

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520131151616

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Pt 基阳极电催化剂的结构调控及其电催化性能研究

Structural Regulation of Pt-Based Anode Catalysts and their
Electrocatalytical Performance

瞿希铭

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: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Structural Regulation of Pt-Based Anode Catalysts and their Electrocatalytical Performance



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

By

Ximing Qu

This work was carried out under the supervision of

Pro. Yanxia Jiang

Pro. Shigang Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

May, 2016

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,该学位论文为孙世刚课题(组)的研究成果,获得孙世刚课题(组)经费或实验室的资助,在孙世刚实验室完成。(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

摘要

铂基催化剂是燃料电池和石油化工等领域广泛应用的催化剂。由于铂的资源匮乏、储量有限、价格昂贵，因此如何提高铂基催化剂的催化活性和稳定性，减少在使用过程中的损失，提高其利用效率是相关应用领域一直持续研究的重要课题。铂基材料在燃料电池电催化反应过程中具有过电位高，易毒化，选择性差，易于团聚等缺陷。而研究表明铂基催化剂的活性与其粒径尺寸、分散性、表面结构和电子结构密切相关。本论文旨在提高铂基材料的活性与抗毒化能力，从合金化效应，载体效应，形貌调控等方面，充分发挥铂和其他金属间以及金属氧化物载体之间的协同作用，改善催化剂表面特性从而制备出高性能的燃料电池阳极催化剂。主要研究工作包括以下两个部分：

(1) 通过水热法合成了形貌均一的 CeO_2 纳米棒 ($\text{CeO}_2\text{-r}$) 和 CeO_2 纳米粒子 ($\text{CeO}_2\text{-p}$)。通过TEM表征发现合成的 $\text{CeO}_2\text{-r}$ 主要是由 (110) 和 (100) 晶面围成的，而 $\text{CeO}_2\text{-p}$ 主要是由 (111) 晶面围成的。通过乙二醇还原法液相合成了粒径约为 3 nm 的Pt纳米粒子并将其负载于 CeO_2 上，制备出负载型催化剂。通过 XPS 表征并与 Pt 纳米粒子对比，发现 CeO_2 的加入使得Pt表面的电子结构发生了改变，即 Pt 4f 的结合能正移，且在 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-r}$ 和 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-p}$ 中，Pt-O物种的比例分别增大到了 52% 和 50%。这主要归因于催化剂中 Pt-O-Ce 键的存在。0.5 M H_2SO_4 中的电化学循环伏安曲线可观察到 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-r}$ 和 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-p}$ 的 H 溢流效应，这是由于在循环伏安过程中， H^+ 由 Pt 表面向 CeO_2 表面发生二次转移造成的，说明了合成的催化剂中 Pt 均匀的分散在 CeO_2 上。电化学性能测试表明，合成的 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-r}$ 和 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-p}$ 对于甲醇电氧化均表现出较高的活性。其中 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-r}$ 的峰电流密度达到 7.5 mA cm^{-2} ，分别是 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-p}$ 和 Pt/C-JM 的 1.6 倍和 10 倍。电化学原位红外光谱研究表明， CeO_2 对于 Pt 甲醇电催化的促进作用主要表现为在低电位下显著地提高 CO_2 的生成速率，这可能来源于甲醇氧化中间体的提前氧化。 $\text{CeO}_2\text{-r}$ 对于 $\text{CeO}_2\text{-p}$ 体现出更加明显的助催化效果，这主要是由 $\text{CeO}_2\text{-r}$ 具有更大的表面能，在反应过程中能够提供更多的含氧物种。

(2) 采用液相法一步合成了 PtPb 双金属纳米枝晶 (PtPb SND) 催化剂。通过 XRD 和 TEM 表征发现合成的纳米枝晶中 Pt 与 Pb 主要以合金的方式存在。选区电子衍射表征的结果显示, 发现合成的 PtPb SND 具有独特的单晶结构。通过 EDS、ICP-AES 和 XPS 对 PtPb SND 的体相和近表面的元素组成进行表征, 发现在 PtPb SND 中 Pb 更倾向于向表面富集。通过控制反应时间, 跟踪催化剂的元素组成的变化, 调控不同表面活性剂的添加量等一系列的条件控制实验。发现 PtPb SND 中, Pb 原子是通过欠电位沉积的形式与 Pt 形成合金。整个枝晶结构的形成则是遵循刻蚀/还原机理, 是 Pb 欠电位沉积, 氧化刻蚀和卤素阴离子吸附三者的共同作用下的结果。PtPb SND 对于甲酸电氧化表现出了优异的电催化性能以及良好的稳定性。其在 0.1 V 的低电位下, 质量活性依然可以达到 2.7 A mg^{-1} , 分别是 Pd 黑的 4.4 倍, 商业 Pt/C-JM 的 38 倍。这主要是 PtPb SND 特有的高比表面和多孔道特性, 以及 Pb 原子掺杂引起的第三体效应的导致的结果。通过研究 HCOOH 电催化过程的原位红外光谱, 发现在 PtPb SND 上, 整个电催化反应过程中完全观察不到毒化中间体 CO 峰的存在。说明 PtPb SND 可有效的减少甲酸通过毒性中间体途径电氧化生成 CO, 使其更多的是通过直接途径生成 CO_2 , 从而极大程度的释放了纳米粒子表面的活性位点, 使催化剂在处于较低的电位时也能表现出极高的反应活性。

关键词: 电催化; Pt; 二氧化铈; PtPb; 原位红外光谱

Abstract

Platinum-based catalysts are widely used in the field of fuel cell, petrochemical industry and other important areas. Being limited by the shortage of stock and high price, it is always very necessary to improve the activity, stability and utilization efficiency of Pt-based catalysts in related application fields. High overpotential, surface poisoning, low selectivity and agglomeration were main shortcomings of Pt-based catalysts used as the anode of fuel cell. Previous studies have illustrated that the activity of catalysts is strongly correlated with the size, dispersion, surface and electronic structure. This work aims to improve the activity and anti-poisoning ability of Pt-based catalysts. By different strategies such as alloying, support effect, and shape-control, the synergistic effect between Pt and other metals/metal oxides is utilized sufficiently which promoted the activity of catalysts. Main research contents and corresponding results were listed below.

(1) Uniform CeO₂ nanorods (CeO₂-r) and CeO₂ nanoparticles (CeO₂-p) are synthesized by hydrothermal method. HRTEM images indicate that the synthesized CeO₂-r are covered by (100) and (110) facets which own higher surface energy compared to CeO₂-p with (111) facets. Uniform Pt nanoparticles are prepared by glycol reduction and combined with CeO₂ as catalysts (indexed as Pt/CeO₂-r & Pt/CeO₂-p) for methanol electrooxidation. According to the characterization of XPS, the binding energy of Pt 4f shift positively and the content of Pt-O species increased to 52% and 49% in Pt/CeO₂-r and Pt/CeO₂-p respectively, illustrating the existence of Pt-O-Ce. Electrochemical characterizations further demonstrate the sufficient contact between Pt and CeO₂ by the observation of H spill-over effect. Pt/CeO₂-r shows excellent specific activity (peak current: 7.5 mA cm⁻²) towards the electrooxidation of methanol which is 1.6 and 10 times higher than Pt/CeO₂-p and commercial Pt/C-JM. By in-situ FTIR spectroscopic investigation, much higher CO₂ productivity is observed at low potential on Pt/CeO₂-r that implies strong anti-poisoning ability during methanol

electrooxidation. The significant improved electrocatalytical performance is attributed to the existence of CeO₂ nanorods with high energy surfaces.

(2) In addition to this, bimetallic PtPb single-crystalline nanodendrites (PtPb SND) are synthesized via a facile one-pot method. The alloying of Pt and Pb is evidenced by the characterization of XRD and TEM. By SAED, we observed the special single-crystalline structure of PtPb SND. The segregation of Pb atoms on the near surface of PtPb SND is demonstrated by EDS, ICP-AES and XPS results. By a series of controlled experiments, the morphology revolution of the dendritic structure is attributed to the combined result of Pb UPD, oxidative etching and specific absorption of halogen ions. Benefiting from the highly branched geometric construction and electronic structure influenced by the addition of Pb atoms, the as-prepared PtPb SND showed excellent activity and improved anti-poisoning ability for electrooxidation of formic acid. The massic activity at 0.1V (vs SCE) reaches to 2.7 A mg⁻¹ which is 4.4 times higher than Pd black and 38 times higher than Pt/C-JM. No adsorbed CO peak could be detected on PtPb SND even at relative low potentials by the characterization of in situ FTIR, illustrating that the indirect reaction pathway of HCOOH electrooxidation is severely inhibited which greatly releases the active site of catalysts.

Keywords: platinum; cerium oxide; nano-dendrites; in situ FTIR

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
目录.....	i
第一章 绪论	1
§ 1.1 质子交换膜燃料电池简介	1
§ 1.2 质子交换膜燃料电池的工作原理.....	2
§ 1.3 有机小分子的电催化研究.....	3
§ 1.3.1 甲醇电催化的研究进展	3
§ 1.3.2 甲酸电氧化的研究进展	6
§ 1.4 影响电催化剂性能的因素.....	9
§ 1.4.1 尺寸效应.....	9
§ 1.4.2 载体效应.....	9
§ 1.4.3 结构效应.....	13
§ 1.5 本论文的选题、研究思路和内容.....	17
参考文献	18
第二章 实验试剂、仪器和方法	26
§ 2.1 试剂与溶液.....	26
§ 2.2 物理性质表征.....	27
§ 2.2.1 扫描电子显微镜.....	27

§ 2.2.2 透射电子显微镜.....	27
§ 2.2.3 X-射线粉末晶体衍射 (XRD)	28
§ 2.2.4 X-射线光电子能谱 (XPS)	29
§ 2.3 电化学体系.....	29
§ 2.3.1 电极.....	29
§ 2.3.2 电化学实验.....	29
§ 2.3.3 实验方法.....	30
§ 2.4 电化学原位反射红外光谱 (in situ FTIR) 实验	30
§ 2.4.1 红外反射电解池.....	30
§ 2.4.2 红外光谱仪器.....	31
§ 2.4.3 原位 FTIR 反射光谱	31
第三章 高表面能 CeO₂ 纳米棒负载 Pt 纳米粒子及其对甲醇电催化氧化性能的研究	34
§ 3.1 CeO ₂ 纳米棒和纳米颗粒负载 Pt 纳米粒子催化剂的制备	35
§ 3.1.1 CeO ₂ 载体的制备	35
§ 3.1.2 CeO ₂ 载体负载 Pt 纳米粒子催化剂的制备.....	35
§ 3.2 催化剂的物理表征.....	36
§ 3.3 催化剂的电化学表征.....	42
§ 3.4 催化剂对甲醇的电化学原位红外光谱研究.....	48
§ 3.5 本章小结.....	51
参考文献	52
第四章 单晶 PtPb 纳米枝晶的制备及对甲酸电催化性能研究.....	55
§ 4.1 PtPb 纳米枝晶催化剂的制备	56

§ 4.2 催化剂的物理表征.....	57
§4.3 PtPb SND 的形成机理研究	63
§4.4 PtPb SND 的电化学表征.....	71
§4.5 催化剂的电化学原位红外光谱研究.....	74
§4.6 本章小结.....	77
参考文献	78
结论与展望	82
作者攻读硕士期间发表与交流的论文	85
致谢.....	86

厦门大学博硕士论文摘要库

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库