

$M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 纳米粒子电催化氧还原的对比研究

张忠林 员娟宁 孙彦平 刘世斌* 段东红 郝晓刚

(太原理工大学洁净化工研究所, 太原 030024)

摘要: 纳米 Pt 具有较高的氧还原催化活性, 但抗甲醇性不足, 对直接甲醇燃料电池的性能产生影响。本文采用胶体模板法制备 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 核壳型纳米粒子, 用 XRD 和 TEM 表征纳米粒子的微观形貌和结构, 动电位法和交流阻抗考察电催化活性和抗甲醇性。结果显示, $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的平均粒径约为 10 nm, 壳层厚度约为 2~3 nm, 3 种催化材料的氧还原活性均高于碳载纳米 Pt, 抗甲醇性也有明显提高, 其中 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的活性最高, 峰电流密度达到 $0.583\ 3\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 次之, $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 最低; $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 与 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的抗甲醇性相当, 略好于 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 。

关键词: $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$; 电催化; 氧还原; 活性; 抗甲醇性

中图分类号: O646; O614.81¹; O614.81²; O614.81³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2413-06

Performance of Oxygen Electrocatalytic Reduction on $M\text{-Pt}$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) Nanocatalyst

ZHANG Zhong-Lin YUAN Juan-Ning SUN Yan-Ping

LIU Shi-Bin* DUAN Dong-Hong HAO Xiao-Gang

(Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Pt-nanoparticles have high performance for oxygen reduction reaction, but lower methanol-resistance which influences the capability of DMFC. The $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) nanoparticles were prepared by redox-transmetalation method, and characterized by TEM, XPS and XRD. The catalytic activity and methanol-resistance of electro-catalysts were measured by potentiodynamic and AC impedance. The results show that the mean particle size of $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ were about 10 nm of diameter with 2~3 nm of shell thickness. The catalytic activity of $M_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ for ORR was markedly enhanced in comparison with Pt-nanoparticles supported on carbon-black, and the activities order of $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ is $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1} > \text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1} > \text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$. The peak current density of $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ reached $0.583\ 3\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_3\text{OH}$ solution. The methanol-resistance of $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ was similar with that of $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$, and better than that of $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$.

Key words: $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$; electro-catalytic; oxygen reduction; activity; methanol-resistance

0 引 言

核壳结构双金属纳米粒子既能够显示包覆层金属的特性, 还能显现出一定的金属核的理化性质, 拥有特殊的电子结构及表面性质, 已在电子、生物传感器、光学和催化等领域得到越来越广泛的研究和应用^[1-9]。在直接甲醇燃料电池中, 贵金属铂是

迄今最好的阴极氧还原催化材料, 但因资源缺乏、价格昂贵, 特别是抗甲醇性不足, 极大地限制了 Pt 为电极材料的商品化。以 Pt 为壳层的核壳结构纳米粒子, 可显著增大比表面积, 提高铂的利用率, 充分发挥 Pt 优良的催化性能和化学稳定性, 还能兼顾核芯元素对金属 Pt 的活性、选择性的促进作用。Zhang^[10]等通过欠电位沉积法制得单层 Pt 原子的 Pd

收稿日期: 2011-03-19。收修改稿日期: 2011-07-16。

国家自然科学基金(No.20676088); 高校博士点基金(No.200801120010); 太原市科技局(No.09122049)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sbliu@tyut.edu.cn

-Ni-Pt-Co 核壳纳米粒子,活性测试发现,以单位质量贵金属 Pt 计算的活性比目前商用 Pt/C 的活性有大幅度的提高,不过以整个金属活性物质量计算的活性并无明显提高。Shao 等^[11]采用化学镀法制备 $\text{Co}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}$ 纳米粒子,平均粒径约 10 nm,循环伏安结果显示没有 Co 的溶解峰,催化活性有一定提高。然而,目前相关研究还处于起步阶段,核芯元素及其电子结构、粒子尺寸等与催化活性、选择性间的基本关系尚不清楚,有待深入研究。

本文采用溶胶模板法合成了 $\text{M}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 催化剂,其中核芯元素 M 选择同周期不同价电子结构元素 Fe、Co、Ni,在相近 Pt 壳厚度下探讨价电子结构与催化性能的关联,为探讨核芯元素作用机理及寻找适宜的核芯元素提供依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶模板法合成 $\text{M}_{\text{core},x}\text{-Pt}_{\text{shell},y}$ 核壳型纳米粒子。以制备 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 为例,称取 0.1 mmol 的 NiCl_2 和 0.1094 g 的四辛基溴化铵溶于 10 mL 分析纯四氢呋喃(THF),置于超声均化器中直至金属盐完全溶解。在超声均化器中,将一定量的三乙基硼氢化锂($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四氢呋喃溶液)滴加于上述溶液中,室温下反应 30 min,反应体系中形成黑色的纳米 Ni 溶胶。取 0.1 mmol 无水 PtCl_2 溶于 10 mL 四氢呋喃,超声条件下缓慢滴加至纳米 Ni 溶胶中,反应 1 h 得到 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 纳米粒子悬浊液。在高速离心机中液固分离,后用四氢呋喃重新分散-离心分离 4~6 次,继而再用纯水分散-离心分离 4~6 次,80 °C 真空干燥 12 h,将干燥的样品置于管式炉 400 °C 氮气气氛中热处理 1 h,获得黑色 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 纳米粒子。其它催化剂样品的制备过程同上所述,其中 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 所用 Fe 前驱体为 FeCl_2 , $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 所用 Co 前驱体为 CoCl_2 。前驱体的用量依据金属元素的物质的量比称量。

1.2 测试工作电极的制备

实验装置采用三电极体系,其中旋转圆盘玻碳电极作为工作电极的基板。称取 2 mg $\text{M}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子、XC-72 炭黑(含碳质量分数为 60%)3 mg 与 5 mL 超纯水混合,超声匀化至油墨状。用移液管移取 6.0 μL 悬浮液涂于干净的圆盘电极表面,氮气气氛中 50 °C 烘干。移取浓度为 0.275 0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Nafion(质量分数为 5%)乳液 7.2 μL ,涂于催化剂薄层上,90

°C 烘干,得到电化学测试薄膜工作电极。

1.3 催化剂的物理表征

在 JEM-2010 型高分辨透射电镜(TEM)上测试样品的微观形貌,加速电压 200 kV。取少量样品分散于无水乙醇中,超声分散后捞样分散在铜网支持的碳膜上,待乙醇挥发后观测。在日本 Rigaku 公司 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上测试样品的晶相结构。 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,扫描速率 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^\circ\sim 85^\circ$,工作电压 40 kV,工作电流 100 mA。采用 VG Scientific ESCALab 250i-XL 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定催化剂表面的元素组成。激发源为 $\text{Al K}\alpha$ X 射线,功率约 300 W,扫描步长为 0.05 eV。

1.4 催化剂的电化学表征

催化剂活性及抗甲醇性分别采用线性动电位扫描、交流阻抗和循环伏安 3 种电化学方法表征。仪器为美国 PAR 公司产 VMP2 型多通道恒电位仪及美国 Pine 公司 AFMSRXE-536 型旋转圆盘电极。工作电极为旋转圆盘上的薄膜电极,转速控制为 $2000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,对电极为 Pt 网,参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (MSE),电解液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ ($x=0, 0.2, 0.5$ 和 1.0)。动电位实验的扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 0.6 V 到 -0.7 V(vs MSE),氧还原性能测试前通氧气 30 min,使电解液中溶解氧达到饱和,实验中继续通适量氧气保持溶解氧浓度。循环伏安实验的扫描速率 $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,测试前向电解液中通入高纯氮气 30 min,以除去其中的氧。交流阻抗电位取为氧还原起始电位 -0.2 V,频率扫描范围 10 Hz~100 kHz。所有实验均在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下进行,文中电极电位值均相对于 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参比电极。

2 结果与讨论

2.1 物理表征结果

2.1.1 $\text{M}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 的 TEM 表征

图 1 为 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 样品电镜照片。由图 1 可

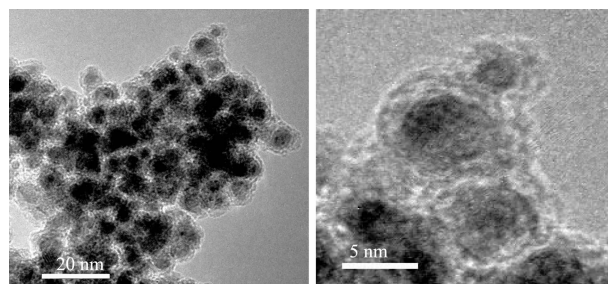


图 1 $\text{Ni}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 样品的电镜照片

Fig.1 TEM images of $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$

见,影像深度差别反映催化剂为包裹结构,合成的 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 纳米粒子基本接近球形,催化剂粒度具有较好的均一度,粒径约为 8~10 nm,壳层厚度约为 2 nm。 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 和 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 两个样品的 TEM 照片与 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 大致相同。

2.1.2 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 的 XRD 表征

图 2 为 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 、 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 、 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 样品的 XRD 图。由图可见,3 种催化剂的谱图中都没有出现金属 Co、Ni、Fe 的特征衍射峰;只出现了面心立方晶系 (*fcc*) 金属 Pt 的衍射峰,39.8°、46.5°、67.7°和 81.2°的 4 个衍射峰分别对应 Pt(111)、(200)、(220)和(311)晶面,其中,Pt(111)的衍射峰相对较高,金属粒子表面以 Pt(111)为主。 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 上 Pt(111)晶面的比例最大, $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 的次之。3 种催化剂的衍射峰位置与 Pt/C 位置一致,衍射峰的强度略有所减弱。与 Pt 的标准图谱 JCPDS 相比较, $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 上 Pt 各个晶面的衍射峰都有微小的正移以及明显的宽化现象。利用 Scherrer 公式和 Pt(220)晶面衍射峰的半峰宽可计算出 Pt 壳层厚度, $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 、 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 、 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 壳层厚度值分别为 2.67、1.92、2.34 nm,晶格参数分别为 0.392 3、0.392 4、0.392 4 nm,与 *fcc* 晶系 Pt 的标准晶格参数 0.392 4 相比较, $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 的晶格参数略小。晶格参数变化可能与核壳结构的“电子效应”有关。当 2 种金属形成核壳纳米结构后,Pt 壳层 *d* 电子进入过渡金属核的 *d* 轨道,而过渡金属核的 *s* 电子进入 Pt 的 *sp* 轨道,这种电子偏转提高了表面 Pt 的 *d* 轨道空缺率,增加了

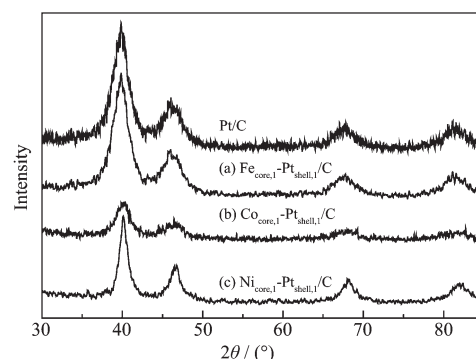


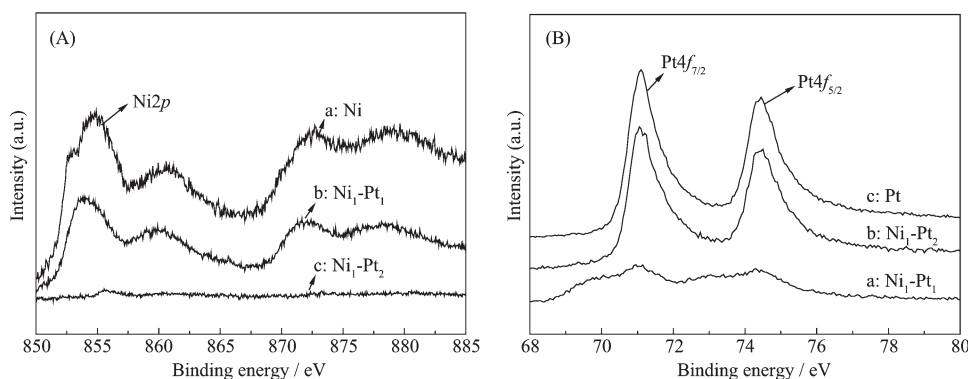
图 2 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$

Pt 原子的外层电子数,也使 Pt-Pt 原子间距变小,晶格收缩。不同核芯元素电子结构的差异,为 Pt 壳层表面带来了不同的电子和几何效应。

2.1.3 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 的 XPS 表征

以 Ni、 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}$ 、 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},2}$ 纳米粒子的 XPS 图谱为例,由图 3A 看到,a、b 样品的谱图上在 855 eV、860 eV、872 eV、878 eV 位置存在 4 个 Ni2*p* 的结合能峰,a 样品谱图的各个峰略高于 b 样品,b 样品各个峰的位置均有负移现象;c 样品谱图上仅在 856 eV 位置有一个微小的结合能峰。显然,随着 Pt 前驱体添加比例的增加,Pt 壳层阻挡了 X 射线到达 Ni 核表面,使 Ni2*p* 的结合能峰值降低且峰位负移。图 3B 中 71.1 eV 和 74.3 eV 位置分别为 Pt4*f*_{5/2} 和 Pt4*f*_{7/2} 结合能峰,峰值随着 Pt 前驱体比例的增加而增高,这也佐证了纳米粒子呈 Ni 核 Pt 壳的核壳结构。



(A) Ni2*p* 的 XPS 谱图; (B) Pt4*f* 元素的 XPS 谱图

图 3 Ni、Pt 和核壳 $\text{Ni}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的 XPS 谱图

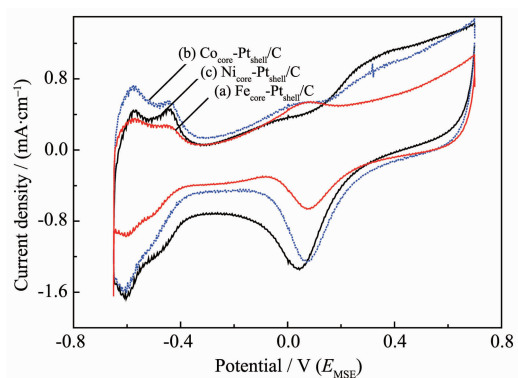
Fig.3 XPS spectra for Ni, Pt and $\text{Ni}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ Nano-particles

2.2 电化学性能测试结果

2.2.1 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 的循环伏安测试结果

图 4 为 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 、 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 、 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 电解液中的循环伏安曲线。

可以看到,3 种催化剂的循环伏安曲线与纯金属 Pt 的基本相似,在 -0.6 V~-0.4 V 电位范围内的氧化、

图 4 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 催化剂的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammogram of $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$

还原峰分别对应吸附氢的氧化峰和析氢峰。在大于 0 V 电位范围的氧化峰,相对而言, $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的起始氧化电位及氧化电流较低,而 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 与 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的起始氧化电位、氧化电流较高。起始氧化电位与核芯元素 Fe、Co、Ni 电负性递增趋势相同。核芯元素的电负性小, $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 表面氧化

电位较低。在 -0.1~0.3 V 电位范围存在一还原电流峰,对应于金属粒子表面氧化物的还原,其中, $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的峰电流密度最大, $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的略低,而 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 具有较低的起始还原电位和较小的电流密度。估算可知,氧化电流密度主要与金属粒子比表面相关,比表面积越大吸附电流越大,但表面的负电性也有减弱 Pt 氧化物还原反应活性的作用。特别需要说明的是,在图中并未观察到 Fe、Co、Ni 粒子的溶解氧化峰,说明本实验制备的纳米粒子表面为 Pt,并且对内部核芯元素较好的包裹,纳米粒子为核壳型结构。

根据氢的脱附峰面积积分计算,得出氢脱附电量 Q_d ,并依据玻碳电极表面金属担载量 $19 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,可计算出催化剂的电化学比表面积和粒径,结果列于表 1。电化学测试的粒径与 TEM 测试的结果基本相近。

表 1 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 催化剂的电化学表征结果Table 1 Data of Electrochemical characterizations for $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$

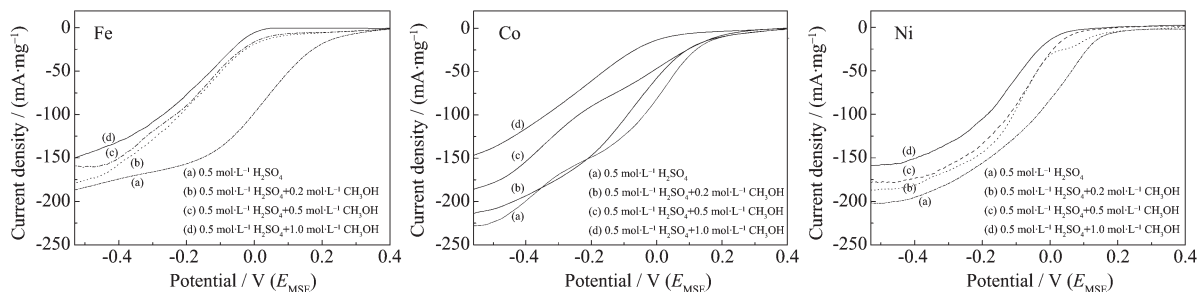
Catalysts	$Q_d / (\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	Electrochemical surface area $A_{\text{ec}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Size / nm
$\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$	1.34×10^{-3}	31.0	11.3
$\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$	1.64×10^{-3}	41.5	7.84
$\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$	1.58×10^{-3}	40.1	8.69

2.2.2 核芯元素对 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 氧还原催化活性的影响

图 5 是不同甲醇浓度的氧饱和电解液中动电位测试结果。由无甲醇电解液的实验结果可知,核芯元素对催化剂的活性有较明显的影响。 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 、 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 和 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的氧还原起始电位分别为 0.37、0.28、0.14 V,氧还原的最大电流密度(电极电位>0.6 V 的范围)分别为 188.4、228.1、202.3 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。按单位金属粒子表面积计算反应电流密度,三者电流密度值分别为 0.5833、

0.5496、0.5045 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,以 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的最高, $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 次之, $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的最低。考虑起始氧化电位值和最大电流密度,以 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的活性相对最高。

图 6 为 3 种催化剂在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的交流阻抗图。可以看出,3 种催化剂的阻抗圆弧半径大小不同,半径从小到大顺序依次为: $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C} < \text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C} < \text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 。用 Zsimp Win 软件对催化剂的阻抗数据进行模拟,得出如图 7 所示等效电路,其中 C_d 表示电容, R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示

图 5 不同甲醇浓度 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸中催化剂的动电位曲线Fig.5 Potentiodynamic curves of catalysts in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with varied concentration of methanol

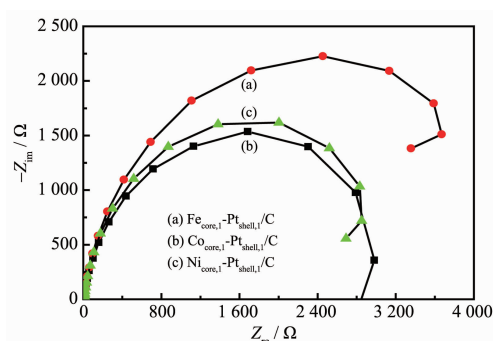
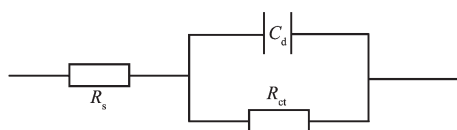
图 6 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中的交流阻抗谱图Fig.6 Impedance spectrums of various catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 图 7 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 上氧还原反应阻抗等效电路Fig.7 Equivalent circuit of ORR on $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$

表 2 催化剂抗甲醇性能测试结果

Table 2 Results of the methanol-resistance tests

Catalysts	Methanol concentration / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			
	0.0	0.2	0.5	1.0
	Current density / ($\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1}$)			
$\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$	188.4/100%	178.5/94.7%	159.9/84.9%	150.21/79.8%
$\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$	228.1/100%	214.2/93.9%	188.5/82.6%	146.9/64.4%
$\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$	202.3/100%	186.9/92.4%	178.1/88.0%	158.6/78.4%

一般,核芯元素给纳米金属带来两方面影响,即:电子效应和几何效应。对于 $M\text{-Pt}$ 核壳结构纳米粒子,“电子效应”是指 Pt 壳层与核芯间的电子偏转现象,“几何效应”是指壳层与核芯间相互作用引起的 Pt-Pt 键距改变的现象。 Pt 及 $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 价电子结构分别为 $5d^9 6s^1, 3d^6 4s^2, 3d^7 4s^2$ 和 $3d^8 4s^2$, 分析可知, $3d$ 轨道较空且电负性较低的 $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 纳米粒子包覆 Pt 壳层以后,会有部分 $4s$ 电子向金属 Pt 的 $6sp$ 轨道偏转,而 Pt 的 d 电子向核芯金属原子的 d 轨道偏转,最终结果是 $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 核芯略显正电性,壳层略显负电性, Pt 表面原子的 d 电子轨道空缺率增大、 Pt-Pt 键距缩短。这些变化必然会改变氧分子和甲醇分子及其反应中间体的吸附能,从而使氧还原活性和抗甲醇性改变^[12-16]。由 XRD 图计算结果可知,3 种纳米 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 的 Pt-Pt 晶格参数变化很小且变化趋势一致,微小的收缩与晶格参数、氧分子的键距相差很大,这样的“几何效应”对催化剂活性的影响应该较弱。相对而言,因“电子效应”使 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 表面上 d 轨道空缺率提高,表面上悬空的和有

反应电阻。三者的反应电阻分别为 $2857 \Omega, 3069 \Omega, 3628 \Omega$ 。由于一定质量活性物的总反应电阻与其活性表面积成反比(每个面积单元的电阻以并联方式连接),考虑各催化剂的比表面积,则 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}, \text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}, \text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 单位面积的反应电阻之比为 $1.00:1.05:1.09$, $\text{Fe}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 单位面积的反应电阻最小,催化活性最高, $\text{Co}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 次之,该结果与动电位测试结果相一致。

2.2.3 核芯元素对 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 抗甲醇性的影响

从图 5 及表 2 可以看到,随着甲醇浓度增大,不同催化剂的氧还原起始电位和峰电流密度均有所降低。但受甲醇浓度影响的程度不同,表现出了抗甲醇能力不同, $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 和 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 抗甲醇性相当,略高于 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$,但它们三者的抗甲醇性都明显高于 Pt/C ^[12]。如表 2 所示。

孤电子的 d 轨道增多,能够与氧配位成键的 Pt 原子的比例增多,对氧的吸附能力相应增加,此外,表面一定的负电性亦有利于氧分子的亲电子吸附。 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的“电子效应”相对较强,因而氧还原活性较高。甲醇在 Pt 表面的吸附主要以 $\text{Pt} \cdots \text{H-C}$ 形成配位键, Pt 壳层表面上 d 轨道空缺率提高,一定程度上利于甲醇吸附,但表面的负电性不利于 $\text{Pt} \cdots \text{H-C}$ 的脱氢。也就是说, $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 抗甲醇性的提高主要源于表面增加的负电性。 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 具有较高的表面负电性,而且相对较大地增加了表面 d 轨道空缺率,与 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 相比, Ni 核芯能为 Pt 表面增加略小的负电性,增加相对较小的 d 轨道空缺率, $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 与 $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 两者的抗甲醇性相当,它们都比 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的略高。但因 3 种催化剂表面负电性高于 Pt/C ,其抗甲醇性也相对有明显的提高。

3 结 论

核芯元素对 $M_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的氧还原

活性及抗甲醇性有较为明显的影响。壳层厚度相近的情况下, $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的氧还原活性最大, $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 次之, $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的最小; 甲醇存在对氧还原活性都有一定的抑制作用, 但影响程度比负载纳米 Pt 的弱, $\text{Fe}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 与 $\text{Ni}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 的抗甲醇性相当, 略高于 $\text{Co}_{\text{core},1}\text{-Pt}_{\text{shell},1}/\text{C}$ 。核芯金属体对 $\text{M}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}/\text{C}$ 氧还原活性、抗甲醇性的影响主要归因于“电子效应”。

参考文献:

- [1] Chen W, Takezako T, Yamamoto K. *Colloids and Surfaces A*, **2000**, **169**:107-116
- [2] Henglein A. *J. Chem. Phys. B*, **2000**, **104**(10):2201-2203
- [3] Lu L H, Wang H S. *J. Mater Chem.*, **2002**, **12**(2):156-158
- [4] Sronova L, Lednický F, Gemperle A. *Langmuir*, **2000**, **16**(25): 9928-9932
- [5] SUN Yan-Hong(孙彦红), ZHANG Min(张敏), YANG Jian-Jun(杨建军). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **25**(11):1965-1970
- [6] Gao H L, Liao S J, Zeng J H, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56**:2024-2030
- [7] Kaplan D, Alona M, Bursteinb L, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:1078-1083
- [8] Li X W, Liu J Y, He W, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, **344**:132-136
- [9] Wang G X, Wu H M, Wexler D, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **503**:L1-L4
- [10] Zhang J, Lima F H B, Shao M H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(48):22701-22704
- [11] Shao M H, Sasaki K, Zhang L H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**(12):2848-2853
- [12] LIU Shi-Bin(刘世斌), YUAN Juan-Ning(员娟宁), ZHANG Zhong-Lin(张忠林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(7):1171-1176
- [13] Shimizu K, Cheng I F, Chien M W. *Electrochem. Commun.*, **2009**(11):691-694
- [14] PENG Hong-Jian(彭红建), XIE You-Qing(谢佑卿), NIE Yue-Zhuang(聂跃庄). *J. Cent. South Univ.: Science and Technology(Zhongnan Daxue Xuebao)*, **2007**, **28**(1):98-101
- [15] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, et al. *Nature Mater.*, **2007**, **6**:241-247
- [16] Shimizu K, Cheng I F, Wai C M. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**:691-694