[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201607061

www.whxb.pku.edu.cn

新型纳米结构推动燃料电池电极催化剂的发展

庄 林

(武汉大学化学与分子科学学院, 化学电源材料与技术湖北省重点实验室, 武汉 430072)

燃料电池是一种不受卡诺循环限制、清洁高效地将化学能转化为电能的能源转换装置。电催化剂是燃料电池的核心部件, 在很大程度上决定了最终的放电性能。目前, 碳载纳米铂(Pt/C)是最被广泛使用的燃料电池阳极燃料氧化反应和阴极氧气还原反应(ORR)的电催化剂。然而, Pt/C高成本、低活性和低稳定性的特点严重制约了燃料电池技术的商业化进程。近年来, 研究人员试图通过对纳米材料微观结构的精细调控来解决以上问题, 取得了极大的进展¹⁻³。

相比于零维的铂纳米颗粒, 一维的铂基纳米材料(如纳米线、纳米管等)由于其各向异性、高比表面积和高传导率等特征具有更高的电催化性能。已有研究表明, 一维纳米材料的直径对催化性能有较大影响。比如, 用传统方法合成的粗纳米线几乎都是光滑的晶面, 虽有利于催化剂的稳定性, 却不利于催化活性; 而较细的纳米线则面临稳定性不高的问题⁴。

Nature Communications 最近刊出了北京大学郭少军教授课题组和苏州大学黄小清教授课题组的相关研究成果⁵。通过简易可批量化的油相合成方法, 他们首次制备了一种具有层次表面的PtCo合金纳米线。与以往报道的纳米线不同, 该材料具有有序合金相、高指数晶面和富Pt表面, 使其具有极高的甲醇/乙醇氧化(MOR/EOR)活性和ORR活性。该PtCo合金纳米线具有目前PtCo系列催化剂最高的ORR活性, 在0.9 V时的比质量活性高达 $3.71 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 是商业Pt/C催化剂的33.7倍。除此之外, 该材料还具有较好的电化学和热稳定性。

为彻底摆脱贵金属Pt对燃料电池催化剂的束

缚, 该研究团队亦开展了用更廉价的Pd替代Pt的研究。他们结合油相合成和低温热处理研制了一系列基于PdCu的有序合金纳米材料。其中, 结构有序的PdCuCo样品表现出最高的EOR和ORR催化性能, 且超过商业Pt/C和Pd/C催化剂。通过密度泛函理论计算发现PdCuM纳米颗粒表面的hollow sites是ORR的活性中心, 较小原子半径的Cu、Co或Ni对表面Pd原子的配位效应和收缩张力效应是催化活性得到提高的关键。该工作近期发表于*Angewandte Chemie International Edition*⁶。

References

- (1) Chen, C.; Kang, Y. J.; Huo, Z. Y.; Zhu, Z. W.; Huang, W. Y.; Xin, H. L.; Snyder, J. D.; Li, D. G.; Herron, J. A.; Mavrikakis, M.; Chi, M. F.; More, K. L.; Li, Y. D.; Markovic, N. M.; Somorjai, G. A.; Yang, P. D.; Stamenkovic, V. R. *Science* **2014**, *343*, 1339. doi: 10.1126/science.1249061
- (2) Zhang, L.; Roling, L. T.; Wang, X.; Vara, M.; Chi, M.; Liu, J.; Choi, S. I.; Park, J.; Herron, J. A.; Xie, Z.; Mavrikakis, M.; Xia, Y. N. *Science* **2015**, *349*, 412. doi: 10.1126/science.aab0801
- (3) Escudero-Escribano, M.; Malacrida, P.; Hansen, M. H.; Vej-Hansen, U. G.; Velazquez-Palenzuela, A.; Tripkovic, V.; Schiotz, J.; Rossmeisl, J.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. *Science* **2016**, *352*, 73. doi: 10.1126/science.aad8892
- (4) Guo, S. J.; Zhang, S.; Sun, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526. doi: 10.1002/anie.201207186
- (5) Bu, Z. L.; Guo, S. J.; Zhang, X.; Shen, X.; Su, D.; Lu, G.; Zhu, X.; Yao, J. L.; Guo, J.; Huang, X. Q. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11850. doi: 10.1038/ncomms11850
- (6) Jiang, K. Z.; Wang, P. T.; Guo, S. J.; Zhang, X.; Shen, X.; Lu, G.; Su, D.; Huang, X. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1. doi: 10.1002/anie.201603022