

界面合金化的 Pt^mAg 催化剂对阴极氧还原反应的电催化特点

冯媛媛, 马俊红, 张贵荣, 赵 丹, 徐柏庆

清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 分子催化与定向转化研究室, 北京 100084

摘要: 分别在酸性和碱性电解质中研究了界面合金化的纳米 Ag 承载 Pt 纳米结构催化剂 Pt_{0.5}^mAg-B/C (Pt/Ag 原子比为 0.5) 对氧还原反应 (ORR) 的电催化特点. 结果表明, 该催化剂对 ORR 的半波电势 ($E_{1/2}$) 与通常的 Pt/C 催化剂 (E-TEK 公司) 相当, 但前者的本征电催化活性是后者的近两倍. 与未合金化的 Pt_{0.5}^mAg-A/C 相比, 在 Pt_{0.5}^mAg-B/C 催化剂中形成的合金化的 Pt/Ag 界面不仅使 ORR 的 $E_{1/2}$ 正移, 而且明显提高了贵金属 Pt 的分散度或利用率.

关键词: 纳米结构; 界面合金; 阴极催化剂; 铂; 银; 氧还原反应

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 以其高的能量转换效率和绿色环保等特点被认为是未来首选的高效、洁净的发电方式. PEMFCs 的阴极氧还原反应 (ORR) 的催化剂主要是 Pt, 由于资源有限, 价格昂贵, 制约了燃料电池商业化应用. 近年来, 人们尝试降低 Pt 用量, 甚至以其他非贵金属替代 Pt^[1-5]. 降低 Pt 用量的方法之一是使用相对廉价的金属与 Pt 形成一定的合金, 在提高 Pt 分散度的同时, 凭借第二金属组元的电子效应和几何效应^[6,7], 增加合金中 Pt 对 ORR 的本征催化活性. Stamenkovic 等^[8]曾报道, 在合金模型催化剂 Pt₃Ni(111) 中, Pt 对 ORR 的催化活性可提高到通常 Pt/C 催化剂的 90 倍.

本课题组近年尝试在纳米 Au 和 Ag 粒子表面沉积金属 Pt, 制备了多个系列的纳米结构催化剂 Pt^mM (m 为 Pt/M 原子比, M = Au 或 Ag), 实现了对 Pt 粒子分散形态的控制^[9,10]. 减小基底纳米粒子 M 的尺寸或降低 m 值, 可以使金属 Pt 在 M 粒子表面呈现亚纳米斑点状态, 使 Pt^mM 催化剂中 Pt 原子的利用率 (暴露率或分散度) 接近 100%, 从而在电催化反应中实现了贵金属 Pt 的最大利用^[9-13]. 我们发现, 对于 Pt^mAg 催化剂合成时使用的 Pt 前驱体的性质对 Pt-Ag 相互作用影响很大. 在以 K₂PtCl₄ 为前驱体制备的 Pt^mAg-A 样品中检测不到 Pt-Ag 相互作用, 但

在以 K₂Pt^{IV}Cl₆ 为前驱体制备的 Pt^mAg-B 样品中, 在 Pt/Ag 界面发生了不同程度的合金化, 并且在 $m = 0.5$ 时界面合金化程度达到最大. 在 Pt^mAg-B/C 系列催化剂中, 界面合金化程度最高的 Pt_{0.5}^mAg-B/C 催化剂对甲醇和甲酸的电氧化反应均表现出最高的催化活性. 与根本没有合金化的 Pt^mAg-A/C 催化剂相比, Pt_{0.5}^mAg-B/C 中 Pt 的质量比活性 (MSA) 提高了 5~8 倍^[10,13]. 最近本课题组的研究发现, 界面合金化的 Pt^mAg-B/C 催化剂对阴极 ORR 也表现出较高的催化活性. 为认识 Pt^mAg 样品中 Pt/Ag 界面合金化与否对 ORR 的影响, 本文以 Pt_{0.5}^mAg 为研究对象, 分别在酸性和碱性电解质中考察了 Pt_{0.5}^mAg-A/C 和 Pt_{0.5}^mAg-B/C 对 ORR 的电催化行为, 并与 E-TEK Pt/C 催化剂进行了比较.

Pt_{0.5}^mAg-A/C 和 Pt_{0.5}^mAg-B/C 样品的制备方法和纳米结构特点见文献^[10,13]. 电化学测试均在三电极体系完成, 参比电极和辅助电极分别为饱和甘汞电极 (SCE) 和铂丝 (直径为 1 mm), 工作电极为美国 Pine 公司的旋转环盘电极, 盘电极为直径 5.61 mm 的玻碳电极, 环电极是铂电极, 收集系数 $N = 0.37$. 循环伏安和极化曲线均采用 PAR 2273 型 (美国) 电化学工作站于室温下测得. 制备工作电极时, 称取催化剂样品 5.0 mg, 加入到 1.0 ml 异丙醇中, 超声振荡使之

收稿日期: 2009-06-26.

联系人: 徐柏庆. Tel/Fax: (010)62792122; E-mail: bqxu@mail.tsinghua.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20773074); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2006AA03Z225).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

形成均匀的浆液. 用微量注射器移取浆液 10 μl , 滴加到圆盘电极上, 待溶剂挥发后, 再向电极表面滴加 10 μl 0.5% Nafion 溶液.

图 1 给出了在酸性和碱性电解质中以 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C 和 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 为工作电极的 ORR 的循环伏安曲线. 图 1(a) 中出现在 0.45 V (vs SCE, 以下同) 处的还原峰属于 O₂ 的电化学还原信号, 位于 0.20 V 左右的一对可逆氧化还原峰源于催化剂表面 Ag 的氧化还原. 在图 1(b) 中, O₂ 的还原峰出现在 -0.25 V 附近, 在 -0.50 V 左右出现的较宽还原峰源于氧化态 Pt 的还原, 在 0.30 和 0 V 处观测到的氧化还原峰对应于 Ag 的氧化还原过程^[14]: $2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$.

在 N₂ 饱和的电解质溶液中, 根据循环伏安曲线

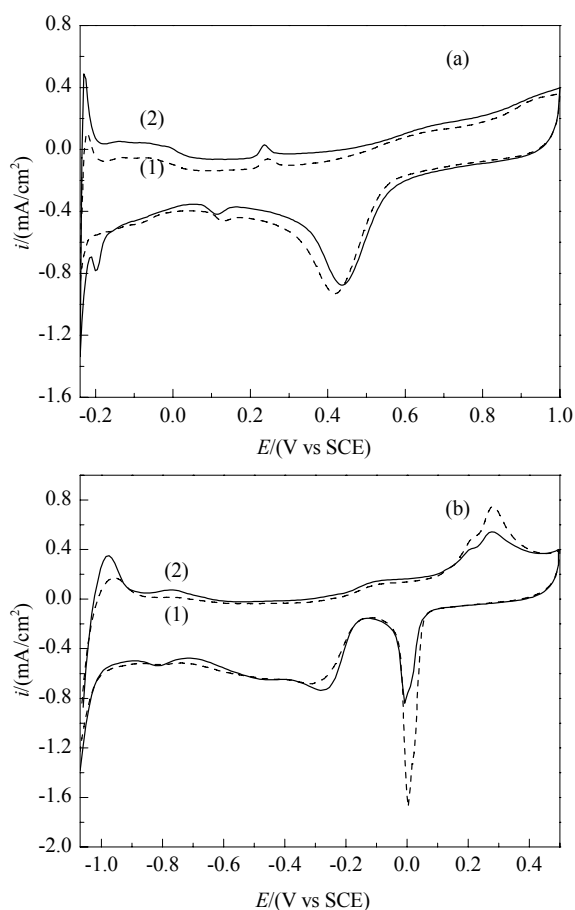


图 1 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C 和 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 样品在 O₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 0.5 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1. Cyclic voltammograms of Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C (1) and Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C (2) electrocatalysts for oxygen reduction reaction in O₂-saturated 0.5 mol/L H₂SO₄ (a) and 0.5 mol/L KOH (b). The currents are normalized by the geometric area of the disk electrode, i.e., 0.25 cm². Scanning rate = 50 mV/s.

上 H 的吸/脱附区所对应的电量测得了 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 和 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C 中 Pt 的电化学活性面积 (EAS). 假定 Ag 对 H 的吸/脱附没有贡献^[15], 这两个催化剂的 EAS 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中分别为 58 和 45 m²/g-Pt, 在 0.5 mol/L KOH 中则分别为 73 和 49 m²/g-Pt. 尽管由于电极制作方法的改变, 在酸性介质中的 EAS 数据与稍早报道的^[10,13]略有差异, 但无论是在酸性还是在碱性电解质中, Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 的 EAS 数值均明显大于 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C. 这表明对于合金化的 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 样品, 表面暴露的 Pt 原子数目远高于未合金化的 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C 样品. 在以 PtCl₄²⁻ 为前驱体制备 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C 的过程中, Pt 原子的沉积既可能发生在胶体 Ag 基体的表面, 也可能发生在已经沉积的 Pt 原子上, 而后一种情况在一定程度上会降低 Pt 分散度. 而在以 PtCl₆²⁻ 为前驱体制备 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 时, Pt 原子的沉积包含两个过程, 即原电池置换反应 ($4\text{Ag} + \text{PtCl}_6^{2-} \leftrightarrow \text{Pt} + 4\text{Ag}^+ + 6\text{Cl}^-$) 和柠檬酸钠对 PtCl₆²⁻ 的还原. 在前一过程中 Pt 原子的沉积只能发生在胶体 Ag 基体的表面, 因此可以更充分地利用 Ag 基体表面来提高 Pt 分散度, 得到更高的 EAS^[10]. 图 1 中 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 样品的循环伏安曲线上 Ag 氧化还原峰强度远低于 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C 样品, 表明在前者的表面裸露的 Ag 原子数目 (或者说与电解质直接接触的 Ag 原子数目) 大为减少, 与前面的解释相吻合.

图 2 给出了转速为 1600 r/min 时 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C, Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 和 Pt/C 样品分别在 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 0.5 mol/L KOH 电解质中的 ORR 的极化曲线. 由于动力学电流 (i_k) 代表不受 O₂ 分子扩散影响时的电流, 而在特定的电化学反应体系, $E_{1/2}$ 可以看作是一个不随反应物浓度改变的常数, 因此在混合控制区的 $E_{1/2}$ 附近 (即在酸性和碱性介质中分别选取 0.40 和 -0.20 V), 计算了 ORR 的 i_k 并根据 Pt 载量和 EAS 进行了归一化, 得到了 Pt 的质量比活性 (MSA) 和本征活性, 其结果列于表 1 中. 由表可见, 无论是在酸性还是碱性电解质中, Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 的 MSA 均显著高于 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C, 其本征活性也显著高于 E-TEK Pt/C 催化剂. X 射线光电子能谱 (XPS) 数据表明, 在界面合金化的 Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C 催化剂中, Pt 和 Ag 之间存在明显的电子作用^[10,13], 也即: Pt 的 d 电子向 Ag 转移, 导致 Pt 上的 d 带空位增加, 当 Pt 与 O₂ 分子发生作用时, 这些 d 带空位便可以成为氧孤对电子的受体, 促进

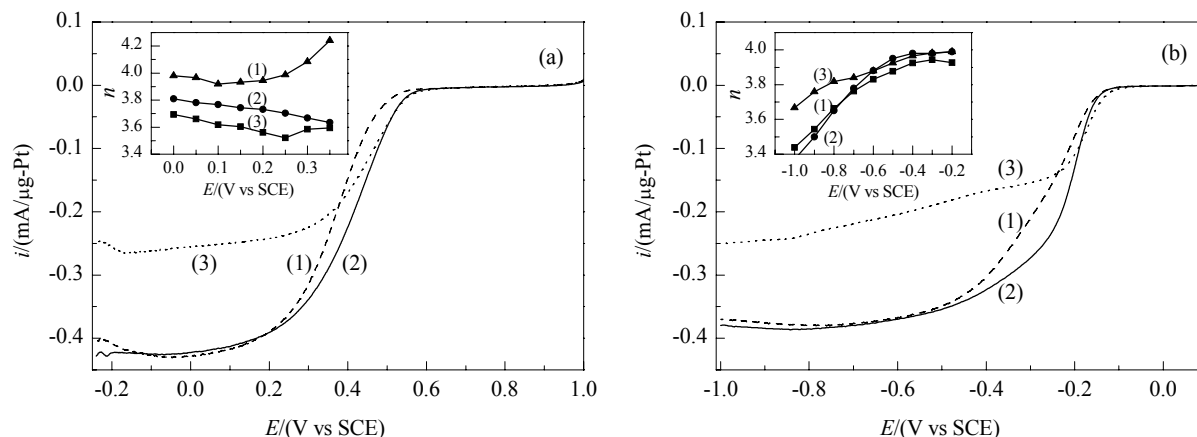


图 2 O_2 饱和的 0.5 mol/L H_2SO_4 和 0.5 mol/L KOH 电解质中 $Pt_{0.5}Ag-A/C$ 、 $Pt_{0.5}Ag-B/C$ 和 Pt/C 样品上 ORR 的极化曲线

Fig. 2. Polarization curves of $Pt_{0.5}Ag-A/C$ (1), $Pt_{0.5}Ag-B/C$ (2), and Pt/C (3) electrocatalysts for ORR in O_2 -saturated 0.5 mol/L H_2SO_4 (a) and 0.5 mol/L KOH (b) electrolytes. The insets show the average number of electrons transferred for the reduction of one O_2 molecule. Scanning rate = 10 mV/s; rotation speed = 1600 r/min.

表 1 $Pt_{0.5}Ag-A/C$ 、 $Pt_{0.5}Ag-B/C$ 和 Pt/C 样品上 Pt 对 ORR 的催化活性

Table 1 Activity of Pt in $Pt_{0.5}Ag-A/C$, $Pt_{0.5}Ag-B/C$, and Pt/C catalysts for ORR

Catalyst	In 0.5 mol/L H_2SO_4			In 0.5 mol/L KOH		
	$E_{1/2}$	Mass-specific activity (mA/ μ g-Pt)	Intrinsic activity (A/ m^2 -Pt)	$E_{1/2}$	Mass-specific activity (mA/ μ g-Pt)	Intrinsic activity (A/ m^2 -Pt)
$Pt_{0.5}Ag-A/C$	0.37	0.23	5.18	-0.28	0.13	2.65
$Pt_{0.5}Ag-B/C$	0.41	0.48	8.23	-0.23	0.20	2.71
Pt/C (E-TEK)	0.42	0.49	5.16	-0.22	0.20	1.41

O_2 在 Pt 表面进行解离吸附, 从而有利于氧还原过程. 这可能是 $Pt_{0.5}Ag-B/C$ 对 ORR 具有更高催化活性的主要原因之一.

ORR 是一个以动力学和扩散混合控制的反应, 其还原电流除与阴极的超电势密切相关外, 还受电解质中 O_2 分子扩散的影响. 采用旋转圆盘电极技术所测得电流数据应符合 Koutecky-Levich 方程^[16], 即:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0}$$

式中, i_k , i_d 和 i 分别表示反应的动力学电流、极限扩散电流和实验测量电流, n , F 和 A 分别为还原一个 O_2 分子所需转移的电子数、法拉第常数和电极的几何面积, D_0 和 C_0 分别代表 O_2 在电解质溶液中的扩散系数和溶解度, ν 是电解质的动力学粘度, ω 为电极的转速 (rad/s). 由不同转速下的极化曲线可得到不同电势下的 Koutecky-Levich 曲线 (图未示出), 进而测定 ORR 过程所涉及的平均电子转移数 (见图 2 中的插图). 在所考察的电势区间, 酸性电解质中

$Pt_{0.5}Ag-A/C$, $Pt_{0.5}Ag-B/C$ 与 Pt/C 上 ORR 的平均电子转移数均在 3.6~4.0, 且受电势的影响很小, 表明酸性电解质中 $Pt_{0.5}Ag$ 样品上 ORR 主要以四电子途径进行. 碱性介质中 $Pt_{0.5}Ag-A/C$, $Pt_{0.5}Ag-B/C$ 与 Pt/C 上 ORR 的平均电子转移数随电势的变化趋势与酸性电解质中不同, 随电势的降低而逐渐降低, 预示 ORR 可能与电解质的性质有微妙关系.

综上所述, 与未合金化的 $Pt_{0.5}Ag-A/C$ 相比, 在 Pt/Ag 界面形成的 $Pt-Ag$ 合金不仅可以通过 $Pt-Ag$ 相互作用使 ORR 的 $E_{1/2}$ 正移, 而且还明显提高了 Pt 的分散度, 实现了贵金属 Pt 的节约利用. 进一步研究组成 (Pt/Ag 原子比) 对 $Pt/Ag/C$ 上 ORR 活性的影响规律, 可望为探索设计和制备高效、低 Pt 燃料电池阴极催化剂展示一条技术新途径.

参 考 文 献

- 1 Reeve R W, Christensen P A, Hamnett A, Haydock S A, Roy S C. *J Electrochem Soc*, 1998, **145**: 3463
- 2 Hara Y, Minami N, Itagaki H. *Appl Catal A*, 2008, **340**: 59

- 3 Schilling T, Bron M. *Electrochim Acta*, 2008, **53**: 5379
- 4 邓选英, 章冬云, 王昕, 原鲜霞, 马紫峰. 催化学报 (Deng X Y, Zhang D Y, Wang X, Yuan X X, Ma Z F. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 519
- 5 Feng Y J, Alonso-Vante N. *Phys Status Solidi B*, 2008, **245**: 1792
- 6 Stamenkovic V, Mun B S, Mayrhofer K J J, Ross P N, Markovic N M, Rossmeisl J, Greeley J, Nørskov J K. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**: 2897
- 7 Yang H, Vogel W, Lamy C, Alonso-Vante N. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 11024
- 8 Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, Wang G F, Ross P N, Lucas C A, Markovic N M. *Science*, 2007, **315**: 493
- 9 Zhao D, Xu B Q. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**: 4955
- 10 Zhao D, Yan B, Xu B Q. *Electrochem Commun*, 2008, **10**: 884
- 11 Zhao D, Xu B Q. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, **8**: 5106
- 12 汪远昊, 赵丹, 徐柏庆. 催化学报 (Wang Y H, Zhao D, Xu B Q. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 297
- 13 Zhao D, Wang Y H, Yan B, Xu B Q. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 1242
- 14 Lima F H B, Sanches C D, Ticianelli E A. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**: A1466
- 15 Chatenet M, Aurousseau M, Durand R, Andolfatto F. *J Electrochem Soc*, 2003, **150**: D47
- 16 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. New York: Wiley, 2001

An Interfacially Alloyed Pt^{0.5}Ag Cathode Catalyst for the Electrochemical Reduction of Oxygen

FENG Yuanyuan, MA Junhong, ZHANG Guirong, ZHAO Dan, XU Boqing*

Innovative Catalysis Program, Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: An interfacially alloyed Pt-on-Ag nanostructure (Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C) was loaded on Vulcan XC-72 carbon to make a cathode Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C catalyst for the oxygen reduction reaction (ORR). The electrocatalytic performance of this Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C catalyst was measured by reference to its unalloyed counterpart Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C and E-TEK Pt/C catalysts. The intrinsic activity of Pt in the Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C catalyst was identified to be twice that in the E-TEK Pt/C catalyst although the half-wave potentials ($E_{1/2}$) of the ORR curves over both catalysts were the same. Compared with the unalloyed Pt_{0.5}^{0.5}Ag-A/C catalyst, the alloying at the Pt/Ag interface in the Pt_{0.5}^{0.5}Ag-B/C catalyst gave a more positive $E_{1/2}$ and also a significantly higher mass-specific activity of Pt for ORR.

Key words: nanostructure; interfacial alloy; cathode catalyst; platinum; silver; oxygen reduction reaction