

# 碳气凝胶载铂催化剂对甲醇的电催化氧化性能\*

郭志军<sup>1</sup> 朱红<sup>2</sup> 张新卫<sup>1</sup> 王芳辉<sup>2</sup> 郭玉宝<sup>1</sup>

1. 北京交通大学理学院 北京 100044

2. 北京化工大学理学院 北京 100029

**摘要** 以用溶胶凝胶法制备的碳气凝胶 (CA) 作为催化剂载体, 用间歇微波法制备了碳气凝胶载铂催化剂。用电感耦合等离子光谱仪 (ICP) 测定了催化剂中 Pt 的含量, 用透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对催化剂的形貌、粒径分布以及颗粒粒度进行了表征。结果表明, 碳气凝胶载铂催化剂粒子分布均匀、粒径集中, 平均粒径为 4 nm。用能量散射 X 射线能谱 (EDX) 分析了催化剂的化学成分, 用循环伏安法、线性扫描伏安法和计时电流法对催化剂的电化学性能进行了表征。结果表明, 以碳气凝胶为载体的催化剂比以活性炭为载体的催化剂具有更高的催化活性。

**关键词** 无机非金属材料, 催化剂, 碳气凝胶, 催化性能

**分类号** TM911

**文章编号** 1005-3093(2010)04-0363-05

## Carbon Aerogel Supported Pt Catalyst for Electrochemical Oxidation of Methanol

GUO Zhijun<sup>1</sup> ZHU Hong<sup>2\*\*</sup> ZHANG Xinwei<sup>1</sup> WANG Fanghui<sup>2</sup> GUO Yubao<sup>1</sup>

1. School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing, 100044

2. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 10002

\* Supported by National Science Foundation of China No.20876013 and Key Program No.20636060 and International S&T Cooperation Program of China No.2009DFA63120.

Manuscript received May 5, 2010; in revised form June 18, 2010.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel: 13161080285, E-mail: zhuho128@126.com

**ABSTRACT** Carbon aerogel (CA) as the catalyst support was synthesized via a sol-gel process. Pt/CA catalysts were prepared by intermittent microwave-assisted polyol process. The content of Pt was measured by inductively coupled plasma (ICP). The results of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) measurements show that the catalyst particles distributed homogeneously. The mean particle size of Pt/CA is about 4 nm. The chemical contents of the catalysts were analyzed using energy diffraction X-ray(EDX)spectroscopy. The electrochemical property of carbon aerogel supported Pt catalyst for methanol oxidation was evaluated by cyclic voltammetry (CV), linear-sweep voltammetry (LSV), and chronoamperometry. The results of electrochemical measurements show that the activity of Pt/CA catalyst is better than that of Pt/C catalyst.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, catalyst, carbon aerogel, catalytic performance

甲醇燃料电池的能量转换效率高、无污染、无噪音、结构简单、能量密度高和燃料携带补充方便<sup>[1,2]</sup>, 有广阔的应用前景。Pt 基催化剂作为燃料电池的阴、阳极催化剂, 具有良好的电催化性能。但是, 铂的价格昂贵及来源短缺限制了 Pt 基催化剂的应用。为

了解决这个问题, 人们从以下三个方面展开研究: 1) 改进催化剂的制备方法; 2) 研究新型的催化剂活性成分; 3) 制备新型催化剂的载体。碳气凝胶是一种具有网络结构的非晶型碳材料, 美国 Pekala 等在 1989 年首次以间苯二酚与甲醛为原料制得碳气凝胶<sup>[3]</sup>。碳气凝胶的孔隙率高、比表面积大、密度变化范围大且具有良好的导电性, 成为一种应用前景广阔的新型碳素材料<sup>[4-6]</sup>。在制备催化剂的各种方法中, 微波加热多元醇法简单、快速、均匀, 能加快反应速度, 缩短合成时间, 且能得到粒径细小, 分布均匀的纳米粒子。

\* 国家自然科学基金 20876013, 国家自然科学基金重点 20636060 和国际科技合作 2009DFA63120 资助项目。

2010 年 5 月 5 日收到初稿; 2010 年 6 月 18 日收到修改稿。

本文联系人: 朱红, 教授

用微波加热多元醇法可制备具有高比表面积、高度分散、粒子大小均匀的催化剂<sup>[7-9]</sup>。

本文先合成碳气凝胶作为催化剂载体,用微波加热多元醇工艺制备碳气凝胶载铂电催化剂,研究其电催化氧化性能。

## 1 实验方法

以甲醛和间苯二酚为初始原料,碳酸钠为催化剂,制备有机气凝胶,然后将有机气凝胶进行干燥和高温碳化,得到碳气凝胶。

将一定量的  $H_2PtCl_6$  的乙二醇溶液和碳气凝胶加入乙二醇中,进行超声波分散,并用 0.4 mol/L KOH 的乙二醇溶液将混合浆料的 pH 值调节至 9。将混合浆料放到微波炉中加热 20 s,停 10 s,反复 6 次。将浆料取出冷却后抽滤、洗涤,将滤饼在 80 °C 下真空干燥 12 h,得到碳气凝胶载铂 (Pt/CA) 催化剂, Pt 的理论含量为 20%。

在适量的催化剂样品中加一定比例的无水乙醇、Nafion 溶液,将其超声分散以形成均匀的墨水状混合物。用微量取样器取适量的墨水状混合物滴于玻碳电极表面,在常温下干燥后粘结,得到实验用工作电极。

用日本理学 HR-6000 型 X 射线衍射仪 ( $CuK\alpha$ ,  $\lambda=0.15405$  nm) 靶 X 射线管,管电压 40 kV,管电流 40 mA) 和透射电镜 (日本 H-800 型) 对催化剂的物理特征进行表征。用电感耦合等离子光谱仪 (法国 JY 公司 ULTIMA 型) 测定催化剂中 Pt 的含量。将一定量的催化剂样品完全溶解于王水中,然后稀释、定容。仪器工作条件为:发生器功率 1 kW,反射功率 <5 W,冷却气流量 12 L/min,护套气流量 0.2 L/min,样品提升量 1 mL/min,观测高度 12 mm,载气流量 0.92 L/min,雾室压力 298 kPa。采用能量散射 X-射线能谱分析催化剂组成成分。用上海辰华仪器公司的 760B 电化学工作仪和常规的三电极体系进行电化学测试,工作电极为玻碳电极 (直径为 3.8 mm),参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂片电极,工作温度为 25 °C,文中所有电势均相对于饱和甘汞电极。以理论值为 20% 的 Pt/C 催化剂作为对比样品。

## 2 结果与讨论

从图 1 可见, Pt 粒子的粒径大约为 3.5 nm,分布均匀,几乎没有团聚现象。Pt 粒子有较好的均一度,大部分粒径在 2-4 nm 之间。而 Pt/C 催化剂有较明显的团聚且粒径的分布范围较宽。粒径分布柱状图,

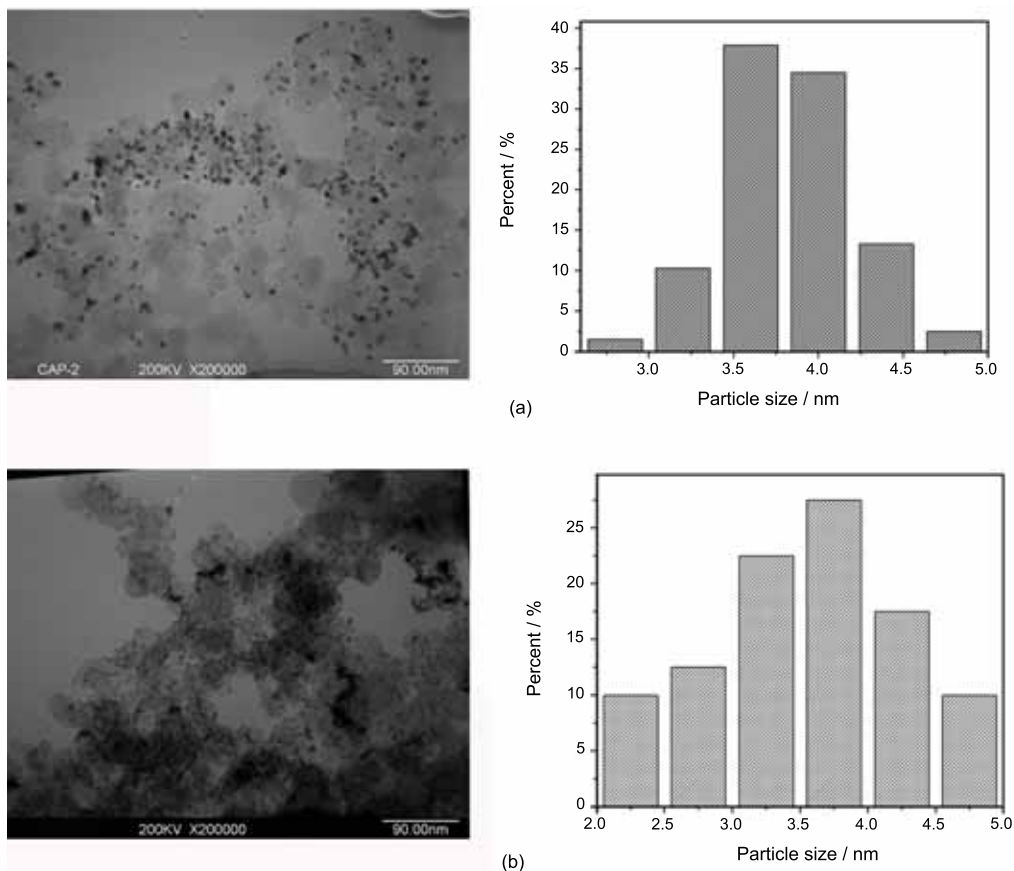


图 1 催化剂 Pt/CA(a) 和 Pt/C(b) 的透射电镜图及粒径分布柱状图

Fig.1 TEM and corresponding statistics histograms of the particle size for Pt/CA (a) and Pt/C (b)

是随机选取 300 个铂粒子的直径统计得出的, Pt/CA 催化剂和 Pt/C 催化剂的平均粒径分别为 3.6 nm 和 3.8 nm。

图 2 表明, 两种催化剂都有铂的宽化峰 Pt[111], 说明铂粒子的粒径很小, 已达纳米级。两种催化剂的 XRD 图谱中在 20–25° 都出现了石墨碳的 [002] 晶面衍射峰。其中 Pt/CA 催化剂的 C[002] 大于 Pt/C 催化剂中的 C[002] 峰, 说明 Pt/CA 催化剂的 CA 有着更高的结晶度, 其石墨化程度大于 C, 从而其导电性更强, 有利于提高催化剂的性能。从两种催化剂的 XRD 图谱还能观察到, Pt[200]、Pt[220]、Pt[311] 晶面衍射峰分别出现在  $2\theta$  角大约为 40°、46°、68°、82° 处, 说明铂的晶体结构为面心立方 (fcc) 结构。在样品的 X 射线衍射图谱中, 选择载体影响较小的 Pt[220] 晶面特征峰, 并通过高斯模拟 Pt[220] 衍射峰。使用 Scherrer 公式<sup>[10]</sup>  $d = \frac{0.9\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}}{B(2\theta)\cos\theta_{\text{max}}}$  计算出 Pt/CA 催化剂和 Pt/C 催化剂的粒径分别是 4 nm 和 4.5 nm, 与从电镜照片得到的结果基本一致。

用电感耦合等离子光谱仪测试两种催化剂中 Pt 的含量分别为 17.6%(Pt/CA) 和 17.3%(Pt/C), 与理论值接近。

从图 3 可知, 2 种催化剂均含有 Pt、C 和 O。其中 C 元素的峰值最大, 其次是 Pt 元素, 再其次为 O 元素。由此可以断定, 催化剂主要由 Pt 粒子组成。

在图 4 中, 正向扫描时, 在低于 0.2 V 区域内观察到极化区域, 随着电位的增加, 在 0.2 V–0.4 V 范围内出现了阳极峰电流, 这是甲醇的脱氢反应引起的。对于较低的电位, 催化剂表面的甲醇脱氢反应缓慢, 甲醇和水在铂上的共吸附同时发生。甲醇的氧化在 0.4 V 左右开始发生, 在正向扫描的 0.63 V 附近和负向扫描的 0.38 V 附近分别出现了甲醇的氧化峰和进一步氧化的氧化峰, 说明两种催化剂对甲醇有着良好的氧催化活性。从图 4 可以看出, Pt/CA 催化剂对

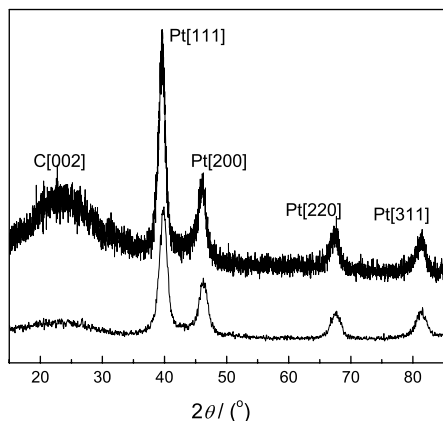


图 2 催化剂 Pt/CA(a) 和 Pt/C(b) 的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of Pt/CA (a) and Pt/C (b)

甲醇的氧化起始电位比 Pt/C 催化剂的低, 且 Pt/CA 催化剂对甲醇的正负方向扫描氧化峰的峰电流大于 Pt/C 催化剂对甲醇的氧化峰的峰电流, 说明 Pt/CA 催化剂对甲醇有更高的催化活性。

从图 5 可见, Pt/CA 催化剂的起始电位比 Pt/C 催化剂的低, 而电流密度比 Pt/C 催化剂的大, 这说明 Pt/CA 催化剂对甲醇的催化活性高于 Pt/C 催化剂。

为进一步研究两种催化剂制备得到的电极在甲醇氧化中的催化行为, 研究了两种催化剂在扫描速度为 10 mv/s、20 mv/s、30 mv/s、40 mv/s、50 mv/s 的电化学行为。随着扫描速度的增大, 甲醇氧化峰电流增大, 正向扫描的甲醇氧化峰电位正移, 负向扫描的甲醇氧化峰电位负移。在图 6 中, 两种催化剂的甲醇氧化峰电流密度与扫描速的平方根都成正比<sup>[11]</sup>, 说明两种催化剂的甲醇电催化氧化过程是一种典型的扩散控制的电化学反应过程。从图 6 也可以看出, 在

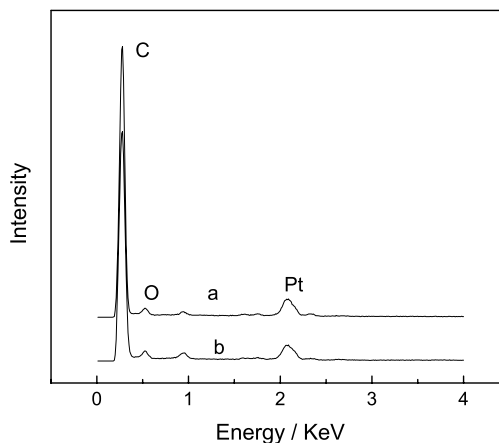


图 3 催化剂 Pt/CA(a) 和 Pt/C(b) 的 EDX 图  
Fig.3 EDX spectra of Pt/CA (a) and Pt/C (b)

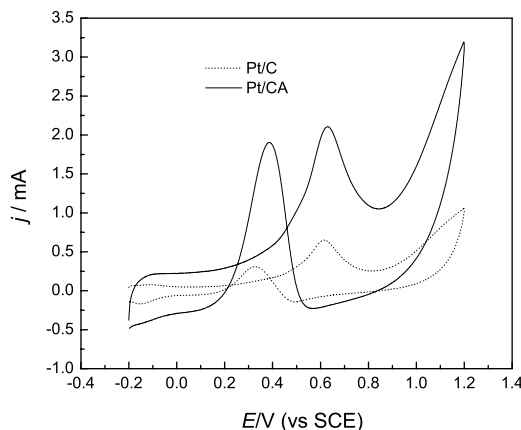


图 4 催化剂 Pt/CA 和 Pt/C 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH 溶液中的循环伏安曲线  
Fig.4 CVs of Pt/CA and Pt/C in the 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH solution

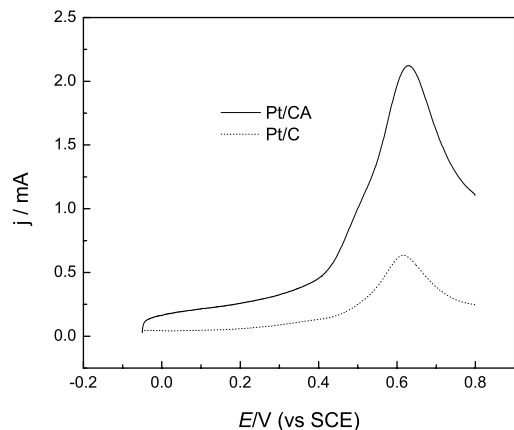


图5 催化剂 Pt/CA 和 Pt/C 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH 溶液中的线性扫描伏安曲线图

Fig.5 LSVs of Pt/CA and Pt/C in the 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH solution

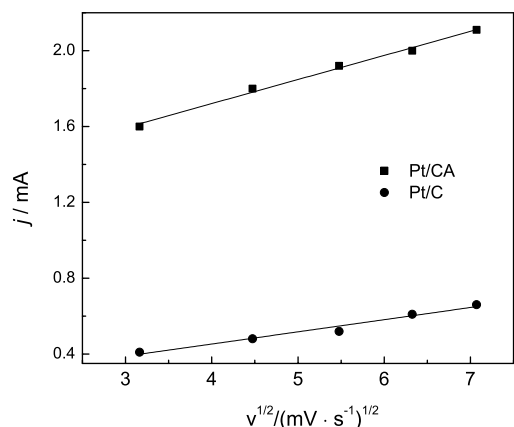


图6 催化剂 Pt/CA 和 Pt/C 的甲醇氧化峰电流密度与扫描速度平方根的关系曲线 ( $I-v^{1/2}$ )

Fig.6 Plots of the peak current density against the square root of the scan rate for methanol oxidation on Pt/CA and Pt/C catalysts ( $I-v^{1/2}$ )

不同扫描速度下 Pt/CA 催化剂的甲醇氧化峰电流都比 Pt/C 催化剂的大, 也说明 Pt/CA 催化剂的电催化性能优于 Pt/C 催化剂。

图7表明, 初始的高电流主要是双电层的充电电流, 随着时间的延长两条曲线都显示出一定的电流衰减行为, 这部分反映了在甲醇电催化氧化过程中产生的中间产物使催化剂中毒, 而最后两条曲线都趋于稳定状态。从图7还可以看出, Pt/CA 催化剂上的甲醇氧化电流比在 Pt/C 催化剂上的大, 与图4循环伏安的结果吻合。甲醇在 Pt/CA 催化剂电极上电氧化 1000 s 后放电电流仍比 Pt/C 催化剂的大, 显示出 Pt/CA 催化剂对甲醇电氧化的高催化活性和稳定性。

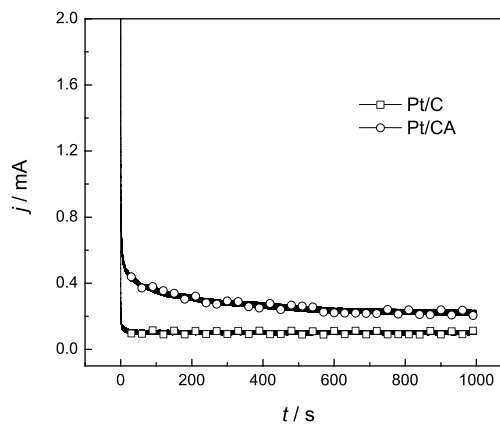


图7 催化剂 Pt/CA 与 Pt/C 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH 溶液中的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperometry curves of Pt/CA and Pt/C in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH solution

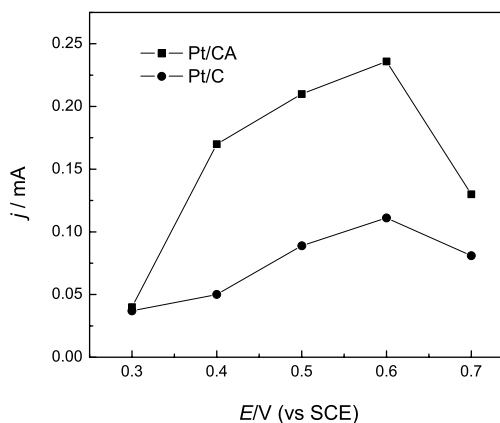


图8 催化剂 Pt/CA 和 Pt/C 工作电压与稳态电流关系图

Fig.8 Potential-dependent steady-state current of methanol electrooxidation on Pt/CA and Pt/C catalysts

从图8可见, 随着工作电压的增大, 两种催化剂的稳态电流都相应增大, 当工作电压达到 0.6 V 时电流值达到最大, 工作电压再增加稳态电流反而变小。这种电压与电流关系变化可以与图4中的循环伏安曲线对应, 也与文献[12]中的规律相似。当扫描电压增加到 0.6 V 出现峰电流, 而工作电压为 0.6 V 时出现最大的稳态电流。对于不同的工作电压, Pt/CA 催化剂的稳态电流都比 Pt/C 催化剂的大, 说明 Pt/CA 催化剂催化活性和稳定性都比 Pt/C 催化剂的高。

### 3 结 论

用间歇微波加热多元醇还原法可制备出均匀分

布、高度分散的碳气凝胶载铂催化剂, 其中的铂粒子以面心立方结构存在, 铂粒子在载体碳气凝胶上分布均匀, 粒径多分布在 2-4 nm 之间。这种碳气凝胶载铂催化剂在硫酸甲醇溶液中有更高的电催化活性和稳定性。碳气凝胶的比表面积大、孔容大、导电性能好且中孔结构丰富, 有利于铂粒子在载体上的分散, 可用于制备性能更高的碳气凝胶载铂催化剂。

#### 参 考 文 献

- 1 V.M.Barragan, A.Heinzel, Estimation of the membrane methanol diffusion coefficient from open circuit voltage measurements in a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, **104**(1), 66(2002)
- 2 J.Larminie, A.Dicks, Zhu Hong, *Fuel Cell Systems Explained*, (Beijing, Science Press, 2006) p.55
- 3 R.W.Pekala, Low density resorcinol-formaldehyde aerogels, USA Patent 4873218(1989)
- 4 R.Saliger, U.Fischer, C.Herta, J.Fricke, High surface area carbon aerogels for supercapacitors, *Journal of Non-crystalline Solids*, **225**(1), 81(1998)
- 5 C.H.Liang, G.Y.Sha, S.C.Guo, Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying, *Journal of Non-crystalline Solids*, **271**(1-2), 167(2000)
- 6 D.C.Wu, R.W.Fu, S.T.Zhang, M.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying, *Carbon*, **42**(10), 2033(2004)
- 7 W.X.Chen, J.Y.Lee, Z.L.Liu, Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications, *Chem. Commun.*, **21**, 2588(2002)
- 8 Z.L.Liu, J.Y.Lee, W.X.Chen, M.Han, L.M.Gan, Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles, *Langmuir*, **20**(1), 181(2004)
- 9 J.F.Zhu, Y.J.Zhu, Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M=Ag, Pt, Cu) nanocomposites in Ethylene Glycol, *J. Phys. Chem. B*, **110**(17), 8593(2006)
- 10 Y.L.Hsin, K.C.Hwang, C.T.Yeh, Poly(vinylpyrrolidone)-modified graphite carbon nanofibers as promising supports for PtRu catalysts in direct methanol fuel cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(32), 9999(2007)
- 11 Y.Xie, H.Meng, P.K.Shen, Diffusion study in novel three-dimensional electrode for direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta*, **53**, 5039(2008)
- 12 S.J.Guo, S.J.Dong, E.K.Wang, Constructing carbon nanotube/Pt nanoparticle hybrids using an imidazolium-salt-based ionic liquid as a linker, *Advanced Materials*, **22**(11), 1269(2010)