

鈀/鉑合金奈米觸媒之催化氧氣還原反應特性探討：不同碳材載體之影響

黃俊翰、李建良*

國立高雄應用科技大學 化學工程與材料工程學系

*Email:cl_lee@cc.kuas.edu.tw

摘要

本研究以氧化石墨(GO)、單層奈米碳管(SWCNT)、奈米石墨纖維(GNF)、碳黑(XC-72)作為鈀-鉑合金觸媒之載體,用以探討使用不同碳材作為觸媒基材對電催化氧氣還原反應之影響。在本實驗中成功製備出以石墨奈米片(GNS)為載體之 Pd_3Pt_1 奈米複合觸媒($\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$)、以 SWCNT 為載體之 Pd_3Pt_1 奈米複合觸媒($\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$)、以 GNF 為載體之 Pd_3Pt_1 奈米複合觸媒($\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$)、使用穿透性電子顯微鏡鑑定其合金形貌,觀察到其粒徑大小分別為 4nm、3nm、3.7nm,發現基材對合成之 Pd_3Pt_1 奈米粒子粒徑並無明顯影響,利用 X-ray 繞射儀觀察其結晶形態,並使用拉曼光譜鑑定純碳材和合成觸媒之碳材結構 D-bond 和 G-bond 強度比值(D/G)之差異,分別為 1.01、0.02、1.08 和 1.23、0.61、1.12,觀察到經合成後 D/G 值皆上升,尤以 SWCNT 為基材為最,可能是由於合成過程會部分破壞完整碳環結構,形成缺陷。

觸媒利用旋轉環-盤電極(RRDE)在酸性(0.5M H_2SO_4)環境中,於 0.65V(vs. SCE)下進行分析。 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 並以商業觸媒 E-TEK(碳黑)作為比較,其質量活性分別為 6.23×10^{-3} 、 4.33×10^{-3} 、 2.19×10^{-3} 、 $1.71 \times 10^{-3} \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$,從中觀察到 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 具有較高質量活性。推測是由於 GNS 較利於形成連續電子傳遞通道,並減少因觸媒團聚使電解質難以進入團聚體內造成觸媒利用率降低。

關鍵字: 石墨烯、氧氣還原反應、觸媒載體

NSC 100-2221-151-E-044

1 介紹

質子交換膜燃料電池(PEMFC)是建立在陽極燃料氧

化和陰極氧氣還原的機制的一種高能量轉化率和對環境友善的能源來源。而目前其欲商業化最大的挑戰在於高昂成本與電池壽命。

由於陰極氧氣還原反應(Oxygen Reduction Reaction, ORR)動力學緩慢[1],造成電池電位約 0.3V~0.4V 的損失,故提升觸媒在陰極 ORR 活性是提升電池效能的重要關鍵[2]。目前 PEMFCs 在酸性電解質環境下觸媒活性最佳的材料為鉑,導致成本居高不下,通常採用數種方式用以降低成本與改進觸媒活性。

首先可控制觸媒形貌,如晶面[3]、尺寸[4]與結構[5],其二使用 Pt-M 的合金[6],三為改善觸媒載體,最後為使用非 Pt 觸媒[7]。新觸媒的研發,其目的在於減少鉑的用量、提高利用率,最後期望能使用非鉑觸媒即可達商業化標準,但非鉑觸媒由其負載量大造成質傳問題與觸媒穩定性[8]的問題,目前仍需大幅改進。

作為觸媒載體條件,其需具大的比表面積、良好的導電性、耐腐性等特性,碳材便是為觸媒載體合適的選擇,目前商業用之 PEMFC 觸媒廣泛使用 Vulcan XC-72 碳黑為載體,然效能與耐久性尚有改進的空間。除此之外,尚有其他碳材被作為載體,如奈米碳管[9]、奈米碳纖維[10]、介孔碳球[11]、和近幾年來引起廣泛研究的石墨烯[12]。

石墨烯是 2004 年由英國科學家 Geim 等人[13]發現的一種由單層碳原子構成的蜂窩狀晶格結構的新碳材,相較於其他碳材石墨烯有最穩定苯六元環結構,具有更高的理論比表面積($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)與更高的電子傳導能力,讓其具有成為更優秀載體的可能性。目前石墨烯的製備方式有多種方式,其中又以化學還原法,因其為具有成本低、合成容易、設備門檻低備受矚目,並且已成功的應用在作為觸媒載體上[14]。

Lee[15]等人利用反應性微胞法成功製備不同合金比例之 Pd-Pt 奈米粒負載在奈米碳管上,作為 ORR 觸媒,其 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{CNT}$ 具有特別的電化學特性。

本研究先以Hummers法製備氧化石墨(GO)，奈米石墨纖維(GNF)與單層奈米碳管(SWCNT)、作為碳材來源，利用反應性微胞法成功Pd₃Pt₁奈米粒子負載在各碳材上，並與商業觸媒Etek(Pt/Vulcan XC 72)比較，檢測其物理性質，並利用旋轉環-盤電極系統，量測不同碳載體對於Pd₃Pt₁奈米粒子，在ORR中的電化學特性。

2 實驗方法

2.1 Pd₃Pt₁/C的製備與物性分析

首先採用Hummers法[16]製備氧化石墨作為碳材。取1g石墨粉(325mesh)和1g硝酸鈉加入於冰浴環境中100ml的濃硫酸中，使其混合均勻，再緩慢加入5g過錳酸鉀後，移入35±3℃水浴中並攪拌1小時，接著加入200ml去離子水，此時溶液溫度快速上升至~98℃，維持此溫度30分鐘後，加入10ml30%過氧化氫，直至溶液顏色不再改變且無氣泡產生，加入200ml去離子水並趁熱過濾，將濾餅再次分散於200ml去離子水中並加入10ml35%鹽酸攪拌1小時後離心取下層物，重複此步驟二次後，以大量去離子水以離心方式洗滌，直至溶液呈中性為止，並在40℃乾燥，即完成氧化石墨之製備。

配置0.1M十二烷基硫酸鈉(SDS)250ml，分別加入25mg氧化石墨(GO)、奈米石墨纖維(GNF)與單層奈米碳管(SWCNT)，以超音波震盪四小時，使其形成均勻的懸浮液，在130℃油浴下加熱1小時後，加入~0.185mmole醋酸鈣，二小時後再加入~0.0617mmole H₂PtCl₆，持續迴流17小時後，可發現有黑色油狀物浮在表面，冷卻至室溫後，加入20ml氯仿進行萃取後，得到Pd₃Pt₁/C均勻分散在氯仿的混合溶液，將此溶液進進減壓濃縮程序後去除氯仿，加入20ml乙醇洗滌並以4000rpm離心，重複洗滌兩次後，於40℃下乾燥後完成。

將Pd₃Pt₁/C(氯仿中)滴在具Lacey膜之銅網上，自然乾燥後，進行高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM, JEOL-2100F CS STEM)觀察Pd₃Pt₁/C之形貌，並對所負載的Pd₃Pt₁奈米粒子作電子繞射，接著利用X-ray繞射儀(Rigaku D-max RIN2000)分析其晶體性質，並使用微拉曼光譜儀(HR800, HORIBA 633nm雷射光)鑑定碳材表面鍵結特性。

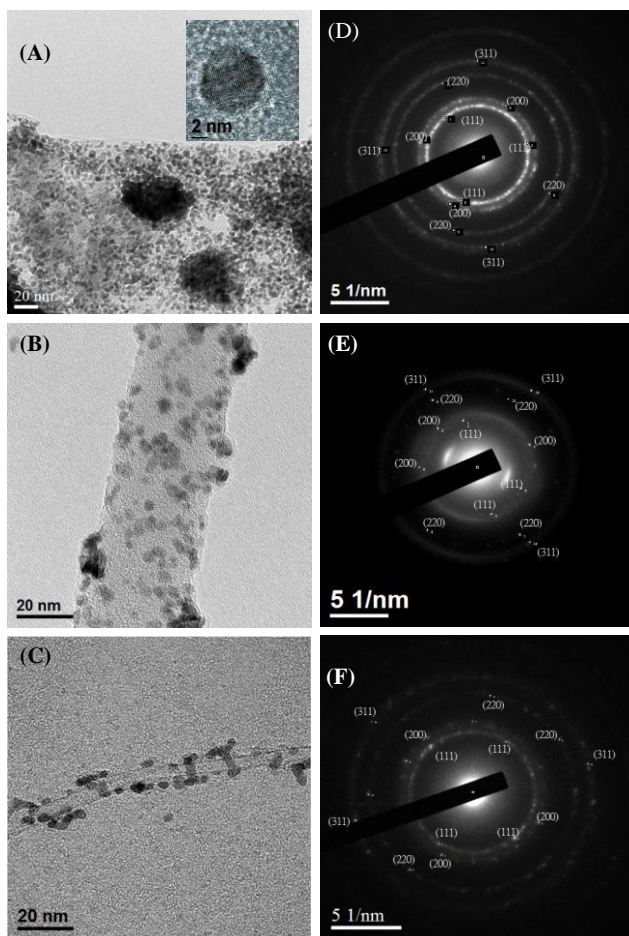
2.2 電化學檢測

本研究量測氧氣還原反應催化活性的電化學量測儀器為雙恆電位儀(CHI 727D)和標準三極式電極槽:工作電極為旋轉環-盤電極系統(AFMSRCE, Pine Co., Ltd.)其包含面積為0.196cm²的玻璃碳電極(GCE)和0.11cm²

的Pt環，輔助電極為Pt片，參考電極為飽和甘汞電極。

工作電極的製備分為兩部分，第一部分為將製備完成之Pd₃Pt₁/C粉末(5mg)加入1ml去離子水，利用超音波震盪形成懸浮液，在GCE上滴上觸媒懸浮液，使其合金負載量為80 μg/cm²，第二部分將5mg碳材在1ml乙醇以超音波震盪分散後，在GCE上滴上碳材，使其負載量為250 μg/cm²，接著將電極置入在烘箱中以60℃去除溶劑後，為了避免觸媒剝落，均勻的滴上3 μl的5% Nafion，並在60℃下加熱2分鐘即完成。

電化學量測方式是為工作電極在電解質溶液為0.5M H₂SO₄中，分別在飽和N₂環境和飽和O₂下，進行循環伏安法(CV)和線性掃描伏安法(LSV)的量測，CV是以50mV/s的掃描速率在-0.3V~1.1V區間進行正掃描;LSV則以10mV/s的速率由1V到0V進行負掃描，同時鉑環之電位設定在1.2V，用以氧化由盤電極上ORR所產生的中間體H₂O₂，藉此可用公式計算電子轉移數與水之生成效率[17]。

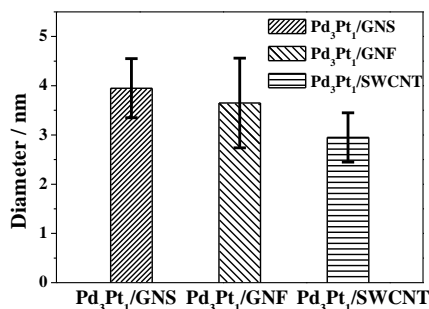


圖一：(A) (B) (C)和(D)(E)(F)分別為 Pd₃Pt₁/GNS、Pd₃Pt₁/GNF 和 Pd₃Pt₁/SWCNT 的 TEM 圖與電子繞射圖。圖(A)之插圖為單一 Pd₃Pt₁ 粒子的 HRTEM 圖像。

3 結果與討論

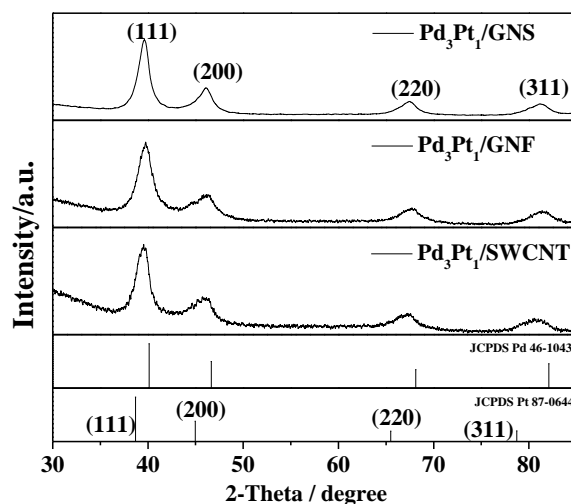
圖一 清楚的顯示出已成功製備出 Pd_3Pt_1 奈米粒子而其分散良好地負載在石墨烯(GNS)、單層奈米碳管(SWCNT)和石墨奈米纖維(GNF)上，並且由 TEM 圖片進行粒徑統計分析於圖二， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 上的 Pd_3Pt_1 奈米粒子，其粒徑分別為 4nm、3.7nm 和 3nm，平均粒徑相異不大，顯示碳載體其型態，對由反應性微胞法製備 Pd_3Pt_1 奈米粒子之粒徑並無直接地影響。TEM 分別對各觸媒之合金奈米粒子做選區電子繞射，其分別為圖一之(D)(E)(F)，可發現其具環狀訊號，指出此合金奈米粒子其結晶形態為短程有序排列具多晶界結構，並經分析其 d-spacing 對照標準 Pd 光譜(JCPDS 46-1043)與標準 Pt 光譜(JCPDS 87-0644)，其由環訊號由內而外分別對應為(111)、(200)、(220)和(311)之晶面。

為研究奈米觸媒組成與結構，進行 X 光繞射分析，由 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 上，都可觀察到四個明顯獨立特徵峰，以 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 為例，分別在 2θ 角為 39.6° 、 46.1° 、 67.6° 和 81.3° 處出現四個特徵峰，參照標準 Pd 光譜($2\theta = 40.119^\circ$ 、 46.66° 、 68.12° 和 82.1°)，和標準 Pt 光譜($2\theta = 38.687^\circ$ 、 44.974° 、 65.49° 、 78.73°)可觀察到 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 其特徵峰介於兩者之間，且各峰的位置與 Pt 特徵峰 2θ 角間距其大約為與 Pd 特徵峰的 3 倍，這是由含 Pd-Pt 合金比例所造成，而此四特徵峰則分別對應為(111)、(200)、(220)和(311)晶面[15]。以 XRD 光譜與電子繞射圖交互驗證此 Pd_3Pt_1 奈米粒子為多晶的 FCC 結構。

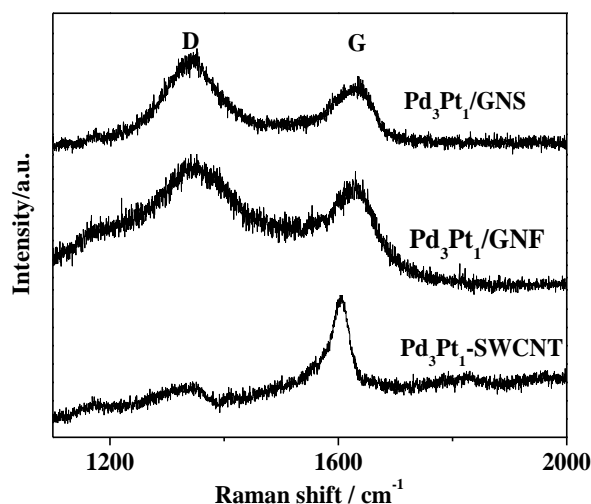


圖二: $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 粒徑分佈圖

在碳材檢測上一般常用拉曼散射光譜來鑑定碳材品質，其原理是利用碳材表面結構因入射光引發聲子不同的振動模式，通常在 1600cm^{-1} 附近和 1350cm^{-1} 會出現之兩種特徵散射峰，分別為 G-bond 和 D-bond。G-bond 是由碳環或長鏈中 sp^2 原子對經拉伸振動模式(E_{2g})產生的；D-bond 由呼吸振動模式(A_{1g})所造成，G-bond 訊號愈強表示石墨化程度愈高，而 D-bond 愈強則表示碳材



圖三 X-ray 繞射光譜圖

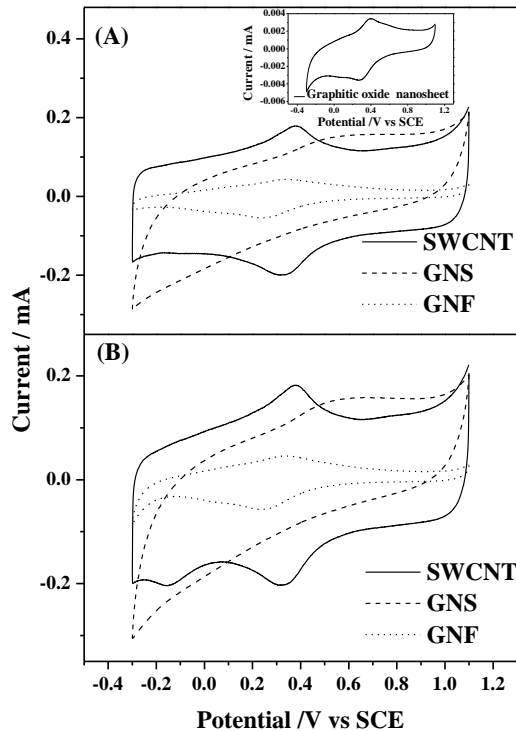


圖四: $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 的拉曼光譜圖。

的邊界、缺陷和無定序碳愈多，D-bond 與 G-bond 的相對強度 R 值， $R = I_D/I_G$ ，則可用來鑑定碳材其無序程度與 sp^2 區域的平均大小[18]的指標，當 R 值愈小通常可表示其石墨化程度愈高、缺陷愈少。

在本研究中亦利用拉曼光譜儀量測純碳材與負載 Pd_3Pt_1 奈米粒子後 R 值的變化， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{C}$ 之碳材 GO、CNF 和 SWCNT 分別 1.01、1.08、0.02，製備成觸媒後提升為 1.23、1.12、0.61，其中以 SWCNT 為載體上升的幅度最大，這是由於原 SWCNT 其管壁為完美的環狀結構，經觸媒合成程序中產生的硫酸根、醋酸根和月桂酸，造成碳管表面部分完美碳環被破壞，使得無序結構增加，造成 D/G 值上升。相對的 GNS 而言，在合成程序中，SDS 因高溫裂解產生十二醇，而醇類在高溫時，對 GO 表面含氧基團具有一定的還原性且在高溫迴流時 GO 會有脫氧的行為[19]，由此 GO 轉變為具缺陷的 GNS，這是由於一般化學法並無法完全地去除含氧基團

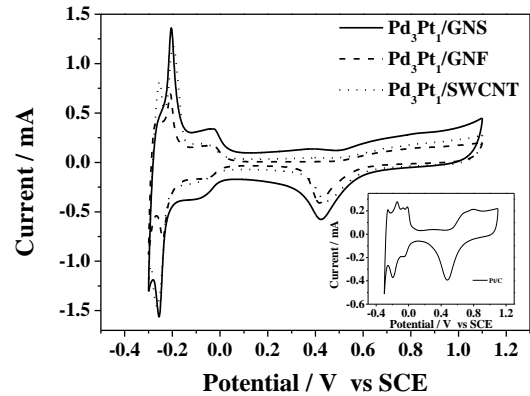
和完整重建 GO 上因氧化而造成缺陷的六角環，在部分重建的情形下，導致整個 GNS 平面上之 sp^2 區域，數量變多，但平均尺寸變小[20]，使 D/G 值不降反升。由圖四發現 Pd_3Pt_1/GNS 其 G-bond 較 $Pd_3Pt_1/SWCNT$ 向右位移約 $15cm^2$ 且峰形較寬，這是因為其製備過程中因化學反應，使其在 GNS 在整體尺寸上減小。



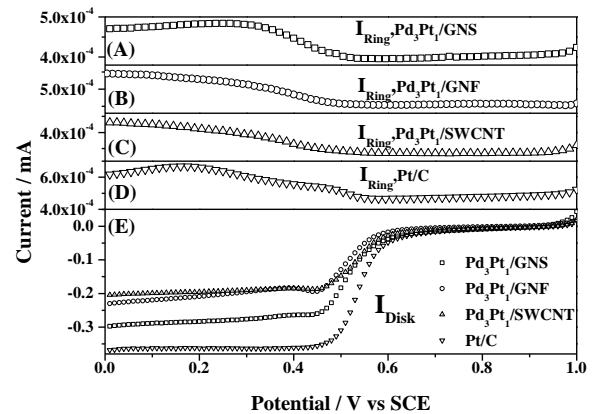
圖五: Pd_3Pt_1/GNS 、 Pd_3Pt_1/GNF 和 $Pd_3Pt_1/SWCNT$ (A) N_2 環境與(B) O_2 環境下的 CV 圖。

觸媒在 ORR 電化學測量上，首先進行循環伏安法量測，圖五為純碳材之 CV 曲線，其中 GNS 為經反應微胞法無負載金屬觸媒碳材之 CV 曲線圖，插圖為 GO 之 CV 曲線圖，從圖明顯看出，經反應性行胞法反應過後，其在 CV 圖上有很大的差異，GO 在 CV 圖上面積明顯和小於 GNS，且在 $\sim 0.4V$ 處有一明顯之氧化還原對，此氧化還原對為碳材上之含氧基團(-OH、-COOH...)的氧化還原[21]所貢獻，同時 GO 因較差的導電性使電荷傳輸受阻，造 CV 之電荷積分面積偏小，這證實 GNS 經合成程序後，含氧基團減少，並且恢復一定的石墨的導電特質。

同時由圖五(A)與圖(B)對照後，在 O_2 環境下，於電位 $\sim -0.16V$ 下 SWCNT 有一明顯還原峰，並且 GNF 在此電位亦有還原電流的產生，但 GNS 則並無明顯的還原電流的產生，其還原峰被歸類於，奈米碳管因製備時管壁產生的拓撲缺陷(五角環或七角環)與碳表面含氧基團催化 H_2O_2 所造成[21]，這指出此 GNS 相對於 SWCNT 和 GNS 而言，具有較高比例的六角碳環結構和低的含氧基團殘留。



圖六: Pd_3Pt_1/GNS 、 Pd_3Pt_1/GNF 和 $Pd_3Pt_1/SWCNT$ 與插圖之商用觸媒 Pt/C 之 CV 圖。電解液 $0.5M H_2SO_4$ 在飽和 N_2 環境下，掃掃速率 $50mV/s$



圖七: Pd_3Pt_1/GNS 、 Pd_3Pt_1/GNF 和 $Pd_3Pt_1/SWCNT$ 與商用觸媒 Pt/C 的極化曲線(A)(B)(C)(D)為環電流，(E)為盤電流，電解液 $0.5M H_2SO_4$ 在飽和 O_2 環境下，掃掃速率 $10mV/s$ ，電極轉速 $1600rpm$ 。

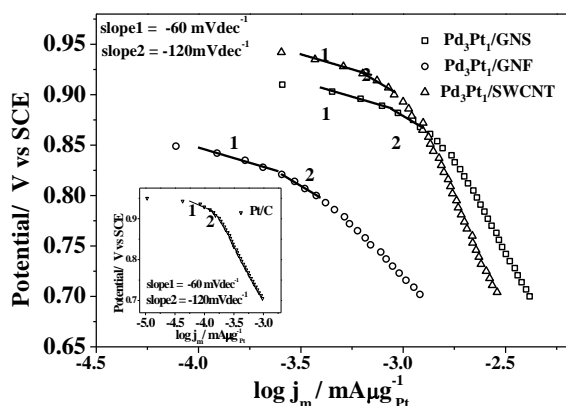
圖六為觸媒 Pd_3Pt_1/GNS 、 Pd_3Pt_1/GNF 和 $Pd_3Pt_1/SWCNT$ 在 $0.5M$ 飽和 N_2 的環境下的 CV 圖，在 $-0.3\sim 0V$ 此區間為觸媒之氫氣吸脫附區其有相似的行為，而在氫氣脫附區約 $-0.26V$ 處有一小峰，這可能是由於碳材表面曲率造成，當曲率上升，負載在碳材上合金觸媒 Pt(111) 露出較多，導致峰值由 $Pd_3Pt_1/SWCNT$ 、 Pd_3Pt_1/GNF 和 Pd_3Pt_1/GNS 遞減。而在 $0.3V\sim 1.1V$ 區間為合金之氧化物區，其具有相似形狀的圖譜，顯示其有相似的催化特性。

氧氣還原反應是種複雜的反應，但目前一般主要分為兩種反應類型，以酸性電解質環境為例，分別為由 O_2 直接還原為 H_2O 的「四電子途徑」與生成中間產物 H_2O_2 ，再還原為 H_2O 的「兩電子途徑」，四電子途徑對 ORR 效率較佳，但是在二者通常是同時進行。

為了瞭解 Pd_3Pt_1/C 在 ORR 中催化活性與動力學性質，藉由旋轉環-盤電極進行測量，在圖七(E)中為觸媒在盤電極上 O_2 環境中的極化曲線，圖七(A)~(D)為 Pt

環電極在外加 1.2V 過電位下，氧化由盤電極產生的 H_2O_2 形成的電流。在定電位 0.65V 下， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 和 Pt/C 的 I_R/I_D 值分別為 1.78×10^{-2} 、 5.53×10^{-2} 、 2.15×10^{-2} 和 1.87×10^{-2} 其值愈高表示，中間產物生成比例愈大，並經電子轉移數方程式： $n=4-(2(I_R/(I_D \times N))))$ [17]，其值分別為 3.83、3.45、3.79 和 3.80，這指出在此電位下觸媒都進行近四電子途徑，而其中以 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 具有最低的活化能與最佳的活性。在燃料電池商業化中在成本的考量上常以質量活性電流 (j_{mass}) 作為參考依據，其愈大表示愈具經濟價值， j_{mass} 計算方程式為： $((I_d \times I)/(I_d - I))/m_{\text{Pt}}$ (I_d 為極限電流， m_{Pt} 為 Pt 負載質量)， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 與商業觸媒 Pt/C 作為比較，其質量活性電流分別為 6.23×10^{-3} 、 2.19×10^{-3} 、 4.33×10^{-3} 、 $1.71 \times 10^{-3} \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ ， $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 較具有高的質量活性，這是由於 GO 經合成程序修復部分碳環結構成為 GNS，使其導電性提升，並且因其大面積二維的平面結構，形成大面積連續的電子傳遞通道，相較於其他小尺寸載體，可減少觸媒團聚，形成相對較多的三相界面 [22]，提升觸媒的利用率，使得其更具有商業發展潛力。

(1)



圖八： j_{mass} 塔弗曲線圖： $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 。插圖：商用觸媒 Pt/C 。

將 j_{mass} 對電極電位作塔弗曲線，如圖八可找到兩段塔弗的斜率分別在低過電位的 -60 mVdec^{-1} 和高過電位的 -120 mVdec^{-1} ，其符合典型的 Pt、Pd 或其合金態之特徵斜率。一般認為分別在低過電位由氧氣以 Temkin 等溫吸附模式(觸媒表面高含量的氧化物與吸附氧中間產物)與在高過電位的 Langmuir 等溫吸附模式所引起 [23]。

4 結論

本研究中成功的以反應性微胞法製備出 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ ，並將其應用於燃料電池之陰極氧氣反應的電催化性能。由研究結果得知碳材的型態對 Pd_3Pt_1 奈米粒子尺寸無直接影響，且在合成程序中，GO 同時有去含氧基團的現象，形成 GNS 使石墨化

程度提高。

以旋轉環-盤電極系統量測 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNF}$ 和 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{SWCNT}$ 應用於在酸性電解質溶液中的氧氣還原反應之活性，其電子轉移數分別為 3.83、3.45、3.79 和 3.80，皆為近四電子的反應途徑，量測到的質量活性電流分別為 6.23×10^{-3} 、 4.33×10^{-3} 、 2.19×10^{-3} 、 $1.71 \times 10^{-3} \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ ，其中以 $\text{Pd}_3\text{Pt}_1/\text{GNS}$ 最佳，顯示以 GNS 作為碳材載體的觸媒，在 ORR 中更具有商業化發展的潛力。

誌謝

感謝行政院國家科學委員會提供研究經費

計畫代號：NSC-100-2221-E-151-044。

參考文獻

- [1] A. S. Aricò; S. Srinivasan; V. Antonucci, "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development." *Fuel Cells*, **1**, pp. 133-161, 2001.
- [2] C. Lamy; A. Lima; V. LeRhun; F. Delime; C. Coutanceau; J.-M. Léger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)." *J. Power Sources*, **105**, pp. 283-296, 2002.
- [3] A. Hitotsuyanagi; S. Kondo; M. Nakamura; N. Hoshi, "Structural effects on the oxygen reduction reaction on n(111)-(100) series of Pd." *J. Electroanal. Chem.*, **657**, pp. 123-127, 2011.
- [4] A. Kabbabi; F. Gloaguen; F. Andolfatto; R. Durand, "Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange membrane." *J. Electroanal. Chem.*, **373**, pp. 251-254, 1994.
- [5] J. X. Wang; H. Inada; L. J. Wu; Y. M. Zhu; Y. M. Choi; P. Liu; W. P. Zhou; R. R. Adzic, "Oxygen Reduction on Well-Defined Core-Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects." *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, pp. 17298-17302, 2009.
- [6] W. He; J. Y. Liu; Y. J. Qiao; Z. Q. Zou; X. G. Zhang; D. L. Akins; H. Yang, "Simple preparation of Pd-Pt nanoalloy catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction." *J. Power Sources*, **195**, pp. 1046-1050, 2010.
- [7] C.-W. Tsai; M.-H. Tu; C.-J. Chen; T.-F. Hung; R.-S. Liu; W.-R. Liu; M.-Y. Lo; Y.-M. Peng; L. Zhang; J. Zhang; D.-S. Shy; X.-K. Xing, "Nitrogen-doped

- graphene nanosheet-supported non-precious iron nitride nanoparticles as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction." *Rsc Advances*, **1**, pp. 1349-1357, 2011.
- [8] H. A. Gasteiger; N. M. Marković, "Just a Dream—or Future Reality?", *Science*, **324**, pp. 48-49, 2009.
- [9] P. J. Britto; K. S. V. Santhanam; A. Rubio; J. A. Alonso; P. M. Ajayan, "Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes." *Advanced Materials*, **11**, pp. 154-157, 1999.
- [10] J. Guo; G. Sun; Q. Wang; G. Wang; Z. Zhou; S. Tang; L. Jiang; B. Zhou; Q. Xin, "Carbon nanofibers supported Pt–Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells." *Carbon*, **44**, pp. 152-157, 2006.
- [11] Y. C. Liu; X. P. Qiu; Y. Q. Huang; W. T. Zhu, "Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts." *Carbon*, **40**, pp. 2375-2380, 2002.
- [12] E. Yoo; T. Okata; T. Akita; M. Kohyama; J. Nakamura; I. Honma, "Enhanced Electrocatalytic Activity of Pt Subnanoclusters on Graphene Nanosheet Surface." *Nano Letters*, **9**, pp. 2255-2259, 2009.
- [13] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. V. Dubonos; I. V. Grigorieva; A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films." *Science*, **306**, pp. 666-669, 2004.
- [14] C. Xu; X. Wang; J. W. Zhu, "Graphene-Metal Particle Nanocomposites." *J. Phys. Chem. C*, **112**, pp. 19841-19845, 2008.
- [15] C. L. Lee; H. P. Chiou; S. C. Wu; C. C. Wu, "Alloy ratio effect of Pd/Pt nanoparticles on carbon nanotubes for catalysing methanol-tolerant oxygen reduction." *Electrochim. Acta*, **56**, pp. 687-692, 2010.
- [16] W. S. Hummers; R. E. Offeman, "PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE." *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, pp. 1339-1339, 1958.
- [17] J. Guo; A. Hsu; D. Chu; R. Chen, "Improving Oxygen Reduction Reaction Activities on Carbon-Supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions." *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, pp. 4324-4330, 2010.
- [18] F. Tuinstra; J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite." *The Journal of Chemical Physics*, **53**, pp. 1126-1130, 1970.
- [19] T. Szabó; O. Berkesi; P. Forgó; K. Josepovits; Y. Sanakis; D. Petridis; I. Dékány, "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides." *Chemistry of Materials*, **18**, pp. 2740-2749, 2006.
- [20] S. Stankovich; D. A. Dikin; R. D. Piner; K. A. Kohlhaas; A. Kleinhammes; Y. Jia; Y. Wu; S. T. Nguyen; R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide." *Carbon*, **45**, pp. 1558-1565, 2007.
- [21] W. L. Xu; X. C. Zhou; C. P. Liu; W. Xing; T. H. Lu, "The real role of carbon in Pt/C catalysts for oxygen reduction reaction." *Electrochem. Commun.*, **9**, pp. 1002-1006, 2007.
- [22] Z. D. Wei; H. B. Ran; X. A. Liu; Y. Liu; C. X. Sun; S. H. Chan; P. K. Shen, "Numerical analysis of Pt utilization in PEMFC catalyst layer using random cluster model." *Electrochimica Acta*, **51**, pp. 3091-3096, 2006.
- [23] L. G. R. A. Santos; C. H. F. Oliveira; I. R. Moraes; E. A. Ticianelli, "Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **596**, pp. 141-148, 2006.