

PtCo 合金电催化剂在燃料电池氧还原催化中的研究现状与进展

李鸿鹏, 皮晓琳, 倪文若, 田乙然, 童应成, 袁藤瑞, 张振强

(云南贵金属实验室有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有高效、低温、环保等优点, 是解决能源短缺和环境污染双重问题的潜在方案。然而, 其阴极氧还原反应 (ORR) 中迟缓的动力学过程不得不依赖稀缺昂贵的 Pt 基催化剂, 这阻碍了 PEMFC 技术的进一步发展和应用。为了降低成本并保证高效的催化性能, 近年来研究人员已开发了多种技术策略, 引入过渡金属与 Pt 合金化为主要策略之一, 特别是 PtCo 双金属催化剂, 它表现了更优异的 ORR 催化性能。本文综述了 PtCo 合金催化剂在 PEMFC 氧还原催化中的最新进展和现状, 总结了催化剂组分控制、粒径调控、晶面调控、掺杂等调控策略对燃料电池催化活性的影响, 详细介绍了最有前途的 PtCo 合金结构, 如多面体、核壳、纳米框架、有序金属间结构等 PtCo 合金催化剂, 并对催化剂载体研究进行了讨论, 最后指出了 PtCo 合金催化剂在其应用中存在的挑战以及未来前景。

关键词: PtCo 合金; 电催化剂; 氧还原反应; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2987-14

当今社会, 能源短缺和环境污染双重问题日益突出, 质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 作为一种清洁高效的能量转换装置, 因能量转换效率高、能量密度大、工作温度低、环境友好、操作简单、易于大规模生产等优点, 在众多解决方案中脱颖而出, 有望成为未来航天、军事、电动汽车、便携式电源和区域性电站等领域的首选电源^[1-6]。在 PEMFC 能量转换过程中, 阴极的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 起着关键作用, 但受限于较高的反应能垒和迟缓的动力学过程而不得不依赖于催化剂^[7-9]。催化剂作为电池的重要材料, 影响燃料电池性能、稳定性还影响其成本。当前催化剂主要为高负载的碳载 Pt 族金属 (platinum group metal, PGM) 催化剂, PGM 昂贵稀缺且在碳载体上容易发生迁移团聚、溶解再沉积、中毒、脱落等问题^[1,10-11], 导致催化剂活性和稳定性均下降, 阻碍 PEMFC 进一步商业化应用。

高负载的 PGM/C 催化剂已然无法满足当前的商业化需求, 许多研究人员转向并致力于高效低 Pt 催化剂的开发。目前主要研究方向是引入其他非贵金属与 Pt 组成双金属体系, 经研究发现, 将 Fe^[12-15]、Co^[9,16-19]、Ni^[20-25]、

Cu^[26-28] 为主的 3d 结构过渡金属与 Pt 合金化不仅可以显著提高 ORR 催化活性, 还能大幅度降低 Pt 含量及电催化剂成本。这归因于合金化所引发的配体效应、应变效应、几何效应和协同效应能诱导 Pt 原子 d 带中心下移, 改善反应分子及反应中间体在催化剂表面的吸附, 暴露更多活性位点进行表面反应, 有效提高 PGM 的利用率, 减少 PGM 使用, 进而降低催化剂乃至燃料电池成本。其中, 金属 Co 因具有亲氧性和正电性、储量丰富、价格低廉、可以改变氧的结合能、促进四电子转移速率等优点^[9], 与 Pt 组成的 Pt-Co 合金催化剂表现出更高 ORR 催化活性^[16,29-30]和更好耐久性^[31-33]而被广泛研究开发, 并取得优异成果。部分已成功商业化, 如丰田汽车制造商已将 PtCo 双金属催化剂应用在 Mirai^[34-35] 汽车的 PEMFC 上。

本文结合近些年来 PtCo 合金催化剂在 PEMFC 中 ORR 催化的研究现状和最新进展, 对最新的高性能 PtCo 合金催化剂的调控策略、构效关系和催化性能进行全面综述, 首先总结了催化剂中 Pt-Co 成分比例、粒径、晶面、掺杂等调控策略对 ORR 催化活性的影响, 其次详细介绍了目前正在开发的最具前景的多面体结构、核壳

收稿日期: 2023-10-22

基金项目: 云南省基础研究专项-重点项目 (202101AS070049); 云南贵金属实验室科技计划 (YPML-2023050215, YPML-2022050232); 云南省贵金属新材料控股集团有限公司 R&D 项目 (2020040602)

作者简介: 李鸿鹏, 男, 1996 年生, 硕士, 云南贵金属实验室有限公司稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106, E-mail: lihongpeng@ipm.com.cn

结构、纳米框架、有序金属间结构等 PtCo 合金催化剂, 并对催化剂载体研究进行讨论, 最后对 PtCo 合金催化剂在其应用中存在的挑战以及未来前景进行展望。

1 PtCo 催化剂调控策略

1.1 组分调控

如上所述, 金属 Co 加入到 Pt 中使其合金化能够产生配体效应、应变效应、几何效应和协同效应, 使得 Pt 晶格结构、Pt-Pt 间距和 Pt 原子 d 带中心位置发生变化, 以改变催化剂表面与活性氧及反应中间体的结合强度, 进而影响 ORR 催化活性和反应速率, 因此调整 PtCo 双金属合金的组成比例可有效提高催化剂性能^[36-38]。

此前, Zhao 等^[39]合成了双金属成分可控 (Pt/Co 原子比分别为 81:19、76:24、59:41、48:52、40:60、26:74) 的碳负载 Pt-Co 合金纳米颗粒 (nanoparticles, NPs)。碱液电催化实验表明, ORR 活性对合金成分有很强依赖性, 其中 Pt₇₆Co₂₄ 催化剂表现出最佳 ORR 催化性能, 该成分下的催化剂能够改善活性氧在催化剂表面吸附和含氧中间体在催化剂表面脱附这 2 种相反效果间的平衡, 提高催化剂电化学活性表面积 (electrochemical active surface area, ECSA), 从而相应提高 ORR 催化活性, 这与 Stamenkovic 等^[16]的研究结果相一致。与之不同的是, Polagani 等^[40]在 Pt/Co 比分别为 83:17、75:25、50:50 的碳载 Pt-Co 合金 NPs 中研究发现, 随着双金属中 Co 含量增加, 催化剂晶粒尺寸减小, ECSA 和电流密度降低, 燃料电池表现出相对较差的性能, 具体排序为 Pt₈₃Co₁₇/C>Pt₇₅Co₂₅/C>Pt₅₀Co₅₀/C。此外, Lee 等^[41]采用胶体合成法合成了一系列具有明确尺寸 (4~5 nm) 且 Pt-Co 成分涵盖二元相图较大范围 (Pt₃Co、PtCo、PtCo₂、PtCo₃) 的单分散 Pt-Co 纳米晶体 (nanocrystals, NCs), 并通过热退火工艺实现从化学无序 A1 (面心立方, fcc) 到有序 L1₀ 相 (面心四方, fct) 转变, 与商业 Pt/C

(Comm-Pt) 的 ORR 测试 (图 1a) 及其测试后 Co 成分浸出程度结果 (图 1c) 显示, PtCo₃/C 尽管有着更好质量比活性 (mass activity, MA) 和面积比活性 (specific activity, SA) (图 1b), 但在 ORR 测试后 Co 成分浸出程度高于 PtCo/C。综合催化剂的 ORR 活性和稳定性考虑, PtCo/C 性能最好。最近的研究中, Wu 等^[42]采用一锅法制备了一系列 Pt_xCo/C (x=1, 2, 3) 催化剂, 所制备的催化剂粒径在 4 nm 左右, 在电化学测试中均表现出比商业 Pt/C 更高的 ORR 活性和耐久性, 其中 Pt₃Co/C 性能最佳。进一步研究显示, Co 浓度增加能促进化学有序过程, 使得 ORR 活性增强, 但过高的 Co 浓度在长时间催化反应中更容易被腐蚀浸出, 使稳定性降低。目前研究得到综合性能较好的 Pt-Co 合金成分多为 Pt₃Co^[43-44]和 PtCo^[45-47]2 种, 主要在于二者与 Pt-Co 合金系中稳定有序相结构成分相同, 更易形成结构有序且稳定的催化剂, 作为 ORR 催化剂时具有显著优势^[48-50]。

此外研究者们还立足于理论计算方面来探索最佳 Pt-Co 比的 PtCo 催化剂, Zhao 等^[51]设计 3 层 Pt-Co 原子层结构模型, 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 方法研究不同成分 Pt-Co 合金表面的电子结构以及 O 和 OH 在其表面上的吸附。结果表明 Co 含量对合金不同原子层的表面电子结构的影响不同, 使得 O 和 OH 在表面电子结构上的吸附性能存在显著差异, 从而表现出不同的 ORR 性能。同时还发现, 即使是同组分 Pt-Co 合金, 也会由于特定结构的差异而影响其与 ORR 中间体间的吸附效果, 最终造成 ORR 催化活性截然不同。最近 Zhao^[17]等采用电沉积法制备出 PtCo/C 催化剂, 并进一步采用 DFT 计算得到, PtCo/C 催化剂表面 Pt:Co 比例为 1:1 时有望获得最佳催化活性。这使得对 Pt-Co 双金属的组分设计和结构设计更具多样化。

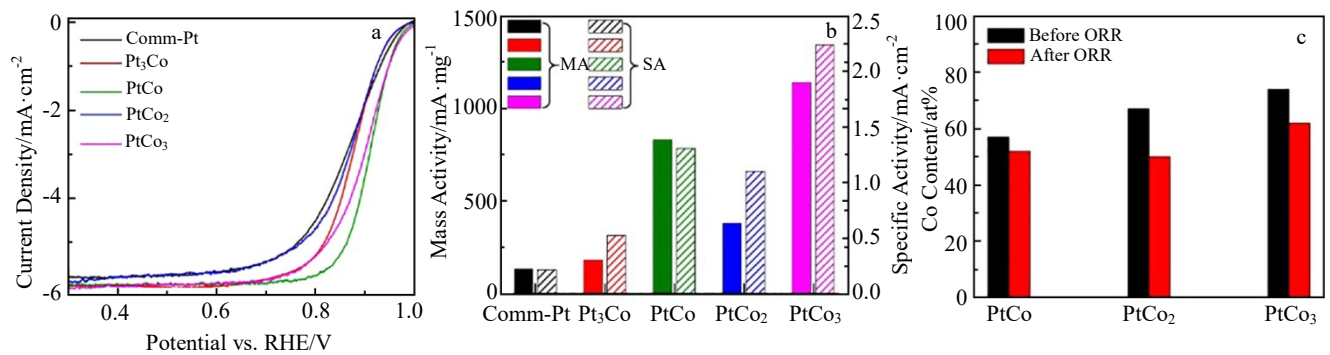


图 1 不同 Pt-Co 成分的 Pt-Co/C 催化剂的 ORR 性能曲线

Fig.1 ORR performance curves of Pt-Co/C catalysts with different Pt-Co compositions: (a) ORR polarization curves ; (b) MA and SA bar graphs at 0.9 V (vs. RHE); (c) Co content before and after ORR testing^[41]

1.2 粒径调控

催化剂 NPs 粒径将直接影响比表面积、参与 ORR 有效面积即 ECSA 的大小以及单位质量催化剂的活性位点数, 并有可能改变催化剂的内在性质和相应表面的固有性质, 进而影响催化剂活性^[52-56], 对此人们开展了大量研究。早期 Wang 等^[57]采用有机溶剂法制备粒径在 3~9 nm 间均匀单分散的 Pt₃Co 合金 NPs 催化剂, 发现其 ORR 活性与其粒径成反比, 这是因为较小 NPs 以较低电位被氧化, 相应的对氧化物吸附增强, 从而降低 ORR 活性。通过平衡 ECSA 和 SA, 确定最大 MA 下的最佳粒径约为 4.5 nm。然而 Jayasayee 等^[58]采用 H₂ 气氛退火还原制备碳载 PtM (M=Co, Ni, Cu) 合金催化剂, 研究粒径对 ORR 活性和耐久性的影响时发现, PtCo 合金催化剂粒径越大, SA 越高, 如图 2 所示。同样地, Cui 等^[59]在研究有序和无序 PtCo/C 催化剂与商业 Pt/C 催化剂在 PEMFC 中催化活性和耐久性时发现, 有序 PtCo 催化剂最佳粒径范围在 2~5 nm 之间, 能有利于保持最高结构有序度, 进而提高催化剂在膜电极组件 (membrane electrode assembly, MEA) 中的催化活性和稳定性。最近 Zeng 等^[60]采用退火热处理制备不同粒径 PtCo 催化剂, 在研究其 ORR 催化性能时发现, ORR 性能与粒径呈“火山型”关系, 并在 2~3 nm 的粒径范围内性能最佳。

以上说明 PtCo 合金 NPs 最佳粒径范围非固定, 取决于特定的合金成分、结构形貌等^[61]。相比较而言, NPs 粒径减小能够增加其比表面积和 ECSA, 进而可能增加 ORR 催化活性, 但长期处于苛刻催化反应环境中会加速自身溶解、迁移和再沉积, 导致耐久性降低, 这使得最佳活性与最佳耐久性下对应的 PtCo 合金 NPs 尺寸并非一致^[2,62-63]。因此在催化剂设计中, 结合具体反应环境以及催化剂本身组分和结构, 平衡催化活性和耐久性间的关系, 选择合适催化剂粒径是至关重要的。

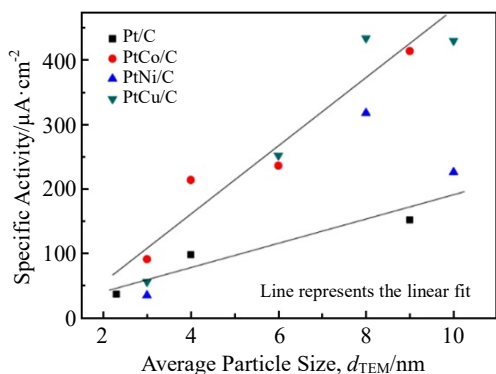


图 2 催化剂的面积比活性随粒径的变化关系

Fig.2 Specific activity of the catalysts as the function of particle size (d_{TEM})^[58]

1.3 晶面调控

大量研究表明^[64-66], 催化剂表面不同晶面对于 ORR 过程中活性氧、反应中间体的吸脱附性能存在差异, 将直接影响二者间吸脱附速率, 进而影响 ORR 速率。因而在控制合成催化剂时, 进行晶面调控, 并尽可能暴露出最具 ORR 活性晶面以提高 ORR 催化活性, 成为制备高性能催化剂的有效方法^[38]。早在 2013 年 Yamada 等^[64]采用分子束外延法在 Pt (111)、Pt (100)和 Pt (110)上沉积 0.3 nm 厚 Co 得到表面富 Pt 的 Co/Pt 催化剂, 在研究其晶体取向和 ORR 活性之间的关系发现, Co/Pt (111)催化剂 ORR 活性最好, 如图 3 所示, j_k 表示动力学电流, 一定程度上, 可作为催化剂活性指标。随后 Kobayashi 等^[65]在 Pt-Co 核壳结构 (core-shell structure) 表面原子排列与 ORR 催化活性关系的研究中也得出同样结论。基于此, Zhao 等^[17]结合 N,N-二甲基甲酰胺分子在 Pt (111)表面特异性吸附作用, 采用电化学沉积法直接在碳基上沉积具有高度合金化、均匀性好且富(111)晶面的 PtCo 合金 NCs。研究发现, 高度分散 PtCo/C 电催化剂具有狭窄的粒径分布, 其 SA 达到 1.230 mA·cm⁻², 是商用 Pt/C 催化剂的 3.09 倍, 经 30 000 个周期加速降解试验 (accelerated degradation test, ADT) 后仅下降 3.5%, 显示出良好的 ORR 催化活性和优异的稳定性。Wang 等^[67]基于 DFT 计算, 研究了 Pt₃Co 的氧吸附、耐久性和 ORR 机理。结果显示, O 原子在 Pt₃Co 表面的吸附强度顺序为(100)>(110)>(111), 另外还从电子密度差、d 带中心和 ORR 基本反应探讨了 ORR 的机理, 其结果与吸附能趋势一致, 并证明了 O 氢化是 Pt₃Co (111)催化剂速率的决定步骤。而表面 Pt 空位形成能的计算也表明, Pt₃Co (111)催化剂具有最好的耐久性。

近年研究发现, 高指数晶面结构 NPs 相对于低指数晶面具有更多原子台阶、扭角和边缘作为活性位点, 在 ORR 催化上能表现出更强的性能^[68]。Tetteh 等^[69]采用湿

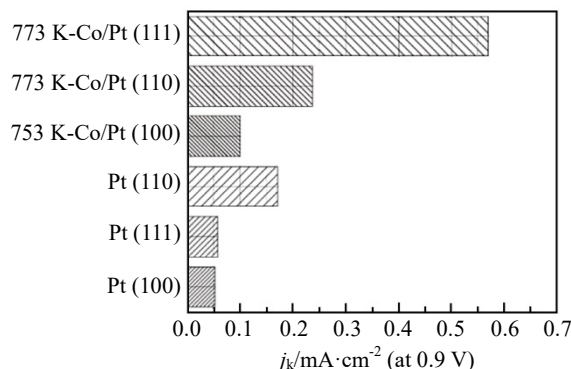


图 3 不同晶面的 Co/Pt 和 Pt 的 ORR 性能比较

Fig.3 Comparison of ORR performance of Co/Pt and Pt with different crystal planes^[64]

化学法制备出 PtCo 合金纳米线 (nanowires, NWs), 并经过 550 °C 退火处理使其由 fcc 结构转变为具有 Pt (221) 晶面的有序 L1₀ fct 金属间结构。PtCo/C NWs 在 0.9 V(vs. RHE) 下的 MA 达到 1.30 A·mg_{Pt}⁻¹, 是商业 Pt/C 催化剂的 9 倍, 在 MEA 性能测试中, PtCo/C NWs 最大功率密度达到 1492 mW·cm⁻², 经过 30 000 次循环后峰值功率仅下降 18%, 低于商业 Pt/C 的 64%, 且在之后依旧保持其形状和结晶度, 具有优异的耐久性。DFT 计算表明, 优异的 ORR 活性归因于 Pt (221) 高指数晶面的高比例存在。

1.4 掺杂

Pt-Co 双金属催化剂中掺杂少量第 3 种金属, 一方面可以调控合金局部的配位环境和应力分布, 改善表面与活性氧物质和中间体的吸脱附; 另一方面掺杂金属氧化物能够优先占据表面边界、顶点等低配位点, 降低毗邻 Pt 原子迁移, 同时阻止合金内部 Co 向表面扩散、迁移而流失, 稳定催化剂结构, 提高催化剂耐久性^[10]。进一步研究发现, 在 Pt-Co 合金催化剂中掺杂金属 Mo^[70-72]、W^[73]、Au^[74-76]等都能不同程度提高 ORR 催化性能。

Deng 等^[70]报道了具有优异 ORR 催化性能的 Mo 掺杂 Pt₃Co 合金纳米线 (Pt₃Co-Mo NWs), 这种 Pt₃Co-Mo NWs 具有 0.596 mA·cm⁻² 的高 SA 和 0.84 A·mg_{Pt}⁻¹ 的 MA, 且经 50 000 次电位循环之后依旧保持出色的结构稳定性和循环耐久性。几何相位分析应变图和 DFT 计算发现 Mo 掺杂不仅通过应变效应和配体效应优化 Pt 的 d 带中心, 还起到稳定 Co 的作用, 优化界面上的氧中间结合能, 增加 Co 空位形成能, 从而提高活性和耐久性。Liang 等^[73]采用种子介导法合成出单分散 3 nm 有序的核壳结构 L1₀-PtCo 纳米颗粒, 并在此基础上引入少量金属 W, 所得 L1₀-W-PtCo 催化剂 (图 4) 的 MA 和 SA 分别为 2.21 A·mg_{Pt}⁻¹ 和 3.60 mA·cm⁻², 经 50 000 次电压循环后 MA 损失低于 30%, 表现出极高的活性和耐久性。通过扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 分析和 DFT 进一步揭示 W 掺杂可以改变 Pt-Pt 间距离, 调节表面 Pt 应变, 从而优化表面能以稳定纳米颗粒结构。Kuttiyiel 等^[75]采

用浸渍-退火法合成 Au 掺杂具有 Pt 原子层壳保护的高层次稳定型 Pt-Co 有序金属间核壳结构 NPs, 其 MA 和 SA 分别为 0.68 A·mg_{Pt}⁻¹ 和 0.53 mA·cm⁻², 且经 10 000 次电位循环后 MA 衰减可忽略不计。DFT 计算显示 Au 掺杂阻止表面 Pt 溶解和迁移, 阻断 Co 的溶解路径, 降低 Co 浸出率, 保留金属间化合物表面高度有序性和催化剂整体结构性, 并将表面 Pt 修饰为略弱的 O 和 OH 结合能, 有利于氧以 H₂O 形式从表面释放出来, 有效提高电催化活性和耐久性。之后 Choi 等^[76]得出同样结论, 并将 Au 掺杂 PtCo/C 催化剂经 30 000 次循环的 ADT 后的 SA 提升至 1.4 A·mg_{Pt}⁻¹。DFT 计算进一步证实, Au 的存在除抑制 Co 原子向表面迁移 (Co 偏析) 外, 还使得表面氧化物在催化剂表面的结合更弱, 有利于氧以 H₂O 的形式从表面释放出来, 有效提高电催化活性和耐久性。值得一提的是, 最新研究发现掺杂在增强 ORR 催化活性外, 还具有优异的抗 SO₂ 中毒性和恢复性能^[71]。

2 PtCo 催化剂构型

2.1 多面体结构

以多面体为主的形状可控的 Pt 基金属 NCs 由于独特的形态和精确的结构-反应性控制, 有益于提高 ORR 催化性能和稳定性, 目前已成为电催化剂热门的设计合成策略之一^[77-79]。其中凹多面体由于高折射率面和负曲率, 有望表现出比凸多面体更高的活性和耐久性而被广泛研究^[79]。

Ma 等^[80]采用一锅法制备凹纳米立方体结构的 Pt-Co 双金属催化剂 (图 5a), 该催化剂具有 7~9 nm 的平均尺寸和富 Pt 表面, 其 SA 和 MA 分别为商业 Pt/C (Johnson Matthey 公司生产) 的 2.7 和 1.9 倍, 表现出优异的 ORR 催化活性和耐久性。同时凹形 Pt-Co 催化剂也显示出比球形和立方形 Pt-Co 纳米颗粒更高的活性, 这主要与其合金成分、富 Pt 表面以及凹形纳米结构相关, 此外 Pt-Co 合金表面比纯 Pt 表面更高的溶解电位保证其更高的稳定性。Wang 等^[81]报道了碳负载 Pt-Co 合金凹纳米立方体 (图 5b) 另一种合成策略, 他们以正丁胺作为封盖剂调节

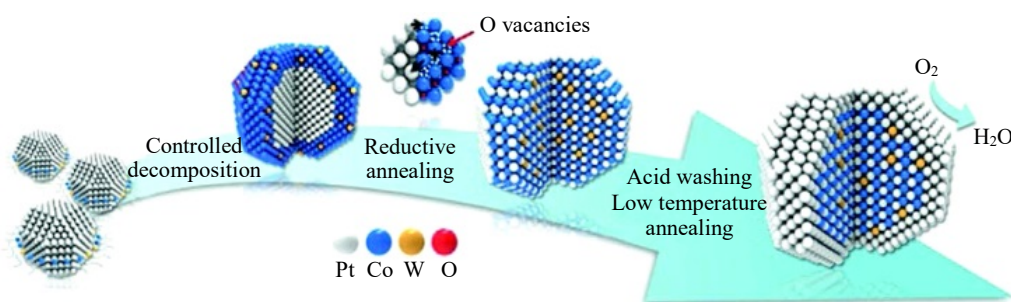


图 4 合成 L1₀-W-PtCo NPs 的路线说明

Fig.4 Illustration of synthetic route to L1₀-W-PtCo NPs^[73]

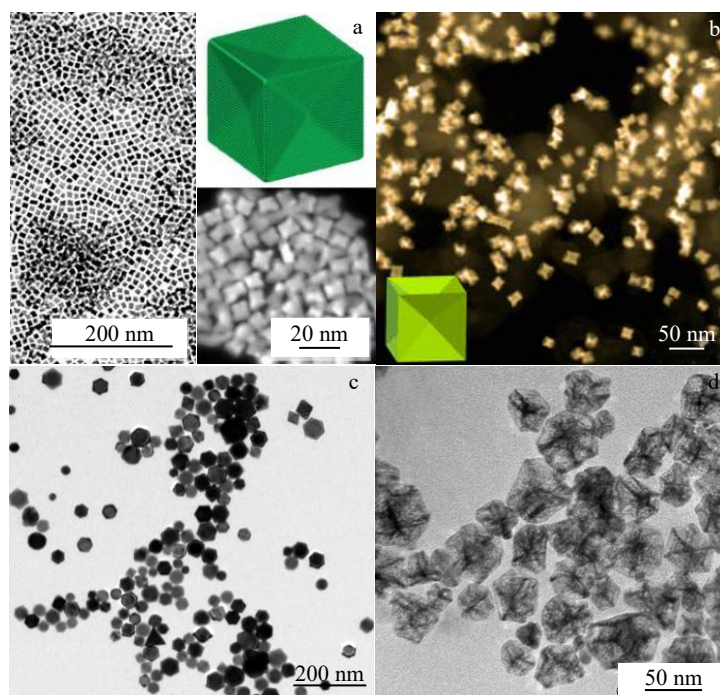


图 5 不同多面体结构的 PtCo 合金催化剂的 TEM 图

Fig.5 TEM images of PtCo alloy catalysts with different polyhedral structures: (a) concave cubic^[80]; (b) concave nanocubes (HAADF-STEM)^[81]; (c) concave nanooctahedra^[82]; (d) excavated rhombic dodecahedra^[83]

Pt-Co 合金的凹度, 并采用炭黑充当分散剂, 所制备碳载 Pt-Co 凹型 NCs 的 SA 和 MA 分别为 $2.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.26 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 为商业 Pt/C 催化剂的 6.5 倍和 2 倍, 更重要的是, 该催化剂经 5000 次循环的 ADT 后, MA 仍高于原始商业 Pt/C。Li 等^[82]采用一锅水热法制备了具有高能 {110} 面的新型 PtCo 凹面纳米八面体 (CNO) (图 5c), 其中亚氨基二乙酸由于其 2 个羧基和亚氨基与金属离子的强螯合作用, 在调节 PtCo CNO 形态方面起着关键作用。相比于单金属 Pt NPs 和商业 Pt 黑, 新开发的 PtCo 合金 CNO 明显提高了 ORR 在碱性介质电催化活性和稳定性。在更多面体上, Shen 等^[83]通过简单湿化学方法合成 PtCo 合金菱形十二面体 (ERD) NCs (图 5d), 所制备的 PtCo ERD NCs/C 催化剂表现出优异的 ORR 性能, 其 SA 比商业 Pt/C 催化剂高约 12 倍, MA 高约 6 倍, 这主要归因于双金属协同效应引起的表面结构改变 (d 带中心)、表面原子排列的改善 (间距和配位数) 以及 Pt 可能存在的晶格应变效应。

2.2 核壳结构

ORR 及电催化过程主要在催化剂表面发生, 仅催化剂表面几层 Pt 原子才起到真正意义上的催化作用, 即电催化剂性能主要取决于表面结构。以非 Pt 金属为主体, 活性 ORR 催化剂 (Pt) 包覆纳米颗粒表面所构成的核壳结构在很大程度上降低 Pt 载量、提高 Pt 利用率, 可实

现催化剂最大效率化; 同时, 通过设计调控核的组成和壳的形态, 可以改变核与壳之间的相互作用, 调节表面 Pt 的电子状态, 从而提高 ORR 活性和稳定性^[5,84-85], 如合适厚度的 Pt 外壳可以增强核的抗氧化、抗溶解和抗浸出性, 进而提高耐久性。总之, PtCo 核壳结构催化剂已然成为众多 ORR 催化剂中较为先进的 Pt 基催化材料^[66,87-90]。

2018 年, He 等^[91]在不使用有机试剂和表面活性剂情况下, 直接通过一步固态合成法在石墨烯表面合成具有核壳结构的 PtCo 纳米立方颗粒, 其平均晶粒尺寸约为 5 nm, 结构以 PtCo 为核心、3~5 个富含 Pt 原子层为壳层。与商用 Pt/C 催化剂相比, PtCo 纳米立方对 ORR 的 MA 提高了 8.4 倍, 同时显示出极高电化学耐久性。值得一提的是, 次年 Li 等^[46]合成 9 nm 硬磁核壳 $\text{L}_{10}\text{-CoPt}$ NPs (图 6a), 其表面为 2~3 层原子层厚的应变 Pt 壳。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 酸性条件下, 硬磁铁 $\text{L}_{10}\text{-CoPt}$ 的 Co 稳定性比较磁性 $\text{A}_{1}\text{-CoPt}$ 更好; 其 SA 和 MA 分别为 $8.26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.26 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 分别是商业 Pt/C 的 38 倍和 19 倍。耐久性方面, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下液体半电池测试中, 经 30 000 次循环后活性仅衰减 18%; 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 MEA 测试中, 经 30 000 次电压循环后 MA 由 $0.56 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 降至 $0.45 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 为目前已报道 Pt-Co 核壳结构中 ORR 催化性能最好的催化剂。最近, Zhang 等^[92]创新性改变核组成, 以 Pd 八面体为核并在其上沉积 3~5 层外延 Pt-Co 层, 制备具有 4

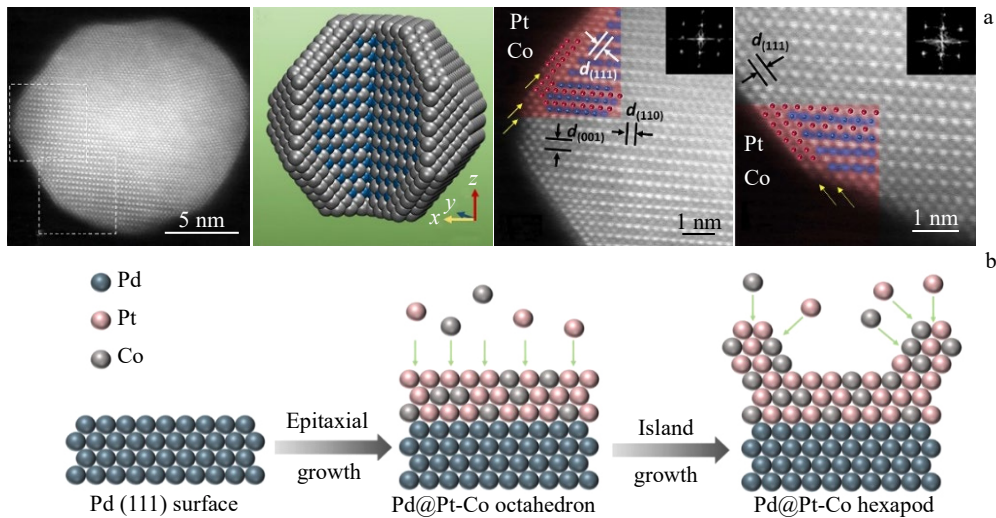


图 6 带原子薄 Pt 壳的 $L1_0$ -CoPt/Pt 核/壳结构和 Pt 和 Co 原子在 Pd 八面体上的沉积过程示意图

Fig.6 $L1_0$ -CoPt/Pt core/shell structure with atomically thin Pt shell^[46] (a); schematic diagram of the deposition process of Pt and Co atoms on the Pd octahedron^[92] (b)

层外延 Pd@Pt-Co 八面体催化剂，沉积示意如图 6b 所示，该催化剂表现出优异的 ORR SA ($1.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 MA ($0.69 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)，分别是商业 Pt/C 的 5 倍和 4.93 倍，30 000 次循环的 ADT 测试后 SA 仅衰减 17%。

核壳结构中，通常壳层越薄，应变效应会更加明显，多数情况下，配体效应和应变效应在吸附能上是协同和相加的，但也有研究发现应变效应与配体效应相反；另外 Pt 原子壳层能有效保护以 Co 为主体的核层，进而提高核壳结构稳定性和耐久性，但随着 Pt 层厚度的增加，ORR 催化活性呈先增后降的“火山型”趋势^[87]。因此，设计合适的壳层数，增强应变效应和配体效应的协同作用，是核壳结构催化剂设计的重要考虑因素。

2.3 纳米框架

纳米框架 (nanoframes, NFs) 是一种典型的开放三维纳米结构，由具有纳米和微晶格框架的细胞结构组成。由于自身独特而稳定的框架结构、较高的比表面积、高密度的活性位点，能显著增加 ECSA、抵抗苛刻的反应环境、提高 ORR 活性和稳定性，正成为一种重要的催化剂结构调控策略和先进燃料电池技术研究重点和发展方向之一^[93-96]。另外在 NFs 结构中，Pt 原子容易在边缘的外表面偏析，并伴有过渡金属的掺入，通过原子水平上的调控 NFs 的表面成分和结构，可进一步提高其催化活性和稳定性^[36]。NFs 主要通过控制刻蚀强度和反应环境，选择性地去除特定的切面和不良元素。

2016 年, Becknell 等^[97]首次报道 Pt-Co NFs 的合成, 他们采用热注射法合成具有多面体形状的 PtCo_3 , 并在此基础上通过 Pt 向多面体边缘偏析和内部 Co 优先氧化

浸出形成表面富 Pt 的 Pt_3Co NFs。Chen 等^[98]基于固体菱形十二面体, 采用化学刻蚀方法合成 Pt-Co NFs (图 7a)。所制备的 Pt-Co 纳米框架在酸性和碱性电解质中均表现出优异的 ORR 催化活性, 在酸性电解质中初始 MA 高达 $0.40 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 在 0.95 V (vs. RHE) 下经 10 000 次电势循环后, MA 依旧高达 $0.34 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 。值得一提的是, Zhu 等^[99]报道一种在含 Pt 壳纳米框架中自蚀刻 Pt-Co 纳米枝晶的新策略, 这种结构由 1 个内部的 Pt-Co 纳米枝晶 (nanodendrites, NDs) 和 1 个外部的 NFs 组成 (Pt-Co NDs-NFs)(图 7b)。所制备催化剂的 MA ($0.939 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 约为商业 Pt/C 的 5 倍, 经 50 000 次循环后的 MA 仍远高于商业 Pt/C 的初始 MA。这种带有 Pt 皮肤纳米框架中的 Pt-Co 纳米树枝状晶体, 通过外部 NFs 产生了新颖的保护作用, 并获得独特的催化材料 Pt-Co NDs-NFs, 这可能为高度增强催化活性提供有希望的方法。

2.4 有序金属间结构

有序金属间结构由于金属原子有序排列, 原子间内具有强烈相互作用, 因而较无序金属结构拥有更高结合能、最高 Co 扩散能垒以及更为稳定结构, 该结构催化剂在高电位和苛刻酸性条件下进行 ORR 催化时, 能够减缓金属的溶解、迁移和再沉积, 表现出优异的催化活性和耐久性能^[100-102], 有序金属间化合物催化剂被认为是催化燃料电池 ORR 中最有前途的候选催化剂之一。

Wang 等^[103]对 Pt NPs 进行简单退火热处理, 使其负载在 Co 掺杂的金属有机框架衍生碳上, 制备出有序 Pt_3Co 金属间化合物 NPs。性能最佳催化剂在 0.9 V 下的 SA 为 $1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, MEA 测试显示, 其半波电位

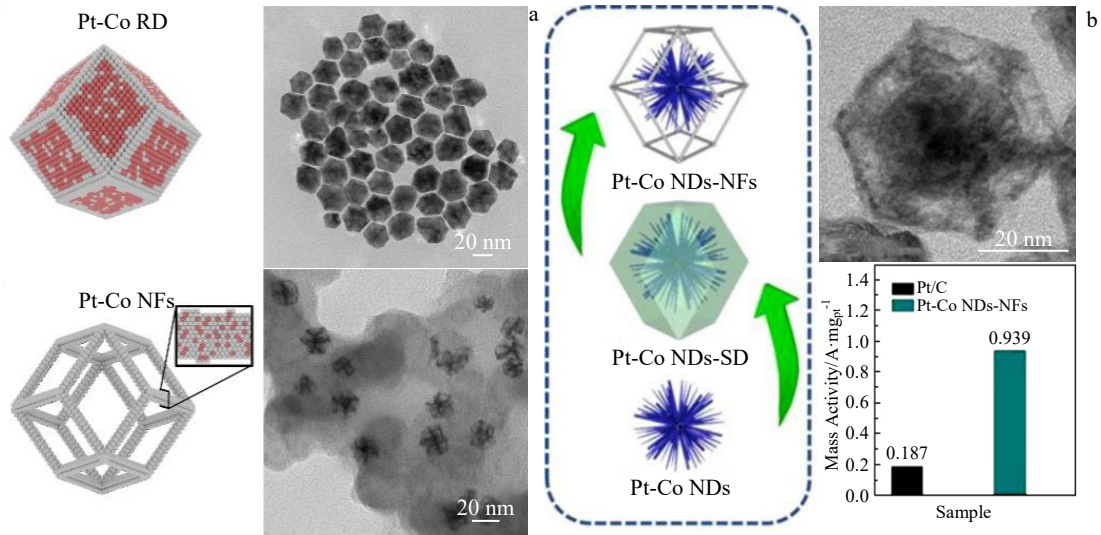


图 7 Pt-Co 菱形十二面体和纳米框架的模型和 TEM 图以及 Pt-Co NDs-NFs 的形成过程示意图、TEM 图和 ORR 性能

Fig.7 Structures and TEM images of Pt-Co rhombic dodecahedra (RD) and nanoframes^[98] (a); formation diagram, TEM image and ORR performance of Pt-Co NDs-NFs^[99] (b)

可达 0.92 V (vs. RHE)，在 0.6~1.0 V 之间循环 30 000 次后仅损失 12 mV，表现出很好的稳定性。这归因于 Co 和 Pt 之间高度有序和强烈的 d 轨道相互作用，这不仅有助于稳定 Pt，还避免 Co 在酸性溶液中的浸出。同样方法下，Jung 等^[104]将 N 掺杂石墨碳 (graphitic carbon, GC) 薄层包裹的 Co 热扩散到 Pt 晶格中，制备出金属间结构的 PtCo 合金催化剂 (PtCo/N GC)，如图 8 所示。该催化剂 MA 比商业 Pt/C 高 3 倍，且经过 30 000 次电位循环后的电势和最大功率密度损失分别为 34 mV 和 11%，与商业 Pt/C 和商业 PtCo/GC 催化剂相比具有很好的催化性能和稳定性，这正归因于有序金属间化合物稳定的结

构，以减轻 Pt 氧化和 Co 溶解。Ma 等^[105]采用强静电吸附法制备亚 3 nm 金属间 PtCo ORR 催化剂，该研究通过金属前驱体在碳载体上的强附着力，确保 PtCo 纳米颗粒固定在载体上，从而抑制金属间相转化过程中的原子迁移和烧结。金属间化合物 PtCo 催化剂的 MA 为 0.67 A·mg_{Pt}⁻¹ (0.9 V vs. RHE)，是合金催化剂的 2 倍多，在强酸条件下，经过 10 000 次循环的 ADT 测试后，其 MA 仅下降了初始值的 3%。Tong 等^[106]总结了金属间结构重要性来源，首先有序化的化学计量比要求决定有序结构的高合金化程度，有利于应变或配体效应增强，可实现颗粒之间均匀组成，从而有望进一步提高活性和耐久性；

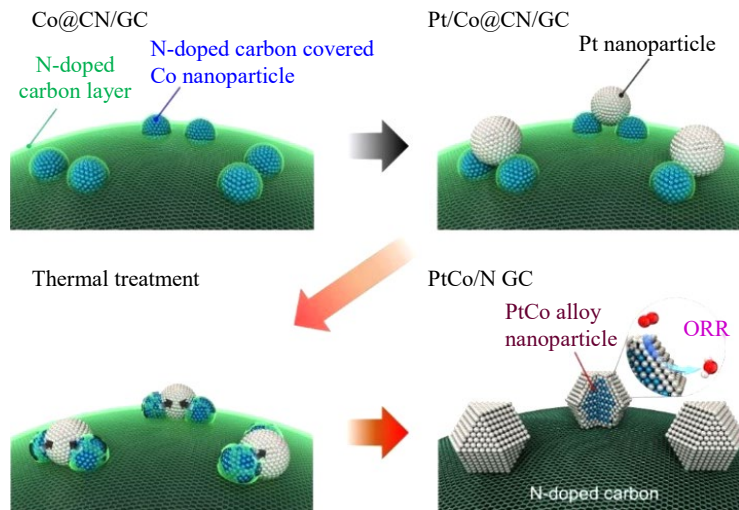


图 8 用于 ORR 的有序金属间化合物 PtCo/N GC 的合成过程示意图

Fig.8 Schematic illustration of the synthetic process of the ordered intermetallic PtCo/N GC for ORR^[104]

二是有序结构形成常需要高温退火来克服合金-有序化能垒,可消除高表面能颗粒并提高耐久性。需要指出的是,当前制备过程中常用的高温退火热处理方法给金属间化合物催化剂的粒径控制带来极大挑战^[2,101],研究者们也尝试从其他角度进行相关制备。

2.5 其他构型

一些特殊形貌结构如纳米片^[107]、纳米花^[108-109]、纳米线^[110-113]、纳米枝晶^[114-116]等催化剂因具有大量活性边缘、转角以及阶梯原子位点,能够暴露出更多高活性 Pt 晶面和位点,从而提供更多 ECSA;同时该类催化剂因高比表面积和各向异性特征,不易出现溶解、迁移和团聚等问题,能够有效提高稳定性而备受广泛研究。

Lokanathan 等^[107]采用一步熔融盐合成法制备具有面心立方结构的 Pt₃Co 纳米片催化剂(图 9a),该纳米片厚度约 2 nm,直径约为 17 nm,特定的几何形状和表面性质提升 ORR 催化活性,其 MA 和 SA 分别为现有 Pt/C 催化剂的 8 倍和 21 倍。值得一提的是,在稳定性测试中,由于 Co 在纳米片外表面的溶解以及 Pt 作为低配位原子位的保留使得电催化活性也在不断提升。Wei 等^[108]将一锅溶剂热法和酸刻蚀法相结合制备由低配位数(8.65)径向超薄纳米片(~1.5 nm)组装的富 Pt PtCo 纳米花催化剂(图 9b)。这种富 Pt PtCo 纳米花催化剂

表现出优异的 ORR 电催化性能,其 MA 和 SA 分别为 2.63 A·mg_{Pt}⁻¹和 11.23 mA·cm⁻²,分别是商业 Pt/C 的 17.5 和 38.7 倍,且在 0.6 V 单电池测试下的电流密度为 1854 mA·cm⁻²。优异的 ORR 性能主要归功于 Pt 的低配位数,由优化的催化界面引起,包括缺陷位点、高指数晶面和孪晶界。这种不饱和配位纳米片可以优化氧吸附和活性位点暴露,从而提高 ORR 性能。

Huang 等^[111]报道溶剂热法和酸刻蚀制备超薄 PtCo 纳米线(PtCo NWs)(图 9c)作为超低 Pt 负载和高性能 MEA 的阴极 ORR 催化剂,该催化剂在 MEA 测试中的 MA 为 1.06±0.14 A·mg_{Pt}⁻¹,其总 Pt 利用率达到 5.14 W_{rated}·mg_{Pt}⁻¹,经过 30 000 次方波加速耐久性测试后,依旧保持着 0.45 A·mg_{Pt}⁻¹的可观 MA,这种优异 ORR 催化活性和耐久性得益于催化剂高度合金化所稳定的超细 NWs 结构,同时 NWs 结构的不对称性可以有效抑制催化剂的降解模式,从而缓解耐久性^[2]。

Zhang 等^[115]以油胺和十六烷基三甲基氯化铵分别作还原剂和结构导向剂、L-脯氨酸作绿色共还原剂和共结构导向剂,采用一步合成法制备了 Pt₇₅Co₂₅ 双金属合金纳米枝晶组件(Pt₇₅Co₂₅ NDs)(图 9d),这种枝晶状的催化剂在 ORR 中表现出良好的催化活性和稳定性。

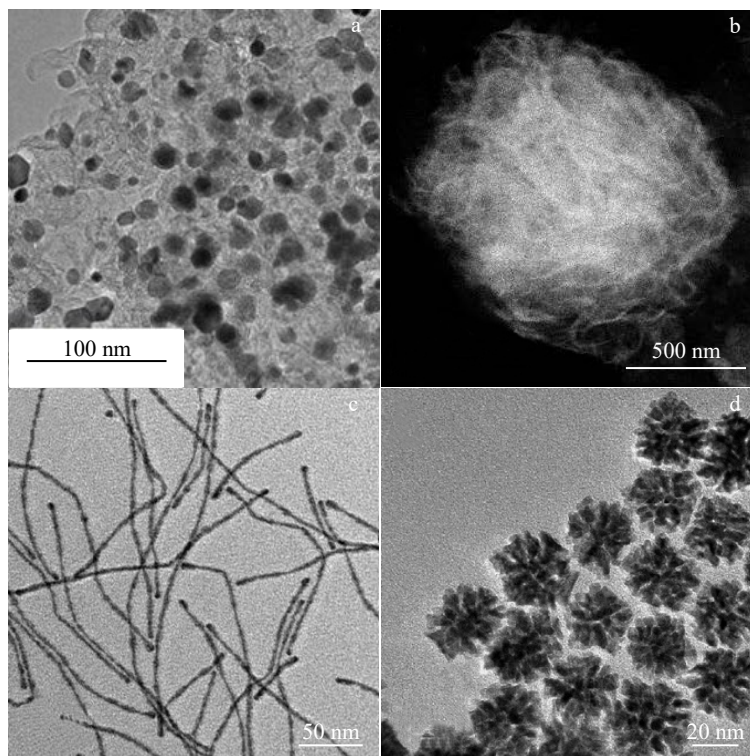


图 9 不同构型 Pt-Co 合金催化剂的 TEM 图

Fig.9 TEM images of different configurations of Pt-Co alloy catalysts: (a) nanosheets^[107]; (b) nanoflowers (HAADF-STEM)^[108]; (c) nanowires^[111]; (d) nanodendrites^[115]

3 催化剂载体

载体在催化反应中为 Pt 提供有效表面和附加活性位点, 提高催化剂 ECSA 和催化活性; 其二是对活性金属 Pt 有锚定、限域作用, 可以分散金属 NPs, 有效降低其迁移团聚趋势, 从而提高催化剂稳定性^[9]; 其三载体和金属原子之间的协同效应可以促进电子转移, 加速由于较低费米能级和较高 Pt 电子密度而导致的缓慢 ORR 动力学^[117]。另外载体在催化剂合成制备中直接影响其粒径、分布、ECSA 和利用率等, 同时 PEMFC 工作中的反应物、反应中间体、产物、电子及质子传输效率和速率也与载体性质直接相关。

当前, 选择合适载体或对载体进行优化, 有助于提高 Pt-Co 双金属纳米颗粒与载体间的相互作用强度, 降低纳米颗粒迁移和团聚趋势; 同时也增强催化层导电性、传质效率和 ECSA, 可有效提高 Pt 利用率、增强催化活性和耐久性。

3.1 碳载体

碳载体因高比表面积、优异电子传导性、低成本等优点成为当前 PtCo 催化剂最为广泛的载体, 其中最常见几种碳载体有多孔/介孔碳 (ordered mesoporous carbon, OMC)^[118-120]、石墨烯^[121-122]、碳纳米管^[123-124]。Yang 等^[118]将溶剂蒸发诱导自组装法制得的有序介孔碳作为碳载体, 所制备的 PtCo/OMC 催化剂的 ECSA 高达 $88.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且在 5000 次 CV 循环后依旧保留 77.5%, 循环前后的功率密度均高于商业 PtCo/C (XC-72) 催化剂, 活性和耐久性的提高正是因为 OMC 典型的介孔结构增强了 PtCo NPs 的均匀分布和热稳定性。Zhao 等^[125]报道了一种石墨烯纳米袋包裹的铂钴 (PtCo/GNP) 纳米催化剂的设计和合成, 将纳米催化剂包裹在非接触的石墨烯纳米孔中, 使之能够有效限制催化剂的团聚、延缓氧化溶解和扩散。该催化剂的 MA 为 $1.21 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{PGM}}^{-1}$, 额定功率为 $13.2 \text{ W} \cdot \text{mg}_{\text{PGM}}^{-1}$, 经 30 000 次循环的 ADT 测试后, MA 保持率为 73%, 表现出优异的活性和耐久性。最新研究显示, 碳载体中增加 sp^2 的含量碳 (即石墨化程度) 和减少羧基官能团对稳定性具有促进作用^[126-128]。

3.2 掺杂改性碳载体

进一步研究发现, 引入 N、P、S 等元素或 TiO_2 等金属化合物对碳载体进行掺杂改性^[129-132], 均可有效改变碳表面状态, 增强载体与催化活性金属原子间结合强度, 进而提高催化剂稳定性。Di 等^[133]采用双模版法制备 N 掺杂多孔碳 (NPC-Co), 以此为载体所制备 PtCo/NPC-Co 催化剂的 MA 为商业 Pt/C 催化剂的 4.8 倍, 经 20 000 次循环后仅衰减 23%, 低于商业 Pt/C 催化剂

的 49%。NPC-Co 具有较高的介孔率有助于传质, 另外 N 的掺杂能使 PtCo 纳米颗粒在载体上均匀分散, 同时强化其与载体间的相互作用力, 有效抑制活性金属 Pt NPs 的团聚和脱落, 进而提高 PtCo 催化剂的活性和耐久性。Shen 等^[134]采用一锅法制备了 P 掺杂碳负载 PtCo 催化剂 (P₅-PtCo/C), 该催化剂在 0.9 V 处的 MA 达到 $0.72 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 比商业 Pt/C 高 4.5 倍, 且经 30 000 次循环的 ADT 后仅下降 9.4%。值得一提的是, P 掺杂除增强碳载体对 PtCo 合金的锚定以抑制其团聚迁移外, 还可以进入 PtCo 合金晶格中, 进一步调节电子效应, 二者均能够提高活性和耐久性。Zhao 等^[135]进一步利用原位拉曼光谱研究 P 掺杂碳负载 PtCo 合金催化剂 (PtCo/PC) 的催化机理。研究发现, PtCo/PC-2 掺杂的 P 原子具有较强给电子能力, 间接帮助 Pt 作为电子库为 PtCo 合金位点上的氧还原反应中间体 OOH* 提供电子, 直接削弱了 OOH* 在 P-C 缺陷位点上的吸附能, 这使得 P-C 缺陷位点和扭曲无序的 PtCo 合金位点一样, 可作为该催化剂活性位点, 双活性位点通过关联途径协同作用促进 ORR 进程, 此外催化剂自身丰富的活性位点、最佳的分层多孔结构和最强 Co-P 结合, 使其表现出 ORR 活性和稳定性。在金属化合物掺杂方面, Cao 等^[124]设计了一种碳纳米管 (CNT) 与 TiO_2 复合的载体 (TiO_2/CNT), 多孔的 TiO_2 膜可以锚定负载在载体表面的 PtCo NPs 以增强金属与载体间的相互作用力, 同时保护内部的 CNT 以稳定载体结构, 这使得所制备的 PtCo/ TiO_2/CNT 纳米催化剂表现出较高的催化活性和优异的耐久性, 其 MA 为 $0.476 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 经 30 000 次低电位 (0.6~1.0 V) 和 5000 次高电位 (1.0~1.5 V) 循环的 ADT 后, MA 分别仅下降 11.24% 和 8.27%。

3.3 非碳载体

非碳载体如聚吡咯 (PPy)^[136]、沸石咪唑酯骨架 (ZIF)^[137-138]、 SnO_2 ^[139] 等, 因其高抗腐蚀性能而引起广泛关注。以聚吡咯、聚苯胺为主的导电聚合物因良好的化学稳定性、高导电性、可拓展性和低成本等优点而备受关注, Chen 等^[136]采用一锅溶剂热法制备了负载在片状聚吡咯上的均匀树枝状 PtCo 纳米簇 (PtCo NCs/PPy) 催化剂, 该催化剂具有更大的 ECSA ($30.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 且在 ORR 中保持了优异的催化活性和耐久性。这归因于其特殊的结构、双金属之间的电子掺杂和协同催化作用以及 PPy 的高导电性和高稳定性。ZIF 为类沸石结构的有机框架材料, 具有高孔隙率、高比表面积、高导电性和高稳定性特点, 同时表面丰富的 N 和金属纳米颗粒之间的键可作为 ORR 催化活性位点。因此, ZIF 可作为 ORR 催化剂的前体、载体乃至内在活性成分^[137]。Sun 等^[138]报道了 Co-ZIF 负载 PtCo 合金催化剂的新方法, 首

先通过氧化石墨烯片 (GO) 的 2 个表面原位控制生长 ZIF-67 纳米晶体, 制备 Co-ZIF@GO, 经过热解和 Pt 负载后, 获得具有良好分散的 PtCo 合金基 N 掺杂石墨烯 (PtCo/NG) 催化剂, 其 MA 在 0.85 和 0.9 V 下分别是商业 Pt/C 催化剂的 3 倍和 6 倍, 表现出优异的催化性能。这主要与 N 掺杂石墨烯对 PtCo 合金的锚定作用相关, 另外原位引入 Co-ZIF 构建的 Co-N-C 位也起着重要影响。金属氧化物载体方面, Kakinuma 等^[139]合成了由 Ta 掺杂 SnO₂ 负载的具有独特熔融聚集网络结构的表面富 Pt 无序 PtCo 合金催化剂 (PtCo/Ta-SnO₂), 其 ORR 活性为商业 Pt/CB 的 3 倍, 动力学控制电流密度比商业 PtCo/C 高 4 倍, 表现出更好的活性和耐久性。

4 技术挑战

在全球加快实现脱碳进程中, 以绿色氢能为主要燃料的 PEMFC 有望成为未来最有前景的首选电源, 当前已有部分 PtCo 双金属催化剂因其优异的 ORR 催化性能成功应用于 PEMFC 并实现商业化, 在提高催化活性、降低催化剂中 PGM 总含量以及成本工作中实现突破, 但是在商业化推广上仍存在一些问题和挑战需要解决:

(1) 评估技术标准化和完善。由于电催化剂以组成 MEA 在燃料电池中工作, 对电催化剂的要求是催化剂和催化剂层设计要求的组合, 目前研究者们提供许多行之有效提高催化剂 ORR 催化活性、稳定性和耐久性的方法和策略, 并研究出许多优秀的 Pt-Co 双金属 ORR 电催化剂, 这些催化剂在旋转圆盘电极 (rotating disk electrode, RDE) 测试中获得较高的性能数值, 并远超出了美国能源部这些性能指标, 但是这些性能并不能完全代表或转化为实际的燃料电池性能。PEMFC 测试在更苛刻的条件下进行^[140], 同时 RDE 和 MEA 测试的差异性, 也使得同样催化剂在二者测试下的结果可能大相径庭。

(2) 稳定性和耐久性。催化剂在碱性或酸性的苛刻环境下工作, 包括电池温度的升高和活性自由基的产生, 这将导致第二相金属 Co 降解、浸出、原子迁移和在腐蚀性电化学条件下粒子迁移团聚, 致使催化剂复杂的纳米结构变形、坍塌, 同时溶解的金属阳离子阻碍质子传导^[68]以及氧的扩散渗透^[92], 加速膜和催化表面的解体。这些都会降低催化剂的耐久性和稳定性, 尽管文中提出一系列稳定催化剂结构、提高催化活性和稳定性的策略, 同时也制备了众多在 RDE 测试下稳定性和耐久性表现不俗的 Pt-Co 催化剂, 但是这些催化剂在 MEA 测试下特别是在高电流密度 (>1.2 A·cm⁻²) 下的耐久性表现不尽人意, 与循环寿命达到 8000 h 和 1.5 A·cm⁻² 下的

性能损失低于 30 mV 的 2025 年技术指标还有所差距。这需要研究人员对不同催化剂的具体衰减机制和针对性的结构优化做进一步研究。

(3) 批量制备。目前, 除 Pt/C、部分 PtCo 双金属催化剂能够规模生产和广泛商业化应用外, 多数的催化剂如形貌控制催化剂都只是在小型反应器中生成, 合成条件较为苛刻, 仅能实现毫克到克级的制备, 在扩大规模生产上遇到困难和障碍, 有些甚至还停留在研发探索阶段。这需要研究人员在对 PtCo 双金属做结构设计和调控的同时, 进一步研究探索并改进合成工艺、优化制备路线, 实现批量制备和规模生产。

相信随着以上问题的解决, 燃料电池和催化剂产业将会迎来更为光明的前景。

5 结语

1) Pt-Co 合金化产生的系列效应使 Pt d 带中心下移, 改变 Pt 5d 带空位, 调整 Pt-Pt 键距, 修饰 Pt 电子结构, 减弱中间体对相邻 Pt 原子的吸附, 暴露出更多活性位点, 从而提高催化活性、稳定性和 Pt 利用效率。

2) 组分、粒径、晶面、掺杂对 PtCo ORR 催化性能均有显著影响, 这也是目前对 PtCo 催化剂主要的调控手段。

3) 结构上来看, 多面体结构和纳米框架拥有较高比表面积和 ECSA, 能够提供丰富活性位以进行催化反应; 核壳结构和有序金属间结构能够有效防止 Co 的溶解、迁移, 稳定催化剂整体构型, 从而提高催化剂的耐久性; 纳米片、纳米花、纳米线、纳米枝晶等结构因高比表面积和各向异性, 在 ORR 催化性能上也表现不俗。

4) 选择或改性载体能有效分散活性纳米颗粒, 可增强与 PtCo 纳米颗粒间的相互作用, 改善催化剂与活性氧及中间体的吸脱附强度, 进而提高 ORR 催化性能。以上原因使得 PtCo 合金催化剂在 PEMFC 电催化剂中备受关注 and 开发。在接下来的工作中, 需要从标准并完善评估技术、研究衰减机理并精细调控策略提高稳定性和耐久性、改进合成工艺并优化制备路线实现批量制备和规模生产这 3 个方面做进一步研究, 为 PEMFC 商业化发展提供更为高效、经济的 PtCo 合金催化剂。

参考文献 References

- [1] Yi S J, Jiang H, Bao X J *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2019, 848: 113279
- [2] Chen M Y, Li Y, Wu H R *et al.* *Materials*[J], 2023, 16(7): 2590
- [3] Liang J S, Liu X, Li Q. *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2021, 37(9): 201007
- [4] Huang L, Zaman S, Tian X L *et al.* *Accounts of Chemical*

- Research*[J], 2021, 54(2): 311
- [5] Jiang R Y, Tung S O, Tang Z *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2018, 12: 260
- [6] Guo Ruihua(郭瑞华), Yao Yishuai(姚仪帅), An Shengli(安胜利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2511
- [7] Etesami M, Mehdipour-Ataei S, Somwangthanaroj A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(100): 41956
- [8] Debe M K. *Nature*[J], 2012, 486(7401): 43
- [9] Yan W J, Sun P H, Luo C *et al.* *Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2023, 53: 101
- [10] Zhang J W, Yuan Y L, Gao L *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(20): 2006494
- [11] Peng J H, Tao P, Song C Y *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2022, 43(1): 47
- [12] Duan H M, Hao Q, Xu C X. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 269: 589
- [13] Li J Y, Wang G X, Wang J *et al.* *Nano Research*[J], 2014, 7(10): 1519
- [14] Wang Q, Tao H L, Li Z Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 814: 152212
- [15] Chung D Y, Jun S W, Yoon G *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(49): 15478
- [16] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M *et al.* *Nature Materials*[J], 2007, 6(3): 241
- [17] Zhao L T, Fu C H, Luo L X *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2022, 318: 121831
- [18] Hou B X, Luo X L, Zheng Z H *et al.* *Catalysts*[J], 2022, 12(7): 794
- [19] Li Hongpeng(李鸿鹏). *Preparation, Characterization and Oxygen Reduction Catalytic Performance of Carbon Supported Pt-based Catalysts*(碳载 Pt 基催化剂的制备、表征及氧还原催化性能研究)[D]. Kunming: Kunming Institute of Precious Metals, 2022
- [20] Chaudhari N K, Joo J, Kim B *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10(43): 20073
- [21] Chen S P, Niu Z Q, Xie C L *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12(8): 8697
- [22] Tian X L, Zhao X, Su Y Q *et al.* *Science*[J], 2019, 366(6467): 850
- [23] Wang Y C, Chen S T, Wang X D *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(1): 768
- [24] Duan Xiao(段 晓), Huang Long(黄 龙), Li Yunyan(栗云彦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 435
- [25] Zhao X, Xi C, Zhang R *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2020, 10(18): 10637
- [26] Gümeçi C, Cearnaigh D U, Casadonte D J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(6): 2322
- [27] Lu B A, Sheng T, Tian N *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 33: 65
- [28] Jung N, Sohn Y, Park J H *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 196: 199
- [29] Wang C, Chi M F, Li D G *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2011, 1(10): 1355
- [30] Kaito T, Tanaka H, Mitsumoto H *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(21): 11519
- [31] Jiang F L, Zhu F J, Yang F *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2020, 10(1): 604
- [32] Wang Z X, Yao X Z, Kang Y Q *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(35): 1902987
- [33] Sorsa O, Romar H, Lassi U *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 230: 49
- [34] Konno N, Mizuno S, Nakaji H *et al.* *SAE International Journal of Alternative Powertrains*[J], 2015, 4(1): 123
- [35] Takahashi T, Ikeda T, Murata K *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2022, 169(4): 044523
- [36] Wang X X, Sokolowski J, Liu H *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2020, 41(5): 739
- [37] Luo M C, Guo S J. *Nature Reviews Materials*[J], 2017, 2(11): 1
- [38] Foucher A C, Marcella N, Lee J D *et al.* *ACS Nano*[J], 2021, 15(12): 20619
- [39] Zhao Y G, Liu J L, Zhao Y H *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(36): 19298
- [40] Polagani R K, Suryawanshi P L, Gumfekar S P *et al.* *Sustainable Energy & Fuels*[J], 2018, 2(7): 1491
- [41] Lee J D, Jishkariani D, Zhao Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(30): 26789
- [42] Wu Y F, Ma J W, Huang Y H. *Rare Metals*[J], 2023, 42(1): 146
- [43] Xiong Y, Xiao L, Yang Y *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(5): 1532
- [44] Wang D L, Xin H L, Hovden R *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 12(1): 81
- [45] Jung W S, Popov B N. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(28): 23679
- [46] Li J R, Sharma S, Liu X M *et al.* *Joule*[J], 2019, 3(1): 124
- [47] Jung N, Bhattacharjee S, Gautam S *et al.* *NPG Asia Materials*[J], 2016, 8(1): e237
- [48] Loukrakpam R, Shan S Y, Petkov V *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(40): 20715
- [49] Pan Y T, Li D G, Sharma S *et al.* *Chem Catalysis*[J], 2022, 2(12): 3559

- [50] Han X F, Batool N, Wang W T *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(31): 37133
- [51] Zhao P, Qin X Q, Li H B *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2020, 22(37): 21124
- [52] Wu T Z, Han M Y, Xu Z. *ACS Nano*[J], 2022, 16(6): 8531
- [53] Shao M H, Peles A, Shoemaker K. *Nano Letters*[J], 2011, 11(9): 3714
- [54] Wang C, Wang G F, van der Vliet D *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2010, 12(26): 6933
- [55] Zhang X, Li H, Yang J *et al.* *RSC Advances*[J], 2021, 11(22): 13316
- [56] Zalitis C, Kucernak A, Lin X *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2020, 10(7): 4361
- [57] Wang C, van der Vliet D, Chang K C *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(45): 19365
- [58] Jayasayee K, Veen J A R V, Manivasagam T G *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2012, 111-112: 515
- [59] Cui Y F, Wu Y L, Wang Z X *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2020, 167(6): 064520
- [60] Zeng W J, Tong L, Liu J *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2022, 922: 116728
- [61] Leontyev I N, Guterman V E, Pakhomova E B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 500(2): 241
- [62] Viswanathan V, Wang F Y F. *Nanoscale*[J], 2012, 4(16): 5110
- [63] Gummalla M, Ball S C, Condit D A *et al.* *Catalysts*[J], 2015, 5(2): 926
- [64] Yamada Y, Miyamoto K, Hayashi T *et al.* *Surface Science*[J], 2013, 607: 54
- [65] Kobayashi S, Wakisaka M, Tryk D A *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(21): 11234
- [66] Liu M L, Zhao Z P, Duan X F *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(6): 1802234
- [67] Wang Q, Qi T W, Mi B S *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2023, 289: 116202
- [68] Quan Z W, Wang Y X, Fang J Y. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(2): 191
- [69] Tetteh E B, Gyan-Barimah C, Lee H Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(22): 25246
- [70] Deng Z P, Pang W Y, Gong M X *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 66: 16
- [71] Li X J, Xi J Y, Tang L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2023, 462: 142658
- [72] Lin L C, Kuo C H, Hsu Y H *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2022, 317: 121767
- [73] Liang J S, Li N, Zhao Z L *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2019, 58(43): 15471
- [74] Cao J D, Cao H H, Wang F H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2021, 489: 22945
- [75] Kuttiyiel K A, Kattel S, Cheng S B *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2018, 1(8): 3771
- [76] Choi J, Cho J, Roh C W *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 247: 142
- [77] Wang Y J, Long W Y, Wang L L *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(2): 258
- [78] Wang Y J, Zhao N N, Fang B Z *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2015, 115(9): 3433
- [79] Zhang H, Jin M S, Xia Y N. *Angewandte Chemie*[J], 2012, 51(31): 7656
- [80] Ma Y X, Yin L S, Yang T *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(41): 36164
- [81] Wang X, Zhao Z L, Sun P *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(5): 5077
- [82] Li Z J, Wang X R, Zhang Z B *et al.* *CrystEngComm*[J], 2020, 22(9): 1541
- [83] Shen C, Li X M, Wei Y J *et al.* *Nanoscale Advances*[J], 2020, 2(10): 4881
- [84] Wang C, An C H, Qin C L *et al.* *Nanomaterials*[J], 2022, 12(14): 2480
- [85] Xia Z H, Guo S J. *Chemical Society Reviews*[J], 2019, 48(12): 3265
- [86] Zhao X R, Sasaki K. *Accounts of Chemical Research*[J], 2022, 55(9): 1226
- [87] Wang L, Gao W P, Liu Z Y *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2017, 8(1): 35
- [88] Xiong Y, Yang Y, Disalvo F J *et al.* *ACS Nano*[J], 2020, 14(10): 13069
- [89] Oezaslan M, Hasché F, Strasser P. *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2013, 4(19): 3273
- [90] Noh S H, Seo M H, Seo J K *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(18): 8625
- [91] He C Y, Zhang S K, Tao J Z *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2018, 362: 85
- [92] Zhang W C, Li F, Shi F L *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2023, 15(3): 3993
- [93] Chen C, Kang Y J, Huo Z Y *et al.* *Science*[J], 2014, 343(6177): 1339
- [94] Banham D, Ye S Y. *ACS Energy Letters*[J], 2017, 2(3): 629
- [95] Ren Y Y, Zang Z H, Lv C H *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2023, 640: 801
- [96] Yang T H, Ahn J, Shi S *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2021, 121(2): 796

- [97] Becknell N, Zheng C, Chen C *et al. Surface Science*[J], 2016, 648: 328
- [98] Chen S P, Li M F, Gao M Y *et al. Nano Letters*[J], 2020, 20(3): 1974
- [99] Zhu X X, Huang L, Wei M *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 281: 119460
- [100] Bai J S, Yang L T, Jin Z *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2022, 43(6): 1444
- [101] Antolini E. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 217: 201
- [102] Sun H N, Song S Z, Xu X M *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2021, 11(37): 2101937
- [103] Wang X X, Hwang S, Pan Y T *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(7): 4163
- [104] Jung W S, Lee W H, Oh H S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(38): 19833
- [105] Ma Y L, Kuhn A N, Gao W P *et al. Nano Energy*[J], 2021, 79: 105465
- [106] Tong L, Fan L D, Liang H W. *Current Opinion in Electrochemistry*[J], 2023, 39: 101281
- [107] Lokanathan M, Patil I M, Mukherjee P *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2019, 8(2): 986
- [108] Wei M, Huang L, Li L B *et al. ACS Catalysis*[J], 2022, 12(11): 6478
- [109] Deng X T, Yin S F, Xie Z Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(34): 17731
- [110] Chang F F, Liu Y P, Yang L *et al. New Journal of Chemistry*[J], 2022, 46(17): 8122
- [111] Huang J, Peng B S, Stracensky T *et al. Science China Materials*[J], 2022, 65(3): 704
- [112] Wang J C, Li C, Zhu W J *et al. ChemistrySelect*[J], 2021, 6(22): 5399
- [113] Wu Qifan(吴啟帆), Chen Zihao(陈子浩), Zhang Haiqing(张海清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 138
- [114] Eid K, Wang H J, Malgras V *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 779: 250
- [115] Zhang X F, Meng H B, Chen H Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 786: 232
- [116] Jiang L Y, Wang A J, Li X S *et al. ChemElectroChem*[J], 2017, 4(11): 2909
- [117] Xiao W P, Lei W, Gong M X *et al. ACS Catalysis*[J], 2018, 8(4): 3237
- [118] Yang Y, Wang Z D, Mai Y L *et al. Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(23): 13083
- [119] Liao Y F, Wang Y, Liu J C *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2021, 60(41): 14728
- [120] Hu Y Z, Guo X Y, Shen T *et al. ACS Catalysis*[J], 2022, 12(9): 5380
- [121] Meng H B, Zhang X F, Pu Y L *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 543: 17
- [122] Marinoiu A, Raceanu M, Carcadea E *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(49): 26226
- [123] Kaewsai D, Piumsombon P, Pruksathorn K *et al. RSC Advances*[J], 2017, 7(34): 20801
- [124] Cao F, Zhang H Y, Duan X *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(46): 51975
- [125] Zhao Z, Liu Z, Zhang A *et al. Nature Nanotechnology*[J], 2022, 17(9): 968
- [126] O'Brien T E, Herrera S, Langlois D A *et al. Journal of The Electrochemical Society*[J], 2021, 168(5): 054517
- [127] Pawlyta M, Smykała S, Liszka B *et al. Applied Surface Science*[J], 2023, 611: 155637
- [128] Pavko L, Gatalo M, Đukić T *et al. Carbon*[J], 2023, 215: 118458
- [129] Pradesar Y, Chen H Y, Wang K C *et al. Energy & Fuels*[J], 2021, 35(18): 15074
- [130] Chaisubanan N, Chanlek N, Puarporn Y *et al. Renewable Energy*[J], 2019, 139: 679
- [131] Huang K, Xu P F, He X *et al. ChemElectroChem*[J], 2020, 7(15): 3341
- [132] Lai W H, Zhang B W, Hu Z P *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(13): 1807340
- [133] Di S, Guo C, Dai Y *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2023, 6(3): 1639
- [134] Shen J F, Hu S N, Tian N *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2023, 11(31): 11660
- [135] Zhao J Y, Chen X, Lian J *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2023, 13(20): 5959
- [136] Chen X L, Zhang L, Feng J J *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2018, 530: 394
- [137] Chong L N, Wen J G, Kubal J *et al. Science*[J], 2018, 362(6420): 1276
- [138] Sun L C, Qin Y Z, Yin Y. *Journal of Power Sources*[J], 2023, 562: 232758
- [139] Kakinuma K, Hayashi M, Hashimoto T *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(7): 6922
- [140] Kim H Y, Kim J Y, Joo S H. *Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2021, 42(5): 724

Current Status and Progress of PtCo Alloy Electrocatalysts in Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction Catalysis

Li Hongpeng, Pi Xiaolin, Ni Wenruo, Tian Yiran, Tong Yingcheng, Yuan Tengrui, Zhang Zhenqiang

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd, Kunming 650106, China)

Abstract: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a potential solution for the dual problems of energy shortage and environmental pollution due to its advantages of high efficiency, low temperature, and environmental protection. However, the slow kinetic process in its cathodic oxygen reduction reaction (ORR) has to rely on scarce and expensive Pt-based catalysts, which hinders the further development and application of PEMFC technique. In order to reduce the cost and ensure efficient catalytic performance, researchers have developed various technological strategies in recent years, and alloying with Pt through the introduction of transition metals is one of the main strategies, especially PtCo bimetallic catalysts, which exhibit superior ORR catalytic performance. This paper reviews the research results and current status of PtCo alloy catalysts for PEMFC in recent years. Firstly, it summarizes the effects of modulation strategies such as catalyst component control, particle size modulation, crystal plane modulation, and doping on the catalytic activity of fuel cells. Then, it introduces the most promising PtCo alloy structures, such as polyhedral, core-shells, nanoframes, and ordered intermetallic structure. It also discusses the research on catalyst supports. Finally, it identifies the existing challenges and future prospects of PtCo alloy catalysts for their applications.

Key words: PtCo alloy; electrocatalyst; oxygen reduction reaction; proton exchange membrane fuel cells

Corresponding author: Zhang Zhenqiang, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd, Kunming 650106, P. R. China, E-mail: zhenqiang.zhang@163.com