

室温制备高合金化 Pt-Ru/CMK-3 催化剂 及其对甲醇的电催化氧化

吴伟¹, 曹洁明¹, 陈煜², 刘劲松¹, 曹喻霖¹, 房宝青¹,
何建平¹, 唐亚文², 杨春², 陆天虹²

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 南京师范大学化学系, 南京 210097)

摘要 通过低温络合反应制备了高分散高合金化的 Pt-Ru 固溶体, 并将其均匀地担载在有序介孔碳 CMK-3 上, 以形成二元复合金属催化剂. XRD 谱图表明, *fcc* 结构的 Pt 原子部分被 *hcp* 结构的 Ru 原子取代形成置换固溶体, 而且几乎没有未形成合金的 Ru 存在. TEM 和 XRD 研究结果表明, Pt-Ru/CMK-3 催化剂中 Pt-Ru 合金粒子的平均粒径为 2.7 nm, 且具有良好的均一度. 还研究了催化剂对甲醇的电催化氧化性能, 并与 E-TEK 公司同类催化剂进行了对比, 研究结果表明, Pt-Ru/CMK-3 催化剂具有较大的电化学活性面积, 对甲醇的电催化氧化性能和抗 CO 中毒能力明显优于其它同类催化剂.

关键词 DMFC; Pt-Ru/CMK-3; 络合反应; 介孔材料; 甲醇电催化氧化

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2394-04

由于直接甲醇燃料电池(DMFC)的燃料来源丰富、价格便宜、运输和储存较安全等优点而受到广泛重视, 在潜艇、航天、洁净电站、移动电源及电动汽车等各个领域具有广阔的应用前景^[1]. 目前, DMFC 主要采用 Pt 作为电催化剂, 但其电催化活性较低, 而且甲醇氧化中间产物易使 Pt 催化剂中毒, 已见报道的 Pt-Ru^[2], Pt-Sn^[3], Pt-Au^[4], Pt-Mo^[5] 和 Pt + MO_x (M = Ti, W, Zr, Ce, Ta 等金属) 等 Pt 的复合催化剂^[6] 对提高甲醇氧化的电催化活性有较好的作用. 但由于 Pt 等金属价格昂贵, 资源匮乏, 金属催化剂均以纳米级颗粒形式高分散地担载到如石墨、碳黑和活性炭等导电、抗腐蚀的载体上. 为进一步提高催化剂的催化活性, 降低催化剂的载量, 可以从制备出高分散性的纳米粒子和使用高比面积的多孔碳载体^[1,7] 两个方面提高燃料电池的性能.

Ryoo 小组^[8,9] 在世界上首次以介孔二氧化硅为模板成功地制备了一系列有序介孔碳. CMK-3 为二维六方结构, 具有狭窄的孔径分布及高的比表面积, 是一种良好的催化剂载体.

本文通过在多元金属体系中加入络合剂 THF, 在低温下同时还原 Pt 和 Ru 金属, 从而达到二元金属在碳载体表面的有序沉积, 提高了复合金属的固溶化程度^[10], 形成了具有合理粒径、良好均一度和高分散性的合金纳米粒子, 并担载在有序介孔碳 CMK-3 上以形成二元复合金属催化剂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

H₂PtCl₆ (Aldrich 公司), RuCl₃ (Aldrich 公司), SBA-15 (吉林大学), H₂SO₄ (上海试剂一厂), NaBH₄、四氢呋喃(THF)和蔗糖等试剂均为分析纯. 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液购于 Aldrich 公司, Vulcan XC-72 活性炭购于 Cabot 公司. 所有溶液都用三次蒸馏水配制.

电化学测试采用 CHI-600(美国 CHI 仪器公司)电化学分析仪. XRD 采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射分析仪, 以 Ni 过滤的 Cu K α 射线进行辐射, 加速电压为 40 kV, 束流 *I* 为 40 mA. 采用

收稿日期: 2006-03-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50502020)、江苏省高技术项目(批准号: BG2005009)和南京航空航天大学科研创新基金(批准号: Y0481-062)资助.

联系人简介: 曹洁明(1970 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事先进纳米材料研究. E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn

JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)分析产物的形貌和结构, 加速电压为 200 kV. BET 吸附采用 Micromeritics ASAP 2010 仪进行.

1.2 实验过程

1.2.1 介孔碳材料 CMK-3 的合成 称取 1.254 g 蔗糖, 依次加入三次蒸馏水、浓硫酸和 1.0 g SBA-15 介孔 SiO₂ 材料, 混合搅拌均匀, 干燥处理 12 h, 待样品冷却至室温后再次加入 0.801 g 蔗糖, 并分别移入三次蒸馏水和浓硫酸, 干燥处理后在管式炉中于 900 °C 下通 N₂ 气处理 5 h, 使蔗糖充分碳化, 得到的样品用质量分数为 5% 的 HF 溶液浸泡 36 h, 经乙醇反复冲洗, 烘干后得到产物 CMK-3 介孔碳材料.

1.2.2 催化剂 Pt-Ru/CMK-3 的制备 称取 60 mg CMK-3 介孔碳材料, 将其加入到 10 mL 水和 THF 的混合溶液中, 搅拌均匀, 逐滴加入 H₂PtCl₆ 和 RuCl₃ 混合溶液, 超声震荡并搅拌 20 h, 使 Pt, Ru 混合均匀, 并吸附于碳载体 CMK-3 上, 缓慢滴加过量的还原剂 NaBH₄ 和 Na₂CO₃ 混合溶液, 继续搅拌, 离心分离除去溶剂, 用三次蒸馏水多次抽滤洗涤, 于 90 °C 下真空干燥, 制得 Pt-Ru 质量分数为 20% 的 Pt-Ru/CMK-3 催化剂.

电化学分析采用三电极体系, 其中铂片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 所述电位均相对于 SCE. 工作电极参考文献[11]方法制备.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 Pt-Ru/CMK-3 的 TEM 图像

图 1 分别为低温络合反应制备的 Pt-Ru/CMK-3 和 E-TEK 商品化 Pt-Ru/XC-72 催化剂的 TEM 照片以及各自 Pt-Ru 纳米粒子尺寸分布图.

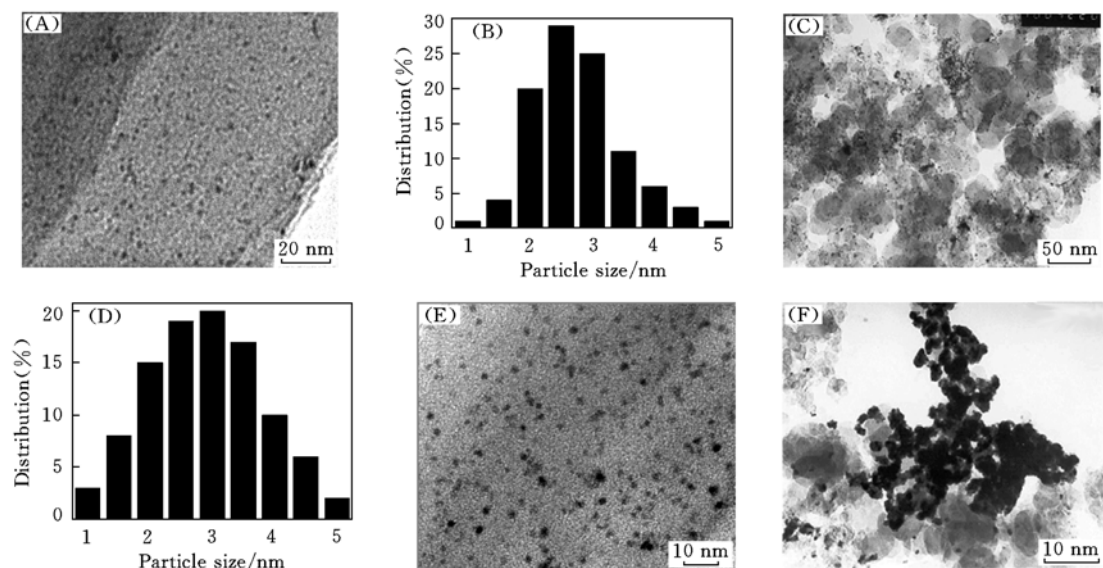


Fig. 1 TEM images of Pt-Ru/CMK-3 [(A), (E)] and Pt-Ru/XC-72 [(C), (F)] catalysts

(B) Histograms of Pt-Ru particle-size distribution for Pt-Ru/CMK-3; (D) histograms of Pt-Ru particle-size distribution for Pt-Ru/XC-72.

由图 1(A) 可见, 低温络合反应合成的 Pt-Ru 纳米粒子具有均匀的尺寸并很好地分散在介孔碳 CMK-3 表面上, 而商品化的 Pt-Ru/XC-72 催化剂中, Pt-Ru 纳米粒子存在明显的团聚[见图 1(C)], 这将显著地降低其催化活性.

图 1(B) 和(D) 为合金纳米粒子尺寸分布图. 对于 Pt-Ru/CMK-3 催化剂, Pt-Ru 纳米粒子的平均尺寸为 2.7 nm, 大部分粒径分布在 2 ~ 4 nm 之间, 只有极少数粒径大于 4 nm 或小于 2 nm, 而催化剂 Pt-Ru/XC-72 中 Pt-Ru 纳米粒子的平均尺寸为 3.0 nm, 其粒径尺寸分布在 1.5 ~ 5.0 nm 较宽的范围内.

图 1(E) 和(F) 为高倍 TEM 照片. 由图 1(E) 可以看出, 低温络合反应制备的 Pt-Ru 纳米粒子比商品化 Pt-Ru 纳米粒子具有更小和更均匀的粒径, 并且在载体表面具有更好的分散性能, 几乎没有纳米粒子之间的团聚.

2.2 催化剂 Pt-Ru/CMK-3 的 XRD 分析

图 2 分别为催化剂 Pt-Ru/CMK-3 和 Pt-Ru/XC-72 的 XRD 曲线. 在两种催化剂的 XRD 谱中, 均出现了 Pt 的 [111], [200], [220] 和 [311] 晶面衍射峰, 表明所得到的 Pt 粒子为面心立方结构 (即 *fcc*). 但未观察到图 1 中 Ru 的六方密堆结构 (即 *hcp*) 的晶体衍射峰, 这说明 Ru 并没有形成六方结构的晶体. 图 2 中 4 条竖线分别是纯金属 Pt [111], [200] 及 [220], [311] 面所对应的 XRD 特征谱线. 在两种不同催化剂样品中都只能观察到 Pt-Ru 合金的 *fcc* 结构特征峰, 且各种晶面的特征峰均正移, 这说明在催化剂中形成了 Pt-Ru 的固溶体混合物, 而不是简单的 Pt 和 Ru 金属的混合.

图 2 右上角的插图分别为两种催化剂在 60 ~ 75 °C 范围内的精细扫描 XRD 图, 扫描速率为 1°/min. 局部 XRD 扫描经高斯拟合, 可得 Pt-Ru/CMK-3 催化剂中 Pt [220] 晶面衍射峰角度位于 68.74°, 比 Pt-Ru/XC-72 催化剂中 Pt [220] 晶面衍射峰 (角度 67.70°) 正移了 1° 左右, 说明 Pt-Ru/CMK-3 催化剂中 Pt-Ru 粒子的合金化程度比 Pt-Ru/XC-72 催化剂中 Pt-Ru 粒子的合金化程度高很多.

Pt-Ru 纳米粒子的晶格常数和 Ru 原子分数的计算分别依据文献 [12] 方法进行, 由其结果可知, 在 Pt-Ru/CMK-3 催化剂中 Ru 的原子分数高达 0.455, 表明前驱体 H_2PtCl_6 和 $RuCl_3$ 中的 Pt 和 Ru 几乎全部形成了合金, 而 Pt-Ru/XC-72 催化剂中 Ru 的原子分数仅为 0.034, 说明在该催化剂中存在大量游离的 Ru 没有形成 Pt-Ru 固溶体合金.

2.3 Pt-Ru/CMK-3 催化剂对甲醇的电催化性能

图 3(A) 为 Pt-Ru/CMK-3 催化剂与 E-TEK 公司同类 Pt-Ru/XC-72 催化剂在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安图. 在循环伏安曲线电位正扫方向上的甲醇氧化峰都出现在 0.47 V 左右, 但峰电流密度不同. 甲醇 Pt-Ru/CMK-3 催化剂和 E-TEK 公司催化剂上氧化峰电流密度分别为 4.46 和 2.02 mA/cm^2 . 与 E-TEK 公司的样品相比, Pt-Ru/CMK-3 催化剂对甲醇的电催化氧化性能提高了 2.21 倍. 图 3(B) 为不同 Pt-Ru 催化剂电极在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 电位恒定在 0.4 V 时的计时电流曲线.

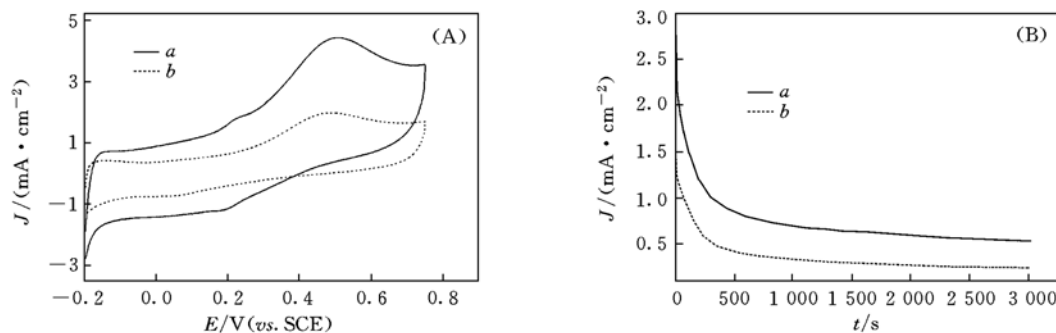


Fig. 3 Cyclic voltammograms (A) and chronoamperometric curves (B) at 0.4 V in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L ethanol solution

a. Pt-Ru/CMK-3 catalyst; b. Pt-Ru/XC-72 catalyst.

由图 3(B) 可见, 两条曲线都显示出一定的电流衰减行为, 其原因可部分归结于甲醇催化氧化过程中出现的 CO 毒化作用.

由图 3(B) 还可知, 在达到相对稳定状态时, Pt-Ru/CMK-3 催化剂的电流密度大于 Pt-Ru/XC-72, 这表明 Pt-Ru/CMK-3 催化剂抗 CO 中毒的能力高于 Pt-Ru/XC-72 催化剂.

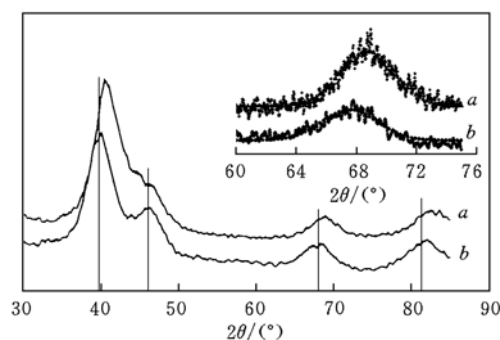


Fig. 2 XRD patterns of Pt-Ru/CMK-3 (a) and Pt-Ru/XC-72 (b) catalysts

The inset is the fine scanning XRD patterns.

3 结 论

在用水和 THF 的混合溶液作溶剂制备 Pt-Ru/CMK-3 催化剂时, 由于 THF 与 Pt^{4+} , Ru^{3+} 形成络合物的能力不同, 而使 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 的还原电位比在水溶液中的更接近, 因此, H_2PtCl_6 和 RuCl_3 可能同时还原而容易形成合金化程度高的 Pt-Ru 纳米粒子. 另一方面 CMK-3 以其规整的二维有序孔道结构为 DMFC 中电子和物质的传输提供了方便的路径, 其巨大的比表面积也为 Pt-Ru 纳米粒子的均匀分散提供了良好的载体. 本文对催化剂 Pt-Ru 固溶体合金形成机理所做的模型和假设与实验数据符合得较好. 通过低温络合反应制备的 Pt-Ru/CMK-3 催化剂中 Pt-Ru 纳米粒子分布得均匀、粒径单一, 合金化程度要远高于 E-TEK 公司 Pt-Ru/XC-72 催化剂, 并具有较高的电催化活性, 因此有望在 DMFC 中得到实际应用.

参 考 文 献

- [1] YI Bao-Lian(衣宝廉). Fuel cell——Principle, Technology and Application(燃料电池——原理、技术及应用)[M], Beijing: Chemistry Industry Press, 2003: 1—61
- [2] Brankovic S. R., Wang J. X., Adzic R. P.. Electrochem. Solid ST[J], 2001, **4**(12): A217—A220
- [3] Silberova B., Holm J., Holmen A.. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 2004, **147**: 685—690
- [4] Luo J., Maye M. M., Kariuki N. N. *et al.*. Catal. Today[J], 2005, **99**(3/4): 291—297
- [5] Grgur B. N., Markovic N. M., Ross P. N.. J. Electrochem. Soc. [J], 1999, **146**(5): 1613—1619
- [6] Lim C., Scott K., Allen R. G. *et al.*. J. Appl. Electrochem. [J], 2004, **34**(9): 929—933
- [7] YANG Hui(杨 辉), LU Tian-Hong(陆天虹), LIU Chang-Peng(刘长鹏) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(8): 1283—1287
- [8] Joo S. H., Choi S. J., Oh I. *et al.*. Nature[J], 2001, **412**(6843): 169—172
- [9] Ryo R., Joo S. H., Jun S.. J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**(37): 7743—7746
- [10] Chrzanowski W., Wieckowski A.. Langmuir[J], 1998, **14**(8): 1967—1970
- [11] MA Guo-Xian(马国仙), TANG Ya-Wen(唐亚文), YANG Hui(杨 辉) *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin.(物理化学学报)[J], 2003, **19**(3): 1001—1004
- [12] Radmilovic V., Gasteiger H. A., Ross P. N.. J. Catal. [J], 1995, **154**(1): 98—106

Preparation of High Alloying Pt-Ru/CMK-3 Catalysts at Room Temperature and Electrocatalytic Oxidation of Methanol

WU Wei¹, CAO Jie-Ming^{1*}, CHEN Yu², LIU Jin-Song¹, CAO Yu-Lin¹, FANG Bao-Qing¹,
HE Jian-Ping¹, TANG Ya-Wen², YANG Chun², LU Tian-Hong²

(1. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract High-alloying Pt-Ru solid solution was prepared by complexing reaction and uniformly dispersed on rigid ordered mesoporous carbon CMK-3 to form the two-element composite catalysts. XRD patterns show that Pt atoms with *fcc* structure were almost replaced by Ru atoms with *hcp* structure. XRD and TEM measurements indicate that the average diameter is 2.7 nm with a uniform size. The electrocatalytic activity of Pt-Ru/CMK-3 for the ethanol oxidation was studied and compared with that of Pt-Ru/XC-72 of E-TEK congeneric catalyst. The results show that the catalyst of Pt-Ru/CMK-3 possesses a bigger electrocatalytic activity area, the electrocatalytic activity for the oxidation of methanol and the ability of resisting CO poison exceed the same kind catalysts because of the appropriate extent of alloying and average particle diameter.

Keywords DMFC; Pt-Ru/CMK-3; Complexing reaction; Mesoporous materials; Electrocatalytic oxidation of methanol

(Ed.: S, I)