

石墨烯与掺 N 石墨烯对甲酸盐电氧化催化剂 Pt 和 Pd 抗毒性的提升研究

王建设, 杨玉杰, 程相林, 赵建宏, 宋成盈, 王留成

(郑州大学 化工与能源学院, 郑州 450001)

摘 要:为研究载体对甲酸盐电氧化催化剂抗毒性的促进作用,将商用催化剂 Pt/C 和 Pd/C 分别与石墨烯(GNs)及掺 N 石墨烯(NGNs)超声混合后涂制电极,通过循环伏安法(CV)及计时电流法(CA)比较了混合 GNs 及 NGNs 对催化剂抗毒性的影响.结果表明,加入 GNs 和 NGNs 均可提高 Pt/C 与 Pd/C 的抗毒性,其中 NGNs 提升作用更显著.该研究表明,石墨烯类材料改善催化剂抗毒性具有普适意义.

关键词:石墨烯;掺 N 石墨烯;甲酸盐电氧化;抗毒性;Pt;Pd

中图分类号:O413

文献标志码:A

直接甲酸盐燃料电池(DFFCs)作为一种新型能源技术,主要有如下优势:(1)与直接甲醇燃料电池(DMFCs)相比,DFFC 阳极反应过电位更低^[1];(2)与直接甲酸燃料电池(DFAFCs)相比,因 DFFCs 体系处于碱性,阴极氧还原活性较高,故可使用非 Pt 催化剂^[2];(3)燃料可由 CO₂ 还原制得^[3],故 DFFCs 可视为一种绿色能源技术.目前 DFFCs 阳极催化剂主要用 Pt 及 Pd 基催化剂,催化剂在使用过程会发生中毒现象.除 DFFCs 以外,DMFCs,DFAFCs 等直接液体燃料电池阳极催化剂也会中毒,通常认为中毒是由液体燃料氧化过程产生的 CO 类物质在催化剂表面强吸附引起^[45].催化剂中毒会导致电池性能衰减,故提升催化剂抗毒性对于 DFFCs,DMFCs 和 DFAFCs 等工作性能有重要意义.

Pt 及 Pd 等阳极催化剂抗毒性可通过引入过渡金属及其氧化物^[6]、改变催化剂表面组成^[7-8]、控制颗粒大小及晶面结构^[9]等途径改善.通过选择载体或对载体改性则是另一种提高催化剂抗毒性的途径^[10].最近,我们采用一套电化学评价方法,发现石墨烯(GNs)比碳纳米管更能提高 Pt 催化剂的抗毒性,这源于 GNs 与 Pt 颗粒更强的相互作用^[11].Sun 等研究发现,B 掺杂 GNs 会提升 Pt 催化剂在甲醇电氧化过程的抗毒性^[12],证明了载体改性对提升催化剂性能的积极作用.

为进一步证明载体对催化剂抗毒性影响的普适性,选择 GNs 和掺 N 石墨烯(NGNs)为典型载体,通过与两种常用催化剂(Pt/C 和 Pd/C)物理混合形成载体与 Pt(或 Pd)的接触界面,借以研究载体对 Pt(或 Pd)抗毒性的改善作用.结果表明,GNs 和 NGNs 均可提升 Pt/C(和 Pd/C)的抗毒性,表明通过载体改善催化剂抗毒性具有普适意义.

1 试验方案

1.1 试剂

Pt/C (E-TEK, 20.wt%)与 Pd/C (Aldrich, 30 wt%)为商用催化剂.GNs 采用改进过的 Hummers 方法制得^[13],将 GNs 在高纯 NH₃ 中热处理得到 NGNs^[14].高氯酸、氢氧化钾、甲酸钾等试剂均为分析纯.

收稿日期:2016-07-04;修回日期:2016-08-01.

基金项目:国家自然科学基金(U1304215)

第 1 作者简介(通信作者):王建设(1975-),男,河南滑县人,郑州大学副教授,博士,主要从事电催化研究, E-mail: wangjs07@zzu.edu.cn.

1.2 试验部分

取 Pt/C (或 Pd/C) 1 mg, 加入 150 μL 含 4 mg Nafion(5 wt%) 溶液的乙醇混合液, 超声混匀, 取 15 μL 涂在玻碳电极(GC, 直径 3 mm)上, 用红外灯烘干. 制得电极记为 Pt/C (或 Pd/C).

为将 Pt/C (或 Pd/C) 与 GNs (或 NGNs) 混匀, 首先取 2 mg Pt/C (或 Pd/C) 加入到 200 μL 乙醇中, 超声混匀; 另取 1 mg GNs (或 NGNs) 加入到 100 μL 含 40 mg Nafion (5 wt%) 溶液的乙醇混合液中, 超声混匀. 取上述 100 μL 的 Pt/C (或 Pd/C) 分散液分别与 50 μL 的 GNs (或 NGNs) 分散液超声混合, 从中取 15 μL 涂在 GC 电极上并烘干, 制得电极分别记为 Pt/C+GNs, Pt/C+NGNs, Pd/C+GNs 和 Pd/C+NGNs, 其中 Pt/C (或 Pd/C) 与 GNs (或 NGNs) 质量比为 2:1.

用电化学工作站(CHI 660b, 上海辰华仪器有限公司)对制得电极采用三电极体系进行表征. 涂有催化剂的 GC 电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 全文所标电势均相对于 SCE 电势. 测试均在 N_2 保护下进行, 测试温度为 25 $^\circ\text{C}$.

对于催化剂测试, 先将电极在 1 M KOH 中以 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速进行循环伏安(CV)扫描至稳定, 然后在 1 M KOH+1 M HCOOK 中以 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫至稳定, 测其 CV 曲线和计时电流(CA)曲线. 每次测试前使电极在 0.3 V 保持 4 s, 将电极表面可能存在的中毒产物氧化. CV 测试从 -1.0 V 开始扫描, 以 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速进行, 记录 3 个循环; CA 测试在 -0.6 V 保持 2500 s.

Pt/C 与 Pd/C 的 X 射线衍射(XRD)图在 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司, 型号 XPert PRO)上采集, 使用 Cu 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 2θ 扫描范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$, 扫速 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° .

2 结果与讨论

2.1 Pt/C 与 Pd/C 的 XRD 图及在 KOH 中的 CV 图

图 1(a) 为 Pt/C 及 Pd/C 的 XRD 图. 其中 Pt 衍射峰分别位于 39.8° 、 46.1° 、 67.8° 和 81.6° 处(见黑线), 对应于 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220) 和 Pt(311). Pd 衍射峰分别位于 40.0° 、 46.5° 、 68.1° 和 82.0° 处(见红线), 对应于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220) 和 Pd(311). 该结果表明, Pt/C 及 Pd/C 中 Pt 和 Pd 均以面心立方(fcc)晶体结构存在.

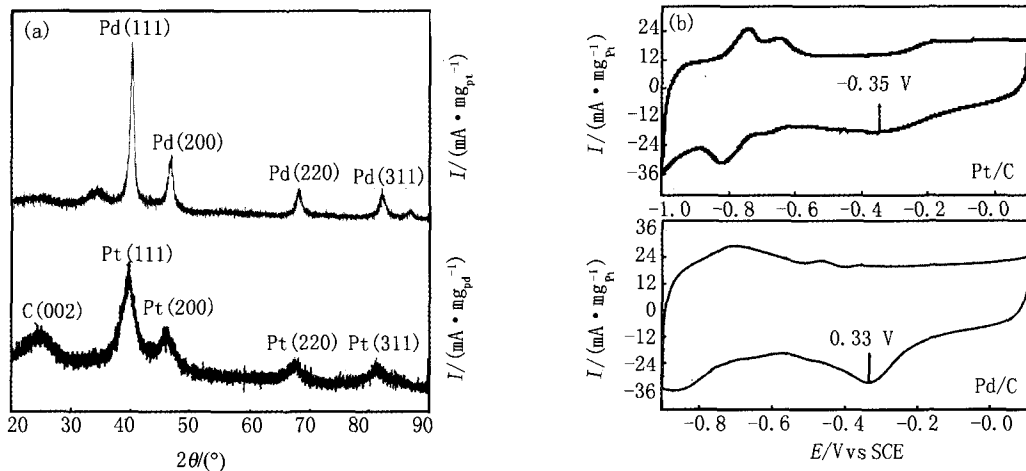


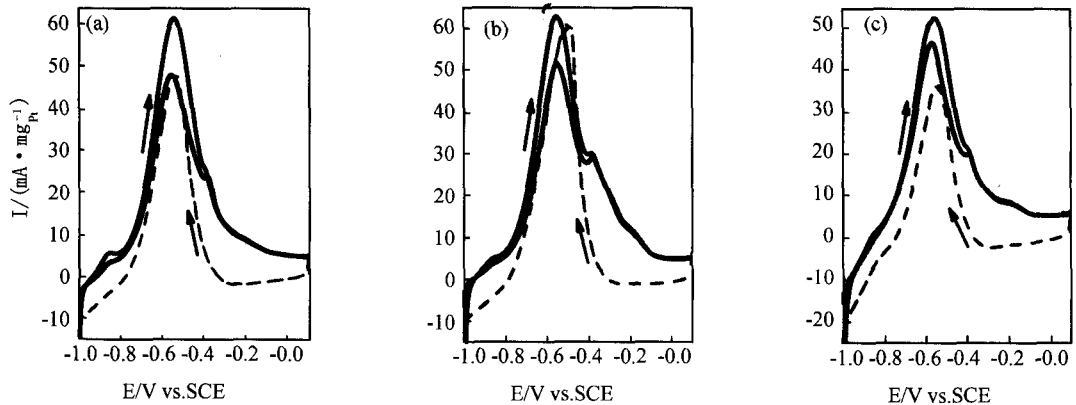
图1 (a) Pt/C与Pd/C的XRD图; (b) Pt/C与Pd/C在1 M KOH中的CV图

图 1(b) 为 Pt/C 及 Pd/C 在 1 M KOH 中的 CV 图. 对 Pt/C 的 CV 图, H 吸附/脱附区 ($-0.9 \sim 0.55 \text{ V}$) 特征及 Pt 氧化物还原峰 (-0.35 V) 证明 Pt/C 得到电化学活化. 对 Pd/C 的 CV 图, H 吸附/脱附区峰形不明显, Pd 氧化物还原峰(位于 -0.33 V) 证明 Pd/C 得到电化学活化.

2.2 Pt/C 及 Pd/C 对甲酸盐电氧化的催化性能

图 2 为 Pt/C, Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 在 1 M KOH+1 M HCOOK 溶液中的 CV 图. 扫速采用

$10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 是因该扫速下中毒产物有充分时间在催化剂表面累积, 从而可比较出 3 个催化剂抗毒性差异. 图 2 中位于 -0.57 V 处的正扫峰对应于甲酸盐直接氧化反应. 3 个催化剂第一圈正扫峰电流 (I_1) 均大于第二圈正扫峰电流 (I_2), 这是因为第二圈正扫峰出现前催化剂表面吸附有中毒产物, 而第一圈正扫峰出现前催化剂表面经 0.3 V 处理 4 s 将中毒产物氧化. 此外, 第二圈 CV 扫描时 Pt 表面中毒产物吸附也使位于 -0.88 V 氢区脱附峰明显减小, 该现象对 Pt/C 尤为明显, 表明 Pt/C 比 Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 易中毒.



红线代表第一圈, 黑线代表第二圈.

图2 (a) Pt/C; (b) Pt/C+GNs; (c) Pt/C+NGNs在 $1 \text{ M KOH}+1 \text{ M HCOOK}$ 溶液中的 CV 图 (扫速 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 实线代表正扫方向, 虚线代表反扫方向)

为定量评价 Pt/C, Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 的抗毒性差异, 分析了 3 个催化剂 I_1 与 I_2 的比值 (I_1/I_2), 见表 1. 该比值反映了中毒产物对催化剂活性的抑制程度, 比值越小则抗毒性越好. 由表 1 可知, Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 的 I_1/I_2 值均小于 Pt/C, 表明 GNs 和 NGNs 均可提高 Pt/C 的抗毒性. Pt/C+GNs 的 I_1/I_2 值大于 Pt/C+NGNs, 表明 NGNs 提高 Pt/C 抗毒性能力优于 GNs.

表 1 Pt/C, Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 抗毒性比较

	$I_1/(\text{mA} \cdot \text{mgPt}^{-1})$	$I_2/(\text{mA} \cdot \text{mgPt}^{-1})$	I_1/I_2
Pt/C	56.2	44.2	1.27
Pt/C+GNs	57.4	49.1	1.17
Pt/C+NGNs	50.3	45.6	1.10

为进一步认识 GNs 和 NGNs 对抗毒性改善的普适性, 测试了 Pd/C, Pd/C+GNs 和 Pd/C+NGNs 在 $1 \text{ M KOH}+1 \text{ M HCOOK}$ 溶液中的 CV 图 (见图 3), 并分析了相应 I_1/I_2 值 (见表 2). 由表 2 知, Pd/C+GNs 和 Pd/C+NGNs 的 I_1/I_2 值均小于 Pd/C, 表明 GNs 和 NGNs 均可提高 Pd/C 的抗毒性. Pd/C+NGNs 的 I_1/I_2 值小于 Pd/C+GNs, 表明 NGNs 提高 Pd/C 抗毒性能力优于 GNs. 该结果与表 1 分析结果一致.

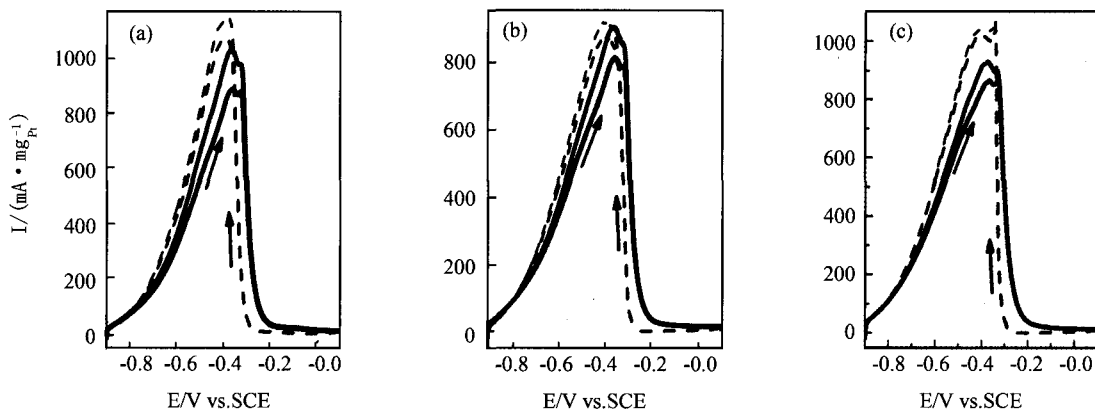
表 2 Pd/C, Pd/C+GNs 和 Pd/C+NGNs 抗毒性比较

	$I_1/(\text{mA} \cdot \text{mgPt}^{-1})$	$I_2/(\text{mA} \cdot \text{mgPt}^{-1})$	I_1/I_2
Pt/C	1020	872	1.17
Pd/C+GNs	902	810	1.11
Pd/C+NGNs	931	867	1.07

为进一步佐证 GNs 和 NGNs 对催化剂抗毒性的提升作用, 对 Pt/C, Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 以及 Pd/C, Pd/C+GNs 和 Pd/C+NGNs 分别进行了 CA 测试 (图 4). 由图 4 知, 两组催化剂的 CA 电流在开始阶段均有明显下降, 之后衰减速率出现差别, 反映了不同催化剂的抗毒性差异. 具体而言, 两组催化剂中 Pt/C 和 Pd/C 的终端电流均最小, 电流衰减速率均最快, 表明催化剂最易中毒. 加入 GNs 和 NGNs 后, Pt/C 和 Pd/C 的终端电流均有增加, 表明 GNs 和 NGNs 可改善催化剂抗毒性.

为定量评价每组催化剂抗毒性差异, 计算了各催化剂的相对活性保留值 (RRR, 指 CA 终端电流与对应

CV 电流比值)^[11],如表 3 所示。由表 3 知,Pt/C,Pt/C+GNs 和 Pt/C+NGNs 的 RRR 值分别为 41.3%、57.9%和 63.7%,而 Pd/C、Pd/C+GNs 和 Pd/C+NGNs 的 RRR 值分别为 12.8%、25.0%和 40.0%,表明 GNs 和 NGNs 均可提升催化剂抗毒性,而 NGNs 作用更显著。这种提升作用可能源于载体 GNs(或 NGNs)与 Pt(和 Pd)的强相互作用力。本研究中,GNs(或 NGNs)与 Pt/C(或 Pd/C)超声混合过程将形成 GNs(或 NGNs)与 Pt(和 Pd)的接触界面,由于 GNs 及 NGNs 表面存在较多缺陷位。^[15]缺陷位与 Pt(和 Pd)的强相互作用力调整了 Pt(和 Pd)的电子结构,减弱了催化剂表面中毒产物的吸附强度,从而提升了催化剂抗毒性。



红线代表第一圈,黑线代表第二圈。

图3 (a) Pd/C; (b) Pd/C+GNs; (c) Pd/C+NGNs在1 M KOH+1 M HCOOK溶液中的CV图(扫速10 mV · s⁻¹。实线代表正扫方向,虚线代表反扫方向)

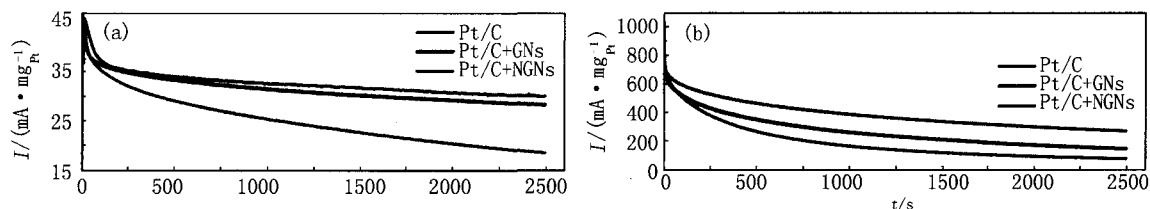


图4 (a) Pt/C、Pt/C+GNs和Pt/C+NGNs在-0.6 V所测CA曲线; (b) Pd/C、Pd/C+GNs和Pd/C+NGNs在-0.5 V所测CA曲线

表 3 两组催化剂的相对活性保留值

	$I_1 / (\text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1})$	$I_2 / (\text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1})$	I_1 / I_2
Pt/C	18.5	44.8	41.3
Pt/C+GNs	28.1	48.5	57.9
Pt/C+NGNs	30	47.1	63.7
Pd/C	83	650	12.8
Pd/C+GNs	151	603	25.0
Pd/C+NGNs	275	687	40.0

3 结 论

将催化剂(Pt/C 和 Pd/C)分别与载体(GNs 和 NGNs)超声混合,Pt/C 和 Pd/C 对甲酸盐电氧化的抗毒性均得以改善,其中掺 N 石墨烯提升作用更显著,这可能源于混合过程新形成 Pt(和 Pd)与 GNs(或 NGNs)接触界面,从而产生载体与催化剂之间强相互作用。这表明,通过选择载体可有效提升催化剂抗毒性。

参 考 文 献

[1] NOBORIKAWA J, LAU J, TA J, et al. Palladium-Copper Electrocatalyst for Promotion of Oxidation of Formate and Ethanol in Alkaline Media[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 137: 654-660.
 [2] SLANAC DA, HARDIN WG, JOHNSTON KP, et al. Atomic Ensemble and Electronic Effects in Ag-rich AgPd Nanoalloy Catalysts for

- Oxygen Reduction in Alkaline Media[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(23):9812-9819.
- [3] ZHANG Sheng, KANG Peng, MEYER TJ. Nanostructured Tin Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(5):1734-1737.
- [4] YAJIMA T, UCHIDA H, WATANABE M. In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt-Ru Alloy[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108:2654-2659.
- [5] TAO Qian, ZHENG Yongli, JIANG Daochuan, et al. Interaction of C₁ Molecules with a Pt Electrode at Open Circuit Potential: A Combined Infrared and Mass Spectroscopic Study[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118:6799-6808.
- [6] XU Feng, XU Ran, MU Shichun. Enhanced SO₂ and CO Poisoning Resistance of CeO₂ Modified Pt/C Catalysts Applied in PEM Fuel Cells[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 112:304-309.
- [7] ZHANG Hanxuan, WANG Chao, WANG Jinyi, et al. Carbon-Supported Pd-Pt Nanoalloy with Low Pt Content and Superior Catalysis for Formic Acid Electro-oxidation[J]. *J Phys Chem, C*, 2010, 114:6446-6451.
- [8] SHI Ranran, WANG Jianshe, CHENG Niancai, et al. Electrocatalytic Activity and Stability of Carbon Nanotubes-Supported Pt-on-Au, Pd-on-Au, Pt-on-Pd-on-Au, Pt-on-Pd, and Pd-on-Pt Catalysts for Methanol Oxidation Reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 148:1-7.
- [9] YU Nengfei, TIAN Na, ZHOU Zhiyou, et al. Electrochemical Synthesis of Tetrahedral Rhodium Nanocrystals with Extraordinarily High Surface Energy and High Electrocatalytic Activity[J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2014, 53(20):5097-5101.
- [10] CHENG Yi, JIANG Sanping. Highly Effective and CO-tolerant PtRu Electrocatalysts Supported on Poly(ethyleneimine) Functionalized Carbon Nanotubes for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 99:124-132.
- [11] WANG Jianshe, LIU Changhai, BANIS MN, et al. Superior Anti-Poisoning Performance of Graphenes versus Carbon Nanotubes as Pt Catalysts Supports for Formate Oxidation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41:936-943.
- [12] SUN Yongrong, DU Chunyu, AN Meichen, et al. Boron-doped Graphene as Promising Support for Platinum Catalyst with Superior Activity Towards the Methanol Electro Oxidation Reaction[J]. *J Power Sources*, 2015, 300:245-253.
- [13] GENG Dongsheng, CHEN Ying, CHEN Yougui, et al. High Oxygen-Reduction Activity and Durability of Nitrogen-Doped Graphene [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4:760-764.
- [14] WANG Jianshe, CHENG Niancai, BANIS MN, et al. Comparative Study to Understand the Intrinsic Properties of Pt and Pd Catalysts for Methanol and Ethanol Oxidation in Alkaline Media[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 185:267-275.
- [15] FAMPIOU I, RAMASUBRAMANIAM A. CO Adsorption on Defective Graphene-Supported Pt₁₃ Nanoclusters[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117:19927-19933.

Promoting Effects of Graphene Nanosheets and N-doped Graphene Nanosheets on Anti-poisoning Performances of Pt and Pd Catalysts for Formate Oxidation

WANG Jianshe, YANG Yujie, CHENG Xianglin, ZHAO Jianhong,
SONG Chengying, WANG Liucheng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To demonstrate the promoting effect of supports on anti-poisoning performance of formate oxidation catalysts, commercial Pt/C and Pd/C were mixed with graphene nano-sheets(GNs) and nitrogen doped GNs (NGNs) by ultrasonication and coated on glassy carbon electrodes. Then the prepared electrodes were investigated using cyclic voltammetry(CV) and chronoamperometry(CA) methods. The results showed that the anti-poisoning performance of Pt/C and Pd/C can be enhanced by introducing GNs and NGNs, with NGNs being superior to GNs, indicating that it is a general strategy to enhance the anti-poisoning performance of catalysts by using graphene-based supports.

Keywords: graphene nano-sheets; nitrogen doped graphene nano-sheets; formate oxidation; anti-poisoning performance; platinum; palladium