

凹形树突状 PtCu 纳米催化剂的合成及对甲醇的电催化

梅素娟¹ 吴俊杰¹ 陆双龙¹ 曹雪琴¹ 顾宏伟^{*1} 唐明华²

(¹ 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

(² 苏州大学分析测试中心, 苏州 215123)

摘要: 以邻苯二胺为表面活性剂, 通过水热釜法一步制备凹形树突状 PtCu 双金属纳米催化剂(PtCu NCDs)。PtCu NCDs 在电催化甲醇氧化(MOR)的应用中表现出非常高的活性和很强的抗有毒中间体作用。PtCu NCDs 对于甲醇氧化的质量活性为(0.53 A·mg⁻¹ Pt)是商业 Pt/C(0.26 A·mg⁻¹ Pt)的 2.04 倍。从比活性的 CV 曲线图对比发现 PtCu NCDs(1.07 mA·cm⁻²)是商业 Pt/C(0.55 mA·cm⁻²)的 1.95 倍。而且, PtCu NCDs(2.76)比商业 Pt/C 催化剂(1.02)表现出更高的 I_f/I_b 比值。这些优异的电催化活性可能归功于 PtCu NCDs 特殊的凹形树突状形貌。

关键词: PtCu 纳米催化剂; 凹形树突状; 甲醇; 电催化氧化

中图分类号: O614.121; O614.82+6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)12-2298-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.317

Facile Synthesis of Concave Dendritic PtCu Nanoparticles with Enhanced Methanol Electro-oxidation Activities

MEI Su-Juan¹ WU Jun-Jie¹ LU Shuang-Long¹ CAO Xue-Qin¹ GU Hong-Wei^{*1} TANG Ming-Hua²

(¹Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science & Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

(²Analysis and Testing Center, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Concave dendritic PtCu bimetallic nanocatalysts (PtCu NCDs) was prepared by one-step method in a Teflon-lined stainless steel autoclave with *o*-phenylenediamine as surface active agent. In the reaction system, *o*-phenylenediamine plays an important role in initiating, promoting and guiding replacement reaction. The PtCu NCDs exhibited exceptionally high activity and strong poisoning resistance in methanol oxidation reaction (MOR). The mass activity of PtCu NCDs (0.53 A·mg⁻¹ Pt) was 2.04 times higher than that of the commercial Pt/C catalysts (0.26 A·mg⁻¹ Pt) in MOR. The specific activity of PtCu NCDs (1.07 mA·cm⁻²) was 1.95 times higher than that of the commercial Pt/C catalysts (0.55 mA·cm⁻²). Moreover, PtCu NCDs (2.76) showed a higher ratio of I_f/I_b than the commercial Pt/C catalysts (1.02). The enhanced catalytic activity could be owed to the unique concave dendritic morphology of the bimetallic nanoparticles.

Key words: PtCu nanocatalysts; concave dendritic; methanol; electrocatalytic oxidation

Pt 纳米材料是电催化氧化有机小分子燃料电池最有效的电催化剂, 包括直接甲醇燃料电池(DMFCs)。Pt 纳米催化剂的电催化活性很大部分决定于它们的表面活性、粒子的形貌和尺寸以及它们

的化学组成^[1-2]。而且, 纳米材料的形态或形状决定于它们的晶面的选择(或表面结构), 电子结构, 表面结合配体以及纳米粒子组装, 这将直接影响到纳米材料的性能^[3-8]。Sun 课题组曾报道, 具有高指数晶面

收稿日期: 2015-05-19。收修改稿日期: 2015-10-03。

国家自然科学基金(No.21373006)和江苏高校优势学科建设工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hongwei@suda.edu.cn

的 Pt 纳米晶体对乙醇和甲酸的电催化氧化表现出很高的催化活性^[9]。最近报道,Xia 用两步法合成树突状 Pd-Pt 纳米材料^[3]。这种特殊三维结构的 Pt 基树突状纳米材料在氧化还原反应中,比商业 Pt/C 催化剂具有更好的催化活性和稳定性。

根据 Pt 材料在电催化甲醇氧化反应中的良好性能,使它成为一种非常理想的直接甲醇燃料电池的电极材料^[1,10-13]。这项技术商业化的主要限制之一是,在室温或适当的温度下,纯 Pt 材料易被反应过程中生成的中间有毒物种(CO)毒化^[14-16],所以降低 Pt 纳米材料的毒化率是目前迫切需要解决的问题。提高催化剂抗毒性的一种方法是制备具有高指数晶面的纳米 Pt 材料^[17],另一种方法是通过加入第二金属制成双金属的 Pt 合金催化剂^[18-23]。此外,由于 Pt 的成本太高而且储量有限,所以近年来研究的重点方向是通过研究具有高活性的 Pt 基纳米合金催化剂来降低 Pt 的使用量^[24-26]。经研究发现,Pt 通过与过渡金属的结合形成合金是增强 Pt 基催化剂活性的一种非常成功的方法^[18,27]。近年来,一系列的纳米合金催化剂,包括 Pt-Ni^[18]、Pt-Co^[19]、Pt-Cu^[20]、Pt-Sn^[21]和 Pt-Zn^[22],作为低成本直接甲醇燃料电池的阳极电极材料被报道。最近,Lou 课题组通过简单的溶剂热法制备出在电催化甲醇氧化反应中具有较高催化活性的立方形的 PtCu₃ 纳米笼^[23]。目前,大多数溶剂热法合成多孔状金属纳米材料都是两步法:首先形成固体纳米粒子,然后通过 Kirkendall 效应或者电迁移、生锈、刻蚀和腐蚀去合金方法得到空隙空间^[23,28-34]。

由于 Pt-Cu 双金属纳米材料的高稳定性和强抗催化剂中毒性,以及自然界中丰富的铜资源,使得 Pt-Cu 双金属纳米材料成为甲醇燃料电池的电极材料最佳选择之一。不同形貌的 Pt-Cu 双金属纳米材料最近被大量的报道,如纳米立方体^[15,35]、纳米球^[36]、纳米笼^[23]等。凹形树突状材料具有较大的比表面积和三维活性面等优势,也已大量研究^[38]。因为高指数晶面上存在的高密度原子阶、边缘和节点,所以凹形 Pt-Cu 纳米材料在甲醇的电催化氧化反应中表现出非常好的催化活性^[15]。研究发现通过电化学或者化学方法,Cu 可以从合金的表层被移除,形成一种表面 Pt 密度较高的核壳结构。在甲醇的电催化氧化反应中,这种核壳结构的 PtCu 比纯 Pt 纳米粒子的催化活性高,抗催化剂中毒性强^[23]。

在本文中,我们通过一锅法合成凹形树突状

PtCu 纳米催化剂;在邻苯二胺为表面活性剂,油胺为溶剂,乙酰丙酮铂(Pt(acac)₃)、乙酰丙酮铜(Cu(acac)₃)为前驱体的条件下,在 160 °C 下水热釜中反应 4 h。然后,我们将 PtCu NCDs 应用于甲醇的电催化氧化反应中,结果表明其具有很好的催化活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Pt(acac)₃,Cu(acac)₃ 和 Nafion 溶液(质量分数为 5%)为 Alfa Aesar 公司的产品。20%的商业 Pt/C 催化剂在上海河森电气有限公司购买,其他试剂均购买于国药集团化学试剂有限公司,三次蒸馏水是自制的。

透射电镜(TEM)用 TecnaiG220 和 Tecani G2 F20(美国 FEI 公司)测试,加速电压为 200 kV。X 射线衍射(XRD)图在 X'Pert-Pro MPD-射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)上检测,Cu K α , $\lambda=0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,电流 40 mA。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试:美国 VARIAN 公司的 Vista MPX 仪器。X 射线光电子能谱(XPS):Escalab 250iXL,Al K α 。电化学测试用 CHI600 电化学分析仪器(美国 CHI 仪器公司)和常规的三电极体系进行。

1.2 PtCu NCDs 的制备

9.87 mg Pt(acac)₃,13 mg Cu(acac)₃,6 mg 邻苯二胺和 10 mL 油胺,在常温下搅拌 30 min,使它们很好的溶解在油胺中。然后,将得到的均相混合溶液转移至 20 mL 的水热釜中,在 160 °C 的条件下反应 4 h。最后,用正己烷分散,乙醇沉淀离心洗涤 2~3 次。真空干燥备用。

先取 5 mg 上述制备的纳米催化剂,加入 1 mL 异丙醇超声使纳米催化剂均匀分散,再加入 25 μL Nafion 溶液(5%,w/w)和 4 mL 三次水,超声混合均匀,即可得到电催化剂油墨溶液。

1.3 工作电极的准备

依次用 1.0、0.3 和 0.05 μm 的氧化铝粉末在 1 200 目的金相砂纸(灰色)、尼龙抛光布(白色)、Microcloth 抛光绒布(褐色)上把玻碳电极($\Phi=3\ \text{mm}$)研磨抛光,用大量自来水冲洗,再分别用无水乙醇和超纯水超声洗涤 3 次,每次超声清洗时间不宜过长(大约在 1 min),最后用超纯水冲洗干净,用 N₂ 吹干。将电极插入到 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中,在 -0.2 ~1.4 V 电位之间,以 50 mV·s⁻¹ 的扫描速度进行

循环伏安扫描 25 min, 将电极表面进一步清洗, 如果没有任何氧化还原峰出现, 即可表明玻碳电极表面处理干净。再将已清洗干净的电极用超纯水冲洗干净后, 用 N_2 氛围下吹干备用。接着, 取 5 μL 上述所制备的电催化剂油墨溶液, 滴加到玻碳电极上, 并置于空气中自然干燥 4 h, 即得到电化学测量所需要的工作电极, 为电化学实验做好准备。

1.4 电化学测试

所有电化学测试中所用的电解质溶液在进行电化学测量前均需要进行除氧准备, 即通入 30 min 的 N_2 。

在三电极体系中用循环伏安法测量催化剂的电化学活性比表面积(ECSAs), 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂片为辅助电极, 玻碳载催化剂电极为工作电极, 电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 水溶液。为了除去催化剂表面残余污染物, 首先将载有催化剂的工作电极置于 N_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 水溶液中, 扫描范围为 $-0.2 \sim 1.1 \text{ V}$ 下循环扫描数次直到得到稳定的循环伏安(CV)曲线图为止, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ 。然后, 在该体系下, 扫描范围为 $-0.25 \sim 1.0 \text{ V}$ 时记录扫描 CV 曲线图, 根据 H 在催化剂上的电化学吸附曲线来计算催化剂的电化学活性比表面积。

在三电极体系中用循环伏安法、线性扫描法和计时电流法研究催化剂对甲醇的电催化氧化性能。电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2SO_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} CH_3OH$ 。循环伏安扫描范围为 $0.0 \sim 1.0 \text{ V}$; 线性扫描法主要是为了比较催化剂对甲醇电催化氧化的起始氧化电位, 扫描范围为 $0.0 \sim 0.6 \text{ V}$; 计时电流法是在恒电位极化到 0.5 V 时测量甲醇电催化氧化电流随时间变化的曲线, 保持 15 min 记录。以上所有测试条件均在室温条件, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ 的条件下进行的。

2 结果与讨论

2.1 PtCu NCDs 的物理表征

我们采用 XRD 技术研究已经制备出的 PtCu NCDs 和用相同方法制备出的 Pt 纳米材料的晶体结构。如图 1 所示, 纯 Pt 纳米材料的 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)和 Pt(311)的晶面衍射峰被检测出来, 表明纯 Pt 纳米材料是一种面心立方结构的晶体材料。根据 PtCu NCDs 的 XRD 图中的特征峰的位置判断, 没有明显的 Pt、Cu 的特征峰出现, 并且相对于 Pt 的特征峰位置正移, 与 Cu 的特征峰相比又

发生负移, 更加接近于 PtCu 合金的特征峰位置, 从而证明 PtCu NCDs 是一种合金材料。

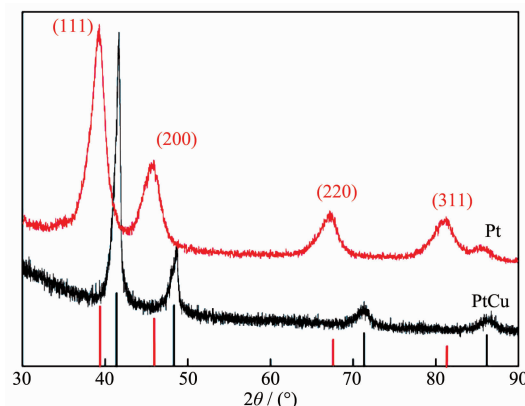


图 1 PtCu NCDs 与用同样方法合成的 Pt 纳米材料的 XRD 对比图

Fig.1 XRD patterns of PtCu NCDs and Pt nanoparticles synthesized by the same method

图 2 对应于 PtCu NCDs 的 EDX 谱图。EDX 谱图的分析结果表明, PtCu NCDs 是由 Pt、Cu 两种元素组成的, 且 Pt 与 Cu 的原子数量比为 1:2.5。这与投料时加入的 Pt、Cu 前驱体的比例接近, 表明加入的 Pt 和 Cu 几乎被完全还原出来。通过电感耦合等离子体测试制备的 PtCu NCDs 中 Pt 和 Cu 的实际含量, 测试结果显示 Pt 约为 30.2%, Cu 约为 69.8%, Pt 与 Cu 的原子比为 1:2.3, 与 EDX 测试结果基本一致。

图 S1 为 PtCu NCDs 的 X 射线光电子能谱。图 S1A 中在 74.1 和 71.0 eV 的峰分别对应于 Pt 元素的 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 结合能^[39]。图 S1B 中 Cu $2p_{3/2}$ 的结合能为 932.0 eV, 相较于 $Cu^0(Cu 2p_{3/2}, 932.7 \text{ eV})$ 发生了负

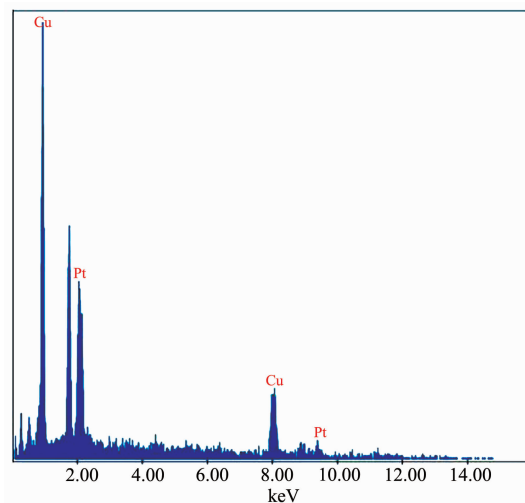


图 2 PtCu NCDs 的 EDX 谱图

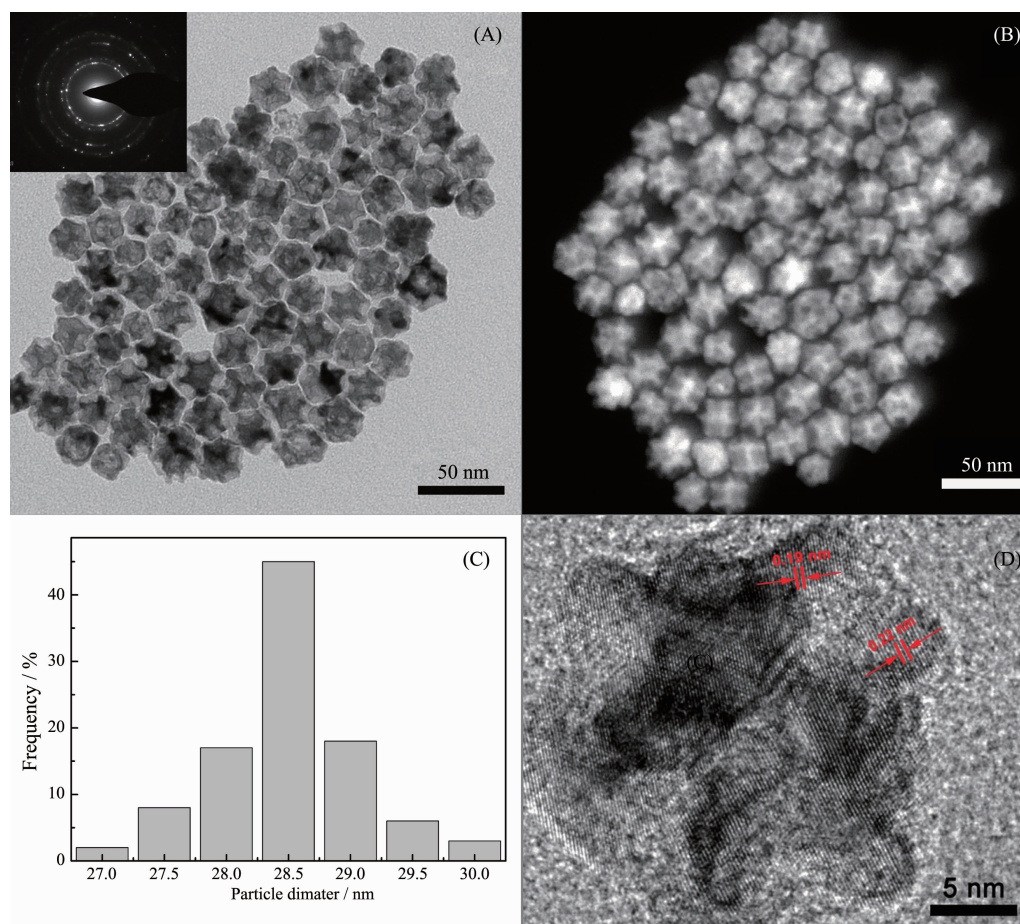
Fig.2 EDX Spectrum of PtCu NCDs

移,表明发生了原子间距的增大,从而证明 PtCu NCDs 是以合金形式存在的^[40],与 XRD 的表征结果一致。此外,在 933.6 eV 处的峰和 943.4 eV 处出现的卫星信号峰说明有 Cu^{2+} 的存在,因为 Cu 在潮湿空气中可被氧化^[41]。

图 3A 为 PtCu NCDs 的 TEM 图,图 3B 为 PtCu NCDs 的 STEM 图。从图 3A 和 B 中可以看出 PtCu NCDs 具有三维结构的凹形树突状材料,且有生成笼状结构的趋势。图 3C 为经过统计多个 PtCu 粒子后获得的粒径分布图。图中显示约有 80% 的 PtCu 粒子粒径分布在 28~29 nm 范围内,平均粒径为 28.5 nm,表明通过水热釜法成功合成粒径分布较窄的 PtCu NCDs。图 3D 为 PtCu NCDs 的高倍电镜图(HRTEM),显示出清楚地晶格条纹,晶面间距约为 0.22 和 0.19 nm,这与面心立方结构的 PtCu 合金材料的(111)和(200)晶面间距一致。图 3A 中的插图为选择区域的电子衍射图,表明 PtCu NCDs 具有很高的结晶度。此

外,图中可以清楚地看出 PtCu NCDs 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,与 XRD 的测量结果完全一致,更加证明了 PtCu NCDs 的面心立方结构。

邻苯二胺在此反应中起着至关重要的作用。当反应体系中不加入邻苯二胺时,得到图 S2A 中形貌不规则、尺寸不均一的 PtCu 材料;当邻苯二胺的加入量为 6 mg 时,如图 S2B 所示,得到形貌规则、尺寸均一的凹形树突状材料。因此,我们推测邻苯二胺在油胺中作为共还原剂,可能会影响 Pt 和 Cu 的还原速率。尽管 $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}$ (0.34 V)的标准还原电势小于 $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}$ (1.18 V)的标准还原电势, Cu^{2+} 先被还原成 Cu 纳米晶体,然后 Pt^{2+} 再与 Cu 纳米晶体进行电流置换反应得到凹形树突状的 PtCu 纳米材料^[23,42]。然而,随着邻苯二胺的加入量增加到 12 mg,纳米粒子的尺寸变得不均一,并且容易聚集(图 S2C)。所以,我们推测邻苯二胺在体系中是作为结构导向剂和稳定剂存在的,适当的投入量能促进凹形树突状



Insert in A is selected-area electron diffraction pattern

图 3 PtCu NCDs 的 TEM 图 (A)、STEM 图 (B)、粒径分布图 (C)和 HRTEM 图 (D)

Fig.3 TEM (A), STEM (B), Particle size distribution (C) and High-resolution (HR) TEM (D) images of PtCu NCDs

PtCu 纳米材料的形成^[43]。

2.2 PtCu NCDs 对甲醇氧化的电化学性能

这种 Cu 元素含量较多的 PtCu 纳米材料作为电催化剂引起了广泛的兴趣。研究表明, Cu 的选择性电化学溶解是活性电催化剂形成的关键步骤^[23,36]。如图 4A 所示, 在第二圈的循环伏安曲线中没有明显的 H 吸附和 H 脱附峰 ($-0.25 \sim 0.1$ V vs SCE), 这可能是由于 PtCu NCDs 表面含有较多的 Cu 导致的。在第 50 圈的循环伏安曲线时, Cu 溶解的电流密度减小, 与此同时 H 的吸附和 H 的脱附峰逐渐出现。在 50 圈之后, Cu 的溶解信号峰完全消失, 得到一个稳定的与 Pt 类似的 CV 曲线。这种去合金过程可能导致催化剂的表面重排, 得到表面含 Pt 较多的结构, 达到优化催化剂某些性能的目的, 如增大表面积等。图 4B 为 PtCuNCDs 和商业 Pt/C

C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线图。从图 4B 中可看出 PtCu NCDs 和商业 Pt/C 催化剂的氧化还原电势分别为 0.54 和 0.49 V。PtCu NCDs 的 OH_{ad} 吸附脱附峰比商业 Pt/C 催化剂的 OH_{ad} 吸附脱附峰正移了 50 mV, 表明 OH_{ad} 在 PtCu NCDs 表面的吸附能比商业 Pt/C 小, 从而加速和氧气的氧化反应的进程^[37]。电化学活性比表面积 (ECSA) 是衡量催化剂性能的重要参数之一, 可以通过去除双电层后的 H 吸附或 H 脱附峰的积分面积计算。氧化一个单层 H 所需要的电量为 $0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。根据图 4B 中的 H 吸附面积计算可得, PtCu NCDs 的 ECSAs 为 $49.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比商业 Pt/C 的 ECSAs ($48.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 高。

PtCu NCDs 对甲醇的电催化氧化循环伏安 (CV) 测试图如图 5 所示。电解质为 N_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot$

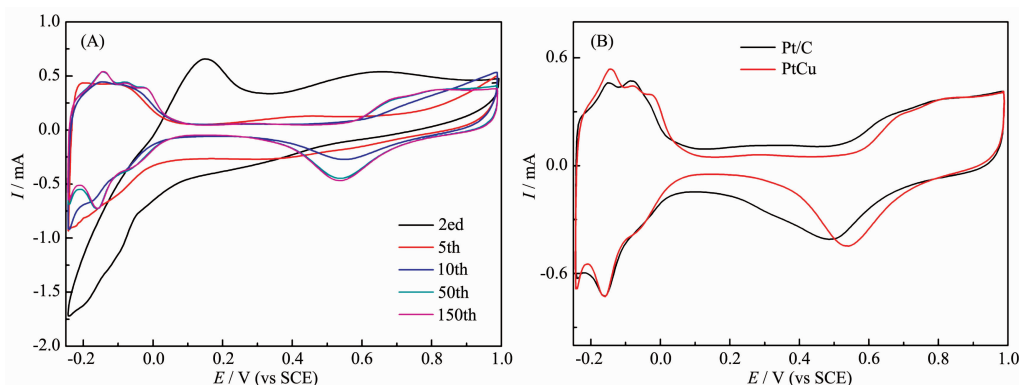


图 4 (A) PtCu NCDs 在扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线图; (B) PtCu NCDs 和商业 Pt/C 催化剂在 N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线图, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.4 (A) Cyclic voltammetric (CV) profiles of PtCu NCDs at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) CV profiles of PtCu NCDs and commercial Pt/C catalysts in a N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution ($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

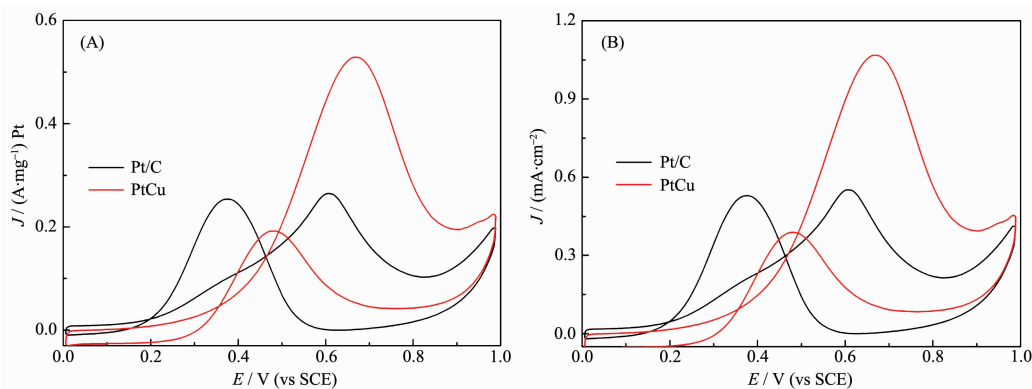


图 5 (A) PtCu NCDs 和商业 Pt/C 电催化剂在 N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 的质量活性; (B) PtCu NCDs 和商业 Pt/C 电催化剂在 N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 的比活性, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.5 (A) Mass activities of methanol oxidation recorded in N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) Specific activities of methanol oxidation recorded in N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 水溶液体系, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 室温下进行。我们用商业 Pt/C 作为对比催化剂。图 5A 和 B 分别对应于甲醇氧化的质量活性和比活性。从图 5A 中 CV 曲线可以看出, PtCu NCDs 对于甲醇氧化的质量活性为 $0.53 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 是商业 Pt/C 催化剂 ($0.26 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$) 的 2.04 倍。从比活性的 CV 曲线图(图 5B)对比发现 PtCu NCDs ($1.07 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 是商业 Pt/C 催化剂 ($0.55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 1.95 倍。而且, PtCu NCDs (2.76) 比商业 Pt/C 催化剂 (1.02) 表现出更高的 I_f/I_b 比值, 其中 I_f 是正扫方向的电流密度, I_b 是负扫方向的电流密度。由此说明, 相较于商业 Pt/C 催化剂而言, 在正向扫描时 PtCu NCDs 能够更有效的实现对甲醇的电催化氧化反应, 而且在负向扫描时产生较少的中间有毒物种(如 CO 等), 从而降低了催化剂的毒化效应。由此说明 PtCu NCDs 具有很好的甲醇电催化活性和抗中毒性。

计时电流法($i-t$)是检测电化学催化剂稳定性和抗毒性的重要手段。电解质为 N_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 水溶液体系, 室温下进行实验。图 6 是将 PtCu NCDs 和商业 Pt/C 催化剂在电势为 0.6 V 时持续极化 15 min 记录得到的 $i-t$ 曲线图。如果甲醇氧化的速度大于中间产物(如 CO)的去除反应速度, 中间物种将会在催化剂的表面不断积累, 导致甲醇的氧化电流降低。根据图 6 中数据分析可得, PtCu NCDs 和商业 Pt/C 相比, PtCu NCDs 对甲醇的电催化氧化的衰减速度更加缓慢。

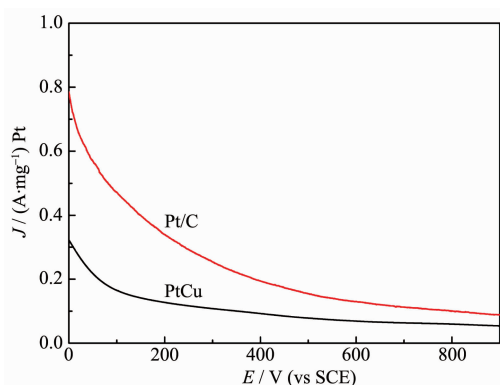


图 6 PtCu NCDs 和商业 Pt/C 电极在 N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的计时电流曲线, 应用电位为 0.6 V

Fig.6 Chronoamperometric curves (at 0.6 V) of methanol oxidation on PtCu NCDs and commercial Pt/C catalysts in N_2 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution

在连续氧化 900 s 后, PtCu NCDs 对甲醇电催化氧化的峰电流密度为 $0.089 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$, 商业 Pt/C 催化剂对甲醇电催化氧化的峰电流密度为 $0.054 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 。在整个甲醇氧化过程中, 甲醇在 PtCu NCDs 上的峰电流密度始终维持在较高的位置上, 这表明 PtCu NCDs 具有良好的稳定性和抗毒性能力。综上所述, 与商业 Pt/C 催化剂相比, PtCu NCDs 在甲醇电催化氧化反应中具有更高的活性, 其原因可能为以下几点: (1) 与商业的 Pt/C 催化剂的 TEM (图 S3) 相比, PtCu NCDs 具有较大表面积的凹形树突状材料更容易接近目标分子(如甲醇); (2) 在各维度中相互连接的纳米结构提供了良好的电子导电性, 从而导致电极表面的反应动力学加快; (3) PtCu 合金的形成成为 Pt 原子在纳米晶体表面提供合适的结构排列, 如为甲醇氧化提供活性更高的晶面或合适的 Pt-Pt 原子间距^[44-45]。因此 PtCu NCDs 的优异的电化学性能可能是由于其特殊凹形树突状的形貌和 PtCu 合金的形成。

3 结 论

本文采用水热釜法在有机溶液体系中一步合成 PtCu NCDs。与商业 Pt/C 相比, PtCu NCDs 在甲醇的电催化氧化反应中表现出很好的催化性能。PtCu NCDs 在甲醇氧化反应中的优异性能特别是很强的抗 CO 中毒能力, 可能归功于其独特的凹形结构和 Pt、Cu 组分的协同作用。这种特殊结构的 PtCu NCDs 是一种非常理想的 MOR 阳极材料。根据本文的实验结果推断出可以通过调控催化剂的结构和组成部分来优化催化剂的性能。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Chen J, Lim B, Lee E P, et al. *Nano Today*, **2009**, *4*(1):81-95
- [2] Peng Z, Yang H. *Nano Today*, **2009**, *4*(2):143-164
- [3] Lim B, Jiang M, Camargo P H C, et al. *Science*, **2009**, *324*(5932):1302-1305
- [4] Larsson E M, Alegret J, Kl M, et al. *Nano Lett.*, **2007**, *7*(5):1256-1263
- [5] Alivisatos P. *Nat. Biotechnol.*, **2004**, *22*(1):47-52
- [6] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(6):2115-2120
- [7] Mulvihill M J, Ling X Y, Henzie J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2009,132**(1):268-274
- [8] Zhou K, Li Y. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012,51**(3):602-613
- [9] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. *Science*, **2007,316**(5825):732-735
- [10] Guo S, Zhang S, Sun X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011,133**(39):15354-15357
- [11] Guo S, Dong S, Wang E. *ACS Nano*, **2009,4**(1):547-555
- [12] Wu H, Li H, Zhai Y, et al. *Adv. Mater.*, **2012,24**(12):1594-1597
- [13] Chen A. *Chem. Rev.*, **2010,110**(6):3767-3804
- [14] Yoo S J, Jeon T Y, Kim K S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010,12**(46):15240-15246
- [15] Yin A X, Min X Q, Zhu W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012,18**(3):777-782
- [16] Kugai J, Moriya T, Seino S, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012,37**(6):4787-4797
- [17] Huang X, Zhao Z, Fan J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011,133**(13):4718-4721
- [18] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, et al. *Science*, **2007,315**(5811):493-497
- [19] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, et al. *Nat. Mater.*, **2007,6**(3):241-247
- [20] Strasser P, Koh S, Anniyev T, et al. *Nat. Chem.*, **2010,2**(6):454-460
- [21] Liu Y, Li D, Stamenkovic V R, et al. *ACS Catal.*, **2011,1**(12):1719-1723
- [22] Kang Y, Pyo J B, Ye X, et al. *ACS Nano*, **2012,6**(6):5642-5647
- [23] Xia B Y, Wu H B, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012,134**(34):13934-13937
- [24] Gasteiger H A, Markovic N M. *Science*, **2009,324**(5923):48-49
- [25] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. *Appl. Catal., B*, **2005,56**(1):9-35
- [26] Stephens I E L. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011,50**(7):1476-1477
- [27] Greeley J, Stephens I E L. *Nat. Chem.*, **2009,1**(7):552-556
- [28] Zeng J, Zhang Q, Chen J, et al. *Nano Lett.*, **2009,10**(1):30-35
- [29] Yamauchi Y, Sugiyama A, Morimoto R, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008,47**(29):5371-5373
- [30] Prevo B G, Esakoff S A, Mikhailovsky A, et al. *Small*, **2008,4**(8):1183-1195
- [31] Yin Y, Erdonmez C, Aloni S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006,128**(39):12671-12673
- [32] Schwartzberg A M, Olson T Y, Talley C E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006,110**(40):19935-19944
- [33] Wu Y, Wang D, Niu Z, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012,51**(50):12524-12528
- [34] Yavuz M S, Cheng Y, Chen J, et al. *Nat. Mater.*, **2009,8**(12):935-939
- [35] Xu D, Liu Z, Yang H, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009,48**(23):4217-4221
- [36] Koh S, Strasser P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007,129**(42):12624-12625
- [37] Kibsgaard J, Gorlin Y, Chen Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012,134**(18):7758-7765
- [38] Liu H, Nosheen F, Wang X. *Chem. Soc. Rev.*, **2015,44**(10):3056-3078
- [39] Tseng Y C, Chen H S, Liu C W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014,2**(12):4270-4275
- [40] Shiraishi Y, Sakamoto H, Sugano Y, et al. *ACS Nano*, **2013,7**(10):9287-9297
- [41] Xu C, Liu Y, Wang J, et al. *J. Power Sources*, **2012,199**:124-131
- [42] Zhang Z, Yang Y, Wosheen F, et al. *Small*, **2013,9**(18):3063-3069
- [43] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C, et al. *Science*, **2001,294**(5548):1901-1903
- [44] Mohanty A, Garg N, Jin R C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010,49**(29):4962-4966
- [45] Lim B, Lu X, Jiang M, et al. *Nano Lett.*, **2008,8**(11):4043-4047