

文章编号:2095-6134(2015)04-0468-08

玻碳电极上真实铂载量的直接测定^{*}

薛 琼, 张志昆, 何裕建, 杨镜奎, 杨志勇[†]

(中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049)

(2014 年 9 月 4 日收稿; 2015 年 3 月 2 日收修改稿)

Xue Q, Zhang Z K, He Y J, et al. Direct analysis of platinum loading on electrode[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015, 32(4): 468-475.

摘 要 通过紫外光谱法直接测定玻碳电极上的铂(Pt)载量,并以此为基础计算商业 Pt/碳(C)的电化学活性比表面积和质量比活性.同时,测定 Pt/C 本体材料及制备电极所用浆液中的 Pt 载量作为对照.比对所得数据,可以看出以电极上实际 Pt 载量为基础的数据更精确,能更真实地反映催化剂本质性能.

关键词 铂载量测定; 分光光度法; 铂催化剂; 甲醇氧化

中图分类号:O643.36 文献标志码:A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2015.04.007

Direct analysis of platinum loading on electrode

XUE Qiong, ZHANG Zhikun, HE Yujian, YANG Jingkui, YANG Zhiyong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract A simple, easy-handling, and ultrasensitive quantitative analysis of platinum (Pt) component based on ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy is carried out to determine the real Pt loading on glass-carbon electrode. On the basis of the acquired data, the electrochemical active surface area (ECSA) and the peak current (I_p) of methanol electrochemical oxidation as the indicative parameters of the model catalyst (commercial platinum/carbon (Pt/C)) are calculated precisely. For the comparison purpose, the ECSA and I_p are also specified by the theoretical Pt loading calculated based on the Pt content of bulk materials and the ink coating on electrode. The results show that the relative standard deviations of both the ECSA and I_p averaged by real Pt loading decrease significantly, indicating that the data calibrated by real Pt content reflect the intrinsic properties of the commercial Pt/C. Our research may help to increase the accuracy of Pt-containing catalyst evaluation, make the data in different reports comparable, and improve performance of fuel cell catalysts.

Key words Pt content determination; UV-Vis spectrophotometry; Pt catalyst; methanol oxidation

^{*} 国家自然科学基金(21303200)、中国科学院大学院长基金 B、中国科学院大学启动基金及北京分子科学国家实验室开放基金资助

[†] 通信作者, E-mail: yangzhiyong@ucas.ac.cn

铂(Pt)及含Pt材料是质子交换膜燃料电池应用最为广泛、催化活性最高的催化剂^[1-3]。为使Pt催化剂具有尽可能高的利用效率与寿命,Pt催化剂经常被制成高度分散的纳米颗粒并负载于多孔材料表面^[2,4-5]。多孔碳材料如炭黑、碳纳米管、石墨烯及它们的复合物等拥有良好的导电性、稳定性、大多数也比较廉价,因此常被用作负载材料^[6-10]。在负载型催化剂研究中,精确测定催化剂层Pt担载量对于真实地评价催化剂性能、催化剂的完善与发展以及燃料电池成本的控制等都非常重要。

目前,催化剂中Pt担载量的测定方法主要有光谱法和电化学分析2类。其中,光谱法包括电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、原子吸收光谱(AAS)、紫外-可见分光光度法(UV-Vis)等^[11-15]。ICP-MS和ICP-AES都具有超低的检测限,对于超痕量Pt的检测有较大优势,尤其适用于多种金属同时测定。Castillo等^[16]对样品预富集后,用ICP-MS同时检测Pt、Pd、Ir3种金属,其中Pt的检测限为 $78.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Muzikar等^[15]提出ICP-AES在线检测技术,其检测限低至 $22\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。AAS根据原子化器的不同,又可分为火焰原子吸收光谱法(FAAS)和石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)。在Pt载量的测定方面,GFAAS具有更高的灵敏度,而且检测限是FAAS的 $1/40$ ^[13]。优化实验方法,GFAAS的检测限可以进一步降低。Ye等^[17]采用流动注射微柱富集(FI-colum-GFAAS)的方法在线检测痕量的Au、Pd、Pt,其中Pt的检测限为 $1\,010\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,精度为4.4%。UV-Vis是最早应用于贵金属含量测定的光谱技术。该方法需要加入显色剂,形成Pt的配合物后进行测试^[18]。选择的显色剂不同,检测的灵敏度有较大差异。常见的显色剂有氯化亚锡(SnCl_2)、碘化物、无色二甲苯蓝FF(Leuco xylene cyanol FF)等,其中Pt(IV)化合物与 SnCl_2 室温下即可迅速反应,生成黄色配合物^[14,19-20]。该方法也可用于多组分金属催化剂中Pt的检测,Balcerzak和Kaczmarczyk^[20]用碘化物作为显色剂,用导数分光光度法检测Pt-Ru/C催化剂中的Pt载量,测试结果重现性好,相对标准偏差为0.9%。与其他几种光谱技术相比,UV-Vis的检测限相对较高,但UV-Vis的突出优点是:操作简单,仪器价格便宜,单次测量费用低。

电化学分析法中,常用的是伏安法。该方法灵敏度高,比如,已报道的吸附溶出伏安法(ASV)测定Pt载量,检测限是 $31\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21-22]。虽然伏安法的检测限接近于ICP-MS,但是检测浓度极限范围较窄^[21]。为了获得更宽的检测浓度范围,Giussani等^[23]提出新的伏安法测定痕量Pt,实现了从 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别的检测浓度范围。该方法是基于Pt对锡酸阳极溶出的阻断,即利用中间产物 Sn(II) 还原 Pt(IV) ,并生成 $\text{Pt(II)}-\text{Sn(II)}$ -氯络合物,作者称其为阳极溶出锡滴定法(ASTT)。虽然ASTT方法同时实现了低检测限和宽检测范围,但是伏安法体系,都存在着操作体系复杂,条件苛刻,使用有毒的滴汞电极等问题。

在目前的负载型Pt电催化剂研究中,电极薄膜中的Pt担载量绝大多数是依据本体材料Pt载量来推算的。然而,由于本体材料及所制备的浆液未必是理想的完全均匀,因此催化剂层中理论Pt载量与实际Pt载量不可避免将有一定的误差。这样将导致所计算的催化剂性能参数如质量比活性等也将偏离催化剂真实水平,同时也为不同研究结果之间的比较带来较大的误差。因此,本文提出直接测量玻碳电极(GC)上Pt担载量,并以此来考察催化剂的性能。同时通过本体材料及浆液的Pt载量计算电极上的理论Pt载量。比较分别以实际和理论Pt载量所归一化的电化学活性比表面积(ECSA)及质量比活性,结果显示以实际Pt载量计算的数据相对标准偏差更小,更接近催化剂的真实性能。在实验中,采用商业铂/碳(Pt/C)为标准样品,氢的吸脱附过程及甲醇电催化氧化反应为指示反应。Pt担载量的测定方法选择简单、易操作、仪器价格低廉但又非常灵敏、准确的UV-Vis,以 SnCl_2 为显色剂。研究结果对更加真实地评价含Pt催化剂的性能,提高不同报道中数据的可比较性等都有很大的帮助。

1 实验部分

1.1 试剂

商业Pt/C(供货商标定的质量分数为10%,Alfa Aesar),HCl(AR,北京化工厂), HNO_3 (AR,北京化工厂), H_2SO_4 (AR,北京化工厂), $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,国药集团),无水 SnCl_2 (AR,百灵威), CH_3OH (AR,天津市津科精细化工研究所),Nafion117(质量分数5%,Sigma Aldrich),超纯

水($\geq 18.25\text{ M}\Omega$),高纯氮气($\geq 99.999\%$).

1.2 仪器

高温管式炉(GSL 1200X,郑州科晶),分析天平(Sartorius),原子吸收光谱仪(火焰法,PinAAcle900T,PerkinElmer),电化学工作站(CHI660D,上海辰化),紫外-可见分光光度计(UV-2500,Shimadzu).

1.3 电化学测试

1.3.1 工作电极的制备

用合适的 Al_2O_3 抛光粉打磨 GC 电极,并依次用无水乙醇和超纯水超声清洗干净后备用.取 12 mg 商业 Pt/C,依次加入 3 mL 超纯水和 0.12 mL Nafion117 溶液,超声 20 min,得到分散的浆液.用微量移液器移取 8 μL 浆液滴在处理好的 GC 电极表面,在红外灯下烤干备用.

1.3.2 电化学实验

采用三电极体系,修饰有催化剂的 GC 电极(直径 3 mm)为工作电极,辅助电极和参比电极分别为铂丝电极、饱和甘汞电极(SCE).将制备好的 Pt/C/GC 电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 介质中进行氢吸脱附实验并以此计算 ECSA 或在 1 mol/L $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液介质中测试催化剂对甲醇的电催化氧化性能.测试前,所有溶液通高纯氮 20 min,以除去溶液中的氧气.整个电化学测试过程,通氮气保护.

1.4 UV-Vis 测定 Pt 载量

1.4.1 校正曲线测定

准确称取一定量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用 2 mol/L HCl 配成 Pt 质量浓度为 20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液.分别移取 Pt 标准溶液 0.05,0.1,0.2,0.3,0.4 mL,用 2 mol/L HCl 稀释,配成标准溶液系列.再分别加 0.2 mL 0.1 mol/L SnCl_2 溶液,充分振荡,溶液显示出从浅到深的黄色.显色后,立即用 UV-Vis 进行测定,波长范围 320 ~ 600 nm,狭缝宽度 2 nm,采样间隔 0.5 nm,最大吸收峰在 403 nm 处.以吸光度 A 对 Pt 浓度 c 作图,对 A - c 标准曲线进行线性回归,得到回归方程.

1.4.2 GC 电极上催化剂层的剥离及灰化

移取适量无水乙醇到陶瓷坩埚中,并将完成电化学测试后的 GC 电极浸入乙醇,超声 30 s,电极上的催化剂膜将全部剥落.将坩埚放在加热板上,乙醇全部挥发后,放入管式炉中,400 $^{\circ}\text{C}$ 下保

温 1 h,900 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6 h,使样品中充分灰化.

1.4.3 Pt 的溶解

灰化后的样品冷却至室温后,沿坩埚壁加入 4 mL 新配制的王水,加热使 Pt 溶解,蒸发溶液至近干,补加 2 mL 新制王水,使 Pt 充分溶解.待王水蒸发至近干,加入 2 mL 浓盐酸,继续蒸发溶液至近干,得氯铂酸晶体.冷却至室温后,加入一定量的 2 mol/L HCl 溶解,并将其完全地转移,作为样品溶液备用.

1.4.4 样品测定

移取 0.2 mL 的 0.1 mol/L SnCl_2 溶液,加入到上述样品溶液中,充分振荡,溶液显黄色,立即用 UV-Vis 进行测定.将 403 nm 处的吸光度值代入回归方程式,计算 Pt 的浓度.

1.4.5 浆液 Pt 载量的测定

取样:为了更清楚催化剂浆液的浓度,在制备工作电极时,同时平行 3 次取同体积的浆液(8 μL ,与滴电极的体积相同).样品灰化、溶解及测定同上.

1.5 AAS 法测定 Pt 载量

1.5.1 校正曲线的测定

准确称取一定量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用 2 mol/L HCl 配成 Pt 质量浓度为 700 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液.分别移取 Pt 标准溶液 0.20,0.30,0.40,0.50,0.60 mL,用 2 mol/L HCl 稀释,配成标准溶液系列.用 AAS 进行测定,以吸光度 A 对 Pt 浓度 c 作图,对 A - c 标准曲线进行线性回归,得到回归方程.

1.5.2 样品测定

称取 10 mg 的商业 Pt/C,直接进行灰化、Pt 溶解,处理方法与上述操作条件保持一致.用 AAS 进行测定,将吸收值 A 代入回归方程式,计算 Pt 浓度.

为了对比 AAS 和 UV-Vis 2 种方法的测试结果,上述样品同时用 UV-Vis 进行测定(测定方法同 1.4).

2 结果与讨论

2.1 商业 Pt/C 本体材料 Pt 载量的测定

在盐酸介质中, Pt(IV) 与 SnCl_3^- 配体形成黄色络合物^[19].室温下,混合 H_2PtCl_6 溶液和 SnCl_2 溶液可立即形成黄色络合物.该络合物在水溶液

中的最大吸收峰 $\lambda_{\max} = 403\text{ nm}$, 摩尔吸光系数 $\varepsilon = 8.1 \times 10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. 遵循朗伯 - 比尔定律的 Pt 质量浓度线性范围为 $0.4 \sim 30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

图 1(a) 是标准溶液的紫外可见光光谱图, 图 1(b) 是相应的校正曲线. 由图 1(b) 得到 UV-Vis 测定 Pt 的回归方程为 $A = -0.001\ 23 + 0.041\ 52c$, 其中 A 为吸光度, c 为 Pt 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 相关系数 $R^2 = 0.999\ 8$. 图 1(c) 是商业 Pt/C 的紫外可见光吸收光谱图, 平行测试 3 次, 吸收曲线重合. 所测得商业 Pt/C 的 Pt 载量列在表 1 中. 图 2 是 AAS 测试方法的校正曲线, 由图 2 得到回归方程为 $A = -0.008\ 85 + 0.001\ 79\ c$, $R^2 = 0.998$, 同样, A 代表吸光度, c 代表 Pt 质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). 用 AAS 方法测量的 Pt 载量也在表 1 中给出.

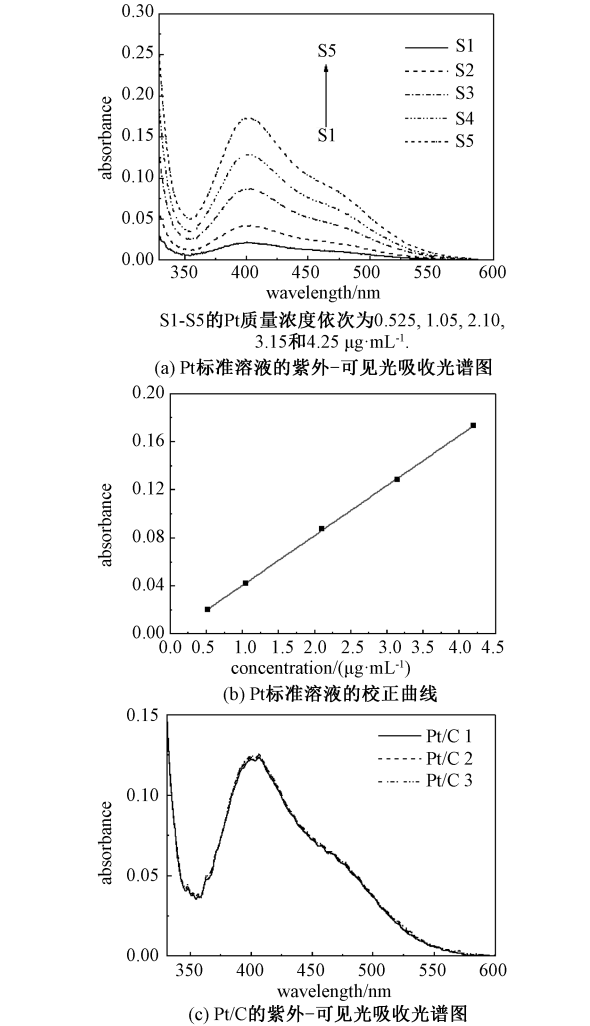


图1 商业 Pt/C 与 Pt 标准溶液的紫外-可见光吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectra of the bulk Pt/C solution and platinum standard solution

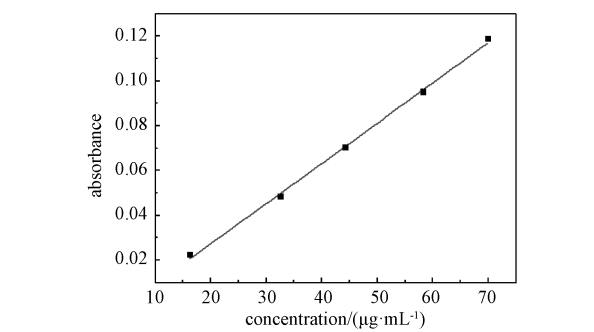


图2 Pt 标准溶液的原子吸收光谱的校正曲线

Fig. 2 Linear calibration of absorbance (A) - concentration (c) of platinum standard solution by AAS

从表 1 的数据可以看出, 2 种测试结果各自的相对标准偏差都不大于 0.50%, 表明这 2 种方法的精密度和数据重现性都很好. 由于仪器存在系统误差, 使得这 2 种测试方法得到的结果略有差异. 因此这 2 种方法均可以用来测定催化剂 Pt 载量, 但是 UV-Vis 所用仪器较为普及、消耗少、测试操作方便快捷, 因此我们选择该方法来直接测定 GC 电极上的 Pt 载量及浆液的 Pt 载量.

表 1 用 UV-Vis 和 AAS 方法测试商业 Pt/C 中 Pt 载量的测试结果

Table 1 Results of Pt contents in commercial Pt/C powder catalysts measured using UV-Vis and AAS, respectively

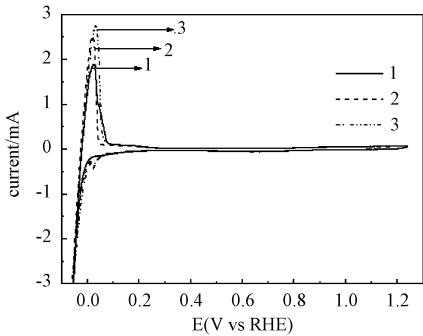
					%
方法	Pt/C 1	Pt/C 2	Pt/C 3	平均值	R. S. D.
UV-Vis	8.40	8.47	8.47	8.45	0.48
AAS	7.24	7.29	7.31	7.28	0.50

2.2 Pt/C 催化剂层 ECSA 的测定

平行制备 3 组 GC 电极. 电极制备及测试过程, 保持相同条件. 测试 3 个电极的 ECSA 值, 而后依照实验部分的操作测定 GC 电极上的实际 Pt 载量, 以 Pt(R) 表示. 浆液中的 Pt 载量也按照实验部分测定, 并以 3 次浆液的平均值为电极上的理论 Pt 载量, 以 Pt(T1) 表示, 同时也可按照本体商业 Pt/C 的 Pt 载量 (以 UV-Vis 方法的平均值为准) 推算, 以 Pt(T2) 表示.

首先, 测量 Pt/C 催化剂的 ECSA. 图 3 给出 3 个电极典型的吸脱附氢循环伏安曲线. 测试在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 以 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速度完成, 扫描范围为 $-0.059 \sim 1.241\text{ V}$ (vs. RHE). 从图 3 中可以看出, 氢原子的吸脱附峰出现在

0.021 V 附近,根据吸脱附峰面积(减去双电层电量)可计算 ECSA. 计算公式^[24]如下: $ECSA = Q_H / (m \times q_H)$, 其中 Q_H 为脱附氢电荷, q_H 为纯净 Pt 表面饱和吸附单层氢所需电荷 ($\approx 0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$), m 是 GC 电极上催化剂膜的 Pt 载量(在该研究中,可以是 Pt(R)、Pt(T1) 或 Pt(T2), 相应的 ECSA 以 $ECSA(\text{Pt(R)})$ 、 $ECSA(\text{Pt(T1)})$ 、 $ECSA(\text{Pt(T2)})$ 表示).



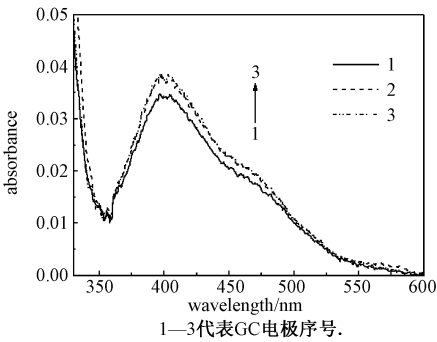
扫描速度为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 1—3 代表 GC 电极序号.

图 3 Pt/C/GC 电极在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of Pt/C catalyst in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

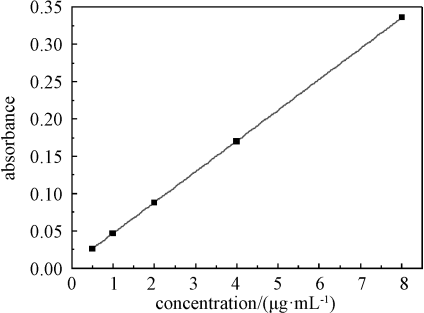
测定 Pt(R) 及 Pt(T1) 时所用的标准溶液的紫外可见光吸收光谱图与图 1(a) 类似, 不再给出. GC 电极上所载 Pt 样品的吸收谱图如图 4(a) 所示, 浆液 Pt 载量测定曲线与图 4(a) 类似不再给出. 图 4(b) 是校正曲线, 其回归方程为 $A = 0.00517 + 0.04131c$, $R^2 = 0.99998$. 表 2 列出根据校正曲线和吸收峰值计算的 Pt(R) 以及 Pt(T1) 值. 同时, 为方便比较, Pt(T2) 也列在表中. 从表 2 可以看出, 即使是同一浆液, 取 3 次样, 其 Pt 载量 Pt(T1) 也有出入. 这主要是因为催化剂浆液为悬浮液, 即便是通过一定时间的超声分散来提高浆液的分散性和均匀性, 也很难做到完全均匀. 同时也说明, 测量每个 GC 电极上的 Pt 载量, 对于揭示 Pt 催化剂的真实性能是非常必要的.

根据表 2 中的数据及图 3 的吸脱附氢循环伏安曲线, 计算出相应的 ECSA, 列为表 3. 观察表 3 数据可知, 对于同一个 GC 电极, 通过不同的 Pt 载量值 (Pt(R), Pt(T1), Pt(T2)) 所计算的 ECSA 值并不相同, 最大可相差 1.5 倍 (GC1). ECSA 值与催化剂的可用活性位点的数目相关, 因此



1—3 代表 GC 电极序号.

(a) GC 电极上所载 Pt 的紫外-可见光吸收光谱图



(b) Pt 标准溶液的紫外可见光谱的校正曲线

图 4 GC 电极上所载 Pt 的紫外-可见光吸收光谱图及校正曲线

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the platinum coated on GC electrode and the linear calibration of absorbance (A)-concentration (c) of platinum standard solution

是催化剂活性的重要指示参数. 准确获得电极上的实际 Pt 载量决定了 ECSA 值的真实可靠性. 直接测量电极上 Pt 载量, 而不是通过 Pt/C 本体材料或者催化剂浆液浓度推算电极上 Pt 载量, 这样不但可以消除累积误差, 而且排除了浆液不均匀性的影响. 由此, $ECSA(\text{Pt(R)})$ 值更接近真实值. 同时, 3 个电极的 $ECSA(\text{Pt(R)})$ 的相对标准偏差比较小, 表明数据更加收敛, 可比性增强.

表 2 浆液及 GC 电极上 Pt 载量的测试结果
Table 2 Pt contents in catalyst ink and loading on GC electrode

编号	Pt(R)/ $\mu\text{g (GC)}$	Pt(T1)/ $\mu\text{g (ink)}$	Pt(T2)/ $\mu\text{g (Pt/C)}$
1	1.73	2.11	
2	1.87	2.44	2.60
3	1.91	2.44	
2.33 (平均值)			

表3 根据 Pt 载量计算相应的 ECSA

Table 3 ECSA calculated using different masses of platinum (m)

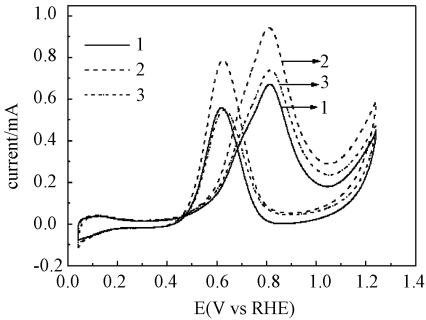
	GC 1	GC 2	GC 3	平均	R. S. D. /%
$ECSA(Pt(R))/(m^2 \cdot g^{-1})$	107.6	103.0	129.7	113.5	12.6
$ECSA(Pt(T1))/(m^2 \cdot g^{-1})$	79.9	82.7	106.3	89.7	16.2
$ECSA(Pt(T2))/(m^2 \cdot g^{-1})$	71.6	74.1	95.3	80.3	16.2

2.3 Pt/C 对甲醇电化学氧化反应的催化活性

Pt/C 对甲醇电化学氧化的测试在 1 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 混合溶液中完成,扫描范围在 0.041 ~ 1.241 V (vs. RHE),扫描速度为 20 mV·s⁻¹. 甲醇氧化起始电位、氧化峰电位、峰电流等均与催化剂的活性有关^[25]. 本文选取与电极上的 Pt 载量密切相关的质量比活性来考察催化剂的性能. 其他的操作与 2.2 部分完全相同.

图 5 是 3 个 GC 电极所对应的甲醇氧化循环伏安曲线. 从图 5 中可以看到,3 条曲线都观察到了 2 个典型的氧化峰,正向扫描峰与甲醇的氧化反应有关,而反向扫描峰与中间产物的氧化有关^[26]. 这 3 个电极对应的 2 个氧化峰的峰电位相同,分别在 0.82 V 和 0.63 V. 质量比活性 $I_p(m) = I_p/m$, 其中 I_p 是正向扫描的峰电流值, m 是 GC 电极上催化剂膜中的 Pt 载量. 同样在该研究中, m 可以是 Pt(R), Pt(T1), Pt(T2), 相应的 I_p 以 $I_p(Pt(R))$, $I_p(Pt(T1))$, $I_p(Pt(T2))$ 表示. Pt(R), Pt(T1), Pt(T2) 的定义同 3.2 部分.

表 4 是 3 个电极所对应的 $I_p(m)$ 的值. 从表 4 中数据可以看出,以 Pt(T2) 值推算的 $I_p(Pt(T2))$ 值相对最小. 氧化电流密度直接反应催化



扫描速度 20 mV·s⁻¹. 1—3 代表 GC 电极序号.

图5 Pt/C/GC 电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1 mol/L CH₃OH 中的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of Pt/C catalyst in 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1 mol/L CH₃OH

剂对甲醇氧化的催化活性. 分别以 Pt(R)、Pt(T1)、Pt(T2) 这 3 种测量方法推算的 $I_p(m)$ 值并不相同,这直接影响了催化活性的评价,所以选取合适的测量电极上 Pt 担载量的方法对催化剂的性能评价至关重要. 由于本体材料 Pt 颗粒的非均一性和催化剂浆液的非均匀性,所以通过直接测量 GC 电极催化剂层的方法得到的 Pt 载量更加真实、准确. 另外,以 Pt(R) 计算的 3 个电极的 $I_p(Pt(R))$ 值相对标准偏差减小,这表明了测量的可重复性提高.

表4 计算所得 Pt/C 催化剂的质量比活性

Table 4 Pt-mass-normalized activity of Pt/C

	GC 1	GC 2	GC 3	平均	R. S. D. /%
$I_p(Pt(R))/(mA \cdot mg^{-1})$	387	504	387	426	15.9
$I_p(Pt(T1))/(mA \cdot mg^{-1})$	288	405	317	337	18.1
$I_p(Pt(T2))/(mA \cdot mg^{-1})$	258	363	284	302	18.1

通过电化学数据: $I_p(m)$ 和 ECSA 值的比较, 都可以看出: 以 GC 电极上实际 Pt 载量计算的数据的相对标准偏差 (R. S. D. %) 减小, 这反映数据更加收敛, 可比性增强. 同时所得数据更接近催

化剂的本质属性. 3 个电极上的 $ECSA(Pt(R))$ 及 $I_p(Pt(R))$ 值并不完全重现. 究其原因, 可能为: 第一, Pt/C 样品中 Pt 颗粒的大小不完全相同, 造成 GC 电极上负载 Pt 颗粒的大小差异, 因此比表

面和催化活性也就不同;其次,催化剂层制备中,电极上催化剂的膜结构不完全相同,影响 Pt 颗粒的使用效率.但分析表 3 及表 4 中的数据可以得出,采用实验测定电极上的 Pt 载量,而非统一用理论的 Pt 担载量,可以避免膜结构等无法测量的影响因素被平均化,从而使所得到的数据更加符合 Pt/C/GC 电极自身的性能.在将来的工作中,提高 Pt 颗粒尺寸的均匀性及改善催化剂层制备工艺参数等将有望使催化剂性能指数的研究更加精确.

3 结论

UV-Vis 测定催化剂中 Pt 担载量,简单、易实现且非常灵敏与准确,遵循朗伯-比尔定律的 Pt 质量浓度线性范围为 $0.4 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 利用该方法测定 Pt/C 样品,平行测试 3 次,相对标准偏差为 0.48%. 我们利用此方法直接测定了 GC 电极上催化剂膜的 Pt 载量,并以此对 ECSA 及 I_p 做了归一化. 同时测量本体材料和浆液中的 Pt 载量,并以此推测 GC 电极上的理论 Pt 载量,并利用这 2 个数据也对 ECSA 及 I_p 做了平均. 比较所得数据可以看出利用 GC 电极上实际 Pt 载量计算的数据更收敛,更接近催化剂的本质属性,同时也使不同报道中数据的可比性增强. 研究结果对真实的表征含 Pt 催化剂性质、发展高性能电池催化剂、燃料电池的制备及成本控制都非常有意义.

参考文献

- [1] Liu M M, Zhang R Z, Chen W. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: synthesis, properties, and applications [J]. Chem Rev, 2014, 114(10): 5117-5160.
- [2] Muthuswamy N, de la Fuente JLG, Ochal P, et al. Towards a highly-efficient fuel-cell catalyst: optimization of Pt particle size, supports and surface-oxygen group concentration [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(11): 3803-3813.
- [3] Li Y G, Zhou W, Wang H L, et al. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes [J]. Nat Nanotechnol, 2012, 7(6): 394-400.
- [4] Sharma S, Pollet B G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts: a review [J]. J Power Sources, 2012, 208: 96-119.
- [5] Li T, Xue R J, Xue Q, et al. Fabrication of capping-free Pt/porous RGO hybrids by a repeatable-using reduction material and their application in methanol electrooxidation [J]. Chem Phys Lett, 2015, 620: 73-77.
- [6] Antolini E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts [J]. Appl Catal B, 2012, 123-124: 52-68.
- [7] He D P, Jiang Y L, Lv H F, et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability [J]. Appl Catal B, 2013, 132-133: 379-388.
- [8] Sahoo N G, Pan Y Z, Li L, et al. Graphene-Based Materials for Energy Conversion [J]. Adv Mater, 2012, 24(30): 4203-4210.
- [9] Tang J, Wang T, Sun X, et al. Novel synthesis of reduced graphene oxide-ordered mesoporous carbon composites and their application in electrocatalysis [J]. Electrochim Acta, 2013, 90: 53-62.
- [10] Pumera M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(11): 4146-4157.
- [11] Minakata K, Nozawa H, Yamagishi I, et al. MALDI-Q-TOF mass spectrometric determination of gold and platinum in tissues using their diethyldithiocarbamate chelate complexes [J]. Anal Bioanal Chem, 2014, 406(5): 1331-1338.
- [12] Herincs E, Puschenreiter M, Wenzel W, et al. A novel flow-injection method for simultaneous measurement of platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) in aqueous soil extracts of contaminated soil by ICP-OES [J]. J Anal Atom Spectrom, 2013, 28(3): 354-363.
- [13] Scaccia S, Goszczynska B. Sequential determination of platinum, ruthenium, and molybdenum in carbon-supported Pt, PtRu, and PtMo catalysts by atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2004, 63(3): 791-796.
- [14] Revanasiddappa H D, Kumar T N K. A highly sensitive spectrophotometric determination of platinum(IV) using leuco xylene cyanol FF [J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 375(2): 319-323.
- [15] Muzikar M, Fontàs C, Hidalgo M, et al. A preconcentration system using polyamine metalfix-chelamine resin for the on-line determination of palladium (II) and platinum (IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Talanta, 2006, 70(5): 1081-1086.
- [16] Castillo M L A, de Torres A G, Alonso E V, et al. Multi-element determination of Pt, Pd and Ir traces in environmental samples by ICP-MS after pre-concentration [J]. Talanta, 2012, 99: 853-858.

- [17] Ye J J, Liu S X, Tian M M, et al. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles for the on-line determination of gold, palladium, and platinum in mine samples based on flow injection micro-column preconcentration coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2014, 118: 231-237.
- [18] Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques [J]. *Anal Sci*, 2002, 18(7): 737-750.
- [19] Balcerzak M, Swiecicka E, Balukiewicz E. Determination of platinum and ruthenium in Pt and Pt-Ru catalysts with carbon support by direct and derivative spectrophotometry [J]. *Talanta*, 1999, 48(1): 39-47.
- [20] Balcerzak M, Kaczmarczyk M. Rapid derivative spectrophotometric method for the determination of platinum in Pt-Ru/C catalyst using iodide media [J]. *Anal Sci*, 2001, 17(11): 1 321-1 324.
- [21] Locatelli C. Voltammetric analysis of trace levels of platinum group metals-principles and applications [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(21): 2 167-2 175.
- [22] Locatelli C. Voltammetric Peak area as instrumental datum. a possibility to improve the determination at ultratrace level concentration of platinum group metals (PGMs) and lead. application to particulate matter [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(4): 445-452.
- [23] Giussani B, Roncoroni S, Nemenyi A, et al. A method for the voltammetric determination of platinum at trace levels [J]. *Anal Chem*, 2014, 86(13): 6 654-6 659.
- [24] Lim B, Jiang M J, Camargo P H C, et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1 302-1 305.
- [25] Zhao Y Y, Zhou Y K, Xiong B, et al. Facile single-step preparation of Pt/N-graphene catalysts with improved methanol electrooxidation activity [J]. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17(4): 1 089-1 098.
- [26] Huang H J, Yang S B, Vajtai R, et al. Pt-decorated 3D architectures built from graphene and graphitic carbon nitride nanosheets as efficient methanol oxidation catalysts [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(30): 5 160-5 165.