

DMFC 阳极催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的制备及其催化性能

李 敏, 洛 园, 许伟佳, 刘家祥

(北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用水热法制得粒径为 150~300 nm、分散性良好的 Fe_3O_4 磁性内核颗粒, 经 APTES 对 Fe_3O_4 进行氨基化修饰后, 用 NaBH_4 原位还原 H_2PtCl_6 制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 核壳结构的 DMFC 阳极催化剂, 对其进行 TEM、XRD、XPS、EDS 和催化活性及稳定性表征, 结果表明: 制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 颗粒表面主要由 Pt 组成, 形成了完整包覆一层 Pt 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 粒子, 颗粒粒径为 200~300 nm, Fe 与 Pt 的原子比近似为 3:1; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 具有良好的稳定性, 在循环 100 圈后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 修饰的玻碳电极在新配制的 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH 溶液中循环第 101 圈的峰电流密度是第一圈的 94.51%; 纯 Pt 的峰电流密度仅为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的 90.73%, Fe_3O_4 和 Pt 之间存在电荷传递, 从而提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的催化活性。因此 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 有望取代 Pt 作为 DMFC 的阳极催化剂。

关 键 词: 四氧化三铁; 铂; 核壳结构; 甲醇催化氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

DMFC Anode Catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ Particles: Synthesis and Catalytic Performance

LI Min, LUO Yuan, XU Wei-Jia, LIU Jia-Xiang

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, The State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

Abstract: Fe_3O_4 magnetic core particles was prepared by hydrothermal method with a particle size of 150–300 nm, which showed good dispersibility. After amination of Fe_3O_4 particles by APTES, combined with in situ reduction of H_2PtCl_6 with NaBH_4 , we obtained $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ with core-shell structure, and used it as a DMFC anode catalyst. The composition, morphology and structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The electrocatalytic activities of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ were also investigated by cyclic voltammetry (CV). As a result, the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ particles mainly composed of Pt. The particle size of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ particles is between 200 nm and 300 nm. Atomic ratio between Fe and Pt is about 3:1. The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ particles have a good stability. After 100 cycles, the cycle peak current density of the 101th' cyclic voltammetry curve of glassy carbon electrode modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ in fresh 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH aqueous solutions is 94.51% of the first cyclic voltammetry curve. The peak current density of pure Pt is only 90.73% compared with that of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$. The charge transfer between Fe_3O_4 and Pt improves the catalytic activity $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$. As a result, this work demonstrates the potential of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ catalyst to replace Pt as the anode of DMFC in the future.

Key words: Fe_3O_4 ; Pt; core-shell; the catalytic oxidation of methanol

收稿日期: 2016-12-14; 收到修改稿日期: 2017-03-13

基金项目: 北京市自然科学基金(2142025)Beijing National Natural Science Foundation(2142025)

作者简介: 李 敏(1964–), 女, 副教授. E-mail: limin9936@163.com

通讯作者: 刘家祥, 教授. E-mail: liujx@mail.buct.edu.cn

直接甲醇燃料电池(DMFC)以甲醇为供给来源,具有低温快速启动、燃料洁净环保以及电池结构简单等优点^[1-2]。但 DMFC 的阳极催化剂因其成本较高和利用率较低,限制了商业化应用。铂是阳极催化剂的主要材料,但其成本高,易受中间产物影响。近年来, Pt 核壳结构复合材料的发展备受关注^[3-5],研究表明 Pt 基催化剂活性高于纯 Pt^[6-7]。Sasaki 等^[8]合成了 Pd@Pt 复合催化剂用于催化氧化还原反应, Pd@Pt 质量活性 (0.66 A/mg)高于纯 Pt (0.10 A/mg),表现出优异的催化性能。Mohammad 等^[9]研究了直接甲醇燃料电池中 Pt/Ru/Sn/W 的催化性能,其稳态区电流密度达 9.5 mA/cm²,明显高于纯 Pt 和 Pt/TiO₂。可见, Pt 基催化剂可在一定程度上减少 Pt 的用量,如将其与 Fe₃O₄ 复合,还可利用 Fe₃O₄ 的磁性使催化剂实现循环利用。Fe₃O₄ 已与 Au^[10]、Pd^[11]及 Ag^[12-13]等复合,表现出优异的催化性能。Wang 等^[14]合成出哑铃状 Pt-Fe₃O₄,并研究其对氧还原反应的催化活性,其质量活性达到 142.4 mA/mg。但哑铃状复合纳米颗粒的合成需要严格控制体系反应条件、Pt 离子浓度及用量,反应速度过快易制得单纯二元金属复合粉。

Fe₃O₄^[14]和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[15]都是 Pt 纳米粒子的良好载体。Fe₃O₄ 颗粒由于具有磁性,能够在分散于液相后通过外加磁场加以收集^[16-18]。本工作利用 NaBH₄ 原位还原 Pt 并包覆到 Fe₃O₄ 颗粒表面制得催化性能良好、性能稳定的阳极催化剂 Fe₃O₄@Pt,并对其催化活性及其稳定性进行探讨。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂:三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),西陇化工股份有限公司;乙酸钠 (NaAc),北京益利精细化学品有限公司;聚乙烯吡咯烷酮 (PVP),北京化学试剂公司;氢氧化钠 (NaOH),甲醇 (CH_3OH),北京化工厂;3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES),阿拉丁试剂(上海)有限公司;硼氢化钠 (NaBH_4),天津市海纳百川科技发展有限公司;氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),国药集团化学试剂有限公司;Nafion (5wt%),Aldrich。以上试剂均为分析纯。

实验所用仪器:Tecnai G220 型透射电子显微镜 (FEI 美国有限公司),2500VB2+PC 型 X 射线衍射仪 (理研株式会社),ESCALAB 250 型电子能谱仪 (美国 ThermoFisher Scientific 公司),CS350 型电化学工作站 (恒电位/恒电流仪) (华中科技大学),玻碳电

极、铂电极和甘汞电极均为武汉高仕睿联公司生产。

1.2 实验过程

Fe₃O₄ 粒子的制备:取物质的量比 FeCl_3 :NaAc=1:5, PVP 加入量不超过生成粒子质量的 10%~20%,混合后溶于乙二醇中,50 °C 搅拌 1 h,然后将混合溶液倒入反应釜中,200 °C 反应 6 h。

氨基化 Fe₃O₄ 的制备:将上述制得的 Fe₃O₄ 加到体积分数为 50% 的乙醇水溶液中,室温下超声分散 15 min,转移到三口烧瓶中,用 NaOH 乙醇溶液调 pH 至 8~9,加入适量 APTES, Fe₃O₄ 与 APTES 的质量比为 3:8,60 °C 下反应 9 h,全程在 N₂ 保护下进行。产物用去离子水洗至无其他离子,无水乙醇洗至无油状悬浮物。

Fe₃O₄@Pt 的制备:将上述制备的氨基化 Fe₃O₄ 分散到 NaBH₄ 溶液中,将适量的 H₂PtCl₆ 溶液逐滴加入其中,NaBH₄ 与 H₂PtCl₆ 物质的量之比为 3:1,常温下反应 6 h。产物依次用去离子水、无水乙醇多次洗涤至无其他离子。

催化性能测量与表征:称取 Fe₃O₄@Pt 样品 5 mg,加无水乙醇 1 mL 和 5wt% 的 Nafion 溶液 100 μL ,超声分散 30 min,量取 10 μL 滴到抛光打磨过的玻碳电极上,在室温下晾干备用。本实验循环伏安曲线均在 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 甲醇的电解质溶液中测定,-0.15~0.9 V 扫描,反应温度为室温,所用电解液均需通氮气除氧 30 min。

2 结果与讨论

2.1 样品 Fe₃O₄ 的表征

图 1(a)为样品 Fe₃O₄ 颗粒的 TEM 照片,从图中可以看出,样品为类球状颗粒,分散性良好,粒径基本在 150~300 nm。

对样品 Fe₃O₄ 进行 XRD 表征,其 XRD 图谱示于图 1(b),从图中可以看出样品的 XRD 衍射峰与 Fe₃O₄ 标准卡(PDF#01-1111)完全吻合,未见其他衍射峰。

2.2 氨基化修饰 Fe₃O₄ 样品的表征

氨基化修饰 Fe₃O₄ 的样品的 TEM 照片如图 2 所示,从图中可见 Fe₃O₄ 颗粒表面均匀地包覆了一层厚度为 10 nm 左右的膜,初步判定为 APTES 所包覆。为了进一步验证 APTES 对 Fe₃O₄ 的氨基化修饰情况,对样品进行了 XPS 表征。图 3 为氨基化修饰 Fe₃O₄ 的 XPS 图谱和 N1s 图谱。N1s 可解卷积为三个峰,与 NIST X-ray Photo electron Spectroscopy Database 进行对比,表明样品中 N 元素是以

-CH₂CH₂NH₂ 的形式存在, 氨基化修饰后的 Fe₃O₄ 表面均匀地包覆上一层-CH₂CH₂NH₂ 支链, 这与上述 TEM 表征结果一致。

2.3 样品 Fe₃O₄@Pt 的表征

对样品 Fe₃O₄@Pt 进行 XRD 表征, 其 XRD 图谱如图 4(a)所示, 从图中可看出, 样品的 XRD 衍射峰与 Fe₃O₄ 标准卡 (PDF#01-1111) 和 Pt 标准卡 (PDF#87-0640) 完全吻合, 图中未见其他衍射峰。

样品 Fe₃O₄@Pt 的 TEM 照片如图 4(b)所示, 从图中可以看出, 样品为类球形颗粒, Fe₃O₄ 粒径在 200~300 nm 之间, 颗粒大小较均匀。

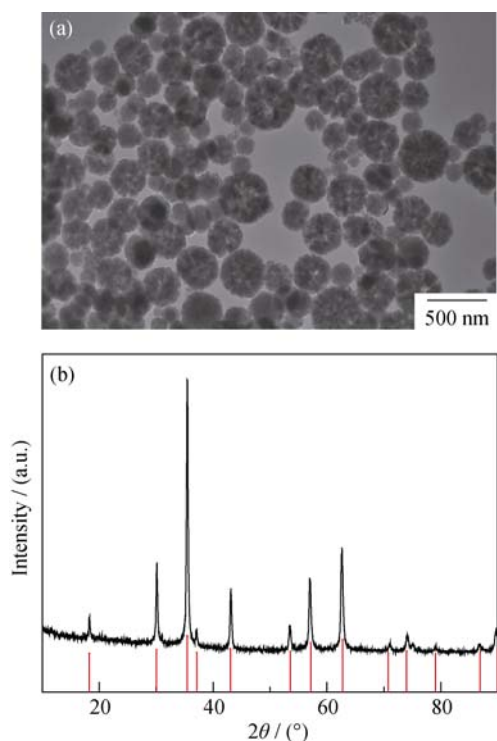


图 1 Fe₃O₄ 粒子的 TEM 照片(a)和 XRD 图谱(b)
Fig. 1 TEM image (a) and XRD pattern (b) of Fe₃O₄ particles

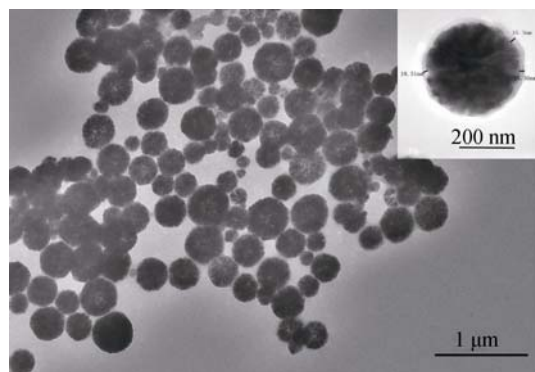


图 2 氨基化修饰 Fe₃O₄ 颗粒的 TEM 照片
Fig. 2 TEM image of amino-coated Fe₃O₄ particles

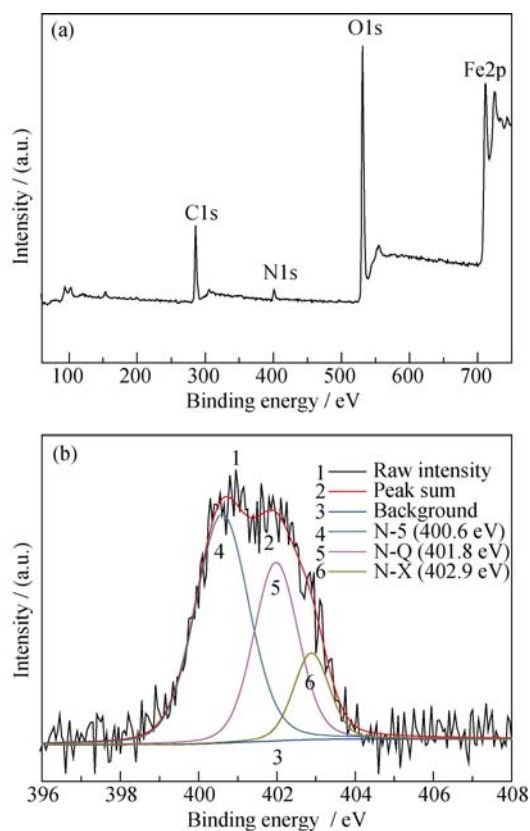


图 3 氨基化修饰 Fe₃O₄ 的 XPS 图谱(a)和 N1s 图谱(b)
Fig. 3 XPS spectrum and N1s XPS spectra of amino-coated Fe₃O₄

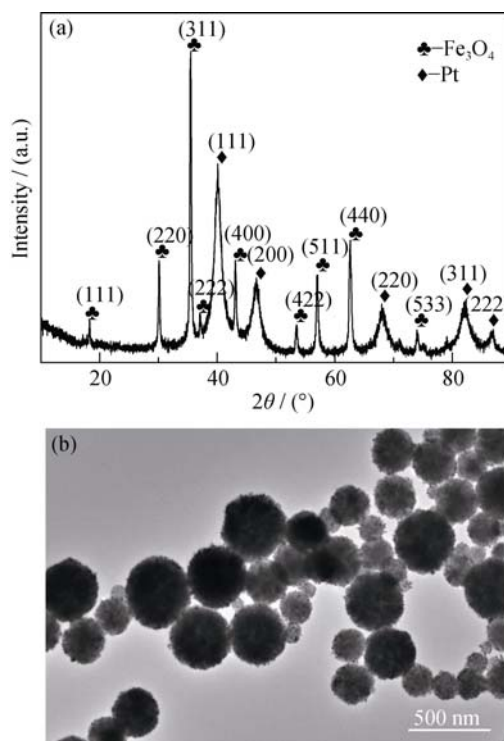


图 4 Fe₃O₄@Pt 颗粒的 XRD 图谱(a)和 TEM 照片(b)
Fig. 4 XRD pattern (a) and TEM image (b) of Fe₃O₄@Pt nanoparticles

为了进一步验证 Pt 是否沉积在 Fe_3O_4 颗粒表面, 对样品进行了 XPS 和 EDS 分析。图 5 为样品的 XPS 图谱和 Pt4f 图谱。对比图 5(a) 和图 3(a) 可以发现, 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 表面没有 Fe 的谱峰, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 纳米粒子的表面主要由 Pt 组成, 形成了完整包覆一层 Pt 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 粒子。

对样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 进行 EDS 表征, 其结果如图 6 所示。图 6(a) 为单个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 颗粒的 EDS 图谱, 由图可见有 Pt 原子存在。图 6(b) 为多个颗粒的 EDS 图谱, Fe、Pt 和 O 的原子百分数分别为 22.5%、7.2% 和 36.3%。Fe 与 Pt 原子比近似为 3:1, Fe 与 O 原子比接近于 3:4, 这一结果与理论配比相符。由此表明, Pt 颗粒包覆到了 Fe_3O_4 颗粒表面。

2.4 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的催化性能表征

2.4.1 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的稳定性

常温下在 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH 溶液中, 通过循环伏安法测试 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 对甲醇氧化的催化性能(扫描速率为 50 mV/s), 循环 100 圈得到峰电流密度与扫描时间的关系曲线如图 7 所示。

从图 7 可看出, 随着扫描时间的增加, 峰电流

密度呈下降趋势, 0~500 s 内(20 圈内)下降速率很快; 500~2000 s 之间下降缓慢; 到 2000 s 后趋于稳定。第一圈其峰电流密度为 $2.17 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, 第 100 圈时则降低到 $1.58 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 。

为了更加准确表征催化剂的催化性能, 引入质量活性 (MA, $\mu\text{A/mg}$) 来计算催化甲醇氧化的催化剂的催化性能。质量活性定义为^[19]:

$$\text{MA} = i_p / m_d \quad (1)$$

其中: i_p ($\mu\text{A/cm}^2$) 为起始氧化峰的峰电流密度; m_d ($\text{mg} \cdot \text{cm}^2$) 为催化剂的质量。

经式 (1) 计算后得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化剂首次 MA 为 $43.3588 \mu\text{A/mg}$, 100 次循环之后 MA 为 $31.5624 \mu\text{A/mg}$, 下降了 27.3%。文献报道的纯 Pt 催化剂在经过相同时间扫描后峰电流密度下降了大约 28%^[20]。可见, 相比于纯 Pt 催化剂的稳定性, 本实验制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化剂的稳定性还略有提高, 可以替代纯 Pt 催化剂成为 DMFC 的阳极催化剂。

随着扫描圈数的增加, 峰电流密度有所降低。可能是由于吸附的 CO_{ad} 等中间产物在氧化还原反应过程中可能占据了 Pt 表面的活性位, 阻止了

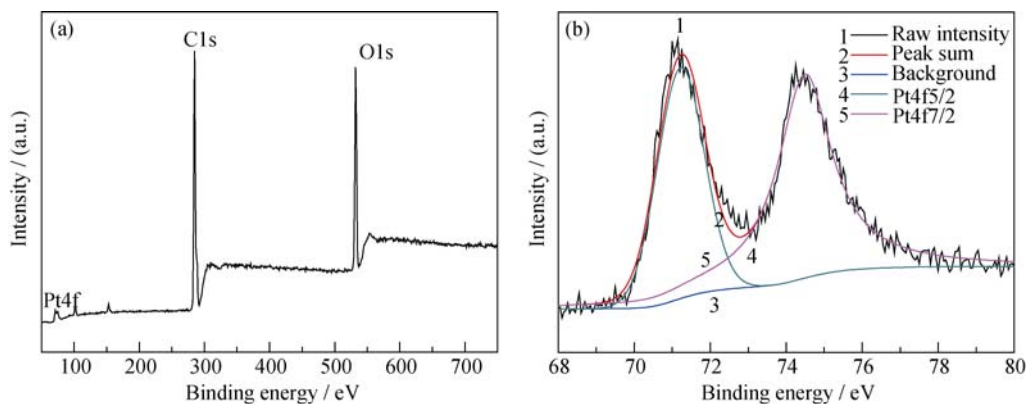


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 颗粒的 XPS 图谱(a)和 Pt4f 图谱(b)
Fig. 5 XPS spectrum (a) and Pt4f XPS spectra (b) of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ particles

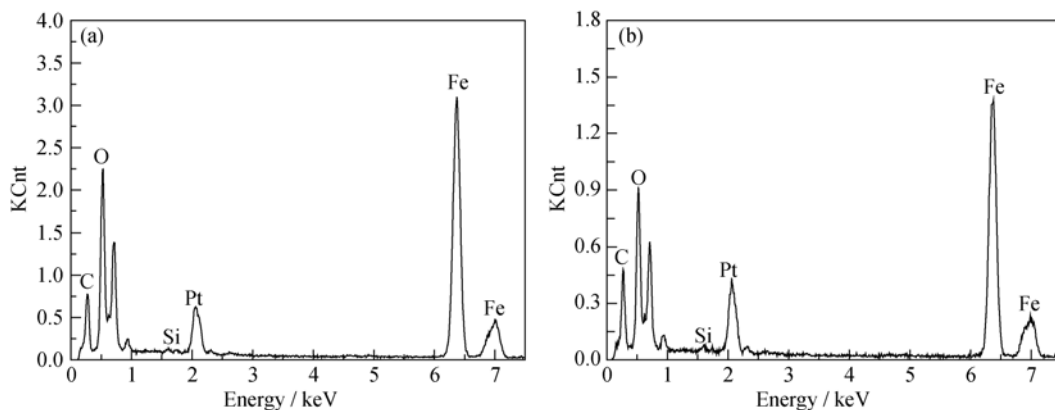


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ (a)单个颗粒与(b)多个颗粒的 EDS 谱图
Fig. 6 EDS patterns of single $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ nanoparticle (a) and multiple $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ nanoparticles (b)

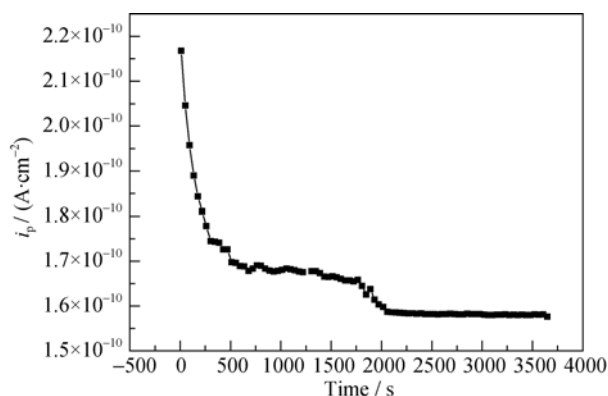


图 7 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的峰电流密度与扫描时间的关系曲线
Fig. 7 Relationship between peak currents and scanning time of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ catalysts

CH_3OH 分子的进一步吸附, 从而降低了催化剂的活性, 这与文献[13]结论一致。另外, 在连续扫描过程中甲醇的不断消耗也是一个原因。

为了探究峰电流密度下降的原因, 首先, 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 修饰的玻碳电极在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液中循环 100 次后, 更换新的溶液并进行第 101 次循环, 将得到的峰电流与第 1 圈峰电流进行比较, 结果示于图 8(a), 从图中可以看出, 第 101 圈的峰电流密度是第一圈的 94.51%, 表明样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 具有较好的循环稳定性, 吸附的中间产物对峰电流密度影响较小。为进一步探究峰电流密度下降的原因, 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 修饰的玻碳电极在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液中循环 100 次后, 将电极更换为新制的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 修饰的玻碳电极并进行第 101 次循环, 将得到的峰电流与第 1 圈峰电流进行比较, 结果示于图 8(b), 从图中可以看出第 101 圈峰电流是第一圈的 14.56%, 表明造成峰电流减小的主要原因是由于在连续扫描的过程中

甲醇的大量消耗造成的。因此 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化剂具有良好的稳定性。

2.4.2 扫描速率对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化性能的影响

图 9 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的峰电流密度和扫描速率的平方根的关系曲线, 扫描速率分别取 5、10、15、20、25、30、35、40 和 45 mV/s 。由图 9 可见, 随着扫描速率增大, 峰电流密度增大, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化甲醇氧化的能力不断提高。对其关系曲线进行拟合发现峰电流密度和扫描速率平方根呈线性关系, 表明甲醇氧化过程主要受扩散控制, 且在高扫描速率范围内曲线斜率小于低扫描范围内的曲线斜率, 这可能是由于当扫描速率较高时, Pt 表面活性位点上的累积产物不能及时从电极表面移开, 减少了甲醇分子吸附在活性位上的几率, 从而导致高扫描范围斜率略小于低扫描范围的斜率。

2.4.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 与纯 Pt 催化性能比较

对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 和 Pt 进行线性循环伏安测试 (LCV)(扫描速率为 50 mV/s), 结果如图 10 所示, 从图中可看出 Pt 的峰电流密度为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的 90.73%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化剂比纯 Pt 催化剂的催化活性有所提高, 主要是由于 Pt 包覆到 Fe_3O_4 表面后复合颗粒具有了富电子性, Fe_3O_4 和 Pt 之间的电子传递促进了其催化活性的提高。在合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化剂时, Fe_3O_4 作为磁性内核, Pt 源氯铂酸被 NaBH_4 原位还原负载到磁性内核上, 一旦形成复合核壳结构, Fe 的自由电子就会流向 Pt 导致 Fe 的费米能级 (11.1 eV) 高于 Pt (8.8 eV)。因此核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 中 Pt 变得富电子性, 提高了催化剂对氧化反应的催化活性。由此可见, Pt 和磁性内核 Fe_3O_4 之间的相互作用有利于提高 Pt 催化剂的催化活性。

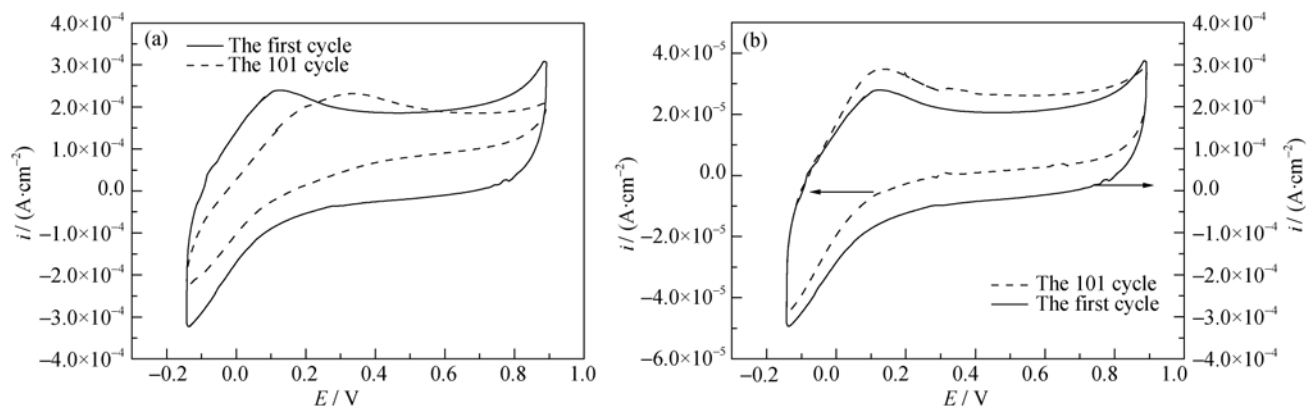


图 8 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 修饰玻碳电极的第 101 圈及第 1 圈循环伏安曲线

Fig. 8 The 101th' and first cyclic voltammetry curves of glassy carbon electrode modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$

(a) After 100 cycles, the 101th' cyclic voltammetry curve of glassy carbon electrode modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ in fresh $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ aqueous solutions and the first cyclic voltammetry curve; (b) After 100 cycles, the 101th' cyclic voltammetry curve of glassy carbon electrode modified by new $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ aqueous solutions and the first cyclic voltammetry curve

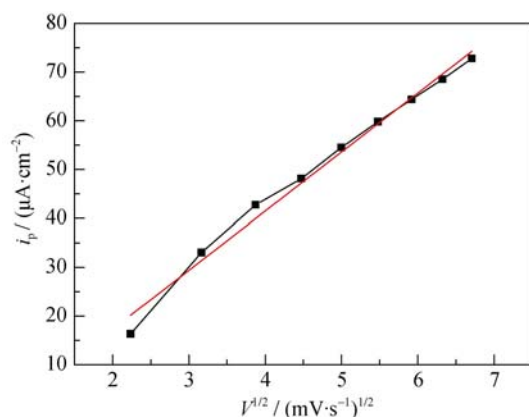


图9 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 在 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH 溶液中的 i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系曲线

Fig. 9 Relationship between peak current i_p and $v^{1/2}$ of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ in 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L methanol aqueous solution

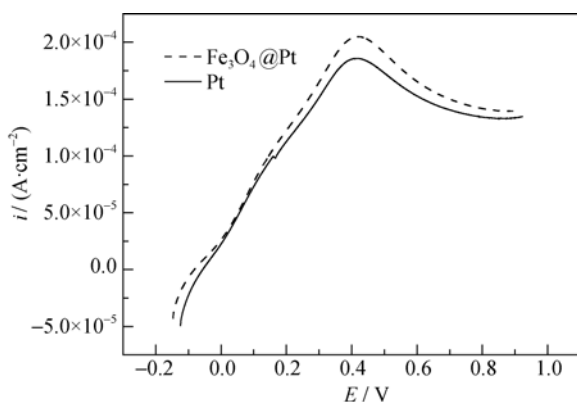


图10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 和 Pt 在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 1 mol/L CH_3OH 溶液中的线性循环伏安曲线

Fig. 10 Linear cyclic voltammetry curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ and Pt in 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L methanol aqueous solutions

3 结论

采用水热法制得粒径为 150~300 nm 分散性良好的 Fe_3O_4 磁性内核, 经 APTES 对 Fe_3O_4 进行氨基化修饰后, 用 NaBH_4 原位还原 H_2PtCl_6 制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 核壳结构的 DMFC 阳极催化剂, 对其进行催化活性及稳定性表征得出: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 修饰的玻碳电极在新配制的 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH 溶液中若保持 CH_3OH 的浓度恒定, 其循环 101 圈的峰电流密度仍是第 1 圈的 94.51%, 表明催化剂具有良好的稳定性; 峰电流密度与扫描速率平方根为线性关系, 表明甲醇氧化过程主要受扩散控制; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 催化剂和 Pt 的线性循环伏安测试结果表明纯 Pt 的峰电流密度仅为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的 90.73%, 由于 Pt 包覆到 Fe_3O_4 表面后复合颗粒具有富电子性, Fe_3O_4 和 Pt 之间的电荷

传递提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 的催化活性。因此 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ 有望作为 DMFC 的阳极催化剂取代 Pt。

参考文献:

- [1] 林 玲, 朱 青, 徐安武. 直接甲醇燃料电池的阳极和阴极催化剂. 化学进展, 2015, **27**(9): 1147–1157.
- [2] 王宗花, 史国玉, 夏建飞, 等. 直接甲醇燃料电池 Pt 基阳极催化剂的研究进展. 化学学报, 2013, **71**(9): 1225–1238.
- [3] RADMILOVIC V, OPHUS C, MARQUIS E A, *et al.* Highly monodisperse core-shell particles created by solid-state reactions. *Nature Materials*, 2011, **10**(9): 710–715.
- [4] ZHANG J, TANG Y, LEE K, *et al.* Nonepitaxial growth of hybrid core-shell nanostructures with large lattice mismatches. *Science*, 2010, **327**(5973): 1634–1638.
- [5] ZHANG Q, LEE I, JOO J B, *et al.* Core-shell nanostructured catalysts. *Accounts of Chemical Research*, 2012, **46**(8): 1816–1824.
- [6] GUO C, HU J. Modification of Pt nanospheres with phosphotungstic acid and the enhanced catalytic activity. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, **3**(6): F41–F45.
- [7] SERPELL C J, COOKSON J, OZKAYA D, *et al.* Core@ shell bimetallic nanoparticle synthesis via anion coordination. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(6): 478–483.
- [8] SASAKI K, WANG J X, NAOHARA H, *et al.* Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(8): 2645–2652.
- [9] 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. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, **41**(1): 91–95.
- [10] LIU S, LU F, LIU Y, *et al.* Synthesis, characterization, and electrochemical applications of multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-Au}$ nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, **15**(1): 1–8.
- [11] LI R, ZHANG P, HUANG Y, *et al.* Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ hybrid nanoparticles: preparation, characterization, and their high catalytic activity toward Suzuki coupling reactions. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(42): 22750–22755.
- [12] ZHU M, WANG C, MENG D, *et al.* In situ synthesis of silver nanostructures on magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ core-shell nanocomposites and their application in catalytic reduction reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(6): 2118–2125.
- [13] XIONG R, LU C, WANG Y, *et al.* Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposites with catalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(47): 14910–14918.
- [14] WU D, FAN H, LI Y, *et al.* Ultrasensitive electrochemical immunoassay for squamous cell carcinoma antigen using dumbbell-like Pt- Fe_3O_4 nanoparticles as signal amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, **46**: 91–96.
- [15] RAHMAN G, JOO O S. Electrodeposited nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films for solar water splitting: influence of Pt doping on photoelectrochemical performance. *Materials Chemistry*

- and Physics*, 2013, **140**(1): 316–322.
- [16] HE H, GAO C. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}$ nanoparticles decorated carbon nanotubes and their use as magnetically recyclable catalysts. *Journal of Nanomaterials*, 2011, **2011**: 99–110.
- [17] MICHAILOWSKI A, ALMAWLAWI D, CHENG G, *et al.* Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. *Chemical Physics Letters*, 2001, **349**(1): 1–5.
- [18] WU Y, JIANG P, JIANG M, *et al.* The shape evolution of gold seeds and gold@silver core-shell nanostructures. *Nanotechnology*, 2009, **20**(30): 305602–1–10.
- [19] YANG L, CHEN J H, ZHONG X X, *et al.* Au@Pt nanoparticles prepared by one-phase protocol and their electrocatalytic properties for methanol oxidation. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **295**: 21–26.
- [20] PEERA S G, ARUNCHANDER A, SAHU A K. Platinum nanoparticles supported on nitrogen and fluorine co-doped graphite nanofibers as an excellent and durable oxygen reduction catalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Carbon*, 2016, **107**: 667–679.