

碳载 PtNi 合金催化剂的制备、表征及氧还原催化性能研究

李鸿鹏, 蒋云波, 何建云

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 以乙酰丙酮铂 ($\text{Pt}(\text{acac})_2$)、乙酰丙酮镍 ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) 为前驱体, 三正辛基氧膦 (TOPO) 为表面修饰剂, 油胺 (OAm) 为还原剂, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为助剂, 超导碳科琴黑 ECP 为载体, 采用液相合成法制备了碳载 PtNi 合金纳米催化剂 ($\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$)。通过 TEM 对其形貌进行表征, ICP-AES 进行定性和定量分析, XRD 对其结构进行表征, 并进行电化学阴极氧还原催化性能研究。研究表明: 所制备的 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 纳米催化剂粒径分布在 3~11 nm 之间, 平均粒径为 6.25 nm; 在酸性条件下, 当电位在 0.9 V (vs. RHE) 时, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 纳米催化剂的质量比活性为 $796.08 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$, 为商业 Pt/C(JM) 催化剂的约 4.0 倍, 面积比活性为 3.60 mA cm^{-2} , 为商业 Pt/C(JM) 催化剂的约 11.3 倍。同时在经过 5000 和 10 000 次的加速耐久性实验后, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 纳米催化剂催化活性依旧高于商用 Pt/C(JM) 催化剂, 表现出优异的氧还原催化性能。

关键词: 液相合成法; PtNi 合金; 催化剂; 氧还原反应

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1345-07

燃料电池 (fuel cell, FC) 因具有能量转换效率高、环境污染低、安全可靠、操作简单等优点^[1], 在解决如今日益突出的能源短缺和环境污染的双重问题中扮演着重要和关键的角色。质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 为众多燃料电池之一, 兼备燃料电池的一系列优点, 同时还具有工作温度低、能量密度大、启动和功率匹配迅速、无电解质泄露、易于大规模生产等特点, 有望成为未来航天、军事、电动汽车、便携式电源和区域性电站等领域的首选电源^[2]。但也同样面临着与燃料电池一样的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 动力学过程迟缓^[3]而不得不依赖于以 Pt 为主的贵金属催化剂的问题。由于 Pt 系金属稀缺昂贵, 且负载在碳上作为催化剂使用时, 在碳载体上容易发生迁移团聚^[4]、溶解再沉积^[5]、中毒、脱落^[6]等问题, 使催化剂活性和稳定性均下降, 严重阻碍了 PEMFC 商业化应用。

近年来, 人们从电催化剂的结构组成、形貌尺寸控制以及载体材料优化等方面做了大量的研究工作, 到目前为止, 已经就如何降低 Pt 负载量; 提高

Pt 利用率、活性以及稳定性达成了一致, 一般策略是通过增加活性位点的数量和提高每个位点的内在活性。其中提高每个位点的内在活性主要有 2 种方法: 一种是晶面调控, 合成具有某种特殊优先取向或者充分暴露对 ORR 最具活性晶面的 Pt 纳米催化剂; 另外一种则是制备 Pt 基二元或多元金属体系的催化剂, 研究发现引入 Pd、Au、Ag、Cu、Fe、Ni、Co、W 等金属与 Pt 合金化构成二元或多元合金电催化剂均能不同程度提高 ORR 活性^[7]。其中比较受欢迎的方式是将 Ni、Co、Fe 和 Ti 为主的 3d 结构过渡金属引入 Pt 中进行合金化, Stamenkovic 等^[8]还发现 3d 结构过渡金属的种类很大程度上影响其与 Pt 形成合金颗粒的 ORR 催化性能, 并将这些合金中 Pt 的电子结构与其对应的 ORR 催化活性关系进行了总结, 其关系表现出“火山型 (如图 1)”的行为。这些金属通常以形成表面富含 Pt 的纳米颗粒进行使用^[9], 而富铂和电化学稳定的表面通常是通过特定的蚀刻工艺或在操作过程中过渡金属原子的溶解形成的。虽然其中一些如 Pt-Co 的催化剂已经在商业上得到应用, 但不同 Pt-Co 合金纳米颗粒结构的研究仍在进行^[10]。

收稿日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51864022); 昆明市高层次人才引进新技术进步项目 (13020163); 云南贵金属集团 R&D 应用研究 (2020040603)

作者简介: 李鸿鹏, 男, 1996 年生, 硕士生, 昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106, E-mail: 2996095978@qq.com

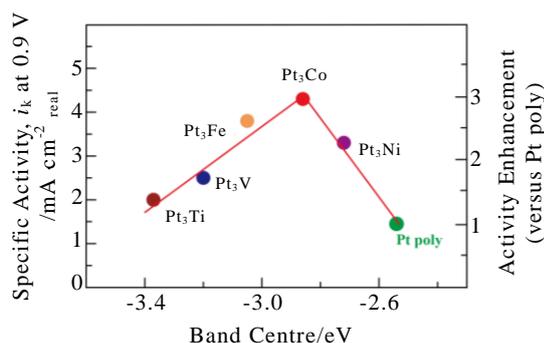


图 1 Pt_3M 合金的催化性能与电子结构的关系

Fig.1 Relationships between the catalytic properties and electronic structure of Pt_3M alloys

目前的研究主要集中在 Pt-Ni 合金的开发上, Pt-Ni 双金属合金纳米颗粒已被证实作为优秀的 ORR 电催化剂具有强大的优势, 这是因为 Pt-Pt 原子间距被压缩、OH 物种在 Ni 位点上的有利化学吸附以及 Pt d 带的下移。此外, 在尺寸、成分、形状和晶相方面, 对 Pt-Ni 纳米晶体进行微调是至关重要的, 因为它们在决定电催化行为方面起着关键作用。同时, 结构缺陷的数量和性质, 如晶界和空位, 也被认为可以增加铂基双金属的催化活性。因此, 各种 Pt-Ni 纳米结构, 包括纳米多面体^[11]、凹形纳米颗粒、多孔或空心纳米颗粒、纳米框架、树枝晶、核壳纳米颗粒、纳米棒、纳米花和纳米线等, 已经被开发用来提高 ORR 的催化活性^[12]。

基于此, 本研究寻求一种合成相对简单、操作较方便、成本相对低廉、可控性良好且能大批量制备的制备工艺, 同时实现所制备电催化剂的催化性能的提高。采用液相化学合成法, 合成出 Pt-Ni 合金纳米颗粒并进行载碳, 期间通过控制其组成、结构、形貌, 制备出一种新型的碳载 Pt-Ni 合金纳米电催化剂 ($Pt_{2.7}Ni/C$), 研究其在燃料电池 ORR 电催化中的性能与应用。以此提供一种低贵金属载量、高活性的碳载 Pt-Ni 合金纳米电催化剂的制备工艺, 开发具有自主知识产权的低贵金属含量、高活性, 同时具备良好稳定性和耐久性的 ORR 电催化剂。

1 实 验

1.1 主要材料试剂

超导碳科琴黑 ECP (日本狮王株式会社), 乙酰丙酮铂 ($Pt(acac)_2$), 贵研铂业股份有限公司), 乙酰丙酮镍 ($Ni(acac)_2$)、油胺 (OAm) 和叔丁胺来自上

海阿拉丁生化科技股份有限公司, 三正辛基氧膦 (TOPO, 上海麦克林生化科技有限公司), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 西陇科学股份有限公司), 无水乙醇 (云南景锐科技有限公司), 环己烷 (天津市富宇精细化工有限公司), 氯仿 (成都市科隆化学品有限公司), 甲醇和异丙醇来自广东光华科技股份有限公司, 高氯酸 (70%, 霍尼韦尔贸易 (上海) 有限公司), Nafion (5.0%, 美国 DuPont 公司), 商业 Pt/C 催化剂 (Johnson Matthey, JM, 20%Pt, 质量分数, 下同, 苏州翼隆晟能源科技有限公司), 去离子水。以上所用溶剂均为分析纯, 无需再做进一步处理。

1.2 铂镍纳米颗粒的制备

取 110 mg $Pt(acac)_2$ 、36 mg $Ni(acac)_2$ 、300 mg TOPO、25 mL DMF 和 27 mL OAm 置于 100 mL 单颈圆底烧瓶中, 在 40 °C 水浴中搅拌 1 h, 直至固体物完全溶解, 形成淡绿色清澈透明混合溶液。将混合溶液转移到 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 在 180 °C 下恒温保持 3 h。待自然冷却后用环己烷和无水乙醇体积比为 1:3 的混合溶液在 8000 r/min 转速下离心清洗多次, 得到 PtNi 纳米颗粒, 并用无水乙醇进行保存, 留作备用。

1.3 碳载铂镍纳米电催化剂的制备

将合成的 PtNi 纳米颗粒离心清洗, 并分散在氯仿中搅拌。称取 210 mg 超导碳科琴黑 ECP, 置于 15 mL 氯仿中超声 30 min 后进行搅拌, 并向其中滴加 PtNi 纳米颗粒的氯仿溶液, 持续搅拌 24 h, 离心收集样品并分散到叔丁胺中, 再密封状态搅拌 72 h。之后使用甲醇与去离子水的混合溶液在 10000 r/min 转速下离心清洗, 并 40 °C 烘箱中干燥, 最终收集得到 PtNi/C 催化剂样品, 其中 Pt 的理论质量分数为 20%。

1.4 样品表征

采用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM, 日本电子株式会社的 JEM-2100) 对催化剂进行形貌表征、电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES, 美国 PE 公司的 OPIMA 5300DV 和 OPIMA 8300) 表征催化剂存在元素及其成分含量、X 射线衍射 (X ray diffraction, XRD, 日本理学 (Rigaku) 的 SmartLab 9Kw) 表征催化剂结构。采用电化学工作站 (CHI760, 上海辰华仪器有限公司) 对催化剂进行循环伏安曲线 (cyclic voltammetry, CV) 和线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试, 以表征催化剂的氧还原反应催化性能。

1.5 电化学催化性能测试

取 3 mg 催化剂样品粉末, 分散在 600 μL 异丙醇中, 摇匀后滴入 2.4 mL 去离子水和 16 μL Nafion (5.0%) 溶液, 冰水浴超声 30 min, 得到分散均匀的悬浮液即墨水。移取 5 μL 催化剂墨水, 均匀涂覆于抛光洁净的旋转圆盘电极 (Rotating Disk Electrode, RDE, $d=5$ mm, $S=0.196$ 35 cm^2) 上, 在 700 r/min 转速和红外灯光照射下干燥, 之后重复上述操作 3 次, 使催化剂墨水在电极表面均匀成膜, 制成工作电极, 电极表面的贵金属理论负载量为 20.37 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。此研究中以 Pt 质量分数为 20% 的商业 Pt/C (JM) 催化剂作为 ORR 催化性能参考: 3.0 mg 催化剂, 去离子水、异丙醇和 Nafion (5.0%) 按体积比 (0.5:2.5:0.01) 配制成 3 mL 的墨水, 冰水浴超声 10 min, 同上述步骤制成工作电极。

所有催化剂的电化学实验均在室温下进行并采用三电极体系测试。以铂丝网作为对电极, 可逆氢电极 (reversible hydrogen electrode, RHE) 作为参比电极, 负载催化剂样品的旋转圆盘电极 (RDE) 作为工作电极, 电解液为 0.1 mol/L 的 HClO_4 溶液。测试时, 先制备氢电极, 并分别对电解池进行 30 min 的持续通 N_2 和 O_2 , 循环伏安测试在氮气饱和的电解液中进行, 扫描电位为 0.05~1.05 V, 对催化剂进行活化后获得稳定的可以计算电化学活性面积 (electrochemical active surface area, ECSA) 的 CV 曲线。线性扫描伏安测试先在氮气饱和的电解池中进行, 扫描速率为 0.01 V/s, 转速为 1600 r/min, 之后在氧气饱和的电解池中继续重复此前步骤, 得到 ORR 极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂的成分结构表征

图 2 为液相合成法制备的碳载 PtNi 纳米催化剂与商业 Pt/C (JM) 催化剂的 XRD 图谱。从 XRD 图谱可知, 碳载 PtNi 纳米催化剂的结构衍射峰可以与典型面心立方 (fcc) 晶体结构的单质 Pt 的 (111)、(200)、(220)、(311) 特征峰一一对应起来, 表明 PtNi 纳米颗粒为面心立方结构, 且包含了主 Pt 相。同时需要指出的是, 与纯 Pt (JCPDS card No: 04-0802) 相比, PtNi 纳米颗粒结构的所有峰均向高角度发生了偏移, 并介于 Pt 和 Ni 相同晶面对应的衍射峰之间, 由布拉格方程可知对应的晶面间距低于纯 Pt 的晶面间距, 说明 Pt 基体中引入了原子半径相对较小的 Ni, 形成了伴随晶格收缩的固溶体合金相。PtNi 纳米颗粒的晶格常数介于纯 Pt 和纯

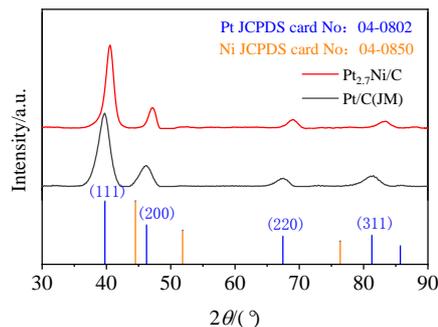


图 2 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 和 $\text{Pt}/\text{C}(\text{JM})$ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ and $\text{Pt}/\text{C}(\text{JM})$

Ni 的晶格常数之间, 符合 Vegard 定律^[13](即在 Pt 基体中, 随着 Ni 含量的增加, 晶格常数呈线性降低)。另外, XRD 谱图中没有出现单一的 Pt 或 Ni 的衍射峰和其他杂峰, 说明 Pt、Ni 之间仅形成了单一的 PtNi 固溶体合金相。通过电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测试得到碳载 PtNi 合金纳米颗粒催化剂中 Pt 和 Ni 的质量分数分别为 17.82% 和 1.98%, 说明催化剂中 Pt 和 Ni 的原子比为 2.708:1, 这与 Pt 的理论含量 (20%) 以及 Pt、Ni 前驱体的投料比 (2:1) 存在差异, 主要是因为表面活性剂等客观因素影响了 Pt、Ni 的还原。以下讨论中催化剂使用 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 表示, 省去 Pt 负载量的标注。

2.2 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂的形貌表征

利用透射电子显微镜对 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒载碳前后的形貌和结构进行了研究。图 3a 为 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒载碳前的微观形貌, 从图中可以看出, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒无固定形态, 且大小较为均一, 其中的插图为对图 3a 中随意选区内的纳米颗粒进行粒径统计所得的粒径分布图, 其粒径分布在 3~11 nm 之间, 平均粒径为 6.25 nm。图 3b 和 3c 为部分 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒的晶粒 TEM 像, 具体测量得到实际 (111) 和 (200) 晶面对应的晶面间距分别为 0.221 和 0.191 nm, 小于纯 Pt (JCPDS card No: 04-0802) 所对应的 0.2265 nm((111)晶面)和 0.196 nm((200)晶面), 也说明了原子半径较小的 Ni 原子进入到了 Pt 基体中, 引发晶格收缩, 形成了以 Pt 为主的 PtNi 固溶体合金相, 导致晶面间距减小, 与 XRD 结果显示一致。图 3d 为 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒负载碳之后即 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 的微观形貌, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒在负载在碳载体上前后形貌并没有太大变化, 同时发现合金颗粒存在部分团聚现象, 这主要与 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金的还原有关。

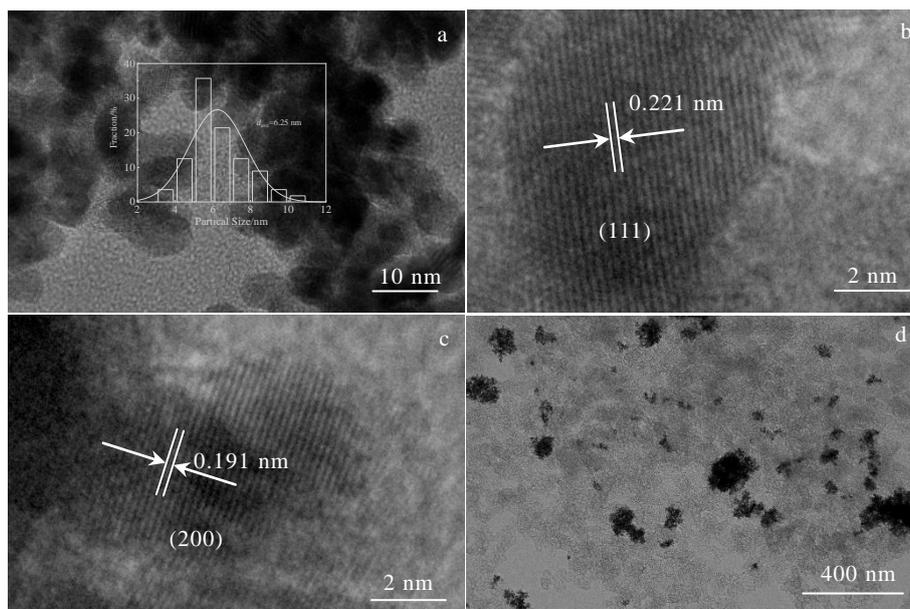


图 3 Pt_{2.7}Ni 合金纳米颗粒和 Pt_{2.7}Ni/C 的 TEM 像

Fig.3 TEM images of Pt_{2.7}Ni alloy nanoparticles (a-c) and Pt_{2.7}Ni/C (d) (the inset in Fig.3a is the particle size distribution of Pt_{2.7}Ni/C corresponding to Fig.3a)

2.3 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂氧还原催化性能

本工作研究了 Pt_{2.7}Ni/C 在酸性介质条件下的阴极氧还原催化性能，并在相同实验条件下，将其与商业 Pt/C (JM, 20% Pt) 进行了比较。图 4a 为 Pt_{2.7}Ni/C 和商业 Pt/C (JM) 循环伏安曲线，根据氢的脱吸附峰面积确定 Pt_{2.7}Ni/C 电化学活性表面积 (ECSA, m²/g_{Pt})，ECSA 即指参与电化学反应的有效面积，是表征电催化剂催化性能的重要指标之一^[14-15]，常用来评估电催化剂的有效活性位点的数量。如采用 Pt 基电催化剂时，ECSA 的计算公式^[16]为：

$$ECSA = \frac{Q(C)}{Q(AC) \cdot m_{Pt}} \quad (1)$$

式中，Q(C)为 CV 曲线中氢的吸脱附区的吸附电荷量，单位为 mC，具体计算方法为 CV 曲线上 0.05 V 至 0.4 V (vs. RHE) 之间扣除双电层电流之后，电流与扫描时间的积分；Q(AC)为酸性中 Pt 单层吸附氢的理论参考值，具体数值为 0.21 mC cm⁻²；m_{Pt} 为 RDE 上具体的 Pt 载量。根据式 (1) 计算得到 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂的 ECSA 为 22.14 m² g⁻¹，低于商业 Pt/C (JM) 的 63.05 m² g⁻¹，这主要因为 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂的粒径要比商业 Pt/C (JM) 催化剂粒径大，在碳载体上同样面积条件下所能占据的活性位点数变少；另外 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂的碳载体表面不完全是 Pt，原本由 Pt 占据的部分活性位点可能被 Ni 所占

据，导致氢吸脱附峰积分值变小。

图 4b 为两者的 ORR 极化曲线，从曲线中可以看出，Pt_{2.7}Ni/C 催化剂的极限电流密度 j_d 以及在 0.9 V 处的表观电流密度 j 都要比商业 Pt/C (JM) 要高。动力学电流密度 j_k 则利用 Koutecky Levich (K-L) 方程^[17-19]计算得到，K-L 方程为：

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_k} \quad (2)$$

由式 (2) 计算催化剂对 ORR 的动力学电流密度 j_k 后，便可计算得到电催化剂的具体质量比活性 (mass activity, M_a) 和面积比活性 (specific activity, S_a)，M_a 和 S_a 是衡量催化剂催化活性的主要参数，具体计算公式^[20]为：

$$M_a = \frac{j_k}{m_{Pt}} \quad (3)$$

$$S_a = \frac{j_k}{m_{Pt} \cdot ECSA} \quad (4)$$

由式 (3) 和式 (4) 计算得到 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂的质量比活性为 796.08 mA mg⁻¹_{Pt}，是商业 Pt/C (JM) 的约 4.0 倍 (M_a=200.76 mA mg⁻¹_{Pt})；面积比活性为 3.60 mA cm⁻²，是商业 Pt/C (JM) 的约 11.3 倍 (S_a=0.32 mA cm⁻²)，表明实验所制备的 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂比商业 Pt/C (JM) 催化剂对阴极氧还原催化中具有更高的效率，进一步证实了 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂具有较高的 ORR 活性。

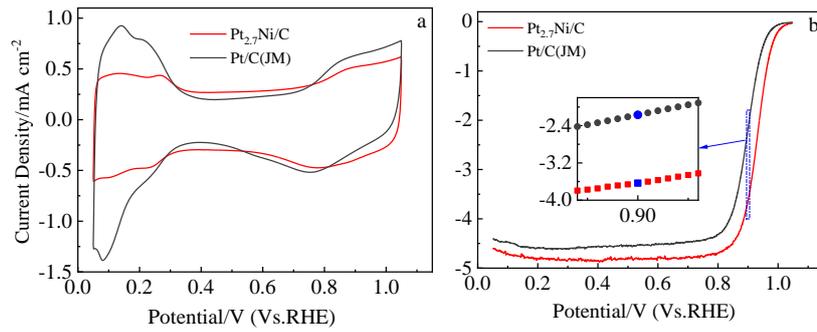


图 4 Pt_{2.7}Ni/C 和 Pt/C (JM) 的循环伏安曲线和 ORR 极化曲线

Fig.4 CV curves (a) and ORR polarization curves (b) of the Pt_{2.7}Ni/C and Pt/C

为进一步研究 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂 ORR 催化的稳定性和耐久性, 在饱和 O₂ 的 HClO₄ 溶液中, 0.6~1.0 V 的电位扫描区间, 0.1 V/s 的扫描速率, 通过连续线性电位循环扫描, 对 Pt_{2.7}Ni/C 催化剂做加速耐久

性测试 (accelerated durability test, ADT), 并在之后测其性能衰减。测试结果如图 5 所示, 经过 5000 次循环后, 两催化剂的氢吸脱附峰均有所下降 (图 5a 和图 5b), 对应为 ECSA 的降低, 而极限电流密

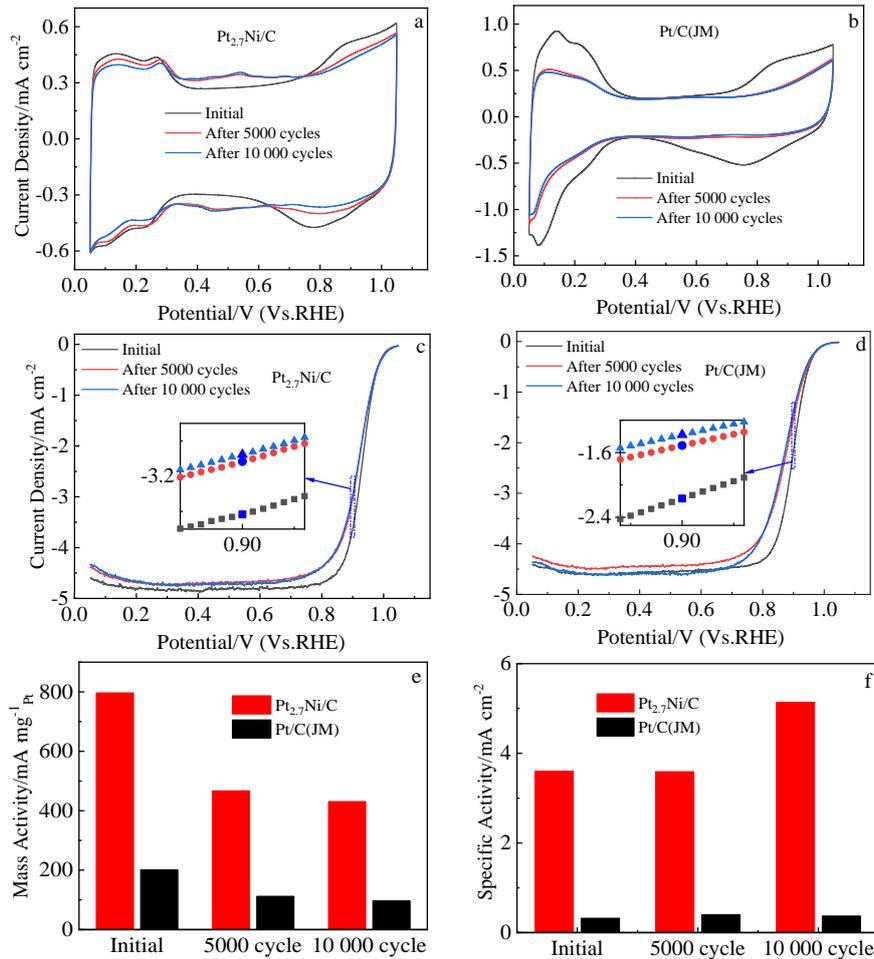


图 5 经加速耐久性测试后 Pt_{2.7}Ni/C 和 Pt/C (JM) 催化剂的 ORR 性能曲线

Fig.5 ORR performance curves of the Pt_{2.7}Ni/C and Pt/C(JM) catalysts after accelerated durability test (ADT): CV curves of the Pt_{2.7}Ni/C (a) and Pt/C(JM) (b); ORR polarization curves of the Pt_{2.7}Ni/C (c) and Pt/C(JM) (d); mass activity (e) and specific activity (f) bar graphs of Pt_{2.7}Ni/C and Pt/C(JM)

度以及在 0.9 V 处的表观电流密度均有所下降(图 5c 和 5d), 其中, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂的质量比活性和面积比活性分别降至 $466.58 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ 和 3.59 mA cm^{-2} (图 5e 和图 5f)。经过 10 000 次循环后, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂的极限电流密度以及在 0.9 V 处的表观电流密度下降不明显, 同时对应的质量比活性降至 $430.52 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$, 相对于 5000 次循环后性能仅衰减 7.7%, 但面积比活性有所提高, 为 5.13 mA cm^{-2} , 这是 ECSA 同时也相对降低所导致的。这说明在 5000 次循环之后, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂的 ORR 催化活性的衰减已经减弱, 性能逐渐趋于稳定。另外 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 在经历 5000 次循环后其质量比活性和面积比活性高于商业 Pt/C (JM) 的 $111.84 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ 、 0.40 mA cm^{-2} ; 在经历 10 000 次循环后高于商业 Pt/C (JM) 的 $96.55 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ 、 0.37 mA cm^{-2} 。表明 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂具有很好的稳定性和耐久性。

综上, 采用液相合成法所制备的 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂在阴极氧还原催化活性上优于商业 Pt/C (JM), 这是由于 Ni 的引入, 形成了 PtNi 的固溶体合金, 调控了 Pt 的几何构型, 而 Pt、Ni 原子之间的协同效应, 改变了 Pt 原子的电子环境和 d 带中心位置, 提高 Pt 的氧化电位, 制约了 Pt 团聚和脱落现象, 有效提高 Pt 利用率; 同时 Pt-Ni 间的合金化致使含氧物种在催化剂表面的结合能降低, 促进氧在 Pt 表面的脱附过程, 提高了 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂的本征活性, 加速了 ORR 动力学, 从而提升了 ORR 催化活性、稳定性和耐久性。

3 结 论

1) 通过溶剂热法(液相合成法)合成均一性良好的 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}$ 合金纳米颗粒, 粒径分布在 3~11 nm 之间, 平均粒径为 6.25 nm。

2) 通过超导碳科琴黑 ECP 进行负载, 制备出 ORR 催化活性、稳定性和耐久性都明显优于商业 Pt/C(JM) 的 $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂, 质量比活性为 $796.08 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$, 是商业 Pt/C(JM) 的约 4.0 倍 ($M_a=200.76 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$); 面积比活性为 3.60 mA cm^{-2} , 是商业 Pt/C(JM) 的约 11.3 倍 ($S_a=0.32 \text{ mA cm}^{-2}$)。

3) 在加速耐久性测试之后, $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂依旧能够保持良好的 ORR 催化活性, 是一种优良的 ORR 催化剂。

参考文献 References

- [1] Wang S Y, Jiang S P. *National Science Review*[J], 2017, 4(2): 163
- [2] Wang Y, Diaz D F R, Chen K S et al. *Materials Today*[J], 2020, 32: 178
- [3] Xiao F, Wang Y C, Wu Z P et al. *Advanced Materials*[J], 2021, 33(50): 2 006 292
- [4] Kang M, Bae Y S, Lee C H. *Carbon*[J], 2005, 43(7): 1512
- [5] Coloma F, Sepulvedaescribano A, Rodriguezreinoso F. *Journal of Catalysis*[J], 1995, 154(2): 299
- [6] Hall S C, Subramanian V, Teeter G et al. *Solid State Ionics*[J], 2004, 175(1-4): 809
- [7] Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S et al. *Nature Chemistry*[J], 2009, 1(7): 552
- [8] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M et al. *Nature Materials*[J], 2007, 6(3): 241
- [9] Mølmen L, Eiler K, Fast L et al. *APL Materials*[J], 2021, 9(4): 40 702
- [10] Wu Qifan(吴啟帆), Chen Zihao(陈子浩), Zhang Haiqing(张海清) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 138
- [11] Duan Xiao, Huang Long, Li Yunyan et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(2): 435
- [12] Chaudhari N K, Joo J, Kim B et al. *Nanoscale*[J], 2018, 10(43): 20 073
- [13] Hsieh C T, Yu P Y, Tzou D Y et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 761: 28
- [14] Xu Hao(徐浩), Li Anjin(李安金), Yaochen Siqi(姚陈思琦) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3890
- [15] Mayrhofer K J J, Strmcnik D, Blizanac B B et al. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(7): 3181
- [16] Garsany Y, Baturina O A, Swider-Lyons K E et al. *Analytical Chemistry*[J], 2010, 82(15): 6321
- [17] Liu X Y, Fu G T, Chen Y et al. *Chemistry-A European Journal*[J], 2014, 20(2): 585
- [18] Garsany Y, Swider-Lyons K. *Kinetic Activity in Electrochemical Cells*[M]. Berlin: Springer, 2017: 423
- [19] Zhang G, Shao Z G, Lu W et al. *Electrochimica Acta*[J], 2013, 103: 66
- [20] Yang Delong(杨德隆), Gu Jun(顾军), Liu Xiaomeng(刘晓梦) et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2019, 43(12): 2040

Preparation, Characterization and Oxygen Reduction Reaction Catalytic Performance of Carbon Loaded PtNi Alloy Catalysts

Li Hongpeng, Jiang Yunbo, He Jianyun

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Carbon loaded PtNi alloy nanocatalysts ($\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$) were prepared by liquid phase synthesis using platinum acetylacetonate ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) and nickel acetylacetonate ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) as precursors, tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) as surface modifier, oleylamine (OAm) as reducing agent, N,N-dimethylformamide (DMF) as auxiliary, and superconducting carbon kochen black ECP as carrier. The morphology of $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ was characterized by TEM, the qualitative and quantitative analysis by ICP-AES, the structural characterization by XRD, and the electrochemical cathodic oxygen reduction catalytic performance was further investigated. The results show that the particle size of the prepared $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ nanocatalysts are in range of 3-11 nm with an average size of 6.25 nm. The mass activity of $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ nanocatalysts is $796.08 \text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ (~4.0 times as effective as the commercial Pt/C(JM) catalysts) and the specific activity is 3.60 mA cm^{-2} (~11.3 times as effective as the commercial Pt/C(JM) catalysts) under acidic conditions when the potential is 0.9 V (vs. RHE). The catalytic activity of the $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ nanocatalysts remain higher than that of the commercial Pt/C(JM) catalysts after 5000 and 10 000 cycles of accelerated endurance experiments, showing excellent oxygen reduction catalytic performance of the $\text{Pt}_{2.7}\text{Ni}/\text{C}$ nanocatalysts.

Key words: liquid-phase synthesis; PtNi alloy; electrocatalyst; oxygen reduction reaction

Corresponding author: He Jianyun, Master, State Key Laboratory of Advanced Technologies for comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68352141, E-mail: hejianyun@ipm.com.cn