

Synthesis Nitrogen-Doped Carbon/Palygorskite as a High Electrocatalyst Support in DMFC

Jing-chun Jia, Rong-fang Wang, Hui Wang, Jian Kang, Zi-qiang Lei

Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education; Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province; College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China.
Email: leizq@nwnu.edu.cn

Abstract: By carbonizing the polypyrrole coated palygorskite, a novel catalysts support (PLS@CN_x) was synthesized. Transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and Fourier-Transform infrared were employed to characterize samples. Upon loading Pt metal, the Pt/PLS@CN_x was as an anode electrocatalyst in DMFC, surpassing that of Pt/C (Vulcan XC-72) catalyst.

Keywords: palygorskite; nitrogen-doped carbon; electrocatalysts

氮修饰碳/坡缕石复合材料制备及其在 DMFC 中的应用

贾晶春, 王荣方, 王辉, 康健, 雷自强

生态环境相关高分子材料教育部重点实验室 甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 中国, 730070
Email: leizq@nwnu.edu.cn

摘要: 高温处理聚吡咯包覆的坡缕石, 得到氮碳/坡缕石复合材料 (PLS@CN_x), 以其为载体制备了催化剂 Pt/PLS@CN_x, 用于直接甲醇燃料电池的阳极催化反应。利用 TEM 和 XRD 对样品的形貌和结构进行了表征。并对其电催化甲醇的活性进行了测试, 结果显示 Pt/PLS@CN_x 对甲醇催化性能高于 Pt/XC-72R 催化剂。

关键词: 坡缕石; 氮修饰碳; 催化剂

1 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)由于携带方便、燃料储存方便、电流密度高等诸多优点, 已经被广泛研究^[1]。研制出高活性、高稳定性的电催化剂至关重要。为提高催化剂活性和稳定性及贵金属的利用率, 通常是将活性组分负载在载体上。传统的催化剂是将铂负载于碳黑(主要是 XC-72), 但是碳黑会发生腐蚀, 影响催化剂的稳定性, 导致 DMFC 的应用有所限制^[2]。目前有两种方式改善载体: 一是引入氮元素, 对载体表面的电荷分布产生影响, 利于催化剂的负载^[3]; 二是对载体的微观进行改进, 利于小分子物质扩散。坡缕石是一种天然的资源, 产量丰富, 其微观结构为棒状多通道, 利于小分子的扩散, 可做为催化剂载体^[4]。同时坡缕石导电差, 作为电催化的载体的应用则受到局限。如改善其导电性, 将会大大拓展坡缕石的用途。

资助信息: 国家自然科学基金项目(20774074)。

本文利用碳化聚吡咯包覆的坡缕石的方法, 制备了 PLS@CN_x 复合材料, 进一步制备 Pt/PLS@CN_x 催化剂用于 DMFC 的阳极催化, 显示了优良的甲醇氧化催化性能。

2 实验

2.1 试剂和样品制备

坡缕石经过酸化, 洗涤至中性, 常温干燥; 其它试剂直接购置使用; 实验用水为 3 次蒸馏水。

将酸处理坡缕石置于水溶液中, 冰浴搅拌, 一定量吡咯单体滴加到上述液体当中。将摩尔数为吡咯 2.5 倍的 FeCl₃ 溶解于水当中, 缓慢滴加, 低温反应 24 h。产物过滤、洗涤、干燥、研磨, 置于管式炉当中, 在氮气保护下, 800℃碳化 2 小时, 得到 PLS@CN_x。将 66.4 mg 的氯铂酸加入到 30mL 乙二醇(EG)当中, 调节 pH 为 9, 加入 PLS@CN_x 100 mg, 超声分散 20 分钟, 160℃搅拌反应 6 小时, 过滤、洗涤、干燥, 制

得催化剂 Pt/PLS@CN_x。商业催化剂做为对比样。

2.2 样品性能与表征

样品形貌的分析采用飞利浦公司 Tecnai G220S-TWIN 透射电镜进行表征。样品的晶相分析使用日本 Shimadzu XD-3A X 射线衍射仪。样品结构采用 Perkin-Elmer FT-IR M-1700 2B 进行分析。电化学测试在荷兰 Eco Chemie 公司 Autolab 电化学工作站进行。催化剂的电催化活性评价采用循环伏安和计时电流的方法。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 1 为各样的 TEM 图。从图中，我们可以看到，坡缕石被碳化包覆修饰之后，直径有所增大，外形仍然为棒状结构。PLS@CN_x 上负载的 Pt 分散较为均匀，这是由于石墨化载体中氮元素的引入，对铂的分散起到促进作用^[5]。图 1(d) 为高倍透射电镜图，晶格间距为 0.227nm，显示为 Pt 的 (111) 晶面。

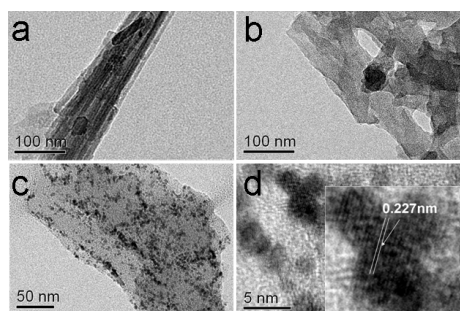


Fig. 1 TEM images of acidification palygorskite (a), PLS@CN_x (b) and Pt/PLS@CN_x (c) HRTEM image of Pt/PLS@CN_x (d).

图 1 TEM 谱图：酸化坡缕石(a), PLS@CN_x(b), Pt/PLS@CN_x (c); HRTEM 谱图：Pt/PLS@CN_x(d)

Pt/PLS@CN_x 催化剂的 XRD 分析显示在 39°、46°、67° 和 81° 出现铂的特征衍射峰，分别对应于晶面 111、200、220 和 311，其它衍射出峰对应 PLS 的标准峰，与文献结果一致。利用 Debye-Scherrer 公式^[6]对 Pt 粒径进行计算，其粒径约为 4.1nm，接近于 TEM 所得结果。

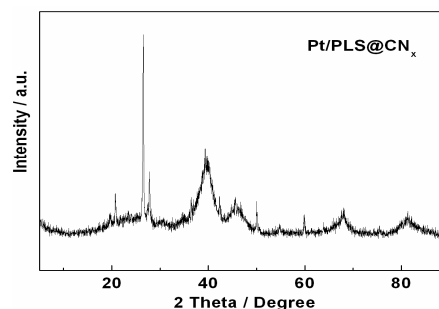


Fig. 2 The XRD patterns of Pt/PLS@CN_x catalysts

图 2 Pt/PLS@CN_x XRD 谱图

3.2 电化学性能测试

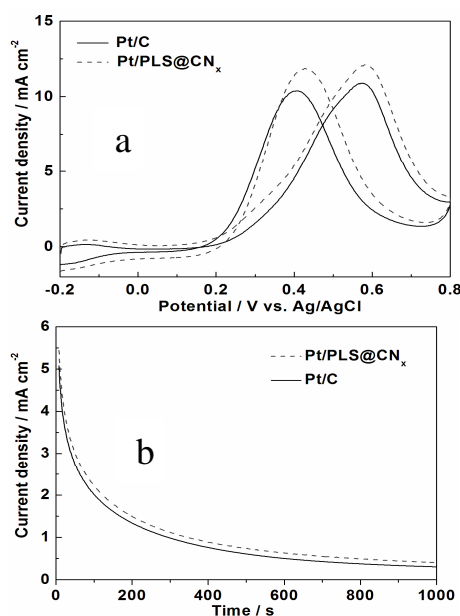


Fig. 3a cyclic voltammograms of the Pt/PLS@CN_x and Pt/C electrodes (Scan rate = 20mVs⁻¹ at room temperature in 0.5M H₂SO₄ with 0.5M CH₃OH.); Fig. 3b the chronoamperometric curves of the Pt/PLS@CN_x and Pt/C electrodes in 0.5M H₂SO₄ with 0.5M CH₃OH under 0.6V.

图 3a 为 Pt/PLS@CN_x 和 Pt/C 在甲醇 (0.5 M) /硫酸 (0.5 M) 溶液的循环伏安图 (扫数 50 mV/s); 图 3b 为计时电流图 (甲醇 (0.5 M) /硫酸 (0.5 M) 电势=0.6 V)

图 3a Pt/PLS@CN_x 和 Pt/C 催化剂对甲醇电催化氧化的 C-V 曲线图，在正扫过程中氧化峰电流密度值

Pt/PLS@CN_x (12.2 mA cm⁻²) 大于 Pt/C (11.1 mA cm⁻²), 说明 Pt/PLS@CN_x 催化活性较好, 主要是由于载体上 Pt 的分散性较好, 另外坡缕石的结构有利于反应中小分子物质的扩散, 利于电极催化反应的发生。图 3b 为计时电流比较图。当在 1000s 时, Pt/PLS@CN_x 电流密度为 0.4 mA cm⁻², Pt/C 电流密度为 0.3 mA cm⁻², 说明 Pt/PLS@CN_x 催化甲醇的性能要高于 Pt/C。

4 结论

高温碳化聚吡咯包覆的坡缕石, 得到了氮修饰碳/坡缕石材料。制备的 Pt/PLS@CN_x 催化剂运用于 DMFC 阳极催化, 催化效果较传统 Pt/C 有较大提高。其中氮元素的表面修饰利于铂的分散, 坡缕石结构利于小分子的扩散, 促进了催化反应的发生。

5 致谢

感谢国家自然科学基金项目(20774074), 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室及西北师范大学化学化工学院的支持。

References (参考文献)

- [1] Rongfang Wang, Shijun Liao, Haiyang Liu, Hui Meng, Synthesis and Characterization of Pt-Se/C Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Its Tolerance to Methanol[J], *Journal of Power Sources*, 2007, 171:471-476.
- [2] Shengsheng Zhang, Xiaozhi Yuan, Jason Ng Cheng Hin, Haijiang Wang, K. Andreas Friedrich, Mathias Schulze, A Review of Platinum-based Catalyst Layer Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J], *Journal of Power Sources*, 2009, 194, 588-600.
- [3] Gang Wu, Deyu Li, Changsong Dai, Dianlong Wang, Ning Li, Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation[J], *Langmuir*, 2008, 24, 3566-3575.
- [4] Huiming Zhou, Qiaoming Ye, Applications of Mineral Materials in Catalysis[J], *Applied Chemical Industry*, 2007, 36(11), 1130-1133 (ch).
周述慧, 叶巧明. 矿物材料在催化领域中的应用, *应用化工*, 2007, 36(11), 1130-1133(ch).
- [5] Fabing Su, Zhiqun Tian, Chee Kok Poh, Zhan Wang, San Hua Lim, Zhaolin Liu, Jianyi Lin, Pt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanospheres as an Electrocatalyst for Fuel Cells[J], *Chem. Mater.* 2010, 22, 832-839.
- [6] D.M. Araújo Melo, J.A.C. Ruiz, M.A.F. Melo, E.V. Sobrinho, A.E. Martinelli[J], Preparation and Characterization of Lanthanum Palygorskite Clays as Acid Catalysts[J], *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 344: 352-355.
- [7] Rongfang Wang, Zhe Zhang, Hui Wang, Ziqiang Lei, Pt Decorating PdCu/C as Highly Effective Electrocatalysts for Methanol Oxidation[J], *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: 1089-1091