

质子交换膜燃料电池催化剂研究进展

唐柳，于力娜，张克金，朱雅男，朱云，杨帅

（一汽解放汽车有限公司商用车开发院，长春130011）

摘要：降低催化剂成本、提高催化剂性能是燃料电池汽车实现商业化的前提。本文结合质子交换膜燃料电池关键材料催化剂的现状，主要从铂基催化剂、其他贵金属催化剂和非铂基催化剂对质子交换膜燃料电池催化剂研究进展和热点进行分析及展望。

1前言

随着环境污染和能源危机问题日益严重，寻找绿色可再生能源成为世界共同关注的话题。燃料电池能够将化学能直接转换为电能，以其绿色化、高电流密度、低重量、紧凑型发电的特点成为可行的绿色能源技术之一。其中质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel

Ce

lls，

PEMFCs)

因其高效率、低温

快速启动、零污染、低噪等优点而有

望在短时间内成为电动汽车的绿色动力能源^[1]

，是未来新能源汽车的重要发展方向。如果说燃料和氧化剂是质子交换膜燃料电池的血液，那么催化剂就是它的核心，是膜电极组件（Membrane Electrode Assemblies，MEA）的关键性材料，决定了电池的性能和寿命。目前质子交换膜燃料电池催化剂主要以价格昂贵、资源匮乏铂基催化剂为主，成本高昂。根据美国能源部（Department of Energy，DOE）2017年燃料电池成本分析报告显示，催化剂成本占据整个电池堆成本的41%（图1），催化剂的高成本极大的制约了质子交换膜燃料电池量产化应用。除此之外，催化剂的催化活性、稳定性及大规模制备等技术难题也成为制约燃料电池发展的瓶颈。降低催化剂成本，研制高效、稳定、廉价的催化剂，对促进PEMFC的商业化具有深远意义。

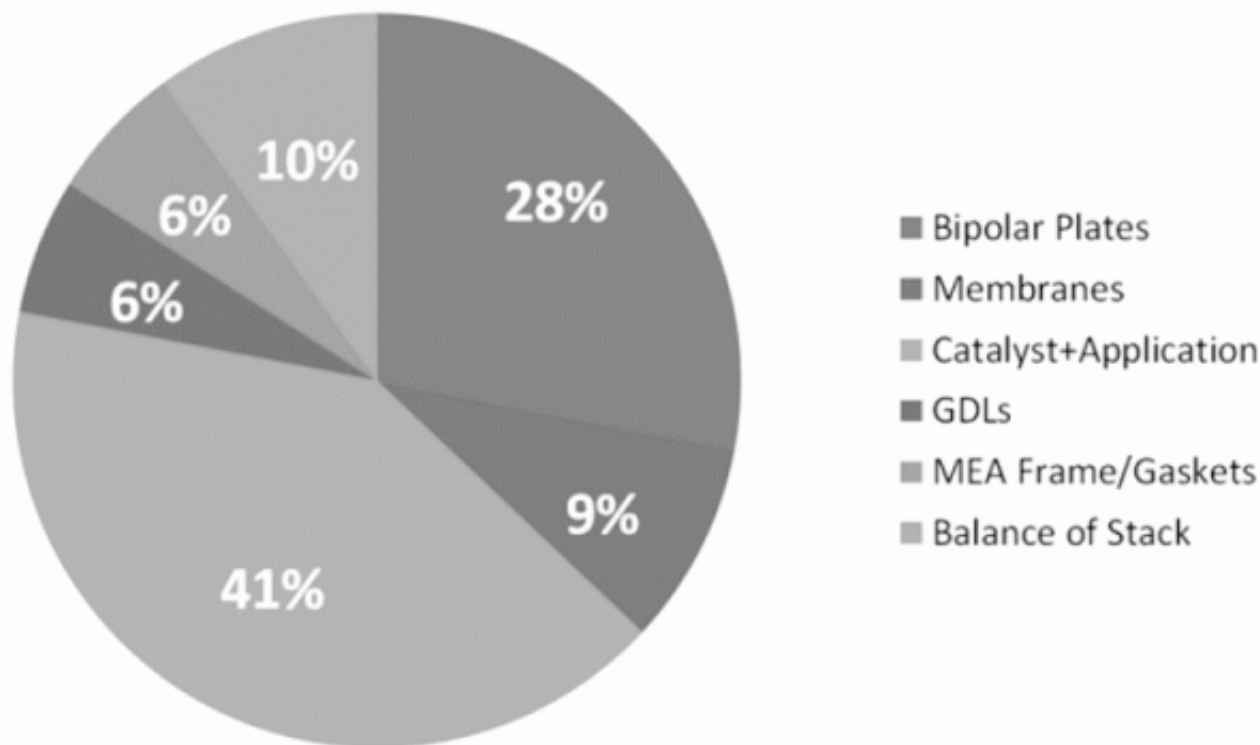


图1 质子交换膜燃料电池各组成部分成本^[2]

2 质子交换膜燃料电池催化剂概述

美国能源部对2020年燃料电池催化剂提出的铂族金属总含量、总载量和质量活性的技术目标值分别为0.125g/kW、0.125mg/cm²和0.44A/mgPt^[3]。

目前商业化催化剂以Pt/C催化剂为主，国外公司在量产和性能等技术领域一直保持领先地位，主要公司有丰田（Toyota）、庄信（JM）、田中（TKK）、优美科（Umicore）等。目前国内公司和高校中喜马拉雅、上海交通大学和大连化物所等实现

了Pt/C催化剂的小规模化生产。但燃

料电池商业催化剂的铂载量一般为0.4mg/cm²，与美国能源部的目标值相距甚远^[4]。

目前世界上有很多国家在质子交换膜燃料电池汽车方面开展了大量的研究和示范工作。表1展示了几个具有代表性的汽车公司研发的燃料电池汽车的功率、铂用量和耐久时长参数。从表中可以看出目前燃料电池铂用量最少的是丰田公司，约为0.17g/kW，但是此数值仍与美国能源部的目标值0.125g/kW有不小的距离。因此，研发低铂载量、高活性、高稳定性的燃料电池催化剂任务艰巨。

表1 各车企燃料电池汽车功率、铂用量和耐久性^[5]

车企	丰田	现代	日产	通用	奔驰	上汽
功率/kW	114	100	90	92	100	40
铂用量/g	20	40	30	30	20	不详
耐久性/h	>5 000	5 500	不详	5 500	>5 000	2 000

3 质子交换膜燃料电池催化剂的研究进展

3.1 铂基催化剂

由于铂具有出众的氧还原反应（Oxygen Reduction Reaction，ORR）催化活性使得铂基催化剂成为目前质子交换膜燃料电池应用中最主要的催化剂，也是研究最为广泛的催化剂。将铂基催化剂按照有无其它金属掺杂可以分为铂催化剂和铂合金催化剂两大类。

3.1.1 铂催化剂

为了降低铂催化剂的铂载量和提高其活性，研究人员在研究中发现4种方法。

（1）通过控制晶体成长暴露的晶面比来提高活性。铂的不同晶面对ORR催化活性不同，Pt(110)、Pt(111)、Pt(100)催化活性依次下降^[6]，

所以可以通过控制合成过程中铂纳米晶体的晶面生长暴露ORR催化活性最强的晶面比例来增强铂催化剂的催化活性^[7]。

（2）提高铂原子利用率。一般的铂纳米催化剂颗粒由几个或几十个铂原子聚集而成，导致部分铂原子没有参与到反应之中，因此利用孤立的铂原子负载在载体上制备出铂单原子催化剂会增加反应活性位点，从而制备出高催化活性、高原子利用率的铂单原子催化剂，理想情况下，由于铂单原子催化剂中铂原子能够全部接触反应物而达到100%的利用率。

（3）通过合成特殊形貌的催化剂来提高铂原子利用率，降低铂用量。传统的Pt/C催化剂，一般只有纳米粒子表面的铂原子参与ORR反应，而被埋里面的铂原子因为接触不到反应物而无法参与反应被白白浪费，极大降低了铂原子的利用率。可以通过调控催化剂的形貌，以导电化合物为核层，表面负载单原子层或几个原子层厚度的铂为壳层的核壳催化剂能大幅提高铂原子利用率，降低催化剂的铂用量。

(4) 增强铂与载体作用力, 提高催化剂性能。传统Pt/C催化剂铂纳米颗粒的比表面能很高, 铂与碳之间仅依靠弱的相互作用结合, 此外碳载体表面含有大量的缺陷和不饱和键, 在运行工况下易被氧化腐蚀, 造成铂颗粒的脱落, 催化剂活性降低^[8]。

通过对碳载改性、对铂碳催化剂进行修饰掺杂或用其它分散性、抗腐蚀性和与铂结合性更好的材料替代碳做载体等方法, 来防止碳腐蚀, 同时增强铂与载体的作用力可以有效提高催化剂性能。

Sun等^[9]

利用原子层沉积技术将单个铂原子锚定到石墨烯纳米片上制备出石墨烯负载的铂单原子催化剂, 铂单原子催化剂的催化活性是商业Pt/C催化剂10倍(图2)。

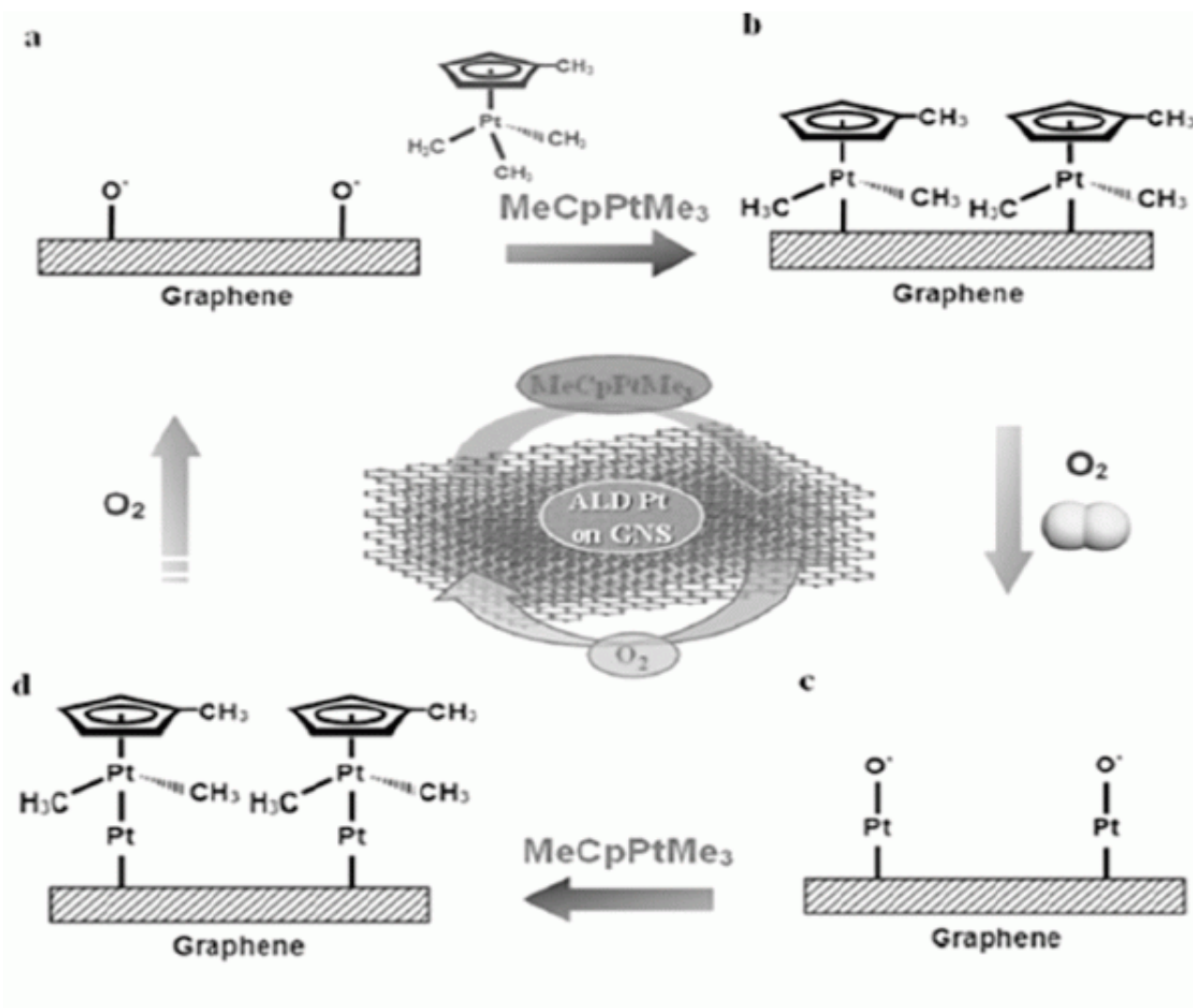


图2 石墨烯纳米片上Pt ALD机理示意图^[7]

Chen等^[10]

将导电聚苯胺选择性地负载到碳上, 通过调控形貌制备出Pt/C@PANI核壳结构催化剂, 单电池测试经5000次循环运行后, 在0.6V下, Pt/C@PANI组装电池电流密度下降量仅为商业Pt/C催化剂组装的电池的39%, 耐久稳定性高于商业Pt/C催化剂; Jung等^[11]

以碳复合催化剂(CCC)为碳载制备出Pt/C

CC复合催化剂(Pt载量为0.04mg/cm²

), ORR催化活性优异, 电流密度为商业Pt/C催化剂

的1.5倍; Li等^[12]将巯基接到碳纳米管(CNTs)表面, 巯基的掺杂可以增强铂的负载能力, Pt/OH-CNTs催化剂电化学比表面积在经1500次循环后损失45%, 而Pt/SH-CNTs仅损失22.3%, 巯基的掺杂在提高Pt和CNTs的抗氧化能力同时抑制了铂的迁移, 增强了催化剂的稳定性; 刘硕等^[13]

以碳气凝胶(CA)为载体制备了Pt/CA催化剂,碳气凝胶多孔网络结构能够使铂纳米粒子分散更加均匀,其ORR催化活性、铂利用率均高于铂含量20%的商业Pt/C催化剂;Liu等^[14]以耐腐导电的ITO为载体制备出Pt/ITO催化剂,其活性和稳定性优于Pt/C催化剂,经1000次循环后,极化曲线和活性面积均无明显变化。

3.1.2 铂基合金催化剂

研究人员

对商业Pt/C催化剂进行

加速实验后,发现铂易迁移并团聚成大颗粒,

从而影响催化剂耐久性能^[15]

。但是将铂与其它金属结合形成铂合金催化剂,不仅降低了铂用量还能通过其它金属与铂的协同和锚定作用来减缓铂的迁移团聚,提高催化剂的催化活性、耐久性等性能,降低质子交换膜燃料电池催化剂的铂用量。在铂合金催化剂中,除了铂和金属直接简单结合的铂合金催化剂外,形貌可控的铂合金催化剂包括特殊形貌铂基合金催化剂、有序金属间化合物结构铂基催化剂、核壳结构铂合金催化剂等以其高ORR催化活性而成为近几年质子交换膜燃料电池催化剂的研究重点。其中以其它金属或合金为核层,在其表面负载单原子层或几个原子层厚度的铂为壳层的核壳结构铂合金催化效果优异(图3),同时也可以通过改变基底金属组分核层的结构来调节铂壳层的活性与稳定性,铂合金核壳催化剂以高铂利用率、高催化活动和大幅降低铂用量的优点而成为近年来低铂催化剂研究的重中之重。

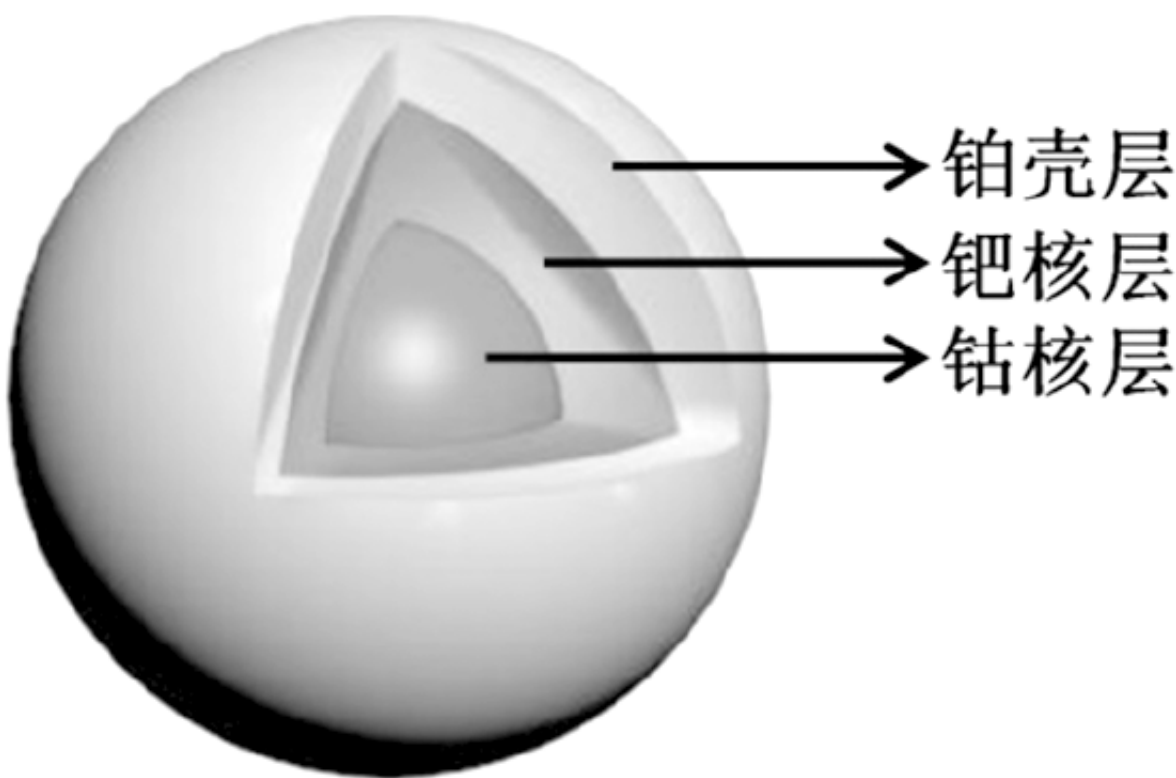


图3 核壳催化剂结构示意图

对于铂基贵金属二元合金催化剂,铂与其它贵金属形成的催化剂相较于铂与普通金属合金催化剂具有更好的热力学稳定性,并且不易溶出。其中Pt-Ru/C核壳催化剂^[16]

表现出优异的抗CO中毒性能和稳定性;Aslam等^[17]通过原位化学修饰前驱体方法对前体进行原位化学改性来控制壳金属前体的还原,将铂原子层涂覆到银纳米立方体上,制备出高产率的Ag@Pt核壳催化剂,他们的合成方法易于放大,为大批量制备核壳类催化剂提供一种方向;Bao等^[18]

以晶面为Pd(110)为8面体晶种制备出表面3~4个铂原子层包覆的8面体Pd@Pt₃-4L/C核壳结构催化剂ORR催化活性是商业Pt/C催化剂的4倍,并且在甲醇氧化方面 also 具有很好的活性;Zhang等^[19]

开发的五角星型10面体Au@Pt核壳结构催化剂（图4）表现出了超高的ORR催化活性和循环稳定性，质量活性达到0.94A/mgPt。

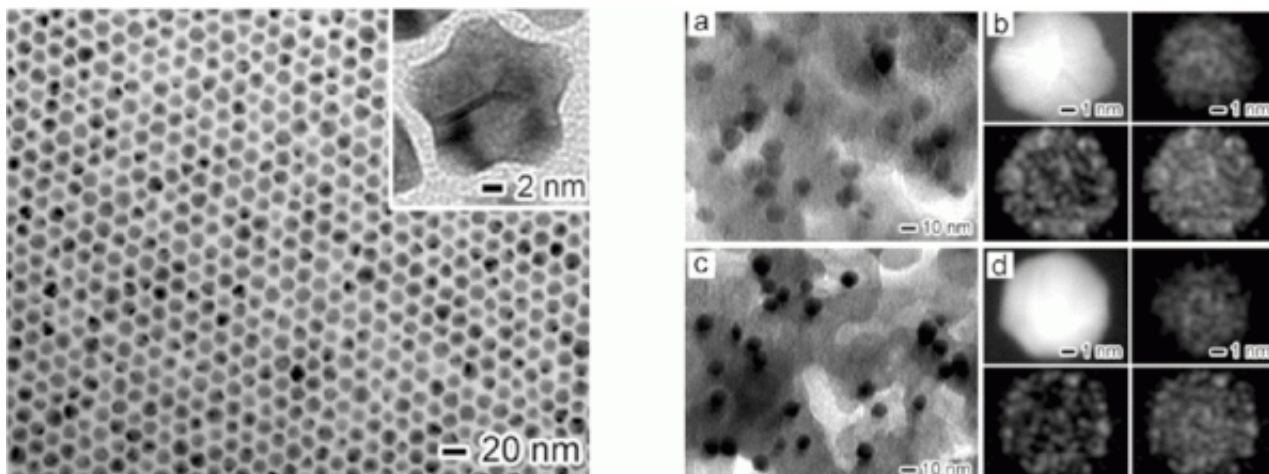


图4 左: Au-Pt 星状纳米晶 TEM 图像; 右: 30000 次循环后 AuPt_{1.03}/C (a,b) 和 AuPt_{0.4}/C (c,d) TEM 和 HAADF-STEM-EDX 图像^[17]

铂基过渡金属二元合金催化剂。虽然铂基贵金属合金催化剂有较好的性能，但要最大限度降低催化剂成本需要将贵金属用量降到最低，因此铂与普通过渡金属催化剂得到了广泛的关注，特别是铂与3d过渡金属（铁、钴、镍、钛、铬、钒、铜和锰等）形成的二元合金催化剂，能够有效降低铂载量、提高催化剂活性^[20-22]。

Guo等^[23]

通过调控催化剂形貌合成具有高折射率、富铂活性晶面和有序金属间化合物结构的层状铂钴纳米线，其比表面积活性和质量比活性分别是商业Pt/C催化剂的39.6和33.7倍；Sulaiman等^[24]制备出8面体Pt_{2.3}/NiC纳米催化剂，暴露出Pt(111)晶面

，其催化

活性比一般形貌的P

tNi/C和商业Pt/C催化剂活性分别高4.6

和7.7倍，并具有抗CO中毒性能；Guo等^[25]

制备出可调控的直径为2.5 ~ 6.5nm的铂铁合金纳米线，其中直径为6.5nm催化剂的面积比活性和质量比活性为分别是商业Pt/C催化剂的4.7和5.5倍。

除了二元合金外，三元合金也表现出优异的性能。

YijinKang等^[26]

在不稳定的Ni核与

PtNi壳之间引入Au原子，制备出具有

良好稳定性的Ni@Au@PtNi催化剂；Zhou等^[27]

制备不同比例的Pt

CuAg/C催化剂，其中原子比为3：10

：1的PtCuAg催化剂催化活性最佳；Huang等^[28]合成表面掺杂钒，铬、锰、铁、钴、钼、钨或铈的Pt₃Ni₈面体M-Pt₃Ni/C催化剂（图5和图6），Mo-Pt₃Ni/C显示出最佳的ORR性能，质量活性高达6.98A/mgPt为商业Pt/C催化剂73倍。

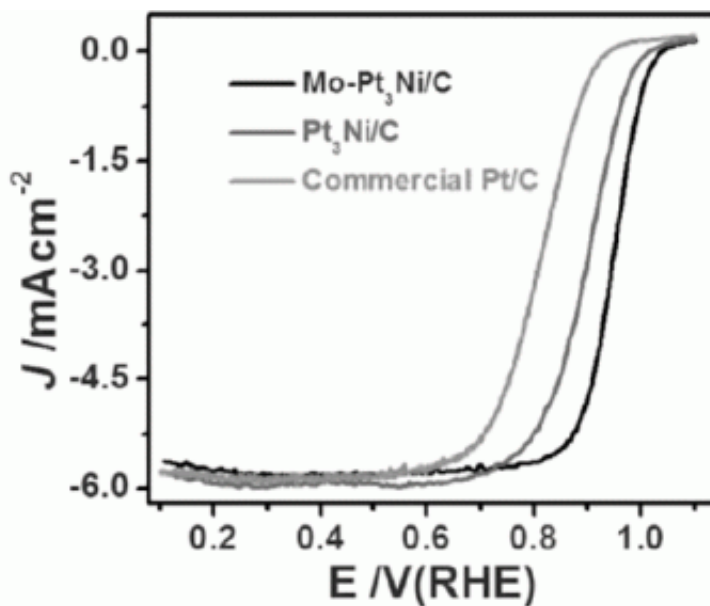


图5 Mo-Pt₃Ni/C 与 Pt₃Ni/C 和商业 Pt/C 催化剂电催化性能对比^[28]

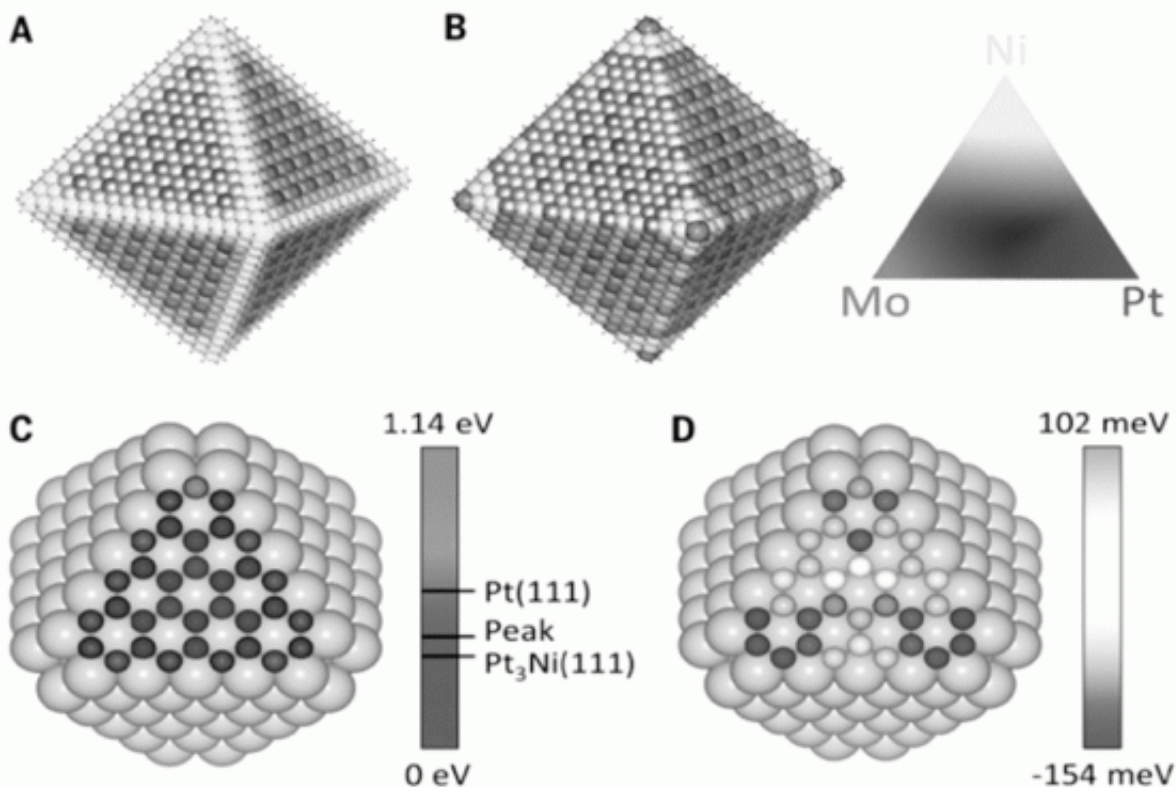


图6 8面体催化剂结构的模拟计算结果^[28]

3.2其它贵金属催化剂

除铂之外，其它贵金属催化剂也被广泛研究，例如钯催化剂、银催化剂和铑催化剂等，其中钯基催化是一种较有前

景的催化剂[29],但活性远比不上铂基催化剂,很难达到商业化催化标准,但钯与其它金属形成合金效果较好。Peng等[30]制备了具有中空结构草莓状的钯银合金纳米球,在碱性条件下,所制备的催化剂与商业的铂碳相比,具有更优异的电催化活性和稳定性。鉴于其它贵金属催化活性远不如铂基催化剂,并且成本也较高,所以其它贵金属催化剂目前并不是质子交换膜燃料电池催化剂的重点研究方向。

3.3非铂基催化剂

研发非贵金属催化剂是直接降低成本的有效手段,开发廉价稳定的电催化剂是实现燃料电池大规模应用的关键。目前,用非铂基催化剂制备的膜电极组件的功率密度基本能够达到到商业Pt/C催化剂功率密度的一半^[31]。非铂基催化剂按照有无金属分类可以分为非贵金属催化剂和非金属催化剂两大类。

3.3.1非贵金属催化剂

过渡金属氮碳类(M-N-C)催化剂具有较好的ORR催化活性(M为铁、钴、铜、镍、锰等)。其中Fe(Co)/N/C催化剂研究最为广泛,其具有大比表面积、抗甲醇等优点被认为很有潜力替代高昂的贵金属催化剂的非贵金属催化剂之一,目前对其ORR催化机理认识仍然有限。M-N-C催化剂研究起始于1964年,美国科学家Jasinsky在nature上发表的文章^[32],他通过首次合成酞菁钴等化合物,并对其研究发现,过渡金属卟啉和酞菁化合物有较好的ORR催化性能;Dodele等^[33]以有机金属框架为前驱体制备出金属-有机配位结构M/N/C,该催化剂在0.8V下体积活性高达 230Acm^{-3} ,接近美国能源部2020年所设定的目标 300Acm^{-3} ;Wu等^[34]制备的双金属氮掺杂碳(FeCo-N-C)催化剂,其ORR起始电位高达0.93V(vs.RHE),而其半波电位也仅仅次于铂含量20%商业Pt/C催化剂,非常有希望替代商业Pt/C催化剂。

除M-N-C催化剂外,过渡金属化合物催化剂因其低成本、较好的ORR催化活性也是非铂催化剂的一个研究方向。包括过渡金属氧化物、硫化物、碳化物、氮化物等。Yang等^[35]制备出立方结构的 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米棒具有接近商业Pt/C催化剂的ORR催化活性,同时具有良好稳定性,经10000次循环后其催化性能基本上没有衰减;Tang等^[36]采用简单的溶剂热法制备了三维多孔钴掺杂氮化钒纳米片组微花结构催化剂,其在碱性溶液中半波电位为0.8V,接近商业Pt/C催化剂;Wang等^[37]由 Co_{1-x}S 纳米颗粒直接成核并生长在还原的氧化石墨烯薄片上制备出的 Co_{1-x}S -RGO硫族钴基纳米催化剂,在酸性和碱性溶液中都具有较好的ORR催化活性,但稳定性一般;Zhao等^[38]合成一类具有良好导电性和多孔性的氮掺杂多孔碳纳米管包覆的 Fe_3C 纳米粒子的催化剂,也具有优异的ORR活性。

3.3.2非金属催化剂

碳材料在一般情况下为化学惰性导电材料,但是当其中掺杂其它原子后它的带隙被打开,从而具有较好的ORR催化特性。因此掺杂的碳基催化剂作为非金属催化剂得到广泛的研究。常见的掺杂原子有氮、硫、氟、磷、硼、碘^[39-43]等的单掺杂和共掺杂。

Gong等^[44]制备垂直排列的氮掺杂的碳纳米管在碱性条件下催化效果超过商业Pt/C催化剂;王

海文等^[45]以介孔SBA-15为硬模板并热解其中的百里香酚蓝得到了硫掺杂的有序介孔碳材料S-OMC-900，通过对初始电位、半波电位和电

流密度的测试，其具有和商业Pt/C催化剂

相当的ORR催化活性；L.J.Yang等^[46]

制备不同比例B掺杂碳纳米管(BCNTs)催化剂，在碱性条件下，BCNTs的ORR催化活性、稳定性和抗CO中毒性能都很好；Jiang等^[47]

制备的具有高比较面积的N、P共掺杂多孔网络碳(NPCN)催化剂（图7），在碱性和酸性介质中的ORR起始电位与Pt/C催化剂非常接近。

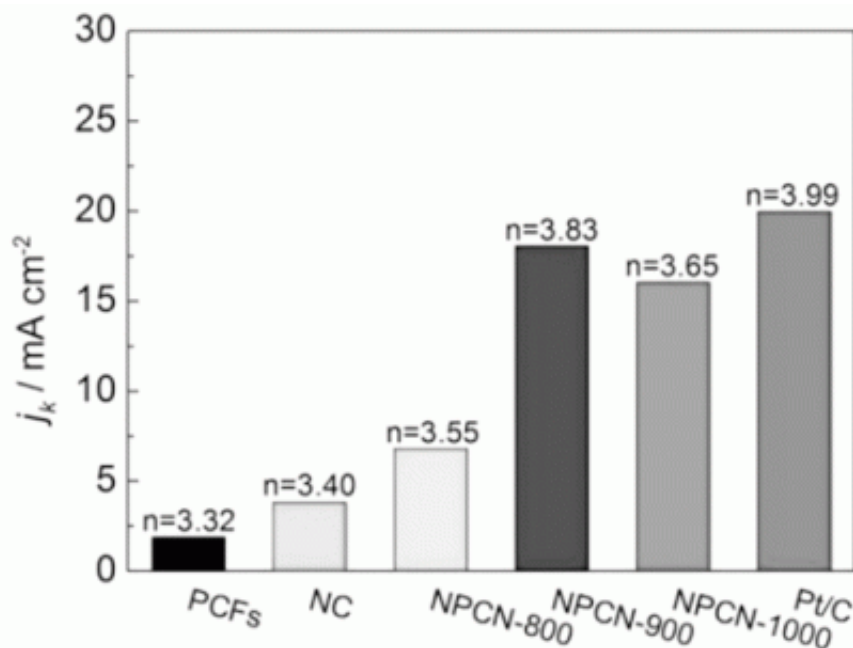


图7 PCFs, NC, NPCN-800, NPCN-900 and NPCN-1000 与商业Pt/C催化剂电催化性能对比^[47]

4结语

4.1铂基催化剂展望

铂基催化剂具有高电催化活性、高稳定性、相对较高性价比，燃料电池应用高活性、低铂催化剂是目前催化剂的研究方向。尤其特定形貌（核壳为主）的铂合金催化剂性能表现十分优秀，但铂合金催化剂目前基本处于实验室开发阶段，其缺点为制备工艺复杂、结构和性能一致性差、制备成本高，使得其在量化生产时商业化应用受到了制约，因此在高活性低铂催化剂的制备工艺优化方面的研究势在必行。

4.2非铂基催化剂展望

质子交换膜燃料电池催化剂研究的最终目的是完全消除铂等贵金属，但非铂基催化剂的电流密度、酸性溶液中ORR催化活性和稳定性等与商业Pt/C催化剂相比还有较大差距。非铂基催化剂是未来质子交换膜燃料电池催化剂的研究方向，具有极大的开发潜力，但对其催化性能提升的研究方面仍然任重而道远。

参 考 文 献

- [1] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6).
- [2] DOE. Technical Targets: Electrocatalysts for Transportation Applications [N/OL]. DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components#electrocata->

- lyst.
- [3] Adria W., Gregory K., et al. DOE Hydrogen and Fuel Cells System Cost- 2017[N/OL]. [2017- 9- 30]. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record,2017.
- [4] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [5] 张宏超. 氢燃料电池发动机集成开发技术探[R].上海, 2019.
- [6] Markovic N. M., Adzic R. R., et al. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single- crystal surfaces in perchloric acid solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994,377(1-2):249-259.
- [7] Hitotsuyanagi A., Nakamura M., Hoshi N. Structural effects on the activity for the oxygen reduction reaction on n(111)-(100) series of Pt: correlation with the oxide film formation [J]. Electrochimica Acta, 2012,82(SI):512-516.
- [8] Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC- Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst[J].Journal of Power Sources, 2007,172(1SI):145-154.
- [9] Sun S. H., Zhang G. X., Gauquelin N., et al. Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 9.
- [10] Chen S. G., Wei Z. D., Qi X. Q., et al. Nanostructured polyaniline- decorated Pt/C@PANI core- shell catalyst with enhanced durability and activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(32): 13252-13255.
- [11] Jung W. S., Popov B. N. Hybrid cathode catalyst with synergistic effect between carbon composite catalyst and Pt for ultra- low Pt loading in PEMFCs [J]. Catalysis Today, 2017, 295: 65-74.
- [12] Li L., Chen S. G., Wei Z. D., et al. Experimental and DFT study of thiol- stabilized Pt/CNTs catalysts[J].Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(48): 16581-16587.
- [13] 刘硕, 高远, 马婕, 等. 质子交换膜燃料电池用碳气凝胶载铂催化电极 [J]. 南京工业大学学报, 2016, 38(2): 60-63.
- [14] Y. Liu, W. E. Mustain. High Stability, High Activity Pt/ITO Oxygen Reduction Electrocatalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135:530- 533.
- [15] Antolini E.,Giorgi L.,Pozio A., et al. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC[J].Journal of Power Sources,1999,77(2):136-142.
- [16] Henry P. A., Guétaz L., Pélissier N., et al. Structural and

- chemical analysis by transmission electron microscopy of Pt- Ru membrane precipitates in proton exchange membrane fuel cell aged under reformat [J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 312-321.
- [17] Aslam U., Linic S. Addressing challenges and scalability in the synthesis of thin uniform metal shells on large metal nanoparticle cores: Case study of Ag- Pt core- shell nanocubes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017: acsami.7b14474..
- [18] Bao S., Vara M., Yang X., et al. Facile Synthesis of Pd@Pt₃₋₄ Core-Shell Octahedra with a Clean Surface and Thus Enhanced Activity toward Oxygen Reduction[J]. Chem Cat Chem, 2017, 9 (3) :414 -419.
- [19] Bian T., Zhang H., Jiang Y., et al. Epitaxial Growth of Twinned Au- Pt Core- Shell Star- Shaped Decahedra as Highly Durable Electrocatalysts[J]. Nano Letters, 2015,15 (12) :7808-7815.
- [20] Yano H., Kataoka M., Yamashita H., et al. Oxygen Reduction Activity of Carbon-Supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) Alloys Prepared by Nanocapsule Method [J]. Langmuir, 2007, 23(11):6438-6445.
- [21] Greeley J., Stephens I E L., Bondarenko A S., et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(7):552-556.
- [22] Kim J., Lee Y., Sun S. Structurally Ordered FePt Nanoparticles and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction Reaction[J].Journal of the American Chemical Society, 2010,132(14):4996.
- [23] Bu L., Guo S., Zhang X., et al. Surface engineering of hierarchical platinum- cobalt nanowires for efficient electrocatalysis[J]. Nature Communications, 2016, 7 (11850).
- [24] Sulaiman J E., Zhu S., Xing Z., et al. Pt- Ni Octahedra as Electrocatalysts for the Ethanol Electro- Oxidation Reaction[J]. ACS Catalysis, 2017:5134-5141.
- [25] Guo S., Li D., Zhu H., et al. FePt and CoPt nanowires as efficient catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 125(12): 3549-3552.
- [26] Kuttiyiel K. A., Sasaki K., Dong S., et al. Pt monolayer on Au- stabilized PdNi core- shell nanoparticles for oxygen reduction reaction[J]. Electrochimica Acta, 2013, 110(6): 267 - 272.
- [27] Zhou Y. M., Zhang D. M. Nano PtCu binary and PtCuAg ternary alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2015, 278:396-403.
- [28] Huang X., Zhao Z., Cao L., et al. High- performance transition metal- doped Pt₃Ni octahedra for oxygen reduction reaction[J]. Science, 2015, 348(6240): 1230-1234.
- [29] Jukk K., Alexeyeva N., Ritslaid P., et al. Electrochemical reduction of oxygen on heat-treated pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites in alkaline solution[J]. Electrocatalysis, 2013, 4(1): 42-48.
- [30] Peng C., Hu Y., Liu M., et al. Hollow raspberry-like PdAg alloy nanospheres: High electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278:69-75.
- [31] Banham D., Kishimoto T., Zhou Y., et al. Critical advancements in achieving high power and stable nonprecious metal catalyst - based MEAs for real- world proton exchange membrane fuel cell applications[J]. Science Advances, 2018, 4(3):eaar7180.
- [32] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst[J]. Nature, 1964, 201(4925): 1212-1213.
- [33] Proietti E., Jaouen F., Lefevre M., et al. Iron- based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Nature Communications, 2011,2(416).
- [34] Wu G., More K L., Johnston C M., et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. Science, 2011, 332(6028): 443-447.
- [35] Yang H. C., Hu F., Zhang Y. J., et al. Controlled synthesis of porous spinel cobalt manganese oxides as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. Nano research, 2016, 9(1): 207-213.
- [36] Tang H. B., Luo J. M., Tian X. L., et al. Template- free preparation of 3D porous co- doped VN nanosheet- assembled microflowers with enhanced oxygen reduction activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (14): 11604-11612.
- [37] Wang H. L., Liang Y. Y., Li Y. G., et al. Co_{1-x}S- graphene hybrid: a high- performance metal chalcogenide electrocatalyst for oxygen reduction[J]. Angewandte chemie international edition, 2011, 50(46): 10969-10972.
- [38] P. Zhao, W. Xu, X. Hua, et al. Facile Synthesis of a N- Doped Fe₃C@CNT/Porous Carbon Hybrid for an Advanced Oxygen Reduction and WaterOxidation Electrocatalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(20): 11006-11013.

- [39] Yao Z., Nie H., Yang Z., et al. Catalyst-free synthesis of iodine-doped graphene via a facile thermal annealing process and its use for electrocatalytic oxygen reduction in an alkaline medium[J]. Chemical Communications, 2012, 48(7): 1027-1029.
- [40] Daems N., Sheng X., Vankelecom I. F. J., et al. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(12): 4085-4110.
- [41] Zheng Y., Jiao Y., Ge L., et al. Two-Step Boron and Nitrogen Doping in Graphene for Enhanced Synergistic Catalysis[J]. Angewandte Chemie- International Edition, 2013, 52(11): 3110-3116.
- [42] Chen X., Chen X., Xu X., et al. Sulfur-doped porous reduced graphene oxide hollow nanosphere frameworks as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction and as supercapacitor electrode materials[J]. Nano-scale, 2014, 6(22): 13740-13747.
- [43] Choi C. H., Park S. H., Woo S. I. Phosphorus-nitrogen dual doped carbon as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media: effects of the amount of P-doping on the physical and electrochemical properties of carbon[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(24): 12107-12115.
- [44] Gong K., Du F., Xia Z., et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323(5915): 760-764.
- [45] 王海文, 王一丹等. 硫掺杂有序介孔碳材料作为燃料电池氧还原催化剂[J]. 无机化学学报, 2019(3): 369-375.
- [46] Yang L. J., Jiang S. J., Zhao Y., et al. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(31): 7132-7135.
- [47] Jiang H., Wang Y. Q., Hao J. Y., et al. N and P co-functionalized three-dimensional porous carbon networks as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Carbon, 2017, 122: 64-73.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/160962.html>