

Pt基高熵合金耦合杂化-MXene作为高活性催化剂用于氧还原研究

刘昱恒, 党雯迪

兰州交通大学化学与化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2024年3月27日; 录用日期: 2024年5月25日; 发布日期: 2026年5月12日

摘要

高熵合金(HEAs)被认为是开发低Pt含量氧电催化剂的一种有效途径。为此, 本文报道了一种以炭黑插层MXene作为杂化载体耦合Pt基五元HEAs的催化剂(PtPdAuNiCu/MC₃)。X-射线衍射测试表明, 催化剂中的五元高熵合金纳米颗粒为面心立方结构。在三电极体系测试中, 表现出优于商业Pt/C的氧还原性能($E_{\text{onset}} = 1.011 \text{ V}/E_{1/2} = 0.886 \text{ V}$)和接近RuO₂的氧析出性能($E_{j=10} = 1.824 \text{ V}$)。本研究可为今后基于MXene的其他电化学催化体系的开发提供有价值的参考。

关键词

Mxene, Pt基催化剂, 氧还原反应, 氧析出反应

Pt-Based High Entropy Alloy Couplinghybrid-MXene as High-Active electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

Yuheng Liu, Wendi Dang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: March 27, 2024; accepted: May 25, 2024; published: May 12, 2026

Abstract

High entropy alloy (HEAs) is considered to be an effective way to develop oxygen electrocatalysts with low Pt content. For this reason, a carbon black intercalated MXene was used as a hybrid support

to couple the five-component HEAs (PtPdAuNiCu/MC₃) headed by Pt. X-ray diffraction results show that this five-element HEAs nanoparticles have a face centered cubic structure. In a three-electrode testing system, the oxygen reduction performance ($E_{\text{onset}} = 1.011 \text{ V}/E_{1/2} = 0.886 \text{ V}$) is better than those of commercial Pt/C and the oxygen evolution performance ($E_{j=10} = 1.824 \text{ V}$) is close to those of commercial RuO₂, respectively. This study would provide a valuable reference for the development of other electrocatalysts based on MXene in the future.

Keywords

MXene, Pt-Based Catalysts, Oxygen Reduction Reaction, Oxygen Evolution Reaction

Copyright © 2026 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. 前言

新型可再生能源装置, 如锌-空气电池(ZABs)凭借其锌源充足、理论能量密度高等优点成为应对能源和气候危机双重挑战的一项大有可为的战略[1]-[4]。然而, ZABs 阴极的缓慢动力学需要高效的催化剂来降低过电位以提高输出功率[5]。迄今为止, 由 Ti₃AlC₂ MAX (MAX: “M”代表早期过渡金属, “A”代表 A 族元素, “X”代表 C 或 N)经刻蚀处理后形成的一类具有良好电子导电性、独特的结构和丰富的端基(=O, -OH, -F)等优点的新兴二维层状材料 MXene 受到广泛研究关注。然而, 单层 MXene 纳米薄片容易重新堆叠, 使得比表面积大量降低, 减少了金属活性中心的暴露[6]。考虑到不同组分集成具有的潜在协同效应, 因此杂化被认为是最可行的解决策略之一。炭黑具有良好的吸附性和分散性, 可以作为一种柱撑材料添加到 MXene 纳米层间, 以防止 MXene 单层的重新堆积。

近年来, 一类由至少五种或更多元素组成的具有较高热力学、动力学稳定性以及原子扩散激活能[7]高熵合金(HEAs)在各个领域引起了越来越多的关注。HEAs 因其良好的物理稳定性以及在设计方面独特的灵活优势使其在催化领域显示出巨大潜力。复杂的组成使得 HEAs 含有不同的活性中心, 同时各个组成元素的相互作用下还表现出良好的相互协同效应。此外, 还能通过调节元素的不同组合和组合比例为催化材料调控催化性能提供额外的自由度, 有效地提高了催化剂的活性和长期稳定性。Ma 等人报道了低 Pt 含量的四元 PtPdRuTe NTs, 并证明了杂原子相互作用对提高催化性能的重要性[8]。到目前为止, 尚未有关于基于五元 Pt 基 HEAs 的杂化 MXene 的报道。

因此, 本工作通过五元 HEAs 与 MC_x 杂化载体耦合制备出了 PtPdAuNiCu/MC₃ 电催化剂。为了评估催化剂的电化学性能, 进行了一系列测试后 PtPdAuNiCu/MC₃ 表现出令人满意的催化活性。本研究对缓解 MXene 易堆叠, 进一步降低贵金属的使用率并提高 ORR 性能具有重要的参考意义。

2. 实验部分

2.1. 催化材料的制备

(1) 材料

高纯(≥99%) Ti₃AlC₂MAX 相粉末(200 目)购自莱州凯恩陶瓷材料有限公司, Vulcan XC-72R 碳粉(CABOT), 盐酸(36~38%)。氟化锂(LiF, ≥99.98%)、氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O, AR)、氯化钯(PdCl₂, AR)、氯金酸(HAuCl₄, AR)、氯化镍(NiCl₂·6H₂O, AR)、氯化铜(CuCl₂, AR)柠檬酸钠和硼氢化钠(NaBH₄, AR)。在所有

样品制备和实验中, 均使用超纯水进行预处理。

(2) 单层 MXene 分散液的制备

采用改进的 LiF/HCl 法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片状材料[9]。在 30 mL 9 mol L^{-1} 盐酸溶液中缓慢加入 2.4 g LiF 和 1.5 g Ti_3AlC_2 。将混合溶液转移至 35°C 的油浴中搅拌 40 h, 然后将形成的纳米片状材料离心并洗涤至上清液 $\text{pH} > 5$, 然后通过超声波离心法获得上层胶体分散液。

(3) PtPdAuNiCu/MC₃ 的准备

将 60 mg 的炭黑与 20 mg 的 MXene 分散液溶解在 30 mL 去离子水中超声 30 min 构成溶液 A。将 1.67 mL $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg mL^{-1})、0.57 mL PdCl_2 (10 mg mL^{-1})、1.33 mL HAuCl_4 (10 mg mL^{-1})、7.7 mg NiCl_2 、4.3 mg CuCl_2 与 70 mg 柠檬酸钠混合在 30 mL 去离子水里搅拌下滴入溶液 A 中, 超声混合 0.5 h 后加入 20 mL NaBH_4 (0.16 M)。室温下反应 24 h 后用去离子水反复离心洗涤转入冷冻干燥。最后, 成功在 MC_3 杂化片上得到理论负载 20% 的 PtPdAuNiCu HEAs。

2.2. 催化材料的结构表征

在 15.0 KV 下, 用配置好的牛津 UltimMax 65EDS 能谱仪对催化剂进行了元素分析。用透射电子显微镜(FEI TECNAI G² TF20, 美国)对 PtPdAuNiCu/MC₃ 的结构形态、元素分布和金属颗粒分布进行了表征。X 射线衍射仪采用日本 Rigaku92D/MAX-2400 型衍射仪, 光源为 $\text{CuK}\alpha$, 电压 45.0 KV, 电流 40.0 mA, 扫描速度 0.055 s^{-1} 。

2.3. 催化材料的性能测试

在荷兰的三电极 PGSTAT302N Autolab 电化学工作站上考察了催化剂的催化活性。半电池结构由参比电极(铂片: $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}$)、对电极(Ag/AgCl)和工作电极(玻碳电极, RDE: 5 mm)组成。均匀分散的催化墨水: 将电催化剂 2.5 mg 与 470 μL 乙醇/水溶液(1:1)和 30 μL Nafion 溶液(0.25%)超声混合 0.5 h, 用液体转移枪测量 10 μL 催化剂墨水, 滴在抛光工作电极表面(负载量: 0.2 mg cm^{-2})静置干燥。测试环境: 向 0.1 M KOH 溶液中鼓入 15 分钟高纯度 N_2 排出空气后对催化剂进行 CV 活化, 再转鼓入高纯 O_2 进行后续性能测试, 所有测试均在室温条件下进行。测试数据中所有电位均通过下列公式换算成了可逆氢电极(vs. RHE):

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + 0.059 \text{ pH} + 0.198 \text{ V}$$

在 0.1 M KOH 溶液中, 记录了 RDE 电极在 0.01~1.20 V、0.20~1.20 V 和 1.20~2.20 V 范围内的循环伏安(CV)曲线和线性扫描伏安(LSV)曲线。根据得到的不同转速下的 LSV 曲线线性拟合出 Koutecky-Levich (K-L)曲线, 并根据 K-L 方程计算了催化剂在氧还原反应下的电子转移数:

$$j^{-1} = (B\omega^{1/2})^{-1} + j_k^{-1}$$

$$B = 0.2 nF C_0 (D_0)^{2/3} \nu^{-1/6}$$

动力学电流密度: j_k , 转速(rpm): ω , K-L 曲线斜率: B^{-1} , 氧还原过程电子转移数: n , 法拉第常数: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, 氧浓度: $C_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 扩散系数: $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 电解液粘度: $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

采用旋转环盘电极(RRDE)为工作电极在相同测试环境下对催化剂进行电子转移数以及过氧化氢产率进行分析。

3. 结果与讨论

3.1. 电化学测试

为探究 MXene 与炭粉的杂化比例是否对高熵合金的金属活性中心有影响, 首先对经过 CV 活化后的

不同杂化比例催化剂在 O_2 饱和的 0.1 M KOH 溶液中进行 LSV 测试。如图 1(a) 所示, 1:3 的杂化比例仍然具有最佳的 ORR 活性, 其 $E_{onset} = 1.011$ V/ $E_{1/2} = 0.886$ V, 明显优于 1:1 ($E_{onset} = 0.916$ V/ $E_{1/2} = 0.736$ V), 1:2 ($E_{onset} = 0.974$ V/ $E_{1/2} = 0.867$ V) 和 1:4 ($E_{onset} = 0.977$ V/ $E_{1/2} = 0.864$ V) 的杂化比例, 甚至较 20% 商业 Pt/C 具有更高的起始和半波电位 ($E_{onset} = 1.009$ V/ $E_{1/2} = 0.865$ V)。同时计算出相应的塔菲尔斜率如图 1(b) 所示, 1:3 具有最快的 ORR 动力学特征, 最小的 Tafel 斜率为 71.3 mV dec⁻¹, 明显低于 1:1 (106 mV dec⁻¹), 1:2 (82.7 mV dec⁻¹) 和 1:4 (74.4 mV dec⁻¹), 也明显低于 Pt/C (73.9 mV dec⁻¹)。

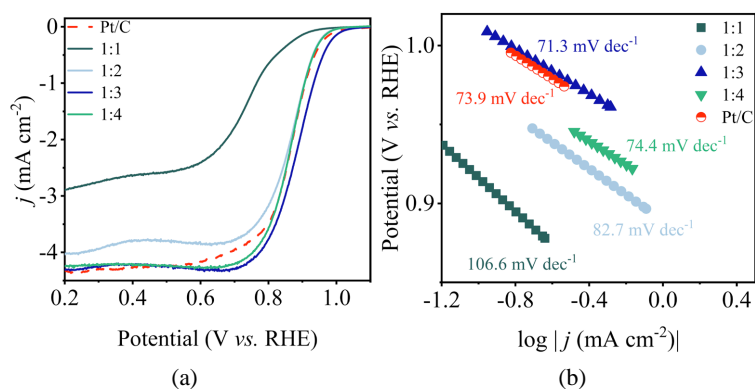


Figure 1. (a) PtPdAuNiCu/MC_x ($x = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$, the ratio of MXene to carbon) ORR curve at 1600 rpm in 0.1 M KOH electrolyte saturated with O_2 ; (b) Tafel slope curve corresponding to PtPdAuNiCu/MC_x and Pt/C

图 1. (a) PtPdAuNiCu/MC_x ($x = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$ 为 MXene 与炭黑的比值) 和 Pt/C 在饱和 O_2 的 0.1 M KOH 电解液中 1600 rpm 下的 ORR 曲线; (b) PtPdAuNiCu/MC_x 和 Pt/C 对应的 ORR 塔菲尔斜率曲线

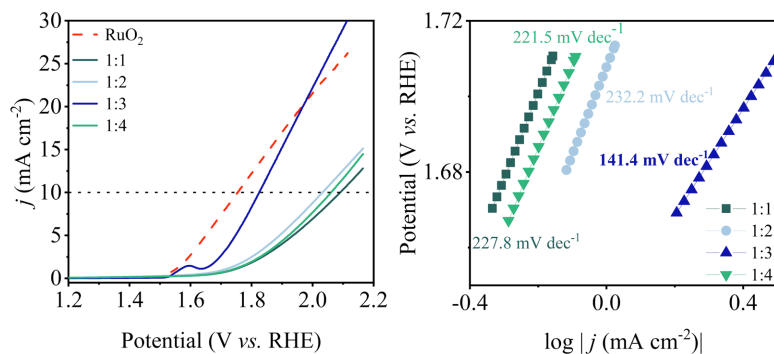


Figure 2. (a) OER curve of PtPdAuNiCu/MC_x; (b) Tafel slope curve corresponding to PtPdAuNiCu/MC_x and RuO₂

图 2. (a) PtPdAuNiCu/MC_x 和 RuO₂ 的 OER 曲线; (b) PtPdAuNiCu/MC_x 对应的 OER 塔菲尔斜率曲线

同时, 在相同条件下对催化剂进行了 OER 性能测试如图 2(a) 所示, 对比不同杂化比例催化剂在电流值为 10 mA cm⁻² 时电位值可以发现, 1:3 的电位值为 $E_{j=10} = 1.824$ V 要远低于 1:1 ($E_{j=10} = 2.090$ V), 1:2 ($E_{j=10} = 2.032$ V) 和 1:4 ($E_{j=10} = 2.060$ V), 更接近于 RuO₂ ($E_{j=10} = 1.755$ V)。根据 LSV 得到相应 Tafel 斜率图 2(b), 1:3 表现出最快的 OER 反应速率, 具有最小的 Tafel 斜率为 141.4 mV dec⁻¹, 低于 1:1 (227.8 mV dec⁻¹), 1:2 (232.2 mV dec⁻¹) 和 1:4 (221.5 mV dec⁻¹), 更接近于 RuO₂ (125.9 mV dec⁻¹)。根据上述性能测试, 表明 1:3 的杂化比例使得催化剂具有最好的双功能活性。其原因可能是低比例的炭黑并不能有效地缓解 MXene 纳米层的自堆积并阻碍活性中心的曝光。相反, 过高比例的炭黑将覆盖住 MXene 表面并屏

蔽其活性中心。因此, 根据电化学活性确定出 MXene/炭黑的最佳杂化比为 1:3。

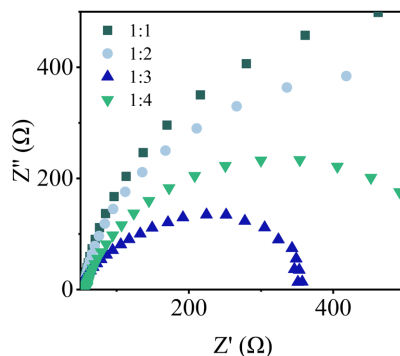


Figure 3. EIS spectra of catalysts with different proportions
图 3. 不同比例催化剂的交流阻抗谱

图 3 中还分别对不同杂化比例(1:1, 1:2, 1:3 和 1:4)和 Pt/C 的催化剂进行了阻抗测试。PtPdAuNiCu/MC₃ 具有的最低阻抗值也说明: 高熵合金复杂的组成不仅降低了贵金属的使用占比, 还提供多种金属活性中心与杂化载体的耦合, 相互协同提高了催化剂的电子传输能力和双功能反应速率。以上结果表明, 最佳杂化比例下得到的 PtPdAuNiCu/MC₃ 电催化剂具有良好的电化学性能

3.2. 物理表征

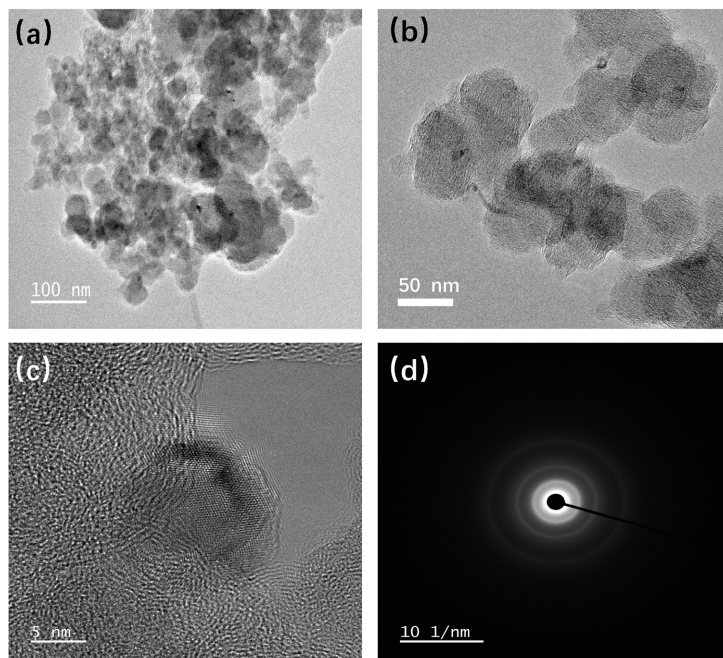


Figure 4. Typical TEM images of PtPdAuNiCu/MC₃ at different magnification bands (a) 100 nm; (b) 50 nm; (c) 5 nm and (d) the corresponding SEAD image
图 4. PtPdAuNiCu/MC₃ 在不同放大波段下的典型 TEM 图像(a) 100 nm; (b) 50 nm; (c) 5 nm 以及(d)对应的 SEAD 图像

采用 TEM 和 HAADF-STEM 对在 MC₃ 杂化载体上合成的五元 HEAs 进行了表征。作为证明, PtPdAuNiCu 在不同放大尺度上的形态和组成表征如图 4 所示。图 4(a)~(c)显示了低倍率和高倍率的典型

TEM 图像。得到的杂化载体成片层结构, 高比表面积提供了大量的反应区域。如图 4(d)所示, SAED 结果显示, PtPdAuNiCu/MC₃ 具有四个同心衍射环, 证明了其具有四个不同晶面的结晶度。通过 HAADF-STEM (图 5)观察到对应结构位置的各元素映射图, 证明了 Pt、Pd、Au、Ni 和 Cu 元素。同时根据图 6 的 EDX 结果也能验证 PtPdAuNiCu/MC₃ 中的五元金属共同参与合金形成。

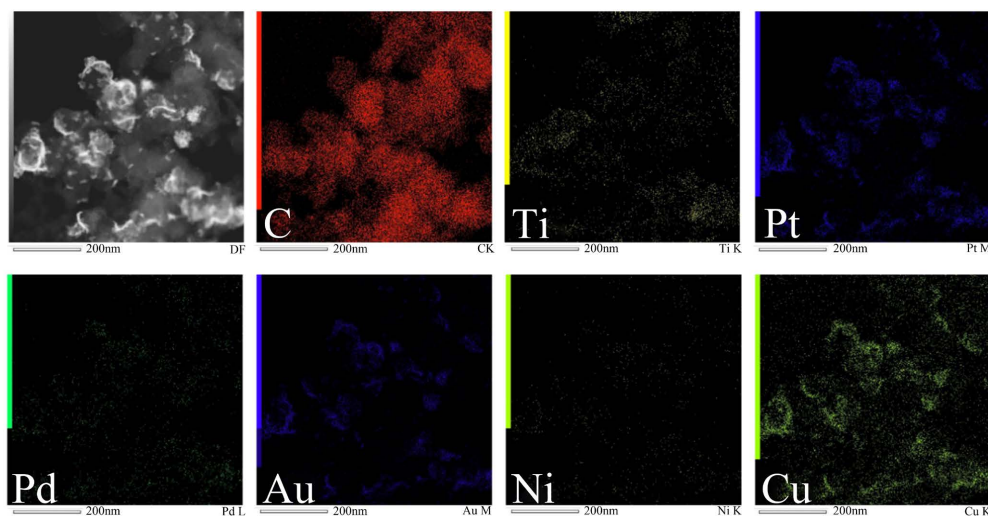


Figure 5. HAADF-STEM image. (a) of PtPdAuNiCu/MC₃ and corresponding element mapping image (b) C; (c) Ti; (d) Pt; (e) Pd; (f) Au; (g) Ni; (h) Cu

图 5. PtPdAuNiCu/MC₃ 的 HAADF-STEM 图像。(a) 以及对应的元素映射图像(b) C; (c) Ti; (d) Pt; (e) Pd; (f) Au; (g) Ni; (h) Cu

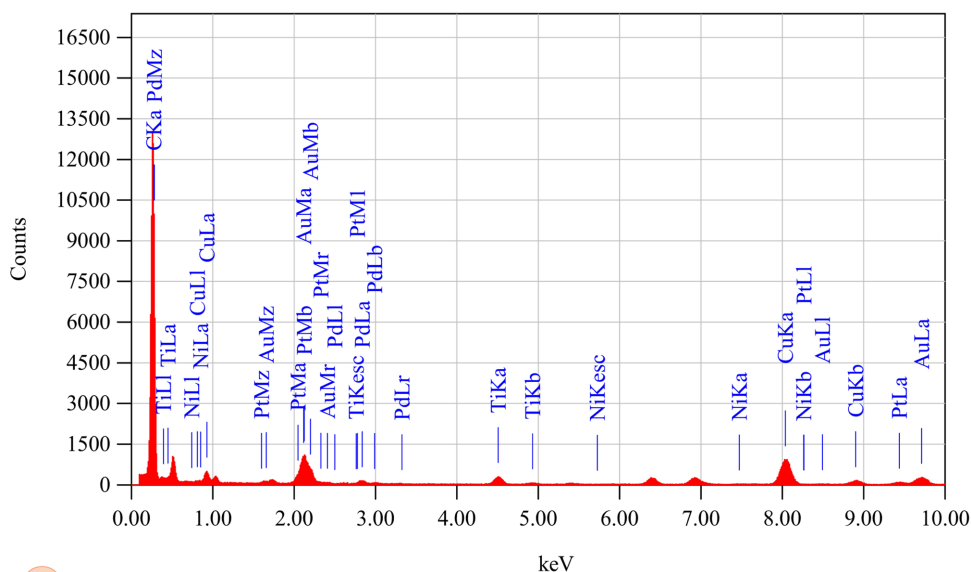


Figure 6. EDX elements content of PtPdAuNiCu/MC₃

图 6. PtPdAuNiCu/MC₃ 的 EDX 元素含量图

图 7 对 PtPdAuNiCu/MC₃ 进行了 XRD 表征, 可以清楚的看到 PtPdAuNiCu/MC₃ 对应的四个晶面分别位于 38.94° (111)、44.6° (200)、65.58° (220)和 78.84° (311), 与 SEAD 图像中的衍射环的数量一致。由于合金化导致的晶格参数变化, PtPdAuNiCu/MC₃ 对应 Pt、Pd 和 Au 的金属特征峰发生偏移, 归属一个峰角度[10]。

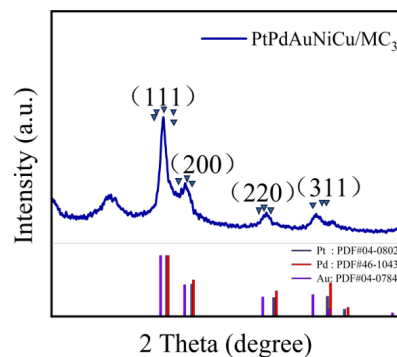


Figure 7. XRD pattern of PtPdAuNiCu/MC₃

图 7. PtPdAuNiCu/MC₃ 的 XRD 图谱

由于负载 PtPdAuNiCu 纳米颗粒的炭黑和 2D MXene 组成的混合载体对 ORR 和 OER 具有良好的电催化性能, 根据上述结果, PtPdAuNiCu/MC₃ 是双功能氧电催化剂的理想候选材料, 原因如下: i) 将广泛利用的炭黑与特殊结构的 MXene 结合起来作为杂化载体, 具有高导电性和稳定性, 实现了 ORR 和 OER 性能的“1 + 1 > 2”; ii) 具有最佳杂化比例的 MC₃ 杂化载体的柱撑结构能提供更大的比表面积和多个电子传递通道, 从而提高了 PtPdAuNiCu 高熵合金活性位点的利用率; iii) 负载的 PtPdAuNiCu 高熵合金与 MC₃ 杂化载体之间具有强烈的相互作用, 这不仅能抑制贵金属纳米颗粒的溶解和成熟, 还能提高催化剂整体双功能氧电活性。

4. 结论

综上, 本工作通过将 Pt、Pd、Au、Ni、Cu 五种金属前驱体盐等比例混合后, 采用一锅法在杂化载体上共还原制备出 PtPdAuNiCu/MC₃ 电催化剂。在三电极体系中, PtPdAuNiCu/MC₃ 表现出优于 Pt/C 的 ORR 性能($E_{\text{onset}} = 1.011 \text{ V}$ / $E_{1/2} = 0.886 \text{ V}$), 接近 RuO₂ 的 OER 性能($E_{j=10} = 1.824 \text{ V}$)。本研究通过成功掺入非贵金属形成高熵合金来调控内部金属原子比例, 不仅降低了 Pt 等贵金属的用量, 还为后续制备非贵金属替代贵金属催化剂提供了一定参考。

参考文献

- [1] Jaramillo, T.F., Jørgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Horch, S. and Chorkendorff, I. (2007) Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science*, **317**, 100-102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>
- [2] Chen, Z., Yu, A., Higgins, D., Li, H., Wang, H. and Chen, Z. (2012) Highly Active and Durable Core-Corona Structured Bifunctional Catalyst for Rechargeable Metal-Air Battery Application. *Nano Letters*, **12**, 1946-1952. <https://doi.org/10.1021/nl2044327>
- [3] Seh, Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, I., Nørskov, J.K. and Jaramillo, T.F. (2017) Combining Theory and Experiment in Electrocatalysis: Insights into Materials Design. *Science*, **355**, eaad4998. <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>
- [4] Lee, I.H., Cho, J., Chae, K.H., Cho, M.K., Jung, J., Cho, J., et al. (2018) Polymeric Graphitic Carbon Nitride Nanosheet-Coated Amorphous Carbon Supports for Enhanced Fuel Cell Electrode Performance and Stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, **237**, 318-326. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.081>
- [5] Liu, X., Han, J., Deng, J., Imhanria, S., Ren, Z. and Wang, W. (2020) Prussian Blue Analogue Derived Pd-Co Composite Bifunctional Electrocatalyst for Zn-Air Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **832**, Article ID: 154896. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154896>
- [6] Zhao, M., Ren, C.E., Ling, Z., Lukatskaya, M.R., Zhang, C., Van Aken, K.L., et al. (2014) Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials*, **27**, 339-345. <https://doi.org/10.1002/adma.201404140>
- [7] He, R., Yang, L., Zhang, Y., Wang, X., Lee, S., Zhang, T., et al. (2023) A CrMnFeCoNi High Entropy Alloy Boosting

- Oxygen Evolution/Reduction Reactions and Zinc-Air Battery Performance. *Energy Storage Materials*, **58**, 287-298. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.03.022>
- [8] Ma, S., Li, H., Hu, B., Cheng, X., Fu, Q. and Yu, S. (2017) Synthesis of Low Pt-Based Quaternary Ptpdrute Nanotubes with Optimized Incorporation of Pd for Enhanced Electrocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 5890-5895. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01482>
- [9] Fan, Z., He, H., Yu, J., Wang, J., Yin, L., Cheng, Z., *et al.* (2020) Binder-Free $Ti_3C_2T_x$ MXene Doughs with High Redispersibility. *ACS Materials Letters*, **2**, 1598-1605. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00422>
- [10] Melvin, A.A., Illath, K., Das, T., Raja, T., Bhattacharyya, S. and Gopinath, C.S. (2015) M-Au/TiO₂ (m = Ag, Pd, and Pt) Nanophotocatalyst for Overall Solar Water Splitting: Role of Interfaces. *Nanoscale*, **7**, 13477-13488. <https://doi.org/10.1039/c5nr03735b>