



引用格式:高海丽,梁会会,林静,等. PVP 络合剂对 Pt/Gr 催化甲醇氧化性能的影响[J]. 轻工学报,2017,32(4):1-7.

中图分类号:O643 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.001

文章编号:2096-1553(2017)04-0001-07

PVP 络合剂对 Pt/Gr 催化甲醇氧化性能的影响

Effects of PVP on catalytic performance of Pt/Gr catalysts for methanol oxidation

高海丽,梁会会,林静,海瑞瑜,韩明雨

GAO Hai-li, LIANG Hui-hui, LIN Jing, HAI Rui-yu, HAN Ming-yu

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450001, China

关键词:
聚乙烯吡咯烷酮;
Pt/石墨烯;
甲醇氧化

Key words:
PVP; Pt/Graphene;
methanol oxidation

摘要:以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂,采用有机溶胶法制备 Pt/石墨烯(Pt/Gr)催化剂.利用 FT-IR, XRD 和 TEM 对 Pt/Gr 进行表征,并测试其在酸性溶液中对甲醇氧化的电催化性能.结果表明,适量 PVP 的加入可显著提高 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米粒子的分散性并减少其粒径;Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的电催化活性和稳定性随 PVP 添加量的增加呈先升高后降低的趋势,当 PVP 添加量为 10 mg 时,Pt/Gr 的电催化活性较好,电流密度为 0.53 A/mg_{Pt},是未添加 PVP 制备的 Pt/Gr 催化剂的 2.4 倍,且具有较高的稳定性.

收稿日期:2017-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(U1404201);郑州轻工业学院校级青年教师培养对象资助计划项目(2013XGGJS007);河南省高校科技创新团队支持计划项目(16IRTSTHN016);郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目(2015002);郑州轻工业学院大学生创新实验项目(2016152)

作者简介:高海丽(1981—),女,河南省周口市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为新能源材料和电催化.

Abstract: Pt/Gr catalysts were prepared by organic-sol method with polyvinylpyrrolidone (PVP) as complexing agent. The catalysts were characterized by FT-IR, XRD and TEM, and the electrocatalytic performances of the catalysts for methanol oxidation in acid solution were measured. The results showed that the addition of appropriate amount of PVP could greatly improve the dispersion of Pt nanoparticles of Pt/Gr catalysts and reduce the particle size. The electrocatalytic performance and stability of Pt/Gr for methanol oxidation increased with the PVP contents firstly, and then decreased. When the maximum electrocatalytic activity (current density $0.53 \text{ A/mg}_{\text{Pt}}$) was reached, it was 2.4 times higher than that of Pt/Gr prepared without PVP, and Pt/Gr had higher stability at PVP content = 10 mg.

0 引言

直接甲醇燃料电池以其优异的转换效率、高能量密度、绿色环保、质量轻、易携带等优点,被认为是21世纪重要的清洁能源.其中,Pt作为有效的甲醇氧化催化剂,是直接甲醇燃料电池的重要组成部分,然而Pt存在价格昂贵、资源储量少、抗CO中毒能力弱^[1]等缺点,这些制约了直接甲醇燃料电池的发展.

催化剂载体材料会影响催化剂粒子的大小和分散性,从而影响催化剂的性能.自2004年石墨烯被发现以来,科学家对以石墨烯作载体的Pt基催化剂进行了广泛研究,发现以石墨烯作载体的催化剂的性能普遍优于以商业碳粉或碳纳米管作载体的催化剂的性能^[2-4].另外,通过改进催化剂的制备方法、减小催化剂粒径和提高活性组分的分散性,也可显著提高催化剂的性能^[5].小粒径($< 10 \text{ nm}$)的纳米粒子因其较大的比表面积通常具有较高的催化活性,但是纳米粒子易团聚,分散性差.在催化剂的制备过程中,添加络合剂可预防纳米粒子的团聚,提高催化剂的分散性,是提高Pt催化剂性能的主要方法之一.聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和柠檬酸钠是制备Pt催化剂常用的络合剂.研究发现,以PVP或柠檬酸钠作络合剂制备的Pt催化剂具有较高的催化性能^[6-8].但是,PVP络合剂的加入量对石墨烯负载Pt催化剂的粒径、形貌和甲醇氧化催化性能的影响情况还鲜有报道.

本文拟利用Hummers法制备高分散氧化

石墨烯,以PVP为络合剂,采用机溶胶法制备Pt/石墨烯(Pt/Gr)催化剂,研究PVP的添加量对Pt/Gr催化剂的结构、形貌、粒径大小及催化甲醇氧化性能的影响,以期提高Pt/Gr催化剂的使用效率,从而降低直接甲醇燃料电池的成本.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂与材料:聚乙烯吡咯烷酮(PVP),乙二醇,KOH, NaNO_3 ,无水甲醇, H_2O_2 和无水乙醇,天津市风船化学试剂科技有限公司产;浓 H_2SO_4 ,洛阳市化学试剂厂产; H_2PtCl_6 ,阿拉丁试剂有限公司产; KMnO_4 ,天津市科密欧化学试剂有限公司产.上述试剂均为分析纯.石墨粉(纯度99.9%),青岛恒胜石墨有限公司产.所使用的水均为二次去离子水.

主要仪器:KQ-50B超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂产;DHG鼓风干燥箱,生元仪器有限公司产;DZF型真空干燥箱,北京市永明医疗仪器厂产;CHI604E电化学工作站,上海辰华仪器厂产;TG16-WS湘仪离心机,成都英希科技有限公司产.

1.2 催化剂的制备

采用改性的Hummers法^[9]制备氧化石墨(GO):取40 mL浓 H_2SO_4 和1.5 g NaNO_3 放于烧杯中,在冰浴中搅拌,缓慢加入适量 KMnO_4 ,

在 10 °C 下持续搅拌 2 h,然后在 35 °C 下搅拌 30 min,加入 40 mL 蒸馏水.在 90 °C 下反应 15 min 后加入 2 mL H_2O_2 终止反应.将沉淀离心分离,洗涤至溶液 pH = 6,将产物冷冻干燥,得到 GO 样品.

Pt 负载量为 20% 的 Pt/Gr 催化剂的制备:称取 200 mg GO 于 250 mL 烧杯中,加入乙二醇水溶液($V(\text{乙二醇}):V(H_2O) = 10:1$),搅拌并超声分散均匀,然后加入 0.038 6 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液和适量 PVP,搅拌均匀后用 KOH 溶液调节混合溶液,使其 pH > 10,将混合溶液置于高压反应釜中 120 °C 下反应 6 h 后取出,常温下搅拌 12 h 后,进行洗涤抽滤,直到滤液中无 Cl^- 为止.将产物冷冻干燥,得到 Pt/Gr 催化剂. Pt/Gr 催化剂制备过程中调整 PVP 的添加量分别为 0 mg, 5 mg, 10 mg 和 15 mg,简写为 Pt/Gr - 0 mg, Pt/Gr - 5 mg, Pt/Gr - 10 mg 和 Pt/Gr - 15 mg.

1.3 催化剂的表征

使用 XRD 对催化剂的晶体结构进行表征,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$,采用的靶为 Cu-K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 30 mA.使用 TEM 观察催化剂的形貌和粒径.使用 FT-IR 测试催化剂载体上的官能团.

1.4 催化剂的电化学性能评价

采用三电极体系在 CHI604E 电化学工作站上进行催化剂的电催化性能评价,测试均在室温条件下进行.每次测试前均向溶液中通入高纯 N_2 15 min.研究电极为涂覆有催化剂层的玻碳电极,辅助电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl.研究电极的制备方法如下:在分析天平上准确称取 2 mg 催化剂样品,溶于 1 mL Nafion 溶液中,然后超声使其分散均匀.接着用微型取样器吸取 6 μL 悬浮液,涂在玻碳电极表面,在红外灯下干燥.在 N_2 气氛保护下,在 0.5 mol/L

的甲醇 + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测试催化剂对甲醇氧化的电催化活性,根据其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线,计算催化剂的电化学活性表面积(EASA).扫描的电位范围是 $-0.2 \sim 1.0\ \text{V}$,扫描速度为 50 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果与分析

图 1 为不同 PVP 添加量制备的 Pt / Gr 催化剂的 XRD 图.从图 1 中可以看出,4 个催化剂均在 25° 左右出现了较宽的衍射峰,该峰为石墨烯的 C(002) 衍射峰,表明载体前驱体氧化石墨已被还原成石墨烯^[10].4 个催化剂均在 39.7° , 45.6° , 67.4° 和 81.5° 左右出现了衍射峰,这些峰分别为面心立方(FCC)Pt 的(111)、(200)、(220)和(311)的特征峰,表明采用乙二醇为还原剂、PVP 为络合剂,能成功地将 Pt 负载到石墨烯上.Pt 的衍射峰强度随 PVP 添加量的增加而减弱,表明 PVP 的加入明显影响了 Pt 晶粒的粒径大小.根据谢乐公式^[11]由 Pt(220) 衍射峰可计算出 Pt 晶粒的平均粒径,PVP 的添加量为 0 mg, 5 mg, 10 mg 和 15 mg 所制备的 Pt/Gr 催化剂的粒径大小,分别为 8.0 nm, 3.5 nm, 2.2 nm 和 2.1 nm.这是由于反应体系中加入 PVP 后,生成的 Pt 晶核会被 PVP 上的疏水性基团 C—H 链吸附,使后续还原的 Pt 原子在 Pt 晶核表面均匀生长;另外,PVP 上的亲水性基团氮氧五元环也会在 Pt 粒子表面吸附,避免粒子团聚^[12].

图 2 为不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂的 TEM 图.从图 2 可以看出,当反应体系中未添加 PVP 时,Pt 以团聚粒子的形式在石墨烯表面沉积,分散不均匀,所得到的 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米颗粒团聚严重,团聚体的粒径为 5 ~ 12 nm,大小不均匀.当反应体系中加入 5 mg PVP 时,所得到的 Pt/Gr 催化剂中 Pt 的团聚现

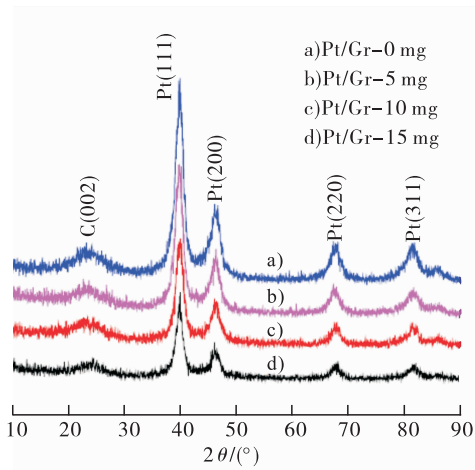


图1 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents

象明显减弱,除了个别的团聚体,大部分 Pt 颗粒相对均匀地分布在石墨烯表面,其平均粒径约为 3.0 nm. 当 PVP 添加量为 10 mg 时,所制备的 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米粒子的粒径分布范围较窄, Pt 颗粒均匀分布在石墨烯表面,其平均粒径约为 2.4 nm. 当 PVP 添加量从 10 mg 增加到 15 mg 时,石墨烯表面上分布的 Pt 颗粒相对减少. 这是由于过量 PVP 的加入会使反应体系还原过程中溶液的黏度增加,阻滞晶核扩散^[12].

图3为 GO 和 PVP 添加量为 10 mg 制备的 Pt/Gr 催化剂的 FT-IR 图. 从图3可以看出, GO 在 3405 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1} 处出现的峰分别归属

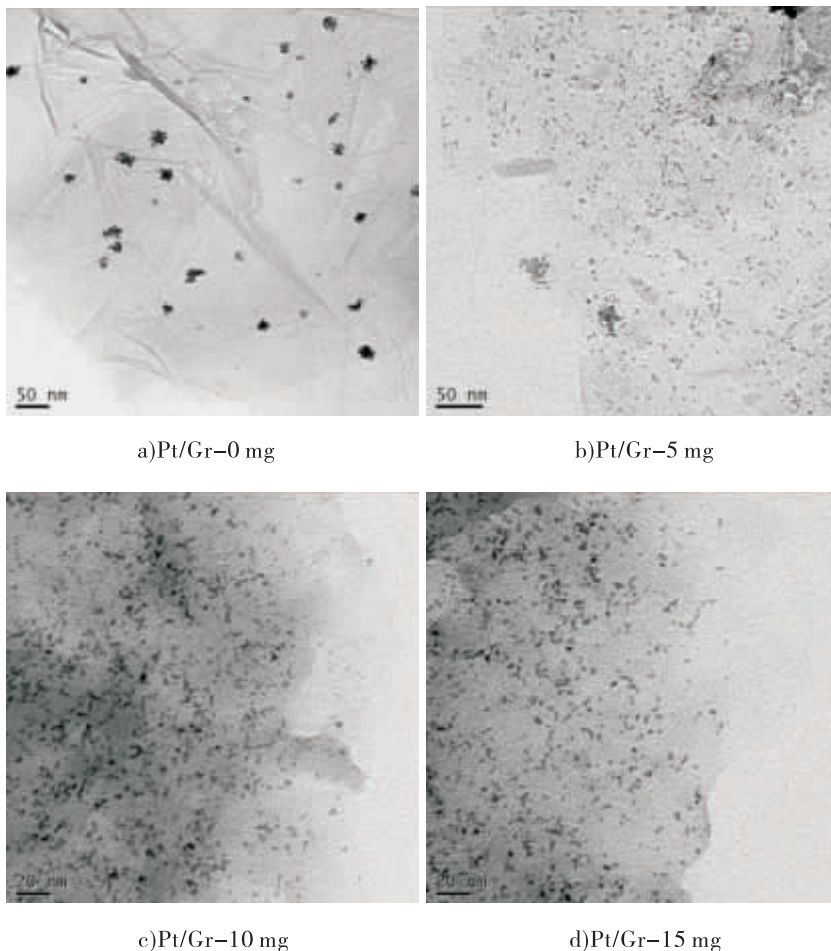


图2 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents

于O—H的伸缩振动、C=O的伸缩振动、O—H的形变振动、C—OH和C—O的伸缩振动^[13],而1621 cm⁻¹处的峰是由于吸附水分子的振动和未氧化碳的骨架振动^[14]所致,这表明石墨已被成功氧化,其表面含有大量含氧官能团.与GO的FT-IR图相比,可明显看到Pt/Gr催化剂的FT-IR图中含氧基团的衍射峰已基本消失,表明载体前驱体GO已被成功还原为石墨烯,这与XRD结果一致.

2.2 PVP添加量对Pt/Gr催化甲醇氧化性能的影响

图4为不同PVP添加量制备的Pt/Gr催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的CV图.从图4可以看出,4个催化剂都在-0.2~0.1 V间出现了氢的吸脱附峰,其峰强度的大小顺序为Pt/Gr-10 mg > Pt/Gr-15 mg > Pt/Gr-5 mg > Pt/Gr-0 mg,即氢的吸脱附峰的强度随PVP添加量的增加呈先增强后减弱的趋势,当PVP添加量为10 mg时,Pt/Gr催化剂的氢吸脱附峰强度最大.

根据CV曲线中氢脱附峰面积 Q_H ,可计算出Pt/Gr催化剂的电化学活性表面积(EASA)^[15].

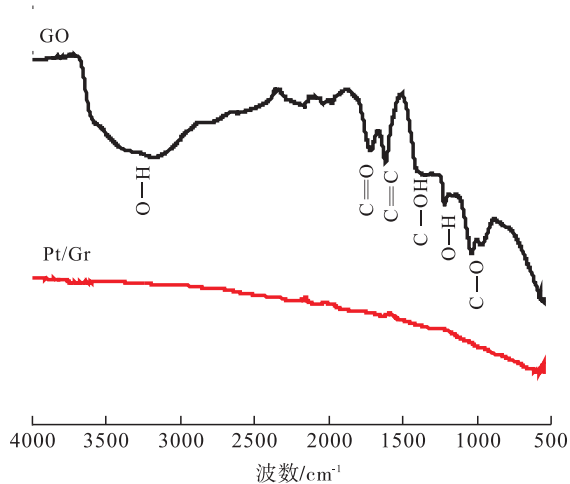


图3 GO和PVP量为10 mg制备的Pt/Gr催化剂的FT-IR图

Fig. 3 FT-IR spectras of GO and Pt/Gr catalysts prepared with 10 mg PVP

当PVP添加量分别为0 mg, 5 mg, 10 mg和15 mg时, Pt/Gr催化剂的EASA分别为49.4 m²/g, 54.9 m²/g, 115.4 m²/g和85.7 m²/g,即Pt/Gr催化剂的EASA随PVP添加量的增加呈先增加后减小的趋势,当PVP添加量为10 mg时,Pt/Gr催化剂的EASA最大,表明其催化性能最好.这是由于PVP添加量较少时(≤ 10 mg),随着PVP添加量的增加,生成的Pt纳米粒子的粒径减小,而Pt/Gr催化剂的EASA随之增大.当PVP添加量进一步增加(≥ 15 mg),过量的PVP会增加反应体系的黏度,使晶核扩散速率降低^[12],导致其EASA缩小.

为了评价所制Pt/Gr催化剂对甲醇氧化的催化活性,对其在0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L甲醇溶液中进行了CV测试,结果如图5所示.由图5可以看出,正扫时4个催化剂在0.65 V左右均出现较强的甲醇氧化峰,反扫时在0.5 V左右均出现甲醇氧化中间体CO_{ads}氧化峰.其对甲醇氧化峰强度之影响的大小顺序为Pt/Gr-10 mg > Pt/Gr-15 mg > Pt/Gr-5 mg > Pt/Gr-0 mg,与前文的EASA结果一致.这表明Pt/Gr催化剂对甲醇氧化的催化

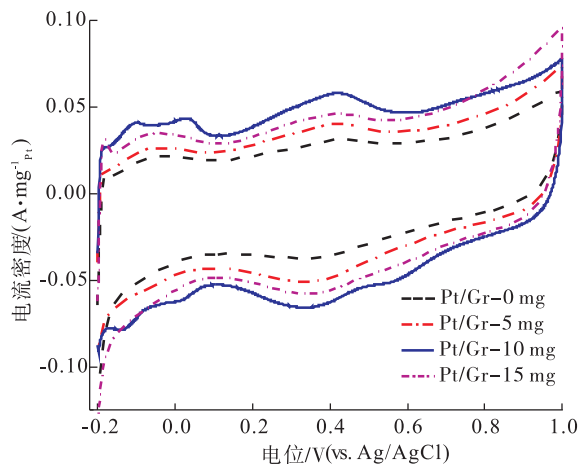


图4 不同PVP添加量制备的Pt/Gr催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的CV图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

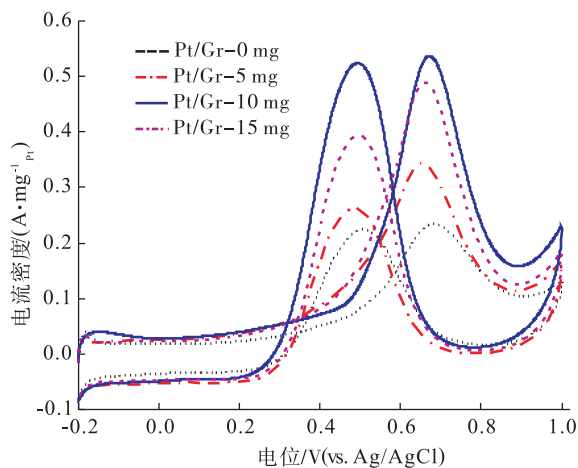


图5 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中的 CV 图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH solution

活性大小随 PVP 添加量的增加呈先增大后减小的趋势. 当 PVP 添加量为 10 mg 时, Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的催化活性最高(电流密度为 $0.53 A/mg_{Pt}$), 分别为 PVP 添加量 0 mg, 5 mg 和 15 mg 的 Pt/Gr 催化剂的 2.4 倍、1.6 倍和 1.1 倍. 这是由于适量 PVP 的加入, 可减小 Pt/Gr 催化剂的粒径并提高其分散性, 使其具有较多的 Pt 活性位, 从而具有更高的催化活性.

为了评价 Pt/Gr 催化剂的稳定性, 对其在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中进行计时电流测试(恒定电位为 0.6 V), 测试结果见图 6. 由图 6 可以看出, 在测试的初始阶段, 4 种催化剂的电流密度都急剧下降, 这主要是由于 Pt/Gr 催化剂被甲醇氧化反应的中间产物所毒化, 之后随着反应时间的延长电流密度逐渐趋于稳定值. 在整个测试的过程中, 4 种催化剂的电流密度大小顺序依次为 Pt/Gr - 10 mg > Pt/Gr - 15 mg > Pt/Gr - 5 mg > Pt/Gr - 0 mg. 由此可知, 当 PVP 添加量为 10 mg 时, Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的催化稳定性最高,

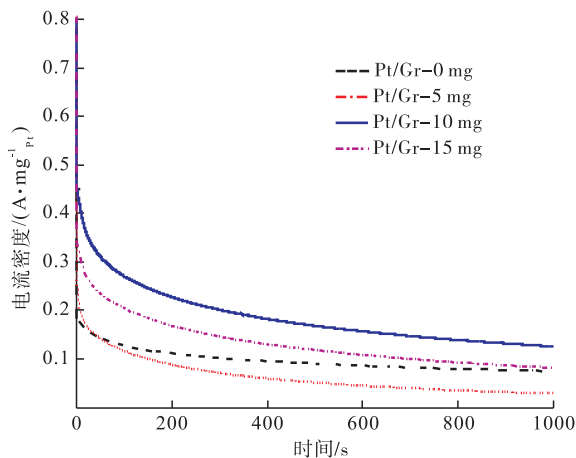


图6 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中的计时电流曲线

Fig. 6 Chronoamperometry measurement of methanol oxidation on Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH solution

这与 CV 测试的电流密度变化顺序是一致的.

3 结论

本文以 PVP 为络合剂, 乙二醇为还原剂制备了高分散性、Pt 粒子细小且分布均匀的 Pt/Gr 催化剂, 测试其在酸性溶液中对甲醇氧化的电催化性能. 结果表明, 适量 PVP 的添加可显著提高 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米粒子的分散性, 减小其粒径; Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的电催化活性和稳定性随 PVP 添加量的增加呈先升高后降低的趋势, 当 PVP 添加量为 10 mg 时制备的 Pt/Gr 催化剂具有较高的分散性, 其中 Pt 纳米粒子的平均粒径约为 2.4 nm, 对甲醇氧化的电催化活性较好, 电流密度为 $0.53 A/mg_{Pt}$, 是未添加 PVP 制备的 Pt/Gr 催化剂的 2.4 倍, 且具有较高的稳定性. 本文的研究结果对于控制 Pt 基催化剂的粒径, 提高 Pt/Gr 催化剂的使用效率, 从而降低直接甲醇燃料电池的成本有重要意义, 对于其他贵金属催化剂的研究也有一定参考价值.

参考文献:

- [1] CHA H C, CHEN C Y, SHIU J Y. Investigation on the durability of direct methanol fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 451.
- [2] ZHANG X, XIA G, HUANG C, et al. Effect of the pretreatment on the performances of graphene composite-supported Pt nanoparticle electrocatalyst [J]. *Ionics*, 2015, 21(2): 449.
- [3] WIETecha M S, ZHU J, GAO G, et al. Platinum nanoparticles anchored on chelating group-modified graphene for methanol oxidation [J]. *J Power Sources*, 2012, 198: 30.
- [4] ZHOU L, WANG Y, TANG J, et al. Facile synthesis of holey graphene-supported Pt catalysts for direct methanol electro-oxidation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 116.
- [5] 高海丽, 李小龙, 贺威, 等. 一步法制备还原态氧化石墨烯载铂纳米粒子及其对甲醇氧化的电催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(11): 2117.
- [6] HAO Y, WANG X, ZHENG Y, et al. Size-controllable synthesis of ultrafine PtNi nanoparticles uniformly deposited on reduced graphene oxide as advanced anode catalysts for methanol oxidation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(22): 9303.
- [7] GAO H, LIAO S, ZENG J, et al. Platinum decorated Ru/C: Effects of decorated platinum on catalyst structure and performance for the methanol oxidation reaction [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(1): 54.
- [8] GAO H, LIAO S, LIANG Z, et al. Anodic oxidation of ethanol on core-shell structured Ru@Pt-Pd/C catalyst in alkaline media [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(15): 6138.
- [9] HUMMERS W, SOFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- [10] GAO H, HE L, XIAO Y, et al. One-step synthesis of reduced graphene oxide-supported PtCo nanoalloys with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *Ionics*, 2016, 22(11): 2175.
- [11] LIU Z, LEE J Y, CHEN W, et al. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2004, 20(1): 181.
- [12] 李锋, 博曹, 马睿, 等. 微波辐射法制备聚乙烯吡咯烷酮/Pt胶体催化间氯硝基苯选择加氢 [J]. *能源化工*, 2015, 36(6): 60.
- [13] MAILLARD F, LU G Q, WIECKOWSKI A, et al. Ru-Decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(34): 16230.
- [14] XU Y, BAI H, LU G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. *J Am Chem Society*, 2008, 130(18): 5856.
- [15] LI W, HALDAR P. Supportless PdFe nanorods as highly active electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(6): 1195.