

文章编号: 0253-2409(2015)03-0352-08

钴-聚吡咯-碳载 Pt 催化剂的制备及其单电池性能研究

张路^{1,2}, 林瑞^{1,2}, 黄真^{1,2}, 范仁杰^{1,2}

(1. 同济大学 新能源汽车工程中心, 上海 201804; 2. 同济大学 汽车学院, 上海 201804)

摘要: 采用脉冲微波辅助化学还原法制备了钴-聚吡咯-碳载 Pt 催化剂 (Pt/Co-PPy-C), 并将其作为阴极催化剂, 组装单电池。考察了电池运行温度和氢气/空气计量比对单电池性能的影响, 并与商业 Pt/C 催化剂进行了耐久性实验比较。结果表明, 运行温度为 70 °C, 氢气与空气的计量比为 1.2:2.5 时单电池性能最佳。600 mA/cm² 恒电流稳定运行 150 h 耐久性测试中, 以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池平均电压衰退率为 0.119 mV/h, 是商业 Pt/C 催化剂的 26%。耐久性测试前后, 单电池的阴极电荷传递阻抗为 7.176 和 8.767 Ω, 均比商业 Pt/C 催化剂阻抗小; Pt 颗粒粒径从 2.46 nm 增长到 3.18 nm, 均小于商业 Pt/C 催化剂的粒径。这表明, 以 Pt/Co-PPy-C 催化剂为阴极催化剂制备的单电池性能优良, 在质子交换膜燃料电池中有广泛的应用前景。

关键词: 聚吡咯; 燃料电池; 阴极催化剂; 单电池; 耐久性; 氧还原反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Study on preparation of cobalt-polypyrrole-carbon black supported Pt catalyst and its single cell performance

ZHANG Lu^{1,2}, LIN Rui^{1,2}, HUANG Zhen^{1,2}, FAN Ren-jie^{1,2}

(1. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China;
2. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Cobalt-polypyrrole-carbon black supported Pt catalyst (Pt/Co-PPy-C) was prepared by pulse-microwave assisted chemical reduction and used as a cathode catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in a single cell; the influence of operation temperature and H₂/air stoichiometric ratio on the cell performances was investigated, in comparison with the commercial Pt/C catalyst. The results indicated that the cell performs best at 70 °C and with a H₂/Air ratio of 1.2:2.5. During the 150 h durability test at a galvanostatic operation condition of 600 mA/cm², the voltage degradation rate with Pt/Co-PPy-C as the cathode catalyst is 0.119 mV/h, about 26% of that with the commercial Pt/C catalyst. The cathode charge transfer impedances before and after durability test are about 7.176 and 8.767 mohm, respectively, much smaller than those with the Pt/C catalyst. The average particle size of Pt in Pt/Co-PPy-C is increased from 2.46 to 3.18 nm, also smaller than that for the Pt/C catalyst. The Pt/Co-PPy-C catalyst exhibits superior performance in ORR and may have an enormous application potential in fuel cell.

Key words: polypyrrole; fuel cell; cathode catalyst; single cell; durability; oxygen reduction reaction

20 世纪 70 年代以来, 导电聚合物日益受到世界各国研究者的广泛关注^[1,2]。其中, 聚吡咯 (PPy) 是一种既能传导电子, 又能传导离子的导电聚合物, 具有高电导率、环境稳定性好、合成简便等优点。因此, PPy 可作为光电化学电池的修饰电极及蓄电池的电极材料等。PPy 由于其多孔结构、稳定性高等特点, 被认为非常适合负载高度分散的贵金属颗粒^[3,4], 进而在燃料电池催化剂领域也有一定的应用。Hammache 等^[5]则在 Au 电极上制备了 Cu/PPy 催化剂并用在直接甲醇燃料电池 (DMFC), 发现对甲醇氧化显示出较高的电催化活性。刘佳佳等^[6]通过低温氧化法在活性炭表面修饰聚吡咯 (PPy-C), 并以 PPy-C 为载体制备了纳米 Pd 催化剂 (Pd/PPy-

C)。电化学测试结果表明, Pd/PPy-C 催化剂电极不但能够增强催化剂对甲酸催化氧化的活性, 而且还能够显著提高催化剂的稳定性。Sigaud 等^[7]和 Trueba 等^[8]制备了 PPy 负载一系列的金属 (如: Pd、Ru、Rh 和 Ir) 的催化剂, 研究显示这些电催化剂均能促进析氢反应和 CO₂ 还原反应的发生。除了这些金属外, PPy 也可用于负载 Pt 金属。Huang 等^[9]通过原位化学氧化聚合合成了 PPy, 并负载 Pt 催化剂, TEM 显示 Pt 的平均颗粒粒径为 3.6 nm, 电化学测试结果表明, Pt/PPy 催化剂催化 ORR 性能优于 Pt/C 催化剂。Jüttner 等^[10]和 Strike 等^[11]发现 PPy 负载的 Pt 催化剂除了具有高的催化活性外, 在 H₂SO₄ 溶液中也具有很好的稳定性。

收稿日期: 2014-09-09; 修回日期: 2014-11-29。

基金项目: 国家自然科学基金 (21276199); 中央高校基本科研业务费专项资金及同济大学青年英才计划攀登高层次人才项目。

联系作者: 林瑞, Tel: +86-21-69583837, E-mail: nuln@tongji.edu.cn。

PPy 负载金属颗粒的优异性能主要来自于金属 M 能够进入 PPy 的结构单元与聚吡咯中的氮原子形成 M-N 键, 其中, 以 Co-N^[12~15]、Fe-N^[15~17] 研究最多。在 PPy 表面采用硼氢化钠等还原剂还原金属盐^[13] 或者 PPy 和金属盐高温焙烧^[14] 等方法均可得到此种活性位点, 实验证明这种位点具有一定的催化氧还原 (ORR) 活性。Bashyam 等^[18] 将 Co-PPy-C 复合物催化材料应用于燃料电池中, 放电 100 h 后电池性能基本无衰退。但这类催化剂的活性较低, 单电池在 0.4 V 下电流密度只有 0.135 A/cm²。催化剂作为燃料电池的关键部件, 在商业化的进程中, 需要兼顾低成本、高性能和高稳定性等特点。因此, 此类催化剂离实际应用还有一定距离。

所以, 将 Co-PPy-C 作为载体负载高活性的 Pt, 从而得到一种高性能、高稳定性的燃料电池阴极催化剂, 有一定实际应用意义, 但这方面的文献报道较少。常用的制备铂基燃料电池催化剂的方法有硼氢化钠还原法、甲醛还原法、置换法、乙二醇直接还原法、微波法等。其中, 微波法也是采用乙二醇为还原剂, 但具有微波加热速率快、热量分布均匀、方法简易、耗时短等优点。因此, 研究采用微波法制备了 Pt/Co-PPy-C 催化剂, 并将其作为阴极催化剂, 组装单电池, 考察了单电池操作参数的影响, 并与商业 Pt/C (Johnson Matthy: JM) 催化剂进行了耐久性实验比较。

1 实验部分

实验所用商业 20% Pt/C 催化剂来自于美国 Johnson Matthy (JM) 公司, Nafion 膜和 5% Nafion 溶液购于美国 Dupont 公司, 碳纸来自于日本 Toray 公司, 其余主要化学试剂均购自国药集团上海化学试剂公司。

1.1 Pt/Co-PPy-C 催化剂的制备

采用微波法在 Co-PPy-C 表面沉积铂颗粒, 反应完全后进行清洗、过滤、干燥, 具体实验步骤见文献^[19]。然后, 将制得的样品在 300 °C, 混合气氛 ($\varphi_{\text{H}_2}:\varphi_{\text{N}_2}=1:9$) 中进行热处理 2 h, 即制得 Pt 质量分数为 20% 的 Pt/Co-PPy-C 催化剂。

1.2 膜电极 (Membrane Electrode Assembly: MEA) 制备

将一定量的催化剂、5% Nafion 溶液、去离子水以及异丙醇混合, 超声振荡 3 h, 将形成的墨水浆料均匀地喷涂到 Nafion 膜上, 之后将碳纸热压在喷涂

好催化剂的 Nafion 膜两侧, 制得膜电极 MEA。

1.3 单电池制备及测试条件

单电池是由流场板、碳纸 (气体扩散层)、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层和碳纸 (气体扩散层)、流场板构成的。在制备好的 MEA 两侧加上两个蛇形石墨流场板, 即组装成单电池, 固定于测试平台上。单电池测试条件为, 阳极以纯氢为燃料, 阴极以空气为氧化剂, 空气和氢气的相对湿度均为 100%, 正负极背压均为 20 kPa, 测试前先进行活化, 运行稳定后再记录数据。

实验组装的单电池有效面积为 50 cm², 分别使用 Pt/Co-PPy-C 和 Pt/C (JM) 为阴极催化剂和阳极催化剂, 阴极催化剂载量为 0.4 mgPt/cm², 阳极催化剂载量为 0.2 mgPt/cm²。同时, 其他条件和参数相同的情况下, 制备以 Pt/C (JM) 为阴极催化剂的单电池作为对比。

实验测试使用 VMP2/Z 电化学工作站, 活化时, 电子负载稳定在 200 mA/cm²。测试交流阻抗时, 频率为 10 mHz ~ 10 kHz, 扰动电流为 10 mA/cm²。

原位 CV 测试时向电池的阴极和阳极分别通入 N₂ 及 H₂ 以 0.2 L/min 吹扫 1 h 以上, 使电池电压降至 0 V 左右, 再进行测试, 扫描速率 20 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 电池操作条件的优化

电池操作条件如温度、氢气/空气计量比对电池性能有重要的影响。图 1 为不同运行温度下以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池的极化曲线, 过量系数 λ_{H_2} 为 1.5, λ_{air} 为 2.5。

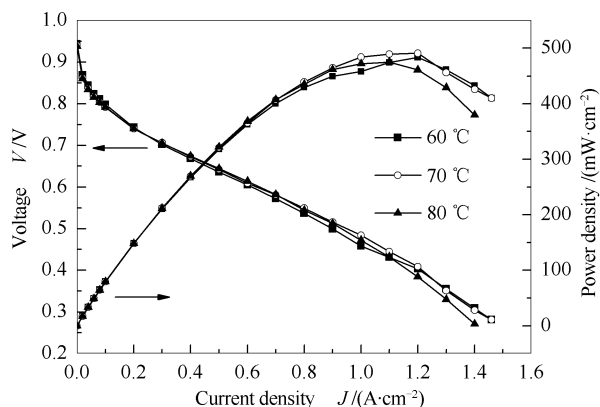


图 1 不同运行温度对单电池性能的影响
Figure 1 Effect of the operating temperature on the single cell performance

由图 1 可知, 60 ~ 80 °C 时, 运行温度对单电池

性能影响较小,开路电压(OCV)均达到0.94 V左右,其中,70 °C下性能稍优于60和80 °C,最大功率密度达到490 mW/cm²。低电流密度下,3种运行温度下的单电池性能基本无差别,高电流密度下,70 °C下性能略优于60和80 °C。

根据化学动力学可知^[20],提高温度能够增大交换电流密度、增加电池反应速率。同时,提高温度有利于燃料电池运行过程中生成物水的排放,减小质量传输引起的浓度损耗。所以,70 °C下的电池性能优于60 °C。然而,Dhanushkodi等^[21]的研究表明,80 °C条件下Pt的溶解速率高于40及60 °C,阴极的Pt会溶解、迁移、沉积至质子交换膜上。所以,提高温度,Pt的溶解速率可能提高,故80 °C下的电池性能不如70 °C。根据实验的结果及分析可知,3种单电池运行温度中,70 °C下的单电池性能最佳。

氢气(空气)过量系数 λ 是指在标准状态下燃料电池氢气(空气)入口处流量与工作电流所对应化学消耗氢气流量的比值,氢气/空气的计量比即为氢气、空气过量系数 λ 的比。 H_2 的过量系数 λ_{H_2} 一般在1.0~1.5, λ 较小时电池处于燃料饥饿状态,而 λ_{H_2} 较大时燃料过量,利用率低。Menzer等^[22]曾考察过空气过量系数 λ_{air} 对单电池电压的影响,得出 λ_{air} 在1.0~2.5时,电池电压随着 λ_{air} 的增大而提高,但当 λ_{air} 大于2.5时,单电池的电压基本不变。但是,较高的 λ_{air} 会增加空气压缩机的功耗,增加成本,所以,选择合适的氢气/空气计量比具有重要的意义。图2为氢气/空气的计量比对单电池性能的影响, λ_{H_2} 为1.2和1.5, λ_{air} 为2.0和2.5,电池运行温度为70 °C。

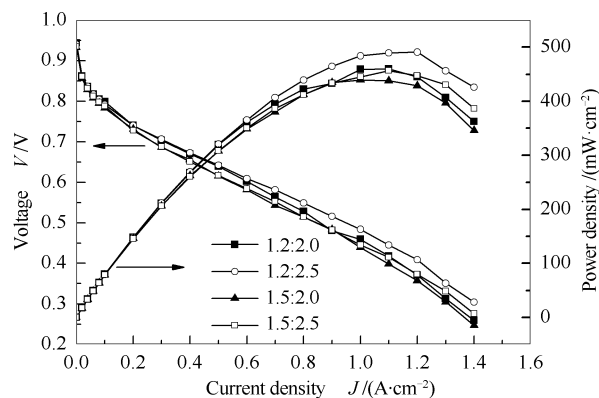


图2 氢气/空气的计量比对单电池性能的影响
Figure 2 Effect of the stoichiometric H_2 :Air ratio on the single cell performance

由图2可知,氢气与空气的计量比为1.2:2.5时的性能优于其他计量比。当 λ_{H_2} 一定时, λ_{air} 从2.0

增加到2.5时,单电池性能有明显的提升,这主要是因为阴极氧还原引起的活化损失较大,故增加反应物空气的量能够改善阴极反应的动力学性能。然而当 λ_{air} 一定时, λ_{H_2} 从1.2增加到1.5时,单电池性能却并没有明显的提升,这是因为制约燃料电池性能的关键依然在于阴极活化损耗,所以增加阳极反应物的量并不能明显提升单电池性能。

对以Pt/Co-PPy-C为阴极催化剂的单电池进行测试,主要考察了运行温度及氢气/空气的计量比对单电池性能的影响。结果表明,运行温度为70 °C,氢气与空气的计量比为1.2:2.5的操作条件对单电池最为有利。

2.2 单电池耐久性

耐久性是燃料电池商业应用所面临的瓶颈之一^[23]。为了进一步考察Pt/Co-PPy-C催化剂在燃料电池上的应用前景,实验对以Pt/Co-PPy-C为阴极催化剂的单电池和以Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池均进行了耐久性测试,即电流密度为600 mA/cm²时,进行150 h的稳定运行。单电池运行温度为70 °C,氢气与空气的计量比为1.2:2.5。

图3为两个单电池在150 h运行期间不同时间段的极化曲线。图3(a)是以Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池,图3(b)则为以Pt/Co-PPy-C为阴极催化剂的单电池。由于实验条件所限,运行时间过短,图3(a)、图3(b)整体差别不大。但是,通过计算得到,150 h运行前后,在0.4~1.2 A/cm²,图3(a)的性能下降略大于图3(b),如0.6 A/cm²电流密度对应下的电压分别下降了7.89%(图3(a))和1.55%(图3(b)),0.8 A/cm²电流密度对应下的电压分别下降了12.91%(图3(a))和2.27%(图3(b))。这说明Pt/Co-PPy-C催化剂的稳定性略优于Pt/C(JM)。

由图4和图5可知,在近150 h的耐久性实验中,单电池性能出现了持续下降,然而在每次电化测试后,电池会短暂性的恢复,所以出现了图中的波动。有研究者^[24,25]认为,在恒电流运行期间,气体扩散层和催化层积累了大量水,在电化测试前后,吹气和排气等操作改善了电池内部的水平衡等方面,进而造成了这种短时间的性能恢复。对比图4和图5可以看出,以Pt/Co-PPy-C为阴极催化剂的单电池不仅起始电压高于以Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池,且具有更优异的稳定性。以Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池在前20 h的性能比较稳定,之后开始逐渐衰减,这与极化曲线的结论一致,而以Pt/Co-PPy-C为阴极催化剂的单电池衰减不明显。

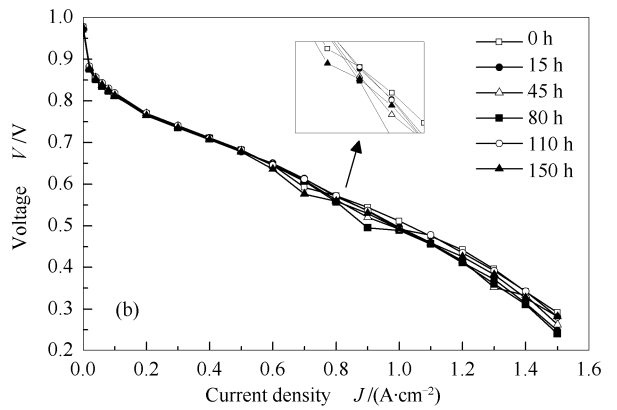
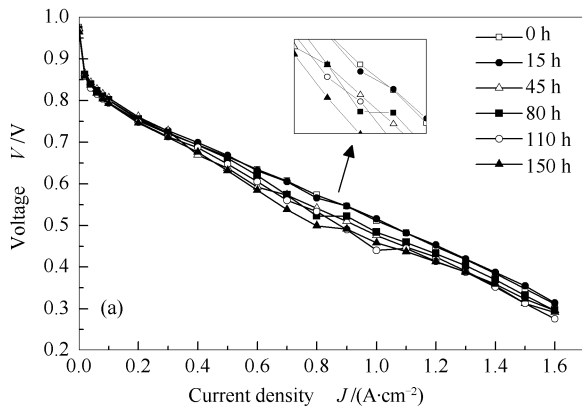


图3 两个单电池不同时段极化曲线

Figure 3 Polarization curves of two single cells with different cathode catalysts

(a): Pt/C(JM); (b): Pt/Co-PPy-C

分别以 Pt/C(JM) 及 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池在 600 mA/cm^2 恒电流下进行的耐久性测试,每隔 5 h 进行电化学测试,结果见图 4 和图 5。

从图 4 和图 5 可计算出,以 Pt/C(JM) 为阴极催化剂的单电池平均电压衰退率为 0.461 mV/h ,以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池平均电压衰退率为 0.119 mV/h 。所以,在 600 mA/cm^2 恒电流密度下,以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池稳定性是同条件下以 Pt/C(JM) 为阴极催化剂的单电池的 4 倍。

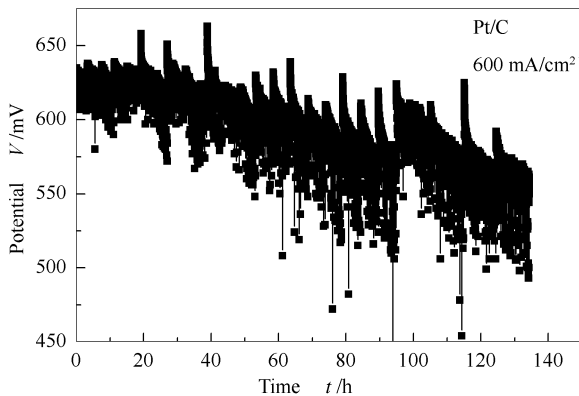


图4 以 Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池在 600 mA/cm^2 负载下的耐久性

Figure 4 Durability of the Pt/C catalyst for oxygen reduction in a single cell at a current density of 600 mA/cm^2

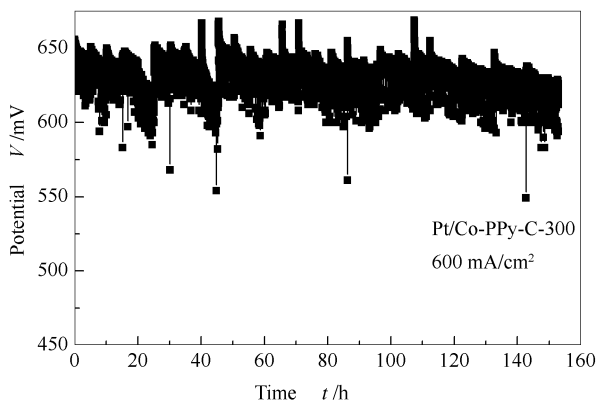


图5 以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池在 600 mA/cm^2 负载下的耐久性

Figure 5 Durability of the Pt/Co-PPy-C catalyst for oxygen reduction in a single cell at a current density of 600 mA/cm^2

对单电池进行交流阻抗(EIS)测试,并通过 Zsimpwin 软件拟合,图 6 为拟合后的不同运行时段单电池交流阻抗(EIS)曲线。所用等效电路图见图 7,由两个电阻电容并联单元 RC,一个欧姆电阻 R_Ω 和一个电感 L 组成。

以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池阴极阻抗为 $7.176 \text{ m}\Omega$,小于以 Pt/C(JM) 为阴极催化剂的单电池阴极阻抗 $9.058 \text{ m}\Omega$ 。两个单电池在运行过程中,以 Pt/C(JM) 为阴极催化剂的单电池在运行 15 h 后的电荷传递阻抗达到最小 $8.881 \text{ m}\Omega$,说明催化剂在前 15 h 处于继续活化阶段;然后,随着时间的延长,电荷传递阻抗开始逐渐增大。以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池随着时间的延长阻抗逐渐增大,于 150 h 后达到最大值 $8.767 \text{ m}\Omega$,但始终小于以 Pt/C(JM) 为阴极催化剂的电荷传递阻抗。这充分说明 Pt/Co-PPy-C 催化剂催化氧还原效果优于 Pt/C(JM) 催化剂,催化剂耐久性也优于 Pt/C(JM) 催化剂。这些结论也与图 3 的极化曲线及图 4、图 5 的耐久性测试数据一致。

根据等效电路图,Nyquist 图中应该出现两条弧线,即第一个 $R_{f,A}$ 及 $C_{1,A}$ 的 RC 单元对应阳极活化损耗,第二个 $R_{f,c}$ 及 $C_{2,A}$ 的 RC 单元对应阴极活化损耗,对应的半圆的直径则为阴阳极的 R_f 。而 Nyquist 谱图中只出现一个半圆,这是因为氢-氧燃料电池

中,阴极阻抗常显著大于阳极阻抗。这时阴极阻抗会掩盖住阳极阻抗。 R_{Ω} 是电池的欧姆阻抗,与 Nafion 膜、导电组件、Nafion 与催化层的接触程度有

关。通过等效电路图可以计算得出各时间段的阴极 R_f , 进行分析。具体数据见表 1。

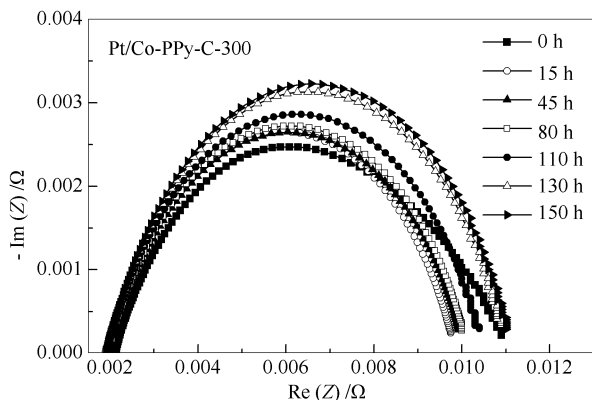
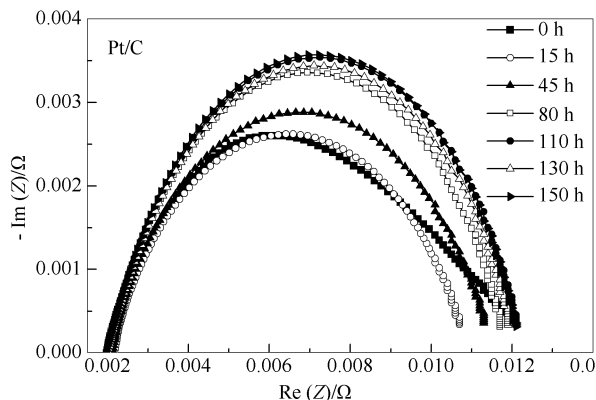


图 6 两个单电池不同运行时段 EIS 的 Nyquist 谱图

Figure 6 Electrochemical impedance spectra of two single cells with different cathode catalysts

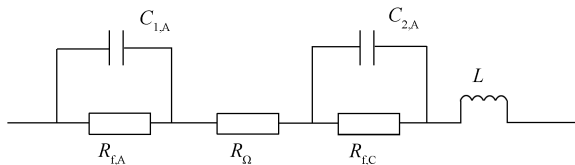


图 7 单电池阻抗等效电路

Figure 7 Equivalent circuit of the single cell

表 1 单电池不同运行时段的 R_f 值

Table 1 R_f values of two single cells at different operation stages

Operation time t/h	Pt/C (JM) $R_f/m\Omega$	Pt/Co-PPy-C $R_f/m\Omega$
0	9.058	7.176
15	8.881	7.582
45	9.497	7.706
80	9.328	7.832
110	9.750	8.118
130	9.566	8.705
150	9.732	8.767

再通过 CV 数据可计算催化剂 ECSA 的值随时间的变化,见表 2。燃料电池的性能与催化剂电化学活性面积密切相关,由图 8 及表 2 可知,以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池在 150 h 运行过程中,催化剂的 ECSA 不断减小,从 $57.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (Pt) 降为 $46.9 \text{ m}^2/\text{g}$ (Pt), 衰减率为 18.5%。

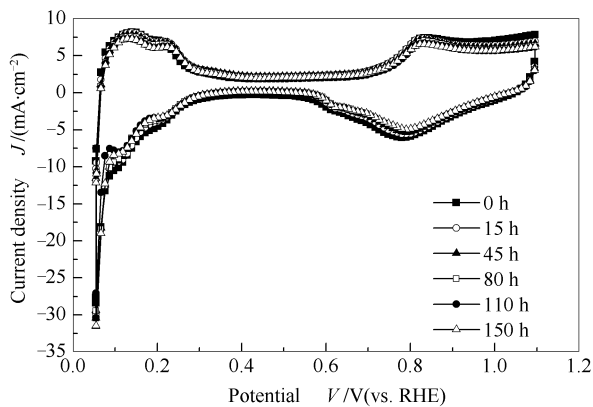


图 8 以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池不同时段原位 CV 曲线

Figure 8 In-situ cyclic voltammogram plots of the single cell with Pt/Co-PPy-C catalyst at different running times

应用原位循环伏安法 (CV) 考察催化剂电化学活性面积 (ECSA) 随运行时间的变化,具体见图 8,

表 2 Pt/Co-PPy-C 催化剂的 ECSA 值

Table 2 Changes in the ECSA values of the Pt/Co-PPy-C catalysts

Operation time t/h	$Q_c/(mC \cdot cm^{-2})$	ECSA $/(m^2 \cdot g^{-1}(\text{Pt}))$	Degradation rate $/\%$
0	48.321	57.5	-
15	46.404	55.2	3.9
45	43.468 5	51.7	10.0
80	42.011 5	50.0	13.1
110	41.192 5	49.0	14.8
150	39.380 5	46.9	18.5

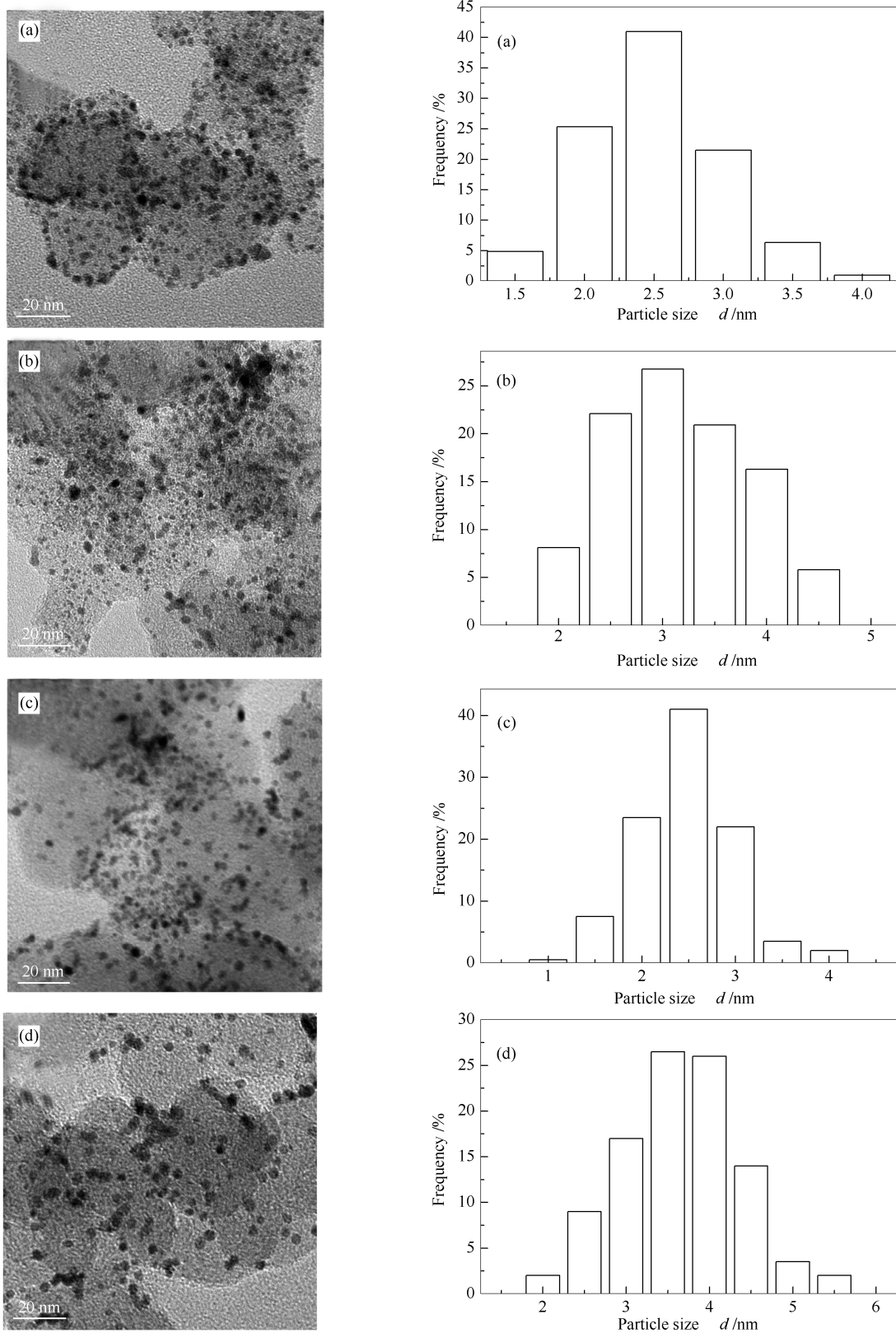


图 9 Pt/Co-PPy-C 及 Pt/C(JM) 催化剂的 TEM 照片和颗粒粒径分布

Figure 9 TEM images and particle size distributions of (a) Pt/Co-PPy-C (fresh); (b) Pt/Co-PPy-C (after operation 150 h); (c) Pt/C (fresh) and (d) Pt/C (after operation 150 h)

ECSA 的减小则可能是由于催化剂中 Pt 粒子的聚集,为进一步探究催化剂的形貌变化,考察了运

行 150 h 后催化剂的 TEM 照片,具体见图 9。由图 9 可知,单电池运行 150 h 后,两种催化剂的 Pt 金属颗粒仍均匀地分布于载体上,只出现了轻微的团聚现象。统计其粒径分布可得,Pt/C(JM)催化剂的 Pt 粒径从 2.50 nm 增长到 3.67 nm,Pt/Co-PPy-C 催化剂的 Pt 粒径则从 2.46 nm 增长到 3.18 nm。考虑到统计误差等情况,两者的粒径增长速率无明显差别。两种催化剂均出现了一定的颗粒增大,但金属颗粒分布仍然比较均匀,没有明显的团聚现象。

综上所述,Pt/Co-PPy-C 催化剂具有良好的催化性能和耐久性。这是因为 PPy 具有较高的电导率(102 ~ 103 S/cm),PPy 修饰碳载体能够促进电荷的传递^[26]。同时,PPy 包覆碳载体,能够抑制碳载体的腐蚀。而 Co 的存在能够与 PPy 中的 N 形成 Co-N₂或 Co-N₄配位键^[27,28],Co 与吡咯环形成离域大 π 键,这使得 Co-PPy-C 载体稳定性较好,也能够促进催化剂对氧还原反应的催化作用。同时,Co-PPy-C 载体负载的 Pt 金属颗粒分散性良好,与 Pt/C

(JM)催化剂相似。故 Co-PPy-C 载体也没有影响到 Pt 金属颗粒的均匀负载。

3 结 论

由于 Pt/Co-PPy-C 催化剂具有优异的催化氧化还原性能,故将 Pt/Co-PPy-C 作为阴极催化剂,阳极采用 Pt/C(JM)催化剂,制成 MEA,并组装单电池,考察性能。同时,其他条件相同的情况下,制备了以 Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池作为对比。通过实验得出以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池运行温度为 70 °C,氢气与空气的计量比为 1.2:2.5 时性能最佳。耐久性测试结果显示,以 Pt/Co-PPy-C 为阴极催化剂的单电池稳定性是以 Pt/C(JM)为阴极催化剂的单电池的 4 倍,前者的阴极阻抗始终比后者小,Pt/Co-PPy-C 催化剂的颗粒粒径也小于 Pt/C(JM)催化剂,所以 Pt 的利用率更高。Pt/Co-PPy-C 复合催化剂,具有较高的催化活性和稳定性,有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, CHIANG C K, HEEGER A J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x[J]. J Chem Soc-Chem Commun, 1977 (16): 578-580.
- [2] 任芳芳,蒋丰兴,周卫强,杜玉扣,徐景坤. 导电聚合物/贵金属复合材料应用于 Cl 小分子电催化氧化[J]. 化学进展, 2012, 24(9): 1818-1836.
(REN Fang-fang, JIANG Feng-xing, ZHOU Wei-qiang, DU Yu-kou, XU Jing-kun. Application of conducting polymers/metal composites for Cl molecules electrooxidation[J]. Prog Chem, 2012, 24(9): 1818-1836.)
- [3] HYUN K, LEE J H, YOON C W, CHO Y H, KIM L H, KWON Y. Improvement in oxygen reduction activity of polypyrrole-coated PtNi alloy catalyst prepared for proton exchange membrane fuel cells[J]. Synth Met, 2014, 190(4): 48-55.
- [4] SELVARAJ V, ALAGAR M, KUMAR K S. Synthesis and characterization of metal nanoparticles-decorated PPy-CNT composite and their electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde for fuel cell applications[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 75(1): 129-138.
- [5] HAMMACHE H, MAKHLOUFI L, SAIDANI B. Electrocatalytic oxidation of methanol on PPy electrode modified by gold using the cementation process[J]. Synth Met, 2001, 123(3): 515-522.
- [6] 刘佳佳,郭冰,高颖. 聚吡咯-碳载 Pd 催化剂的制备及对甲酸的电催化氧化[J]. 化学学报, 2012, 70(16): 1743-1747.
(LIU Jia-jia, WU Bing, GAO Yin. Preparation of polypyrrole-carbon black supported Pd Catalyst for formic acid electrooxidation[J]. Acta Chim Sin, 2012, 70(16): 1743-1747.)
- [7] SIGAUD M, LI M, CHARDON-NOBLAT S, AIRES F J C S, SOLDI-OLIVIER Y, SIMON J P, RENOUPREZ A, DERONZIER A. Electrochemical preparation of nanometer sized noble metal particles into a polypyrrole functionalized by a molecular electrocatalyst precursor [J]. J Mater Chem, 2004, 14(17): 2606-2608.
- [8] TRUEBA M, TRASATTI S P, TRASATTI S. Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles[J]. Mater Chem Phys, 2006, 98(1): 165-171.
- [9] HUANG S Y, GANESAN P, POPOV B N. Development of conducting polypyrrole as corrosion-resistant catalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) application[J]. Appl Catal B: Environ, 2009, 93(1): 75-81.
- [10] JÜTTNER K, MANGOLD K M, LANGE M, BOUZEK K. Preparation and properties of composite polypyrrole/Pt catalyst systems[J]. Russ J Electrochem, 2004, 40(3): 317-325.
- [11] STRIKE D J, DE ROOIJ N F, KOUDELKA-HEP M, ULMANN M, AUGUSTYNSKI J. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum microparticles in polypyrrole[J]. J Appl Electrochem, 1992, 22(10): 922-926.
- [12] WANG J, QIN H, LIU J, LI Z, WANG H, YANG K, LI A, HE Y, YU X. Atomic structure of polypyrrole-modified carbon-supported cobalt catalyst[J]. J Phys Chem, 2012, 116(38): 20225-20229.
- [13] LEE K, ZHANG L, LUI H, HUI R, SHI Z, ZHANG J. Oxygen reduction reaction (ORR) catalyzed by carbon-supported cobalt polypyrrole (Co-PPy/C) electrocatalysts[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(20): 4704-4711.
- [14] QIAO J, XU L, LIU Y, XU P, SHI J, LIU S, TIAN B. Carbon-supported co-pyridine as non-platinum cathode catalyst for alkaline membrane fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2013, 96(5): 298-305.
- [15] DENG L, ZHOU M, LIU C, LIU L, LIU C, DONG S. Development of high performance of Co/Fe/N/CNT nanocatalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells[J]. Talanta, 2010, 81(1): 444-448.

- [16] MADHU C S, SINGH R N. Preparation and characterization of iron-polypyrrole-carbon composite for use as methanol tolerant cathode material in direct methanol fuel cells[J]. *Indian J Chem A*, 2013, **52**(11): 1383-1390.
- [17] ZHAO H, LI L, YANG J, ZHANG Y, LI H. Synthesis and characterization of bimetallic Pt-Fe/polypyrrole-carbon catalyst as DMFC anode catalyst[J]. *Electrochem Commun*, 2008, **10**(6): 876-879.
- [18] BASHYAM R, ZELENAY P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells[J]. *Nature*, 2006, **443**(7107): 63-66.
- [19] 范仁杰, 林瑞, 黄真, 赵天天, 马建新. 新型钴-聚吡咯-碳载 Pt 燃料电池催化剂的制备与表征[J]. *物理化学学报*, 2014, **30**(7): 1259-1266.
(FAN Ren-jie, LIN Rui, HUANG Zhen, ZHAO Tian-tian, MA Jian-xin. Preparation and characterization of Pt catalysts supported on cobalt-polypyrrole-carbon for fuel cells[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, **30**(7): 1259-1266.)
- [20] HAYRE R O, CHA S W, COLLELA W, PRINZ F B. *Fuel cell fundamentals*[C]. New York: John Wiley and Sons, 2005.
- [21] DHANUSHKODI S R, KUNDU S, FOWLER M W, PRITZKER M D. Study of the effect of temperature on Pt dissolution in polymer electrolyte membrane fuel cells via accelerated stress tests[J]. *J Power Sources*, 2014, **245**(1): 1035-1045.
- [22] MENZER R, HOHLEIN B. Analysis of energy and water management in terms of fuel-cell electricity generation[J]. *J Power Sources*, 1998, **71**(1): 294-301.
- [23] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望[J]. *电化学*, 2012, **18**(1): 1-13.
(HOU Ming, YI Bao-lian. Progress and perspective of fuel cell technology[J]. *Electrochem*, 2012, **18**(1): 1-13.)
- [24] EL-KHAROUF A, CHANDAN A, HATTENBERGER M, POLLET B G. Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: Review[J]. *J Energy Inst*, 2012, **85**(4): 188-200.
- [25] PRASANNA M, CHO E A, LIM T H, OH I H. Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**(16): 5434-5441.
- [26] LI Y, OUYANG J, YANG J. Two doping structures and structural anisotropy revealed by the mass loss and shrinkage of polypyrrole films on alkali treatment[J]. *Synth Met*, 1995, **74**(1): 49-53.
- [27] SARGIN P S, TOPPARE L, YURTSEVER E. Growth mechanisms of polypyrroles[J]. *Polymer*, 1996, **37**(7): 1151-1155.
- [28] 张玉晖, 易清风, 刘小平, 向柏霖. 金属掺杂聚吡咯碳化物 PPY-M 的制备及其氧还原反应电催化活性[J]. *无机材料学报*, 2014, **29**(3): 269-274.
(ZHANG Yu-hui, YI Qing-feng, LIU Xiao-ping, XIANG Bo-lin. Carbonizing products of the Fe/Co doped polypyrrole as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *J Inorg Mater*, 2014, **29**(3): 269-274.)