单分散的超小PtCu合金的制备及其氧还原电催化性能

曹龙生^{1,2}, 蒋尚峰^{1,2}, 秦晓平¹, 邵志刚^{1*}, 衣宝廉¹

1. 燃料电池系统与工程研究组, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: zhgshao@dicp.ac.cn

收稿日期: 2017-01-11; 接受日期: 2017-03-02; 网络版发表日期: 2017-04-26

国家自然科学基金委员会-辽宁省人民政府联合基金(编号: U1508202)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFB0101208)和国家自然科学基金面上基金(编号: 21576257)资助项目

摘要 在无表面活性剂存在条件下, 采用NaBH₄还原CuCl₂得到Cu纳米颗粒, 以此为助分散剂, 进一步还原CuCl₂与K₂PtCl₄得到平均粒径为2.1 nm的PtCu合金纳米颗粒, 并被担载到活性炭上. 超小的单分散PtCu合金纳米颗粒表现出明显的晶格紧缩、一定程度的Pt表面偏析、较高比例的非氧化态Pt单质和较高的电子结合能, 进而表现出较弱的Pt与含氧物种的吸附作用强度. 半电池测试得到的0.9 V vs. RHE处氧还原催化(ORR)的面积比活性、质量比活性分别达到Pt/C (JM)的6.6倍和3.8倍, 并且加速衰减测试后, ORR电催化活性优势仍很明显, 表现出良好的稳定性. 在全电池100 mA/cm²测试条件下, 超小的合金催化剂显示出优于Pt/C (JM)的电催化活性及稳定性. 本文制备方法也可应用于得到担载型超小单分散PtCo、PtNi等合金纳米颗粒.

关键词 氧还原, 超小, PtCu合金, 电催化, 全电池

1 引言

作为一种高效的清洁能源转化装置, 质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)受到广泛关注. 开发高活性、高稳定性、低成本的阴极氧还原(oxygen reduction reaction, ORR)电催化剂成为促进PEMFC大规模商业化应用的关键因素之一. 研究表明, 使Pt与3d过渡金属元素(如Fe、Co、Ni、Cu等)形成合金, 将有利于提高铂的ORR电催化性能. 相对于Pt单质, Pt基合金的ORR电催化活性的提高, 主要归因于纳米颗粒尺寸效应、表面粗糙、几何效应

(Pt-Pt键长减小)与电子效应(Pt的d带中心的上移)^[1,2]. 虽然Pt单质的纳米颗粒的尺寸调控已取得丰硕成果, 但是铂合金纳米颗粒的尺寸调控却仍面临巨大挑战. 液相中合成的铂合金纳米颗粒的尺寸, 受到纳米晶体的成核及生长过程的温度、表面自由能及过饱和度影响. 一般而言, 研究者通过添加表面活性剂或晶面刻蚀剂来调控团簇或纳米颗粒的表面自由能, 从而调控所得到的颗粒的尺寸及暴露晶面^[3,4]. 已报道的Pt合金纳米颗粒的尺寸主要在5 nm及以上, 较大的合金纳米颗粒粒径限制了合金中铂的利用率的提高. 此外, 制备过程所使用的表面活性剂或晶面刻蚀剂给后期

引用格式: 曹龙生, 蒋尚峰, 秦晓平, 邵志刚, 衣宝廉. 单分散的超小PtCu合金的制备及其氧还原电催化性能. 中国科学: 化学, 2017, 47: 683-691
Cao L, Jiang S, Qin X, Shao Z, Yi B. Preparation of monodispersed ultra-small PtCu alloy with remarkable electrocatalytic performance. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 683-691, doi: 10.1360/N032017-00005

的彻底除去带来较大困难。

Huang等^[5]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂及还原剂, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 与 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 为前驱体, 得到粒径为20 nm的 Pt_3Ni 枝晶状合金纳米颗粒。Xing等^[6]通过水热法还原葡萄糖胺、 NiCl_2 与 H_2PtCl_6 , 得到单分散的粒径为 20 ± 1 nm的 Pt_3Ni 二十面体。Mayrhofer等^[7]采用浸渍-还原-退火处理的方法, 得到 3.8 ± 0.8 nm的PtNi合金纳米颗粒。Duan等^[8]在十八烯与油胺溶液中, 通过 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、PVP与葡萄糖的溶剂热反应, 得到8 nm的PtNi纳米颗粒。

选择乙二醇为溶剂, 通过硼氢化钠(NaBH_4)还原 CuCl_2 得到Cu纳米颗粒。以Cu纳米颗粒作为阻隔纳米颗粒, 利用剩余的 NaBH_4 还原 CuCl_2 与 K_2PtCl_4 , 得到平均粒径为 2.1 ± 0.3 nm的PtCu纳米颗粒。在不使用表面活性剂的情况下, 成功实现了单分散的超小PtCu合金纳米颗粒的制备, 并对PtCu/C的物理结构和在半电池及全电池中的ORR电催化活性进行研究。

在全电池中考察催化剂的ORR催化性能很复杂。将催化剂配成浆料, 喷涂到质子交换膜上, 形成催化层, 进一步组装成膜电极(MEA), 在全电池工作环境下测试催化层性能。然而, 很多因素影响催化层的性能, 导致全电池的实际工作电压低于理论电压。燃料电池实际工作状态下的电压损失来自于活化极化、欧姆极化、浓差极化等。活化极化来自复杂的表面电化学反应步骤所需的活化能。对于PEMFC来说, 活化过电势则由阴极缓慢的动力学导致。此部分极化程度是考察阴极ORR电催化剂催化性能的关键指标。欧姆极化是由膜中的质子传递电阻与电子在电极中的传递电阻组成。相对于质子传递电阻, 电子传递电阻可以忽略。浓差极化是在燃料电池操作过程中, 由于物质传递速率(如氢气、氧气通过扩散层扩散到催化剂表面的扩散速率, 阳极侧的质子通过膜扩散到阴极侧的扩散速率)限制导致的传质过电势。在低电流密度与高的反应物浓度条件下, 传质过电势并不明显^[9]。为了排除干扰因素, 比较催化剂在全电池条件下的ORR电催化性能。较低的电流密度下, 浓差极化与欧姆极化对电催化剂的催化性能的影响较小, 可以更加客观地评价电催化剂的ORR催化性能。本文的催化剂选择在 1000 mA/cm^2 以下的操作条件下, 选择 100 mA/cm^2 的电流密度下对不同催化剂的全电池的工作电压进行比较。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

分析纯硼氢化钠(NaBH_4) (国药集团化学试剂有限公司, 中国); CuCl_2 与乙二醇均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司, 中国); 分析纯 K_2PtCl_4 (沈阳有色金属研究院, 中国); Vulcan XC-72 (卡博特公司, 美国); 优级纯高氯酸(HClO_4 , 天津市东方化工厂, 中国); Nafion 211膜(杜邦公司, 美国); 高纯 N_2 、 H_2 (99.99%, 林德气体有限公司, 德国)。所用溶液均用Mili-Q超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)配制。

三电极体系中, 以铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 涂布催化剂浆料的玻碳电极为工作电极。测试采用Basic WaveDriver 20 Bundle型电化学工作站(PINE公司, 美国)与PINE型旋转圆盘电极(美国)。

2.2 实验方法

2.2.1 担载型电催化剂的制备

取23.6 mg的 NaBH_4 , 加入20 mL乙二醇, 剧烈搅拌下加入1.2 mL 0.1 mol/L的 CuCl_2 乙二醇溶液, 快速加入0.4 mL 0.1 mol/L的 CuCl_2 乙二醇溶液与0.405 mL 49.8 mmol/L的 K_2PtCl_4 水溶液, 加入15.6 mg分散于3 mL乙二醇中的Vulcan XC-72, 于 100°C 油浴中搅拌下加热2 h, 冷却后继续于室温下搅拌12 h, 离心、洗涤、干燥, 所得到的催化剂记为 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 。

2.2.2 纳米颗粒的结构表征

所制备的纳米粒子的形貌与粒径分布用JEOL JEM-2000EX型透射电子显微镜(TEM, 日本) (电镜灯丝的加速电压为120 kV)进行分析; 颗粒的高分辨透射电子显微镜图像(HRTEM)采用JEOL JEM-2100型透射电子显微镜(日本) (电镜灯丝的加速电压为200 kV)得到。采用PANalytical X'Pert Pro Super型X射线衍射仪(XRD, 荷兰) (辐射源为Cu靶的 $\text{K}\alpha$ 射线, 波长为 0.154178 nm)对样品进行晶体结构分析。纳米颗粒的表面化学组成及化学状态采用Thermo Multi-Lab 2000型X射线光电子能谱仪(XPS, 美国)进行分析。样品的体相元素组成采用FEI Quanta 450型冷场发射扫描电子显微镜(SEM, 美国)进行表征。

2.2.3 催化剂的半电池评价

在 N_2 饱和的0.1 mol/L HClO_4 水溶液中, 采用循环

伏安法(CV)对20 wt% Pt/C (Johnson Matthey, 英国)与自行制备的PtCu/C电催化剂进行表征, 其中扫描区间为0.05~1.2 V vs. RHE, 扫描速度为50 mV/s. 在O₂饱和的0.1 mol/L HClO₄水溶液中, 在1600 r/min的转速下, 0.2~1.0 V vs. RHE范围内, 以10 mV/s扫描, 进行氧还原极化曲线测试. 稳定性测试条件为: 在N₂饱和的0.1 mol/L HClO₄水溶液中, 于0.6~1.0 V vs. RHE进行循环伏安扫描, 循环圈数为10000圈.

2.2.4 催化剂的全电池评价

膜电极(MEA)的膜为Nafion 211膜, 阳极侧为新源动力公司(中国)提供的0.2 mg_{Pt}/cm²的气体扩散电极, 阴极侧采用20 wt% Pt/C (Johnson Matthey)或自行制备的PtCu/C电催化剂, 阴极侧Pt载量为0.2 mg_{Pt}/cm². MEA的有效面积为5 cm². 全电池极化曲线测试条件: 在70℃, 用饱和和增湿的H₂与O₂作为反应气, 气体入口处压力均为0.05 MPa. 全电池加速衰减测试条件: 70℃, 饱和和增湿的H₂与N₂气体入口处压力均为0.05 MPa, 扫描范围为0.6~1.2 V vs. DHE (以通入H₂的阳极侧作为动态氢电极, DHE), 扫描速度为100 mV/s, 扫描圈数为1500圈.

3 结果与讨论

3.1 物理表征

首先采用NaBH₄将CuCl₂还原得到Cu纳米颗粒后, 以此作为阻隔纳米颗粒团聚的辅助分散剂, 在此基础上还原CuCl₂与K₂PtCl₄, 得到的Cu₆-Cu₂Pt₁/C的TEM照片及Cu₆-Cu₂Pt₁纳米颗粒的粒径统计分布直方图如图1所示. 由图1可知, Cu₆-Cu₂Pt₁纳米颗粒分散较为均匀, 合

金纳米颗粒的粒径主要分布在1.5~2.5 nm, 平均粒径为2.1±0.3 nm, 合金纳米颗粒的单分散性良好. 作为对照实验, 不采用Cu纳米颗粒作为辅助分散剂, 将CuCl₂与K₂PtCl₄同时还原, 得到担载型的CuPt/C样品, CuPt合金则主要以团聚体形式存在于碳载体上, 难以实现合金纳米颗粒在载体上的良好分散性. 上述现象说明了先行制备的Cu纳米颗粒对CuPt合金纳米颗粒的有效分散效果. 然而, Cu₆-Cu₂Pt₁纳米颗粒仍存在少量的局部小范围的颗粒聚集现象, 这很可能是搅拌过程中存在局部的传质不均匀, 导致在局部小范围内Cu纳米颗粒难以实现对CuPt合金纳米颗粒的有效分散.

Cu₆-Cu₂Pt₁与Cu₆-Pt₁/C的HRTEM照片如图2所示. 样品Cu₆-Cu₂Pt₁中存在一些较大颗粒, 中间分散着一些小颗粒. 通过晶格条纹间距与晶体结构PDF卡片(Pt:PDF#04-0802, Cu:PDF#04-0836)对照可知, 样品中较大颗粒为Cu纳米颗粒, 而较小纳米颗粒为PtCu合金颗粒. 综合上述现象及文献研究结果可知, 初步还原得到的Cu纳米颗粒在一定时间内稳定存在, 而这些纳米颗粒对进一步还原的PtCu颗粒起到阻隔聚集长大的作用, 而碳载体的及时加入, 则可以使分散均匀的小粒径的PtCu纳米颗粒均匀地分布在载体上. 此外, 作为对照实验, 直接采用NaBH₄在乙二醇中还原CuCl₂. 随着CuCl₂的加入, 溶液从无色变为深黄色, 进而变成黑色, 说明Cu纳米颗粒形成; 随着搅拌时间延长, 黑色溶液逐渐澄清, 而溶液底部出现黑色颗粒, 说明Cu纳米颗粒逐步团聚在一起; 继续搅拌, 溶液由澄清逐渐变为浅蓝色、深蓝色, 这一过程是生成的Cu纳米颗粒的溶解过程; 加入CuCl₂ 10 h后, 溶液底部黑色颗粒彻底消失, 溶液变为深蓝色, 说明生成的Cu纳米颗粒发

图1 Cu₆-Cu₂Pt₁/C的TEM照片(a)及Cu₆-Cu₂Pt₁纳米颗粒的粒径分布图(b) (网络版彩图)

图2 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1$ (a, b)与 $\text{Cu}_6\text{-Pt}_1/\text{C}$ (c, d)的HRTEM照片(网络版彩图)

生彻底溶解. 上述现象说明, Cu纳米颗粒在暴露空气中的上述乙二醇溶液中搅拌, 会逐渐溶解直至消失. 相对于发生团聚的Cu纳米颗粒, 分散到载体上的Cu纳米颗粒具有更大的表面能, 更容易被空气中的氧气刻蚀, 进而溶解到溶液中. 在直接负载Cu纳米颗粒的碳载体上, 通过TEM并未观察到Cu纳米颗粒的存在, 这一现象也验证了上述推测. 上述现象, 说明在活性炭负载的 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1$ 样品中, 通过TEM并未观察到较大粒径的Cu纳米颗粒, 是由于样品中的Cu颗粒已经溶解到溶液中, 进而在载体上只剩下粒径分布均匀的PtCu合金颗粒.

$\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 及Pt/C (JM)的XRD图谱如图3所示, 二者在 25° 附近的衍射峰对应于碳载体的衍射峰. 与Pt(PDF#04-0802)标准图谱对照可知, Pt/C (JM)表现出明显的Pt单质X射线衍射峰的位置及相对强度特征. 样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的X射线衍射图谱在不同位置表现出明显的衍射峰, 说明该样品表现出良好的晶体结构; 衍射峰位置均介于Pt(PDF#04-0802)与Cu(PDF#04-0836)之间, 并未在Pt(PDF#04-0802)或Cu(PDF#04-0836)相应晶面的衍射峰处出现峰, 说明该样品中并未出现Pt单质或Cu单质, 均以合金晶体的形式存在. 根据布拉格方程, 由样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的各个衍射峰位置计算晶面间距, 并且与Pt(PDF#04-0802)相应晶面处的晶面间距进行对照, 可知合金纳米颗粒在晶面(111)、(200)、(220)、(311)处的晶面间距变化程度分别为-2.59%、

-2.54%、-2.50%、-1.98%.

样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的X射线光电子能谱的全谱扫描与Pt 4f精细扫描谱图及分峰结果如图4所示. 由图4(a)可知, Cu、Pt、C 3种元素在谱图中得到清晰显示. 由XPS得出的该样品表层的Pt:Cu原子比例为1.08:1, 而由能谱仪(EDS)得出的该样品体相的Pt:Cu原子比例为1.00:1. 根据上述现象, 该样品出现Pt的表面偏析现象, 但偏析程度不高. 上述的偏析现象与文献[10,11]研究所得结论不同(文献结果为Cu发生表面富集的现象). 本文中样品出现的Pt表面偏析程度较低的现象, 这主要是由于此处样品的PtCu合金纳米颗粒的粒径较小, 偏析到表层的Cu具有的表面自由能更大, 更容易溶解到溶液中. 将样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的Pt 4f精细扫描谱图分

图3 Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的XRD图谱(网络版彩图)

峰拟合为 Pt^0 与 Pt^{2+} 两个价态, Pt^0 的 $4f_{7/2}$ 的结合能为71.8 eV, 相对于文献[12]中Pt/C样品 Pt^0 的 $4f_{7/2}$ 结合能(71.7 eV)发生0.1 eV的正移; 合金样品中 Pt^0 的含量为79.5%, 明显高于文献[12]中Pt/C的 Pt^0 含量(70.5%). 本样品维持了较高含量的非氧化态的Pt, 并且其电子结合能变大, 这将有利于其ORR电催化活性的提高.

3.2 半电池表征

Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 经过加速衰减测试前后的循环伏安曲线及氧还原极化曲线如图5所示. 上述

两个催化剂在0.05~0.40 V vs. RHE范围内表现出明显的氢吸附/脱附特征峰, 在0.60~1.20 V vs. RHE范围内表现出明显的氧脱附/吸附特征峰[13]. 研究表明, 减弱含氧物种在Pt表面的吸附强度有利于及时清除氧还原反应的中间反应物及产物, 从而提高氧还原催化活性. 循环伏安曲线中, 金属表面氧脱附峰值电势可以用来表示含氧物种在催化剂表面的吸附强度[14-16]. Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 经过加速衰减测试前的循环伏安曲线所表现出的氧脱附峰电位分别为741和786 mV. 后者较前者电位高出45 mV, 表现出明显的较弱的表

图4 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的X射线光电子能谱的全谱扫描(a)与Pt 4f精细扫描谱图及分峰结果(b) (网络版彩图)

图5 Pt/C (JM) (a)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ (b)经过加速衰减测试前后的循环伏安图; Pt/C (JM) (c)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ (d)经过加速衰减测试前后的氧还原极化曲线图(网络版彩图)

面含氧物种吸附强度. 样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 表面较弱的含氧物种吸附强度主要归因于CuPt形成合金之后, 导致Pt发生晶格紧缩(之前XRD分析结果)与合金导致Pt的d带中心的下移(前述的XPS分析结果).

经过加速衰减测试后, Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的循环伏安曲线所表现出的氧脱附峰电位分别为766和806 mV, 后者较前者峰值电位仍然高出40 mV, 所体现的表面含氧物种吸附强度仍弱于前者. 经过加速衰减测试后, 两种催化剂的氧脱附峰电位均呈现一定程度的正移. 上述现象是由于在多次循环伏安扫描之后, 催化剂经历氧吸附/脱附过程, 发生表面原子重排、表面元素化学状态的变化、纳米颗粒的熟化过程, 促使颗粒表面的Pt元素配位不饱和度降低, 减弱与含氧物种结合强度^[12,17]. 此外, 经过EDS测试表明, 初始状态的PtCu的Pt:Cu原子比例为1.00:1, 经过稳定性测试后的催化剂中Pt:Cu原子比例为3.00:1, 变为稳定的 Pt_3M_1 合金结构. 合金组成的变化也有利于改善其与含氧物种结合强度. 值得注意的是, 经过加速衰减测试后的Pt/C (JM)的氧脱附峰电位值仍然小于初始状态的 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$. 此外, 经过加速衰减测试后, 两种催化剂

的氧还原极化曲线均呈现一定程度的负移.

将催化剂在0.85~0.95 V vs. RHE的半电池测试结果转化成面积比活性与质量比活性的Tafel曲线, 如图6(a, b)所示. 由图6(a)可知, Pt/C (JM)面积比活性的Tafel曲线较 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 发生左移; 经过加速衰减测试后, 两种催化剂的面积比活性的Tafel曲线均发生一定程度的右移, 但Pt/C (JM)右移之后的Tafel曲线较 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 仍明显靠左. 在不同电位下, $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 均表现出明显高于Pt/C (JM)的面积比活性, 这主要归因于合金效应引起的几何效应(晶格紧缩)与电子效应(Pt的d带中心下移)^[18-20]. 由图6(b)所示, 加速衰减测试前后, Pt/C (JM)质量比活性的Tafel曲线较 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 明显左移, 这主要归因于超小的PtCu合金纳米颗粒所具有的出色的单分散性及较高的单活性位点活性(高面积比活性). 两种催化剂在0.9 V vs. RHE的面积比活性与质量比活性如图6(c, d)所示. 在0.9 V vs. RHE, 样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的面积比活性与质量比活性分别达到Pt/C (JM)的6.6倍与3.8倍; 并且, 经过加速衰减测试后, $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的面积比活性与质量比活性达到Pt/C (JM)的7.6倍与4.0倍. 值得关注的是, 样品 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$

图6 Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的面积比活性(a)与质量比活性(b)的Tafel曲线图; Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 在0.9 V vs. RHE的面积比活性(c)与质量比活性(d) (网络版彩图)

的ORR催化的质量比活性($545 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$)已经超过美国能源部对应铂基催化剂的ORR催化的2020年指标($440 \text{ mA/mg}_{\text{PGM}}$)^[21].

3.3 全电池表征

本文中的催化剂在 1000 mA/cm^2 的操作条件下, 在 100 mA/cm^2 的电流密度下对不同催化剂的全电池的工作电压进行比较的数据见表1. 由表1可知, 在相同/相近电流密度的条件下, $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 作为阴极催化剂的全电池的电池电压与Pt/C (JM)作为阴极催化剂的全电池电压相近. $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 在半电池中的较高的氧还原催化活性在全电池初始性能中未得到充分体现, 原因有两点: (1) 由于合金催化剂中Pt的含量(17.8%)相对于Pt/C (JM)中Pt的含量(20%)较低, 导致相同阴极催化层中Pt担载量会使 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的阴极催化层较厚(通过SEM观察得出, $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的阴极催化层为 $15.67 \mu\text{m}$, 而Pt/C的阴极催化层为 $8.45 \mu\text{m}$), 在全电池环境下不利于传质; (2) 通过半电池测试得出 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 的电化学活性面积为 $46 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, 而Pt/C的电化学活性面积为 $79 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$. 合金纳米颗粒的表层中Pt:Cu原子比例为1.08:1 (XPS测试结果), 约1/2的表层被Cu占据, 导致合金纳米颗粒的电化学活性面积仅为Pt/C的1/2. 较小

的电化学活性面积同样不利于全电池环境下的传质.

经过全电池的加速衰减测试后, 超小的单分散PtCu合金作为阴极催化层的全电池的电压比Pt/C作为阴极催化层的全电池的电压高出 10 mV , 表现出良好的电化学稳定性(图7). 这与半电池测试结果相同.

4 结论

本文在无表面活性剂存在的条件下, 采用 NaBH_4 还原 CuCl_2 得到Cu纳米颗粒, 以此为分散剂, 进一步还原得到平均粒径为 2.1 nm 的PtCu合金纳米颗粒, 并且担载到活性炭载体上. 通过XRD表征, 超小的单分散PtCu合金纳米颗粒表现出明显的晶格紧缩. 通过EDS与XPS技术测试发现, PtCu合金显示出一定程度的Pt表面偏析、较高比例的非氧化态的Pt单质和较高的电子结合能. 在上述结构特征基础上, PtCu合金纳米颗粒在半电池测试中表现出较弱的Pt与含氧物种的吸附作用强度. 半电池测试得到的 0.9 V vs. RHE 处氧还原催化(ORR)的面积比活性与质量比活性分别达到Pt/C (JM)的6.6倍与3.8倍, 并且加速衰减测试后, ORR催化活性优势仍然很明显, 表现出良好的稳定性. 在全电池 100 mA/cm^2 的电流密度条件下, 超小的单分散PtCu

图7 Pt/C (JM) (a)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ (b)分别作为阴极催化剂的全电池经过加速衰减测试前后的极化曲线及功率密度曲线(网络版彩图)

表1 Pt/C (JM)与 $\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$ 作为阴极催化剂在 100 mA/cm^2 附近的全电池性能数据

阴极催化剂	初始值		衰减后值	
	电流密度(mA/cm^2)	电压(V)	电流密度(mA/cm^2)	电压(V)
Pt/C (JM)	97.8	0.833	97.8	0.812
$\text{Cu}_6\text{-Cu}_2\text{Pt}_1/\text{C}$	97.6	0.833	97.8	0.822

合金催化剂作为阴极的全电池显示出优于Pt/C (JM) 合金纳米颗粒的方法也可以应用于制备PtCo、PtNi等
作为阴极的全电池的稳定性. 该制备超小单分散PtCu 合金纳米颗粒.

参考文献

- 1 Liu H, Xia D, Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. London: Springer, 2008. 631–654
- 2 Oezaslan M, Hasché F, Strasser P. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: B444–B454
- 3 Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 60–103
- 4 Wang YJ, Zhao N, Fang B, Li H, Bi XT, Wang H. *Chem Rev*, 2015, 115: 3433–3467
- 5 Huang X, Zhu E, Chen Y, Li Y, Chiu CY, Xu Y, Lin Z, Duan X, Huang Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 2974–2979
- 6 Zhu J, Xiao M, Li K, Liu C, Zhao X, Xing W. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 30066–30071
- 7 Mezzavilla S, Baldizzone C, Swertz AC, Hodnik N, Pizzutilo E, Polymeros G, Keeley GP, Knossalla J, Heggen M, Mayrhofer KJJ, Schüth F. *ACS Catal*, 2016, 6: 8058–8068
- 8 Li M, Zhao Z, Cheng T, Fortunelli A, Chen CY, Yu R, Zhang Q, Gu L, Merinov BV, Lin Z, Zhu E, Yu T, Jia Q, Guo J, Zhang L, Goddard WA III, Huang Y, Duan X. *Science*, 2016, 354: 1414–1419
- 9 Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. London: Springer, 2008
- 10 Cao L, Zhang G, Lu W, Qin X, Shao Z, Yi B. *RSC Adv*, 2016, 6: 39993–40001
- 11 Tang J, Deng L, Xiao S, Deng H, Zhang X, Hu W. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 21515–21527
- 12 Cao L, Zhang G, Jiang S, Tang X, Qin X, Guo X, Shao Z, Yi B. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 309–317
- 13 Zhang G, Shao ZG, Lu W, Xie F, Qin X, Yi B. *Electrochim Acta*, 2013, 103: 66–76
- 14 Zhang G, Shao ZG, Lu W, Xie F, Xiao H, Qin X, Yi B. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 132–133: 183–194
- 15 Stephens IEL, Bondarenko AS, Grønbjerg U, Rossmeisl J, Chorkendorff I. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6744–6762
- 16 Stamenkovic V, Mun BS, Mayrhofer KJJ, Ross PN, Markovic NM, Rossmeisl J, Greeley J, Nørskov JK. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2897–2901
- 17 Cai Y, Ma C, Zhu Y, Wang JX, Adzic RR. *Langmuir*, 2011, 27: 8540–8547
- 18 Stacy J, Regmi YN, Leonard B, Fan M. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 69: 401–414
- 19 Escudero-Escribano M, Malacrida P, Hansen MH, Vej-Hansen UG, Velázquez-Palenzuela A, Tripkovic V, Schiøtz J, Rossmeisl J, Stephens IEL, Chorkendorff I. *Science*, 2016, 352: 73–76
- 20 Nie Y, Li L, Wei Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2168–2201
- 21 Alia SM, Jensen K, Contreras C, Garzon F, Pivovar B, Yan Y. *ACS Catal*, 2013, 3: 358–362

Preparation of monodispersed ultra-small PtCu alloy with remarkable electrocatalytic performance

Longsheng Cao^{1,2}, Shangfeng Jiang^{1,2}, Xiaoping Qin¹, Zhigang Shao^{1*}, Baolian Yi¹

¹ Fuel Cell System and Engineering Group, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: zhgshao@dicp.ac.cn)

Abstract: Without the assistance of surfactant, CuCl₂ was reduced by NaBH₄ to form Cu nanoparticles, which acted as second dispersant during the preparation of PtCu alloy. The obtained PtCu of 2.1 nm was supported on Vulcan XC72. The PtCu/C showed lattice compression, Pt surface segregation, and high ratio of non-oxidized Pt with high electronic binding energy. All those structure feature contributed to weak adsorption strength of OHads on Pt, which had benefit on ORR. According to half cell test, the area specific activity and mass activity of PtCu/C reached 6.6 and 3.8 times that of Pt/C at 0.9 V vs. RHE. What's more, after degradation test of 10000 cycles, the superiority of PtCu/C towards Pt/C remained. At 100 mA/cm² in single cell test, ultra-small PtCu/C displayed superior performance and stability. Besides, this method in this article can also be used to synthesize supported ultra-small alloy, such as PtCo and PtNi.

Keywords: oxygen reduction, ultra-small, PtCu alloy, electrocatalysis, single cell

doi: [10.1360/N032017-00005](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00005)