

Re掺杂PtNi金属气凝胶及其氧还原性能研究

任美欣¹, 何乡帅¹, 贾子萱¹, 古晓琳¹, 肖建军^{2,3}, 雷红红^{2,3}, 郑远远^{1,2*}, 李波^{1*}

¹河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

²河南省金属燃料电池重点实验室, 河南 郑州

³郑州佛光发电设备股份有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2025年9月13日; 录用日期: 2025年11月7日; 发布日期: 2025年11月24日

摘要

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为高效清洁的能源, 其应用受限于阴极氧还原反应(ORR)的缓慢动力学。Pt₃Ni合金被广泛认为是质子交换膜燃料电池ORR中最具前景的催化剂。然而, Pt₃Ni合金催化剂的实际应用受限于其耐久性不足, 主要归因于Ni易流失和颗粒团聚。本研究通过一种超声辅助溶胶凝胶法, 成功制备了Re掺杂PtNi金属气凝胶, 以强化Pt-Ni键强度并抑制奥斯特瓦尔德熟化从而提升燃料电池耐久性和高效的电催化ORR性能。该催化剂在0.9 V时表现出质量活性达1.88 A·mg_{Pt}⁻¹优异ORR活性(商业Pt/C的3.1倍)。耐久性测试表明, Re可以有效抑制Ni的浸出, 特别是经过20,000次循环后质量活性仅衰减, 半波电位只偏移6.5 mV, 具备优异的耐久性。该研究通过界面调控为提升Pt基ORR催化剂耐久性提供了新策略。

关键词

金属气凝胶, 合金, 电催化, 氧还原

Research on Rhenium-Doped PtNi Metal Aerogel for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction

Meixin Ren¹, Xiangshuai He¹, Zixuan Jia¹, Xiaolin Gu¹, Jianjun Xiao^{2,3},
Honghong Lei^{2,3}, Yuanyuan Zheng^{1,2*}, Bo Li^{1*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²Henan Provincial Key Laboratory of Metal Fuel Cells, Zhengzhou Henan

³Zhengzhou Foguang Power Generation Equipment Co., Ltd., Zhengzhou Henan

Received: September 13, 2025; accepted: November 7, 2025; published: November 24, 2025

*通讯作者。

文章引用: 任美欣, 何乡帅, 贾子萱, 古晓琳, 肖建军, 雷红红, 郑远远, 李波. Re 掺杂 PtNi 金属气凝胶及其氧还原性能研究[J]. 物理化学进展, 2025, 14(4): 616-625. DOI: 10.12677/japc.2025.144059

Abstract

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) represent a highly efficient and clean energy conversion technology. Yet their widespread commercialization is hindered by the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode. Pt₃Ni alloys are widely recognized as among the most promising catalysts for ORR in PEMFCs. However, their practical application is limited by insufficient durability, primarily caused by Ni leaching and nanoparticle agglomeration. In this study, we successfully synthesized Re-doped PtNi metal aerogels via an ultrasound-assisted solgel method, which reinforces the Pt-Ni bonding strength and suppresses Ostwald ripening, thereby significantly enhancing both the durability and electrocatalytic ORR performance. The resulting catalyst exhibits exceptional ORR activity, achieving a mass activity of 1.88 A·mg_{Pt}⁻¹ at 0.9 V. Durability tests further revealed that Re doping effectively inhibits Ni dissolution. When tested in a PEMFC, the catalyst demonstrated remarkable stability, with only a 6.5 mV shift in half-wave potential after 20,000 cycles under low Pt loading. This work offers a novel strategy for improving the durability of Pt-based catalysts through rational interfacial modulation.

Keywords

Metal Aerogel, Alloy, Electrocatalytic Oxygen Reduction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为高效清洁能源转换装置,其大规模应用受限于阴极氧还原反应(ORR)的缓慢动力学[1]-[3]。目前,铂基(Pt)材料在 ORR 中表现出优异的电催化活性,但由于 Pt 的储量稀缺[4]、成本高昂[5]、稳定性较差[6],严重阻碍了 PEMFC 的大规模商业化应用。Pt 与其他金属的合金化[7]可以有效抑制催化剂脱合金化、奥斯特瓦尔德熟化[8][9]和颗粒聚结进而抑制电催化活性面积(ECSA)损失,以此提高 ORR 的稳定性。近年来,通过与镍(Ni)等 3d 过渡金属合金化形成 Pt₃Ni 合金[10],利用配体效应[11]和应变效应[12]来提高阴极催化剂的 ORR 活性并降低铂的负载量已被证明是一种有效策略。然而, Ni 作为过渡金属,溶解电位较低[13],在质子交换膜燃料电池中强氧化、高电位情况下极易发生溶解流失[14]。一方面, Ni 的溶出导致催化剂结构塌陷,削弱晶格压缩应变与电子调控效应[4]。另一方面,金属离子浸出在电池运行过程中会迁移至质子交换膜(PEM),通过占据原本供质子传输的位点,阻碍质子传导路径,从而显著降低膜的质子传导率,最终加剧电池性能的衰减[15]。尽管前人采用了有序合金化[16]、包覆层策略[17]、多组分掺杂[18]以及表面掺杂[19][20]等策略,试图稳定 Ni 组分,但纳米颗粒体相缺陷仍会加速过渡金属原子的持续溶出,其长期稳定性瓶颈尚未突破。

近期研究表明,引入高熔点、强金属键特性的掺杂元素可有效抑制过渡金属溶解[21][22]。铼(Re)因其独特的 4f¹⁴5d⁵6s² 价电子构型使其具有 3180℃ 的超高熔点、优异化学稳定性、抗腐蚀性 & 强 d 电子耦合能力[23],成为稳定 Pt₃Ni 催化剂的理想候选。特别是 Re 的高熔点特性能增强 Pt₃Ni 晶格结合能[24],提高 Ni 体相扩散能垒从而抑制 Ni 迁移[25][26]。另外, Re 与 Pt 之间的强相互作用能够优化表面 Pt 电子态,削弱氧物种吸附强度,减缓电位循环中的表面重构,进而稳定材料表面结构,显著提升材料 ORR 的稳定性。

本文提出 Re 掺杂 Pt_3Ni 金属气凝胶($\text{Re-Pt}_3\text{Ni MA}$)的新策略,通过超声辅助溶胶-凝胶法制备 Re 掺杂 Pt_3Ni 金属气凝胶,利用超声急剧升温产生的空化效应[27],实现在室温下使 Pt_3Ni 与 Re 在短时间内形成合金,并利用 Re 的稳定化作用与气凝胶的结构优势协同解决 Ni 溶解难题。通过 SEM、TEM、XRD、XPS 等表征手段,阐明 Re 掺杂对 Ni 溶出动力学的抑制机制。通过 XPS 价带谱解释了 Re 掺入优化了 Pt_3Ni 合金的电子结构,使 d 带中心负移,削弱了催化过程中对 $\ast\text{OH}$ 的吸附,达到了 ORR 过电位降低的目的。最终实现兼具高 ORR 活性($1.88 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)与超长耐久性(>1 万次循环)的阴极催化剂设计,为低铂燃料电池商业化提供新路径。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

本研究所用试剂包括六水合氯铂酸、硼氢化钠、六水合氯化镍、高铈酸钾、Nafion (5 wt%)、无水乙醇、商用 Pt/C、浓硫酸均为分析纯,实验过程中均为直接使用,无需纯化。

本研究所使用的仪器为美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜、美国 Thermo Scientific 公司 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱、Bruker 公司 D8 Advance X 射线粉末衍射仪、昆山 KQ-300DE 数控超声波清洗机、电感耦合等离子体光发射光谱仪 ICP-OES, Perkin Elmer Optima8300 测定、上海辰华仪器有限公司 CHI760E 电化学工作站。

2.2. 催化剂的合成及电催化氧还原性能测试

1) Pt_3Ni 金属气凝胶($\text{Pt}_3\text{Ni MA}$)的制备

量取 95 mL 的超纯水于烧杯中,将烧杯置于超声仪中,超声功率 100%,先将浓度为 0.386 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液移取 38.5 μL 、浓度为 0.05 mM $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液移取 2.5 mL 加入烧杯分散均匀,将浓度为 0.875 mM 的 NaBH_4 溶液移取 2.5 mL 快速加入烧杯中,可观察到烧杯中溶液迅速变黑,持续超声 30 min 后在烧杯中出现絮状黑色固体,即 Pt_3Ni 金属水凝胶前驱体。将金属气凝胶前驱体溶液静置 12 h,可观察到 Pt_3Ni 金属水凝胶前驱体在烧杯底部大量沉积,之后再用水多次对 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ 水凝胶进行水洗,将水洗过的湿凝胶置于真空冷冻干燥机中在 -50°C 环境下预冻 4 h、干燥 24 h,即可获得 $\text{Pt}_3\text{Ni MA}$ 。

2) Re 掺杂 Pt_3Ni 金属气凝胶($\text{Re-Pt}_3\text{Ni MA}$)的制备

量取 92.5 mL 的超纯水于烧杯中,将烧杯置于超声仪中,超声功率 100%,先将浓度为 0.386 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液移取 38.5 μL 、浓度为 0.05 mM $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液移取 2.5 mL、浓度为 0.01 mM KO_4Re 溶液 2.5 mL 加入烧杯,将浓度为 0.875 mM 的 NaBH_4 溶液移取 2.5 mL 快速加入烧杯中,可观察到烧杯中溶液迅速变黑,持续超声 30 min 后在烧杯中出现絮状黑色固体,即 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ 金属水凝胶前驱体。将金属气凝胶前驱体溶液静置 12 h,可观察到 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ 金属水凝胶前驱体在烧杯底部大量沉积,这是由于 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ 水凝胶小颗粒自组装形成大颗粒。之后再用水多次对 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ 水凝胶进行水洗,将水洗过的湿凝胶置于真空冷冻干燥机中在 -50°C 环境下预冻 4 h、干燥 24 h,即可获得 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni MA}$ 。

3) 催化剂墨水制备

将 3.96 mL 乙醇与 0.04 mL 5 wt% Nafion 溶液加入 2.1 mg 催化剂,经过 1 小时的超声处理后得到分散均匀的催化剂墨水。取 10 μL 催化剂墨水均匀涂覆于 GCE 表面,室温干燥。商用 Pt/C 催化剂按相同方法配制成 $0.4 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的墨水,并等体积(10 μL)涂覆于 GCE。材料的 ORR 性能采用 RDE 方法测试,电化学工作站为 CHI760E 电化学站,铂丝为对电极, Ag/AgCl (3.0M KCl 溶液)为参比电极。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

金属气凝胶的宏观结构如图 1(a)所示, Re-Pt₃Ni MA 具有三维泡沫状的块体结构。采用扫描电镜(SEM)对催化剂材料的微观形貌进行表征(图 1(b))。从中可以清晰地观察到 Re-Pt₃Ni MA 其内部基元为金属纳米线, 由 Re-Pt₃Ni 纳米线相互缠绕形成网络。这种金属气凝胶的多孔结构可为物质传输提供快速通道, 其连续的纳米线网络结构能够加快电子转移。图 1(c)为 Pt/C、Pt₃Ni MA、Re-Pt₃Ni MA 的 XRD 图谱, 材料中均显示出(111)、(200)、(220)和(311)晶面的特征衍射峰, 表明 Pt/C、Pt₃Ni MA、Re-Pt₃Ni MA 均为 Pt 的面心立方结构(fcc)。Re-Pt₃Ni MA 的衍射峰与 Pt₃Ni 的衍射峰相对应, 且无纯 Ni 或其氧化物的杂峰, 证实了单一合金相的形成。Pt₃Ni MA、Re-Pt₃Ni MA 相较于 Pt/C 衍射峰向高角度偏移, 这源于半径较小的 Ni 原子替代 Pt 原子占据晶格导致的晶格压缩, 符合 Vegard 定律的晶格收缩规律。与 Pt₃Ni MA 相比 Re-Pt₃Ni MA 衍射峰没有明显偏移, 这是可能由于掺杂 Re 的量较少从而对最终晶体结构影响较小。

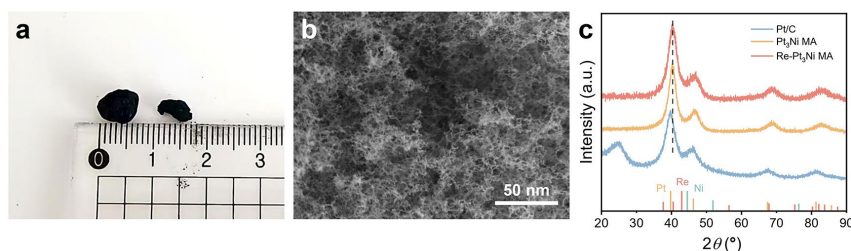


Figure 1. (a) Photo of Re-Pt₃Ni MA; (b) SEM image of Re-Pt₃Ni MA; (c) XRD patterns of Pt/C, Pt₃Ni MA, and Re-Pt₃Ni MA

图 1. (a) Re-Pt₃Ni MA 的照片; (b) Re-Pt₃Ni MA SEM 的图; (c) Pt/C、Pt₃Ni MA、Re-Pt₃Ni MA 的 XRD 图

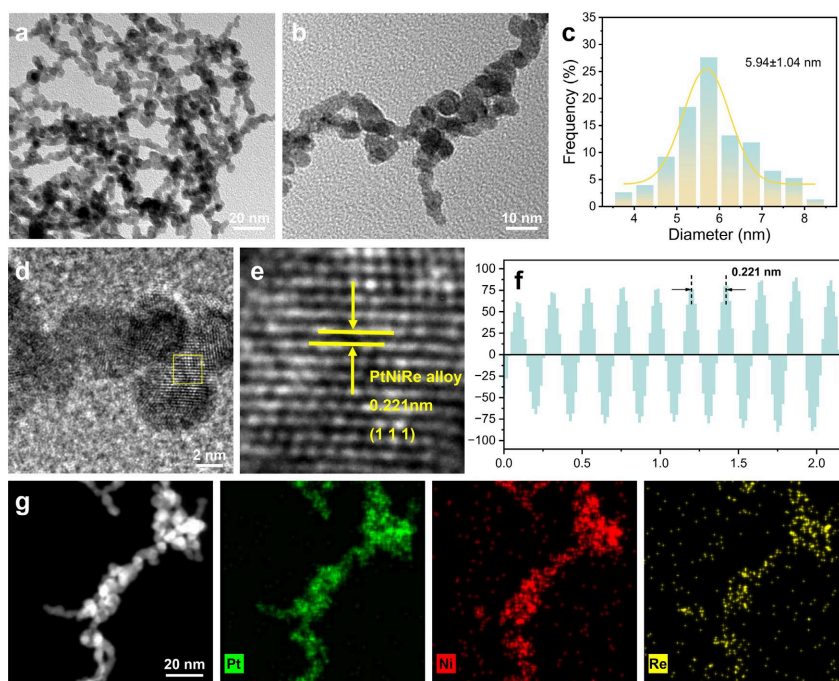


Figure 2. (a) (b) TEM images of the Re-Pt₃Ni MA; (c) size distribution histogram of the Re-Pt₃Ni MA nanoparticles; (d) (e) HRTEM images; (g) EDX elemental mapping images (Scale bar: 20 nm)

图 2. (a) (b) Re-Pt₃Ni MA 的 TEM 图像; (c) Re-Pt₃Ni MA 粒径分布图; (d) (e) HRTEM 图像; (g) EDX 元素 mapping 图像(图中标尺为 20 nm)

采用高分辨透射电镜(HRTEM)对 Re-Pt₃Ni MA 的微观形貌进行表征(图 2)。图 2(a)、图 2(b)展示了 Re-Pt₃Ni MA 的 TEM 图像,可观察到相互连接的三维网络结构由粒径分布于 3~9 nm 的球形纳米粒子构成,平均粒径为 5.94 nm (图 2(c))。这种独特的气凝胶结构归因于超声合成过程中短时间内急剧升温产生的空化效应使材料迅速形成合金,有效抑制了纳米粒子在合成过程中因高温而过度团聚。HR-TEM 图像(图 2(d)~(f))显示清晰的晶格条纹,测得晶面间距为 0.221 nm,与 Pt (111)晶面间距(0.226 nm)相比,呈现明显的晶格收缩,表明 Ni 原子的引入引起了晶格畸变。这一现象与 XRD 结果相互印证。EDS 元素面扫描结果图 2(g)证实了 Pt、Ni、Re 三种元素在整个金属气凝胶网络中均呈现高度均匀的空间分布,未观察到明显的元素偏析现象,表明掺杂元素 Ni 和 Re 完全融入 Pt₃Ni 晶格中,这与 XRD 结果相一致。这种均匀的元素分布有利于减少循环过程中因局部成分不均引起的应力集中和相变。

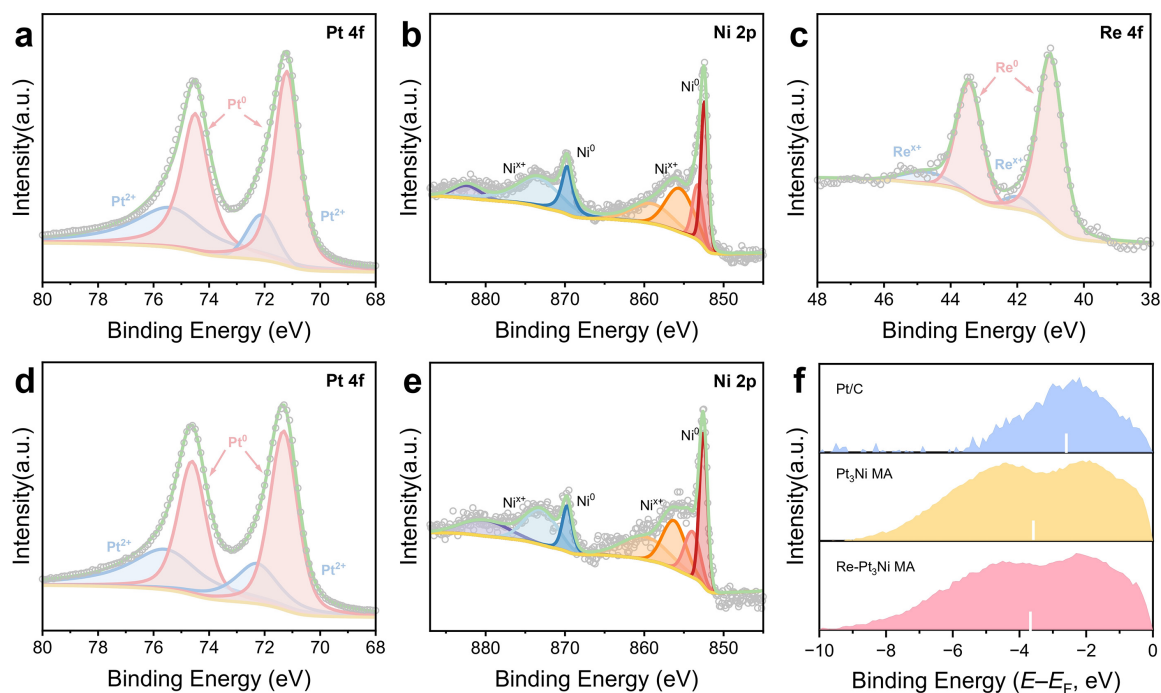


Figure 3. High-resolution XPS spectra of Re-Pt₃Ni MA (a) Pt 4f, (b) Ni 2p, (c) Re 4f; High-resolution XPS spectra of Pt₃Ni MA (d) Pt 4f, (e) Ni 2p; and (f) valence-band XPS spectra of Pt/C, Pt₃Ni MA, and Re-Pt₃Ni

图 3. Re-Pt₃Ni MA 的(a) Pt 4f, (b) Ni 2p (c) Re 4f 高分辨率 XPS 光谱; Pt₃Ni MA 的(d) Pt 4f, (e) Ni 2p 高分辨率 XPS 光谱; (f) Pt/C, Pt₃Ni MA, Re-Pt₃Ni MA 的 XPS 价带谱图

采用 XPS 分析 Pt₃Ni MA、Re-Pt₃Ni MA 中的 Pt 和 Ni 的价态和电子结构(图 3), 图 3(a)为 Re-Pt₃Ni MA 的 Pt 4f 的 XPS 精细光谱图,可以看出 Pt 的 4f 轨道可以分为两对峰,位于 71.15 和 74.45 eV 的两个峰分别对应了 Pt⁰ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2},而位于 72.11 和 75.40 eV 的峰则对应于 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 的 Pt²⁺,这说明 Pt 主要以金属态的形式存在,部分 Pt 以氧化态形式存在。在图 3(d) Pt₃Ni MA 中位于 71.31 和 74.61 eV 的两个峰分别对应了 Pt⁰ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2},而位于 72.27 和 75.57 eV 的峰则对应于 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 的 Pt²⁺。与 Pt₃Ni MA 相比 Re-Pt₃Ni MA 中 Pt 4f_{7/2} 的峰位置向低结合能方向偏移了 0.16 eV。这是由于 Re 向 Pt 转移部分电荷,导致 Re-Pt₃Ni MA 的结合能相比于 Pt₃Ni MA 更低。结合能的降低有利于降低 ORR 的活化能[28]。对 Re-Pt₃Ni MA 的 Ni 2p 的 XPS 精细谱进行拟合分析(图 3(b)), Ni 2p_{3/2} 与 Ni 2p_{1/2} 自旋轨道分裂峰分别位于 852.53 eV 与 869.71 eV,对应 Ni⁰;位于 853.93 eV 对应 NiO;位于 856.23 eV 与 873.04 eV 对应于 Ni(OH)₂ 的 Ni 2p_{3/2} 与 Ni 2p_{1/2};其卫星峰位于 859.90 eV 与 880.12 eV。图 3(e)为 Pt₃Ni MA Ni 2p 的 XPS 谱图, Ni

$2p_{3/2}$ 与 $Ni\ 2p_{1/2}$ 自旋轨道分裂峰分别位于 852.4 eV 与 869.72 eV, 对应 Ni^0 ; 位于 853.26 eV 对应 NiO ; 在 855.53 eV 与 873.41 eV 拟合出的双峰对应于 $Ni(OH)_2$ 的 $Ni\ 2p_{3/2}$ 与 $Ni\ 2p_{1/2}$; 其卫星峰位于 859.05 eV 与 882.35 eV。与 Pt_3Ni MA 相比 $Re-Pt_3Ni$ MA 的 $Ni\ 2p$ 峰的峰位向高结合能方向偏移约 0.25 eV, 这可能是由于 Re 的引入能进一步诱导电子从 Ni 向 Pt 转移, 导致 Ni 的电子云密度降低, 其结合能正向移动[29]。 $Ni\ 2p$ 向高结合能方向偏移, 表明 Ni^{2+} 的比例减少、 Ni^0 含量增加, 归因于高价态 Re 的掺入降低了 Ni 的价态[30]。这种价态的变化能有效抑制 Ni 的溶出, 从而提升 ORR 稳定性。图 3(c) 为 Pt_3Ni MA $Re4f$ 的 XPS 精细光谱图, 由图可知 Re 的存在, 这与 EDX 的测量结果一致, 证明金属 Re 成功掺入 Pt_3Ni 中。 $Re\ 4f_{7/2}$ 与 $Re\ 4f_{5/2}$ 自旋轨道分裂峰分别位于 41 eV 与 43.43 eV, 对应 Re^0 ; 在 42.02 eV 与 44.74 eV 拟合出的双峰, 对应于 Re 的氧化物的 $Re\ 4f_{7/2}$ 与 $Re\ 4f_{5/2}$ 。通过价带谱分析发现, 图 3(f) 中 Pt_3Ni MA (-3.6 eV)、 $Re-Pt_3Ni$ MA (-3.68 eV) 相比于 Pt/C 的 d 带中心 (-2.67 eV) 向负方向偏移, 说明 Ni 能够调节 Pt 的电子结构, 使 d 带中心负移[31]。而 Re 的掺入使得 d 带中心进一步负移, 根据 d 带中心理论, d 带中心的适当下移将削弱 Pt 与 O 中间体的结合强度, 从而有利于 ORR 活性的增强。

3.2. Re 原子掺杂对催化剂 ORR 性能的影响

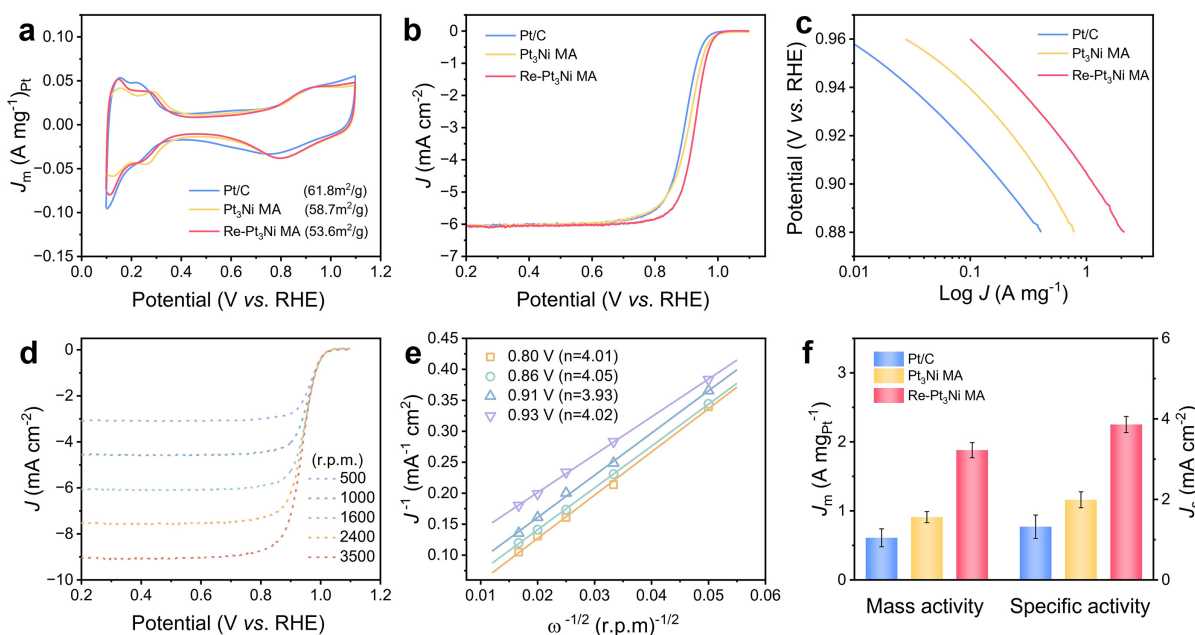


Figure 4. (a) CV curves of Pt/C , Pt_3Ni MA, $Re-Pt_3Ni$ MA in N_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$ solution at a sweep rate of $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) ORR polarization curves at a scan rate of $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and a rotation rate of 1600 rpm, (c) corresponding mass activity Tafel plots, and (f) a comparison of the mass and specific activities at 0.9 V RHE of different catalysts in O_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$ solution. (d) ORR polarization curves of $Re-Pt_3Ni$ MA at different rotation rates. (e) The Koutecký-Levich plots at different applied potentials

图 4. (a) Pt/C 、 Pt_3Ni MA、 $Re-Pt_3Ni$ MA 在 N_2 饱和的 0.1 M $HClO_4$ 溶液中的 CV 曲线。 Pt/C 、 Pt_3Ni MA、 $Re-Pt_3Ni$ MA 在 O_2 饱和的 0.1 M $HClO_4$ 溶液中的 (b) ORR 极化曲线和 (c) 相应的质量活性 Tafel 曲线以及 (f) 质量活性和面积比活性对比图。 (d) $Re-Pt_3Ni$ MA 不同转速下的 ORR 极化曲线。 (e) 不同电位下的 Koutecký-Levich 曲线

在 0.1M $HClO_4$ 电解液中, 催化剂的本征 ORR 性能通过旋转圆盘电极(RDE)三电极体系评估。测试采用 10 mV/s 扫描速率及 1600 rpm 转速, 重点关注 0.9 V (vs.RHE) 电位下的动力学电流。通过循环伏安 (CV) 曲线中氢脱附电荷积分图 4(a), 测得 $Re-Pt_3Ni$ MA、 Pt_3Ni MA 及商业 Pt/C 的电化学活性比表面积 (ECSA) 分别为 $53.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $58.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $65.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。ORR 极化曲线(图 4(b))显示, 测得 $Re-Pt_3Ni$ MA 的

半波电位($E_{1/2}$)较 Pt_3Ni MA 与商业 Pt/C 显著正移, 表明其具备更快的 ORR 动力学。为定量比较催化活性, 利用 Koutecky-Levich (K-L) 方程拟合计算动力学电流密度, 并分别归一化至 Pt 负载量与 ECSA, 获得质量活性(MA)与面积比活性(SA)。图 4(c)、图 4(f)表明 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 的 MA 与 SA 均显著优于 Pt_3Ni MA 与商业 Pt/C 。具体而言, 在 0.9 V (vs. RHE) 下(图 4(c)), $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 的 MA 达 $1.88 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 分别为 Pt_3Ni MA ($0.91 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 与商业 Pt/C ($0.61 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) 的 2.1 倍与 3.1 倍。其 SA 为 $3.86 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 分别为后两者的 1.93 倍与 2.92 倍(图 4(f))。在所有样品中, $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 表现出最高的 MA 与 SA。 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 的优异性能归因于 Re 的掺入调控了 Pt 的电子结构, 降低了 ORR 反应的活化能, 进而提升 ORR 活性。图 4(d)、图 4(e)分别显示了 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 在不同转速下的极化曲线以及不同电位下相应的 Koutecky-Levich 曲线。其 K-L 曲线呈现线性关系, 表明其遵循一级反应动力学过程。通过计算得出 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 对 ORR 反应的电子转移数(n)约为 4.0, 表明 O_2 在其表面的催化反应遵循四电子反应路径。

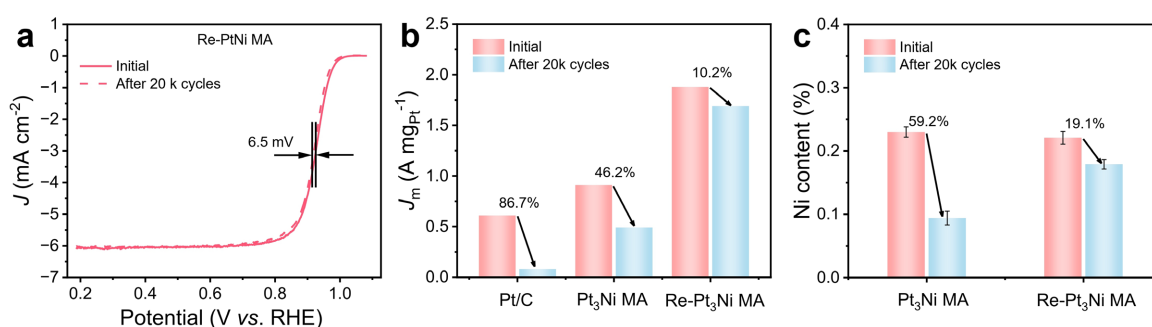


Figure 5. (a) ORR polarization curves of $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA before and after modification; (b) Changes in mass activity of different catalysts before and after ADT; (c) Variations in Ni content for Pt_3Ni MA and $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA before and after ADT

图 5. (a) $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 前后的 ORR 极化曲线; (b) 不同催化剂 ADT 前后的质量活性变化; (c) Pt_3Ni MA, $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA ADT 前后的 Ni 含量变化

催化剂的长期稳定性通过加速耐久性测试(ADT)验证, 扫描范围为 0.6~1.1 V, 扫描速率为 100 mV/s。如图 5(a)所示经 20000 次循环后, $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 的半波电位偏移($\Delta E_{1/2}$)仅 6.5 mV, 其质量活性保持率达 89.8% ($1.69 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)。图 5(b)展示了 ADT 前后不同催化剂的质量活性变化, 由衰减率可知 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 表现出了更好的长耐久性, 其质量活性仅下降了 10.2%, 而 Pt/C 和 Pt_3Ni MA 则分别下降了 86.7% 和 46.2%。可见 Re 的掺入能有效提高 Pt_3Ni MA 的长耐久性。图 5(c)展示了 Pt_3Ni MA、 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA ADT 前后的 Ni 含量的变化, 金属成分含量由 ICP-OES 测定。由图可知 $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA 表现出了优异的结构稳定性, 其 Ni 含量仅下降了 19.1%, 这证明了 Re 的掺入能够有效抑制 Ni 的浸出, 进而体现出优异的耐久性。Ni 溶解率的降低主要归因于高熔点的 Re 不但能形成稳定的 Pt-Re 键, 还可以增强 Pt_3Ni 的晶格结合能[24], 提高 Ni 体相扩散能垒从而抑制 Ni 迁移, 从而减缓电位循环中的表面重构, 强化了结构稳定性。

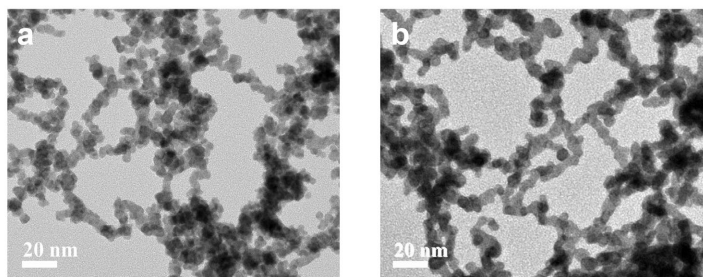


Figure 6. (a) TEM image of $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA before ADT; (b) TEM image of $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA after ADT

图 6. (a) $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA ADT 前 TEM 图像; (b) $\text{Re-Pt}_3\text{Ni}$ MA ADT 后 TEM 图像

为深入了解 Re-Pt₃Ni MA 耐久性增强的原因,在耐久性试验后,将负载有催化剂的 GCE 进行超声处理分散在乙醇溶液中以收集催化剂,通过 TEM 进一步研究了 Re-Pt₃Ni MA 20000 圈 ADT 前后形貌变化。如图 6 所示,ADT 后的 Re-Pt₃Ni MA 仍保持着清晰可见的由纳米线构成的链状结构,且纳米线的直径变化几乎可以忽略不计,说明 Re-Pt₃Ni MA 并未发生熟化现象。该结果进一步说明 Re 的掺入能够增强 Re-Pt₃Ni MA 的结构稳定性。

4. 结论

总而言之,我们提出了一种超声辅助溶胶-凝胶法合成 Re-Pt₃Ni MA,通过引入高熔点、强化学稳定性的 Re 有效抑制 Pt₃Ni 催化剂中 Ni 的溶解,并在一定程度上避免了奥斯瓦尔德熟化现象,最终提高了催化剂结构稳定性。电化学测试表明,Re-Pt₃Ni MA 作为 ORR 催化剂表现出较高的活性,Re-Pt₃Ni MA 的质量活性为 1.88 A·mg_{Pt}⁻¹,分别为 Pt₃Ni MA (0.91 A·mg_{Pt}⁻¹)与商业 Pt/C (0.61 A·mg_{Pt}⁻¹)的 2.1 倍与 3.1 倍。另外,经过 2 万次循环后,Re-Pt₃Ni MA 的质量活性仅损失了 10.2%,对比 Pt/C 和 Pt₃Ni MA 则分别下降了 86.7%和 46.2%。实验结果表明,Re 和 Ni 的引入能诱导 Pt 产生一定程度的压缩应变,而 Re 可向 Pt 转移更多电子,进一步优化了铂 d 带中心位置,从而增强了催化活性。特别是 Re 的掺杂增强了体相中原子的相互作用,提高了 Ni 的迁移能垒,抑制了 Ni 的溶解,确保了合金催化剂在长期电化学条件下的催化活性和耐久性,表明 Re-Pt₃Ni MA 催化剂在实际应用中具有巨大潜力。这项工作通过 Re 掺杂来提高 Pt₃Ni 合金催化剂的 ORR 活性和耐久性,对设计具有高活性和高耐久性的低 Pt 合金催化剂具有深刻的启发作用。

参考文献

- [1] Pan, L., Merzdorf, T., Campos-Roldán, C.A., Guo, A., Lu, J., Schmidt, J., *et al.* (2025) From Seeds to Cell: Improving PEMFC Performance and Durability by Seed-Mediation Synthesis for PtNiIr ORR Nanocatalysts. *Advanced Science*, **12**, e05958. <https://doi.org/10.1002/advs.202505958>
- [2] Yang, B., Gu, T., Liu, W. and Wu, Z. (2025) Pore Engineering to Improve Oxygen Transport in Cathode Oxygen Reduction Catalysts of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Nano Research*, **18**, Article ID: 94907684. <https://doi.org/10.26599/nr.2025.94907684>
- [3] Zhao, L., Zhu, Z., Wang, J., Zuo, J., Chen, H., Qi, X., *et al.* (2025) Robust P-D Orbital Coupling in PtCoIn@Pt Core-Shell Catalysts for Durable Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202501805. <https://doi.org/10.1002/anie.202501805>
- [4] Zhang, X., Zhang, W., Gao, F., Zhang, Y. and Huang, X. (2025) Ultrafine 1D Platinum Group Metal-Based Nanostructures with Advanced Regulations for Fuel Cells Electrocatalysis. *Catal*, **1**, Article No. 8. <https://doi.org/10.1007/s44422-025-00008-4>
- [5] Lang, P., Yuan, N., Jiang, Q., Zhang, Y. and Tang, J. (2019) Recent Advances and Prospects of Metal-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Energy Technology*, **8**, Article ID: 1900984. <https://doi.org/10.1002/ente.201900984>
- [6] Li, H., Yuan, S., You, J., Zhao, C., Cheng, X., Luo, L., *et al.* (2025) Revealing the Oxygen Transport Challenges in Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Water Electrolysis. *Nano-Micro Letters*, **17**, Article No. 225. <https://doi.org/10.1007/s40820-025-01719-y>
- [7] Yoo, J., Park, Y., Choi, J., Roh, J., Shin, K., Cho, H., *et al.* (2023) Electrochemical Dealloying of Ni-Rich Pt-Ni Nanoparticle Network for Robust Oxygen-Reduction Electrocatalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 15460-15469. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c04866>
- [8] Luo, M., Sun, Y., Zhang, X., Qin, Y., Li, M., Li, Y., *et al.* (2018) Stable High-Index Faceted Pt Skin on Zigzag-Like PtFe Nanowires Enhances Oxygen Reduction Catalysis. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1705515. <https://doi.org/10.1002/adma.201705515>
- [9] Weber, P., Weber, D.J., Dosche, C. and Oezaslan, M. (2022) Highly Durable Pt-Based Core-shell Catalysts with Metallic and Oxidized Co Species for Boosting the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, **12**, 6394-6408. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00514>
- [10] Jeong, C., Lee, J., Jo, H., Lee, K., Lee, S., Ophus, C., *et al.* (2025) Atomic-Scale 3D Structural Dynamics and Functional

- Degradation of Pt Alloy Nanocatalysts during the Oxygen Reduction Reaction. *Nature Communications*, **16**, Article No. 8026. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-63448-5>
- [11] Jin, H., Xu, Z., Hu, Z., Yin, Z., Wang, Z., Deng, Z., *et al.* (2023) Mesoporous Pt@Pt-Skin Pt₃Ni Core-Shell Framework Nanowire Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction. *Nature Communications*, **14**, Article No. 1518. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37268-4>
- [12] Wang, H., Gao, J., Chen, C., Zhao, W., Zhang, Z., Li, D., *et al.* (2023) PtNi-W/C with Atomically Dispersed Tungsten Sites toward Boosted ORR in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Devices. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 143. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01102-9>
- [13] Lu, S., Zheng, X., Jiang, K., Wang, Q., Wang, X., Shahzad, M.W., *et al.* (2025) Sub-3 nm Pt₃Ni Nanoparticles for Urea-Assisted Water Splitting. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **8**, Article No. 182. <https://doi.org/10.1007/s42114-025-01279-0>
- [14] Wang, H., Luo, W., Zhu, L., Zhao, Z., E, B., Tu, W., *et al.* (2018) Synergistically Enhanced Oxygen Reduction Electrocatalysis by Subsurface Atoms in Ternary PdCuNi Alloy Catalysts. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1707219. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707219>
- [15] Wang, M., Sun, E., Wang, Y., Lei, L., Du, Z., Zaman, S., *et al.* (2025) Oxygen Reduction Electrocatalyst Degradation and Mitigation Strategies in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **367**, Article ID: 125116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125116>
- [16] Wang, Z., Yao, X., Kang, Y., Miao, L., Xia, D. and Gan, L. (2019) Structurally Ordered Low-Pt Intermetallic Electrocatalysts toward Durably High Oxygen Reduction Reaction Activity. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1902987. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902987>
- [17] Cui, J., Zhang, D., Liu, Z., Li, C., Zhang, T., Yin, S., *et al.* (2024) Carbon-Anchoring Synthesis of Pt₁Ni₁@Pt/C Core-Shell Catalysts for Stable Oxygen Reduction Reaction. *Nature Communications*, **15**, Article No. 9458. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-53808-y>
- [18] Li, T., Bo, L., Guan, X., Jiang, K., Liu, Y. and Tong, J. (2025) A Nd-Doped NiCo Spinel Dual Functional Catalyst for Both Oxygen Reduction Reactions and Oxygen Evolution Reactions: Enhanced Activity through Surface Reconstruction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **691**, Article ID: 137411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137411>
- [19] Zhan, C., Sun, H., Lü, L., Bu, L., Li, L., Liu, Y., *et al.* (2022) Zinc Intercalated Lattice Expansion of Ultrafine Platinum-nickel Oxygen Reduction Catalyst for PEMFC. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2212442. <https://doi.org/10.1002/adfm.202212442>
- [20] Xiao, Y.-X., Ying, J., Chen, J.-B., Yang, X., Tian, G., Li, J.-H., *et al.* (2024) Phosphorous Incorporated PtNi Networks with Synergistic Directional Electron Transfer for Efficient and Durable Seawater Hydrogen Production. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2418264. <https://doi.org/10.1002/adfm.202418264>
- [21] Gao, L., Sun, T., Chen, X., Yang, Z., Li, M., Lai, W., *et al.* (2024) Identifying the Distinct Roles of Dual Dopants in Stabilizing the Platinum-Nickel Nanowire Catalyst for Durable Fuel Cell. *Nature Communications*, **15**, Article No. 508. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44788-0>
- [22] Li, J.-L., Li, Y.-F. and Liu, Z.-P. (2023) *In Situ* Structure of a Mo-Doped Pt-Ni Catalyst during Electrochemical Oxygen Reduction Resolved from Machine Learning-Based Grand Canonical Global Optimization. *JACS Au*, **3**, 1162-1175. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00038>
- [23] Scerri, E. (2010) Recognizing Rhenium. *Nature Chemistry*, **2**, 598-598. <https://doi.org/10.1038/nchem.717>
- [24] Pang, Q., Fan, X., Sun, K., Xiang, K., Dong, L., Zhao, S., *et al.* (2023) Advanced Progress of Rhenium (Re)-Based Electrode Materials in Electrocatalytic Hydrogen Evolution: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 14451-14468. <https://doi.org/10.1039/d3ta02004e>
- [25] Gao, L., Sun, T., Tan, X., Liu, M., Xue, F., Wang, B., *et al.* (2022) Trace Doping of Early Transition Metal Enabled Efficient and Durable Oxygen Reduction Catalysis on Pt-Based Ultrathin Nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental*, **303**, Article ID: 120918. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120918>
- [26] Lim, J., Shin, K., Bak, J., Roh, J., Lee, S., Henkelman, G., *et al.* (2021) Outstanding Oxygen Reduction Reaction Catalytic Performance of In-PtNi Octahedral Nanoparticles Designed via Computational Dopant Screening. *Chemistry of Materials*, **33**, 8895-8903. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03196>
- [27] Yuan, Y., Zhao, H., Xv, W., Zhang, D., Wang, Z., Li, H., *et al.* (2022) Noble Metal Aerogels Rapidly Synthesized by Ultrasound for Electrocatalytic Reaction. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 2021-2025. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.09.104>
- [28] Li, X., Duan, X., Zhang, S., Wang, C., Hua, K., Wang, Z., *et al.* (2024) Strategies for Achieving Ultra-Long ORR Durability—Rh Activates Interatomic Interactions in Alloys. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202400549. <https://doi.org/10.1002/anie.202400549>
- [29] Xiao, F., Sun, H., Geng, S., Hu, X., Jiang, K., Zhang, Q., *et al.* (2025) Rare Earth-Decorated Platinum-Nickel-Cobalt

-
- Knot-Like Nanowires Achieve Efficient Bifunctional Electrocatalysis for PEMFC. *Nano Energy*, **144**, Article ID: 111379. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111379>
- [30] Liao, H., Tang, Y., Ma, W., Liu, Y., Dong, Y. and Huang, F. (2025) Exceptional Layered Cathode Stability at 4.8 V via Supersaturated High-Valence Cation Design. *Nature Energy*, **10**, 1107-1115. <https://doi.org/10.1038/s41560-025-01831-8>
- [31] Yang, L., Bai, J., Zhang, N., Jiang, Z., Wang, Y., Xiao, M., *et al.* (2024) Rare Earth Evoked Subsurface Oxygen Species in Platinum Alloy Catalysts Enable Durable Fuel Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202315119. <https://doi.org/10.1002/anie.202315119>