电化学合成 PtCo/石墨烯复合催化剂及对甲醇的电催化氧化

史国玉^{a,b} 王宗花^{*,a,b} 夏建飞^{a,b} 张菲菲^{a,b}
夏延致^{*,a,b} 李延辉^a

(^a 青岛大学 纤维新材料与现代纺织实验室 国家重点实验室培育基地 青岛 266071)

(^b 青岛大学 化学化工与环境学院 青岛 266071)

摘要 以 ITO 导电玻璃为基体, 采用恒电位沉积法制备了 PtCo/石墨烯(GN)复合催化剂. 通过扫描电镜(SEM), X 射线能量散射谱(EDX)及电化学方法对催化剂进行了表征. SEM 结果表明, 石墨烯能够促进催化剂粒子的均匀分布, 降低催化剂粒径; 当 Pt 和 Co 物质的量之比为 1 : 2.93 时, 该催化剂粒径最小, 分布最为均匀. 电化学测试结果表明, 石墨烯作为载体能够提高催化剂抗 CO 中毒性能, 有利于对甲醇的催化氧化, 这主要是由石墨烯优异的电子导电性和表面含氧活性基团所决定的. 而且由于 Co 特殊的电子效应, 它的加入也能够影响该催化剂的催化活性. 结果证明, 当 Pt 和 Co 物质的量之比为 1 : 2.93 时, 该复合催化剂表现出对甲醇氧化最为优越的催化性能, 甲醇氧化峰电流密度可达到 662 A·g_{Pt}⁻¹, 正反扫电流(*I_f*/*I_b*)比为 2.34, 是传统 PtCo/C 催化剂(*I_f*/*I_b*=1.32)的近 1.8 倍.

关键词 石墨烯; 甲醇氧化; PtCo 复合催化剂; 电沉积; 抗 CO 中毒

Electrochemical Deposition of Graphene Supported PtCo Composite Catalysts for Electrocatalytic Methanol Oxidation

Shi, Guoyu^{a,b} Wang, Zonghua^{*,a,b} Xia, Jianfei^{a,b} Zhang, Feifei^{a,b}
Xia, Yanzhi^{*,a,b} Li, Yanhui^a

(^a Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, the Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao 266071)

(^b College of Chemical and Environment Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract Direct methanol fuel cells are excellent power sources due to their high energy density, low pollutant emission and easy handling. However, commercial applications are limited by the high cost related to noble metal catalysts. Recent findings have proved that appropriate catalyst support, which improves the utilization of the noble metals in great depth, may be one breakthrough. Graphene nanosheet (GNS), a new two-dimensional carbon material with a single (or a few) atomic thickness, as the combination of its high surface area, high conductivity and unique graphitized basal plane structure, has recently attracted an enormous amount of interest from both theoretical and experimental scientists. It has been proved that catalysts supported on GNSs show improved activity than those supported on carbon black. Furthermore, alloying Pt with other metal is widely approved as a practical method to relieve the CO-poisoning of the catalyst, which can be ascribed to both a bi-functional mechanism and a ligand (electronic) effect. In this experiment, PtCo/graphene (GN) composite catalysts were synthesized on an indium tin oxide (ITO) substrate by the potentiostatic method. Catalyst samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX) and electrochemical methods. SEM results showed that the addition of graphene could enhance the dispersion of the catalytic particles and reduce the particle size, especially when the molar ratio of Pt and Co is 1 : 2.93, the particles had the smallest size and the best dispersion. Electrochemical tests demonstrated that graphene as the catalytic support could improve the CO-tolerance of the catalysts, which was determined by the outstanding electric conductivity and rich oxygen-containing species of graphene, resulting in good performance for electrocatalytic methanol oxidation. Furthermore, owing to the special electronic effect of Co, its addition also influenced the catalytic activity. It was found that when the molar ratio of Pt and Co was 1 : 2.93, the composite catalyst exhibited the most excellent catalytic performance for electrocatalytic methanol oxidation with the forward anodic peak current density of 662 A·g_{Pt}⁻¹ and the *I_f*/*I_b* of 2.34 which was nearly 1.8 times that of the traditional PtCo/C catalyst (*I_f*/*I_b*=1.32).

Keywords graphene; methanol oxidation; PtCo composite catalyst; electrodeposition; CO-tolerance

* E-mail: wangzonghua@qdu.edu.cn; qduxzyh@163.com; Tel.: 0532-85950873

Received August 14, 2012; published January 9, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20975056, 81102411, 21275082), Natural Science Foundation of Shandong (Nos. ZR2011BZ004, ZR2011BQ005), Japan Society for the Promotion of Science and National Natural Science Foundation of China under the Japan-China Scientific Cooperation Program (No. 21111140014), State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science (No. SKLACLS1110) and the National Key Basic Research Development Program of China (973 special preliminary study plan, Grant no.: 2012CB722705).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20975056, 81102411, 21275082)、山东省自然科学基金(Nos. ZR2011BZ004, ZR2011BQ005)、NSFC-JSPS 中日合作与交流项目(No. 21111140014)、生命分析化学国家重点实验室开放基金(No. SKLACLS1110)和 973 计划的资助(No. 2012CB722705)资助。

1 引言

近年来,有关直接甲醇燃料电池的研究已有大量报道,研究方向主要集中在如何有效提高 Pt 基阳极催化剂的催化效率,降低燃料电池成本,从而最终实现其商业化^[1~6].目前,研究最为广泛的是构筑二元金属复合催化剂,以 PtRu 催化剂最为有效^[7~12].但由于 Ru 成本较高,因此对于非贵金属改性催化剂的研究至关重要,Wakisaka 等^[13]通过 EC-XPS 和密度泛函理论证实非贵金属 Co 能够引起 Pt 轨道能级的位移,降低 CO 对于 Pt 的吸附能,因此 PtCo 的有效结合可以增强 Pt 的抗 CO 中毒性,提高其催化效率.而且,催化剂载体的选择对催化剂的催化性能也有重要影响^[14~19],石墨烯(GN)具有极高的比表面积和优异的电子传递性能, Li 等^[1]制备了 Pt/GN 复合催化剂,研究其对甲醇的催化氧化性能,结果表明,石墨烯能显著提高 Pt 粒子的分散度,制得的复合催化剂相比于 Pt/炭黑催化剂显示出对甲醇更为优越的电催化活性.电沉积法制备催化剂纳米颗粒具有成核可控、效率高、易操作等优点,因而在催化剂制备方面应用广泛^[20].本工作是以石墨烯作为催化剂载体,采用恒电位沉积法制备了 PtCo/石墨烯复合催化剂,并采用 SEM,EDX 及电化学方法对该催化剂进行了表征,系统地研究了 Co 以及石墨烯对于催化剂抗 CO 中毒性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及元素分析

图 1 中 a 表示在电极上无石墨烯存在,单纯沉积 PtCo(比例为 1.08 : 1)时催化剂的形貌谱图,可以看出此时催化剂的颗粒大小不均,且紧密团聚在一起.当以石墨烯为载体时(图 b),催化剂 PtCo 粒子均匀疏松分布,颗粒近似球形,其催化比表面积显著增大,这主要是由于石墨烯纳米片具有大的比表面积,其大的 π 电子离域体系有利于金属离子的锚定,同时增加了离子间的静电排斥作用;通过化学还原法制备的石墨烯表面具有一定的晶格缺陷且残留了一定量的含氧官能团,这些都有利于金属纳米粒子的均匀分布.当 Pt 与 Co 比例为 1 : 1.89 时(图 c),催化剂的颗粒粒径大约为 80 nm;而当 PtCo 比例增大为 1 : 2.93 时(图 d),催化剂粒子分散更为均匀,且粒度最小,大约为 50 nm;随着 Co 比例的进一步增大(图 e),催化剂的粒径变大,且团聚现象明显,因此在这四种催化剂中, Pt 与 Co 原子比例为 1 : 2.93 的催化剂分布最为理想,比表面积最大.

图 2 为 Pt 与 Co 物质的量比为 1 : 2.93 的 PtCo/GN 复合催化剂的 EDX 曲线.由该曲线可知双金属催化剂主要由 Pt 和 Co 两种元素组成,而且该复合催化剂含氧比例很高,这主要由于石墨烯不完全还原而残留了一定量的含氧基团.

图 1 PtCo (a) 及 PtCo/GN (b, c, d, e) 的 SEM 图

Figure 1 SEM images of PtCo (a) and PtCo/GN (b, c, d, e) composite catalysts

$n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$ (a, b), $1 : 1.89$ (c), $1 : 2.93$ (d), $1 : 3.86$ (e)

图 2 Pt 与 Co 物质的量比为 1 : 2.93 的 PtCo/GN 的 EDX 曲线

Figure 2 EDX curve of PtCo/GN composite catalyst with the Pt : Co molar ratio of 1 : 2.93

制备时配置的 Pt 与 Co 量的比例与产品经 EDX 测量的结果对比见表 1 所示.

表 1 Pt 与 Co 的配置量比与 EDX 结果对照表

Table 1 The comparison of the precursor molar ratios of Pt and Co and the results of EDX

Pt 与 Co 的配置量比	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
EDX 分析的结果	1.08 : 1	1 : 1.89	1 : 2.93	1 : 3.86

由表 1 可知,我们所制备的催化剂金属元素的实际比例与预先设计的比例基本一致.说明通过恒电位共沉积法制备双金属催化剂取得了较为理想的效果.

2.2 石墨烯的影响

分别表征了 Pt 与 Co 比例均为 1.08 : 1 的 PtCo 及 PtCo/GN 催化剂的氢吸脱附行为(图 3)、催化甲醇氧化性能(图 4)及催化剂稳定性(图 5).制备催化剂 a, b 时,我们控制了相同的电沉积电量以保证电极上负载了同样量的催化剂.由图 3 可知加入石墨烯能够显著提高催化剂的电化学活性表面积(阴影部分表示增加值),这主要

图 3 PtCo (a) 及 PtCo/GN (b) 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图, 扫描 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$

Fig 3 Cyclic voltammograms of PtCo (a) and PtCo/GN (b) in the solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$

图 4 PtCo (a) 及 PtCo/GN (b) 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安图, 扫描 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$

Figure 4 Cyclic voltammograms of PtCo (a) and PtCo/GN (b) in the solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ at a scan rate of $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$

图 5 PtCo (a) 及 PtCo/GN (b) 复合催化剂在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的计时电流曲线, 应用电位为 0.70 V vs. SCE (KCl 饱和), $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$

Figure 5 Chronoamperometric curves for PtCo (a) and PtCo/GN (b) catalysts in the solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ at a fixed potential of 0.70 V vs. SCE (KCl sat.). $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1.08 : 1$

是由于石墨烯具有极高的比表面积, 而且大的 π 电子离域体系可以通过给电作用与 Pt 的空轨道形成配合物, 增加了二者间的相互作用, 能够促进催化剂的均匀分布, 减少催化剂的团聚. 图 4 表明石墨烯与双金属的复合提高了催化甲醇氧化的活性, 其峰电流密度不但有所提高, 氧化过电位也降低了将近 40 mV , 说明了石墨烯也能够提高催化剂对 CO 的抗中毒能力, 因此催化剂的稳定性得到增强(图 5), 这主要是因为通过化学还原法制备的石墨烯由于不完全还原而残留的含氧活性基团, 如 $-\text{OH}$, $-\text{COO}^-$ 及环氧基团等, 可以在一定程度上促进 CO 的氧化, 而且该石墨烯可以降低活性水的解离电位, 从而使 Pt 表面的 OH_{ad} 增加, 对 CO 的解吸氧化能力增强^[21-23]. 该机理我们推测如下:

2.3 不同金属原子比例的 PtCo/GN 复合催化剂催化性能研究

2.3.1 催化剂的吸氢/脱氢特征

图 6 为不同物质质量比的 PtCo 复合催化剂在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的循环伏安曲线. Pt 的沉积量(m_{Pt})可以通过电沉积过程总的电量及 EDX 得到的实际元素比例计算得到^[24], 分别为 $98, 83, 76, 62, 53 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. 由图可知随着 Co 的加入, 催化剂的吸氢/脱氢峰面积逐渐增加,

图 6 扫描速率为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 PtCo/GN 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic voltammograms of PtCo/GN in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

$n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) =$ (a) $1 : 0$ ($m_{\text{Pt}} = 98 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$); (b) $1.08 : 1$ ($m_{\text{Pt}} = 83 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$); (c) $1 : 1.89$ ($m_{\text{Pt}} = 76 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$); (d) $1 : 2.93$ ($m_{\text{Pt}} = 62 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$); (e) $1 : 3.86$ ($m_{\text{Pt}} = 53 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$); (f) $0 : 1$

并在 Pt 与 Co 原子比例为 1 : 2.93 时达到最大, 这主要是由于此时的催化剂颗粒最小, 分布最为均匀, 从而有效提高了催化剂电化学活性表面积(ECSA). 为了准确的衡量该比面积的相对大小, 我们采用如下公式^[25]计算 ECSA 的大小:

$$\text{ECSA} = \frac{Q}{mC}, Q = \frac{\text{峰面积}S}{\text{扫速}v} \quad (5)$$

峰面积 S = 脱氢区面积 - 双电层区面积, $C = 0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, m 为 Pt 载量. 根据上述公式计算得到以上催化剂的 ECSA 分别为 12.5, 28.8, 35.2, 67.9, 61.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 因此当 Pt 与 Co 原子比例为 1 : 2.93 时, 复合催化剂的电化学活性表面积最大, 有利于它对甲醇的电催化氧化.

2.3.2 复合催化剂对甲醇的电催化氧化

图 7 及表 2 分别从定性和定量的角度揭示了复合催化剂对甲醇的电催化氧化性能. 从表 2 可以看出, 在没有 Co 存在的情况下, Pt/GN 对甲醇的氧化峰电流密度为 $161.53 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$, 随着 Co 的复合, 催化剂对甲醇的催化氧化活性显著提高, 当 Pt 与 Co 比例为 1 : 2.93 时, 甲醇的起始氧化电位相比于 Pt/GN 降低了 170 mV, 甲醇氧化的峰电流密度增大了 1.6 倍, 达到了 $662.42 \text{ A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Co 是一种含有丰富氧化态的过渡金属元素(+1, +2,

图 7 PtCo/GN 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线. 扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Figure 7 Cyclic voltammograms of PtCo/GN in the solution of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ containing $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ at a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The molar ratios of Pt and Co are just as mentioned in Figure 6

表 2 不同原子比的 PtCo/GN 催化剂对甲醇电氧化的相关电化学参数

Table 2 Electrooxidation performance for methanol on PtCo/GN with different molar ratios of Pt and Co

$n(\text{Pt}) : n(\text{Co})$	1 : 0	1.08 : 1	1 : 1.89	1 : 2.93	1 : 3.86	0 : 1
起始氧化电位/V						
	0.38	0.32	0.28	0.21	0.30	0.45
峰电流密度						
$(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	15.83	23.18	26.81	41.07	32.65	4.46
$(\text{A} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1})$	161.53	279.28	352.76	662.42	616.04	
I_f/I_b	1.60	1.86	2.03	2.34	2.10	

+3, +4), 易于形成多种金属氧化物, 它可以在一定程度上降低甲醇的电化学极化, 减小氧化过电位, 促进甲醇的直接氧化, 该过程可描述为(以 Co_2O_3 为例):

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 是一种很稳定的金属羰基配合物, 因此 Co_2O_3 等 Co 氧化物不仅能够促进甲醇的正向氧化过程, 也有助于对 CO 毒性中间体的清除. 从另一方面来看, 正反扫电流比(I_f/I_b)越高, 代表甲醇氧化越完全, CO 对催化剂的毒化作用越小, 催化剂的催化效率就会越高. 由表 2 可以看出, 不同量 Co 的加入都能够提高 I_f/I_b , 降低 CO 对催化剂的中毒吸附, 这主要是由于 Co 能够导致 Pt $4f_{7/2}$ 能级的正移, 降低了 CO 对 Pt 的吸附能, 增加了催化剂的抗毒性^[13]. 当 Pt 与 Co 比例为 1 : 2.93 (d) 时, $I_f/I_b = 2.34$, 是传统 PtCo/C 催化剂($I_f/I_b = 1.32$)的近 1.8 倍, 说明该催化剂体现了较高的抗 CO 中毒性.

图 8 不同比例的 PtCo/GN 复合催化剂在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的计时电流曲线, 应用电位为 0.70 V vs. SCE (KCl 饱和)

Figure 8 Chronoamperometric curves for PtCo/GN catalysts in the solution of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ containing $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ at a fixed potential of 0.70 V vs. SCE (KCl sat.). The molar ratios of Pt and Co are just as mentioned in Figure 6

催化剂的稳定性通常用计时电流法来表征, 图 8 为不同催化剂催化甲醇氧化的计时电流曲线. 由图 8 可以看出, Co 的加入能够提高催化剂的稳定性, 这主要是由其降低 CO 中毒作用所决定的. 随着电催化氧化反应的进行, CO 等中间体对催化剂的吸附占据了甲醇氧化的活性位点, 而且 CO 的吸附能较大, 如果不能及时氧化促使其远离电极表面会导致催化剂催化活性的迅速降低甚至失活, 而 Co 的加入有效降低了 CO 的吸附能, 增加了甲醇分子的吸附几率, 从而在一定程度上抑制了电流的衰减. 从图中可以看出, 对于 Pt/GN(区线 a), 电流急速衰减, 并在 20 s 左右降低至零, 当加入 Co 后, 电流

衰减速度明显降低,这主要是由 I_p/I_b 的提高所决定的.当 Pt 与 Co 物质的量比为 1 : 2.93 时(曲线 d),催化剂的抗 CO 中毒性最高,因此电流衰减最为缓慢.当 Pt : Co = 1 : 3.86 时(曲线 e),电流衰减速度加快,这是由于 I_p/I_b 值降低,CO 的毒化作用加剧,而且此时催化剂粒子团聚现象明显[图(1)e],阻碍了甲醇的自由扩散,加剧了甲醇的电化学极化,同时也降低了电子传递速率,从而导致电流衰减速度加快.因此 Pt 与 Co 物质的量比为 1 : 2.93 的 PtCo/GN 催化剂表现出最高的稳定性.

2.3.3 硫酸浓度的影响

研究了不同硫酸底液浓度对于甲醇电催化氧化行为的影响.硫酸溶液作为一种电解质,在低浓度时,随着浓度的提高其底液的导电能力增强,能够促进甲醇氧化过程中电子的传递,从而使峰电流增大 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$]. 但当硫酸浓度增大到一定程度时,过高的 H^+ 浓度反而会抑制甲醇的直接氧化 ($1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow 1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 因为甲醇的氧化实际上就是一个脱氢过程^[26~28], 其氧化总反应式为:

从化学平衡原理来讲, H^+ 浓度的增大会在一定程度上削弱甲醇的脱氢氧化, 其氧化峰电流会降低. 所以我们选择 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 作为甲醇电催化氧化的底液.

2.3.4 扫描速率的影响

图 9 为复合催化剂在不同扫速下对甲醇催化氧化的循环伏安曲线,可以看出随着扫速的增大,峰电流密度相应变大,峰电位没有太大改变.从内插图可以看出,峰电流密度与扫速的平方根呈线性关系,说明 PtCo/GN 复合催化剂对甲醇的电催化氧化过程可能受扩散控制^[29].

图 9 PtCo/GN (1 : 2.93) 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的不同扫描速率的 CV 曲线. 内插图为该催化剂对甲醇电催化氧化的峰电流密度 (j_p) 对 $v^{1/2}$ 的关系, Pt 负载量: $62 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

Figure 9 Cyclic voltammograms of the PtCo/GN (1 : 2.93) catalyst in the solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ with $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. Scan rate: 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ from inner to outer. Inset: the variation of the peak current density in the positive sweeping with the square root of scanning rate, Pt loading: $62 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

为了研究甲醇的氧化反应动力学过程,我们在较高扫速下对不同比例的催化剂进行了循环伏安表征,并得到了相关动力学参数.

从图 10 可以看出不同比例催化剂对甲醇电氧化的峰电流 j_p 对 $v^{1/2}$ 的斜率有所不同, $d > e > c > b > a$, 同时也揭示了催化剂电化学活性面积的相对大小^[30], 这与 2.3.1 节的计算结果是一致的.

从图 11 我们可以得到上述催化剂 E_p 对 $\lg v$ 的斜率大小, 而斜率

$$k = \frac{\partial E_p}{\partial (\lg v)} = 2.3RT/(1-\alpha)nF$$

n 为反应速控步骤的电子得失数. 根据文献报道^[31,32], 当电位范围处于 600~800 mV 时, 催化剂表面吸附的 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ads}})$ 的氧化脱除反应为甲醇氧化反应的速控步骤. 该反应式为:

图 10 不同比例 PtCo/GN 催化剂在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中对甲醇电催化氧化的峰电流密度 j_p 对 $v^{1/2}$ 的关系

Figure 10 Dependence of the peak current density (j_p) of methanol oxidation upon the $v^{1/2}$ of PtCo/GN with different molar ratios in the solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$. The molar ratios of Pt and Co are just as mentioned in Figure 6

图 11 不同比例 PtCo/GN 催化剂在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中对甲醇电催化氧化的峰电位 (E_p) 对 $\lg v$ 的关系

Figure 11 The relationship between peak potential E_p of methanol oxidation and $\lg v$ of PtCo/GN with different molar ratios in the solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$. The molar ratios of Pt and Co are just as mentioned in Figure 6

因此 n 为 2. α 为电子转移系数, 它可以表征电化学电位对于反应活化能的影响, α 越小, 反应的活化能越小, 反应越容易进行^[33]. 通过计算得到电子转移系数 α : d (0.400) > e (0.508) > c (0.559) > b (0.589) > a (0.604). 同时, 根据公式

$$K_s(E_p) = \frac{I_p}{0.227nFAC}$$

我们可以得到甲醇在不同比例催化剂上峰电位处的氧化速率常数 K_s ($v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 其中 n 为电子传递总数, $n = 6$, A 为表观电极面积 (cm^2), C 为甲醇浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[34]. 通过计算可得不同催化剂对甲醇氧化的 K_s ($\times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 为: d (1.98) > e (1.75) > c (1.45) > b (1.22) > a (0.91). 因此 Pt 与 Co 比例为 1 : 2.93 的催化剂(d) 表现出对甲醇电催化氧化最为优越的动力学特性.

3 结论

以 ITO 导电玻璃为基体, 通过恒电位沉积法制备了 Pt 与 Co 不同物质的量比例的 PtCo/石墨烯复合催化剂. SEM 及 EDX 测试结果表明, 以石墨烯为催化剂载体, 当 Pt 与 Co 原子比例为 1 : 2.93 时, 得到的催化剂的颗粒最小, 分散最为均匀. 电化学测试结果表明 Co 以及石墨烯的加入可以显著提高 Pt 基催化剂对甲醇电氧化的催化活性, 降低 CO 中毒性, 增加催化剂的稳定性, 这主要是由 Co 特殊的电子效应和石墨烯表面的含氧活性基团所决定的, 并在 Pt 与 Co 比例为 1 : 2.93 时, 效果最佳. 本实验结果表明通过电沉积法制备的 PtCo/GN 催化剂体现了较高的催化稳定性、抗 CO 中毒性和催化氧化动力学特性, 这对甲醇燃料电池高效阳极催化剂的研究具有一定的理论和实践意义.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

石墨烯(实验室自制, 石墨烯厚度为 2~3 nm, 层数为 3~9 层)^[35]、氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 山东铂源药业有限公司)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市瑞金特化学品有限公司)、甲醇(CH_3OH , 烟台三合化学试剂有限公司), 所有试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水. 复合材料的形貌采用 S-4700 型 SEM(日本 Hitachi 公司, 附有能量色散 X 射线分析仪)进行表征. 上海辰华仪器公司 CHI660C 电化学工作站. 以 ITO 电极为工作电极(工作面积为 0.20 cm^2), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝电极为对电极. 所有电化学实验均在室温下进行, 实验前向溶液中通入高纯氮气 20 min 以驱除溶液中的溶解氧.

4.2 PtCo/GN 复合催化剂的制备

将 ITO 电极依次用丙酮、无水乙醇、二次蒸馏水超声清洗 10 min, 之后自然晾干. 然后移取 3 μL 石墨烯水溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)滴涂于电极表面, 在红外灯下烤干. 将

该电极分别浸入不同物质量比的 H_2PtCl_6 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中, 各种混合溶液中均具有浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 电解质, 在 -0.3 V 电位下, 采用恒电位沉积法制备 Pt, Co 不同物质量比的复合催化剂(PtCo/GN), 实际获得样品的组成以 EDX 测试的结果为准. 作为对比电极, 在不加石墨烯的情况下, 沉积一定浓度比的双金属催化剂(PtCo). 将上述电极用二次蒸馏水清洗, 并在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中扫描至稳定.

References

- [1] Li, Y. M.; Tang, L. H.; Li, J. H. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 846.
- [2] Ye, W. C.; Kou, H. H.; Liu, Q. Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4088.
- [3] Zhang, H. M.; Zhou, W. Q.; Du, Y. K.; Yang, P.; Xu, J. K. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 2529. (张红梅, 周卫强, 杜玉扣, 杨平, 徐景坤, 化学学报, **2010**, *68*, 2529.)
- [4] Wang, Z. H.; Chen, T. W.; Li, J.; Wang, D.; Qiao, H. Y.; Huang, A.-P. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 392. (汪振辉, 陈体伟, 李晶, 王栋, 乔海燕, 黄爱平, 化学学报, **2009**, *67*, 392.)
- [5] Zhou, Y. H.; Cen, S. Q.; Li, Z. L.; Niu, Z. J. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2669. (周颖华, 岑树琼, 李则林, 牛振江, 化学学报, **2007**, *65*, 2669.)
- [6] Sauda, T.; Ogiwara, N.; Takasu, Y.; Sugimoto, W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13390.
- [7] Lee, Y. H.; Lee, G.; Shim, J. H.; Hwang, S.; Kwak, J.; Lee, K.; Song, H.; Park, J.-T. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4209.
- [8] Wang, S. Y.; Wang, X.; Jiang, S. P. *Langmuir* **2008**, *24*, 10505.
- [9] Liu, S. H.; Yu, W. Y.; Chen, C. H.; Lo, A. Y.; Hwang, B. J.; Chien, S. H.; Liu, S. B. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1622.
- [10] Liu, Z. L.; Su, F. B.; Zhang, X. H.; Tay, S. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3824.
- [11] Xu, J. B.; Hua, K. F.; Sun, G. Z.; Wang, C. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 982.
- [12] Sandoval Gonzalez, A.; Borja Arco, E.; Escalante, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1052.
- [13] Wakisaka, M.; Mitsui, S.; Hirose, Y.; Kawashima, K.; Uchida, H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23489.
- [14] Prabburam, J.; Zhao, T. S.; Tang, Z. K.; Chen, R.; Liang, Z. X. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5245.
- [15] Wu, G.; Swaidan, R.; Li, D.; Li, N. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7622.
- [16] Hernández-Fernández, P.; Nuño, R.; Fatás, E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 8267.
- [17] Kakati, N.; Maiti, J.; Jee, S. H.; Lee, S. H.; Yoon, Y. S. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 5617.
- [18] Kim, C.; Kwon, H. H.; Song, I. K.; Sung, Y. E.; Chung, W. S.; Lee, H. I. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 404.
- [19] Rozhkov, A. V.; Giavaras, G.; Bliokh, Y. P.; Freilikher, V.; Nori, F. *Phys. Rev.* **2011**, *53*, 77.
- [20] Xu, C. W.; Su, Y. Z.; Tan, L. L.; Liu, Z. L. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 6322.
- [21] Li, Y. J.; Gao, W.; Ci, L. J.; Wang, C. M. *Carbon* **2010**, *48*, 1129.
- [22] Sharma, S.; Ganguly, A.; Papakonstantinou, P.; Miao, X.-P.; Li, M.-X. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19464.
- [23] Wietecha, M.; Zhu, J.; Gao, G.-H.; Wang, N. *J. Power Sources* **2012**, *198*, 34.
- [24] Niu, L.; Li, Q. H.; Wei, F. H.; Chen, X.; Wang, H. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 271.
- [25] Søgaard, M.; Odgaard, M.; Skou, E. M. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 31.
- [26] Hamnett, A. *Catal. Today* **1997**, *38*, 445.
- [27] Baldauf, M.; Preidel, W. *J. Power Sources* **1999**, *84*, 162.

- [28] Huang, Y. Y.; Zheng, S. Y.; Lin, X. Z.; Su, L. Q.; Guo, Y. L. *Electrochim. Acta* **2012**, 63, 346.
- [29] Ye, W. C.; Kou, H. H.; Liu, Q. Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 4096.
- [30] Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706.
- [31] Wu, G.; Li, L.; Xu, B. Q. *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 7.
- [32] Wang, Z. B.; Yin, Z. P.; Shao, Y. Y. *J. Power Sources* **2007**, 165, 9.
- [33] Laviron, E.; Roullier, L. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 115, 65.
- [34] Khan, A. S. A.; Ahmed, R.; Mirza, M. L. *Turk. J. Chem.* **2008**, 32, 750.
- [35] Wang, Z. H.; Xia, J. F.; Zhu, L. Y.; Zhang, F. F. *Sens. Actuators B-Chem.* **2012**, 161, 133.

(Lu, Y.)