

三种碳材料上原位电沉积 AuPt 合金的催化性能

刘 通¹ 张锦秋^{*,1,2} 安茂忠^{1,2} 杨培霞¹ 王 鹏²

(¹ 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 工业和信息化部新能源转化与

储存关键材料技术重点实验室, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 在碳纸(CP)及涂覆了碳粉科琴黑(KB)或石墨烯纳米片(GNs)的碳纸上, 原位电沉积了 AuPt 合金, 制备成 CP/AuPt、CP/KB/AuPt、CP/GNs/AuPt 三种空气电极。对比研究发现, 以石墨烯纳米片为载体的 CP/GNs/AuPt 空气电极上, AuPt 合金载量高, 颗粒分散均匀, 粒径约为 100 nm, Au 和 Pt 的含量分别为 78.84%(n/n)和 21.16%(n/n)。在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中氧还原反应的起峰电势为 0.93 V, 催化活性和稳定性优于其他两种空气电极。分析认为, 石墨烯纳米片具有高导电性、高比表面积以及较多的缺陷活性位点, 有利于 AuPt 合金在其上均匀电沉积且沉积载量较高, 同时 GNs 本身具有一定的催化活性, 两者能够产生协同催化作用, 提高了 CP/GNs/AuPt 电极的催化性能。

关键词: 氧还原反应; AuPt 合金; 石墨烯; 催化活性

中图分类号: TQ153.2; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1587-08

DOI:10.11862/CJIC.2017.187

Catalytic Performances of AuPt Alloys *in-Situ* Electrodeposited on Three Carbon Materials

LIU Tong¹ ZHANG Jin-Qiu^{*,1,2} AN Mao-Zhong^{1,2} YANG Pei-Xia¹ WANG Peng²

(¹MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(²School of Municipal and Environmental Engineering, State Key Laboratory of Urban Water Resource and

Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Ketjen black (KB) or graphene nanosheets (GNs) were supported on carbon paper (CP) firstly. Subsequently, in order to prepare air electrodes, AuPt alloys were electrodeposited on CP, CP/KB, CP/GNs substrates. It is found that the AuPt alloy particles are dispersed uniformly on the CP/GNs/AuPt air electrode, meanwhile the particle size is about 100 nm. The load mass of AuPt alloy catalyst was higher than others electrodes, meanwhile, the test of EDS exhibits that Au content and Pt content are 78.84%(n/n) and 21.16%(n/n), respectively. With a scan speed of 1 mV·s⁻¹, the onset potential of linear sweep voltammograms (LSV) for oxygen reduction reaction (ORR) is 0.93 V in 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution. The CP/GNs/AuPt air electrode exhibit enhanced electrocatalytic activity and stability for ORR in comparison with the CP/AuPt and CP/KB/AuPt electrodes, which is mainly attributed to the high conductivity, large specific surface area of the GNs. GNs facilitate the uniform electrodeposition and increase the load mass of AuPt alloy. Since GNs has some catalytic activity, the synergistic effect between the GNs and AuPt alloy particles improves the catalytic performance of the CP/GNs/AuPt electrode.

Keywords: oxygen reduction reaction; AuPt alloy; graphene; catalytic activity

收稿日期: 2017-03-22。收修改稿日期: 2017-07-04。

国家自然科学基金(No.51304056)、博士后科学基金(No.3M531049)、教育部留学回国人员科研启动基金资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhangjinqiu@hit.edu.cn

0 引言

随着化石燃料的加速消耗和对可持续的绿色能源的需求不断增加,高效、低成本、环境友好的能量转换和存储系统被越来越多的研究人员所重视^[1]。锂空气电池作为其中一种具有极高的理论比能量的二次电池,能量密度可达 $3\,500\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,是研究者们重点关注的对象之一^[2-4]。目前锂空气电池主要存在着循环性差、库伦效率低等问题,影响这一问题的主要因素包括电解液、电极设计和电极催化剂^[5]。空气电极上的主要反应包括 O_2 的还原反应(ORR)和析出反应(OER),它们的难易程度直接制约着电池的性能和应用^[6],因此寻找一种合适的双向催化剂来有效降低过电压,提高空气电极正极材料的循环性能是目前锂空气电池研究的重要方向之一^[7]。

目前报道的锂空气电池空气电极所用的催化剂主要有碳催化剂和碳载复合材料催化剂。碳材料是应用较广泛的电极材料,它主要包括科琴黑、多孔碳、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等^[8-10]。Park 等^[11]将科琴黑(EC600JD)和科琴黑(EC300JD)材料应用于锂空气扣式电池中,以 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电流密度进行恒流放电,截止电压 1.5 V ,放电容量分别为 $2\,600$ 和 $2\,150.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。悉尼大学的 Sun 等^[12]选用石墨烯纳米片(GNs)作为电池正极时,电池过电位明显降低,仅为 1.22 V ,且放电比容量达到 $2\,359\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Zhu 等^[13]制备了硼氮掺杂石墨烯片作为氧还原催化剂,发现在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的硼氮掺杂石墨烯片具有较高的催化活性,LSV 曲线的起峰电位接近商用 Pt/C 催化剂。可见,科琴黑、石墨烯等碳材料都具有一定的催化活性。

当单独使用碳材料作为电极催化剂时,锂空气电池的充电性能比较差,有必要在碳材料上复合双向催化剂来提高电池的充电性能。碳载复合材料主要包括以 Pt、Au、Ag、Pd^[5,14-17] 等及其合金为主的贵金属^[18]和以 MnO_2 ^[8,19]、 Co_3O_4 ^[20] 等为主的过渡金属化合物。Zahoor 等^[21]在氮掺杂的石墨纳米纤维上(NGNF)制备了棒状的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米催化剂,用作锂空气电池的空气电极催化剂,在放电电流密度 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,电池首次放电比容量为 $2\,934\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电平台为 2.8 V ,充电电压较大,为 4.3 V 。Peng 等^[3]将纯 Super P 电极和 Super P 纳米 Au 复合材料电极组装成锂空气电池进行测试,在充电过程中,发现电压超过 4 V 后 Li_2O_2 发生分解反应析出 O_2 ,Super P 碳材

料电极中加入纳米 Au 后析出的氧含量高于纯碳电极。Lu 等^[22]采用水热法在油胺中还原 HAuCl_4 和 H_2PtCl_6 ,在碳材料 XC-72C 上得到了粒径约 7 nm 的 PtAu 合金双向催化剂,电池的放电电压为 2.7 V ,平均充电电压约为 3.6 V ,首次放电比容量约 $1\,600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,比容量保持率为 77% ,发现 Au 可以促进 ORR 反应,Pt 促进 OER 反应,使循环性能有了进一步提高。可见,AuPt 合金是一种有潜力的双向催化剂,将其原位负载到具有一定催化活性的科琴黑或石墨烯上有望能进一步提高其催化活性。

电沉积技术是一种成本小、工艺简单的原位制备纳米晶金属催化剂的一种方法^[23]。本课题组已经通过磁电沉积技术在碳纸上直接沉积了粒径在 400 nm 左右的 AuPt 合金催化剂颗粒^[24-25]。为了进一步探究不同碳材料作为载体时 AuPt 合金的催化性能,本文使用恒电势沉积法在碳纸、科琴黑和石墨烯 3 种不同的碳材料表面原位制备了 AuPt 合金催化剂,对上述不同的碳载 AuPt 合金复合材料的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 科琴黑浆料的制备

称取一定量的碳粉科琴黑(KB, EC-600JD),置于盛有磁力搅拌子的称量瓶中,向称量瓶中加入一定量 $10\%(w/w)$ 的聚偏二氟乙烯(PVDF,分析纯)的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯)溶液,使得科琴黑和 PVDF 的质量比约为 $4:1$,再滴加适量的 NMP 溶剂,使得磁力搅拌子能够在足够稀的混合物中搅拌。将称量瓶放在磁力搅拌器上,并选择合适的转速搅拌至浆料均匀,然后密封保存待用。

1.2 空气电极的制备

将碳纸(厚度 $(0.19\pm 0.01)\text{ mm}$,东丽公司)裁剪成 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的尺寸,将科琴黑浆料或者石墨烯浆料($5\%,w/w$,深圳市贝特瑞纳米科技有限公司)均匀的涂覆在碳纸电极表面,然后放置在真空干燥箱中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h ,制备成 CP/KB 或 CP/GNs 电极。

电沉积 AuPt 合金催化剂之前需要对 CP、CP/KB、CP/GNs 电极进行前处理。处理步骤为:①在含有 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 和 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3$ 的除油液中浸泡 1 min ;②在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 的溶液中碱洗 10 s ;③在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中酸洗 10 s ;④将②和③步骤反复 5 次,然后水洗。

将前处理后的电极作为工作电极,饱和甘汞电

极(SCE)为参比电极,Pt片为对电极,使用电化学工作站 CHI660E (上海辰华仪器有限公司),在 -0.3 V (vs SCE)恒电势下沉积 AuPt 合金,沉积时间为 25 s。电镀液组成为 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 沈阳市科达试剂厂,分析纯), $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯金酸 ($\text{HAuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 沈阳市科达试剂厂,分析纯)和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl。

1.3 电极的表征和测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 200F, 荷兰 FEI 公司)表征电极上催化剂颗粒的微观形貌,并用附带的能量色谱(EDS)测试催化剂中 Au 和 Pt 的原子百分比含量,采用透射电子显微镜(TEM, Carl Zeiss Supra 55, 卡尔蔡司股份公司)观察 AuPt 颗粒的粒径尺寸和分布情况,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 5300DV, 美国金尔默股份有限公司)测试不同电极上 Au 和 Pt 的质量。

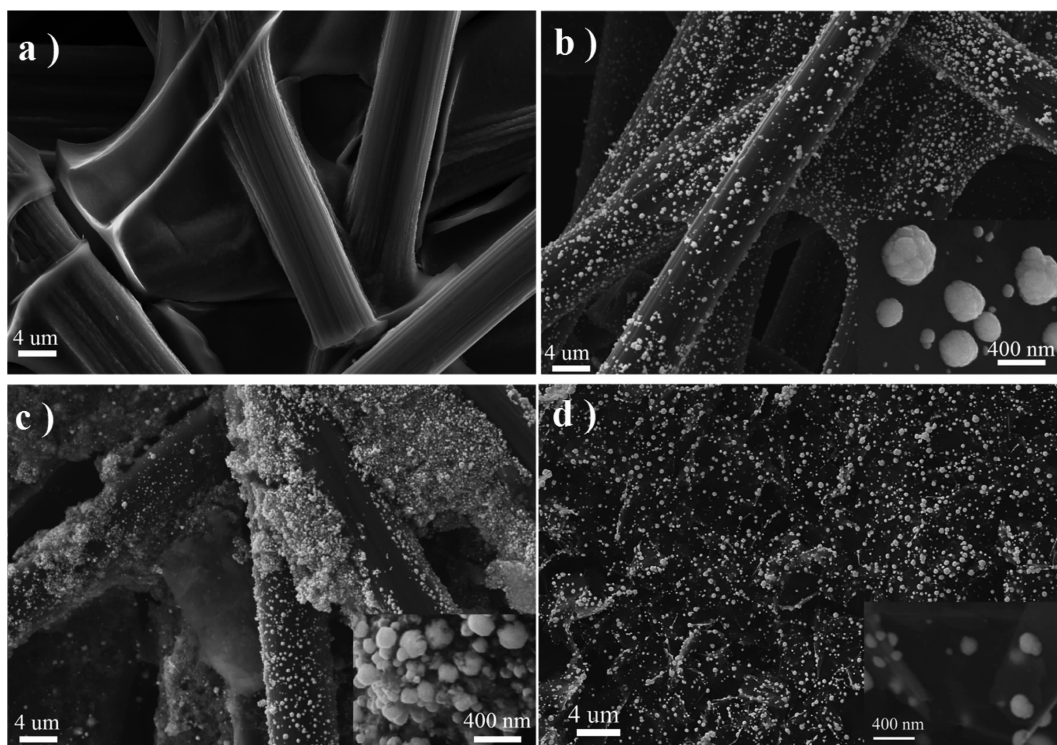
ICP 测试的制样方法如下:(1) 将负载了催化剂的电极置于一定体积的王水中,超声辅助溶解;(2) 待 AuPt 合金充分溶解后,取一定体积的上层清液进行稀释和定容;(3) 将稀释后的溶液进行 ICP 测试,得到 Pt^{4+} 离子和 Au^{3+} 离子的浓度;(4) 通过计算求得 2 种金属元素在电极上的负载量。

使用电化学工作站 CHI660E,采用三电极体系,在 O_2 饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中测试不同电极的线性极化曲线(LSV)和循环伏安曲线(CV),用于表征电极对于 ORR 反应和 OER 反应的催化性能。在 N_2 饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中做 LSV 或 CV 测试,作为反应电流的基准,以排除其他反应的干扰。其中,工作电极为 2.2 节中制备的空气电极(将电极裁剪为 1.5 cm^2 的极片进行催化测试),对电极为 Pt 片,参比电极为 Hg/HgO 电极(相对于标准氢电极 RHE 的电势为 0.89 V)。LSV 扫描范围为 $0\sim 1.0\text{ V}$ (vs RHE),扫描速度为 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。CV 扫描范围为 $0\sim 1.7\text{ V}$ (vs RHE),扫描速度为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,取第 2 圈作图。

2 结果与讨论

2.1 不同电极上 AuPt 合金的形貌

未做任何处理的碳纸 (CP) 的微观形貌如图 1a 所示。碳纸的纤维直径大约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,纤维之间存在数十微米的空隙。在经过前处理的 CP 上直接电沉积催化剂时,CP/AuPt 电极的形貌如图 1b 所示,球状的 AuPt 颗粒粒径多数在 $300\sim 400\text{ nm}$ 之间,只能在碳纤维上沉积,无法沉积到碳纤维之间的空隙上。



AuPt alloys were electrodeposited from the electrolyte containing $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAuCl_4 , $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 and $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl at -0.3 V for 25 s

图1 不同电极(a) CP, (b) CP/AuPt, (c) CP/KB/AuPt 和(d) CP/GNs/AuPt 的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of different electrodes of (a) CP, (b) CP/AuPt (c) CP/KB/AuPt and (d) CP/GNs/AuPt

图 1c 是 CP/KB/AuPt 电极的微观形貌, 可见 KB 填充了碳纤维之间的空隙, 提高了基体比表面积, 但是 AuPt 合金的团聚现象比较明显, 粒径尺寸在 300 nm 左右, 这主要是由于 KB 的导电性比碳纸好, 容易造成 AuPt 在 KB 上电沉积时集中放电, 从而形成团聚。图 1d 是 CP/GNs/AuPt 的微观形貌, 石墨烯均匀地覆盖了碳纤维, 在 SEM 图里看不到碳纤维, 能观察到粒径约 100 nm 左右的 AuPt 颗粒均匀地分布在石墨烯片层上, 还有一些较小的颗粒, 没有出现大范围的团聚现象, 在接下来的稳定性测试中我们仍然能够观察到这一现象。这是由于石墨烯纳米片具有超高的电导率和较大的比表面积, 表面存在着许多边缘和缺陷, 并且石墨烯纳米片经过酸洗和碱洗后表面活性位点增加, 给 AuPt 合金的沉积提供了足够且均匀的位点^[14,26]。

为了进一步研究催化剂颗粒的形貌, 对 CP/GNs/AuPt 电极进行 TEM 测试, 测试结果如图 2 所示, 在图 2a 中能够清楚地看到 AuPt 催化剂颗粒的粒径尺寸在 50~100 nm, 能够均匀地分散在石墨烯片层上, 没有出现严重的团聚现象。对图 2a 中的颗

粒进行高分辨测试, 从图 2b、2c 和 2d 的 HRTEM 像中可以看到清晰的晶格条纹, 并且通过分析晶格间距可以判断图 2c 中的晶面为 (200), 同时能够在图 2c 中发现明显的晶格条纹错位, 原因是此处存在明显的台阶, 同时在图 2d 的插图也能够发现存在明显的台阶。对图 2b 区域进行电子衍射, 衍射环如图 2e 所示, 通过分析衍射环并结合晶格间距分析, 能够确认材料中存在 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (400) 晶面。前期的相关研究表明^[27], 在石墨片上电沉积得到的 AuPt 合金主要是 Au₃Pt 结构, X 射线衍射测试表明晶面取向为 (111)、(200)、(220) 和 (311)。考虑到催化剂晶粒的晶面指数越高催化剂的催化活性越高^[28], (400) 晶面的出现可能会提升 CP/GNs/AuPt 电极的催化活性。

上述电极的制备过程及沉积 AuPt 合金前后的形貌可以用图 3 的示意图表示。可以直观地看出, 由于 CP、GNs 和 KB 的导电性及形貌不同, AuPt 合金在 3 种不同电极上的沉积位置也是不同的。通过观察沉积催化剂后的示意图, 我们能够更加形象直观地发现 3 种不同空气电极形貌上的区别, 从而理解

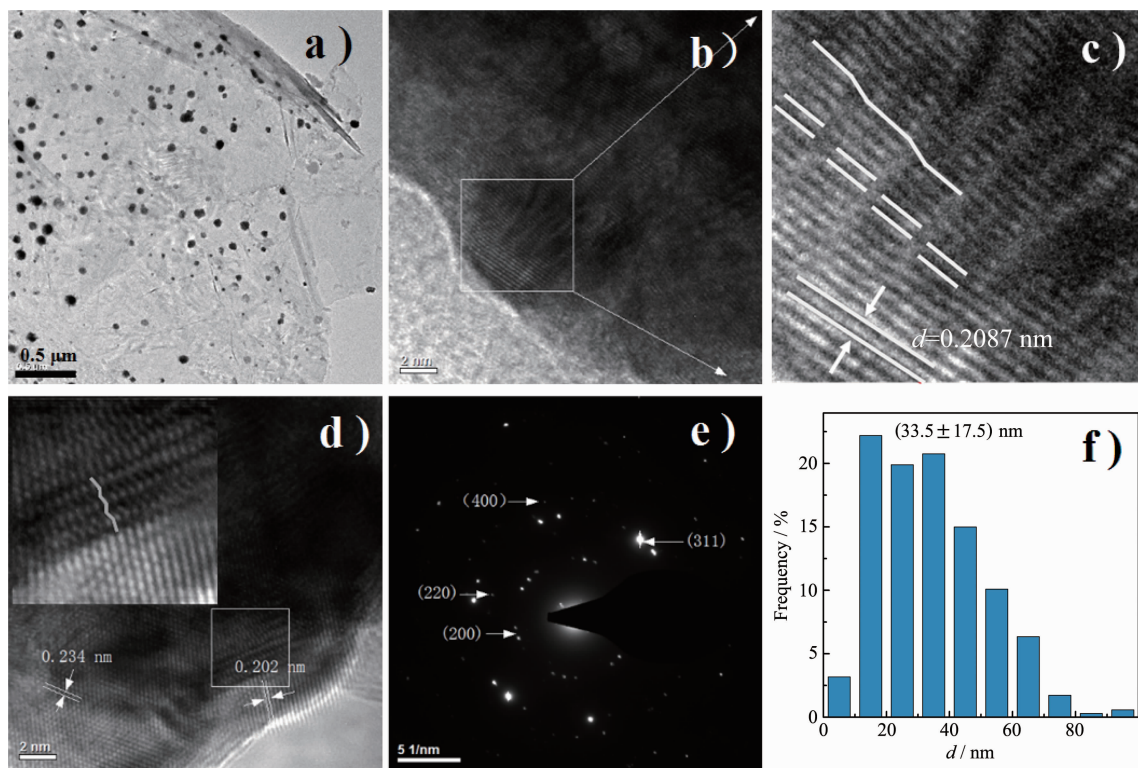


图 2 (a) GNs 上 AuPt 合金的 TEM 像; (b, c, d) GNs 上 AuPt 合金颗粒的 TEM 高分辨像; (e) AuPt 合金颗粒的衍射斑; (f) AuPt 合金颗粒的粒径分布统计图

Fig.2 TEM image of CP/GNs/AuPt electrode, (a) TEM image of AuPt particles; (b, c, d) HRTEM images of AuPt particles, (e) SAED pattern and (f) Size histogram of AuPt particles

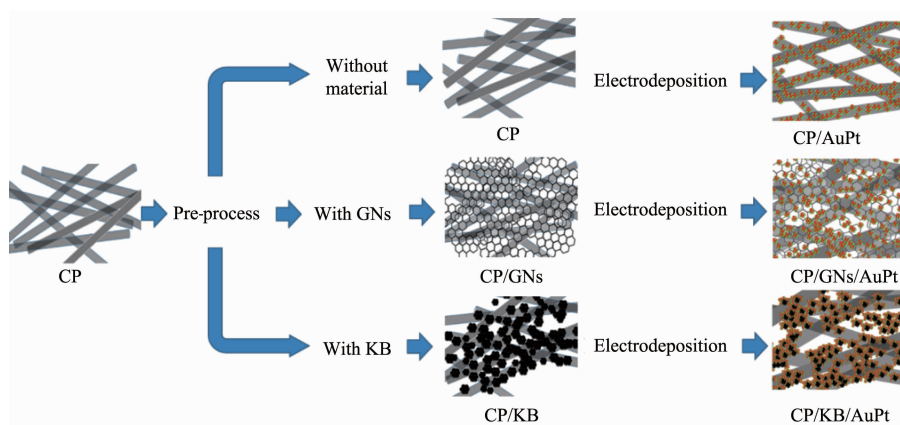


图3 电极的制备过程和沉积 AuPt 合金后的电极形貌示意图

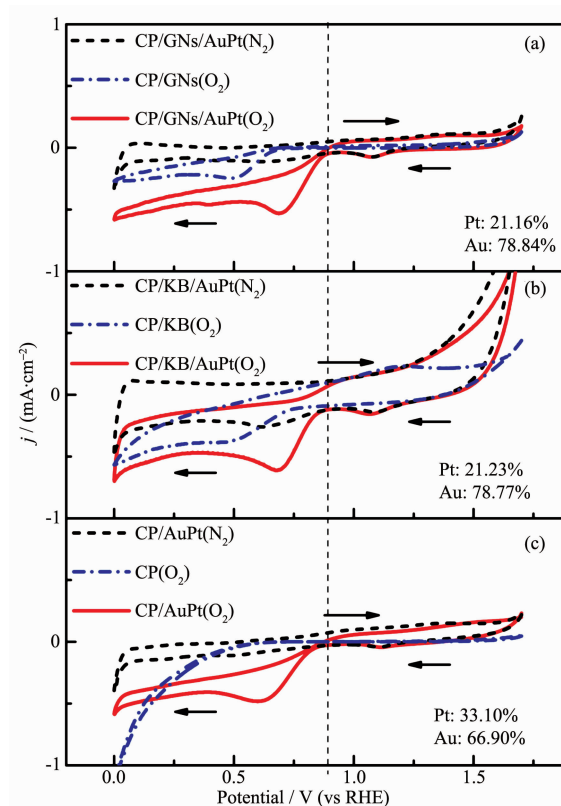
Fig.3 Sketch map of preparation process of the electrodes and the micromorphologies of AuPt alloys on different electrodes

形貌与分布对电极催化性能的影响。

2.2 电极催化氧还原反应的性能

将未沉积 AuPt 合金和沉积 AuPt 合金催化剂之后的 6 种不同的电极分别作为工作电极,测试了电极对 O_2 还原反应的 CV 曲线,如图 4 所示。起峰电势和还原峰电势越正,说明催化剂的反应活性越大。在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,未沉积 AuPt 合金的 CP/GNs 和 CP/KB 基体电极的起峰电势(0.68, 0.75 V)和还原峰电势(0.49, 0.49 V)都比较负,而 CP 基体电极对 O_2 未表现出反应峰,说明 GNs 和 KB 也具有一定的催化氧还原反应的活性。当沉积 AuPt 之后 CP/GNs/AuPt 电极的起峰电势和还原峰电势最正,分别为 0.90 和 0.70 V(见图 4a),所对应的峰值电流密度扣除背景电流的影响后也是最大的(电流密度为 $-0.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。CP/KB/AuPt 电极的起峰电势和还原峰电势略负于 CP/GNs/AuPt 电极,分别为 0.86 和 0.67 V(见图 4b)。CP/AuPt 电极的起峰电势和还原峰电势最负,分别为 0.82 和 0.61 V(见图 4c)。可见,沉积 AuPt 对 CP/GNs/AuPt 电极催化活性的提高比 CP/KB/AuPt 和 CP/AuPt 两种电极强。

在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,进一步测试不同电极对 O_2 还原反应的 LSV 曲线,如图 5 所示。发现在没有沉积 AuPt 合金催化剂之前,CP、CP/GNs 和 CP/KB 电极的线性极化曲线的极化电势依次正移,分别为 0.66、0.74 和 0.86 V,说明电极的催化活性依次增加,催化活性最好的是 CP/KB 电极。当沉积 AuPt 合金催化剂之后,如表 1 中的数据所示,3 种电极的催化性能都有较大的提升,催化性能最好的 CP/GNs/AuPt 电极的起峰电势为 0.93 V,与 Mao 等^[4]在文中制备的商用 Pt/C 电极催化剂催化



Contents of Pt and Au shown in the figures were measured by EDS

图4 (a) CP/GNs/AuPt 电极和 CP/GNs 电极, (b) CP/KB/AuPt 电极和 CP/KB 电极, (c) CP/AuPt 电极和 CP 电极的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of (a) CP/GNs/AuPt electrode, (b) CP/KB/AuPt electrode and (c) CP/AuPt electrode measured in N_2 - and O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution, and (a) CP/GNs electrode, (b) CP/KB electrode and (c) CP electrode measured in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

表 1 不同空气电极的组成及催化性能的比较

Table 1 Contents and catalytic properties of different air electrodes

Electrodes	E_o / V*	E_p / V	J_p / (mA·cm ⁻²)	ICP w / mg		ICP (% , n/n)		EDS (% , n/n)	
				Au	Pt	Au	Pt	Au	Pt
CP/AuPt	0.83	0.61	0.39	0.132 7	0.074 9	63.92	36.08	66.90	33.10
CP/KB/AuPt	0.85	0.67	0.34	0.152 0	0.062 2	70.96	29.04	78.77	21.23
CP/GNs/AuPt	0.88	0.70	0.43	0.257 3	0.093 3	73.39	26.61	78.84	21.16

* Value of E_o (V) is the corresponding potential when the current density is 0.03 mA·cm⁻² in LSV test.

ORR 反应性能相近。由图 5f 曲线可见, 由于 CP/GNs/AuPt 电极的导电性优良和活性位点的活性比较高, 能够使电极上的 ORR 反应在较短时间内能够达到峰值电流。

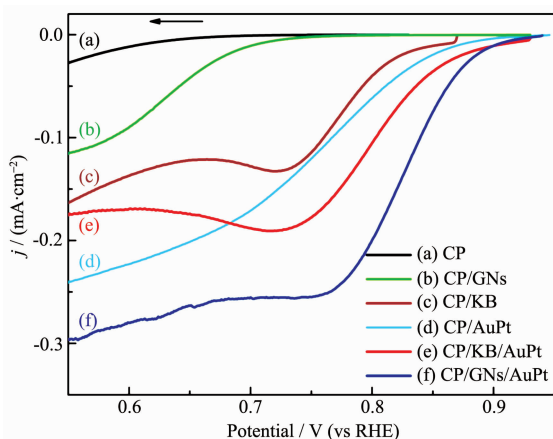


图 5 (a) CP, (b) CP/GNs, (c) CP/KB, (d) CP/AuPt, (e) CP/KB/AuPt 和 (f) CP/GNs/AuPt 电极的阴极极化曲线

Fig.5 LSV curves of (a) CP, (b) CP/GNs, (c) CP/KB, (d) CP/AuPt, (e) CP/KB/AuPt and (f) CP/GNs/AuPt electrodes in O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution at a scan rate of 1 mV·s⁻¹

从表 1 可以看出, ICP 和 EDS 两种方法测试得到的 Au 和 Pt 的含量数据比较接近。CP/GNs/AuPt 电极与 CP/KB/AuPt 电极的组成相差不多, 可以认为使用导电性较好的基体时, 电沉积工艺条件相同的情况下, 所得到合金的组成和结构相近。CP/GNs/AuPt 电极与 CP/KB/AuPt 电极的 Au 的含量比 CP/AuPt 上的略高, AuPt 合金中 Au 可以促进 ORR 反应^[22], 是 CP/GNs/AuPt 和 CP/KB/AuPt 电极催化 ORR 反应活性较高的原因之一。CP/GNs/AuPt 电极比 CP/KB/AuPt 电极活性更好的原因是 CP/GNs/AuPt 电极上沉积的 AuPt 合金的总质量为 0.350 6 mg, 比其他两种电极都大。总的来说, 在相同的电沉积条件下, CP/GNs/AuPt 电极能够负载更多的 AuPt

催化剂, 且催化剂的粒径小, 是其 ORR 催化活性高的主要原因。

2.3 催化剂的稳定性

为了考察催化剂的稳定性, 对电极进行了 100 圈循环伏安扫描, 并对循环之后的 CP/GNs/AuPt 和 CP/KB/AuPt 电极分别进行面扫描和 SEM 形貌观察, 结果如图 6 所示。图 6a 和 6b 中的面扫描图显示, CP/GNs/AuPt 电极上 Au 和 Pt 元素分布均匀, 含量分别为 78.84%(n/n)和 21.16%(n/n), 与循环伏安测试前的组成相同, 图 6d 的 SEM 像和图 1d 类似, AuPt 合金颗粒的形貌也没有变化。CP/KB/AuPt 电极形貌与测试前相比有较大的改变, KB 和 AuPt 合金有部分脱落, 电极基体变得比较疏松。这主要是由于 CP/KB/AuPt 电极的基体中含有粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)以及残留的溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 它们在碱性溶液中容易发生水解, 使 PVDF 的耐碱腐蚀性有所降低^[29], 从而导致了电极基体的机械强度下降, 电极在测试初期变得疏松不稳定。CP/KB/AuPt 电极中 Au 和 Pt 的含量分别为 79.63%(n/n)和 20.37%(n/n), 与测试前相比变化不大。

将 CP/GNs/AuPt 和 CP/KB/AuPt 电极分别作为工作电极, 在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中对电极进行 *i-t* 曲线测试, 电势恒定为 0.75 V(vs RHE), 电解质溶液为 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH。计时电流曲线的结果如图 7 所示。结果显示 CP/GNs/AuPt 电极在测试 10 000 s 之后电极仅衰减了 20%, 而 CP/KB/AuPt 电极已经衰减了 40%。这是由于 AuPt 是通过电沉积直接沉积到 GNs 的面积上, 能够产生非常好的结构稳定性^[1], 而 CP/KB/AuPt 电极上由于 PVDF 的存在, 在碱性条件下容易分解, 与图 6c 所呈现的结果一致, 电极变得疏松。

综合比较 CP/GNs/AuPt 和 CP/KB/AuPt 电极的电化学稳定性和形貌组成的稳定性, CP/GNs/AuPt 的稳定性相对较好, 但其长期电化学稳定性还需要进一步提高。

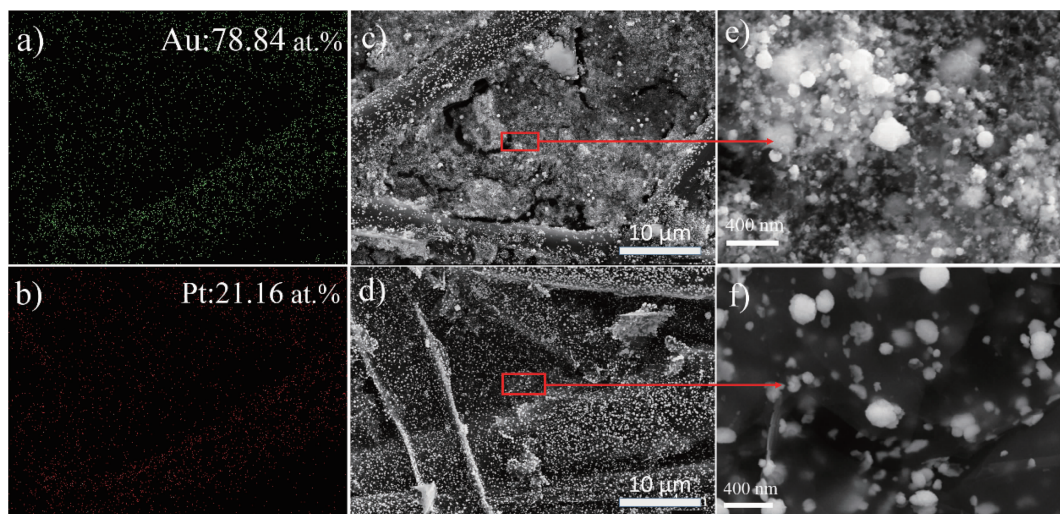


图6 100次循环伏安测试后,CP/GNs/AuPt电极的(a) Au元素和(b) Pt元素的面扫描图,以及(c, e) CP/KB/AuPt, (d, f) CP/GNs/AuPt电极的SEM图像

Fig.6 Mapping images of (a) Au and (b) Pt of CP/GNs/AuPt electrode, SEM images of (c, e) CP/KB/AuPt electrode and (d, f) CP/GNs/AuPt electrodes after 100 cycles CV measurement

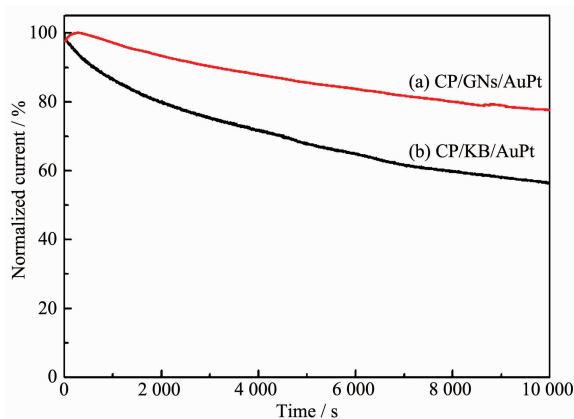


图7 (a) CP/GNs/AuPt电极和(b) CP/KB/AuPt电极的*i-t*曲线,电解液为O₂饱和的0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液

Fig.7 *i-t* curves of (a) CP/GNs/AuPt and (b) CP/KB/AuPt electrodes in oxygen-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution

2.4 电极催化氧析出反应的性能

将CP/AuPt、CP/KB/AuPt和CP/GNs/AuPt电极分别作为工作电极,在N₂饱和的0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中测试阳极极化曲线,研究了电极对OER反应的催化性能,结果如图8所示。当电流密度为0.1 mA·cm⁻²时,CP/KB/AuPt、CP/GNs/AuPt和CP/AuPt电极的起峰电势依次正移,分别为1.34、1.72和1.79 V,过电势依次增加,说明电极催化氧析出反应的活性依次降低。CP/KB/AuPt和CP/GNs/AuPt电极上AuPt合金的组成是接近的,且CP/GNs/AuPt电极上催化剂的负载量更高,但CP/KB/AuPt电极催化氧析

出反应的性能最佳。两者催化性能的差别可能主要来自于基体的不同,即KB在碱性电解液中表现出了更好的协同催化O₂析出反应的效应。在下一步的工作中,使用表面缺陷更多的GNs作为基体,以及制备Pt含量更高的CP/GNs/AuPt电极,有望提高其催化氧析出反应的性能。

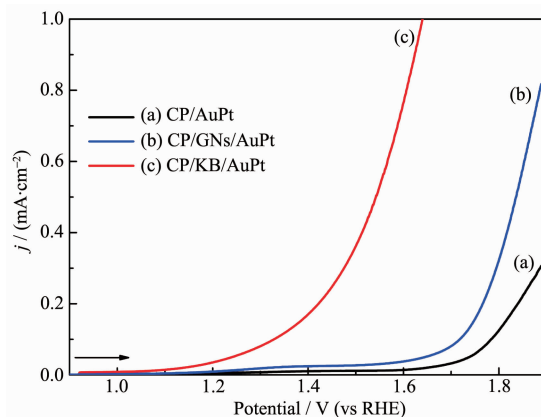


图8 (a) CP/AuPt, (b) CP/GNs/AuPt和(c) CP/KB/AuPt电极的阳极极化曲线

Fig.8 LSV curves of (a) CP/AuPt, (b) CP/GNs/AuPt and (c) CP/KB/AuPt electrodes in N₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution at a scan rate of 1 mV·s⁻¹

3 结 论

本文研究了3种用电沉积法制备的空气电极CP/AuPt、CP/KB/AuPt和CP/GNs/AuPt的形貌、组成和催化性能。发现在相同的工艺条件下,CP/GNs基

体上电沉积得到的 AuPt 催化剂的颗粒尺寸粒径约为 100 nm 且分布均匀,CP/GNs 电极基体上 AuPt 催化剂的载量高于其它两种电极,AuPt 合金中 Pt 和 Au 的含量分别为 21.16%(n/n) 和 78.84%(n/n)。CP/GNs/AuPt 电极的氧还原反应起峰电位(0.93 V)均高于 CP/AuPt 和 CP/KB/AuPt 电极,同时具有较好的催化稳定性,稳定性测试后组成和分布没有显著变化。CP/KB/AuPt 电极的催化氧析出反应性能比其他电极好,但是稳定性比较差。综合比较,CP/GNs/AuPt 电极具有更好的氧还原反应催化性能和循环稳定性。

参考文献:

- [1] Mao S, Wen Z, Huang T, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, **7**(2):609-616
- [2] WANG Fang(王芳), LI Hao-Jun(李豪君), LIU Dong(刘东), et al. *Rare Met. Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2015**, **8**:2074-2080
- [3] Peng Z, Freunberger S A, Chen Y, et al. *Science*, **2012**, **337**(6094):563-566
- [4] Cui Y, Wen Z, Liang X, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**(7):7893-7897
- [5] Lim H D, Song H, Gwon H, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**(12):3570-3575
- [6] YANG Feng-Yu(杨凤玉), ZHANG Lei-Lei(张蕾蕾), XU Ji-Jing(徐吉静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(8):1563-1573
- [7] LUO Zhi-Hong(罗志虹), ZHAO Yu-Zhen(赵玉振), GUO Jun(郭珺), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2015**, **7**:20-26
- [8] Débart A, Paterson A J, Bao J, et al. *Angew. Chem.*, **2008**, **120**(24):4597-4600
- [9] CHEN Ya-Ling(陈亚玲), SONG Li(宋力), GUO Hu(郭虎), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(4):633-640
- [10] Zhu J, He C, Li Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(46):14700-14705
- [11] Park C K, Park S B, Lee S Y, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, **31**(11):3221-3224
- [12] Sun B, Wang B, Su D, et al. *Carbon*, **2012**, **50**:727-733
- [13] Zhu J, He C, Li Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(46):14700-14705
- [14] Lu Y C, Kwabi D G, Yao K P C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(8):2999-3007
- [15] Lu M, Chen D, Xu C, et al. *Nanoscale*, **2015**, **7**(30):12906-12912
- [16] MA De-Na(马德娜), CHEN Wei(陈卫), JIAO Lian-Sheng(焦连升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **11**:1803-1806
- [17] Marschilok A C, Zhu S, Milleville C C, et al. *J. Chem. Soc.*, **2011**, **158**(3):A223-A226
- [18] Hu Y, Zhang H, Wu P, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, **13**(9):4083-4094
- [19] Thapa A K, Saimen K, Ishihara T. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **2010**, **13**(11):A165-A167
- [20] Débart A, Bao J, Armstrong G, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **174**(2):1177-1182
- [21] Zahoor A, Christy M, Jang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **157**:299-306
- [22] Lu Y C, Xu Z, Gasteiger H A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(35):12170-12171
- [23] LIU Qing(刘庆), LU Wen-Xiong(陆文雄), YIN Ren-He(印仁和). *Mater. Prot.*(材料保护), **2004**, **2**:33-36,64
- [24] Zhang J, Chen G, An M, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, **7**:11957-11965
- [25] ZHANG Jin-Qiu(张锦秋), LI Da(李达), CHEN Miao-Miao(陈苗苗), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), **2014**, **27**(6):704-710
- [26] XU Ling(徐玲), YAO Ai-Hua(姚爱华), XU Yan(胥岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **12**:2183-2190
- [27] Zhang J, Li D, Zhu Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **151**:415-422
- [28] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. *Science*, **2007**, **316**(5825):732-735
- [29] XU Tong(徐童), WEN Hui(闻辉), HUANG Yu-Xin(黄珏欣), et al. *Plastics*(塑料), **2015**(6):63-65,92