

# 乙二醇稳定的 Pt/C 催化剂的制备与表征

吴锋<sup>1,2</sup>, 刘廷红<sup>1</sup>, 吴川<sup>1,2</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

**摘要:** 以乙二醇(EG)兼作溶剂和稳定剂, 分别通过  $\text{NaBH}_4$  和 EG 还原法制备了高度细化与分散的 Pt/C 催化剂, 对其形貌、组成、结构和电化学活性比表面等进行了表征比较, 并测试了它们对甲醇与乙醇电催化氧化的活性. 结果表明, 2 种催化剂中, Pt 均为面心立方结构, 粒径小且分布窄, 在炭黑载体上分散均匀, 单位质量 Pt 对甲醇与乙醇电催化氧化的活性相当;  $\text{NaBH}_4$  还原法所制 Pt/C 催化剂中  $\text{Pt}^0$  和 Pt(220)晶面含量更高, Pt 对甲醇与乙醇电催化氧化的峰电流密度分别为 0.68 与 0.67  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 分别是 EG 还原法所制 Pt/C 催化剂的 1.2 倍; 2 种催化剂对甲醇与乙醇电催化氧化的活性均与商品 E-TEK 催化剂相当.

**关键词:** 燃料电池; 催化剂; Pt/C; 乙二醇;  $\text{NaBH}_4$

**中图分类号:** TM911.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)06-1198-06

## 1 前言

能源危机和环境污染日益严重, 迫切需要寻找可持续发展的可再生能源. 燃料电池作为一种绿色、高效的能源装置, 满足社会发展的需要, 被列为新经济和 21 世纪可持续发展的三大支柱之一<sup>[1]</sup>. 其中, 直接醇类燃料电池(Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC)是便携式电源的研究热点<sup>[2]</sup>. 目前, 阻碍 DAFC 商业化的原因主要有两个<sup>[3]</sup>: 一是阳极动力学反应慢, 二是甲醇穿透质子交换膜. 提高催化剂活性是发展 DAFC 的研究重点之一.

制备方法是影响催化剂活性的重要因素之一<sup>[4]</sup>, 决定着催化剂的形貌, 并影响催化剂的组成和结构, 进而影响催化剂的活性. 近年来应用越来越广泛的乙二醇(Ethylene Glycol, EG)法<sup>[5-7]</sup>, 以 EG 兼作溶剂、稳定剂和还原剂, 易制备出高度细化与分散的铂基催化剂, 且操作简单, 适合大规模生产<sup>[8]</sup>. 但 EG 为弱还原剂, 不利于制备合金度高的 Pt 基催化剂<sup>[9]</sup>.  $\text{NaBH}_4$  为强还原剂, 应用普遍的  $\text{NaBH}_4$  还原法有利于制备合金度高的铂基催化剂<sup>[10]</sup>, 但不易控制催化剂颗粒粒径与分散<sup>[11]</sup>.

本工作以 EG 兼作溶剂和稳定剂, 通过  $\text{NaBH}_4$  还原法制备了高度细化与分散的 Pt/C 催化剂, 与 EG 法制备的 Pt/C 催化剂及商品 E-TEK Pt/C 催化剂作了比较.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

**材料:** Vulcan XC-72R 炭黑(比表面积约  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , 美国 Cabot 公司), 5%( $\omega$ ) Nafion 溶液(美国 Dupont 公司),

20%( $\omega$ ) Pt/C(Vulcan XC-72R)催化剂(美国 E-TEK 公司).

**试剂:**  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (沈阳有色金属研究院), 乙二醇  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 99.7% 无水甲醇和 99.7% 无水乙醇均由北京化工厂生产, 所有试剂均为分析纯.

### 2.2 设备与仪器

**设备:** DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), PHS-25 型数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司), KQ2200DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司), DZF-6020 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司), DKB-501A 型超级恒温水槽(上海精宏实验设备有限公司).

**仪器:** JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本 JEOL 公司), D/Max-RB 型 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司), ESCALAB MKII 型多功能电子能谱仪(英国 VG 公司), CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司).

### 2.3 催化剂制备

采用  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为铂的前驱体盐, Vulcan XC-72R 炭黑为碳载体, EG 兼作溶剂和稳定剂, 分别通过  $\text{NaBH}_4$  和 EG 还原法制备 Pt 负载量为 20%( $\omega$ )的 Pt/C 催化剂. 分别配制  $\text{NaOH}$  与  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙二醇溶液, 用  $\text{NaOH}$  乙二醇溶液调节  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  乙二醇溶液 pH 值至 12. 充分搅拌 1 h 后, 与 Vulcan XC-72R 炭黑混合, 超声分散均匀, 得到含一定浓度 Pt 前驱体的碳浆, 分别用  $\text{NaBH}_4$  和 EG 进行还原.

收稿日期: 2009-04-28, 修回日期: 2009-07-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(编号: 2009CB220100); 北京市优秀人才培养基金资助项目(编号: 20071D1600300396)

作者简介: 吴锋(1951-), 男, 江苏省常州市人, 硕士, 教授, 从事应用电化学、催化新材料等研究; 吴川, 通讯联系人, Tel: 010-68912657, E-mail: chuanwu@bit.edu.cn.

**NaBH<sub>4</sub> 还原法:** 60 °C 下向上述碳浆中逐滴加入新鲜的 NaBH<sub>4</sub> 碱性 EG 溶液, 搅拌反应 12 h. 然后分别经降温、加水沉降、过滤、洗涤、干燥、研磨, 得到 Pt 负载量为 20%( $\omega$ )的 Pt/C 催化剂. 本方法中起还原作用的是 NaBH<sub>4</sub>, 因为 60 °C 及 12 h 条件下 Pt 离子不能被 EG 还原, 稳定剂为 EG.

**EG 还原法:** 碳浆加热升温至 140 °C, 搅拌反应 1 h. 然后分别经降温、加水沉降、过滤、洗涤、干燥、研磨, 得到 Pt 负载量为 20%( $\omega$ )的 Pt/C 催化剂. 本方法中 EG 兼作还原剂和稳定剂

## 2.4 催化剂物化表征

采用高分辨透射电子显微镜观察催化剂形貌, 分析 Pt 纳米颗粒的粒径分布及其在炭黑载体上的分散状况; 采用 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$ 辐射源)确定催化剂晶相组成; 采用电子能谱仪(XPS, Al K $\alpha$  1486.6 eV 为射线源, C 1s 284.6 eV 为荷电校正基准)研究催化剂化学组成, 分析元素组成、价态与相对含量.

## 2.5 催化剂电化学测试

催化剂的电化学活性比表面与电催化活性测试在电化学工作站上采用常规三电极体系, 利用循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)在 25 °C 条件下进行, 参比电极

为饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE), 对电极为 Pt 丝. 工作电极制备方法如下: 称取 5.0 mg Pt/C 催化剂, 加入 1 mL 无水乙醇和 50  $\mu$ L 5%( $\omega$ ) Nafion 溶液超声分散均匀, 用注射器移取 15  $\mu$ L 逐滴涂覆在  $\phi$ 3 mm (0.07065 cm<sup>2</sup>)的玻碳电极上, 红外灯照射去除溶剂, 工作电极上催化剂 Pt 的涂覆量为 1.7 g/m<sup>2</sup>.

催化剂电化学活性比表面测试的电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 扫描电势为 0~1.04 V (vs. NHE), 扫描速度为 0.1 V/s. 电催化活性评价的电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1 mol/L CH<sub>3</sub>OH(或 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 扫描电势为 0~1.24 V (vs. NHE), 扫描速度为 0.05 V/s.

## 3 结果与讨论

### 3.1 TEM, XRD 与 XPS 表征

通过 NaBH<sub>4</sub> 和 EG 还原法制备的 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂的 TEM 照片如图 1 所示. Pt 纳米颗粒的平均直径分别为 2.4 与 2.5 nm, 粒径小且分布窄, 在炭黑载体上分散均匀. 在溶剂 EG 的稳定作用下, 2 种方法都制备出了形貌好的 Pt/C 催化剂, 平均粒径与商品 E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂(2.5 nm)相当.

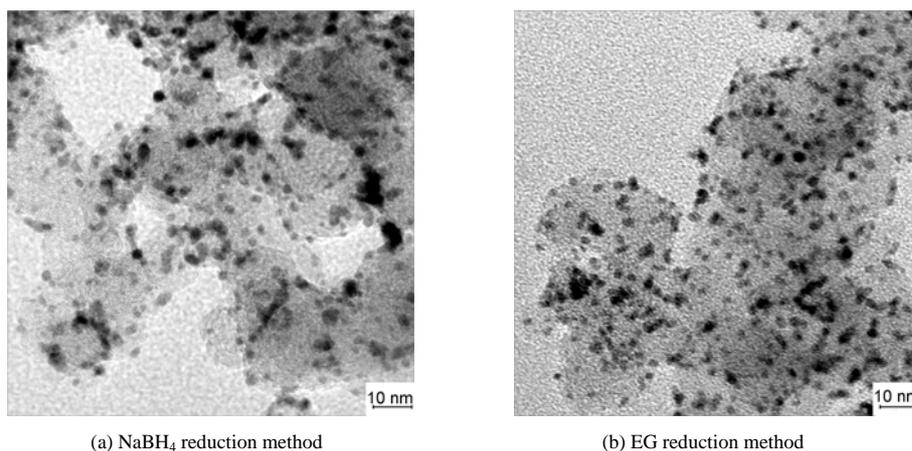


图 1 两种还原法制备的 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂的 TEM 图  
Fig.1 TEM images of 20%( $\omega$ ) Pt/C catalysts prepared by two reduction methods

图 2 是 2 种还原法制备的 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂的 XRD 谱. 2 种催化剂中 Pt 的(111), (200), (220)和(311)衍射峰均出现在  $2\theta=39.8^\circ$ ,  $46.1^\circ$ ,  $67.8^\circ$  和  $81.5^\circ$  附近, 表明 Pt 均具有面心立方结构. 2 种催化剂中 Pt 的晶面分布如表 1 所示, NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂具有更高的 Pt(220)和 Pt(111)晶面含量. Grant 等<sup>[12]</sup>认为, Pt(220)晶面上醇反应可生成甲基中间体, 分解产生 CO<sub>2</sub>, 而在 Pt(111)和 Pt(200)晶面上醇不生成甲基中间体, 分解产生

CO 和 H<sub>2</sub>. Pt(220)晶面含量较多时, 催化剂提高反应动力学性能的能力更强, 会造成醇氧化活性的增加.

$2\theta=25^\circ$ 附近的衍射峰归属为 C(002)晶面, 表明所用炭黑载体具有一定的石墨化结构. NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂中 C(002)衍射峰明显宽化, 表明其炭黑载体石墨化程度降低. 2 种催化剂采用相同的炭黑载体, 石墨化程度降低是由 NaBH<sub>4</sub> 更强的还原性所致, 会造成其导电性能降低及催化剂利用率降低.

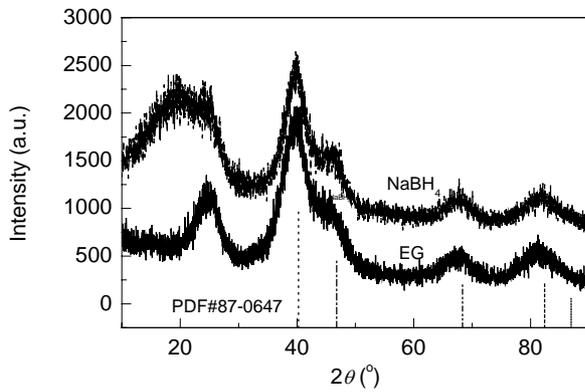


图2 两种还原法所制 20% (ω) Pt/C 催化剂的 XRD 谱图与 Pt 的标准 XRD 谱图(PDF#87-0647)

Fig.2 XRD patterns of 20% (ω) Pt/C catalysts prepared by two reduction methods compared with that of the platinum from PDF#87-0647

表 1 两种还原法所制 20% (ω) Pt/C 催化剂的晶面分布<sup>[13]</sup>

Table 1 Crystal-face distribution of 20% (ω) Pt/C catalysts prepared by two reduction methods<sup>[13]</sup>

| Method            | $I_{(111)}/I_0$ (%) | $I_{(200)}/I_0$ (%) | $I_{(220)}/I_0$ (%) |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| NaBH <sub>4</sub> | 68.7                | 13.9                | 17.4                |
| EG                | 55.5                | 35.1                | 9.4                 |

Note:  $I_0=I_{(111)}+I_{(200)}+I_{(220)}$ ,  $I_{(111)}$ ,  $I_{(200)}$  and  $I_{(220)}$  are crystalline facet content of Pt(111), Pt(200) and Pt(220).

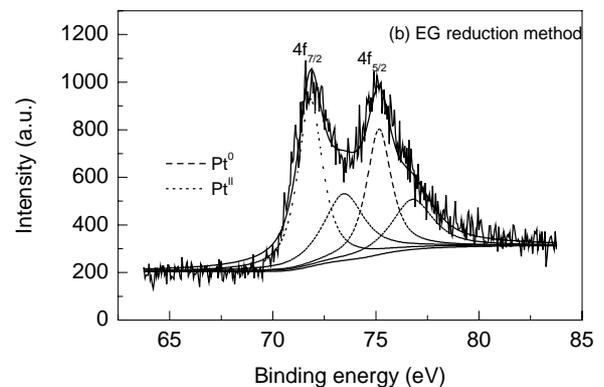
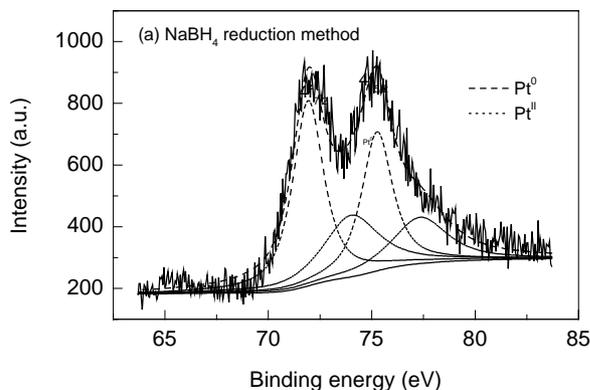


图3 两种还原法所制 20% (ω) Pt/C 催化剂中 Pt 4f 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of Pt 4f in 20% (ω) Pt/C catalysts prepared by two reduction methods

表 2 两种还原法所制 20% (ω) Pt/C 催化剂中不同价态铂的结合能与相对含量

Table 2 Binding energy and relative intensity data of platinum species in 20% (ω) Pt/C catalysts prepared by two reduction methods

| Method            | Platinum species | Binding energy of Pt (eV) |                   | Relative intensity (%) |
|-------------------|------------------|---------------------------|-------------------|------------------------|
|                   |                  | 4f <sub>7/2</sub>         | 4f <sub>5/2</sub> |                        |
| NaBH <sub>4</sub> | Pt <sup>0</sup>  | 71.9                      | 75.2              | 62.7                   |
|                   | Pt <sup>II</sup> | 74.0                      | 77.3              | 37.3                   |
| EG                | Pt <sup>0</sup>  | 71.8                      | 75.1              | 60.1                   |
|                   | Pt <sup>II</sup> | 73.9                      | 77.2              | 39.9                   |

### 3.2 电化学活性比表面测试

图 4 是自制和商品 E-TEK Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L

XPS 是一种灵敏的表面分析技术, 采样深度为 2.0~5.0 nm, 提供表面上的元素含量. 本工作的 Pt 纳米颗粒平均粒径约 2.5 nm, XPS 分析结果可作为体相分析结果. 图 3 是 2 种还原法制备的 20% (ω) Pt/C 催化剂中 Pt 4f 的 XPS 谱, 可分别分解得到 2 对峰. NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂中 Pt 4f 的分解峰分别位于 71.9, 74.0, 75.2 和 77.3 eV, 71.9 与 75.2 eV 的峰归属于零价金属态铂(Pt<sup>0</sup>), 74.0 与 77.3 eV 的峰归属于氧化态铂(Pt<sup>II</sup>), 可能以 PtO 或 Pt(OH)<sub>2</sub> 形式存在. EG 还原法制备的 Pt/C 催化剂中 Pt 4f 的分解峰分别位于 71.8, 73.9, 75.1 和 77.2 eV. Pt<sup>0</sup> 与 Pt<sup>II</sup> 的相对含量如表 2 所示, NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂中 Pt<sup>0</sup> 含量稍高, 由于 NaBH<sub>4</sub> 具有比 EG 更强的还原能力, NaBH<sub>4</sub> 还原法更有利于制备高合金度的铂基催化剂.

Pt<sup>II</sup> 的存在是一种普遍现象, 一方面可能是由于还原不彻底, 另一方面可能是由于 Pt 纳米颗粒吸附空气中氧造成的. 此外, 块状金属铂的 4f<sub>7/2</sub> 峰位于 71.2 eV 左右, 本工作中 Pt<sup>0</sup> 的 4f<sub>7/2</sub> 峰向高方向偏移(71.9 或 71.8 eV), 可能是由于 Pt 纳米颗粒的细化及其与炭黑载体的相互作用引起的, 这与张向军等<sup>[14]</sup>的研究结果一致.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电流密度与电压关系曲线. NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂对氢的吸附-脱附峰的大小与商品 E-TEK 催化剂相当, 小于 EG 法制备的 Pt/C 催化剂. 氢的吸附-脱附峰有 3 个, 依据电势高低分别为强、中、弱吸附, 归属于氢在 Pt(111), (220)和(200)晶面的吸附<sup>[15]</sup>. 对比 2 种自制催化剂的电流密度与电压关系曲线可以看出, NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂比 EG 法制备的 Pt/C 催化剂 Pt(111)相对含量较高, Pt(200)相对含量较低, 与 XRD 分析结果一致.

氢脱附峰的面积反映催化剂中铂的电化学活性面积, 催化剂中铂的电化学活性比表面积影响催化剂单位

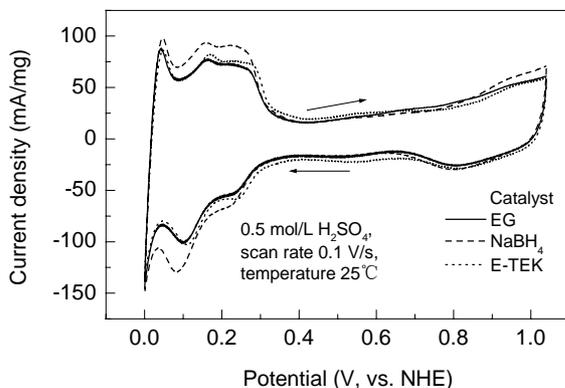


图4 自制和商品 E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂对氢吸附-脱附的电流密度与电压关系曲线

Fig.4 Current-potential curves of self-made and E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C catalysts for H adsorption and desorption

表3 自制和商品 E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂的电化学活性比表面积与电催化活性

Table 3 Average particle size, electrochemically active specific surface area, mass activity and specific activity at peak potentials of self-made and E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C catalysts for electro-oxidation of methanol and ethanol

| Method            | Average particle size (nm) | Electrochemically active specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Mass activity ( $\text{mA}/\text{mg}$ ) |         | Specific activity ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) |         |
|-------------------|----------------------------|--|---|---------|---|---------|
|                   |                            |  | Methanol                                | Ethanol | Methanol                                      | Ethanol |
| NaBH <sub>4</sub> | 2.4                        | 72.4   | 494.0                                   | 489.3   | 0.68  | 0.67    |
| EG                | 2.5                        | 91.6   | 512.5                                   | 507.1   | 0.57  | 0.56    |
| E-TEK             | 2.5                        | 72.5   | 503.2                                   | 475.0   | 0.69  | 0.65    |

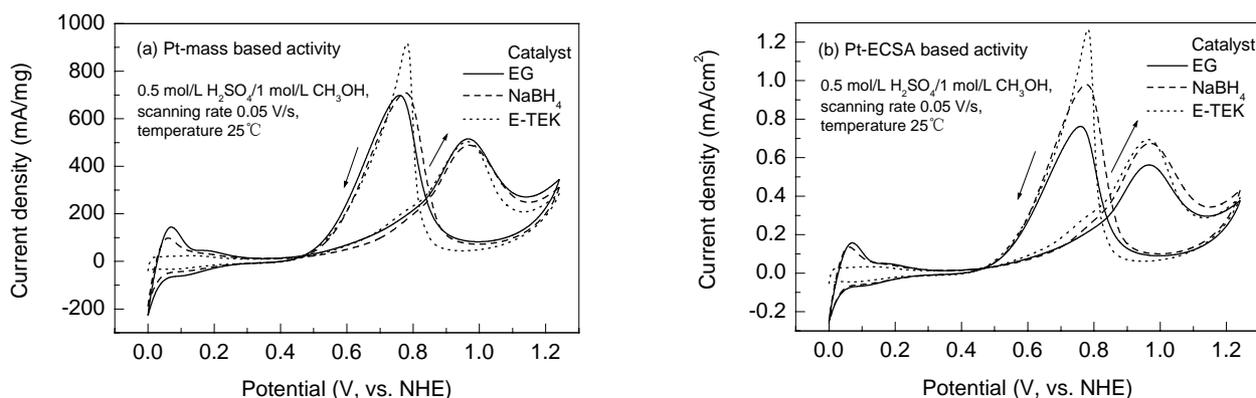


图5 自制和商品 E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂对甲醇电催化氧化的电流密度与电压关系曲线

Fig.5 Current-potential curves of self-made and E-TEK 20%( $\omega$ ) Pt/C catalysts for methanol electro-oxidation

### 3.3 电催化活性评价

自制和商品 E-TEK 的 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂对甲醇电催化氧化的电流密度与电压关系曲线如图 5 所示. 图 5(a)反映了单位质量 Pt 上的电流密度大小随电势扫描的变化, 图 5(b)反映了单位电化学活性表面 Pt 上的电流密度随电势扫描的变化, 表征的是催化剂提高反应动力学性能的能力<sup>[16,17]</sup>. 自制的 2 种催化剂与商品 E-TEK 催化剂单位质量 Pt 上的电流密度在整个电势范围内几乎没有差别. 以 NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂单位电化

质量铂的活性. 根据氢脱附峰的面积计算得到催化剂中铂的电化学活性比表面积<sup>[16]</sup>, 如表 3 所示. NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂的电化学活性比表面积与商品 E-TEK 催化剂相当, 小于 EG 法制备的 Pt/C 催化剂. 自制的 2 种催化剂的粒径大小及分散度相当. 炭黑载体导电性能降低造成了催化剂利用率降低, 进而减小了催化剂的电化学活性比表面积. 但由于其单位电化学活性表面 Pt 对甲醇与乙醇的氧化均具有更好的电催化活性, 单位质量 Pt 对甲醇与乙醇电催化氧化的活性与 EG 法制备得到的 Pt/C 催化剂相当, 这为燃料电池纳米铂基催化剂的制备提供了一种切实可行的方法. 由于 NaBH<sub>4</sub> 具有比 EG 更强的还原性, 当反应对 Pt 基催化剂合金度要求高时, 可以选择 NaBH<sub>4</sub> 还原法; 当反应对 Pt 基催化剂合金度要求低时, 可以选择 EG 还原法.

学活性表面 Pt 上的电流密度与商品 E-TEK 催化剂相当, 其正扫描过程中的氧化峰电流密度为 0.68  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 是以 EG 还原法制备的 Pt/C 催化剂的 1.2 倍.

图 6 是自制的和商品 E-TEK 的 20%( $\omega$ ) Pt/C 催化剂对乙醇电催化氧化的电流密度与电压关系曲线. 同样 NaBH<sub>4</sub> 还原法制备的 Pt/C 催化剂单位电化学活性表面铂上的电流密度与商品 E-TEK 催化剂相当, 其正扫描过程中的氧化峰电流密度为 0.67  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 是 EG 还原法制备的 Pt/C 催化剂的 1.2 倍.

由于  $\text{NaBH}_4$  还原法制备的 Pt/C 催化剂具有更高的 Pt(220)晶面含量, 从而具有更好的提高反应动力学性能

的能力, 其单位电化学活性表面铂对甲醇与乙醇的氧化均表现出了更好的电催化活性。

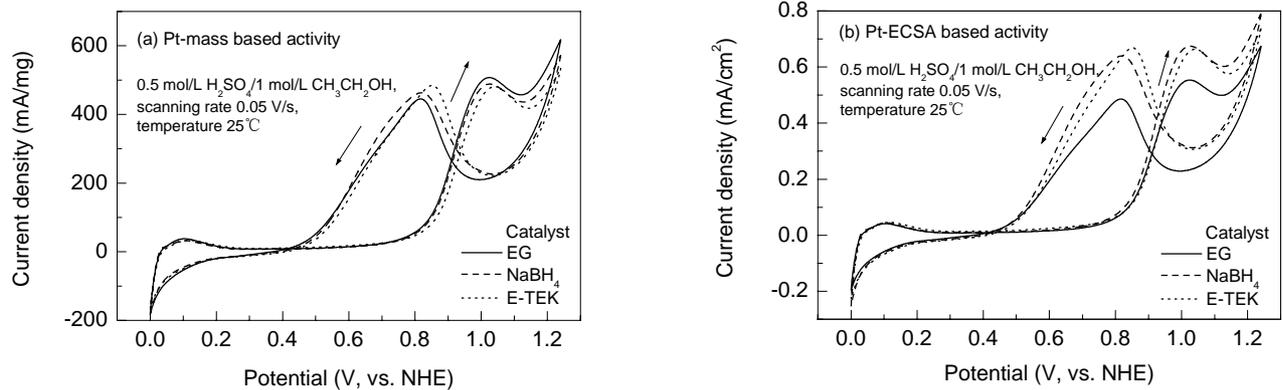


图6 自制和商品 E-TEK20%(w) Pt/C 催化剂对乙醇电催化氧化的电流密度与电压关系曲线

Fig.6 Current-potential curves of self-made and E-TEK 20%(w) Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation

## 4 结论

以 EG 兼作溶剂和稳定剂的强还原剂  $\text{NaBH}_4$  还原法是一种制备高性能燃料电池纳米铂基催化剂的有效方法, 可制备出高度细化与分散、 $\text{Pt}^0$  和 Pt(220)晶面含量更高、具有更好反应动力学性能的 Pt/C 催化剂。所制 Pt/C 催化剂单位质量 Pt 对甲醇与乙醇电催化氧化的活性与弱还原剂 EG 还原法所制 Pt/C 催化剂相当。由于  $\text{NaBH}_4$  具有比 EG 更强的还原性, 当反应对 Pt 基催化剂合金度要求高时, 可以选择以 EG 兼作溶剂和稳定剂的  $\text{NaBH}_4$  还原法; 当反应对铂基催化剂合金度要求低时, 可以选择 EG 还原法。2 种方法所制 Pt/C 催化剂对甲醇与乙醇电催化氧化的活性均与商品 E-TEK 催化剂相当。

### 参考文献:

[1] 陈全世, 仇斌, 谢起成. 燃料电池电动汽车 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005. 21.  
 [2] 刘建国, 孙公权. 燃料电池概述 [J]. 物理, 2004, 33(2): 97-102.  
 [3] Liu H S, Song C J, Zhang L, et al. A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell [J]. J. Power Sources, 2006, 155(2): 95-110.  
 [4] Zeng J H, Lee J Y, Zhou W J. A More Active Pt/Carbon DMFC Catalyst by Simple Reversal of the Mixing Sequence in Preparation [J]. J. Power Sources, 2006, 159(1): 509-513.  
 [5] Jiang L H, Sun G Q, Zhou Z H, et al. Size-controllable Synthesis of Monodispersed  $\text{SnO}_2$  Nanoparticles and Application in Electrocatalysts [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(18): 8774-8778.  
 [6] Santiago E I, Varanda L C, Villullas H M. Carbon-supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for

PEM Fuel Cells [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(7): 3146-3151.  
 [7] Tsuji M, Kubokawa M, Yano R, et al. Fast Preparation of PtRu Catalysts Supported on Carbon Nanofibers by the Microwave-Polyol Method and Their Application to Fuel Cells [J]. Langmuir, 2007, 23(2): 387-390.  
 [8] 姜鲁华. 直接醇类燃料电池阳极铂基电催化剂的研究 [D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2005. 23.  
 [9] Mann J, Yao N, Bocarsly A B. Characterization and Analysis of New Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell [J]. Langmuir, 2006, 22(25): 10432-10436.  
 [10] Zhu M Y, Sun G Q, Xin Q. Effect of Alloying Degree in PtSn Catalyst on the Catalytic Behavior for Ethanol Electro-oxidation [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(5): 1511-1518.  
 [11] 程年才, 木土春, 潘牧, 等. 胶体制备 PEMFC 催化剂的评述 [J]. 电池, 2007, 37(3): 241-243.  
 [12] Grant G K, Joanne M O, Sarah E R. Fuel and Hormone Regulation of Phospholipase C  $\beta 1$  and  $\delta 1$  Overexpressed in R Nm5F Pancreatic Beta Cells [J]. Mol. Cell. Endocrinol., 2002, 177(1/2): 107-115.  
 [13] 廖世军, 谌敏. 有机溶胶法制备 Pt/C 催化剂的影响因素 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(11): 1-6.  
 [14] 张向军, 卢世刚, 李文忠. 碳载铂催化剂的制备与性能 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, (6): 49-52.  
 [15] Dinh H N, Ren X, Garzon F H, et al. Electrocatalysis in Direct Methanol Fuel Cells *in-situ* Probing of PtRu Anode Catalyst Surfaces [J]. J. Electroanal. Chem., 2000, 491(1/2): 222-233.  
 [16] Fang B, Kim J H, Lee C, et al. Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Carbon with a Tailored Structure as a Cathode Electrocatalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(2): 639-645.  
 [17] Mani P, Srivastava R, Strasser P, et al. Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(7): 2770-2778.

## Preparation and Characterization of Pt/C Catalysts Stabilized by Ethylene Glycol

WU Feng<sup>1,2</sup>, LIU Yan-hong<sup>1</sup>, WU Chuan<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center for High Technology Green Materials, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Pt/C catalysts with narrow size distribution and high dispersion were prepared by NaBH<sub>4</sub> and ethylene glycol (EG) reduction methods, separately, using EG as both the solvent and stabilizing agent. Their morphology, composition, structure and electrochemically active specific surface area (ECSA) were characterized and compared. Electrocatalytic activities of the two catalysts for oxidation of methanol or ethanol were tested. The two catalysts present narrow size distribution, high dispersion, face centred cubic structure of Pt, and comparative Pt-mass based activities for electro-oxidation of methanol and ethanol. The Pt/C catalyst prepared by NaBH<sub>4</sub> reduction method has more metallic Pt (Pt<sup>0</sup>) and more crystal face Pt (220), its Pt electrochemical surface area (Pt ECAS) based anodic peak current densities for methanol and ethanol oxidations are 0.68 and 0.67 mA/cm<sup>2</sup>, 1.2 times higher than those of the Pt/C catalyst prepared by EG reduction method, respectively. Their electrocatalytic activities for methanol and ethanol are comparable with those of commercial E-TEK catalysts.

**Key words:** fuel cell; catalyst; Pt/C; ethylene glycol; NaBH<sub>4</sub>