

DOI: 10.13208/j.electrochem.151153

Article ID:1006-3471(2016)02-0123-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(2): 123-128

Http://electrochem.xmu.edu.cn

碳纸负载高指数晶面铂纳米粒子的制备及其在直接甲酸燃料电池中的催化性能研究

黄龙¹, 詹梅¹, 王宇成¹, 林燕芬¹, 刘硕¹,
袁婷², 杨辉², 孙世刚^{1*}

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

2. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210)

摘要: 直接甲酸燃料电池(DFAFCs)是一种很有前景的可用于移动电子设备的电源。钯对甲酸电催化氧化有很高的活性,但稳定性较差,容易失活;铂对甲酸电催化氧化的活性低于钯,但稳定性好。前期研究表明,高指数晶面铂纳米粒子对甲酸的电催化氧化活性显著高于低指数晶面铂纳米粒子。本文以碳纸为载体,应用方波电位法生长高指数晶面铂纳米粒子(HIF-Pt/C-paper),通过改变方波上下限电位,合成出不同粒径的二十四面体和偏方三八面体铂纳米粒子。进一步在碳纸上修饰一层碳黑微孔层并优化电沉积条件,制备出粒径约 10 nm,载量 $0.069 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 HIF-Pt/C-paper 作为 DFAFCs 的阳极催化剂。在甲酸浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,测得 30°C 下单电池最大功率密度 $10.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,最大质量功率密度 $153.5 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$,是以 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 载量的商业 60%(by mass)Pt/C(简称商业 Pt/C)为阳极催化剂的电池的 8.4 倍。HIF-Pt/C-paper 阳极 DFAFCs 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下运行 50 h,电压保持率为 95%,显示出很好的稳定性。

关键词: 碳纸;铂纳米粒子;高指数晶面;电沉积;直接甲酸燃料电池

中图分类号: O646; TM911.4

文献标识码: A

直接甲酸燃料电池(DFAFCs)是近年来发展起来的一种低温液体燃料电池,室温下甲酸以液体形式存在,与氢气相比携带方便。同时,甲酸的毒性远小于甲醇,是较为安全的液体燃料。甲酸对 Nafion 膜的渗透相对缓慢,远低于甲醇。因此,DFAFCs 是一种很有前景的用于可移动电子设备的电源。目前,铂基、钯基催化剂仍然是 DFAFCs 阳极不可或缺的催化剂。铂对甲酸的电催化氧化在低过电位区 CO_{ad} 毒化严重,钯对甲酸的电催化氧化活性高于铂,但钯的稳定性较差,容易失活,而铂的稳定性则较好^[1-4]。铂元素在地壳中储量稀少,提炼工艺复杂,价格昂贵,如何提高铂纳米粒子的催化活性和稳定性,以降低铂的用量是目前 DFAFCs 以及相关重要领域亟需解决的问题。金属单晶模型催化剂的研究指出,铂单晶的高指数晶

面通常具有比低指数晶面更高的催化活性^[5-6]。但由于其表面能较高,由高指数晶面围成的纳米粒子难于制备。田娜等^[7]首次报道了在玻碳电极表面利用方波电沉积的方法制备出由 {730} 高指数晶面组成的铂二十四面体纳米晶体,其对甲酸、乙醇电催化氧化活性和稳定性显著优于低指数晶面纳米粒子。

在直接燃料电池中,铂纳米粒子在膜电极中的分布也影响电池性能,铂纳米粒子同时与燃料分子和固体支持电解质(Nafion)接触可以提高其利用率。用电沉积的方法可以选择性地在基底与 Nafion 膜接触的表面沉积催化剂粒子,减小催化层厚度,同时降低贵金属的用量,提高贵金属的利用率^[8-10]。Lee 等^[11]报道了在 Nafion- Na^+ 修饰的碳层表面利用脉冲电沉积法制备超低铂载量的膜电

收稿日期: 2016-01-12, 修订日期: 2016-03-31 * 通讯作者, Tel: (86-592)2181081, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 21321061)、国家自然科学基金(海外及港澳学者合作研究基金)延续资助项目(No. 21229301)及国家自然科学基金委员会-国际纯粹与应用化学联合会(国际(地区))合作与交流项目(No. 21361140374)资助

极,所制备的铂纳米粒子仅分布在碳黑表面与 Nafion- Na^+ 有离子导电性的地方,使催化层的厚度及铂的用量均显著降低.利用该方法制备出了阳极铂载量为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的膜电极在 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池测试中性能优于传统喷涂法制备的阳极铂载量为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的膜电极.

本文运用电化学方波电位法,在碳纸上直接电沉积制备高指数晶面铂纳米粒子 HIF-Pt/C-paper,调控其晶面结构、尺寸和沉积密度.将所合成的 HIF-Pt/C-paper 作为阳极催化剂,组装 DFAFCs,测试了单电池的性能和稳定性,结果显示出很高的质量比活性和稳定性.

1 实验

1.1 试剂与仪器

氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、甲酸 (HCOOH , 88%, 分析纯)、异丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司;硫酸 (H_2SO_4 , 优级纯, 西陇化工股份有限公司);氮气 (99.999%, 林德气体有限公司);氧气 (99.999%, 福州新航工业气体有限公司);Nafion®溶液 (5%)、Nafion 115 膜购于美国 Dupont 公司;XC-72 碳黑(美国 Cabot 公司);Toray-60 碳纸 (日本 Toray 公司);商业 60% (by mass)Pt/C (英国 Johnson Matthey 公司);PTFE 乳液 (60%, 上海河森电气有限公司). 实验用水均为 Milli-Q 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

使用的仪器包括 VMP3 多通道恒电位仪 (法国 BioLogic 公司)、S-4800 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日本 Hitachi 公司)、燃料电池测试系统 (美国 Arbin 公司)、Perkin-Elmer Elan DRC II 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 PerkinElmer 公司).

1.2 碳纸负载高指数晶面铂纳米粒子的制备

电沉积在三电极体系电解池中进行.工作电极为 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 的 Toray-60 碳纸或 XC-72 碳黑修饰的 Toray-60 碳纸,参比电极为银-氯化银 ($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液)电极,对电极为铂片.用 XC-72 碳黑修饰 Toray-60 碳纸的过程如下:将 XC-72 碳黑分散在异丙醇中,加入碳黑 10% (by mass) 的 Nafion, 超声使碳黑充分分散在异丙醇中,并与 Nafion 混合均匀.将碳纸置于 70°C 电热板上,用喷枪将碳黑喷涂在碳纸上.调节碳纸表面碳黑负载量在 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 至 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间变化.以碳纸为基底,先将工作电极浸于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, 2 V 电位下氧化 5 min , 增加碳纸或碳黑的亲水性.然后将

溶液更换为含有的 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的镀铂液,在工作电极施加成核电位 ($-0.30 \sim -0.80 \text{ V}$) 在碳纸基底上形成晶核,成核时间 $0.3 \sim 5 \text{ s}$;随后施加方波电位 10 min , 方波的上限电位 $1.20 \sim 1.45 \text{ V}$, 下限电位 $-0.15 \sim 0.10 \text{ V}$, 方波频率 $0.5 \sim 25 \text{ Hz}$, 制得碳纸负载高指数晶面铂纳米粒子催化剂.

1.3 膜电极的制备及 DFAFCs 单电池测试

以 Nafion-115 膜为质子交换膜,用所制备的 HIF-Pt/C-paper 作为阳极催化剂.在对比实验中,以商业 Pt/C 为阳极催化剂,阴极催化剂均为商业 Pt/C.在 Pt/C 中加入异丙醇和适量 5% Nafion®溶液 (催化剂干重的 10%), 超声分散制得催化剂墨水.将碳纸置于 70°C 电热板上,将催化剂墨水喷涂到碳纸上制得阴极和阳极,其中阴极铂负载量为 $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 对比实验用阳极铂负载量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.将 Nafion-115 膜置于阴极和阳极之间,在 135°C , 表压 5 MPa 下热压 50 s 得到膜电极.膜电极的反应面积为 1.21 cm^2 ($1.1 \text{ cm} \times 1.1 \text{ cm}$).阳极燃料为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸溶液,流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 阴极燃料为未加湿氧气,氧气流速 100 sccm , 压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 测试温度为 30°C .单电池测试过程中电压、电流由燃料电池测试系统控制.

1.4 阳极铂含量的测量

将阳极置于小烧杯中,超声充分分散后加入一定量王水,于电热板上加热使铂纳米粒子溶解,冷却至室温后加入 $1 \sim 2 \text{ mL}$ 高氯酸,加热使碳黑消解,冷却至室温后再次加入王水,加热直至溶液近无色,冷却至室温后用 2% 硝酸溶液稀释得到待测液.待测液中铂含量用 Perkin-Elmer Elan DRC II 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定.

2 结果与讨论

2.1 碳纸上不同条件制备的铂纳米粒子的形貌表征

图 1 给出在碳纸上用不同电沉积条件制备的铂纳米粒子的 SEM 照片.当成核电位 -0.70 V , 成核时间 0.5 s , 方波上限电位 1.30 V , 下限电位 0.05 V , 方波频率为 10 Hz , 生长时间 10 min 时,制得粒径约 $150 \sim 200 \text{ nm}$ 的二十四面体铂纳米粒子,如图 1A 所示.根据文献^[2],其表面由 $\{hk0\}$ 高指数晶面组成.当其他条件保持不变,将成核电位增加到 -0.30 V , 方波上限电位降低至 1.25 V , 下限电位降为 -0.05 V , 制得粒径约 60 nm 的铂偏方三八面体

纳米粒子,如图1B所示,表面由{hkk}高指数晶面组成^[12].肖晶等^[13]研究表明,通过改变方波的上下限电位,可以改变纳米粒子表面的刻蚀/生长速率,从而实现调控纳米粒子表面结构.

碳黑是分散纳米粒子的有效载体,为进一步减小铂纳米粒子的尺寸,用少量碳黑修饰碳纸作为电沉积基底.控制成核电位 -0.70 V ,成核时间为 0.5 s ,方波上限电位 1.40 V ,下限电位 -0.05 V ,方波频率 5 Hz ,生长时间 10 min ,制得粒径约 $60\sim 80\text{ nm}$ 的铂二十四面体纳米粒子,如图1C所示.与图1A相比,所合成的铂二十四面体纳米粒子粒径显著减小,同时纳米粒子的密度有所提高,这表明碳黑的引入有利于铂纳米粒子的分散.进一步用 $2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ XC-72 碳黑修饰碳纸构筑碳黑微孔层,并作为基底进行电沉积.其他条件同上,但方波下限电位降低为 -0.10 V ,制得粒径约 10 nm 的 HIF-Pt/C-paper,如图1D所示.可以看出,所制备的铂纳米粒子密度显著增大,粒径减小,且分布均匀,说明碳黑的加入起到了很好分散铂纳米粒子的作用.随后的 DFAFCs 性能测试均采用与图1D相同的条件制备的催化剂.由于碳黑的比表面积远大于碳纸,双电层充放电的弛豫时间随之增加.因此,随着碳黑载量的提高,方波的频率需要不断降低.另外,进一步降低成核电位,延长成核时间也有利于增大晶核密度,减小纳米粒子的粒径.综上所述,通过改变电沉积基底以及电沉积条件,可以有效调控所制备 HIF-Pt/C-paper 的粒径、表面结构以及密度.

2.2 膜电极制备及 DFAFCs 性能测试

以图1D条件下所制备的 HIF-Pt/C-paper 作为燃料电池阳极催化剂制备膜电极.文献报道的 DFAFCs 阳极贵金属载量通常为 $1\sim 8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[14],本文采用铂负载量 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的商业 Pt/C 为阳极催化剂的膜电极作为对比,测试 DFAFCs 性能.图2比较两种不同方法制备的膜电极的 SEM 和 EDX 面扫元素分布图.对比图2A、2B两图铂元素面扫分布结果可知,图2A中阳极催化层区域代表铂元素的红色颜色很淡,而图2B中阳极催化层区域代表铂元素的红色呈带状,清晰可见,这表明电沉积法制备的阳极催化层铂的含量远低于喷涂法阳极催化层中铂的含量. ICP-MS 分析结果指出,如图1D条件下制备的阳极铂的负载量为 $0.069\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,远低于喷涂法阳极 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的铂负载

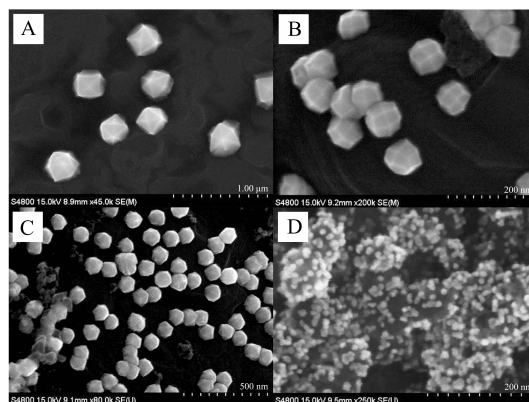


图1 不同条件下电沉积得到的碳纸负载铂纳米粒子的 SEM 照片

A. 碳纸负载二十四面体铂纳米粒子; B. 碳纸负载偏方三八面体铂纳米粒子; C. 碳黑 XC-72 修饰碳纸负载二十四面体铂纳米粒子; D. 碳黑 XC-72 修饰碳纸负载高指数晶面铂纳米粒子

Fig. 1 SEM images of Pt nanoparticles synthesized under different electrodeposition conditions

A. Tetrahedral Pt NPs on carbon paper; B. Trapezoidal Pt NPs on carbon paper; C. Tetrahedral Pt NPs on XC-72 modified carbon paper; D. HIF-Pt NPs on XC-72 modified carbon paper

量,与 EDX 面扫元素分析的结果一致.

两种不同方法制备的阳极的 DFAFCs 性能如图3所示.在碳纸上用方波电位法制备的阳极组装的单电池最大功率密度 $10.6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图3A),以阳极铂的载量换算成质量活性的最大功率密度为 $153.5\text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$ (图3B).以商业 Pt/C 为阳极催化剂的单电池最大功率密度 $18.2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,高于 HIF-Pt/C-paper 为阳极催化剂的单电池性能.但以商业 Pt/C 为阳极催化剂的铂载量换算成质量活性后,最大功率密度仅为 $18.2\text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$. HIF-Pt/C-paper 阳极催化剂的质量活性是商业 Pt/C 的 8.4 倍.这一方面归因于 HIF-Pt/C-paper 催化活性高,另一方面则由于电沉积的铂纳米粒子主要分布在碳黑与 Nafion 膜的表面,与甲酸和支持电解质 Nafion 充分接触,显著提高了铂纳米粒子的利用率.同时注意到,在实验条件下制备的碳纸负载铂纳米粒子载量很低,因此单电池的性能低于以商业 Pt/C 为阳极催化剂的电池性能,表现在最大面积功率密度和电池开路电位 (0.594 V) 低于阳极铂载量为 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电池的最大面积功率密度和开路电位 (0.798 V).在超低铂载量阳极 DFAFCs 研究中,类

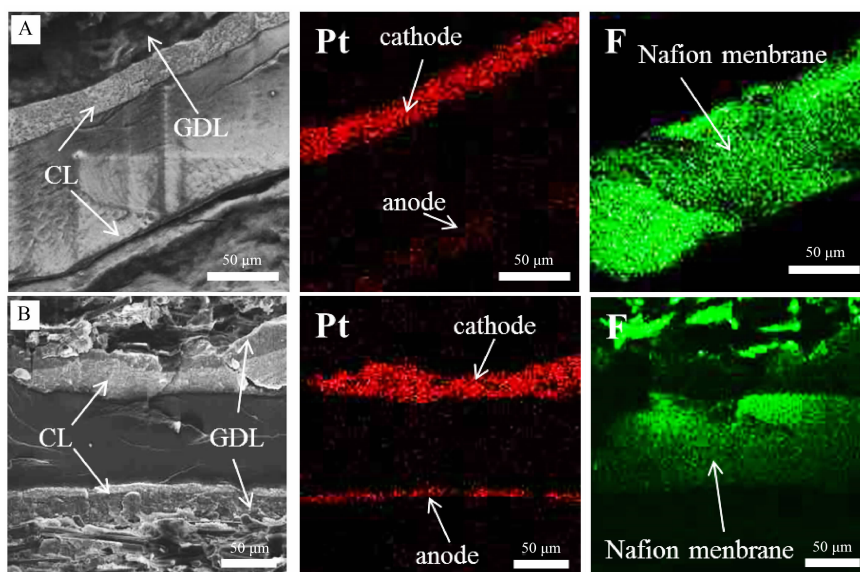


图 2 电沉积法阳极(A)与喷涂法阳极(B)制备的膜电极截面 SEM 和 EDX 面扫元素分布图

Fig. 2 SEM and EDX mapping images of MEA with anode electrodes prepared by electrodeposition method (A) and spray coating method (B)

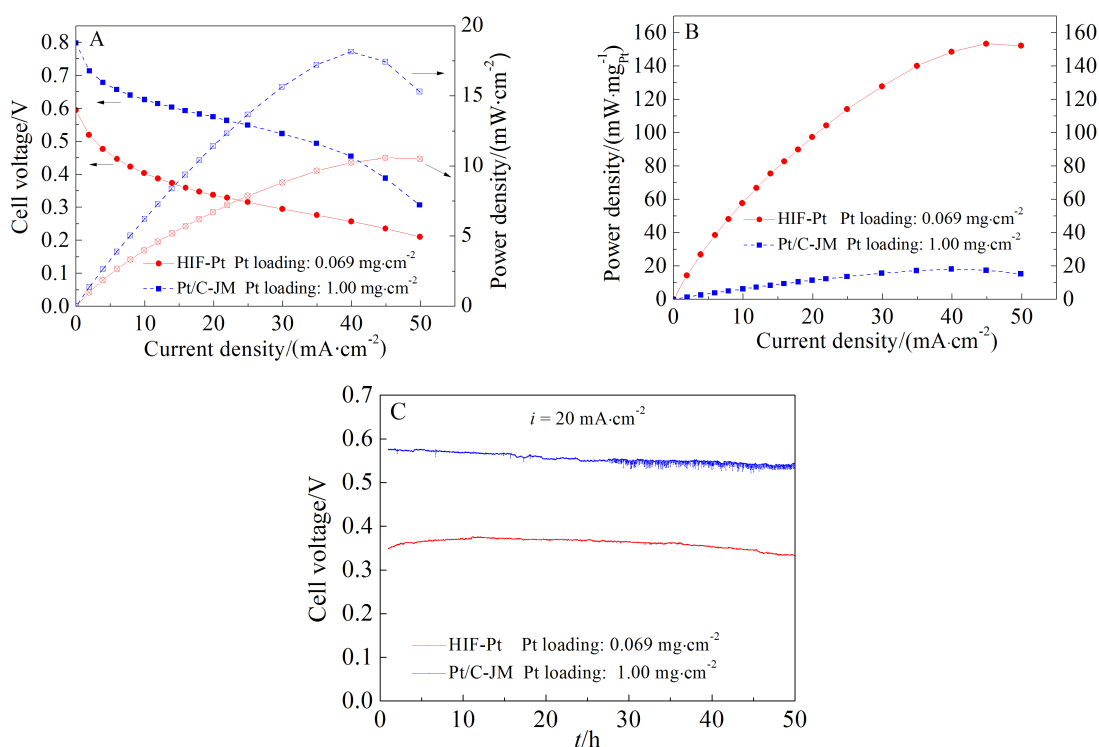


图 3 电沉积法阳极与喷涂法阳极制备的膜电极在 DFAFCs 上的单电池性能(A)、质量归一化电池功率-电流极化曲线(B)和稳定性测试比较(C)

Fig. 3 Comparisons of single cell performance (A), mass normalized activity (B), and stability (C) of direct formic acid fuel cell with different anode catalysts

似的实验现象也有报道^[16-17]。因此,进一步优化实验条件提高碳纸上电沉积 HIF-Pt 的负载量,有望

将提升单电池的性能。

图 3C 比较两种不同阳极催化剂组装的单电

池在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 放电条件下的稳定性. 由于开始工作时电池工作不稳定, 所以取电池工作 1 h 后的数据为起点作图比较. 从图中可以观察到, 两种不同的催化剂为阳极时电池均显示出很好的稳定性: 以方波电位法制备的 HIF-Pt/C-paper 阳极在 1 h 时电池电压 0.349 V , 50 h 后电池电压为 0.333 V , 电压保持率为 95%; 而以喷涂法制备的商品 Pt/C 催化剂阳极在 1 h 时电池电压为 0.576 V , 50 h 后电池电压为 0.539 V , 电压保持率为 94%. 结果表明以方波电位法制备的 HIF-Pt/C-paper 作为 DFAFCs 阳极催化剂时, 稳定性不低于以商业 Pt/C 催化剂作为阳极的 DFAFCs.

3 结论

本文运用方波电位法在碳纸及碳黑微孔层修饰的碳纸上制备高指数晶面铂纳米粒子 (HIF-Pt/C-paper), 通过控制实验条件调控所制备 HIF-Pt/C-paper 的粒径、表面结构以及纳米粒子的密度. 进一步以 HIF-Pt/C-paper 作为阳极催化剂, 测试了 DFAFCs 的单电池性能. 与 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 商业 Pt/C 为阳极催化剂的 DFAFCs 相比, HIF-Pt/C-paper 阳极催化剂的电池最高质量功率密度高达 $153.5 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$, 是商业 Pt/C 阳极催化剂电池的 8.4 倍, 两者的稳定性相当. 但以 HIF-Pt/C-paper 为阳极催化剂时, 电池的开路电压和最大功率密度均低于商业 Pt/C 为阳极催化剂的电池, 可归因于阳极的铂负载量过低. 进一步优化实验条件, 提高电沉积纳米粒子的负载量, 有望显著提升 HIF-Pt/C-paper 为阳极催化剂的 DFAFCs 的性能. 方波电位法也可以制备碳纸负载的其他高指数晶面金属及其合金纳米粒子, 在相关的电催化反应中具有有良好的应用前景.

参考文献(References):

- [1] Jiang K, Zhang H X, Zou S, et al. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: From fundamental mechanisms to fuel cell applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(38): 20360-20376.
- [2] Ha S, Larsen R, Zhu Y, et al. Direct formic acid fuel cells with $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 0.4 V and 22°C [J]. *Fuel Cells*, 2004, 4(4): 337-343.
- [3] Arenz M, Stamenkovic V, Schmidt T J, et al. The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(19): 4242-4251.
- [4] Sun S G, Clavilier J, Bewick A. The mechanism of electro-catalytic oxidation of formic acid on Pt(100) and Pt(111) in sulphuric acid solution: An emirs study[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1998, 240(1): 147-159.
- [5] Somorjai G A, Blakely D W. Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces[J]. *Nature*, 1975, 258(5536): 580-583.
- [6] Sun S G, Chen A C, Huang T S, et al. An international journal devoted to all aspects of electrode kinetics, interfacial structure, properties of electrolytes, colloid and biological electrochemistry electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(110) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 340(1): 213-226.
- [7] 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(5825): 732-735.
- [8] Taylor E J, Anderson E B, Vilambi N R K. Preparation of high-platinum-utilization gas diffusion electrodes for proton-exchange-membrane fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(5): L45-L46.
- [9] Choi K H, Kim H S, Lee T H. Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 75(2): 230-235.
- [10] Alcaide F, Miguel Ó, Grande H J. New approach to prepare Pt-based hydrogen diffusion anodes tolerant to CO for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(3): 408-414.
- [11] Lee J, Seo J, Han K, et al. Preparation of low Pt loading electrodes on Nafion (Na^+)-bonded carbon layer with galvanostatic pulses for PEMFC application[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 349-356.
- [12] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19801-19817.
- [13] Xiao J, Liu S, Tian N, et al. Synthesis of convex hexoctahedral Pt micro/nanocrystals with high-index facets and electrochemistry-mediated shape evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(50): 18754-18757.
- [14] Liu Z, Hong L, Tham M P, et al. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. *Journal*

- of Power Sources, 2006, 161(2):831-835.
- [15] Hong P, Luo F, Liao S, et al. Effects of Pt/C, Pd/C and PdPt/C anode catalysts on the performance and stability of air breathing direct formic acid fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(14): 8518-8524.
- [16] Wang R Y, Liu J G, Liu P, et al. Dispersing Pt atoms onto nanoporous gold for high performance direct formic acid fuel cells[J]. Chemical Science, 2014, 5(1): 403-409.
- [17] Wang R Y, Liu J G, Liu P, et al. Ultra-thin layer structured anodes for highly durable low-Pt direct formic acid fuel cells[J]. Nano Research, 2014, 7(11): 1569-1580.

Syntheses of Carbon Paper Supported High-Index Faceted Pt Nanoparticles and Their Performance in Direct Formic Acid Fuel Cells

HUANG Long¹, ZHAN Mei¹, WANG Yu-cheng¹, LIN Yan-fen¹, LIU Shuo¹,
YUAN Ting², YANG Hui², SUN Shi-gang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

Abstract: Direct formic acid fuel cells (DFAFCs) are promising energy source for portable electronic devices. Palladium (Pd) is more active than platinum (Pt) for the formic acid electrooxidation. However, the stability of Pd is much poorer than that of Pt. Unfortunately, the ultra-low natural abundance of the Pt makes it extremely expensive and limits its application as a fuel cell catalyst. Boosting both the activity and stability of Pt nanoparticles to enhance their efficiency is urgent. As previous works illustrated, nanoparticles enclosed with high-index facets usually bare a higher activity toward fuel cell related reactions than those nanoparticles with low-index facet. We adopted in this study the square-wave potential (SWP) method to electrochemically synthesize high-index faceted Pt nanoparticles on carbon paper support (HIF-Pt/C-paper). By carefully tuning the deposition conditions such as upper potential limit (E_U) and lower potential limit (E_L) of the SWP, we successfully synthesized the tetrahedral Pt nanoparticles and trapezohedral Pt nanoparticles with different sizes ranging from 40 ~ 200 nm. Furthermore, when the electrodeposition was carried out on the XC-72 modified carbon paper, the high-index faceted Pt nanoparticles of ~ 10 nm in size with high density can be synthesized by delicately adjusting the electrodeposition conditions, the Pt loading on this electrode was determined to be 0.069 mg·cm⁻² by ICP-MS. Using the HIF-Pt/C-paper as the anode of DFAFCs and 3 mol·L⁻¹ formic acid as the fuel, the maximum power density of single cell was 10.6 mW·cm⁻² under 30 °C, and 95% of the cell voltage had been maintained after 50 h test with current density equal to 20 mA·cm⁻², which demonstrates a reasonable stability under the test condition. The Pt mass normalized maximum power density was 153.5 mW·mg⁻¹_{Pt}, which is 8.4 times as high as that of the DFAFCs using commercial 60% (by mass) Pt/C as the anode catalyst (Pt loading of 1 mg·cm⁻²). The enhanced mass activity of the as-synthesized HIF-Pt/C-paper is mainly attributed to the ultralow loading of the Pt and the unique distribution of Pt nanoparticles, and to the electrodeposition method that generates the Pt nanoparticles mainly locating at the boundary site between the carbon support and the Nafion membrane.

Key words: carbon paper; Pt nanoparticles; high-index facet; electrodeposition; direct formic acid fuel cells