

高分散在氮掺杂碳纳米管表面铂纳米粒子的高效甲醇电氧化性能

刘晨霞 蔡跃进 王 钰 范 豪 陈 强 吴 强* 杨立军 王喜章* 胡 征
(南京大学化学化工学院,介观化学教育部重点实验室,南京 210023)

摘要:以氮掺杂碳纳米管(NCNT)为载体,利用掺杂氮原子的锚定作用,通过微波辅助乙二醇还原法方便地将 Pt 纳米粒子高分散地固载于 NCNT 表面,制得了 Pt/NCNT 系列催化剂,对催化剂制备规律、电催化甲醇氧化反应(MOR)性能及构效关系开展了系统深入的研究。结果表明,随 Pt 负载量在 18.2%~58.7%(w/w,下同)范围增加,Pt 纳米粒子的粒径在 2.2~3.7 nm 范围相应地逐渐增大。单位质量催化剂的 MOR 催化活性先增加后急剧减小,在负载量为 47.8 %时达到最大。Pt 的质量比活性在中等负载量(27.6%~47.8%)区间出现高值平台。该变化规律源于 Pt 纳米粒子的 MOR 催化活性在 3 nm 前后的明显差异,即<3 nm 时活性差,>3 nm 时活性优异。高负载量(58.7%)时活性的急剧下降源于 Pt 纳米粒子因团聚引起的 Pt 利用率的降低。

关键词:直接甲醇燃料电池;甲醇氧化;铂;纳米粒子;氮掺杂碳纳米管

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)10-1805-05

DOI: 10.11862/CJIC.2017.205

High-Efficiency Pt Catalyst Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Methanol Electrooxidation

LIU Chen-Xia CAI Yue-Jin WANG Yu FAN Hao CHEN Qiang WU Qiang*
YANG Li-Jun WANG Xi-Zhang* HU Zheng

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Nitrogen-doped carbon nanotubes (NCNT) with N-content of 3%~5%(w/w) and specific surface area of 235 m²·g⁻¹ were used as support for the immobilization of Pt nanoparticles. Pt nanoparticles were highly dispersed on NCNT without needing pre-modification of the support by taking advantage of the inherent chemical activity of NCNT arising from the N-incorporation. A series of Pt/NCNT catalysts with the loadings of 18.2%~58.7%(w/w, the same below) were conveniently prepared via the microwave-assisted polyol reduction. With increasing Pt loading, the average sizes of Pt nanoparticles increase slightly from 2.2 to 3.7 nm. The mass activity for MOR first increases and reaches the maximum at Pt loading of 47.8%, then decreases dramatically, while the activity based on the Pt mass presents a high-value platform in the Pt-loading range of 27.6%~47.8%. Such a changing tendency is well correlated with the remarkable difference of MOR activity for Pt nanoparticles with the sizes smaller and larger than 3 nm, respectively. The dramatic activity deterioration for the catalyst with high Pt-loading of 58.7% comes from the serious agglomeration of Pt nanoparticles, leading to poor Pt utilization.

Keywords: direct methanol fuel cell; methanol oxidation; platinum; nanoparticles; nitrogen-doped carbon nanotubes

收稿日期:2017-05-18。收修改稿日期:2017-07-04。

国家自然科学基金(No.21473089,21373108,51571110,21573107)和常州市科技计划(No.CE20130032)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wqchem@nju.edu.cn, wangxzh@nju.edu.cn

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有能量转换效率高、能量密度大、环境友好、燃料来源广且易运输等优点,在电动汽车、便携式电源和分布式电站等方面有重要应用前景^[1-2]。目前,DMFC 阳极的甲醇氧化反应(MOR)最有效的催化剂是贵金属 Pt。由于 Pt 的储量小、价格高,提高其催化性能和利用效率是热点课题。目前采用的策略主要有:(i) 构建 Pt-M(M=Ru、Pd、Sn、Cu 等)合金催化剂^[3-9],在减小 Pt 用量的同时通过 Pt 与其它金属的相互作用调变其活性;(ii) 构建负载型 Pt 催化剂,将 Pt 纳米粒子高度分散在载体表面,增加其表面原子比率,还可利用载体调变 Pt 纳米粒子的电子结构,改进其性能。碳纳米管具有导电性高、比表面积大、稳定性好、表面性质可调、易于掺杂等优点,是一类新型的催化剂载体。有文献把碳纳米管与几种常用载体(活性炭、Al₂O₃、SiO₂)进行了比较,发现在许多催化反应中用碳纳米管作载体的催化剂具有更好的活性和选择性^[10]。我们的前期研究表明,在碳纳米管(线)中掺杂氮原子,利用氮原子上的孤对电子对过渡金属原子的锚定作用,无需对载体进行任何预处理,采用微波辅助乙二醇还原法即可将 Pt 基催化剂高度分散于氮掺杂碳纳米管(线)上,并调变其电子结构^[11-14]。据文献报道,粒子尺寸为 3~10 nm 的 Pt 纳米粒子具有最优的 MOR 催化活性,而当粒子尺寸过小(<3 nm)或过大(>10 nm)均会导致 MOR 活性的严重损失^[15]。因此,理想的 Pt 催化剂应该是在不团聚的前提下具有尽量多的略大于 3 nm 的 Pt 纳米粒子,这样既可具有高的活性,又有高的 Pt 利用率。基于上述考虑,本文以氮掺杂碳纳米管(NCNT)为载体,通过微波辅助乙二醇还原法方便地将 Pt 纳米粒子高分散地固载于 NCNT 表面,通过调变 Pt 的负载量(18.2%~58.7%,*w/w*,下同),制得了系列 Pt/NCNT 催化剂。系统考察了 Pt 纳米粒子的粒径分布及催化剂的 MOR 活性随 Pt 负载量的演变规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂有六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O,国药集团化学试剂有限公司,分析纯),乙二醇((CH₂OH)₂,上海试剂四赫维化工有限公司,分析纯),氢氧化钠(NaOH,南京化学试剂有限公司,分析纯),乙醇(CH₃CH₂OH,无锡市亚盛化工有限公司,分析纯),去离子水(自制)。

所用仪器有透射电子显微镜(TEM,JEM-2100,200 kV),X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance A25,Bruker,Co 靶 K α_1 , λ =0.178 897 nm,电压 35 kV,电流 40 mA,扫描范围 10°~90°,0.02 mm 厚度 Fe 滤光片),热重分析仪(TGA,Netzsch STA-449F3),电化学工作站(CHI760e)和超微量天平(Sartorius,MSE2.7S 2.1 g/0.1 μ g)。

1.2 催化剂制备

采用化学气相沉积法以吡啶为碳源在 650 °C 制备 NCNT 载体,比表面积为 235 m²·g⁻¹,氮含量为 3%~5%(*w/w*)^[16-17]。Pt/NCNT 催化剂采用微波辅助乙二醇还原法制备^[11]。通过改变 Pt 前驱体的投料量实现其负载量调控。具体流程为:称取 20 mg NCNT,加入 50 mL 乙二醇(EG),超声 20 min,形成均匀悬浊液;分别滴入 0.67、1.15、1.78、2.67、4.00 mL 的 H₂PtCl₆/EG 溶液(Pt 含量为 7.5 mg·mL⁻¹),磁力搅拌 60 min;用 0.2 mol·L⁻¹ NaOH/EG 溶液将悬浊液调至 pH=13,搅拌 10 min;放入微波炉中,在 800 W 微波功率下辐照 100 s,冷却至室温;用乙醇和去离子水反复洗涤、过滤,60 °C 真空干燥。所得 Pt/NCNT 系列催化剂依次标记为 Pt/NCNT-1、Pt/NCNT-2、Pt/NCNT-3、Pt/NCNT-4 和 Pt/NCNT-5。

1.3 催化剂表征及性能测试

电化学活性表面积(ECSA_H)和 MOR 性能测试是在三电极电化学工作站(CHI760)上完成的,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 丝电极为对电极,Pt/NCNT 催化剂修饰的玻碳电极为工作电极。ECSA_H 测试条件:0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液,CV 扫描速度为 50 mV·s⁻¹,扫描范围为-0.22~1.2 V。MOR 测试条件:氮气饱和的 1 mol·L⁻¹ CH₃OH+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液,CV 扫描速度为 50 mV·s⁻¹,扫描范围为 0~1.0 V。

工作电极的制备过程为:直径为 3.0 mm 的玻碳电极依次用 1.0、0.3、0.05 μ m 的 Al₂O₃ 粉抛光,然后用去离子水清洗,室温下晾干;用超微量天平准确称取 1.000 mg Pt/NCNT 催化剂,加入 1.00 mL 去离子水,超声分散 30 min;取 20 μ L 上述悬浮液滴到预处理过的玻碳电极表面,室温晾干,备用。

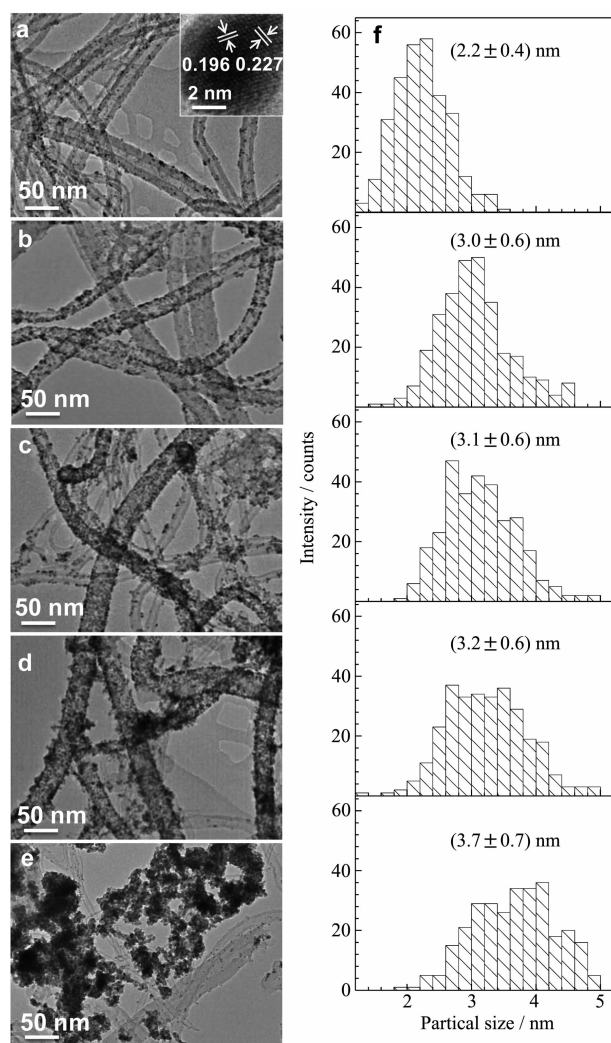
2 结果与讨论

2.1 结构表征

通过微波辅助乙二醇还原法制得了系列 Pt/NCNT 催化剂,热重分析结果表明,Pt/NCNT-1、Pt/

NCNT-2、Pt/NCNT-3、Pt/NCNT-4 和 Pt/NCNT-5 的实际 Pt 负载量依次为 18.2%、27.6%、38.5%、47.8% 和 58.7%，与其投料量接近。

图 1 是系列 Pt/NCNT 催化剂的 TEM 照片和相应的粒子尺寸统计。低负载量(18.2%)时,大量 Pt 纳米粒子高度分散地固载于 NCNT 表面(图 1a),与我们前期报道的结果相一致^[11]。高分辨 TEM(HRTEM)照片显示纳米粒子的晶面间距为 0.227 和 0.196 nm,可归属为面心立方 Pt 的(111)和(200)晶面。随负载量在 18.2%~58.7%范围逐渐增加,NCNT 表面上 Pt 纳米粒子的密集程度呈增长趋势(图 1a~e),其粒



(a)~(e) TEM images of Pt/NCNT-1, Pt/NCNT-2, Pt/NCNT-3, Pt/NCNT-4 and Pt/NCNT-5, respectively; Inset in (a): HRTEM image; Inset in (f): Corresponding histograms of particle size distribution from 300 nanoparticles

图 1 系列 Pt/NCNT 催化剂的形貌和结构表征

Fig.1 Morphologies and structures of series of Pt/NCNT catalysts

子尺寸依次为(2.2±0.4)、(3.0±0.6)、(3.1±0.6)、(3.2±0.6)及(3.7±0.7) nm,即随 Pt 负载量增加 Pt 纳米粒子的尺寸略有增长(图 f)。在高负载量 58.7%时 Pt 纳米粒子有明显团聚(图 e),不利于甲醇向 Pt 纳米粒子表面的扩散,降低了 Pt 的有效表面积,从而可能劣化其 MOR 性能。

图 2 是系列 Pt/NCNT 催化剂的 XRD 图。在 46.9°、54.8°和 80.8°的衍射峰可归属为面心立方 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面(PDF No.04-0802),与图 1a 中 HRTEM 结果相吻合。随负载量增加,Pt 的衍射峰强度略有增加,半峰宽略有减小。根据 Scherrer 公式估算出 Pt 粒子的平均晶粒尺寸依次为 2.5、2.9、3.0、3.1 和 3.5 nm,与图 1f 中粒子的统计尺寸相当。据文献报道,粒子尺寸为 3~10 nm 的 Pt 纳米粒子具有最优的 MOR 催化活性。当粒子尺寸小于 3 nm 时,粒子尺寸越小,MOR 活性越差^[15]。本文中制得的 Pt 晶粒尺寸约 3 nm 又不团聚的中等负载量(27.6%~47.8%)的催化剂(图 1b~d)可望表现出优异 MOR 性能。

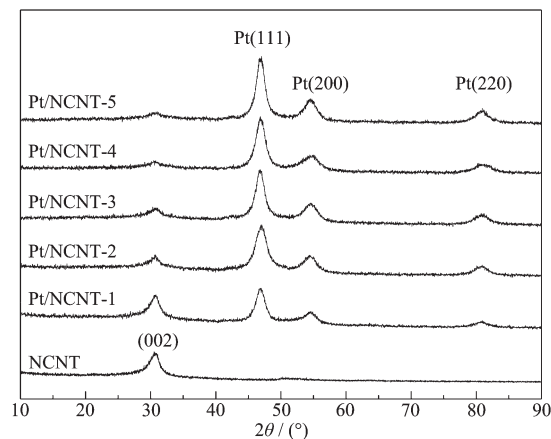


图 2 系列 Pt/NCNT 催化剂的 XRD 图

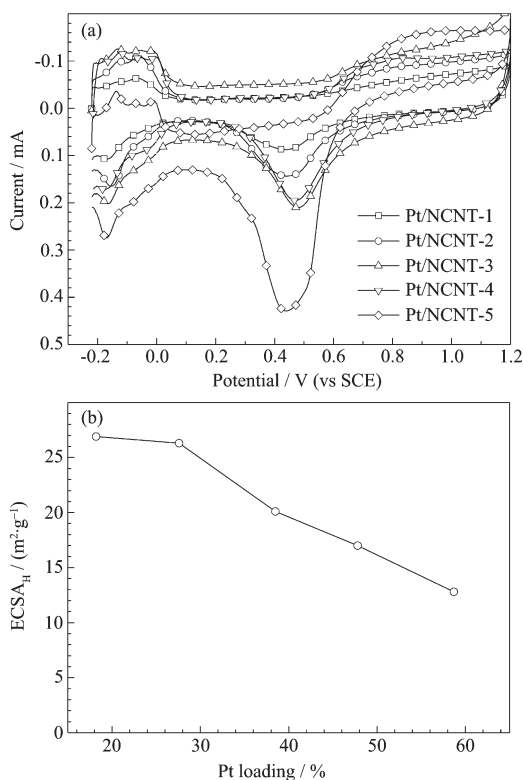
Fig.2 XRD patterns of series of Pt/NCNT catalysts

2.2 氢吸附电活性表面积

氢吸附循环伏安(CV)测量是表征 Pt 基催化剂的 ECSA_H 的有效方法^[18-19]。图 3a 是系列 Pt/NCNT 催化剂的氢吸附 CV 曲线。随负载量提高,系列 Pt/NCNT 催化剂的 ECSA_H 依次为 26.9、26.3、20.1、17.0 和 12.8 m²·g⁻¹(图 3b),即 ECSA_H 值呈现单调下降趋势,这是因为 Pt 纳米粒子尺寸及密集程度略有增加(图 1 和图 2),导致单位质量 Pt 纳米粒子所暴露的表面原子数目有所减小。

2.3 甲醇氧化性能

采用 CV 法评估系列 Pt/NCNT 催化剂的 MOR



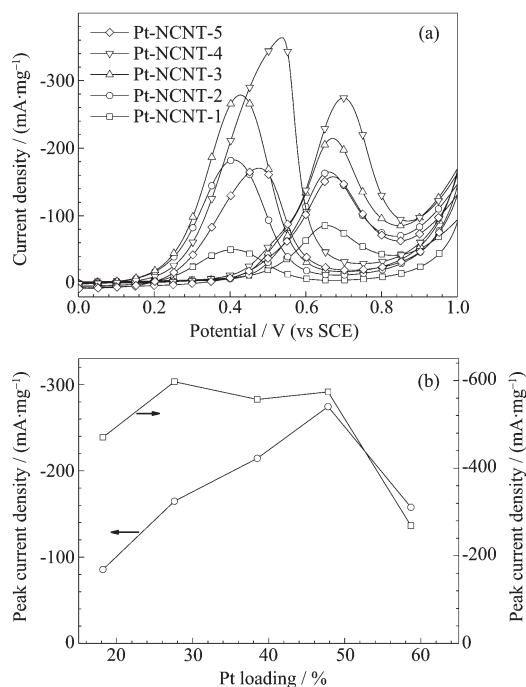
Scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, electrolyte: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

图 3 系列 Pt/NCNT 催化剂的氢吸附电化学活性表面积表征: (a) CV 曲线; (b) ECSA_H 值对 Pt 负载量的关系曲线

Fig.3 Electrochemical surface area of hydrogen adsorption (ECSA_H) of series of Pt/NCNT catalysts: (a) CV curves; (b) ECSA_H as a function of Pt loading

催化活性,结果如图 4 所示。正向扫描中,在 0.67 V 附近出现的氧化峰来源于甲醇氧化;反向扫描中,在 0.43 V 附近出现的氧化峰可归属为含碳中间产物的二次氧化(图 4a)^[12,19-20]。随负载量增加($18.2\% \sim 58.7\%$),单位质量催化剂的正向扫描峰值电流密度依次为 $86, 165, 214, 274$ 及 $158 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,呈先增加后急剧减小的趋势,负载量为 47.8% 时达到最大值;对于单位质量 Pt,催化剂的正向扫描峰值电流密度依次为 $470, 597, 557, 574$ 及 $269 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,即呈先增加,在中等负载量($27.6\% \sim 47.8\%$)区间处于高值平台,再急剧下降的趋势(图 4b)。这种变化趋势与 Pt 纳米粒子粒径大小及分布随负载量增加发生的变化直接相关。具体而言,在低负载量时(18.2%)时, Pt 纳米粒子的平均尺寸只有 2.2 nm (图 1a),由于 $<3 \text{ nm}$ 的 Pt 粒子的 MOR 催化活性低^[15],因此单位质量催化剂及单位质量 Pt 的峰值电流密度均较低;增加

至中等负载量($27.6\% \sim 47.8\%$)时, Pt 纳米粒子的粒径变化很小(处于 $3.0 \sim 3.2 \text{ nm}$ 范围),且分散性均较好(图 1b~d)。由于 $3 \sim 10 \text{ nm}$ 的 Pt 粒子具有高的 MOR 催化活性,而当粒子尺寸过小($<3 \text{ nm}$)或过大($>10 \text{ nm}$)时,甲醇会被部分氧化为甲醛而损失其效率^[15],因此单位质量催化剂的电流密度随负载量增加而增加,而单位质量 Pt 的电流密度处于高值平台;当继续增加至高负载量(58.7%)时, Pt 纳米粒子粒径为 3.7 nm ,但有明显团聚(图 1e),因此,尽管该粒径的 Pt 粒子具有高的 MOR 催化活性^[15],但团聚不利于甲醇向 Pt 纳米粒子表面扩散,降低了 Pt 的利用率,使单位质量催化剂及单位质量 Pt 的峰值电流密度均明显下降。



Peak currents were normalized by catalyst mass(left vertical axis) and Pt mass(right vertical axis), respectively; Scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, electrolyte: N_2 -saturated $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

图 4 系列 Pt/NCNT 催化剂的 MOR 性能: (a) CV 曲线; (b) 正向扫描峰值电流密度对 Pt 负载量关系曲线

Fig.4 MOR performances of the series of Pt/NCNT catalysts: (a) CV curves normalized by the total mass of catalyst; (b) Plot of forward sweeping peak current density versus Pt loading

3 结 论

以氮掺杂碳纳米管为载体,利用氮原子上孤对

电子对过渡金属原子的锚定作用方便地制得了系列 Pt/NCNT 催化剂。详细考察了在 18.2%~58.7% 范围内调变 Pt 的负载量时 Pt 纳米粒子的粒径及 MOR 催化活性的变化规律。发现 Pt 的粒径由低负载量(18.2%)时的 2.2 nm 逐渐增加至中等负载量(27.6%~47.8%)时的 3.0~3.2 nm, 并保持良好的分散性, 当继续增加至高负载量(58.7%)时 Pt 的粒径增至 3.7 nm, 但此时出现明显的颗粒团聚。由于 Pt 纳米粒子的 MOR 催化活性在 3 nm 前后有明显差异, 即 <3 nm 时粒径越小 MOR 活性越差, 而粒径 3~10 nm 时具有最优的 MOR 催化活性^[15], 因此, Pt 催化剂粒径及形貌的上述变化导致单位质量催化剂的 MOR 催化活性先增加后急剧减小, 在负载量为 47.8% 时达到最大; 而单位质量 Pt 的 MOR 催化活性先增加, 在中等负载量区间出现高值平台。从催化剂高活性及 Pt 资源优化利用的综合因素考虑, 负载量为 47.8% 的催化剂具有最佳的性能。本项研究为优化设计高效的碳基载铂甲醇氧化电催化剂提供了科学依据。

参考文献:

- [1] Kakati N, Maiti J, Lee S H, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**(24): 12397-12429
- [2] Chen A, Holt-Hindle P. *Chem. Rev.*, **2010**, **110**(6):3767-3804
- [3] Xie J, Zhang Q H, Gu L, et al. *Nano Energy*, **2016**, **21**:247-257
- [4] Wang L, Nemoto Y, Yamauchi Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(25):9674-9677
- [5] Wang X Z, Xue H, Yang L J, et al. *Nanotechnology*, **2011**, **22**(39):395401(6 pages)
- [6] Xia B Y, Wu H B, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(34):13934-13937
- [7] SUN Han-Jun(孙瀚君), DING Liang-Xin(丁良鑫), CHEN Yu(陈煜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(1):25-28
- [8] WANG Chun(王纯), KANG Jian-Xin(康建新), WANG Li-Li(王利利), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**, **30**(4):708-714
- [9] MEI Su-Juan(梅素娟), WU Jun-Jie(吴俊杰), LU Shuang-Long(陆双龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(12):2298-2304
- [10] Serp P, Corrias M, Kalck P. *Appl. Catal. A*, **2003**, **253**(2): 337-358
- [11] Yue B, Ma Y W, Tao H S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**(15):1747-1750
- [12] Ma Y W, Jiang S J, Jian G Q, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2009**, **2**(2):224-229
- [13] Jiang S J, Zhu L, Ma Y W, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(22):7578-7582
- [14] Feng H, Ma J, Hu Z. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**(9):1702-1708
- [15] Bergamaski K, Pinheiro A L N, Teixeira-Neto E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(39):19271-19279
- [16] Chen H, Yang Y, Hu Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(33):16422-16427
- [17] Lu J Z, Yang L J, Xu B L, et al. *ACS Catal.*, **2014**, **4**(2):613-621
- [18] Pozio A, Francesco M D, Cemmi A, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **105**(1):13-19
- [19] Jiang X F, Wang X Z, Shen L M, et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**, **37**(7):1149-1155
- [20] Hsin Y L, Hwang K C, Yeh C T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(22):9999-10010