

文章编号: 1673-3851 (2012) 06-0804-04

高分散 Pt/C 催化剂的制备及其电化学性能研究

许学飞, 苏琪映, 徐友峰, 王 驷, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)为铂源,以 PEG(聚乙二醇,聚合度为 227)为还原剂,采用水热法制得高分散 Pt/C 催化材料。使用 TEM、XRD 及 EDS 对其进行了表征,并对催化剂的电化学活性面积进行循环伏安法研究。结果表明:通过调节反应条件可以得到高分散 Pt/C 催化剂,Pt 粒子粒径约为 5 nm,尺寸均一;Pt/C 催化剂的分散性越好,其电化学性能就越高。

关键词: Pt/C; 纳米粒子; 电化学性能; 催化剂; 高分散

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码:** A

0 引 言

在工业应用领域,铂系催化剂因其具有较高的催化活性和稳定性^[1-4],因而在传感器、燃料电池、废水处理、电解工业、汽车工业和石油等领域有着举足轻重的地位。

如何提高铂系催化剂的催化效率是目前研究的重心。为数众多的研究表明:具有纳米尺寸以及高分散特性的铂系催化剂可有效提高其催化活性^[5-12]。因此,目前的研究工作主要集中于两个方面:一方面降低铂粒子的尺寸,从而获得较大的比表面积;另一方面提高铂粒子的分散度,防止因粒子过小而产生团聚现象。

为了得到分散性较好的纳米尺寸铂系催化剂,研究者不断地探索不同的催化剂载体和适合的制备方法^[13-15]。其中碳载体尤为引人注目,将铂负载在碳载体上就是通常所说的 Pt/C 催化剂。在该催化剂的制备方法中,主要有水热法^[16]、浸渍还原法^[17]、离子交换法^[18]和胶体法^[19]等。其中,水热法更适合规模生产获得晶相和分散性好的 Pt/C 催化剂,通过水热处理,可以一步合成具有良好分散性的 Pt/C

催化剂,因此,水热法被广泛运用。

本文以氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)作为铂源,PEG(聚乙二醇)为诱导剂,采用一步水热法制备高分散 Pt/C 催化剂,采用 TEM、EDS、XRD 等对催化剂进行物性表征,并采用 CV 法对催化剂的电化学性能进行测试。

1 试验部分

1.1 试验试剂

PEG(聚乙二醇,聚合度为 227,杭州萧山化学试剂厂);氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$,国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇(C_2H_5OH ,分析纯,杭州长征化学试剂有限公司);超纯水(H_2O ,MILLI-Q)。

1.2 Pt/C 催化剂的制备

取一定量的 PEG 溶液与适量配制好的 1 g/20 mL $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶液定容至 45 mL,超声震荡 30 min,转移到反应釜中 180℃加热 5 h。在空气中自然冷却数小时,之后将反应物移出,用超纯水和无水乙醇交替离心洗涤若干次,以去除水热反应所产生的中间产物,之后将所得产物在 80℃条件下烘干,即得所需高分散 Pt/C 催化剂。

收稿日期: 2012-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(31070888,50802088,21103152);浙江省杰出青年科学基金(R2101054);浙江省自然科学基金资助项目(Y4080392,Y406285),浙江理工大学材料科学与工程研究生教育创新示范基地(项目编号 3)

作者简介: 许学飞(1987-),男,河南商城人,硕士研究生,主要从事纳米催化剂的研究。

通讯作者: 王晟,E-mail:wangsheng571@hotmail.com

1.3 催化剂的表征

采用投射电子显微镜(JEM-2010(HR),日本电子公司)对催化剂进行形貌分析,催化剂的元素组成采用 X 射线能谱仪(INGA-Energy 200,英国 Oxford 公司)进行分析,催化剂中 Pt 的晶体学特征采用 X 射线衍射仪(美国热电 ARL 公司)来进行测试确定。

1.4 电化学性能评价

利用循环伏安法,采用三电极体系对制得的 Pt/C 催化剂进行电化学性能评价,研究催化剂的电化学活性面积。在研究催化剂的电化学活性面积时,采用 0.5 mol/L 的 HClO_4 电解液溶液。实验在电化学工作站上进行(CHI 660C 上海辰华有限公司)。

本试验的循环伏安测试采用三电极体系,其中催化剂的测试工作电极为玻碳电极(GC,直径 3 mm,工作面积为 1 cm^2),电极上涂覆一层催化剂和 nafion 溶液的混合浆液;高纯度的铂片作为对电极,使用前用 1:1 的 HNO_3 溶液清洗备用;以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。

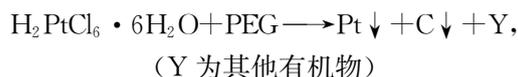
2 结果与讨论

2.1 Pt/C 催化剂的制备原理

本文采用的制备方法为一步水热法,水热法属于液相化学。具体而言,它是指在特制的密闭容器内,以水溶液作为反应体系,通过对反应体系加热,

产生蒸汽压,形成相对高温、高压的反应环境,进而促使无机合成以及材料处理的一种有效方法。

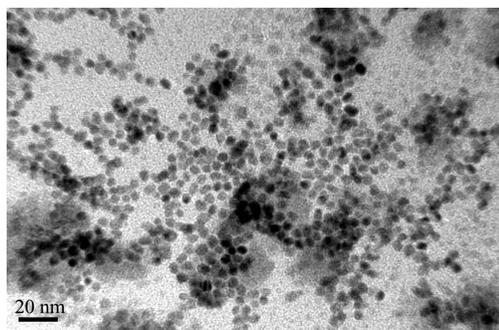
本文利用 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与有机物 PEG 进行水热合成制备 Pt/C 催化剂,在水热过程中发生氧化还原反应。反应方程式如下:



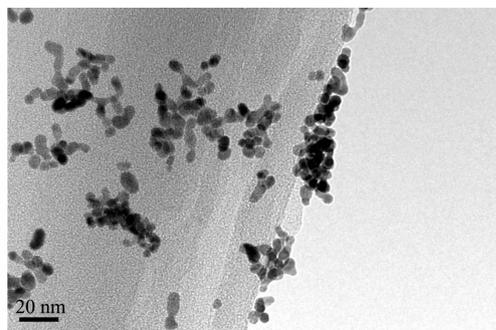
如上式, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的 Pt^{4+} 离子失去电子生成单质铂,PEG 中 C^{4-} 得到电子生成碳单质,铂单质分散负载在碳单质上即得到 Pt/C 催化剂。

2.2 Pt/C 催化剂的 TEM 表征

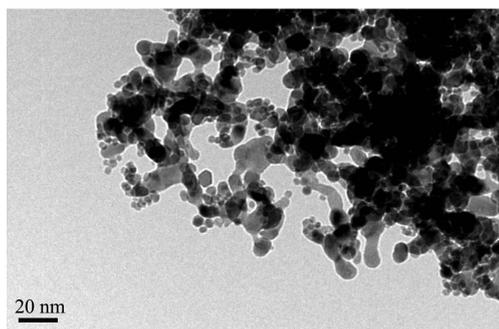
图 1 为不同浓度 PEG 得到的 Pt/C 催化剂 TEM 照片。通过电镜观察可知,PEG 的浓度对 Pt/C 催化剂中 Pt 纳米粒子的形貌有着重要影响。图 1(a)为 PEG 浓度为 0.25 mol/L 时 Pt/C 催化剂的 TEM 照片,从图中可以观察到呈球形的 Pt 纳米粒子,粒子与粒子之间间隙明显,尺寸均匀,粒径尺寸在 5 nm 左右,具有良好的单分散性。当 PEG 浓度增加到 0.5 mol/L 时,从图 1(b)可以看到 Pt 粒子单分散性变差,粒子间有相互粘附的倾向,同时也失去了球形的特征。产生上述现象的可能原因是过多的 PEG 对 Pt 纳米粒子的单独生长起到抑制作用。图 1(c)为 PEG 浓度为 1.0 mol/L 时所得催化剂的 TEM 图片,图中可见大量 Pt 粒子团聚,分散性很差。图 1(d)为 PEG 为 0.25 mol/L 时 Pt/C 催化剂



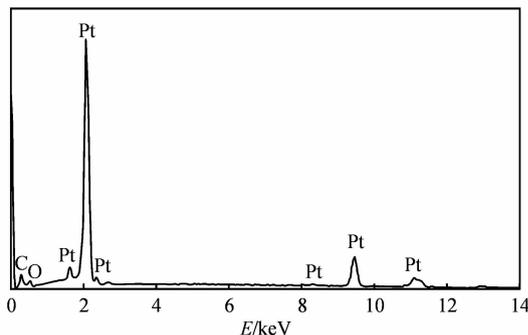
(a) Pt/C 催化剂 TEM 照片(PEG 0.25 mol/L)



(b) Pt/C 催化剂 TEM 照片(PEG 0.5 mol/L)



(c) Pt/C 催化剂 TEM 照片(PEG 1.0 mol/L)



(d) Pt/C 催化剂 EDS 谱图

图 1 Pt/C 催化剂透射电镜照片与 EDS 谱图

的 EDS 谱图,从图中可以看出催化剂中存在 Pt 和 C 元素,其中 Pt 元素的峰最明显也最尖锐。

对催化剂进行高温煅烧($500^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h}$)处理,所得各组分数据如表 1 所示。

表 1 不同 Pt/C 催化剂高温煅烧所得各组分数据

PEG 浓度/ (mol/L)	煅烧前/g	煅烧后/g	Pt/C 中 C 的含量/%
0.25	0.151	0.149	1.32
0.5	0.111	0.108	2.70
1.0	0.168	0.152	9.52

从表 1 中可以了解 Pt/C 催化剂的各组分的比例。表 1 中所得数据显示,随着 PEG 浓度的增加,相应 Pt/C 催化剂碳含量也随之增加。

2.3 Pt/C 催化剂的 XRD 表征

对制得的 Pt/C 催化剂进行 XRD 分析得到图 2 所示谱图。

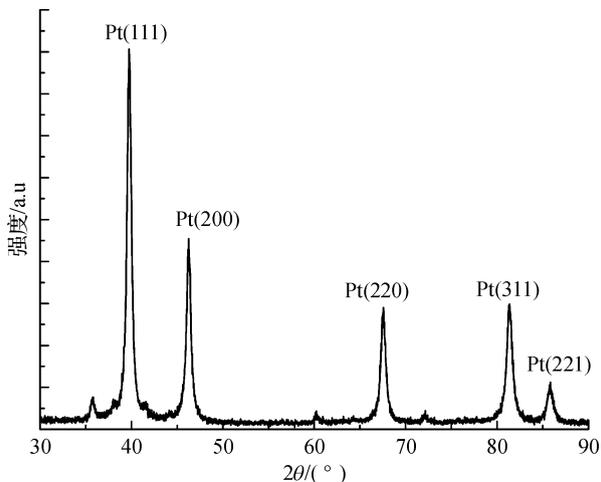


图 2 Pt/C 催化剂 XRD 衍射图

在图 2 中,39.8、46.2、67.5、81.4、85.8°处出现的衍射峰分别对应 Pt 的面心立方结构中的(111)、(200)、(220)、(311)、(221)晶面。由催化剂的 XRD 衍射图还可以看出,制得的 Pt/C 催化剂具有标准 Pt 样品的面心立方结构特征衍射峰,此外,Pt 元素的衍射峰较尖锐,这表明 Pt 晶体的结晶度较好。

2.4 Pt/C 催化剂的电化学性能

在研究 Pt/C 催化剂的电化学性能时,通常使用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)对催化剂的电化学活性面积进行分析。图 3 为玻碳电极上 Pt 的负载量为 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,催化剂在 HClO_4 溶液中的循环伏安曲线。

根据图 3 所示 Pt/C 催化剂的循环伏安曲线,通过氢的吸脱附曲线积分计算得到催化剂的电化学活性面积(electrochemical active area, A/m^2)。计

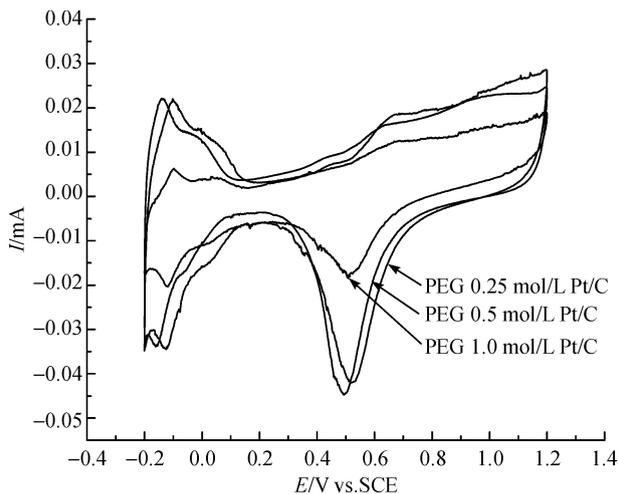


图 3 电解液为 0.5 mol/L HClO_4 溶液时 Pt/C 催化剂循环伏安曲线

算公式为:

$$A = Q_H / ([Pt] \times 0.21)$$

其中, Q_H (mC) 是氢在 Pt 上脱附所对应的电量,即 CV 曲线上氢脱附峰的面积, $[Pt]$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 为所得电极上金属 Pt 的负载量, $0.21 (\text{mC}/\text{cm}^2)$ 是氢饱和和吸附在单位面积金属 Pt 上时对应的电量即 Pt 吸附的单层氢被氧化所需要的电量。根据上述公式以及循环伏安曲线可以得到不同催化剂的电化学活性面积,如表 2 所示。

表 2 不同条件下 Pt/C 催化剂的电化学活性面积

	Pt/C(PEG 0.25 mol/L)	Pt/C(PEG 0.5 mol/L)	Pt/C(PEG 1.0 mol/L)
A/m^2 ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)	5.1	4.3	1.5

从表 2 可以看出,当 PEG 浓度为 0.25 mol/L 时,Pt/C 催化剂的电化学活性面积最大,之后随着 PEG 浓度的增加,得到的 Pt/C 催化剂的电化学活性面积逐渐减小。这表明,Pt/C 催化剂中 Pt 纳米粒子的分散情况对其电化学活性面积有着较大的影响,分散情况越好,电化学活性面积越大。

3 结论

采用一步水热法制备得到了 Pt/C 催化剂,PEG 浓度为 0.25 mol/L 时得到的 Pt/C 催化剂的分散性最好。通过循环伏安法对其电化学性能进行研究,发现 Pt/C 催化剂中 Pt 纳米粒子的分散性越好,其电化学活性面积越大。

参考文献:

[1] Chupas P J, Chapman K W, Grey C P, et al. Watching

- nanoparticles grow; the mechanism and kinetics for the formation of TiO₂-supported platinum nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(10): 13822-13824.
- [2] Shiju N R, Gulians V V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials[J]. *Appl Catal General*, 2009, 356: 1-17.
- [3] Subhramannia M, Pillai V K. Shape-dependent electrocatalytic activity of platinum nanostructures[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5858-5870.
- [4] Liao S, Holmes K, Tsapralis H, et al. High performance Pt/Ru catalysts supported on carbon nanotubes for the anodic oxidation of methano[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(11): 3504-3505.
- [5] Rigsby M A, Zhou W P, Lewera A, et al. Experiment and theory of fuel cell catalysis; methanol and formic acid decomposition on nanoparticle Pt/Ru[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(39): 15595V15601.
- [6] Peng Z M, Yang H. Designer platinum nanoparticles; control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property[J]. *Nano Today*, 2009, 4(2): 143-164.
- [7] Manthiram A, Murugan A V, Sarkar A, et al. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2008, (1): 621-638.
- [8] Antolini E. Visualization of the local catalytic activity of electrodeposited Pt-Ag catalysts for oxygen reduction by means of SECM[J]. *Appl Catal B*, 2007(74): 324-326.
- [9] Liao H G, Jiang Y X, Zhou Z Y, et al. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(47): 9100-9103.
- [10] Zhou Z Y, Tian N, Huang Z Z, et al. Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method[J]. *Faraday Discuss*, 2008, 140: 81-92.
- [11] Narayanan R, El-Sayed M A. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution; nanoparticle shape dependence and stability[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(26): 12663-12676.
- [12] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007, 316: 732-735.
- [13] Mahmoud M A, Tabor C E, El-Sayed M A, et al. A new catalytically active colloidal platinum nanocatalyst; the multiarmed nanostar single crystal[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4590-4591.
- [14] Wang C, Daimon H, Sun S H, et al. A general approach to the size and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen[J]. *Angew Chem*, 2008, 120: 3644-3647.
- [15] Byungkwon L, Majiong J, Pedro H C, et al. Pd-Pt bimetallicnanodendrites with high activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009(324): 1302-1305.
- [16] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(15): 1307-1311.
- [17] 李文震, 周振华, 周卫江, 等. 直接甲醇燃料电池阴极 Pt/C 催化剂的制备与表征制备及处理方法的影响 [J]. *催化学报*, 2003, 24(6): 465-470.
- [18] 曾汉民. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 676-678
- [19] 刘卫锋, 胡 军, 衣宝廉, 等. Pt/C 催化剂的制备与评价[J]. *电源技术*, 2005(29): 431-433.

Synthesis and Electrochemical Property of High-Dispersed Pt/C Catalysts

XU Xue-fei, SU Qi-ying, XU You-feng, WANG Tao, WANG Sheng

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: High-dispersed Pt/C catalysts are synthesized via a typical hydrothermal treatment using H₂PtCl₆ · 6H₂O as raw materials and PEG as reductant. The morphology, structures, and compositions of the as-prepared Pt/C catalysts are investigated by TEM, XRD, and EDS spectra. Furthermore, the electrochemical active surface area of the catalysts is investigated using cyclic voltammetry. The results show that high-dispersed Pt/C catalysts can be obtained by properly adjusting the hydrothermal reaction conditions. The diameter of the Pt particle is about 5 nm with uniform size, and a strong dependence between dispersity and electrochemical performance is observed, which reveals that better dispersity of the Pt/C catalysts leads to a higher electrochemical performance.

Key words: Pt/C; nanoparticles; electrochemical performance; catalyst; high-dispersed

(责任编辑: 张祖尧)