

# 羰基簇合物途径制备的碳载 Pt-Co 催化剂 阴极抗甲醇性能

黄庆红<sup>1</sup> 杨辉<sup>1</sup> 黄俊杰<sup>1</sup> 唐亚文<sup>1</sup> 陆天虹<sup>1,2</sup> 邢巍<sup>2</sup>

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 吉林, 长春)

[摘要] 通过 Pt 和 Co 羰基簇合物途径制备了碳载 Pt-Co(Pt-Co/C)复合催化剂, 其金属粒子的平均粒径小, 相对结晶度很低, 与商业化的 E-TEK Pt/C 催化剂相比, 该催化剂具有较好的抗甲醇性能和电催化氧还原活性。

[关键词] 氧还原, 羰基簇合物, 电催化, 抗甲醇

[中图分类号] O646, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)03-0064-02

直接甲醇燃料电池(DMFC)用液体甲醇作燃料, 因此燃料的运输、储存、使用等方面具要很高的安全性。另外, DMFC 系统简单, 运行方便, 加上甲醇的比能量较高等优点, 将具有广阔的商业化前景<sup>[1]</sup>。

目前, DMFC 的一个主要问题是甲醇易透过质子交换膜到达阴极, 而在阴极碳载 Pt(Pt/C)催化剂上发生氧化, 这既造成燃料的损失, 又在氧阴极上产生混合电位, 使 Pt/C 催化剂中毒和电池性能降低<sup>[2]</sup>。另外, 与 Pt/C 催化剂相比, Pt 基复合催化剂能改善对氧还原的电催化活性<sup>[3]</sup>。最近本研究发现, 将催化剂前驱体金属羰基簇合物担载在活性炭上, 制得的催化剂粒子结晶度低、粒径较小<sup>[4]</sup>。所以, 本文用 Pt、Co 羰基簇合物在热分解的方法制备 Pt-Co/C 催化剂, 并研究了它对氧还原的电催化性能和抗甲醇的能力。

根据 Chini 方法<sup>[5]</sup>将 97.6 mg  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , 24.6 mg  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 203.9 mg NaAc 放入 15 mL 甲醇溶液中, 在 CO 氛围中 50℃反应 20 h, 得到 Pt 和 Co 的羰基簇合物。加入 184.0 mg Vulcan XC-72R 活性碳, 搅拌 6 h, 通  $\text{N}_2$  带走溶剂后, 在 400℃氢气气氛中热处理 2 h。冷却后, 洗涤至催化剂中不含  $\text{Cl}^-$ , 真空干燥 24 h, 得到含 20%(质量分数)Pt-Co(2:1)的 Pt-Co/C 催化剂。工作电极的制备和电化学性能测试按照文献[1]方法进行。工作电极基体是玻碳旋转圆盘电极(RDE), RDE 表面金属载量为 28  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为镀铂黑的 Pt 片。

图 1 是用羰基簇合物法制备的 Pt-Co/C 催化剂和 E-TEK 的 Pt 载量为 20%(质量分数)的 Pt/C 催化剂 XRD 图谱。Pt/C 催化剂在  $2\theta$  为 39.9、46.5、67.8、81.2 处出现了分别对应于 Pt(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰<sup>[6,7]</sup>。而在 Pt-Co/C 催化剂中, Pt 的衍射峰发生了明显的正移, 根据 Vegard 定律, 当原子半径小的原子进入原子半径大的原子的晶格时, 就会导致晶格常数减小, 衍射角发生正移, 表明已经形成 Pt-Co 合金。根据 XRD 计算的结果<sup>[6,7]</sup>, 得到的 Pt-Co/C 催化剂中平均粒径和相对结晶度均小于 Pt/C 催化剂(表 1)。

图 2 为 Pt-Co/C 复合催化剂透射电子显微镜(TEM)图。由图测得的 Pt-Co/C 复合催化剂中金属粒子的平均粒径约为 2.5 nm, 而且分布也很均匀。这与 XRD 测试相符合的。

图 3 为两种催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液中线性扫描伏安图。由图可见, 在 Pt-Co/C 和 Pt/C 电极上, 氧的起始还原电位分别为 0.68 V 和 0.64 V, 表明 Pt-Co/C 催化剂对氧还原的电催化活性

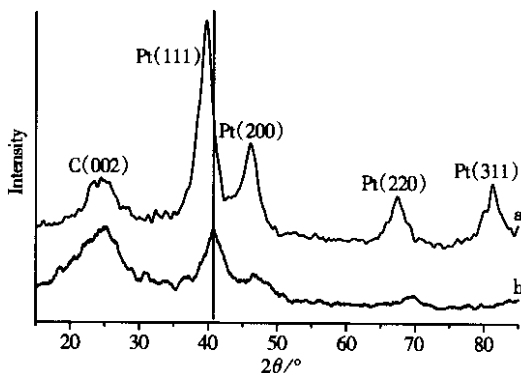


图 1 (a) E-TEK Pt/C 和 (b) Pt-Co/C 催化剂的 XRD 图谱

表 1 不同催化剂的粒径和相对结晶度

催化剂	粒径/nm	相对结晶度
E-TEK 的 Pt/C	2.8	2.7
Pt-Co/C	2.5	0.97

收稿日期: 2004-05-11.

基金项目: 国家科技部“973”(G2000026408)、“863”(2003AA517060) 国家自然科学基金(20003005, 20373068) 江苏省自然科学基金(BQ2000009) 江苏省科技厅和教育厅高新技术产业化基金(BG2003022, JH02-080) 国家“十五”211 工程重点学科建设资助项目。

作者简介: 黄庆红, 1978 - , 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事应用化学的学习和研究, E-mail: ljhhqh@sohu.com

通讯联系人: 杨辉, 1965 - , 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事物理化学的教学与研究, E-mail: hyang@ccny.cuny.edu

万方数据

稍高于的 Pt/C 催化剂。

图 4 为两种催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L  $\text{HClO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  中的线性扫描伏安图。在 E-TEK 的 Pt/C 催化剂电极上,在 0.6 V 左右有一个大的甲醇氧化峰,而在 Pt-Co/C 催化剂电极上,甲醇氧化峰较小,这表明甲醇在 Pt-Co/C 催化剂电极上不易氧化,呈现了很好的抗甲醇性能。这可能是 Pt 和 Co 之间的协同作用降低了 Pt 对甲醇氧化的电催化性能而引起的。

由上述的结果可得到如下的结论:羰基簇合物热分解法制备的 Pt-Co/C 复合催化剂对氧还原的电催化性能稍高于商品化的 E-TEK 的 Pt/C 催化剂,但它的抗甲醇性能要好于 E-TEK 的 Pt/C 催化剂,因此有望能在 DMFC 中得到实际使用。



图 2 Pt-Co/C 复合催化剂的 TEM 图

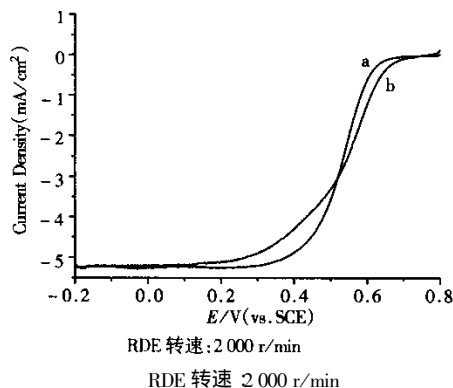


图 3 (a) E-TEK Pt/C 和 (b) Pt-Co/C 催化电极在氧气饱和的 0.5 mol/L 的  $\text{HClO}_4$  溶液中的线性扫描伏安图

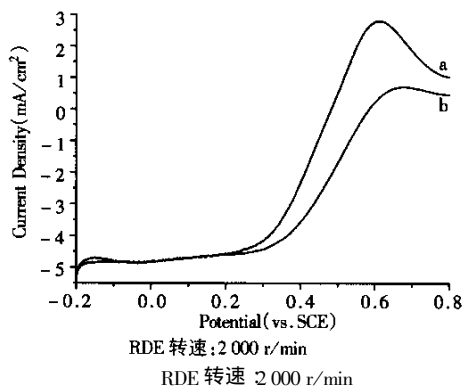


图 4 (a) E-TEK Pt/C 和 (b) Pt-Co/C 催化电极在氧饱和的 0.5 mol/L  $\text{HClO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液中的线性扫描伏安图

## [ 参考文献 ]

- [ 1 ] Yang H, Alonso-Vante N, Leger J M, *et al.* Tailoring Structure and Reactivity of Carbon-Supported Nanosized Pt-Cr alloy Catalysts for Oxygen in Pure and Methanol-Containing Electrolyte[ J ]. J Phys Chem ( B ) 2004 ,108( 6 ) :1938—1947.
- [ 2 ] Ralph T R, Hogarth M P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cell[ J ]. Platinum Metals Rev 2002 46( 3 ) 3—14.
- [ 3 ] Shukla A K, Neergat M, Bera P. An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinumized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cell[ J ]. J Electroanal Chem 2001 504( 1 ) :111—119.
- [ 4 ] 黄俊杰, 杨辉, 唐亚文, 等. Pt 羰基簇合物途径制备的 Pt/C 催化剂对甲醇的电催化氧化[ J ]. 南京师大学报( 自然科学版 ) 2003 26( 3 ) :40—43.
- [ 5 ] Longoni G, Chini P. Synthesis and chemical characterization of platinumcarbonyl dianions[  $\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$  (  $n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$  ), a new series of inorganic oligomers[ J ]. J Am Chem Soc 1976 98( 10 ) :7225—7231.
- [ 6 ] White J H, Sammells A F. Perovskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel cell[ J ]. J Electrochem Soc 1993 ,140( 6 ) :2167—2178.
- [ 7 ] Antolini E, Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys : an XRD analysis[ J ]. J Alloys and Compounds 2001 315( 1 ) :118—122.

## Study of Methanol Tolerant Property of Cathodic Pt-Co Catalyst with Carbon Carrier Prepared via Route of Carbonyl Clusters

Huang Qinghong<sup>1</sup>, Yang Hui<sup>1</sup>, Huang Junjie<sup>1</sup>, Tang Yawen<sup>1</sup>, Lu Tianhong<sup>1,2</sup>, Xing Wei<sup>2</sup>

( 1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China )

( 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022, Changchun, China )

**Abstract** The Pt-Co catalyst prepared via the carbonyl route has low average diameter and relective crystallinity. Its capacity for the methanol tolerance and oxygen reductim is higher than commercial E-TEK Pt/C catalyst.

**Key words** oxygen reduction, carbonyl cluster, electrocatalysis, methanol tolerance

[ 责任编辑 孙德泉 ]