

氧气在不同粒径 Pt/C 催化剂上的电催化还原

王彦恩¹ 曹 爽^{*,1} 崔朋雷¹ 唐亚文² 陆天虹²

(¹ 河北农业大学理学院, 河北农业大学现代科技学院, 保定 071000)

(² 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210097)

摘要: 在甲醇溶剂中, 利用 SnCl_2 作为还原剂, 通过控制反应条件制备了带有不同粒径 Pt 粒子 Pt/C 催化剂。X-射线衍射和透射电镜的研究表明获得的 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子具有高度的均一性和良好的分散度。电化学研究显示, 对于氧气的电催化还原, Pt/C 催化剂存在着明显的粒径效应。当 Pt 粒子粒径为 3.2 nm 时, Pt/C 催化剂对氧气的电催化还原的质量比活性最佳。Pt/C 催化剂对氧气的粒径效应可能与其表面含氧基团含量、Pt 粒子的比表面积及其晶面结构相关。

关键词: Pt; 催化剂; 氧气还原; 粒径效应

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0867-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.126

Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Pt/C Catalysts with Different Pt Particles Sizes

WANG Yan-En¹ CAO Shuang^{*,1} CUI Peng-Lei¹ TANG Ya-Wen² LU Tian-Hong²

(¹ College of Science, Department of morden Sciences & Technology, Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071000, China)

(² School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Pt/C catalyst with the different Pt particles sizes were prepared with the organic sol method, which was synthesized in a methanol solution by chemical reduction of the corresponding metal salts using SnCl_2 as reducing agent. The catalysts which have different average size, great uniformity and high distribution of the metal particles were prepared by controlling the reacting condition. It was electrochemically proved that the effect of average particle size of ultrafine platinum particles for oxygen reduction was obvious. When the average particle size of Pt is 3.2 nm, the mass activity of the Pt/C catalysts for the oxygen reduction is the best. This effect may be related to the quantity of the oxygen-containing species on it, the apparent surface area of the platinum particles and the crystal structure.

Key words: Pt; catalysts; oxygen reduction; effect of particle size

0 引 言

直接醇类燃料电池(DAFC)由于燃料来源丰富、价格低廉、便于储存和运输的优点, 在小型化电源或可移动电源方面具有广阔的应用前景^[1]。DAFC 研究目前主要集中在两个方面: 1、获得高效且价格低廉的阴阳极催化剂^[2-4]; 2、醇渗透率低质子传导率高的

新型电解质膜。Pt 是 DAFC 最好的阴极氧还原催化剂^[5-6]。已有研究表明^[7-8], Pt 金属的粒子大小明显影响着 Pt/C 催化剂对氧气的电催化还原性能^[9]。Ross 等^[7]的研究表明, 当 Pt/C 催化剂中 Pt 金属粒子大小为 4 nm 时, 其对氧气的电催化还原质量比活性(Mass activity, MA)最佳。而 Watanabe 等^[8]的研究结果却显示, Pt/C 催化剂对氧气的电催化还原的 MA 随 Pt 粒

收稿日期: 2013-09-23。收修改稿日期: 2013-11-29。

国家自然科学基金(21073094, 21273116)和江苏高校优势学科建设工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: caoshuang96@163.com

子的粒径减小而增加。这些似乎矛盾的结论可能跟不同研究者、以及不同研究者制备不同粒径大小 Pt/C 催化剂的方法不同有关。因此研究氧气在高分散度、高均一性的 Pt/C 催化剂上的电催化还原非常有意义。

有机溶胶法能够制备得到具有良好分散度和高度均一性金属纳米粒子^[10]。因此,本文利用甲醇作为溶剂, SnCl_2 作为还原剂制备了具有高度分散性和均一性、载有不同粒径 Pt 粒子的 Pt/C 催化剂。在上述制备方法基础上,本文研究了 Pt/C 催化剂中,Pt 金属纳米粒子的大小对氧气电催化还原性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性碳为美国 Cabot 公司产品,Nafion 溶液(质量分数为 5%)为美国 Aldrich 化学公司产品),其余试剂均为分析纯级,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

X-射线衍射(XRD)谱用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)检测,电压 40 kV,电流 100 mA, Cu $K\alpha$ 射线源为光源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)。透射电镜(TEM)测量用 JEM-2010 仪(日本电子公司)进行,点分辨率 0.14 nm。电化学测试用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常规的三电极体系的电化学池进行。

1.2 不同粒径 Pt/C 催化的制备

室温下,将化学计量的 $0.038\ 6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 和 $0.0310\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{SnCl}_2$ 的甲醇溶液在超声波下混合均匀,由于 H_2PtCl_6 被 SnCl_2 还原而形成浅黄色透明的 Pt 溶胶。缓缓加入 Vulcan XC-72 活性碳粉, N_2 保护下,分别控制干燥温度为 30、40、50、65 和 70 $^\circ\text{C}$,磁力搅拌直至溶剂完全脱除。100 $^\circ\text{C}$ 下陈化 12 h 后,用 $6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$ 洗涤 Pt/C 催化剂以除去 SnCl_2 与 SnCl_4 ,蒸馏水洗涤至洗液中检测不到 Cl^- 过滤,90 $^\circ\text{C}$ 真空干燥,即制得不同粒径大小的 Pt/C 催化剂,其中含 Pt 的质量百分比为 20%。能量分散光谱分析并没有发现 Sn 的吸收峰,表明加入的 SnCl_2 和生成的 SnCl_4 已经完全除去。

1.3 电化学性能测试

旋转圆盘电极采用瑞士万通的 Auto-Lab628 型仪。对电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。工作电极制备用文献报道的方法^[11],将直径 3 mm

的玻璃碳电极分别在 5# 金相砂纸、0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉上磨至镜面,淋洗干净后,在三次蒸馏水中超声清洗,再用三次蒸馏水淋洗干净。催化剂配成 $2\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的水相悬浮液。超声波分散 10 min,移取 6.6 μL 悬浮液至电极表面,于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥。电极表面 Pt 载量为 $28\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,再移取 3.3 μL 的 5% Nafion 溶液覆盖在电极催化剂表面,于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥。测量前,溶液通高纯 N_2 20 min 以除去溶解氧,实验在 30 $^\circ\text{C}$ 和 N_2 保护下进行。文中所述电位均相对于 SCE。

2 结果和讨论

有机溶胶法制备得到的不同粒径 Pt/C 催化剂 XRD 图见图 1。图中, 2θ 为 24.7° 左右出现的是 Vulcan XC-72 活性碳(002)晶面衍射峰,在 2θ 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,所得结果与文献报道值相同^[12-13]。利用最强的 Pt(111)晶面衍射峰的半峰宽,通过 Scherrer 公式可以计算出不同 Pt/C 催化剂中,Pt 粒子的平均粒径分别为 2.10、3.18、3.73、4.17、4.80 nm。所得结果列于表 1 中。

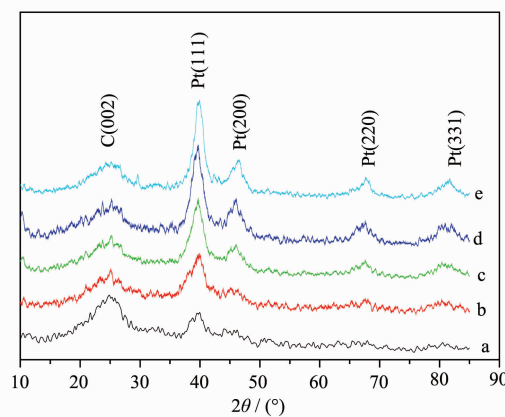


图 1 不同粒径 Pt/C 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Pt/C catalysts with the different Pt particles sizes

图 2a 为 Pt 粒子平均粒径为 3.2 nm 的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片。图 2b 为经过统计 200 个 Pt 粒子后获得的粒子分布图,大约 84% 的 Pt 粒子粒径分布在 3.0~3.4 nm 的狭窄范围内,表明通过有机溶胶法制备得到的 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子粒径非常均一。Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的表面平均分散度 D(Surface average dispersion)能够通过 Borodzinski 和 Bonarowska 模型计算获得^[14],所得结果也列在表 1 中。从表 1 中可以看出随着 Pt 粒子的粒径增加,Pt

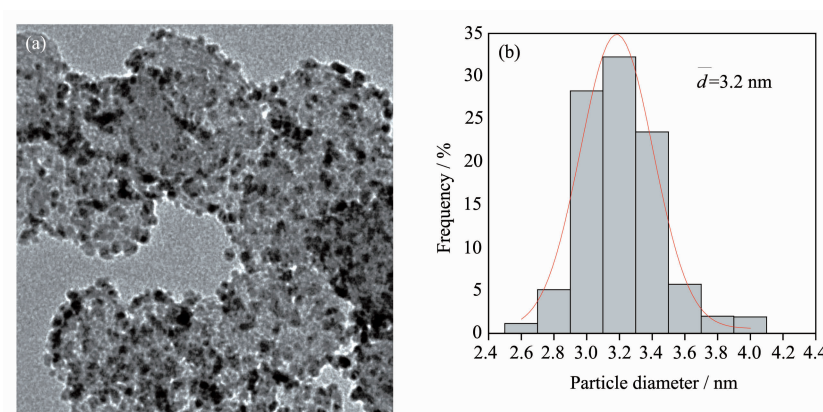


图2 (A)Pt 粒子平均粒径为 3.2 nm Pt/C 催化剂的 TEM 图 和 (B)Pt 粒子粒径分布柱状图

Fig.2 TEM image of the Pt/C catalysts with the average sizes of Pt particles 3.2 nm and the histogram of the Pt particle size distribution

表 1 不同 Pt/C 催化剂的结构参数

Tab 1 Structure parameters of the different Pt/C catalysts

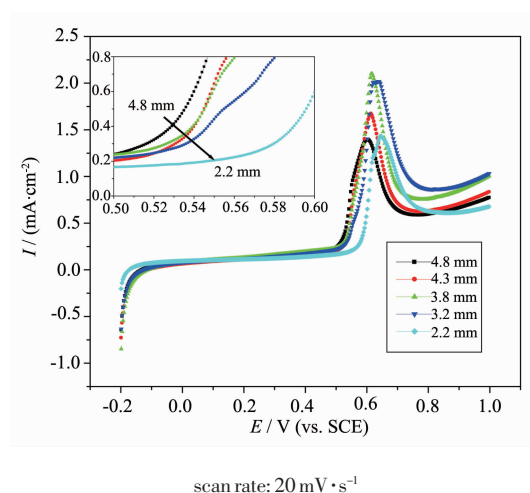
Particle size from XRD $d_{\text{XRD}} / \text{nm}$	Particle size from TEM $d_{\text{TEM}} / \text{nm}$	Specific surface area $S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Surface average dispersion $D / \%$
2.10	2.2	127.4	40.7
3.18	3.2	87.6	34.5
3.73	3.8	73.8	30.9
4.17	4.3	65.2	28.4
4.80	4.8	58.4	26.0

粒子的表面平均分散度逐渐减小,这与理论相符。然而,通过有机溶胶方法制备得到的 Pt/C 催化剂,即使 Pt 粒子的平均粒径达到 4.3 nm,其表面平均分散度($D=28.4\%$)仍然略高于 E-TEK 公司 Pt 粒子平均粒径为 2.8 nm 的 Pt/C 催化剂($D=28.0\%$)^[15]。这表明通过有机溶胶法制备得到的 Pt/C 催化剂中,Pt 粒子的大小拥有良好的分散度和优异的均一性。

2.2 电催化性能研究

图 3 为不同粒径 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中的 CO 溶出伏安图。由插图可见,随着 Pt 粒子粒径减小,CO 的起始氧化电位逐渐正移。Takasu^[16]等利用电化学方法研究 Pt 粒子大小对 CO 电催化氧化性能时也有类似的发现,其原因可能与较小的 Pt 粒子拥有更高的表面能有关。通过 CO 氧化所需电量,可以计算出载有 4.8、4.3、3.8、3.2、2.2 nm Pt 粒子的 Pt/C 催化剂的电化学活性面积分别为 36.7、42.4、49.0、52.0、44.8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Pt。随着 Pt 金属粒子的逐渐减小,催化剂的比表面积逐渐增大,催化剂的电化学活性面积亦逐渐增大,当 Pt 金属粒子减小到 3.2 nm 时,Pt/C 催化剂的电化学活性面积增

加到最大;但随着 Pt 金属粒子的粒径进一步减小到 2.2 nm,催化剂的电化学活性面积反而下降。Takasu^[17]等利用电化学方法研究 Pt 氧化物的电化学还原时,也发现当 Pt 粒子越小时,Pt 粒子越容易被氧化。

图3 不同的 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中吸附 CO 的线性扫描图谱Fig.3 CO-stripping voltammograms of the different Pt/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4

这些氧化物的生成抑制了 CO 在 Pt 金属粒子表面的解离吸附,造成了 Pt/C 催化剂的电化学活性面积下降。因此,片面追求降低 Pt 粒子的粒径,并不一定能提高 Pt 催化剂的催化活性。

图 4 为不同粒径 Pt/C 催化剂在氧气饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中的线性扫描伏安图。在电势小于 0.4 V 时,氧气在所有的催化剂上电催化还原都显示出扩散控制过程;在 $0.3 \sim 0.7 \text{ V}$ 电势范围内,显示出混合扩散动力学控制过程。随着电位的负扫,不同粒径的 Pt/C 催化剂对氧气显示出不同的还原性能。图 5 为电位 0.55 V 时, Pt 粒子对氧气电催化还原的质量比活性与粒径关系。从图 5 可以看出:当 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子粒径为 3.2 nm 时,其对氧

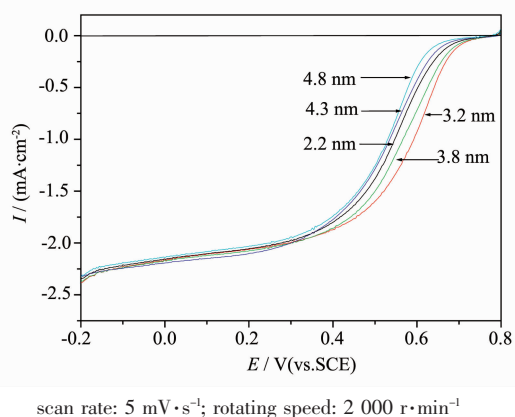


图 4 不同 Pt/C 催化剂在 O_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 中的线型扫描伏安图

Fig.4 Linear scan voltammograms of the different Pt/C catalysts in O_2 -saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solution

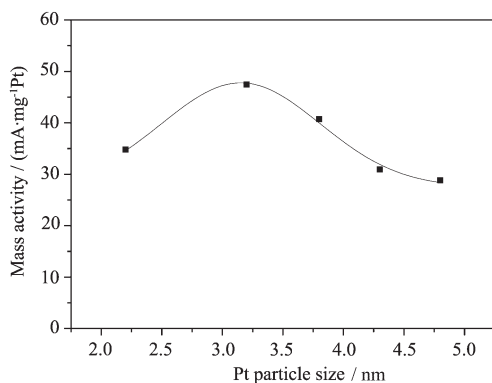


图 5 Pt/C 催化剂对氧气还原的质量比活性与 Pt 粒子粒径之间的关系图谱

Fig.5 Relationship between the mass activity of the Pt/C catalysts for the oxygen reduction and the average sizes of the Pt particles in the Pt/C catalysts

气的电催化还原的质量比活性最佳。

上述结果表明,在氧气的电催化还原过程中, Pt 粒子存在着明显的粒径效应。其原因可能与氧气在 Pt 金属的电催化还原机理有关。在发生电子转移前,氧气必然要在 Pt 金属表面发生吸附。当 Pt 粒子较小时, Pt 粒子很容易被氧化, 粒子表面含有丰富的 OH 基团, 抑制了 O_2 分子在 Pt 金属表面的解离吸附,从而降低了催化剂的催化活性。反之,由于较大的 Pt 粒子的比表面积较小,其活性中心数目相应也较少,从而导致总表面覆盖度降低,催化剂活性同样也降低。另一方面, Kinoshita 等^[18]的研究认为:当 Pt 金属粒子粒径位于 3.5 nm 附近时, Pt 金属粒子中 Pt(111)和(100)晶面含量较高,因此对氧气的电催化还原有利。

3 结 论

本文通过一种快速的有机溶胶方法制备了无保护剂的稳定性 Pt 溶胶,并将其负载在活性炭上,通过控制溶剂的挥发温度,从而有效控制 Pt 金属纳米粒子的大小。获得的 Pt 纳米粒子拥有良好的分散度和非常高的均一性。电化学的研究表明,对于氧气的电催化还原, Pt/C 催化剂存在着明显的粒径效应。当 Pt 粒子粒径为 3.2 nm 时, Pt/C 催化剂对氧气的电催化还原的质量比活性最佳。

参考文献:

- [1] XIE Xiao-Feng(谢晓峰), FAN Xing-He(范星河). *Fuel Cell Technique* (燃料电池技术). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:215-218
- [2] Yang Z, Nie H, Chen X, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **236** (15):238-249
- [3] Tang Y W, Cao S, Chen Y, et al. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, **256** (13):4196-4200
- [4] Zhang L, Kim J, Dy E, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **108** (1):480-485
- [5] LIU Shi-Bin(刘世斌), YUAN Juan-Ning(员娟宁), ZHANG Zhong-Lin(张忠林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(7):1171-1176
- [6] JIA Yu-Jie(贾羽洁), CAO Shuang(曹爽), TANG Ya-Wen(唐亚文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(4):674-678
- [7] Beard B C, Ross J P N. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(11): 3368-3374

- [8] Watanabe M, Stonehart P. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**,**271** (1/2):213-220
- [9] Malheiro A R, Perez J, Villullas H M. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(10):3111-3118
- [10] Bnnemann H, Brijoux W, Brinkmann R, et al. *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1991**,**30**(10):1312-1314
- [11] Schmidt T J, Noeske M, Gasteiger H A, et al. *Langmuir*, **1997**,**13**(10):2591
- [12] White J H, Sammells A F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**(6): 2167-2176
- [13] Antolini E, Cardelini F. *J. Alloys Compd.*, **2001**,**315** (1/2): 118-122
- [14] Borodziński A, Bonarowska M. *Langmuir*, **1997**,**13**(21):5613-5620
- [15] TANG Ya-Wen(唐亚文), YANG Hui(杨辉), XING Wei(邢巍), et al. *Chin. Chem. Letts.*(中国化学快报), **2002**,**13** (5):478-479
- [16] Takasu Y, Iwazaki T, Sugimoto W, et al. *Electrochem. Commun.*, **2000**,**2**(9):671-674
- [17] Takasu Y, Ohashi N, Zhang X G, et al. *Electrochim. Acta*, **1996**,**41**(16):2595-2600
- [18] Kinoshita K. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**,**137**(3):845-848