

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

以切短多壁碳纳米管为载体制备高活性 Pt/SCNT 及 PtRu/SCNT 燃料电池催化剂

吴燕妮^{1,2} 廖世军^{1,*}¹华南理工大学化学化工学院, 广州 510641; ²肇庆学院化学化工学院, 广东 肇庆 526061

摘要: 采用乙醇为助磨剂, 利用球磨的方法将 5–15 μm 长的多壁碳纳米管切短成长度约为 200 nm, 并且分布较为均匀的短碳纳米管(SCNT). 以 SCNT 为载体, 采用有机溶胶法制得了含铂 20%(w) 的 Pt/SCNT 及 PtRu/SCNT 催化剂. 实验发现: 对于甲醇的阳极电氧化过程, 以切短碳纳米管为载体的 Pt/SCNT 催化剂具有比相同条件制得的 Pt/CNT 催化剂高得多的催化活性, 前者甲醇氧化峰电流密度是后者的 1.4 倍, 并且远远高于商品的 Pt/C 催化剂. 同时我们发现添加了钌的 PtRu/SCNT 具有比不含钌的催化剂更好的活性. 采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、比表面积分析(BET)等方法对催化剂进行表征, 结果表明, 切短碳纳米管的晶相结构并未改变, 但 Pt/SCNT 和 PtRu/SCNT 催化剂的比表面积和电化学活性得到了显著的提高.

关键词: 直接甲醇燃料电池; 电催化剂; 甲醇氧化; 短碳纳米管

中图分类号: O643

Shortened Carbon Nanotubes as Supports to Prepare High-Performance Pt/SCNT and PtRu/SCNT Catalysts for Fuel Cells

WU Yan-Ni^{1,2} LIAO Shi-Jun^{1,*}¹School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China; ²School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, Guangdong Province, P. R. China)

Abstract: Ball milling was used with ethanol as a milling aid agent to shorten the carbon nanotubes (SCNT) from 5–15 μm to ca 200 nm. We prepared a platinum catalyst Pt/SCNT and a platinum ruthenium alloy catalyst PtRu/SCNT using the shortened nanotubes as supports by a colloidal method. We found that Pt/SCNT showed much higher activity than Pt/CNT during the anodic oxidation of methanol. The peak current density for Pt/SCNT was 1.4 times as high as that of Pt/CNT and it was also much higher than that of the commercial Pt/C catalyst. Furthermore, we found that PtRu/SCNT showed higher activity than that of Pt/SCNT and PtRu/C catalysts. The results of X-ray diffraction analysis (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and the specific surface area (BET) method. revealed that the crystal structure of the nanotubes did not change before or after shortening whereas the special surface area and the electrochemical activity increased significantly.

Key Words: Direct methanol fuel cell; Electrocatalyst; Methanol oxidation; Shortened carbon nanotubes

用碳纳米管代替碳粉作载体制备燃料电池催化剂已经得到了广泛的研究^[1–4], 一般来说, 这种催化剂的活性远远高于采用炭黑做载体制得的催化剂,

同时, 由于碳纳米管具有比炭黑更好的有序性, 所以其耐氧腐蚀性能^[5]要比炭黑好得多. 基于这些原因, 碳纳米管用作燃料电池催化剂载体的研究受到了广

Received: September 5, 2009; Revised: November 20, 2009; Published on Web: January 22, 2010.

*Corresponding author. Email: chsjliao@scut.edu.cn; Tel: +86-20-87113586.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20476034, 20673040, 20876062) and Guangdong Provincial Scientific Foundation, China (2006A50102003).

国家自然科学基金(20476034, 20673040, 20876062)和广东省科技攻关项目(2006A50102003)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

泛关注. 然而, 普通的碳纳米管尺度太长, 将碳纳米管做载体的催化剂用于膜电极制备时, 容易出现可能是碳纳米管缠绕而引起的聚集, 以及分散较为困难等问题. 这些事实上阻碍了碳纳米管为载体的催化剂在燃料电池中的应用.

将长的碳纳米管切短至适宜长度的研究工作已有一些研究报告, 报道的方法包括: 酸处理法^[6]、氧化法^[7-9]、球磨法^[10-13]、热力学低温法^[14]、平版印刷法^[15]、湿化学法^[16]等, 如 Bao 课题组^[17]采用一定浓度 68%(w)HNO₃ 在 140 °C 下反应 14 h, 实现了将长碳纳米管化学剪裁至 200–500 nm, 他们将铁催化剂活性粒子均匀地分散在碳管腔内、外, 以费托合成为探针反应, 研究了切短碳纳米管的作用和影响. 尽管有许多关于如何切短和裁剪碳纳米管的研究报道, 但只有唐亚文等^[18]报道将碳纳米管用硝酸氧化处理变短后, 做催化剂活性组分 Pt 的载体时, 甲醇氧化峰电流密度是未经处理碳纳米管做载体的催化剂活性的 2 倍.

采用乙醇为助磨剂, 通过球磨的方法, 我们成功地将 5–15 μm 长的多壁碳纳米管切短至大约 200 nm 左右的长度, 使用这种切短的碳纳米管为载体, 采用有机溶胶法制备了催化剂 Pt/SCNT 和 PtRu/SCNT, 考察了以切短碳纳米管为载体的催化剂的催化活性, 并对这些催化剂进行了表征, 得到了一些有意义的研究结果.

1 实验部分

1.1 主要试剂

本实验所使用的氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)和三氯化钌(RuCl₃·3H₂O)等试剂均为分析纯试剂, 购自沈阳精科试剂厂, 多壁碳纳米管购自清华大学, 其平均长度为 5–15 μm, 平均管径为 20 nm. 所用 Nafion 溶液为美国 Du Pont 公司生产的含量为 5%(w, 下同)的溶液.

1.2 多壁碳纳米管的切短及氧化处理

多壁碳纳米管采用球磨法切短, 使用的球磨机为南京大学仪器公司生产的 QM-3SP04 型球磨机. 操作方法为: 将一定量的碳纳米管和无水乙醇装入球磨罐中, 加入若干大小不等的球, 在一定转速下球磨 120 h, 球磨得到的样品用稀硫酸清洗, 即可获得长度约 200–300 nm 的短碳纳米管; 将切短的样品在 5% H₂O₂+10% HNO₃ 混合溶液中 80 °C 回流 3 h, 对其进行氧化使其表面形成若干个含氧基团, 再用

去离子水洗涤至中性, 在 70 °C 真空干燥备用.

1.3 催化剂的制备

搅拌下, 在一定量 H₂PtCl₆ 的乙二醇(EG)溶液中加入柠檬酸钠(柠檬酸钠与 Pt 物质的量之比约为 2:1), 继续搅拌约 0.5 h 使柠檬酸钠完全溶解, 然后用 5% 的 KOH/EG 溶液调节溶液的 pH 值大于 10, 然后加入计算量的经过预处理的切短碳纳米管材料, 超声搅拌各 0.5 h, 然后转移至一衬有 Teflon 的不锈钢反应釜中, 于 140 °C 反应 6 h, 冷却至室温后, 取出反应混合物, 用 10% 的 HNO₃ 调节 pH 值至小于 4, 并超声 15 min, 然后过滤并用去离子水洗涤至溶液中检测不到 Cl⁻, 滤饼在真空干燥箱 90 °C 下真空干燥 12 h, 即制得 Pt/SCNTs 催化剂, 其铂含量约为 20%(w)左右.

在加入氯铂酸溶液时, 同时加入计算量的三氯化钌, 按照上述完全相同的步骤, 即可制得 PtRu/SCNT 催化剂, 其中铂的含量为 20%(w), 铂与钌的原子比为 1:1.

为了进行比较, 我们还采用相同的方法制备了 Pt/C 和 PtRu/C 催化剂.

1.4 催化剂的电催化性能评价

催化剂的电催化性能评价在 IM6/IM6e 电化学工作站(Zahner, 德国)上进行, 采用标准三电极体系进行循环伏安分析, 测定样品对甲醇的电氧化催化性能. 其中, 使用 Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极, 工作电极为涂有催化剂层的玻碳电极. 使用的旋转圆盘电极装置为美国 PINE 公司生产的 AFMS-LXF 旋转圆盘电极及装置.

电极催化剂层的制备过程如下: 将 5.0 mg 催化剂加入 5 mL 称量瓶中, 然后加入 1 mL 质量浓度为 0.25% 的 Nafion/乙醇溶液, 混合超声 20–30 min. 分散均匀后用微量移液管移取一定量的混合液 4 μL, 滴加到玻碳电极表面(直径为 5.0 mm), 干燥后进行循环伏安测试, 电解液为含有 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液, 扫描范围为 -0.2 – 1.0 V(vs Ag/AgCl), 扫描速率为 50 mV·s⁻¹, 工作温度为室温.

1.5 催化剂性能的电池评价

膜电极的制备: 阳极用催化剂 Pt/SCNT 的 Pt 载量为 0.2 mg·cm⁻², 阴极用商业催化剂 Johnson Matthey AC4100(40% Pt/AC)的 Pt 载量为 0.5 mg·cm⁻², 制备膜电极(membrane electrode assembly, MEA), 单电池实验在 Arbin 燃料电池测试系统(Arbin, USA)上进行, 测试条件: 燃料气和空气电池温度 60 °C, 加

湿温度 50 °C, 背压 30 Pa. 为了对比, 将阳极催化剂换成催化剂 Pt/CNT, 其他条件同上的方法制备膜电极, 分别对其进行单电池性能测试^[9].

在电池系统中, 我们还同时采用 IM6e 电化学工作站(Zhaner, 德国)测量了由不同催化剂所制得的膜电极的电化学阻抗谱(EIS), 测量频率为 100 kHz 到 0.1 Hz, 激发信号 5 mV, 测试在电池处于开路下进行, 采用 IM6e 电化学工作站自带 Thales 拟合程序进行了阻抗谱分析.

1.6 催化剂的结构表征

样品的物相表征在 XD-3A 型 X 射线衍射仪(岛津, 日本)上进行, 辐射源为 Cu K_{α} , 管压 35 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ 为 20°–80°, 扫描速率为 4 (°)·min⁻¹.

采用 JEM-100CXII 透射电子显微镜(Hitachi, 日本)对催化剂的金属粒子晶体大小、颗粒度和颗粒分布进行高分辨透射电子显微镜观察. 加速电压为 200 kV, 采用铜网微栅样品架, 样品在无水乙醇中超声分散, 然后负载到样品架上制成电镜样品.

比表面积测量在 Micrometrics ASAP 2000 system(Micrometrics, 美国)上进行, 吸附在液氮温度下进行, 测量误差大约 2%.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1(A)为催化剂未经切短的碳纳米管(CNT)和切短后碳纳米管(SCNT)的 XRD 谱图, 显然, 通过乙醇做助磨剂球磨后的 SCNT 并没有引起晶相结构的变化. 图 1(B)是催化剂 Pt/CNT 和 Pt/SCNT 的 XRD 谱图比较, 从图上可以确定活性组分铂全部为面心立方结构(fcc), 活性组分的颗粒度大小分别为 2.2 及 2.4 nm, 也就是说, 采用切短碳纳米管做为载

体时, 对活性组分颗粒度没有明显的影响.

图 1(C)是催化剂 PtRu/CNT 和 PtRu/SCNT 的 XRD 谱图, 在 2θ 为 26°附近 SCNT 的 C(002)晶面仍然比碳粉的衍射峰强度大. 另外, 对比图 1(B)可知, 图 1(C)在衍射角 2θ 为 30°到 50°之间形成一个宽化的峰, 说明钌的添加使得金属颗粒的结晶度降低, 这将有利于催化剂活性的提高; 催化剂 PtRu/CNT 和 PtRu/SCNT 的金属颗粒粒径都是 1.9 nm 左右, 进一步说明催化剂载体的改变并不影响活性组分颗粒的大小.

图 2(A, B)为催化剂 Pt/SCNT 和 PtRu/SCNT 的 TEM 图, 由图可知, 催化剂中活性组分 Pt 粒子很好地分散在 SCNT 载体上, 催化剂 Pt/SCNT 的平均粒径大约为 2.4 nm, 而且粒径分布很窄, 这与 XRD 结果一致; PtRu/SCNT 粒径很小, 不到 2 nm, 非常均匀的分撒在载体上. 值得注意的是, 从图 2(A, B)可以明显看出 SCNT 长度大约为 200–300 nm, 碳纳米管长度非常均匀并且没有缠绕.

2.2 碳纳米管的有效电化学表面积

图 3 是分别是涂有 CNT 和 SCNT 的电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 及饱和氮气下的循环伏安曲线, 通常采用电压从 0.3 到 0.8 V 之间的电流来计算电极电容大小, 有研究认为, 电极电容的大小正比于电极的有效电化学表面积 S_a (m²·g⁻¹)^[20]. 比较图 3 所示的两个样品的循环伏安曲线可以得出如下结论, 切短碳纳米管的有效电化学表面积大于未切短的碳纳米管.

还采用氮气吸附脱附法测量了经过相同酸化和氧化处理的 SCNT 和 CNT 的表面积, 分别是 204.38 和 150.39 m²·g⁻¹, 前者表面积高出后者 35%, SCNT 表面积增大的原因可能是由于切短碳纳米管新切口的增加以及部分碳纳米管端口打开的缘故,

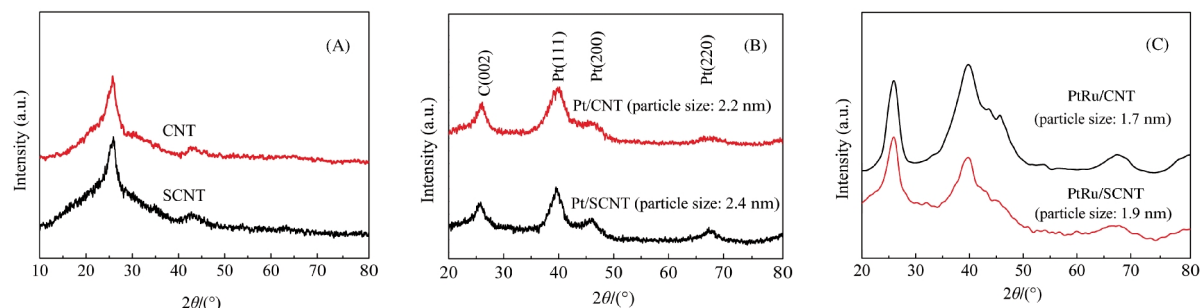


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of different catalysts

CNT: carbon nanotubes; SCNT: shortened carbon nanotubes

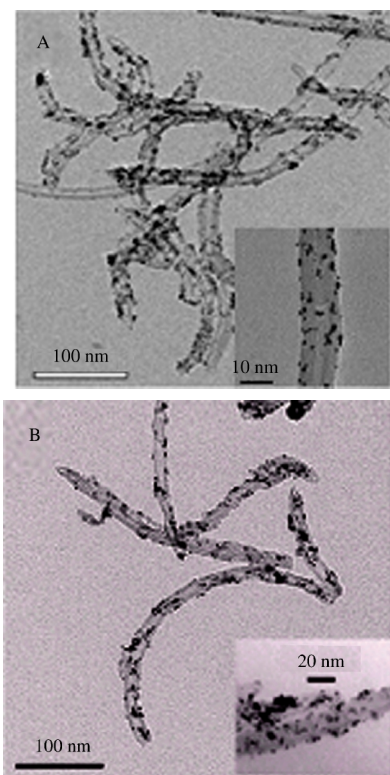


图2 催化剂 Pt/SCNT (A)和 PtRu/SCNT (B)的 TEM 图
Fig.2 TEM images of Pt/SCNT (A) and PtRu/SCNT (B) catalysts

这也可能是切短碳纳米管做载体所制备的催化剂的催化活性高于未切短碳纳米管制得的催化剂的一个重要原因。

2.3 催化剂的电催化性能

图4为几种催化剂在硫酸溶液中的循环伏安曲线比较。由图4(A)可以看出,催化剂 Pt/SCNT 的氢脱附峰、氧脱附峰和电化学活性比表面积要比 Pt/

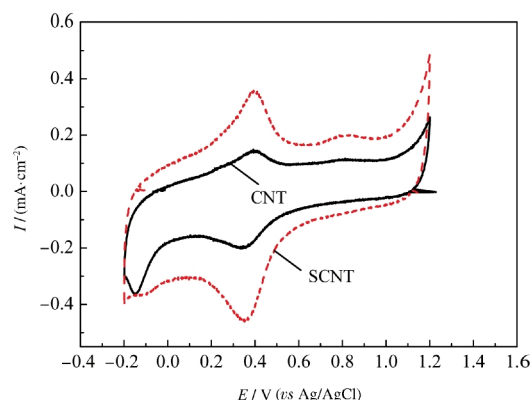
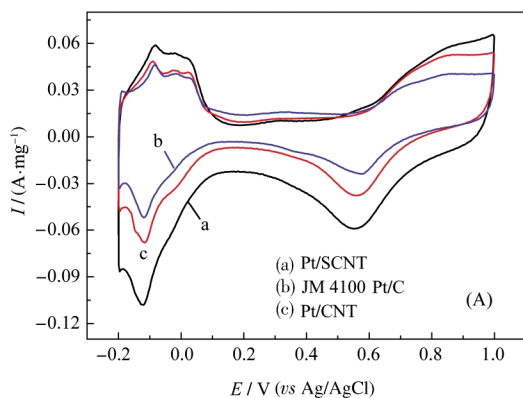


图3 CNT和SCNT电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液及饱和氮气下的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the CNT and SCNT electrodes measured in N_2 -purged $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte

room temperature, sweep rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

CNT 和商品催化剂大。从氢氧化脱附峰计算^[21]得到催化剂 Pt/SCNT 和 Pt/CNT 的电化学表面积分别是 216.80 和 $169.83 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 即切短碳纳米管为载体制得的催化剂的电化学活性比表面积略高于以未切短碳纳米管为载体制得的催化剂。

对于 PtRu/CNT 和 PtRu/SCNT 催化剂, 后者的氢氧化脱附峰的面积明显大于前者, 见图 4(B), 可见以切短碳纳米管为载体制得的催化剂的电化学活性表面积也明显大于以未切短碳纳米管制得的催化剂, 但是差距并不太大。

图5为电极的循环伏安曲线(A, B)及在 0.65 V 时的计时电流曲线(C)。从图5所示的结果可以看出: 以切短碳纳米管为载体制得的催化剂对于甲醇的阳极氧化的催化活性要高于以未切短碳纳米管为载

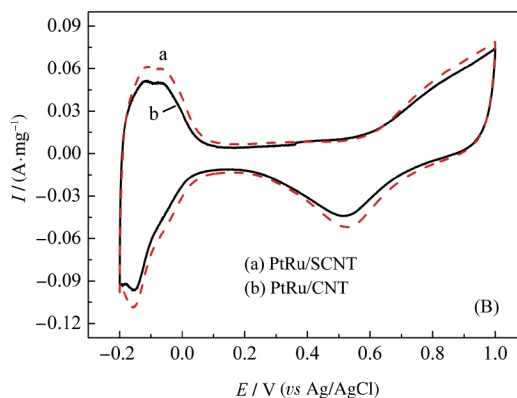


图4 几种催化剂在硫酸溶液中的循环伏安曲线比较

Fig.4 Comparison of cyclic voltammograms for several catalysts in H_2SO_4 solution

N_2 -purged $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte, room temperature, sweep rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (B) $n_{\text{H}}:n_{\text{Ru}}=1:1$;

JM 4100: commercial catalyst

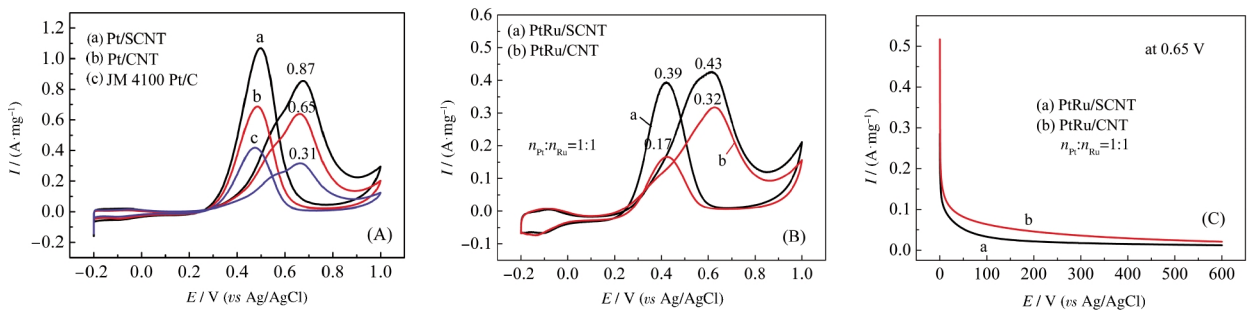


图5 电极的循环伏安曲线(A, B)及在 0.65 V 时的计时电流曲线(C)
Fig.5 Cyclic voltammograms of electrodes (A, B) and chronamperometry curves at 0.65 V (C)
 room temperature, sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

体制得的催化剂.如图 5(A)所示, Pt/SCNT 催化剂对于甲醇阳极氧化的峰电流密度分别是 Pt/CNT 催化剂和 JM 4100 Pt/C 催化剂的 1.4 倍和 2.81 倍.同时, Pt/SCNT 催化剂的起始氧化电位比催化剂 Pt/CNT 和商品 Pt/C 催化剂分别负移了 12 和 30 mV; 对于 PtRu 合金催化剂,得到的结果相同(见图 5(B)),以切短碳纳米管为载体的催化剂 PtRu/SCNT 甲醇氧化峰电流密度高达 $0.43 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$,是未切短碳纳米管作为载体催化剂 PtRu/CNT($0.32 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 1.3 倍.

可见,将碳纳米管适度切短,不但可以解决其团聚和缠绕问题,还可以有效提高催化剂的催化活性.关于活性提高的原因,我们推测可能主要是由于切短碳纳米管的比表面积增加,以及活性组分与载体之间的作用增强所致.

图 5(C)比较了两种催化剂制备的电极在 0.65 V 时的计时电流曲线,在开始时,这两个催化剂的电流

都迅速减小,这是由于甲醇氧化产生中间产物的结果,经过一段时间以后,尽管两个催化剂的电流都在慢慢降低,但是催化剂 PtRu/SCNT(b)的初始电流和极限电流始终比 PtRu/CNT(a)高,表明采用短碳纳米管作载体催化剂 PtRu/SCNT 对甲醇氧化的稳定性高于 PtRu/CNT 催化剂.

2.4 单电池的性能测试

以 JM 4100 Pt/C 催化剂为阴极催化剂,分别以 Pt/SCNT 和 Pt/CNT 做阳极催化剂制备了膜电极,在 H_2 /空气质子交换膜燃料电池(PEMFC)单电池中对两个电极进行了测试,结果如图 6 所示.在电池工作电压为 0.7 V 时,以 Pt/SCNT 为阳极催化剂的单电池电流密度达到 $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,比相同条件下 Pt/CNT 为阳极催化剂的单电池电流密度($490 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)高出 20%,可见,切短碳纳米管为载体制备的膜电极表现出了更好的性能.同时我们发现,采用切短碳纳米管为载体的催化剂制作膜电极时,催化剂分散均匀,没出现缠绕和聚集的问题.

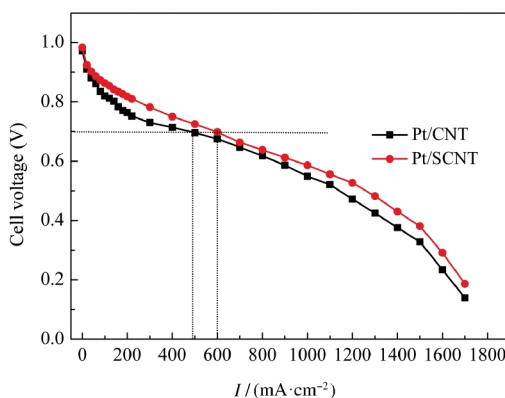


图6 分别以 Pt/SCNT 和 Pt/CNT 做为阳极催化剂制备的膜电极的性能

Fig.6 Performances of the membrane electrode assembly (MEAs) prepared with Pt/SCNT or Pt/CNT as anode catalyst in a H_2 /air single cell

cell temperature: $60 \text{ }^\circ\text{C}$, humidifying temperature: $50 \text{ }^\circ\text{C}$, back pressure of air and H_2 : 0.2 MPa, cathode of Pt loading: $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, anode of Pt loading: $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

3 结论

利用乙醇为助磨剂,采用球磨法成功地将 5–15 μm 长的多壁碳纳米管切短至约 200 nm,且分布均匀的多壁碳纳米管(SCNT).将其作为载体制备了 Pt/SCNT 和 PtRu/SCNT 催化剂,结果表明:采用切短碳纳米管制得的催化剂比使用未切短碳纳米管为载体制备的催化剂具有更高的比表面积,更好的催化活性和更好的电池性能;同时,通过切短碳纳米管,有效地解决了由于碳纳米管太长而引起的聚集及缠绕问题.可见,将碳纳米管适度切短是将碳纳米管成功地应用于燃料电池催化剂的一个有效和重要的途径.

References

- 1 Zhang, J. L.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R.

- R. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2005**, **117**(14): 2170
- 2 Natarajan, S. K.; Daniel, C.; Hamelin, J. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**(3): B310
- 3 Tang, H.; Chen, J. H.; Huang, Z. P.; Kuang, D. Z. W.; Yao, S. Z. *Carbon*, **2004**, **42**(1): 191
- 4 Liao, S. J.; Holmes, K. A.; Tsapraillis, H.; Birss, V. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(11): 3504
- 5 Shao, Y. Y.; Yin, G. P.; Zhang, J.; Gao, Y. Z. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**(26): 5853
- 6 Saito, T.; Matsushige, K.; Tanaka, K. *Physica B*, **2002**, **323**(1-4): 280
- 7 Wang, X. X.; Wang, J. N. *Carbon*, **2008**, **46**(1): 117
- 8 Chen, Z. Y.; Ziegler, K. J.; Shaver, J.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(24): 11624
- 9 Aitchison, T. J.; Ginic-Markovic, M.; Matison, J. G.; Simon, G. P.; Fredericks, P. M. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(6): 2440
- 10 Stepanek, I.; Maurin, G.; Bernier, P.; Gavillet, J.; Loiseau, A.; Edwards, R.; Jaschinski, O. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **331**(2-4): 125
- 11 Shao, W. G.; Wang, Q.; Wang, F.; Chen, Y. G. *Carbon*, **2006**, **44**(13): 2708
- 12 Chen, L.; Pang, X. J.; Zhang, Q. T.; Yu, Z. L. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**(2): 241
- 13 Chen, L.; Qu, M. Z.; Zhou, G. Z.; Zhang, B. L.; Yu, Z. L. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**(29): 3737
- 14 Lee, J. H.; Jeong, T.; Heo, J. N.; Park, S. H.; Lee, D. H.; Park, J. B. *Carbon*, **2006**, **44**(14): 2984
- 15 Lustig, S. R.; Boyes, E. D.; French, R. H.; Gierke, T. D.; Harmer, M. A.; Hietpas, P. B. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(8): 1007
- 16 Luong, J. H.; Hrapovic, S.; Liu, Y.; Yang, D. Q.; Sacher, E.; Wang, D.; Kingston, C. T.; Enright, G. D. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(4): 1400
- 17 Chen, W.; Fan, Z. Q.; Pan, X. L.; Bao, X. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(29): 9414
- 18 Tang, Y. W.; Bao, J. C.; Zhou, Y. M.; Yang, H.; Xing, W.; Lu, T. H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2003**, **19**(8): 905 [唐亚文, 包建春, 周益明, 杨辉, 邢巍, 陆天虹. *无机化学学报*, **2003**, **19**(8): 905]
- 19 Xu, L. M.; Liao, S. J.; Yang, L. J.; Liang, Z. X. *Fuel Cells*, **2009**, **9**(2): 101
- 20 Wu, G.; Xu, B. Q. *J. Power Sources*, **2007**, **174**(1): 148
- 21 Liu, J. M.; Meng, H.; Li, J. L.; Liao, S. J.; Bu, J. H. *Fuel Cells*, **2007**, **7**(5): 402