

# 以多聚甲醛为还原剂用液相还原法 制备碳载铂催化剂

陈煜<sup>1</sup>, 唐亚文<sup>1</sup>, 邢巍<sup>2</sup>, 陆天虹<sup>1,2</sup>

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 吉林, 长春)

**[摘要]** 以多聚甲醛为还原剂用液相还原法制备了直接甲醇燃料电池(DMFC)用的碳载 Pt(Pt/C) 催化剂。结果表明, 由于制得的催化剂中 Pt 晶粒的平均粒径小, 结晶度低, 因此对甲醇氧化的电催化性能优于商品化的 E-TEK 公司的 Pt/C(Pt/C-E) 催化剂和以甲醇为还原剂制得的 Pt/C(Pt/C-M) 催化剂。

**[关键词]** 多聚甲醛, 甲醇, Pt/C 催化剂

**[中图分类号]** O646, **[文献标识码]** A, **[文章编号]** 1001-4616(2005)03-0052-04

## Carbon-Supported Pt Catalyst Prepared with Liquid Reduction Method Using Paraformaldehyde As Reducing Agent

Chen Yu<sup>1</sup>, Tang Yawen<sup>1</sup>, Xing Wei<sup>2</sup>, Lu Tianhong<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022, Changchun, China)

**Abstract:** In this paper, the Pt/C catalyst used in the direct methanol fuel cell was prepared with the liquid reduction method using paraformaldehyde as the reducing agent. The results indicated that because the average size the crystal particles of Pt the Pt/C catalyst prepared with paraformaldehyde as the reducing agent is small and the crystallinity is low, the electrocatalytic performance of the catalyst for the methanol oxidation of is better than that of the commercial Pt/C catalyst (E-ETK Co.) and the Pt/C catalyst prepared with methanol as the reducing agent.

**Key words:** Paraformaldehyde, methanol, Pt/C catalyst

## 0 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)由于具有结构简单、体积小、比能量高、甲醇来源丰富、价格低廉及储运方便等特点, 因此是理想的民用和军用便携电源以及电动交通工具的理想动力源<sup>[1]</sup>。目前, DMFC 还有一些重要的问题有待解决, 其中之一是如何提高阳极催化剂对甲醇氧化的电催化活性<sup>[2]</sup>。一般从两个方面来提高阳极催化剂的电催化活性。一是改变阳极催化剂的组分, 以前经常使用的阳极催化剂是 Pt/C 催化剂, 现在发现, 一些 Pt 基复合催化剂, 如 Pt-Ru/C、Pt-Sn/C 等催化剂对甲醇氧化的电催化活性都比 Pt/C 好<sup>[3,4]</sup>。二是改进阳极催化剂的制备方法, 因为不同制备方法对催化剂的粒径、分散程度、电催化性都有显著影响<sup>[5]</sup>。已报道过很多的制备催化剂的方法, 如化学还原法<sup>[2]</sup>、固相反应法<sup>[6,7]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[8,9]</sup>、电化学沉积法<sup>[10]</sup>等等。化学还原法是一种最经典的制备催化剂的方法, 其制备方法非常简单。缺点是制得的催

收稿日期: 2004-11-26.

基金项目: 国家科技部“973”(G2000026408)、“863”(2003AA517062)、国家自然科学基金(20373068, 20433060)、江苏省科技厅高新技术基金(BG200302)、江苏省教育厅高新技术产业化基金(JH02-080)、国家“211”工程重点学科建设资助项目。

作者简介: 陈煜, 1976—, 硕士研究生, 主要从事电化学的学习与研究。E-mail: nsdchengyu@126.net

通讯联系人: 陆天虹, 1943—, 研究员, 主要从事物理化学的教学与研究。E-mail: tianhonglu@263.net

化剂中分散性较差,对多组分的复合催化剂,各组分常会发生分布不均匀的问题.同时,制得的催化剂的粒子的平均粒径比较大,催化活性较低.尽管如此,由于制备过程成本较低,工艺简单,易于在实际的生产中得到应用.因而,对其制备工艺进行进一步的优化,以制备高分散性、具有较小的粒径的催化剂仍旧具有实际意义.

本文以多聚甲醛为还原剂,用液相反应法制备了 Pt/C-P 催化剂,并测量了该催化剂对甲醇氧化的电催化性能,发现以多聚甲醛为还原剂制备的 Pt/C 催化剂其性能要优于 Pt/C-M 和 Pt/C-E 催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (上海化学试剂研究所)、无水甲醇 (上海联试化工试剂有限公司)、无水碳酸钠 (上海久意化学试剂有限公司)、多聚甲醛 (北京化学试剂公司),试剂均为分析纯. Vulcan XC-72R 活性碳为 Cabot 公司产品, Pt/C 催化剂为 E-TEK 公司产品, 5% (质量分数) Nafion 溶液为 Aldrich 化学公司产品. 所有溶液均用三次蒸馏水配制.

电化学测量用 CHI600 (美国 CHI 仪器公司) 电化学分析仪和常规的三电极体系的电化学池进行. X 射线衍射 (XRD) 测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 进行, 管压 40 kV; 管流 100 mA,  $\text{CuK}_\alpha$  射线源为光源.

### 1.2 不同 Pt/C 催化剂的制备

将 60mg Vulcan XC-活性碳、20 mL 三次蒸馏水、2 mL 0.039 mol/L 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液混合, 超声震荡 30 min 后, 置于 70°C 水浴中, 搅拌、通高纯氮气 30 min 以除去溶解的氧气. 然后缓缓滴加 10 mL 0.1 mol/L 多聚甲醛和 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合溶液, 通高纯  $\text{N}_2$  保护、冷凝回流、搅拌 2.5 h 以保证  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  完全还原. 趁热抽滤, 用三次水洗涤到无  $\text{Cl}^-$  为止. 85 °C 真空干燥 20 h, 即制得 Pt/C 催化剂. 以 10 mL 0.1 mol/L 甲醇和 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合溶液为还原剂用相同的步骤制得 Pt/C 催化剂.

用多聚甲醛还原得的催化剂标记为 Pt/C-P 催化剂, 用甲醇还原得的催化剂标记为 Pt/C-M 催化剂. E-TEK 公司的 Pt/C 催化剂标记为 Pt/C-E 催化剂. 它们的理论含 Pt 量都为 20% (质量分数).

### 1.3 电化学性能测试

在电化学测量中, 对电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中所引用的电位均相对于 SCE 的. 工作电极的制备参考文献 [6]. 将 3 mm 直径的玻碳电极 (表观面积为 0.07  $\text{cm}^2$ ) 依次用 5 $\mu\text{m}$  金相砂纸, 0.3 和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉磨至镜面. 将 Pt/C 催化剂配成 2 g/L 的水相悬浮液. 超声波分散 10 min, 移取 4.95  $\mu\text{L}$  悬浮液至电极表面, 于 40 °C 干燥. 电极表面 Pt 载量为 28  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 移取 2.5  $\mu\text{L}$  的 5% (质量分数) Nafion 溶液至电极表面, 于 40 °C 烘干, 制得催化层膜的厚度约 0.2  $\mu\text{m}$  的工作电极. 电解液为 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液.

电化学测量前向电解液中通 10 min 高纯的氮气以驱除溶液中的氧气, 并在测量过程中继续通氮气以保持溶液上方的惰性气氛. 实验在  $36 \pm 1$  °C 进行. 电位扫描速率为 50 mV/s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 Pt/C 催化剂的 XRD 分析

图 1 为 3 种不同 Pt/C 催化剂的 XRD 图谱. 所有催化剂在  $2\theta$  为 24.7° 左右都出现了 VulcanXC-72 活性碳的衍射峰, 在  $2\theta$  角为 39.9°、46.5°、67.8°、81.2° 处都分别出现了对应于 Pt (111)、(200)、(220)、(311) 晶面的衍射峰, 表明所得到的 Pt 粒子为面心立方结构<sup>[11]</sup>. 利用 Scherrer 公式<sup>[12]</sup>, 可以计算出 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径:

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos\theta}$$

式中:  $B(2\theta)$  为半峰宽,  $\lambda$  为射线源的入射波长 ( $\text{CuK}_\alpha$  为光源, 其值 1.5418 Å),  $L$  为晶粒尺寸.

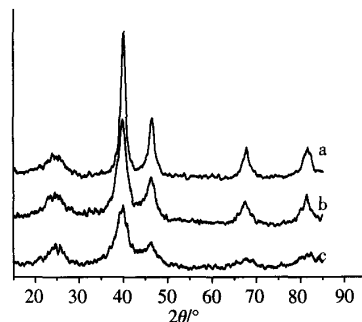


图 1 (a)Pt/C-M、(b)Pt/C-E 和 (c)Pt/C-P 催化剂的 XRD 图

为 $0.1542\text{ nm}$ ), $L$ 为粒子粒径( $10^{-10}\text{ m}$ ), $\theta$ 为衍射角.同时,采用 Antolini 等人<sup>[13]</sup>描述的方法,利用 Pt (111)晶面的相对峰高( $I_{\text{Pt}}$ )与碳晶面的相对峰高( $I_{\text{c}}$ )的比例大小来评估 Pt 的结晶度, $I_{\text{Pt}}$ 越大,说明 Pt 的结晶度越高.所计算得两种 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的相对结晶度和平均粒径列于表 1 中.

从表 1 可看出,Pt/C-P 催化剂的 Pt 晶粒的平均粒径与 Pt/C-E 催化剂的相近,但远小于 Pt/C-M 催化剂的.Pt/C-P 催化剂中 Pt 的相对结晶度小于 Pt/C-E 催化剂,更小于 Pt/C-M 催化剂的.

表 1 不同 Pt/C 催化剂中 Pt 晶粒的平均粒径和相对结晶度

催化剂	Pt/C-M	Pt/C-E	Pt/C-P
Pt 粒子的平均粒径/nm	8.3	3.5	3.3
相对结晶度	4.95	2.70	2.00

2.2 不同 Pt/C 催化剂对甲醇氧化的电催化活性

图 2 为不同 Pt/C 催化剂电极在  $0.5\text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线.在所有的循环伏安曲线中,电位正扫方向上的甲醇氧化峰都出现在  $0.635\text{ V}$  左右,但峰电流不同.相应于 Pt/C-M、Pt/C-E 和 Pt/C-P 催化剂的峰电流分别为  $14.9$ 、 $19.72$  和  $22.06\text{ mA/cm}^2$ ,表明 Pt/C-P 催化剂对甲醇氧化的电催化活性要优于 Pt/C-M 和 Pt/C-E 催化剂.

图 3 为不同 Pt/C 催化剂电极在  $0.5\text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中,电位恒定在  $0.6\text{ V}$  时的计时电流曲线.由图可见,在达到相对稳定状态时,相应于 Pt/C-P 催化剂的电流密度要大于 Pt/C-E 和 Pt/C-M 催化剂的,这进一步表明 Pt/C-P 催化剂对甲醇氧化的电催化性能要优于 Pt/C-M 和 Pt/C-E 催化剂.

由上述的结果可看出,Pt/C-P 催化剂对甲醇氧化的电催化性能要优于 Pt/C-M 和 Pt/C-E 催化剂.其性能好的原因是 Pt/C-P 催化剂中 Pt 晶粒的平均粒径较小,结晶度较低,因此在活性碳上的分散度也好.反应速率对沉积结构有重要影响.金属沉积过程,可以认为由以下步骤组成:(1) 化学反应生成金属原子;(2) 原子成核;(3) 晶核生长成微粒;(4) 微粒聚集.较快的反应速率有利于在成核阶段生成较多晶核.在前驱体初始浓度相同的条件下,较多晶核的生成导致了单个粒子的最终生长尺寸相对较小.较为温和的还原剂以较快的反应速率通常有利于生成较小的且具有窄尺寸分布的纳米粒子<sup>[14,15]</sup>.用甲醇、多聚甲醛分别还原  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,还原反应的速率是多聚甲醛 > 甲醇,生成的纳米粒子平均尺寸对比则是多聚甲醛 < 甲醇.因此,多聚甲醛液相条件制备的 Pt/C-P 催化剂催化效果优于甲醇低温液相条件制备的 Pt/C-M 催化剂.

多聚甲醛会在溶液中解聚成甲醛,而甲醛在碱性条件下与  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  反应速率大于酸性条件下的反应速率.一般的操作过程是先把  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液调到碱性,然后添加甲醛.这样由于存在甲醛溶液来不及扩散产生局部过浓现象,尽管碱性条件下发生快速的还原反应产生较多晶核,但同时也易使催化剂微粒聚集,而在本文的制备过程中,用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  把多聚甲醛溶液调成碱性,而  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液仍为弱酸性,这样,添加还原剂的初始阶段的还原反应速率不会太快,部分消除了由于还原剂来不及扩散产生局部过浓现象造成的催化剂微粒聚集,从而使催化剂微粒聚集几率降低.

利用还原剂将 Pt 粒子还原出来,然后再吸附在碳粉表面上并成核、长大,这是一个化学过程,其反应速度受到很多因素如碳表面状态、反应温度、反应时间、反应物和产物的浓度等实验条件的影响,这样通过控制这些实验条件就可以在碳表面沉积一定量的尺寸细小、分布均匀的 Pt 颗粒.采用多聚甲醛液相还原

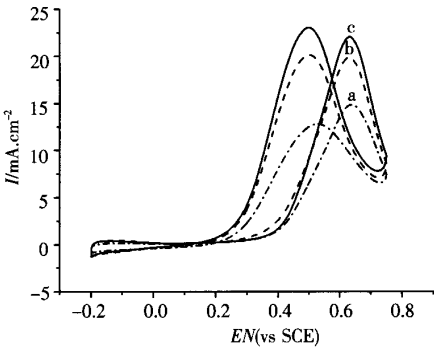


图 2 (a)Pt/C-M、(b)Pt/C-E 和(c)Pt/C-P 催化剂电极在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L CH}_3\text{OH}$  溶液中的循环伏安曲线

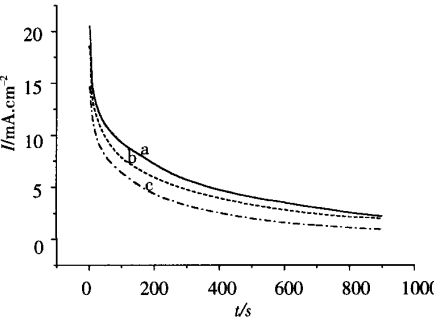


图 3 (a)Pt/C-M、(b)Pt/C-E 和(c)Pt/C-P 催化剂电极在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L CH}_3\text{OH}$  溶液中在  $0.60\text{ V}$  下的计时电流曲线

法,在一定的操作条件下能制得对甲醇氧化的电催化性能优于商品化的催化剂,且制备方法具有简单、快速和高效等优点,因此这种制备方法可能会有较好的应用前景.

### [参考文献]

- [1] Hogarth M P, Hards G A. Direct methanol fuel cells[J]. *Platinum Metals Rev*, 1996, 40(4): 150—165.
- [2] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960 s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects[J]. *J Power Sources*, 2001, 102(1-2): 242—252.
- [3] Steigerwalt E S, Deluga G A, Lukehart C M. Pt - Ru/carbon fiber nanocomposites: synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance[J]. *Phys Chem B*, 2002, 106(4): 760—766.
- [4] Morimoto Y, Yeager E B. Comparison of methanol oxidations on Pt, PtRu and PtSn electrodes[J]. *J Electroanal Chem*, 1998, 444(1): 95—100.
- [5] Frelink T, Visscher W, Van Veen J A R. Particle size effect of carbon - supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol[J]. *J Electroanal Chem*, 1995, 382(1-2): 65—74.
- [6] Tang Y W, Yang H, Xing W, *et al.* Preparation of Pt/C catalyst with solid phase reaction method[J]. *Chin Chem Letts*, 2002, 13(5): 478—479.
- [7] 马国仙,唐亚文,杨辉,等.固相反应法制备的 Pt/C 催化剂对乙醇氧化的电催化活性研究[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(3): 1001—1004.
- [8] Bonnemann H, Brijoux W, Brinkmann R, *et al.* Formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30(10): 1312—1322.
- [9] Tang Y W, Li G, Liu C P, *et al.* Preparation of Pt/C catalyst with a new and simple organic sol method[J]. *Chin Chem Letts*, 2004, 15(7): 875—878.
- [10] Quiroz M A, Gonzalez I, Meas Y. Electrochemical preparation of a Pt - Ru alloy[J]. *Electrochim Acta*, 1987, 32(2): 289—298.
- [11] Pozio A, Francesco M D, Cemmi A, *et al.* Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammeters[J]. *J Power Sources*, 2002, 105(1): 13—19.
- [12] White J H, Sammells A F, Perovskite. Anode electrocatalysis for direct methanol fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(6): 2167—2176.
- [13] Antolini E, Cardelini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis[J]. *J Alloys Compounds*, 2001, 315(1-2): 118—122.
- [14] 于迎涛,张钦辉,徐柏庆.溶液体系中的纳米金属粒子形状控制合成[J]. *化学进展*, 2004, 16(4): 520—527.
- [15] 段天平,夏代宽,刘期崇,等. Pt/Nafion 复合膜的研制[J]. *高校化学工程学报*, 1997, 11(4): 425—429.

[责任编辑:孙德泉]