

学校编码: 10384
学号: 20520141151622

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

负载型 PtM 合金电催化剂的相和表面组成调控

Engineering phase and surface composition of supported
PtM alloy electrocatalysts

张宗成

指导教师姓名: 姜艳霞 教授
孙世刚 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: 杜荣归教授

评 阅 人: 夏兴华教授

蔡文斌教授

2017 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Engineering phase and surface composition of
supported PtM alloy electrocatalysts**



**A Dissertation Submitted to the Graduate School of
Xiamen University for the Degree of
Master of Science**

By

Zong-cheng Zhang

This work was carried out under the supervision of

Prof. Yan-xia Jiang

and Prof. Shi-gang Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

May, 2017

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 燃料电池简介	1
1.2 燃料电池 Pt 基催化剂的发展现状	2
1.3 基于表面偏析现象的 PtM 合金表面组成调控.....	8
1.4 反应条件下催化剂的表面重构与耐久性研究	14
1.5 本文的研究内容和研究思路	18
参考文献	19
第二章 实验及方法	28
2.1 实验药品	28
2.2 实验仪器	29
2.3 物理表征	30
2.3.1 XRD 和 XPS 表征.....	30
2.3.2 SEM、TEM 和 HRTEM 表征	31
2.3.3 氮气等温吸脱附曲线 BET 表征	33
2.3.4 电感耦合等离子体原子发射光谱 ICP-OES 测定	34
2.4 电化学表征	34
2.4.1 电极制备.....	34
2.4.2 循环伏安表征.....	36
2.4.3 CO 溶出曲线测试.....	36

2.4.4 RDE 测试.....	37
2.4.5 电化学原位红外测试.....	37
参考文献	39
第三章 Pt₃Co/PC 的表面组成调控及抗 CO 毒化性能研究.....	40
3.1 控制热处理程序法	41
3.1.1 超高比表面石墨化多孔碳的制备与表征.....	41
3.1.2 不同热处理程序下制备 Pt ₃ Co/PC	42
3.2 吸附物诱导法	48
3.2.1 退火时间对 Pt ₃ Co/PC 粒径的影响	48
3.2.2 Pt ₃ Co/PC 的相和表面组成调控	50
3.2.3 不同表面组成 Pt ₃ Co/PC 模型催化剂的结构表征	51
3.3 不同表面组成 Pt ₃ Co/PC 模型催化剂的抗 CO 毒化性能研究.....	60
3.3.1 CO 溶出曲线测试	60
3.3.2 H ₂ (CO)氧化实验	62
3.4 原位红外光谱研究 Pt ₃ Co/PC 模型催化剂抗 CO 毒化性能促进机制	67
3.5 本章小结	75
参考文献	76
第四章 反应条件下 PtM (M=Co, Ni) 的表面重构研究与多孔 MoC_xN_y 载体的制备	81
4.1 PtNi _x /PC 在 ORR 加速腐蚀实验中的表面重构.....	81
4.1.1 控制热处理程序法制备 PtNi _x /PC.....	81
4.1.2 PtNi _x /PC 的 ORR 活性与稳定性测试.....	86

4.2 Pt ₃ Co/PC(Intermetallic)酸性介质中的乙醇氧化	89
4.3 Pt ₃ Co/PC (Pt-increased)的电化学逆偏析	91
4.4 多孔 MoC _x N _y 载体的制备	94
4.4.1 前驱体选择.....	94
4.4.2 硬模版法制备多孔 MoC _x N _y 载体	96
4.5 本章小结	98
参考文献	99
结论与展望	104
作者攻读硕士期间发表与交流的论文	107
致谢	109

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Chinese abstract	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of fuel cell	1
1.2 Development of Pt based catalysts for fuel cell	2
1.3 Tuning surface composition of PtM alloy based on surface segregation	8
1.4 Study on surface reconstruction and durability of catalysts under reaction conditions	14
1.5 Research contents and ideas of this thesis	18
Reference	19
Chapter 2 Experimental apparatus and method	28
2.1 Reagents	28
2.2 Instrument	29
2.3 Physcial characterization	30
2.3.1 XRD and XPS characterization	30
2.3.2 SEM, TEM and HRTEM characterization.....	31
2.3.3 Nitrogen isothermal desorption curve characterization	33
2.3.4 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry ICP-OES	34
2.4 Electrochemistry characterization	34
2.4.1 Electrode preparation	34

2.4.2 Cyclic voltammetry characterization	36
2.4.3 CO stripping characterization	36
2.4.4 RDE characterization	37
2.4.5 In situ FTIR reflection spectroscopy.....	37
Reference	39
Chapter 3 Engineering the surface composition and researching the CO tolerance of Pt₃Co/PC catalysts	40
3.1 Control heat treatment procedure method.....	41
3.1.1 Preparation and characterization of porous carbon with high specific surface area.....	41
3.1.2 Preparation Pt ₃ Co/PC under different heat treatment procedures	42
3.2 Adsorbate-driven segregation method	48
3.2.1 Effect of annealing time on the particle size of Pt ₃ Co/PC catalysts.....	48
3.2.2 Engineering the phase and surface composition Pt ₃ Co/PC catalysts.....	50
3.2.3 Structural characterization of Pt ₃ Co/PC catalysts with different surface composition	51
3.3 Researching the CO tolerance of Pt₃Co/PC model catalysts	60
3.3.1 CO stripping curve characterization	60
3.3.2 H ₂ (CO) oxidation reaction experiment	62
3.4 Study on the mechanism about boosting the CO tolerance by in-situ FTIR	67

3.5 Summary	75
Reference	76
Chapter 4 Surface reconstruction of PtM (M=Co, Ni) under reaction conditions and preparation of porous MoC_xN_y supports	81
4.1 Surface reconstruction of PtNi_x/PC in ORR accelerated corrosion experiment	81
4.1.1 Preparation of PtNi _x /PC	81
4.1.2 ORR activity and stability test of PtNi _x /PC	86
4.2 Electro-oxidation of ethanol in acidic medium on Pt₃Co/PC (Intermetallic) catalysts	89
4.3 Electrochemistry segregation on Pt₃Co/PC (Pt-increased) catalysts	91
4.4 Preparation of porous MoC_xN_y supports	94
4.4.1 Precursors selection	94
4.4.2 Preparation of porous MoC _x N _y supports by hard template method.....	96
4.5 Summary	98
Reference	99
Conclusion and outlook	104
Publication list during M.S. study	107
Acknowledgements	109

摘要

质子交换膜燃料电池（PEMFC）具有能量转化效率高、环境友好、以及轻巧便捷等优点，被认为是未来交通工具和电子产品等最主要的供能电源之一。目前制约 PEMFC 发展的瓶颈问题主要有阳极重整氢中 CO 的毒化问题以及阴极非贵金属溶解带来的氧还原活性和稳定性较差的问题。本文致力于总结能够实际应用于 PEMFC 的负载型 Pt 基合金催化剂（PtM）的构效规律，为设计制备高性能 PtM 催化剂提供理论指导。本文的研究内容及结果如下：

（1）吸附物诱导法调控制备不同相和表面组成的 Pt₃Co/PC 模型催化剂。

以超高比表面积的多孔碳 PC 作为强限域效应的载体，在不同的气氛（空气、Ar 和 H₂/N₂）条件下退火处理，成功制备了三种体相组成 Pt 和 Co 的原子比皆为 3:1，而表面组成分别为 PtCo_{0.41}（Co-increased）、Pt₃Co（Intermetallic）和 Pt_{4.39}Co（Pt-increased）的 Pt₃Co/PC 模型催化剂。通过原子级分辨的 HAADF-STEM、XRD、XPS 和电化学方法表征了 Pt₃Co/PC 的相和表面组成以及因相和表面组成改变带来的电子效应和亲氧效应的差异。其电子效应的大小顺序为 Pt-increased > Intermetallic > Co-increased。亲氧效应的大小顺序为 Pt-increased < Intermetallic < Co-increased。

（2）从分子层面探讨电子效应和亲氧效应促进 CO_{ad} 氧化的本质原因。

探究了不同表面组成 Pt₃Co/PC 催化剂的抗 CO 毒化性能，建立了 Pt₃Co/PC 催化剂表面组成和抗 CO 毒化能力之间的联系：Co-increased 展现出最高的抗 CO 毒化能力，Intermetallic 次之，Pt-increased 催化剂最差。采用电化学原位红外光谱从分子水平深入探讨了电子效应和亲氧效应促进吸附态 CO（CO_{ad}）氧化的本质原因。研究发现：在促进 CO_{ad} 氧化过程中，电子效应的作用是降低 CO 的吸附强度并且促进中间物种 COOH_{ad} 的生成；亲氧效应的作用是能够促进中间物种 COOH_{ad} 进一步氧化为最终产物。

（3）PtM/PC（M = Co, Ni）合金催化剂在反应条件下的表面重构现象。

使用 CV、CO stripping 和 RDE 等技术手段研究了 PtM（M = Co, Ni）催化

剂在实际反应条件（ORR 和乙醇氧化）下表面结构的变化，以及表面结构改变后对催化剂稳定性的影响。结果表明：在酸性条件下，PtM/PC（M=Co, Ni）合金催化剂中 M 元素的溶解分两步完成。首先，表面的非贵金属 M 会被迅速溶解形成表面富 Pt 的合金催化剂。然后，表面富 Pt 的合金催化剂在实际的氧化性反应介质中仍然存在非贵金属往外表面偏析的现象，持续偏析到表面的非贵金属被迅速溶解将降低催化剂的反应活性。

（4）合成双功能 MoC_xN_y 载体的实验设想。

为解决非贵金属 M 溶解的问题，本文最后提出了合成双功能 MoC_xN_y 载体的实验设想，即：将非贵金属元素以稳定的化合物载体形式存在，让载体对 Pt 纳米粒子起到协同作用，保证催化活性的同时提高稳定性。本文使用 SBA-15 为模板成功制备了比表面积大、孔径均一的多孔 MoC_xN_y 载体，有望成为能够协同 Pt 纳米粒子提高电催化反应活性与稳定性的新型双功能载体。

关键词： PEMFC；合金催化剂；表面偏析；抗 CO 毒化

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库