

## 碳纳米管负载铂催化剂的制备及其对甲醇的电催化氧化研究

唐亚文<sup>1</sup> 包建春<sup>1</sup> 周益明<sup>1</sup> 杨辉<sup>1</sup> 邢巍<sup>2</sup> 陆天虹<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(<sup>2</sup> 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 碳纳米管 铂催化剂 甲醇

分类号: O613.71

### 0 引言

Pt 金属是直接甲醇燃料电池 (DMFC) 常用的催化剂<sup>[1-3]</sup>。为了尽可能减少 Pt 金属用量, 提高 Pt 的分散度, 人们总是选择具有高表面积的基质, 如石墨、碳黑、活性碳、分子筛、质子交换膜等, 作为 Pt 金属的载体<sup>[3-5]</sup>。最初, 人们以为载体的作用仅仅是提供表面积和多孔气体扩散电极的骨架, 使 Pt 微粒可以有更大的比表面积与反应物接触, 但是现在普遍认为<sup>[1]</sup>, 当 Pt 金属负载在活性炭上时, 它们中的催化性能有一部分应归结于金属和载体之间的相互作用, 因此, 载体的形貌及物理化学性质直接影响着催化剂对甲醇的电催化氧化活性。碳纳米管 (CNTs) 由于其拥有纳米级管腔结构、较高的比表面积、类石墨的多层管壁等特点, 使它在做催化剂载体方面有着良好的应用前景<sup>[6-9]</sup>。Che Guangli 等人<sup>[6]</sup>在探索 CNTs 的潜在用途时, 曾研究了将 Pt、Ru、PtRu 等金属或合金沉积在 CNTs 的内壁, 并讨论了其在 DMFC 上的潜在用途。本文通过液相化学还原的方法制得 Pt 载量为 20% 的 Pt/CNTs 催化剂, 并研究了预处理对催化剂形貌、表面基团及其对甲醇电催化氧化性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

实验所用试剂均为分析纯, 所有溶液均用三次蒸馏水配制。TEM 采用 TEM-200CX 仪 (日本电子公司) 检测, 工作电压 200kV。XRD 采用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 检测, 管压 40kV; 管流 100mA, Cu K $\alpha$  射线源为光源。电化学测量采用 CHI600 (美国 CHI 仪器公司) 电化学分析仪进行。

#### 1.2 CNTs 的制备和预处理

将沉积少许金属钴的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜板置于管式炉内, 通入 Ar 和 H<sub>2</sub> 的混合气体一段时间后, 升温至 600℃, 保温 1h, 再升温至 720℃, 通入 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 30min, 冷却至室温后取出膜板, 用 6mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液溶去 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜板, 二次蒸馏水洗涤, 得到的 CNTs 标记为 CNTs-1。

将上述制得的 CNTs 置于玛瑙研钵中研磨 1h, 移入浓硝酸中加热煮沸 1h, 二次水反复洗涤后, 于 65℃ 真空干燥至水分完全脱除, 置于真空干燥器内备用。浓硝酸处理过的 CNTs 标记为 CNTs-2。

#### 1.3 Pt/CNTs 催化剂的制备

将 80mg 载体与 3.2mL 无水乙醇、2.66mL 0.0386mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液在超声波条件下充

收稿日期: 2003-04-03。收修改稿日期: 2003-05-20。

国家自然科学基金资助项目 (No. G2000026408), "863" 基金资助项目 (No. 2001AA323060), 国家自然科学基金资助项目

(No. 20003005), 江苏省自然科学基金资助项目 (No. BQ2000009), 江苏省高新技术产业基金资助项目 (No. JH02-080), 吉林省自然科学基金资助项目 (No. 20000510) 和国家 "211" 工程重点学科建设资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: lu@email.njnu.edu.cn

第一作者: 唐亚文, 男, 33 岁, 硕士, 工程师; 研究方向: 化学电源。

分混合, 室温下缓缓滴加过量的  $\text{NaBH}_4$  水溶液, 1min 后加入  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液以分解过量的  $\text{NaBH}_4$ , 过滤, 二次水洗至洗出液中无氯离子,  $90^\circ\text{C}$  真空干燥, 即制得铂含量为 20% 的  $\text{Pt}/\text{C}$  催化剂。

#### 1.4 电化学性能测试

电极制备采用文献报道的方法<sup>[10]</sup>。电化学测量采用常规的三电极体系。对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 本文所述电位均相对于饱和甘汞电极 (SCE)。测量前, 溶液通高纯  $\text{N}_2$  20min 以除去溶解氧, 实验在  $30^\circ\text{C}$  和  $\text{N}_2$  保护下进行, 循环伏安法测量中, 电位扫描速率为  $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 TEM 及 XRD 分析

图 1 为两种催化剂的 TEM 照片。可以看出: 两种催化剂的 CNTs 的管径大约都在  $140 \sim 220\text{nm}$ , 但未处理 CNTs-1 呈现出明显的卷曲状, 且较长; 经过处理的 CNTs-2 长度小于  $1.5\mu\text{m}$ , 明显变短、变直, 这说明由于浓硝酸的氧化作用, 位于 CNTs 弯曲处不稳定的五元碳环和七元碳环已经断裂, 从而造成处理后的碳纳米管变短且顶部端口被打开。同时, TEM 照片还显示在处理前后的 CNTs 上负载的 Pt 金属粒子大小都是在  $9.0\text{nm}$  左右, 并没有明显区

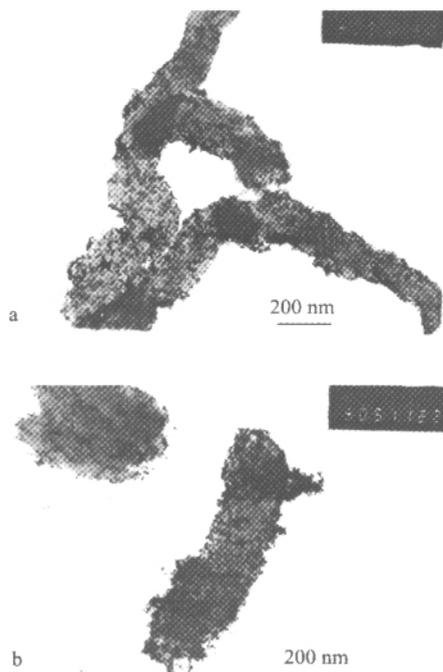


图 1 (a)  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$  和 (b)  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  催化剂的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of the catalysts (a)  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$  and (b)  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$

别。

图 2 为两种催化剂的 XRD 图谱。两种催化剂在  $2\theta$  角为  $26^\circ$  左右都出现了石墨碳的 [002] 晶面衍射峰<sup>[11]</sup>, 处理前后的 CNTs 的 [002] 晶面衍射峰并没有明显的变化, 说明处理过程对碳的石墨化程度并没有明显影响。两种催化剂在  $2\theta$  角为  $39.9^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $67.8^\circ$ 、 $81.2^\circ$  处, 都出现了 Pt 的 [111]、[200]、[220]、[311] 晶面衍射峰<sup>[12]</sup>。利用最强的 Pt[111] 晶面衍射峰的半峰宽, 通过 Scherrer 公式可以计算出  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$  和  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  催化剂中 Pt 粒子的平均粒径分别为  $8.86\text{nm}$  和  $8.74\text{nm}$ , 粒子大小并没有明显差别, 这与 TEM 研究结果一致。

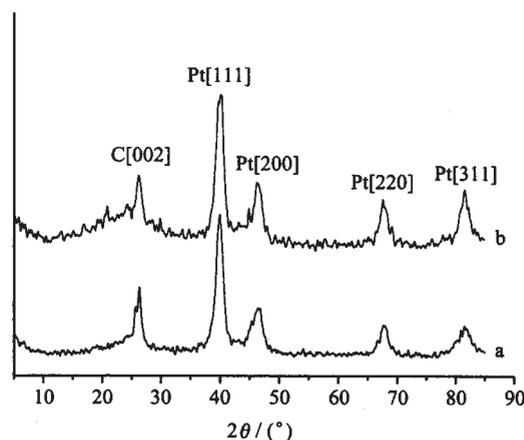


图 2 (a)  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$  和 (b)  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  催化剂的 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of (a)  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$ , (b)  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  catalysts

### 2.2 不同催化剂在硫酸溶液中的循环伏安图

图 3 为两种催化剂在  $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液当中的循环伏安图。图中可以看出: 与  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$  催化剂相比,  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  在  $0.3 \sim 0.4\text{V}$  之间出现一对明显的氧化还原峰, 这对峰应归属于 CNTs 表面含氧基团被氧化还原所致, 这说明处理后的 CNTs 表面含有更多的含氧基团。能量分散光谱 (EDS) 的研究也表明,  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  表面氧的质量分数为  $4.76\%$ , 而  $\text{Pt}/\text{CNTs-1}$  仅  $1.75\%$ 。同时, 图 3 还显示出  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  催化剂的充放电电流明显增大, 原因是由于 CNTs 断裂后长度减小, 端口开放, 端口数增加, 从而导致碳纳米管的内表面利用率提高<sup>[13]</sup>。利用循环伏安图中低电势区部分 ( $-0.2 \sim 0.1\text{V}$ ), 通过氢的脱附峰可以计算出脱附 Pt 表面吸附氢所需的电量 ( $Q_d$ ) 和相对电化学活性面积 ( $A_{\text{ec}}$ )<sup>[14]</sup>, 所得结果列于表 1 中。由表 1 可以看出:  $\text{Pt}/\text{CNTs-2}$  催化剂拥有更

大的电化学活性面积, 含有更多的活性 Pt 原子, 因此, Pt 的利用率更高。

表 1 不同催化剂的相对电化学活性面积

Table 1 Relative Electrochemical Active Area of the Catalysts

catalyst	$Q_d(10^{-3}C/g Pt)$	$A_{ec}(m^2/g Pt)$
Pt/CNTs-1	21.43	10.32
Pt/CNTs-2	26.79	12.90

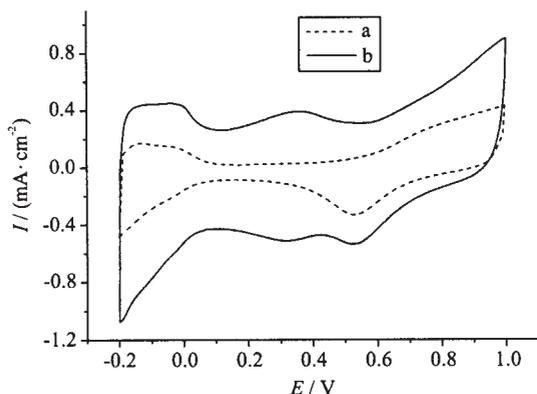


图 3 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of catalysts in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution

a: Pt/CNTs-1, b: Pt/CNTs-2

Pt loading:  $28 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$

### 2.3 不同催化剂对甲醇的电催化氧化性能的比较

图 4 为不同 Pt/C 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图。在电位正扫方向上, 甲醇的氧化峰都出现在

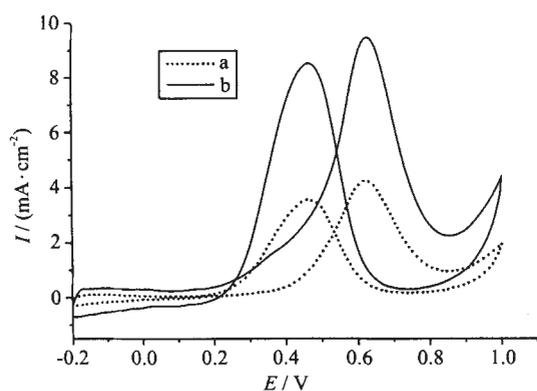


图 4 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of catalysts in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution

a: Pt/CNTs-1, b: Pt/CNTs-2

Pt loading:  $28 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$

$0.64 \text{ V}$  左右。Pt/CNTs-2 催化剂对甲醇电催化氧化峰电流密度达到  $9.47 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 明显优于未处理前 ( $4.24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 也优于采用同样方法制得的 Vulcan XC-72 活性碳粉负载的 Pt/C 催化剂 ( $6.84 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )<sup>[15]</sup>。原因可能有两方面: (1) Pt/CNTs-2 表面较多的含氧基团存在增加了 Pt 粒子的分散度<sup>[16, 17]</sup>; (2) 由于甲醇的电催化氧化涉及到气、液、固三相界面, 当 CNTs 较长、两端封闭时, 甲醇氧化生成  $\text{CO}_2$  气体, 使得负载在 CNTs 深处的 Pt 粒子不能得到充分利用, 从而降低了催化剂对甲醇的电催化氧化性能。因此, 利用端口打开、长度较短的 CNTs 作为载体负载 Pt 金属, 可以明显提高 CNTs 上负载的 Pt 金属粒子的利用率, 增加催化剂对甲醇的电催化氧化活性。

## 3 结 论

经过浓硝酸氧化处理后的碳纳米管明显变短, 表面含氧基团增多。将 Pt 金属通过液相还原方法负载在处理前后的碳纳米管上后, TEM 研究显示出两种载体上负载的 Pt 粒子并没有明显区别。电化学研究显示经过处理后的碳纳米管负载 Pt 金属后与未处理前相比, 拥有更大的电化学活性面积, 原因是处理后的碳纳米管明显变短、且端口开放, 从而降低了碳纳米管的管径效应, 使得碳纳米管的内表面负载的 Pt 粒子得到了充分利用, 增加了催化剂的电化学活性面积和对甲醇的电催化氧化性能。

## 参 考 文 献

- [1] Hamnett A. *Catalysis Today*, **1997**, **38**, 445.
- [2] Markovic N. M., Ross Jr P. N. *Surface Science Reports*, **2002**, **286**, 1.
- [3] Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. *Chemphyschem.*, **2000**, **1**, 162.
- [4] LIU Chang-Peng (刘长鹏), YANG Hui (杨 辉), XING Wei (邢 巍), LU Tian-Hong (陆天虹) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**, **23**, 1367.
- [5] Gloaguen F., Leger J. M., Lamy C. *J. of Appl. Electrochem.*, **1997**, **27**, 1052.
- [6] Che Guangli, Lakshmi B. B., Fisher E. R. et al *Nature*, **1998**, **383**, 346.
- [7] CHEN Gui-Ru (陈贵如), XU Cai-Lu (徐才录), MAO Zong-Qiang (毛宗强) et al *Tsinghua Daxue Xuebao (J.*

- Tsinghua Univ. Sci. & Tech.*), **2001**, **41**(2), 5.
- [8] Li Wenzhen, Liang Changhai, Qiu Jieshan et al *Carbon*, **2002**, **40**, 787.
- [9] CHEN Jun-Feng(陈军峰), XU Cai-Lu(徐才录), MAO Zong-Qiang(毛宗强) et al *Zhongguo Kexue(Science in China Series A)*, **2001**, **31**(6), 529.
- [10] Tang Yawen, Yang Hui, Xing Wei, Lu Tianghong *Chin. Chem. Lett.*, **2002**, **13**, 478.
- [11] Radmilovic V., Gasteiger H. A., Ross P. N. *J. of Catal.*, **1995**, **154**, 98.
- [12] Antolini E., Cardelini F. *J. of Alloys and Compounds[J]*, **2001**, **315**, 118.
- [13] JIANG Qi(江奇), QU Mei-Zheng(瞿美臻), ZHANG Bo-Lan(张伯兰), YU Zuo-Long(于作龙) *Proceeding of Annual Meeting on the Chemical and Physical Power Source of China(中国化学与物理电源学术年会论文集)*, **2002**, F21.
- [14] Pozio A., De Francesco M., Cemmi A. et al *J. of Power Sources*, **2002**, **105**, 13.
- [15] TANG Ya-Wen(唐亚文) *Thesis for the Master of Nanjing Normal University(南京师范大学硕士论文)*, **2002**.
- [16] Roy S. C., Harding A. W., Russell A. E., Thomas K. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(7), 2323.
- [17] Prado-Burguete C., Linares-Solano A., Rodriguez-Reinoso P. et al *J. Catalysis*, **1989**, **115**, 98.

## Preparation of Pt/Carbon-nanotubes Catalysts and Their Electrochemical Activities for Oxidation of Methanol

TANG Ya-Wen<sup>1</sup> BAO Jian-Chun<sup>1</sup> ZHOU Yi-Ming<sup>1</sup> YANG Hui<sup>1</sup> XING Wei<sup>2</sup> LU Tian-Hong<sup>\*.1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(<sup>2</sup> Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Carbon nanotubes with diameters ranging between 140 ~ 220nm was synthesized with chemical vapor deposition method, and treated using nitric acid as oxidant. Pt/C catalysts were prepared using untreated and treated carbon nanotubes as supports, respectively. TEM and FT-IR differential spectra showed that treated carbon nanotubes become short and possess more oxygen-containing surface groups. The electrochemical studies indicated that the Pt/treated carbon-nanotubes catalyst possessed much higher electrocatalytic activity for the oxidation of methanol than that of the Pt/untreated carbon-nanotubes catalyst.

**Keywords:** carbon nanotubes platinum catalyst methanol