

2017-12-28

Core-shell Pd@Pt Ultrathin Nanowires as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts

Xin WANG

Yun-jie XIONG

Liang-liang ZOU

Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;
zoull@sari.ac.cn

Qing-hong HUANG

Zhi-qing ZOU

Hui YANG

Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;
yangh@sari.ac.cn

Recommended Citation

Xin WANG, Yun-jie XIONG, Liang-liang ZOU, Qing-hong HUANG, Zhi-qing ZOU, Hui YANG. Core-shell Pd@Pt Ultrathin Nanowires as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 619-626.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170113

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/1>

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.170113

Artical ID:1006-3471(2017)06-0619-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 619-626

Http://electrochem.xmu.edu.cn

超细 Pd 纳米线表层富 Pt 作为 耐久性氧还原催化剂的研究

王 新^{1,2,3}, 熊云杰^{1,2,3}, 邹亮亮^{1*}, 黄庆红¹, 邹志青¹, 杨 辉^{1*}

(1. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 上海科技大学, 上海 201210)

摘要: 本文控制合成一维方向生长的直径为 1.5 nm、长度为 11.8 nm 的超细 Pd 纳米线, 结合欠电位沉积方法在其表面制备了不同 Pt 原子层的 Pd@Pt 核壳结构纳米电催化剂, 高分辨透射电镜和光电子能谱结果证实了这种核壳结构及 Pt 在 Pd 纳米线上的均匀分布. 相比于商业化 Pt 黑催化剂, 该核壳结构电催化剂对酸性介质中的氧气还原反应呈现了较高的电催化活性和增强的耐久性, 显著增强的耐久性可归属于催化剂一维结构的稳定性.

关键词: 氧还原; 电催化; Pd@Pt 核壳结构; 超细纳米线; 耐久性

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

低温质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有能量转化效率高、洁净无污染等优点, 已受到广泛关注, 但由于其阴极氧还原固有的缓慢的动力学, 且需要使用大量的铂催化剂, 导致电池成本高昂, 严重制约了燃料电池的商业化发展^[1-3]. 传统的氧还原催化剂主要为负载到导电碳材料上的零维 Pt 纳米粒子(Pt/C), 但这种小尺寸(2~5 nm)的零维纳米颗粒催化剂因其表面能较高易发生聚集. 同时, 在苛刻的电池运行条件下, 易发生催化剂纳米颗粒溶解、碳支撑载体腐蚀等现象, 导致贵金属铂的流失, 严重影响了催化剂的耐久性^[4-5].

一维纳米结构催化剂由于固有的结构特征, 对于解决燃料电池催化剂的耐久性有着诱人的前景^[6-7]. 首先, 相对于零维纳米结构, 一维纳米结构具有更少的晶格缺陷, 抗氧化性强, 其结构的各向异性减少了晶粒边界的数量和粒子间隙的数目, 利于电子传输和传质, 提高了导电性^[8-9]; 其次, 一维纳米结构催化剂作为自支撑催化剂, 不需要活性炭作为支撑, 避免了碳载腐蚀造成的铂流失; 最后, 一维纳米结构催化剂可以避免纳米颗粒的聚集、迁移或流失的弊端, 较好地保持催化剂的一维形貌, 具有更高的结构稳定性^[10]. 因此, 一维纳米结构电催化剂受到了越来越多的重视. 近年来, 一些

研究表明 Pt、Pd 纳米线, 纳米管等一维催化剂与商业化 Pt/C 纳米颗粒催化剂相比, 不仅具有更高的催化活性, 催化剂的耐久性也得到了显著提高^[11-13]. 越来越多的课题组通过对一维催化剂的电子结构和几何结构的调控制备了高稳定性和低成本催化剂, 包括通过组分调控(添加 Cu、Au、Ni 等元素)制备二元或三元纳米线和纳米管^[14-18]以及表层富铂的一维纳米催化剂^[19-20]、通过结构调控制备不同尺寸的中空结构一维纳米催化剂等^[8, 17].

目前, 燃料电池需要负载大量金属铂以加快阴极氧还原动力学, 铂作为一种贵金属, 资源稀缺, 价格昂贵, 严重限制了燃料电池的商业化发展^[21]. 此外, 电催化反应为表面过程, 只有表面或者近表面的原子才有可能被利用, 表层富铂核壳结构的设计既可以降低 Pt 的用量, 又可以通过电子或几何效应改善催化剂的活性和稳定性, 制备高性能“低铂载量”的燃料电池催化剂^[22-23]. 核壳结构催化剂的制备方法有很多, 主要包括: 一种金属沉积到另一种作为核的金属上; 选择性去除有序合金中的一种元素; 热处理使有序合金中的一种元素分离至表面或中心处等^[24-25]. 本文借助于 Pd 相对较低的成本和表层富 Pt 可能具有的高的氧还原催化活性, 制备了一维超细 Pd 纳米线, 通过欠电位沉积

对催化剂表层富铂, 得到核壳结构超细 Pd@Pt 纳米催化剂, 既提高了 Pt 的利用率, 又避免了碳载体的腐蚀及纳米颗粒可能的团聚溶解, 在保持催化剂活性的同时显著提升了催化剂的耐久性。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

氯化钯(PdCl₂, Alfa), 氯亚铂酸钾(K₂PtCl₄, 国药集团化学试剂有限公司), 甲醇(CH₃OH, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮((C₆H₉NO)_n, 国药集团化学试剂有限公司), 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液(Sigma-Aldrich)。所有试剂均为分析纯。

电化学测量使用 CHI-730B (上海辰华仪器公司) 和常用的三电极电化学池进行; 透射电子显微镜(TEM)照片使用 100 kV 分析型 JEM-1011 透射电子显微镜(日本电子公司)拍摄; 使用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 X 射线能量色散谱(EDS)测量。

1.2 Pd 纳米线的制备

将一定量的 PVP 和 Na₂PdCl₄ 溶于甲醇溶液中, 加入少量去离子水, 先通氮气除去混合液中的氧气, 再持续通入 CO 气体 10 min, 使反应体系被 CO 饱和, 此后, 体系稳定在 CO 气氛下反应 5 h, 溶液由橙红色变为蓝黑色。将纳米颗粒悬浮液与丙酮按体积比 1:3 比例混合, 并用 0.1 mol·L⁻¹ 硫酸溶液调节混合物 pH = 1.0, 离心并多次洗涤, 真空干燥 6 h。

通过调节溶液前驱体的组成和反应温度可控制合成长度不同但宽度不发生明显变化的 Pd 超细纳米线, 在一定范围内增加含水量有利于制备较短的 Pd 纳米线, 增加 PVP 的含量和降低反应温度则更易形成较长的 Pd 纳米线, 较高反应温度下不能形成 Pd 纳米线。造成 Pd 纳米线尺寸变化的原因在于随着含水量、温度的增加以及 PVP 含量的降低, 前驱体溶液中金属离子的还原速率大大增加, 在成核阶段形成了较多的 Pd 种子和 Pd 核, 而反应过程中前驱体溶液不更新, Pd²⁺ 的大量消耗降低了其离子浓度, 使每颗 Pd 核获得的 Pd 原子数量降低, 导致 Pd 纳米线长度的降低。本文中统一选用长度约为 11.8 nm 的 Pd 超细纳米线进行物理表征和电化学测试。

1.3 Pt@Pd 纳米线的制备

将修饰好 Pd 纳米线的电极在氮气饱和的 0.05

mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中以 50 mV·s⁻¹ 的扫速进行循环伏安(CV)活化后转移到氮气饱和的 0.05 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.05 mol·L⁻¹ CuSO₄ 溶液中以 50 mV·s⁻¹ 的扫描速率在 0.3 V ~ 0.65 V (vs. RHE) 范围内进行循环伏安扫描, 寻找到 Cu 欠电位沉积(Cu UPD)的电位点进行沉积。沉积了单层铜的电极材料被迅速转移至 0.001 mol·L⁻¹ H₂PtCl₄ + 0.05 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 静置 30 min 进行原位置换, 溶液中的 Pt 将原位置换 Cu, 从而形成单原子层的 Pt 结构。重复以上步骤, 可制备多层 Pt 修饰的结构。

1.4 催化剂表征及性能评价

称取 4 mg 催化剂与 2.8 mL 超纯水及 0.2 mL 的 5% Nafion 乳液混合, 超声处理 2 h 使催化剂分散均匀, 用注射器取 3 μL 分散好的溶液滴涂在电极表面, 空气中自然风干。

将修饰好的电极在氮气饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液进行 CV 测试, 扫描电位范围为 0.08 ~ 1.05 V, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹。扫描结束后, 向溶液中通入氧气 30 min, 在氧气饱和气氛下以 10 mV·s⁻¹ 的速率进行线性扫描(LSV)测试, 扫描范围为 1.05 V ~ 0.08 V, 本文中氧还原极化曲线未进行欧姆降补偿, 由于文章中氧还原活性的计算取值为动力学区的 0.9 V 和 0.85 V, 故活性计算未采用 K-L 方程校正。CO 溶出伏安法的测试步骤如下: 将电极在氮气饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中扫描一定周数消除杂质的影响, 接着向溶液中通入 CO 30 min。使电极表面 CO 达到饱和吸附后通入氮气 30 min 除去溶液中的 CO, 最后以 20 mV·s⁻¹ 扫速进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构与形貌表征

图 1A 和 1B 分别是 Pd 纳米线和表层富铂后纳米线的 TEM 照片。Pd 纳米线的长度约为 11.8 nm, 平均直径大约是 1.5 nm, 但在获得的样品中混有少部分非纳米线杂质, 它们以球状或片状存在与 Pd 纳米线共存(如图 1A 所示)。表层修饰 Pt 后的 Pd@Pt 纳米催化剂仍保持了超细线状结构, 且催化剂的长度和直径基本没有发生变化(图 1C)。从 EDS 面扫描图谱(图 1D)中可以看到, Pt 均匀地分布在超细 Pd 纳米线表层, 且 Pt 的含量明显低于 Pd。

2.2 催化剂的电化学性质

1) Cu 的欠电位沉积和催化剂的 CO-stripping

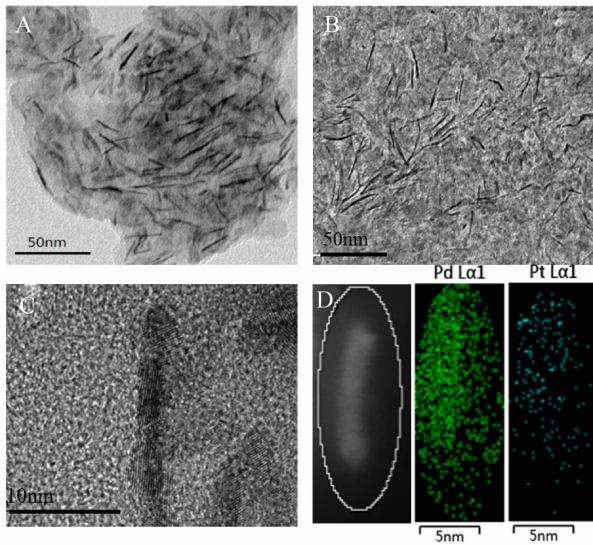


图 1 A-B. Pd 纳米线和 Pd@Pt 纳米线的 TEM 照片; C-D. 分别为 B 中标记纳米线的高分辨电镜图及 EDS 面扫描图谱

Fig. 1 TEM images of Pd nanowires (A) and Pd@Pt nanowires (B); HR-TEM (C) and EDS (D) of Pd@Pt nanowire

表征

图 2A 为 Pd 纳米电催化剂在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中的循环伏安图, 由图可知, Pd 纳米线表面 Cu UPD 电位大概起始于 0.63 V , 结束于 0.33 V , 通过对该范围内进行电量积分(图中阴影部分)

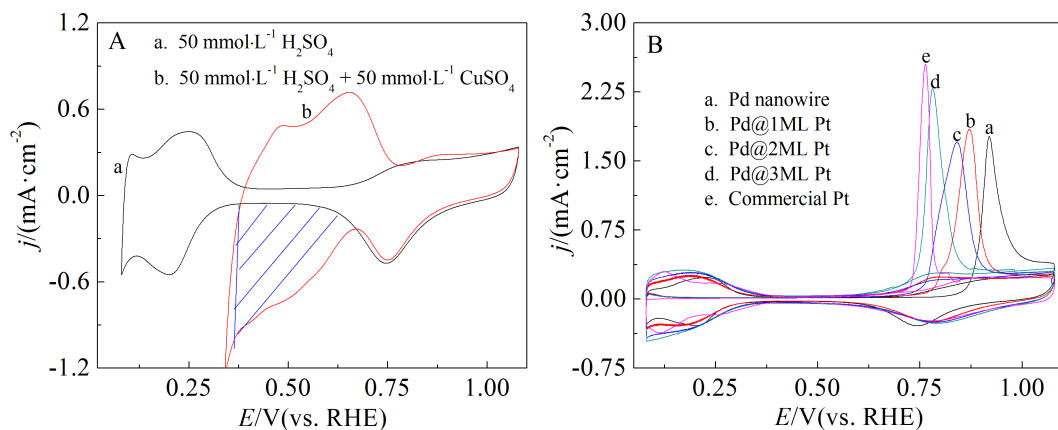


图 2 催化剂在 N_2 饱和的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率的循环伏安图(A)和在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率的 CO 溶出伏安图(B)

Fig. 2 A. CVs for Cu UPD on Pd nanowires in N_2 -saturated $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ and for Pd nanowires in N_2 -saturated $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. CO-stripping voltammograms recorded in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ at a scan rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

可以得到 Pd 纳米线表面单层 Cu 的电量, 计算得到的电极表面金属载量结果列在表 1 中. 图 2B 为不同催化剂的 CO 溶出伏安曲线, 其中 Pd 纳米线表面 CO 氧化峰峰位大约在 0.92 V , 表层修饰 Pt 后 CO 氧化峰发生明显负移, 经过 3 次修饰后, CO 氧化峰电位为 0.78 V , 接近于商业化 Pt 黑催化剂表面 CO 的氧化峰电位 (0.76 V/RHE), 证明了 Pt 对 Pd 纳米线的成功包覆, 此外, 作者通过对 CO 溶出伏安曲线中 CO 的电化学氧化脱附电量来计算得出电极表面催化剂的电化学比活性面积, 结果亦列于表 1.

2) 循环伏安和氧还原表征

图 3A 为超细 Pd 纳米线、商业化 Pt 黑以及不同 Pt 壳层数的 Pd@Pt 催化剂的循环伏安图. 由图可知, 当 Pd 纳米线修饰一层 Pt 后, 催化剂表面氧化物的初始形成电位与 Pd 相比大约正移了 70 mV , 同时表面氧化物还原峰也正移约 50 mV . 随着修饰 Pt 层数的增加, 催化剂表面氧化物的初始形成电位与氧化物还原峰电位依次发生正移, 越来越接近商业化 Pt 黑催化剂. 这是由于 Pt 的抗氧化能力比 Pd 强, Pt 沉积在 Pd 上阻碍了 Pd 的氧化物形成^[3], 说明 Pt 成功包覆到了 Pd 纳米线上. 而且, 随着修饰的 Pt 次数的增加, 氢吸脱附面积逐渐增大, 这主要是由于催化剂的电化学活性表面积逐渐增大引起的. 通过对 H 的脱附区面积计算得到的催化剂的电化学活性比表面积(ECS_{AH})变化趋势与 CO 溶出伏安法测得的电化学活性比面积

表 1 电极表面 Pt、贵金属(Pt + Pd)载量及电化学活性面积 ECSA_{CO}

Tab. 1 The surface loadings of Pt, noble metal (Pt + Pd) of electrodes and ECSA_{CO} of the catalysts

	Pd nanowires	Pd@1 ML Pt	Pd@2 ML Pt	Pd@3 ML Pt
$m_{Pt}/(\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$	0	3.1	6.88	11.1
$m_{\text{noble metal}}/(\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$	40.76	43.87	47.64	51.87
$\text{ECSA}_{\text{CO}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	27.50	27.41	28.13	29.56

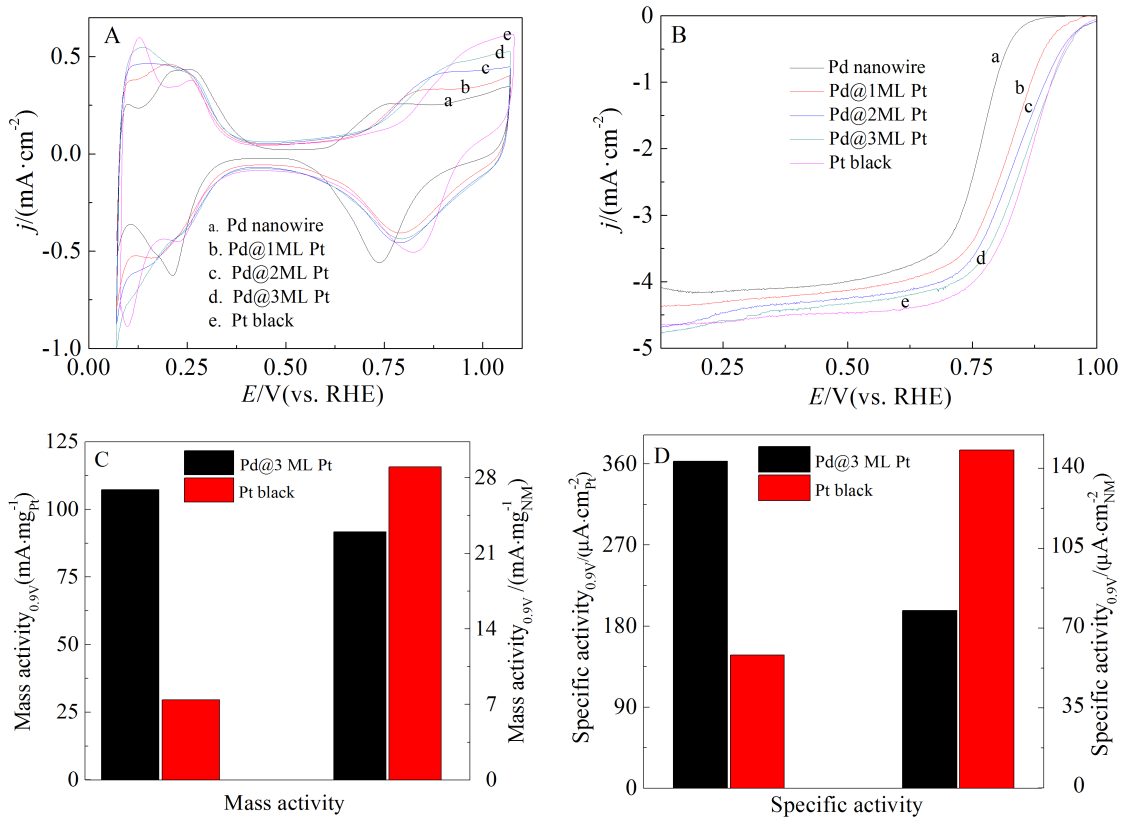


图 3 超细 Pd 纳米线、商业化 Pt 黑以及不同 Pt 壳层数的 Pd@Pt 催化剂的在 N₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 的循环伏安图(A)和在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中以 10 mV·s⁻¹ 的扫描速率在 1600 r·min⁻¹ 转速下的线性扫描伏安图(B); Pd@3 ML Pt 商业化 Pt 黑 Pt 和总金属量(Pt + Pd)在 0.9 V 时的质量比活性(C)和面积比活性对比(D)

Fig. 3 CVs (A) of Pd nanowires, commercial Pt black and nanocatalysts Pd@x ML Pt (x = 1, 2, 3) in N₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ at a scan rate of 50 mV·s⁻¹; ORR LSVs (B) in O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ at a scan rate of 10 mV·s⁻¹ and a rotating rate of 1600 r·min⁻¹; A comparison of mass activity (C) and specific activity (D) based on Pt and total metal loadings of the as-prepared catalysts and Pt black at 0.9 V/RHE

(ECSA_{CO})相同,进一步证明了 Pt 对 Pd 纳米线的成功包覆.

图 3B 为超细 Pd 纳米线、商业化 Pt 黑以及不同 Pt 壳层数的 Pd@Pt 催化剂的氧还原极化曲线.由图可知,当修饰一层 Pt 后,催化剂的氧还原性能较 Pd 纳米线有了显著的提升,起始氧还原电位正移了约 90 mV,半波电位提高了 8 mV;随着 Pt 修

饰次数的增加,暴露在表面的 Pd 活性位点越来越少,性能也越来越接近于纯 Pt;修饰 3 次后,氧还原的起始电位与商业化 Pt 黑相近,如果继续增加修饰层数,性能将不再增加,说明壳层的厚度对催化剂的性能有着重要影响. Jeon 等^[26]报道了 Pd@Pt 纳米粒子中壳层 Pt 的浓度对催化剂性能的影响,发现在一定范围内随着壳层中 Pt 的量的增加,氧

还原活性增加,壳层中 Pd 和 Pt 的比例约为 1:0.5 时 ORR 活性达到最大,说明调控壳层数目对提高催化剂的活性有重要意义。

图 3C-D 为富铂前后催化剂在电位为 0.9 V 时分别以 Pt 和(Pt + Pd)总质量计得到的质量比活性和面积比活性.由图可知,修饰 Pt 后的超细 Pd 纳米线无论是基于 Pt 的质量比活性还是面积比活性

都有了明显的增加,其中氧还原性能与 Pt 相近的 Pd@3 ML Pt 催化剂 Pt 的质量比活性约为商业化 Pt 黑的 3.6 倍,面积比活性约为商业化 Pt 黑的 2.58 倍,表明核壳结构是提高铂利用率的有效途径。

2.3 催化剂耐久性测试

为考察催化剂的耐久性,作者在 O₂ 饱和的 0.1

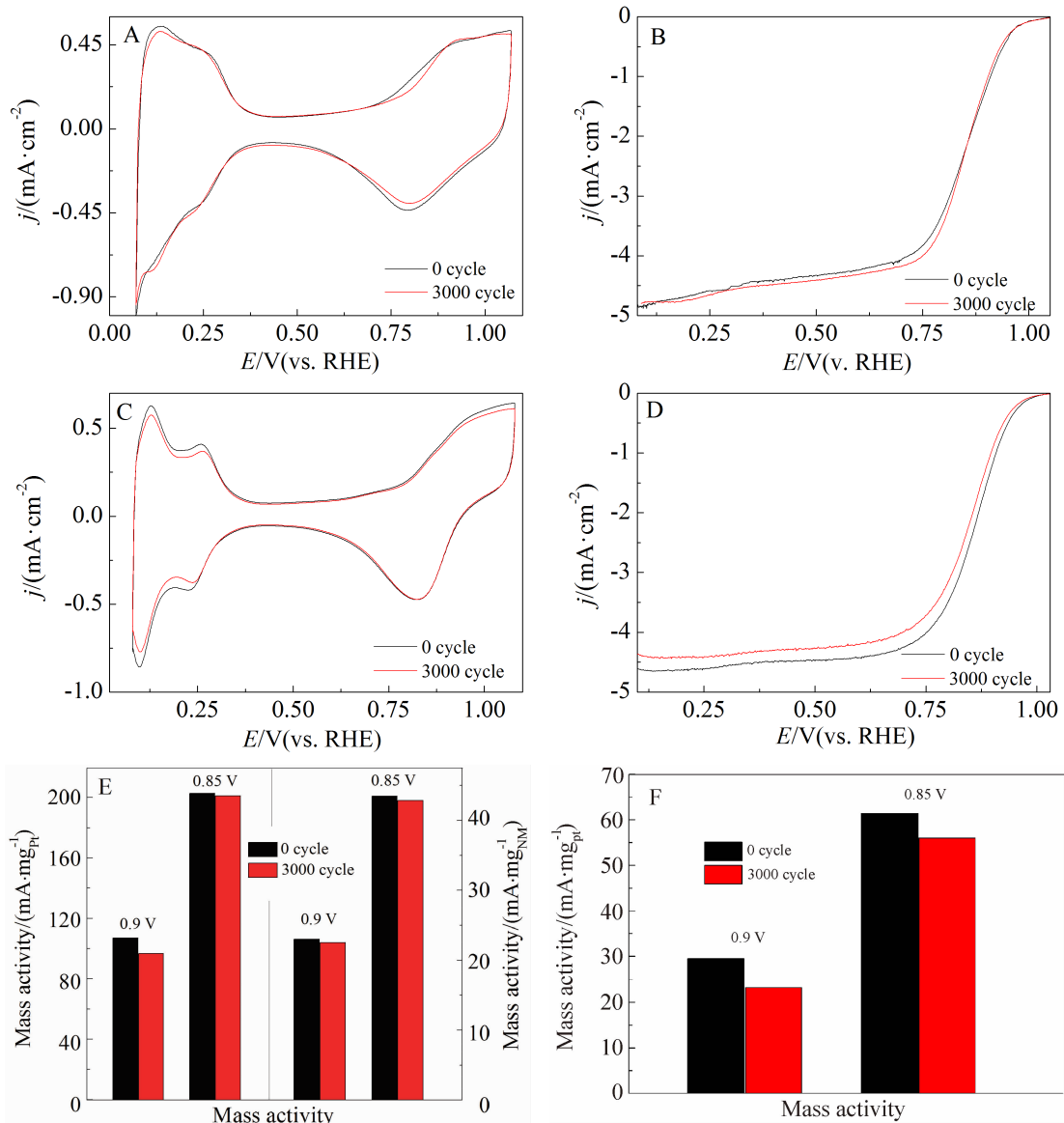


图 4 Pd@3 ML Pt 超细纳米线(A, B), 商业 Pt 黑(C, D)催化剂在 N₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 扫描 3000 周前后的循环伏安图和加速耐久性测试前后在 O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中以 10 mV·s⁻¹ 的扫描速率在 1600 r·min⁻¹ 转速下的线性扫描伏安图; E. 加速测试前后 Pd@3 ML Pt 电催化剂在 0.9 V 和 0.85 V 时 Pt 和总金属量(Pt + Pd)质量比活性对比; F. 加速测试前后商业化 Pt 黑在 0.9 V 和 0.85 V 时的质量比活性对比

Fig. 4 CVs in N₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ solution after 3000 cycles for Pd@3 ML Pt (A) and commercial Pt black (C); ORR curves in O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ at a scan rate of 5 mV·s⁻¹ and a rotating rate of 1600 r·min⁻¹ after 3000 cycles for Pd@3 ML Pt (B) and commercial Pt black (D); A comparison of the mass activity before and after ADT based on Pt and total metal loadings of the as-prepared catalysts (E) and Pt black (F) at 0.9 V and 0.85 V/RHE

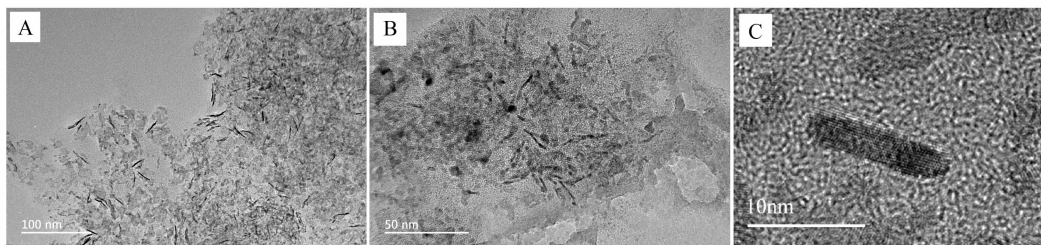


图 5 Pd@3 ML Pt 超细纳米线加速测试后的 TEM(A, B)和高分辨电镜(C)照片

Fig. 5 TEM images (A, B) and HR-TEM image (C) of Pd@3 ML Pt after ADT

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中,在 $0.6\text{ V}\sim 1.0\text{ V}$ (vs. RHE) 区间内以 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速循环扫描了 3000 周,比较 ADT 前后催化剂的活性面积及氧还原活性的变化.图 4A、C 分别为 Pd@3 ML Pt 纳米线与商业化 Pt 黑扫描 3000 周后的循环伏安曲线,其中 Pt 黑催化剂在 3000 周时电化学活性面积降低了 17%,而 Pd@3 ML Pt 超细纳米线催化剂在相同条件下电化学活性面积仅降低了 7.5%,降低比例不到商业化 Pt 黑的一半.对比 ADT 前后催化剂的氧还原性能(图 4B、D)可发现,商业化 Pt 黑的起始氧还原电位正移了 14 mV,半波电位减小了 10 mV,这可能是 Pt 纳米颗粒团聚所致^[5],而 Pd@Pt 纳米线的起始氧还原电位和半波电位在加速耐久性测试前后几乎没有发生变化,显示出较高的耐久性.图 4E 为耐久性测试后商业化 Pt 黑和 Pd@3 ML Pt 在 0.9 V 和 0.85 V 损失的质量比活性,其中,商业化 Pt 黑在 0.85 V 时的 Pt 的质量比活性下降了 8.5%,Pd@3 ML Pt 仅下降了 1.5%,活性衰减明显小于商业化 Pt 黑,这是因为一维纳米结构催化剂可以有效避免纳米颗粒的奥斯特瓦尔德熟化、聚集,保持较高的结构稳定性^[6].为验证这一观点,作者对比了加速测试前后 Pd@3 ML Pt 的透射电镜照片,如图 5 所示,经过 3000 周加速耐久性测试, Pd@Pt 超细纳米线虽然长径比较加速测试前稍有减小,但仍保持了线状结构,没有发生明显团聚现象,表明一维纳米催化剂具有较高的结构稳定性.

3 结 论

通过醇热法和 Cu UPD 制备了 Pd@ x ML Pt($x = 1, 2, 3$)超细纳米线,在酸性介质中研究了其电催化氧还原的性能.结果显示,修饰 3 次 Pt 后的 Pd 纳米线氧还原活性与纯 Pt 催化剂相当,其中 Pd@3 ML Pt 超细纳米线催化剂的 Pt 质量活性是目前商业化 Pt 黑催化剂的 3.6 倍,面积比活性是

商业化 Pt 黑的 2.58 倍.更重要的是,一维 Pd@3 ML Pt 超细纳米线耐久性明显高于商业化 Pt 黑,加速测试 3000 周后性能几乎没有发生衰减.由此可见,一维纳米核壳结构催化剂在氧还原方向有着良好的应用前景.

参考文献(References):

- [1] Watanabe M, Donald A T, Mitsuru W, et al. Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 84: 187-201.
- [2] Xia B Y, Hao B W, Ya Y, et al. Ultrathin and ultralong single-crystal platinum nanowire assemblies with highly stable electrocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25): 9480-9485.
- [3] Shao M H, Amra P, Jonathan O. Enhanced oxygen reduction activity of platinum monolayer with a gold interlayer on palladium[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118(32): 18505-18509.
- [4] Shao Y Y, Yin G P, Gao Y Z. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 558-566.
- [5] Jeremy P M, Robet M D. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(8): A1432-A1442.
- [6] Duan B, Yang B B, Ren F F, et al. Facile synthesis of PdNi nanowire networks supported on reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 14001-14006.
- [7] Pang X C, He Y J, Jung J C, et al. 1D nanocrystals with precisely controlled dimensions, compositions[J]. *Science*, 2016, 353(6305): 1268-1272.
- [8] Koenigsman C, Scofield M E, Liu H Q, et al. Designing enhanced one-dimensional electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Probing size- and composition- depen-

- dent electrocatalytic behavior in noble metal nanowires[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3 (22): 3385-3398.
- [9] Koenigsmann C, Wong S S. One-dimensional noble metal electrocatalysts: A promising structural paradigm for direct methanol fuel cells[J]. *Energy & Environ Science*, 2011, 4 (4): 1161-1176.
- [10] Li F M, Ji Y G, Wang S M, et al. Ethylenediaminetetraacetic acid mediated synthesis of palladium nanowire networks and their enhanced electrocatalytic performance for the hydrazine oxidation reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 125-129.
- [11] Koenigsmann C, Zhou W P, Adzic R R, et al. Size-dependent enhancement of electrocatalytic performance in relatively defect-free, processed ultrathin platinum nanowires[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2806-2811.
- [12] Cheng F, Wang H, Sun Z H, et al. Electrodeposited fabrication of highly ordered Pd nanowire arrays for alcohol electrooxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(5): 798-801.
- [13] Fu, G T, Jiang X, Guo M X, et al. Highly branched platinum nanolance assemblies by polyallylamine functionalization as superior active, stable, and alcohol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (14): 8226-8234.
- [14] Song P, Li S S, He L L, et al. Facile large-scale synthesis of Au-Pt alloyed nanowire networks as efficient electrocatalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reactions[J]. *RSC Advances*, 2015, 5 :87061-87068.
- [15] Chang F L, Shan S Y, Petkov V, et al. Composition tunability and (111)-dominant facets of ultrathin platinum-gold alloy nanowires toward enhanced electrocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (37): 12166-12175.
- [16] Tan Y M, Fan J M, Chen J X, et al. Au/Pt and Au/Pt₃Ni nanowires as self-supported electrocatalysts with high activity and durability for oxygen reduction[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(42): 11624-11626.
- [17] Zhao X, Zhang J, Wang L J, et al. Ultrathin PtPdCu nanowires fused porous architecture with 3D molecular accessibility: An active and durable platform for methanol oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26333-26339.
- [18] Hong W, Wang T E, Wang E R. Scalable synthesis of Cu-based ultrathin nanowire networks and their electrocatalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 4927-4932.
- [19] Choi R, Choi S, Choi C H, et al. Designed synthesis of well-defined Pd@Pt core-shell nanoparticles with controlled shell thickness as efficient oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Chemistry- A European Journal*, 2013, 19 (25): 8190-8198.
- [20] Koenigsmann C, Sutter E, Chiesa T A, et al. Highly enhanced electrocatalytic oxygen reduction performance observed in bimetallic palladium-based nanowires prepared under ambient, surfactantless conditions[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2013-2020.
- [21] Ma J W, Habrioux A, Lou Y, et al. Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: Effect on the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 11891-11904.
- [22] Inoue H S, Sakai R, Kuwahara T, et al. Simple preparation of Pd core nanoparticles for Pd core/Pt shell catalyst and evaluation of activity and durability for oxygen reduction reaction[J]. *Catalysts*, 2015, 5: 1375-1387.
- [23] Wang J X, Inada H, Wu L J, et al. Oxygen reduction on well-defined core-shell nanocatalysts: Particle size, facet, and Pt shell thickness effects[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 17298-17302.
- [24] Zhang H Y(张海艳), Cao C H(曹春晖), Zhao J(赵健), et al. Recent development of Pt-based core-shell structured electrocatalysts in fuel cells[J]. *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 2012, 33(2): 222-229.
- [25] Chen D, Chen Y, Dang D, et al. High performance of core-shell structured Ir@Pt/C catalyst prepared by a facile pulse electrochemical deposition[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 46: 115-119.
- [26] Jeon T Y, Pinna N, Yoo S J, et al. selective deposition of Pt onto supported metal clusters for fuel cell electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(20): 6461-6169.

Core-shell Pd@Pt Ultrathin Nanowires as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts

WANG Xin^{1,2,3}, XIONG Yun-jie^{1,2,3}, ZOU Liang-liang^{1*}, HUANG Qing-hong¹,
ZOU Zhi-qing¹, YANG Hui^{1*}

(1. *Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

3. *ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)*

Abstract: This paper describes a simple CO-assisted reduction approach for the controllable synthesis of ultrathin Pd nanowires along the one-dimensional (1D) direction. Ultrathin Pt films from one to several atomic layers were successfully decorated onto ultrathin Pd nanowires by utilizing Cu UPD deposition, and followed by *in-situ* redox replacement reaction of UPD Cu by Pt. The core-shell structure and composition of the Pd@Pt ultrathin nanowires have been verified using transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. The core-shell Pd@Pt ultrathin nanowires exhibited comparative electrocatalytic activity and improved durability for the oxygen reduction reaction in comparison with commercial Pt black. The enhanced durability of the core-shell Pd@Pt catalyst could be ascribed to 1D structural stability.

Key words: oxygen reduction reaction; electrocatalysis; Pd core/Pt shell; ultrathin nanowire; durability