

固相反应制备 Pt/C 催化剂及其对甲醇的电催化氧化

唐亚文¹, 杨辉¹, 周益明¹, 李钢¹, 邢巍², 陆天虹^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 长春)

[摘要] 运用固相反应方法制备得 Pt 质量分数为 20% 的 Pt/C 催化剂, 并通过 X 射线衍射、透射电镜和电化学分析方法比较了制得的催化剂与 E-TEK 公司 Pt/C 催化剂、传统液相反应方法制得的 Pt/C 催化剂间的性能差别. 结果表明: 运用固相反应方法和传统液相化学反应方法制得的 Pt/C 催化剂中, Pt 粒子的平均粒径分别为 3.8 nm 和 8.5 nm; 并且, 利用固相反应方法制得的 Pt/C 催化剂拥有较高的电化学活性面积, 其对甲醇的电催化氧化活性和稳定性与 E-TEK 公司的 Pt/C 催化剂相当, 远远优于传统的液相反应方法制得的 Pt/C 催化剂.

[关键词] 固相反应, 液相反应, 甲醇, Pt/C 催化剂

[中图分类号] TM911.4, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292-(2003)04-0006-05

0 引言

燃料电池由于能量转换效率高、对环境污染少等优点, 正日益受到人们的关注^[1]. 而直接甲醇燃料电池(DMFC)则有着甲醇来源丰富、价格低廉、携带和储存安全方便等独特的优越性, 从而可望成为未来理想的移动电源^[2].

目前, DMFC 的问题之一是常用的 Pt 阳极催化剂对甲醇氧化的电催化活性低, 因此, 如何提高 Pt 阳极催化剂对甲醇氧化的电催化活性是 DMFC 研制中很重要的研究课题^[3,4]. 一般从两个方面来提高 Pt 催化剂的活性, 一是制备成 Pt 基金属复合催化剂, 通过多元金属间的协同作用, 提高催化剂的活性和稳定性; 二是通过改进催化剂的制备方法, 来提高 Pt 金属的催化活性, 降低催化剂的载量. 目前常用的制备 Pt 催化剂方法有液相反应(liquid phase reaction, LPR)^[5]、电化学沉积^[6]、气相沉积^[7]等. 但目前的研究均基于液相体系或固-液、固-气界面, 而利用固-固界面的低温固相反应方法来制备具有较高催化活性的 Pt 基金属催化剂的研究尚未见文献报道. 本文正是利用了固相反应(solid phase reaction, SPR)独特的反应特点和粒子生长机理, 通过选择合适反应条件制备得到具有较高电化学活性面积和较小平均粒径的 Pt/C 催化剂, 并利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和电化学分析方法比较了其与传统液相反应方法制得 Pt/C 催化剂及传统液相反应方法制得 Pt/C 催化剂间的性能差别.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化, 所有溶液均用 3 次蒸馏水配制. XRD 测量在日本理学

收稿日期: 2003-06-03

基金项目: 国家科技部“九七三”基金(G2000026408)、“八六三”基金(2001AA323060)、国家自然科学基金(20003005)、江苏省自然科学基金(BQ2000009)、吉林省自然科学基金(20000510)、江苏省高新技术产业化基金(JH02-080)项目资助.

作者简介: 唐亚文, 1970-, 南京师范大学化学与环境科学学院工程师, 主要从事化学电源的研究.

通讯联系人: 陆天虹, 1943-, 中国科学院长春应用化学研究所研究员, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 主要从事化学电源和生物电化学的研究.

公司 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪上进行, 管压 40 kV, 管流 100 mA, CuK_α 射线源为光源. TEM 测量在日本电子公司 TEM-200CX 仪上进行, 工作电压 200 kV. 电化学测量采用美国 CHI 仪器公司 CHI600 电化学分析仪.

1.2 实验方法

1.2.1 固相反应法制备 Pt/C 催化剂

称取 80 mg Vulcan XG-72 活性碳粉, 加入 2.6 mL 0.038 6 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液和一定量的 NaOH 溶液, 混合均匀, 研磨 10 min. 55°C 真空干燥至溶剂完全脱除, 冷却至室温, 不断分次少量加入固相还原剂, 研磨数小时. 反应结束后, 过滤, 二次水洗至洗出液中无氯离子, 90°C 真空干燥, 即制得 Pt 质量分数为 20% 的 Pt/C 催化剂.

1.2.2 液相反应法制备 Pt/C 催化剂

液相反应方法采用传统的 NaBH_4 还原法^[5]. 80 mg Vulcan XG-72 活性碳粉与 40 mL 无水乙醇、2.6 mL 0.038 6 mol/L H_2PtCl_6 溶液混合, 在室温下缓缓滴加 5 mL 0.25 mol/L NaBH_4 水溶液, 1 min 后加入 4 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液以分解过量的 NaBH_4 , 过滤, 二次水洗至洗出液中无氯离子, 90°C 真空干燥, 即制得 Pt 质量分数为 20% 的 Pt/C 催化剂.

1.2.3 电化学性能测试

催化剂电化学性能测试按照文献报道的方法^[8]. 在催化剂中加入质量分数为 10% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液和少量的异丙醇, 充分混合后, 均匀地涂在碳纸上, 320°C 空气中加热 30 min 后, 在催化剂表面滴涂质量分数为 5% Nafion 溶液, 然后将涂好的电极与处理过的 Nafion 膜在 130°C 、4 053 kPa 压力下热压 90 s, 制得膜电极为工作电极. 对电极为镀铂黑的铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 将上述三电极组装成电池后, 用蠕动泵将溶液从贮槽中打入电池入口, 并保持一定的流动速度. 对电极区溶液体系为 0.5 mol/L H_2SO_4 . 测量循环伏安与计时电位图时工作温度均为 60°C . 本文所述电位均相对于 SCE.

2 结果和讨论

2.1 不同方法制备的 Pt/C 催化剂 XRD、TEM 分析

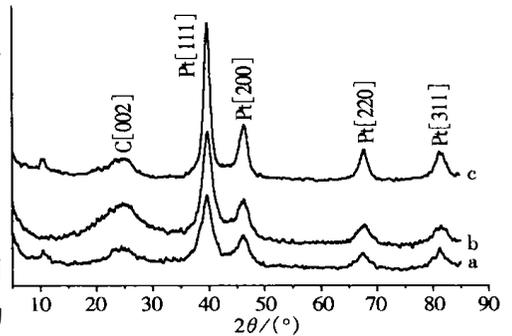
图 1 是不同方法制备的 Pt/C 催化剂的 XRD 图谱. 3 种 Pt/C 催化剂在 2θ 角为 24.7° 左右都出现了碳 [002] 晶面衍射峰, 在 2θ 角为 39.9° 、 46.5° 、 67.8° 、 81.2° 处出现的晶面衍射峰则分别对应 Pt 的 [111]、[200]、[220]、[311] 晶面^[9].

利用 Scherrer 公式, 可以计算出 Pt 粒子的平均粒径^[9]:

$$B(2\theta) = 0.94 \lambda / L \cos \theta$$

式中, $B(2\theta)$ 为半峰宽, 研究者一般采用最强的 Pt [111] 晶面衍射峰的半峰宽来计算 Pt 粒子大小; θ 为相应的衍射角; λ 为射线源的入射波长 (CuK_α 为 15.42 nm); L 为粒子粒径 ($\times 10^{-1}$ nm). 同时, 利用 Antolini 等人^[10] 的方法, 由 Pt (111) 晶面与碳晶面的相对峰高的比例 ($I_{\text{Pt}}/I_{\text{C}}$) 大小来评估 Pt 的结晶度, $I_{\text{Pt}}/I_{\text{C}}$ 越大, 说明 Pt 的结晶度越高. 计算得到的不同催化剂的相对结晶度和催化剂中 Pt 粒子的平均粒径列于表 1 中.

图 2 是不同方法制备的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片. 由照片可看出, 液相反应法制得的 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子明显大于 E-TEK 和固相反应法制得的 Pt/C 催化剂. 由图 2 测得的各种 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径也列在表 1 中. 由表 1 可看出, 利用 XRD 和 TEM 方法测得的 Pt 粒子的粒径基本相同. 而与液相反应法相比, 固相反应法制得的 Pt/C 催化剂拥有较小的粒径和较低的结晶度. 原因是由于固相体系



(a) E-TEK; (b) SPR; (c) LPR

图 1 不同 Pt/C 催化剂的 XRD 图谱

中,各固体反应物的晶格是高度有序排列的,因而晶格分子的移动较为困难,从而有利于低结晶度的 Pt 超微粒子生成^[11].而液相体系中,反应物分子处于溶剂分子的包围中,分子各个方向上的碰撞机会相等,因而有利于晶态 Pt 的生成;同时,由于液相体系中存在着激烈的布朗运动,分子具有较高的动能,使得 Pt 微粒更容易聚集,从而使得 Pt 粒子粒径增大.

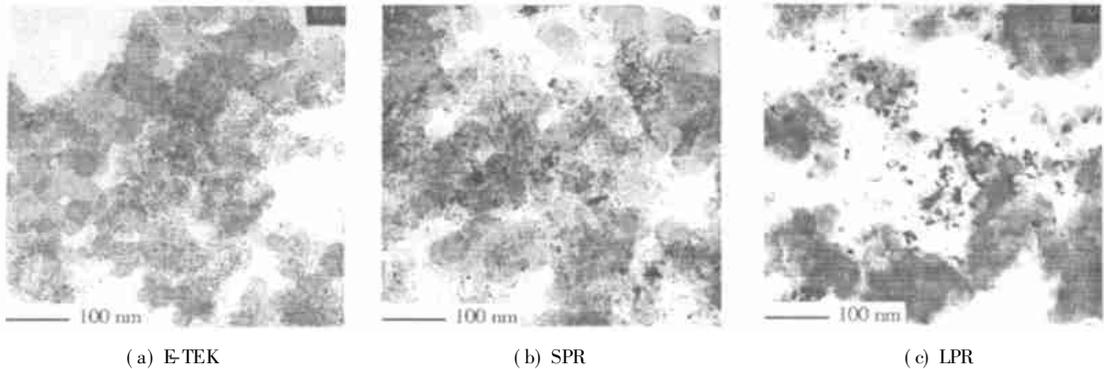


图 2 不同 Pt/C 催化剂的 TEM 照片($\times 10^6$)

表 1 不同催化剂中 Pt 粒子的相对结晶度和平均粒径

Pt/C 催化剂	相对结晶度	XRD 计算平均粒径/nm	TEM 计算平均粒径/nm
E-TEK	2.70	3.2	3.2 \pm 0.3
SPR	2.38	3.8	3.8 \pm 0.5
LPR	5.56	8.5	9.0 \pm 1.5

2.2 不同催化剂在 H₂SO₄ 空白溶液中的循环伏安图研究

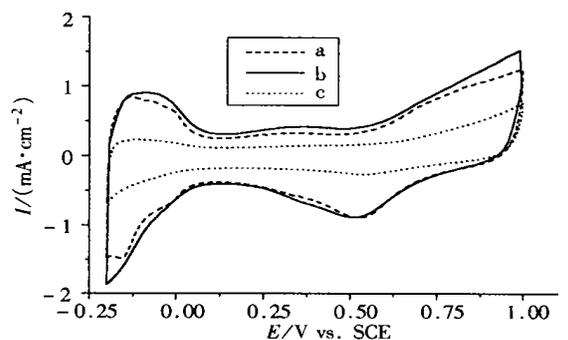
图 3 为 3 种催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图(CVs).由图可见,在图中-0.2~0.1 V 低电势区范围内,3 种催化剂都出现了氢的解离吸附峰,其中,双电层以上为氢的脱附峰,以下为吸附峰.通过低电势区氢脱附峰的面积,利用下列公式可以估算出催化剂的相对有效电化学活性面积(A_{ec} , m²/gPt)^[12]:

$$A_{ec} = Q_d / (2.08 \times W_{Pt})$$

式中, Q_d 为每平方厘米电极表面脱附氢所需电量(C/cm²); W_{Pt} 为每平方厘米电极表面负载 Pt 的质量(g/cm²); 常数 2.08 为理想光滑 Pt 电极表面脱附氢所需电量(C/m²). 所得结果列于表 2. 由表 2 可看出, 尽管 E-TEK 的 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子粒径要小于固相反应法制得的 Pt/C 催化剂, 其催化剂中 Pt 微粒具有较大的比表面积, 理论上应该拥有较大的电化学活性面积, 但表 2 却显示出两者并没有明显差别, 这说明固相反应法制得的 Pt/C 催化剂中 Pt 金属表面拥有更多的缺陷中心, 提供了更多的活性 Pt 原子, 从而导致了催化剂的电化学活性面积增大.

2.3 不同催化剂对甲醇的电催化氧化性能研究

图 4 为不同 Pt/C 催化剂在甲醇溶液中的循环伏安图. 在每条循环伏安曲线中, 在电位正扫和负扫方向上都可观察到甲醇的氧化峰. 在固相反应法制得的 Pt/C 催化剂电极上, 在电位正扫方向的甲醇氧



(a) E-TEK; (b) SPR; (c) LPR

扫描速率: 50 mV/s. Pt 载量: 28 μ g/cm².

图 3 不同 Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图

表 2 不同 Pt/C 催化剂的相对电化学活性面积

催化剂	$Q_d / (10^{-3} C/cm^2)$	$A_{ec} / (m^2/gPt)$
E-TEK	2.07	35.6
SPR	2.10	36.1
LPR	0.50	8.60

化峰的电流密度为 127 mA/cm^2 , 略高于在 E-TEK Pt/C 催化剂的电极上相应的电流密度, 而在液相反应法制得的 Pt/C 催化剂的电极上相应的电流密度高 63 mA/cm^2 . 这说明尽管固相反应制得的 Pt/C 催化剂的粒径略大于 E-TEK Pt/C 催化剂, 但由于其粒子表面有更多的活性位置, 因而对甲醇氧化显示出较高的电催化活性. 而液相反应方法制得的 Pt/C 催化剂具有较大的粒径和较高的结晶度, 催化剂表面活性位置相对较少, 因此, 对甲醇氧化显示出较低的催化活性.

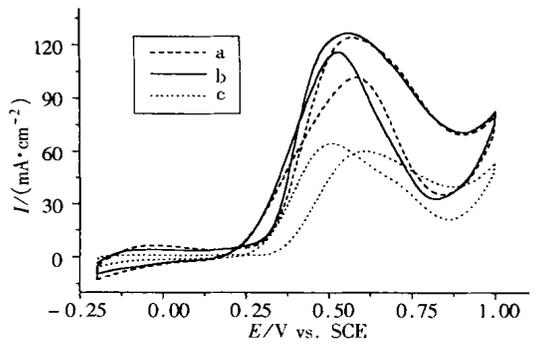
图 5 为不同方法制备的 Pt/C 催化剂的电极在甲醇溶液中的计时电位曲线. 由图 5 可看出, E-TEK 和固相反应法制得的 Pt/C 催化剂电极在甲醇溶液中经过 50 mA/cm^2 恒电流放电 5 h 后, 电位分别增加了 14 mV 和 17 mV, 两者相差不多, 但液相反应法则正移了 240 mV. 这说明 E-TEK Pt/C 催化剂和固相反应法制得的 Pt/C 催化剂有较好的稳定性. 这可能有两方面的原因: 一是由于 E-TEK Pt/C 催化剂和固相反应法制得的 Pt/C 催化剂的 Pt 粒子较小, 具有较大的比表面积, 因此虽然在相同的表观电流密度下放电, 但比表面积较大的催化剂的真实电流密度较小而显示出较好的稳定性; 二是较小的 Pt 粒子较容易被氧化, 因此在催化剂中可能含有较多的 Pt 氧化物, 更容易氧化甲醇解离吸附的中间物种, 催化剂不易被毒化而显示出更佳稳定性^[13].

3 结论

综上所述, 通过固相反应方法可制得 Pt 粒子平均粒径为 3.8 nm 的 Pt/C 催化剂, 并且, 制得的催化剂由于表面拥有较多的缺陷中心, 从而拥有较高的电催化活性面积, 其对甲醇的电催化氧化活性和稳定性与 E-TEK 公司的 Pt/C 催化剂相当, 远远优于传统的液相反应方法制得的 Pt/C 催化剂.

[参考文献]

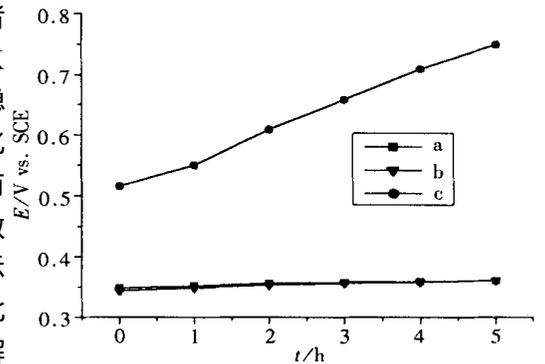
- [1] Carrette L, Friedrich K A, Stimming U. Fuel cell: principles, types, fuels, and applications[J]. Chemphyschem, 2000, (1): 162~193.
- [2] Baldauf M, Preidel W. Status of the development of a direct methanol fuel cell[J]. J of Power Sources, 1999, 84: 161~166.
- [3] Hobson L J, Nakano Y, Ozu H, et al. Targeting improve DMFC performance[J]. J of Power Sources, 2002, 104: 79~84.
- [4] Tang Yawen, Yang Hui, Xing Wei, et al. Preparation of Pt/C catalyst with Solid phase reaction method[J]. Chin Chem Lett, 2002, 13(5): 478~479.
- [5] 尾崎萃, 田丸谦二. 催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982. 703.
- [6] Morimoto Y, Yeager E. CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru, and Pt-Sn electrodes[J]. J Electroanal Chem, 1998, 441: 77~81.
- [7] Massong H, Tillmann S, Langkau T. On the influence of tin and bismuth UPD on Pt(111) and Pt(332) on the oxidation of CO[J]. Electrochim Acta, 1998, 44: 1379~1388.
- [8] Ramkumar R, Dheenadayan S, Pattabiman R J. Development of porous carbon electrodes for direct methanol fuel cells[J]. J of



(a) E-TEK; (b) SPR; (c) LPR.

扫描速率: 5 mV/s . Pt 载量: 1 mg/cm^2 .

图 4 不同 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图



(a) E-TEK; (b) SPR; (c) LPR

Pt 载量: 1 mg/cm^2 .

图 5 不同 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的计时电位曲线

Power Sources, 1997, 69: 75~ 80.

- [9] Pozio A, Francesco M D, Cemmi A. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammeters[J]. J of Powers Sources, 2002, 105: 13~ 19.
- [10] Antolini E, Cardelini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis[J]. J of Alloys and Compounds, 2001, 315: 118~ 122.
- [11] 周益明. 固相反应与绿色化学[D]. 南京: 南京大学化学化工学院, 1999.
- [12] Crabb E M, Marshall R M, Thompsett D. Carbon monoxide electro-oxidation properties of carbon-supported PtSn catalysts prepared using surface organometallic chemistry [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 4440~ 4447.
- [13] Frelink T, Visscher W, Van Veen J A R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol[J]. J Electroanal Chem, 1995, 382: 65~ 72.

Preparation of Pt/ C Catalyst with Solid Phase Reaction Method and its Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation

Tang Yawen¹, Yang Hui¹, Zhou Yiming¹, Li Gang¹, Xing Wei², Lu Tianhong^{1,2}

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022, Changchun, PRC)

Abstract: The Pt/C catalyst was prepared with solid phase reaction method. The characteristics of this catalyst were compared with the Pt/C catalyst of E-TEK Co. and that prepared with traditional liquid phase reaction method by means of X-ray diffraction, transmission electron microscopy and electrochemical analysis. The results indicated that the average diameter of Pt particles of the Pt/C catalyst prepared in this work and the liquid phase reaction method was about 3.8 nm and 8.5 nm, respectively. Furthermore, the Pt/C catalyst prepared in this study possessed high electrochemical active area. Its electrocatalytic activity for the methanol oxidation was almost the same as that E-TEK Pt/C catalyst and much better than that of the Pt/C catalyst prepared with the traditional liquid phase reaction method.

Key words: solid phase reaction, liquid phase reaction method, methanol, Pt/C catalyst

[责任编辑: 严海琳]