

直接甲醇燃料电池阳极Pt基催化剂研究进展

张爱创, 徐文静, 刘媛, 李晗, 杨虎, 朱鹏*, 袁小磊

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月25日; 录用日期: 2022年8月20日; 发布日期: 2022年8月29日

摘要

直接甲醇燃料电池(DMFCs)由于其高效、安全便捷、无环境污染等优点, 有望成为替代化石能源的高效能量转化装置。Pt由于具有优异的物理化学特性, 使得其成为DMFCs最优异的阳极催化剂之一, 然而由于其价格高且易被毒化等原因, 在很大程度上限制了DMFCs的发展。因此, 为了更好地推动DMFCs商业化发展, 迫切需要开发出一种新型的阳极催化剂。基于此, 如何开发出一种高活性和高稳定性的Pt基催化剂成为当前DMFCs领域研究的热点之一。本文首先阐述了DMFCs反应机理, 其次详细讨论了Pt基二元合金催化剂、三元合金催化剂和高熵合金催化剂的研究进展, 并总结了不同因素对甲醇氧化反应催化性能的影响, 最后对甲醇燃料电池Pt基催化剂的未来发展趋势进行了展望。

关键词

直接甲醇燃料电池, Pt基催化剂, 合金, 甲醇氧化反应, 阳极催化剂, 载体

Research Progress on Anode Pt-Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells

Aichuang Zhang, Wenjing Xu, Yuan Liu, Han Li, Hu Yang, Peng Zhu*, Xiaolei Yuan

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

Received: Jul. 25th, 2022; accepted: Aug. 20th, 2022; published: Aug. 29th, 2022

Abstract

As an efficient energy conversion device, direct methanol fuel cells (DMFCs) are expected to replace fossil energy because of their high efficiency, safety and convenience, non-environmental pollution, etc. Platinum (Pt) is one of the most excellent anode catalysts for DMFCs due to its excellent physical and chemical properties. However, the development of DMFCs has been limited

*通讯作者。

due to their high price and easily suffered from CO poisoning. Therefore, in order to promote the commercial development of DMFCs, it is urgent to develop a new type of anode catalyst. Based on this guidance, how to develop a Pt-based catalyst with high activity and stability has become one of the hot topics in DMFCs. This work first focuses on the reaction mechanism of methanol oxidation reaction (MOR). Next, the research progress of Pt-based-binary alloy catalysts, ternary alloy catalysts and high entropy alloy catalysts will be discussed in detail. Finally, we will summarize the influence of different factors on MOR performance, and the future development of Pt-based catalysts trend will be prospected.

Keywords

Direct Methanol Fuel Cells, Pt-Based Catalysts, Alloy, Methanol Oxidation Reaction, Anode Catalyst, Carrier

Copyright © 2022 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

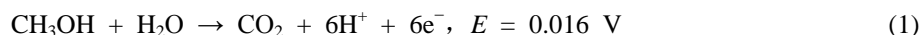
随着社会经济快速的发展,化石能源濒临枯竭,进而导致能源危机和严峻的环境问题。因此,如何开发绿色可持续的清洁能源或者绿色高效的能量转换装置已上升至国家战略高度。在近几年的研究中,许多能源储存或者转化装置得到快速的发展,包括锂离子电池,超级电容器,燃料电池等[1] [2] [3]。特别是燃料电池,具有将化学能直接转化为电能,绿色清洁,能量密度高等优点而引起了许多研究者的关注。直接甲醇燃料电池(DMFCs)作为一种高效的燃料电池,与氢燃料电池不同的是,甲醇的储存和运输相对于氢气更加的安全便捷,同时液体的甲醇表现出较高的能量密度,在小型便携式电子设备和电动汽车等方面有着较好的应用前景[4]。

Pt 由于具有优异的物理化学特性,使得其成为 DMFCs 最有效的阳极催化剂。然而, Pt 在地壳中的储量低、价格昂贵以及容易受甲醇氧化中间产物(特别是 CO)毒化而丧失活性,进而影响其商业化发展。为了提高 Pt 的利用率和对 CO 的抗毒特性,许多研究者设计开发了三种有效的策略: 1) 通过设计合成一些具有高比表面积的纯 Pt 材料,如 Pt 的纳米球、纳米花等。这些材料具有高的比表面积且能暴露出更多的活性位点,因此具有较高的催化性能。2) 通过合金化方法把 Pt 与其他非贵金属组分制备成合金材料,非贵金属的使用一定程度上减少了 Pt 的使用量,同时还能够调节 Pt 的电子结构,减弱对 CO 的吸附,增强对含氧物种的吸附,因此具有高的催化性能。3) 设计合成一些 Pt 基复合材料,如 Pt 的氢氧化物,此类材料由于可以吸附大量的含氧物种而达到氧化去除 CO 的效果,从而有较高的催化性能[5]。在三种有效的策略中,合金化的方法由于其具有更高可设计性,以及有着很高的性能上限以及稳定性。因此,设计合成一种高活性和稳定性的 Pt 基合金催化剂是当前研究的热点之一。近些年来研究者们对 Pt 基二元、三元、Pt 基高熵合金以及 Pt 基复合材料进行了大量的研究并取得了突破性成果,本文将对 Pt 基催化剂以及甲醇氧化反应(MOR)过程的影响因素进行综述。

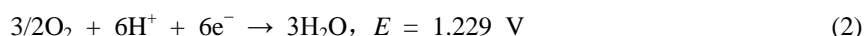
2. DMFCs 阳极催化剂催化反应机理

直接甲醇燃料电池的电解液有酸性和碱性两种。酸性电解液中的反应如下:

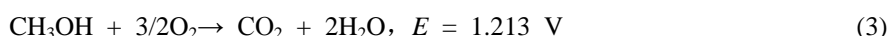
阳极反应:



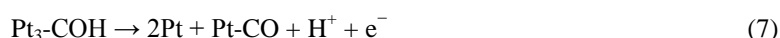
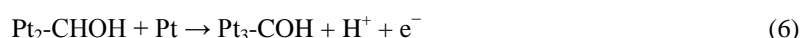
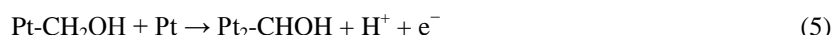
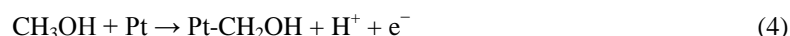
阴极反应:



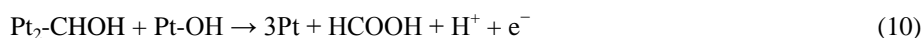
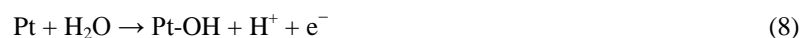
总反应:



甲醇在氧化过程中产生了许多中间产物如 CO、HCHO、HCOOH 等。Pt 在催化 MOR 过程中会吸附许多含碳物种，其中最主要的为 CO 对 Pt 催化剂的毒化作用最强，以下为 Pt 对甲醇的脱氢化以及 Pt 表面吸附的含碳物种反应过程:

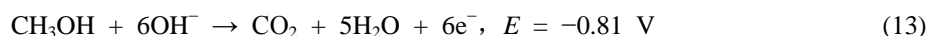


因为这些含碳物质被吸附在 Pt 的表面占据了 Pt 的活性位点使其催化性能降低，因此，在反应过程中需要及时的清除掉 Pt 表面的含碳物种，研究者们发现 Pt 的晶体结构以及电子结构对甲醇脱氢和 CO 的氧化起着重要作用，通过调整表面形貌和金属组分来促进甲醇的完全氧化。Pt 解离水产生的吸附态 $\text{OH}^- (\text{OH}_{\text{ads}})$ 可以促进 CO 氧化去除，以下是去除含碳物种并释放 Pt 活性位点的反应过程:

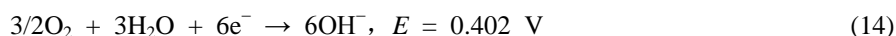


碱性电解液中的反应如下:

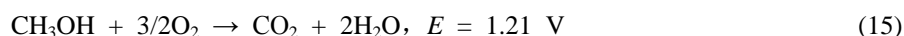
阳极反应:



阴极反应:



总反应:



在碱性介质中，甲醇氧化反应过程与酸性介质不同，这是由于 Pt 催化剂表面更加容易产生 $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ ，所以提高了其反应动力学过程，因此可以很好地解决 CO 毒化等关键问题进而获得更高的性能。此外，碱性介质中甲醇氧化反应的关键问题之一是催化剂表面会产生一些碳酸根和碳酸氢根并且这些物质会降低 OH_{ads} 的吸附程度从而导致了催化剂活性的降低[6]。

3. Pt 基催化剂

3.1. 纯 Pt

为了使纯 Pt 催化剂在 MOR 过程中有较高的催化活性，研究者们对催化剂的界面结构进行调控，如形成纳米片、纳米线、纳米球、纳米花等，这些结构均有较高的比表面积，能够为催化剂提供大量的活

性位点,使其具有较高的 MOR 催化活性。Li 等[7]学者通过在硅片表面沉积纳米 Pt 种子然后以 H_2PtCl_6 为前驱体 NaBH_4 为还原剂在硅片表面缓慢生长 2 h 后得到长度超 $1\ \mu\text{m}$ 彼此平行且紧密排列成束的纳米线 Pt NWAs (如图 1(a)~(d)), 在甲醇氧化测试的过程中该催化剂的质量活性可达 $1.24\ \text{A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 比活性可达 $35.71\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 分别是商业 Pt/C 3.18 和 3.0 倍。为了验证催化剂的稳定性,作者通过计时电流法测得的稳定性图(图 1(f)),在 6000 s 之后 Pt NWAs 的电流密度为 $53.839\ \text{mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 为商业 Pt/C ($10.82\ \text{mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 4.98 倍。

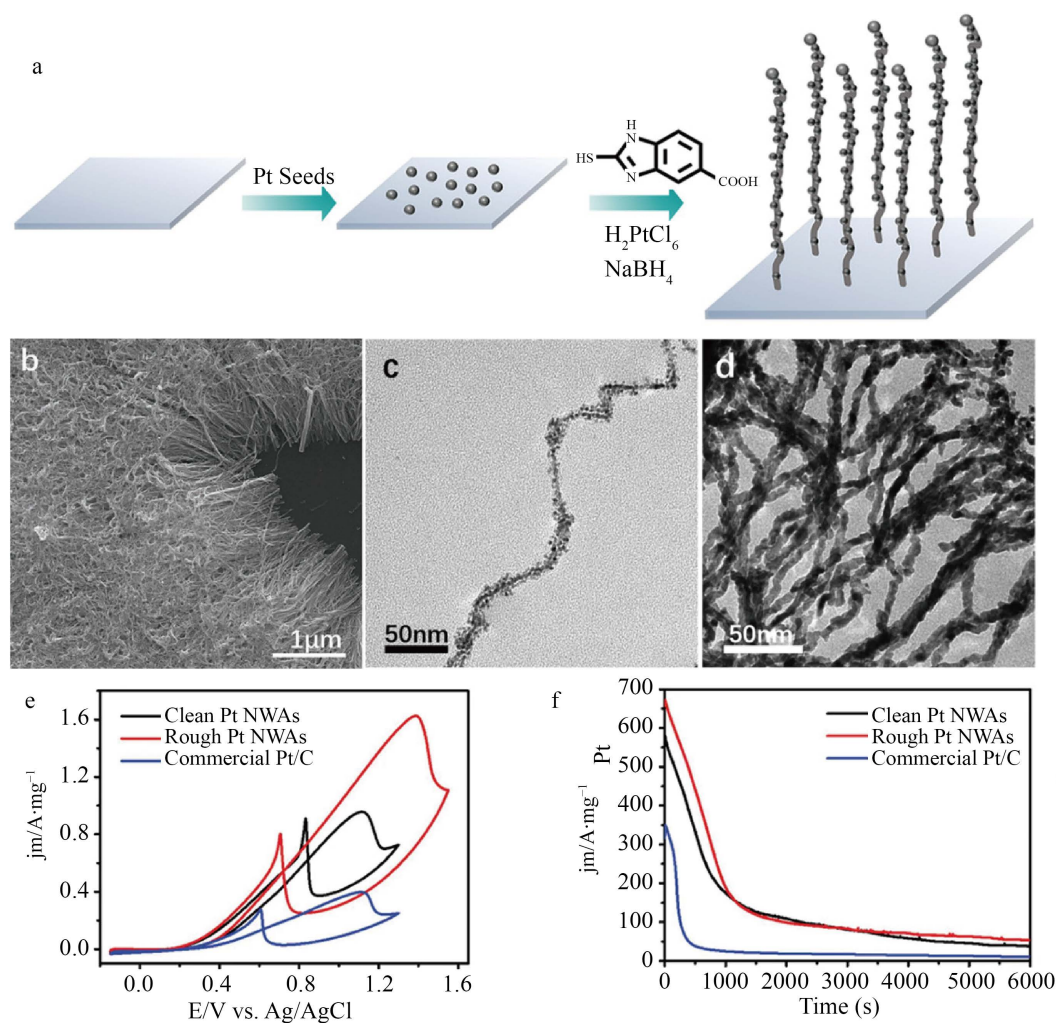


Figure 1. (a) Schematic diagram of synthesis route of Pt NWAs [7]; (b) SEM image of Pt NWAs; (c) (d) TEM image of Pt NWAs; (e) CV image of Pt NWAs; (f) CA image of Pt NWAs

图 1. Pt 纳米线的(a) 合成路线示意图[7]; (b) SEM 图; (c) (d) TEM 图; (e) CV 图; (f) CA 图

在合成过程中对催化剂进行界面调控是一种非常可行的提高其性能的方法,该纳米线在合成的过程中通过调整有机配体的浓度,可以在不同基底上获得表面粗糙度可调 Pt 纳米线阵列,这种阵列避免了随机填充颗粒的接触电阻,使反应物和产物具有开放的扩散通道,这样提高了催化效率,使其成为优秀的甲醇氧化催化剂。Shaun M 等[8]学者以 AgNWs 为模板通过电置换法合成了 PtNTs,该纳米管厚 5 纳米,外径为 60 纳米,长度为 5~20 微米,采用计时电流法在 0.7 V 下扫描 90 分钟测得的比活性 PtNTs 起始为 $0.500\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 最终的比活性为 $0.245\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是初始的 49%,同样条件下商业 Pt/C 的起始比活性为 0.408

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 最终比活性为 $0.198 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为初始的 48.5%，PtNTs 的最终比活性是商业 Pt/C 的 1.23 倍。通过循环伏安法测的 PtNTs 的比活性为 $1.62 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是 Pt/C ($0.809 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 2.01 倍，稳定性和催化活性都高于商业 Pt/C，这得益于其多孔的管式结构，暴露了更多的活性位点，提高了其催化性能。

纯 Pt 的组分单一限制了它在 DMFCs 阳极的催化性能，为了解决这一问题研究者设计合成不同形貌和结构的 Pt 纳米催化剂。电化学反应过程中所产生的物种在各个晶面上的吸附行为都有所不同，通过合成一些具有特殊晶面和三维多孔结构的催化剂，以达到良好的 MOR 催化性能。尽管研究者们通过一些方法提高了纯 Pt 的催化活性，但是由于单一 Pt 很容易受到 MOR 过程中中间产物 CO 的毒化并且 Pt 的价格太昂贵，因此加入第二金属和 Pt 形成合金来解决 CO 毒化问题以及降低成本。

3.2. Pt 基合金

3.2.1. 二元催化剂

纯 Pt 催化剂在 MOR 过程中易受到中间产物 CO 的毒化并且纯 Pt 的价格太昂贵，为了解决这些问题研究者加入第二金属和 Pt 形成合金来解决 CO 毒化以及降低成本，添加的第二金属如 Bi、Co 等可以增加 OH_{ads} 的吸附，提高催化剂的 CO 抗毒性。目前研究者们已经研究的用于直接甲醇燃料电池的 Pt 基二元催化剂有 PtCo、PtRu、PtIr、PtNi、PtBi、PtLn (La、Ce、Pr、Nd)、PtPd 等[9]-[16]。

第二种金属元素的加入一定程度上提高了 Pt 的利用率，同时第二元素的加入可以产生 OH_{ads} 并且能够调节 Pt 的电子结构降低其 d 带中心以减弱对 CO 的吸附作用，因此二元合金催化剂相对于纯 Pt 催化剂的催化性能有较大提高。例如，Yuan 等[9]学者提出了一种一锅合成方法来制备六边形的 PtBi/Pt 核壳纳米结构，该催化剂是由一个金属间的 Pt_1Bi_1 核和一个形状、尺寸和成分明确的 Pt 壳组成。不同组分间的结构和协同效应增强了它们的 MOR 和 EOR 性能。优化后的 Pt_2Bi 纳米板在碱性介质中的 MOR ($4820 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 和 EOR ($5950 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 中均表现出良好的质量活性，分别是商业 Pt/C 的 6.15 倍和 8.63 倍。 Pt_2Bi 纳米板也显示出优于商业 Pt/C 的超强运行耐久性。这项工作可能启发合理设计和合成铂基的纳米颗粒，提高燃料电池和其他应用。Li 等学者[10]利用亚氨基二乙酸(IDA)合成凹型 PtCo 纳米结(PtCoCNCs) (见图 2)。他们所开发的 PtCoCNCs 具有 $3.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ 和 $692 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 的比活性和质量活性，分别是商业 Pt/C 的 3.1 倍和 2.6 倍。他们采用计时电流法(8000 s)表征该材料催化甲醇氧化的稳定性。经过稳定性测试后，PtCoCNCs 电流密度高于商业 Pt/C，表现出了较为优异的稳定性。PtCoCNCs 对 MOR 的显著电催化性能与其凹面和高折射率面以及 Pt 与 Co 原子之间的协同效应密切相关。作者通过密度泛函理论计算得出 PtCo 二元合金催化剂性能的提高是由于 Co 掺入到 Pt 的晶格中，降低了 Pt 的 d 带中心。此外，研究者还采用 x 射线光电发射光谱(ECXPS)研究了燃料电池对 Pt、PtCo 的 CO 耐受性，发现在 Pt 晶格中加入 Co 会导致 Pt 4f7/2 的正位移，从而减弱 Pt-CO 键使催化剂的 CO 抗毒性提高，因此拥有较高的催化活性。Yang 等[13]学者通过一锅溶剂热法方法合成了 PtNi CNCs，它是由许多尺寸约 7~8 nm 的 PtNi 纳米晶体组成，这种胶体晶粒团是由相互连接的刚性多孔结构组成，这种结构为甲醇催化氧化提供了大量的活性位点，因此比商业 Pt/C 具有更高的催化性能。PtNi CNCs 质量活性为 $696 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 是 PtNi_2 ($439 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的 1.59 倍和 Pt_2Ni ($177 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的 3.9 倍。PtNi CNCs 的电化学活性面积(ECSA)是 $51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 与商业 Pt/C 的 ECSA ($53 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 几乎相同。PtNi CNCs 的比活性为 $1.37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是商业 Pt/C ($0.39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 3.5 倍。

二元催化剂优异的性能得益于第二元素的加入能够降低 Pt 的 d 带中心以及二者之间形成的协同作用，同时部分第二元素可以产生大量的 OH_{ads} ，这些都极大的提高了二元合金的催化性能。但是研究者们不满足于此，为了更进一步的降低 Pt 的用量以及提高催化剂的性能和稳定性，一些三元合金被合成并用于 MOR 催化。

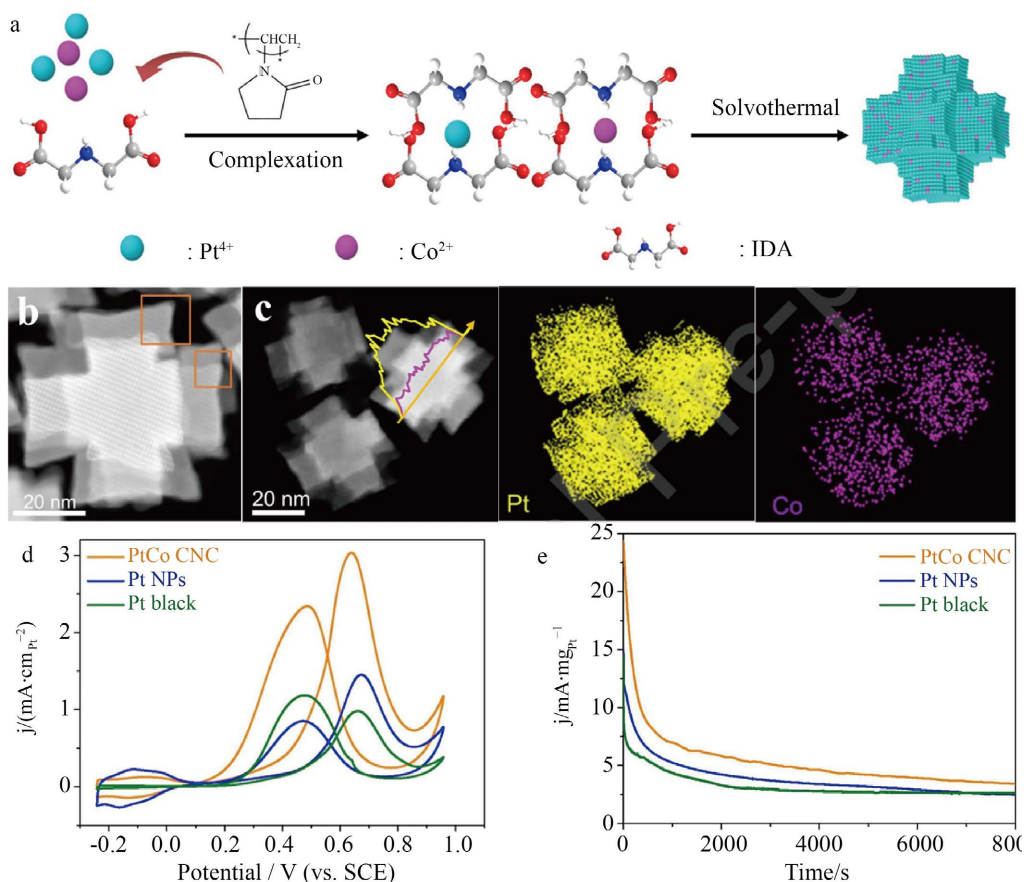


Figure 2. Synthesis process, characterization and electrocatalytic MOR performance of PtCoCNCs [10]: (a) Schematic diagram of synthesis process; (b) HAADF-STEM image; (c) STEM image and EDX line scanning profile; (d) CV curves in 0.5 M H₂SO₄ + 1.0 M CH₃OH solution at a scan rate of 50 mV·s⁻¹; (e) Pt mass-normalized amperometry i-t curves of three catalysts under 0.6 V for 8000 s

图 2. PtCoCNCs 的合成过程, 表征和甲醇氧化催化性能[10]: (a) 合成路线示意图; (b) STEM 图; (c) STEM EDX 线扫图及元素分布图; (d) 50 mV·s⁻¹ 的扫速下在 0.5 M H₂SO₄ + 1.0 M CH₃OH 的电解质溶液中测得的 CV 曲线; (e) 0.6 V 下测得的三种 Pt 催化剂的 8000 s i-t 曲线

3.2.2. 三元催化剂

Pt 基三元催化剂由于含有的元素更多, 因此相对于二元催化剂具有更高的元素可调性, 外加的两种元素可以达到同时调节 Pt 的电子结构和产生 OH_{ads} 的双重效果, 大幅度的提升了其耐久性和催化活性。到目前为止已经有许多 Pt 基三元合金被研究并用于 MOR 催化, 并且有着不错的 MOR 催化活性和稳定性, 已经报道的 Pt 基三元催化剂有 PtCuPd、PtBiCu、PtSnBi、PtCoAu、PtCrV、PtCoCr 等[17] [18] [19] [20] [21]。Zhang 等学者[19]通过简单的一步水热法合成了树突状的 PtSnBi 纳米合金, Sn 的双功能效应, SnBi 的配体效应和独特的电子排列以及树突状的结构拥有较高的比表面积从而暴露大量的活性位点是 PtSnBi 纳米合金有着很好的甲醇氧化催化性能的重要影响因素。在 0.5 M CH₃OH 和 1.0 M KOH 电解质溶液中通过循环伏安法测得的 PtSnBi 纳米合金的质量活性(7.02 A·mg_{Pt}⁻¹)和比活性(16.65 mA·cm⁻²)分别是 Pt/C 的 4.6 和 6.7 倍, 计时电流法测得的 5000 s 稳定性图中可以看出 PtSnBi 稳定性也是优于商业 Pt/C (见图 3), 其活性和稳定性都远高于商业 Pt/C, 同时与用于甲醇氧化的其他 Pt 基材料相比, 此催化剂有最高的质量活性。此外, 研究者还发现与 Pt/C 相比, PtSnBi 纳米合金的 CO 氧化峰呈 60 mV 的负位移, 表明嗜氧 Sn 金属对促进 CO 氧化的作用。独特的树枝状形貌和 Pt d 带中心的下移也有助于其拥有优异的 MOR 催

化活性和稳定性。Li 等[20]通过一锅合成法合成了三元固溶体 $\text{Al-Co}_{41}\text{Pt}_{44}\text{Au}_{15}$ NPs, 之后和碳在 650°C 下退火 6 h, 最终得到 L10 结构, 这种结构可以很好地固定 Co, 显著增强了 PtAu 表面对醇氧化活性。在 0.1 M HClO_4 和 $2\text{ M CH}_3\text{OH}$ 电解质溶液中的质量活性为 $1.49\text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 并且具有一定的耐久性。Zhang 等[22]通过种子介导生长的方法合成了 PtNiPb 纳米球, 这种纳米球具有相当大比表面积, Ni 和 Pb 的配体作用以及协同作用使该催化剂具有良好 MOR 催化效果, CV 测试显示其在 0.1 M HClO_4 和 $0.5\text{ M CH}_3\text{OH}$ 溶液中比活性为 $2.40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是商业 Pt/C 的 7.7 倍, 质量活性为 $1.16\text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ 是商业 Pt/C 的 4.3 倍。

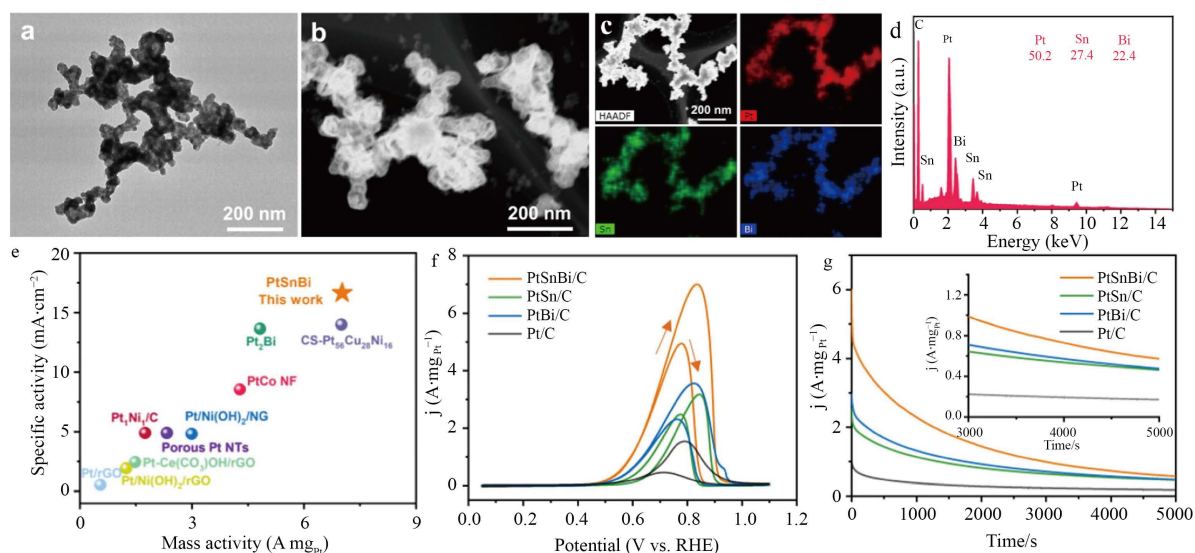


Figure 3. Characterization and electrocatalytic MOR performance of PtSnBi nanoalloys [19]: (a) TEM image; (b) HAADF-STEM image; (c) STEM-EDS mapping images; (d) EDS spectra; (e) Comparison of Pt-based materials for methanol oxidation; (f) CVs in $0.5\text{ M CH}_3\text{OH}$ with 1.0 M KOH solution; (g) CA tests at 0.79 V vs. RHE in $0.5\text{ M CH}_3\text{OH}$ with 1.0 M KOH solution for 5000 s

图 3. PtSnBi 纳米合金的表征和甲醇氧化催化性能[19]: (a) TEM 图; (b) HAADF-STEM 图; (c) STEM-EDS mapping 图; (d) EDS 谱图; (e) 用于甲醇氧化的 Pt 基材料对比图; (f) $0.5\text{ M CH}_3\text{OH}$ 和 1.0 M KOH 的电解质溶液中测得的 CV 图; (g) 0.79 V 和可逆氢电极下在 $0.5\text{ M CH}_3\text{OH}$ 和 1.0 M KOH 电解质溶液中测得的 CA 图

三元合金质量活性以及稳定性是明显优于二元合金的, 同时, 三元合金相对于二元合金 Pt 的用量进一步减少。虽然三元 Pt 基催化剂的性能和稳定性较为优异, 但是由于元素种类和个数仍存在局限性, 使得三元合金目前面临与二元合金相同的性能提升的瓶颈期, 研究者们为了能够进一步打破现有 DMFCs 阳极催化剂的性能上限, 一些元素种类达到 5 种及 5 种以上的高熵合金催化剂也被开发出来, 高熵合金得益于几种高熵效应使其在二氧化碳还原, 电解水, 甲醇氧化和乙醇氧化方面有着非常大的前途[23]。

3.2.3. 高熵催化剂

高熵合金的定义为由 5 种及以上等原子比或原子比为 $5\% \sim 35\%$ 的元素组成的合金被称为高熵合金。高熵合金中多元素引起的高混合熵值可以降低合金元素之间的不混溶间隙, 从而可以通过控制元素的含量来调节材料的催化性能。同时大量元素会产生多元素活性位点和表面微结构, 导致反应物和相关中间体具有不同的吸附模式, 这样有利于提高催化剂的反应动力学过程和降低 CO 的吸附。此外, 高熵合金中的元素以原子混合的形式存在这个可能会导致单个元素的电子结构的改变, 从而也会使催化性能进行微调。高熵合金的催化活性主要由 d 带中心模型决定, 高熵合金的电子结构可以通过晶格扭曲引起的组成和应变的变化来调整, 可以有效地导致 d 带中心的上移, 改善金属分子之间的键合, 减少反应物或中

间体的吸附能, 这种效应对于燃料电池就会导致 CO 的吸附减弱, 从而使催化剂有着较高的电化学催化性能[24] [25] [26] [27] [28]。

Li 等[25]学者采用简单的低温油相策略合成了均匀且粒径只有约 3.4 nm 的高熵合金 $\text{Pt}_{18}\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{27}$ HEAs, 不仅有良好的析氢催化效果而且在碱性甲醇溶液中有着很高的催化活性以及稳定性。通过循环伏安法测得的 $\text{Pt}_{18}\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{27}$ HEAs 的质量活性($15.04 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)是商业 Pt/C ($1.45 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)的 10 倍, 比活性($114.93 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)是商业 Pt/C ($27.48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 4 倍, 通过计时电流法在 RHE 电极 0.65 V 下扫描 5000 s 测得的 CA 曲线可以看出 $\text{Pt}_{18}\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{27}$ HEAs 稳定性也是远高于商业 Pt/C, 从 TEM 图片和 TEM-EDS mapping 图片可以看到 $\text{Pt}_{18}\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{27}$ HEAs 是由不规则的和五种元素均匀分布的纳米颗粒组成(见图 4)。周期性的 DFT 计算证实了在 HEA 表面上的 HER 和 MOR 的多活性位点是质子和中间转化的关键因素。同时, HEA 表面的构建为还原和氧化过程提供了快速的现场间电子转移。这些特点都导致了该催化剂有着较高的 MOR 和 HER 催化活性。

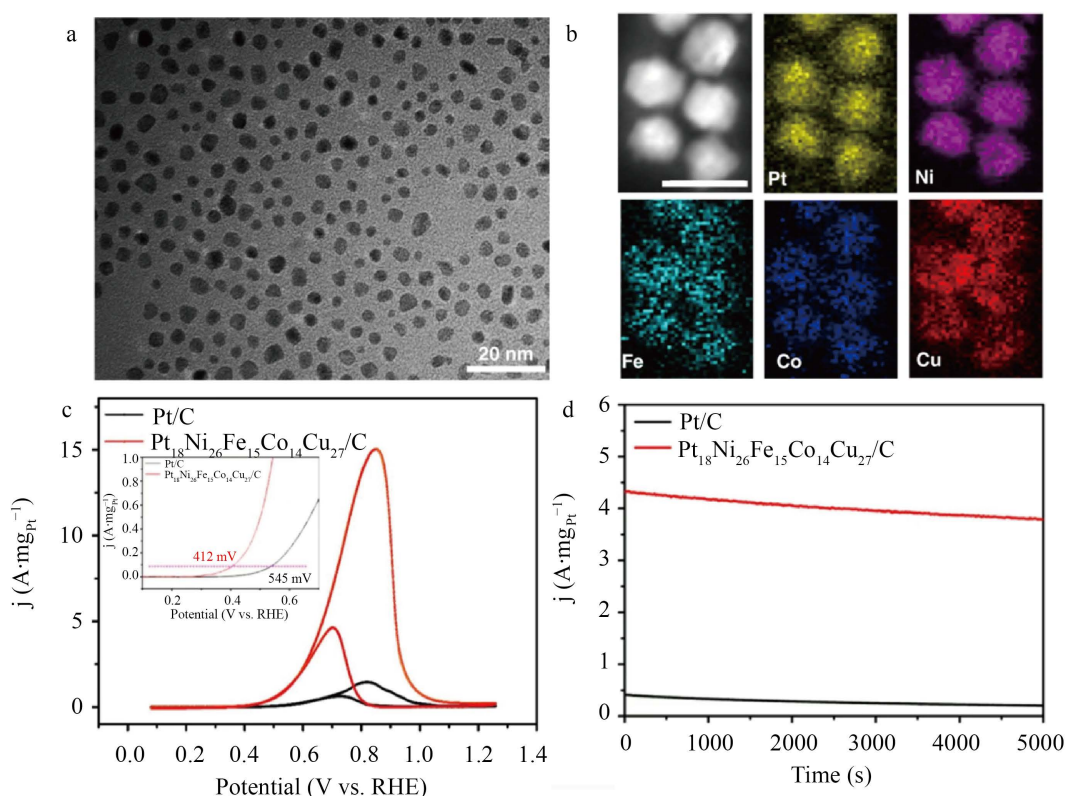


Figure 4. Characterization and electrocatalytic MOR performance of $\text{Pt}_{18}\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{27}$ HEAs [25]: (a) TEM image; (b) STEM-EDS mapping images; (c) CVs in 1.0 M CH_3OH + 1.0 M KOH solution; (d) CA tests at 0.65 V vs. RHE in 1.0 M CH_3OH with 1.0 M KOH solution for 5000 s

图 4. $\text{Pt}_{18}\text{Ni}_{26}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{27}$ 纳米合金的表征和甲醇氧化催化性能[25]:(a) TEM 图;(b) TEM-EDS mapping 图;(c) 1.0 M CH_3OH 和 1.0 M KOH 的电解质溶液中测得的 CV 图;(d) 0.65 V 和可逆氢电极下在 1.0 M CH_3OH + 1.0 M KOH 电解质溶液中测得的 5000 s CA 图

目前, 高熵合金用于 MOR 过程的报道很少, 其催化作用实际机理比较复杂, 现阶段的机理模型并不能很好解释其作用机理, 但由于其用了大量非贵金属进行合金化显著降低了 Pt 的使用量, 同时高熵合金的四种核心效应, 即高熵效应、鸡尾酒效应、晶格畸变效应和缓慢扩散效应, 使得高熵合金拥有高效和高稳定性, 促使其成为当前燃料电池阳极催化剂重点研究的对象[29] [30]。

3.3. Pt 基复合催化剂

Pt 基金属氧化物复合催化剂由于其易制成多孔结构可以暴露出很多的活性位点, 同时金属氧化物可以吸附大量含氧物种可以将吸附在 Pt 表面的 CO 氧化为 CO_2 , 因此这类复合催化剂也有着不错的 MOR 催化性能。

Qin 等[31]学者采用氢还原法制备了 $\text{PtGd}/\text{Gd}_2\text{O}_3$, 在 $1.0 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ 的电解质溶液中其质量活性为 $425.67 \text{ mA}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ 为商业 Pt/C ($226.25 \text{ mA}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的 1.9 倍, 同时比活性为 $12.22 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 是商业 Pt/C ($3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) 的 4.0 倍, 经过 8000 次循环的加速耐久性实验, $\text{PtGd}/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的质量活性只降了 20.9%, 而商业 Pt/C 降低了 61.7%。Huang 等[32]通过简单的自组装方法合成了由 Pt 纳米颗粒, RuO_2 和石墨烯气凝胶组成的三维多孔电催化剂, 得益于多孔结构以及协同效应, 所制得的 $3\text{D Pt}/\text{RuO}_2/\text{graphene}$ 具有优异的电催化性能, 具有高性能的同时也有着高稳定性。在 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ M CH}_3\text{OH}$ 的电解质溶液中测得的质量活性为 $841.9 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 远高于商业 Pt/C。Guo 等[33]学者制备了 $\text{Pt-S-ZrO}_2/\text{MWCNT}$, 在 $1.0 \text{ M HClO}_4 + 1.0 \text{ M CH}_3\text{OH}$ 电解质溶液中测得的结果表明, $\text{Pt-S-ZrO}_2/\text{MWCNT}$ 的最高质量活性为 $752.7 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 为商业 Pt/C 的 1.6 倍, 同时在 3600 s 稳定性测试中结果显示 $\text{Pt-S-ZrO}_2/\text{MWCNT}$ 的稳定性也是远好于商业 Pt/C。Zhang 等[34]学者通过原位紫外光辅助还原策略, 合成了形貌可控的二氧化钛支撑的 Pt 纳米颗粒, 该催化剂具有良好的层次结构以及其强大的金属支撑相互作用, 这有助于界面形貌和电子结构的调整, 促进电荷转移, 并协同促进 MOR 过程。该催化剂在酸性和碱性介质中均有较高的催化性能 ($1945.63 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}/3165 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$) 同时也有着很高的稳定性。综上所述 Pt 基复合材料由于其独特的结构以及对含氧物种的吸附性强, 使其在 MOR 催化方面有着不错的效果, 对 DMFCs 催化剂的设计和构建提供了一定的思路和帮助。

4. 不同因素对甲醇氧化反应的影响

MOR 催化过程不单单是催化剂的作用, 催化剂的形貌与尺寸对甲醇氧化反应也具有一定的影响, 通过不同的合成路线和合成条件可以调控催化剂的形貌和大小, 所制备的催化剂一般有着较大的比表面积, 这样就可以暴露出较多的活性位点, 纳米级的材料比如单原子 Pt 催化剂可以更好的分散在载体上, 从而提高催化剂的利用率暴露出更多活性位点提高催化活性。此外, 催化剂载体的选择也对甲醇氧化反应性能有很大的影响, 同一个催化剂负载上在不同的载体上可能会导致催化性能很大的改。本节将对不同形貌的催化剂和不同催化剂载体对 MOR 过程催化性能的影响进行介绍。

4.1. 形貌

DMFCs 阳极催化剂的形状与大小是影响其电催化性能的一个很大因素, 不同的结构具有不同比表面积, 高的比表面积可以暴露出更多的活性位点, 增强其催化活性。研究者们通过不同的合成方法合成了许多不同形状与大小的催化剂, 如纳米花、纳米棒、纳米片、纳米线、纳米框架、纳米簇等, 这些催化剂都有较高的比表面积, 高的比较面积增加了反应物与催化剂的接触面积, 同时一些特殊的结构还可以避免催化剂发生团聚的现象, 提高了材料的催化性能。因此, 催化剂的形貌对 MOR 催化性能的高低具有很大的影响。

Meng 等[35]学者采用了液体还原结合化学蚀刻技术合成了具有丰富缺陷和多孔结构的 PtAg 纳米花。实验中使用 PtAg 前驱体为 1:1, 1:2 和 1:3 的三种比例, 前驱体的比例决定了合金元素的不均匀性, 硝酸的强腐蚀性最终形成了合金的多孔花状结构(见图 5)。PtAg 纳米花有着位错, 台阶面, 以及空洞多种混合缺陷, 使其有着较高的催化活性和稳定性。在 $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ 的电解液中测得的质量活性为 $1136 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 是商业 Pt/C ($436 \text{ mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的 2.6 倍(图 5(c))。通过计时电流法测得 10000 s 之后 PtAg

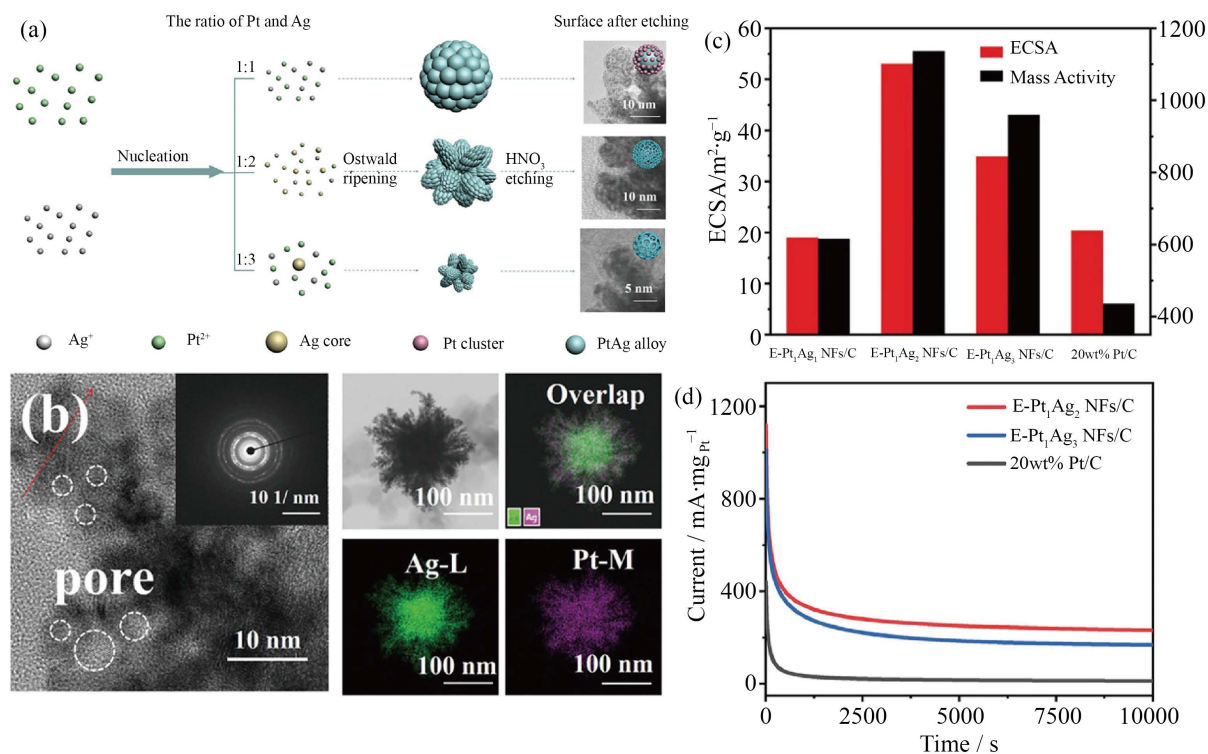


Figure 5. Synthesis process, characterization and electrocatalytic MOR performance of PtAg nanoflowers [35]: (a) Schematic diagram of synthesis process; (b) HRTEM image and EDS elemental mapping images; (c) Comparison of ECSA and MOR mass activity; (d) CA curves in an Ar-saturated 0.1 M methanol + 0.1 M HClO₄ solution in which the potential remained at 0.6 V for 10000 s

图 5. PtAg 纳米花的合成过程, 表征和甲醇氧化催化性能[35]: (a) 合成示意图; (b) HRTEM 和 TEM-EDS mapping 图; (c) 电化学活性面积和质量活性图; (d) 0.6V 下在 0.1 M HClO₄ + 0.1 M CH₃OH 和氩气的氛围下测得的 10000 s CA 图

纳米花的质量活性还剩 232 mA·mg_{Pt}⁻¹, 而商业 Pt/C 在 2000 s 之后基本就完全没有了活性。作者还通过 CO 抗毒实验得到 PtAg 纳米花的 CO 氧化起始电位在 117 mV 相对与商业 Pt/C 发生了负偏移, 这说明了 PtAg 纳米花具有较强的耐久性和优越的 CO 抗毒能力。综合 PtAg 纳米花有着较高的活性以及稳定性。Feng 等[36]学者采用简单的合成方法通过调节 Pt 前驱体和 PVP 的用量合成了由空心纳米球, 固体合金, Pt 纳米颗粒表面组成的 PtCu 多孔纳米管(见图 6)。PtCu 比值不同, 导致了 Cu 向 Pt 的电子转移以及 Pt 的电子结构的差异。因此, 可以通过调节中间体的结合能, 以达到高 MOR 催化性能。研究者在 0.5 M H₂SO₄ + 1.0 M CH₃OH 的电解液中通过循环伏安法测得的质量活性为 2.56 A·mg_{Pt}⁻¹ 是商业 Pt/C (0.49 A·mg_{Pt}⁻¹) 的 5.22 倍, 通过计时电流法测得的 CA 曲线显示, 在 3600 s 的稳定性测试后 PtCu 多孔纳米管比活性高于商业 Pt/C (见图 6)。Taehyun 等[37]学者通过溶剂热法合成了 PtCoCu 纳米框架 Co-PtCu RNF/C, 通过循环伏安法在 0.1 M HClO₄ + 1.0 M CH₃OH 的电解液中测得的质量活性为 1.56 A·mg_{Pt}⁻¹ 是商业 Pt/C (0.29 A·mg_{Pt}⁻¹) 的 5.4 倍。在 1000 圈的循环稳定性测试中, 商业 Pt/C 的质量活性最后剩余 51.8%, 而 Co-PtCu RNF/C 的质量活性还剩余 63.5% 高于商业 Pt/C, 说明其活性和稳定性都远好于商业 Pt/C。综上所述, 不同形貌的 Pt 基催化剂具有不同的催化效果, 而设计合成一种具有良好形貌的催化剂有助于提高其 MOR 催化性能。

4.2. 载体

用于电催化剂的载体类型可以影响被放置在其表面的金属纳米颗粒的稳定性、形貌和分散性。理想

的载体材料应该具有以下特点：比表面积较高、孔隙度适当、导电性良好、稳定性较好且最好与催化剂之间有一定的协同作用[38]。一个良好载体的选择可以使催化剂具有更好的活性和稳定性，本节将介绍几种用于 MOR 的电化学催化剂载体。

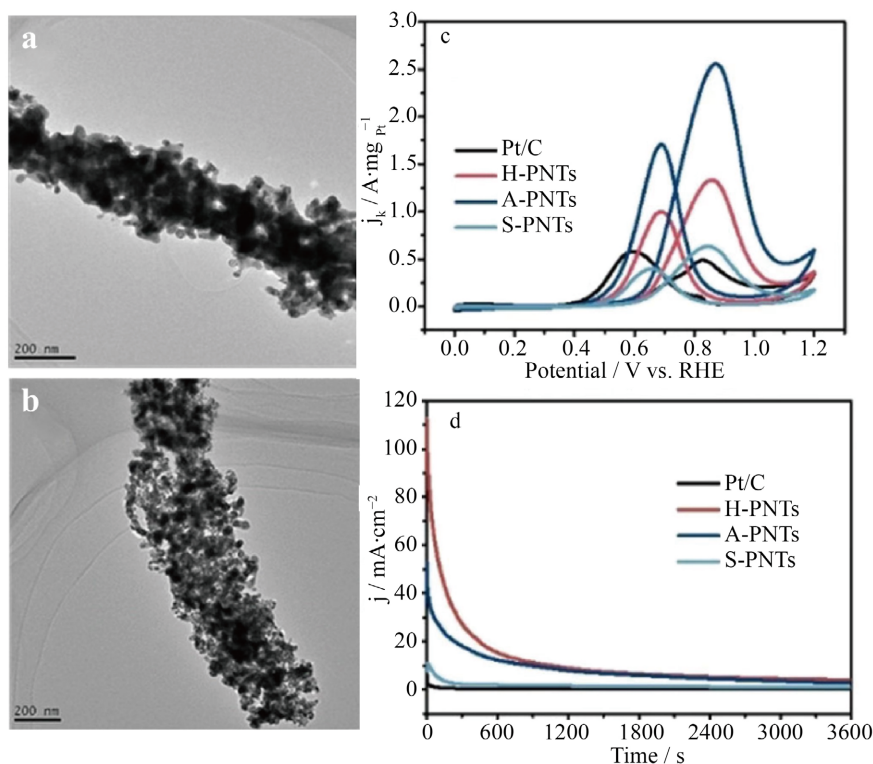


Figure 6. Characterization and electrocatalytic MOR performance of PtCu nanotubes [36]: (a) TEM image; (b) CV image; (d) CA image

图 6. PtCu 纳米管的表征和甲醇氧化催化性能[36]: (a) TEM 图; (b) CV 图; (d) CA 图

4.2.1. 碳载体

1) 炭黑

炭黑成本低、表面积大、导电率高、可用性高、表面功能性高，并且在酸性和碱性条件下结构比较稳定。目前甲醇氧化用的比较多的有 Vulcan XC-72, Ketjen Black, acetylene black 电催化剂碳载体。其中，Vulcan XC-72 具有相对令人满意的电导率和更大的比表面积，因此炭黑是一种很有前途的电催化剂载体。

Salgado 等[39]学者对 DMFCs 在不同碳材料上支撑的 Pt-Ru 进行了性能评价,最后得出结论在炭黑上的催化剂表现出了最高的功率密度。Wang 等[40]学者采用低温加热处理的湿化学方法将 Pd/g-C₃N₄ 负载在炭黑上, 这种催化剂在甲醇氧化反应过程中的质量活性为 1720 mA·mg_{Pt}⁻¹, 表现出优异的性能。

2) 碳纳米纤维(CNF)

CNF 具有高导电性和高比表面积，目前许多研究中会使用到这一载体。Shanmugapriy 等学者[41]通过简单的一步法将一些官能团引入到碳载体上，这些官能团可以促进 Pt 纳米颗粒的均匀分散，得到一种三维碳纳米纤维用于负载 Pt 催化剂，所得到的 Pt 负载 Pt/ACNFs 用于各种电催化反应。Pt/ACNFs 具有优异的电催化活性，有着较大的电化学表面积(119.21 m²·g⁻¹)用于 MOR 过程和优越的质量活性(684.57 A·g⁻¹)。Ming 等学者[42]通过静电纺丝、浸模模塑、碳化和替代反应等合成过程，成功制备了 Pt 基金

纳米颗粒/多孔结构纳米纤维纳米复合材料 Pt-Ni 和 Pt-Ag-Ni/pCNFs 作为 MOR 的电催化剂(见图 7)。作者将平均直径为 180 nm 的合金纳米颗粒均匀地嵌入在碳纳米纤维的表面, 在对于 MOR 催化上具有较高的活性和稳定性。Liu [43]等学者采用静电纺丝法合成了一维掺锡氧化锡纳米纤维(ATO NF), 并作为 MOR 的 Pt 催化剂支撑材料。扫描和透射电镜(SEM/TEM)结果表明, ATO NF 具有多孔纳米纤维结构, 直径在 100~150 nm 范围内, 由堆叠的小 ATO 纳米颗粒组成。作者将均匀分散的 Pt 纳米颗粒沉积在 ATO NF 和合成的 ATO 纳米颗粒(ATONP)上, Pt 负载为 20 wt%。与商用的 Pt/C 催化剂相比, ATO NF 和 ATONP 负载催化剂对 MOR 的电化学表面积(ECSA)和对 MOR 的催化活性均略低。然而, 当使用 ATO NF 作为 Pt 载体时, 表现出增强的 MOR 稳定性。这种增强主要是由于 ATO NF 具有更强的耐腐蚀性和多孔纳米纤维抑制了锚定的 Pt 纳米颗粒的聚集, 并减少了加速寿命试验中 ECSA 的损失。Xue 等[44]学者提出了一种 Co 包裹的碳纳米纤维载体, 可以作为 Pt 纳米颗粒 MOR 过程的载体, 具有良好的催化活性和稳定性。Pt/Co-coal-CF 的质量活性($78.5 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)大约是 Pt/CF ($46.0 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$), Pt/Co-CF ($49.0 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$), 和 Pt/coal-CF ($40.8 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)的两倍, 这种高性能的形成原因可能因为催化剂在载体表面的均匀沉积分散有关。

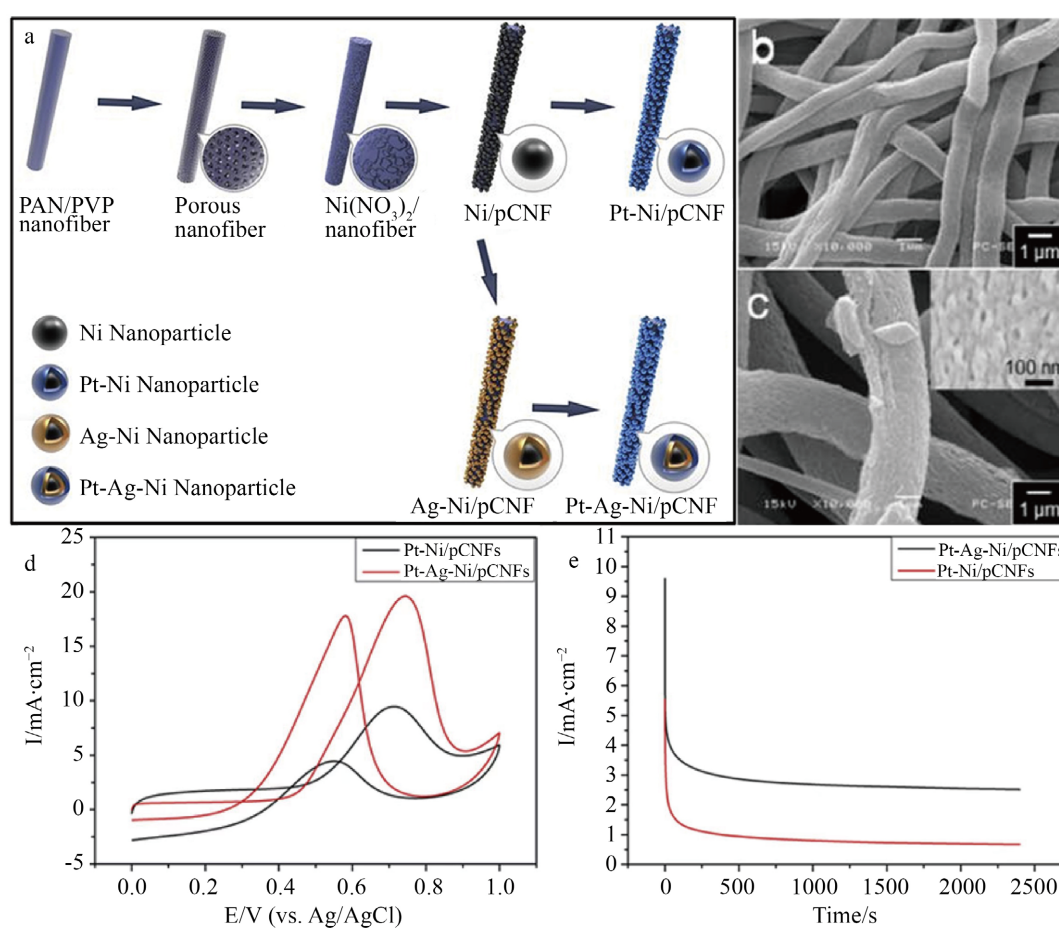


Figure 7. Synthesis process, characterization and electrocatalytic MOR performance of Pt-Ag-Ni/pCNFs [42]: (a) Schematic diagram of synthesis process; (b) (c) SEM image; (d) Cyclic voltammograms in 1 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 solution with the $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan rate of catalyzers; (e) CA curves of Pt-Ni/pCNFs and Pt-Ag-Ni/pCNFs at 0.45 V vs Ag/AgCl in 1 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4 solution

图 7. Pt-Ag-Ni/p 碳纳米纤维的合成过程, 表征和甲醇氧化催化性能[42]: (a) Pt 基材料嵌入到碳纳米纤维表面示意图; (b) (c) SEM 图; (d) $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下在 $1.0 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 的电解质溶液中测得的 CV 曲线; (e) 0.45 V 下在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ M CH}_3\text{OH}$ 的电解质溶液中使用 Ag/AgCl 电极测得的 CA 曲线

3) 介孔碳(MC)

载体的孔洞小于 2 nm 不利于离子的运输, 孔洞大于 50 nm 又会减小比表面积, 考虑到电化学催化与分子扩散和离子运输有关, 为了平衡这两者介孔碳的孔径介于 2~50 nm 之间, 具有多孔结构和高比表面积有利于 Pt 基催化剂的分散暴露出更多的活性位点, 提高甲醇氧化催化活性。

Ding 等[45]学者通过简单且环境友好的同步磷化热解和硼氢化钠还原等过程, 首次成功构建了一种新的纳米结构, 将双金属磷酸化(NiCoPx)限制在介孔碳中作为 Pt 载体(Pt/NiCoPx@NCNT-NG)。与传统的裸过渡金属磷酸物/碳杂化载体不同, NiCoPx 被石墨烯壳封装, 尽管没有直接接触, NiCoPx 和 Pt 之间的电子相互作用优于单金属磷化物。由于 Pt、NiCoPx 与介孔碳的协同作用, Pt/NiCoPx@NCNT-NG 显示活性位点增加, 每个活性位点的内在活性增强, 从而对甲醇氧化反应具有更好的催化活性和稳定性。此外, 由于对封装碳层的保护, NiCoPx 在长时间暴露后可以很好地保持其催化作用。Chengwei 等[46]学者成功制备了三维有序介孔碳球阵列(OMCS)支撑的 Pt 纳米颗粒, 其中平均尺寸为 1.6 nm 的 Pt 精细地分散在介孔碳球壁上, 如图 8 所示。Pt/OMCS 比 Pt/Vulcan 具有更高的电化学表面积(ECSA)、活性和耐久性。他们发现, 具有有序介孔和大孔的分层结构可以促进 Pt 纳米颗粒的质量运输, 改善铂纳米颗粒的分散, 从而提高其 MOR 催化活性。Zhang 等[47]学者通过合成一种氮掺杂的介孔碳球(MNCS), 所得的 MNCS 被用作铂催化剂的载体, 可促进碱性介质中的甲醇氧化(如图 9)。与市售的 PC-72R 支持的 VulcanPt/MNCS 催化剂相比, Pt/MNCS 催化剂具有更大的电化学活性表面积(ESA) ($89.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。与 Pt/C 催化剂相比, Pt/MNCS 具有更高的质量活性($1007 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$), 在甲醇氧化过程中更稳定。这些优点归因于 MNCS 的蜂窝状多孔结构和在碳载体中引入了氮。MNCS 有效地稳定了铂纳米颗粒, 缓解了纳米颗粒的团聚, 表明 MNCS 作为碱性直接甲醇燃料电池的电催化剂载体具有潜在的应用前景。Yu 等[48]学者通过介孔碳负载制备的 Pt 基催化剂 $\text{Pt}_n\text{Sn}_{60-n}@\text{TPMG}_4/\text{GMC}$ 样品比单金属 $\text{Pt}_m@\text{TPMG}_4/\text{GMC}$ 和商业 Pt 具有更优异的甲醇氧化电催化性能。特别是 $\text{Pt}_5\text{Sn}_4@\text{TPMG}_4/\text{GMC}$ 的催化活性最高, 比 $\text{Pt}_{60}/\text{GMC}$ 高 1.6 倍, 比 Pt 高 1.9 倍/C。综上所述介孔碳载体的使用有助于 Pt 催化剂 MOR 催化性能的提高。

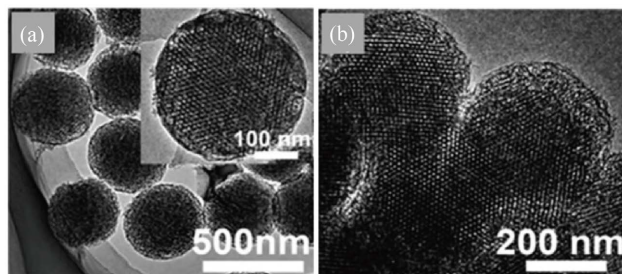


Figure 8. (a) TEM image of OMCS; (b) TEM image of Pt/OMCS [46]
图 8. (a) 介孔碳球(OMCS)的 TEM 图; (b) Pt/OMCS 的 TEM 图[46]

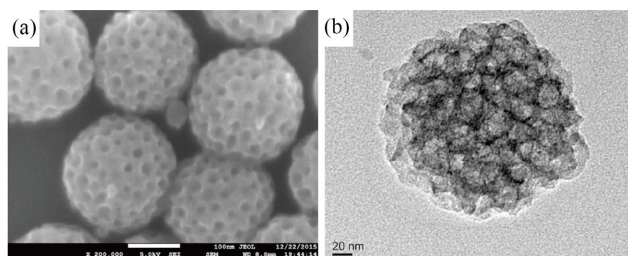


Figure 9. (a) SEM image of MNCS; (b) TEM image of MNCS [47]
图 9. (a) 介孔氮掺杂碳球的 SEM 图; (b) 介孔氮掺杂碳球的 TEM 图[47]

4) 碳纳米管(CNT)

碳纳米管是由单片碳原子组成的，这些碳原子以六边形排列，然后轧制产生二维圆柱形纳米结构。除了它们的机械、电子和磁性特性外，它们还能够捕获其分子结构中属于其他元素的原子。碳纳米管通常分布的两类是单壁碳纳米管(SWCNTs)，直径为 0.4 nm 的圆柱形结构；多壁碳纳米管(MWCNTs)，由多个碳纳米管嵌套成同心管。MWCNTs 提供更大的导电率，而 SWCNTs 提供更高的表面积。这种载体具有导电性高、化学性质稳定、力学强度高优点，在燃料电池催化剂载体方面有着良好的应用前景。

Zhang [49]等学者采用原位电化学方法制备了聚苯胺/碳纳米管复合材料颗粒，Pt-Ru 合金纳米团簇在通过共沉积法制备的聚苯胺/碳纳米管支撑材料上分布良好。研究者采用 SEM、HRTEM 和 XPS 技术研究了复合材料的表面特征，结果表明，Pt-Ru/聚苯胺/碳纳米管复合材料形成了三层管状结构。Pt_{9,8}Ru₁/PANI/CNTs 甲醇氧化催化剂的电流密度比 Pt/C 催化剂高 8.9 倍，比 Pt_{9,8}Ru₁/CNTs 催化剂高 2.4 倍，表明该催化剂具有大量的活性位点，表面 Ru 位点可以有效地促进催化剂的 CO 去除。Jing 等学者[50]通过在碳纳米管上负载 Pt 纳米颗粒作为一种高效的甲醇氧化催化剂。在甲醇的氧化活性测试和稳定性测试中可以看出负载在碳纳米管上的 Pt 纳米颗粒有着较高的活性和稳定性(如图 10)。Wang [51]等学者采用低温吸附和高温还原法，成功制备了具有改进 MOR 性能和抗 CO 中毒能力的多壁碳纳米管(MWCNTs)负载 PtCo 合金催化剂。与商用 Pt/C 催化剂(0.42 mA/ug_{Pt})相比，Pt₁Co₃@NC/MWCNTs (0.81 mA/ug_{Pt})样品的 MOR 质量活性提高了 1.93 倍。此外，Pt₁Co₃@NC/MWCNTs 样品相对于原始 Pt/C 催化剂显示出较低的 CO 氧化起始电位(0.74 V vs. 0.82 V)。Pt₁Co₃@NC/MWCNTs 催化剂的 MOR 活性、耐久性和抗 CO 中毒

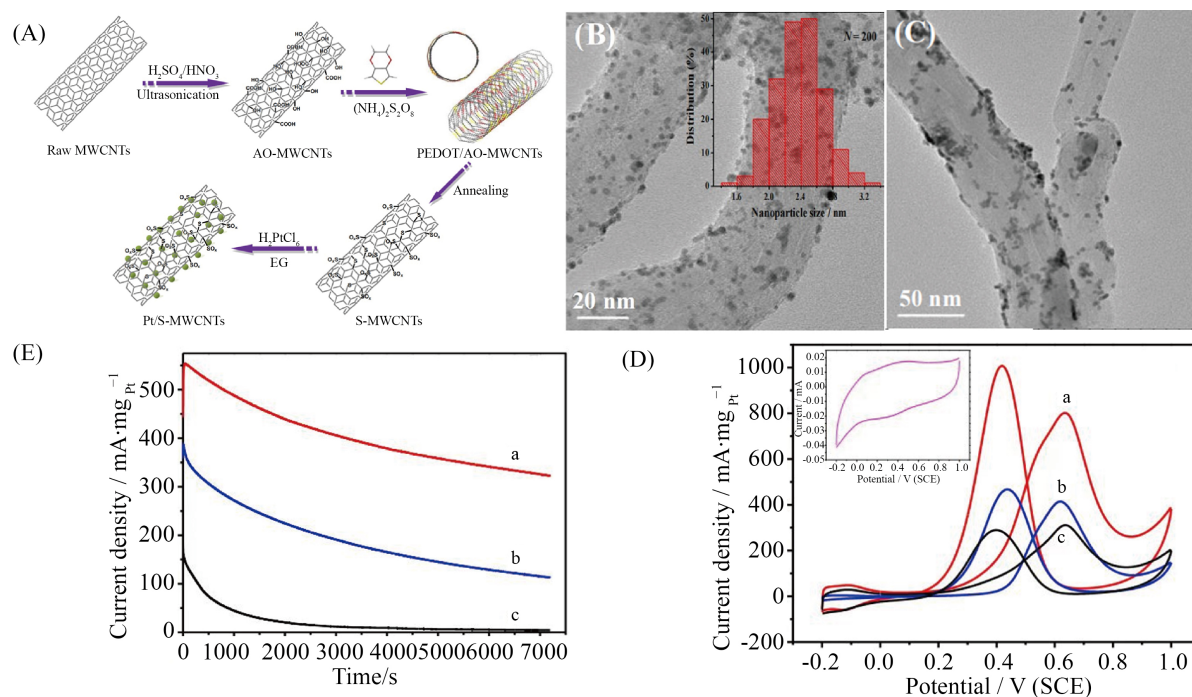


Figure 10. Synthesis process, characterization and electrocatalytic MOR performance of Pt/S-MWCNT [50]: (A) Schematic diagram of synthesis process; (B) (C) TEM image and size distribution histograms of catalytic nanoparticles; (D) Cyclic voltammograms ($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) of methanol oxidation on Pt/S-MWCNT; (E) Current-time curves measured at 0.5 V of methanol oxidation on Pt/SMWCNT

图 10. 碳纳米管的合成过程，表征和甲醇氧化催化性能[50]：(A) Pt 负载在碳纳米管上的合成示意图；(B) (C) TEM 图和 Pt 平均粒径分布图；(D) Pt/S 多壁碳纳米管上甲醇氧化循环伏安图($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)；(E) 0.5 V 下 Pt/S 多壁碳纳米管上测得的甲醇氧化电流-时间曲线

能力的提高归功于 Co^{2+} 的表面成分、PtCo 合金与 MWCNTs 之间的电子相互作用以及对氮掺杂碳(NC)壳层的保护作用。Archana [52]等学者采用微波辅助沉积超薄二氧化钛薄膜在含氧官能团的氮掺杂碳纳米管(ONCNT)上,以形成 PtRu 合金 NPs 的核心-壳杂化载体,以增强 MOR 活性和稳定性。他们所制备的 PtRu/TiO₂/ONCNT-400 催化剂具有增强的 CO 氧化动力学、优越的 MOR 活性和优异的稳定性。

除上述碳基材料外,还有石墨烯、碳凝胶等用于 MOR 过程的催化剂载体,碳基材料价格低廉,形貌多样且可通过多种方式进行改进,众多优点使得新型碳基材料成为目前最热门的 DMFCs 阳极催化剂载体研究对象,也是最有商业化潜力的低成本催化剂载体之一。

4.2.2. 其他类型载体

除了碳基的载体还有导电聚合物载体和金属化合物载体,导电聚合物是最近几十年迅速发展起来的一种具有特殊结构和优异物理化学性能的材料,它具有多孔的结构,高比表面积,而且导电聚合物本身存在官能团,可以锚定贵金属,有利于贵金属的分散,并且导电率高,因此是一种良好的 MOR 催化剂载体。金属化合物作为一种新型催化剂载体,作为 DMFCs 阳极催化剂载体的研究越来越普遍,其主要包括金属碳化物、金属氧化物和金属氮化物,金属氮化物具有机械强度高、熔点高和导电率高的优点。金属氧化物虽然导电性在所有催化剂载体中相对较低,但是其与贵金属存在相互作用,且其在低电位下能够吸附活性羟基,可以有效提高催化剂抗 CO 毒性。目前这两种材料在用作 DMFCs 催化剂载体方面被广泛研究。

5. 结论与展望

直接甲醇燃料电池(DMFCs)由于其安全便捷易携带,比容量大,环境友好等优点被研究者们广泛研究,有望早日实现商业化,但是 Pt 的价格昂贵活性低易受 CO 毒化影响成为了 DMFCs 商业化的阻碍,因此,研究者们通过调控催化剂的界面以及合金化过程和不同载体的制备和选择来提高催化剂的活性和稳定性,并且取得了优异的成果,这使得 DMFCs 的阳极催化剂性能以及成本问题有所改善,但是距离 DMFCs 商业化依旧有很大距离。未来工作我们可以按照以下几个方面进行:开展高熵合金用于 MOR 催化的机理研究,可以为合成 MOR 高熵催化剂提供更多理论依据。合成非贵金属催化剂,降低成本。合成性能更加优异的载体。目前许多催化剂合成过程复杂条件苛刻,不利于大批量生产,应简化实验过程利于商业化。

致 谢

在论文即将完成之际,在这里我要感谢我的指导老师袁小磊老师。本论文是在他的关怀和悉心指导下完成的。他严谨的科研态度,精益求精的工作作风,深深地感染和激励了我,在此谨向袁老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。同时还要感谢课题组的其他同学和我的家人对于我的学习和生活上的帮助。

基金项目

本研究由江苏省自然科学基金(资助号: BK20200960)、江苏省高等学校自然科学基金(资助号: 20KJB150041)和南通大学高层次人才自然科学基金(资助号: 03083033)资助。

参考文献

- [1] Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 15729-15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>
- [2] Yi, B.L., Shao, Z.G., Li, Y.K., et al. (2014) Triblock Polymer Mediated Synthesis of Ir-Sn Oxide Electrocatalysts for

- Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, **249**, 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.088>
- [3] Chen, S.L., Zhou, Y.Q., Hu, X.H., *et al.* (2012) Three-Dimensional Ordered Macroporous IrO₂ as Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Medium. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 6010-6016. <https://doi.org/10.1039/c2jm16506f>
- [4] Oezaslan, M., Strasser, P. and Reier, T. (2012) Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catalysis*, **2**, 1765-1772. <https://doi.org/10.1021/cs3003098>
- [5] Yu, S.H., Jiang, J., Zheng, Y.R., *et al.* (2013) Nickel/Nickel(II) Oxide Nanoparticles Anchored onto Cobalt(IV) Diselenide Nanobelts for the Electrochemical Production of Hydrogen. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 8546-8550. <https://doi.org/10.1002/anie.201303495>
- [6] Farha, O.K. and Hupp, J.T. (2010) Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials. *Accounts of Chemical Research*, **43**, 1166-1175. <https://doi.org/10.1021/ar1000617>
- [7] 王娟. 多级微纳结构 Ni/Co 基电催化剂的制备及氢能转换中的应用[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [8] 成巍. ZIF-67、ZIF-8 衍生纳米材料的合成及其电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 吉林大学, 2020.
- [9] Xu, G., Wang, G.E., Kumar, P.N., *et al.* (2019) Tunable Electrical Conductivity of a New 3D MOFs: Cu-TATAB. *Inorganic Chemistry Communications*, **105**, 119-124. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.04.037>
- [10] Zhang, L., Wu, Y., Yu, Y., *et al.* (2020) Assembled 3D MOF on 2D Nanosheets for Self-Boosting Catalytic Synthesis of N-Doped Carbon Nanotube Encapsulated Metallic Co Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Applied Catalysis B*, **271**, Article ID: 118939. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118939>
- [11] Alonso-Vante, N., Ma, J.W., Zhang, R.Y., *et al.* (2022) Highly Active Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst Based on Defective-CeO_{2-x} Decorated MOF(Ni/Fe). *Electrochimica Acta*, **403**, Article ID: 139630. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139630>
- [12] Dai, H.J., Regier, T., Wang, J., *et al.* (2011) Co₃O₄ Nanocrystals on Graphene as a Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Nature Materials*, **10**, 780-786. <https://doi.org/10.1038/nmat3087>
- [13] Yang, Y., Du, Y., Wang, X., *et al.* (2018) MoS₂/TiO₂ Heterostructures as Nonmetal Plasmonic Photocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Evolution. *Energy & Environmental Science*, **11**, 106-114. <https://doi.org/10.1039/C7EE02464A>
- [14] Duan, X., Evans, D.G., Wei, M., *et al.* (2013) A Hierarchical Heterostructure Based on Pd Nanoparticles/Layered Double Hydroxide Nanowalls for Enhanced Ethanol Electrooxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5840-5846. <https://doi.org/10.1039/c3ta10588a>
- [15] Gogotsi, Y., Wang, G.X., Billinge, S.J.L., *et al.* (2019) Two-Dimensional Arrays of Transition Metal Nitride Nanocrystals. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1902393. <https://doi.org/10.1002/adma.201902393>
- [16] Gan, Q.M., He, H.N., Zhao, K.M., He, Z. and Liu, S.Q. (2018) Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Ni-1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal-Organic Frameworks as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, **530**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.057>
- [17] Yang, J.L., Hou, H., Zhang, J.F., *et al.* (2019) Ultrathin NiCo-MOF Nanosheets for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 2063-2071. <https://doi.org/10.1021/acsam.8b02128>
- [18] Zhang, H., Zhao, Y.L., Xu, H., *et al.* (2015) Ultrathin 2D Metal-Organic Framework Nanosheets. *Advanced Materials*, **27**, 7372-7378. <https://doi.org/10.1002/adma.201503648>
- [19] Zhang, H., Ma, Q.L., Huang, Z.Q., *et al.* (2018) Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets: Synthesis and Applications. *Chemical Society Reviews*, **47**, 6267-6295. <https://doi.org/10.1039/C8CS00268A>
- [20] Zhang, R.F., Zhan, C.H., Shi, X.F., *et al.* (2020) Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets: Synthetic Methodologies and Electrocatalytic Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 15271-15301. <https://doi.org/10.1039/D0TA00468E>
- [21] Wu, P.Y., Sun, S.T., Wu, B.H., *et al.* (2020) Interfacially Stable MOF Nanosheet Membrane with Tailored Nanochannels for Ultrafast and Thermo-Responsive Nanofiltration. *Nano Research*, **13**, 2973-2978. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2959-6>
- [22] Zheng, M. and Katherine, A.M. (2020) Two-Dimensional D- π Conjugated Metal-Organic Framework Based on Hexahydroxytrinaphthylene. *Nano Research*, **14**, 369-375. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2874-x>
- [23] He, Z., Su, Y.K., Ye, G.Y., *et al.* (2020) Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis. *Nanoscale Advances*, **2**, 536-562. <https://doi.org/10.1039/C9NA00719A>

- [24] Peng, B.H., Liu, Z.Y., Yu, F., *et al.* (2021) Directly Application of Bimetallic 2D-MOF for Advanced Electrocatalytic Oxygen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 416-424. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.182>
- [25] Zhou, J.H., Sun, W.F., Xu, Y., *et al.* (2022) Hierarchical Ni₃S₂@2D Co MOF Nanosheets as Efficient Hetero-Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution. *Fuel Processing Technology*, **229**, Article ID: 107174. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107174>
- [26] Yi, H.B., Huo, J., Liu, Q.Q., *et al.* (2021) Building CoP/Co-MOF Heterostructure in 2D Nanosheets for Improving Electrocatalytic Hydrogen Evolution over a Wide pH Range. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **895**, Article ID: 115514. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115514>
- [27] Xu, Q., Maeda, Y. and Li, P.Z. (2011) Top-Down Fabrication of Crystalline Metal-Organic Framework Nanosheets. *Chemical Communications*, **47**, 8436-8438. <https://doi.org/10.1039/c1cc12510a>
- [28] Zamora, F., Gómez-Herrero, J., Delgado, S., *et al.* (2010) Single Layers of a Multifunctional Laminar Cu(I,II) Coordination Polymer. *Chemical Communications*, **46**, 3262-3264. <https://doi.org/10.1039/b919647a>
- [29] Moorthy, J.N., Savitha, G., Mukhopadhyay, A., *et al.* (2017) Orthogonal Self-Assembly of a Trigonal Triptycene Triacid: Signaling of Exfoliation of Porous 2D Metal-Organic Layers by Fluorescence and Selective CO₂ Capture by the Hydrogen-Bonded MOF. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 5402-5412. <https://doi.org/10.1039/C6TA11110F>
- [30] Song, W.J. (2017) Intracellular DNA and MicroRNA Sensing Based on Metal-Organic Framework Nanosheets with Enzyme-Free Signal Amplification. *Talanta*, **170**, 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.040>
- [31] Zhou, H.C., Xu, H.X., Jiang, H.L., *et al.* (2017) Controlled Intercalation and Chemical Exfoliation of Layered Metal-Organic Frameworks Using a Chemically Labile Intercalating Agent. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 9136-9139. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04829>
- [32] Xia, X.H., Ding, Y., Wang, K., *et al.* (2017) Lanthanide-Based Metal-Organic Framework Nanosheets with Unique Fluorescence Quenching Properties for Two-Color Intracellular Adenosine Imaging in Living Cells. *NPG Asia Materials*, **9**, e354. <https://doi.org/10.1038/am.2017.7>
- [33] Zhao, D., Jiang, J.W., Kang, Z.X., *et al.* (2017) Reversed Thermo-Switchable Molecular Sieving Membranes Composed of Two-Dimensional Metal-Organic Nanosheets for Gas Separation. *Nature Communications*, **8**, Article No. 14460. <https://doi.org/10.1038/ncomms14460>
- [34] Coronado, E., Clemente-León, M., Mañas-Valero, S., *et al.* (2015) Graphene Related Magnetic Materials: Micromechanical Exfoliation of 2D Layered Magnets based on Bimetallic Anilate Complexes with Inserted [Fe^{III}(acac₂-trien)]⁺ and [Fe^{III}(sal₂-trien)]⁺ Molecules. *Chemical Science*, **6**, 4665-4673. <https://doi.org/10.1039/C5SC00957J>
- [35] Lang, J.P., Braunstein, P., Wang, H.F., *et al.* (2019) Large-Scale, Bottom-Up Synthesis of Binary Metal-Organic Framework Nanosheets for Efficient Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 7051-7056. <https://doi.org/10.1002/anie.201902588>
- [36] Pang, H., Xue, H.G., Li, Q., *et al.* (2018) Ultrathin Nanosheet-Assembled [Ni₃(OH)₂(PTA)₂(H₂O)₄].2H₂O Hierarchical Flowers for High-Performance Electrocatalysis of Glucose Oxidation Reactions. *Nanocatalysis*, **10**, 13270-13276. <https://doi.org/10.1039/C8NR02932F>
- [37] Zhang, H., Wu, X.J., Zhang, Z.C., *et al.* (2016) *In Situ* Synthesis of Metal Sulfide Nanoparticles Based on 2D Metal-Organic Framework Nanosheets. *Small*, **12**, 4669-4674. <https://doi.org/10.1002/sml.201600976>
- [38] Zhang, H., Tang, C.L., Zhang, Z.C., *et al.* (2016) Synthesis of Two-Dimensional CoS_{1.097}/Nitrogen-Doped Carbon Nanocomposites Using Metal-Organic Framework Nanosheets as Precursors for Supercapacitor Application. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 6924-6927. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02540>
- [39] Zhang, H., Zong, Y., Chen, B., *et al.* (2017) Growth of Au Nanoparticles on 2D Metalloporphyrinic Metal-Organic Framework Nanosheets Used as Biomimetic Catalysts for Cascade Reactions. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1700102. <https://doi.org/10.1002/adma.201700102>
- [40] Zhang, H., Ying, Y.B., Zhao, W., *et al.* (2016) Bioinspired Design of Ultrathin 2D Bimetallic Metal-Organic-Framework Nanosheets Used as Biomimetic Enzymes. *Advanced Materials*, **28**, 4149-4155. <https://doi.org/10.1002/adma.201600108>
- [41] Makiura, R. and Konovalov, O. (2013) Interfacial Growth of Large-Area Single-Layer Metal-Organic Framework Nanosheets. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 2506. <https://doi.org/10.1038/srep02506>
- [42] Tang, Z.Y., Zhao, H.J., Liu, S.Q., *et al.* (2016) Ultrathin Metal-Organic Framework Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16184. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.184>
- [43] Ajayan, P.M., Ye, M.X., Shen, J.F., *et al.* (2019) Sublimation-Vapor Phase Pseudomorphic Transformation of Template-Directed MOFs for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1903875. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903875>

-
- [44] Yao, Y.D., Cheng, X.W., Zheng, D.C., *et al.* (2019) Constructing a Highly Oriented Layered MOF Nanoarray from a Layered Double Hydroxide for Efficient and Long-Lasting Alkaline Water Oxidation Electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 8771-8776. <https://doi.org/10.1039/C9TA00819E>
- [45] Lin, Y.Q., Yuan, B.B., Wang, C., *et al.* (2018) NiFe-Based Metal-Organic Framework Nanosheets Directly Supported on Nickel Foam Acting as Robust Electrodes for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1800584. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800584>
- [46] Marinescu, S.C., Mecklenburg, M.H., Yoo, J.W., *et al.* (2015) Two-Dimensional Metal-Organic Surfaces for Efficient Hydrogen Evolution from Water. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 118-121. <https://doi.org/10.1021/ja5116937>
- [47] Feng, X.L., Zhang, J., Zhu, X., *et al.* (2015) Large-Area, Free-Standing, Two-Dimensional Supramolecular Polymer Single-Layer Sheets for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 12058-12063. <https://doi.org/10.1002/anie.201506048>
- [48] Sun, Z.Z., Li, Q.W., Tang, Y., *et al.* (2019) Epitaxial Growth and Integration of Insulating Metal-Organic Frameworks in Electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 11322-11327. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05869>
- [49] Feng, X.L., Seifert, G., Zhuang, X.D., *et al.* (2017) Immobilizing Molecular Metal Dithiolene-Diamine Complexes on 2D Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic H₂ Production. *Chemistry—A European Journal*, **23**, 2255-2260. <https://doi.org/10.1002/chem.201605337>
- [50] Huang, W., Huang, X., Zhang, H., *et al.* (2017) Interdiffusion Reaction-Assisted Hybridization of Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks and Ti₃C₂T_x Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Nano*, **11**, 5800-5807. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b01409>
- [51] Qiao, S.Z., Davey, K., Luo, J., *et al.* (2019) Intermediate Modulation on Noble Metal Hybridized to 2D Metal-Organic Framework for Accelerated Water Electrocatalysis. *Chem*, **5**, 2429-2441. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.06.016>
- [52] Zhao, C., Chen, S. and Duan, J.J. (2017) Ultrathin Metal-Organic Framework Array for Efficient Electrocatalytic Water Splitting. *Nature Communications*, **8**, Article No. 15341. <https://doi.org/10.1038/ncomms15341>