燃料电池铂合金纳米晶催化剂的形貌控制及稳定性研究进展

马洋博, 干林*

清华大学深圳研究生院, 能源与环境学部, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: lgan@sz.tsinghua.edu.cn

2016-10-31 收稿, 2016-12-12 修回, 2016-12-19 接受, 2017-02-15 网络版发表

国家自然科学基金(21573123)和国家优秀青年科学基金(51622103)资助

摘要 具有可控形貌的铂合金纳米晶, 尤其是表面由(111)面构成的纳米八面体或二十面体等, 被认为是一种理想的高催化活性燃料电池电极催化剂, 其重要的应用价值吸引了国际上许多研究组的兴趣和大量研究. 近年来有关铂合金纳米晶的形貌可控合成和催化性能取得了突飞猛进的进展; 但与此同时, 如何在长期的催化反应服役过程中保持合金纳米晶的形貌和催化性能的长期稳定是拓展其实际应用的重要瓶颈. 本文首先回顾了近年来在铂合金纳米晶的形貌调控和催化性能提升上的重要进展, 进一步介绍了铂合金纳米晶在催化反应前后形貌和催化性能的稳定性, 以及基于高分辨透射电子显微镜和谱学分析的失效机制研究; 最后, 总结了提高形貌和催化性能稳定性的一些可行途径. 这些结果对进一步设计具有高活性、长寿命的燃料电池铂合金纳米晶催化剂具有较好的指导作用, 同时也对用于其他催化反应的金属合金纳米晶催化剂具有一定的借鉴作用.

关键词 铂合金纳米晶, 燃料电池, 电催化, 形貌调控

金属合金纳米晶作为一种重要的工业催化剂在石油化工、能源和环保等领域具有重要的应用价值. 近年来, 随着人类不断增长的能源需求与有限的化石能源资源之间的矛盾日趋严重, 金属及其合金纳米晶在新型高效能量转换(如质子交换膜燃料电池^[1-3]、锂空气电池^[4,5]、水分解制氢^[6]等)中尤其受到广泛的关注和研究兴趣. 其中, 质子交换膜燃料电池因其高能量密度和环境友好等显著特点被认为是未来清洁能源的一种有效解决方案, 其核心是通过阳极氢氧化反应和阴极氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)使化学能高效地直接转化为电能. 在所有的纯金属中, 铂(Pt)是目前对ORR反应催化活性最好的催化剂, 但其昂贵的费用是限制燃料电池大规模生产和商业化的重要因素^[2,7]. 20世纪90年代, 研

究表明将Pt与过渡金属元素M形成合金催化剂(M=Fe, Co, Ni等), 由于过渡金属原子M产生的电子配位效应或应变效应, 能明显提高其对ORR反应的催化活性, 但相比Pt的提升仅为2倍左右^[8-11]. 另一方面, 由于质子交换膜燃料电池阴极ORR反应中的强酸和强氧化环境, 合金中的过渡金属元素在催化反应过程中逐渐溶解, 所产生的电子配位效应/应变效应也就逐渐减弱, 最终成为催化剂失效的主要原因.

为了推动燃料电池的商业化, 美国能源部能量效率与可再生能源办公室(The Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, EERE)针对燃料电池铂合金催化剂制定了如下发展目标: 到2020年在单体燃料电池测试中0.9 V下的初始催化活性高于0.44 A/mg_{Pt}, 相当于提高到商品Pt/C催化剂的4倍; 同时,

引用格式: 马洋博, 干林. 燃料电池铂合金纳米晶催化剂的形貌控制及稳定性研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2905-2918

Ma Y B, Gan L. Progress in the morphology control and stability of shaped Pt alloy nanocrystal catalysts for fuel cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2905-2918, doi: 10.1360/N972016-01205

在燃料电池中经受3万次0.6~1.0 V循环伏安扫描后性能衰减小于40%(https://energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f8/fctt_roadmap_june2013.pdf). 为实现该目标,许多新颖的Pt基双金属或铂合金纳米结构,如具有单原子层Pt壳的核壳结构^[12~14]、表面富铂的铂合金等^[3,15~17]以及去合金化形成的低铂合金核壳纳米催化剂等^[18,19],使单位质量Pt的催化性能(以下简称质量活性)有了很大提高. 尤其是去合金化的PtNi₃催化剂,通过控制纳米晶的尺寸,已在半电池电极测试和单体燃料电池测试中完全超过了美国能源部的催化活性和催化寿命目标^[20~22].

与此同时,近年来通过铂合金纳米晶的形貌调控,使其对ORR的催化性能进一步提高了1个数量级,目前的最佳质量催化活性达到了创纪录的6.8 A/mg_{Pt},相比纯Pt催化剂足足提高了30倍以上^[23],表现出显著的纳米晶形貌效应. 尽管如此,目前尚无一种形貌调控的铂合金纳米晶催化剂在燃料电池单体测试中达到美国能源部的催化寿命目标. 与传统近球形的铂合金催化剂不同,形貌控制的铂合金催化剂在ORR催化过程中不仅面临着非贵金属元素的溶解,还可能发生形貌上的变化,研究表明两者之间往往还耦合在一起. 如何在长期的催化反应中保持纳米晶的特殊形貌和表面结构仍然是一个难题.

本文将介绍以燃料电池铂合金纳米晶催化剂为例,介绍其在形貌可控制备、催化性能以及催化剂稳定性

上取得的进展和挑战. 我们将进一步介绍采用球差校正扫描透射电子显微镜(TEM)、电子能量损失谱谱学成像及其原位电子显微术等先进的显微学和谱学分析方法在纳米/原子尺度上对催化活性和稳定性所取得的新见解. 这些新的认识将有助于我们设计和开发下一代高性能、长寿命的燃料电池催化剂,对应用于其他类型的能量转换反应中的金属合金纳米催化剂也同样具有重要的借鉴意义.

1 铂合金纳米晶的形貌可控制备及其催化性能

对铂合金纳米晶燃料电池催化剂形貌调控的研究兴趣,主要是基于2007年美国阿贡国家实验室Stamenkovic等人^[24]在*Science*上的一篇报道(图1). 实验发现,Pt₃Ni(111)单晶表面经高温1000 °C退火后表现出极佳的ORR催化活性,是Pt(111)单晶表面的10倍. 结构表征结果表明,由于Pt的表面能较低,高温退火后Pt₃Ni(111)单晶表面发生了明显的表面偏聚,其最外层为铂富集层、次外层为Ni富集层. 这种特殊的表面偏聚结构和(111)表面几何结构共同造成了Pt₃Ni(111)单晶表面的高催化活性. 理论上,如果能够将Pt₃Ni(111)单晶表面的表面结构和高催化活性复制到表面同样由(111)晶面组成的Pt-Ni纳米八面体催化剂中,就有可能使其催化性能比商品Pt/C纳米催化剂提高90倍,从而成为一种理想的燃料电池催化剂^[7].

图1 (网络版彩色)不同铂合金纳米晶催化活性。(a) Pt₃Ni单晶(111), (100)和(110)面对氧还原反应的催化活性比较^[24]; (b) 几种典型ORR电催化剂的结构和催化活性(数据截至2009年),包括非贵金属Fe/N/C催化剂、传统PtM合金催化剂、PtM核壳催化剂,而PtM纳米八面体催化剂被认为是理想的、具有最高催化活性的ORR催化剂^[7]

Figure 1 (Color online) The catalytic activities of different Pt alloy nanocrystal catalysts. (a) Comparison of the catalytic activities of Pt₃Ni (111), (100) and (110) single crystal surfaces on oxygen reduction reaction^[24]. (b) Structures and catalytic activities of different state-of-the-art ORR electrocatalysts, including non-noble Fe/N/C catalysts, PtM alloy catalysts, PtM core-shell catalysts and PtM nanooctahedron^[7]

为了实现上述目标,国际上多个研究组先后开展了Pt-Ni纳米八面体的制备研究. 2010年, Fang课题组^[25]用 $W(CO)_6$ 作为还原剂、油胺/油酸作为表面活性

剂及苯醚为溶剂,在200℃下首次合成出 Pt_3Ni 纳米八面体颗粒(图2(a1), (a2)). 2011年, Yang课题组^[33]以CO作为还原剂、油胺/油酸为表面活性剂,也合成出 Pt_3Ni

图2 (网络版彩色)不同形貌铂合金纳米晶的TEM和高分辨TEM图。(a1, a2) Pt_3Ni 纳米八面体^[25]; (b1, b2) Pt_3Ni 二十面体^[26]; (c1, c2) 采用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂热法合成的 $Pt_{1.5}Ni$ 纳米八面体^[27]; (d1, d2) 采用DMF溶剂热法合成的Mo掺杂PtNi纳米八面体^[23]; (e1, e2) 采用菱形十二面体为前驱体腐蚀形成的Pt-Ni纳米框架^[28]; (f1, f2) 采用Pt-Ni二十四面体为前驱体腐蚀形成的PtNi纳米框架^[29]; (g1, g2) 八面体Pt纳米笼^[30]; (h1, h2) 二十面体Pt纳米笼^[31,32]

Figure 2 (Color online) TEM and high-resolution TEM images of different shaped Pt alloy nanocrystals. (a1, a2) Pt_3Ni nanooctahedra^[25]. (b1, b2) Pt_3Ni icosahedron^[26]. (c1, c2) $Pt_{1.5}Ni$ octahedron synthesized by DMF solvothermal method^[27]. (d1, d2) Mo-doped PtNi nano-octahedron synthesized by DMF solvothermal method^[23]. (e1, e2) Pt-Ni nanoframe formed by corrosive etching of Pt-Ni dodecahedra^[28]. (f1, f2) Pt-Ni nanoframe formed by corrosive etching of PtNi tetrahexahedra^[29]. (g1, g2) Pt octahedral nanocages^[30]. (h1, h2) Pt icosahedral nanocages^[31,32]

及其他成分的Pt-Ni纳米八面体;此外,他们以CO作为还原剂、通过调控油胺/油酸表面活性剂的比例,进一步制备了表面同样由(111)面构成的Pt-Ni二十面体纳米颗粒(图2(b1), (b2)). 但上述方法合成出的PtNi纳米八面体/二十面体由于残留表面活性剂(油胺/油酸)的影响,催化性能的提高实际并不大,远低于此前的预期.

2012年, Carpenter等人^[34]用DMF作为溶剂和还原剂的溶剂热还原法合成了PtNi纳米八面体. 该方法由于不添加任何表面活性剂,制备的纳米颗粒表面比较清洁,其质量活性达到0.68 A/mg_{Pt}. 利用这种方法, Cui等人^[27,35]进一步优化升温速度和反应时间,合成出尺寸更均匀、表面更富铂的PtNi纳米八面体(图2(c1), (c2)), 其质量活性首次接近商业Pt/C的10倍以上(1.45 A/mg_{Pt}). 另一方面,为了解决有机液相还原法中油胺/油酸表面活性剂的不利因素, Xia课题组^[36]改进了此前的W(CO)₆还原法,通过改用二苯醚溶剂及醋酸清洗的方式,减少了PtNi纳米八面体表面残留的表面活性剂,使其质量活性显著提高到3.3 A/mg_{Pt}. 2015年, Huang等人^[23]将过渡族金属掺杂进Pt₃Ni八面体纳米颗粒,发现Mo掺杂的Pt₃Ni纳米八面体(图2(d1), (d2))的质量活性提高到6.98 A/mg_{Pt}, 是商业Pt/C的70倍. 由此可见,在该阶段,通过控制PtNi八面体纳米晶的表面活性剂残留、纳米晶的表面成分优化、以及第三种合金元素的掺杂等手段,使PtNi纳米八面体的催化性能有了极大飞跃(图3(a)), 使其催化性能已逐渐接近此前的预期.

除纳米八面体和二十面体外,一些具有中空结构的PtNi多面体衍生物(如纳米框架及纳米笼等)也相继被合成出来. 采用PtNi菱形十二面体(rhombic dodehedra, RDH)为前驱体和化学刻蚀的方法, Chen等人^[28]合成出十二面体的Pt-Ni纳米框架(图2(e1), (e2)), 因其特殊的三维中空结构,其质量活性达到5.8 A/mg_{Pt}, 相比商业Pt/C提升30多倍. 采用PtNi二十四面体(tetrahexadecahedra, THD)的化学刻蚀,则合成出二十四面体的PtNi纳米框架(图2(f1), (f2)), 对ORR也取得了很好的催化性能^[29]. 这类纳米框架的高催化活性并非来自此前报道的(111)高催化活性面,而在很大程度上来源于其开放式的三维中空结构,使纳米颗粒的内外表面均能起到催化能力,同时又具有较高的比表面积. 与此不同, 2015年Xia课题组^[30]报道了一种八面体的纳米笼结构,通过在具有八面体Pd基底上沉积4层Pt原子,然后选择性地将Pd刻蚀掉,

图3 (网络版彩色)形貌调控的铂及铂合金纳米晶催化性能. (a) 形貌调控的铂及铂合金纳米晶对燃料电池ORR反应的催化性能进展; (b) 形貌调控的铂及铂合金纳米晶经长期循环伏安测试后的稳定性. 数据来自文献[23,25~40]

Figure 3 (Color online) The catalytic activities of shaped Pt and Pt alloy nanocrystals. (a) Progress in the ORR catalytic activity of shaped Pt and Pt-alloy nanocrystals. (b) Progress in the catalytic stability of shaped Pt and Pt-alloy nanocrystals during long-term cyclic voltammetry. Data were collected from references [23,25~40]

最终得到多孔的Pt八面体纳米笼,其质量活性达到0.75 A/mg_{Pt}, 是商业Pt/C的5倍. 在此基础上,后续还相继报道了Pt二十四面体纳米笼,其活性比八面体纳米笼进一步提高,质量活性达到1.12 A/mg_{Pt}^[31]. 这类多孔八面体/二十面体纳米笼结构较好地兼具了高催化活性的(111)晶面和开放的中空结构,使内外高活性面均能起到作用.

2 铂合金纳米多面体的生长机制、成分偏聚与稳定性

2.1 铂合金纳米多面体催化剂的稳定性

尽管通过形貌调控的方法使铂合金纳米晶对

ORR的催化性能提高了一个数量以上,但其在稳定性方面目前仍然面临较大挑战.图3(b)总结了几种形貌控制的铂合金纳米晶在稳定性测试前后的催化性能对比结果,阴影区域代表接近满足美国能源部对稳定性要求(0.6~1.0 V区间循环扫描3万次后衰减小于40%).需要指出的是,美国能源部公布的测试标准是在燃料电池中进行,而图3(b)中有关形貌控制的铂合金纳米晶的稳定性测试基本上都是通过旋转圆盘电极测试技术在高氯酸电解液半电池测试中进行的,在燃料电池中的测试结果目前尚无报道.即使在半电池电极测试中,不同研究组采用的循环次数也大不相同(多数只有4000~10000次循环),因此直接比较并不十分合适.

虽然如此,从图3(b)中仍能看到,绝大多数形貌控制的铂合金纳米晶在电极测试后都出现了明显的催化性能下降.如DMF法合成的PtNi纳米八面体,起始催化性能虽然最高达到1.5 A/mg_{Pt},但经过4000次循环伏安测试后催化性能下降了60%^[35];CO还原法制备的PtNi纳米八面体在经过5000次循环测试后性能也下降了40%^[36].只有Pt十二面体纳米框架和Mo掺杂的PtNi纳米八面体分别在10000次和8000次循环测试后催化性能下降不明显,有望成为高活性和高寿命的“双高”催化剂.为了理解影响催化剂寿命的关键因素,有必要对其失效机制做深入的分析,其中一个重要手段便是追踪纳米晶在催化反应前后的结构变化,以便与催化性能的下降联系起来.下面将对该方面重点介绍.

2.2 铂合金纳米催化剂中的成分偏聚与失效机制

几乎所有含非贵金属元素的铂合金催化剂在燃料电池的强酸、强氧化条件下均会发生非贵金属合金元素的溶解,这种变化在短期有利于形成富Pt的壳层从而提高催化活性^[18].但长期看来,即使初期形成富Pt壳层,也并不能完全阻止内部/近表面的合金原子进一步溶解,这一阶段的溶解最终将造成催化剂的失效^[41,42].对形貌控制的PtM合金纳米晶而言,催化剂的失效不仅来自合金元素M的溶解,还将来自催化过程中的形貌变化.理解并控制这些不稳定因素至关重要.

Carpenter等人^[34]合成出的Pt-Ni纳米八面体颗粒经20000次电化学循环测试后催化性能即下降了40%.实验发现,循环测试后纳米八面体的表面出现明显

的空洞、呈现出多孔的凹形八面体,并且颗粒中的Ni含量明显下降,这些变化较好地吻合了其催化剂的失效.Li课题组^[43]对Pt-Ni纳米八面体人为的化学刻蚀,结果发现最后也都形成了凹形八面体(图4(c), (d)),且Ni含量越高凹度越大(图4(e)).为了理解这种凹形八面体的形成机制,通过密度泛函理论模拟了一个成分均匀分布的Pt-Ni合金八面体的化学刻蚀过程,发现顶角和棱上的Ni原子被刻蚀后,剩余的顶角/棱上的Pt原子经快速扩散偏聚在顶角和棱上,而面心处由于Ni原子的刻蚀速度远大于Pt的扩散速度,最终形成凹型八面体(图4(f)).

虽然上述理论模拟可以很好地解释铂合金纳米晶经腐蚀后的形貌变化,但随后Strasser课题组^[35]的研究表明这一形貌变化的背后还可能隐藏着更深层次的原因.利用球差校正扫描透射电子显微镜和电子能量损失谱(STEM-EELS)谱学成像技术,他们发现Pt-Ni纳米八面体中存在着一种奇特的成分偏聚现象: Ni偏聚于(111)面心而Pt偏聚于顶点和棱(图5(a)),并且Ni的含量越高,这种偏聚程度越明显.这种具有各向异性的成分偏聚现象与此前认为的Pt/Ni合金元素均匀分布的八面体模型完全不同.通过追踪纳米八面体在ORR催化反应前后的结构演变,结果发现Ni富集的(111)面在这种腐蚀性催化反应过程中逐渐溶解(图5(b)~(e)),造成高催化活性(111)晶面的比例下降. Pt-Ni纳米八面体中Ni的含量越高, Ni的偏聚程度越大,这种形貌变化也越明显,充分说明了只有富Pt的PtNi纳米八面体才具有较好的催化稳定性.近期的研究表明,类似的成分偏聚现象不仅存在于Pt-Ni八面体颗粒中,也存在于许多其他类型的铂合金多面体中(如Pt-Ni菱形十二面体^[28]、Pt-Ni二十四面体^[29]),都具有富Pt的棱和顶角,而Ni富集于颗粒面心,表明具有一定的普适性.

2.3 合金纳米多面体的生长机制与成分偏聚之间的联系

为了进一步阐明PtNi纳米八面体中这种奇异偏聚现象的来源,有必要对该类合金纳米八面体的生长机制进行深入分析,这将有助于回答这种成分偏聚现象是热力学还是由于合金纳米晶的生长动力学所控制的.虽然针对纳米晶形貌调控的生长机制已有广泛的研究,但以往主要集中在纯金属纳米晶体系中,有关合金纳米晶的形貌调控与纯金属体系的不同之

图4 (网络版彩色)铂合金纳米晶催化剂的形貌变化. (a, b) DMF溶剂热法制备的PtNi纳米八面体经20000次循环伏安测试前后的形貌变化^[34]; (c, d) PtNi₁₀纳米八面体经化学刻蚀后前后的形貌变化; (e) PtNi₁₀纳米颗粒随刻蚀时间的形貌演化图; (f) 密度泛函理论(DFT)模拟的PtNi₃纳米八面体的刻蚀机理示意图^[43]

Figure 4 (Color online) Morphological changes of Pt alloy nano-octahedra catalysts. (a, b) Morphological changes of PtNi nano-octahedra prepared by DMF solvothermal method after 20000 electrode potential cycles^[34]. (c, d) Morphological changes of PtNi₁₀ nano-octahedra after chemical etching. (e) Morphology evolution of PtNi₁₀ nanoparticles with etching time. (f) DFT simulation of the etching mechanism of PtNi₃ nano-octahedra^[43]

处了解很少;主要方法也只是依赖于TEM等手段观测纳米颗粒形貌的变化^[44-48].

利用球差校正STEM和EELS谱学成像技术, Strasser课题组^[49]系统研究了PtNi合金八面体生长过程中不同元素的生长轨迹及其相互之间的联系,由此发现了一种新颖的、不同于纯金属纳米晶的各向异性生长机制(图6(a)). 在生长初期,由于金属前驱体(乙酰丙酮)中的乙酰丙酮配体在{111}表面的强吸附作用,富铂相沿截角八面体晶核的<100>方向快速生长成一种凹形六足体;随后,富Ni相缓慢地沉积在具有原子台阶的凹形(111)面上,最终形成了Pt富集于棱和角、Ni富集于面心的纳米八面体. 但宏观上,X射线衍射分析表明其仍表现出合金相结构. 此前,清华大学Li课题组^[52]利用预先制备的Pt-Ni凹八面体作晶种,在表面原子台阶的作用下将Ni, Cu, Au等金属填充到凹面上,成功制备了Pt-Ni@M(M=Ni, Cu, Au等)核壳八面体纳米颗粒. Strasser课题组^[49]的研究表明,即使在液相共还原法制备合金纳米多面体中,各合金元素也可以自发地表现出不同的各向异性生长模式,而非此前认为的各元素沿同一方向同步生长,从而不仅在几何上、也在成分上表现出高度的各向异性,在源头上解释了此前发现的Pt-Ni合金纳米八面

体中的奇异成分偏聚现象.

需要指出的是,纳米晶的合成方法对其生长机制以及由此造成的成分偏聚具有重要影响. 譬如, Oh等人^[50]用CO还原制备的Pt-Ni纳米八面体表现出完全不同的各向异性生长机制: 富Ni相首先在富Pt的截角八面体晶核上沿<100>方向以相对较快的速度沉积,形成PtNi@Ni核壳结构的纳米八面体;后期,内部的Pt原子沿6个<100>轴方向表面扩散、并最终富集于表面的边棱,如图6(b)所示. Yang课题组^[51]则详细研究了Pt合金菱形十二面体纳米框架的形成机制: 富Pt相在生长初期沿着菱形十二面体的14个轴(<111>和<100>方向)各向异性生长成十四足体,随后通过Ni在凹面的沉积形成菱形十二面体;后期, Pt从14个轴向外扩散,扩散至24个棱上,从而得到了Pt富集于棱的菱形十二面体. 通过化学刻蚀不同反应时间制备的菱形十二面体,分别得到凹形十四足体和菱形十二面体纳米框架,如图6(c)所示.

上述研究结果不仅丰富了合金纳米晶的形貌可控生长机制,同时也表明不同元素的各向异性生长轨迹随着生长条件的不同表现出极大的多样性,而这种合金元素的不同生长动力学过程最终造就了合金纳米晶中丰富多彩的成分偏聚花样,并进一步对

图5 (网络版彩色)Pt/Ni合金纳米八面体形貌变化。(a) 利用STEM-EELS谱学成像技术得到的<110>和<001>带轴下PtNi纳米八面体中Pt和Ni的元素分布图, 显示出Pt富集于八面体的棱和顶点、Ni富集于八面体面心的奇特偏聚现象。(b) 电化学循环稳定性测试过程中 $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ 纳米八面体的形貌演化示意图。电化学测试后 $\text{PtNi}_{1.5}$ (c), PtNi(d)和 $\text{Pt}_{1.5}\text{Ni}$ (e)纳米八面体的形貌图^[35]

Figure 5 (Color online) Morphological changes of Pt/Ni alloy nano-octahedra catalysts. (a) Elemental distribution of Pt and Ni in PtNi nano-octahedrons oriented along <110> and <001> zone axis obtained by STEM-EELS, showing Pt enriched at the edges/corners and Ni enriched at the {111} facets. (b) Schematic morphological evolution of $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ nano-octahedra during electrochemical stability test. Morphology of $\text{PtNi}_{1.5}$ (c), PtNi (d) and $\text{Pt}_{1.5}\text{Ni}$ (e) nano-octahedra after electrochemical stability test^[35]

后续的电催化性能具有重要影响。尽管对不同元素不同的各向异性生长模式在分子层面上的原因和机制还有待进一步深入研究, 但如果能控制合金纳米晶中不同元素的各向异性生长轨迹, 就能成为调控合金纳米晶内部成分偏聚、实现元素“靶向生长”的有效途径。同时, 通过建立铂合金纳米八面体催化剂从生长到失效整个生命周期的结构变化, 为将来进一步制备表面成分可控、催化性能更稳定的多面体合金纳米晶提供了重要思路。

3 提高合金纳米多面体稳定性的进展

由于非贵金属元素的腐蚀溶解和相应的形貌变化是造成铂合金纳米晶催化剂失效的主要原因, 因此提

高其催化剂稳定性的方法也主要围绕如何减小非贵金属元素的腐蚀和形貌变化, 目前报道的主要途径有表面成分的优化、三元铂合金催化剂的构建和新型纳米结构的设计等。

3.1 二元铂合金纳米八面体的表面成分优化

对Pt-Ni二元合金纳米八面体来说, 优化表面成分、避免Ni元素偏聚于(111)面心处是提升稳定性的有效途径。理论上, 有两种途径来调控纳米晶的表面成分, 一是控制铂合金纳米晶生长过程中不同元素的生长动力学(如上节所述), 但这方面还少有报道; 二是通过后期的热处理方式, 比如 Pt_3Ni (111)单晶表面经高温热处理后形成最表面单层富铂的结构^[24]。

图6 (网络版彩色)合金纳米多面体生长示意图。(a) DMF溶剂热法制备的Pt-Ni纳米八面体^[49]；(b) 采用CO为还原剂的有机液相还原法制备的PtNi纳米八面体^[50]；(c) Pt-Ni菱形十二面体^[51]

Figure 6 (Color online) Schematic growth mechanisms of (a) Pt-Ni nano-octahedra prepared by DMF solvothermal reduction^[49], (b) PtNi nano-octahedra prepared by organic phase reduction with CO as reductant^[50], and (c) Pt-Ni dodecahedrons^[51]

但对合金纳米晶来说, 高温热处理往往同时带来形貌的变化、使纳米晶趋向于近球形的形貌, 反而不利于催化性能的提升, 如何解决这一矛盾是个难点。Gan等人^[53]提出了利用凹形八面体在热处理过程中的表面扩散来调控表面成分的思路。采用原位加热TEM实验发现, PtNi凹八面体在原位加热到400~500℃时, 其顶角和棱上的富铂原子逐渐经表面扩散填充到(111)凹面上, 最终形成了表面富铂、近表面富Ni的完美八面体颗粒(图7)。相比Ni富集的(111)表面结构, 这种Pt富集(111)表面而Ni富集于近表面的成分分布有望获得更好的催化活性和更长的寿命^[53]。

3.2 三元铂合金纳米八面体

在铂合金纳米八面体中加入第三种合金元素是提高纳米八面体的形貌和催化性能稳定型的有效方法。

首先, 加入第3种合金元素可以降低整个合金体系的偏聚能, 提高整个合金纳米晶中的成分均匀性。如Zhang等人^[38]发现Pt-Ni合金纳米八面体中掺杂Cu后, Pt₂CuNi中的元素均匀分布, 避免了Pt偏聚于棱和

顶角、Ni偏聚于(111)。他们认为这是因为Pt-Ni合金中存在较大的偏聚能(有较大的成分偏聚趋势), 而Pt-Cu体系偏聚能要小得多。测试表明经过10000次循环后Pt₂CuNi纳米八面体能完好地保存颗粒的八面体形貌。

其次, 加入第3种合金元素还有可能抑制PtNi合金纳米八面体表面原子的溶解/扩散速度, 从而提高纳米八面体的形貌稳定性。如Huang等人^[23]研究了一系列过渡金属M(M=Fe, Co, Cu, Mo)等元素掺杂的Pt₃Ni纳米八面体, 结果发现Mo掺杂Pt₃Ni纳米八面体的效果尤其出色, 不仅使其催化性能大幅提高, 而且稳定性也得到了极大提高(图8)。通过计算模拟发现, Mo倾向于占据亚表层的棱和顶角位置, 并与Pt/Ni元素形成强的Mo-Ni/Mo-Pt键, 减缓了Ni/Pt的溶解速度和表面扩散速度, 从而维持八面体结构和成分的稳定^[23]。Strasser课题组^[39,40]则研究了Co和Rh掺杂的PtNi纳米八面体, 发现PtNiRh三元八面体纳米合金的活性和稳定性相比用相同方法合成的PtNi八面体纳米合金有显著提高(图9), 即使在循环30000圈后仍保持良好的八面体形貌; 而未掺杂Rh的PtNi颗粒, 在循环8000圈后八面体形貌已完全丧失。他们认为在

图7 (网络版彩色)原位加热TEM实验下凹形PtNi纳米八面体在常温(a)~(c)和400℃下加热0.5 h后(d)~(f)的形貌和表面成分变化^[53]

Figure 7 (Color online) *In situ* characterization of the morphology and surface compositions of concave PtNi nanooctahedron before ((a)–(c)) and after annealing at 400°C for 0.5 h ((d)–(f)) under in TEM^[53]

图8 (网络版彩色)Pt-Ni-Mo纳米八面体. (a) 蒙特卡洛模拟得到的Pt-Ni-Mo纳米八面体亚表面的元素占据分布图; (b) Mo-Pt₃Ni和Pt₃Ni纳米八面体催化剂经长期循环伏安测试后的质量催化活性变化^[23]

Figure 8 (Color online) Pt-Ni-Mo nano-octahedron. (a) The element occupancy on sub-surface of Pt-Ni-Mo nano-octahedron obtained by Monte Carlo simulation. (b) Catalytic activity changes of Mo-Pt₃Ni and Pt₃Ni nano-octahedral catalysts after long-term cyclic voltammetry^[23]

电极循环过程中, Pt原子的表面扩散是造成八面体形貌变化的主要原因; 而Rh原子的加入显著抑制了Pt原子的扩散, 从而提高了八面体形貌的稳定性.

除传统的三元合金结构外, 设计新颖的三元多金属纳米结构也可能成为提高催化剂寿命的新思路. 如Li课题组^[52]发现一种利用缺陷诱导的三元核壳多

面体纳米晶生长的新方法(图10). 他们首先利用化学刻蚀将规则的Pt₃Ni八面体刻蚀成凹型八面体, 之后再第三种元素M(M=Au, Ag, Cu, Rh等)沉积在凹型八面体上, 得到三元Pt₃Ni@M核壳纳米八面体纳米颗粒. 由于(111)面高稳定性的Au, Rh等元素的存在, 这种新颖的三元合金多面体核壳催化剂也有可能

图9 (网络版彩色)PtNiRh纳米八面体催化性能。(a, b) PtNiRh纳米八面体经30000次循环伏安测试后成分和形貌的变化;(c) PtNiRh和PtNi八面体催化剂的催化性能和稳定性;(d, e) PtNi纳米八面体经30000次循环伏安测试后成分和形貌的变化^[40]

Figure 9 (Color online) The catalytic performance of PtNiRh nano-octahedron. (a, b) The change of composition and morphology of PtNiRh nano-octahedron after 30000 times cyclic voltammetry. (c, d) Catalytic performance and stability of PtNiRh and PtNi octahedral catalysts. (e, f) The change of composition and morphology of PtNi nano-octahedron after 30000 times cyclic voltammetry^[40]

图10 (网络版彩色)多面体纳米晶生长示意图。(a) 利用PtNi₃纳米八面体前驱体制备Pt₃Ni@M核壳纳米八面体的生长示意图;(b) 凹形(111)表面台阶诱导填充第3种金属M的示意图^[52]

Figure 10 (Color online) Scheme of the polyhedron nanocrystal growth. (a) Scheme of the etching of PtNi₃ nanooctahedra into concave Pt₃Ni nanooctahedra and subsequent seed-mediated growth of Pt₃Ni@M core-shell nanooctahedra from concave Pt₃Ni nanooctahedra. (b) Schematic of step-induced filling of the third metal M on the concave Pt-Ni (111) surface^[52]

ORR电催化过程中获得较好的催化剂稳定性。

3.3 纳米框架、纳米笼材料的设计

纳米框架、纳米笼等具有中空结构的纳米颗粒可以显著提升催化剂的活性，这不仅是因为这种中空

结构提高了颗粒的比表面积，还可能由于限域效应提高催化分子与催化剂表面的碰撞几率，从而提高催化性能。Chen等人^[28]合成的Pt₃Ni纳米框架结构具有极高的稳定性，循环10000圈后，框架结构保存完好，活性下降几乎可以忽略(图11(a)~(c))。尽管如此，

图 11 (网络版彩色)纳米框架和纳米笼材料催化性能. (a, b) Pt-Ni十二面体纳米框架颗粒循环伏安 10000 次后的形貌图; (c) Pt-Ni十二面体纳米框架循环 10000 次前后的ORR极化曲线^[28]; (d, e) Pt八面体纳米笼循环伏安 10000 次后的TEM形貌图; (f) Pt八面体纳米笼经 10000 次循环伏安前后ORR催化性能的变化^[30]

Figure 11 (Color online) The catalytic performances of nanoframe and nanocage. (a, b) The morphology of Pt-Ni rhombic dodecahedral nanoframe particles before and after 10000 potential cycles. (c) ORR polarization curves of Pt-Ni rhombic dodecahedral nanoframes before and after 10000 cycles^[28]. (d, e) TEM image of Pt octahedral nanocages before and after potential 10000 cycles. (f) ORR activities of Pt octahedral nanocage before and after long-term potential cycles^[30]

对纳米框架这种高的形貌稳定性的认识还有待加强. Xia课题组^[30]报道的Pt八面体纳米笼结构以及后续报道的Pt二十面体纳米笼^[31,32], 其稳定性的测试结果有所不一致. Xia课题组^[30]的测试表明Pt八面体纳米笼在10000次循环伏安测试后催化性能下降了30%(图11(f)), 尽管其形貌在循环前后变化较小; 而Pt二十面体纳米笼在5000次循环测试后0.9 V下的催化性能由1.28 A/mg_{Pt}下降到0.76 A/mg_{Pt}(衰减41%)^[32]. 但He等人^[31]的研究表明, Pt二十面体纳米笼的催化性能比较稳定, 在10000次循环后几乎没有下降. 总之, 对上述中空纳米结构(纳米框架、纳米笼)的稳定性, 尤其是在真实燃料电池中的稳定性还有待进一步验证, 其稳定性/失效机制也有待进一步研究.

4 结论与展望

纳米晶的形貌可控生长及其在催化中的形貌效应一直是纳米科学与技术的重要研究课题. 对形貌控制的合金纳米晶来说, 形貌和成分的稳定性对其催化性能的稳定性至关重要. 本文以燃料电池Pt合金纳米晶催化剂为例, 系统介绍了近年来通过调控纳米晶的

形貌使其催化性能提高的进展, 并进一步重点讨论其在催化反应中的稳定性及提升的可行途径. 通过对该领域的回顾可以看到, 与纯金属纳米晶不同, 金属合金纳米晶在生长过程中不仅可以在几何上表现出各向异性及由此形成的不同形貌, 还可能在成分上表现出各向异性, 由此形成了不同的成分偏聚现象. 这种成分上的各向异性与形貌上的各向异性耦合在一起, 不仅对合金纳米晶的催化性能同时也对其稳定性具有重要影响. 利用先进的电子显微学和谱学分析方法并结合理论计算模拟, 深入理解铂合金纳米晶形貌/成分的可控各向异性生长机制、以及其在催化反应前后的形貌/成分变化, 揭示各合金元素的具体角色, 是进一步提高其催化性能和稳定性的关键. 近来的研究表明, 通过发展三元铂合金纳米晶以及纳米框架/纳米笼等新型纳米结构, 有望实现高催化活性和高稳定性的“双高”燃料电池铂合金催化剂, 不仅对金属合金纳米催化剂的设计, 也对燃料电池的发展具有良好的促进作用. 最后必须指出的是, 形貌控制的铂合金纳米催化剂的稳定性在目前结果基本上都是采用单电极测试, 而真实燃料电池下的测试环境要苛刻得多, 也对

催化剂的稳定性提出更高的要求. 相比之下, 传统近球形的低铂核壳催化剂目前已经在实际燃料电池测试中表现出超过美国能源部2017年寿命目标的优异性

能^[22]. 因此, 形貌控制的铂合金纳米催化剂最终还需要接受真实燃料电池条件下的测试以证实其优越性, 这是未来研究中必须关注的重点.

参考文献

- Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B Environ*, 2005, 56: 9–35
- Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, 2012, 486: 43–51
- Luo X, Liu Y, Zhang H, et al. Shape-selective synthesis and facet-dependent electrocatalytic activity of CoPt₃ nanocrystals. *CrystEngComm*, 2012, 14: 3359–3362
- Lu Y C, Xu Z, Gasteiger H A, et al. Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12170–12171
- Luntz A C, McCloskey B D. Nonaqueous Li-air batteries: A status report. *Chem Rev*, 2014, 114: 11721–11750
- Nong H N, Oh H S, Reier T, et al. Oxide-supported IrNiO_x core-shell particles as efficient, cost-effective, and stable catalysts for electrochemical water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2975–2979
- Gasteiger H A, Marković N M. Just a dream or future reality? *Science*, 2009, 324: 48–49
- Toda T, Igarashi H, Uchida H, et al. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 3750–3756
- Paulus U A, Wokaun A, Scherer G G, et al. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 4181–4191
- Yang H, Vogel W, Lamy C, et al. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 11024–11034
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part ii. Electrochemical properties. *Appl Catal B Environ*, 2007, 74: 337–350
- Adzic R R, Zhang J, Sasaki K, et al. Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts. *Top Catal*, 2007, 46: 249–262
- Sasaki K, Naohara H, Choi Y, et al. Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nat Commun*, 2012, 3: 1115
- Wang G, Huang B, Xiao L, et al. Pt skin on AuCu intermetallic substrate: A strategy to maximize Pt utilization for fuel cells. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9643–9649
- Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat Mater*, 2007, 6: 241–247
- Wang C, Chi M, Li D, et al. Design and synthesis of bimetallic electrocatalyst with multilayered Pt-skin surfaces. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14396–14403
- van der Vliet D F, Wang C, Tripkovic D, et al. Mesosstructured thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology. *Nat Mater*, 2012, 11: 1051–1058
- Koh S, Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: Modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12624–12625
- Strasser P, Koh S, Anniyev T, et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nat Chem*, 2010, 2: 454–460
- Gan L, Heggen M, O'Malley R, et al. Understanding and controlling nanoporosity formation for improving the stability of bimetallic fuel cell catalysts. *Nano Lett*, 2013, 13: 1131–1138
- Han B, Carlton C E, Kongkanand A, et al. Record activity and stability of dealloyed bimetallic catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 258–266
- Gröger O, Gasteiger H A, Suchsland J P. Review—Electromobility: Batteries or fuel cells? *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A2605–A2622
- Huang X, Zhao Z, Cao L, et al. High-performance transition metal-doped Pt₃Ni octahedra for oxygen reduction reaction. *Science*, 2015, 348: 1230–1234
- Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, 2007, 315: 493–497
- Zhang J, Yang H, Fang J, et al. Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra. *Nano Lett*, 2010, 10: 638–644
- Wu J, Qi L, You H, et al. Icosahedral platinum alloy nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities. *J Am Chem Soc*, 2012, 134:

11880–11883

- 27 Cui C, Gan L, Li H H, et al. Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: Exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition. *Nano Lett*, 2012, 12: 5885–5889
- 28 Chen C, Kang Y, Huo Z, et al. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces. *Science*, 2014, 343: 1339–1343
- 29 Ding J, Bu L, Guo S, et al. Morphology and phase controlled construction of Pt-Ni nanostructures for efficient electrocatalysis. *Nano Lett*, 2016, 16: 2762–2767
- 30 Zhang L, Roling L T, Wang X, et al. Platinum-based nanocages with subnanometer-thick walls and well-defined, controllable facets. *Science*, 2015, 349: 412–416
- 31 He D S, He D, Wang J, et al. Ultrathin icosahedral Pt-enriched nanocage with excellent oxygen reduction reaction activity. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1494–1497
- 32 Wang X, Figueroa-Cosme L, Yang X, et al. Pt-based icosahedral nanocages: Using a combination of {111} facets, twin defects, and ultrathin walls to greatly enhance their activity toward oxygen reduction. *Nano Lett*, 2016, 16: 1467–1471
- 33 Wu J, Gross A, Yang H. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent. *Nano Lett*, 2011, 11: 798–802
- 34 Carpenter M K, Moylan T E, Kukreja R S, et al. Solvothermal synthesis of platinum alloy nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8535–8542
- 35 Cui C, Gan L, Heggen M, et al. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis. *Nat Mater*, 2013, 12: 765–771
- 36 Choi S I, Xie S, Shao M, et al. Synthesis and characterization of 9 nm Pt-Ni octahedra with a record high activity of 3.3 A/mg_{Pt} for the oxygen reduction reaction. *Nano Lett*, 2013, 13: 3420–3425
- 37 Zhang C, Hwang S Y, Trout A, et al. Solid-state chemistry-enabled scalable production of octahedral Pt-Ni alloy electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7805–7808
- 38 Zhang C, Sandorf W, Peng Z. Octahedral Pt₂CuNi uniform alloy nanoparticle catalyst with high activity and promising stability for oxygen reduction reaction. *ACS Catal*, 2015, 5: 2296–2300
- 39 Arán-Ais R M, Dionigi F, Merzdorf T, et al. Elemental anisotropic growth and atomic-scale structure of shape-controlled octahedral Pt-Ni-Co alloy nanocatalysts. *Nano Lett*, 2015, 15: 7473–7480
- 40 Beermann V, Gocyla M, Willinger E, et al. Rh-doped Pt-Ni octahedral nanoparticles: Understanding the correlation between elemental distribution, oxygen reduction reaction, and shape stability. *Nano Lett*, 2016, 16: 1719–1725
- 41 Mayrhofer K J J, Hartl K, Juhart V, et al. Degradation of carbon-supported Pt bimetallic nanoparticles by surface segregation. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16348–16349
- 42 Gan L, Cui C, Rudi S, et al. Core-shell and nanoporous particle architectures and their effect on the activity and stability of Pt ORR electrocatalysts. *Top Catal*, 2014, 57: 236–244
- 43 Wu Y, Wang D, Niu Z, et al. A strategy for designing a concave Pt-Ni alloy through controllable chemical etching. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12524–12528
- 44 LaGrow A P, Knudsen K R, AlYami N M, et al. Effect of precursor ligands and oxidation state in the synthesis of bimetallic nano-alloys. *Chem Mater*, 2015, 4134–4141
- 45 Petroski J M, Wang Z L, Green T C, et al. Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles. *J Phy Chem B*, 1998, 102: 3316–3320
- 46 Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 60–103
- 47 Liao H G, Cui L, Whitlam S, et al. Real-time imaging of Pt₃Fe nanorod growth in solution. *Science*, 2012, 336: 1011–1014
- 48 Liao H G, Zherebetsky D, Xin H, et al. Facet development during platinum nanocube growth. *Science*, 2014, 345: 916–919
- 49 Gan L, Cui C, Heggen M, et al. Element-specific anisotropic growth of shaped platinum alloy nanocrystals. *Science*, 2014, 346: 1502–1506
- 50 Oh A, Baik H, Choi D S, et al. Skeletal octahedral nanoframe with cartesian coordinates via geometrically precise nanoscale phase segregation in a Pt@Ni core-shell nanocrystal. *ACS Nano*, 2015, 9: 2856–2867
- 51 Niu Z, Becknell N, Yu Y, et al. Anisotropic phase segregation and migration of Pt in nanocrystals en route to nanoframe catalysts. *Nat Mater*, 2016, 15: 1188–1194
- 52 Wu Y, Wang D, Chen X, et al. Defect-dominated shape recovery of nanocrystals: A new strategy for trimetallic catalysts. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12220–12223
- 53 Gan L, Heggen M, Cui C, et al. Thermal facet healing of concave octahedral Pt-Ni nanoparticles imaged in situ at the atomic scale: Implications for the rational synthesis of durable high-performance ORR electrocatalysts. *ACS Catal*, 2016, 6: 692–695

Summary for “燃料电池铂合金纳米晶催化剂的形貌控制及稳定性研究进展”

Progress in the morphology control and stability of shaped Pt alloy nanocrystal catalysts for fuel cells

MA YangBo & GAN Lin*

Division of Energy and Environment, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China

* Corresponding author, E-mail: lgan@sz.tsinghua.edu.cn

With the increasing demand in new clean energy conversion and storage technologies in recent years, metal alloy nanocrystals have drawn considerable interests as high performance electrocatalysts for proton-exchange-membrane fuel cells (PEMFCs), lithium air batteries and (photo)electrochemical electrolyzers. In particular, PEMFCs are considered to be the ideal clean energy techniques for automobiles due to their high energy density and environment-friendly. Through continuous efforts from both academy and industry for decades, spring in the commercialization of PEMFCs is now coming marked by the first mass-produced hydrogen fuel cell car released by Toyota in 2014. Still, one of the most challenging tasks towards the commercialization of PEMFCs is to develop highly active, stable and low cost electrocatalysts for the sluggish oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode, for which Pt is the best pure metal catalyst yet expensive for large scale applications. Alloying of Pt with non-noble 3D transition metal M (M=Fe, Co, Ni, etc.) are known to improve the ORR catalytic activity, while recent breakthrough results further demonstrate that certain Pt alloy facets particularly Pt₃Ni {111} surface processes the potential to greatly increase the ORR activity by 90-fold compared to the state-of-the-art commercial Pt catalyst.

Inspired by the exceptional ORR activity reported on the extended Pt-skin {111} surface, numerous studies have been devoted to the synthesis of shaped Pt alloy nanocrystals with {111}-oriented surfaces, e.g., nanooctahedra enclosed by six {111} surfaces. These particles are perceived to be the realistic “dream-ORR-catalyst” and are expected to bring in the 90-fold enhancement over the commercial Pt catalysts. Significant progress in the synthesis of shaped-controlled platinum alloy nanocrystals has been made in recent years, resulting in several families of highly active shaped Pt alloy electrocatalysts including nanooctahedra, icosahedra, nanoframe and nanocage catalysts. Meanwhile, their ORR activity improvements over commercial Pt catalyst have also increased greatly from 3–4 fold reported in 2010 to more than 30-fold reported recently. Despite these progresses, the long-term stability of the shaped Pt alloy nanocrystals particularly under realistic fuel cell condition is still the most challenging issue.

In this review, we summarize recent progresses in the morphology control, catalytic activity and durability of shaped Pt-alloy nanocrystals for application in ORR electrocatalysts in PEMFCs. We first introduce the syntheses of shaped Pt alloy nanocrystals such as octahedra, icosahedra, nanoframes and nanocages and their ORR activity improvement over commercial Pt catalyst. We then review recent efforts on a deeper understanding of the relationship among the element-specific growth, structure and catalytic stability of shaped Pt alloy catalysts. Emphasis will be placed on atomic insights into the structural evolutions of shaped Pt nanocrystals across their full life cycle (from growth to application in electrocatalysis) gained by advanced high-resolution scanning transmission electron microscopy combined with X-ray energy dispersive spectroscopy and electron energy loss spectroscopy. Finally, we summarize several approaches reported recently to improve the catalytic stability of the shaped Pt alloy nanocrystals, for instance, by rational design of tri-metallic shaped alloy nanocrystals and new nanostructures. These results are helpful for designing next-generation shaped Pt alloy nanocatalysts with both high activity and high durability in realistic PEMFCs and may also provide useful insights into metal alloy nanocatalysts for other catalytic reactions.

shaped Pt-alloy nanocrystals, full cells, electrocatalysis, morphology control

doi: 10.1360/N972016-01205