[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201709061

www.whxb.pku.edu.cn

三元超细 Pt-Mo-Ni 纳米线的设计合成及其电催化乙醇氧化性能

刘忠范

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Design of Ultrathin Pt-Mo-Ni Nanowire Catalysts for Ethanol Electrooxidation

LIU Zhongfan

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: zfliu@pku.edu.cn

(A–D) Pt-Mo-Ni纳米线的TEM表征。(E–G) Pt-Mo-Ni纳米线的电催化乙醇性能表征。

(H–J) Pt-Mo-Ni纳米线在不同电位扫描下的原位FT-EXAFS表征

直接乙醇燃料电池由于其高能量密度, 高转换效率, 重量轻和低的工作温度等优势而备受关注¹。然而, 阳极乙醇氧化缓慢的动力学过程以及乙醇氧化反应中催化剂易中毒的特点极大地限制了其在实际中的应用。贵金属 Pt 作为一类最常见的电催化剂具有优异的电学性质, 因此对 Pt 的几何结构和电子结构的调控可能是解决上述问题的

有效手段。一方面, 从 Pt 原子利用效率出发, 构建一维超细纳米结构, 可以提高单位质量 Pt 原子的利用效率^{2–4}; 另一方面, 从催化活性和稳定性出发, 引入第二种过渡金属来修饰 Pt 的电子结构, 改变反应过程中底物的吸附、活化和产物脱附, 从而调节电催化剂的活性和稳定性^{5,6}。

最近, 清华大学化学系王定胜教授和李亚栋

教授课题组利用气体辅助还原策略,制备了直径在~2.5 nm、长度达数微米的超细 Pt-Mo-Ni 三元金属纳米线。球差电镜和同步辐射表征说明 Mo 原子可以分别与 Pt 和 Ni 形成 Mo-Pt/Mo-Ni 键, Ni 原子可以孤立纳米线表面的 Pt 原子并产生缺陷。以电催化乙醇氧化反应评价材料的催化性能,结果表明, Pt-Mo-Ni 纳米线表现出超高的比表面积活性和质量活性(比活性是商业 Pt/C 和 Pt 黑的 13 倍和 11 倍,质量活性是商业 Pt/C 和 Pt 黑的 6 倍和 16 倍)以及良好的稳定性。作者认为纳米线在催化中的优异性能可归于三个方面: (1) Pt-Mo-Ni 纳米线具有超细的结构和丰富的表面缺陷,提高了原子的利用效率; (2) 引入 3d 过渡金属(Ni)可以促进 OH 在 Ni 位点吸附形成 Ni-OH, 而 Ni-OH 可将毒化分子 CO 氧化成 CO₂, 从而使活性位点恢复; CO 吸附实验也证明三元金属纳米线可以更有效的促进 CO 的氧化; (3) 通过密度泛函理论的计算,进一步确认引入 Mo 原子可以同时稳定纳米线中的 Ni 和 Pt 原子,赋予催化剂良好的稳定性。此外,该合成策略还适用于合成其它 Pt-Mo-M (M = Fe, Co, Mn, Ru, etc.) 多元金属纳米线。

该研究工作近期已在 *Science Advances* 上在线发表⁷。该工作拓展了低维纳米材料的合成方

法,同时为设计合成高性能的电催化剂提供了新的思路。

References

- (1) Lamy, C.; Jaubert, T.; Baranton, S.; Coutanceau, C. *J. Power Sources* **2014**, *245*, 927. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.028
- (2) Liang, H. W.; Cao, X.; Zhou, F.; Cui, C. H.; Zhang, W. J.; Yu, S. H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1467. doi: 10.1002/adma.201004377
- (3) Bu, L.; Ding, J.; Guo, S.; Zhang, X.; Su, D.; Zhu, X.; Yao, J.; Guo, J.; Lu, G.; Huang, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7204. doi: 10.1002/adma.201502725
- (4) Zhang, L.; Li, N.; Gao, F.; Hou, L.; Xu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11326. doi: 10.1021/ja302959e
- (5) Wang, L.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16762. doi: 10.1021/ja407773x
- (6) Huang, X.; Zhao, Z.; Cao, L.; Chen, Y.; Zhu, E.; Lin, Z.; Li, M.; Yan, A.; Zettl, A.; Wang, Y.; Duan, X.; Mueller, T.; Huang, Y. *Science* **2015**, *348*, 1230. doi: 10.1126/science.aaa8765
- (7) Mao, J. J.; Chen, W. X.; He, D. S.; Wan, J. W.; Pei, J. J.; Dong, J. C.; Wang, Y.; An, P. F.; Jin, Z.; Xing, W.; Tang, H. L.; Zhuang, Z. B.; Liang, X.; Huang, Y.; Zhou, G.; Wang, L. Y.; Wang, D. S.; Li Y. D. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1603068. doi: 10.1126/sciadv.1603068