

链状 Pt-Ni 纳米颗粒的制备、表征及高效电催化性能*

徐克欣¹⁾ 夏田雨^{1)†} 周亮¹⁾ 李顺方¹⁾ 蔡彬¹⁾ 王荣明²⁾ 郭海中^{1)3)‡}

1) (郑州大学物理学院 (微电子学院), 郑州 450052)

2) (北京科技大学数理学院, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室, 北京 100083)

3) (山东师范大学, 光场调控及应用协同创新中心, 济南 250358)

(2020 年 3 月 6 日收到; 2020 年 3 月 9 日收到修改稿)

开发高效、稳定的电催化剂是燃料电池走向实用的关键. 为了解决催化剂因尺寸效应引起的催化活性和稳定性之间的矛盾, 采用简便的一步溶剂热法设计合成了具有一维链状结构的 Pt-Ni 合金纳米颗粒催化剂. 链状 Pt-Ni 纳米颗粒由平均尺寸约为 10 nm 的纳米颗粒和直径约为 3 nm, 长度为几百纳米的纳米线组装而成, 该结构具有零维纳米颗粒高的比表面积和一维纳米线高的结构稳定性优势, 可显著提高甲醇氧化反应的催化活性和稳定性, 其质量活性和比活性分别是商业 Pt/C 纳米催化剂的 5.7 倍和 7.6 倍. 经 1000 圈循环伏安测试后, 该纳米材料仍保留 91.2% 的比活性, 远高于商业 Pt/C 的 4.4%. 制备的一维链状结构很好地解决了纳米颗粒催化剂在反应中的团聚问题, 为获得同时具有较高催化活性和稳定性的 Pt 基纳米催化剂提供了新的途径, 有望实现大范围工业化应用.

关键词: 链状 Pt-Ni 纳米颗粒, 一维组装纳米结构, 直接甲醇燃料电池

PACS: 61.46.-w, 61.46.Km, 82.47.Gh

DOI: 10.7498/aps.69.20200343

1 引言

面对日益严峻的能源和环境危机, 直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cell, DMFC) 作为一种可持续、高效、清洁的能量转换设备, 已被广泛认为是常规内燃机的理想替代品. DMFC 工作时, 在阳极和阴极分别发生甲醇氧化反应 (methanol oxidation reaction, MOR) 和氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR), 能够将化学能有效地转化为电能^[1-3]. 目前, Pt 基金属纳米催化剂被认为是催化阳极反应 MOR 的最佳选择, 但在实际工业化生产中因受到诸如地壳含量低、价格成本高、

反应动力学差以及易中毒等因素的严重限制而不能广泛应用^[4-8]. 因此, 设计高效且稳定的 Pt 基纳米催化剂, 对 DMFC 的大规模商业应用至关重要. 这就需要设计出新的纳米结构, 改善因尺寸效应带来的活性和稳定性之间的矛盾^[9,10], 同时增强 Pt 基纳米催化剂的活性和稳定性.

在纳米尺寸上同时进行形貌设计和组份控制是改良 Pt 基催化剂性能的一种重要策略. 一方面, 通过添加其他过渡金属, 利用不同元素间的协同作用和电子转移, 调控 Pt 的电子结构, 从而改善 Pt 基催化剂的催化性能^[11-13]. 另一方面, 对双金属合金 Pt 基 (Pt-M, M 是非贵过渡金属 Fe, Co, Ni, Mn 等) 纳米催化剂进行形貌设计, 通常也被认

* 国家自然科学基金 (批准号: 51801188, 11574365) 和河南省高校科技创新团队 (批准号: 20IRTSTHN014) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tyxia@zzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hguo@zzu.edu.cn

为是增强电催化性能的一种重要手段^[14,15]. 一般来说, 催化剂与电解液的接触面积越大, 催化反应过程中能够提供更大的比表面积和更多的活性位点, 催化活性也会随之越强^[16]. 目前已有很多研究表明, 尺寸较小且分散性良好的零维 Pt-*M* 纳米颗粒催化剂具有优异的催化活性. 例如, 呈单分散的中空 PtNi 纳米球 (直径约 32 nm) 对 MOR 的电催化活性比商业 Pt/C 提高了 3 倍^[17]; 超薄 PtNi 空心纳米球 (球壁只有 2 nm) 的电化学活性比表面积是商业 Pt/C 的约 2 倍之高^[18]; 超小粒径 (1.9 nm) 的 PtRu 纳米颗粒在催化 MOR 时的电化学比表面和质量活性分别高达相同原子比的商业 PtRu/C 的 1.8 和 2.5 倍^[19]. 但是, 由于尺寸效应^[20]的存在, 具有小尺寸的零维 Pt-*M* 纳米颗粒虽然可以提供更大的活性比表面积, 但随着尺寸的减小, 将会受到结构溶解和奥斯特瓦尔德 (Ostwald) 熟化的影响, 导致稳定性变差^[21,22]. 近期的研究表明, 以纳米棒^[23,24]、纳米线^[25,26]或纳米管^[27]等形式存在的一维 Pt 基金属纳米材料, 由于在酸性电催化条件下较难发生溶解和奥斯特瓦尔德熟化等现象, 在催化 MOR 时能表现出优异的催化稳定性^[26,28]. 但一维 Pt 基纳米结构通常因具有较小的比表面积而使其催化活性受到限制. 因此, 迫切需要设计合成出一种新颖的双金属 Pt 基合金纳米结构, 以确保拥有较高催化活性的同时实现较高的稳定性. 和传统的具有平整表面或由纳米球无间隙组装在一起的一维纳米结构不同, 将具有一定长度的一维纳米结构与零维小尺寸纳米颗粒组装在一起, 纳米颗粒间由极细的纳米线串联而成的纳米结构, 能够同时拥有二者的结构优越性, 在保持高稳定性的同时, 催化活性达到最大化. 近期, 华中科技大学的 Tian 等^[29]利用油浴热法合成了串状 PtNi 纳米球, 然后通过酸刻蚀法处理得到一维 PtNi 纳米笼结构同时形成富 Pt 表面, 将一维结构和中空结构结合在一起, 证明这种一维组装结构的催化剂对质子交换膜燃料电池阴极反应 (ORR) 表现出了优异的电催化性能.

本工作利用非常简单的一步溶剂热法直接合成具有富 Pt 表面的链状 Pt-Ni 合金纳米颗粒 (chain-like Pt-Ni nanoparticles, Pt-Ni CNPs), 将一维纳米线和零维小尺寸纳米颗粒完美地组合在一起, 使其同时具备一维纳米线高稳定性和零维小

尺寸纳米颗粒高活性的优点. 通过 X 射线衍射、电镜等表征手段, 发现 Pt-Ni CNPs 具有巧妙且独特的微观形貌、合金化结构以及富 Pt 表面, 非常有利于催化反应过程中电子的传递以及在反应过程中提供更多的活性位点, 从而增强催化活性. 与 Tian 等^[29]的研究内容不同的是, 本工作是在反应釜中直接合成具有富 Pt 表面的 Pt-Ni CNPs, 并且在反应中添加了葡萄糖作为还原剂, 适量的葡萄糖和表面活性剂共同控制一维纳米晶体的成核和生长动力学^[30], 其中葡萄糖对纳米颗粒自组装成一维纳米结构并保持稳定起关键作用^[31,32]. 此外, 本工作是对 DMFC 的阳极 (MOR) 进行催化研究, 华中科大的工作主要讨论的是催化阴极反应 (ORR). 与商业 Pt/C 相比, 合成的 Pt-Ni CNPs 对 MOR 具有显著增强的催化活性和稳定性, 这能够为制备在工业生产中大规模应用的高效催化剂提供新思路和新方法.

2 实验部分

2.1 实验材料准备

乙酰丙酮镍 ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)、乙酰丙酮铂 ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) 和标准商业 Pt/C (40 wt.%) 均从阿法埃莎 (Alfa Aesar) 公司购买. 十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC)、油胺 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) 和葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 在阿拉丁 (Aladdin) 试剂公司购买. 甲醇 (CH_3OH)、异丙醇 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、硫酸 (H_2SO_4)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 和环己烷 (C_6H_{12}) 购买于国药集团化学试剂有限公司. 所有试剂均为分析纯, 没有进一步提纯和处理.

2.2 样品制备

将 20 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$, 7 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 32 mg CTAC 和 90 mg 葡萄糖添加到 25 mL 的样品瓶中, 加入 20 mL 油胺, 超声 30 min 使之形成均匀的混合溶液. 将混合溶液转移至 25 mL 的反应釜中, 密封后放入鼓风干燥箱中由室温加热至 160 °C, 在 160 °C 下保持 20 h 后自然冷却至室温. 将得到的黑色产物离心并用乙醇/环己烷 (*v:v*, 9:1) 的混合溶液洗涤数次.

2.3 样品形貌、结构、成分、电子结构表征

通过透射电子显微镜 (transmission electron

microscopy, TEM; 200 kV, JEOL, JEM-2200F) 表征所制备样品的形态和晶体结构. 样品的化学组成通过配置有能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, FIB-SEM, Zeiss/Auriga) 和电感耦合等离子体光谱仪 (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES, 213DF0G/ICPE-9820) 测试得到. 通过粉末 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD, PANalytical Empyrean, Cu K α) 研究样品的晶体学信息. 通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, AXIS Supra) 测量不同元素的电子结构.

2.4 电化学测量

电化学表征在室温下采用三电极测试系统在电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华仪器有限公司) 中进行. 工作电极是玻碳电极 (glassy carbon electrode, GCE, 几何面积为 0.071 cm²), 对电极和参比电极分别是铂丝和饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE). 工作电极制备过程如下: 适量的催化剂 (Pt-Ni CNPs 或商业 Pt/C) 通过超声处理分散在异丙醇/去离子水 (3:1) 的混合溶液中, 形成匀相溶液. 将上述混合溶液滴加到预处理过的 GCE 上, 并在室温下自然干燥, 保证工作电极上负载 Pt 的质量均为 16 μ g. 最后, 取 5 μ L Nafion 溶液 (0.1 wt.%) 滴在工作电极上, 保证完全覆盖样品并再次干燥.

CV 测试是在 N₂ 饱和的 0.5 M H₂SO₄ 溶液中完成的, 扫描电压范围是 0—1.25 V (vs. RHE), 扫描速率为 50 mV/s. MOR 测试是在 0.5 M H₂SO₄ 和 1 M CH₃OH 的混合溶液中进行的, 扫描电压范围是 0.25—1.25 V (vs. RHE), 扫描速率为 50 mV/s. 线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试也是在 0.5 M H₂SO₄ 和 1 M CH₃OH 的混合溶液中进行的, 扫描电压范围是 0.25—0.85 V (vs. RHE), 扫描速率为 5 mV/s. CO 溶出曲线是在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中测试的: 向 0.5 M H₂SO₄ 溶液中持续通入 CO 气体, 工作电极在低电位 0.01 V (vs. SCE) 下吸附 CO 30 min, 之后持续通入 N₂ 2 h 以去除溶液中的 CO 气体, 然后再以 50 mV/s 的扫速在 0—1.25 V (vs. RHE) 范围内进行 CV 测试.

3 结果与讨论

3.1 Pt-Ni CNPs 的形貌及结构表征

一维组装 Pt-Ni CNPs 独特的微观结构用 TEM 来表征, 如图 1 所示. 图 1(a) 清楚地表明, 制备得到的样品是纳米链状结构, 单根纳米链长度可达几百纳米. 从图中可以明显看出, 每个纳米链都包含直径约为 3 nm 的超细纳米线主干 (图 1(b) 中箭头处所示) 和由该主干串起的纳米颗粒结构. 这与传统的一维纳米球链有明显不同, 传统一维纳米球链一般由数个纳米球组成, 纳米球间彼此没有间隙, 而本工作中制备得到的纳米链的各组成单元 (纳米颗粒结构) 由纳米线连接, 这样能够将一维纳米线和零维小尺寸纳米颗粒完美地组合在一起, 更有利于催化反应过程中电子的传递以及在反应过程中提供更多的活性位点. 图 1(b) 是高放大倍数下单根 Pt-Ni CNPs 的 TEM 图像, 可以清楚地看到每个组成单元 (小尺寸纳米颗粒) 的平均直径约为 10 nm, 与图 1(a) 插图中的统计结果一致.

图 1(c) 是 Pt-Ni CNPs 的 HAADF-STEM 图像, 对应的 EDS 元素面扫图展示在图 1(d) (Pt 元素) 和图 1(e) (Ni 元素) 中. 从图中可以明显看出, Pt 元素分布均匀, 而 Ni 的分布相对集中在中心, 这证明了材料具有 Ni 稀缺/Pt 富集的表面, 这种表面元素分布能够使更多的 Pt 和外界电解液接触, 从而在催化过程中提供更多的活性位点, 有利于催化活性的提高.

图 2(a) 显示的是 Pt-Ni CNPs 的 XRD 图谱, 其中, 位于 40°, 46°, 67°, 81° 和 86° 的衍射峰分别对应于 Pt 标准卡片 (JCPDS No. 04-0802) 的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 平面, 属于典型的 fcc 结构. 与纯 Pt 相比, Pt-Ni CNPs 的衍射峰向大角度有微小偏移, 这是由于引入金属 Ni 后, 合金化导致了 Pt 的晶格间距减小^[33,34]. 图 2(b) 所示的 SEM-EDS 结果显示了 Pt-Ni CNPs 的元素组成, 从图中通过计算峰的面积比可以得出 Pt/Ni 原子比为 77.2/22.8, 该结果与 ICP-AES 估计的 Pt:Ni = 76.5:23.5 一致. 为了进一步分析 Pt 和 Ni 的电子结构, 用 XPS 对样品进行了表征, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示. Pt-Ni CNPs 的 XPS 图谱由 C 的 1s 峰在 284.6 eV 校准得到. 在图 2(c) 中, 位于 74.64 和 71.34 eV 的峰分别对应于 Pt

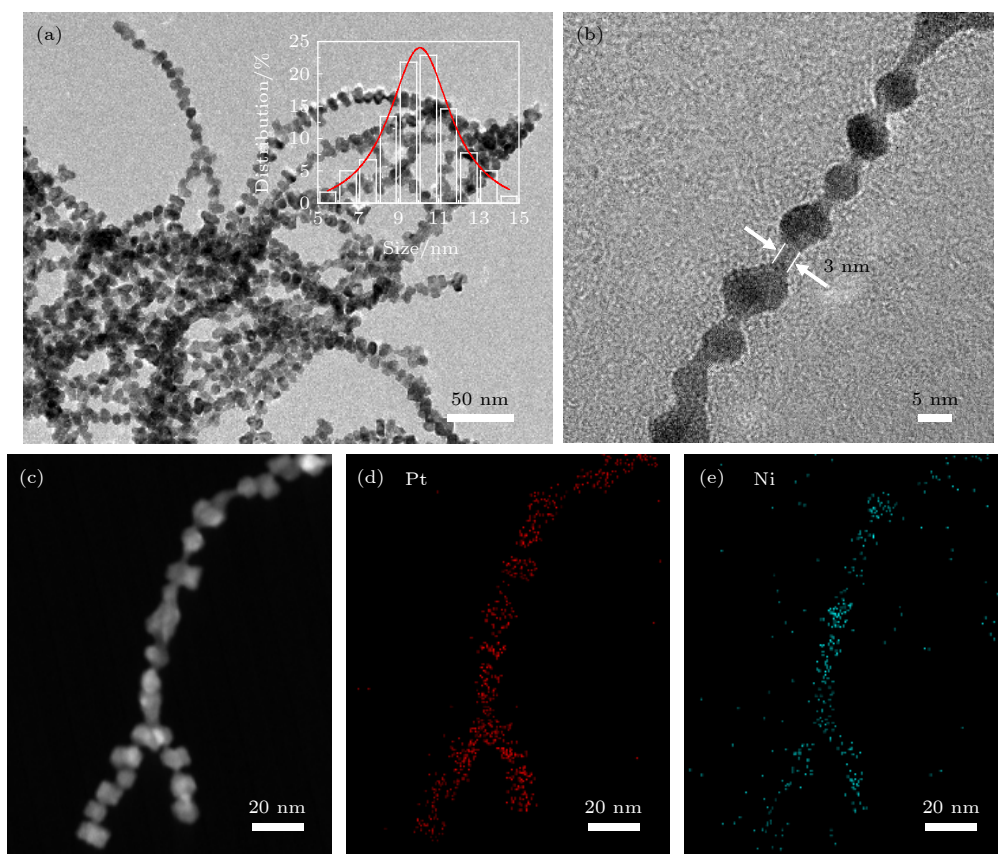


图 1 (a) Pt-Ni CNPs 的 TEM 图像, 插图是纳米颗粒的直径分布统计图; (b) 高放大倍数下单根 Pt-Ni CNPs 的 TEM 图像; (c) Pt-Ni CNPs 的 HAADF-STEM 图像; (d) 和 (e) 分别为 (c) 中 Pt 和 Ni 的 EDS 元素分布

Fig. 1. (a) TEM image of Pt-Ni CNPs. Inset: graph of the diameter distribution of nanoparticles; (b) TEM image of a single Pt-Ni CNPs at a higher magnification; (c) HAADF-STEM images of Pt-Ni CNPs; (d) and (e) are EDS element distribution images of Pt and Ni in Pt-Ni CNPs corresponding to (c), respectively.

$4f_{5/2}$ 和 Pt $4f_{7/2}$. 经过分析处理后发现, 这两个峰均由 Pt⁰ 和 Pt²⁺ 两组峰组成. 金属态 Pt⁰ 的特征峰位于 74.64 和 71.24 eV, 与纯 Pt 的 Pt $4f_{5/2}$ 和 Pt $4f_{7/2}$ 峰 (74.25 和 70.9 eV) 相比 [35,36], 结合能向正向偏移, 这主要是因为与 Ni 合金化后, Pt 向 Ni 提供电子, 导致 Pt 原子上产生了更多的电子缺陷 [37]. 而大量的 Pt 原子失去电子也会减弱 O 与 Pt 的结合能力, 从而暴露出更多的活性位点来提高催化性能 [33]. 而另一组峰 Pt²⁺ $4f_{5/2}$ 和 Pt²⁺ $4f_{7/2}$ 被认为是表面 Pt 原子由于暴露在空气中形成了少量的 Pt-O [9,38]. 类似方法分析 Ni 的 2p 峰, 如图 2(d) 所示, 金属态的 Ni⁰ $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 分别位于 870.24 和 852.74 eV, 氧化态的 Ni²⁺ 是因为样品表面部分 Ni 被氧化失去电子 [39,40]. 同时图中可以看到在 879.64 和 861.84 eV 存在两个振荡峰, 这是由 Ni²⁺ $2p_{1/2}$ 和 Ni²⁺ $2p_{3/2}$ 导致. 此外, Ni⁰ 的特征峰信号较弱, 归因于 XPS 仅检测到样品表面上几纳米的元素信号, 而 Ni 在样品 Pt-Ni CNPs 的表面含

量很少 [33].

3.2 电催化性能测试及分析

图 3(a) 是在 N₂ 饱和的 0.5 M H₂SO₄ 溶液中测得的 Pt-Ni CNPs 和商业 Pt/C 的 CV 曲线. 可以明显看出曲线可划分为四个区域: 其一是电压范围为 0—0.35 V 的氢区 (H_{upd}, 氢的欠电位沉积区间), 上半部分是氢脱附曲线, 这个过程会使得 Pt 表面更好地暴露出来, 下半部分是氢吸附曲线; 其二是电压范围为 0.35—0.55 V 的双电层区; 其三是电压范围为 0.55—0.95 V 的氧脱附曲线; 最后是电压范围为 0.95—1.25 V 的氧吸附区 [41]. 氢的吸附/脱附峰得到的催化剂电化学活性表面积 (electrochemically activity surface area, ECSA) 可以用来评估电极表面的催化活性 [42]. 通过欠电位沉积的氢吸附 [43], 可以计算得到 Pt-Ni CNPs 和商业 Pt/C 的 ECSA 分别为 53.4 和 70.8 m²·g_{Pt}⁻¹. 结果表明, Pt-Ni CNPs 的 ECSA 略低于商业 Pt/C,

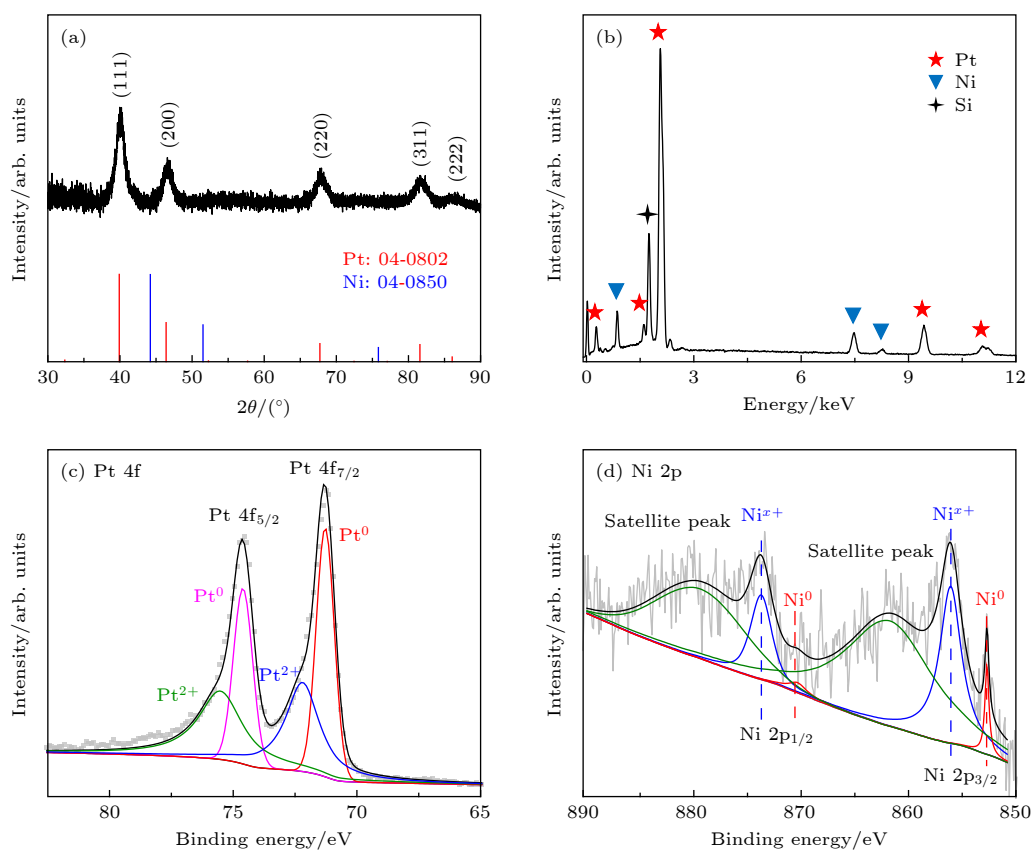


图 2 (a) Pt-Ni CNPs 的 XRD 谱图及 Pt 和 Ni 的标准卡片峰 (分别对应红色和蓝色); (b) Pt-Ni CNPs 的 EDS 能谱图; (c) 和 (d) 为 Pt-Ni CNPs 的 XPS 谱图, 分别对应 Pt 的 4f 峰和 Ni 的 2p 峰

Fig. 2. (a) XRD patterns of Pt-Ni CNPs and standard card peaks of Pt and Ni (corresponding to red and blue respectively); (b) EDS spectrum of Pt-Ni CNPs; (c) and (d) are XPS spectra of Pt-Ni CNPs, corresponding to the 4f peak of Pt and the 2p peak of Ni, respectively.

归因于以下两点因素: i) ECSA 与颗粒大小密切相关, 商业 Pt/C 具有更小的尺寸 (2—5 nm); ii) Pt 的 H_{upd} 行为对其化学环境非常敏感, 尤其是与 Pt 具有强电子相互作用的非贵金属合金化时, 会改变氢与 Pt 之间的吸附强度^[41]. 通常, 由于合金化抑制了样品对 H_{upd} 的吸附/脱附, 因此 H_{upd} 这种测试方法会略低估 Pt 基合金催化剂的 ECSA^[30].

Pt-Ni CNPs 和商业 Pt/C 的 MOR 测试是在 0.5 M H_2SO_4 和 1 M CH_3OH 的混合溶液中进行的, 图 3(b) 是经过 ECSA 归一化后的 CV 曲线图. 其中可以明显观察到两个分离良好的峰: 其一是在正扫描过程中, 在约 0.93 V 处出现了第一氧化峰, 是因为在酸性环境中催化剂能够将 CH_3OH 一部分完全氧化为 CO_2 , 另一部分氧化为 CHO 等中间产物; 其二是负扫描过程中, 在约 0.73 V 处出现的第二氧化峰, 这时催化剂将一次氧化中产生的中间产物完全氧化为 CO_2 ^[31]. 第一氧化峰的高低反映了催化剂的催化能力, 由测试结果可知, Pt-Ni

CNPs 的第一氧化峰的峰值电流密度为 $3.86 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是商业 Pt/C ($0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 7.6 倍. 为了更加明显地比较两种催化剂的催化活性, 通常可以用两种方法对第一氧化峰的数值进行标准化处理, 其一是用电极表面负载催化剂的电化学活性表面积归一化处理, 得到该催化剂的比活性, 比活性反映的是催化剂表面的固有反应活性. 其二是用电极表面负载 Pt 的质量归一化处理, 得到其质量活性, 质量活性反映的是催化剂材料的利用效率^[20,44]. 如图 3(c) 中所示, Pt-Ni CNPs 的比活性 ($3.86 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和质量活性 ($2.06 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 分别是商业 Pt/C ($0.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.36 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的 7.6 倍和 5.7 倍. 图 3(d) 中所示的 LSV 曲线是在 0.5 M H_2SO_4 和 1 M CH_3OH 的混合溶液中以 $5 \text{ mV}/\text{s}$ 的低扫描速率测量得到的. Pt-Ni CNPs 和商业 Pt/C 的起始电位分别为 0.54 和 0.65 V. Pt-Ni CNPs 显著降低的起始电位能够明确表明在 MOR 中 Pt-Ni CNPs 具有增强的动力学行为, 更容易触发反应开

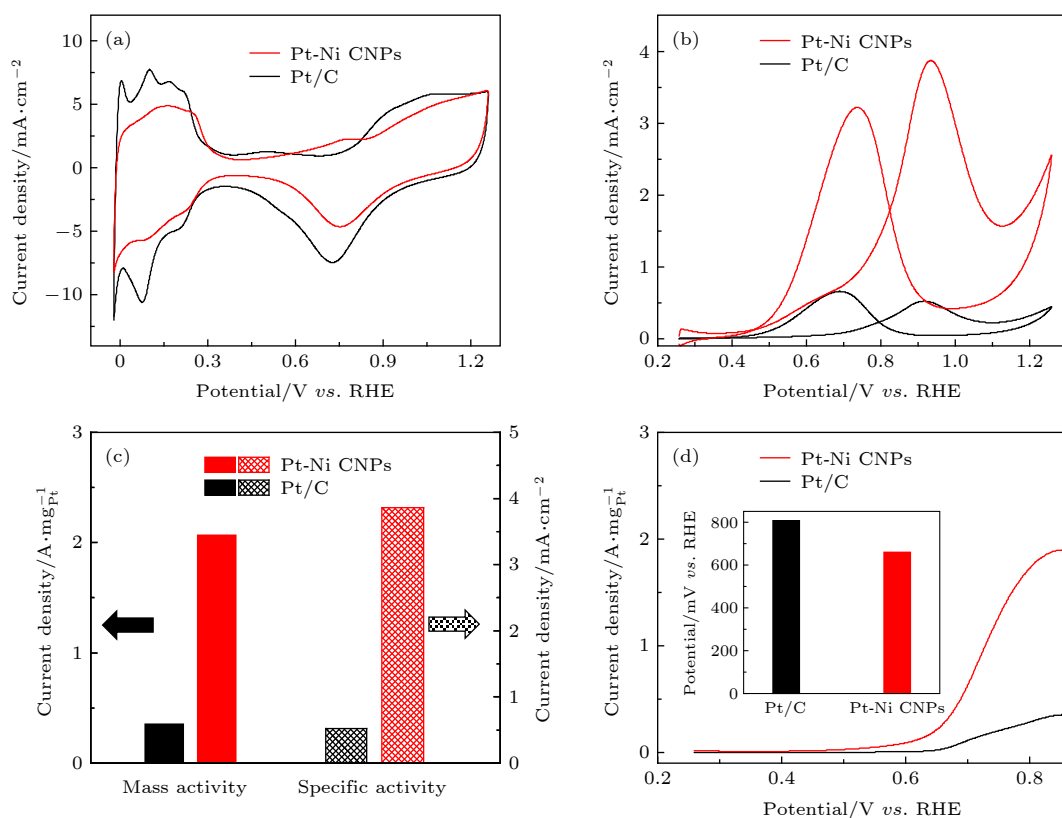


图3 Pt-Ni CNPs (红色) 和商业 Pt/C (黑色) 的 MOR 性能对比 (a), (b) 两种催化剂的 CV 曲线, 分别是 ECSA 和 MOR; (c) 两种样品相对应的质量活性和比活性; (d) 以 5 mV/s 的扫描速率测得的 LSV 曲线, 插图是固定电流密度所需提供的电位值

Fig. 3. MOR performance comparison for Pt-Ni CNPs (red) and commercial Pt/C (black): (a) CV of the above catalysts for ECSAs; (b) CV of the above catalysts for MOR; (c) corresponding mass and specific activities of different catalysts for MOR; (d) LSV curves of the above electrocatalysts with a low scan rate of 5 mV/s. Inset: the potential required for fixed current density.

始和去除未完全氧化所产生的中间产物^[45,46]. 例如, 若想使氧化电流密度达到 $0.3 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, Pt-Ni CNPs 的电势要求仅为 0.66 V, 比商业 Pt/C (0.81 V) 低 150 mV (如图 3(d) 的插图所示). 显著的低触发电压需求意味着 Pt-Ni CNPs 更容易催化 MOR^[47].

众所周知, Pt 基催化剂容易被催化反应过程中形成的中间产物 CO 吸附, 导致催化剂失去活性, 通常被称为催化剂中毒. 为了检测催化剂抗 CO 中毒的能力, 我们在 CO 饱和溶液中进行了 CO 溶出实验, 如图 4(a) 所示. 在 CO 溶解曲线中, 起始电位和峰值电位可以作为评估催化剂抗 CO 中毒能力的重要参数^[48]. 如图 4(a) 所示, Pt-Ni CNPs 的 CO 溶解曲线表现出较低的起始电位 (0.64 V) 和峰值电位 (0.8 V), 而商业 Pt/C 对应的两个数值分别为 0.78 和 0.88 V. 这意味着与商业 Pt/C 相比, 在催化反应过程中 Pt-Ni CNPs 表面仅需提供较低的电势即可将 CO 等有害中间产物完全氧化^[49]. 这是因为 Pt 和 Ni 之间的协同作用能够更好地调控 Pt 的电子结构^[50], 减弱 Pt 对

CO 的吸附能力^[51], 从而增强催化剂的抗 CO 中毒能力.

为评估催化剂的电化学稳定性, 我们在酸性环境中对催化剂进行了连续 1000 圈的 CV 测试, 扫描速率为 50 mV/s, 测试结果用电极面积进行归一化处理. 如图 4(b) 所示, 实线为 Pt-Ni CNPs 在催化 MOR 性能稳定后的 CV 曲线, 虚线是连续循环 1000 圈后的结果. 可以看出在经过长达 1000 圈的 CV 循环后, Pt-Ni CNPs 的电流密度几乎没有损失, 保持了绝大部分的催化活性. 相反的是, 商业 Pt/C 在 MOR 反应循环 1000 圈之后, 其电流密度损失极其严重 (如图 4(c) 所示). 为更直观对比两种催化剂的电化学稳定性, 图 4(d) 中分别给出了它们在连续 1000 圈 CV 循环前后的第一氧化峰值电流密度. 可以清楚地看出, 在经过 1000 次循环之后 Pt-Ni CNPs 保留了初始峰值电流密度的 91.2%, 而商业 Pt/C 仅剩余初始电流密度的 4.4%. 由上述结果分析可知, 与商业 Pt/C 相比, Pt-Ni CNPs 具有显著的电化学稳定性, 这种优势

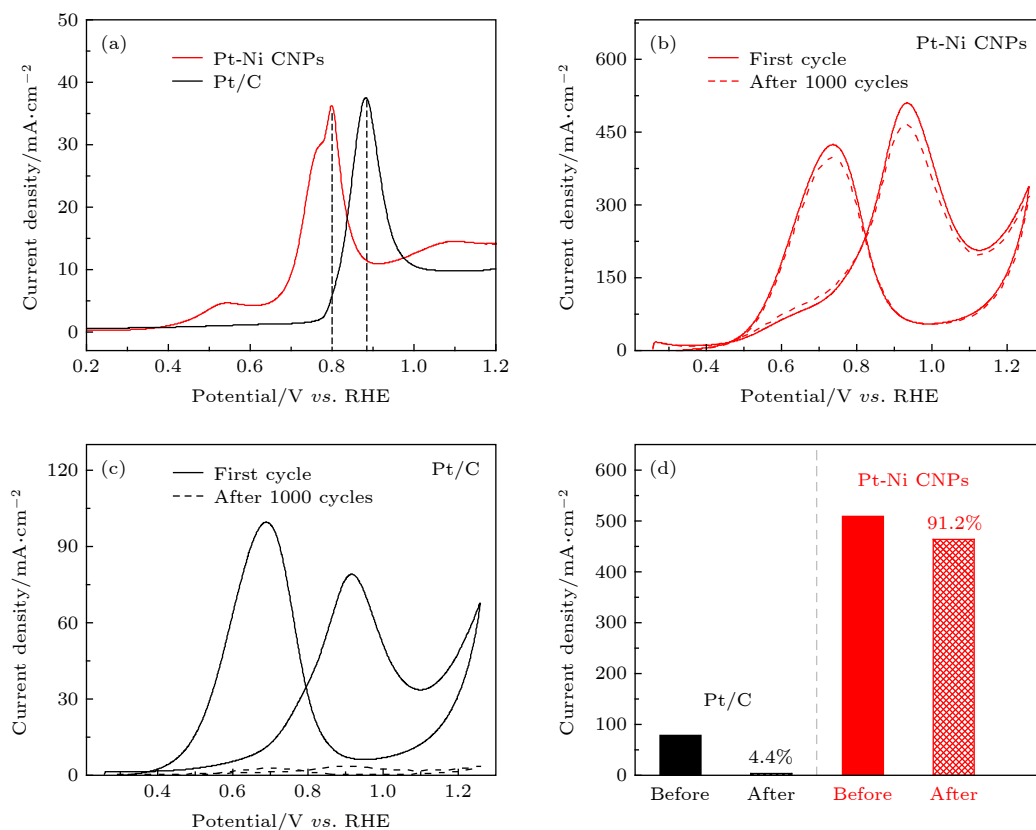


图4 (a) CO溶解曲线; (b)和(c)分别为Pt-Ni CNPs(红色)和商业Pt/C(黑色)在0.5 M H_2SO_4 和1 M CH_3OH 混合溶液中的稳定性测试:实线为第一圈CV循环曲线,虚线为第1000圈CV循环曲线; (d)两种样品1000圈CV循环前后比活性对比

Fig. 4. (a) The electrode area-normalized CO stripping curves; Stability test in 0.5 M H_2SO_4 and 1 M CH_3OH solutions: (b) Pt-Ni CNPs (red) and (c) commercial Pt/C (black) with solid line as the first cycle and dashed line as the 1000th cycle; (d) specific activities of two samples before and after 1000 cycles.

意味着在对MOR催化过程中Pt-Ni CNPs具有更好的抗CO中毒能力,其大部分的活性位点在催化过程中不会因为CO中毒而失活。

基于上述讨论,与商业Pt/C相比,Pt-Ni CNPs增强的电催化活性和稳定性可归因于以下因素:1) Pt-Ni CNPs独特的一维结构,将一维纳米结构和零维小尺寸纳米颗粒的优势结合在了一起: a) Pt-Ni CNPs整体呈现出较长的一维链状结构(长度为几百纳米),不仅有利于减小高指数晶面的表面能^[32],更能减弱催化过程中溶解和奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化对催化剂的影响^[21,22],有助于保持良好的稳定性;同时该链状结构固有的各向异性和高的导电率,将会更加有利于电子的转移和传递^[29,52]; b) 组成Pt-Ni CNPs的零维纳米颗粒具有较小的尺寸,能够增大催化剂的电化学比表面积,向外界提供更多的活性位点,提高催化活性。2) Pt-Ni CNPs具有Ni稀缺/Pt富集的表面:其一,这增大了催化剂中Pt与反应物的接触概率,

有利于增加催化剂的活性位点;其二,富Pt表面可以有效地保护有益的Ni原子在长期的电催化过程中免于溶解,有利于保持催化剂优异的活性和稳定性^[53,54]。

4 结论

总之,通过简便的一步溶剂热法合成了具有独特一维组装结构的Pt-Ni CNPs,包含直径约为3 nm的超细纳米线主干和纳米线串连的直径约为10 nm的纳米颗粒,同时还具有Ni稀缺/Pt富集的表面和合金属性。在对MOR的催化性能分析时,与商业Pt/C相比,制备得到的Pt-Ni CNPs在酸性条件下具有显著增强的电催化活性和稳定性。主要是因为其独特的结构优势:Pt-Ni CNPs将一维纳米线和零维小尺寸纳米颗粒巧妙地组合在一起,使其同时具备一维纳米线高的结构稳定性和零维小尺寸纳米颗粒的高活性的优点。这项工作能够为具有优异活性和稳定性的电催化剂提供新

方法和新思路.

参考文献

- [1] Guo S J, Zhang S, Sun S H 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 8526
- [2] Yan Z X, Xie J M, Shen P K 2015 *J. Power Sources* **286** 239
- [3] Chen X, Lin Z Z, Yin C, Tang H, Hu Y C, Ning X J 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 076801 (in Chinese) [陈熙, 林正喆, 殷聪, 汤浩, 胡蕴成, 宁西京 2012 物理学报 **61** 076801]
- [4] Cui Z M, Chen H, Zhao M T, Marshall D, Yu Y C, Abruna H, DiSalvo F J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 10206
- [5] Vandichel M, Moscu A, Grönbeck H 2017 *ACS Catal.* **7** 7431
- [6] Guo S J, Wen D, Zhai Y M, Dong S J, Wang E 2010 *ACS Nano* **4** 3959
- [7] Yan Y C, Shan H, Li G, Xiao F, Jiang Y Y, Yan Y Y, Jin C H, Zhang H, Wu J B, Yang D R 2016 *Nano Lett.* **16** 7999
- [8] Tian H C, Liu L, Wen Y H 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 4080 (in Chinese) [田惠忱, 刘丽, 文玉华 2009 物理学报 **58** 4080]
- [9] Chen C, Kang Y J, Huo Z Y, Zhu Z W, Huang W Y, Xin H L L, Snyder J D, Li D G, Herron J A, Mavrikakis M 2014 *Science* **343** 1339
- [10] Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S, Johansson T P, Hansen H A, Jaramillo T F, Rossmeisl J, Chorkendorff I, Nørskov J K 2009 *Nat. Chem.* **1** 552
- [11] Bu L Z, Zhang N, Guo S J, Zhang X, Li J, Yao J L, Wu T, Lu G, Ma J Y, Su D 2016 *Science* **354** 1410
- [12] Strasser P, Koh S, Anniyev T, Greeley J, More K, Yu C F, Liu Z C, Kaya S, Nordlund D, Ogasawara H, Toney M F, Nilsson A 2010 *Nat. Chem.* **2** 454
- [13] Wang Z G, Huang R, Wen Y H 2013 *Acta. Phys. Sin.* **62** 126101 (in Chinese) [汪志刚, 黄晓, 文玉华 2013 物理学报 **62** 126101]
- [14] Wang D S, Zhao P, Li Y D 2011 *Sci. Rep.-UK* **1** 37
- [15] Gu J, Zhang Y W, Tao F F 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 8050
- [16] Sun S G, Wen Y H, Zhang Y, Zhu Z Z 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 2585 (in Chinese) [孙世刚, 文玉华, 张杨, 朱梓忠 2009 物理学报 **58** 2585]
- [17] Zhou X W, Zhang R H, Zhou Z Y, Sun S G 2011 *J. Power Sources* **196** 5844
- [18] Shan A X, Chen Z C, Li B Q, Chen C P, Wang R M 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 1031
- [19] Zhang L W, Gao A, Liu Y, Wang Y, Ma J T 2014 *Electrochim. Acta* **132** 416
- [20] Chung D Y, Yoo J M, Sung Y E 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704123
- [21] Kong D S, Cha J J, Wang H T, Lee H R, Cui Y 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3553
- [22] Xia B Y, Wu H B, Li N, Yan Y, Lou X W, Wang X 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 3797
- [23] Yoo S H, Park S 2007 *Adv. Mater.* **19** 1612
- [24] Liu F, Lee J Y, Zhou W J 2006 *Small* **2** 121
- [25] Kim J M, Joh H I, Jo S M, Ahn D J, Ha H Y, Hong S A, Kim S K 2010 *Electrochim. Acta* **55** 4827
- [26] Liang H W, Cao X, Zhou F, Cui C H, Zhang W J, Yu S H 2011 *Adv. Mater.* **23** 1467
- [27] Ding L X, Li G R, Wang Z L, Liu Z Q, Liu H, Tong Y X 2012 *Chem. Eur. J.* **18** 8386
- [28] Guo S J, Zhang S, Sun X L, Sun S H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15354
- [29] Tian X L, Zhao X, Su Y Q, Wang L J, Wang H M, Dang D, Chi B, Liu H F, Hensen E J, Lou X W, Xia B Y 2019 *Science* **366** 850
- [30] Luo M C, Sun Y J, Zhang X, Qin Y N, Li M Q, Li Y J, Li C J, Yang Y, Wang L, Gao P, Lu G, Guo S J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705515
- [31] Gao F, Zhang Y P, Song P P, Wang J, Yan B, Sun Q W, Li L, Zhu X, Du Y K 2019 *Nanoscale* **11** 4831
- [32] Bu L Z, Ding J B, Guo S J, Zhang X, Su D, Zhu X, Yao J L, Guo J, Lu G, Huang X Q 2015 *Adv. Mater.* **27** 7204
- [33] Zhao Y P, Tao L, Dang W, Wang L L, Xia M R, Wang B, Liu M M, Gao F M, Zhang J J, Zhao Y F 2019 *Small* **15** 1900288
- [34] Qiu X Y, Li T C, Deng S H, Cen K, Xu L D, Tang Y W 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 1246
- [35] Tseng Y C, Chen H S, Liu C W, Yeh T H, Wang K W 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 4270
- [36] Wagner C D 1979 *Perkin-Elmer Corporation* 80
- [37] Wang J, Yang B B, Gao F, Song P P, Li L, Zhang Y P, Lu C, Goh M C, Du Y K 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 11
- [38] Zhao X, Zhang J, Wang L J, Li H X, Liu Z L, Chen W 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 26333
- [39] Liu H M, Liu X Y, Li Y M, Jia Y J, Tang Y W, Chen Y 2016 *Nano Res.* **9** 3494
- [40] Xie L S, Liu Q, Shi X F, Asiri A M, Luo Y L, Sun X P 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 1365
- [41] Van der Vliet D F, Wang C, Li D G, Paulikas A P, Greeley J, Rankin R B, Strmcnik D, Tripkovic D, Markovic N M, Stamenkovic V R 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 3139
- [42] Xia T Y, Liu J L, Wang S G, Wang C, Sun Y, Gu L, Wang R M 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 10841
- [43] Li K, Li X X, Huang H W, Luo L H, Li X, Yan X P, Ma C, Si R, Yang J L, Zeng J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 16159
- [44] Debe M K 2012 *Nature* **486** 43
- [45] Wang D Y, Chou H L, Lin Y C, Lai F J, Chen C H, Lee J F, Hwang B J, Chen C C 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10011
- [46] Liu H Q, Adzic R R, Wong S S 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 26145
- [47] Lai S Q, Fu C L, Chen Y X, Yu X, Lai X D, Ye C, Hu J Q 2015 *J. Power Sources* **274** 604
- [48] Zhang X R, Fan H S, Zheng J L, Duan S B, Huang Y X, Cui Y M, Wang R M 2018 *Catal. Sci. Technol.* **8** 4757
- [49] Du C Y, Chen M, Wang W G, Yin G P 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 105
- [50] Xia T Y, Liu J L, Wang S G, Wang C, Sun Y, Wang R M 2016 *Sci. China Mater.* **60** 57
- [51] Lim K H, Chen Z X, Neyman K M, Rösch N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 14890
- [52] Li M F, Zhao Z P, Cheng T, Fortunelli A, Chen C Y, Yu R, Zhang Q H, Gu L, Merinov B V, Lin Z Y 2016 *Science* **354** 1414
- [53] Zhang S, Zhang X, Jiang G M, Zhu H Y, Guo S Y, Su D, Lu G, Sun S H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7734
- [54] Wang D L, Xin H L, Hovden R, Wang H, Yu Y C, Muller D A, DiSalvo F J, Abruña H D 2013 *Nat. Mater.* **12** 81

Synthesization, characterization, and highly efficient electrocatalysis of chain-like Pt-Ni nanoparticles*

Xu Ke-Xin¹⁾ Xia Tian-Yu^{1)†} Zhou Liang¹⁾ Li Shun-Fang¹⁾ Cai Bin¹⁾
Wang Rong-Ming²⁾ Guo Hai-Zhong^{1)3)‡}

1) (*School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

2) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Light Manipulations and Applications, Shandong Normal University, Jinan 250358, China*)

(Received 6 March 2020; revised manuscript received 9 March 2020)

Abstract

Fuel cells are one of the promising energy-conversion devices due to their high efficiency and zero emission. Despite tremendous research works in past decades, there remains a tough challenge in realizing the commercial applications of fuel cell technologies. Therefore, the development of highly efficient and stable fuel cell electrocatalyst is the top priority for practical fuel cells. As we all know, the small-size nanoparticles always have high specific surface area, which can provide more active sites to enhance the catalytic activity, while the one-dimensional nanowires usually own high structural stability. It may provide a possibility for the design of a novel bimetal Pt-based alloy nanostructure by combining the structural superiority of both, which can maintain the high stability and maximize the catalytic activity at the same time. Driven by these purposes, a novel nanostructure constructed by Pt-Ni alloy nanoparticles with a one-dimensional chain structure was designed to balance the contradiction between the activity and stability due to the size effects (the smaller the size, the higher the activity, and the worse the stability of the nanocatalyst; and vice versa). Here, a simple one-step solvothermal method has been adopted to produce the novel nanostructures constructed by the chain-like Pt-Ni nanoparticles (Pt-Ni CNPs) with Pt-rich crystal faces and alloy nature. The structure, component and catalysis were investigated by the combination of X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoemission spectra, and electrochemical measurements. The results show that the as-synthesized Pt-Ni CNP is constructed from a nanowire (with a diameter of about 3 nm and a length of several hundred nanometers) and the nanoparticles (with an average diameter of about 10 nm). This nanostructure is cleverly integrated the structural advantages of one-dimensional nanowires and zero-dimensional nanoparticles, which can significantly enhance the catalytic activity and stability for the methanol oxidation reaction (MOR) in acidic environment. Specially, the mass activity and specific activity of as-prepared Pt-Ni CNPs are 5.7 and 7.6 times higher than those of the commercial Pt/C, respectively. After 1000 cycles of cyclic voltammetry (CV) measurement, Pt-Ni

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51801188, 11574365) and the Program for the Innovation Team of Science and Technology in Universities of Henan Province, China (Grant No. 20IRTSTHN014).

† Corresponding author. E-mail: tyxia@zzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hguo@zzu.edu.cn

CNPs still retain 91.2% of the specific activity, while the commercial Pt/C undergoes a drastic loss of MOR activities, retaining only 4.4% of the initial activity. It is particularly noteworthy that this nanostructure of Pt-Ni CNP solves the problem of agglomeration of nanoparticle catalysts in the reaction, and provides a new approach to obtain Pt-based nanocatalysts with high catalytic activity and stability at the same time. Our finding will provide insight into more rational designs of Pt-based bimetallic nanocatalysts with one-dimensional architectures, which is expected to promote the further development and large-scale industrial application of the direct methanol fuel.

Keywords: chain-like PtNi nanoparticles, one-dimensional assembly nanostructure, direct methanol fuel

PACS: 61.46.-w, 61.46.Km, 82.47.Gh

DOI: [10.7498/aps.69.20200343](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200343)