

胶体法制备高活性 Pt-Ni 双金属纳米粒子及其甲醇催化性能研究

马宝华^{1,2}, 杨冬霞^{2,3}, 赵云昆^{1,2}, 贺小昆^{1,2}, 卢军², 杨喜昆³, 刘锋^{1,2}

(1. 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

(2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650106)

(3. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用胶体法分别以乙酰丙酮铂 ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) 和乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 为前驱体制备了 (1:3, 1:1, 3:1) 不同摩尔比的 Pt-Ni 合金纳米粒子, 将其负载在 XC-72 碳黑载体获得 Pt-Ni/C 双金属催化剂, 其中 $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{C}$ 催化剂催化活性最高, 其正向扫描峰电流密度是 42.5 mA cm^{-2} , 分别是 PtNi/C 、 PtNi_3/C 和 Pt/C 催化剂的 3.2、5.3 和 1.2 倍; 而催化剂抗中毒能力则是 PtNi_3/C 最强 (I_f/I_b 值为 23.5)。TEM 和 XRD 分析表明 Pt-Ni 双金属纳米粒子单分散性好, 粒径分布为 2~4 nm; 同时 XPS 结果表明 Ni 的掺杂改变了 Pt 的外层电子层结构, 减少了表面 Pt 原子对 CO 的吸附, 释放出更多的 Pt 活性位, 从而提高了 Pt-Ni/C 双金属催化剂的电催化活性和抗中毒能力。

关键词: 胶体合成法; Pt-Ni/C 双金属催化剂; 甲醇氧化; 电催化性能

中图分类号: TG164.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2697-06

迄今为止, Pt 是低温燃料电池中最常用的电催化剂。但 Pt 资源稀缺昂贵, 导致 Pt 催化剂成本高, 而且 Pt 容易被 CO 或甲醇和甲酸氧化过程中的中间产物 CO 毒化^[1], 这些因素在一定程度上限制了燃料电池的发展和大规模商业应用。因此, 提高催化剂的贵金属利用率和抗中毒能力在低温燃料电池的发展和加快其商业化进程中起着至关重要的作用^[2,3]。目前, 合成 Pt 基双金属催化剂来提高 Pt (原子) 的利用效率成为研究的热点^[4]。由于 Ni 在自然界中资源丰富, 价格便宜, 具有良好的抗化学腐蚀和电化学腐蚀的能力, Pt-Ni 双金属催化剂研究较为广泛。Rusnaeni 等^[5]合成了不同原子比例的 Pt-Ni/C 合金催化剂, 该催化剂对氧还原表现出优异的催化性能。Cantane 等^[6]通过电化学电势循环过程中 Ni 或 Co 的扩散或溶解, 由空穴-介导柯肯特效应诱导制备了 Ni@Pt 和 Co@Pt 核壳结构催化剂, 认为 Ni、Co 等原子的添加减少了 Pt 对氧化物中间体的吸附, 提高了氧还原速率, 比目前商业化的 Pt/C 催化剂具有更好的催化活性。Lin 等^[7]研究了一系列新型的去合金化的 $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ 核壳精细结构, 进一步讨论了这些富 Ni 的内壳在保持表面晶格应变中起到的关键作用。Wang 等^[8]制备了单分散的不同组成的 $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ 合金催化剂纳米粒子, 揭示了表面化学和

电化学性质之间的关系。

Pt 催化剂中添加 Ni 可以提高直接甲醇燃料电池和重整气燃料电池的催化活性和抗中毒能力^[9,10]。因此, 作者拟制备 Pt-Ni 双金属催化剂, 提高催化剂中 Pt 的利用效率和抗中毒能力并降低催化剂成本, 为高活性燃料电池催化剂的设计和发展提供一条有效的途径。本实验初步探索 Pt-Ni 双金属催化剂的制备方法, 并研究不同摩尔比的 Pt-Ni/C 催化剂对甲醇氧化的催化活性和抗中毒性能的影响。

1 实验

乙酰丙酮铂 (昆明贵金属研究所自制), 乙酸镍、1,2-十四碳二醇、二苯醚、油胺、油酸、二氯苯 (上海晶纯试剂有限公司), 三氯甲烷 (四川西陇化工有限公司), 乙醇、0.5 mol/L 氢氧化钾溶液 (天津市风船化学试剂科技有限公司), 2.0 mol/L 甲醇溶液、异丙醇 (天津永大化学试剂有限公司), NaFion 膜溶液 (上海河森电气有限公司)。

透射电镜 TEM (日立公司 JEOL TEM-2100/UHR), X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司 Rigaku D/max-220), X 射线光电子能谱仪 (XPS, 理化公司 PHI 5000 VersaProbe II), 电化学工作站 (上海辰华仪器公司

收稿日期: 2015-10-09

基金项目: 国家表面偏析和电化学法调控低铂纳米催化剂核壳精细结构及催化性能研究项目 (51374117)

作者简介: 马宝华, 男, 1985 年生, 硕士, 昆明贵研催化剂有限责任公司, 云南 昆明 650106, E-mail: spmclif@163.com

CHI760C)。旋转圆盘电极装置(美国 PINE 公司 AFMS LXF)。

以二苯醚为溶剂,油胺和油酸为稳定剂,分别取一定量的上述 3 种物质加入到三口烧瓶中,再称取乙酸镍(Ni(ac)₂·4H₂O)和十四碳二醇依次加入到上述混合液中。在真空条件下将上述混合液加热到 80 °C,并恒温保持至溶液透明,然后将其冷却至室温后从溶液液面下方通 N₂ 约 30 min 保持溶液上方为 N₂ 气氛,再将溶液加热至 200 °C。将乙酰丙酮铂(Pt(acac)₂,溶于二氯苯中)注入上述溶液,强烈搅拌一定时间后,加入碳黑。在 200 °C 下,冷凝回流恒温搅拌 1 h,冷却至室温。再将上述产物置于离心机中沉淀离心,弃去上层清液。再用三氯甲烷、油胺和油酸混合液将沉淀分散,并加入无水乙醇,再次离心过滤。经加入乙醇反复离心清洗干净后自然干燥,得到 Pt-Ni/C 双金属催化剂^[11]。

甲醇氧化性能测试工作电极制备如下所述。先将玻碳电极(直径 3 mm)依次用 0.3 和 0.05 μm 的氧化铝粉末抛光,并在二次水中超声清洗处理。取 6 mg Pt/C 催化剂和含有 5vol% Nafion (5%, 质量分数) + 95vol% 异丙醇的 3 mL 溶液混合,超声 30 min。采用微量注射器量取 10 μL 该膜液滴涂在直径 3 mm 的电极上后在红外灯下光照 10~15 min,待其干燥后使用。电化学测试均采用 CHI760C 工作站和普通三电极体系电化学池进行,Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参比电极,铂片电极为对电极。每次电化学测试前,通高纯 N₂ 30 min 以除去溶液中溶解的氧,测量时溶液上方通 N₂ 保护。甲醇氧化循环伏安测试在 0.50 mol L⁻¹KOH 和 2.0 mol L⁻¹CH₃OH 的混合溶液中进行,扫描速率为 50 mV s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 TEM 分析

为了获得不同 Pt:Ni 摩尔比(3:1, 1:1, 1:3)的形貌特征,首先进行了 TEM 分析。图 1a、1b 和 1c 分别是 Pt₃Ni/C、PtNi/C 和 PtNi₃/C 催化剂的透射电镜表征结果,并通过统计 200 个纳米颗粒得到图 1d、1e 和 1f 所对应催化剂粒径分布的直方图。从图 1a 可以看出活性组分 Pt₃Ni 纳米粒子高度均匀分布在 XC-72 碳载体表面,粒子粒径分布范围较窄,单分散性好,粒径约为(2.0±0.1) nm;而 PtNi 和 PtNi₃ 纳米颗粒平均粒径略有增加,分别为(3.9±0.1)和(2.8±0.1) nm,而且单分散性变差伴有一定程度的团聚(图 1b 和图 1c)。另外,与 PtNi/C 和 PtNi₃/C 相比,Pt₃Ni/C 催化剂中 Pt 含量高,具有更大的活性组分比表面积,这和电化

学测试结果吻合。

2.2 催化剂 XRD 分析

图 2 为不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 双金属催化剂的 XRD 图谱。在 2θ 为 25.2° 处为 XC-72 载体碳(002)晶面的衍射峰,各催化剂样品中的石墨(002)晶面衍射峰强度不同,因为碳载体材料石墨化程度越高,衍射峰越尖锐^[12,13]。在 40.1°, 46.2°, 68.3° 和 83.5° 附近的衍射峰则分别对应于 Pt 颗粒的(111), (200), (220)和(311)晶面的衍射峰,这表明所制备的 Pt-Ni/C 双金属催化剂中的活性组分 Pt 具有面心立方晶体结构。如随着 Ni 的加入,Pt-Ni/C 催化剂样品衍射峰所对应的 2θ 角有所增大,而且不同 Pt、Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 催化剂在同一 2θ 处的衍射峰强度和峰宽化程度均不相同,这说明 Pt:Ni 摩尔比对 Pt-Ni/C 双金属催化剂中 Pt 的结晶程度具有较大的影响。

2.3 催化剂的 XPS 分析

为了验证 Ni 元素的添加对 Pt 电子结构的影响,对 Pt-Ni/C 双金属催化剂进行了 XPS 表征。图 3a、

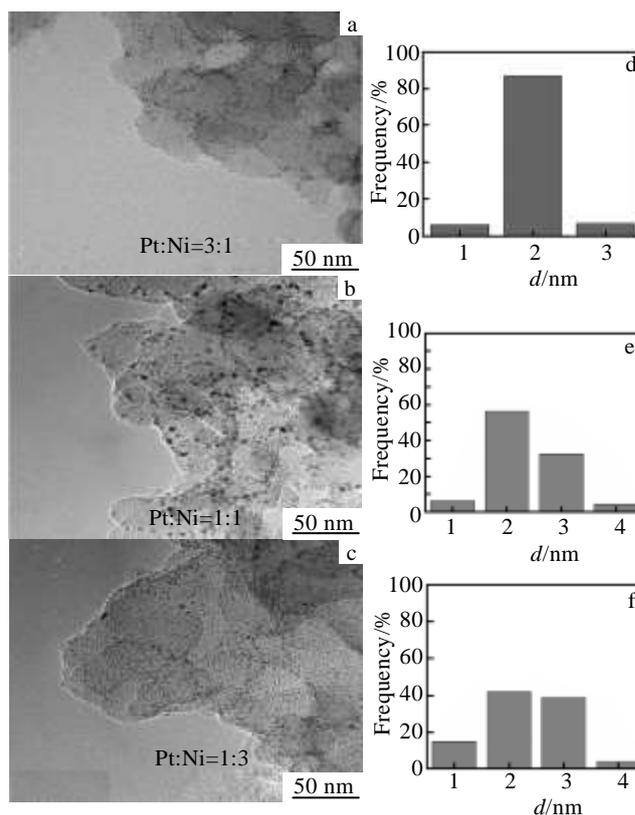


图 1 不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 双金属催化剂的 TEM 照片及粒径分布直方图

Fig.1 TEM images (a~c) and particle size distribution (d~f) of Pt-Ni/C bi-metallic catalyst with different molar ratios of Pt to Ni: (a, d) 3:1, (b, e) 1:1, and (c, f) 1:3

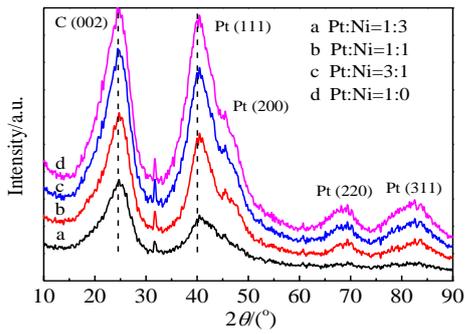


图 2 不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 双金属催化剂的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Pt-Ni/C bi-metallic catalyst with different molar ratios of Pt to Ni

3b 和 3c 分别是 Pt 和 Ni 的摩尔比为 3:1、1:1 和 1:3 时的 XPS 图谱。在 Pt 4f 的 XPS 图谱中出现两对双峰，其中一对为 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2}，对应的是金属 Pt⁰ 物种。另外一对双峰是 Pt²⁺ 物种，为 PtO 和 Pt(OH)₂。从 Ni 2p_{3/2} 的拟合曲线可以看出，Ni 在 Pt-Ni /C 催化剂中具有多种氧化态，分别为 Ni(OH)₂、NiOOH 和 NiO 3 种氧化物，而且随着 Ni 含量的增加，拟合峰也越加明显。XRD 和 XPS 结果表明该法制备的颗粒为 Pt、Ni 2 种组分的双金属纳米粒子。Pt 的电子结构主要受 Ni 的影响，其引起的 Pt 的晶格压缩应变导致 Pt 电子能带结果的位移，弱化了含氧物种的吸附，从而提高了催化剂的催化活性^[7,14]。

表 1 为不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 催化剂对应的 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 的测试结果。由表 1 可以看出，与 Pt/C

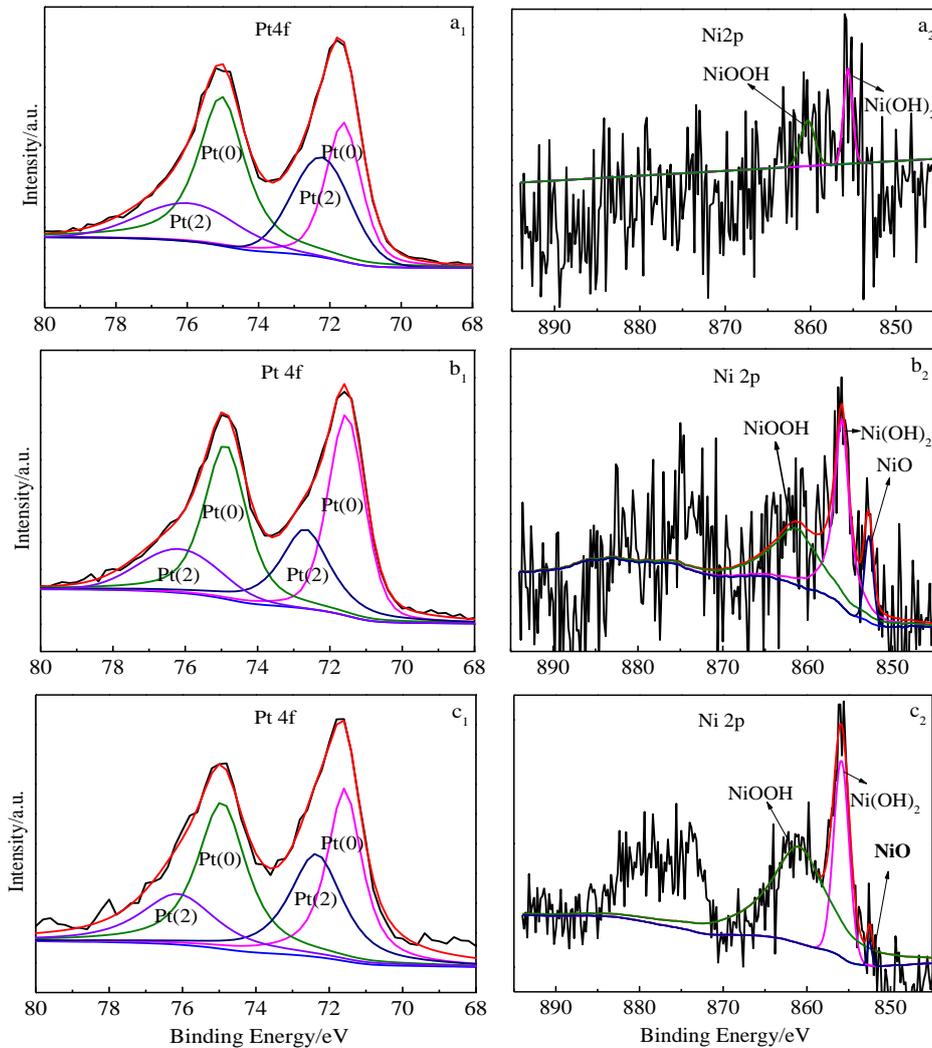


图 3 不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 双金属催化剂的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of Pt-Ni /C bi-metallic catalyst with different molar ratios of Pt to Ni: (a) 3:1, (b) 1:1, and (c) 1:3

催化剂相比, Pt₃Ni/C、PtNi/C 和 PtNi₃/C 中 Pt 4f_{7/2} 的电子结合能基本没有变化, 但 Pt 4f_{5/2} 均有不同程度的降低, 减小约 0.04 eV 左右。碳载体材料石墨化程度越高, 其与负载的金属粒子的相互作用越强烈^[15,16]。Pt 4f_{5/2} 电子结合能降低一方面是因为 Pt/C、Pt₃Ni/C、PtNi/C 和 PtNi₃/C 催化剂中, 碳载体石墨化程度均有所降低, 这引起 Pt 和 C 之间电子相互作用减弱; 另一方面由于 Pt(2.28)和 Ni(1.91)之间存在电负性差异, 使电子从低电负性的 Ni 转移到了高电负性的 Pt 上, 从而降低 Pt-CO 键的吸附能^[17]。

2.4 阳极甲醇氧化电催化活性评价

Pt-Ni/C 双金属催化剂的甲醇氧化性能如图 4 所示。图 4a 是不同 Pt:Ni 摩尔比的催化剂在碱溶液中的循环伏安曲线。对于不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 双金属催化剂, 在 0.2~0.4 V 处出现一对氧化还原峰, 该峰为 α-Ni(OH)₂ 与 β-Ni(OH)₂ 之间的可逆氧化还原反应^[18], 即 Ni(OH)₂ 和 NiO(OH)之间的可逆反应^[19] (Ni(OH)₂ + OH⁻ ⇌ NiO(OH) + H₂O + e⁻)。从不同 Pt:Ni 摩尔比样品的氧化还原峰峰电流可知, 随着 Ni 含量的增加, 峰电流密度也逐渐增大。Pt-Ni/C 双金属催化剂对甲醇氧化性能的测试结果如图 4b 所示。Pt₃Ni/C 催化剂表现出最好的活性, 其正向扫描峰电流密度是 42.5 mA cm⁻², 分别是 PtNi/C, PtNi₃/C 和 Pt/C 催化剂的 3.2, 5.3 和 1.2 倍。另外, Pt₃Ni/C 催化剂对甲醇氧化的起始电位为 -0.75 V, 与 Pt/C 催化剂相比负移了 50 mV; 而 PtNi/C, PtNi₃/C 催化剂对甲醇氧化的起始电位分别是 -0.64 和 -0.60 V, 与 Pt/C 催化剂相比分别正移了 60 和 100 mV。可见, Pt₃Ni/C 催化剂对甲醇氧化有较好的催化活性, 具有较低的氧化起始电位和较高的氧化电流密度, 这可能是由于 Pt 与 Ni 界面间存在较强的电子相互作用^[20]。另外, Pt₃Ni/C 催化剂中的 Pt 含量比 PtNi/C 和 PtNi₃/C 的高, 活性位点相对较多, 所以催化活性也较高。

表 1 不同 Pt:Ni 摩尔比的 Pt-Ni/C 双金属催化剂的 XPS 结果
Table 1 XPS results of Pt-Ni/C bi-metallic catalyst with different molar ratios of Pt to Ni

Sample	Calculated values of Pt/Ni molar ratio	Pt(0) 4f _{7/2} /eV	Pt(0) 4f _{5/2} /eV
Pt/C	1:0	71.59	75.00
Pt ₃ Ni/C	3.6:1	71.60	74.96
PtNi/C	2.1:1	71.59	74.96
PtNi ₃ /C	1:2.4	71.60	74.98

催化剂的抗中毒能力一般采用 I_f/I_b 值表示。甲醇氧化循环伏安正扫峰 (I_f) 一般是甲醇在非毒化的催化剂表面的氧化, 而反扫峰 (I_b) 一般认为是甲醇在再生催化剂表面 (去除 CO 中间体后的催化剂表面) 的氧化^[21]。I_f/I_b 值越大, 催化剂的抗中毒能力越强^[22]。从图 4c 可以看出, I_f/I_b 值随 Ni:Pt 摩尔比的增加而增加。当 Ni:Pt 摩尔比为 0:1, 即为 Pt/C 催化剂时, I_f/I_b 值为 5.2; 添加 Ni 使 Ni:Pt 摩尔比为 3:1 时, I_f/I_b 值

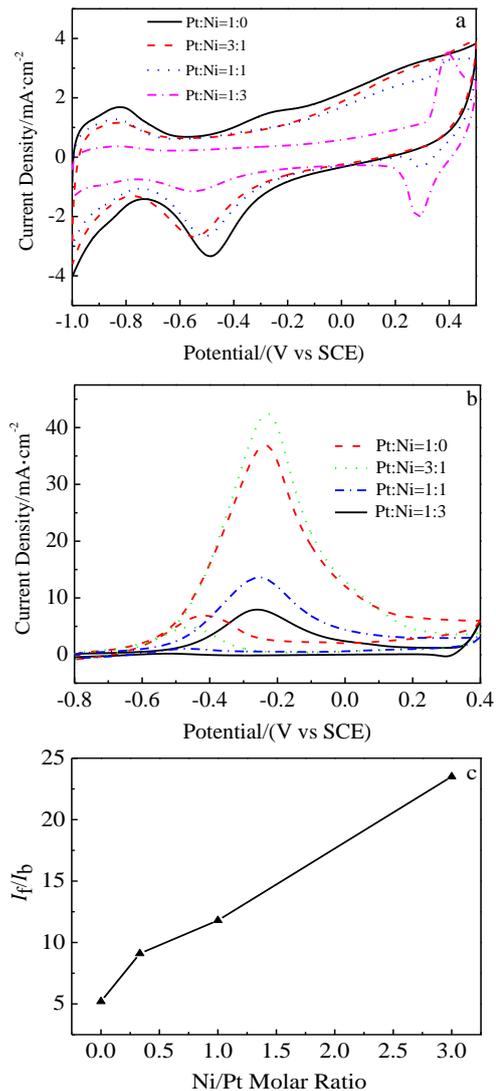


图 4 Pt-Ni/C 双金属催化剂在 0.50 mol L⁻¹ KOH 和 2.0 mol L⁻¹ CH₃OH + 0.50 mol L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安曲线 (扫描速度 50 mV s⁻¹) 及 I_f/I_b 值随 Ni:Pt 摩尔比的变化
Fig.4 Cyclic voltammograms of the bi-metallic catalysts in 0.50 mol L⁻¹ KOH (a) and 2.0 mol L⁻¹ CH₃OH + 0.50 mol L⁻¹ KOH aqueous solution (b) at room temperature with sweeping rate of 50 mV s⁻¹; (c) I_f/I_b value changes with Ni/Pt molar ratio

最大为 23.5。即随着 Ni 的量增加, 催化剂抗中毒性越好。这是因为掺杂的 Ni 在空气中易氧化, 在反应时 Pt-Ni 纳米粒子表面的氧化态 Ni 可以一定程度吸附甲醇氧化的中间产物 CO, 使其氧化为 CO₂, 便会释放出更多的 Pt 活性位, 参与到吸附和氧化甲醇的过程中, 进而提高了 Pt-Ni/C 双金属催化剂的催化性能和抗中毒性能。

综上所述, 催化剂中少量 Ni 的添加, 可降低催化剂对甲醇氧化的起始电位, 不仅提高了贵金属 Pt 的利用率, 而且 Pt 和 Ni 产生的协同作用增强了催化剂的催化活性和抗中毒能力^[23]。但如果 Ni 添加过量, 虽然有利于催化剂的抗中毒性能的提高, 但将导致催化剂中活性组分 Pt 的含量降低, 活性位点大大减少, 将会造成催化活性有所下降。

3 结 论

1) 通过胶体法制备了不同摩尔比的 Pt-Ni/C 催化剂。对甲醇氧化的催化活性大小顺序为 Pt₃Ni/C > Pt/C > PtNi/C > PtNi₃/C, 且随着添加 Ni 量的增加, 催化剂抗中毒性能增强。

2) 胶体法合成的 PtNi 纳米粒子, 粒径为 2~4 nm; 单分散性好, 在碳载体表面负载后分布均匀。适量 Ni 掺杂后, 使 Pt 的外围电子结构发生改变, 降低了表面 Pt 对 CO 的吸附能力并释放出更多的 Pt 活性位, 进而提高了 Pt-Ni/C 双金属催化剂的甲醇氧化性能和抗中毒能力。

参考文献 References

- [1] Micoud F, Maillard F, Gourgaud A *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2009, 11: 651
- [2] Wei Z D, Feng Y C, Li L *et al. J Power Sources*[J], 2008, 180: 84
- [3] Wang Xiaofeng(王小凤), Huang Zili(黄自力), Zhang Haijun(张海军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1751
- [4] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S *et al. Science*[J], 2007, 315: 493
- [5] Rusnaeni N, Nasikin M, Hendrajaya L. *Journal of Engineering and Technological Sciences*[J], 2011, 43: 1
- [6] Cantane D A, Oliveira F E R, Santos S F *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2013, 136-137: 351
- [7] Lin G, Marc H, Stefan R *et al. Nano Lett*[J], 2012, 12: 5423
- [8] Wang C, Chi M F, Wang G F *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2011, 21: 147
- [9] Hou Zhongjun(侯中军), Yu Hongmei(俞红梅), Yi Baolian(衣宝廉) *et al. Electrochemistry*(电化学)[J], 2000, 6: 379
- [10] Liu Mingyi(刘明义), He Yuanqing(河源清), Mao Zongqiang(毛宗强) *et al. Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2002, 26: 247
- [11] Ahrenstorf K, Albrecht O, Heller H *et al. Small*[J], 2007, 3: 271
- [12] Tang Jing(汤静), He Jianping(何建平), Wang Tao(王涛) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2011, 69: 1751
- [13] Qian Chonglaing(钱崇梁), Zhou Guizhi(周桂枝), Huang Qizhong(黄启忠). *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南工业大学学报, 自然科学版)[J], 2001, 32: 285
- [14] Zhang Zhonglin(张忠林), Song Hui(宋慧), Liu Shibin(刘世斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 58
- [15] Lv Yanzhuo(吕艳卓), Xu Yan(徐岩), Lu Tianhong(陆天虹) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2007, 65: 1583
- [16] Park K W, Sung Y E, Han S *et al. J Phys Chem B*[J], 2004, 108: 939
- [17] Park K W, Choi J H, Sung Y E. *J Phys Chem B*[J], 2003, 107: 5851
- [18] Abdel R M A, Abdel H R M, Khalil M W. *Journal of Power Sources*[J], 2004, 134: 160
- [19] Park K W, Choi J H, Kwon B K *et al. J Phys Chem B*[J], 2002, 106: 1869
- [20] Hu Y J, Wu P, Yin Y J *et al. Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2012, 111-112: 208
- [21] Liu Z, Ling X Y, Su X *et al. J Phys Chem B*[J], 2004, 108: 8234
- [22] Maiyalagan T. *J Solid State Electrochem*[J], 2009, 13: 1561
- [23] Herrero E, Franaszczuk K, Wieckowski A *et al. J Phys Chem*[J], 1994, 98: 5074

Colloidal Synthesis of Highly Active Pt-Ni Bi-metallic Nanoparticles and Their Methanol Electrocatalytic Properties

Ma Baohua^{1,2}, Yang Dongxia^{2,3}, Zhao Yunkun^{1,2}, He Xiaokun^{1,2}, Lu Jun², Yang Xikun³, Liu Feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

(2. Kunming Sino-platinum Metals Catalyst Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Pt-Ni alloy nanoparticles with different molar ratios of Pt to Ni (1:3; 1:1; 3:1) were prepared by a colloidal synthesis method with Pt(acac)₂ and Ni(ac)₂·4H₂O as precursors, and Pt-Ni/C bi-metallic catalysts were obtained after the nanoparticles were loaded on the surface of XC-72 carbon supports. Results show that the Pt₃Ni/C catalysts display the best catalytic activity. The peak current density of Pt₃Ni/C catalyst is 42.5 mA·cm⁻² at the positive scanning, which is 3.2, 5.3 and 1.2 times as high as those of PtNi/C, PtNi₃/C and Pt/C catalysts, respectively, and the anti-poisoning ability of PtNi₃/C is the strongest ($I_f/I_b = 23.5$). TEM and XRD analysis indicates that Pt-Ni bi-metallic nanoparticles are uniformly distributed with the sizes ranging from 2 to 4 nm, and XPS demonstrates that the addition of Ni changes the external electronic structure of Pt, reduces the absorption of CO on Pt and releases more Pt active sites; therefore, the electrocatalytic activity and anti-poisoning ability of Pt-Ni/C catalyst are improved.

Key words: colloidal synthesis method; Pt-Ni/C bi-metallic catalyst; methanol oxidation; electrocatalytic properties

Corresponding author: Liu Feng, Ph. D., Kunming Sino-platinum Metals Catalyst Co., Ltd., Kunming, 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68393370, E-mail: spmclf@163.com