



# 车用燃料电池现状与电催化

俞红梅, 衣宝廉\*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

\*通讯作者, E-mail: blyi@dicp.ac.cn

收稿日期: 2011-12-15; 接受日期: 2012-02-02; 网络版发表日期: 2012-03-20

doi: 10.1360/032011-847



**摘要** 本文综述了近年来车用燃料电池电催化的发展状况, 分析了车用燃料电池电催化的发展趋势, 重点介绍了大连化学物理研究所在燃料电池电催化方面的研究进展. 指出车用燃料电池电催化的发展方向是提高现有铂基催化剂的活性, 在保证车用燃料电池在变载等动态工况下的可靠性与寿命的前提下, 应降低膜电极的贵金属铂用量, 发展低铂/非铂电催化剂. 针对车用燃料电池的使用条件, 应发展抗燃料气与空气中杂质的电催化方法与抗腐蚀催化剂载体. 从长远考虑, 重点发展碱性聚合物膜燃料电池, 拓展利于活化顺磁性氧的催化方法, 有望摆脱车用燃料电池对铂催化剂的依赖.

**关键词**燃料电池汽车  
电催化与电催化剂  
电催化剂载体  
电极铂载量  
电催化剂的稳定性  
与抗毒性

## 1 引言

历经近十几年的研究与开发, 车用质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)的研发取得了突破性进展. 至今已有近千辆燃料电池车在世界各地示范运行. 在科技部与各级政府的支持下, 我国自主研发的燃料电池轿车与客车已经在2008年北京奥运会与2010年上海世博会上成功示范运行, 燃料电池车的性能已接近传统汽油车的水平, 但车用PEMFC的寿命与成本尚未达到商业化的要求. 目前车用燃料电池的典型催化剂为Pt/C, 其用量约为1 g/kW, 国际最先进水平已达0.32 g/kW. PEMFC的核心部件膜电极组件(MEA)单位面积上的铂用量约为0.6~0.8 mg/cm<sup>2</sup>. 若每千瓦燃料电池的铂用量为1 g, 则每辆燃料电池轿车的铂用量约为50 g, 燃料电池客车的铂用量约为100 g, 这不但导致燃料电池的成本居高不下, 而且地球上稀缺的铂资源也无法满足大规模车用燃料电池商业化的需求. 目前典型的商业化PEMFC电催化剂为日本Tanaka和英国Johnson Matthey出品的Pt/C. 而车用

燃料电池商业化的要求为小于0.1~0.2 g/kW, 单位面积MEA的Pt用量小于0.2 mg/cm<sup>2</sup>, 是目前用量的1/5~1/10, 需要在目前水平的基础上大幅度降低电催化剂Pt的用量.

在车用工况下运行的燃料电池通常要经历频繁变载工况, 电池会经常经历在0.4~1.0 V之间的电位变化, 这对于电催化剂是一个严峻的考验, 容易造成电催化剂的聚集与流失. 同时在车用工况下操作条件的变化会引起电池温度与湿度的变化, 也会加速电催化剂的老化, 氧化剂与燃料气中的杂质(如空气中的硫化物、重整气中的CO)对电催化剂具有毒化作用, 使得催化剂因杂质占据活性位而失活. 另外, 目前的电催化剂在低温下的反应动力学速度缓慢, 在0 °C以下低温环境中启动燃料电池时, 需要提高燃料电池电催化剂在低温下的活性. 由于受动态工况、频繁启停、怠速与零度以下储存和启停等因素的影响, 目前电池堆的寿命与商业化要求相比还有差距. 其衰减的重要原因多与电催化剂相关, 主要包括纳米铂电催化剂的铂晶粒长大、炭载体腐蚀与铂的流失以

及燃料气与空气中杂质对电催化剂的影响. 这些实际问题给燃料电池电催化研究提出了新的课题.

近年来在燃料电池电催化方面的研究工作进展主要体现在以下几方面: 通过电催化剂载体的改进提高电催化剂的抗衰减能力; 通过组分结构调整与制备方法改进来提高催化活性与利用率; 研究抗毒、高稳定性催化剂; 通过有序化膜电极降低膜电极上的铂载量; 研究低 Pt 催化剂、非 Pt 催化剂, 开发碱性聚合物膜, 以期降低燃料电池中贵金属催化剂的担载量.

## 2 燃料电池的电催化反应

燃料电池中的电催化反应发生在电催化剂与电解质的界面上, 为多相电催化. 电催化剂的活性、双电层结构以及电解质膜对电催化特性均有影响. 目前 PEMFC 的工作温度低于 100 °C, 在酸性电解质环境下最有效的电催化剂为铂. 鉴于储量资源与价格的因素, 为提高铂催化剂的利用率、降低铂催化剂的用量, 通常将铂高分散地担载到导电、抗腐蚀的载体上. 铂为纳米级颗粒, 通常所采用的铂催化剂载体多为高比表面炭黑.

氧的还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)有二电子机理和四电子机理两种路径. Wroblowa 等<sup>[1]</sup>提出的 ORR 机理如图 1 所示, 认为 O<sub>2</sub> 可以通过四电子途径(反应速率常数为 K<sub>1</sub>)直接电化学还原为水或经二电子途径(K<sub>2</sub>)生成中间产物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 吸附的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可进一步还原为水(K<sub>3</sub>), 也可能氧化成 O<sub>2</sub> (K<sub>4</sub>)或脱离电极表面(K<sub>5</sub>), 过氧化氢机理中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对质子导体的降解也有一定影响. 各种不同电极表面对 ORR 电催化行为的影响与氧分子及各种中间体在电极表面上的吸附行为有关.

为提高 PEMFC 的电化学反应效率, 在直接四电子过程中的关键是断开 O-O 键. 在 Pt-O 表面进行反应, 需要氧原子与活性催化组份接触. 有研究认

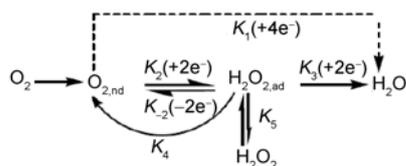


图 1 还原反应可能的路径

为<sup>[2, 3]</sup>Pt 表面的含氧吸附层会阻碍四电子的反应. 而 Au 表面的氧吸附层则有利于直接四电子反应, 这就给研究人员研制高活性的 ORR 催化剂提供了可能的选择方案.

电化学反应的活化能包含化学与电两部分, 其中, 化学的活化能相当于电极过电势等于零的活化能, 与电催化剂的活性相关; 而电的活化能相当于双电层电场引起的活化能改变, 与电极过电势相关. 加快电化学反应速度的关键是提高交换电流密度  $i_0$ , 即提高电催化剂的活性. 电催化剂的活性与其组成、晶面结构、制备方法有关. 氢氧化反应(hydrogen oxidation reaction, HOR)<sup>[4, 5]</sup>是可逆电极反应, 其交换电流密度通常为 0.1~100 mA/cm<sup>2</sup>, 当燃料电池的工作电流密度为几百 mA/cm<sup>2</sup> 时, HOR 的极化仅为 1~20 mV, 几乎相当于可逆电极反应. 但是氧还原反应为高度不可逆电极反应, 在铂电极上其交换电流密度仅为 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>, 甚至更低<sup>[6]</sup>. 因此, 燃料电池的电化学极化主要来自于阴极侧的氧还原反应, 一般为 0.4~0.5 V. ORR 电催化剂是决定 PEMFC 电化学反应速率的关键, 提高 ORR 的交换电流密度是促进 PEMFC 的电催化反应的根本途径. 从上世纪后期至今, 科学家们千方百计提高氧电池还原反应的交换电流密度, 但收效甚微, 仅能提高 15%~20%. 若能提高 ORR 的交换电流密度提高几个数量级, 达到氢氧化反应交换电流密度的 1/2~1/3, 则 PEMFC 的效率可提高 15%~20%.

## 3 燃料电池电催化剂的衰减现象

Pt/C 电催化剂虽然表现出较好的初活性, 但在燃料电池中运行一段时间后, 会出现 Pt 催化剂氧化、Pt 颗粒聚集以及催化剂载体氧化等现象, 导致电催化活性面积降低, 进而使催化剂的整体活性降低. 在 Pt 催化剂衰减过程中, Pt 从催化剂载体上脱离, 或其他 Pt 颗粒聚集, 或溶解在产物水中而流失, 或在电场作用下迁移到聚合物中, 加速了聚合物的降解. 了解 Pt 催化剂衰减机理对研制抗衰减催化剂具有重要意义. 迄今为止, 有关 Pt 催化剂在燃料电池操作条件下的衰减机理分析主要有如下几种:

(1) Ostwald 熟化效应造成的催化剂 Pt 颗粒长大. 这一过程发生在相邻或相近的微晶之间, 因为表面自由能较高, 尺寸较小的晶粒通过原子或分子扩

散, 迁移到尺寸较大的晶粒上沉积下来造成大的晶粒不断长大, 小的晶粒不断减少. 尺寸较小的 Pt 氧化、溶解形成离子, 再通过扩散迁移作用, 在不易发生溶解的尺寸较大的 Pt 表面发生沉积, 如图 2. Ferreira 等<sup>[7]</sup>分析了寿命实验后阴极催化层的 Pt 颗粒尺寸分布, 认为在 PEMFC 中 Ostwald 熟化效应对电化学活性表面积(ECA)损失的影响约为 50%.

(2) Pt 晶体溶解后在聚合物相中再沉积<sup>[9, 10]</sup>. C 载体上的 Pt 纳米晶粒被溶解成离子后, 在氢气作用下被还原没有沉积在 C 载体上, 而是沉积在质子交换膜内形成 Pt 带, 不但导致催化剂 Pt 的流失, 而且可引起质子交换膜的加速衰减/降解. Pt 在聚合物相中沉积的位置主要取决于阴极氧分压, 阴极侧氧分压越高, Pt 在聚合物相中的沉积位置越靠近阳极侧.

(3) 晶体迁移造成的 Pt 颗粒长大<sup>[11]</sup>. 虽在 Pt/C 的高温气相烧结实验中可以观察到晶体的迁移和粗化现象<sup>[12]</sup>, 但尚无文献报道在 PEMFC 中直接观察到 Pt 纳米晶体的迁移现象. 有研究者认为, 当电池电压低于 0.7 V 时可以忽略 Pt 的溶解, 因此造成阴极催化剂 ECA 减少的原因是 Pt 纳米晶粒的迁移和粗化<sup>[13]</sup>. Pt 的溶解除受电势影响外还与表面形成的中间产物如 PtO、PtOH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 有关. Stamenkovic 等<sup>[14]</sup>认为, 表面氧化物的存在可能把被吸附的 Pt 原子拖离表面, 造成阴极催化性能的下降. Guilminot 等<sup>[15]</sup>发现在较高电势(0.8 V 以上(vs. S.H.E.))下形成的 PtO 使 Pt 的溶解还受到化学溶解的影响. Darling 等<sup>[16]</sup>研究了 Pt 的溶解、迁移以及 Pt 纳米颗粒的长大, 指出 Pt 表面发生的氧化对催化剂的稳定性有重要影响, 当电势从高向低转化时, Pt 的溶解速度会迅速增加.

(4) 炭载体腐蚀导致的 Pt 纳米颗粒的脱落和聚集<sup>[17]</sup>. 这主要取决于 Pt 纳米颗粒与炭载体之间的相互作用、炭载体的石墨化程度以及燃料电池的电压、相对湿度等操作条件. 当燃料电池电压低于 0.8 V 时, 以 Vulcan 为代表的炭载体的腐蚀微乎其微, 但是当燃料电池电压高于 1.1 V 时, 炭载体的腐蚀会显著上升.

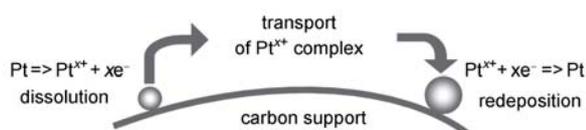


图 2 Ostwald 熟化效应导致 Pt 颗粒长大示意图<sup>[8]</sup>

虽然关于不同机理在催化剂衰减中所占的比例目前还没有定论, 但是越来越多的研究证实了溶解现象的存在对催化剂衰减起到重要作用<sup>[18, 19]</sup>.

为延长车用燃料电池寿命, 降低燃料电池成本, 车用燃料电池电催化的研究主要集中在电催化剂抗衰减研究与低 Pt 催化剂研究两方面.

## 4 电催化剂的抗衰减研究

为解决车用燃料电池频繁变载与启停带来的燃料电池电势频繁变化, 如电池中氢空界面引起的高电位, 导致 Pt 溶解加速的问题, 电催化剂抗衰减研究越来越得到广泛的关注, 主要集中在催化剂载体抗衰减与催化剂抗衰减研究.

### 4.1 催化剂载体的改进

作为电催化剂载体的材料需要有高比表面积, 可使贵金属催化剂高分散分布, 增加催化剂的活性表面积. 通常催化剂的载体比表面积大于 75 m<sup>2</sup>/g, 具有 2~10 nm 的中孔结构. 此外, 导电性良好并具有适宜的亲水/憎水特性以保证足够的容水能力与良好的气体通道<sup>[20]</sup>也是对催化剂载体的基本要求. 目前广泛用于 PEMFC 的催化剂载体是 Cabot 公司的 Vulcan XC 72 炭黑(比表面积 250 m<sup>2</sup>/g, 平均粒径在 30 nm); Cabot 公司的 Black Pearl BP 2000(比表面积 1000~2000 m<sup>2</sup>/g)以及 Ketjen Black International 的 Ketjen Black (比表面积 1000 m<sup>2</sup>/g)等也可用于 PEMFC 的催化剂载体. 但实验表明这些广泛使用的炭载体在燃料电池实际工况下会产生氧化腐蚀, 从而导致其承载的贵金属催化剂的流失与聚集, 表现为催化剂颗粒长大和活性比表面积减小.

#### 4.1.1 高比表面炭载体的石墨化

有研究发现, 官能团的添加对阻碍催化剂的聚集具有一定效果<sup>[21]</sup>. 如羰基集团(=CO)可提高催化剂的分散度, 弱化聚集效应. 高比表面炭载体石墨化是增强载体抗氧化腐蚀的可行方法<sup>[22]</sup>, 为增加炭载体的石墨特性, 可对其进行高温处理<sup>[23, 24]</sup>(通常为 2500 °C). 高比表面炭黑如 BP2000 经高温石墨化后, 可使催化剂抗氧化能力明显提高<sup>[25]</sup>. 但是高温处理会减少炭载体的比表面积从而削弱载体的承载能力, 如 BP2000 的经高温石墨化后, 其比表面积会降至

400~500 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.1.2 过渡金属氧化物覆膜修饰炭载体

为增加载体表面的活性基团并改善孔结构, 炭载体可用各种氧化剂(如 KMnO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>)进行处理, 也可用水蒸汽、CO<sub>2</sub> 高温处理. 此外, 金属盐促进介孔碳、炭气凝胶石墨化, 使介孔炭与炭气凝胶可作为催化剂载体<sup>[26]</sup>. 对炭载体表面进行功能化修饰, 形成纳米级的金属氧化物覆膜(TiO<sub>2</sub>, WO, SiO<sub>2</sub>等), 可起到保护炭载体的作用. 如, 在炭载体表面先吸附钛酸四丁酯薄膜, 水解后形成纳米级 TiO<sub>2</sub> 等薄膜<sup>[27]</sup>, 可保护炭载体, 降低电压损失, 提高载体的抗氧化性.

#### 4.1.3 新型纳米炭材料

一些新型炭材料, 如碳纳米管(CNT)、碳纳米球、石墨纳米纤维、富勒烯 C60、石墨烯等由于其独特的结构与性质, 在一定程度上提高了 PEMFC 催化剂的 electrochemical reaction activity 与抗氧化腐蚀<sup>[28-32]</sup>.

有实验表明<sup>[33]</sup>, 燃料电池中 Pt/CNTs 的腐蚀速度仅为 Pt/C 的一半. Pt/CNTs 的良好稳定性可能缘于 Pt 与 CNT 间的相互作用. CNT 的电化学稳定性对其承载催化剂稳定性的提高有所贡献. 以多壁碳纳米管(MWCNT)承载 Pt, 可提高在高电势与较高温度的载体抗氧化特性<sup>[34]</sup>. 图3为在恒电势 1.2 V 氧化 1 h 后的氧化电流. 特别是在较高运行温度下, MWCNT 的抗氧化性能远优于石墨化的 XC72 载体. 高分散的 PtSn/MWCNTs 也显示了良好的电池性能<sup>[35, 36]</sup>, 同时改善了催化剂的聚集程度.

在碳纳米管中掺杂氮或硼可进一步提高其稳定

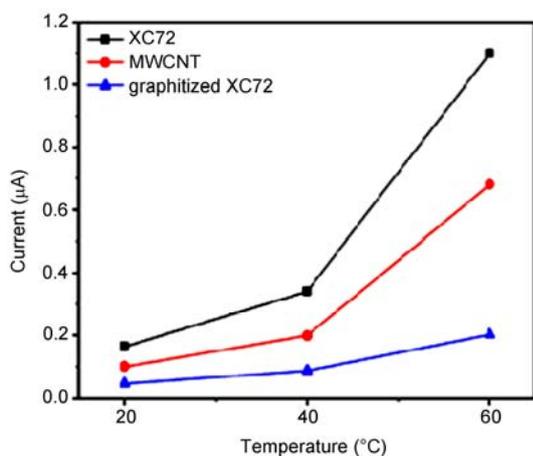


图3 MWCNT、XC72、石墨化 XC72 的氧化电流<sup>[34]</sup>

性<sup>[37]</sup>. 炭气凝胶比表面积大、孔结构丰富、合成过程可控, 可以作为燃料电池电催化剂的载体<sup>[38]</sup>. 炭气凝胶承载的 Pt 催化剂表现出良好的催化活性. 大连化学物理研究所通过在炭干凝胶前驱体中添加具有催化石墨化作用的金属盐, 采用溶胶凝胶聚合-高温热解法合成了具有较高石墨化度、中孔分布的炭干凝胶. 其孔径主要分布于 3~4 nm 和 30~100 nm 范围内, 该孔结构有利于炭干凝胶作为催化剂载体, 且表现了优于 XC-72C 的化学稳定性和热稳定性<sup>[39]</sup>(图4). 但炭气凝胶中存在的大量微孔对稳定性的影响还有待进一步考察.

碳纳米纤维<sup>[40, 41]</sup>也可作燃料电池催化剂的载体, 如大连化学物理研究所制备了具有环或管状结构的炭纳米材料, 石墨化程度与多壁碳纳米管相当, 其环状结构利于反应物与生成物的传递, 高石墨化程度有利于电子的传递<sup>[42]</sup>, 孔分布为 400~600 nm, 比表面积为 195 m<sup>2</sup>/g, 接近商业化的活性炭载体.

#### 4.1.4 金属化合物

金属化合物作为催化剂载体材料, 如以 W<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)等为代表的金属氧化物与金属碳化物等得到了关注. 采用 ITO 做载体与 Vulcan XC72 进行对比<sup>[43]</sup>, 在同样的加速老化实验中, 采用 Vulcan XC72R 做载体的催化剂经过 50 个电势循环就失去了氢还原峰, 而采用 ITO 做载体的催化剂在 100 个电势循环后氢还原峰还明显可见. 采用计时电流法对比了 W<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 和 Vulcan XC72 做载体的催化剂在不同电势下的抗氧化性能<sup>[44]</sup>, 发现 Pt/W<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 的氧化电位明显要高于 Pt/XC72. 存在的问题是金属化合

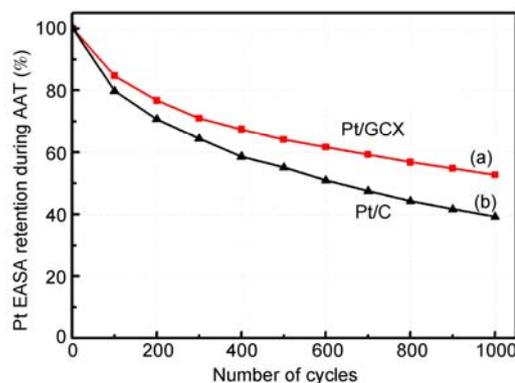


图4 炭干凝胶与 XC-72C 为载体的催化剂 ECA 在玻碳电极上的衰减对比<sup>[39]</sup>. 电位扫描区间为 0.6~1.2 V

物的比表面积还不够高, 且电导率较低, 目前难以满足作为车用燃料电池电催化剂载体的要求。

#### 4.2 晶面与形貌控制提高 Pt 活性

为降低 Pt 用量, 研究人员尝试了不同方法来提高单位 Pt 的活性. 在 PEMFC 酸性环境中, Pt 的活性随晶面的不同有所变化<sup>[45]</sup>, Pt(111)晶面表现出最佳的 ORR 活性. Wang 等<sup>[46]</sup>基于不同晶面生长机理, 研究了纳米粒子的晶面取向、形貌及其形貌间的相互转变. 厦门大学孙世刚等<sup>[47]</sup>成功制备出二十四面体 Pt 纳米催化剂, 显著提高了催化剂的活性与稳定性. 大连化学物理研究所孙公权等<sup>[48, 49]</sup>基于不同 Pt 晶面对 ORR 催化活性不同的特点, 针对性地开展了催化剂的制备方法研究, 可制备具有择优晶面取向的铂基电催化剂, 大幅度提高了催化剂中具有更多 Pt(111)优势晶面 Pt 纳米粒子的比例.

由于氧电化还原反应是电催化剂结构敏感反应, 当采用不同 Pt 分散度的 Pt/C 电催化剂制备的电极作阴极时, Pt 粒子的粒径存在最优值, 用 Pt 粒子平均直径为 3~5 nm 的电催化剂制备的电极活性最佳<sup>[50-53]</sup>. 即电催化剂对氧电化还原的活性不仅与电催化剂本性有关, 而且还与电催化剂的结构密切相关. 而对于氢还原反应, 则粒度小的 Pt 催化剂性能更佳. 研究表明, Pt 颗粒小的催化剂的 ECA 衰减速度更快, 衰减程度更大.

#### 4.3 提高 Pt 抗氧化电位

为提高电催化剂的活性与稳定性, 在 Pt 催化剂中引入过渡金属或其他贵金属为第二或第三组分, 缩短 Pt-Pt 原子间距, 可有利于氧的解离吸附. 过渡金属的流失会导致 Pt 表面的糙化, 增加 Pt 的比表面积, 可提高电催化剂的活性, 达到减少 Pt 用量并降低燃料电池成本的目的.

由于非贵金属存在溶解问题, 研究人员着眼于贵金属与 Pt 组成的多元催化剂, 其中 Au 和 Pd 是研究较多的组分. 由于 Au 表面的氧吸附层有利于直接四电子反应, Zhang 等<sup>[54]</sup>采用 Cu 欠电位沉积后再置换的方法在 Pt 纳米颗粒表面加入了 Au 单原子层. Au 的加入改变了 Pt 表面的电子结构, 减少了表面能, 使得 Pt 的氧化电势在 Au/Pt/C 表面升高, 可降低 Pt 的氧化, 起到抗 Pt 催化剂溶解的作用, 在没有降低原 Pt/C 催化剂的 ECA 和 ORR 活性的前提下极大地提高

了催化剂的稳定性. 在 0.6~1.1 V 之间进行 30000 个电势循环后, 该 Au/Pt/C 催化剂催化氧还原反应的半波电位仅衰减了 5 mV, ECA 几乎没有损失. 而同样情况下 Pt/C 催化剂的氧还原反应半波电位衰减了 39 mV, ECA 减少了约 45%. Zhang 等<sup>[55]</sup>以 Au 纳米颗粒修饰 Pt, 经过加速衰减实验后, ORR 活性衰减了 1.08%, 而没有修饰的 Pt/C 衰减了 21.03%. 他们认为 Au 的修饰降低了催化剂纳米颗粒的比表面能, 减少了团聚倾向; 另一方面, XPS 表征发现 Pt 向 Au 发生了电子传递, 从而提高了 Pt 的抗氧化能力, 抑制了 Pt 溶解.

在制备 Pt 催化剂的过程中, 加入 Pd 也可提高 Pt 的氧化电位, 进而改善其抗氧化能力<sup>[56]</sup>, 同时催化剂的 ORR 活性得到提高. 大连化学物理研究所制备的 Pt<sub>3</sub>Pd 与商业化 Pt 催化剂相比, 在 0.6~1.2 V 的 CV 扫描加速衰减实验中(图 5)<sup>[57]</sup>以及实际燃料电池运行条件下的抗衰减能力得到较大提高.

Shao 等<sup>[58, 59]</sup>用 Cu 欠电位沉积和置换的方法制备了一系列 Pt-Pd、Pd-Fe 催化剂. 他们发现, 当 Pd 晶体表面覆盖有 Pt 原子单层时, 具有比纯 Pt 高的多的 ORR 反应催化能力. 通过实验和密度泛函计算证明 ORR 活性的提高源于 Pd 的加入改变了合金表面的电子结构, 减弱了氧化物的吸附效应.

#### 4.4 过渡金属的锚定效应

通过接枝取代、离子交换、固定化等手段, 在催化剂载体表面引入过渡金属、巯基或氧化物, 利用其“锚定”作用, 可以提高 Pt 催化剂的分散性和稳定性, 改善 Pt 催化剂的烧结聚集现象. 研究发现, PtM 催化剂可能体现出较高的 ORR 交换电流密度. 过渡金属

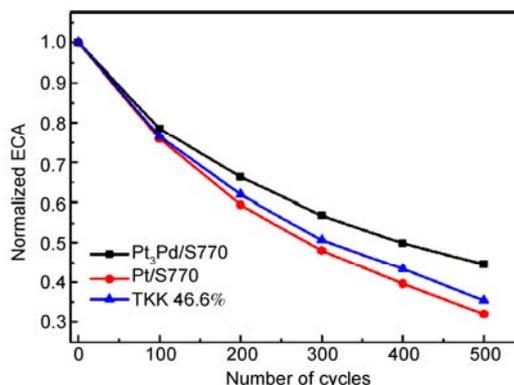


图 5 Pt<sub>3</sub>Pd 催化剂的抗衰减性能测试<sup>[57]</sup>

的加入并以氧化物形式存在, 提高了 Pt 周围的润湿程度, 增加了气体扩散电极的三相界面; 过渡金属的流失可导致 Pt 表面的糙化, 增加了 Pt 的比表面积, 提高了贵金属 Pt 的利用率; 过渡金属对 Pt 晶面方向的优化可缩短 Pt-Pt 原子间距, 从而有利于氧的解离吸附; 另外, 过渡金属对 Pt 还具有电子调变效应.

Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面具有特殊的电子结构, 在接近表面的位置, 原子排列具有特异性. Stamenkovic 等<sup>[60]</sup>通过增加 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面吸附氧的活性位, 提高了 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面 ORR 的反应速率, 远远高于 Pt/C, 甚至高于 Pt(111)上的 ORR 活性.

大连化学物理研究所<sup>[61]</sup>在制备 Pt/C 催化剂过程中引入氧化钛, 制得 PtTiO<sub>x</sub>/C, 氧化钛对相邻的 Pt 颗粒起到锚定作用, 改善了贵金属粒子和载体间的相互作用, 可防止 Pt 颗粒在热处理与寿命实验中的的烧结与聚集. 此外, 将 ZrO<sub>2</sub>引入 Pt/C, 制备 Pt<sub>4</sub>ZrO<sub>2</sub>/C 催化剂<sup>[62]</sup>, 证实 ZrO<sub>2</sub>对 Pt 具有锚定作用, 可抑制其烧结, 在催化剂加速老化试验中体现了良好的抗衰减作用. 由此可见, 过渡金属氧化物在锚定 Pt 催化剂、改善催化剂烧结现象和提高催化剂抗衰减能力方面有一定的应用前景.

#### 4.5 Pt 基核壳结构催化剂

为降低贵金属 Pt 的用量, 研究人员尝试了多种核壳结构的 Pt 基催化剂, 较有代表性的是以非铂粒子为核, 以 Pt 为表层的核壳结构催化剂. 由于电催化反应为表面过程, 只有分布在纳米粒子表面的活性组分才有可能被利用, 而体相中的活性组分难于参与反应过程. 因此, 单纯贵金属 Pt 催化剂的利用率不高. 将活性组分 Pt 分散在非铂纳米粒子表面, 形成核壳结构的电催化剂, 可有效提高贵金属 Pt 的利用率, 从而降低 Pt 催化剂的用量. 从电催化剂的转换频率 (turnover frequency, TOF) 来衡量电催化剂的活性, 核 (PtM)-壳 (Pt) 催化剂在“脱合金 (de-alloyed)”后的电催化活性可达 Pt/C 的四倍<sup>[63]</sup>, 其 TOF 可达 160 s<sup>-1</sup>.

Pt 基核壳催化剂的代表为 Pd@Pt, 以 Pd 等金属为核心, 以单层 Pt 为外壳, 通过核心与外壳的相互作用, 可以调控外壳的电子结构与几何结构, 进而提高催化剂的催化活性与选择性. 表面收缩以及 Pd 核的结合活性 (binding activity) 都会影响 Pd 核与 Pt 壳之间的交互作用. OH 或 O 与 Pt 结合抑制了 ORR 反应 (Pt

表面上的 ORR 交换电流密度为  $2.8 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, 而 PtO/Pt 表面上的 ORR 交换电流密度<sup>[6]</sup>仅为  $1.7 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>), 而 Pd 核引入导致的表面收缩可削弱 OH 或 O 与 Pt 结合, 促进 ORR 反应的进行. Pd@Pt 有多种制备途径, Sasaki 等<sup>[64]</sup>利用商业化 Pd/C 催化剂, 采用电化学方法合成了以 Pd 为核心, 外面包覆 Pt 单层的核壳结构催化剂, 表现出较高的 Pt 催化质量活性. Xia 等<sup>[65]</sup>先制备 Pd 纳米粒子, 后以之为核, 在 Pd 粒子表面生长 Pt 纳米枝晶, 采用两步法得到了核壳结构催化剂, 其单位 Pt 质量活性比商业化 Pt/C 催化剂有较大提高, 但制备过程较繁琐, 且以聚乙烯吡咯烷酮作为保护剂, 难以洗涤清除. 大连化学物理研究所近期采用一步法合成 Pd@Pt 催化剂, 在水溶液中通过一次加料即制得 Pd@Pt 纳米粒子, 其 Pt 外壳具有纳米枝晶结构, 具有较高的电化学比表面积<sup>[66]</sup>. 通过改变金属前驱体与保护剂种类和浓度, 可调节核壳纳米金属粒子的直径、原子比、以及 Pt 纳米枝晶在 Pd 核心上的致密程度. 所制备的纳米催化剂对 ORR 表现出较高的面积比活性和单位质量 Pt 催化活性, 催化 ORR 的比活性可提高一倍, 制备过程简单, 在催化剂加速测试中体现了优于 Pt/C 的抗衰减特性 (图 6).

类似核壳结构的 Pt-M 催化剂还在 Pt-其他金属等体系中得到验证. Strasser 等<sup>[67]</sup>通过对 Pt-Cu 纳米颗粒进行脱合金, 制备了具有较高 ORR 活性的 Cu@Pt 催化剂, 发现壳层上 Pt 的晶格参数与核心 PtCu 合金中的 Pt 发生偏离, 促进了 ORR 反应. 核壳结构纳米催化剂能使较多的贵金属原子暴露在催化剂的表面. 另外, 核壳双金属之间产生的电子效应促进了壳层

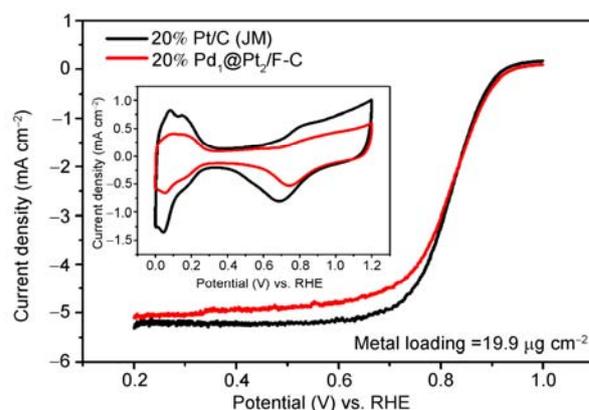


图 6 一步法合成的 Pd@Pt 催化剂比活性

上活性物质的催化活性, 从而对发生在贵金属表面的电化学反应起到一定的促进作用. 因而, 核壳结构纳米催化剂在电催化反应中具有重要意义.

## 5 抗毒电催化

目前车用燃料电池使用的燃料气多来自于化石燃料的重整气, 其中的 CO 和 H<sub>2</sub>S 在 Pt 催化剂上都有较强的物理吸附作用, 导致 Pt 表面的活性位被占据, 从而影响电化学活性. 而车用燃料电池的氧化剂为空气, 其中的硫化物对阴极催化剂 Pt 具有不可恢复的毒化作用. 鉴于车用燃料电池降低 Pt 用量的要求日益迫切, 在低 Pt 载量的电催化过程中, 催化剂的毒化问题就变得越来越突出.

车用燃料电池的抗毒研究主要有内净化与外净化两条路线. 其中, 内净化立足于抗中毒电催化剂的研究, 选择合适的金属制备 PtM 催化剂(如 PtRu), 利用其集团作用以及协同作用, 可以增强电催化剂抗杂质毒化的能力. 在线外净化则通过外设反应器实现, 需要提供一定的氢气或空气的气体压差以克服压头损失, 通过化学催化将杂质在进入电池前消耗至 PEMFC 电催化剂可接受的范围内.

### 5.1 阳极抗毒研究

#### 5.1.1 阳极抗 CO 研究

PEMFC 阳极的抗毒研究主要针对重整气中的 CO 和 H<sub>2</sub>S 展开. 有关 CO 的内净化研究方面, 目前广泛使用的抗 CO 催化剂为 PtRu/C. 通过对 PtRu 的配比研究发现<sup>[68]</sup>, Pt 与 Ru 最优的配比为 1: 1. PtRuNi 体系由于 Ni 氢氧化物良好的电子和质子传导性以及与该氧化物有关的氢溢流和对 CO<sub>ads</sub> 的助催化作用, 使 PtRuNi/C 表现出良好的 CO 吸附与电氧化特性, 提高了 PEMFC 的抗 CO 能力<sup>[69]</sup>. 除 Ru 外, 有一些金属可用于抗 CO 电催化剂的制备, 如 W, Mo, Sn 等. 一些复合载体 PtRu-H<sub>x</sub>MeO<sub>3</sub>/C (Me = W, Mo) 也显示了抗 CO 的特性<sup>[70]</sup>. W 或 Mo 的氧化物以无定型形式存在, 由于其变价快速, 使得 H<sub>x</sub>MeO<sub>3</sub> 表现出助催化的作用, 在 PtRu-H<sub>x</sub>MeO<sub>3</sub>/C (Me = W, Mo) 上出现了氢和 CO 的溢流氧化电流, 降低了 CO 的氧化电势, 提高了电池的抗 CO 能力. CO 外净化方面, 大连化学物理研究所利用 Pt-FeO 的界面限域效应, 设计了高空速反应器, 在线对含 CO 的富氢气体进行催化, 在燃料电池电堆

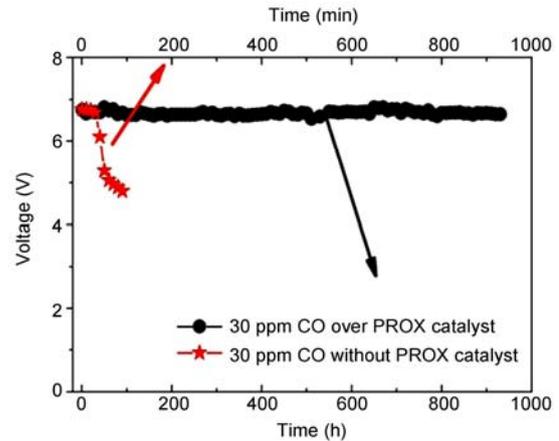


图 7 Pt-Fe 催化剂在燃料电池中的运行性能<sup>[71]</sup>

上实现了 1000 h 的稳定运行(图 7)<sup>[71]</sup>.

#### 5.1.2 阳极抗 H<sub>2</sub>S 研究

在含 S 杂质对氢电极的影响研究中发现<sup>[72]</sup>, H<sub>2</sub>S 在 Pt 上强烈吸附, 占据了氧催化反应的活性位. H<sub>2</sub>S 对电池的毒化分为两个阶段<sup>[73]</sup>: 第一阶段, 吸附的 S 占据一定的活性位, 但仍能维持该电流密度下的催化反应, 电池性能并无明显下降; 第二阶段, 当吸附的 S 超过临界值, 剩余活性位不足以维持该电流密度下的电催化反应时, 电池性能加速衰减. 以 CV 扫描可削弱/去除 H<sub>2</sub>S 的影响, 已经在千瓦级电堆上实现 H<sub>2</sub>S 的毒化后的性能恢复<sup>[73]</sup>.

### 5.2 阴极抗毒研究

车用 PEMFC 阴极侧以空气为氧化剂, 而空气中的主体杂质为含硫化合物, 对阴极催化剂 Pt 有一定的毒化作用<sup>[74]</sup>. 当质子交换膜燃料电池阴极通入 SO<sub>2</sub> 时, Pt 的表面活性位被含 S 物种所覆盖. 由于 ECA 的下降, 电荷转移电阻增大, 电池性能随之下降. SO<sub>2</sub> 的吸附和氧化都表现出强烈的电位依赖性(图 8). S 被氧化的起始电位在 0.9~0.95 V 之间, 但只有上限电位达到 1.05 V 时, ECA 才能完全恢复. 还原至 0.05 V 可导致 ECA 增加, 在还原过程中, Pt-O 键断裂从而释放出一个 Pt 的活性位. SO<sub>2</sub> 在 0.65 V 吸附时不发生价态的改变. 而当电位低于 0.65 V 时, 吸附 S 会被还原. 因此, PEMFC 在 SO<sub>2</sub> 中毒过程中, 当电位低于 0.65 V 时, 因还原产生了更多的活性位, 会表现出更佳的使用寿命.

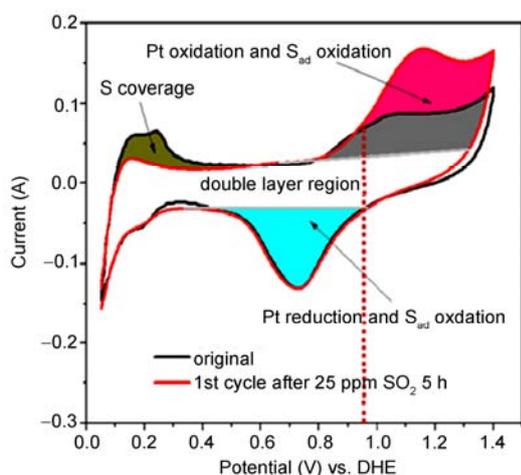


图8  $\text{SO}_2$  氧化电位分析<sup>[74]</sup>

利用非 Pt 金属 M 降低硫化物电化学氧化电位至燃料电池正常电压范围 0.6~0.7 V, 可保证 Pt 对 ORR 的活性, 提高对空气中  $\text{SO}_2$  的耐受性. 另外, 采用电化学外净化手段将空气中的  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$ , 可减缓空气中  $\text{SO}_2$  对电催化剂的毒化<sup>[75]</sup>.

## 6 改进膜电极结构降低 Pt 用量

由于质子交换膜燃料电池的膜电极组件中存在质子、水、电与气体的传递, 电化学反应发生在气液固三相界面上, 三相界面对传输反应气、排出生成物水以及传导质子与电子直至电池性能的影响尤为明显. 燃料电池的电催化过程是在膜电极的三相界面上进行的, 膜电极的结构与制备方法上的改进, 为降低电极的 Pt 载量提供了可行路径.

燃料电池膜电极有 3 种结构, 分别是以气体扩散层为基底的多孔气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE), 将催化层直接附着于聚合物膜上的催化剂涂覆膜(catalyst coated membrane, CCM)以及将三相界面有序排列的有序化膜电极(oriented membrane electrode). 前两种膜电极均已有商业化产品. 以往国内的车用燃料电池多采用 GDE 结构, 其催化层厚度在 50  $\mu\text{m}$  左右, 膜电极催化剂的利用率不高, 膜电极中 Pt 载量约为 0.6~0.8  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . 目前国外的燃料电池膜电极大部分采用 CCM 结构, 催化层厚度约为 10~20  $\mu\text{m}$ , 提高了膜电极中催化剂的利用率, Pt 载量约为 0.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  左右. 国内的车用燃料电池也正在逐步向 CCM 过渡. 有序化膜电极目前尚处于研究阶段,

若能实现三相界面的有序化排列, 则可大幅度提高传递与反应效率, 从而提高 Pt 的利用率. 美国 3M 公司采用纳米结构的晶须(nano-sized crystalline organic whisker)作为支撑体, 这种有序晶须是由有机颜料 PR149, (*N,N*-di(3,5-xylyl) perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximide)), 在真空蒸发后退火形成的, 具有良好的热、化学和电化学稳定性. 在其表面担载催化剂, 可制备出超薄催化层的纳米结构薄膜电极(nano structured thin film, NSTF)(图 9)<sup>[76, 77]</sup>, 该电极厚度比传统法制备的 Pt/C 气体扩散电极薄 20~30 倍. NSTF 催化层含有相对多的纳米尺寸颗粒, 这不仅提高了 NSTF 催化剂的比活性而且还减少了 Pt 溶解引起的表面积损失. 特别是 NSTF 的比活性要比拥有高比表面的 Pt/C 的比活性还要高 5 倍或者更多. 利用循环伏安测试 ECA 发现, Pt/C 在 2500 次循环后 ECA 损失了 90%; NSTF-Pt 在 4225 次扫描后 ECA 只有 20% 的损失, 并且循环后催化剂颗粒粒径增大程度也很小, 组装成的电池在  $\text{H}_2/\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ /空气条件高电流密度下运行 1000 h 后性能远好于 Pt/C. 该电极已经在美国通用汽车公司的燃料电池电堆上实验, 被认为很有希望成为下一代燃料电池膜电极.

与此同时, 也有研究从多方面探索有序膜电极的制备. Tian 等<sup>[78]</sup>制备了立式排列的碳纳米管有序化膜电极, 将 Pt 载量降低至 35  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 获得了与 Pt 载量为 0.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  的膜电极相当的电池性能. 以有序化材料为基底, 在其上制备电催化剂也能得到有序化膜电极. 如, 以电化学阳极化方法制备有序  $\text{TiO}_2$  阵列, 随后在  $\text{TiO}_2$  阵列上通过脉冲电沉积 Ni, 进而用

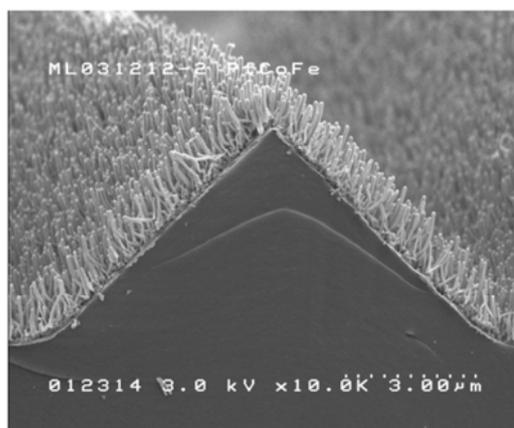


图9 3M 公司的 NSTF<sup>[76]</sup>

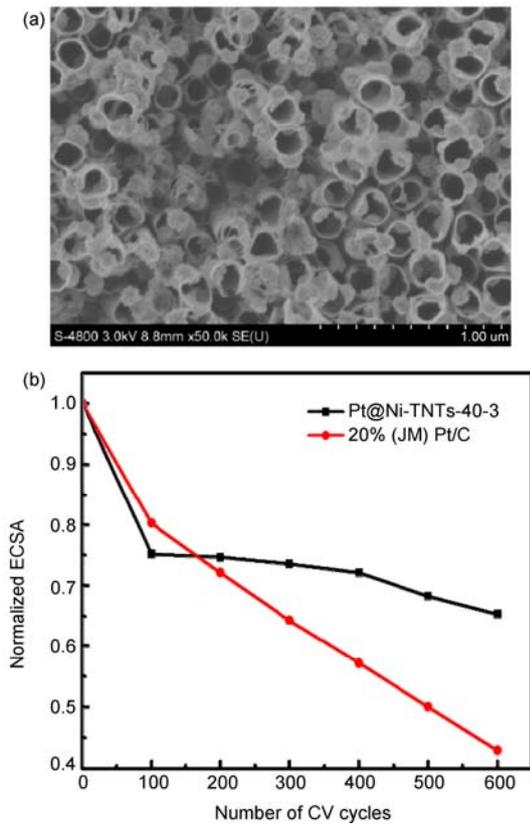


图 10 有序 TiO<sub>2</sub> 阵列为基底的电极的稳定性

浸渍方法负载 Pt, 可得到有序的膜电极(图 10(a))<sup>[79]</sup>, 该电极在 0~1.2 V 循环伏安扫描条件下的稳定性远优于 Pt/C(图 10(b)). 目前有序化膜电极的研究仍处于探索阶段, 以不同方法构建膜电极有序结构是近期的研究热点.

## 7 非 Pt 催化剂与碱性聚合物燃料电池

研制具有较高 ORR 活性的非 Pt 催化剂用于燃料电池, 是研究人员一直追求的目标, 但难度很大, 特别是在酸性体系中近期难于达到车用要求.

非贵金属催化剂的研究主要包括过渡金属原子簇合物、过渡金属螯合物、过渡金属氮化物与碳化物等<sup>[80]</sup>. Mo<sub>6-x</sub>M<sub>x</sub>X<sub>8</sub> (X = Se, Te, SeO, S 等, M = Os, Re, Rh, Ru 等) 过渡金属簇化合物<sup>[81]</sup>在酸性介质中对氧还原的四电子过程有利, 仅有 3%~4% 的 ORR 过程按二电子过程进行. 混合过渡金属硒化物是一种用于 PEMFC 较好的非贵金属催化剂, 如 Mo<sub>4.2</sub>Ru<sub>1.8</sub>Se<sub>8</sub>

的活性约为 Pt/C 活性的 30%~40%, 而成本仅为 Pt 的 4%, 但遗憾的是其制备过程十分复杂, 不利于广泛采用. 炭负载的过渡金属硫化物 M<sub>6</sub>X<sub>8</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te)<sup>[82]</sup>也体现了对 ORR 的活性. 过渡金属氮化物因其具有抗腐蚀性也引起了人们的关注<sup>[83]</sup>, 如 Mo<sub>2</sub>N/C<sup>[84]</sup>, ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/C<sup>[85]</sup>等在 PEMFC 表现了较好的氧还原活性, 在氧阴极的最大功率密度为 50 mW/cm<sup>2</sup>, 与 Pt/C (570 mW/cm<sup>2</sup>)相比, 还需要进一步提高活性. 以 Ru 与 Se 制备的 Ru<sub>85</sub>Se<sub>15</sub>/C 表现出 3 倍于 Ru/C 的动力学电流密度(0.8 V vs. RHE), 以其制备的单池<sup>[86]</sup>在 1300 mA/cm<sup>2</sup> 最大功率密度为 400 mW/cm<sup>2</sup>.

Fe 和 Co 的卟啉显现了其作为 ORR 催化剂前驱体的良好前景, Bashyam 与 Zelenay<sup>[87]</sup>通过在吡咯分子(PPY)中引入 Co, 形成对 ORR 的活性位, 制备了 Co-PPY-C 化合物, 最大功率密度为 140 mW/cm<sup>2</sup>. Lefèvre 等<sup>[88]</sup>以乙酸亚铁 FeAc 为前驱体通过吡啶制备了碳载氮协同(nitrogen coordinated)铁电催化剂 Fe/N/C, 在非 Pt 催化剂的研究方面取得了突破性进展. Fe/N/C 的电催化初活性比 Co-PPY-C 化合物还要高, Pt/C 的 TOF 为 25 s<sup>-1</sup> (以往非贵金属电催化剂的 TOF 为 0.4 s<sup>-1</sup>), 而 Lefèvre 等制备的 Fe/N/C 的 TOF 已经达到 25 s<sup>-1</sup>, 其交换电流密度已与 Pt 相当. 以负载量为 5.3 mg/cm<sup>2</sup> 的非贵金属 Fe/N/C 电催化剂制备的电极, 在电压不小于 0.9 V 时, 与 Pt 载量为 0.4 mg/cm<sup>2</sup> 的 Gore 电极性能相当, 预示其 ORR 的交换电流密度已接近 Pt.

近期, 大连化学物理研究所进行了新型氮掺杂炭干凝胶(N-CX)的研究, CX 部分呈现石墨的规整有序带状结构, 缺陷位较少. 机理研究表明 N-CX 在电极表面催化 ORR 反应按四电子路径进行, 对 ORR 的选择性较高, N 掺杂后, ORR 活性提高了约七倍<sup>[89]</sup>.

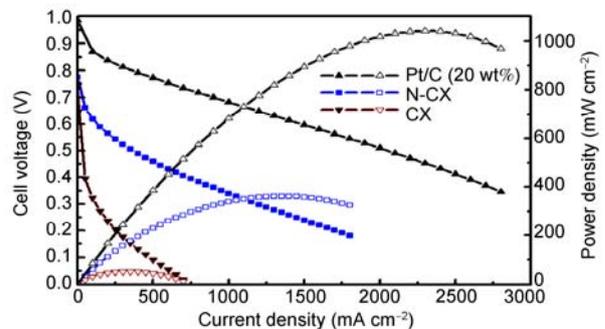


图 11 N-CX 的 ORR 活性与单电池性能<sup>[89]</sup>

燃料电池单池实验中 CX、N-CX 和 Pt/C 的最大功率密度分别为 53、360 和 1100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ (图 11).

Wu 等<sup>[90]</sup>以聚苯胺作为制备碳-氮模板前驱体,在高温下和铁、钴配位合成了燃料电池阴极用 ORR 催化剂. 性能最好的 PANI-FeCo-C 对 ORR 的活性只比最新水平的炭载铂催化剂差 60 mV, 在 PEMFC 工作条件下 0.4 V 已稳定运行 700 h, 同时还具有高度的四电子反应历程选择性(过氧化氢产率低于 1%). 深入研究其催化本征活性与稳定性之间的关系, 将是决定此类催化剂能否用于 PEMFC 的关键因素.

在碱性体系中, 阳极氢氧化和阴极氧还原反应都具有较高的反应活性, 因此更有可能采用非 Pt 催化剂, 摆脱酸性电解质中 ORR 反应对 Pt 的依赖, 从而使燃料电池的应用不受铂的资源与成本的限制. 在碱性介质中, Ag、Au、Pd、Ni、Fe 以及金属氧化物, 如钙钛矿、烧绿石、以及氮掺杂的碳纳米管等都体现出一定的 ORR 活性. 与 Pt 相比较, Ag 作为 ORR 催化剂有如下优点: Ag 的价格约为 Pt 的 1/100; 密度是 Pt 的一半, 对于同样尺寸的催化剂颗粒, Ag 比表面积约为 Pt 的 2 倍; Ag 催化剂不存在尺寸效应. 在早期的液体碱性燃料电池中, Ag 就得到了广泛的应用<sup>[91]</sup>. 在上世纪 70 年代大连化学物理研究所已在碱性燃料电池中证实了 Ag 的催化活性<sup>[92]</sup>. Wagner 对以 Ag 为催化剂的液体碱性燃料电池进行了超过 5000 h 的运行, 表明 Ag 催化剂可以满足车用燃料电池的需求<sup>[91]</sup>, 而且 Ag 纳米颗粒的制备比较简单<sup>[93-95]</sup>. 碱性体系中, Pd 对 ORR 的催化体现了四电子机理<sup>[96]</sup>, 粒径为 3~16.7 nm 的 Pd 粒子表现了较好的 ORR 活性<sup>[97]</sup>. 大连化学物理研究所研制的 Ag-Mn<sub>y</sub>O<sub>x</sub>/C 在 NaOH 中的 ORR 活性与 Pt/C 接近(图 12)<sup>[98]</sup>. Ni 聚吡咯基的催化剂对 ORR 的四电子催化作用也得到实验证实<sup>[99]</sup>.

此外, 在碱性体系中以化学气相沉积制备氮掺杂的石墨烯<sup>[100]</sup>也表现出对 ORR 四电子过程的催化作用, 在 0.1 mol/L KOH 溶液中经 20 万次(-1.0~0 V) 间的电位扫描, ORR 性能没有衰减, 表明碱性体系中非金属有可能成为 ORR 反应的催化剂.

非铂催化剂取得的进展令人看到了替代贵金属铂的希望, 但问题是非贵金属催化剂的成本虽然微不足道, 其负载量比 Pt 催化剂高出几倍甚至十几倍, 则电极厚度随之增加, 从而导致电极反应的传质阻

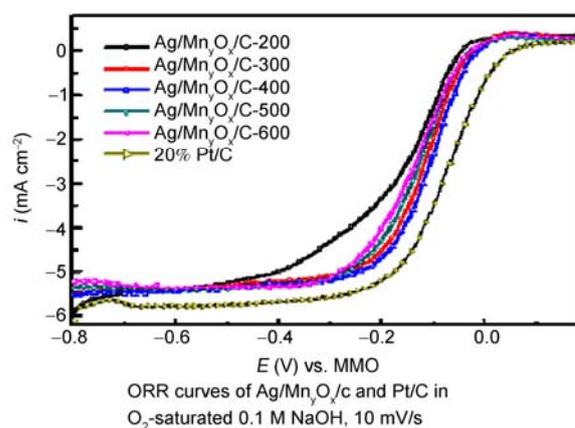


图 12 碱性条件下 Ag-Mn<sub>y</sub>O<sub>x</sub>/C 的性能<sup>[98]</sup>

力大幅度增加, 致使电流密度难以满足车用燃料电池的要求. 而且, 其稳定性还需进一步改善<sup>[101]</sup>.

氧电子结构中的平行自旋使得其具有顺磁性, 若利用此特点, 在催化层中引入磁性粒子, 则有望提高 ORR 活性, 从而提高燃料电池的性能. Okada 等<sup>[102]</sup>在催化层中引入 Nd-Fe-B 磁性粒子, 提高了燃料电池的性能. Matsushima 等<sup>[103]</sup>发现在高电流密度氧的传质受到扩散影响时, 外加磁场有利于燃料电池性能的提高. 进一步加强 Fe、Co 等具有一定 ORR 催化活性的纳米磁性粒子在燃料电池中的研究, 在磁场作用下促进 ORR 反应, 或许可成为燃料电池电催化新的契机.

## 8 结语

近年来, 研究者通过制备贵金属合金催化剂(特别是核壳型催化剂), 提高载体的抗氧化性以及有序化膜电极设计等途径, 在提高 Pt 催化剂稳定性、提高抗衰减能力和降低铂用量方面已取得实质性进展. 目前国际先进水平的燃料电池车每百千瓦 PEMFC 的铂用量已可降至约 30 g, 但要实现 PEMFC 商业化应用, 在保证催化性能稳定性的同时, 铂用量要降低至每百千瓦 5~10 g, 使得低铂与非铂催化剂研究成为热点. 随着铂用量的降低, 对催化剂的抗毒要求也相应提高, 特别是空气中微量的硫化物是催化剂的累积性毒物; 此外, 为降低车的运行成本, 需要采用含杂质的粗氢为燃料, 因此提高氢电极电催化剂的抗毒性成为迫切需要解决的问题. 由于在碱性体系中, 阳极 HOR 和阴极 ORR 都具有较高的反应活性, 可采

用非贵金属催化剂, 有望在碱性体系中摆脱 ORR 电催化对铂的依赖, 碱性聚合物膜燃料电池的研究正得到越来越多的关注. 利用氧的顺磁性的研究也有望成为燃料电池电催化的新方向.

## 参考文献

- 1 Wroblowa H, Rao MLB, Damjanovic A, Bockris JOM. Adsorption and kinetics at platinum electrodes in the presence of oxygen at zero net current. *J Electroanal Chem*, 1967, 15: 139–150
- 2 Marković NM, Adžić RR, Cahan BD, Yeager EB. Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *J Electroanal Chem*, 1994, 377: 249–259
- 3 Yeager E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. *Electrochim Acta*, 1984, 29: 1527–1537
- 4 Neyerlin KC, Gu WB, Jorne J, Gasteiger HA. Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B631–B635
- 5 Tang DP, Lu JT, Zhuang L, Liu PF. Calculations of the exchange current density for hydrogen electrode reactions: A short review and a new equation. *J Electroanalytical Chem*, 2010, 644: 144–149
- 6 Parthasarathy A, Srinivasan S, Appleby AJ, Martin CR. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® interface — A microelectrode investigation. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 2530–2537
- 7 Ferreira PJ, la O' GJ, Shao-Horn Y, Morgan D, Makharia R, Kocha S, Gasteiger HA. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2256–A2271
- 8 Shao-Horn Y, Sheng WC, Chen S, Ferreira PJ, Holby EF, Morgan D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top Catal*, 2007, 46: 285–305
- 9 Yasuda K, Taniguchi A, Akita T, Ioroi T, Siroma Z. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 746–752
- 10 Yasuda K, Taniguchi A, Akita T, Ioroi T, Siroma Z. Characteristics of a platinum black catalyst layer with regard to platinum dissolution phenomena in a membrane electrode assembly. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1599–A1603
- 11 Wilson MS, Garzon FH, Sickafus KE, Gottesfeld S. Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 2872–2877
- 12 Bett JA, Kinoshita K, Stonehart P. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black. *J Catal*, 1974, 35: 307–316
- 13 T. Tada. High dispersion catalysts including novel carbon supports. In: *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Vielstich W, Lamm HGA, Eds. New York: John Wiley & Sons, 2003. Vol 3, 481–488
- 14 Stamenkovic VR, Fowler B, Mun BS, Wang GF, Ross PN, Lucas CA, Markovic NM. Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, 2007, 315: 493–497
- 15 Guilminot E, Corcella A, Charlot F, Maillard F, Chatenet M. Detection of Pt<sup>2+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B96–B105
- 16 Darling RM, Meyers JP. Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A242–A247
- 17 Stevens DA, Hicks MT, Haugen GM, Dahn JR. *Ex situ* and *in situ* stability studies of PEMFC catalysts. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2309–A2315
- 18 Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, Myers D, Wilson M, Garzon F, Wood D, Zelenay P, More K, Stroh K, Zawodzinski T, Boncella J, McGrath JE, Inaba M, Miyatake K, Hori M, Ota K, Ogumi Z, Miyata S, Nishikata A, Siroma Z, Uchimoto Y, Yasuda K, Kimijima K, Iwashita N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem Rev*, 2007, 107: 3904–3951
- 19 Tang L, Han B, Persson K, Friesen C, He T, Sieradzki K, Ceder G. Electrochemical stability of nanometer-scale Pt particles in acidic environments. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 596–600
- 20 Ralph TR, Hogarth MP. Catalysis for low temperature fuel cells. *Platinum Metals Rev*, 2002, 46: 3–14
- 21 Prado-Burguete C, Linares-Solano A, Rodríguez-Reinoso F, Salinas-Martínez de Lecea C. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *J Catal*, 1989, 115: 98–106
- 22 Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. *J Electroanal Chem*, 2001, 495: 134–145
- 23 Aksoylu E, Freitas MMA, Figueiredo JL. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. I. The effects of support modification

- and impregnation strategy. *Appl Catal A: General*, 2000, 192: 29–42
- 24 Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, 37: 1379–1389
- 25 罗璇, 侯中军, 明平文, 邵志刚, 衣宝廉. 石墨化碳载体对 Pt/C 质子交换膜燃料电池催化剂稳定性的影响. *催化学报*, 2008, 29: 330–334
- 26 Liu YC, Qiu XP, Huang YQ, Zhu WT. Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. *Carbon*, 2002, 40: 2375–2380
- 27 Liu X, Chen J, Liu G, Zhang L, Zhang HM, Yi BL. Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO<sub>2</sub>/C catalysts. *J Power Sources*, 2010, 195: 4098–4103
- 28 Joo SH, Choi SJ, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 2001, 412: 169–172
- 29 Li WZ, Liang CH, Qiu JS, Zhou WJ, Han HM, Wei ZB, Sun GQ, Xin Q. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. *Carbon*, 2002, 40: 791–794
- 30 Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 1115–1118
- 31 Serp O, Feurer R, Kihn Y, Kalck P, Faria JL, Figueiredo JL. Novel carbon supported material: Highly dispersed platinum particles on carbon nanospheres. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1980–1981
- 32 Hills CW, Nashner MS, Frenkel AI, Shapley JR, Nuzzo RG. Carbon support effects on bimetallic Pt-Ru nanoparticles formed from molecular precursors. *Langmuir*, 1999, 15: 690–700
- 33 Shao YY, Yin GP, Gao YZ, Shi PF. Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1093–A1097
- 34 申强, 侯明, 邵志刚, 衣宝廉. PEMFC 碳载体抗腐蚀能力研究. *电源技术*, 2011, 35: 43–36
- 35 Zhao XS, Li WZ, Jiang LH, Zhou WJ, Xin Q, Yi BL, Sun GQ. Multi-wall carbon nanotube supported Pt-Sn nanoparticles as an anode catalyst for the direct ethanol fuel cell. *Carbon*, 2004, 42: 3263–3265
- 36 Li WZ, Liang CH, Zhou WJ, Qiu JS, Zhou ZH, Sun GQ, Xin Q. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6292–6299
- 37 Chen YG, Wang JJ, Liu H, Li RY, Sun XL, Ye SY, Knights S. Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 2071–2076
- 38 Smirnova, Dong X, Hara H, Vasiliev A, Sammes N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, 30: 149–158
- 39 Jin H, Zhang HM, Ma YW, Xu T, Zhong HX, Wang MR. Stable support based on highly graphitic carbon xerogel for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2010, 195: 6323–6328
- 40 Guo JS, Sun GQ, Wang Q, Wang GX, Zhou ZH, Tang SH, Jiang LH, Zhou B, Xin Q. Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon*, 2006, 44: 152–157
- 41 Yuan FL, Yu HK, Ryu H. Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 685–691
- 42 孙公权, 孙世国, 唐水花, 姜鲁华, 徐恒泳, 辛勤, 周冰. 一种担载型和非担载型催化剂及制备方法. CN 200610078214.6
- 43 Chhina H, Campbell S, Kesler O. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2006, 161: 893–900
- 44 张生, 朱红, 俞红梅, 侯俊波, 衣宝廉, 明平文. 碳化钨用作质子交换膜燃料电池催化剂载体的抗氧化性能. *催化学报*, 2007, 28: 109–110
- 45 Markovic N, Gasteiger H, Ross PN. Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1591–1597
- 46 Wang ZL. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 1153–1175
- 47 Tian N, Zhou ZY, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science*, 2007, 316: 732–725
- 48 Zhou ZH, Wang SL, Zhou WJ, Jiang LH, Wang GX, Sun GQ, Zhou B, Xin Q. Preparation of highly active Pt/C cathode electrocatalysts for DMFCs by an improved aqueous impregnation method. *Phy Chem Chem Phy*, 2003, 5: 5485–5488
- 49 孙世国, 徐恒泳, 唐水花, 郭军松, 李焕巧, 曹雷, 周冰, 辛勤, 孙公权. PtRu 纳米线的合成及其在直接甲醇燃料电池阳极中的催化

- 活性. 催化学报, 2006, 7: 932–936
- 50 Peuckert M, Yoneda T, Betta RAD, Boudart M. Oxygen reduction on small supported platinum particles. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 944–947
- 51 Mukerjee S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. *J Appl Electrochem*, 1990, 20: 537–548
- 52 Giordano N, Passalacqua E, Pino L, Arico AS, Antonucci V, Vivaldi M, Kinoshita K. Analysis of platinum particle-size and oxygen reduction in phosphoric-acid. *Electrochim Acta*, 1991, 36: 1979–1984
- 53 Kabbabi A, Gloaguen F, Andolfatto F, Durand R. Particle-size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton-exchange membrane. *J Electroanal Chem*, 1994, 373: 251–254
- 54 Zhang J, Sasaki K, Sutter E, Adzic RR. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. *Science*, 2007, 315: 220–222
- 55 Zhang Y, Huang QH, Zou ZQ, Yang JF, Vogel W, Yang H. Enhanced durability of Au cluster decorated Pt nanoparticles for the oxygen reduction reaction. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6860–6868
- 56 Li HQ, Sun GQ, Li N, Sun SG, Su DS, Xin Q. Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 5605–5617
- 57 Zhou ZM, Shao ZG, Qin XP, Chen XG, Wei ZD, Yi BL. Durability study of Pt-Pd/C as PEMFC cathode catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 1719–1726
- 58 Shao MH, Sasaki K, Adzic RR. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3526–3527
- 59 Shao MH, Huang T, Liu P, Zhang J, Sasaki K, Vukmirovic MB, Adzic RR. Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction. *Langmuir*, 2006, 22: 10409–10415
- 60 Stamenkovic VR, Fowler B, Mun BS, Wang GF, Ross PN, Lucas CA, Markovic NM. Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, 2007, 315: 493–497
- 61 Tian J, Sun G, Cai M, Mao Q, Xin Q, PtTiO<sub>2</sub>/C Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt-Cu and Pt-Cu-Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). *J Power Sources*, 2009, 186: 261–267
- 62 Liu G, Zhang H, Zhong H, Hu J, Xu D, Shao Z. A novel sintering resistant and corrosion resistant Pt<sub>4</sub>ZrO<sub>2</sub>/C catalyst for high temperature PEMFCs. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 5710–5714
- 63 Neyerlin KC, Srivastava R, Yu CF, Strasser P. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt-Cu and Pt-Cu-Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). *J Power Sources*, 2009, 186: 261–267
- 64 Sasaki K, Wang JX, Naohara H, Marinkovic N, More K, Inada H, Adzic RR. Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2645–2652
- 65 Lim B, Jiang MJ, Camargo PHC, Cho EC, Tao J, Lu XM, Zhu YM, Xia YN. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 324: 1302–1305
- 66 邵志刚, 张耕, 衣宝廉. 一种低温燃料电池用 Pd@Pt 核壳结构催化剂的制备方法. CN 201110300365.2
- 67 Strasser P, Koh S, Anniyev T, Greeley J, More K, Yu CF, Liu ZC, Kaya S, Nordlund D, Ogasawara H, Toney MF, Nilsson A. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chem*, 2010, 2: 454–460
- 68 Watanabe M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *J Electroanal Chem*, 1975, 60: 275–283
- 69 Liang YM, Zhang HM, Tian ZQ, Zhu XB, Wang XL, Yi BL. Synthesis and structure-activity relationship exploration of carbon-supported PtRuNi nanocomposite as a CO-tolerant electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7828–7834
- 70 Hou Z, Yi B, Yu H, Lin Z, Zhang H. CO tolerance electrocatalyst of PtRu-H<sub>x</sub>MeO<sub>3</sub>/C (Me = W, Mo) made by composite support method. *J Power Sources*, 2003, 123: 116–125
- 71 Fu Q, Li WX, Yao YX, Liu HY, Su HY, Ma D, Gu XK, Chen LM, Wang Z, Zhang H, Wang B, Bao XH. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation. *Science*, 2010, 328: 1141–1144
- 72 Mathieu MV, Primet M. Sulfurization and regeneration of platinum. *Appl Catal*, 1984, 9: 361–370
- 73 Shi WY, Yi BL, Hou M, Jing FN, Ming PW. Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anodes. *J Power Sources*, 2007, 165: 814–818
- 74 Fu J, Hou M, Du C, Shao ZG, Yi BL. Potential dependence of sulfur dioxide poisoning and oxidation at the cathode of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2009, 187: 32–38
- 75 侯明, 翟俊香, 邵志刚, 衣宝廉. 一种利用外加电压脱除空气中 SO<sub>2</sub> 的方法. CN 20101061126.9
- 76 Debe MK, Schmoeckel AK, Vernstrom GD, Atanasoski R. High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells. *J*

- Power Sources*, 2006, 161: 1002–1011
- 77 Garsuch A, Stevens DA, Sanderson RJ, Wang S, Atanasoski RT, Hendricks S, Debe MK, Dahn JR. Alternative catalyst supports deposited on nanostructured thin films for proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: B187–B194
- 78 Tian ZQ, Lim SH, Poh CK, Tang Z, Xia Z, Luo Z, Shen PK, Chua D, Feng YP, Shen Z, Lin J. 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: 1205–1214
- 79 俞红梅, 张长昆, 李永坤, 衣宝廉, 邵志刚, 基于二氧化钛纳米管阵列担载贵金属催化剂制备有序化电极的方法. CN 20111130121.9
- 80 Vante NA, Tributsch H. Energy-conversion catalysis using semiconducting transition-metal cluster compounds. *Nature*, 1986, 323: 431–432
- 81 Vante NA, Jaegermann W, Tributsch H, Honle W, Yvon K. Electrocatalysis of oxygen reduction by chalcogenides containing mixed transition-metal clusters. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 3251–3257
- 82 Trapp V, Christensen P, Hamnett A. New catalysts for oxygen reduction based on transition-metal sulfides. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92: 4311–4319
- 83 Chou WJ, Yu GP, Huang JH. Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate. *Surf Coat Technol*, 2003, 167: 59–67
- 84 Zhong HX, Zhang HM, Liu G, Liang YM, Hu JW, Yi BL. A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 707–712
- 85 Liu G, Zhang HM, Wang MR, Zhong HX, Chen J. Preparation, characterization of  $ZrO_x/Ny/C$  and its application in PEMFC as an electrocatalyst for oxygen reduction. *J Power Sources*, 2007, 172: 503–510
- 86 Liu G, Zhang H, Hu JW. Novel synthesis of a highly active carbon-supported  $Ru_{85}Se_{15}$  chalcogenide catalyst for the oxygen reduction reaction. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2643–2648
- 87 Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*, 2006, 443: 63–66
- 88 Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, Dodelet JP. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 2009, 324: 71–74
- 89 Jin H, Zhang HM, Zhong HX, Zhang JL. Nitrogen-doped carbon xerogel: A novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3389–3394
- 90 Wu G, More K.L, Johnston C.M., Zelenay P., Hig-performance electrocatalyst for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science*, 2011, 332: 443–447
- 91 Wagner N, Schulze M, Gulzow E. Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells. *J Power Sources*, 2004, 127: 264–272
- 92 衣宝廉. 燃料电池—原理. 技术. 应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 93 Lee HK, Shim JP, Shim MJ, Kim SW, Lee JS. Oxygen reduction behavior with silver alloy catalyst in alkaline media. *Mat Chem Phys*, 1996, 45: 238–242
- 94 Wu CY, Wu PW, Lin P, Li YY, Lin YM. Silver-carbon nanocapsule electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B1059–B1062
- 95 Sleightholme AES, Varcoe JR, Kucernak AR. Oxygen reduction at the silver/hydroxide-exchange membrane interface. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 151–155
- 96 Yang YF, Zhou YH, Cha CS, Carroll WM. A new method for the preparation of highly dispersed metal-carbon catalyst Pd/C catalyst and its properties. *Electrochim Acta*, 1993, 38: 2333–2341
- 97 Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R. Size-dependent activity of palladium nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline solutions. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: B643–B649
- 98 Tang QE, Jiang LH, Qi J, Jiang Q, Wang SL, Sun GQ. One step synthesis of carbon-supported  $Ag/Mn(y)O(x)$  composites for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 104: 337–345
- 99 Olson TS, Pylypenko S, Atanasov P, Asazawa K, Yamada K, Tanaka H. Anion-exchange membrane fuel cells: Dual-site mechanism of oxygen reduction reaction in alkaline media on cobalt-polypyrrole electrocatalysts. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 5049–5059
- 100 Qu LT, Liu Y, Baek JB, Dai LM. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *Acc Nano*, 2010, 4: 1321–1326
- 101 Gasteiger HA, Markovic NM. Just a dream-or future reality? *Science*, 2009, 324: 48–49
- 102 Okada T, Wakayama NI, Wang LB, Shingu H, Okano J, Ozawa T. The effect of magnetic field on the oxygen reduction reaction and its application in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 531–539
- 103 Matsushima H, Iida T, Fukunaka Y, Bund A. PEMFC performance in a magnetic field. *Fuel Cells*, 2008, 8: 33–36

## Current status of vehicle fuel cells and electrocatalysis

YU HongMei, YI BaoLian\*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

\*Corresponding author (email: blyi@dicp.ac.cn)

**Abstract:** The overview of vehicle fuel cell electrocatalysis and the research trend of fuel cell electrocatalysis are given. The research progress at Dalian Institute of Chemical Physics is introduced. Besides maintaining the fuel cell reliability and durability at dynamic loading condition, increasing the activity of Pt-based electrocatalysts and reducing platinum loading are the key issues for the vehicle fuel cells in the future. Degradation mechanism analysis and new strategies are helpful for electrocatalyst and catalyst support research. The development of new electrocatalysis methods to decrease the impact of contaminants in the fuel and air is very important for fuel cell vehicle application. For the long-term research, alkaline polymer electrolyte fuel cell and new catalysis which use the paramagnetic properties of oxygen will be promising for fuel cell vehicles to get rid of their dependence on platinum.

**Keywords:** fuel cell vehicle, electrocatalyst, catalyst support, Pt loading, stability and contaminant tolerance



**俞红梅**, 1968 年生, 工学博士, 中国科学院大连化学物理研究所研究员, 博士生导师. 研究方向为质子交换膜燃料电池、碱性聚合物燃料电池、固体聚合物电解、光电解池, 重点关注电极过程与电极材料. 承担并完成多项国家 863 课题、国家自然科学基金项目以及人事部回国留学资助项目与欧盟项目. 累计在国内外重要学术期刊上发表论文 70 余篇, 申请发明专利 30 余项.

**衣宝廉**, 1938 年生, 中国科学院大连化学物理研究所研究员, 中国工程院院士. 主要从事化学能与电能的相互转化研究, 是我国燃料电池研究开拓者与学术带头人之一. “十一五”国家“863”节能与新能源汽车重大项目总体专家组成员, 燃料电池责任专家. 先后荣获国家省部级奖励 6 项, 申请专利 150 余件, 发表论文 310 余篇, 培养了 50 多名研究生, 著有《燃料电池原理、技术与应用》等专著.

