

Ag@Pt 核壳结构纳米粒子催化剂在电催化过程中的失效分析

陈珂,纪箴[✉],张一帆,贾成厂,杨善武

北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: jizhen@mater.ustb.edu.cn

摘 要 通过种子生长法和自组装技术合成 Ag@Pt 核壳结构纳米粒子(以下简称 Ag@Pt 粒子),测量和比较在电催化循环伏安扫描(以下简称 CV 扫描)过程中失效前后的 Ag@Pt 粒子对甲醇的电催化性能的变化,采用透射电镜、高分辨电镜、X 射线光电子能谱等方法研究其失效机理。结果表明:Ag@Pt 粒子在循环伏安扫描的过程中会发生空化现象,其临界电压为 0.5 V,空化现象随时间的增长而变得明显;Ag@Pt 粒子空化后形成由 Ag 包覆空心 Pt 壳的纳米粒子,这是导致其在对甲醇进行电催化氧化过程中催化性能明显下降的原因。

关键词 纳米复合材料; 纳米颗粒; 催化剂; 失效; 空化; 电催化; 伏安扫描

分类号 TB331; TB383

Invalidation analysis of Ag@Pt core-shell nanoparticle catalysts in the electrocatalytic process

CHEN Ke, JI Zhen[✉], ZHANG Yi-fan, JIA Cheng-chang, YANG Shan-wu

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: jizhen@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT Ag@Pt core-shell nanoparticles (Ag@Pt NPs) composed of an Ag nanoparticle core and a Pt shell were prepared by the seed-mediated growth method and self-assembly technology. The electrocatalytic properties of Ag@Pt NPs to methanol before and after invalidation were measured and compared during the electrocatalytic process. The invalidation mechanism was studied by transmission electron microscopy, high-resolution electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the cavitation phenomena of Ag@Pt NPs occur during the cyclic voltammetry process with a threshold voltage of 0.5 V and become more obvious with the increase of time. Ag@Pt particles turn into Pt hollow shells coated by Ag after cavitation, which is the reason that the catalytic property of Ag@Pt NPs to methanol distinctly decreases during the electrocatalytic process.

KEY WORDS nanocomposites; nanoparticles; catalysts; invalidation; cavitation; electrocatalysis; cyclic voltammetry

随着科技的发展,我们急需一种新的清洁能源来代替传统能源,以解决能源缺乏、环境污染等问题。直接甲醇燃料电池作为一种新能源,由于其转化率高、能量密度大、环境友好、来源丰富、存储运输方便等优势而受到越来越多的关注^[1-4]。影响甲醇燃料电池性能的关键因素是催化剂的选择。目前的研究成果中,Pt

是甲醇燃料电池最好的催化剂^[5-8]。

然而,纯铂催化剂具有一些不可忽视的缺点,例如成本高、资源有限、利用效率低以及易发生 CO 中毒,这些导致电极的活性、稳定性、成本等均无法满足生产要求,极大地限制了直接甲醇燃料电池的实际应用。因此,为了提高 Pt 催化剂的催化活性和稳定性、减少

Pt 的用量以及延长其使用寿命, Pt 基核壳纳米复合材料被应用到甲醇的催化氧化反应中^[9-13]。例如, 以 Pt 为壳、以 Ag 为核形成 Ag@Pt 核壳结构纳米粒子, 不但能够在保证 Pt 比表面积的同时减少 Pt 的用量, 同时还能改善 Pt 的电催化活性。

虽然 Pt 基核壳纳米复合材料对甲醇的氧化具有较好的电催化活性, 但是在应用过程中我们发现其在电催化过程中发生失效现象。因此, 为了研究 Ag@Pt 粒子在电催化过程中的性能变化及失效机理, 本文采用种子生长法合成 Ag@Pt 粒子, 通过循环伏安法、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱分析等表征方法, 测量和比较在循环伏安法扫描过程中失效前后的 Ag@Pt 粒子对甲醇的电催化性能变化, 并研究其失效的机理, 为 Ag@Pt 粒子在电催化循环伏安法扫描过程中的失效分析提供一定的实验和理论依据。

1 实验

本实验采用种子生长法合成 Ag@Pt 粒子。首先, 将硝酸银和氯铂酸钾 (K_2PtCl_4) 按照 Ag 与 Pt 的摩尔比值为 0.8:1 的比例先后置于油胶中, 加热进行反应, Ag 首先沉积成核, Pt 随后还原, 并在 Ag 表面沉积成壳; 然后, 将生成的产物离心, 并在乙酸中加热回流搅拌, 冷却至室温后制得红棕色的 Ag@Pt 核壳结构复合纳米溶胶; 接着向溶胶中加入活性炭, 剧烈搅拌, 使 Ag@Pt 粒子附着在活性炭上, 以便实验后回收检测; 最后, 将干燥后的粉末分散至乙醇中, 超声得到均一的黏稠液体, 即为实验所需产物。另配制甲醇浓度为 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、高氯酸浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 本文实验均在该溶液环境中进行。

向 $\phi 8 \text{ mm}$ 的玻璃碳电极上滴加 Ag@Pt 粒子溶液 $20 \mu\text{L}$, 待溶液干燥后, 制得工作电极, 以 Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂丝作为对电极, 三者一起接入电化学工作站, 设定扫速为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 在甲醇高氯酸混合溶液中进行循环伏安法扫描, 测量 Ag@Pt 粒子对甲醇的电催化氧化性能。将实验前后的 Ag@Pt 粒子通过透射电子显微镜、X 射线光电子能谱分析等手段进行表征, 以研究其失效条件和失效机理。

2 结果与讨论

2.1 Ag@Pt 核壳结构粒子

由于金属银和金属铂都是面心立方的晶体结构, 根据晶体结构理论, 两者处于相近的能量状态, 容易实现两者之间的相互修饰。本研究采用种子生长法和自组装技术, 使还原和修饰过程一步完成。在图 1 所示的电催化过程中, 还原电位为 0.7991 V 的银离子先还原成银核; 随后, 还原电位为 0.8473 V 的铂离子还原成铂, 通过静电相互作用在比表面积较大的银核表面

自发沉积, 实现铂包覆银的自组装。再根据图 2~4 的透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜表征的粒子形貌由实心的球状变成明、暗区明显的球壳, 以及图 5 中 X 射线光电子能谱显示的 Ag@Pt 粒子未空化时包含 Ag 和 Pt 元素, 可知所合成的银、铂复合纳米粒子为 Ag@Pt 核壳结构。因为 Ag@Pt 核壳结合力弱, 所以包覆并不致密。

2.2 失效前后 Ag@Pt 粒子的催化性能

将 Ag@Pt 粒子滴加在玻碳电极上, 在甲醇高氯酸混合溶液中进行循环伏安法扫描 3 h , 电压为 $0 \sim 1.0 \text{ V}$, 测量粒子在电催化过程中对甲醇的电催化性能变化, 结果如图 1 所示, 其中 J 为电流密度, U 为电压。

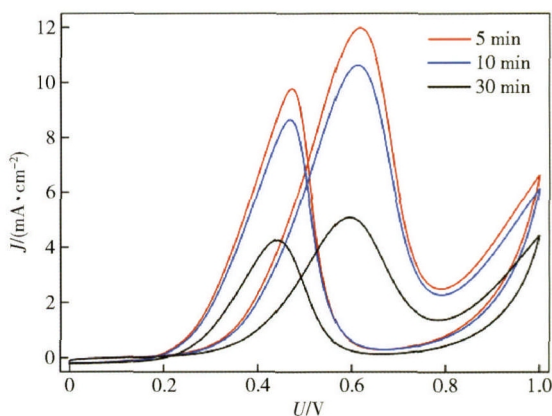


图1 电催化过程中 Ag@Pt 粒子的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of Ag@Pt NPs during the electro-catalytic process

正向扫描时, 甲醇在 Ag@Pt 粒子上的氧化峰电流密度从循环伏安法扫描开始 5 min 时的 $12.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 到 10 min 时下降到 $10.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 到 30 min 时下降到 $5.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 反向扫描时, 氧化峰电流密度从循环伏安法扫描开始 5 min 时的 $9.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 到 10 min 时下降到 $8.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 到 30 min 时下降到 $4.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由此可知, 无论是正向还是负向扫描, 随着时间的增加, 甲醇在 Ag@Pt 粒子上氧化的峰电流密度逐渐下降。可见在电催化过程中, Ag@Pt 粒子发生失效现象。

2.3 Ag@Pt 粒子的空化条件

为了探究 Ag@Pt 粒子在电催化过程中的失效条件, 将 Ag@Pt 粒子在不同条件下进行电催化, 并将其从电极上回收, 进行透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜表征。

图 2 为 Ag@Pt 粒子在甲醇高氯酸混合溶液中、不同扫描电压下进行循环伏安法扫描 3 h 后的 Ag@Pt 粒子的透射电子显微镜图像。由图可知, 纳米粒子近似为球形, 粒径平均大小为 10 nm , 分布均匀, 分散性较好。在扫描电压为 $0 \sim 0.4 \text{ V}$ 的条件下, 图 2(a) 所示的 Ag@Pt 粒子并未发生明显变化; $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 条件下,

图2(b)所示的Ag@Pt粒子出现较明显的明暗区,暗区为Pt壳,明区为Ag核,说明Ag@Pt纳米粒子开始发生空化现象;0~0.6 V条件下,图2(c)所示的Ag@Pt粒子出现非常明显的明暗区,说明Ag@Pt粒子发生严重

的空化现象.由图2可知,Ag@Pt粒子的空化现象随着电压的升高变得明显,其临界空化电压约为0.5 V,即在循环伏安法扫描过程中,当电压上限超过0.5 V时,Ag@Pt粒子开始发生空化现象.

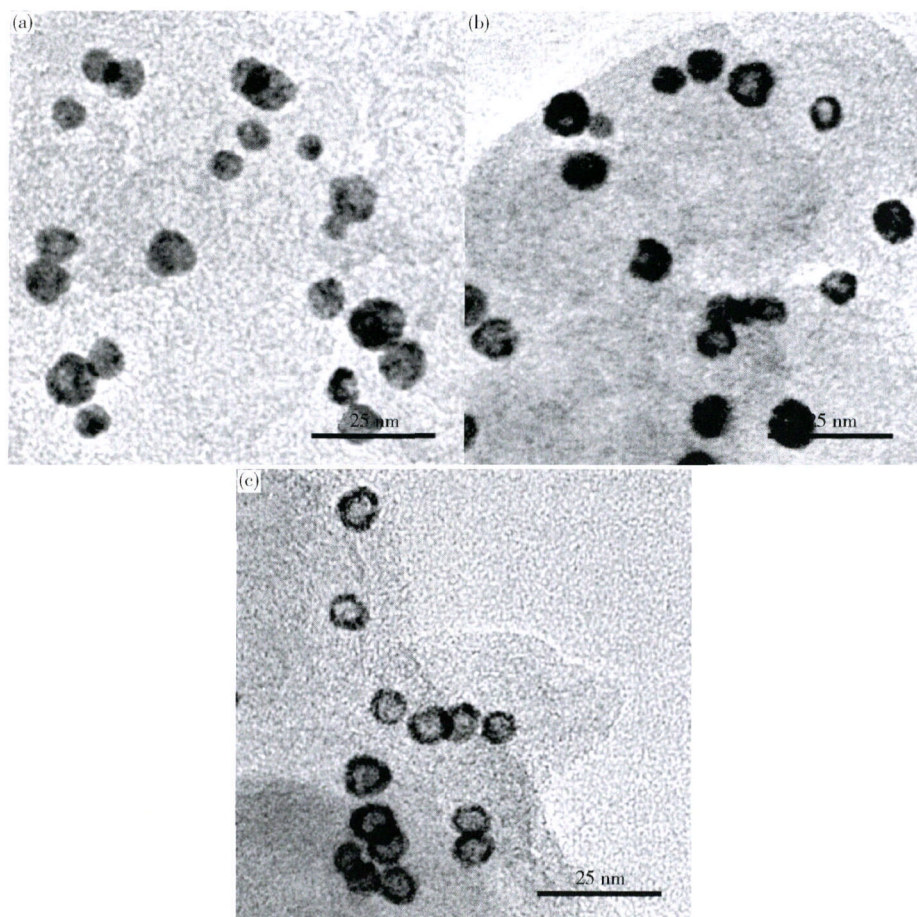


图2 Ag@Pt粒子在不同电压下、循环伏安法扫描3 h后的透射电子显微镜图像。(a) 0~0.4 V; (b) 0~0.5 V; (c) 0~0.6 V

Fig. 2 TEM images of Ag@Pt NPs after a cyclic voltammetry process of 3 h under different voltages: (a) 0~0.4 V; (b) 0~0.5 V; (c) 0~0.6 V

图3为Ag@Pt粒子在甲醇高氯酸混合溶液中、扫描电压为0~0.80 V时进行循环伏安法扫描不同时间后的Ag@Pt粒子的透射电子显微镜图像及其高分辨透射电子显微镜图像.可以看出:在图3(a)和(b)中,Ag@Pt粒子在未进行扫描时,并未发生明显变化;在图3(c)和(d)中,扫描10 min后,Ag@Pt粒子出现较明显的明暗区,说明Ag@Pt粒子开始发生空化现象;在图3(e)和(f)中,在扫描30 min后,Ag@Pt粒子出现非常明显的明暗区,说明Ag@Pt粒子发生严重的空化现象.由图3可知,Ag@Pt粒子的空化现象随着时间的增长变得明显,在扫描电压为0~0.80 V的条件下,Ag@Pt粒子开始空化的时间为10 min,明显空化需要的时间约为30 min,即在扫描电压为0~0.80 V的循环伏安法扫描过程中,当扫描时间超过10 min时,Ag@Pt粒子开始发生空化现象.此外,从图3(f)中可以看出空化的Ag@Pt粒子表面粗糙,由许多颗粒状原子团簇组成.

2.4 Ag@Pt粒子空化后的结构表征

图4为Ag@Pt粒子进行循环伏安法扫描30 min后空化的高分辨图像.由图4(a)可知,透射电子显微镜明场像显示粒子的边缘具有较高的衬度,而中部衬度较低,再对比图3(b)中高分辨透射电子显微镜粒子形貌,表明纳米粒子空化后的形貌为空心球体.图4(b)~(d)显示,空化后的Ag@Pt粒子仍由Pt组成球壳;图4(e)~(g)显示,空化后的Ag@Pt粒子外层包覆了Ag,即以Ag为内核、Pt为外壳的Ag@Pt核壳结构纳米粒子转变成由Ag包覆空心Pt壳的纳米粒子.

2.5 Ag@Pt粒子空化前后的X射线光电子能谱表征

将上述在扫描电压为0~0.80 V、循环伏安法扫描不同时间后的Ag@Pt粒子进行X射线光电子能谱表征,并将数据拟合分析,结果如图5所示.

由于Pt包覆在Ag核上并不紧密,呈颗粒状团簇附着在Ag核上,如图3(b,d,f)所示,所以形成大量的

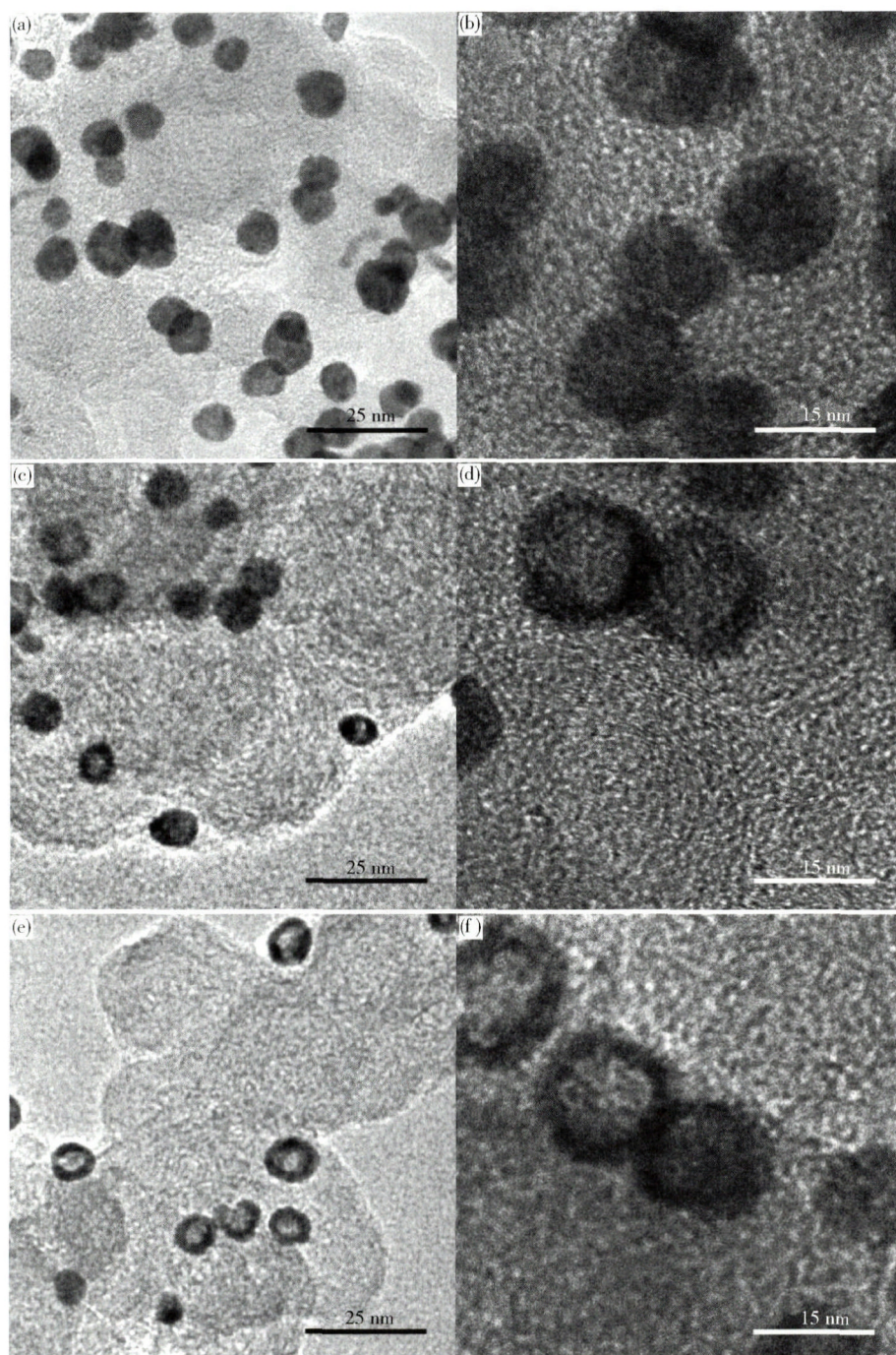


图3 Ag@Pt 粒子在电压 0~0.80 V、循环伏安法扫描不同时间后的透射电子显微镜图像 (a, c, e) 及其高分辨透射电子显微镜图像 (b, d, f)。(a, b) 0 min; (c, d) 10 min; (e, f) 30 min

Fig.3 TEM (a, c, e) and HRTEM (b, d, f) images of Ag@Pt NPs after a cyclic voltammetry process of different intervals of time under a voltage of 0 to 0.80 V: (a, b) 0 min; (c, d) 10 min; (e, f) 30 min

孔隙通道,使 X 射线光电子能谱检测到 Ag 的存在。图 5 为 Ag@Pt 粒子实验前未空化时的 X 射线光电子能谱。由图中曲线积分可得,Ag 与 Pt 的摩尔比值为 0.8:1,Ag 呈零价,绝大部分 Pt 呈零价,少量 Pt 呈 +2 价。Ag 呈零价,表明 Ag 在粒子中以单质形式存在;少量 Pt 呈 +2 价,是由于在实验过程中,少量的氯铂酸钾没有参与反应,被包覆在 Ag@Pt 粒子中。

图 6 是 Ag@Pt 粒子进行循环伏安法扫描 10 min 后,开始发生空化现象时的 X 射线光电子能谱。由图可知:Ag 单质的量减少,有少量的 Ag 呈 +1 价;绝大部分 Pt 呈零价,呈 +2 价的 Pt 的量并未发生明显变化。出现少量的 Ag 呈 +1 价,是由于 Ag 开始被氧化,转变成 Ag 离子游离到溶液中。

图 7 为 Ag@Pt 粒子进行循环伏安法扫描 30 min

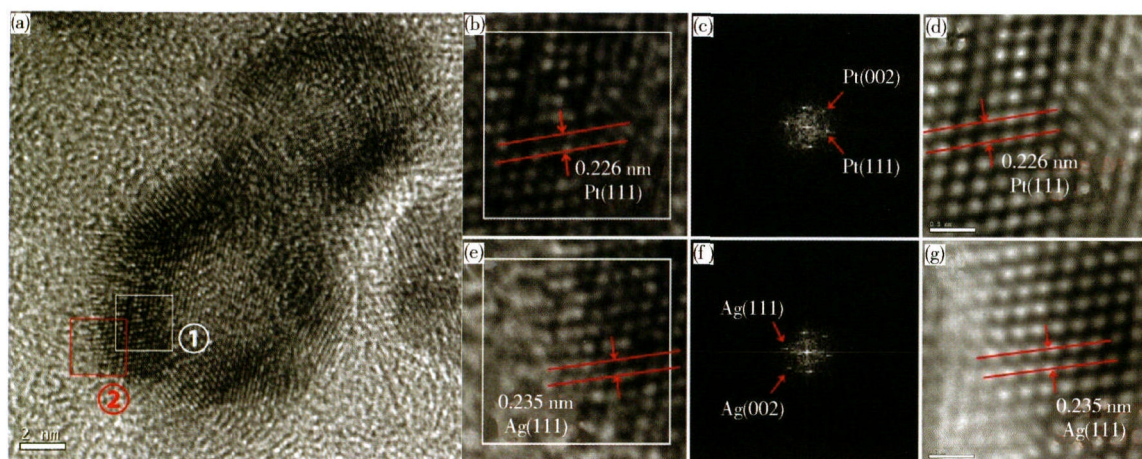


图 4 空化后的 Ag@Pt 粒子的高分辨透射电子显微镜图像及分析图. (a) 高分辨透射电子显微镜图像; (b) 框①的放大图; (c) 框①的离散傅里叶变换(FFT)图; (d) 框①的离散傅里叶逆变换(IFT)图; (e) 框②的放大图; (f) 框②的离散傅里叶变换图; (g) 框②的离散傅里叶逆变换图

Fig. 4 HRTEM image and analysis pictures of cavitated Ag@Pt particles: (a) HRTEM image; (b) enlarged view of Frame ①; (c) FFT of Frame ①; (d) IFFT of Frame ①; (e) enlarged view of Frame ②; (f) FFT of Frame ②; (g) IFFT of Frame ②

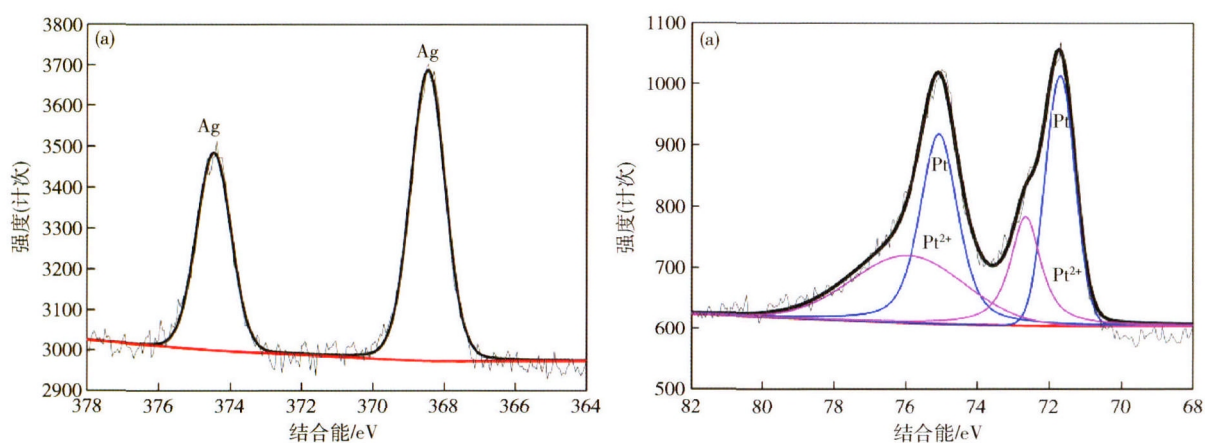


图 5 Ag@Pt 粒子未空化时的 X 射线光电子能谱. (a) Ag; (b) Pt

Fig. 5 XPS spectra of Ag@Pt NPs before cavitation: (a) Ag; (b) Pt

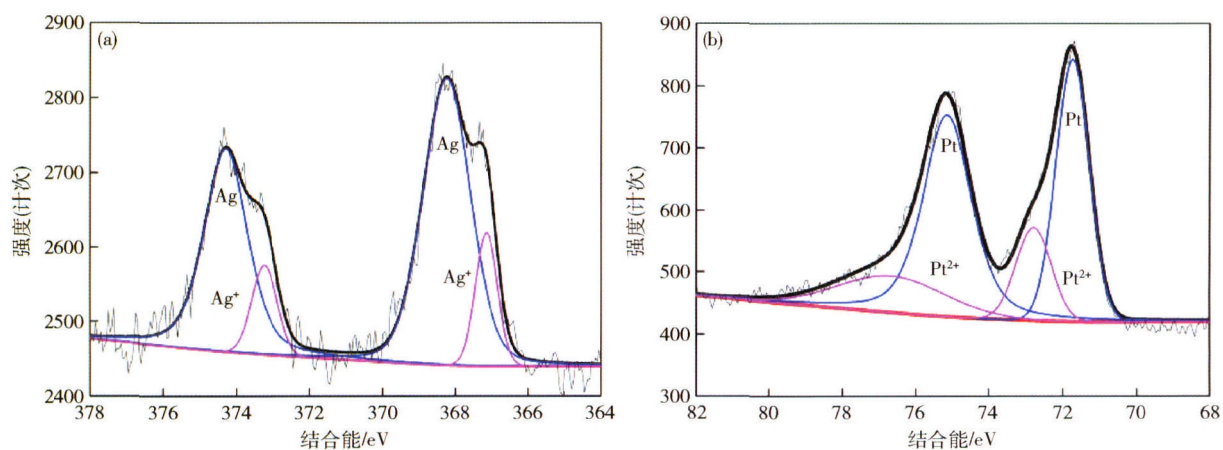


图 6 Ag@Pt 粒子开始空化的 X 射线光电子能谱. (a) Ag; (b) Pt

Fig. 6 XPS spectra of Ag@Pt NPs when cavitation starts: (a) Ag; (b) Pt

后, 粒子明显空化的 X 射线光电子能谱. 由图可知: Ag 单质的量进一步减少, Ag 与 Pt 的摩尔比值上升至 1.6:1, 有更多的 Ag 呈 +1 价; 绝大部分 Pt 呈零价, 呈 +2 价的 Pt 的量仍未发生明显变化. Ag 与 Pt 的摩尔比值上升, 是由于 Ag 离子被还原成 Ag 单质, 且沉积包覆在 Pt 表面, 导致 X 射线光电子能谱中 Ag 的比例大幅提高.

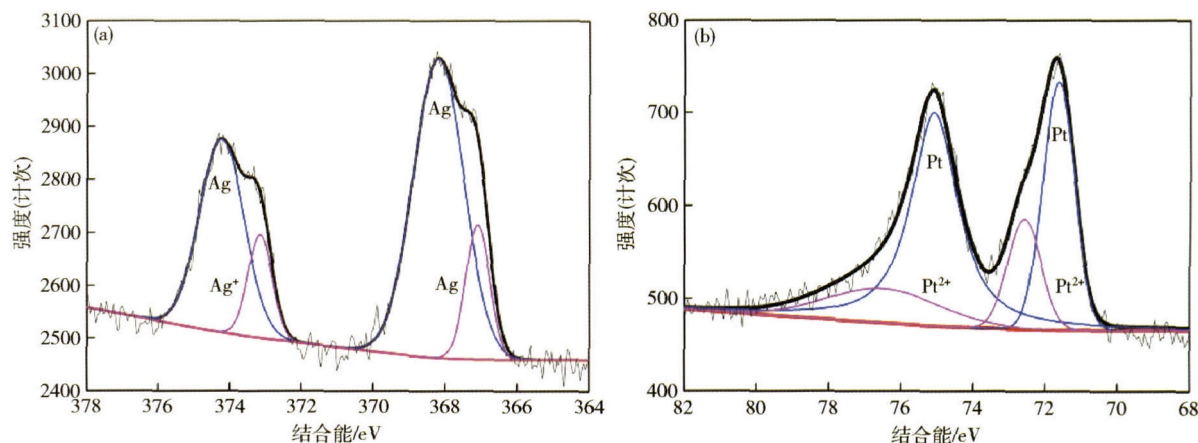


图7 Ag@Pt 粒子明显空化时的 X 射线光电子能谱. (a) Ag; (b) Pt

Fig.7 XPS spectra of Ag@Pt NPs when cavitation is obvious: (a) Ag; (b) Pt

2.6 Ag@Pt 粒子的失效机理

根据 Ag@Pt 粒子在电压为 0 ~ 0.80 V 时, 循环伏安法扫描不同时间后的 X 射线光电子能谱表征结果及空化后高分辨透射电子显微镜表征, 分析 Ag@Pt 粒子失效的机理. 如图 8 所示. 以电压从 0.8 V 至 0 V 的反向循

环伏安法扫描为例, 由于在电化学工作站上显示的电位是相对于参比电极的工作电极电位, 而 Ag 在甲醇高氯酸混合溶液中的开路电位约为 60 mV, 因此实际流过工作电极的电压为 0.74 ~ -0.06 V, 将反向循环伏安法扫描过程分为 0.74 ~ 0 V 和 0 ~ -0.06 V 两个阶段.

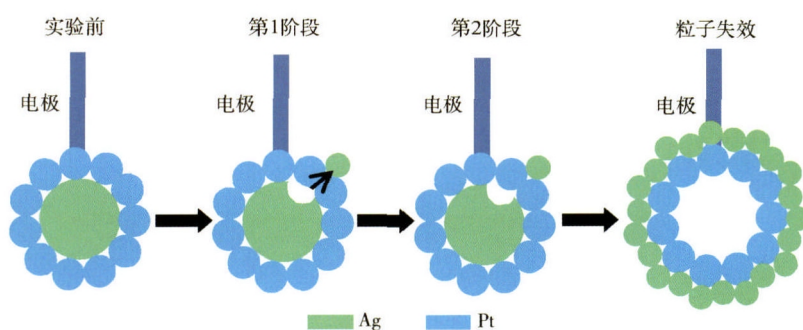


图8 Ag@Pt 粒子在循环伏安法扫描时的失效机理

Fig.8 Invalidation mechanism of Ag@Pt NPs during the cyclic voltammetry process

第 1 阶段, 电压为正值, 电子由电极向溶液中移动. 由于 Ag 单质本身容易被氧化, 而高氯酸的存在使 Ag 单质更不稳定, 电流在通过工作电极时带走 Ag 单质的电子, 使 Ag 单质被氧化成 Ag 离子. 由于 Ag@Pt 粒子内部 Ag 离子的浓度远高于 Ag@Pt 粒子外部溶液中的浓度, 导致 Ag 离子从 Pt 壳的孔隙中扩散到外部的溶液中.

第 2 阶段, 电压为负值, 电流方向改变, 电子由溶液向电极移动. 游离在 Pt 壳表面的 Ag 离子捕获到电子, 被还原成 Ag 单质沉积在 Pt 壳表面.

经过多次循环后, Ag@Pt 粒子核中的 Ag 全部转移到 Pt 壳的外表面, 形成一层新的 Ag 壳, Ag@Pt 粒子转变为由 Ag 包覆空心 Pt 壳的纳米粒子.

Ag@Pt 粒子是通过自组装的方式, 依靠静电力结

合 Ag 与 Pt 之间较为松散, 导致其在电催化过程中 Ag 容易游离出来包覆到 Pt 壳表面, 使 Pt 与溶液的接触面积由 Pt 壳的外表面积转变为较小的内表面积. 这是 Ag@Pt 核壳结构纳米粒子催化剂在电催化过程中失效、导致其催化性能下降的原因, 也是该催化剂未来的研究过程中需要克服的问题之一.

3 结论

(1) Ag@Pt 粒子在循环伏安法扫描的过程中会发生空化现象, 其临界电压为 0.5 V, 空化现象随时间的增加而变得明显.

(2) Ag@Pt 粒子的失效机理为: 在实际电压为正值, Ag 单质被氧化成 Ag 离子, 并扩散到外部的溶液; 在实际电压为负时, 游离在 Pt 壳表面的 Ag 离子捕获

到电子,被还原成 Ag 单质沉积在 Pt 壳表面;多次循环后,Ag@Pt 粒子转变为形成由 Ag 包覆空心 Pt 壳的纳米粒子。

(3) 以 Ag@Pt 粒子为催化剂,对甲醇进行电催化氧化的过程中,由于 Ag@Pt 粒子失效而导致其催化性能下降。如果能够将 Pt 表层的 Ag 壳除去,使 Ag@Pt 粒子变成 Pt 空壳结构,其催化性能将会显著增大。

参 考 文 献

- [1] Zhou X W, Gan Y L, Du J J, et al. A review of hollow Pt-based nanocatalysts applied in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2013, 232: 310
- [2] Mohammad K, Forouzan A, Zadeh Z H R L, et al. Electrocatalytic performance of Pt/Ru/Sn/W fullerene electrode for methanol oxidation in direct methanol fuel cell. *J Fuel Chem Technol*, 2013, 41(1): 91
- [3] Xie J, Li X, Yu Z H, et al. Synthesis and study of λ -MnO₂ supported Pt nanocatalyst for methanol electro-oxidation. *Rare Met*, 2010, 29(2): 187
- [4] Zhao J, Chen W X, Zheng Y F, et al. Novel carbon supported hollow Pt nanospheres for methanol electrooxidation. *J Power Sources*, 2006, 162(1): 168
- [5] Liu X J, Cui C H, Gong M, et al. Pt-Ni alloyed nanocrystals with controlled architectures for enhanced methanol oxidation. *Chem Commun*, 2013, 49: 8704
- [6] Liu Z L, Ling X Y, Su X D, et al. Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell. *J Phys Chem B*, 2004, 108(24): 8234
- [7] Lang H F, Maldonado S, Stevenson K J, et al. Synthesis and characterization of dendrimer template supported bimetallic Pt-Au nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12949
- [8] Wojtyśiak S, Walczyński M S, Kudelski A. Silver-platinum core-shell nanoparticles for surface-enhanced Raman. *Vib Spectrosc*, 2011, 57(2): 261
- [9] Wen Z H, Liu J, Li J H. Core/shell Pt/C nanoparticles embedded in mesoporous carbon as a methanol-tolerant cathode catalyst in direct methanol fuel cells. *Adv Mater*, 2008, 20(4): 743
- [10] Ding L X, Li G R, Wang Z L, et al. Porous Ni@Pt core-shell nanotube array electrocatalyst with high activity and stability for methanol oxidation. *Chem Eur J*, 2012, 18(27): 8386
- [11] Yamauchi Y, Tonegawa A, Komatsu M, et al. Electrochemical synthesis of mesoporous Pt-Au binary alloys with tunable compositions for enhancement of electrochemical performance. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(11): 5100
- [12] Feng R J, Li M, Liu J X. Preparation and catalytic activity of CO-resistant catalyst core-shell Au@Pt/C for methanol oxidation. *Rare Met*, 2012, 31(5): 451
- [13] Zhang C L, Zhu A M, Huang R, et al. Hollow nanoporous Au/Pt core-shell catalysts with nanochannels and enhanced activities towards electro-oxidation of methanol and ethanol. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(16): 8246