



新型核壳结构催化剂的制备及其对甲酸氧化的催化作用

田新龙, 汤海波, 余锦南, 杜丽, 曾建皇, 廖世军*

华南理工大学化学与化工学院, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: chsjliao@scut.edu.cn

收稿日期: 2016-11-25; 接受日期: 2016-12-26; 网络版发表日期: 2017-03-07

国家自然科学基金(编号: 21476088, U1301245)资助项目

摘要 本文通过采用脉冲电沉积技术在氮化物纳米粒子表面沉积原子层厚度的铂, 成功地制得了以碳纳米管负载氮化物纳米粒子为核的新型核壳结构催化剂TiN@Pt/NCNTs, 并考察了催化剂对于甲酸氧化的催化活性和稳定性. 在相同铂负载量情况下, TiN@Pt/NCNTs催化剂的甲酸氧化质量活性可达商业Pt/C催化剂的3.3倍, 并表现出良好的抗CO中毒能力和电化学稳定性. 研究发现, 在TiN中添加少量Cu制得的TiCuN@Pt/NCNTs比TiN@Pt/NCNTs表现出更高的催化活性, 其Pt的质量活性可达商品Pt/C催化剂的4.5倍. 扫描透射电镜(STEM)及能谱图谱(EDS mapping)清楚地揭示了催化剂的核壳结构. 独特的核壳结构使得Pt原子得到了良好的分散是催化剂表现出良好活性的重要原因, 同时Cu元素在氮化钛中的掺杂可使得Pt的d电子能级进一步降低, 使得催化剂的活性得到了进一步的提升.

关键词 脉冲电沉积, 氮化物, 核壳结构, 甲酸氧化, 燃料电池

1 引言

直接液体燃料电池(DLFC)具有运行温度低、质量轻、体积小、结构简单、比能量密度高等优点, 在便携式电子设备、移动电源和电动汽车等领域具有广阔的应用前景^[1-3]. 目前最具有商业化前景的DLFC包括直接甲醇燃料电池(DMFC)和直接甲酸燃料电池(DFAFC). 与直接甲醇燃料电池相比较, 直接甲酸燃料电池具有更高的能量密度和开路电位、无毒、不易燃、对质子交换膜透过率低等优点, 因而更加受到人们的青睐^[4-6]. 铂(Pt)基催化剂是最为有效的甲酸氧化电催化剂, 然而Pt催化剂也存在资源稀缺、成本高和

抗中毒性能差等缺点^[7-10]. 因此, 开发高度稳定的低铂催化剂对于解决DFAFC的问题具有重要的意义.

核壳结构催化剂是近年来出现的一种重要的低铂催化剂, 根据报道, 对于氧还原反应以及甲醇的阳极氧化反应, 这类催化剂的Pt质量活性通常可以比商业铂碳催化剂提高4~10倍. 这类催化剂被认为是一类极具应用前景的低铂催化剂^[11-13]. 目前的核壳结构催化剂采用的内核金属仍然主要是Pd、Au、Ir等贵金属材料^[12,14,15], 这些贵金属纳米粒子的使用, 大大削弱了核壳结构催化剂的优势. 最近, 本课题组^[16]采用脉冲电沉积技术成功地在氮化物纳米粒子表面实现了超薄Pt壳层的沉积, 制得了基于廉价的氮化钛纳米粒

引用格式: 田新龙, 汤海波, 余锦南, 杜丽, 曾建皇, 廖世军. 新型核壳结构催化剂的制备及其对甲酸氧化的催化作用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 641-646
Tian X, Tang H, Yu J, Du L, Zeng J, Liao S. Preparation of nitride nanoparticles based core-shell structured catalyst and its catalysis towards formic acid oxidation. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 641-646, doi: [10.1360/N032016-00206](https://doi.org/10.1360/N032016-00206)

子的TiN@Pt和TiMN@Pt (M = Fe, Co, Ni) 核壳结构催化剂. 研究发现, 这些基于氮化物纳米粒子的核壳结构催化剂表现出了良好的氧还原催化活性和稳定性, 同时还发现, 将第2种过渡金属组分掺杂到TiN的晶格中能够进一步大幅度提升催化剂的氧还原活性. 在此基础上, 采用氮掺杂碳纳米管负载氮化钛纳米颗粒(TiN/NCNTs)作为核制备核壳结构催化剂, 并将其应用于甲酸的氧化, 结果发现, 这种催化剂对于甲酸的氧化表现出了极好的活性和稳定性, 同时, 研究结果表明在TiN中掺入过渡金属Cu可以进一步大幅度地提升催化剂的催化性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本工作所用试剂均为分析纯: 无水乙酸铜($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、硫酸钠(Na_2SO_4)为天津市科密欧化学试剂有限公司产品(中国); 四氯化钛(TiCl_4)、多壁碳纳米管(MWCNTs)购买自阿拉丁公司(中国); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)购自上海伯奥生物科技有限公司(中国); 甲醇、无水乙醇为南京化学试剂有限公司(中国)产品; 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购买自沈阳市金科试剂厂(中国); 浓硝酸和浓硫酸为衡阳凯信化工试剂有限公司(中国)产品; 氨气和氮气(99.999%)购买自广州市卓正气体有限公司(中国); 商业20% Pt/C催化剂和5% Nafion溶液分别购买自Johnson Metthey公司(美国)和杜邦公司(美国); 本工作所用超纯水为电阻率为18.0 M Ω cm的去离子水(Hitachi公司, 日本).

2.2 催化剂的制备

2.2.1 碳纳米管负载 $\text{Ti}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{N}$ 纳米颗粒的合成

100 mg碳纳米管(直径30~100 nm, 长度为30~50 μm)置于浓硫酸和浓硝酸(1:3, v/v)的混合溶液中, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应回流8 h, 冷却过滤, 并用去离子水彻底洗涤, 随后将其放在80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干12 h. 取50 mg预处理后的CNTs加入到50 mL无水乙醇中, 在通风橱中加入四氯化钛(10 μL)和无水醋酸铜(1.82 mg, Ti/Cu=9:1), 超声搅拌2 h使金属盐溶液彻底混合, 得到淡黄色澄清溶液. 在持续搅拌下, 向上述溶液中通入 NH_3 (40 sccm) 30 min, 随后将沉淀物转移到真空干燥箱中, 在70 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干12 h. 接着, 将适量干燥后的粉末放入石英管式炉

中, 在氨气氛中程序升温氮化(室温至680 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 680~700 $^{\circ}\text{C}$, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 并在700 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氮化2 h, 得到氮掺杂碳纳米管负载的 $\text{Ti}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{N}$ 纳米粒子材料, 标记为TiCuN/NCNTs. TiN/NCNTs的制备采用的步骤与方法与上述完全相同, 差别仅是无需添加 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 盐.

2.2.2 Pt壳层的沉积

在TiN/NCNTs或TiCuN/NCNTs沉积Pt层通过脉冲电沉积方式实现. 称取5 mg TiN@Pt/NCNTs或TiCuN@Pt/NCNTs样品, 分散于1 mL 0.25 wt% Nafion乙醇溶液中, 超声分散30 min. 用移液枪量取4 μL 浆料均匀涂覆到直径为5 mm的玻碳电极表面, 通过红外灯干燥, 得到涂覆有催化剂薄层的电极. 将电极置于含有氯铂酸(5 mmol/L)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 50 mmol/L)、0.1 mol/L Na_2SO_4 和0.4 mol/L H_2SO_4 的混合溶液中, 连接导线, 设定好脉冲电沉积程序(T_{on} (导通时间)和 T_{off} (断开时间)分别为0.003和0.03 s)进行电沉积. 沉积量通过控制沉积时间来实现.

电极上实际沉积铂的量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)来测定, 由于X射线衍射(XRD)分析和透射电子显微镜(TEM)分析均未检测到Pt的颗粒的存在. 因此, 认为Pt是以超薄壳层的方式沉积在氮化物表面的, 用TiCuN@Pt/NCNTs和TiN@Pt/NCNTs来命名制得的催化剂. Pt的质量分数是依据Pt的负载量和基底采用的TiN/NCNTs或TiCuN/NCNTs的质量换算而成. 同时, 根据钛的前驱体使用量来确定生成TiN和TiCuN的质量, 它们分别占各自催化剂体系(TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs)的20.2%和20.6%.

用于XRD等测试的大量样品是采用多次重复制备而得到的. 电极点沉积Pt后, 首先用去离子水将电极表面吸附的沉积溶液清洗干净. 然后, 将电极置于乙醇中超声处理, 催化剂层即溶解进入乙醇中, 多次重复上述制备过程. 最后, 把得到的催化剂采用离心分离的方法分离出来, 采用乙醇清洗2~3次, 然后在50 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中真空干燥, 即制得“大量”的催化剂.

2.3 催化剂的结构表征

催化剂的晶相结构是在(XRD, TD-3500型, 丹东通达科技有限公司, 中国) X射线衍射仪上完成, 采用Cu-K α 辐射, 扫描速率4.8 $^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围16 $^{\circ}$ ~86 $^{\circ}$. TEM测试在JEOL-2100型透射电子显微镜(JEOL, 日本)上进行. XPS测试使用Thermo ESCALAB 250XI型多功能

成像电子能谱仪($h\nu=1486.6\text{ eV}$, Thermo Fisher, 美国). 扫描透射电镜/高倍环形暗场图形(STEM/HAADF)和能谱图谱(EDS mapping)由带有球差校正的FEI Titan G2 60-300场发射扫描透射电子显微镜分析(Titan, 美国), 在300 kV ($\alpha_{\text{max}}\sim 100\text{ mrad}$)条件下操作. 在这些实验条件下, HAADF图像的获得是根据不同原子的原子序数所反映的衬度的差异而得到的. Pt的精确负载量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Leeman PROFILE SPEC, Leeman, 美国)测定.

2.4 催化剂的电化学测试

本工作制备的催化剂的性能测试使用IVIUM电化学工作站(Ivium公司, 荷兰)完成, 三电极分别由负载催化剂的玻碳电极(工作电极)、铂丝(对电极)和Ag/AgCl电极(参比电极)组成. 如无特殊说明, 本文中的所有电位均相比于Ag/AgCl电极. 采用玻碳电极的内径为5 mm, 表面积为 0.196 cm^2 . 上述方法中制备的电极烘干后直接作为工作电极应用于电化学的测试. 催化剂的循环伏安扫描(CV)在氮气饱和的 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行, 扫描范围为 $-0.2\sim 1.0\text{ V}$, 扫描速率为 50 mV/s .

催化剂甲酸氧化性能测试是在氮气饱和的 $1\text{ mol/L HCOOH}+0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行, 扫描速度为 50 mV/s . 稳定性测试是将电压设定在 0.6 V , 在氮气饱和的 $1\text{ mol/L HCOOH}+0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中反应5000 s, 采集计时电流曲线.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构

图1为CNTs和NCNTs以及制备的TiN/NCNTs和TiCuN/NCNTs的XRD图谱. 同标准卡片对比, 可以看出制备的氮化物峰对应为面心立方体(fcc)氮化钛(JCPDS No. 38-1420)的特征峰, 而且只有TiN(fcc)相可以被检测到, 这表明经过氮化处理, 所有的前驱体已全部转化为氮化钛纳米结构. $\text{Ti}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{N}$ 纳米粒子的衍射峰的位置同TiN相比几乎一致, 并且从XRD图谱中, 并没有观察到Cu单质或Cu的氮化物的衍射峰, 表明Cu完成掺入了TiN晶格结构中. 能量散射谱(EDX)表明, TiCuN/NCNTs中Ti和Cu的原子比为9.21:1, 这同在前驱体中使用的9:1的量基本吻合. 以上结果表明成功制得

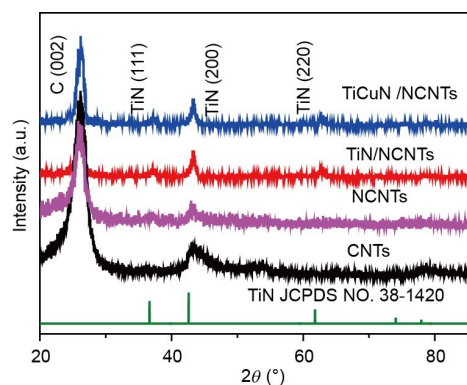


图1 CNTs、NCNTs以及制备的TiN/NCNTs和TiCuN/NCNTs的XRD图谱(网络版彩图)

纳米碳管负载的氮化物纳米粒子.

图2为TiCuN/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs样品的TEM图. 从图中可以清楚地看到, 氮化物纳米颗粒高度分散在NCNTs表面, 粒径为 $4.5\sim 6.2\text{ nm}$. 图2(a)中插图是氮化物纳米粒子高分辨TEM图片, 清晰的晶格条纹(0.251 nm)表明其归属于面立方体TiN的(111)晶面^[17]. 从图2(b)可以看出, TiCuN/NCNTs沉积Pt前后的形貌并没有明显变化, 且在碳纳米管表面并没有观察到沉积的Pt颗粒. 而ICP-OES和EDX测试表明, Pt的负载量约为7.8 wt%, 表明铂可能沉积在氮化物纳米颗粒的表面. 在图2(b)的高倍TEM图中, 可以清晰地观察到隶属于Pt(111)晶面的晶格条纹(0.23 nm)^[18], 证明了Pt在氮化物纳米粒子表面的沉积.

为了进一步确定Pt的沉积状态, 利用HAADF/STEM和EDS mapping等测试手段对催化剂进行了表征. 图3展示了TiCuN@Pt/NCNTs样品的单个纳米颗粒的HAADF/STEM图, 以及其对Cu、N、Ti和Pt的EDS元素测绘图像. 可以看出, 这4种元素都分布于同一纳米颗粒区域内. 然而, 同其他元素相比, 铂元素的分布面积稍大, 并在外圈具有更强的密度. 图3(b)展示了4种元素的叠加图片, Pt在纳米核外层的分布更强, 而核内Ti的分布强度更强, 证明沉积了铂后, 形成了典型的核壳结构.

3.2 电化学性能测试

图4(a)所展示的是商业Pt/C、TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs 3种催化剂在氮气饱和的 $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的CV曲线. 在Pt负载量基本相同的情况下, TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs的CV曲线与商业

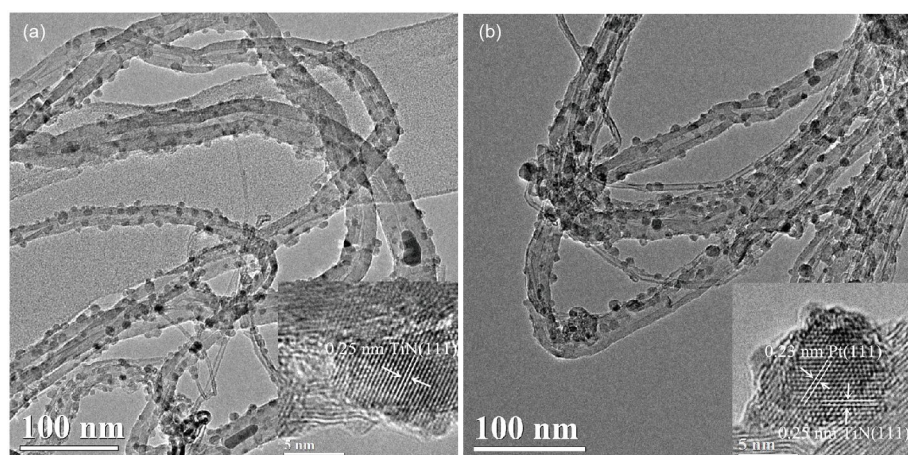


图2 TiCuN/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs样品的TEM图, 图中插图为单个纳米粒子的高分辨TEM图

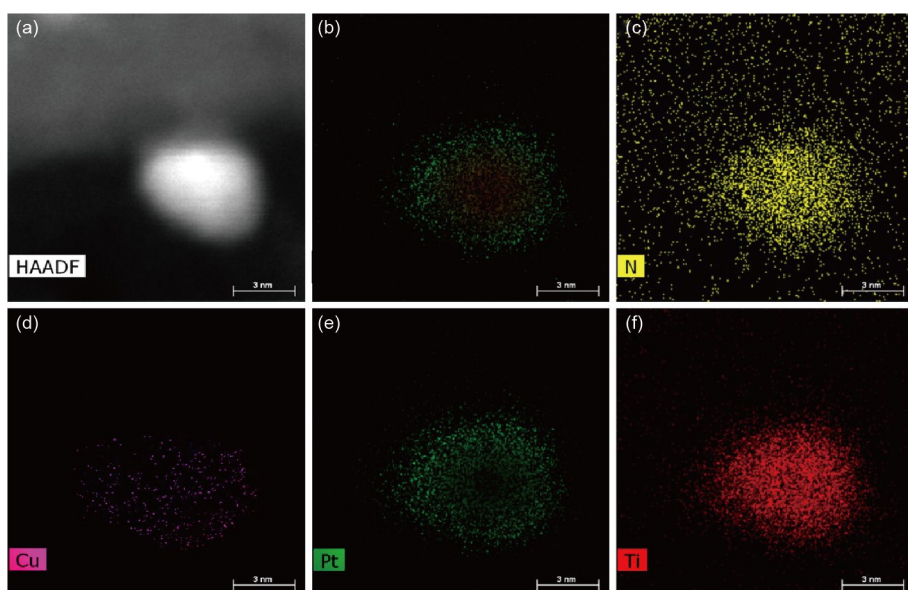


图3 (a) TiCuN@Pt/NCNTs单个纳米颗粒的HAADF/STEM图; (b) Ti、N、Pt和Ti 4种元素的EDS元素能谱分布叠加合成图; (c~f) EDS元素能谱分布图(c: N; d: Cu; e: Pt; f: Ti) (网络版彩图)

Pt/C催化剂相比有较大的差异。TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs具有更大的氢吸脱附峰, 较小的Pt的氧化/还原峰, 同时具有较高的Pt氧化还原电位。以上结果表明, 同商业Pt/C催化剂相比, TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs催化剂具有更高的电化学稳定性。同时, 其中的Pt原子也得到了更好的分散, 从而暴露出更大的电化学活性比表面积。从CV图中, 计算出TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs的电化学活性表面积分别是103.8和100.7 m^2/g , 几乎是商业Pt/C催化剂的2倍(55.6 m^2/g)。

图4(b)分别为3种催化剂在氮气饱和的0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L HCOOH 溶液中的CV曲线, TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs都表现出比商业Pt/C更高的甲酸氧化活性。众所周知, 在铂基催化剂上, 甲酸氧化分为直接氧化和间接氧化两条反应路径。低电位(0.3 V)处的氧化峰为甲酸直接氧化成 CO_2 的峰电流, 而在高电位(0.6 V)处的氧化峰是间接反应生成的CO被氧化成 CO_2 的氧化峰电流^[3]。在0.4 V处, Pt/C、TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs的质量活性分别为0.14、0.43和0.61 $\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ 。此外, 3种催化剂的直接氧化峰电流和间

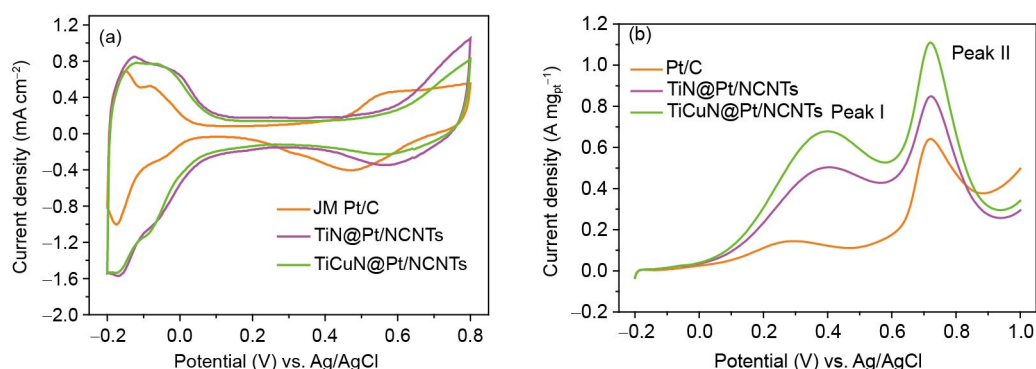


图4 Pt/C、TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs 3种催化剂. (a) 0.5 M H₂SO₄溶液中的CV图; (b) 在0.5 M H₂SO₄+1 M HCOOH溶液中的正扫描曲线(网络版彩图)

接氧化峰电流的比值分别为0.62、0.58和0.23, 这意味着在TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs催化剂上更容易发生甲酸的直接氧化反应^[6,19]. 以上结果表明, TiCuN@Pt/NCNTs具有优异的甲酸氧化催化活性, 其性能的显著提升不仅来自于自身特殊的核壳结构, 使得Pt原子得到了较好的分散; 同时也得益于由Cu掺杂带来的核壳协同作用. Cu的掺杂会改变壳层Pt原子的电子结构, 使其与CO等中间产物的吸附作用减弱, 弱化其中毒效应, 从而促进甲酸氧化反应进程. 本课题组通过研究发现, Ti/Cu掺杂比为9:1的TiCuN是经过系统的优化而得到的最佳体系和最佳组成.

图5是3种催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄+1 mol/L HCOOH溶液中, 电位恒定在0.6 V的计时电流曲线, 扫描时间为5000 s. 可以明显看到, 随着时间的延伸, 同商业Pt/C催化剂相比, TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs具有更小的电流衰减速率, 进一步证明了这种新型催化剂具有更强的抗CO中毒能力和电化学催化稳定性.

4 结论

采用氨络合-氮化两步法制备了碳纳米管负载的氮化物纳米粒子, 然后通过脉冲电沉积方式, 实现了超

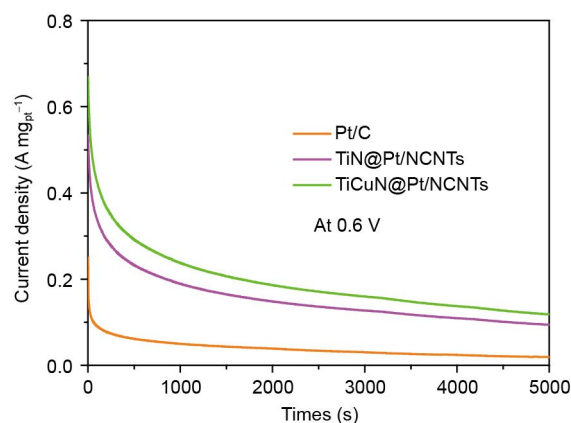


图5 Pt/C、TiN@Pt/NCNTs和TiCuN@Pt/NCNTs 3种催化剂在0.5 M H₂SO₄+1 M HCOOH溶液中的计时电流曲线(网络版彩图)

薄Pt层在氮化物纳米粒子表面的沉积, 得到了新型核壳结构催化剂TiN@Pt/NCNTs. 电化学测试结果表明, 在TiN@Pt/NCNTs上, 甲酸更倾向于以直接氧化成二氧化碳路径反应. 同商业Pt/C催化剂相比, 该催化剂表现出了优良的甲酸氧化催化活性和稳定性. 同时发现在TiN中掺入少量Cu可以大幅度提升催化剂的性能. 本研究为开发低成本、高活性和高稳定性的直接甲酸燃料电池低铂电催化剂提供了新途径.

参考文献

- Hu S, Munoz F, Noborikawa J, Haan J, Scudiero L, Ha S. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 180: 758–765
- Gratela B, Lewera A. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 192: 304–310
- Ahn SH, Liu Y, Moffat TP. *ACS Catal*, 2015, 5: 2124–2136
- Zhang Y, Zhu X, Guo J, Huang X. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 20642–20649

- 5 Jia J, Shao M, Wang G, Deng W, Wen Z. *Electrochem Commun*, 2016, 71: 61–64
- 6 Yang S, Chung DY, Tak YJ, Kim J, Han H, Yu JS, Soon A, Sung YE, Lee H. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 174–175: 35–42
- 7 Ray C, Dutta S, Sahoo R, Roy A, Negishi Y, Pal T. *Chem Asian J*, 2016, 11: 1588–1596
- 8 Zhang LY, Zhao ZL, Yuan W, Li CM. *Nanoscale*, 2016, 8: 1905–1909
- 9 Yoo JK, Rhee CK. *Electrochim Acta*, 2016, 216: 16–23
- 10 Zhang LY, Zhao ZL, Li CM. *Nano Energy*, 2015, 11: 71–77
- 11 Wang X, Choi SI, Roling LT, Luo M, Ma C, Zhang L, Chi M, Liu J, Xie Z, Herron JA, Mavrikakis M, Xia Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 7594
- 12 Wang X, Vara M, Luo M, Huang H, Ruditskiy A, Park J, Bao S, Liu J, Howe J, Chi M, Xie Z, Xia Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15036–15042
- 13 Xie J, Zhang Q, Gu L, Xu S, Wang P, Liu J, Ding Y, Yao YF, Nan C, Zhao M, You Y, Zou Z. *Nano Energy*, 2016, 21: 247–257
- 14 Higuchi E, Okada K, Chiku M, Inoue H. *Electrochim Acta*, 2015, 179: 100–107
- 15 Sasaki K, Kuttiyil KA, Su D, Adzic RR. *Electrocatalysis*, 2011, 2: 134–140
- 16 Tian X, Luo J, Nan H, Zou H, Chen R, Shu T, Li X, Li Y, Song H, Liao S, Adzic RR. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1575–1583
- 17 Dong Y, Wu Y, Liu M, Li J. *ChemSusChem*, 2013, 6: 2016–2021
- 18 Li Y, Li Y, Zhu E, McLouth T, Chiu CY, Huang X, Huang Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12326–12329
- 19 Fu GT, Xia BY, Ma RG, Chen Y, Tang YW, Lee JM. *Nano Energy*, 2015, 12: 824–832

Preparation of nitride nanoparticles based core-shell structured catalyst and its catalysis towards formic acid oxidation

Xinlong Tian, Haibo Tang, Jinnan Yu, Li Du, Jianhuang Zeng, Shijun Liao*

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author (email: chsjliao@scut.edu.cn)

Abstract: Nitride nanoparticles based core-shell structured catalysts, TiN@Pt/NCNTs and TiCuN@Pt/NCNTs, were prepared successfully by depositing a ultra thin Pt layer on the surface of nitride nanoparticles with a pulse deposition method. It is found that the catalysts exhibited excellent activity and stability towards the anode oxidation of formic acid. The mass activity of TiN@Pt/NCNTs and TiCuN@Pt/NCNTs could be 3.3 and 4.5 times higher than that of the commercial Pt/C catalyst with the same Pt loadings, and they also exhibited outstanding anti-CO poisoning ability and stability. The addition of Cu in nitride nanoparticles could further enhance the performance of the catalyst significantly. The HAADF/STEM images and EDS mapping measurements revealed the core-shell structure of the catalysts. The enhanced activity of TiCuN@Pt/NCNTs should be attributed to the high dispersion of the Pt atoms and the synergistic effect between the Pt shell and nitride core.

Keywords: pulse electrodeposited, nitrides, core-shell structure, formic acid oxidation, fuel cells

doi: [10.1360/N032016-00206](https://doi.org/10.1360/N032016-00206)