

# 原位负载 Pt-Co 高指数晶面催化剂的制备及其电催化性能

姚仪帅<sup>1,2,3</sup>, 郭瑞华<sup>1,2,3</sup>, 安胜利<sup>1,2,3</sup>, 张捷宇<sup>4</sup>,  
周国治<sup>4</sup>, 张国芳<sup>1</sup>, 黄雅荣<sup>1</sup>, 潘高飞<sup>1</sup>

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 包头 014010; 3. 内蒙古科技大学 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010; 4. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

**摘要:** 直接乙醇燃料电池(DFEC)具有燃料易得、绿色高效的优点, 得到了广泛的研究, 但是 DFEC 催化剂存在催化效率低、稳定性差的问题, 制约了其快速发展。本研究采用液相水热合成法, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP k-25)为分散剂和还原剂、甘氨酸为表面控制剂和共还原剂, 通过调控 Pt-Co 金属前驱体的摩尔比, 一步制备了 XC-72R 炭黑负载的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂, 实现了催化剂晶粒在碳载体上的原位生长。Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米催化剂暴露的高指数晶面主要包括(410)、(510)和(610)晶面。在晶体生长过程中, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米催化剂晶粒由“类球体”转变立方块, 最终得到具有高指数晶面取向的内凹形貌。Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂的电催化活性最高, 其电催化活性表面积为 18.46 m<sup>2</sup>/g, 对乙醇氧化峰电流密度为 48.70 mA/cm<sup>2</sup>, 稳态电流密度为 8.29 mA/cm<sup>2</sup>, CO 氧化峰的电位为 0.610 V。这说明具有高指数晶面的催化剂表面存在的台阶、扭结等缺陷原子, 可增加活性位点, 进而显示出优异的电催化性能。本研究可为高指数晶面催化剂材料的开发及工业化应用提供理论依据。

**关键词:** 水热法; Pt-Co 催化剂; 高指数晶面; 原位生长; 直接乙醇燃料电池

中图分类号: TM911 文献标志码: A

## *In-situ* Loaded Pt-Co High Index Facets Catalysts: Preparation and Electrocatalytic Performance

YAO Yishuai<sup>1,2,3</sup>, GUO Ruihua<sup>1,2,3</sup>, AN Shengli<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Jieyu<sup>4</sup>, CHOU Kuochih<sup>4</sup>,  
ZHANG Guofang<sup>1</sup>, HUANG Yarong<sup>1</sup>, PAN Gaofei<sup>1</sup>

(1. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 4. College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

收稿日期: 2022-05-27; 收到修改稿日期: 2022-08-01; 网络出版日期: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(51864040, 51962028); 内蒙古自治区科技计划(2021GG0042); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才(NJYT22064); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2022MS05018)  
National Natural Science Foundation of China (51864040, 51962028); Inner Mongolia Autonomous Region Science and Technology Program (2021GG0042); Inner Mongolia Autonomous Region Youth Science and Technology Excellence in Higher Education (NJYT22064); Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation Program (2022MS05018)

作者简介: 姚仪帅(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2563607693@qq.com

YAO Yishuai(1996-), male, Master candidate. E-mail: 2563607693@qq.com

通信作者: 郭瑞华, 教授. E-mail: grh7810@163.com

GUO Ruihua, professor. E-mail: grh7810@163.com

**Abstract:** Direct ethanol fuel cell (DEFC) has been widely studied because of its advantages of easy fuel availability, green and high efficiency. However, DEFC catalysts are still frustrated with low catalytic efficiency and poor catalyst stability, which restrict its rapid development. In this work, XC-72R carbon black-loaded Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C high-index crystalline nanocatalysts were prepared in one step by liquid-phase hydrothermal synthesis, using polyvinylpyrrolidone (PVP k-25) as dispersant and reducing agent, glycine as surface control agent and co-reducing agent, and modulating the molar ratio of Pt-Co metal precursors to achieve the *in-situ* growth of catalyst particles on carbon carriers. The exposed high index crystalline facets of the Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C nanocatalyst mainly consisted of (410), (510) and (610) crystalline facets. The growth pattern of the Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C nanocatalyst grains varied from 'sphere-like' to cubic, and eventually to concave with high index grain orientation. The Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C nanocatalyst with high index crystalline surface has the highest electrocatalytic activity with an electrochemically active surface area of 18.46 m<sup>2</sup>/g, a current density of 48.70 mA/cm<sup>2</sup> for the ethanol oxidation peak, a steady state current density of 8.29 mA/cm<sup>2</sup> and a potential of 0.610 V for the CO oxidation peak. This indicates that the defect atoms such as steps and kinks on the surface of the catalyst with high index crystal plane can increase the active sites, thus showing excellent electrocatalytic performance. This study may provide a theoretical basis for the development and industrial application of high index crystalline catalyst materials.

**Key words:** hydrothermal method; Pt-Co catalyst; high index crystal plane; *in-situ* growth; direct ethanol fuel cell

燃料电池可以将化学能转化为电能, 具有节能环保的特点, 发展前景广阔。直接乙醇燃料电池阳极 Pt 基催化剂相比于 Pd、Au 基催化剂, 在酸性条件下表现出更加优异的性能。然而, 纯金属 Pt 催化剂的成本较高、催化活性和原子利用率较低, 阻碍了实际推广应用。与其他金属合金化, 并设计合成具有高指数晶面结构的催化剂是降低成本和提高 Pt 催化活性与原子利用率的有效方法<sup>[1-8]</sup>。一方面, 引入非贵金属合金化可以调节原子比例, 减少 Pt 消耗并改善其电催化性能<sup>[9-10]</sup>; 另一方面, 具有高指数晶面结构的 Pt 基纳米晶粒可以暴露大量缺陷原子(如台阶、扭结原子等), 提供更多的活性位点, 进而提高 Pt 原子的利用率<sup>[11-12]</sup>。

为进一步提高 Pt 基催化剂的电催化性能, 可以将 Pt 基纳米晶粒负载到导电性良好的碳材料载体上<sup>[13]</sup>。Vulcan XC-72R(简称 XC-72R)炭黑的比表面积(~250 m<sup>2</sup>/g)和电导率(~2.77 S/cm)之间的平衡良好, 被广泛用于直接醇类燃料电池<sup>[14]</sup>。制备 Pt 基/碳材料纳米催化剂, 通常先合成 Pt 基纳米晶粒, 然后与碳载体物理混合, 完成负载。但是这种方式的碳载体与 Pt 基纳米晶粒之间的结合力较弱, 且操作繁琐。合成负载型 Pt 基高指数晶面催化剂最理想的方式是在碳载体表面直接原位生长 Pt 基金属纳米晶粒。然而, 早期原位生长法制备的 XC-72R 炭黑负载 Pt 基纳米催化剂, 晶粒多呈现出常规的基础晶面, 且目前在 XC-72R 炭黑上原位生长具有高指数晶面的 Pt 基纳米材料鲜有报道。因此, 探索在

XC-72R 炭黑上原位生长具有高指数晶面的 Pt 基金属纳米材料, 对直接乙醇燃料电池的发展具有重要的意义。

本研究以 XC-72R 炭黑为碳载体, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP k-25)为分散剂和还原剂、甘氨酸为表面控制剂和共还原剂, 通过简单绿色的液相水热合成法代替复杂的电化学方法, 一步制备得到 XC-72R 炭黑负载的高指数晶面取向的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 合金催化剂, 实现具有高指数晶面取向催化剂纳米晶粒在碳载体上的原位生长。添加非贵金属 Co 形成合金催化剂, 利用 Pt、Co 之间的相互作用, 在降低催化剂成本的同时, 保证了催化剂的催化活性。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, ≥37%(Pt))购自天津科密欧化学试剂有限公司; 氯化钴(CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 分析纯)购自上海麦克林生化科技有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 k-25 (分子量~30000, ≥97%)购自广东粤美化工有限公司; 甘氨酸(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 分析纯)购自上海麦克林生化科技有限公司; Vulcan XC-72R 炭黑购自上海凯茵化工有限公司; Pt/C(JM) (质量分数 30%) 为商业催化剂。

### 1.2 催化剂的制备

**PVP 功能化处理 XC-72R 炭黑** 将 0.0069 g 炭黑粉末添加到 6.9 mL 去离子水中, 超声分散 30 min。

然后添加 3.71 g PVP-k25(分子量~30000), 室温下匀速搅拌 12 h。

**Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂的制备** 向上述功能化处理后的炭黑悬浊液中加入 1.62 g 甘氨酸、30.60 mL 去离子水, 按照不同的铂钴摩尔比, 添加 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (38.62 mmol/L, 金属总质量为 61.824 mg, 占催化剂总质量的 90%), 室温下搅拌 30 min, 超声 10 min。将溶液转移至 100 mL 不锈钢高压反应釜, 在 200 °C 鼓风干燥箱中反应 9 h。反应结束后, 取出反应釜并自然冷却至室温, 在 10<sup>4</sup> r/min 下高速离心收集样品, 分别用去离子水与无水乙醇洗涤, 除去表面有机物。然后将离心管放入 45 °C 真空干燥箱中干燥, 研磨后收集粉末, 得到 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C (x=0、1/4、1/3、1/2、1, 摩尔比)高指数晶面纳米催化剂。

### 1.3 表征方法

采用日本理学公司的 Miniflex600 X 射线衍射仪对催化剂的物相组成和结晶情况进行分析, 工作电压 40 kV, 工作电流 15 mA, 光源 CuK $\alpha$ , 波长 0.15406 nm, 扫描速度 2 (°)/min, 扫描范围为 2 $\theta$ =10°~90°。采用日本电子公司的 JEM-2500SE 透射电镜分析所制备催化剂的形貌及粒径分布。采用英国赛默飞世尔科技公司的 ESCALAB250 XI 光电电子能谱仪分析催化剂的元素组成和化学价态变化, 测试前先对制备的催化剂粉末样品进行磁处理。以 AlK $\alpha$  射线为激发源, C1s (284.6 eV)为基准, 仪器功率 300 W, 测试压力 10<sup>-8</sup> Pa。

采用英国苏立强公司的电化学综合测试系统 (1260A+1287A)进行电化学测试, 使用三电极体系, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。按照体积分数配制 1 mL 含有 20.00%乙醇、73.75%水、6.25% Nafion (5.00%)的混合溶液, 取 10 mg 催化剂添加到上述混合溶液中, 超声后取 7  $\mu$ L 混合溶液涂在工作电极表面, 干燥后进行测试。在电化学测试之前向测试溶液中通入氮气, 去除 O<sub>2</sub> 的影响。在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中测定电化学活性表面积, 扫描电位区间-0.3~0.6 V, 扫描速度 50 mV/s; 循环伏安电化学测试使用 0.5 mol/L 硫酸与 1 mol/L 无水乙醇的混合溶液, 扫描电位区间 0~1.2 V, 扫描速度 50 mV/s; 计时电流测试使用 0.5 mol/L 硫酸与 1 mol/L 无水乙醇的混合溶液, 极化电位 0.6 V, 测试时间 1100 s; CO 溶出测试使用 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为测试溶液, 扫描电位区间 0~1.0 V, 扫描速度 50 mV/s。测试前预先通 CO 气体 30 min, 气体流速为 10 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂的物相组成和晶体结构

为了研究 Co 掺杂对催化剂晶体结构的影响, 对 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂进行 XRD 表征, 如图 1 所示。各催化剂在 2 $\theta$ =23.80°附近均出现一个宽峰, 对应于载体 XC-72R 炭黑的 C(002)晶面。未掺杂 Co 的 Pt/C 催化剂在 2 $\theta$ =39.78°、46.22°、67.53°、81.31°和 85.79°出现了 5 个特征衍射峰, 分别对应于 Pt 的 (111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面。掺杂 Co 后, 各催化剂均没有出现 Co 及其氧化物的特征峰, 说明 Co 并不以单晶的形式存在。与 Pt/C 的衍射峰对比, 掺杂 Co 后催化剂的 Pt 特征衍射峰均向大角度方向发生了偏移。这是因为 Co 的原子半径小于 Pt, 掺杂 Co 引起 Pt 晶格收缩<sup>[15-16]</sup>, 表明 Pt 与 Co 形成了合金。

### 2.2 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂的晶面形貌和粒径分布

水热法是控制合成 Pt 基催化剂某种特定形貌的常用方法。水热法制备的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂晶粒呈现内凹的形貌, 且形貌选择性在 90%以上(图 2(a))。内凹是一种典型的高指数晶面 {hk0}形貌, 根据经典的研究方法, 通过选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)确定 [001]的入射方向, 观察单个晶体并量取凹陷角度, 如图 2(b)所示。其凹陷角度依次为 14.4°、11.3°、10.6°、12.7°、10.1°、14.6°、11.9°、11.2°(按顺时针方向)。通过比对高指数晶面界面角与晶面的理论关系<sup>[15,17-19]</sup>, 可以解析 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 催化剂晶粒主要暴露的高指数晶面有(410)、(510)和(610)晶面。图 2(c)点阵状电子衍射图显示所制高指数晶面纳米粒子为

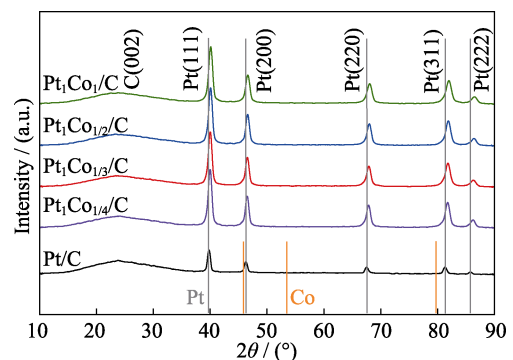


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

单晶。由图 2(d-f)能量色散谱(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)面扫描分布可知, 催化剂纳米晶粒中 Pt 元素与 Co 元素分布均匀, 形成了 Pt-Co 合金, 这与 XRD 表征结果一致。对纳米晶粒所暴露的高指数晶面进行原子建模, 如图 2(g-i)所示, 从图中可以看出这三种高指数晶面上的原子呈台阶状排列, 与典型的基础晶面原子排列相比, 台阶状排列的原子可以暴露更多的 Pt 原子参与催化反应, 提高 Pt 原子的利用率, 增大晶粒的活性表面积, 并作为活性位点催化氧化反应<sup>[20-21]</sup>。

调控 Pt 与 Co 摩尔比制备  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  高指数晶面催化剂, 分别随机选取 100 个纳米晶粒进行粒径统计(图 S1)。 $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  催化剂晶粒均出现了内凹形貌的催化剂晶粒, 如表 S1 所示。结合图 S1 与表 S1 可以发现, 未掺杂 Co 的催化剂晶粒中具有高指数晶面内凹形貌的选择性较低, 平均粒径为 21.69 nm, 主要暴露(610)、(710)和(810)晶面。掺杂 Co 元素后, 晶体中内凹形貌的选择性逐渐增大, 凹陷角度略有增加, 当  $n(\text{Pt}):n(\text{Co})=1:1/4$  时, 主要暴露晶面

(410)、(510)、(610)和(710), 粒径略有增大, 平均粒径为 23.54 nm。当  $n(\text{Pt}):n(\text{Co})=1:1/3$  时, 主要暴露的晶面有(410)、(510)、(610), 粒径继续增大, 平均粒径为 30.33 nm。当  $n(\text{Pt}):n(\text{Co})=1:1/2$  时, 形貌选择性略有降低, 主要暴露的晶面基本与  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  一致, 平均粒径为 29.63 nm。当 Co 元素掺杂量增大到  $n(\text{Pt}):n(\text{Co})=1:1$  时, 催化剂晶粒内凹形貌的选择性大幅度下降, 只有少部分保持内凹形貌, 主要暴露的晶面为(410)、(610)、(810), 且晶粒大小不均, 平均粒径为 28.90 nm。这是由于原子尺寸较小的 Co 取代了 Pt 晶格上的原子, 晶格发生压缩畸变, 产生压缩应变效应, 周围 Pt-Pt 原子间距离缩短, 导致 Pt 表面电子结构发生变化, 进而影响合金晶粒的形貌结构<sup>[22]</sup>。这说明在该合成体系中, 内凹形貌的  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  二元合金高指数晶面纳米催化剂的合成机理与金属前驱体的摩尔比具有一定关系。此外, 与文献[23]相比, 本研究合成的原位负载的高指数晶面纳米合金催化剂的晶粒进一步减小, 有利于提高催化剂的电催化性能。

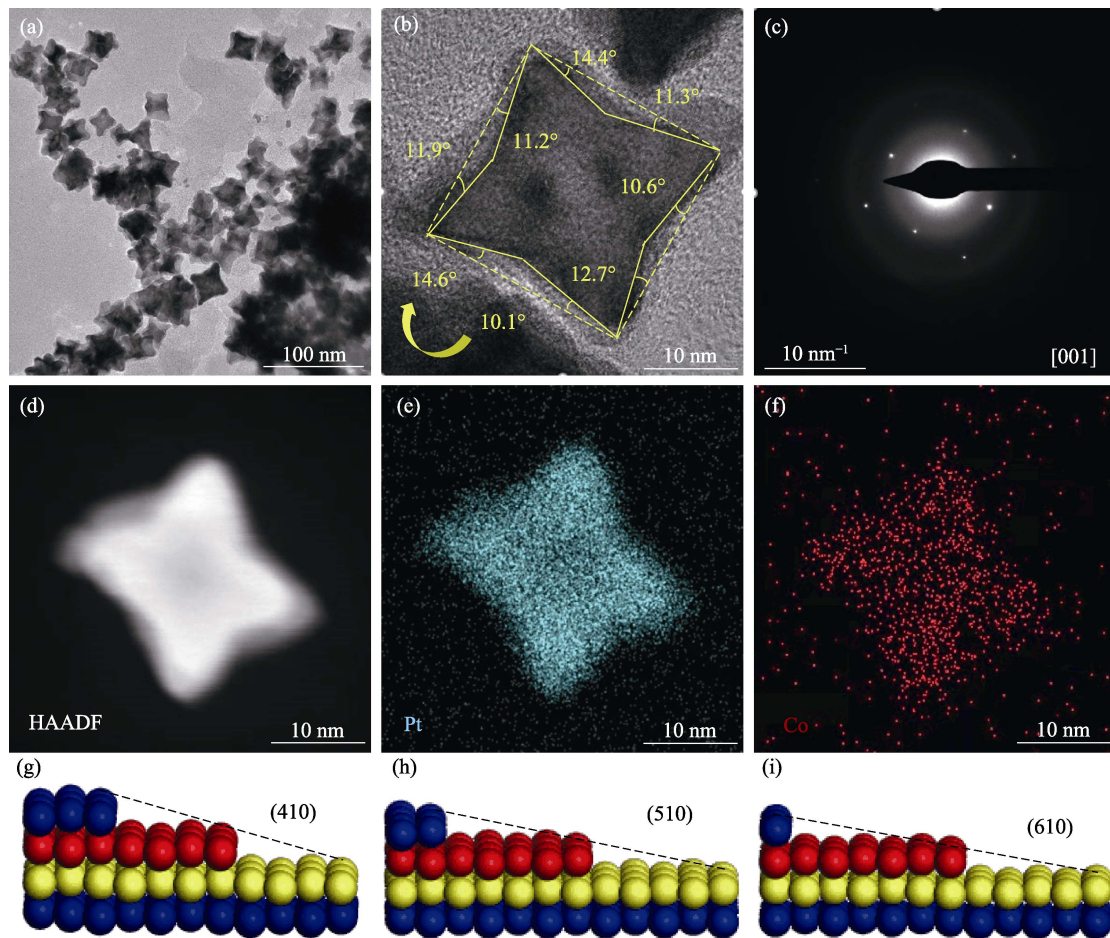


图 2  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  高指数晶面纳米催化剂的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  high-index crystalline nanocatalyst

(a) TEM and (b) HRTEM images; (c) SAED image; (d-f) EDS surface sweep mapping images; (g-i) High-index crystalline atomic model for  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  high-index crystalline nanocatalysts; Colorful spheres in (g-i) represent different layers of atoms

### 2.3 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂的元素组成和化学价态变化

合金化可以改善直接乙醇燃料电池 Pt 基催化剂的性能。金属 Pt 与过渡金属形成的合金会导致 d 带中心发生偏移, d 带中心相对于费米能级的位置与催化剂催化氧化反应过程有直接关系<sup>[24]</sup>。为了进一步探究掺杂 Co 催化剂的表面电子结构的变化, 对 Pt/C 和 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂进行 XPS 测试, 如图 3 所示, 拟合数据如表 1 所示。由表 1 可知, 在所制备的催化剂中 Pt 主要以金属态的形式存在。Pt/C 和 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 催化剂的 Pt4f XPS 图谱中, Pt 存在 Pt(0)和 Pt(II)两种状态。在 Pt/C 高指数晶面纳米催化剂的 Pt4f XPS 光谱图(图 3(a))分别在 70.30 (Pt4f<sub>7/2</sub>)和 73.60 eV (Pt4f<sub>5/2</sub>)出现了归属于 Pt 金属态的 2 个结合能峰。催化剂掺杂 Co 后(图 3(b)), 其金属态的 2 个结合能峰分别为 70.15 (Pt4f<sub>7/2</sub>)和 73.55 eV (Pt4f<sub>5/2</sub>), Pt4f 峰向低结合能方向发生偏移, 表明 Pt 表层的电子结构受到下层中 Co 的影响。

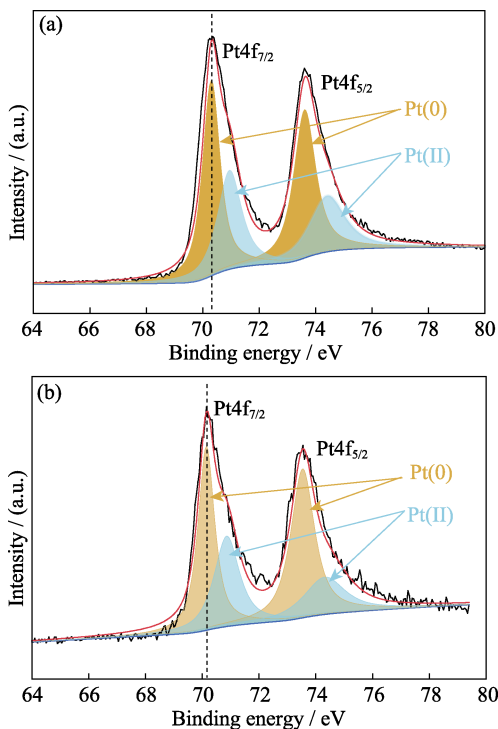


图 3 (a)Pt/C 和(b)Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 催化剂的 Pt4f XPS 图谱  
Fig. 3 Pt4f XPS spectra of (a) Pt/C and (b) Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C

表 1 Pt/C 与 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 催化剂的 XPS 拟合结果

Table 1 XPS fitting results for Pt/C and Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C catalysts

Catalyst	Pt(0)/eV	Relative ratio/%	Pt(II)/eV	Relative ratio/%
Pt/C	70.30,73.60	52.67	70.95,74.45	47.33
Pt <sub>1</sub> Co <sub>1/3</sub> /C	70.15,73.55	53.04	70.85,74.35	46.96

结合能发生负移是由 Pt (2.28)和 Co (1.88)之间的电负性差异造成的, 电子从 Co 转移到 Pt, 导致 Pt4f 的电子特性发生变化。这种变化使费米能级的态密度降低, 进而减弱催化剂对催化反应中间体的吸附, 有利于提高电催化性能<sup>[18,25]</sup>。

### 2.4 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂形貌生长规律

为了研究铂钴高指数晶面纳米催化剂的生长和形貌的变化过程, 对不同保温时间节点的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米晶粒进行 TEM 形貌观察及粒径统计, 如图 S2 所示。在该水热体系中, 保温 1 h 的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米晶粒形核生长优先呈现热力学稳定的“类球体”形貌, 这些小晶粒的平均粒径在 3.94 nm 左右。随着生长过程进行, 保温 3 h 的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 的大部分纳米晶粒由“类球体”生长为立方块形貌, 晶粒明显增大, 平均粒径为 15.16 nm。反应体系的保温时间继续延长到 5 h, 由于立方块的楞和顶点的生长速度超过面的生长速度, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 立方块开始出现凹陷, 并且粒径进一步增大, 平均粒径为 22.17 nm。随着保温时间延长, 催化剂晶粒继续生长, 凹陷程度略有增大, 保温 9 h 的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米晶粒的平均尺寸为 30.33 nm 左右, 且催化剂晶粒整体形貌选择性较高。保温时间继续延长至 10 h, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米晶粒形貌结构与粒径变化不大, 说明保温 9 h 的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂就已经完成生长。甘氨酸对晶体表面控制的机理可能是由于甘氨酸分子的两个可电离的氨基和羧基功能团与 Pt 前驱体发生配位作用, 形成的 Gly-Pt 复合物附着于载体表面形核生长。随着 Pt-Co 合金晶粒生长时间延长, 这种配位作用使金属原子在晶体楞和角上的沉积速率超过面上的沉积速率, 影响原子排列, 进而形成内凹的高指数晶面<sup>[23,26-27]</sup>。

### 2.5 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂的电催化性能

为了探究 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂的催化性能, 对其进行电催化性能测试, 如图 4(a)所示。电化学活性表面积(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)可用来评价 Pt 基催化剂电催化活性, 通过对催化剂的 H 吸脱附曲线进行积分并结合式(1)和式(2)<sup>[28]</sup>可以获得催化剂的 ECSA。

$$ECSA = Q / (0.21 \times [Pt]) \quad (1)$$

$$Q = s / v \quad (2)$$

其中, ECSA 为电化学活性表面积, m<sup>2</sup>/g; Q 为 H 吸附时的电量, C; [Pt]为电极的载 Pt 量, g; s 为吸附峰的面积, m<sup>2</sup>; v 为扫描速度, 0.05 V/s; 单位表面积 Pt 吸附 H 所需的电量为 0.21 mC/cm<sup>2</sup>。

图 4(a)中 6 组催化剂在 Pt 电位上均出现 H 的电

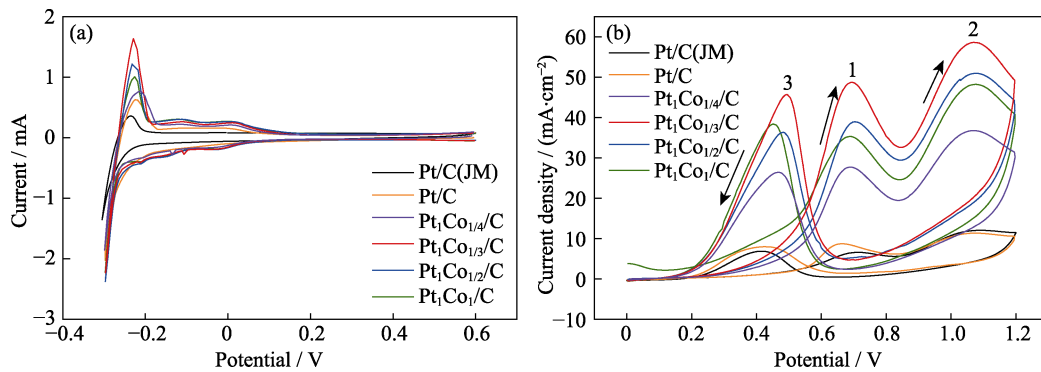


图 4 催化剂的电催化性能

Fig. 4 Electrochemical performance of catalysts

(a) H adsorption-desorption curves of the catalysts in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturated with  $\text{N}_2$ ;(b) Cyclic voltammograms of the catalysts in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 

Colorful figures are available on website

化学吸-脱附峰。正向扫描时, 电位在 $-0.2\sim-0.25\text{ V}$ 之间出现氢的氧化峰; 负向扫描时, 在 $-0.3\text{ V}$ 附近出现氢的还原峰。这说明氢的吸-脱附反应是一个可逆的过程。根据式(1)和式(2)计算, Pt/C(JM)(30%)、Pt/C、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/4}/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/2}/\text{C}$ 和 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$ 催化剂的 ECSA 分别为 7.67、9.76、13.46、18.46、16.92 和  $15.74\text{ m}^2/\text{g}$ 。与 Pt/C(JM)相比, 具有高指数晶面取向的  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  催化剂的 ECSA 较大, 这是因为 Pt/C(JM)的微观呈基础晶面取向的球形, 而具有高指数晶面取向的催化剂的晶体表面存在台阶和扭结原子, 为催化反应提供了大量的活性位点, 并且高指数晶面原子的配位数较低。配位数越低的原子越倾向于与反应物质结合, 越有利于化学键断裂(如 C-C、C-H 键), 从而提高催化剂的催化活性<sup>[20-21]</sup>。掺杂 Co 后, 各组  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  催化剂与 Pt/C 催化剂相比, ECSA 均有所提高, 这归因于二元催化剂成分之间的相互作用。此外, 随着 Co 含量增大, 催化剂的 ECSA 先增大后减小, 在  $n(\text{Pt}):n(\text{Co})=1:1/3$  条件下催化剂的 ECSA 达到最大。

图 4(b)为 6 组催化剂在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+1\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  溶液中的循环伏安曲线, 由图可知, 催化剂的两个氧化峰(峰 1、峰 2)出现在正向扫描过程中, 并在负向扫描时均重新出现了一个氧化峰(峰 3)。在  $0.6\sim0.8\text{ V}$  电位区间出现的氧化峰(峰 1), 主要对应乙醇完全氧化生成  $\text{CO}_2$  的反应。随着电位增大, 在  $0.9\sim1.2\text{ V}$  区间内, 氧化峰再次出现, 对应于部分乙醇被氧化生成乙酸、乙醛。另外在该电位区间内, Pt 也会被氧化成“Pt-O”物种<sup>[29-30]</sup>。电位负向扫描时, 氧化物种“Pt-O”会通过还原反应重新生成 Pt, 其表面的活性位点重新暴露, 从而再次出现一个对应乙醇氧化的电流密度峰<sup>[31]</sup>。由于峰 1 对应于乙醇完全氧化生成  $\text{CO}_2$  的过程, 因此催化剂的催

化性能可以用峰 1 的电流密度来衡量。图 4(b)中, Pt/C(JM)、Pt/C、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/4}/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/2}/\text{C}$ 和 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$ 催化剂对乙醇氧化的峰电流密度分别为  $6.55$ 、 $8.69$ 、 $27.71$ 、 $48.70$ 、 $38.92$ 和 $35.28\text{ mA}/\text{cm}^2$ , 其中  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  催化剂的峰电流密度最大。一方面  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  纳米催化剂晶粒为高指数晶面取向, 相对于低指数的基础晶面, 其表面的台阶、扭结等缺陷位原子可作为吸附和反应的活性位点, 促进催化反应进行。另一方面, 乙醇的电氧化过程涉及乙醇脱氢、键断裂、氧化和催化剂表面 Pt 原子的吸脱附过程, 掺入 Co 之后, 两种组分之间的“相互作用”有利于提高催化剂的电催化性能<sup>[15]</sup>。

## 2.6 $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$ 高指数晶面催化剂的稳定性及抗中毒性

图 5(a)为 6 组催化剂在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+1\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  溶液中的计时电流曲线。各组催化剂在最开始的 100 s 极化时间内, 电流密度急剧下降, 这是由乙醇电氧化过程中产生的中间产物“ $\text{CO}_{\text{ads}}$ ”使催化剂中毒所致。之后, 随着极化时间延长, 曲线显示出一定电流衰减现象, 当 Pt 基催化剂表面的活性位点上中间产物的累积和去除达到相对平衡时, 电流曲线则逐渐趋于稳定平缓, 该时间的电流密度可以作为判断催化剂稳定性及抗中毒能力的标准。经过 1100 s 稳定性测试, Pt/C(JM)、Pt/C、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/4}/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$ 、 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/2}/\text{C}$ 和 $\text{Pt}_1\text{Co}_1/\text{C}$ 催化剂的稳态电流密度分别为  $1.17$ 、 $2.23$ 、 $3.78$ 、 $8.29$ 、 $7.06$ 和 $4.45\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。 $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$  高指数晶面纳米催化剂的稳态电流密度最高, 稳定性最佳, 这与图 4 的电化学测试结果一致。

为了研究  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  高指数晶面纳米催化剂的抗中毒性, 对各组催化剂进行 CO 溶出测试, 测试结

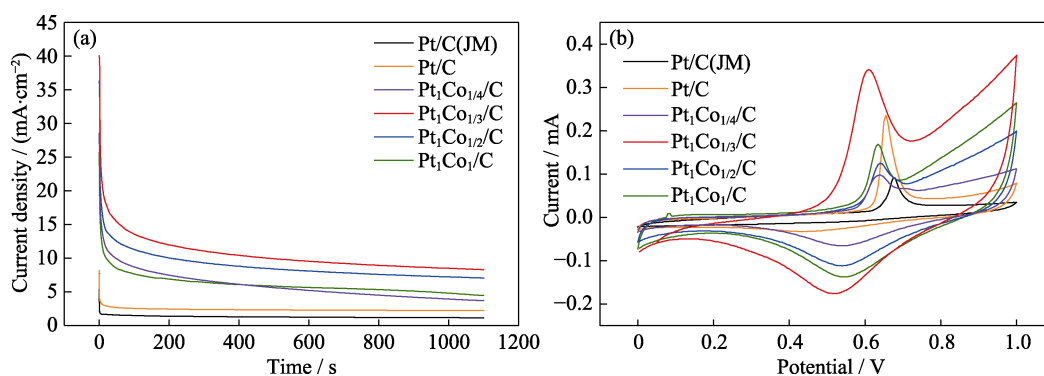


图 5 催化剂的稳定性和抗中毒性能

Fig. 5 Stability and anti-poisoning performance of catalysts

(a) Timing current curves of the catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH;(b) CO dissolution curves of catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Colorful figures are available on website

果如图 5(b)所示。由图可知, Pt/C(JM)、Pt/C、Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/4</sub>/C、Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C、Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/2</sub>/C 和 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>/C 催化剂的 CO 氧化峰电位分别为 0.675、0.655、0.645、0.610、0.635 和 0.640 V。在催化剂的催化氧化过程中, CO 氧化峰的电位越低, 则催化剂的抗 CO 中毒能力越强<sup>[32-34]</sup>。经过比较可知, 具有高指数晶面取向的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 催化剂具有优异的抗 CO 中毒能力。一方面, 与 Pt/C(JM)相比, Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 具有独特的高指数晶面取向的表面结构, 有利于催化剂抗 CO 中毒; 另一方面, 受到电负性的影响, CO 通过“C”端以桥式或线性等多种方式吸附于纯铂表面, 而掺杂金属 Co 可以使 CO 只能以线性吸附的方式与 Pt 原子结合<sup>[35-36]</sup>, 大大减小了 CO 在 Pt 表面的吸附量, 从而提高了催化剂的抗 CO 中毒能力。其中, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 催化剂的抗 CO 中毒能力最优异。

### 3 结论

1)通过简单的水热法, 在 XC-72R 炭黑载体上一步制备 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 纳米催化剂, 对晶面进行解析后发现 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 纳米催化剂暴露的晶面主要包括(410)、(510)、(610)、(710)和(810)晶面, 实现了具有高指数晶面取向的纳米晶粒在碳载体上的原位生长。

2)调节金属前驱体的摩尔比, 控制 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂的形貌选择性。当 Pt 与 Co 摩尔比为 1:1/3 时, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米催化剂的形貌选择性最高, 暴露的晶面包括(410)、(510)、(610)晶面。Pt、Co 之间的相互作用使 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面纳米催化剂对乙醇具有优异的电催化氧化性能。

3)通过对催化剂晶粒生长过程的研究发现, 合成时间是影响催化剂生长规律的关键因素。在反应初期, Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 纳米催化剂的纳米晶粒优先呈热力学稳定的“类球体”形貌; 然后, 纳米晶粒由“类球体”

逐渐生长成立方块形貌; 接着立方块开始产生凹陷, 最终形成了具有内凹形貌的 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面纳米晶粒。

### 补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220298> 查看。

### 参考文献:

- [1] LUO S P, SHEN P K. Concave platinum-copper octopod nanoframes bounded with multiple high-index facets for efficient electrooxidation catalysis. *ACS Nano*, 2017, **11**(12): 11946.
- [2] XUE S F, DENG W T, YANG F, *et al.* Hexapod Pt RuCu nanocrystalline alloy for highly efficient and stable methanol oxidation. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(8): 7578.
- [3] TANG M, LUO S P, WANG K, *et al.* Simultaneous formation of trimetallic Pt-Ni-Cu excavated rhombic dodecahedrons with enhanced catalytic performance for the methanol oxidation reaction. *Nano Research*, 2018, **11**(9): 4786.
- [4] MA Y X, YIN L S, YANG T, *et al.* One-pot synthesis of concave platinum-cobalt nanocrystals and their superior catalytic performances for methanol electrochemical oxidation and oxygen electrochemical reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(41): 36164.
- [5] LUO M C, SUN Y J, QIN Y N, *et al.* Surface and near-surface engineering of PtCo nanowires at atomic scale for enhanced electrochemical sensing and catalysis. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(19): 6660.
- [6] ZHANG T, BAI Y, SUN Y Q, *et al.* Laser-irradiation induced synthesis of spongy AuAgPt alloy nanospheres with high-index facets, rich grain boundaries and subtle lattice distortion for enhanced electrocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(28): 13735.
- [7] YANG P P, YUAN X L, HU H C, *et al.* Solvothermal synthesis of alloyed PtNi colloidal nanocrystal clusters (CNCs) with enhanced catalytic activity for methanol oxidation. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(1): 1704774.

- [8] ZHU Y, GU J, YU T, *et al.* Synthesis and property of platinum-cobalt alloy nano catalyst. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(3)**: 299.
- [9] ZHANG Z C, LIU G G, CUI X Y, *et al.* Crystal phase and architecture engineering of lotus-thalamus-shaped Pt-Ni anisotropic superstructures for highly efficient electrochemical hydrogen evolution. *Advanced Materials*, 2018, **30(30)**: e1801741.
- [10] LUO S P, TANG M, SHEN P K, *et al.* Atomic-scale preparation of octopod nanoframes with high-index facets as highly active and stable catalysts. *Advanced Materials*, 2017, **29(8)**: 01687.
- [11] LUO M C, SUN Y J, ZHANG X, *et al.* Stable high-index faceted Pt skin on zigzag-like Pt Fe nanowires enhances oxygen reduction catalysis. *Advanced Materials*, 2018, **30(10)**: 1705515.
- [12] XIE S F, CHOI S, LU N, *et al.* Atomic layer-by-layer deposition of Pt on Pd nanocubes for catalysts with enhanced activity and durability toward oxygen reduction. *Nano Letters*, 2014, **14(6)**: 3570.
- [13] LUO Y, FENG J Z, FENG J, *et al.* Research progress on advanced carbon materials as Pt support for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(4)**: 407.
- [14] ZHANG J, LANGILLE M, PERSONICK M L, *et al.* Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132(40)**: 14012.
- [15] QIN Y C, ZHANG X, DAI X P, *et al.* Graphene oxide-assisted synthesis of Pt-Co alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties. *Small*, 2016, **12(4)**: 524.
- [16] TIAN N, XIAO J, ZHOU Z Y, *et al.* Pt-group bimetallic nanocrystals with high-index facets as high performance electrocatalysts. *Faraday Discussions*, 2013, **162**: 77.
- [17] ZHU C L, YIN Z X, LAI W H, *et al.* Fe-Ni-Mo nitride porous nanotubes for full water splitting and Zn-air batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(36)**: 1802327.
- [18] OUYANG Y R, CAO H J, WU H J, *et al.* Tuning Pt-skinned PtAg nanotubes in nanoscales to efficiently modify electronic structure for boosting performance of methanol electrooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **265(C)**: 118606.
- [19] QIN C L, FAN A X, ZHANG X, *et al.* The *in situ* etching assisted synthesis of Pt-Fe-Mn ternary alloys with high-index facets as efficient catalysts for electro-oxidation reactions. *Nanoscale*, 2019, **11(18)**: 9061.
- [20] JOHANEK V, LAURINA M, GRANT A W, *et al.* Fluctuations and bistabilities on catalyst nanoparticles. *Science*, 2004, **304(5677)**: 1639.
- [21] HONKALA K, HELLMAN A, REMEDIKIS I N, *et al.* Ammonia synthesis from first-principles calculations. *Science*, 2005, **307(5709)**: 555.
- [22] SHAO M H, CHANG Q W, DODELET J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*, 2016, **116(6)**: 3594.
- [23] ZHANG Z C, HUI J F, LIU Y S, *et al.* Glycine-mediated syntheses of Pt concave nanocubes with high-index  $\{hk0\}$  facets and their enhanced electrocatalytic activities. *Langmuir*, 2012, **28(42)**: 148458.
- [24] GUO S J, DONG S J, WANG E K. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. *ACS Nano*, 2010, **4(1)**: 547.
- [25] PARK K W, CHOI J H, SUNG Y E, *et al.* Structural, chemical, and electronic properties of Pt/Ni thin film electrodes for methanol electrooxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107(24)**: 5851.
- [26] YU X F, WANG D S, PENG Q, *et al.* High performance electrocatalyst: Pt-Cu hollow nanocrystals. *Chemical Communications*, 2011, **47(28)**: 8094.
- [27] WANG Y, ZHUO H Y, ZHANG X, *et al.* Synergistic effect between undercoordinated platinum atoms and defective nickel hydroxide on enhanced hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy*, 2018, **48**: 590.
- [28] GUO R H, QIAN F, AN S L, *et al.* Effect of acid treatment on electrocatalytic performance of PtNi catalyst. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020, **37(3)**: 686.
- [29] ZHU T W, HENSEN E J M, SANTEN R A, *et al.* Roughening of Pt nanoparticles induced by surface-oxide formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15(7)**: 2268.
- [30] YU T, KIM D Y, ZHANG H, *et al.* Platinum concave nanocubes with high-index facets and their enhanced activity for oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **123(12)**: 2825.
- [31] HUANG M H, JIANG Y Y, JIN C H, *et al.* Pt-Cu alloy with high density of surface Pt defects for efficient catalysis of breaking C-C bond in ethanol. *Electrochimica Acta*, 2014, **125**: 29.
- [32] SHI Y, MA Z R, XIAO Y Y, *et al.* Electronic metal-support interaction modulates single-atom platinum catalysis for hydrogen evolution reaction. *Nature Communications*, 2021, **12(1)**: 3021.
- [33] WEI Z Z, YAO Z H, ZHOU Q, *et al.* Optimizing alkyne hydrogenation performance of Pd on carbon *in situ* decorated with oxygen-deficient TiO<sub>2</sub> by integrating the reaction and diffusion. *ACS Catalysis*, 2019, **9(12)**: 10656.
- [34] CHEN W L, GAO W P, TU P, *et al.* Neighboring Pt atom sites in ultrathin FePt nanosheet for efficient and highly CO-tolerant oxygen reduction reaction. *Nano Letters*, 2018, **18(9)**: 5905.
- [35] LIAN X, GUO W L, LIU F L, *et al.* DFT studies on Pt<sub>3</sub>M (M=Pt, Ni, Mo, Ru, Pd, Rh) clusters for CO oxidation. *Computational Materials Science*, 2015, **96**: 237.
- [36] ZHU Y M, BU L Z, SHAO Q, *et al.* Structurally ordered Pt<sub>3</sub>Sn nanofibers with highlighted antipoisoning property as efficient ethanol oxidation electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 2020, **10(5)**: 3455.



补充材料:

# 原位负载 Pt-Co 高指数晶面催化剂的制备及其电催化性能

姚仪帅<sup>1,2,3</sup>, 郭瑞华<sup>1,2,3</sup>, 安胜利<sup>1,2,3</sup>, 张捷宇<sup>4</sup>,  
周国治<sup>4</sup>, 张国芳<sup>1</sup>, 黄雅荣<sup>1</sup>, 潘高飞<sup>1</sup>

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 包头 014010; 3. 内蒙古科技大学 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010; 4. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

表 S1 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C 高指数晶面催化剂的凹陷角度与暴露晶面

Table 1 Pt<sub>1</sub>Co<sub>x</sub>/C high index crystalline surface catalyst depression angle vs. exposed crystal surface

Catalyst	Angle of depression/(°)	Exposure of crystalline surfaces
Pt/C	8.1, 6.5, 5.9, 10.2, 9.3, 7.8, 7.1, 7.4	(610), (710), (810)
Pt <sub>1</sub> Co <sub>1/4</sub> /C	9.7, 9.6, 8.4, 10.7, 11.8, 11.7, 11.9, 13.3	(410), (510), (610), (710)
Pt <sub>1</sub> Co <sub>1/3</sub> /C	14.4, 11.3, 10.6, 12.7, 10.1, 14.6, 11.9, 11.2	(410), (510), (610)
Pt <sub>1</sub> Co <sub>1/2</sub> /C	10.0, 14.7, 10.5, 13.9, 13.4, 12.1, 14.1, 14.0	(410), (510), (610)
Pt <sub>1</sub> Co <sub>1</sub> /C	9.4, 10.1, 9.6, 10.3, 7.3, 14.1, 14.2, 9.7	(410), (610), (810)

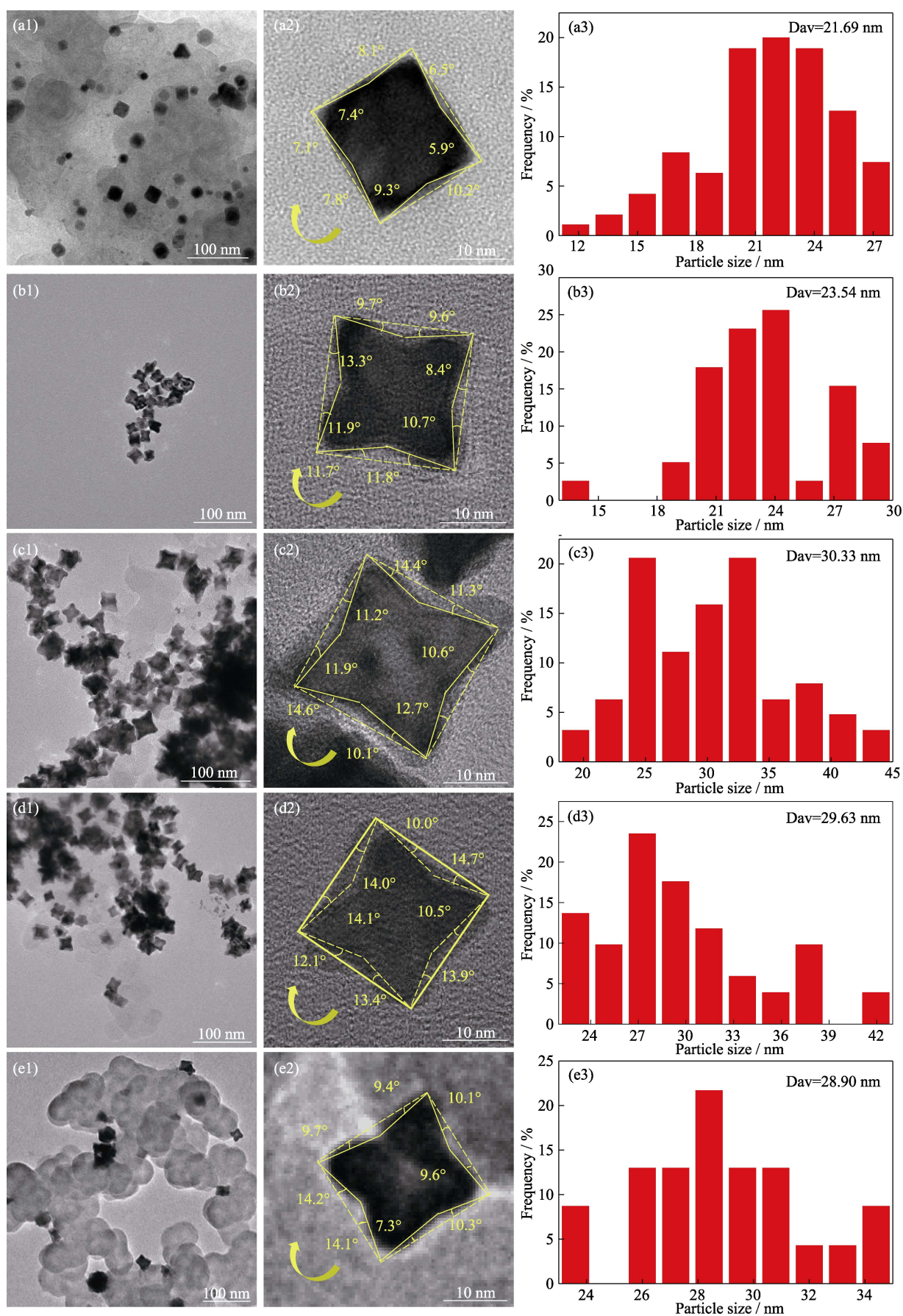
图 S1  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  高指数晶面纳米催化剂 TEM、HRTEM 照片及粒径分布直方图

Fig. S1 TEM, HRTEM images and histograms of particle size distributions for  $\text{Pt}_1\text{Co}_x/\text{C}$  high index crystalline nanocatalysts (a1-a3) Pt/C; (b1-b3)  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/4}/\text{C}$ ; (c1-c3)  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/3}/\text{C}$ ; (d1-d3)  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/2}/\text{C}$ ; (e1-e3)  $\text{Pt}_1\text{Co}_{1/7}/\text{C}$

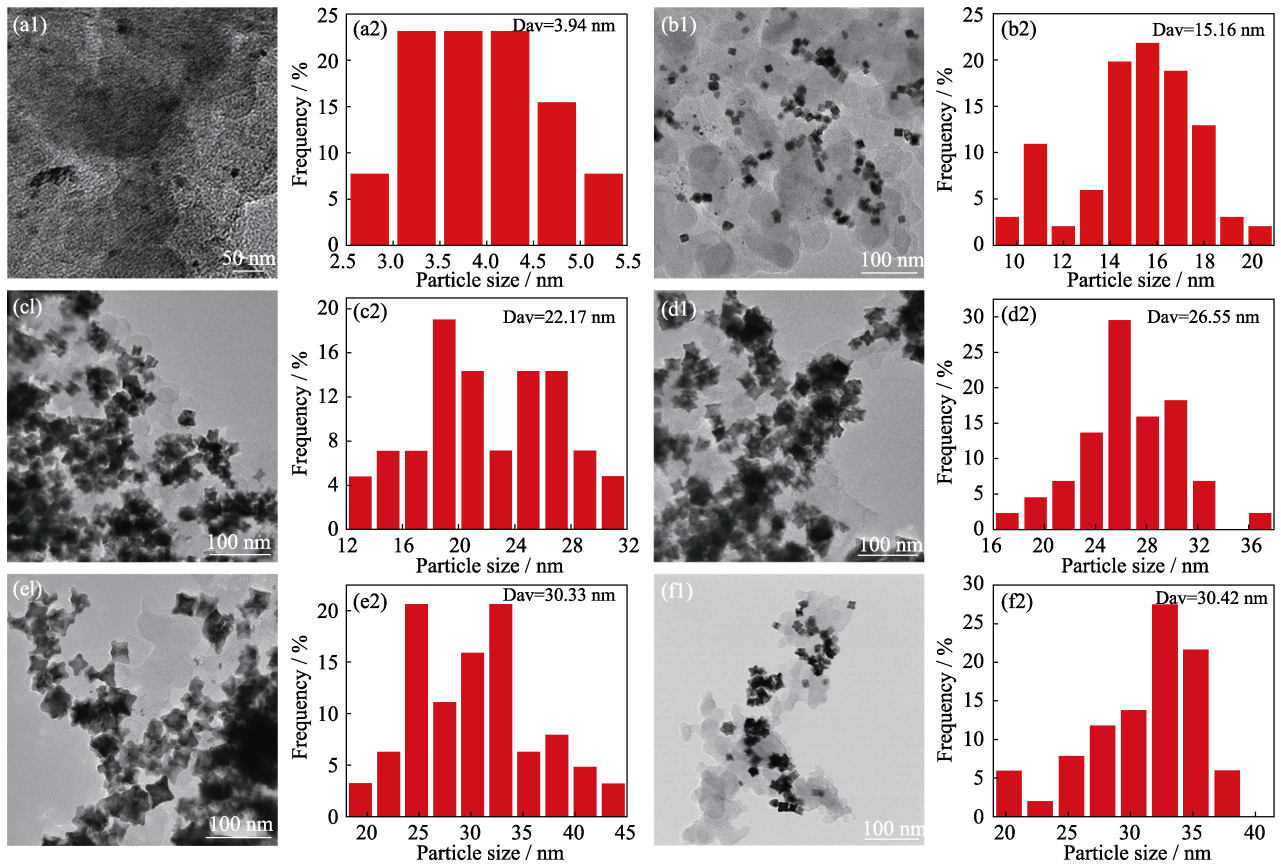


图 S2 Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C 高指数晶面催化剂在不同保温时间的 TEM 照片及粒径分布直方图  
 Fig. S2 TEM images and histograms of particle size distributions of Pt<sub>1</sub>Co<sub>1/3</sub>/C high index crystalline catalysts at different holding time  
 (a1, a2) 1 h; (b1, b2) 3 h; (c1, c2) 5 h; (d1, d2) 7 h; (e1, e2) 9 h; (f1, f2) 10 h