

碳载 Pt-Au 催化剂对氧的电催化还原反应

张 叶, 杨锦飞

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 通过金属簇合物途径制备了碳载 Pt-Au 双金属纳米电催化剂. X-射线衍射和透射电镜结果表明合成的双金属纳米催化剂具有平均粒径小、粒径分布窄、相对结晶度低等特点. 合成的 Pt-Au/C 催化剂经 600°C 热处理后粒径变化不大, 表明合成的双金属催化剂具有较好的热稳定性. 与商业化 E-TEK Pt/C 催化剂相比, 该催化剂对氧气还原反应呈现了较高的电催化活性.

[关键词] 金属簇合物, 氧还原, 电催化, 纳米粒子

[中图分类号] O643.32 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)01-0091-04

Carbon-supported Bimetallic Pt-Au Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

Zhang Ye Yang Jinfei

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

Abstract The carbon-supported Pt-Au bimetallic nanoparticle electrocatalyst was prepared via a carbonyl route. X-ray diffraction and TEM characterizations of the catalysts showed that the as-prepared Pt-Au/C catalyst has a small particle size with a relatively narrow size distribution and relatively low crystallinity. The mean particle size of the Pt-Au/C catalyst after heat treatment at 600 °C is only slightly larger than that of the as-prepared catalyst, indicating that the Pt-Au bimetallic catalyst exhibits a good thermal stability. In comparison to the commercially available Pt/C catalyst from E-Tek, the bimetallic Pt-Au catalyst exhibits an enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction.

Key words oxygen reduction reaction, carbonyl electrocatalysis, nanoparticle

随着便携电子产品的迅猛发展, 用户对高比能化学电源的要求日益高涨. 直接甲醇燃料电池 (DMFC) 具有高的能量密度和能量转化率、便于储存和携带、可靠性好等优点而受到普遍关注^[1,2]. 然而, 就目前该电池研发的现状, 阴、阳极催化剂高的铂用量、不足的催化活性、低的稳定性和易于中毒等问题限制了其商业化应用. 因此, 研究兼具高活性和稳定性的新型氧还原电催化剂具有非常重要的意义. 碳载铂 (Pt/C) 催化剂是目前 DMFC 中广泛使用的电催化剂, 为了进一步提高阴极催化剂性能, 各种 Pt 基合金等复合催化剂已受到了广泛的关注^[3-5]. 研究结果表明复合催化剂的采用不仅能增强氧气还原反应的电催化活性, 而且一些催化剂还呈现了很好的抗甲醇性能^[5,6]. 最近 R. R. Adzic^[7] 小组发现 Au 团簇修饰的 Pt/C 纳米催化剂显著提高了催化剂催化氧气还原反应的稳定性.

目前比较成熟的催化剂制备方法有多种, 如: 浸渍-液相还原法、微乳法等, 但这些方法合成出的催化剂粒径大小及分散性较难控制. 本文选用羰基簇合物分解法制备催化剂, 是因为该方法合成的催化剂有粒径小、分散度高等特点^[5]. 而且有报道称: Pt 的羰基簇合物加热脱羰基过程中, 配体 CO 歧化反应生成的碳为无定型碳, 这种碳有利于催化剂的稳定性和选择性^[8]. 本文通过金属羰基簇合物途径制备了碳载 Pt-Au 双金属纳米催化剂, 研究了其对氧气还原反应的电催化性能. 结果表明, 合成的碳载 Pt-Au 双金属纳米催化剂粒径小, 分散性好且对氧气还原反应的电催化活性要高于商业化的 Pt/C 催化剂, 而且还显示了较好的稳定性.

收稿日期: 2008-04-12

基金项目: 江苏省科技攻关 (2006103S90083) 资助项目

通讯联系人: 杨锦飞, 教授, 研究方向: 有机合成与阻燃剂. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性炭(美国 Cabot 公司), 5% Nafion 溶液(美国 Aldrich 化学公司), 其余试剂均为分析纯级。

催化剂成分采用美国 THERMO 公司 ICP-AES 进行分析. 采用日本理学 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂结构进行表征. 采用日本 JEOL 公司透射电子显微镜(TEM)对催化剂进行粒子大小和形貌表征. 电化学测试采用三电极体系电化学池在 CHI730B 电化学分析仪(上海辰华仪器公司)上进行。

1.2 Pt-Au/C 催化剂的制备

根据先前报道的方法^[5]将 79.5 mg Na_2PtCl_6 , 92.8 mg NaAc 和 15 mL 无水 CH_3OH 混合均匀后, 在 CO 氛围中 50°C 反应 10 h 得到蓝绿色 Pt 的羰基簇合物. 向得到的溶液中加入 122.8 mg Vulcan XC-72 活性炭, 搅拌一夜后, 在 55°C 氮气中蒸发甲醇, 冰冻后加入 1.9 mL HAuCl_4 (8.26 mM) 水溶液, 冰浴中搅拌 2 h 后超纯水洗至滤液中无 Cl^- , 70°C 真空干燥一夜, 即可制得 Pt-Au 原子比 9:1 总金属载量为 20% 的 Pt-Au/C 催化剂, 然后分别在 175°C , 250°C 和 600°C 下 N_2 气中热处理, 得到不同温度下处理的 Pt-Au/C 纳米催化剂, 所得催化剂通过 ICP-AES 分析表明实际组成与理论值相符。

1.3 电化学性能测试

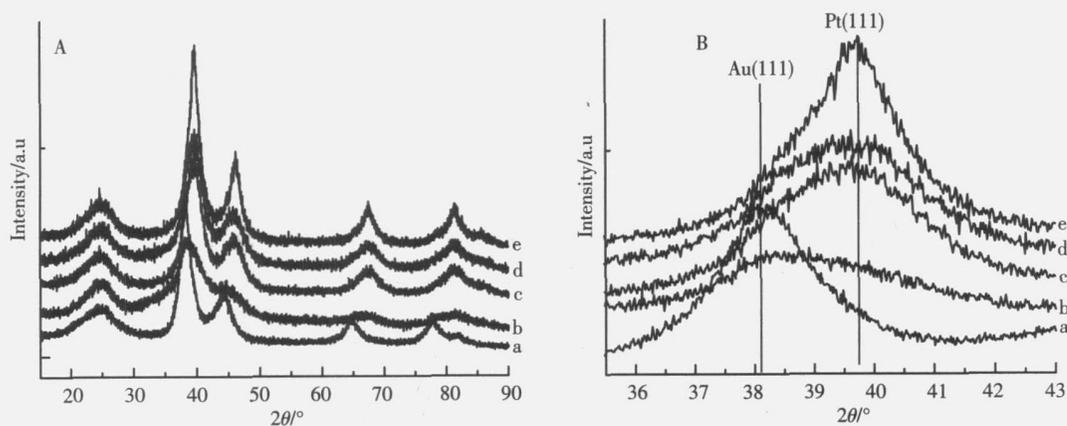
电化学测试用三电极体系电解池, 多孔催化电极的制备程序如文献所述^[5]. 将 10 mg Pt-Au/C 催化剂、0.50 mL Nafion 溶液、2.50 mL 超纯水混合后, 用微量注射器移取 3.0 μL 催化剂悬浮液滴到直径为 3 mm 的玻璃碳电极表面, 室温下自然晾干, 即制得工作电极. 对电极为大面积的玻璃碳电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 本文所述电位均相对于 SCE, 电解液为 0.1 mol/L HClO_4 溶液。

在进行循环伏安测量前, 溶液先通高纯 N_2 20 min 以除去溶解的氧, 测量时溶液上方通 N_2 保护, 电位扫描速率为 50 mV/s 循环伏安测量后, 溶液通高纯 O_2 20 min, 在氧气饱和的条件下进行线形扫描测试, 扫描速率 5 mV/s 转速 1600 rpm. 实验均在 25°C 下进行。

2 结果与讨论

2.1 Pt-Au/C 催化剂的结构表征

图 1 为 Pt-Au/C 和 Au/C 催化剂的 XRD 图谱. 由图 1(A) 可见, 在 2θ 为 24.7° 左右都出现了 Vulcan XC-72 活性炭的衍射峰. 对于铂基催化剂, 在 2θ 为 39.9° , 46.1° , 67.4° 和 81.2° 处出现的衍射峰分别对应于 Pt(111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面; 而对于 Au/C 催化剂, 在 2θ 为 38.2° , 44.1° , 64.7° , 77.6° 依次出



(a) Au/C; (b)、(c)、(d)、(e) 分别表示合成的、 175°C 、 250°C 和 600°C 热处理后的 Pt-Au/C 催化剂

图 1 (A) Au/C 和不同热处理温度下 Pt-Au/C 催化剂的 XRD 图; (B) 催化剂 (111) 晶面 XRD 图谱

Fig.1 (A) XRD patterns of the Au/C and Pt-Au/C catalysts heat-treated at various temperatures and (B) fine scanning of the (111) peak

现了对应于 Au(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰. 合成的 Pt- Au/C 催化剂具有 Pt- Au 两相面心立方结构, 随着热处理温度升高, Pt 的衍射峰逐渐增强, Au 的衍射峰逐渐减弱, 这可能是由于 Au 进入了 Pt 的面心立方晶格形成了 Pt- Au 合金. 图 1(B) 为 Pt- Au/C 和 Au/C 催化剂 (111) 晶面放大的 XRD 图谱, 从图中可以明显看出未处理的 Pt- Au/C 催化剂呈现出强的 Au 衍射峰, 随热处理温度升高, Au 的衍射峰逐渐减弱. 图 2 为未经热处理和 600°C 热处理后 Pt/C (E-TEK) 催化剂的 XRD 图谱. 依图可见, Pt/C 催化剂经过 600°C 处理后, 峰宽明显变窄. 以 (220) 晶面为基础, 根据 Scherrer 公式计算^[9], 自制的 Pt- Au / C 催化剂以及催化剂经 175°、250°和 600°C 热处理后的粒径分别为 1.7、1.9、2.1、2.2 nm. 而 Pt/C 催化剂经过 600°C 处理后平均粒径由 2.2 nm 增大到 10.9 nm. 明显地, Au 的添加提高了 Pt- Au/C 催化剂的热稳定性, 使之不易聚集.

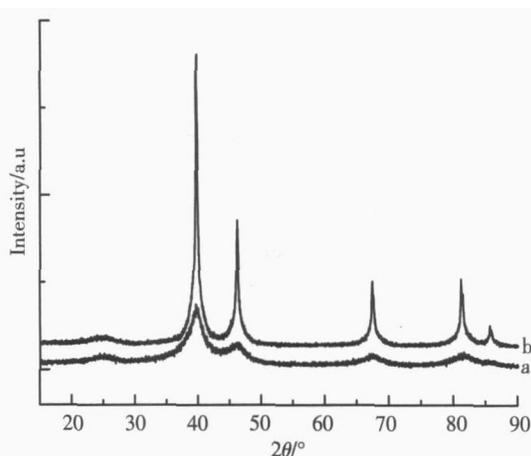


图 2 未经热处理(a)和 600°C 热处理(b)的 Pt/C 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the Pt/C catalysts without heat treatment (a) and with a heat treatment at 600°C(b)

图 3 为未经热处理和经 600°C 热处理后 Pt- Au/C 催化剂的 TEM 图. 由图可见催化剂粒子分布均匀, 表明双金属纳米粒子在载体碳上的分散性非常好, 依图统计得到未经热处理和经 600°C 热处理后 Pt- Au / C 催化剂的平均粒径分别为 2.0 和 2.6 nm.

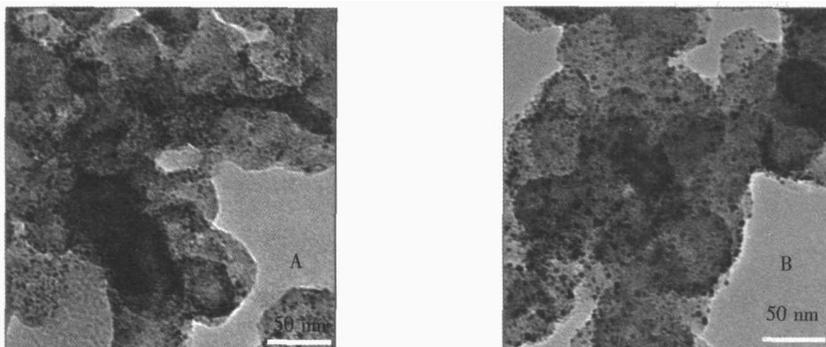


图 3 没有热处理(a)和经 600°C 热处理后(b)Pt-Au/C 催化剂的 TEM 图

Fig.3 TEM images of the Pt-Au/C catalysts without heat treatment (a) and with a heat treatment at 600°C(b)

2.2 电化学性能测试

图 4 为 Pt/C 和 Pt- Au/C 催化电极在 0.1 mol/L HClO₄ 溶液中的循环伏安图 (CV). 比较氢在催化剂上吸附和脱附峰的面积可以发现: 对于 Pt- Au/C 催化剂, 氢的吸附和脱附峰随着催化剂热处理温度的升高而逐渐减小, 且未经处理的和经 175°C 处理的 Pt- Au/C 催化剂的有效电化学面积要明显高于商业化的 Pt/C 催化剂.

图 5 为 Pt/C 和 Pt- Au/C 催化电极在氧气饱和的 0.1 mol/L HClO₄ 溶液中的线性扫描伏安图 (LSV). 由图可见, 不同热处理温度下的 Pt- Au/C 催化电极上氧气还原的起始电位均高于氧气在 Pt/C 催化剂上还原的初始电位, 且 175°C 处理下 Pt- Au/C 催化剂上氧气还原的初始电位最高, 表明 Pt- Au/C 催化剂对氧还原的电催化活性略高于 Pt/C 催化剂. 由于 DMFC 的阴极工作电位大约在 0.7 V /SHE 左右, 在此电位下氧气在 Pt/C 和 Pt- Au/C (175°C 热处理) 催化电极上还原的质量比活性分别为 137.5 mA /mg 和 149.3 mA /mg (金属). 明显地, 相比于 Pt/C 催化剂, Pt- Au/C 催化剂上氧气还原的活性提高了约 7.9%. Pt- Au/C 催化剂上增强的电催化活性可能是由于金的添加修饰了铂表面的电子性质, 更有利于氧气分子在催化剂表面的吸附和还原^[10].

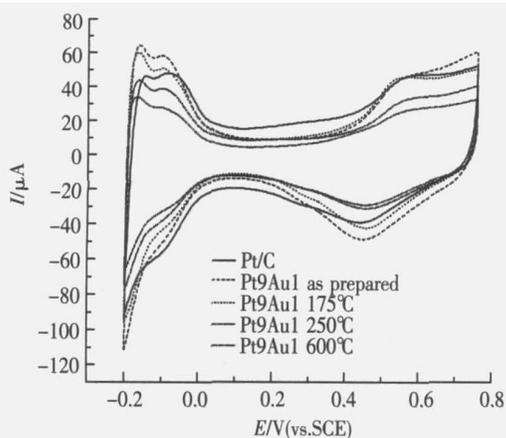


图 4 Pt/C 和不同热处理温度下 Pt-Au/C 催化剂在 0.1 mol/L HClO₄ 中的循环伏安图, 扫描 50 mV/s

Fig.4 CVs of the Pt/C and Pt₉Au₁/C catalysts heat-treated at various temperatures in 0.1 mol/L HClO₄ at a scan rate of 50 mV/s

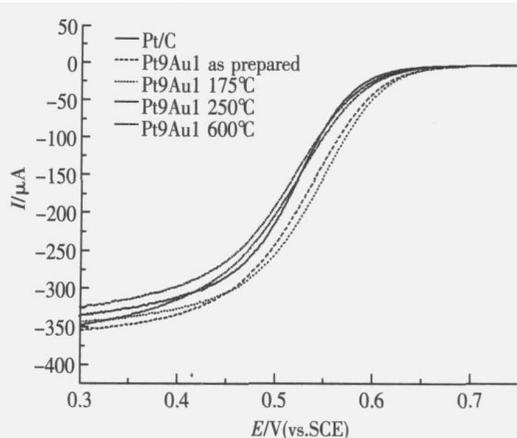


图 5 Pt/C 和不同热处理温度下 Pt-Au/C 催化剂在氧气饱和的 0.1 mol/L HClO₄ 溶液中的线性扫描伏安图, 扫描速率 5 mV/s, 转速速率 1 600 rpm

Fig.5 LSVs of the Pt/C and Pt₉Au₁/C catalysts heat-treated at various temperatures in 0.1 mol/L HClO₄ saturated with pure oxygen at 5 mV/s and 1 600 rpm

3 结 论

通过金属簇合物途径制备的 Pt-Au/C 催化剂对氧还原的催化活性要高于商业化的 Pt/C 催化剂, 而且该催化剂即使经高温处理粒径变化也不大, 这可归属于 Au 的修饰提高了催化剂的热稳定性. 因此, Pt-Au/C 复合催化剂有望在 DMFC 中得到实际使用.

[参考文献]

- [1] Arico A S, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development [J]. Fuel Cells, 2001, 1(2): 133-161.
- [2] Ren X M, Zelenay S, Thomas S, et al. Recent advances in direct ethanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory [J]. J Power Sources, 2000, 86(1/2): 111-116.
- [3] Koffi R C, Coutanceau C, Granier E, et al. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed Pt-Cr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) [J]. Electrochim Acta, 2005, 50(20): 4 117-4 127.
- [4] Antolini E, Salgado J R C, Gonzalez E R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct ethanol fuel cells [J]. J Electroanal Chem, 2005, 580(1): 145-154.
- [5] Yang H, Abeno-Vante N, Léger J J-M, et al. Tailoring structure and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(6): 1 938-1 947.
- [6] 黄庆红, 杨辉, 唐亚文, 等. 羰基簇合物途径制备的碳载 Pt-Co 催化剂阴极康甲醇性能 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2004, 27(3): 64-65.
- [7] Zhang J, Sasak i K, Sutter E, et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters [J]. Science, 2007, 315(5 809): 220-222.
- [8] 李增新, 邵敏, 张启军, 等. 担载羰基铂铈原子簇化合物的分解过程 [J]. 化学物理学报, 1994, 7(3): 291-294.
- [9] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N J. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation [J]. J Catalysis, 1995, 154(1): 98-106.
- [10] Hernandez-Fernandez P, Rojas S, Ocon P, et al. Influence of the preparation route of bimetallic Pt-Au nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(7): 2 913-2 923.

[责任编辑: 顾晓天]