

◆特邀栏目◆

不同还原法制备的 Pt-Co/C 催化剂电催化还原性能^{*}

郎德龙

(绥化学院食品与制药工程学院, 黑龙江绥化 152061)

摘要:为寻求一种较好的 Pt-Co/C 纳米合金催化剂合成方法, 运用浸渍还原法制备两种 Pt-Co/C 催化剂, 运用循环伏安和线性扫描的方法测试它们在 H₂SO₄ 溶液中有无 CH₃OH 时, 对 O₂ 的电催化还原情况及抗甲醇性能, 同时与商用 Pt/C 催化剂进行还原性能比较。结果表明: 与商用 Pt/C 催化剂电极相比, Pt-Co/C (1) 催化剂电极对 O₂ 的电催化还原效果较好。80℃时制备的 Pt:Co=3:1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O₂ 的电催化还原效果最佳。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察表明, Pt-Co/C (1) 催化剂粒径小且分散均匀。采用浸渍还原法, 以硼氢化钠为还原剂制得的 Pt-Co/C (1) 催化剂对 O₂ 的电催化还原性能较好, 同时具有较好的抗甲醇氧化能力。

关键词:直接甲醇燃料电池 电催化还原 浸渍还原法 甲醇 Pt-Co/C 催化剂

中图分类号: TQ426.64 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2022)06-1212-05

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20230110.022

目前, 直接甲醇燃料电池阴极主要以铂(Pt)系贵金属为催化剂, 铂系金属价格昂贵, 且在催化剂制备中需注意 Pt 的粒径、比表面积、分散性等较多因素。在众多 Pt 基合金催化剂中, Pt 与非贵金属形成的合金可通过增加催化剂的固有活性来降低电催化剂 Pt 的含量。因此, 研发具有较高电催化活性、成本低廉的 Pt 基合金催化剂是直接甲醇燃料电池研究中的一个重要方向^[1-3]。研究表明, 在 Pt 中加入其他过渡金属元素可以显著改变纳米金属 Pt 的电催化活性和选择性^[4-6]。为了寻求一种较好的 Pt-Co/C 纳米合金催

剂合成方法, 使合成的合金催化剂中 Pt 和 Co 原子比例符合要求, 并且催化剂分散均匀、电催化活性高、抗甲醇能力好, 本研究用浸渍还原法制备两种 Pt-Co/C 催化剂, 考察不同 Pt-Co/C 催化剂的催化活性和抗甲醇性能, 运用循环伏安和线性扫描方法, 测试它们的电催化还原性能, 并与商用 Pt/C 催化剂进行比较^[7-9]。同时, 利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察 Pt-Co/C 催化剂形貌^[10]。

收稿日期: 2019-10-13

修回日期: 2019-11-11

* 绥化学院科研创新团队项目(SIT05001)资助。

【作者简介】

郎德龙(1973-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事燃料电池及物理化学研究, E-mail: ld1212@163.com。

【引用本文】

郎德龙. 不同还原法制备的 Pt-Co/C 催化剂电催化还原性能[J]. 广西科学, 2022, 29(6): 1212-1216.

LANG D L. Electrocatalytic Reduction Performance of Pt-Co/C Catalysts Prepared by Different Reduction Methods [J]. Guangxi Sciences, 2022, 29(6): 1212-1216.

1 材料与方 法

1.1 材料

试剂: 甲醇(CH_3OH)、硼氢化钠(NaBH_4)、氯铂酸(H_2PtCl_6)购自天津市耀华化学试剂有限责任公司, 均为分析纯; 活性炭购自天津市耀华化学试剂有限责任公司; 乙二醇、异丙醇、硫酸、高氯酸购自天津市滨海科迪化学试剂有限公司, 均为分析纯; 甲酸购自绥化市化学试剂厂, 分析纯; 全氟磺酸树脂(Nafion)购自 Sigma-Aldrich 化学公司。

仪器: CHI650 电化学分析仪/工作站(上海辰华仪器公司), 超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司), 单盘分析天平(上海精密仪器仪表有限公司), 真空干燥箱(上海跃进医疗仪器厂), 微量注射器(上海新汉计量器有限公司), 磁力搅拌器(常州国华电器有限公司), 旋转圆盘电极(美国 EG&G PARC 公司), 格兰仕微波炉(广东格兰仕集团有限公司), SEM[日立(中国)有限公司], TEM[日本电子株式会社(JEOL)]。

1.2 方法

1.2.1 催化剂的制备

1.2.1.1 浸渍还原法 1 制备 Pt-Co/C (1) 催化剂

取 0.1 g 活性炭与 10 mL 异丙醇加入 250 mL 三颈瓶中, 超声波震荡 1.0 h, 滴加 Pt : Co = 3 : 1 (摩尔比) 的混合溶液, 调 pH 值为 11, 在 80℃ 水浴中搅拌 2.0 h, 用过量 10 倍以上的硼氢化钠还原 2.0 h, 经冷却、抽滤, 真空烘干 2.0 h, 制备得到的催化剂用 Pt-Co/C (1) 表示。

1.2.1.2 浸渍还原法 2 制备 Pt-Co/C (2) 催化剂

取 0.1 g 活性炭与 10 mL 异丙醇加入 250 mL 烧杯中, 超声波震荡 1.0 h, 滴加 Pt : Co = 3 : 1 (摩尔比) 的混合溶液, 再加入 5 mL 甲酸, 25℃ 下搅拌 40 min, 放入微波炉中加热 10 s, 分别停 20 s、40 s、60 s、80 s、100 s, 然后再加热 10 s 停 10 s, 反复 3 次, 冷却、抽滤, 真空烘干 5.0 h, 最后得到的催化剂用 Pt-Co/C (2) 表示。

1.2.1.3 不同反应温度下 Pt-Co/C 催化剂的制备

取 0.1 g 活性炭、10 mL 蒸馏水和 5 mL 异丙醇加入 250 mL 三颈瓶中, 超声波震荡 2.0 h, 滴加 Pt : Co = 3 : 1 (摩尔比) 的混合溶液, 调 pH 值为 11, 在 80℃、55℃、30℃ 3 个不同温度的水浴中搅拌 2.0 h, 用过量 10 倍以上的硼氢化钠还原 2.5 h, 冷却、抽滤、真空烘干, 制备得到 80℃、55℃、30℃ 反应条件下的

Pt-Co/C 催化剂。

1.2.1.4 不同铂钴原子比例的 Pt-Co/C 催化剂的制备

取 0.1 g 活性炭与 10 mL 异丙醇加入 250 mL 三颈瓶中, 超声波震荡 1.0 h, 滴加 Pt : Co 摩尔比分别为 3 : 1、2 : 1 和 4 : 1 的混合溶液, 调 pH 值为 11, 在 80℃ 水浴中搅拌 2.0 h, 用过量 10 倍以上的硼氢化钠还原 2.0 h, 冷却、抽滤、真空烘干, 制备得到不同铂钴原子比例的 Pt-Co/C 催化剂。

1.2.2 玻璃碳电极的制备

取催化剂 5 mg, 放入 10 mL 小烧杯中, 用专用移液管移取蒸馏水 0.2 mL, 移取 Nafion 溶液 0.2 mL, 无水乙醇 0.4 mL, 放入上述烧杯中, 超声波震荡 20 min, 同时进行搅拌, 用微量注射器移取 5 μL 催化剂涂在玻璃碳电极表面, 在含有乙醇氛围的干燥器中干燥 2.0 h。贵金属 Pt 在催化剂中的载量为 49.8 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1.2.3 催化剂的表征

运用电化学分析仪对催化剂的催化活性进行分析。以 Ag/AgCl 为参比电极, 在 25℃、 O_2 饱和状态、旋转圆盘电极 1 000 r/min 实验条件下, 考察制备的催化剂电极和商用 Pt/C 催化剂电极对 O_2 电催化还原的起始还原电位和极限电流密度, 以确定催化剂对 O_2 的电催化还原效果; 并考察制备的催化剂在 O_2 存在下和无 O_2 存在下(只有 N_2 存在下)抗 CH_3OH 干扰能力。同时运用 SEM 和 TEM 对催化剂外观形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 不同方法制备的 Pt-Co/C 催化剂电极扫描结果

在 25℃、 O_2 饱和状态、旋转圆盘电极 1 000 r \cdot min⁻¹ 实验条件下, 在 0.5 mol \cdot L⁻¹ H_2SO_4 溶液中, 商用 Pt/C 催化剂电极、Pt-Co/C (1) 催化剂电极和 Pt-Co/C (2) 催化剂电极对 O_2 电催化还原的起始还原电位差距较小, 但 Pt-Co/C (1) 催化剂电极对 O_2 还原的极限电流密度最大(图 1)。因此, O_2 饱和状态下, 浸渍还原法 1 制得的 Pt-Co/C (1) 催化剂电极对 O_2 的电催化还原效果最佳。

在 25℃、 O_2 饱和状态、旋转圆盘电极 1 000 r \cdot min⁻¹ 实验条件下, 在 0.5 mol \cdot L⁻¹ H_2SO_4 + 0.5 mol \cdot L⁻¹ CH_3OH 溶液中, 3 种催化剂电极中 Pt-Co/C (1) 催化剂电极对 O_2 还原的极限电流密度最大(图 2)。因此, 在有 CH_3OH 存在的情况下, 浸渍

还原法 1 制得的 Pt-Co/C (1) 催化剂电极对 O_2 的电催化还原效果最佳。

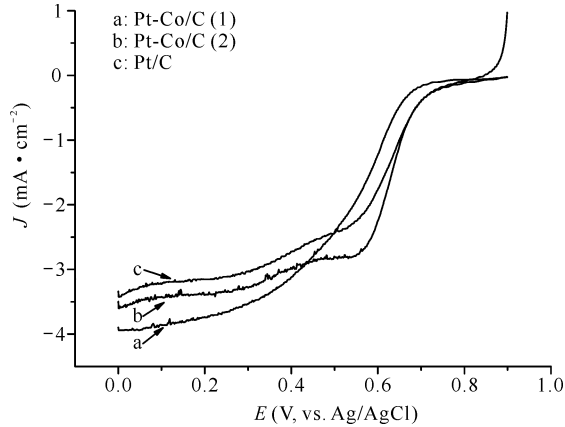


图 1 3 种催化剂电极在 O_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的扫描曲线

Fig. 1 Scanning curve of three kinds of catalyst electrodes in O_2 saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

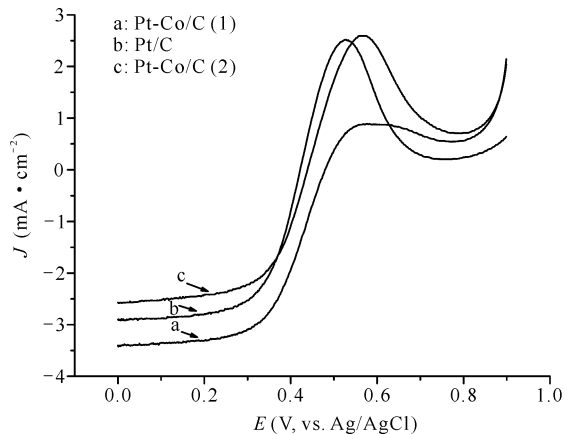


图 2 3 种催化剂电极在 O_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的扫描曲线

Fig. 2 Scanning curve of three kinds of catalyst electrodes in O_2 saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution

在 25°C 、 N_2 饱和状态、旋转圆盘电极 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 实验条件下, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中, Pt-Co/C (1) 催化剂电极对 CH_3OH 氧化的极限电流密度最小(图 3)。因此, 在无 O_2 但有 CH_3OH 存在的情况下, 浸渍还原法 1 制得的 Pt-Co/C (1) 催化剂电极抗 CH_3OH 干扰能力最佳。

2.2 不同温度制备的 Pt-Co/C (1) 催化剂电极扫描结果

在旋转圆盘电极 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 O_2 饱和状态实验条件下, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 3 个温度条件下制备的 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催

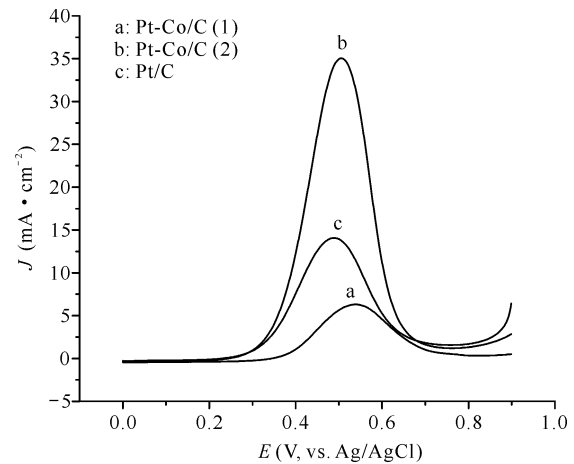


图 3 3 种催化剂电极在 N_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的扫描曲线

Fig. 3 Scanning curve of three kinds of catalyst electrodes in N_2 saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution

化剂电极对 O_2 的起始还原电位差距很小, 但在 80°C 反应条件下制备的 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极 O_2 还原的极限电流密度最大(图 4)。因此, 在 O_2 饱和状态下, 无 CH_3OH 存在的情况下, 在 80°C 反应条件下制备的 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O_2 电催化还原效果最佳。

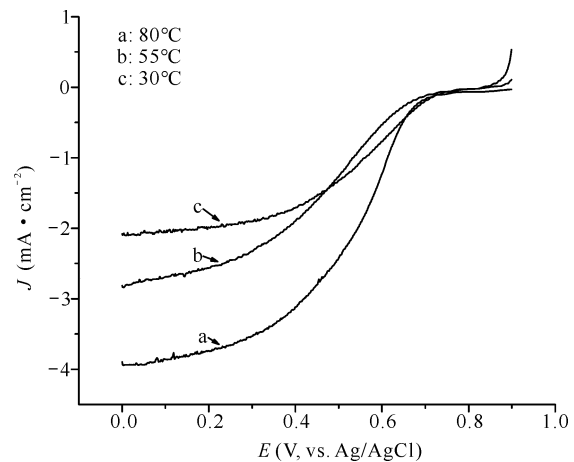


图 4 不同温度制备的 Pt-Co/C 催化剂电极在 O_2 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的扫描曲线

Fig. 4 Scanning curve of Pt-Co/C catalyst electrode prepared at different temperatures in O_2 saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

在旋转圆盘电极 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 O_2 饱和状态实验条件下, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中, 在 3 个温度条件下制备的 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O_2 的起始还原电位差距很小, 但在 80°C 反应条件下制备的 Pt :

Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O₂ 还原的极限电流密度最大(图 5)。因此,在有 CH₃OH 存在的情况下,在 80℃ 反应条件下制备的 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O₂ 的电催化还原效果最佳。

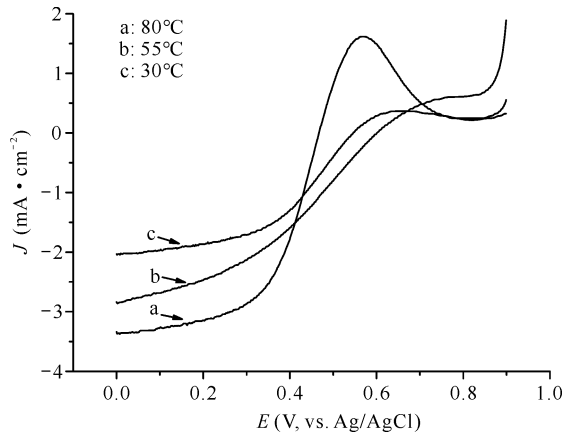


图 5 不同温度制备的 Pt-Co/C 催化剂电极在 O₂ 饱和的 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol · L⁻¹ CH₃OH 溶液中扫描曲线

Fig. 5 Scanning curve of Pt-Co/C catalyst electrode prepared at different temperatures in O₂ saturated 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol · L⁻¹ CH₃OH solution

2.3 不同铂钴原子比例的 Pt-Co/C 催化剂电极扫描结果

在 1 000 r · min⁻¹、O₂ 饱和状态下,在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中,3 种不同铂钴原子比例的催化剂电极对 O₂ 的起始还原电位相近,但 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O₂ 还原的极限电流密度最大(图 6)。因此,Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O₂ 的电催化还原效果最佳。

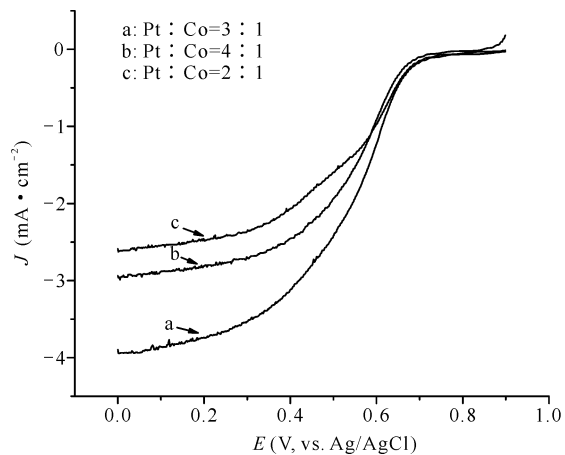


图 6 不同原子比例的 Pt-Co/C 催化剂电极在 O₂ 饱和的 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中线性扫描曲线

Fig. 6 Linear scanning curves of Pt-Co/C catalyst electrodes with different atomic ratios in O₂ saturated 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution

2.4 Pt-Co/C(1)催化剂形貌分析

从 SEM 和 TEM 测试结果可以看出,Pt-Co/C(1)催化剂粒径小且分散均匀(图 7、图 8)。

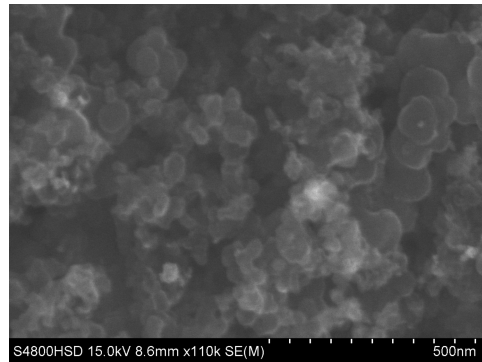


图 7 Pt-Co/C(1)催化剂 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of Pt-Co/C(1) catalyst

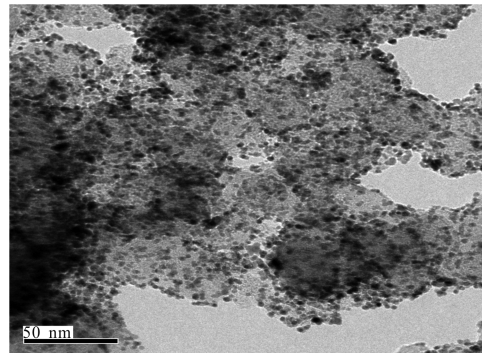


图 8 Pt-Co/C(1)催化剂 TEM 照片

Fig. 8 TEM image of Pt-Co/C(1) catalyst

3 结论

本研究以浸渍还原法制备的两种 Pt-Co/C 催化剂中,以硼氢化钠为还原剂制得的 Pt-Co/C(1)催化剂对 O₂ 的电催化还原性能较好,同时具有较好的抗甲醇能力。与商用 Pt/C 催化剂电极相比,Pt-Co/C(1)催化剂电极对 O₂ 的电催化还原效果较好。80℃ 时制备的 Pt : Co = 3 : 1 的 Pt-Co/C 催化剂电极对 O₂ 的电催化还原效果最佳。同时,从 SEM 和 TEM 可观察到该催化剂粒径小且分散均匀。

参考文献

- [1] 薛瑜. 直接甲醇燃料电池阴极非铂催化剂制备及性能研究[D]. 天津:天津工业大学,2018.
- [2] 佚名. 先进燃料电池发电技术通过验收[J]. 低温与特气,2018,36(1):15.
- [3] 陈嘉华. 形貌可控 Pt 基贵金属催化剂的制备及其在燃料电池中的应用[J]. 中国高新科技,2019(5):70-72.
- [4] 赵祖光. 微型直接甲醇燃料电池用 Pt 催化剂的制备研究[D]. 厦门:厦门大学,2014.

- [5] 刘昊喆,张欢,梁海. 甲醇燃料电池高性能催化剂[J]. 辽宁化工,2018,47(11):1087-1089.
- [6] 王盼盼,张凯庆,邹镇耀. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂研究现状[J]. 西南汽车信息,2017(12):12-17.
- [7] 祝明威,杨沐华,王财,等. 直接甲醇燃料电池研究现状[J]. 广东化工,2016,43(19):98,109.
- [8] 刘义鹤,江洪. 燃料电池质子交换膜技术发展现状[J]. 新材料产业,2018(5):27-30.
- [9] 阮建新. 直接甲醇燃料电池活化与性能影响因素分析[D]. 武汉:湖北工业大学,2018.
- [10] 张宇峰,张曙斌,刘晓为. 微型直接甲醇燃料电池的研究进展[J]. 北京工业大学学报,2018,44(6):801-811.

Electrocatalytic Reduction Performance of Pt-Co/C Catalysts Prepared by Different Reduction Methods

LANG Delong

(Food and Pharmaceutical Engineering of Suihua College, Suihua, Heilongjiang, 152061, China)

Abstract: In order to find a better synthesis method of Pt-Co/C nano-alloy catalyst, two kinds of Pt-Co/C catalysts were prepared by impregnation reduction method, and their electrocatalytic reduction of O_2 and methanol resistance were tested by cyclic voltammetry and linear scanning in H_2SO_4 solution with or without CH_3OH . At the same time, their reduction performance was compared with that of Pt/C commercial catalysts. The results showed that Pt-Co/C (1) catalyst electrode has better electrocatalytic reduction effect on O_2 compared with Pt/C commercial catalyst electrode. The Pt-Co/C catalyst electrode with Pt : Co = 3 : 1 prepared at $80^\circ C$ has the best electrocatalytic reduction effect on O_2 . Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM) observations showed that Pt-Co/C (1) catalyst particle size was small and well dispersed. Pt-Co/C (1) catalyst prepared by impregnation reduction method with sodium borohydride as reducing agent has good electrocatalytic reduction performance for O_2 and good resistance to methanol oxidation.

Key words: direct methanol fuel cell; cathode catalyst; electrocatalytic reduction; methanol; Pt-Co/C catalyst

责任编辑:梁 晓



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址:http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch