

# 纳秒脉冲激光超快速合成碳纳米管 负载高分散铂纳米颗粒的 电催化析氢性能

文颖, 陈荣生, 倪红卫

(武汉科技大学材料与冶金学院, 耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

**摘要** 在酸性环境中, 最有效的析氢反应(HER)催化剂仍然是铂族金属及其合金. 通常, Pt基催化剂载体上活性组分颗粒的大小和分布是影响催化剂活性、选择性和稳定性的重要因素. 本文通过纳秒脉冲激光辐照法将具有均匀尺寸分布的高度分散的Pt纳米颗粒负载到多壁碳纳米管(MWCNT)上, 并应用于HER. 激光辐照MWCNT产生的等离子体可以有效地将 $H_2PtCl_6$ 还原为金属Pt原子, 然后在MWCNT的侧壁上生成直径为2~3 nm的高度分散的Pt纳米颗粒. 在激光辐照过程中产生的缺陷会造成部分Pt纳米颗粒嵌入MWCNT壁. 与物理混合MWCNT/Pt催化剂相比, L-Pt/MWCNT中Pt(0)和MWCNT之间的电子相互作用促进了反应动力学过程. L-Pt/MWCNT催化剂表现出对HER的高活性和良好稳定性, 在电流密度为 $10\text{ mA/cm}^2$ 时, 过电位为39 mV, 其塔菲尔斜率为 $15\text{ mV/dec}$ .

**关键词** 析氢反应; 铂纳米颗粒; 碳纳米管; 纳秒脉冲激光

中图分类号 O643; O646 文献标志码 A doi: 10.7503/ejcu20240464

## Ultra-fast Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles Loaded on Carbon Nanotubes by Nanosecond Pulsed Laser for Hydrogen Evolution Reaction

WEN Ying, CHEN Rongsheng\*, NI Hongwei\*

(State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Materials and Metallurgy,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract** The most efficient catalysts for hydrogen evolution reaction (HER) under the acidic environment are still based on platinum group metals and its alloys. Usually, the size and distribution of the active component particles on the carrier of Pt-based catalysts are important factors affecting the activity, selectivity, and stability of the catalysts. In this paper, highly dispersed Pt nanoparticles with uniform size distribution were loaded on multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) by nanosecond pulsed laser irradiation for HER applications. Plasma generated by laser irradiation of MWCNT can efficiently reduce  $H_2PtCl_6$  to metallic Pt atoms, which then assembled highly dispersed Pt nanoparticles of 2–3 nm in diameter on the side walls of MWCNT. The defects caused some Pt nanoparticles to be embedded in the walls of MWCNT during laser irradiation. Compared with mixed MWCNT/Pt catalysts, electronic

收稿日期: 2024-10-14. 网络首发日期: 2024-11-27.

联系人简介: 倪红卫, 男, 博士, 教授, 主要从事洁净钢生产技术、功能不锈钢和冶金资源综合利用方面的研究.

E-mail: nihongwei@wust.edu.cn

陈荣生, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学传感器、纳米碳材料和光电转化器件方面的研究. E-mail: chenrs@wust.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2020YFC1909702-4)和国家自然科学基金(批准号: U21A20317)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2020YFC1909702-4) and the National Natural Science Foundation of China(No.U21A20317).

interactions between Pt(0) and MWCNT in L-Pt/MWCNT facilitate the reaction kinetics. The L-Pt/MWCNT catalyst exhibited high activity and good stability towards HER, with an overpotential of 39 mV at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> and a Tafel slope of 15 mV/dec.

**Keywords** Hydrogen evolution reaction; Pt nanoparticles; Carbon nanotubes; Nanosecond pulsed laser

氢能具有高效、清洁和可持续性等优点, 并被视为最有可能代替化石燃料的候选者之一<sup>[1]</sup>. 电解水制氢是最具前景的方法, 可以高效率和高纯度大规模生产氢气<sup>[1]</sup>. 迄今, 铂族金属及其合金仍然是酸性环境下最有效的析氢反应(HER)催化剂<sup>[2]</sup>. 然而, 贵金属铂高昂的价格和稀缺的储量被认为是HER大规模商业化的严重阻碍<sup>[3]</sup>. 由于多壁碳纳米管(MWCNT)具有高比表面积、优异导电性和化学稳定性等优点常被用于Pt纳米颗粒的有效载体, 其不仅可以减少Pt的消耗还能提高材料的催化效率<sup>[4]</sup>. 催化剂活性组分颗粒的大小和在载体上的分布是影响催化剂的活性、选择性以及稳定性的重要因素. 研究发现, 尺寸约为3 nm的铂纳米颗粒因具有更大的可触及表面和更高比例的低配位数表面原子而表现出惊人的高催化活性<sup>[5,6]</sup>. 湿法浸渍、沉淀、电化学沉积、溅射和化学气相沉积等方法已被广泛用于制备MWCNT负载铂纳米催化剂<sup>[5,7-10]</sup>. 尽管以上方法能在一定程度上控制颗粒的大小和分布, 但这些技术往往需要在高温高压下进行长时间的反应, 导致铂纳米颗粒不可避免地聚集, 从而降低电催化活性<sup>[11,12]</sup>. 发展低成本、快速、高效的Pt纳米催化剂的制备方法仍然具有挑战性<sup>[13]</sup>.

近年来, 激光辐照法<sup>[14,15]</sup>被认为是一种很有前途的纳米催化剂合成策略. 研究发现激光合成技术是基于局部的光热反应, 能瞬间将激光能量转化为局部热量, 通过热传导模型计算得出, 纳秒脉冲激光照射碳纳米管的局部温度最高能达到1500 °C<sup>[16]</sup>. 当局部温度高于材料的蒸发温度时, 会发生烧蚀效应<sup>[17]</sup>, 即在激光照射位置会出现靶材的熔化和大量离子、电子和原子的蒸发及电离. 如通过激光烧蚀效应实现CeO<sub>2</sub>载体上Pt纳米颗粒到Pt单原子的精确调控<sup>[18]</sup>. 纳秒激光触发的局部高温和快速冷却可以避免常规方法中还原与煅烧过程引起的烧结和团聚, 有效防止活性纳米颗粒的聚集.

本文通过超快的纳秒脉冲激光辐照法一步合成了多壁碳纳米管上负载高分散铂纳米催化剂(L-Pt/MWCNT). 在纳秒脉冲激光照射下, MWCNT吸收热量产生等离子体, 将氯铂酸还原为铂原子, 在迅速冷却的过程中, 在碳纳米管表面形成均匀分布的铂纳米颗粒, 直径约2~3 nm. L-Pt/MWCNT催化剂表现出很高的HER活性与良好的稳定性, 在电流密度达到10 mA/cm<sup>2</sup>时, 过电位为39 mV, 塔菲尔斜率为15 mV/dec. 与物理混合的MWCNT/Pt催化剂相比, 激光制备的L-Pt/MWCNT的Pt(0)与MWCNT之间存在电子相互作用, 从而促进反应动力学的进行.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWCNT, 质量分数≥95%), 阿拉丁生化科技股份有限公司; 六水合氯铂酸 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)和铂黑, 分析纯, 上海麦克林生化有限公司; 无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)和异丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 商用Pt/C(质量分数40%)和Nafion溶液(质量分数5%), 分析纯, 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 去离子水(电阻率18 MΩ/cm).

CHI660E电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; 纳秒脉冲激光器(配备Nd: YAG激光), 重庆镭宝激光科技有限公司; Apreo S HiVac型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国Thermo Fisher Scientific公司; JEM-F200型场发射透射电子显微镜[FETEM, 配有能量色散X射线光谱仪(EDX)], 日本电子株式会社; Agilent 7700型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 安捷伦科技(中国)有限公司; Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD), 德国Bruker/AXS公司; Lab RAM HR Evolution型拉曼光谱仪(Raman), 日本HORIBA Jobin Yvon公司.

### 1.2 实验过程

**1.2.1 L-Pt/MWCNT的制备** 将0.68 mmol H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O通过超声处理溶解在10 mL无水乙醇中, 再转移至烧杯中形成混合溶液; 然后, 将200 mg MWCNT粉末加入烧杯中超声分散20 min, 然后将烧杯置

于烘箱中在 50 °C 下干燥. 待混合前驱体完全干燥后研磨, 随后转移至透明玻璃瓶中. 在典型的纳秒脉冲激光辐照中, 将装有干燥的前驱体粉末的玻璃瓶定位在聚焦透镜下方. 脉冲激光以 5 Hz 的频率自动传递到前驱体. 经过激光处理后, 将所得粉末在去离子水和无水乙醇中浸泡并离心若干次, 溶解残留的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 直至最终粉末溶解于蒸馏水中呈现透明中性. 将最终产物 L-Pt/MWCNT 在真空干燥箱中干燥. 在实验中, 激光束的光斑尺寸为 1 cm, 脉冲激光能量为 1.2 J, 产生 0.227 GW/cm<sup>2</sup> 的功率密度. 典型的实验过程使用 2400 pulse 脉冲激光数来转换 100 mg 前驱体粉末. 改变脉冲激光数 (20 pulse, 1200 pulse, 2400 pulse, 3600 pulse), 制备的样品分别记为 L-Pt/MWCNT-20 P, L-Pt/MWCNT-1200 P, L-Pt/MWCNT-2400 P, L-Pt/MWCNT-3600 P.

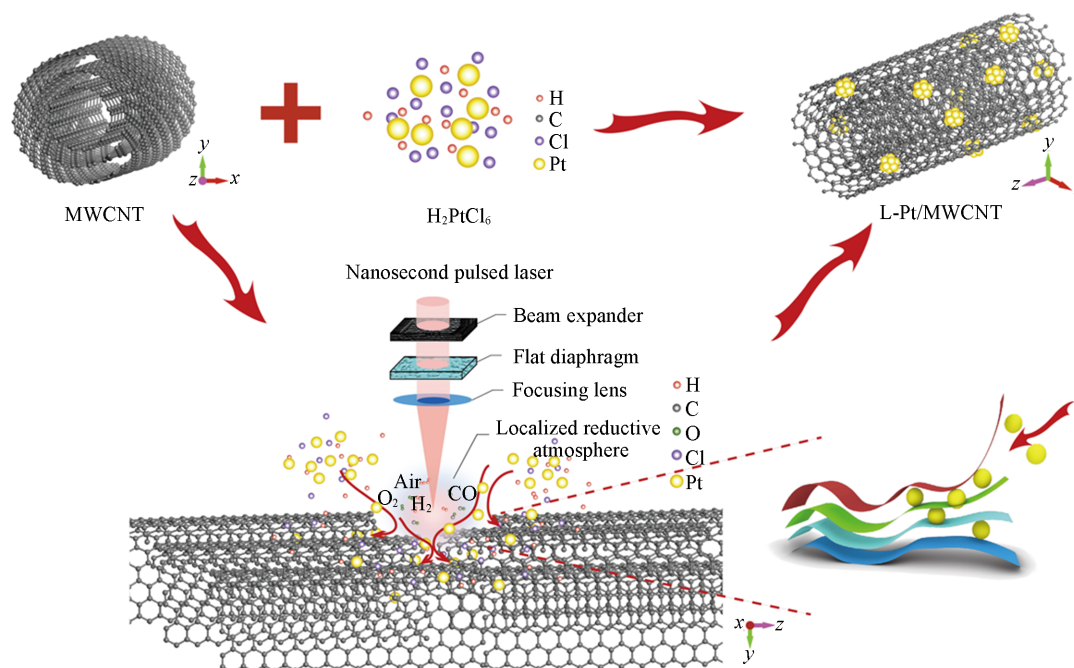
1.2.2 MWCNT/Pt 的制备 将等摩尔比的 MWCNT 与 3 nm 铂黑按照与 L-Pt/MWCNT 相同的墨水比例进行简单的物理混合, 确保两者铂含量相同.

1.2.3 电化学性能测量 采用三电极体系进行电化学性能测量, 三电极体系中对电极为石墨棒, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 工作电极为滴涂催化剂粉末的玻碳电极 (GC, 直径 3 mm). 在进行电化学性能测试之前, 依次用 0.1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  和去离子水清洗 GC 电极. 通常, 将 2 mg 催化剂粉末分散在含有 0.4 mL 异丙醇、0.6 mL 去离子水和 20  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液的混合溶剂中. 将混合物超声处理至少 2 h 以获得均匀的混合墨水. 然后, 将 3  $\mu\text{L}$  混合墨水滴到 GC 电极上, 并在空气中自然干燥 (Pt 的负载量为 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). 每次测试前, 将 GC 电极在室温下干燥 12 h 以蒸发表面的溶剂. HER 测试在室温 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的  $\text{N}_2$  气饱和水溶液中进行. 线性扫描伏安曲线 (LSV) 以 1 mV/s 的扫描速率进行. 在  $\text{N}_2$  气饱和溶液下, 以 35 mV 的交流幅度在 100 kHz~0.01 Hz 的频率范围内进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试. 根据公式  $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.059\text{pH} + 0.1989$  将所有电位校准为可逆氢电极 (RHE). 以不同的扫描速率 (20~200 mV/s) 进行循环伏安曲线 (CV) 测试, 以计算双层电容 ( $C_{dl}$ ). 电化学活性表面积 (ECSA) 由公式  $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$  (其中,  $C_s$  是相同条件下表面平滑样品的比电容, 用以校正实际表面的粗糙度影响,  $C_s = 0.04 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ) 计算得出. 通过循环伏安法拟合过电位 ( $\eta$ ) 与对数电流密度 ( $j$ ) 的关系, 得到催化剂的 HER 动力学 Tafel 曲线. 采用恒电流电位法进行长期稳定性测试, 恒电流为 10 mA/cm<sup>2</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 L-Pt/MWCNT 的合成

L-Pt/MWCNT 样品的合成过程见 Scheme 1. 首先, 将 MWCNT 与氯铂酸盐在无水乙醇中均匀混合,



Scheme 1 Schematic diagram for the fabrication of L-Pt/MWCNT

干燥后放置于纳秒脉冲激光下. 在激光的辐照下, 能瞬间将激光能量转化为局部热量, 在MWCNT表面产生等离子体, 将氯铂酸还原为铂原子, 在迅速冷却的过程中, 在碳纳米管表面形成均匀分布的铂纳米颗粒, 直径约2~3 nm. 纳秒激光触发的局部高温和快速冷却可以避免常规方法中还原与煅烧过程引起的烧结和团聚, 有效防止铂纳米颗粒的团聚.

## 2.2 L-Pt/MWCNT的结构形貌表征

采用TEM和具有高角度环形暗场的扫描透射电子显微镜(STEM-HAADF)对L-Pt/MWCNT复合材料的粒度和晶体结构进行表征. MWCNT的SEM照片中主要显示为纳米管状形貌[图1(A)], 而在碳纳米管的XRD谱图中可以看到明显的C(002)和(101)的特征峰[图1(D)]. 且激光处理没有改变L-Pt/MWCNT的微观形貌(图S1, 见本文支持信息). MWCNT的选区衍射中也出现了与C(002)和(101)相关的衍射环[图1(B)]. 图1(C)为MWCNT的TEM照片, 可以看到, 该纳米管表现为明显的空心多层管壁结构并且其直径约为19 nm. 图1(E)和(F)分别为L-Pt/MWCNT的TEM照片和选区衍射, 可以看到, 铂纳米颗粒均匀负载在碳纳米管上, 且其关于铂的特征衍射环明显. 对铂纳米颗粒的粒径进行统计, 可见, 铂的平均粒径为2.72 nm[图1(G)和(H)], 且直径分布集中, 证明了该催化剂中铂纳米颗粒的大小具有较好的均一性(图S2, 见本文支持信息).

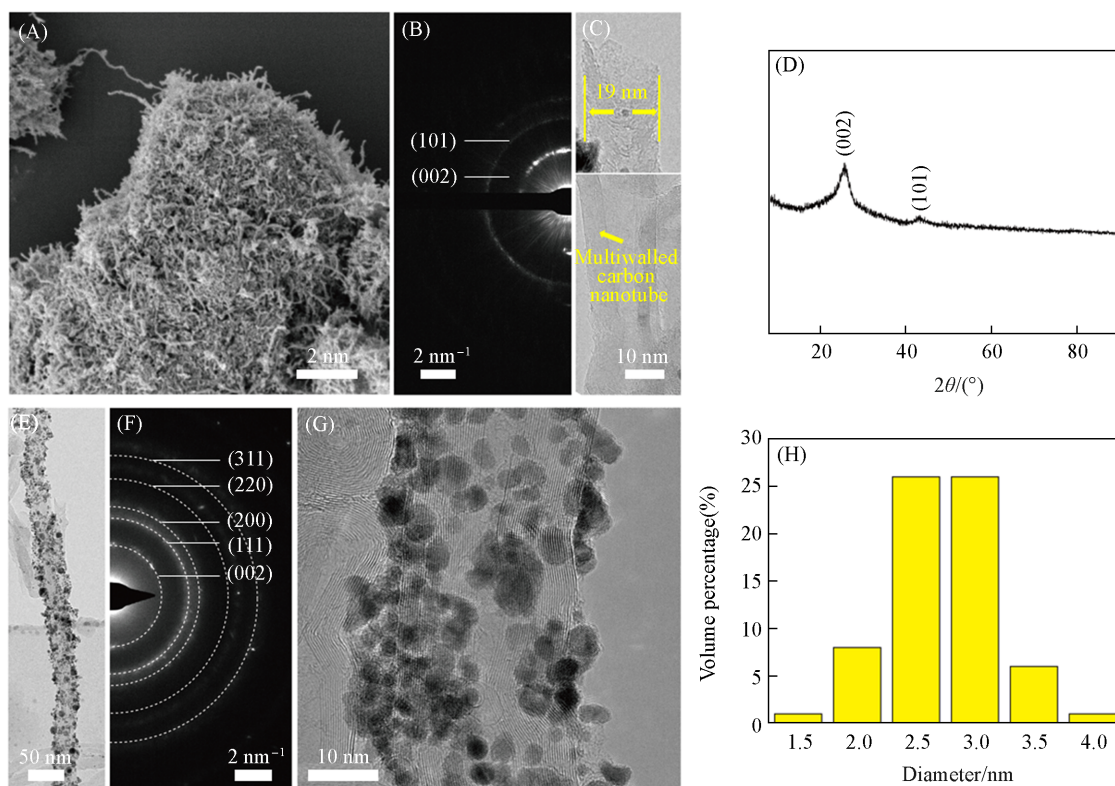


Fig. 1 SEM image(A), selective regional electron diffraction pattern(B), TEM image(C), and XRD pattern (D) of MWCNT, TEM images(E, G) and selective regional electron diffraction pattern(F), granular statistical histogram of Pt(H) of L-Pt/MWCNT

图2为L-Pt/MWCNT的面扫元素分布图, 可见, C, N, O和Pt在MWCNT表面均匀分布. 图3为L-Pt/MWCNT的HRTEM照片, 由图3(A)中1区可知, 铂纳米颗粒的晶面间距为0.226 nm, 归属于Pt(111)晶面, 而3区中MWCNT的管壁层间距为0.352 nm, 归属于C(002)晶面. 2区中铂纳米颗粒的晶格条纹经过反傅里叶变换可以同时看到属于Pt(111)和C(002)晶面的衍射斑点, 证明铂纳米颗粒在管壁内层生长. 图3(B)和(C)为L-Pt/MWCNT的TEM照片, 可见, MWCNT表面的部分铂纳米颗粒在MWCNT管壁内0~4层间生长, 在2区可以看到激光辐照在管壁形成的缺陷, 而顺管壁接连有多个铂纳米颗粒, 最深处的纳米颗粒甚至到达了管壁内第4层(甚至更深处). 这种嵌入式的结构有助于提升铂纳米颗粒在酸性溶液中的长期稳定性.

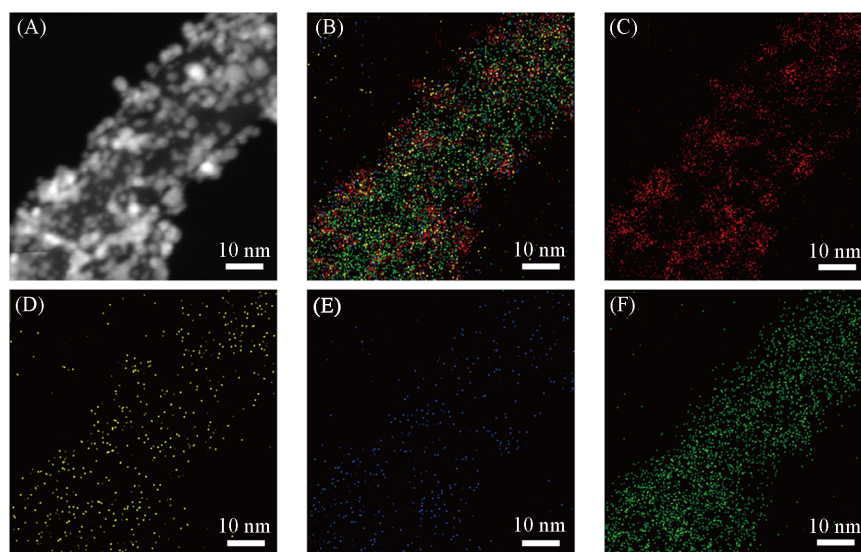


Fig. 2 HAADF-STEM image(A), SEM image(B), elemental mapping of Pt(C), O(D), N(E) and C(F) of L-Pt/MWCNT

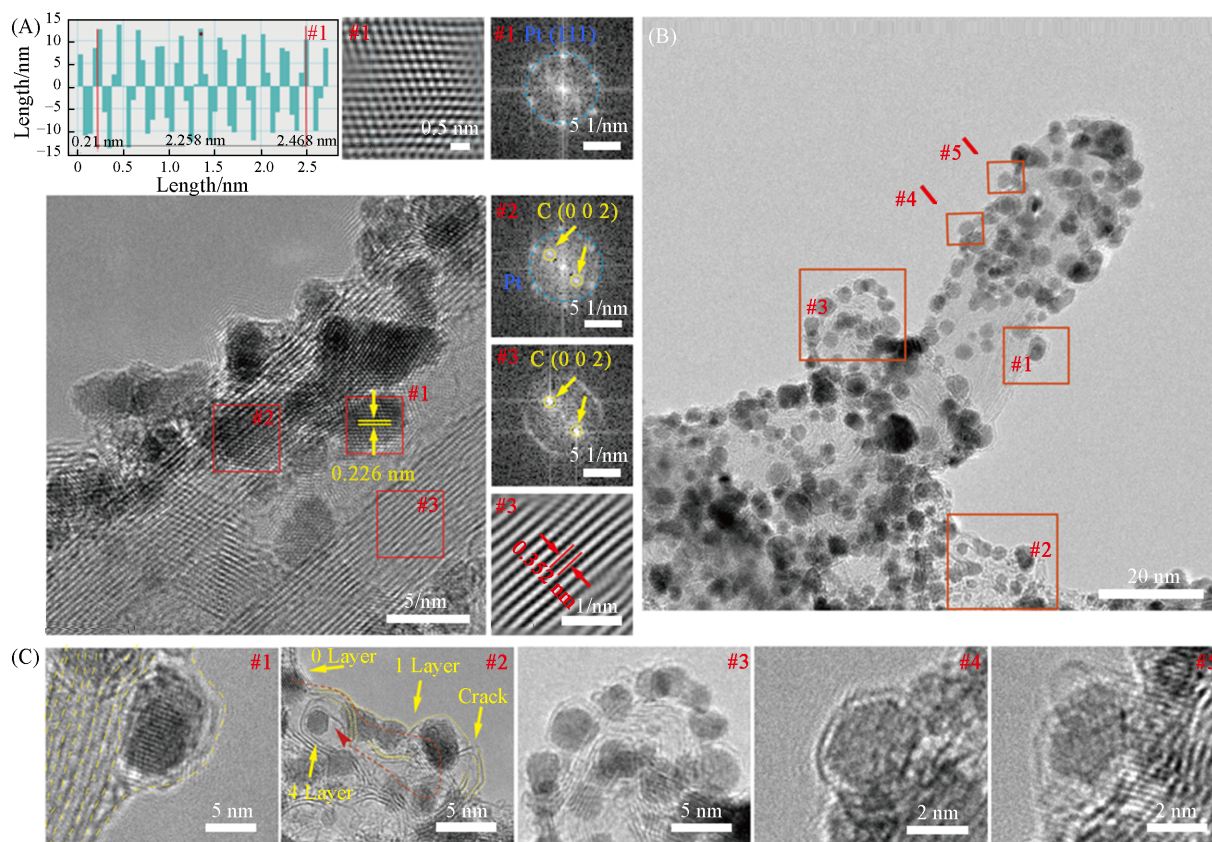


Fig. 3 HRTEM images of L-Pt/MWCNT and the crystal plane spacing and the lattice diffraction spot in the dotted frame(A), HRTEM image of L-Pt/MWCNT(B), enlarged images of the localized area in (B)(C)

图4(A)为MWCNT和不同脉冲数下制备的L-Pt/MWCNT的XRD谱图。在MWCNT的XRD谱图中可见， $2\theta=25.98^\circ$ ， $44.66^\circ$ 处的特征峰处分别归属于C(002)和C(101)晶面(PDF#00-001-0646)<sup>[19]</sup>。而其中，铂纳米颗粒的特征峰归属于Pt(PDF#01-087-0640)，这证明了L-Pt/MWCNT催化剂的成功制备。而随着纳秒脉冲数的增加，铂的特征峰出现且逐渐变得尖锐，即证明了在激光的辐照下铂纳米颗粒在MWCNT上逐渐生长。

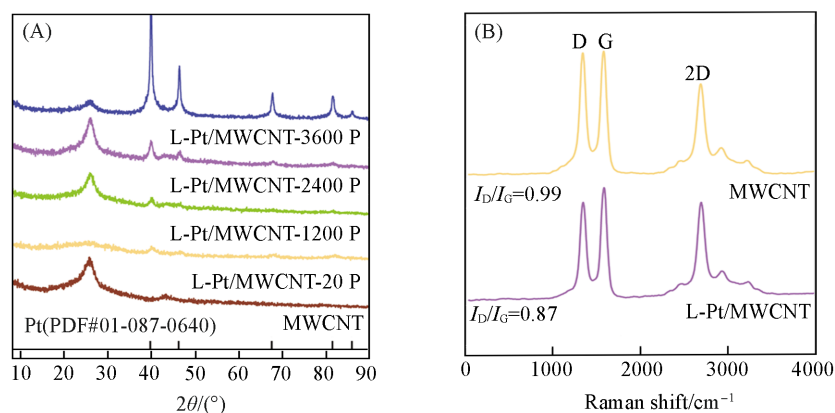


Fig. 4 XRD patterns(A) and Raman spectra(B) of MWCNT and L-Pt/MWCNT

图4(B)为MWCNT和L-Pt/MWCNT的拉曼光谱图,可以看到,代表石墨烯中碳原子的堆垛方式的2D峰,该2D的分裂与MWCNT的多层管壁相关<sup>[20]</sup>.而拉曼光谱中1350和1580  $\text{cm}^{-1}$ 处的两个特征峰分别归属于D带和G带.总体而言,D带归因于六方石墨层中的缺陷和无序,而G带与二维六方晶格中 $sp^2$ 碳原子的振动有关,通过 $I_D/I_G$ 可以判断材料的有序性程度<sup>[21]</sup>.MWCNT的 $I_D/I_G$ 比为0.99,表明MWCNT整体结构有序性较好.而经过纳秒脉冲激光处理后L-Pt/MWCNT的 $I_D/I_G$ 值降低,这是由于激光导致的光热效应使得MWCNT的管壁变得更加有序,与文献报道相符<sup>[16]</sup>.

为了探究不同催化剂的元素价态和化学键合态,采用XPS分析了L-Pt/MWCNT和MWCNT的表面组成.L-Pt/MWCNT和MWCNT的XPS全谱图显示了 $\text{Pt}_{4f}$ ,  $\text{C}_{1s}$ 和 $\text{O}_{1s}$ 的特征峰[图5(A)],表明所制备的材料中含有Pt, C和O 3种元素,其中, C和O主要来自于MWCNT和空气.图5(B)给出了高分辨率 $\text{C}_{1s}$ 的XPS谱图,其中,284.6 eV处的峰归属于 $\text{C}=\text{C}$ 键,286.4和287.4 eV处的峰分别归属于 $\text{C}-\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 和碳酸盐物种,而在285.75 eV处的峰归属于缺陷C<sup>[19,22]</sup>.激光处理后Pt纳米颗粒占据了MWCNT中的部分缺陷位点,从而导致L-Pt/MWCNT中缺陷C含量的减少.此外, $\text{C}_{1s}$  XPS谱中峰的偏移是由于铂纳米颗粒与MWCNT的电子相互作用导致的.图5(C)为L-Pt/MWCNT和MWCNT的 $\text{Pt}_{4f}$  XPS谱图,可见,71.57和74.86 eV处的峰分别归属于Pt(0)的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道,而72.76和75.9 eV处的峰分别归属于Pt(2)的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道<sup>[23]</sup>.MWCNT中Pt(0)与Pt(2)的XPS积分面积比为3.37:1,而L-Pt/MWCNT中则

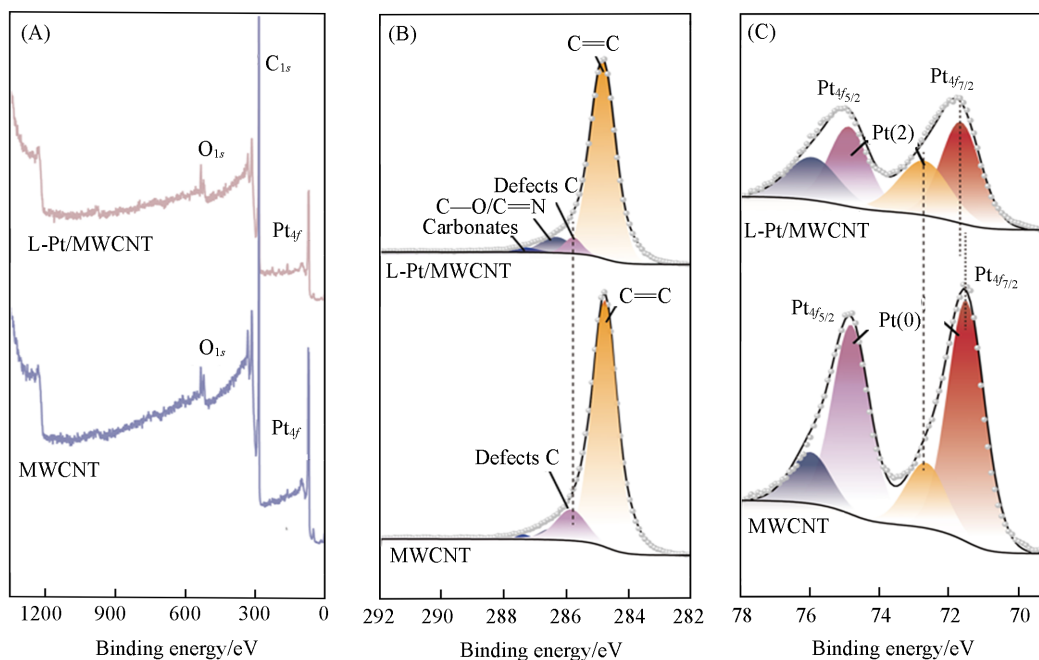
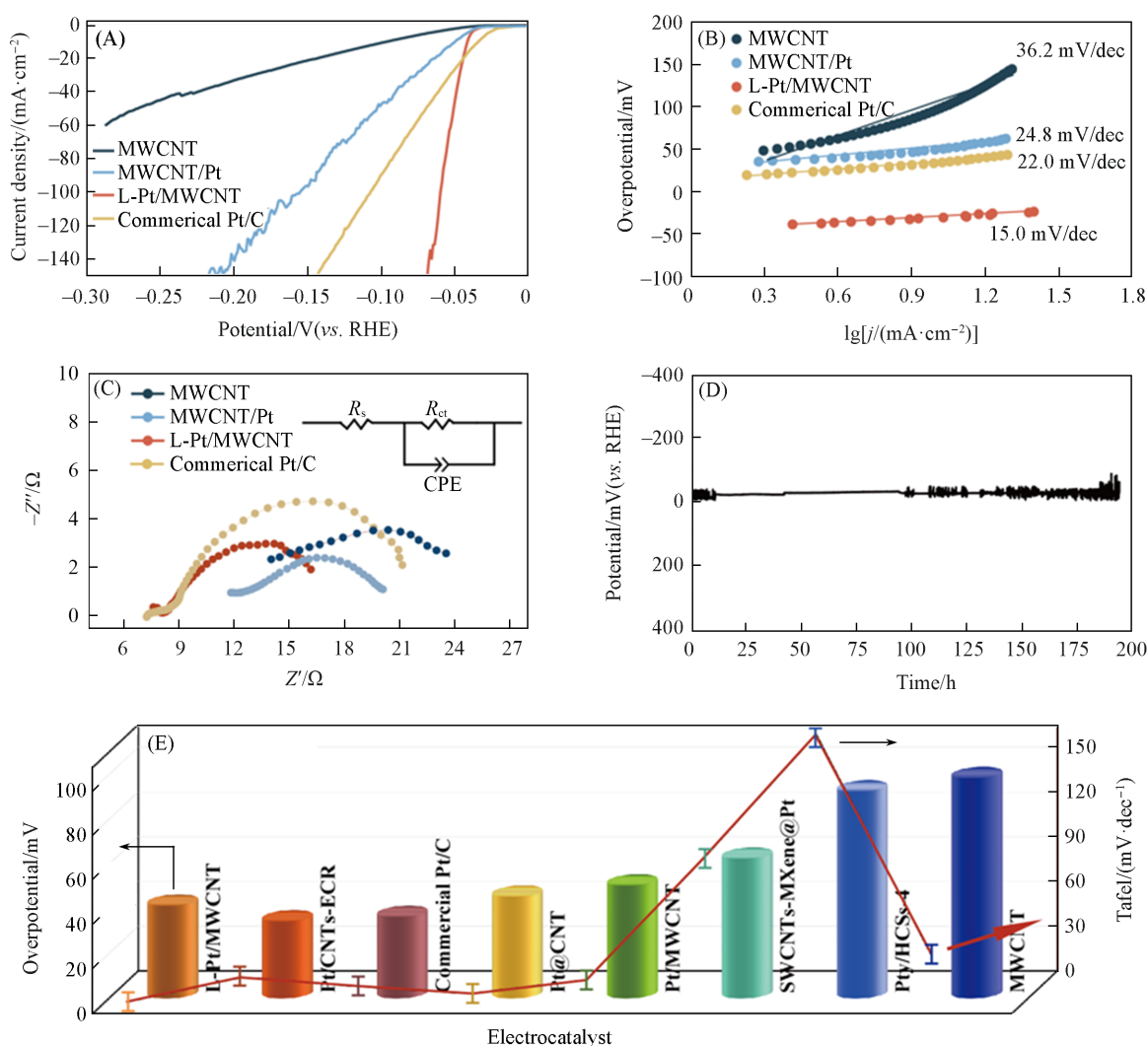


Fig. 5 Survey(A) and high-resolution  $\text{C}_{1s}$ (B), and  $\text{Pt}_{4f}$ (C) XPS spectra of MWCNT and L-Pt/MWCNT

为 1.42:1. 与 MWCNT 相比, L-Pt/MWCNT 中的 Pt(0) 峰向高结合能方向发生偏移. 这种转变是由于 Pt 与 MWCNT 之间的电子相互作用所致<sup>[24]</sup>. 催化剂氧化态的合理分布可以加速氢的脱附过程, 从而优化 HER 性能.

### 2.3 HER 性能

将催化剂与溶剂和 Nafion 混合均匀制备墨水, 并将其滴涂于玻碳电极上, 以评估其电催化活性. 经过 ICP 测试, 确保每个样品在玻碳电极上滴定的铂载量相同(表 S1, 见本文支持信息). 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中测试 LSV 极化曲线, 以评估材料的 HER 催化活性. 首先, 在不同脉冲能量下评估 L-Pt/MWCNT 材料的 HER 性能. 由图 4(A) 和图 S3(见本文支持信息) 可见, 随着脉冲数的增加, L-Pt/MWCNT 上铂纳米颗粒逐渐长大, 并在 2400 P 的脉冲数下其过电位达到最小值. 塔菲尔斜率也显示出类似的变化, 该处理脉冲数被用作最佳制备条件. 在该制备条件下评估了 MWCNT, MWCNT/Pt, L-Pt/MWCNT 和商用 Pt/C 的电化学性能[图 6(A)]. 可见, 与 MWCNT, MWCNT/Pt 和商业 Pt/C 相比, L-Pt/MWCNT 表现出优异的 HER 活性, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下具有 39 mV 的最低过电位. 从相应的极化曲线获得的 Tafel 斜率评估电催化剂的 HER 动力学[图 6(B)]. 将 Tafel 图的线性部分拟合到 Tafel 方



**Fig. 6** Polarization curves(A), Tafel plots(B), Nyquist plots(C) for HER, chronopotentiometry plot of L-Pt/MWCNT at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> over a duration of 200 h(D), comparison of HER performances of the previously reported Pt-based electrocatalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte conditions(E)

(C) Inset: the equivalent circuit diagram. CPE is an abbreviation for constant phase angle element.

程( $\eta = blgj + a$ , 其中,  $j(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 是电流密度;  $b$ 是Tafel斜率;  $a$ 是电流密度为  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 时的过电位), 可见, L-Pt/MWCNT的Tafel斜率值( $15.0 \text{ mV}/\text{dec}$ )小于MWCNT/Pt( $24.8 \text{ mV}/\text{dec}$ )和商业Pt/C( $22.0 \text{ mV}/\text{dec}$ ). 这表明L-Pt/MWCNT上的HER遵循Tafel机制并表现出良好的HER动力学. 通过EIS进一步分析L-Pt/MWCNT的动力学过程. 图6(C)为L-Pt/MWCNT的EIS谱和等效电路图[图6(C)插图], 高频区半圆与 $x$ 轴的截距代表等效电路的串联电阻( $R_s$ ), 即溶液接触电阻, 较小的 $R_s$ 值表示电极与电解质之间更充分的接触. 而半圆直径与电解质界面/电极材料的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )有关. 激光制备的L-Pt/MWCNT具有较好的溶液接触电阻, 且其半圆直径最小, 表示L-Pt/MWCNT具有催化剂/电解质界面处的最小 $R_{ct}$ . 催化剂的 $C_{dl}$ 是在非法拉第区域通过不同扫描速率下的循环伏安图(图S4, 见本文支持信息)计算得出的.  $C_{dl}$ 与催化剂的ECSA呈正相关. 如图S4和表S2(见本文支持信息)所示, 与MWCNT( $0.45 \text{ mF}/\text{cm}^2$ )、MWCNT/Pt( $0.76 \text{ mF}/\text{cm}^2$ )和商用Pt/C( $0.8 \text{ mF}/\text{cm}^2$ )相比, L-Pt/MWCNT的 $C_{dl}$ 值( $3.50 \text{ mF}/\text{cm}^2$ )最大. 表明激光制备的L-Pt/MWCNT拥有最多的活性位点. 此外, 还评估了L-Pt/MWCNT催化剂在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的耐久性测试曲线[图6(D)]. 即使在  $200 \text{ h}$ 的长时间测试后, 电位几乎保持不变. 这表明L-Pt/MWCNT催化剂在HER中表现出优异稳定性. 最后, 将自制的催化剂与最近报道的其它HER催化剂进行比较[图6(E)和表S3(见本文支持信息)], 均表现出卓越的性能.

### 3 结 论

提出了一种通过一步超快激光辐照法将Pt纳米颗粒锚定在MWCNT载体上合成高活性和稳定性的Pt基析氢电催化剂的新策略. 纳秒激光触发的局部高温和快速冷却避免了常规热处理中材料高温退火引起的烧结和团聚, 在纳秒脉冲激光照射下, MWCNT瞬间将激光能量转化为局部热量, 在MWCNT表面产生等离子体, 将氯铂酸还原为铂原子, 在迅速冷却的过程中, 在碳纳米管表面形成均匀分布的铂纳米颗粒, 直径约  $2\sim 3 \text{ nm}$ . 在此过程中MWCNT上形成的缺陷使部分铂纳米颗粒嵌入到管壁中, 这种嵌入式的结构有助于提升铂纳米颗粒在酸性溶液的长期稳定性. 与普通物理负载的MWCNT/Pt相比, L-Pt/MWCNT的催化活性显著提升. 结果表明, Pt和MWCNT之间具有电子相互作用, 诱导局部电荷重排并调节Pt(0)周围环境的电子结构, 从而促进反应动力学并增强稳定性. L-Pt/MWCNT在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下表现出  $200 \text{ h}$ 的持久稳定性, 在达到  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下, 过电位为  $39 \text{ mV}$ , 塔菲尔斜率低至  $15.0 \text{ mV}/\text{dec}$ . 研究结果凸显了这种新型电催化剂在HER应用中的潜力.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240464>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhou P., Zhai G., Lv X., Liu Y., Wang Z., Wang P., Zheng Z., Cheng H., Dai Y., Huang B., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *283*, 119590
- [ 2 ] Zhao Y., Kumar P. V., Tan X., Lu X., Zhu X., Jiang J., Pan J., Xi S., Yang H. Y., Ma Z., Wan T., Chu D., Jiang W., Smith S. C., Amal R., Han Z., Lu X., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 2430
- [ 3 ] Rui W., Jie X., Chuan L. Z., Xiao Z. S., Xiao L. Z., Zheng Y., Yang F., Zheng X., Zhu J., Luo J., Li W., Gao M., Yu S., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 2306
- [ 4 ] Bedolla Z. I., Verde Y., Valenzuela A. M., Gochi Y., Oropeza M. T., Berhault G., Alonso G., *Electrochim. Acta*, **2015**, *186*, 76—84
- [ 5 ] Zhao S., Jin R., Abroshan H., Zeng C., Zhang H., House S. D., Gottlieb E., Hyung J., Kim C. Y., Jin R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(3), 1077—1080
- [ 6 ] Kwak K., Choi W., Tang Q., Kim M., Lee Y., Jiang D., Lee D., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*(1), 14723
- [ 7 ] Lordi V., Yao N., Wei J., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(3), 733—737
- [ 8 ] Vijwani H., Mukhopadhyay S. M., *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, *263*, 712—721
- [ 9 ] Liang C., Xia W., Berg Maurits., Wang Y. M., Soltani A., Ter H., Schlu O., Fischer A. R., Muhler M., *Chem. Mater.*, **2009**, *21*(12), 2360—2366
- [ 10 ] Kuang Y. J., Wu B. H., Cui Y., Yu Y. M., Zhang X. H., Chen J. H., *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*(24), 8645—8650
- [ 11 ] Sang L. X., Ma M. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(6), 20220768(桑丽霞, 马梦楠. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(6), 20220768)
- [ 12 ] Zhang Y., Zang J., Jia S., Tian P., Han C., Wang Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *412*, 327—334



- [13] Mercado Z. C., Vargas G. J., Hernández P. M., Figueroa T. Z., Cervantes S. F., Torres M. L., *J. Alloy. Compd.*, **2014**, *615*, S538—S541
- [14] Peng Y., Cao J., Yang J., Yang W., Zhang C., Li X. H., Dryfe R. A. W., Li L., Kinloch I. A., Liu Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(32), 2001756
- [15] Forsythe R. C., Cox C. P., Wilsey M. K., Müller A. M., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*(13), 7568—7637
- [16] Nakamiya T., Ueda T., Ikegami T., Mitsugi F., Ebihara K., Tsuda R., *Diam. Relat. Mater.*, **2008**, *17*(7—10), 1458—1461
- [17] Zhao L., Liu Z., Chen D., Liu F., Yang Z., Li X., Yu H., Liu H., Zhou W., *Nano-Micro Lett.*, **2021**, *13*, 1—48
- [18] Fu N., Liang X., Wang X., Gan T., Ye C., Li Z., Liu J. C., Li Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(17), 9540—9547
- [19] Ibrahim S. O., Isah K. U., Abdulkareem A. S., Ahmadu U., Tijani J. O., Roos W. D., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2021**, *32*, 12800—12811
- [20] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Hofmann M., *Philos. T. R. Soc. A*, **2008**, *366*(1863), 231—236
- [21] Khan M., Yousaf A. B., Chen M., Wei C., Wu X., Huang N., Qi Z., Li L., *Nano Res.*, **2016**, *9*, 837—848
- [22] Nguyen T. K., Bannov A. G., Popov M. V., Yun J., Duc N. A., Kim Y. S., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2018**, *43*(13), 6526—6531
- [23] Chen N., Zhou Y., Cao S., Wang R., Jiao W., *Green Energy Environ.*, **2023**, *8*(2), 509—518
- [24] Yi S., Zhi R. M., Xiao Y. Y., Chao Y., Mao Y. W., Chao H. Z., Zheng Y. Z., Mu F. Y., Huang R., Shi G. Y., Sun Y. Y., Xia X. H., Chen W., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 3021

(Ed.: Y, K, S)