

摘 要

直接甲醇燃料电池 (DMFC), 由于其高的功率密度和液体燃料易于存储和补给等优点, 被认为是最有可能作为便携式设备的电源。然而, 作为 DMFC 中电催化氧还原反应 (ORR) 的阴极催化剂是制约 DMFC 发展的主要问题所在, 例如, 阴极催化剂高的 Pt 使用量、缓慢的 ORR 动力学过程, 以及甲醇易从阳极透过 Nafion 膜到达阴极, 造成“混合电位”。因此, 开发低成本、高 ORR 活性且抗甲醇的阴极催化剂显得非常有必要。Pd 和 Pt 具有相似的晶格常数和电子性质, 且地壳储量较 Pt 丰富, 同时 Pd 在酸性介质下对甲醇氧化呈非活性。但是相对于 Pt 电极, Pd 对 ORR 电催化活性仍显得不足。本论文以 Pd 基的 Pd-Pt 二元催化剂为研究对象, 从催化剂的结构和负载催化剂的碳材料性质出发, 探讨了 Pd-Pt 二元催化剂的合成途径、原子组成、晶体结构以及不同碳载体材料对其 ORR 活性、选择性和稳定性的影响。

采用柠檬酸钠络合还原法制备出粒子分散均匀且合金化程度高的 Pd-Pt/C 催化剂。通过 Pd、Pt 离子与柠檬酸之间形成络合物, 改变了其还原速率, 实现了 Pd、Pt 离子的共还原。Pd-Pt 纳米颗粒均匀地分散在碳粉表面, X 射线衍射表明 Pd-Pt/C 催化剂以单相的面心立方结构形式存在。当 Pd/Pt 原子比为 1:2 时, 对应的原子间距为 0.2782 nm, Pd₁Pt₂/C 催化剂表现出了最高的 ORR 活性, 同时是一种 ORR 选择性的催化剂。此外, 适当的热处理温度提高了 Pd-Pt/C 催化剂的 ORR 电催化活性; 当温度过高, 催化剂粒子长大, 导致其对 ORR 的质量比活性降低。

实验中通过少量 Pt 表面修饰 Pd/C 得到 Pd_{core}-Pt_{shell} 结构的催化剂, 由于乙二醇弱的还原能力和 Pd、Pt 晶格常数的相似性, Pt 原子择优在 Pd 晶核上形核生长。对单个颗粒的元素分析显示 Pd、Pt 原子在粒子表面同时存在。CO 溶出伏安测试也证明了 Pt 原子簇在 Pd 晶核上的修饰, 即不同位置上吸附的 CO_{ad} 对应于不同氧化峰。相对于初始的 Pd/C 催化剂, Pd@Pt/C 催化剂的 ORR 活性获得大幅提高, 同时表现出了一定的抗甲醇能力。

碳载体在 DMFC 中不仅起到分散金属催化剂的作用, 而且担任电化学反应的电子传输和提供燃料、反应产物的扩散通道。故研究了不同碳载体负载高载量的 Pd₃Pt₁ 合金催化剂对 ORR 的电催化性能, 碳载体材料包括碳粉 (Vulcan XC-72)、碳纳米管 (SWCNTs/MWCNTs) 和有序介孔碳 (OMC)。其中, Pd₃Pt₁/OMC 催化剂具有最高的 ORR 性能, 其上电催化 ORR 主要经历四电子途径生成水。采用 Pd₃Pt₁/OMC 作为膜电极的阴极催化剂, 组装成单电池测试, 其峰值功率密度为 25.3 mW·cm⁻², 要高于阴极催化剂为 Pt/C 的单电池。究其原因, 一是由于 Pd₃Pt₁/OMC 催化剂高的 ORR 活性和抗甲醇能力, 二是由于 OMC 的有序孔结构有利于 O₂ 的扩散和产物水的排出, 缓解了阴极“水淹”。

进行了石墨烯负载 Pt 和 Pd-Pt 催化剂的制备和性能研究, 首先采用改进的 Hummers 法氧化

磷片石墨，再震荡剥离得到氧化石墨烯（GO）水溶液。为了有效地在还原后的石墨烯（RGO）表面沉积金属粒子，实验中引进了聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDDA）分子对 GO 表面功能化。在带正电荷的 PDDA 分子与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 之间的静电作用下，金属离子首先被组装到 GO 表面，随后经乙二醇一步还原得到了 Pt/PDDA-RGO 和 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂。相对于未功能化的 RGO 负载 Pt 和商业化的 Pt/C(JM)催化剂，Pt/PDDA-RGO 催化剂表现出更高的 ORR 活性和稳定性。前者可归因于 Pt 颗粒尺寸细小和高的分散度，后者是由于 PDDA 分子与 Pt 原子间的电子作用以及对 Pt 颗粒的钉扎作用，减缓了 Pt 的氧化和脱落聚集的趋势。对于 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂，ORR 活性随合金中 Pt 含量升高而增强。经加速耐久性测试之后，Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 活性反而提高了，这与催化剂表面富 Pt 化有关。

关键词：直接甲醇燃料电池，氧还原反应，Pd-Pt 催化剂，络合还原法，石墨烯，功能化，稳定性

ABSTRACT

The direct methanol fuel cell (DMFC), because of high power density and system simplicity, has been considered as a promising energy converter for a variety of portable applications. However, several challenges need to be addressed before its practical application. In particular, several factors related to the oxygen reduction reaction (ORR) have hindered the commercialization of DMFC. Examples include the high usage of Pt, slow kinetics, and crossover of methanol from the anode to the cathode. The latter leads to a “mixed potential” effect on the cathode side and decreases fuel efficiency. To address these problems, one strategy is to develop the low-cost electrocatalyst with high ORR activity and good methanol-tolerance. Pd has similar lattice constant and electronic properties with Pt, being more abundant than Pt and inactive toward methanol oxidation under acid medium. However, Pd remains less active to ORR as compared to Pt electrode. The focus of this thesis is on novel Pd-Pt bimetallic catalysts, for which might be promising candidates as methanol-tolerant ORR catalysts. From the views of catalyst itself and the support, we extensively investigated the influence of synthesis route, atomic composition, microstructure and carbon support on the ORR activities, selectivities, and stabilities of Pd-Pt bimetallic catalysts.

Carbon-supported Pd-Pt bimetallic nanoparticles of different atomic ratios (Pd-Pt/C) have been prepared by a simple procedure involving the complexing of Pd and Pt species with sodium citrate followed by ethylene glycol reduction. As-prepared Pd-Pt alloy nanoparticles were evenly deposited on carbon with a single phase *fcc* structure. The highest ORR activity of the Pd-Pt/C catalysts was found with a Pd/Pt atomic ratio of 1:2, i.e. an atomic distance of 0.2782 nm. Moreover, all Pd-Pt alloy catalysts exhibited significantly enhanced methanol tolerance during the ORR than the Pt/C catalyst, ensuring a higher ORR performance while diminishing Pt utilization. In addition, the home-made Pd₁Pt₁/C catalyst was heat-treated at a N₂ atmosphere. A moderate temperature of 300°C was considered to enhance the ORR activity of catalyst, while a high temperature led to the growth and aggregation of nanoparticles, resulting in a decreased mass activity.

Meanwhile, the Pt-decorated Pd/C catalysts were prepared by two consecutive steps, synthesizing Pd/C catalyst and then decoration of Pt via a polyol reduction. It was believed that Pt was deposited onto the Pd surface through conformal epitaxial growth. The CO stripping voltammograms of the Pt-decorated Pd/C catalysts exhibited two CO_{ad} oxidation peaks, indicative of two active sites for CO_{ad} oxidation. With respect to Pd/C catalysts, the Pt-decorated Pd/C catalysts

exhibited enhanced Pt-normalized mass activity and good methanol-tolerance during the ORR.

As we known, the development of new cost-effective cathode catalysts with high methanol tolerance and at a high catalyst loading is highly desirable for the direct methanol fuel cell. The Pd₃Pt₁ bimetallic alloy nanoparticles highly loaded on different carbon supports, including Vulcan XC-72R carbon, single and multi-walled carbon nanotubes (SWCNTs/MWCNTs) and ordered mesoporous carbon (OMC), have been prepared by a modified polyol reduction route. The OMC-supported Pd₃Pt₁ catalyst showed a highest ORR activity, which can be ascribed to the smallest particle size arising from the high surface area of OMC. Kinetic analysis revealed that the ORR on the Pd₃Pt₁/OMC catalyst predominantly undergoes a four-electron process, leading to water formation. Furthermore, the passive DMFC consisting of the Pd₃Pt₁/OMC as the cathode catalyst delivered the enhanced peak power density of 25.3 mW·cm⁻², being superior to the DMFC with Pt/C cathode. Apart from the reasons of the high ORR activity and good methanol-tolerance of Pd₃Pt₁/OMC catalyst, the regular mesoporous structure of OMC enables the filling of the ionomer or polymer electrolyte to bring the catalyst particles close to the reactants, thus maximizing the triple-phase interface and facilitating the removal of water to avoid flooding.

On graphene nanosheets, Pt and Pd-Pt nanoparticles were deposited with the aid of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA), where Pt and Pd ions were embedded first onto PDDA-modified graphene oxide sheets and then the encased metal ions and graphene oxide were reduced simultaneously by ethylene glycol. Metal nanoparticles, of small particle size even at a high metal loading, were found to be attached onto the reduced graphene oxide (RGO) with PDDA-functionalization (PDDA-RGO). The as-prepared Pd-Pt nanoparticles have a single-phase *fcc* disordered structure and are principally alloys of Pd and Pt. Among the RGO-supported Pt and Pd-Pt catalysts, Pt nanoparticles chemically attached on PDDA-RGO exhibited the highest activity for the ORR, and the ORR activity of the Pd-Pt alloy electrocatalysts increases with Pt content. Importantly, all the catalysts demonstrated an enhanced ORR durability when PDDA was present; strongly suggesting that PDDA played a crucial role in the dispersion and stabilization of metal nanoparticles on RGO. Moreover, it was observed that the ORR activities for the Pd-Pt catalysts remain enhanced even after accelerated durability test. The formation of a Pt-rich shell, as confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy and CO stripping voltammetry, may account for the activity enhancement.

Key Words: Direct methanol fuel cell; Oxygen reduction reaction; Pd-Pt bimetal catalyst; Complex reduction; Graphene; Functionalization; Durability

图表清单

图 1.1 DMFC 的工作原理图.....	2
图 1.2 DMFC 和膜电极集合体的结构示意图（催化层中灰色为碳载体，黑色为催化剂颗粒）..	3
图 1.3 氧分子在电极上的吸附模式和电催化还原机理	6
图 1.4 Pd-Fe/C 催化剂中 Fe 的含量与其动力学区电流密度、Pd-Pd 原子间距的关系曲线.....	12
图 1.5 不同基体上 Pd 单层的 ORR 半波电位与 Pd 原子 d 带中心的关系曲线.....	13
图 1.6 Pt-M 合金中 Pt-Pt 原子间距与其比活性的关系曲线	17
图 1.7 核-壳结构催化剂在 0.5 M H ₂ SO ₄ 溶液中的 RDE 曲线	20
图 1.8 有序介孔碳的 TEM 照片及其结构示意图.....	22
图 1.9 石墨烯是构成其他碳材料的基本单元	23
图 2.1 乙二醇的氧化分解过程.....	31
图 2.2 Pt/C(E-tek)催化剂在 0.1 M HClO ₄ 溶液中的循环伏安曲线.....	34
图 3.1 (a)不含和(b)含柠檬酸钠的 PdCl ₂ 和 NaPtCl ₆ 溶液的 UV-vis 吸收谱	38
图 3.2 不同原子比的 Pd-Pt 合金催化剂的 XRD 图谱	39
图 3.3 Pd-Pt 合金催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图 (a) Pd:Pt=1:1; (b) Pd:Pt=3:1; (c) Pd:Pt=4:1	40
图 3.4 Pt/C、Pd/C 和不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线.....	42
图 3.5 不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂在 O ₂ 饱和的 0.1 M HClO ₄ 溶液中的 LSV 曲线（扫速：5 mV·s ⁻¹ ，转速：1600 rpm）	42
图 3.6 Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂在 0.1 M HClO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH 溶液中的 LSV 曲线	43
图 3.7 Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂在 O ₂ 饱和的 0.1 M HClO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH 溶液中的 LSV 曲线（参数同图 3.5）	44
图 3.8 Pd-Pt/C 催化剂的面积比活性（SA）随 Pd 含量及原子间距的变化趋势.....	45
图 3.9 不同温度热处理后 Pd ₁ Pt ₁ /C 催化剂的 XRD 图谱	46
图 3.10 Pd ₁ Pt ₁ /C 催化剂经 200 °C 热处理后的 TEM 照片及其粒径分布	46
图 3.11 不同温度热处理的 Pd ₁ Pt ₁ /C 催化剂的 CV 曲线.....	47
图 3.12 不同温度热处理的 Pd ₁ Pt ₁ /C 催化剂在 O ₂ 饱和的 0.1 M HClO ₄ 溶液中的 LSV 曲线.....	47
图 4.1 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱.....	50
图 4.2 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂（Pd:Pt=7:1）的(a) TEM; (b) HRTEM 照片和(c) EDS 能谱 ..	51
图 4.3 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.1 M HClO ₄ 溶液中 CV 曲线.....	52

图 4.4 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线.....	53
图 4.5 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.1 M HClO ₄ 溶液中 LSV 曲线.....	54
图 4.6 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 Tafel 曲线.....	54
图 4.7 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.85 V 电位下的质量比活性	55
图 4.8 Pt/C、Pd/C 和 Pd@Pt/C 催化剂在 O ₂ 饱和的 0.1 M HClO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH 溶液中的 LSV 曲线	55
图 5.1 不同碳载的 Pd-Pt 催化剂和商业化 Pt/C(JM) 的 XRD 图谱	59
图 5.2 (a) Pd ₃ Pt ₁ /XC-72R、(b) Pd ₃ Pt ₁ /SWCNTs 和(c) Pd ₃ Pt ₁ /OMC 催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图	60
图 5.3 Pt/C 和不同碳载的 Pd ₃ Pt ₁ 催化剂在 0.1 M HClO ₄ 溶液中的 CV 曲线.....	61
图 5.4 Pt/C 和不同碳载的 Pd ₃ Pt ₁ 催化剂电催化 ORR 的 RDE 和 RRDE 数据（扫速：5 mV·s ⁻¹ ，转速：1600 rpm）	62
图 5.5 (a) Pd ₃ Pt ₁ /OMC 催化剂在 O ₂ 饱和的 0.1 M HClO ₄ 溶液中于不同转速下的 LSV 曲线；(b) Pt/C 和 Pd ₃ Pt ₁ /OMC 催化剂的 Koutecky-Levich 曲线.....	63
图 5.6 Pt/C 和 Pd ₃ Pt ₁ /OMC 催化剂在 O ₂ 饱和的 0.1 M HClO ₄ 和 0.1 M HClO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH 溶液中的 LSV 曲线	64
图 5.7 被动式 DMFC 单电池的结构示意图.....	65
图 5.8 分别采用 Pt/C 和 Pd ₃ Pt ₁ /OMC 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的极化曲线（燃料为 3 M 甲醇水溶液）	66
图 5.9 分别采用(a) Pd ₃ Pt ₁ /OMC 和(b) Pt/C 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 在不同浓度甲醇下的极化曲线.....	67
图 5.10 Pt/C 和 Pd ₃ Pt ₁ /OMC 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的最高功率密度随甲醇浓度的变化趋势.....	68
图 6.1 石墨烯 (RGO) 的合成路线图.....	70
图 6.2 氧化石墨烯的 TEM 照片.....	71
图 6.3 初始石墨、GO 和 RGO 的 IR 图谱.....	71
图 6.4 初始石墨、GO 和 RGO 的 Raman 光谱.....	72
图 6.5 初始石墨、GO 和 RGO 的 XRD 图谱.....	73
图 6.6 PDDA 的分子结构.....	74
图 6.7 GO 和 PDDA-GO 样品的 TGA 曲线	74
图 6.8 PDDA 功能化石墨烯负载 Pt 催化剂的合成路线图	75
图 6.9 Pt/RGO 和 Pt/PDDA-RGO 催化剂的 XRD 图谱.....	75

图 6.10 (a) Pt/RGO 和 (b) Pt/PDDA-RGO 催化剂的 TEM 照片和 Pt 颗粒粒径分布图.....	76
图 6.11 Pt/PDDA-RGO 催化剂的 HRTEM 照片.....	77
图 6.12 GO、RGO 和 PDDA-RGO 的 FR-IR 光谱.....	77
图 6.13 GO、RGO 和 PDDA-RGO 的 C1s XPS 光谱.....	78
图 6.14 Pt/RGO 和 Pt/PDDA-RGO 的 Pt4f XPS 光谱.....	79
图 6.15 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM)催化剂在 0.1 M HClO ₄ 溶液中的 CV 曲线 (a) ADT 之前; (b) ADT 之后.....	80
图 6.16 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM)催化剂在 0.1 M HClO ₄ 溶液中的 LSV 曲线 (a) ADT 之前; (b) ADT 之后.....	81
图 6.17 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM)催化剂的 ORR 活性和稳定性比较.....	82
图 6.18 (a) Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图(插图为 HRTEM 照片); (b) Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂线性 EDS 分析.....	83
图 6.19 不同 Pd/Pt 原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 XRD 图谱.....	84
图 6.20 Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂 Pt4f 和 Pd3d 的 XPS 图谱.....	85
图 6.21 Pd ₁ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂 Pt4f 和 Pd3d 的 XPS 图谱.....	85
图 6.22 不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 O ₂ 饱和 0.1 M HClO ₄ 溶液中的 LSV 曲线 ..	86
图 6.23 不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 前/后的 CO 溶出伏安曲线.....	86
图 6.24 不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 前/后的 LSV 曲线 (转速: 1600 rpm, 扫速: 5 mV·s ⁻¹).....	87
图 6.25 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂 ADT 前/后于 0.85 V 下的质量比活性.....	88
图 6.26 Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂 ADT 前/后的(a) Pd3d 和(b) Pt4f XPS 光谱.....	89
图 6.27 (a, b) ADT 前/后 Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂于不同转速下的 LSV 曲线和(c) Koutecky-Levich 曲线.....	90
图 6.28 ADT 前/后的 Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO 和 Pd ₁ Pt ₁ /PDDA-RGO 催化剂分别在 0.1 M HClO ₄ 和 0.1 M HClO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH 溶液中 ORR 极化曲线.....	91
表 2.1 实验所用的仪器.....	29
表 2.2 实验所用的主要试剂.....	30
表 3.1 Pd/C、Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂的相关参数.....	41
表 5.1 Pt/C 和不同碳载的 Pd-Pt 催化剂的相关参数.....	59
表 6.1 石墨烯负载 Pt 和 Pd-Pt 催化剂的 Pt4f 和 Pd3d XPS 光谱的结合能位置.....	79

注释表

MOR	甲醇氧化反应	ORR	氧还原反应
CL	催化层	MEA	膜电极集合体
DL	扩散层	ECSA	电化学活性比表面积
OMC	有序介孔碳	S_{XRD}	由 XRD 估算的催化剂比表面积
SWCNTs	单壁碳纳米管	MA	质量比活性
MWCNTs	多壁碳纳米管	SA	面积比活性
GO	氧化石墨烯	ADT	加速耐久性测试
RGO	还原态的氧化石墨烯		

第一章 绪论

随着人类社会不断发展,对能源的需求愈来愈大,能源危机渐渐凸现,另一方面,化石燃料的使用所带来的环境污染问题也越来越严重,因此,发展清洁、高效的能源产业迫在眉睫。进入了“十二五”,低碳也进入了人们的日常生活。为此,科研工作者对新能源追求和研究的步伐不断加速。燃料电池是通过将反应物质的氧化和还原反应分别放在电池的阳极和阴极来进行,所产生的电子经外电路从阳极到达阴极,从而对外做功。可见,它将燃料内的化学能直接转化为电能输出,因中间没有燃料的燃烧过程而不受卡诺循环限制,且没有传动部件,故其能量转化效率高,同时无污染排放。

经过长期发展,各种类型的燃料电池不断涌现,依电解质的不同可以将它们划分为几种:碱性燃料电池(AFC)—电解质为氢氧化钾;固体氧化物燃料电池(SOFC)—电解质为固体氧化物(如氧化锆膜);磷酸型燃料电池(PAFC)—电解质为浓磷酸;熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)—电解质为熔融的锂-钾或锂-钠碳酸盐;以及质子交换膜燃料电池(PEMFC)—电解质为全氟化磺酸型质子交换膜。其中,质子交换膜燃料电池是作为新能源设备的动力能源的首选之一。由于氢-氧燃料电池,不论采用何种储氢的方式,都会存在着各种各样的问题,这也制约了其发展。相比较下,以甲醇为燃料的直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)则由于其自身的各种优势而受到了青睐^[1]。

DMFC因其燃料甲醇来源丰富、价格低廉;在常温常压下是液体、易于储存和运输;能量密度高($6.09 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$);分子结构简单、无较难裂解 C-C 键、电化学活性高等优点,其被认为是理想的民用和军用便携式电源和交通器用电源。早期的 DMFC 主要使用液体电解质,到 20 世纪 90 年代以后,在 PEMFC 的各种技术的基础之上,出现了以 Nafion 膜作为电解质和使用了碳载的催化剂,并优化了电机结构和膜电极集合体的制备工艺,其性能获得了巨大突破并开始走向商业化阶段。日本、韩国等相继成功研制出用于笔记本电脑、手机等的 DMFC 演示样机。

1.1 直接甲醇燃料电池简介

1.1.1 工作原理

图 1.1 示出了直接甲醇燃料电池的工作原理图^[2]。以甲醇水溶液为燃料,氧为氧化剂;电极是甲醇燃料(阳极)和氧气(阴极)进行电化学反应的场所;质子交换膜是用来阻隔阳极和阴极,它主要起到传递质子、阻止电子内部传输和防止燃料混和的作用。在电池工作过程中,甲醇水溶液沿集流板的通道,经扩散层进入阳极催化层,在催化剂上发生电催化氧化反应(Methanol oxidation reaction, MOR)生成 CO_2 ,所释放出的质子经质子交换膜传递到阴极,

而电子则经外电路传输以实现对外电能输出。在阴极侧，氧气在传输过来的质子和电子共同参与下发生电催化还原反应（Oxygen reduction reaction, ORR），反应产物 H_2O 由阴极扩散层和集流板排出。当外电路断开，两极的电化学反应随即中止。

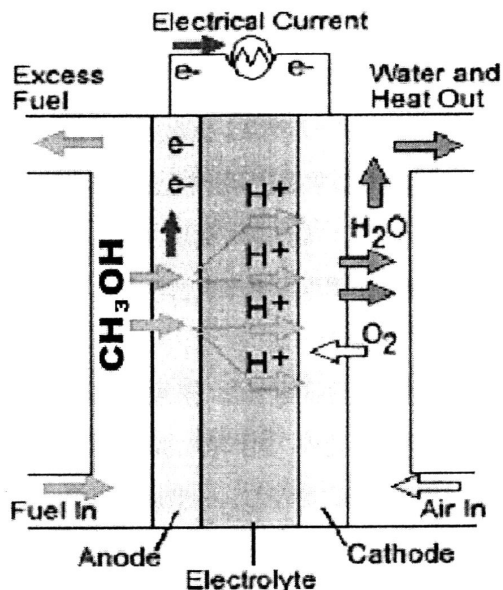
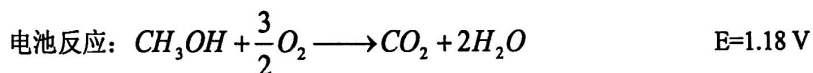
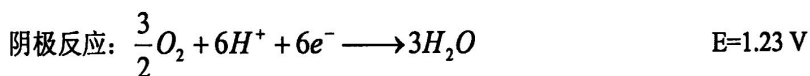
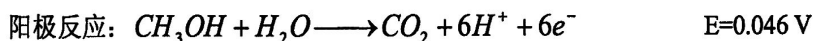


图 1.1 DMFC 的工作原理图



1.1.2 直接甲醇燃料电池的结构

DMFC 主要由阴极、阳极、质子交换膜和集流板构成，其结构如图 1.2 所示。阳极、阴极分别主要以 Pt-Ru 和 Pt 为电催化剂，在多孔的碳纸或碳布上涂覆一碳层作为扩散层；带有燃料和气体通道的石墨或表面改性金属板为集流板。

作为 DMFC 的核心部件，膜电极集合体（Membrane electrode assembly, MEA）是由 5 部分构成，包括质子交换膜、膜两侧负载着电催化剂的多孔电极薄层以及阴极和阳极的扩散层，通过热压得到。MEA 的制备工艺上大体可以分为两种^[3-4]：一种是将先催化剂喷涂在质子交换膜上，制成覆盖有催化剂的质子交换膜（Catalyst coated membrane, CCM），然后与扩散层热压形成 MEA。另一种则是先将催化剂均匀地涂覆在预制的扩散层上，形成所谓的气体扩散电极（Gas diffusion electrode, GDE），再将之与质子交换膜压合成 MEA。

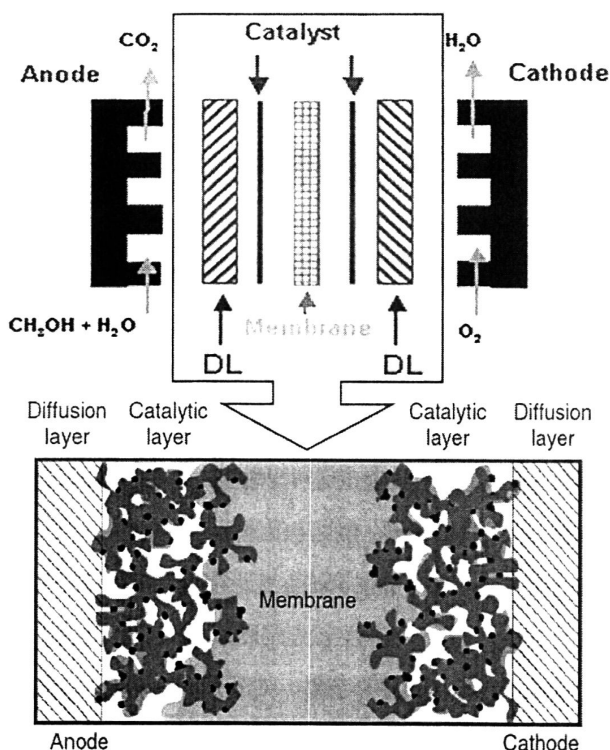


图 1.2 DMFC 和膜电极集合体的结构示意图^[5] (催化层中灰色为碳载体, 黑色为催化剂颗粒)

1.1.2.1 电极

DMFC 的电极是一种多孔扩散电极, 由扩散层和催化层所构成。催化层是甲醇或氧气发生电催化氧化或还原反应的场所, 所发生的 MOR 或 ORR 反应必须是在电催化剂、反应物质和电解质 (Nafion) 的三相界面区域进行的, 所以电极需要同时具备质子 (Nafion)、电子 (催化剂)、反应物 (CH_3OH 、 O_2) 和产物 (H_2O 、 CO_2) 的连续通道。扩散层的作用在于支撑催化层和收集电子, 并为电化学反应提供电子和物质的传递通道, 其多为表面覆有微孔层 (Micro-porous layer, MPL) 的碳布或碳纸。

(a) 催化层 (Catalytic Layer, CL)

DMFC 中的电催化剂包括阳极催化剂 (电催化 MOR) 和阴极催化剂 (电催化 ORR)。由于贵金属具有高配位数、极强的金属键等特殊的原子结构, 表现出优异的化学、物理性质, 比较适用于燃料电池电极的电催化反应。然而 Pt 催化剂容易被甲醇氧化的中间产物 CO 毒化, 这是由于 CO 能强烈吸附在 Pt 表面, 阻止了甲醇的进一步吸附, 导致 Pt 催化剂的电催化性能和 DMFC 的输出功率降低。目前, DMFC 的阳极催化层主要采用 Pt-Ru/C 或 Pt-Ru 黑催化剂, 与离子聚合物 Nafion 混合组成。一般认为 Pt-Ru 催化剂按“双功能”模式工作, 即由 Ru 表面提供 OH_{ad} 氧化消除在 Pt 表面上吸附的 CO_{ad} , 理想的 Pt-Ru 催化剂的原子比为 Pt:Ru=1:1^[6]。对

于阴极催化层, 为了在增加电催化剂载量的前提下尽可能地减薄催化层, 减小电池内阻, 通常采用高金属载量的 Pt/C 催化剂或者直接使用纳米级的 Pt 黑催化剂。

鉴于催化层在 DMFC 中重要地位, 应尽可能地扩大催化层中离子聚合物 Nafion 与催化剂颗粒的接触面, 形成质子、电子和反应气体的连续通道, 即扩展三维的反应空间, 从而使反应物质充分到达电催化剂的表面进行电化学反应; 同时也要改善质子交换膜与催化层界面连续性, 这样才能充分提高催化剂的利用率和减少各种传递过程中的阻力。

(b) 扩散层 (Diffusion Layer, DL)

电极扩散层在电极中主要起支撑催化层、传导电子、传输活性物质和排出反应产物的作用。它一般是在多孔的碳纸或碳布上涂覆一碳层, 用于降低催化层和碳纸之间的接触电阻, 和防止催化层渗漏出。在 DMFC 中, 阳极扩散层传送甲醇燃料, 同时排出反应生成的 CO_2 。若 CO_2 不能被及时排出, 势必影响了甲醇的传输, 使得电流输出的不稳定。阴极扩散层将 O_2 扩散到催化层, 同时排出反应生成的水。若水不能被及时排出而滞留在阴极催化层内, 将造成电极“水淹”现象, 致使催化剂的利用率下降, 电池性能急剧衰减^[7]。因此, 扩散层的孔结构及其重要, 孔结构包括了孔隙率、孔径分布、比孔容等参数, 对其研究主要集中于优化孔结构, 目的是提高扩散层的物质传输和排气排水能力, 以提高电池性能与运行稳定性。

1.1.2.2 Nafion 膜

质子交换膜 (Proton Exchange Membrane, PEM), 它不仅是一种隔膜材料, 用来分隔阳极和阴极电催化反应, 同时是一种选择透过性膜, 水合质子在其中的迁移速度高, 而气体和燃料在膜中的渗透率应尽可能小。目前 DMFC 中所使用的质子交换膜大多为美国 Dupont 公司的全氟化离子交换膜, 称之为 Nafion 膜, 它的主要基体材料是全氟磺酸型离子交换树脂, 这种膜是一种类似于聚四氟乙烯的固体磺酸化含氟聚合物水合薄片, 其具有优良的机械强度、质子电导和化学稳定性。

1.1.2.3 集流板

集流板在电池中一方面起着支撑催化层, 收集电子的作用, 另一方面, 用于传递反应物质, 并排出反应生成物。集流板的表面有许多沟槽, 以实现各物质的传输。集流板也是影响电池的性能 (尤其是电池功率密度) 和制造成本的另一个重要因素。石墨集流板由于其脆性和差的机械加工性能而不易被广泛使用, 通常采用不锈钢材料, 为了防止腐蚀在其表面镀上金层。

1.1.3 DMFC 的发展和存在的主要问题

DMFC 除具有燃料电池的一般优点, 如: (1) 能量转换效率高, 它通过电化学反应直接将化学能转换成电能; (2) 比能量高; (3) 无污染, 之外还具有自身的优点。DMFC 使用液体燃

料, 燃料的存储和补给方便、电池的构造简单可靠、灵活性大。因此, 它可被用作便携式移动电源, 在小型家电、笔记本电脑、手机、传感器和军事设备等方面具有广阔的应用前景。美国 Manhattan Scientifics、Los Alamos National Laboratory、韩国三星高技术研究院、德国 Smart Fuel Cell 和日本的东芝公司等相继研制出了 DMFC 样机, 其性能与前几年相比有了较大提高。国内长春应化所、大连化物所、清华和中山大学等单位研制的 DMFC 样机也较前几年有了长足进展。

然而, DMFC 要真正走向市场仍面临着许多难题, 首当其冲的是成本问题。阴极和阳极用的电催化剂, 一般需要为昂贵的贵金属 Pt。按目前的标准计算, 一辆燃料电池汽车用 Pt 约 20 克, 1 吨 Pt 只够 5 万辆汽车使用; 一辆客车需 Pt 约 200 克, 1 吨 Pt 则只够 5000 辆车。我国 Pt 年产量与燃料电池对 Pt 的需求量相比, 算是杯水车薪。其次, 现有阴、阳极催化剂的电催化活性仍颇为不足, 而且电池内部由于存在各种极化损失, 使得 DMFC 实际输出电压远小于理论电池电压, 这些极化包括由电化学反应引起的活化极化、电池内阻引起的欧姆极化、反应物传递阻力引起的浓差极化。再者, 水管理也是一个难题, 累积在催化层中的水不能被及时排除而造成电极“水淹”现象, 阻止了燃料的再进入。

除了上述问题, DMFC 中甲醇易透过 Nafion 膜从阳极进入阴极, 并在阴极 Pt/C 催化剂上发生氧化, 这不但降低了甲醇的利用率, 而且由于 ORR 和 MOR 同时在阴极催化剂上进行, 造成“混合电位”, 严重降低了电池的输出功率。此外甲醇及其氧化中间产物还会使阴极 Pt 催化剂中毒, ORR 活性大为降低。为了解决这个问题, 一方面需要研制低甲醇透过率的质子交换膜, 主要采用对现有的 Nafion 膜进行掺杂或者化学修饰。如 Sungpet 等^[8]采用聚吡咯对 Nafion[®]117 进行掺杂, 甲醇的透过率降低了约 30%, 但膜电导率也下降了约 10%。Yilmazturk 等^[9]通过将 PVS 和 PAH 层-层组装到 Nafion 膜表面形成多层的复合膜, 这种复合膜具有良好的阻甲醇渗透性能。考虑到甲醇极易透过 Nafion 膜的根本原因是由于由磷酸根基团组成的团簇以及连接磷酸根基团簇的晶相疏水区通道, 其直径分别约为 4 和 1 nm, 研究人员尝试采用 Pd 纳米颗粒堵塞 Nafion 膜表面磷酸根基团簇(甲醇的渗透通道), 而质子依然可以通过膜表面磷酸根基团簇的边缘进入膜内部实现质子的传导^[10-11]。另一途径是要研发具有耐甲醇能力的阴极电催化剂, 主要集中于对 ORR 有选择性的 Pd 基或 Pt 基合金催化剂的研究。

1.2 阴极氧还原电催化剂的研究进展

1.2.1 氧在催化剂表面电催化还原机理

氧的电化学还原是一个多电子过程, 反应包含多个基元步骤, 形成多种平行-连续的反应组合, 反应速率受最小速率步骤决定。关于 ORR 的机理, 可归结为两类反应途径, 即直接四电子途径和二电子途径:

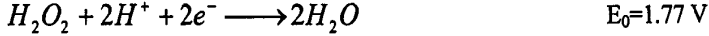
1) 直接四电子途径



2) 二电子途径



随后, 生成的 H_2O_2 进一步还原,



或者分解, $2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O$

在多数电极表面上, ORR 是沿着二电子途径进行, 或同时存在二电子和四电子两种途径, O_2 经二电子途径生成的 H_2O_2 可以被进一步电还原或分解为 H_2O 。研究认为^[12], ORR 机理在很大程度上决定于氧分子在催化剂表面的吸附行为, O_2 得到一个电子形成 $O_{2,ads}$ 中间产物, 为整个反应的速控步骤 (RDS)。

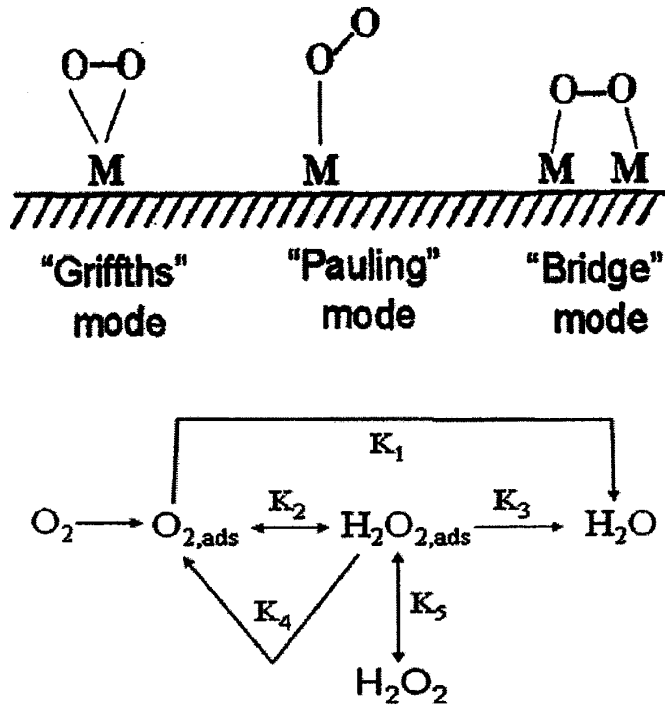


图 1.3 氧分子在电极上的吸附模式和电催化还原机理

氧分子和催化剂活性位之间存在两种相互作用方式^[13], 第一, π 反键轨道相互作用, 即活性位的 d 电子占有轨道和氧气的部分占有 π^* 反键轨道发生重叠。第二, 形成 σ 键, 即氧分子的电子占有轨道和活性位空 d 电子轨道发生重叠。前一种作用方式降低了 O-O 键的键能, 增大了键长和降低了振动频率, 致使 O-O 键消弱并发生断裂。Yeager 等^[14]提出氧分子在电极表面的吸附大致可归纳为三种模式, 如图 1.3 所示。

1) 侧基式 (Griffiths 模式): 氧分子横向只与一个金属原子发生作用, 其作用机制是氧分

子中的 π 轨道与金属原子的空 d_z^2 轨道重叠，同时金属原子的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道向氧分子的 π^* 轨道进行反馈^[15]，从而减弱了 O-O 键，氧分子发生解离吸附，实现氧的四电子还原。

2) 端基式 (Pauling 模式): 由该种方式吸附时，氧分子中一个原子的 π^* 轨道与金属原子的 d_z^2 轨道发生作用，因为只有一个氧原子受到了较强的活化，故有利于 ORR 沿着二电子途径进行。

3) 双址式 (Bridge 模式): 这种吸附模式是发生在金属原子的空间位置和性质均比较适当的时候，氧分子可受到两个金属原子共同活化，O-O 键发生断裂，从而实现了直接四电子反应途径。

分子轨道理论表明，催化剂活化中心的空轨道与氧分子的 π 电子占有轨道发生重叠，从而削弱了 O-O 键，导致 O-O 键的键长增大，以达到活化氧分子的目的。而且催化剂中心的占有轨道可以反馈到 O_2 的 π^* 轨道，有利于 O_2 在活化中心的表面上进行吸附^[16]。在氧还原过程中，O-O 键的解离能高达 $494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而质子化生成 H_2O_2 后的 O-O 键解离能只需 $146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，故生成中间产物 (H_2O_2) 的二电子反应途径更有利于降低 ORR 反应活化能，但 H_2O_2 的积累会造成催化剂和 Nafion 膜的功能丧失。故从电池的能量转化效率和输出电压来考虑，四电子反应途径更加有益。因此在催化剂的选择和设计过程中，要尽量避免 ORR 沿着二电子途径进行，促进氧分子的四电子还原，降低氧还原所需的极化过电位，从而提高燃料电池的转换效率。

1.2.2 氧还原电催化剂概述

1.2.2.1 贵金属及其合金

目前，不论在酸性还是碱性介质中，Pt 和 Pd 元素都是最理想的氧还原电催化剂，所以对其研究也最多，涉及到 ORR 催化机理的研究、催化剂合成条件的优化、合金组分的设计等。Pt 和 Pd 金属原子外层中未成对的 d 电子轨道数目较少，成键时对吸附物种的作用较弱，故具有较高的 ORR 电催化活性。Au、Ag 电极虽 ORR 性能逊于 Pt 电极，但在碱性介质中仍有一定的实用性。然而，单一贵金属 (Pd 或 Pt) 在电催化活性、稳定性以及成本等方面仍有不足。

从增强催化剂的电催化性能出发，研究人员向 Pd 或 Pt 中掺入另一种或两种金属元素形成 Pd-M 或 Pt-M 合金 (M=Fe, Co, Ni 等)，藉此调节基体元素的晶格常数和电子结构，研究其与催化性能之间的关系。合金组分间的晶格不匹配和电子作用势必影响氧分子在其表面上的吸附和解离活化能，故可通过优化掺入的金属元素和掺入量，选择出一种高效的 ORR 电催化剂。

Antolini E. 等^[17]综述了一系列 Pt-M (M=Co, Ni 等) 催化剂对 ORR 的电催化活性及其抗甲醇性能。按照 Pt-M 合金催化剂对 ORR 和 MOR 活性高低，将现有 Pt-M 催化剂的研究分为 3 类: 较 Pt 低的 MOR 活性、较 Pt 高的 MOR 活性、较 Pt 高的 ORR 活性但 MOR 活性与 Pt 类似。作为 DMFC 阴极催化剂应该是对 ORR 活性高但对 MOR 活性较低的 Pt-M 催化剂。作者相继报

道了：Pt/Ni 原子比 9:1 的 Pt-Ni 催化剂表现出了高的 ORR 质量比活性和面积比活性，同时对 MOR 的电催化活性很低^[18]；以 Pt₇₅Ni₂₅/C 和 Pt₇₅Co₂₅/C 催化剂作为 DMFC 阴极催化剂，电池的性能超过用其作为阳极催化剂时的表现^[19]，这与该类催化剂高 ORR 活性和低 MOR 活性有关。

杨辉小组^[20-22]采用羰基簇合物的方法制备了 Pt-M (Co, Cr, Ni 等) 催化剂，并研究它们对 ORR 的电催化活性和抗甲醇能力。Pt-Co 合金颗粒为单相面心立方结构，且粒径细小；Pt-Co 之间形成合金导致 Pt-Pt 原子间距减小、分散度提高。该催化剂表现出了增强的 ORR 活性，与 Pt/C 催化剂相比，其 ORR 质量比活性增强了 1.3~3.2 倍，面积比活性增强了 1.2~2.2 倍。对于 Pt/Cr 原子比为 1:1 的 Pt-Cr/C 催化剂，即使在金属载量为 40 wt.% 时，仍具有很高的分散度。经过 600 °C 热处理后，合金化程度大幅提高。在有/无甲醇存在的情况下，均表现出较 Pt/C 催化剂高的 ORR 性能。同时，作者也研究了 Pt-Ni/C 合金催化剂中 Ni 的含量对其 ORR 性能的影响。当 Pt/Ni 原子比为 2:1 时，以 Pt-Ni/C 作为阴极催化剂的单电池性能最高^[23]。

Chen W. 等^[24]制备了一系列的 Fe_xPt_{100-x} 催化剂，并使用旋转圆盘电极 (RDE) 对其 ORR 性能作了评价。发现 Fe_xPt_{100-x} 催化剂的 ORR 活性与合金组成呈“火山型”的关系，其中 Fe₄₂Pt₅₈ 纳米颗粒展现出最佳的性能，这是由于 Fe 原子调变了 Pt 活性位的电子结构。动力学分析表明在 Fe-Pt 催化剂上 ORR 主要经历四电子途径。Bing Y. H. 等^[25]综述了电催化 ORR 用 Pt-M 合金催化剂的研究进展。作者提出：尽管 Pt-M 合金具有高的 ORR 活性，但同时也遇到在电池的运行环境下过渡金属易发生溶解，催化剂的活性难以维持等问题。

从提高金属的利用率出发，为了获得最大的表面积，催化剂颗粒的尺寸越小越好。纳米颗粒的尺寸越小，单位质量 Pt 所能提供的催化活性位点越多。研究人员尝试各种制备途径来获得尺寸细小的金属纳米颗粒，如浸渍-还原法、微乳液法、沉淀法等。浸渍-还原法是将碳载体与催化剂的前驱体，在溶剂中充分润湿和吸附，再用过量的还原剂还原出金属。载体、分散剂和还原剂等因素直接影响了催化剂颗粒的尺寸和分散度。大连化物所的辛勤小组^[26-28]采用改进的多元醇还原法制备金属纳米催化剂，所制备的金属颗粒尺寸在 2~4 nm 范围内。微乳液法也通常被用来制备纳米催化剂^[29-32]，其是由水相、油相、表面活性剂、助表面活性剂等组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系。在油包水型微乳液中，由表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层包围成的微乳颗粒构成了拥有很大界面的“微反应器”，有利于化学反应，而且金属纳米颗粒的尺寸可由水与表面活性剂的比例来加以调控。

从降低催化剂的成本出发，应尽量降低 Pd、Pt 等贵金属的使用量。如前所述，通过向贵金属 (Pd 或 Pt) 中添加过渡金属形成合金，可以提高催化剂的活性，同时降低了贵金属的使用量，但在 DMFC 运行过程中，过渡金属易发生溶解，催化剂性能发生衰减，过渡金属从催化剂中溶出后沉积在交换膜上导致膜的功能丧失。为此，采用了以贱金属或其合金为核，表面覆盖贵金属层得到核-壳结构催化剂，避免了过渡金属从催化剂表面溶出的问题，同时也减少了贵金属的

使用量。

Stanmentkovic^[33]由密度泛函理论(DFT)计算结果表明Pt₃Ni(111)催化剂ORR电催化活性是Pt(111)晶面的10倍,Pt/C催化剂的90倍,这是由于Pt_{shell}原子与含氧化物间相对较弱的吸附,提高了ORR的活性。Sarkar A.等^[34]通过置换法在纳米Cu颗粒表面沉积一薄Pt原子层得到具有核-壳结构的碳载Cu/Pt纳米颗粒,XPS证明了催化剂颗粒的表面原子为Pt。相对于Pt/C催化剂,Cu@Pt/C催化剂的质量活性和面积比活性均有所提高,作者认为这可归因于Cu_{core}原子调变了Pt_{shell}原子的电子结构。Wei Z. D.等^[35]在Cu表面自发沉积Pt层,所得的Cu@Pt催化剂表现出比商业化Pt/C(JM)催化剂更优的性能,同时具有较好的稳定性。

Chen Y. M.等^[36]由两步还原法制备出以金属Ni作为核的Ni@Pt催化剂,即先还原出Ni纳米颗粒作为晶核,随后还原的Pt原子包覆预制的Ni纳米颗粒。Ni@Pt催化剂的粒径小于10 nm,其XRD图谱对应于Ni的面心立方结构,而未出现Pt的衍射峰,且衍射峰的位置向低角度发生微弱偏移,即增大的Ni-Ni原子间距;表面原子层中Pt-Pt原子间距则比Pt本体要有所增大。电化学测试和分子动力学模拟结果表明Ni@Pt催化剂具有很好的ORR电催化活性,同时大幅降低了Pt使用量,因此可能是一种非常有应用前景的阴极催化剂。类似地,Wang G. X.等人^[37]合成了Ni@Pt(Pt:Ni=1:5)催化剂,该催化剂具有较高的ORR活性,而Pt含量只占催化剂的17 wt.%。

1.2.2.2 过渡金属大环化合物

过渡金属大环化合物阴极催化剂是指金属Co、Fe等酞菁和卟啉络合物,它是由处于平面中心的过渡金属离子与大杂环配体所组成,其具有MN₄(M为过渡金属)平面大环结构^[38]。高温处理后形成粒径小的金属颗粒和含氮的表面基团,在电解液中形成M-N_x。它们对氧还原的作用机理非常复杂,不同基团取代的络合物、中心金属离子种类和位置以及聚合方式等都对ORR历程产生影响^[39]。Beck等^[40]认为金属酞菁在吸附氧的过程中,金属离子发生氧化,氧分子被还原。另外,不同中心金属离子的电催化ORR途径也不相同。例如,氧分子在铁酞菁催化剂上主要以四电子途径进行,生成产物为H₂O;而在钴酞菁催化剂上则是沿着二电子途径,主要生成产物为H₂O₂。经热解处理后,络合物的电催化活性和稳定性都会有较大的提高。一般认为,过渡金属大环化合物经500~800 °C热处理后,其对ORR的催化活性最高,而经900~1100 °C热处理后,其稳定性最高。

过渡金属大环化合物作为DMFC用阴极催化剂的一个突出优点是它们具有较好的耐甲醇特性^[41]。但与贵金属催化剂相比,过渡金属大环化合物阴极催化剂的活性不高且稳定性低,其催化ORR的过程中会不同程度地产生H₂O₂,H₂O₂的聚集将严重腐蚀大环化合物和载体,破坏催化剂的结构,故很难替代贵金属纳米粒子用作DMFC用电催化剂。

1.2.2.3 过渡金属氧化物

烧绿石 (Pyrochlore) 和钙钛矿 (Perovskites) 结构的过渡金属氧化物的晶格氧较容易与表面吸附的氧发生交换, 从而实现氧还原, 但其在酸性甚至或碱性条件下的活性和稳定性都很差。

1.2.2.4 Chevrel 相过渡金属硫族化合物

Chevrel 相过渡金属原子簇化合物是通过在 Ar 气氛中, 于 1000~2000 °C 下经固态反应、研磨、热处理等一系列过程制得, 它包括二元化合物 (Mo_6X_8 , X 为 Se、Te、S)、假二元物 ($\text{Mo}_{6-x}\text{M}_x\text{X}_8$, 由另外一种过渡金属元素来部分取代了 Mo) 和三元物 ($\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$, M 为掺杂的过渡金属离子)^[42]。一般此类晶体结构可被描述为, 八个组成立方形的蹄原子环绕着一个八面体的钼簇, 由于之间存在有较强的电子离域作用, 故其具有很低的电阻。Chevrel 相催化剂电催化氧还原的机理可解释为簇合物中金属-金属间距和价电子数的改变。

1.2.2.5 无定形过渡金属纳米簇硫族化合物

在有机溶剂中, 由羰基金属 M (M=Ru、Ir、W、Re 等) 与硫族元素 X (X=S、Te、Se) 为原料, 于 140 °C 下回流反应形成具有纳米尺度无定形的过渡金属簇硫族化合物^[43-45], 这种合成方法具有比 Chevrel 相簇合物的制法毒性小、操作难度低等优点。目前, 过渡金属簇合物的结构与其电催化 ORR 活性间的联系一直是研究的热点, 通过认识簇合物的结构与其电催化机理、活性之间的关系, 进而来指导该类催化剂的相关研究。

大化所的 Liu G 等^[46]通过微波辅助多元醇法合成了一系列 XC-72 碳载的 Ir_xSe_y 簇合物; Ir_xSe_y 簇合物的 XRD 图谱呈现为金属 Ir 的特征衍射峰, 且其粒子尺寸随着簇合物中 Se 的含量增加而增大。TEM 测试表明: 当 $y/x \leq 1/3$ 时, Ir_xSe_y 簇合物较均匀地分布在碳载体表面, 且粒径分布较窄; 而当 $y=x$ 时, 簇合物发生明显聚集。由于 Ir 纳米颗粒被 Ru 原子覆盖, 改变了催化剂的表面性质, 故 Ir_xSe_y 簇合物表现出了与 Pt/C 催化剂相当的 ORR 活性和较好的抗甲醇性能。使用自制的 Ir_xSe_y 簇合物作为单电池 MEA 的阴极催化剂, 最大功率密度达到 $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度为 $1500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

刘世斌等^[47]采用羰基金属化合物低温合成了不同掺杂元素的 M-Ru-Se (M=Fe, W, Mo) 簇合物, 发现掺杂过渡金属元素对簇合物的催化活性及其耐甲醇性有明显的作用。在含甲醇的电解液中, W-Ru-Se 的活性最高, 掺杂元素主要影响了 Ru 的 d 电子结构, 从而改变簇合物的催化性能。

1.2.3 阴极氧还原电催化剂目前存在的主要问题

作为 DMFC 用阴极电催化剂, 其发展仍存在着以下问题: 第一, 考虑到阴极高的 Pt 使用量, 为了降低燃料电池成本, 研制低 Pt 或者非 Pt 的电催化剂是目前发展燃料电池的思路之一。

第二, 阴极催化剂上 ORR 的可逆性很低, 其交换电流密度 J_0 仅为 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且 ORR 历程复杂, 出现多种中间态的粒子, 如过氧化氢, 金属氧化物或含氧化物等。中间产物在催化剂表面强烈吸附, 使得催化剂的活性位受到毒化, 影响了 ORR 的继续进行。由于 ORR 的高度不可逆性, 电池大部分性能的降低来源于阴极反应慢的动力学, 即使在开路电位氧电极的过电位也约为 0.2 V。第三, 在 DMFC 中, 甲醇透过 Nafion 膜从阳极扩散到阴极, 在阴极催化剂上发生氧化造成“混合电位”, 又使得电池的性能更差, 过电位增加约 0.2~0.3 V。总之, 就目前现状, 阴极催化剂高的 Pt 用量、高的极化电位、“混合电位”等在很大程度上阻止了燃料电池的商业化发展。

除了催化剂的活性不足, DMFC 在长期运行过程, 其性能不断地不可逆衰减, 这也是制约燃料电池商业化的另一重要因素。电池性能衰减的原因有很多种, 其中最重要的是电催化剂在电池酸性环境和高电位下所发生的变化^[48], 包括金属的氧化、粒子的聚集、催化剂活性组分的迁移和流失、以及碳载体的腐蚀等, 而碳载体的腐蚀反过来又加剧了 Pt 粒子的聚集和流失。一般认为 Pt 颗粒的聚集长大有两种机制^[49]: Pt 原子迁移机制, 即 Pt 原子溶解到电解质中, 再被还原沉积到大颗粒表面, 另一种是 Pt 颗粒迁移机制, 由于 Pt 催化剂与载体结构差异较大, 它们之间相互作用力很弱, Pt 颗粒容易在载体表面迁移合并。特别地, 对于 Pt-M 合金催化剂而言, 在电池的运行环境下, 过渡金属容易从合金中溶出, 使得催化剂的合金效应消失; 其中过渡金属一旦溶解, 就会沉积到质子交换膜内, 导致膜电导率下降, 增大电池的欧姆极化。在稳定性提高方面, 可以从几个途径着手: (1) 通过热处理提高金属催化剂的结晶度和合金化程度; (2) 对催化剂进行表面修饰, 提高 Pt 的氧化电位, 从而有效减缓催化剂的氧化溶解; (3) 提高载体的稳定性以及金属在其上的附着强度, 减少粒子的聚集。改善催化剂在电池苛刻的运行环境下的长程稳定性, 亦即降低了燃料电池的长期运行成本。

1.3 氧还原用抗甲醇的 Pd 基催化剂概述

如前所述, 当前 Pt 基催化剂仍然是最受关注的 DMFC 阴极催化剂, 主要是 Pt 基过渡金属合金 (Pt-M), 如 Pt-Co, Pt-Fe 等, 然而大量使用贵金属 Pt 使得催化剂的成本增加。同时, 对于 DMFC, 甲醇能透过质子交换膜渗透到阴极, 在 Pt 基催化剂上发生氧化反应, 造成“混合电位”, 导致了氧电极的性能变差。因此, 考虑到价格、阴极抗甲醇性能等因素, 研制新型氧还原电催化剂对于 DMFC 的开发非常重要。

钯与铂位于元素周期表中同一簇, 两者有着相似的价电子层结构和晶格常数。Pd 对于 ORR 也有很好的活性^[50-51], 如 Jiang L. 等^[52]比较了粒径大小从 3 nm 到 16.7 nm 的 Pd 纳米颗粒在碱性条件下对 ORR 的活性, 当粒径从 3 nm 增大到 5 nm 时, Pd/C 催化剂的 ORR 质量活性增大了 1.3 倍, 继之随粒径增大而减小; 由旋转环盘电极 (RRDE) 测试表明 O_2 在 Pd/C 催化剂上还原

过程中所产生的 H_2O_2 量可忽略不计。另外, Pd 催化剂的 ORR 活性与其结构形貌也有关, 通过改变 Pd 催化剂的形貌来调节其电子结构, 以期提高其对氧还原的电催化性能。研究发现^[53], 棒状 Pd 催化剂暴露出更多的(110)面, 其 ORR 电催化活性是颗粒状 Pd 的 10 倍以上, 接近于商业化的 Pt 催化剂; 由 DFT 计算可知 O_{ads} 在 Pd(110)上的吸附能力最弱, 这解释了其优异 ORR 活性的原因。

更可贵的是, Pd 基催化剂在酸性和中性介质中对甲醇氧化呈非活性, 因此对 ORR 具有很好的选择性。人们正试图依据 DFT 计算进行机理分析^[54-55], 主要原因可能是由于 H 在 Pd 催化剂表面的竞争吸附的结果。而在碱性介质中, Pd 催化剂表现出很好的电催化性能, 在各种载体上的 Pd 颗粒对甲醇或乙醇等有很高的活性。这可能是由于碱性条件有利于吸附的中间物种(H、醇基)的移除, OH 的存在使得电催化氧化反应能顺利进行^[56]。

Pd 较 Pt 低的价格和高耐甲醇性能使得其有望成为 Pt 替代材料。然而, Pd 对 ORR 的电催化活性比 Pt 及其合金催化剂要低很多。很多研究将 Fe, Ni, Co, Sn 等元素添加到 Pd 中形成合金, 合理调配合金中两种元素的比例, 从而有助于提高 Pd 基催化剂对 ORR 的电催化活性。ORR 活性的提高可归纳为两方面的效应: (1) 组成效应 (Composition effect): 过渡金属进入 Pd 晶格, 使得 Pd-Pd 原子间距缩小, 进而有利于氧还原过程中氧分子以双齿模式进行吸附。(2) 电子效应 (Electronic effect): 形成合金之后, Pd 的 d 电子向过渡金属发生转移, 空出的 d 轨道成为氧孤对电子的受体, M-O 键作用增强, 促使了 O-O 键断裂, 有助于反应活性提高。

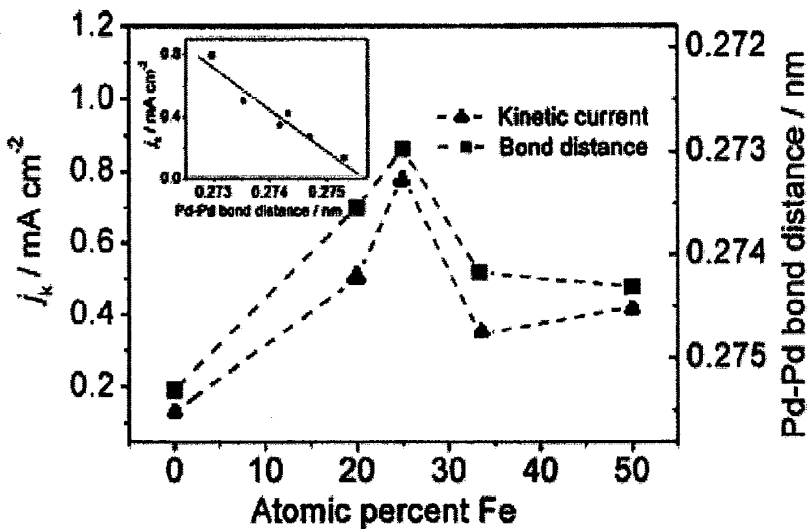


图 1.4 Pd-Fe/C 催化剂中 Fe 的含量与其动力学区电流密度、Pd-Pd 原子间距的关系曲线

Shao M. H. 等^[57]将 $FeCl_3$ 和商业化 Pd/C(E-tek)催化剂混合后在 H_2 气氛下热处理 2.5 h, 制得了不同 Pd/Fe 原子比的 Pd-Fe 合金催化剂。由于 Fe 的掺入, 改变了 Pd-Pd 的原子间距。通过催化剂的(220)衍射峰计算出 Pd-Pd 的原子间距按如下顺序递减: $Pd > PdFe \approx Pd_2Fe > Pd_4Fe >$

Pd_3Fe 。电化学测试结果表明,当原子比为 3:1 时催化剂表现出了最佳的 ORR 活性。作者进一步分析了催化剂的比活性与 Pd-Pd 原子间距的关系,如图 1.4 所示。最高的 ORR 电流密度对应于 Pd-Pd 的原子间距为 0.273 nm。由于 Pd 晶格收缩,影响了电子轨道叠加,亦即改变了 Pd 原子的 d 带中心,进而决定了催化剂的电催化活性。

张娜等^[58]采用 Cu 作为掺杂元素,通过浸渍法制备了 20 wt.% Pd-Cu/C 催化剂用作 ORR 电催化,比较了不同 Cu 含量(4 种)催化剂的电催化性能。采用 ICP 分析了催化剂中金属元素的比例,结果表明:催化剂中 Pd 与 Cu 的物质量之比与初始值相近,亦即 Pd 和 Cu 离子被全部还原;X 射线衍射显示 Pd-Cu/C 催化剂为面心立方结构,Cu 元素的加入使得催化剂中 Pd-Pd 原子间距缩小。当 Pd 与 Cu 物质量比为 3:1 时, $\text{Pd}_3\text{Cu/C}$ 催化剂的平均粒径为 3.4 nm,该催化剂的电催化性能最好,电化学活性比表面积(ECSA)达到 $38.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pd}$,较 Pd/C 催化剂电化学性能有较大的提高,接近于商用的 Pt/C 催化剂。

通常,为了使得高分散的 Pd 和过渡金属元素之间形成合金,需要对催化剂进行高温热处理步骤。经过热处理工艺后,Pd-M 催化剂的合金化程度得到明显提高,同时催化剂表面残留的吸附物被移除,但是,显然较高的热处理温度势必会使催化剂粒径长大和聚集,导致催化剂活性面积减小。所以,对 Pd-M 催化剂的热处理存在一个最佳的热处理温度。王文明等^[59]比较了不同原子比系列的 Pd-Co/C 催化剂的电催化氧化还原性能,并研究了热处理对催化剂性能的影响。随着 Pd-Co/C 催化剂中 Co 含量的增加,金属纳米颗粒的粒径随之增大。当热处理的温度为 500 °C 时, $\text{Pd}_2\text{Co/C}$ 在所研究的催化剂中 ORR 活性最高,该原子比的 Pd-Co/C 催化剂对应的 Pd-Pd 原子间距为 0.273 nm,这和 Shao M. H. 等^[57]报道的结果一致。

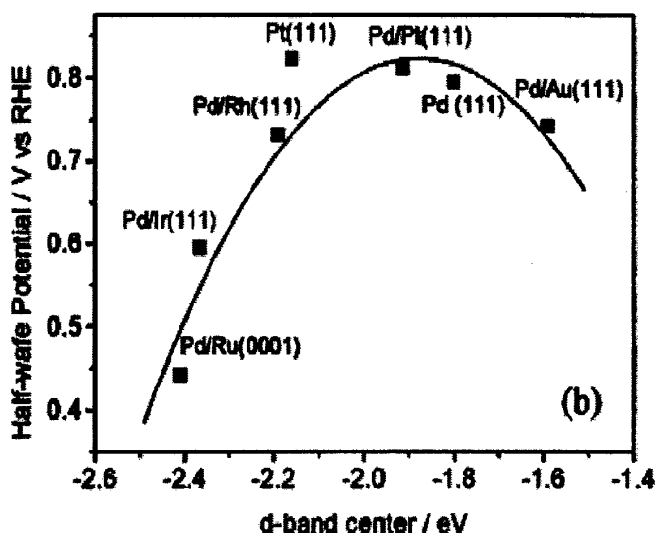


图 1.5 不同基体上 Pd 单层的 ORR 半波电位与 Pd 原子 d 带中心的关系曲线

除了从 Pd 与过渡金属元素合金化的角度出发外,合成表面富 Pd 的核-壳结构催化剂也是

提高 Pd 基催化剂性能的研究方向之一。Shao M. H. 等^[60]研究了 Pd 单层在各种基体上的 ORR 活性, 按以下顺序递增: Pd/Ru(0001) < Pd/Ir(111) < Pd/Ru(111) < Pd/Au(111) < Pd/Pt(111)。由密度泛函计算 (DFT) 得出 Pd 原子的 d 带中心, 其与催化剂的活性相关, 如图 1.5 所示, 两者之间的关系曲线呈“火山型”。Pd_{shell} 层原子的 d 带中心位置下移, 减弱了 Pd 与吸附物种之间的作用力, 从而影响其对 ORR 的电催化活性。相较于纯 Pd 催化剂, 以过渡金属或其合金为核、表面富集 Pd 的核-壳型催化剂表现出了更高的催化活性^[61-62]。Chen Y. G 等^[63]对 Pd@Pd-Cu 催化剂进行了电化学表征和 DFT 计算, 并提出了含氧化物 (-OH_{ads}) 在催化剂表面的吸附强度与表面 Pd 原子的晶格常数存在线性关系。由于核与壳之间的晶格不匹配, 在壳层 Pd 原子中引入了晶格应力, 从而减弱了含氧化物 (-OH_{ads}) 在表面原子上的吸附强度, 提高了电催化 ORR 能力。Suo Y. G 等^[64]也发现了表面 O_{ads} 的吸附能力越弱, 催化剂的活性越高这一趋势。为了利用表面原子晶格应力效应来减弱 O_{ads} 的吸附, 作者认为: 提高 Pd 基催化剂 ORR 活性的途径之一是以 Pd 作为壳、而以 Pd 和比其原子直径小的金属元素的合金作为核。

不论从催化剂成本, 还是从电催化活性和抗甲醇方面考虑, 阴极 Pd 基催化剂的研究对于 DMFC 的发展和具有重要的实际意义。通过改进催化剂的合成方法, 优化 Pd-M 合金催化剂的组成, 调节催化剂的微观结构和电子性质, 进而强化氧分子还原的四电子途径, 达到提高催化性能的目的。但是, 与 Pt/C 催化剂相比, Pd-M (M=过渡金属) 催化剂的 ORR 性能仍有待提高。此外, Pd-M 催化剂的稳定性也无法满足 DMFC 的运行要求, 过渡金属在电池运行环境下, 极易发生氧化溶解, 造成电池性能下降。

1.4 影响氧还原电催化剂性能的因素

通常评价催化剂活性有两个参数: 质量比活性和面积比活性。质量比活性是将极化电流除以所用催化剂中金属的质量, 即单位质量的催化剂对电催化性能的贡献, 反映的是催化剂的利用率。而面积比活性是指极化电流与催化剂的电化学活性面积的比值, 它所反映的是电催化活性位点对电催化 ORR 的内在活性。

对于 ORR 过程, O₂ 在催化剂表面的吸附行为是速控步骤, 其影响到 O-O 键的断裂和质子的添加, 因此吸附强度是一个十分重要的参数, 它对电催化 ORR 反应起着决定性的作用。氧分子以及还原过程中的含氧物种 (O_{2,ads}、-O、-OH 等) 在催化剂表面上的吸附强度存在一最佳值, 吸附太弱或太强都是不利用 O-O 键的活化和中间产物的脱除。适中的吸附强度一般才对应于最高的电催化活性, 即 ORR 电催化活性与氧吸附强度间呈“火山型”关系。依据 Pauling 的金属理论^[65], 金属原子的 d 电子空缺率是衡量化学吸附的标准之一, 因而金属催化剂的“电子因素”被广泛运用于其催化活性机理的解释 (“d 能带模型”), 以及电催化剂的设计指导。此外, 电催化剂的“几何因素”对其 ORR 活性也起到重要的影响, 它主要包括原子间的间距、晶粒

尺寸和分布、晶面原子的暴露程度以及表面晶体结构与缺陷等。随着第二金属组分或多种金属组分的加入,调变了 Pt 原子间距和核外电子分布,进而影响到催化剂表面上含氧物种的解离吸附能,最终反映为催化剂 ORR 性能的变化。同时,催化剂颗粒的形貌也决定了其催化活性和长程稳定性,如 Pt 纳米棒具有良好的 ORR 耐久性。除了上述电催化剂本身特性决定了其催化活性外,用于负载金属的载体性质也在很大程度上影响了催化剂在电池运行过程中的性能表现,主要考虑的因素有金属在载体上的结合强度、载体的导电性以及耐氧化腐蚀的能力等。

1.4.1 催化剂颗粒的尺寸和分布

金属颗粒的尺寸和分散度直接决定了催化剂的利用率。通常,为了获得最大的比表面积,金属颗粒的尺寸越小越好,也即单位质量的 Pt 所能提供的催化活性位点越多。然而,对于 ORR 电催化,金属纳米粒子的电催化活性并不是和其粒径成线性关系,而是存在一个最佳的粒径大小。Kinoshita 等^[66]讨论了 Pt 纳米催化剂在酸性电解质中的 ORR 性能与其粒径大小的关系,即“尺寸效应”。作者认为,粒径为 3.5 nm 的 Pt 纳米粒子主要以 Pt(100)和 Pt(111)晶面为主,这两个晶面较其它晶面对 ORR 的电催化活性最高,故粒径为 3.5 nm 的 Pt 纳米粒子表现出最高的质量比活性。当 Pt 粒子的粒径大于 5 nm 时,(110)和(100)晶面比例很少,因此其对 ORR 的电催化活性很低^[16]。Au 的 ORR 活性虽然不比 Pt 电极,但由于较 Pt 低的成本,故也受到了关注。Inasaki 等^[67]比较了不同晶粒大小的 Au/C 催化剂在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中对 ORR 的电催化活性。当粒径在 10~15 nm 之间时,Au 上的 ORR 过程所涉及到的电子数(n)随电位变负而增大,最大的 n 值对应于粒径小于 3 nm 的 Au/C 催化剂。因此,在极小的 Au 颗粒上和较低的电位下,ORR 主要以四电子途径还原生成水。

甲醇易从阳极透过 Nafion 膜到达阴极造成“混合电位”,故 DMFC 用的阴极催化剂应对甲醇的电催化活性很低。在含甲醇的电解液中,粒径小于 2 nm 的 Pt 粒子对甲醇的电催化氧化活性较低,这主要是在小粒径的 Pt 粒子上甲醇的吸附能力较低而致。由此可知,使用粒径在 2 nm 左右的 Pt/C 催化剂,在一定程度上能提高对 ORR 的电催化活性而降低对 MOR 的电催化活性。Maillard F.等^[68]探讨了 Pt/C 催化剂上发生的 ORR 和 MOR 竞争反应与 Pt 粒径之间的关系。在甲醇存在的情况下,随着粒径由 4.6 nm 减小到 2.3 nm,ORR 的质量比活性明显提高;而在没有甲醇的电解液中,当粒径小于 3.5 nm,其对 ORR 的质量比活性与粒径大小无关。

影响催化剂利用率的另一个因素是金属颗粒的分布,避免纳米颗粒之间的团聚,减小粒径的分布范围是衡量合成工艺有效性的一个重要标准。特别是当金属载量较高、载体比表面积较小时,纳米粒子形核数较少,而长大速度较快,导致粒子在载体表面团聚厉害,从而减小了催化剂的电化学活性比表面积和质量比活性。针对催化剂的聚集程度对 ORR 行为的影响,文献中也有报道。随着 Pt/C 催化剂的聚集程度增加,H₂O₂ 的产量逐渐减少,与清洁的块状 Pt 上 ORR

行为相近, ORR 主要经历 4 电子途径^[69]。

Wang S. Y. 等^[70]将预制的 Pt 纳米颗粒以组装的方式负载到聚二烯丙基二甲基氯化铵功能化后的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 表面。通过控制组装到 MWCNTs 上 Pt 纳米粒子的载量 (10~93 wt.%) 来改变 MWCNTs 上粒子的聚集程度。随着 Pt 载量的增加, Pt-OH_{ad} 的还原电位正移, CO_{ad} 的氧化电位负移, 甲醇氧化电流增加, 而 ORR 的半波电位变负。作者提出了“连接度”(interconnectivity) 的概念来描述催化剂活性和 Pt 负载量的关系。“连接度”定义为两个粒子之间相互连接数与总粒子数的比值。最佳的“连接度”为 3, 即 Pt 负载量为 50 wt.% 时, Pt/MWCNTs 催化剂所能提供的晶界数目最多, 故其电催化活性最高。

总之, 为了获得颗粒尺寸小、分散度高的纳米催化剂, 提高催化剂的利用率和质量比活性, 必须有效地控制粒子在成核和生长过程的速率, 足够多的成核数和较低的生长速率越有利于获得粒径小、分布窄的催化剂颗粒。通常, 向反应溶液中添加表面活性剂, 其吸附在纳米颗粒的表面, 有效地避免了粒子的团聚和长大。然而, 表面活性剂(如 PVP 等)强烈地吸附在催化剂的表面, 很难在后续的操作中完全去除, 其占据了催化剂的活性位, 使得电催化活性变差。

1.4.2 催化剂颗粒的表面组成

ORR 涉及到氧分子在催化剂表面的吸附和 O-O 解离, 氧分子的吸附模式同时也决定了 O-O 键发生解离所需的活化能, 而这两个过程都与金属催化剂的表面组成(如, 表面原子、原子间距以及电子状态)有关。贵金属中 Pt 的 ORR 活性最高, 因此被广泛地应用于质子交换膜燃料电池的阴极催化剂。一般认为 Pt 电极上 ORR 的 Tafel 曲线 ($E > 0.85$ V) 的斜率在 $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 $65 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 之间, O₂ 在 Pt 表面主要经历四电子的反应途径。对于其他单金属如 Au、Ag 纳米颗粒表面上 ORR 行为与 Pt 相似。Demarconnay 等^[71]报道了载量为 20 wt.% 的 Ag/C 催化剂上 ORR 过程所涉及到的电子数接近于 4, 但影响 ORR 过程的因素较多。

对于二元或三元催化剂, 目前广泛研究的是 Pt 或 Pd 与一种或两种过渡金属 M (Fe, Co, Ni, Cr 等) 形成合金, 用作 ORR 电催化。作为 DMFC 阴极催化剂, 不同元素掺杂对纳米金属 Pt 的电化学性能主要有以下几种效应:

1) 组成效应 (Composition effect): 也称为晶格效应。催化剂表面活性位点分布是决定氧分子在电催化剂表面能否发生双址式吸附的前提。尽管 Pt 是电催化 ORR 最有效的金属催化剂, 但对于氧分子 (O-O 键间距: 102 pm) 来说, 纯 Pt 催化剂表面的原子间距 (276 pm) 并不是理想的双址式吸附距离。通过加入合金元素影响 Pt 的晶体结构, Pt-Pt 原子间距和 Pt 的配位数等发生了改变。明显地, 原子直径较小的过渡金属元素导致 Pt 晶格收缩, 缩小的 Pt-Pt 原子间距有利于 O₂ 的双址式吸附并发生 O-O 键断裂。Min M. 等^[72]作出了 Pt-M 合金的比活性与 Pt-Pt 原子间距的关系曲线, 如图 1.6 所示, 可知较小的 Pt-Pt 原子间距更有利于 ORR 的进行。

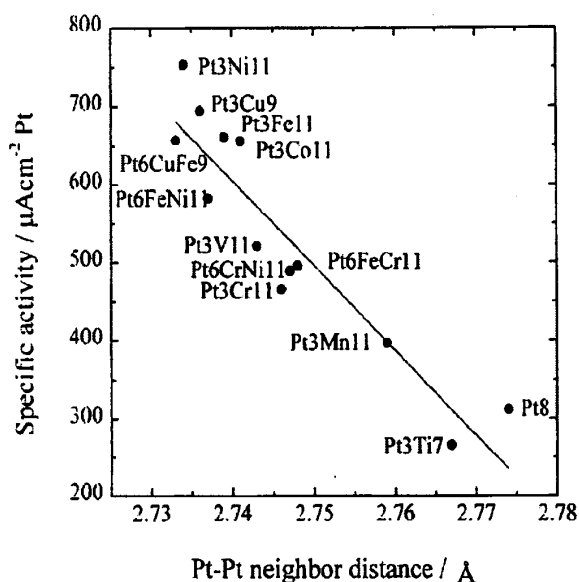


图 1.6 Pt-M 合金中 Pt-Pt 原子间距与其比活性的关系曲线

2) 电子效应 (Electronic effect): Pt-M 合金中 M 原子进入晶格后与 Pt 原子形成金属键, Pt 的部分成键 d 电子迁移入 M 原子的 d 电子轨道, 增加了 Pt 原子的 d 电子轨道空缺率, 这种相互电子作用加快了 O-O 键的断裂, 从而有利于 ORR 进行。然而, M 元素自身的电催化 ORR 活性比 Pt 弱, M 掺入量较多时纳米粒子表面的 M 原子比例增大, 高活性吸附中心 (Pt 活性位) 的比例减小, 纳米 Pt-M 合金的催化能力降低。因此, 存在一个最优化的 Pt/M 原子组成, 其对应于最高的电催化性能。例如, Lai F. J. 等^[73]合成了 $\text{Pt}_x\text{Co}_{1-x}$ 合金纳米颗粒, 研究 Pt/Co 原子比与其 ORR 性能的关系。X-ray 吸收近边结构 (XANES) 测试发现: 随着 Pt/Co 组分比的变化, 合金中 Pt 的 d 电子空缺率和合金化程度均随之发生变化。采用 RDE 对原子比分别为 3:1、1:1 和 1:3 的 Pt-Co/C 催化剂进行评价, 其中 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$ 催化剂表现出最佳的 ORR 活性。作者认为这是由于该 Pt/Co 原子比对应于最高的合金化程度和最优的 Pt 原子 d 电子轨道的空缺率。

3) 稀释效应 (Dilution effect): Pt-M 合金中由于其他金属元素的合金化稀释了表面原子的 Pt 活性位, 故很难获得至少 3 个相邻的 Pt 活性位来用于电催化甲醇氧化, 正是由于这种稀释效应, Pt 合金催化剂同时也具有一定的抗甲醇能力。

4) 表面粗糙效应 (Surface roughness effect): 在合金催化剂中第二元素的流失使 Pt 基催化剂表面变得粗糙, 暴露出更多的 Pt 活性位, 对提高催化剂的 ORR 活性起到了一定积极作用, 这种现象也称为雷尼效应。

尽管表面粗糙效应可以用来解释很多 Pt-M 合金在电化学测试过程中活性比表面积不断增大的原因, 但实验中发现 Pt-M 纳米颗粒去合金化后 ORR 活性增大了好多倍, 这必定与去合金化后所形成的表面富 Pt 的核-壳结构有关。经去合金化, 在表面 Pt 层中产生了晶格应力, 降低了 Pt 原子的 d 能带位置, 进而影响了氧分子在催化剂表面的吸附强度。Strasser P. 等^[74-75]提出了

由晶格应力来指导催化剂的设计,对 Pt-M 合金进行化学或电化学溶解掉表面层的 M 原子,改变了催化剂颗粒的表面原子组成,达到提高催化剂活性的目的。Yang R. Z.等^[76]报道了 Pt-Cu 合金催化剂因 Cu 流失,其对 ORR 的活性是纯 Pt 的 2.4 倍。

当通过还原几种金属离子前驱体制备多元催化剂时,由于各金属离子不同的还原速率,而导致金属催化剂的成分不均一。为了提高催化剂的合金化程度以及结晶度,一般需要采用热处理工艺,在 N₂ 保护或 H₂ 的还原气氛下,对预制的催化剂在某个温度下恒温一定时间。Bezerra 等^[77]论述了热处理工艺对催化剂的粒径大小和分布、合金化程度、晶型、表面原子的价态和分布、活性位点的形成以及催化剂活性和稳定性的影响。最佳的热处理温度和热处理时间取决于不同的催化剂。经热处理后,金属颗粒由结晶度不高的无定形态转变为有序的合金态,依靠过渡金属对 Pt 具有一定的协同作用和固定作用,从而有利于催化剂的活性和稳定性的提高^[78-79]。

然而,对于某些二元体系,或者在特定的吸附物存在的情况下,合金中某一组分可能在催化剂表面发生成分偏析形成了壳核-壳结构,其表面原子组成直接影响了电催化 ORR 的性能。Ferrando 等^[80]从理论到实际应用详细叙述了多元体系下金属元素之间的混合模式,A_mB_n 合金发生偏析或互溶的程度受原子键长、表面能、相对原子直径和对配位体的结合力等因素制约,这对指导和设计催化剂制备工艺有重要意义。Mayrhofer 等^[81]报道了 Pt₃Co/C 催化剂在 CO 气氛下回火处理,Pt 原子偏析到催化剂的表面。相对于纯 Pt 催化剂和未经热处理的催化剂,这种表面富 Pt 催化剂的 ORR 活性得到很大提高。颗粒内部金属原子和表层原子间的晶格不匹配,产生“应变效应(Strain effect)”,提高了其催化活性。纳米 Pt-Au 颗粒在较高温度(如,800 °C)下热处理后,Wanjala 等^[82]也发现了金属组分的相分离,Au 偏析到表面,内部富集 Pt。作者认为,二元金属纳米颗粒的合金化或相分离过程取决于粒子的大小和热处理的温度,而原子的排布方式又直接决定了催化剂的催化活性,因此,研究催化剂颗粒在热处理过程中发生在纳米尺度上的相演变,对开发一系列高活性的二元或多元金属催化剂具有深远的影响。

通过向 Pt 中掺杂一种或两种其他金属元素形成二元或三元的合金,调变催化剂的表面组成、原子晶格常数、电子状态等,以达到提高 Pt 合金催化剂性能的目的;然而 Pt-M 合金催化剂由于过渡金属在电池的酸性环境下易发生氧化溶解,金属离子随后发生迁移和再沉积,导致膜电导率下降,增大了电池的欧姆极化。为了减少 Pt 催化剂在运行过程中发生氧化溶解,Zhang J.等^[83]首次在 Science 上报道的使用 Au 表面修饰 Pt 纳米颗粒,明显提高了 Pt/C 催化剂的稳定性。经 30,000 圈加速耐久性测试之后,Au/Pt/C 催化剂的 ORR 极化曲线的半波电位仅降低了 5 mV,而 Pt/C 催化剂则衰减了 39 mV。通过少量的 Au 修饰 Pt 纳米颗粒,并没有对 Pt/C 催化剂的电化学活性比表面积和 ORR 活性造成影响,但 Pt 表面的 Au 原子簇提高了 Pt 的氧化电位,所以改观了 Pt 催化剂的耐久性。Zhang Y.等^[84]也报道了通过 Au 原子簇修饰不仅提高了 Pt/C 的电化学稳定性,而且也提高了其热稳定性。Au/Pt/C 催化剂经 600 °C 热处理后仍未观察到明显的

粒子长大现象, 其 ORR 活性和 Pt/C 催化剂相当, 同时具有很高的长程稳定性。

1.4.3 催化剂颗粒的微观结构

催化剂对 ORR 活性除了与其粒径有关, 同时也受催化剂颗粒的微观结构影响。由于颗粒的形貌决定了活性位点的分布, 不同晶面上的原子对 ORR 活性亦不同。氧的吸附反应决定了氧电催化还原的速率, 已知氧的吸附过程需要同时存在至少 2 个相邻的 Pt 活性位, 当催化剂颗粒过于微小时, 晶体中角、棱上的“惰性”原子较多, 双活性位出现的几率很低, 其 ORR 电极动力学过程缓慢。Komanicky 等^[85]采用电子束光刻技术 (Electron beam lithography) 制备了择优取向高结晶态的 Pt 纳米颗粒, 测试表明, Pt(100)和 Pt(111)面之间存在协同作用。作者认为是 O₂ 优先在(100)面上吸附, 随后扩散到邻近的(111)面进而迅速地被电催化还原。

晶面上的原子台阶 (Surface steps)、扭折 (Kinks) 及其边缘 (Edges)、拐角 (Corners) 等处原子对 ORR 过程的贡献也不容忽视。现有报道认为, Pt 晶面上的原子台阶对甲醇、乙醇等氧化电催化具有较高的活性。例如, 厦门大学的 Tian N.^[86-88]研究了高指数晶面上的原子台阶、扭折、边缘等处表现出极高的电催化 MOR 性能。然而, Lee S. W.等^[89]对 Pt/MWCNTs 的研究认为, 粒径大约为 2 nm 的 Pt 颗粒上原子台阶数目的变化对其 ORR 性能没有影响。Xia Y. N. 小组^[90-91]通过在 PVP 存在的情况下, 由微量 Fe³⁺离子腐蚀 Pt 纳米晶得到并联八面体的结构 (Multioctahedral structure), 其含有大量的边缘、拐角和表面原子台阶。该 Pt 纳米晶对 ORR 具有很高的活性和稳定性, 优于商业化的 Pt/C 催化剂。

采用了非铂的金属或合金作为催化剂的核心, 表面沉积 Pt 层或者 Pt-M 合金层, 这种核-壳结构的催化剂不但可以大幅度减少了 Pt 的使用量, 避免了非贵金属在燃料电池酸性条件下溶解的问题, 而且由于核内金属的作用提高了 Pt 催化层的 ORR 活性。催化剂 ORR 活性的增强可归因于表层原子中晶格应力所致。对于 Pt 单层在各种基体上 ORR 行为, Adzic 小组做了大量工作^[92-96], 主要是采用欠电位沉积 (UPD) 在基体上沉积 Cu 原子单层, 随后由 Pt 离子与 Cu 原子之间发生置换反应 (Galvanic displacement), 这样将电位较正的金属沉积到电极表面。Wang J. X.等^[97]探讨了 Pt 壳层的厚度、颗粒尺寸和晶格错配度对催化剂 ORR 的比活性和质量活性的影响。粒径 4 nm 的 Pd 粒子和 4.6 nm 的 Pd₃Co 粒子上 Pt 原子单层在 0.9 V 下的 ORR 质量比活性分别是 3 nm Pt 粒子的 5 倍和 9 倍。以纳米颗粒作为模型, DFT 计算出 Pt 壳层的压应力效应与面积比活性间的联系, 由于基体与表面 Pt 层的晶格错配度引起了晶格压应力, 降低了含氧化物在 Pt 原子上的吸附强度。

除了由置换反应沉积 Pt 单原子层, 一般由两步还原法, 先还原出金属颗粒作为核, 后还原出的金属在核上长大形成壳, 最终得到具有核-壳结构的催化剂。经此途径, Luo J.等^[98]得到 Pt 包覆在经四辛基溴化铵 (Tetraoctylammonium) 稳定的 Au 纳米粒子上, 即 Au@Pt 催化剂。在

所研究的催化剂中,如图 1.7 所示, Au@Pt、Pt@Au、Fe₃O₄@Au@Pt 催化剂对 ORR 均有很好的活性,其催化活性与金属在纳米尺度上排布方式有关。Mazumder 等^[61]在指定温度下控制 Fe(CO)₅ 的分解速度,得到壳层均匀的 Pd@FePt 催化剂。Fe-Pt 合金层的厚度可控,当厚度为 1 nm,表现出优异的 ORR 活性和稳定性。

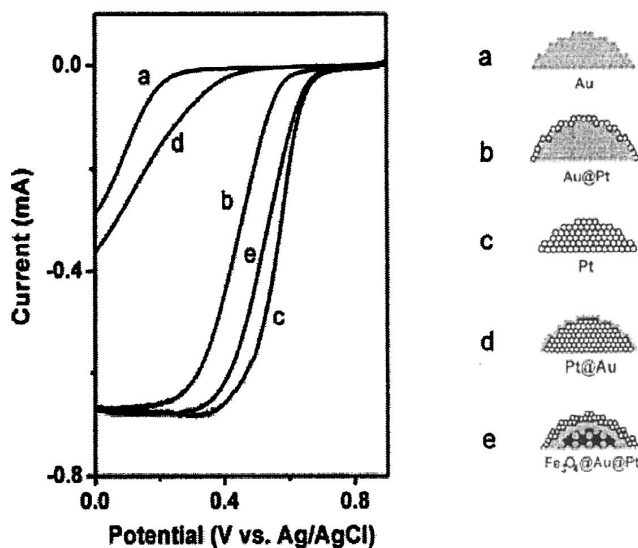


图 1.7 核-壳结构催化剂在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中的 RDE 曲线

1.4.4 催化剂颗粒的宏观形貌

此外,催化剂的几何结构也影响了其电催化性能,通过设计不同形貌的催化剂,如纳米空球、纳米线、纳米管和其他纳米构型,从而达到提升电催化活性和稳定性的目的。

Chen 等^[99]采用 Ag 纳米颗粒作为牺牲金属,置换还原 Pt 离子制备出了以 Pt-Ag 合金为壳的 Pt-Ag@Pt 纳米粒子,随后通过硝酸溶出 Ag,最终得到了中空且包含纳米孔道的 Pt 粒子,这种结构 Pt 粒子具有很高的 ORR 电催化性能。作者通过 XANES 测试表明:相比于商业化 Pt 催化剂,自制的中空 Pt 粒子的空闲 d 电子态数较多,增大的 Pt5d 空缺数有利于增强 O₂ 与 Pt 的作用,从而提高了其催化活性。Peng 等^[100]在 Chem. Mater.上也报道了类似的结果,ORR 活性的提高可归因于 Pt 空心球的纳米薄壁。Chen Z.W.等^[101]预先合成出 Ag 纳米线,在以此作为基体沉积 Pt 和 Pd-Pt,最后使用酸溶掉 Ag 线得到了 Pt 和 Pd-Pt 纳米管。纳米管的内外表面使得 Pt 的利用率得到提高,并且具有较高的 ORR 稳定性。孙学良小组^[102]合成了“星状”的 Pt 粒子,作者认为这种特殊的结构有利于减少粒子之间的团聚。

1.4.5 载体的作用

利用载体多孔、高比表面积的特点,采用适当的方法,将金属负载在载体上,获得晶粒细小、分散度高的纳米金属催化剂,可以显著提高催化剂的质量比活性,而且扩展了三相界面。

同时,载体和催化剂颗粒间的作用力能有效地阻止电池工作过程中纳米粒子的聚结,提高催化剂的利用率,减少贵金属的用量,从而降低膜电极的成本。因此,作为既要负载有效催化组分又要与导电基体相连接的中间物,载体的在催化剂中的重要性是显而易见的,它的特性不仅影响到催化剂的活性位分布(其形核和长大的过程),而且碳载体的耐腐蚀性关系到催化剂的稳定性。通常,作为催化剂载体的碳材料需要具备以下性质:

- 1) 较高的比表面积,能有效地担载金属纳米颗粒;
- 2) 高度的石墨化,具有良好的导电性和优异的抗氧化腐蚀性能,能够通过静电作用有效地吸附金属纳米粒子;
- 3) 合理的孔结构,即具有较多的中孔比例,满足反应气体、产物的传输要求,以减小反应物、中间体和产物的传输迁移阻力。

1.4.5.1 碳载体的选择

碳载体材料的比表面积、孔隙度、石墨化程度、结构形态、导电性等物理性质对催化剂的分散和性能有着至关重要的作用^[103],它影响到了负载型贵金属催化剂的诸多性质,如颗粒尺寸、粒径分布、分散度、粒子形貌、合金化程度等。而且,碳载体也对负载型催化剂在燃料电池中的性能有着直接的影响,涉及到燃料和气体的扩散、电子传输、催化剂的电化学活性表面积,以及金属纳米粒子的运行稳定性等。因此,新型碳载体材料的应用以及对碳材料的改性处理引起了人们极大的兴趣,通过对碳载体的性质,如比表面积、孔径分布、微观结构、表面的官能团、电子导电性、耐腐蚀性能等进行优化,以期获得高效的燃料电池电催化剂。常见地,用于负载金属催化剂的碳载体类型有碳粉、纳米碳管、有序介孔碳、石墨烯等。

(a) 碳粉材料

从催化剂的实际应用角度来看,炭黑材料是最常用的催化剂载体,它主要分为乙炔黑, Vulcan XC-72, KETJEN 黑等,其中公认较好的碳载体为美国 Cabot 公司的 Vulcan XC-72 活性炭,它的比表面积约 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而由于 XC-72 等碳材料较低的比表面,使得在其表面均匀负载高金属载量的催化剂非常困难。目前对催化剂研究主要集中在 20 wt.% 的金属担载量,然而这将使 DMFC 膜电极催化层的厚度增加,加大了 MEA 的内阻和电池中物质传递阻力。另一方面,碳粉表面存在大量的微孔,处于微孔中金属纳米粒子很难被 Nafion 胶束 (>40 nm) 接触到而没有电化学活性,造成了贵金属的浪费。

(b) 碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT)

CNTs 主要由呈六边形排列的碳原子构成数层至数十层的同轴中空管,端部由五边形排列的碳原子封顶,它是一种具有特殊结构的一维量子材料。管壁上的碳原子通过 sp^2 杂化与周围三个碳原子完全键合而成的六边形碳环结构,碳纳米管的顶端(封闭的半球)和弯曲部分存在

一些 sp^3 杂化形成的五边形碳环和七边形碳环。按照构成石墨片的层数，碳纳米管可分为单壁 (SWCNTs) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs)。通常采用化学气相沉积法，于高温下催化裂解碳氢化合物或 CO 生成大量的碳原子，碳原子渗透到过渡金属纳米催化剂颗粒内部，当达到过饱和度时，碳原子溢出并在催化剂颗粒上生长出 CNTs，所得的产品需经物理和化学纯化除去碳纳米颗粒、无定形碳和残留的金属催化剂等杂质。

CNTs 由于独特的管状结构而具有良好的物理和化学性能，其作为氧电极或燃料电池催化剂载体的应用也十分广泛。在化学反应中用作电极时，呈现出更大的电荷传递速率，Britto 等^[104]研究发现在酸性介质中 MWCNTs 上 ORR 的交换电流密度是相同条件下石墨的 5 倍以上；从头计算 (Ab initio calculation) 可知 CNTs 上的晶格缺陷和管壁弯曲是催化活性提高的原因。褚有群等^[105]采用循环伏安法和恒电位阶跃法表征了在碱性溶液中 MWCNTs 氧电极的电化学行为，MWCNTs 氧电极具有比石墨电极更高的电化学面积和 ORR 电催化活性，在 MWCNTs 电极上 O_2 被还原成 H_2O 的过程受吸附控制。另一方面，CNTs 在被用作 DMFC 电催化剂载体时，其管状结构和大比表面积能有效吸附和分散纳米颗粒，碳管与其表面负载的纳米粒子产生一定的载体-金属作用，而且 CNTs 具有很高的稳定性。因此，以 CNTs 负载 Pt 作为 DMFC 阴极的催化剂，其催化活性和稳定性远高于传统碳载体负载的 Pt 催化剂。

(c) 有序介孔碳 (Ordered Mesoporous Carbon, OMC)

有序介孔碳材料是刚刚兴起的一类新型纳米结构材料，由于具有开放性且规则有序的孔道结构、较窄的孔径分布以及极高的比表面积和孔容，可以应用于催化和能量储存等领域^[106-107]。由国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的规定，有序介孔材料是孔径介于微孔材料和大孔材料之间的多孔材料，孔径在 2~50 nm 范围内。

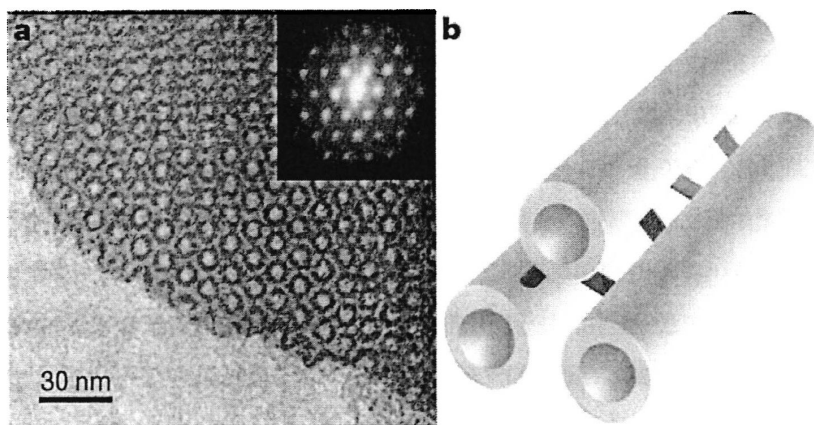


图 1.8 有序介孔碳的 TEM 照片及其结构示意图

目前制备 OMC 的路线主要有两条：软模板法和硬模板法^[108-109]。采用不同合成条件调节预制体的孔径大小和分布范围以及空间结构，高温热处理或其他物理化学的方法脱除模板，生成出结构和形貌可调的 OMC 材料。其中软模板法主要是利用有机超分子为模板，通过非共价键

有机-有机自组装的作用,高温碳化生成 OMC。该路线具有工艺流程简单,重复性较好等优点,然而在高温炭化过程中结构收缩比较大,孔径较小且分布较窄。相对于软模板法,硬模板法是基于主客体模板效应的制备方法。首先选择用一种特殊孔结构的模板材料,导入客体材料并使之在模板材料的特殊孔结构中发生反应。因为硬模板材料具有有限域作用,它可以控制制备过程中一系列的物理或化学反应,从而得到结构可控的 OMC 材料。如,韩国 Ryoo 小组^[109-111]采用由表面活性剂自组装得到的介孔氧化硅材料作为硬模板,在介孔氧化硅纳米孔道中引入碳源,碳化后除去硅模板得到反相介孔碳复制品,成功地制备出了高度有序的介孔碳材料(CMK 族),见图 1.8, BET 表面积达到 $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

OMC 具有大比表面积、较窄的孔径分布和规整有序的孔道等特殊结构,这可以使较大的分子或基团在其孔结构中流通,是一种理想的催化剂载体材料。它作为催化剂载体可以增大催化剂颗粒的分散性,提高催化剂颗粒与电解质的接触面积,从而增大金属粒子-电解质-燃料的三相界面,提高催化剂的利用率。介孔结构也为气、液相传递提供了有利的通道,提高反应物或产物的扩散速度,加速反应的进程。Joo S. H. 等^[110]使用有序介孔硅作为模板合成了高度有序且孔径可控的 OMC,用其作为载体负载 Pt 纳米催化剂。高分散的 Pt 颗粒的尺寸在 3 nm 以下,对 ORR 电催化具有优异的性能。Hayashi A. 等^[112]制备出了 Pt/OMC 催化剂,OMC 的孔结构在纳米空间上提供了理想的三相界面。与没有 Nafion 的情况下相比, Pt/OMC-Nafion 电极表现出了更优的 ORR 性能。鉴于孔壁的疏水性质,使用疏水溶剂稀释过的 Nafion 溶液更易进入 OMC 的孔道内,故孔内的 Pt 粒子也得到有效利用。

(d) 石墨烯 (Graphene)

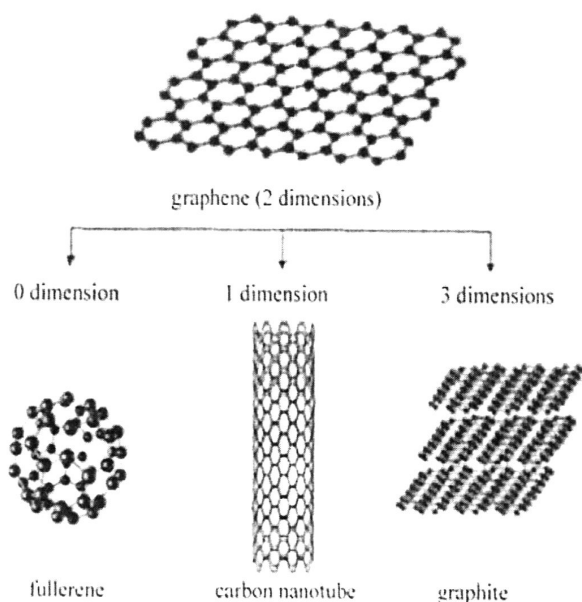


图 1.9 石墨烯是构成其他碳材料的基本单元

2004 年,英国曼彻斯特大学的物理学教授 Andre K. Geim 等^[113]首次采用机械的方法将石墨层片剥离,观察到了单层石墨层片的存在,这种二维有序碳被称之为石墨烯。石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化组合而成的单原子层所构成,理论厚度仅为 0.35 nm,是最薄的二维碳材料,它是构成其它类型碳材料的基本单元,如图 1.9 所示。石墨烯的发现,完善了碳材料家族,形成从富勒烯(0D)、碳纳米管(1D)、石墨烯(2D)到石墨和金刚石(3D)的完整体系。通常,将 10 层以下的石墨材料统称为石墨烯材料,其自发现就引起了科学界的研究热潮^[114]。常见的石墨烯制备途径有^[115-116]:

1) 微机械剥离法:微机械剥离法是最早使用的一种方法,其直接将石墨烯薄片从较大的晶体上剪裁下来^[117]。Manchester 大学 Geim 研究组^[113]首次报道了使用透明胶带反复剥离掉 SiO_2/Si 基体上多余石墨片,在 Si 晶片上获得厚度仅为几个单原子层厚的石墨烯片。将载有石墨烯片的 Si 晶片放置到经蚀刻后的金属架上,再用酸腐蚀掉 Si 晶片, Meyer 等^[118]成功地将石墨烯片转移出来,他们发现石墨烯具有一定高度的褶皱。

2) 外延生长法^[119]:利用基质的原子结构生长出石墨烯,但这种方法生长的石墨烯片厚度不均,且石墨烯和基质之间的黏合会影响碳层的特性。

3) 石墨层间化合物法:通过向石墨层间插入一些非碳质的原子、分子等增大石墨层间距,为进一步的剥离作准备。但由于插层阶段的不可控性,从而无法保证有效的插层,而且插层化合物很大程度上破坏了石墨片 C 原子的 sp^2 结构。

4) 化学剥离法^[120]:石墨先经化学氧化引进大量的含氧基团得到氧化石墨(Graphite oxide),由于这些含氧基团的存在降低了石墨层片间的范德华作用力,氧化石墨再经超声剥离得到了在水溶液或者有机溶剂中分散很好的单层氧化石墨烯(Graphene oxide)溶液。第二步利用强的还原剂(如水合肼、氢气等)将所获得的氧化石墨烯还原制得单层的石墨烯^[121]。这种方法简便且成本较低,可以制备出大量石墨烯,且易在实验室中进行。

鉴于石墨烯独特的单原子厚二维结构以及优异的物理性能,其作为燃料电池催化剂的载体已有了出色的表现。Xu C.等^[122]于水-乙二醇体系中一步还原金属离子和氧化石墨烯得到了金属纳米粒子插层的石墨烯复合物,并用作甲醇的电催化氧化,实验结果表明金属纳米粒子的存在有利于氧化石墨烯的还原,同时阻止了还原后石墨烯片的聚集。Si Y. C.等^[123]利用 Pt 前驱体在石墨烯片间还原得到 Pt 纳米粒子插层的石墨烯复合物。粒径大约为 3~4 nm 的 Pt 粒子有效地避免了石墨烯片重新堆叠,该复合物可被用作燃料电池催化剂。石墨烯负载的 Pt 纳米颗粒表现出较高的活性和稳定性^[124]。

1.4.5.2 碳载体的功能化

初始碳材料由于其憎水性质、分散程度差以及其他方面的不足,其作为催化剂载体的效果

不甚理想。如，碳纳米管之间由于范德华作用力，易集结成碳管束，很难将其分散开来，同时 CNTs 表面的化学惰性和疏水性以及封闭的管端也不利于金属原子在其表面成核和进入管道内部，导致催化剂颗粒聚集。一般解决途径是在沉积金属粒子前，先对碳材料进行强酸氧化，使其表面官能团化；或通过添加其它聚合物包裹碳载体，改善其在溶液中分散程度和促使纳米粒子在其上均匀沉积。研究表明，碳材料上含有较低浓度的酸性基团和含有 S-、N-官能团能增强催化剂的活性。此外，通过向碳本体中掺杂其它元素（N，P 等），可以有效改善载体的导电性能和电化学性能。简而言之，对碳载体的功能化拓展了其应用。常用的功能化过程包括共价键功能化、非共价键功能化和掺杂改性。

共价键功能化主要是通过氧化步骤，在碳表面引入大量的活性基团（羧基、羟基和环氧基等），或者再嫁接上其他官能团，能增加碳材料的亲水性并成为金属形核点，获得的纳米粒子尺寸更加细小；而且这些官能团使金属催化剂颗粒牢固地吸附在碳材料的表面，增强金属与载体间的结合力，从而提高了电催化剂的长程稳定性。

Rosca I. D. 等^[125]研究了混酸氧化 MWCNTs 的过程，端头首先被氧化掉后，酸渗透到 MWCNTs 的层壁间。接着，结构不规整的外管壁和内管壁的壁层部分均受到不同程度的氧化，碳管的外径变小、内径变大，管壁变薄到一定程度后，于 MWCNTs 上的薄弱处发生断裂。Salgado J.R.C. 等^[126]采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混酸处理 XC-72R 碳，使碳粉功能化后接上各种含氧基团，并在其上负载 Pt 催化剂。经处理的碳粉表面所沉积的 Pt 粒子分散性好，催化活性较高，这是由于经处理后碳粉表面的基团与 Pt 纳米颗粒之间协同作用。通常，对碳管氧化后，再通过侧壁氟化、硫醇化等方法嫁接上其它的官能团，这些官能团提高了催化剂颗粒的分散度，且增强了其与碳管之间的结合力。Kim Y. T. 等^[127]对酸氧化后的 MWCNTs 进行硫醇化后沉积 Pt 粒子，即使 Pt 载量为 40 wt.% 时，Pt 粒子的平均粒径仅为 1.5 nm，且分布范围窄。

对碳载体进行非共价键功能化，即采用分散剂对其表面进行物理吸附和包裹，减弱碳管间的范德华力，这对碳材料的固有结构没有破坏作用，其本身的结构和性质可以被最大程度地保持。碳材料与修饰物之间的 π - π 作用，以及超大分子的包裹作用是非共价键功能化的主要机理。Yang W. 等^[128]超声辅助下采用聚苯乙烯磺酸钠（PSS）对 MWCNTs 进行非共价键功能化，MWCNTs 经 PSS 分子修饰后均匀地分散在水溶液中。随后静电组装上由十六烷三甲基溴化铵（CATB）保护的 Pt 纳米粒子，该复合物展现出较佳的 ORR 性能。

对碳材料的掺杂改性，主要着眼于改善碳材料的导电性、耐腐蚀性能和电化学性能。通过向 C 中掺入异质原子，能够极大地改变 C 的性能，比如说导电性，一般认为异质原子的掺入提升了 C 的费米能级，更靠近于导带。研究表明掺 N 改性的 CNT 在碱性电解质中表现出了较好的氧化还原性能和长程稳定性，Gong K. P. 等^[129]认为碳管共轭平面上的 N 原子（电子给体）致使邻近的 C 原子具有较正电荷密度。在制备 OMC 的过程中，也可通过掺杂改性的方式对 OMC

材料的导电性、化学稳定性和浸润性进行改善。掺 N 的 OMC 材料具有高比表面积、有序孔结构、较高的石墨化程度^[130]。同时,掺 N 的 OMC 作为载体能有效地改善 Pt 微粒的分散度,同 Pt/XC-72 催化剂相比,表现出较高的抗 CO 中毒能力和较高的电催化活性。

通过掺杂改性能够改善碳材料的耐腐蚀性能,增强金属与载体之间的结合力,进而提高了催化剂的稳定性。Chen Y. G 等^[131]将 Pt 纳米颗粒负载于未掺 N 和掺 N 的 CNTs (N-CNTs) 上,并比较催化剂的电化学稳定性。相比较于未掺 N 的 CNTs, N-CNTs 上的 Pt 颗粒的粒径更小,且经加速耐久性测试后电化学性能衰减幅度最小。由于 N 的给电子能力,增强了 π 键和碳材料的碱性特质,使 Pt 粒子在载体上结合得更牢固。Jiang S. J. 等^[132]也发表了类似的结果, Pt-Co/N-CNTs 催化剂对 ORR 具有更优的性能。Li X. G 等^[133]报道了由 N 掺杂改性后的碳载体表现出一定的 ORR 活性,由其负载的 Pd-Pt 合金催化剂比使用传统炭黑载体具有更高的质量比活性和稳定性,这可归因于金属-载体间的界面作用和 Pd-Pt 的合金效应。

1.5 本论文的选题思路

1.5.1 选题依据

对于 DMFC 中的氧气还原反应,由于 ORR 的高度不可逆性,氧电极的性能较差。此外,甲醇易从阳极透过质子交换膜到达阴极,在阴极侧造成了“混合电位”。实验经验和计算结果表明,ORR 极化过电位每降低 20 mV,电流密度大小就可增大约 2 倍。所以,无论从降低阴极铂金属载量、提高其电催化活性,还是从提高阴极催化剂的抗甲醇性能等方面考虑,对电催化 ORR 过程的研究和阴极催化剂的开发显得非常重要。就目前研究现状,氧电极电催化性能的提高和阴极铂载量的降低仍还有很大的空间。

Pd 和 Pt 的性质相似,但其价格只有 Pt 的约 1/4~1/3,虽然纯 Pd 对 ORR 的能力比纯 Pt 低得多,但国内外近两年开展的抗甲醇的 ORR 用 Pd 基催化剂的研究已表明,通过合金化调控原子的电子性质或结构参数等, Pd 和其他过渡金属形成的 Pd-M 合金催化剂对 ORR 表现出了很高的电催化活性,已接近或超过 Pt 催化剂,这归因于 Pd 基合金催化剂组分间的“组成效应”和“协同效应”。但是燃料电池的酸性环境,特别是电池实际运行过程中快速启动或制动的时候出现的电压脉冲,对催化剂的稳定性作出了更高的要求。以过渡金属为合金组分的 Pd-M 催化剂的长程稳定性不能满足电池的需要。相对于过渡金属合金来说,使用 Pd-Pt 二元金属作为 ORR 催化剂具有较好的稳定性,避免了非贵金属从合金纳米颗粒表面溶出。同时, Pd 在酸性介质中对甲醇的吸附和氧化呈非活性,甲醇分子必须在至少 3 个相连的 Pt 活性位上才能发生吸附、氧化,由于 Pd-Pt 的合金化, Pd 的存在稀释了 Pt 原子簇,使得 Pd-Pt 合金催化剂即使在甲醇溶液中也对 ORR 表现出很好的选择性。

Pd-Pt 催化剂对 ORR 表现出较好的电催化活性。Adzic 组^[94]研究了一些金属基体上的 Pd 单

层对 ORR 的电催化, 结果表明 Pd/Pt(111)电催化 ORR 的活性最接近 Pt(111)。究其原因, 由于 Pd 和 Pt 的电子结构和原子直径不同, 导致了 Pt 原子的 d-band 位置下移和 Pt-Pt 原子间距减小, 使得一些含氧物种在 Pt 表面的吸附能力变弱, 更容易在较低的电位下被氧化掉。Li H. Q.等^[134]报道 Pd₃Pt₁/C 是一种抗甲醇的 ORR 选择性催化剂, 且在酸性介质中电催化 ORR 的活性接近于自制 Pt/C; 分别以 Pd₃Pt₁/C 和 Pt/C 为阴极催化剂的 DMFC 单电池测试结果显示前者具有更高的性能。但在合成过程中, 由于 Pd 盐较易被还原剂还原出来, 在没有保护剂的存在的情况下, Pd 会优先形核、长大, 致使所制备出的 Pd 基催化剂粒径一般偏大, 在 12~42 nm 之间。

综上, Pd-Pt/C 催化剂可能是一种高活性、抗甲醇、兼具长程稳定性的 ORR 电催化剂。优化合成条件, 制备出粒径细小、分散均匀的 Pd-Pt 颗粒, 有利于提高催化剂的利用率, 提高 ORR 电催化活性。Pd-Pt 催化剂的原子组成、微观结构等也直接决定了其 ORR 活性, 研究其“构-效”关系有助于理解 ORR 活性提高的机理。除了合成条件, 碳载体性质对催化剂颗粒的分布、催化活性都有很大的影响, 故比较不同碳材料负载高金属载量的 Pd-Pt 催化剂的性能, 并对石墨烯负载催化剂的制备和性能进行研究。

1.5.2 本论文的研究目标和主要研究内容

针对以上提出的 DMFC 阴极催化剂现有的主要问题: 高的催化剂成本、低的 ORR 动力学、以及甲醇渗透到阴极造成的“混合电位”, 本论文着眼于 Pd 基的 Pd-Pt 催化剂用作氧还原反应电催化的研究。一方面, 催化剂的制备途径影响了金属颗粒的分布、粒径大小、和合金化程度等, 研究这些因素对催化剂电催化 ORR 活性和抗甲醇性能的影响, 分析催化剂的“构-效”关系。采用 Pt 原子表面修饰 Pd/C 催化剂, 提高其 ORR 性能。另一方面, 催化剂载体材料的性质对负载其上的金属催化剂颗粒存在着重要的影响, 比较不同类型碳载体负载的 Pd-Pt 合金催化剂对 ORR 的性能, 并进行实用化研究, 对筛选合适的碳载体具有重要意义。同时对新型的二维石墨烯载体负载纳米粒子的制备过程进行探索, 并研究其电催化 ORR 活性和稳定性。

本论文的研究内容包括以下几个方面:

1) 采用柠檬酸钠络合 Pd、Pt 离子, 再经乙二醇还原得到合金化程度高的 Pd-Pt/C 催化剂, 比较不同 Pd/Pt 原子比的 Pd-Pt/C 催化剂对 ORR 的电催化活性和抗甲醇能力, 并探讨催化剂中原子间距与 ORR 性能之间的关系。通过热处理步骤, 研究不同热处理温度对催化剂活性的影响。

2) 由少量的 Pt 原子表面修饰 Pd/C 催化剂以期提高其 ORR 性能。改变 Pd/Pt 原子比例, 进而调变了 Pt 原子簇的大小和其在 Pd 晶核上覆盖程度, 获得最佳 ORR 质量比活性。

3) 比较不同碳载体 (Vulcan XC-72、CNTs 和 OMC) 负载高载量的 Pd 基 Pd-Pt 催化剂, 研究其对 ORR 的电催化性能。采用 RDE 和 RRDE 等手段对催化剂电催化 ORR 的活性、反应

途径等作出评估，分析碳载体材料对催化剂性能的影响。并在模拟真实的燃料电池环境下，采用实验室自制的催化剂作为 DMFC 的阴极催化剂，与商业化的 Pt/C 催化剂进行比较。

4) 采用石墨化学剥离法制备出氧化石墨烯溶液，对氧化和还原的产物进行各种表征。选用聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 对氧化石墨烯进行功能化，并组装 Pd、Pt 离子，一步还原得到石墨烯负载的 Pt 和 Pd-Pt 纳米粒子，研究 PDDA 功能化过程对催化剂颗粒的粒径大小、分布以及 ORR 活性和稳定性的影响。

第二章 实验技术、材料表征及电化学测试技术

本论文从影响 Pd-Pt 二元催化剂 ORR 性能的两个方面展开：(1) Pd-Pt 催化剂的原子组成、微观结构等，涉及到催化剂的制备途径、合成工艺，其影响了催化剂颗粒的尺寸、分布、合金化程度等；(2) 探讨碳载体材料对催化剂性能的影响，在 DMFC 中，碳载体发挥有效分散 Pd-Pt 纳米颗粒和提供电化学反应的三相界面的作用，其决定了催化剂的电催化性能。围绕这两个方面，设计不同的合成工艺制备 Pd-Pt 催化剂，并运用各种物理和电化学的测试手段对催化剂的晶体结构、粒径大小和分布以及对 ORR 的活性和稳定性进行表征，研究不同原子比、热处理工艺、核-壳结构，以及不同碳载体类型对 Pd-Pt 催化剂性能的影响，这对研发高效的阴极催化剂具有指导意义。

鉴于此，本章将对实验中所用的化学药品和实验仪器作出说明，并且简要介绍所采用的各种物理和电化学等表征技术。

2.1 实验所用的仪器和主要试剂

实验中所使用的仪器和主要试剂分别列于表 2.1 和表 2.2。

表 2.1 实验所用的仪器

仪 器	型 号	生产厂家
恒电位仪	Model 273A	阿美特克科技公司
电化学工作站	CHI730	上海辰华仪器公司
RDE	CTV 101	法国 Radiometer Analytical
RDE/EEDE	560R017N004	法国 Radiometer Analytical
超纯水发生器	Direct-Q 3	美国 Millipore
电子天平	FA1004N	上海精密科学仪器有限公司
磁力搅拌器	S21-1	上海司乐仪器有限公司
超声发生器	KQ-100VDB	昆山市超声仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
循环水真空泵	SHB-B	郑州长城科工贸有限公司
高速冷冻离心机	GL21R	上海知正离心机有限公司

表 2.2 实验所用的主要试剂

试 剂	化学式/缩写名	生产厂家
碳粉	Vulcan XC-72R	美国 Cabot 公司
氯化钯	PdCl ₂	国药集团化学试剂有限公司
氯铂酸钠	Na ₂ PtCl ₆	Alfa
氯钯酸钠	Na ₂ PdCl ₄	Alfa
乙酰丙酮钯	Pd(acac) ₂	Alfa
乙酰丙酮铂	Pt(acac) ₂	Alfa
柠檬酸钠	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ ·2H ₂ O	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	国药集团化学试剂有限公司
聚二烯丙基二甲基氯化铵	PDDA	Nittobo Co.
石墨	C	Alfa Acsar
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	CH ₃ OH	国药集团化学试剂有限公司
异丙醇	C ₃ H ₈ O	国药集团化学试剂有限公司
高氯酸	HClO ₄	上海金鹿化工有限公司
过氧化氢	H ₂ O ₂	国药集团化学试剂有限公司
高锰酸钾	KMnO ₄	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸	H ₂ SO ₄	上海棱峰化学试剂有限公司
五氧化二磷	P ₂ O ₅	国药集团化学试剂有限公司
Nafion 溶液		Aldrich
氮气 (≥99.99%)	N ₂	上海特种气体厂
氧气 (≥99.99%)	O ₂	上海特种气体厂
一氧化碳 (≥99.99%)	CO	上海特种气体厂

2.2 催化剂的制备

液相还原法是一种有效制备纳米催化剂的方法, 金属纳米颗粒的粒径、分布、结构等主要受合成体系中形核与生长的机制影响。金属原子在碳载体表面形核后, 从溶液中得到自由原子不断长大直至金属原子耗尽。通过调变合成工艺来改变晶核的形成和生长过程, 进而影响金属颗粒的大小、形貌和分散度。形核数越多, 越有利于获得尺寸小的颗粒。高比面积的碳载体在金属原子形核时提供了非均匀形核的核心。因此, 碳材料的性质同时也决定了催化剂颗粒的尺寸和分布。

本论文中采用乙二醇作为溶剂和还原剂，Pt、Pd 的前驱体溶解于乙二醇溶液中，随后将碳材料均匀地分散于乙二醇中，乙二醇高的粘度改善了碳粉的分散程度。待混合均匀后，在 N_2 保护下油浴加热。在乙二醇-金属离子体系下，乙二醇分子中羟基 (-OH) 被氧化成醛基 (-CHO)，再被氧化成羧基 (-COOH)，直至被氧化成 CO_2 等^[135]，其还原能力与溶液的 pH 有关，乙二醇被氧化的过程如图 2.1 所示，此过程中 Pd、Pt 离子获得了电子而被还原。

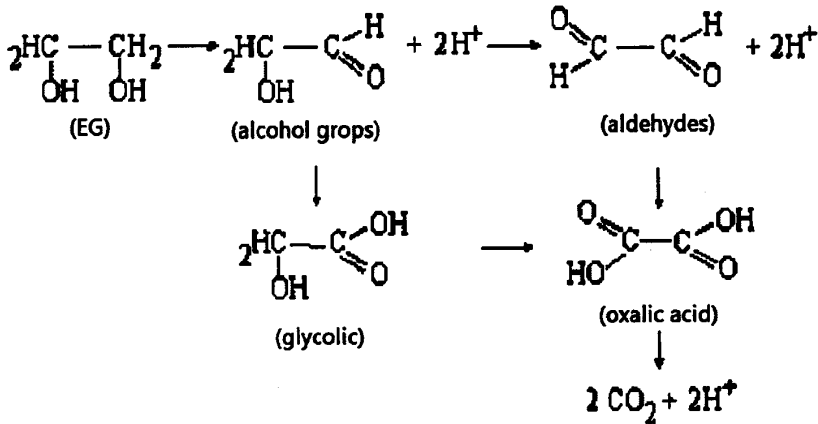


图 2.1 乙二醇的氧化分解过程

需要指出的是，乙二醇分解过程中生成的乙醇酸盐 (glycolate)，是一种有效的表面活性剂，有利于粒子的分散，阻止了其相互间的碰撞和团聚。反应后混合溶液冷却至室温，使用大量的超纯水洗涤、抽滤，再置于真空干燥箱内 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥一夜，得到所需的纳米催化剂。

2.3 催化剂的表征

材料的性能是材料的结构在一定条件下的外在表现，若要得到具有一定特性的材料，就需对此材料的结构进行较全面和清楚地认识。此外，在使用过程中还要了解材料结构可能发生的某些变化。因此为了研制新型催化剂，必须采用一定的表征手段和方法认识催化剂的结构以及其在使用过程中的行为，从而将催化剂材料的结构与性能之间的“构-效”关系联系起来。实验中，所采用的各种物理和电化学表征技术的介绍如下。

2.3.1 催化剂的物理表征

2.3.1.1 X 射线衍射 (XRD)

X 射线粉末衍射是分析催化剂晶体结构和估算粒子大小的有力手段之一，测试中所使用的仪器为日本理学 D/MAX-2000 X 射线衍射仪，射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ， $\alpha=1.54056 \text{ \AA}$ ，管电流 100 mA ，管电压 40 kV ，Ni 为滤波片，扫描角度范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ ，扫描角度分辨率为 0.02° ，扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。对于 Pd/C、Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂而言，衍射角 2θ 于 $30^\circ \sim 90^\circ$ 范围内，5 个衍射峰分别对应于催化剂的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面^[136-137]。

由 Pd-Pt/C 催化剂的 XRD 图谱中(220)晶面所对应的衍射峰位置 (2θ), 依下式计算得到其晶格常数 (nm);

$$\alpha_{fc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta_{\max}} \quad [2-1]$$

由于(220)晶面衍射峰受碳和其它晶面衍射峰的影响较小, 因此由(220)晶面衍射峰的半峰宽, 根据 Sherrer 公式估算出纳米粒子的大小:

$$r = \frac{0.92 \cdot \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad [2-2]$$

式中, λ 为入射 X 射线的波长 (nm), θ_{\max} 为 X 射线对(220)晶面的入射角, $B_{2\theta}$ 为半峰宽。

假定纳米颗粒为球形, 由 XRD 估算的粒径可得到催化剂颗粒的理论比表面积:

$$S_{XRD} = \frac{6000}{r\rho} \quad [2-3]$$

式中, r 为催化剂的平均晶粒大小 (nm), ρ 为催化剂的密度, 对于 Pd-Pt/C 催化剂, $\rho_{Pd-Pt} = X_{Pd} \cdot \rho_{Pd} + X_{Pt} \cdot \rho_{Pt}$, X_{Pd} 和 X_{Pt} 分别为 Pd-Pt/C 催化剂中 Pd 和 Pt 的质量百分数, ρ_{Pd} 和 ρ_{Pt} 分别为 Pd 和 Pt 的密度 (Pd: $12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Pt: $21.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

2.3.1.2 透射电镜 (TEM)

称取适量的样品, 加入少许乙醇溶液超声分散后, 取一微滴滴在铜网上, 室温晾干后进行 TEM 观察。TEM 测试是在 JEOL JEM 2100F 上完成, 加速电压为 200 kV。由 TEM 图片可以直接观察到催化剂粒子的形貌, 并能得到粒径的大小和分布情况。

样品的能量色散谱 (EDS) 是在透射电镜附带的能谱仪上进行, 采用点扫和线扫的方式对样品进行成分分析。

2.3.1.3 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP)

为了对制得的催化剂进行 ICP-AES 测量, 首先将催化剂于 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 在空气中氧化去除碳载体, 然后加入王水溶解金属并定容, 接着采用美国 THERMO 公司 ICP-AES 进行分析。

2.3.1.4 X 光电子能谱 (XPS)

由于元素的特征峰是原子壳层内能级结构的直接反映, 特征峰的结合能位置受到元素所处的物理或化学环境等影响, 故可利用 XPS 对催化剂的电子结构和表面组成进行分析。XPS 测试所用仪器为 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪, 电压 15 kV, 电流 10 mA, 激发源为 Al $K\alpha$ 。以样品中 C1s (284.45 eV) 作为内标对数据进行校正, 使用 XPSPEAK 软件对数据加工和处理。

2.3.1.5 其他物理表征

(a) 紫外-可见 (UV-vis) 光谱

紫外可见吸收光谱采用的是德国 Prrkin-Elmer 公司的 Lambda17 型 UV-vis 吸收光谱仪。

(b) 傅里叶变换红外光谱 (FR-IR)

FR-IR 主要用来识别石墨烯及其氧化物的功能团, 进而考察石墨烯氧化物还原前/后的变化。测试是在美国 Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅里叶变换红外谱仪上进行, 采用 KBr 压片制样, 测试波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

(c) 拉曼光谱 (Roman)

论文中使用了法国 HJY 公司的 LabRAM HR800 型显微激光拉曼光谱仪对石墨烯及其氧化物作了表征。石墨及石墨烯的特征拉曼光谱主要表现在位于 1576 cm^{-1} 的 G 峰和 1345 cm^{-1} 处出现的 D 峰, 其中 G 带为 E_{2g} 振动模式。

(d) 热重/差热分析 (TG/DTA)

利用美国 Pyris Diamond TG/DTA 热重差热分析仪在 N_2 气氛下, 由室温升至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 对氧化石墨烯样品进行热失重分析。

2.3.2 催化剂的电化学性能表征

催化剂的电化学性能测试采用的是三电极体系, 旋转玻碳圆盘电极 (直径为 3 mm) 作为工作电极的基体, 电极使用之前使用 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末抛光成镜面, 然后依次使用异丙醇和超纯水洗涤晾干。工作电极的制备过程如下^[138]: 称量 10.0 mg 催化剂, 加入 2.5 mL 超纯水和 0.5 mL $5\text{ wt.}\%$ Nafion 溶液, 超声分散成催化剂浆液; 使用微量注射器 ($10\text{ }\mu\text{L}$) 量取 $3\text{ }\mu\text{L}$ 浆液, 滴在抛光好的玻碳电极 (GCE) 上, 室温下自然凉干。对电极为玻碳电极; 使用饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 但论文中所提及的电位均相对于可逆氢电极 (RHE)。电化学测试在 CHI 730 和法国 Radiometer RDE/RRDE 上进行, 测试温度通过循环水系统控制在 $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3.2.1 循环伏安法

循环伏安法 (Cyclic voltammetry, CV) 是最常用于测量电化学反应过程参数的暂态方法之一。CV 测试使用的电解液为 0.1 M HClO_4 溶液, 测试前向溶液中鼓入高纯 N_2 约 30 min , 以除去溶解的 O_2 , 随后将 N_2 移出液面, 于 N_2 保护下进行电化学测试。CV 扫描的电位上限设为 1.0 V , 目的是尽量减小金属氧化对催化剂性能的影响。图 2.2 为典型的 Pt/C(E-tek) 催化剂在 0.1 M HClO_4 溶液中的典型 CV 曲线。图中可以分为三个区域: H 的吸/脱附区 ($0.05\sim 0.31\text{ V}$)、双电层区域 ($0.31\sim 0.60\text{ V}$) 和表面氧化物的形成和还原区域 ($>0.60\text{ V}$)。通过 CV 曲线中 H 脱附区面积 (图 2.2 中阴影部分), 即催化剂表面 H 溶出的总电量 Q , 由式 2-4 可估算催化剂的电化学

活性比表面积, 记为 $ECSA_H$, 单位为 $m^2 \cdot g^{-1}$ 。

$$ECSA_H = \frac{10^2 \cdot Q}{m \cdot C} \quad [2-4]$$

式中, Q 为实际反应电量, 单位 μC ; C 为 Pt 表面 H 溶出电量常数, 其值为 $210 \mu C \cdot cm^{-2}$; m 为电极表面上金属的质量, 单位为 μg 。

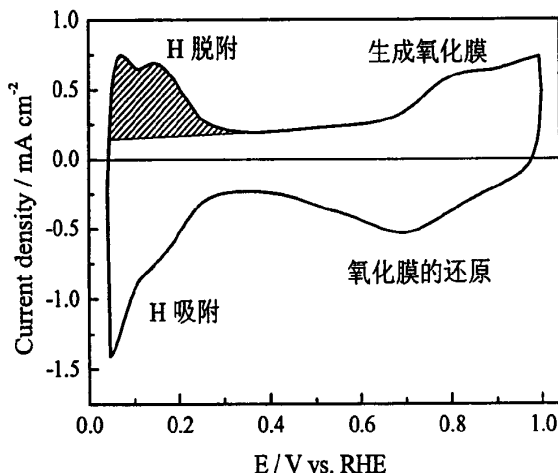


图 2.2 Pt/C(E-tek)催化剂在 0.1 M HClO₄ 溶液中的循环伏安曲线

2.3.2.2 CO 溶出伏安法

CO 可在 Pd 或 Pt 催化剂表面发生单分子层的吸附, 故可通过 CO 溶出伏安法 (CO stripping voltammetry) 来估算出催化剂的电化学活性面积。同时, CO 在催化剂表面的吸附对其表面原子结构敏感, 通过比较 CO_{ad} 氧化峰的相对位置和形状, 进而获得所研究催化剂的表面原子组成等相关信息。

在 CO 溶出伏安测试之前, 催化剂电极于除氧的 0.1 M HClO₄ 溶液中进行 CV 扫描 15 圈, 目的是为了消除杂质影响得到稳定的 CV 曲线。电极电位恒定在 0.05 V 下, 向溶液中通 CO 气体约 30 min, CO 在催化剂表面发生单分子层吸附, 紧接着向溶液中通入 N₂ 约 30 min 排除溶液中溶解的 CO。最后进行 CV 扫描, 催化剂表面的 CO_{ad} 被氧化溶出, 扫描速度为 $20 mV \cdot s^{-1}$ 。

由 CO_{ad} 氧化的起始电位和峰电位可以得知 CO 在催化剂表面吸附的强弱。另外, 通过 CO_{ad} 氧化峰的面积(同式 2-4), 假设 CO_{ad} 在 Pt/C 或 Pd-Pt/C 催化剂上溶出的电量常数为 $420 \mu C \cdot cm^{-2}$, 计算出电化学活性比表面积^[139], 记为 $ECSA_{CO}$, 单位为 $m^2 \cdot g^{-1}$ 。

2.3.2.3 旋转圆盘电极

旋转圆盘电极 (Rotating disk electrode, RDE) 是利用电极在旋转过程中, 电极表面的液体

由于粘性被带动发生切向流动，同时又由于离心力沿径向被抛出去（径向流动），而电极下方的液体垂直于表面向中心处不断补充（轴向流动），于是，在整个电极表面上形成均匀厚度的扩散层，从而获得均一的扩散电流密度。通过 RDE 进行线性扫描（LSV）测试，以评价催化剂在有/无甲醇存在的情况下电催化 ORR 的活性和抗甲醇能力，同时，根据不同转速下的极限扩散电流可以得到催化剂上 ORR 过程中所涉及到的电子数。

(a) 评价催化剂的 ORR 活性

采用 RDE，在 O_2 饱和的 0.1 M $HClO_4$ 溶液中进行 LSV 测试，扫描速度 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，电极旋转速度为 1600 rpm。ORR 极化曲线可分为动力学控制区、动力学和扩散混合控制区以及扩散控制区，由所得的 ORR 极化曲线中极化电位和半波电位的大小，判断出催化剂对 ORR 的活性。

具体地，通过比较催化剂在动力学控制区的电流大小来评价其电催化 ORR 的活性，论文中选择电位为 0.85 V 和 0.90 V 下计算催化剂的面积比活性（SA）和质量比活性（MA）的大小：

$$SA = \frac{10^{-1} \cdot I}{m \cdot ECSA_{CO}} \quad [2-5]$$

式中，SA 为催化剂的面积比活性，单位 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ；I 为某极化电位下的电流，单位 μA ；m 为催化剂质量，单位 μg ； $ECSA_{CO}$ 为由 CO_{ad} 氧化峰面积计算得到的催化剂电化学活性比表面积，单位 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

$$MA = \frac{I}{m} \quad [2-6]$$

式中，MA 为催化剂的质量比活性，单位 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ ；I 为某极化电位下的电流，单位 μA ；m 为电极上金属的质量，单位为 μg 。

(b) 评价催化剂的抗甲醇能力

由于甲醇渗透到阴极，在阴极侧造成“混合电位”，解决途径之一就是研发具有较高抗甲醇能力的电催化剂。衡量催化剂的抗甲醇能力主要从两个方面：

1) 根据催化剂对甲醇氧化的电催化活性，MOR 活性高则对应了低的抗甲醇能力。电解质使用 0.1 M $HClO_4$ + 0.5 M CH_3OH 溶液，扫描速度 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，比较甲醇的氧化电流大小。

2) 在 O_2 饱和的 0.1 M $HClO_4$ + 0.5 M CH_3OH 溶液，MOR 和 ORR 是一对竞争反应。首先由于甲醇的毒化，造成了 ORR 极化电位的提高，由极化电位的变化大小可以评估催化剂耐甲醇毒化的能力。另一方面，催化剂上发生 ORR 的同时也发生了 MOR，由甲醇氧化的峰值可以直观地判断出催化剂抗甲醇能力的强弱。

(c) 研究催化剂电催化 ORR 机理

在 O_2 饱和的 0.1M $HClO_4$ 溶液中，测量催化剂在不同转速下的 ORR 极化曲线，转速分别为 800、1200、1600、2000、2400 rpm。根据 Koutecky-Levich 方程（式 2-7 和 2-8），作出 I^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系曲线，由 K-L 曲线的斜率（1/B）可以直接计算出催化剂上 ORR 过程所涉及到的

电子数^[59,140]。

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad [2-7]$$

$$B = 0.62nFAD_{O_2}^{2/3}v^{1/6}C_{O_2} \quad [2-8]$$

这里, I 为实测的极限电流密度, I_k 为动力学电流密度, ω 为圆盘电极的转速, 常数 B 为 K-L 曲线的斜率。式 2-8 中, 溶液中 O_2 的扩散系数 $D_{O_2} = 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 溶液的粘度 $\nu = 8.93 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, HClO_4 溶液中溶解的氧浓度 $C_{O_2} = 1.18 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, F 为法拉第常数, A 为电极的几何面积 (0.0707 cm^2)。

2.3.2.4 旋转环盘电极

通常认为 O_2 在催化剂表面还原可能涉及到两种电化学反应途径, 即四电子途径和二电子途径, 其中 O_2 经两电子途径反应生成中间价态产物 H_2O_2 , 降低了 O_2 的利用率, 同时 H_2O_2 的存在会造成碳载体的腐蚀和质子交换膜的功能丧失, 故衡量 H_2O_2 的产量也是评估催化性能好坏的重要标准。常用旋转环盘电极 (Rotating ring-disc electrode, RRDE) 来研究 ORR 动力学规律, 即在盘电极上实现氧的还原过程, 而用环电极检测 (氧化) 在盘电极上生成并能进入溶液的中间产物 H_2O_2 。测试中, 环电极的电势维持在 1.4 V, 在盘上形成的 H_2O_2 径向液流通过圆环, 并在圆环上被氧化。由环电流和盘电流, 可以计算出 H_2O_2 产量比^[59]:

$$X_{H_2O_2} = 2 \frac{I_R / N}{I_D + I_R / N} \quad [2-9]$$

式中, I_R 为环电流, I_D 为盘电流, N 为收集因子 ($N=0.2$)。

由 H_2O_2 的产量百分数可以揭示 ORR 所经历的途径, 若 $X_{H_2O_2}$ 可忽略, 则表明催化剂上 ORR 沿四电子途径进行, 否则 ORR 同时经历二电子途径。

2.3.2.5 加速耐久性测试

加速耐久性测试 (Accelerated durability test, ADT) 是通过在含氧的酸性介质中高电位循环扫描加速催化剂及其载体的氧化, 催化剂颗粒发生溶解或者迁移聚集, 进而衡量催化剂的长程稳定性。实验中采取在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中, 电位从 0.6 V 到 1.2 V 循环伏安扫描 3000 圈, 比较加速耐久性测试前/后催化剂 ORR 性能发生的变化。

2.3.2.6 单电池性能测试

采用实验室自制的催化剂作为 DMFC 的阴极催化剂, 模拟真实电池运行环境下评价催化剂在电池中的性能。单电池测试使用被动式 DMFC 装置, 将涂好催化剂的膜电极夹在两片双极板之间, 电极的活性面积为 4 cm^2 , 由 Arbin FCT 测试系统得到 DMFC 的极化曲线。

第三章 络合还原法制备 Pd-Pt 纳米合金催化剂及其对氧还原反应的电催化

尽管 DMFC 在理论上具有较高的功率密度和良好的应用前景,但目前其性能离商业化的要求仍有较大的差距。对于阴极催化剂主要受以下问题制约:一是高的 Pt 使用量和缓慢的氧还原反应动力学过程,二是甲醇易透过质子交换膜从阳极扩散到阴极,导致 ORR 极化电位增大。因此,研制一种低 Pt、高 ORR 活性且抗甲醇的电催化剂是当前 DMFC 阴极催化剂研究的一个热点。

Pd 和 Pt 具有相似的结构和电化学性质,在酸性介质中较为稳定,且相对于 Pt 来说, Pd 的地球储量较为丰富。更重要的是, Pd 在酸性介质下对甲醇没有活性,因此具有很好的抗甲醇性能,其被认为是潜在的 Pt 替代催化剂材料。虽然 Pd 也具有较好的 ORR 电催化活性,但它对 ORR 的活性仍要比 Pt 的低很多。研究人员尝试通过向 Pd 中添加第二种元素形成合金,改变 Pd 的原子间距或电子结构,削弱含氧物种 (-O, -OH 等)在 Pd 表面的吸附强度,提高其对 ORR 的电催化活性。对 Pd-M (Co, Fe, Cr 等)合金的研究表明^[141-143],合适原子比的 Pd-M 催化剂对 ORR 的电催化活性接近或者甚至超过了商业化的 Pt/C 催化剂。尽管 Pd-M 合金催化剂得到了广泛地研究,但是其对 ORR 的活性和稳定性仍普遍低于 Pt/C 催化剂。过渡金属易从合金中溶出,造成催化剂性能和 Nafion 膜功能丧失,无法满足燃料电池真正实用化的要求。

因此新型的 Pd-Pt 合金催化剂受到了广泛关注,不仅因为它具有很好的 ORR 性能和优异的抗甲醇能力,而且 Pd-Pt 合金催化剂在一定程度上避免了过渡金属合金催化剂在电池的运行环境下极不稳定的问题。相对于 Pt 催化剂而言, Pd-Pt 合金可大量减少 Pt 的使用量,降低了电池的催化剂成本。Wang W. M. 等^[144]采用多元醇法制得了 Pd 基的 Pd-Pt 催化剂, RDE 测试表明 Pd₃Pt/C 催化剂具有最高的 ORR 活性,同时表现出一定的抗甲醇能力。Cho 等^[145]报道了由 Pd-Pt/C 作为阴极催化剂的单电池性能与商业化 Pt/C 催化剂的性能相当。

通常,催化剂的合成途径直接影响了催化剂颗粒的形貌、尺寸和分散度,决定了催化剂的电催化活性。对二元体系,由于各金属离子的还原速率不同,较易还原的金属率先被还原出来,造成了合金成分的不均一。Chen Y. 等^[146]利用 H₂PtCl₆ 和 THF 形成络合物,使 Pt 离子的还原电位负移至 RuCl₃ 的还原电位附近,制备出来的 Pt-Ru 粒子合金化程度较高,平均粒径较小。Li X. W. 等^[147]采用 NH₄F 作为络合剂络合 Pd 和 Co 离子, NaBH₄ 还原后得到不同原子比的 Pd-Co/C 催化剂。相对于文献中报道的 Pd-Co/C 催化剂,采用该方法所得的催化剂粒径较小, Pd-Co/C 催化剂的粒径随着 Co 含量的增加而减小。

对于 Pd-Pt 催化剂,为了获得高的 ORR 活性和抗甲醇效果, Pd-Pt 粒子应具有粒径小、分

布均匀且高合金化的特征。本章提出了采用柠檬酸钠作为络合剂，与 Pd 和 Pt 离子形成柠檬酸钠的络合物，再经多元醇法共还原 Pd、Pt 离子得到碳载 Pd-Pt 合金催化剂。对所得的 Pd-Pt/C 催化剂进行 TEM、XRD 等物理表征，以及电催化 ORR 活性和抗甲醇性能的评价；探讨催化剂的合金组成、原子间距与其电催化 ORR 性能之间的“构-效”关系。此外，还研究了不同温度热处理对催化剂的结构、颗粒尺寸以及 ORR 性能的影响。

3.1 Pd-Pt/C 合金催化剂的制备

不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂是由柠檬酸钠络合 Pd、Pt 离子后，再经乙二醇还原制得。具体制备过程如下：

1) 称取一定量的 PdCl_2 和 Na_2PtCl_6 溶于含有柠檬酸钠的乙二醇溶液中，该混合溶液于室温下持续搅拌 12 h。图 3.1 示出了有/无添加柠檬酸钠的 PdCl_2 和 NaPtCl_6 溶液的 UV-vis 吸收谱。由图可以看出，添加柠檬酸钠后 PdCl_2 和 NaPtCl_6 溶液的 UV-vis 吸收峰（曲线 b）的位置均发生了变化。在 256 nm 处， PdCl_2 -EG 溶液中出现了一新的吸收峰，这应当是 Pd 离子与柠檬酸钠所形成的络合物的特征谱峰^[148]，而 Na_2PtCl_6 -EG 溶液在 292 nm 处的吸收峰对应于 Pt 离子与柠檬酸钠的络合物的特征谱峰，这说明了柠檬酸钠与 Pd 和 Pt 离子之间形成了络合物^[149]。

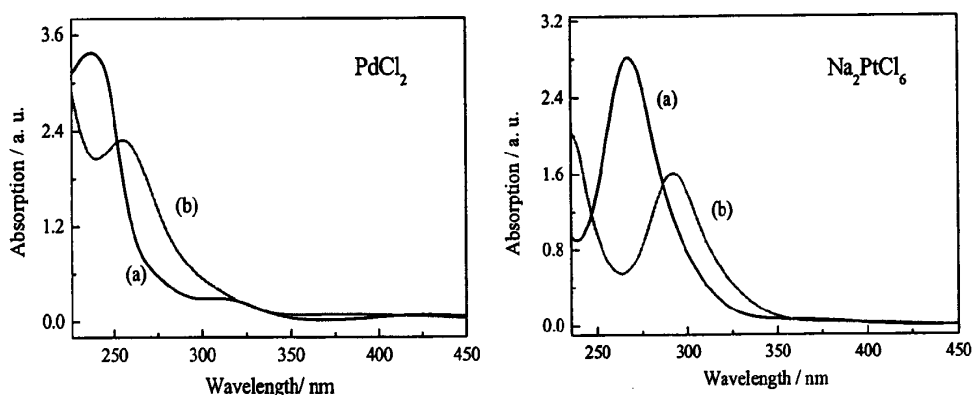


图 3.1 (a)不含和(b)含柠檬酸钠的 PdCl_2 和 NaPtCl_6 溶液的 UV-vis 吸收谱

2) 使用 NaOH-EG 调节反应溶液的 pH 值至 9~10，然后加入一定量的 XC-72R（金属载量为 20 wt.%），超声分散均匀。在 N_2 保护下，上述混合溶液油浴加热到 140 $^\circ\text{C}$ ，反应 4 h 后，缓慢冷却至室温，反应产物经大量超纯水洗涤、抽滤，并于 70 $^\circ\text{C}$ 真空干燥得到 Pd-Pt/C 催化剂。此外，按相同实验条件分别制得 Pd/C 和 Pt/C 催化剂用于和 Pd-Pt/C 催化剂作对比。

3.2 Pd-Pt/C 合金催化剂的物理表征

图 3.2 为 Pd/C、Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂的 XRD 图谱。图中于 24.8 $^\circ$ 处显示的衍射峰对应于 XC-72 碳的 C(002)晶面，其它峰分别对应于(111)，(200)，(220)和(311)晶面，这表明 Pd-Pt/C 催

化剂以单相的面心立方 (*fcc*) 结构形式存在。如图 3.2 所示, Pd-Pt/C 催化剂的(111)晶面衍射峰的位置均介于 Pd/C 和 Pt/C 催化剂所对应的衍射峰之间, 随着催化剂中 Pd 含量的增加, 其衍射峰的位置逐渐向大角度方向偏移, 亦即 Pd-Pt 合金的晶格常数逐渐减小, 表明 Pd-Pt/C 催化剂具有很高的合金化程度, 这可归因于柠檬酸钠的络合作用。经柠檬酸钠络合后, 改变了 Pd、Pt 离子的还原电位, 实现了 Pd、Pt 离子与柠檬酸钠的络合物的共还原, 从而得到合金化程度较高的 Pd-Pt 催化剂。

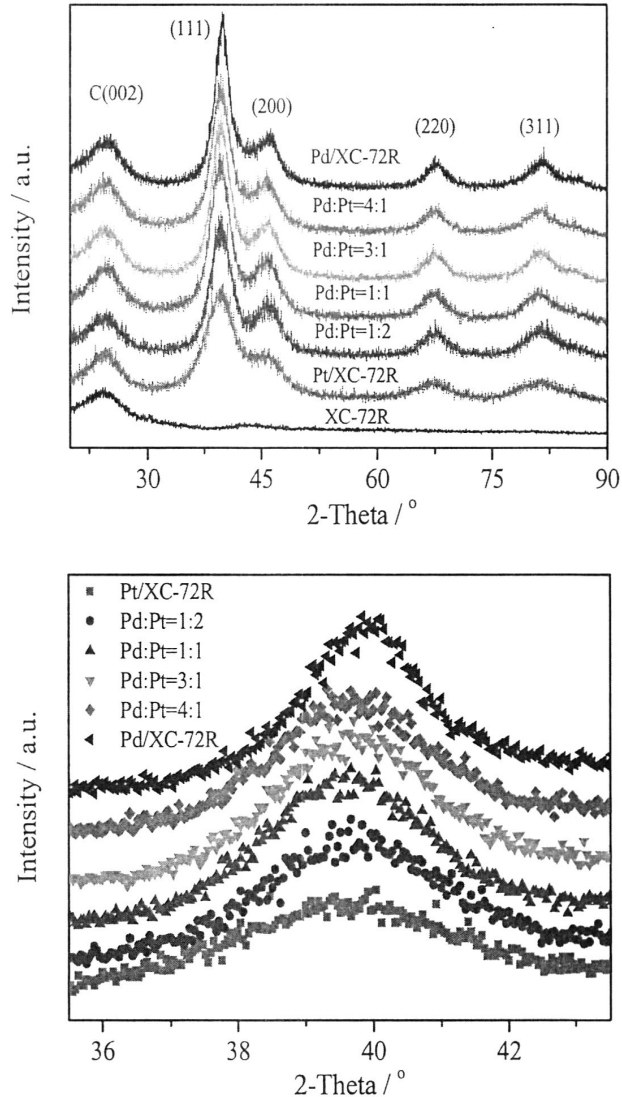


图 3.2 不同原子比的 Pd-Pt 合金催化剂的 XRD 图谱

采用线宽法, 选择不受碳载体和其他衍射峰干扰的(220)晶面衍射峰, 根据 Scherrer 公式可计算出 Pd-Pt/C 催化剂的平均粒径, 并由此粒径计算出各催化剂的理论比表面积, 列于表 3.1。由表 3.1 可知, 各不同 Pd/Pt 原子比的 Pd-Pt/C 催化剂具有相近的颗粒尺寸, 其平均大小在 2.8 nm 左右。

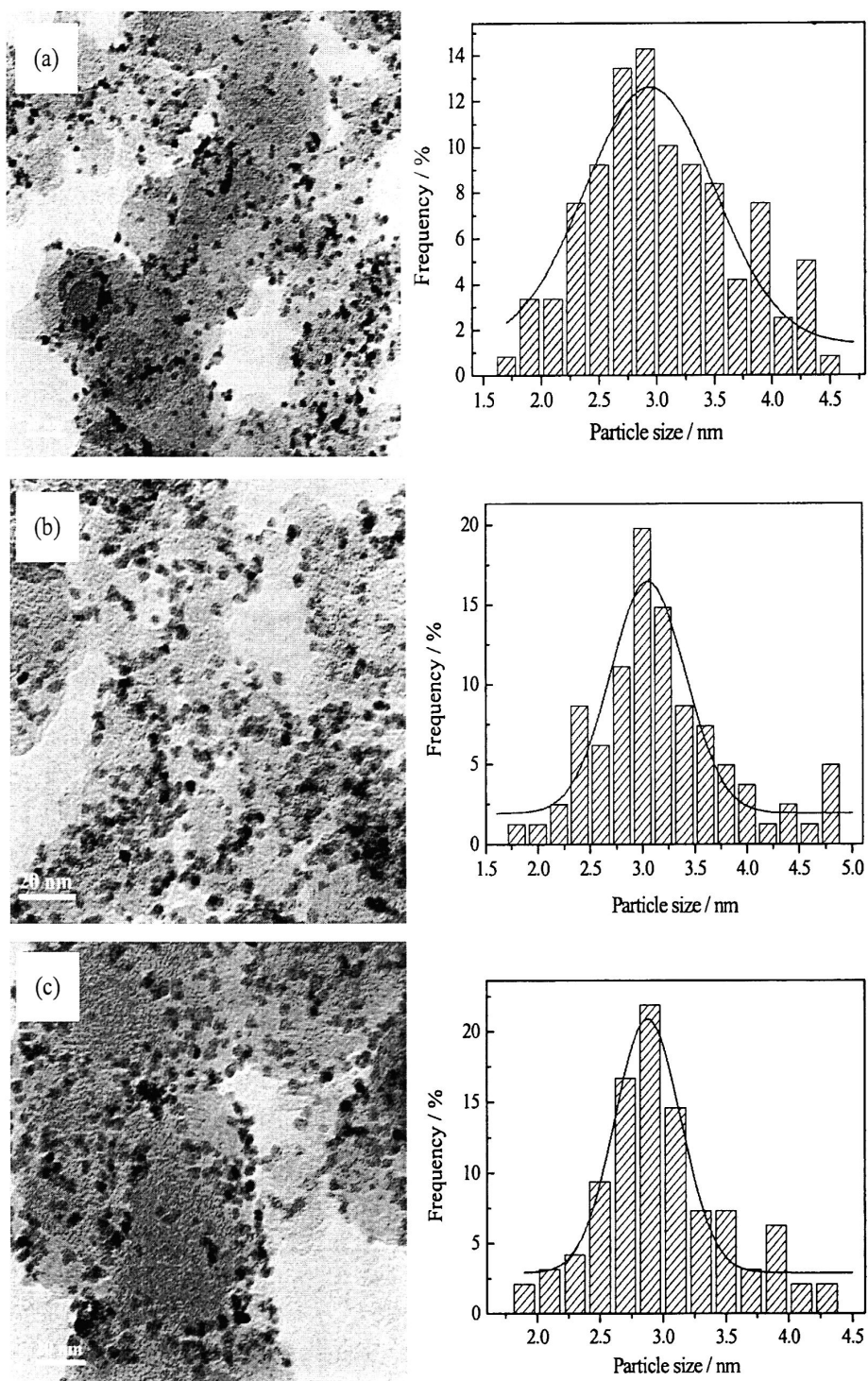


图 3.3 Pd-Pt 合金催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图

(a) Pd:Pt=1:1; (b) Pd:Pt=3:1; (c) Pd:Pt=4:1

表 3.1 Pd/C、Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂的相关参数

Sample	Particle size / nm	$S_{XRD} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$ECSA_{CO} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	CO oxidation peak / V	SA @0.90 V / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	SA @0.85 V / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Pt/XC-72R	2.4	116.55	62.07	0.739	3.54	24.6
Pd:Pt=1:2	2.7	114.26	40.08	0.745	6.27	39.7
Pd:Pt=1:1	2.8	118.29	42.45	0.787	3.64	29.5
Pd:Pt=3:1	2.9	132.75	48.64	0.832	1.01	17.5
Pd:Pt=4:1	2.8	143.14	54.34	0.838	2.14	12.0
Pd/XC-72R	3.0	166.67	42.13	0.860	2.13	1.7

图 3.3 为不同原子比的 Pd-Pt 合金催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图, 由图可以看出, 各原子比的 Pd-Pt 催化剂中金属颗粒都较均匀地分布在碳载体上, 而无明显聚集。柠檬酸钠与 Pd 和 Pt 离子之间形成络合物, 降低了 Pd 或 Pt 离子的还原电位, 从而有利于获得粒径较小且分布较窄的 Pd-Pt/C 合金催化剂。这里, 柠檬酸钠不仅作为络合剂也是稳定剂, 它的存在有助于稳定金属纳米粒子, 减小其聚集长大。

统计超过 200 个纳米粒子可估算出 Pd-Pt 纳米粒子的平均直径大约为 $2.8 \pm 0.2 \text{ nm}$ ($\text{Pd}_1\text{Pt}_1/\text{C}$), $2.9 \pm 0.3 \text{ nm}$ ($\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{C}$) 和 $2.8 \pm 0.5 \text{ nm}$ ($\text{Pd}_4\text{Pt}_1/\text{C}$), 这与 XRD 计算的结果相吻合。另外, 由粒径分布图可知, 纳米粒子的分布范围较窄。可见, 柠檬酸钠络合还原法可制备出粒径细小、且高分散的纳米合金催化剂。

3.3 Pd-Pt/C 合金催化剂的电化学性能研究

电化学测试前, 先循环伏安扫描 15 圈, 去除催化剂表面的吸附物以及 Nafion 溶液中的杂质, 以便获得稳定的 CV 曲线。通过向电解质溶液中通入 CO, 使 CO 在催化剂表面饱和和吸附, 随后鼓入 N_2 去除溶液中溶解的 CO, 再进行 CV 扫描。图 3.4 显示了 Pd/C、Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线。在第一圈正扫时, H 区完全被抑制, 说明 CO 在催化剂表面饱和和吸附; 而第二圈正扫时, 出现了 H 区, 而且并未出现 CO_{ad} 的氧化峰。也就是说, 溶液中的 CO 完全被去除, 图中所示的氧化峰为 Pd-Pt 催化剂表面吸附 CO_{ad} 的氧化。如图所示, CO_{ad} 在 Pd-Pt 纳米颗粒上只呈现了单一的氧化峰, 说明 Pd-Pt 合金中 Pd 和 Pt 原子对 CO_{ad} 氧化存在一种协同作用, 而非在 Pd 和 Pt 位上的 CO_{ad} 各自发生氧化。图中 Pd-Pt/C 催化剂上 CO_{ad} 的起始氧化电位和氧化峰电位均介于纯 Pd/C 和 Pt/C 催化剂上 CO_{ad} 的氧化电位之间, 且随着合金中 Pd 含量的增加向高电位方向偏移, 即 Pd-Pt/C 催化剂上 CO 的吸附强度随 Pd 含量依次增大: $\text{Pt/C} < \text{Pd}_1\text{Pt}_2/\text{C} < \text{Pd}_1\text{Pt}_1/\text{C} < \text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{C} < \text{Pd}_4\text{Pt}_1/\text{C} < \text{Pd/C}$ 。Pd-Pt 合金催化剂中, 电子由 Pd 向 Pt 发生转移, 导致 Pt-CO 吸附键增强, 相反 Pd-CO 的吸附键减弱, 故这解释了 Pd-Pt/C 催化剂对 CO 的吸附强度

依次随着 Pd/Pt 原子比呈现规律地变化。

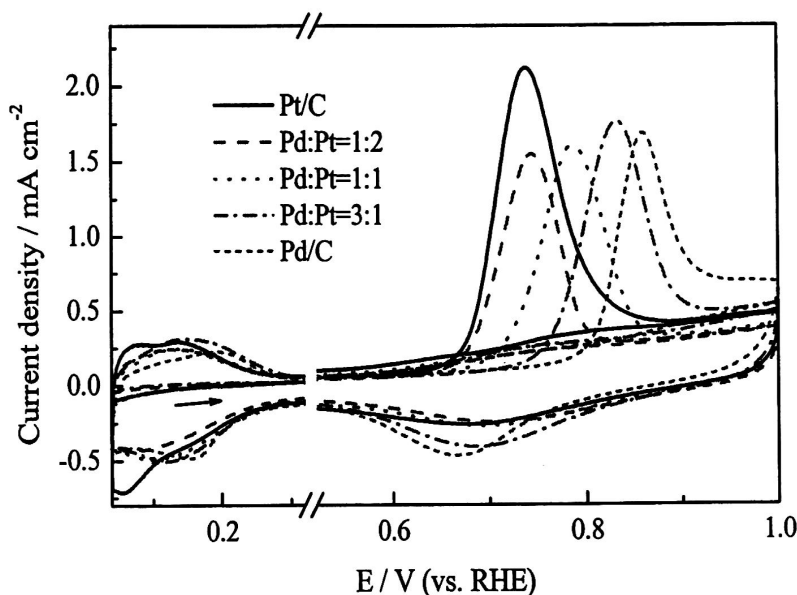


图 3.4 Pt/C、Pd/C 和不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线

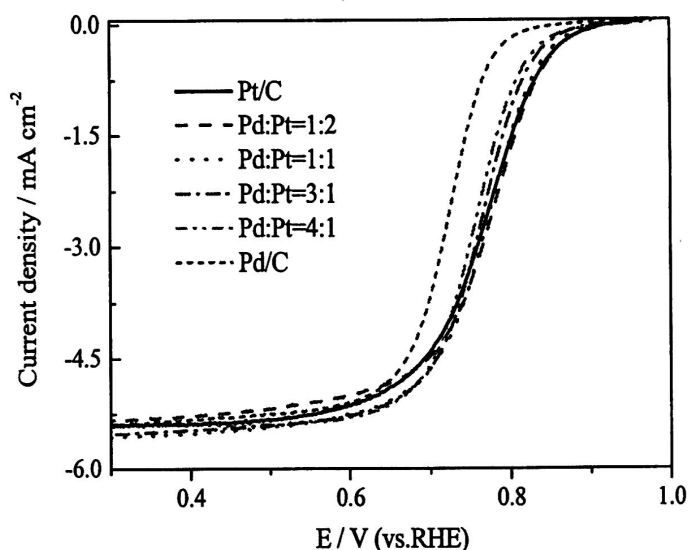


图 3.5 不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M $HClO_4$ 溶液中的 LSV 曲线 (扫速: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 转速: 1600 rpm)

由于氢原子极易溶入 Pd 晶格内部, 使用 H 区面积计算得到的电化学活性比表面积 ($ECSA_H$) 与实际偏差较大, 故采用 CO_{ad} 氧化峰面积来计算 $ECSA_{CO}$ 。同式 2-4, 假设 Pd-Pt 催化剂表面 CO_{ad} 氧化电量常数为 $420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 通过积分 CO_{ad} 氧化峰的面积可计算得到各不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂的 $ECSA_{CO}$ 值, 见表 3.1。随着合金中 Pd 含量的增加, Pd-Pt/C 催化剂的 $ECSA_{CO}$

不断增大, 分别为 40.08、42.45、48.64 和 54.34 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Pd 的密度约为 Pt 的一半, 在相同金属负载量和相似催化剂粒径的情况下, 随着 Pd 含量的增加, 单位质量下的 Pd-Pt 粒子数更多, 亦即更多的活性位点。

Pd/C、Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中电催化 ORR 的极化曲线如图 3.5 所示, 其 ORR 活性按以下顺序递减: $\text{Pd}_1\text{Pt}_2/\text{C} > \text{Pt}/\text{C} \geq \text{Pd}_1\text{Pt}_1/\text{C} > \text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{C} > \text{Pd}_4\text{Pt}_1/\text{C} > \text{Pd}/\text{C}$, 如在 0.85 V 下各催化剂的 ORR 质量比活性分别为 15.91、15.52、15.27、8.52、6.50 和 0.71 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。相比于 Pd/C 催化剂, Pd-Pt 合金催化剂对 ORR 活性均有明显的提高, ORR 的极化电位与 Pd-Pt/C 催化剂中 Pt 含量成正相关。需要强调的是, $\text{Pd}_1\text{Pt}_2/\text{C}$ 催化剂表现出优于 Pt/C 催化剂的 ORR 活性。由 XRD 和 TEM 测试结果表明各不同原子比的 Pd-Pt/C 催化剂具有相似的粒径, 故可排除催化剂颗粒尺寸对 ORR 活性的影响, 因此 $\text{Pd}_1\text{Pt}_2/\text{C}$ 催化剂相对较高的 ORR 活性可解释为最优化的合金组成和 Pd-Pt 原子间的协同作用。

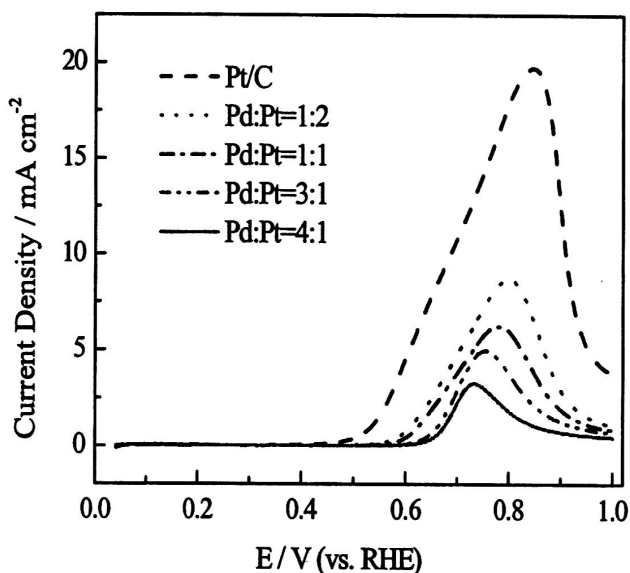


图 3.6 Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂在 0.1 M HClO_4 + 0.5 M CH_3OH 溶液中的 LSV 曲线

众所周知, 甲醇易透过 Nafion 膜到达阴极, 在阴极催化剂上同时发生氧还原和甲醇氧化反应, 严重降低电池的性能和甲醇的利用率。解决该问题的方法之一是研制对 ORR 具有较好选择性的电催化剂, 即催化剂对氧还原是高活性的, 而对甲醇氧化无活性或活性很低。图 3.6 为自制的 Pd-Pt/C 催化剂对甲醇电催化氧化的线性扫描测试。由图可以看出, Pd-Pt/C 催化剂上甲醇的电催化氧化峰与 Pt/C 催化剂相比降低了很多, 且甲醇氧化的起始电位和峰电流大小与 Pt 含量成正比。合金催化剂中 Pd 含量越高, 其对甲醇的电催化作用愈不明显, 也即耐甲醇能力随 Pd 含量增多而渐强。

图 3.7 显示的为 Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 + 0.5 M CH_3OH 溶液中的线性扫描曲线 (扫速: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 转速: 1600 rpm), 这更直接地展示了 Pd-Pt 合金催化剂在甲

醇存在的情况下的 ORR 行为。与在不含甲醇的 0.1 M HClO₄ 溶液中的 LSV 曲线(图 3.5)相比, 氧还原的起始电位发生了负移, ORR 过电位的增加是由于 ORR 和 MOR 竞争反应的结果。Pt/C 催化剂在含甲醇的溶液中, ORR 的过电位较无甲醇存在的情况下增加了约 215 mV, 出现了强烈的甲醇氧化峰。而 Pd-Pt/C 催化剂对 ORR 的过电位损失较小, 且随着合金中 Pd 含量的增加, 甲醇的氧化峰愈不明显。究其原因, 甲醇分子必须在至少 3 个相邻的 Pt 活性位上才能发生吸附、氧化, 而 Pd 在酸性介质中对甲醇的吸附和氧化呈非活性的; 由于 Pd-Pt 合金化后, Pd 的存在稀释了 Pt 活性位, 甲醇在 Pd-Pt 合金催化剂上发生电催化氧化反应所能够获得 3 个相邻活性位的几率较小, 所以 Pd-Pt/C 催化剂在甲醇溶液中表现出很好的 ORR 选择性。

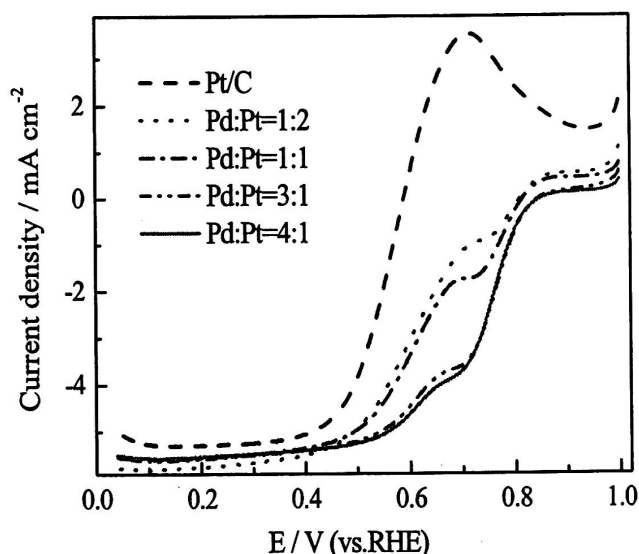


图 3.7 Pt/C 和 Pd-Pt/C 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ + 0.5 M CH₃OH 溶液中的 LSV 曲线(参数同图 3.5)

3.4 催化剂结构与性能间的“构-效”关系

为了进一步研究 Pd-Pt 合金催化剂电催化 ORR 活性与其结构的关系, 图 3.8 示出了不同 Pd/Pt 原子比的 Pd-Pt/C 催化剂分别于 0.90 V 和 0.85 V 下的面积比活性(SA)随 Pd 含量及原子间距的变化趋势。由图可见, Pd-Pt/C 催化剂的面积比活性和原子间距随 Pd 含量的变化趋势几乎一致; 当 Pd/Pt 原子比为 1:2 时, 对应的原子间距为 0.2782 nm, Pd₁Pt₂/C 催化剂对 ORR 具有最高的面积比活性。

据文献报道, Norskov 等^[150-151]首先提出了金属催化剂的电催化活性与其 d 带中心位置(ϵ_d)关系模型。随着金属 d 带中心位置上移, 在其费米能级上出现了空的反键轨道, 使得小分子在其表面的吸附增强; 反之, 金属 d 带中心位置下移, 越有利于小分子的脱附, 从而提高了金属催化剂的催化活性。如 Adzic 等^[13,57,94,152]通过 Pt 置换 Cu_{UPD} 单层得到了单原子层 Pt 电极。由于

单层 Pt 原子与基体的晶格不匹配, 在表层中产生了压应力或张应力, 造成金属 d 带中心位置偏移。因此, 不同基体上的 Pt 单层对 ORR 活性的变化趋势服从: 压应力导致 Pt 原子的 d 带中心位置下移, 对应于弱的 Pt-O 吸附能, 从而有利于 Pt 上 ORR 的进行; 张应力对应于强的 Pt-O 吸附能, 阻碍了氧分子的进一步吸附还原。Tegou 等^[153]在玻碳电极上沉积了 Pt 和 Au 包覆 Fe、Co、Ni 和 Pb 的金属颗粒, 研究了其对 ORR 的性能。作者认为 Pt 和 Au 壳层对 ORR 的电催化活性与其 d 带中心位置相关, 这是由于金属 d 带中心位置的下移减弱了含氧化物 (-O、-CO、-OH 等) 的吸附。

据此, 就 Pd-Pt/C 催化剂而言, Pd-Pt 合金化改变了原子间距, 导致金属 Pt 的 d 带中心位置发生轻微的下移, 这对提高其电催化 ORR 活性有利。Li H.Q.等^[154]发现了 Pt_3Pd_1/C 催化剂的 ORR 性能明显优于 Pt/C 催化剂, 并通过密度泛函理论 (DFT) 计算认为电子由 Pd 的 d 轨道向 Pt 的 s 和 p 轨道发生转移。本工作中, 通过络合还原法制备了 Pd-Pt 合金催化剂, 由于 Pd 和 Pt 原子的晶格不匹配, 引起 Pd-Pt 原子间距的减小和 Pt 原子 d 带中心位置的下移, 从而提高了其电催化 ORR 的性能。在所研究的催化剂中, Pd_1Pt_2/C 催化剂对应于最佳的合金组成。

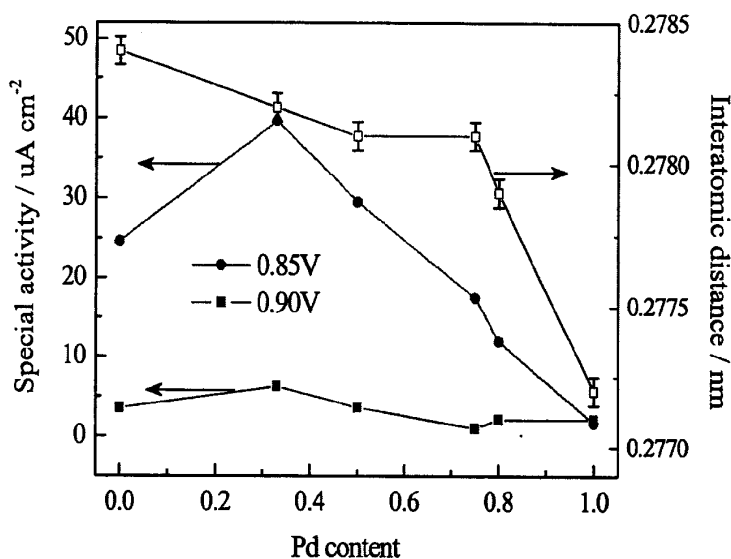


图 3.8 Pd-Pt/C 催化剂的面积比活性 (SA) 随 Pd 含量及原子间距的变化趋势

3.5 热处理过程对 Pd_1Pt_1/C 催化剂的影响

选择 Pd_1Pt_1/C 催化剂, 在 N_2 保护气氛下热处理 2 h, 研究热处理过程对合金催化剂的尺寸、粒子分布和微观结构的改变, 以及各热处理温度对催化剂的 ORR 性能的影响。

图 3.9 为经不同温度热处理的 Pd_1Pt_1/C 催化剂的 XRD 图谱。图中 24° 左右的衍射峰对应于 XC-72 碳的 C(002)晶面, 其他位于 40° 、 46° 、 67° 和 80° 附近的衍射峰分别对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面。由图可以看出, 随着热处理温度的升高, Pd-Pt/C 催化剂的衍射峰强

度逐渐增强，这对应于催化剂颗粒的粒径随热处理温度升高而增大。选取(220)晶面衍射峰，利用 Scherrer 方程计算出 Pd₁Pt₁/C 催化剂的粒径，按热处理升温顺序依次为 2.8、3.4、4.0 和 4.9 nm。

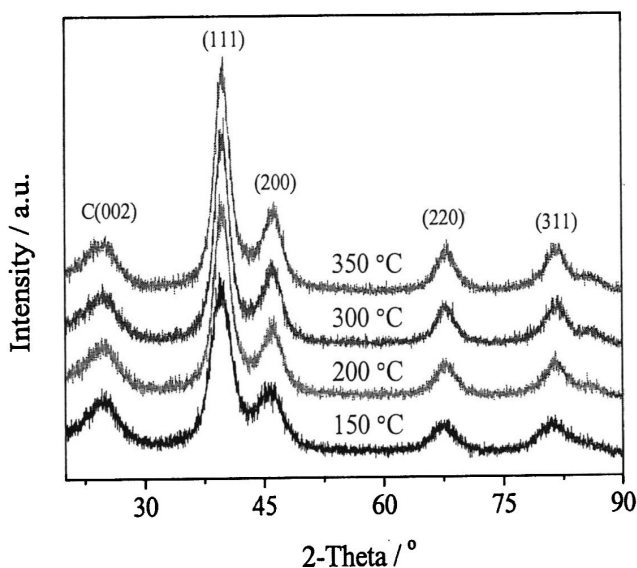


图 3.9 不同温度热处理后 Pd₁Pt₁/C 催化剂的 XRD 图谱

Pd₁Pt₁/C 催化剂经 200 °C 热处理后的 TEM 照片和粒径分布如图 3.10 所示。可以看出，经 200 °C 热处理后，Pd-Pt 纳米颗粒发生了迁移长大，由热处理前的 2.8 nm（见图 3.3(a)）长大至 3.5 nm。因此，为了避免 Pd-Pt 粒子的过分生长，必须选择合适的热处理温度。热处理后，催化剂结晶度提高，颗粒内部的缺陷得到弥合，原子排列更加接近于平衡状态，这些势必影响了其对 ORR 的电催化性能。

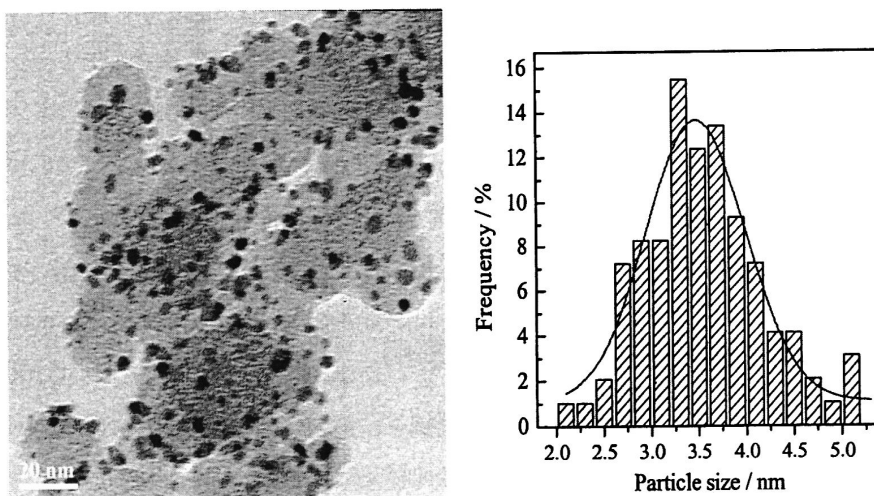


图 3.10 Pd₁Pt₁/C 催化剂经 200 °C 热处理后的 TEM 照片及其粒径分布

图 3.11 为经不同温度热处理的 Pd₁Pt₁/C 催化剂在 0.1 M HClO₄ 溶液中的 CV 曲线。热处理

过程对催化剂的 CV 曲线形状没有影响。相对于 Pd₁Pt₁/C-150 催化剂, 经更高温热处理后的 Pd₁Pt₁/C 催化剂发生氧化的起始电位正移; 在负扫时, 催化剂表面吸附的含氧化物 (-OH 等) 的脱附峰电位变正, 即对应于减弱的吸附强度, 从而有利于氧还原反应的进行^[155]。

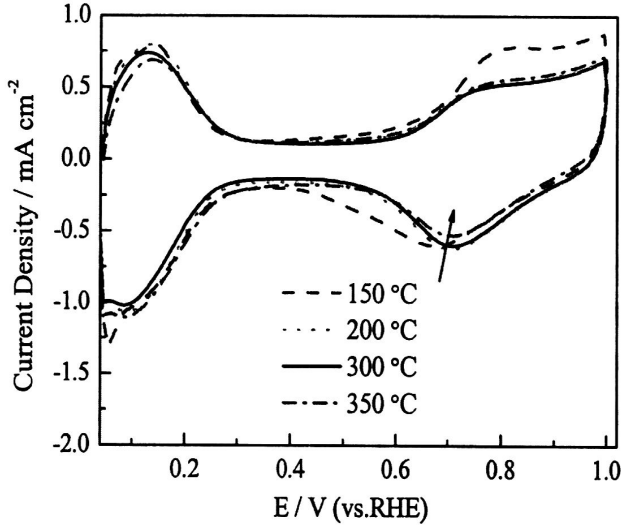


图 3.11 不同温度热处理的 Pd₁Pt₁/C 催化剂的 CV 曲线

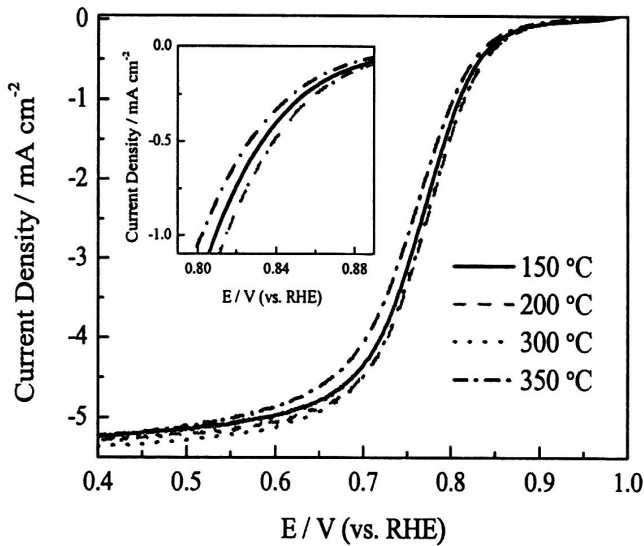


图 3.12 不同温度热处理的 Pd₁Pt₁/C 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中的 LSV 曲线

采用旋转圆盘电极对经不同温度热处理的 Pd₁Pt₁/C 催化剂进行 ORR 性能评价。图 3.12 为不同温度热处理后的 Pd₁Pt₁/C 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中的 ORR 极化曲线, 随着热处理温度的升高, Pd₁Pt₁/C 催化剂的 ORR 活性先增大后减小: Pd₁Pt₁/C-200 ≈ Pd₁Pt₁/C-300 > Pd₁Pt₁/C-150 > Pd₁Pt₁/C-350。热处理过程对催化剂 ORR 性能的影响可归纳成以下几个方面: (1) 热处理过程影响了其表面原子排布, 更接近于平衡态; (2) 为了降低表面能, 纳米粒子在热处

理过程中倾向于发生聚集长大。因此，可以通过不同的热处理温度来调变粒子的大小。文献报道称^[66]，合适的晶粒尺寸（3.5 nm 左右）的纳米颗粒对 ORR 的活性最高。当热处理温度过高时，催化剂颗粒长大过快，导致了其对 ORR 的质量比活性降低。（3）热处理有助于去除催化剂制备过程中残留在纳米颗粒表面的吸附物，从而暴露出活性位点，ORR 电催化性能得到提高。

3.6 本章小结

1) 采用柠檬酸钠络合 Pd、Pt 离子，改变它们的还原速率，从而实现了 Pd-Pt 离子的共还原。TEM 和 XRD 结果表明催化剂颗粒均匀地分布在碳载体表面、且粒径细小，所得的 Pd-Pt/C 催化剂为单相的 *fcc* 结构，具有很高的合金化程度。

2) 相对于 Pd/C 催化剂而言，Pd-Pt/C 催化剂表现出了较高的 ORR 性能。当 Pd:Pt=1:2 时，Pd₁Pt₂/C 催化剂的 ORR 活性与 Pt/C 催化剂相当，这可归因于最优化的合金组成和电子效应。同时，自制的 Pd-Pt/C 催化剂在甲醇存在的条件下具有很好的 ORR 选择性，且随着合金中 Pd 含量的增加，对甲醇的电催化氧化作用愈不明显。

3) 探讨了 Pd-Pt/C 催化剂中 Pd 含量与其 ORR 面积比活性、原子间距之间的联系，可知，ORR 面积比活性与原子间距成正相关。由于 Pd 和 Pt 原子的晶格不匹配，调变了金属原子间距和 *d* 带中心位置，从而提高了其电催化 ORR 性能。

4) 对 Pd₁Pt₁/C 催化剂在不同温度下进行热处理，研究热处理过程对其催化活性的影响。经热处理后，Pd₁Pt₁/C 催化剂的粒径增大。随着热处理温度的升高，其 ORR 活性先增大后减小，故存在一个最佳的热处理温度。

5) 柠檬酸钠络合还原法是一种高效、步骤简单的合成途径，它可被用于大量制备其它金属合金催化剂。

第四章 Pt 表面修饰 Pd/C 催化剂的制备及其电催化氧还原性能研究

Pd 和 Pt 具有相似的原子结构和电子性质,且价格较 Pt 低,其作为氧还原电催化剂表现出了良好的电催化性能,然而相对于 Pt 催化剂,Pd 对 ORR 电催化过程仍表现出活性不足。为了提高其催化活性,一方面,由 Pd 与其他金属形成合金,如第三章所述,改变其电子结构、原子间距等,来调变氧物种在催化剂表面原子上的吸附强度,较强的吸附能有利于氧分子在催化剂表面的解离吸附,而较弱的吸附能则有利于中间产物的移除;另一方面,主要是通过 Pd 基体上修饰活性较高的 Pt,提高了 Pd 催化剂的 ORR 活性,其电催化性能甚至优于 Pt 催化剂。对于 Pd@Pt 催化剂增强的 ORR 性能,可归因于 Pd-Pt 间的电子效应和核-壳结构所引起的应力效应。Pd_{core} 对 Pt_{shell} 原子的 d 带位置进行了微调,减弱了含氧化物 (-O、-OH 等)对 Pt 活性位点的毒化。

Zhang J.等^[92]采用 Pt 离子置换 Pd 基体上欠电位沉积 (UPD) 的 Cu,研究 Pd@Pt 对 ORR 的动力学过程。与 Pt 相比,Pd(111)@Pt 和 Pd@Pt 表现出了增强的 ORR 性能。沉积于 Pd 基体上的 Pt 单原子层对 -OH 的吸附强度减弱,这可能是由于表面粗糙化和低原子配位数。类似地,Choi Insoo 等^[156]报道了 Pd@Pt 的 ORR 活性高于商业化的 Pt/C 催化剂。Yang J.H.等^[140]在 Pd 粒子表面置换沉积一层 Pt 原子,得到了 Pd@Pt/C 催化剂。当 Pd/Pt 的原子比例为 7:3 时,Pd@Pt/C 催化剂的 ORR 活性优于 Pt 载量为其两倍的 Pt/C,且表现出一定的抗甲醇能力。

通常,置换反应是基于 Pt 比 Pd 具有更高的氧化还原电位,电位较高的 Pt 被基体的 Pd 置换出来。然而,这一过程必然导致了 Pd_{core} 原子的流失,不易控制 Pd_{core} 的粒子大小和 Pt_{shell} 层原子的厚度,且不能大规模地用于 Pd@Pt 催化剂的制备。因此,通过两步还原法实现 Pt 原子在 Pd_{core} 上外延生长显得更有优势。

本章中尝试使用少量的 Pt 表面修饰 Pd 纳米颗粒,由于 Pt 和 Pd 相近的晶格常数,故认为 Pt 优先在 Pd 基体上外延生长,从而获得 Pt 原子簇表面修饰的 Pd/C 催化剂,以期提高 Pd/C 催化剂的电催化活性。这里,通过对 Pd/C 催化剂表面修饰少量的 Pt 原子,也是在维持催化活性的同时降低催化剂成本的一种有益尝试。

4.1 Pt 表面修饰 Pd/C 催化剂的制备

Pt 表面修饰 Pd/C 催化剂的制备过程分为两步,首先合成出 Pd/C 催化剂,随后化学还原出 Pt 原子在 Pd 颗粒表面进行修饰。具体操作过程如下:

- 1) 称取一定量的 Pd(acac)₂、XC-72R 碳置于三颈烧瓶中,加入 50 mL 的乙二醇,超声、

搅拌均匀得到分散很好的浆液。整个反应过程在 N_2 保护下，将混合物油浴加热至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ ，并恒温 4 h ，反应结束后随油浴冷却至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。在冷却过程中，持续向反应容器内鼓入 N_2 以防止空气进入。

2) 向上述反应产物溶液中，加入一定量的 $Pt(acac)_2$ ，控制 Pd、Pt 的摩尔比分别为 5:1、7:1 和 9:1；混合溶液持续搅拌 2 h ，目的是使 $Pt(acac)_2$ 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下溶解于乙二醇，并且分散均匀。随后加热到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，并恒温 4 h ，反应后混合物冷却至室温，经抽滤、洗涤，并于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥 12 h 以上，得到不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂。

4.2 Pt 表面修饰 Pd/C 催化剂的结构和形貌分析

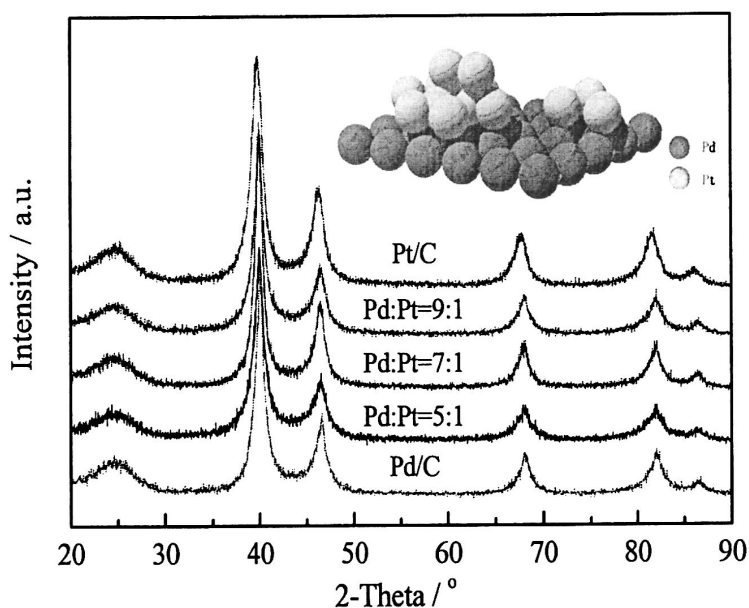


图 4.1 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱

首先对 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的结构进行了 XRD 表征，图 4.1 为 Pd/C 上修饰了不同比例 Pt 的催化剂的 XRD 图谱。如图所示，所有 XRD 图谱均呈现 Pd 单相 *fcc* 结构的五个特征衍射峰，并无氧化物的衍射峰，表明 Pd@Pt/C 催化剂具有单相的 *fcc* 结构。另外，由于金属 Pd 和 Pt 的晶格错配度仅为 0.77% ，Pt 优先在 Pd 颗粒表面外延生长形成 Pt 原子簇，修饰了不同比例 Pt 的 Pd/C 催化剂没有分别呈现出 Pd 和 Pt 的衍射峰，且 XRD 图谱中 Pd@Pt/C 的衍射峰位置未向低角度方向偏移，系 Pt 原子簇的粒径小于 XRD 衍射仪的分辨阈值 ($>1\text{ nm}$)^[157]。选取 (220) 晶面的衍射峰，根据 Scherrer 方程计算可知，修饰 Pt 后 Pd/C 催化剂的粒径 ($4.4\sim 5\text{ nm}$) 相对于初始的 Pd/C 催化剂的粒径 (4.4 nm) 略有增大。

针对 Pt 原子择优在 Pd 粒子表面上生长，其一是由于 Pd 与 Pt 相似的晶格常数，其二可归因于在乙二醇体系下 Pt 离子低的还原速率。文献上也有类似报道^[158-160]，Lee H. J. 等^[161]采用抗

坏血酸还原 K_2PdCl_4 ，实现了 Pd 原子在 Pt 晶核上外延生长。Pd 在 Pt 晶核上的生长方式取决于溶液的 pH 值。pH 值越高，Pd 离子的还原速率越快，在 Pt 晶核表面上的生长愈不均匀。Lim B. 等^[162]首先通过 PVP 还原 Na_2PdCl_4 作为 Pd 晶核，随后柠檬酸还原 H_2PtCl_6 ，Pt 原子在 Pd 晶核上形核和长大而制得了 Pd@Pt 纳米盘。作者认为：Pd 与 Pt 之间相近的晶格常数和柠檬酸弱的还原能力促使了 Pt 原子在 Pd 晶核上外延生长。

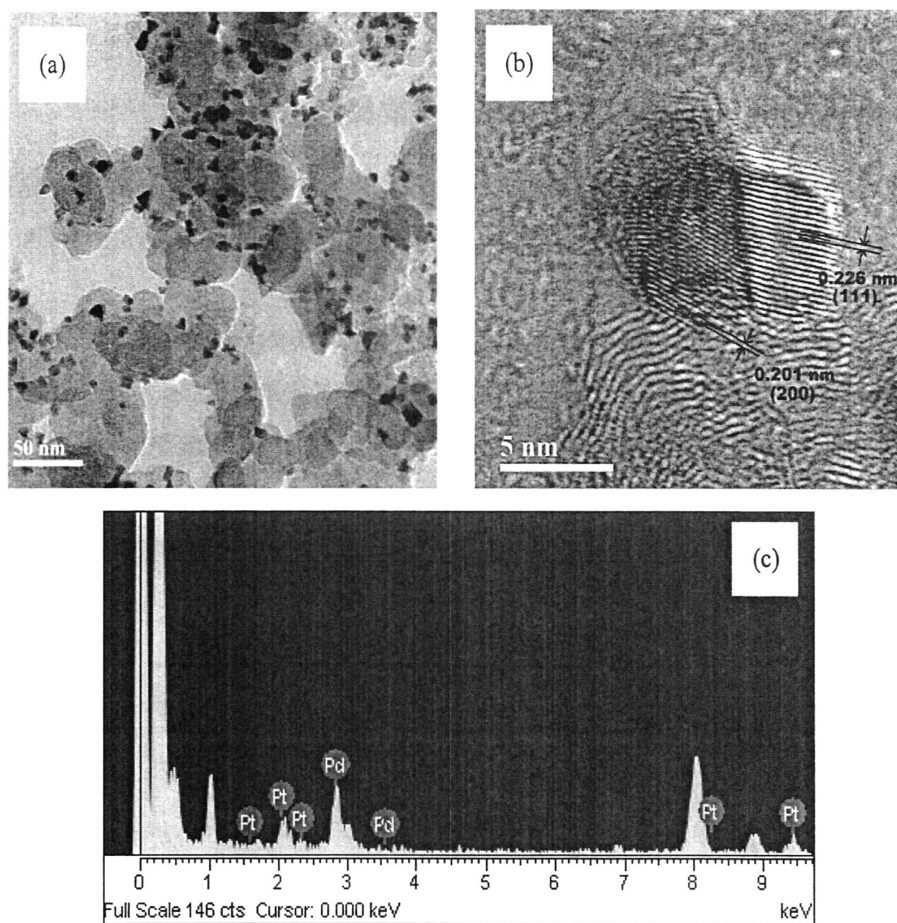


图 4.2 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂 (Pd:Pt=7:1) 的(a) TEM; (b) HRTEM 照片和(c) EDS 能谱

图 4.2 为 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂 (Pd:Pt=7:1) 的 TEM 和 HRTEM 照片。由 TEM 图可以看出，纳米颗粒分布均匀，且无明显团聚现象；颗粒的尺寸约为 4.6 ± 0.5 nm，与 XRD 计算的结果一致。图 4.2(b) 为某一纳米颗粒的 HRTEM 照片，由于 Pd 和 Pt 晶格条纹相差甚微 (Pt: 3.9231 \AA ; Pd: 3.8902 \AA)^[163]，少量的 Pt 很难从 HRTEM 中与 Pd 分辨出来。HRTEM 照片中的晶格条纹分别为 0.226 和 0.211 nm，对应于 Pd 或 Pt 的(111)和(200)晶面。EDS 能谱一般被用来对样品进行成分分析，可以观察到点或线上的元素分布。对随机挑选的某个纳米粒子的 EDS 分析表明同时存在 Pd 和 Pt 原子，如图 4.2(c) 所示。

此外,图 4.2(a)中的金属颗粒由许多不规则形状组成。Bock 等^[135]对乙二醇还原金属离子的机理作了阐述,乙二醇受热分解生成乙醛、乙醇酸盐(Glycolate)等,分解的过程取决于溶液的 pH 值。分解过程中所贡献出来的电子使得金属离子被还原。乙二醇氧化分解过程中所生成的乙醇酸盐同时也是保护剂,其羧基功能团吸附在金属粒子表面,阻止了颗粒的团聚。由于活性基团在纳米颗粒不同晶面上的吸附强度不同,吸附较强的晶面上原子进一步生长被抑制,而原子择优在其它晶面上生长,造成了纳米颗粒的择优取向,这与采用 PVP 作为活性剂合成出四面体、十二面体等形态 Pd 的形成机制相似^[164]。

4.3 Pt 表面修饰 Pd/C 催化剂的电化学性能测试

称取一定量的 Pd@Pt/C 催化剂,加入 2.5 mL 水和 0.5 mL Nafion 溶液,配置成催化剂的浆料。微量进样器量取 3 μL 滴到玻碳电极表面,室温下晾干作为工作电极。电极上金属(Pd + Pt)的载量为 28 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。所有测试均在 25 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.1 M HClO_4 溶液中的循环伏安曲线如图 4.3 所示, CV 曲线由 3 部分组成: H 的吸脱附区、双电层区域和催化剂表面的氧化和还原区域。首先,在 H 的吸脱附区,随着修饰 Pt 的量增多 H 区的面积不断增大,这是由于 Pt 原子簇沉积在 Pd 纳米颗粒的表面,使得纳米颗粒表面粗糙化,增大了电化学活性表面积。在 Pd 的氧化还原区域,如图所示, Pt 原子簇的修饰致使 Pd-O 的还原峰位置向正偏移,即-O 在催化剂上的吸附被削弱了,从而有利于 ORR 的进行。

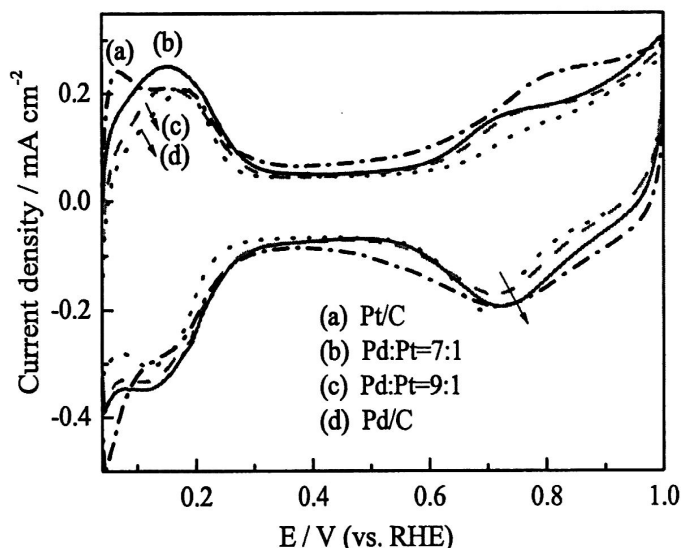


图 4.3 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.1 M HClO_4 溶液中 CV 曲线

CO 溶出伏安法是一种对催化剂表面敏感的电化学测试手段,对 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂进行 CO 溶出伏安测试,进而获得催化剂颗粒表面的原子组成和分布情况。图 4.4 所示的为 Pt

表面修饰 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线。在第二次正扫时未出现 CO_{ad} 的氧化峰, 这表明 CO_{ad} 在第一次正扫过程中完全被氧化。有趣的是, Pt 修饰的 Pd/C 催化剂呈现出两个氧化峰, 这种现象在 Ru 修饰 Pt/C 催化剂中也有所报道。Tong 等^[165]采用固相电化学核磁共振 (EC-NMR) 研究 Ru@Pt 催化剂表面的 CO_{ad} 氧化过程, 提出了 Pt 基体上的 Ru 岛和 Pt 基体上分别存在 CO_{ad} 。假设 CO_{ad} 在基体上扩散很缓慢, 特别是所存在的缺陷、台阶等阻止了 CO_{ad} 在基体上扩散, 使得 Ru 岛上 CO_{ad} 于低电位处氧化, 而 Pt 基体上 CO_{ad} 则于较高电位处氧化。于是我们认为, Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线出现两个氧化峰可归因于不同吸附态的 CO 氧化过程: 低电位处为 Pt 岛上吸附的 CO_{ad} 氧化, 高电位处的氧化峰为 Pd 晶核或 Pd-Pt 界面上吸附的 CO_{ad} , 这两个峰位于 Pd/C 和 Pt/C 催化剂上相应 CO_{ad} 氧化峰之间, 是由于 Pd-Pt 的相互电子作用, 其导致 Pt 基体上 CO_{ad} 吸附增强, 而 Pd 岛上 CO_{ad} 吸附强度减弱。

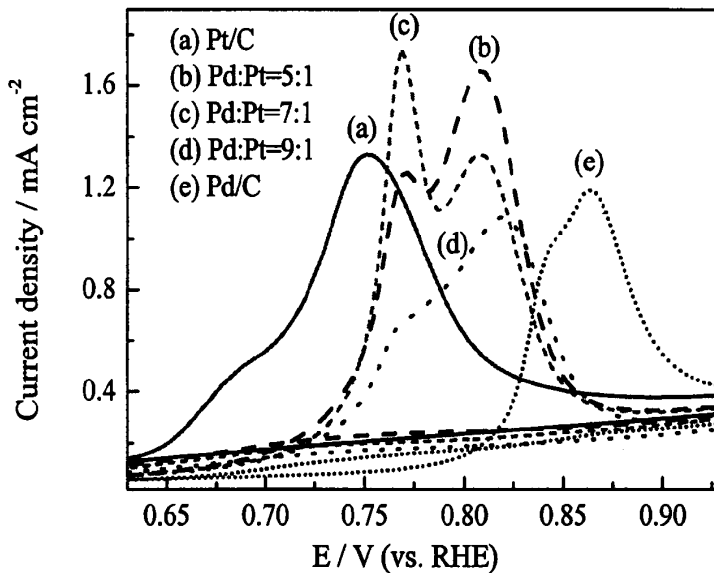


图 4.4 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线

图 4.5 为 Pt/C、Pd/C 和修饰了不同比例 Pt 的 Pd/C 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中电催化 ORR 性能比较。依图可见, 相对于 Pd/C 催化剂, 通过向其表面修饰少量的 Pt 显著地提高了其 ORR 活性。各催化剂的电催化 ORR 活性顺序为: $\text{Pt/C} > \text{Pd}_7\text{@Pt}_1/\text{C} > \text{Pd}_5\text{@Pt}_1/\text{C} > \text{Pd}_9\text{@Pt}_1/\text{C} > \text{Pd/C}$ 。当电位为 0.85 V 时, 按 Pt 量增多各催化剂的质量比活性依次为 0.57、4.28、7.29、6.27 和 8.7 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。因此, 在所研究的 Pd@Pt/C 催化剂中, Pd:Pt=7:1 为最佳的 Pt 修饰量, 虽然其活性仍低于 Pt/C 催化剂, 但从成本角度出发, 大大降低了 Pt 使用量。

为了进一步比较各催化剂电催化 ORR 行为, 图 4.6 示出了不同比例 Pt 修饰的 Pd/C 催化剂在动力学条件下的 Tafel 曲线。Pt/C 催化剂表现出最高的 ORR 活性, 其次是 $\text{Pd}_7\text{@Pt}_1/\text{C}$ 和 $\text{Pd}_5\text{@Pt}_1/\text{C}$ 。另外, 所有催化剂的 Tafel 斜率基本相同, 说明在催化剂表面的氧还原动力学过程

是相似的。

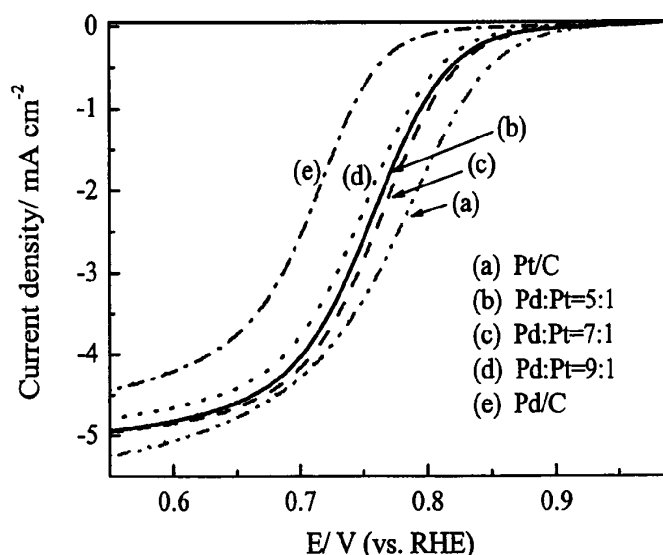


图 4.5 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.1 M HClO₄ 溶液中 LSV 曲线

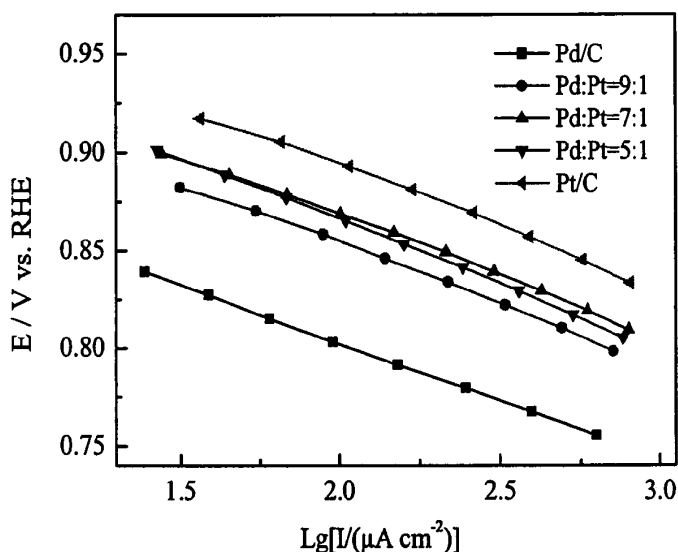


图 4.6 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂的 Tafel 曲线

图 4.7 比较了不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.85 V 电位下归一化的质量比活性。Pd₇@Pt₁/C 催化剂由 Pt 质量归一化后的质量比活性最高，达到 58.32 mA·mg⁻¹_{Pt}，约是 Pt/C 催化剂 (8.7 mA·mg⁻¹_{Pt}) 的 7 倍，这可能是由于 Pd 颗粒与其表面修饰的 Pt 原子簇之间的电子调变效应以及 Pd@Pt/C 催化剂的结构效应。由此可见，采用少量 Pt 修饰 Pd/C 不仅提高了 Pd/C 催化剂的 ORR 活性而且显著降低了催化剂的成本。

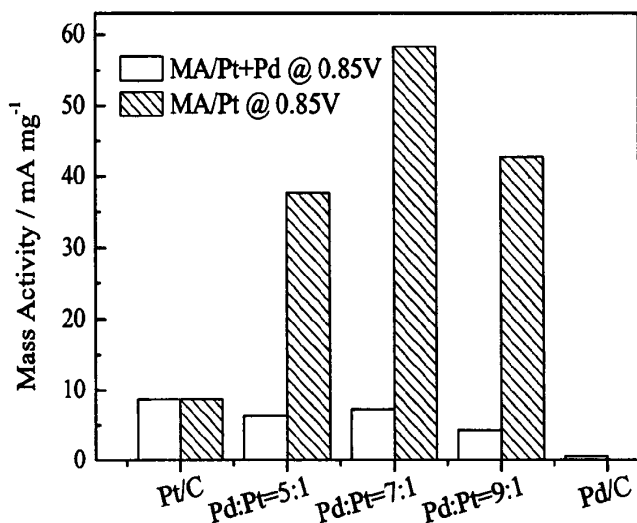
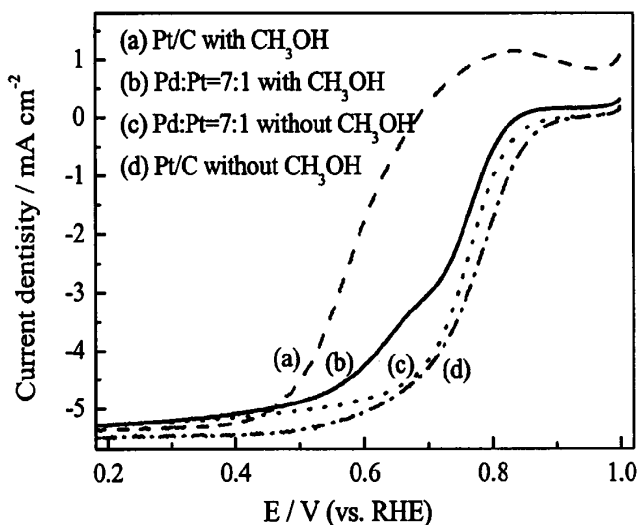


图 4.7 不同比例 Pt 表面修饰的 Pd/C 催化剂在 0.85 V 电位下的质量比活性

图 4.8 Pt/C、Pd/C 和 Pd@Pt/C 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ + 0.5 M CH₃OH 溶液中的 LSV 曲线

通过向 Pd 催化剂表面修饰 Pt 原子簇后提高了其 ORR 活性，但是由于甲醇易透过 Nafion 膜到达阴极，在 Pt 活性位上氧化造成“混合电位”，因此有必要研究 Pd@Pt/C 催化剂在有甲醇存在的情况下的 ORR 行为。图 4.8 为 Pt/C、Pd/C 和表面修饰了不同比例 Pt 的 Pd/C 催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ + 0.5 M CH₃OH 溶液中电催化 ORR 极化曲线。与图 4.5 中 ORR 极化曲线相比，Pt/C 电催化 ORR 的活性显著降低，出现明显的甲醇氧化峰，电位向低电位方向偏移了约 210 mV；而表面修饰 Pt 的 Pd/C 催化剂电催化 ORR 的活性只略有降低，电位仅向低电位方向偏移了约 20 mV，且甲醇氧化峰并不明显。由于 Pd 在酸性介质中对甲醇氧化电催化呈非

活性，而尺寸很小的 Pt 原子簇对甲醇的氧化电催化活性也很低^[68]，故 Pd@Pt/C 催化剂是一种抗甲醇的 ORR 选择性催化剂。

4.4 本章小结

1) 由 Pd(acac)₂ 为前驱体，乙二醇还原制备出了尺寸小且分散均匀的 Pd/C 纳米催化剂，随后向其表面修饰 Pt 原子簇，提高了其对 ORR 的电催化活性。在 Pd 和 Pt 离子两步还原的过程中，Pt 原子优先在与之具有相近晶格常数的 Pd 晶核上形核生长。

2) 微量 Pt 原子簇的尺寸低于 XRD 的分辨阈值，说明了 Pt 以很小的原子簇形式存在。由于相近的衬度和晶格常数，很难从 TEM 图上分辨出 Pt 原子簇，但 EDS 结果表明 Pt 原子在单个的 Pd 颗粒表面存在。

3) Pt 修饰 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线上出现两个 CO_{ad} 氧化峰，这可能是由于不同吸附态的 CO_{ad} 氧化过程，低电位处为 Pt 原子簇上吸附的 CO_{ad} 氧化，高电位处的氧化峰为 Pd 晶核或 Pd-Pt 界面上吸附的 CO_{ad} 分子。

4) Pd@Pt/C 催化剂的电化学测试表明 Pt 修饰提高了 Pd/C 催化剂的 ORR 活性。虽然其活性仍低于 Pt/C 催化剂，但从成本角度出发，Pt 表面修饰途径大幅降低了 Pt 的使用量，同时由于小尺寸的 Pt 原子簇对甲醇氧化的电催化活性很低，该 Pd@Pt/C 催化剂具有较好的抗甲醇能力，是一种对 ORR 选择性的催化剂。

第五章 不同碳材料负载高金属载量 Pd₃Pt₁ 阴极催化剂的电催化性能研究

作为既要负载有效催化组分又要与导电基体相连接的中间物，碳载体在催化剂的研究和发展中发挥着重要的作用。碳载体材料的性质直接决定了金属催化剂的活性和稳定性^[166]，按照 Savinova 等^[167]的归纳，主要有 7 个方面：金属颗粒的形貌、尺寸大小和粒径分布；二元合金的合金化程度；金属纳米颗粒与载体间的结合力决定了粒子迁移和聚集的趋势；金属-载体间的相互作用对电催化活性的影响；催化剂的利用率；催化剂层中的燃料和产物的传输；催化剂层的导电性（电池的内阻）。

为了尽可能获得粒径细小且分散均匀的催化剂颗粒，首先对碳载体材料提出了高比表面积的要求。在金属离子的还原过程中，碳材料提供了更多的粒子形核点，减小了临界形核半径。当形核率远大于长大速率时，催化剂颗粒的尺寸越细小。然而，一般而言大比表面积的碳材料的导电性并不好。碳载体材料是发生电化学反应的三相界面的一部分，它用来传递反应过程中的电子。碳材料的导电率越高，电池的内阻应越小，转换效率越高。除此之外，载体材料应具有好的耐氧化腐蚀性能，以及合适的孔结构等。

作为常用的几种碳载体材料，包括：碳粉（Vulcan XC-72）、碳纳米管（CNTs）和有序介孔碳（OMC），它们在燃料电池催化剂中均有出色的表现。碳粉具有适宜的表面积和导电性，是最常用且便宜易得的载体材料。然而碳粉表面存在大量的微孔，Nafion 胶束很难进入微孔内，落入微孔内的金属颗粒因不能接触到 Nafion 而得不到利用。其次，碳粉的稳定性也达不到电池产品化的要求，在电池酸性介质中以及高电位下极易发生氧化生成 CO₂，造成负载其上的金属颗粒迁移或脱落。

碳纳米管是一种具有特殊结构的一维碳材料，具有比表面积大、热稳定性高以及一系列特有的物理和电学特性，在 PEMFC 中受到了广泛地关注。Wang X. 等^[168]模拟 PEMFC 阴极环境下，对 MWCNTs 和 Vulcan XC-72 进行恒电位氧化 168 h。结果表明，MWCNT 更稳定，电化学氧化程度只有 Vulcan XC-72 的 30%，MWCNT 负载的 Pt 催化剂的稳定性也获得提高，但 CNT 在实际应用中也存在着很多问题。由于 CNTs 管径小、比表面能高，碳管之间发生聚集成束，很难得到有效地分散，同时又由于 CNT 的疏水性，金属粒子难以在完整的管壁上形核和长大，这进一步造成高比表面的碳管得不到完全利用。为了解决这些问题，通常采用共价键或非共价键的方式对碳管进行功能化。共价键功能化采用强酸或强碱对碳管进行强氧化腐蚀，引入各种含氧基团，但这造成 CNT 管壁结构的破坏，致使 CNT 的优异特性大部分丧失。非共价键功能化是通过大分子的聚合物包裹 CNT，改善了碳管的分散度，同时保留了 CNT 的完整结构，然

而聚合物吸附在碳管表面不易去除, 势必影响了催化剂的活性。

OMC 以其规整的二维有序孔道结构为 DMFC 中电子和物质的传输提供了通道, 大比表面积也为金属纳米粒子均匀分散提供了前提。Liu S. H. 等^[169]报道了 Pt/OMC 催化剂具有更高的电催化活性比表面积、电催化活性和 ORR 稳定性, 这是由于 Pt 粒子与 OMC 间更强的作用力而有效减缓了 Pt 粒子的迁移和聚集。Ambrosio 等^[170]合成了 CMK-3 负载的 Pt 催化剂, Pt 纳米颗粒均匀地分散在 OMC 表面, 其表现出比商业化 Pt 催化剂更高的性能。

本章采用上述三种碳材料作为催化剂载体, 在其上沉积高金属载量的 Pd 基 Pd₃Pt₁ 催化剂。研究载体的结构和性质对催化剂颗粒的尺寸和分散的影响; 比较不同载体负载的 Pd₃Pt₁ 催化剂的 ORR 性能, 从而选择出最佳的 Pd-Pt 催化剂载体材料; 对催化剂电催化 ORR 的机理作了探讨; 并采用自制的催化剂作为 DMFC 的阴极进行电池性能评价。

5.1 不同碳材料负载 Pd 基 Pd-Pt 催化剂的制备

采用柠檬酸钠作为络合剂和稳定剂, 通过乙二醇还原制备了碳载 Pd-Pt 合金催化剂, 碳载体包括 Vulcan XC-72R、SWCNTs、MWCNTs 和 OMC。其中 SWCNTs 和 MWCNTs 是经过纯化了的, 由深圳纳米港有限公司提供, 而 OMC 载体的比表面积为 680 m²·g⁻¹, 孔径为 5 nm, 来自于韩国三星尖端技术研究所 (Samsung Advanced Institute of Technology, SAIT)。碳载 Pd-Pt 合金催化剂的典型制备过程如下: 称取一定量的碳材料、柠檬酸钠和 Pd(acac)₂、Pt(acac)₂ 均匀分散于 50 mL 的乙二醇溶液中, 该混合溶液在 N₂ 气氛下油浴加热到 180 °C, 反应 6 h。待反应溶液冷却至室温后, 经过抽滤、大量超纯水洗涤, 再置于真空干燥箱内干燥 12 h 以上, 所合成的碳载 Pd-Pt 催化剂分别记为 Pd₃Pt₁/XC-72R、Pd₃Pt₁/SWCNTs、Pd₃Pt₁/MWCNTs 和 Pd₃Pt₁/OMC。

通过 ICP-AES 测试确定了 Pd-Pt 二元催化剂的原子组成, 其值几乎与 Pd、Pt 前驱体的化学计量比一致, 催化剂中金属载量均为 50 wt.% 左右, 这表明 Pd 和 Pt 前驱体完全被还原。

5.2 不同碳材料负载 Pd 基 Pd-Pt 催化剂的表征

5.2.1 Pd-Pt 催化剂的物理表征

图 5.1 为不同碳载的 Pd₃Pt₁ 二元催化剂和商业化 60 wt.% Pt/C 催化剂的 XRD 图谱。如图所示, 所有 XRD 图谱均有 5 个明显的特征衍射峰, 他们分别对应于面心立方结构(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, 说明所合成的 Pd₃Pt₁ 催化剂均以单相的 *fcc* 结构存在, 即 Pd-Pt 的固溶体。相对于商业化 Pt/C 的衍射峰, Pd₃Pt₁ 催化剂的衍射峰位置向大角度方向偏移, 这是由于形成了 Pd-Pt 合金的缘故。另外, 由 XRD 图谱计算出 Pd₃Pt₁ 催化剂的晶格参数为 3.899 Å, 与依 Vegard 法则计算的结果吻合^[171-172]。选取图 5.1 中(220)晶面的衍射峰, 根据 Scherrer 公式计算出各催化剂的粒径大小。由表 5.1 可知, 即使为 50 wt.% 的金属载量, 各催化剂的粒径也均在

4~5 nm 之间, 其中 Pd₃Pt₁/OMC 催化剂具有最小的粒径, 这可归因于 OMC 载体高的比表面积和有序的介孔结构。

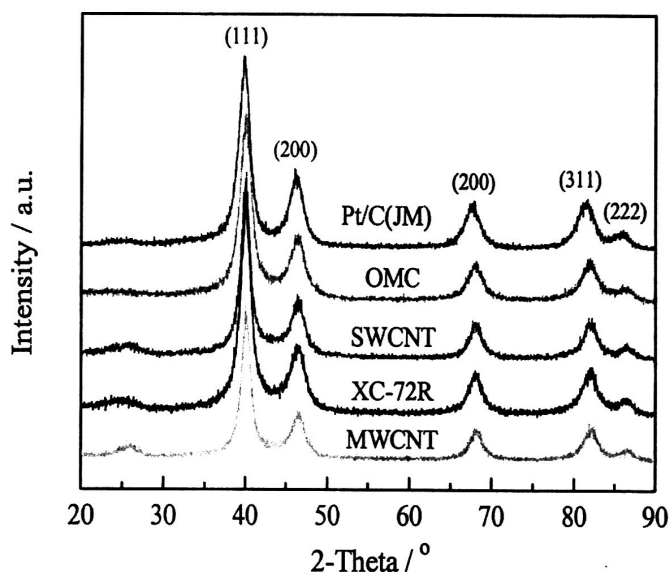


图 5.1 不同碳载的 Pd-Pt 催化剂和商业化 Pt/C(JM)的 XRD 图谱

表 5.1 Pt/C 和不同碳载的 Pd-Pt 催化剂的相关参数

Sample	Metal loading / wt. %	Size / nm	S _{XRD} / m ² g ⁻¹	ECSA _H / m ² g ⁻¹	ECSA _{CO} / m ² g ⁻¹	MA @0.85 V / mA mg ⁻¹
Pd ₃ Pt ₁ /MWCNTs	50.8	5.0	83.55	19.42	23.02	6.28
Pd ₃ Pt ₁ /XC-72R	49.5	4.2	99.46	26.18	32.09	8.64
Pd ₃ Pt ₁ /SWCNTs	50.2	4.9	85.26	16.06	26.24	9.29
Pd ₃ Pt ₁ /OMC	50.4	4.0	104.44	29.01	40.54	14.02
Pt/C(JM-9000)	60	4.5	92.83	18.46	22.90	10.44

TEM 可以更直接地观察到催化剂颗粒的形状、直径大小和分布, 图 5.2 展示的是 Pd₃Pt₁/XC-72R、Pd₃Pt₁/SWCNTs 和 Pd₃Pt₁/OMC 催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图。由图可见, Pd-Pt 颗粒均匀地分布在 XC-72R (图 5.2(a)) 和 SWCNTs 束 (图 5.2(b)) 载体的表面, 其平均颗粒尺寸为 4.4 和 5.0 nm。对于 OMC 负载的 Pd-Pt 催化剂, 如图 5.2(c)所示, 平均粒径约为 4.1 nm 的 Pd-Pt 纳米粒子分布在 OMC 上, 且呈现出棒状排布趋势。Park et al.^[173]使用 3D TEM 对 60 wt.% Pt/OMC 催化剂进行观察, 结果显示 Pt 颗粒均匀地分布在 OMC 孔道内。由于实验中采用了相同的 OMC 材料, 据此我们认为 Pd-Pt 颗粒同时分布在 OMC 的表面和介孔内, 亦即具有更佳的分散度。

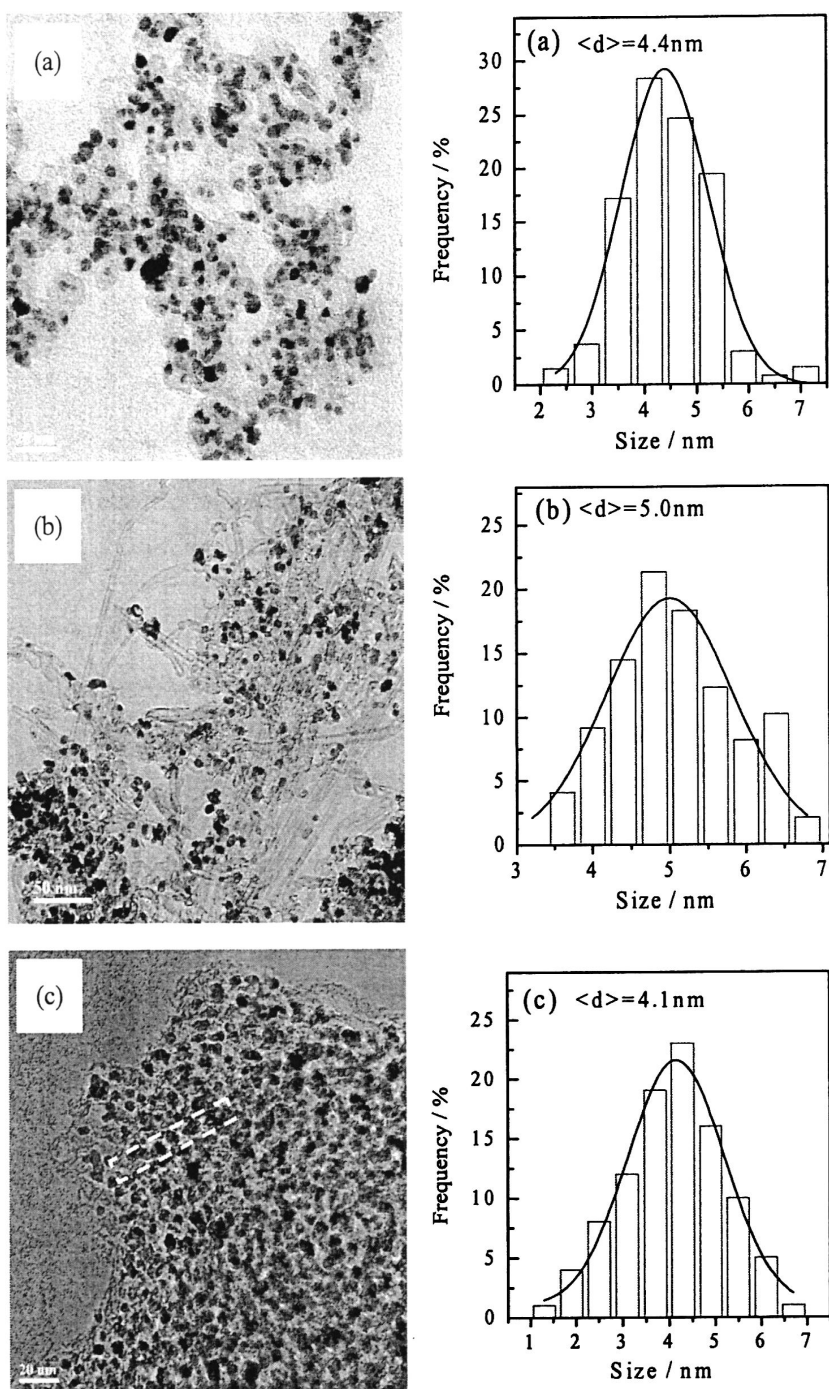


图 5.2 (a) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ 、(b) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNTs}$ 和 (c) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图

5.2.2 Pd-Pt 催化剂的电化学表征

图 5.3 为不同碳载的 Pd-Pt 合金催化剂在 0.1M HClO_4 溶液中的 CV 曲线。如图所示，CV

曲线中有明显的 3 个区域：H 的吸/脱附区 (0.05~0.31 V)、双电层区域 (0.31~0.60 V) 和表面氧化物的形成和还原区域 (>0.60 V)。明显地，各催化剂双电层区域的大小按以下顺序递减： $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC} > \text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R} > \text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNTs} > \text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{MWCNTs}$ ， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂具有最厚的双电层，这可能与 OMC 高的比表面积有关。分别由 H 区和 CO_{ad} 氧化峰的面积可以得到各催化剂的电化学活性比表面积 (ECSA)，即 ECSA_H 和 ECSA_{CO} ，列于表 5.1。由表可见， ECSA_{CO} 的值大于 ECSA_H ，但两者都随 Pd-Pt 合金催化剂的粒径大小变化趋势一致。

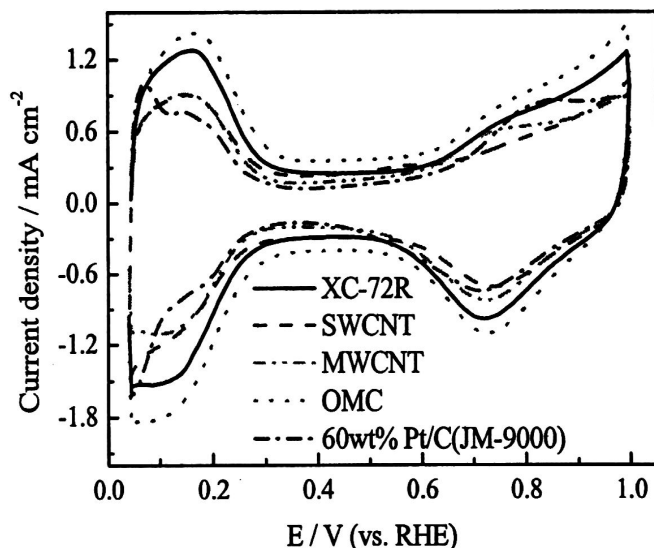


图 5.3 Pt/C 和不同碳载的 Pd_3Pt_1 催化剂在 0.1 M HClO_4 溶液中的 CV 曲线

不同碳载的 Pd-Pt 合金催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中 LSV 曲线如图 5.4 所示，当极化电位小于 0.7 V 时 ORR 受扩散控制，0.7~0.85 V 之间受扩散和动力学混合控制。由图 5.4 中的局部放大图可见， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂具有最高的 ORR 性能，其次分别是 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNTs}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{MWCNTs}$ 。如在 0.85 V 下， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{MWCNTs}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNTs}$ 、Pt/C(JM) 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 的质量比活性分别为 6.28、8.64、9.29、10.44 和 14.02 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ ，这说明碳载体的性质很大程度上影响了催化剂的 ORR 活性。这里 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{MWCNTs}$ 催化剂对 ORR 的催化活性低于 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ ，其可能原因是 MWNTs 在乙二醇溶液中低的分散度和高的金属载量导致了 Pd-Pt 催化剂颗粒的聚集。然而，尽管 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNTs}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{MWCNTs}$ 具有类似的粒子大小，但其 ORR 性能优于 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ 催化剂，这可能是由于 SWCNTs 具有较高的比表面积和石墨化程度^[174-175]。如图 5.4 所示， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂的 ORR 性能超过商业化 Pt/C， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂在 0.85 V 下的质量比活性几乎是 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ 的两倍，达到 14.02 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ ，这与 Pd-Pt 纳米颗粒在 OMC 载体上具有更高的分散度和利用率有关。纳米粒子沉积于 OMC 内外孔表面，故在相同金属载量下 OMC 负载的纳米粒子具有更小的粒径，且孔内的粒子易与 Nafion 电解质接触到，故亦是电化学活性的。此外，OMC 载体

的介孔结构不仅增大了催化剂的三相界面，而且有利于反应产物的排出从而减缓了“水淹”^[173]，这对提升电池性能大有裨益。

一般认为 ORR 经历二电子途径（产物 H_2O_2 ）或四电子途径（产物 H_2O ）进行。二电子途径不但降低了 O_2 的利用率，并且其过程中所产生的 H_2O_2 对碳载体和 Nafion 树脂有一定的腐蚀作用，从而影响了燃料电池的稳定性^[133]。故采用 RRDE 测试对 ORR 过程中 H_2O_2 的产量比作了估算，如图 5.4 所示。当电位大于 0.8 V 时，环电流几乎可以忽略不计，说明 ORR 主要经历四电子途径生成水，而几乎未产生 H_2O_2 。当电位低于 0.75 V 时，环电流不断增大， Pd_3Pt_1/OMC 催化剂的环电流要略大于 Pt/C；选取极化电位为 0.7 V（典型的 DMFC 阴极电位）时，依式 2-9（ I_D 为盘电流， I_R 为环电流， $N=0.20$ ）可计算出 Pt/C 和 Pd_3Pt_1/OMC 催化剂上的 H_2O_2 产量百分数分别为 1.1% 和 2.3%。也就是说，Pt/C 和 Pd_3Pt_1/OMC 催化剂上 H_2O_2 的产量可以忽略不计，其上 ORR 主要沿着四电子途径进行。

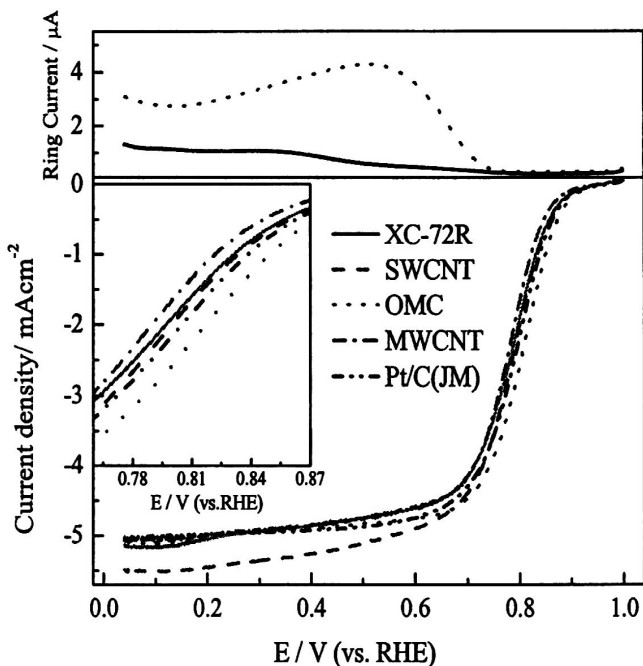


图 5.4 Pt/C 和不同碳载的 Pd_3Pt_1 催化剂电催化 ORR 的 RDE 和 RRDE 数据

（扫速： $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，转速：1600 rpm）

图 5.5(a) 为 Pd_3Pt_1/OMC 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中于不同转速下的线性扫描曲线。在不同转速下， Pd_3Pt_1/OMC 催化剂在动力学区的电催化 ORR 活性基本相同；在混合控制区和扩散控制区的电催化 ORR 电流随着转速的增加而增大。以 $\omega^{-1/2}$ 为横轴、 Γ^{-1} 为纵轴（这里， ω 为圆盘电极的转速， I 为电流密度），作出其关系曲线，如图 5.5(b) 所示。图 5.5(b) 中拟合后的近似直线且相互平行，表明 ORR 为一级反应，反应的速率只受 O_2 的扩散速率影响，同时 Pt/C

与 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂上 ORR 过程所涉及到的电子数 (n) 相同。根据 Koutecky-Levich 方程, 计算得出 Pt/C 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂上电催化 ORR 所发生的电子转移数 $n \approx 4$, 表明 Pt/C 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂上 ORR 主要是经历四电子途径, 这与 RRDE 测试的结果相一致。

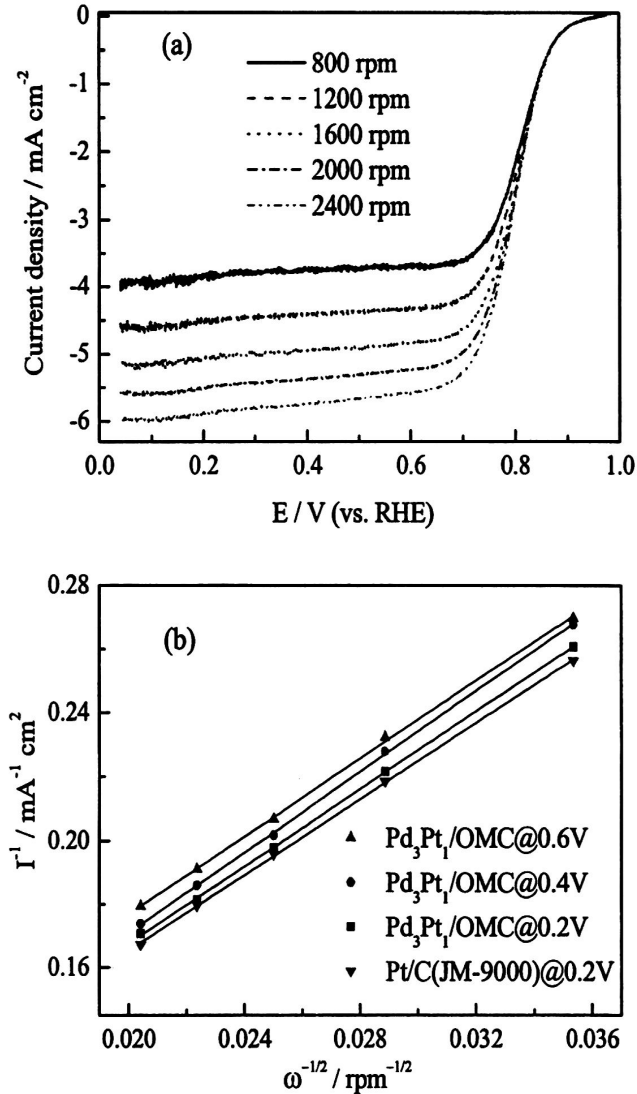


图 5.5 (a) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中于不同转速下的 LSV 曲线;

(b) Pt/C 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂的 Koutecky-Levich 曲线

甲醇透过质子交换膜到达阴极, 降低了甲醇的利用率, 甲醇在阴极催化剂上发生氧化反应而造成“混合电位”, 从而导致 DMFC 电位损失大约 $200\sim 300 \text{ mV}$, 并且致使阴极催化剂中毒, 电池的能量转换效率急剧降低。图 5.6 比较了 Pt/C 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂分别在有/无甲醇存在的 HClO_4 溶液中的 ORR 极化曲线 (扫速: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 转速: 1600 rpm)。由图可以清晰看出, Pt/C 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂的 ORR 极化电位均明显增大, 出现了甲醇的氧化峰。然而, 甲醇在

$\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂上的氧化电流远小于 Pt/C 催化剂, 表明其电催化 MOR 的活性低于 Pt/C , 这是由于 Pd 在酸性介质中对甲醇是非活性的, Pd-Pt 合金化稀释了 Pt 活性位, 使得甲醇很难在 Pd-Pt 合金催化剂上发生电催化氧化, 与前述 Pd-Pt 催化剂的结论类似。

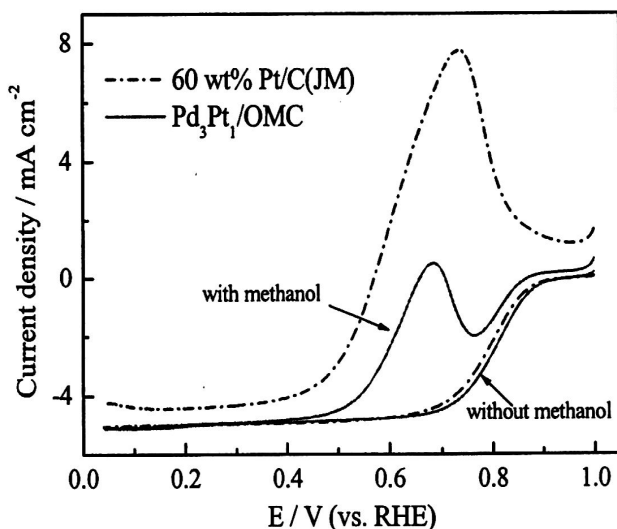


图 5.6 Pt/C 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 和 $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 LSV 曲线

5.3 模拟单电池测试

为了降低传质阻力、减小催化层的厚度, 一般需要使用高金属载量的催化剂。5.2 节通过乙二醇还原法制备了高载量的 Pd-Pt 合金催化剂, 经玻碳电极测试, OMC 负载的合金催化剂表现出了最高的电催化活性, 这主要是因为 OMC 高的比表面有利于获得粒子细小且分布均匀的催化剂。另外, OMC 特殊的有序介孔结构有助于氧气的传入和反应产物水的传出。进一步地, 采用实验室自制的 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂作为 DMFC 单电池的阴极催化剂, 在模拟真实电池的环境下, 与商业化的 Pt/C 催化剂作出性能比较。

5.3.1 MEA 的制备

为了评价 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂在模拟真实 DMFC 下的性能, 将 OMC 负载的 Pd-Pt 合金催化剂用作 MEA 的阴极催化剂。膜电极集集体 (MEA) 的制备步骤主要包括 Nafion 膜的预处理、扩散层和催化层的制备以及热压处理^[176], 具体操作过程如下:

1) Nafion 膜的预处理: Nafion 膜使用前需对其进行预处理, 以除去 Nafion 膜表面残存的有机物和无机金属离子等杂质, 避免其可能对电极造成污染。因此, 首先将 Nafion 膜放于 3~5 wt.% H_2O_2 溶液中 80°C 下漂洗 2 h 后使用超纯水清洗, 以除去表面残存的有机物; 接着使用 0.5

M H₂SO₄ 溶液 80 °C 下漂洗 2 h 后用超纯水清洗，以除去金属离子；将所得的 Nafion 膜浸泡在去离子水中备用。

2) 扩散层的制备：扩散层是由支撑层和微孔层构成，使用憎水性处理的碳纸作为支撑层，在其上涂覆一层碳粉和 PTFE 的混合浆料作为微孔层 (MPL)。首先根据扩散层的面积和预设的微孔层碳粉载量计算出所需碳粉的质量，由所需的 PTFE 含量计算出需加入的 PTFE 乳液 (约 10 wt.%) 的量；将碳粉和 PTFE 乳液混合，并加入适量的异丙醇-水溶液，超声分散得到碳粉浆液，均匀地涂布到碳纸表面形成微孔层。在 100 °C 左右挥发除去溶剂，随后置于马福炉中，350 °C 热处理 0.5 h，目的是使 PTFE 熔融和分布均匀。

3) 催化层的制备：称取一定量自制的 Pd₃Pt₁/OMC 催化剂 (或商业化的 Pt/C 催化剂)，加入少量水润湿后与一定量的 5 wt.% 的 Nafion 溶液混合，最后滴加入适量的异丙醇-水溶液，将该浆液搅拌 6 h 并进行超声分散。随后将其刮涂到扩散层表面，依次于 105 °C 热处理 3 h 和 150 °C 下热处理 5 min，冷却后取出。阳极催化层的制备使用 Pt-Ru/C 催化剂，其它步骤与阴极制备过程相同。阳极 Pt-Ru 载量为 4 mg·cm⁻²，阴极金属载量为 4 mg·cm⁻²。

4) 热压处理：将上述已制备好催化层的电极裁剪成 2 cm × 2 cm 的大小规格。分别将阴极和阳极置于预处理后的 Nafion 膜两侧，于 130 °C 下 3 MPa 先预压 15 s，再于 130 °C 下 6 MPa 热压 3 min，得到的 MEA 保存于超纯水中。

5.3.2 单池性能测试

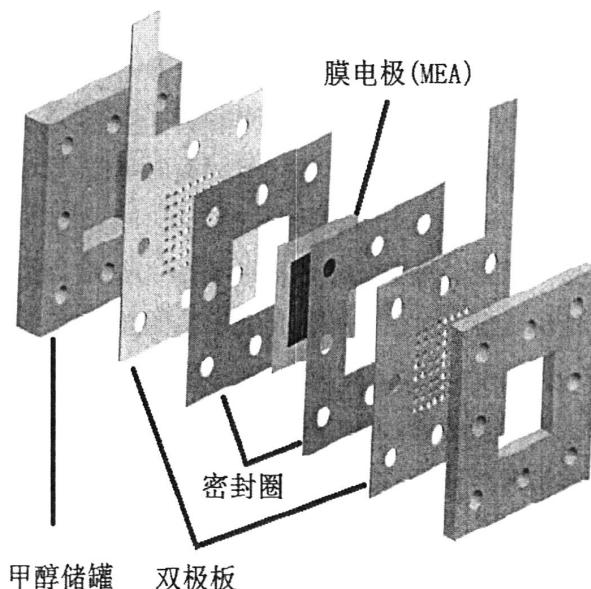


图 5.7 被动式 DMFC 单电池的结构示意图

单电池测试采用被动式的 DMFC 装置，即燃料不需用泵去增压，储存在储罐内的甲醇溶液

通过自扩散的方式进入 DMFC 阳极，空气中的 O_2 通过自然对流或扩散到阴极。如图 5.7 所示，垫上聚四氟乙烯密封圈后，将 MEA 固定在两片镀金的不锈钢双极板之间，所使用的双极板的开孔率为 35%。螺钉固定后，向储罐中注入甲醇溶液，进行单电池性能测试。为保证电池在稳态下工作和数据的重现性，以恒电流方式记录 DMFC 的稳态极化曲线。使用 Arbin FCT 测试系统，在每个数据采集点电压稳定 2 min 后，记录电池的电压和电流密度。

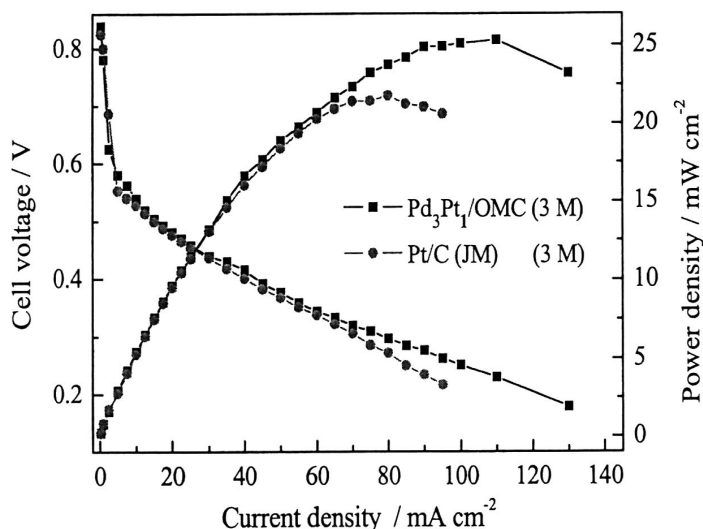


图 5.8 分别采用 Pt/C 和 Pd_3Pt_1/OMC 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的极化曲线（燃料为 3 M 甲醇水溶液）

图 5.8 中比较了阴极分别采用商业化 Pt/C 和 Pd_3Pt_1/OMC 催化剂的单电池的极化行为。由图可见，采用 Pd_3Pt_1/OMC 催化剂作为阴极催化剂的被动式 DMFC 表现出更高的电池性能，其峰值功率密度为 $25.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，要高于采用 Pt/C 作为阴极催化剂的 $21.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。无论在电学活化区，还是在欧姆控制区和传质控制区，阴极使用 Pd_3Pt_1/OMC 催化剂的电池电压都要高于阴极催化剂为商业化 Pt/C 的电池。主要原因可归纳为：（1）由于 OMC 高的比表面积（孔内外表面），Pd-Pt 颗粒的尺寸细小，其具有最高的 ORR 活性， O_2 在其表面电催化主要经历四电子途径生成水。（2）OMC 具有有序的孔道结构，有利于 O_2 的扩散和反应产物水的排出。（3） Pd_3Pt_1/OMC 催化剂具有较低的电催化 MOR 活性，是一种耐甲醇的催化剂。

为了进一步验证 Pd-Pt 合金催化剂的耐甲醇性能，DMFC 的燃料分别为不同浓度的甲醇水溶液，测试 Pt/C 和 Pd_3Pt_1/OMC 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的性能。图 5.9 所示的为分别采用 Pt/C 和 Pd_3Pt_1/OMC 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 在不同浓度甲醇下的极化曲线。如图所示，随着甲醇浓度的增高，两种催化剂的 DMFC 性能均不断地下降，但以 Pt/C 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 下降更加明显。其原因是，甲醇浓度越高，经 Nafion 膜渗透越厉害，甲醇在阴极催化剂上发生氧化反应而造成电位损失，这一问题随甲醇浓度升高愈突出。由玻碳电

极测试表明, 实验室自制的 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂是一种 ORR 选择性的催化剂。因此, 从阳极渗透过来的甲醇对以 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 性能的影响较弱, 即 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂对甲醇浓度的提高引起的负面影响反应不太敏感。

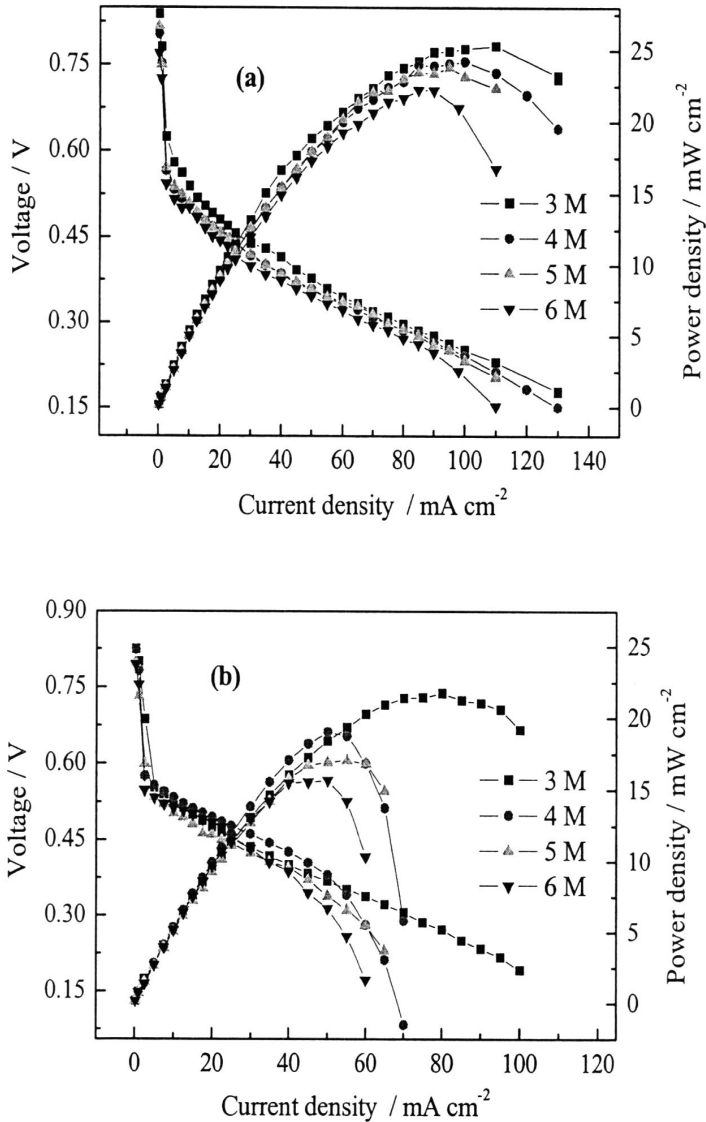


图 5.9 分别采用(a) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 和(b) Pt/C 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 在不同浓度甲醇下的极化曲线

由图 5.9 中的峰值功率密度随甲醇浓度的变化, 得到了它们之间的关系图, 如图 5.10 所示。可以看出, 随甲醇浓度增加, 以 Pt/C 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的峰值功率密度下降较为明显, 由甲醇浓度为 3 M 时的 $21.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 逐渐下降到 6 M 时的 $15.66 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 下降幅度达 28.2%。相比之下, 以 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的峰值功率密度随甲醇

浓度提高的下降趋势较为缓慢, 当使用 6 M 甲醇作燃料时峰值功率密度为 $22.24 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 较甲醇浓度为 3 M 时下降了约 12.1%。

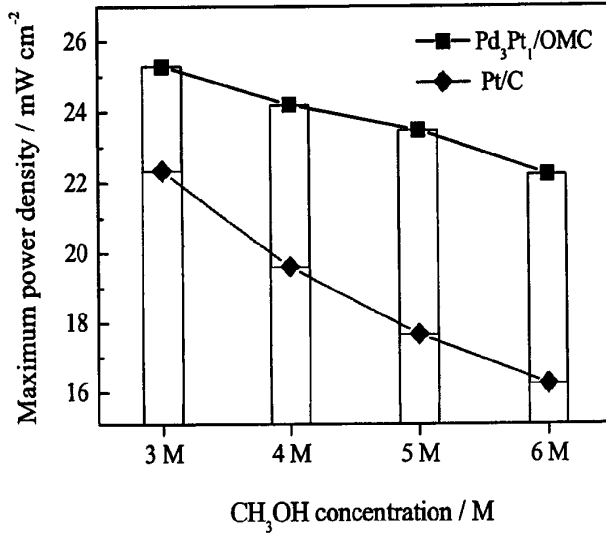


图 5.10 Pt/C 和 Pd₃Pt₁/OMC 作为阴极催化剂的被动式 DMFC 的最高功率密度随甲醇浓度的变化趋势

5.4 本章小结

1) 采用乙二醇还原法制备了高金属载量的 Pd₃Pt₁ 催化剂, 这里碳载体包括 Vulcan XC-72R、SWCNTs、MWCNTs 和 OMC。XRD 结果表明 Pd-Pt 催化剂均是以 *fcc* 结构形式存在的单相合金。OMC 负载的 Pd₃Pt₁ 催化剂具有最小的颗粒尺寸, 为 4.1 nm, 其次是 Vulcan XC-72 和碳管, 这与 OMC 高的比表面积有关。

2) RDE/RRDE 等手段表征了不同碳材料负载的 Pd₃Pt₁ 合金催化剂, 并对 ORR 行为作了研究。结果表明, Pd₃Pt₁/OMC 催化剂具有最高的质量比活性, 其上 ORR 主要沿着四电子途径。鉴于 Pd₃Pt₁/OMC 催化剂高的 ORR 活性和抗甲醇中毒的能力, 其有可能替代 Pt 作为 DMFC 用的经济型阴极催化剂。

3) 以实验室自制的 Pd₃Pt₁/OMC 催化剂作为单电池的阴极催化剂, 表现出更高的电池性能, 其峰值功率密度为 $25.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 要高于以 Pt/C 作为阴极催化剂的单电池。

4) 相比于以 Pt/C(JM)作为阴极催化剂的被动式 DMFC, 使用 Pd₃Pt₁/OMC 的 DMFC 表现出较强的甲醇容忍度。随着燃料中甲醇浓度的提高, 峰值功率密度降低幅度较小。

第六章 石墨烯负载 Pt 和 Pd-Pt 催化剂的制备及其对氧还原的电催化性能研究

石墨烯 (Graphene) 是单层完整的石墨片, 它是由不含任何不稳定键的苯六元环组合而成的二维晶体。2004 年, Geim 首次采用微机械剥离的方法将石墨层片剥离, 发现到了单层石墨烯的存在, 且由 TEM 观察到石墨烯表面有大量的褶皱^[177]。

石墨烯具有优异的物理性质, 如大的比表面积 (达到 $2630\sim 2965\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、强的机械强度以及高的导电性和稳定性。正是由于这些特殊的性质, 石墨烯被认为是最佳的催化剂载体材料之一。业已研究表明, 粒径细小、分布均匀的 Pt 纳米颗粒负载于石墨烯表面表现出相对于商业化 E-tek Pt/C 催化剂更高的 ORR 活性和稳定性, 这是由于大比表面的石墨烯有利于 Pt 颗粒的分散和固定, 以及石墨烯载体与其上的 Pt 颗粒之间的电子作用, 使得 Pt-石墨烯复合催化剂具有更优的 ORR 电催化性能。Kou R. 等^[177]制备了石墨烯负载的 Pt 纳米颗粒用作 ORR 电催化, Pt 纳米粒子平均粒径为 2 nm, 且分布范围较窄, 其对 ORR 活性高于传统碳材料负载的 Pt 催化剂。同样地, Shao Yu-Yan 等^[178]发现其电化学稳定性要远远优于商业化的 E-tek Pt/C 催化剂。作者认为这是由于石墨烯高的石墨化程度以及 Pt 与石墨烯之间强的结合力。因此, 石墨烯负载 Pd-Pt 催化剂是否表现出更高的 ORR 性能?

通常, 实验室里制备石墨烯采用化学剥离法 (Hummers 法)^[179], 即对石墨进行强氧化得到氧化石墨, 再在超声等辅助下对氧化石墨剥离, 获得单层或多层的氧化石墨烯, 随后采用 NaBH_4 、水合肼等还原剂还原而得。然而, 经还原之后的石墨烯与其他介质 (如溶剂等) 相互作用较弱, 并且石墨烯片与片之间有较强的范德华力而容易产生聚集, 使其难溶于水以及常用的有机溶剂。为了解决这些问题, 需要改进、设计合成路线, 旨在制备出粒径细小且分散均匀的石墨烯-金属复合催化剂, 进而进一步研究分析其电催化 ORR 性能。

本章首先从合成石墨烯氧化物 (Graphene oxide, GO) 出发, 采用改进的 Hummers 法成功合成出均匀分散的 GO 水溶液, 对实验过程中的产物进行各种表征, 证实了由该法可得到单层或几层还原态的氧化石墨烯 (Reduced graphene oxide, RGO)。

第二部分是关于石墨烯负载 Pt 催化剂, 由于纳米颗粒倾向于在 GO 表面缺陷处聚集, 故设计了聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 对上述合成的 GO 进行功能化, Pt 离子被组装到 GO 表面, 随后组装的 Pt 离子和 GO 被一步还原, 比较采用和未采用 PDDA 功能化过程对 Pt 纳米粒子的沉积以及其催化性能的影响, 并与商业化 Pt/C 催化剂的 ORR 活性和稳定性作了对比。

最后是采用 PDDA 功能化 GO, 并静电组装 Pd、Pt 离子, 经乙二醇一步还原 GO 和金属离子, 制得石墨烯负载 Pd-Pt 催化剂 (Pd-Pt/PDDA-RGO)。比较不同 Pd/Pt 原子比的

Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂对 ORR 的电催化性能，并探讨了加速耐久性测试后其 ORR 稳定性增强的机理。

6.1 石墨烯的制备与表征

6.1.1 石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯 (GO)：将 325 目的石墨粉进行预氧化后得到膨胀石墨，再使用浓 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 进行强氧化得到氧化石墨，离心、洗涤去除杂质离子，所获得的氧化石墨在超声辅助下剥离最终得到单层或多层的氧化石墨烯片 (GO)，最后 GO 由乙二醇 (EG) 还原成石墨烯片 (RGO)。具体的合成路线见图 6.1。

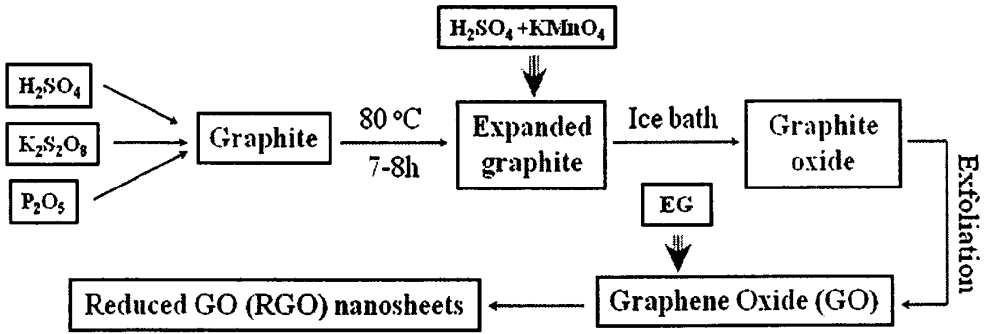


图 6.1 石墨烯 (RGO) 的合成路线图

1) 预氧化^[180]

将 11 g $K_2S_2O_8$ 、18 g P_2O_5 、80 mL 浓 H_2SO_4 的混合物置于三口烧瓶中，油浴加热至 80 °C 后，加入 10g 经干燥的天然鳞片石墨粉（粒径 < 45 μm ），待反应物完全变为蓝黑色时停止加热。使用大量超纯水稀释、过滤反应物，直至滤液呈中性，最后凉干得到膨胀石墨。

2) Hummers 法氧化

上述膨胀石墨经研磨后，置入三口烧瓶内，冰浴条件下依次加入浓 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 进行强氧化得到氧化石墨。向混合溶液中注入大量的超纯水稀释后，滴加适量的双氧水，抽滤并离心去除杂质离子。

3) 超声剥离

使用 100 W 超声波发生器对氧化石墨进行震荡剥落，获得棕色的分散液。之后离心（转速约为 4000 rpm）去除未剥落的氧化石墨，最终得到 GO 水分散液。片状 GO 表面存在大量含氧基团使得其有很好的亲水性，同时由于在负电荷的 GO 片层之间静电排斥作用，达到较好地分散效果。

4) 还原 GO

取一定量的 GO 水溶液分散于 50 mL 的乙二醇溶液中，采用 NaOH 水溶液调节溶液的 pH

至 12 以上,该混合溶液在 N_2 气氛下油浴加热到 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 4 h. 向反应后溶液中加入稀 H_2SO_4 溶液破坏胶体性质, 经抽滤、大量超纯水洗涤, 并真空干燥得到石墨烯粉末。

6.1.2 石墨烯的物理表征

图 6.2 为氧化石墨烯的 TEM 照片, 由图可以看出薄层的 GO 层片结构表面有大量的褶皱, 这是石墨烯特有的特征: 表面出现几度的起伏^[181]。受石墨种类和插层物的插入过程影响, 氧化石墨经过超声剥离后所得到的 GO 一般为单/多层。

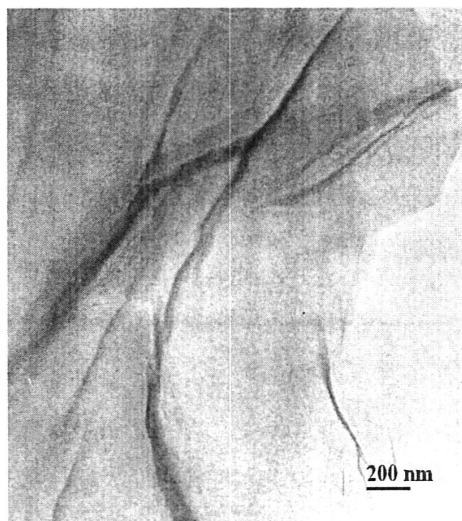


图 6.2 氧化石墨烯的 TEM 照片

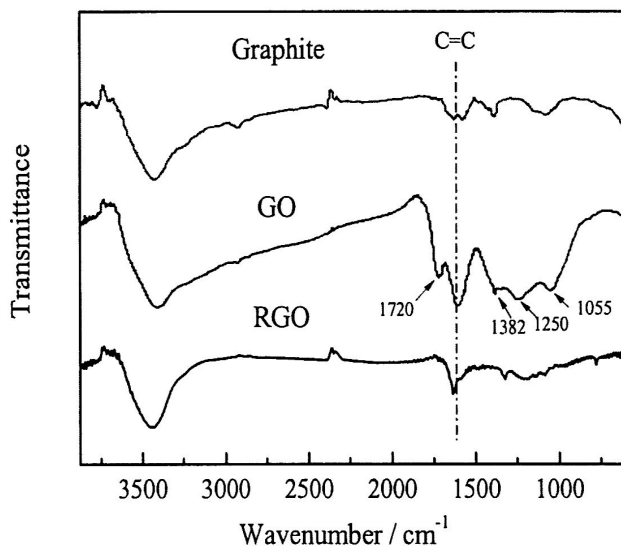


图 6.3 初始石墨、GO 和 RGO 的 IR 图谱

红外光谱 (FR-IR) 可以分析样品中各官能团的存在形式。初始石墨、GO 和 RGO 的红外表征如图 6.3 所示, 初始的石墨大约在 3420 和 $1388\text{ }cm^{-1}$ 处呈现了吸收峰, 其对应于羟基(O-H),

而波长在 1577 cm^{-1} 处为 C=C 双键的 sp^2 杂化碳原子的骨架震动。由 Hummers 法氧化制得的 GO 呈现出了 C-O (1055 cm^{-1})、C=O (1720 cm^{-1}) 以及 O-H (1382 和 3413 cm^{-1}) 的振动峰^[182]。不仅仅因为这些基团的亲水性，而且因为 GO 表面负电荷的排斥作用，形成了稳定的胶体溶液，GO 水溶液可以放置很长时间而未发现有聚集沉淀。从图 6.3 中所示的 RGO 的 FR-IR 光谱观察到，经还原后，GO 上各含氧基团的振动峰消失，C=C 双键的振动峰加强，表明 RGO 恢复到了石墨烯结构。

此外，采用了 Raman 光谱表征初始石墨和氧化还原前/后的石墨烯结构，如图 6.4 所示。石墨在 1576 cm^{-1} 处存在一个尖而强的吸收峰 (G 峰)，对应于 E_{2g} 光学模的一阶拉曼散射^[183]。图中 GO 的 G 峰变宽，并且在 1345 cm^{-1} 处出现了很强的吸收峰 (D 峰)，这是由于强氧化引进了大量的缺陷所致，石墨结构中一部分 sp^2 杂化碳原子转化成 sp^3 杂化结构，石墨层中的 C=C 双键被破坏。相比较下，RGO 的 G 峰和 D 峰的强度比小于 GO 的，这可理解为 GO 在脱氧过程中生成的 sp^2 杂化碳层平面的尺寸减小，但数量增多^[184]。

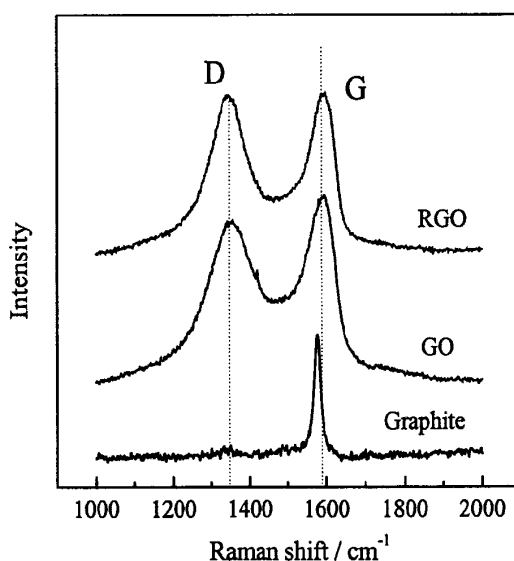


图 6.4 初始石墨、GO 和 RGO 的 Raman 光谱

图 6.5 为初始石墨、GO 和 RGO 的 XRD 图谱，从而更进一步揭示了还原前/后石墨烯的结构变化。初始石墨在衍射角 2θ 为 26.5° (002 晶面) 处有一尖锐的衍射峰，其对应于层间距 $d(002) = 3.361\text{ \AA}$ ，表明天然鳞片石墨具有很高结晶度。而 GO 中 2θ 为 10.615° 的衍射峰对应于层间距 $d(002) = 8.327\text{ \AA}$ ，这是由于在石墨层间引入了大量功能团以及水分子的插层，使石墨层间距增大了很多^[185]。由图 6.5 可以看出，经乙二醇还原之后 RGO 衍射峰的位置向高角度方向移动到了 23.5° ，这说明了 GO 表面的含氧基团大部分被移除，结构得到了部分恢复。但 RGO 衍射峰宽化且强度减弱，也即 GO 还原后，晶体结构完整度下降。

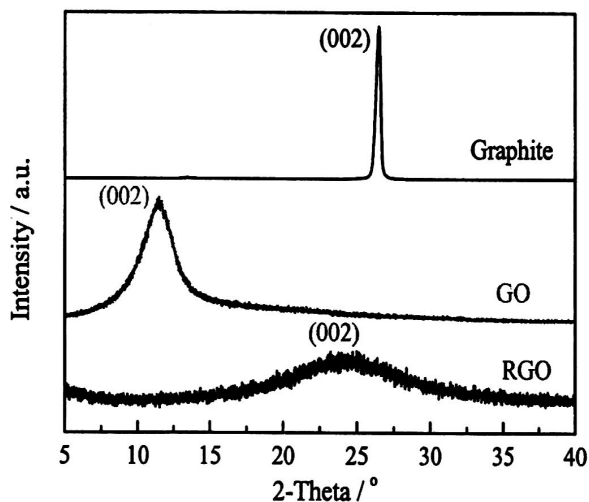


图 6.5 初始石墨、GO 和 RGO 的 XRD 图谱

综上所述，采用改进的 Hummer 法氧化鳞片石墨得到了氧化石墨，石墨层间的插层物（水分子、其他离子等）增大了石墨层间距，同时氧化石墨表面含有大量的含氧基团而具有很好的亲水性，在超声辅助下氧化石墨被剥离成 GO，GO 层间的静电斥力作用使得 GO 在水溶液中具有较高的分散度。然后，经乙二醇还原得到单层/多层的石墨烯，其石墨结构获得部分恢复，表面的含氧基团被有效移除。以上的尝试为石墨烯负载 Pt 和 Pd-Pt 金属颗粒用作阴极催化剂提供了前提。

6.2 石墨烯负载 Pt 纳米粒子及其氧还原性能研究

6.2.1 石墨烯负载 Pt 纳米粒子的制备

石墨烯负载金属催化剂表现出优异的电化学性能，然而在催化剂的制备过程中也面临着一些棘手的问题。GO 经还原后，氧化基团和插层物被大量移除，在石墨层间的范德华力作用下，还原后的石墨烯倾向于聚集、重新堆积成多层的石墨，发生聚集的石墨烯粉末的比表面积只有理论值的 $1/10$ ^[186]。而倘若使用 GO 和金属离子一步还原时，由于 GO 表面被氧化破坏而包含大量的缺陷（孔洞、褶皱和边缘等），金属原子优先在缺陷处形核和生长，造成粒子的团聚和低的分散度^[187-188]。

为了解决这些问题，本实验中引入了中间物—聚二烯丙基二甲基氯化铵（Poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA）对 GO 进行表面功能化。PDDA 是一种亲水的、线性的长分子链，其分子结构如图 6.6 所示，它常被用作表面活性剂稳定金属纳米粒子；或作为组装材料将纳米粒子组装到其他材料表面，最常见的如碳纳米管。Wang S. Y. 等^[189]将带负电荷的 Pd 和 Pt 粒子组装到 PDDA 功能化的 MWCNTs 上，作为 Pd 和 Pt 粒子进一步生长的

籽晶, 最终得到 Pd 和 Pt 纳米鞘(Nanosheaths)。类似地, Zhang S.等^[190]采用 PDPA 功能化 CNTs, Pt 离子由于静电作用组装到 PDPA 功能化 CNTs 的表面。这里 PDPA 线性分子不仅包裹住 CNTs 实现碳管的有效分散, 而且带正电荷的 PDPA 分子将阴离子聚合物包裹的 Pt 粒子(颗粒平均大小为 2.7 nm) 组装到 CNTs 表面, 实现了 Pt 纳米颗粒的高分散, 所得的 Pt/CNTs 催化剂表现出增强的 ORR 电催化性能。

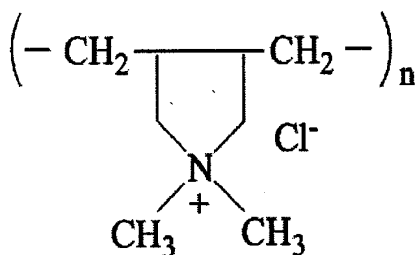


图 6.6 PDPA 的分子结构

更重要的是, 由于 PDPA 分子具有与 DMFC 中的质子导体(Nafion) 相似的结构和性质, 它的存在被认为对 ORR 电催化活性没有不利影响^[191]。本节拟采用 PDPA 功能化 GO 再静电吸附负电荷的 Pt 离子, 随后一步还原制得石墨烯载 Pt 催化剂, 并探讨了 PDPA 分子对 Pt 纳米粒子的分布及其 ORR 性能的影响。具体的实验方案如下:

首先向一定量的 6.1.1 节制备的 GO 溶液中逐滴滴加适量的 PDPA (MW < 8500)水溶液, 该混合溶液搅拌 12 h 以上, 在带正电荷的 PDPA 分子与 GO 表面负电荷的静电作用下, PDPA 分子吸附到 GO 表面, 对 GO 实现了功能化。上述溶液进行透析后, 并分散在乙二醇中, 最终得到浓度约为 8 mg·mL⁻¹ PDPA 功能化的 GO (PDPA-GO) 乙二醇溶液。

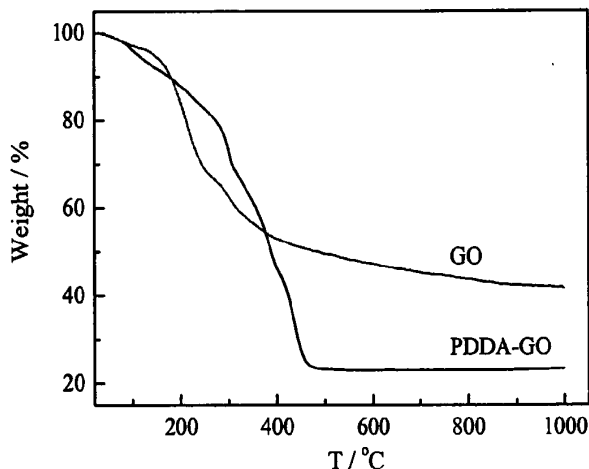


图 6.7 GO 和 PDPA-GO 样品的 TGA 曲线

为了表征 GO 的功能化程度, 对 GO 和经 PDPA 功能化的 GO 样品在 N₂ 气氛下进行了热重分析, 如图 6.7 所示。在温度低于 100 °C 时, 样品的质量损失主要是由于水分子的挥发; 而

200 °C之后的质量损失则可能是 GO 上含氧基团的热分解造成，生成的产物为 CO、CO₂、H₂O 等^[184]。相比于 GO，PPDA-GO 样品在 380~500 °C 范围内的失重可归因于 PPDA 分子的挥发和热分解，可知 PPDA-GO 中 PPDA 的质量大约为 21%，这证实了在静电作用下 PPDA 对 GO 进行了有效功能化。

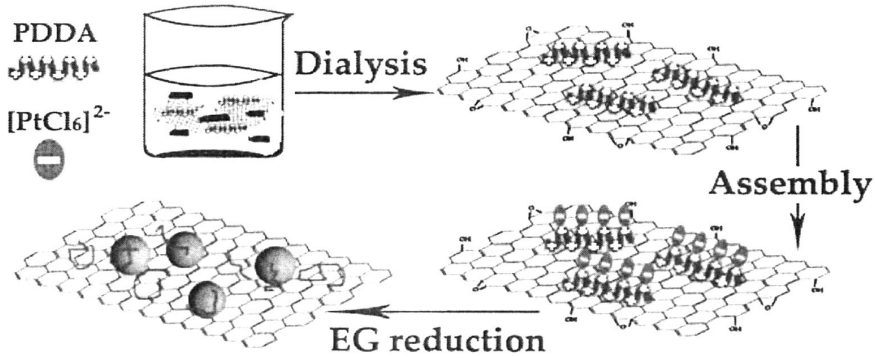


图 6.8 PPDA 功能化石墨烯负载 Pt 催化剂的合成路线图

将 Pt 纳米粒子负载到 PPDA-GO 表面的制备过程如图 6.8，量取一定量的上述 PPDA-GO 的乙二醇溶液于三颈烧瓶中，滴加入定量 Na₂PtCl₆ 的 EG 溶液，搅拌 24 h 从而确保 $[PtCl_6]^{2-}$ 离子由于静电作用吸附到 GO 上，使用 NaOH 水溶液调节反应溶液的 pH 至 12 以上，N₂ 气氛保护下 140 °C 恒温 4 h。待冷却至室温后，抽滤得到石墨烯负载 Pt 纳米粒子催化剂，记为 Pt/PPDA-RGO。按照同样的反应条件制备出未经 PPDA 功能化的石墨烯负载 Pt 催化剂 (Pt/RGO) 用作比较。经 ICP-AES 测试确定了 Pt/PPDA-RGO 和 Pt/RGO 催化剂中 Pt 金属的负载量分别约为 39.8 和 40.2 wt.%。

6.2.2 石墨烯负载 Pt 纳米粒子的物理表征

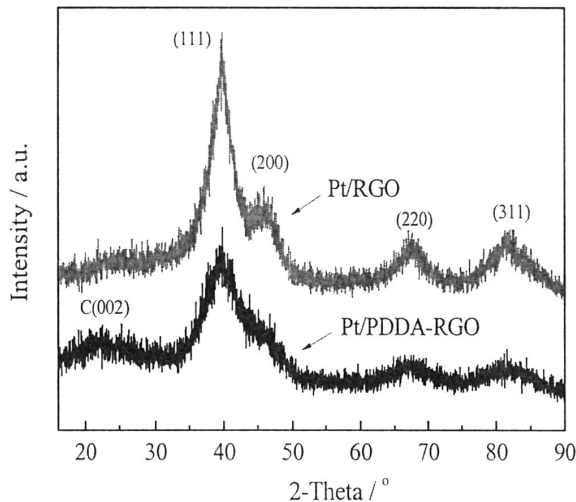


图 6.9 Pt/RGO 和 Pt/PPDA-RGO 催化剂的 XRD 图谱

有/无 PDDA 的石墨烯负载 Pt 纳米粒子的 XRD 图谱如图 6.9 所示, 图中的衍射角 $2\theta = 23.8^\circ$ 的衍射峰为 RGO 的 C(002)峰, 其余四个峰 $2\theta = 39.8^\circ$ 、 46.3° 、 67.5° 和 81.3° , 分别对应于面心立方结构 Pt 晶体的(111), (200), (220)和(311)面。另外, 负载于 PDDA-RGO 表面的 Pt 纳米颗粒催化剂呈现了稍微宽化的衍射峰, 即 Pt/PDDA-RGO 催化剂具有更小的粒子直径。

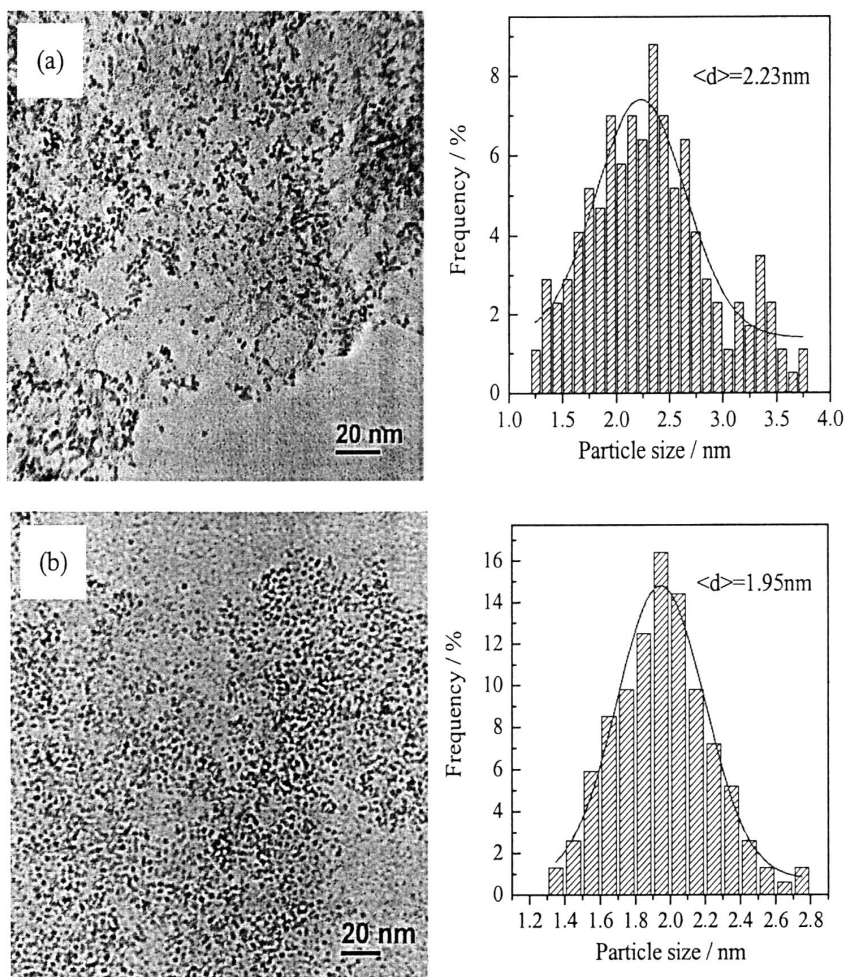


图 6.10 (a) Pt/RGO 和(b) Pt/PDDA-RGO 催化剂的 TEM 照片和 Pt 颗粒粒径分布图

图 6.10 显示的是有/无 PDDA 的石墨烯负载 Pt 催化剂的 TEM 照片以及 Pt 纳米粒子的粒径分布图。经比较可明显看出, 由 PDDA 功能化后 Pt 纳米粒子更加均匀地分布在石墨烯表面。究其原因, 当 Pt 直接沉积到空白的 GO 上时, Pt 粒子优先在 GO 表面缺陷处形核和长大, 故造成 Pt 粒子分布不均匀, 如图所示, 褶皱、边缘处 Pt 粒子聚集较多。当使用 PDDA 功能化 GO 之后, 由于 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 和带正电荷的 PDDA 分子间的静电作用, Pt 离子首先被组装到 GO 表面, 随后经乙二醇原位还原, 有效地提高了 Pt 粒子的分散度。统计 TEM 照片上超过 200 个粒子的大小可知, PDDA-RGO 负载的 Pt 纳米颗粒的平均粒径为 1.95 nm, 小于空白 RGO 负载的 Pt 粒子粒径 (2.23 nm), 并且 Pt/PDDA-RGO 催化剂具有较窄的粒径分布。

此外,图 6.11 展示的为 Pt/PDDA-RGO 催化剂的 HRTEM 照片,并对某些粒子进行了标定。图中呈现了清晰的晶格条纹,其对应于单晶的 Pt 颗粒,即所得的催化剂具有较高的结晶度。由 TEM 和 HRTEM 照片表明:采用 PDDA 功能化 GO 后组装 Pt 离子,随后 GO 和被束缚的 Pt 离子被一步还原,极大地避免了粒子在 GO 表面缺陷的聚集。

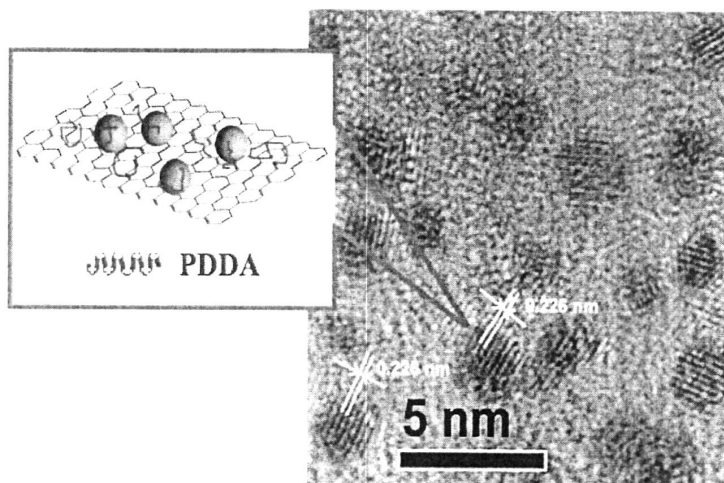


图 6.11 Pt/PDDA-RGO 催化剂的 HRTEM 照片

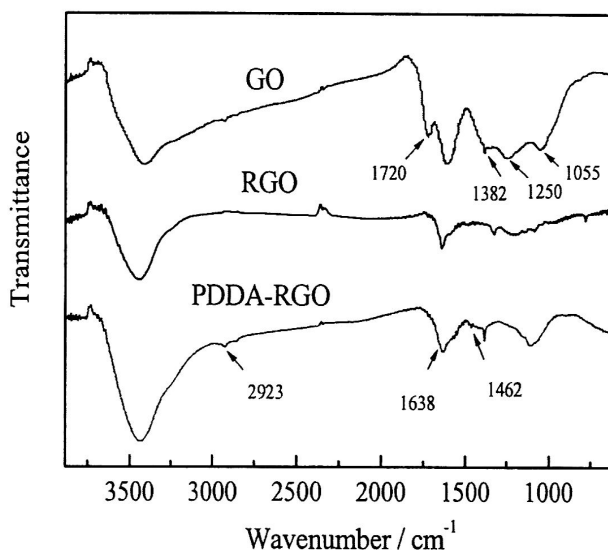


图 6.12 GO、RGO 和 PDDA-RGO 的 FR-IR 光谱

采用 FR-IR 对 PDDA 功能化 GO 的过程作了进一步表征,如图 6.12 所示。由改进的 Hummers 法制得的 GO 表面含有大量的羟基、羰基、羧基和环氧基等亲水性基团,使得 GO 可以很好地分散在水溶液中。实验中,一边搅拌一边缓慢地向 GO 水溶液中滴加 PDDA 溶液,由于带正电荷的 PDDA 分子与带负电荷的 GO 之间的静电作用力,PDDA 分子吸附到 GO 表面。由图 6.12

可以看出, GO 经还原之后各含氧基团的振动峰消失; PDDA-RGO 样品的 FI-IR 图谱上在 2923 cm^{-1} (C-H)、 1638 cm^{-1} (C=C) 和 1462 cm^{-1} (C=C) 处出现了 PDDA 分子的振动峰^[192]。

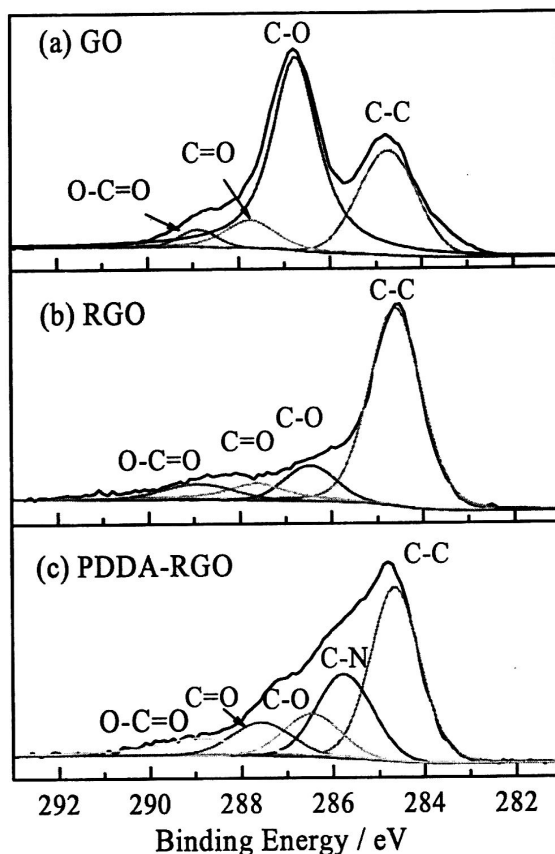


图 6.13 GO、RGO 和 PDDA-RGO 的 C1s XPS 光谱

经化学剥离法制备出的石墨烯, 由于含氧官能团的引入, 石墨烯的大 π 共轭结构受到了强氧化剂的破坏, 使其导电性及其他性能显著降低。故采用 XPS 表征碳材料的表面电子结构, 如图 6.13 所示。通过强氧化制得的 GO 表面含有大量的含氧基团, 如羟基 (C-O, 286.7 eV), 羰基 (C=O, 287.7 eV) 和环氧基 (O-C=O, 288.9 eV)^[193-194]。相比较于 GO, 经乙二醇还原后的 RGO 表面含氧基团大部分被除去, O/C 原子比大幅度降低, 得到较完整的石墨烯结构。另外, 图 6.13(c) 为还原后的 PDDA-RGO 的 C1s XPS 光谱, 除了含氧基团的比例大量减小, 图中结合能处于 285.8 eV 的峰可能对应于牢固吸附在 RGO 表面上的 PDDA 分子中的 C-N 键^[195]。

RGO 和 PDDA-RGO 负载的 Pt 催化剂的 Pt4f XPS 光谱表征如图 6.14 所示。Pt4f XPS 光谱去积化后为 3 对峰, 分别为 Pt(0)、Pt(II) 和 Pt(IV), 各峰的结合能列于表 6.1。由图可知, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 大部分被还原成金属态的 Pt, 图 6.14(a) 和 (b) 中均残存少量的 PtO 和 PtO_2 ^[196]。相对于 Pt/RGO, Pt/PDDA-RGO 催化剂中 Pt4f 结合能位置向正偏移, 如 Pt(0) 的结合能位置由 71.6 和 74.8 eV 移

到了 72.2 和 75.5 eV, 这可归因于 PDDA 分子与 Pt 原子之间的电子作用, 提高了 Pt 的氧化电位, 可能会增加 Pt 的电催化活性和稳定性^[197]。

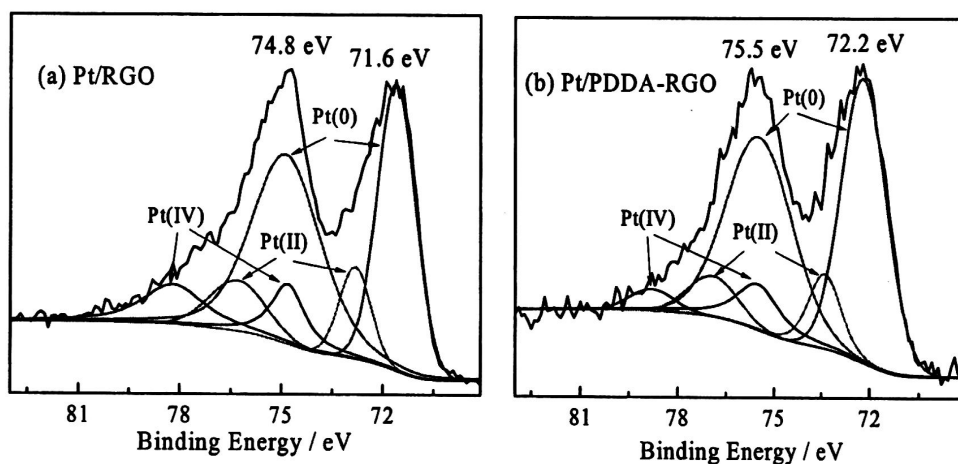


图 6.14 Pt/RGO 和 Pt/PDDA-RGO 的 Pt4f XPS 光谱

表 6.1 石墨烯负载 Pt 和 Pd-Pt 催化剂的 Pt4f 和 Pd3d XPS 光谱的结合能位置

Sample					
		Pt/RGO	Pt/PDDA-RGO	Pd ₁ Pt ₁ /PDDA-RGO	Pd ₃ Pt ₁ /PDDA-RGO
Element					
Pt	Pt(0)	71.60	72.19	71.15	70.94
	Pt(II)	72.82	73.40	72.23	72.12
	Pt(IV)	74.80	75.50	74.22	74.11
	Pt(0)	74.87	75.46	74.59	74.32
	Pt(II)	76.30	76.92	75.84	75.71
	Pt(IV)	78.21	78.81	77.87	77.63
Pd	Pd(0)			335.43	335.29
	Pd(II)			337.3	337.15
	Pd(0)			340.66	340.61
	Pd(II)			342.55	342.64

6.2.3 石墨烯负载 Pt 纳米粒子的电催化性能评价

对石墨烯负载的 Pt 催化剂进行了电催化性能测试, 进而分析采用 PDDA 功能化 GO 对催化剂性能的影响。图 6.15 所示的为石墨烯负载 Pt 纳米粒子催化剂 ADT 前/后在 0.1 M HClO₄ 溶液

中的 CV 曲线, 并与商业化的 Pt/C 催化剂作对比。图中三个区域分别对应于 H 在 Pt 表面的吸/脱附、双电层区域和 Pt 粒子表面的氧化还原。由图可以看出, 石墨烯负载 Pt 催化剂的双电层区域相对于 Pt/C 的双电层明显较厚, 且呈现出了微弱的氧化电流峰, 这可理解为石墨烯的大比表面积和其表面残留的部分含氧基团所致, 如图 6.13 所示。由 H 脱附峰的积分面积, 假设 H_{ad} 溶出的电量常数为 $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 依式 2-4 可以计算得到 Pt 粒子的活性比表面积 (ECSA_H)。结果表明 Pt/PDDA-RGO 催化剂具有最大的 ECSA_H , 达到 $46.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Pt/RGO 的 ECSA_H 为 $26.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 商业化 Pt/C(JM) 为 $40.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这与 TEM 的结果一致—Pt 粒子在 PDDA-RGO 表面上具有较小的粒径和高的分散度。

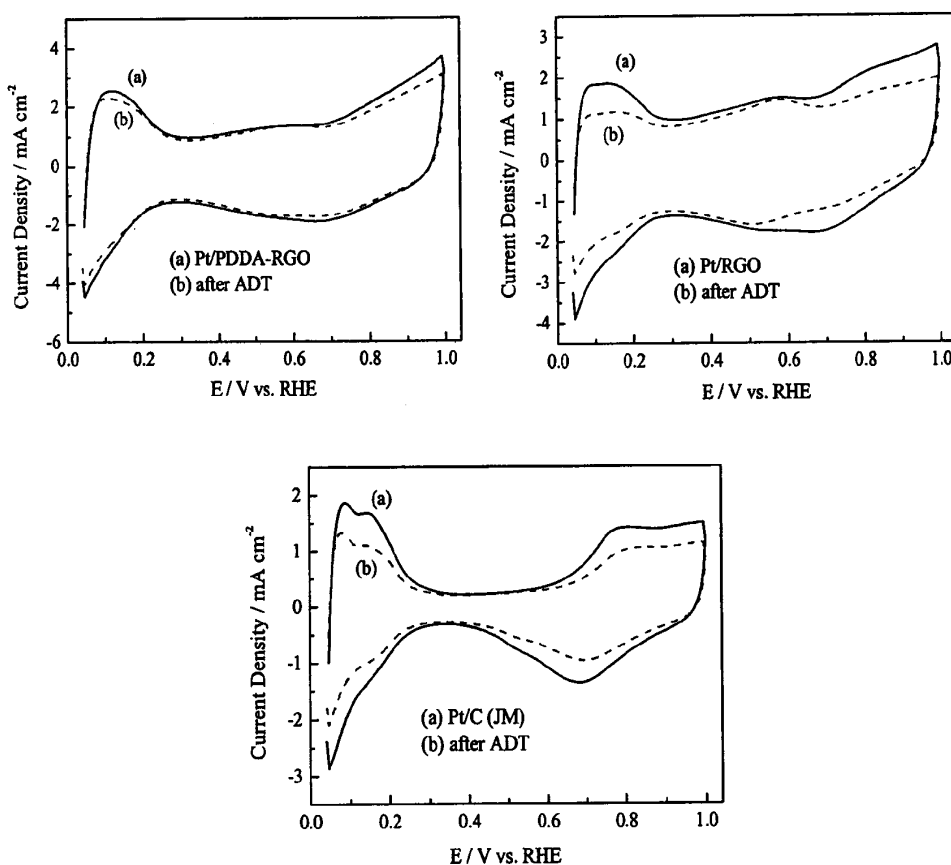


图 6.15 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM) 催化剂在 0.1 M HClO_4 溶液中的 CV 曲线 (a) ADT 之前; (b) ADT 之后

采用加速耐久性测试 (ADT) 考察催化剂的稳定性^[83]: 在氧气饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中, 电位从 0.6 V 到 1.2 V 循环伏安扫描 3000 圈, 比较测试前/后 ORR 性能发生的变化。高电位的循环扫描过程加速了碳载体和 Pt 的氧化以及 Pt 粒子的脱落和迁移, 进而评价各催化剂电化学生稳定性的优劣。由图 6.15 可见, 经过 3000 圈 ADT 之后, PDDA-RGO 负载的 Pt 颗粒

(Pt/PDDA-RGO) 的 $ECSA_H$ 衰减幅度明显小于空白 RGO 负载的 Pt 颗粒 (Pt/RGO) 和商业化的 Pt/C 催化剂。Pt/PDDA-RGO 的电化学活性比表面积由 $46.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小至 $36.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 衰减了 22.1%, 而 Pt/RGO 催化剂减小了 49.2%, 商业化的 Pt/C(JM) 催化剂衰减了 44.4%。可见, 由 PDDA-RGO 负载的 Pt 催化剂展现出最高的耐久性。

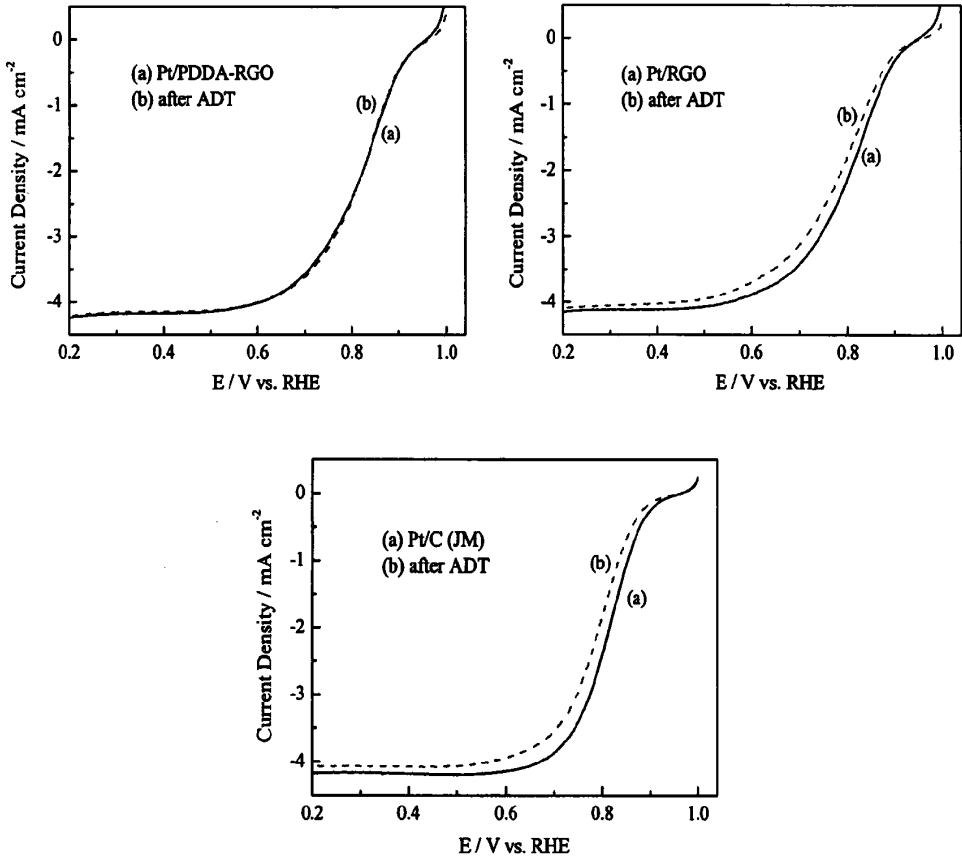


图 6.16 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM) 催化剂在 0.1 M HClO_4 溶液中的 LSV 曲线 (a) ADT 之前; (b) ADT 之后

ADT 前/后的 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM) 催化剂的 ORR 极化曲线如图 6.16 所示。初始的催化剂中, Pt/PDDA-RGO 的 ORR 活性最高, 依次为 $\text{Pt/PDDA-RGO} > \text{Pt/RGO} > \text{Pt/C(JM)}$, 与 CV 测试的结果一致。由图可清晰看出, 经 ADT 后 Pt/PDDA-RGO 催化剂的极化电位只发生了微小的增加, 也即 ORR 性能衰减不明显。对于 Pt/RGO 和 Pt/C(JM) 催化剂, ADT 之后的 ORR 起始电位均发生了较大的负移, ORR 活性变差。如图 6.17 所示, 阴影区域为催化剂经 ADT 后的性能衰减部分。在 0.85 V 的电位下, Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM) 催化剂在 ADT 之后的 ORR 质量比活性 (MA) 分别为 20.4 、 16.8 和 $15.4 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$, 较 ADT 之前分别衰减了 2.8%、22.8 和 36.2%。

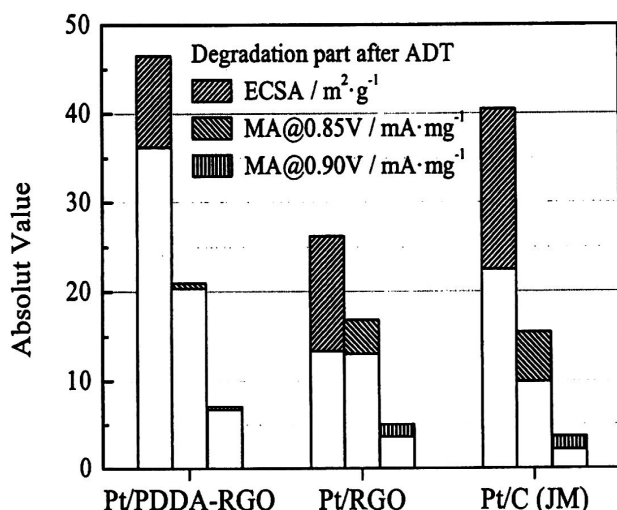


图 6.17 Pt/PDDA-RGO、Pt/RGO 和 Pt/C(JM) 催化剂的 ORR 活性和稳定性比较

综上, 采用 PDDA 功能化 GO 后组装负电荷的 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子, 由于被束缚的 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子原位还原, 抑制了其长大聚集, 所制得的催化剂 Pt 纳米粒子分布均匀、无团聚现象, 且相对于空白 RGO 负载其 Pt 纳米粒子直径较小。进一步对其电化学测试表明, 相比于 Pt/RGO 和商业化 Pt/C 催化剂, PDDA-RGO 负载的 Pt 催化剂表现出最佳的电催化 ORR 活性和电化学稳定性。一方面, Pt 离子由于静电作用被组装到 PDDA 功能化的 GO 表面, 被束缚的 Pt 离子和 GO 被一步还原出来, 有效提高了 Pt 粒子的分散度, 且 Pt 粒子尺寸较小, 也即提高了催化剂的活性和金属利用率。另一方面, PDDA 的锚定作用增强了载体和 Pt 颗粒之间的结合力, 被锚定的 Pt 纳米颗粒不易脱落和发生迁移, 因而提高了催化剂的长程稳定性^[198-200]。同时, XPS 表明 PDDA 分子与 Pt 粒子之间存在电子作用, 这提高了 Pt 的氧化电位, 也改善了 Pt 催化剂的活性和稳定性。因此, 采用 PDDA 功能化 GO 是一种简单、高效的合成策略, 由 PDDA 功能化 GO 后再静电组装负电荷的金属离子, 随后一步原位还原 GO 和金属离子, 该方法可被用于合成石墨烯负载的其它金属或合金催化剂。

6.3 石墨烯负载 Pd-Pt 合金纳米粒子及其氧还原性能研究

上节采用 PDDA 分子组装 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子到 GO 表面来制备石墨烯负载 Pt 催化剂, 结果表明, 正是由于 PDDA 的参与, Pt 颗粒的尺寸更加细小且均匀地分散在石墨烯的表面, 所得到的 Pt/PDDA-RGO 催化剂具有更高的 ORR 活性。另外, 在加速耐久性测试后, ORR 性能衰减很少, 相对商业化的 Pt/C(JM-9100) 催化剂来说, Pt/RGO 催化剂的 ORR 稳定性得到提高, 这可归因于较强的 Pt 与石墨烯载体的相互作用和更高 Pt 的氧化态, 从而有效减缓了 Pt 纳米颗粒的团聚和溶解。如第一章中所述, Pd-Pt 合金催化剂, 由于其高的 ORR 活性和好的抗甲醇能力, 被认为是最有前景的阴极催化剂, 然而对其长程稳定性的研究鲜有报道。基于石墨烯的优异特性, 进

一步采用 PDDA 组装的方法合成石墨烯负载的 Pd-Pt 合金催化剂, 研究其对 ORR 的电催化性能, 并进行机理探讨。

6.3.1 石墨烯负载 Pd-Pt 合金纳米粒子的制备

石墨烯负载 Pd-Pt 催化剂的制备过程同 6.2.1 节。分别采用 Na_2PdCl_4 和 Na_2PtCl_6 作为 Pd、Pt 的前驱体, 加入到 PDDA 功能化的 GO 溶液中, 室温下搅拌 10 h。带负电的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 由于静电作用, 组装到 PDDA 功能化的 GO 表面, 随后经乙二醇一步原位还原, 所得的催化剂记为 Pd-Pt/PDDA-RGO。

6.3.2 石墨烯负载 Pd-Pt 合金纳米粒子的物理表征

Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂经 ICP-AES 测试确定了金属的负载量为 38.2~40.5 wt.%, 且 Pd/Pt 原子比接近于前驱体的投料比。

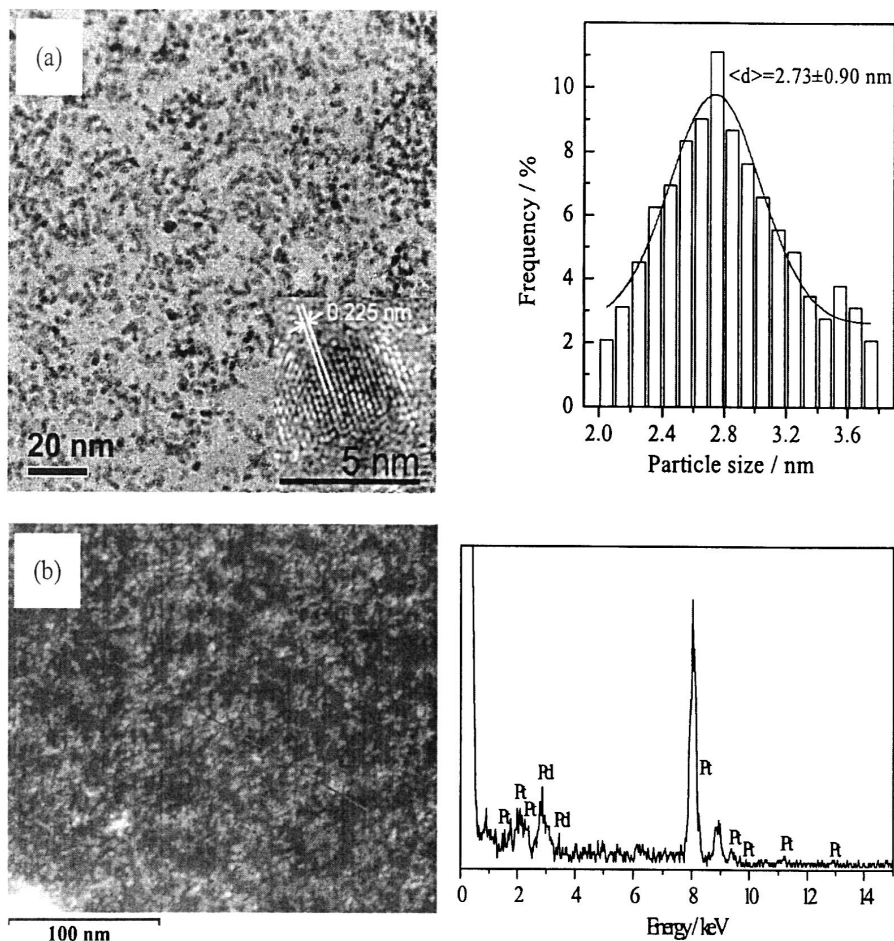


图 6.18 (a) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂的 TEM 照片及其粒径分布图 (插图为 HRTEM 照片);

(b) $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂线性 EDS 分析

图 6.18(a)显示的为原子比为 3:1 的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 TEM 和 HRTEM 照片。由图可见, 金属纳米粒子较为均匀地分布在石墨烯表面, 而无明显地团聚现象。实验中, 当将 Na_2PdCl_4 和 Na_2PtCl_6 加入到 PDDA-GO 溶液中, 在静电作用下带负电荷的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 被组装到 PDDA-GO 的表面, 由 PDDA 束缚的 Pd、Pt 离子被原位共还原, Pd-Pt 纳米粒子均匀地分布在石墨烯表面, 故该原位还原途径可减小纳米粒子间的聚集, 提高了 Pd-Pt 粒子分散度。对超过 200 个纳米粒子的直径统计得出, $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂的平均颗粒直径为 2.73 ± 0.9 nm, 且纳米粒子呈单峰分布, 粒径分布范围较窄。图 6.18(a)的内插图展示了某个粒子的 HRTEM 照片, 晶格条纹的间距为 0.225 nm, 其对应于 Pd_3Pt_1 合金的(111)晶面^[201]。同时, 对该催化剂的任一区域作线性 EDS 分析, 见图 6.18(b), 分析结果表明 Pd-Pt 的原子比为 75.21:24.79, 与所加入的前驱体摩尔比相吻合, 这说明 Pd、Pt 离子分别被完全沉积到石墨烯表面, 并且各粒子的元素组成一致, 即形成了组分均一的 Pd-Pt 合金。

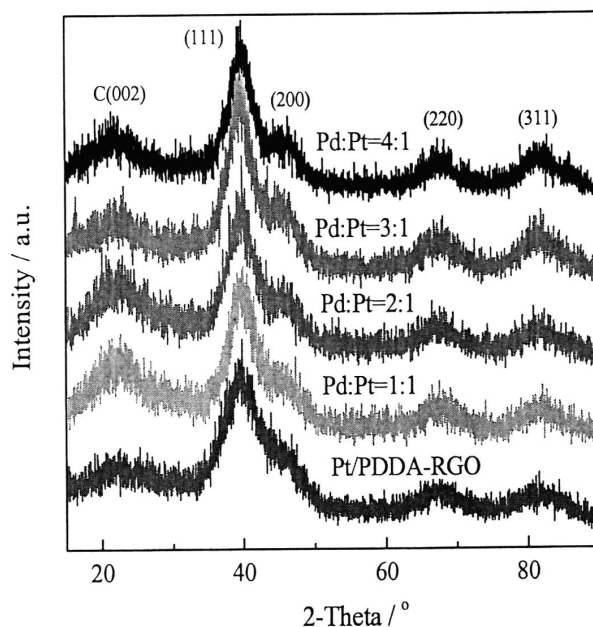


图 6.19 不同 Pd/Pt 原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 XRD 图谱

使用 XRD 表征不同 Pd/Pt 原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的晶体结构, 如图 6.19 所示。图中于 24.8° 处显示的衍射峰对应于 RGO 的 C(002)晶面, 其它峰分别对应于金属的(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 表明 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂以单相的面心立方结构形式存在。相对于 Pt/PDDA-RGO, Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂衍射峰的位置向大角度方向偏移, 且随着合金中 Pd 含量的增加, 正移的趋势逐渐加强, 即 Pt 进入了 Pd 晶格形成 Pd-Pt 合金^[137]。Pd 和 Pt 离子按化学计量比随机地组装到 PDDA-GO 表面, 被束缚的 Pd、Pt 离子实现了共还原, 从而得到了合金化程度高的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂。

为了进一步分析 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的电子结构和表面组成, $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 和

$\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂的 XPS 图谱, 如图 6.20 和图 6.21 所示。Pt4f 的 XPS 图谱可以分解为 3 对峰, 分别为金属 Pt, Pt(II)和 Pt(IV), 而 Pd3d 的 XPS 图谱可以分解为 2 对峰, 分别为金属 Pd, Pd(II)。如图所示, Pt 主要以金属态的形式存在, 同时有少量的氧化态 Pt; 而各催化剂中除了金属态的 Pd 外, 有较大比例的 Pd 以氧化态存在。各个峰的结合能位置列于表 6.1。由表可知, 相对于 Pt/PDDA-RGO, 随着 Pd 含量的增多, Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 Pt4f 结合能位置向负偏移, 这是由于 Pd 和 Pt 原子之间的相互电子作用, 电子由 Pd 原子向 Pt 发生转移; $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂的 Pd3d 结合能峰位置更接近于纯 Pd。通过对 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 和 $\text{Pd}_1\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂的 XPS 光谱扣除背底后, 积分 Pd3d 和 Pt4f 区域的面积, 计算得到 Pd/Pt 的原子比分别为 3:1 和 1:1, 这与 Pd、Pt 前驱体的化学计量比几乎一致。

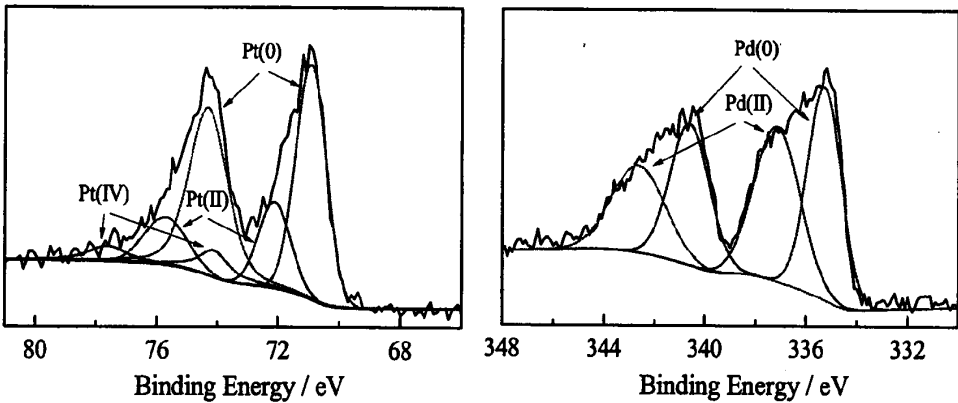


图 6.20 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂 Pt4f 和 Pd3d 的 XPS 图谱

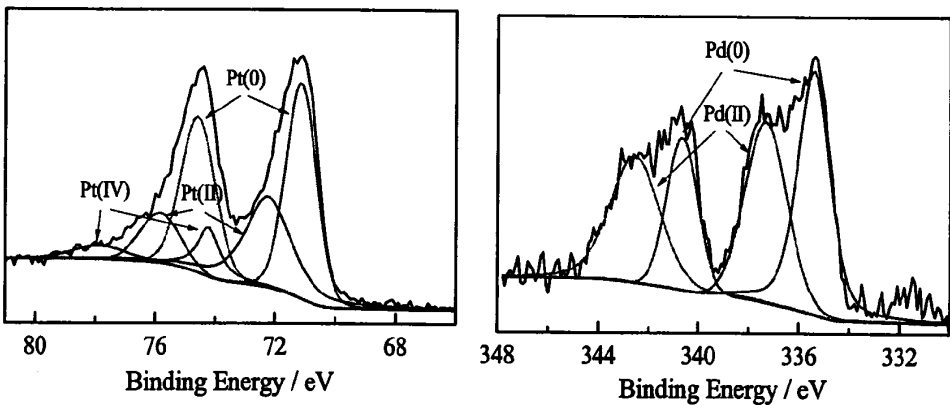


图 6.21 $\text{Pd}_1\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂 Pt4f 和 Pd3d 的 XPS 图谱

6.3.3 石墨烯负载 Pd-Pt 合金纳米粒子的电化学性能评价

图 6.22 为不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 O_2 饱和 0.1 M HClO_4 溶液中的 LSV 曲线。Pt/RGO 催化剂具有最高的 ORR 活性。随着 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂中 Pt 含量的增加,

其电催化活性越高，这与前期的研究结果一致。特别地是，当 Pd/Pt 原子比为 1:1 时，Pd₁Pt₁/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 质量比活性接近商业化的 Pt/C(JM) 催化剂。除了 Pd 与 Pt 原子之间的协同作用，石墨烯载体的贡献和纳米颗粒的高分散度也是 ORR 活性提高的原因。

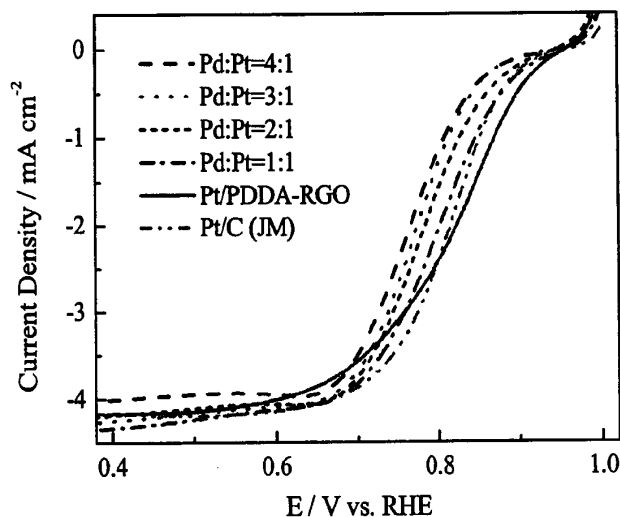


图 6.22 不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 O₂ 饱和 0.1 M HClO₄ 溶液中的 LSV 曲线

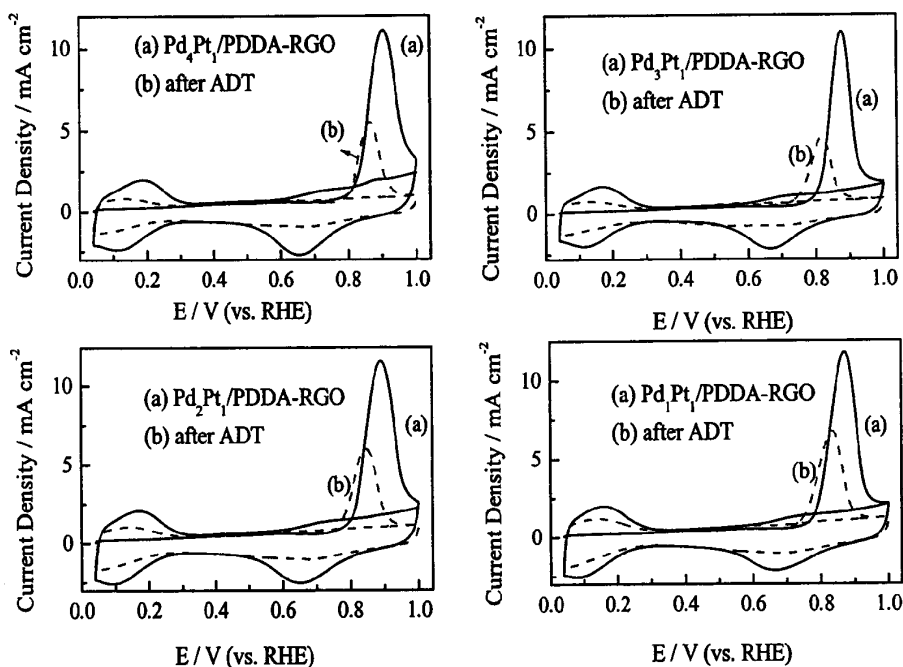


图 6.23 不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 前/后的 CO 溶出伏安曲线

如 Pt/PDDA-RGO 的实验结果表明，Pt 离子由于静电吸附被组装到 PDDA 功能化的 GO 表面，再经原位还原得到石墨烯负载的 Pt 纳米催化剂。PDDA 分子对金属纳米粒子起到锚定的作

用,同时提高了 Pt 的氧化电位,从而改善了纳米催化剂的电化学稳定性。经过 ADT 后, Pt/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 活性衰减很小。对于 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂, PDDA 分子起着类似的稳定作用,但 Pd-Pt 二元合金在电化学环境下的状态不同于 Pt 单相催化剂。采用 ADT 对 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的稳定性进行评价,图 6.23 为 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 前/后的 CO 溶出伏安曲线。如图,所有的催化剂在第一圈正扫时, H 区由于 CO 的饱和吸附而完全被抑制;当第二圈正扫时,图上出现了 H 区并无 CO 的氧化峰,是因为 CO 被全部移除后 H 原子重新在催化剂上吸脱附。比较 ADT 前/后各催化剂上的 CO 溶出伏安曲线, CO_{ad} 氧化峰的面积相应减小了,且随着 Pd 含量的增加, CO_{ad} 氧化峰的面积衰减程度增大。进一步可以从图中看出,相对于 ADT 之前, CO_{ad} 氧化的起始电位和峰电位均发生了负移,即对应于减弱了的 CO 吸附强度。

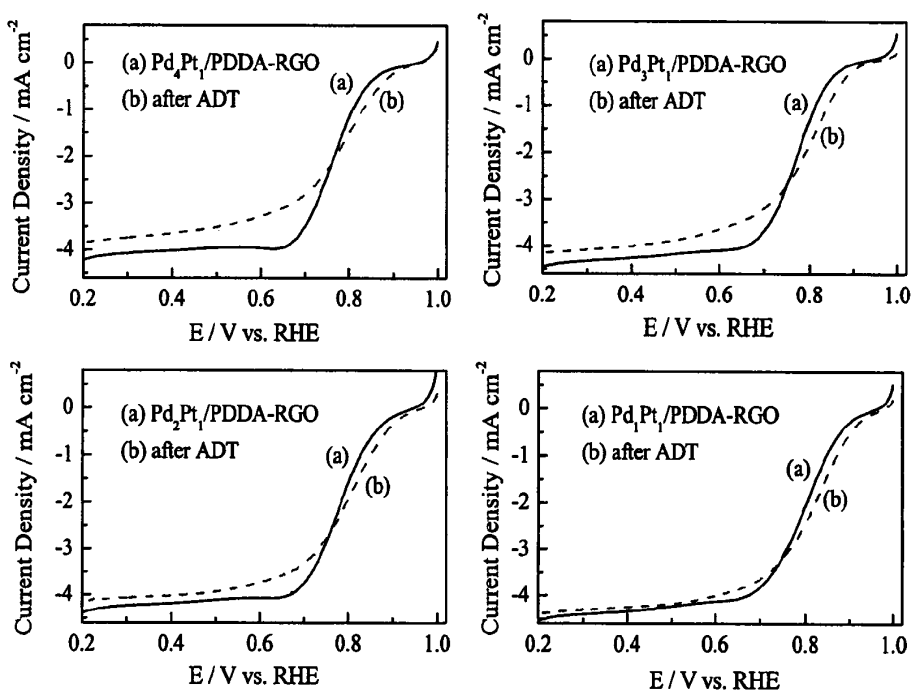


图 6.24 不同原子比的 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 前/后的 LSV 曲线 (转速: 1600 rpm, 扫速: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

经 3000 圈 ADT 之后, Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M HClO_4 溶液中的 ORR 极化曲线,如图 6.24 所示。对比图中(a)和(b)曲线, ADT 后 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 的起始电位和半波电位均发生了不同程度的正移。尽管电化学活性比表面积减少, ORR 活性反而得到了提高。图 6.25 示出了在 0.85 V 下 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂 ADT 前/后质量比活性的变化。随着合金中 Pd 含量的增加, 0.85 V 电位下的 ORR 质量比活性 (MA) 分别提高了 48.7、

55.5、109.5 和 87.3%，与 Pd 含量增加的趋势几乎相一致。

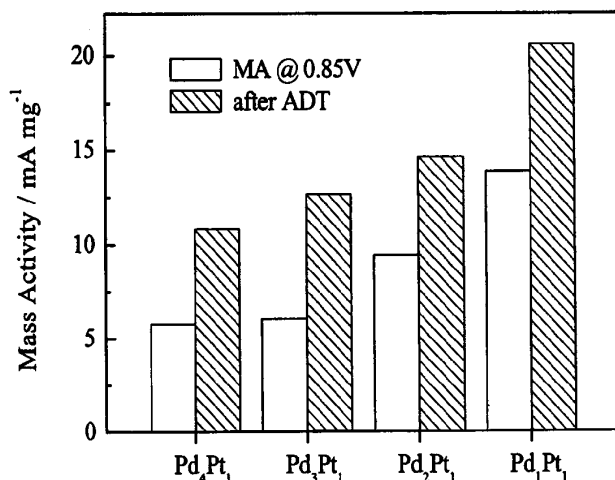


图 6.25 Pd-Pt/PPDA-RGO 催化剂 ADT 前/后于 0.85 V 下的质量比活性

据文献报道, Pt-M (M=Fe, Co, Ni 等) 在电化学测试过程中, 过渡金属极易从纳米颗粒的外层溶出, 造成纳米粒子外表面层富集 Pt, 所得的 Pt-M@Pt 催化剂表现出了比原 Pt-M 催化剂更高的电催化活性^[76,202-204]。如 Zhao J.等^[205]采用去合金化后的 Pd-Pt-Ni 和 Pd-Pt 用作 PEMFC 单电池的 ORR 催化剂。在电池的运行环境下, 稳定性较差的金属从粒子的表面溶出, 造成了催化剂颗粒表面富 Pt 化。相对于 Pt 催化剂, 去合金化后的 Pd-Pt-Ni 和 Pd-Pt 催化剂的质量比活性和面积比活性分别提高了 2 和 3.5 倍。因此, Pt-M 合金催化剂的这一去合金化过程可被用来获得 Pt_{shell} 催化剂, 提高其电催化活性的有效手段之一。

本实验中, 采用 ADT 对 Pd-Pt/PPDA-RGO 催化剂在高电位、O₂ 饱和的酸性介质下进行 3000 圈循环伏安扫描。由于 Pd 较 Pt 低的氧化电位, Pd 原子优先被氧化并从粒子的表层中溶解出, 造成纳米粒子表面富 Pt 化。对 ADT 后的电解质溶液进行 ICP-AES 分析, 发现了 HClO₄ 溶液中含有 Pd 离子, 而 Pt 离子几乎不能被检测到。

为了进一步验证 Pd-Pt/PPDA-RGO 催化剂经 ADT 后的 ORR 活性增强的原因, 采用 XPS 光谱对 ADT 前/后的催化剂颗粒表面的表面化学组成进行分析。图 6.26 所示的为 Pd₃Pt₁/PPDA-RGO 催化剂 ADT 前/后的 Pd3d 和 Pt4f XPS 光谱。由图 6.26(a)可知, Pd3d XPS 光谱可被分解为两对峰, 分别对应于 Pd(0)和 Pd(II), Pd₃Pt₁/PPDA-RGO 催化剂表面含有相当一部分的+2 价的 Pd, 这说明了 Pd 原子亲氧性的本质。图 6.26(b)中 Pt4f 的 XPS 图谱由 3 对峰组成, 分别为金属 Pt, Pt(II)和 Pt(IV)。经 ADT 后, Pd3d、Pt4f 的结合能位置均发生了正偏移, 接近于本体 Pt 的结合能峰。通过扣除背底后积分 Pd3d 和 Pt4f 区域的面积, 计算得到 ADT 后, Pd、Pt 的原子比为 Pd:Pt=0.26:1, 远小于 ADT 前 Pd₃Pt₁/PPDA-RGO 催化剂的 Pd/Pt 原子比, 说

明 Pt 在催化剂粒子表面富集。正如对 ADT 后电解液的 ICP-AES 分析的结果，在苛刻的 ADT 条件下，稳定性较 Pt 差的 Pd 原子的氧化速率大于 Pt 的氧化速率而率先被氧化溶解掉，造成纳米粒子表面富 Pt 化，即形成 Pd-Pt@Pt 催化剂，这也解释了 CO_{ad} 氧化峰电位左移和 ORR 活性提高的原因。 $(\text{Pd-Pt})_{\text{core}}$ 与 Pt_{shell} 原子间的晶格不匹配，在 Pt_{shell} 中引起压应力，削弱了含氧化物在 Pt 原子上的吸附强度^[74,206]，进而提高了催化剂的 ORR 活性。

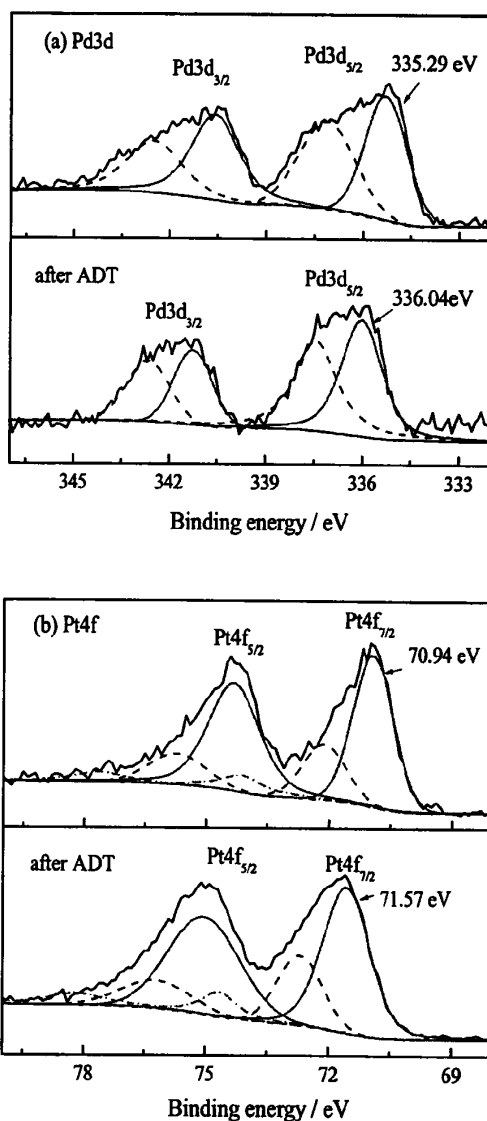


图 6.26 Pd₃Pt₁/PDDA-RGO 催化剂 ADT 前/后的(a) Pd3d 和(b) Pt4f XPS 光谱

测试不同转速下 PDDA-RGO 负载的 Pd-Pt 催化剂的 LSV 曲线，由 Koutecky-Levich 方程对 ADT 前/后催化剂上 ORR 所经历的途径和动力学过程进行估算。图 6.27 为 ADT 前/后 Pd₃Pt₁/PDDA-RGO 催化剂于不同转速下的 LSV 曲线及其 Koutecky-Levich 拟合曲线。

$\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂于不同转速下在动力学控制区的电催化 ORR 活性基本相同；随 RDE 的转速提高，在混合控制区和扩散控制区电催化 ORR 电流密度随着转速的增加而增大。根据 Koutecky-Levich 方程（式 2-7 和 2-8），选取极化电位 0.77 V，作出 Γ^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系曲线，见图 6.27(c)。经拟合后得到近似相互平行的直线，这说明 ADT 前后催化剂上 ORR 过程中所涉及电子数几乎相同。第五章中针对 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂的 RDE 和 RRDE 测试，表明 Pd-Pt 合金上 ORR 主要经历四电子途径， H_2O_2 的产量几乎可以忽略。这里 ADT 改变了 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂的表面原子组成，去合金化后的催化剂上电催化 ORR 的历程未发生变化。在 ADT 之后，Pd-Pt/PDDA-RGO 上 ORR 的动力学电流（直线与 Y 轴截距的倒数）有所提高，对应于更高的 ORR 电催化活性，这与催化剂表面富 Pt 化有关。

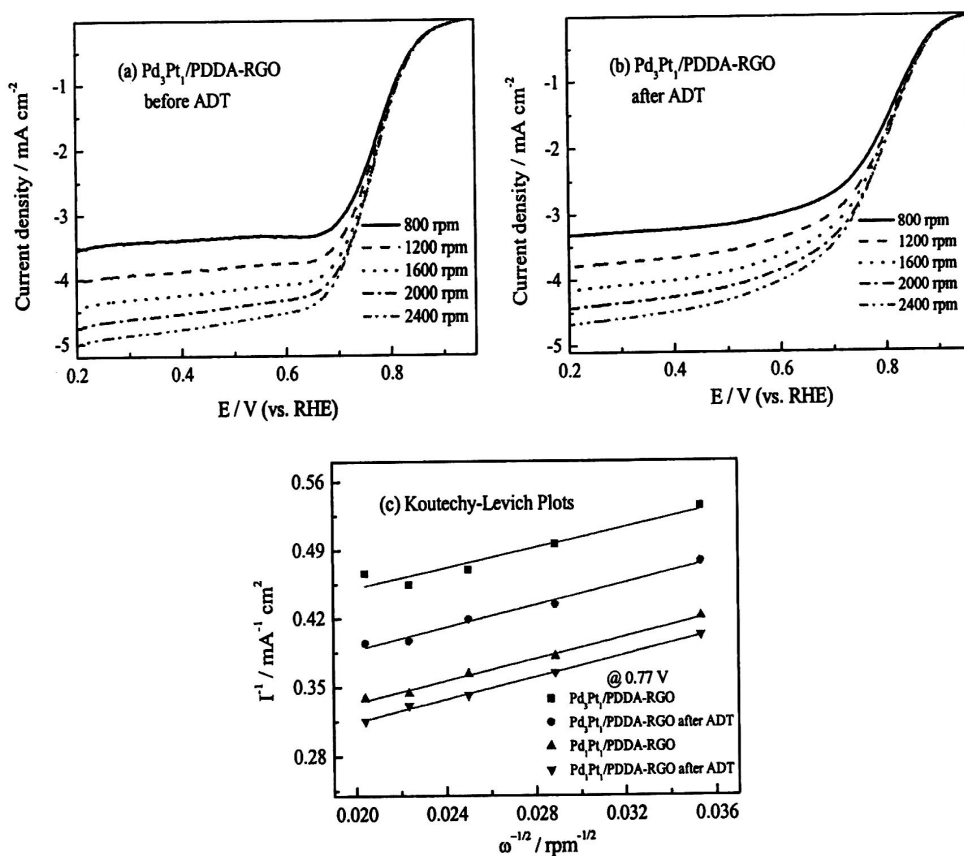


图 6.27 (a, b) ADT 前/后 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂于不同转速下的 LSV 曲线和(c) Koutecky-Levich 曲线

Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 过程中，Pd 原子先于 Pt 原子被氧化溶解，造成了纳米粒子表面富集 Pt，势必影响到其抗甲醇能力。图 6.28 为 ADT 前/后的 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 和 $\text{Pd}_1\text{Pt}_1/\text{PDDA-RGO}$ 催化剂分别在有/无甲醇的 0.1 M HClO_4 溶液中 ORR 极化曲线。与不含甲醇时的 ORR 极化曲线相比，ORR 极化电位均有所提高，这是由于甲醇氧化和氧还原的竞争反应结果。ADT 之后，Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂对甲醇的氧化峰变得更加突出，这也反过来证明了

Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在 ADT 过程中形成了 Pd-Pt@Pt 催化剂。

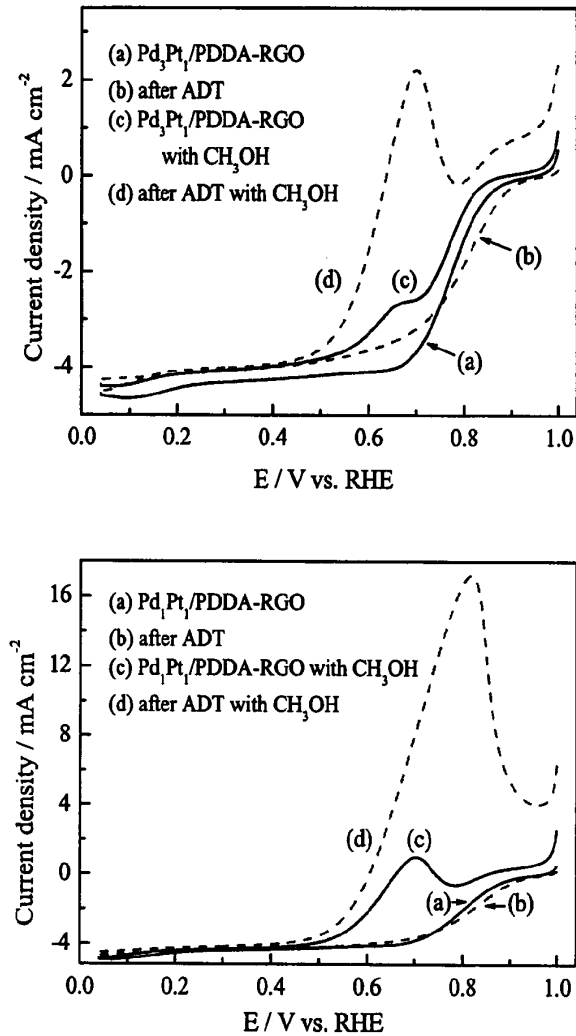


图 6.28 ADT 前/后的 Pd₃Pt₁/PDDA-RGO 和 Pd₁Pt₁/PDDA-RGO 催化剂分别在 0.1 M HClO₄ 和 0.1 M HClO₄ + 0.5 M CH₃OH 溶液中 ORR 极化曲线

6.4 本章小结

1) 采用改进的 Hummers 法成功合成了 GO 水溶液，单层/多层的 GO 表面有大量的褶皱。红外光谱、拉曼光谱和 XRD 等结果表明，经乙二醇还原之后 GO 表面的含氧官能团被有效移除，RGO 的石墨结构得到恢复。

2) Pt 离子由于静电作用组装到 PDDA 功能化的 GO 表面，被束缚住的 Pt 离子经原位还原。相对于空白 RGO 负载的 Pt 和商业化的 Pt/C(JM) 催化剂，Pt/PDDA-RGO 催化剂具有更高的 ORR 活性和稳定性。稳定性的提高可归因于 PDDA 对纳米粒子的钉扎作用，增强了载体和金

属颗粒之间的作用，从而减缓 Pt 粒子从载体表面脱落或迁移长大，同时 PDDA 分子和 Pt 的电子作用提高了 Pt 的氧化电位。

3) 带负电的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 被组装到 PDDA-GO 表面，随后经乙二醇原位还原。所得的催化剂中 Pd-Pt 粒子较为均匀地分布在载体表面，无明显地团聚现象，而且具有很高的合金化程度。电化学测试表明：随着合金中 Pt 含量的增加，Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂对 ORR 的活性渐增。

4) 经过加速耐久性测试之后，Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 活性反而得到了提高。CO 溶出伏安和 XPS 结果表明，在加速耐久性测试过程中 Pd-Pt 颗粒表面的 Pd 原子先于 Pt 被溶解出，造成粒子表面富 Pt 化，即形成了 Pd-Pt@Pt 催化剂，从而减弱含氧化物在催化剂表面原子上的吸附，这解释了经加速耐久性测试后 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 活性增强的原因。

第七章 结论和展望

7.1 结论

DMFC 被认为是最具前景的便携式能源转换设备,其能量转换效率高、系统组成简单和对环境无污染。然而,DMFC 的商业化应用仍受到很多因素制约,包括缓慢的阴极 ORR 动力学过程、Pt 基催化剂的高成本和不足的长程稳定性,以及甲醇从阳极透过 Nafion 膜渗透到阴极,造成“混合电位”和阴极 Pt 催化剂的中毒。因此,研发 Pd 基的阴极催化剂具有重要应用价值,不仅因为 Pd 与 Pt 的性质相似,均具有较高的 ORR 电催化活性,并且因为 Pd 较 Pt 的储量丰富。更重要的是, Pd 基催化剂在酸性介质中对 ORR 的活性很低。在所研究的 Pd 基催化剂中,新型的 Pd-Pt 催化剂有可能成为最佳的抗甲醇的阴极催化剂。

以 Pd 基的 Pd-Pt 催化剂为主要研究对象,考察了合成途径、合金组分、晶体结构、载体性质以及表面组成等对 Pd-Pt 催化剂的电催化 ORR 性能、抗甲醇能力和电化学稳定性的影响,主要结论如下:

1) 采用柠檬酸钠络合法,由于 Pd、Pt 离子和柠檬酸形成络合物,改变了其还原速率,制备出了粒径细小、分散均匀的 Pd-Pt 合金催化剂。Pd-Pt/C 催化剂以单相的面心立方结构形式存在。采用旋转圆盘电极对 Pd-Pt 合金催化剂的电催化性能作了评价,随合金中 Pt 含量的增加,CO_{ad} 起始氧化电位随之负移,ORR 活性逐渐提高。当 Pd-Pt 原子比为 1:2 时, Pd₁Pt₂/C 催化剂对 ORR 的电催化展现出了与 Pt/C 催化剂相当的活性,同时具有较好的抗甲醇能力,因此 Pd-Pt/C 催化剂是一种很好的 ORR 选择性催化剂。进一步地,探讨了 Pd-Pt 合金 ORR 活性增强的机理,以及催化剂的 ORR 性能与其晶体结构之间的关系。Pt-Pt/C 催化剂的面积比活性和原子间距随合金中 Pd 含量的变化呈相同趋势,当原子间距为 0.2782 nm 时, Pd-Pt/C 催化剂的面积比活性最高。此外,选择 Pd₁Pt₁/C 催化剂在 N₂ 气氛下,不同温度热处理 2h,比较不同热处理温度对催化剂性能的影响。Pd-Pt 粒子的粒子大小随热处理温度升高而提高。当热处理温度为 200 °C 时, Pd₁Pt₁/C 催化剂的 ORR 活性较初始的有所提高;当热处理温度大于 300 °C 时,粒子尺寸长大,导致 ORR 质量比活性降低。

2) 除了合成 Pd-Pt 合金催化剂外,通过向 Pd 表面修饰 Pt,也是提高 Pd/C 催化剂活性的有效手段。采用两步还原法制备了 Pd@Pt/C 催化剂,由于 Pd 与 Pt 相似的晶格常数,同时在乙二醇体系下 Pt 离子低的还原速率,促使了 Pt 原子择优在 Pd 粒子表面上形核和生长。CO 溶出伏安曲线呈现出了双氧化峰,其对应于不同位置所吸附的 CO 氧化。相对于 Pd/C 催化剂, Pd@Pt/C 的 ORR 活性获得大幅度提高,且当 Pd:Pt=7:1 时, Pt 归一化后的质量比活性是 Pt/C 催化剂的 7 倍,同时由于小尺寸的 Pt 原子簇对甲醇氧化的电催化活性很低,该 Pd@Pt/C 催化剂

还表现出一定的抗甲醇能力。

3) 从考察载体性质对催化剂的粒径、分布以及电催化性能的影响出发, 比较了不同碳材料负载高载量的 Pd_3Pt_1 合金催化剂对 ORR 的性能。所比较的碳材料包括: Vulcan XC-72、SWCNTs、MWCNTs 和 OMC 等。实验结果表明, OMC 负载的 Pd-Pt 合金催化剂具有最小的粒径, 这可能与 OMC 高的比表面有关。在所研究的催化剂中, $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂表现出了最高的 ORR 性能, 其次分别是商业化的 Pt/C(JM)、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNTs}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{XC-72R}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{MWCNTs}$ 催化剂; 计算结果表明 O_2 在 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 上电催化还原主要沿四电子途径进行。采用 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 作为膜电极的阴极催化剂, 组装成单电池测试, 其峰值功率密度为 $25.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 要高于采用 Pt/C 作为阴极催化剂的 $21.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 超过了商业化水平。主要原因可归纳为: (1) 由于 OMC 高的比表面积 (孔内外表面), 负载其上的 Pd-Pt 颗粒的尺寸细小, 具有最高的 ORR 电催化活性。(2) 在甲醇存在的情况下, $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{OMC}$ 催化剂是一种良好的 ORR 选择性的催化剂。(3) OMC 具有有序的孔道结构, 有利于 O_2 的扩散和反应产物水的排出。

4) 石墨烯作为新兴的二维碳材料, 由于其优异的物理和电学性质, 被认为是合适的 PEMFC 用催化剂的载体材料。实验中采用改进的 Hummers 法, 成功地合成了单层/多层的 GO 水溶液。为了在石墨烯表面均匀地沉积金属催化剂颗粒, 引入了 PDDA 分子对 GO 实现功能化。由于静电作用, 负电荷的金属离子被组装到 PDDA-GO 表面, 随后经组装的金属离子和 GO 被一步还原, 所得的催化剂粒子尺寸细小, 且无明显团聚现象。使用 PDDA 组装的方法合成出的 Pt/PDDA-RGO 催化剂具有更高的 ORR 活性和稳定性。稳定性的提高可归因于 PDDA 对纳米粒子的钉扎作用和 Pt 氧化电位的提高, 减缓了 Pt 颗粒在电池测试过程中氧化和聚集。对于 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂, 其 ORR 活性随着合金中 Pt 含量的增加而增大, 与前述结论一致。有趣的是, 经加速耐久性测试后, Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂的 ORR 质量活性反而较测试前有所提高。CO 溶出伏安测试、ICP-AES 分析和 XPS 光谱表明, Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在高电位和 O_2 饱和的酸性介质中 Pd 优先于 Pt 被氧化溶解, 造成粒子表面富 Pt 化, 形成了 Pd-Pt@Pt 催化剂。

7.2 创新点与工作展望

本论文从 Pd 基的 Pd-Pt 催化剂的合金组成、热处理工艺、原子结构以及碳载体等方面作出了研究, 探讨了这些因素对 Pd-Pt 催化剂对 ORR 的电催化活性和选择性的影响; 并为解决催化剂的制备问题, 创新性地提出了络合还原法、表面修饰以及对石墨烯氧化物功能化来组装 Pd 和 Pt 离子的原位还原法; 探究了 Pd-Pt 催化剂上 ORR 过程所经历的途径以及电化学测试环境下 Pd-Pt 合金催化剂的稳定性问题。

1) 采用柠檬酸钠络合共还原法制备了粒径小、合金化程度高的 Pd-Pt 纳米催化剂。描述

了催化剂的晶体结构与电催化活性之间的“构-效”关系，由于 Pd-Pt 合金中 Pd 和 Pt 原子的晶格不匹配，引起 Pd-Pt 原子间距的减小和 Pt 原子 d 带中心位置的下移，从而增强了其电催化 ORR 的性能。进一步对 Pd-Pt/C 催化剂受热处理温度的变化趋势进行了研究，得出一最佳的热处理温度。

2) 采用两步还原法实现 Pt 在 Pd 晶核上外延生长，分析了 Pt 原子簇的生长过程。CO 溶出伏安测试呈现出双氧化峰，这与该催化剂的表面结构有关。经 Pt 修饰的 Pd 催化剂的 ORR 质量比活性获得大幅提高，降低了 Pt 使用量，同时由于小尺寸的 Pt 原子簇对甲醇的电催化氧化活性很低，故具有一定的抗甲醇能力。

3) 制备出高载量的 Pd₃Pt₁ 合金催化剂，达到了实用水平。在所研究的载体中，有序介孔碳上负载的 Pd-Pt 粒子具有最小的粒径和最高的 ORR 活性，其上 ORR 主要沿着四电子途径进行。Pd 基 Pd-Pt 催化剂不仅降低了催化剂的成本，同时也是一种对 ORR 选择性的催化剂。使用实验室自制的 Pd₃Pt₁/OMC 作为阴极催化剂进行模拟单电池测试，性能超过了商业化 Pt/C 催化剂，还探究了甲醇浓度对电池性能的影响。

4) 采用改进的 Hummers 法成功合成了 GO 水分散液，为获得高分散的石墨烯载 Pd-Pt 催化剂，设计了使用 PDDA 分子功能化 GO 来组装负电荷的金属离子，随后与 GO 一步原位还原，有效地避免了石墨烯聚集和金属粒子团聚。该方法是一种简单、高效的合成策略，可被用于合成石墨烯负载的其它金属或合金催化剂。测试表明：PDDA 分子对纳米粒子的分散、钉扎和电子作用提高了催化剂的 ORR 活性和稳定性。针对 Pd-Pt/PDDA-RGO 催化剂在耐久性测试后 ORR 活性提高提出了解释，即表面富 Pt 化。

虽然对碳载 Pd 基 Pd-Pt 催化剂的系统性研究已取得了一定的成果，但仍需要进一步的工作来完善，如：

1) OMC 负载的 Pd-Pt 催化剂表现出了优异的电化学性能，这可归因于 OMC 高的比表面积和有序的介孔结构。因此有必要探索不同 OMC 孔径大小对催化剂粒子在孔内外表面的负载、催化剂的利用率、反应燃料和产物水的传输等影响，优化出最佳的 OMC 孔结构，进一步提高电池的性能。

2) Pd-Pt 催化剂是一种良好的 ORR 选择性催化剂，然而在电池的运行环境下，其长程稳定性仍需加强。据文献报道，采用 Au 修饰 Pt 粒子，提高了 Pt 的氧化电位，从而 Pt 催化剂的耐久性得到了很大地提高。因此，为了提高 Pd-Pt 催化剂的稳定性，可以尝试微量 Au 表面修饰 Pd-Pt 纳米粒子，研究 Au 修饰对 Pd-Pt 催化剂的电化学稳定性和热稳定性的影响。

参考文献

- [1] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状. 电源技术, 2008,(10): 649~654.
- [2] 李文震. 直接甲醇燃料电池阴极碳载铂基催化剂的研究, [博士学位论文]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2003.
- [3] Su H. N., Liao S. J., Shu T., et al. Performance of an ultra-low platinum loading membrane electrode assembly prepared by a novel catalyst-sprayed membrane technique. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3Sp. Iss. SI): 756~761.
- [4] 夏朝阳. 直接甲醇燃料电池膜电极制作及性能研究, [硕士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [5] Zhang J. L., Wang X. L., Hu J. W., et al. A novel method for preparing PEMFC catalytic layers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2004, 77(12): 2289~2290.
- [6] Petrii O. A. Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: A representative review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(5): 609~642.
- [7] 郑思静. 直接甲醇燃料电池阴极结构研究, [硕士学位论文]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2006.
- [8] Sungpet A. Reduction of alcohol permeation through Nafion[®] by polypyrrole. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226(1-2): 131~134.
- [9] Yilmazturk S., Deligoz H., Yilmazoglu M., et al. Self-assembly of highly charged polyelectrolyte complexes with superior proton conductivity and methanol barrier properties for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3Sp. Iss. SI): 703~709.
- [10] Tang H. L., Pan M., Jiang S. P., et al. Self-assembling multi-layer Pd nanoparticles onto Nafion[™] membrane to reduce methanol crossover. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 262(1-3): 65~70.
- [11] 唐浩林, 潘牧, 木士春, 等. 静电自组装纳米Pd颗粒对Nafion膜的阻醇修饰. *科学通报*, 2005,50(2): 186~188.
- [12] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Vracar L. M., et al. Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(1): 129~134.
- [13] Adzic R. R., Wang J. X. Configuration and site of O₂ adsorption on the Pt(111) electrode surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(45): 8988~8993.
- [14] Yeager E. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(11): 1527~1537.

- [15] 陈卫. 直接甲酸燃料电池炭载Au基阴极复合催化剂的研究, [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2008.
- [16] 黄庆红. 碳载铂和铂钴合金纳米粒子电催化剂对氧气还原的电催化, [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2005.
- [17] Antolini E., Lopes T., Gonzalez E. R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461(1-2): 253~262.
- [18] Antolini E., Salgado J., dos Santos A. M., et al. Carbon-supported Pt-Ni alloys prepared by the borohydride method as electrocatalysts for DMFCs. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, 8(4): A226~A230.
- [19] Antolini E., Salgado J., Gonzalez E. R. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 580(1): 145~154.
- [20] Huang Q. H., Yang H., Tang Y. W., et al. Carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(8): 1220~1224.
- [21] Yang H., Alonso-Vante N., Lamy C., et al. High methanol tolerance of carbon-supported Pt-Cr alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(4): A704~A709.
- [22] Yang H., Alonso-Vante N., Leger J. M., et al. Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(6): 1938~1947.
- [23] Yang H., Coutanceau C., Leger J. M., et al. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 576(2): 305~313.
- [24] Chen W., Kim J. M., Sun S. H., et al. Electrocatalytic reduction of oxygen by FePt alloy nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3891~3898.
- [25] Bing Y. H., Liu H. S., Zhang L., et al. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(6): 2184~2202.
- [26] Guo J. S., Sun G. Q., Sun S. G., et al. Polyol-synthesized PtRu/C and PtRu black for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(2): 299~306.
- [27] Li H. Q., Sun G. Q., Gaot Y., et al. Effect of reaction atmosphere on the electrocatalytic activities

- of Pt/C and PtRu/C obtained in a polyol process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(42): 15192~15200.
- [28] Li W. Z., Liang C. H., Zhou W. J., et al. Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells. *Carbon*, 2004, 42(2): 436~439.
- [29] Mathiyarasu J., Phani K. L. N. Carbon-supported palladium-cobalt-noble metal (Au, Ag, Pt) nanocatalysts as methanol tolerant oxygen-reduction cathode materials in DMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(11): B1100~B1105.
- [30] Raghuveer V., Ferreira P. J., Manthiram A. Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 807~814.
- [31] Solla-Gullon J., Rodes A., Montiel V., et al. Electrochemical characterisation of platinum-palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 554: 273~284.
- [32] Wu M. L., Chen D. H., Huang T. C. Preparation of Au/Pt bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(2): 599~606.
- [33] Stamenkovic V. R., Fowler B., Mun B. S., et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, 2007, 315(5811): 493~497.
- [34] Sarkar A., Manthiram A. Synthesis of Pt@Cu core-shell nanoparticles by galvanic displacement of Cu by Pt⁴⁺ ions and their application as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(10): 4725~4732.
- [35] Wei Z. D., Feng Y. C., Li L., et al. Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 84~91.
- [36] Chen Y. M., Yang F., Dai Y., et al. Ni@Pt core-shell nanoparticles: Synthesis, structural and electrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(5): 1645~1649.
- [37] Wang G. X., Wu H. M., Wexler D., et al. Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 503(1): L1~L4.
- [38] 牛秀红. DMFC阴极电催化剂的研究进展. *石油化工应用*, 2009, 28(1): 5~9.
- [39] 刘淑珍. 卟啉类化合物在直接甲醇燃料电池催化剂中的应用研究, [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2007.
- [40] F. B. The redox mechanism of the chelate-catalysed oxygen cathode. *Journal of Applied*

- Electrochemistry, 1977, 7(3): 239~245.
- [41] 韩飞, 李旭光, 邢巍, 等. 耐甲醇氧还原复合催化剂四苯基铁卟啉-铂的研究. 应用化学, 2003,(05): 458~461.
- [42] 高胤羲. Se/Ru作为直接甲醇燃料电池阴极催化剂的研究, [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
- [43] Lewera A., Inukai J., Zhou W. P., et al. Chalcogenide oxygen reduction reaction catalysis: X-ray photoelectron spectroscopy with Ru, Ru/Se and Ru/S samples emersed from aqueous media. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(18): 5759~5765.
- [44] Racz A., Bele P., Cremers C., et al. Ruthenium selenide catalysts for cathodic oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(12): 1455~1462.
- [45] Dassenoy F., Vogel W., Alonso-Vante N. Structural studies and stability of cluster-like Ru_xSe_y electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(47): 12152~12157.
- [46] Liu G., Zhang H. M. Facile synthesis of carbon-supported Ir_xSe_y chalcogenide nanoparticles and their electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(6): 2058~2065.
- [47] 刘世斌, 段东红, 刘洁, 等. 过渡金属掺杂Ru-Se簇合物电催化剂氧还原性能的对比研究. *无机化学学报*, 2007,(05): 802~806.
- [48] Mayrhofer K., Meier J. C., Ashton S. J., et al. Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(8): 1144~1147.
- [49] Mayrhofer K. J. J., Hartl K., Juhart V., et al. Degradation of carbon-supported Pt bimetallic nanoparticles by surface segregation. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(45): 16348~16349.
- [50] Wang D. L., Lu S. F., Jiang S. P. Pd/HPW-PDDA-MWCNTs as effective non-Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction of fuel cells. *Chemical Communications*, 2010, 46(12): 2058~2060.
- [51] Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2: 915~931.
- [52] Jiang L., Hsu A., Chu D., et al. Size-dependent activity of palladium nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(5): B643~B649.
- [53] Xiao L., Zhuang L., Liu Y., et al. Activating Pd by morphology tailoring for oxygen reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(2): 602~608.
- [54] Qi X. Q., Wei Z. D., Li L. L., et al. DFT studies of the pH dependence of the reactivity of

- methanol on a Pd(111) surface. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 980(1-3): 208~213.
- [55] Ramachandran A., Borck, Andersen T. H., et al. Methanol adsorption on Pd(111) and Ag/Pd(111) studied by high-resolution photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 2010, 604(2): 89~97.
- [56] Cui G. F., Song S. Q., Shen P. K., et al. First-principles considerations on catalytic activity of Pd toward ethanol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(35): 15639~15642.
- [57] Shao M. H., Sasaki K., Adzic R. R. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3526~3527.
- [58] 张娜, 贾梦秋, 王要武, 等. Cu改性直接甲醇燃料电池Pd/C阴极催化剂的电催化性能. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010,(1): 68~72.
- [59] Wang W. M., Zheng D., Du C., et al. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(2): 243~249.
- [60] Shao M. H., Huang T., Liu P., et al. Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction. *Langmuir*, 2006, 22(25): 10409~10415.
- [61] Mazumder V., Chi M., More K. L., et al. Core/shell Pd/FePt nanoparticles as an active and durable catalyst for the oxygen reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 7848~7849.
- [62] Tang W. J., Henkelman G. Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(19): 194504~194510.
- [63] Chen Y. G., Zhuang L., Lu J. T. A combined electrochemical and DFT study of the lattice strain effect on the surface reactivity of Pd. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(10): 1301~1304.
- [64] Suo Y. G., Zhuang L., Lu J. T. First-principles considerations in the design of Pd-alloy catalysts for oxygen reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(16): 2862~2864.
- [65] 程变萍. Ni, Co, Fe, Mo, W掺杂的Pt/C在碱性介质中电催化氧还原的性能研究, [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- [66] Kinoshita K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(3): 845~848.
- [67] Inasaki T., Kobayashi S. Particle size effects of gold on the kinetics of the oxygen reduction at chemically prepared Au/C catalysts. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(21): 4893~4897.
- [68] Maillard F., Martin M., Gloaguen F., et al. Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(21): 3431~3440.

- [69] Inaba M., Yamada H., Tokunaga J., et al. Effect of agglomeration of Pt/C catalyst on hydrogen peroxide formation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(12): A474~A476.
- [70] Wang S. Y., Jiang S. P., White T. J., et al. Electrocatalytic activity and interconnectivity of Pt nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(43): 18935~18945.
- [71] Demarconnay L., Coutanceau C., Léger J. M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(25): 4513~4521.
- [72] Min M., Cho J., Cho K., et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(25-26): 4211~4217.
- [73] Lai F., Sarma L. S., Chou H., et al. Architecture of bimetallic Pt_xCo_{1-x} electrocatalysts for oxygen reduction reaction as investigated by X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(29): 12674~12681.
- [74] Strasser P., Koh S., Anniyev T., et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 454~460.
- [75] Strasser P., Koh S., Greeley J. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(25): 3670~3683.
- [76] Yang R. Z., Leisch J., Strasser P., et al. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4712~4720.
- [77] Bezerra C., Zhang L., Liu H. S., et al. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(2): 891~908.
- [78] Schulenburg H., Müller E., Khelashvili G., et al. Heat-treated PtCo₃ nanoparticles as oxygen reduction catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 4069~4077.
- [79] Zhang L., Lee K. C., Zhang J. J. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(9): 3088~3094.
- [80] Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 2008, 108(3): 845~910.
- [81] Mayrhofer K. J. J., Juhart V., Hartl K., et al. Adsorbate-induced surface segregation for Core-Shell nanocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(19): 3529~3531.

- [82] Wanjala B. N., Luo J., Loukrakpam R., et al. Nanoscale alloying, phase-segregation, and core-shell evolution of gold-platinum nanoparticles and their electrocatalytic effect on oxygen reduction reaction. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(4): 4282~4294.
- [83] Zhang J., Sasaki K., Sutter E., et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. *Science*, 2007, 315(5809): 220~222.
- [84] Zhang Y., Huang Q. H., Zou Z. Q., et al. Enhanced durability of Au cluster decorated Pt nanoparticles for the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6860~6868.
- [85] Komanicky V., Iddir H., Chang K., et al. Shape-dependent activity of platinum array catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(16): 5732~5733.
- [86] Tian N., Zhou Z. Y., Sun S. G. Electrochemical preparation of Pd nanorods with high-index facets. *Chemical Communications*, 2009, (12): 1502~1504.
- [87] Tian N., Zhou Z. Y., Sun S. G. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19801~19817.
- [88] Tian N., Zhou Z., Sun S., et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science*, 2007, 316(5825): 732~735.
- [89] Lee S. W., Chen S., Suntivich J., et al. Role of surface steps of Pt nanoparticles on the electrochemical activity for oxygen reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(9): 1316~1320.
- [90] Lim B., Lu X. M., Jiang M. J., et al. Facile synthesis of highly faceted multioctahedral Pt nanocrystals through controlled overgrowth. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 4043~4047.
- [91] Wiley B., Sun Y. G., Xia Y. N. Polyol synthesis of silver nanostructures: Control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species. *Langmuir*, 2005, 21(18): 8077~8080.
- [92] Zhang J., Mo Y., Vukmirovic M. B., et al. Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(30): 10955~10964.
- [93] Vukmirovic M. B., Zhang J., Sasaki K., et al. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(6): 2257~2263.
- [94] Adzic R. R., Zhang J., Sasaki K., et al. Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts. *Topics in Catalysis*, 2007, 46(3-4): 249~262.
- [95] Zhang J., Lima F. H. B., Shao M. H., et al. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal

- core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(48): 22701~22704.
- [96] Shao M. H., Sasaki K., Marinkovic N. S., et al. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core-shell nanoparticle supports. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(12): 2848~2853.
- [97] Wang J. X., Inada H., Wu L., et al. Oxygen reduction on well-defined core-shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(47): 17298~17302.
- [98] Luo J., Wang L. Y., Mott D., et al. Core/shell nanoparticles as electrocatalysts for fuel cell reactions. *Advanced Materials*, 2008, 20(22): 4342~4347.
- [99] Chen H. M., Liu R., Lo M., et al. Hollow platinum spheres with nano-channels: synthesis and enhanced catalysis for oxygen reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(20): 7522~7526.
- [100] Peng Z. M., Wu J. B., Yang H. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of platinum hollow and platinum-on-silver nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2009, 22(3): 1098~1106.
- [101] Chen Z. W., Waje M., Li W. Z., et al. Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen-reduction reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(22): 4060~4063.
- [102] Sun S. H., Zhang G. X., Geng D. S., et al. A highly durable platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells: Multiarmed starlike nanowire single crystal. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(2): 422~426.
- [103] 张文强, 张萍. 质子交换膜燃料电池阴极铂合金催化剂研究进展. *材料导报*, 2004,(7): 45~48.
- [104] Britto P. J., Santhanam K. S. V., Rubio A., et al. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes. *Advanced Materials*, 1999, 11(2): 154~157.
- [105] 褚有群, 马淳安, 朱英红. 纳米碳管电极上氧的电催化还原. *物理化学学报*, 2004,(3): 331~335.
- [106] Song S., Liang Y. R., Li Z. H., et al. Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3-4): 132~137.
- [107] Sun Z. P., Zhang X. G., Liang Y. Y., et al. Ordered mesoporous carbons (OMCs) as supports of

- electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFCs): Effect of the pore characteristics of OMCs on DMFCs. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 633(1): 1~6.
- [108] Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(20): 3696~3717.
- [109] Ryoo R., Joo S. H., Kruk M., et al. Ordered mesoporous carbons. *Advanced Materials*, 2001, 13(9): 677~681.
- [110] Joo S. H., Choi S. J., Oh I., et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 2001, 412(6843): 169~172.
- [111] Ryoo R., Ko C. H., Kim J. M., et al. Preparation of nanosize Pt clusters using ion exchange of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ inside mesoporous channel of MCM-41. *Catalysis Letters*, 1996, 37(1): 29~33.
- [112] Hayashi A., Notsu H., Kimijima K., et al. Preparation of Pt/mesoporous carbon (MC) electrode catalyst and its reactivity toward oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(21): 6117~6125.
- [113] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306(5696): 666~669.
- [114] Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 132~145.
- [115] 李旭, 赵卫峰, 陈国华. 石墨烯的制备与表征研究. *材料导报*, 2008, 22(8): 48~52.
- [116] Katsnelson M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 2007, 10(1-2): 20~27.
- [117] Geim A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 2009, 324(5934): 1530~1534.
- [118] Meyer J. C., Geim A. K., Katsnelson M. I., et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446(7131): 60~63.
- [119] Sutter P. W., Flege J., Sutter E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature*, 2008, 7(5): 406~411.
- [120] Zhang W. N., He W., Jing X. L. Preparation of a stable graphene dispersion with high concentration by ultrasound. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(32): 10368~10373.
- [121] Zhou X. F., Liu Z. P. A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets. *Chemical Communications*, 2010, 46(15): 2611~2613.
- [122] Xu C., Wang X., Zhu J. W. Graphene-Metal Particle Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19841~19845.
- [123] Si Y. C., Samulski E. T. Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6792~6797.

- [124] Wu H. M., Wexler D., Liu H. K. Durability investigation of graphene-supported Pt nanocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011: 1~6.
- [125] Rosca I. D., Watari F., Uo M., et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, 2005, 43(15): 3124~3131.
- [126] Salgado J. R. C., Duarte R. G., Ilharco L. M., et al. Effect of functionalized carbon as Pt electrocatalyst support on the methanol oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3-4): 496~504.
- [127] Kim Y., Mitani T. Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: A promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts. *Journal of Catalysis*, 2006, 238(2): 394~401.
- [128] Yang W., Wang X. L., Yang F., et al. Carbon nanotubes decorated with Pt nanocubes by a noncovalent functionalization method and their role in oxygen reduction. *Advanced Materials*, 2008, 20(13): 2579.
- [129] Gong K. P., Du F., Xia Z. H., et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 323(5915): 760~764.
- [130] Xia Y. D., Mokaya R. Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method. *Advanced Materials*, 2004, 16(17): 1553.
- [131] Chen Y. G., Wang J. J., Liu H., et al. Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in cnts for pem fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(10): 2071~2076.
- [132] Jiang S. J., Ma Y., Jian G. Q., et al. Facile construction of Pt-Co/CN_x nanotube electrocatalysts and their application to the oxygen reduction reaction. *Advanced Materials*, 2009, 21(48): 4953~4956.
- [133] Li X. G., Park S., Popov B. N. Highly stable Pt and PtPd hybrid catalysts supported on a nitrogen-modified carbon composite for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(2): 445~452.
- [134] Li H. Q., Xin Q., Li W., et al. An improved palladium-based DMFCs cathode catalyst. *Chemical Communications*, 2004, (23): 2776~2777.
- [135] Bock C., Paquet C., Couillard M., et al. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: Reaction and size control mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(25): 8028~8037.
- [136] Chang S., Su W., Yeh M., et al. Structural and electronic effects of carbon-supported Pt_xPd_{1-x}

- nanoparticles on the electrocatalytic activity of the oxygen-reduction reaction and on methanol tolerance. *Chemistry - A European Journal*, 2010, 16(36): 11064~11071.
- [137] Lee C., Chiou H., Wu S., et al. Alloy ratio effect of Pd/Pt nanoparticles on carbon nanotubes for catalysing methanol-tolerant oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(2): 687~692.
- [138] 王文明. 抗甲醇的Pd基纳米催化剂对氧气还原反应的电催化, [硕士学位论文]. 上海: 中科院上海微系统与信息技术研究所, 2008.
- [139] Meng H., Sun S., Masse J., et al. Electrosynthesis of Pd single-crystal nanothorns and their application in the oxidation of formic acid. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(22): 6998~7002.
- [140] Yang J. H., Lee J. Y., Zhang Q. B., et al. Carbon-supported pseudo-core-shell Pd-Pt nanoparticles for ORR with and without methanol. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(7): B776~B781.
- [141] Li B., Prakash J. Oxygen reduction reaction on carbon supported Palladium-Nickel alloys in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1162~1165.
- [142] Mustain W. E., Kepler K., Prakash J. Investigations of carbon-supported CoPd_3 catalysts as oxygen cathodes in PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(3): 406~410.
- [143] Tang Y. W., Cao S., Chen Y., et al. Effect of Fe state on electrocatalytic activity of Pd-Fe/C catalyst for oxygen reduction. *Applied Surface Science*, 2010, 256(13): 4196~4200.
- [144] Wang W. M., Huang Q. H., Liu J. Y., et al. One-step synthesis of carbon-supported Pd-Pt alloy electrocatalysts for methanol tolerant oxygen reduction. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(9): 1396~1399.
- [145] Cho Y. H., Choi B., Cho Y. H., et al. Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(3): 378~381.
- [146] 陈煜, 唐亚文, 吴伟, 等. 合金化程度对碳载Pt-Ru催化剂性能的影响. *高等学校化学学报*, 2006,(04): 676~679.
- [147] Li X. W., Huang Q. H., Zou Z. Q., et al. Low temperature preparation of carbon-supported PdCo alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22): 6662~6667.
- [148] Lo S. H. Y., Wang Y., Wan C. Synthesis of PVP stabilized Cu/Pd nanoparticles with citrate complexing agent and its application as an activator for electroless copper deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 190~195.
- [149] Chen Y., Tang Y. W., Liu C. P., et al. Room temperature preparation of carbon supported Pt-Ru catalysts. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 470~473.

- [150] Pedersen M. O., Helveg S., Ruban A., et al. How a gold substrate can increase the reactivity of a Pt overlayer. *Surface Science*, 1999, 426(3): 395~409.
- [151] Greeley J., Norskov J. K., Mavrikakis M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2002, 53: 319~348.
- [152] Sasaki K., Wang J. X., Naohara H., et al. Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2645~2652.
- [153] Tegou A., Papadimitriou S., Arnyanov S., et al. Oxygen reduction at platinum- and gold-coated iron, cobalt, nickel and lead deposits on glassy carbon substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 623(2): 187~196.
- [154] Li H. Q., Sun G. Q., Li N., et al. Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(15): 5605~5617.
- [155] Lebouin C., Olivier Y. S., Sibert E., et al. Electrochemically elaborated palladium nanofilms on Pt(111): Characterization and hydrogen insertion study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 626(1-2): 59~65.
- [156] Choi I., Ahn S. H., Kim J. J., et al. Preparation of Pt_{shell}-Pd_{core} nanoparticle with electroless deposition of copper for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 102(3-4): 608~613.
- [157] Kristian N., Yan Y., Wang X. Highly efficient submonolayer Pt-decorated Au nano-catalysts for formic acid oxidation. *Chemical Communications*, 2008, (3): 353~355.
- [158] Jiang M. J., Lim B., Tao J., et al. Epitaxial overgrowth of platinum on palladium nanocrystals. *Nanoscale*, 2010, 2(11): 2406~2411.
- [159] Lim B., Jiang M. J., Camargo P. H. C., et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 324(5932): 1302~1305.
- [160] Lim B., Jiang M., Yu T., et al. Nucleation and growth mechanisms for Pd-Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties. *Nano Research*, 2010, 3(2): 69~80.
- [161] Lee H. J., Habas S. E., Somorjai G. A., et al. Localized Pd overgrowth on cubic Pt nanocrystals for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5406.
- [162] Lim B., Wang J. G., Camargo P. H. C., et al. Facile synthesis of bimetallic nanoplates consisting of Pd cores and Pt shells through seeded epitaxial growth. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2535~2540.

- [163] Zhang H., Yin Y. J., Hu Y. J., et al. Pd@Pt core-shell nanostructures with controllable composition synthesized by a microwave method and their enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction and methanol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(27): 11861~11867.
- [164] Choo H., He B. L., Liew K. Y., et al. Morphology and control of Pd nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 244(1-2): 217~228.
- [165] Tong Y. Y., Kim H. S., Babu P. K., et al. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(3): 468~473.
- [166] 杨民力. 直接甲醇燃料电池铂基阳极催化剂碳载体发展. *材料导报*, 2010, 24(07): 1~10.
- [167] Rao V., Simonov P. A., Savinova E. R., et al. The influence of carbon support porosity on the activity of PtRu/Sibunit anode catalysts for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 178~187.
- [168] Wang X., Li W. Z., Chen Z. W., et al. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 154~159.
- [169] Liu S. H., Chiang C. C., Wu M. T., et al. Electrochemical activity and durability of platinum nanoparticles supported on ordered mesoporous carbons for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8149~8154.
- [170] Ambrosio E. P., Francia C., Manzoli M., et al. Platinum catalyst supported on mesoporous carbon for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(12): 3142~3145.
- [171] Cordero-Borboa A. E., Sterling-Black E., Gomez-Cortes A., et al. X-ray diffraction evidence of the single solid solution character of bi-metallic Pt-Pd catalyst particles on an amorphous SiO₂ substrate. *Applied Surface Science*, 2003, 220(1-4): 169~174.
- [172] Beard K. D., Van Zee J. W., Monnier J. R. Preparation of carbon-supported Pt-Pd electrocatalysts with improved physical properties using electroless deposition methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(1-2): 185~193.
- [173] Chang H., Joo S. H., Pak C. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3078~3088.
- [174] Wu G., Xu B. Q. Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(1): 148~158.
- [175] Kongkanand A., Vinodgopal K., Kuwabata S., et al. Highly dispersed Pt catalysts on

- single-walled carbon nanotubes and their role in methanol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33): 16185~16188.
- [176] Cao J. Y., Chen M., Chen J., et al. Double microporous layer cathode for membrane electrode assembly of passive direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(10): 4622~4629.
- [177] Kou R., Shao Y. Y., Wang D. H., et al. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(5): 954~957.
- [178] Shao Y. Y., Zhang S., Wang C. G., et al. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4600~4605.
- [179] Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [180] 麻琪. 氧化石墨烯纳米复合膜研究, [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2008.
- [181] Pasricha R., Gupta S., Srivastava A. K. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites. *Small*, 2009, 5(20): 2253~2259.
- [182] Zhou Y., Liu S., Jiang H. J., et al. Direct electrochemistry and bioelectrocatalysis of microperoxidase-11 immobilized on chitosan-graphene nanocomposite. *Electroanalysis*, 2010, 22(12): 1323~1328.
- [183] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401~187404.
- [184] 马文石, 周俊文, 程顺喜. 石墨烯的制备与表征. *高校化学工程学报*, 2010, 24(4): 719~722.
- [185] Nethravathi C., Rajamathi M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 2008, 46(14): 1994~1998.
- [186] Yoo E., Okata T., Akita T., et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. *Nano Letters*, 2009, 9(6): 2255~2259.
- [187] Pumera M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 4146~4157.
- [188] Sundaram R. S., Gómez-Navarro C., Balasubramanian K., et al. Electrochemical modification of graphene. *Advanced Materials*, 2008, 20(16): 3050~3053.
- [189] Wang S. Y., Jiang S. P., White T. J., et al. Synthesis of Pt and Pd nanosheaths on multi-walled carbon nanotubes as potential electrocatalysts of low temperature fuel cells. *Electrochimica Acta*,

- 2009, 55(26): 7652~7658.
- [190] Zhang S., Shao Y., Yin G., et al. Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3-4): 372~377.
- [191] Liu Z. C., Koh S., Yu C. F., et al. Synthesis, dealloying, and ORR electrocatalysis of PDDA-stabilized Cu-rich Pt alloy nanoparticles. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(11): B1192~B1199.
- [192] Yang D. Q., Rochette J. F., Sacher E. Spectroscopic evidence for π - π interaction between poly(diallyl dimethylammonium) chloride and multiwalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(10): 4481~4484.
- [193] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558~1565.
- [194] Li Y. J., Gao W., Ci L. J., et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon*, 2010, 48(4): 1124~1130.
- [195] Liu K. P., Zhang J. J., Yang G. H., et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin based on poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene sheets/room temperature ionic liquid composite film. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(3): 402~405.
- [196] Godoi D. R. M., Perez J., Villullas H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(19): 8518~8525.
- [197] Zhang S., Shao Y. Y., Yin G. P., et al. Stabilization of platinum nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction using poly(diallyldimethylammonium chloride). *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(42): 7995~8001.
- [198] Jiang S. P., Liu Z., Tang H. L., et al. Synthesis and characterization of PDDA-stabilized Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(26): 5721~5730.
- [199] Liu Z. C., Jiang S. P. Synthesis of PDDA-Pt nanoparticles for the self-assembly of electrode/Nafion membrane interface of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 55~58.
- [200] Wang S. Y., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte functionalized carbon nanotubes as a support for noble metal electrocatalysts and their activity for methanol oxidation. *Nanotechnology*, 2008, 19(26): 265601~265607.

- [201] Calvo S. R., Balbuena P. B. Density functional theory analysis of reactivity of Pt_xPd_y alloy clusters. *Surface Science*, 2007, 601(1): 165~171.
- [202] Dubau L., Maillard F., Chatenet M., et al. Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt_3Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(2): 776~783.
- [203] Lai F. J., Su W. N., Sarma L. S., et al. Chemical dealloying mechanism of bimetallic Pt-Co nanoparticles and enhancement of catalytic activity toward oxygen reduction. *Chemistry*, 2010, 16(15): 4602~4611.
- [204] Mani P., Srivastava R., Strasser P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(7): 2770~2778.
- [205] Zhao J., Manthiram A. Preleached Pd-Pt-Ni and binary Pd-Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3-4): 660~668.
- [206] Shao M. H., Shoemaker K., Peles A., et al. Pt monolayer on porous Pd-Cu alloys as oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(27): 9253~9255.

致 谢

岁月如梭，悄逝五度春秋，非常有幸能够在美丽的南京航空航天大学完成我的博士论文工作。中科院上海微系统与信息技术研究所的杨辉研究员严谨的治学态度、言传身教的工作作风更是我学习的楷模。张校刚教授敏锐的科研洞察力、平易近人的品格给我留下了深刻的印象并深深地感染了我！正是在这两位老师的悉心指导、帮助和鼓励下才使我圆满地完成了论文工作，在论文完成之际，谨向你们表示最崇高的敬意和由衷的感谢！

感谢佟浩老师、孙志鹏师兄、卢向军、杨苏东、郝亮、申来发等同学的关心和帮助，为本论文提出了许多宝贵意见。

感谢上海微系统与信息技术研究所的邹志青副研究员、黄庆红助研、刘娟英，以及王文明师兄、康永印师兄和陈梅、袁婷、李媛、霍为炜、李菁、任明军、邹亮亮等同学在实验中给予的有益讨论和积极帮助！真是难忘那段虽单调但也足够快乐的时光。同时，还要感谢常州大学的曹剑瑜师兄、许娟师姐以及南京药科大学的姜老师所提供的巨大帮助。论文期间，还得到了杨传铮老师在测试上的支持。

感谢我的家人、未婚妻给予我莫大的支持，是你们作为坚强的后盾，让我能够顺利地完成了课题研究！

此外，还要感谢国家自然科学基金（20706056）、国家科技部 863 计划（2007AA05Z141、2008AA05Z102）和江苏省普通高校研究生科研创新计划项目（CX09B_076Z）给予本论文的支持。

祝福所有帮助过我的人，谢谢你们！

何 卫

2011 年 9 月

在读期间的研究成果及发表的学术论文

攻读博士学位期间发表（录用）论文情况

- [1] **Wei He**, Hui-Jun Jiang, Yi Zhou, Su-Dong Yang, Xin-Zhong Xue, Zhi-Qing Zou, Xiao-Gang Zhang, Daniel-L. Akines, Hui Yang. An efficient reduction route for the production of Pd-Pt nanoparticles anchored on graphene nanosheets for use as durable oxygen reduction electrocatalysts. *Carbon*, 2012, 50(1): 265~274.
- [2] **Wei He**, Mei Chen, Zhi-Qing Zou, Zhi-Lin Li, Xiao-Gang Zhang, Seon-Ah Jin, Dae-Jong You, Chanho Pak, Hui Yang. Oxygen reduction on Pd₃Pt₁ bimetallic nanoparticles highly loaded on different carbon supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 97(3-4): 347~353.
- [3] **Wei He**, Juan-Ying Liu, Yong-Jin Qiao, Zhi-Qing Zou, Xiao-Gang Zhang, Daniel-L Akines, Hui Yang. Simple preparation of PdPt nanoalloy catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1046~1050.
- [4] **Wei He**, Yong-Yin Kang, Zhi-Lin Li, Xiao-Gang Zhang, Zhi-Qing Zhou, Hui Yang. Pt-decorated Pd/C catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *ECS Transactions*, 2010, 28(8): 13~21.
- [5] **何卫**, 康永印, 杜翀, 邹志青, 张校刚, 杨辉. 络合还原法制备碳载钯纳米粒子及其电催化甲酸氧化. *电化学*, 2009, 15(04): 382~386.
- [6] **何卫**, 邹亮亮, 周毅, 卢向军, 李媛, 张校刚, 杨辉. 石墨烯载 Pt 纳米粒子的原位还原制备及其对氧还原的电催化. *高等学校化学学报*, 2011 (已录用)
- [7] **何卫**, 蒲龙娟, 周毅, 黄庆红, 邹志青, 张校刚, 杨辉. 还原态氧化石墨烯载 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化. *中国科学: 化学*, 2011 (已录用)
- [8] Walter Vogel, **Wei He**, Qin-Hong Huang, Zhi-qing Zou, Xiao-Gang Zhang, Hui Yang. Palladium nanoparticles "breathe" hydrogen; A surgical view with X-Ray diffraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(16): 8609~8620.
- [9] Xiao-Wei Li, Juan-Ying Liu, **Wei He**, Qin-Hong Huang, Hui Yang. Influence of the composition of core-shell Au-Pt nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344(1): 132~136.
- [10] Zhu-Liang Wen, Su-Dong Yang, Yan-Yu Liang, **Wei He**, Hao Tong, Liang Hao, Xiao-Gang Zhang, Qi-Jun Song. The improved electrocatalytic activity of palladium/graphene nanosheets towards ethanol oxidation by tin oxide. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(1): 139~144.

[11] *Wei He, Zhi-Lin Li, Zhi-Qing Zhou, Xiao-Gang Zhang, Hui Yang. Pt-decorated Pd/C catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. ECS Meeting Abstracts, 2010, 1001(4): 290.*

[12] 何卫, 杨辉, “Pd-Pt 纳米合金催化剂的络合还原制备及其对氧气还原的电催化” 第 15 届全国电化学会议 (长春, 中国)

申请专利

1. 张校刚, 何卫, 杨辉, 杨苏东. 石墨烯负载纳米合金催化剂的制备方法 (申请号: 201110088155.1)

攻读博士学位期间参加科研项目情况

1. 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CX09B_076Z), 项目负责人, 2011 年 6 月结题