



还原剂浓度对原位沉积铂纳米线 催化层结构和性能的影响

曹晓兰¹, 隋升², 李冰¹

(1. 华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237;
2. 上海交通大学 燃料电池研究所, 上海 200240)

摘要: 采用湿化学法研究还原剂甲酸浓度对铂纳米线(Pt-NWs)长度和分布的影响以及 Pt-NWs 对单电池的电化学性能和耐久性的影响。结果表明: 随着还原剂浓度的增加(0.075~0.590 mol/L), Pt-NWs 的长度先增加后减小, 在碳基体层厚度方向上 Pt 分布从均匀到逐渐聚集在表层, 呈现明显梯度特征。当还原剂浓度为 0.372 mol/L 时, 可获得在整个碳基体层厚度方向上分布的 Pt-NWs 团簇, 与商用的催化剂(JM Pt/C)相比, 在 0.6 V 时, 电流密度提高 11.3%, 最大功率密度提高 12.5%, 这主要归于 Pt-NWs 的一维结构、在催化层中的梯度分布以及高 Pt 利用率。通过加速耐久性测试, Pt-NWs/C 的最大功率密度和电化学活性表面积比 JM Pt/C 的衰减缓慢, 说明 Pt-NWs/C 具有更好的稳定性。

关键词: 铂纳米线; 原位沉积; 还原剂浓度; 质子交换膜燃料电池

文章编号: 1004-0609(2020)-03-0604-08

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是通过阴极和阳极两个电极的电化学反应, 将化学能直接转换成电能的装置, 具有能量密度高、工作温度低、启动快、绿色环保等优点, 具有广阔的应用前景^[1]。PEMFC 的两个电极反应均需要铂(Pt)作为催化剂, Pt 作为贵金属由于其高成本和稀缺性一直阻碍着 PEMFC 的商业开发^[2]。为了减少 Pt 载量, 研发不同的 Pt 纳米结构以提高 Pt 的催化性能^[3]。现有的商业催化剂是由负载在高比表面积碳材料上的铂纳米颗粒组成(Pt/C), 零维的纳米颗粒具有高表面能和低表面配位原子, 有许多缺陷位点和晶格边界, 容易导致奥斯特瓦尔德熟化和纳米粒子的团聚; 基体碳材料容易腐蚀, 在燃料电池运行期间, 负载在碳上的 Pt 纳米颗粒容易迁移, 导致催化剂的活性降低和耐久性变差^[4-5]。与纳米粒子相比, 一维结构的铂纳米线(Pt-NWs)具有各向异性和优先暴露的(111)晶面^[6]。且纳米线能降低纳米颗粒之间的界面电阻, 电极-电解质界面中的活性催化位点暴露更充分^[7]。由于精确控制一维纳米材料的尺寸、形态、纯度和化学成分比较困难, 其研究进展相对缓慢^[8]。目前, 合成 Pt-NWs 的方法包括, 静电纺丝法^[9]、硬模板

法^[10]、软模板法^[11]、湿化学法^[12]等, 其中用于制备 Pt-NWs 的湿化学法更简单有效。

根据文献[12-15]报道, 通过湿化学方法在不同基材中生长的 Pt-NWs, 其性能均优于商业催化剂。SUN 等^[12]通过湿化学方法在碳纳米球上生长了大量的 Pt-NWs, 其对氧还原反应(ORR)的比活性是商业 Pt/C 催化剂的 3 倍。WANG 等^[13]以相同的方式在多孔碳纳米纤维上合成的 Pt-NWs, 其质量活性比商用 Pt/C 催化剂高 2.3 倍。在湿化学方法原位合成 Pt-NWs 的过程中, 合成条件对 Pt-NWs/C 催化剂的纳米结构有着显著影响。MENG 等^[14]发现通过调节溶液中的 pH 值, 在碳粉表面上选择性地形成 Pt 颗粒或 Pt 纳米线, 并且碳粉表面的 Pt 负载量影响着纳米线的形态。LI 等^[15]同样采用湿化学法制备的 Pt-NWs/C, 还原剂用量和反应时间对 Pt-NWs/C 催化剂的纳米结构有着显著影响。在上述研究的基础上, 在湿化学方法原位生长 Pt-NWs 的过程中, 需要进一步控制 Pt 纳米线的分布以优化电极结构和 PEMFC 电化学性能。

YAO 等^[6]首先在质子交换膜上制备了碳基质层, 然后将其浸入氯铂酸和甲酸的混合溶液中, 采用湿化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21576164)

收稿日期: 2019-03-15; **修订日期:** 2019-09-02

通信作者: 李冰, 教授, 博士; 电话: 13818307848; E-mail: bingli@ecust.edu.cn

学法原位生长 Pt-NWs, 该纳米线具有远离膜侧 Pt 浓度逐渐增加的梯度分布, 其质量比活性和面积比活性分别比商业 Pt/C 催化剂高 1.5 倍和 1 倍。然而, ANTOINE 等^[17]证实靠近膜侧 Pt 的浓度高可以降低质子迁移阻抗, 实现 Pt 催化剂的最优化利用。随后, WEI 等^[18-19]在 PTFE 转印基底上制备了碳基体层, 并用上述方法原位生长 Pt-NWs, 然后热压转印到质子交换膜上获得了膜电极(MEA), 这种方法可以使膜附近的 Pt-NWs 浓度更高。通过优化碳粉载量、Pt 载量和 Nafion 含量以改善 Pt-NWs 在催化层的分布并提高了 Pt 的利用率, 所获得的 MEA 比商业 GDE 的最大功率密度高出 6.9%^[18-19]。湿化学反应条件, 如还原剂浓度可以显著影响 Pt-NWs 在碳基质层上的生长和分布。因此, 有必要系统地研究反应条件对 Pt-NWs 生长和分布的影响, 以实现高性能的 PEMFC 催化剂。其次, 梯度铂纳米线催化层的稳定性还未得到探究。

在以上文献的研究基础上, 本文作者采用湿化学法和热转印法制备铂纳米线催化层, 然后组装成单电池测试其电极性能, 并研究 Pt-NWs 结构的稳定性。考察湿化学法制备过程中, 甲酸浓度对 Pt-NWs 长度、形态和分布的影响, 研究还原剂浓度对电极结构和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

六氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.95%, 上海化学试剂研究所生产)作为 Pt 的前驱体。甲酸(HCOOH , 88%)和异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99.7%)购自国药集团化学试剂有限公司。碳粉(Vulcan XC-72R, 上海 Cabot 公司生产)用于制备铂纳米线生长的碳基质层。Nafion 溶液(DE1020, 10%(质量分数))和 Nafion XL 膜(27.5 μm 厚)购自 DuPont 公司。JM 40%Pt(质量分数)/C 催化剂(Hispec 4000, 上海河森电气有限公司生产)作为商业催化剂。气体扩散层(GDL, AvCarbGDS3250)购自 Ballard 动力系统公司。本实验中使用的超纯水($>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)来自上海交通大学仪器分析中心(IAC-SJTU)。上述所有材料在使用前均无需进一步纯化。

1.2 催化层的制备方法和 MEA 的组装

为了制备阴极催化层, 首先在转印介质上喷涂碳层, 作为原位生长铂纳米线的基体。具体操作如下: 首先, 将碳粉、Nafion 溶液和异丙醇(碳粉与 Nafion 质量比是 9:1) 混合超声 15 min, 制成均匀的浆料, 然

后将浆料用喷枪(Iwata HP-CH, Japan)喷涂在 PTFE 转印介质上, 所有样品的碳粉载量均为 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。接下来, 将涂覆有碳层的 PTFE 粘贴在一次性培养皿底部(碳层朝上), 加入 Pt 的前驱体 H_2PtCl_6 和还原剂甲酸水溶液。通常, 在 10 cm^2 的碳层上生长 $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Pt-NWs 需要加入 $9.16 \text{ mg H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、30 mL 超纯水和一定量的甲酸。将样品放入半导体冷热箱(HD-8L, 夏新科技有限责任公司)里静置 72 h 后取出, 反复冲洗浸泡多次以除去残留杂质, 然后在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干 1 h。最后将用异丙醇稀释的 Nafion 溶液超声 3 min 喷涂在样品表面, Nafion 载量为 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

在研究铂纳米线原位生长过程中, 还原剂浓度和反应温度都是独立改变的。实验过程中配置了 5 种不同浓度的甲酸水溶液, 其中甲酸(88%)和超纯水的体积比分别为 1:300、3:300、5:300、7:300 和 8:300, 分别对应甲酸的摩尔浓度为 0.075、0.225、0.372、0.518 和 0.590 mol/L 。温度保持 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在这 5 种浓度的甲酸水溶液条件下生长铂纳米线催化层。

阳极催化层采用商业 JM 40%Pt(质量分数)/C 制备, 其制备过程如下: 将 JM Pt/C 催化剂, Nafion 溶液和异丙醇混合并超声 15 min, 制成浆料。然后将浆料喷涂在 GDL 上, 制成气体扩散电极(GDE)。所有 GDE 中的 Pt 负载量和 Nafion 含量分别为 $0.30 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 和 30%(质量分数)。

将覆盖有阴极催化层的 PTFE 介质放置于 Nafion® XL 膜一侧中间, 然后在 0.4 MPa 、 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下热压 3 min, 剥离 PTFE 介质得到转印好的阴极侧。再将 GDL 置于阴极催化层一侧, GDE 放置于 Nafion® XL 膜的对侧中间, 在 0.2 MPa 、 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下热压 2 min, 得到自制的膜电极(MEA)。为了对比, 将商业 JM 40%Pt(质量分数)/C 催化剂配制的浆料喷涂在 PTFE 基底上(Pt 载量为 $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$), 然后热压转印到 Nafion® XL 膜的一侧作为阴极, 阳极和 GDL 热压方法与之前相同, 以此获得商业催化剂制备的 MEA。

1.3 单电池测试

将 MEA 装配成单电池进行性能测试, MEA 的活性面积为 10 cm^2 。使用 MiniTest 3000 和电子负载 PLZ164WA 进行单电池活化和性能曲线测试。活化程序为: 开路电压(OCV)-10 min, 0.60 V -20 min, 0.70 V -20 min, 0.80 V -20 min, 0.85 V -20 min, 0.90 V -20 min, OCV-10 min, 重复 2 次; 0.2 V -10 min, OCV-30 s, 重复 8 次。活化时阳极通入的高纯氢气(H_2 , 99.999%) 和阴极通入的室外空气在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 加湿, 气体固定流量分别为 $220 \text{ mL}/\text{min}$ 和 $500 \text{ mL}/\text{min}$, 单电池温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

极化曲线测量条件为电压从 OCV 扫描到 0.3 V, 电压阶跃为 10 mV, 气体加湿温度为 65 °C, 常压, 单电池温度为 70 °C。用输力强 EnergyLab XM 测试循环伏安(CV)曲线, 测试的电位在 0.05~1.0 V 之间循环且相对于动态氢电极(DHE), 扫速为 25 mV/s, 单电池温度为 35 °C, 阴极和阳极分别接通流速为 65 mL/min 的加湿 N₂ 和流速为 300 mL/min 的加湿 H₂。加速耐久性测试(ADT)采用连续循环伏安法, 在 0.6~1.0 V 之间循环 5000 次, 扫描速率为 50 mV/s。

1.4 物理表征

从 MEAs 切取横截面样品, 将其嵌入环氧树脂中, 然后用冷冻超薄切片机(*UC6-FC6, Leica UC6)切片以获得平滑的横截面。通过低真空超高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)(Nova Nano SEM 230)以 10 kV 观察 MEA 的阴极横截面样品, 通过 SEM 中的能量色散 X 射线光谱法(SEM-EDS)分析催化剂层厚度上的 Pt 分布。通过高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)(S-4800)以 10 kV 观察阴极催化层表层的形态。用场发射透射电子显微镜(TEM)(JEM-2100F)拍摄从阴极催化层刮下来的 Pt-NWs 的图像。用多功能 X 射线衍射仪(XRD)(D8 ADVANCE Da Vinci)在 40 kV/30 mA 下产生的 Cu K_α 辐射($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)测量商业 JM Pt/C 和 Pt-NWs/C 催化剂的 XRD 谱。

2 结果与讨论

实验中观察到甲酸浓度为 0.675 mol/L 时, 溶液在 24 h 内由黄色透明转为黑色, 对比碳基底沉积前后重量并无明显增加, 据推测是由于 Pt 在溶液中直接发生了均相成核形成了 Pt 纳米颗粒, 因此, 浓度太高会使 Pt 在溶液中还原而不是生长在碳基体上。因此, 实验中甲酸最大浓度设定为 0.590 mol/L, 考察甲酸浓度在 0.075~0.590 mol/L 条件下, Pt 纳米线的生长情况。图 1 所示为 0.075、0.372 和 0.590 mol/L 甲酸浓度下生长的 Pt-NWs 和商业 JM 40%Pt(质量分数)/C 的 TEM 像, 图中黑色颗粒为铂, 灰色球状为碳。从图 1 中可以观察到, 0.075 mol/L 条件下获得 10 nm 左右的 Pt-NWs, 并以小团簇形式不均匀地分布在碳球上; 当甲酸浓度增加到 0.372 mol/L 时, Pt-NWs 长度增加到 15 nm 左右, 形成了大量的纳米团簇; 甲酸浓度到达 0.590 mol/L 时, Pt-NWs 长度减小到 12 nm 左右; 商用的 JM Pt/C 为碳上分布着大量 3 nm 左右的 Pt 纳米颗粒。随着甲酸浓度的增加, Pt-NWs 的平均长度出现先增加后减小的趋势。

采用 SEM 表征所制备的铂纳米线催化层以及商用催化剂的催化层表面形貌。如图 2 所示, 图中亮处

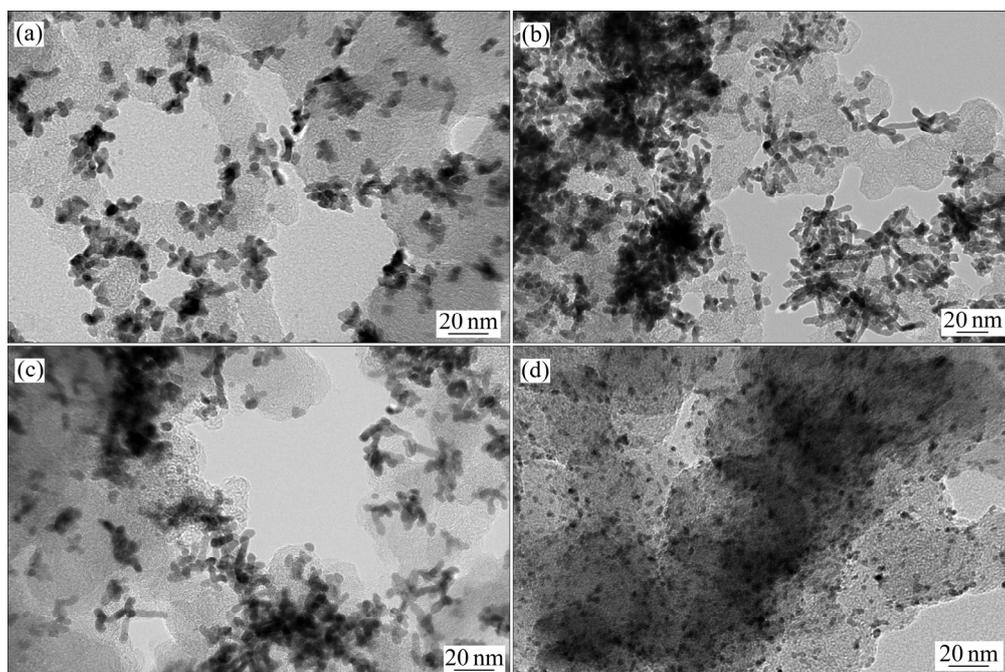


图 1 不同还原剂浓度条件生长的 Pt-NWs 的 TEM 像

Fig. 1 TEM images of Pt-NWs grown under different reducing agent concentrations: (a) 0.075 mol/L; (b) 0.372 mol/L; (c) 0.590 mol/L; (d) Commercial JM Pt/C

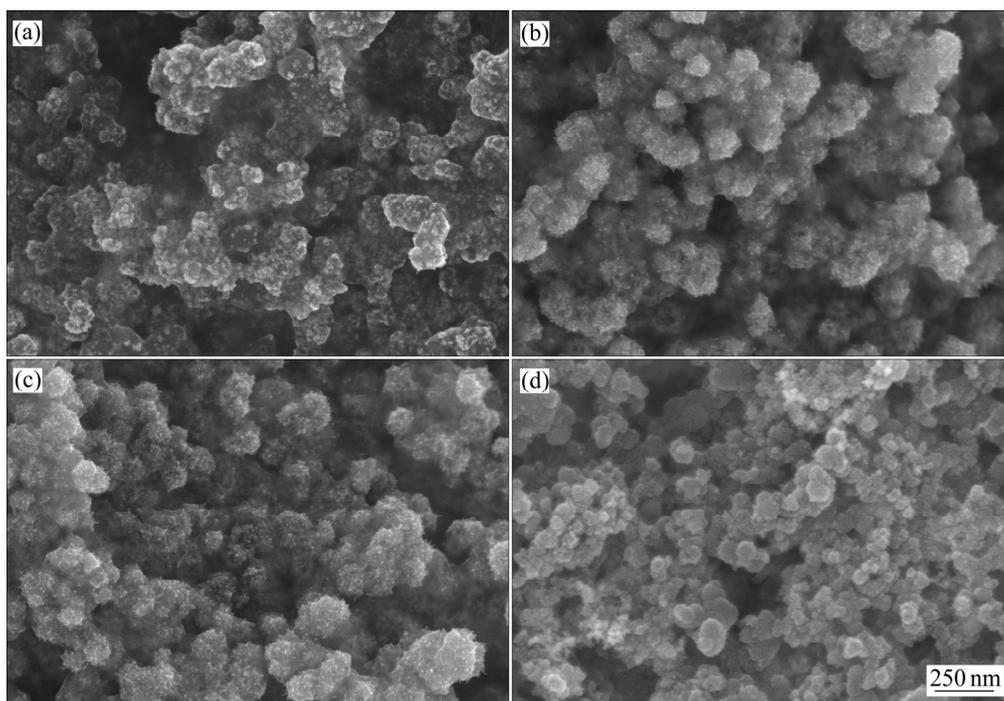


图 2 不同还原剂浓度条件下生长 Pt-NWs 后催化层表面的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of surface of catalytic layer after growth of Pt-NWs at different reducing agent concentrations: (a) 0.075 mol/L; (b) 0.372 mol/L; (c) 0.590 mol/L; (d) Commercial catalytic layer

为铂, 暗处球体为碳。甲酸浓度为 0.075 mol/L 时, 所制备的 Pt-NWs 小团簇不规则地分布在碳球上, 小团簇的形成会导致 Pt 催化剂活性晶面暴露较少, 降低铂的利用率; 在 0.372 mol/L 条件下所获得的催化层中, 表层的碳球几乎都被 Pt 纳米团簇包裹, Pt-NWs 呈现更均匀的分布; 0.590 mol/L 条件下所获得的催化层, 与 0.372 mol/L 条件下所获得的催化层形貌类似, 不过 Pt-NWs/C 更密集, 而且 Pt-NWs/C 遮盖了碳层中的部分孔道。被纳米线遮盖的孔道会阻碍喷涂的 Nafion 向孔内部渗入, 从而阻塞微孔。催化层的多孔通道为反应气体提供了扩散路径, 孔道被堵塞会增加传质阻力, 导致电化学性能下降^[20]。作为对比的商业催化层没有显示出明显铂颗粒, 可能大部分碳上的铂颗粒被 Nafion 覆盖, 并且碳层内可能存在反应气体无法到达的死区, 从而导致内部 Pt 无法得到充分利用^[21]。本实验采用原位沉积生长 Pt-NWs 的过程中, 由于 Pt-NWs 沿着次级孔道生长, 可以有效避免上述死区的存在, 可以更好地利用 Pt-NWs 催化剂^[22]。因此, 预计铂纳米线催化层具有比商业催化层更好的性能, 并且在甲酸浓度为 0.372 mol/L 的条件下达到最优。

为进一步了解铂在整个催化层的分布状态, 通过 SEM-EDS 表征了 0.075、0.372 和 0.590 mol/L 3 种甲酸浓度下制备的铂纳米线催化层中 Pt 沿横截面的分

布, 其结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 随着甲酸浓度的增加, Pt 在催化层上的梯度分布越明显, 靠近质子交换膜的一侧浓度更高。0.075 mol/L 时, Pt 在靠近膜的一侧较多, 远离膜时 Pt 偏向于均匀分布; 0.372 mol/L 时, Pt 开始趋向梯度分布; 0.590 mol/L 时, Pt 的梯度分布最明显, 说明大量 Pt 富集在催化层的表层, 这与图 2(c)的结果相符。KULIKOVSKY^[23]得出结论, 在高电流下氧还原反应(ORR)在膜界面处达到峰值, 因此将更多催化剂置于膜附近会改善电池性能。ANTOINE 等^[24]证实 Pt 靠近膜侧的优先位置实现了催化剂性能的最优化。预计在该实验中所制备的具有梯度分布的 Pt-NWs/C 催化层比商业 JM Pt/C 催化层更有利。为了确认 Pt-NWs 的结晶度, 将 0.075、0.372 和 0.590 mol/L 下生长的 Pt-NWs 和 JM Pt/C 进行 XRD 分析, 如图 4 所示。XRD 谱在 39.5°, 46.8°和 67.6°处出现了衍射峰, 分别对应于 Pt 的面心立方(FCC)结构的 (111)、(200) 和 (220) 面。与商业 JM Pt/C 相比, Pt-NWs 样品在 (111) 晶面显示出更尖锐和更强的峰, 这表明 Pt-NWs 有更完美的结晶度和 (111) 晶面的择优取向。

为了表征 Pt-NWs 对 PEMFC 实际催化性能的影响, 将 0.075~0.590 mol/L 不同甲酸浓度下制备的铂纳米线催化层直接作为阴极, 制备成单电池进行电化学性能测试, 并与商业催化剂的性能进行比较。图 5(a)

所示为对应条件下的极化曲线和功率密度曲线。在 0.075 mol/L 浓度下生长的 Pt-NWs 显示出最差性能, 0.6 V 时的电流密度为 0.59 A/cm², 最大功率密度为 0.39 W/cm²。当甲酸浓度达到 0.372 mol/L 时, 单电池的性能达到最优, 即在 0.6 V 时电流密度为 0.69 A/cm², 最大功率密度为 0.45 W/cm²。单电池性能得到提升主要原因在于, 铂纳米线长度增加、铂纳米团簇的分布更均匀以及催化层中的 Pt 更趋向于梯度分布。过高的甲酸浓度导致电极性能下降, 0.590 mol/L 甲酸浓度下制备的 Pt-NWs/C 在 0.6 V 时电流密度为 0.61 A/cm², 最大功率密度为 0.41 W/cm²。单电池性能

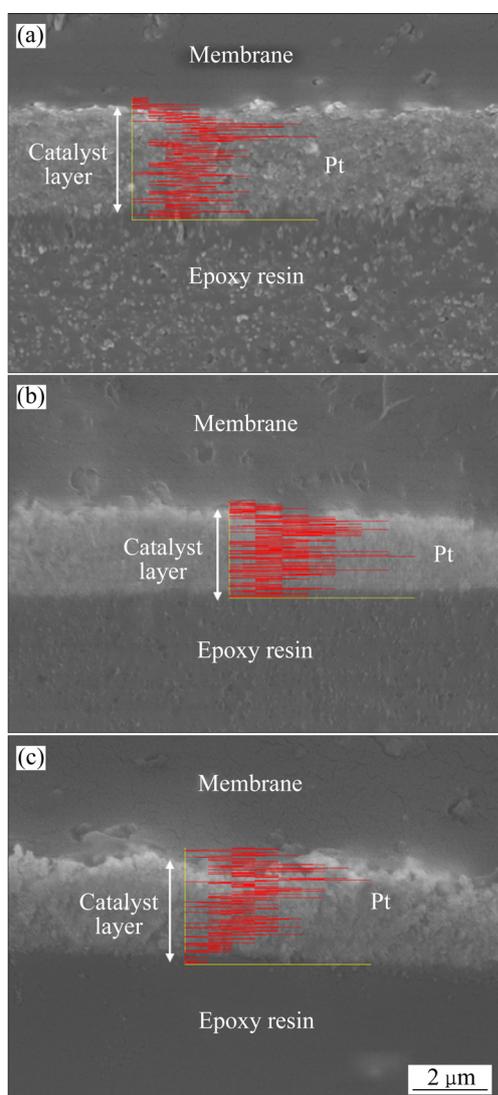


图 3 不同还原剂浓度条件下生长 Pt-NWs 后催化层截面的 SEM-EDS 像

Fig. 3 SEM-EDS images of cross section of catalytic layer after growth of Pt-NWs under different reducing agent concentrations: (a) 0.075 mol/L; (b) 0.372 mol/L; (c) 0.590 mol/L

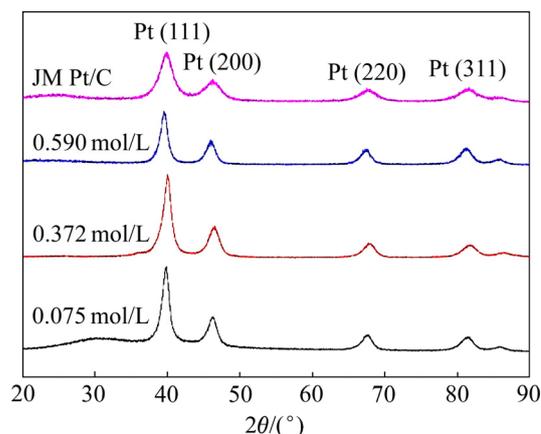


图 4 商业 JM Pt/C 和在不同还原剂浓度下生长的 Pt-NWs 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of commercial JM Pt/C and Pt-NWs grown at different reducing agent concentrations

下降的原因为孔道的堵塞以及 Pt-NWs 在催化层表面的富集。在相同测试条件下, JM Pt/C 制备的 MEA 在 0.6 V 时的电流密度为 0.62 A/cm², 最大功率密度为 0.40 W/cm²。与商业 JM Pt/C 催化层相比, 甲酸浓度为 0.372 mol/L 时, 所制备的铂纳米线催化层电流密度在 0.6 V 时提高了 11.3%, 最大功率密度提高了 12.5%。这归功于 Pt 纳米线的一维结构、Pt 在催化层中的梯度分布以及 Pt 的高利用率。图 5(b)显示了不同甲酸浓度下制备的铂纳米线催化层的 CV 曲线和计算得到的电化学活性面积(ECSA)。在 0.075、0.225、0.372、0.518 和 0.590 mol/L 的甲酸浓度条件下, 所对应的 ECSA 分别为 24.62、25.70、29.66、28.78 和 19.23 m²/g。随着甲酸浓度的增大, ECSA 先增大后减小, 在 0.372 mol/L 达到最大值。这可能由于低甲酸浓度时 Pt-NWs 主要生长于催化层内部, 内部的部分 Pt-NWs 无法接触到喷涂的 Nafion 以至于无法起到催化作用, 使得 ECSA 值较低; 高甲酸浓度时 Pt-NWs 在表面富集, 减少了所暴露活性晶面的面积, 使 ECSA 值大大减小。商业 JM Pt/C 对应的 ECSA 值为 47.28 m²/g, 自制的 Pt-NWs 的 ECSA 值均小于 JM Pt/C 的, 是由于商业催化剂中 Pt 纳米颗粒的表面积大, 商业 Pt/C 高表面能的特点容易引起纳米粒子团聚而影响其耐久性, 预计自制的 Pt-NWs 催化剂拥有更好的长期稳定性。

为此, 将 0.372 mol/L 甲酸浓度条件下制备的铂纳米线催化层, 以及商业 JM 40%Pt(质量分数)/C 制备的催化层分别作为阴极, 进行了加速耐久性测试(Accelerated durability test, ADT), 测试前后的性能对比如图 6(a)和(b)所示。图 6(a)所示为循环 5000 圈前后

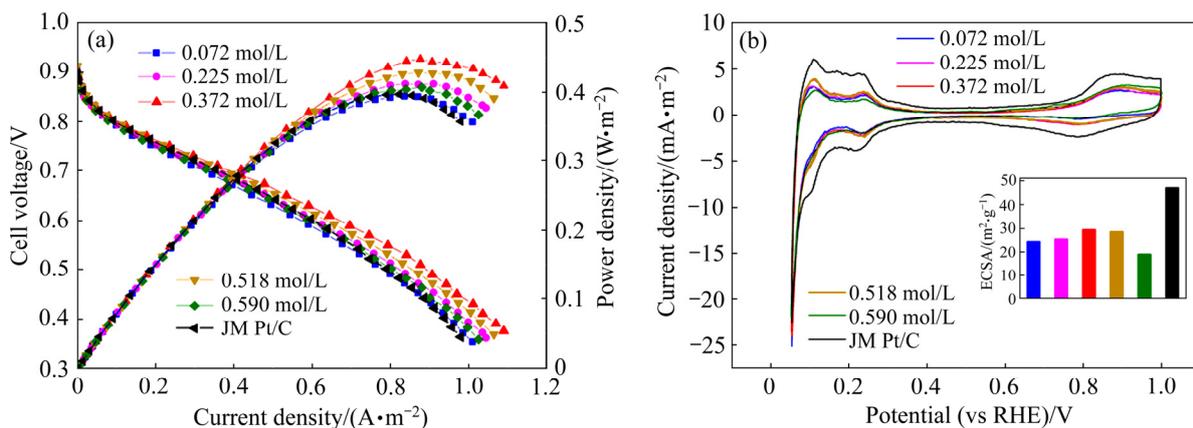


图5 不同还原剂浓度条件下制备的 Pt-NWs/C 与商业 JM Pt/C 的极化曲线和功率密度曲线以及 CVs 和 ECSA 值

Fig. 5 Polarization curves and power density curves(a), CVs and ECSA values of Pt-NWs/C(b) prepared under different reducing agent concentrations

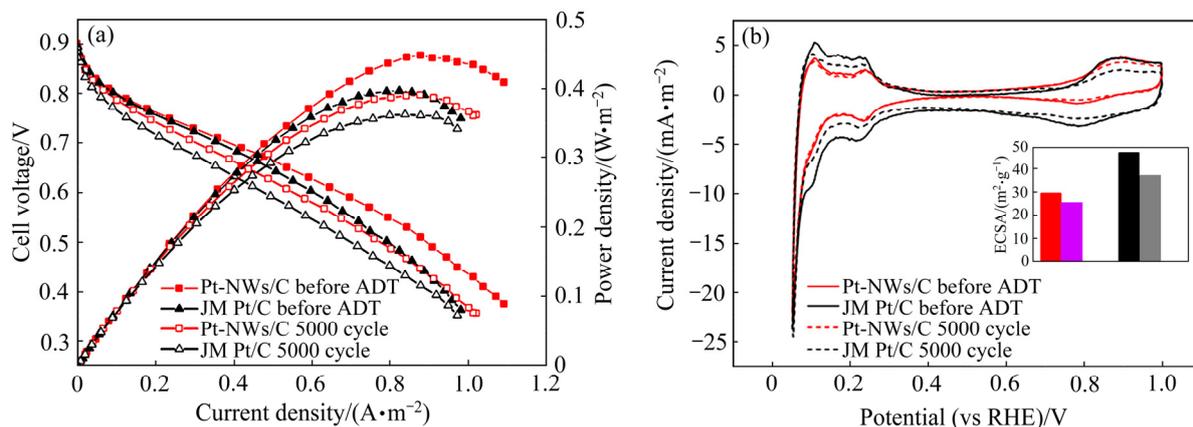


图6 0.372 mol/L 条件下制备的 Pt-NWs/C 和 JM Pt/C 在 ADT 前后的极化曲线和功率密度曲线以及 CVs 和 ECSA 值

Fig. 6 Polarization curves, power density curves(a) and CVs, ECSA values(b) of Pt-NWs/C and commercial JM Pt/C prepared under 0.372 mol/L conditions and JM Pt/C before and after ADT

的极化曲线和功率密度曲线, Pt-NWs/C 在 ADT 之后, 0.6 V 时电流密度为 0.56 A/cm^2 , 最大功率密度为 0.39 A/cm^2 , 分别降低了 18.8%和 13.3%; JM Pt/C 在 ADT 之后, 0.6 V 时电流密度为 0.47 A/cm^2 , 最大功率密度为 0.36 W cm^{-2} , 分别降低了 24%和 10%。图 6(b)所示为循环 5000 圈前后的 CV 曲线和计算得出的 ECSA 值。Pt-NWs/C 和 JM Pt/C 在 ADT 之后的 ECSA 值分别为 25.22 和 $36.67 \text{ m}^2/\text{g}$, 分别减小了 15.0%和 22.4%。自制的 Pt-NWs/C 性能的衰减比商业 Pt/C 缓慢, 说明铂纳米线的一维结构更稳定。

3 结论

1) 通过湿化学方法在喷涂的碳基底上原位生长

Pt-NWs, 之后使用热压转印技术将其制成 MEA, 然后组装成单电池测试其电化学性能。

2) 还原剂浓度影响 Pt-NWs 的生长和分布。较低的还原剂浓度获得的 Pt-NWs 短且分布不均匀, Pt 利用率低; 过高的还原剂浓度会导致 Pt 在催化层表层富集, 增加传质阻力。

3) 在甲酸浓度为 0.372 mol/L 条件下, 所获得 Pt-NWs 在碳基体表面形成均匀分布的团簇, 在氢/空气燃料电池测试中具有最佳的催化性能, 与 JM Pt/C 相比, 在 0.6 V 时电流密度提高了 11.3%, 最大功率密度提高了 12.5%。这主要归功于 Pt 纳米线的一维结构、在催化层中的梯度分布以及较高的利用率。

4) 通过 5000 圈加速耐久性测试, Pt-NWs/C 的性能衰减比 JM Pt/C 缓慢, 说明所制备的 Pt-NWs/C 具有更好的稳定性。

REFERENCES

- [1] WANG Yan-jie, FANG Bai-zeng, LI Hui, BI Xiao-tao, WANG Hai-jiang. Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Progress in Materials Science, 2016, 82(S): 445–498.
- [2] 张萍, 潘牧, 袁润章, 巩英鹏. Fe掺杂对质子交换膜燃料电池 Pt/C 催化剂性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1156–1161.
- ZHANG Ping, PAN Mu, YUAN Run-zhang, GONG Ying-peng. Influence of Fe doping on characteristics of Pt/C catalyst for proton exchange membrane fuel cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1156–1161.
- [3] CHEN Jing-yi, LIM B, LEE E P, XIA You-nan. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications[J]. Nano Today, 2009, 4: 81–95.
- [4] SHAO Yu-yan, YIN Ge-ping, GAO Yun-zhi. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 558–566.
- [5] LIU Z Y, ZHANG J L, YU P T, ZHANG J X, MAKHARIA R, MORE K L, STACH E A. Transmission electron microscopy observation of corrosion behaviors of platinized carbon blacks under thermal and electrochemical conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(5): 906–913.
- [6] LIANG Hai-wei, CAO Xiang, ZHOU Fei, CUI Chun-hua, ZHANG Wen-jun, YU Shu-hong. A free-standing Pt-nanowire membrane as a highly stable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2011, 23(12): 1467–1471.
- [7] CHOI S M, KIM J H, JUNG J Y, YOON E Y, KIM W B. Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(19): 5804–5811.
- [8] 王超, 贺跃辉, 彭超群, 刘新利, 张泉. 一维金属纳米材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 128–138.
- WANG Chao, HE Yue-hui, PENG Chao-qun, LIU Xin-li, ZHANG Quan. Research progress of one-dimensional metal nanomaterials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 128–138.
- [9] KIM Y S, KIM H J, KIM W B. Compositing hybrid electrocatalysts of Pt-based nanoparticles and nanowires for low temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(5): 1026–1029.
- [10] SUZUKI T, MIYATA H, NOMA T, KURODA K. Platinum thin film consisting of well-aligned nanowires and its optical behavior[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(6): 1831–1836.
- [11] SONG Yu-jiang, GARCIA R M, DORIN R M, WANG Hao-rong, QIU Yan, COKER E N, STEEN W A, MILLER J E, SHELNUTT J A. Synthesis of platinum nanowire networks using a soft template[J]. Nano Letters, 2007, 7(12): 3650–3655.
- [12] SUN S H, JAOUEN F, DODELET J P. Controlled growth of Pt nanowires on carbon nanospheres and their enhanced performance as electrocatalysts in PEM fuel cells[J]. Advanced Materials, 2008, 20: 3900–3904.
- [13] WANG Yang, LUO Hui, LI Guang, JIANG Jian-ming. Highly active platinum electrocatalyst towards oxygen reduction reaction in renewable energy generations of proton exchange membrane fuel cells[J]. Applied Energy, 2016, 173: 59–66.
- [14] MENG Hui, XIE Fang-yan, CHEN Jian, SUN Shui-hui, SHEN Pei-kang. Morphology controllable growth of Pt nanoparticles/nanowires on carbon powders and its application as novel electro-catalyst for methanol oxidation[J]. Nanoscale, 2011, 3: 5041–5048.
- [15] LI Bing, YAN Ze-yu, HIGGINS D C, YANG Dai-jun, CHEN Zhong-wei, MA Jian-xin. Carbon-supported Pt nanowire as novel cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 262(S15): 488–493.
- [16] YAO Xian-yong, SU Kai-hua, SUI Sheng, MAO Li-wei, HE An, ZHANG Jun-liang, DU Shang-feng. 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.
- [17] ANTOINE O, BULTELL Y, OZIL P, DURANG R. Catalyst gradient for cathode active layer of proton exchange membrane fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(27): 4493–4500.
- [18] WEI Zhao-xu, HE An, SU Kai-hua, SUI Sheng. Carbon matrix effects on the micro-structure and performance of Pt nanowire cathode prepared by decal transfer method[J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(2): 213–218.
- [19] WEI Zhao-xu, SU Kai-hua, SUI Sheng, HE An, DU Shang-feng. High performance polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) with gradient Pt nanowire

- cathodes prepared by decal transfer method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(7): 3068–3074.
- [20] NOVITSKI D, HOLDCROFT S. Determination of O-2 mass transport at the Pt I PFSA ionomer interface under reduced relative humidity[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(49): 27314–27323.
- [21] WANG Guo-qing, MUKHERJEE P P, WANG Chao-yang. Optimization of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layers via direct numerical simulation modeling[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(22): 6367–6377.
- [22] SUI Sheng, WEI Zhao-xu, SU Kai-hua, HE An, WANG Xiao-ying, SU Yue-hong, HOU Xiang-hui, SAFFA R, DU Shang-feng. Pt nanowire growth induced by Pt nanoparticles in application of the cathodes for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 20041–20049.
- [23] KULIKOVSKY A A. Polarization curve of a PEM fuel cell with the account of a finite rate of oxygen adsorption on Pt surface[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 19018–19023.
- [24] ANTOINE O, BULTEL Y, OZIL P, DURAND R. Catalyst gradient for cathode active layer of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 4493–4500.

Effects of reducing agent concentrations on structure and properties of in-situ deposited platinum nanowires catalytic layer

CAO Xiao-lan¹, SUI Sheng², LI Bing¹

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Institute of Fuel Cells, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The effects of reducing agent formic acid concentrations on the length and distribution of platinum nanowires (Pt-NWs) and the electrochemical performance and durability of single cells were investigated. The results show that, with the increase of reducing agent concentration (0.075–0.590 mol/L), the length of Pt-NWs increases firstly and then decreases, meanwhile, the distribution of Pt-NWs through thickness direction of the carbon-based layer is from uniform distribution to obvious gradient distribution with gradual aggregation. The Pt-NWs clusters uniformly distribute on the carbon surface are obtained at a reducing agent concentration of 0.372 mol/L. Compared with JM Pt/C, the current density of the Pt-NWs clusters used as the cathode of PEMFC increases by 11.3% at 0.6 V and the maximum power density increases by 12.5%. The improvement of the performance of the Pt-NWs catalytic layer is mainly attributed to the one-dimensional structure of Pt-NWs, the gradient distribution in the catalytic layer, and the high Pt utilization. By 5000 cycles accelerating durability test, the performance degradation of Pt-NWs/C is slower than that of JM Pt/C, indicating its better stability than that of the later. The optimized platinum nanowire catalytic layer obtained promotes the design of novel nanostructures in practical applications.

Key words: Pt nanowires; in-situ deposition; reducing agent concentration; proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)

Foundation item: Project(21576164) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-03-15; **Accepted date:** 2019-09-02

Corresponding author: LI Bing; Tel: +86-13818307848; E-mail: bingli@ecust.edu.cn

(编辑 李艳红)