铂基复合结构纳米电催化剂研究进展

冯 艳 1,2 , 陈 东 1,2 , 李成 1,2 , 叶 锋 1 , 刘 卉 1 , 杨 军 1*

(1. 中国科学院 过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室,北京100190; 2. 中国科学院大学,北京100049)

摘 要:基于不同组分间的物理效应,例如电子耦合效应和晶格应变效应,由半导体和铂等贵金属构成的复合结构纳米材料在电催化方面具有巨大的应用前景。目前这个研究领域主要目标包括:① 开发普适性的实验技术制备半导体-贵金属复合结构纳米材料,了解制备的化学原理,为材料形貌结构的精确调控奠定基础;② 解析复合纳米材料中各组分间电子耦合和晶格应变效应以期能够更加深入的强化材料性能;③ 探索这些复合纳米材料在电催化领域的应用。本文对这一领域的研究进展进行综述并对其后续的一些发展进行预期和评估。

关键词: 半导体; 贵金属; 复合纳米材料; 电子耦合; 晶格应变; 电催化

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2015)S1-0129-10

Platinum-Based Electrocatalysts with Composite Nanostructures

FENG Yan^{1, 2}, CHEN Dong^{1, 2}, LI Chengyin^{1, 2}, YE Feng¹, LIU Hui¹, YANG Jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Composite nanomaterials composed of semiconductor and noble metals (e.g. platinum) have exhibited superior application in electrocatalysis due to the electronic coupling effect and lateral strain effect among their different components. The primary objectives in this research area include: ① to develop universal strategies for the fabrication of semiconductor-noble metal nanocomposites and to understand the mechanism behind the preparation so that the structure/morphology of the nanocomposites could be tuned more precisely; ② to reveal the electronic coupling effect and lateral strain effect among different components in the nanocomposites so that the performance of the materials could be further enhanced; ③ to explore the applications of the nanocomposites in electrocatalysis. Herein, we will review the recent advances in this research field and make an expectation/evaluation for its future developments.

Key words: semiconductor; noble metal; nanocomposites; electronic coupling effect; lateral strain effect; electrocatalysis

直接甲醇燃料电池(Direct methanol fuel cells, DMFCs)是将甲醇氧化反应的化学能直接转化为电能的一种发电装置,电池结构简单、方便灵活,工作时间只取决于燃料携带量而不受限于电池的额定容量,近年来倍受产业界青睐^[1-2]。DMFC 在发电过程中,无需经过卡诺循环,具有能量转化效率高,

低排放和无噪音等优点,另外还具有常温使用、燃料携带补给方便、体积和重量比能量密度高等优势,特别适合于作为小型可移动及便携式电源,在国防、能源和通讯等领域有着潜在的广阔应用前景。

DMFC 工作原理简单,主要由阴极、阳极、质子交换膜及双极板等组成。工作时,甲醇(CH₃OH)

收稿日期: 2015-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(21173226、21376247、21476246)。

第一作者: 冯 艳, 女,博士研究生,研究方向: 铂基异质结构纳米电催化剂制备和性能表征。E-mail: fengyan@ipe.ac.cn

^{*}通讯作者: 杨 军, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 能源转化、环境净化。E-mail: jyang@ipe.ac.cn

被输送到阳极室,在阳极上被催化氧化为二氧化碳 (CO_2) 和水 (H_2O) ,同时产生 6 个电子和 6 个质子,电子经外电路由阳极到达阴极,而质子则经质子交换膜到达阴极,一旦质子和电子到达阴极,便在催化剂作用下使阴极室的氧气 (O_2) 还原,生成 H_2O 。电子通过外电路做功并构成电回路,电池内发生的总反应为: $CH_3OH+1.5O_2\rightarrow CO_2+2H_2O^{[3]}$ 。

众所周知, DMFC 的性能很大程度上要依赖于 电催化剂。目前,尽管价格昂贵,铂(Platinum, Pt) 基纳米材料仍是 DMFC 阴极和阳极电化学反应最 有效的电催化剂[4-7], 但为了 DMFC 商业化的需要, 仍需进一步提高 Pt 基纳米材料作为电催化剂的活 性和稳定性。相较于一些传统的提高 Pt 基纳米材料 电催化活性的策略,比如通过控制 Pt 基纳米材料的 尺寸和形貌,或将其与某些亲氧金属(oxophilic metal)构成合金[6, 8-11], 近年来, 构筑纳米复合结构 以期结合纳米材料的独特优势和材料各组分间的物 化耦合效应进一步增强 Pt 基纳米材料电催化活性 的研究吸引了更多研究者的注意[12-16]。本文主要对 含 Pt 的复合结构纳米材料进行简要介绍,包括它们 的合成、表征和电催化性能。为避免内容过于庞大, 笔者把复合材料的成分限定为半导体和贵金属,合 成的方法限定为湿化学,主要介绍近几年这一领域 的研究进展,并对其后续发展做一些预期和评估。 另外,需要注意的是本文注重介绍复合结构纳米材 料作为电催化剂所依据的原理,具体的电催化数据 可参见引用的参考文献。

1 含 Pt 的半导体-贵金属复结构合纳米材料的早期研究

将不同类别的成分集成在一起,强化材料的某项功能是纳米材料合成领域的一个充满活力的研究方向,其中以半导体与贵金属构成的复合你纳米材料尤其令研究者感兴趣。半导体与贵金属的物理化学性质差异明显,其构成的复合纳米材料体系中各组分之间可以产生强相互耦合作用,不仅可以增强半导体和贵金属材料各自的本征特征,而且还可能表现出许多新特性,突破单一组分或类别材料性能的局限,在新功能材料的研发、新能源的有效利用、环境保护与污染处理、生化医药等重要领域有巨大的应用前景。早期的半导体-贵金属复合纳米材料研

究主要集中在由金(Au)与半导体纳米颗粒构成的 复合体系[17-33]。主要原因是复合结构纳米材料的合 成一般是在非极性有机相,例如甲苯、二氯甲烷或 环己烷等中进行。制备时通常先在有机相制备出半 导体纳米颗粒,然后用合适的方法将贵金属离子(主 要是 Au 离子)转移入有机相中,和半导体纳米颗粒 混合,再向混合物中加入弱还原剂(通常用十二胺, dodecylamine), 在半导体纳米颗粒的催化作用下, 贵金属离子被还原成原子, 在半导体颗粒表面结晶 成核,最后长大成贵金属纳米区域。能够溶解在这 些非极性有机溶剂中的贵金属离子前驱体不多,而 Au 离子恰好是其中的一个,有多种相转移萃取技术 可以将 Au 离子前驱体溶解在甲苯等非极性有机溶 剂中[17,22,34-35]。另外,贵金属在半导体纳米颗粒表 面沉积还需要有合适的还原剂,还原性较强的还原 剂不能避免颗粒在有机相中单独成核、结晶和生长; 太弱的还原剂又难以有效还原贵金属离子前驱体。 因此, 虽然也存在相转移技术可以将各种其它贵金 属离子从水相萃取入非极性有机相[22,36],但只有 Au在半导体纳米颗粒表面沉积的研究最充分。

稍晚些时候,受巨大潜在应用的驱动,半导体-贵金属复合纳米材料的合成有所拓展, 报道了一些 半导体与 Au 之外的贵金属如 Pt、钌(Ru)和铑(Rh) 等构成的复合纳米结构体系[37-41]。其实早在80年代 就有将 Pt 或 Rh 负载在硫化镉(CdS)和硫化锌(ZnS) 等半导体粉体材料表面用于制氢的报道[42-44],但所 用的半导体粉体颗粒的尺度过大, 已不在纳米材料 的范畴内。半导体与其它贵金属构成的复合纳米材 料的合成方法与 Au 体系类似, 也是找寻能够溶解 在非极性有机相中的贵金属前驱体, 然后在半导体 纳米颗粒存在的前提下进行还原。其中, Banin 课 题组的工作值得关注[38],他们采用文献报道的方法 先在有机相中制备硒化镉(CdSe)纳米棒,然后用相 转移的办法将这些 CdSe 棒状纳米材料分散在水相, 供 Pt 沉积,最后获得 CdSe-Pt 网状复合纳米材料。 Banin 等的方法非常繁琐,且比较耗时,而且最终 获得的复合结构纳米颗粒有严重的团聚现象,如图 1 的透射电镜(TEM)图像所示。但他们避免使用昂 贵的可溶于有机溶剂的金属前体材料,在水相向半 导体纳米颗粒表面沉积 Au 以外贵金属的策略却值 得借鉴。

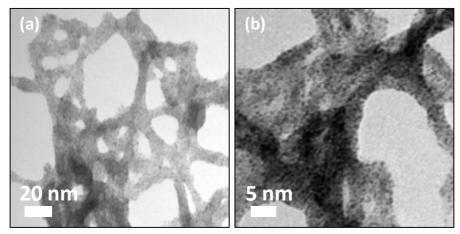


图 1 CdSe-Pt 复合纳米材料的(a)透射和(b)高分辨透射电镜图像(Pt 沉积在 CdSe 纳米棒表面引起 CdSe 纳米棒的团聚)^[38] Fig.1 TEM image (a) and HRTEM image (b) of CdSe-Pt nanocomposites in which Pt grows along the rod surface^[38]

2 含 Pt 的硫化银(Ag₂S)-贵金属复合结构纳 米材料及其电催化性能

尽管已经有丰富的文献报道,早期的半导体-贵金属复合结构纳米材料的研究多集中在合成技术的探索和光催化领域的应用。首先将半导体-贵金属复合结构纳米材料用于电催化领域的是 Yang 课题组的尝试,他们发展了一个水相合成方案制备由硫化银和 Pt 等贵金属构成的复合结构纳米材料用来催化 DMFC 阳极发生的甲醇氧化反应(Methanol oxidation reaction, MOR)^[45]。他们首先在水溶液中以二水合双(对-磺酰苯基)苯基膦化二钾盐(bis(*p*-sulfonatophenyl) phenylphosphine dihydrate dipotassium, BSPP)为保护剂制备具有单斜晶相

(Monoclinic)的 Ag_2S 纳米颗粒,平均粒径为 7.2nm。这些单斜晶相 Ag_2S 纳米颗粒具有复杂的晶体结构,有很多晶面,晶格参数各不相同,可以匹配各种贵金属的晶格,提供位点供它们结晶、成核和外延生长。在水相中,使用柠檬酸钠作为还原剂,可以将各种贵金属前驱体还原并沉积到 Ag_2S 纳米颗粒的表面,如图 2(a)、(b)、(c)和(d)所示。实验发现,不同贵金属在 Ag_2S 颗粒表面具有不同的沉积特性,例如,Au 在 Ag_2S 颗粒表面具有不同的沉积特性,例如,Au 在 Ag_2S 表面只有一个沉积位点,而 Pt 和锇(Os)则有多个位点可以沉积。钯(Pd)在 Ag_2S 纳米颗粒表面的沉积是一个极端情况,如图 2(d)所示,Pd 在 Ag_2S 颗粒表面有无穷多个沉积位点,沉积的Pd 最终连接在一起形成连续的壳层,包覆在 Ag_2S 纳米颗粒的表面 Ag_2S 纳米颗粒的表面 Ag_2S 纳米颗粒的表面 Ag_2S

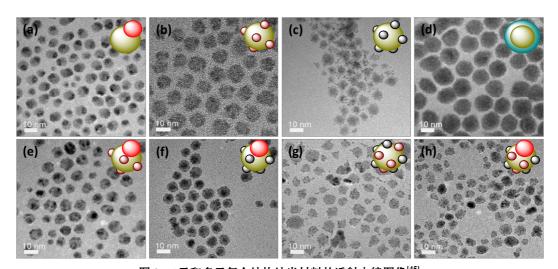


图 2 二元和多元复合结构纳米材料的透射电镜图像[45]

Fig.2 Binary and multiple Ag₂S-noble metal nanocomposites^[45]

贵金属在 Ag₂S 纳米颗粒表面沉积模式与金属 类别有关的特性被 Yang 等进一步用来制备多元 Ag₂S-贵金属复合结构纳米材料,即在 Ag₂S 纳米颗 粒存在的情况下通过连续还原不同贵金属前驱体的 方式将多种贵金属沉积在同一个 Ag₂S 纳米颗粒表 面不同的位点处^[45]。以这种方式获得的 Ag₂S-贵金 属多元复合结构纳米材料包括 Ag₂S-Au-Pt、 Ag₂S-Au-Os、Ag₂S-Pt-Os 和 Ag₂S-Au-Pt-Os 的透射 电镜图像分别如图 2(e)、(f)、(g)和(h)所示,制备的 反应条件与沉积单一金属类似。透射电镜图像上复 合结构颗粒表面亮度最明显且尺寸较大(~3 nm)的 区域是 Au 的位置, 而亮度差别明显但尺寸较小(~1 nm)的区域属 Pt 和 Os。对于 Ag₂S-Pt-Os 体系,如 图 2(f)和 2(g 所示,由于相近的颗粒沉积尺寸和亮 度对比(相对于 Ag₂S 基底材料), 很难在透射电镜图 像上辨识 Ag₂S 颗粒表面 Pt 和 Os 的沉积区域,但 可以对扫描透射电镜模式下单个颗粒的元素成分进 行 X-射线色散能谱(EDX)的分析以确证 Ag₂S 和 Pt 及 Os 被集成到了一个微小的纳米体系内^[45]。

含 Pt 的 Ag_2S -贵金属复合结构纳米材料对室温下 MOR 有优良的催化作用。将甲醇于氩气鼓泡后的高氯酸($HClO_4$)电解液中,在含 Pt 的 Ag_2S -贵金属复合纳米材料表面催化氧化时的电化学测试结果如图 3 所示^[45]。

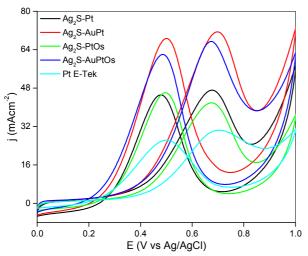


图 3 含 Pt 的 Ag₂S-贵金属复合纳米材料的循环伏安曲线^[45] Fig.3 Cyclic voltammograms curve of Pt-based Ag₂S-noble metal nanocomposites^[45]

和商业售购的碳担载 Pt 催化剂(Pt/C)相比,含 Pt 的 Ag₂S-贵金属复合结构纳米材料在循环伏安曲 线上均展示较高的电流密度,其中尤以三元 Ag₂S-Au-Pt 复合纳米材料催化活性最好,其电流密 度约为商业售购 Pt/C 催化剂的 2.3 倍。另外, 电化 学计时电流(Chronoamperograms)测试也表明和商 业售购的 Pt/C 催化剂相比,含 Pt 的复合结构纳米 材料活性降低比较缓慢, 具有更高的催化稳定性。 复合纳米材料强化 Pt 催化甲醇氧化反应的原因主 要有两点: 其一是沉积在 Ag₂S 半导纳米体颗粒表 面的 Pt 具有超细的粒子尺寸,接近 1 nm,粒径小 意味着颗粒具有更高的比表面积和更多的活性位点 用于发生催化反应。循环伏安曲线测试计算发现复 合结构纳米材料中 Pt 的电化学活性表面(electrochemically active surface areas, ECSAs)平均达到 84.5 m²/g。尽管 Pt 在 Ag₂S 颗粒表面沉积,和 Ag₂S 的区域接触导致部分 ECSA 的损失,但由于其超细 的特性, 复合结构纳米材料中 Pt 的平均 ECSAs 仍 然高于相应的商业售购 Pt 催化剂 $(72.9 \text{ m}^2/\text{g})^{[45]}$ 。其 二是 Ag₂S-贵金属复合结构纳米材料各组分间的电 子耦合效应[44]。复合材料中各组分光电子能谱(Xray photoelectron spectroscopy, XPS)分析表明有电 子从复合材料的其它区域向 Pt 所在的位置传递或 偏移,导致 Pt 原子周围的电子云密度增加,原子核 对电子的束缚减弱[45]。这种电子转移可以有效抑制 甲醇氧化的中间产物一氧化碳(CO)在 Pt 表面的吸 附,克服Pt对CO的中毒现象,类似于Pt和锡(Sn) 构成的二元金属催化体系中 Sn 对 Pt 有电子捐献效 应[46],对甲醇的催化氧化有利。

3 具有核壳结构的 CdSe-Pt 复合结构纳米 材料及其电催化性能

具有核壳结构的纳米材料由于内核和壳层之间复杂的电子相互作用和晶格参数不匹配引起的晶格应变效应,一定程度上能够对壳层组分原子的电子结构修行修饰和调控,因此核壳结构纳米颗粒通常展示出合金或单组份物理混合物不具备的优良性能^[47-49]。目前研究的核壳结构多由金属构筑而成^[50-52],但由物理化学性质差别明显的半导体和贵金属构成的核壳结构纳米材料还鲜有文献进行报道。

Yang 等^[53]最近研究发现,水相中向 CdSe 纳米颗粒的表面沉积 Pt 时,和前面描述的 Pd 在 Ag₂S 表面沉积的情况类似,CdSe 为 Pt 沉积提供无数多个沉积位点,最终沉积的 Pt 原子连接在一起,形成致密的连续壳层,包覆在 CdSe 内核颗粒上,形成核壳结构纳米材料,如图 4 所示。

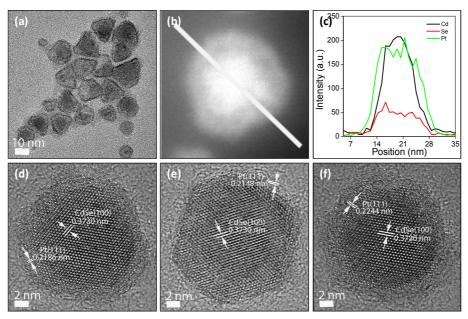


图 4 利用 10 nm CdSe 为种子于水相中合成的核壳结构 CdSe-Pt 复合纳米材料[53]

[(a). 透射电镜图像; (b). 扫描透射电镜图像; (c). 元素沿颗粒径向的分布曲线; (d,e,f). CdSe/Pt 摩尔比例分别为 1/1、2/1 和 1/2 的高分辨透射电镜图像]

Fig.4 Core-shell CdSe-Pt nanocomposites synthesized in aqueous phase using 10 nm CdSe cores^[53]

[(a). TEM image; (b). STEM image; (c). Element profile;

(d). (e). and (f). HRTEM image of core-shell CdSe-Pt nanocomposites at CdSe/Pt molar ratio of 1/1, 2/1 and 1/2]

Pt 的壳层厚度可以通过调节 Pt 前体与 CdSe 的 摩尔比加以控制,图 4(d)、(e)和(f)是 CdSe 与 Pt 前 体的摩尔比分别为 1:1、2:1 和 1:2 时制备的核壳结 构 CdSe-Pt 复合纳米材料的高分辨透射电镜图像, 通过比较这些图像可以清晰地观察到 Pt 壳层厚度 的变化。通过分析核壳结构 CdSe-Pt 复合纳米材料 的 X-射线衍射图谱(XRD)可以知道, CdSe 内核较小 的晶格参数使沉积在其表面的 Pt 壳层发生晶格收 缩效应,使 Pt 壳层原子之间间距变小,有效的改变 了 Pt 壳层原子的电子结构,这也是核壳结构 CdSe-Pt复合纳米材料能够成为性能优良的电催化剂的基 础。通过对图 4(d)、(e)和(f)所示核壳结构单颗粒高 分辨透射电镜(HRTEM)图像的数字分析可以判定 Pt 的晶面间距在沉积到 CdSe 表面后的确发生了收 缩现象,随着核壳结构复合纳米颗粒中 Pt 摩尔比例 的减少, Pt(111)晶面的晶面间距从 0.2244 nm 降低 到 0.2148 nm。

特定的 CdSe/Pt 摩尔比例下,例如 1:1,核壳结构 CdSe-Pt 复合纳米材料对室温下氧气还原反应 (oxygen reduction reaction,ORR)具有优良的催化活性,图 $5^{[53]}$ 展示的 ORR 极化曲线所示(反应温度为室温,电解液为氧气饱和的 0.1 mol/L HClO_4 溶液,扫速速率为 20 mV/s,电极转速速率为 1600 r/min)。

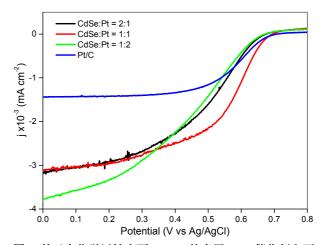


图 5 基于电化学活性表面(ECSA)的商用 Pt/C 催化剂和不同 CdSe/Pt 摩尔比例下制备的核壳结构 CdSe-Pt 复合纳米材料催化氧气还原反应的极化曲线^[53]

Fig.5 ECSA-specific ORR polarization curves for the core-shell CdSe-Pt nanocomposites at different CdSe/Pt molar ratios and commercial Pt/C catalysts^[53]

核壳结构 CdSe-Pt 复合纳米材料对氧气还原反应的高催化活性可以归结于 CdSe 内核施加给 Pt 壳层的晶格收缩效应。一般认为,在典型的氧气催化还原过程中,例如 4 电子途径^[54],都包括 O-O 键的断裂和 O-H 键的形成两个必要步骤^[55-57]。高活性的

Pt 基纳米催化材料的态密度中心(d-band center)应 该位于一个合适的位置, 使催化剂既能促进 O-O 键 的断裂, 也能促进 O-H 键的形成[56-57]。前人研究[58]已经证实,态密度中心向上移动会使反应物在 Pt 颗粒表面的吸附变强,氧气催化还原时,有利于O-O 键的断裂, 但断裂后中间态物质不易脱附, 不利于 O-H 键的形成。反之,态密度中心低的 Pt 催化剂表 面对反应物分子氧气的吸附性能较弱,有利于O-H 键的形成但不利于 O-O 键的断裂。核壳结构复合纳 米材料中 CdSe 内核施加给 Pt 壳层的晶格收缩效应 使 Pt 的 d-band 变宽,态密度中心下降。在合适的 CdSe 与 Pt 的摩尔比例时,例如 1:1, Pt 的态密度中 心处在一个合适的位置,能够平衡 O-O 键的断裂和 O-H 键的形成,因此催化活性最好。而在其它摩尔 比例时,复合纳米材料中Pt的态密度中心偏离最佳 位置,导致阻碍 O-O 键断裂和 O-H 键形成两个关 键步骤中的一个, 因此催化活性较低。

4 含中空 Pt 颗粒的 Ag₂S-贵金属复合结构 纳米材料及其电催化性能

因纳米材料的基本理化性质不仅受其尺度影响,而且与其内部结构紧密相关,例如在催化领域,中国科学院化学研究所万立骏院士课题组的研究工作^[59]证实,和尺寸相同的实心材料相比,中空 Pt 纳米球室温下对 MOR 的催化活性提高约 1 倍;韩国首尔国立大学的 Hyeon 课题组^[60]也发现,中空结构 Pd 纳米颗粒对 Suzuki cross-coupling reaction 的催化活性非常好,经过 7 次循环使用,空心结构纳米颗粒仍能保持最初的活性,产品的产率维持在 95%以上。中空结构纳米颗粒较高的催化活性可归结为它们较大的催化表面,和实心材料相比,中空结构颗粒表面的开放位点或微细孔道在一定条件下允许反应物穿越,使颗粒内表面也能参与催化反应,增

加了活性表面,也提高了金属材料的利用率。因此,可以设想,如能将具有中空结构的 Pt 纳米颗粒与 Ag₂S 复合,构筑复合结构纳米材料,结合贵金属部分的结构优势与半导体部分施加给其的电子耦合效应,复合材料对甲醇氧化的催化性能可望进一步得到提高。

针对这一设想,Yang 和合作者们^[61]设计了一条合成途径制备由 Au、 Ag_2S 和中空 Pt 构成的三元复合纳米材料,如图 6 所示。

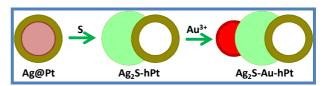


图 6 Ag₂S-Au-hPt 三元复合结构纳米材料制备示意图^[61]
Fig.6 Schematic illustration to show the formation of ternary Ag₂S-Au-hPt composite nanomaterials^[61]

Yang 等以核壳结构 Ag-Pt 纳米颗粒为起始模 板, 先引入元素硫(S), 与通过多孔的 Pt 壳层扩散 出来的 Ag 反应,形成 Ag₂S 与 Ag 移除后留下的中 空 Pt 纳米颗粒连接,得到呈二聚体形式的 Ag₂S 与 中空 Pt 复合结构纳米材料,标记为 Ag₂S-hPt。之后, 在含有 Ag₂S-hPt 复合颗粒的有机胶体溶液中再引 入 Au 离子前驱体并加入十二胺为还原剂,在 Ag₂S-hPt 复合颗粒的 Ag₂S 区域沉积 Au, 最终获得 由 Au、Ag₂S 和中空 Pt 构成的三元复合纳米材料, 标记为 Ag₂S-Au-hPt^[61]。最终 Ag₂S-Au-hPt 三元复 合纳米结构的表征如图 7 所示,中空 Pt 部分、Au 沉积部分和半导体 Ag₂S 部分可以通过透射和高分 辨透射电镜图像上的明暗色差对比很容易地辨识, 也可以通过扫描透射电镜模式下对单颗粒进行线性 扫描和面积扫描分析各元素在复合颗粒中所在的具 体位置。

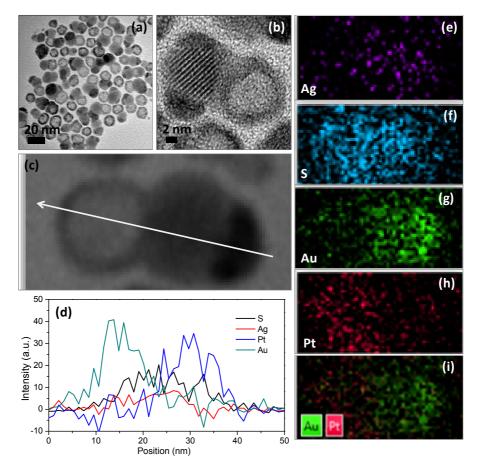


图 7 三元 Ag₂S-Au-hPt 复合纳米材料的结构表征^[61]

[(a). TEM 图像; (b). HRTEM 图像; (c). (d). 单颗粒线性扫描分析; (e). (f). (g). (h). (i). 单颗粒面积扫描分析]

Fig.7 Structural characterizations of ternary Ag₂S-Au-hPt nanocomposites^[61]

[(a). TEM; (b). HRETM; (c). (d). Line scan analysis of a single composite particle; (e). (f). (g). (h). (i). Mapping analysis of a single composite particle]

对比核壳结构 Ag-Pt 模板前体、Au 沉积前二元 Ag₂S-hPt 复合纳米颗粒及 Au 沉积后三元 Ag₂S-Au-hPt 复合纳米颗粒对 MOR 的电催化性能发现,由于各组分间强烈的电子耦合效应,致使三元 Ag₂S-Au-hPt 复合纳米颗粒中 Pt 部分具有较强抗 CO 中毒能力,因而对催化甲醇氧化反应具有较高的活性和稳定性^[61]。Yang 和合作者们合成的含中空 Pt 的三元复合纳米材料提供了一个鲜活的例子显示通过不同组分的复合和结构调控能够强化目标产物的催化活性。在此基础上,如能进一步调控中空 Pt 部分的尺寸和壳层空隙的大小,可望进一步提高其催化甲醇氧化的性能。

5 结语和展望

本文简要综述了含 Pt 的由半导体和贵金属构成的复合结构纳米材料在合成、表征和催化甲醇氧

化反应与氧气还原反应的主要进展。和传统的 Pt 基合金纳米颗粒相比,复合纳米材料中多组分不同的物理化学特征及它们之间的相互作用无疑增加了对 Pt 催化活性进一步调控的可能性。但目前还缺乏这些复合纳米材料作为电催化剂长期使用的数据,更加深入的性能表征和如何保持复合纳米结构长期应用的稳定性是一个亟待解决的问题。另外,复合纳米材料领域目前的研究热点是制备结构更加复杂或集成多种成分的纳米材料,以获得材料的优异或特异功能。如何发展可控合成方法复合结构纳米材料,以及如何深入研究其内在的物理化学效应是该领域具有重要性也无疑是挑战性的一项前沿课题,未来涉及的具体研究内容可以总结如下:

- (1) 开发普适性的实验技术制备半导体-贵金属复合结构纳米材料,了解制备的化学原理,为材料形貌结构的精确调控奠定基础.
 - (2) 解析复合纳米材料中各组分间电子耦合和

晶格应变效应并揭示它们与材料催化性能的内在联 系,以期能够更加深入的强化材料性能。

(3) 探索这些复合纳米材料在电催化或其它能源转化领域的应用。

参考文献:

- [1] Antolini E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: A review[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(3): 563-573.
- [2] Liu H, Song C, Zhang L, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 155(2): 95-110.
- [3] Allen R G, Lim C, Yang L X, et al. Novel anode structure for the direct methanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2005, 143(1-2): 142-149.
- [4] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 345-352.
- [5] Perry M L, Fuller T F. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(7): S59-S67.
- [6] Chen J, Lim B, Lee E P, et al. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications[J]. Nano Today, 2009, 4(1): 81-95.
- [7] Antolini E, Lopes T, Gonzalez E R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells[J].

 Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461(1/2): 253-262.
- [8] Peng Z, Yang H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property[J]. Nano Today, 2009, 4(2): 143-164.
- [9] Wang C, Daimon H, Onodera T, et al. A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(19): 3588-3591.
- [10] Kang Y, Murray C B. Synthesis and electrocatalytic properties of cubic Mn-Pt nanocrystals (nanocubes)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(22): 7568-7569.
- [11] Chen A, Holt-Hindle P. Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3767-3804.
- [12] Carbone L, Cozzoli P D. Colloidal heterostructured

- nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms[J]. Nano Today, 2010, 5(5): 449-493.
- [13] 杨军,陈运法,苏发兵,等. 贵金属基超结构纳米材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [14] Sitt A, Hadar I, Banin U. Band-gap engineering, optoelectronic properties and applications of colloidal heterostructured semiconductor nanorods[J]. Nano Today, 2013, 8(5): 494-513.
- [15] Banin U, Ben-Shahar Y, Vinokurov K. Hybrid semiconductor-metal nanoparticles: From architecture to function[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 97-110.
- [16] Yang J, Liu H. Metal-based composite nanomaterials[M]. Springer International Publishing Switzerland, 2014.
- [17] Mokari T, Rothenberg E, Popov I, et al. Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods[J]. Science, 2004, 304(5678): 1787-1790.
- [18] Shi W L, Zeng H, Sahoo Y, et al. A general approach to binary and ternary hybrid nanocrystals[J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 875-881.
- [19] Yang J, Levina L, Sargent E H, et al. Heterogeneous deposition of noble metals on semiconductor nanoparticles in organic or aqueous solvents[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(41): 4025-4028.
- [20] Costi R, Saunders A E, Elmalem E, et al. Visible light-induced charge retention and photocatalysis with hybrid CdSe-Au nanodumbbells[J]. Nano Letters, 2008, 8(2): 637-641.
- [21] Yang J, Ying J Y. Room-temperature synthesis of nanocrystalline Ag₂S and its nanocomposites with gold[J]. Chemical Communications, 2009(22): 3187-3189.
- [22] Yang J, Sargent E H, Kelley S O, et al. A general phasetransfer protocol for metal ions and its application in nanocrystal synthesis[J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 683-689.
- [23] Yang J, Ying J Y. Diffusion of gold from the inner core to the surface of Ag₂S nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(7): 2114-2115.
- [24] Zhao N, Li L, Huang T, et al. Controlled synthesis of PbS-Au nanostar-nanoparticle heterodimers and cap-like Au nanoparticles[J]. Nanoscale, 2010, 2(11): 2418-2423.
- [25] Li M, Yu X-F, Liang S, et al. Synthesis of Au-CdS coreshell hetero-nanorods with efficient exciton-plasmon interactions[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(10): 1788-1794.
- [26] Qu J, Liu H, Wei Y, et al. Coalescence of Ag₂S and Au

- nanocrystals at room temperature[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(32): 11750-11753.
- [27] Hu W, Liu H, Ye F, et al. A facile solution route for the synthesis of PbSe-Au nanocomposites with different morphologies[J]. CrystEngComm, 2012, 14(20): 7049-7054.
- [28] Haldar K K, Sinha G, Lahtinen J, et al. Hybrid colloidal Au-CdSe pentapod heterostructures synthesis and their photocatalytic properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11): 6266-6272.
- [29] Ding X, Zou Y, Jiang J. Au-Cu₂S heterodimer formation *via* oxidation of AuCu alloy nanoparticles and in situ formed copper thiolate[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(43): 23169-23174.
- [30] Motl N E, Bondi JF, Schaak R E. Synthesis of colloidal Au-Cu₂S heterodimers via chemically triggered phase segregation of AuCu nanoparticles[J]. Chemistry Materials, 2012, 24(9): 1552-1554.
- [31] Wang D, Li X, Li H, et al. Semiconductor-noble metal hybrid nanomaterials with controlled structures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(5): 1587-1590.
- [32] Zhao Q, Ji M, Qian H, et al. Controlling structural symmetry of a hybrid nanostructure and its effect on efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Advanced Materials, 2014, 26(9): 1387-1392.
- [33] 杨军. 半导体-贵金属复合结构纳米材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2013(1): 12-34.
- [34] Brust M, Walker M, Bethell D, et al. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system[J]. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1994, (7): 801-802.
- [35] Brust M, Fink J, Bethell D, et al. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles[J]. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1995, (16): 1655-1656.
- [36] Yang J, Lee J Y, Ying J Y. Phase transfer and its applications in nanotechnology[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(3): 1672-1679.
- [37] Dukovic G, Merkle M G, Nelson J H, et al. Photodeposition of Pt on colloidal CdS and CdSe/CdS semiconductor nanostructures[J]. Advanced Materials, 2008, 20(22): 4306-4311.
- [38] Elmalem E, Saunders A E, Costi R, et al. Growth of photocatalytic CdSe-Pt nanorods and nanonets[J]. Advanced Materials, 2008, 20(22): 4312-4317.
- [39] Habas S E, Yang P D, Mokari T. Selective growth of

- metal and binary metal tips on CdS nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(11): 3294-3295.
- [40] Vinokurov K, Macdonald J E, Banin U. Structures and mechanisms in the growth of hybrid Ru-Cu₂S nanoparticles: From cages to nanonets[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(10): 1822-1827.
- [41] Vinokurov K, Bekenstein Y, Gutkin V, et al. Rhodium growth on Cu₂S nanocrystals yielding hybrid nanoscale inorganic cages and their synergistic properties[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16(40): 9506-9512.
- [42] Harbour J R, Wolkow R, Hair M L. Effect of platinization on the photoproperties of CdS pigments in dispersion. Determination by H₂ eolution, O₂ uptake, and electron spin resonance spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1981, 85(26): 4026-4029.
- [43] Reber J F, Rusek M. Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1986, 90(5): 824-834.
- [44] Frank A J, Goren Z, Willner I. Photohydrogenation of acetylene and ethylene by Pt and Rh supported on CdS semiconductor particles[J]. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1986(15): 1029-1030.
- [45] Yang J, Ying J Y. Nanocomposites of Ag₂S and noble metals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(20): 4637-4643.
- [46] Shukla A K, Aricò A S, El-Khatib K M, et al. An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons[J]. Applied Surface Science, 1999, 137(1/4): 20-29.
- [47] Tedsree K, Li T, Jones S, et al. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(5): 302-307.
- [48] Alayoglu S, Nilekar A U, Mavrikakis M, et al. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen[J]. Nature Materials, 2008, 7(4): 333-338.
- [49] Serpell C J, Cookson J, Ozkaya D, et al. Core@shell bimetallic nanoparticle synthesis via anion coordination [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(6): 478-483.
- [50] Yang J H, Cheng C H, Zhou W, et al. Methanol-tolerant heterogeneous PdCo@PdPt/C electrocatalyst for the

- oxygen reduction reaction[J]. Fuel Cells, 2010, 10(6): 907-913.
- [51] Yang J H, Zhou W, Cheng C H, et al. Pt-decorated PdFe nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalyst[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(1): 119-126.
- [52] Yang J H, Lee J Y, Zhang Q, et al, Carbon-supported pseudo-core-shell Pd-Pt nanoparticles for ORR with and without methanol[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(7): B776-B781.
- [53] Yang J, Chen X, Ye F, et al. Core-shell CdSe@Pt nanocomposites with superior electrocatalytic activity enhanced by lateral strain effect[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(25): 9088-9094.
- [54] Stamenković V R, Schmidt T J, Ross P N, et al. Surface composition effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(46): 11970-11979.
- [55] Marković N M, Ross P N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts[J]. Surface Science Reports, 2002, 45(4/6): 117-229.
- [56] Stamenković V R, Fowler B, Mun B S, et al. Improved

- osygen reduction activity on $Pt_3Ni(111)$ via increased surface site availability[J]. Science, 2007, 315(5811): 493-497.
- [57] Stamenković V R, Mun B S, Arenz M, et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 241-247.
- [58] Xu Y, Ruban A V, Mavrikakis M. Adsorption and dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe alloys[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(14): 4717-4725.
- [59] Liang H P, Zhang H M, Hu J S, et al. Pt hollow nanospheres: Facile synthesis and enhanced electrocatalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(12): 1540-1543.
- [60] Kim S W, Kim M, Lee W Y, et al. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalysts for Suzuki reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(26): 7642-7643.
- [61] Feng Y, Liu H, Wang P, et al. Enhancing the electrocatalytic property of hollow structured platinum nanoparticles for methanol oxidation through a hybrid construction[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6204.