

载体特性对 Pt/C 催化剂上离聚物覆盖度及 氧还原性能的影响

李薛茹, 马哲杰, 郭宇杰, 李 平

(华东理工大学 化工学院, 绿色化工与工业催化全国重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 碳载体是质子交换膜燃料电池膜电极常用 Pt/C 催化剂的重要组成部分, 离聚物是构成膜电极催化层的关键成分之一。本研究针对六种不同类型的商业化碳载体(VC、KB1、KB2、BP、SJR、AB), 采用多种表征手段系统分析了碳载体、添加离聚物前后 Pt/C 催化剂的微观结构与表面化学性质, 并且测试了各类 Pt/C 催化剂的氧还原反应(ORR)性能, 以探究代表性碳载体负载 Pt 催化剂的电催化构效关系。研究发现, 具有大比表面积和丰富孔结构的碳载体, 如 KB1、KB2、BP, 可减小沉积的 Pt 粒径。强亲水性的实心碳载体(VC、SJR)上的含氧官能团也有助于分散 Pt 粒子。同时, 含有大量 2~8 nm 介孔的碳载体(KB1、KB2)有利于 Pt 分布在碳颗粒内孔中, 而在微孔(<2 nm)居多的大比表面积碳载体(BP)以及中等与小比表面积碳载体(VC、SJR、AB)上, 绝大部分 Pt 粒子分布在碳颗粒外表面。进一步结合离聚物加入前后 Pt/C 样品比表面积与孔结构的变化, 测算离聚物的覆盖度, 并提出了离聚物在催化剂颗粒上的分布模型。在实心碳负载催化剂上, 一定量的离聚物基本覆盖了碳颗粒外表面; 在微孔主导的 BP 负载催化剂上, 离聚物堵塞微孔, 造成比表面积与孔容大幅下降; 而在介孔碳负载的催化剂上, 相同量的离聚物不足以堵塞全部微孔(<2 nm)与介孔(2~8 nm), 使得覆盖度较低。Pt/C 催化剂的 ORR 活性主要由 Pt 粒径大小决定, 并且, 分布在碳颗粒内孔的 Pt 粒子可免受离聚物的毒化作用, 因此, KB 系列碳载体负载的 Pt 催化剂在液相 ORR 动力学过程中表现优异。

关 键 词: 载体特性; Pt/C 催化剂; 离聚物覆盖度; 氧还原反应; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1395-10

Influence of Support Characteristics on Coverage of Ionomer and Oxygen Reduction Performance for Pt/C Catalysts

LI Xueru, MA Zhejie, GUO Yujie, LI Ping

(State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Carbon support is an important component of Pt/C catalyst commonly used in the membrane electrodes of proton exchange membrane fuel cells, and ionomer is one of the key components that make up the catalytic layer. However, the influence of support characteristics on coverage of ionomer and oxygen reduction performance for Pt/C catalysts is still unknown. Here, six different types of representative commercial carbon supports (VC, KB1,

收稿日期: 2025-01-03; 收到修改稿日期: 2025-03-20; 网络出版日期: 2025-04-15

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB4006101) National Key R&D Program Project of China (2023YFB4006101)

作者简介: 李薛茹(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: y82220019@mail.ecust.edu.cn

LI Xueru (2000-), female, Master candidate. E-mail: y82220019@mail.ecust.edu.cn

通信作者: 李 平, 教授. E-mail: lipingunilab@ecust.edu.cn

LI Ping, professor. E-mail: lipingunilab@ecust.edu.cn

KB2, BP, SJR, and AB) were focused. The microstructure and surface chemical properties of the carbon supports and the Pt/C catalysts prepared with and without addition of ionomer were investigated using various characterization methods. The oxygen reduction reaction (ORR) performance of various Pt/C catalysts was tested to explore the electrocatalytic structure-activity relationship of representative carbon supports for Pt catalysts. As revealed, carbon supports with large specific surface areas and rich pore structures, such as KB1, KB2 and BP, contribute to more uniform distribution of Pt particles. Presence of oxygen-containing functional groups on solid carbon supports with strong hydrophilicity, such as VC and SJR, contributes to dispersion of Pt particles. Meanwhile, carbon supports with abundant mesopores in the range of 2–8 nm (KB1 and KB2) are beneficial for improving location of Pt within pores of carbon particles, while those with high specific surface area and full of micropores (BP) and those with medium or low specific surface area (VC, SJR, and AB) have the most Pt nano-particles distributed on the outer surface of the carbon particles. By combining changes in specific surface area and pore structure of various Pt/C samples before and after addition of ionomer, the coverage of ionomer was calculated, and a distribution model of ionomer on different catalyst particles was proposed. On the solid carbon supported catalysts, a certain amount of ionomer basically covers entire outer surface of carbon particles. For the BP supported catalyst which is dominated by micropores, ionomer can block the micropores, resulting in a significant decrease in specific surface area and pore volume. For the mesoporous carbon supported catalysts, the same amount of ionomer is hard to block all micropores and mesopores, leading to lower coverage. Furthermore, ORR activity of Pt/C catalyst mainly depends on the Pt nano-particle size, and the Pt nano-particles located in the pores inside of the carbon particles can be protected from the poisoning of ionomer. Therefore, Pt catalysts supported on the carbon supports of KB series exhibit excellent performance for the ORR kinetics occurring in liquid-phase.

Key words: support characteristic; Pt/C catalyst; coverage of ionomer; oxygen reduction reaction; proton exchange membrane fuel cell

碳载铂基(Pt/C)催化剂在质子交换膜燃料电池膜电极中得到了广泛应用。作为 Pt/C 催化剂的重要组成部分, 碳载体发挥着多重作用^[1-3]: 1)分散和负载纳米级 Pt 活性粒子; 2)构建催化层; 3)提供电子通道; 4)附着质子导体(一般是离聚物); 5)颗粒聚集体空隙形成传质通道; 6)为形成气(如 O₂)、液(如离聚物和 H₂O)、固(如 Pt 粒子和碳载体)三相界面提供场所。同时, 离聚物作为质子导体, 是催化层三相界面上发生 ORR 所需氢质子最重要甚至是唯一的来源途径, 还承担着黏结催化剂颗粒, 使催化层保持一定形状和强度的作用。离聚物与 Pt/C 催化剂颗粒的结合状态往往主导着催化层的性能, 直接影响膜电极活性和稳定性^[4-5]。一方面, 离聚物需要覆盖在催化剂颗粒表面, 甚至进入颗粒内部孔道, 使质子能直接或迅速到达三相界面, 从而降低质子传导阻力。另一方面, 常用的离聚物含有磺酸基团, 对 Pt 粒子活性有毒化作用^[6-7]。因此, 离聚物在催化剂颗粒上的覆盖度是一个非常重要的参数, 其覆盖行为不仅与自身分子结构有关, 还受到碳载体表面化学性质的影响^[8-9]。

多种类型的碳载体先后问世, 代表性的有

Cabot 导电碳黑 Vulcan 系列和 Lion 导电碳黑 Ketjenblack(科琴黑)系列, 两者在孔结构和比表面积方面差异显著。前者为实心碳, 内部孔隙少, 比表面积小; 后者为多孔碳, 具有多孔性, 其比表面积可达前者的 3 倍。不同的碳载体特性会对所制备的 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子沉积和分布以及离聚物的覆盖度产生重大影响。为此, 不少研究者深入分析了碳载体的影响。Park 等^[10-11]研究了以两种科琴黑和两种乙炔碳黑作为载体的 Pt/C 催化剂。通过场发射扫描透射电子显微镜(STEM), 他们发现科琴黑因内孔较多, 仅有约 38%的 Pt 粒子分布在外表面, 这些暴露的 Pt 粒子能充分接触离聚物, 在高电流密度(HCD)下发挥催化作用; 而低比表面积的乙炔碳黑几乎没有内孔, Pt 粒子全部分布在外表面, 且离聚物覆盖均匀, 因此在 HCD 下表现最佳。Yarlagadda 等^[12]比较了实心碳、多孔碳和可及孔碳负载 Pt 催化剂的 ORR 活性、局部氧传质阻力和离聚物质子可及性, 提出了理想可及孔的概念。他们认为碳颗粒内孔孔径为 4~7 nm, 且孔深度较浅, 既有利于 Pt 粒子分散到孔内部, 又能避免具有较大分子结构(等效长度一般>7 nm)的离聚物进入孔内毒化 Pt 粒子, 同

时离聚物中的质子仍能借助液态水与孔内 Pt 粒子接触, 从而表现出极佳的极化性能。Ramaswamy 等^[13]进一步利用高比表面积和中等比表面积的两类(六种)碳载体制备了 PtCo 合金催化剂, 评估了载体微观结构对 Pt 粒子分布、质子传导和氧传质阻力以及在 HCD 下电池输出性能的影响, 验证了具备可及孔结构的碳载体制备燃料电池催化剂的优越性。为了深入了解 4 nm 左右孔径对 Pt 粒子分布及离聚物覆盖度的影响, Wang 等^[14]开发了一种生物基高度有序介孔(3~4 nm)碳材料, 并与以 Vulcan 碳、Ketjenblack 碳为载体的 Pt/C 催化剂的 ORR 性能进行对比。他们采用原位 X 射线吸收光谱(XAS)结合氮气吸/脱附分析, 发现前者在离聚物覆盖后仍维持了介孔通道的连续性, 获得了优异的极化性能。而 Ketjenblack 碳中的微孔及 Vulcan 碳表面的 Pt 粒子均被离聚物覆盖, 导致在 HCD 下表现出较低的 ORR 活性。该研究证明了有序介孔结构可有效缓解离聚物对活性位点的空间屏蔽效应, 对离聚物-载体界面设计具有重要意义。朱凤鹏等^[15]分别以实心碳、多孔碳及石墨化多孔碳为载体, 观察了所负载 Pt 粒子的形貌和分布, 并考察了三种催化剂在单电池测试中的耐久性, 发现多孔碳负载的催化剂在旋转圆盘电极(RDE)测试中性能表现最佳, 但在单电池耐久性测试中性能衰退严重, 而石墨化多孔碳负载催化剂的情况正好与之相反。近期, 重庆大学 Xiang 等^[16]运用分子动力学模拟与密度泛函理论计算相结合的方法, 探究了碳载体孔径对 Pt 粒子周围离聚物分布、质子与气液传输通道以及 Pt 活性位利用率影响的规律。研究结果表明, 碳载体拥有适宜的孔径, 可平衡质子传导与气液传质两方面的需求, 实现 Pt 利用率和交换电流密度的最大化。中国科学技术大学 Sun 等^[9]在碳载体上分别引入 O、N、S 等元素进行功能化改性, 调控催化剂与离聚物的相互作用, 发现 N 能有效改善离聚物分布均匀性, 降低质子传导阻力, 提高 Pt 利用率, 从而提升电催化剂在 HCD 下的极化能力。这些研究都表明, 载体材料的孔结构及表面等性质会影响所负载 Pt 粒子以及离聚物的分布, 进而对催化剂性能产生影响, 最终影响燃料电池电化学性能的输出。

目前关于碳载体对离聚物的影响已有较多认识, 但存在局限性。一方面, 以往研究多关注碳载体的单一因素影响, 较少全方位考虑包括孔结构及表面化学性能在内各种特性的综合影响; 另一方面, 对离聚物影响的讨论多集中在改变离聚物/碳质量比(I/C)、离聚物分子结构等对催化层上离聚物覆盖状态的定性变化上, 较少从离聚物覆盖度的量化角度

提供明确的数值信息^[17], 由此也较难清晰界定与深入探讨碳载体特性与离聚物覆盖度之间的关联影响。

需要指出的是, Pt/C 催化剂上离聚物覆盖度的量化分析一直是个难题。这是由于透射电子显微镜(TEM)中碳颗粒与离聚物的衬度对比不足, 难以辨别离聚物与碳颗粒接触的界面^[18-19]。Lopez-Haro 等^[20]用 Cs⁺对离聚物染色后, 进行高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)观测, 再用算法重构三维图像, 以提取离聚物覆盖度的定量数据。但该方法技术难度较大, 且由于衬度限制, 只推测出碳载体上的离聚物覆盖度, 并没有获得催化剂上的离聚物覆盖度。此外, 样品观测区域极其微小(~200 nm), 所得结果的代表性不强。为了增强样品测试结果的统计性, 丰田中央研发实验室的 Takeshita 等^[21]和 Minami 等^[5]分别利用 CO 溶出伏安法与电化学阻抗谱法, 采用疏水性氟碳化合物(Fluorocarbon)填充催化层的方式以阻隔水对质子传导的影响, 通过比较催化层填充前后在水气环境中电化学活性表面积(ECSA)或双电层电容的变化, 得到 Pt/Vulcan 和 Pt/Ketjenblack 两类催化剂上离聚物的覆盖度, 但同时指出, 这些方法得到的仍是间接结果, 且存在离聚物质子传导能力受测试环境影响的不确定性。

鉴于上述背景, 本研究选用六种在结构和表面化学性质方面差异明显的碳载体为研究对象, 结合多种材料结构表征与测试分析技术, 包括氮气物理吸附法、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法、接触角、表面 Zeta 电位、STEM 等, 剖析了所制备 Pt/C 催化剂以及商用 Pt/C 催化剂中, Pt 粒子在不同碳载体颗粒孔道内外表面的实际分布情况。特别是依据离聚物在急速深冷条件下可基本保持其结构形态的特点^[22], 利用氮气低温物理吸附方法, 测定并比较离聚物加入前后 Pt/C 催化剂比表面积及孔容的变化, 分析离聚物在不同类型催化剂上的覆盖机制, 建立离聚物与催化剂颗粒相结合的物理模型, 从而推算离聚物覆盖度, 揭示离聚物在不同类型碳载体负载 Pt 催化剂上的覆盖度差异。进一步通过测定各类 Pt/C 催化剂的 ORR 活性, 关联载体特性、Pt 粒子分布及离聚物覆盖度与电催化性能, 以掌握催化剂性能的影响机制, 为载体材料选择和结构改善提供依据。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

本研究选用的碳载体材料分别为美国 Cabot 公司的碳黑 Vulcan XC-72(VC)、BP2000(BP), 日本狮

王株式会社の Ketjenblack 系列碳黑 EC-300J(KB1) 和 ECP-600JD(KB2), 中国阿法埃莎化学有限公司的乙炔碳黑 Acetylene black(AB), 以及中国上海焦化商社的裂解碳黑 SJR30(SJR)。商用催化剂 PK-Pt/VC(40%(质量分数) Pt, Premetek)和 PK-Pt/KB1(40%(质量分数) Pt, Premetek)购自中国芜湖猫头鹰材料科技有限公司。

催化剂制备及电化学性能测试所用药品和试剂: 异丙醇(分析纯)、高氯酸(HClO_4 , 优质纯)、乙二醇(EG, $\geq 99.5\%$)、离聚物溶液(5%(质量分数) Nafion, Sigma-Aldrich 品牌)购自中国上海泰坦科技股份有限公司; 氢氧化钠(NaOH , 分析纯)、无水乙醇(分析纯)和六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 优质纯)购自中国国药化学试剂有限公司。所有采购原料使用时均未进一步提纯。所用气体均为高纯级(99.999%(体积分数) N_2 、99.999%(体积分数) O_2)。

1.2 催化剂制备

以 H_2PtCl_6 的 EG 溶液为前驱体, 以上述各类碳材料为载体, 通过多元醇还原法制备 Pt/C(40%(质量分数) Pt)催化剂。多元醇还原法是燃料电池催化剂的主流制备方法, 能够生成尺寸较小且均匀的 Pt 纳米粒子, 且制备流程简单、成本低, 易于操作和控制^[23]。本研究制备得到的催化剂分别为 Pt/VC、Pt/KB2、Pt/BP、Pt/SJR 和 Pt/AB, 具体制备步骤详见补充材料 S1。

1.3 碳载体和催化剂表征

采用低温氮气物理吸附法测定碳载体、Pt/C 催化剂, 以及含离聚物催化剂的比表面积和孔隙结构, 表面积及孔径分析仪为美国 Micromeritics ASAP 2460 型。所有碳载体及 Pt/C 催化剂(80~100 mg)均在 200°C 下预先脱气 12 h, 然后在 -196°C 下进行氮气吸脱附测试。含离聚物的催化剂样品在 60°C 下预

先脱气 12 h, 然后再进行低温测试, 尽可能避免高温处理破坏离聚物结构。利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法分别计算比表面积以及孔径和孔容分布。本研究所使用的其它表征方法和测试仪器详见补充材料 S2^[24]。

1.4 催化剂电化学性能测试

利用 RDE 在 CHI760 型电化学工作站评价催化剂的电化学活性, 具体信息详见补充材料 S3。

2 结果与讨论

2.1 碳载体的微观结构和表面性质

图 1 为六种不同碳载体的吸/脱附等温曲线和孔径分布图, 其比表面积、孔容及其在不同孔径区域的分布数据见补充材料表 S1。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的一般定义^[25], 孔径可分为微孔($<2\text{ nm}$)、介孔($2\sim 50\text{ nm}$)和大孔($>50\text{ nm}$)。由图 1(a)吸/脱附等温曲线可见, 不同碳材料在 $p/p_0=0.4\sim 0.85$ 相对压力范围内的回滞环形状差异显著, 对应图 1(b)中处于 $2\sim 8\text{ nm}$ 孔径范围内的孔分布明显不同。同时, 在孔径 $>8\text{ nm}$ 的区域内, 各种碳材料也有各自的最可几孔径。因此, 本研究将孔径范围划分为图 1(b)中虚线分割的三个区域^[13], 即 $<2\text{ nm}$ 、 $2\sim 8\text{ nm}$ 及 $>8\text{ nm}$, 以体现并区分不同碳载体的孔结构特征。

表 S1 中, 不同碳载体的总比表面积差异巨大, 从 AB 的 $65.6\text{ m}^2/\text{g}$ 至 KB2 的 $1361.0\text{ m}^2/\text{g}$, 相差约 20 倍。结合图 1(b)的孔径分布可知, KB2 的大比表面积主要由其在 $2\sim 8\text{ nm}$ 范围内存在大量内孔表面($834.3\text{ m}^2/\text{g}$)所致, 说明该材料的孔分布集中于 $2\sim 8\text{ nm}$ 。相比之下, SJR 在此区域内的比表面积最小, 仅为 $33.4\text{ m}^2/\text{g}$, 约为 KB2 的 $1/25$ 。而在微孔区域,

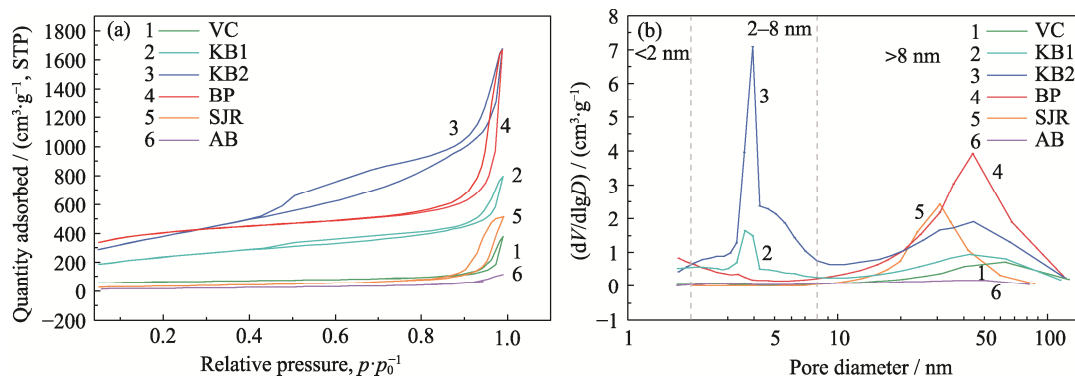


图 1 不同碳载体的(a)氮气吸/脱附等温曲线和(b)孔径分布图

Fig. 1 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore-size distributions of different carbon supports

BP 的比表面积最大, 达 $903.6\text{ m}^2/\text{g}$, 对其总表面积 ($1313.1\text{ m}^2/\text{g}$) 的贡献最大, 表明 BP 是一类微孔居多的碳材料。六种碳材料在三个孔径区域内的比表面积分布说明这些材料的结构各具特性。它们的总比表面积排序为 $\text{KB2} > \text{BP} > \text{KB1} > \text{VC} > \text{SJR} > \text{AB}$, 总孔容排序除了 $\text{SJR} > \text{VC}$ 外, 基本与总比表面积排序一致。 SJR 与 VC 的主要区别在于, 前者微孔数量较少, 而大孔数量较多, 说明 SJR 颗粒表面相较于 VC 更为平整光滑。

碳载体表面往往分布着各种含氧官能团^[26], 它们不仅可以与 Pt 粒子形成较强的化学键合力, 使后者能够牢固地附着在碳载体上, 而且使原本疏水的碳材料呈现一定的亲水性, 进而增强碳颗粒在含水溶液中的分散性, 有利于制得颗粒分布更均匀的催化剂电极。为了掌握所得碳材料表面含氧官能团的分布情况, 本研究分析了六种碳载体的 FT-IR 谱图。如图 2 所示, 不同碳材料的 FT-IR 谱图存在较多差异。 3440 cm^{-1} 处的宽峰通常是羟基的伸缩振动, 而此处不同碳材料的谱峰强度相差明显, SJR 最强, AB 最弱, 暗示前者的亲水性远强于后者。 2920 以及 2850 cm^{-1} 处的峰对应 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的对称和不对称伸缩振动, 1730 cm^{-1} 处的峰是羧基或内酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动引起的。另外, 1630 、 1440 和 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动、 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲变形以及 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动^[27-30]。六种碳材料在这些位置的谱峰强度也各不相同。由此可知, SJR 、 VC 等表面存在丰富的含氧官能团, 而 AB 表面的含氧官能团数量最少, 其余材料则介于两者之间。

进一步利用液滴接触角测试来比较不同碳材料的表面亲疏水性(表 1)。 SJR 的接触角最小, VC 次之, 而 AB 最大, 佐证了上述由含氧官能团数量关联材料亲疏水性的推测。

碳材料在水中的 Zeta 电位是反映其表面电荷状

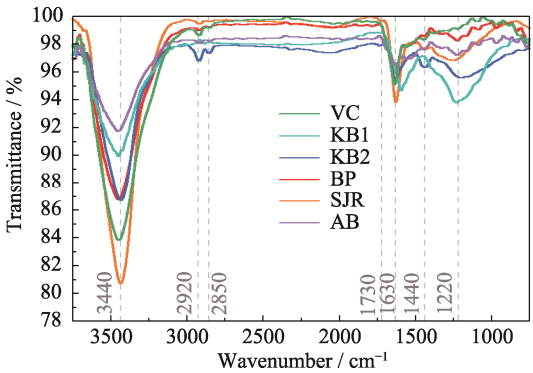


图 2 不同碳载体的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of different carbon supports
Colorful figure is available on website

态的重要参数, 可用于指导并了解活性组分前驱体离子与碳载体表面的结合能力^[31]。六种碳材料的 Zeta 电位($\text{pH } 6$)测试结果见表 1。与 KB1 、 KB2 和 BP 相比, SJR 的 Zeta 电位较小, 说明其表面酸性含氧官能团的数量较多^[32], VC 则次之。强疏水的 AB 样品在水溶液中分散性极差, 未获得稳定的 Zeta 电位测试结果。

2.2 碳载体对催化剂中 Pt 粒子尺寸的影响

碳载体的比表面积、孔结构、表面含氧官能团等性质都会影响催化剂活性组分纳米粒子的分散均匀性和粒径分布。不同 Pt/C 催化剂的高分辨率透射电镜(HRTEM)照片与 Pt 粒子的粒径分布见补充材料图 S1, Pt 平均粒径及负载量列于表 S2 中。在 Pt/VC 催化剂上, Pt 纳米粒子分散均匀且尺寸一致性较好。与之相比, 商业 $\text{PK-Pt}/\text{VC}$ 催化剂中 Pt 纳米粒子呈现出局部团聚现象, 并且粒子尺寸分布范围较宽。在 $\text{Pt}/\text{KB2}$ 催化剂中, 由于 KB2 载体拥有极大的比表面积, 形成的 Pt 纳米粒子尺寸最小, 几乎没有团聚现象。商业 $\text{PK-Pt}/\text{KB1}$ 催化剂在 Pt 纳米粒子分布和尺寸上与自制 $\text{Pt}/\text{KB2}$ 相近。对于同样是高比表面积的碳载体, BP 上负载的 Pt 纳米粒子也分布较好, 仅存在少部分粒子聚集。在 SJR 载体上, Pt 粒子的分布比较均匀, 且粒径较小, 应与载体表面含氧官能团数量较多、亲水性强有关, 其有利于 Pt 前驱体溶液浸润。而 Pt/AB 催化剂的 Pt 粒子呈链条状聚集, 单个 Pt 粒子的形态特征极不明显。这可能是由于载体的比表面积小, 且含氧官能团数量少, 亲水性弱, Pt 纳米粒子单体难以在载体表面分散沉积, 而倾向于在溶液中自我聚集后沉降于载体表面。

2.3 Pt 粒子在碳颗粒内外的分布

利用 STEM 分析了 Pt 粒子在碳载体颗粒孔道内外表面的分布情况。图 3 为 0° 和 180° 拍摄的 STEM 照片, 据此统计的 Pt 粒子在碳颗粒内外表面的占比列于表 S3。结果表明, 在 $\text{PK-Pt}/\text{KB1}$ 以及 $\text{Pt}/\text{KB2}$ 中, 大部分 Pt 粒子沉积在多孔碳颗粒的孔道内部, 约占 70%。 $\text{PK-Pt}/\text{VC}$ 、 Pt/VC 以及 Pt/BP 中, 大部分 (85%~92%)Pt 粒子则分布在碳颗粒外表面上。而 Pt/SJR 、 Pt/AB 两种催化剂中, Pt 粒子 100%分布在

表 1 不同碳载体的接触角和 Zeta 电位
Table 1 Contact angles and Zeta potentials of different carbon supports

Sample	VC	KB1	KB2	BP	SJR	AB
Contact angle/(°)	40	47	125	94	34	137
Zeta potential/mV	9.8	21.0	24.7	15.3	-1.1	-

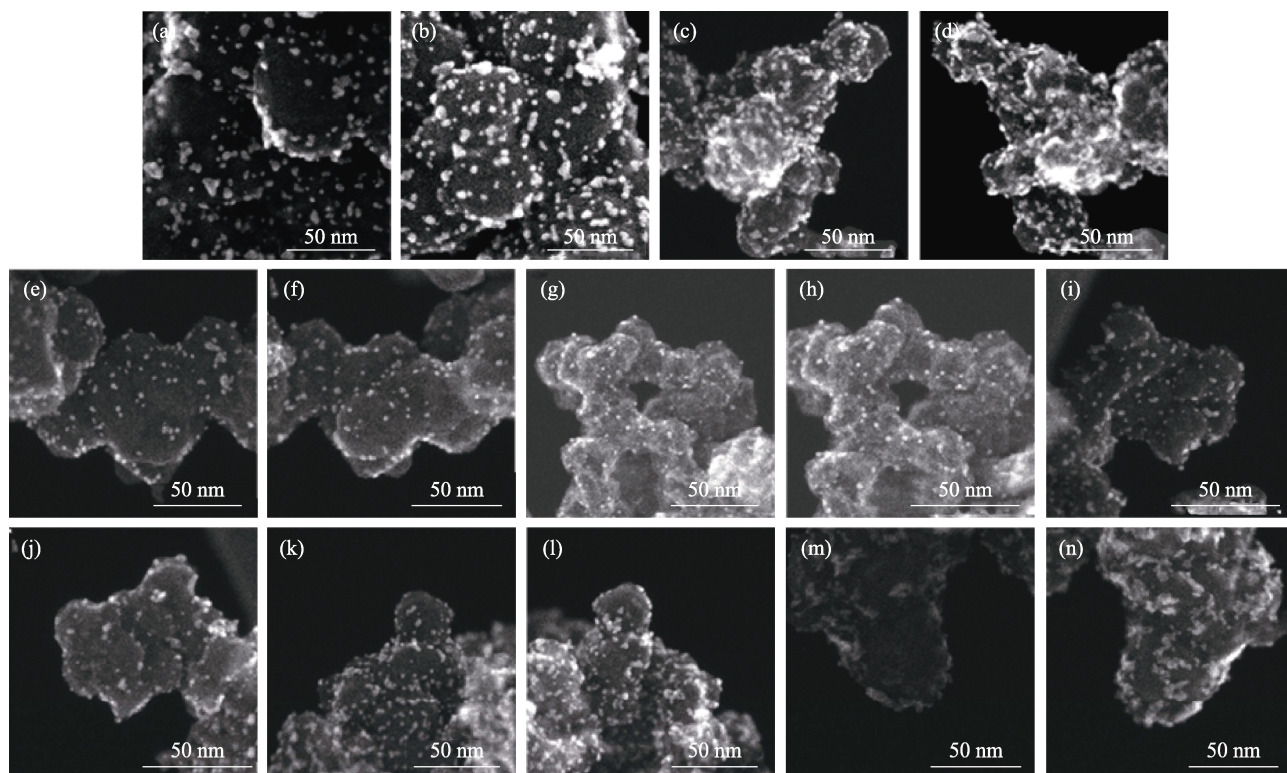


图 3 不同碳载体负载 Pt 催化剂的 STEM 照片(二次电子模式)

Fig. 3 STEM images with secondary electron (SE) mode for Pt catalysts loaded on different carbon supports
(a) 0° and (b) 180° of PK-Pt/VC; (c) 0° and (d) 180° of Pt/VC; (e) 0° and (f) 180° of PK-Pt/KB1; (g) 0° and (h) 180° of Pt/KB2;
(i) 0° and (j) 180° of Pt/BP; (k) 0° and (l) 180° of Pt/SJR; (m) 0° and (n) 180° of Pt/AB

外表面上。关联 Pt 粒子分布与各种碳载体的结构与表面特性,可以发现,KB1、KB2 与 BP 均为大比表面积、大孔容材料,但是 BP 的微孔居多,以多元醇还原法形成的 Pt 纳米粒子难以进入微孔,使得 BP 载体上的 Pt 粒子分布状况不同于 PK-Pt/KB1 及 Pt/KB2。而 SJR 和 AB 载体上, <8 nm 的内孔数量极少,仅有外表面可用于分散 Pt 粒子。Pt 粒子在碳颗粒不同部位的分布会影响材料的催化性能。

对 Pt 粒子负载前后的碳载体比表面积及孔容进行了测定,图 4 给出了以碳载体质量为基准计算的

总比表面积和总孔容的对比数据。就多孔碳 KB1 和 KB2 而言,无论是自制还是商业催化剂,负载 Pt 粒子之后的总比表面积都出现了下降,推测与 Pt 粒子沉积于内孔造成孔道堵塞有关。对于微孔 BP 碳载体,大部分 Pt 粒子负载在碳颗粒外表面上,反而因为 Pt 纳米粒子表面的贡献使得总比表面积有所增大。同样,内孔较少的实心碳如 VC、SJR 和 AB,几乎所有 Pt 粒子都负载在载体外表面上,因此在负载 Pt 后总比表面积也都有所增大。与此同时,与总比表面积的变化情况类似,PK-Pt/KB1 及 Pt/KB2 的总

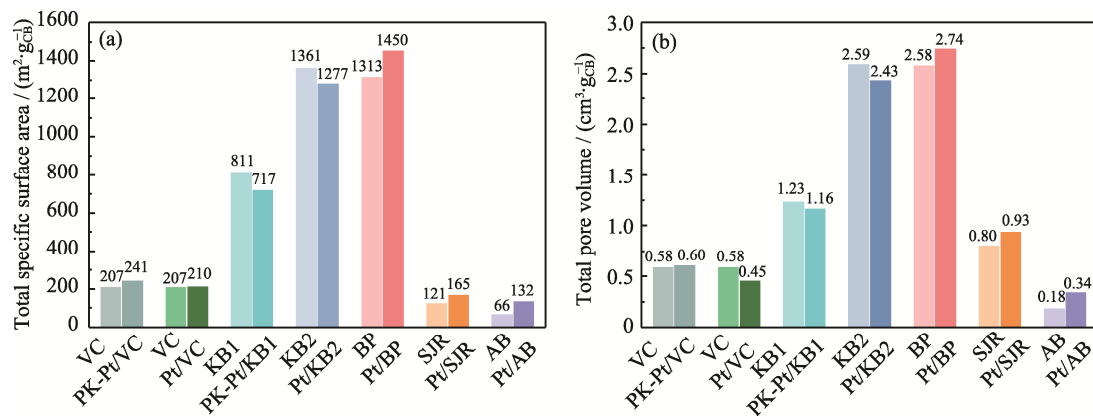


图 4 碳载体及 Pt/C 催化剂的(a)总比表面积和(b)总孔容

Fig. 4 (a) Total specific surface area and (b) total pore volume of different carbon supports and Pt/C catalysts

孔容与各自载体相比都有所减小, 而 BP 以及 SJR 和 AB 在负载 Pt 之后的总孔容都有所增大, 意味着这些材料表面沉积 Pt 纳米粒子后, 粗糙度上升, 导致基于低温 N_2 毛细冷凝原理测定得到的孔容增大。VC 负载 Pt 后孔容减小则可能与部分 Pt 粒子占据碳颗粒堆积孔隙(>8 nm)有关。

2.4 离聚物在 Pt/C 催化剂上的覆盖度

目前, 直接观察低结晶度碳载体上离聚物包覆状态仍未有成熟的方法^[5, 33]。本研究利用低温 N_2 物理吸附法测定并比较离聚物加入前后 Pt/C 催化剂比表面积的变化, 以分析离聚物的覆盖情况, 获得其覆盖度的(半)定量结果。离聚物加入量均为碳载体质量的 0.8 倍。值得注意的是, I/C 对催化层性能具有显著影响, 其范围一般为 0.5~1.2^[14], 最优值由溶剂类型、碳载体表面特性、离聚物化学性质以及制备工艺等多重因素决定^[17], 商业燃料电池催化层中 I/C 通常 ≥ 0.75 ^[5]。为了避免 I/C 取值差异对覆盖度影响因素的干扰, 不同 Pt/C 体系的 I/C 均固定为 0.8。

加入离聚物后各种 Pt/C 催化剂样品的孔径分布曲线(图 5)发生了显著变化, 特别是在 2~8 nm 范围内的孔似乎都消失了。对比图 5(a)与图 1(b)中

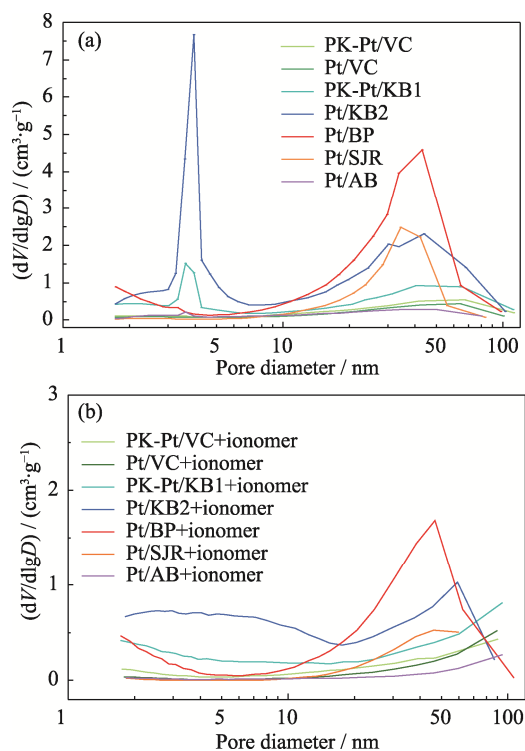


图 5 离聚物加入(a)前(b)后不同 Pt/C 催化剂的孔径分布曲线
Fig. 5 Pore size distribution curves of different Pt/C catalysts (a) before and (b) after addition of ionomer
Colorful figures are available on website

碳载体的孔径分布曲线, Pt 负载对孔结构几乎没有影响。

图 6 进一步比较了加入离聚物后不同 Pt/C 样品的总比表面积和孔容(孔径 <8 nm)的下降率, 发现两者都大幅下降, 猜测离聚物或能进入 <8 nm 的孔而造成孔道堵塞, 也可能仅覆盖孔口, 使得测定时 N_2 分子难以进入孔道, 导致孔数量急剧减少。其中, PK-Pt/KB1 及 Pt/KB2 的比表面积和孔容下降程度相对较小, 而载体比表面积较小的几种催化剂受离聚物覆盖的影响较大。

究其原因, 可能与离聚物膜本身的厚度及与碳载体表面的亲和性有关。Lopez-Haro 等^[20]通过 HAADF-STEM 观测结合三维重构, 获得了碳黑(VC)上离聚物膜的厚度, 约为 7 nm, 认为膜厚基本不受离聚物加入量的影响, 也与碳黑表面的亲疏水性不存在相关性。然而, Park 等^[10]根据 TEM 观测以及 N_2 物理吸附结果, 发现科琴黑上的离聚物膜厚仅为 1~2 nm, 甚至更薄。同时, 离聚物分布的均匀性受到碳载体表面亲疏水性的强烈影响。在高度石墨化的碳载体上, 其分布极不均匀, 导致不同部位的离聚物膜厚度差异很大。本研究对含离聚物的 Pt/VC 和 Pt/KB2 样品也进行了 TEM 观测, 如图 7 所示, 同样发现两者表面上离聚物分布均匀性及厚度不同。Pt/VC 上的离聚物膜非常薄, 仅约为 1 nm, 但是铺展较好, 而在 Pt/KB2 样品的碳颗粒连接处有离聚物聚集现象, 厚度较大, 碳颗粒突起部位的离聚物膜则较薄, 反映了离聚物分布与碳颗粒表面形态或化学状态有关。

从不同碳载体的表面含氧官能团及接触角测定结果得知, VC 的亲水性较强而 KB2 较差, 由此推测两亲性的离聚物更容易在亲水性强的碳颗粒表面铺展。值得一提的是, 在含离聚物 Pt/C 样品的制备过

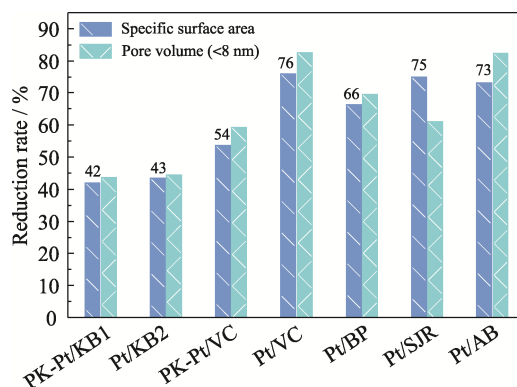


图 6 加入离聚物后不同 Pt/C 催化剂比表面积和孔容的下降率
Fig. 6 Reduction rates of specific surface areas and pore volumes of different Pt/C catalysts after addition of ionomer
Numbers in the figure represent coverages of ionomer

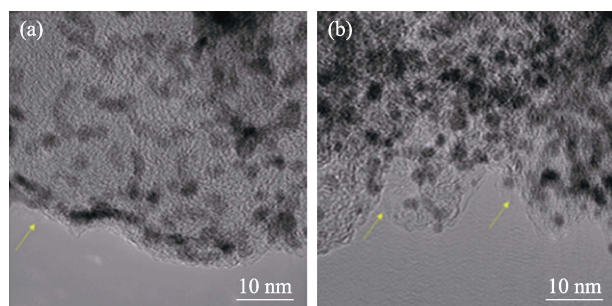


图 7 含离聚物催化剂样品(a)Pt/VC 和(b)Pt/KB2 的 TEM 照片
Fig. 7 TEM images of catalysts containing ionomer for (a) Pt/VC and (b) Pt/KB2

Yellow arrows: ionomer film covering the outer surface of the catalyst particles

程中, 离聚物是以水溶液状态与 Pt/C 粉末混合, 这可能是碳颗粒表面亲疏水性对离聚物分布影响显著的重要原因。另一方面, 小比表面积的 SJR 和 AB 的接触角结果迥异, 但是在加入离聚物后, 比表面积减少幅度相当。这说明离聚物在两者表面上的覆盖状况相似, 可能与 SJR 和 AB 的比表面积都较小, 而离聚物膜的铺展面积较大, 能够与碳载体表面较充分接触有关。根据测算, 若离聚物的平均膜厚为 2 nm, 按 2.0 g/cm^3 密度计算的面积为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 因此当 I/C 为 0.8 时, 理论上足以覆盖 SJR 和 AB 全部表面。但是在孔径范围为 2~8 nm、孔较多的大比表面积 KB 系列载体上, 离聚物膜的铺展面积相对较小, 只能覆盖部分载体表面, 这可能是此类碳载体受离聚物覆盖影响较小的另一原因。

需要注意的是, 离聚物本身具有一定的比表面积, 当其覆盖 Pt/C 催化剂颗粒表面之后, 混合样品原则上仍能保持特定的比表面积。以 Pt/VC 为例, 其比表面积为 $210 \text{ m}^2/\text{g}$, 加入离聚物后, 假设全部覆盖 Pt/VC 颗粒, 则混合样品的比表面积为 $142 \text{ m}^2/\text{g}$, 下降率为 32%。然而, 目前的测定值为 $51 \text{ m}^2/\text{g}$, 下降率达 76%, 远大于计算值。其它催化剂样品情况也如此。推测原因在于: 1) 60°C 长时间脱气处理后, 离聚物极度脱水而使密度增大; 2) 离聚物分子链极度扭曲而使厚度增加; 3) 离聚物玻璃化而使表面收缩。这些因素或叠加影响, 导致整个样品的比表面积急剧下降。

由图 6 结果进一步观察发现, 加入离聚物后, 样品的比表面积下降幅度与孔容(<8 nm)下降幅度大致相当, 意味着这部分比表面积下降主要由 <8 nm 孔的堵塞造成。为此, 本研究将 Pt/C 催化剂加入离聚物后总比表面积的下降幅度定义为离聚物的覆盖度(图 6), 认为在液氮温度下仅有被测定到的表面或者未被离聚物覆盖, 或者被覆盖但仍能接触 N_2 分子而发挥吸附作用。PK-Pt/KB1 与 Pt/KB2

催化剂上离聚物的覆盖度最低, 而 Pt/VC、Pt/SJR 和 Pt/AB 上离聚物的覆盖度较高, Pt/BP 则介于上述两者之间。本研究所得到的覆盖度以及不同催化剂上的覆盖度变化趋势, 与 Takeshita 等^[21]和 Minami 等^[5]利用 CO 溶出伏安法或电化学阻抗谱法得出的基本一致, 说明采用 N_2 气低温吸附方法测算离聚物覆盖度具有合理性。

根据上述各项测试与分析, 本研究勾勒了不同特性碳载体负载 Pt 催化剂上离聚物的覆盖状态, 其物理模型见图 8。所得结果与文献[10]基本相符, 说明本研究对离聚物覆盖度的测算过程具有可信度。

2.5 催化剂的氧还原性能

不同碳载体在表面性质、孔隙结构等方面均存在较大差异, 不仅造成所负载 Pt 粒子的尺寸和分布各不相同, 也导致离聚物的覆盖度区别明显。为此, 测试了这些 Pt/C 催化剂的 ORR 电化学性能。图 9 为不同催化剂的循环伏安(CV)、线性扫描伏安(LSV)曲线以及计算所得 ECSA 和 MA 结果。从 LSV 曲线中得到的起始电位 E_{onset} 、半波电位 $E_{1/2}$ 、极限电流密度 j_{lim} 以及计算所得的动力学电流密度 j_k 见补充材料表 S4。值得注意的是, 测量的各种 Pt/C 催化剂的极限电流密度非常接近在 1600 r/min 转速下计算的理论值, 说明这些催化剂的 ORR 遵循四电子反应途径^[34]。Pt/AB 的 LSV 曲线有些异常, 可能与其亲水性较差, 难以浸润有关。

如图 9(c)所示, Pt/KB2 催化剂拥有最大的 ECSA 和 MA, 且 E_{onset} 与 $E_{1/2}$ 也相对最高, 证明其动力学活性最好, 商业 PK-Pt/KB1 催化剂的性能紧随其后。两者所用载体均为多孔性大比表面积的 KB 系列, 同时, 两种催化剂的 Pt 平均粒径最小, 使得 ECSA 达到最大、进而获得极高 MA 成为必然。另一方面, 尽管两者的离聚物覆盖度最低, 但是在 ORR 电催化动力学测试过程中, 可能由于 HClO_4 电解液本身具有极强的质子传导性, 因此削弱了离聚物覆盖度的影响。对于小比表面积的实心碳载体(VC、SJR、AB), Pt 粒径相对较大, 使得 ECSA 较低,

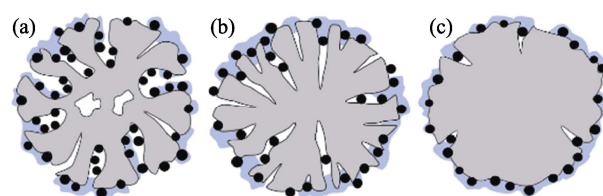


图 8 离聚物在不同特征 Pt/C 颗粒上的分布示意图

Fig. 8 Schematic diagrams of the coverage states of ionomer on catalysts with different characteristics

(a) PK-Pt/KB1, Pt/KB2; (b) Pt/BP; (c) Pt/VC, Pt/SJR and Pt/AB

Black dot: Pt particle; Blue area: ionomer; Gray area: C

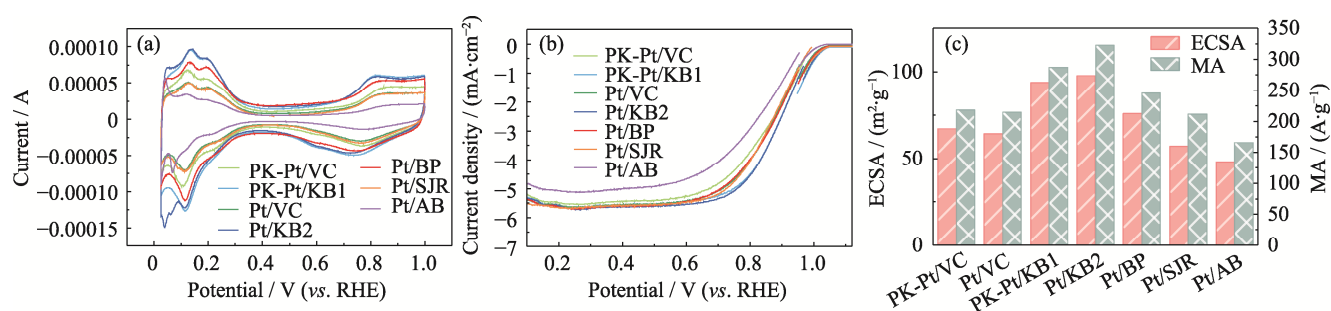


图 9 不同 Pt/C 催化剂的(a) CV 曲线、(b) LSV 曲线以及(c) ECSA 和 MA 比较
Fig. 9 (a) CV curves, (b) LSV curves, (c) calculated ECSA and MA of different Pt/C catalysts
Colorful figures are available on website

并且因为离聚物覆盖度高, 反而受其毒化作用较大, 所以 ORR 性能表现相对较差。Pt/BP 的催化性能介于两者之间。

综合比较所有 Pt/C 催化剂的电化学性能, 可以证明以多孔碳为载体的 Pt/C 催化剂相比于实心碳催化剂, 在提高 ORR 动力学性能方面具有较大的优势。这是基于多孔碳的特性, 大量 Pt 纳米粒子可以在其孔内部沉积, 而离聚物未渗透进所有孔内部, 使得部分孔内 Pt 颗粒可以免受离聚物毒害作用, 从而呈现较好的性能。

3 结论

本研究全方位剖析了六种不同类型的碳载体 (VC、KB1、KB2、BP、SJR、AB) 在结构与表面化学性质方面的差异, 表征了在负载同等质量 Pt 的催化剂上 Pt 粒径及 Pt 在碳颗粒孔内外的分布, 探讨了利用氮气低温吸附法测算离聚物在不同 Pt/C 催化剂上的覆盖度的可行性, 最后测试了各种 Pt/C 催化剂的 ORR 性能并与碳载体特性进行了关联, 为高性能碳载体选择提供了依据。

1) KB1、KB2 与 BP 同为大比表面积的碳材料, 但 BP 有较多微孔, 而 KB2 中孔径范围为 2~8 nm 的孔居多, KB1 则是微孔与孔径范围为 2~8 nm 的孔都较多。同时, 三者的表面含氧官能团数量不多, 疏水性较强。与此相对照, VC 与 SJR 的比表面积较小, 但是表面存在丰富的含氧官能团, 亲水性好, 而 AB 的比表面积最小, 表面含氧官能团数量最少, 疏水性最强。

2) 大比表面积碳载体 (KB1、KB2 与 BP) 上沉积的 Pt 粒径较小, 载体中孔径范围为 2~8 nm 的孔较多时, 如 KB1、KB2, 大部分 Pt 粒子沉积在碳颗粒内部孔道, 约占 70%。而对于比表面积较小的实心碳颗粒如 SJR、AB, Pt 粒子 100% 分布在外表面上。至于具有中等比表面积但微孔主导的 VC 和微孔最多的 BP,

大部分 (85%~92%) Pt 粒子也分布在碳颗粒外表面上。

3) 将 Pt/C 催化剂加入离聚物后总比表面积的下跌幅度定义为离聚物覆盖度具有合理性。得到 PK-Pt/KB1 与 Pt/KB2 催化剂上离聚物的覆盖度较低, 而 Pt/VC、Pt/SJR 和 Pt/AB 上离聚物的覆盖度较高, Pt/BP 则介于上述两者之间。

4) 由于多孔碳负载的 Pt 粒径较小, 而且在碳颗粒孔道内分布较多, 同时孔内离聚物渗透较少, 对 Pt 粒子的毒化作用较小, 因此所得 Pt/C 催化剂在液相 ORR 动力学方面表现出较大的优势。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250004> 查看。

参考文献:

- [1] HAO C, LIU Z R, LIU W, *et al.* Research progress of carbon-supported metal single atom catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(8): 820.
- [2] YAO Y S, GUO R H, AN S L, *et al.* In-situ loaded Pt-Co high index facets catalysts: preparation and electrocatalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(1): 71.
- [3] 李薛茹, 马哲杰, 李平. 质子交换膜燃料电池阴极催化层微观结构表征研究进展. *储能科学与技术*, 2025, **14**(2): 812.
- [4] NORMILE S J, ZENYUK I V. Imaging ionomer in fuel cell catalyst layers with synchrotron nano transmission X-ray microscopy. *Solid State Ionics*, 2019, **335**: 38.
- [5] MINAMI S, KAJIYA S, YAMADA H, *et al.* Measurement of ionomer coverage on carbon and Pt in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrocatalysis*, 2023, **14**(4): 522.
- [6] KODAMA K, SHINOHARA A, HASEGAWA N, *et al.* Catalyst poisoning property of sulfonimide acid ionomer on Pt (111) surface. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, **161**(5): F649.
- [7] SHINOZAKI K, MORIMOTO Y, PIVOVAR B S, *et al.* Suppression of oxygen reduction reaction activity on Pt-based electrocatalysts from ionomer incorporation. *Journal of Power Sources*, 2016, **325**: 745.
- [8] OTT S, ORFANIDI A, SCHMIES H, *et al.* Ionomer distribution

- control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells. *Nature Materials*, 2020, **19**(1): 77.
- [9] SUN D D, WANG Z, JIN M, *et al.* Optimizing ionomer coverage in solid carbon-supported catalyst toward high performance for proton exchange membrane fuel cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**(9): 4132.
- [10] PARK Y C, TOKIWA H, KAKINUMA K, *et al.* Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **315**: 179.
- [11] UCHIDA M, PARK Y C, KAKINUMA K, *et al.* Effect of the state of distribution of supported Pt nanoparticles on effective Pt utilization in polymer electrolyte fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(27): 11236.
- [12] YARLAGADDA V, CARPENTER M K, MOYLAN T E, *et al.* Boosting fuel cell performance with accessible carbon mesopores. *ACS Energy Letters*, 2018, **3**(3): 618.
- [13] RAMASWAMY N, GU W B, ZIEGELBAUER J M, *et al.* Carbon support microstructure impact on high current density transport resistances in PEMFC cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167**(6): 064515.
- [14] WANG M N, ZHANG J G, FAVERO S, *et al.* Resolving optimal ionomer interaction in fuel cell electrodes via *operando* X-ray absorption spectroscopy. *Nature Communications*, 2024, **15**: 9390.
- [15] 朱凤鹃, 吴爱明, 吴若飞. 催化剂中碳载体类型对燃料电池性能的影响研究. *现代工程科技*, 2023, **2**(2): 5.
- [16] XIANG Q, JIANG S K, LIU J, *et al.* Probing impact of support pore diameter on three-phase interfaces of Pt/C catalysts by molecular dynamic simulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(5): 7619.
- [17] BERLINGER S A, GARG S, WEBER A Z. Multicomponent, multiphase interactions in fuel-cell inks. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, **29**: 100744.
- [18] SCHEIBA F, BENKER N, KUNZ U, *et al.* Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2): 273.
- [19] GUÉTAZ L, LOPEZ-HARO M, ESCRIBANO S, *et al.* Catalyst-layer ionomer imaging of fuel cells. *ECSS Transactions*, 2015, **69**(17): 455.
- [20] LOPEZ-HARO M, GUÉTAZ L, PRINTEMPS T, *et al.* Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nature Communications*, 2014, **5**: 5229.
- [21] TAKESHITA T, KAMITAKA Y, SHINOZAKI K, *et al.* Evaluation of ionomer coverage on Pt catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells by CO stripping voltammetry and its effect on oxygen reduction reaction activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **871**: 7.
- [22] 刘楠, 王宏伟. 单颗粒冷冻电镜技术的研究现状和未来展望. *中国基础科学*, 2019, **21**(5): 1.
- [23] ZHAO X K, MA Z J, LI X R, *et al.* Optimization of atomic layer deposited Pt-shell thickness of PtCu₃@Pt/C catalyst for oxygen reduction reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, **329**: 130145.
- [24] ITO T, MATSUWAKI U, OTSUKA Y, *et al.* Three-dimensional spatial distributions of Pt catalyst nanoparticles on carbon substrates in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry*, 2011, **79**(5): 374.
- [25] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 2013, **54**(11): 2201.
- [26] SHIN S, JANG J, YOON S H, *et al.* A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*, 1997, **35**(12): 1739.
- [27] LI P, ZHAO T J, ZHOU J H, *et al.* Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process. *Carbon*, 2005, **43**(13): 2701.
- [28] XIA G F, SHEN S Y, ZHU F J, *et al.* Effect of oxygen-containing functional groups of carbon materials on the performance of Li-O₂ batteries. *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**: 26.
- [29] VINAYAN B P, JAFRI R I, NAGAR R, *et al.* Catalytic activity of platinum-cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multi-walled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(1): 412.
- [30] TERZYK A P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) *in vitro*: part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **177**(1): 23.
- [31] MOHAMED E. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(40): 14117.
- [32] MA P C, SIDDIQUI N A, MÄDER E, *et al.* Correlation between electrokinetic potential, dispersibility, surface chemistry and energy of carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2011, **71**(14): 1644.
- [33] GIROD R, LAZARIDIS T, GASTEIGER H A, *et al.* Three-dimensional nanoimaging of fuel cell catalyst layers. *Nature Catalysis*, 2023, **6**(5): 383.
- [34] ZHONG G Y, XU S R, LIU L, *et al.* Effect of experimental operations on the limiting current density of oxygen reduction reaction evaluated by rotating-disk electrode. *ChemElectroChem*, 2020, **7**(5): 1107.

补充材料:

载体特性对 Pt/C 催化剂上离聚物覆盖度及氧还原性能的影响

李薛茹, 马哲杰, 郭宇杰, 李 平

(华东理工大学 化工学院, 绿色化工与工业催化全国重点实验室, 上海 200237)

S1 催化剂的制备

本实验采用多元醇还原法制备 Pt/C 催化剂。具体步骤如下: 将 100.0 mL EG 和 200 mg 碳材料超声分散 60 min, 形成均匀的悬浮液。将 3.3 mL H_2PtCl_6 的 EG 溶液(40.22 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{mL}$)滴入 50 mL EG 溶液中, 然后用 1 mol/L NaOH 的 EG 溶液调节 pH 至 11。随后, 将含 H_2PtCl_6 的溶液缓慢加入含碳悬浮液中, 继续磁力搅拌 2 h。在 Ar 气氛中, 将混合悬浮液在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2 h。冷却后的悬浮液真空过滤后, 用大量去离子水洗涤。将滤饼在 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h。最后取出研磨、收集, 于样品管内密封保存。

S2 碳载体及催化剂表征

采用傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20)分析碳载体表面官能团。采用视频接触角(θ)测定仪(中国承德鼎盛 JY-82C)测试碳材料的亲疏水性。碳载体表面 Zeta 电位(pH 6)由 ZETA 电位分析仪(荷兰 Malvern Zetasizer Nano-ZSE)获得。

采用 TEM(美国 Talos F200X, 加速电压为 200 kV)拍摄催化剂, 获得高分辨率的图像。进一步采用 STEM(日本 Hitachi HF-5000, 加速电压为 200 kV)评价 Pt 粒子在碳载体颗粒内外表面上的分布。首先在 TE 模式下观察位于碳颗粒内外表面的所有 Pt 粒子(呈现为黑斑点), 随后在 SE 模式下观察同一位置样品, 仅位于碳颗粒外表面的 Pt 粒子为白斑点^[24], 再将样品旋转 180 $^{\circ}$, 观察原样品背面分布在碳颗粒外表面的 Pt 粒子。由此获得碳颗粒内、外表面上所有 Pt 粒子的分布结果。Pt 负载量采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES, 美国 PerkinElmer Avio 500)测定。

S3 催化剂电化学性能测试

将 5 mg Pt/C 催化剂分散在由 4 mL 超纯水、1 mL 异丙醇、50 μL 离聚物溶液组成的混合液中, 形成油墨状液体。随后将 10 μL 油墨液体涂在 $\phi 5$ mm 的玻碳电极(Pine Instruments)上制成工作电极, 并将工作电极连接到电极旋转器(Pine, AFMSRX)的轴上。参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂丝电极。所有 RDE 测试均在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.1 mol/L HClO_4 电解质溶液中进行。

Pt/C 催化剂的电化学活性表面积(ECSA, $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)采用循环伏安(CV)法测定。将工作电极在 Ar 饱和的 HClO_4 电解液中扫描, 扫描速率为 20 mV/s, 循环电势为 0.025~1.0 V(相对于可逆氢电极(RHE)), 同时测量背景电流。根据相应 CV 曲线上氢吸附峰的面积计算 ECSA, 公式如下:

$$\text{ECSA} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{C \cdot m_{\text{Pt}}} \quad (\text{S1})$$

$$Q_{\text{H}_2} = \frac{S}{\nu} \quad (\text{S2})$$

其中, Q_{H_2} 为氢吸附时的电量(C); S 为吸附峰的面积(mW); ν 为 CV 法的扫描速率(mV/s); C 为单层 Pt 表面吸附氢的电量, 取 2.1 C/m^2 ; m_{Pt} 为电极上 Pt 的负载量(g)。

采用线性扫描伏安(LSV)法测量 ORR 过程中催化剂的电化学活性, 扫描速率为 20 mV/s, 转速为 1600 r/min。以电流密度为 0.1 mA/cm^2 时的电位为起始电位 E_{onset} , 极限扩散电流一半时所对应的电位为半波电位 $E_{1/2}$ 。催化剂的质量比活性(MA, A/g)由下式计算:

$$j_K = \frac{j_{0.9\text{V}} \cdot j_{\text{lim}}}{j_{0.9\text{V}} - j_{\text{lim}}} \quad (\text{S3})$$

$$\text{MA} = \frac{j_K}{M_{\text{Pt}}} \quad (\text{S4})$$

其中, j_K 为动力学电流密度(A/m^2); j_{lim} 为极限扩散电流密度(A/m^2); M_{Pt} 为单位面积电极上 Pt 的负载量(g/m^2); $j_{0.9V}$ 为 0.9 V(vs. RHE)时的电

表 S1 不同碳载体的总比表面积、孔容及其分布

Table S1 Specific surface areas, pore volumes and distributions of different carbon supports

Sample	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore area/($m^2 \cdot g^{-1}$)			Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)			Total
		<2 nm	2–8 nm	>8 nm	<2 nm	2–8 nm	>8 nm	
VC	206.9	125.1	43.5	38.3	0.035	0.039	0.478	0.582
KB1	811.1	372.8	353.1	85.2	0.194	0.308	0.730	1.232
KB2	1361.0	291.3	834.3	235.4	0.167	0.807	1.613	2.587
BP	1313.1	903.6	249.0	160.5	0.444	0.204	1.909	2.577
SJR	121.2	15.1	33.4	72.7	0.009	0.032	0.757	0.798
AB	65.6	5.5	42.1	18.0	0.004	0.039	0.135	0.178

表 S2 不同碳载体上负载 Pt 粒子的平均粒径及负载量

Table S2 Average particle sizes and loading amounts of Pt particles on different carbon supports

Catalyst	PK-Pt/VC	Pt/VC	PK-Pt/KB1	Pt/KB2	Pt/BP	Pt/SJR	Pt/AB
Pt loading/(% (in mass))	38.6	32.0	38.3	35.8	35.8	37.0	31.9
Average Pt particle size/nm	3.9	3.0	2.5	2.4	2.5	2.6	2.8

表 S3 Pt 颗粒在不同碳载体的碳颗粒内外表面分布的百分比

Table S3 Percentages of Pt particles distributed inside and outside of the carbon particles for different carbon supports

Catalyst	PK-Pt/VC	Pt/VC	PK-Pt/KB1	Pt/KB2	Pt/BP	Pt/SJR	Pt/AB
Exterior frequency/%	92	90	34	28	85	100	100
Interior frequency/%	8	10	66	72	15	0	0

表 S4 不同 Pt/C 催化电极上 ORR 反应测试结果

Table S4 Testing results of ORR on various Pt/C catalytic electrodes

Catalyst	$j_{lim}/(mA \cdot cm^{-2})$	$j_K/(mA \cdot cm^{-2})$	E_{onset}/V	$E_{1/2}/V$
PK-Pt/VC	5.9	4.3	1.037	0.88
Pt/VC	5.9	3.5	1.033	0.88
PK-Pt/KB1	6.0	5.6	1.048	0.90
Pt/KB2	6.1	5.9	1.042	0.90
Pt/BP	6.1	4.5	1.039	0.88
Pt/SJR	6.0	4.0	1.046	0.87
Pt/AB	5.5	2.7	1.014	0.84

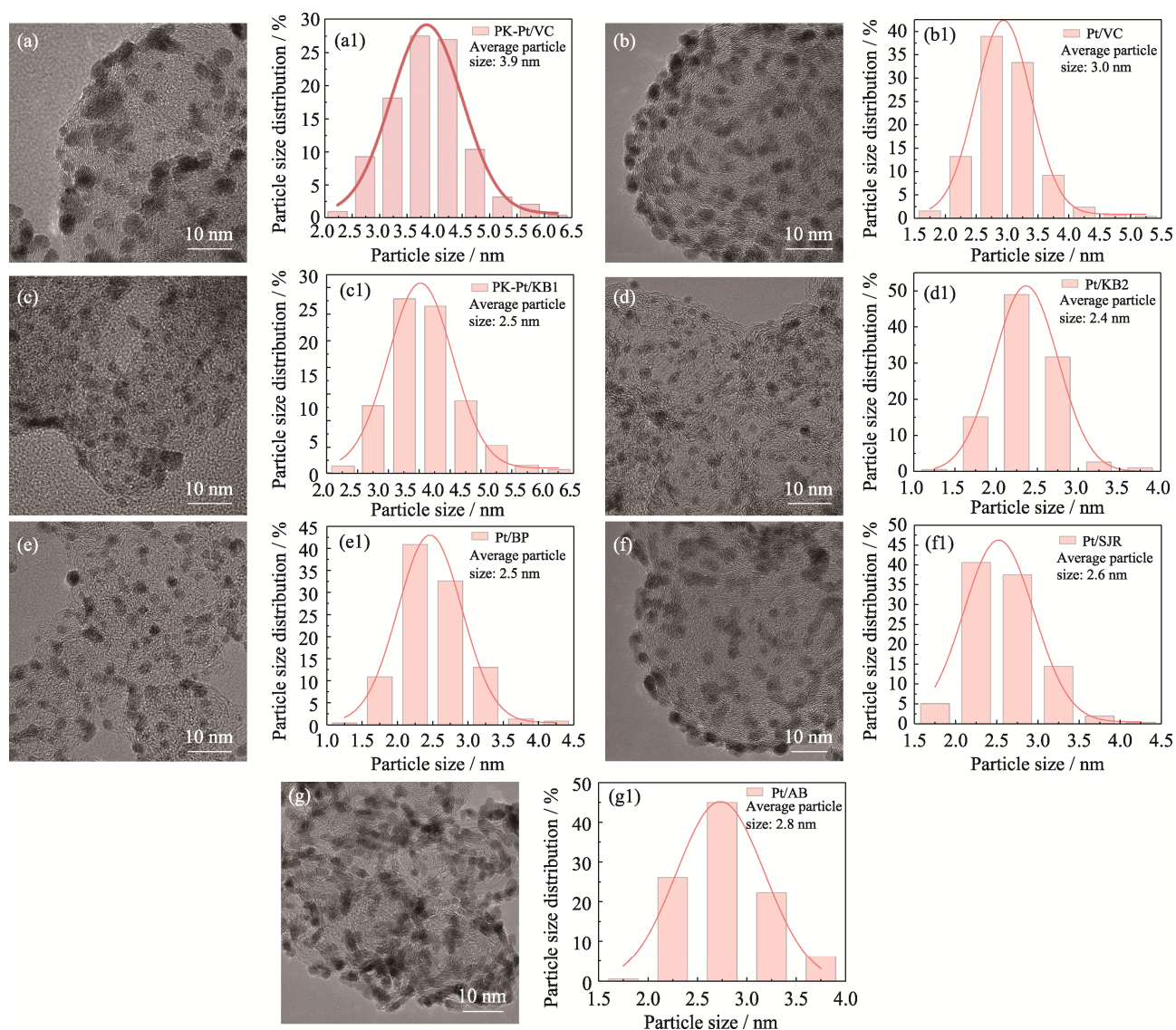


图 S1 不同碳载体负载 Pt 催化剂的 HRTEM 照片以及粒径分布图

Fig. S1 HRTEM images and histograms of particle size distributions of different Pt catalysts
 (a, a1) PK-Pt/VC; (b, b1) Pt/VC; (c, c1) PK-Pt/KB1; (d, d1) Pt/KB2; (e, e1) Pt/BP; (f, f1) Pt/SJR; (g, g1) Pt/AB