

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20620131151479

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

微波辅助合成直接甲醇燃料电池阳极催化  
剂及电催化性能研究

Study on Microwave-assisted Preparation and  
Electrocatalytic Performance of Anode Catalyst for Direct  
Methanol Fuel Cell

胡聿明

指导教师姓名: 朱爱梅 副教授

企业导师姓名: 张新波 高工

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2016 年 月



## 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

## 摘要

直接甲醇燃料电池由于其低毒、高能量密度、环境可持续性、高能量转换效率和结构紧凑等优点受到了大量的关注。然而较低的催化性能和高成本是限制直接甲醇燃料电池商业化应用的主要挑战。因此迫切需要制备出催化活性高、成本较低的催化剂来顺应直接甲醇燃料电池的发展趋势。

为了提高催化剂性能、降低催化剂成本，本文制备了 PtRu/C 核壳催化剂、双壳层 PtRu/TiO<sub>2</sub> 催化剂和 H-PtRu 催化剂。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDX)、透射电子显微镜 (TEM) 以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 来研究催化剂的形貌、结构和组分。利用循环伏安法和计时电流法来测试催化剂的甲醇氧化电化学性能。主要研究结果包括以下几个方面：

(1) 采用一个简单有效的方法制备了 PtRu/C 核壳催化剂。首先通过微波辅助法制备 Ru 纳米粒子，然后通过原位还原法在 Ru 纳米颗粒表面生成 Pt，最终形成 PtRu 核壳结构。TEM 结果表明所合成的 PtRu/C 催化剂的纳米粒子具有粒径小和粒径分布窄的特点。电化学测试表明所制备的 PtRu/C 与商用的 Pt/C (JM) 和 PtRu/C (JM) 相比，拥有更低的启动电势和电流衰减速率。

(2) 采用简单的合成路径制备了具有双壳层结构的 PtRu/TiO<sub>2</sub> 催化剂。首先通过静电相互作用合成 Ru/TiO<sub>2</sub>，然后用抗坏血酸作为还原剂在 Ru/TiO<sub>2</sub> 表面原位还原 Pt 前驱体。电化学测试表明与 Pt/TiO<sub>2</sub>、Pt/C (JM) 和 PtRu/C (JM) 催化剂相比，PtRu/TiO<sub>2</sub> 对甲醇的电氧化反应显示出了更好的电催化性能；并且在碱性条件下拥有比在酸性条件下更高的甲醇氧化活性。

(3) 在双壳层 PtRu/TiO<sub>2</sub> 催化剂制备的基础上，以 TiO<sub>2</sub> 为模板制备了多孔 H-PtRu 催化剂。通过改变 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液的量可以有效地调节 Pt 纳米粒子的量并控制其 Pt 壳层的完整度。结果显示 H-PtRu 催化剂对甲醇的电氧化活性约为商用 Pt/C (JM) 的 2.5 倍，并且其电化学稳定性随着 Ru 含量的上升而提高。此外，根据稳定性测试发现 H-PtRu 与商用 Pt/C (JM) 和 PtRu/C (JM) 相比，展现了对甲醇氧化更好的电催化性能。

**关键词：** 燃料电池； 甲醇电氧化； PtRu 双金属； 催化剂； 微波辅助

## Abstract

Direct methanol fuel cell (DMFC) has attracted many interests due to its low toxicity, high energy density, environmental sustainability, high energy-conversion efficiency and compact system. However, the insufficient catalytic performance and high cost issues are the main challenges that hinder the commercial application of DMFC. Thus, developing new catalysts to improve the catalytic activity and reduce the cost is an urgent need for the development of DMFC.

In order to improve the catalytic performance and lower the cost of catalyst, PtRu/C core-shell, double-shell PtRu/TiO<sub>2</sub> and H-PtRu catalysts were prepared in this dissertation. The morphology, structure and composition of as-prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive analysis of X-ray (EDX), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performance was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The main conclusions are presented as follows:

(1) PtRu/C core-shell catalyst was prepared by a facile and efficient method, in which the Ru nanoparticles were prepared with microwave-assisted method followed by in-situ reduction of Pt on Ru nanoparticles forming the PtRu core-shell structure. The TEM results show that the synthesized PtRu/C catalysts have small particle size and narrow size distribution. And the electrochemical results show that the as-prepared PtRu/C catalysts have lower onset-potential and decay rate of current compared with the Pt/C (JM) and PtRu/C (JM) catalyst.

(2) A facile synthetic route was employed to prepare double-shell PtRu/TiO<sub>2</sub> catalyst successfully, in which Ru precursor was reduced by microwave and Pt precursor was in-situ reduced on Ru/TiO<sub>2</sub> using L-ascorbic acid as the reductant. Cyclic voltammetry and chronoamperometry demonstrate the enhancement of electrocatalytic performance towards the methanol electrooxidation of PtRu/TiO<sub>2</sub> in comparison with Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/C

(JM) and PtRu/C (JM). Furthermore, the activity for methanol oxidation reaction (MOR) is much higher in alkaline media than that in acidic media.

(3) Based on the preparation of double-shell PtRu/TiO<sub>2</sub> catalyst, porous H-PtRu catalysts were prepared with TiO<sub>2</sub> as template. The quantity of Pt NPs is easily tailored to control the integrity of Pt shell through varying the amount of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> solution. Results show that the catalytic activity of H-PtRu toward methanol oxidation reaction (MOR) is ~2.5 times higher than that of Pt/C (JM), and the electrocatalytic stability improves with the increase of Ru content. Furthermore, H-PtRu exhibits better electrocatalytic performance for methanol oxidation compared to Pt/C (JM) and PtRu/C (JM).

**Key words :** Fuel cells; Methanol electrooxidation; PtRu bimetallic; Catalyst; Microwave-assisted

# 目 录

第一章 文献综述 .....	1
1.1 直接甲醇燃料电池.....	1
1.1.1 DMFC 的工作原理 .....	2
1.1.2 DMFC 的优势和面临的挑战 .....	3
1.2 DMFC 阳极催化剂的研究 .....	4
1.2.1 阳极催化剂有效催化元素的研究.....	4
1.2.2 Pt 对甲醇氧化的催化机理 .....	6
1.3 催化剂性能的研究及其影响因素.....	8
1.3.1 催化剂载体.....	8
1.3.2 催化剂合成方法.....	10
1.3.3 新型催化剂结构及制备方法.....	11
1.4 课题的提出.....	14
第二章 实验材料和表征方法 .....	16
2.1 实验材料.....	16
2.2 实验仪器.....	16
2.3 表征及测试.....	17
2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) .....	17
2.3.2 透射电子显微镜 (TEM, HR-TEM) .....	17
2.3.3 X-射线衍射 (XRD) .....	18
2.3.4 能谱分析 (EDX) .....	18
2.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS).....	18
2.3.6 工作电极的制备.....	18
2.3.7 循环伏安法 (CV) 和计时安培法 (CA).....	19
第三章 PtRu/C 核壳催化剂的制备及电化学性能研究 .....	20
3.1 引言.....	20
3.2 PtRu/C 催化剂的制备 .....	20
3.3 结果与讨论.....	21
3.3.1 PtRu/C 催化剂的表征.....	21

3.3.2 PtRu/C 催化剂的电化学性能研究.....	25
3.4 小结.....	27
<b>第四章 双壳层 PtRu/TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及电化学性能研究 .....</b>	<b>28</b>
4.1 引言.....	28
4.2 双壳层 PtRu/TiO <sub>2</sub> 催化剂的制备 .....	29
4.2.1 功能化的二氧化钛微球的制备.....	29
4.2.2 单壳层 Ru/TiO <sub>2</sub> 微球的制备 .....	29
4.2.3 双壳层 PtRu/TiO <sub>2</sub> 微球的制备 .....	29
4.3 结果与讨论.....	30
4.3.1 双壳层 PtRu/TiO <sub>2</sub> 微球的形貌分析 .....	30
4.3.2 双壳层 PtRu/TiO <sub>2</sub> 微球的谱图分析 .....	33
4.3.3 双壳层 PtRu/TiO <sub>2</sub> 催化剂的电化学性能研究 .....	36
4.4 小结.....	40
<b>第五章 多孔 H-PtRu 催化剂的制备及电化学性能研究.....</b>	<b>42</b>
5.1 引言.....	42
5.2 多孔 H- PtRu 微球的制备 .....	42
5.3 结果与讨论.....	43
5.3.1 多孔 H-PtRu 微球的表征 .....	43
5.3.2 不同 Pt/Ru 原子比的 H-PtRu 的表征 .....	44
5.3.3 多孔 H-PtRu 催化剂的电化学性能研究 .....	49
5.4 小结.....	51
<b>第六章 结论 .....</b>	<b>53</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>55</b>
<b>攻读硕士期间发表论文情况 .....</b>	<b>67</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>68</b>



# Table of Contents

<b>Chapter 1 Literature Review</b> .....	1
1.1 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) .....	1
1.1.1 Principle of DMFC.....	2
1.1.2 Advantage and challenges of DMFC .....	3
1.2 Study of anode catalyts of DMFC .....	4
1.2.1 Study of effective catalytic elements of anode catalyst .....	4
1.2.2 Mechanism of Pt catalyst for methanol oxidation .....	6
1.3 Study of catalytic performance with its affecting factors .....	8
1.3.1 Catalyst supports .....	8
1.3.2 Preparation method of catalyst.....	10
1.3.3 New catalyst structure with their preparation methods.....	11
1.4 Proposed research objective.....	14
<b>Chapter 2 Experiment and characterization</b> .....	16
2.1 Experimental materials .....	16
2.2 Experimental equipments.....	16
2.3 Characterizations and measurements .....	17
2.3.1 SEM .....	17
2.3.2 TEM, HR-TEM.....	17
2.3.3 XRD .....	18
2.3.4 EDX .....	18
2.3.5 XPS .....	18
2.3.6 Preparation of working electrode.....	18
2.3.7 CV and CA tests .....	19
<b>Chapter 3 Preparation and electrochemical characterization of PtRu/C core-shell catalyst</b> .....	20
3.1 Introduction.....	20
3.2 Preparation of PtRu/C catalyst.....	20
3.3 Results and discussion .....	21
3.3.1 Characterization of PtRu/C .....	21
3.3.2 Electrochemical characterizations of PtRu/C catalyts.....	25

3.4 Conclusions.....	27
<b>Chapter 4 Preparation and electrochemical characterization of double-shell PtRu/TiO<sub>2</sub></b> .....	28
4.1 Introduction.....	28
4.2 Preparation of double-shell PtRu/TiO <sub>2</sub> .....	29
4.2.1 Preparation of functionalized TiO <sub>2</sub> precursor spheres .....	29
4.2.2 Preparation of single-shell Ru/TiO <sub>2</sub> spheres.....	29
4.2.3 Preparation of double-shell PtRu/TiO <sub>2</sub> .....	29
4.3 Results and discussion .....	30
4.3.1 The morphology analysis of double-shell PtRu/TiO <sub>2</sub> spheres.....	30
4.3.2 The spectrum analysis of double-shell PtRu/TiO <sub>2</sub> spheres.....	33
4.3.3 Electrochemical characterizations of PtRu/TiO <sub>2</sub> catalyst.....	36
4.4 Conclusions.....	40
<b>Chapter 5 Preparation and electrochemical characterization of porous H-PtRu catalyst</b> .....	42
5.1 Introduction.....	42
5.2 Preparation of porous H-PtRu spheres.....	42
5.3 Results and discussion .....	43
5.3.1 Characterization of porous H-PtRu spheres.....	43
5.3.2 Characterization of porous H-PtRu with different Pt/Ru ratio .....	44
5.3.3 Electrochemical characterizations of porous H-PtRu catalyst.....	49
5.4 Conclusions.....	51
<b>Chapter 6 Summary</b> .....	53
<b>References</b> .....	55
<b>List of publication</b> .....	67
<b>Acknowledgements</b> .....	68

## 第一章 文献综述

### 1.1 直接甲醇燃料电池

能源问题和环境问题是两个密不可分的话题。在社会经济高速发展的今天，由于能源短缺和滥用产生了一系列的影响社会稳步健康发展的弊端。目前作为化石燃料的煤和石油占了全部能量消耗的 80% 左右。但是由于其本身是不可再生的能源，能源利用率低（约为 35%），再加上又是能源消耗的主力军，如果今后不寻找可以替代的能源，人类社会将会面临生存和发展的重大问题。与此同时，伴随着化石燃料的使用和燃烧会产生大量的废渣、废气等严重危害环境质量的污染物，对人类社会和自然生态产生重大的不良影响，如雾霾的频繁发生，日趋严重的温室效应等。为了解决这些问题，必须从源头出发，最佳的途径就是寻找能够实现可持续发展的绿色能源。

燃料电池是一种将燃料（比如氢气、甲醇等）通过电化学反应将其中的化学能转化为电能的装置。作为一类高效、安全、环境友好的发电装置，它的一个优点是不经过热机过程，也就意味着不受到卡诺循环的限制，和传统热机相比具有能量转化率高的优点（40%-60%）。质子交换膜燃料电池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC）采用氢气作为燃料，具有室温快速启动、环境友好、无电解液流失、寿命长、能量转化效率高、比功率与比能量高等特点，是目前发展最快的燃料电池<sup>[1, 2]</sup>。但是氢气在来源、储存、运输等方面存在着巨大的瓶颈，这对质子交换膜燃料电池的实际应用产生了较大阻碍。与气体燃料相比，液体燃料不需要重整和氢气净化装置，而且还便于存储和运输，因此液体燃料电池有望成为今后发展和研究的一个重点，也是广大科研工作者正在积极努力探索的方向。

直接甲醇燃料电池（Direct Methanol Fuel Cell, DMFC）是一种将甲醇中的化学能转化为电能的电化学装置。作为燃料的甲醇具有成本低、运输和储存方便、热值较高（ $6.0 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ），电池本身也有结构简单、携带方便、理论比能量高的

优点<sup>[3]</sup>。在实际生活中，DMFC 在笔记本电脑、手机、国防通讯等便携式设备电源领域具有良好的应用前景，并且其理论能量转化效率高达 92.5%，实际利用率为 50-80%，这个远大于经过卡诺循环热机发电能量转换效率。

### 1.1.1 DMFC 的工作原理

DMFC 通过作为阳极燃料的液体甲醇与进入阴极的气体氧气反应，进行电化学反应过程，其工作原理如图 1.1 所示。质子交换膜（PEM）存在于阳极和阴极的中间。阳极由多孔结构的催化层和扩散层组成，其中在催化层上进行电化学反应的过程；扩散层在其中起到支撑催化层、收集电流及传导反应物的作用，一般是由具有导电功能的碳纸或碳布等材料组成。阴极的构成与阳极相同，只不过在阴极催化层上进行的是还原过程。PEM 是一种选择性的质子导体，只允许质子通过，稳定电解质，不仅能保持离子电荷的平衡，也能防止醇分子渗透到另一个电极的区域。

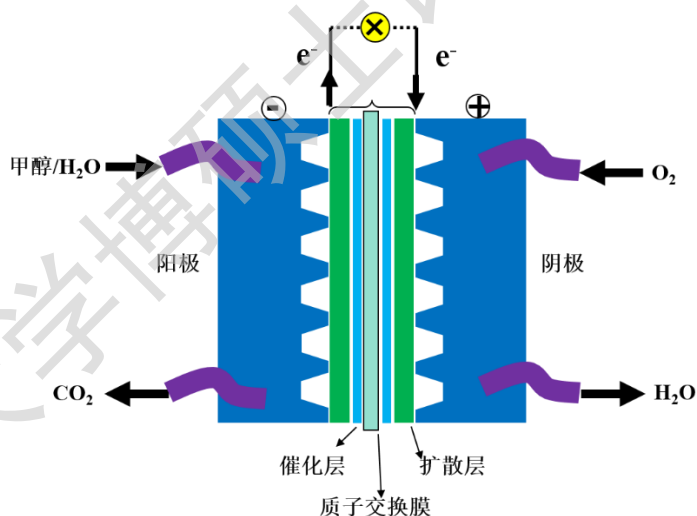
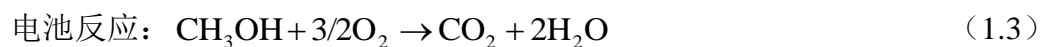
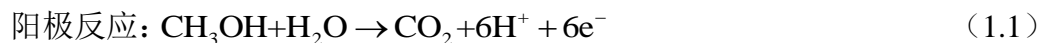


图 1.1 DMFC 工作原理示意图

Fig. 1.1 The schematic diagram of DMFC

DMFC 工作时，甲醇被输送到阳极反应室，被阳极电催化剂催化氧化生成二氧化碳，同时生成质子和电子，质子经两电极间的质子交换膜由阳极到达阴极，电子则通过外电路流到阴极；氧气在阴极被电催化还原，与到达阴极的电子和质子结合生成水，实现化学能到电能的转化。其在酸性介质中的电催化氧化过程如下：



### 1.1.2 DMFC 的优势和面临的挑战

通过与传统的发电装置相比较,直接甲醇燃料电池具有以下几个突出的优势:

(1) 能量转化率高。传统的发电装置由于需要燃烧受到卡诺循环的限制,其能量转化效率在 40-50%之间,而 DMFC 却不存在这一问题,在实际使用中,除去由于电极极化、浓差极化、热损失以及电解质欧姆降这些因素造成的能量损失外,最终的能量利用效率最高也可达到 80% 以上。

(2) 噪声低、结构简单、操作方便。常规的发电技术主要包括火力、水力、核能等采用大型涡轮机为主,将其他形式的能量转化为机械能再到电能的转化。在转化过程中需要结构复杂的机械装置,运行过程噪音非常大。而 DMFC 作为一种电化学装置,没有上述的组件,因此噪音非常小。在对噪音敏感的区域,如学校、医院等,DMFC 的这一优点尤为突出。

(3) 响应速度快、供电可靠。当用电负载发生变化时,该 DMFC 系统能快速做出响应,即使在远离额定功率下运行,其工作效率也变化不大。在实际应用中,当遇到用电高峰时,可以缓解部分供电压力,降低被迫停电的情况发生。

(4) 环境友好。DMFC 的最终产物为水和二氧化碳,在工作过程中不排放  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等有害气体和粉尘,实现零污染排放。

(5) 安全性高。燃料电池系统不需要火力发电的高压锅炉,也不需要水力发电的大型水库,更无核能发电的放射性问题。综合现有的技术来看,燃料电池系统是目前各类发电设备中安全性最高,危险性最小的供电系统。

(6) 用途广泛。燃料电池的机组大小和发电规模具有较好的弹性,可以满足不同领域的需求,可用的产品很多,如便携式电源、汽车电源、小型发电机、大中型发电厂。

DMFC 的上述众多优点使它有着巨大的商业应用前景,就目前燃料电池的发展现状而言,仍然存在着不可忽视的技术难题,直接制约着 DMFC 的商业化进

程。

(1) 成本过高。DMFC 的主要成本体现在催化剂和燃料电池膜上<sup>[4]</sup>。首先, DMFC 的催化剂使用的主要是 Pt 元素, 但是 Pt 作为贵金属, 储量小、价格昂贵, 且 Pt 的原子利用率较低、造成大量 Pt 原子的浪费, 催化剂的高成本是阻碍 DAFC 的商业化应用的重要因素之一。因此必须采取切实可行的措施来有效降低贵金属的用量、提高其利用率, 实现醇类催化剂少 Pt 量、甚至无 Pt 量, 从而降低成本。另外, 目前所使用的燃料电池膜普遍采用的为杜邦公司生产的 Naifon 膜, 尽管它具有高的质子传导率和稳定性, 但是价格昂贵、甲醇渗透严重, 极大地限制了 DMFC 的进一步发展。

(2) 催化剂活性低、抗中毒能力差。常温下醇类小分子在阳极催化反应过程中反应活性低, 醇类分子在电极表面吸附解离后所产生的大量毒性物质(如强吸附性 CO) 会在电催化剂表面逐渐积聚, 覆盖催化剂的大部分活性位点, 阻碍了醇分子的进一步吸附解离, 最终造成催化剂中毒, 导致大量 Pt 原子的浪费。通过改变催化剂的结构, 可以制备高比表面积的催化剂, 提高有效催化元素的利用率和催化活性。因此, 在阳极催化剂的研究过程中需要解决贵金属利用率低、催化活性低和抗中毒能力差等问题。

## 1.2 DMFC 阳极催化剂的研究

### 1.2.1 阳极催化剂有效催化元素的研究

目前为止, 阳极催化剂仍以 Pt 或 Pt 基催化剂为主。为了提高催化剂的性能, 各种各样的催化剂在不断的研制中。根据催化剂中 Pt 和其他金属元素的组合情况可以将催化剂分为一元、二元和多元催化剂。

#### (1) 一元催化剂

作为单组分的 Pt 催化剂, 无论是在酸性还是在碱性条件下都对甲醇氧化具有良好的活性和稳定性<sup>[5]</sup>, 但是为了提高原子利用率、减少成本, 并且有效提高催化剂对甲醇的氧化活性, 就需要从催化剂的尺寸、形状以及表面结构入手<sup>[6-8]</sup>。以上几个方面从很大程度上决定了催化剂的整体性能。Han 等<sup>[9]</sup>利用 PVP 作为稳定剂通过多醇法制备出了只有 3.6 nm 的 Pt 纳米立方体。所制备的纳米颗粒为拥

有(100)晶面的单晶结构,通过与多晶Pt的比较,具有纳米立方体结构的催化剂展示了更低的启动电势和更高的电流密度。Liang等<sup>[10]</sup>利用Co为模板通过电流取代法制备出了Pt空心纳米球。通过与实心的Pt纳米簇比较,结果显示空心结构的Pt催化剂的电催化活性是实心结构的两倍。活性提高的原因直接归功于空心结构的高活性表面积。另外其他课题组也报道了具有三维纳米结构的催化剂显示了较高的活性<sup>[11,12]</sup>。相互连接的纳米线构成了三维网络状结构并提供了有效的传输通道和反应活性位点。在甲醇氧化反应过程中,Pt催化剂由于CO等中间物种发生的阳极毒化是普遍现象,加上Pt的高成本,极大限制了其商业化应用;其中一个解决方法就是通过添加其他金属或金属氧化物来改善这一现状。

## (2) 二元催化剂

在甲醇氧化的逐级脱氢过程中,会产生类似于 $\text{CO}_{\text{ads}}$ 的反应中间物种,这些物种会吸附在Pt催化剂表面对其产生毒化效应<sup>[13-16]</sup>。只有当这些中间物种被有效地氧化时,甲醇氧化反应才能发生,这将导致严重的过电势和DMFC性能的损失。解决此问题的有效方法是添加助催化金属合成二元Pt基催化剂,比如PtRu<sup>[17,18]</sup>、PtSn<sup>[19,20]</sup>、PtMo<sup>[21,22]</sup>、PtTiO<sub>2</sub><sup>[23,24]</sup>、PtOs<sup>[25]</sup>、PtMn<sup>[26]</sup>。这些催化剂能够在较低电极电位下提供含氧活性物种与CO类的毒性物种反应,从而提高甲醇的电氧化活性。在甲醇的二元催化剂中,引入的Ru、W和Rh都具有空穴的d轨道,可与Pt共享,从而提高Pt表面吸附含氧物种的能力,减少CO的毒化作用,促进醇类氧化反应的进行。

在所有类型的双金属催化剂中,PtRu体系被认为是目前研究最多且性能最好的应用于DMFC的催化组合<sup>[27-30]</sup>,而且已经商业化。与单一纯Pt催化剂相比,PtRu体系之所以有较高的甲醇氧化活性和CO的耐受性,主要归功于双功能效应<sup>[31]</sup>和配体效应<sup>[32]</sup>。一方面Ru的加入可以提供电子给Pt,进而修饰Pt的电子性能,从而改变甲醇的吸附和脱质子过程,还能减弱CO等中间物种对Pt表面的吸附强度。另一方面,Ru和Pt相比,能够在更低电位下产生含氧活性物种,这些物种能和吸附在电极表面的CO反应,释放活性位点,从而提高催化剂的抗毒化性能,并提高催化剂的电催化活性。Peng等<sup>[33]</sup>合成了具有3D纳米孔道的PtRu双金属网络状催化剂,与一元的Pt催化剂相比,具有明显的对甲醇氧化反应活性并提高了电化学活性表面积。

Sn 是除了 Ru 之外另一种研究较为广泛的助催化材料。它也能像 Ru 一样能够提供电子给 Pt, 从而减弱 CO 等中间物种在催化剂表面的吸附强度, 但同时也会减弱甲醇在 Pt 表面的吸附, 不利于碳氢键的断裂。PtSn/C 中 Sn 能在较低电位下被活化物种 $-(OH)_{ads}$  覆盖, 有利于醇类转化成二氧化碳。目前倾向于认为 Sn 的助催化作用为电子效应, 而 Ru 却能起到多重助催化效应。

### (3) 多元催化剂

如前面所讨论的, 要使 DMFC 能够达到商业化水平其中一个首要解决的问题就是降低催化剂的成本<sup>[34]</sup>, 解决上述问题的方法之一是通过在二元催化剂的基础上添加第三种或多种金属成分如 Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Sn、W 等形成多元催化剂<sup>[35-39]</sup>。Wang 等<sup>[40]</sup>通过浸渍还原法制备了 PtRuMo 三元催化剂, 采用  $NaBH_4$  作为还原剂还原  $H_2PtCl_6$ 、 $RuCl_3$  和  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  前驱体, 合成了具有不同原子比的三元催化剂; 研究发现当 PtRuMo 催化剂原子比为 6:3:1 时, 与 PtRu/C 相比, 对甲醇氧化反应拥有更高的催化活性和稳定性。Sun 等<sup>[41]</sup>通过超声沉积方法合成的 PtRu/CeO<sub>2</sub>/MWNT 催化剂显示出对甲醇氧化反应优异的电化学性能, 催化剂性能的提高主要来源于双功能机理, 简单解释为在 Ru 的存在下, CeO<sub>2</sub> 促进了结合水的分解, 形成了更多用来氧化  $CO_{ad}$  的含氧活性物种, 从而释放出了更多的 Pt 活性位点; 由于 Pt 和 CeO<sub>2</sub> 之间的协同作用, 促进了 Pt-H 的氢溢出速率, 从而提高了吸附氢的分解能力, 产生了更高的电化学活性面积区域。尽管甲醇氧化活性和稳定性可以通过合成多组分的催化剂得到巨大的改善, 但是目前所研究的也只局限于少部分的催化剂, 合成的催化剂也不是最佳的。再加上 Pt 在催化剂中的用量仍然占了主要的部分, 其成本问题仍然没有得到很好的解决。

通过以上有效催化元素的分析表明 Ru 在二元和三元催化剂中都占据着重要地位。由于其显著的双功能效应和配体效应, 在提高催化剂活性方面, 拥有其明显的优势。

## 1.2.2 Pt 对甲醇氧化的催化机理

甲醇阳极的电催化过程是一个复杂的电化学氧化过程, 涉及到吸附、解离、吸附多个反应步骤; 产生的中间产物很多, 且有些为较稳定的化合物, 如甲醛、甲酸等<sup>[50,51]</sup>。目前, 阳极催化剂一般为 Pt 或 Pt 基催化剂, 其氧化机理在不同的电解质中不同。



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库