

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.02.001

电沉积制备三元 Pt-Sn-Co 合金纤维及氧还原电催化性能表征

刘 帅¹, 王乐萍¹, 田 林², 杨 妮², 谢 刚², 李 冰¹

(1. 华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237;

2. 云南冶金集团共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 昆明 650503)

摘要:采用 $\text{CoCl}_2\text{-SnCl}_2\text{-1-乙基-3-甲基氯化咪唑(EMIC)}$ 离子液体, 碳纸为基体, 在 -0.5 V 恒电位下无模板电沉积得到了 $\text{SnCo}_{0.73}$ 合金纤维。在 K_2PtCl_4 溶液和抗坏血酸中进行化学还原反应后, 制备了 $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ 纤维。电化学实验表明: 经过 500 次循环后, $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ 纤维的电化学活性面积(ECSA)相对于商用催化剂(JM-Pt/C)下降得更慢。在 0.85 V 时, $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ 纤维的质量比活性和面积比活性分别为 23.35 mA/mg 和 0.048 mA/cm^2 , 分别是 JM-Pt/C 催化剂的 1.3 倍和 1.5 倍。在 0.9 V 时, $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ 纤维的质量比活性和面积比活性分别为 12.67 mA/mg 和 0.026 mA/cm^2 , 分别是 JM-Pt/C 催化剂的 2.6 倍和 3.3 倍。经过 500 次循环后, 在 0.85 V 和 0.9 V , $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ 纤维的质量比活性和面积比活性均明显高于 JM-Pt/C 催化剂。此外, 负载 $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ 纤维的碳纸可以作为电极直接组装进燃料电池, 简化了燃料电池的制备过程。

关键词:电沉积; $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$; 无模板; 质量比活性; 面积比活性

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 2095-1744(2020)02-0001-07

Preparation of Ternary Pt-Sn-Co Alloy Fibers by Electrodeposition and Characterization of Oxygen Reduction Electrocatalytic Performance

LIU Shuai¹, WANG Leping¹, TIAN Lin², YANG Ni², XIE Gang², LI Bing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and

Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Common Associated

Non-ferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650503, China)

Abstract: Using $\text{CoCl}_2\text{-SnCl}_2\text{-1-ethyl-3-methylimidazole chloride (EMIC)}$ ionic liquid with carbon paper as matrix, $\text{SnCo}_{0.73}$ alloy fibers were obtained by template-free electrodeposition at -0.5 V constant potential. $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ were prepared after chemical reduction in K_2PtCl_4 solution and ascorbic acid. Electrochemical tests show that the electrochemical activity area (ECSA) of $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ fibers decreases more slowly than the commercial catalyst (JM-Pt/C) after 500 cycles. At 0.85 V , the mass specific activity and area specific activity of $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ fibers are $23.35\text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ and $0.048\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively, which are 1.3 times and 1.5 times of the JM-Pt/C catalyst, respectively. At 0.9 V , the mass specific activity and area specific activity of $\text{PtSn}_{23.2}\text{Co}_{17.4}$ fibers are $12.67\text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ and $0.026\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively, which are 2.6 times and 3.3 times as much as those of the

收稿日期: 2019-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774145); 云南冶金集团共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室开放基金资助项目(yy2016008)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51774145); Open Fund of the State Key Laboratory of Pressurized Hydrometallurgy Technology for Co-associated Nonferrous Metal Resources of Yunnan Metallurgical Group (yy2016008)

作者简介: 刘 帅(1995-), 男, 硕士, 材料工程专业, 主要研究内容为金属材料催化剂。

通信作者: 李 冰(1967-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料催化剂。

引用格式: 刘 帅, 王乐萍, 田 林, 等. 电沉积制备三元 Pt-Sn-Co 合金纤维及氧还原电催化性能表征[J]. 有色金属工程, 2020, 10(2): 1-7.

LIU Shuai, WANG Leping, TIAN Lin, et al. Preparation of Ternary Pt-Sn-Co Alloy Fibers by Electrodeposition and Characterization of Oxygen Reduction Electrocatalytic Performance [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(2): 1-7.

JM-Pt/C catalyst, respectively. After 500 cycles, the mass activity and area specific activity of PtSn_{23.2}Co_{17.4} fibers are significantly higher than those of the JM-Pt/C catalyst at 0.85 V and 0.9 V. In addition, carbon paper loaded with PtSn_{23.2}Co_{17.4} fibers can be directly assembled into the fuel cell as an electrode, which simplifies the preparation process of the fuel cell.

Key words: electrodeposition; PtSn_{23.2}Co_{17.4}; template-free; mass activity; area specific activity

当今世界在应对气候变化的同时,面临的最大挑战之一是全球对廉价且安全的能源需求日益增长。质子交换膜燃料电池(PEMFC)以能量转换率高、体积小、发电时不产生污染、发电单元模块化、质量轻、组装和维修方便、工作时没有噪音等优点,被认为是一种非常有前途的清洁可再生能源新技术^[1]。质子交换膜燃料电池(PEMFC)中,在阴极发生的氧还原反应(ORR)尤为重要。由于其固有的低效率和迟缓的反应动力学,有必要使用能够加速其反应的贵金属电催化剂,目前铂(Pt)是质子交换膜燃料电池中 ORR 最适宜的催化剂。尽管铂基 ORR 电催化剂具有优异的性能,但其昂贵的成本和较差的耐久性阻碍了其商业化进程,制备低铂载量、高活性、高稳定性的催化剂是 PEMFC 的重要研究方向^[2]。

制备其他金属掺杂的铂基催化剂并改善其形貌是降低铂用量、提高其催化剂活性的重要方法^[3-4]。过渡金属,如铁、镍、钴、锡等掺杂的铂基催化剂在质子交换膜燃料电池 ORR 反应中已被广泛报道,他们通过改变铂原子间距离^[5]、减少 Pt-O 键的形成等^[6],显著提高了催化剂的催化活性。CHEN 等^[7]通过化学还原方法制备了 PtFe 纳米颗粒催化剂,在 PtFe 表面形成 Pt 皮肤,催化活性显著高于纯铂,且 Fe₄₂Pt₅₈ 催化活性最强。LI 等^[8]通过化学还原的方法合成了粒径为 10~15 nm、正八面体的 PtNi/C 催化剂,质量比活性和面积比活性分别是商用催化剂的 19 倍和 28 倍。OHKUBO 等^[9]通过电子束辐照还原法制备了粒径约为 10 nm 的 PtCo/C 纳米颗粒,发现它的稳定性和催化活性都比商用催化剂有较大的提高,并且和钴含量有密切关系。BEYHAN 等^[10]采用微改性 Bonnemann 胶体合成方法制备了 Pt-Ni/C, Pt-Sn-Ni/C 分散的胶体纳米颗粒,发现其催化性能如下: Pt/C < Pt-Ni/C < Pt-Sn-Ni/C < Pt-Sn/C。KNANI 等^[11]采用浸渍法制备了尺寸为 3.2 nm 的三元 Pt₈₅Co₅Sn₁₀/C 纳米颗粒,发现加入低含量的 Sn 与双金属 Pt-Co/C 催化剂相比,对 ORR 的催化活性显著提高。

与上述制备纳米合金的方法相比,电沉积制备

复合纤维具有易于控制沉积量和沉积形态、工艺简单、易于大规模制备、金属纤维高的比表面积等优点,具有良好的应用前景。然而,在电沉积制备复合纤维的过程中,通常需要借助模板来获得复合纤维,而且在电沉积后还要去掉模板,不但提高了成本,而且费时费力,不利于大规模使用。根据文献^[12]的报道和我们先前的研究结果^[13-14],在 CoCl₂-SnCl₂-1-乙基-3-甲基氯化咪唑(EMIC)离子液体体系中,在无模板的情况下在碳纸上直接电沉积制备了 Co-Sn 基复合纤维。再通过 K₂PtCl₄ 与抗坏血酸溶液的化学取代反应和还原反应得到了 PtSnCo 纤维,并表征了 Pt-Sn-Co 复合纤维的氧还原电催化性能。电沉积在碳纸上的 Pt-Sn-Co 复合纤维可以直接组装进燃料电池,简化了阴极的制造工艺,降低了质子交换膜燃料电池阴极的成本。

1 实验

1.1 试验材料

无水氯化钴(>99.7%)、无水氯化亚锡(>99.9%)、氯化 1-甲基-3-乙基咪唑(EMIC)、氯亚铂酸钾(>99.9%)、L-抗坏血酸钠(>99.9%)、高氯酸(GR) VPt/C 催化剂(20 wt%)、Nafion 溶液(5wt%)、抛光粉、乙腈(>99.0%)、高纯氩气、高纯氧气和碳纸。

1.2 PtSnCo 复合纤维催化剂的合成

在充满高纯氩气气氛的手套箱内,按照 0.5 : 4 : 6 mol% 的比例称量 SnCl₂、CoCl₂ 和 EMIC,将其混合均匀,并放入电解槽中,在电热套中加热到 120 °C 并保持 3 h,上述离子液体作为电沉积制备纤维的电解质体系。采用三电极电沉积制备 SnCo 纤维,由碳纤维组成的碳纸作为工作电极,有效电沉积面积为 10 mm×10 mm×0.19 mm(长×宽×厚);钴片 15 mm×15 mm×1 mm(长×宽×厚)作为对电极;同时把工作电极和对电极平行固定在电解槽中。根据以前的工作^[14],参比电极的制作过程如下:将得到的均匀的电解质一部分倒入一个上端开口、底部用多孔石英芯密封的玻璃管中,再把直径 1 mm,长 10 mm 的钴丝插入玻璃管中的液面之下,密封并固

定。在实验之前,钴片电极、钴丝采用抛光粉进行打磨,去除表面氧化层,再用去离子水清洗干净,然后用超声波清洗机清洗,最后在乙腈中浸泡 15 min,放入烘箱中干燥后放入手套箱内使用。将三电极固定在电解槽中,静置 30 min 后,采用 Princeton PARSTAT2273 电化学工作站分别在 -0.5 、 -0.55 、 -0.58 V 三个电位下恒电位电沉积 300 s,制备 SnCo 复合纤维,分别标记为 SnCo0.5、SnCo0.55、SnCo0.58。电沉积后,负载 SnCo 复合纤维的碳纸用乙腈浸泡 15 min,去除碳纸表面粘附的电解质,然后用去离子水反复清洗三次后,放入

100 °C 的烘箱中干燥并备用。电沉积过程在充满氩气气氛的手套箱中进行。

采用去离子水配置浓度为 2.5 mmol/L 的 K_2PtCl_4 溶液和 10 mmol/L 的抗坏血酸两种溶液;分别取出 5 mL 置于离心管中并混合,然后把沉积后的碳纸浸没其中 10 min 进行置换还原反应,得到 PtSnCo 复合纤维,然后用去离子水反复清洗,放入烘箱干燥,对应分别标记为 PtSnCo0.5、PtSnCo0.55、PtSnCo0.58。PtSnCo 复合纤维线的制备过程如图 1 所示。

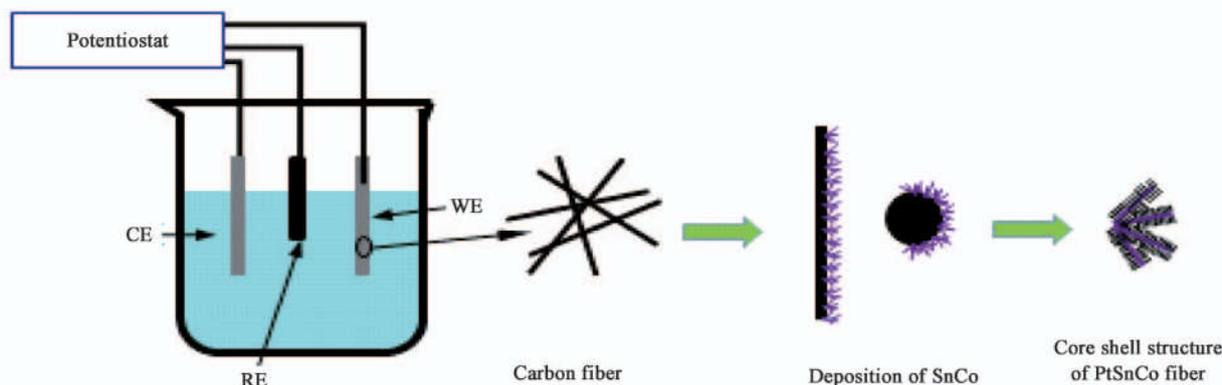


图 1 PtSnCo 复合纤维的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of PtSnCo composite fibers

1.3 氧还原性能的测试

采用循环伏安曲线(CV)和线性伏安曲线(LSV)表征氧还原电化学性能。采用标准的三电极体系,其中分别以铂片为对电极,饱和甘汞(SCE)为参比电极,0.1 mol/L $HClO_4$ 为电解液;用打孔器取一个直径为 5 mm 的圆片,取 10 μ L 异丙醇和 Nafion 溶液混合液滴在碳纸上,使其附着在玻碳电极上,作为工作电极。为了与之做对比,取 10 mg 商用 JM-Pt/C(20 wt% Pt) 催化剂加入到 5 mL 异丙醇和 10 μ L Nafion(5 wt%) 的混合溶液中,然后超声分散 30 min,使之形成均匀混合溶液。用移液枪取 10 μ L 混合液体滴到直径为 5 mm 的玻碳电极上,室温下干燥,在玻碳电极表面形成一层薄膜,然后做电化学测试。电感耦合等离子体光谱仪(ICP)结果表明:PtSnCo0.5 纤维催化剂的 Pt 载量密度为 42.8 g/cm²,表观面积 0.6 cm²(含碳纸两面)。对于商用 JM-Pt/C 催化剂,Pt 负载密度为 20.4 g/cm²,表观面积为 0.196 cm²;电化学测试后所有电位均转化为标准氢电极。

在测试循环伏安曲线之前,向 0.1 mol/L $HClO_4$ 电解液中通入高纯氩气 30 min,然后在扫速 100 mV/s 下,电位 0~1.2 V 的范围内扫描循环伏

安曲线(CV)20 圈使催化剂活化;之后在 0~1.2 V 的范围内和 50 mV/s 扫速下进行 CV 测试。在 LSV 测试之前,向 0.1 mol/L $HClO_4$ 电解液中通入高纯氧气 30 min,然后以 5 mV/s 扫速,在电势范围 0.3~1.1 V 内进行 LSV 测试。采用老化实验表征催化剂的稳定性:在含有饱和的氩气的 0.1 mol/L $HClO_4$ 溶液中,扫速为 50 mV/s,扫描范围为 0.3~1.1 V 的条件下,进行 500 圈的 CV 老化试验;并在老化试验结束后,再次测试样品的循环伏安曲线和线性伏安曲线,与老化前的曲线进行对比。

2 结果与讨论

2.1 CoSn 及 PtCoSn 纤维

表 1 是 SnCo 纤维和 PtSnCo 纤维的 EDS 结果,在三个不同电沉积电位下,得到的物质组成有明显的差异。在 SnCo 纤维中,Sn 含量随电位负移而增加。在 PtSnCo 纤维中 PtSnCo0.5 中 Pt : Sn : Co (at%) 为 1 : 17.4 : 23.2, Pt : Sn : Co (wt%) 为 1 : 5.3 : 14.32, PtSnCo0.55 中 Pt : Sn : Co (at%) 为 1 : 10.6 : 14.32, Pt : Sn : Co (wt%) 为 1 : 3.21 : 8.67; PtSnCo0.58 中 Pt : Sn : Co (at%) 为 1 : 8.1 : 12.46, Pt : Sn : Co (wt%) 为 1 : 2.4 : 7.5;随着沉积

电位的负移,置换后 PtSnCo 中 Pt 的含量增加。

表 1 SnCo 和 PtSnCo 的 EDS 结果
Table 1 EDS results of SnCo and PtSnCo

Material	SnCo			PtSnCo		
Electrodeposited potential/V	-0.50	-0.55	-0.58	-0.50	-0.55	-0.58
Co : Sn/at%	0.73 : 1	0.70 : 1	0.63 : 1	0.75 : 1	0.74 : 1	0.65 : 1
Co : Sn/wt%	0.36 : 1	0.35 : 1	0.32 : 1	0.37 : 1	0.37 : 1	0.32 : 1
Pt : Co : Sn/at%				1 : 17.4 : 23.2	1 : 10.6 : 14.32	1 : 8.1 : 12.46
Pt : Co : Sn/wt%				1 : 5.3 : 14.32	1 : 3.21 : 8.67	1 : 2.4 : 7.5

图 2 为 $\text{SnCl}_2\text{-CoCl}_2\text{-EMIC}$ (0.5 : 4 : 6 mol%) 体系,在碳纸上电沉积 SnCo 纤维的 SEM 图谱,沉积电位分别为 -0.5、-0.55 和 -0.58 V,温度为 120 °C。如图 2(a、b)所示,在 SnCo 的顶部表现出明显的纤维形态,直径约为 90 nm,底部堆积着较为稀疏的纳米颗粒,颗粒较大(400 nm)。图 2(b、c)电沉积的 SnCo 纤维形貌与 SnCo0.5 有点相似,表

面看起来像毛绒玩具的表皮,有许多毛绒短线形成一个半球型的轮廓,但 SnCo0.55 底部的颗粒尺寸大,分布不均匀。在沉积电位为 -0.58 V 时,如图 2(e、f)所示,SnCo0.58 纤维直径约为 80 nm,长度约为 500 nm。当纤维生长到一定长度时,纤维会聚集到顶部的中心位置。

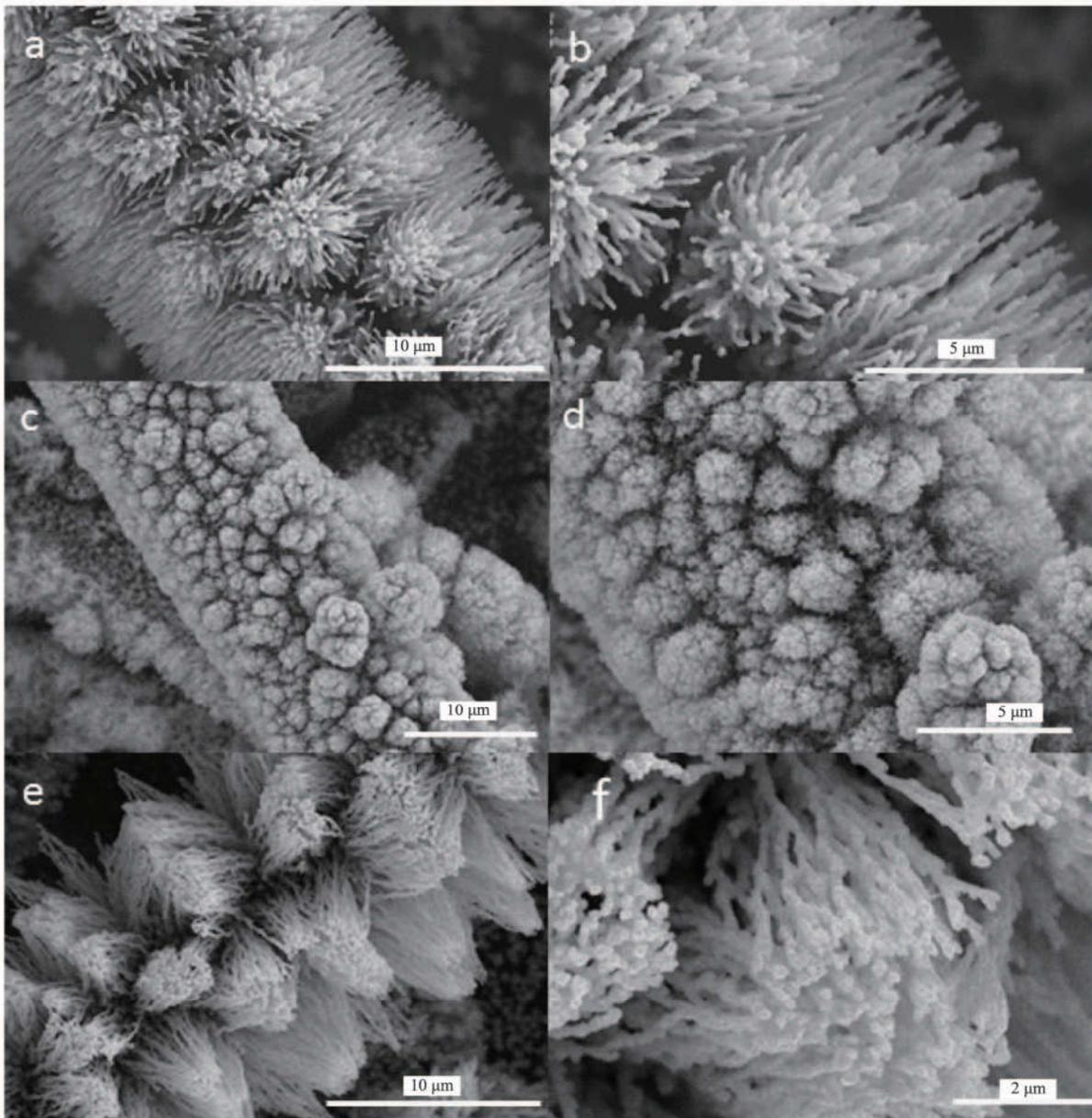


图 2 SnCo 纤维在碳纸上沉积的 SEM 图谱,沉积电位为(a,b)-0.5 V,(c,d)-0.55 V,(e,f)-0.58 V

Fig. 2 SEM spectra of SnCo fibers deposited on carbon paper, and the deposition potential is

(a,b)-0.5 V, (c,d) -0.55 V, and (e,f) -0.58 V

图 3 表明化学取代反应和还原反应后纳米纤维的直径增加。PtSnCo_{0.5} (a,b) 仍为纤维状,但底部有一些直径约为 150 nm 的团聚体。PtSnCo_{0.55}

(c,d) 变成更大的球形颗粒而不是纤维。从图 3 (e,f) 可以看出, PtSnCo_{0.58} 纤维的平均直径为 200 nm, 呈团簇状堆积, 团聚现象较为严重。

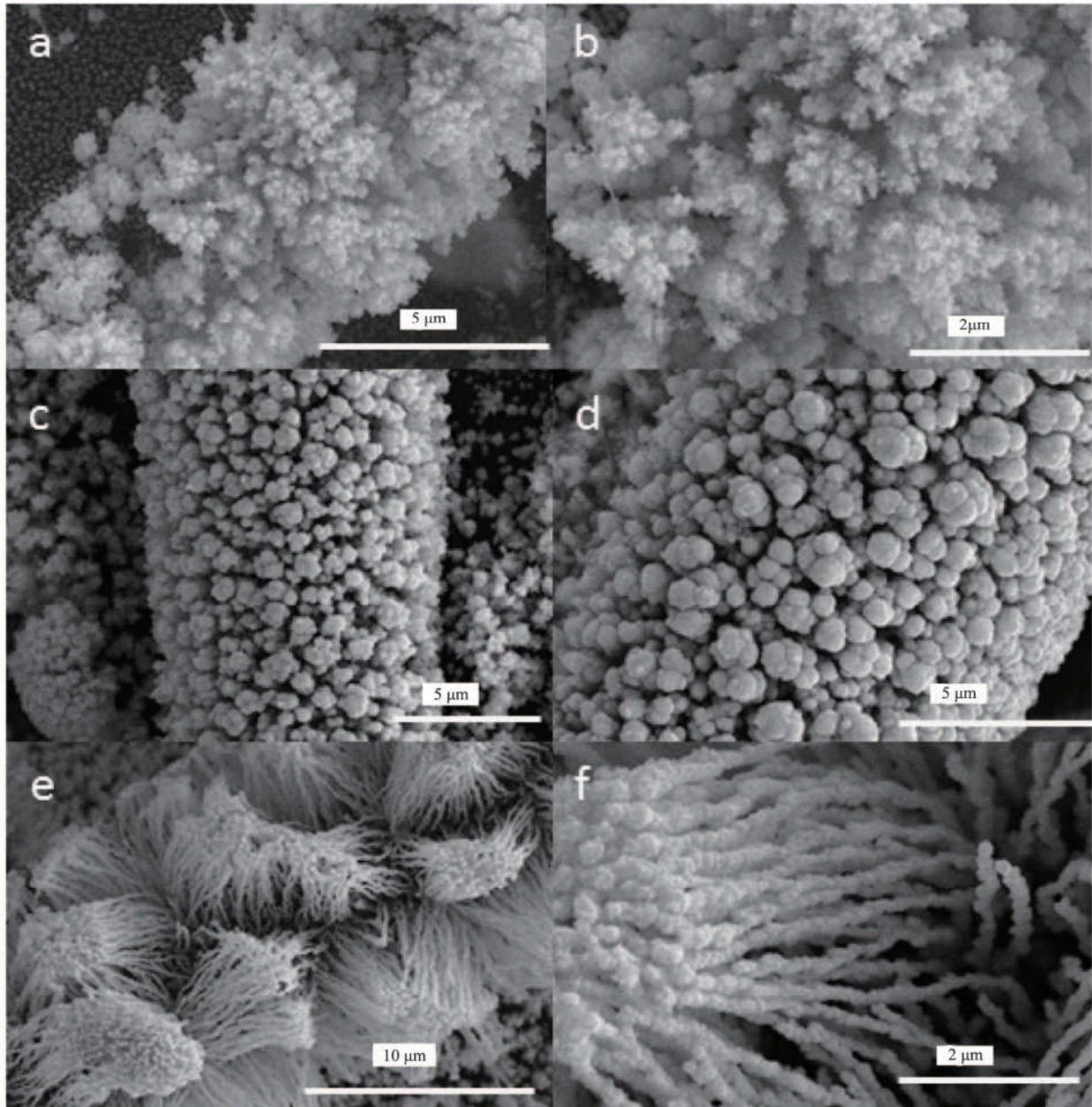


图 3 化学取代反应和还原反应后 PtSnCo 纤维 (a,b) -0.5 V, (c,d) -0.55 V, (e,f) -0.58 V SEM 图谱
Fig. 3 SEM spectra of PtSnCo fibers (a, b) -0.5 V, (c, d) -0.55 V, and (e, f) -0.58 V after chemical substitution and reduction reactions

图 4 为置换反应后 PtSnCo_{0.5} 复合金属线的 XRD 谱图, 由于沉积物少而且 Pt 的量相对更少, 导致测得的结果中碳纸基体的峰过强, 不能较好地显示出其峰。经过分析, 和物相卡片 PDF # 26-0490、PDF # 07-0195 和 PDF # 26-1076 对比, 发现 2θ 为 26.603° 时的峰为碳纸基体 C 的峰, 2θ 为 54.651° 时的峰为 SnO 的峰, 2θ 为 43.037° 、 54.581° 时的峰为 Co_3Sn_2 的峰。

2.2 PtSnCo 复合金属纤维催化剂的电催化性能
利用电化学活性表面积(ECSA)表征了 JM-Pt/C

和 PtSnCo 催化剂的催化活性。根据图 5 中 CV 曲线上 $0\sim 0.4$ V 的阳极峰面积计算电化学活性表面积(ECSA)^[15]。商用催化剂 JM-Pt/C 的 ECSA 为 $58.2\text{ m}^2/\text{g}$, PtSnCo_{0.5}、PtSnCo_{0.55} 和 PtSnCo_{0.58} 的 ECSA 分别为 49.1 、 43.24 和 $33.67\text{ m}^2/\text{g}$, 均低于商用催化剂 JM-Pt/C。500 圈循环后, PtSnCo_{0.5} 的 ECSA 为 $49.04\text{ m}^2/\text{g}$, 仅下降 $0.6\text{ m}^2/\text{g}$, 而商用催化剂 JM-Pt/C 的 ECSA 下降为 $35.15\text{ m}^2/\text{g}$, 下降 $23.12\text{ m}^2/\text{g}$, 表明 PtSnCo_{0.5} 的稳定性优于商用催化剂 JM-Pt/C。

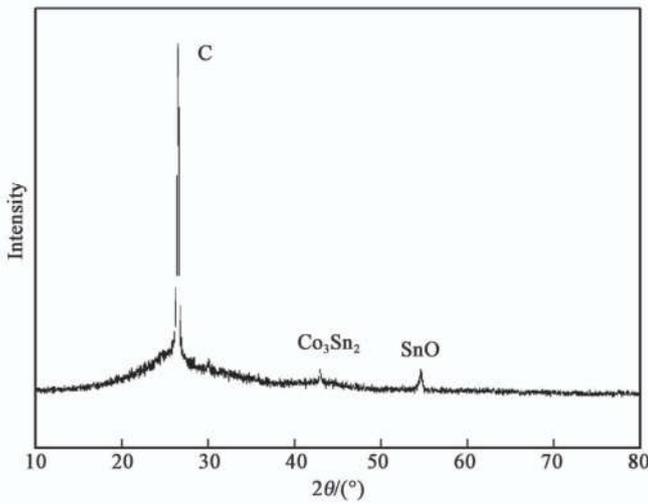


图 4 PtSnCo0.5 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of PtSnCo0.5

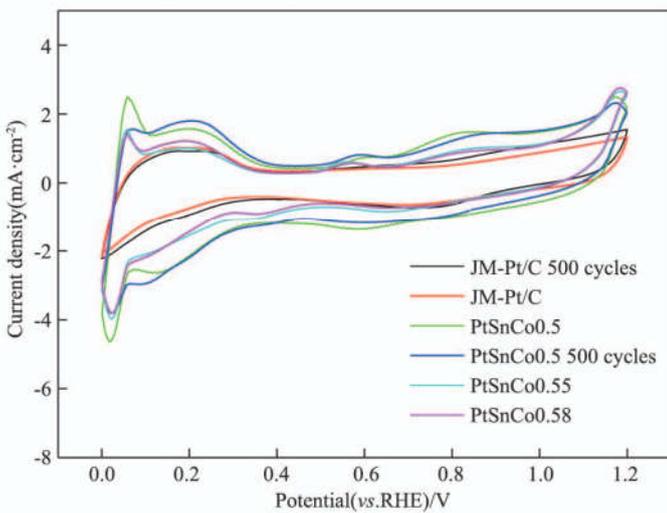


图 5 PtSnCo 和 JM-Pt/C 在扫速为 50 mV/s 下的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of PtSnCo and JM-Pt/C at a sweep speed of 50 mV/s

半波电位是表征催化剂 ORR 的重要参数,并且半波电位越高,表明催化剂的 ORR 越好。在线性伏安曲线(LSV)的测试中,粘在玻碳电极上的碳

纸,在旋转电极旋转的时候容易脱落,为了保持实验的一致性,粘附 PtSnCo 催化剂的碳纸和商用催化剂 JM-Pt/C 的玻碳电极保持静止即转速为 0 r/min。图 6 为扫描速率为 5 mV/s 的 PtSnCo 和 JM-Pt/C 催化剂的 LSV 曲线,可以看出 JM-Pt/C 催化剂的半波电位为 0.845 V, PtSnCo0.5、PtSnCo0.55、PtSnCo0.58 的半波电位分别为 0.85、0.843 和 0.831 V。可以看出 PtSnCo0.5 的半波电位比 JM-Pt/C 催化剂的高 5 mV,而 PtSnCo0.55、PtSnCo0.58 的半波电位都低于 JM-Pt/C 催化剂。

根据公式^[15] $m_a = \frac{jk}{m}$ 计算不同催化剂的质量比

活性,在三种 PtSnCo 样品中,PtSnCo0.5 的质量活性和比活性最高,其次是 PtSnCo0.55, PtSnCo0.58 最差。在 0.85 V, PtSnCo0.5 的质量活性为 23.35 mA/mg,比 JM-Pt/C 催化剂在 0.85 V 时的质量活性高 1.3 倍。在 0.9 V 时, PtSnCo0.5 的质量活性为 12.67 mA/mg,是 JM-Pt/C 催化剂的 3 倍。PtSnCo0.55 和 PtSnCo0.58 的质量活性均低于 JM-Pt/C 催化剂。

根据公式 $S_a = \frac{jk}{ECSA \times m}$ 计算不同催化剂的面积

比活性, PtSnCo0.5 的面积比活性为 0.048 mA/cm²,是 JM-Pt/C 催化剂的 1.5 倍。在 0.9 V 时, PtSnCo0.5 的面积比活性为 0.026 mA/cm²,是 JM-Pt/C 催化剂的 2.6 倍。经过 500 次 LSV 测量,在 0.85 V 时, PtSnCo0.5 的质量活性和面积比活性分别为 18.1 mA/mg 和 0.037 mA/cm²,是 JM-Pt/C 催化剂 2.9 和 2.2 倍。在 0.9 V 时, PtSnCo0.5 的质量活性和面积比活性分别为 4.82 mA/mg 和 0.01 mA/cm²,

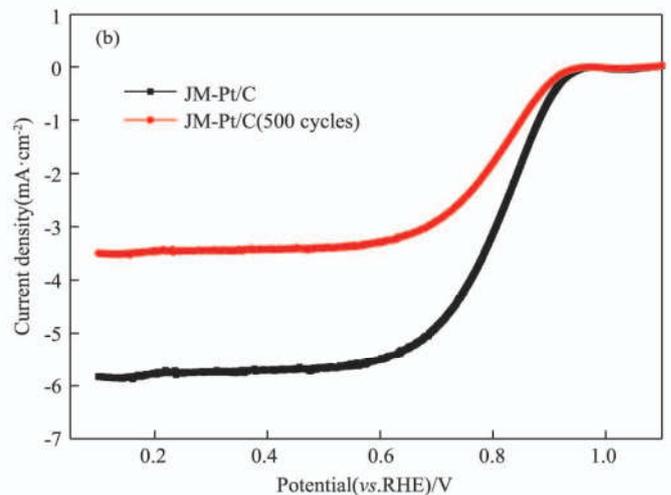
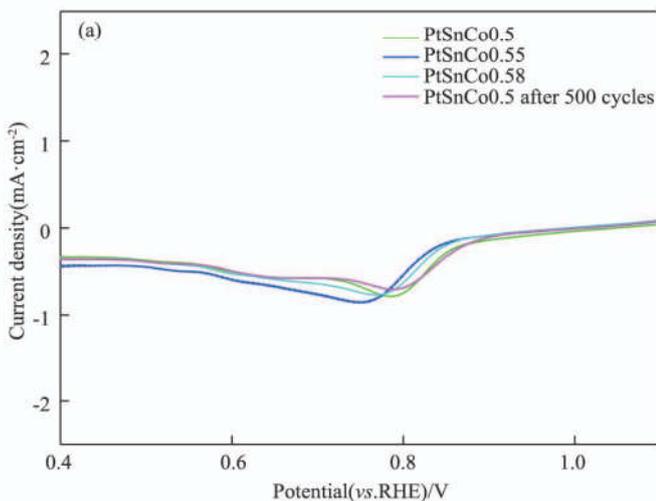


图 6 PtSnCo(a)和 JM-Pt/C(b)的 LSV

Fig. 6 LSV of PtSnCo(a) and JM-Pt/C(b)

是 JM-Pt/C 催化剂的 4.6 倍和 3 倍,具体结果如表 2 所示。PtSnCo0.5 的长期稳定性优于 JM-Pt/C 催化

剂。PtSnCo0.5 复合纤维催化剂的铂含量较低,但仍具有较好的催化活性和长期稳定性。

表 2 JM-Pt/C、PtSnCo 催化剂的质量比活性和面积比活性

Table 2 Mass specific activity and area specific activity ratio of JM-Pt/C and PtSnCo catalysts

Catalysts	Mass activity/(mA · mg ⁻¹)		Specific activity/(mA · cm ⁻²)	
	0.85 V	0.9 V	0.85 V	0.9 V
JM-Pt/C	18.14	4.95	0.032	0.008
PtSnCo0.5	23.35	12.67	0.048	0.026
PtSnCo0.55	16.38	10.09	0.038	0.023
PtSnCo0.58	7.02	3.69	0.021	0.011
PtSn0.5(500 cycles)	18.10	4.82	0.037	0.010
JM-Pt/C(500 cycles)	6.13	1.05	0.017	0.003

3 结论

采用电沉积法在沉积电位-0.5 V 下合成直径约 50 nm 的 SnCo 纳米线,然后在 K₂PtCl₄ 溶液和抗坏血酸的化学还原法合成直径约 150 nm 的 PtSnCo0.5 纤维。由 PtSnCo0.5 所形成的 PtSn_{23.2}Co_{17.4} 纤维的质量活性和面积比活性均高于 JM-Pt/C 催化剂。经过 500 次循环后,PtSn_{23.2}Co_{17.4} 纤维的性能也明显优于 JM-Pt/C 催化剂。

参考文献:

[1] ANDREW A, THORU M, MATTHEW S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges [J]. *Cheminform*, 2010, 41(28):3557-66.

[2] DEBE M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells [J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43-51.

[3] LU B A, TIAN N, SUN S G. Surface structure effects of platinum-based catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 4:76-82.

[4] WU J, GROSS A, YANG H. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent [J]. *Nano Letters*, 2011, 11:798-802.

[5] MIN M K, CHO J, CHO K, et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(25):4211-4217.

[6] MURTHI V S, URIAN R C, MUKERJEE S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment; Correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(30): 11011-11023.

[7] CHEN W, KIM J, SUN S, et al. Electrocatalytic reduction of oxygen by FePt alloy nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3891-3898.

[8] LI B, WANG J, GAO X, et al. High performance

octahedral PtNi/C catalysts investigated from rotating disk electrode to membrane electrode assembly [J]. *Nano Research*, 2019, 12(2): 281-287.

[9] OHKUBO Y, HAMAGUCHI Y, SEINO S, et al. Preparation of carbon-supported PtCo nanoparticle catalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells by an electron-beam irradiation reduction method [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(14):5047-5054.

[10] BEYHAN S, AHIN, NIHAT EGE, PRONIER, STÉPHANE, et al. Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by bnnemann method: A rotating ring disk electrode study [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151:565-573.

[11] KNANI S, CHIRCHI L, NAPPORN W T, et al. Promising ternary Pt-Co-Sn catalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 738:145-153.

[12] BAKKAR A, NEUBERT V. Electrodeposition and corrosion characterisation of micro-and nano-crystalline aluminium from AlCl₃/1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 103:211-218.

[13] WANG L P, CHEN G, SHEN Q X, et al. Direct electrodeposition of ionic liquid-based template-free SnCo alloy nanowires as an anode for Li-ion batteries [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, 25(9):1027-1034.

[14] CHEN Y Q, WANG H, LI B. Electrodeposition of SmCo alloy nanowires with a large length-diameter ratio from SmCl₃-CoCl₂-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid without template [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49):39620-39624.

[15] GARSANY Y, BATURINA O A, SWIDER-LYONS K E, et al. Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(15): 6321-6328.