石墨烯负载Pt催化剂的制备及催化氧还原性能

李云霞¹ 魏子栋^{1,2,*} 赵巧玲¹ 丁 炜¹ 张 骞^{1,2} 陈四国^{1,2}⁽¹⁾重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 化学化工学院, 重庆 400044;⁽²⁾重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 采用直接化学还原法, 以金属钠为还原剂, 四氯乙烯为碳源, 在石蜡油中不经氧化石墨(GO)和氧化石墨烯(GrO)而直接制备石墨烯(Gr), 然后将Pt纳米粒子担载在Gr基体上, 得到Pt/Gr催化剂, 并对其催化氧还原(OR)性能进行了研究. 通过X射线衍射(XRD), 透射电镜(TEM)和电化学测试对合成催化剂的结构、形貌和电化学性质进行了表征. 实验结果表明: 所制备的Pt/Gr催化剂具有较好的分散性, 平均粒径为3.1 nm; 氧还原起始电位比商业JM-Pt/C催化电极正移了24 mV; 交换电流密度达到 $1 \times 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是商业JM-Pt/C催化电极的2.5倍.

关键词: 石墨烯; 铂; 氧还原; 燃料电池; 电催化

中图分类号: O643

Preparation of Pt/Graphene Catalyst and Its Catalytic Performance for Oxygen Reduction

LI Yun-Xia¹ WEI Zi-Dong^{1,2,*} ZHAO Qiao-Ling¹ DING Wei¹
ZHANG Qian^{1,2} CHEN Si-Guo^{1,2}

⁽¹⁾State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; ⁽²⁾School of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044, P. R. China)

Abstract: Graphene (Gr) is synthesized by the direct reduction of tetrachloroethylene with sodium in paraffin oil rather than by the intermediate steps of oxidized graphite (GO) and oxidized graphene (GrO). Gr is used as support for the subsequent deposition of Pt nanoparticles and the catalytic behavior during oxygen reduction (OR) on the as-prepared Pt/Gr is studied. The structure, morphology, composition, and surface properties of the as-prepared Pt/Gr catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and electrochemical measurements. We found that the Pt nanoparticles with a mean particle size of 3.1 nm were well-dispersed on the Gr. The onset potential of the oxygen reduction on the Pt/Gr electrode shifted to the positive direction by 24 mV compared with the electrode made from commercial Pt/C catalysts (Johnson-Matthey Co. JM-Pt/C). The exchange current density of the OR on the Pt/Gr electrode was found to be $1 \times 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is 2.5 times as that of the electrode made from the JM-Pt/C catalysts.

Key Words: Graphene; Platinum; Oxygen reduction; Fuel cell; Electrocatalysis

Received: September 20, 2010; Revised: January 4, 2011; Published on Web: March 3, 2011.

*Corresponding author. Email: zdwei@cqu.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20806096, 20906107, 20936008), Municipal Education Committee of Chongqing, China (kjzh 08103), Innovative Talent Training Project, Chongqing University, China (S-09013), Fundamental Research Funds for the Central University, China (CDJXS10221141, 11132229).

国家自然科学基金(20806096, 20906107, 20936008), 重庆市政教育委员会(kjzh 08103), 重庆大学211工程三期创新人才培养建设计划研究生开放实验室(S-09013)和中央高校基本科研业务(CDJXS10221141, 11132229)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

燃料电池催化剂载体应具备良好的电子传导能力、较大的比表面积、合理的孔结构以及优异的抗腐蚀性能。^{1,2} 因而, 最常见的燃料电池催化剂载体为碳材料, 如碳黑、碳微球、碳纤维、碳纳米管等。³⁻⁷ 2004年, 英国科学家发现了由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料——石墨烯(graphene, 简称为Gr)。⁸ 与其它碳材料相比, Gr由最稳定的苯六元环组合而成, 具有更大的理论比表面积(约为 $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和更好的电子传导能力(约为 $2\times 10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),⁹⁻¹² 更适宜作为燃料电池催化剂载体。

Yoo等¹³通过剥落晶体石墨获得石墨烯片, 以 $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\cdot(\text{NH}_3)_2]$ 络合物为前驱物, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$, Ar/H_2 (4:1体积比)气氛下热处理2 h, 获得Pt/Gr催化剂。该催化剂对甲醇具有一定的抗毒化能力, 但催化剂分散性不理想。Pasricha等¹⁴在高温的碱性条件下, 氧化石墨(GO)与 Ag^+ 发生氧化还原反应生成Ag和氧化石墨烯(GrO), 再通过水合肼对其还原, 制备得Ag-Gr催化剂。该方法由于经过GO和GrO步骤, 破坏了Gr的大 π 共轭结构, 使其导电性及其他性能明显降低。¹⁵ 温祝亮等¹⁶以Hummers法液相氧化合成的GO为载体前驱物, 借助硼氢化钠常温还原法制备了质量分数为20%的Pd/Gr催化剂。同样地, Hummers法制备GO的过程, 破坏石墨片C原子的 sp^2 结构, 导致石墨片原有的物理和化学性能受到影响, 特别是石墨的导电性将受到很大的影响, 从而影响催化剂的导电性。¹⁷

本文从制备过程着手, 尝试在不引入氧原子, 不破坏Gr完整大 π 共轭结构的前提下, 采用直接化学还原法, 以金属钠为还原剂, 四氯乙烯为碳源, 在石蜡油中制备Gr, 然后将Pt纳米粒子担载在Gr基体上, 得到Pt/Gr催化剂, 并对其催化氧还原(OR)性能进行了测试。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

金属钠(重庆博艺化学试剂有限公司, 分析纯); 四氯乙烯(天津市光复精细化工研究所, 分析纯); 液体石蜡、丙酮、无水乙醇和乙二醇(重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂, 分析纯); 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海精细化工材料研究所, 分析纯); 40% Pt/C催化剂(美国Johnson-Matthey Corp); 所有溶液

均用新鲜的超纯水配制。

荷兰AutoLab公司AutoLab; 日本岛津公司XRD-6000X射线衍射仪; 美国FEI Tecnai G² 20S-TWIN型透射电子显微镜; 北京普析仪器通用有限公司TU-1901双光束紫外可见分光光度计。

2.2 Gr和Pt/Gr催化剂的制备

于三口瓶中加入2.0 g钠, 1.0 mL四氯乙烯, 50 mL液态石蜡, 搅拌均匀, 在氮气氛围下, 加热回流2 h, 得到固体物质(Gr)。分别用乙醇、丙酮和超纯水多次洗涤, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得到Gr。¹⁸

Pt/Gr催化剂的制备采用乙二醇回流还原法。将40 mg Gr, 50 mL乙二醇, 50 mL浓度为 $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯铂酸溶液, 超声分散, 氮气氛围下 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌冷凝回流3 h。将所得到的产物催化剂分别用无水乙醇和超纯水离心洗涤三次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h。

2.3 催化剂的表征测试

催化剂晶相结构和晶粒大小的分析是在XRD-6000X射线衍射仪上进行的, 衍射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda=0.1542\text{ nm}$), 测试范围为 $5^\circ\text{--}80^\circ$ 。催化剂上Pt纳米颗粒的粒径可以通过软件MDI Jade 5.0分析得到。Gr的层间距可根据Bragg公式计算得到:

$$d_{002}=\lambda/2\sin\theta \quad (1)$$

λ 是入射线的特征波长, 这里取 0.1542 nm , θ 为衍射角。

Pt/Gr催化剂的表面形貌、尺寸分析是在FEI Tecnai G² 20S-TWIN型透射电子显微镜上进行的。催化电极中Pt的含量通过高温灰化、王水溶解、定容, SnCl_2 显色, 最后在TU-1901双光束紫外-可见分光光度计上通过测定吸光度确定Pt含量。

2.4 电催化性能评价

本文采用循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)和Tafel曲线对电极的电催化性能进行评价, 并与英国Johnson-Matthey公司的商业Pt/C催化剂(记为JM-Pt/C)进行比较。电化学测试采用三电极体系在AutoLab电化学工作站上进行。工作电极为负载了所制备催化剂的玻碳(GC)电极($d=3\text{ mm}$), 参比电极为 Ag/AgCl (饱和KCl溶液)电极, 铂丝电极为对电极, 电解液为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 电化学测试前向电解液中通入氮气驱除溶解氧, 所有测试均在室温下进行。

工作电极的制备过程如下: 取1.8 mg Pt/Gr催化剂, $200\text{ }\mu\text{L}$ 无水乙醇, 超声分散至成为均匀墨水状液体。取 $5\text{ }\mu\text{L}$ 悬浮液涂于玻碳电极表面, 再滴一滴

0.5% Nafion 溶液在电极上, 自然风干.

3 结果与讨论

3.1 XRD 和 TEM 结果分析

图1为Gr及Pt/Gr催化剂的XRD谱图. 在 20° 左右出现了Gr的(002)晶面衍射峰, 与石墨在 26° 左右的(002)晶面衍射峰相比, 往小角度偏移, 根据公式(1), 可以计算出实验所制备的Gr对应的层间距为 0.443 nm , 比石墨层间距($d_{002}=0.335\text{ nm}$)大. Pt/Gr催化剂的XRD谱图在 39.7° 、 46.2° 和 67.4° 处分别出现了与Pt(111), Pt(200)和Pt(220)晶面对应的特征衍射峰, 通过软件MDI Jade 5.0分析, 所制得的Pt纳米颗粒的平均粒径约为 3.0 nm 略小于商业JM-Pt/C催化剂(4.1 nm).

图2为Gr、Pt/Gr和JM-Pt/C催化剂的TEM图及其Pt催化剂的粒径分布图. 图2显示, Gr为透明蝉翼状的薄膜, Pt纳米粒子在Gr上的分布比较均匀,

图1 Pt/Gr催化剂(a)、Gr (b)和商业JM-Pt/C (c)的XRD谱
Fig.1 XRD patterns of Pt/Gr catalysts (a), Gr (b), and JM-Pt/C (c)

Pt/Gr 催化剂80%的Pt粒径在 $1\text{--}4\text{ nm}$ 之间, 平均粒径为 3.1 nm , 商业JM-Pt/C催化剂的Pt粒径为 $2\text{--}4\text{ nm}$ (平均粒径为 3.9 nm), 自制样品Pt颗粒的粒径分布范围稍宽. 基于TEM计算的Pt粒径与图1中XRD

图2 Gr (a)、Pt/Gr (b)和JM-Pt/C (c)催化剂的TEM图, Pt/Gr (d)和JM-Pt/C (e)催化剂的粒径分布图
Fig.2 TEM images of Gr (a), Pt/Gr (b), and JM-Pt/C (c) catalysts; size distribution of the Pt/Gr (d) and JM-Pt/C (e) catalysts

表1 从图中得到的各电极的相关数据

Table 1 Information Gotten from the figures

Electrodes	Pt loading/(g·m ⁻²)	S _{EL} /(m ² ·g ⁻¹)	D(TEM)/nm	Exchange current density/(mA·cm ⁻²)	Tafel slope/(V·dec ⁻¹)
JM-Pt/C	1.69	40.2	3.9	3.98×10 ⁻⁴	-0.063
Pt/Gr	1.67	63.4	3.1	1×10 ⁻³	-0.056

谱图计算得出的粒径大小基本一致。

3.2 电化学性能测试

3.2.1 电化学活性表面积

电化学表面积(S_{EL})可以反映催化剂Pt在电极/溶液界面本征活性大小。 S_{EL} 的单位是m²·g⁻¹,根据CV曲线中的吸附氢脱附峰面积的电量 Q_H ,采用(2)式可计算出Pt催化剂的 S_{EL} 。¹⁹

$$S_{EL} = Q_H / Q_{H_{ref}} = Q_H / (0.21 \times 10^{-3}) m \quad (2)$$

$Q_{H_{ref}}$ 是单位表面的Pt吸附的电荷量, $Q_{H_{ref}} = 0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, m 是Pt催化剂的质量。

图3为以Pt/Gr和JM-Pt/C为催化剂的盘电极(Pt的担载量分别为1.67和1.69 g·m⁻²) 在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中的CV曲线。按公式(2)计算得Pt/Gr和JM-Pt/C的 S_{EL} (见表1)。从表1可知,相同担载量的Pt/Gr和JM-Pt/C电极, Pt/Gr的电化学活性面积比JM-Pt/C高出了57.7%,说明在Pt/Gr电极中,处在电极/溶液界面上的Pt粒子数目大于JM-Pt/C电极。原因可归结为大面积的Gr所带来的连续电子传递通道,减少了以粉末碳为载体时,催化剂粒子因聚合物粘接而导致的团聚,进而与电解质隔离的效应。此外,本文制备Pt/Gr催化剂时,没有经过GO步骤,因此没有破坏Gr的大 π 共轭结构,使其导电性远高于无定形碳载体也是十分重要的因素。

根据紫外-可见分光光度计测定的电极Pt含

图3 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸溶液中不同电极的循环伏安曲线
Fig.3 CV curves of different electrodes in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution
scan rate: 50 mV·s⁻¹

量,²⁰ 如表1所示。

3.2.2 Pt/Gr催化氧还原动力学行为

图4为Pt/Gr与JM-Pt/C电极的氧还原线性扫描曲线和Tafel曲线。Pt/Gr电极上氧还原起始电位为0.826 V,比商业JM-Pt/C电极(0.802 V)正移了约24 mV(意味着更小的电化学极化)。根据图4B的Tafel曲线,获得的动力学参数列于表1。表1显示,氧还原反应在Pt/Gr电极上比在商业JM-Pt/C电极上极化斜率小(意味着氧还原的电子转移数较高,电极反应的效率高),交换电流密度是商业JM-Pt/C电极的2.5倍(意味着更快的动力学过程),表明Pt/Gr电极是比商业JM-Pt/C电极更优异的氧还原催化电极。

Pt/Gr电极优于商业JM-Pt/C电极的原因主要有

图4 Pt/Gr和M-Pt/C电极在氧气饱和0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中的极化曲线(A)和Tafel曲线(B)
Fig.4 Polarization curves (A) and Tafel curves (B) of Pt/Gr and JM-Pt/C electrodes in oxygen-saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution
2 mV·s⁻¹, 2500 r·min⁻¹

以下三方面: 第一, 实验所制备的 Gr 没有经过 GO 步骤, 没有破坏 Gr 的大 π 共轭结构, 使其导电性远高于无定形碳载体;²¹ 第二, JM-Pt/C 催化剂的载体碳粉颗粒比较细小, 当用聚合物粘接时出现团聚, 电解质无法渗透于团聚体内部而形成有效三相界面, 导致 Pt 利用率低; 而以片层的 Gr 为载体时, 大面积的 Gr 所带来的连续电子传递通道有利于减少粉末催化剂载体团聚和隔离效应, 可以形成相对较多有效三相界面, 从而提高 Pt 的利用率;^{22,23} 第三, 氧还原反应在 Pt/Gr 电极上比在商业 JM-Pt/C 电极上的起始电位正移, 极化斜率变小, 交换电流提高, 意味着 Gr 表面的活性中心与 Pt 催化剂之间存在某种协同催化作用。^{24,25}

4 结 论

采用直接化学还原法制备了 Gr, 然后以 Gr 为催化剂载体, 制得了 Pt/Gr 催化剂. 电化学测试表明, 实验所制备的 Pt/Gr 电极氧还原起始电位比商业化 JM-Pt/C 催化电极正移了 24 mV; 氧还原的 Tafel 斜率变小, 交换电流密度是商业 JM-Pt/C 电极的 2.5 倍, 说明 Pt/Gr 催化剂具有更高的催化氧还原活性. Pt/Gr 电极优于商业 JM-Pt/C 电极的原因可归因于 Gr 优良的导电性, Pt 在片层 Gr 上更高的利用率, 以及可能存在的 Gr 表面活性中心与 Pt 催化剂之间的协同催化作用. Gr 有可能成为未来燃料电池氧还原的主要催化剂载体.

References

- (1) Ralph, T. R.; Hogarth, M. P. *Platinum Metal Rev.* **2002**, *46*, 3.
- (2) Li, L.; Chen, S. G.; Qi, X. Q.; Wang, Y. Q.; Ji, M. B.; Li, L. L.; Wei, Z. D. *Electrochemistry*, **2009**, *15*, 403. [李莉, 陈四国, 齐学强, 王耀琼, 季孟波, 李兰兰, 魏子栋. 电化学, **2009**, *15*, 403.]
- (3) Shen, J. F.; Hu, Y. Z.; Li, C.; Qin, C.; Ye, M. X. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7276.
- (4) Cai, K. D.; Yin, G. P.; Wang, J. J.; Lu, L. L. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 903.
- (5) Yang, S. D.; Zhang, X. G.; Huang, J. S.; Sun, J. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1224. [杨苏东, 张校刚, 黄建书, 孙景玉. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1224.]
- (6) Rhee, C. K.; Kim, B. J.; Ham, C.; Kim, Y. J.; Song, K.; Kwon, K. *Langmuir* **2009**, *25*, 7140.
- (7) Wang, Z. B.; Zuo, P. J.; Wang, G. J.; Du, C. Y.; Yin, G. P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6582.
- (8) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (9) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat Mater.* **2007**, *6*, 183.
- (10) Williams, J. R.; DiCarlo, L.; Marcus, C. M. *Science* **2007**, *317*, 638.
- (11) Service, R. F. *Science* **2009**, *324*, 875.
- (12) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706.
- (13) Yoo, E.; Okata, T.; Akita, T.; Kohyama, M.; Nakamura, J.; Honma, I. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2255.
- (14) Pasricha, R.; Gupta, S.; Srivastava, A. K. *Small* **2009**, *5*, 2253.
- (15) Huang, Y.; Chen, Y. S. *Sci China Ser B: Chem.* **2009**, *39*, 887. [黄毅, 陈永胜. 中国科学 B 辑: 化学, **2009**, *39*, 887.]
- (16) Wen, Z. L.; Yang, S. D.; Song, Q. J.; Hao, L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1570. [温祝亮, 杨苏东, 宋启军, 郝亮, 张校刚. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1570.]
- (17) Chen, G. H.; Wu, D. J.; Weng, W. G.; Lu, J. R.; Wang, P. P.; Chen, X. F. *Carbon* **2004**, *42*, 753.
- (18) Li, Y.; Wang, J. Y. Preparation of Graphene. CN Patent 10 146 2719A, 2009-06-24. [李彦, 王金泳. 石墨烯的制备方法: 中国, CN 10 146 2719A[P]. 2009-06-24.]
- (19) Yi, B. L. *Fuel Cells-Principles, Technology and Application*; Chemical Industry Press: Beijing, 2003; pp 162-167. [衣宝廉. 燃料电池-原理、技术、应用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 162-167.]
- (20) Ioroi, T.; Kitazawa, N.; Yasuda, K.; Yamamoto, Y.; Takenaka, H. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1179.
- (21) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351.
- (22) Chen, S. G.; Wei, Z. D.; Li, H.; Li, L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8782.
- (23) Wei, Z. D.; Ran, H. B.; Liu, X. A.; Liu, Y.; Sun, C. X.; Chan, S. H.; Shen, P. K. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3091.
- (24) Liao, C.; Wei, Z. D.; Ji, M. B.; Li, L.; Tan, Y.; Liao, M. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5705.
- (25) Sharma, S.; Ganguly, A.; Papakonstantinou, P.; Miao, X. P.; Li, M. X.; Hutchison, J. L.; Delichatsios, M.; Ukleja, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19459.