

固相反应制备的 Pt/C 催化剂对乙醇氧化的电催化活性*

马国仙¹ 唐亚文¹ 杨辉¹ 周益明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, 南京 210097; ² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 用固相反应法制备了 Pt/C 催化剂 (Pt/C(s)), 并研究了该催化剂对乙醇氧化的电催化活性. XRD 和 TEM 测量表明, Pt/C(s) 中 Pt 的平均粒径为 3.8 nm, 结晶度为 2.38, 远小于用传统的液相还原方法制得的 Pt/C 催化剂 (Pt/C(l)) 的平均粒径 (8.5 nm) 和结晶度 (5.56). 因此, Pt/C(s) 对乙醇的电催化氧化性能远好于液相还原法制得的 Pt/C(l).

关键词: 固相反应, 乙醇, 燃料电池, Pt/C 催化剂

中图分类号: O646

燃料电池由于能量转换效率高及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) 则有其独特的优越性, 如燃料来源丰富、价格低廉、甲醇携带和储存安全方便等, 从而可望成为未来理想的移动电源^[2]. 但是甲醇具有一定的毒性, 因此要想实现 DMFC 在诸如手机、笔记本电脑以及电动车等可移动电源领域的应用, 必须探索新的液体燃料以替代有毒性的甲醇. 其中乙醇很容易从农作物中大量生产, 又无毒, 因此很有可能用作替代甲醇的 DMFC 燃料.

目前, 用乙醇作燃料的问题之一是常用的 Pt 阳极催化剂对乙醇氧化的电催化活性低, 因此, 如何提高 Pt 阳极催化剂对乙醇氧化的电催化活性是一个很重要的研究课题. 一般从两个方面来提高 Pt 催化剂的活性, 一是制备成 Pt 合金复合催化剂, 如用 Pt-Ru 催化剂^[3]等; 二是改进 Pt 催化剂的制备方法. 本文报导了用固相反应法制得的碳载 Pt 催化剂 (Pt/C(s)) 对乙醇氧化的电催化活性, 并与用常规的液相反应法制备的 Pt/C(l) 催化剂对乙醇氧化的电催化活性进行了比较.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

H₂PtCl₆ (上海试剂一厂)、NaBH₄、HCl 等试剂均

为分析纯. Vulcan XC-72R 活性碳为 Cabot 公司产品, 5% (w) Nafion 溶液为 Aldrich 化学公司产品. 所有溶液均用三次蒸馏水配制.

电化学测量用 CHI600 (美国 CHI 仪器公司) 电化学分析仪和常规的三电极体系的电化学池进行. XRD 测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 进行, 管压 40 kV; 管流 100 mA, Cu K_α 射线为光源. TEM 测量用 TEM-200CX 仪 (日本电子公司) 进行, 工作电压 200 kV.

1.2 实验方法

固相反应法制备 Pt/C 催化剂的方法如下: 称取一定量 Vulcan XC-72R 活性碳粉, 加入适量 H₂PtCl₆ 和 NaOH 溶液, 混合均匀, 真空干燥至溶剂完全脱除, 冷却至室温后, 分次少量加入固相还原剂聚甲醛, 充分研磨后, 过滤, 用三次蒸馏水洗至洗出液中无 Cl⁻, 经 90 °C 真空干燥, 制得 Pt 含量为 20% (w) 的 Pt/C(s).

液相反应法制备 Pt/C 催化剂按传统的 Brown 法^[4]进行. Vulcan XC-72R 活性碳粉与无水乙醇、H₂PtCl₆ 溶液混合, 在室温下缓缓滴加适量 NaBH₄ 水溶液, 最后加入 6 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液以分解过量的 NaBH₄, 过滤, 用三次蒸馏水洗至洗出液中无 Cl⁻, 经 90 °C 真空干燥, 制得 Pt 含量为 20% (w) 的 Pt/C(l) 催化剂.

2003-04-02 收到初稿, 2003-06-16 收到修改稿. 联系人: 陆天虹 (E-mail: tianhonglu@263.net; Tel: 025-3598031; Fax: 025-3735202).

* 国家基础研究重大项目计划 (G2000026408)、国家高技术研究计划 (2001AA323060)、国家自然科学基金 (20003005)、江苏省自然科学基金 (BQ2000009)、江苏省教育厅高新技术产业化基金 (JH02-080)、吉林省自然科学基金 (20000510)、国家“211”工程重点学科建设资助项目

在电化学池中,对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中所引用的电位均相对于SCE的.工作电极的制备参考文献[5].将直径4 mm的玻碳电极(表观面积为 0.13 cm^2)依次用5#金相砂纸, $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉磨至镜面.将Pt/C催化剂配成 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水相悬浮液.超声波分散10 min,移取 $8.8\text{ }\mu\text{L}$ 悬浮液至电极表面,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥.电极表面Pt载量为 $28\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,移取 $4.4\text{ }\mu\text{L}$ 的5% (w) Nafion溶液至电极表面,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,制得催化层膜的厚度约 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的工作电极.电解液为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液.

电化学测量前向电解液中通15 min高纯的氮气以驱除溶液中的氧气,并在实验过程中继续通氮气以保持溶液上方的惰性气氛.实验过程在 $(32 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 进行.电位扫描速率为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果和讨论

图1是用固相反应法(曲线a)和液相反应法(曲线b)制备的Pt/C催化剂的XRD图谱.在两种Pt/C催化剂的XRD谱中,在 2θ 为 24.7° 左右都出现了活性炭的衍射峰,在 2θ 角为 39.9° 、 46.5° 、 67.8° 、 81.2° 处分别出现了Pt的(111)、(200)、(220)、(311)晶面衍射峰,表明所得到的Pt粒子为面心立方结构.

利用Scherrer公式^[6],可以计算出Pt/C催化剂中Pt粒子的平均粒径

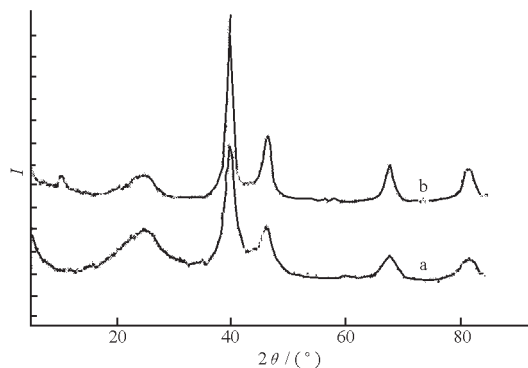


图1 Pt/C(s)(a)和Pt/C(l)(b)的XRD图

Fig. 1 XRD spectra of Pt/C(s)(a) and Pt/C(l)(b)

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

式中, $B(2\theta)$ 为半峰宽; λ 为射线源的入射波长($\text{CuK}\alpha$ 为 0.1542 nm), d 为粒子粒径(nm), θ 为衍射角.同时,采用Antolini等人^[7]描述的方法,利用Pt(111)晶面的相对峰高(I_{Pt})与碳晶面的相对峰高(I_{C})的比例大小来评估Pt的结晶度, $I_{\text{Pt}}/I_{\text{C}}$ 越大,说明Pt的结晶度越高.计算所得的两种Pt/C催化剂中Pt粒子的相对结晶度和平均粒径列于表1中.

图2是两种方法制备的Pt/C催化剂的TEM照片.由图可看出,固相反应法制得的Pt/C(s)催化剂中Pt粒子较小,而液相反应法制得的Pt/C(l)催化剂中Pt粒子较大.由图2测得的两种Pt/C催化剂中Pt粒子的粒径也列在表1中.由表1可见,由XRD和TEM方法测得的Pt粒子的粒径基本相同.与液相反应法相比,固相反应法制得的Pt/C

表1 Pt/C(s)和Pt/C(l)中Pt粒子的相对结晶度和平均粒径

Table 1 The relative crystallinity and average diameter of Pt particles in Pt/C(s) and Pt/C(l)			
Catalyst	Relative crystallinity	d_{XRD}/nm	d_{TEM}/nm
Pt/C(s)	2.38	3.8	3.8 ± 0.5
Pt/C(l)	5.56	8.5	9.0 ± 1.5

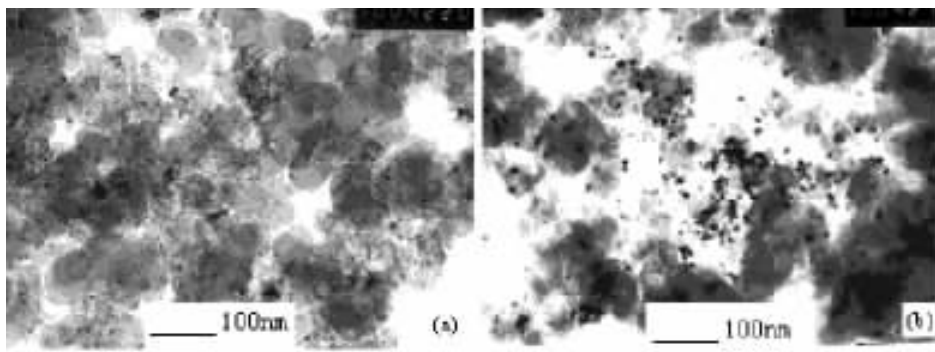


图2 Pt/C(s)(a)和Pt/C(l)(b)的TEM照片

Fig. 2 TEM images of Pt/C(s)(a) and Pt/C(l)(b)

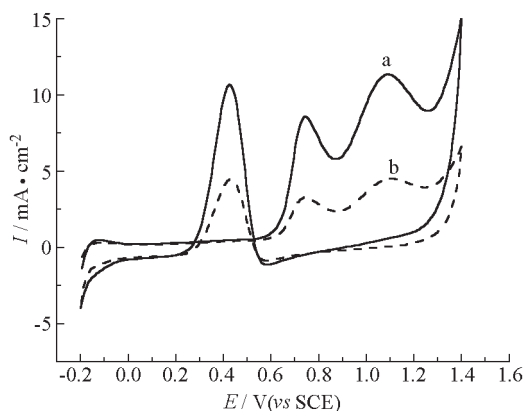


图3 乙醇溶液在 Pt/C(s)(a)和 Pt/C(l)(b)电极上的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethanol solution at the Pt/C(s)(a) and Pt/C(l)(b) electrodes scan rate: 50 mV s^{-1}

催化剂拥有较小的粒径和较低的结晶度。

Pt/C(s)和 Pt/C(l)电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安测量表明,在 Pt/C(s)电极上,在氢解离吸附区内的氧化还原峰的峰电流远大于在 Pt/C(l)电极上的,说明 Pt/C(s)中 Pt 的表面积远大于 Pt/C(l)中 Pt 的表面积,这一结果与用 XRD 和 TEM 技术测得的 Pt 粒子的平均粒径的结果相吻合。

图 3 为用两种不同方法制备的 Pt/C 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中的循环伏安图。在每条循环伏安曲线中可观察到正扫方向的两个氧化峰和负扫方向的一个氧化峰。在 Pt/C(s)电极上的循环伏安曲线中(曲线 a),这三个峰的峰电位与在 Pt/C(l)电极上的(曲线 b)相同,

分别位于 0.74、1.08 和 0.40 V 处。但在 Pt/C(s)电极上的(曲线 a)峰电流密度分别为 7.5 、 10.5 和 $10.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,远高于在 Pt/C(l)电极上的(曲线 b)峰电流密度 (2.5 、 3.0 和 $4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),表明 Pt/C(s)催化剂对乙醇的电催化氧化的催化活性远高于 Pt/C(l)催化剂。XRD 和 TEM 测量表明 Pt/C(s)催化剂中 Pt 粒子的平均粒径和相对结晶度均小于 Pt/C(l),因而对乙醇氧化显示出高的电催化活性。

乙醇电化学氧化的机理还不十分清楚, Lamy 等^[8]认为在正扫方向上在 0.74 V 处的氧化峰归因于乙醇氧化为乙醛,而在 1.08 V 处的氧化峰是由于乙醇氧化为乙酸而引起的。而 Snell 等^[9]认为在 0.74 和 1.08 V 处的两个氧化峰都是由于乙醇氧化为乙醛所引起的,它们的区别在于乙醇在 Pt 上氧化为乙醛的氧化峰位于 0.74 V 处,而乙醇在 PtO 上氧化为乙醛的氧化峰位于 1.08 V,因为 Pt 在 0.9 V 时开始氧化为 PtO。

图 4A 为电位恒定在 0.70 V 时, Pt/C(s) 和 Pt/C(l) 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中的计时电流曲线。由图可知, Pt/C(s) 催化剂对乙醇氧化的电催化活性比 Pt/C(l)催化剂高。当电位恒定在 1.05 V 时(图 4B),可得到与图 4A 相似的计时电流曲线,表明 Pt/C(s) 催化剂在 1.05 V 时对乙醇氧化的电催化活性也比 Pt/C(l)催化剂的高。

3 结论

上述的结果表明,与 Pt/C(l) 催化剂相比,由

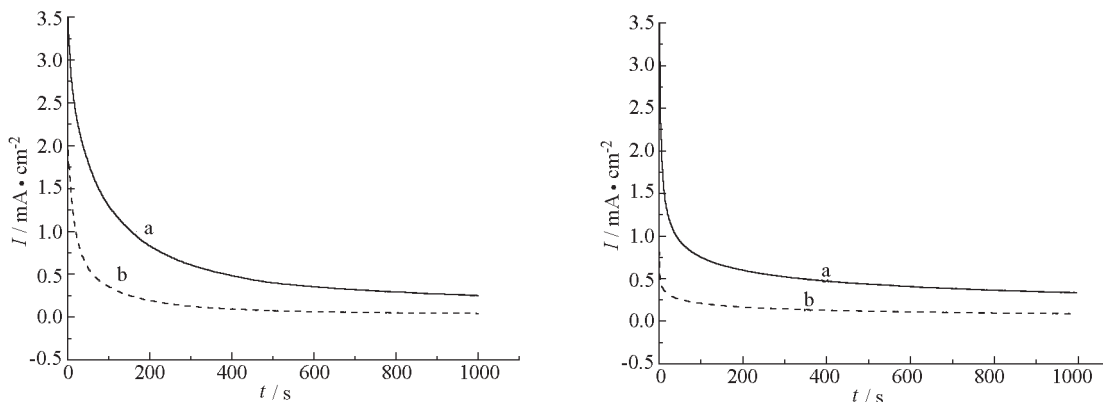


图4 乙醇在 Pt/C(s)(a)和 Pt/C(l)(b)电极上不同电位时的计时电流曲线

Fig. 4 Chronoamperometric curves of the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethanol solution at the Pt/C(s) (a) and Pt/C(l) (b) electrodes

fixed potential: A) 0.70 V; B) 1.05 V

于 Pt/C(s) 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径较小和结晶度较低, 因此 Pt/C(s) 催化剂对乙醇的电催化氧化的催化活性较高, 表明固相反应法是一种制备电催化剂的较好方法.

References

- 1 Hogarth, M. P.; Hards, G. A. *Platinum Metals Rev.*, **1996**, **40**: 150
- 2 Witham, C. K.; Chun, W.; Valdez, T. I.; Narayanan, S. R. *Electrochem. and Solid-State Letters*, **2000**, **3**: 497
- 3 Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, **229**: 395
- 4 Wei, Q. C.; Tianwan, Q. E. *Catalyst handbook*. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 703 [尾崎萃, 田丸谦二. 催化剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1982: 703]
- 5 Schmidt, T. J.; Noeske, M.; Gasteiger, H. A. *Langmuir*, **1997**, **13**: 2591
- 6 White, J. H.; Sammells, A. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**: 2167
- 7 Antolini, E.; Cardelini, F. *J. Alloys and Compounds*, **2001**, **315**: 118
- 8 Lamy, C.; Lima, A.; Lerhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. *J. Power Sources*, **2002**, **105**: 283
- 9 Snell, K. D.; Keenan, A. G. *Electrochim. Acta*, **1981**, **26**: 1399

Electrocatalytic Activity of Pt/C Catalyst Prepared with Solid Phase Reaction Method for Ethanol Oxidation*

Ma Guo-Xian¹ Tang Ya-Wen¹ Yang Hui¹ Zhou Yi-Ming¹ Xing Wei² Lu Tian-Hong^{1,2}

(¹Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097; ²Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The Pt/C catalyst (Pt/C(s)) was prepared with solid phase reaction method and its electrocatalytic activity for the ethanol oxidation was studied. XRD and TEM measurements indicated that the average diameter and the crystalline extent of Pt particles in Pt/C(s) are 3.8 nm and 2.38, respectively, which are much lower than the average diameter(8.5 nm) and the crystalline extent(5.56) of the Pt/C(l) catalyst prepared with the traditional liquid phase reaction method(Pt/C(l)). Therefore, the electrocatalytic activity of Pt/C(s) for the ethanol oxidation is much better than that of Pt/C(l). Cyclic voltammograms and chronoamperometric curves both confirmed this conclusion.

Keywords: Solid phase reaction, Ethanol, Fuel cell, Pt/C catalyst