

文章编号:1673-9981(2010)04-0302-03

调变乙二醇法制备活性炭纤维负载铂纳米电催化剂: 乙二醇溶液 pH 值的影响*

黄慧星^{1,2}, 黎海超^{1,2}, 陈水挾¹

(1. 中山大学材料科学研究所, 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;

2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:采用调变乙二醇法制备了活性炭纤维载铂(Pt/ACF)催化剂. 将 NaBH_4 同乙二醇反应生成一种复合物作为还原剂还原铂的前驱体, 同时该复合物也作为铂纳米颗粒的稳定剂和分散剂, 使 Pt 能均匀地分散在 ACF 载体上. 考察了溶液 pH 对催化剂晶体结构和分散性, 以及对甲醇电氧化催化性能的影响.

关键词:活性炭纤维; 甲醇电氧化; Pt 纳米粒子

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

在直接甲醇燃料电池(DMFC)基础研究中, 电极催化剂的研制非常关键. 尽管目前有较为成熟的铂和铂钌催化剂制备方法, 但通过简单的方法制备粒径可控的高负载高分散的 Pt 基电催化剂仍然非常具有挑战性. 广泛用于制备碳负载纳米铂颗粒催化剂有几种方法, 如浸渍法, 化学还原法和电沉积法等^[1]. 其中化学还原法用 NaBH_4 或乙二醇作为还原剂能相对简单地得到高负载量铂催化剂而被广泛使用^[2]. 对于溶液还原法, 制备条件对于得到的催化剂的形貌, 粒径和粒径分布具有极大的影响, 通过控制适当的还原条件可以制备出具有良好性能的催化剂. 本实验在前期利用活性炭纤维(ACF)为载体制备了高性能 DMFC 用 Pt/ACF 为催化剂的基础上^[3], 重点研究了调变乙二醇法制备 ACF 负载铂纳米电催化剂过程中乙二醇溶液 pH 值对催化剂的结构和对甲醇的催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 Pt/ACF 催化剂的制备

将氯铂酸前驱体用乙二醇溶解. 称取一定量 ACF 分散于溶液中, 加入 5.4 mL 的 3.7 mg/mL H_2PtCl_6 乙二醇溶液, 调节溶液 pH 值为一定值, 随后加入一定浓度的 NaBH_4 乙二醇溶液, 反应一定时间. 将 20 mL 的 2 mol/L HCl 溶液, 加入圆底烧瓶里, 搅拌 30 min, 让 Pt 纳米颗粒沉积在 ACF 上. 用热蒸馏水洗涤, 离心分离收集样品, 于 80℃ 干燥箱中烘干. 该催化剂标示为 Pt/ACF.

1.2 结构表征

XRD 谱表征在 Rigaku D/MAX 2200VPC X 型粉末衍射仪上进行. 电化学测试在德国 Zahner IM6eX 型电化学工作站上进行, 采用阴阳极分开的三电极体系, 工作电极是玻碳电极和石墨电极, 辅助电极为 1 cm² 铂片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE).

收稿日期:2010-10-23

* 基金项目:中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室开放基金(0907k3)

作者简介:黄慧星(1981—), 女, 湖南郴州人, 博士.

2 结果与讨论

不同 pH 值制得的 Pt/ACF 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。pH 值为 1,3,7,9,11 时制得的催化剂样品均出现 Pt(111)、(200)、(220)、(311)四个典型晶面衍射峰,说明 Pt 组分以面心立方晶形形式存在。根据 Scherrer 公式,利用(220)衍射峰的半峰宽和峰位置计算得到,溶液体系 pH 值为 1,3,7,9,11 时,平均铂金属晶粒粒径分别为 4.2,4.1,4.2,4.4,5.1 nm。其中在 pH=3 的条件下制备的催化剂具有最小的铂颗粒粒径。而随着体系 pH 值的增加,制备的催化剂的铂颗粒粒径逐渐增大。

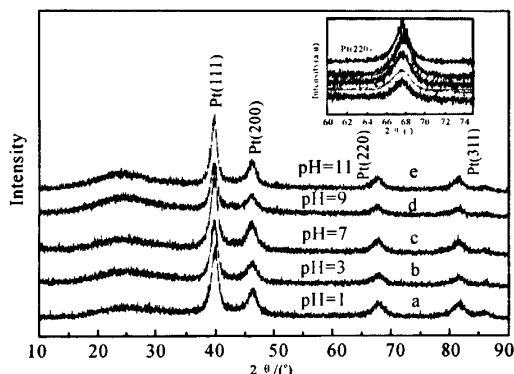


图 1 不同 pH 值制备得到的 Pt/ACF 催化剂的 XRD 图

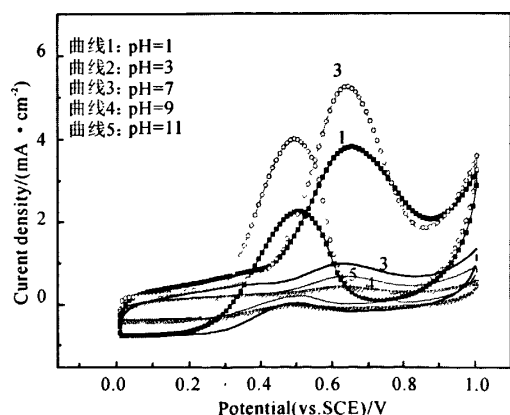
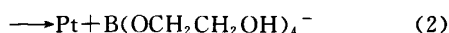
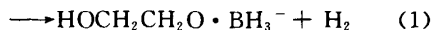


图 2 不同反应 pH 值制备的 Pt/ACF 催化剂在 1mol/L CH₃OH+0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图(扫描速度为 20 Mv/s)

NaBH₄ 助乙二醇还原 Pt⁴⁺ 原理如下:



pH 值是制备催化剂过程中一个关键的影响因素。在活性炭纤维表面含氧基团可分为酸性基团和碱性基团两类。在不同 pH 值溶液中,活性炭纤维的表面带有不同的电荷。当溶液的 pH>7 时,活性炭纤维的表面覆盖着大量的非质子酸,这时活性炭纤维将更容易吸附溶液中的阳离子,反之,当溶液 pH<5 时,活性炭纤维的表面覆盖着大量质子酸,将更容易吸附阴离子基团^[4]。当 Pt 与 B(OCH₂CH₂OH)₄⁻ 络合形成络合物,根据静电吸附原理,在酸性环境中浸渍得到的催化剂分散度高于碱性浸渍得到的催化剂。当 pH<7 时,原子 H 产生速度较快,并因其极大的活性很快地复合成氢气,因此能大量的产生晶核,由此形成的晶核直径较小,晶核数较多,晶粒的直径较小。当 pH>9 时,因产生原子 H 的速度过低而使反应速度下降,生成的晶核速度下降,晶核数较少,这样就使大的颗粒长得更大。

图 2 比较了不同反应 pH 值制备的 Pt/ACF 催化剂在 1 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线。当前驱体溶液 pH 值为 3 时,合成的催化剂对甲醇电氧化峰电流密度最大。随着前驱体溶液 pH 值增大,所合成的催化剂对甲醇电氧化峰电流密度逐渐减少。由 XRD 分析可知,在碱性环境下所制得的 Pt/ACF 催化剂粒径较大,当前驱体溶液 pH 值为 11 时,所制得的铂颗粒粒径为 5.1 nm,因此对甲醇的电氧化活性会相对较差。另一方面,可能是在碱性环境下,ACF 不易分散均匀,因此所制得的催化剂严重团聚,这也给后期制备电极测试的过程中带来了严重的影响。由以上分析结果可得,溶液在酸性条件时 NaBH₄ 助乙二醇法制备的 Pt/ACF 催化剂对甲醇电氧化反应具有最佳的催化活性。

3 结论

采用 NaBH₄ 助乙二醇法制备了 Pt/ACF 催化剂,研究了 pH 值对催化性能的影响,发现在酸性条件下得到的催化剂的 Pt 粒子粒径较小,分散性良

好,对甲醇具有最好的催化氧化能力. pH 值对催化剂制备的影响是通过影响 ACF 在溶液中的表面电荷情况和还原剂的还原能力所实现的.

参考文献:

- [1] 周卫江,周振华,李文震,等. 直接甲醇燃料电池的阳极催化剂的研究进展[J]. 化学通报,2003,4:228.
- [2] ZHOU Z, WANG S, ZHOU W, et al. Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell[J]. Chemical Communications, 2003, 3:394.
- [3] HUANG H, CHEN S, YUAN C. Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2008,135: 166.
- [4] DALMIA A, LINEKEN C, SAVINELL R. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998,205: 535.

Preparation of activated carbon fiber supported Pt nano-electrocatalyst by modified ethylene glycol reduction method: effect of pH value

HUANG Hui-xing^{1,2}, LI Hai-chao^{1,2}, CHEN Shui-xia¹

(1. PCFM Lab, OFCM Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Pt catalyst supported on activated carbon fibers (ACF) was prepared by a modified ethylene glycol reduction method. A complex was produced by reacting ethylene glycol with sodium borohydride (NaBH_4). The effect of the pH value of the ethylene glycol solution on the dispersion and morphology of the Pt catalyst as well as the catalytic activity were investigated.

Key words: activated carbon fibers; methanol electrooxidation; Pt nanoparticles