

学校编码: 10384
学 号: 20720131150062
UDC _____

分类号 _____ 密级 _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

纳米粒子束流复合沉积系统制备新型催化剂

Advanced NPs catalysts prepared by Nanoparticles Beam

Composite Deposition System

林城伟

指导教师姓名: 彭栋梁教授

专业名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2016年 5月

论文答辩日期: 2016年 5月

学位授予日期: 2016年 6月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年4月

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。

声明人：

年 月 日

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。

声明人（签名）：

年 月 日

目录

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 摘要..... | i |
| Abstract..... | iii |
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 引言..... | 1 |
| 1.2 燃料电池简介..... | 1 |
| 1.2.1 燃料电池工作原理..... | 1 |
| 1.2.2 燃料电池基本特点..... | 4 |
| 1.2.3 燃料电池的种类..... | 4 |
| 1.3 直接甲酸燃料电池..... | 5 |
| 1.3.1 直接甲酸燃料电池的优点..... | 6 |
| 1.3.2 甲酸电化学氧化机理..... | 6 |
| 1.4 氢能源简介..... | 8 |
| 1.4.1 氢能源的优点..... | 8 |
| 1.4.2 氢能利用方式..... | 8 |
| 1.4.3 氢气的制取方式..... | 9 |
| 1.5 金属纳米粒子催化剂简介..... | 10 |
| 1.5.1 直接甲酸燃料电池阳极催化剂..... | 10 |
| 1.5.1.1 Pt 及 Pt 基催化剂的研究进展..... | 10 |
| 1.5.1.2 Pd 及 Pd 基催化剂的研究进展..... | 12 |
| 1.5.2 电解产氢催化剂简介..... | 14 |
| 1.5.3 纳米粒子催化剂制备方法..... | 16 |
| 1.5.3.1 化学制备法..... | 16 |
| 1.5.3.2 物理制备法..... | 17 |
| 1.6 选题背景及研究内容..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 1.6.1 选题背景..... | 18 |
| 1.6.2 研究内容..... | 19 |
| 参考文献..... | 20 |
| 第二章 样品制备及表征方法..... | 25 |
| 2.1 催化剂薄膜的制备..... | 25 |
| 2.1.1 纳米粒子束流复合沉积系统..... | 25 |
| 2.1.2 实验材料..... | 28 |
| 2.2 样品的成分和结构表征..... | 29 |
| 2.2.1 X 射线衍射分析..... | 29 |
| 2.2.2 扫描电子显微镜分析..... | 30 |
| 2.2.3 透射电子显微镜分析..... | 30 |
| 2.3 样品的性能测试..... | 30 |
| 2.3.1 工作电极的制备..... | 31 |
| 2.3.2 硫酸溶液中的 CO 吸脱附测试..... | 31 |
| 2.3.3 硫酸溶液中的 CO 吸/脱附线性扫描伏安测试..... | 33 |
| 2.3.4 甲酸溶液中的扫描伏安测试..... | 33 |
| 2.3.5 甲酸溶液中的计时电流测试..... | 33 |
| 2.3.6 硫酸溶液中的线性伏安扫描测试及极化曲线..... | 33 |
| 参考文献..... | 35 |
| 第三章 Pd 和 Pd-Co 纳米粒子催化剂的制备和研究..... | 36 |
| 3.1 引言..... | 36 |
| 3.2 不同基底温度下的 Pd 纳米粒子催化剂..... | 37 |
| 3.2.1 Pd 纳米粒子催化剂的制备..... | 37 |
| 3.2.2 Pd 纳米粒子催化剂的物相表征..... | 38 |
| 3.2.3 Pd 纳米粒子催化剂的催化性能..... | 41 |
| 3.3 Pd-Co 纳米粒子催化剂..... | 44 |
| 3.3.1 Pd-Co 纳米粒子催化剂的制备..... | 44 |
| 3.3.2 Pd-Co 纳米粒子催化剂的物相表征..... | 46 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.3 Pd-Co 纳米粒子催化剂的催化性能 | 5 0 |
| 3.4 本章小结..... | 5 6 |
| 参考文献..... | 5 7 |
| 第四章 Ni-Mo 和 Co-Mo 纳米粒子催化剂的制备及研究 | 5 8 |
| 4.1 引言..... | 5 8 |
| 4.2 Ni-Mo 纳米粒子催化剂 | 5 9 |
| 4.2.1 Ni-Mo 纳米粒子催化剂的制备..... | 5 9 |
| 4.2.2 Ni-Mo 纳米粒子催化剂的物相表征..... | 6 0 |
| 4.2.3 Ni-Mo 纳米粒子催化剂的催化性能..... | 6 5 |
| 4.3 Mo-Co 纳米粒子催化剂..... | 6 9 |
| 4.3.1 Mo-Co 纳米粒子催化剂的制备..... | 6 9 |
| 4.3.2 Ni-Mo 纳米粒子催化剂的物相表征..... | 7 0 |
| 4.3.3 Ni-Mo 纳米粒子催化剂的催化性能..... | 7 4 |
| 4.4 本章小结..... | 7 8 |
| 参考文献..... | 7 9 |
| 第五章 结论..... | 8 1 |
| 攻读硕士学位期间发表的论文..... | 8 3 |
| 致谢..... | 8 4 |

Table of contents

| | |
|--|------------|
| Abstract in Chinese | i |
| Abstract in English | iii |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 Introduction of fuel cells | 1 |
| 1.2.1 Mechanism of fuel cells | 1 |
| 1.2.2 Features of fuel cells | 4 |
| 1.2.3 Category of fuel cells | 4 |
| 1.3 Direct formic acid fuel cells | 5 |
| 1.3.1 Advantages of direct formic acid fuel cells..... | 6 |
| 1.3.2 Mechanism of electrochemical oxidation of formic acid | 6 |
| 1.4 Introduction of Hydrogen | 8 |
| 1.4.1 Advantages of hydrogen | 8 |
| 1.4.2 Applications of hydrogen..... | 8 |
| 1.4.3 Preparation of hydrogen..... | 9 |
| 1.5 Introduction of metal nano catalysts | 10 |
| 1.5.1 Anode catalyst of direct formic acid fuel cell | 10 |
| 1.5.1.1 Progress in Pt and Pt-based catalysts | 10 |
| 1.5.1.2 Progress in Pd and Pd-based catalysts | 12 |
| 1.5.2 Introduction of electrolytic hydrogen production catalysts | 14 |
| 1.5.3 Preparation of metal nano catalysts | 16 |
| 1.5.3.1 Chemical methods..... | 16 |
| 1.5.3.2 Physical methods | 17 |
| 1.6 Background and Contents | 18 |
| 1.6.1 Research Background | 18 |

| | |
|---|-----------|
| 1.6.2 ResearchContents..... | 19 |
| Reference | 20 |
| Chapter 2 Experimental and Analysis | 25 |
| 2.1 Preparation of the catalyst | 25 |
| 2.1.1 Nanoparticles Beam Composite Deposition System | 25 |
| 2.1.2 Experimental materials | 28 |
| 2.2 Composition and structure characterization of samples..... | 29 |
| 2.2.1 X-ray diffraction | 29 |
| 2.2.2 Scanning electron microscopy | 30 |
| 2.2.3 Transmission electron microscopy..... | 30 |
| 2.3 Properties of the sample | 30 |
| 2.3.1 Preparation of the working electrode..... | 31 |
| 2.3.2 CO adsorption/desorption test..... | 31 |
| 2.3.3 CO adsorption/desorption test by linear sweep voltammetry | 33 |
| 2.3.4 Cyclic voltammetry in formic acid | 33 |
| 2.3.5 Chronoamperometry test in formic acid | 33 |
| 2.3.6 Linear sweep voltammetry and Cyclic voltammetry in sulfuric acid... 3 | 3 |
| Reference | 35 |
| Chapter 3 Research of Pd and Pd-Co nano catalysts | 36 |
| 3.1 Introduction..... | 36 |
| 3.2 Pd nano catalysts with different substrate temperatures..... | 37 |
| 3.2.1 Preparation of Pd nano catalysts | 37 |
| 3.2.2 Phase characterization of Pd nano catalysts..... | 38 |
| 3.2.3 Catalytic properties of Pd nano catalysts | 41 |
| 3.3 Pd-Co nano catalysts | 44 |
| 3.3.1 Preparation of Pd nano catalysts | 44 |
| 3.3.2 Phase characterization of Pd-Co nano catalysts..... | 46 |
| 3.3.3 Catalytic properties of Pd-Co nano catalysts | 50 |

| | |
|--|------------|
| 3.4 Conclusion | 5 6 |
| Reference | 5 7 |
| Chapter 4 Research of Ni-Mo and Mo-Co nano catalysts..... | 5 8 |
| 4.1 Introduction..... | 5 8 |
| 4.2 Ni-Mo nano catalysts | 5 9 |
| 4.2.1 Preparation of Ni-Mo nano catalysts | 5 9 |
| 4.2.2 Phase characterization of Ni-Mo nano catalysts..... | 6 0 |
| 4.2.3 Catalytic properties of Ni-Mo nano catalysts | 6 5 |
| 4.3 Mo-Co nano catalysts | 6 9 |
| 4.3.1 Preparation of Mo-Co nano catalysts..... | 6 9 |
| 4.3.2 Phase characterization of Mo-Co nano catalysts | 7 0 |
| 4.3.3 Catalytic properties of Mo-Co nano catalysts..... | 7 4 |
| 4.4 Conclusion | 7 8 |
| Reference | 7 9 |
| Chapter 5 Conclusion | 8 1 |
| Publications | 8 3 |
| Acknowledgement..... | 8 4 |

摘要

当前社会的发展对能源，尤其是对化石能源的需求日益扩大。化石能源作为一种不可再生资源供需缺口逐渐增大，而且其在利用过程中常伴随着严重的环境污染问题。燃料电池和氢能源作为一种新型绿色能源引起了人们越来越多的重视，具有长远的应用前景和重要的研究意义。直接甲酸燃料电池和电解析氢作为其中关键技术，已得到了大量的关注和长足的发展。目前采用的 Pt 及 Pt 基纳米催化剂存在造价高，活性低和寿命短等诸多问题，严重阻碍着燃料电池和氢能源的全面商业化运作。

本文采用课题组自主研发的纳米粒子束流复合沉积系统，实现了纳米粒子催化剂的可控化制备，制备出的纳米粒子具有组分稳定、尺寸小且均一、分散性良好的优点。对比传统化学制备方法，该法制备过程处于高真空环境且无需添加成分，获得的自组装堆积颗粒膜具有高的孔隙率，而且结构稳定，无污染。本论文研究了 Pd 及 Pd 基颗粒膜作为直接甲酸燃料电池阳极催化剂的催化性能，以及 Ni-Mo 和 Mo-Co 颗粒膜针对电解水析氢反应的催化性能。

研究结果表明该法制备的 Pd 纳米粒子具有较高的电化学活性表面积和甲酸氧化电流密度，且具有较高的催化剂寿命。进一步探究发现，Co 可以通过“双功能机理”增强 Pd-Co 纳米粒子催化剂的催化活性并提高其抗中毒能力。在所有的样品中，Pd-20 at.% Co 的电化学活性表面积达到 $50.4 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ，且具有最大的甲酸电化学氧化电流密度 (28.2 mA cm^{-2})，表现出最佳的催化性能。

本文同时还研究了不同组分 Ni-Mo 及 Mo-Co 纳米粒子催化剂的物相及催化性能。研究表明，适当含量的 Mo 和 Co 可以显著降低 Ni-Mo 和 Mo-Co 纳米粒子催化剂催化电解水析氢反应的过电压，拥有良好的催化活性和催化剂寿命。Mo 含量为 50% 的 Ni-Mo 纳米粒子颗粒膜在电解水析氢电流密度为 20 mA cm^{-2} 时具有最小的过电压 (0.205 V)，且循环后过电压仅增大 0.04 V ；Co 含量为 40% 的 Co-Mo 纳米粒子颗粒膜在电解水析氢电流密度为 20 mA cm^{-2} 时具有最小的过电压 (0.232 V)，循环后过电压仅增大 0.03 V 。

关键词：纳米粒子束流复合沉积系统；直接甲酸燃料电池；电解水析氢；

Abstract

During the development of the society, the demand for energy, especially fossil energy is growing rapidly. But as a non-renewable resource, serious problems of environmental pollution and giant gap between supply and demand, always accompany in the process of use of fossil energy. So hydrogen and fuel cells as a new green energy, have long-term prospects and research significance. Among them, direct formic acid fuel cells (DFAFC) and hydrogen evolution reaction (HER) as key analytical technologies, have get a great attention and a considerable development. However, currently the used Pt and Pt-based nano catalysts are high cost, low activity and short life, which still hinder their further commercialize applications.

In this paper, an advanced physical method called plasma-gas-condensation method was applied to prepare nanoparticles catalysts. The components, size and dispersion of as-prepared catalysts are fully controllable. Compared to traditional chemical method of preparation, the process is under a high vacuum environment and without any ingredients, which lead to an extremely clean stacked self-assembled granular films with high porosity. In this thesis, Pd and Pd-based granular films as a formic acid oxidation catalysts and Ni-Mo, Mo-Co granular films as water electrolysis hydrogen evolution reaction catalysts were prepared and investigated, respectively.

The results show that the as-prepared Pd nanoparticles have a high electrochemical activity surface area and formic acid oxidation current density, also a higher catalyst life. Besides, Co was proved to be able to enhance the catalytic activity and anti-poisoning ability of Pd-Co catalysts by "bi-functional mechanism". Wherein the Pd - 20 at% Co granular film exhibits great electrocatalytic activities including a large electrochemical surface area ($50.4 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), a high current density peak of formic acid oxidation (28.2 mA cm^{-2}), which means excellent catalytic performance.

This article also explores the structure and the catalytic properties of Ni-Mo and Mo-Co nanoparticle catalysts with different components. Results indicated that

appropriate content of Mo and Co in Ni-Mo and Mo-Co nanoparticle catalysts respectively, can significantly reduce the overpotential for water electrolysis hydrogen evolution reaction, thus great catalytic activity and catalyst life should be expected. Wherein Ni-50 at% Mo catalyst shows a minimum overvoltage (0.205V), while the current density of water electrolysis hydrogen evolution reaction is 20mA cm^{-2} , and the overpotential only increased 0.04V after cycling; And Mo-40 at% Co catalyst shows a minimum overvoltage (0.232V), while the current density of water electrolysis hydrogen evolution reaction is 20mA cm^{-2} , and the overpotential only increased 0.03V after cycling.

Keywords: Nanoparticle composite deposition system ; DFAFC; HER;

第一章 绪论

1.1 引言

自十八世纪后半叶的工业革命开始，化石能源作为人类社会发展的主要能源供给扮演着至关重要的角色。对化石能源的充分开发利用，极大促进了全世界社会生产力和经济的快速发展^[1]。近年全球能源结构统计数据显示，化石能源的使用量已接近能源消耗总量的 90%，化石资源已经成为一个国家增强综合国力最重要的资源之一。令人遗憾的是，化石能源是一种非可再生资源，预测将于本世纪被开采殆尽^[2]。同时，由于化石能源的非清洁性，使得其在使用过程中产生大量的二氧化碳和其他有害烟气，造成严重的环境污染问题，威胁全球生态系统。调整能源结构，开发和有效利用新型清洁高效能源已迫在眉睫。为此，各国尝试和应用了多种绿色能源，但由于安全性、应用成本、转化效率等方面因素，并未得到全面推广和使用^[3]。在此背景下，以氢气、小分子有机物作为燃料的燃料电池吸引了大量研究者的关注。燃料电池的能量转化效率极高，贮存在其中或通过外部持续添加的燃料与氧化剂直接反应，其化学能转化为电能的过程不受卡诺循环限制，能量转化效率高达 50%~70%^[4]。此外，燃料电池还具有产物污染低、燃料多样、噪音低、连续发电、可靠性高等优点。氢作为自然界储量最丰富的元素，来源广泛，若其能成为能源供应中的一个主要组成，将可以有效解决能源紧缺和环境污染问题^[5]。以氢气作为燃料的燃料电池，是氢能源应用的一种主要方式。氢燃料电池具有产物清洁、单位质量能量高、安全可靠等优点。目前有很多方法能够制备氢气，其中电解水析氢是一种简单而有效的氢气制备方法，提高其析氢效率是一个重要的研究方向。

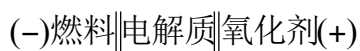
1.2 燃料电池简介

1.2.1 燃料电池工作原理

燃料电池的发展经历了一个漫长的历史过程。早在 Volta 发明电池两年后的

1804年，Davy 就开始试验了碳氧电池，并提出制造燃料电池的概念和简易结构^[6]。十八世纪初，Grove 将稀硫酸作为电解液装入玻璃管中，并将铂黑作为电极催化剂，将氢气和氧气通过外接负载进行电池反应产生电能，成功研制了第一台氢氧燃料电池^[7]。上世纪中叶之前，燃料电池的研究主要集中于基础理论和简单应用，不断丰富着燃料电池的理论和类型。1952年 Bacon 研制出 Bacon 型中温氢氧燃料电池，取得了划时代的进展^[13]。Bacon 型电池因满足大功率、高比功率和高比能量电池的要求，成为了 Apollo 登月飞船的主电源。此后，燃料电池引发了人们极大的研究和开发热情，以美国为首的发达国家开始大力支持民用燃料电池的开发。20 世纪后半叶以来，燃料电池已被广泛应用于电动汽车、便携电源、电站和军事航空等多个领域^[8-10]。

燃料电池为燃料与氧化剂之间的反应提供密闭环境，使反应物的化学能以接近无流失的方式转变为电能。单体电池由作为电化学反应场所的正负极、燃料和氧化剂、电解质隔膜、集电器以及必要辅助设备组成。区别于传统能源转化设备，燃料电池活性物质并不是固定于设备内部，而是采用外部输送反应物至内部电极上进行反应。与内燃机工作流程相似，完备的反应物与产物循环系统建立之后，电能即可不间断输出，且燃料电池没有额外的机械能损耗。燃料电池的燃料多种多样，包括 H₂、CO 和氢化物为主的气态燃料，液态氢、有机酸、醇、液态金属等液态燃料，以及固态有机物等^[11-13]。氧化剂大多为卤素、空气或纯氧等。电解质包括依靠稀的酸溶液或碱溶液中的离子导电的液态电解质和以质子交换膜为主的固态电解质。燃料电池一般结构为：



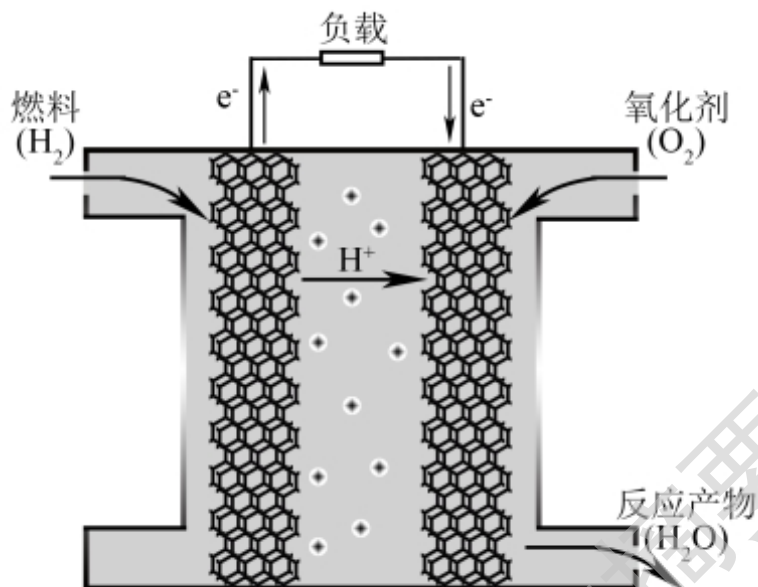
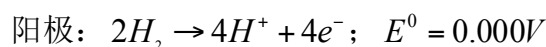


图 1.1 燃料电池基本结构图

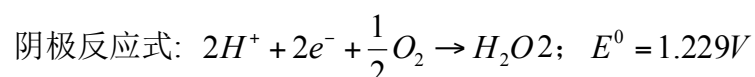
Figure 1.1 The basic structure diagram of fuel cells.

简易的燃料电池反应装置如图 1.1 所示。反应过程为水电解的逆过程，即正极的氧气与负极的氢气在各电极的催化下发生氧化还原反应，燃料在负极上被氧化，电子以电流的形式经过外电路负载，进入正极并与氧化剂反应，电荷守恒。具体电极反应^[14]如下：

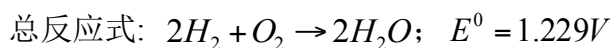
i) 在负极（阳极）燃料电极中，作为燃料的氢气分子在阳极催化剂的作用下发生电化学氧化，分解成质子（ H^+ ）和电子（ e^- ）。 H^+ 经电解质传质过程到达正极（阴极），电子以电流的形式通往外电路负载，反应式如下：



ii) 在阴极氧化电极上，阴极催化剂催化氧化剂的氧气进行还原，与电解质中的阴极氧化产物质子和外电路流过的电子反应，生成水并放出能量，其反应式如下：



iii) 总的反应式如下：



1.2.2 燃料电池基本特点

燃料电池是集合化学热力学与动力学、电化学、催化化学、材料学等多方面学科的综合应用，相对于传统能源具有多方面优势^[15,16]。总的来说，燃料电池具有以下特点：

i) 能量转化率高：燃料电池中反应物的化学能到电能的转变过程高效直接，无需燃烧放热，无其它机械做功的能量损耗。因而不受卡诺循环限制，一般转化效率在 45%~60% 高于核电 30%~40% 的效率^[17]。

ii) 环境友好：燃料电池的燃料转化方式无需燃烧，不产生 NO_x 及 SO_x 等污染性气体，产物清洁。传统燃油发电机产生的污染物为 25 磅每 1000 千瓦时^[20]，而使用其他种类燃料的电池排放二氧化碳含量约为汽油的 1/6^[18,19]。使用氢气作为燃料的电池，理论产物仅为水份，能有效减少温室效应。同时，燃料电池结构简单，运行过程中没有噪声，有效减少噪声污染。

iii) 灵活性：燃料电池结构简单、造价低、建造时间短，且具有便携性，满足模块化设置的需求^[31]。燃料种类多样，来源广泛，配套设施便利，可以放置于无传统能源建设条件的地区，同时减少燃料运输费用。

iiii) 应用广泛：燃料电池已经在航空航天、军事、交通等领域应用多年^[21]。在日常生活中的应用也取得了长足进展，具有广阔的应用前景。

1.2.3 燃料电池的种类

燃料电池种类多样，有多种不同的分类方式。随着燃料电池研究的不断深入，通常将燃料电池按电解质和燃料的不同分类如下：碱性燃料电池、磷酸型燃料电池、固体氧化型燃料电池、熔融碳酸盐型燃料电池和固体高分子型质子膜燃料电池^[22-24]。这五种燃料电池的特性如表 1.1 所示：

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.