



微波合成 PtRu/C 纳米催化剂及其对甲醇电催化氧化性能

陈卫祥^{*,1,2} 俞贵艳¹ 赵 杰¹ LEE Jim-Yang^{2,3,4} 刘昭林⁴

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 新加坡国立大学, 新加坡-麻省理工学院联合体, 117576 新加坡)

(³ 新加坡国立大学, 化学与环境工程系, 119260 新加坡)

(⁴ 新加坡材料研究与工程所, 117602 新加坡)

关键词: 微波 PtRu 合金纳米粒子 催化剂 燃料电池
分类号: O646

0 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有能量转化效率高、无污染、无噪音、系统结构简单、能量密度高和燃料补充方便等优点,在交通、通讯、军事和航天等方面具有广泛的应用前景。由于 PtRu/C 催化剂对甲醇的电化学氧化具有很好的催化活性和良好的抗 CO 中毒性能,是 DMFC 中最主要的阳极催化剂。其传统的制备主要是采用浸渍-还原方法,即:把碳载体充分浸渍在含有贵金属盐的溶液中,然后使吸附在碳载体上的金属盐在还原性气氛下高温还原。但是这种方法难以获得尺寸和形状均匀的纳米粒子。众所周知,催化剂微粒的大小和均匀性是影响其催化性能的一个重要因素。因此,如何制备粒径适宜、大小均匀,并高度分散在碳载体上的 PtRu 合金纳米粒子对于获得高性能的 DMFC 阳极催化剂具有重要意义。微波辐射加热具有快速、均匀和高效的特点,已经被广泛地运用在多种纳米材料的合成中,如:金属氧化物^[1-3]、硒化物^[4,5]、硫化物^[6]和单分散金属纳米粒子^[7-10]。最近有报道微波协助加热的多元醇工艺可以合成聚合物保护的多种纳米金属粒子(如 Pt, Ru, Pd 和 Ag 等),这些纳米粒子具有细小和均匀的粒径^[7-10]。

我们曾利用这种微波协助加热的多元醇工艺已

经合成了 XC-72 碳和碳纳米管负载的铂纳米粒子催化剂,实验表明它对甲醇的氧化具有较高的电催化活性^[11,12],同时还用这种方法合成了作为电化学超级电容器电极材料的 Ru/XC-72 纳米复合材料^[13]。本文工作是进一步用微波技术快速合成了 PtRu/C 纳米催化剂,并对其对甲醇电化学氧化性能进行了初步研究。结果发现 PtRu 合金纳米粒子具有均匀的尺寸,其平均粒径在 3.9 nm,并非常均匀地分布在载体碳的表面。初步研究表明微波合成的 PtRu/C 催化剂对甲醇的电化学氧化具有很好的电催化活性。

1 实验部分

1.1 PtRu/C 纳米催化剂的微波合成和表征

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigama-Alrdich, A. C.S. Reagent)作为前驱体合成 PtRu/C 纳米催化剂。在含有 25.0 mL 乙二醇 (Mallinckrodt, A.R.) 的 100 mL 烧杯中,加入 1.0 mL 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mL 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{RuCl}_3$ 水溶液,0.5 mL 的 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 和 0.040 g 的 XC-72 碳(BET 表面积为 $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径为 40 nm),超声波分散 2 h,使其充分混合均匀。然后将烧杯置于微波炉中间 (National NN-S327WF, 2 450 MHz, 700 W)利用微波加热 50 s,过滤,并用丙酮充分洗涤,得

收稿日期:2004-05-18。收修改稿日期:2004-07-05。

国家自然科学基金资助项目(No.50171063,20003009)、浙江省自然科学基金资助项目(No.200053)和 MEBCS Programme of Singapore-MIT Alliance 资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:weixiangchen@css.zju.edu.cn

第一作者:陈卫祥,男,39岁,博士,教授,研究方向:纳米材料合成及其在电化学能源中的应用。

到的样品在 120 °C 真空干燥过夜。在 JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜上利用能量散射 X-射线谱 (EDX) 测试样品中 PtRu 合金的质量分数及其组成。XRD 在 Philips PW 1710 X-射线衍射仪上进行 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$, 操作电压 40 kV, 电流 40 mA, 石墨单色器, 扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)。少量的样品在超声波作用下充分分散在丙酮中, 然后滴 2~3 滴在镀有碳膜的 3 mm 的铜网上, 待丙酮挥发后, 在 JEOL JEM 2010 电子显微镜上进行透射电镜观察, 加速电压为 200 kV。X-射线光电子能谱 (XPS) 分析在 VG ESCALAB MKII 能谱仪上进行, 窄扫描能谱区间为 $\text{Pt}4f$ 和 $\text{Ru}3p$, 用 VGX900 软件对数据进行拟合处理。

1.2 电化学实验

室温下甲醇在微波合成的 PtRu/C 催化剂上电化学氧化的极化曲线在 EG&G 273 和三电极体系中测量。少量的 PtRu/C 催化剂, Nafion 溶液与蒸馏水混合均匀, 涂在玻璃碳电极上作为工作电极, 具体制备和实验过程见文献^[14]。饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电解质溶液为 ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}+1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$) 的水溶液。甲醇在 PtRu/C 催化剂上电化学氧化的极化性能测试之前, 进行 20 次循环伏安活化, 扫描速度 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电位范围 0~70 mV(vs SCE)。

2 结果与讨论

根据多次 EDX 分析结果, 微波合成的 PtRu/C 纳米催化剂中的 PtRu 合金的质量分数为 26.4%, Pt 和 Ru 的原子比为 1.0:(1.0~1.1), 符合初始混合材料中碳:铂:钌=80:20:10 的质量比例。因此, 可以说明在载体碳存在下, 在微波辐射加热 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 的乙二醇溶液可以有效地将 PtRu 合金粒子负载到载体碳上。图 1 是微波合成 PtRu/C 纳米催化剂的 XRD, 对应于 PtRu 合金的 3 个主要 XRD 的衍射峰与文献报道的一致^[15-17]。图 1 说明微波合成的 PtRu 合金也是面心立方 (FCC) 结构, 在 $2\theta=40.2^\circ, 46.7^\circ$ 和 68.2° 分别对应于 PtRu 合金的 (111), (200) 和 (220) 面, 相应的晶面距为 0.224, 0.195 和 0.138 nm。PtRu 合金的晶胞常数为 0.388 nm, 与文献报道的 Pt_1Ru_1 合金一致^[17]。图 2 是微波合成 PtRu/C 催化剂 Pt4f 和 Ru3p 的 XPS 图。如图 2(a) 所示, Pt4f 有 2 对 XPS 峰, 结合能为 71.1 和 74.4 eV 较强的一对 XPS 峰对应于金属 Pt, 在结合能为 72.4 和 75.2 eV

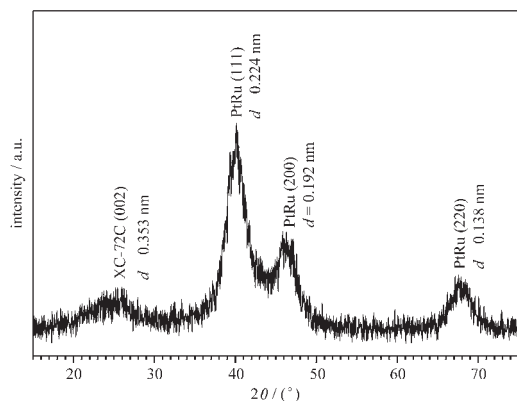


图 1 微波合成 PtRu/C 纳米催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of microwave-synthesized PtRu/C catalyst

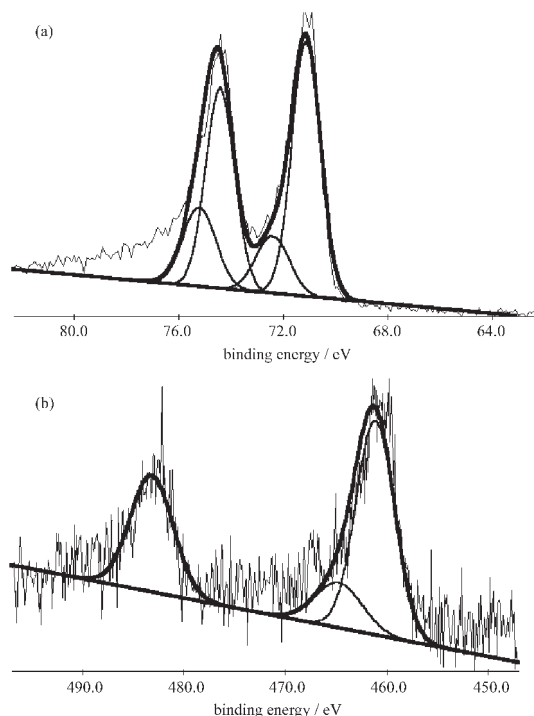


图 2 微波合成 PtRu/C 纳米催化剂的 (a) Pt4f 和 (b) Ru3p 的 XPS

Fig.2 XPS spectra of (a) Pt4f and (b) Ru3p for microwave synthesized PtRu/C catalyst

的一对峰对应于 Pt(II) (PtO 和 Pt(OH)_2)。如图 2(b) 所示, $\text{Ru}3p_{3/2}$ 在 461.1 eV 和 $\text{Ru}3p_{1/2}$ 在 483.2 eV 对应于金属 Ru, $\text{Ru}3p_{3/2}$ 在 464.7 eV 的峰对应于化学态 Ru(IV), 根据 $\text{Ru}3p_{3/2}$ 两个 XPS 峰的相对强度可以得到 $\text{Ru(0)}:\text{Ru(IV)}=80:20$ 。图 3 是微波合成 PtRu/C 催化剂的 TEM 照片。图 3 表明微波合成的 PtRu/C 纳米催化剂剂中 PtRu 合金纳米粒子具有细小和均匀的尺寸, 平均粒径为 3.9 nm, 并且均匀地分布在碳载

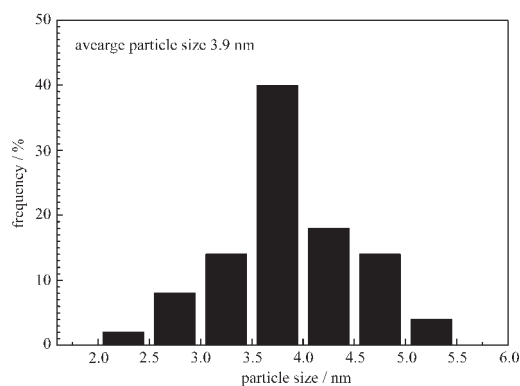
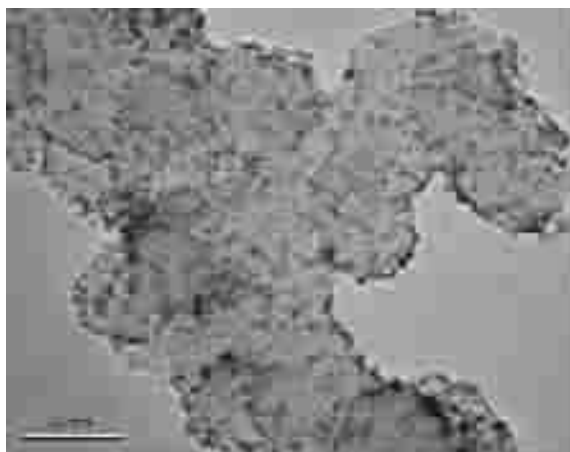


图 3 微波合成 PtRu/C 纳米催化剂的 TEM 照片和 PtRu 纳米粒子的尺寸分布图

Fig.3 TEM image and particle size distribution of microwave synthesized PtRu/C catalyst

体的表面。从图 3 的尺寸分布图还可以发现微波合成的 PtRu 纳米粒子的粒径大多数在 3.0~5.0 nm, 只有很少部分的粒径大于 5.0 nm 或小于 2.5 nm。

作为一种快速和均匀的加热方法, 微波加热已成功地应用于多元醇方法合成多种聚合物稳定的金属纳米粒子^[7-10]。其主要原理是乙二醇具有高的介电常数(在室温下为 41.4)和介电损失, 在微波辐射下可以被快速加热, 在高温下乙二醇可以原位产生 CH_3CHO 还原剂, 使金属离子还原为金属纳米粒子^[18,19]。快速和均匀的微波加热可以使反应速度提高 1~2 个数量级, 并且可以避免液相中的温度和浓度的不均匀。因此所得到的金属纳米粒子具有更小和均匀的粒径。在以前工作中已经发现载体碳的存在有利于均匀和细小铂纳米生成和在碳载体表面的分散^[11-13]。这是由于 XC-72 碳表面含有丰富的含氧官能团, 通过配位反应或离子交换溶液中的铂离子和钌离子被附加到这些碳表面的官能团上^[20]。这些与

官能团相互作用的铂离子和钌离子成为成核的前驱体, 在高温下被乙二醇原位产生的还原剂还原, 然后生长为细小的 PtRu 合金纳米粒子。由于新生成的纳米铂粒子被锚定在碳载体的表面, 阻止了纳米粒子之间的团聚。因此, 微波加热的多元醇工艺可以将乙二醇溶液中铂和钌盐还原生成 PtRu 合金纳米粒子。这些微波合成的 PtRu 纳米粒子且具有细小和均匀的尺寸, 并均匀地负载在载体碳的表面。

图 4 是甲醇在微波合成 PtRu/C 纳米催化剂和一种商业化的 PtRu/C 催化剂 (PtRu 质量分数为 30.0%, Pt:Ru=1.0:1.0) 催化剂上电化学氧化的准稳态极化曲线。从图 4 可以发现在相同的极化电位下甲醇在微波合成的 PtRu/C 催化剂上电化学氧化的极化电流密度大于在商业化的 PtRu/C 催化剂上的。例如在 0.50 V vs SCE 电位下, 甲醇在微波合成的 PtRu/C 上的电化学氧化电流密度为 $0.74 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ PtRu}$, 而商业化的 PtRu/C 催化剂的电化学氧化电流密度为 $0.48 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ PtRu}$ 。这表明微波合成的 PtRu/C 催化剂在室温下对甲醇的电化学氧化具有更高的电催化活性。Takasu 等^[21]研究了 PtRu/C 催化剂对甲醇电化学氧化催化活性的“尺寸效应”, 发现适度粒径大小的 PtRu 合金纳米粒子对甲醇的电氧化具有较高的质量电流密度, 过大或过小的 PtRu 合金粒子其质量电流密度都会降低。唐亚文等^[22]也发现当铂的粒径为 3.8 nm 时, Pt/C 催化剂对甲醇的电氧化具有较高的催化活性。如图 3 所示, 绝大多数微波合成 PtRu 合金纳米粒子粒径大小分布在 3.0~5.0 nm 之

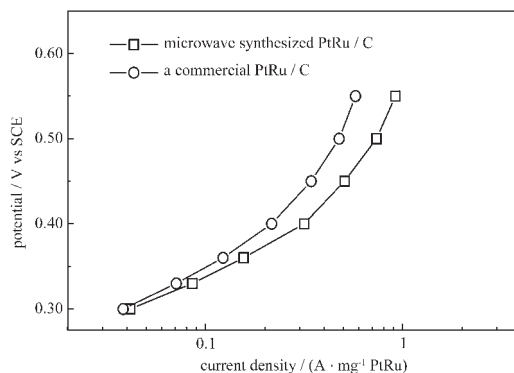


图 4 甲醇在微波合成 PtRu/C 纳米催化剂和一商业化 PtRu/C 催化剂上电化学的极化曲线

Fig.4 Polarization curves for methanol electrooxidation over microwave synthesized PtRu/C and a commercial PtRu/C in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} / 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at room temperature

间,几乎没有过大或过小的粒子。因此,微波合成的 PtRu/C 催化剂应该具有很好的甲醇电化学氧化催化活性。

3 结 论

本文提出了一种微波加热的多元醇工艺合成了 PtRu/C 纳米催化剂的新方法。这种微波合成方法具有简单、快速和高效的特点,所合成的 PtRu 纳米粒子具有细小和均匀的粒径,并均匀地分散在碳纳米管的表面。初步电化学实验表明微波合成的 PtRu/C 纳米催化剂对甲醇的电化学氧化具有很好的催化性能。

参 考 文 献

- [1] Liao X. H., Zhu J. M., Zhu J. J. Xu J. Z. Chen H. Y. *Chem. Commun.*, **2001**,937.
- [2] Palchik O., Zhu J. J., Cedanken A. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**,1251.
- [3] Katsuki H., Komarneni S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**,**84**,2313.
- [4] Zhu J. J., Palchik O., Chen S. G. Gedanken A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**,7344.
- [5] Grisaru H., Palchik O., Gedanken A., Palchik V., Slifkin M. A., Weiss A. M., Hacohen Y. R. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**,4814.
- [6] Murugan A. V., Sonawane R. S., Kale B. B. et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**,**71**,98.
- [7] Yu W. X., Tu, W. X., Liu H. F. *Langmuir*, **1999**,**15**,6.
- [8] Tu W. X., Liu H. F. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**,564.
- [9] Komarneni S., Li D. S., Newalkar B. et al. *Langmuir*, **2002**, **18**,5959.
- [10] Yan X. P., Liu H. F., Liew K. Y. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**, 3387.
- [11] Chen W. X., Lee J. Y., Liu Z. L. *Chem. Comm.*, **2002**,2588.
- [12] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), HAN Gui(韩 贵), Lee J. Y., Liu Z. L. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2003**,**24**,2295.
- [13] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), Han Gui(韩 贵), Lee J. Y., Liu Z. L. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2003**,**61**, 2033.
- [14] Liu Z. L., Lee J. Y., Han M. et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**, 453.
- [15] Steigerwalt E. S., Deluga G. A., Lukehart C. M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**,760.
- [16] Zhang X., Chan K. Y. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**,451.
- [17] Steigerwalt E. S., Deluga G. A., Clifffel D. E., Lukehart C. M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**,8097.
- [18] Kurihara L. K., Chow G. M., Schoen P. E. *Nanostrucured Mater.*, **1995**,**6**,607.
- [19] Fievert F., Lagier J. P., Figlarz M. *MRS Bull.*, **1989**,**24**,29.
- [20] Zhou Z. H., Wang S. L., Zhou W. J. et al. *Chem. Commun.*, **2003**,394.
- [21] Takasu Y., Itaya H. Y., Iwazaki T. Y., Miyoshi R., Ohnuma T., Sugimoto W., Murakami Y. *Chem. Commun.*, **2001**,341.
- [22] TANG Ya-Wen(唐亚文), LI Gang(李 刚), YANG Hui(杨辉), XING Wei(邢 巍), LU Tian-Hong(陆天虹) *Nianjin Shifan Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban)(J. of Nianjin Normal Univ.(Natural Science Edition))*, **2003**,**26**,112.

PtRu/Carbon Catalyst: Microwave Polyol Synthesis and Electrocatalytic Activity for Methanol Electrooxidation

CHEN Wei-Xiang^{*,1,2} YU Gui-Yan¹ ZHAO Jie¹ LEE Jim-Yang^{2,3,4} LIU Zhao-Lin⁴

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²Singapore-MIT Alliance, National University of Singapore, 117576 Singapore)

(³Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore, 119260 Singapore)

(⁴Institute of Materials Research and Engineering, 117602 Singapore)

PtRu/carbon nanosized catalyst with PtRu loading of 26.4wt% (Rt:Ru=1.0:1.0~1.1) was rapidly synthesized by the microwave polyol process employing the ethylene glycol solution of H₂PtCl₆ and RuCl₃ as precursors in the presence of XC-72 carbon support. TEM observations demonstrated that microwave-prepared PtRu nanoparticles were narrowly distributed and highly dispersed on the carbon with an average size of 3.9 nm. Electrochemical experiments showed that microwave-synthesized PtRu/carbon catalyst exhibited very high catalytic activity for electro-oxidation of liquid methanol at room temperature.

Keywords: microwave PtRu nanoparticles catalyst fuel cell