

# 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、使用等方面具有很高的安全性。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负载在活性炭上,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 Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、24.6 mg CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>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 活性炭,搅拌 6 h,通 N<sub>2</sub> 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 Cl<sup>-</sup>,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 μg/cm<sup>2</sup>,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 2θ 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)。

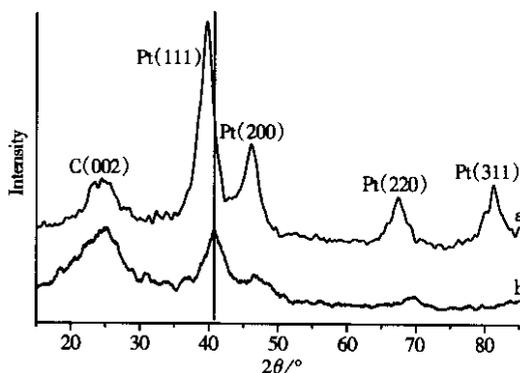


图 1 (a) E-TEK Pt/C 和 (b) Pt-Co/C 催化剂的 XRD 图谱

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

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 HClO<sub>4</sub> 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

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(BG20030Z2, 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

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 HClO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>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

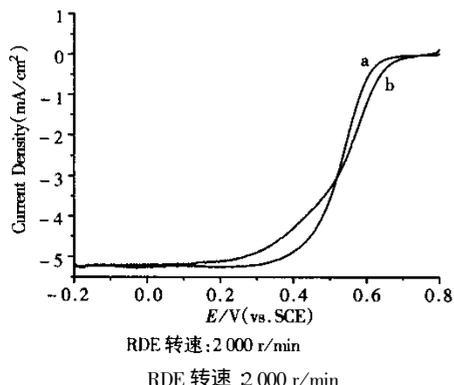


图 3 (a)E-TEK Pt/C 和 (b)Pt-Co/C 催化电极在氧气饱和的 0.5 mol/L 的 HClO<sub>4</sub> 溶液中的线性扫描伏安图

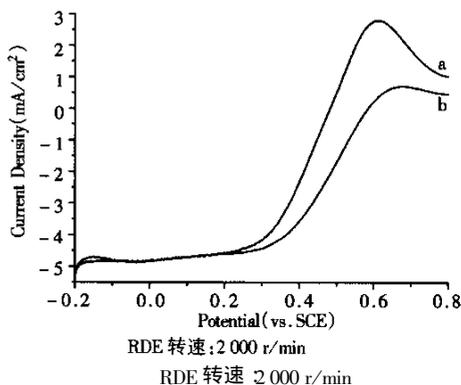


图 4 (a)E-TEK Pt/C 和 (b)Pt-Co/C 催化电极在氧饱和的 0.5 mol/L HClO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH 溶液中的线性扫描伏安图

### [ 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 Cells[ 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[ Pt<sub>5</sub>( CO )<sub>6</sub> ]<sub>n</sub><sup>2-</sup> ( n = ~ 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 ]