

# 构筑强相互作用的碳负载铂催化剂及其氧气还原性能

罗良美, 周芯吉, 徐晨淇, 李奇\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年6月16日; 录用日期: 2023年7月31日; 发布日期: 2023年8月10日

## 摘要

通过在聚苯乙烯(polystyrene, PS)小球上包覆聚吡咯层(polypyrrole, PPy), 利用可控热解法制备中空碳球(hollow carbon sphere, HCS), 采用湿还原法将铂纳米颗粒沉积在碳球表面, 记为HCS-Pt。此外, 本文还以质子化石墨相氮化碳(P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)为前驱体, 在可控热解下制备无定形碳(amorphous carbon, AC), 同样采用湿还原法沉积Pt到无定形碳表面, 记为AC-Pt。通过透射电子显微镜(TEM)和X射线粉末衍射仪(XRD)对Pt结构进行表征, 探究不同形态的碳载体对其表面Pt纳米颗粒的生长及分布情况的影响。结合电化学催化性能测试, 研究样品在碱性介质中的氧气还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)性能。与AC相比, Pt在HCS载体表面形成了更小粒径的纳米Pt, 分散更均匀。在0.1 M KOH电解质中, HCS-Pt比AC-Pt显示出更正向的氧气还原峰和半波电位、更小的塔菲尔斜率并且伏安扫描曲线的响应面积更大, 表明HCS-Pt的ORR催化性能明显优于AC-Pt。

## 关键词

中空碳球, 石墨相氮化碳, 铂纳米颗粒, 氧气还原反应

# Construction of Strongly Interacting Carbon-Supported Platinum Catalysts and Their Oxygen Reduction Properties

Liangmei Luo, Xinji Zhou, Chenqi Xu, Qi Li\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 16<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 31<sup>st</sup>, 2023; published: Aug. 10<sup>th</sup>, 2023

\*通讯作者。

文章引用: 罗良美, 周芯吉, 徐晨淇, 李奇. 构筑强相互作用的碳负载铂催化剂及其氧气还原性能[J]. 物理化学进展, 2023, 12(3): 161-170. DOI: 10.12677/japc.2023.123019

## Abstract

Here, polypyrrole (PPy) coatings were deposited on polystyrene (PS) nanospheres (PS@PPy), followed by controlled pyrolysis to form the hollow carbon sphere (HCS) under, then platinum nanoparticles were deposited on the surface of HCS via wet-chemistry reduction, denoted as HCS-Pt. In addition, protonated graphitic carbon nitride (P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was used as the precursor to prepare amorphous carbon (AC) under controlled pyrolysis. Also, Pt was deposited on the surface of AC with the same method, the products were denoted as AC-Pt. The structures of Pt nanoparticles were characterized by the transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffractometer (XRD), and the effects of carbon supports with different types on the growth and distribution of Pt nanoparticles were investigated. The oxygen reduction reaction (ORR) performances of the samples were evaluated by electrochemical analysis in alkaline medium. Compared with AC-Pt, Pt nanoparticles anchored on HCS presented a smaller size and a homogeneous dispersed state. At 0.1 M KOH electrolyte, HCS-Pt showed more positive oxygen reduction peak and half-wave potential, a smaller Tafel slope, and a larger response area of the voltammetry sweep curve than AC-Pt. The results show that the ORR performance of HCS-Pt is better than that of AC-Pt in alkaline media.

## Keywords

Hollow Carbon Sphere, Graphite Phase Carbon Nitride, Platinum Nanoparticles, Oxygen Reduction Reaction

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在人类文明的飞速发展和社会经济的持续增长中，人们致力于开发新兴物质，能源也不例外。一直以来，我国习惯于使用煤、石油、天然气这些化石能源，长此以往，就形成了对化石能源的依赖。然而，不断增加的能源需求使人们过度开采化石能源，这不仅会导致资源储备量稀缺，还会加剧气候变化，引起一系列环境问题。太阳能、风能、生物质能等一系列清洁能源的开发能够有效控制 CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等温室气体的排放[1] [2] [3] [4]。并且有效缓解中国的能源供给压力。但是，在清洁能源开发的过程中，存在基建成本高、能源供应波动性大和间歇性等缺点，无法根据需求进行灵活控制。因此，探索和研发无污染的、可循环利用的和可持续的绿色清洁动力能源已经成为经济迈向高质量发展的重要策略之一。

由于燃料电池具有出色的能量转换效率、极低的工作温度以及极少的污染物排放，它已经成为科学家、商业机构和政府的热门研究课题[5] [6]。燃料电池通过在阳极进行燃料化学反应来产生能量，并在阴极进行氧还原反应。阴极的化学反应由于牵涉到质子和电子的转移、O-O 键断裂等一些繁琐的过程，它在动力学方面是相对缓慢的。所以，为了使反应过程中的过电位降低，从而促进氧还原反应，开发具有成本效益、高催化活性和稳定的 ORR 电催化剂以大规模应用到燃料电池或金属空气电池中是至关重要的[7] [8] [9]。目前，以碳为载体的 Pt 催化剂仍然是催化 ORR 最常使用和最有效的商业电催化剂[10] [11] [12] 这是由于 Pt 为燃料电池应用提供了优异的导电性、灵活性和广泛的操作潜力[13]。然而，阴极很大一部分的 Pt 并没有用于催化作用，而是在弥补 ORR 的迟滞动力学，这就使得要想获得同样的催化效果，Pt 的量必然要增加很多。此外，在电化学过程中，Pt 原子迁移和溶解相对严重，促使电化学表面积有所损

失,从而导致催化性能达不到预期的效果[14] [15] [16]。并且,碳载体在电化学过程中会被空气氧化,其表面会存在严重的腐蚀痕迹,使 Pt 颗粒不稳定地分离和聚集,加速了电化学表面积的损失[17] [18]。这些将会导致燃料电池在实际运行过程中出现严重的耐久性问题[19] [20] [21]。因此,合理设计和制造低成本的高活性、强耐用性的 Pt 基 ORR 纳米催化剂是非常重要的,且充满了挑战性。

本文通过分别在 HCS 和 AC 载体表面采用湿还原法沉积 Pt 纳米颗粒,结合 TEM、XRD 及催化性能表征测试,将这两种不同形态的碳载体对其表面铂纳米颗粒的生长及分布情况进行比较,以此证明 Pt 纳米颗粒在载体表面的均匀分散对催化剂性能有着最直接的影响。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

采用反渗透 - 离子交换 - 过滤的方法制得去离子水(>18.2 M $\Omega$ ) (HBI, 深圳宏博水处理设备有限公司, 中国)。吡咯和苯乙烯在使用之前需要经过减压蒸馏提纯,除此之外,所有的化学药品和试剂都未经进一步处理,如下表 1 所示。

**Table 1.** Experimental reagents

**表 1.** 实验试剂

试剂	化学式	纯度	生产厂家
吡咯	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	化学纯	阿拉丁化学有限公司
苯乙烯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	99.5%	阿拉丁化学有限公司
十二烷基硫酸钠	SDS	99.0%	阿拉丁化学有限公司
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%	国药化工股份有限公司
硫脲	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	99.0%	国药化工股份有限公司
碳酸钠	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98.0%	国药化工股份有限公司
过硫酸铵	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	98.0%	上海沃凯生物技术公司
过硫酸钾	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	99.0%	国药化工股份有限公司
六水合氯铂酸	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> •6H <sub>2</sub> O	99.0%	阿拉丁化学有限公司
硼氢化钠	NaBH <sub>4</sub>	99.0%	国药化工股份有限公司
硝酸	HNO <sub>3</sub>	99.0%	国药化工股份有限公司

实验过程中所用到的仪器设备见下表 2。

**Table 2.** Experimental instruments

**表 2.** 实验仪器

仪器	型号	生产厂家
磁力搅拌器	CJ78-1	常州市金坛大地自动化仪器厂
电子天平	AUY220	岛津菲律宾工厂
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海联华环境试验设备恒昌仪器公司
双恒电位仪	CS2350H	武汉科思特仪器股份有限公司
超声波清洗机	JP-020	深圳市洁盟清洗设备有限公司
油浴磁力搅拌器	KEJR-3H	南京科尔仪器设备有限公司
高速离心机	TG16G	湖南凯达科学仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市予华仪器有限责任公司
超纯水发生器	HBI	深圳宏博水处理设备有限公司

## 2.2. 实验过程

### 2.2.1. 聚苯乙烯微球的制备

首先, 将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.102 g, 0.93 mmol) 和 SDS (0.2 g, 0.69 mmol) 溶解于 300 mL 蒸馏水中, 用  $\text{N}_2$  鼓气 30 min。然后, 在上述反应体系中迅速加入苯乙烯(30 mL), 在  $60^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 30 min。最后, 将  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  水溶液(10 mL, 1 mmol)立即倒入, 于  $75^\circ\text{C}$  下反应 20 h。反应结束后待其冷却至室温, 用去离子水以 12,000 rpm 离心洗涤数次, 得到产物 PS 小球沉淀。将所得产物分散于 90 mL 蒸馏水中, 将分散良好的悬浮液称作 PS 纳米球悬浮液。

### 2.2.2. PS@PPy 微球的制备

将 2 mL PS 纳米球悬浮液加入到 200 mL 去离子水中, 超声后不断搅拌使 PS 纳米球足够分散。向搅拌体系中加入 300  $\mu\text{L}$  吡咯单体, 之后通过恒压漏斗向上述溶液中逐滴加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.29 g, 50 mL), 聚合反应 4 h。用循环水式真空泵抽滤反应好的液体, 同时用去离子水和无水乙醇对产物进行数次洗涤。将固体产物放在真空干燥箱中  $60^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 干燥后的固体即为 PS@PPy。

### 2.2.3. 聚苯乙烯/聚吡咯-铂(HCS-Pt)产物的制备

将 PS@PPy 纳米球粉末装在坩埚中, 在充满  $\text{N}_2$  氛围的管式炉中进行热处理。以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率自室温加热至  $800^\circ\text{C}$  并保温 2 h, 待冷却至室温后, 取出样品并用研钵研磨成细碎粉末状, 得到 HCS。取 40 mg HCS 分散于 100 mL 去离子水中, 超声 10 min 使其分散, 再加入  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (50 mM, 0.82 mL), 搅拌 3 h。随后向上述体系中逐滴加入  $\text{NaBH}_4$  (40 mL, 80 mg) 水溶液进行 12 h 的还原反应。将所得产物抽滤并用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 然后在  $70^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥过夜, 最终样品记为 HCS-Pt。

### 2.2.4. 质子化石墨氮化碳(P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ )纳米片的制备

将 5.0 g 硫脲装到带盖的刚玉坩埚中, 在  $\text{N}_2$  氛围的管式炉中以  $2.3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $550^\circ\text{C}$  并保温 2 h 以进行热处理, 在冷却后, 取出样品用研钵研磨, 得到块状 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  粉末。称取 200 mg 的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  粉末分散在装有浓硫酸和浓硝酸体积比为 1:3 (共 40 mL) 的圆底烧瓶中, 超声处理直至溶液澄清透明。最后, 向烧瓶内倒入 400 mL 去离子水形成 P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$  纳米片的分散体, 用去离子水以 10,000 rpm 离心数次, 收集所得产物真空干燥过夜, 即可得到 P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$  纳米片。

### 2.2.5. 质子化石墨氮化碳/聚吡咯(P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ @PPy)的制备

向 100 mL 水中加入 100 mg 的 P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , 超声处理后形成均匀分散体。之后, 加入 100  $\mu\text{L}$  吡咯单体并滴加过硫酸钾溶液(20  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 20 mL)开始聚合, 反应 4 h 后抽滤清洗产物, 于真空干燥箱中干燥过夜, 得到的产品记为 P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ @PPy。

### 2.2.6. 质子化石墨氮化碳-铂(AC-Pt)产物的制备

将 P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ @PPy 装在坩埚中, 在  $\text{N}_2$  氛围的管式炉中以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $800^\circ\text{C}$  并保温 2 h 进行热处理, 在冷却后, 取出样品研磨即得到粉末状的 AC。同样取 40 mg 粉末状的 AC 分散于 100 mL 去离子水中, 超声 10 min 使其分散, 再加入  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (50 mM, 0.82 mL) 搅拌 3 h, 后续步骤与药品用量同上述 2.2.3, 最终得到的产品记为 AC-Pt。

## 2.3. 材料的物理表征

透射电子显微镜图像(Transmission electron microscope, TEM)采用 Tecnai G2 F20 在 200 kV 下分析获得, 可以对样品进行形貌观察并对样品表层微观区域进行元素分析。粉末 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)测试用镍  $\text{Cu K}\alpha$  在 Philips X'pert PRO 上进行, 根据衍射峰的位置分布及强度高, 对照

标准卡片来判断合成材料的物相组成以及结晶度。

## 2.4. 电化学性能测试

### 2.4.1. 电化学测试装置及电极制备

使用旋转圆盘电极(Rotation disk electrode, RDE)技术结合电化学工作站测试系统在 0.1 M KOH 碱性电解液中进行三电极体系下的 ORR 测试。其中, 工作电极由均匀涂覆了催化油墨的玻碳电极制得, 对电极采用 Pt 环, 在碱性环境中以 Hg/HgO ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH) 电极作为参比电极。在测试之前, 在电解液中通  $\text{O}_2$  半小时使电解液内达到氧气饱和的状态。此外, 将所有电极在 0.1~1.1 V (vs. RHE) 区间内以  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率进行 30 个周期的循环预处理, 使测试曲线达到稳定状态, 完成对电极表面的活化过程。

工作电极制备: 在玻璃底座上固定一张干净的抛光绒布, 滴加少许中性氧化铝溶液, 以“8”字形手持玻碳电极持续打磨 10 min, 用蒸馏水和乙醇将玻碳电极表面清洗干净, 如此反复三次至电极表面抛光, 室温下自然风干备用。随后, 取制备好的 4 mg 催化剂加入至含有 0.50 mL 去离子水、0.50 mL 异丙醇和 40  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液的西林瓶中, 超声 30 min 以形成分散油墨。取 8  $\mu\text{L}$  滴加到玻碳电极的中心区域, 自然风干 10 h 作为待测工作电极。

### 2.4.2. 氧还原催化活性测试

1) 线性循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV): 由特定扫描速率从高电位到达低电位后又回到最初的高电位, 从而形成一个电压 - 电流相关的循环曲线。具体测试在 0.1~1.1 V (vs. RHE) 的电势区间以  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率进行。根据循环曲线上显示出来的阴极峰的位置, 可以初步评价催化剂的氧还原性能。

2) 线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV): 在氧还原反应过程中,  $\text{O}_2$  及其中间体在电极表面主要是传质、吸附、表面反应、脱附再进行传质的过程, 这一系列反应十分迅速, 致使靠近工作电极处的氧气浓度往往会在短时间内迅速降低。因此我们通过高速旋转圆盘电极, 使电解液中的氧气含量保持稳态。在 RDE 测试中, 采用 LSV 测试探究 ORR 反应动力学控制速率, 电极转速范围为 225~2025 rpm, 扫描速率为  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 电位窗口为 0.1~1.1 V (vs. RHE)。本研究以 1600 rpm 时的 LSV 曲线作为统一对比, 并将其  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时达到的电位视作起始电位, 我们主要根据起始电位( $E_{\text{onset}}$ )和半波电位( $E_{1/2}$ )的大小来评估催化剂 ORR 活性。

### 2.4.3. 实验小结

在实验部分, 我们使用两种不同的碳载体成功制备了碳负载铂催化剂 HCS-Pt 和 AC-Pt。实验过程中通过不断尝试和比较, 我们得出了以下结论:

1) 在以 PS 纳米球为模板, 制备前驱体 PS@PPy 时, 为了得到分散均匀、圆润饱满的球形外观, 需要将 PS 乳化剂预先超声。另外, 在使用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作为引发剂聚合吡咯时, 由于  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  具有强氧化性, 一定要缓慢滴加使吡咯充分聚合(溶液颜色由乳白色变为紫黑色), 这样才能保证 PS 纳米球外包裹的吡咯壳层厚度均一适宜, 在热解时不易被高温破坏, 从而有利于 Pt 纳米颗粒在碳壳表面沉积负载。

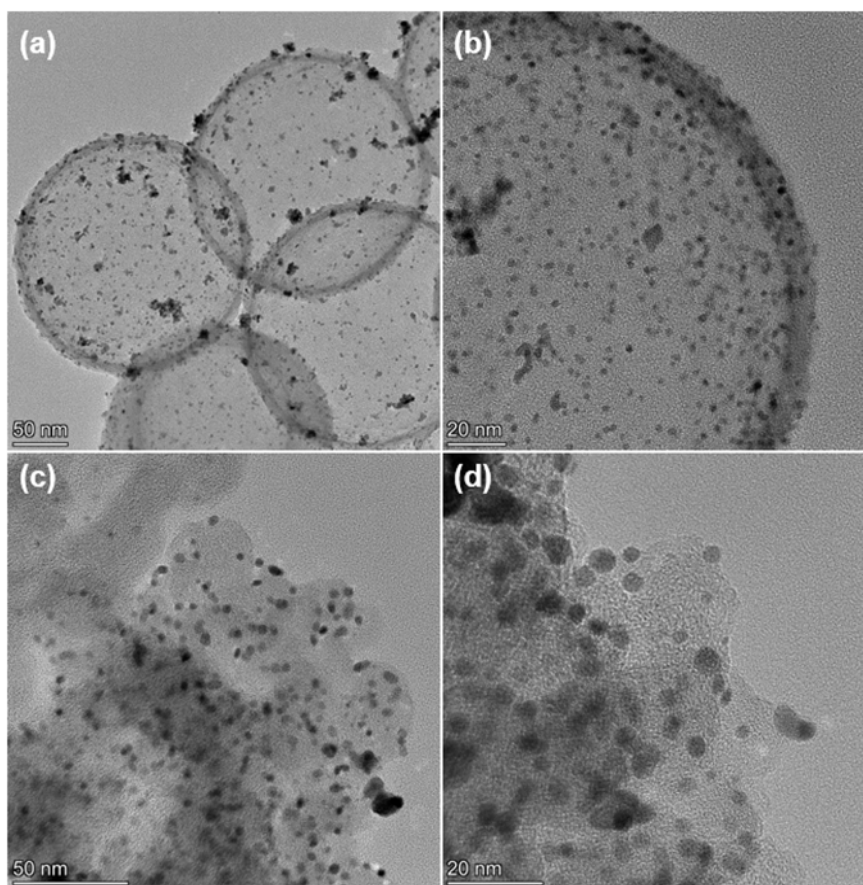
2) 在由实心 PS@PPy 变为空心 PS@PPy 的过程中, 我们运用了高温热解法将其进行了碳化。为了研究铂纳米颗粒在碳载体表面的生长及分布情况, 我们将 P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ @PPy 同样进行了高温碳化, 使片状碳变成了无定形碳。即这个过程中运用了控制变量法。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 催化剂形貌及结构表征

分别用 HCS 和 AC 作为 Pt 纳米颗粒沉积的载体, 制备了 HCS-Pt 和 AC-Pt 两种材料。为了探究不同

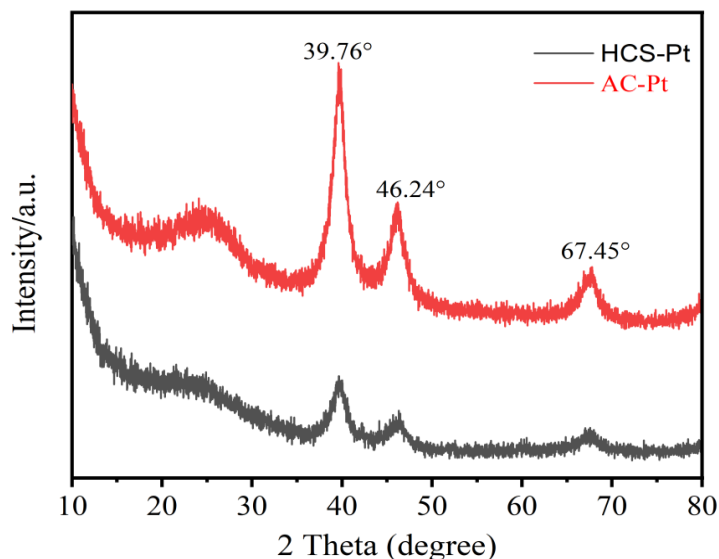
形态的碳载体对其表面 Pt 纳米颗粒的生长及分布情况的影响，对这两种催化剂进行了表征。



**Figure 1.** (a) (b): TEM image of HCS-Pt; (c) (d): TEM diagram of AC-Pt  
**图 1.** (a) (b): HCS-Pt 的 TEM 图; (c) (d): AC-Pt 的 TEM 图

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)用于表征 HCS-Pt 的微观形貌和结构及元素分布。图 1(a)是 HCS-Pt 样品的 TEM 图像，观察到高温热解后的 PS@PPy 呈空心状态，碳壳呈现饱满的球形外观，表明成功制备了 HCS 催化剂载体。另外，Pt 纳米颗粒均匀分散在 HCS 表面，平均粒径在 3~5 nm。图 1(b)是将图 1(a)放大的局部图，能够清晰地观察到 Pt 纳米颗粒在碳壳表面分散均匀，精准锚定。这是由于碳壳内的 Pt 纳米颗粒通过溶出机制向外迁移，在后续的热解过程中聚集到了 HCS 载体外表面，由此形成稳定的分散。图 1(c)和图 1(d)是 AC-Pt 催化剂的 TEM 图，P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@PPy 碳化后的形貌由片状变成无固定的形状，且表面的 Pt 纳米颗粒尺寸不一，分散性较差。结果表明，与 AC 相比，在 HCS 表面，Pt 纳米颗粒能够形成更小的粒径，分散也更加均匀。

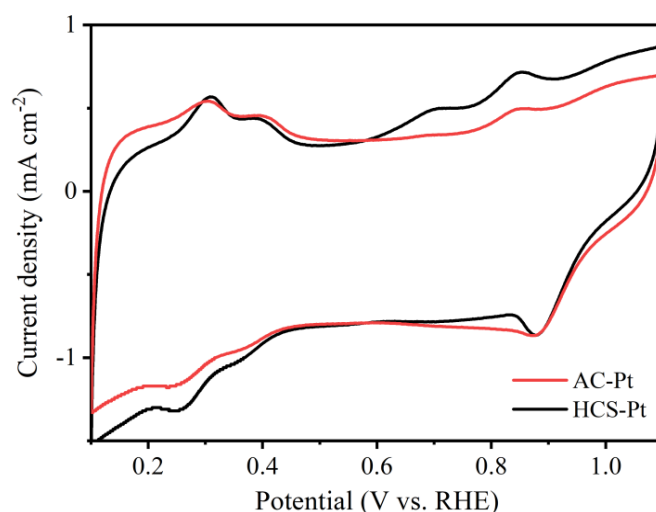
为了解 Pt 纳米颗粒的晶体结构，我们对 HCS-Pt 和 AC-Pt 进行 X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)表征分析。从图 2 可以看出，这两种材料在 25°处有一个较宽的峰，在 44°处有一个较微弱的峰，这分别对应于 AC 的(002)和(100)面。除此以外，图中还存在着几个比较尖锐的衍射峰，分别位于 39.8°、46.3°和 67.5°与 JCPDS No.04-0802 卡片所示 Pt 晶体的(111)、(200)和(220)平面相对应，从其尖锐的峰形可以得出碳表面的铂颗粒结晶度很高。图中显示出，AC-Pt 整体衍射峰的尖锐度要高于 HCS-Pt，说明在 AC 表面的 Pt 纳米颗粒结晶度要高于 HCS 表面的 Pt 纳米颗粒结晶度，这可能是由于 AC-Pt 样品中的氮掺杂在碳骨架表面，对 Pt 纳米颗粒的沉积起到了积极作用。



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of HCS-Pt and AC-Pt

**图 2.** HCS-Pt 和 AC-Pt 的 X-射线衍射图

### 3.2. 催化剂在碱性环境中的 ORR 性能

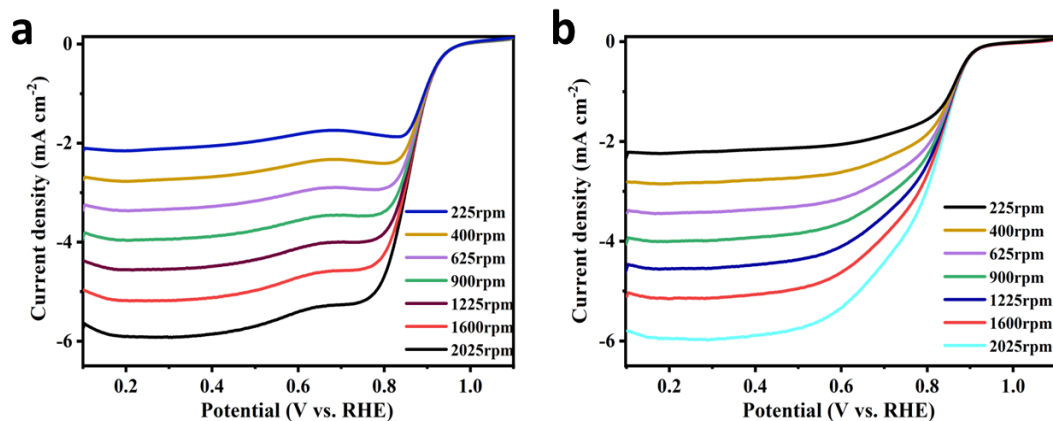


**Figure 3.** CV curves of HCS-Pt and AC-Pt in oxygen-saturated 0.1 M KOH electrolyte

**图 3.** HCS-Pt 和 AC-Pt 在氧气饱和的 0.1 M KOH 电解质中的 CV 曲线

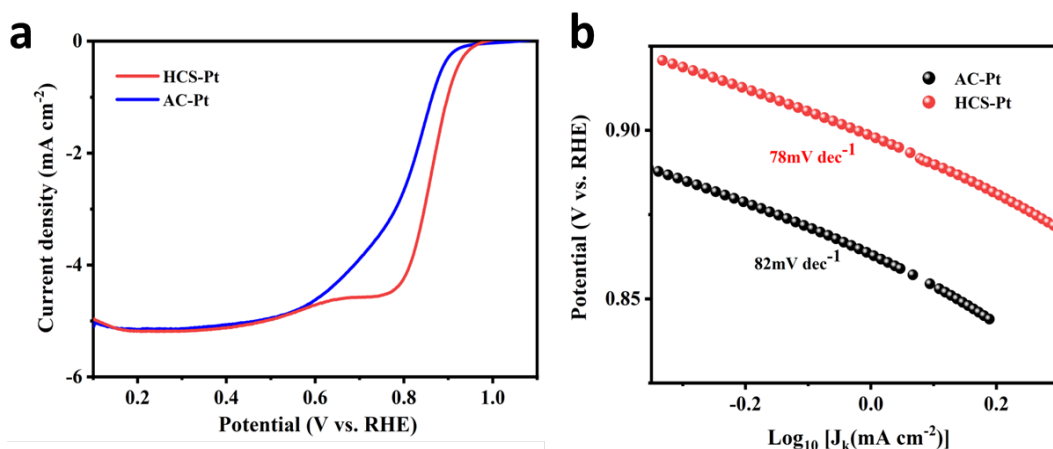
为了评估催化剂的 ORR 性能,我们对材料进行了氧还原催化活性测试。图 3 展示了 HCS-Pt 和 AC-Pt 在氧气饱和的 0.1 M KOH 电解质中的催化活性。从中我们可以看出, HCS-Pt 的电化学活性面积略大于 AC-Pt, 并且 HCS-Pt 的 CV 曲线在 0.87 V 电位下显示出强烈的阴极还原峰, 而 AC-Pt 所对应的 CV 曲线峰强度较弱, 表明 HCS-Pt 材料中 Pt (111)位点比 AC-Pt 具有更高的活性。

如图 4(a)和图 4(b)所示,我们在碱性介质环境中分别对 HCS-Pt 和 AC-Pt 进行 225~2025 rpm 下的 LSV 曲线测试, 经过观察我们发现, 随着转速不断增加, 这两种催化剂的工作电极的实时电流密度也都随之提高, 并且在 2025 rpm 时电流密度也都达到最大, 说明 HCS-Pt 和 AC-Pt 作为催化剂材料时, 都具有优异的电子传输速度, 都能促进氧还原反应, 并且可以发挥出一定的电催化作用。



**Figure 4.** (a) LSV curves of HCS-Pt under different rotational speeds in alkaline medium; (b) LSV curve of AC-Pt at different speeds in alkaline medium

**图 4.** (a) HCS-Pt 在碱性介质中不同转速下的 LSV 曲线; (b) AC-Pt 在碱性介质中不同转速下的 LSV 曲线



**Figure 5.** (a) LSV curves of HCS-Pt and AC-Pt at 1600 rpm in oxygen-saturated 0.1 M KOH electrolyte; (b) Tafel curve drawn by (a)

**图 5.** (a) HCS-Pt 和 AC-Pt 在氧气饱和的 0.1 M KOH 电解质中 1600 rpm 下的 LSV 曲线; (b) 通过(a)绘制出的 Tafel 曲线

此外,如图 5(a)所示,为了更清晰地观察两种催化剂的 ORR 性能,我们把 HCS-Pt 和 AC-Pt 在氧气饱和的 0.1 M KOH 电解质中 1600 rpm 下的 LSV 曲线单独进行比较,可以看到 HCS-Pt 的极限电流密度为  $4.96 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , AC-Pt 的极限电流密度为  $5.03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,虽然它们的极限电流密度相差甚小,但是 HCS-Pt (0.85 V)显示了比 AC-Pt (0.80 V)更正向的半波电位,这表现了 Pt (111)在 HCS-Pt 材料中显示出其固有的催化活性。因此,其作为燃料电池阴极侧催化剂使用时,就可能展现出更大的功率密度。图 5(b)是根据图 5(a)中的 LSV 曲线拟合得到的 HCS-Pt 和 AC-Pt 相应的塔菲尔曲线,以此来评估催化剂的动力学速率。与 AC-Pt ( $82 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )相比, HCS-Pt ( $78 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )具有相对较小的塔菲尔斜率,展现出优异的动力学速率。

### 3.3. 本章小结

通过对 HCS-Pt 和 AC-Pt 这两种材料的表征测试。我们发现 HCS 表面沉积的 Pt 纳米颗粒更小并具有更好的分散状态,比 AC 更适合做碳载体以负载 Pt 纳米颗粒。同时证明了 HCS-Pt 材料中的 Pt 具有比 AC-Pt 更高的电催化活性, HCS-Pt 具有展现出更大的功率密度和更优异的动力学速率的潜能。综上所述,



在 HCS 载体上沉积的 Pt 纳米颗粒比 AC 载体上的 Pt 纳米颗粒具有更优异的 ORR 催化性能。

#### 4. 结论与展望

本文采用湿还原法分别在 HCS 载体和 AC 载体上负载 Pt 纳米颗粒。通过对 Pt 结构的表征及材料的 ORR 性能测试, 结果表明 HCS-Pt 相对于 AC-Pt 具有更优越的 ORR 催化活性。我们在之后的实验工作中会进一步对催化剂的耐久性测试, 并考察材料在酸性电解液中的氧还原性能等, 最终以更充分、更全面的视角探究 Pt 基催化剂的氧气还原性能, 来制备更加优异的 Pt 基催化剂。

#### 参考文献

- [1] Sánchez, A., Zhang, Q., Martín, M. and Vega, P. (2022) Towards a New Renewable Power System Using Energy Storage: An Economic and Social Analysis. *Energy Conversion and Management*, **252**, Article ID: 115056. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115056>
- [2] Xi, B. and Yao, C.X. (2022) The Impact of Clean Energy Development on Economic Growth in China: From the Perspectives of Environmental Regulation. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 14385-14401. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23186-3>
- [3] 王亚男, 唐佳璐, 罗心恬, 等. 清洁能源使用率对气候变化的影响——以二氧化碳为媒介[J]. 广东化工, 2022, 49(13): 148-151.
- [4] Turner, J.M. (2022) The Matter of A Clean Energy Future. *Science*, **376**, 1361-1361 <https://doi.org/10.1126/science.add5094>
- [5] Bu, L.Z., Guo, S.J., Zhang, X., et al. (2016) Surface Engineering of Hierarchical Platinum-Cobalt Nanowires for Efficient Electrocatalysis. *Nature Communication*, **7**, Article No. 11850. <https://doi.org/10.1038/ncomms11850>
- [6] Bu, L.Z., Zhang, N., Guo, S.J., et al. (2016) Biaxially Strained PtPb/Pt Core/Shell Nanoplate Boosts Oxygen Reduction Catalysis. *Science*, **354**, 1410-1414. <https://doi.org/10.1126/science.aah6133>
- [7] 李春曦, 王佳, 叶学民, 喻桥. 我国新能源发展现状及前景[J]. 电力科学与工程, 2012, 28(4): 1-8.
- [8] Hu, C.G. and Dai, L.M. (2022) Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrocatalysis beyond the ORR. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 11736-11758. <https://doi.org/10.1002/anie.201509982>
- [9] Bouleau, L., Perez-Rodriguez, S., et al. (2022) Best Practices for ORR Performance Evaluation of Metal-Free Porous Carbon Electrocatalysts. *Carbon*, **189**, 349-361. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.078>
- [10] Hornberger, E., Klingenhof, M., Polani, S., et al. (2022) On the Electrocatalytical Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Quaternary RhMo-doped PtNi/C Octahedral Nanocrystals. *Chemical Science*, **13**, 9295-9304. <https://doi.org/10.1039/D2SC01585D>
- [11] Zhang, Z.J., Liu, Q.P., Pan, D.S., et al. (2023) Formation of a PVP-Protected C/VO<sub>2</sub>/Pt Catalyst in a Direct Ethanol Fuel Cell. *RSC Advances*, **13**, 15910-15917. <https://doi.org/10.1039/D3RA01017A>
- [12] Liu, M.L., Zhao, Z.P., Duan, X.F. and Huang, Y. (2019) Nanoscale Structure Design for High-Performance Pt-Based ORR Catalysts. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1802234. <https://doi.org/10.1002/adma.201802234>
- [13] Abbas, Q., Mirzaei, M., Hunt, M.R.C., Hall, P. and Raza, R. (2020) Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Energies*, **13**, Article No. 5847. <https://doi.org/10.3390/en13215847>
- [14] Hu, S.Q., Wang, Z., Chen, H.L., et al. (2020) Ultrathin PtCo Nanorod Assemblies with Self-Optimized Surface for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **870**, Article ID: 114194. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114194>
- [15] Huang, J.-F. and Hsiao, H.-Y. (2016) Electrochemically Identifying Degradation Pathways of Carbon-Supported Pt Catalysts Assists in Designing Highly Durable Catalysts. *JACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 33749-33754. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13135>
- [16] Peng, Y., Lu, B.Z. and Chen, S.W. (2018) Carbon-Supported Single Atom Catalysts for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1801995. <https://doi.org/10.1002/adma.201801995>
- [17] Jouve, A., Stucchi, M., et al. (2018) Carbon-Supported Au Nanoparticles: Catalytic Activity Ruled out by Carbon Support. *Topics in Catalysis*, **61**, 1928-1938. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1001-7>
- [18] Samad, S., Lon, K.S., et al. (2023) Carbon and Non-Carbon Support Materials for Platinum-Based Catalysts in Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 7823-7854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.154>
- [19] Liu, W., Chen, Z.P., et al. (2023) Facile Synthesis of Pt Catalysts Functionalized Porous ZnO Nanowires with En-

- hanced Gas-Sensing Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **947**, Article ID: 169486. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169486>
- [20] Huang, X.Q., Zhao, Z.P., Cao, L., *et al.* (2015) High-Performance Transition Metal-Doped Pt<sub>3</sub>Ni Octahedra for Oxygen Reduction Reaction. *Science*, **348**, 1230-1234. <https://doi.org/10.1126/science.aaa8765>
- [21] Chen, Z.W., Waje, M., Li, W.Z. and Yan, Y. (2007) Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 4060-4063. <https://doi.org/10.1002/anie.200700894>