

2020-12-28

Core-Shell Structured Ru@PtRu Nanoflower Electrocatalysts toward Alkaline Hydrogen Evolution Reaction

Xue-liang WANG

Yuan-yuan CONG

Chen-xi QIU

Sheng-jie WANG

Jia-qi QIN

Yu-jiang SONG

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; yjsong@dlut.edu.cn

Recommended Citation

Xue-liang WANG, Yuan-yuan CONG, Chen-xi QIU, Sheng-jie WANG, Jia-qi QIN, Yu-jiang SONG. Core-Shell Structured Ru@PtRu Nanoflower Electrocatalysts toward Alkaline Hydrogen Evolution Reaction[J].

Journal of Electrochemistry, 2020, 26(6): 815-824.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200223

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200223

Article ID:1006-3471(2020)06-0815-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 815-824

Http://electrochem.xmu.edu.cn

核壳结构 Ru@PtRu 纳米花电催化剂的制备及碱性氢析出反应性能研究

王学良, 丛媛媛, 邱晨曦, 王盛杰, 秦嘉琪, 宋玉江*

(大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 本文通过分步还原 Ru、Pt 先驱体, 制备了以 Ru 为核、PtRu 合金为壳的 Ru@Pt_{0.24}Ru 纳米花电催化剂, 其平均直径为 16.5±4.0 nm。利用高分辨电子显微镜、电感耦合等离子体原子发射光谱和 X 射线光电子能谱等表征了这种电催化剂的结构和组成。在 1 mol·L⁻¹ KOH 水溶液中, 核壳结构 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 纳米花氢析出反应的过电位为 22 mV (@10 mA·cm⁻²), 耐久性测试后过电位增加至 30 mV (@10 mA·cm⁻²), 明显优于商业 Pt/C 电催化剂(初始值: 60 mV @10 mA·cm⁻², 耐久性测试后: 85 mV @10 mA·cm⁻²)。显著提高的电化学活性可能源于核壳结构 Ru@Pt_{0.24}Ru 纳米花的电子效应和几何效应, 耐久性的改善可能源于核壳结构 Ru@Pt_{0.24}Ru 纳米花结构的稳定性。

关键词: 纳米花; 核壳结构; Ru@Pt_{0.24}Ru; 碱性氢析出反应

中图分类号: O646

文献标识码: A

氢能的大规模利用被广泛认为是应对化石能源危机和气候变化的有效方法之一^[1-4]。常用的工业制氢方法包括水煤气制氢、天然气蒸汽转化制氢和电解水制氢^[5-6]。前两种制氢方法是低碳技术路线, 但仍然依赖于传统的化石能源。电解水制氢可以使用可再生电能和电网的废弃电能等, 更有发展优势。碱性电解水制氢是电解水制氢的重要组成部分, 其产氢纯度高、产量大、产率高、可以长期稳定运行, 是当前研究的一个热点^[5-7]。但是, 碱性电解水制氢面临着氢析出反应动力学缓慢、能耗高和成本高等问题, 开发低成本、高效的氢析出反应电催化剂是优化碱性电解水制氢的一个关键。

目前, 铂基材料是高效的碱性氢析出反应电催化剂^[8]。但铂资源匮乏, 价格昂贵, 不能满足大规模应用的需求。研究者采取了两种技术路线解决问题。(一)非铂碱性氢析出反应电催化剂的研究。尽管非铂电催化剂(金属磷化物、金属硫化物、金属氧化物、非贵金属合金等)已经取得卓有成效的进展^[9-13], 但大多数非铂电催化剂的性能与铂基电催化剂仍存在较大差距^[14]。(二)低铂电催化剂的研

究。聚焦于设计制备高活性、高稳定性的低铂电催化剂, 以减少铂的用量, 降低电解水制氢成本。常采用的制备策略是控制形貌和组成。系列具有特殊形貌的电催化剂已经被报道, 如纳米线、纳米笼和八面体等。这些电催化剂常具有更多的低配位原子和缺陷, 因而表现出更高的电催化活性^[15-17]。同时, 通过与过渡金属形成合金的方法, 铂钴、铂镍和铂铜等电催化剂也表现出了显著提高的碱性氢析出活性。但是, 过渡金属组分易流失造成电催化性能降低^[18-22]。特别值得注意的是核壳结构的电催化剂, 以非铂或非贵金属为核, 贵金属铂或铂合金为壳, 可有效降低铂的用量^[23-24]。钌是一种低成本的贵金属, 具有氢析出活性和耐久性^[25, 26]。因此作者制备以钌纳米花为核、铂钌为壳的核壳结构纳米花电催化剂, 在降低贵金属铂用量的同时, 提高氢析出反应的活性和耐久性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

油胺(C18H37N, 纯度 C18: 80% ~ 90%)和苯

收稿日期: 2020-02-24, 修订日期: 2020-03-27。* 通讯作者, Tel: (86-411)84986485, E-mail: yjsong@dlut.edu.cn

国家重点研发计划课题(No. 2019YFB1504501)、大连理工大学重点专项(No. DUT19ZD208, No. DUT20ZD208)、中央引导地方专项(No. 2020JH6/10500021)、辽宁省重点研发计划项目(No. 2020JH2/10100025)、大连市重点学科重大项目(No. 2020JJ25CY003)资助

甲醇(C_2H_5O , 纯度 $\geq 99\%$)由阿拉丁试剂有限公司提供. 乙酰丙酮铂($Pt(acac)_2$, 纯度 97%)和乙酰丙酮钌($Ru(acac)_3$, 纯度 97%)购自麦克林生化科技有限公司. 商品 20wt.% Pt/C 电催化剂为 Johnson Matthey Corporation 提供. 5wt.% Nafion 溶液从美国 Dupont[®]购买. 环己烷(分析纯, C_6H_{12})、氢氧化钠(分析纯, NaOH)和氢氧化钾(分析纯, KOH)由国药集团化学试剂有限公司提供. 所有试剂使用前均未经过进一步的纯化处理.

用于结构表征和电化学测试的仪器包括: 电化学工作站(CHI760D, 上海辰华仪器公司, 中国), 旋转圆盘电极(AFCPRBE, PINE, 美国), 热重分析仪(TGA, Q600 SDT, TA, 美国), 透射电子显微镜(TEM)和高分辨电子显微镜(HRTEM)(Tecnai 20, FEI, 美国), X 射线衍射仪(XRD, SmartLab 9kw, Rigaku, 日本), X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB XI+, Thermo, 英国)和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, AVIO 500, PerkinElmer, 美国).

1.2 Ru 纳米花的制备

将 $Ru(acac)_3$ (10.1 mg) 加入 5 mL 的油胺和苯甲醇混合溶液中($V_{油胺}:V_{苯甲醇} = 1:1$), 超声 5 分钟后得到红色透明溶液, 在油浴锅中由室温加热至 160 °C, 保持 5 小时, 自然冷却至室温. 8000 $r \cdot min^{-1}$ 下离心 5 min 收集产物, 将产物超声分散在 6 mL 环己烷和乙醇混合溶剂中($V_{环己烷}:V_{乙醇} = 1:5$), 再次离心收集产物, 重复 4 次, 以去除产物表面吸附的杂质, 得到纯化的 Ru 纳米花.

1.3 核壳结构 Ru@PtRu 纳米花的制备

将 $Ru(acac)_3$ (10.1 mg) 加入 5 mL 的油胺和苯甲醇混合溶液中($V_{油胺}:V_{苯甲醇} = 1:1$), 超声 5 分钟后得到红色透明溶液, 置于油浴锅中由室温加热至 160 °C, 保持 1 小时后, 加入 1.5 mL 溶解了 1.0 ~ 5.0 mg $Pt(acac)_2$ 的油胺 + 苯甲醇溶液($V_{油胺}:V_{苯甲醇} = 1:1$), 在 160 °C 下加热 4 小时, 自然冷却至室温, 8000 $r \cdot min^{-1}$ 下离心 5 min 收集产物, 再将产物超声分散在 6 mL 环己烷和乙醇混合溶剂中($V_{环己烷}:V_{乙醇} = 1:5$), 再次离心收集产物, 重复 4 次以去除产物表面吸附的杂质, 得到纯化的核壳结构 Ru@PtRu 纳米花电催化剂.

1.4 载碳电催化剂

将制得的电催化剂分散在 6 mL 环己烷和乙醇混合溶剂中($V_{环己烷}:V_{乙醇} = 1:1$), 加入 15 mg Vulcan XC-72, 超声分散 0.5 小时, 再磁力搅拌 1

小时, 8000 $r \cdot min^{-1}$ 下离心 5 min 收集产物, 70 °C 真空干燥 5 小时, 得到碳载电催化剂.

1.5 电催化剂碱性氢析出反应电化学测试

使用三电极体系进行电化学测试. 工作电极为涂有电催化剂的玻碳电极(直径 5 mm, 0.196 cm^2). Hg/HgO(1.0 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH)和碳棒分别用作参比电极和对电极^[7]. 工作电极的制备方法如下: 将 3.0 mg 电催化剂分散于 0.3 mL 水 + 2.7 mL 无水乙醇 + 18 μL 5wt.% Nafion 溶液中, 超声分散为均匀浆液, 用移液枪将 15 μL 浆液滴加到工作电极表面, 在红外灯下蒸干溶剂. 在 25 °C 下, N_2 饱和的 1.0 $mol \cdot L^{-1}$ KOH 水溶液中, 扫描范围 -0.2 ~ 0.2 V(vs. 可逆氢电极-RHE), 扫速 5 $mV \cdot s^{-1}$, 转速 1600 $r \cdot min^{-1}$, 内阻校正, 测试电催化剂的碱性氢析出反应性能.

2 结果与讨论

2.1 Ru 纳米花的制备及表征

在反应温度为 180 °C 时, 作者探究了分别使用油胺(方法 A)、苯甲醇(方法 B)以及油胺 + 苯甲醇混合溶液(体积比 1:1, 方法 C)为溶剂时对产物的影响. 三种体系反应前均为红色透明溶液(图 1A₁-C₁). 反应后, 油胺为溶剂的反应体系变为深红色透明溶液(图 1A₂), 8000 $r \cdot min^{-1}$ 下离心 5 min, 没有得到沉淀. 另外两种体系反应后变为黑色溶液(图 1A₂-B₂), 8000 $r \cdot min^{-1}$ 下离心 5 min, 得到黑色沉淀. 当仅使用苯甲醇作为溶剂时, TEM 表征结果揭示产物分散性不好, 为团聚的颗粒, 平均粒径 4.1 \pm 1.2 nm(图 1B₃). 当同时使用油胺和苯甲醇为溶剂时, 产物为分散均匀、平均粒径为 25.9 \pm 6.7 nm 的花状结构(图 1C₃). 仅使用油胺时, 不能有效获得还原产物. 仅使用苯甲醇虽然能够获得产物, 但是体系缺乏表面活性剂, 产物团聚严重. 当油胺和苯甲醇共同使用时, 苯甲醇利于产物的生成, 油胺可能助于纳米花的形成.

温度是影响前驱体还原速率的重要因素之一. 为了得到形貌均一的 Ru 纳米花, 作者探究了不同温度对于形貌的影响. 图 2 为不同温度下制备的 Ru 纳米花的 TEM 图像. 温度高于或低于 160 °C 均不利于尺寸均一的 Ru 纳米花的形成, 而在 160 °C 条件下可以得到尺寸较为均一的 Ru 纳米花.

2.2 核壳结构 Ru@PtRu 纳米花的制备及表征

在 Ru 纳米花制备过程中加入 Pt 前驱体, 使

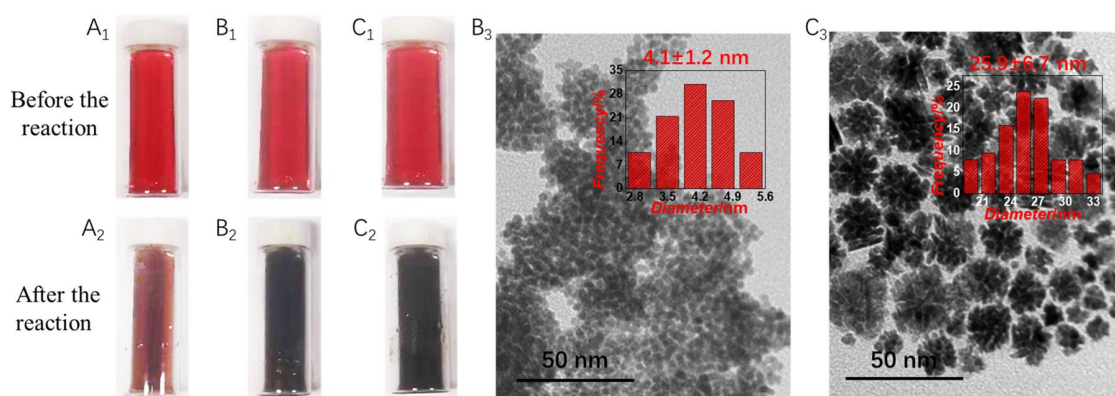


图 1 分别以油胺、苯甲醇和油胺 + 苯甲醇混合液为溶剂的体系反应前(A₁-C₁)后(A₂-C₂)的照片;反应体系 B₂ 和 C₂ 中得到的产物的 TEM 照片(B₃-C₃);(插图:粒径分布图)

Fig. 1 Photographs before (A₁-C₁) and after (A₂-C₂) the reaction by using different solvents, A: oleylamine; B: benzyl alcohol; C: oleylamine + benzyl alcohol; TEM images of the products obtained from the B₂ and C₂ reaction systems (B₃, C₃), respectively; (Insets: histograms of diameter distribution)

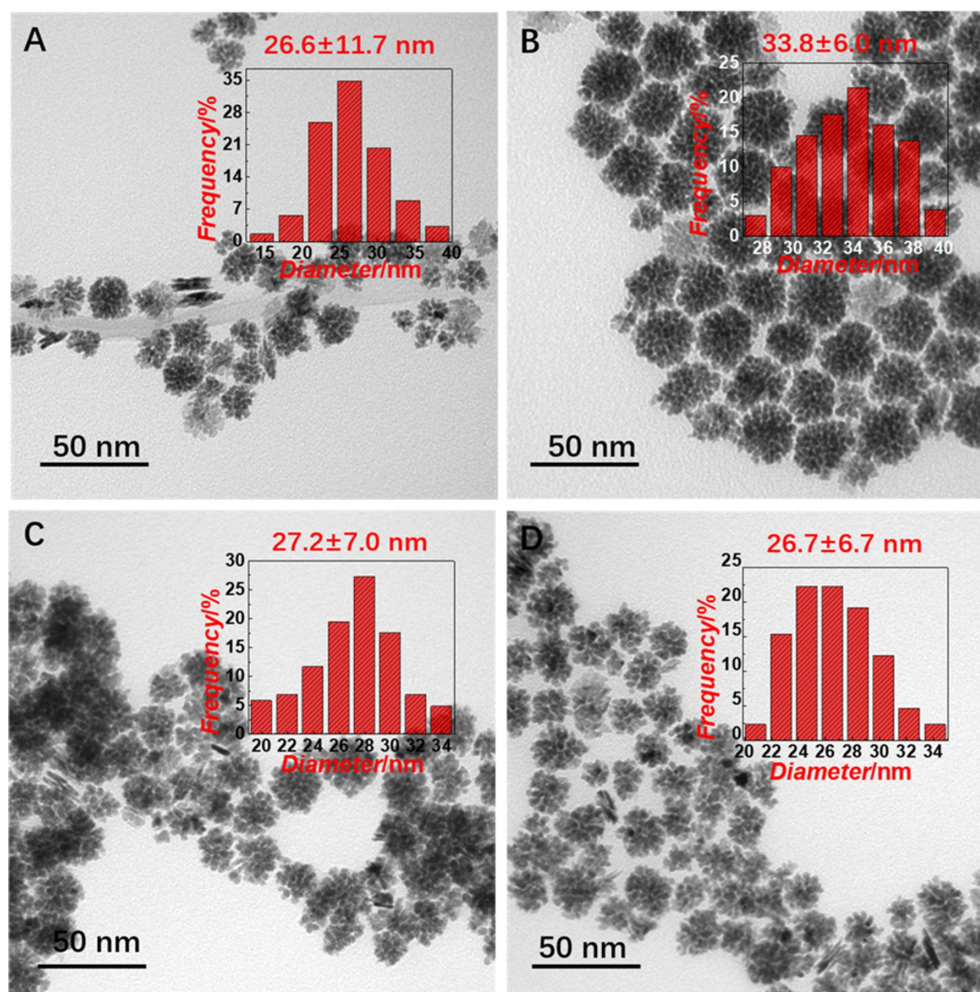


图 2 不同温度条件下制备的 Ru 纳米花的 TEM 照片:(A)150 °C;(B)160 °C;(C)170 °C;(D)190 °C;(插图:粒径分布图)

Fig. 2 TEM images of Ru nanoflowers synthesized at different temperatures: (A) 150 °C; (B) 160 °C; (C) 170 °C; (D) 190 °C; (Insets: histograms of diameter distribution)

Pt 前驱体以及未还原的 Ru 前驱体在预先形成 Ru 纳米花的内核上继续还原, 以实现核壳结构 Ru@PtRu 电催化剂的制备. 图 3A-C 分别对应于 Ru 前驱体 /Pt 前驱体的摩尔比为 10:1、10:3 和 10:5 的 TEM 照片. 加入 Pt 前驱体之后产物仍保持纳米花的形貌, 但是相较于 Ru 纳米花, 核壳结构 Ru@PtRu 电催化剂的粒径变小. 一个可能的原因是制备 Ru 核的反应时间为 1 小时, 而制备 Ru 纳米花的反应时间为 5 小时; 另一个可能的原因是 Pt 盐与 Ru 核间的置换反应^[28-29]. 进一步对 Ru 前驱体 /Pt 前驱体的摩尔比为 10:3 的电催化剂进行了 HRTEM 表征 (图 3D), 其晶格间距为 0.22 nm, 与 PtRu 合金(111)晶面一致^[30-31]. 表明加入 Pt 的前驱

体之后, 发生了 PtRu 合金的生长. ICP-AES 结果给出三种电催化剂的 Ru 和 Pt 原子比分别为 1:0.07、1:0.24 和 1:0.26, 分别记为 Ru@Pt_{0.07}Ru、Ru@Pt_{0.24}Ru 和 Ru@Pt_{0.26}Ru.

2.3 核壳结构 Ru@PtRu/C 纳米花电催化剂的结构表征

将电催化剂担载到碳载体上获得了担载型的电催化剂. 为了确定核壳结构 Ru@PtRu/C 纳米花电催化剂的金属载量, 对电催化剂进行了热重测试(图 4). 采用空气气氛(流速: 50 mL·min⁻¹), 升温速度 10 °C·min⁻¹, 测试温度区间为室温至 700 °C. 700 °C 后 Ru 纳米花 /C (Ru/C)、Ru@Pt_{0.07}Ru/C、Ru@Pt_{0.24}Ru/C 和 Ru@Pt_{0.26}Ru/C 剩余质量百分比

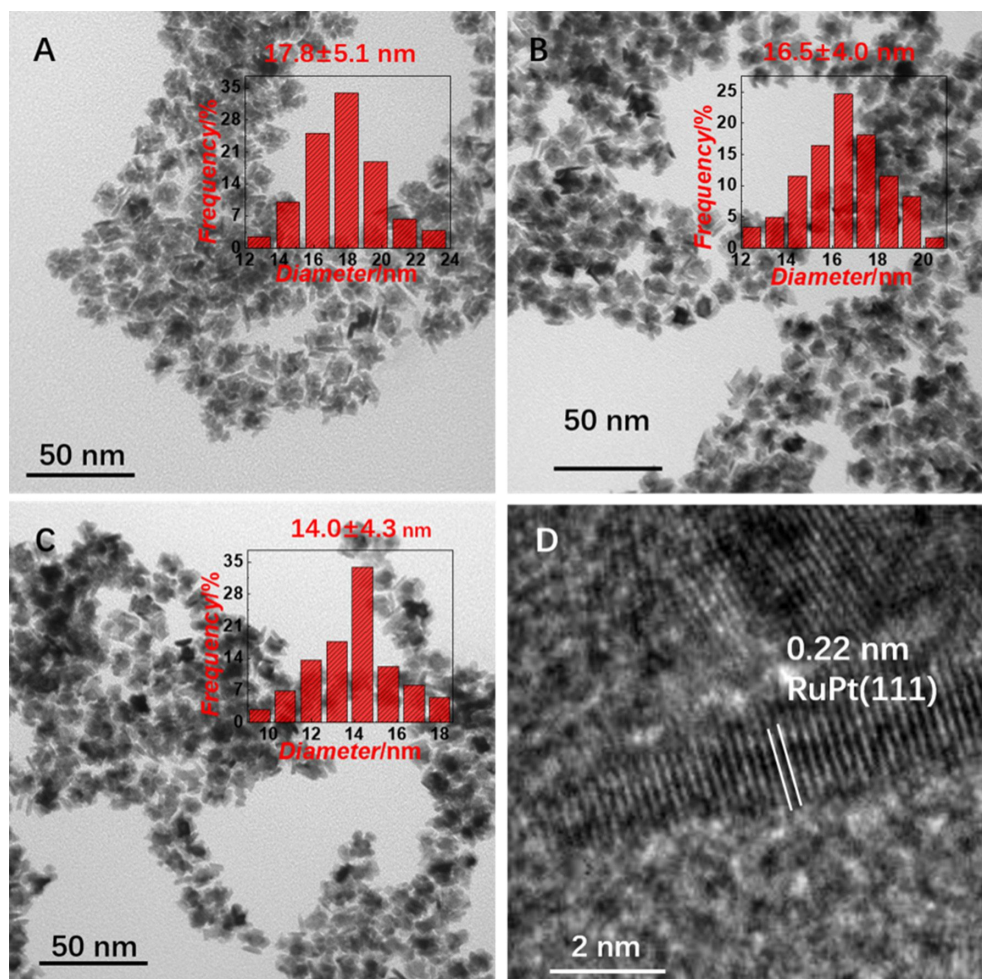


图 3 不同 Ru 前驱体 /Pt 前驱体下制备的核壳结构 Ru@PtRu 纳米花电催化剂的 TEM 照片: (A) Ru:Pt = 10:1; (B) Ru:Pt = 10:3; (C) Ru:Pt = 10:5; (D) Ru@Pt_{0.24}Ru 的 HRTEM 照片; (插图: 粒径分布图)

Fig. 3 TEM images of core-shell structured Ru@PtRu nanoflowers synthesized under different ratios between Ru and Pt precursors: (A) Ru:Pt = 10:1; (B) Ru:Pt = 10:3; (C) Ru:Pt = 10:5; (D) HRTEM image of Ru@Pt_{0.24}Ru (Insets: histograms of diameter distribution).

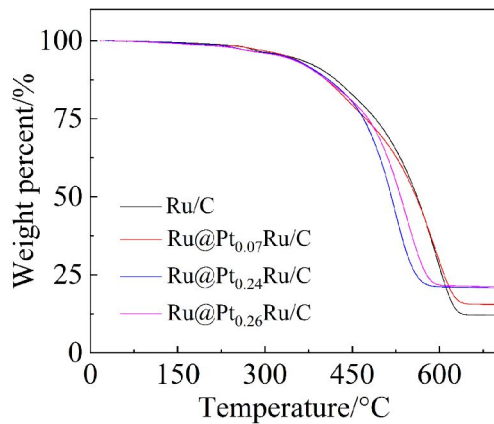


图 4 电催化剂的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of different electrocatalysts

分别为 12.06wt.%、15.44wt.%、20.72wt.%、21.07wt.%。结合 ICP-AES 结果,确定 Ru@Pt_{0.07}Ru/C、Ru@Pt_{0.24}Ru/C 和 Ru@Pt_{0.26}Ru/C 电催化剂中 Pt 的载量分别为 1.84 wt.%、6.63wt.% 和 7.12wt.%。

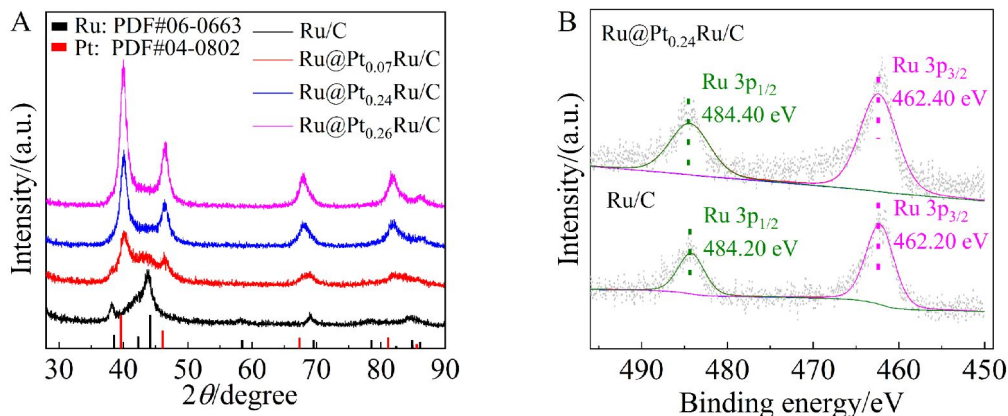
图 5A 中 XRD 图显示,Ru/C 的衍射峰位于 38.3°、42.2°、44.0°、58.3°、69.4° 和 84.7°,可分别归属于六方紧密堆积(HCP)Ru 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(112)晶面,与 Ru 的标准衍射峰一致(Ru PDF#06-0663)。加入 Pt 组分后,Pt 盐和 Ru 核之间的置换反应,可能会影响 Ru 核的晶体结构,导致 Ru 的衍射峰明显变弱,同时出现了新的衍射峰,位于 40.0°、46.6°、67.8° 和 82.0°,可分别归属于面心立方(FCC)的(111)、(200)、(220)和(311)晶面^[30-31]。相较于 Pt 标准衍射峰(Pt PDF#04-0802),Ru@Pt_{0.07}Ru/C、Ru@Pt_{0.24}Ru/C 和 Ru@Pt_{0.26}

Ru/C 的衍射峰均向高角偏移,证明形成了 PtRu 合金。

为了探究电催化剂表面元素组成及其价态分布,对 Ru/C 和 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 电催化剂进行了 XPS 分析(图 5B)。Ru@Pt_{0.24}Ru/C 中 Ru 主要以 0 价的金属态存在,Ru 3p_{3/2} 和 3p_{1/2} 电子结合能为 462.40 eV 和 484.40 eV,与 Ru/C 中 Ru 3p_{3/2}(462.20 eV)和 3p_{1/2}(484.20 eV)的电子结合能相比,发生明显正移。说明 Ru 和 Pt 之间存在电子作用,Ru 失去电子,Pt 得到电子,导致 Ru 的电子结合能增加^[30-32]。进一步对 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 的 XPS 能谱分析得到其表面 Ru 和 Pt 原子比例为 1:3.3,明显低于体相的 Ru:Pt 原子比(1:0.24),说明 Ru 可能主要分布在纳米花的内层,Pt 可能主要分布在纳米花的表面。说明可能形成了以 Ru 为核、PtRu 合金为壳的核壳结构。

2.4 核壳结构 Ru@PtRu/C 纳米花电催化性能测试

图 6A 是电催化剂的碱性氢析出反应的极化曲线(linear sweep voltammogram,LSV)。核壳结构 Ru@PtRu/C 纳米花电催化剂的碱性氢析出性能明显优于 Ru/C 和商业 Pt/C。图 6B 为电催化剂在电流密度为 10 mA·cm⁻² 下的过电位。Ru@Pt_{0.07}Ru/C (22 mV)、Ru@Pt_{0.24}Ru/C (22 mV) 和 Ru@Pt_{0.26}Ru/C (28 mV) 的过电位均低于商业 Pt/C (60 mV) 和 Ru/C (153 mV)。在过电位为 100 mV 时,质量比活性分别为 Ru@Pt_{0.26}Ru/C (5.66 A·mg⁻¹_{Pt+Ru})、Ru@Pt_{0.24}Ru/C (5.68 A·mg⁻¹_{Pt+Ru})、Ru@Pt_{0.07}Ru/C (5.06 A·mg⁻¹_{Pt+Ru})、商业 Pt/C (1.53 A·mg⁻¹_{Pt}) 和 Ru/C (0.53 A·mg⁻¹_{Ru})。与文献中报道的碱性氢析出电催化剂相

图 5 (A)电催化剂的 XRD 图;(B)Ru/C 和 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 中 Ru 的 3p XPS 能谱Fig. 5 (A) XRD patterns of different electrocatalysts; (B) Ru 3p XPS spectra of Ru/C and Ru@Pt_{0.24}Ru/C

比,核壳结构 $\text{Ru}@Pt_{0.24}\text{Ru}/\text{C}$ 具有优异的碱性氢析出反应活性(表 1)^[33-36].

碱性氢析出反应首先是水解离的 Volmer 过程 ($\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e} \leftrightarrow \text{M}-\text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}$; M: 金属表面, $\text{M}-\text{H}_{\text{ad}}$: H 在金属表面吸附), 随后是产氢步骤, Heyrovsky 过程 ($\text{H}_2\text{O} + \text{M}-\text{H}_{\text{ad}} + \text{e} \leftrightarrow \text{M} + \text{H}_2 + \text{OH}$) 或者 Tafel 过程 ($2\text{M}-\text{H}_{\text{ad}} \leftrightarrow 2\text{M} + \text{H}_2$)^[7]. 判断碱性氢析出反应路径以及速率控制步骤的一个依据是 Tafel 曲线的斜率. Tafel 斜率约为 $30 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 时, 碱性氢析出反应为 Volmer-Tafel 反应路径, Tafel 过程是速率控制步骤; Tafel 斜率约为 $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 时, 碱性氢析出反应为 Volmer-Heyrovsky 反应路径, Heyrovsky 过程是速率控制步骤; Tafel 斜率约为 $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 时, 碱性氢析出反应为 Volmer-Heyrovsky 反应路径, Volmer 过程是速率控制步骤^[37]. 图 6D 是电催化剂碱性氢析出反应的 Tafel 曲线.

Ru/C 、商业 Pt/C 、 $\text{Ru}@Pt_{0.07}\text{Ru}/\text{C}$ 、 $\text{Ru}@Pt_{0.24}\text{Ru}/\text{C}$ 和 $\text{Ru}@Pt_{0.26}\text{Ru}/\text{C}$ 的 Tafel 斜率分别为 $133 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $101 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $69 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $43 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $43 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, Tafel 斜率减小说明碱性氢析出反应速率加快. Ru/C 和商业 Pt/C 碱性氢析出可能以 Volmer-Heyrovsky 路径进行, Volmer 过程可能是速率控制步骤. $\text{Ru}@Pt_{0.07}\text{Ru}/\text{C}$ 、 $\text{Ru}@Pt_{0.24}\text{Ru}/\text{C}$ 和 $\text{Ru}@Pt_{0.26}\text{Ru}/\text{C}$ 碱性氢析出反应可能以 Volmer-Heyrovsky 路径进行, Heyrovsky 过程可能是速率控制步骤^[38-39]. 核壳结构 $\text{Ru}@Pt\text{Ru}/\text{C}$ 纳米花显著增加的电化学活性可能源于 PtRu 合金化带来的几何效应, Ru 进入 Pt 的晶格, 晶格错配导致晶格压缩, 在晶格内产生应力, 即合金间的几何效应, 已经被广泛证明可以提高电催化剂的活性^[40-43], 同时 Ru 和 Pt 之间的电子作用会调节 Pt 原子周围的电子结构, 改善 Pt 对 H 的结合能, 从而提高了电

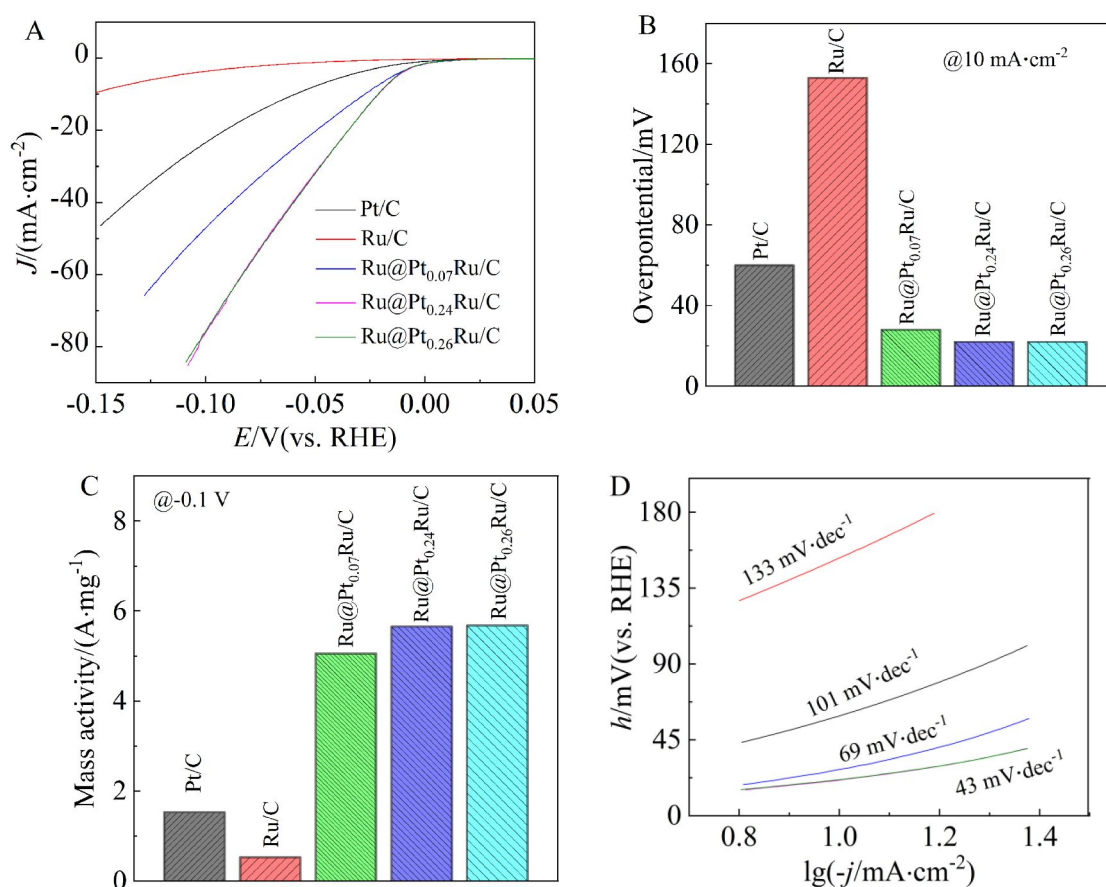


图 6 (A) 碱性氢析出反应的 LSV 曲线; (B) 电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位; (C) 过电位 0.1 V 下的质量比活性; (D) Tafel 曲线

Fig. 6 (A) Alkaline hydrogen evolution reaction LSV curves; (B) Overpotentials at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (C) Mass activity at the overpotential of 0.1 V; (D) Tafel curves

表 1 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 与文献中报道的碱性氢析出电催化剂的性能对比
Tab. 1 Alkaline HER performance of Ru@Pt_{0.24}Ru/C and reported electrocatalysts in literature

Catalyst	Catalyst loading/ ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Electrolyte	Overpotential @10 mA·cm ² /mV	Mass activity/ (A·mg ⁻¹)	Reference
Pt ₃ Ni ₂ -NWs-S/C	15.3	1 mol·L ⁻¹ KOH	42	2.43	[34]
Pt/Ni(HCO ₃) ₂	40	1 mol·L ⁻¹ KOH	27	1.77 (-0.1 V)	[36]
SANi-PtNWs	2.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	-	11.8 (-0.07 V)	[35]
PtRu NCs/BP	9.2(+5.6 Ru)	1 mol·L ⁻¹ KOH	22	5.98 (-0.07 V)	[33]
Ru@Pt _{0.24} Ru	4.1(+8.9 Ru)	1 mol·L ⁻¹ KOH	22	5.66 (-0.1 V)	This work

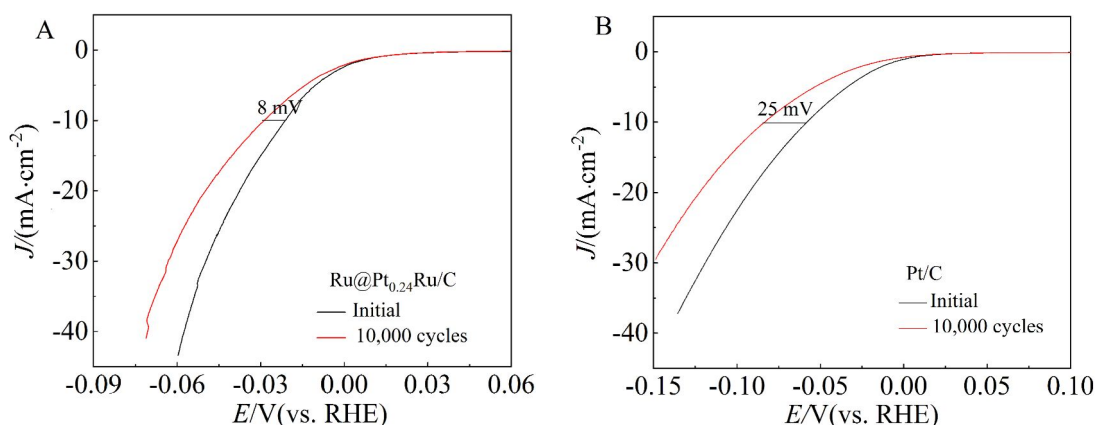


图 7 Ru@Pt_{0.24}Ru/C(A)和商业 Pt/C(B)耐久性前后的碱性氢析出 LSV 曲线

Fig. 7 LSV curves of Ru@Pt_{0.24}Ru/C (A) and commercial Pt/C (B) before and after the durability test

催化剂的碱性氢析出反应活性^[38-39, 44].

作者进一步研究了电催化剂的耐久性. 在 25 °C, N₂ 饱和的 1.0 mol·L⁻¹ KOH 水溶液中, 工作电极扫描区间为 -0.1 ~ 0.1 V(vs. RHE), 扫描速率为 100 mV·s⁻¹, 扫描 10000 圈之后, 测试电催化剂碱性氢析出反应的 LSV, 与耐久性测试前的 LSV 相比较. 图 7A 是核壳结构 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 纳米花电催化剂耐久性测试前后的碱性氢析出 LSV 曲线, 图 7B 是商业 Pt/C 耐久性测试前后的碱性氢析出 LSV 曲线. 耐久性测试后, 商业 Pt/C 在电流密度 10 mA·cm⁻² 下的过电位增加 25 mV, 而核壳结构 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 纳米花电催化剂只增加 8 mV, 说明 Ru@Pt_{0.24}Ru/C 碱性氢析出反应的耐久性明显优于商业 Pt/C. 耐久性的改善可能源于电催化剂纳米

花结构的稳定性, 文献中已有相关报道论述了纳米花结构对耐久性提高的作用^[45-47].

3 结论

本文设计制备了以 Ru 为核、PtRu 合金为壳的核壳结构纳米花电催化剂. 核壳结构 Ru@Pt_{0.24}Ru 纳米花电催化剂具有优异的碱性氢析出活性及耐久性. 其碱性氢析出过电位为 22 mV@10 mA·cm⁻², 质量比活性为 5.68 A·mg⁻¹_{Pt+Ru} @ -0.1 V, Tafel 斜率为 43 mV·dec⁻¹. 经过 10000 圈循环伏安扫描后过电位仅升高 8 mV@10 mA·cm⁻². 商业 Pt/C 的碱性氢析出过电位为 60 mV@10 mA·cm⁻², 质量比活性为 1.53 A·mg⁻¹_{Pt+Ru} @ -0.1 V(vs. RHE), Tafel 斜率为 101 mV·dec⁻¹, 经过 10000 圈循环伏安扫描后过电位升高 25 mV@10 mA·cm⁻². 显著增加的电化学活

性可能源于核壳电催化剂中的电子效应和几何效应, 耐久性的改善可能源于纳米花电催化剂结构的稳定性.

参考文献(References):

- [1] Cong Y Y, Yi B L, Song Y J. Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: from mechanism to recent electrocatalysts[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 288-303.
- [2] Staffell I, Scamman D, Abad A V, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 463-491.
- [3] Zou X X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [4] Chen H M(陈禾木), Qiu C X(邱晨曦), Cong Y Y(丛媛媛), et al. Acid treated carbon as anodic electrocatalysts toward direct ascorbic acid alkaline membrane fuel cells [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(6): 748-756.
- [5] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(34): 11094-11111.
- [6] Holladay J D, Hu J, King D L, et al. An overview of hydrogen production technologies[J]. *Catalysis Today*, 2009, 139(4): 244-260.
- [7] Hong Y, Choi C H, Choi S I. Catalytic surface specificity of Ni(OH)₂-decorated Pt nanocubes for the hydrogen evolution reaction in an alkaline electrolyte[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(17): 4021-4028.
- [8] Sheng W, Myint M, Chen J G, et al. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1509-1512.
- [9] Tan Y W, Liu P, Chen L Y, et al. Monolayer MoS₂ films supported by 3D nanoporous metals for high-efficiency electrocatalytic hydrogen production[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 26(47): 8023-8028.
- [10] Kim J Y, Ahn H S, Bard A J. Surface interrogation scanning electrochemical microscopy for a photoelectrochemical reaction: water oxidation on a hematite surface [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(5): 3045-3049.
- [11] Gong M, Zhou W, Tsai M C, et al. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-6.
- [12] Gao Y(高雨), Zhou J(周娟), Liu Y W(刘欲文), et al. Hydrogen evolution properties on individual MoS₂ nanosheets [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(6): 590-595.
- [13] Li Y(李阳), Luo Z Y(罗兆艳), Ge J J(葛君杰), et al. Research progress in hydrogen evolution low noble/non-precious metal catalysts of water electrolysis[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(6): 572-588.
- [14] Kibsgaard J, Chorkendorff I. Considerations for the scaling up of water splitting catalysts[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 430-433.
- [15] Wang P T, Jiang K Z, Wang G M, et al. Phase and interface engineering of platinum-nickel nanowires for efficient electrochemical hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(41): 12859-12863.
- [16] Zhang L, Roling L T, Wang X, et al. Platinum-based nanocages with subnanometer-thick walls and well-defined, controllable facets[J]. *Science*, 2015, 349(6246): 412-416.
- [17] Zhao Z P, Liu H T, Gao W P, et al. Surface engineered PtNi-O nanostructure with record-high performance for electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(29): 9046-9050.
- [18] Zhang X F, Meng H B, Chen H Y, et al. Bimetallic PtCo alloyed nanodendritic assemblies as an advanced efficient and robust electrocatalyst for highly efficient hydrogen evolution and oxygen reduction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 232-239.
- [19] Saquib M, Halder A. Dealloyed Pt₃Co nanoparticles with higher geometric strain for superior hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 262: 229-236.
- [20] Cao Z M, Chen Q L, Zhang J W, et al. Platinum nickel alloy excavated nano-multipods with hexagonal close-packed structure and superior activity towards hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15131.
- [21] Li W Q, Zhi Y H, Zhang Z W, et al. Nano-single crystal coalesced PtCu nanospheres as robust bifunctional catalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 164-170.
- [22] Zhong X, Wang L, Zhuang Z Z, et al. Double nanoporous structure with nanoporous PtFe embedded in graphene nanopores: highly efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen reduction[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(5): 1601029.
- [23] Niu Z, Becknell N, Yu Y, et al. Anisotropic phase segregation and migration of Pt in nanocrystals en route to nanoframe catalysts[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(11): 1188-1194.

- [24] Shi Y, Zhai T T, Zhou Y, et al. Atomic level tailoring of the electrocatalytic activity of Au-Pt core-shell nanoparticles with controllable Pt layers toward hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 819: 442-446.
- [25] Ming M, Zhang Y, He C, et al. Room-temperature sustainable synthesis of selected platinum group metal (PGM = Ir, Rh, and Ru) nanocatalysts well-dispersed on porous carbon for efficient hydrogen evolution and oxidation[J]. *Small*, 2019, 15(49): 1903057.
- [26] Xia J, Volokh M, Peng G, et al. Low-cost porous ruthenium layer deposited on nickel foam as a highly active universal-PH electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(12): 2780-2787.
- [27] Li J(李佳), Liu H Y(刘会园), Lü Y(吕洋), et al. Influence of counter electrode material during accelerated durability test of non-precious metal electrocatalysts in acidic medium[J]. *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 2016, 37(7): 1109-1118.
- [28] Dal Santo V, Gallo A, Naldoni A, et al. Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production[J]. *Catalysis Today*, 2012, 197(1): 190-205.
- [29] Han Q, Li D C, Wang L J, et al. Influence of iridium content on the performance and stability of Pd-Ir/C catalysts for the decomposition of hydrogen iodide in the iodine-sulfur cycle[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2014, 39(25): 13443-13447.
- [30] Huang L, Zhang X P, Wang Q Q, et al. Shape control of Pt-Ru nanocrystals: tuning surface structure for enhanced electrocatalytic methanol oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 1142-1147.
- [31] Lu S, Eid K, Ge D, et al. One pot synthesis of PtRu nanodendrites as efficient catalysts for methanol oxidation reaction[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3): 1033-1039.
- [32] Cong Y Y, McCrum I T, Gao X Q, et al. Uniform Pd_{0.33}Ir_{0.67} nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon with remarkable activity toward the alkaline hydrogen oxidation reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 3161-3169.
- [33] Li Y J, Pei W, He J T, et al. Hybrids of PtRu nanoclusters and n-lack phosphorus nanosheets for highly efficient alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(12): 10870-10875.
- [34] Wang P T, Zhang X, Zhang J, et al. Precise tuning in platinum-nickel/nickel sulfide interface nanowires for synergistic hydrogen evolution catalysis[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [35] Li M F, Huang Y, Duan X F. Single atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 495-503.
- [36] Meng L M, Rui K, Zhao G Q, et al. Platinum/Nickel bicarbonate heterostructures towards accelerated hydrogen evolution under alkaline conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(16): 5432-5437.
- [37] Tian X Y, Zhao P C, Sheng W C. Hydrogen evolution and oxidation: mechanistic studies and material advances [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1808066.
- [38] Lu J J, Zhang L S, Jing S Y, et al. Remarkably efficient PtRh alloyed with nanoscale WC for hydrogen evolution in alkaline solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(9): 5993-5999.
- [39] Xie Y F, Cai J Y, Wu Y S, et al. Boosting water dissociation kinetics on Pt-Ni nanowires by Ni-induced orbital tuning[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16): 1807780.
- [40] Bu L Z, Ding J B, Guo S J, et al. A general method for multimetallic platinum alloy nanowires as highly active and stable oxygen reduction catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7204-7212.
- [41] Luo M C, Sun Y J, Zhang X, et al. Stable high-index faceted Pt skin on zigzag-like PtFe nanowires enhances oxygen reduction catalysis[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1705515.
- [42] Luo M C, Guo S J. Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(11): 1-13.
- [43] Lv H F, Xi Z, Chen Z Z, et al. A new core/shell NiAu/Au nanoparticle catalyst with Pt-like activity for hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18): 5859-5862.
- [44] Feng J X, Tong S Y, Tong Y X, et al. Pt like hydrogen evolution electrocatalysis on PANI/CoP hybrid nanowires by weakening the shackles of hydrogen ions on the surfaces of catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(15): 5118-5126.
- [45] Wang S J, Tian D X, Wang X L, et al. Uniform PdH_{0.33} nanodendrites with a high oxygen reduction activity tuned by lattice H[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 102: 67-71.
- [46] Dai K Q, Gao X Y, Yin L X, et al. Bifunctional self-assembled Ni_{0.7}Co_{0.3}P nanoflowers for efficient electrochemical water splitting in alkaline media[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 22-28.
- [47] Si W F(司维峰), Li H Q(李焕巧), Yin J(尹杰), et al. Synthesis, purification, and electrocatalytic activity of platinum nanocatalyst with globular dendritic structure [J]. *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 2013, 33(9): 1601-1607.

Core-Shell Structured Ru@PtRu Nanoflower Electrocatalysts toward Alkaline Hydrogen Evolution Reaction

WANG Xue-liang, CONG Yuan-yuan, QIU Chen-xi, WANG Sheng-jie,
QIN Jia-qi, SONG Yu-jiang*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Water electrolysis for hydrogen production is beneficial for solving the problem of energy crisis and environmental issues. It is necessary to study highly active and cost-effective catalysts toward hydrogen evolution reaction (HER) to reduce the consumption of noble metals. Herein, we report the synthesis of core-shell structured Ru@Pt_{0.24}Ru nanoflowers electrocatalyst by stepwise reduction of Ru and Pt precursors in the mixture of oleylamine and benzyl alcohol at 160 °C. The average diameter of the resultant Ru@Pt_{0.24}Ru was 16.5±4.0 nm with a bulk atomic ratio between Pt and Ru of 0.24:1 and a surface ratio of 3.3:1 between Pt and Ru. Therefore, we speculate the formation of core-shell structure with Ru as the core and PtRu alloy as the shell. The performance of the electrocatalyst toward alkaline HER was tested in 1.0 mol·L⁻¹ KOH aqueous solution. The Ru@Pt_{0.24}Ru exhibited pronounced alkaline HER activity with a small overpotential of 22 mV at 10 mA·cm⁻², a low Tafel slope of 43 mV·dec⁻¹, and a high mass activity of 5.68 A·mg⁻¹_{Pt+Ru} at an overpotential of 100 mV, all largely surpassing commercial Pt/C (60 mV, 101 mV·dec⁻¹, 1.53 A·mg⁻¹_{Pt}). The attained Ru@Pt_{0.24}Ru also held outstanding long-term cycling stability. After 10,000 potential cycles from 0.1 to -0.1 V (vs. RHE), the overpotential increased to 30 mV at 10 mA·cm⁻², while increased to 85 mV for Pt/C. The significantly improved electrochemical activity may be derived from the electronic and geometric effects of the electrocatalyst. The improvement of durability may be due to the stability of the flower-like dendritic morphology.

Key words: nanoflowers; core-shell structure; Ru@Pt_{0.24}Ru; alkaline hydrogen evolution reaction