燃料电池有两大难点: 第一个困难是放大合成过程以满足燃料电池应用中大量使用量的需求。例如, PtNi纳米框架结构和锯齿状铂纳米线都是使用有机溶剂油胺 (OAm) 法合成的。该合成反应的产物收率低, 分离提纯过程复杂难控。对于实验室小规模制备满足半电池



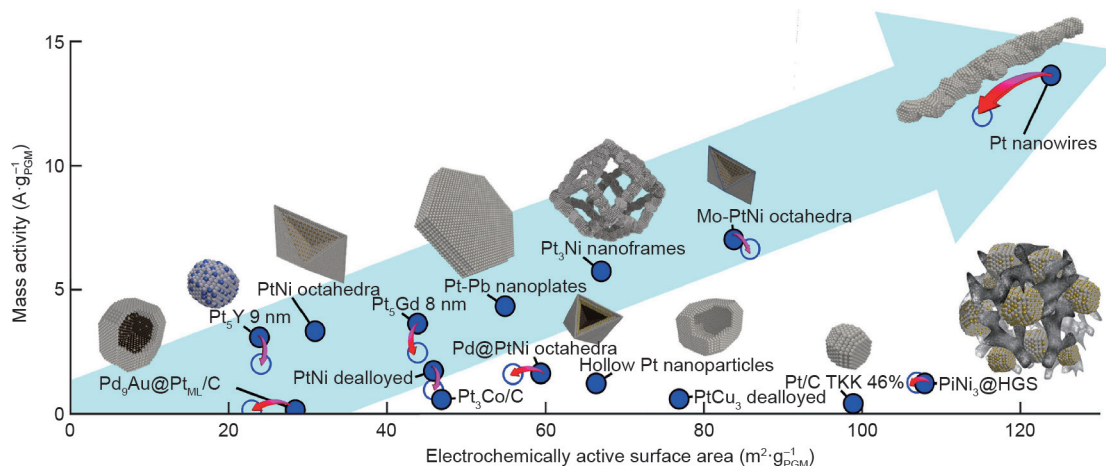


图8. 各种报道的燃料电池催化剂的ORR质量活性比较（基于液体电解质中半电池电化学测试的报道值）。填充的和空心的蓝色圆圈显示了加速老化试验前后的质量活性和ECSA。HGS: 空心石墨球。经Elsevier B.V.许可, 转载自参考文献[8], ©2018。

电化学测试中微克水平的需求是没有问题的。然而，对于燃料电池，需要至少克级或更多的催化剂，这就对控制复杂的合成过程以获得高质量的催化剂提出了挑战[40]。第二个困难是，一维催化剂各向异性的纳米结构比球形Pt/C纳米颗粒具有大得多的长径比，因此，使用针对Pt/C纳米颗粒催化剂优化的传统电极制备方法（即用催化剂墨水涂覆）很难将一维结构催化剂的优异催化性能在电极中完全呈现出来。在液体电解质中的半电池电化学测试中，旋转圆盘电极（RDE）方法使用厚度极薄的薄膜电极，该测试过程是在一个干净的环境中进行的，并且传质作用的影响可以忽略不计，因此可以很好地评估一维结构催化剂的优异催化活性。然而，燃料电池的实际运行环境要复杂得多，反应气体和生成的水的传质问题也都成为决定燃料电池在大电流密度运行时的性能的关键因素[41,42]。因此，需要设计新的电极结构平台，如基于NWA的三维有序电极结构，将一维催化剂的优异催化活性在燃料电池中完全呈现出来，从而实现大功率密度的运行。

#### 4.2. 单晶铂纳米线阵列电极

虽然多元醇法通常被用来合成单晶铂纳米线，但这种方法通常需要使用表面活性剂，如聚乙烯吡咯烷酮（PVP）来诱导Pt生长。另一种有机溶剂合成的方法——OAm法，也引起了极大的关注，尽管该反应不需要额外的表面活性剂或配体，但要完全去除吸附在表面的OAm分子以获得干净的纳米线仍然不是一件容易的工作。St-Pierre等[43]进行的研究表明，许多微量有机污染物对催化剂在燃料电池中的性能都有不利的影响；这

些影响在实际操作中对于低Pt催化剂负载电极更为突出，能够同时降低反应速率和增加传质阻力[44]。除了反应过程复杂以外，在有机溶剂中进行这些反应还需要较高的反应温度。相比之下，甲酸还原法简便易行，可以在接近室温的水溶液中生长纳米线，同时在纳米线生长后也更容易除去残留在表面的中间产物，即甲酸脱水产生的甲酸根阴离子，从而获得纯净的纳米线[45]。因此，甲酸还原法也被认为是用于材料制备的绿色合成方法[46–48]。关于铂基纳米线制备的各种方法的详细讨论和比较，见参考文献[49,50]。

##### 4.2.1. 基于单晶铂纳米线阵列的气体扩散电极

我们于2010年首次报道了基于单晶铂纳米线阵列的气体扩散电极[51]。直接以GDL为衬底，在室温下用甲酸还原法通过控制反应速率实现了在表面原位生长单晶铂纳米线阵列。虽然甲酸的具体还原机理目前还没有定论，但是一般认为，在还原过程中甲酸会脱水生成活性中间体或者CO，然后再被氧化生成CO<sub>2</sub>。而Pt作为面心立方（fcc）结构，相比于其他晶面，在{111}晶面上这种脱水作用最弱，而脱水生成的CO会牢固地吸附在晶面上从而阻止晶面的进一步生长[52]。因此，通过控制甲酸的脱水过程，例如，通过在较低温度下进行反应增加CO在晶面上的停留时间，铂就会趋于沿<111>晶向自生长形成一维纳米结构，最终在GDL表面形成铂纳米线阵列组成三维有序结构。这种方法得到的单晶铂纳米线直径约为4 nm、长度可以达到100~150 nm [51]。由于直接在GDL衬底上成核生长，铂纳米线与衬底接触良好，在超声处理下也很少从表面脱落。这种带有铂纳米

线阵列的GDL可以被直接用作PEMFC的气体扩散电极，与基于Pt/C颗粒催化剂制备电极的工艺流程相比，这种利用直接生长法制备铂纳米线阵列气体扩散电极的工艺可以一步完成，而且在整个过程中不产生任何游离的纳米颗粒（铂纳米颗粒具有细胞毒性，可对人体健康产生负面影响[53]）。该方法还省略了在碳载体上负载Pt、制备催化剂墨水 and 涂覆过程等步骤，从而使得电极制造过程更加简单并且更容易放大规模化。

与NSTF催化剂不同，由于铂纳米线阵列催化剂层中纳米线的直径较小，因此在纳米线之间不会形成比较窄的空间，同时加上催化剂层内高度开放的三维结构，很容易将产生的水排除，防止其积聚形成连续的水道，因此，不会像NSTF催化剂电极那样出现水淹的问题。然而，缺乏质子传输的水通道也意味着仍然需要在催化剂层中添加离子聚合物以构建质子传输的网络[54]。与

传统的Pt/C纳米颗粒电极相比，由于铂纳米线阵列催化剂层的开放结构，铂纳米线阵列电极需要相对较高的离子聚合物负载以实现最佳的功率性能[54,55]。在燃料电池长期运行过程中，由于离子聚合物的本身的衰变及其与纳米线表面的接触弱化，在催化剂层中使用离子聚合物也会加速电极性能衰退。基于碳负载的单晶铂纳米线（PtNW/C）制备的电极在燃料电池实际运行中的测试结果证实了离子聚合物与铂纳米线之间的接触作用相对较弱。Li等[56]分别使用PtNW/C和商用Pt/C纳米颗粒作为阴极催化剂构建了1.5 kW PEMFC电池堆。为了评估两种催化剂在实际运行中的稳定性，两个电堆分别在动态行驶循环的条件下运行了420 h来测试耐久性。结果表明采用PtNW/C催化剂的PEMFC电池堆的功率密度下降率为14.4%，只是略好于采用Pt/C纳米颗粒的PEMFC电池堆17.9%的下降率。在耐久性试验前后对阴极催化

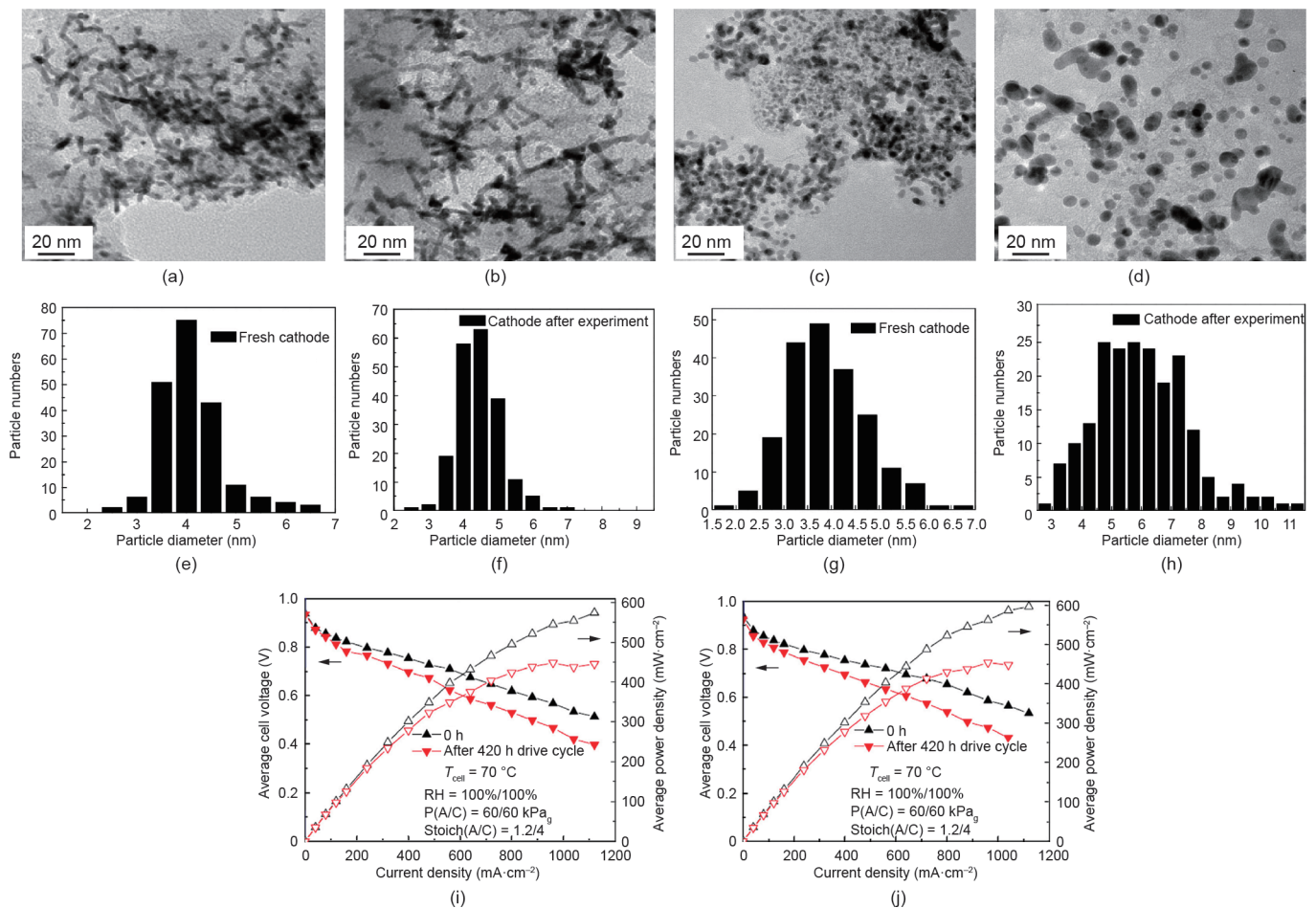


图9. 使用不同阴极催化剂的1.5 kW PEMFC电堆进行耐久性测试前和测试后催化剂退化对比：PtNW/C纳米线催化剂在测试前(a、e)和测试后(b、f)；Pt/C纳米颗粒催化剂在测试前(c、g)和测试后(d、h)。耐久性测试前后采用PtNW/C(i)和Pt/C(j)作为阴极催化剂的膜电极极化和功率密度曲线。测试条件：MEA活性面积为250 cm<sup>2</sup>；Nafion 212膜；阴极催化剂负载量为0.4 mg·cm<sup>-2</sup>；阳极：Pt/C HiSpec 4000 0.2 mg·cm<sup>-2</sup>；完全增湿H<sub>2</sub>/空气。RH：相对湿度；P(A/C)：阳极和阴极背压；Stoch(A/C)：阳极和阴极气体的化学计量比。经Elsevier B.V.许可，转载自参考文献[56]，©2015。



剂进行了透射电子显微镜 (TEM) 成像和粒度分布分析 (图9) [56], 与耐久性测试后铂纳米颗粒的严重长大和团聚相比, 铂纳米线只观察到微小的变化。PtNW 轻微的结构和形貌变化进一步证明了其优异的稳定性, 并表明铂纳米线电极的功率性能下降应主要归因于电极结构的退化, 即离子聚合物本身的老化及其与铂纳米线催化剂之间的接触退化。因此, 为了解决燃料电池电极特别是基于新型纳米结构催化剂电极的耐久性难题, 必须开展离子聚合物在催化剂表面的黏附作用的基础研究。

对以单层铂纳米线阵列作为催化剂的电极, 由铂负载量决定的最佳铂纳米线分布密度是获得高功率性能 PEMFC 的关键。增加催化剂负载量可以提升功率性能, 但过高的铂负载量容易形成铂纳米线团聚并降低催化剂利用率 (图10) [57]。因此, 为了在高催化剂负载量下获得高催化剂利用率, 在制备电极时需要优化铂纳米线的分布以尽量减少团聚。

在制备 GDL 时, 通常使用聚四氟乙烯 (PTFE) 对其进行疏水处理, 这样有助于排除 PEMFC 在运行中产生的水而使反应气体能够有效地扩散至催化层表面。但

是, 这种超疏水表面在甲酸还原过程中极难被反应的水溶液润湿, 惰性 GDL 表面能够提供的成核位点就非常有限, 最终大量纳米线集中生长在 GDL 表面上的少量晶核中, 导致形成尺寸较大的纳米线团聚体 [图10 (e)、(g)]。为了克服纳米线的团聚问题, 我们研究了几种方法来改善铂纳米线在催化层内的分布。

对 GDL 的微孔层 (MPL) 和碳纤维层的研究 [58] 表明, 碳纤维层几乎不影响纳米线的生长, 但微孔层表面的成核位点在控制铂纳米线阵列的生长中起着重要作用。高碳载量的厚微孔层会增大传质阻力, 但过低的碳载量又不能有效地覆盖碳纤维层表面, 导致铂纳米线生长到碳纤维层中, 从而降低电极的催化性能, 最终确定微孔层的最佳碳载量为  $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。实验研究了制造微孔层用到的两种炭黑颗粒 (CB): 一种是具有大量表面缺陷的炭黑颗粒; 另一种是具有惰性表面的乙炔黑 (AB)。结果发现, 当炭黑和乙炔黑含量相等时, 表面的孔隙率和成核位置最有利于铂纳米线阵列的生长。当炭黑含量大于乙炔黑时, 微孔层的亲水性得到增强, 促使反应溶液渗透到表面以下的深孔中, 在离子聚合物无法到达的

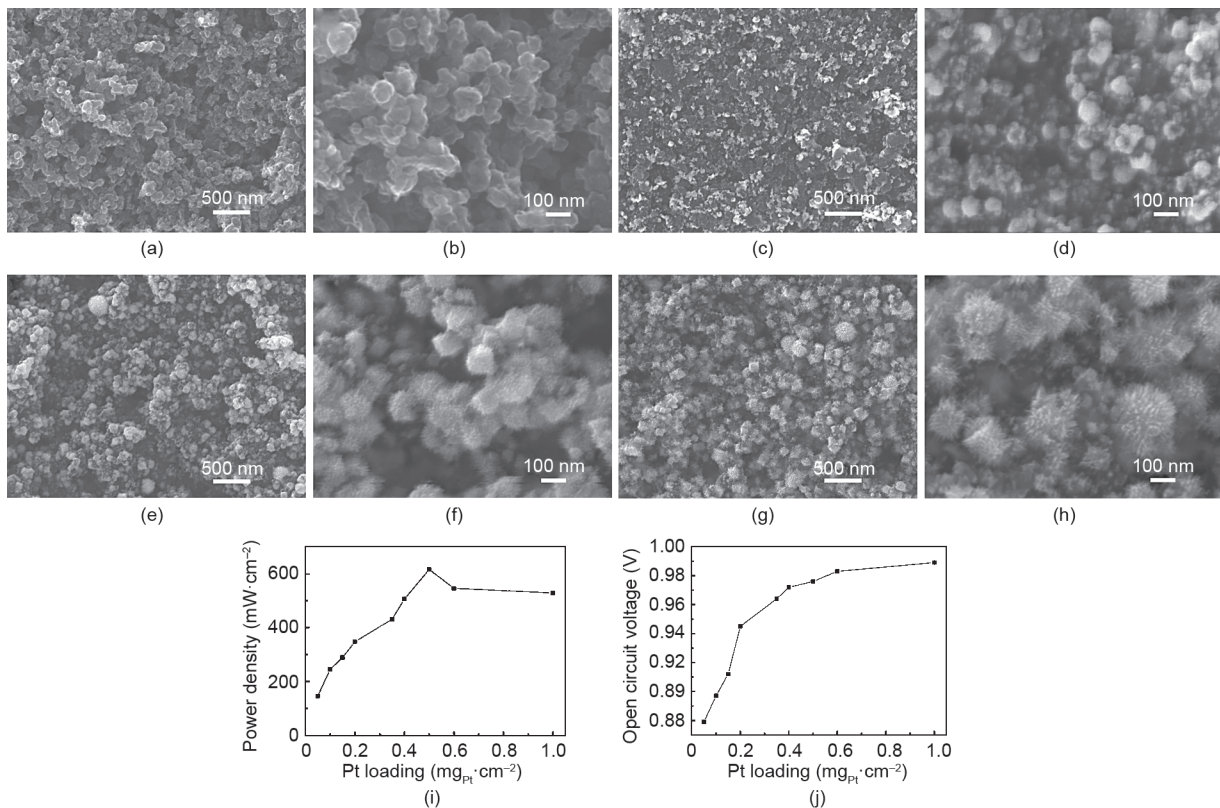


图10. (a, b) GDL表面的SEM图像。(c~h)不同催化剂负载量下铂纳米线气体扩散电极的SEM图像:(c, d)  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (e, f)  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (g, h)  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。不同催化剂负载量下的最大功率密度 (i) 和开路电压 (j)。测试条件: Nafion 212膜; MEA活性面积  $16 \text{ cm}^2$ ; 电池温度  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{空气}$ , 化学计量比1.5/2.0, 相对湿度50%, 背压0.15 MPa。经Hydrogen Energy Publications, LLC许可, 转载制自参考文献[57], ©2012。



位置生长纳米线，这对电极的催化性能贡献很小。相反，当乙炔黑含量较高时，形成的惰性微孔层表面上的成核位点较少，会导致纳米线分布不均产生团聚。与在微孔层中使用的超疏水黏合剂类似，为了在表面得到数量最多的成核位点，GDL中的聚四氟乙烯负载量需要保持在非常低的水平，同时也要足够有效防止PEMFC操作过程中出现水淹现象。

在GDL表面原位生长过程中的反应温度也会影响铂纳米线阵列的分布[图11(a)][59]。在较低的反应温度(15 °C)下，水与GDL表面的浸润度较低，能够获得用于晶体成核的缺陷位置很少，因此，仅有少量晶核生成，大量的铂纳米线最终形成了大的团聚体，降低了催化剂的利用率和电极的功率性能。而较高的反应温度能够提高反应水溶液与GDL表面的浸润度，最终改善铂纳米线阵列中表明的分布。但是，高温(50 °C)下会在反应溶液中发生均相成核反应直接生成纳米颗粒，而不是在GDL表面形成纳米线，这些纳米颗粒最终堆积在GDL表面上，会大大降低催化剂的有效利用率。在40 °C反应条件下可在GDL表面获得均匀分布的长度为10~20 nm的单晶铂纳米线阵列，这时得到的气体扩散电极在H<sub>2</sub>/空气PEMFC膜电极测试中表现出最高

的峰值功率密度。虽然膜电极中测得的铂纳米线阵列电极的ECSA (34.37 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)比Pt/C (TKK, 45.9%)纳米颗粒电极的ECSA (56.87 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)低得多(70 °C, 阳极和阴极分别为H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>)，但是单晶铂纳米线的比表面活性为Pt/C的三倍以上，最终测得的质量活性接近Pt/C的两倍[0.9 V下, 0.225 A·mg<sup>-1</sup>和0.118 A·mg<sup>-1</sup>, 图11(b)]。同时由于纳米线阵列的高传质性能，基于铂纳米线阵列气体扩散电极的膜电极在0.6 V下的功率密度达到0.82 W·cm<sup>-2</sup>，高于Pt/C纳米颗粒电极的0.74 W·cm<sup>-2</sup>[图11(c)]。2000次电位扫描循环(电压范围为0.6~1.2 V, 扫描速率为50 mV·s<sup>-1</sup>)下进行的耐久性评估显示，铂纳米线阵列气体扩散电极的衰减速度较慢，经加速老化实验处理后，其ECSA损失了48%，而Pt/C纳米颗粒电极的ECSA损失了67%。

尽管将反应温度控制在40 °C可以有效地改善铂纳米线在GDL表面的分布，但较小的温度可调控范围增加了电极的制备难度，因此需要引进其他的表面处理技术以实现常温下铂纳米线的可控生长。与铂相比，钯(Pd)具有更高的标准还原电位，更容易被还原，同时又具有更好的可浸润性[60-62]，所以钯纳米颗粒曾被用作纳米晶种来诱导树枝状铂钯双金属纳米结构在石墨

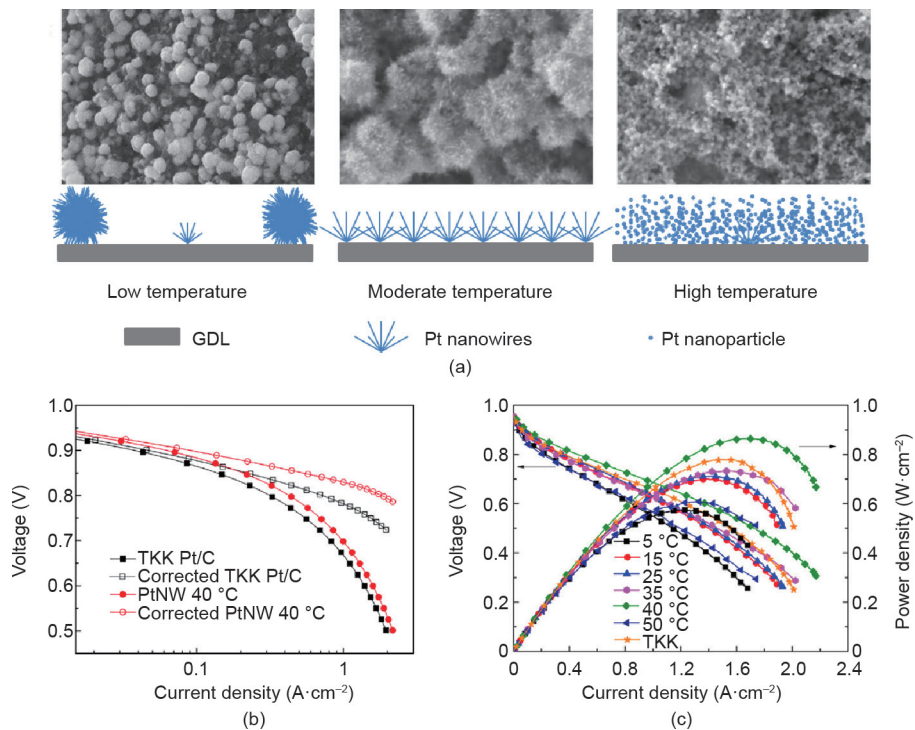


图11. (a) 低温、中温和高温情况下，利用甲酸还原法在GDL表面生长的铂纳米结构的SEM图像和示意图。(b) 将Pt/C和PtNW气体扩散电极作为阴极的MEA的用于确定质量活性的原始和校正后的极化曲线，测试条件：80 °C，0.15 MPa<sub>abs</sub>，100%相对湿度的H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>，化学计量比为2/9.5 (Nafion 212膜，膜电极有效面积为16 cm<sup>2</sup>)。 (c) MEA极化曲线，阴极为Pt/C (TKK)和不同温度下得到的PtNW气体扩散电极。测试条件：70 °C，100%相对湿度的H<sub>2</sub>/空气，化学计量比为1.3/2.4，背压为0.2 MPa。经Elsevier B.V.许可，转载自参考文献[59]，©2015。

烯纳米片上的生长。此外，与钯复合也可以提高铂的催化活性和稳定性。因此，在GDL表面引入了钯纳米颗粒作为晶种来改善铂纳米线的分布[63]。结果表明最佳的钯含量为5 at%，此时能够在GDL表面获得相对均匀分布的铂钯纳米结构，但纳米线的长度会缩短到5~20 nm形成枝晶状的纳米结构[图12 (a)] [63]。改善后的分布增大了电极的功率密度(0.6 V下从0.64 W·cm<sup>-2</sup>提高到0.73 W·cm<sup>-2</sup>)和ECSA(阴极的ECSA从14.70 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>增加到22.40 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)，尽管这些值仍低于在40 °C下得到的铂纳米阵列电极的水平[图12 (b)、(c)]。然而，在耐久性测试中，基于铂钯枝晶状纳米结构电极的功率密度呈现出的衰减比例(20.1%)大于铂纳米线阵列电极(12.7%)。与铂相比，测得的铂钯纳米结构电极的ECSA下降幅度仍然较小，同时一般也认为铂钯混合物的稳定性要强于铂本身，由此推断出现功率密度下降幅度较大的主要原因是由铂钯催化剂层的结构退化导致的，详细的机理仍需进一步研究确认。

利用钯纳米颗粒作为晶种虽然可以改善铂纳米线阵列的分布，但也会降低电极在实际运行中的耐久性，于是等离子体表面处理技术被作为替代方案进行了研究。等离子体表面处理是一种有效的固体表面活化技术。因为GDL表面处理的温度不能过高，否则会损害其内部结构，于是采用低温活性屏等离子体渗氮技术来对GDL表面进行活化，以实现铂纳米线阵列的原位均匀生长[64,65]。活性屏等离子体渗氮与普通的氧化活化方法不

同，氧化活化使用的强酸会破坏整个GDL内部所有孔道的表面特性，而活性屏等离子体渗氮处理只涉及GDL的最顶端表面(通常为表面的5~50 nm)，而不改变GDL内部的所有特性。于是利用活性屏等离子体渗氮活化技术对GDL在120 °C下的N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>混合气体环境中进行了表面处理。经过这种处理后，XPS分析证明了几种类型的官能团出现在GDL表面，包括C-N、C=N和O-H，这增加了表面活性并促进在整个GDL表面上均匀分布成核，从而避免铂纳米线生长成大的团聚，提高了催化剂在电极中的利用率[图13 (a)、(b)] [64]。此外，活性屏等离子体渗氮处理在GDL表面引入的氮(N)掺杂和缺陷会促进铂原子在甲酸还原过程中形成微小的晶核，诱导铂晶体生长成平均直径为3.0 nm的超细铂纳米线[图13 (c)、(d)]。这种直径较小的铂纳米线具有较大的比表面积，在膜电极测试中呈现出与Pt/C纳米颗粒相似的ECSA值[分别为25.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和25.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>，图13 (e)]。改善后的催化剂利用率和增大的ECSA最终提高了电极的功率性能，作为氧化还原反应的阴极在膜电极测试[直接甲醇燃料电池(DMFC)]中表明，在1/2的铂负载量下，基于铂纳米线阵列阴极(2 mg·cm<sup>-2</sup>)的膜电极的功率密度(0.4 V, 64 mW·cm<sup>-2</sup>)高于负载量为4 mg·cm<sup>-2</sup>的Pt/C纳米颗粒电极(0.4 V, 47 mW·cm<sup>-2</sup>) [图13 (f)]。

#### 4.2.2. 基于催化剂涂覆膜的单晶铂纳米线阵列电极

与气体扩散电极方法相比，催化剂涂覆膜(CCM)或转印法制备的电极能够优化聚合物电解质膜与催化剂层之间的接触，提高MEA的功率性能[2]。对于基于单晶铂纳米线阵列的气体扩散电极来说，GDL不平整的微孔层表面[图7 (a)，图10 (a)、(b)]使纳米线阵列的顶端很难处于同一水平线上，因此，当其被热压到聚合物电解质膜上时，即使在气体扩散电极表面涂上一层离子聚合物，也只有部分纳米线能与聚合物电解质膜保持良好的接触。但是，如果纳米线阵列直接生长在聚合物电解质膜或平整的转印基底表面上，这种情况将得到改善。

Nafion膜广泛用于制备PEMFC，它是由亲水的磺酸官能团改性的聚四氟乙烯框架组成。由于惰性框架结构的存在，聚合物电解质膜表面不具备用于生长纳米线阵列所需的均匀分布的成核位点。为了克服这一困难，我们的合作者Sui等[66]和Yao等[67]在聚合物电解质膜表面添加了一个较薄碳粉过渡衬底层来生长铂纳米线阵列。这种碳粉层的表面与GDL微孔层的结构类似，不

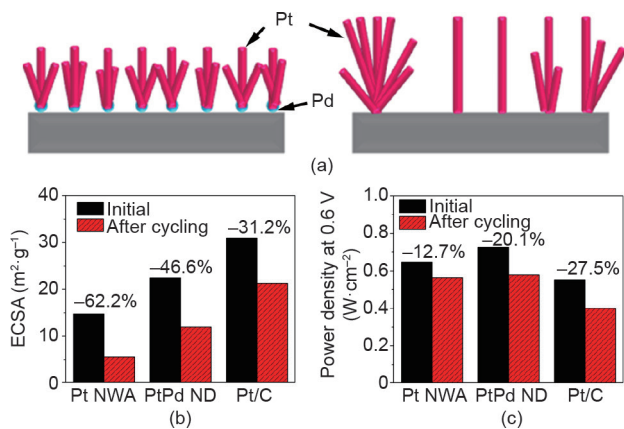
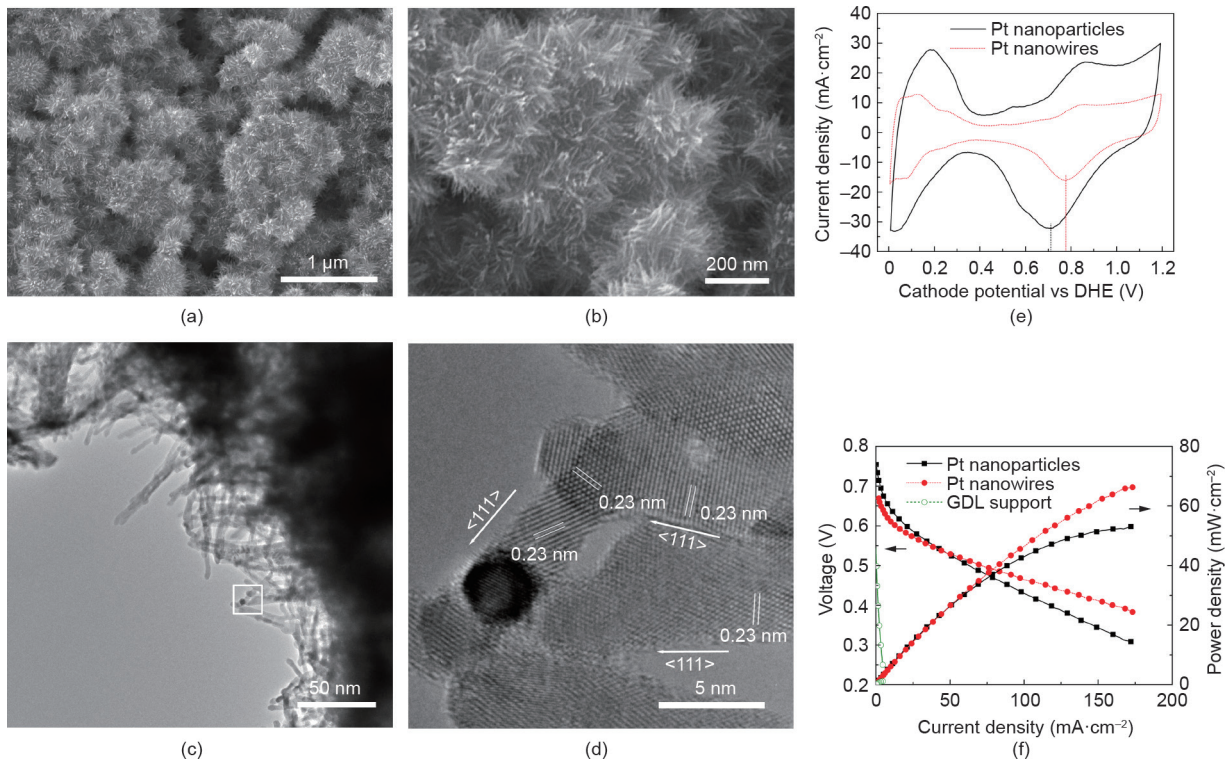


图12. (a) 使用钯纳米颗粒晶种在GDL上改善铂纳米线分布的示意图。ECSA (b) 与电位循环耐久性测试前后基于枝晶状铂钯纳米结构(ND)(原子数分数为5%的钯)、铂纳米线阵列和Pt/C纳米颗粒气体扩散电极的MEA的功率密度(c)对比。测试条件: Nafion212膜; MEA有效面积为16 cm<sup>2</sup>; 电池温度为70 °C; CV测试使用H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; 极化曲线测试是在背压0.2 MPa、化学计量比1.3/2.4及100%相对湿度的H<sub>2</sub>/空气条件下进行。电位循环扫描耐久性测试条件: 电压范围0.6~1.2 V, 扫描速率50 mV·s<sup>-1</sup>, 循环3000次。经Elsevier B.V.许可, 转载自参考文献[63], ©2016。





**图13.** 原位生长在活性屏等离子氮化处理的GDL表面上的铂纳米线。(a、b) GDL表面的铂纳米线阵列的SEM图像。(c) 从铂纳米线阵列气体扩散电极上刮取的铂纳米线的TEM图像。(d) 为(c)中白方块所示区域的HR-TEM图像,显示了沿<111>晶体方向生长的单晶铂纳米线。(e) 阴极循环伏安曲线。(f) 膜电极在直接甲醇燃料电池中的极化曲线:膜电极的阴极分别为铂纳米线阵列电极( $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、Pt/C纳米颗粒电极(JM的直接甲醇燃料电池阴极,  $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )和等离子处理的GDL。测试条件:膜电极面积为 $5 \text{ cm}^2$ ; Nafion 117膜; 电池温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; JM阳极( $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。CV测试时阴极为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的超纯水,阳极为未加湿的氢[流速为每分钟100标准立方厘米(sccm)]。极化曲线测试时阳极为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇(流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),阴极为无加湿空气(流速为100 sccm)。DHE: 动态氢电极。经Springer Nature Limited许可,转载自参考文献[64], ©2014。

同的是,平坦的聚合物电解质膜表面和较薄厚度的碳粉层使其表面相对可以更平整[66,67]。然后他们采用相同的甲酸还原方法将铂纳米线阵列生长到碳粉层上。带有衬底层和铂纳米线阵列的聚合物电解质膜可以直接作为半个膜电极用于PEMFC测试。基于测定的膜电极功率性能,分别对碳粉衬底层的厚度以及涂覆在催化剂层上的离子聚合物和铂纳米线的负载量进行了优化[68,69]。结果证明,为使催化剂层内的三相反应界面最大化,控制碳粉衬底层的结构十分关键,为此从几个方面进行了研究,包括:

(1) 使用超薄碳粉衬底层时,铂纳米线在整个催化剂层里会成均匀分布的状态,但是由于成核位点有限,而所有的铂纳米线都被限制在一个很薄的层里,导致许多大的团聚体出现,从而会部分堵塞孔道。另一方面,如果衬底层过厚,反应溶液会渗透到衬底中,形成很厚的催化剂层,这时的铂纳米线从表面到深层呈梯度分布状态,导致存在于内部的催化剂利用率过低。

(2) 过高的铂负载量会造成大量铂纳米线团聚体出现,导致ECSA过低,传质阻力大,催化剂利用

率低。在PEMFC测试中,当催化剂层的铂负载量为 $0.30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,衬底层中碳粉的负载量为 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,测得的功率密度最高。

(3) 混合到碳粉衬底层中的离子聚合物的最佳含量为10%左右(质量分数,相比衬底层中的碳),而涂覆在铂纳米线阵列催化剂层表面的离子聚合物的最佳含量大约为8%(质量分数,相比铂负载量)。碳粉衬底层中Nafion离子聚合物的含量也可以起到控制表面成核位点数量的作用,能够调节铂纳米线的团聚和分布状态。将离子聚合物涂覆在铂纳米线阵列的表面可以改善质子传导性能,但是使用过量的离子聚合物也会堵塞部分孔道,增加传质阻力。也可以用Pt/C纳米颗粒催化剂代替衬底层中的碳粉作为纳米线生长的晶种[70],这样可以使铂纳米线阵列催化剂层中铂的最佳负载量降低到 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。然而,与以碳粉为衬底生长的铂纳米线相比,Pt/C衬底上的铂纳米线晶体结构有序度有所降低,纳米线长度更短,催化活性也更低。

为了进一步改善铂纳米线与聚合物电解质膜之间的接触,对转印法制备铂纳米线阵列电极进行了研究



[71–73]。将碳粉层涂覆到转印衬底（如聚四氟乙烯膜）上，然后通过相同的甲酸还原方法生长纳米线阵列，最后通过热压转印到聚合物电解质膜上制备膜电极。研究发现，这时在碳粉层中引入少量的Pt/C纳米颗粒可以促进铂纳米线阵列的均匀生长。在碳含量为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的碳粉层中，Pt/C的最佳负载量为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 $\text{H}_2/\text{空气}$  PEMFC测试中，当阴极的铂总负载量为 $0.205 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时（Pt/C纳米颗粒在碳粉层中为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，铂纳米线阵列负载量为 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ），其峰值功率密度与催化剂负载量为 $0.40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的Pt/C纳米颗粒电极的峰值功率密度接近，在 $0.9 \text{ V}$ 电压下的比质量电流密度（ $89.56 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ）超过Pt/C纳米颗粒电极（ $42.58 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ）的两倍（图14）[73]。这些发现表明转印法在制备铂纳米线阵列电极方面具有巨大潜力。

#### 4.3. 基于铂基纳米管阵列的电极

铂基纳米管是一种一维纳米结构，拥有和纳米线相似的优点。与铂纳米颗粒相比，铂基纳米管不易溶解，不易团聚，不易发生Oswald熟化。此外，纳米管表面积大，更容易制备成合金以增强催化剂活性。由于这些优势，铂和铂合金纳米管阵列也被用于制备PEMFC电极。

Galbiati等[74,75]和Marconot等[76]用多孔阳极氧化铝（AAO）模板法制备了铂基纳米管阵列电极。首先用原子层沉积（ALD）[74]或电子束蒸发（EBE）[75]技术将铂沉积到阳极氧化铝模板孔洞的内壁上，然后用热压法将负载有铂的阳极氧化铝模板转印到聚合物电解质膜表面，再用氢氧化钠去除阳极氧化铝模板后可以得

到电极。利用该方法，根据阳极氧化铝模板的孔径大小，可以获得外径为 $150\sim 180 \text{ nm}$ 、壁厚约 $20 \text{ nm}$ 的铂纳米管阵列。虽然催化剂的表面利用率较高（比Pt/C高出160%），但较大的直径也造成较小的ECSA。为了进一步提高其比表面积和质量活性，研究人员首先用阳极氧化铝模板制备铜（Cu）纳米线，然后与氯铂酸盐通过电流置换反应生成铂铜纳米管阵列（PtCu NTA）[76]。制备得到的纳米管平均直径为 $30 \text{ nm}$ ，管壁由 $3 \text{ nm}$ 铂铜合金纳米颗粒构成。实验最终得到了由纳米管阵列组成的 $2 \mu\text{m}$ 厚的催化剂层，纳米管之间的距离为 $60 \text{ nm}$ （约每平方厘米 $3.2 \times 10^{10}$ 个纳米管）。在 $0.9 \text{ V}$ 电压下的阴极氧化还原反应中，对于PtCu纳米管，测得的比活性（ $2.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）比Pt/C催化剂（ $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）高出10倍，其中MEA测试是在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.5 \text{ bar}$ 和完全润湿的 $\text{H}_2/\text{O}_2$ 环境中进行，催化剂负载量为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但是在 $\text{H}_2/\text{空气}$ 测试中并没有显示出改善效果。

相比于牺牲阳极氧化铝模板法，结合水热合成和PVD技术的制备方法也被用来制造基于铂钴双金属纳米管阵列的电极[77]。这种方法首先用水热法在衬底上生长出 $\text{Co-OH-CO}_3$ 纳米线阵列作为模板，接着利用磁控溅射技术在纳米线表面沉积铂层，然后对铂和钴进行热退火处理合金化以增强催化活性，在转印到聚合物电解质膜上进行酸洗去除模板，就可得到铂铜纳米管阵列电极，整个制备流程如图15（a）[77]所示。制备的催化剂层厚度约为 $300 \text{ nm}$ ，铂钴纳米管平均直径为 $100 \text{ nm}$ ，壁厚为 $17 \text{ nm}$ 。在单电池测试中，带有铂钴纳米管阴极（ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理）的MEA在催化剂负载量为 $0.0527 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，测得的峰值功率密度为 $0.758 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，

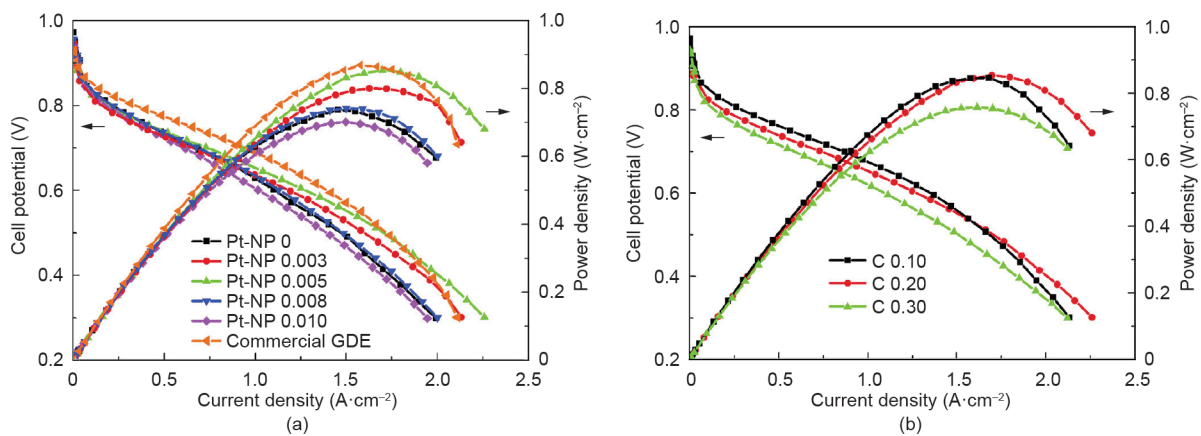


图14. MEA的极化曲线和功率密度曲线，其中阴极由Pt/C纳米颗粒气体扩散电极或铂纳米线阵列电极制成，用于后者生长的碳粉衬底层中Pt/C的含量为 $0\sim 0.010 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a)，碳负载量为 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 或 $0.30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)，所有电极催化层中的铂纳米线负载量均为 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。碳粉衬底层中的碳和Pt/C的负载量分别为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a)和 $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)。测试条件：Nafion 212膜；膜电极有效面积为 $10 \text{ cm}^2$ ；电池温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ；化学计量比为 $1.5/2.0$ 的 $\text{H}_2/\text{空气}$ ， $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加湿，背压为 $0.1 \text{ MPa}$ 。经Hydrogen Energy Publications LLC许可，转载自参考文献[73]，©2018。

相比之下, Pt/C阴极在催化剂负载量 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的峰值功率密度为 $0.841 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  [JM的Pt/C, 70% (质量分数)] [图15 (b)]。铂钴纳米管阴极具有极好的耐久性, 在加速老化试验后 (扫描电位在 $0.6 \text{ V}$ 和 $1.0 \text{ V}$ 之间, 循环5000次, 扫描速率 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ), 基于铂钴纳米管阴极的膜电极的最大功率密度为 $0.458 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 远高于基于Pt/C阴极的 $0.196 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但是, 在Co-OH- $\text{CO}_3$ 纳米线的制备过程使用了有毒的氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 这在一定程度上降低了该工艺在实际使用中的潜力。

## 5. 挑战和机遇

### 5.1. 当前一维纳米结构阵列电极的局限性

#### 5.1.1. 电化学表面积过小

单晶铂基纳米线电极面临的主要挑战是催化剂纳米线的直径过大导致ECSA过小。我们记录到的最大ECSA来自在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下GDL上原位生长的铂纳米线阵列, 为 $34.37 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 仅是Pt/C纳米颗粒催化剂的一半。但在这种情况下, 纳米线的长度已经缩小到了 $20 \text{ nm}$ 以下。为了开发高性能的燃料电池, 必须要增大ECSA, 因此有必要制备更小直径的纳米线, 最终得到基于超细锯齿状铂纳米线的阵列, 比如, 报道的直径为 $2.2 \text{ nm}$ 的锯齿状铂纳米线的ECSA高达 $118 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 大于Pt/C纳米颗粒催化剂的ECSA, 这些纳米线也是目前质量活性最高 ( $13.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的催化剂 (图8)。

作为最有前景的催化剂结构, 锯齿状超细铂纳米线是许多科研团体和燃料电池制造商的开发研究对象, 以期能够进行规模化生产从而推动下一代PEMFC的研发

进程。将锯齿状铂纳米线的优异催化活性完全在电极上呈现出来, 实现PEMFC在高功率密度下的长期稳定运行是当前急需解决的难题[4]。基于纳米线阵列的三维有序电极结构适用于锯齿状铂纳米线, 但是当前锯齿状铂纳米线的制备方法限制了其进一步发展。当前的制备过程需要首先制备出铂-过渡族金属合金纳米线, 然后完全浸出过渡金属得到锯齿状铂纳米线。目前采用的油胺工艺制备和分离过程都过于复杂且效率较低, 无法满足PEMFC的实际应用需要。并且, 受到合成原理的限制, 油胺工艺实际上很难在衬底上生长出纳米线阵列。

甲酸还原法制备铂纳米线阵列电极的工艺简单并且环保, 但是除了通过生长衬底的表面处理 (如活性屏离子渗氮活化) 来改善铂纳米线的分布状态之外, 还有许多技术需要突破, 以实现纳米线分布的精确控制和纳米线表面结构的精准调控, 进而得到具有极小传质阻力的理想设计的三维结构电极。该方法有可能被用于基于超细锯齿状铂纳米线阵列电极的制备, 但是, 在室温下, 使用甲酸这种弱还原剂需要在缓慢的还原速率下才能形成铂纳米线, 这种情况下甲酸的还原电势不足以同时还原铂和过渡族金属离子, 因此无法得到单晶铂合金纳米线。我们尝试过将镍 (Ni) 前驱体浸渍在铂纳米线阵列表面, 然后期望通过氢还原制备PtNi纳米线[78]; 然而, 结果发现, 形成镍合金仍然需要的较高的处理温度 (约 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 超出了铂纳米线能够承受的保持结构不变的最大温度范围。结合水热还原工艺在耐高温的金属衬底 (如SS或Al) 上生长处理得到铂基合金纳米线阵列, 然后通过转印法有可能制备出基于超细锯齿状铂纳米线阵列的电极, 但这种工艺的可行性需要实验证实, 同时工

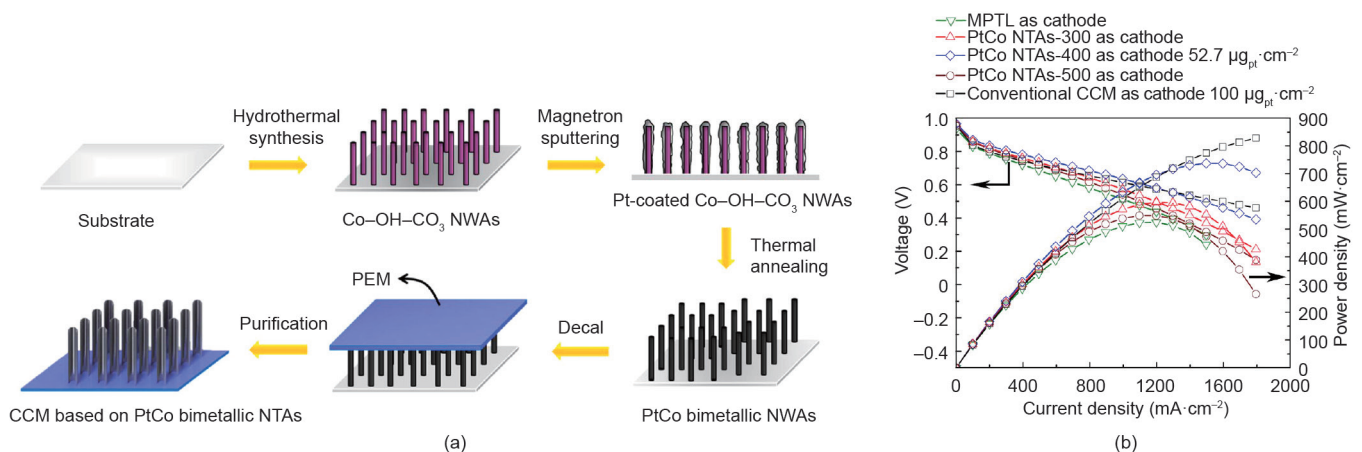


图15. (a) 基于铂钴纳米管阵列制造膜电极的示意图。(b) 基于铂钴纳米管阴极的膜电极的性能比较, 铂钴纳米管在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行退火处理。测试条件: Nafion 212膜; 膜电极有效面积为 $2.56 \text{ cm}^2$ ; 电池温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , 相对湿度为 $80\%$ , 背压为 $0.2 \text{ MPa}$ 。转载自参考文献[77], 经Elsevier Ltd.许可, ©2017。

艺的后续规模化也仍是一个重大挑战。

基于纳米结构化薄膜催化剂层的电极是制备垂直排列的一维纳米结构电极的重要方法。得益于PVD法,这种电极制备工艺已被证实具备规模化制造膜电极的能力,但是这种方法也面临着诸多问题。为了防止燃料电池运行过程中聚合物晶须被腐蚀,薄膜催化剂层必须覆盖聚合物晶须的整个表面。组成薄膜催化剂层的晶须状催化剂纳米结构尺寸较大(约9 nm)导致ECSA过低。另一个主要问题是,覆盖聚合物晶须的薄膜催化剂层表面具有亲水性,相互之间形成的空间在燃料电池运行时引发严重的水淹问题。针对这些问题,3M公司对这种电极结构进行了一些改进,例如,在阳极使用具有梯度结构的GDL来改善水管理,将浸出法和退火法相结合以改善催化剂表面的亲水性能等。但是,这些方法也破坏了形成这种独特电极结构所依仗的一些优点。因此,将这种电极真正转变成商业应用仍然需要大量努力。

### 5.1.2. 催化剂负载量的限制

铂纳米颗粒附着的一维载体阵列电极是PEMFC研究的热门方向,包括聚合物阵列、CNT阵列、二氧化钛纳米管和纳米棒阵列等。此类电极可以使用尺寸较小的催化剂纳米颗粒获得相对较大的ECSA,并且操作过程容易控制。但是,为了保持催化剂纳米颗粒良好的分散性并防止团聚,只能使用很低的催化剂负载量(图6)。这虽然可以达到美国能源部设定的PEMFC催化剂质量活性指标,还可以实现较高的比质量功率密度,然而,实际应用中这种电极结构很难达到所需要的高功率密度。例如,当铂负载量增加到 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,与Pt/C电极相比,纳米颗粒附着的载体阵列电极的功率密度往往会低很多。为了克服该缺点并解决超小尺寸催化剂纳米颗粒本身的不稳定性,可以用一维纳米结构催化剂替代,但是相比于目前对自支撑一维催化剂纳米结构阵列电极的了解,在载体阵列上用一维纳米结构催化剂替代纳米颗粒后很难保持其较大ECSA的优势。此外,还需简化繁琐复杂的制备过程,以及解决聚合物晶须和金属氧化物载体的固有导电性低的问题。

### 5.1.3 机械稳定性

在膜电极制备过程中,气体扩散电极法和转印法通常都需要热压,这对保持一维纳米结构阵列的完整性提出了挑战。用扫描电子显微镜(SEM)分析纳米结构化薄膜电极[19]、铂纳米线[54,73]和铂钴纳米管[77]阵列

电极的结果表明,热压后整个阵列结构会发生一定程度的变形,并且一维纳米结构间的构成空隙也会发生轻微变化,但是整个电极结构的完整性并不会遭到破坏。目前基于模版法制备催化剂纳米管阵列电极的过程复杂烦琐,得到的纳米管管壁过厚[79,80]。为提高电极的催化活性需要发展具有超薄管壁的纳米管,为此需要进一步解决其机械强度变弱的问题。可以通过在线SEM或原子力显微镜(AFM)直接观察电极结构中压力下的结构变化情况,以获得更深入的了解,为未来设计提供参考。

## 5.2. 电极结构研究

为了进一步改进三维有序结构电极,需要对其结构与性质之间的关系有基本的了解,其中包括电荷和传质阻力引起的电压损失,以及离子聚合物在催化剂表面和催化剂层内的分布规律,在此基础上才能使得通过控制电极结构设计来预测其功率性能成为可能。数值模拟技术的最新进展[81,82],特别是人工智能技术(AI)的发展[83],使得这一设想成为可能。

### 5.2.1. 传质作用

许多研究指出,基于一维纳米结构阵列的三维有序电极具有定向的催化剂结构和空隙,可以改善传质性能。但是,PEMFC阴极的氧气传质阻力是一个非常复杂的参数,包括体相(分子)扩散、Knudsen扩散和界面效应(即透过催化剂-离子聚合物-水界面的氧气渗透)的传输阻力[84]。体相扩散阻力与压力有关,而Knudsen扩散阻力和界面扩散阻力与压力无关。三维有序电极结构可以促进氧气的传输,降低体相和Knudsen扩散阻力,但是其对通过催化剂表面离子聚合物层氧气传输的影响,目前还没有明确的了解。尽管一些研究表明,通过测试不同进气速率和化学计量比下的极化曲线,可以对电极中不同传质作用的贡献进行量化,但是目前还没有任何关于一维结构阵列电极的报道[85]。为了设计基于最高活性催化剂(即基于超细锯齿状铂纳米线阵列,虽然目前尚未实现)的高性能电极,很有必要对三维有序电极中不同传质作用的贡献进行量化研究。

### 5.2.2. 一维结构上的离子聚合物分散

在低催化剂负载/高电流密度工作的燃料电池阴极中,通过催化剂表面离子聚合物层的氧气的传质阻力导致的电压损失很大[86,87]。这种损失很大程度上取决于离子聚合物在催化剂表面的分布情况,其分布会严重影



响到催化剂层内用于质子传导的离子聚合物网络的建立。因此，离子聚合物在催化剂表面上的分布情况极大程度上决定了电极的质量和电荷传输阻力。

由于形貌结构、催化剂的表面特性和电极结构的不同，一维纳米结构，尤其是纳米线催化剂阵列与离子聚合物在其表面的表面接触与常规Pt/C纳米颗粒的情形差别很大。对于具有晶面择优取向的一维催化剂纳米结构（如单晶铂纳米线的{111}面和锯齿状铂纳米线的高指数晶面）这一点尤为突出，它们的表面特性决定了离子聚合物中磺酸根离子在其表面的吸附位置并最终影响离子聚合物在表面的黏附力[13]。此外，相比于Pt/C纳米颗粒电极，基于一维纳米结构阵列电极的催化剂层一般厚度很小，在PEMFC操作过程中单位体积生成的水的量要高20~30倍，这会导致离子聚合物在分布、膨胀、收缩和降解等各方面表现出完全不同的行为。Ott等[88]的最新研究表明，碳载体的氮掺杂可以大大改善离子聚合物在Pt/C催化剂颗粒表面的分布，使得在使用纯铂催化剂的情况下功率密度达到创纪录的 $1.39 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  [测试条件： $1.4 \text{ cm}^2$  MEA； $10 \mu\text{m}$ 厚的GORE MX20.10的膜；温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ； $\text{H}_2/\text{空气}$ ：相对湿度100%； $0.23 \text{ MPa}_{\text{abs}}$ ；阴极为改性催化剂，负载量为 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ；阳极为TKK Pt/C 19.7%（质量分数）催化剂，负载量为 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]。该发现表明了理解离子聚合物在电极结构中一维催化剂结构表面和一维催化剂阵列内的分布状态的重要性，以及调控催化剂纳米结构表面对改善其与离子聚合物相互作用的巨大潜力。采用纳米力学的手段和方法探测分子间作用力和界面作用力[89]，并且通过监测在燃料电池运行过程中离子聚合物的行为变化，进一步了解离子聚合物与各种催化剂纳米结构表面的相互作用，可以为指导基于一维催化剂阵列电极的设计和开发提供宝贵的参考。

### 5.2.3. 离子液体表面改性

近年来，除了对新型催化剂纳米结构和电极制备技术的研究外，人们还研究了质子型离子液体（IL）对催化剂表面和电极结构进行改性。位于催化剂纳米结构介孔内的活性催化位，由于介孔的孔径尺寸过小，相对较大的离子聚合物（如Nafion）使得它们很难渗透到孔内接触到这些活性位点，而离子液体很容易渗透到这些介孔内，得益于它们优异的氧溶解度和扩散性，有助于让活性催化位点的作用发挥到最大[90]。因此，利用离

子液体修饰催化剂可以在一定程度上提高它们在电极中的利用率。此外，使用疏水型的离子液体修饰催化剂时，可以有效地隔离催化剂表面在燃料电池运行过程中与酸性水直接接触[41,91]，并且可以阻止生成的水在催化剂表面聚集，从而改善氧气在电极中的传质阻力[92]。尽管在PEMFC中利用离子液体修饰催化剂的增强机理仍存在很多争议，但在某些方面的改善作用已经得到了证实，其中一个典型的例子是，基于表面保护和介孔渗透所起到的改善作用让离子液体修饰成为改性低成本、高孔隙度的非贵金属催化剂[基于金属-有机骨框架(MOF)的FeCN和CoCN]在PEMFC中应用的一种理想方法，尤其是解决在酸性运行环境中腐蚀所导致的稳定性较差的问题。不过，尽管有些研究根据PEMFC的测试结果证明了用于修饰铂基催化剂时离子液体具有优异的稳定性，但是在严苛的燃料电池运行环境下离子液体的浸出效应和在长期使用过程中的蒸发消失效果仍然是未知的[91,92]。作为一项新兴的研究方向，关于这一领域的研究工作越来越多，期望这些难题可以得到阐明和解决。

## 6. 结论

本文综述了用于PEMFC的基于一维纳米结构阵列的三维有序电极的设计和现状。从最早的纳米结构薄膜催化剂电极到基于碳和二氧化钛纳米管阵列载体附着的铂纳米颗粒电极，再到基于铂纳米线阵列和铂纳米管阵列的自支撑电极，这一领域已取得了重大进展。具有三维有序结构的超薄催化剂层赋予了电极在实际运行中更好的传质性能，能够有效地暴露活性催化位点以提高催化剂的利用率。实验结果证明了其优异的催化性能和耐久性，显示出了在PEMFC中应用的巨大潜力。但是，作为近年来开发的相对较新的研究领域，基于一维催化剂阵列的三维有序电极的发展仍然面临很大的挑战，尤其是受限于一维纳米结构的较大尺寸导致的电化学活性面积过低的问题。考虑到超细锯齿状铂纳米线具有较大的ECSA和超高的氧还原反应质量活性，因此开发基于超细锯齿状铂纳米线阵列的电极是一个潜在的应对方案。除此之外，需要进一步了解离子聚合物与一维催化剂表面的相互作用以及一维催化剂阵列电极中氧传质阻力的量化分析，以指导设计在大电流密度下运行的具有超低催化剂负载量的新一代质子交换膜燃料电池电极。

## 致谢

感谢英国工程与自然科学研究理事会的支持（EPS-RC）（EP/L015749/1）

## References

- [1] Di Marcoberardino G, Chiarabaglio L, Manzolini G, Campanari S. A Technoeconomic comparison of micro-cogeneration systems based on polymer electrolyte membrane fuel cell for residential applications. *Appl Energy* 2019;239:692–705.
- [2] Barbir F. PEM fuel cells: theory and practice. 2nd ed. Boston: Elsevier Academic Press; 2013.
- [3] Papageorgopoulos D. Fuel cell R&D overview [presentation]. In: Proceedings of the 2019 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting; 2019 Apr 29–May 1; Crystal City, VA, USA; 2019.
- [4] Stephens IEL, Rossmeisl J, Chorkendorff I. Toward sustainable fuel cells. *Science* 2016;354(6318):1378–9.
- [5] Gittleman CS, Kongkanand A, Masten D, Gu W. Materials research and development focus areas for low cost automotive proton-exchange membrane fuel cells. *Curr Opin Electrochem* 2019;18:81–9.
- [6] Wang W, Lv F, Lei Bo, Wan S, Luo M, Guo S. Tuning nanowires and nanotubes for efficient fuel-cell electrocatalysis. *Adv Mater* 2016;28(46):10117–41.
- [7] Kiani M, Zhang J, Luo Y, Jiang C, Fan J, Wang G, et al. Recent developments in electrocatalysts and future prospects for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Energy Chem* 2018;27(4):1124–39.
- [8] Escudero-Escribano M, Jensen KD, Jensen AW. Recent advances in bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction: design principles, structure-function relations and active phase elucidation. *Curr Opin Electrochem* 2018;8:135–46.
- [9] Shao M, Chang Q, Dodelet JP, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Rev* 2016;116(6):3594–657.
- [10] Sui S, Wang X, Zhou X, Su Y, Riffat S, Liu CJ. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *J Mater Chem A* 2017;5(5):1808–25.
- [11] Li C, Tan H, Lin J, Luo X, Wang S, You J, et al. Emerging Pt-based electrocatalysts with highly open nanoarchitectures for boosting oxygen reduction reaction. *Nano Today* 2018;21:91–105.
- [12] Li Y, Guo S. Noble metal-based 1D and 2D electrocatalytic nanomaterials: recent progress, challenges and perspectives. *Nano Today* 2019;28:100774.
- [13] Pan L, Ott S, Dionigi F, Strasser P. Current challenges related to the deployment of shape-controlled Pt alloy oxygen reduction reaction nanocatalysts into low Pt-loaded cathode layers of proton exchange membrane fuel cells. *Curr Opin Electrochem* 2019;18:61–71.
- [14] Li M, Zhao Z, Cheng T, Fortunelli A, Chen CY, Yu R, et al. Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science* 2016;354(6318):1414–9.
- [15] Debe MK. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* 2012;486(7401):43–51.
- [16] Lu Y, Du S, Steinberger-Wilckens R. One-dimensional nanostructured electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells—a review. *Appl Catal B* 2016;199:292–314.
- [17] Wang G, Zou L, Huang Q, Zou Z, Yang H. Multidimensional nanostructured membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cell applications. *J Mater Chem A* 2019;7(16):9447–77.
- [18] Middelmann E. Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly. *Fuel Cells Bull* 2002;2002(11):9–12.
- [19] Debe MK. Tutorial on the fundamental characteristics and practical properties of nanostructured thin film (NSTF) catalysts. *J Electrochem Soc* 2013;160(6):F522–34.
- [20] Van der Vliet DF, Wang C, Tripkovic D, Strmcnik D, Zhang XF, Debe MK, et al. Mesoporous thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology. *Nature Mater* 2012;11(12):1051–8.
- [21] Chan K, Eikerling M. Impedance model of oxygen reduction in water-flooded pores of ionomer-free PEFC catalyst layers. *J Electrochem Soc* 2011;159(2):B155–64.
- [22] Jiang S, Yi B, Cao L, Song W, Zhao Q, Yu H, et al. Development of advanced catalytic layer based on vertically aligned conductive polymer arrays for thin-film fuel cell electrodes. *J Power Sources* 2016;329:347–54.
- [23] Xia Z, Wang S, Jiang L, Sun H, Liu S, Fu X, et al. Bio-inspired construction of advanced fuel cell cathode with Pt anchored in ordered hybrid polymer matrix. *Sci Rep* 2015;5(1):16100.
- [24] Sun R, Xia Z, Shang L, Fu X, Li H, Wang S, et al. Hierarchically ordered arrays with platinum coated PANI nanowires for highly efficient fuel cell electrodes. *J Mater Chem A* 2017;5(29):15260–5.
- [25] Fu X, Wang S, Xia Z, Li Y, Jiang L, Sun G. Aligned polyaniline nanorods *in situ* grown on gas diffusion layer and their application in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(5):3655–63.
- [26] Murata S, Imanishi M, Hasegawa S, Namba R. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for high current density operating proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2014;253:104–13.
- [27] Zhang W, Chen J, Minett AI, Swiegers GF, Too CO, Wallace GG. Novel ACNT arrays based MEA structure-nano-Pt loaded ACNT/Nafion/ACNT for fuel cell applications. *Chem Commun* 2010;46(26):4824–6.
- [28] Tian ZQ, Lim SH, Poh CK, Tang Z, Xia Z, Luo Z, et al. A highly order-structured membrane electrode assembly with vertically aligned carbon nanotubes for ultra-low Pt loading PEM fuel cells. *Adv Energy Mater* 2011;1(6):1205–14.
- [29] Liu J, Yuan Y, Bashir S. Functionalization of aligned carbon nanotubes to enhance the performance of fuel cell. *Energies* 2013;6(12):6476–86.
- [30] Yuan Y, Smith JA, Goenaga G, Liu DJ, Luo Z, Liu J. Platinum decorated aligned carbon nanotubes: electrocatalyst for improved performance of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2011;196(15):6160–7.
- [31] Zhu J, He G, Liang L, Wan Q, Shen PK. Direct anchoring of platinum nanoparticles on nitrogen and phosphorus-dual-doped carbon nanotube arrays for oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 2015;158:374–82.
- [32] Van Hooijdonk E, Bittencourt C, Snyders R, Colomer JF. Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes. *Beilstein J Nanotechnol* 2013;4:129–52.
- [33] Mardle P, Ji X, Wu J, Guan S, Dong H, Du S. Thin film electrodes from Pt nanorods supported on aligned N-CNTs for proton exchange membrane fuel cells. *Appl Catal B* 2020;260:118031.
- [34] Zhang C, Yu H, Li Y, Song W, Yi B, Shao Z. Preparation of Pt catalysts decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by redox replacement of Ni precursors for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta* 2012;80:1–6.
- [35] Zhang C, Yu H, Li Y, Gao Y, Zhao Y, Song W, et al. Supported noble metals on hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as highly ordered electrodes for fuel cells. *Chem Sus Chem* 2013;6(4):659–66.
- [36] Zhang C, Yu H, Fu Li, Xiao Yu, Gao Y, Li Y, et al. An oriented ultrathin catalyst layer derived from high conductive TiO<sub>2</sub> nanotube for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochim Acta* 2015;153:361–9.
- [37] Jiang S, Yi B, Zhang C, Liu S, Yu H, Shao Z. Vertically aligned carbon-coated titanium dioxide nanorod arrays on carbon paper with low platinum for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2015;276:80–8.
- [38] Meier JC, Galeano C, Katsounaros I, Witte J, Bongard HJ, Topalov AA, et al. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein J Nanotechnol* 2014;5:44–67.
- [39] Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog Mater Sci* 2012;57(4):724–803.
- [40] Wang J, Gu H. Novel metal nanomaterials and their catalytic applications. *Molecules* 2015;20(9):17070–92.
- [41] Wang M, Zhang H, Thirunavukkarasu G, Salam I, Varcoe JR, Mardle P, et al. Ionic liquid-modified microporous ZnCoNC-based electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells. *ACS Energy Lett* 2019;4(9):2104–10.
- [42] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B* 2005;56(1–2):9–35.
- [43] St-Pierre J, Zhai Y, Angelo MS. Effect of selected airborne contaminants on PEMFC performance. *J Electrochem Soc* 2014;161(3):F280–90.
- [44] St-Pierre J, Zhai Y. Impact of the cathode Pt loading on PEMFC contamination by several airborne contaminants. *Molecules* 2020;25(5):1060.
- [45] Fidiani E, Thirunavukkarasu G, Li Y, Chiu YL, Du S. Ultrathin AgPt alloy nanorods as low-cost oxygen reduction reaction electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *J Mater Chem A* 2020;8(23):11874–83.
- [46] Sun S, Zhang G, Geng D, Chen Y, Li R, Cai M, et al. A highly durable platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells: multiarmed starlike nanowire single crystal. *Angew Chem Int Ed* 2011;50(2):422–6.
- [47] Meng H, Zhan Y, Zeng D, Zhang X, Zhang G, Jaouen F. Factors influencing the growth of Pt nanowires via chemical self-assembly and their fuel cell performance. *Small* 2015;11(27):3377–86.
- [48] Sun S, Yang D, Zhang G, Sacher E, Dodelet JP. Synthesis and characterization of platinum nanowire-carbon nanotube heterostructures. *Chem Mater* 2007;19(26):6376–8.
- [49] Du S. Pt-based nanowires as electrocatalysts in proton exchange fuel cells. *Int J Low-Carbon Technol* 2012;7(1):44–54.
- [50] Du S, Koenigsmann C, Sun S. One-dimensional nanostructures for PEM fuel cell applications. London: Academic Press; 2017.
- [51] Du S. A facile route for polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes with *in situ* grown Pt nanowires. *J Power Sources* 2010;195(1):289–92.
- [52] Boronat-González A, Herrero E, Feliu JM. Fundamental aspects of HCOOH oxidation at platinum single crystal surfaces with basal orientations and modified by irreversibly adsorbed adatoms. *J Solid State Electrochem* 2014;18(5):1181–93.
- [53] Wissel K, Brandes G, Pütz N, Angrisani GL, Thieleke J, Lenarz T, et al. Platinum corrosion products from electrode contacts of human cochlear implants induce cell death in cell culture models. *PLoS ONE* 2018;13(5):e0196649.
- [54] Du S, Millington B, Pollet BG. The effect of Nafion ionomer loading coated on gas diffusion electrodes with *in-situ* grown Pt nanowires and their durability in proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(7):4386–93.
- [55] Sun S, Jaouen F, Dodelet JP. Controlled growth of Pt nanowires on carbon



- nanospheres and their enhanced performance as electrocatalysts in PEM fuel cells. *Adv Mater* 2008;20(20):3900–4.
- [56] Li B, Higgins DC, Xiao Q, Yang D, Zhng C, Cai M, et al. The durability of carbon supported Pt nanowire as novel cathode catalyst for a 1.5 kW PEMFC stack. *Appl Catal B* 2015;162:133–40.
- [57] Du S, Pollet BG. Catalyst loading for Pt-nanowire thin film electrodes in PEFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(23):17892–8.
- [58] Lu Y, Steinberger-Wilckens R, Du S. Evolution of gas diffusion layer structures for aligned Pt nanowire electrodes in PEMFC applications. *Electrochim Acta* 2018;279:99–107.
- [59] Lu Y, Du S, Steinberger-Wilckens R. Temperature-controlled growth of single-crystal Pt nanowire arrays for high performance catalyst electrodes in polymer electrolyte fuel cells. *Appl Catal B* 2015;164:389–95.
- [60] Guo S, Dong S, Wang E. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. *ACS Nano* 2010;4(1):547–55.
- [61] Du S, Lu Y, Steinberger-Wilckens R. PtPd nanowire arrays supported on reduced graphene oxide as advanced electrocatalysts for methanol oxidation. *Carbon* 2014;79:346–53.
- [62] Mardle P, Fernihough O, Du S. Evaluation of the scaffolding effect of Pt nanowires supported on reduced graphene oxide in PEMFC electrodes. *Coatings* 2018;8(2):48.
- [63] Lu Y, Du S, Steinberger-Wilckens R. Three-dimensional catalyst electrodes based on PtPd nanodendrites for oxygen reduction reaction in PEFC applications. *Appl Catal B* 2016;187:108–14.
- [64] Du S, Lin K, Malladi SK, Lu Y, Sun S, Xu Q, et al. Plasma nitriding induced growth of Pt-nanowire arrays as high performance electrocatalysts for fuel cells. *Sci Rep* 2015;4(1):6439.
- [65] Lin K, Lu Y, Du S, Li X, Dong H. The effect of active screen plasma treatment conditions on the growth and performance of Pt nanowire catalyst layer in DMFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(18):7622–30.
- [66] Sui S, Zhuo X, Su K, Yao X, Zhang J, Du S, et al. *In situ* grown nanoscale platinum on carbon powder as catalyst layer in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *J Energy Chem* 2013;22(3):477–83.
- [67] Yao X, Su K, Sui S, Mao L, He A, Zhang J, et al. A novel catalyst layer with carbon matrix for Pt nanowire growth in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(28):12374–8.
- [68] Su K, Sui S, Yao X, Wei Z, Zhang J, Du S. Controlling Pt loading and carbon matrix thickness for a high performance Pt-nanowire catalyst layer in PEMFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(7):3397–403.
- [69] Su K, Yao X, Sui S, Wei Z, Zhang J, Du S. Ionomer content effects on the electrocatalyst layer with *in-situ* grown Pt nanowires in PEMFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(7):3219–25.
- [70] Su K, Yao X, Sui S, Wei Z, Zhang J, Du S. Matrix material study for *in situ* grown Pt nanowire electrocatalyst layer in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Fuel Cells* 2015;15(3):449–55.
- [71] Wei Z, He A, Su K, Sui S. Carbon matrix effects on the micro-structure and performance of Pt nanowire cathode prepared by decal transfer method. *J Energy Chem* 2015;24(2):213–8.
- [72] Wei Z, Su K, Sui S, He A, Du S. High performance polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) with gradient Pt nanowire cathodes prepared by decal transfer method. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(7):3068–74.
- [73] Sui S, Wei Z, Su K, He A, Wang X, Su Y, et al. Pt nanowire growth induced by Pt nanoparticles in application of the cathodes for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(43):20041–9.
- [74] Galbiati S, Morin A, Pauc N. Supportless platinum nanotubes array by atomic layer deposition as PEM fuel cell electrode. *Electrochim Acta* 2014;125:107–16.
- [75] Galbiati S, Morin A, Pauc N. Nanotubes array electrodes by Pt evaporation: half-cell characterization and PEM fuel cell demonstration. *Appl Catal B* 2015;165:149–57.
- [76] Marconot O, Pauc N, Buttard D, Morin A. Vertically aligned platinum copper nanotubes as PEM fuel cell cathode: elaboration and fuel cell test. *Fuel Cells* 2018;18(6):723–30.
- [77] Zeng Y, Shao Z, Zhang H, Wang Z, Hong S, Yu H, et al. Nanostructured ultrathin catalyst layer based on open-walled PtCo bimetallic nanotube arrays for proton exchange membrane fuel cells. *Nano Energy* 2017;34:344–55.
- [78] Mardle P, Du S. Annealing behaviour of Pt and PtNi nanowires for proton exchange membrane fuel cells. *Materials* 2018;11(8):1473.
- [79] Khan A, Nath BK, Chutia J. Conical nano-structure arrays of Platinum cathode catalyst for enhanced cell performance in PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). *Energy* 2015;90:1769–74.
- [80] Muench F. Metal nanotube/nanowire-based unsupported network electrocatalysts. *Catalysts* 2018;8(12):597.
- [81] Hou Y, Deng H, Pan F, Chen W, Du Q, Jiao K. Pore-scale investigation of catalyst layer ingredient and structure effect in proton exchange membrane fuel cell. *Appl Energy* 2019;253:113561.
- [82] Darling R. Modeling air electrodes with low platinum loading. *J Electrochem Soc* 2019;166(7):F3058–64.
- [83] Wang B, Xie B, Xuan J, Jiao K. AI-based optimization of PEM fuel cell catalyst layers for maximum power density via data-driven surrogate modeling. *Energy Convers Manage* 2020;205:112460.
- [84] Owejan JP, Owejan JE, Gu W. Impact of platinum loading and catalyst layer structure on PEMFC performance. *J Electrochem Soc* 2013;160(8):F824–33.
- [85] Dogan DC, Cho S, Hwang SM, Kim YM, Guim H, Yang TH, et al. Highly durable supportless Pt hollow spheres designed for enhanced oxygen transport in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(41):27730–9.
- [86] Weber AZ, Kusoglu A. Unexplained transport resistances for low-loaded fuelcell catalyst layers. *J Mater Chem A* 2014;2(41):17207–11.
- [87] Kongkanand A, Mathias MF. The priority and challenge of high-power performance of low-platinum proton-exchange membrane fuel cells. *J Phys Chem Lett* 2016;7(7):1127–37.
- [88] Ott S, Orfanidi A, Schmies H, Anke B, Nong HN, Hübner J, et al. Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells. *Nat Mater* 2020;19(1):77–85.
- [89] Zeng H, Huang J, Tian Y, Li L, Tirrell MV, Israelachvili JN. Adhesion and detachment mechanisms between polymer and solid substrate surfaces: using polystyrene–mica as a model system. *Macromolecules* 2016;49(14):5223–31.
- [90] Holdcroft S. Fuel cell catalyst layers: a polymer science perspective. *Chem Mater* 2014;26(1):381–93.
- [91] Zhang GR, Munoz M, Etzold BJM. Accelerating oxygen-reduction catalysts through preventing poisoning with non-reactive species by using hydrophobic ionic liquids. *Angew Chem Int Ed* 2016;55(6):2257–61.
- [92] Snyder J, Livi K, Erlebacher J. Oxygen reduction reaction performance of [MTBD][beti]-encapsulated nanoporous NiPt alloy nanoparticles. *Adv Funct Mater* 2013;23(44):5494–501.