

碳载体的预处理对 Pt/C 催化剂结构和性能的影响

张俊敏 谭志龙 王传军 毕 珺 易 伟 沈 月 管伟明 闻 明*

(昆明贵金属研究所,稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106)

摘要: 采用一种新的调变多元醇制备方法,通过调节碳载体热处理条件,制备得到不同的 Pt/C 燃料电池催化剂。采用 pH 计及物理吸附仪表征碳黑表面的含氧官能团和比表面积,利用电感耦合等离子光谱、X 射线衍射、透射电镜和循环伏安法分别表征催化剂的成分、物相组成、微观组织形貌和电化学性能,并与进口的 Johnson Matthey(JM) Pt/C 催化剂的性能进行对比。结果表明:采用调变多元醇法,以 400 °C 热处理碳黑作载体所制备的 Pt/C 催化剂的电化学比表面积达到 $83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,质量电流密度为 $49.03 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而进口催化剂 JM 20% Pt/C 的电化学比表面积为 $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,质量电流密度仅 $11.13 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,自制催化剂即使 Pt 载量降低 3wt%~4wt%,其电催化活性仍优于进口催化剂。

关键词: 催化; 催化剂; Pt/C; 炭黑; 微观结构

中图分类号: O614.82*6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0140-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.022

Effect of Carbon Support Pretreatment on Structure and Performance of Pt/C Electrocatalysts

ZHANG Jun-Min TAN Zhi-Long WANG Chuan-Jun

BI Jun YI Wei SHENG Yue GUAN Wei-Ming WEN Ming*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Pt/C catalysts were prepared using a new modified polyol method with different heat treatment temperatures of Vulcan XC-72 carbon support. The oxygen containing functional group and the specific surface area of carbon black were characterized by pH meter and physical adsorption instrument. The composition, morphology and the electrochemical properties of the Pt/C catalyst were characterized by coupled plasma atomic emission spectroscopy, Transmission electron microscopy, X-ray diffraction and cyclic voltammograms, respectively. The results indicate that the Pt/C catalyst with 400 °C heat treatment for carbon black has an electrochemical specific surface area of $83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and the quality of the current density of $49.03 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, while the corresponding parameters for imported commercial JM 20% Pt/C catalyst are $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $11.13 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The Pt loading in the present work is decreased by 3wt%~4wt% and the electric catalytic activity for the catalyst obtained in this work is better than that of commercial JM 20% Pt/C catalyst.

Key words: catalysis; catalysts; Pt/C; carbon black; microstructure

收稿日期: 2014-08-12。收修改稿日期: 2014-10-20。

国家地区科学基金(No.51262015)、云南省基金(No.2011FB125)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Wen@ipm.com.cn

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于具有比功率与比能量高、工作温度低、室温下可快速启动和寿命长等突出优点,受到国内外研究者的关注。由于铂族催化剂中的贵金属在强酸性电解质中的高稳定性和高氧化还原催化活性,Pt/C 仍是低温燃料电池广泛采用的电催化材料^[1-2],因此制备均匀性和分散性优良的炭载 Pt 催化剂对于研究 PEMFC 具有重要意义。

催化剂活性组分 Pt 与碳载体之间的相互作用对催化剂的活性有显著影响,而它们之间的相互作用主要取决于碳载体表面活性官能团的性质,因此为了获得分散性良好的高活性 Pt/C 催化剂,在催化剂设计时必须综合考虑碳载体的类型、疏水性、表面官能团等因素^[3]。目前,在 PEMFC 电催化剂的研究中最常用的碳载体是 Cabot 公司生产的 VulcanXC-72 碳黑,其平均粒径为 30 μm 。具有较低浓度的酸性基团和含有 N-官能团的碳黑能够增加催化剂的活性^[4]。然而,对一般的碳载体材料来说,高度分散的 Pt 纳米粒子很难获得较好的稳定性,为了加强高分散 Pt 催化剂的稳定性,通常对碳载体进行预处理,方法包括:碳载体制备过程中对其结构进行调整、采用化学方法对碳载体表面进行官能团化处理、高温热处理增加碳载体的石墨化程度等^[5-9]。其中,对碳载体进行热处理是改善其表面化学性质的一种有效且简便的方法。目前,对碳载体进行热处理过程中,其结构和表面性质的变化对 Pt/C 催化剂结构和性能的影响机理还有待研究。因此,本工作在前期的 Pt/C 催化剂调变多元醇制备方法的基础上^[10],选择 Vulcan XC-72 碳黑为载体,通过调节碳载体热处理的条件,制备得到不同温度热处理碳黑负载的 Pt/C 燃料电池催化剂。利用电感耦合等离子光谱、X 射线衍射、透射电镜以及循环伏安法表征催化剂的成分、物相组成、微观组织形貌以及电化学性能,并与进口的 Johnson Matthey Pt/C 催化剂的电化学性能进行对比。结果表明:热处理能够改变碳黑的微晶结构,增加结构的完善性,同时碳黑的比表面积随热处理温度的升高而增加,采用优化条件制备得到的 Pt/C 催化剂即使 Pt 载量降低 3wt%~4wt%,其电催化活性仍优于进口催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

本工作催化剂制备采用调变多元醇法,多元醇

法是在水溶液法的基础上,以多元醇代替水,将 Pt 前驱体先负载至碳黑上,再加入多元醇还原成 Pt/C 纳米粒子。具体制备过程如下:在氮气气氛保护下,按 Pt/C 催化剂中 Pt 含量为 20wt%的理论投料量,将乙酰丙酮铂($\text{Pt}(\text{acac})_2$)(昆明贵金属研究所化学研究室合成,99.0%)溶于二苯醚(Alfa Aesar 公司,99%)中,加热到 100 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入油酸(Alfa Aesar 公司,99%)、油酸酰胺(TCI 公司,99%)作为稳定剂后,加入不同温度热处理后的 Vulcan XC-72 碳黑(Cabot 公司,粒径<44 μm ,平均粒径 30 μm),混合搅拌以使 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 先负载到碳黑上。然后滴加还原剂 1,2-十二烷基二醇(TCI 公司,99%),缓慢升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 时开始回流反应 30 min。冷至室温后,过滤分离沉淀,用无水乙醇洗涤多次,85 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 2 h,即得 Pt/C 催化剂。根据 Vulcan XC-72 碳黑热处理条件制备得到 4 个 Pt/C 样品,分别为碳黑未进行热处理、在 300 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理,热处理气氛为大气气氛,并以 Johnson Matthey 公司生产的 Pt 含量为 20wt%的 Pt/C 为参比催化剂。

1.2 催化剂物性表征

采用 pH 计(pHS-25 型)对碳黑 pH 值进行测定,具体步骤:称取 1 g 的样品,加入反应瓶中;用移液管量取 10 mL 高纯水(除 CO_2 蒸馏水)加入反应瓶中;盖上表面皿,加热至沸腾,并持续 15 min(注意不得煮沸至干);冷却至常温,静置分层,移出上层清液;用 pH 计测量最下层浆状物的 pH 值(沿不同方向轻轻转动烧杯,直至获得恒定的 pH 值)。

采用物理吸附仪(美国康塔公司 NOVA 2000e)对碳黑比表面积进行测定(氮气物理吸附法)。测试前将样品在 150 $^{\circ}\text{C}$ 抽真空处理 15 min 以上至样品完全脱水,然后在液氮保护体系下进行物理吸附测试,根据静态法测量吸附-脱附等温线,以 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法计算比表面积。

用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP)测定 Pt 元素含量。采用日本理学 D/max-RC 型 X 射线衍射分析仪 $\text{Cu K}\alpha$ 靶射线源,石墨单色器滤波,后经 $\text{K}\alpha_2$ 剥离处理($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),靶压 40 kV,靶流 80 mA,扫描速度 $1^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$)进行晶体结构分析。用日本 JEOL 公司 JEM-1200EX 型透射电镜(TEM)在加速电压为 100 kV 条件下表征负载在碳载体上的 Pt 晶粒尺寸和催化剂的表面形貌。

1.3 电极制备及电化学分析

将制备的 Pt/C 与商品催化剂 JM Pt/C(Johnson

Matthey, 载铂量 20%) 的电催化性能进行对比。电极制备过程如下: 将 5.0 mg 催化剂、1 mL 无水乙醇和 50 μL 的 Nafion 溶液 (DuPont, 5%) 超声波震荡 30 min 成浆液, 用微量进样器移取 10 μL 滴于有效面积为 0.07 cm^2 的玻璃碳电极表面作为工作电极。以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 将 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液为电解液, 采用 Potentiostat/Galvanostat Model 273 电化学测试系统进行循环伏安 (CV) 曲线测定, 扫描范围是 -0.2~1 V, 扫描速度为 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。同样的体系测试 CO 脱附曲线, 扫描范围是 -0.2~1 V, 扫描速度为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在电化学实验前, 在电解液溶液中要用高纯氮气吹扫 30 min 以除去电解液中的其他气体。

2 结果与讨论

2.1 碳黑表面含氧官能团及比表面积表征

碳黑的 pH 值是评价碳黑表面酸碱性的指标, 纯净的碳黑表面是碱性的, 因为碳黑的表面是由巨大的芳香稠环结构组成的, 为电子给予体 (路易斯碱), 在水中易吸收氢离子而使周围液体呈碱性, 酸性只是碳黑表面键合氧到一定程度抵消路易斯碱性后才表现出的。因此, 碳黑 pH 值也就是碳黑表面含氧量的标志, pH 值的高低主要取决于碳黑表面含氧基团的多少, 碳黑表面的酸性含氧官能团的含量随碳黑 pH 值的增高而降低^[11-13]。为了表征不同热处理条件对炭黑表面含氧官能团及比表面积的影响, 分别对未处理的碳黑以及不同温度热处理的碳黑进行 pH 值测试和比表面积测试, 结果列于表 1。

表 1 碳黑的 pH 值和比表面积测试结果

Table 1 pH value and BET results of carbon blacks

Thermal treatment	pH value	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Untreated	8.03	219
300 $^{\circ}\text{C}$	7.28	233
400 $^{\circ}\text{C}$	6.96	268
500 $^{\circ}\text{C}$	4.44	226

由表可知, 碳黑的 pH 值在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下随热处理温度的升高而逐渐降低, 400 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大值, 随后又开始下降。即碳表面含氧基团量随温度升高而升

高, 400 $^{\circ}\text{C}$ 达到最高值。前人的研究结果表明, 碳表面的碳氧化合物的含量是随温度的升高而升高增多的, 在 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 时其达到最大值^[14]。当温度继续升高时, 碳氧化所产生的气态氧化物 (CO 及 CO_2) 的量就会增多而覆盖在碳表面, 碳表面的氧化物的含量随之减少。这与我们的实验结果一致。

因此, 碳材料的热处理温度显著影响了碳黑表面含氧官能团的数量, 采用适宜的热处理温度能够有效地分解碳黑表面不稳定成分, 同时促进碳黑内部的氧转移到表面, 通过化学作用形成含氧官能团。碳黑表面含氧量的增加有助于改善其表面的润湿性, 促进 Pt 前驱体在碳黑表面的均匀吸附, 从而生成高分散性的 Pt 晶粒。

同样, 从表中数据可知, 碳黑的比表面积随温度的升高而增加, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值, 然后又开始下降, 但总体来说, 热处理过的碳黑比表面积要略高于未经过热处理的碳。而碳黑比表面积的提高有利于 Pt 前驱体的吸附, 形成数量更多的晶种, 在随后的还原过程中形成更细小均匀的 Pt 颗粒。

2.2 不同碳载体制备的 Pt/C 电催化剂物性表征

采用 ICP 法测定不同催化剂中 Pt 元素含量, 结果如表 2 所示。

图 1 为不同碳载体制备的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片, 照片上深色粒子为 Pt 颗粒。对这 5 种催化剂的 TEM 照片中的铂颗粒进行粒径分布统计, 结果显示, 未处理的碳黑制备的 Pt/C 催化剂平均粒径大小为 2.5 nm, 粒径分布在 1.8~3.0 nm 之间; 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的碳黑制备的 Pt/C 催化剂平均粒径大小为 2.6 nm, 粒径分布同样在 1.8~3.0 nm 之间; 而 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的碳黑制备的 Pt/C 催化剂平均粒径只有 1.8 nm, 粒径分布窄, 在 1.2~2.2 nm 之间, 且表现出了良好的对数正态分布特性; 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的碳黑制备的 Pt/C 催化剂平均粒径大小为 2.4 nm, 粒径分布略宽, 在 1.2~3.0 nm 之间; 进口催化剂 JM 20% Pt/C 的平均粒径大小虽然只有 2.1 nm, 但是它的 Pt 颗粒粒径分布较宽, 在 1.2~3.5 nm 之间, 金属粒子大小不一, 有部分团聚在一起。因此, 总体而言, 用 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的碳黑制备的催化剂的金属粒径最小, 且粒度

表 2 不同催化剂中的 Pt 含量

Table 2 Pt content of different catalysts

Pt / C	Without thermal treatment	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	JM Pt/C
Pt Content / wt%	17.18	16.45	16.28	16.12	19.87

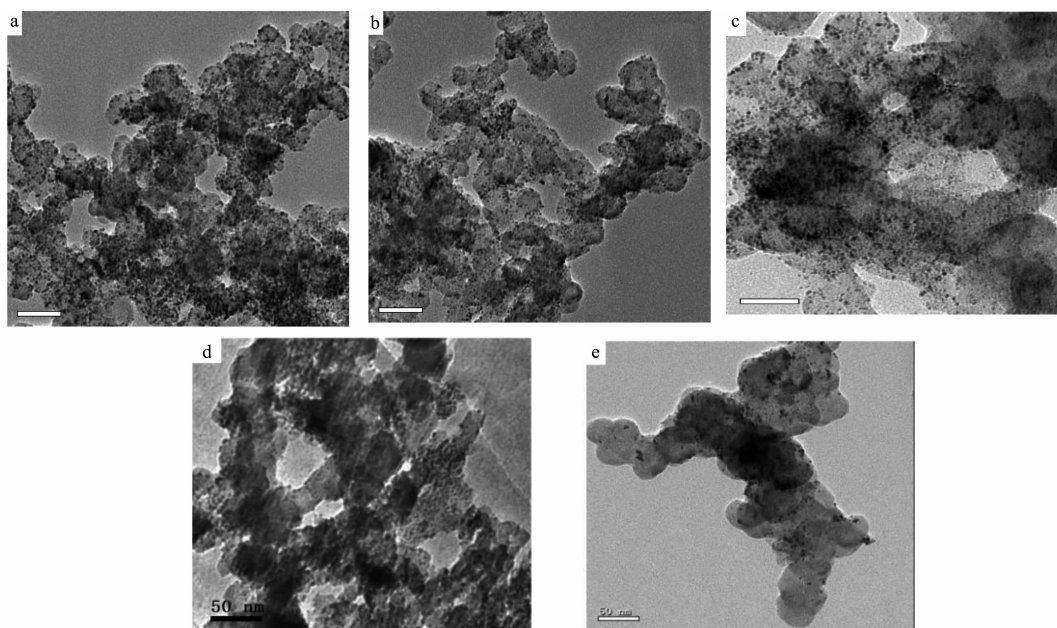


图 1 不同碳载体制备的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片: (a)未热处理, (b) 300 °C热处理, (c) 400 °C热处理, (d) 500 °C热处理, (e) JM Pt/C

Fig.1 TEM images of Pt/C catalyst with different carbon supports: (a) without heat treatment, (b) 300 °C heat treatment, (c) 400 °C heat treatment, (d) 500 °C heat treatment, (e) JM Pt/C catalyst

分布集中,纳米金属颗粒分散性良好。

这种现象的出现与碳黑的比表面积和含氧官能团数量有关。碳表面的含氧官能团的含量是随热处理温度的升高而增多的,在 400~500 °C 时其达到最大值。当温度继续升高时,含氧官能团与碳所产生的气态氧化物(CO 及 CO₂)的量就会增多而覆盖在碳表面,含氧官能团的含量随之减少。采用适宜的热处理温度能够有效地分解碳黑表面不稳定成分,同时促进碳黑内部的氧转移到表面,通过化学作用形成含氧官能团。碳黑表面含氧量的增加有助于改善其表面的润湿性,促进 Pt 前驱体在碳黑表面的均匀吸附,从而生成高分散性的 Pt 晶粒。

可以看到碳黑的比表面积随温度的升高而增加,在 400 °C 时达到最大值,然后又开始下降,但总体来说,热处理过的碳黑比表面积要略高于未经过热处理的碳黑。而碳黑比表面积的提高有利于 Pt 前驱体的吸附,形成数量更多的晶种,在随后的还原过程中形成更细小均匀的 Pt 颗粒。

为了研究热处理过程对碳黑及 Pt/C 催化剂结构和物化性能变化的影响,对热处理后的炭黑及相应的 Pt/C 催化剂进行 XRD 表征测试。图 2 是采用 3 种不同温度热处理碳黑和未处理的炭黑的 XRD 图。图中 25° 时的峰为碳黑(002)晶面的衍射峰,43° 附近

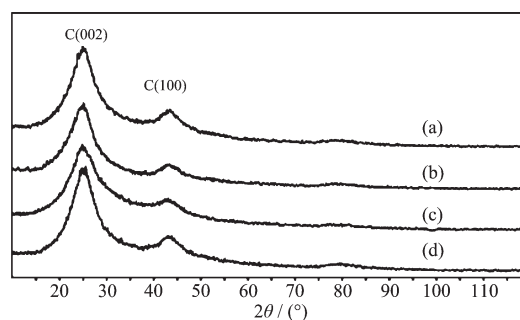


图 2 碳黑的 XRD 数据: (a) 未处理, (b) 300 °C 热处理, (c) 400 °C 热处理, (d) 500 °C 热处理

Fig.2 XRD patterns of carbon supports: (a) untreated, (b) 300 °C heat treatment, (c) 400 °C heat treatment (d) 500 °C heat treatment

则是碳黑的(100)晶面特征峰。

一般对碳黑材料的微晶结构用结构参数 L_a 、 L_c 、 d_{002} 及 a_0 表征。根据 XRD 结果利用公式^[14]: $L_a = 1.84\lambda / (B_1 \cos \theta_1)$, $L_c = 0.89\lambda / (B_2 \cos \theta_2)$ 确定碳黑的结晶参数。其中 λ 为 X 射线的波长, 本文取值为 0.154 06 nm; L_a 是指在 a 轴方向碳层面的平均直径; L_c 为碳层面沿 c 轴的堆垛厚度; θ_1 及 θ_2 分别是碳(100)、(002)晶面衍射峰的角度; B_1 及 B_2 分别对应于各晶面衍射峰半峰宽。由公式 $a_0 = (2/3)d_{100}$ 可求出试样中碳层面内 C-C 键间距, 各计算值列于表 3。

表 3 碳黑热处理前后的结晶参数值

Table 3 Crystal parameters of carbon black with or without thermal treatment

Carbon black	L_a / nm	L_c / nm	d_{002} / nm	a_0 / nm
Without thermal treatment	0.387 2	0.120 7	0.354 9	0.138 3
300 ℃	0.260 6	0.153 3	0.360 1	0.138 4
400 ℃	0.412 2	0.192 2	0.359 8	0.139 9
500 ℃	0.230 8	0.132 4	0.356 2	0.138 5

表 4 不同 Pt/C 电催化剂的特征衍射峰数据

Table 4 XRD results of different Pt/C catalysts

Pt / C	(111) d spacing / nm	(200) d spacing / nm	(220) d spacing / nm	I_{111} / %	d / nm
300 ℃	0.225 83	0.195 46	0.138 26	73.36	2.7
JM Pt/C	0.226 66	0.195 86	0.138 29	70.13	2.5
400 ℃	0.227 03	0.197 40	0.138 45	64.47	2.4
500 ℃	0.226 55	0.195 65	0.138 58	69.98	2.9

由表中数据可见,碳黑经过热处理后 d_{002} 及 a_0 值均增大, L_a 和 L_c 也有增大的趋势,这表明热处理改变了碳黑材料的微晶结构,增大了碳层面内 C-C 原子键距及碳层堆垛厚度,增加了结构的完善性。有对碳黑结构的研究结果表明^[14],碳黑具有部分无序石墨层状结构,这种无序石墨的电子特性与材料的石墨化程度及碳层面间 C-C 键距有关。C-C 键距增加,石墨化程度加大,表明六角碳层面内 C-C 键共价电子数减少,传导电子密度增加,其材料导电性增强,进而会影响催化剂的电化学性能。

图 3 是采用 3 种不同温度热处理碳黑所制备的 Pt/C 和 Johnson Matthey Pt/C 的 XRD 图。图中均出现了典型的 Pt(fcc)晶相结构特征,Pt 衍射峰分别对应于 Pt(111)、Pt(200)和 Pt(220)晶面。由于在 Pt(220)

衍射峰没有碳载体的贡献,因此选择(220)峰根据 Debye-Scherrer 公式计算 Pt 晶粒的粒径,相关衍射峰数据及晶粒大小数据列于表 4。由表中数据可知,经热处理碳黑制备的催化剂 Pt(111)晶面的相对含量随热处理温度的升高而先增加后降低,且催化剂中 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面间距也有随热处理温度的升高先增加后降低的趋势,而这 2 个因素均可提高电催化剂的催化活性。Pt 晶粒的粒径随着热处理温度的升高而先降低后增加,400 ℃热处理的碳黑制备的催化剂的晶粒粒径为 2.4 nm,与 JM Pt/C 的晶粒粒径相近。

综合上所述碳载体和 Pt/C 催化剂表征分析结果可知,400 ℃热处理的碳黑具有最高的比表面积、很好的结构完善性、较高的含氧官能团量以及较小的晶粒粒径,因而在该炭黑为载体制备催化剂时促进了 Pt 前驱体在碳黑表面的均匀吸附,形成数量较多的晶种,在随后的还原过程中形成的 Pt 颗粒就会更细小均匀,进而使得参与电催化反应的活性比表面积增大,催化活性提高。因此,可认为采用经 400 ℃热处理的碳黑载体所制备的 Pt/C 电催化剂具有更好的性能,这也与我们循环伏安(CV)测试分析结果相吻合。

2.3 不同碳载体制备的 Pt/C 电催化剂电催化性能表征

为了克服气体扩散电极的多孔结构对电极的电化学行为的影响,本测试采用薄膜电极技术来模拟 PEMFC 实际工作环境的特点,结合循环伏安法以快速、准确地评价 Pt/C 电催化剂的电催化活性。采用薄膜电极技术模拟 PEMFC 工作环境具有合理性及

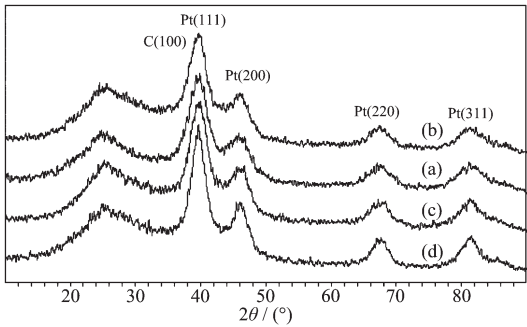


图 3 不同 Pt/C 催化剂的 XRD 数据: (a) JM Pt/C 催化剂, (b) C-400 ℃热处理, (c) C-300 ℃热处理, (d) C-500 ℃热处理

Fig.3 XRD patterns of Pt/C catalyst with different carbon supports: (a) JM Pt/C catalyst (b) 400 ℃ heat treatment, (c) 300 ℃ heat (d) 500 ℃ heat treatment

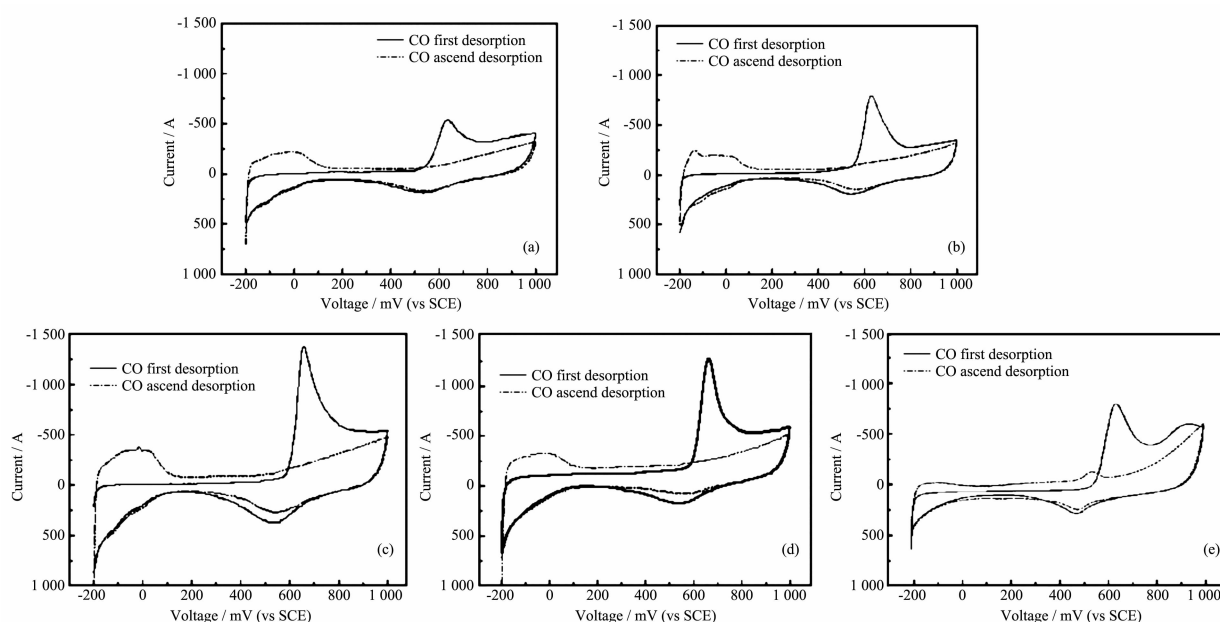


图 4 不同碳载体制备的 Pt/C 催化剂的循环伏安图和 CO 脱附曲线: (a)未热处理, (b) 300℃热处理, (c) 400 °℃热处理, (d) 500 °℃热处理, (e) JM Pt/C

Fig.4 Cyclic voltammograms of different Pt/C catalysts with carbon support: (a) without heat treatment, (b) 300 °℃ heat treatment, (C) 400 °℃ heat treatment, (d) 500 °℃ heat treatment, (e) JM Pt/C catalyst

表 5 不同 Pt/C 催化剂的电化学性质计算结果

Table 5 Electrochemical results of different Pt/C catalysts

Pt/C	Pt Content / wt%	EASco / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)
Without thermal treatment	17.18	37.61	18.95
300 °℃	16.45	40.67	27.83
400 °℃	16.28	83.01	49.03
500 °℃	16.12	61.74	28.66
JM Pt/C	19.78	76.49	11.13

普适性^[15-17],图 4 是不同碳载体制备的 Pt/C 催化剂的在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图和 CO 脱附曲线图。相关计算结果列于表 5。

从图中可看出,热处理温度为 300 °℃时(图 4b),催化剂的 CV 图上氢的吸脱附峰很不明显,氧的吸脱附峰也不明显,说明 300 °℃热处理时所得催化剂对氢和氧的催化能力都不强。热处理温度升到 400 °℃时(图 4c),CV 图上氢的吸脱附双峰已经很明显,而且可逆性也很好,同时也出现了氧的吸附峰,与氧还原反应相应的位于 0.55V 附近的峰电流值最大。热处理温度为 500 °℃时(图 4d),氢在催化剂上的吸脱附峰和氧的吸脱附峰也明显,但是峰值电流比 400 °℃时已有下降。虽然采用 300 °℃和 500 °℃热处理的碳黑所制备的 Pt/C 催化剂对氢和氧也有较强的催化能力,但与 400 °℃下热处理的碳黑相比,性能

略差。这说明采用 400 °℃热处理的碳黑所制备的 Pt/C 电催化剂对氢、氧电极过程有很好的电催化能力。对比 JM 20% Pt/C(图 4e)催化剂和未经过热处理碳黑制备的 Pt/C(图 4a)催化剂的循环伏安图可知,采用热处理碳黑载体所制备的电催化剂,其氢的吸脱附峰的峰型都明显较好,而且氢氧峰电流值都比两者的高,特别是 400 °℃下热处理的碳黑,这表明用调变多元醇法制备,以该温度热处理的碳黑制备的催化剂电催化性能更好。

3 结 论

对碳黑进行热处理改变了材料的微晶结构,增加了结构的完善性。

碳黑热处理温度对 Pt/C 催化剂的性能有较大影响,400 °℃热处理的碳黑具有良好的结构完善性

以及适量的含氧官能团量,因而在该催化剂制备时促进了 Pt 前驱体在碳黑表面的均匀吸附,形成数量较多的晶种,在随后的还原过程中形成的 Pt 颗粒就会更细小均匀,进而使得参与电催化反应的活性比表面积增大,催化活性提高,即使 Pt 载量比进口催化剂的低,其电催化活性也高得多。

参考文献:

- [1] YI Bao-Lian(衣宝廉). *Fuel Cell Efficiency, Environmental Friendly Generator*(燃料电池—高效,环境友好的发电方式). Beijing: Chemical Industry Press, **2000**:302
- [2] YI Bao-Lian(衣宝廉). *Fuel Cell: Principle, Technology, Application*(燃料电池—原理·技术·应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**:289
- [3] Lee J Y, Yun Y H, Park S W, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**35**(1):1-7
- [4] Zhou W, Zhou Z, Song S, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**,**46**(3): 273-285
- [5] Jung Ju Hae, Park Hyang Jin, Kim Junbom, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**248**(2):1156-1162
- [6] Shao Y Y, Yin G P, Wang J J, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **161**(3):47-53
- [7] Gasteiger H A, Kocha S S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**,**56**(4):9-35
- [8] Liang D, Gao J, Wang J H, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10** (12):1586-1590
- [9] Liang D, Gao J, Sun H, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**, **106**(3):423-432
- [10] ZHANG Jun-Min(张俊敏), ZHU Fang-Fang(朱芳芳), LIU Wei-Ping(刘伟平), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2013**,**42**(9):1941-1944
- [11] Sheng E, Bradley R H, Freakley P K. *J. Mater. Sci.*, **1996**, **30**(21):5651-5655
- [12] Park S J, Kim J S. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2001**,**15** (12): 1443-1452
- [13] WANG Dao-Hong(王道宏), ZHANG Ji-Yan(张继炎), WANG Ri-Jie(王日杰), et al. *J. Tianjin University*(天津大学学报), **2004**,**37**(1):10-14
- [14] Kinoshita K. *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. New York: Wiley Chichester, **1988**:385
- [15] ZHOU Zhi-Min(周志敏), SHAO Zhi-Gang(邵志刚), YI Bao-Lian(衣宝廉). *Battery*(电池), **2009**,**39**(4):177-180
- [16] ZENG Li-Zen(曾丽珍), LI Wei(李伟), LI Wei-Shan(李伟善). *The 26th Annual Meeting of The New Energy and Chemical Breakout Anthology, Chinese Chemical Society*(中国化学会第 26 届学术年会新能源与能源化学分会场论文集). Tianjin, **2008**:567-572
- [17] ZHOU Hong-Ru(周红茹), TANG Hou-Wen(唐厚闻), CHEN Xue-Song(陈雪松), et al. *Shanghai Auto*(上海汽车), **2013**, **10**(7):6-8