

金刚石基燃料电池催化剂的研究进展

董 亮^{1,2}, 王艳辉², 臧建兵²

(1. 东北大学秦皇岛分校 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘 要: 金刚石是由共价键方式连接的 sp^3 杂化碳原子组成, 具有极强的稳定性。含硼金刚石(BDD)薄膜、BDD 颗粒、非掺杂纳米金刚石(ND)等新型金刚石又兼具一定的导电性, 因此成为高稳定性燃料电池催化剂的理想载体材料。研究者进一步发现通过对上述新型金刚石进行适当功能化处理, 可以进一步提高催化剂的催化活性和稳定性。对金刚石进行掺杂处理, 既包括向金刚石晶格中掺杂, 也包括向金刚石衍生的石墨结构中进行掺杂, 能够得到新型高稳定性燃料电池非铂催化剂, 且金刚石 sp^3 结构在提高非铂催化剂稳定性方面作用独特。本文总结介绍了相关研究成果, 希望能为后续研究提供参考借鉴。

关 键 词: 金刚石; 燃料电池; 稳定性; 综述

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A

Recent Progress in Diamond-based Electrocatalysts for Fuel Cells

DONG Liang^{1,2}, WANG Yan-Hui², ZANG Jian-Bing²

(1. Northeastern University at Qinghuangdao, Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material Hebei Province, Qinghuangdao 066004, China; 2. Yanshan University, State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Qinghuangdao 066004, China)

Abstract: Attributed to highly stable structure of sp^3 hybridized carbon atoms, diamond has excellent physical and chemical stabilities. As new conductive diamond materials, boron-doped diamond (BDD) films and particles, as well as undoped nanodiamond (ND) has become the ideal support of the high stability electrocatalysts for fuel cells. Further investigation showed that the activity and stability of electrocatalysts could be further improved if the new diamond materials were properly processed. The doping treatment, including doping into diamond and the graphite structure from conversion of diamond, was used to produce diamond-based non-Pt electrocatalysts for fuel cells. It was considered that the sp^3 structure of diamond played a unique role in enhancing the stability of diamond-based non-Pt electrocatalysts. In this paper, related studies of diamond-based electrocatalysts were summarized for the references of future study.

Key words: diamond; fuel cell; durability; review

燃料电池是广受关注的新能源技术, 近些年已经从航空和发电站领域向汽车、军事、电子设

备等领域渗入, 且商业化程度越来越高。本文讨论的燃料电池主要是氢气燃料电池和直接醇类燃料

收稿日期: 2016-08-29; 收到修改稿日期: 2016-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(51602043); 中央高校基本科研业务费(N152303001); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2015315); 东北大学秦皇岛分校校内科研基金(XNB201624)

National Natural Science Foundation of China (51602043); Fundamental Research Funds for the Central Universities (N152303001); Foundation for Science and Technology Research in Higher Education of Hebei (QN2015315); Research Funds of Northeastern University at Qinghuangdao (XNB201624)

作者简介: 董 亮(1985-), 男, 讲师. E-mail: dongliang@neuq.edu.cn

电池^[1-3], 其中氢气燃料电池的能量密度高, 对环境友好, 并已经应用到量产的燃料电池汽车上。直接醇类燃料电池可以在低温下运行, 在电子设备、军事等领域有十分广阔应用前景^[4-5]。在燃料电池商业化道路上, 始终面临催化剂稳定性差、成本高昂等问题。因此, 提高催化剂稳定性, 降低催化剂制备成本的相关研究一直是热点内容。

商用燃料电池催化剂主要是碳载(如炭黑 XC-72)铂基催化剂(Pt/C)。Pt/C 的稳定性较差, 是燃料电池运行时长不理想的重要原因^[6]。导致 Pt/C 稳定性差的主要因素之一就是炭黑等无定型碳载材料在燃料电池运行过程中容易被氧化。如图 1 所示, 碳载被氧化之后, 其结构发生塌陷, 导致负载的纳米铂颗粒(Pt-NPs)流失或团聚, 使得催化剂失活^[7-8]。因此结晶度高、抗氧化能力强的新型碳材料开始被应用于该领域。这些碳材料包括零维的碳量子点^[9]、一维的碳纳米管^[10]、二维的石墨烯^[11-15]和三维的碳泡沫^[16-17]等等。

金刚石也是碳材料的一种, 其中的碳原子发生 sp^3 杂化, 互相以共价单键方式结合, 形成空间正四面体结构。这种稳定的晶体结构, 使其具有极强的抗氧化能力。金刚石在室温环境下不会被任何酸碱腐蚀, 在纯氧中开始氧化的温度也高达 $720\sim 800^\circ\text{C}$ ^[18]。这些特点使得金刚石成为替代碳载的热门材料, 用于制备了铂、铂合金及含铂双金属催化剂。研发合金或者双金属催化剂的目的主要是提高催化剂的催化性能, 降低贵金属铂的用量, 节约制备成本。

Pt/C 稳定性差的因素还包括: 1) 对于直接醇类燃料电池而言, 醇类的氧化反应有时会产生中间产物 CO, 它会在铂颗粒表面以 $\sigma-\pi$ 键形式形成强力吸附, 占据催化活性位, 导致催化剂 CO 中毒^[19-20]; 2) Pt 与无定型的碳载之间结合力较差, Pt-NPs 受表面能最小化趋势影响, 会发生迁移、团聚甚至烧结,

使催化剂失活^[21-22]。对金刚石进行表面处理, 使其表面功能化, 能够提高催化剂的抗 CO 中毒的能力, 以及载体与 Pt-NPs 之间结合力, 同时保持金刚石高稳定性的优势, 进而能够进一步提高催化剂的稳定性。

另外, Pt 是稀有金属, 价格十分高昂。根据相关统计结果, 使用 Pt 的花费占燃料电池总成本的 30%~50%^[23]。因此, 研发非铂催化剂是推动燃料电池最终商业化的核心技术之一。目前, 主要非铂催化剂包括过渡族金属大环化物、杂原子掺杂的碳材料、过渡族金属碳化物或者它们共同组成的复合材料等^[24-26]。基于金刚石的稳定性以及独特的分子结构, 它也常常被用于研发制备非铂催化剂, 并在稳定性方面有独特优势。本文归纳分析了金刚石在燃料电池领域的应用研究进展, 讨论了它的突出优势以及相关研究发展方向, 为后续相关研究工作的开展提供借鉴。

1 金刚石基铂及合金、双金属催化剂

传统大尺寸金刚石是绝缘体, 以其为载体会影响催化剂的活性。但含硼金刚石(BDD)薄膜、BDD 颗粒、非掺杂纳米金刚石(ND)等新型金刚石类材料兼具高稳定性和一定导电性, 是燃料电池催化剂较为理想的载体材料。

1.1 以含硼金刚石薄膜为载体

以硼原子替代碳原子, 对金刚石进行硼掺杂处理, 会使金刚石的晶格中形成空穴载流子, 进而使金刚石获得一定导电性。BDD 也是最为常见、最早被应用的金刚石类载体材料, 具有背景电流低、电势窗口宽等特点。Swain 等^[27]在硝酸和氟化钠混合溶液中对 BDD 进行 2 h 的电化学氧化处理, 通过表征测试发现 BDD 表面既没有出现结构塌陷, 也没有

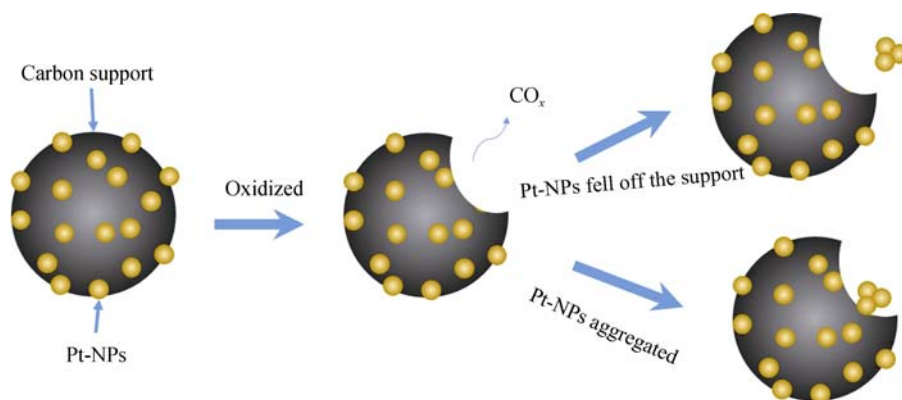


图 1 碳载被氧化导致催化剂失活的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of losing activity the catalysts by oxidized carbon support

含氧物质,表现出极强的稳定性。基于这一巨大优势,研究者们纷纷以BDD薄膜为载体材料,利用电沉积^[28-30]、微乳液^[31]、溶胶-凝胶^[32]等零维纳米颗粒制备方法,成功获得Pt、PtRu等合金以及Pt-Au、Pt-Cu、Pt-Sn双金属催化剂负载的燃料电池电极催化剂。Wang等^[33]以H₂为还原气体,利用微波辅助的化学气相沉积技术(CVD)将10~500 nm尺寸的Pt颗粒沉积到BDD表面,该催化剂稳定性十分出色,并具有优异的对甲醇氧化反应(MOR)的催化活性。但该报道中Pt-NPs的尺寸范围过大(10~500 nm),且分布不均匀。Gao等^[28]通过两步法在BDD表面均匀负载了Pt-NPs,实现对Pt-NPs尺寸的调控,并通过热处理,使Pt-NPs与BDD之间形成较为牢固的偶极矩间作用力,进一步提高催化剂的稳定性。Lyu等^[34]基于化学镀技术,开发了一种更为绿色简单的铂基催化剂制备方法,并通过调节反应温度和溶液pH的方式,实现对Pt-NPs分散均匀性的调控。

Pt基合金或者双金属催化剂既有利于降低催化剂成本,也能够提高催化剂性能,而以BDD为载体,能够显著提高催化剂的稳定性。如Tryk等^[35]和Lu等^[29]均制备了稳定性优异的PtRu/BDD,并且Lu等发现当Pt与Ru的原子比为0.29时催化活性最佳。Comninellis等^[31]采用微乳液法制备BDD负载的Pt-Sn双金属催化剂,用于催化乙醇氧化,他们发现Pt₈₀Sn₂₀的催化活性最好,且抗CO中毒能力更强。可见采用BDD做载体,催化剂的稳定性十分优异。Foord等^[30]认为BDD出色的稳定性,适合做燃料电池催化剂的载体,并通过分步电沉积法制备了Pt-Cu双金属催化剂。因为Pt与Cu之间协同作用,Pt-Cu/BDD具有比Pt/BDD更高的MOR催化活性以及更少的表面污染。Roustom等^[36]利用磁控溅射沉积Au纳米颗粒到BDD表面,再通过电沉积负载Pt,形成双金属催化剂Pt-Au/BDD,可用于催化燃料电池阴极的氧还原反应(ORR)。Pt的含量影响催化ORR的起始电位和反应电子数,其中80Pt-20Au/BDD活性最好,起始电位0.78 V(vs.SHE),反应电子数趋近于4。

将纳米氧化物修饰到BDD表面,获得的新载体材料,既保持了BDD出色稳定,还能够与Pt之间同样存在协同催化作用。如Machado等^[32]将SnO₂(Ta₂O₅)与Pt-NPs共沉积到BDD表面,制备得到Pt-SnO₂/BDD(Pt-Ta₂O₅/BDD),并发现BDD对催化乙醇和甲醇氧化具有独特优势,其独自催化的起始电位在1.49和1.54 V(vs. SHE),对提高催化剂催化活性可能有一定帮助。修饰氧化物以后,催化剂

抗CO中毒能力获得提升。同时Machado等还发现Pt-Ta₂O₅/BDD更适合催化甲醇,Pt-SnO₂/BDD更适合催化乙醇。Spătaru等^[37]采用两步法分别将RuO_x·nH₂O和Pt-NPs负载到BDD表面,制备得到Pt-RuO_x·nH₂O/BDD,发现氧终止处理BDD,可以使RuO_x·nH₂O的载量从3 μg/cm²提高到140 μg/cm²。电催化性能分析表明BDD提高了催化剂的稳定性,RuO_x·nH₂O提高了催化剂对MOR的催化活性。

1.2 以含硼金刚石颗粒为载体

薄膜状BDD做载体优势十分明显,但其比表面积过低。针对这个问题,不同研究者给出了一些解决方案。Avaca等^[38]以RuO_x修饰的颗粒状BDD为载体制备得到Pt-RuO_x/BDD,并发现Pt-RuO_x/BDD催化MOR反应的起始电位比Pt/BDD更低,低约20 mV。Spătaru等^[39]从元素六公司购得粒径小于150 μm的BDD制备Pt/BDD。Pt/BDD的稳定性优于Pt/C,且以BDD为载体,可能会降低CO对Pt-NPs的毒化作用。不过,球磨法制备出的BDD颗粒粒径均在微米级别,比表面积的增加有限。Cabrera等^[40]利用电场增强扩散技术在纳米非掺杂金刚石(ND)表面掺入B原子形成BDD壳层,制备得到纳米级的颗粒状ND@BDD。通过硝酸溶液清洗,可以增加ND和ND@BDD表面含氢官能团。化学沉积Pt和PtRu后,他们发现金属纳米颗粒易于在吸附OH的BDD表面形核。Kim等^[41]研究更加深入,他们通过结合静电自组装和CVD技术,制备出纳米级ND@BDD颗粒。由于以纳米尺寸的BDD颗粒为载体,Pt/BDD的活性比表面积(ESA)略大于Pt/C和Pt/CNT。通过100 h稳定性测试以后,Pt在BDD表面仅仅损失30%,而在XC-72和CNT表面流失掉70%和60%,即使在单电池测试中,Pt/BDD的稳定性也明显优于Pt/C和Pt/CNT。Celorrio等^[42]制备了氧终止纳米BDD颗粒(ODP)和氢终止纳米BDD颗粒(HDP),然后进行载铂,制备得到Pt/HDP和Pt/ODP。如图2所示,Pt/HDP和Pt/ODP对吸附的CO的氧化电位,相较于Pt/C负向移动100 mV,即CO在它们表面更易于被氧化。他们认为通过对BDD表面进行不同处理、调整处理程度以及改变B掺杂水平,都将影响BDD表面电子结构,进而满足其在储能领域不同的应用需要。除了考虑在ND表层沉积BDD,还有研究者^[43]将BDD沉积到载铂之后的BDD表面,固定Pt-NPs。通过在高氯酸和高温磷酸(170℃)中的稳定性测试,Wang等^[43]发现测试前后催化剂对ORR和析氢反应(HER)的活性几乎没有损失。但该研究要将Pt-NPs半埋入BDD中,显著减少了催化

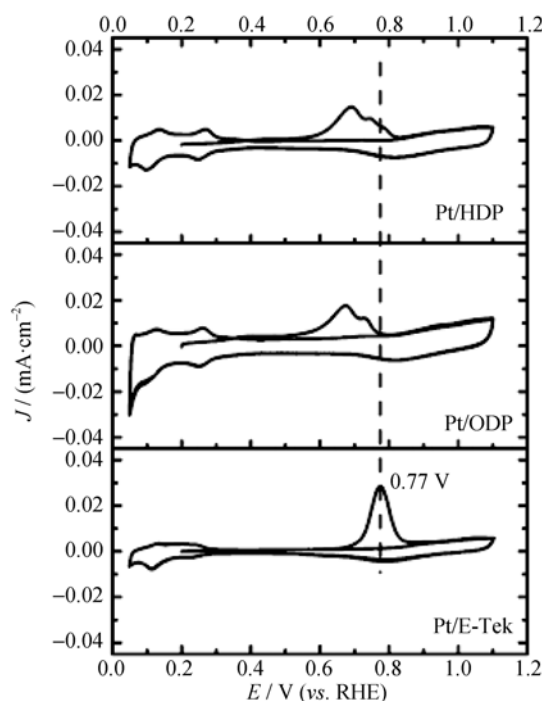


图2 Pt/C(Pt/E-Tek)、Pt/HDP 和 Pt/ODP 在 CO 饱和的 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环伏安曲线^[42]

Fig. 2 CV curves of Pt/C(Pt/E-Tek), Pt/HDP and Pt/ODP in CO_{ads} 0.5 mol/L H_2SO_4 ^[42]

剂的 ESA, 同时 Pt-NPs 粒径不能太小, 其粒径范围为 50~350 nm。

1.3 非掺杂的纳米金刚石为载体

非掺杂的 ND 实际上也具有一定的导电性, 不过其导电机理与 BDD 不同。Zang 等^[44-45]很早就开始研究非掺杂 ND 的电化学性能, 并发现 ND 表面缺陷和吸附的官能团使其具有一定导电性, 因此高稳定性的 ND 也可以做铂基催化剂的载体。他们利用微波乙二醇还原法制备了 Pt/ND, 并发现其对

MOR 具有较高催化活性, 且稳定性高于 Pt/C。ND 的粒径尺寸影响催化剂的催化活性, Lu 等^[46]研究认为粒径为 5 nm 的 ND 负载的 PtRu 合金催化剂的活性最高。同时对 ND 进行表面改性处理, 在保持其出色稳定性的前提下, 提高它的导电性及其与 Pt-NPs 之间的结合力, 或者降低阳极反应副产物的毒化作用, 可使 ND 更适合做催化剂的载体材料。具体的改性方法包括: (1)对 ND 进行真空热处理使其表面形成几纳米厚的石墨烯层, 获得核壳结构的石墨化金刚石(ND@G)^[47]; (2)在 ND 表面进行负载或者镀覆处理, 使其表面形成过渡族金属化合物(TMC)纳米层, TMC 主要包括 TiO_2 、 TiN 、 TiC 等^[48-50]。

与 Pt/ND 相比, Pt/ND@G 对 MOR 的催化活性显著提高, 氧化峰电流增大近一倍。通过计时电流测试, Zang 等^[47]发现 Pt/ND@G 的催化电流比 Pt/ND 衰减的缓慢, 展现出更好的稳定性。Pt/ND@G 也可用于催化 ORR, 其稳定性也十分出色。Dong 等^[51]发现真空热处理温度在一定程度上影响 Pt/ND@G 的 ORR 催化活性的稳定性, 通过加速老化试验(ADT), Pt/ND@G-1600(1600 °C 热处理)和 Pt/ND@G-1300(1300 °C 热处理)的 ESA 还剩下初始值的 67%和 35%, 而 Pt/C 仅剩下初始值的 5%, 如图 3(a)所示。ADT 前后催化 ORR 的半波电位的变化情况如图 3(b)所示, 其中 Pt/ND@G-1600 的半波电位左移了 19 mV, 而 Pt/ND@G-1300 和 Pt/C 则左移了 53 和 116 mV。这充分说明 Pt/ND@G-1600 的 ORR 催化活性下降最为缓慢, 稳定性最好。与此类似, Pt/ TiO_2 /ND、Pt/ TiN /ND 和 Pt/ TiC /ND 都表现出远优于 Pt/C 的稳定性, 这主要归功于高稳定性的 ND 为内核, 石墨烯层和表面的 TMC 层也都起到了提高导电性和锚定 Pt-NPs 的作用。

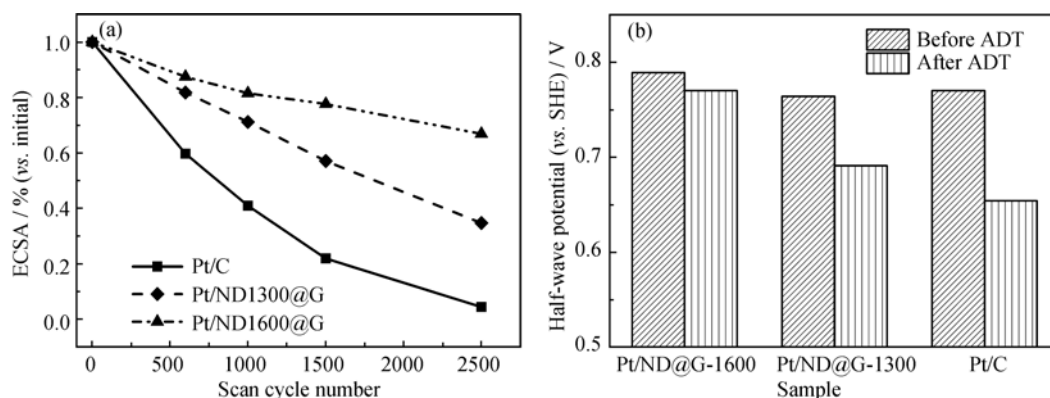


图3 (a)Pt/C、Pt/ND@G-1300 和 Pt/ND@G-1600 在 ADT 过程中 ESA 变化情况对比图, (b)ADT 完成前后三种催化剂的半波电位变化情况^[51]

Fig. 3 (a) Changes of Pt/C, Pt/ND@G-1300 and Pt/ND@G-1600 ESA related (vs. initial) with cycle number, (b) half-wave potentials of Pt/GND1300, Pt/GND1600 and Pt/C before and after ADT^[51]

此外, Pt/TiO₂/ND、Pt/TiN/ND 和 Pt/TiC/ND 也展现了比 Pt/ND, 甚至 Pt/C 更高的 MOR 催化活性^[48-50]。这主要是因为 Ti 可以形成 Ti-OH 基团, Ti-OH 可以有助于移除甲醇氧化过程中产生的中间产物, 提高 Pt-NPs 的抗 CO 中毒能力。

2 金刚石基非铂催化剂

Liu 等^[52]利用光刻及等离子腐蚀技术, 首先制备得到 Si 微纳米线, 然后以其为硬模板, 通过 CVD 法制备得到 B、N 共掺杂纳米金刚石阵列(VA-BND), 如图 4 所示。VA-BND 能够催化 0.1 mol/L KOH 溶液中的 MOR, 其 MOR 氧化峰值电位-0.12 V, 低于 Pt/C 的-0.02 V, 说明其在碱性环境中的 MOR 催化活性比 Pt/C 更高。同时 VA-BND 对 MOR 的催化活性也远好于 VA-NDD 和 VA-BDD。B 掺杂引起 VA-BND 表面电荷分布不均, B 以及 N 原子附近的 C 均显正电性, 对 MOR 中的第 1、2 步基元反应有较强催化活性。B、N 共掺杂提高了掺杂密度, 因此催化活性明显优于 VA-NDD 和 VA-BDD。在 CA 测试中, VA-BND 也表现出极好的电化学稳定性, MOR 催化电流没有明显衰减。Gan 等^[53]采取滴落涂布法将酞菁铜微晶修饰到氢终止和氧终止的 BDD 薄膜表面, 通过电化学测试分析发现酞菁铜微晶修饰氢终止 BDD 对 ORR 的催化活性优于氧终止 BDD, 不过催化的 ORR 主要是以 2 电子形式进行。Koh 等^[54]以 5 nm 的 ND 为基础材料, 利用真空热处理技术使其表面碳化, 形成石墨烯层, 然后, 使用改进的 Hummer 法腐蚀石墨烯层使其破裂, 并与三聚氰胺混合热处理, 对破裂的石墨烯层实现掺氮(N-exhND)。N-exhND 比 Pt/C 催化 ORR 的半坡电位仅差 51 mV, 同时 N-exhND 具有明显的抗甲醇能力。通过 5000 圈 ADT 以后, N-exhND 催化 ORR 的半坡电位只左移 31 mV, 而 Pt/C 却左移 133 mV, N-exhND 的稳定性优势明显。

Dong 等^[55]利用浓 H₂SO₄ 和浓 HNO₃ 对石墨化 ND 表面的石墨烯层进行腐蚀处理, 使石墨结构中出現更多缺陷, 然后引入三聚氰胺进行热处理, 最终得到氮掺杂的石墨化 ND(N-C/ND)。ADT 结果证明 N-C/ND 的高稳定性十分优异, ND 为核芯应该是保证催化剂稳定性的关键因素。在 ND 的石墨化过程中可以尝试掺杂 N、B, 只是 ND 的石墨化温度较高(高于 1200℃), B-C、C-N 键在高温环境下不稳定(1000℃)。Liu 等^[56]采用 FeCl₃ 为催化剂, 降低了 ND 的石墨化温度, 并在其石墨化过程引入 B、N 源, 实现 B、N 共掺杂, 即一步法对石墨化 ND 完成了掺杂。B、N 双掺杂石墨化 ND 在碱性环境中对 ORR 催化活性较高, 且稳定性出色。Wu 等^[57]则制备了 Co、N 共掺的石墨化 ND(Co-N-C/ND), 在碱性环境下, Co-N-C/ND 催化 ORR 主要以四电子方式进行, 活性接近 Pt/C, 两者催化 ORR 的起始电位和半坡电位基本相同。以计时电流(*I-t*)方式进行的 ADT 测试结果如 5 图所示, 与以 XC-72 为核的 Co-N-C 对比, Co-N-C/ND 的催化活性更加稳定。这充分证明 ND 核芯对催化剂稳定性的重要作用。Zhu 等^[58]也制备了 N-C/ND, 并注重分析了 ND 核芯的重要作用, 他们通过调整热处理温度, 获得不同比例的 sp² 和 sp³ 碳, 即石墨化程度不同的 N-C/ND。适当提高 sp² 碳比例能够提高催化 ORR 的活性。通过比较稳定性测试前后 sp² 和 sp³ 碳比例变化, 他们提出在稳定性测试过程中, ND 中的 sp³ 碳转化为 sp² 碳, sp³C-N 键转变为 sp²C-N 键, 这不但增加了导电性, 也增加了催化活性点, 进而在机理上解释了这一特殊结构的独特优势。此外, 韩国研究者 Jang 等^[59]利用激光辐射技术, 将 5 nmND 石墨化温度降低至 800℃, 并在石墨化过程中引入 NH₃ 做氮源实现氮掺杂, 引入 H₂S 做硫源实现硫掺杂。他们还讨论了在辐照过程中使用乙醇和己醇两种不同分散液对最终石墨化程度的影响。两种催化剂均展现出较高的 ORR 催化活性, 但氮掺杂催化活性更高, 催化的 ORR 主要以四电子方式进行。

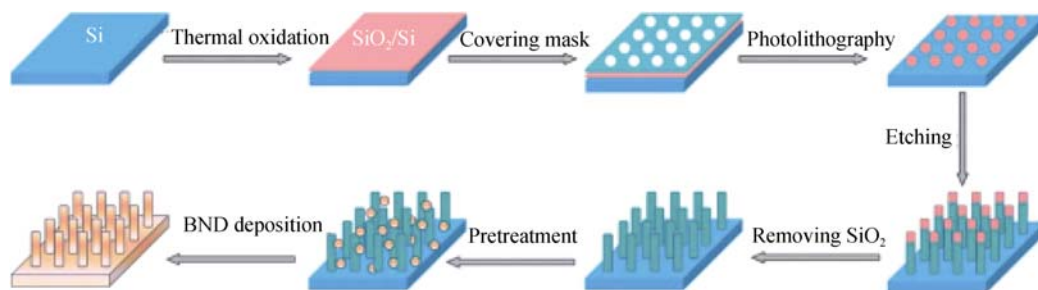


图4 VA-BND 制备流程示意图^[52]

Fig. 4 The procedures for VA-BND preparation^[52]

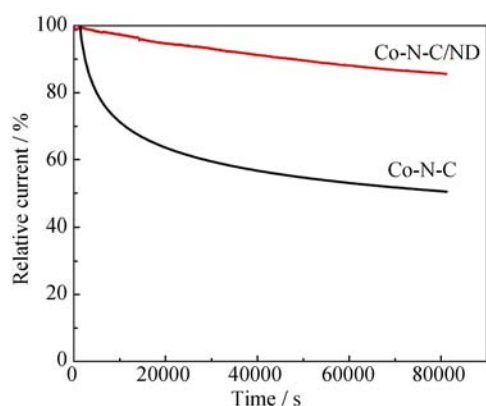


图 5 Co-N-C/ND 与 Co-N-C 在氧饱和 0.1 mol/L KOH 溶液中的 $I-t$ 对比曲线^[57]

Fig. 5 $I-t$ curves for Co-N-C/ND and Co-N-C in O_2 -saturated 0.1 mol/L KOH solution^[57]

3 结束语

以金刚石为载体, 能够从防止结构退化塌陷、抗 CO 中毒、提高与 Pt-NPs 结合力等方面提高铂基催化剂的稳定性。特别是通过 TMC 表面修饰、氢终止或者氧终止处理、表面石墨化等手段对金刚石进行处理, 可以进一步扩大其做载体的优势。掺杂 B、N 等是制备金刚石基非铂催化剂的主要手段, 既包括向金刚石晶格中掺杂, 也包括向金刚石衍生的石墨结构中进行掺杂。同时掺杂处理并不影响金刚石的抗氧化能力, 而且 sp^3 碳在电催化过程中有转化为 sp^2 碳的可能, 因此极强的稳定性也是金刚石基非铂催化剂的主要优势。

展望未来, 引入新型表面修饰层或者表面官能团进一步提高金刚石基铂催化剂的催化活性和稳定性仍将是该方向的重点研究内容, 特别是可控性强、制备方法绿色简单的改性处理技术将更为受关注。金刚石基非铂催化剂的研究工作开展时间较短, 整个领域方兴未艾, 无论是从催化剂机理、稳定性机理以及制备技术方面都具有较大的研究空间, 而且与其它材料进行复合, 研发新型非铂催化剂也可能成为热门研究方向。总之, 金刚石在燃料电池领域还具有巨大的待发掘潜力。

参考文献:

- [1] 黄镇江, 刘凤君. 燃料电池及其应用. 北京: 电子工业出版社, 2005: 5-14.
- [2] SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, **32**: 810-853.
- [3] O'HAYRE R, CHA S W, PRINZ F B, *et al.* Fuel Cell Fundamentals. The second edition. New York: John Wiley & Sons, **2016**: 3-23.
- [4] ARICO A, SRINIVASAN S, ANTONUCCI V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel cells*, 2001, **1(2)**: 133-161.
- [5] MCNICOL B, RAND D, WILLIAMS K. Direct methanol-air fuel cells for road transportation. *J. Power Sources*, 1999, **83(1)**: 15-31.
- [6] YU X, YE S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. *J. Power Sources*, 2007, **172(1)**: 133-144.
- [7] KANGASNIEMI K H, CONDIT D, JARVI T. Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated pem fuel cell conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151(4)**: E125-E132.
- [8] REISER C A, BREGOLI L, PATTERSON T W, *et al.* A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, **8(6)**: A273-A276.
- [9] LIU M, CHEN W. Green synthesis of silver nanoclusters supported on carbon nanodots: enhanced photoluminescence and high catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, 2013, **5(24)**: 12558-12564.
- [10] SHAO Y, YIN G, GAO Y, *et al.* Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated pem fuel cell conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153(6)**: A1093-A1097.
- [11] LIU M, LU Y, CHEN W. PdAg nanorings supported on graphene nanosheets: highly methanol-tolerant cathode electrocatalyst for alkaline fuel cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23(10)**: 1289-1296.
- [12] LIU M, ZHANG R, CHEN W. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: synthesis, properties, and applications. *Chem. Rev.*, 2014, **114(10)**: 5117-5160.
- [13] LU Y, JIANG Y, WU H, *et al.* Nano-PtPd cubes on graphene exhibit enhanced activity and durability in methanol electrooxidation after Co stripping-cleaning. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(6)**: 2926-2938.
- [14] LU Y, JIANG Y, CHEN W. Graphene nanosheet-tailored ptpd concave nanocubes with enhanced electrocatalytic activity and durability for methanol oxidation. *Nanoscale*, 2014, **6(6)**: 3309-3315.
- [15] ZHANG R, CHEN W. Non-Precious Ir-V bimetallic nanoclusters assembled on reduced graphene nanosheets as catalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(37)**: 11457-11464.
- [16] ZHANG R, HE S, LU Y, *et al.* Fe, Co, N-functionalized carbon nanotubes in situ grown on 3d porous N-doped carbon foams as a noble metal-free catalyst for oxygen reduction. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(7)**: 3559-3567.
- [17] LIU M, HE S, CHEN W. Free-standing 3D hierarchical carbon foam-supported PtCo nanowires with "Pt Skin" as advanced

- electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, 2016, **199**: 218–226.
- [18] 方啸虎. 超硬材料科学与技术. 北京: 中国建材工业出版社, 1998: 17–21.
- [19] AVGOUROPOULOS G, IOANNIDES T. CO Tolerance of Pt and Rh catalysts: effect of co in the gas-phase oxidation of H₂ over Pt and Rh supported catalysts. *Appl. Catal. B- Environ.*, 2005, **56(1)**: 77–86.
- [20] GARC A G, SILVA-CHONG J, GUILL N-VILLAFUERTE O, *et al.* CO tolerant catalysts for PEM fuel cells: spectroelectrochemical studies. *Catal. Today*, 2006, **116(3)**: 415–421.
- [21] FERREIRA P, SHAO-HORN Y, MORGAN D, *et al.* Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells a mechanistic investigation. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152(11)**: A2256–A2271.
- [22] KOH S, YU C, MANI P, *et al.* Activity of ordered and disordered pt-co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases. *J. Power Sources*, 2007, **172(1)**: 50–56.
- [23] BAR-ON I, KIRCHAIN R, ROTH R. Technical cost analysis for pem fuel cells. *J. Power Sources*, 2002, **109(1)**: 71–75.
- [24] GONG K, DU F, XIA Z, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, **323(5915)**: 760–764.
- [25] QU L, LIU Y, BAEK J B, *et al.* Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 2010, **4(3)**: 1321–1326.
- [26] KRAMM U I, LEF VRE M, LAROUCHE N, *et al.* Correlations between mass activity and physicochemical properties of fe/n/c catalysts for the ORR in PEM fuel cell via ⁵⁷Fe mößbauer spectroscopy and other techniques. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **136(3)**: 978–985.
- [27] SWAIN G M. The Susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media: a comparison of diamond, hopg, and glassy carbon electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141(12)**: 3382–3393.
- [28] GAO F, YANG N, SMIRNOV W, *et al.* Size-controllable and homogeneous platinum nanoparticles on diamond using wet chemically assisted electrodeposition. *Electrochim. Acta*, 2013, **90**: 445–451.
- [29] LU X, HU J, FOORD J S, *et al.* Electrochemical deposition of Pt–Ru on diamond electrodes for the electrooxidation of methanol. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **654(1)**: 38–43.
- [30] MAVROKEFALOS C K, NELSON G W, POLL C G, *et al.* Electrochemical aspects of Pt–Cu and Cu modified boron-doped diamond. *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212(11)**: 2559–2567.
- [31] SIN G, FOTI G, COMNINELLIS C. Boron-doped diamond (bdd)-supported pt/sn nanoparticles synthesized in microemulsion systems as electrocatalysts of ethanol oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **595(2)**: 115–124.
- [32] SALAZAR-BANDA G R, SUFFREDINI H B, AVACA L A, *et al.* methanol and ethanol electro-oxidation on Pt–SnO₂ and Pt–Ta₂O₅ Sol-Gel-modified boron-doped diamond surfaces. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **117(2)**: 434–442.
- [33] WANG J, SWAIN G, TACHIBANA T, *et al.* The incorporation of Pt nanoparticles into boron-doped diamond thin-films: dimensionally stable catalytic electrodes. *J. New Mat. Electr. Sys.*, 2000, **3(1)**: 75–82.
- [34] LYU X, HU J, FOORD J S, *et al.* A novel electroless method to prepare a platinum electrocatalyst on diamond for fuel cell applications. *J. Power Sources*, 2013, **242**: 631–637.
- [35] GONZALEZ-GONZALEZ I, TRYK D, CABRERA C R. Polycrystalline boron-doped diamond films as supports for methanol oxidation electrocatalysts. *Diam. Relat. Mater.*, 2006, **15(2)**: 275–278.
- [36] EL ROUSTOM B, SINE G, FOTI G, *et al.* A novel method for the preparation of bi-metallic (Pt–Au) nanoparticles on boron doped diamond (BDD) substrate: application to the oxygen reduction reaction. *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37(11)**: 1227–1236.
- [37] SPĂȚARU T, PREDĂ L, OSICEANU P, *et al.* Electrochemical deposition of Pt–RuO_xNH₂O composites on conductive diamond and its application to methanol oxidation in acidic media. *Electrocatalysis*, 2016, **7(2)**: 140–148.
- [38] SALAZAR-BANDA G R, EGUILUZ K I, AVACA L A. Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9(1)**: 59–64.
- [39] SPĂȚARU N, ZHANG X, SPĂȚARU T, *et al.* Platinum electrodeposition on conductive diamond powder and its application to methanol oxidation in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155(3)**: B264–B269.
- [40] LA-TORRE-RIVEROS L, ABEL-TATIS E, M NDEZ-TORRES A E, *et al.* Synthesis of platinum and platinum–ruthenium-modified diamond nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13(7)**: 2997–3009.
- [41] KIM J, CHUN Y S, LEE S K, *et al.* Improved electrode durability using a boron-doped diamond catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *RSC Advances*, 2015, **5(2)**: 1103–1108.
- [42] CELORRIO V, PLANA D, FL REZ-MONTA O J, *et al.* Methanol oxidation at diamond-supported Pt nanoparticles: effect of the diamond surface termination. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(42)**: 21735–21742.
- [43] WANG J, SWAIN G M. Fabrication and evaluation of platinum/diamond composite electrodes for electrocatalysis preliminary studies of the oxygen-reduction reaction. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150(1)**: E24–E32.
- [44] ZANG J, WANG Y, ZHAO S, *et al.* Electrochemical properties of nanodiamond powder electrodes. *Diam. Relat. Mater.*, 2007, **16(1)**:

- 16–20.
- [45] BIAN L, WANG Y, ZANG J, *et al.* Microwave synthesis and characterization of Pt nanoparticles supported on undoped nanodiamond for methanol electrooxidation. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2012, **37**(2): 1220–1225.
- [46] LU R, ZANG J, WANG Y, *et al.* Microwave synthesis and properties of nanodiamond supported Pt electrocatalyst for methanol oxidation. *Electrochim. Acta*, 2012, **60**: 329–333.
- [47] ZANG J, WANG Y, BIAN L, *et al.* Graphene growth on nanodiamond as a support for a Pt electrocatalyst in methanol electro-oxidation. *Carbon*, 2012, **50**(8): 3032–3038.
- [48] ZHAO Y, WANG Y, CHENG X, *et al.* Platinum nanoparticles supported on epitaxial TiC/nanodiamond as an electrocatalyst with enhanced durability for fuel cells. *Carbon*, 2014, **67**: 409–416.
- [49] ZHAO Y, WANG Y, DONG L, *et al.* Core-shell structural nanodiamond@tin supported Pt nanoparticles as a highly efficient and stable electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2014, **148**: 8–14.
- [50] ZHAO Y, WANG Y, ZANG J, *et al.* A novel support of nano titania modified graphitized nanodiamond for Pt electrocatalyst in direct methanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2015, **40**(13): 4540–4547.
- [51] DONG L, ZANG J, WANG Y, *et al.* Graphitized nanodiamond as highly efficient support of electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**(3): F185–F191.
- [52] LIU Y, CHEN S, QUAN X, *et al.* Tuning the electrochemical properties of a boron and nitrogen codoped nanodiamond rod array to achieve high performance for both electro-oxidation and electro-reduction. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(46): 14706–14712.
- [53] GAN P, FOORD J S, COMPTON R G. Surface modification of boron-doped diamond with microcrystalline copper phthalocyanine: oxygen reduction catalysis. *Chemistry Open*, 2015, **4**(5): 606–612.
- [54] KOH J, PARK S H, CHUNG M W, *et al.* Diamond@ carbon-onion hybrid nanostructure as a highly promising electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 2016, **6**(33): 27528–27534.
- [55] DONG L, ZANG J, SU J, *et al.* Nanodiamond/ nitrogen-doped graphene (core/shell) as an effective and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, 2015, **174**: 1017–1022.
- [56] LIU X, WANG Y, DONG L, *et al.* One-step synthesis of shell/core structural boron and nitrogen co-doped graphitic carbon/ nanodiamond as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 2016, **194**: 161–167.
- [57] WU Y, ZANG J, DONG L, *et al.* High performance and bifunctional cobalt-embedded nitrogen doped carbon/nanodiamond electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline media. *J. Power Sources*, 2016, **305**: 64–71.
- [58] ZHU Y, LIN Y, ZHANG B, *et al.* Nitrogen-doped annealed nanodiamonds with varied Sp²/Sp³ ratio as metal - free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *ChemCatChem*, 2015, **7**(18): 2840–2845.
- [59] JANG D M, IM H S, BACK S H, *et al.* Laser-induced graphitization of colloidal nanodiamonds for excellent oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**(6): 2411–2416.