

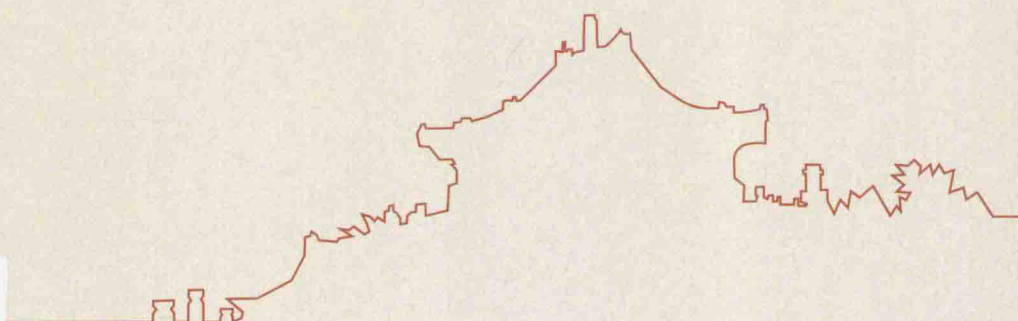
武汉大学优秀博士学位论文文库



# “氢-水”电化学循环中的 非铂催化剂研究

A Study of Non-Pt Catalysts for Electrochemical Hydrogen-Water Interconversion

肖丽 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

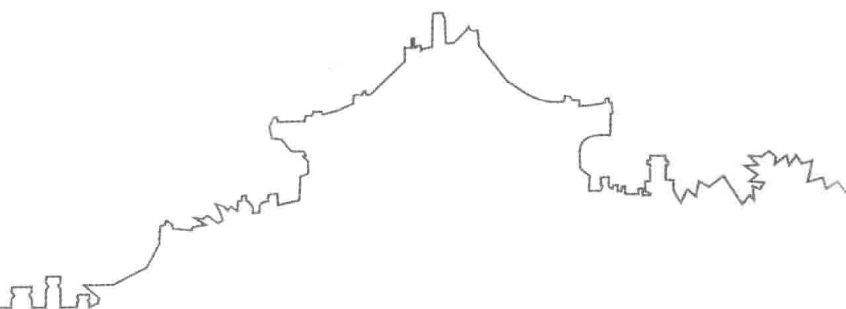
武汉大学优秀博士学位论文文库



# “氢-水”电化学循环中的 非铂催化剂研究

A Study of Non-Pt Catalysts for Electrochemical Hydrogen-Water Interconversion

肖丽 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

“氢-水”电化学循环中的非铂催化剂研究/肖丽著. —武汉: 武汉大学出版社, 2015. 3

武汉大学优秀博士学位论文文库

ISBN 978-7-307-14891-8

I. 氢… II. 肖… III. ①氢能—电化学—化学循环—催化剂—研究 ②水能—电化学—化学循环—催化剂—研究 IV. ①TK91-49 ②TK7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 267956 号



责任编辑:任翔 宋焱 责任校对:汪欣怡 版式设计:马佳

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 武汉市洪林印务有限公司

开本: 720 × 1000 1/16 印张: 11.75 字数: 163 千字 插页: 3

版次: 2015 年 3 月第 1 版 2015 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-14891-8 定价: 25.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

武汉大学  
优秀博士学位论文文库  
编委会

主 任 李晓红

副主任 韩 进 舒红兵 李 斐

委 员 (按姓氏笔画为序)

马费成	邓大松	边 专	刘正猷	刘耀林
杜青钢	李义天	李建成	何光存	陈 化
陈传夫	陈柏超	冻国栋	易 帆	罗以澄
周 翔	周叶中	周创兵	顾海良	徐礼华
郭齐勇	郭德银	黄从新	龚健雅	谢丹阳

Hubbert Curve Projection of  
Global Oil and Natural Gas Liquids Production

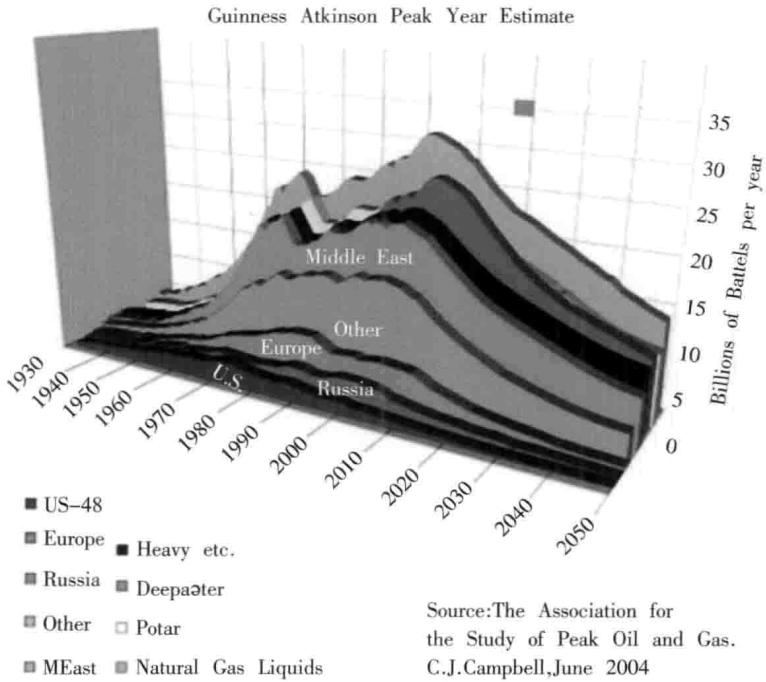


图 1-1 ASPO 关于石油峰值的最新预测(2004 年更新)<sup>[2]</sup>

# 总 序

创新是一个民族进步的灵魂,也是中国未来发展的核心驱动力。研究生教育作为教育的最高层次,在培养创新人才中具有决定意义,是国家核心竞争力的重要支撑,是提升国家软实力的重要依托,也是国家综合国力和科学文化水平的重要标志。

武汉大学是一所崇尚学术、自由探索、追求卓越的大学。美丽的珞珈山水不仅可以诗意栖居,更可以陶冶性情、激发灵感。更为重要的是,这里名师荟萃、英才云集,一批又一批优秀学人在这里砥砺学术、传播真理、探索新知。一流的教育资源,先进的教育制度,为优秀博士学位论文的产生提供了肥沃的土壤和适宜的气候条件。

致力于建设高水平的研究型大学,武汉大学素来重视研究生培养,是我国首批成立有研究生院的大学之一,不仅为国家培育了一大批高层次拔尖创新人才,而且产出了一大批高水平科研成果。近年来,学校明确将“质量是生命线”和“创新是主旋律”作为指导研究生教育工作的基本方针,在稳定研究生教育规模的同时,不断推进和深化研究生教育教学改革,使学校的研究生教育质量和知名度不断提升。

博士研究生教育位于研究生教育的最顶端,博士研究生也是学校科学研究的重要力量。一大批优秀博士研究生,在他们学术创作最有激情的时期,来到珞珈山下、东湖之滨。珞珈山的浑厚,奠定了他们学术研究的坚实基础;东湖水的灵动,激发了他们学术创新的无限灵感。在每一篇优秀博士学位论文的背后,都有博士研究生们刻苦钻研的身影,更有他们导师的辛勤汗水。年轻的学者们,犹如在海边拾贝,面对知识与真理的浩瀚海洋,他们在导师的循循善诱下,细心找寻着、收集着一片片靓丽的贝壳,最终把它们连成一串串闪闪夺目的项链。阳光下的汗水,是他们砥砺创新的注脚;面向太阳的远方,是他们

奔跑的方向；导师们的悉心指点，则是他们最值得依赖的臂膀！

博士学位论文是博士生学习活动和研究工作的主要成果，也是学校研究生教育质量的凝结，具有很强的学术性、创造性、规范性和专业性。博士学位论文是一个学者特别是年轻学者踏进学术之门的标志，很多博士学位论文开辟了学术领域的新思想、新观念、新视阈和新境界。

据统计，近几年我校博士研究生所发表的高质量论文占全校高水平论文的一半以上。至今，武汉大学已经培育出 18 篇“全国百篇优秀博士学位论文”，还有数十篇论文获“全国百篇优秀博士学位论文提名奖”，数百篇论文被评为“湖北省优秀博士学位论文”。优秀博士结出的累累硕果，无疑应该为我们好好珍藏，装入思想的宝库，供后学者慢慢汲取养分，吸收精华。编辑出版优秀博士学位论文文库，即是这一工作的具体表现。这项工作既是一种文化积累，又能助推这批青年学者更快地成长，更可以为后来者提供一种可资借鉴的范式抑或努力的方向，以鼓励他们勤于学习，善于思考，勇于创新，争取产生数量更多、创新性更强的博士学位论文。武汉大学即将迎来双甲华诞，学校编辑出版该文库，不仅仅是为一百二十年武大增光添彩，更重要的是，当岁月无声地滑过 120 个春秋，当我们正大踏步地迈向远方时，我们有必要回首来时的路，我们有必要清晰地审视我们走过的每一个脚印。因为，铭记过去，才能开拓未来。武汉大学深厚的历史底蕴，不仅在于珞珈山的一草一木，也不仅仅在于屋檐上那一片片琉璃瓦，更在于珞珈山下的每一位学者和学生。而本文库收录的每一篇优秀博士学位论文，无疑又给珞珈山注入了新鲜的活力。不知不觉地，你看那珞珈山上的树木，仿佛又茂盛了许多！

李晓红

2013 年 10 月于武昌珞珈山

# 摘 要

在利用太阳能、风能、潮汐能等可再生能源发电的未来新型能源体系中,电能的高效转化与高密度储存是能源分配的重要技术环节。例如,将电能转化为便于储运的化学能,在需要时可将化学能重新转化为电能。实现电能-化学能的高效洁净转化的一种方式“氢-水”电化学循环( $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ )。具体而言,利用水电解将电能转化为储存于  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  中的化学能;利用燃料电池将  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  复合成  $\text{H}_2\text{O}$  释放出电能。显然,发展高效、廉价的水电解和燃料电池技术,对可再生洁净能源体系的建立具有重要意义。

目前,最先进的燃料电池与水电解技术使用质子交换膜电解质,具有结构紧凑、功率密度高等优点,但电极须使用资源稀缺的 Pt 催化剂,严重妨碍了这两项技术的广泛应用。研发适用于聚合物电解质燃料电池与聚合物电解质水电解技术的非 Pt 催化剂是解决上述问题的关键,也是本论文工作的主要研究目标。在燃料电池方面,作者着重研究了 Pd 基催化剂,从纳米 Pd 催化剂的形貌与表面电子结构探讨高性能 Pd 催化剂的设计。在水电解方面,作者致力于发展基于碱性聚合物电解质的新型水电解技术,初步实现了器件原型。本研究取得的主要进展包括以下四个方面:

(1) 燃料电池阴极 Pd 催化剂的形貌-活性关系研究。作者在电化学沉积 Pd 的研究中发现,通过控制沉积速度可使 Pd 的形貌从球形纳米粒子向纳米棒转变。更重要的是,这一转变使 Pd 对氧还原反应(ORR)的催化活性提高 10 倍,与 Pt 催化剂活性相当。从 CO 吸附剥离实验获得的电化学指纹判断,Pd 纳米棒的形貌特征在于其侧面暴露了{110}晶面。密度泛函理论(DFT)计算发现,氧原子在 Pd(110)上的吸附能异常得小,并不遵循目前流行的 d 带中心理论的预测。这



种弱的氧结合力使 Pd(110)晶面对 ORR 表现出高的催化活性,可能是 Pd 纳米棒具有超常 ORR 催化活性的原因。此研究揭示了纳米 Pd 催化剂尚不为人知的一种性质,从形貌剪裁的角度为 Pd 催化剂的理性设计提供了新的指导思想。

(2) 燃料电池阳极 Pd 合金催化剂的表面反应性调控。为了利用合金配体效应调控 Pd 的表面反应性,作者采用电化学共沉积制备了一系列比例可控的 Pd-Cu 合金与 Pd-Au 合金。研究表明,与 Cu 形成合金使 Pd 的表面反应性呈线性上升;与 Au 形成合金则使 Pd 的表面反应性线性下降。作者采用甲酸氧化反应(FAOR)与氢氧化反应(HOR)两种典型的阳极反应作为研究对象考察表面反应性的改变对催化活性的影响。对于 FAOR,虽然 Pd 是目前活性最高的催化剂,但与 Cu 形成合金仍可大幅度提升其催化活性,说明 FAOR 的速控步骤是甲酸分子的解离吸附,提高表面反应性是此类催化剂的设计原则。对 HOR 则相反,与 Au 形成合金方能使 Pd 的催化活性上升,说明 HOR 的速控步骤是 Hads 的氧化脱附,相应的催化剂设计原则是降低表面反应性。

(3) 碱性聚合物电解质水电解用催化剂研究。为克服电化学共沉积制备 Ni-Fe 阳极催化剂存在的效率低、耗能且不易放大的缺点,作者发明了一种直接电还原固态前体制备 Ni-Fe 阳极的方法(固态电还原法),并对电极基体、Ni/Fe 比例、金属载量、还原条件等技术参数进行了较全面的优化。此方法获得的 Ni-Fe 阳极,在室温 300 mV 极化下的氧析出电流密度为 370 mA/cm<sup>2</sup>,达到目前文献报道的最高性能。在 Ni-Mo 阴极催化剂的制备上,为适应膜电极制作要求,作者发明了先制备 Ni-Mo 共沉淀前体再用氢气还原的沉淀氢气还原法。采用此方法可快捷地制备高金属载量 Ni-Mo 阴极。金属载量为 40 mg/cm<sup>2</sup> 的 Ni-Mo 阴极在室温 100 mV 极化下的氢析出电流密度为 350 mA/cm<sup>2</sup>,与专利中报道的最佳性能相当。

(4) 碱性聚合物电解质水电解器原型的研制。碱性聚合物电解质水电解器的工艺与传统的碱性水电解完全不同。作者对碱性膜电极的制备工艺进行了探索,对阳极与阴极的扩散层制作、催化层制备、聚合物电解质灌注、膜电极热压复合以及电解器的工作条件等环

节进行了研究。使用泡沫镍支撑的 Ni-Fe 阳极、不锈钢纤维毡支撑的 Ni-Mo 阴极以及本课题组研制的季铵化聚砜碱性聚合物电解质,成功装配了碱性聚合物电解质水电解器原型。在 70 °C 工作时,电解电流密度为 600 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下,电解器槽压为 1.88 V。不过由于尚未使用交联聚合物电解质,此器件原型目前只能在 50 °C 下稳定工作,膜电极的制作工艺也有待进一步优化。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池 碱性聚合物电解质水电解  
非铂催化剂 钯 镍

## Abstract

In the future energy system using renewable energy (e.g., solar energy, wind energy, tidal energy) for electricity generation, highly-efficient conversion and high-density storage of electricity is an enabling technology for energy distribution. For instance, the electricity can be converted to chemical energy for convenient storage and transportation, and the chemical energy can be converted back to electricity when necessary. A clean and efficient implementation of these energy conversions is the electrochemical hydrogen-water interconversion ( $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ). Specifically, the electricity can be converted to chemical energy stored in  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  through water electrolysis, and these two molecules can be re-combined into  $\text{H}_2\text{O}$  to output electricity through fuel cells. Apparently, the development of efficient, low-cost water electrolysis and fuel cell technology is of great significance for such a renewable and clean energy system.

The state-of-the-art technology of fuel cells and water electrolysis is based on proton-exchange-membrane electrolytes. Albeit compact in size and high in power density, these devices rely severely on catalysts made of Pt, a highly scarce resource, which has been preventing them from widespread applications. Exploring non-Pt catalysts for both polymer electrolyte fuel cells and polymer electrolyte water electrolysis is the key to addressing this issue, also is the research subject of this thesis. In fuel cell related studies, I focus on Pd-based catalysts, aiming at designing high-performance Pd catalysts through morphology tailoring and electronic structure manipu-

lating. In the study of water electrolysis, I work on developing a new technology based on alkaline polymer electrolyte, and have eventually realized a prototype of this new device. The main progress of this research includes the following four aspects:

(1) The morphology-activity relationship of Pd catalysts for fuel-cell cathode. In the study of electrochemical deposition of Pd, I found that the morphology of Pd can be changed from nanoparticles to nanorods by controlling the deposition rate. More importantly, such a morphology change had led to a ten-fold increase in the catalytic activity (CA) of Pd toward the oxygen reduction reaction (ORR), a performance comparable to that of Pt catalysts. According to the electrochemical fingerprint obtained from CO-stripping experiments, it was proved that the morphology of Pd nanorods features the exposure of  $\{110\}$  facets. Density functional theory (DFT) calculations showed that the adsorption energy of oxygen atoms on Pd (110) is exceptionally small, violating the popular theory of d-band center. Such a weak binding to oxygen species renders the Pd (110) a high CA toward the ORR, which may explain the observed peculiarity of Pd nanorods. This study reveals an unknown nature of Pd nano-catalysts, and provides a new guideline for the rational design of Pd catalysts through morphology tailoring.

(2) Manipulation of the surface reactivity of Pd alloy catalysts for fuel cell anode. In order to manipulate the surface reactivity (SR) of Pd through the ligand effects of alloying, I synthesized a series of Pd-Cu and Pd-Au alloys with controlled ratios through electrochemical co-depositions. The study showed that, by alloying with Cu or Au, the SR of Pd can be linearly raised or reduced, respectively. I chose the formic acid oxidation reaction (FAOR) and the hydrogen oxidation reaction (HOR), two typical anodic reactions of fuel cells, to investigate how the change of SR affected the CA. For the FAOR, although Pd is the best catalyst, its CA

can be further enhanced by alloying with Cu, indicating that the rate-determine step of FAOR is the dissociative adsorption of formic acid molecules. Therefore, enhancing the SR is a design principle for Pd catalysts toward the FAOR. For the HOR, alloying with Au, on the contrary, can increase the CA of Pd, suggesting that the oxidative desorption of Hads is the rate-determine step of HOR. Thus the corresponding design principle is to reduce the SR of Pd.

(3) Study of catalysts for alkaline polymer electrolyte water electrolysis. As the electrochemical co-deposition of Ni-Fe anode catalysts is of low efficiency and energy consuming, and difficult for large-scale manufacture, I invented a new method, solid-state electrochemical reduction, to prepare Ni-Fe catalysts by directly electrochemical reduction of the solid precursors cast on the electrode substrate, and optimized many technical parameters including the electrode substrate, the Ni/Fe ratio, metal loadings, and reduction conditions. The Ni-Fe anode catalyst thus obtained delivers a current density of 370 mA/cm<sup>2</sup> with an anodic polarization of 300 mV at room temperature, the highest performance record in the literature. As for the Ni-Mo cathode catalyst, in order to meet the requirements of membrane-electrode assembly, I invented a new method involving the co-precipitation of Ni-Mo precursors and a subsequent hydrogen reduction step. This method can readily produce high Ni-Mo loading cathodes. The resulting Ni-Mo cathode with a metal loading of 40 mg/cm<sup>2</sup> gives a hydrogen evolution current density of 350 mA/cm<sup>2</sup> at 100 mV polarization at room temperature, which is the best performance reported in the patents.

(4) Development of prototype devices of alkaline polymer electrolyte water electrolysis. Different from the traditional alkaline water electrolysis, alkaline polymer electrolyte water electrolysis requires special technology for the alkaline membrane-electrode assembly. I have investigated the preparation of diffusion layers for the

anode and the cathode, the preparation of catalyst layers with polymer electrolyte impregnated, the hot pressing of membrane-electrode composite, and the operating conditions for this new device. By using a nickel-foam supported Ni-Fe anode, a stainless-steel-fiber-felt supported Ni-Mo cathode, and an alkaline polymer electrolyte (quaternary ammonium polysulfone) developed in our group, I have successfully assembled a prototype device of alkaline polymer electrolyte water electrolysis which works at 70 °C with an electrolytic current density of 600 mA/cm<sup>2</sup> at a cell voltage of 1.88 V. Thus far, this device can only work stably at 50 °C because cross-linked polymer electrolytes have not been applied and membrane-electrode assembly technology is still not optimized.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cells, alkaline polymer electrolyte water electrolysis, non-platinum catalysts, palladium, nickel



## 武汉大学优秀博士学位论文文库

已出版:

- 基于双耳线索的移动音频编码研究 / 陈水仙 著
- 多帧影像超分辨率复原重建关键技术研究 / 谢伟 著
- Copula函数理论在多变量水文分析计算中的应用研究 / 陈璐 著
- 大型地下洞室群地震响应与结构面控制型围岩稳定研究 / 张雨霆 著
- 迷走神经诱发心房颤动的电生理和离子通道基础研究 / 赵庆彦 著
- 心房颤动的自主神经机制研究 / 鲁志兵 著
- 氧化应激状态下维持黑素小体蛋白低免疫原性的分子机制研究 / 刘小明 著
- 实流形在复流形中的全纯不变量 / 尹万科 著
- MITA介导的细胞抗病毒反应信号转导及其调节机制 / 钟波 著
- 图书馆数字资源选择标准研究 / 唐琼 著
- 年龄结构变动与经济增长: 理论模型与政策建议 / 李魁 著
- 积极一般预防理论研究 / 陈金林 著
- 海洋石油开发环境污染法律救济机制研究 / 高翔 著  
——以美国墨西哥湾漏油事故和我国渤海湾漏油事故为视角
- 中国共产党人政治忠诚观研究 / 徐霞 著
- 现代汉语属性名词语义特征研究 / 许艳平 著
- 论马克思的时间概念 / 熊进 著
- 晚明江南诗学研究 / 张清河 著
- 社会网络环境下基于用户关系的信息推荐服务研究 / 胡吉明 著
- “氢-水”电化学循环中的非铂催化剂研究 / 肖丽 著
- 重商主义、发展战略与长期增长 / 王高望 著
- C-S-H及其工程特性研究 / 王磊 著
- 基于合理性理论的来源国形象研究: 构成、机制及策略 / 周玲 著
- 马克思主义理论的科学性问题 / 范畅 著
- 细胞抗病毒天然免疫信号转导的调控机制 / 李颖 著
- 过渡金属催化活泼烷基卤代物参与的偶联反应研究 / 刘超 著
- 体育领域反歧视法律问题研究 / 周青山 著
- 地球磁尾动力学过程的卫星观测和数值模拟研究 / 周猛 著
- 基于Arecibo非相干散射雷达的电离层动力学研究 / 龚韵 著
- 生长因子信号在小鼠牙胚和腭部发育中的作用 / 李璐 著
- 农田地表径流中溶质流失规律的研究 / 童菊秀 著

# 目 录

第 1 章 绪言 .....	1
1.1 可再生能源系统与电化学氢能技术 .....	1
1.1.1 能源危机及未来可再生能源系统 .....	1
1.1.2 氢能经济 .....	8
1.1.3 电化学氢能转化技术 .....	10
1.2 氢燃料电池 .....	11
1.2.1 氢燃料电池原理 .....	11
1.2.2 质子交换膜燃料电池面临的挑战 .....	14
1.2.3 非 Pt 催化剂的燃料电池研究 .....	19
1.3 水电解制氢 .....	21
1.3.1 水电解制氢发展历程 .....	21
1.3.2 水电解制氢原理 .....	22
1.3.3 主要的水电解制氢技术 .....	25
1.3.4 几种水电解技术的比较 .....	32
1.3.5 碱性 SPE 水电解 .....	32
1.4 研究思路 .....	33
参考文献 .....	35
第 2 章 氧还原 Pd 催化剂的形貌-活性关系研究 .....	49
2.1 引言 .....	49
2.2 实验部分 .....	50
2.2.1 实验原材料与仪器 .....	50
2.2.2 实验方法及测试条件 .....	51
2.3 结果与讨论 .....	53



2.3.1 棒状纳米 Pd 及球状纳米 Pd .....	53
2.3.2 迥异的 ORR 催化性能 .....	57
2.3.3 Pd 电化学面积(ESA)的测量 .....	58
2.3.4 Pd-NR 的形貌特点 .....	62
2.3.5 Pd-NR 具有高 ORR 催化活性的第一性原理解释 .....	64
2.4 本章小结 .....	67
参考文献 .....	67
<b>第 3 章 Pd 表面反应性调控及 Pd 阳极催化剂设计</b> .....	<b>80</b>
3.1 引言 .....	80
3.2 实验部分 .....	82
3.2.1 实验原材料与仪器 .....	82
3.2.2 实验方法及测试条件 .....	83
3.3 结果与讨论 .....	85
3.3.1 Pd 表面反应性调变的 DFT 计算 .....	85
3.3.2 Pd 合金的电化学共沉积制备 .....	86
3.3.3 Pd-Cu 与 Pd-Au 合金的表征 .....	86
3.3.4 合金化对 SR 的可控调变 .....	89
3.3.5 Pd 催化 FAOR 与 HOR .....	91
3.3.6 Pd 催化 FAOR 的 SR-CA 关系 .....	92
3.3.7 Pd 催化 HOR 的 SR-CA 关系 .....	95
3.4 本章小结 .....	98
参考文献 .....	99
<b>第 4 章 碱性 SPE 水电解催化剂的制备及表征</b> .....	<b>105</b>
4.1 碱性 SPE 水电解阳极催化剂研究 .....	105
4.1.1 引言 .....	105
4.1.2 实验部分 .....	107
4.1.3 结果与讨论 .....	108
4.2 碱性 SPE 水电解阴极催化剂研究 .....	125
4.2.1 引言 .....	125