

分类号: O646

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220610104

题 目 热解法制备铂基合金催化剂及其电催化氧  
还原性能的研究

题 目 Preparation of Platinum based Alloy by a  
Pyrolytic Method as Oxygen Reduction  
Catalyst

学生姓名: 陈凯

指导教师: 孙娜

专 业: 材料与化工

研究方向: ORR 催化剂的制备和应用

论文答辩日期: 2025.05.10



## 安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：陈凯

日期：2025 年 5 月 22 日

### 安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在\_\_\_\_ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：陈凯

指导教师签名：孙娜

日期：2025 年 5 月 22 日

日期：2025 年 5 月 22 日

# 热解法制备铂基合金催化剂及其电催化氧还原性能的研究

## 摘 要

燃料电池是一种将燃料的化学能直接转化为电能的装置，因其能量转化率高、环境友好等优点被认为是最具应用前景的技术之一。然而，该过程需要 Pt/C 催化剂的参与来提高电池整体性能，相较于阳极的燃料氧化反应，阴极氧气还原反应涉及四电子过程，反应动力学缓慢，Pt/C 催化剂使用量更大，约占整个电池成本的 1/3，因此，发展高效的阴极氧还原催化剂至关重要。近年来，研究者的主要工作集中在通过各种合成策略调控催化剂组成、结构、形貌、粒径以及载体材料特性，期待在降低 Pt 用量的同时提高 Pt 利用率、活性以及稳定性。其中，引入过渡金属获得 Pt 基二元或多元合金催化剂被认为是提高位点内在活性的重要途径，这是因为过渡金属的 3d 结构会诱导 Pt 原子 d 带中心下移，改善反应物分子及反应中间体在催化剂表面的吸附/解离，进而暴露更多活性位点参与反应过程，提高 Pt 原子利用率，最终有效提升氧还原催化剂的性能。

本论文从降低催化剂 Pt 用量的同时提高 Pt 的利用率和活性角度出发，选用简单有效的喷雾热解法，利用过渡金属与 Pt 之间的相互作用，开发一种普适的 Pt 基合金制备方法；通过常规表征手段获得催化剂的物理化学特性，并以催化剂的电催化氧还原性能为反馈，获得性能优异的催化剂，理解结构与性能间构效关系，旨在为电催化氧还原催化剂的设计提供思路，并在一定程度促进燃料电池的商业化应用。论文主要研究内容与结果如下：

（1）以蔗糖、氯化钠、硫酸、氯铂酸、硝酸钴为前驱体，喷雾热解后，经过两步  $H_2/Ar$  气氛下高温热处理，得到 PtCo/C 合金材料。改变过渡金属种

类，制得一系列铂基合金催化剂 PtM/C (PtFe/C, PtNi/C, PtCu/C, PtCo/C, PtCoFe/C)。实验表征证明了铂基合金催化剂的成功制备，其中 PtNi/C, PtCu/C, PtCo/C, PtCoFe/C 均表现出表面均匀分布金属颗粒的多孔球形结构，PtFe/C 呈现半球结构。通过电感耦合等离子体对其元素含量分析可知，PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C 中 Pt: M 的比值分别为 0.488, 0.512, 0.473, 0.379，接近其理论摩尔比为 0.5，进一步证实了该合成方法的可行性。进一步的氧还原活性进行研究表明，双元催化剂半波电位的大小顺序为 PtCu/C (0.82 V) < PtNi/C (0.84 V) < JM Pt/C (0.85 V) < PtCo/C (0.864 V) < PtFe/C (0.89 V)，PtFe/C 具有最高的半波电位。耐久性测试结果表明，5000 次循环后，JM Pt/C、PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 的半波电位损失量分别为 535、191、129、187、17、150 mV，相比较而言，PtCo/C 具有最优异的稳定性。

(2) 在上一个工作的基础上，选择 PtCo/C 催化剂为研究对象，系统探究喷雾热解法制备 PtCo/C 催化剂过程中的铂钴投料比例 (Pt:Co 摩尔比为 1: 1, 1: 2, 1: 3)、热处理温度 (800 , 900 , 1000 °C) 对其物理化学特性及催化氧还原性能影响。通过一系列的探究实验确定合适的 Pt/Co 比例及热处理温度。结果发现，在实验探索的范围内，当 Pt/Co 的投料比为 1: 2，热解温度为 900 °C 时，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 表现出最优异的电化学活性，半波电位为 0.864 V，经 5000 次循环后，半波电位损失量为 17 mV。

**关键词：**燃料电池，催化剂，热解合成，氧还原反应，铂合金

## **Preparation of Platinum based Alloy by a Pyrolytic Method as Oxygen Reduction Catalyst**

### **ABSTRACT**

Fuel cell is a device that directly converts the chemical energy of fuel into electrical energy, and is recognized as one of the most promising technologies due to its high energy conversion rate and environmental friendliness. However, this process requires the participation of Pt/C catalyst to improve the overall performance of the battery. Compared with the fuel oxidation reaction at the anode, the cathodic oxygen reduction reaction involves a four electron process with slow reaction kinetics. The use of Pt/C catalyst is larger, accounting for about one-third of the total battery cost. Therefore, the development of efficient cathodic oxygen reduction catalysts is crucial. In recent years, researchers have mainly focused on regulating catalyst composition, structure, morphology, particle size, and carrier material properties through various synthesis strategies, hoping to improve Pt utilization, activity, and stability while reducing Pt dosage. Among them, the introduction of transition metals to obtain Pt based binary or multicomponent alloy catalysts is considered an important way to improve the intrinsic activity of the sites. This is because the 3D structure of transition metals induces the downward shift of the d-band center of Pt atoms, improving the adsorption/dissociation of reactant molecules and reaction intermediates on the catalyst surface, thereby exposing more active sites to participate in the reaction

process, improving the utilization rate of Pt atoms, and ultimately effectively enhancing the performance of oxygen reduction catalysts.

In this paper, from the perspective of reducing the amount of catalyst Pt while improving the utilization and activity of Pt, a simple and effective spray pyrolysis method was used to develop a universal Pt based alloy preparation method by using the interaction between transition metals and Pt; By using conventional characterization methods to obtain the physical and chemical properties of catalysts, and using the electrocatalytic oxygen reduction performance of catalysts as feedback, we aim to obtain catalysts with excellent performance, understand the structure-activity relationship between structure and performance, and provide ideas for the design of electrocatalytic oxygen reduction catalysts, and to promote the commercial application of fuel cells to a certain extent. The main research content and results of the paper are as follows:

(1) PtCo/C alloy was prepared by spray pyrolysis of sucrose, sodium chloride, sulfuric acid, chloroplatinic acid and cobalt nitrate as precursors, followed by two-step high-temperature heat treatment in  $H_2/Ar$  atmosphere. By changing the types of transition metals, a series of platinum based alloy catalysts PtM/C (PtFe/C, PtNi/C, PtCu/C, PtCo/C, PtCoFe/C) were prepared. Experimental characterization has demonstrated the successful preparation of platinum based alloy catalysts, including PtNi/C, PtCu/C, PtCo/C, and PtCoFe/C all exhibit a porous spherical structure with uniformly distributed metal particles on the surface, while PtFe/C presents a hemispherical structure. Through inductively coupled plasma analysis of their elemental content, it was found that the Pt: M ratios in PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, and PtCo/C were 0.488, 0.512, 0.473, and

0.379, respectively, which were close to their theoretical molar ratios of 0.5, further confirming the feasibility of this synthesis method. Further research on oxygen reduction activity showed that the order of half wave potential of bimetallic catalysts is PtCu/C (0.82V)<PtNi/C(0.84V)<JM Pt/C(0.85V)<PtCo/C (0.864V)<PtFe/C (0.89V), with PtFe/C having the highest half wave potential. The durability test results showed that after 5000 cycles, the half wave potential losses of JM Pt/C, PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, and PtCoFe/C were 535, 191, and 129 mV, respectively Compared to 187, 17, and 150 mV, PtCo/C has the best stability.

(2) On the basis of the previous work, PtCo/C catalyst was selected as the research object to systematically explore the effects of Pt: Co molar ratio (1:1, 1:2, 1:3), heat treatment temperature (800 , 900 , 1000 °C) on its physical and chemical properties and catalytic oxygen reduction performance in the process of preparing PtCo/C catalyst by spray pyrolysis. Determine the appropriate Pt/Co ratio and heat treatment temperature through a series of exploratory experiments. It was found that within the scope of experimental exploration, when the feeding ratio of Pt/Co was 1:2 and the pyrolysis temperature was 900 °C, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 exhibited the best electrochemical activity, The half-wave potential was 0.864 V, and the loss of half-wave potential was 17 mV after 5000 cycles.

Author: Kai Chen (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by: Na Sun

**KEY WORDS:** Fuel cell, Catalyst, Thermal synthesis, Oxygen reduction reaction, Platinum alloy

## 目录

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....                                      | 1  |
| 1.1 引言 .....                                        | 1  |
| 1.2 燃料电池 (PEMFCs) 概述 .....                          | 3  |
| 1.2.1 燃料电池工作原理 .....                                | 3  |
| 1.2.2 燃料电池面临的挑战 .....                               | 4  |
| 1.3 燃料电池催化剂 .....                                   | 5  |
| 1.3.1 铂基催化剂 .....                                   | 6  |
| 1.3.2 非贵金属催化剂 .....                                 | 11 |
| 1.3.3 非金属催化剂 .....                                  | 12 |
| 1.4 催化剂的制备方法 .....                                  | 14 |
| 1.4.1 喷雾热解法 .....                                   | 14 |
| 1.4.2 多元醇法 .....                                    | 16 |
| 1.4.3 微乳液法 .....                                    | 17 |
| 1.4.4 浸渍法 .....                                     | 18 |
| 1.4.5 电化学还原法 .....                                  | 19 |
| 1.4.6 机械球磨法 .....                                   | 20 |
| 1.4.7 物理气相沉积法 .....                                 | 21 |
| 1.5 课题研究内容及意义 .....                                 | 21 |
| 第 2 章 PtM(M = Cu, Ni, Fe, Co)合金催化剂的制备及氧还原性能研究 ..... | 23 |
| 2.1 引言 .....                                        | 23 |
| 2.2 实验部分 .....                                      | 25 |
| 2.2.1 实验试剂 .....                                    | 25 |
| 2.2.2 实验仪器及设备 .....                                 | 26 |
| 2.2.3 催化剂的制备 .....                                  | 27 |
| 2.2.4 催化剂的表征方法 .....                                | 28 |
| 2.2.5 电化学测试方法 .....                                 | 29 |
| 2.3 实验结果与讨论 .....                                   | 31 |
| 2.3.1 材料表征 .....                                    | 31 |
| 2.3.2 催化剂性能研究 .....                                 | 37 |
| 2.4 本章小结 .....                                      | 41 |
| 第 3 章 PtCo 合金催化剂的制备及氧还原性能研究 .....                   | 42 |
| 3.1 引言 .....                                        | 42 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 3.2 实验部分 .....             | 44 |
| 3.2.1 实验试剂与仪器 .....        | 44 |
| 3.2.2 催化剂的制备 .....         | 44 |
| 3.2.3 催化剂的表征与电化学性能测试 ..... | 45 |
| 3.3 实验结果与讨论 .....          | 45 |
| 3.3.1 材料表征 .....           | 45 |
| 3.3.2 催化剂性能研究 .....        | 51 |
| 3.4 本章总结 .....             | 57 |
| 第 4 章 总结与展望 .....          | 57 |
| 参考文献 .....                 | 59 |
| 攻读学位期间的研究成果 .....          | 70 |
| 致 谢 .....                  | 71 |

# 第 1 章 绪论

## 1.1 引言

随着日益严峻的环境能源问题不断加剧，人类正面临前所未有的挑战<sup>[1]</sup>。根据 2019 年对世界主要国家的能源结构图<sup>[2]</sup>分析可知（图 1-1a），目前世界能源依然主要依赖煤炭、石油及天然气。按综合储量<sup>[3]</sup>（1180-1510 亿吨）及其可支配极限预估，石油能源将在 2050 左右<sup>[4]</sup>宣布枯竭，煤炭资源，估计还可维持约 130 年<sup>[5]</sup>。除了能源枯竭危机问题，传统能源使用过程中所带来的环境、气候以及民生问题也是全球范围内迫切需要解决的问题。2020 年第七十五届联合国大会<sup>[6]</sup>上，习近平总书记宣布<sup>[7]</sup>中国力争 2030 年完成碳达峰，2060 年实现碳中和目标<sup>[8]</sup>，使得碳排放与碳吸收实现平衡，实现碳的零排放。从图 1-1c 碳达峰到碳中和时间分析可知，中国是世界上从碳达峰到碳中和时间最短，任务最重的国家。目前，积极寻找合适的能源转型方式，实现从依赖化石能源发电转变为清洁能源发电是公认实现双碳目标的必经之路。在 2025 年 3 月召开的两会中，习近平总书记提出推动重点行业节能降碳改造，推进新能源开发利用。

近年来，氢能、太阳能、水能、风能、潮汐能、生物质能等绿色能源<sup>[9]</sup>由于其使用和再生过程中对生态环境低污染或无污染的特点而备受关注。其中，氢能<sup>[10]</sup>由于其来源广泛，发热值高（相同质量的氢气所具有的化学能（ $39.4 \text{ kWh kg}^{-1}$ ）是石油（ $13.1 \text{ kWh kg}^{-1}$ ）的 3 倍），能源效率高，可存储、可再生、清洁等特点<sup>[11]</sup>，是唯一的同时满足资源、环境、可持续发展要求的新能源，被公认为“21 世纪终极能源”<sup>[12]</sup>。氢能不像石油煤炭那样可以直接开采使用，需通过一定的方法将其从他能源中制取<sup>[13]</sup>。氢能的利用涉及制氢、储氢及用氢。常用的制氢方法<sup>[14]</sup>有化石燃料制氢、电解水制氢、化学热分解制氢、光解水分解制氢等。常用的储氢方式<sup>[15]</sup>有气体存储运输、液氢存储运输、固态存储运输以及有机物存储运输。氢能具有广泛的应用领域，包括传统合成氨、精炼油、精甲醇等工业。

目前，发展新型氢能源应用主要集中在交通运输、热电联供、储能-发电等。



图 1-1 （a）碳中和示意图；（b）2019 年世界主要国家（地区）能源结构；（c）世界主要经济体碳达峰碳中和时间线。

Figure 1-1 (a) Schematic diagram of carbon neutrality; (b) The energy structure of major countries (regions) in the world in 2019; (c) Timeline of carbon peak and carbon neutrality in major economies around the world.

作为第四代发电技术<sup>[16]</sup>的质子交换膜燃料电池技术，可直接将氢气和氧气反应释放的化学能转变为电能，具有能量转换率高，与传统内燃机受限于卡诺循环不同，燃料电池的能量转换效率显著提高，通常可达到比内燃机高出 10 %-40 %的水平<sup>[17]</sup>。除此之外，整个反应过程的产物只有水，清洁无污染，因此被视为绿色氢能应用中的重要终端技术。进一步，氢氧空气电池中所用的原料氢气可来源于电解水制氢<sup>[18]</sup>，而电解水制氢的能源可直接由可再生太阳能、风能等提供，所制得的高纯度氢气可直接应用于燃料电池，进一步降低了电池成本<sup>[19]</sup>。目前，质子交换膜燃料电池<sup>[20]</sup>被广泛应用于运输设备和储能材料中，特别在便携式电子产品中具有潜在的作用，在固定发电中提供离网或备用电力，

同时包括在交通运输、军事及航空航天领域<sup>[21]</sup>，得到大规模的实际运用。

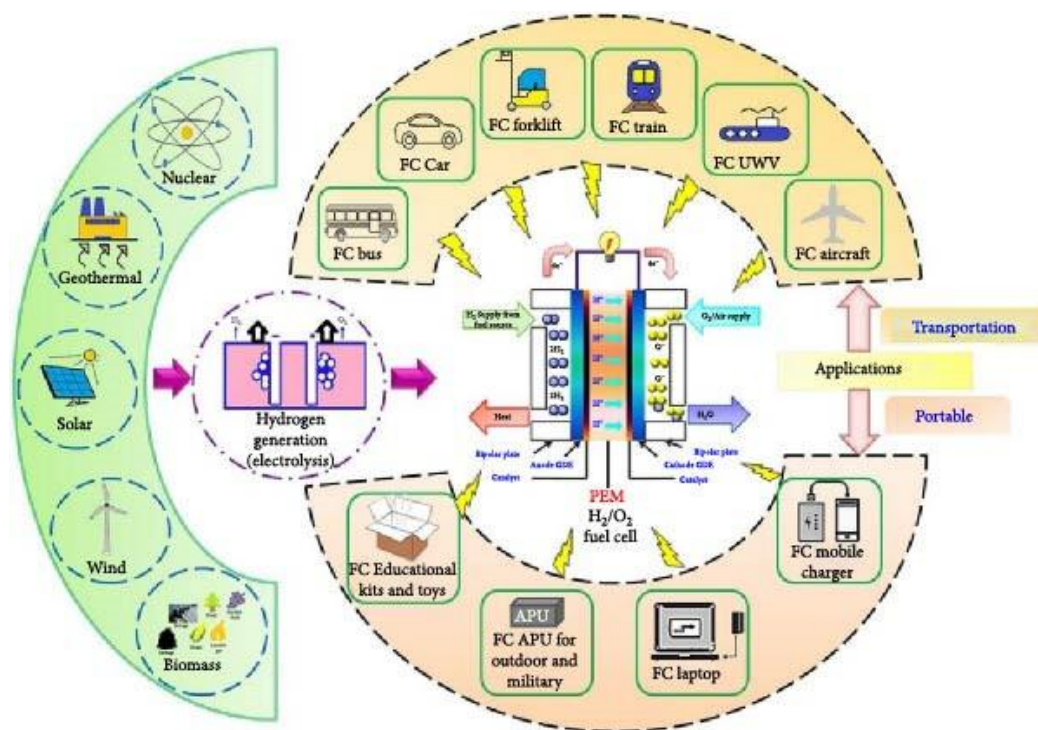


图 1-2 不同的燃料（氢）生产方法和 PEMFS 电池的不同应用场景图。

Figure 1-2 An illustrated diagram of PEMFCs' different applications and different fuel (hydrogen) production methods.

## 1.2 燃料电池（PEMFCs）概述

### 1.2.1 燃料电池工作原理

燃料电池实际应用<sup>[22]</sup>中由于单电池所能提供的电压较小（例如一节氢氧燃料单电池所能提供的电压约为 0.7-0.8 V），为满足实际应用需求（大巴所需电压：60 V），通常需要将单电池<sup>[23]</sup>进行串联方式组装成电堆，主要是由端板及多组质子交换膜燃料单电池共同组装而成。质子交换膜燃料电池（图 1-2）则主要包括<sup>[24]</sup>双极板、膜电极、集流体以及绝缘垫圈。其中，膜电极（MEA）是关键，包括阴极、质子交换膜以及阳极三部分，阴/阳极催化层分别由催化剂层及气体扩散层组成。以氢气、氧气燃料电池为例（图 1-2），在电池工作过程中，输入到阳极的氢气( $H_2$ ) 在催化剂的作用下发生氧化反应( $H_2+2e^-$

$=2\text{H}^+$ ), 解离生成质子和电子。其中, 质子( $\text{H}^+$ )穿过具有选择透过性的质子交换膜迁移至阴极, 电子通过负载的外部电路到达阴极。通入的氧气与迁移至阴极的质子氢、电子在阴极催化剂作用下发生还原反应, 生成最终产物水  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。这一过程不受卡诺循环限制, 能量转换效率可达 40 %-60 %<sup>[25]</sup>, 远高于传统内燃机。由于其高效、清洁的特点, 燃料电池在交通、发电和便携电源等领域展现出广阔的应用前景<sup>[26]</sup>。

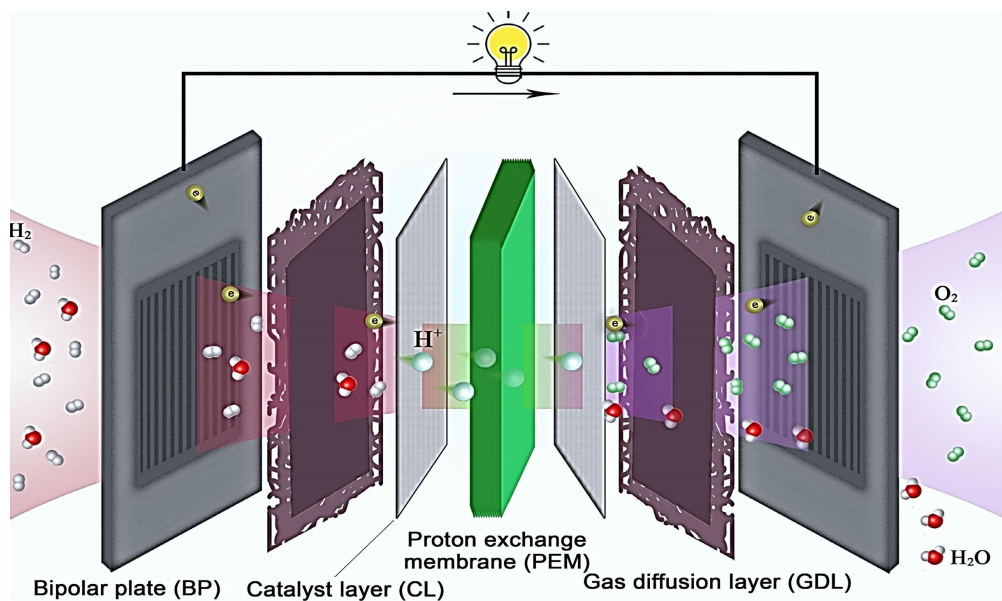


图 1-3 质子交换膜电池组件构造图及其工作原理示意图。

Figure 1-3 Schematic diagram of proton exchange membrane battery module construction and its working principle.

### 1.2.2 燃料电池面临的挑战

燃料电池作为一种高效、清洁的能源转换技术<sup>[26]</sup>, 具有广阔的应用前景。目前国内多家企业正在快速发展且相继实现商业化应用, 然而, 燃料电池大规模产业化应用还面临一定的挑战<sup>[27]</sup>。首先, 与氢燃料电池的原料氢气相关的制氢、储氢、运氢产业链发展尚不完善, 相较于目前燃料电池技术的快速发展较缓慢<sup>[28]</sup>。其次, 燃料电池在实际运行条件下的耐久性不足问题也是阻碍其发展的关键因素, 催化剂在长期运行中容易发生烧结腐蚀和中毒<sup>[29]</sup>, 同时质子交换膜也存在化学降解和机械损伤的风险, 这些都限制了电池的使用寿命<sup>[30]</sup>。除此之外, 尽管近年来, 燃料电池的成本不断下降, 相较于传统电池

技术，仍然较高。这是因为，相较于传统电池<sup>[31]</sup>，燃料电池体系更为复杂，关键组件如膜材料催化剂成本高，尤其是主要催化剂材料依然是贵金属铂<sup>[32]</sup>，使得燃料电池的制造成本居高不下<sup>[33]</sup>。为应对这些挑战，加速燃料电池技术的商业化进程，实现其在清洁能源领域的广泛应用<sup>[34]</sup>。致力于开发低成本、高性能的电化学催化剂，优化电池材料和系统设计以提升耐久性为燃料电池发展的重要方向<sup>[35]</sup>。

### 1.3 燃料电池催化剂

图 1-4a 所示，目前燃料电池阴极氧还原催化剂的研究主要包括以下几类：贵金属催化剂、非贵金属催化剂及非金属催化剂。在贵金属催化剂中，主要研究仍集中在贵金属铂基催化剂方面；非贵金属催化剂主要包括过渡金属氮化物、过渡金属氧化物、过渡金属硫化物等；非金属催化剂则主要包括基碳基催化剂、掺杂碳材料等。在其电化学性能衡量中，主要关键参数有：起始电位 ( $E_{\text{onset}}$ )、半波电位 ( $E_{1/2}$ )、电子转移数 ( $n$ )、塔菲尔斜率 (Tafel slope)，动力学电流密度 ( $J_k$ )、极限扩散电流密度 ( $J_L$ )、质量活性 (MA)、面积比活性 (SA) 等 (图 1-2b)。

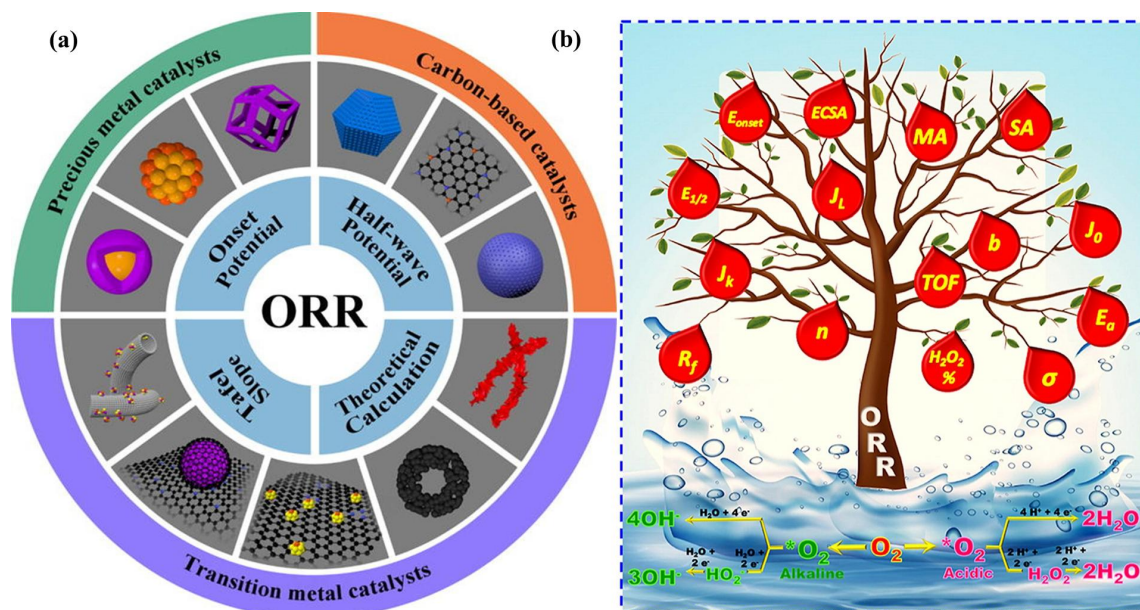


图 1-4 (a) 阴极氧还原催化剂种类分类及 (b) 关键性能参数图。

Figure 1-4 Classification diagram of (a) oxygen reduction catalysts (b) Performance parameter.

### 1.3.1 铂基催化剂

Pt 基催化剂是指以 Pt 或 Pt 合金为活性组分的催化剂,具有活性高、抗中毒能力强、在低温、低压、宽 pH 范围下反应高效等优点。铂基氧还原催化剂主要包括 Pt/C 催化剂<sup>[36]</sup>、铂基合金催化剂<sup>[37]</sup>、铂基金属间化合物<sup>[38]</sup>以及铂基单原子催化剂<sup>[39]</sup>等类型(图 1-5)。主要研究方向包括以下几个部分,对载体进行改性,采用空间约束、异质元素掺杂、制备复合材料作为载体,可以提高 Pt 的分散程度,提高载体的耐腐蚀性,进一步提高铂基催化剂的活性和耐久性。除此之外将无序合金转变为原子有序的金属间化合物可以得到更低的 d 带中心和更稳定的结构,大大提高催化剂的活性和耐久性。进一步,铂基单原子材料中活性金属则以单原子分散的形式固定在载体上,具有活性中心高度均匀、配位环境可调、原子利用效率高等优点。然而,由于高度分散原子的高表面能,制备的 SACs 容易团聚。

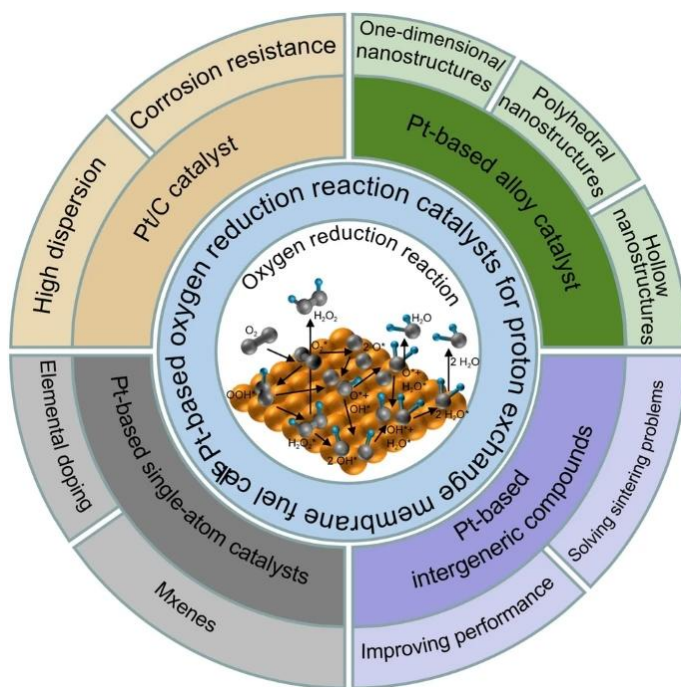


图 1-5 铂基氧还原催化剂的分类<sup>[38]</sup>。

Figure 1-5 Classification of Platinum based Oxygen Reduction Catalysts<sup>[38]</sup>.

### 1.3.1.1 铂碳催化剂

铂碳催化剂<sup>[40]</sup>具有高催化活性、良好的导电性、稳定性等优点。同时，成熟的铂碳催化剂制备方法（如浸渍法、化学还原法）<sup>[41]</sup>已经非常成熟，已经实现了大规模生产。市面上常见的商用铂碳催化剂<sup>[42]</sup>，广泛应用于质子交换膜燃料电池、甲醇燃料电池<sup>[43]</sup>等。由于铂的稀缺性加剧了燃料电池的制造成本，限制了其大规模商业化应用。<sup>[44]</sup>因此，为开发高效、稳定、具有成本效益的催化剂，以实现燃料电池的广泛应用至关重要。Pt/C 催化剂通过在碳载体上负载 Pt 纳米颗粒，可显著降低 Pt 的使用量，但其催化性能的优劣主要取决于 Pt 在碳载体上的分散均匀性。在制备过程中，可添加表面活性剂改善 Pt 分散，这是因为其在材料合成中能够提供特定的功能，限制 Pt 颗粒的团聚。此外，采用新型介孔碳作为载体也是提升催化剂分散性的重要途径。值得注意的是，除了优化分散性外，解决碳载体腐蚀问题对 Pt/C 催化剂的应用至关重要。这是因为在长时间的运行中，铂纳米颗粒易发生团聚，导致活性表面积减小，催化性能下降<sup>[45]</sup>；同时在高温和高电位条件下，碳载体还会发生腐蚀，导致铂纳米颗粒脱落，进一步降低催化剂的耐久性。<sup>[46]</sup>在 Pt 表面包覆一层超薄碳层在增强 Pt 的分散性的同时可有效阻隔 Pt 与电解液的直接接触，从而抑制有毒物质的吸附，显著提高催化剂的稳定性和抗中毒能力。Kara 等人<sup>[36]</sup>使用两步微波辅助多元醇法合成了 Vulcan XC-72 负载铂电催化剂（Pt/C），在多元醇混合物沸点以上和相应的压力下，研究了反应参数对所得 Pt/C 催化剂的影响。改变合成温度（140 °C、160 °C、180 °C、200 °C），并对合成的 Pt 纳米颗粒的尺寸和形貌进行分析，结果表明其与温度具有高度的相关性。其中，Pt/C-160 催化剂的 Pt 晶粒尺寸为 2.3 nm，且均匀分布在碳载体上，具有最高的电化学活性面积和 Pt 负载效率。对于 Pt/C-180 和 Pt/C-200 催化剂，出现了明显的团聚现象使得其颗粒尺寸高于理想尺寸，导致其电化学活性面积低于商品 Pt/C 催化剂，除此之外，通过控制在较高温度的合成反应时间，也可以将 Pt 纳米颗粒尺寸控制在理想尺寸 2-5 nm 范围内。

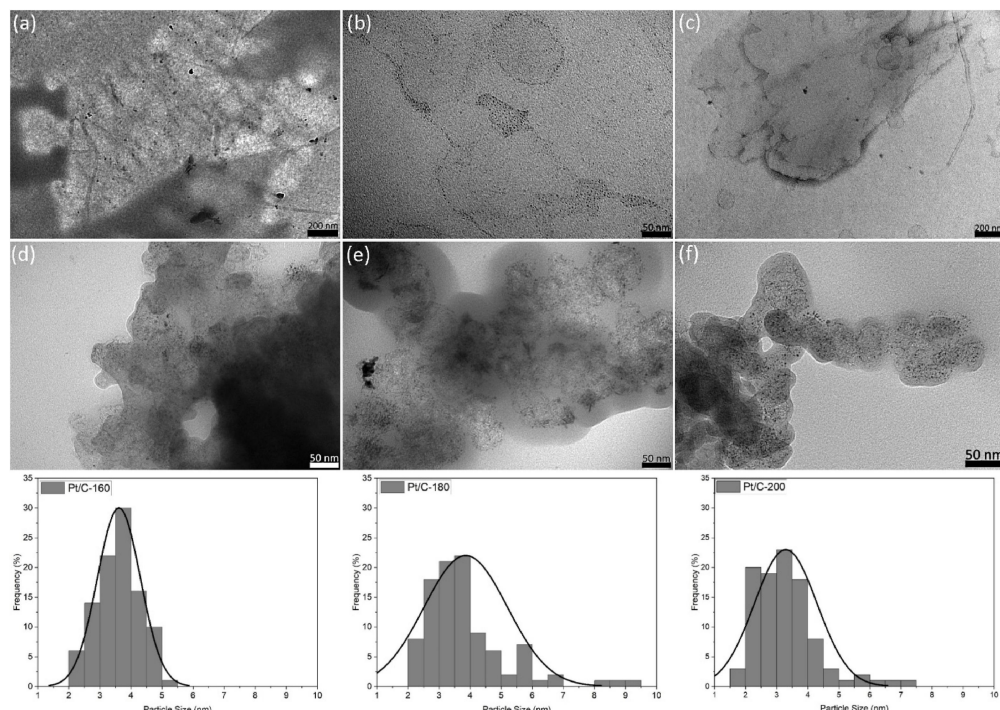


图 1-6 (a) Pt/C-140, (b, c) Pt/C-160, (d, e) Pt/C-180m, (f) Pt/C-200 催化剂的 TEM 图像及 Pt/C-190、Pt/C-180 和 Pt/C-200 的粒度分布<sup>[36]</sup>。

**Figure 1-6** (a) TEM images of Pt/C-140, (b, c) Pt/C-160, (d, e) Pt/C-180, (f) Pt/C-200 catalysts, as well as the particle size distribution of Pt/C-190, Pt/C-180, and Pt/C-200<sup>[36]</sup>.

### 1.3.1.2 铂基合金催化剂

铂基合金催化剂是燃料电池领域的重要研究方向，旨在通过合金化策略提升铂的催化性能并减少其用量，从而降低燃料电池的成本。<sup>[47]</sup> 图 1-7 是目前合金催化剂设计合成的重要方向。铂基合金催化剂通常由铂与其他过渡金属（如铁<sup>[48]</sup>、钴<sup>[49]</sup>、镍<sup>[50]</sup>、铜<sup>[51]</sup>等）组成，这些合金化元素能够通过电子效应和几何效应优化铂的电子结构，增强其催化活性。例如，铂-铁（Pt-Fe）<sup>[52]</sup>和铂-钴（Pt-Co）合金<sup>[53]</sup>在氧还原反应（ORR）中表现出比纯铂更高的活性和稳定性。对于铂基合金催化剂，其性能与纳米结构（纳米结构<sup>[54]</sup>，空心结构<sup>[55]</sup>，核壳<sup>[56]</sup>）密切相关，一维（1D）纳米结构不仅能降低反应活化能，还可显著减弱 Pt 与含氧物质间的相互作用，从而显著改善反应动力学。多面体纳米结构则能够暴露更多高效晶面，并展现出优异的稳定性。当将纳米多面体制备成空心结构时，不仅可进一步降低 Pt 用量，还能提供额外的反应活性位点和更短的电荷转移距离，

从而加速氧还原反应（ORR）的缓慢动力学过程。<sup>[57]</sup>此外，可通过核壳结构设计通过将铂集中在催化剂表面，而将廉价金属作为内核，进一步提高了铂的利用率<sup>[58]</sup>。

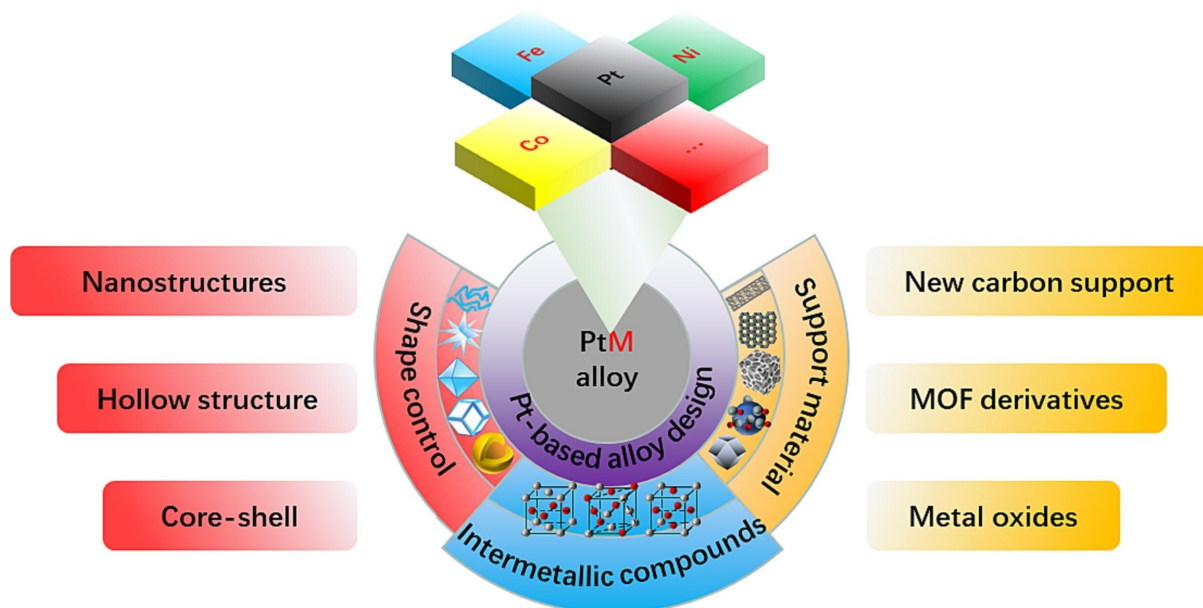


图 1-7 PtM (M=Fe、Ni、Cu) 合金的设计策略<sup>[47]</sup>。

Figure 1-7 Design Strategy of PtM (M=Fe, Ni, Cu) Alloy<sup>[47]</sup>.

### 1.3.1.3 铂基金属间化合物催化剂

金属间结构中有序的原子排列使基于 Pt 金属间化合物具有更强的应变和配体效应<sup>[59]</sup>，并且金属间相的长周期晶体结构和明确的化学量测定赋予了它们良好的化学稳定性，与无序原子排列的合金相比，它们具有更好的催化活性<sup>[60]</sup>。但防止合金从无序向有序转变过程中的颗粒生长是制备高性能金属间化合物催化剂的关键<sup>[61]</sup>。一些研究发现，金属间化合物可以被包裹在碳层中。外层的碳壳不仅可以防止 NPs 在烧结过程中生长，还可以保护催化剂在电化学循环过程中不中毒，从而提高催化剂的稳定性<sup>[62]</sup>。在碳载体中掺杂其他元素可以进一步增强碳载体的锚定作用，抑制颗粒的生长。如图 1-8 所示，Hu 等人<sup>[63]</sup>将 Pt-Fe 有序金属间纳米颗粒封装在 N 掺杂碳壳中，不仅可以防止电化学测试和高温合成过程中晶粒的团聚、脱落或奥斯特瓦尔德成熟，而且由于催化剂与 N 掺杂碳壳之间的强耦合，可以用来锚定催化剂并改善其分散性。金属间化合物的制备面临较

大挑战, 因为从无序合金到有序金属间化合物结构的转变通常需要在 500 °C 以上进行高温退火。然而, 高温处理容易导致金属烧结, 造成纳米结构变形和颗粒团聚, 形成更大的颗粒。

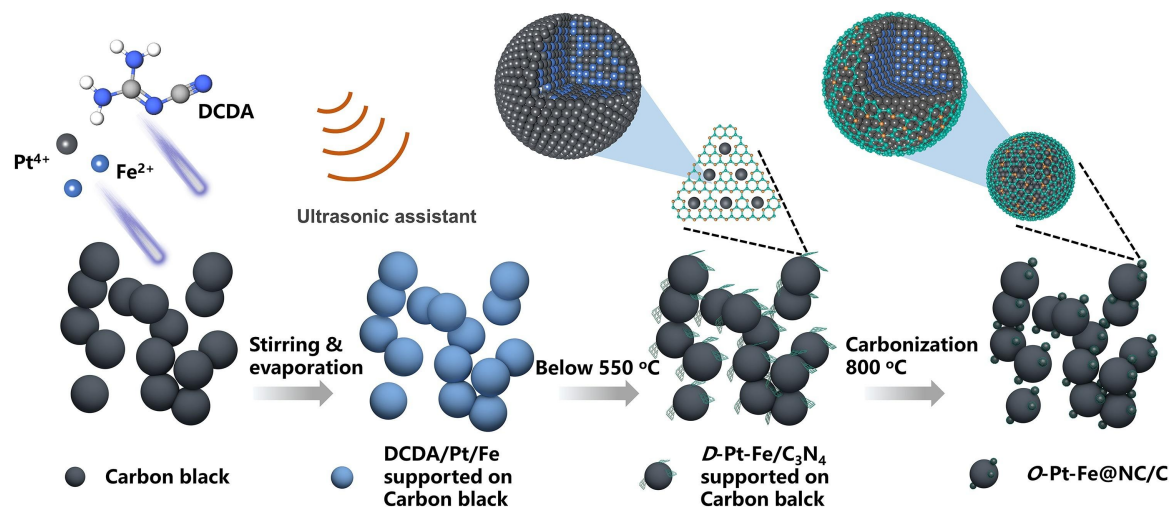


图 1-8 一种有序 PtFe 金属间纳米颗粒的制备过程<sup>[63]</sup>。

Figure 1-8 Preparation of ordered PtFe intermetallic nanoparticles<sup>[63]</sup>.

#### 1.3.1.4 铂基单原子催化剂

铂基单原子催化剂是一种新型催化剂, 其中活性金属以单原子分散的形式固定在载体上<sup>[64]</sup>。它们具有活性中心高度均匀、配位环境可调、原子利用效率高等优点。然而, 由于高度分散原子的高表面能, 制备材料容易团聚。可通过改善单原子催化剂的分散性以提高其本征活性<sup>[65]</sup>。有大量研究证明, 掺杂异质元素的碳基材料可以锚定 Pt 原子, 改善 Pt 在载体上的分散和负载<sup>[66]</sup>。Song<sup>[67]</sup>等人利用沉积技术在 MOF 衍生的 N 掺杂碳 (MOF-NC) 上合成了 Pt SACs。HAADF-STEM 研究表明, 分离的 Pt 单原子倾向于与载体上的 N 掺杂位点结合, 使其高度分散。如图 1-9a 所示, Pt ALD 30 s 后, ZIF-NC 保持了原来的形态。进一步放大 (图 1-9b), 可以观察到与 Pt 对应的小亮点均匀分布在 ZIF-NC 支架上。图 1-9c 中的原子分辨率 HAADF-STEM 图像清楚地识别出单个亮点 (在白色圆圈中标记) 的存在, 这些亮点被认为是分散在 ZIF-NC 支架表面的孤立 Pt 原子。

如图 1-9d-e 所示, Pt 前驱体添加量为 1.0 min 制备的 ALDPt-ZIF-NC 样品, 高密度的 Pt 物质均匀分散在 ZIF-NC 载体上。图 1-9f 中的 HAADF-STEM 图像显示, 大多数 Pt 物种形成为平均尺寸为 0.85 nm 的亚簇(白色方框中标记); 只有一小部分 Pt 以孤立的单原子形式存在, 未检测到明显的 Pt 结晶颗粒。在 ZIF-NC 载体上可获得高 Pt 密度和平均尺寸为 2 nm 的结晶 Pt NPs (图 1-9g-i)。

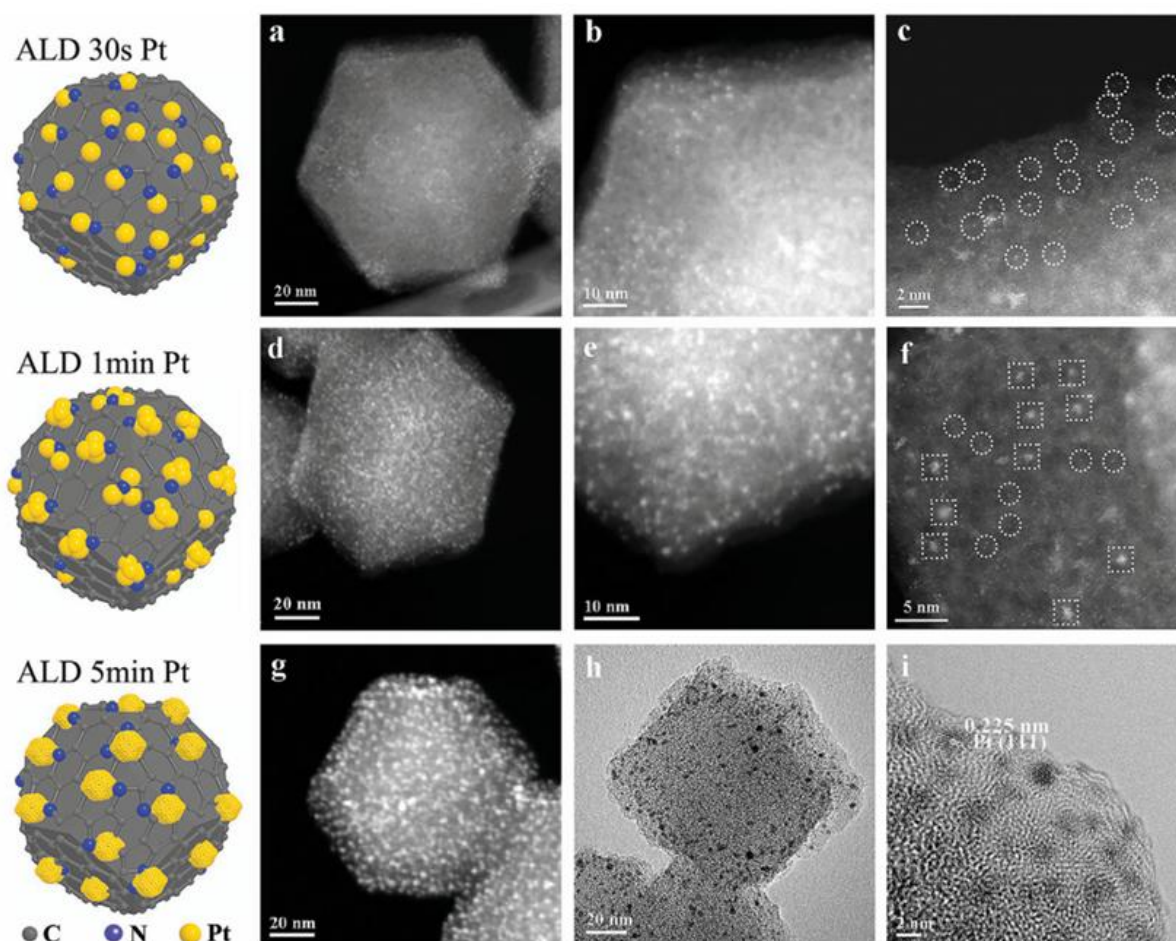


图 1-9 一种有序 PtFe 金属间纳米颗粒的制备过程<sup>[67]</sup>。

Figure 1-9 Preparation of ordered PtFe intermetallic nanoparticles<sup>[67]</sup>.

### 1.3.2 非贵金属催化剂

近年来,非贵金属催化剂在 ORR 领域取得了显著进展,主要集中在以下几类材料:(1) 过渡金属氮化物: 过渡金属氮化物 ( $M-N_x$ ) 是一种 ORR 催化剂, 其中 M 表示 Ti、Mo、

Co、Fe 等元素。目前有报道称,有前途的相关电催化剂主要是基于 Fe, Co 的过渡金属氮化物,如图 1-10a 所示, Varga 等人<sup>[68]</sup>通过混合冷冻干燥的氧化石墨烯纳米颗粒和乙酸钴(II),形成了氮化钴( $\text{Co}_4\text{N}/\text{NG}$ )修饰的氮掺杂石墨烯片( $\text{Co}_4\text{N}$ ),显示出与 Pt/C 相似的 ORR 活性。(2)过渡金属碳化物催化剂:为了取代铂基 ORR 催化剂,首先考虑无机金属纳米颗粒材料,通过高温热解过渡金属前驱体和含碳有机物制备,具有高活性和稳定性, Huang 等人<sup>[69]</sup>以三聚氰胺和  $\text{WO}_3$  为前驱体的固态反应合成了球形石墨碳包覆钨碳化物(GC-WC)纳米复合材料。它们由具有高结晶度和纯度的 GC 和 WC 纳米颗粒组成(图 1-10(b))GC-WC 在碱性介质中具有良好的电催化活性,甲醇耐受性和稳定性。(3)过渡金属氧化物<sup>[70]</sup>:如  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  等,通过调控形貌和掺杂提高催化性能。在碱性介质中显示出显著的活性和稳定性, Wang 等人<sup>[71]</sup>通过简单的一步水热法合成了一种新型  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4/\text{NCNTs}$  复合材料(图 1-10c),具有出色的电化学活性,这是因为尖晶石氧化物氧化惰性  $\text{Zn}^{2+}$ ,协同优化催化剂的物理孔隙结构。(4)过渡金属磷化物:电子结构类似于碳化物和氮化物(TMP)( $\text{TM}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$ )。具有导电性高、地球丰度储量好、物理化学性质好等优点,特别是磷化钴及其衍生物。Li 等人<sup>[72]</sup>利用超分子组装一锅法,以小有机分子为磷源,制备了一种独特的混合纳米结构,由与磷和氮共掺杂的碳基质中负载 CoP 纳米颗粒组成( $\text{CoP}@\text{PNC-DOS}$ )(图 1-10d)。(5)过渡金属硫化物<sup>[73]</sup>:如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$  等,过渡金属硫化物是通过金属中心和硫元素中间的相互作用形成新的团簇为氧吸附和电子传递提供了良好的空间,金属的硫化改变了表面化学性质,在酸性电解质溶液中比金属氧化物更稳定。Pan 等人<sup>[74]</sup>成功地将  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  纳米片@N 掺杂碳纳米纤维薄膜(图 1-10e),在室温下结合静电纺丝和原位硫化,除了高活性外,还表现出较高的 ORR 稳定性。

### 1.3.3 非金属催化剂

非金属催化剂是指杂原子掺杂的  $\text{sp}^2$  杂化碳基材料。非金属催化剂是燃料电池领域

的重要研究方向，旨在替代昂贵的铂基催化剂，以降低成本和推动燃料电池的大规模商业化应用。<sup>[75]</sup>碳材料固有的多孔性、多孔结构<sup>[76]</sup>和导电性对生产高活性催化材料极为有利。但由于缺乏足够的活性位点，因此常引入杂原子（如 B、N、P、S）<sup>[77]</sup>来改善其与吸附物质的相互作用，促进反应。这些材料通过优化电子结构和表面活性位点，能够有效催化氧还原反应（ORR），并表现出较高的活性和稳定性<sup>[78]</sup>。例如，氮掺杂碳材料<sup>[79]</sup>通过引入氮原子改变碳骨架的电子分布，从而提升催化性能；尽管非金属催化剂在活性和耐久性方面<sup>[80]</sup>仍与铂基催化剂存在一定差距，但其低成本、资源丰富和环境友好的特点使其成为研究热点。

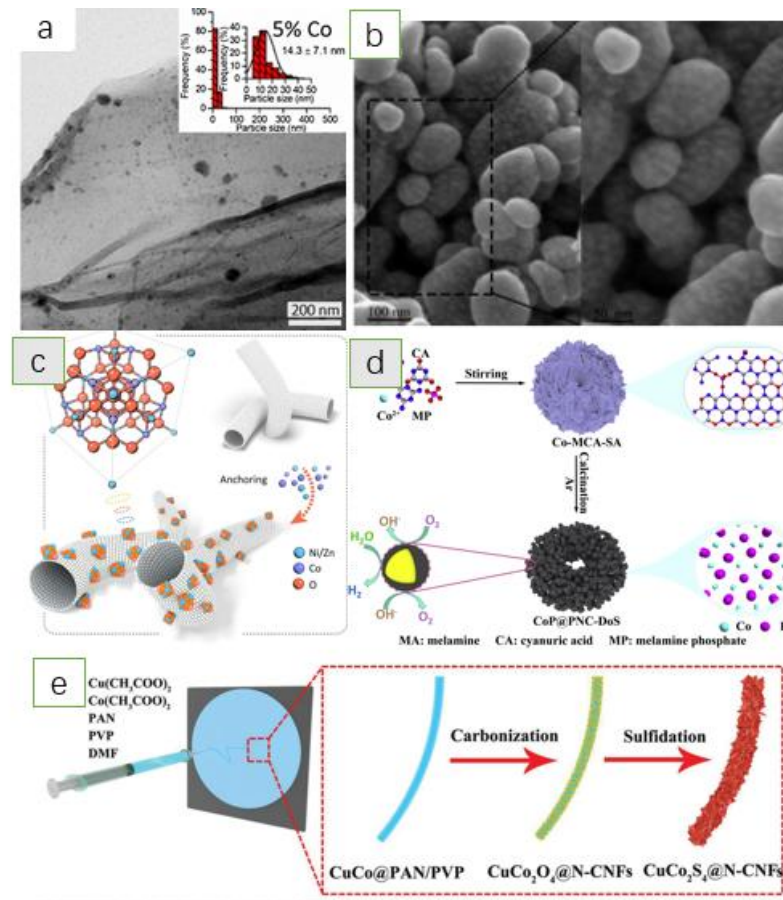


图 1-10 (a)  $\text{Co}_4\text{N}/\text{NG}$  纳米复合材料的电子显微镜图像(5 wt%) (b)不同倍率下 GC-WC 的 FESEM 图像 (c) 一步合成法制备  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4/\text{NCNTs}$  杂化材料的示意图 (d) 超分子组装辅助一锅法制备  $\text{CoP}@\text{PNC-DeS}$  的过程示意图 (e)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-NSS}@\text{N-CNFs}$  薄膜的制备工艺示意图。

**Figure 1-10** (a)TEM images of  $\text{Co}_4\text{N}/\text{NG}$  nanocomposites with 5 wt% (b) FESEM images of GC-WC at different magnifications (c) Schematic illustration of the fabrication of  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4/\text{NCNTs}$  hybrid in a one-stage synthesis approach (d) Schematic illustration for the formation process of  $\text{CoP}@\text{PNC-DeS}$  through the supramolecular assembly assisted one-pot strategy (e) Schematic diagram illustrating the preparation processes for the  $\text{CuCo}_2\text{S}_4\text{-NSS}@\text{N-CNFs}$  film.

## 1.4 催化剂的制备方法

### 1.4.1 喷雾热解法

喷雾热解法是一种将前驱体溶液通过雾化装置转化为微小液滴，随后在高温反应器中迅速蒸发和热解，最终生成固体颗粒的工艺。其核心在于通过控制雾化过程和热解条件，实现对产物形貌、粒径和组成的精确调控。具体步骤有以下几点：(1) 前驱体溶液制备：将金属盐或其他化合物溶解在适当的溶剂中，形成均匀的溶液。(2) 雾化：利用喷嘴、超声波或离心雾化器将溶液雾化成微米或纳米级的液滴。(3) 热解：液滴被送入高温反应器（通常为管式炉），在高温下迅速蒸发并发生热解反应，生成固体颗粒。(4) 收集：通过过滤、静电沉积或离心分离等方法收集生成的颗粒。由于高温热解过程能够有效去除杂质，且液滴在反应器中均匀受热，所得产物具有高纯度和良好的成分均匀性，通过调节雾化参数（如液滴大小）和热解条件（如温度和停留时间），可以精确控制产物的粒径和形貌。该方法适用于多种材料体系，包括金属氧化物、硫化物、复合材料和纳米材料，该方法反应时间短，适合大规模连续生产，具有较高的工业化潜力。

基于此，喷雾热解法的优点：仅需要喷雾和煅烧两个过程即可。具备效率高，设备要求低，普适性强；可以实现连续化生产和收集产物，这是其他制备方法很难达到的水平；另外，喷雾热解法类似于一锅法，前驱体溶液的配制决定了产物的组分，因此，根据实际需求，可以灵活调控加入目标物的比例等参数，很容易得到多种微球产物。如图 1-12 所示，叙述了喷雾热解法的反应过程，澄清溶液经过喷雾过程形成微乳滴，再次蒸发，干燥后得到球状微球材料。溶液的组成受到金属盐、溶剂、添加剂的因素影响，不同种溶剂配比会产生不同的效果。同时，在整个合成过程中，雾化器的流速、气氛、温度等起到至关重要的作用。例如，Sion 等人<sup>[81]</sup>通过超声喷雾热解合成 CoFe-CNT 复合材料。由于燃料电池催化的反应物处于气相中，催化反应需要有效的气体流动来进行表面反应。离子和电子的气体流动简单、路径长度短，空心粒子具备有效的传质和低电荷

转移电阻。因此，空心结构更适合电催化应用。超声喷雾热解可用于合成空心球形结构，而不需要模板。

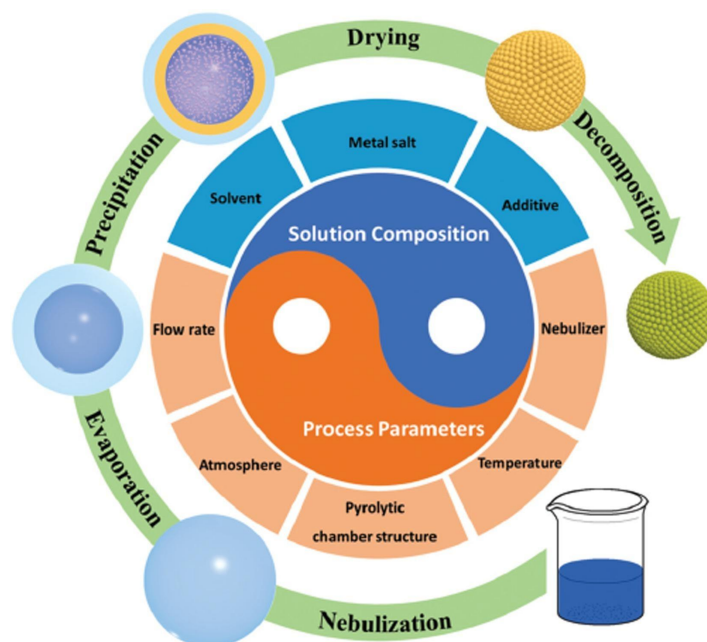


图 1-11 喷雾热解法的合成路线及影响因素。

Figure 1-11 Synthesis route and influencing factors of spray pyrolysis method.

Sun 等人<sup>[82]</sup>率先采用氧化石墨烯(GO)作为前驱体材料，通过创新的喷雾热解法制备了高性能 PtCoNi 三元合金催化剂。在该制备过程中，研究人员巧妙地利用金属 Zn 作为可挥发性模板，在高温条件下 Zn 蒸发后形成了多孔结构，同时 GO 在还原过程中被赋予丰富的氮掺杂位点。后续的热处理退火工艺不仅优化了合金的晶体结构，还通过引入 Ni 元素显著增强了 Pt-Co-Ni 合金与氮/氧功能化石墨烯载体之间的电子相互作用。这种独特的界面相互作用机制使得催化剂在酸性介质中展现出卓越的氧还原反应(ORR)性能。特别值得注意的是，最优化的 PtCo<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>@NG 催化剂表现出突破性的电化学性能：其半波电位高达 0.9332 V，质量活性达到 1.3567 A·mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>，这一数值是商业 Pt/C 催化剂的 9.87 倍。此外，该催化剂还表现出优异的长期稳定性，这主要归因于 Ni 的引入所诱导的强金属-载体相互作用以及氮掺杂石墨烯载体提供的稳定锚定位点。

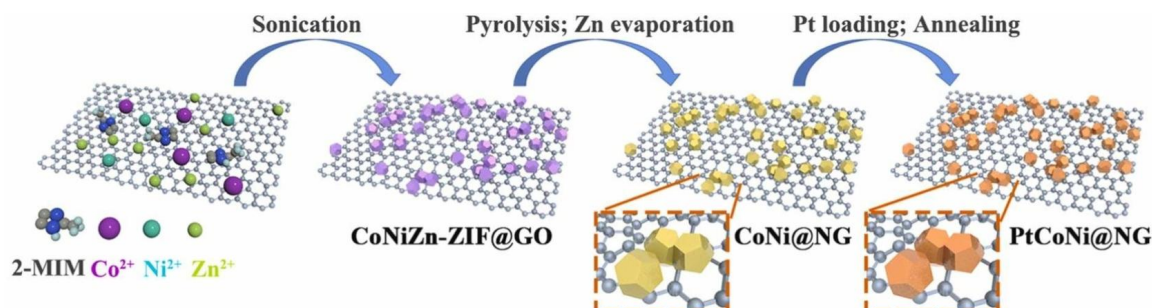


图 1-12 喷雾热解法制备直接嵌入多孔碳球上的铂纳米颗粒<sup>[82]</sup>。

Figure 1-12 Preparation of platinum nanoparticles directly embedded in porous carbon spheres by spray pyrolysis<sup>[82]</sup>.

### 1.4.2 多元醇法

多元醇一般溶于水，大多数多元醇都是具有沸点高，对极性物质溶解能力强，毒性和挥发性小等特性的黏性液体或结晶状固体。其沸点、黏度、相对密度和熔点等随分子量增加而增加。多元醇通常为季戊四醇、乙二醇，2-丙二醇、1，4-丁二醇、1，6-己二醇、新戊二醇和甘油等。此外，多元醇有广泛的应用，例如，用聚醚型多元醇所制备的聚氨酯胶粘剂具有较低的玻璃化温度、较好的柔韧性和耐水性能。

多元醇法是一种通用且高效的金属颗粒合成方法，以其操作简便、成本低廉的优势，广泛应用于大规模生产中。该方法的核心特点在于多元醇兼具溶剂和还原剂的双重功能，无需额外添加还原剂。其中，乙二醇因其较强的还原性和较高的黏度，成为最常用的多元醇之一。实验过程中，首先将金属前驱体和载体加入多元醇中，通过超声处理使其均匀分散；随后在适宜的温度下加热反应，温度的选择取决于所用多元醇的种类。加热的目的是将金属前驱体还原为单质金属颗粒，并使其均匀沉积在载体表面。多元醇法的反应温度相对较低，有效避免了高温反应可能带来的负面影响，如颗粒团聚或结构破坏，从而确保了金属颗粒的高质量和均匀性。

Hou 等人<sup>[83]</sup>通过简单的乙二醇改性多元醇法，制备了包裹在碳载体表面上的 PtCo 纳米颗粒。采用多元醇的合成方法，制备 PtCo/C 催化剂的粒径为 4.8 nm。实验方法为将 25 mL EG 和 23 mL H<sub>2</sub>O、摩尔比为 3:1 的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、50 mg 炭

黑(VXC-72-CASBOT)置于烧杯中, 经超声获得悬浮液, 调整 PH 值为 10, 通过升温至 160 °C 回流 3 h, 然后降温至 40 °C, 调节 PH 为 2, 最后用去离子水洗涤, 目的使得 PH 值到 7, 为了消除溶剂, 在 55 °C 干燥 24 h 即可。Manna 等人<sup>[84]</sup>使用多元醇的合成方法制备了一种基于多孔碳载体铂钴合金, 构造了一种独特的 3D 结构 ORR 电化学催化剂。这种特殊的结构有利于调节催化剂对氧的吸附, 碳载体中的微孔存在增强了表界面上的可用活性位点, 进而显著提高催化剂的质量活性。

### 1.4.3 微乳液法

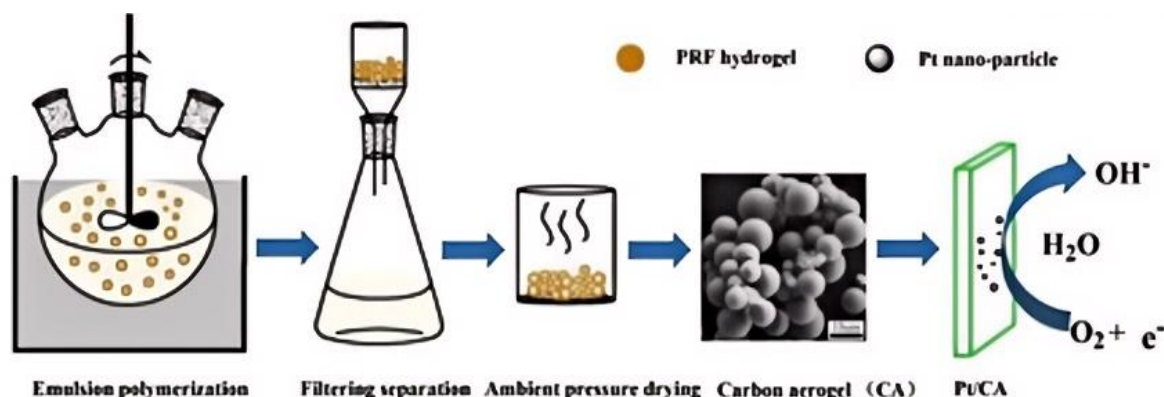


图 1-13 微乳液法制备 Pt 催化剂载体的间苯三酚间苯二酚甲醛 (PRF) 碳气凝胶<sup>[85]</sup>。

Figure 1-13 Preparation of phloroglucinol resorcinol formaldehyde (PRF) carbon aerogel supported by Pt catalyst by micro lotion method<sup>[85]</sup>.

微乳液法是一种常用于制备单分散金属颗粒 (如铂、铑、钯等) 的技术。其制备过程是将金属前驱体溶液与还原剂混合, 形成均匀的乳液体系, 同时加入适量的表面活性剂以稳定乳液。在还原反应过程中, 金属颗粒在微乳液的限域作用下成核并生长, 最终形成热力学稳定且均匀分散的体系。由于微乳液的独特结构, 所得金属颗粒的尺寸分布较窄, 平均尺寸易于调控。然而, 微乳液法也存在一些局限性, 如成本较高、催化剂产量有限、溶剂回收困难等问题, 这些因素制约了其在大规模商业化中的应用。尽管如此, 微乳液法在制备高精度纳米材料方面仍具有重要的研究价值。Su 等人<sup>[85]</sup>通过反相微乳液聚合和常压干燥合成中孔间苯三酚间苯二酚甲醛 (PRF) 碳气凝胶微球, 最后形成以

Pt 催化剂载体的 PRF 碳气凝胶。

#### 1.4.4 浸渍法

浸渍法是一种广泛应用于负载型催化剂合成的技术，因其操作简单、易于规模化生产而备受青睐。具体操作流程如下：将预处理后的载体材料置于含有目标活性物质的溶液或气体环境中，在恒定温度条件下，通过物理吸附和化学吸附的共同作用，使活性物质均匀地沉积在载体材料的表面及孔隙结构中。当浸渍达到饱和后，通过通入还原性气体（如  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ ）或加入过量还原剂（如  $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ ），使活性物质充分还原并牢固负载在载体表面。尽管浸渍法操作简便，但由于金属前驱体与载体之间的相互作用复杂，金属颗粒的粒径和分散性往往难以精确控制。此外，载体的饱和吸水量也是影响实验结果的关键因素。根据加入金属前驱体溶液的体积，浸渍法可分为等量浸渍和过量浸渍。虽然通过同时或分步浸渍多种金属前驱体溶液可以制备组分可调的金属合金催化剂，但这种方法容易导致颗粒团聚和粒径分布较宽的问题。分步浸渍虽然能够改善粒径分布的均匀性，却增加了实验步骤的复杂性。因此，浸渍法在应用中需要综合考虑操作简便性与结果可控性之间的平衡。Wang 等人<sup>[86]</sup>采用浸渍法的方式制备负载合成多孔碳纳米纤维上的  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金纳米颗粒（图 1-14）。将 50 mg 多孔碳与摩尔比为 3:1 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液混合，超声 2 h 后，在  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气(10 vol%  $\text{H}_2$ )在 200 °C 热还原 2 h。得到  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金氧还原催化剂，其中铂载量为 20 wt%。实验发现，制备的催化剂颗粒孔径分布在 2.34 nm 时，经 20000 圈循环后，提供了最佳稳定性。Niu 等人<sup>[87]</sup>研究了浸渍和油胺介导的胶体的方法在不同多孔结构的高比表面积碳载体上合成 PtCo 催化剂。铂的负载量为 18 wt%，反应是将 100 mg 炭黑（KJ300）、10.712 mL  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.54 mg<sub>Pt</sub>/mL)、0.991 mL  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5.893 mg<sub>Pt</sub>/mL)溶液混合均匀，旋转蒸发去除水后，在  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气(5 vol%  $\text{H}_2$ )在 1000 °C 热还原 4 h，而后降低温度至 650 °C 反应 6 h，得到 PtCo 催化剂。制备的催化剂尺寸小，平均粒径为 8 nm。

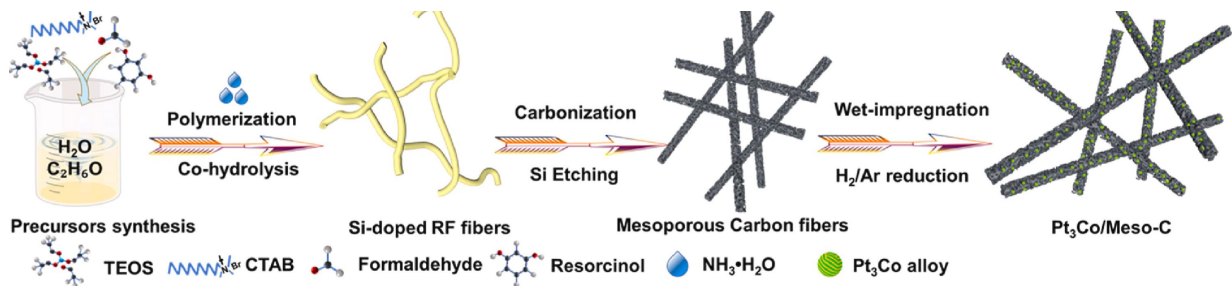


图 1-14 浸渍法制备负载合成多孔碳纳米纤维负载  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金纳米颗粒<sup>[86]</sup>。

Figure 1-14 Preparation of  $\text{Pt}_3\text{Co}$  alloy nanoparticles on loaded synthetic porous carbon nanofibers by impregnation method<sup>[86]</sup>.

#### 1.4.5 电化学还原法

电化学还原法是一种通过外加电流使电极表面的金属、金属配合物或活性离子还原并沉积在扩散层、电解质膜或其界面上的技术，从而形成新的金属相<sup>[88]</sup>。该方法具有工艺简单、成本低廉的优势，能够有效控制金属颗粒的尺寸和分布均匀性。此外，电化学还原法无需高温热处理，可在单一步骤中完成催化剂的制备，这一特点使其在材料合成领域具有显著的独特性和应用潜力。Li 等人<sup>[89]</sup>采用电化学还原方法设计了一种氟原子稳定铂钴合金纳米片制备方法。步骤是采用自下而上的电沉积工艺制备铂钴。当与自上而下的氟等离子体刻蚀处理相结合时，捕获的间隙 F 原子引起晶格畸变，削弱 Pt-Co 键，驱动铂原子的形成，最终形成一种高效双功能催化剂（图 1-15）。

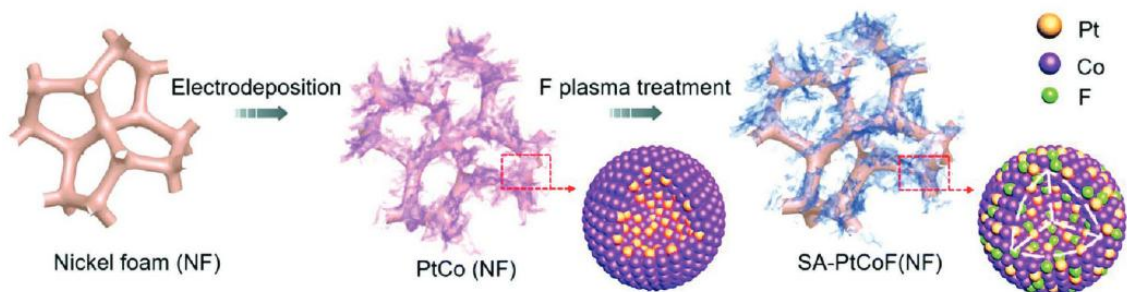


图 1-15 电化学还原法制备高效双功能催化剂<sup>[89]</sup>。

Figure 1-15 Preparation of high efficiency Dual Functional Catalyst by Electrochemical Reduction Method<sup>[89]</sup>.

Hu 等人<sup>[90]</sup>采用该电化学还原法合成了  $\text{PtCo}/\text{CoO}_x$  纳米复合材料，首先将  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  溶

解在去离子水中，将溶液转移到反应室。然后将 Co 靶材在  $K_2PtCl_4$  溶液中烧蚀 20 分钟。为了确保材料完全结晶，需将胶体溶液在常温常压下老化 3 天，离心洗涤法后获得 PtCo/CoO<sub>x</sub> 纳米复合材料。

#### 1.4.6 机械球磨法

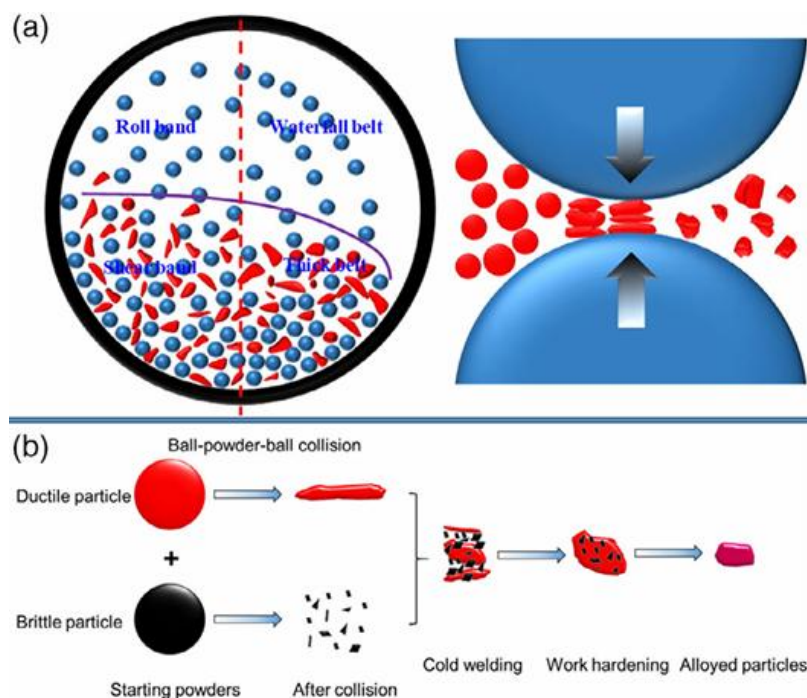


图 1-16 机械球磨法制备 PtCo 双金属合金催化剂<sup>[91]</sup>。

Figure 1-16 Preparation of PtCo bimetallic alloy catalyst by mechanical ball milling method<sup>[91]</sup>.

机械球磨法是一种简便的纳米颗粒制备技术，通过机械能诱导材料结构和性能的变化，实现物理合成。这种方法能够将多种不同熔点的金属合金化，突破了传统相图中化学计量组成的限制<sup>[92]</sup>。然而，机械球磨法制备的材料通常纯度较低，且颗粒分布不均匀。在实验过程中，由于高温的影响，材料的形貌和结构难以精确控制，这在一定程度上限制了其大规模应用。尽管如此，机械球磨法因其操作简单、适用性广，在纳米材料制备领域仍具有一定的研究价值。Lucariello 等人<sup>[91]</sup>采用机械球磨的方法合成了 PtCo 双金属相演化的反应动力学、结构、平均微观结构等特征。研究发现，Pt-Co 固溶体的形成的

必要条件是球磨设备内部需要多次碰撞，并且，整个反应过程是通过相互扩散机制发生的。与此同时，还发现 Co 的面心立方异构优先参与了合金化反应，球磨后得到的合金粉促进了材料取向的转变，退火后的有序度提高，进而增强了电化学活性。

#### 1.4.7 物理气相沉积法

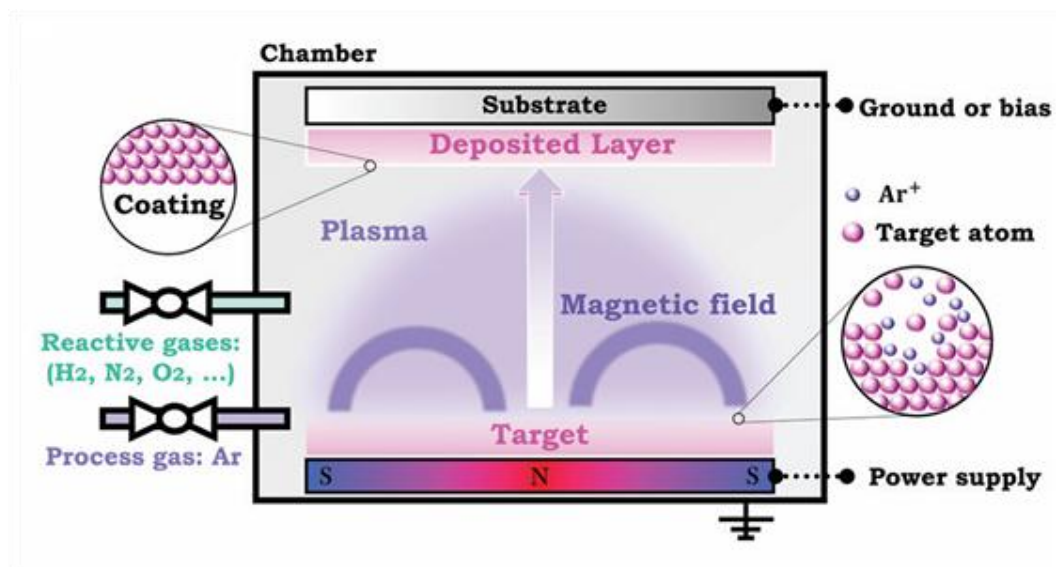


图 1-17 物理气相沉积法制备均匀晶体铂钴催化剂<sup>[93]</sup>。

Figure 1-17 Preparation of Uniform Crystal Platinum Cobalt Catalyst by Physical Vapor Deposition Method<sup>[93]</sup>.

物理气相沉积法是指在合成材料的过程中不会发生化学反应。真空条件下，将材料气化、溅射或电离形成气态原子、分子或离子，然后通过低压气体或等离子体，最终沉积在衬底表面上具有特定结构的材料<sup>[94]</sup>，速度快，具有可控性强、均匀性好的特点；在制备铂钴电催化方面有广泛的应用。Fiala 等人<sup>[93]</sup>在气体扩散层上溅射和沉积铂和钴靶材同步磁控溅射技术，制备了平均晶体尺寸在 15 nm 的均匀铂钴材料，通过对沉积参数和膜厚的精准把控，得到了不同种铂钴负载量及不同种摩尔比的催化剂（图 1-17）。

### 1.5 课题研究内容及意义

#### 1.5.1 课题研究内容

燃料电池阴极氧还原过程所涉及的贵金属 Pt/C 催化剂的成本问题是限制其大规模应用的关键。本论文主要围绕铂基合金催化剂展开，旨在降低贵金属 Pt 用量的同时提高催化活性及稳定性。本研究主要从以下两个方向展开：

（1）基于氧气还原电化学基本理论、文献调研以及课题组前期工作的基础上，探究热解法制备铂基合金材料过程中合成条件如喷雾热解温度、负载金属载量、负载金属种类、热解气氛、后续热处理温度等条件对最终材料的物理化学影响，最终获得一种铂基合金材料的有效合成方法；

（2）在上一部分研究工作的基础上，以催化氧气还原性能参数为反馈，筛选出性能优异的催化剂材料，旨在开发出一种性能优异的铂基合金催化剂材料。进一步结合相关表征对材料进行分析，进而建立材料特性与氧还原性能发挥间构效关系，进一步指导催化剂的设计合成。

### 1.5.2 课题研究意义

通过探究喷雾热解结合后续高温热处理方法制备铂基合金材料过程中的合成条件如金属载量、反应温度、过渡金属掺杂量等参数对目标材料物理化学特性的影响，在进一步理解 PtM/合金材料合成过程机理的基础上，获得一种普适的铂基合金催化剂制备方法。在催化氧还原活性与稳定性研究的基础上进一步理解铂基合金催化剂催化氧气还原过程的作用机制。本研究将为设计高效且更具经济效益的铂基合金燃料电池催化剂提供实验与理论参考，从而进一步促进燃料电池的广泛应用。

## 第 2 章 PtM(M = Cu, Ni, Fe, Co)合金催化剂的制备及氧还原性能研究

### 2.1 引言

燃料电池催化剂<sup>[95]</sup>是提升燃料电池性能的核心材料之一，其催化效率直接影响电池的能量转换效果。铂<sup>[96]</sup> (Pt) 因其优异的催化活性和稳定性，成为目前最常用的阴极氧还原反应 (ORR) 催化剂。根据 Sabatier 原理，氧还原反应 (ORR) 的催化活性与过渡金属之间呈现典型的火山型曲线关系，如图 2-1 所示<sup>[97]</sup>。其中，铂 (Pt) 位于火山曲线的顶点位置，展现出最优异的 ORR 催化性能，这也是 Pt/C 催化剂得以商业化应用的关键原因。然而，Pt 作为稀有贵金属，其资源匮乏且价格昂贵，导致催化剂成本在燃料电池系统中占据相当大的比重<sup>[98]</sup>。更为严峻的是，在燃料电池实际工作环境下<sup>[99]</sup>，Pt/C 催化剂面临着 Ostwald 熟化和碳载体腐蚀等技术瓶颈，这将直接减短催化剂的使用寿命<sup>[100]</sup>。由于贵金属铂资源的稀缺性和高昂成本<sup>[101]</sup>，使得燃料电池的大规模商业化应用受到显著限制。

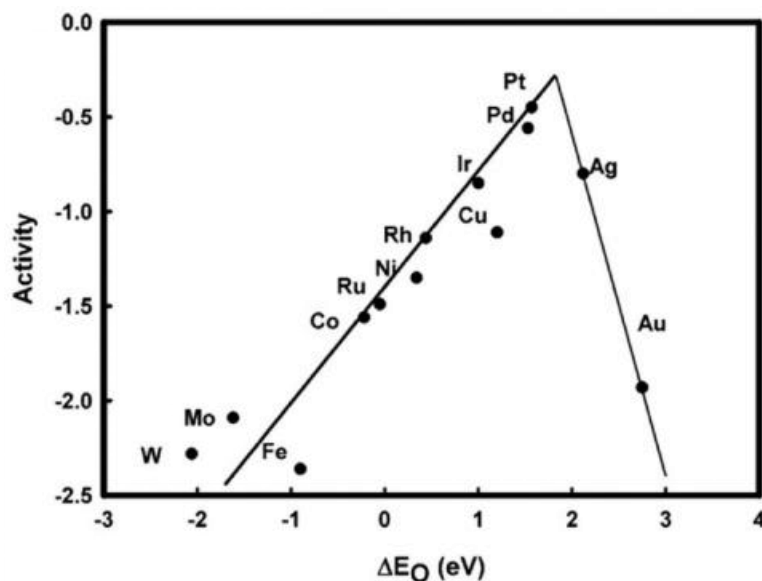


图 2-1 氧还原活性随氧结合能变化的趋势图<sup>[97]</sup>。

Figure 2-1 Trend of oxygen reduction activity with changes in oxygen binding energy<sup>[97]</sup>.

近年来, 研究人员致力于开发高效低铂催化剂<sup>[102]</sup>, 降低铂用量的同时提高其活性, 以降低对铂的依赖。目前主要研究方向有以下 3 方面 (1) 合金催化剂的形貌控制 (纳米结构<sup>[103]</sup>、空心结构<sup>[104]</sup>、核壳结构<sup>[105]</sup>) ; (2) 合成金属间化合物; (3) 载体材料 (新碳载体<sup>[106]</sup>、MOF 衍生物<sup>[107]</sup>、金属氧化物<sup>[108]</sup>)。其中, 通过引入过渡金属<sup>[109]</sup>以此降低贵金属铂的用量, 同时提高 Pt/C 基催化剂的氧还原活性及稳定性是目前公认的有效方式。过渡金属的引入<sup>[110]</sup>所带来的合金化效应如应变效应、配体效应等可改善催化剂的性能。过渡金属的 3d 结构诱导 Pt 原子 d 带中心下移<sup>[111]</sup>, 改善反应物分子及反应中间体在催化剂表面的吸附/解离, 进而暴露更多活性位点参与反应过程, 有效提高 Pt 原子的利用率, 使 ORR 活性得到不同程度的提升<sup>[112]</sup>。

不同原子半径、电负性、高温扩散动力学和还原动力学的过渡金属对 PtM 合金催化剂的形状、电子结构、催化活性和稳定性都有很大影响。铁基过渡金属 (Fe, Co, Ni 等) 在构建具有高 ORR 活性的 PtM 合金催化剂方面具有很大的优势。另一方面, 材料的合成是其研究的基础, 对材料的形貌组成等具有重要的影响。基于此, 本论文在课题组前期研究的基础上, 选择喷雾热解法合成 PtM 前驱体, 该方法操作简单、停留时间短、合成连续有效, 是一种能够合成高纯度、高分散纳米材料的有效方法。结合后续的高温热处理, 最终获得了一系列 PtM/C 合金催化剂 (M= Fe, Co, Ni, Cu)。通过 XRD, SEM, TEM, 氮气的吸脱附测试等表征获得其晶体结构、形貌特征等信息, 通过 ICP, XPS 获得其表面元素环境及元素含量信息。在碱性条件下进行催化氧气还原测试, 对不同合金催化剂的性能及耐久性进行分析。同时, 通过对催化剂进行电化学活性和耐久性测试, 对比不同 PtM/C 合金氧还原催化剂的优劣, 进一步为 PtM/C 的设计及其氧还原过程的深入理解提供思路。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验试剂

表 2-1 实验所用的材料及试剂。

Table 2-1 Materials and reagents used in the experiment.

| 原料名称      | 化学分子式                                                 | 生产厂家          | 级别    |
|-----------|-------------------------------------------------------|---------------|-------|
| 氯铂酸       | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   | 安徽枞水新能源科技有限公司 | AR    |
| Nafion 溶液 | $\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_5\text{S}$          | 杜邦有限公司        | AR    |
| 导电碳黑      | ECP600JD                                              | 苏州晟尔诺科技有限公司   | AR    |
| 95 %硫酸    | $\text{H}_2\text{SO}_4$                               | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| 氯化钠       | $\text{NaCl}$                                         | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| PEG       | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| 硝酸钴       | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| 硝酸铜       | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| 硝酸镍       | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| 硝酸铁       | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |
| 去离子水      | $\text{H}_2\text{O}$                                  | 实验室自制         | 18.2M |
| 异丙醇       | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$                        | 阿拉丁生化科技有限公司   | AR    |

### 2.2.2 实验仪器及设备

表 2-2 实验所用的仪器及设备。

Table 2-2 Instruments and equipment used in the experiment.

| 设备名称               | 型号              | 生产厂家             |
|--------------------|-----------------|------------------|
| 管式炉                | SL-1200X        | 合肥科晶材料科技有限公司     |
| 电子天平               | BSA124S         | 赛多利斯科学仪器（北京）有限公司 |
| 干燥箱                | DHG-9070        | 上海三发科学仪器有限公司     |
| 旋转圆盘电极             | 上海辰华 CHI760E    | 泰州科瑞特仪器有限公司      |
| 超声波清洗机             | SYU-22.5        | 南北仪器有限公司         |
| 电化学工作站             | CH12-CHI600E    | 上海辰华仪器有限公司       |
| X 射线衍射仪(XRD)       | XRD-6100        | 日本岛津仪器有限公司       |
| 扫描电子显微镜(SEM)       | S-4800          | 日本岛津仪器有限公司       |
| 透射电子显微镜(TEM)       | Zeiss LIBRA-300 | 德国蔡司公司           |
| X 射线光电子能谱(XPS)     | 赛默飞 Nexsa       | 上海国越贸易有限公司       |
| 比表面积与孔径分析仪(BET)    | 麦克-ASAP2420     | 上海麦克默瑞仪器有限公司     |
| 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP) | 安捷伦-OES-730     | 美国安捷伦公司          |

## 2.2.3 催化剂的制备

### 2.2.3.1 PtCo/C 催化剂的制备

称取 0.5 mmol 氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、6 mmol 蔗糖、9 mmol 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )、0.5 mmol 六水合硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、15 mmol 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 溶解于去离子水形成 30 mL 的混合溶液；将上述混合溶液倒入雾化器，将生成的微雾滴引入管式炉中进行高温处理，管式炉煅烧温度为 900 °C。在管式炉另一端收集黑色粉末样；经干燥后，对上述喷雾所得黑色粉末在温度 600 °C 的  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气下热处理（升温速率为 5 °C/min，保持时间为 2 h）得到复合粉末样；对复合粉末样进行洗涤干燥后，在温度为 900 °C 的  $\text{H}_2/\text{Ar}$  条件下进行热处理（升温速率为 5 °C/min，保持时间为 2 h），即可得到最终产物 PtCo/C 合金催化剂。

### 2.2.3.2 PtNi/C 催化剂的制备

合成步骤与 2.2.3.1 一致，将反应物金属盐  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  改为  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为反应原料，其他条件保持不变。最后得到催化剂 PtNi/C 催化剂。

### 2.2.3.3 PtFe/C 催化剂的制备

合成步骤与 2.2.3.1 一致，将反应物金属盐  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  改为  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，其他条件保持不变。最后得到催化剂 PtFe/C 催化剂。

### 2.2.3.4 PtCu/C 催化剂的制备

合成步骤与 2.2.3.1 一致，将反应物金属盐  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  改为  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，其他条件保持不变。最后得到催化剂 PtCu/C 催化剂。

### 2.2.3.5 PtCoFe/C 催化剂的制备

合成步骤与 2.2.3.1 一致，在原有单一过渡金属钴盐的基础上额外添加铁盐作为第二

种反应金属盐，其他条件保持不变。控制三元金属的总摩尔量不变，其中氯铂酸：0.33 mmol，硝酸钴：0.536 mmol，硝酸铁：0.134 mmol，最后得到催化剂 PtCoFe/C 催化剂。

## 2.2.4 催化剂的表征方法

### 2.2.4.1 X 射线衍射(XRD)

本实验采用日本岛津公司生产的 X 射线衍射仪对阴极氧还原催化剂进行测试，测试参数为：扫描范围 10-80°，扫描速率 5 °/min。

### 2.2.4.2 N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线(BET)

本实验采用麦克 ASAP-2420 型比表面积及孔隙度分析仪进行测试，以高纯氮气作为吸附介质，在液氮环境（-190 °C）下完成测试。测试前，样品（质量 ≥ 50 mg）需在真空条件下脱气处理 12 h 以去除表面吸附物。测试所得数据分别通过 BET 模型（比表面积计算）和 BJH 模型（孔径分布分析）进行解析，从而获得材料的比表面积和孔径分布信息。

### 2.2.4.3 扫描电子显微镜(SEM)

本实验采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜进行样品表征。具体制样方法如下：首先将待测样品分散于乙醇-水混合溶剂中，经超声处理使其均匀分散；随后用移液枪准确移取 5 μL 分散液滴加至洁净硅片表面；待样品在室温下完全干燥后，将硅片固定于导电胶覆盖的样品台上，最后置于电镜样品室中进行观测。

### 2.2.4.4 透射电子显微镜(TEM)

本实验采用德国 Zeiss LIBRA 300 型透射电子显微镜进行测试。样品制备过程如下：首先将待测样品均匀分散于乙醇-水混合溶剂中，经超声处理确保分散均匀；随后使用微量移液枪准确移取 5 μL 分散液滴加在洁净的铜网支持膜上；待样品在室温条件下完全干燥后，即可用于 TEM 测试分析。

#### 2.2.4.5 电感耦合等离子发射光谱 (ICP-OES)

本实验采用安捷伦公司生产的 ICP-OES-730 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行样品含量测定，该仪器具有灵敏度高、稳定性好等特点，能够准确测定样品中各元素的含量。

#### 2.2.4.6 X 射线光电子能谱 (XPS)

本实验采用 Qtac-100 型的 X 射线光电子能谱仪。光源为 1486.6 eV 的射线，工作电压为 15 kV，束斑直径为 100  $\mu\text{m}$ ，光子出射角度为 45°。

### 2.2.5 电化学测试方法

电化学测试在电化学工作站上(上海辰华 CHI760E)进行，三电极体系中以 Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂网电极作为对电极，滴涂有催化剂材料的玻碳电极作为工作电极。所有测试均在 0.1 M KOH 电解液中进行，以评估催化剂的氧还原反应 (ORR) 性能。测试方法包括循环伏安法 (CV)、线性扫描伏安法 (LSV) 以及加速老化测试等。所有测得的电极电位数据均经过换算，以可逆氢电极 (RHE) 为基准进行校准。

#### 2.2.5.1 工作电极的制备

工作电极的制备过程如下：首先对玻碳电极进行预处理，具体操作包括：采用绕"8 字型"打磨法在含抛光粉的鹿皮表面将电极打磨至镜面光洁，随后依次用乙醇和超纯水进行多次超声清洗，最后置于室温条件下干燥。随后配制催化剂分散液：称取 2 mg 待测催化剂和 1 mg 导电炭黑，加入 740  $\mu\text{L}$  异丙醇和 240  $\mu\text{L}$  超纯水，超声处理 10 min 使其充分分散，再加入 10  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液并继续超声 20 min。最后，使用移液枪取适量分散液均匀涂覆于预处理后的玻碳电极表面，室温自然干燥。经计算，催化剂在工作电极表面的负载量为 0.239  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

### 2.2.5.2 循环伏安法(CV)和线性扫描伏安法(LSV)

电化学活性测试：首先在饱和的  $N_2$  条件下，在 0.1M KOH 溶液中，以 50 mV/s 的扫速进行 CV 活化测试，在 -0.8 V-0.2 V 的电位下循环扫描 50 圈，当发现扫描的曲线趋向于完全重合时，说明工作电极的活化已完成。活化完成后，在  $N_2$  饱和的 0.1 M KOH 溶液，在 -0.8-0.2 V 的电位区间以 10 mV/s 的扫速线性扫描记录电极的背景电流，此时的转速设置为 1600 rpm。然后再通  $O_2$ ，30 min 后至饱和状态，在 -0.8-0.2 V 的电位区间以 10 mV/s 的扫速，分别在 400 rpm，625 rpm，900 rpm，1225 rpm，1600 rpm 转速下线性扫描，得到 ORR 活性曲线。

### 2.2.5.4 电子转移数和双氧水产率测试

两种测试方法均采用旋转环盘电极(RRDE)完成，相关电子转移数和双氧水产率的计算公式如下：

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_r/N + I_d} \quad (\text{式 2-1})$$

$$H_2O_2(\%) = 200 \times \frac{I_r/N}{I_r/N + I_d} \quad (\text{式 2-2})$$

其公式中出现的  $I_r$  和  $I_d$  分别为环电流密度和圆盘电流密度， $N$  为实际捕获率。

另一种计算电子转移数的方法是：将测试 ORR 极化曲线通过 K-L 方程处理，并对数据进行拟合转换得到。具体计算公式如下：

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.2nFC_0D_0^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (\text{式 2-3})$$

其公式中出现的式 4 中， $i$  为极限电流密度 ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )， $i_k$  为极限动力学电流密度 ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )， $i_d$  为极限扩散电流密度 ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )， $n$  为催化剂在催化 ORR 中转移的电子数。 $F$  为法拉第常数 ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )， $C_0$  为 0.1 M KOH 溶液中氧的饱和浓度为  $1.15 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ， $D_0$  为氧扩散系数，取值为  $1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $v$  为电解质溶液中氧

分子的运动粘度，取值为  $8.977 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $\omega$  为工作电极旋转速度，单位为 rpm。

### 2.2.5.3 加速老化测试(ADT)

为了获得催化剂的稳定性，对所得的催化剂材料进行加速老化测试：首先在  $\text{O}_2$  饱和的条件测试材料的极化 LSV 曲线，测试条件为：0.1 M KOH，扫描速率：50 mV/s，转速：1600 rpm。紧接着在电解质溶液中，在 0.65-0.85 V 的电位范围以 100 mV/s 的扫描连续进行循环 CV 扫描 5000 次，再进行相同条件下测试获得循环后的 LSV 极化曲线，通过比较 5000 次 CV 扫描前后 LSV 极化曲线的半波电位变化值判断催化剂活性的衰减情况。

## 2.3 实验结果与讨论

### 2.3.1 材料表征

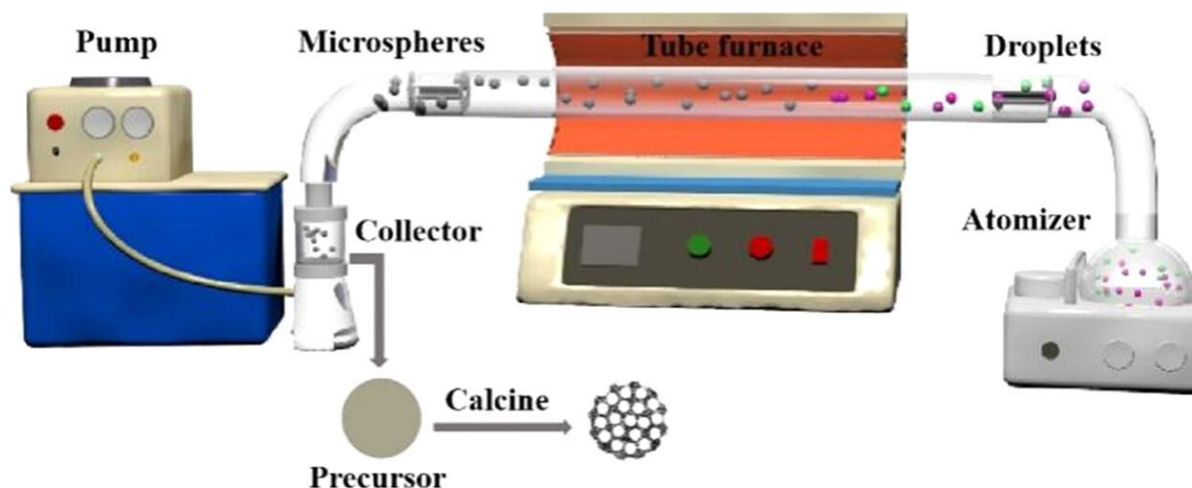


图 2-2 喷雾热解材料合成示意图<sup>[113]</sup>

Figure 2-2 schematic diagram of synthesis of spray pyrolytic materials<sup>[113]</sup>

材料合成是材料研究的基础。众所周知，PtM/C 合金材料形貌、粒径、分散度等特性均与其催化性能的发挥密切相关。合成方法与材料的特性，相较于目前常用的合金催化剂合成的方法如浸渍法、电化学还原法、多元醇法等。本论文中，在前期工作的基础

上,选择喷雾热解法结合后续的高温热处理合成目标 PtM/C 合金催化剂。该方法具有简单、连续、可对产物的形貌及组分实现精确控制等特点。合成过程流程图如图 2-2 所示首先将碳源蔗糖、造孔剂氯化钠、硫酸溶液、贵金属源氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、过渡金属盐硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 均匀混合形成均一溶液,通过超声雾化器形成雾化液滴,并在真空泵的驱动力下经过高温管式炉,停留时间为数秒,经过一系列热解反应,最终得到前驱体粉末<sup>[113]</sup> (图 2-2)。将上述所得粉末置于氢氩混合气中进行第一步热处理 ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $2\text{ h}$ ),紧接着将所得材料进行水洗,去除过剩反应物。处理之后的材料重新置于氢氩混合气中进行第二次热处理 ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $2\text{ h}$ ),最终获得最终目标产物 PtM/C 合金化合物。

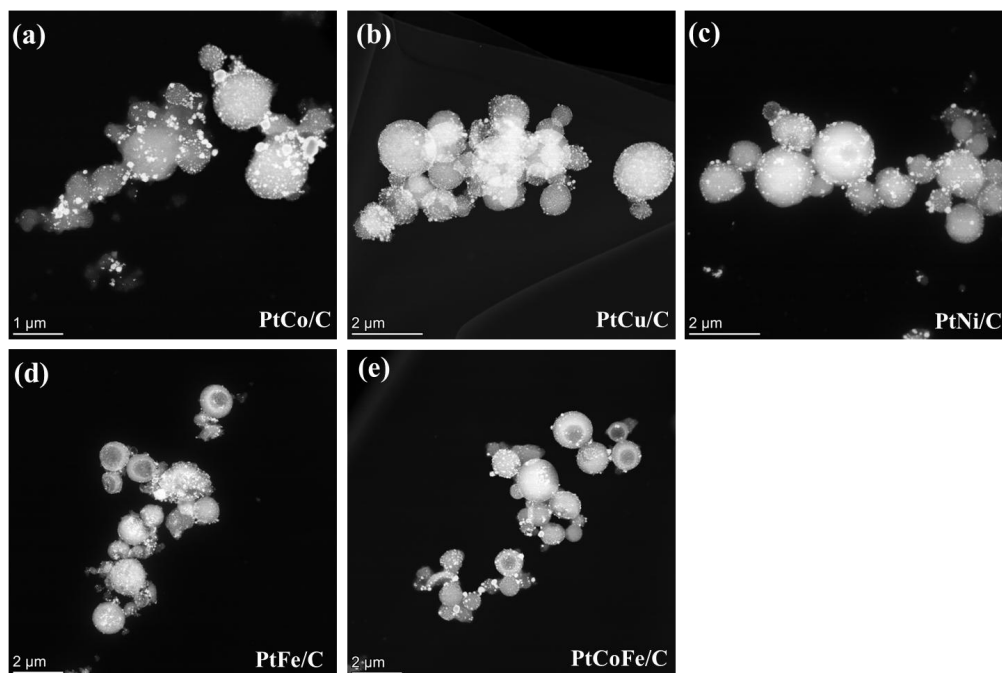


图 2-3 低倍率 HAADF-STEM 图 (a) PtCo/C, (b) PtCu/C, (c) PtNi/C (d) PtFe/C, (e) PtCoFe/C。

**Figure 2-3** Low resolution HAADF-STEM images of (a) PtCo/C, (b) PtCu/C, (c) PtNi/C (d) PtFe/C, (e) PtCoFe/C.

图 2-3a 为所得 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 合金催化剂低分辨倍率的 HAADF-STEM 图。从图中可以看出, PtCu/C、PtNi/C、PtCo/C、材料呈现大小不一

的球形形貌，球形半径约为  $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ ，展现出该合成方法的普适性。同时，球形碳载体可为电催化提供了较大的反应面积，更好的创造反应位点的最大化运用。不同的是，PtFe/C、PtCoFe/C 合金材料的球形发生破裂，多以纳米碗的形貌存在。通过更高倍率的 HAADF-STEM 图（图 2-4）可观察到所有材料表面颗粒实现了均匀的分散，但明显地，颗粒尺寸大小并不均一，除了较小颗粒的均匀分散（分布在数纳米至几十纳米）外，材料表面均出现了不同程度的聚集长大。明显的，PtNi/C 表面的平均颗粒尺寸大小大于其他二元合金。同时，相较于二元合金 PtFe/C、PtCo/C，三元合金 PtCoFe/C 的表面颗粒尺寸出现明显增大。通过粒径分布图分析，PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 的平均颗粒尺寸大小分别为 47.4 nm，48.6 nm，25.7 nm，14.5 nm，46.4 nm。结果发现二元合金 PtNi/C 表面的平均颗粒尺寸最大。

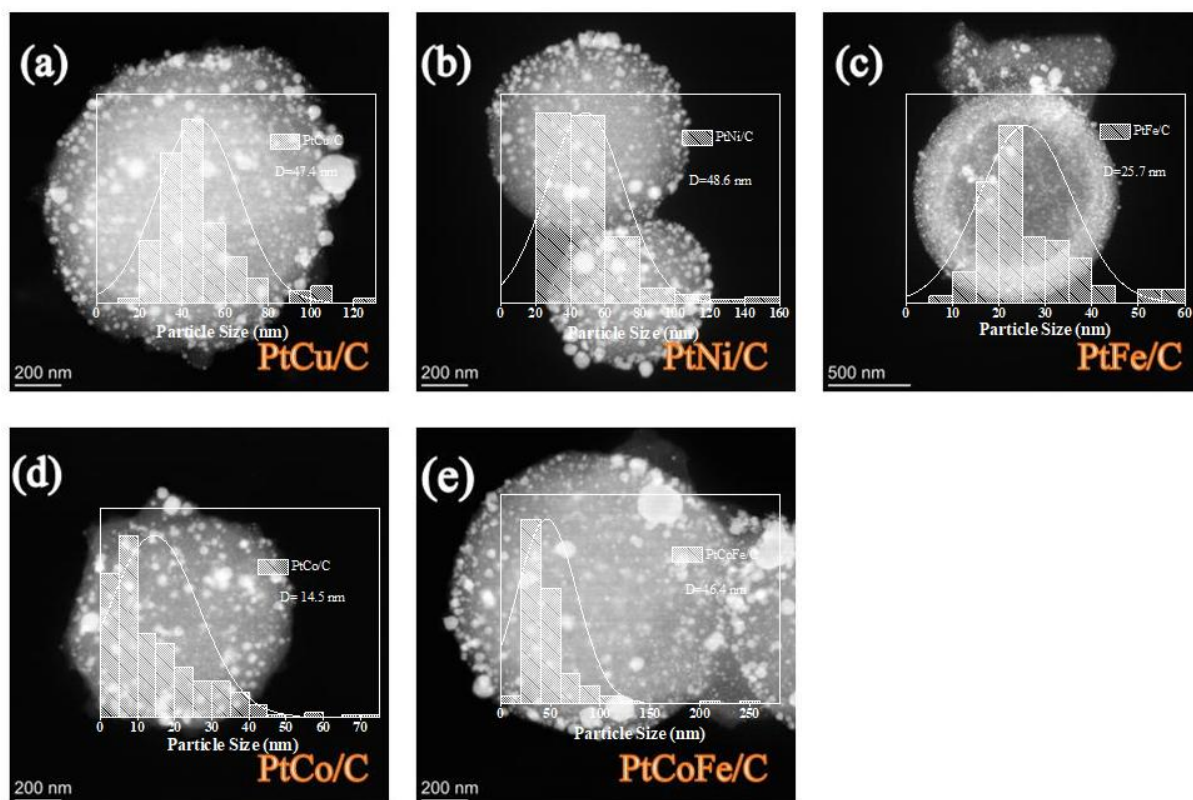


图 2-4 高倍率 STEM HAADF 和粒径图 (a) PtCu/C, (b) PtNi/C, (c) PtFe/C, (d) PtCo/C, (e) PtCoFe/C。

Figure 2-4 High resolution STEM HAADF and particle size images of (a) PtCu/C, (b) PtNi/C, (c) PtFe/C, (d) PtCo/C, (e) PtCoFe/C.

图 2-5 为不同过渡金属与 Pt 形成合金的 XRD 谱图。PtCo/C 分别在 42.1 °、48.9 °、71.7 °有 PtCo 特征峰，PtCu/C 分别在 41.7 °、47.4 °、71.4 °有 PtCu 特征峰，PtFe/C 分别在 41.0 °、48.9 °、70.5 °有 PtFe 特征峰。通过对比可以等到，相较于 Pt/C 的特征峰位置，当引入第二种金属时，峰位置都会向高角度的方向偏移，证明了过渡金属成功插入 Pt 晶格，实现了合金化，同时由于过渡金属的原子半径小于 Pt 的原子半径，进入较大的铂原子晶格中，使得铂的晶格收缩，引起了晶格压缩效应。从材料的颗粒尺寸得到，铂镍合金催化剂的峰强度最尖锐，说明相较于其他过渡金属而言，其结晶度更高。通过对各合金催化剂最明显的 XRD 特征峰的半峰宽比较，根据 Debye-Scherrer 公式可知，颗粒尺寸大小分别为 PtNi/C(39.7 nm) > PtCoFe/C(37.2 nm) > PtCu/C(35.5 nm) > PtFe/C(17.6 nm) > PtCo/C(11.6 nm)。相比较而言，PtNi/C 颗粒尺寸最大。

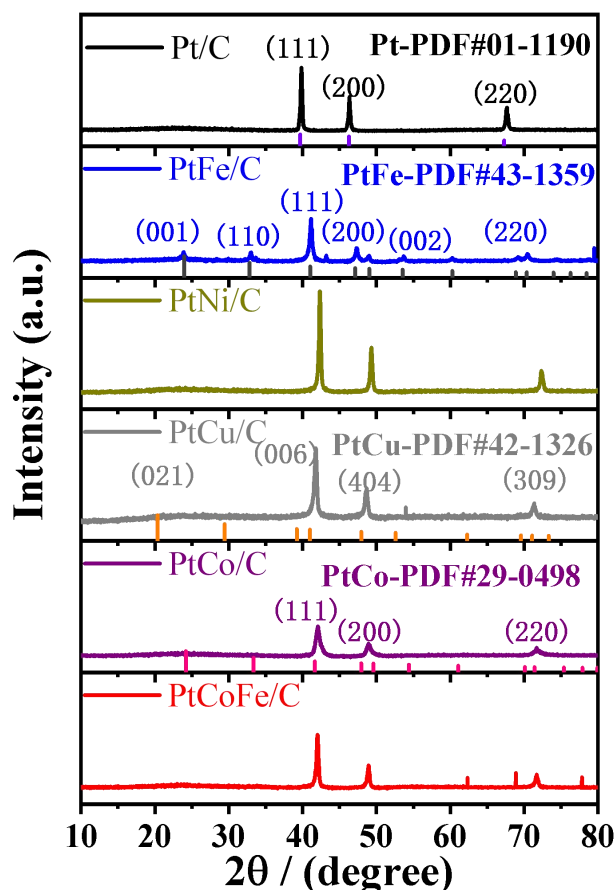


图 2-5 Pt/C, PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C 的 XRD 图。

Figure 2-5 XRD pattern of Pt/C, PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C.

通过良好的阴极合金氧还原催化剂，必然需要较高的比表面积作为支撑，优异的比表面积及孔径分布有利于催化性能的发挥。为了探究不同铂合金催化剂的比表面积大小，采用  $N_2$  吸/脱附等温测试对材料进行分析，分别对材料的比表面积和孔结构进行表征，相关结果汇总于表 2-1 中。如上图 2-6 (a) 所示。各材料的吸脱附曲线呈现 IV 型和  $H_4$  滞后环等温线。在低相对压力区 ( $P/P_0 < 0.01$ )， $N_2$  吸收量缓慢增加，说明材料存在少量微孔；在中相对压力区发现：延伸出滞后环说明与中孔的毛细凝聚现象有关。

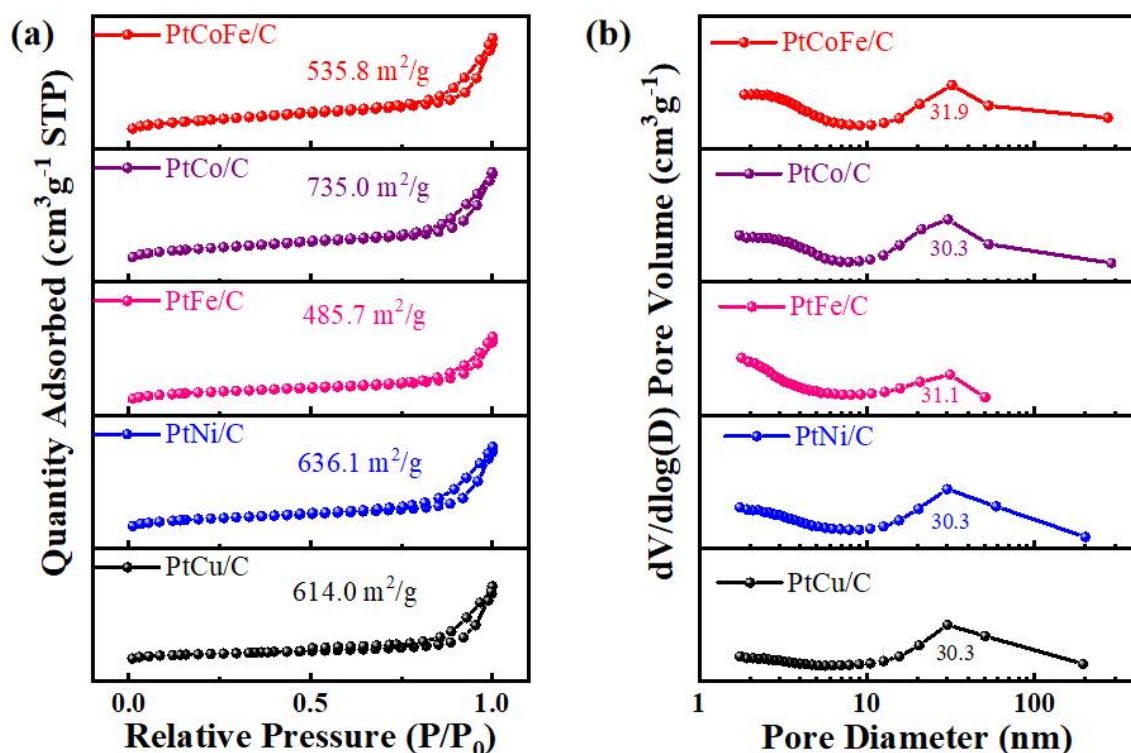


图 2-6 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 的  $N_2$  吸脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)。

Figure 2-6  $N_2$  adsorption desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C。

PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C-900、PtCo/C 和 PtCoFe/C 的比表面积分别为  $614.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $636.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $485.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $735.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $535.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其中 PtCo/C 的比表面积最大、PtFe/C 的比表面积最小，相较于二元合金 PtFe/C、PtCo/C，三元合金 PtCoFe/C 的比表面积介于二者之间。测试结果表明，各材料的平均孔径大小介于 7.3-14.1 nm 之间，PtCu/C 的平均孔径最大，PtFe/C 的平均孔径最小。从图 2-6 (b) 的孔径分布图来看，所有合金材

料均具有丰富的微、介、大孔结构，主要孔径集中在介孔 $\sim 30$  nm 左右，进一步证明了该合成方法制备多孔材料的可行性。

表 2-1 PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C 的比表面积和平均孔径汇总。

Table 2-1 Specific surface area and average pore size of PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C

| 样品       | 比表面积 $\text{m}^2/\text{g}$ | 吸附平均孔径 nm |
|----------|----------------------------|-----------|
| PtCu/C   | 614.0                      | 14.1      |
| PtNi/C   | 636.1                      | 9.9       |
| PtFe/C   | 485.7                      | 7.3       |
| PtCo/C   | 735.0                      | 9.1       |
| PtCoFe/C | 535.8                      | 8.7       |

为了获得样品中元素含量信息，我们对所得合金材料进行了电感耦合等离子体-发射光测试表征，以确定材料中 Pt, M 元素含量，并将其结果汇总在表格 2-2 中。PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C 中 Pt 的含量分别为 18.3 wt%, 27.6 wt %, 24.7 wt%, 22.3 wt%, 28.8 wt%，对应金属含量分别为 12.3 wt% (Cu) , 16.3 wt% (Ni) , 15 wt% (Fe), 17.8 wt% (Co) , 13.7 wt%、3.6 wt% (Co、Fe, 总含量 17.3 wt%)。PtFe/C 具有最高金属总含量(64.3 wt%)。进一步分析 PtM/C 中 Pt 与掺杂金属 M 的摩尔比, PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C 的数值分别为 0.488, 0.512, 0.473, 0.379, 0.635, 这与按照材料合成过程中的投料情况计算的理论摩尔(0.5)接近, 其中 PtCu/C, PtFe/C, PtCo/C 这三种材料摩尔比低于理论数值, PtNi/C 材料略高于理论值, 这主要是由于各金属硝酸盐的热分解温度不同导致其在热解过程中出现不同程度的损失。

表 2-2 PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C 元素含量。

Table 2-2 Element content of PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C.

| 催化剂<br>/wt % | Pt   | Co   | Cu   | Ni   | Fe  | 金属总<br>载量 | n <sub>Pt</sub> :n <sub>Co</sub> |
|--------------|------|------|------|------|-----|-----------|----------------------------------|
| PtCu/C       | 18.3 | /    | 12.3 | /    | /   | 33.1      | 0.488                            |
| PtNi/C       | 27.6 | /    | /    | 16.3 | /   | 40.1      | 0.512                            |
| PtFe/C       | 24.7 | /    | /    | /    | 15  | 64.3      | 0.473                            |
| PtCo/C       | 22.3 | 17.8 | /    | /    | /   | 40.1      | 0.379                            |
| PtCoFe/C     | 28.8 | 13.7 | /    | /    | 3.6 | 36.6      | 0.635                            |

### 2.3.2 催化剂性能研究

为了评估材料的催化性能,采用三电极体系测试探究各催化剂的氧还原活性,三电极体系测试铂的负载量为  $0.239 \text{ mg/cm}^2$ 。图 2-7a 为 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 的 LSV 曲线图,图 2-7b 是对 LSV 曲线数据分析所得的各催化剂材料催化氧气还原过程的半波电位和电流密度的汇总图。分析可知, PtM/C 合金催化剂的半波电位大小顺序为 PtCoFe/C ( $0.90 \text{ V}$ ) > PtFe/C ( $0.89 \text{ V}$ ) > PtCo/C ( $0.86 \text{ V}$ ) > JM Pt/C ( $0.85 \text{ V}$ ) > PtNi/C ( $0.84 \text{ V}$ ) > PtCu/C ( $0.82 \text{ V}$ )。其中 PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 三种催化剂半波电位优于 JM Pt/C,表明其具备良好的电催化活性。与此同时, PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 的极限扩散电流密度分别  $-5.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-5.25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-5.32 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-5.56 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-6.0 \text{ mA/cm}^2$ 。发现得到三金属 PtCoFe/C 催化剂具有最高的极限扩散电流密度,优于双金属催化剂。因此,我们引入第三种过渡金属形成合金化,催化剂的电催化性能是有所提升的,证实合成三金属催化剂是有意义的。

为了进一步理解其电催化反应过程,对所得材料在环盘电极上进行电化学测试获取其  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率及催化过程的电子转移数。如图 2-8 中表示,双元合金催化剂 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率分别为  $5.51 \%$ ,  $7.71 \%$ ,  $3.47 \%$ ,  $3.57 \%$ , 相应的

电子转移数分别为 3.71, 3.69, 3.89, 3.81, 二元合金 PtFe/C 具有最优的电子转移数。

其中三元合金催化剂 PtCoFe/C 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率为 7.76 %, 对应电子转移电子数为 3.72。

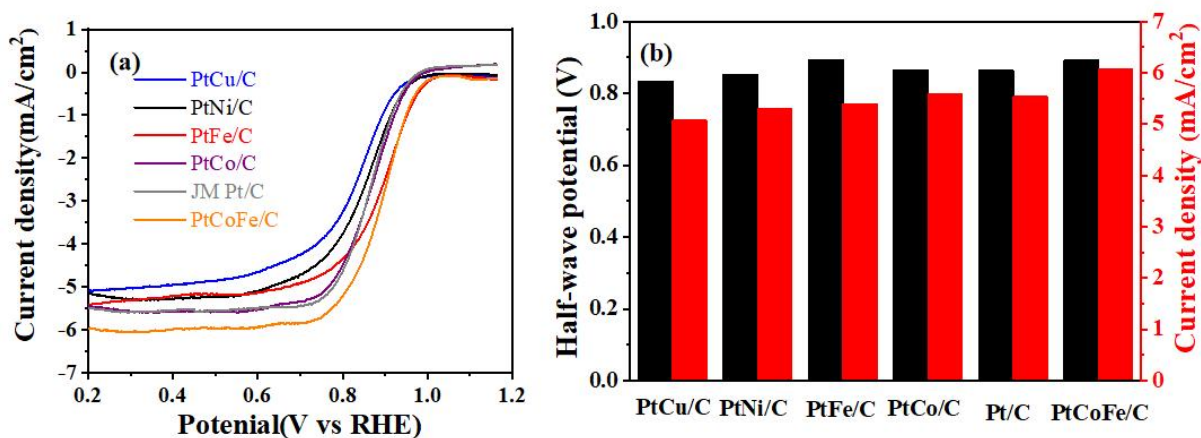


图 2-7 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 的极化曲线图(a); 和电化学性能对比(b)

Figure 2-7 Polarization curves of PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C catalysts (a) and comparison of electrochemical performance (b).

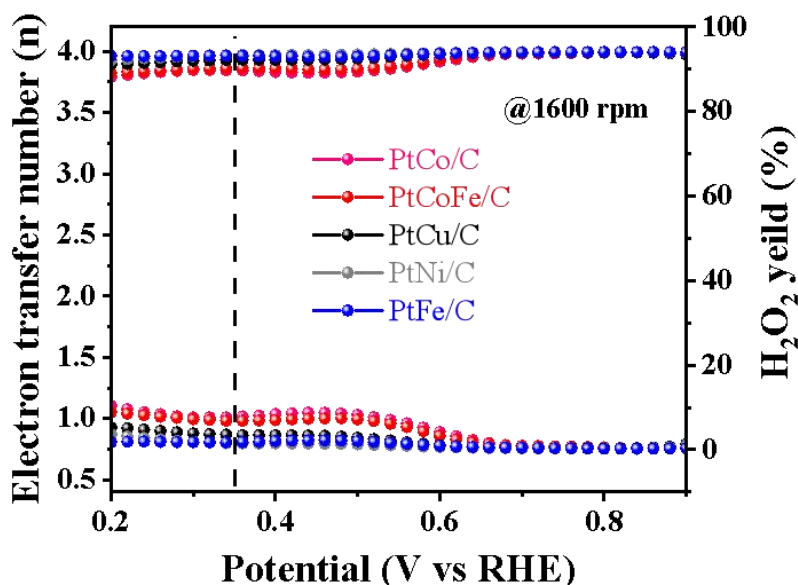


图 2-8 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C 转移电子数及  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率。

Figure 2-8 Transfer electron numbers and  $\text{H}_2\text{O}_2$  yields of PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、PtCoFe/C catalysts.

图 2-9 是使用 K-L 方程线性拟合 LSV 曲线所得数据图, 由图可知,  $j^{-1}$  和  $\omega^{-1/2}$  呈线性关系。计算所得 PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C、Pt/C、PtCoFe/C 的电子转移数  $n$  分

别为 3.705, 3.805, 3.550, 3.759, 3.534, 3.921, 表明我们合成的合金催化剂的催化过程均接近四电子氧还原过程。其中, 三金属 PtCoFe/C 催化剂的电子转移数最高, 最接近四电子转移途径<sup>[114]</sup>。

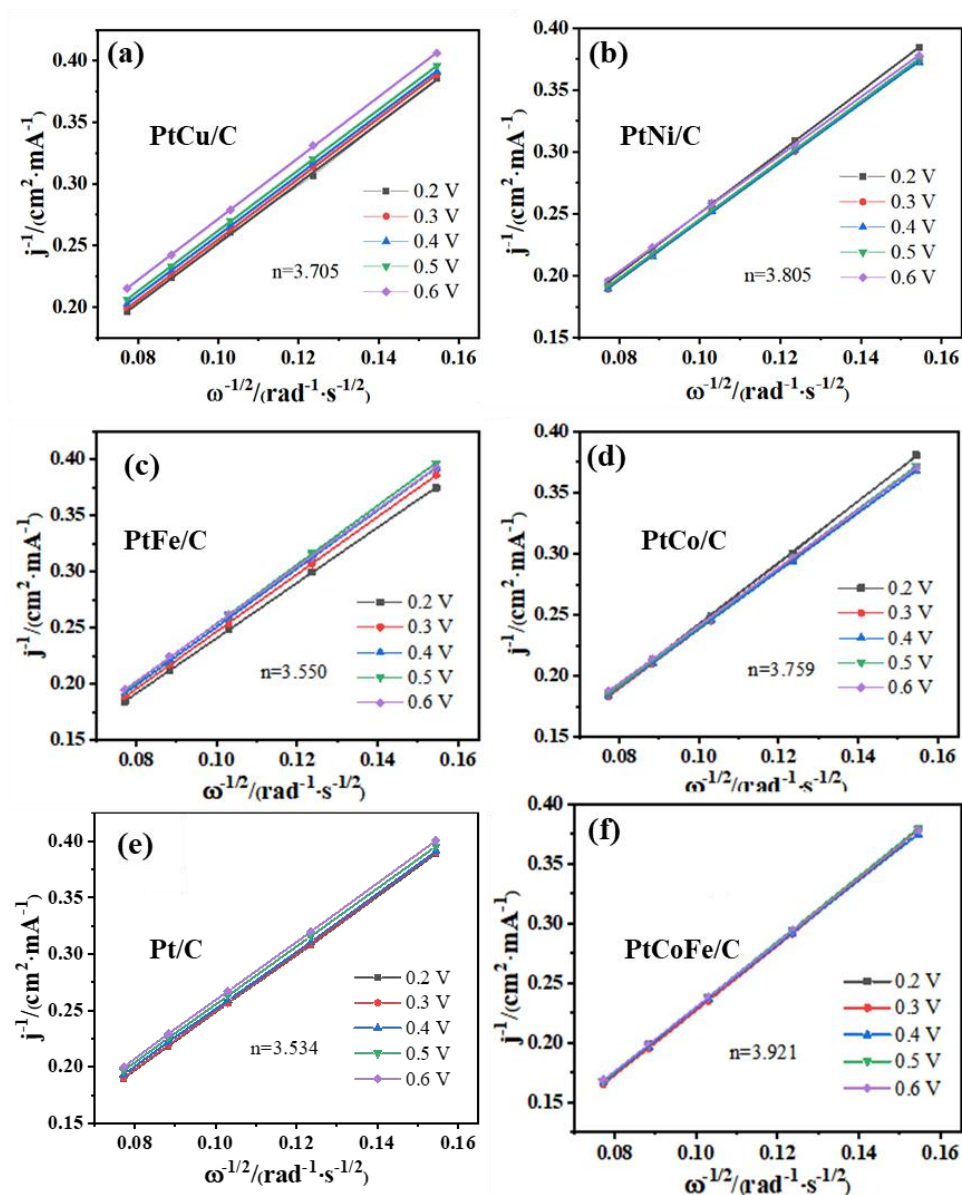


图 2-9 K-L 拟合曲线图 PtCu/C(a), PtNi/C(b), PtFe/C(c), PtCo/C(d), Pt/C(e), PtCoFe/C(f)。

Figure 2-9 K-L plots of PtCu/C(a), PtNi/C(b), PtFe/C(c), PtCo/C(d), Pt/C(e), PtCoFe/C(f).

为衡量催化剂的稳定性能, 对合成样品 PtCu/C, PtNi/C, PtFe/C, PtCo/C, PtCoFe/C 进行了加速稳定性测试实验。在 100 mV/s 的扫速下 CV 循环 5000 圈后, 并比较循环前后的半波电位损失量, 如图 2-10 所示, PtCu/C(图 2-10a)、PtNi/C(图 2-10b)、PtFe/C(图

2-10c)、PtCo/C (图 2-10d)、PtCoFe/C (图 2-10f)的半波电位损失量分别为 191 mV、129 mV、187 mV、17 mV、150 mV，均低于商用 Pt/C (图 2-10e) (535 mV)，说明了过渡金属的引入，使得催化剂的耐久性能得到一定提升。PtCoFe/C 的半波电位损失量介于 PtCo/C 与 PtFe/C 之间，说明其不稳定性主要源于铁的引入。其中 PtCo/C 的电位损失量最小，证明了其最优异的电化学稳定性。

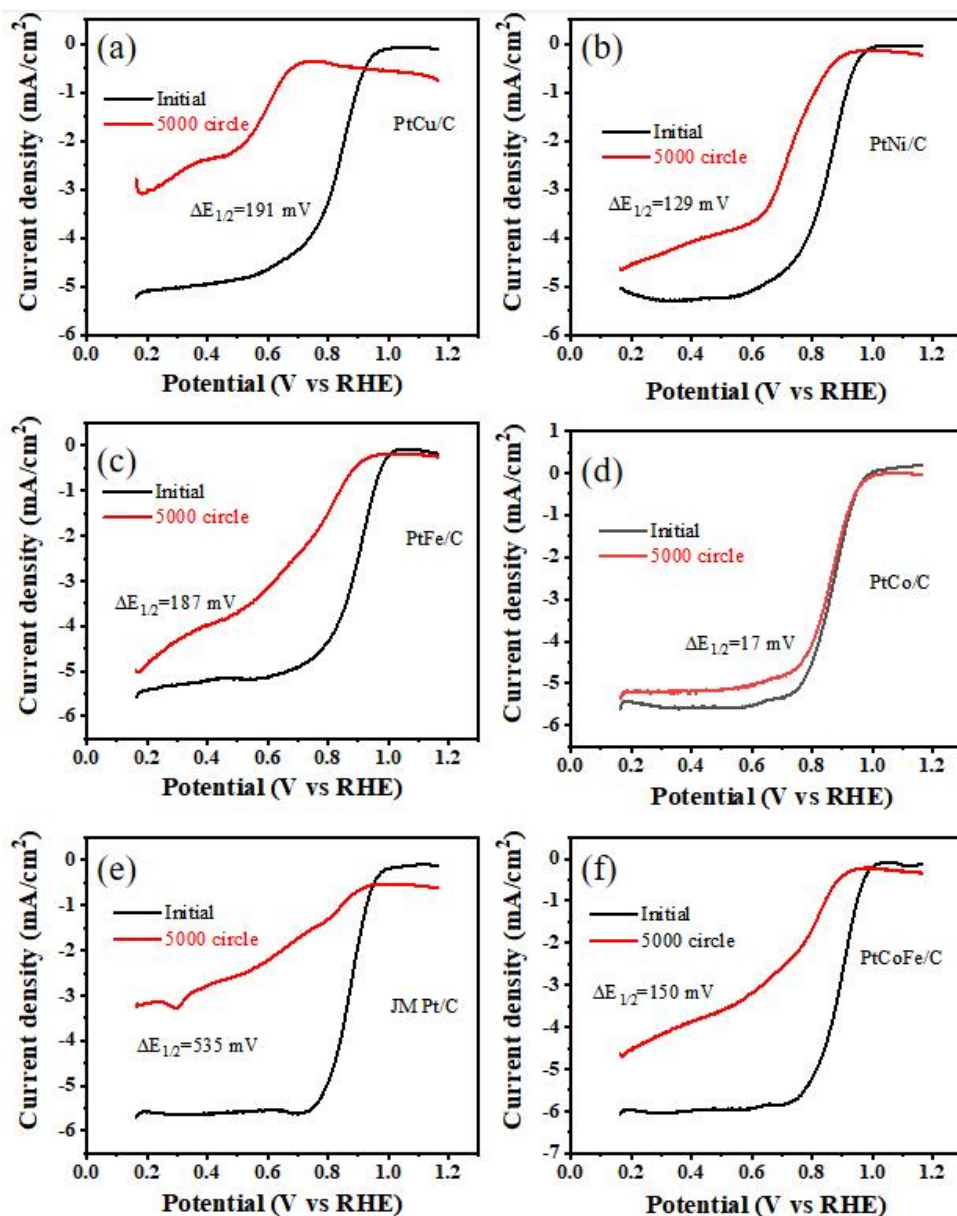


图 2-10 PtCu/C(a), PtNi/C(b), PtFe/C(c), PtCo/C(d), Pt/C(e), PtCoFe/C(f)耐久性图。

Figure 2-10 Durability diagram of PtCu/C(a), PtNi/C(b), PtFe/C(c), PtCo/C(d), Pt/C(e), PtCoFe/C(f).

## 2.4 本章小结

本研究采用喷雾热解法结合高温热解成功制备了一系列 Pt-M (M=Co、Cu、Ni、Fe) 双、三元合金催化剂。

通过改变掺杂过渡金属种类, 获得了具有均匀介孔微球形貌且分布规整的合金催化剂。电化学性能测试结果表明, 对于二元合金催化剂的半波电位大小顺序为 PtCu/C (0.82 V) < PtNi/C (0.84 V) < JM Pt/C (0.85 V) < PtCo/C (0.864 V) < PtFe/C (0.89 V), PtFe/C 具有最高的半波电位。耐久性测试结果表明, 5000 次循环后, JM Pt/C、PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C 的半波电位损失量分别为 535 mV、191 mV、129 mV、187 mV、17 mV。相比较而言, PtCo/C 具有最优异的稳定性。研究表明, 通过过渡金属钴与铂形成合金的策略, 不仅提升了催化剂的氧还原性能, 同时改善了其耐久性, 在耐久性测试中, 二元合金催化剂全面超越商用 Pt/C 催化剂。

本工作通过调控不同过渡金属与铂合金化, 成功开发出兼具高活性和优异稳定性的 Pt-M (M=Co、Cu、Ni、Fe) 合金催化剂。通过一系列电化学测试结果表明: 三元合金催化剂相较双金属的半波电位有所提高, 但在耐久性方面, 经 5000 次循环, PtCoFe/C 催化剂劣于最优二元合金 PtCo/C 催化剂的耐久性。本研究为高性能阴极氧还原催化剂的设计提供了新的合成策略, 具有重要的应用潜力。

## 第3章 PtCo 合金催化剂的制备及氧还原性能研究

### 3.1 引言

质子交换膜燃料电池技术是公认的解决当前能源和环境挑战非常具有应用前景的方法。近年来，燃料电池汽车的快速发展急需研发合适的氧还原反应(ORR)催化剂来达到美国能源部目标，主要面临的挑战是如何在降低成本的同时提高性能。商用的贵金属 Pt/C 催化剂因耐久性差、易于毒化作用等不可抗性因素，严重限制燃料电池的广泛应用，为了对其改性，近年来科研工作者进行了大量的工作。尽管目前市面上已经生产出了大量高性能的催化剂，部分已经成功商业化应用。同时满足高活性、高稳定性和合理成本的催化剂尚未实现。

在 Pt 中加入 Fe、Co、Ni 等非贵金属是一种很有前途的方法，不仅可以降低 Pt 的利用率，还可以通过降低氧的结合能来提高 ORR 活性。不同过渡金属 Cu、Ni、Fe，均可以与铂合金化。就 Pt-Cu 合金而言，面临 Cu 易于浸出导致催化剂层和膜中毒问题；铜离子容易溶解沉积在 Pt 层上，对燃料电池造成严重破坏。与此对比，Pt-Fe 合金表现出更高的活性<sup>[115]</sup>，但不能消除芬顿效应的影响。在 Fe 离子的催化下，产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，其较强的氧化性质会导致碳腐蚀、破坏碳载体，导致催化剂颗粒脱离，最终影响燃料电池堆的耐久性和寿命<sup>[116]</sup>。PtNi 表现出较高的质量活性，特别是 PtNi 八面体，但 PtNi 合金需要解决可溶性问题。

近年来，PtCo 双金属催化剂由于具有较高的 ORR 活性和稳定性而备受关注。减小铂颗粒的尺寸是提高活性的重要途径。然而，较小的铂团簇，特别是尺寸 < 2nm 的铂团簇，由于氧中间体的过度强吸附，通常表现 ORR 活性降低。此外，这些小 Pt 簇往往会更快地降解，从而导致较低的耐久性。Lee<sup>[117]</sup>等采用碳化、沉积 Pt 前驱体，再结合还原的方法合成了碳包埋 PtCo 合金团簇。这些碳包埋 Pt 合金团簇催化剂的尺寸约为 1.5 nm，

在 ORR 中表现出高质量活性和优异的耐久性。Oezaslan<sup>[118]</sup>等研究了 Pt<sub>n</sub>Co<sub>m</sub> 合金纳米颗粒在碱性和酸性环境下用于 PEMFC 的性能,在 0.1 M HClO<sub>4</sub> 中,在相同粒径下,Pt(HT) < PtCo < Pt<sub>3</sub>Co < PtCo<sub>3</sub> 的质量活性 ( $J_{\text{mass}}$ ) 依次增大。与酸性条件下测试结果不同,在 0.1 M KOH 碱性活化条件下的  $J_{\text{mass}}$  大小顺序为 PtCo<sub>3</sub> < Pt(HT) < PtCo < Pt<sub>3</sub>Co, 最优的 PtCo<sub>3</sub> 核壳催化剂的质量活性比纯 Pt 和 Pt (HT) 高 4-5 倍。由此可知, PtCo<sub>3</sub> 在酸性环境中 Pt 质量活性最高,而 Pt<sub>3</sub>Co 在碱性环境中表现最佳。采用表面敏感循环伏安法研究了铂钴合金最外层原子层组成的变化。结果表明在碱性介质中的电化学结果清楚地显示了 Co 在颗粒表面的稳定性和电压诱导的积累,而在 0.1 M HClO<sub>4</sub> 中,电压循环启动 Co 的快速溶解,形成由合金芯包围的富 Pt 表面。Yang 等<sup>[119]</sup>在 MOF 衍生 N 掺杂碳材料上的将 Pt 进行原位组装,合成具有超低 Pt 负载 (1 wt%) 的 PtCo/NC 催化剂,其在酸性介质中 ORR 的半波电位为 0.877 V,这是因为 PtCo/NC 中存在强的金属-载体相互作用,导致电子态的改变、电荷密度的重新分布和自由能的优化,使其表现出比 Pt/C 更好的性能。

综上所述,本章重点研究 PtCo/C 催化剂合成条件对材料特性及催化性能的影响。一方面改变热解温度为 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 探究合成过程中温度对材料合成及催化性能影响。另一方面,控制金属 Pt 和 Co 的总摩尔量恒定不变,改变铂钴摩尔比例为 1: 1, 1: 2, 1: 3, 探究 Pt、Co 组分含量比例变化对材料特性及氧还原活性的影响。最终获得性能最优的铂钴催化剂。进一步,通过对催化剂的表征测试及性能测试结果分析,寻找 PtCo/C 合金电化学催化性能差异的原因,旨在为 PtCo/C 催化剂的制备及其氧还原催化过程机理的深入理解提供思路。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂与仪器

本章实验所用的化学试剂、仪器等信息，详见表 2-1 和 2-2 中。

### 3.2.2 催化剂的制备

#### 3.2.2.1 HPC 的制备

称取 6 mmol 蔗糖、9 mmol 氯化钠、15 mmol 硫酸溶解于去离子水形成 30 mL 的混合溶液；将上述混合溶液倒入雾化器，将生成的微雾滴引入管式炉中进行高温处理，管式炉煅烧温度为 900 °C。在管式炉另一端收集黑色粉末样；经干燥后，对上述喷雾所得黑色粉末在温度 800 °C 的  $H_2/Ar$  混合气下热处理 3 h，得到的粉末样经过滤干燥，即可得到 HPC。

#### 3.2.2.2 $Pt_1Co_2/C-900$ 催化剂的制备

称取 0.333 mmol 氯铂酸、6 mmol 蔗糖、9 mmol 氯化钠、0.667 mmol 硝酸钴、15 mmol 硫酸溶解于去离子水形成 30 mL 的混合溶液；将上述混合溶液倒入雾化器，将生成的微雾滴引入管式炉中进行高温处理，管式炉煅烧温度为 900 °C。在管式炉另一端收集黑色粉末样；经干燥后，对上述喷雾所得黑色粉末在温度 600 °C 的  $H_2/Ar$  混合气下热处理 2 h，得到复合粉末样；复合粉末样经过滤干燥，在温度为 900 °C 的  $H_2/Ar$  条件下进行热处理，时间为 2 h，即可得到  $Pt_1Co_2/C-900$  催化剂。

#### 3.2.2.3 $Pt_1Co_1/C-900$ 催化剂的制备

与 3.2.2.2 合成材料保持一致，仅将氯铂酸调整为 0.5 mmol，硝酸钴调整为 0.5 mmol，其他条件保持不变，最后得到  $Pt_1Co_1/C-900$  催化剂。

#### 3.2.2.4 $Pt_1Co_3/C-900$ 催化剂的制备

与 3.2.2.2 合成材料保持一致，仅将氯铂酸调整为 0.25 mmol，硝酸钴调整为 0.75

mmol，其他条件保持不变，最后得到  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$  催化剂。

### 3.2.2.5 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$ 催化剂的制备

与 3.2.2.2 合成材料保持一致，仅将第二段煅烧温度从  $900\text{ }^\circ\text{C}$  改为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，其他条件保持不变，最后得到  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$  催化剂。

### 3.2.2.6 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$ 催化剂的制备

与 3.2.2.2 合成材料保持一致，将第二步煅烧温度从  $900\text{ }^\circ\text{C}$  改为  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ，其他条件保持不变，最后得到  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$  催化剂。

## 3.2.3 催化剂的表征与电化学性能测试

催化剂的形貌、结构等分析方法详见第二章 2.2 节；电化学测试方法在第二章 2.3 节说明。

## 3.3 实验结果与讨论

### 3.3.1 材料表征

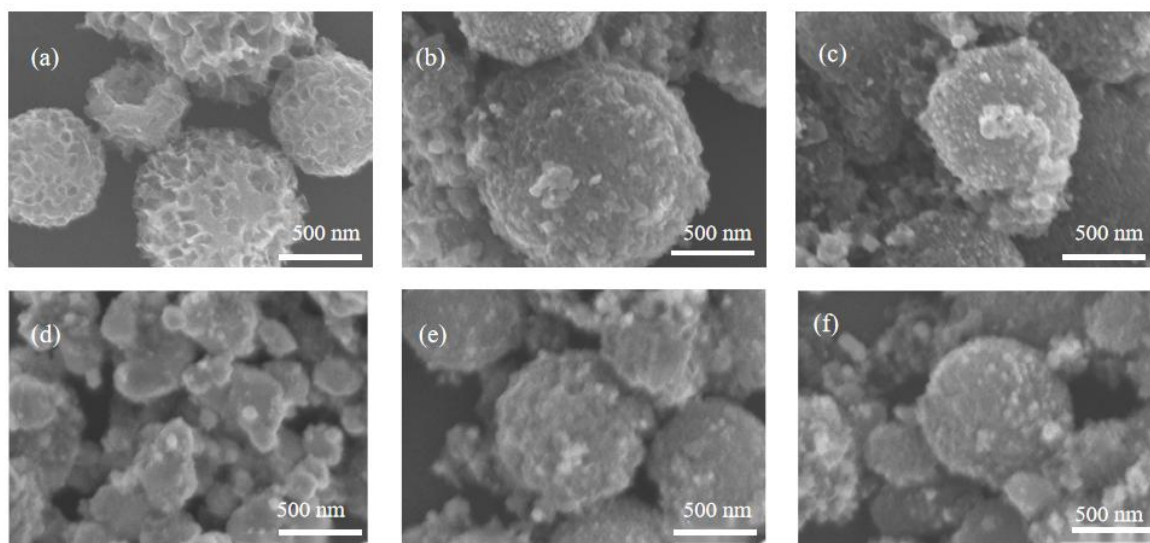


图 3-1 (a) HPC, (b)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$ , (c)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$ , (d)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$ , (e)  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$ , (f)  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$  的 SEM 图。

**Figure 3-1** SEM images of (a) HPC (b)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$  (c)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$  (d)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$ , (e)  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$  (f)  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$ .

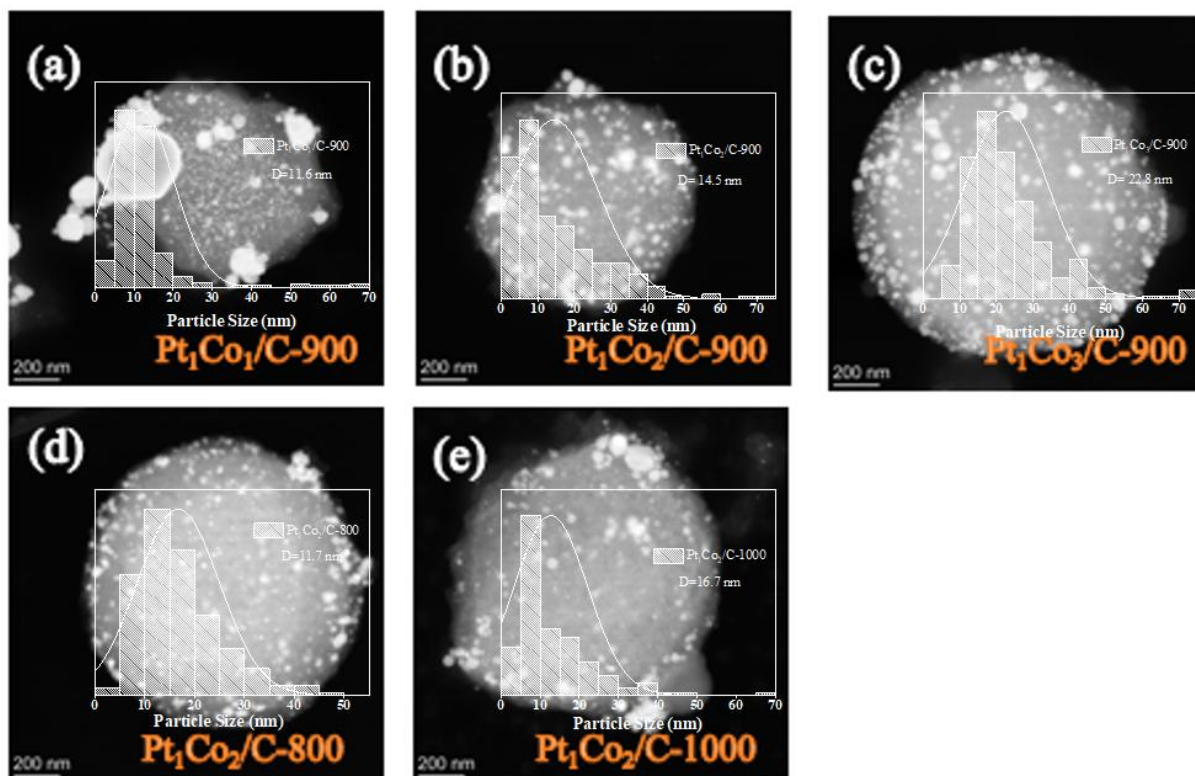


图 3-2 HAADF-STEM 和粒径图(a)  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ , (b)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ , (c)  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ , (d)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ , (e)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ 。

**Figure 3-2** HAADF STEM and particle size images of (a)  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ , (b)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ , (c)  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ , (d)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ , (e)  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ .

如图 3-1a 所示, 该碳球 (HPC) 的 SEM 图。从电镜图中可以看出碳球的粒径尺寸较为均一, 孔隙分布均匀。图 3-2 为  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$  (b)、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$  (c)、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$  (d)、 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$  (e)、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$  (f) 催化剂的扫描电镜图。在实验过程中, 控制材料的总摩尔量保持不变, 通过改变 Pt 和 Co 的含量从而改变的两种元素在催化剂中的比例。通过对比 900 °C 下的  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$  (e)、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}$  (c) 和  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}$  (f), 能够发现随着 Co 的含量的增加, 碳载体表面的铂颗粒逐步减少, 同时发现相同温度下合成的铂钴催化剂颗粒尺寸分布趋于一致, 没有明显的变化; 进一步地, 保持总摩尔量不变的情况下合成  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}$ , 改变煅烧温度为 800 °C (b)、900 °C (c) 和 1000 °C (d), 可以看出: 当煅烧温度到达 1000 °C 时, 颗粒出现烧结团聚塌陷的现象, 塌陷后结构破坏会导致比表面积大幅下降, 减少催化剂活性位点, 进而降低催化效率。

图 3-2 为所得  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$  铂钴催化剂的 HAADF-STEM 图。从图中可以看出， $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$  材料呈现大小不一的球形形貌，球形半径约为  $0.5\text{-}2\ \mu\text{m}$ ，展现出合成方法的普适性。同时，球形碳载体为电催化提供了较大的反应面积，更好的创造反应活性位点。 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$  这四种催化剂表面颗粒实现了均匀分散，但明显的是颗粒尺寸大小并不均一，除了较小颗粒均匀分散外，材料表面均出现了不同程度的聚集长大。而  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$  表面观察到大块未分散的颗粒，明显颗粒尺寸大于另外四种铂钴材料。通过粒径分布图发现， $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$  的平均颗粒尺寸大小分别为  $11.6\ \text{nm}$ ， $14.5\ \text{nm}$ ， $22.8\ \text{nm}$ ， $11.7\ \text{nm}$ ， $16.7\ \text{nm}$ 。可以发现，随着温度的升高， $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}$  催化剂的颗粒尺寸在不断增加， $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-1000}$  的尺寸最大。

图 3-3 为煅烧温度为  $900\ ^\circ\text{C}$  时，不同铂钴比例的催化剂  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}$  和  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}$  的 XRD 谱图。 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}$  分别在  $42.7^\circ(101)$ 、 $49.5^\circ(110)$ 、 $72.8^\circ(200)$  有 PtCo 特征峰， $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}$  分别在  $42.1^\circ(101)$ 、 $48.9^\circ(110)$ 、 $71.7^\circ(200)$  有 PtCo 特征峰， $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$  分别在  $41.6^\circ(101)$ 、 $48.1^\circ(110)$ 、 $71.1^\circ(200)$  有 PtCo 特征峰。通过对比可以得到，在总摩尔量不变的情况下，随着钴含量的不断增加，PtCo 峰位置会向高角度的方向偏移。出现这种现象的原因是：由于引入过渡金属的原子半径比较小，进入较大的铂原子中，使得铂的晶格收缩，引起了晶格压缩效应。过渡金属钴含量的增加，加剧了这种压缩效应的发生。从材料的颗粒尺寸得到，铂钴摩尔比为  $1:1$  时，颗粒尺寸最大。并且  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$  的 PtCo 特征峰的峰高最高，说明  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$  中的金属结晶度最高，是三个材料中晶粒最明显的。通过对各铂钴催化剂的 XRD 特征峰的半峰宽比较，根据 Debye-Scherrer 公式可知， $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}(27.6\ \text{nm}) > \text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}(11.6\ \text{nm}) > \text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C-900}(11.5\ \text{nm})$ 。在温度不变的情况下， $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C-900}$  颗粒尺寸最大。 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-800}$  分别在  $42.1^\circ(101)$ 、 $48.9^\circ(110)$ 、 $71.7^\circ(200)$  有 PtCo 特征峰， $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C-900}$  分别在  $42.1^\circ(101)$ 、 $48.9^\circ(110)$ 、 $71.7^\circ(200)$  有

PtCo 特征峰,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-1000$  分别在  $42.1^\circ(101)$ 、 $48.9^\circ(110)$ 、 $71.7^\circ(200)$  有 PtCo 特征峰。证明了改变材料的煅烧温度, 不会影响铂钴的特征峰, 进一步地, 可以发现, 随着温度的不断升高, 颗粒尺寸呈现先降低再升高的现象。根据 Debye-Scherrer 公式可知  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000(19.7 \text{ nm}) > \text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800(13.2 \text{ nm}) > \text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900(11.6 \text{ nm})$ 。  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$  颗粒尺寸最大。

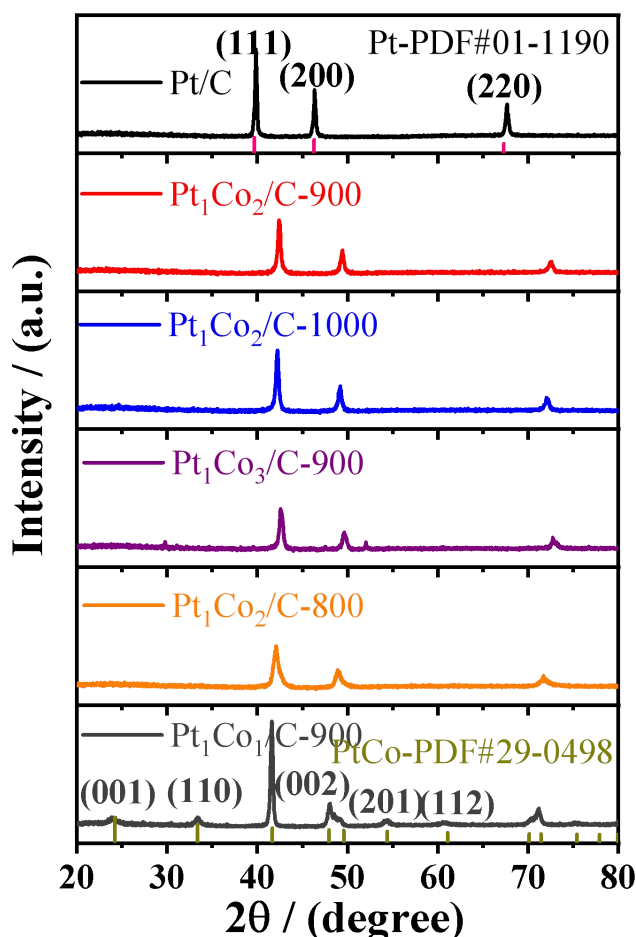


图 3-3 Pt/C,  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$  的 XRD 图。

Figure 3-3 XRD spectrum of Pt/C,  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ .

阴极电催化剂表现出良好的活性, 必然需要高密度的活性位点作为支撑, 因此材料的制备会优先考虑较大的比表面积。为了探究不同比例, 不同温度铂钴催化剂的比表面积, 采用  $\text{N}_2$  吸脱附等温测试对材料进行分析, 分别对材料的比表面积和孔结构进行表

征，如上图 3-4 (a)。各材料的吸脱附曲线呈现 IV 型吸附等温线，Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000, HPC 的比表面积分别为 538.8 m<sup>2</sup>/g、735.0 m<sup>2</sup>/g、689.4 m<sup>2</sup>/g、516.1 m<sup>2</sup>/g、675.7 m<sup>2</sup>/g 和 676.4 m<sup>2</sup>/g，其中 Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 比表面积最大，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800 比表面积最小。测试结果表明，各材料的平均孔径大小介于 6.6-14.8 nm 之间。Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900 的平均孔径最小，HPC 的平均孔径最大。从图 3-4 (b) 的孔径分布图来看，所有合金材料均具有丰富的微、介、大孔结构，主要孔径集中在介孔~30 nm 左右，进一步证明了该合成方法制备多孔材料的可行性。

**表 3-1** Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000, HPC 的比表面积和平均孔径参数汇总。

**Table 3-1** Specific surface area and average pore size parameters of Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000, HPC.

| 样品                                      | 比表面积 m <sup>2</sup> /g | 吸附平均孔径 nm |
|-----------------------------------------|------------------------|-----------|
| Pt <sub>1</sub> Co <sub>3</sub> /C-900  | 689.4                  | 6.6       |
| Pt <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> /C-900  | 735.0                  | 9.1       |
| Pt <sub>1</sub> Co <sub>1</sub> /C-900  | 538.8                  | 7.5       |
| Pt <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> /C-800  | 516.1                  | 11.6      |
| Pt <sub>1</sub> Co <sub>2</sub> /C-1000 | 675.7                  | 12.2      |
| HPC                                     | 676.4                  | 14.8      |

为了获得样品中元素含量的信息，通过电感耦合等离子体-发射光测试表征。确定铂钴合金催化剂不同比例、不同温度的元素 Pt、Co 的含量，并将其汇总在表 3-2 中。其中，Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-900 具有最高的金属总载量（64.3 %）。进一步分析，铂钴不同比例、温度通过转化为摩尔百分数，Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-1000 分别为 0.96, 0.38, 0.25, 0.50, 0.40。与之对应的理论摩尔比分别为 1, 0.5, 0.33, 0.5, 0.5。其中 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-1000 这四种材料的摩尔比低于理论数值，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-800 材料与理论数值一致。其中 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>-900 的数据可以得到：随着 Co 摩尔比例增加，铂的质量百分数有所降低，总载量有降低的趋

势;  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{-800}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{-1000}$  的数据可以得到: 随着温度的升高, 铂的质量百分数和总载量出现先升高后降低的趋势。

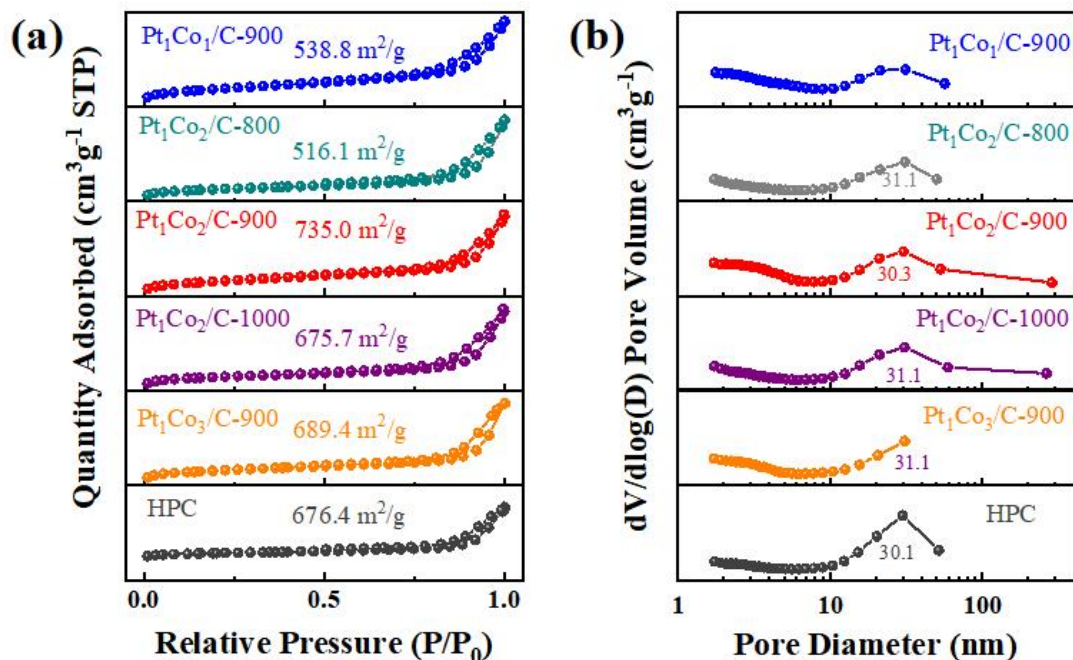


图 3-4  $\text{Pt}_1\text{Co}_1\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-800}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-1000}$ , HPC 的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)。

Figure 3-4  $\text{N}_2$  adsorption desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of  $\text{Pt}_1\text{Co}_1\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-800}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-1000}$ , HPC.

表 3-2  $\text{Pt}_1\text{Co}_1\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-800}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-1000}$  元素含量。

Table 3-2 Element Content Table of  $\text{Pt}_1\text{Co}_1\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-800}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-1000}$ .

| 样品                                     | Pt wt % | Co wt % | 总载量 wt % | Pt:Co 摩尔比 |
|----------------------------------------|---------|---------|----------|-----------|
| $\text{Pt}_1\text{Co}_3\text{/C-900}$  | 15.1    | 18      | 33.1     | 0.25      |
| $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-900}$  | 22.3    | 17.8    | 40.1     | 0.38      |
| $\text{Pt}_1\text{Co}_1\text{/C-900}$  | 48.9    | 15.4    | 64.3     | 0.96      |
| $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-800}$  | 19.8    | 11.9    | 31.7     | 0.50      |
| $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-1000}$ | 20.8    | 15.8    | 36.6     | 0.40      |

通过拟合 Pt 4f XPS 图发现,  $\text{Pt/C}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_1\text{/C-900}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2\text{/C-900}$ ,

Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000 催化剂中 Pt 的化学态分别为 Pt<sup>2+</sup>和 Pt<sup>0</sup>, 如图 3-5 (a) 所示。并且 Pt/C, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000 催化剂主要以 Pt<sup>0</sup> 价态形式存在, 从图中可以看出与 Pt/C 催化剂相比, PtCo/C 催化剂均正移, 表明 Co 原子的加入能转移更多电子给 Pt, 改变了 Pt 的电子结构, 使得 Pt 的 d 带中心及其表面吸附含氧化物的能力降低, 使得具有更高的催化剂活性。进一步地, 发现 Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000 催化剂中 Pt<sup>0</sup> 的相对含量明显高于 Pt/C, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800 中 Pt<sup>0</sup> 的相对含量。如图 3-5 (b) 发现, 加入 Pt 金属后, Co 2p 的峰均向更高的态移动, 结果表明, 引入 Pt 后, Co 的电子结构得到了有效的调控。

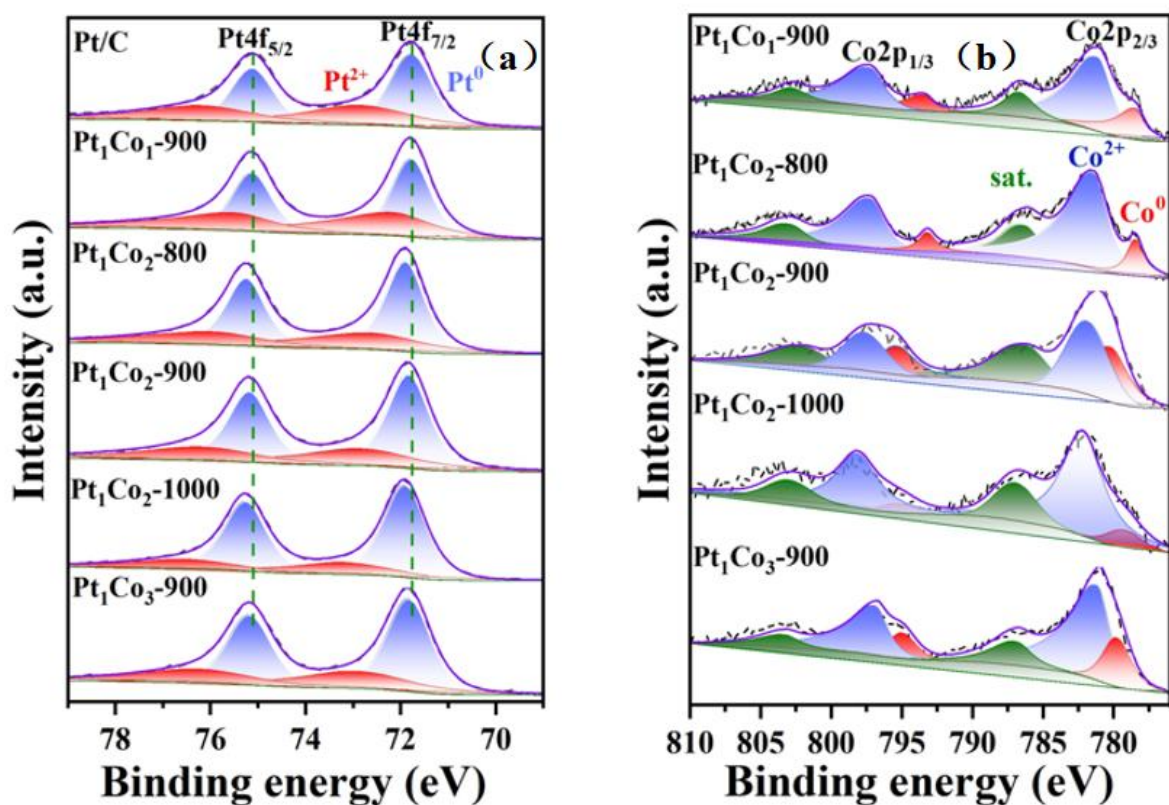


图 3-5 Pt/C, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000 的 Pt4f XPS 谱图(a) 和 Co2pXPS 谱图(b)。

Figure 3-5 Pt4f XPS spectrum(a) and Co2pXPS spectrum(b) of Pt/C, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800, Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000.

### 3.3.2 催化剂性能研究

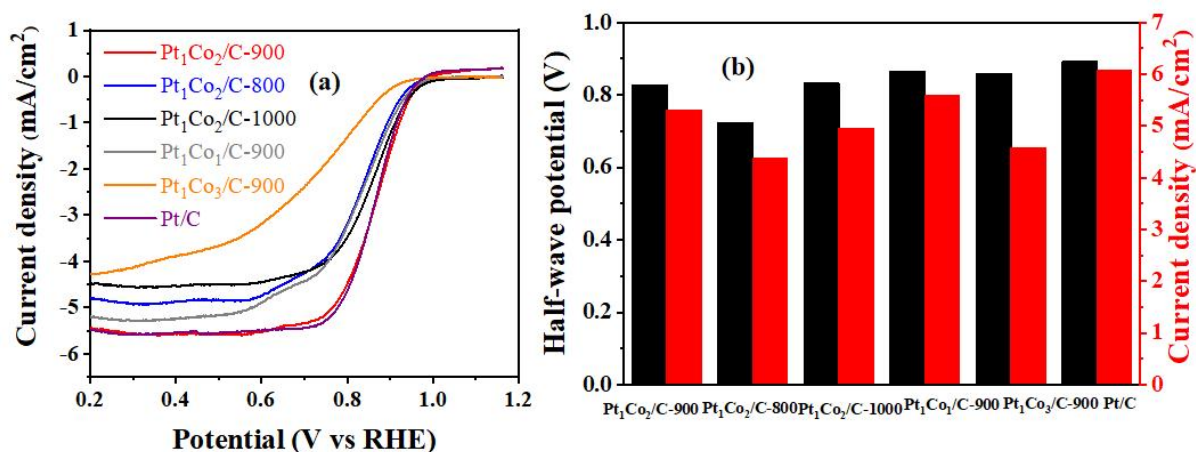


图 3-6 铂钴催化剂的极化曲线(a)和电化学性能对比(b)。

Figure 3-6 Polarization curves of platinum cobalt catalysts (a) and comparison of electrochemical performance (b).

对催化剂进行电化学测试，其测试的性能指标主要包括催化活性、反应动力学和稳定性。催化活性由起始电位、半波电位和极限扩散电流密度进行表征，其中起始电位是反应开始发生的电位，起始电位越低，催化活性越高；半波电位是电流达到最大值一半时的电位，用于评估催化剂的相对活性；极限扩散电流密度反应的是催化剂在平衡电位下的本征活性，值越大，活性越高。电子转移数反映反应路径，可以帮助理解反应机理。稳定性由耐久性测试进行表征，通过长时间运行或循环测试催化剂的性能变化，评估其稳定性。采用三电极体系测试探究各催化剂的氧还原活性。滴涂催化剂的载量为  $0.239 \text{ mg/cm}^2$ ，扫速为  $10 \text{ mV/s}$ ，转速为  $1600 \text{ rpm}$ 。如图 3-6 所示， $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$  催化剂的半波电位分别为  $0.828 \text{ V}$ 、 $0.865 \text{ V}$ 、 $0.731 \text{ V}$ 、 $0.832 \text{ V}$  和  $0.858 \text{ V}$ ，极限扩散电流密度分别为  $5.272 \text{ mA/cm}^2$ 、 $5.557 \text{ mA/cm}^2$ 、 $4.167 \text{ mA/cm}^2$ 、 $4.907 \text{ mA/cm}^2$  和  $4.566 \text{ mA/cm}^2$ ，见图 3-6 (b)。可以发现，相较其他比例，铂钴比例在 1:2 时，表现出良好的电化学性能。其中  $\text{Pt}_1\text{Co}_2-900$  半波电位可以到  $0.865 \text{ V}$ ，优于 JM Pt/C ( $0.85 \text{ V}$ )，极限扩散电流密度为  $5.557 \text{ mA/cm}^2$ ，优于 JM Pt/C

( $-5.56 \text{ mA/cm}^2$ )。相较不同温度,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2$ -1000 表现出较差的性能, 是因为随着温度升高, 颗粒尺寸增大, 阻碍了  $\text{O}_2$  的传输。

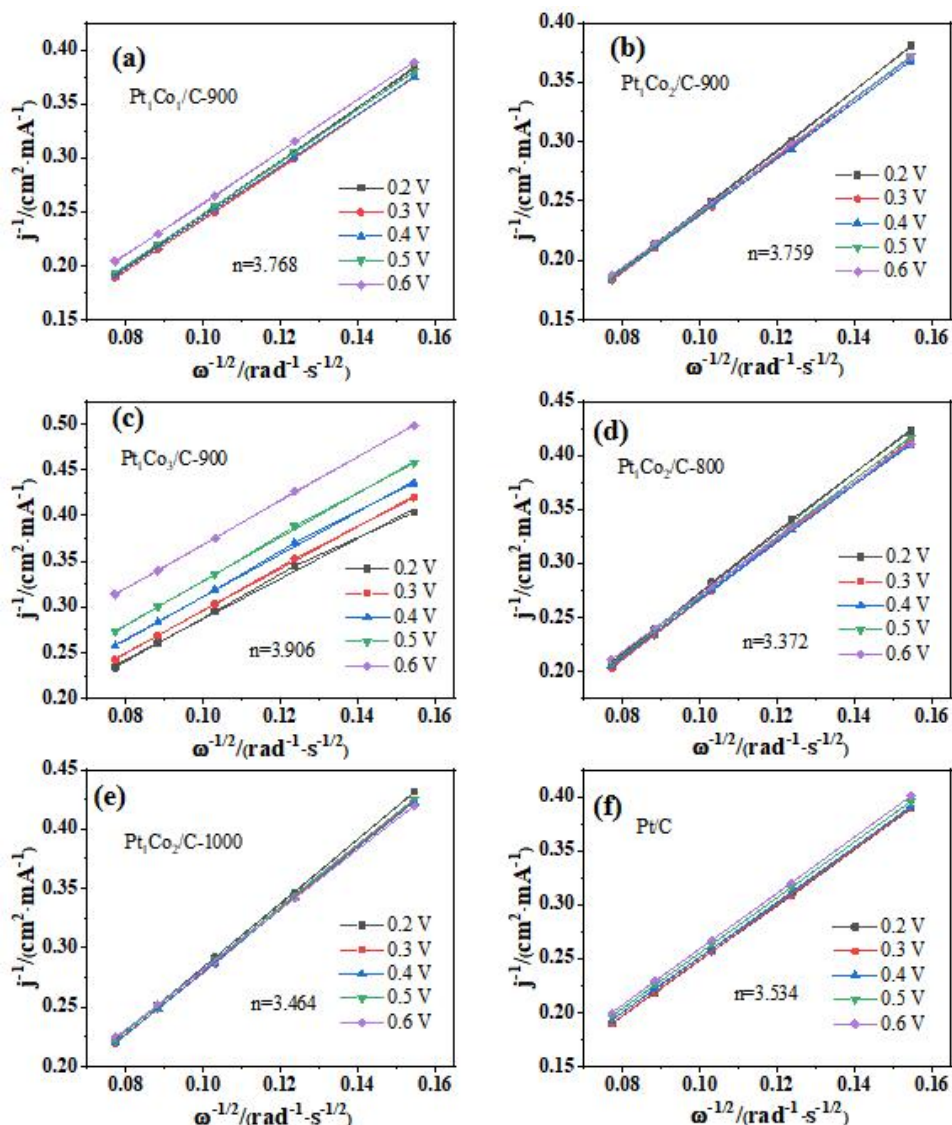


图 3-7  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ (a),  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ (b),  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ (c),  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ (d),  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ (e),  $\text{Pt}/\text{C}$ (f) 的电子转移数。

Figure 3-7 Electron Transfer Numbers of  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ (a),  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ (b),  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$ (c),  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ (d),  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ (e),  $\text{Pt}/\text{C}$ (f).

图 3-7 是使用 K-L 方程拟合 LSV 极化曲线的电子转移数。可以观察到: 在维持煅烧温度为  $900^\circ\text{C}$  的条件下, 在总摩尔量不变, 随着 Co 含量的不断增加, 电子转移数是逐渐变差的, 至于  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$  的电子转移数为 3.906, 是因为线性拟合的太差, 才会

出现数值异常的结果出现。在摩尔比例不变的情况，随着提升煅烧温度对比材料的电子转移数，在 1000 °C，表现较差的电子转移数，原因在于温度过高，会使得 PtCo 颗粒烧结团聚，不利于四电子反应途径的发生。

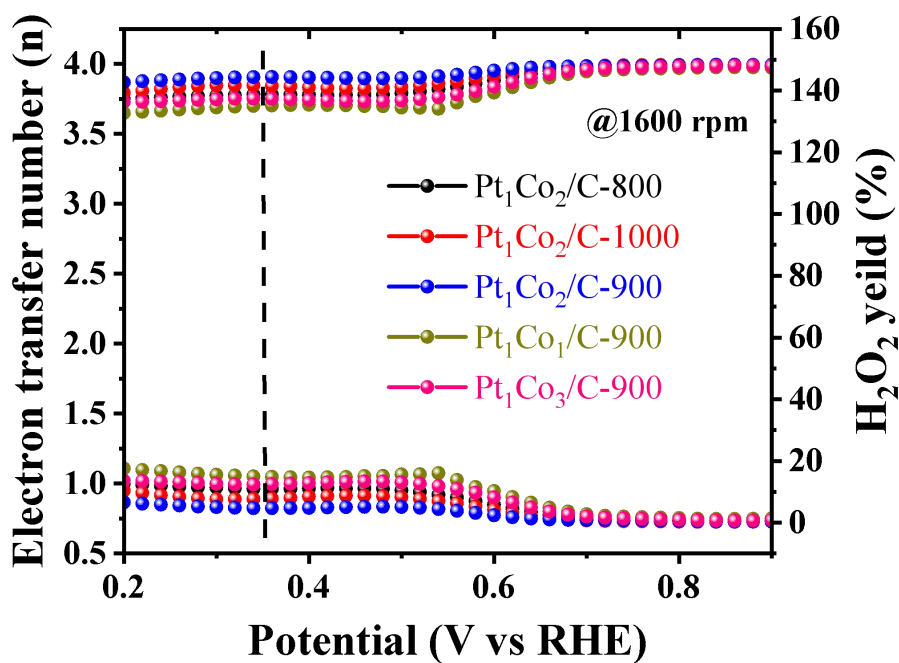


图 3-8  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$  的电子转移电子数及  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率图。

Fig. 3-8 Diagrams of  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ ,  $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$  transferred electrons and  $\text{H}_2\text{O}_2$  yield.

图 3-8 表示的是  $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$  催化剂的电子转移数及  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率图。在 1600 rpm 的条件下，在 0.35 V 时， $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$  的转移电子数为 3.9。优于其他种类的铂钴合金催化剂。符合 4 电子转移途径。 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-800$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_2/\text{C}-1000$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}-900$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_3/\text{C}-900$  在 0.35 V 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率分别为 10.8 %、6.2 %、7.4 %、14.9 %、12.2 %，均优于商用 Pt/C 催化剂的 6.13 %。可以发现，相较于商用 Pt/C 催化剂，引入过渡金属与铂合金化的思路没有问题，在商用 Pt/C 的基础上，有一定的提升效果。同时我们发现，电子转移数较高的催化剂与双氧水产率呈现反比例关系<sup>[120]</sup>。

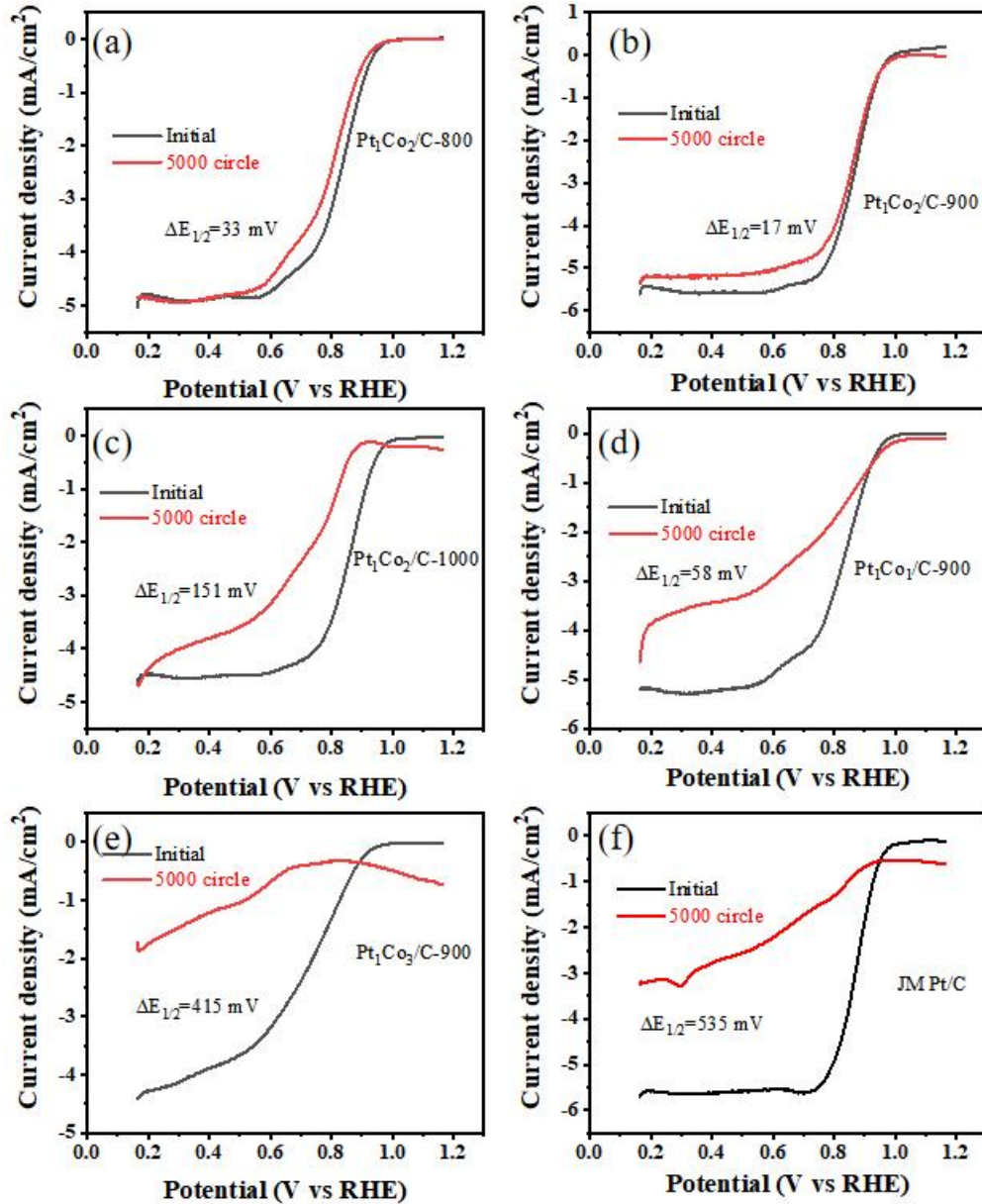


图 3-9 Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800(a) , Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900(b) , Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000(c) , Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900(d) , Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900(e) , Pt/C(f) 的耐久性。

Figure 3-9 Durability diagram of Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800(a), Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900(b), Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000(c), Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900(d), Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900(e), Pt/C(f).

图 3-9 为铂钴不同摩尔比、不同煅烧温度条件下的耐久性能图。经 5000 圈循环，在 1600 rpm 下，发现：商用 Pt/C、Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800、Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900、Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000、Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900、Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900 的半波电位损失量分别为 535 mV、33 mV、17 mV、151 mV、58 mV、415 mV，相较于商用铂碳催化剂，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-800、Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900、Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-1000、Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C-900、

Pt<sub>1</sub>Co<sub>3</sub>/C-900 五种铂钴合金催化剂。其中，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 具备最优异的耐久性。如图 3-8 (a,b,c) 直接说明在保证摩尔比不变的条件下，随着温度升高，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 优于煅烧温度在 800、1000 °C 的耐久性。说明已经找到了一种最佳温度的铂钴合金催化剂。

### 3.4 本章总结

本研究采用喷雾热解法成功制备了一系列铂钴合金氧还原催化剂。通过保持总摩尔量恒定，系统调控铂钴摩尔比及热解温度，获得了具有均匀微球形貌且分布规整的铂钴合金催化剂。电化学性能测试结果表明，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 催化剂展现出优异的氧还原反应性能，其半波电位达到 0.864 V，极限扩散电流密度为 -5.6 mA/cm<sup>2</sup>，显著优于商用铂碳催化剂。电子转移数分析显示，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 最接近四电子转移路径，转移电子数为 3.759，证实其具有最佳的电子转移特性。耐久性测试中，经过 5000 次循环后，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 的半波电位仅衰减 17 mV，表现出优异的稳定性。研究表明，通过过渡金属钴与铂形成合金的策略，不仅显著提升了催化剂的氧还原性能，同时改善了其耐久性，性能全面超越商用 Pt/C 催化剂。

本工作通过精确调控铂钴双金属配比与热处理参数，成功开发出兼具高活性和优异稳定性的 Pt 基合金催化剂，其性能指标超越现有商用铂碳催化剂。本研究为高性能阴极氧还原催化剂的设计提供了新的合成策略，具有重要的应用潜力。

## 第 4 章 总结与展望

### 4.1 全文总结

本文针对制备二元、三元铂合金催化剂的问题和挑战开展了以下工作：

(1) 第一部分工作采用喷雾热解法，通过调控不同过渡金属与铂合金化，成功制备出 Pt-M (M=Co、Cu、Ni、Fe) 合金催化剂，其性能指标超越了现有的商用 Pt/C 催化剂。通过 HAADF-STEM 表征：PtNi/C 的颗粒尺寸最大，PtCo/C 的颗粒尺寸最小。通过电化学测试得到：二元铂合金催化剂半波电位的大小顺序为 PtCu/C (0.82 V) < PtNi/C (0.84 V) < JM Pt/C (0.85 V) < PtCo/C (0.864 V) < PtFe/C (0.89 V)，PtFe/C 具有最高的半波电位。耐久性测试结果表明，5000 次循环后，JM Pt/C、PtCu/C、PtNi/C、PtFe/C、PtCo/C 的半波电位损失量分别为 535 mV、191 mV、129 mV、187 mV、17 mV。相比较而言，PtCo/C 的半波电位损失量最低。在耐久性方面，PtCo/C 最优异。对于三元合金 PtCoFe/C 催化剂，半波电位为 0.9 V，极限扩散电流密度为 -6 mA/cm<sup>2</sup>。但在耐久性测试中，经 5000 次循环后，PtCoFe/C 的半波电位损失量为 150 mV，劣于二元铂合金 PtCo/C。

(2) 在上一个工作的基础上，选择 PtCo/C 催化剂为研究对象，系统探究喷雾热解法制备 PtCo/C 催化剂过程中的铂钴投料比例 (Pt:Co 摩尔比为 1: 1, 1: 2, 1: 3)、热处理温度 (800 °C, 900 °C, 1000 °C) 对其物理化学特性及催化氧还原性能影响。通过一系列的探究实验确定合适的 Pt/Co 比例及热处理温度。结果发现，在实验探索的范围内，当 Pt/Co 的投料比为 1: 2，热解温度为 900 °C 时，Pt<sub>1</sub>Co<sub>2</sub>/C-900 表现出最优异的电化学活性，具有最优的半波电位为 0.864 V 及稳定性。

## 4.2 展望

基于以上对燃料电池铂基催化剂的研究。为解决本论文研究中的不足之处，后可以从以下方面展开研究：

(1) 本论文中采用喷雾热解法结合后续热解还原得到通过多孔碳材料负载的 PtM 合金催化剂，整个过程涉及 3 步的温度处理，同时一步前驱体混合喷雾热解过程所使用原料数较多，包括葡萄糖、氯化钠、硫酸、氯铂酸以及金属盐，目前，对材料合成过程中的机理缺乏理解，后期可结合原位表征方法深入探究 PtM/C 二元、三元以及多元材料合成过程的机理，以便实现更精确地材料可控合成。

(2) 本论文中催化剂材料在酸性测试条件下性能较差，后期工作需进一步寻找原因，如提高催化剂载量、酸处理等，并在此基础上提高催化剂材料在酸性条件下的催化性能及稳定性，并进一步探究实际工况的性能。

(3) 本论文所制备的实际 Pt 载量在 15~48.9 wt%，材料的颗粒尺寸较大，表面分散性还不够理想，下一步在机理探究的基础上，进一步实现保持活性组分高分散的前提下进一步提高载量，以满足实际应用的需求。

## 参考文献

- [1] Zhan J, Wang C, Wang H, et al. Pathways to achieve carbon emission peak and carbon neutrality by 2060: A case study in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189: 113955.
- [2] Cai L, Luo J, Wang M, et al. Pathways for municipalities to achieve carbon emission peak and carbon neutrality: A study based on the LEAP model [J]. *Energy*, 2023, 262: 125435.
- [3] Oliveira A M, Beswick R R, Yan Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2021, 33: 100701.
- [4] Muthukumar M, Rengarajan N, Velliyangiri B, et al. The development of fuel cell electric vehicles. A review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 1181-1187.
- [5] Pramuanjaroenkij A, Kakaç S. The fuel cell electric vehicles: The highlight review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(25): 9401-9425.
- [6] Halder P, Babaie M, Salek F, et al. Performance, emissions and economic analyses of hydrogen fuel cell vehicles [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 199: 114543.
- [7] Wang Y, Yang X, Sun Z, et al. A systematic review of system modeling and control strategy of proton exchange membrane fuel cell [J]. *Energy Reviews*, 2024, 3(1): 100054.
- [8] Li Z, Zhou P, Zhao Y, et al. Ultradurable Pt-Based Catalysts for Oxygen Reduction Electrocatalysis [J]. 2024, 14(1): 57-68.
- [9] Pei P, Fan T, Ren P, et al. Fuel cell current degradation law and I-V performance prediction [J]. *Applied Energy*, 2025, 381: 125190.
- [10] Abu S M, Hannan M A, Rahman S A, et al. An effective optimization algorithm for hydrogen fuel cell-based hybrid energy system: A sustainable microgrid approach [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 98: 1341-1355.
- [11] Wang J, He H, Wu Y, et al. Review on Electric Resistance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Advances and Outlook [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(4): 2759-2776.
- [12] Cao Y, Guo Y, Hu Z, et al. High-Performance Fluorinated Poly(aryl piperidinium) Membranes for Direct Ammonia Fuel Cells [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(15): 14645-14654.

- [13] Gong T, Xue D, Xu S, et al. Metal–Single Atom Support Interactions for Enhancing Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Stability: A Review [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(15): 13934-13955.
- [14] Wang Z, Tang H, Wu Z, et al. Evaluating fuel cell power systems for coastal and inland waterway vessels: Technical and economic perspectives [J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, 323: 119200.
- [15] Joshua Gnana Sekaran J, Rajendran S, Srimathi S, et al. Hydrogen fuel cell model development and analyzing the effect of changing fuel cell resistance on model performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025.,DOI:10.1016/j.ijhydene.2025.01.383
- [16] Estrada-Osorio D V, Escalona-Villalpando R A, Gurrola M P, et al. Abiotic, Hybrid, and Biological Electrocatalytic Materials Applied in Microfluidic Fuel Cells: A Comprehensive Review [J]. *ACS Measurement Science Au*, 2024, 4(1): 25-41.
- [17] Moehring N K, Mansoor Basha A B, Chaturvedi P, et al. Overcoming the Conductance versus Crossover Trade-off in State-of-the-Art Proton Exchange Fuel-Cell Membranes by Incorporating Atomically Thin Chemical Vapor Deposition Graphene [J]. *Nano Letters*, 2025, 25(3): 1165-1176.
- [18] Mabaleha S S, Kalita P. Enhancing Hydrogen Production in Methanol Steam Reforming Using PdZn-Based Catalysts: A Mini-review on CO Suppression [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(15): 13565-13584.
- [19] Chi S, Yi X, Yin X, et al. Minireview: Design of Cathode Structures for Solid-State Lithium–Air Batteries—Learning from Solid Oxide Fuel Cells [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(16): 14944-14959.
- [20] Wei X, Sharma S, Waeber A, et al. Environmental implications of solid oxide fuel cell system for hydrogen sustainability [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2025, 215: 108134.
- [21] Kampker A, Heimes H, Kehrer M, et al. Fuel cell system production cost modeling and analysis [J]. *Energy Reports*, 2023, 9: 248-255.
- [22] Liu X, Wang Y, Liang J, et al. Introducing Electron Buffers into Intermetallic Pt Alloys against Surface Polarization for High-Performing Fuel Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(3): 2033-2042.
- [23] Harichandan S, Kar S K. An empirical study on consumer attitude and perception towards adoption of hydrogen fuel cell vehicles in India: Policy implications for stakeholders [J]. *Energy Policy*, 2023, 178: 113587.

- [24] Navaee A, Salimi A. Review on CO<sub>2</sub> Management: From CO<sub>2</sub> Sources, Capture, and Conversion to Future Perspectives of Gas-Phase Electrochemical Conversion and Utilization [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(4): 2708-2742.
- [25] Qasem N A A, Abdulrahman G A Q. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications [J]. 2024, 2024(1): 7271748.
- [26] Tang W, Wang S, Li S, et al. Research progress on coating and coating technology of fuel cell metallic bipolar plate [J]. *Next Materials*, 2024, 4: 100062.
- [27] Hou D, Wu N, Tian X, et al. Coaly Graphite as an Eco-Friendly Material in the Microporous Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(12): 8592-8599.
- [28] Mansour S, Raeesi M. Performance assessment of fuel cell and electric vehicles taking into account the fuel cell degradation, battery lifetime, and heating, ventilation, and air conditioning system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 834-855.
- [29] Shboul B, Zayed M E, Tariq R, et al. New hybrid photovoltaic-fuel cell system for green hydrogen and power production: Performance optimization assisted with Gaussian process regression method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 59: 1214-1229.
- [30] Shen J-F, Hu S-N, Tian N, et al. P-Doping Strategy Increasing the Durability of PtCo Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(31): 11660-11667.
- [31] Jia C, Zhou J, He H, et al. Health-conscious deep reinforcement learning energy management for fuel cell buses integrating environmental and look-ahead road information [J]. *Energy*, 2024, 290: 130146.
- [32] Wani A A, Shaari N, Kamarudin S K, et al. Critical Review on Composite-Based Polymer Electrolyte Membranes toward Fuel Cell Applications: Progress and Perspectives [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(19): 18169-18193.
- [33] Lin H, Hu Z, Lim K H, et al. High-Temperature Rotating Disk Electrode Study of Platinum Bimetallic Catalysts in Phosphoric Acid [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(8): 5635-5642.
- [34] Mehrpooya M, Hosseini S S. A novel integration of plasma gasification melting process with direct carbon fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 388-401.
- [35] Gautam M, Kanade S, Kale B B. Electrochemical Energy Storage and Conversion Applications of Graphene Oxide: A Review [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(22): 17134-17160.

- [36] He X, Minelli S, Vertova A, et al. Nanostructured Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 36: 101166.
- [37] Ud Din M A, Idrees M, Jamil S, et al. Advances and challenges of methanol-tolerant oxygen reduction reaction electrocatalysts for the direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 77: 499-513.
- [38] Zhang C, Cheng H, Zhang J, et al. Effect of Dual Heat Treatment on the Oxygen Reduction Performance of Nanoparticles of Pt on Carbon Catalysts Prepared by Continuous Flow Microwave Technology [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(10): 11475-11486.
- [39] Ramaswamy N, Kumaraguru S, Gu W, et al. High-Current Density Durability of Pt/C and PtCo/C Catalysts at Similar Particle Sizes in PEMFCs [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(2): 024519.
- [40] Zhu F, Luo L, Wu A, et al. Improving the High-Current-Density Performance of PEMFC through Much Enhanced Utilization of Platinum Electrocatalysts on Carbon [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 26076-26083.
- [41] Liu D, Zhang J, Liu D, et al. N-Doped Graphene-Coated Commercial Pt/C Catalysts toward High-Stability and Antipoisoning in Oxygen Reduction Reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(8): 2019-2026.
- [42] Sharma R, Gyergyek S, Andersen S M. Microwave-Assisted Scalable Synthesis of Pt/C: Impact of the Microwave Irradiation and Carrier Solution Polarity on Nanoparticle Formation and Aging of the Support Carbon [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(1): 705-716.
- [43] Schmies H, Bengen N, Müller-Hülstede J, et al. How Effective Is Graphitization of Biomasses for the Carbon Stability of Pt/C ORR Catalysts? [J]. 2023, 13(2): 343-359.
- [44] Karadeniz S, Ayas N. Microwave-assisted synthesis of Pt/C catalyst at high temperatures for PEM fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 1564-1576.
- [45] Polagani R K, Suryawanshi P L, Chinthala M, et al. Effect of Ni loading onto Pt (Pt-Ni/C) electrocatalysts for PEM fuel cell: A study of ORR activity, stability, and temperature effect [J]. 2024, 19(1): e2993.
- [46] Xiao F, Wang Q, Xu G-L, et al. Atomically dispersed Pt and Fe sites and Pt-Fe nanoparticles for durable proton exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(6): 503-512.

- [47] Cheng X, Wang Y, Lu Y, et al. Single-atom alloy with Pt-Co dual sites as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121112.
- [48] Kong F, Ren Z, Norouzi Banis M, et al. Active and Stable Pt–Ni Alloy Octahedra Catalyst for Oxygen Reduction via Near-Surface Atomical Engineering [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(7): 4205-4214.
- [49] Ye X, Shao R-Y, Yin P, et al. Ordered Intermetallic PtCu Catalysts Made from Pt@Cu Core/Shell Structures for Oxygen Reduction Reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(38): 15239-15246.
- [50] Li Q, Tan Y, Ma G, et al. Gas–Solid Reaction Synthesis and Electrocatalytic Oxygen Reduction of Pt-Skin L<sub>10</sub>-PtFe/C [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(31): 14284-14289.
- [51] Chen Y, Sun Y, Li S, et al. Management of Platinum Electronic States through Metal Host–Guest Interactions for Enhanced Oxygen Reduction [J]. *Precision Chemistry*, 2025.
- [52] Kuroki H, Matsumoto M, Tamaki T, et al. Analysis of Oxidized Pt Species on a Connected Pt–Fe Catalyst with Enhanced Oxygen Reduction Activity Probed by Electrochemical XPS [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2023, 56(1): 2197946.
- [53] Yin S, Yan Y-N, Chen L, et al. FeN<sub>4</sub> Active Sites Electronically Coupled with PtFe Alloys for Ultralow Pt Loading Hybrid Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(1): 551-559.
- [54] Zhao X, Hui B, Chen X, et al. ORR properties of PtM (M = Fe and Ni) ordered alloys with the effect of small molecules of cyanamide [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 663: 160183.
- [55] Niu F, Wang L, Liu W, et al. Integrating Pt–Co Nanoalloy and Sulfur-Doped Co–N–C to Construct Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(19): 23240-23249.
- [56] Luo C, Wan K, Wang J, et al. A review of ordered PtCo<sub>3</sub> catalyst with higher oxygen reduction reaction activity in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 679: 165-190.
- [57] Li X, Liu Y, Zhu J, et al. Enhanced oxygen reduction and methanol oxidation reaction over self-assembled Pt-M (M = Co, Ni) nanoflowers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1411-1423.

- [58] Jung J, Hong J, Kim D, et al. Electronic structures of CO adsorbed Pt-skin surface on Pt–Co and Pt–Ni alloys [J]. *Current Applied Physics*, 2022, 35: 1-6.
- [59] Hu Y, Shen T, Zhao X, et al. Combining structurally ordered intermetallics with N-doped carbon confinement for efficient and anti-poisoning electrocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119370.
- [60] Hu Y, Lu M, Zhang G, et al. Ternary ordered L<sub>10</sub>-Pt-Co-Fe intermetallics for efficient ORR catalysis through dissociation pathway [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 360: 124556.
- [61] Bai P, Wang P, Mu J, et al. Toward the Long-Term Stability of Cobalt Benzoate Confined Highly Dispersed PtCo Alloy Supported on a Nitrogen-Doped Carbon Nanosheet/Fe<sub>3</sub>C Nanoparticle Hybrid as a Multifunctional Catalyst for Zinc-Air Batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29): 35117-35127.
- [62] Liao Q, Kuroki H, Tamaki T, et al. Three-Dimensionally Connected Platinum–Cobalt Nanoparticles as Support-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(7): 3323-3332.
- [63] Song Z, Zhu Y-N, Liu H, et al. Engineering the Low Coordinated Pt Single Atom to Achieve the Superior Electrocatalytic Performance toward Oxygen Reduction [J]. 2020, 16(43): 2003096.
- [64] Wu Z-P, Lu X F, Zang S-Q, et al. Non-Noble-Metal-Based Electrocatalysts toward the Oxygen Evolution Reaction [J]. 2020, 30(15): 1910274.
- [65] Wang X, Zhang Q, Jiang H, et al. In Situ Alloying with Hybrid Mesoporous Fe–N–C to Accelerate the Catalysis Efficiency of Pt for the Oxygen Reduction Reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(27): 10051-10060.
- [66] Lin F, Li M, Zeng L, et al. Intermetallic Nanocrystals for Fuel-Cells-Based Electrocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(22): 12507-12593.
- [67] Zhao Y, Adiyeri Saseendran D P, Huang C, et al. Oxygen Evolution/Reduction Reaction Catalysts: From In Situ Monitoring and Reaction Mechanisms to Rational Design [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(9): 6257-6358.
- [68] Ren X, Liu B, Liang X, et al. Review—Current Progress of Non-Precious Metal for ORR Based Electrocatalysts Used for Fuel Cells [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(4): 044521.
- [69] Gao X, He L, Yu H, et al. The non-precious metal ORR catalysts for the anion exchange membrane fuel cells application: A numerical simulation and experimental study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 23353-23367.

- [70] He C, Xia C, Li F-M, et al. Rational Design of Oxygen Species Adsorption on Nonnoble Metal Catalysts for Two-Electron Oxygen Reduction [J]. 2024, 14(1): 2303233.
- [71] Ünsal S, Girod R, Appel C, et al. Decoupling the Contributions of Different Instability Mechanisms to the PEMFC Performance Decay of Non-noble Metal O<sub>2</sub>-Reduction Catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(14): 7845-7858.
- [72] Mishra K, Devi N, Siwal S S, et al. Insight perspective on the synthesis and morphological role of the noble and non-noble metal-based electrocatalyst in fuel cell application [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 334: 122820.
- [73] Xiang Y, Li M-Q, Li P, et al. Co<sub>3</sub>Fe<sub>7</sub> Alloy Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon as Oxygen-Reduction Electrocatalysts for Rechargeable Zinc-Air Batteries [J]. ACS Applied Nano Materials, 2025, 8(1): 613-621.
- [74] Wang Y, Hao J, Liu Y, et al. Recent advances in regulating the performance of acid oxygen reduction reaction on carbon-supported non-precious metal single atom catalysts [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 76: 601-616.
- [75] Liu P, Wang Y, Lv R, et al. Design principles of non-noble metal catalysts for high-performance rechargeable Zn-air batteries [J]. Energy Storage Materials, 2025, 76: 104155.
- [76] Tong M, Wang L, Fu H. Designed Synthesis and Catalytic Mechanisms of Non-Precious Metal Single-Atom Catalysts for Oxygen Reduction Reaction [J]. 2021, 5(10): 2100865.
- [77] Yan J, Zeng K, Hu W, et al. Mechanochemical-Driven Uniformly Dispersed Monatomic Fe-N<sub>x</sub> Coordination in Carbon for Facilitating Efficient Oxygen Reduction Reaction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(23): 7553-7563.
- [78] Chen Q, Zhang Z, Zhang R, et al. Recent Progress of Non-Pt Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells [J]. 2023, 11(2): 361.
- [79] He Q, Li J, Qiao Y, et al. Investigation of two-electron ORR pathway of non-metallic carbon-based catalysts with P-C bond structure in Cl--bearing electrolytes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 339: 123087.
- [80] Yang J, Shi W, Xu Q, et al. Kinetic Analysis of Carbon Corrosion-Induced Degradation of Platinum Group Metal-Free Catalysts in Acidic Media [J]. ACS Catalysis, 2023, 13(22): 14953-14964.
- [81] Oh S, Im K, Kim J. Spray pyrolysis facilitated construction of carbon nanotube-embedded hollow CoFe electrocatalysts demonstrating excellent durability

- p>and activity for the oxygen reduction reaction [J].
- Journal of Alloys and Compounds*
- , 2023, 944: 169232.
- [82] Sun L, Yin Y, Ren B, et al. ZIF-derived ternary Pt-Co-Ni alloy as the superior active and durable catalyst for PEMFC [J]. *Nano Energy*, 2024, 120: 109154.
- [83] Hou B, Luo X, Zheng Z, et al. An Efficient Electrocatalyst (PtCo/C) for the Oxygen Reduction Reaction [J/OL] 2022, 12(7):10.3390/catal12070794
- [84] Manna N, Singh M, Kurungot S. Microporous 3D-structured hierarchically entangled graphene-supported Pt<sub>3</sub>Co alloy catalyst for PEMFC application with process-friendly features [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15: 28023-28035.
- [85] Jiang R, Rong C, Chu D. Surface coverage of Pt atoms on PtCo nanoparticles and catalytic kinetics for oxygen reduction [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(5): 2532-2540.
- [86] Wang X, Li Y, Zhu H, et al. Optimized porous nanostructure of carbon fibers enabling excellent stability of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 69: 953-960.
- [87] Yan W, Sun P, Luo C, et al. PtCo-based nanocatalyst for oxygen reduction reaction: Recent highlights on synthesis strategy and catalytic mechanism [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 53: 101-123.
- [88] Yin Y-C, Shi Y, Sun Y-B, et al. Selective Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide from Oxygen Reduction on Atomically Dispersed Platinum [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(10): 10843-10848.
- [89] Li X, He Y, Cheng S, et al. Atomic Structure Evolution of Pt–Co Binary Catalysts: Single Metal Sites versus Intermetallic Nanocrystals [J]. 2021, 33(48): 2106371.
- [90] Hu S, Goenaga G, Melton C, et al. PtCo/CoO<sub>x</sub> nanocomposites: Bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions synthesized via tandem laser ablation synthesis in solution-galvanic replacement reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 286-296.
- [91] Shuai C, He C, Peng S, et al. Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism [J]. 2021, 23(4): 2001098.
- [92] Eledath A N, Edathiparambil Poulouse A, Muthukrishnan A. Synthesis of Few-Layer Graphene by Ball-Milling for Oxygen Reduction: Kinetics and Mechanistic Insights [J]. *ACS Applied Engineering Materials*, 2023, 1(8): 2304-2314.
- [93] Liang J, Liu Q, Li T, et al. Magnetron sputtering enabled sustainable synthesis of nanomaterials for energy electrocatalysis [J]. 2021, 23(8): 2834-2867.

- [94] Stracensky T, Jiao L, Sun Q, et al. Bypassing Formation of Oxide Intermediate via Chemical Vapor Deposition for the Synthesis of an Mn-N-C Catalyst with Improved ORR Activity [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(22): 14782-14791.
- [95] Liang Y, Zhao B, Wang J, et al. Enhanced performance of Pt-based diesel oxidation catalyst via defective MnOx: The role of Pt/MnOx interface [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 521: 112198.
- [96] Oliveira A S, Baeza J A, Calvo L, et al. Aqueous phase reforming of starch wastewater over Pt and Pt-based bimetallic catalysts for green hydrogen production [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141770.
- [97] Feng G, Ning F, Pan Y, et al. Engineering Structurally Ordered High-Entropy Intermetallic Nanoparticles with High-Activity Facets for Oxygen Reduction in Practical Fuel Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(20): 11140-11150.
- [98] Feng X, Zhou Z, Zhang H-J, et al. Pt-Based Ternary Alloy on Nanohoneycomb Nitrogen-Doped Carbon Support for Highly Active and Stable Oxygen Reduction Reaction [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8, 5775-5783.
- [99] Zheng X, Wang Z, Zhou Q, et al. Precision tuning of highly efficient Pt-based ternary alloys on nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for methanol oxidation reaction [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 88: 242-251.
- [100] Zhao X, Cheng H, Chen X, et al. Multiple Metal–Nitrogen Bonds Synergistically Boosting the Activity and Durability of High-Entropy Alloy Electrocatalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(5): 3010-3022.
- [101] Wang T, Yu Y, Jiang X, et al. Hierarchical-Porous Hollow Nitrogen-Doped Carbon-Supported Pt Alloy Catalysts with a Controllable Triheterointerface for Methanol Electrooxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(2): 3514-3530.
- [102] Chen J, Qian G, Chu B, et al. Tuning d-band center of Pt by PtCo-PtSn heterostructure for enhanced oxygen reduction reaction performance [J]. 2022, 18(12): 2106773.
- [103] Liu X, Liang J, Li Q J C J o C. Design principle and synthetic approach of intermetallic Pt-M alloy oxygen reduction catalysts for fuel cells [J]. 2023, 45: 17-26.
- [104] Yuan H, Zhou X, Ling H, et al. Numerical simulation of cavity evolution and motion characteristics of double hollow cylinders in oblique water entry [J]. 2025, 324: 120695.
- [105] Yoon H-J, Atsbha T A, Yoon T, et al. Sustainable and feasible carbon capture and utilization pathways towards net-zero [J]. 2025, 211: 115331.

- [106] Ma R, Bu S. Evaluation and mitigation of carbon emissions in energy industry [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 212: 115329.
- [107] Freund R, Zaremba O, Arnauts G, et al. The Current Status of MOF and COF Applications [J]. 2021, 60(45): 23975-4001.
- [108] Qahtan T F, Alade I O, Rahaman M S, et al. Trends in metal-air battery research: Clusters, and future directions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1022: 179617.
- [109] Qin S-G, Liu J, Chen Z-Y, et al. Highly active and extremely stable L<sub>10</sub>-PtCoMn ternary intermetallic nanocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 349: 123832.
- [110] Che Ramli Z A, Pasupuleti J, Nik Zaiman N F H, et al. Evaluating electrocatalytic activities of Pt, Pd, Au and Ag-based catalyst on PEMFC performance: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 104: 463-486.
- [111] Zhang Z, Fang D, Li L, et al. High-performance intermetallic Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalyst for the oxygen reduction reaction synthesized by pre-lithiation method [J]. 2025, 90: e202400626.
- [112] Yang Y, Bai M, Zhou Z, et al. Numerical simulation for non-uniform PtCo catalyst degradation under different coolant conditions and its effect on PEMFC performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 64: 965-980.
- [113] Sun N, Xiang L, Zhuge B, et al. Atomically incorporating Ni into mesoporous CeO<sub>2</sub> matrix via synchronous spray-pyrolysis as efficient noble-metal-free catalyst for low-temperature CO oxidation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62: 782-791.
- [114] Pan S, Wen Q, Dan X, et al. Enhanced Triple-Phase Interface in PEMFC by Proton Conductor Absorption on the Pt Catalyst [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(2): 763-772.
- [115] Shapovalov S S, Mayorova N A, Modestov A D, et al. Pt-Mo/C, Pt-Fe/C and Pt-Mo-Sn/C Nanocatalysts Derived from Cluster Compounds for Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. 2022, 12(3): 255.
- [116] Zhao X, Hui B, Chen X, et al. ORR properties of PtM (M = Fe and Ni) ordered alloys with the effect of small molecules of cyanamide [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 663: 160183.
- [117] Lee J E, Jeon K-J, Show P L, et al. Mini review on H<sub>2</sub> production from electrochemical water splitting according to special nanostructured morphology of electrocatalysts [J]. *Fuel*, 2022, 308: 122048.

- [118] Oezaslan M, Hasché F, Strasser P. Oxygen electroreduction on PtCo<sub>3</sub>, PtCo and Pt<sub>3</sub>Co alloy nanoparticles for alkaline and acidic PEM fuel cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159: 394-405.
- [119] Zhang M, Zhou T, Bukhvalov D, et al. Metal-support interaction promoted multifunctional electrocatalysis on PtCo/NC with ultralow Pt loading for oxygen reduction reaction and zinc-air battery [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 337: 122976.
- [120] Di S, Guo C, Dai Y, et al. Nitrogen-Doped Porous Carbon-Supported PtCo Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction Prepared by a Dual-Template Method [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(3): 1639-1649.

## 攻读学位期间的研究成果

### 论文:

1. **Chen K**, Ding SL, Xie CS, Sun N. Insights into the synergistic catalytic mechanism on PtCo alloy as an efficient ORR catalyst. (In preparation).

### 专利:

2. 孙娜、**陈凯**、丁守岭、解春山, “一种 PtM/C 氧还原催化剂的制备方法及应用”, 申请中, 发明.
3. 孙娜、**陈凯**、诸葛炳森, “一种质子交换膜单电池的膜电极喷涂设备”, 授权, 2023.06.30, 实用新型, 授权号: CN219273471U
4. 孙娜、诸葛炳森、**陈凯**, “一种膜电极组件生产设备及膜电极组件”, 授权, 2023.12.19, 实用新型, 授权号: CN220195249U
5. 孙娜、诸葛炳森、**陈凯**、丁守岭、解春山, “一种作为 CO 氧化催化剂掺杂型非贵金属化合物及制备方法”, 实审, 2024.03.26, 发明, 申请号: CN202311808142.6

## 致 谢

时光荏苒，岁月如梭。校园生活已开始向我挥手，在安徽工程大学的3年时光，收获颇丰。学习理论知识的同时，体会了实验过程的趣味性。所谓外行看热闹，内行看门道。实验的起步阶段一般入手困难，一方面，对实验仪器的操作熟练度；另一方面，在于专业文献辅助实验的可行性推断。二者作用起来才能推动课题的快速进展。所以，实验的真谛在于：胜不骄，败不馁。这也是指引我今后工作的重要基石。

在此，诚挚感谢三年以来给予我帮助的老师、同学、朋友们。我的导师：孙娜老师，从论文的选题、研究方向的确定，到研究方法的指导，再到论文的修改与完善，导师始终以严谨的学术态度、渊博的学识和耐心的指导陪伴着我。在论文的撰写过程中，孙老师耐心指导每一处细节，细致入微的提出宝贵的修改意见。孙老师不仅在科研上给予了我极大的帮助，更以高尚的师德和人格魅力深深影响了我，教会了我如何做人、如何做事。诚恳的对老师说一句：您辛苦了。同时，还要感谢蒯龙老师、石志盛老师、宋贤丽老师等，在学术方面，提供珍贵的理论和实践财富，毫无保留地知识和经验传授给我，让我在学术科研路上不断进步。同时，还要感谢我的同学吴祥、武延飞，在日常生活中给予我细致的关心和真挚的支持；师弟丁守岭、解春山。在科研过程中，大家互相帮助、共同进步，形成了良好的学习氛围。每当我遇到难题时，大家总是愿意伸出援手，与我一起探讨解决方案。这段共同奋斗的时光将成为我人生中宝贵的回忆。

最后，还要感谢我的父母。在我攻读硕士学位的这段时间里，家人是我最坚强的后盾。无论是精神上的鼓励，还是生活上的支持，他们都给予了我无微不至的关怀。每当我感到压力巨大时，家人的理解和鼓励总能让我重新振作，继续前行。正是有了他们的支持，我才能心无旁骛地投入到学习和科研中，顺利完成学业。