

炭黑负载 Pt-Fe 双金属催化剂对甲醇的电催化氧化性能

王 赞, 廖卫平, 索掌怀*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 采用浸渍还原法制备了炭黑负载 Pt 及 Pt-Fe 双金属催化剂, 通过 X 光衍射、扫描电镜及 X 射线光电子能谱对催化剂进行了表征. 利用循环伏安法和计时电流法研究了溶液 pH 值和 Pt/Fe 原子比对 Pt-Fe/C 催化剂的甲醇电催化氧化活性与稳定性的影响. 结果显示, 当溶液 pH 值为 9.0, Pt/Fe 原子比为 1 : 1 时, 所得 Pt-Fe/C 催化剂对甲醇的电催化氧化活性与稳定性明显优于 Pt/C 催化剂. Fe 的引入不仅提高了 Pt 粒子的分散与电化学活性表面积, 而且有利于富 Pt 表面的形成, 从而提高了 Pt 的有效利用率与催化性能.

关键词: 炭黑; 铂; 铁助剂; 甲醇氧化; 电催化

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

直接甲醇燃料电池是以甲醇为燃料的新型质子交换膜燃料电池, 具有比功率高、可低温启动、清洁环保等优点, 是目前最有希望成为电动汽车电源的化学电源^[1-3].

目前, 制约燃料电池商业化的主要问题一是阳极催化剂所用 Pt 材料储量有限, 价格昂贵, 二是甲醇氧化过程中生成的中间产物 CO 容易使 Pt 催化剂中毒, 从而影响其使用稳定性与寿命. 因此, 降低 Pt 的用量, 提高 Pt 催化剂的稳定性是目前燃料电池研究的重要课题^[4-6].

为了开发低 Pt 催化剂, 一般是在 Pt 中添加第二金属使之形成 Pt-M 合金, 并使 Pt 粒子呈高度分散, 以期提高电催化活性与稳定性^[7-10]. 目前研究较多的双金属催化剂为 Pt-Ru, Pt-Au 等体系. 研究表明, Ru, Au^[11] 等第二金属的引入明显提高了催化剂的电催化活性与稳定性. 但由于 Ru, Au 等仍属于价格偏高的贵金属, 在应用方面并不具有明显优势. 一些研究^[8-12] 发现, 在 Pt 催化剂中引入 Fe, Co, Ni 等过渡金属也能提高催化剂的电催化活性, 并具有良好的电催化稳定性.

我们通过在炭黑负载 Pt 催化剂中掺入少量金属 Fe, 制备了负载型 Pt-Fe 双金属催化剂, 采用循环伏安法和计时电流法对其甲醇电催化活性与稳定性进行了研究, 考察了 pH 值、Pt/Fe 原子比对其催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验采用的炭黑为 Vulcan XC-72C (Cabot 公司生产), 以 C 表示.

催化剂的制备采用浸渍还原法^[13]: 在 250 mL 圆底烧瓶中依次加入计量好的 K_2PtCl_6 溶液、 $Fe(NO_3)_3$ 溶液及体积为 2 : 1 的异丙醇水溶液. 在磁力搅拌下, 加入一定量炭黑, 并用 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至一定值. 在 70 °C 下, 向溶液中滴加过量的 $NaBH_4$ 溶液, 并使溶液 pH 值固定不变, 搅拌 3 h. 待反应结束后, 抽滤, 用蒸馏水反复洗涤至无 Cl^- 离子存在. 将所得滤饼置于 80 °C 真空干燥过夜, 即得 Pt-Fe/C 催化剂, 其中 Pt 的质量分数为 5%, Fe 的质量分数通过 Pt/Fe 原子比控制. 依次制备了 Pt/Fe 原子比分别为 1 : 0.5, 1 : 1 和 1 : 2 三种 Pt-Fe/C 催化剂.

1.2 催化剂的表征

各样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试在日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K α 射线为光源、管电压 40 kV、管电流 30 mA、扫描速度 6°/min.

采用 S-4800 冷场发射扫描电镜 (SEM) 观察样品的表面形貌. 将样品研成粉末后于酒精中超声分散, 加速电压为 5.0 kV.

催化剂的表面元素分析在 ESCALAB210 光电

收稿日期: 2013-06-18; 修回日期: 2013-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (21273193); 山东省自然科学基金 (ZR2011BM024).

作者简介: 王赞 (1989-), 女, 硕士生.

* 通讯联系人, 索掌怀, Tel: 0535-6902514, E-mail: zhsuo@ytu.edu.cn.

子能谱仪(英国 VG 公司)上进行. 采用 Mg $K\alpha$ 射线(1 253.6 eV)、功率 300 W、CAE 固定通能模式、高分辨谱通能 30 eV、全谱通能 100 eV. 采用 $C1s = 285.00$ eV 进行结合能校正. 样品经研磨、压片后置于样品池中抽真空 10 h 以上, 真空度 2.7 μPa .

1.3 电化学测试

采用循环伏安法(CV)在 LK3200A 电化学工作站(天津兰力科公司)的三电极体系中测试 Pt/C 及 Pt-Fe/C 催化剂对甲醇电催化氧化反应的活性. 玻碳电极($\varnothing$ 4 mm)由仪器生产厂商提供, 辅助电极为面积 1 cm^2 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极. 工作电极的制作: 称取一定量(1 ~ 3 mg)的催化剂于 100 μL 5% Nafion 溶液(Dupont)中, 超声分散 15 min 制得催化剂浆液, 移取此浆液 10 μL 于玻碳电极上, 并均匀涂抹于玻碳电极整个表面, 待自然风干后即制得工作电极. 参比电极与电解质溶液采用毛细管连接, 并使之尽量靠近工作电极. 电解质溶液为 0.5 mol/L H_2SO_4 和 0.5 mol/L CH_3OH 混合溶液. 进行循环伏安法测试时, 扫描速率为 50 $mV \cdot s^{-1}$. 本论文中所有循环伏安曲线均采用连续扫描 10 圈以后稳定的数据.

采用计时电流法于峰电位处测试催化剂的稳定性, 采样间隔为 0.5 s, 采样时间为 1 h.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为 XC-72C, Pt/C, Pt-Fe/C 3 种样品的 XRD 谱图. 可以看出, 所有样品在 $2\theta = 24.8^\circ$ 处均出现炭黑载体(002)面的衍射峰. 由图 1 可见, Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的 3 个特征衍射峰位于 $2\theta =$

$39.9^\circ(111)$, $46.2^\circ(200)$, $67.5^\circ(220)$, 与铂的标准衍射峰相一致, 其晶体结构为面心立方结构. Pt-Fe/C 催化剂 Pt 粒子的 3 个特征衍射峰位于 $2\theta = 40.3^\circ(111)$, $46.7^\circ(200)$, $68.3^\circ(220)$, 略有偏移. 有人认为^[4,6,14]这是由于 Fe 原子替代了部分 Pt 原子并形成 Pt-Fe 合金, 晶格收缩使得其衍射峰向高角度方向偏移所致.

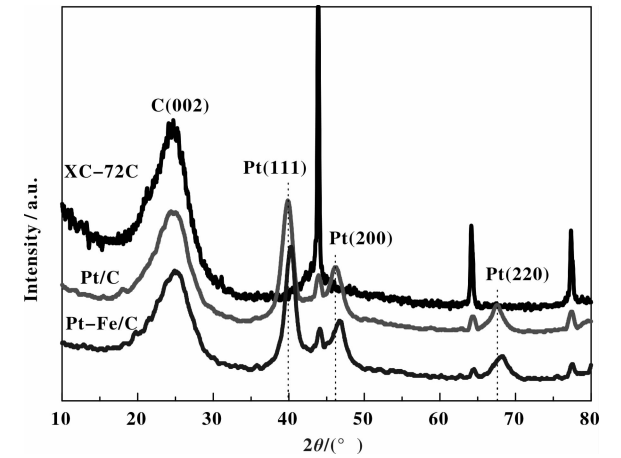


图 1 XC-72C, Pt/C 和 Pt-Fe/C 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of XC-72C, Pt/C and Pt-Fe/C samples

根据 Scherrer 公式估算催化剂的粒径大小. 由于 Pt(220) 衍射峰不受炭黑载体的影响, 因此以该晶面衍射峰的半峰宽来计算催化剂的平均粒径. 结果显示 Pt/C 催化剂的粒径为 5.7 nm, 而 Pt-Fe/C 催化剂的粒径为 4.0 nm. 显然, Fe 的引入明显使 Pt 粒子得到很好的分散, 提高了 Pt 的有效利用率.

图 2 是 Pt/C 及 Pt-Fe/C 两种催化剂的 SEM 图. 可以看出, Fe 的引入基本维持了 Pt 的表面形貌, 但 Pt 粒子仍存在一定的团聚.

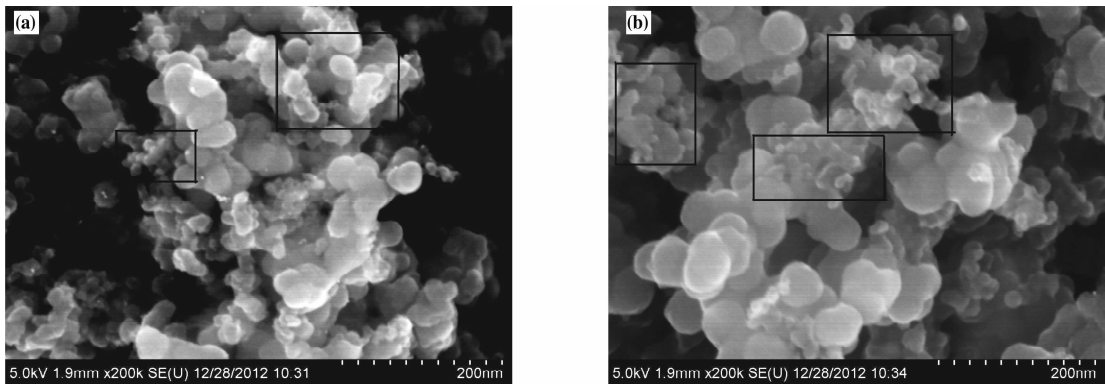


图 2 Pt/C 及 Pt-Fe/C 催化剂的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of Pt/C (a) and Pt-Fe/C (b) catalysts

图 3 为 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂的 Pt 4f XPS 图谱. Pt/C 中 Pt 4f 的 XPS 图谱按双峰拟合^[15-16]. 一般认为, 结合能较低(71.5 和 74.9 eV)的归属于金属 Pt⁰, 结合能较高(72.3 和 76.0 eV)的归属于 Pt²⁺, 其中 Pt⁰ 所占比例为 50.8%. 与 Pt/C 相比, Pt-Fe/C 中金属 Pt⁰ 的结合能位于 71.4 和 74.7 eV, Pt²⁺ 的结合能位于 72.4 和 75.5 eV, 其中 Pt⁰ 所占比例为 53.0%. 对于电催化反应, 起催化作用的是 Pt⁰^[17]. Pt-Fe/C 催化剂中 Pt⁰ 的含量更高, 预示着 Pt-Fe/C 催化剂对甲醇氧化有更高的活性. 此外, Pt-Fe/C 催化剂中 Pt⁰ 所对应的两个峰值比 Pt/C 的 Pt⁰ 峰值均有所减少, 说明 Pt-Fe/C 催化剂具有与 Pt/C 不同的结构.

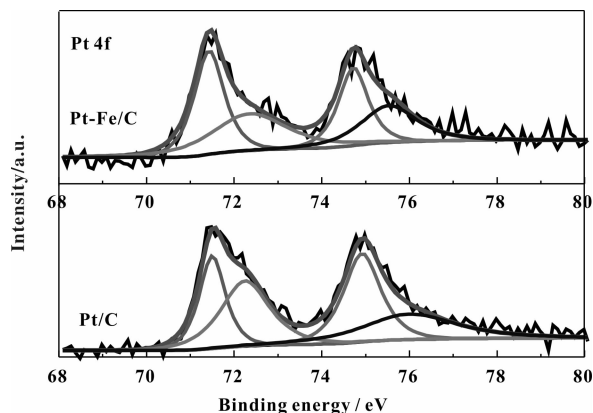


图 3 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 3 Pt 4f XPS spectra of Pt/C and Pt-Fe/C catalysts

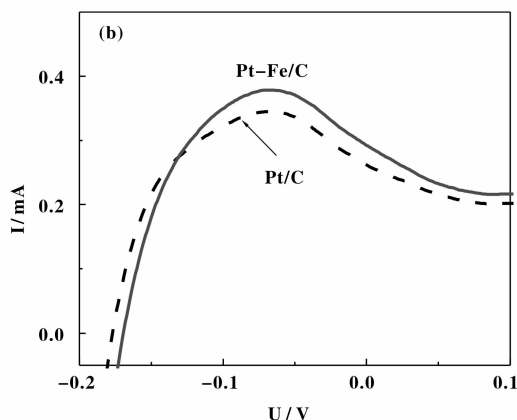
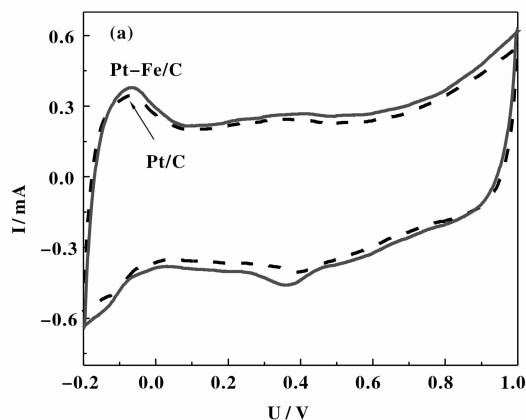


图 4 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线 (a) 及局部放大的 CV 曲线 (b)

Fig. 4 CV curves (a) and partial enlarged CV curves (b) of Pt/C and Pt-Fe/C in 0.5mol/L H₂SO₄ solution

出, 当溶液 pH 为 9 时, 所得催化剂的峰电流强度明显高于其它 pH 值下制得的催化剂, 表明在此 pH 值下获得的催化剂性能最佳. 在 pH 为 7~8 时, 较弱的碱性条件下还原剂 NaBH₄ 水解提供的还原物

2.2 电化学性能测试

由于电化学反应是一个比表面敏感的反应, 所以催化剂的电化学活性面积 (ECSA) 对其电催化性能有重要影响. 催化剂的 ECSA (m²/g) 可以用循环伏安实验得到的氢解离吸附峰的面积按如下公式计算:

$$\text{ECSA} = Q_{\text{H}} / (0.21 \times 10^{-3} \text{C} \times m_{\text{Pt}})$$

式中, Q_{H} 为氢原子在催化剂表面的电荷吸附量, 0.21C 为光滑 Pt 表面单层氢原子在催化剂表面的电荷吸附量 (理论电量), 一般以单位面积含有 1.3×10^{15} 个氢原子计算所得^[18]. m_{Pt} 为催化剂中 Pt 的质量.

图 4 是 Pt/C 和 Pt-Fe/C 两种催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线. 由图发现两种在 -0.2~0.1 V 电位区均出现了氢解离吸附的氧化还原峰, 但峰电流强度不同. Pt-Fe/C 催化剂对氢解离吸附的氧化还原峰的峰电流大于 Pt/C 催化剂的峰电流.

利用图 4 所得氢解离吸附峰的面积计算得到 Pt/C 和 Pt-Fe/C 两种催化剂的 ECSA 分别为 39.1 和 68.5 m²/g. 可见, Pt-Fe/C 的 ECSA 是 Pt/C 的 1.75 倍. 较大的电化学活性面积预示着 Pt-Fe/C 催化剂有较高的催化活性.

实验考察了控制 pH 值在 7~10 之间制备的 Pt-Fe/C 催化剂对甲醇的电催化活性. 从图 5 可以看

质较少, 可能使 Fe³⁺ 不能充分还原至 Fe⁰; 而在溶液 pH 为 10 时, 溶液的碱性较强, 金属粒子可能被氢氧根离子包围, 强烈的保护作用使金属粒子可以稳定存在, 不容易吸附在炭黑上^[19].

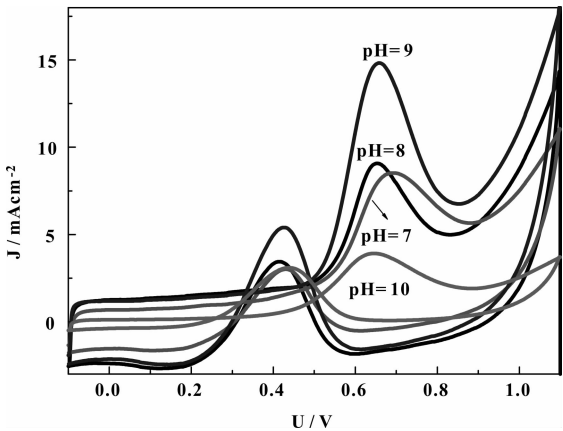


图5 Pt-Fe/C 催化剂在 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of Pt-Fe/C in 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

Pt-Fe/C 催化剂中 Pt/Fe 原子比对其电催化性能也有明显的影响. 图 6 给出的 CV 曲线看出, Pt/Fe 原子比为 1 : 0.5, 1 : 1 和 1 : 2 所得 3 种催化剂的循环伏安曲线的起峰电位几乎一致, 大约是在 0.55 V 左右, 这可能是因为 Pt 对甲醇的催化氧化所致. 在 0.7 V 附近都给出了甲醇的氧化电流峰, 在 0.4 V 左右都给出了甲醇中间产物的氧化电流峰, 但峰电流密度有很大的差距. 这是由于 Pt-Fe/C 催化剂中 Pt 和 Fe 的协同作用所致.

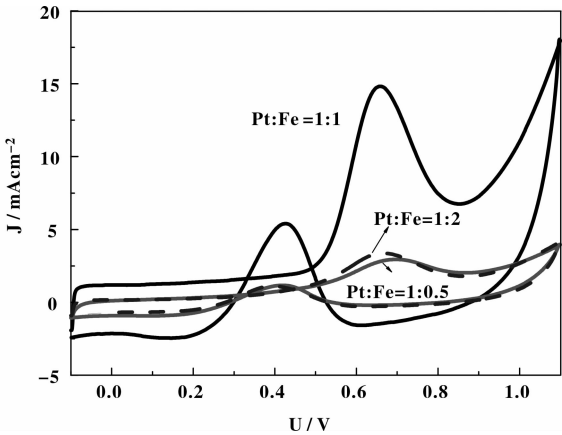


图6 不同原子比的 Pt-Fe/C 催化剂在 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of different atomic ratio of Pt-Fe/C in 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

一般认为^[5,9-10,21], Pt 是提供甲醇的吸附活性位并激活断裂甲醇 C—H 键, 而在甲醇氧化的过程中产生的 CO 很容易吸附在 Pt 的活性位, 阻碍甲醇

的继续吸附和氧化. 当加入 Fe 原子后, 在催化剂表面形成铁的氢氧化物, 提供 OH⁻, 去除了吸附在活性位的 CO, 使得甲醇能够继续吸附氧化^[9-10]. 当 Pt/Fe 原子比为 1 : 1 时, 形成的合金分散均匀, 协同作用明显, 对甲醇氧化有更高的催化活性^[5,9,21]. 当 Pt/Fe 原子比为 1 : 2 时, 催化剂表面可能被 Fe 原子占据, Pt 相对减少, 提供的活性位也减少, 所以对甲醇氧化的活性降低. 而 Pt/Fe 原子比为 1 : 0.5 时, Pt-Fe 的协同作用减弱, Pt 的活性位易被中间产物 CO 占据, 所以对甲醇的氧化活性也降低.

图 7 比较了 Pt/C 和 Pt-Fe/C 两种催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L CH₃OH 水溶液中对甲醇的电催化氧化活性. 可以看出, 在甲醇的氧化过程中均观察到两个氧化峰(正扫峰和回扫峰), 正扫峰一般与甲醇直接氧化反应有关, 而回扫峰则是由于中间产物的产生例如 CO 等所致^[7,20]. 在相同 Pt 金属颗粒负载量和实验条件下, Pt-Fe/C 催化剂正扫峰电流密度是 14.8 mAcm⁻², 这个数值是 Pt/C 催化剂正扫峰电流密度(8.1 mAcm⁻²)的 1.8 倍, 表明 Pt-Fe/C 对甲醇氧化的电催化活性高于 Pt/C 催化剂. 这种结果从图 8 的计时电流曲线中得进一步到了证明.

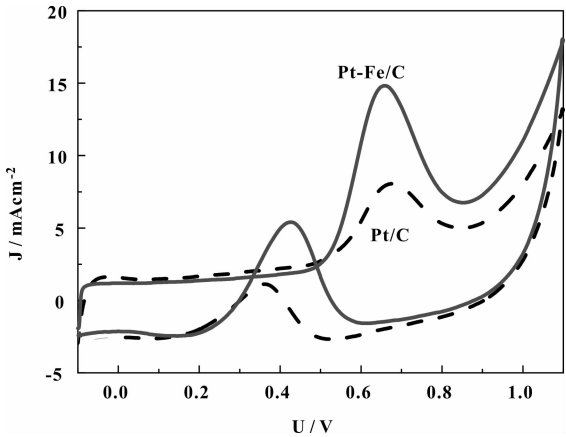


图7 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂在 0.5mol/L CH₃OH + 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线

Fig.7 CV curves of Pt/C and Pt-Fe/C catalysts in 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

计时电流测试是衡量催化剂催化活性和稳定性的重要方法. 实验利用计时电流法考察了 Pt/C 和 Pt-Fe/C 两种催化剂对甲醇电催化氧化反应的稳定性. 从图 8 可知, 对于所有催化剂, 都有一个初始阶段, 电流密度下降很快, 这归属于甲醇氧化产生的

碳质中间体(CO_{ads} , $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ads}}$, COOH_{ads} 和 CHO_{ads}) 积累在催化剂的表面^[7, 20-21]. 之后, 电流缓慢下降, 电极反应达到相对稳定的状态. 而 Pt-Fe/C 催化剂在任意相同时刻均表现出较 Pt/C 更高的催化甲醇氧化电流, 其衰减程度也低于 Pt/C 催化剂, 表明 Pt-Fe/C 催化剂具有比 Pt/C 催化剂更加稳定的电催化活性.

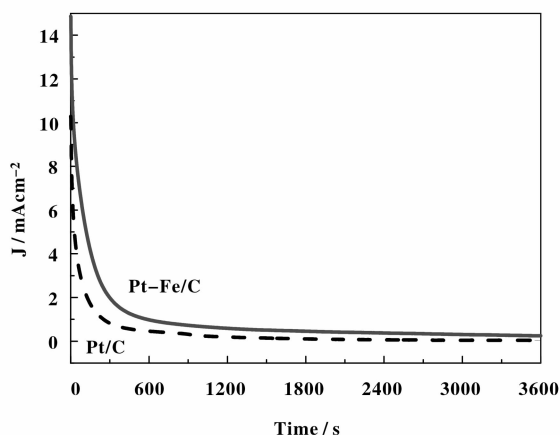


图 8 Pt/C 及 Pt-Fe/C 催化剂对甲醇电催化氧化在峰电位处的计时电流曲线

Fig. 8 Chronoamperograph of Pt/C and Pt-Fe/C catalysts at the peak potential 0.65 V

3 结 论

以 NaBH_4 为还原剂, 采用浸渍还原法制备了商用炭黑负载 Pt-Fe 双金属催化剂. 制备过程中, 溶液 pH 值及 Pt/Fe 原子比等制备条件对所得催化剂的电催化性能有明显影响. 当溶液 pH 为 9、Pt/Fe 原子比为 1:1 时, 制备的 Pt-Fe/C 双金属催化剂比 Pt/C 单金属催化剂具有更好的甲醇电催化氧化活性和稳定性. XRD、SEM 及 XPS 表征结果证实, Fe 的引入既提高了 Pt 粒子的分散与电化学活性表面积, 又有能促进富 Pt 表面的形成, 从而提高了 Pt 的利用率及其催化性能.

致谢: 作者感谢中科院兰州化学物理研究所的高玲高级工程师在 XPS 测试方面所给予的帮助.

参考文献:

[1] Ni Kun (倪 昆), Lv Gong-xuan (吕功煊). Synthesis of silver nanowires and studies on its electro-catalytic activity of oxygen electroreduction [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (2): 138-145.

[2] Ren X, Zelenay P, Thomas S, *et al.* Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory [J]. *J Power Sources*, 2000, **86** (1/2): 111-116.

[3] Luo Yuan-lai (罗远来), Liang Zhen-xing (梁振兴), Liao Shi-jun (廖世军). Recent development of anode electrocatalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2010, **31** (2): 141-149.

[4] Scott K, Yuan W, Cheng H. Feasibility of using Pt-Fe alloys as cathodes in direct methanol fuel cells [J]. *J Appl Electrochem*, 2007, **37**: 21-26.

[5] Jeng K T, Chien C C, Hsu N Y, *et al.* Performances of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition [J]. *J Power Sources*, 2006, **160**: 97-104.

[6] Chen A, Peter H H. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**: 3767-3804.

[7] Zhao Y C, Yang X L, Tian J N, *et al.* A facile and novel approach toward synthetic polypyrrole oligomers functionalization of multi-walled carbon nanotubes as Pt-Ru catalyst support for methanol electrooxidation [J]. *J Power Sources*, 2010, **195**: 4634-4640.

[8] He Q G, Mukerjee S. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by water-in-oil micro-emulsion [J], *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 1709-1719.

[9] Hu Y J, Wu P, Yin Y J, *et al.* Effects of structure, composition, and carbon support properties on the electrocatalytic activity of Pt-Ni-graphene nanocatalysts for the methanol oxidation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **111-112**: 208-217.

[10] Choi J S, Chung W S, Ha H Y, *et al.* Nano-structured Pt-Cr anode catalyst over carbon support for direct methanol fuel cell [J]. *J Power Sources*, 2006, **156**: 466-471.

[11] Cheng Wei (陈 伟), Liao Wei-ping (廖卫平), Jin Ming-shan (金明善), *et al.* Electrocatalytic performance of Pt-Au catalysts supported on chitosan-modified carbon black for methanol oxidation [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2012, **40**: 1459-1465.

[12] Caillard A, Coutanceau C, Brault P, *et al.* Structure of Pt/C and Pt-Ru/C catalytic layers prepared by plasma sputtering and electric performance in direct methanol fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2006, **162**: 66-73.

[13] Osaki A, *et al.* (尾崎 萃 (日) 等主编). Handbook of Catalysts (催化剂手册) [M]. Beijing: Chem Ind Press (北京: 化学工业出版社), 1982. 712.

- [14] Zeng J H, Liao S J, Lee J Y, *et al.* Oxygen reduction reaction operated on magnetically-modified PtFe/C electrocatalyst [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 942–948.
- [15] Xu C X, Li Q, Liu Y Q, *et al.* Hierarchical nanoporous Pt-Fe alloy with multimodal size distributions and its catalytic performance toward methanol electrooxidation [J]. *Langmuir*, 2012, **28**: 1886–1892.
- [16] Park H Y, Jeon T Y, Jang J H, *et al.* Enhancement of oxygen reduction reaction on Pt-Au nanoparticles via CO induced surface Pt enrichment [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **129**: 375–381.
- [17] Zeng Jian-huang(曾建皇), Liao Shi-jun(廖世军), Liang Zhen-xin(梁振兴), *et al.* Effect of Pt oxidation state on methanol oxidation activity [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**: 86–92.
- [18] Pozio A, Francesco M D, Cemmi A, *et al.* Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J]. *J Power Sources*, 2002, **105**: 13–19.
- [19] Xiao Cheng-jian(肖成建), Hu Sheng(胡胜), Fu Zhong-hua(傅中华), *et al.* Preparation of Pt/C catalysts for hydrophobic catalyst by impregnation and reduction method [J]. *Appl Chem Ind* (应用化工), 2007, **36** (9): 855–859.
- [20] Huang Y Y, Cai J D, Guo Y L. A high-efficiency microwave approach to synthesis of Bi-modified Pt nanoparticle catalysts for ethanol electrooxidation in alkaline medium [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **129**: 549–555.
- [21] Yang H, Vogel W, Lamy C, *et al.* Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 11024–11034.

Methanol Electrocatalytic Oxidation Performance of Carbon Black-supported Pt-Fe Bimetallic Catalyst

WANG Yun, LIAO Wei-ping, SUO Zhang-huai *

(*Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China*)

Abstract: Pt and Pt-Fe catalysts supported on carbon black with different Pt/Fe atomic ratios were prepared by a impregnation-reduction method. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The activity and stability for methanol electrocatalytic oxidation reaction were evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperograms method, respectively. Effects of the various Pt/Au atomic ratios and different pH values during the preparation on the activities and stabilities were studied. The obtained Pt-Fe/C catalyst with Pt/Fe atomic ratio of 1 : 1 at basic solution of pH 9 showed the better catalytic activity and stability than Pt/C catalyst. The results indicate that adding Fe to Pt/C catalyst can improve obviously the dispersion of Pt particles and its electrochemical surface area and form the rich-platinum surface structure and enhance its electrocatalytic activity and stability.

Key words: carbon black; platinum; iron promoter; methanol oxidation; electrocatalysis