

Journal of Electrochemistry

Volume 18

Issue 2 *Special Issue of Chemical Power Sources* (Editor: Professor YANG Han-xi)

2012-04-28

Catalytic Activities of Electrochemically Dealloyed Pt(Pd)-Cu Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

Rui-Zhi YANG

Strasser Peter

Toney Michael

Recommended Citation

Rui-Zhi YANG, Strasser Peter, Toney Michael. Catalytic Activities of Electrochemically Dealloyed Pt(Pd)-Cu Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(2): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.2895

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss2/9>

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.

电化学去合金化 Pt(Pd)-Cu 对氧的电催化还原活性的研究

杨瑞枝^{1,2,3*}, Peter Strasser⁴, Michael Toney^{2,3}

(1. 苏州大学能源学院, 江苏 苏州 215006; 2. 斯坦福大学材料和能源科学研究所, 美国 斯坦福 94025; 3. 斯坦福美国国家同步辐射光源中心, 美国 斯坦福 94025; 4. 柏林科技大学化学化工学院, 德国 柏林 10623)

摘要: 应用电化学去合金法制备了表面覆盖有 Pt(Pd)原子层的 Pt(Pd)-Cu 合金催化剂. 研究该催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 酸性溶液中对氧气电化学还原的催化活性, 并采用同步辐射反常 X-射线衍射法 (Anomalous X-ray Diffraction, AXRD) 和表面 X-射线散射法 (Surface X-ray Scattering, SXS) 从原子尺度研究了去合金化后催化剂的结构. 分析对比纳米颗粒、薄膜和单晶 3 种不同形式的去合金化 Pt-Cu 的结构和催化活性以及 Pt-Cu 和 Pd-Cu 两种不同合金薄膜的结构和催化活性. 结果表明, 表面应力是影响催化剂催化活性的关键因素, 而应力大小则与去合金化后所形成的表面 Pt(Pd)层的厚度相关, 材料尺寸和组成元素等都影响表面 Pt(Pd)层的厚度. 提出可利用调控材料表面的应力来设计高催化活性的催化剂.

关键词: 氧电化学还原; 电化学去合金; Pt(Pd)-Cu 合金; 电催化剂

中图分类号: O646

文献标识码: A

燃料电池和金属-空气电池的阴极过程均为氧的电化学还原反应 (ORR), 由于这一反应的高过电位而成为制约电池性能的主要因素. 含有低 Pt 量的 ORR 催化剂已得到广泛的研究, 其中表面覆盖 Pt 原子单层、多层的金属或合金催化剂, 因具有不同于纯 Pt 的特殊化学和电子性能而引起人们极大的兴趣. Pt 表面覆盖层可通过在不同的金属基底表面沉积 Pt 单(多)原子层形成^[1-3], 也可由 Pt 在合金表面经表面偏析形成^[4-5], 还可借助化学或电化学法将非贵金属元素从 Pt 合金中去合金形成^[4-8]. 对此类催化剂的作用机理, Paffet 等^[9]认为, ORR 催化活性的增加主要是由于催化剂比表面积的增加; Toda 等^[10]则归因于表层 Pt 的 5d 电子空位的增加, 从而使得 O_2 吸附的增加以及 O—O 键的削弱; Stamenkovic 等^[11]的研究表明, 相对于 Pt 合金表面的费米能级, 表层 Pt 的 d 带中心降低, 从而削弱表层 Pt 和氧还原中间产物间的吸附力, 使催化剂的催化活性增加.

作者以纳米 Cu_3Pt 为前驱体, 通过电化学去合

金法制备了 Pt-Cu 纳米催化剂, 发现其对 ORR 的催化活性为纯纳米 Pt 的 4~6 倍^[12-13]. 由于纳米颗粒结构不易精确表征, 去合金化后的 Pt-Cu 催化剂的催化机理尚未完全清晰. 作者以磁控溅射制备均匀、单一相的薄膜和具有明确原子排列的单晶为前驱体, 从原子尺度上研究了去合金化后催化剂的结构. 同时为考察合金中组成元素对去合金化的影响, 作者制备了 Cu_3Pd 薄膜催化剂. 通过对比纳米颗粒、薄膜和单晶 3 种不同形式的 Cu_3Pt 去合金化后的结构、催化活性以及 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 两种不同贵金属基薄膜合金的结构和催化活性, 系统研究了材料经电化学去合金化后表面 Pt(Pd)原子层的厚度以及所形成的应力对催化剂催化活性的影响. 研究表明, 表面应力是影响催化剂催化活性的关键因素, 应力与表面形成的 Pt(Pd)层的厚度相关, 而表面 Pt(Pd)层的厚度与去合金化前材料的尺寸和组成元素有关, 可以通过调控材料表面的应力来优化催化剂的催化活性, 从而设计高催化活性的催化剂.

1 实验

1.1 材料制备

Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜由磁控溅射法制备 (Metallic 磁控溅射仪, 斯坦福大学纳米加工中心), Cu_3Pt , Pt, Cu_3Pd 和 Pd 靶的纯度均为 99.99%。薄膜分别沉积在玻璃碳电极和 n-Si(100) 两种不同的基底上, 前者用于电化学性能测试, 后者用于材料结构的分析, 薄膜的厚度都控制在 10 nm, 薄膜厚度以 Dektak 8 厚度仪 (Veeco Instruments Inc.) 测量, 误差为 5%。

$\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 单晶 (荷兰, Surface Preparation Laboratory) 在超高真空腔 (UHV, 1.33×10^{-8} Pa) 里经反复 Ar^+ 离子溅射 (1000 V) 和热处理 (820 K) 表面清洁, 其表面清洁度以 X-射线光电子能谱 (XPS) 检验, 表面原子有序性以低能电子衍射 (LEED) 证实。清洁后的 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 单晶表面在一滴超纯水的保护下, 从超高真空腔里转移至装有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 溶液的电解池中进行电化学去合金。

1.2 材料表征

使用同步辐射反常 X-射线衍射法 (Anomalous X-ray Diffraction, AXRD, 斯坦福同步辐射光源中心) 对 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜去合金化前后的结构以及去合金化后表层 Pt (Pd) 的厚度进行表征、分析^[14]; 采用同步辐射表面 X-射线散射法 (Surface X-ray Scattering, SXS, 斯坦福同步辐射光源中心) 对 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 单晶表面去合金化前后的结构和去合金化后表层 Pt 的厚度进行表征、分析^[15]。

1.3 电化学测试

电化学去合金采取在 Ar 气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 水溶液中完成, 通常以 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速在 0.05 ~ 1.0 V (vs. RHE) 电位区间进行多次循环伏安 (CV) 扫描即得, 操作程序参见文献 [14-15]。此外, 催化剂电化学表面积 (ECSA) 及其对 ORR 催化活性的测定, 均为常规测试方法, 实验方法参见文献 [14]。

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒、薄膜 Cu_3Pt 和单晶 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 去合金化后的结构比较

图 1 给出纳米颗粒、薄膜 Cu_3Pt 和单晶 Cu_3Pt

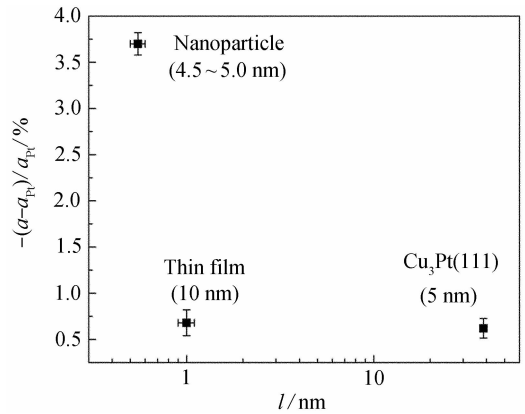


图 1 纳米颗粒、薄膜 Cu_3Pt 和单晶 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 在电化学去合金化后表面应力 $-(a-a_{Pt})/a_{Pt}$ 与所形成 Pt 层的厚度 (l) 的关系

Fig. 1 The strain in Pt overlayers formed on nanoparticle, thin film and $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ after dealloying as a function of the thickness of Pt overlayer

(111) 去合金化后表面应力与表面的 Pt 层厚度之间的关系, 图中同时标明这 3 种 Cu_3Pt 样品于去合金化前的表观尺寸。由图 1 可知, 去合金化后, Pt-Cu 的表面应力随着表层 Pt 厚度的增加而降低, 即表层 Pt 的厚度变化顺序为: 纳米颗粒 < 薄膜 < 单晶, 而表面应力的变化顺序为: 纳米颗粒 > 薄膜 > 单晶。其中, 纳米颗粒表面 Pt 层的厚度仅为 0.4 nm, 对应的表面应力约为 -3.7%; 而单晶表面 Pt 层的厚度达 38.5 nm, 但其表面应力却仅为 -0.62%。进一步比较去合金化前 3 种 Cu_3Pt 的尺寸, 顺序为: 纳米颗粒 < 薄膜 < 单晶, 与去合金化后表面形成的 Pt 层的厚度变化一致。显然, 单晶 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 的厚度为 5 nm, 远大于纳米颗粒 (直径为 4.5 ~ 5.0 nm) 和薄膜 (厚度为 10 nm) 的尺寸, 而去合金化后其表面形成的 Pt 层的厚度也远大于纳米颗粒和薄膜表面的 Pt 层厚度。这主要是由于在去合金化过程中, 在厚度为 5 nm 的 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 单晶中形成了三维纳米开孔^[16-17], 引起 Cu 的大量溶解以形成厚的 Pt 层; 而在厚度为 10 nm 的薄膜上, 其二维纳米孔不会造成 Cu 的大量溶解, 因而只形成薄的 Pt 层; 对直径仅为 4.5 ~ 5.0 nm 的纳米颗粒, 因无孔存在, 所以形成的 Pt 层更薄。此外, 纳米颗粒和薄膜表面形成的 Pt 层厚度薄, 应当和这两者的尺寸小、可供溶解的 Cu 的量很有限有关。

2.2 纳米颗粒、薄膜 Cu_3Pt 和单晶 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 去合金化后的结构与催化活性的比较

图 2 示明纳米颗粒、薄膜 Cu_3Pt 和单晶 Cu_3Pt (111) 去合金化后对 ORR 的催化活性与其表面应力间的关系,同时给出以密度泛函理论(DFT)计算的 Pt(111)的催化活性和应力的变化关系. 图中,3 种样品的催化活性均以纯 Pt 的催化活性作参照,计算式如下: $A = kT \ln(j_{\text{Pt-Cu}}/j_{\text{Pt}})$,式中 k 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度, $j_{\text{Pt-Cu}}/j_{\text{Pt}}$ 为去合金化后的 Pt-Cu 与纯 Pt 在 0.9 V 下经电化学表面积归一化的 ORR 电流密度比. 由图可知,按 DFT 计算,催化活性应力关系呈“火山”曲线状,即去合金化后的 Pt-Cu 对 ORR 的催化活性随着应力的增大而增大,顺序为: 纳米颗粒 > 薄膜 > 单晶,其中薄膜和单晶对 ORR 的催化活性和应力的关系与 DFT 计算的理论值非常接近,这主要归因于薄膜和单晶结构的精确表征,此结果表明应力对去合金化后 Pt-Cu 的催化活性起着关键作用.

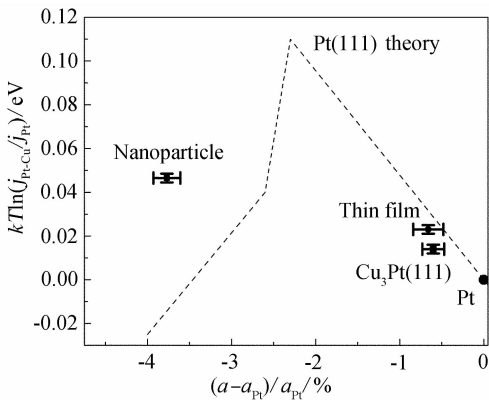


图 2 纳米颗粒、薄膜 Cu_3Pt 和单晶 Cu_3Pt (111) 经电化学去合金化后对 ORR 的催化活性 ($kT \ln(j_{\text{Pt-Cu}}/j_{\text{Pt}})$) 与表面应力 ($-(a - a_{\text{Pt}})/a_{\text{Pt}}$) 的变化关系 (图中虚线为 DFT 计算的催化活性和表面应力的关系)

Fig. 2 Experimental and DFT-predicted (the dashed line) relationships between the strain and the ORR activity on nanoparticles, thin films and single crystals

2.3 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜去合金化后的结构与催化活性关系比较

图 3 给出去合金化后 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜与纯 Pt 和纯 Pd 薄膜于旋转圆盘电极上的 ORR 极化曲线. 比较可知,4 种薄膜在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 水溶液中和 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 旋转速率下的 ORR 极化曲线都达到了极限扩散电流密度. 而且, Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜对 ORR 的催化活性都高于纯 Pt 和 Pd 的催化活性,其中, Pt-Cu 的半波电位相对于纯

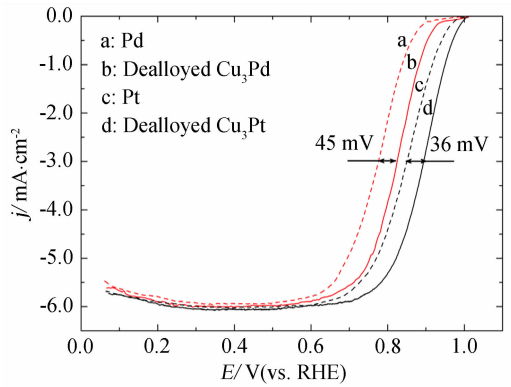


图 3 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜经电化学去合金化后与纯 Pt 和纯 Pd 薄膜于旋转圆盘电极上的 ORR 极化曲线比较 (O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 水溶液, 298 K, 扫描速率 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 旋转速率 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 3 Comparison of ORR polarization curves on the dealloyed Cu_3Pt , dealloyed Cu_3Pd , pure Pt and pure Pd thin films (experiments were conducted in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solution at 298 K with a sweep rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and rotation speed of $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)

Pt 正移了 36 mV, 而 Pd-Cu 的半波电位相对于纯 Pd 则正移了 45 mV.

图 4 给出消除扩散电流影响并经电化学表面积归一化的电化学去合金化 Pt-Cu 和 Pd-Cu 薄膜及纯 Pt 和纯 Pd 薄膜对 ORR 催化活性的极化曲线 (即 Tafel 曲线). 如图 4 所示, 在 0.88 V 处, 去合金化的 Pt-Cu 对 ORR 的催化活性是纯 Pt 的 2.4 倍, 而去合金化的 Pd-Cu 对 ORR 的催化活性仅为纯 Pd 的 2.0 倍. 而且 Pd-Cu 相对于纯 Pd 向正电位的移动幅度 (45 mV), 大于 Pt-Cu 相对于纯 Pt 向正电位的移动幅度 (36 mV). 但由于前者的电化学比表面积高于后者 (见表 1), 以致经电化学表面积归一化后的 Pd-Cu 与纯 Pd 对 ORR 的催化活性之比 (2.0) 反而低于 Pt-Cu 与纯 Pt 对 ORR 的催化活性之比 (2.4).

从表 1 可知, 厚度同为 10 nm 的 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜经完全相同条件的电化学去合金化后, 前者表面所形成的 Pt 层的厚度为 1.0 nm, 表面存在的应力为 -0.66% ; 后者表面所形成的 Pd 层的厚度为 1.6 nm, 表面存在的应力为 -0.59% . 前者表面存在的应力高于后者正是前者相对于纯 Pt 的催化活性高于后者相对于纯 Pd 的催化活性的主要原因, 而去合金化 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 这两种不同合

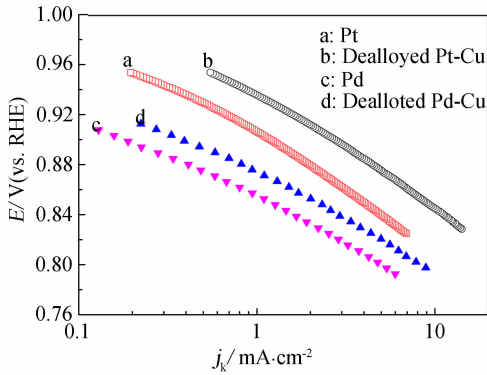


图 4 去合金化的 Cu_3Pt 和纯 Pt 薄膜及去合金化 Cu_3Pd 和纯 Pd 薄膜对 ORR 的活性比较

Fig. 4 Comparison of specific activities for ORR on dealloyed Cu_3Pt and pure Pt thin films, dealloyed Cu_3Pd and pure Pd thin films

表 1 Cu_3Pt 和 Cu_3Pd 薄膜经电化学去合金化的结构及其对 ORR 的催化活性

Tab. 1 The structure and catalytic activities toward ORR of dealloyed Cu_3Pt and Cu_3Pd thin films

	Cu_3Pt	Cu_3Pd
Strain/%	-0.66	-0.59
Thickness of Pt(Pd) overlayer/nm	1.0	1.6
$\text{ECSA}_{\text{Pt(Pd)-Cu}}/\text{ECSA}_{\text{Pt(Pd)}}$	1.51	2.14
$j_{\text{Pt(Pd)-Cu}}/j_{\text{Pt(Pd)}}$, 0.88 V	2.4	2.0

金薄膜的厚度与应力的关系和去合金化纳米颗粒、薄膜和单晶 3 种不同形式 Cu_3Pt 的厚度与应力的关系非常一致,即应力随着厚度的增加而减小.去合金化后, Cu_3Pd 薄膜表面 Pd 层的厚度大于 Cu_3Pt 薄膜表面 Pt 层的厚度,其原因应归结为相同去合金条件下表面 Pd 原子的扩散系数大于 Pt 原子的扩散系数^[18],因而有较多的 Cu 从 Cu_3Pd 薄膜中溶出,导致较厚的 Pd 层形成.

3 结论

电化学去合金化 Pt(Pd)-Cu 表面存在的应力是影响催化剂对 ORR 催化活性的主要原因.应力与表面形成的 Pt(Pd) 层厚度相关,应力随着厚度的增加而减小.表面 Pt(Pd) 层的厚度与去合金化前材料的尺寸和组成元素有关,去合金化后表面 Pt(Pd) 层的厚度随着去合金化前材料尺寸的减小而减小,并受组分元素原子的表面扩散系数影响.调控材料的表面应力是设计高催化活性催化剂的有效途径.

参考文献 (References):

- [1] Zhang J L, Vukmirovic M B, Xu Y, et al. Controlling the catalytic activity of platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates[J]. *Angewandte Chemistry International Edition*, 2005, 44 (14): 2132-2135.
- [2] Adzic R R, Zhang J, Sasaki K, et al. Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 46(3/4): 249-262.
- [3] Zhou W P, Yang X, Vukmirovic M B, et al. Improving electrocatalysts for O_2 reduction by fine-tuning the Pt-support interaction: Pt monolayer on the surfaces of a $\text{Pd}_3\text{Fe}(111)$ single-crystal alloy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (35): 12755-12762.
- [4] Stamenkovic V R, Mun B S, Mayrhofer K J J, et al. Effect of surface composition on electronic structure, stability and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (27): 8813-8819.
- [5] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces[J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (3): 241-247.
- [6] Chen S, Sheng W, Yabuuchi N, et al. Origin of oxygen reduction reaction activity on " Pt_3Co " nanoparticles: Atomically resolved chemical compositions and structures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (3): 1109-1125.
- [7] Watanabe M, Tsurumi K, Mizukami T, et al. Activity and stability of ordered and disordered Co-Pt alloys for phosphoric acid fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994, 141 (10): 2659-2668.
- [8] Ding Y, Chen M, Erlebacher J. Metallic mesoporous nanocomposites for electrocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (22): 6876-6877.
- [9] Paffet M T, Beery G J, Gottesfeld S. Oxygen reduction at $\text{Pt}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}$, $\text{Pt}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}$ and roughened platinum[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135 (6): 1431-1436.
- [10] Toda T, Igarashi H, Uchida H, et al. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (10): 3750-3756.
- [11] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, et al. Improved oxygen reduction activity on $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ via increased

- surface site availability [J]. *Science*, 2007, 315 (5811) :493-497.
- [12] Strasser P, Koh S, Anniyev T, et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(6) :454-460.
- [13] Yu C, Koh S, Leisch J E, et al. Size and composition distribution dynamics of alloy nanoparticle electrocatalysts probed by anomalous small angle X-ray scattering (ASAXS) [J]. *Faraday Discussion*, 2009, 140: 283-297.
- [14] Yang R Z, Leisch J, Strasser P, et al. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16) : 4712-4720.
- [15] Yang R Z, Strasser P, Toney M F. Dealloying of Cu₃Pt (111) studied by surface X-ray scattering [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (18) : 9074-9080.
- [16] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying [J]. *Nature*, 2010, 410 (6827) :450-453.
- [17] Snyder J, Fujita T, Chen M W, et al. Oxygen reduction in nanoporous metal-ionic liquid composite electrocatalysts [J]. *Nature Material*, 2010, 9(11) :904-907.
- [18] Zhang Z, Wang Y, Qi Z, et al. Generalized fabrication of nanoporous metals (Au, Pd, Pt, Ag and Cu) through chemical dealloying [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(29) :12629-12636.

Catalytic Activities of Electrochemically Dealloyed Pt(Pd)-Cu Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

YANG Rui-zhi^{1,2,3*}, Peter Strasser⁴, Michael Toney^{2,3}

(1. *School of Energy, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China*; 2. *Stanford Institute for Materials and Energy Science, California 94025, USA*; 3. *Stanford Synchrotron Radiation Light Source, SLAC National Accelerator Laboratory, California 94025, USA*;
4. *Department of Chemistry, Chemical Engineering Division, Technical University Berlin, Berlin 10623, Germany*)

Abstract: The electrochemically dealloyed Pt(Pd)-Cu catalysts were prepared by electrochemical dealloying of Cu₃Pt(Pd) and their catalytic activities toward oxygen reduction reaction (ORR) were studied in 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ solution. The structural features of the dealloyed Pt(Pd)-Cu were revealed by synchrotron-based anomalous X-ray diffraction (AXRD) and surface X-ray scattering (SXS) at an atomic scale. We established a relationship between the structure and the catalytic activity by comparing the ORR activity and the structure of dealloyed Cu₃Pt nanoparticles with similarly dealloyed Cu₃Pt thin films and Cu₃Pt(111). The enhancement in the activity of the dealloyed Pt(Pd)-Cu is mainly attributed to the strain change in the Pt(Pd) overlayer formed on the surface after dealloying. The strain is related to the thickness of Pt(Pd) overlayer, which is affected by the size of the material and the diffusion coefficient of the constituent element. The catalytic activity for ORR can be tuned by the strain in the surface layer of a catalyst.

Key words: oxygen reduction reaction; electrochemical dealloying; Pt(Pd)-Cu alloy; electrocatalyst