

石墨烯载体上直接合成具有 Pt(100)择优取向的 催化剂及其电催化性能

郭瑞华^{1,2,3}, 姚仪帅^{1,2}, 安胜利^{1,2}, 张捷宇³, 周国治³, 钱 飞^{1,2}, 关丽丽¹

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(3. 上海大学, 上海 200072)

摘 要: 以石墨烯为载体, 乙二醇为还原剂, 采用油浴法, 通过加入不同添加剂作为形状导向剂合成了 Pt(100)晶面择优取向的催化剂, 并探讨了催化剂的性能。利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、感应耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)及扫描电镜(SEM)对所合成的催化剂进行微观表征, 利用电化学工作站对所合成的催化剂进行电化学性能测试。结果表明, 添加 KBr 参与合成的 Pt(100)晶面择优取向的催化剂, 其微观粒子的立方体形貌最为规整, 且形成最彻底。同时, 其电催化性能最优, 电化学活性表面积为 42.43 m²/g, 对乙醇氧化的峰值电流密度为 417.67 A/g, 1100 s 的稳态电流密度为 149.50 A/g, 对乙醇催化氧化反应的活化能最低, 为 24.76 kJ/mol。对乙醇氧化峰电流密度保持率为 82.26%。

关键词: 直接乙醇燃料电池(DFEC); 石墨烯; 形状导向剂; Pt(100); 电催化剂

中图分类号: TM911.4; O636.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2511-10

近年来, 化石燃料的大量应用使世界各国正面临着能源供需矛盾逐步加深以及生存环境不断受到各种冲击而又无良策应对的双重压力。研究表明^[1,2], 直接液体燃料电池以原料来源丰富、能量密度高以及运输存储方便等特点使其逐渐获得广泛的关注, 有望成为解决能源与环境问题的替代方案。其中, 直接乙醇燃料电池(DFEC)由于具有工作效率高、污染物排放少、无噪音、无燃烧过程、无需充电以及不受卡诺循环限制等优点而得到广泛的研究^[3,4]。

乙醇氧化反应(EOR)是DFEC的阳极反应, 在酸性电解液中乙醇通过发生多步脱氢的过程释放电子。目前其在新能源领域的热度不减, 但是阳极催化剂催化效率低, 催化剂易中毒等问题并没有得到较好的改善^[5-7]。因此, 开发出具有高活性的电催化剂是提高DFEC性能的关键。迄今为止, 铂基电催化剂仍然是乙醇进行电氧化反应的主流催化剂^[8-10]。为此, 人们相继开发出了各种各样的方法来制备高效的铂基电催化剂, 主要方法可概括为制备多金属合金电催化剂^[11-15]、合成金属间化合物^[16-19]、三维组装低维纳米结构^[20-22]和构

建特殊形貌结构^[23-26]。此外, 选择合适的碳材料(如碳纳米管、石墨烯等)作为负载型催化剂的载体也可以表现出较好的催化活性和稳定性^[27-29]。对于铂基催化剂来说, 乙醇是在金属Pt纳米晶粒的表面上发生电催化氧化反应, 因此Pt纳米晶粒暴露出的不同晶面同样也密切影响着催化剂的性能。贵金属Pt的空间晶体结构为面心立方(fcc)结构, 其纳米晶粒的生长受晶体表面能方面的影响, 总是遵循表面能最小化的原则。这提供了一个思路, 即通过添加具有晶面选择性的物质与金属表面发生相互作用, 干涉甚至改变Pt纳米晶结晶的过程以获得空间结构择优取向的催化剂。自Tian等^[30]利用电化学法首次成功合成由高指数晶面围成的二十四面体Pt纳米晶开始, 研究人员对于高指数晶面取向催化剂的研究热度不减, 但相关的研究主要致力于如何获得更高的催化性能, 对催化剂的生长机理研究较少; 同时制备高指数晶面取向催化剂的过程对反应条件要求较为严苛, 过程相对复杂, 成本消耗较高, 对于其实现商业化尚有距离。值得一提的是, 在对于Pt(111)、Pt(110)、Pt(100)的研究中表明,

收稿日期: 2020-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(51864040, 51974167); 内蒙古自治区自然科学基金(2018LH02006, 2020MS05039)

作者简介: 郭瑞华, 女, 1978年生, 博士, 教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古包头014010, 电话: 0472-6896119, E-mail: grh7810@163.com

Pt(100)优先取向的 Pt 纳米颗粒对乙醇电催化氧化生成 CO_2 更具有选择性^[31-33]，且贵金属铂的 3 个基础指数晶面结构相对简单，对试验要求较低，易于实现大量制备。Vidal-Iglesias^[34]等人使用 H_2SO_4 作为表面改性剂，通过油包水微乳液法制备具有优先 Pt(100)表面结构的立方 Pt 纳米颗粒，显示出对氨和 CO 良好的电催化氧化性能；Buró-Rogero 等人^[35]使用 ATR-FTIR 和 DEMS 技术在 Pt(100)和(111)优先取向的 Pt 纳米颗粒上对乙醇进行电氧化，观察到尽管 2 个样品上乙醇的氧化不完全，但(100)优先取向的催化剂活性很高；研究人员^[36]通过 DFT 理论计算研究了贵金属 Pt 不同晶面对乙醇的断键情况，研究表明 Pt(100)晶面在低覆盖度下对乙醇的完全氧化最为有利。

目前制备目标晶面优先取向的纳米晶粒的方法是添加化学稳定剂（如 PVP, ASAP 等），后续利用有机溶剂或强氧化物溶液消除有机杂质以获得具有清洁表面的催化剂^[37,38]，但这种方法会导致纳米晶粒发生严重团聚^[39]，反而降低了催化性能，并不利于催化剂的商业化生产。文献[40]指出，在制备催化剂过程中加入卤素离子可以对贵金属纳米晶粒的不同晶面产生选择性吸附的作用。这一附着的过程会导致纳米晶体表面能发生改变，有利于获得优先目标晶面取向的催化剂。但是在这方面的相关研究报道较少，对催化剂可控合成过程及机理尚不清晰。本研究针对 Pt 基催化剂低指数晶面催化性能较低的问题，以 Pt 基催化剂为对象，通过乙二醇还原氯铂酸的方法，添加剂作为形状导向剂参与合成，在石墨烯载体上直接合成具有 Pt(100)晶面择优取向的 Pt 基催化剂，通过电化学工作站表征催化剂的催化性能，对于改善 DEFC 铂基催化剂电催化性能具有一定的理论指导意义。

1 实验

取 50 mL 乙二醇溶液（分析纯，天津市化学试剂三厂）及一定量氧化石墨烯（南京吉仓纳米科技有限公司）加入烧杯中，滴入浓度为 0.05 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液（分析纯，天津市化学试剂三厂）。磁力搅拌使其均匀混合。再向杯内分别加入不同添加剂，包括 0.59 g 的四甲基溴化铵(TMAB)、1.38 g 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、0.45 g 的溴化钾(KBr)（分析纯，上海麦克林生化科技有限公司）。超声处理 30 min。随后将上述混合溶液油浴加热至 180 °C，保温 100 min，然后置于磁力搅拌器上搅拌，自然冷却至室温。抽滤，乙醇和去离子水依次洗涤多次，40 °C 真空干燥 1 h，研磨得到各组催化剂，如表 1 所示。其中 1#为不存在添加剂的空白对照组。Pt/C(JM)为商业催化剂。

表 1 实验合成的各组催化剂

Table 1 Experimentally synthesized groups of catalysts

Catalyst	Additive
1#	-
2#	TMAB
3#	CTAB
4#	KBr

将玻碳电极依次用 1200#金相砂纸和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉在麂皮抛光布上磨至镜面，抛光后均用去离子水和无水乙醇在超声波环境下清洗。配制含 0.125 mL Nafion 溶液、1.475 mL 去离子水和 0.400 mL 无水乙醇的混合溶液。将 16 mg 催化剂与上述溶液混合，配成浆液，超声处理 30 min，使其充分分散。用微量进样器移取 5 μL 液体滴涂至玻碳电极上，自然干燥制得工作电极。

运用日本理学公司的 Miniflex600 X 射线衍射仪对催化剂的组成和结晶情况进行分析，工作电压为 40 kV，工作电流为 15 mA，光源为 Cu $\text{K}\alpha$ 射线源，波长为 0.154 06 nm，扫描速度为 2 °/min，扫描范围为 10 °~90 °；运用上海中科鑫欣国际贸易有限公司生产的热场发射扫描电镜 Apollo300 (SEM)，对催化剂进行电镜扫描；运用日本株式会社电子会公司的 JEM-2100 透射电镜对所合成催化剂的形貌、粒径及分布进行分析；运用荷兰生产的 IVIUM 电化学工作站对所合成催化剂进行电化学测试，测试使用三电极体系，铂丝为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，电位均相对于饱和甘汞电极，其中电化学活性表面积在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中测定，扫描电位区间为 -0.3~0.6 V，扫描速度为 50 mV/s；循环伏安电化学测试使用 0.5 mol/L 硫酸与 1 mol/L 无水乙醇的混合溶液，扫描电位区间为 0.0~1.2 V，扫描速度为 50 mV/s；计时电流测试使用 0.5 mol/L 硫酸与 1 mol/L 无水乙醇的混合溶液，极化电位为 0.6 V，设置测试时间为 1100 s；变温循环伏安测试使用 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 无水乙醇的混合溶液，扫描电位区间为 0.0~1.2 V，扫描速度为 50 mV/s，测试时所设温度依次为 25、30、35、40、45、50、55 及 60 °C，测试次数设定为 10 次；衰竭循环伏安测试所测电解液、电位测试区间、测试速率同变温循环伏安测试，设定衰竭循环伏安测试次数为 500 次。测试之前均向所用溶液中通入 30 min 左右的 N_2 ，以去除 O_2 的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物理表征

2.1.1 催化剂的 X 射线衍射(XRD)表征

图 1 为 1#~4#催化剂的 XRD 图谱。与标准 PDF 卡片对比, 各组催化剂 XRD 图谱的典型特征峰数目、最高峰值所处角度与标准 PDF 卡片基本一致。图 1 中, 各组催化剂在 11° 左右的尖峰消失, 在 23.70° 附近都出现了 1 个宽峰, 对应于石墨烯的 C(002)晶面, 说明氧化石墨烯已经被乙二醇成功还原成为了石墨烯^[41-43]。此外, 衍射角 2θ 为 39.72° 时, 对应 Pt(111)晶面; 2θ 为 46.20° 时, 对应 Pt(200)晶面; 2θ 为 67.45° 时对应 Pt(220)晶面; 2θ 为 82.75° 时, 对应 Pt(311)晶面, 表明实验合成的 Pt 纳米粒子为面心立方(fcc)结构, 并具有较高的结晶度。1#与 2#、3#、4#催化剂在相同角度下, 特征衍射峰的角度均未发生偏移, 说明加入的添加剂参与合成时未使 Pt 纳米晶格发生改变。在 X 射线晶体学中, X 射线衍射分析可应用于晶体取向的测定, 即 Pt(200)、Pt(111)两晶面特征衍射峰强度比值的变化^[44-46], 而所有衍射峰的强度可以通过 MDI jade 软件直接得到。经过计算, 实验制备的几组催化剂的 Pt(200)和 Pt(111)衍射峰之间的峰强度比如表 2 所示。明显可以看出, 添加剂参与合成的 2#~4#催化剂的峰强度比 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 高于未添加的 1#催化剂, 这表明加入添加剂作为形状导向剂参与合成的催化剂中 Pt 纳米颗粒在(100)面衍射得到增强, 已经形成了具有优先 Pt(100)晶面取向的 Pt 纳米颗粒^[47]。

2.1.2 催化剂的透射电镜(TEM)表征

图 2、图 3 分别为存在添加剂参与合成的 2#~4#催化剂和不存在添加剂参与合成的 Pt/G 催化剂的透射电镜像及其对应的粒度分布柱状图(使用 Nano measurer 软件选取约 200 个纳米粒子统计得出)。由图

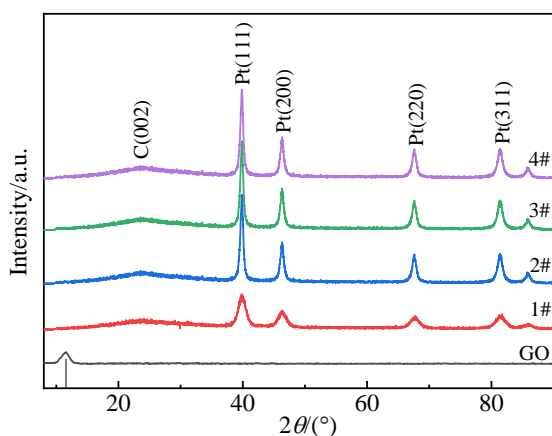


图 1 1#~4#催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of 1#~4# catalysts

表 2 各组催化剂 Pt(200)、Pt(111)晶面 X 射线衍射峰强度比

Table 2 X-ray diffraction peak intensity ratios of Pt(200) and Pt(111) crystal plane of each catalyst group

Catalyst	$I_{(200)}/I_{(111)}$
1#	0.424
2#	0.500
3#	0.515
4#	0.522

可知, 2#~4#催化剂在添加剂参与合成下, 其纳米粒子都形成了立方体结构, Pt 纳米粒子形状呈方形, 与 XRD 分析的 Pt 纳米粒子结构为 fcc 结构的结果相一致; 其中添加 KBr 的 4#催化剂的 Pt 纳米粒子分布相对更分散, 其微观粒子的立方体形貌也相对最为规整, 形成最彻底, 晶粒尺寸在 10~28 nm, 平均晶粒尺寸为 18.62 nm, 相比 Br^- 存在的其他各组粒径较小。值得注意的是, 纳米颗粒的尺寸是催化反应的一个重要因素, 较小的纳米颗粒可以暴露更高的表面积, 这会增加活性位点的数量, 从而有利于催化活性。由图 2 和图 3 中随机选取的高分辨透射电镜像可以看出, Pt 纳米粒子的晶格可以被较好地识别出来, 晶格间距分别为 0.196 和 0.230 nm, 与标准 Pt(100)晶面的晶格间距 0.196 nm 和 Pt(111)晶面晶格间距 0.230 nm 相一致, 进一步表明加入添加剂作为形状导向剂参与合成的催化剂, 获得了 Pt(100)晶面取向, 且由图 2 中各高分辨率 TEM 像之间对比可知, 添加 KBr 对合成 Pt(100)晶面取向的催化剂相对更有利。

这是由于在晶体生长过程中, 相对于未加入添加剂参与合成的 1# Pt/G 催化剂, 实验制备的其它各组催化剂其溶液中存在的 Br^- 会发挥封端作用, 使生成的 Pt 纳米颗粒呈现出电负性^[48,49], 这有利于防止纳米颗粒的团聚, 促进其分散分布。其中, 2#、3#催化剂在晶体生长过程中, 溶液中的离子除 Br^- 存在外, 带正电荷的烷基铵阳离子的影响也不可忽视。它们会由于静电引力作用而与 Br^- 层相接触, 进而对 Pt 纳米晶粒表面也产生作用。这样, 在 Br^- 吸附 Pt 纳米晶粒表面的同时, 也促进了烷基铵阳离子在 Pt 表面上的吸附, 使其晶体表面能的变化发生改变, 这可能会对 Pt 纳米粒子形状合成过程产生空间阻碍, 进而产生不规则的纳米粒子形状。此外, Br^- 作为功能分子本身就具有调控纳米晶体形状的能力, 其会优先吸附于 Pt 纳米粒子的(100)晶面。根据纳米晶体形状合成中的优先吸附机理和表面晶面淘汰法则^[50-53], 在晶体生长过程中, Pt 纳米粒子的(110)晶面表面能最大, 晶体生长时其沿垂直方向上的生长速率生长最快而率先生长

至消失；而 Br^- 吸附在 $\text{Pt}(100)$ 晶面上后，(100) 晶面的表面能下降，导致沿(111)晶面方向生长速率相对(100)晶面方向的生长速率快^[54,55]，最终(111)晶面消失，得到(100)晶面取向的 Pt 纳米立方体。相比之下，4# 催化剂由于溶液中单独存在 Br^- ，其仅发挥择优吸附和封端的作用，使 Pt 纳米粒子微观形状相对更为规整，分布相对更加分散。通过 ICP-AES 可以得到各组催化剂的 Pt 实际载量(质量分数)，分别为 1#：23.5%、2#：25.85%、3#：27.36%、4#：29.91%。由此可以看出，

未加入添加剂合成的 1# 催化剂的 Pt 实际载量较低，结合图 2 各组催化剂的 TEM 图像，溴化钾作添加剂参与合成的 4# 催化剂粒径较小且负载量相对较高，有利于合成性能优良的铂基催化剂。

2.1.3 催化剂的扫描电镜(SEM)表征

图 4 为 4# 催化剂的扫描电镜像及 EDS 点扫、面扫能谱分析。由图 4a 可以很容易地看出，载体石墨烯的表面是不平整的，有着很多的褶皱，这些褶皱区域为铂纳米粒子提供了大量的催化剂活性位点。此外对

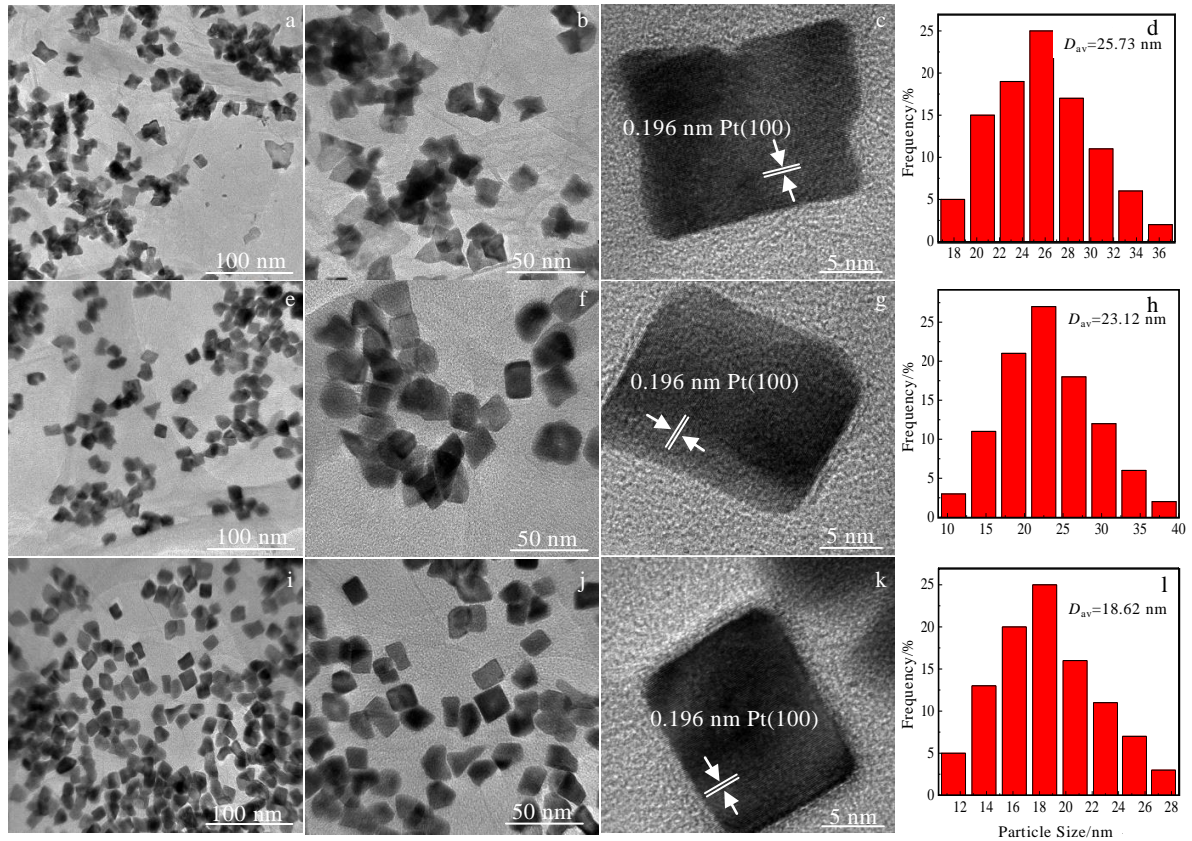


图 2 2#~4# 催化剂透射电镜像及粒度分布图

Fig.2 TEM images (a~c, e~g, i~k) and particle size distributions (d, h, l) of 2# (a~d), 3# (e~h), and 4# (i~l) catalysts

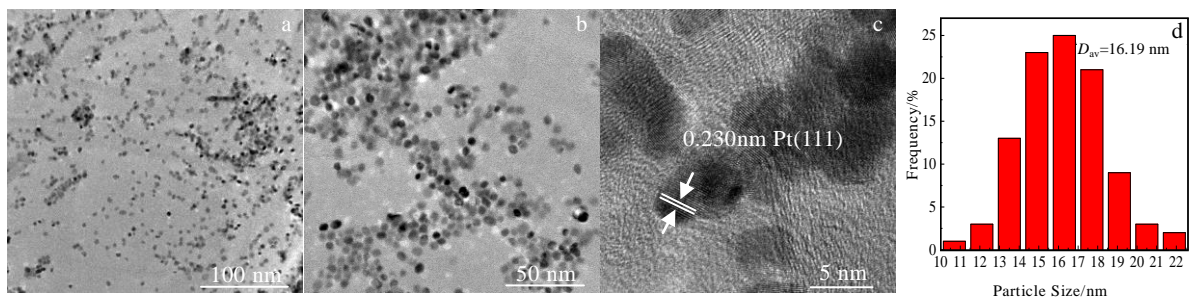


图 3 Pt/G 催化剂透射电镜像及粒度分布图

Fig.3 TEM images (a~c) and particle size distribution (d) of Pt/G catalyst

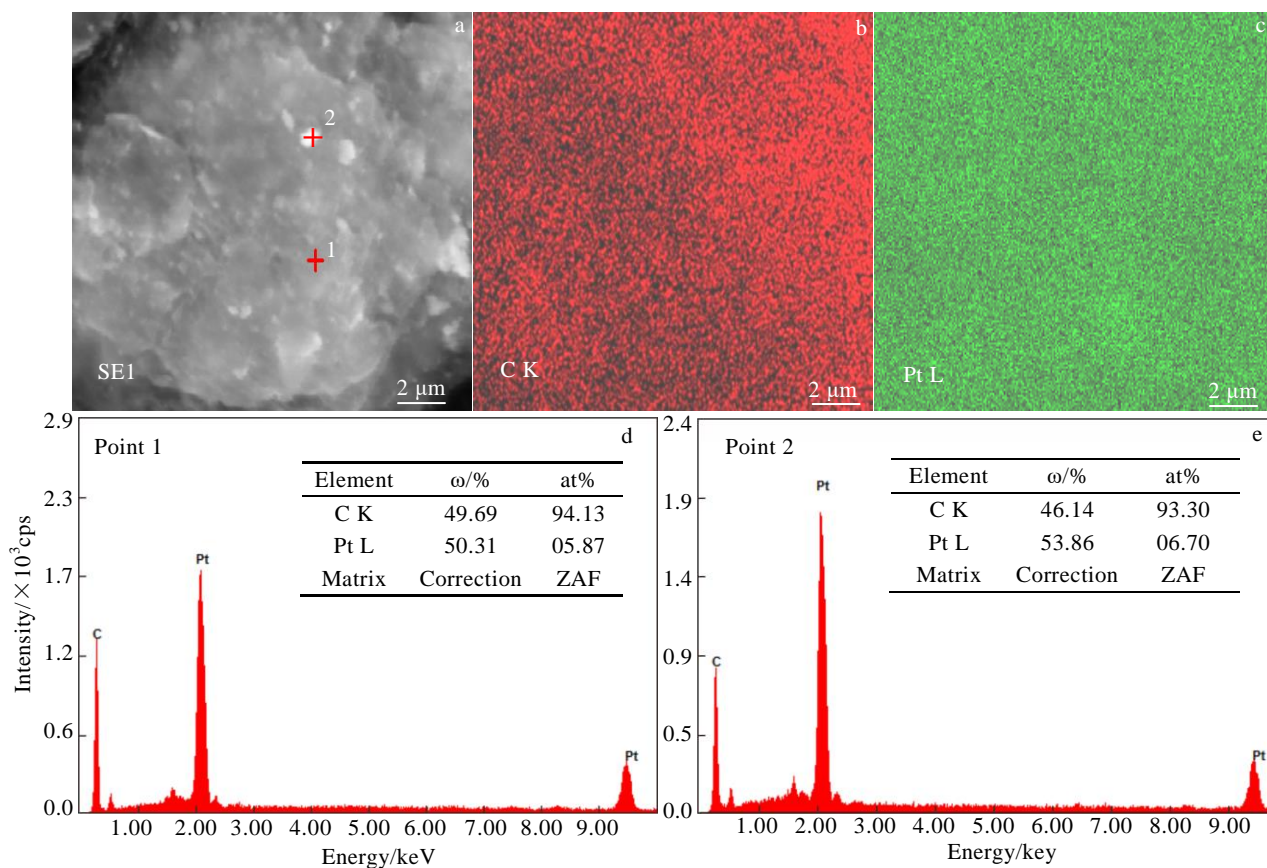


图 4 4#催化剂的 SEM 像和 EDS 面扫结果及图 4a 中点 1、2 的 EDS 分析结果

Fig.4 SEM image (a) and EDS mapping of element C (b) and Pt (c) for 4# catalyst and EDS analysis results of points 1 (d) and 2 (e) in Fig.4a

应图 4a 的 EDS 面扫分析 (图 4b、4c), 表明 C、Pt 分布均匀, 分散度较高。为了进一步表明载体上催化剂组分的担载情况, 对图 4a 中 1、2 两点做了 EDS 点扫分析(图 4d、4e), 可以看出, 吸附在铂纳米晶粒表面的功能分子经过洗涤已被除去, 获得的催化剂表面清洁, 排除了对后续电化学测定的干扰。

2.2 催化性能分析

2.2.1 催化剂的电化学活性表面积

电化学活性面积(ESA)是衡量 Pt 基催化剂电催化活性的一个重要因素^[56,57], 可以由酸液中 Pt 基催化剂表面 H 的脱附电量计算得到, 公式如下^[58]:

$$ESA = Q_H / (0.21[\text{Pt}]) \quad (1)$$

$$Q_H = S / \nu \quad (2)$$

式(1)、(2)中, Q_H 表示 H 脱附时的电量, [Pt]表示电极上的载 Pt 量, S 表示 H 脱附峰的面积, ν 表示测试速度, $0.21 (\text{mC}/\text{cm}^2)$ 表示在 Pt 表面上氧化单层 H_2 所需的电荷量。经计算, 各组催化剂的电化学活性表面积、氧化峰电位及电流密度如表 3 所示。

图 5 为 1#~4#催化剂和 Pt/C(JM)催化剂在饱和 N_2

的 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。由图可以看出, 各组催化剂都是在 $-0.3 \sim -0.2 \text{ V}$ 之间出现的 H 脱附峰。由表 3 可知, 4#催化剂的 ESA 达到 $42.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。ESA 的大小顺序为 $4\# > 3\# > 2\# > 1\# > \text{Pt}/\text{C}(\text{JM})$, 这表明实验合成的催化剂的电化学活性表面积均高于商业催化剂。这是由于石墨烯比表面积较活性炭大, 吸附性能强, 导电率高^[59-61], 并且, 实验合成的各组催化剂中 2#~4#催化剂的电化学活性表面积均高于 1#催化剂, 其中 4#催化剂电化学活性表面积最大, 说明 4#催化剂的电化学活性最好, 这与形成较多的(100)晶面有关。由于金属 Pt 在费米能级附近, 能带变化较平缓、宽度较小, 对应的态密度较高, 特别是在(100)晶面方向上, 态密度比其它方向都高, 故其催化作用在(100)晶面上较强^[62,63]。本课题组以第一性原理为基础, 采用密度泛函理论对 Pt 低指数晶面上乙醇的吸附机理进行了研究^[64]。结果显示, Pt(100)晶面在吸附乙醇后其态密度轨道峰偏移程度较大, 功函数变化量及净电荷转移量都高于 Pt(111)基础晶面, 这证实了 Pt(100)晶面取向的催化剂相较于 Pt(111)更有利于乙醇的吸附。

2.2.2 催化剂的乙醇循环伏安表征

表 3 各组催化剂的电化学活性表面积、氧化峰电位及电流密度
Table 3 Electrochemical active surface area, oxidation peak potential and current density of each group of catalysts

Catalyst	ESA/m ² g ⁻¹	Oxidation peak potential/V	Current density/A g ⁻¹
Pt/C(JM)	17.60	0.65	77.20
1#	23.26	0.70	134.67
2#	29.56	0.70	237.17
3#	35.27	0.64	345.83
4#	42.43	0.72	417.67

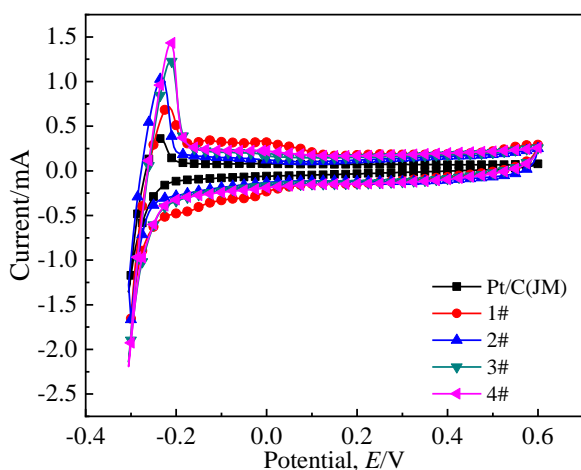


图 5 各组催化剂在饱和 N₂ 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of each group of catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution saturated with N₂

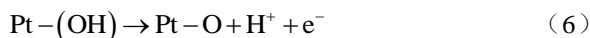
图 6 为 1#~4# 催化剂和 Pt/C(JM) 催化剂在 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对乙醇电化学氧化的循环伏安曲线。从图中可以看出，各组催化剂均出现 2 个正扫方向的氧化峰和 1 个负扫方向的氧化峰，正扫方向上第 1 个氧化峰(峰 1)直接反映了催化剂活性的高低，是评估乙醇催化氧化的指标^[65,66]。其主要对应于乙醇氧化生成 CO₂：



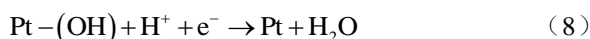
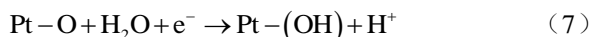
第 2 个氧化峰(峰 2)则对应于乙醇氧化生成乙醛和乙酸：



此外，在正扫方向上，“-OH”吸附在 Pt 催化剂表面，使其被氧化：



在负扫方向，中间氧化产物(如 Pt-O)被还原出现氧化峰(峰 3)，暴露出了更多的 Pt 表面活性位点，重新出现氧化峰电流密度值^[67]：



经测试，Pt/C(JM) 催化剂和 1#~4# 催化剂对乙醇氧化的峰电流密度分别为 77.20、134.67、237.17、345.83、417.67 A/g。可知其大小顺序为 4#>3#>2#>1#>Pt/C(JM)，这说明实验合成的几组催化剂对乙醇的催化氧化反应中，其峰电流密度均高于 Pt/C(JM) 商业催化剂。同时可知，与不存在添加剂参与合成的 Pt/G 相比，加入添加剂参与合成的催化剂的氧化峰电流密度明显提高，说明(100)晶面取向的 Pt 纳米粒子，对 C-C 键的断裂具有促进作用，可以使 Pt 表面吸附的 CO 进一步被氧化成 CO₂，有利于乙醇的催化氧化过程，并产生较高的电流密度^[68]。此外，添加 KBr 合成的 4# 催化剂的氧化峰电流密度最高，说明在加入添加剂作为形状导向剂参与合成的几组催化剂中，KBr 作为形状导向剂时可以合成性能更为优良的(100)晶面取向的催化剂。

2.2.3 催化剂的 I-t 曲线表征

图 7 为 1#~4# 催化剂和 Pt/C(JM) 催化剂在饱和 N₂ 的 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 I-t 曲线。其常用来研究催化剂的稳定性和抗中毒性。初始 1 s 内双电层充电，产生了很高的电流密度，但随后 5 组催化剂的电流密度都呈现出了衰减的趋势。原因是在反应初期 OH_{ads} 物种生成量较低，Pt 表面吸附的类“CO”物种使电流密度急剧下降，导致了中毒。随着反应的进行，Pt 表面吸附的类 CO 物种氧化脱附与吸附过程趋于平衡，电流密度逐渐趋于稳定。当反应经过 1100 s 极化后，各组催化剂的稳态电流密度分别为 13.80、26.50、80.83、116.37 和 149.50 A/g，其大小顺序为 4#>3#>2#>1#>Pt/C(JM)。对比商业催化剂，以石墨烯为载体的各组催化剂明显提高了催化剂的稳态电流密度。同时，加入添加剂作为形状导向剂参与合成的几组催化剂，其稳态电流密度均高于未加入添加剂参与合成的 1# 催化剂，其中添加 KBr 合成

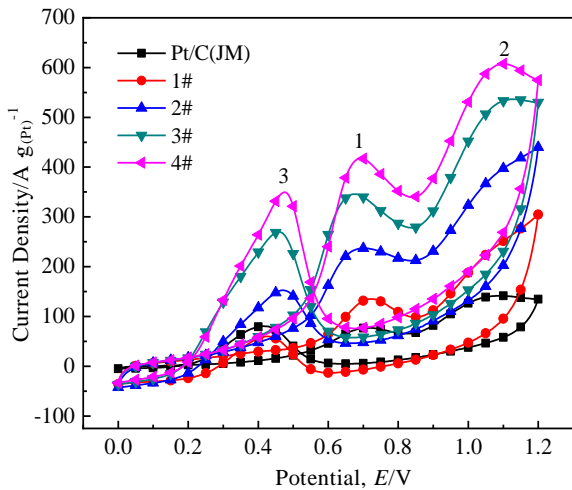


图 6 各组催化剂在 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of each group of catalysts in 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ solution

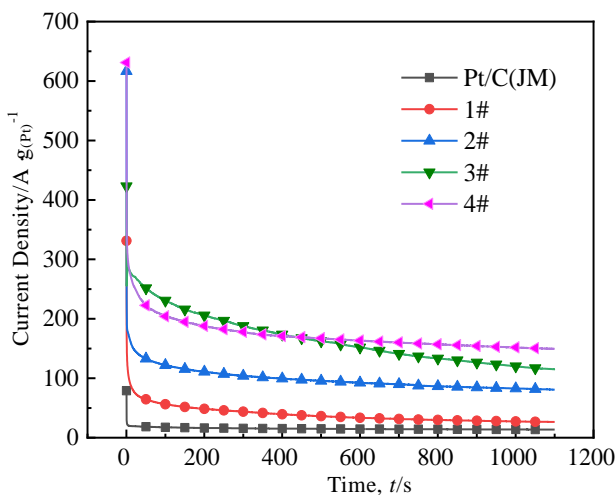


图 7 各组催化剂在饱和 N₂ 的 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 I-t 曲线

Fig.7 I-t curves of each group of catalysts in 1 mol/L CH₃CH₂OH +0.5 mol/L H₂SO₄ solution saturated with N₂

的 4# 催化剂稳态电流密度最高，说明 4# 催化剂的稳定性及抗中毒能力最佳，对乙醇的催化氧化性能最优，与上述循环伏安分析结果一致。这说明(100)晶面择优取向的 Pt 纳米粒子，可以增强催化剂的抗中毒能力，且 KBr 作为形状导向剂时可以合成抗中毒能力优良的催化剂，从而实现提高催化剂催化效率的目的。

2.2.4 催化剂的变温循环伏安曲线 - 阿伦尼乌斯方程

图 8 为 1#~4# 催化剂和 Pt/C(JM) 催化剂的变温循环伏安拟合曲线。测试温度范围为 25、30、35、40、

45、50、55 和 60 °C。其阿伦尼乌斯方程为：

$$i_p = K \exp[-E_a / (RT)] \tag{9}$$

将 (9) 式变换得：

$$\ln i_p = -E_a / (RT) + \ln K \tag{10}$$

式中， i_p 是峰电流密度， R 是理想气体常数，其值为 8.314 J/(mol K)； K 是玻尔兹曼常数， E_a 是阿伦尼乌斯活化能， T 是温度。

以 $\ln i_p$ 对 $1/T$ 做图，拟合之后得到斜率 k ，由 $k = -E_a/R$ 计算得到各组催化剂对乙醇催化氧化的活化能 E_a 。拟合之后得到 Pt/C(JM) 催化剂和 1#~4# 催化剂的斜率依次为 -6.567、-4.421、-3.609、-3.194、-2.979，相应的各组催化剂的活化能分别是 54.63、36.76、30.01、26.551、24.76 kJ/mol。可知，其大小顺序为 Pt/C(JM) > 1# > 2# > 3# > 4#。由此可以看出，实验合成的 1#~4# 催化剂对乙醇催化的活化能均低于 Pt/C(JM) 商业催化剂，因此乙醇在 1#~4# 催化剂的催化作用下，其催化反应会更容易发生。同时可知，与未加入添加剂参与合成的 Pt/G 相比，加入各添加剂后合成的 Pt(100) 晶面择优取向的催化剂的活化能明显降低，且添加 KBr 作为形状导向剂合成的 4# 催化剂的活化能最低，乙醇在该催化剂表面的催化氧化反应最容易发生。说明通过添加 KBr 能够合成催化活性优良的 Pt(100) 晶面择优取向的催化剂。

2.2.5 催化剂的衰竭循环伏安曲线

影响直接乙醇燃料电池实际应用的决定性因素中除了催化活性之外，催化剂的稳定性也是其中一方面。图 9 是各组催化剂在 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L

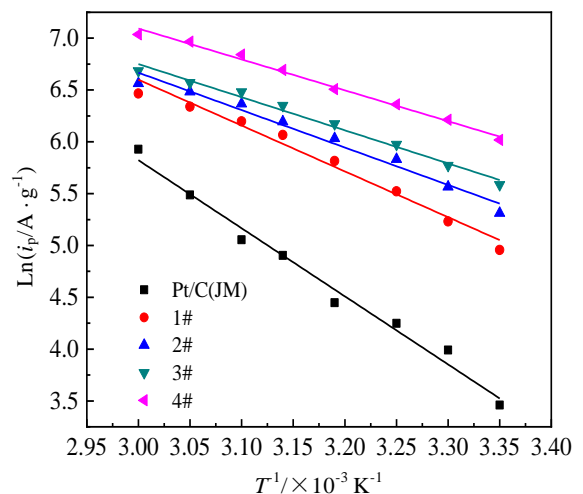


图 8 各组催化剂的变温循环伏安拟合曲线

Fig.8 Variable temperature cyclic voltammetry fitting curves of each group of catalysts

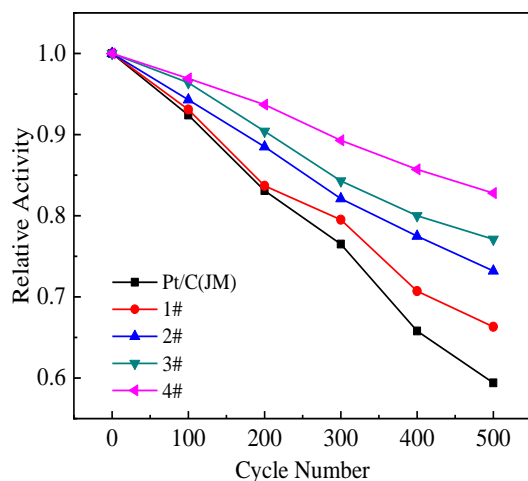


图9 各组催化剂的衰减循环伏安拟合曲线

Fig.9 Fitting curves of decay cyclic voltammetry for each group of catalysts

H_2SO_4 混合溶液中扫描 500 次后, 各组催化剂的衰减循环伏安拟合曲线。从图中可看出, 经过 500 次衰减循环测试后, 5 组催化剂的相对活度均有很大程度的降低。这是由于催化剂受乙醇氧化产生的类“CO”中间产物毒化、碳载体材料的腐蚀等原因所致。5 组催化剂对乙醇氧化峰电流密度的保持率分别为 59.47%、66.33%、73.08%、77.23% 和 82.26%, 可知其大小顺序为 4#>3#>2#>1#>Pt/C(JM)。说明实验合成的 Pt/G 催化剂在长时间的工作状态中, 其稳定性均高于 Pt/C(JM) 商业催化剂。这是由于与商业催化剂所使用的炭黑载体相比, 1#~4# 催化剂的石墨烯载体, 其比表面积要大得多, 且空间结构更稳定, 对 Pt 纳米粒子的锚定效果更好, 因此提高了催化剂的稳定性。同时可知, 与未加入添加剂参与合成的 Pt/G 相比, 加入添加剂作为形状导向剂后合成的催化剂的稳定性明显提高, 说明(100)晶面择优取向的 Pt 纳米粒子, 有利于 C-C 键的断裂, 增强了催化剂对类“CO”中间产物的抗中毒能力, 从而可以提高催化剂的催化性能。此外, 添加 KBr 合成的 4# 催化剂对乙醇氧化峰电流密度的保持率最高, 说明通过添加 KBr 作为形状导向剂可以合成性能稳定的 Pt(100)晶面择优取向的催化剂。

3 结 论

1) 以石墨烯为载体, 乙二醇为还原剂, 通过加入不同种类的添加剂(TTAB、CTAB、KBr)作为形状导向剂, 采用油浴法, 在石墨烯载体上可以直接合成 Pt(100)晶面择优取向的 Pt 基催化剂。添加 KBr 合成的催化剂纳米粒子获得的立方体形貌相对更加规整, 分散更加均匀,

其立方体表面暴露出的 Pt(100)晶面, 有利于乙醇的催化氧化。

2) 加入 KBr 作为形状导向剂时最有利于合成具有优良性能的 Pt 基催化剂。其电化学活性表面积为 $42.43 \text{ m}^2/\text{g}$, 对乙醇催化氧化的峰电流密度为 417.67 A/g , 1100 s 的稳态电流密度为 149.50 A/g , 对乙醇催化氧化的活化能为 24.76 kJ/mol , 经过 500 次衰竭测试后, 对乙醇氧化峰电流密度保持率为 82.26%。

参考文献 References

- [1] Chino I, Hendrix K, Keramati A *et al. Applied Energy*[J], 2019, 251: 113 323
- [2] Abdelkareem M A, Allagui A, Sayed E T *et al. Renewable Energy*[J], 2019, 131: 563
- [3] Gomes R S, Souza M M, Bortoli A L *et al. Heat and Mass Transfer*[J], 2019, 55(11): 3301
- [4] Zhao Xun, Liu Qiming, Li Qiaoxia *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 400: 125 744
- [5] Chemchoub S, Oularbi L, Attar A E *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 250: 123 009
- [6] Siwal S S, Thakur S, Zhang Q B *et al. Materials Today Chemistry*[J], 2019, 14: 100 182
- [7] Jia Xiaoxia, Guan Qiangqiang, Chen Yang *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 492: 879
- [8] Guillenvillafuerte O, Garcia G, Arevalo M C *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2016, 63: 48
- [9] Tran L T, Nguyen Q M, Nguyen M D *et al. International Journal of Hydrogen Enrgy*[J], 2018, 43(45): 20 563
- [10] Ali A, Shen P K. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(39): 22 189
- [11] Li Chaozhong, Liu Taiyang, He Ting *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10(10): 4670
- [12] Han Shuhe, Liu Huimin, Chen Pei *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(24): 1 801 326
- [13] Li Huijun(李慧君), Wu Hongyu(武宏钰), Wang Xiaomin(王晓敏). *Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程)*[J], 2020, 37(1): 69
- [14] Chen Ligang, Liang Xin, Li Xiaotong *et al. Nano Energy*[J], 2020, 73: 104 784
- [15] Xu Hui, Song Pingping, Zhang Yangping *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10(26): 12 605
- [16] Kuriganova A, Chernysheva D, Faddeev N *et al. Processes*[J], 2020, 8(6): 712
- [17] Zhang Tong, Wu Mengying, Yan Dongyang *et al. Nano Energy*[J], 2018, 43: 103

- [18] Yang Wenlong, Yang Xianpeng, Jia Jun *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 244: 1096
- [19] Chen Gen, Wan Hao, Ma Wei *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2020, 10(11): 1 902 535
- [20] Meng Tao, Cao Minhua. *Chemistry: A European Journal*[J], 2018, 24(63): 16 716
- [21] Mao Shun, Lu Ganhua, Chen Junhong *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(16): 6924
- [22] Nazarian-Samani M, Kim H K, Park S H *et al. RSC Advances* [J], 2016, 6(56): 50 941
- [23] Li Yiju, Guo Shaojun. *Nano Today*[J], 2019, 28: 100 774
- [24] Qin Yingnan, Luo Mingchuan, Sun Yingjun *et al. ACS Catalysis*[J], 2018, 8(6): 5581
- [25] Dai Lei, Chi Quan, Zhao Yanxi *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2014, 49(1): 413
- [26] Bu Lingzheng, Guo Shaojun, Zhang Xu *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7(1): 11 850
- [27] Zhang Jin, Lu Shanfu, Xiang Yan *et al. Chem Sus Chem*[J], 2020, 13(10): 2484
- [28] Yin Shibin, Wang Peng, Lu Jiajia *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(36): 22 805
- [29] Kuang Haohua, Cheng Yi, Cui Chenqiang *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2020, 20(5): 2736
- [30] Tian Na, Zhou Zhiyou, Sun Shigang *et al. Science*[J], 2007, 316(5825): 732
- [31] Tsao Y C, Rej S, Chiu C Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(1): 396
- [32] Zhou Kebin, Li Yadong. *Angewandte Chemie*[J], 2012, 51(3): 602
- [33] Antoniassi R M, Otubo L, Vaz J M *et al. Journal of Catalysis*[J], 2016, 342: 67
- [34] Vidal-Iglesias F J, Montiel V, Solla-Gullón J. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2016, 20(4): 1107
- [35] Busó-Rogero C, Brimaud S, Solla-Gullon J *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 763: 116
- [36] Wang Huifang, Liu Zhipan. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(33): 10 996
- [37] Krier J M, Michalak W D, Baker L R *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(33): 17 540
- [38] Monzó J, Koper M T M, Rodriguez P. *Chem Phys Chem*[J], 2012, 13(3): 709
- [39] Martinez-Rodriguez R A, Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullon J *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(4): 1280
- [40] Ortiz N, Skrabalak S E. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*[J], 2014, 30(23): 6649
- [41] He Guangyu(何光裕), Ma Kai(马凯), Hou Jinghui(侯景会) *et al. Fine Chemicals(精细化工)*[J], 2012, 29(9): 840
- [42] Wang W W, Wang W F, Chen X L *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(9): 2138
- [43] Zhang Haiqin(张海琴), Xu Shuangshuang(徐双双), Chen Yuan(陈元) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(12): 3785
- [44] Xiong Y, Cai H, Wiley B J *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(12): 3665
- [45] Zhong C, Liu J, Ni Z *et al. Science China Materials*[J], 2014, 57(1): 13
- [46] Li Jian(黎建), Lin Cong(林聪), Lin Jianhua(林建华) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2020, 36(1): 142
- [47] Zhang Xuwei, Yin Huajie, Wang Jinfeng *et al. Nanoscale*[J], 2013, 5(18): 8392
- [48] Xia X, Choi S I, Herron J A *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(42): 15 706
- [49] Nalajala N, Chakraborty A, Bera B *et al. Nanotechnology*[J], 2016, 27(6): 65 603
- [50] Sau T K, Rogach A L. *Advanced Materials*[J], 2010, 22(16): 1781
- [51] Choi K. *Dalton Transactions*[J], 2008, 40: 5432
- [52] Personick M L, Langille M R, Zhang J *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(16): 6170
- [53] Bai Xiangtao, Gao Yanan, Liu Hongguo *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(41): 17 730
- [54] Zhang Y, Grass M E, Kuhn J N *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(18): 5868
- [55] Jin Mingshang, Liu Hongyang, Zhang Hui *et al. Nano Research*[J], 2011, 4(1): 83
- [56] Lin S C, Chen J Y, Hsieh Y F *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(2): 215
- [57] Boulaghi M, Taleghani H G, Lashkenari M S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(32): 15 164
- [58] Lu Lijuan, Nie Yao, Wang Yao *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(1): 104
- [59] Huang Guojia(黄国家), Chen Zhigang(陈志刚), Li Maodong(李茂东) *et al. Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2016, 74(10): 789
- [60] Boulaghi M, Taleghani H G, Lashkenari M S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(32): 15 164
- [61] Yang Wenbin(杨文彬), Zhang Li(张丽), Liu Jingwei(刘菁

- 伟) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2015, 43(3): 91
- [62] Costanaga P, Srinivasan S. *Journal of Power Sources*[J], 2001, 102(1): 242
- [63] Wiell T, Tillborg H, Nilsson A *et al. Surface Science*[J], 1994, 304(3): L451
- [64] Jing Xiaohuan(景晓环), Guo Ruihua(郭瑞华), An Shengli(安胜利) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J/OL], 2020, 1-11. doi: 10.13373/j.cnki.cjrm.XY19120008
- [65] Yu Shuping, Liu Qiubo, Yang Wensheng *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 94: 245
- [66] Wang Xuhong(王旭红), Ji Wangjin(纪网金), Ruan Shidong(阮世栋) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报)[J], 2015, 34(10): 2788
- [67] Huang Meihua, Jiang Yingying, Jin Chuanhong *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 125(10): 29
- [68] Busorogero C, Grozovski V, Vidaliglesias F J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(24): 7068

Direct Synthesis of Pt(100) Preferential Orientation Catalyst on Graphene Support and Its Electrocatalytic Performance

Guo Ruihua^{1,2,3}, Yao Yishuai^{1,2}, An Shengli^{1,2}, Zhang Jieyu³, Zhou Guozhi³, Qian Fei^{1,2}, Guan Lili¹

(1. Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

(2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China)

(3. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Using graphene as the carrier and ethylene glycol as the reducing agent, a Pt(100) crystal face preferential orientation catalyst was synthesized by oil bath method with adding different additives as shape directing agents, and the performance of the catalyst was discussed. X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and scanning electron microscope (SEM) were used to microscopically characterize the synthesized catalyst, and the electrochemical workstation was used to analyze the electrochemical performance of synthesized catalyst. The results show that the Pt(100) crystal plane orientation catalyst added with KBr has the most regular cubic morphology and the most complete formation. At the same time, its electrocatalytic performance is the best. The electrochemically active surface area is 42.43 m²/g, the peak current density for ethanol oxidation is 417.67 A/g, and the steady-state current density value at 1100 s is 149.50 A/g. The activation energy of catalytic oxidation reaction for ethanol is the lowest of 24.76 kJ/mol, and the retention rate of the peak current density of ethanol oxidation is 82.26%.

Key words: direct ethanol fuel cell (DEFC); graphene; shape directing agent; Pt(100); electrocatalyst

Corresponding author: Guo Ruihua, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-6896119, E-mail: grh7810@163.com