

一步微波有机溶胶法制备燃料电池 Pt/C 电催化剂

吴燕妮, 陈志胜, 莫再勇, 闫鹏, 王赵志

(肇庆学院, 广东 肇庆 526061)

摘要: 采用一步微波有机溶胶法制备了系列 20%Pt/C 燃料电池催化剂。考察了不同硝酸浓度氧化处理碳粉的表面、微波反应时间以及还原剂乙二醇(EG)的用量等因素对催化剂电催化活性的影响。实验发现: 无论是阳极还是阴极反应, 处理碳粉时硝酸浓度为 40%、微波反应时间 70 s 时制备的催化剂活性最好; 然而, 阳极甲醇氧化时制备催化剂 EG 用量较少、活性高, 阴极氧还原时 EG 用量较多反而有利。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、循环伏安法(CV)等方法对催化剂进行测试。结果表明, 不同考察因素对于活性组分的结构、晶型及粒径没有太大影响, 但对电催化活性比表面积和电催化活性有显著影响。

关键词: 燃料电池; 铂碳负载型催化剂; 微波有机溶胶法; 制备条件

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0841-06

低温燃料电池因高的能量转换效率和低的污染物排放成为解决能源和环境问题最有希望的途径之一^[1-3]。催化剂是影响燃料电池性能和效率的关键因素之一, 开发新的制备方法、改变催化剂组成、减小活性组分颗粒度以及低载量的高性能催化剂是催化剂研究的主要目标^[4]。

在燃料电池中, 碳粉载 Pt 催化剂是用的非常广泛的一类催化剂^[5,6]。经过几十年的努力, 在提高催化剂活性组分在载体的分散性和减少活性组分粒径方面付出了很多努力。微波法^[7,8]的方便快捷、有机溶胶法^[9]的高分散性备受研究人员瞩目^[10-12]。反复微波法使得制备过程较复杂, 高压有机溶胶法制备步骤较多, 控制粒径的因素较为复杂。为此, 将有机溶胶法与微波法结合。

一步微波有机溶胶法制备 Pt/C 催化剂, 只需微波加热一次就可制得活性组分平均粒径约 1.8 nm 的催化剂, 制备过程不仅简洁、快速、易控制, 还可以根据需要大幅度减少有机溶剂乙二醇的用量, 减少排污, 解决了制备步骤繁多、影响因素多、制备时间偏长造成的颗粒度不易控制等问题。同时, 考察了制备催化剂过程中处理碳粉时不同硝酸浓度、微波反应时间、还原剂乙二醇的用量分别对催化剂电催化性能的影响, 并得到了有价值的研究结果。

1 实验

收稿日期: 2016-03-10

基金项目: 广东省自然科学基金博士启动项目(S2012040007383), 广东省教育厅科技创新项目(2013KJCX0193); 肇庆学院 2014 年大学生创新创业训练项目(DC201440)

作者简介: 吴燕妮, 女, 1970 年生, 博士, 教授, 肇庆学院化学化工学院, 广东 肇庆 526061, 电话: 0758-2716357, E-mail: yanniwu@163.com

氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)、甲醇、硫酸、乙醇(无水)等试剂均为分析纯试剂。所用 Nafion 溶液为美国 Du Pont 公司生产的含量为 5% (质量分数) 的溶液。精密电子分析天平(HR-120, A&D Company)、IM6e 电化学工作站(Zhaner, Germany)、CQ-10 台式超声波清洗器(明珠电器厂)、格兰仕微波炉 WD700 (佛山市顺德区格兰仕微波炉电气有限公司)。

采用扫描透射电镜(Hitachi HD-2000 STEM)对催化剂负载的金属粒子晶体大小、颗粒度和颗粒分布进行了观察。测试电压为 200 kV。

使用日本岛津公司 XD-3X 射线衍射仪对合成的催化剂进行 XRD 分析, 以期获得催化剂晶相结构和金属颗粒的晶粒度。采用 Cu K α 做发射光源, 测试电压: 35 kV, 电流: 30 mA, 物相分析扫描步径: 0.01 $^\circ$ /s, 物相结构测定是扫描速率为 4 $^\circ$ /min, 扫描范围 20 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 。

傅里叶变换红外光谱仪 TENSON27 (德国布鲁克)。

一步微波有机溶胶法制备方法如下: 将碳粉用过氧化氢和硝酸氧化后, 用去离子水和有机溶剂洗涤、干燥备用。以 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 为前驱体, 溶入计算量的乙二醇中, 加入柠檬酸钠, 搅拌直至溶解, 加入预处理好的碳粉、搅拌, 用 KOH/EG 溶液调节溶液 pH 值大于 10, 将溶液移入烧杯, 催化剂 Pt/C 分别在微波炉反应设定的时间, 反应后用 10% HNO_3 中和, 超声、

过滤、洗涤，在 90 °C 干燥。

催化剂编号说明：根据处理碳粉所用硝酸浓度不同命名催化剂 PM-40C、PM-20C 和 PM-10C（标号举例：PM-40C 表示用 40% HNO_3 +30% H_2O_2 微波法处理碳粉，其他催化剂编号同理）；用 40% HNO_3 +30% H_2O_2 微波法处理碳粉，根据微波时间分别是 40、50 和 60 s 进行反应，催化剂的编号依次是 PM-40 s、PM-50 s、和 PM-60 s；微波 70 s、不同乙二醇用量制备催化剂编号为 PM-12-70 s (12 mL EG)、PM-7-70 s (7 mL EG) 和 PM-3-70 s (3 mL EG)。

采用德国 ZAHNER 公司 IM6e 电化学工作站 (Zhaner, Germany)，PINE 旋转圆盘电极，三电极体系中 Pt 丝做对电极，饱和氯化银电极 (Ag/AgCl) 做参比电极，选 5 mm 玻碳电极为对电极，称 5.0 mg 催化剂加入 1.0 mL、0.25% Nafion/乙醇溶液，超声 30 min，用微量取液器移取 4 μL 浆料滴加到玻碳电极表面，干燥后备用。电解液为 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 或含有 0.5 mol L^{-1} CH_3OH 的 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 溶液，扫描范围为 -0.2~1.0 V (vs. Ag/AgCl)，扫描速率为 50 mV s^{-1} ，工作温度为室温。测试氧还原时，电解液为 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 含有饱和 O_2 溶液，转速 1600 r/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

由于不同制备条件制得同成分及含量 Pt/C (20%Pt) 催化剂形貌几乎相同，分散性略有不同。图 1 为微波氧化处理碳粉的硝酸浓度为 40% HNO_3 ，微波反应 70 s 的微波有机溶胶法制备的最具代表性催化剂 Pt/C (20%Pt)（简称：PM-70s）的透射电镜照片。

图 1 为催化剂 PM-70 s 的 TEM 照片。从图中可以看出催化剂的活性组分铂粒子高度、均匀的分散到碳粉上，平均粒径 1.8 nm 左右。用其他制备方法很难得到如此高分散和小粒径活性组分。比如浸渍法或其他在水溶液或混合溶剂中制得的催化剂，活性组分粒径

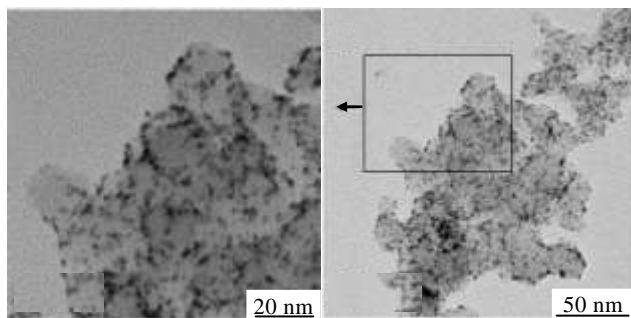


图 1 催化剂 PM-70 s 的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of catalyst PM-70 s

一般都大于 3.0 nm，相比之下，采用一步微波有机溶胶法，柠檬酸钠做络合剂，乙二醇做还原剂大大降低了有机溶剂的极性，从而有效地阻止了颗粒的生长和团聚。

2.2 硝酸浓度微波处理碳粉对催化剂的影响

由于载体对催化剂的性能有非常大的影响，所以在确定催化剂制备方法前，要确定载体的前处理方法。硝酸氧化处理后的碳粉，会使碳粉表面形成许多含氧官能团，这些含氧官能团不仅会急剧增加，且官能团作为活性中心，成为氯铂酸吸附在碳表面的锚定中心^[13]。

图 2 对比用不同硝酸浓度微波处理碳粉后，碳粉的红外光谱图。其中，C-REF 表示未经处理的碳粉样品，而编号 C-MIV-10C、C-MIV-20C、C-MIV-40C 分别表示碳粉经过硝酸浓度分别是 10%、20% 和 40% 的硝酸微波处理后的样品。从图 2 可以看出，随着硝酸浓度的增加，在波数 1067 cm^{-1} 附近出现的羰基和羧基特征峰加强，在波数 3300~3500 cm^{-1} 附近出现的 -OH 基也大大加强。C-REF 碳粉处理前的样品随着处理过程硝酸浓度的增加，在波数 2240~2360 cm^{-1} 处从没有吸收峰到吸收峰越来越强，即出现 $\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收。正是由于含氧官能团的存在，使碳表面的电子态发生变化，增加碳表面的亲水性，对催化剂活性影响非常大^[14]。

相同乙二醇用量、相同浓度双氧水 (30% H_2O_2)、不同硝酸浓度微波氧化处理碳粉后制得的系列 Pt/C 催化剂 PM-40C、PM-20C 和 PM-10C 的 XRD 图谱及电化学活性见图 3。根据催化剂 XRD 谱图 3a 可知：所有催化剂具备高分散性，活性组分平均粒径均为 1.9 nm 左右，非结晶性颗粒造成所有衍射峰的宽化。

从图 3b、3c 中可以看出改变处理碳粉的硝酸浓度，对催化剂的循环伏安性能略有影响。电化学比表面积活性大小顺序与甲醇氧化活性顺序都是：PM-40C>PM-20C>PM-10C。分析实验结果原因：用硝酸处理碳

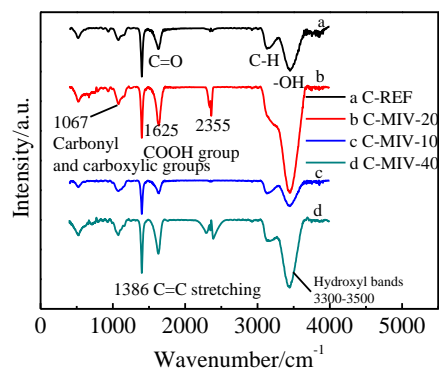


图 2 不同浓度硝酸微波处理碳粉的红外光谱 (IR) 图

Fig.2 Fourier transform infrared spectroscopy for carbon powder treated by different concentrations of nitrate acid

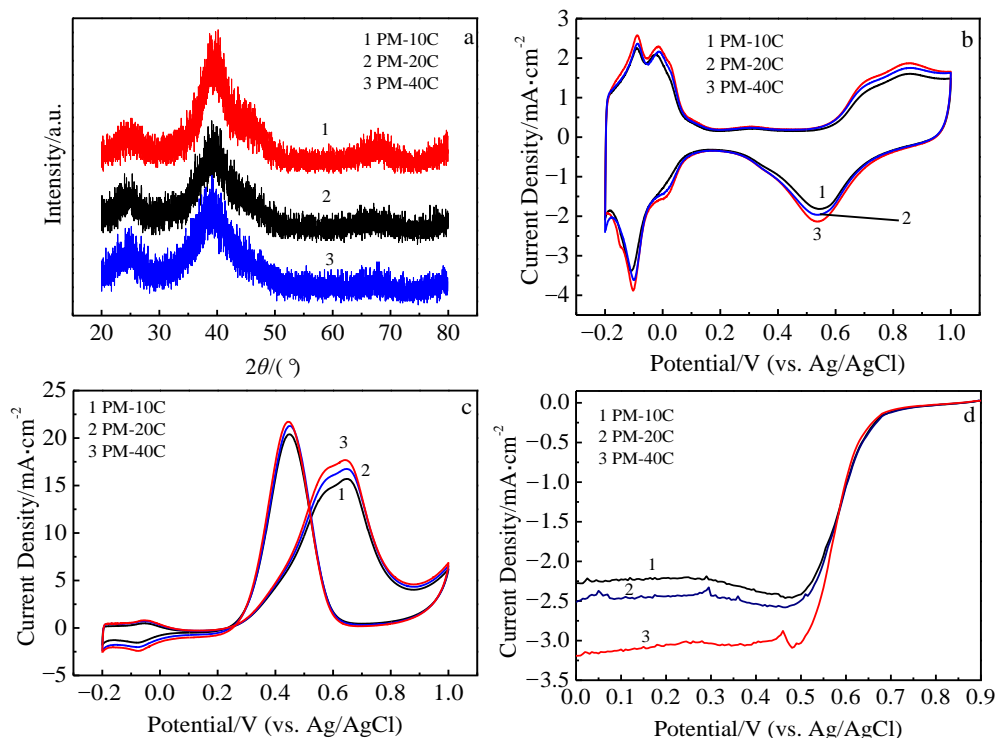


图3 催化剂 PM-40C、PM-20C 和 PM-10C 的 XRD 谱图、循环伏安曲线和极化曲线

Fig.3 XRD patterns (a), cyclic voltammograms (b, c) and polarization curves (d) of PM-40C, PM-20C and PM-10C catalysts

粉时，硝酸浓度较大，会增加碳粉表面的酸度， H^+ 浓度比较高，导致碳粉表面作为活性中心的含氧官能团增多。所以，催化剂甲醇氧化活性顺序与电化学表面积大小顺序一致。催化剂氧还原活性顺序也是：PM-40C>> PM-20C>PM-10C。这是由于用硝酸处理碳粉时，硝酸浓度越大，会增加碳粉表面的酸度， H^+ 比较高，有利于阴极氧还原： $3/2O_2+6H^++6e^-=3H_2O$ 平衡向右进行。

处理碳粉的硝酸浓度较大，有利于催化剂碳粉表面的酸度，提高催化剂的电化学表面积和催化性能，后续处理碳粉时硝酸的浓度定为 40%。

2.3 微波时间对催化剂的影响

微波时间不同制得催化剂的 XRD 图谱见图 4a。这组催化剂活性组分平均粒径均为 1.9 nm 左右，随着反应时间延长，在 Pt(220)晶面附近出现明显的衍射峰的宽化。说明 40 s 的反应时间可能不足以将氯铂酸完全还原成单质铂，后面的电化学测试进一步证实了这个猜测。

从图 4b、4c 中可以看出改变微波反应的时间，对催化剂的循环伏安性能略有影响。反应时间越长，电化学表面积越大、甲醇氧化活性和氧还原活性越高，活性大小的顺序都是：PM-60 s>PM-50 s>PM-40 s。这是由于反应时间越长，才能够将氯铂酸完全还原成单

质铂所致。

2.4 微波时间和乙二醇对催化剂的影响

为了选择合适的微波时间，将反应时间延长至 70 s，初步考察乙二醇用量变化。不同微波时间及乙二醇用量制备的催化剂 PM-7-60 s (7 mL EG)、PM-7-70 s (7 mL EG)和 PM-12-70 s (12 mL EG)的 XRD 谱图见 5a。从 XRD 谱图中可以看出这几个催化剂晶型和金属颗粒粒径几乎没有差别，对催化剂形貌影响不大。

从图 5b 和 5c 可知，乙二醇用量的改变对电化学活性表面积影响显著。电化学比表面积大小顺序与甲醇氧化活性顺序一致：PM-7-70 s>PM-12-70 s>PM-7-60 s。实验结果表明：反应时间越长、EG 用量少的催化剂电化学表面积较大，甲醇氧化活性较好。然而，从图 5d 可知，催化剂氧还原活性顺序：PM-12-70 s> PM-7-70 s>PM-7-60 s，这个顺序与前面结果不同。实验结果发现：反应时间越长，乙二醇用量多的催化剂 PM-12-70 s 氧还原活性高，为了进一步分析其原因，下面深入探讨这个问题。

上述实验结果表明，硝酸浓度较大、微波反应时间较长、乙二醇用量较少制得的催化剂，电化学表面积较大且具有较高的甲醇氧化活性。

2.5 乙二醇用量对催化剂的影响

上面实验发现，乙二醇用量多的催化剂氧还原活

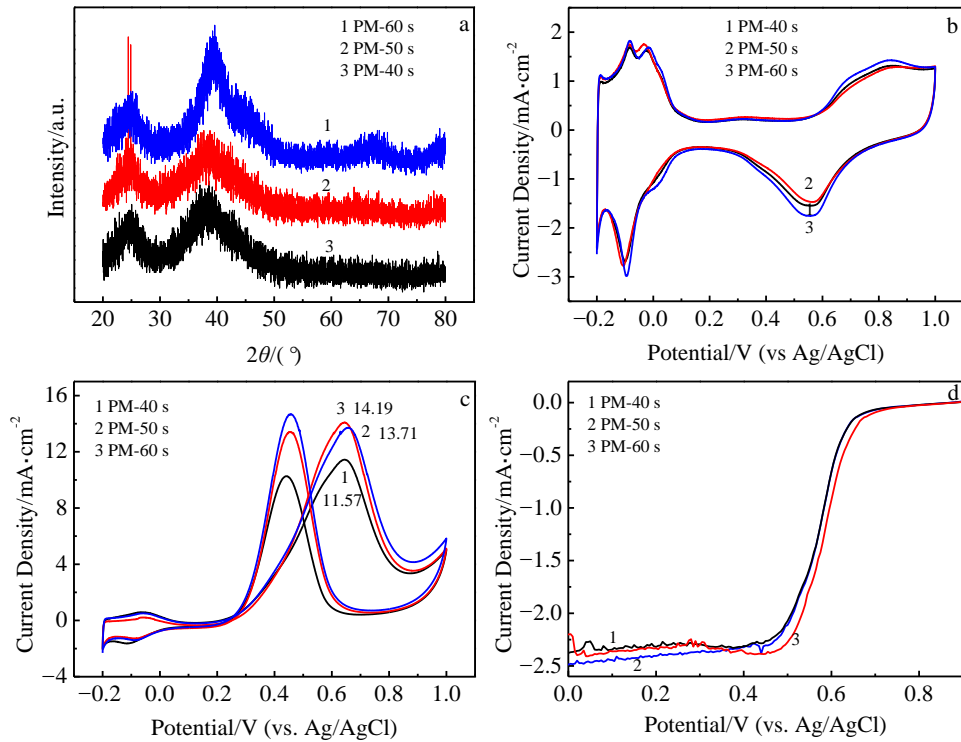


图 4 催化剂 PM-40 s、PM-50 s 和 PM-60 s 的 XRD 图谱、循环伏安曲线和极化曲线

Fig.4 XRD patterns (a), cyclic voltammograms (b, c) and polarization curves (d) of PM-40 s, PM-50 s and PM-60 s catalysts

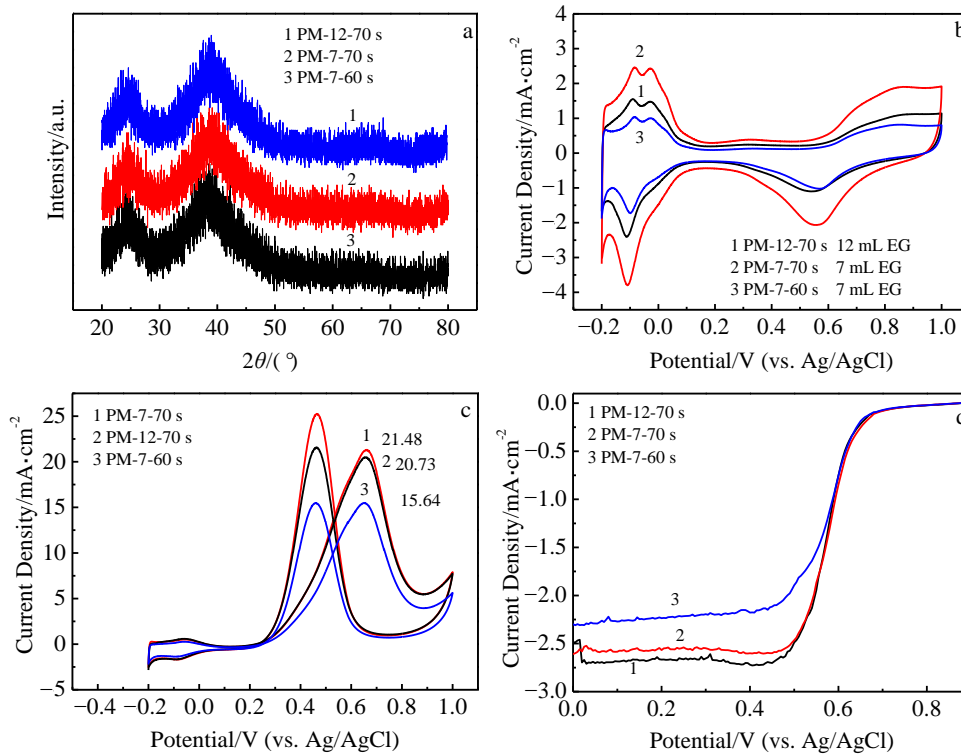


图 5 催化剂 PM-7-60 s、PM-7-70 s 和 PM-12-70 s 的 XRD 图谱、循环伏安曲线和极化曲线

Fig.5 XRD patterns (a), cyclic voltammograms (b, c) and polarization curves (d) of PM-7-60 s, PM-7-70 s and PM-12-70 s

性明显提高，与前面循环伏安乙二醇量少，催化剂电催化比表面积较大的结论不同。为此，制备了仅使用

3 mL 乙二醇还原氯铂酸制备的催化剂 PM-3-70 s。对比不同乙二醇用量 3 个催化剂 PM-12-70 s (12 mL

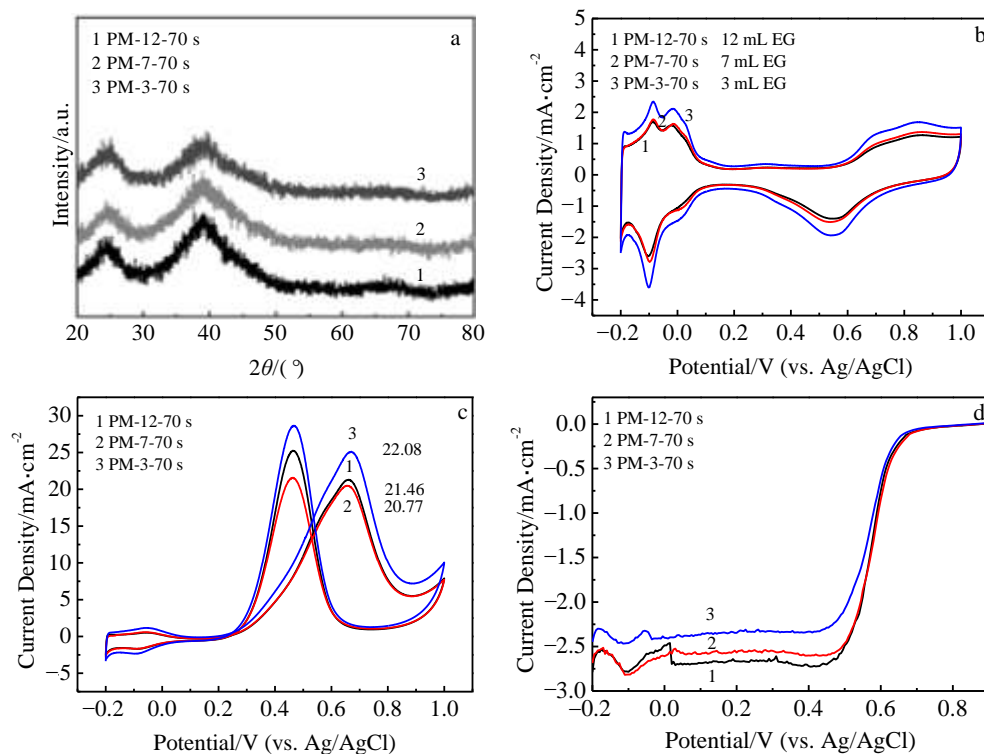


图6 催化剂 PM-3-70 s、PM-7-70 s 和 PM-12-70 s 的 XRD 图谱、循环伏安曲线和极化曲线

Fig.6 XRD patterns (a), Cyclic voltammograms (b, c) and polarization curves (d) of PM-3-70 s, PM-7-70 s and PM-12-70 s

EG)、PM-7-70 s (7 mL EG) 和 PM-3-70 s (3 mL EG) 对催化剂的影响见图 6。图 6a 为催化剂 PM-12-70 s、PM-7-70 s 和 PM-3-70 s 的 XRD 图谱。可以看出,这几个催化剂随着 EG 用量的减少,在 Pt(220)晶面略微宽化,对催化剂形貌影响不大,催化剂 PM-12-70s 的分散度略好于其他 2 个催化剂。从图 6b 可以看出改变乙二醇的用量,电化学比表面积活性大小顺序是: PM-3-70 s >> PM-7-70 s > PM-12-70 s, 后 2 个催化剂电化学表面积非常接近。实验结果表明: EG 用量少的催化剂电化学表面积较大,与前面图 5b 实验结果一致。

该系列催化剂对阳极甲醇氧化性能见图 6c。从图中可知,催化剂 PM-3-70 s 乙二醇用量最少,甲醇氧化活性最高这结果与图 5c 一致。催化剂 PM-12-70 s 和 PM-7-70 s 相比之下由于 EG 的减少甲醇氧化活性提高的优势不是非常明显。由氧还原极化曲线图 6d 可知,氧还原活性顺序是: PM-12-70 s > PM-7-70 s > PM-3-70 s。实验结果发现: EG 用量多的催化剂,氧还原活性最高,再次印证了图 5d 的实验结果。其原因是:由于催化剂制备中添加较多的 EG,使得催化剂前驱体浓度降低,提高了分散度,大大提高了氧还原活性。

实验结果分析表明:处理碳粉载体的硝酸浓度较高,催化剂微波反应时间较长、乙二醇用量较多的条件下制备的催化剂氧还原活性较好。

3 结论

1) 通过一步微波有机溶胶法合成含铂 20% (质量分数) 的系列 Pt/C 催化剂,对于燃料电池催化剂适当提高处理碳粉的硝酸浓度,催化剂的活性增强。微波反应时间适当延长,有利于前驱体转化为单质 Pt。

2) 制备催化剂时,乙二醇还原剂的用量对于阳极甲醇氧化和阴极氧还原的影响不同。如果催化剂用于阳极甲醇氧化,适当减少乙二醇用量,不仅提高电化学表面积、提高甲醇氧化活性,还大大减少环境污染;如果催化剂用于阴极氧还原,乙二醇用量适量增大,可以提高活性组分的分散度和氧还原活性。

参考文献 References

- [1] Yuan X Z, Wang H J, Song J C *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(17): 4365
- [2] Zeng Yongkang(曾永康), Zeng Lihui(曾利辉), Pan Lijuan(潘丽娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 674
- [3] Yu Hongmei(俞红梅), Yi Baolian(衣宝廉). *Scientia Sinica (Chimica)* (中国科学: 化学)[J], 2012, 42(4): 480
- [4] Wei Jie(魏杰), Wang Dongtian(王东田), Ling Min(凌敏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

- 程)[J], 2010, 39(2): 292
- [5] Wu Y N, Liao S J, Zeng J H. *J Power Source*[J], 2011, 196(3): 1112
- [6] Sasaki K, Wang J X, H Naohara. *Electrochim Acta*[J], 2010, 55(8): 2645
- [7] Yin S, Shen P K, Song S. *Electrochim Acta*[J], 2009, 54(27): 6954
- [8] Chen W, Kim J, Sun S. *J Phys Chem C*[J], 2008, 112(10): 3891
- [9] Wu Y N, Liao S J, Liang Z X. *J Power Sources*[J], 2009, 194(2): 805
- [10] Bock C, Paquet C, Couillard M. *J Am Ceram Soc*[J], 2004, 126(25): 8028
- [11] Liang Y, Zhang H, Yi B. *Carbon*[J], 2005, 43(15): 3144
- [12] Liao S J, Holmes K A, Tsapraillis H. *J Am Chem Soc*[J], 2006, 128(11): 3504
- [13] Yang P, Dai Y C, Deng W L. *Applied Catalysis A: General*[J], 2003, 243(2): 323
- [14] Liu Y, M M, Muraoka M, Mitsushima S *et al. Electrochim Acta*[J], 2007, 52(19): 5781

Preparation of Fuel Cell Pt/C Catalyst by a One-Step Microwave Organic Sol Method

Wu Yanni, Chen Zhisheng, Mo Zaiyong, Yan Peng, Wang Zhaozhi

(Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)

Abstract: The carbon-supported fuel cell platinum catalysts 20%Pt/C were prepared by a one-step microwave-colloidal method. The influence of the nitric acid concentration used in carbon powder catalyst carrier, the microwave reaction time and the dosage of ethylene glycol reluctant on the electric catalytic activity of the catalyst was investigated. X-ray diffraction analysis (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry (CV) were used to test the catalysts. Results show that the activity is the best when the concentration of nitric acid is 40% and the microwave reaction time is 70 s during both the anode and the cathode reactions. When the catalyst is used for methanol oxidation, lower dosage of EG leads to higher activity, while for oxygen reduction higher dosage of EG is better instead. In addition, the structure, crystal form and the particle size change slightly under different preparation conditions whereas the electrochemical special surface area and electric catalytic activity are influenced significantly.

Key words: fuel cell; carbon-supported catalysts; microwave-colloidal method; preparation conditions

Corresponding author: Wu Yanni, Ph., D., Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, P, R, China, Tel: 0086-758-2716357, E-mail: yanniwu@163.com