

溶剂热法制备Pt/C催化剂 及其电催化氧还原反应活性研究的综合实验设计

宋树芹¹ 王毅² 王昆¹

1.中山大学材料科学与工程学院 广州广东 510275

2.中山大学化学工程与技术学院 珠海广东 519000

摘要: 采用溶剂热助乙二醇还原法合成载量约为20 wt.%的Pt/C催化剂。利用TEM, XRD对产物的结构和形貌进行表征、TG对材料的实际Pt载量进行分析。通过循环伏安法和线性扫描伏安法考查所制备Pt/C催化剂的电催化氧还原反应活性。反应条件易控、操作简单方便、可重复性强, 将材料的制备和物化表征很好地结合起来, 不仅能锻炼学生的实验操作技能, 也有利于培养创新思维和科研能力。

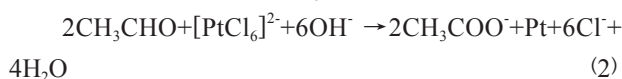
关键词: 溶剂热法; Pt/C催化剂; 氧还原反应; 催化活性; 综合实验设计

DOI:10.13492/j.cnki.cmee.2020.23.007

随着经济和科技的高速发展, 世界范围内能源枯竭问题和环境污染问题日趋严峻, 燃料电池、金属-空气电池等环境友好、能量利用率高的新型能量转换装置成为当前最重要的研究热点之一。在这些装置中, 阴极的氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)在常温下动力学过程非常缓慢, 需要使用大量有效的催化剂以保证电池的正常运转, 因此, 研究开发合适的ORR催化剂对于推动燃料电池的商用进程, 减轻对不可再生化石能源的依赖具有重要意义。

经过多年的研究, 尽管人们已经开发出非金属杂原子掺杂碳材料^[1-3]、过渡金属氮碳类材料^[4-6]及碳负载无机纳米颗粒^[7-8]等各种非贵金属ORR催化剂, 但是这些催化剂稳定性欠佳, 或者对应的单池性能常常不能令人满意。相比之下, 由贵金属铂(Pt)衍生的Pt/C催化剂是目前公认最好的ORR催化剂之一, 也是唯一实现商业化应用的ORR催化剂。因此, 对于Pt/C催化剂的研究仍有重要的现实意义, 特别是考虑到贵金属Pt高昂的价格, 在改善Pt/C催化剂活性的基础上, 降低其生产成本, 简化生产过程, 是Pt/C催化剂的一个重要研究方向^[9-10]。溶剂热助多元醇还原法是一种较为理想的制备碳载铂基催化剂的方法。溶剂热还原法制备工艺操作简单、反应快速、耗能较少、成本低廉, 易于实现大批量投入生产; 多元醇作为还原剂和分散剂, 能够保证所制得的催化剂具有较好的分散性^[11]。

本文将Pt/C催化剂材料的制备和结构表征与其电催化ORR性能测试进行有机结合。实验中, 使用乙二醇(ethylene glycol, EG)还原H₂PtCl₆制备Pt/C, 反应过程可分为两步:



该工艺操作简单、反应迅速。采用TEM, XRD和TG对催化材料进行表征之后, 通过构建三电极体系, 利用电化学工作站研究材料的催化活性。由于Pt/C本身具有较好的ORR点催化活性, 以此作为研究对象有助于学生为进一步开发新型ORR催化剂进行理论知识学习, 也有利于学生动手实践能力的提高。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验中所用的试剂有XC-72、硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)、EG(HOCH₂CH₂OH)、氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)均为分析纯, 用于制备Pt/C催化剂; Nafion[®]溶液、异丙醇[(CH₃)₂CHOH]、氧气(O₂)、氮气(N₂)用于进行浆液配置及氧还原测试。

1.2 实验仪器

采用日本Rigaku公司的D/max-III A X射线衍射仪(Powder X-ray Diffraction)对材料的物相结构进行分析,

作者简介: 宋树芹, 理学博士, 教授; 王毅, 理学博士, 副教授; 王昆, 工学博士。

测试电压为40 kV, 电流为26 mA, 射线为Cu K α , 波长 $\lambda=0.15406$ nm, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10\sim 90^\circ$ 。采用热重分析(Thermogravimetry, TG)对Pt/C催化剂热解时的放热状态进行分析, 测试使用耐驰科学仪器公司生产的TG209F1 libra型热重分析仪。测试Pt/C催化剂中的Pt含量时采用空气气氛, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C 并测试其温度-质量曲线。采用荷兰FEI公司的Tecnai G2 Spirit(T12)型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察样品的微观形貌。该电镜的点分辨率为 0.34 nm, 晶格分辨率为 0.20 nm。

电化学测试利用瑞士万通公司的Auto84480型电化学工作站进行, 采用三电极体系测定, 并采用美国PINE公司的AFMSRCE作为旋转电极装置。以旋转圆盘电极(Rotating Disk Electrode, RDE)为工作电极, 以铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

1.3 Pt/C催化剂的制备

Pt/C催化剂的具体制备过程如下: 将 80.0 mg Vulcan XC-72加入EG中, 超声、搅拌 60 min, 使其均匀分散, 在搅拌下滴加适量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -EG溶液, 使Pt理论载量为 20 wt-%, 并继续搅拌 3 h, 然后在混合液中逐滴加入 1.0 mol/L NaOH-EG溶液, 得到总体积为 60.0 mL的混合溶液, 其pH约为 12 。将上述混合液转移至 100.0 mL水热釜中, 140°C 下加热 2 h, 待水热釜自然冷却至室温后, 将反应液转移至烧杯中, 搅拌状态下滴加 0.5 mol/L的HCl, 使溶液pH降至 2.0 , 持续搅拌 12 h以促进沉降, 然后将反应液过滤, 并用 60°C 以上的去离子水洗滤渣, 80°C 下真空干燥 12 h, 研磨得到Pt/C催化剂。

1.4 工作电极的制备

实验中所用的工作电极涂覆制备ORR催化剂材料催化剂浆液的配制方法如下: 在离心管中依次加入 5.0 mg制备的催化剂、 400.0 μL 去离子水、 550.0 μL 异丙醇和 50.0 μL Nafion[®](5.0 wt-%)。冰水浴中超声 30 min, 使其充分分散形成浆液。使用微量进样器吸取 6.0 μL 浆液, 定量转移至RDE上, 涂布覆盖在整个电极表面, 待分散液完全挥发后, 获得涂覆催化剂薄层的工作电极。本文采用商业化 20 wt-% Pt/C作为ORR性能参考, 按上述配比制得浆液, 获得Pt载量为 30.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的工作电极^[12]。

1.5 电化学测试条件

催化剂的电化学表征包括循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)和线性扫描伏安法(Linear Sweep

Voltammetry, LSV)^[13-15], 电位扫描范围为 $-0.2\sim 0.8$ V(vs-SCE)。为统一电极电位并便于与他人结果比较, 本文中电极电位均转化为相对于可逆氢电极(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和形貌表征

从图1可以看出, 商业化Pt/C和溶剂热助EG还原法制备的Pt/C均显示活性粒子Pt均匀地分散在XC-72碳微球表面, 图1(a)~(c)为用溶剂热法制备的Pt/C催化剂的TEM图, (d)~(f)为商业化Pt/C的TEM图。从粒径分布柱状图(见图2)可知, 采用溶剂热助EG还原法制备Pt/C催化剂拥有略小的平均粒径尺寸, 粒径分布较窄, 在 $1.5\sim 3.5$ nm之间, 说明自制的Pt/C催化剂具有较好的分散性。

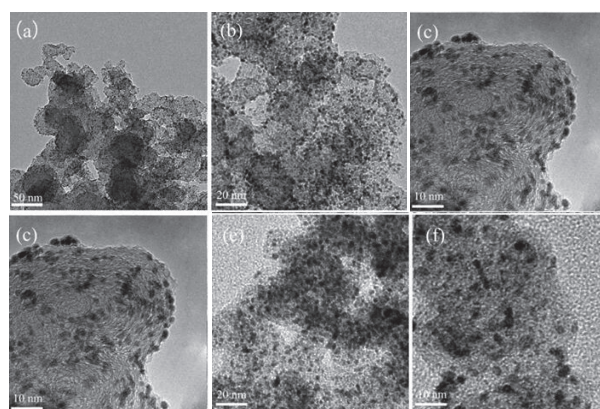


图1 用溶剂热法制备的Pt/C催化剂及商业化Pt/C的TEM图

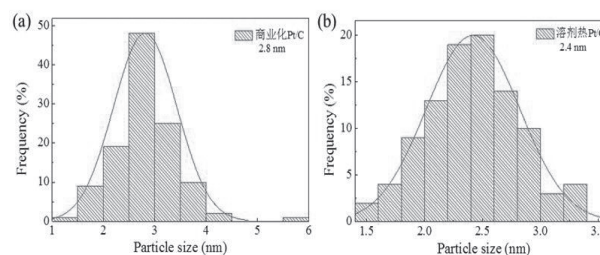


图2(a) 溶剂热制备的Pt/C 图2(b) 商业化Pt/C催化剂的粒径分布柱状图

图3为商业化Pt/C及溶剂热法制备的Pt/C催化剂样品的XRD图。从中可以看出, 这两个催化剂样品在 24° 左右均出现衍射峰, 该峰为XC-72碳黑中的石墨C(002)晶面衍射, 这说明热处理后, 碳黑载体部分石墨化, 有较好的电子传导性能。表1表明使用TEM图统计结果及XRD衍射峰计算公式的粒径存在一定误差, 但相对值基本准确。

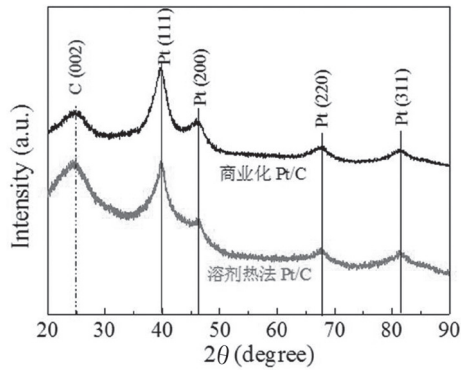


图3 商业化Pt/C和溶剂热法制备的Pt/C的XRD图

表1 商业化Pt/C和溶剂热法Pt/C催化剂的粒径对比

样品名称	实际Pt载量(wt-%)	平均粒径/TEM(nm)	平均粒径/XRD(nm)
商业化Pt/C	19.30	2.81	3.50
溶剂热法Pt/C	18.22	2.42	3.20

为了进一步确定Pt/C催化剂中Pt的实际负载,对商业化20 wt.% Pt/C和溶剂热法20 wt.% Pt/C进行了热重测试,从图4可以看出,溶剂热法制备的Pt/C催化剂在加热的过程中与商业化Pt/C的质量曲线几乎一致,催化剂中的碳在500 °C左右基本被去除干净,Pt载量与理论值20 wt.%十分接近(见表2)。

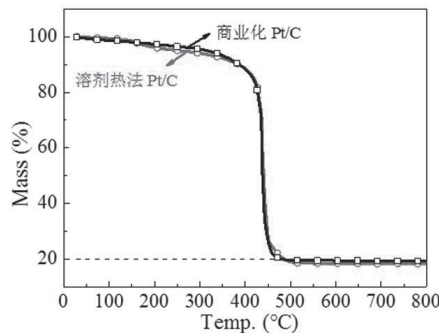


图4 商业化Pt/C和溶剂热法制备的Pt/C催化剂的热重曲线

表2 商业化Pt/C和溶剂热法Pt/C催化剂的电催化ORR性能对比

样品名称	E_{onset} (V _{vs.} RHE)	$E_{1/2}$ (V _{vs.} RHE)	J_L (mA/cm ²)	J_K (mA/cm ²)	E_{CSA} (m ² /g)
商业化Pt/C	0.900	0.750	-4.610	0.100	57.400
溶剂热法Pt/C	0.950	0.820	-4.740	0.391	58.000

2.2 催化剂的电化学活性

将溶剂热法制备的20 wt.% Pt/C催化剂和商业化的20 wt.% Pt/C催化剂电催化性能测试结果进行比较,可以发现,溶剂热法Pt/C的ORR起始还原电位($E_{\text{onset}}=0.95$ V)相对于商业化Pt/C($E_{\text{onset}}=0.90$ V)增大了50 mV,见图5(a),此外,自制Pt/C催化剂的 J_K 是商业化Pt/C的3.69倍,见图5(b),因此,溶剂热Pt/C具有更好的电催化ORR活性。

此外,从图5(c)可以计算出,本文制备的Pt/C催化剂(58.0 m²/g)的ECSA略高于商业Pt/C催化剂(57.4 m²/g),

说明其具有较好的ORR电催化活性。

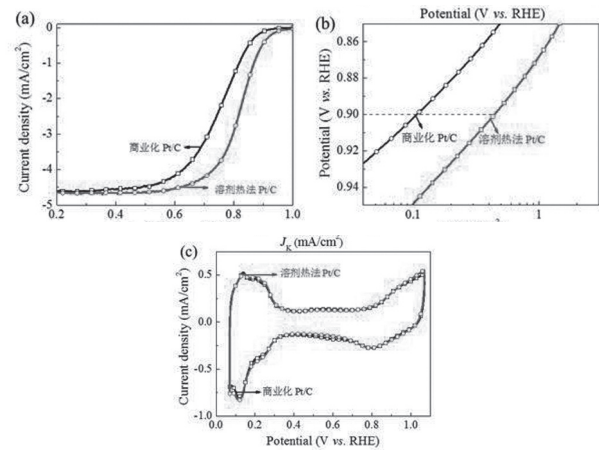


图5 商业化Pt/C催化剂和溶剂热法制备的Pt/C的ORR极化曲线(a)、动力学电流密度曲线(b)和CV曲线(c)

2.3 催化剂的稳定性

稳定性还有待提高是Pt/C催化剂亟待解决的问题,为了考查制备的Pt/C催化剂的稳定性,如图6(a)所示进行测试,采用计时电流法和循环伏安法促老化测试探究。可以发现,随着时间的增长,催化性能缓慢降低,并且在10 000 s之后,溶剂热Pt/C催化剂仅保持初始电流密度的52%,因此,制备的溶剂热Pt/C催化剂虽然具有优异的ORR催化活性,但其稳定性较差。通过5 000圈的CV促老化实验后同样发现,如图6(b)所示,商业化Pt/C的 $E_{1/2}$ 负移了140 mV,而在同样的实验条件下,溶剂热法Pt/C的 $E_{1/2}$ 负移了190 mV。这说明商业化Pt/C的稳定性优于实验制备的Pt/C催化剂。

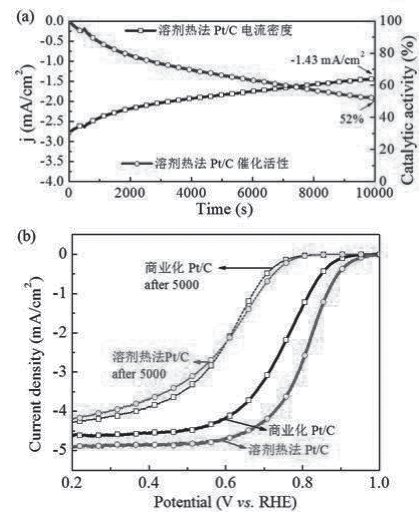


图6 商业化Pt/C和溶剂热法 Pt/C的稳定性
注:(a)通过计时安培电流曲线;(b)5000圈CV促老化前后的ORR极化曲线测试

商业化Pt/C或溶剂热法制备的Pt/C,其稳定性方

面均不佳,这是由Pt/C催化剂所处的工作环境所决定。在酸性环境下,施加一定的电压进行ORR反应,其碳载体会被逐渐腐蚀,而Pt颗粒由于碳载体的腐蚀,和载体之间的相互作用力减弱,因此产生脱落、溶解、团聚、再沉积等现象,均不利于催化剂稳定性的保持。为了改进Pt/C催化剂这一较为明显的缺陷,需要继续对催化剂的碳载体、负载金属等进行掺杂和修饰,从而使催化剂的稳定性得到进一步改善。

3 结语

本实验通过溶剂热助乙二醇还原法制备了质量分数约为20 wt.%的Pt/C催化剂。物化表征结果表明,所制备的Pt/C催化剂分散均匀,表现出优于商业化Pt/C的电催化ORR活性。同时,不论是溶剂热法Pt/C还是商业化Pt/C催化剂,稳定性都有提升空间。本综合性研究实验需要使用XRD, TEM和TG等仪器设备,掌握常见电化学测试的原理和方法,综合运用材料制备及其结构和电化学性能表征等方面的知识,可深化学生对材料微观结构的认识,巩固理论课所学材料学和电化学方面的知识,有效培养学生实验操作能力和独立科研的思维,为其进一步学习深造打下良好的基础。

参考文献

- [1] You B, Kang F, Yin P, et al. Hydrogel-derived heteroatom-doped porous carbon networks for super capacitor and electro catalytic oxygen reduction[J]. Carbon, 2016,103:9-15.
- [2] Lin H, Chen D, Lu C, et al. Rational synthesis of N/S-doped

- porous carbons as high efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction and Zn-Air batteries[J]. ElectrochemicalActa, 2018, 266: 17-26.
- [3] Xue X X, Tang L M, Chen K, et al. Bifunctional mechanism of N,P co-doped graphene for catalyzing oxygen reduction and evolution reactions[J]. The Journal of chemical physics, 2019,150(10):104701.
- [4] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst[J]. Nature, 1964,201:1212-1213.
- [5] Liu K, Qiao Z, Hwang S, et al. Mn-and N-doped carbon as promising catalysts for oxygen reduction reaction: Theoretical prediction and experimental validation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,243:195-203.
- [6] 李赏,李沛,赵伟,等.石墨烯负载Fe-N/C复合型氧还原催化剂[J].高等学校化学学报,2015,36(9):1737-1742.
- [7] Hu Y, Jensen J O, Zhang W, et al. Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014,53(14):3675-3679.
- [8] Li B, Ge X, Goh F W T, et al. Co3O4 nanoparticles decorated carbon nanofiber mat as binder-free air-cathode for high performance rechargeable zinc-air batteries[J]. Nanoscale, 2015,7(5):1830-1838.
- [9] 王喜照,郑俊生,符蓉,等.脉冲微波辅助化学还原合成Pt/C催化剂及其电催化氧还原性能[J].物理化学学报,2011,27(1):85-90.
- [10] Song S, Wang Y, Shen P K. Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Power Sources, 2007,170(1):46-49.
- [11] 吴锋,刘延红,吴川.乙二醇稳定的Pt/C催化剂的制备与表征[J].过程工程学报,2009,9(6):1198-1203.
- [12] Wu M, Wang K, Yi M, et al. A facile activation strategy for an MOF-derived metal-free oxygen reduction reaction catalyst: direct access to optimized pore structure and nitrogen species[J]. ACS Catalysis, 2017,7(9):6082-6088.
- [13] 吕江维,曲有鹏,田家宇,等.循环伏安法测定电极电催化活性的实验设计[J].实验室研究与探索,2015,34(11):30-33.
- [14] 郑丹,赵欣,陶伟,等.纳米Pt/C的制备及其对H2O2的电催化还原研究:介绍一个研究型综合化学实验[J].广州化工,2013,41(17):195-197.
- [15] Yi M, Hua Y, Wang K, et al. Enhancement of oxygen reduction reaction performance: The characteristic role of Fe-N coordinations[J]. ElectrochimicaActa, 2018, 260: 264-273.

Comprehensive Experimental Design of the Investigation

on Pt/C Catalyst Preparation Via Solvent Thermal Method and Its Electro Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction

Song Shuqin¹, Wang Yi², Wang Kun¹

1. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China

2. School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai, 519000, China

Abstract: 20 wt.%Pt/C catalyst was synthesized via solvothermal assisted ethylene glycol reduction method. The structure and morphology of the Pt/C catalyst were characterized by transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD), and the actual Pt loading of the material was analyzed by thermogravimetry (TG). Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry were applied to investigate the electrocatalytic oxygen reduction reaction activity of the Pt/C catalyst. The comprehensive experiment has the advantages of easy control of reaction conditions, simple and convenient operation, and strong reproducibility. The combination of material preparation and physicochemical characterization can not only exercise undergraduates' experimental operation skills, but also help to cultivate students' innovative thinking and scientific research ability.

Key words: solve thermal method; Pt/C catalyst; oxygen reduction reaction; electro catalytic activity; comprehensive experimental design