

DOI: 10.13208/j.electrochem.180848

Artical ID:1006-3471(2018)06-0697-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 697-706

Http://electrochem.xmu.edu.cn

PtCu₂ 八面体形貌调控及氧还原 电催化性能研究

曹龙生^{1,2}, 万磊³, 邵志刚^{1*}, 俞红梅¹, 侯明¹, 衣宝廉¹

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

2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 利用溶剂热法, 在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中共同还原乙酰丙酮铂 (Pt(acac)₃) 和乙酰丙酮铜 (Cu(acac)₃) 制备 PtCu 八面体合金催化剂. PtCu₂ 八面体表现出明显的晶格收缩、较高比例的非氧化态 Pt 单质和较高的电子结合能, 进而表现出较弱的含氧物种吸附强度和较低的 d 带中心位置. 系统研究结构导向剂对 PtCu 合金形貌影响. 在半电池测试中, 由于 PtCu₂ 具有均匀分散的规则八面体形貌结构, 导致在 0.9 V vs. RHE 处氧还原 (ORR) 的质量比活性和面积比活性分别是 Pt/C(JM) 的 6.3 和 27.2 倍, 并在加速衰减测试后其 ORR 的质量比活性仍达到 Pt/C(JM) 的 4.5 倍.

关键词: 燃料电池; 氧还原; PtCu; 八面体

中图分类号: O646

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs), 一种将化学能直接转化为电能的能源装置. 由于其高能量密度和环境友好等优点, 近年来受到了人们广泛的关注^[1-4]. 高活性、高稳定性阴极氧还原 (oxygen reduction reaction, ORR) 催化剂对 PEMFCs 的商业化起关键作用^[5-6]. 在众多合金催化剂中, PtCu 被认为是最具有前景的 ORR 催化剂之一^[7]. 最近, 具有纳米笼^[8]、八面体^[9]、纳米线网络^[10]以及立方块^[3]等形状的 PtCu 合金纳米催化剂应用于 ORR 已有报道. Pt 基双金属纳米结构的形貌和组成调控对其催化性能具有显著的影响. Sun 等^[11]以 KI 作为结构导向剂, 制备了具有高 ORR 活性的 PtCu 八面体. Huang 等^[12]通过溶剂热方法, 以十六烷基三甲基溴化铵 (hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) 为形貌控制剂, 合成 Pt₃Cu 二十面体. 从以上可知, 结构导向剂在合金催化剂的形貌调控中起重要作用.

本文通过溶剂热^[13-14]合成不同组成的 PtCu 八面体, 并应用 TEM、EDX、HR-TEM 和 XRD 等技术对样品进行结构、组成和形貌的表征. 在此基

础上, 作者系统探究了结构导向剂对 PtCu 形貌的调控. 最后, 在半电池中研究了 PtCu 八面体的 ORR 催化活性和稳定性.

1 实验

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮铂 (Pt(acac)₃, Alfa Aesar, 48.0wtPt%), 乙酰丙酮铜 (Cu(acac)₃, Alfa Aesar, ≥ 97%), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 十六烷基三甲基氯化铵 (hexadecyl trimethyl ammonium chloride, CTAC, 天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯)、葡萄糖 (天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯)、碘化钾 (KI, 天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯)、溴化钾 (KBr, 天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 天津市科密欧化学试剂开发中心), VulcanXC-72R 炭黑 (新源动力股份有限公司, 大连), HClO₄ (70.0%~72%), 甲醛水溶液 (国药集团化学有限公司, 37%~40%), 溶液均为蒸馏水配制而成.

收稿日期: 2018-09-17, 修订日期: 2018-11-30 * 通讯作者, Tel: (86-411)84379153, E-mail: zhgshao@dicp.ac.cn

国家重点研发计划 (No. 2018YFB0105601)、国家自然科学基金 (No. 21576257) 以及国家自然科学基金-辽宁省联合基金 (No. U1508202) 资助

采用 JEOL JEM-2000EX 型透射电镜(TEM)和 FEI Tecnai G2 F30 型高分辨透射电镜(HR-TEM)观察 PtCu 纳米合金样品的形貌;使用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对 PtCu 纳米合金样品的结构进行分析;使用 CHI 730D 型电化学工作站和 PINE 旋转圆盘电极装置测试 ORR 电化学活性和稳定性。

1.2 催化剂制备

采用溶剂热法制备 PtCu 八面体合金纳米晶体:首先将 24 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 31.6 mg $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 加入到 25 mL 不锈钢反应釜中,然后将 180.2 mg 葡萄糖及 72.8 mg CTAB 加入其中,其中葡萄糖和 CTAB 分别作为还原剂和形貌控制剂。最后,加入 14 mL DMF 和 2 mL 甲醛溶液,将上述混合溶液在室温下搅拌 2 小时至溶液均匀透明,然后将密封好的反应釜于 180 °C 下加热 12 h。待反应釜冷却至室温后,使用无水乙醇和去离子水清洗并离心,清洗过程重复数次后,加入适量无水乙醇超声分散。随后,加入双氧水预处理的 Vulcan XC-72R 炭黑继续超声 30 min,紧接着于室温搅拌 12 h,用无水乙醇和水混合离心洗涤,将得到的产物置于 60 °C 真空烘箱中。

1.3 电化学测试

在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 水溶液中采用三电极体系,评价催化剂的 ORR 电催化活性和稳定性。三电极体系的工作电极、参比电极和辅助电极分别为玻碳电极(天津艾达,直径 4 mm)、饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)和 Pt 电极。涂覆在玻碳电极上的催化剂浆料的配方为:称量 3 mg 催化剂样品粉末于小样品瓶中,然后滴加 12 μL 的 Nafion 溶液(5wt%),并量取 1.5 mL 异丙醇,超声分散 30 min 至浆料混合均匀。使用微量进样针从刚制备的催化剂浆料中吸取 6 μL 分两次滴至玻碳电极表面,于室温下等待其自然晾干。另外,对于在实验中直接测定的电位值均是相对于饱和甘汞电极,数据处理过程中将其转化为相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)的电位值。本文选用商业化 20wt% Pt/C(JM)作为参照对象。

循环伏安曲线(cyclic voltammetry, CV)扫描:室温下,向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 水溶液通高纯 N_2 30 min 至溶液饱和,并在测试过程中始终保持 N_2 吹扫。然后,将涂覆有催化剂的工作电极放入其中,

在 0.02 ~ 1.2 V 的电位范围,以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率扫描 20 个循环,以清洁催化剂表面。最后,将扫描速率降低到 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 以记录稳定的 CV 曲线。

氧还原极化曲线(oxygen reduction reaction, ORR)扫描:室温下,向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 水溶液通高纯 O_2 30 min 至溶液饱和,并在测试过程中始终保持 O_2 吹扫。然后,将涂覆有催化剂的工作电极放入其中。在 0.2 ~ 1.0 V 的电位范围,以 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率正向扫描。

电化学稳定性测试实验,采用动电位循环伏安方法,进行加速衰减实验(accelerated degradation test, ADT):室温下,在高纯 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 水溶液中,并在测试过程中始终保持 N_2 吹扫。然后,将涂覆有催化剂的工作电极放入其中,以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速在 0.6 ~ 1.0 V 电位范围内扫描 5000 个循环,记录 ADT 前后的 CV 及 ORR 曲线。

2 结果与讨论

2.1 Pt、Cu 投料比对 PtCu 合金形貌影响

图 1 为三种金属投料比下合成 PtCu 纳米合金的 TEM 照片,从低倍 TEM 照片分析三种铂铜比例 PtCu 纳米合金形貌结构:当 Pt 和 Cu 的投料比 1:2 时,得到分散均匀的 PtCu 八面体形貌(图 1A),并且 PtCu 八面体平均粒径 $17.4 \pm 2.4 \text{ nm}$ 。当 Pt 和 Cu 投料比 1:1 时, PtCu 八面体数量急剧减少,仅有少量 PtCu 八面体形成,绝大部分是小颗粒(图 1B),并且小颗粒平均粒径仅有 $2.9 \pm 0.9 \text{ nm}$ 。当 Pt 和 Cu 投料比 2:1 时,得到均匀分散的小颗粒(图 1C),小颗粒平均粒径为 $3.31 \pm 0.85 \text{ nm}$ 。综上所述 Pt、Cu 投料比对 PtCu 纳米合金的形貌具有显著的影响。

图 2 呈现了 PtCu_2 八面体的线扫 EDX 图谱以及对应的元素面扫分布图。从线扫图谱可以看出,在整个八面体颗粒内, Cu 的信号明显强于 Pt,这表明得到的 PtCu_2 八面体是富铜的。并且从元素面扫分布图中可知, Pt、Cu 分布均匀,表明形成较好合金化。

图 3 展示三种不同金属比例 PtCu 合金催化剂 XRD 谱图,根据 Pt 的晶面特征,在 2θ 为 40°、47°、68° 和 81° 附近出现峰时可以归属为 Pt 面心立方(FCC)结构 {111}、{200}、{220} 和 {311} 晶面的特征衍射峰,并且这些峰位于标准 Pt 衍射峰(JCPDF#04-0802)和 Cu 衍射峰(JCPDF#04-0836)之间,表明形成 Pt 和 Cu 合金,并且当 Cu 的含量

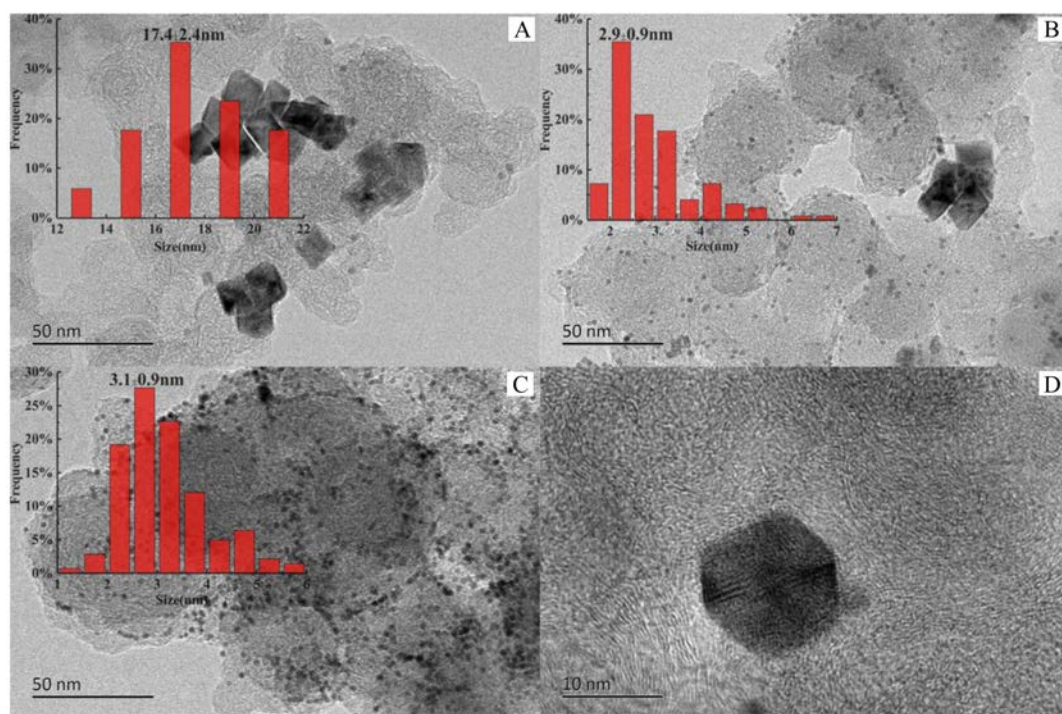


图 1 (A)PtCu₂, (B)PtCu 及 (C)Pt₂Cu 的 TEM 照片; (D)PtCu₂ 的 HRTEM 照片

Fig. 1 TEM images of (A)PtCu₂, (B)PtCu and (C)Pt₂Cu; (D)HRTEM image of PtCu₂

提高,衍射峰偏向更高角度.上述现象是由于 Cu 原子进入 Pt 晶格中,形成合金. Cu 原子尺寸要小于 Pt 原子,当 Cu 原子进入到 Pt 晶格中时造成 Pt 晶格收缩,使得 Pt 晶面距离减小.在晶面距离减少的同时会产生压应力,这种压应力会减小含氧的物种在催化剂表面的吸附强度,促进 ORR 活性提高^[15].

利用 XPS 技术检测 PtCu 合金催化剂的表面组分和化学状态, PtCu 样品的 Pt 4f 的 XPS 高分辨谱图,如图 4 所示.将样品 PtCu₂/C 的 Pt 4f 扫描图谱分峰拟合为 Pt⁰ 和 Pt²⁺ 两个价态, Pt⁰ 的 4f_{7/2} 的结合能为 71.51 eV,与 Pt/C(JM) 71.32 eV 相比发生 0.19 eV 正移; PtCu₂ 样品中 Pt⁰ 含量为 80.0%,明显高于 Pt/C(JM) 的 Pt⁰ 含量(70.5%). 这些表明 Pt 受电子效应和压力效应共同作用,导致 Pt d 带中心位置降低,有利于 PtCu ORR 活性的提高.

2.2 结构导向剂 Br⁻ 对 PtCu 合金形貌影响

在合成 PtCu₂ 八面体的所有因素中, CTAB 作为结构导向剂起到关键的作用,研究表明^[8], CTAB 中的 Br⁻ 起到形貌控制的作用. 为探究 CTAB 中的 Br⁻ 对 PtCu 合金形貌的影响, 作者采用 KBr 代替 CTAB, 以及在 CTAB 基础上加入不同量 KBr. 当

将 CTAB 替换为等摩尔量的 KBr 时,从样品 TEM 照片(图 5A)可以发现团聚现象严重,但其形貌仍然由规则的八面体组成. 由于 CTA⁺ 具有有机长链结构,对纳米粒子的分散起到一定作用,而 KBr 缺少类似结构,导致团聚现象明显. 另外,作者仅将合成体系中的 CTAB 去掉而保持其它条件不变,制备得到 PtCu 合金由大量无规则小颗粒构成(图 5B),这表明 Br⁻ 对 Pt {100} 晶面的吸附作用对 PtCu 纳米合金具有显著影响. 当在 CTAB 基础上加入少量 KBr(0.012 mol·L⁻¹)于合成体系中时,制备的样品形貌由少量八面体和大量超小颗粒混合组成. 因此, Br⁻ 的量增加会抑制八面体的形成. 研究表明^[3], Br⁻ 可以和 Pt 络合,从而改变其还原速率. 因此,过量的 Br⁻ 可能影响 Pt 和 Cu 还原的相对速率,从而影响 PtCu₂ 形貌.

2.3 结构导向剂种类对 PtCu 合金形貌影响

结构导向剂在合成一维、二维和三维纳米材料催化剂中起重要作用,常用结构导向剂包括 PVP、CTAB、CTAC 等^[16-18]. 为进一步理解本文中 PtCu₂ 八面体生长机理,作者系统研究了不同种类结构导向剂对其形貌影响. 作者将合成体系中的 CTAB 分别更换为等摩尔量 CTAC 和 KI,并保持其它实

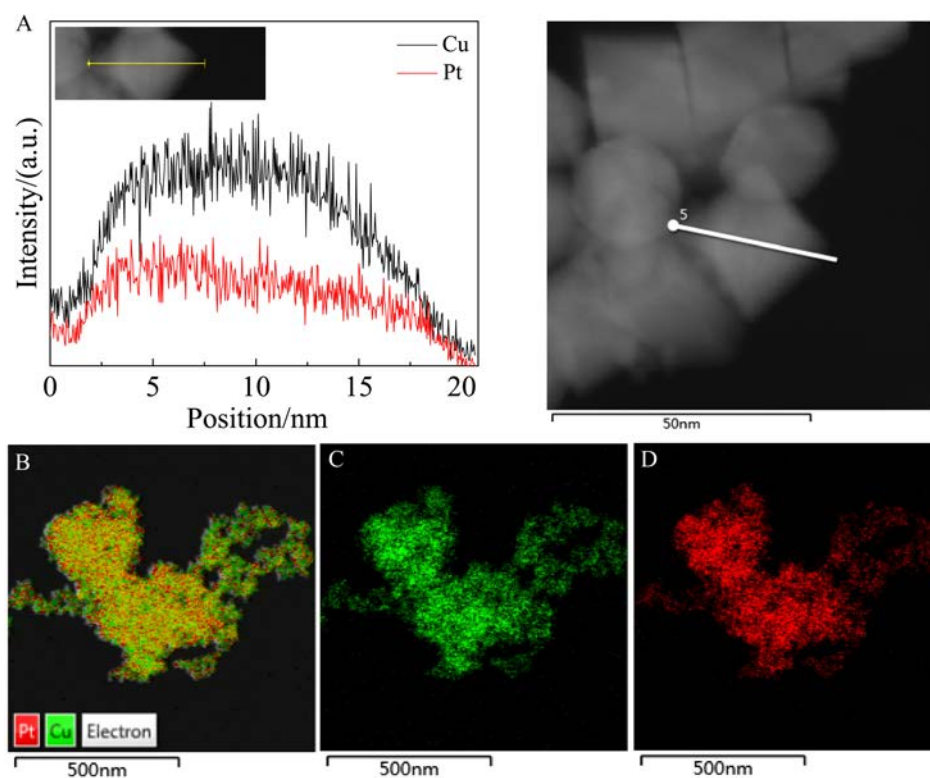


图 2 PtCu_2 八面体 EDX 线扫和对应的 HAADF-STEM 照片(A);对应的元素面扫分布:(B)重叠(Pt 和 Cu), (C)Cu(绿色)及(D)Pt(红色)

Fig. 2 EDX line scanning profiles of a PtCu_2 octahedron(A); the corresponding elemental maps of (B)overlap(Pt and Cu), (C) Cu(green) and (D) Pt(red)

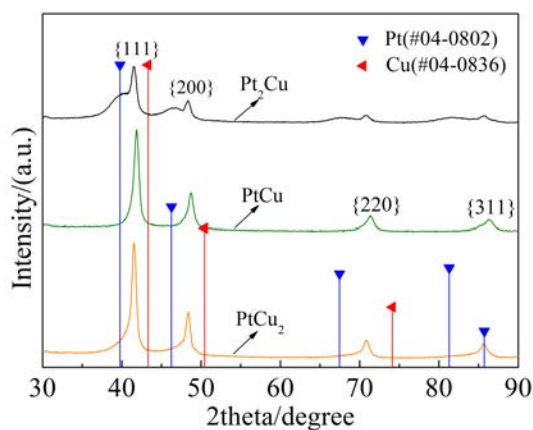


图 3 PtCu_2 、 PtCu 和 Pt_2Cu 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of PtCu_2 , PtCu and Pt_2Cu

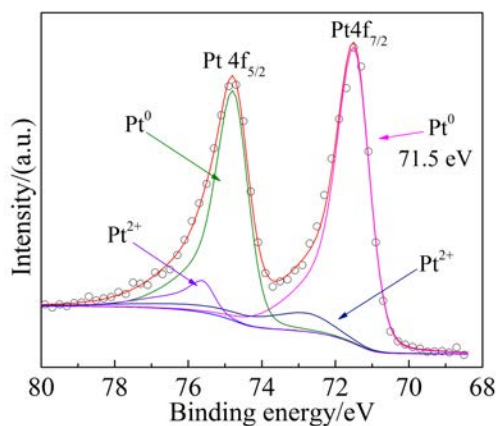


图 4 PtCu_2 中 Pt 4f XPS 谱图
Fig. 4 Deconvoluted XPS spectrum of Pt 4f for PtCu_2

验条件不变. 图 6A 和 B 分别为采用 CTAC 和 KI 制备 PtCu_2 纳米晶体的 TEM 照片. 当采用 CTAC 作为结构导向剂时, 呈现出规则的八面体形貌并且大小不一, 这可能是由于 CTAC 中 Cl^- 相较于 Br^- 配位络合能力更弱, 从而导致其对八面体结构

的限定能力更差. 当采用 KI 作为结构导向剂时, 呈现出团聚现象尤为严重的八面体形貌结构, 这是由于 KI 缺少类似 CTA^+ 的有机长链.

2.4 电化学测试

在 ORR 测试之前, 将三种不同金属比例 PtCu

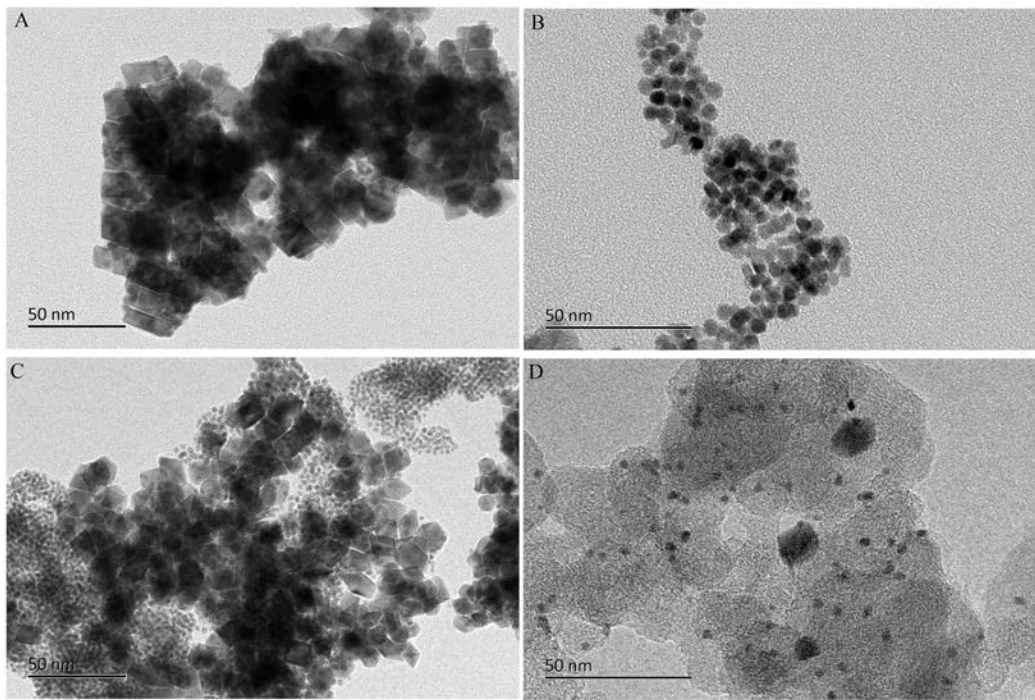


图 5 (A)CTAB 被替换为 KBr 制备 PtCu₂, (B)没有任何结构导向剂制备 PtCu₂, (C)在 CTAB 基础上加入少量 KBr 制备 PtCu₂ 及 (D)在 CTAB 基础上加入过量 KBr 制备 PtCu₂ 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of PtCu₂ prepared (A)with CTAB being replaced by KBr, (B)without adding any shape-directing reagents, (C)with a small amount of KBr on the basis of CTAB and (D)with an excessive KBr on the basis of CTAB

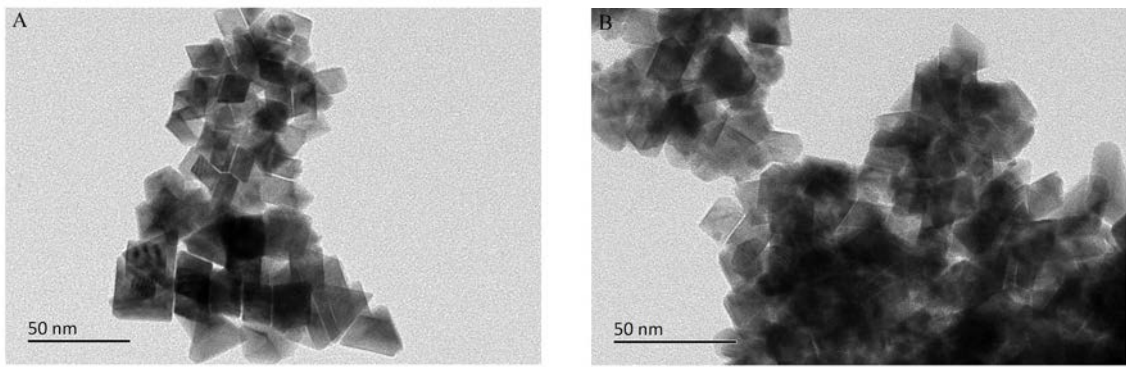


图 6 (A)CTAB 被替换为 CTAC 制备 PtCu₂ 及 (B)CTAB 被替换为 KI 制备 PtCu₂ 的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of PtCu₂ prepared with CTAB being replaced by (A)CTAC and (B)KI

催化剂及商业化 Pt/C(JM)进行循环伏安曲线扫描,结果如图 7A 所示.从四种催化剂的循环伏安曲线可看出,商业化 Pt/C 的氢吸附峰面积远大于其它三种不同金属比例 PtCu 催化剂的氢脱附峰面积,这可归因于商业化 Pt/C 催化剂中 Pt 纳米颗粒比 PtCu 合金分布更均匀且粒径更小(3 vs. 17.4 nm)^[11].

催化剂的 ORR 活性和稳定性是评价其性能

的重要指标.因此,利用旋转圆盘电极将经过电化学活化后的催化剂样品在通有氧气饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液,以 1600 r·min⁻¹ 和 10 mV·s⁻¹ 记录其氧还原极化曲线(图 7B).为定量比较各个催化剂的氧还原活性,分别计算四种催化剂的面积比活性(SA)和质量比活性(MA)(图 7C-D).其中催化剂的面积比活性和质量比活性计算方法如下:根据公式(1),可积分氢吸脱

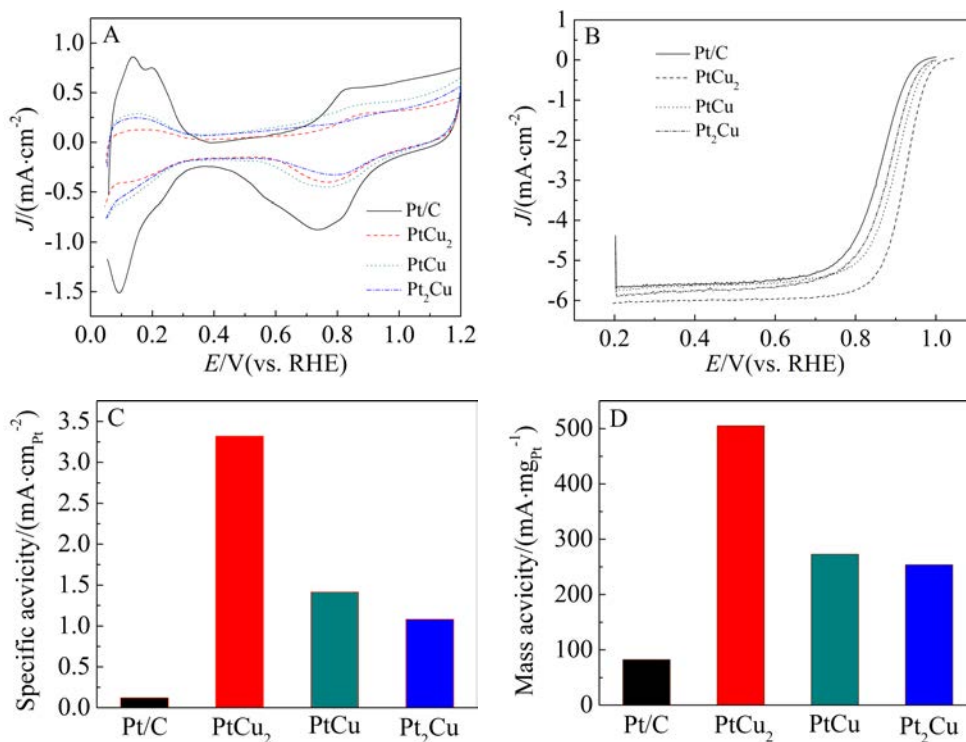


图 7 Pt/C(JM)以及三种金属比例 PtCu 催化剂: (A)循环伏安曲线; (B)ORR 极化曲线; 1600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的电极转速条件下记录在 0.9 V 电位处的面积比活性柱状图(C)和质量比活性柱状图(D)

Fig. 7 Electrochemical data of Pt/C(JM) and different PtCu catalysts: (A) Cyclic voltammograms; (B) ORR polarization curves; and comparisons of specific activity (C) and mass activity (D) at 0.9 V recorded with a rotation rate of 1600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$

附峰区域面积计算电化学活性比表面积. 按照公式(2)计算得到动力学电流密度, 进而根据公式(3)和(4)分别计算催化剂在 0.90 V 处的 SA 和 MA.

$$\text{ECSA} = \frac{S_{\text{H}}}{100 \times Q_{\text{ref}} \times v \times L_{\text{Pt}} \times A} \quad (1)$$

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{k}}} + \frac{1}{j_{\text{d}}} \quad (2)$$

表 1 最近报道 Pt 基合金催化剂 ORR 活性对比 (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 水溶液, 1600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)

Tab. 1 ORR activity of up-to-date Pt-based alloy catalysts reported (at 1600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ in 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4)

Reference	Composition	Shape	Scanning rate/ ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	SA at 0.90 V/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	MA at 0.90 V/ ($\text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)
This work	PtCu ₂	Octahedra	10	3.32	505
19	PtNi	Nanowires	20	9.20	415
20	PtNi	Octahedra	10	3.40	3300
12	Pt ₃ Cu	Octahedra	10	1.47	461
21	PtCu ₃	Particles	5	~0.93	460
22	Pd@Pt _{1.8} Ni	Octahedra	10	~0.48	790
11	PtCu	Octahedra	10	4.25	1200
23	Pt ₄ Co	Multi-dendrites	5	0.89	279
24	PtCu	Hollow particles	10	~1.10	~230

$$MA = \frac{j_k}{L_{Pt}}$$

(3)

$$SA = \frac{j_k}{ECSA \times L_{Pt}}$$

(4)

式中, S_H 为循环伏安曲线中氢脱附峰面积($A \cdot V$); Q_{ref} 为 Pt 表面上吸附的单层氢原子被氧化时所需电量 ($0.21\text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$); v 为循环伏安扫描速率 ($V \cdot s^{-1}$); L_{Pt} 为电极上 Pt 载量($\mu\text{g}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$); A 为玻碳电极面积(0.1256 cm^2); j 、 j_k 、 j_d 分别为某电位下的表观电流密度、动力学电流密度、极限扩散电流密度.

为了保证催化剂活性的可比性,四种不同的催化剂样品在玻碳电极表面的 Pt 载量保持为 $19.1\text{ }\mu\text{g}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$. 不同催化剂的 SA 由大到小排序为: $\text{PtCu}_2(3.32\text{ mA} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}) > \text{PtCu}(1.41\text{ mA} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}) > \text{Pt}_2\text{Cu}(1.08\text{ mA} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}) > \text{Pt/C(JM)}(0.12\text{ mA} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2})$, 而不同催化剂的 MA 由大到小顺序为: $\text{PtCu}_2(505\text{ mA} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}) > \text{PtCu}(273\text{ mA} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}) > \text{Pt}_2\text{Cu}(245\text{ mA} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}) > \text{Pt/C(JM)}(82\text{ mA} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1})$. 其中,具有八面体而基本不含无规则小颗粒形貌的 PtCu_2 合金催化剂具有最高 SA 和 MA, 其 SA 和 MA 分别

表 2 报道中关于 Pt 基催化剂的 ORR 电子转移数

Tab. 2 List of ORR electron transfer number for up-to-date Pt-based alloy catalysts reported

Reference	Composition	Electron transfer number
25	Pt/Vulcan XC 72R	3.60
26	PtNi/C	3.98
26	Pt/C	3.95
27	Pt@Au	3.79
28	Pt/C	3.95~3.99
29	Pt ₃ Cu	3.3
29	Pt ₃ Pd	3.7
29	Pt	3.7
30	Pd@Pt NDs/C	3.8

是 Pt/C(JM)的 27.2 和 6.3 倍, PtCu_2 优异的 ORR 活性,可归结于以下两方面原因:1)晶格收缩及合金效应导致的 OH_{ads} 吸附强度的减弱;2) PtCu 八面体晶面暴露的优势(111)晶面对 ORR 有较高活性.

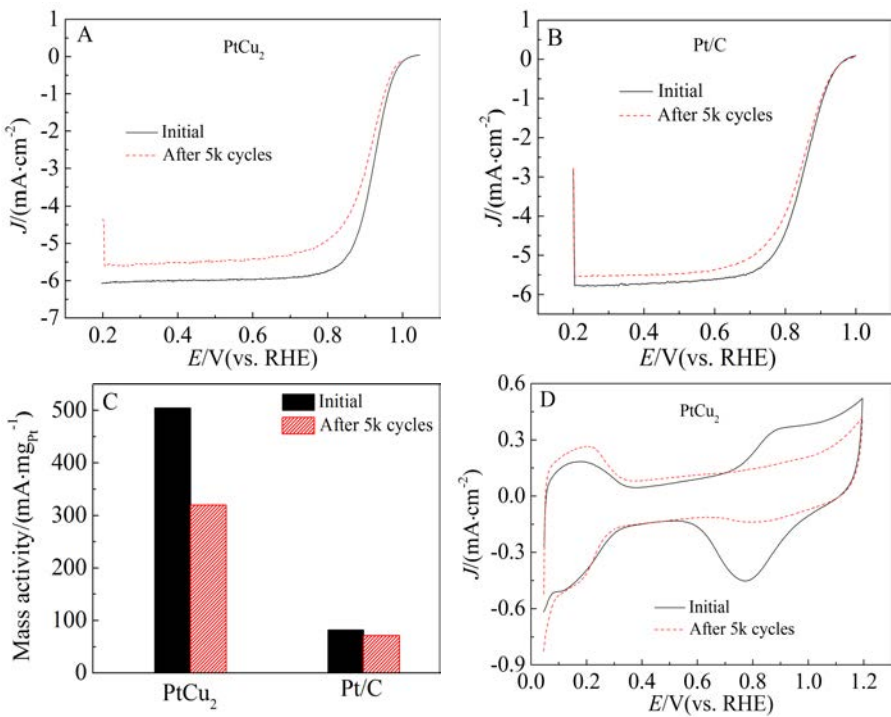


图 8 (A) PtCu_2 和(B) Pt/C(JM) ADT 测试前后的 ORR 极化曲线;(C) PtCu_2 和 Pt/C(JM) ADT 测试前后的 MA;(D) PtCu_2 ADT 测试前后的循环伏安曲线

Fig. 8 ORR polarization curves of(A) PtCu_2 and(B) Pt/C(JM) before and after the accelerated degradation tests (ADTs); (C) Mass activity for PtCu_2 and Pt/C(JM) before and after ADTs; (D)CV curves of PtCu_2 before and after ADTs

另外,如表 1 所示,从合金组成、形貌、测试条件、质量比活性及面积比活性等方面将最近报道有关 Pt 基合金 ORR 催化剂的研究与工作进行对比,进一步表明八面体结构的 PtCu_2 ORR 催化剂具有优异的电化学催化性能。

近年来,关于商业化 Pt/C 及 Pt 基合金催化剂的研究中测定的电子转移数列于表 2 中,可以发现氧还原反应均为 4 电子过程。因此,对于 Pt 基 ORR 催化剂,双氧水的产率可以忽略不计。

为考察各个催化剂样品稳定性,在氮气饱和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 水溶液中以 $0.60 \sim 1.00 \text{ V}$ 范围循环伏安扫描 5000 周,进行加速衰减测试(ADT)。如图 8A-B 分别为 PtCu_2 和 Pt/C(JM)催化剂样品的 ADT 前后氧还原极化曲线,为定量比较两种催化剂样品在经过稳定性测试后 ORR 活性,计算 ADT 测试前后的 MA,结果如图 8C。经过 ADT 测试后,Pt/C(JM)的 MA 仅为 $71.2 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$,而 PtCu_2 催化剂样品 MA 仍然达到 Pt/C(JM)的 4.5 倍 ($320 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)。

3 结 论

通过溶剂热法,以 DMF 为溶剂,采用葡萄糖共同还原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 制备 PtCu 八面体合金催化剂。当 Pt、Cu 投料比 1:2 时,合金具有最佳八面体形貌。结构导向剂 Br^- 对 PtCu 合金形貌有显著影响,当 Br^- 浓度增大,无规则小颗粒比例增大;不同类型结构导向剂对 PtCu 合金形貌有不同影响;CTAC 中 Cl^- 相较 Br^- 对八面体结构的限定能力更差,KI 缺少类似 CTA^+ 有机长链,导致团聚现象明显;通过 XRD 表征, PtCu_2 八面体合金催化剂表现出明显的 Pt 晶格收缩;通过 XPS 表征, PtCu_2 八面体合金催化剂的 $\text{Pt} 4f_{7/2}$ 峰发生明显正移,表明 Pt 的 d 带中心位置降低。在 PtCu_2 八面体结构表征的基础上,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 水溶液中测试 ORR 活性,由于 PtCu_2 八面体合金催化剂具有较弱的含氧物种吸附强度和较低的 d 带中心位置导致在 0.9 V vs. RHE 处 MA 和 SA 分别是 Pt/C(JM)的 6.2 倍和 27.2 倍,并在 5000 周加速衰减测试后,其 MA 仍达到 Pt/C(JM)的 4.5 倍。

参考文献(References):

[1] Lv H F, Li D G, Strmcnik D, et al. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction[J]. Nano Energy, 2016, 29(S1): 149-165.
[2] Lee J, Jeong B, Ocon J D. Oxygen electrocatalysis in

chemical energy conversion and storage technologies[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(2): 309-321.
[3] Qi Y, Bian T, Choi S I, et al. Kinetically controlled synthesis of Pt-Cu alloy concave nanocubes with high-index facets for methanol electro-oxidation[J]. Chemical Communications, 2014, 50(5): 560-562.
[4] Li J(李静), Feng X(冯欣), Wei Z D(魏子栋). Recent progress in Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2018, 24(6): DOI: 10.13208/j.electrochem.180850.
[5] Wang, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 1-15.
[6] Bing Y H, Liu H S, Zhang L, et al. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(6): 2184-2202.
[7] Li C Z, Liu T Y, He T, et al. Composition-driven shape evolution to Cu-rich PtCu octahedral alloy nanocrystals as superior bifunctional catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reaction[J]. Nanoscale, 2018, 10(10): 4670-4674.
[8] Xia B Y, Wu H B, Wang X, et al. One-pot synthesis of cubic PtCu_3 nanocages with enhanced electrocatalytic activity for the methanol oxidation reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(34): 13934-13937.
[9] Jia Y Y, Cao Z M, Chen Q L, et al. Synthesis of composition-tunable octahedral Pt-Cu alloy nanocrystals by controlling reduction kinetics of metal precursors[J]. Science Bulletin, 2015, 60(11): 1002-1008.
[10] Ying J, Jiang G P, Cano Z P, et al. Spontaneous weaving: 3D porous PtCu networks with ultrathin jagged nanowires for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 359-367.
[11] Lu B A, Sheng T, Tian N, et al. Octahedral PtCu alloy nanocrystals with high performance for oxygen reduction reaction and their enhanced stability by trace Au[J]. Nano Energy, 2017, 33, 65-71.
[12] Sun X H, Jiang K J, Zhang N, et al. Crystalline control of $\{111\}$ bounded Pt_3Cu nanocrystals: Multiply-twinned Pt_3Cu icosahedra with enhanced electrocatalytic properties[J]. ACS Nano, 2015, 7: 7634-7640.
[13] Xiong Y L, Ma Y L, Lin Z Q, et al. Facile synthesis of PtCu_3 alloy hexapods and hollow nanoframes as highly active electrocatalysts for methanol oxidation[J]. Cryst-EngComm, 2016, 18(40): 7823-7830.
[14] Xia B Y, Wu H B, Wang X, et al. Highly concave platinum nanoframes with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties[J]. Angewandte Chemie-Inter-

- national Edition, 2013, 52(47): 12337-12340.
- [15] Nie Y, Li L, Wei Z D. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(8): 2168-2201.
- [16] Jiang L Y, Lin X X, Wang A J, et al. Facile solvothermal synthesis of monodisperse Pt₂Co nanoflowers with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction and hydrogen evolution reactions[J]. Electrochimica Acta, 2017, 225: 525-532.
- [17] Saleem F, Zhang Z C, Xu B, et al. Ultrathin Pt-Cu nanosheets and nanocones[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(49): 18304-18307.
- [18] Luo S P, Shen P K. Concave platinum-copper octopod nanoframes bounded with multiple high-index facets for efficient electrooxidation catalysis[J]. ACS Nano, 2017, 11(12): 11946-11953.
- [19] Bu L Z, Ding J B, Guo S J, et al. A general method for multimetallic platinum alloy nanowires as highly active and stable oxygen reduction catalysts[J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7204-7212.
- [20] Choi S I, Xie S F, Shao M H, 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 [J]. Nano Letters, 2013, 13(7): 3420-3425.
- [21] Zheng X, Zhang Z X, Yu D W, et al. Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 105: 1-10.
- [22] Zhao X, Chen S, Fang Z C, et al. Octahedral Pd@Pt_{1.8}Ni core-shell nanocrystals with ultrathin PtNi alloy shells as active catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(8): 2804-2807.
- [23] Jiang L Y, Wang A J, Li X S, et al. Facile solvothermal synthesis of Pt₄Co multi-dendrites: An effective electrocatalyst for oxygen reduction and glycerol oxidation[J]. ChemElectroChem, 2017, 4(11): 2909-2914.
- [24] Cao L S, Zhang G, Lu W T, et al. Preparation of hollow PtCu nanoparticles as high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the absence of a surfactant[J]. RSC Advances, 2016, 6(46): 39993-40001.
- [25] Bayrakceken A, Smirnova A, Kitkamthorn U, et al. Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique [J]. Journal of Power Sources, 2008, 179(2): 532-540.
- [26] Vu Thi Hong P, Tran Van M, Le My Loan P. Nanostructured platinum and carbon supported Pt-Ni catalyst for polymer electrolyte fuel cell[M]. Polymer Electrolyte Fuel Cells 14, Gasteiger H A, Uchida H, Buchi F N, et al. Eds. 2014, 64: 171-180.
- [27] Zhai J F, Huang M H, Dong S J. Electrochemical designing of Au/Pt core shell nanoparticles as nanostructured catalyst with tunable activity for oxygen reduction[J]. Electroanalysis, 2007, 19(4): 506-509.
- [28] Zhang L, Li H, Zhang J J. Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution [J]. Journal of Power Sources, 2014, 255: 242-250.
- [29] Tseng Y C, Chen H S, Liu C W, et al. The effect of alloying on the oxygen reduction reaction activity of carbon-supported PtCu and PtPd nanorods[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(12): 4270-4275.
- [30] Zhang G, Shao Z G, Lu W, et al. Electrochemical preparation and characterization of PdPt nanocages with improved electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction[J]. Electrochimica Acta, 2013, 103: 66-76.

Morphological Control of PtCu₂ Octahedron and Oxygen Reduction Electrocatalytic Performance of PtCu for Fuel Cell

CAO Long-sheng^{1,2}, WAN Lei³, SHAO Zhi-gang^{1*}, YU Hong-mei¹, HOU Ming¹, YI Bao-lian¹

(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;

3. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Platinum acetylacetonate (Pt(acac)₃) and copper acetylacetonate (Cu(acac)₃) were co-reduced to prepare PtCu₂ octahedron alloy catalyst in N,N-dimethylformamide by solvothermal method. The PtCu₂ showed lattice compression, and high ratio of non-oxidized Pt with high electronic binding energy. All those structural features contributed to weak adsorption strength of oxygen species on Pt and lower d-band centre position. The influence of structure-directing agent on morphology of PtCu alloy was systematically studied. In the half cell test, as a result of the uniform morphology and regular octahedron of PtCu₂ formed, the mass activity and area specific activity of PtCu₂/C reached 6.2 and 27.2 times, respectively, relative to those of Pt/C at 0.9 V vs. RHE. Furthermore, after the accelerated degradation test, the mass activity of PtCu₂/C still reached 4.5 times compared to that of Pt/C.

Key words: fuel cells; oxygen reduction; PtCu; octahedron