

负载纳米 Pt 的生物质氮掺杂碳材料用于甲醇催化性能研究

刘山虎¹,李瑞^{1,2},张磊¹,刘保林¹,罗代兵³,周朵¹,周艳梅¹,邢瑞敏¹

(1.河南大学 化学化工学院,河南 开封 475000;

2.河南省科学院化学研究所有限公司,郑州 450002;3.四川大学 分析测试中心,成都 610064)

摘要:天然蚕茧经氨水溶液处理后,煅烧得到氮掺杂生物质碳材料,SEM 电镜下观察其具有丰富而复杂的类石墨烯多孔结构.之后通过乙二醇还原氯铂酸钾得到负载 Pt 纳米粒子的生物质氮掺杂碳材料催化剂.对合成材料进行 XRD、XPS、SEM 等结构表征及电化学性能测试,结果显示该复合材料在酸性甲醇溶液中具有较好的甲醇催化性能和稳定性.

关键词:氮掺杂碳材料;催化甲醇;Pt 纳米粒子;水热

中图分类号:O646

文献标志码:A

近些年,贵金属负载碳基材料被广泛应用在甲醇燃料电池的电极材料中.掺杂的碳基材料引入了活性位点和结构缺陷,能有效提高负载贵金属的利用率,表现出较好的稳定性和催化活性^[1-4].Song 等^[5]制备了具有高比表面积掺杂磷的介孔碳材料并负载 Pt 纳米颗粒,结果增加了甲醇催化过程中抗 CO 的性能.Wang 等人^[6]以硼掺杂的碳纳米管(B-CNT)材料为载体负载 Pt 纳米材料,提高了其抗 CO 性能;此外,掺杂的硼元素对氧物种具有较强的吸附能力,增强了 CO 的去除效率及催化活性^[7-8].Sun 等^[9]利用氧化石墨烯(GR)和硼酸高温退火合成硼掺杂石墨烯(BGR),增加了石墨烯的催化活性及抗 CO 性能.

贵金属 Pt 催化剂具有优异的催化活性,但高昂的价格大大增加了催化剂的使用成本,科学家常把贵金属负载到碳载体上,以减少贵金属的使用量,亦可暴露更多的活性位点,提高催化剂的利用率^[10-11].负载贵金属后的碳基材料不仅具有贵金属优异的催化性能,还兼具了碳材料特有的物理化学特性,一直是催化领域的研究热点^[12-16].蚕茧作为一种天然生物质纤维材料,含有丰富的杂原子.本研究首先经过系列处理得到生物质衍生的碳材料,再利用乙二醇还原法负载 Pt 颗粒,制备得到 Pt 负载生物质氮掺杂碳材料(Pt/NC),对其在酸性甲醇溶液中的催化活性进行检测,该材料显示出较好的催化性能和稳定性.

1 实验部分

1.1 生物质氮掺杂碳材料的制备

剪开蚕茧外壳去除里面的蛹,放入水中充分洗涤烘干称重,每 2 g 的蚕丝加入 15 mL 浓氨水放入 25 mL 反应釜中 150 °C 水热处理 3 h,自然冷却后烘干得到碳材料前驱体,按 1:3 的质量比将其与 MgO 混合研磨均匀,放入管式炉中在 N₂ 氛围下进行热处理,保持温度为 800 °C 煅烧 2 h,升温速率为 5 °C/min.煅烧后得灰色粉末,放入能使 MgO 完全反应的 1 mol/L HCl 溶液中充分搅拌 24 h 后,除去材料中含有的 MgO.用蒸馏水充分洗涤使溶液呈中性,即得到氮掺杂的多孔碳材料,放入烘箱中干燥,为了方便区分其他对照样品,将其标记为 NC(氮掺杂的碳材料).

1.2 Pt 负载氮掺杂碳材料的制备

利用乙二醇还原法负载 Pt 颗粒,首先称取 40 mg NC 分散于 15 mL 乙二醇溶液中,然后称取柠檬酸和

收稿日期:2018-11-21;修回日期:2018-12-17.

基金项目:国家自然科学基金(21576071;21776061)

作者简介(通信作者):刘山虎(1977-),男,河南濮阳人,河南大学副教授,博士生导师,研究方向为能源材料,E-mail:liushanhu@vip.henu.edu.cn.

柠檬酸钠,调控溶液的 pH 值,充分搅拌 20 min 加入 K_2PtCl_6 后装入 25 mL 的水热反应釜中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 6 h,反应釜自然冷却至室温,用蒸馏水和无水乙醇溶液离心洗涤,烘箱中干燥,即得到 Pt/NC.图 1 为催化剂材料的合成过程示意图.

1.3 电极材料的制备

电化学测试是在辰华 660 D 电化学工作站上进行,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 丝为对电极.制备电极材料:铂碳电极用麂皮打磨,加入 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 作为抛光粉清洗表面,依次放入稀硝酸溶液(与水体积比 1:1)、乙醇溶液、二次蒸馏水,超声清洗,自然风干.称取 5 mg 的 Pt/NC 纳米材料加入 0.5 mL 的甲醇和 0.5 mL 的二次蒸馏水超声分散,移取 $5\text{ }\mu\text{L}$ 溶液滴在空白电极表面,自然风干,再移取 $5\text{ }\mu\text{L}$ 的质量分数为 0.1% 的 Nafion 溶液滴在表面自然风干待用.

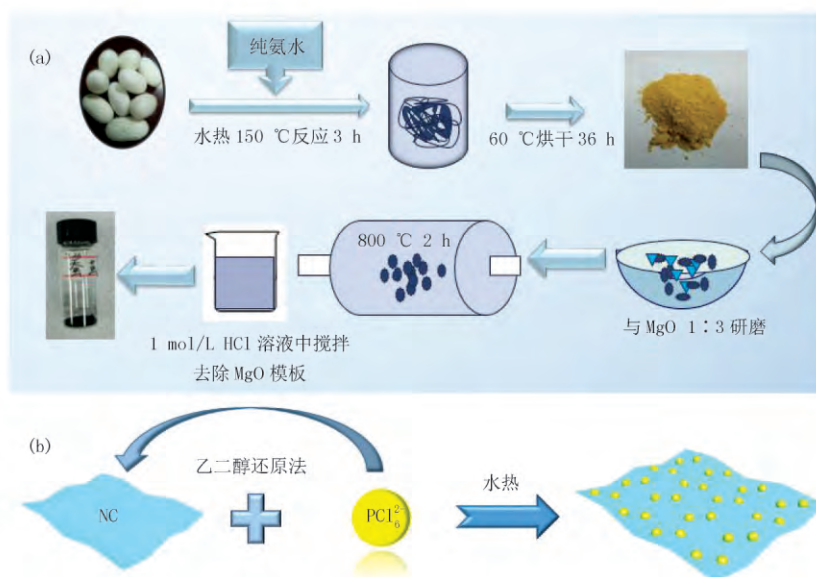


图 1 NC(a) 及 Pt/NC(b) 的合成示意图

Fig.1 Schematic diagrams of NC and Pt/NC material syntheses

2 结果与讨论

2.1 结构表征

一般而言,具有较大比表面积的纳米材料,在催化过程具有更好的催化活性.图 2(a) 和(b) 电镜图显示的微观结构表明,制备得到的纳米碳材料表面具有褶皱的类石墨烯特征片层结构,丰富的孔结构可以增大碳材料的比表面积,增加吸附催化剂提高材料的催化效果.对样品的比表面积大小进行了表征.从图 3(a)中可以看出样品的吸脱附曲线均为 IV 类型,存在明显的滞留环,说明氮掺杂碳材料样品中含有复杂的孔结构,NC 的表面积为 $1\ 130\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.从图 3(b)中判断氮掺杂样品的孔大小主要集中在大约 4 nm 处,这种结构为进一步负载贵金属纳米材料提供了良好的环境,也为催化甲醇氧化提供了更多的活性位点.

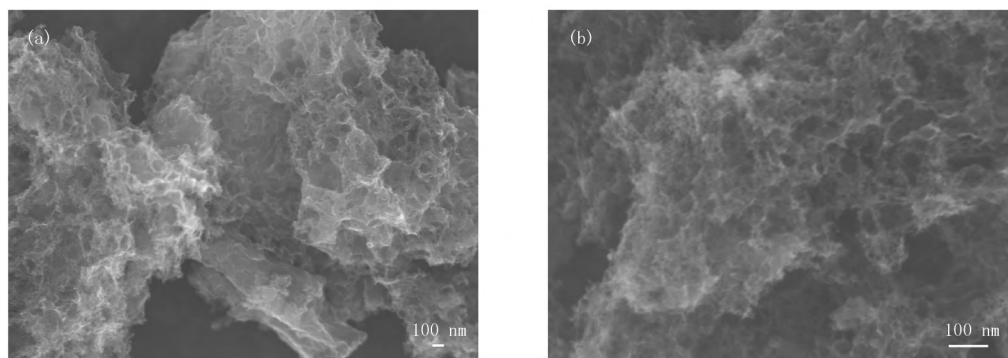


图 2 NC 的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of NC

采用 XPS 的表征方法对其具体元素组成进行分析(图 4),图 4(a)是催化剂的主图谱,从图中可以看出

NC 主要含有 C 1s, O 1s, S 2p, N 1s 元素, 蚕茧为一种天然多肽材料, 经过管式炉高温处理后含有 C, O, S, N 等种元素组成. 图 4(b) 是 C 的高分辨谱图, 在 284.75 eV、285.6 eV 和 288.8 eV 处出现尖峰, 说明有 C=C, C-N, C=N 等不同晶型 C 的存在^[6], 催化过程将起到不同的作用.

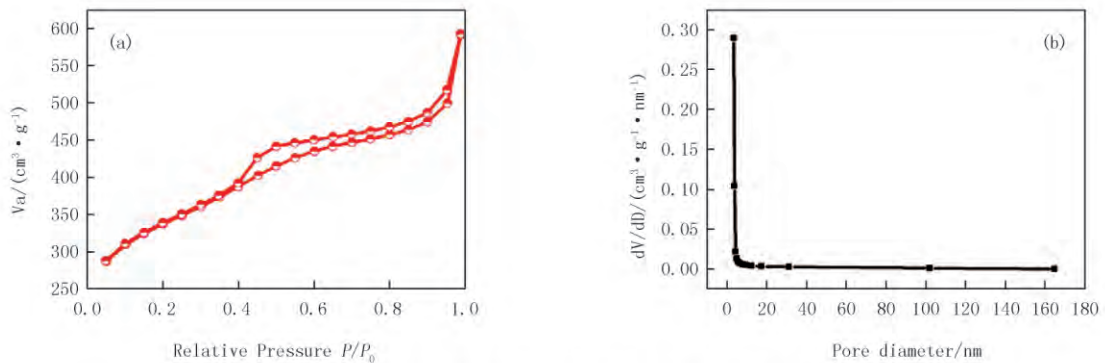


图 3 NC 样品的氮气吸脱氮曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig.3 Nitrogen adsorption and desorption curve (a) and pore diameter distribution curve (b) of NC sample

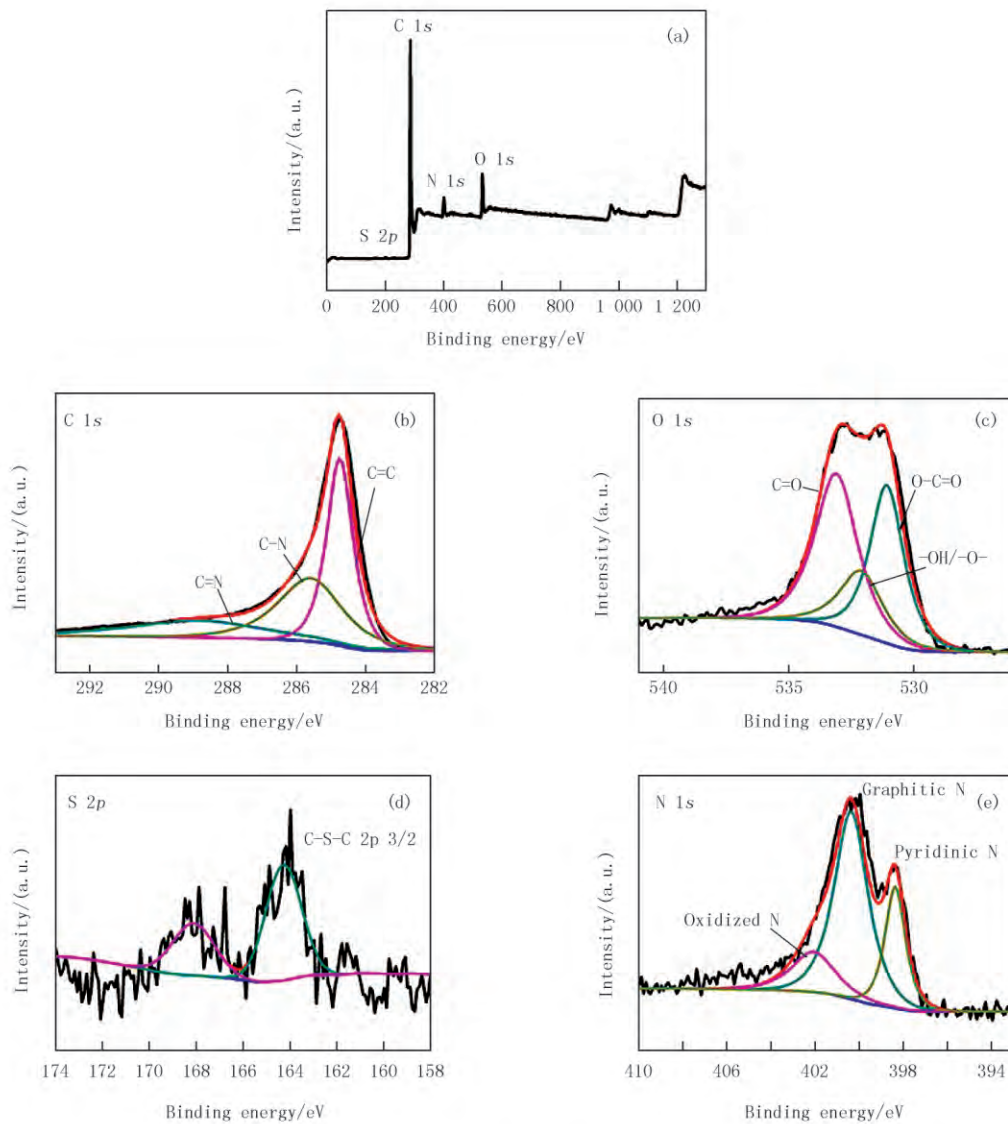


图 4 NC 的 XPS 总谱图 (a), C 1s(b), O 1s(c), S 1s(d) 及 N 1s(e) XPS 高分辨图谱

Fig.4 XPS spectrum of NC(a), C 1s(b), O 1s(c), S 1s(d) and N 1s(e) XPS spectrum

图 4(c) O 1s 的图谱中在 400.23 eV、398.25 eV、403.26 eV 处有尖峰分别对应 C=O, O-C=O, -OH/-O- 处不同价态的 O 元素分布.图 4(d)中 163.4 eV 和 168.2 eV 归属于噻吩硫 (C-S-C) 官能团,能提供甲醇氧还原过程的活性位点^[2,10].图 4(e) 所示在煅烧过程中形成吡啶型 N(Pyridinic)、石墨型 N(Graphitic)、吸附型 N(Oxidized)^[4],其中石墨型 N 和吡啶型氮占据主要成分,吡咯型 N 在甲醇催化过程中起着重要的作用,有助于提高材料的甲醇催化性能.

利用乙二醇还原法,在 NC 材料上负载了 Pt 纳米粒子.从图 5 扫描电镜中可以看出材料的表面有许多 Pt 纳米颗粒,直径约为 6 nm 左右,分散均匀,无聚集现象,已经成功地负载在蚕茧碳的表面.单分散、小粒径的 Pt 纳米颗粒负载减少了贵金属的用量,同时多孔碳内部的孔状结构在催化中更有利于传质过程的进行.

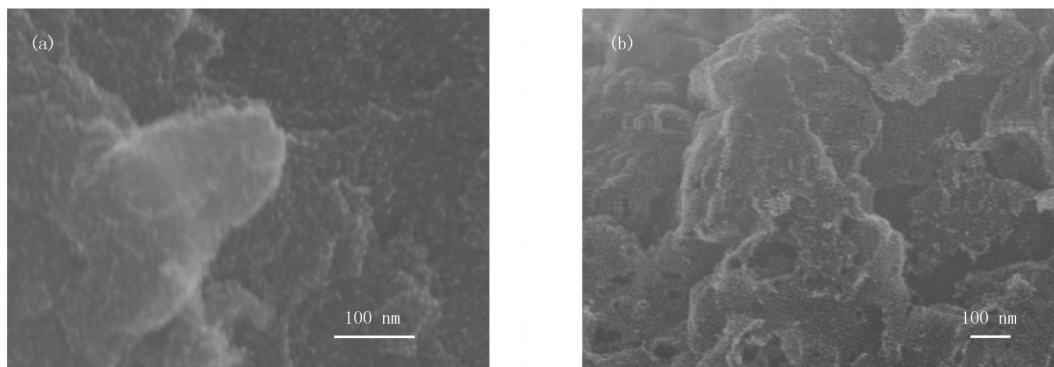


图 5 负载 Pt 后的 Pt/NC 扫描电镜图

Fig.5 SEM images of Pt/NC after loading Pt

图 6 为 NC 及 Pt/NC 的 XRD 图谱.可以明显观察到 NC 的 XRD 图中有两个衍射峰,其 2θ 值分别位于 24° 和 44° 的两个位置,为碳材料的标准峰.负载 Pt 后观察有明显的单质 Pt 的衍射峰出现在 39.7° (111)、 46° (200)、 67.2° (220) 处.因单质 Pt 的衍射峰峰型较宽,证实负载的 Pt 粒子有较小的粒径.通过谢乐公式计算得知,负载的 Pt 纳米粒子粒径在 7 nm 左右,与 SEM 测试结果相近.

2.2 Pt/NC 材料的电催化性能研究

在酸性甲醇溶液中,测试了 Pt/NC 材料的电催化活性,并利用商业碳材料在相同负载 Pt 方法下制备得到的 Pt/Cabot 碳材料作为对比.如图 7(a) 所示, Pt/NC 在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的氢吸附脱附面积 (ECSA) 值要高于 Pt/Cabot,这与 Pt/NC 自身材料的多孔结构有关.丰富复杂的孔结构具有更大的比表面积和更多活性位点,因此氢吸附脱附面积 (ECSA) 较大.在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液中进行循环伏安甲醇催化氧化测试 (图 7(b)), 其中 Pt/NC 的催化还原氧化峰大小为 $245 \text{ mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 这与相同条件下进行测试的 Pt/Cabot 材料的催化性能不相上下. Pt/NC 的催化氧化峰所对应的电压电势要比 Pt/Cabot 对应的电压电势高,说明 Pt/NC 材料进行催化氧化需要较高电位,不利于催化反应的进行.随后在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液中进行循环伏安圈数扫描测试其稳定性 (图 7(c)). 结果显示,在溶液中循环 200 圈后,其催化性能保持到 62.5%, 继续循环至 500 圈,其催化性能保持 31%, 表明材料在溶液中催化性能有较好的稳定性.利用计时电流法对其稳定性测试 (图 7(d)), 0.72 V 电压下观察其电流的变化,刚开始电流密度急剧下降,待 500 s 之后电流密度慢慢趋于稳定.在 3 000 s 之后电流密度已经达到一个稳定值.可以看出在电流达到稳定值后 Pt/NC 的电流密度高于 Pt/Cabot 的电流密度,即 Pt/NC 的稳定性高于 Pt/Cabot. Pt/NC 材料具有较好的稳定性可能因为合成蚕茧碳材料具有丰富的孔结构,有助于气体的扩散,减少催化剂材料 CO 中毒现象产生,增加了材料的稳定性.

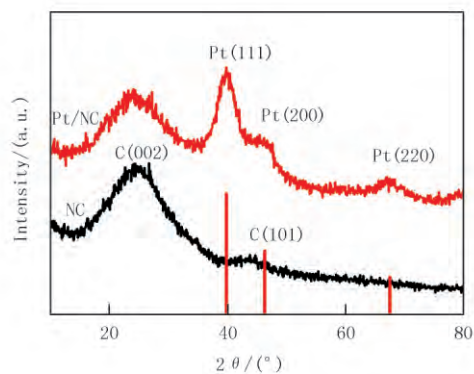


图 6 NC 和 Pt/NC 的 XRD 图

Fig.6 XRD of NC and Pt/NC

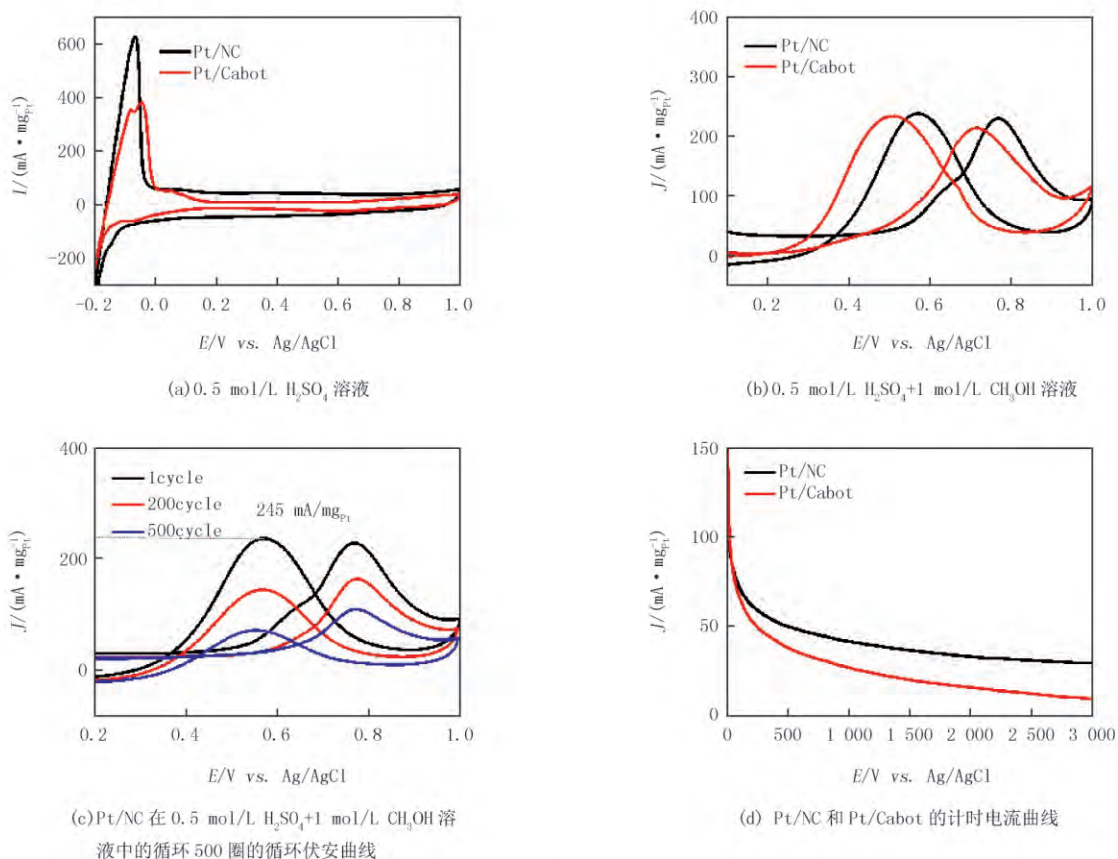


图 7 Pt/NC 和 Pt/Cabot 的循环伏安扫描曲线

Fig.7 Cyclic voltammetry curves of pure commercial Pt/NC and Pt/Cabot

3 结 论

蚕茧碳为前驱体,利用硬模板法合成具有超高表面积的介孔碳材料,比表面积高达 $1\ 130\ m^2 \cdot g^{-1}$,呈现出类石墨烯的片层碳纳米结构.利用乙二醇还原法,在一定的 pH 下负载 Pt 纳米颗粒,SEM 电镜图显示粒径约为 7 nm 的 Pt 颗粒均匀的负载在碳材料的表面.对其电催化活性进行测试,相同的测试条件下,与制备得到 Pt/Cabot 相比,Pt/NC 显示较好的催化甲醇稳定性.

参 考 文 献

- [1] Chen P, Wang L K, Wang G, et al. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(12): 4095-4103.
- [2] Lei Y P, Shi Q, Han C, et al. N-doped graphene grown on silk cocoon-derived interconnected carbon fibers for oxygen reduction reaction and photocatalytic hydrogen production[J]. Nano Research, 2016, 9(8): 2498-2509.
- [3] Zadick A, Petit J F, Martin V, et al. Ubiquitous Borane Fuel Electrooxidation on Pd/C and Pt/C Electrocatalysts: Toward Promising Direct Hydrazine-Borane Fuel Cells[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 3150-3163.
- [4] Xu Z, Zhuang X, Yang C, et al. Nitrogen-Doped Porous Carbon Superstructures Derived from Hierarchical Assembly of Polyimide Nanosheets[J]. Adv Mater, 2016, 28(10): 1981-1987.
- [5] Song P, Zhu L D, Bo X J, et al. Pt nanoparticles incorporated into phosphorus-doped ordered mesoporous carbons: enhanced catalytic activity for methanol electrooxidation[J]. Electrochimica Acta, 2014, 127: 307-314.

- [6] Wang S, Cocell T, Manthiram A. Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(40):13910-3.
- [7] Zadick A, Dubau L, Sergent N, et al. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(8):4819-4824.
- [8] Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of Biochar-Based Functional Materials; Toward a Sustainable Platform Carbon Material[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(22):12251-85.
- [9] Sun Y R, Du C Y, An M C, et al. Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300:245-253.
- [10] Li D, Chen Y L, Zheng M, et al. Hierarchically Structured Porous Nitrogen-Doped Carbon for Highly Selective CO₂ Capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 4(1):298-304.
- [11] Sui S, Wang X Y, Zhou X T, et al. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5:1808-1825.
- [12] 屈金兰, 张世祖, 廖九英, 等. 一步合成介孔碳-金复合催化剂及其在苯乙烯环氧化中的应用[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2018, 41(4):59-65.
- [13] Qian Y, Liu Z, Zhang H, et al. Active Site Structures in Nitrogen-Doped Carbon-Supported Cobalt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(48):32875-32886.
- [14] Frita E, Barros V, Brenda R, et al. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(36):23095-23106.
- [15] 郝燕, 王元宝, 贾志超, 等. 多级孔 TiO₂ 负载金钨纳米催化剂在 CO 氧化反应的应用[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(4):55-59.
- [16] Ye D X, Wang L, Zhang R, et al. Facile preparation of N-doped mesocellular graphene foam from sludge flocs for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29):15171-15176.

Pt nanoparticles-loaded biomass nitrogen-doped carbon material for methanol electrooxidation performance

Liu Shanhu¹, Li Rui^{1,2}, Lei Zhang¹, Liu Baolin¹, Luo Daibing³, Zhou Duo¹, Zhou Yanmei¹, Xing Ruimin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475000, China;

2. Henan academy of sciences institute of chemistry co. Ltd, Zhengzhou 450002, China;

3. Center of forecasting and analysis, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Natural cocoon was changed into biomass nitrogen-doped carbon material after being treated with ammonia water solution followed by calcination, which exhibit rich and complex graphene-like porous structure by SEM observation. Pt-based biomass nitrogen-doped carbon catalyst was obtained by the ethylene glycol reduction of K₂PtCl₆. The structure and performance of the catalyst were characterized by XRD, SEM, XPS and electrochemical testing. Results showed that the catalyst showed better catalytic methanol stability in acidic methanol solution.

Keywords: nitrogen-doped carbon; methanol electrooxidation; Pt nanoparticles; hydrothermal

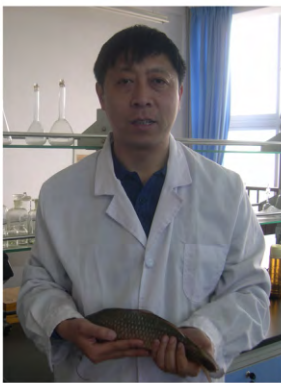
[责任编辑 赵晓华 陈留院]

本期专家介绍



刘晓,河南师范大学教授,博士,校二级特聘教授.2007年毕业于中国科学院大学,获得博士学位.2009—2012年在中国科学院国家空间科学中心从事博士后研究.2007年至今在河南师范大学数学与信息科学学院任教.主要研究方向为高性能计算和中高层大气物理学.自主建立了模拟大气重力波非线性传播过程及其效应的并行数值模式.利用自主建立的数值模式和科学探测数据开展了大气重力波、潮汐波、行星波的演化规律及其与大气环境之间相互作用的研究,尤其是最近发现了低热层大气对地磁活动的响应特征,其结果发表在国际顶级期刊 *Geophys Res Lett* 上,主持国家自然科学基金4项,在国际顶级期刊 *J Geophys Res* 和 *Geophys Res Lett* 发表论文10余篇.

刘山虎,河南大学化学化工学院副教授,博士,博士生导师,河南省环境污染控制材料国际联合实验室副主任.2010年于南京大学获博士学位并于同年加入河南大学,2011年—2015年赴日留学,师从著名光电化学科学家藤嶋昭教授(Prof. Akira Fujishima).主持完成国家自然科学基金、JSPS 科研奖励基金以及企业横向基金等项目,作为主要成员参与完成重大国际(地区)合作研究基金、日本文部省基础研究重大项目基金、信越工业株式会社横向基金等项目.主要研究方向为光电催化材料及自清洁界面的设计及应用.获中国发明专利授权5件,撰写英文专著一章(Elsevier 出版社),在 *Nanoscale*, *Chem Comm*, *J Power Sources*, *Chem Eur J* 等杂志发表论文40余篇,H指数26,获河南省科技进步奖、开封市自然科学奖等奖励5项.



李学军,河南师范大学水产学院副院长,教授,博士,硕士研究生导师,毕业于上海海洋大学.为河南省科技创新杰出青年基金获得者,河南省教育厅学术技术带头人,河南省水产学会副理事长,河南省自然保护区评审委员,中国水产学会淡水养殖分会委员.主持国家自然科学基金等课题20余项,出版专著9部,发表研究论文50余篇,获得河南省科技进步三等奖2项,河南省教育厅科技成果一等奖2项.长期从事水产动物种质资源保护及遗传育种的教学、科研和社会服务工作.在世界上首次成功完成了萨罗罗非鱼和尼罗罗非鱼的人工正、反杂交;完成了淇河鲫种质资源天然生态库建设,培育了淇河鲫养殖新品系,并进行了大面积推广.