

恒压电沉积 Pt-Ni 合金催化剂的形貌控制 及其对催化性能的影响

陈泽霖, 张华

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: **目的** 通过对电沉积过程中基体亲水性及电解液温度参数的控制,实现对 Pt-Ni 催化剂的形貌及催化性能的控制。**方法** 采用恒电压沉积技术制备 Pt-Ni 合金催化剂。利用 5% (质量分数) Nafion 对多孔碳布基体表面进行亲水修饰,并控制电解液温度,合成具有不同形貌的 Pt-Ni 合金催化剂。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱(EDS)、循环伏安(CV)、单电池极化性能等测试技术对制备的催化剂进行物理及电化学表征。**结果** 碳布基体表面经适量的 Nafion 修饰后,电沉积制备的合金催化剂颗粒细小,分布均匀。当碳布基体表面修饰的 Nafion 含量达到 0.8 mg/cm^2 时,催化剂单电池极化性能最佳。另外,较高电解液温度下制备得到的球状形貌具有更大的电化学活性表面积(ECSA),更高的催化活性,优于较低温下制备的“雪花”状催化剂的性能。其中,50 °C 下电沉积制备的 Pt-Ni 合金催化剂 ECSA 达到 $47.6 \text{ m}^2/(\text{g Pt})$,单电池运行过程中最大功率密度达到 77.8 mW/cm^2 ,具有最高的催化活性。**结论** 适量 Nafion 修饰后的亲水多孔碳布基体上电沉积 Pt-Ni 合金催化剂性能更加优越。电解液温度的控制对恒电压沉积的 Pt-Ni 合金表面形貌控制有重要意义。

关键词: 电化学活性表面积; Pt-Ni 合金; 氧还原; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: TQ153.2; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)07-0050-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.010

Morphology Control of Pt-Ni Alloy Electrocatalysts Prepared by Potentiostatic Electrodeposition and Application in PEMFC Cathode

CHEN Ze-lin, ZHANG Hua

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: **Objective** To artificially control the morphology and electro-catalytic performance of Pt-Ni alloy catalysts in the process of electrodeposition by controlling the parameters of carbon cloth hydrophilicity and electrolyte temperature. **Methods** Potentiostatic electrodeposition was employed to prepare Pt-Ni alloy catalysts with different morphologies. 5 wt% Nafion was used to

收稿日期: 2015-03-13; 修订日期: 2015-04-02

Received: 2015-03-13; Revised: 2015-04-02

基金项目: 江苏高校优势学科建设资助项目(SKL200608SIC)

Fund: Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions(SKL200608SIC)

作者简介: 陈泽霖(1989—),男,山西人,硕士,主要从事质子交换膜燃料电池阴极材料的研究。

Biography: CHEN Zelin(1989—), Male, from Shanxi, Master, Research focus: cathode materials of PEMFC.

通讯作者: 张华(1962—),女,江苏人,博士,教授,主要从事新型能源材料的研究。

Corresponding author: ZHANG Hua(1962—), Female, from Jiangsu, Ph. D., Professor, Research focus: novel energy source materials.

modify the surface hydrophilicity of the carbon cloth substrates. The electrolyte temperature was subsequently controlled. The physical and electrochemical performances of the electrodeposited catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrograph (EDS), cyclic voltammetry (CV), and single cell polarization test technique. **Results** The Pt-Ni alloy particles electrodeposited on the Nafion-modified carbon cloth were fine and homogeneous. Single cell performance of the electrode with moderate Nafion loading of 0.8 mg/cm^2 was the best. Compared with Pt-Ni alloy with snowflake-like particles fabricated at lower temperature, the Pt-Ni alloy with spherical particles fabricated at higher electrolyte temperature had higher electrochemical active surface area (ECSA) and better electrocatalytic performance. Among them, the Pt-Ni prepared at 50°C had the highest ECSA of $47.6 \text{ m}^2/(\text{g Pt})$ and the highest power density of 77.8 mW/cm^2 in single cell. **Conclusion** The electrocatalytic performance of Pt-Ni electrodeposited on the Nafion-modified carbon cloth is more superior to that of unmodified samples. Electrolyte temperature has significant impact on the morphology of electrodeposited Pt-Ni alloy catalysts.

KEY WORDS: ECSA; Pt-Ni alloy; ORR; PEMFC

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 作为清洁高效的发电电源,是替代传统化石燃料发电的理想电源之一,近年来受到国内外的广泛关注和大量研究^[1-3]。其关键性材料电极催化剂目前仍以贵金属 Pt 为主^[4-5]。探寻具有高活性、低成本的电极催化剂是这一领域的研究重点。大量研究发现^[6-12],过渡金属的加入与贵金属 Pt 形成合金 Pt-M (M = Ni, Co, Cu 和 Fe 等)能够大幅提升 Pt 的氧还原反应 (ORR) 及甲醇氧化反应的催化活性。其中,过渡金属 Ni 是 Pt 的一种良好的替代元素。Stamenkovic 等^[13]证明了 Pt_3Ni (111) 表面具有特殊的电子结构和表面原子排布,其 ORR 催化活性是纯 Pt 催化剂相应 Pt (111) 表面的 10 倍。Colon-Mercado 等^[14]研究发现,对于同种合金催化剂, $n(\text{Pt}):n(\text{M})$ 为 3:1 时优于 1:1 时的稳定性,其中 Pt-Ni/C 催化剂的稳定性优于 Pt-Fe/C 和 Pt-Co/C。

另外,催化剂的性能还与粒子的形貌密切相关。催化剂颗粒不同晶面的催化能力各异,而不同形貌的催化剂粒子暴露出不同的晶面,故展现出不同的催化能力。王霞等^[15]采用恒电流电化学技术在玻碳基底上制得二维“花状”Pt 纳米结构催化剂,透射电子显微镜显示构筑纳米花的最小单元沿着 Pt (111) 晶面定向生长,这种纳米“花状”催化剂抗毒化性能优于商业 Pt/C。Lim 等^[16]引入 Fe^{3+} 作为蚀刻剂,减慢了化学还原 Pt 原子生长速率,切换到 N_2 氛围中时,氧化蚀刻被封锁,Pt 原子浓度迅速增加,导致 Pt 加速生长,形成枝状晶体。这种枝状 Pt 纳米晶体比商业 Pt/C 具有更高的 ORR 催化活性和稳定性。

文中采用恒压电沉积技术制备了不同形貌的 Pt-Ni 合金电催化剂。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散谱 (EDS)、循环伏安 (CV)、单电池极化性能等测试技术表征了其形貌和 ORR 催化活性,研究了碳布基体亲水性及电解液温

度对电沉积制备的 Pt-Ni 合金催化剂表面形貌和催化活性的影响。

1 实验

1.1 Pt-Ni 合金阴极催化剂的制备

电沉积 Pt-Ni 合金的电解液主要成分为: $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \text{ mol/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 。用稀硫酸调节电解液 pH 值为 2 ~ 3。所有溶液均用 100 mL 去离子水配制。

已有研究^[17]表明,具有亲水-疏水双层的多微孔碳布基体担载的复合催化剂在 PEMFC 运行过程中具有更加优越的催化性能。这种亲水-疏水双层多微孔碳布以 Vulcan XC-72R 型碳粉改善碳布基体的导电性能,以 Nafion 改善碳粉表面的亲水性。文中采用 5% (质量分数) Nafion 溶液对带有扩散层的商业碳布表面进行改性修饰,碳布表面 Nafion 的质量浓度分别设置为 0, 0.4, 0.8, 1.2 mg/cm^2 ,研究了基体亲水性对电沉积制备的 Pt-Ni 催化剂表面形貌及单电池极化性能的影响。

在传统三电极体系中,选用上述亲水-疏水型多孔碳布 (有效工作面积为 1 cm^2) 或玻碳电极 (实际工作面积为 0.125 cm^2) 为工作电极。在使用前,用 5# 金相砂纸将玻碳电极表面打磨均匀,然后用 $0.5 \mu\text{m}$ 氧化铝粉料抛光,并经超声波清洗,丙酮洗涤,稀硝酸浸泡 15 min,经去离子水冲洗干净后,烘干。在恒压电沉积制备 Pt-Ni 合金催化剂的过程中需不断通入高纯 N_2 ,气体流量控制为 $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。所有实验均以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。

1.2 阳极材料的制备

将 20% (质量分数,下同) Pt/C (E-TEK 公司)、

5% Nafion 溶液 (Du Pont 公司)、去离子水、乙醇按照一定比例混合,超声分散 1 h 制成墨水,涂覆于经过亲水处理的多孔商业碳布 (E-TEK 公司) 表面,80 °C 下烘干,反复多次涂覆,直至 Pt 的担载量达到 0.4 mg/cm²。所得样品存于干燥环境内作为单电池的阳极使用。

1.3 膜电极 (MEA) 的制备

以上述担载有电沉积制备的 Pt-Ni 催化剂的碳布为阴极,担载 20% Pt/C 的碳布为阳极,置于 Nafion117 电解质膜 (Du Pont 公司) 两侧,在 125 °C,2 MPa 下热压成形。采用夹心式结构组装成单电池,电极工作面积为 1 cm²。

1.4 催化剂的表征

催化剂的晶体结构采用日本理学公司 D Max/R B 型 X 射线衍射仪进行表征。采用日本电子公司 JSM-5900 型扫描电子显微镜 (附有能量色散谱分析软件) 对催化剂形貌、分散效果以及成分进行观察分析。催化剂的电化学性能测试在 Princeton Applied Research 的 PARSTAT2273 型电化学综合测试仪上进行。

循环伏安曲线 (CV) 测试采用三电极体系。以玻碳电极为工作电极,铂片为辅助电极,在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行测试,扫描电压范围为 -0.3 ~ 1.0 V,扫描速度为 50 mV/s,温度为 25 °C。利用 CV 曲线的氢氧化脱附峰电量,根据以下公式可以计算催化剂样品的电化学活性表面积 (ECSA)^[18-19]。

$$ECSA = \frac{Q_H}{[Pt] \times 0.21}$$

式中: Q_H 为氢吸附-脱附峰电量的平均值, mC/cm²; $[Pt]$ 为电极上 Pt 的担载量, mg/cm²; 0.21 为光亮 Pt 片上单层 H₂ 氧化所需的电量, mC/cm²。

单电池极化性能测试在自制的测试系统中进行,向阳极和阴极两端气体流场中通入加湿处理后的 H₂ 和 O₂,流量分别为 60, 80 cm³/min。单电池极化性能在室温下测试。

2 结果与讨论

2.1 Pt-Ni 合金共沉积电位

根据 Nernst 方程可知,某种金属前驱体在一定温度、压力及浓度的电解液中的氧化还原都有固定的电极电势。通过电极上的线性伏安扫描可以确定金属

在电极表面的氧化还原过程,进而确定其还原电位。经查阅可知, $[PtCl_6]^{2-}/Pt$ 和 Ni^{2+}/Ni 两个金属前驱体还原标准电极电位分别为 1.19, -0.49 V (vs. SCE)。玻碳电极在 0.5×10^{-3} mol/L H₂PtCl₆ · 6H₂O + 0.1 mol/L NiSO₄ · 6H₂O + 0.2 mol/L Na₂SO₄ 电解液中的线性伏安扫描曲线如图 1 所示。在扫描范围内,还原电流在 -0.35 V 左右明显增大,表明在该电位下有明显的还原反应进行。随着电位变负,阴极电流快速增大,电极表面 H₂ 会加快还原逸出,这不利于催化剂的电沉积。因此,采用用较高电位 -0.35 V 为恒压电沉积的还原电位。

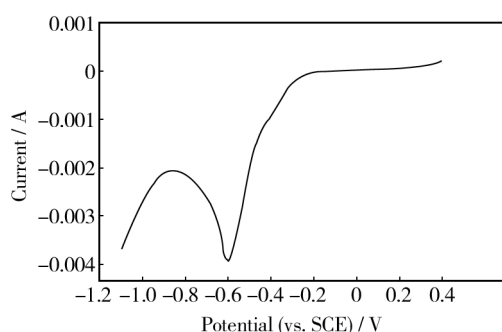


图 1 玻碳电极在 0.5×10^{-3} mol/L H₂PtCl₆ · 6H₂O + 0.1 mol/L NiSO₄ · 6H₂O + 0.2 mol/L Na₂SO₄ 电解液中的线性伏安扫描曲线

Fig. 1 The liner voltammetry scan curve of glass carbon (GC) electrode in the electrolyte of 0.5×10^{-3} mol/L H₂PtCl₆ · 6H₂O + 0.1 mol/L NiSO₄ · 6H₂O + 0.2 mol/L Na₂SO₄

2.2 碳布表面亲水性的影响

研究表明^[20],基体表面亲水性对催化剂的形貌及催化性能具有较大影响。文中首先研究了碳布基体的亲水性对电沉积制备的 Pt-Ni 合金催化剂表面形貌及性能的影响。在亲水修饰后的碳布表面上电沉积 Pt-Ni 合金催化剂作为阴极的单电池极化及功率密度曲线如图 2 所示。电沉积参数为 -0.35 V, 15 min, 电解液温度为 (25 ± 2) °C。由图 2 可知,电池开路电压均在 0.9 V 左右。商业碳布表面疏水时,电沉积 Pt-Ni 催化剂的催化活性最差。利用 Nafion 修饰后表面的亲水电极单电池性能明显提升。碳布表面修饰的 Nafion 含量为 0.8 mg/cm² 时,电沉积 Pt-Ni 合金催化剂作为阴极的 MEA 在 0.2 ~ 0.6 V 极化区内的极化度要小于其他样品,其最大功率密度达到 64.8 mW/cm²,是疏水碳布电极功率密度的 1.75 倍。由此可知,适量的 Nafion 可以改善催化剂表面与质子交换膜之间传导质子的过程。但是,过多的 Nafion 一方面

会阻碍 Pt-Ni 的均匀共沉积;另一方面会提高 MEA 的内阻,降低单电池极化性能。

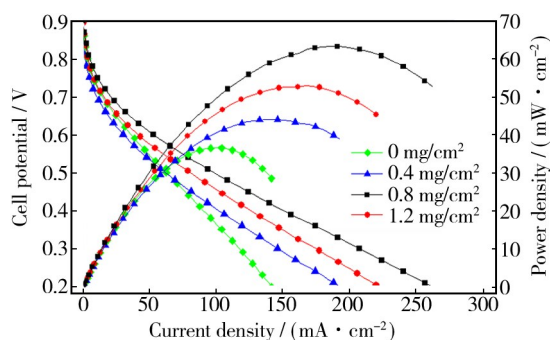


图2 以亲水修饰后的碳布为基体恒电位电沉积 Pt-Ni 合金催化剂作为阴极的单电池极化性能曲线

Fig. 2 Polarization curves of the single cell with Pt-Ni alloy catalysts electrodeposited on surface modified hydrophilic carbon cloth as cathode

在 Nafion 修饰前后的碳布基体上以相同参数电沉积 Pt-Ni 合金催化剂的表面形貌如图 3 所示。碳布表面修饰的 Nafion 为 0.8 mg/cm^2 时(图 3c), Pt-Ni 合金催化剂颗粒细小,分布均匀。当碳布基体表面未经亲水修饰时,电沉积得到的 Pt-Ni 合金颗粒杂乱,团聚现象严重(图 3a)。当碳布基体表面上修饰的 Nafion 含量较多(1.2 mg/cm^2)时,电沉积制得的 Pt-Ni 合金颗粒明显增大(图 3d),也不利于其单电池极化性能的提升。

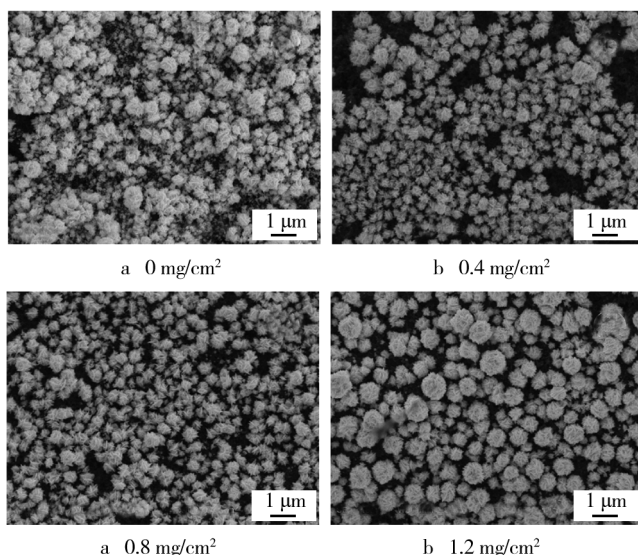


图3 在不同 Nafion 含量碳布基体上电沉积 Pt-Ni 合金催化剂的表面形貌(10 000×)

Fig. 3 SEM images (10 000×) of the Pt-Ni alloy catalysts electrodeposited on the modified hydrophilic carbon cloth with different amounts of Nafion

2.3 电解液温度的影响

依据金属晶体的成核与生长理论发现,通过控制实验过程中的实验条件,如反应物浓度、反应时间和电解液温度等,可以有效地影响和控制晶体生长过程,合成具有不同形貌的金属颗粒。

文中设定还原电位为 -0.35 V ,控制电沉积过程总电量为 0.6 C/cm^2 ,改变电解液温度为 $10, 25, 50, 60 \text{ }^\circ\text{C}$,在亲水修饰后的碳布基体(Nafion 含量为 0.8 mg/cm^2)上进行实验。图 4 为不同电解液温度下电沉积得到的 Pt-Ni 合金催化剂样品表面形貌。由图 4 可知,温度对 Pt-Ni 合金的表面形貌有很大影响。在电解液温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, Pt-Ni 合金颗粒表面呈“雪花”状(图 4a 和 b),粒径均在 500 nm 左右。当温度升高到 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 4c),合金颗粒呈球状,粒径出现明显细化,为 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 。当电解液温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 4d),部分 Pt-Ni 合金球形颗粒粒径变大,在 300 nm 左右。温度较低时,电沉积过程中金属离子迁移速率慢,有利于离子在基体上或已还原的颗粒表面凸起处吸附还原,故电沉积得到的合金颗粒有大量针状形貌;温度较高时,电极表面金属离子迁移速率快,电极表面待还原离子丰富,还原过程更加稳定均匀,故电沉积得到球状形貌的颗粒。

不同温度下制备的 Pt-Ni 合金催化剂的 XRD 图谱如图 5 所示。比较可知, 2θ 为 25.6° 和 31.1° 处均

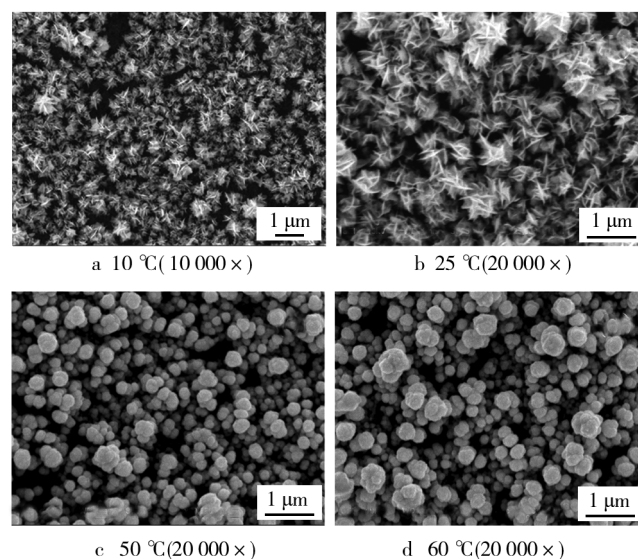


图4 不同电解液温度下在碳布基体上电沉积制备的 Pt-Ni 合金催化剂表面形貌

Fig. 4 SEM images of the Pt-Ni alloy catalysts electrodeposited at -0.35 V , 0.6 C/cm^2 and different electrolyte temperatures

出现碳的衍射峰,对应于碳布过渡层中的碳。纯 Pt 对照样品在 2θ 为 39.6° , 46.2° 和 67.5° 处出现面心立方结构 Pt(111), Pt(200), Pt(220) 晶面的衍射峰。对比纯 Pt 催化剂, Pt-Ni 合金催化剂的衍射峰位置与纯 Pt 峰相似,但均发生不同程度的正偏移,说明 Pt 与 Ni 一定程度上合金化。原子半径较小的 Ni 进入 Pt 晶格代替 Pt 的位置,致使其衍射峰 2θ 值变大。Pt-Ni 样品衍射图样中没有出现纯 Ni 的特征峰,表明电沉积过程没有纯 Ni 相出现。分析可知,衍射峰的正偏移量随温度的升高而下降,故合金中 Ni 的比例随电解液温度的升高而降低。由 Scherrer 公式计算可知,10, 25, 50, 60 $^\circ\text{C}$ 下制备的 Pt-Ni 合金晶粒大小分别为 11.8, 10.2, 9.9, 9.9 nm。

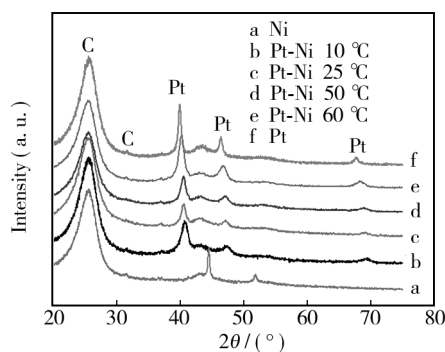


图5 不同催化剂样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Pt-Ni alloy catalysts prepared at different electrolyte temperatures

在玻碳电极上电沉积得到的 Pt-Ni 合金于 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安测试曲线如图 6 所示。在 $-0.3 \sim 0.1 \text{ V (vs. SCE)}$ 电位区间,正扫和回扫过程中出现明显的氢吸脱附电流峰。峰电流越大,表明催化剂的电化学活性表面积(ECSA)越大,说明暴露在外参与催化的 Pt 粒子面积越大,间接说明催化剂活性越高。由图 6 可知,电解液温度为 50 $^\circ\text{C}$ 下制备得到的 Pt-Ni 合金样品的氢吸附-脱附峰电流最大。ECSA 与 Pt-Ni 粒子粒径和分散性有关,粒子粒径较小且分散均匀有利于提高 ECSA。ECSA 的计算结果列于表 1。由计算结果可知, Pt-Ni-50 $^\circ\text{C}$ 样品具有最大的 ECSA,为 $47.6 \text{ m}^2/(\text{g Pt})$,表明该样品球形颗粒的表面形貌更加分散,具有更大的活性表面积,优于 10 $^\circ\text{C}$ 和 25 $^\circ\text{C}$ 下制备样品的“雪花”状形貌。此外,由于 Pt-Ni-60 $^\circ\text{C}$ 催化剂颗粒粒径较大,所以其 ECSA 较 Pt-Ni-50 $^\circ\text{C}$ 样品略小,为 $40.6 \text{ m}^2/(\text{g Pt})$ 。在电沉积过程总电量一致的前提下,催化剂样品的 Pt 负载量相似,为 $0.25 \sim 0.27 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。由 EDS 结果可知,催

化剂成分中 Pt 的比例随温度升高而增大,表明温度升高有利于 Pt 的还原。与 50 $^\circ\text{C}$ 的 Pt-Ni 样品相比,高温(60 $^\circ\text{C}$)下制备得到的 Pt-Ni 催化剂颗粒较大,容易形成团簇(图 4d),导致部分 Pt 被覆盖,无法起到催化作用。故制备具有较高催化活性和 Pt 利用率的 Pt-Ni 催化剂的适宜温度为 50 $^\circ\text{C}$,且在实际应用中,催化剂的 ECSA 对催化性能的影响较其成分的影响更为显著。

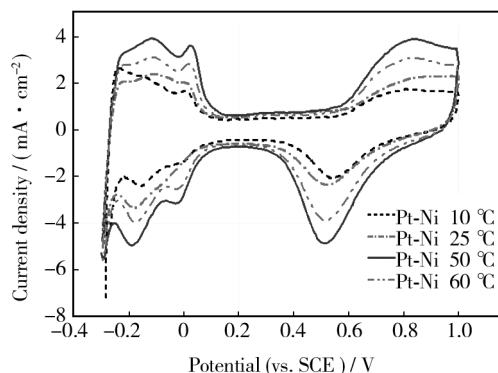


图6 玻碳电极上电沉积得到的 Pt-Ni 合金催化剂的循环伏安测试曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt-Ni alloy catalysts electrodeposited on (GC) electrode

表 1 控制温度下电沉积制备的 Pt-Ni 合金催化剂的成分、Pt 负载量以及 ECSA 的计算结果

Tab. 1 Catalyst loading, compositions, and ECSAs of the Pt-Ni alloy catalysts prepared at different electrolyte temperatures

Catalysts	$n(\text{Pt}):$ $n(\text{Ni})$	$[\text{Pt}]/$ $(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_{\text{H}}/$ $(\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$	ECSA / $(\text{m}^2 \cdot (\text{g Pt})^{-1})$
Pt-Ni-10 $^\circ\text{C}$	72 : 28	0.25	13.2	25.1
Pt-Ni-25 $^\circ\text{C}$	72 : 28	0.25	16.1	30.8
Pt-Ni-50 $^\circ\text{C}$	75 : 25	0.26	26.0	47.6
Pt-Ni-60 $^\circ\text{C}$	81 : 19	0.27	23.2	40.6

3 结论

碳布基体表面经适量的 Nafion 修饰后,电沉积的 Pt-Ni 合金催化剂作为阴极的单电池极化性能明显提高。SEM 显示碳布上的催化剂颗粒细小,分布均匀。不同温度下 Pt-Ni 合金晶粒生长方向各异,通过控制温度能够得到不同形貌的 Pt-Ni 合金颗粒。由此可见,基体表面性质及制备过程中温度参数的控制对恒电压沉积的 Pt-Ni 合金表面形貌控制有重要意义。如何更加精确地控制 Pt-Ni 合金的制备参数,优化催化

剂颗粒的形貌,使其更细小分散,拥有更大的 ECSA,是该课题将来的研究重点。

参考文献

- [1] STEPHENS I E L, BONDARENKO A S, GRØNBJERG U, et al. Understanding the Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Platinum and Its Alloys [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6744—6762.
- [2] DEBE M K. Electrocatalyst Approaches and Challenges for Automotive Fuel Cells [J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43—51.
- [3] WATANABE M, TRYK D A, WAKISAKA M, et al. Overview of Recent Developments in Oxygen Reduction Electrocatalysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 84: 187—201.
- [4] WEE J H, LEE K Y, KIM S H. Fabrication Methods for Low-Pt-loading Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 667—677.
- [5] 聂明, 张连营, 李庆, 等. 质子交换膜燃料电池研究现状 [J]. *表面技术*, 2012, 41(3): 109—111.
- NIE Ming, ZHANG Lian-ying, LI Qing, et al. Research Status of Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *Surface Technology*, 2012, 41(3): 109—111.
- [6] ALCAIDE F, MIGUEL Ó, GRANDE H-J. New Approach to Prepare Pt-based Hydrogen Diffusion Anodes Tolerant to CO for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(3): 408—414.
- [7] 何壁, 聂明, 李庆, 等. 直接甲醇燃料电池关键材料的表面改性及其研究进展 [J]. *表面技术*, 2014, 43(3): 144—151.
- HE Bi, NIE Ming, LI Qing, et al. Research Progress and Surface Modification in Key Materials of Direct Methanol Fuel Cells [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(3): 144—151.
- [8] SAEJENG Y, TANTAVICHET N. Preparation of Pt-Co Alloy Catalysts by Electrodeposition for Oxygen Reduction in PEMFC [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 39(1): 123—134.
- [9] ENDO K, NAKAMURA K, KATAYAMA Y, et al. Pt-M (M = Ir, Ru, Ni) Binary Alloys as an Ammonia Oxidation Anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(15): 2503—2509.
- [10] GAN L, HEGGEN M, RUDI S, et al. Core-Shell Compositional Fine Structures of Dealloyed $Pt_xNi_{(1-x)}$ Nanoparticles and Their Impact on Oxygen Reduction Catalysis [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(10): 5423—5430.
- [11] YANG D S, KIM M S, SONG M Y, et al. Highly Efficient Supported PtFe Cathode Electrocatalysts Prepared by Homogeneous Deposition for Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13681—13688.
- [12] 陈磊, 齐意, 木士春. 通过 Au 修饰提高质子交换膜燃料电池 PtCo 合金催化剂的稳定性 [J]. *表面技术*, 2015, 44(1): 29—33.
- CHEN Lei, QI Yi, MU Shi-chun. Improved Stability of PtCo Alloy Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Gold Decoration [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(1): 29—33.
- [13] STAMENKOVIC V R, FOWLER B, MUN B S, et al. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt_3Ni (111) via Increased Surface Site Availability [J]. *Science*, 2007, 315: 493—497.
- [14] COLÓN-MERCADO H R, POPOV B N. Stability of Platinum Based Alloy Cathode Catalysts in PEM Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2): 253—263.
- [15] 王霞, 胡俊, 李永军. 电化学制备二维“花状”Pt 纳米结构及其对甲醇的电催化氧化 [J]. *电化学*, 2014, 20(4): 365—369.
- WANG Xia, HU Jun, LI Yong-jun. Electrochemical Fabrication of Two-dimensional Flower-like Pt Nanostructures for Methanol Electrocatalytic Oxidation [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(4): 365—369.
- [16] LIM B, LU X, JIANG M, et al. Facile Synthesis of Highly Faceted Multioctahedral Pt Nanocrystals through Controlled Overgrowth [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 4043—4047.
- [17] ZHAO Wen-wen, YANG Yong, ZHANG Hua. Electrodeposition Preparation of Highly Dispersed Pt/H_xWO_3 Composite Catalysts for PEMFCs [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 99: 273—277.
- [18] PEREZ J, GONZALEZ E R, TICIANELLI E A. Oxygen Electrocatalysis on Thin Porous Coating Rotating Platinum Electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 44: 1329—1339.
- [19] CIUREANU M, WANG Hong. Electrochemical Impedance Study of Electrode-Membrane Assemblies in PEM Fuel Cells I. Electro-Oxidation of H_2 and H_2/CO Mixtures on Pt-Based Gas Diffusion Electrodes [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146(11): 4031—4040.
- [20] SAIBUATHONG N, SAEJENG Y, PRUKSATHORN K, et al. Catalyst Electrode Preparation for PEM Fuel Cells by Electrodeposition [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 40(5): 903—910.