

聚苯胺增强 Pt/C 催化剂活性和稳定性研究

陈四国¹, 薛云¹, 张文贵², 李莉¹, 丁炜¹, 齐学强¹, 魏子栋¹

(1. 重庆大学 化学化工学院 洁净能源与资源化工过程重点实验室, 重庆 400044;

2. 重庆市高能电池企业工程技术研究中心(艾诺斯重庆华达电源系统有限公司), 重庆 400900)

摘要: **目的** 制备一种具有高稳定性和高催化活性的 Pt/C@PANI“核/壳”结构催化剂。**方法** 利用原位化学氧化聚合法制备聚苯胺修饰 Pt/C@PANI“核/壳”结构催化剂,采用循环伏安加速寿命实验,结合电化学活性表面积、氧还原活性、X-射线光电子能谱和透射电镜,考察所制备催化剂的活性和稳定性,通过密度泛函理论探究 PANI 增强 Pt/C 催化剂活性和稳定性的量子化学本质原因。**结果** 电化学测试表明,Pt/C@PANI 催化剂的催化活性与聚苯胺包覆层含量和厚度密切相关,Pt/C@PANI(30%) 催化剂具有最好的催化活性,其质量比活性和比表面比活性分别为商业化 Pt/C 催化剂的 1.6 和 1.8 倍。加速寿命实验表明,Pt/C@PANI(30%) 催化剂具有很好的稳定性,经过 1500 圈 CV 扫描后,其电化学活性表面积仅下降了 30%,而商业化 Pt/C 催化剂降低了 83%。理论计算表明,PANI 将电子转移给载体 C,导致自身空穴增加,PANI 部分氧化,导电性增强;PANI 的存在使 Pt/C@PANI 体系的 HOMO 能级升高,减小了与氧气分子 LUMO 能级的差异,有利于电子从催化剂 HOMO 转移到氧分子的 LUMO 轨道,使得氧容易得到电子;PANI 吸附后,Pt 原子 d 带中心显著降低,利于中间物种的脱附,催化活性更高。**结论** PANI 包覆层抑制了 Pt 纳米粒子在载体表面的迁移、团聚长大和溶解/再沉积,有效地解决了 Pt/C 催化剂的 Ostwald 肿大,催化剂的活性和稳定性得到显著提升。

关键词: 燃料电池; 氧还原反应; 电催化剂; 稳定性; 聚苯胺

中图分类号: TQ316.3; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0056-08

Enhancement of Durability and Activity of Pt/C Catalyst by Polyaniline

CHEN Si-guo¹, XUE Yun¹, ZHANG Wen-gui², LI Li¹, DING Wei¹, QI Xue-qiang¹, WEI Zi-dong¹

(1. Chongqing University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing Key Lab of Chemical Process for Clean-energy and Resource Utilization, Chongqing 400044, China; 2. Chongqing High-energy Battery Enterprises Engineering Research Center(EnerSys Chongqing Huada Batteries Company limited), Chongqing 400900, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare a Pt/C@PANI core-shell catalyst with high catalytic activity and durability. **Methods** The

收稿日期: 2014-12-22; 修订日期: 2015-01-05

Received: 2014-12-22; Revised: 2015-01-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2012CB215500); 国家自然科学基金资助项目(21376283, 21376284, 51272297, 21276291)

Fund: Supported by the China National 973 Program (2012CB215500), the National Natural Science Foundation of China (21376283, 21376284, 51272297, 21276291)

作者简介: 陈四国(1981—), 男, 博士, 副教授, 主要从事燃料电池研究。

Biography: CHEN Si-guo(1981—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: fuel cell research.

通讯作者: 魏子栋(1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事电化学催化研究。

Corresponding author: WEI Zi-dong(1963—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: electrochemical catalytic research.

polyaniline (PANI)-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst was prepared by in situ chemical oxidation polymerization method. The stability and activity of the Pt/C@PANI catalyst prepared were evaluated using accelerated durability test (ADT), along with the monitoring of electrochemical surface area (ECSA), oxygen reduction reaction (ORR) activities, X-ray photoelectron spectrometer (XPS) and transmission electron microscopy (TEM), and the density functional theory (DFT) calculations were carried out to investigate the essential reasons for the enhanced catalytic activity and durability of Pt/C catalyst by PANI. **Results** The experimental results demonstrated that the activity for the ORR strongly depended on the PANI content and the thickness of the PANI shell, and that the prepared Pt/C@PANI(30%) catalyst with 5 nm PANI exhibited a Pt mass and a specific activity of nearly 1.6 and 1.8 times higher than those of the commercial Pt/C catalysts. The accelerated stability test showed that the ECSA of Pt/C@PANI(30%) catalyst was only decreased by ~30%, whereas the Pt/C catalysts lost ~83% of the initial ECSA after 1500 cycles of CV scanning. The DFT calculations disclosed that the number of holes in PANI increased with the electrons transfer from PANI to the supporting C, which caused partial oxidation of PANI and thus strengthened the electric conductivity of PANI. The lifted HOMO energy level and lowered d band center of Pt/C@PANI compared with Pt/C were beneficial to the electron transfer between Pt/C@PANI and O₂ due to the reduced gap between the Pt/C@PANI HOMO and the oxygen LUMO, and the desorption of intermediate species on the surface of the catalysts and releasing fresh catalytic sites for the subsequent reaction. **Conclusion** The PANI-decorated layer could enhance the Pt-support interaction and help to inhibit Pt dissolution/re-deposition, aggregation and ripening, which effectively solve the problem of Ostwald enlargement of the Pt/C catalyst, resulting in significant enhancement in the activity and stability of the catalyst.

KEY WORDS: fuel cells; oxygen reduction reaction; electrocatalyst; stability; polyaniline

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)具有高效和环境友好等突出优点,是最有发展前途的一种电池,可广泛用于移动电源和便携式电源^[1]。但是 PEMFCs 在大规模商业化之前,还需解决催化剂价格昂贵、稳定性差和利用率低等一系列问题。当前,PEMFCs 中所使用的催化剂仍然是以铂金属为主的贵金属催化剂^[2]。铂的价格昂贵,资源有限,为提高其利用率和降低用量,铂均以纳米级颗粒的形式高分散地担载在碳载体上。然而,对于这种担载型催化剂,由于催化剂的比表面能很高,催化剂与载体电子结构差异性大,它们之间只依靠弱相互作用粘附在一起,铂纳米粒子很容易在载体表面迁移、团聚长大,造成催化剂表面积降低,活性下降,进而导致燃料电池在使用过程中的性能逐渐下降,工作寿命缩短,可靠性降低^[3-5]。此外,高比表面的碳在燃料电池工作环境下,尤其是空气正极,很容易腐蚀,进而导致催化剂的流失^[6-8]。因此,开发稳定的 Pt 纳米催化剂对于提高燃料电池的稳定性、可靠性和降低成本,意义重大。

针对传统 Pt/C 催化剂稳定性差的缺点,文中通过原位吸附-化学氧化聚合的方法在 Pt/C 催化剂表面包覆一层导电聚苯胺,形成如图 1 所示的 PANI 包覆“核/壳”结构。采用导电聚苯胺修饰 Pt/C 催化剂具有以下优点:1)聚苯胺特有的共轭大 π 键与 Pt 纳米粒子间存在强相互作用,可以有效抑制 Pt 纳米粒子在载体表面的迁移、团聚长大,提高 Pt 纳米粒子的稳定性;2)聚苯胺的物理化学性质十分稳定,覆盖在

碳载体表面可以在一定程度上避免碳载体直接暴露在燃料电池三相反应界面上,阻止碳载体在燃料电池工作环境下的氧化,提高碳载体的稳定性;3)聚苯胺本身是优良的质子和电子导体,而且具有优异的氧气渗透能力,将聚苯胺覆盖在碳载体表面可以增加 Pt 纳米粒子暴露在燃料电池三相反应界面的几率,提高催化剂的利用率。

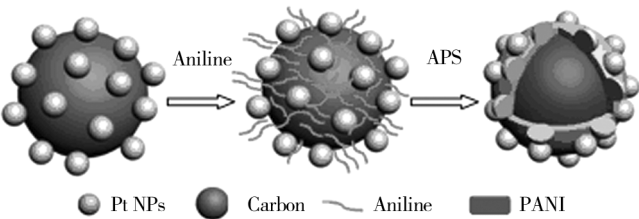


图 1 Pt/C@PANI 核/壳催化剂的构筑
Fig. 1 Configuration of Pt/C@PANI core-shell catalyst

1 实验

1.1 Pt/C@PANI 催化剂的制备

将适量的商业化 Pt/C 催化剂 (Pt 质量分数为 40%, Jonhson-Matthey In. UK) 加入盛有 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液的三口烧瓶中,高速搅拌一段时间。取适量二次蒸馏后的苯胺单体溶解在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中,也将其加入到三口烧瓶中,充分搅拌均匀。按

照苯胺与过硫酸铵的摩尔比约为 1 : 1.25 称取过硫酸铵,用 0.5 mol/L H_2SO_4 配成溶液,在冰浴条件下,缓慢滴加至苯胺和 Pt/C 催化剂的混合溶液中,并搅拌反应 10 h。反应结束后,将产物过滤、洗涤,在真空条件下烘干,研磨后,得到 Pt/C@PANI 催化剂。作为对比,还制备了纯 PANI,制备方法同上。

1.2 电化学测试

测试采用传统的三电极体系:直径为 3 mm 的玻碳电极为工作电极基体,铂环电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极。电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液,在 Autolab 电化学工作站上对所制备的催化剂进行循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)测试。如无特殊说明,文中所有电位均校正为相对于可逆氢电极(RHE)。进行电化学测试前,先向 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中通 20 min 高纯氮气,除去溶液中的溶解氧,然后以 50 mV/s 的扫描速度在 0 ~ 1.2 V(vs. RHE)电位区间进行扫描,直到获得稳定的 CV 曲线。

工作电极的制备方法如下:将催化剂与去离子水和无水乙醇混合,超声 15 min,其中去离子水和无水乙醇的体积比为 1 : 3。催化剂墨水中 Pt 的含量控制在 1 mg/mL,用微量进样器吸取 3 μL 滴于玻碳电极上,于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥后,再吸取 5 μL 0.05% (质量分数) Nafion 溶液滴于催化层上,在 60 $^\circ\text{C}$ 下保持 2 h。

1.3 膜电极组件制备及单电池性能测试

质子交换膜燃料电池电极的制备方法为:将催化剂和 Nafion 溶液按质量比 3 : 1 (以固态 Nafion 含量计算)加入到无水乙醇溶液中,超声波振荡 15 min 后,用微量移液器将催化剂墨水混合物均匀地滴涂在气体扩散电极上,于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 30 min。

膜电极组件(MEA)的制备方法为:先用 80 $^\circ\text{C}$ 的 3% ~ 5% (质量分数) 双氧水处理 Nafion112 膜 30 min,再在 80 $^\circ\text{C}$ 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中处理 30 min,之后用去离子水洗涤干净,备用;将燃料电池阴极和阳极分别置于预处理后的 Nafion112 膜两侧,在 137 $^\circ\text{C}$,5 MPa 的条件下热压 150 s,得到膜电极组件。

单电池测试在燃料电池测试系统上进行,电池工作温度为 70 $^\circ\text{C}$,以纯氢为燃料,纯氧为氧化剂。

1.4 物理化学性能表征

利用 KBr 压片法,在 Nicolet 550II FTIR 型光谱仪上对样品进行傅里叶变换红外测试(FTIR),波长范

围为 4000 ~ 500 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

在 LIBRA 200 透射式电子显微镜(TEM)上分析样品的结构,加速电压为 200 kV。测试前先制样:将少量催化剂与无水乙醇混合,在超声波条件下分散均匀后,将铜网浸入其中,待试样附着在上面后,取出自然晾干。

采用 Kratos Ltd. XSAM800 型 X-射线光电子能谱仪(XPS),以 $\text{MgK}\alpha$ 射线源对催化剂样品进行表征,利用 XPSPEAK4.1 软件进行数据拟合与分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构

图 2 为不同聚苯胺含量(以质量分数计,后同) Pt/C@PANI 催化剂的 HRTEM 图。可以看出, Pt/C 催化剂表面均匀包覆了一层具有无定型结构的聚苯胺修饰层,聚苯胺修饰层随聚苯胺含量的增加而逐渐增厚,这种结构与图 1 给出的 PANI 修饰层示意结构是一致的。

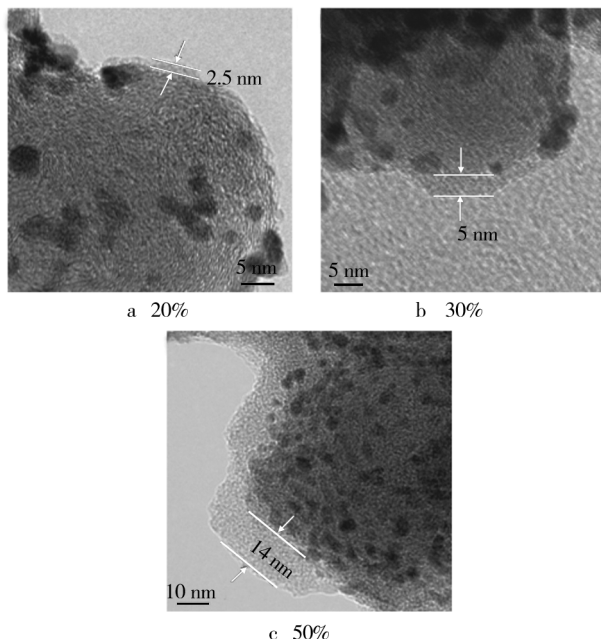


图 2 不同聚苯胺含量 Pt/C@PANI 催化剂的 HRTEM 图
Fig. 2 HRTEM images of the Pt/C@PANI catalysts with 20% , 30% and 50% PANI loadings

为了进一步确认图 2 中的修饰层为聚苯胺,分别对 Pt/C@PANI(30%) ,Pt/C 和纯聚苯胺进行了红外光谱分析,结果见图 3。对比聚苯胺修饰前后的红外光谱图可以发现, Pt/C 催化剂在 1610 cm^{-1} 处有一个

很强的吸收峰^[9],对应于 Pt/C 催化剂碳载体表面的羧基官能团。经过聚苯胺修饰后,羧基特征峰消失了,取而代之的是聚苯胺的 5 个特征峰(823,1135,1310,1500,1590 cm⁻¹)^[10],表明 PANI 成功地包覆在 Pt/C 催化剂表面。进一步比较 Pt/C@PANI(30%)和纯 PANI 的特征峰可以发现,前者的 5 个聚苯胺特征峰全部发生了红移,说明 PANI 与碳载体之间存在强相互作用,引起了 PANI 共轭键的共振频率降低,即共扼大 π 键上电子的流动能力得到了加强,从而使其导电能力得到了增强^[11]。

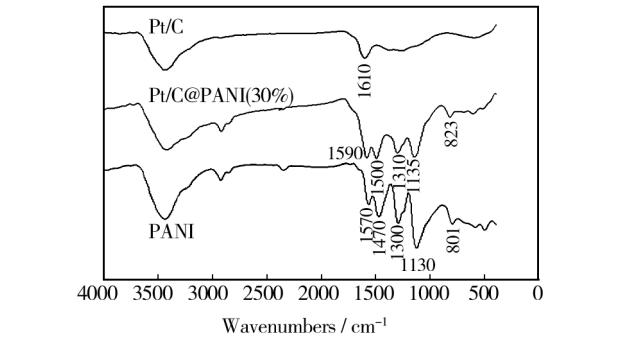


图 3 Pt/C, Pt/C@PANI(30%) 及纯 PANI 的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of Pt/C, Pt/C@PANI (30%) and pure PANI

2.2 催化活性

为了探究聚苯胺包覆层厚度对催化活性的影响,分别测试了不同聚苯胺含量 Pt/C@PANI 催化剂的循环伏安曲线和氧还原极化曲线。图 4 为商业化 Pt/C 催化剂和不同聚苯胺含量 Pt/C@PANI 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线(扫描速度 50 mV/s,扫描电位范围 0 ~ 1.2 V)。通过计算 0 ~ 0.3 V 电位范围内的电化学活性面积(ECSA),可以发现,未包覆聚苯胺的商业化 Pt/C 催化剂的 ECSA 为 71.4 m²/g,随着包覆聚苯胺量的增加,ECSA 逐渐减小,当聚苯胺含量为 50% 时,ECSA 仅为 6.5 m²/g。这种变化趋势表明,过厚的聚苯胺包覆层不利于电解质溶液传质,阻碍了氢在 Pt 上的吸脱附过程,导致部分 Pt 纳米粒子不能参与电化学反应。图 5 为商业化 Pt/C 催化剂和不同聚苯胺含量 Pt/C@PANI 催化剂在氧气饱和和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的氧还原极化曲线(扫描速度 2 mV/s,转速 1600 r/min)。从中可以看出,30% PANI 包覆的 Pt/C@PANI 催化剂具有最高 ORR 催化活性,其半波电位为 0.829 V,相比商业化 Pt/C 催化剂的半波电位(0.812 V)正移了 17 mV;而 50% PANI 包覆的 Pt/C@PANI 催化剂的 ORR 催化活性最差,其半波电位仅为 0.761 V。这进一步表明 Pt/C@PANI

催化剂中存在一个最优的 PANI 含量。

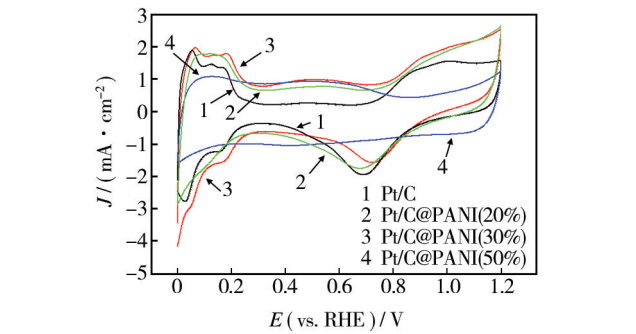


图 4 不同聚苯胺含量 Pt/C@PANI 催化剂在氮气饱和 H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线
Fig. 4 CV curves of the Pt/C catalysts electrodes made from Pt/C@PANI with different PANI contents in a N₂-purged 0.5 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 50 mV/s

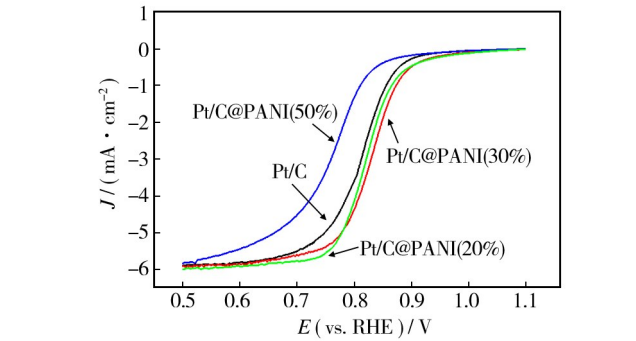


图 5 不同聚苯胺含量 Pt/C@PANI 催化剂在氧气饱和 H₂SO₄ 溶液中的氧还原极化曲线
Fig. 5 ORR curves of electrodes made from the Pt/C and Pt/C@PANI with different PANI contents in an O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ solution at room temperature (1600 r/min, sweep rate 2 mV/s)

2.3 电化学稳定性

图 6 为 Pt/C@PANI(30%) 和 Pt/C 催化剂在氮气饱和和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中不同扫描圈数下的 CV 曲线图。从 CV 图可以看出,经过 1500 圈 CV 加速老化后,两种催化剂的氢吸/脱附峰和 Pt 氧化/还原峰都出现了不同程度的衰减。通过计算老化前后的 ECSA 发现,Pt/C@PANI(30%) 催化剂的 ECSA 仅下降了 30%,而商业化 Pt/C 催化剂则降低了 83%,表明 Pt/C@PANI(30%) 催化剂具有更好的电化学稳定性。TEM 测试结果(图 7)表明,经过 1500 圈 CV 加速老化实验后,商业化 Pt/C 催化剂的 Pt 纳米粒子出现了非常明显的团聚、长大和脱落溶解现象(图 7b)。

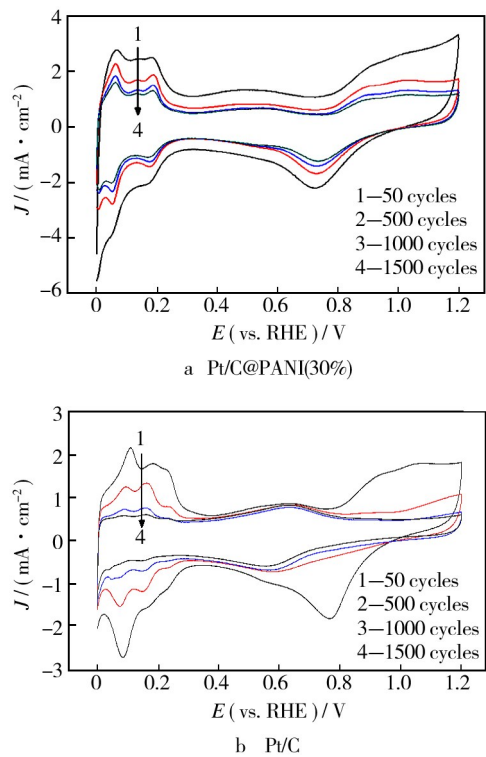


图 6 催化剂在氮气饱和和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中不同扫描圈数下的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of Pt/C@PANI(30%) and Pt/C catalysts after different CV cycles in N₂-purged 0.5 M H₂SO₄ solution at 50 mV/s

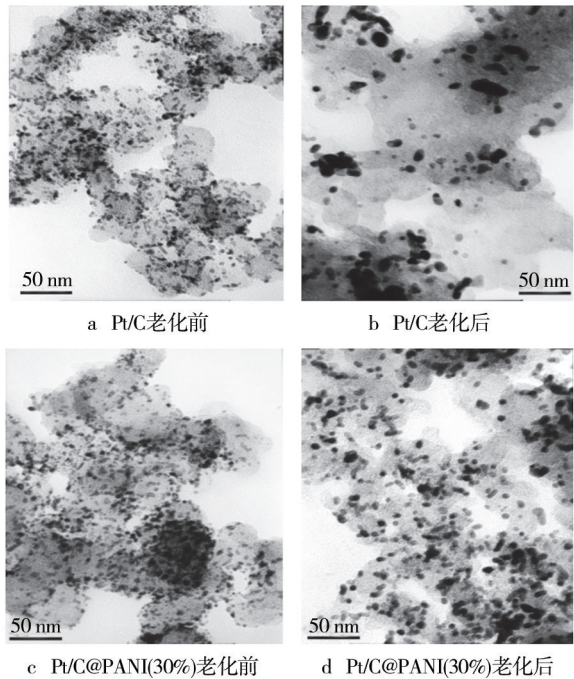


图 7 Pt/C 和 Pt/C@PANI(30%) 催化剂老化前后的 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of (a) fresh Pt/C catalyst, (b) Pt/C catalyst after 1500 CV cycles, (c) fresh Pt/C@PANI(30%) and (d) Pt/C@PANI(30%) catalyst after 1500 CV cycles

相比而言, Pt/C@PANI(30%) 催化剂仍然保持着较高的 Pt 分散度, Pt 纳米颗粒没有出现明显的团聚、长大和脱落, 进一步说明 Pt/C@PANI(30%) 催化剂具有较高的电化学稳定性。这主要是由于聚苯胺修饰层能够将 Pt 纳米粒子锚定在碳表面, 从而抑制 Pt 纳米粒子在载体表面的迁移、团聚、长大乃至溶解; 另一方面, 聚苯胺覆盖在碳载体表面可以在一定程度上避免碳载体直接暴露在燃料电池三相反应界面上, 阻止碳载体在燃料电池工作环境下的氧化, 提高了碳载体稳定性。

为了更全面地了解催化剂的稳定性, 在燃料电池测试平台进行了加速氧化实验, 以考察催化剂在实际工况下的稳定性。图 8a, b 分别为以 Pt/C@PANI(30%) 催化剂和 Pt/C 催化剂为阴极组装的单电池在每 1000 圈 CV 加速氧化后的极化曲线图, 燃料电池的阴极和阳极背压均为 100 kPa, 电池工作温度为 70 °C, 阳极 Pt 载量为 0.3 mg/cm², 阴极 Pt 载量为 0.2 mg/cm²。从图 8 可以看出, Pt/C@PANI(30%) 催化剂的初始功率和 Pt/C 催化剂差别不大, 但是经过 5000 圈 CV 加速氧化后, Pt/C 催化剂的功率显著下降, 在 0.6 V 电压下的电流密度从 1.14 A/cm² 降至

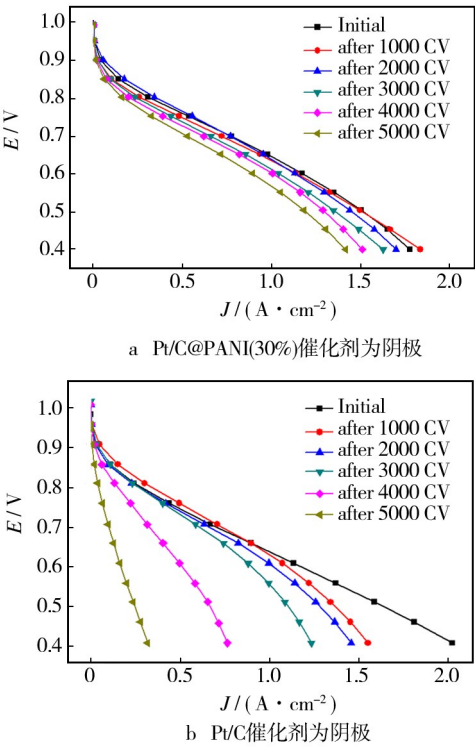


图 8 以 Pt/C@PANI(30%) 和 Pt/C 为阴极组装的单电池在每扫描 1000 圈 CV 后的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of a single PEM fuel cell with cathode made with (a) Pt/C@PANI(30%) and (b) Pt/C catalysts after 1000 CV cycles

0.16 A/cm²,衰减了 84%,而 Pt/C@PANI(30%) 催化剂的电流密度从 1.17 A/cm² 降至 0.89 A/cm²,仅衰减了 24%,这与半电池测试的结果(图 6a)是一致的。

2.4 聚苯胺增强 Pt/C 催化剂活性和稳定性原因分析

采用 XPS 进行分析,对比 Pt/C@PANI(30%) 和 Pt/C 催化剂的 Pt4f 谱图(图 9a)可以发现,聚苯胺修饰后,Pt4f 峰电子结合能从 71.32 eV 增加至 72.05 eV,说明聚苯胺的引入改变了 Pt 的电子结构,使 Pt 的电子相对难于从 Pt 中溢出,提高了 Pt 的抗氧化能力。进一步分析 Pt/C@PANI(30%) 和 Pt/C 催化剂在老

化前后的表面组成和元素含量(表 1)可以发现,经过 1500 圈 CV 老化后,Pt/C 催化剂的 C 和 O 原子百分含量明显减少,说明在加速氧化过程中,催化剂载体发生了腐蚀,由 C 氧化为 CO₂ 或 CO^[12]。与 Pt/C 催化剂完全不同,经过 1500 圈 CV 氧化后,Pt/C@PANI(30%) 催化剂的表面 C 含量不仅没有减少,反而有所增加。这主要是由于聚苯胺包覆在碳载体表面,在加速氧化过程中,发生氧化的主要是聚苯胺,而随着聚苯胺的氧化,包覆的碳载体逐渐暴露出来。这也进一步说明将聚苯胺包覆在碳载体表面可以有效阻止碳载体直接暴露在燃料电池三相反应界面,阻止碳载体的腐蚀。

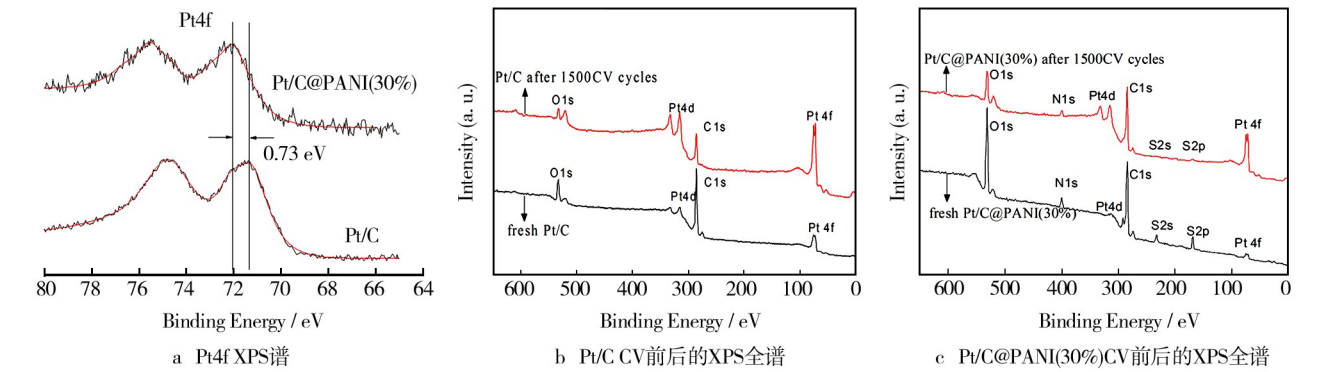


图 9 催化剂 Pt4f XPS 谱及在 1500 圈 CV 前后的 XPS 全谱

Fig. 9 Pt4f XPS spectra (a) of Pt/C and Pt/C@PANI(30%) catalysts, XPS surveys of (b) Pt/C and (c) Pt/C@PANI(30%) before and after 1500 CV cycles

表 1 Pt/C 催化剂和 Pt/C@PANI(30%) 催化剂在 1500 圈 CV 老化前后的表面元素组成

Tab. 1 Comparison of surface elemental compositions for Pt/C and Pt/C@PANI(30%) before and after 1500 CV cycles

Samples	atomic percent / %					
Pt/C initial	88.31	10.04	1.86			
Pt/C after 1500CV	80.80	9.63	9.51			
Pt/C@PANI initial	67.79	22.18	0.36	4.41	5.07	
Pt/C@PANI after1500CV	76.41	14.29	3.55	4.14	1.61	

为了进一步探究 PANI 增强 Pt/C 催化剂活性和稳定性的量子化学本质原因,通过密度泛函理论计算了 PANI 包覆前后 Pt/C 催化剂的电子几何构型变化。理论计算分析发现,PANI 与 Pt/C 之间的电子转移是其活性和稳定性提高的根源。图 10 为 Pt₃/C@PANI(3C,N2C-I,N2C-II) 的 d 带中心和 HOMO 能级随 PANI 与 Pt/C 作用强度的变化图。从图 10 可以看出,

PANI 吸附后,Pt/C 催化剂的 HOMO 能级明显升高,Pt 簇 d 带中心值显著降低。d 带中心是金属催化剂表面原子的电子能量权重平均值,与含氧物种(O_{ad}或 OH_{ad})的吸附强度有密切关联^[13-15],金属催化剂 d 带

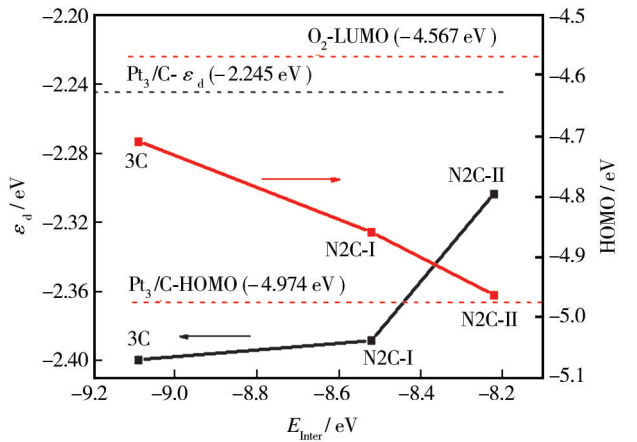


图 10 Pt₃/C@PANI 的 d 带中心和 HOMO 能级随 PANI 与 Pt/C 作用强度的变化

Fig. 10 The d band center and HOMO energy level of Pt₃/C@PANI at different Pt and C strength

中心越低,与含氧物种的作用越弱,含氧物种越易脱附,就越有利于催化剂表面的再生,进而提高催化活性。图 11 为 PANI 吸附前后 Pt_7/C 体系 C 和 Pt 的分态密度。从图 11 可以发现,PANI 吸附后,载体 C 的 s,p 轨道以及 Pt 的 s,p,d 轨道能级均较吸附前向低能级方向移动,Pt,C 轨道更加稳定^[16]。这进一步证实 $\text{Pt}_7/\text{C}@\text{PANI}$ 体系较 Pt_7/C 稳定,PANI 增强 Pt_7/C 稳定性的理论化学依据充分。

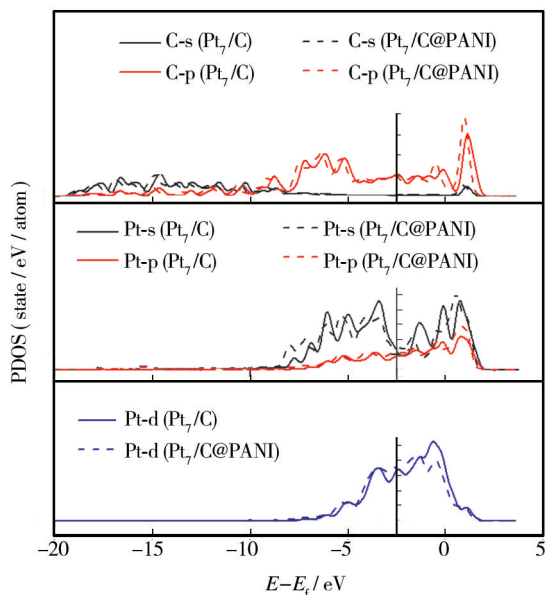


图 11 PANI 作用前后 Pt_7/C 体系中 C,Pt 原子的分态密度

Fig. 11 The PDOS of C and Pt in Pt_7/C before and after PANI adsorption

3 结论

1) 高分辨透射电镜分析表明,聚苯胺修饰层均匀分布在 Pt/C 催化剂的碳载体表面,聚苯胺修饰层的厚度随聚苯胺含量的增加而逐渐增加。

2) 循环伏安曲线和氧还原极化曲线测试结果表明, $\text{Pt}/\text{C}@\text{PANI}$ (30%) 催化剂具有最高的氧还原催化活性,其质量比活性和比表面比活性分别为商业化 Pt/C 催化剂的 1.6 倍和 1.8 倍。

3) 加速老化实验表明, $\text{Pt}/\text{C}@\text{PANI}$ (30%) 催化剂具有很好的电化学稳定性,经过 1500 圈 CV 扫描后,其电化学活性表面积仅降低了 30%,而 Pt/C 催化剂降低了 83%。燃料电池工况下的加速老化实验表明, $\text{Pt}/\text{C}@\text{PANI}$ (30%) 催化剂经 5000 圈 CV 测试后,在 0.6 V 下的电流密度仅衰减了 24%,而 Pt/C 催化剂电流密度衰减了 84%。

4) XPS 分析表明,聚苯胺可以增强 Pt 与载体之

间的结合力,抑制 Pt 纳米粒子在载体表面的迁移和团聚长大,提高碳载体的稳定性。

5) 密度泛函理论研究发现,PANI 与 Pt/C 之间的电子转移是其活性和稳定性提高的根源。PANI 将电子转移给 Pt/C 后,自身部分氧化,空穴增加,导电性得以提升。同时, Pt/C 得到电子后,Pt 纳米颗粒的 HOMO 能级升高,利于与 O_2 LUMO 间的电子转移;Pt 纳米颗粒的 d 带中心下降,含氧物种的吸附减弱,抗氧化性能增强;Pt/C 间的重叠程度增大,相互作用增强, Pt/C 体系趋于稳定化。而 PANI 与 Pt/C 间的相互作用强度越大,电子转移程度越大,活性和稳定性提升越高。

参考文献

- [1] GASTEIGER H A, KOCHA S S, SOMPALLI B, et al. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56 (1/2): 9—35.
- [2] FERREIRA P J, LA O'G J, HORN Y S, et al. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152 (11): A2256—A2271.
- [3] ZHANG J, SASAKI K, SUTTER E, et al. Stabilization of Platinum Oxygen-reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters [J]. Science, 2007, 315: 220—222.
- [4] YU X W, YE S Y. Recent Advances in Activity and Durability Enhancement of Pt/C Catalytic Cathode in PEMFC: Part II: Degradation Mechanism and Durability Enhancement of Carbon Supported Platinum Catalyst [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172 (1): 145—154.
- [5] SHAO Y Y, YIN G P, Gao Y Z. Understanding and Approaches for the Durability Issues of Pt-based Catalysts for PEM Fuel Cell [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 558—566.
- [6] CHEN Z W, WAJE M, LI W Z, et al. Supportless Pt and Pt-Pd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-reduction Reactions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 119 (22): 4138—4141.
- [7] CHEN S G, WEI Z D, LI H, et al. High Pt Utilization PEMFC Electrode Obtained by Alternative Ion-exchange/Electrodeposition [J]. Chemical Communications, 2011, 47: 10984—10986.
- [8] DONTU S, CAI M, RUTHKOSKY M, et al. Carbon-Titania Composite Substrates for Fuel Cell Catalyst Applications [J]. Chemical Communications, 2009, 45: 4203—4205.

- [9] SHAO Y Y, YIN G P, WANG J J, et al. Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153: A1093—A1096.
- [10] RYU J K, PARK C B. Synthesis of Diphenylalanine/Polyaniline Core/Shell Conducting Nanowires by Peptide Self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 4820—4823.
- [11] CHEN R J, ZHANG Y G, WANG D W, et al. A Self-healing Oxygen-evolving Catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123: 3838—3939.
- [12] KANGASNIEMI K H, CONDIT D A, JARVI T D, et al. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151: E125—E132.
- [13] SHAO M H, LIU P, ZHANG J L, et al. Origin of Enhanced Activity in Palladium Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111: 6772—6775.
- [14] XIN H L, ADAM H, SULJO L. Predictive Structure Reactivity Models for Rapid Screening of Pt-based Multimetallic Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 12—16.
- [15] STAMENKOVIC V, MUN B S, MAYRHOFFER K J J, et al. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 2897—2901.
- [16] LI L, WEI Z D, ZHANG Y, et al. DFT Study of Difference Caused by Catalyst Supports in Pt and Pd Catalysis of Oxygen Reduction Reaction [J]. *Science in China Series B—Chemistry*, 2009, 52: 571—578.

(上接第 50 页)

- SUN Hai-feng, JIANG Wen-quan, YU Li-min, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Petal-shaped Nickel Hydroxide with Cobalt Doping [J]. *Materials Review*, 2011, 25(4): 49—52.
- [13] CHEN Yue-jiao, QU Bai-hua, HU Ling-ling, et al. High-performance Supercapacitor and Lithium-ion Battery Based on 3D Hierarchical NH_4F -induced Nickel Cobaltate Nanosheet-Nanowire Cluster Arrays as Selfsupported Electrodes [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20): 9812—9820.
- [14] LI Ling-jie, XU Jing, LEI Jing-lei, et al. A One-step, Cost-effective Green Method to in situ Fabricate $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Hexagonal Platelets on Ni Foam as Binder-free Supercapacitor Electrode Materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 3260—3268.
- [15] HU Guang-xia, LI Chun-xiang, GONG Hao. Capacitance Decay of Nanoporous Nickel Hydroxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6977—6981.
- [16] CAI Feng-shi, ZHANG Guo-ying, CHEN Jun. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Tubes with Mesoscale Dimensions as Positive-Electrode Materials of Alkaline Rechargeable Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(32): 4212—4216.
- [17] LU Xi-hong, HUANG Xi, XIE Shi-lei, et al. Controllable Synthesis of Porous Nickel-Cobalt Oxide Nanosheets for Supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(26): 13357—13364.

(上接第 55 页)

- [19] 李方芳, 赵灵智. 石墨烯的制备及其在锂电池负极材料中的应用 [J]. *电源技术*, 2013, 137(6): 1062—1064.
- LI Fang-fang, ZHAO Ling-zhi. Preparation of Graphene and Its Application in Anode Material of Lithium-ion Battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, 137(6): 1062—1064.
- [20] 钟铁良, 莫再勇, 杨莉君, 等. 改性石墨烯用作燃料电池阴极催化剂 [J]. *化学进展*, 2013, 25(5): 717—725.
- ZHONG Yi-liang, MO Zai-yong, YANG Li-jun, et al. Application of Modified Graphene for Cathode Catalysts in Fuel Cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(5): 717—725.
- [21] 寇宗魁, 何大平, 木士春. 氧化石墨烯还原方法研究进展 [J]. *炭素技术*, 2013, 32(5): 29—36.
- KOU Zong-kui, HE Da-ping, MU Shi-chun. New Advances on Reduction Solutions of Graphene Oxides [J]. *Carbon Techniques*, 2013, 32(5): 29—36.
- [22] ZHAO Y. A Versatile, Ultralight, Nitrogen-doped Graphene Framework [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124: 11533—11537.
- [23] WANG Y G, LI H Q, XIA Y Y. Ordered Whisker-like Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2619—2623.
- [24] WEN Z. Crumpled Nitrogen-doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-performance Supercapacitor [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 5610—5616.