

结构有序化金属间 Pt_3Co 纳米线用于强化电催化 氧还原反应

吴啟帆, 陈子浩, 张海清, 苏轶坤

(深圳大学 材料学院, 广东 深圳 518000)

摘 要: 为了达到精准合成材料, 且最大程度地使用铂的目的, 本研究使用多孔氧化铝模板(AAO)进行恒电位沉积, 在一定浓度的溶液中合成 Pt_3Co 一维合金纳米线。随后, 合金纳米线在真空环境下进行高温退火, 分别在 400 和 650 °C 转变为无序相和有序相 Pt_3Co 纳米线并通过结构表征证明其已实现有序化转变。合金催化剂在 AAO 模板内退火, 有效地防止了其在高温环境中产生团聚。通过磷酸和铬酸的溶解, 合金纳米线从 AAO 中释放, 并用于电催化氧还原反应测试。正如预期一样, 与无序 Pt_3Co 纳米线和商业 Pt/C 颗粒相比, 有序 Pt_3Co 纳米线表现出更好的半波电位和质量活性, 证实了有序 Pt_3Co 纳米线在元素分布和晶格结构上的优势。此外, 有序和无序 Pt_3Co 纳米线在经过 5000 次耐久性循环测试后, 仍然比 Pt/C 颗粒具有更强的稳定性。由此可以看出, 有序 Pt_3Co 纳米线作为一种可接受的, 具有潜在商业价值的催化材料, 成为未来燃料电池催化剂的备选材料。

关键词: 催化剂; Pt_3Co 纳米线; 氧还原反应; 晶体结构

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0138-07

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)作为一种高效、清洁的新兴技术, 在实际应用中, 存在几个关键问题亟需解决。氧还原反应(ORR)是促进缓慢动力学过程的重要挑战之一^[1]。目前, 铂仍然是作为电催化氧还原最有效的催化剂材料^[2]。然而, 铂不仅价格昂贵, 来源稀缺, 而且在实际应用过程中因 OH⁻或其他表观阴离子吸附于催化剂表面导致氧还原反应有较大的电势损失, 极不稳定^[3]。因此, 寻找高效低铂的催化材料成为了热门的研究方向。

当下, 世界科研工作者已为此带来了许多实质性进展。其中, 掺杂过渡型金属 M ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ 等)不仅可以降低 Pt 用量, 而且可优化其几何与电子结构, 有效提高催化剂活性和稳定性^[4-6]。例如, 通过实验结合模拟计算寻找合金化效应的直接证据, Stamenkovic 等人证明了过渡型金属的加入能使铂催化剂 ORR 活性得到明显提高^[7]。同时, 该工作深入研究 Pt_3M 表面电子结构, 在关于 Pt_3M 特定活性与 d 带中心的火山型关系中, Pt_3Co 被证明是最活跃的 Pt_3M 合金, 因为 Pt_3Co 在维持中间产物的吸附能与封闭物种的表面覆盖率之间达到了最佳平衡^[7-10]。然而, 目前关于 Pt_3M 的研究大多集中于无序固溶体, 而铂基合金的晶体结构也极大地影响着其催化性能。对于无序

固溶体^[4,11-16], Pt 和过渡型金属原子在晶格上是随机分布的, 而有序金属间化合物则表现出高度有序的晶体结构和更多的强共价键, 具有独特的几何和电子结构^[17]。通过精准调控退火温度实现合金有序化相变, 合金催化剂表面会暴露出特定的低指数 Pt 晶面^[18]。同时, 有研究观察到有序化后的催化剂形成了表面富铂及亚层富过渡型金属的结构, 此时催化剂表面特殊的 Pt 晶格基于强化压缩应变效应, 电子效应等, 综合地表现出更优秀的催化活性和稳定性^[9,19-22]。

与此同时, 具有特定形貌的催化剂对氧还原性能的影响也是值得关注的。先前报导的工作主要集中于纳米颗粒的研究。然而, 纳米颗粒在高温有序化过程中, 不可避免地存在团聚现象, 极大地损害铂电催化活性面积^[13,23]。同时, 碳腐蚀等影响使得铂纳米颗粒在催化过程中更容易发生迁移, 团聚和脱落, 从而严重影响催化剂的稳定性。相较而言, 具有更大长径比的 Pt 纳米线或纳米棒则表现出更优秀的电化学稳定性。在近期的工作中, Tian 等^[24]通过溶剂热和后期刻蚀的方法, 成功制备了一维中空 Pt-Ni 合金纳米笼。实验结果表明一维纳米结构因其固有的各向异性和更优异的导电性成功防止了催化剂使用过程中的团聚, 而且经 20000 次超长时间循环后仍可以保持优秀的电

收稿日期: 2020-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(51742165)

作者简介: 吴啟帆, 男, 1995 年生, 硕士生, 深圳大学材料学院, 广东 深圳 518000, E-mail: Ruben_woo@163.com

化学活性。一维纳米线已被证实受奥斯特瓦尔德熟化, 溶解和聚集的影响较小, 能有效保持催化剂结构稳定^[25-27]。此外, 一维纳米线具有更大的电子和质量传递速率, 同时具有更多反应活性位点^[28,29], 因此逐渐受到人们的关注。

基于目前关于有序化 Pt₃Co 纳米线氧还原性能的影响研究较少和先前的工作中作者制备了具有特定原子比的一维 Pt₃Co 纳米线^[30], 本实验重点研究合金纳米线的晶体结构(有序和无序)对其氧还原活性和稳定性的影响。通过电化学恒电位沉积法, Pt₃Co 纳米线在氧化铝模板中实现共沉积, 随后纳米线经管式炉在不同温度下进行真空退火相变。对纳米线进行形貌及晶体结构表征, 确定其生长机理和结构相变过程, 并进行一系列电化学氧还原性能测试, 从动力学角度研究催化剂不同晶体结构对 ORR 性能的影响规律。

1 实验

1.1 实验材料

七水合硫酸钴, 六水合氯铂酸, 磷酸, 三氧化铬, 硼酸(麦克林试剂), 双通 AAO 模板(Whatman 公司), 银粒(99.99%), 炭黑(Vulcan, XC-72), 5% Nafion 溶液(杜邦公司), 所有试剂均为 AR 级, 未经过进一步纯化。所使用的水为去离子纯净水。在燃料电池商店购买由美国 Johnson Matthey 公司生产的商用铂炭粉(Product Ref/Part Number: S128513, 20%铂负载, 铂颗粒直径<3.5 nm)。

1.2 Pt₃Co 纳米线催化剂的制备及退火相变

由于 Co²⁺和[PtCl₆]²⁻的沉积电位相差甚远, 采用极限扩散法实现 Co 和 Pt 原子共沉积。通过调节溶液离子浓度和沉积电位, 制备得到原子比 Co:Pt =1:3 的合金纳米线, 并确定如下制备方案。首先, 配制具有 2 mol·L⁻¹ Co²⁺, 3.75 mmol·L⁻¹ [PtCl₆]²⁻ 以及 30 g/L H₃BO₃ 的混合溶液。随后, 将镀有银层的 AAO 模板作为工作电极浸泡在准备好的溶液中, 利用饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为对电极, 在-0.4 V(vs.SCE) 电位下进行电化学沉积并得到具有特定原子比的致密双合金纳米线。将沉积制备的模板褪去银层并在真空环境下进行退火热处理, 分别在 400 及 650 °C 相变转化中得到无序 Pt₃Co 和有序 Pt₃Co。随后 AAO 模板被捣碎并放入试管中, 加入含 6% H₃PO₄ 和 1.8% H₂CrO₄ 的混合液, 并在 65 °C 下保温。保温时长 2 h, 取出后在 100 Hz 超声清洗机中超声分散 30 s, 再放回烘箱中保温 0.5 h。反复操作下, 溶液逐渐呈红黑色高分散悬浊液, 表明片状块体 AAO 已被完全溶解, 合金纳米线得以释放。清洗干净的纳米线在 50 °C 的 1 mol/L

HNO₃ 溶液中进行酸化脱合金处理, 5 h 后将溶液进行离心清洗, 得到黑色的纳米线粉末并烘干备用。

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU-70)和能量色散 X 射线能谱(EDS)表征合金纳米线的形貌和表面原子比。在 Smart Lab X 射线衍射仪(XRD)上使用 Cu 靶 K α 光源, 在 30 keV 下以 10°·min⁻¹ 的扫描速率在 2 θ 为 15°~85°的范围内进行物相晶格表征。使用透射电子显微镜(TEM, TF20, JEOL 2100F)在 200 kV 电压下表征合金的形貌和结构。

1.4 氧还原电催化性能测试

取 2 mg 的 Pt₃Co 纳米线, 2 mg 炭黑, 2.4 mL 纯水, 0.6 mL 异丙醇, 及 10 μ L Nafion 溶液(5%, 质量分数)混合并超声, 得到均匀分散的炭载 Pt₃Co 催化剂浆料。取其中 10 μ L 滴于事先清洗干净的玻碳电极表面(表面积约为 0.196 25 cm²), 并在 50 °C 的烘箱中干燥 20 min 得到材料均匀覆盖于电极表面的膜。此时, 电极表面的 Pt 载量约为 30.9 μ g·cm⁻²。随后使用由 Pine 公司生产的旋转圆盘电极装置及配套电化学工作站(Bio-Logic SP200), 以 Hg/HgSO₄ 为参比电极, 铂网为对电极, 0.1 mol/L HClO₄ 为电解液进行室温电催化性能测试。首先在 N₂ 饱和的电解池中, 催化剂以 50 mV/s 的速度在 0.05~1.00 V 之间进行循环伏安扫描, 得到相应的 CV 曲线。然后, 在 O₂ 饱和电解液中, 旋转圆盘电极在 1600 r/min 转速下记录其 LSV 极化曲线。LSV 曲线是以 10 mV/s 的线性扫描速度从 1.00 V 负扫到 0.05 V 得到的, 本实验重点研究体系内不同结构纳米线催化活性, 因此基于酸性溶液欧姆值较小及数据分析准确性不受影响, 测试时不进行溶液欧姆降补偿。动力学电流(I_k)可通过 Koutecky-Levich(K-L)^[31] 方程计算得到, 如方程 (1)所示:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} \quad (1)$$

其中, I 为测量电流, I_d 为极限扩散电流。 I_d 可通过如下公式(2)计算:

$$I_d = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_{O_2} \quad (2)$$

$$\omega = 2\pi f / 60 \quad (3)$$

其中, n 为氧还原过程的电子转移数; F 为法拉第常数(96 485 C·mol⁻¹); A 为电极几何面积(0.196 25 cm²); D 为 O₂ 在 0.1 mol/L HClO₄ 电解液的扩散系数(1.93×10⁻⁵ cm²·s⁻¹); ν 为 O₂ 的粘滞阻力系数(1.01×10⁻² cm²·s⁻¹); ω 为旋转圆盘电极的角速度; f 为圆盘电极每分钟的转速; C_{O_2} 为 O₂ 在 0.1 mol/L HClO₄ 电解液的饱和浓度(1.26×10⁻⁶ mol·cm⁻³)。

随着旋转圆盘电极转速的增大, 电极的极限电流密度也会增大, 这是由于随着转速增大, 氧气在电极表面扩散速度也逐渐增大。分别选取 0.80, 0.85, 0.875 和 0.90 V 处每个转速对应的电流值, 根据 Koutecky-Levich 方程计算氧还原反应电子转移数 n , 其中氧还原反应机理涉及 4 电子和 2 电子过程。

(1) 直接 4 电子反应



(2) 2 电子反应



若 n 为 4, 则说明氧还原反应完全为 4 电子过程; 若 n 为 2, 则说明氧还原反应完全为 2 电子过程; 若 n 介于 2~4, 则说明氧还原反应机理同时存在 4 电子和 2 电子过程。其中 4 电子过程能为氧还原提供最大的能量效率。

加速耐久性循环测试 (ADTs) 则是在室温下, N_2 饱和的电解液中, 以 50 mV/s 的速度在 0.6~1.0 V 之间循环扫描 5000 次。随后, 再次测试催化剂活性, 与循环前的数据作比较。在电化学性能测试中, 本实验所涉及的所有电位均已换算成氢标电极电位 (RHE)。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌与结构

图 1 为 Pt_3Co 合金纳米线的扫描电镜照片及 EDS

分析。如图 1a 所示, 在特定恒电位的共沉积过程中, 均匀致密的双合金纳米线在孔道内一维生长, 通过 EDS 点扫表征, 确定所制备合金纳米线 Pt 和 Co 原子比接近 3:1, 证明了共沉积调控下实现 Pt_3Co 均匀生长的稳定条件。完成相变过程后, AAO 模板被溶解以释放得到纳米线。图 1b, 1c 比较了经酸化脱合金处理后的有序和无序 2 种纳米线的形貌, 有序纳米线表面形貌较无序纳米线更加粗糙, 这可能是高温相变过程中原子重新排列迁移引起的。相应地 EDS 面扫 (图 1d, 1e, 1f) 表征说明, 酸化脱合金后, 有序 Pt_3Co 纳米线表面 Pt 原子含量约 80.7at%, 比无序 Pt_3Co 纳米线表面 Pt 原子含量更高, 表明更多的 Pt 原子暴露在纳米线表面, 纳米线形成表面富铂的元素分布状态。这与 Stamenkovic 等人研究的结果相符, 合理选择退火温度可使材料形成 Pt 表面偏析结构^[32], 这将为催化反应提供更多的活性位点, 有助于提高氧还原反应过程中催化剂的质量活性和比活性。

为了以最大程度实现 Pt_3Co 纳米线的有序相变, 优化了相变有序化的温度条件。如图 2a 所示, 沉积制备得到的 Pt_3Co 在 550~700 °C 之间进行有序化相变。在表征得到的 XRD 图谱中, (110) 和 (111) 晶面的衍射强度比通常被用于评价有序化转变程度。通过计算, 它们的有序度从 500 到 700 °C 分别为 0.0478, 0.0748, 0.1664 和 0.1004。因此, 在接下来的实验中,

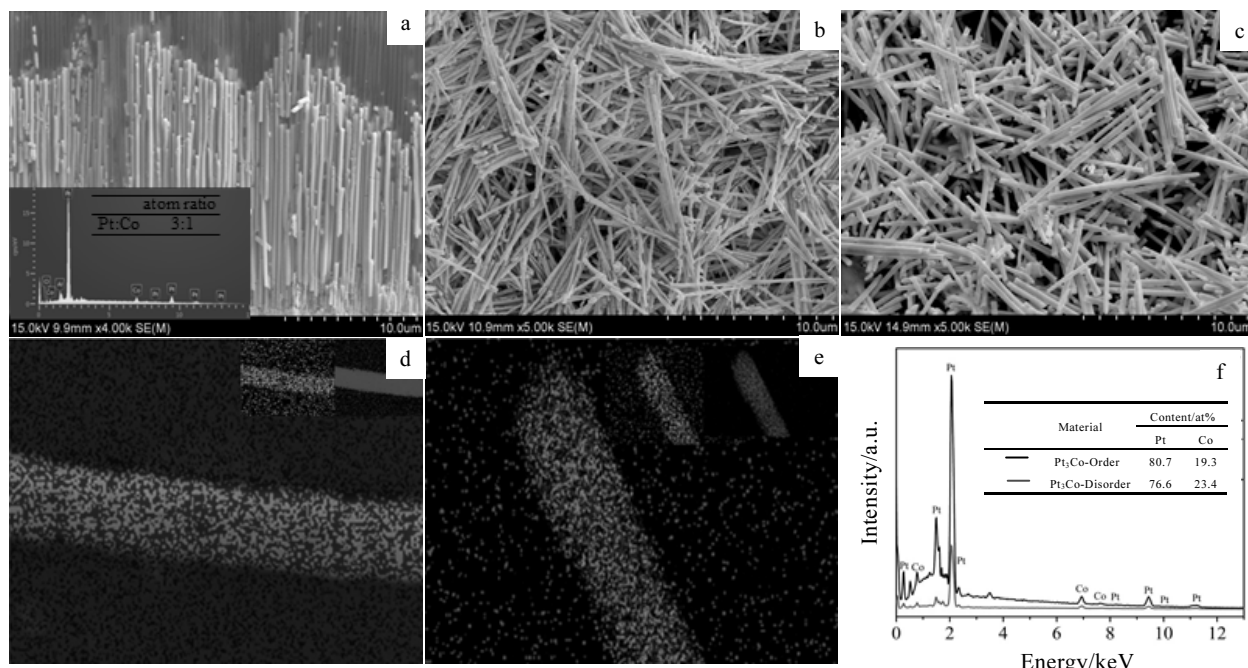


图 1 Pt_3Co 合金纳米线的扫描电镜照片及 EDS 分析

Fig.1 SEM morphologies of cross-section of Pt_3Co nanowires in AAO (a), dissolution of $\text{Pt}_3\text{Co-Order}$ (b); and $\text{Pt}_3\text{Co-Disorder}$ (c); EDS surface element distribution of $\text{Pt}_3\text{Co-Order}$ (d) and $\text{Pt}_3\text{Co-Disorder}$ (e), EDS results of Pt_3Co (f)

将选用 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 真空退火得到的材料进行电化学性能测试, 并命名为“ $\text{Pt}_3\text{Co-Order}$ ”。另一方面, 将 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 真空退火相变得到的材料命名为“ $\text{Pt}_3\text{Co-Disorder}$ ”。图 2b 是比较了不同相变的 Pt_3Co 和 Pt/C 的晶格结构。如图所示, 相变后的合金并未观察到明显的 Co 衍射峰, 说明 Co 原子已经与 Pt 形成合金。经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 真空退火后, 无序 Pt_3Co 为简单 fcc 结构, 具有 4 个与纯 Pt 金属相似的衍射峰, 分别对应 (111) , (200) , (220) 和 (311) 晶面。由于原子半径较小的 Co 原子溶入 Pt 晶格中导致晶格收缩而形成固溶体合金, 无序 Pt_3Co 的峰位较于 Pt/C 稍高, 但仍然处于无序状态, Co 原子在 Pt_3Co 的分布是无序的, Co 取代 Pt 的位置是随机的。沉积制备的 Pt_3Co 在真空环境下, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 中进行有序相变后, 可观察在约 23° 和 33° 的位置出现了代表合金有序化的 (100) , (110) 晶面, 由此可以判断出无序 Pt_3Co 转变为具有 L_{12} 相的有序 Pt_3Co 结构。进一步地, 有序 Pt_3Co 的峰位更加偏右, 这说明由 3d 过渡性金属溶入导致的晶格失配减小了 Pt-Pt 之间的键长, 形成了合金化程度更高的金属间化合物。合金催化剂的 Pt 原子间距减小, 直接有利于 O_2 以桥式吸附在双 Pt 位点间, 促进 O-O 键断裂。为了进一步说明材料成功实现有序相变而形成低指数晶面, 进行了高分辨透射电镜表征。有序 Pt_3Co 的斑点和晶格条纹表征结构如图 2c, 2d, 从图 2c 中测量得到晶面间距 0.222 , 0.192 , 0.136 nm 对应属于 fcc 晶格结构 Pt_3Co

的 (111) , (200) , (220) 晶面。此外, 测得 0.385 , 0.272 , 0.172 , 0.157 nm 所代表的有序特征的 (100) , (110) , (210) 和 (211) 晶面。尤其在图 2d 中, $\text{Pt}_3\text{Co-Order}$ 的晶格条纹间距为 0.38 nm , 代表着超低指数的 (100) 晶面, 直接证明了相变实现了材料的有序化转变。此时, 面心立方晶胞的面心位置由 Pt 原子占有, 而顶角位置由 Co 原子占据。

2.2 电催化氧还原性能测试

为了研究 Pt_3Co 纳米线的氧还原催化性能, 首先将涂有浆料的玻碳电极在氮气饱和的 0.1 mol/L HClO_4 中进行 20 次 CV 循环, 以去除表面杂质, 同时可调节催化剂获得稳定的 CV 曲线。图 3a 循环伏安曲线显示, 值得注意的是, 有序 Pt_3Co 比无序 Pt_3Co 的电化学活性面积 (S_{ECSA}) 稍大, 氢吸脱附峰更明显, 这与前述 EDS 表征结果对应, 表面 Pt 含量较多的有序 Pt_3Co 能为催化反应提供更多的活性位点。由于 Pt 与 Co 形成合金, 而且 Pt/C 颗粒形貌具有比表面积较大的特点, 因此 Pt_3Co 纳米线的表面活性位点数量较少, CV 曲线表现出的对氢的吸脱附面积与商业 Pt/C 的相比较小, 然而经酸化处理后的纳米线合金表面 Pt 活性位点得到暴露, 因此可观察到较钝曲线中亦表现出的氢吸脱附峰。同时, Pt/C 颗粒尺寸较小, 具有更大的 S_{ECSA} , 相比之下这些纳米线催化剂的粗直径导致了相应较低的比表面积。然而, 仍然可以通过仔细调控 Pt_3Co 纳米线表面的组分和晶体结构, 优化其催化性能。这是因为有序 Pt_3Co 纳米线在

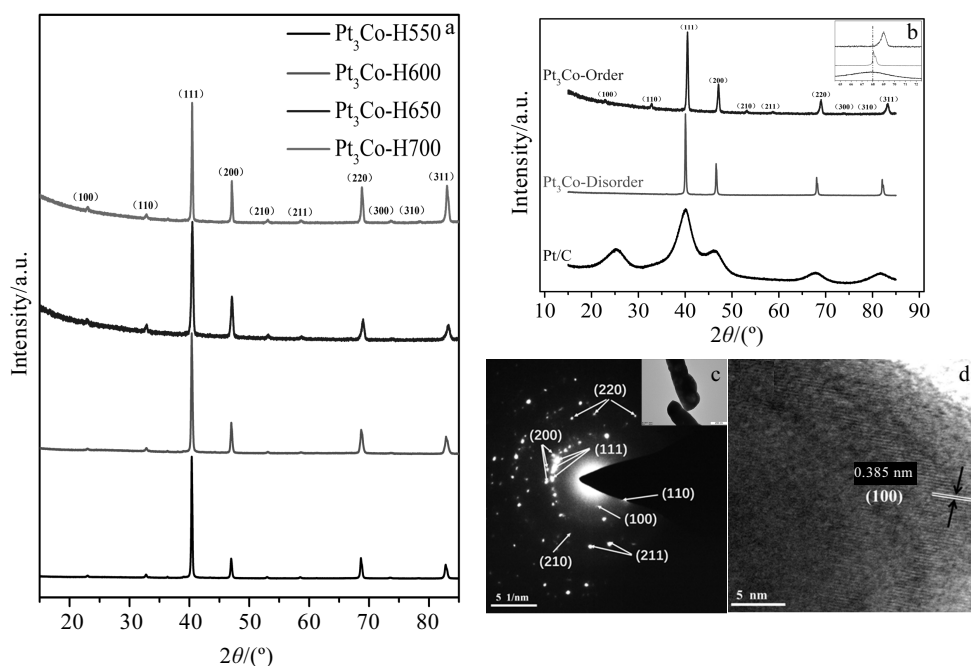


图 2 商业 Pt/C 和 Pt_3Co 纳米线的 XRD 图谱和有序 Pt_3Co 纳米线的透射电镜照片

Fig.2 XRD patterns of Pt/C and Pt_3Co nanowires (a, b) and TEM images of $\text{Pt}_3\text{Co-Order}$ nanowires (c, d)

经过酸脱合金处理后,大量表面铂晶面暴露,并且表面及亚层过渡型金属 Co 对氧还原反应过程的中间产物(如羟基)吸附能力更强,可协同 Pt 更高效地吸附氧气分子并催化氧气还原。此外,原子尺寸较小的 Co 原子溶入 Pt 晶格中,有序地占据面心立方晶格顶角位置,导致晶格产生压缩应变效应, Pt-Pt 键距的减小有利于实现氧还原直接 4 电子过程。因此,综合效应的精准调控使有序 Pt_3Co 的 ORR 性能并不低于商业 Pt/C。

ORR 极化曲线的半波电位 ($E_{1/2}$) 和质量比活性 (MA) 常常被用来评价材料的电催化活性。为了减少传质损失,在圆盘电极以 1600 r/min 转速下测试材料氧还原 LSV 曲线。如图 3b 所示,有序 Pt_3Co 的极化曲线更偏右,它的半波电位比小尺寸 Pt/C 颗粒提高了 5 mV,比无序 Pt_3Co 大大提高了 32 mV。同时,通过 LSV 曲线计算 3 种催化剂的动力学电流 I_k ,并归一化为电极表面铂载量的质量电流密度。如图 3c 所示,有序 Pt_3Co 在 0.85 和 0.9 V 的质量活性分别是无序 Pt_3Co 的 2.53 倍和 2.44 倍,说明了有序合金在几何与电子结构方面的优化促进了缓慢氧还原动力学过程。与小尺寸商业 Pt/C 颗粒相比,有序 Pt_3Co 在 0.85 和 0.9 V 的质量活性分别提高了 1.21 倍和 1.24 倍。这是综合效应触发的性能提升,酸化脱合金后的纳米线表面暴露了低指数的超晶格有序晶面。同时,过渡金属的有序掺杂使铂表面的电子能带结构发生变化,削弱了 Pt 表面对含氧物种(如羟基)

的化学吸附能力,促进了氧还原动力学过程。图 3d 为有序 Pt_3Co 在不同转速下的 LSV 曲线。通过 K-L 方程计算 0.8~0.9 V 的曲线斜率,其转移电子数约为 3.95,说明了有序 Pt_3Co 纳米线在电催化氧还原是 4 电子转移过程主导的,氧气分子在有序 Pt_3Co 表面几乎被还原成水分子。而图 3e, 3f 显示无序 Pt_3Co 纳米线和商业 Pt/C 的转移电子数都约为 2.34,说明这 2 种催化剂在氧还原过程中更倾向于实现 2 电子转移,这不利于反应的高效进行。这些都体现出有序 Pt_3Co 纳米线在氧还原催化过程中更具有潜力和应用前景。

为了探究相变对 Pt_3Co 纳米线耐用性的影响,还进行了加速循环催化实验 (ADTs)。测试结果如图 4a, 4b 所示,从图中不难发现 Pt/C 的 LSV 曲线发生明显左移,而有序 Pt_3Co 表现出优秀的稳定性,损失最小。耐久性测试前后半波电位的比较如图 4c 所示,商业 Pt/C 颗粒的半波电位减小 16 mV,稳定性最差。有序 Pt_3Co 纳米线的半波电位损失的程度最小,证明了有序纳米线作为催化剂具有较好的稳定性。这是因为,相对于颗粒催化剂,一维纳米线的表面相对光滑,能在一定程度上降低表面能,因此纳米线能在长时间的过程中不易团聚而较好地保持活性。更重要的是,有序 Pt_3Co 纳米线的半波电位仅降低 2 mV,比无序 Pt_3Co 纳米线具有更好的稳定性。这与先前的研究结果符合,与无序 Pt_3Co 固溶体相比,有序 Pt_3Co 金属间化合物

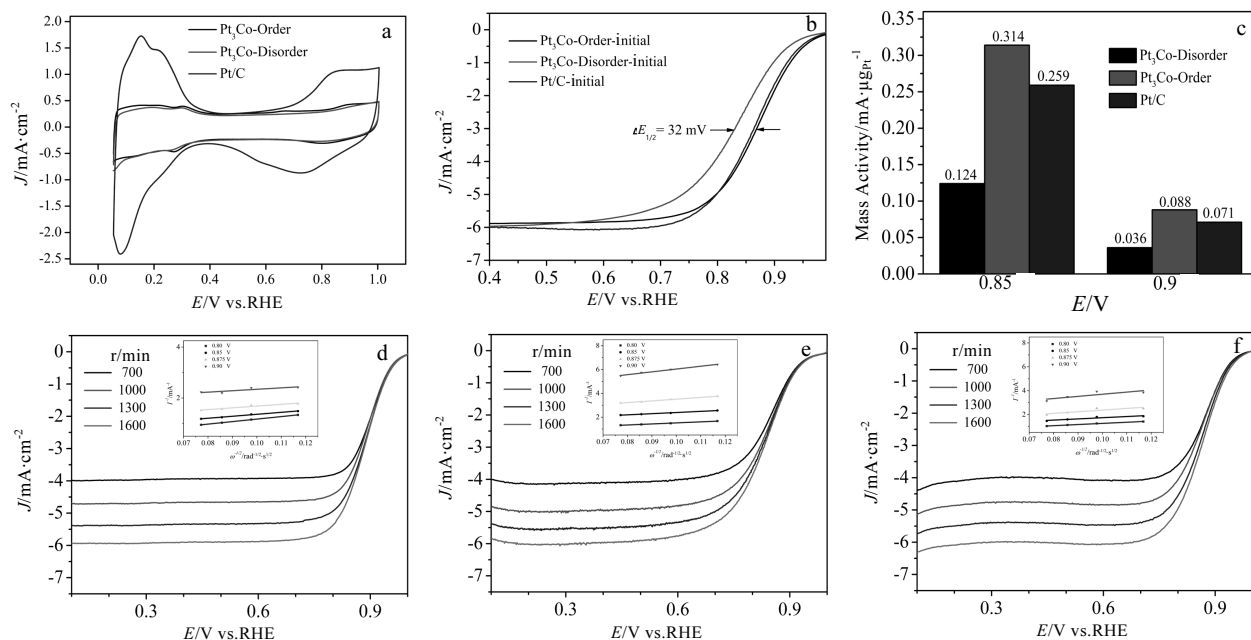


图 3 Pt_3Co -Order, Pt_3Co -Disorder, Pt/C 催化剂的循环伏安曲线; LSV 曲线; 质量活性图; Pt_3Co -Order, Pt_3Co -Disorder, Pt/C 催化剂在不同转速下的 LSV 曲线(插图是根据 Koutecky-Levich 得到的电子转移数)

Fig.3 CV curves (a), LSV curves (b), mass activity (c) for Pt_3Co -Order, Pt_3Co -Disorder, Pt/C; the rotation-rate-dependent current-potential curves of Pt_3Co -Order (d), Pt_3Co -Disorder (e), and Pt/C (f)

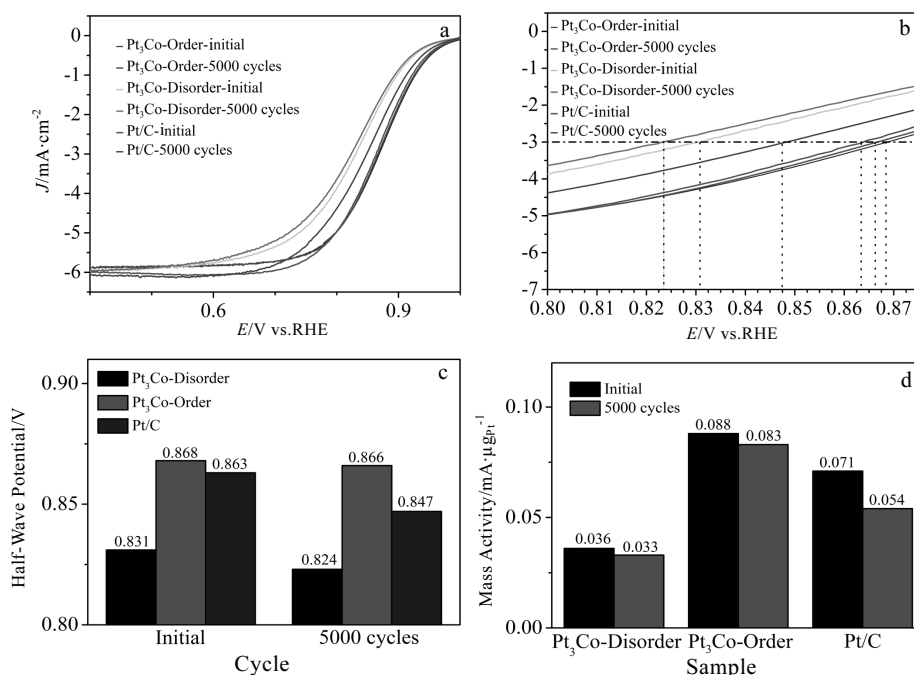


图 4 Pt_3Co -Order, Pt_3Co -Disorder, Pt/C 催化剂耐久性循环测试前后催化剂的活性比较图, 半波电位损失图和质量电流密度损失图
Fig.4 LSV curves (a, b), half-wave potential loss (c) and mass activity loss (d) before and after ADTs of Pt_3Co -Order, Pt_3Co -Disorder and Pt/C

中的 Pt-Co 键数量增加, 这使得有序 Pt_3Co 具有较低的能量, 因此具有更好的结构稳定性^[21, 33]。同时, 其高度有序的结构和脱合金后的强共价键限制了内部 Co 原子的持续浸出, 使得 Co 层结构稳定, 因此能较好地维持压缩应变效应, 从而降低了活性损失。另一方面, 从质量密度损失的角度分析催化剂的稳定性。如图 4d 所示, 在加速循环测试后, 有序 Pt_3Co 纳米线在 0.9 V 电位下的质量活性损失为 5.7%, 仍然优于商业 Pt/C (23.9%) 和无序 Pt_3Co 纳米线 (8.3%)。综合分析表明, 有序 Pt_3Co 纳米线作为一种高效稳定的催化剂, 具有优秀的应用前景和成本优势。

3 结 论

1) 通过精准控制沉积电位和溶液离子浓度, 设计并制备得到具有特定原子比的双合金 Pt_3Co 纳米线。随后在真空管式炉中优化有序相变的最佳退火温度, 得到有序相和无序相纳米线。

2) 通过材料表征, 有序化已被证明在表面元素分布和晶格结构中为催化剂提供了有利改变。相应地一系列电化学测试结果表明, 有序化相变极大地提高了 Pt_3Co 纳米线的催化活性, 优于小尺寸商业 Pt/C 颗粒。更值得注意的是, 有序 Pt_3Co 纳米线具有更好的电化学稳定性。这主要表现在经 5000 次耐久性循环测试

后, 其半波电位和质量活性的损失小于商业 Pt/C 颗粒和无序 Pt_3Co 纳米线。因此我们认为有序 Pt_3Co 纳米线是替代目前商业 Pt/C 颗粒的良好催化剂, 具有较好的应用前景。

参考文献 Reference

- [1] Stephens I E L, Rossmeisl J, Chorkendorff I. *Science*[J], 2016, 354 (6318): 1378
- [2] Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A *et al.* *Chem Rev*[J], 2018, 118(5): 2302
- [3] Liu M, Zhao Z, Duan X *et al.* *Adv Mater*[J], 2019, 31(6): e1802 234
- [4] Wang Y H, Le J B, Li W Q *et al.* *Angew Chem Int Ed Engl*[J], 2019, 58(45): 16 062
- [5] Shen X, Dai S, Pan Y *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2019, 9 (12): 11 431
- [6] Ishiguro N, Saida T, Uruga T *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2012, 2(7): 1319
- [7] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M *et al.* *Nat Mater*[J], 2007, 6(3): 241
- [8] Bu L, Guo S, Zhang X *et al.* *Nat Commun*[J], 2016, 7: 11 850
- [9] Huang R, Shao G F, Zhang Y *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2017, 9(14): 12 486
- [10] Zhao Y, Liu J, Zhao Y *et al.* *Phys Chem Chem Phys*[J], 2014,

- 16(36): 19 298
- [11] Jha S, Bhandary N, Basu S *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2019, 2(9): 6269
- [12] Woo S, Kim I, Lee J K *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(8): 3036
- [13] Wang C, Wang G, Vliet D van der *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2010, 12(26): 6933
- [14] Wang C, Chi M, Li D *et al. Acs Catalysis*[J], 2011, 1(10): 1355
- [15] Jang J H, Kim J, Lee Y H *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4: 4947
- [16] Bhalothia D, Fan Y J, Huang T H *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(31): 19 013
- [17] Xiao W, Lei W, Gong M *et al. ACS Catalysis*[J], 2018, 8(4): 3237
- [18] Wang D, Xin H L, Hovden R *et al. Nat Mater*[J], 2013, 12(1): 81
- [19] Xiong Y, Xiao L, Yang Y *et al. Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(5): 1532
- [20] Wang J X, Ma C, Choi Y *et al. J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(34): 13 551
- [21] Zhao Y, Wang C, Liu J *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10(19): 9038
- [22] Chung D Y, Jun S W, Yoon G *et al. J Am Chem Soc*[J], 2015, 137(49): 15 478
- [23] Lin R, Zhao T, Shang M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 293: 274
- [24] Tian X L, Zhao X, Su Y Q *et al. Science*[J], 2019, 366(6467): 850
- [25] Jiang K, Shao Q, Zhao D *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(28): 1 700 830
- [26] Liang H W, Cao X, Zhou F *et al. Adv Mater*[J], 2011, 23(12): 1467
- [27] Koenigsmann C, Scofield M E, Liu H *et al. The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2012, 3(22): 3385
- [28] Gong M X, Deng Z P, Xiao D D *et al. ACS Catalysis*[J], 2019, 9(5): 4488
- [29] Yang D J, Yan Z Y, Li B *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(41): 18 592
- [30] Su Y K, Liu H, Feng M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 161: 124
- [31] Holze R. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2002, 41(4): 655
- [32] Chi M, Wang C, Lei Y *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 8925
- [33] Wen Y H, Huang R. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(18): 12 007

Preparation of Structurally Ordered Intermetallic Pt₃Co Nanowire and Its Electrocatalytic Performance for Oxygen Reduction Reaction

Wu Qifan, Chen Zihao, Zhang Haiqing, Su Yikun

(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518000, China)

Abstract: In order to achieve accurate synthesis of materials, and to achieve the maximum utilization of platinum, anodic aluminum oxide (AAO) template was used to synthesize bimetallic one-dimensional Pt₃Co nanowires in a certain concentration of solution. Results show that the alloy nanowires undergo a high-temperature phase transition in the template under vacuum, which effectively prevented the material agglomeration. The disordered and ordered Pt₃Co nanowires are obtained by phase transition annealing at 400 and 650 °C, respectively and confirmed by structural characterizations for order phase transition. As expected, compared to disordered Pt₃Co, ordered Pt₃Co exhibits better mass activity and half-wave potential, confirming the advantages of ordered bimetal alloy nanowires in composition and structure. After the accelerated durability cycle tests, the ordered and disordered Pt₃Co nanowires are still more stable than Pt/C particles, indicating the advantage of one-dimensional nanowires. The ordered Pt₃Co, as an acceptable catalytic material with potential commercial value, has become alternative materials for future fuel cell catalysts.

Key words: catalysis; Pt₃Co nanowires; oxygen reduction reaction; crystal structure

Corresponding author: Su Yikun, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518000, P. R. China, E-mail: yikun@szu.edu.cn