

微乳法合成 Pt/C、PtIr/C 催化剂及其 电化学性能表征

曾亚平, 隋 升*

(上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200240)

摘要: 以碳纳米粉(XC-72R)作为载体,以 3 种不同方法合成 Pt/C 负载型催化剂.并由 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、循环伏安法(CV)、恒电位测试(Potentiostatic)以及线性极化分析(Potentiodynamic polarization)等方法表征该催化剂.结果表明,由微乳法制得的负载型催化剂 Pt/C,活性组分的颗粒尺寸为 5~10 nm,均匀地分散在载体表面,电化学性能良好.而以同一微乳法由异辛烷/Triton X100/正己醇/水体系合成的含有不同 Pt、Ir 比例的负载型的 $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x/\text{C}$ 催化剂,则其中以 $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}$ 表现出更为良好的电化学综合性能.

关键词: 载体;微乳法;负载型催化剂;燃料电池;一体式燃料电池

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有操作温度低、比能量高、使用寿命长、低温启动快以及无电解质泄漏等优点,在国防、能源、交通、环保、通讯等方面都有着很好的应用前景^[1].但此类燃料电池也存在许多问题^[2],如氢的制备、储存、运输等等.为了解决这些问题,一体式燃料电池引起了人们的关注和重视.

一体式燃料电池(Unitized Regenerative Fuel Cell, URFC)^[3]包括质子交换膜燃料电池(FC)和质子交换膜水电解(WE)两个部分,是一种把 WE 和 FC 两者共用的电化学能量转换装置.

一体式燃料电池面临的最大挑战之一是改善氧电极性能和减少贵金属催化剂的用量.对此,Jung^[4]等研究了各种成分的一体式燃料电池氧电极的电化学性能,结果表明 PtIr 催化剂具有很好的催化活性.Grigoirev^[5]等也进行了相近的研究.

为了减少贵金属的用量和提高催化剂的性能,需要考虑如何提高催化剂活性和利用率.目前,最常使用的低温燃料电池催化剂是碳或碳纳米管等新型碳载贵金属(如 Pt、Ru 等)材料^[2,6-7].碳载体具有较大的比表面积和良好的结晶性,不仅能使贵金属纳米颗粒呈现良好的分散性,而且

有利于电子的传导,并能为反应物和产物提供良好的传质通道.

现今,制备负载型催化剂的方法有很多,主要有浸渍法^[8-9]、胶体法^[10-11]和微乳法.微乳法是近些年来发展的一种新的制备电催化剂的方法,与其它化学法相比,微乳法制备的粒子不易团聚,大小可控,分散性好,且工艺、设备简单,是一种具有良好发展前途的纳米粒子制备方法.Xiong 等^[2]采用正庚烷/二-二乙基己基磺基琥珀酸钠(AOT)/水微乳体系,以硼氢化物为还原剂合成了纳米结构 Pt-Ru/C 催化剂,借助改变水相和表面活性剂的比例,得到了尺寸在 3~6 nm 之间的纳米催化剂颗粒.实验表明,较之商业催化剂具有更高的催化性能.Rojas 等^[6]使用异辛烷/Berol 050/水微乳体系,肼为还原剂合成了纳米结构的 Pt/C 和 Pt-Ru/C,制得颗粒尺寸为几纳米的催化剂,表现出较高的催化活性.

本文应用微乳法,并以 3 种不同工艺条件,分别制备负载型单组分催化剂 Pt/C.另外,采用异辛烷/Triton X-100/正己醇/水体系的微乳法合成了不同 Pt、Ir 比例的 PtIr/C 一体式燃料电池催化剂.以上各合成样品分别由 XRD、TEM 和电化学性能测试等表征比较.

1 实 验

1.1 试 剂

碳纳米粉(XC-72R);氯铂酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 分析纯);氯铱酸氨 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (Aldrich, 分析纯);5% NafionTM 溶液(Du Pond 公司);硫酸(上海化学试剂公司, 优级纯);Triton X-100 (Aladdin);正己醇(Aladdin);水合肼 85% (上海化学试剂公司);异辛烷(上海化学试剂公司);其它试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

由 2 种反应物的微乳液按照 3 种不同的工艺条件合成的燃料电池负载型催化剂 Pt/C, 所得样品编号分别标记为 S1、S2、S3. 说明如下:

S1: 配制 A 溶液, 组成为: H_2PtCl_6 溶液(5% (by mass, 下同)金属含量), 异辛烷, 正己醇, Triton X-100 (H_2O : 异辛烷 = 1:3, Triton X-100: 正己醇 = 3:5, 油相中 Triton X-100 为 27%); B 溶液: 过量的水合肼, 适量的去离子水, 适量的异辛烷, Triton X-100 和正己醇, 各物质之比和 A 溶液相同. 强力搅拌 A、B 两溶液, 形成微乳. 然后将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中, 待反应结束后, 向混合溶液加入碳纳米粉(XC-72R), 搅拌 4 h 后, 升温破乳. 继续强力搅拌, 避免颗粒团聚, 然后静置一夜. 用无水乙醇反复洗涤, 90 °C 干燥 2 h, 再于 N_2 气氛下 400 °C 煅烧 3 h, 冷却后即得 Pt/C 负载型催化剂, 其活性组分载量为 40%.

S2: 上述 A、B 两溶液均不加异辛烷, 实验步骤同上.

S3: 直接使用水溶液还原, A、B 两溶液均不加异辛烷、Triton X-100 和正己醇, 实验制备步骤同 S1.

1.3 电极的制备^[2]

称取 10 mg 制备的负载型催化剂, 置于小烧杯中, 加入 1 mL 去离子水, 超声分散 30 min. 用微量移液器移取 10 μL 分散液, 滴涂于玻碳电极表面(CHI104 型电极, 有效面积为 0.07069 cm^2 , CH Instrument 公司), 在红外灯下干燥; 取 5 μL 的 5% Nafion 溶液和适量的异丙醇混合液滴涂于已干燥的玻碳电极表面, 形成均匀的催化剂涂层, 即成工作电极.

1.4 催化剂表征

1) X 射线衍射(XRD)分析使用全自动 X 射

线衍射仪 D/max2000(Rigaku 公司), $\text{CuK}\alpha$ 射线源(波长为 $\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$), 工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA, 步长为 0.1°, 2θ 扫描范围为 20°~80° 或 20°~90°.

2) TEM 分析使用 JEM-2010 透射电镜(日本电子株式会社)观察样品形貌及活性组分分布和颗粒尺寸大小. 最大加速电压为 200 kV, 点分辨率 0.25 nm.

3) 电化学实验包括循环伏安扫描法(Cyclic Voltammogram, CV), 恒电位(Potentiostatic)和线性极化测试. CV 测试使用 SI 1287 型电化学综合测试仪(Solartron Analytical 公司). 三电极体系: 工作电极分别为 Pt/C 或 $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x/\text{C}$, 镀有铂黑的铂片(1 cm × 1 cm)作为对电极, 饱和甘汞电极(SCE, 型号为 217 型)为参比电极. 电解液为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 , 扫描电位区间分别为 -0.241 ~ 1.2 V 和 -0.241 ~ 1.0 V(vs. SCE, 下同), 扫速为 50 mV/s. 实验前及测试过程均使用高纯 N_2 去除氧及其它杂质气体; 恒电位测试(Potentiostatic)分别在 1.3 V 电位下测定氧析出(OER)反应(测试前和测试过程均通入高纯 N_2)和在 0.46 V 的电位下测定氧还原(ORR)反应(测试前和测试过程均通入高纯 O_2), 扫描时间均为 600 s. 线性极化测试(Potentiodynamic polarization)分别在电位 0.6 ~ 1.5 V 区间测定析氧(OER)反应极化曲线(测试前和测试过程均通高纯 N_2 除去杂质气体). 在 0 ~ 1.0 V 电位下测定溶氧还原(ORR)反应极化曲线(测试前和测试过程均使用高纯 O_2 去除杂质气体). 实验温度均为 22 °C (± 2 °C).

2 结果与讨论

2.1 Pt/C 催化剂的结构和形貌

图 1 示出了由 3 种不同工艺条件制备的 Pt/C 催化剂样品的 XRD 图谱. 图中 a(S1)、b(S2)、c(S3)3 条谱线均没有出现 C 的衍射峰, 这是因为在该催化剂中碳纳米粉是以无定形态存在的. 但可以看出, 各谱线均显示出典型的 Pt 的面心立方体结构的特征峰, 其中位于 39°, 46°, 67°, 81°, 85° 附近的衍射峰分别对应 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)、Pt(311)、Pt(222)晶面衍射峰. 相对于 S3 样品, S1 和 S2 的谱峰稍有宽化现象, 说明 S1 和 S2 样品活性组分在 C 载体上以较细小的金属粒子存在, Pt 晶粒较细, 有利于提高该电极的电催化活性^[12].

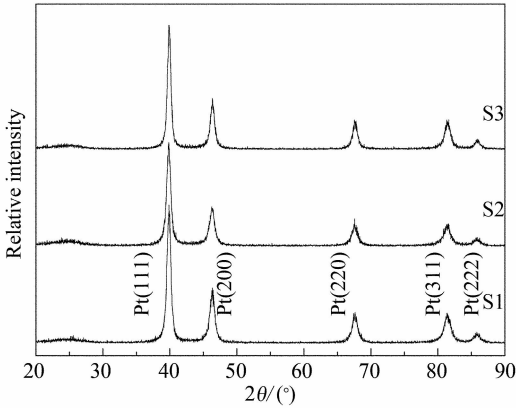


图 1 3 种 Pt/C 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns for three types of Pt/C samples

图2给出由上述3种不同工艺条件制得的Pt/C TEM 照片. 如图可见,对 S1 样品(A),其活性组分 Pt 均匀地分散在载体碳纳米粉表面,Pt 的粒度主要分布在 5 ~ 10 nm 之间;而对 S2 样品(B),其负载于载体上面的 Pt 粒度则都在 10 nm 以上,但这些活性组分 Pt 的颗粒很容易团聚;S3 样品是直接从水溶液中还原得到的 Pt/C(C),其活性组分 Pt 显然更易团聚,颗粒又大,且不易分散在载体的表面. 对比 3 种样品(图 2A ~ C)的表观形貌,可知 S1 样品的活性组分大多分散均匀,颗粒尺寸相对较小,不团聚有利于增大催化剂的活性面积,从而提高该催化剂的活性.

图 3 给出在 0.5 mol/L 硫酸溶液中 3 种 Pt/C 的循环伏安测试曲线. 实验从 -0.241 V 起扫,可以看出,在 -0.1 V 左右出现了氢的还原峰,反应为 $H^+ + e \rightarrow H$ 并吸附在 Pt/C 工作电极上,到 0.6 V 左右时,正向电流不断增大,此时发生了氧在电极上的吸附,反应为: $O_2 + 2Pt \rightarrow 2Pt(O)$;反向扫

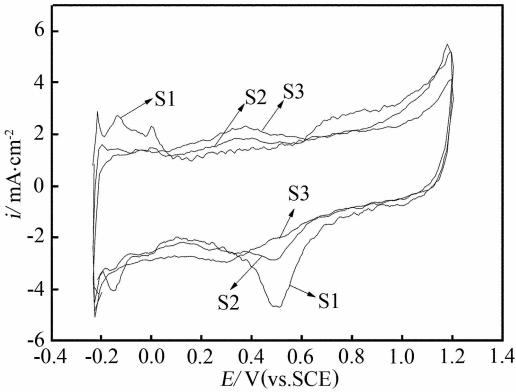


图 3 3 种 Pt/C 电催化剂于 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms obtained with three types of Pt/C electrocatalyst electrodes in 0.5 mol/L H_2SO_4

描至 0.6 V 附近时,电流密度开始增大,并出现较明显电流峰,原因是吸附在电极上的氧被还原,即发生溶氧反应: $Pt(O) + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O + Pt$.

比较图中各 CV 曲线可见,在相同的测试条件下,样品 S1 的响应电流均强于样品 S2 和 S3,且出现了较明显电流峰. 总之,由异辛烷/Triton X100/正己醇/水体系制备的 S1 负载型催化剂 Pt/C,其催化性能明显好于无油相和水溶液直接还原得到的同类催化剂.

2.2 二元体系 $Pt_{100-x}Ir_x/C$ 的电化学表征测试

图 4 示出由微乳法制备的含不同 PtIr 比例的 $Pt_{100-x}Ir_x/C$ 负载型催化剂的循环伏安曲线. 如图可见, $Pt_{85}Ir_{15}/C$ 的电化学活性表面积和 $Pt_{100}Ir_0/C$ 的基本相当,但随着 Ir 含量进一步的增加,氢的氧化脱附峰逐渐减小.

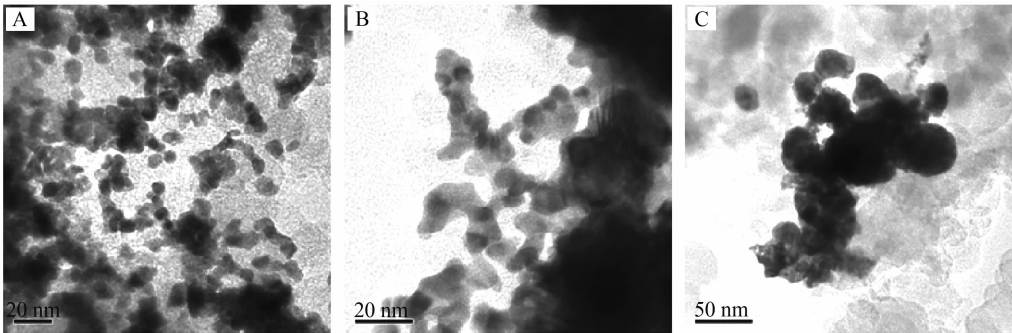


图 2 3 种 Pt/C 的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images for three types of Pt/C samples
A. S1, B. S2, C. S3

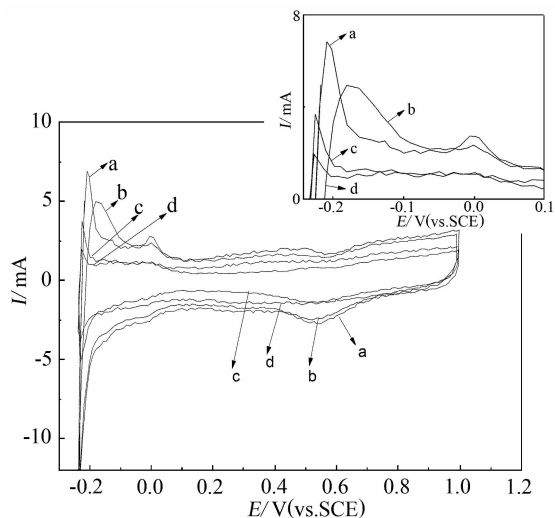


图4 由微乳法制备的含不同比例的 PtIr/C 负载型催化剂的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of the PtIr/C catalysts containing different Pt, Ir content prepared by microemulsion method

a. Pt:Ir = 100:0; b. 85:15; c. 75:25; d. 60:40

图5分别给出各PtIr/C电极在1.3 V和0.46 V 电位下的 $Q \sim t$ 变化曲线,对应的反应为析氧过程. 可以看出,在1.3 V 下(A),该催化剂电极析氧电量大小变化的顺序为 $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C} > \text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}/\text{C} > \text{Pt}_{75}\text{Ir}_{25}/\text{C} > \text{Pt}_{100}\text{Ir}_0/\text{C}$. 经过 600 s 后,按以上顺序通过的电量依次为 0.8884, 0.5960, 0.3827 和 0.1616 C/cm^2 . 据此表明,含有 Ir 的负载型催化剂 PtIr/C,其于催化水解模式下析氧反应的催化性能明显比无 Ir 的 Pt/C 好,而且以 $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C}$ 的为最佳.

另者,在溶氧电位 0.46 V 下(图 5B),通过催化剂电极的电量大小顺序依次为 $\text{Pt}_{100}\text{Ir}_0/\text{C} > \text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}/\text{C} > \text{Pt}_{75}\text{Ir}_{25}/\text{C} > \text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C}$,经过 600 s 后,通过的电量依次为 0.2816, 0.2458, 0.2423 和 0.0461 C/cm^2 . 可知前 3 者 Q 值基本相同,且远大于 $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C}$ 的. 表明溶氧过程, Ir 含量超过 25% 的,其催化性能反而不如 Pt/C.

图 6 为 PtIr/C 电极在不同电位区间析氧和溶氧的线性极化曲线. 如图,析氧过程(A)在 0.6 ~ 1.5 V 范围内,各不同 Pt、Ir 含量的电极在同一电位下的电流密度变化顺序为: $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C} > \text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}/\text{C} > \text{Pt}_{75}\text{Ir}_{25}/\text{C} > \text{Pt}_{100}\text{Ir}_0/\text{C}$. 1.3 V 下,对应的电流密度依次为 4.85537、3.42729、2.51578 和 1.40365 mA/cm^2 ,此结果和恒电位 $Q \sim t$ 测试相合.

溶氧过程(图 6B)在 0 ~ 1.0 V 范围内的电流密度变化(取其绝对值)顺序为: $\text{Pt}_{85}\text{Ir}_{15}/\text{C} > \text{Pt}_{75}$

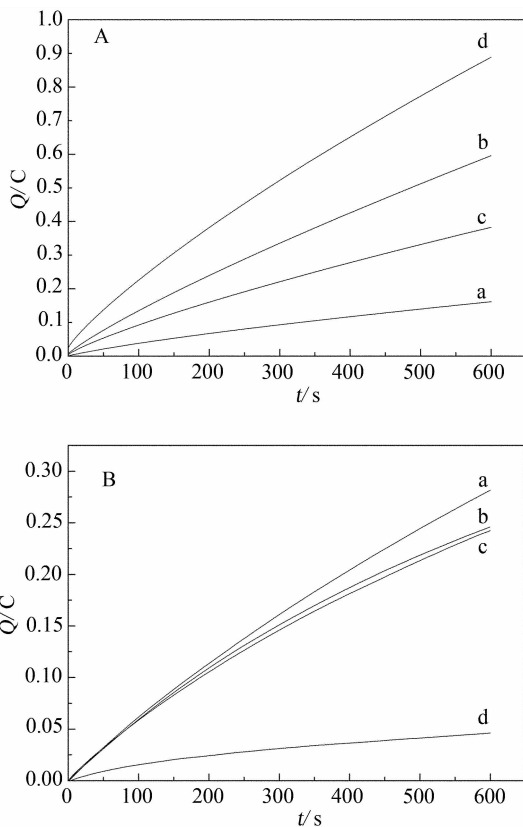


图5 由微乳法制备的含不同比例 PtIr/C 负载型催化剂的恒电位测试曲线

A. 1.3 V (OER), B. 0.46 V (ORR)

a. Pt:Ir = 100:0; b. 85:15; c. 75:25; d. 60:40

Fig. 5 Potentiostatic curves of PtIr/C catalysts prepared with different Ir contents by the microemulsion method

A. 1.3 V (OER), B. 0.46 V (ORR)

a. Pt:Ir = 100:0; b. 85:15; c. 75:25; d. 60:40

$\text{Ir}_{25}/\text{C} > \text{Pt}_{100}\text{Ir}_0/\text{C} > \text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C}$. 与 0.46 V 时对应的电流密度依次为 -3.0128、-2.70653、-2.52956 和 -1.7847 mA/cm^2 . 此结果也同样表明 $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{40}/\text{C}$ 的溶氧性能最差.

3 结 论

1) 应用微乳法由异辛烷/Triton X-100/正己醇/水系制备的 Pt/C,其活性组分 Pt 颗粒尺寸在 5 ~ 10 nm,且趋于无定形化结构;电化学性能强于无油相和水溶液直接还原合成的 Pt/C 催化剂.

2) 以 $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x/\text{C}$ 作为双效再生燃料电池氧电极的双效催化剂,发现随着 Ir 含量的增加,ORR 活性降低,而 OER 活性呈增强的趋势.

3) 碳纳米粉(XC-72R)具有很高的比表面积,作为载体模板,有利于提高贵金属电催化剂的分散和电化学性能.

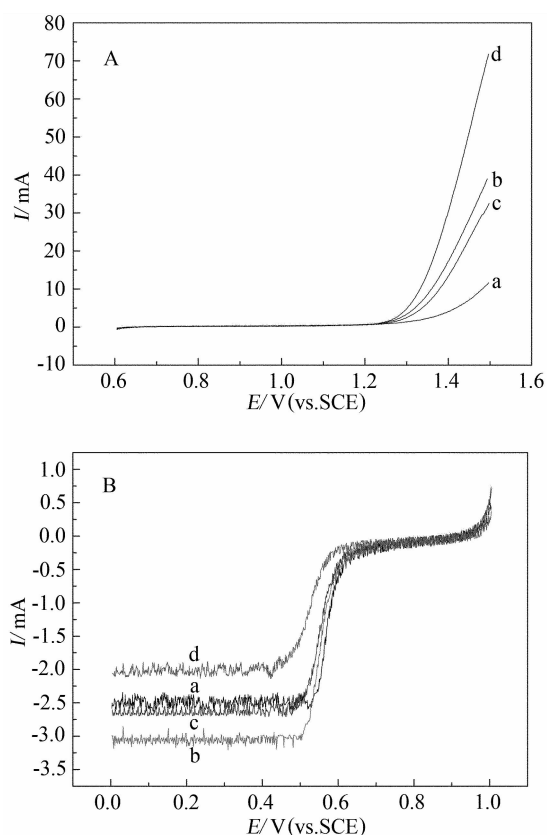


图6 由微乳法制备的含不同比例的 PtIr/C 负载型催化剂的线性极化曲线

A. 0.6 ~ 1.3 V(OER); B. 0 ~ 1.0 V(ORR)
a. Pt:Ir = 100:0; b. 85:15; c. 75:25; d. 60:40

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of the PtIr/C catalysts prepared with different Ir contents by the microemulsion method

A. 0.6 ~ 1.3 V(OER); B. 0 ~ 1.0 V(ORR)
a. Pt:Ir = 100:0; b. 85:15; c. 75:25; d. 60:40

致谢:上海交通大学分析测试中心对本课题资助和协助,特此致谢.

参考文献(References):

- [1] Jiang Q L(蒋庆来), Wang Y W(王要武), Wang S B(王树博), et al. Preparation of Pt black catalysts for PEMFC by microemulsion method [J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2007, 31(8): 622-625.
- [2] Xiong L, Manthiram A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(3/4): 385-392.

- [3] Shao Z G(邵志刚), Yi B L(衣宝廉), Yu H M(俞红梅). Regenerative hydrogen/oxygen fuel cells [J]. Chemistry(化学通报), 2000, 63(3): 22-26.
- [4] Jung H Y, Park S, Popov B N. Electrochemical studies of an unsupported PtIr electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode in a unitized regenerative fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 357-361.
- [5] Grigoriev S A, Millet P, Dzhus K A, et al. Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for application in PEM unitized regenerative fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 5070-5076.
- [6] Rojas S, Garcia-Garcia F J, Jaras S, et al. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion Electrocatalysts for fuel cell applications [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 285(1/2): 24-35.
- [7] Wang Z C, Wang L J, Chen S Z, et al. Decomposition of hydrogen iodide over Pt-Ir/C bimetallic catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 8862-8867.
- [8] Ma L, Liu C P, Liao J H, et al. High activity PtRu/C catalysts synthesized by a modified impregnation method for methanol electro-oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7274-7279.
- [9] Kim I, Bong S, Woo S, et al. Highly active 40% PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(2): 1803-1812.
- [10] Vidakovic T, Christov M, Sundmacher K, et al. PtRu colloidal catalysts; Characterisation and determination of kinetics for methanol oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(6): 2277-2284.
- [11] Morales B E, Gamboa S A, Pal U, et al. Synthesis and characterization of colloidal platinum nanoparticles for electrochemical applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(9): 4215-4221.
- [12] Teng J W(滕加伟), Jin L H(金丽华), Tang L C(唐伦成). Study on the oxygen electrodes of alkaline fuel cells affect of dopant on the activity of Ag/C catalyst [J]. Electrochemistry(电化学), 1997, 3(4): 428-432.

Microemulsion Preparation and Electrochemical Characterization of Pt/C, PtIr/C Electrocatalysts

ZENG Ya-ping, SUI Sheng*

(*Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: The Pt/C electrocatalysts were prepared by three different systems and the PtIr/C electrocatalysts were prepared with four different Ir contents. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), cyclic voltammetry (CV), potentiostatic and potentiodynamic polarizations measurements. The experimental results confirmed that the electrocatalyst particles prepared by the microemulsion method were well distributed on XC-72R supports with the active particle sizes of 5 ~ 10 nm and good electrocatalysts activity. The Pt₈₅Ir₁₅/C electrocatalysts showed the highest overall electrochemical activity in unitized regenerative fuel cell.

Key words: support; microemulsion; supported electrocatalyst; fuel cell; unitized regenerative fuel cell