中科大在用于甲醇氧化反应的一维高效纳米催化剂研究取得新进展

近日，我校合肥微尺度物质科学国家实验室、化学与材料科学学院俞书宏教授课题组实现了一维超细四元PtPdRuTe纳米管与一维开孔结构的PtCu纳米管催化剂的成功制备，该类型催化剂具有稳定而高效的甲醇氧化性能。相关成果分别以“Synthesis of Low Pt-Based Quaternary PtPdRuTe Nanotubes with Optimized Incorporation of Pd for Enhanced Electrocatalytic Activity”和“Highly crystalline PtCu nanotubes with three dimensional molecular accessible and restructured surface for efficient catalysis”为题，发表在J.Am.Chem.Soc.和Energy Environ.Sci.上。

直接甲醇燃料电池是以甲醇为液体燃料的质子交换膜燃料电池，不仅具有燃料来源丰富、价廉、储运方便安全等优点，而且甲醇具有高的能量密度而受到广泛关注。然而，甲醇燃料电池的发展受制于阳极甲醇反应的缓慢的反应动力学与金属铂催化剂易被毒化等问题而需要提高铂载量。因此，催化剂暴露在外的活性位点数及表面结构、组成与原子排布对提高铂利用率与催化性能至关重要。目前，大量的研究集中于探索不同过渡金属与铂形成合金或异质结构催化剂，以修饰铂电子结构，实现降低铂载量与提高铂利用率的目的。诸如纳米笼、纳米框架、中空球等开孔结构的纳米材料也通过赋予催化剂高比表面积、多孔性与反应物可三维方向接触的活性表面，最大化利用了活性金属以降低成本。此外, 制约燃料电池发展的另一个重要的关键问题是催化剂的稳定性。目前，在苛刻的电化学环境中，很多铂基催化剂的性能提升依然受限于纳米材料的组成或结构的稳定性。电化学测试过程中，铂往往会发生氧化或溶解导致活性比表面积的损失或催化活性的下降，这与纳米材料的结构和组成相关。针对燃料电池发展的制约因素，通过调控催化剂的结构、组成、表面、键长等参数，改善铂基纳米材料的物性和电子结构，对其本征活性的提高与稳定性的保持机制的研究尤为重要。存在的关键问题是，如何通过简单有效的制备方法实现多元催化剂的组成可控并有效利用不同原子在催化反应中的优势与作用，以及如何设计具有可再生催化性能的高效稳定的阳极催化剂，对甲醇燃料电池的实际应用具有重要的推动作用。

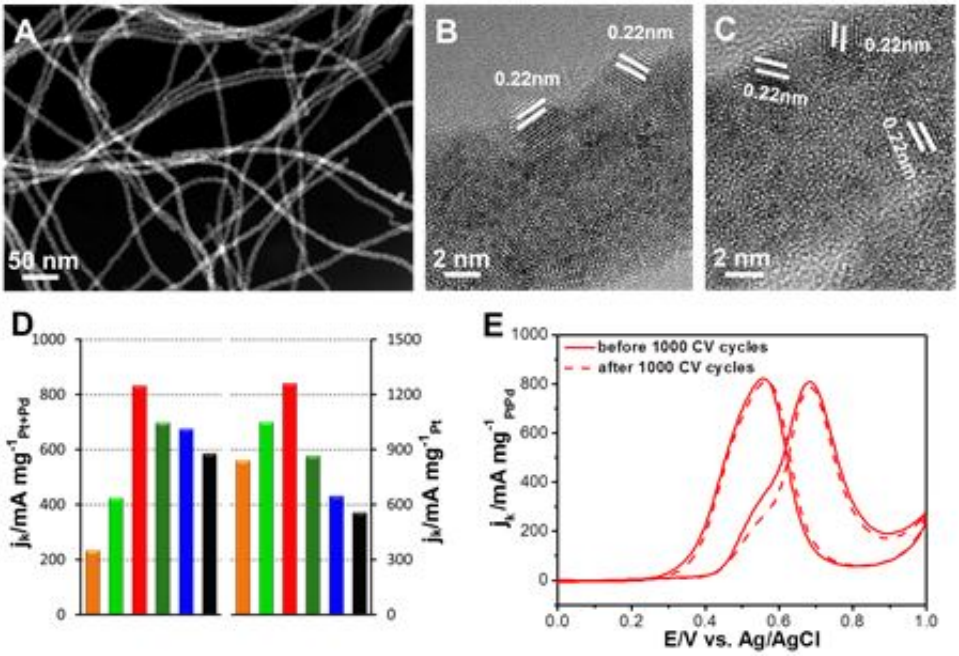

图1.(A-C) Pt17Pd16Ru22Te45 纳米管的HAADF/STEM图与HRTEM图像；(D) PtPdRuTe，PtRuTe和Pt/C催化剂的质量活度分别归一化为PtPd和Pt的负载质量; (E) Pt17Pd16Ru22Te45 纳米管在1000个循环前后的CV曲线。

为此，研究人员采用了高反应活性的碲纳米线为模板，利用电势位差进行置换取代反应，成功制备了一种组成可控的四元PtPdRuTe纳米管催化剂，运用具有高电势电位的钯与铂形成合金并实现其组成可控，对降低铂氧化电位以增强铂的稳定性非常重要。作为四元催化剂，每一种元素在催化应用中发挥了不可缺少的重要作用：碲纳米线作为还原剂与模板的同时，未被取代的碲原子与其他三种贵金属元素一起支撑纳米管结构框架并降低了贵金属的组成；铂原子

2

；适量钯原子的加入(16%)对铂电子结构具有修饰作用的同时，更重要的是钯可以提高铂的氧化电位，以减少铂原子的氧化与刻蚀，增强催化剂的组成稳定性。通过调控组成，增强原子间相互作用，发挥不同原子在催化反应中的优势，从而促进催化反应的高效进行（如图1）。这一研究成果发表在J.Am.Chem.Soc.上（J.Am.Chem.Soc.2017, 139, 5890-5895），论文的共同第一作者是博士生马思阅与副研究员李会会。

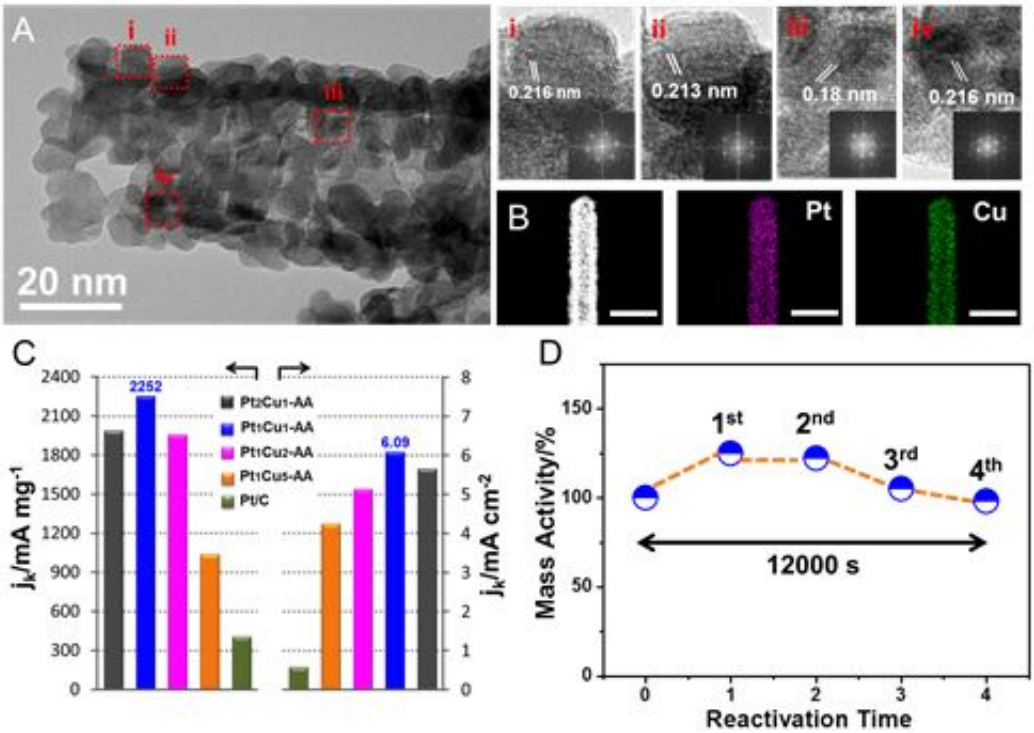

图2.(A) 由高度结晶的纳米颗粒组成的PtCu纳米管的HRTEM图。(i-iv)是(A)中方框i、ii、iii、iv所标注区域的放大HRTEM图；(B) 纳米管的STEM图和高分辨率STEM-EDS元素分布图，显示Pt和Cu元素呈均匀分布，图中标尺为50 nm；(C) 相关催化剂的质量比活性和面积比活性的对比；(D) 质量比活性随再生时间的变化。

除了催化剂的稳定性保持问题，面对有限而昂贵铂资源，催化剂的活性再生或重复使用也是一个重要问题。针对这一问题，研究人员展示了一维开孔结构的PtCu纳米管在甲醇氧化催化中的高活性与长期稳定性。Pt1Cu1-AA纳米管的质量比活性与面积比活性分别达到2252 mA mg^{-1} 与6.09 mA cm^{-2}，是商业化Pt/C催化剂的5.5与10.3倍。稳定性测试后的纳米管催化剂的活性不但没有下降，反而更高或保持初始值，通过简单的循环伏安测试，可以实现催化剂的高活性再生（如图2）。稳定性的保持主要得益于活化过程中催化剂表面发生重构，表面铜原子被刻蚀而铂原子发生重排，形成类核壳结构，压缩应力增大，大幅度提升了催化剂的稳定性。结合电镜表征结果，稳定性测试后催化剂表现出更好的结晶性并保持一维纳米管结构，具有很好的结构稳定性。整体来说，基于一维尺度的开孔结构PtCu催化剂的开发，有望拓展于其他铂基材料上，高活性再生在实际燃料电池应用中减少了铂基催化剂的用量，为催化剂的稳定性的研究提供了新思路。这一研究成果发表在Energy Environ.Sci.上（Energy Environ.Sci.2017, DOI: 10.1039/C7EE00573C），论文的共同第一作者是副研究员李会会与博士生傅棋琪。

上述研究受到国家自然科学基金委创新研究群体、国家自然科学基金重点基金、中国科学院前沿科学重点研究项目、国家重大科学研究计划、苏州纳米科技协同创新中心、中国科学院纳米科学卓越中心、合肥大科学中心卓越用户基金的资助。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/108969.html