

Pt-SiO₂ 纳米催化剂制备及其电催化乙醇氧化性能测试

——介绍一个综合化学实验

庞海丽 王建坤 周利君 朱黎霞 梁燕萍

(西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 陕西 西安 710126)

摘要: 本文介绍了一个综合化学实验——Pt-SiO₂ 纳米催化剂制备及其电催化乙醇氧化性能测试。该实验包括纳米材料制备、表征及电化学性能测试等方面, 可以使学生了解燃料电池的工作原理和乙醇电催化氧化机理, 掌握氧化物和贵金属纳米颗粒的制备方法, 掌握纳米材料结构和形貌的表征方法及其电催化性能的评价方法, 从而拓展应用化学专业学生在化学前沿领域的知识, 并提高学生的实验技能、创新能力和分析解决问题的能力。

关键词: 综合化学实验; 电催化剂; 乙醇氧化; 实验教学

0 引言

随着高校创新型人才培养理念的不断发展, 理工科本科生的培养注重在夯实专业知识的基础上进一步提高分析和解决实际问题能力, 实现知识、能力和素质的协同发展。因此, 开设综合化学实验无疑是实现化学专业人才培养目标的有效途径。纳米催化剂的制备和性能研究是化学领域的研究热点, 且纳米电催化剂在高新能源领域的应用是研究重点, 因此在设计实验内容时, 可以选择应用于新能源领域的纳米电催化剂, 有利于扩大学生的视野和难激发学生的实验积极性。

直接乙醇燃料电池 (DEFC) 是一种不通过燃烧直接将乙醇的化学能转化为电能的装置, 以其能量密度高、环境友好、燃料无毒等优点被广泛关注。催化层是发生电化学反应的场所, 是由一定承载量的催化剂和载体构成, 是 DEFC 电极材料的核心部分。Pt 是乙醇氧化最有效的单金属催化剂, 但其不能满足实际要求, 因而 Pt 基复合催化剂是目前 DEFC 阳极电催化剂的重要研究方向。本文结合笔者的科研经历, 选择 Pt-SiO₂ 纳米催化剂的制备及其电催化乙醇氧化性能为研究内容, 将其设计为一个综合化学实验。本实验主要进行纳米 SiO₂ 的溶胶-凝胶法合成和表征, Pt-SiO₂ 复合催化剂的制备、表征及其电催化性能研究等综合训练。本实验在我校应用化学专业已经开设一届, 教学效果良好。

1 实验目的

①了解燃料电池结构和工作原理; ②了解乙醇电催化氧化机理和催化剂研究现状; ③掌握 Pt-SiO₂ 纳米催化剂的制备和表征方法; ④掌握 Pt-SiO₂/GCE 电极电催化性能的评价方法。

2 实验原理

燃料电池是由涂覆了电催化剂的阳极和阴极、夹在两极间的电解质隔膜和集流板四个主要部件构成。其工作原理是: 燃料 (氢气、甲醇、乙醇等) 在阳极催化剂的作用下发生氧化反应, 氧气在阴极催化剂的作用下发生还原反应, 同时向外电路输出电流。氢气因其储存、

保管和运输等过程都特别复杂, 且与甲醇相比乙醇具有低毒、稳定性好、来源丰富、低质子交换膜渗透性和高能量密度等优势, 因此乙醇的电催化氧化是目前燃料电池的一个重要研究方向。乙醇完全氧化需要完成 12 个电子转移, 其反应历程较复杂, 会产生多种中间产物。Pt 被认为是最好的乙醇氧化单金属催化剂, 乙醇分子在 Pt 表面吸附后, 经多步解离脱附产生吸附态的 H⁺、电子及发生 C-C 键断裂, 同时也生成吸附态中间产物 CH₃CHOH、CH₃COH、COH 基团和 CO 等。而吸附在 Pt 表面的 H₂O 也会发生解离, 生成吸附态的 OH 基团可以进一步与吸附态有机中间产物反应, 最终生成 CH₃CHO、CH₃COOH、CO₂ 和 H₂O。

单金属 Pt 因表面易吸附 CO 等中间产物而中毒, 且 Pt 纳米颗粒在催化反应过程中很容易发生团聚。研究表明, 加入助催化剂 (如过渡金属、氧化物等) 是防止 Pt 中毒的有效方法, 而将 Pt 颗粒分散在载体 (如碳材料、氧化物、导电聚合物等) 上则可以避免团聚。纳米 SiO₂ 在电极表面可以吸附并分解 H₂O 产生大量含氧官能团, 这些含氧官能团可以快速释放 Pt 的活性位点; 同时 SiO₂ 能在酸性条件下稳定存在, 且通过化学刻蚀法容易对其表面进行粗化, 有利于 Pt 颗粒的分散和固定。因此, 纳米 SiO₂ 兼顾了助催化剂和载体功能, 是 DEFC 商业化过程中阳极催化剂材料的候选者。本实验以硅酸钠和乙酸乙酯为原料, 采用 sol-gel 法制备了 SiO₂ 纳米颗粒, 然后利用 HF 对 SiO₂ 进行刻蚀, 使其表面产生大量坑洞; 以 H₂PtCl₆ 为前驱体、NaBH₄ 为还原剂制备了 Pt 纳米颗粒并将其负载在刻蚀后的 SiO₂ 表面, 从而得到 Pt-SiO₂ 纳米催化剂; 最后将该催化剂应用于乙醇的电催化氧化, 采用电化学极化曲线评价其催化性能。

3 实验仪器及试剂

仪器: 电化学工作站、超声波清洗仪、真空干燥箱、烘箱、分析天平、真空循环水泵、磁力搅拌器、马弗炉、X-射线衍射仪 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM)。

试剂: 硅酸钠、乙酸乙酯、氯铂酸、硼氢化钠、氢氟

酸、硫酸、无水乙醇、氧化铝抛光粉、Nafion-乙醇溶液和去离子水。

4 实验内容

4.1 催化剂制备

首先将一定量硅酸钠充分溶解在去离子水中，磁力搅拌下缓慢滴加 2 倍过量的乙酸乙酯，持续反应 1h，然后置于空气中陈化 24h，过滤洗涤，真空 60℃干燥 4h，550℃焙烧 2h 得到白色 SiO₂ 粉末。取一定量干燥后的 SiO₂ 粉末，超声分散在去离子水中，加入 1/10 反应当量的 5%HF 溶液，反应 20min 后离心洗涤，120℃干燥 1h。取 3mg 刻蚀后的 SiO₂ 粉末，超声分散在 7.5mL 去离子水中，加入 200 μL 38.6mM 的氯铂酸溶液，再逐滴加入过量 40mM 的硼氢化钠溶液，溶液由黄色变成黑褐色，继续超声 30min，得到 Pt-SiO₂ 催化剂（见图 1）。为了进行对比，本实验利用相同办法制备了纯 Pt 催化剂。

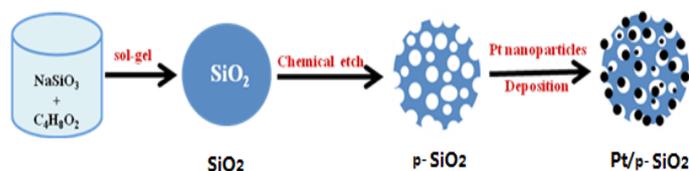


图 1 催化剂制备示意图

4.2 催化剂表征

取适量 SiO₂ 粉末，在 X-射线衍射仪上分析晶型结构。取两个铜栅分别滴涂适量 Pt 和 Pt-SiO₂ 的分散液，真空干燥后放入透射电子显微镜对其形貌进行分析。

4.3 电催化性能测试

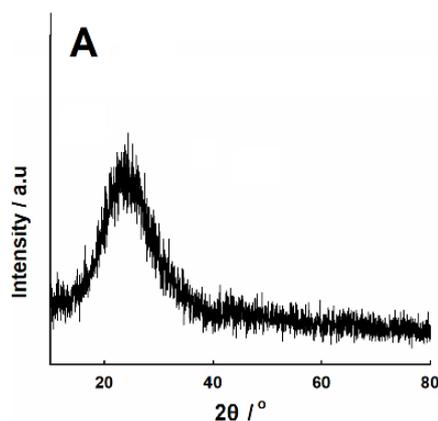
将玻碳电极（GCE）用氧化铝粉打磨光亮，用去离子水超声洗涤，然后置于 0.5M H₂SO₄ 溶液中采用循环伏安法（CV）以 75mVs⁻¹ 的扫速，在 0~1.3V 的电势范围内电化学活化。活化后的 GCE 用去离子水冲洗待用。取 10 μL Pt-SiO₂ 分散液滴涂在活化后的 GCE 表面，在红外灯下干燥，再滴涂 5 μL 0.05% Nafion-乙醇溶液，干燥后得到 Pt-SiO₂/GCE 电极。采用三电极测试体系，以 Pt-SiO₂/GCE 为研究电极、Pt 片为辅助电极、饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，在 0.1M H₂SO₄+1M CH₃CH₂OH 溶液中分别采用 CV（扫速 75mVs⁻¹，电势范围 0~1.3V）、计时电流曲线（电位 0.6V，时间 1800s）和计时电位曲线（电流为 CV 正扫过程中 0.6V 电位下的电流值）分别测试催化剂的电催化活性、稳定性和抗中毒能力。

5 结果与讨论

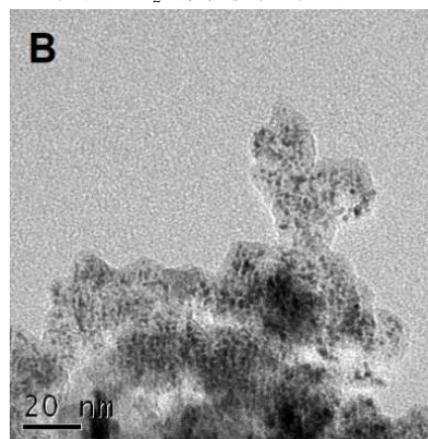
5.1 催化剂结构和形貌表征

图 2A 是所获得的 SiO₂ 纳米颗粒的 XRD 图。图中 SiO₂ 仅在 25° 附近出现一个馒头峰，表明所制备的 SiO₂ 主要以非晶态的形成存在。图 2B 和 2C 分别是所制备的 Pt-SiO₂ 和纯 Pt 催化剂的 TEM 图，从图中可以发现纯 Pt 的粒径大约为 4~5nm，而负载在 SiO₂ 表面的 Pt 颗粒明显要小，约 1~2nm。这是因为 SiO₂ 作为载体可以分散 Pt 纳米颗粒，且经 HF 刻蚀后其表面形成的大量坑洞

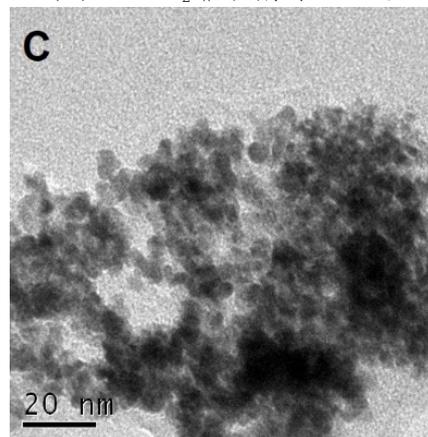
更有利于锚定 Pt 颗粒，防止 Pt 晶粒的长大。



(A) SiO₂ 纳米颗粒的 XRD 图



(B) Pt-SiO₂ 催化剂的 TEM 图



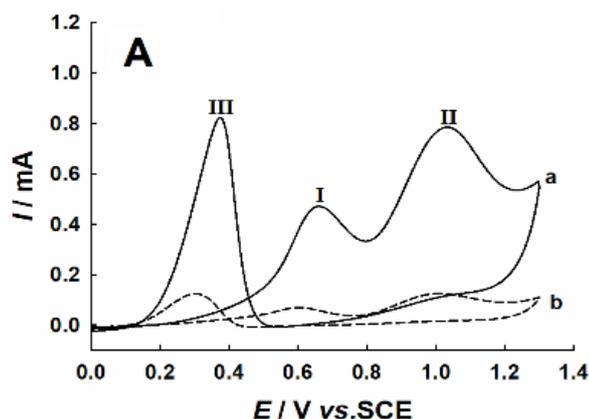
(C) Pt 催化剂的 TEM 图

图 2

5.2 Pt-SiO₂ 催化剂对乙醇电催化性能的研究

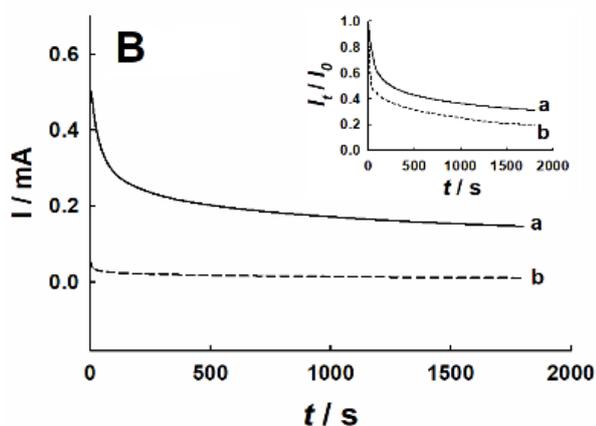
图 3A 为 Pt-SiO₂/GCE 电极和 Pt/GCE 电极在 0.1M H₂SO₄+1M CH₃CH₂OH 溶液中的 CV 图，图中均出现三个氧化峰，正扫两个（峰 I 和峰 II），负扫一个（峰 III）。图中显示：乙醇在 Pt-SiO₂/GCE 电极上的三个氧化峰电流均远远大于其在 Pt/GCE 电极上对应的值，表明 Pt-SiO₂ 催化剂对乙醇的电催化氧化活性明显大于纯 Pt。这主要是因为：
① SiO₂ 作为助催化剂可以辅助氧化吸附在 Pt 表面的 CO 等中间产物，释放 Pt 的活性位点；
② SiO₂ 作为载体材料可以高度分散 Pt 纳米颗粒，使其具有更高的活性面积；
③ 由 TEM 图可知：负载在 SiO₂ 表面的 Pt 颗粒小于纯 Pt

颗粒, 而 Pt 颗粒越小其催化活性位点越多。



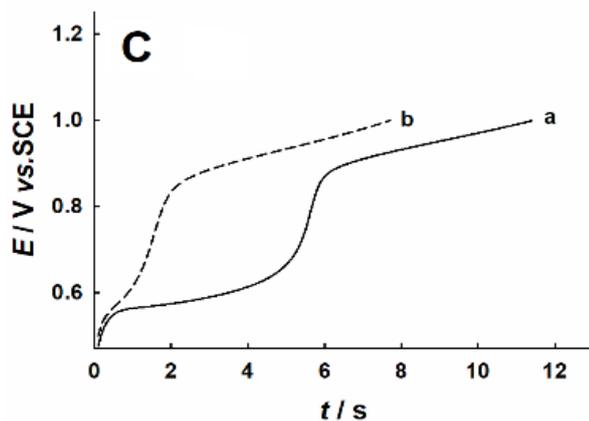
(A) Pt-SiO₂/GCE 电极

(a) 和 Pt/GCE 电极 (b) 的乙醇氧化循环伏安图



(B) Pt-SiO₂/GCE 电极

(a) 和 Pt/GCE 电极 (b) 的乙醇氧化计时电流图



(C) Pt-SiO₂/GCE 电极

(a) 和 Pt/GCE 电极 (b) 的乙醇氧化计时电位图

图 3

图 3B 为 Pt-SiO₂/GCE 电极和 Pt/GCE 电极在 0.1M H₂SO₄+1M CH₃CH₂OH 溶液中的计时电流曲线。图中的电流均随着时间的增加而减小, 然而在整个过程中 Pt-SiO₂/GCE 电极上的电流始终都比 Pt/GCE 电极上的电流大, 这与 CV 结果相符。图 3B 中插图是不同时间对应的电流 (I_t) 与起始电流 (I_0) 之间的比值对时间 (t) 作的曲线图。由图可见, 1800s 后 Pt-SiO₂/GCE 电极的电流值下降了 69.1%, 而 Pt/GCE 电极则下降了 80.5%, 且整个过程中 Pt-SiO₂/

GCE 电极上的 I_t/I_0 值都高于 Pt/GCE 电极, 这说明 SiO₂ 的引入使得 Pt-SiO₂ 催化剂具有更好的稳定性。图 3C 是 Pt-SiO₂/GCE 电极和 Pt/GCE 电极的计时电位曲线。图中显示: 起始阶段电位急剧升高到一定值, 随着时间的推移, 电位先是缓慢升高然后就会有一个突跃。一般以电位突跃时间的长短来判断催化剂的抗中毒能力, 突跃时间越长表明其抗中毒能力越好。图中 Pt-SiO₂/GCE 电极的突跃时间约为 6s, 而 Pt/GCE 电极约为 2s, 说明 Pt-SiO₂ 催化剂比纯 Pt 催化剂拥有更好的抗中毒能力。

6 结语

本文介绍一种纳米复合催化剂的制备和电催化性能测试的综合化学实验。实验内容主要包括 SiO₂ 纳米颗粒的制备和表征, Pt-SiO₂ 催化剂的制备、表征及电催化氧化乙醇性能的测试。本实验已经面向我校应用化学专业高年级本科生已经开设了近一年。在实验过程中, 学生接触了 X-射线衍射仪、透射电子显微镜和电化学工作站等多个仪器, 不仅提高了学生独立解决和分析问题的能力, 还进一步促进学生深入理解物质结构与性能关系、掌握如何从极化曲线中获取所需要的电催化数据等物理化学知识。

参考文献:

- [1] 杨喜平, 曹晓雨, 朱利敏, 杨新丽, 卢明霞, 等. 介绍一个融入课程思政的诺奖物理化学综合实验——钴酸锂正极材料的制备及电化学性能测试 [J]. 山东化工, 2020, 49(19):3.
- [2] 边绍伟, 张帅, 咸春颖, 等. 固体比表面积测定实验的改进 [J]. 大学化学, 2018.
- [3] 孙慧, 高张丹, 雷丹, 等. 直接醇类燃料电池的研究与发展前景综述 [J]. 真空, 2017, 54(4):5.
- [4] Liu B, Chen J H, Zhong X X, Cui K Z, Zhou H H, Kuang Y F. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307:139-144.
- [5] Iwasita T, Nart F C. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1991, 317(1-2):291-298.
- [6] 饶路, 姜艳霞, 张斌伟, 等. 乙醇电催化氧化 [J]. 化学进展, 2014, 26(5):10.
- [7] Pang H L, Chen J H, Yang L, Liu B, Zhong X X, Wei X G. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 12:237-243.
- [8] 郑婧, 林吟沁. 化学沉淀法合成超细二氧化硅 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9):6.
- [9] Xu C, Shen P K. Journal of Power Sources, 2005, 142(1-2):27-29.

通讯作者:

庞海丽 (1984), 女, 博士, 实验师, 主要从事化学实验教学和实验室管理。

资助项目: 西安电子科技大学新实验开发与新设备研制项目 (SY19031A); 西安电子科技大学教育教学改革研究项目; 中央高校基本科研业务费项目 (JB211412)。