

# 含氧空位 $\text{TiO}_2$ -CNT 负载 Pt 单原子 电催化剂的电化学性能

王肖博<sup>1</sup>, 闫岸如<sup>2\*</sup>, 朱玲<sup>1</sup>, 兰天<sup>2</sup>,  
刘学胜<sup>2</sup>, 马淑芳<sup>1</sup>, 王智勇<sup>1,2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 北京工业大学 物理与光电工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 为降低 Pt 负载型催化剂的 Pt 负载量和原子利用率, 以羧基化多壁碳纳米管 (MWCNT) 和钛酸四丁酯为原料, 通过溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2$ -CNT 复合载体, 采用高温热处理在其表面引入大量氧空位 ( $\text{O}_\text{V}$ ) 缺陷, 最后通过沉积沉淀法使 Pt 单原子 (Pt SA) 负载在  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 上, 制备了一种含氧空位缺陷的复合载体锚定 Pt SA 的电催化剂 Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT。采用 XRD、电子顺磁共振波谱仪 (EPR)、HAADF-STEM、XPS 对 Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 进行了表征, 采用标准的三口电解池对其电化学性能进行了评价。结果表明,  $\text{TiO}_2$ -CNT 上成功引入了氧空位缺陷, 并将 Pt SA 锚定在  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 晶格中, Pt SA 和  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 之间存在电荷转移, 形成了共价配位键, 具有金属载体强相互作用。Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 的半波电位为 0.804 V, 0.90 V 时的质量活性 (MA) 451.24 A/g(Pt), Tafel 斜率 63.75 mV/dec, 在 10000 s 的氧还原 (ORR) 运行过程中, 归一化电流下降 17%, 展现了较优的 ORR 动力学。Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 以较低的 Pt 负载量 (质量分数 1.13%) 表现出较高的催化活性, 得益于氧空位对 Pt SA 的强锚定作用和  $\text{TiO}_2$  薄膜对 CNT 的保护作用。

**关键词:** 氧空位; 复合载体; 单原子; 半波电位; 质量活性; 原子利用率

中图分类号: TM911.42; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2710-07

## Electrochemical performance of oxygen-containing vacancy $\text{TiO}_2$ -CNT support Pt single-atom electrocatalyst

WANG Xiaobo<sup>1</sup>, YAN Anru<sup>2\*</sup>, ZHU Ling<sup>1</sup>, LAN Tian<sup>2</sup>, LIU Xuesheng<sup>2</sup>,  
MA Shufang<sup>1</sup>, WANG Zhiyong<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** In order to reduce the Pt loading and atom utilization of Pt-supported catalysts,  $\text{TiO}_2$ -CNT composite support was prepared from carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and tetrabutyl titanate *via* sol-gel method, and its surface was introduced a large number of oxygen vacancy ( $\text{O}_\text{V}$ ) defects by high temperature heat treatment. An electrocatalyst Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT anchored by a composite support with oxygen vacancy defects was then prepared by deposition-precipitation of Pt single-atom (Pt SA) on  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT, characterized by XRD, electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), HAADF-STEM and XPS, and evaluated by standard three-port electrolytic cell for its electrochemical performance. The results showed that oxygen vacancy defects were successfully introduced onto  $\text{TiO}_2$ -CNT and Pt SA was anchored in the  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT lattice, with charge transfer between the two

收稿日期: 2023-11-05; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230941

基金项目: JKW 重点项目 (EW101003202202)

作者简介: 王肖博 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 210212156@sust.edu.cn。联系人: 闫岸如 (1988—), 女, 助理研究员, E-mail: yanaru@bjut.edu.cn; 王智勇 (1970—), 男, 研究员, E-mail: zywang@bjut.edu.cn。

forming strong metal-support interactions. Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT exhibited a half-wave potential of 0.804 V, a mass activity (MA) of 451.24 A/g(Pt), and a Tafel slope of 63.75 mV/dec at 0.90 V. During oxygen reduction (ORR) operation for 10000 s, the normalized current decreased by 17%, showing better ORR dynamics. Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT showed high catalytic activity with lower Pt loading (mass fraction 1.13%), due to the strong anchoring effect of oxygen vacancy on Pt SA and the protective effect of TiO<sub>2</sub> film on CNT.

**Key words:** oxygen vacancy; composite supports; single-atom; half-wave potential; mass activity; atomic utilization

质子交换膜燃料电池 (PEMFC)<sup>[1-2]</sup>具有高密度、低工作温度和环保特性, 已展现出能满足全球清洁、可持续能源需求的巨大潜力。然而, PEMFC 大规模商业化应用仍面临挑战<sup>[3-4]</sup>。Pt 基催化剂是性能最佳的燃料电池催化剂, 但其高成本和低丰度制约了 PEMFC 的大规模应用。美国能源部估算, Pt 基催化剂成本约占汽车燃料电池成本的 50%<sup>[5]</sup>。研究人员致力于开发非贵金属催化剂以取代 Pt 基催化剂<sup>[6-7]</sup>, 但目前的研究成果尚未显著降低燃料电池成本<sup>[8-9]</sup>。因此, 提升 Pt 的利用效率仍是降低燃料电池成本关键所在。

PEMFC 的工作机制包括氢氧化 (HOR) 和氧还原 (ORR) 两个半反应过程<sup>[10]</sup>, ORR 的动力学过程相对缓慢<sup>[11]</sup>, 通常是燃料电池性能的速率限制步骤<sup>[12]</sup>。因此, 如何提高 Pt 基催化剂在 ORR 中的利用效率是提升燃料电池性能的关键<sup>[13-14]</sup>。单原子催化剂 (SAC) 以其高原子利用率和催化性能受到关注<sup>[15]</sup>。研究发现, 将 SAC 应用于 ORR 有望实现高效催化。GONG 等<sup>[16]</sup>采用分步装配策略制备了具有多活性中心的 Pt@Mn-SACs/N-C, 结果表明, Pt 单原子催化剂在酸性介质下具有高质量活性的四电子途径, 在 0.9 V 下具有 390 A/g(Pt) 的质量活性 (MA)。LIU 等<sup>[17]</sup>通过水热乙醇还原法制备了原子分散的 Pt 基催化剂, 通过进一步高温热解形成独特的 N 锚定 Pt 单原子活性位点 (P<sub>1</sub>@Pt/NBP), 在 0.9 V 下 MA 为 241 A/g(Pt), Tafel 斜率仅为 49.11 mV/dec, 具有高效的四电子氧还原途径。

金属原子具有极高的表面能<sup>[18]</sup>, 会在长期反应中发生扩散、团聚、浸出, 导致催化剂失活<sup>[19]</sup>。金属-载体强相互作用 (SMSI)<sup>[20]</sup>被视为提高 SAC 稳定性和催化活性的有效策略。TiO<sub>2</sub> 具有无毒性、高稳定性, 以及丰富的锚定位点等特性, 是一种理想的 SAC 载体<sup>[21]</sup>。通过在 TiO<sub>2</sub> 表面形成氧空位 (O<sub>v</sub>) 缺陷, 可显著改善 Pt 和 TiO<sub>2</sub> 之间的配位环境, 增强二者之间的 SMSI 效应, 从而实现单原子的稳定高效负载。WANG 等<sup>[22]</sup>通过固相研磨法制备了含有氧空位的复合载体, 发现氧空位的引入使 Pt 和 TiO<sub>2</sub> 之间形成强相互作用, 不仅增强了复合载体对 Pt 的

固定, 而且促进了电荷转移, 提升了催化剂的 ORR 性能。然而, TiO<sub>2</sub> 较低的导电性可能限制催化活性。将超高导电性的碳纳米管 (CNT) 与 TiO<sub>2</sub> 复合, 可能会提升催化体系的导电性能, 并且, CNT 高比表面积和表面官能团特性也可能进一步提升 Pt 基催化剂的性能。

本文拟通过将 TiO<sub>2</sub> 均匀包覆在 CNT 的表面来制备 TiO<sub>2</sub>-CNT 复合载体, 然后在 TiO<sub>2</sub> 表面引入氧空位缺陷后负载 Pt 单原子 (Pt SA), 最终制备 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 催化剂。通过 XRD、Raman、EPR、TEM、XPS 等表征催化剂物相组成和形貌; 以 Pt/CNT、Pt/C 为对照组, 进行电化学性能测试。以期制备的催化剂具有低 Pt 负载量和高原子利用率的特性, 以推进燃料电池的大规模应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯 (TBT), AR, 上海泰坦科技股份有限公司; 乙二醇 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)、羧基化多壁碳纳米管 (MWCNT)、NaOH、六水合氯铂酸 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, Pt 质量分数 37.5%)、Nafion 溶液 (质量分数 5%), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 碳酸铵 (CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), AR, 北京迈瑞达科技有限公司; 浓硝酸 (质量分数 65%)、浓盐酸 (质量分数 36%)、氢氟酸, AR, 北京益利精细化学品有限公司; 商业 Pt/C (Pt 质量分数 20%), AR, 庄信万丰化工有限公司; 去离子水, 自制。所有试剂无需进一步纯化, 直接使用。

CHI 660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; AFMSRCE 型旋转圆盘电极, 美国 PINE 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)、EMX PLUS 型电子顺磁共振谱仪 (EPR), 德国 Bruker 公司; JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; Titan-Themis 型球差校正透射电子显微镜及配套的 X 射线能谱仪 (EDS)、EscaLab 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Agilent 公司。

## 1.2 制备方法

### 1.2.1 TiO<sub>2</sub>-CNT 复合载体的制备

将 100 mg MWCNT 分散在 400 mL 无水乙醇中, 超声处理 1 h, 使其均匀分散; 然后, 在 35 °C 持续搅拌下并逐滴加入 92 μL TBT, 完成后, 将混合液置于通风环境中继续搅拌, 直至溶剂完全蒸发; 最后, 将混合物置于 400 °C 管式炉中, 在 N<sub>2</sub> 气氛中保温 4 h, 制得 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 20% 的黑色粉末状 TiO<sub>2</sub>-CNT 复合载体。

### 1.2.2 含氧空位的 TiO<sub>2</sub>-CNT 复合载体的制备

将 100 mg TiO<sub>2</sub>-CNT 复合载体置于氢气和氩气混合气体 [V(H<sub>2</sub>): V(Ar)=1:10] 中, 并在 250 °C 下保持 2 h。经过处理的样品记为 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT。

### 1.2.3 催化剂的制备

采用微波辅助乙二醇还原法制备 Pt/CNT。首先, 称取 100 mg MWCNT 于单口烧瓶中, 加入 80 mL 乙二醇超声处理 20 min, 之后将 5 mL 去离子水溶解的 67 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液逐滴加入上述溶液中, 超声 10 min。使用 0.2 mol/L NaOH 溶液调节混合液 pH 为 9~10, 搅拌 10 min 至 pH 稳定, 将混合液移至微波反应器中设置反应温度为 160 °C, 反应时间 10 min, 反应结束冷却至室温后, 洗涤过滤, 在 60 °C 真空条件下干燥 12 h, 得到 Pt 质量分数为 20% 的 Pt/CNT。

采用沉积沉淀法制备催化剂, 其制备工艺流程示意图如图 1 所示。首先, 将 100 mg TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 分散在 25 mL 去离子水中, 并在搅拌 20 min 后加入 7 mL 碳酸铵溶液 (1 mol/L), 得到分散液 A; 将 10 mL 去离子水溶解的 4 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液逐滴加入到分散液 A 中, 室温搅拌老化 4 h。过滤收集沉淀, 并用去离子水洗涤至少 3 次, 然后在 60 °C 下真空干燥 12 h。干燥完成后, 将样品置于管式炉中, 在氢气和氩气混合气体 [V(H<sub>2</sub>): V(Ar)=1:10] 中 250 °C 焙烧 2 h, 自然冷却后得到催化剂, 其理论负载量 (质量分数 1.5%, 下同), 记为 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT。

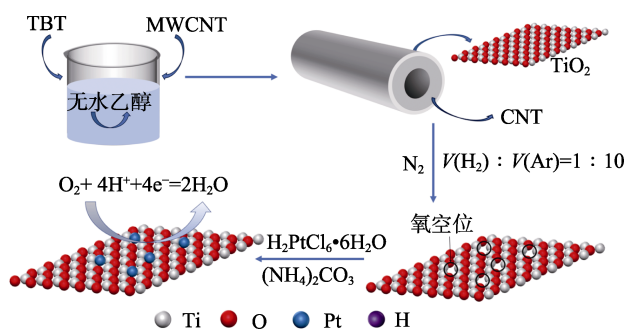


图 1 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的制备工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT preparation process

## 1.3 表征方法和性能测试

### 1.3.1 表征方法

XRD 测试: K<sub>α</sub> 射线, Cu 靶辐射, λ=0.1541 nm, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率 2 (°)/min, 扫描范围 2θ=10°~80°。

TEM 测试: 放大倍数 1.1×10<sup>6</sup> 倍, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm, 线分辨率 0.1 nm, 最小束斑尺寸 0.2 nm。

球差测试: 加速电压最高 ≥200 kV, 点分辨率 ≤0.1 nm, 信息分辨率 ≤0.1 nm, STEM 分辨率 ≤0.1 nm。

EDS 测试: 能量分辨率 ≤137 eV, 电子枪真空度 1×10<sup>-8</sup> Pa, 镜筒真空度 ≤2×10<sup>-6</sup> Pa。

XPS 测试: 分析室优于 5×10<sup>-8</sup> Pa, 制备室优于 5×10<sup>-7</sup> Pa, 能量分辨率优于 0.45 eV, 灵敏度优于 2.5 MCPS@1.0 eV, 结合能扫描范围 0~1000 eV。全谱扫描, 通能 100 eV, 步长 1 eV。窄谱扫描, 通能 50 eV, 步长 0.1 eV。

ICP 测试: 采用微波消解法进行 ICP 测定。称取一定量样品于聚四氟乙烯 (PTFE) 容器中, 加入 5 mL 浓硝酸、2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、3 mL 浓盐酸、1 mL 氢氟酸, 密封放在微波消解炉中, 1200 W 下升温 20 min 至 120 °C, 保持 5 min, 再升温 20 min 至 180 °C, 保持 30 min, 冷却至室温。将溶液转移到 25 mL 容量瓶中, 最后用去离子水定容, 依次测试消解好的溶液的质量浓度, 超出曲线范围的稀释 100 倍后测试。

采用 EPR 进行 TiO<sub>2</sub> 表面氧空位的测定: 取 50 mg 样品放置于 EPR 样品管中, 设置仪器磁场强度为 3502 G、微波频率为 9.83 GHz, 进行测试并记录 EPR 信号。

### 1.3.2 电化学性能评价

采用标准的三口电解池在室温下进行催化剂电化学性能测试。工作电极采用旋转圆盘电极 (RDE), 电极活性面积 0.19635 cm<sup>2</sup>, 对电极为石墨, 参比电极为饱和甘汞。电解质为 0.1 mol/L 的 HClO<sub>4</sub> 溶液。催化剂油墨是由去离子水、催化剂、Nafion 溶液和无水乙醇组成 [将 2 mg 催化剂分散在混合液 (200 μL 无水乙醇+750 μL 去离子水+50 μL Nafion 溶液) 中, 混合后超声处理 2 h, 得到均匀分散的油墨]。然后, 将 10 μL 油墨滴在用氧化铝抛光的 RDE 上。最后, 将电极在室温下干燥后进行测试。在扫描速率 50 mV/s 下记录 0.05~1.05 V 的循环伏安 (CV) 曲线。在 1600 r/min 转速下, 以 5 mV/s 的扫描速率进行线性扫描伏安 (LSV) 测试。采用计时电流法在 0.6 V (vs. RHE) 下长时间运行测试催化剂的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构分析

图 2 为 TiO<sub>2</sub>-CNT、Pt/CNT、Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 XRD 谱图。

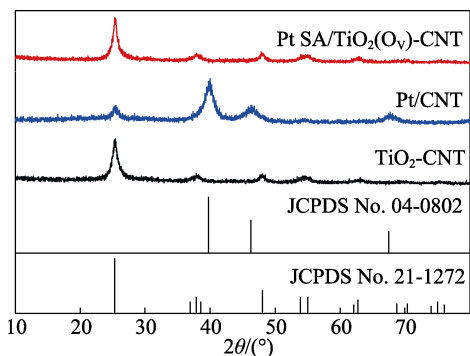


图 2 TiO<sub>2</sub>-CNT、Pt/CNT、Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-CNT, Pt/CNT, Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT

从图 2 可以看出, TiO<sub>2</sub>-CNT 在  $2\theta = 24.8^\circ, 37.7^\circ, 48.0^\circ$  出现了典型的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 特征峰, 分别对应锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)、(200)晶面 (JCPDS No. 21-1272) [23]; Pt/CNT 在  $2\theta = 39.8^\circ, 46.2^\circ, 67.5^\circ$  出现了明显的 Pt 特征峰, 分别对应(111)、(200)、(202)晶面 (JCPDS No. 04-0802), 表明 Pt 的成功负载; 在 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 样品中, 并未观察到明显的 Pt 特征峰, 这可能是由于 Pt 的负载量相对较低, 且高度分散在 TiO<sub>2</sub> 表面, 在  $2\theta = 24.8^\circ$  处显示出明显的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 特征, 说明 Pt 的负载和氧空位的引入没有改变载体结构。

采用 ICP 测定了不同样品中 Pt、Ti 的质量分数, 结果见表 1。

表 1 不同样品中 Pt、Ti 的质量分数

Table 1 Mass fraction of Pt and Ti in different samples

元素	质量分数/%			
	TiO <sub>2</sub> -CNT	TiO <sub>2</sub> (O <sub>v</sub> )-CNT	Pt/CNT	Pt SA/TiO <sub>2</sub> (O <sub>v</sub> )-CNT
Pt	0	0	19.26	1.13
Ti	11.81	12.13	0	12.03

从表 1 可知, 当 Pt 直接负载在 CNT 上时, Pt 质量分数为 19.26%, 与预期结果相符, Pt SA 沉积于 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 表面前后, Ti 的质量分数基本未发生变化, 证实载体结构完好, Pt 质量分数仅为 1.13%, 与预期结果 (1.50%) 相符, 结合 TEM 结果, 表明样品中的 Pt 可能以单原子的形式存在。

图 3 为 TiO<sub>2</sub> 表面氧空位的测试结果。

从图 3 可以看出, TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 显示出较强的

氧空位特征信号 ( $g=2.003$ ) [24-25], 表明 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 载体表面已经形成大量氧空位。负载 Pt 后, Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的氧空位含量明显降低, 因为载体结构未发生变化 (图 2), 证明 Pt SA 占据了原有的氧空位。

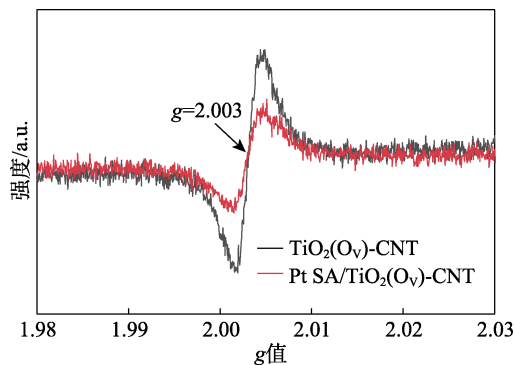


图 3 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT、Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 EPR 曲线  
Fig. 3 EPR curves of TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT and Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT

### 2.2 催化剂微观形貌分析

图 4 为 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 TEM 和 EDS 图。

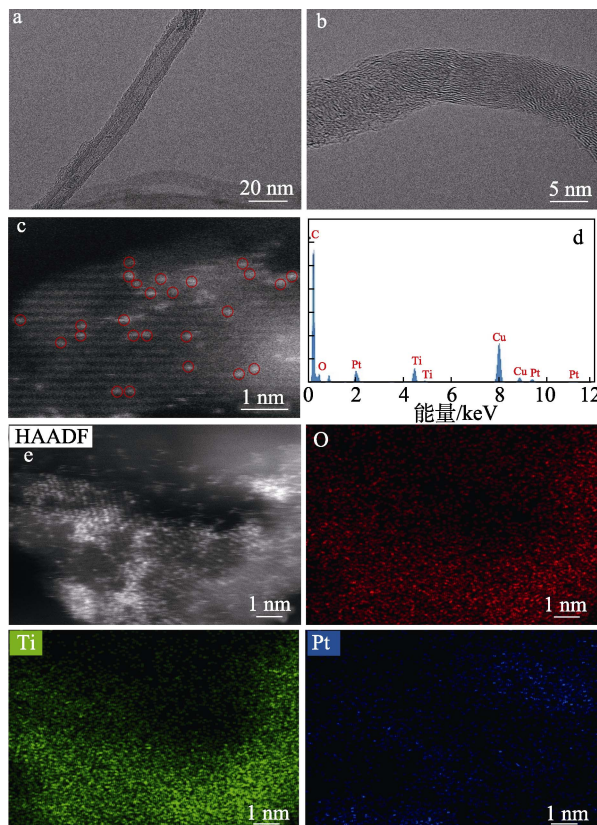


图 4 CNT 的 TEM 图 (a); Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 TEM 图 (b)、HAADF-STEM 图 (c)、EDS 点扫图 (d)、元素 Mapping 图 (e)

Fig. 4 TEM image of CNT (a); TEM image (b), HAADF-STEM image (c), EDS point sweep spectrum (d), elemental mapping images (e) of Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT

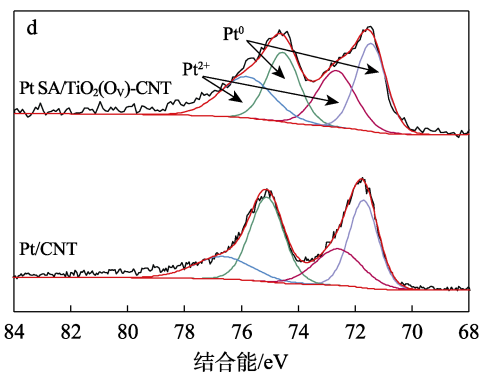
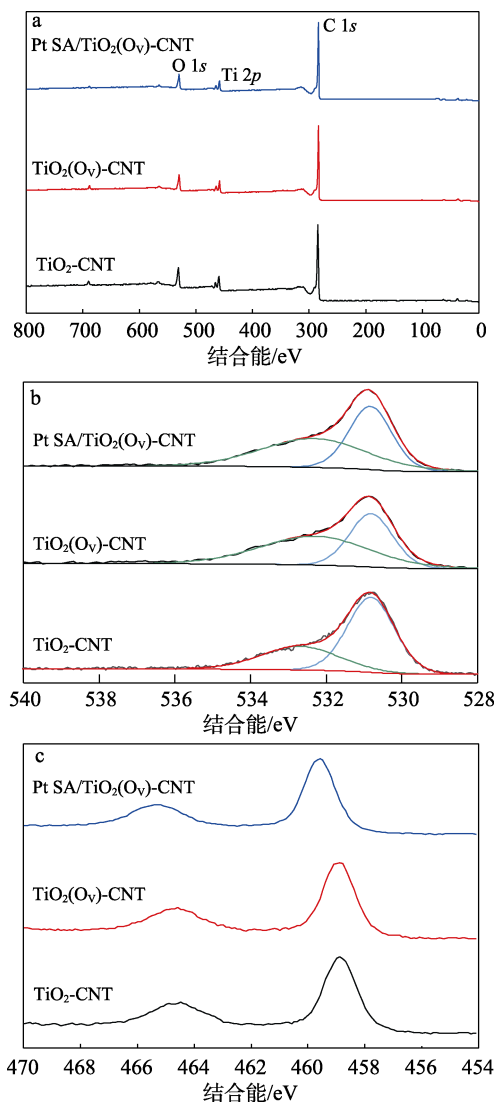
从图 4 可以看出,对比 CNT 的表面形貌(图 4a),Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 上的 TiO<sub>2</sub> 均匀包覆在 CNT 表面(图 4b),形成致密的薄膜<sup>[26]</sup>,在高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图(图 4c)中,可以观察到,Pt SA 密集分布在 TiO<sub>2</sub> 晶格上<sup>[27-28]</sup>,呈现离散分布的原子级亮点(用红色线圈标记)。图 4d、e 也进一步证实了 TiO<sub>2</sub> 以薄膜形式包覆在 CNT 表面和 Pt SA 的真实存在:O、Ti、Pt 元素均匀分布,Pt SA 均匀分散在复合载体 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 上,未发生团聚。

综合上述结果可知,CNT 与 TiO<sub>2</sub> 作为复合载体,在表面形成大量氧空位缺陷之后,成功实现了 Pt SA 的均匀负载。

### 2.3 XPS 分析

图 5 为 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT、TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT、TiO<sub>2</sub>-CNT 和 Pt/CNT 的 XPS 谱图。

从图 5a 可以看出,所有样品均具有 284.8、460.2 和 531.1 eV 的峰,分别对应 C 1s、Ti 2p 和 O 1s。Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 没有显示出 Pt 4f 的峰,可能是 Pt 质量分数较低(1.13%)的原因。



a—XPS 全谱; b—O 1s 高分辨 XPS 谱图; c—Ti 2p 高分辨 XPS 谱图; d—Pt 4f 高分辨 XPS 谱图

图 5 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT、TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT、TiO<sub>2</sub>-CNT 和 Pt/CNT 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT, TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT, TiO<sub>2</sub>-CNT and Pt/CNT

如图 5b 所示,TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 位于 530.6 和 532.2 eV 处的结合能分别对应 Ti—O—Ti 的晶格氧和氧空位<sup>[29]</sup>,TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 O 1s 面积显著大于 TiO<sub>2</sub>-CNT 的面积,证实了氧空位的成功引入。而 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 O 1s 面积小于 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的面积,是由于 Pt 占据氧空位<sup>[30]</sup>,结合 HAADF-STEM 结果,进一步证实 Pt 是以单原子形式存在的。如图 5c 所示,Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 在 459.6 和 465.4 eV 处可观察到 TiO<sub>2</sub> 中 Ti<sup>4+</sup> 的特征峰,分别对应于 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub><sup>[31]</sup>,表明氧空位的引入和 Pt 的负载对于 Ti 的价态没有影响。对比可以发现,Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 相较于 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 和 TiO<sub>2</sub>-CNT 中 Ti 2p 谱峰向结合能较高的方向偏移,表明 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 和 Pt 之间存在电子转移,这可以解释在图 4c 中,Pt SA 密集分布在 TiO<sub>2</sub> 晶格上的现象。图 5d 显示,Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 Pt 4f 峰向结合能较低的方向移动<sup>[32]</sup>,结合上述分析结果,表明氧空位引入使 Pt 和 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 之间发生强相互作用,促进 Pt 和 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 之间的电子转移,电子从 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 上转移到 Pt 上;此外,Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的 Pt 4f 在结合能 71.8、73.2、75.2 和 76.6 eV 观察到 Pt 的特征峰,表明 Pt 主要以 Pt<sup>0</sup> 和 Pt<sup>2+</sup> 形式存在<sup>[33]</sup>。

### 2.4 电化学性能分析

图 6 为 Pt/C、Pt/CNT、Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 的电化学性能测试结果。

从图 6a 可以看出,Pt/C、Pt/CNT 展现出明显的氢吸附峰和解吸峰,而 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 没有显示出这两个峰的存在,这是因为,Pt 是以单原子形式负载在 TiO<sub>2</sub>(O<sub>v</sub>)-CNT 上的<sup>[34-35]</sup>。

从图 6b 可以看出, 在低的 Pt 负载量下, Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 的半波电位为 0.804 V, 并展现出较高的起始电动势 (0.953 V vs. RHE) 和极限电流密度 ( $-5.56 \text{ mA/cm}^2$ ), 表明其具有优异的 ORR 活性。这归因于氧空位的引入促进了 Pt SA 和  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 之间的电荷转移, 从而提高了对含氧中间体的解吸速率。根据 LSV 曲线拟合得到 Tafel 斜率, 如图 6c 所示。

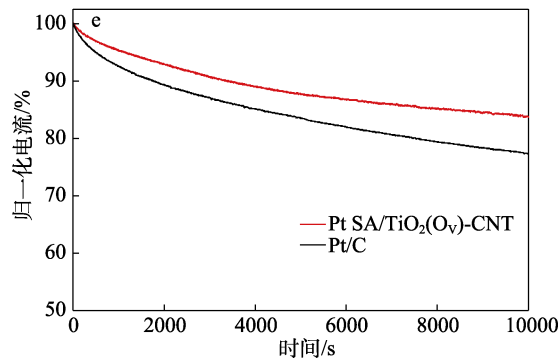
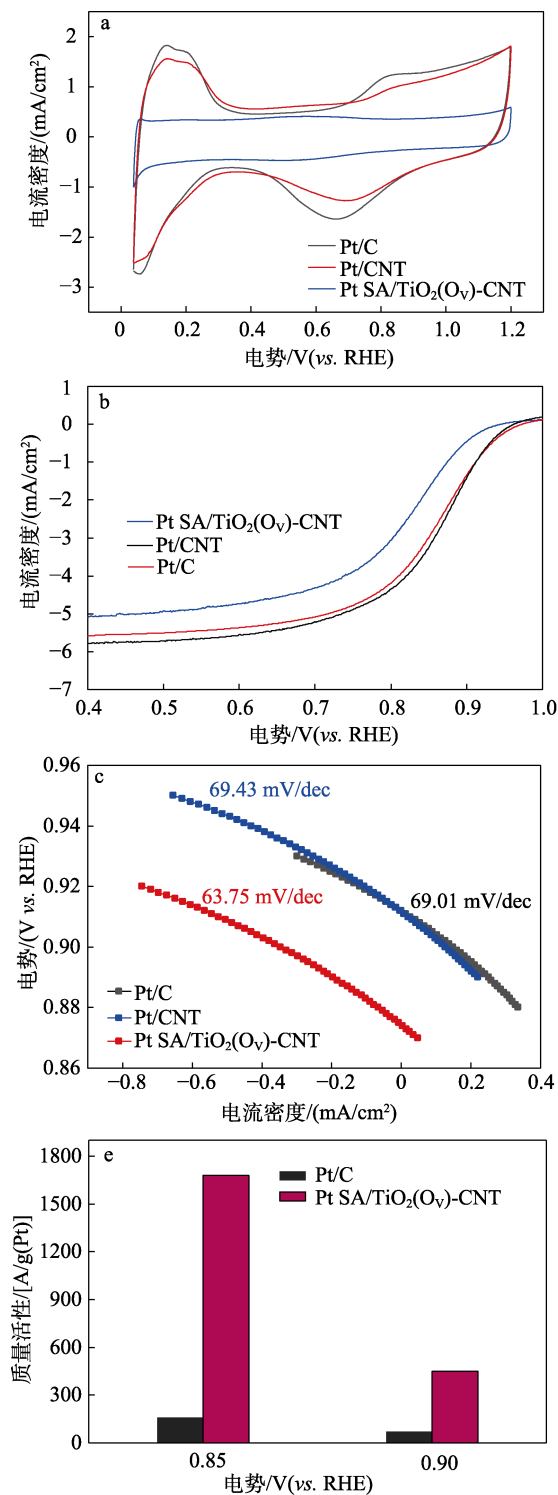


图 6 Pt/C、Pt/CNT、Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 的 CV 曲线 (a)、LSV 曲线 (b)、Tafel 曲线 (c)、质量活性图 (d)、 $I-t$  曲线 (e)

Fig. 6 CV curves (a), LSV curves (b), Tafel curves (c), mass-activity plots (d),  $I-t$  curves (e) of Pt/C, Pt/CNT, Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT

从图 6c 可知, 与 Pt/C (69.01 mV/dec) 和 Pt/CNT (69.43 mV/dec) 相比, Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 的 Tafel 斜率最低, 仅为 63.75 mV/dec, 表明 Pt SA 的 ORR 动力学较高, 催化性能较好。从图 6d 的 ORR 过程中不同电位下催化剂的质量活性 (MA) 可以看出, 在 0.85 V 时, Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 的质量活性为 1680.67 A/g(Pt), 在 0.90 V 时, 质量活性为 451.24 A/g(Pt), 分别是商用 Pt/C 的 10.4 倍和 6.4 倍, 表明 Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 相较 Pt/C 具有更优异的电催化活性和较高的 Pt 利用率。从图 6e 的 Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 和 Pt/C 长时间 (10000 s) 性能考察结果可以看出, Pt/C 的归一化电流下降了 23%, 而 Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 仅下降 17%, 其中的原因可能是, Pt SA 和  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 之间形成强相互作用, 且  $\text{TiO}_2$  薄膜包覆在 CNT 表面, 提高了复合载体的稳定性。因此, Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 具有优异的稳定性。

### 3 结论

通过溶胶-凝胶法和高温热处理制备了引入氧空位的  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 复合载体, 采用沉积沉淀法负载 Pt SA 制备了 Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 催化剂。

(1) 氧空位的引入提升了  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 对 Pt SA 的锚定效果, Pt SA 和  $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 之间形成共价配位键, 促进两者之间的电荷转移。

(2) Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 在 Pt 负载量较低 (质量分数为 1.13%) 的情况下, 表现出较高的半波电位 (0.804 V)、起始电位 (0.953 V) 和极限电流密度 ( $-5.56 \text{ mA/cm}^2$ ), 展现出良好的 ORR 活性。Tafel 斜率仅为 63.75 mV/dec, 表现出快速的 ORR 动力学。

(3) Pt SA/ $\text{TiO}_2(\text{O}_\text{V})$ -CNT 在 10000 s 的 ORR 运行中, 归一化电流下降 17%, 氧空位和  $\text{TiO}_2$  薄膜的共存对 Pt SA 的强锚定作用和对 CNT 的保护作用提

升了 Pt SA/TiO<sub>2</sub>(O<sub>V</sub>)-CNT 的稳定性。

本文对高活性 Pt SAC 的研究可以为低 Pt 负载量和高原子利用率的催化剂研发提供参考,也有助于推进 PEMFC 的大规模工业化应用。

#### 参考文献:

- [1] MAJLAN E H, ROHENDI D, DAUD W R W, *et al.* Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 117-134.
- [2] AHMAD S, NAWAZ T, ALI A. An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(44): 19086-19131.
- [3] FAN L H, DENG H, ZHANG Y G, *et al.* Towards ultralow platinum loading proton exchange membrane fuel cells[J]. *Energy Environmental Science*, 2023, 16(4): 1466-1479.
- [4] STAFFELL L, SCAMMAN D, ABDE 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.
- [5] STEPHENS I E L, ROSSMENISL J, CHORKKENDORFF I. Toward sustainable fuel cells[J]. *Science*, 2016, 354(6318): 1378-1379.
- [6] LI H W (李红伟), LEI F H (雷福红), LI Z Y (李忠英), *et al.* Research progress of iron-based oxygen reduction catalysts in fuel cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 233-243.
- [7] ZHAN Y F, XIE F Y, ZHANG H, *et al.* Highly dispersed nonprecious metal catalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(15): 17481-17491.
- [8] ZHANG J, ZHANG J J, HE F, *et al.* Defect and doping co-engineered non-metal manocarbon ORR electrocatalyst[J]. *Nano Micro Letters*, 2021, 13(65): 1-30.
- [9] LU X Y, YANG P X, WAN Y B, *et al.* Active site engineering toward atomically dispersed M-N-C catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 495(15): 215400-215422.
- [10] JIAO K, XUAN J, DU Q, *et al.* Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Nature*, 2021, 595: 361-369.
- [11] LIU J, JIAO M G, LU L L, *et al.* High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15938-15946.
- [12] YANG S, TAK Y J, KIM J, *et al.* Support effects in single-atom platinum catalysts for electrochemical oxygen reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 17(2): 1301-1307.
- [13] WAN C Z, DUAN X F, HUANG Y. Molecular design of single-atom catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(14): 1903815-1903834.
- [14] ZHANG F C, XIE W W, ZHANG N, *et al.* Understanding catalytic activity trends of atomic pairs in single-atom catalysts towards oxygen reduction reactions[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 598: 153873-153880.
- [15] WANG Y, HU F L, MI Y, *et al.* Single-metal-atom catalysts: An emerging platform for electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 406(15): 127135-127190.
- [16] GONG L, ZHU J W, XIA F J, *et al.* Marriage of ultralow platinum and single-atom MnN<sub>4</sub> moiety for augmented ORR and HER catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(6): 4012-4020.
- [17] LIU J, BAK J N, ROH J H, *et al.* Reconstructing the coordination environment of platinum single atom active sites for boosting oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(1): 466-475.
- [18] GAWANDE M B, ARIGA K, YAMAUCHI Y. Single-atom catalysts[J]. *Small*, 2021, 17(16): 2101584-2101588.
- [19] LI L B, YUAN K, CHEN Y W. Breaking the scaling relationship limit: From single-atom to dual-atom catalysts[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(6): 584-596.
- [20] JHA S, HASSAN N, BHAT M A, *et al.* Enhanced multifunctional electrocatalytic activity of Pt-Co nanoalloy-decorated graphene oxide sheets through strong metal-support interaction[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(24): 15055-15065.
- [21] LIU Z L, SUN L K, ZHANG Q T, *et al.* TiO<sub>2</sub>-supported single-atom catalysts: Synthesis, structure, and application[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2022, 38(5): 1123-1138.
- [22] WANG Z Y, JIN X K, CHEN F J, *et al.* Oxygen vacancy induced interaction between Pt and TiO<sub>2</sub> to improve the oxygen reduction performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 15(650): 901-912.
- [23] HU X L, SONG J Y, LUO J L, *et al.* Single-atomic Pt sites anchored on defective TiO<sub>2</sub> nanosheets as a superior photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 62: 1-10.
- [24] WAN J W, CHEN W X, JIA C Y, *et al.* Defect effects on TiO<sub>2</sub> nanosheets: Stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705369-1705377.
- [25] ZHUANG G X, CHEN Y W, ZHUANG Z Y, *et al.* Oxygen vacancies in metal oxides: Recent progress towards advanced catalyst design[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(11): 2089-2118.
- [26] ECKARDTA M, GEBAUERA C, JUSYSA Z, *et al.* Oxygen reduction reaction activity and long-term stability of platinum nanoparticles supported on titania and titania-carbon nanotube composites[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 400: 580-591.
- [27] LIU J, JIAO M J, MEI B B, *et al.* Carbon-supported divacancy-anchored platinum single-atom electrocatalysts with superhigh Pt utilization for oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 58(4): 1163-1167.
- [28] ZHONG B Y (钟必艳). Preparation of single Pt/Ir atom catalyst and study on its performance of hydrogen evolution reaction[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [29] QIN H (秦浩). Synthesis of single-atom supported TiO<sub>2</sub> catalyst and study on photolysis of water for hydrogen production[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2022.
- [30] WANG J Y, XU M, ZHAO J Q, *et al.* Anchoring ultrafine Pt electrocatalysts on TiO<sub>2</sub>-C via photochemical strategy to enhance the stability and efficiency for oxygen reduction reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 2228-2236.
- [31] FU J H, DONG J H, SI R, *et al.* Synergistic effects for enhanced catalysis in a dual single-atom catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(4): 1952-1961.
- [32] LIU B W, FENG R H, BUSCH M, *et al.* Synergistic hybrid electrocatalysts of platinum alloy and single-atom platinum for an efficient and durable oxygen reduction reaction[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14121-14133.
- [33] WU Y F, MA J W, HUANG Y H. Enhancing oxygen reduction reaction of Pt-Co/C nanocatalysts via synergetic effect between Pt and Co prepared by one-pot synthesis[J]. *Rare Metals*, 2023, 42(1): 146-154.
- [34] CHENG X, WANG Y S, LU Y, *et al.* Single-atom alloy with Pt-Co dual sites as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306(5): 121112-121122.
- [35] WAN R D, LUO M, WEN J B, *et al.* Pt-Co single atom alloy catalysts: Accelerated water dissociation and hydrogen evolution by strain regulation[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 44-53.