

微波合成条件对催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的结构和 甲醇氧化催化性能的影响

曾鑫, 原鲜霞, 夏晓芸, 杜娟, 张慧娟, 马紫峰

(上海交通大学 化学工程系, 上海 200240)

摘要: 为了改善 Pt/C 催化剂的甲醇氧化催化性能, 采用快速高效的微波加热技术合成了 Mo 修饰的 Pt 基催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$, 并对比研究了微波反应时间和超声分散时间等条件对 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的晶体结构、微观形貌和甲醇氧化催化性能的影响。结果表明: $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的晶体结构主要是由微波反应时间决定的, 超声分散时间对其几乎没有影响; $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的微观形貌受微波反应时间和超声分散时间的共同影响。在本实验的研究范围内, 微波反应时间和超声分散时间对催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化催化性能的影响顺序分别为 $10\text{min} > 15\text{min} > 20\text{min} > 5\text{min}$ 和 $60\text{min} > 100\text{min} > 30\text{min} > 0\text{min}$; 制备高活性甲醇氧化催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的最佳条件为微波反应 10min 和超声分散 60min 。

关键词: 微波合成条件; $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 催化剂; 甲醇氧化

中图分类号: TM 911; TQ032

文献标识码: A

Effects of Microwave-synthesizing Parameters on Structure and Electro-catalytic Activity of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ towards Methanol Oxidation

ZENG Xin, YUAN Xian-Xia, XIA Xiao-Yun, DU Juan, ZHANG Hui-Juan, MA Zi-Feng

(Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ was prepared by microwave-synthesis to improve the catalytic performance of Pt -based catalysts towards methanol oxidation. Effects of reaction and sonicating time on the crystal structure, micro-morphology and electro-catalytic activity of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ were systematically investigated. The results show that the crystal structure of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ is mainly determined by the reaction time while the sonicating time has little influence on it. The micro-morphology of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ is determined by both the reaction and sonicating time. The influencing sequences of reaction and sonicating time on electro-catalytic activity of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ are $10\text{min} > 15\text{min} > 20\text{min} > 5\text{min}$ and $60\text{min} > 100\text{min} > 30\text{min} > 0\text{min}$, respectively. The optimized parameters of preparing $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ owing best catalytic activity towards methanol electro-oxidation are 10min of reaction time and 60min of sonicating time.

Key words: microwave-synthesizing parameters; $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalyst; methanol oxidation

直接甲醇燃料电池(DMFC)由于具有系统结构简单、体积能量密度高、燃料补充方便、工作温度低、启动快、效率高等一系列优点,近年来备受关注,其研究和发展也取得了很大的进展。目前,DMFC阳极一般采用 Pt 基催化剂,此类催化剂不仅甲醇氧化催化活性较低、极化严重,而且很容易吸附甲醇氧化的中间产物 CO 从而中毒失活^[1]。为了改善 Pt 基催化剂的甲醇氧化催化性能,国际学术界普遍采用向其中添加

助催化元素的方法,其中, Mo 是研究最为广泛的助催化元素之一。但是,关于 Mo 对 Pt/C 催化剂的甲醇氧化催化性能的影响效果目前却没有达成一致的共识。比如, Grgur 等^[2-3] 用电弧熔炼和大剂量离子注渗(high-dose ion implantation)的方法制得的 Pt-Mo 合金具有比 Pt 更强的抗 CO 中毒能力; Ioroi 等^[4] 用表面吸附后还原沉积的方法制得的无定形态的 MoO_x 修饰的 Pt/C 催化剂 $\text{MoO}_x\text{-Pt}/\text{C}$ 也具有比 Pt/C 更强的抗

收稿日期: 2009-08-26, 收到修改稿日期: 2009-10-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2007CB209700); 国家自然科学基金(20776085)

作者简介: 曾鑫(1984-), 男, 硕士研究生。通讯联系人: 原鲜霞, 副教授。E-mail: yuanxx@sjtu.edu.cn

CO中毒能力,但 MoO_x 修饰对Pt/C催化剂的甲醇氧化催化活性却没有明显的影响;Song等^[5]的研究结果表明,用电化学方法还原钼酸钠于Pt、PtRu表面和直接喷涂钼酸钠于DMFC阳极表面两种Mo掺杂途径都使得DMFC的性能比未掺杂时更差;Zhang等^[6]用电化学共沉积的方法制得的催化剂Pt/ MoO_x /C的甲醇氧化催化活性比未掺杂的Pt/C催化剂有明显的提高.这些互相矛盾的研究结果与催化剂的制备方法有密切的关系.

微波方法^[7-8]作为一种快速、简单和高效的加热技术,不仅可以避免体系中的温度梯度,而且可以大大加快反应速度,从而更有利于制得细小、均匀的纳米颗粒,已经在多个领域获得了广泛的应用,近年来也逐渐被应用于DMFC阳极催化剂的研究.Tian等^[9]的研究表明,用微波法制备的催化剂Pt/MWCNT的电化学活性表面积和甲醇氧化催化性能明显优于商业的催化剂Pt/C.Chen等^[10]研究结果表明,微波法制得的Pt/C催化剂的甲醇氧化催化性能明显优于E-TEK的商业催化剂Pt/C.Li等^[11]和Justin等^[12]也分别用微波法制备了Pt/CNTs和Pt- V_2O_5 /C用作DMFC的阳极催化剂.但是,在目前可查的文献中,尚未发现有人用微波方法制备Mo或其氧化物修饰的Pt/C催化剂,并研究Mo修饰对Pt/C催化剂甲醇氧化催化性能影响的报道.因此,本课题组将微波方法引入Mo修饰的Pt/C催化剂的制备及性能研究中,在初步筛选得出Pt和Mo的原子比为2:1的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 具有最佳的、优于Pt/C的甲醇氧化催化性能和抗CO中毒能力的基础上^[13],本工作对比研究了微波合成条件包括微波反应时间和超声分散时间对制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的微观结构和甲醇氧化催化性能的影响.

1 实验

1.1 催化剂的制备

称取一定量的Vulcan XC-72碳加入乙二醇中强烈搅拌30min使形成炭材料均匀分散的乙二醇浆液,然后向其中加入浓度分别为0.0488mol/L和0.0386mol/L的 H_2PtCl_6 和 Na_2MoO_4 的乙二醇溶液,继续搅拌20min后加入浓度为1mol/L的NaOH的乙二醇溶液调节pH值至12,超声分散一定时间后置于改造过的Sanle WP650D型微波反应器中,在功率为325W、冷凝回流的状态下反应一定时间,抽滤、洗涤、干燥后得催化剂.

在本实验所制备的所有催化剂中, $n(\text{Pt}):n(\text{Mo})=2:1$,因而催化剂标记为 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$.其中,Pt的含量为20wt%.

1.2 催化剂的物性表征

催化剂的晶体结构测试采用日本理学Rigaku D/MAX PC2000型X射线衍射仪,CuK α 射线源,石墨单色器滤波,扫描速率为 $6^\circ/\text{min}$.

催化剂的微观表面形貌的观察采用JEOL JEM 2000EX透射电子显微镜(TEM).

1.3 催化剂的电化学性能测试

取5mg催化剂,加入一定配比的水和5wt%的Nafion溶液配成5g/L的催化剂悬乳液,超声分散10min后移取10 μL 涂于有效面积为0.096cm²的玻璃电极表面,于60℃干燥后作为工作电极.

电化学性能的测试采用常规的三电极电解池,以铂丝为对电极,Hg/Hg₂SO₄电极为参比电极(下文中所有的电位都已经换算为相对于标准氢电极的电位),0.5mol/L H₂SO₄+0.5mol/L CH₃OH水溶液为电解液.循环伏安曲线的测试采用CHI604恒电位仪进行,电位扫描范围为0~1.4V,电位扫描速率为50mV/s.

2 结果与讨论

2.1 微波反应时间对催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 性能的影响

为了确定合适的微波反应时间,在固定其他条件不变的情况下,在pH值为12的反应体系超声分散100min后,研究了微波反应时间分别为5、10、15和20min的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 性能的变化.

图1为由不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的XRD图谱,可以看出,微波反应5min制得的催化剂只出现明显的Pt(111)和Pt(200)峰,说明其中的Pt结晶度较差,载体表面吸附的 Pt^{4+} 没有被充分还原;而微波反应10、15和20min制得的催化剂却表现出更强的、明显的Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)和Pt(311)四个特征峰,说明其中的载体表面吸附的 Pt^{4+} 已经被充分还原为结晶度完好的、面心立方(fcc)结构的金属Pt.因此,可以认为,要使 Pt^{4+} 被充分还原为单质Pt,微波反应时间必须大于5min.同时,图1中未见明显的金属Mo及其氧化物的特征峰出现,说明其在催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 中以无定形态存在或进入Pt的晶格并与其形成了合金,这和Han等^[14]的研究结果是一致的.

图2为由不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的TEM照片.可以看出,经过各个不同的反应时间都可以制得活性组分的粒径范围为2~5nm、均匀分散于载体表面的 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 催化剂.其中,反应时间为10min制得的催化剂粒径最小,而且在载体表

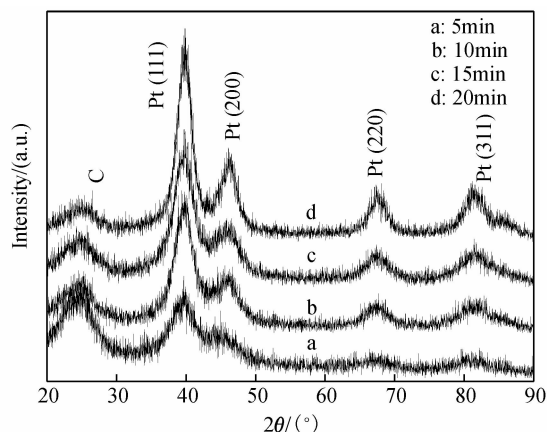


图1 不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different reaction times

面的分散最均匀;而当反应时间为 5、15 和 20min 时制得的催化剂不仅粒径较大,而且都有一定程度的团聚现象;反应时间为 20min 制得的催化剂不仅粒径最大、团聚最严重,而且其中的活性组分没有完全负载

在载体的表面.说明过长的微波反应时间会导致催化剂中活性组分颗粒的长大和团聚.

通常,催化剂的甲醇氧化催化性能用其在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/L CH}_3\text{OH}$ 的混合溶液中的电化学循环伏安(CV)曲线来测试,其中最重要的两个参数是甲醇氧化的起始电位(onset potential)和正向电位扫描时的峰电流密度(forward peak current density),起始电位越低、峰电流密度越大,催化剂的甲醇氧化催化活性越高、性能越好^[15].图3为不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化催化性能 CV 曲线,其中各催化剂的甲醇氧化起始电位和正向扫描峰电流密度列于表1.可以看出,反应时间为 5min 制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化起始电位最高、正扫峰电流密度最低,其次是反应时间为 20min 制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$.反应时间为 10 和 15min 制得的 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化起始电位非常接近,但反应 10min 制得催化剂的甲醇氧化峰电流密度却远高于反应 15min 制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$.因此,综合考虑

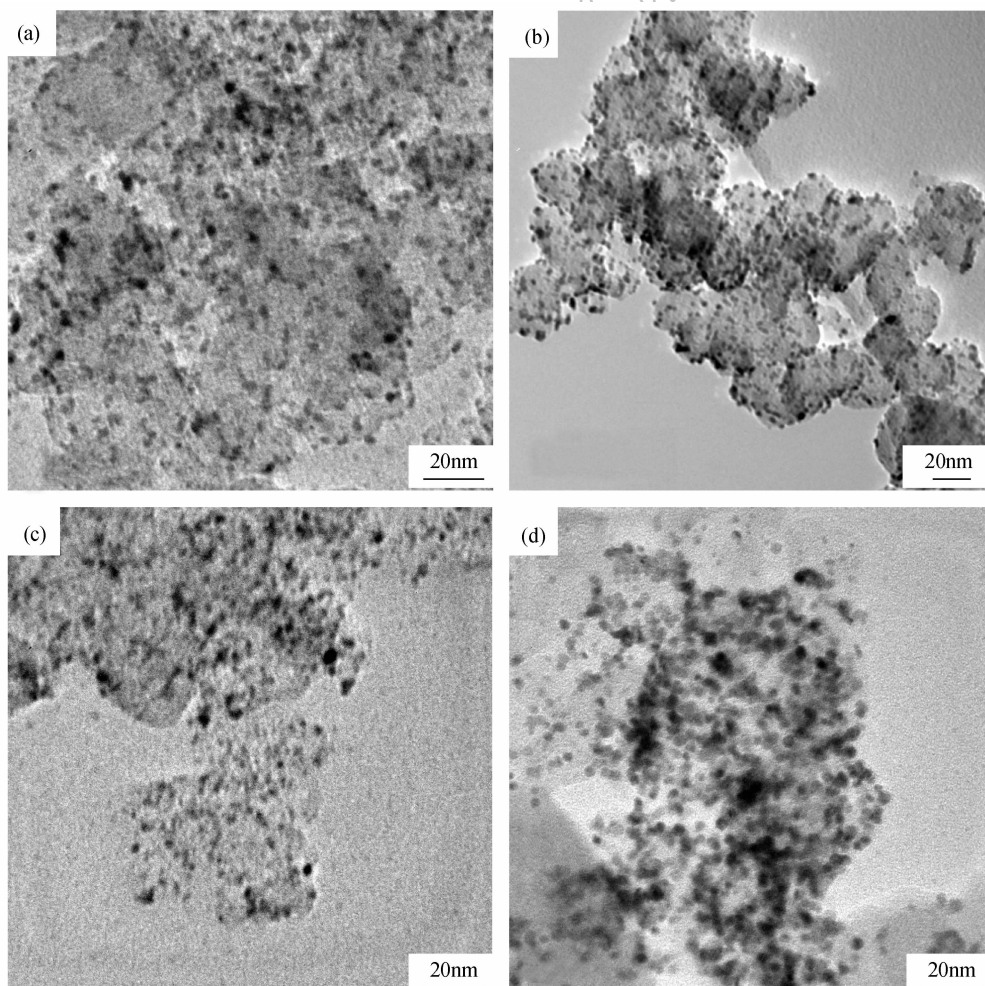


图2 不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different reaction times
(a) 5min; (b) 10min; (c) 15min; (d) 20min

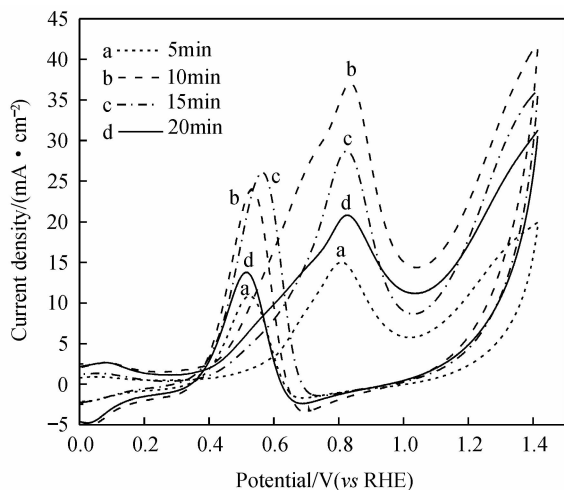


图 3 不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different reaction times in $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/L CH}_3\text{OH}$ solution

表 1 不同微波反应时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化起始电位和正向电位扫描时的峰电流密度

Table 1 Onset potential and forward peak current density of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different reaction times towards methanol electro-oxidation

Reaction time	Onset potential/V	Forward peak current density/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
5min	0.304	15.03
10min	0.266	37.07
15min	0.263	28.73
20min	0.289	20.81

催化剂的甲醇氧化起始电位和正扫峰电流密度两个因素可以得出,在本实验的研究范围内,不同反应时间制得的催化剂的甲醇氧化催化性能的大小顺序依次为 $10\text{min} > 15\text{min} > 20\text{min} > 5\text{min}$, 10min 是最合适制备高活性甲醇氧化催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的微波反应时间。

2.2 超声分散时间对催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 性能的影响

超声分散时间是指将反应体系的 pH 值调节至 12 后、置于微波反应器中进行反应之前用超声波分散的时间。在固定其他条件不变的情况下,微波反应时间为 10min 时,研究了超声分散时间分别为 0 、 30 、 60 和 100min 的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 性能的变化。

图 4 为由不同超声分散时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的 XRD 图谱,可以看出,各个催化剂都表现出明显的、结晶度完好的、fcc 结构的金属 Pt 的特征峰 $\text{Pt}(111)$ 、 $\text{Pt}(200)$ 、 $\text{Pt}(220)$ 和 $\text{Pt}(311)$ 。因此,可以认为,超声分散时间对催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 中活性金属的

还原和结晶基本没有影响。类似于图 1,图 4 中同样未见明显的金属 Mo 及其氧化物的特征峰出现,说明其在催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 中以无定形态存在或进入 Pt 的晶格并与其形成了合金。

图 5 为由不同超声分散时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的 TEM 照片,可以看出,超声分散 60min 制得的催化剂中活性组分的颗粒最小,仅为 2nm 左右,而且分散最均匀。而其它分散时间制得的催化剂不仅活性组分的颗粒更大,而且分散均匀性明显没有分散 60min 制得的催化剂好。说明低于 60min 的超声分散时间不足以使活性组分的前驱体在载体表面均匀吸附,而当超声分散的时间过长时,超声波能量的长时间积累反而会使载体表面均匀吸附的活性组分的前驱体再次聚集,这些都将导致活性组分在载体表面的不均匀分散和颗粒长大。

图 6 为由不同超声分散时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/L CH}_3\text{OH}$ 的混合溶液中的 CV 曲线,其中各催化剂的甲醇氧化起始电位和正扫峰电流密度列于表 2。可以看出,超声分散 0min 制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化起始电位最高、正扫峰电流密度最小;超声分散 30 和 100min 制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的正扫峰电流密度非常接近,但超声分散 30min 制得的催化剂的甲醇氧化起始电位高于超声分散 100min 制得的 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$; 超声分散 60min 制得的催化剂具有最小的甲醇氧化起始电位和最大的正扫峰电流密度。因此,综合考虑催化剂的甲醇氧化起始电位和正扫峰电流密度两个因素可以得出,在本实验的研究范围内,不同超声分散时间制得的催化剂的甲醇氧化催化性能的大小顺序依次为 $60\text{min} > 100\text{min} > 30\text{min} > 0\text{min}$, 60min 是最合适的制备高活性甲醇氧化催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的超声分散时间。

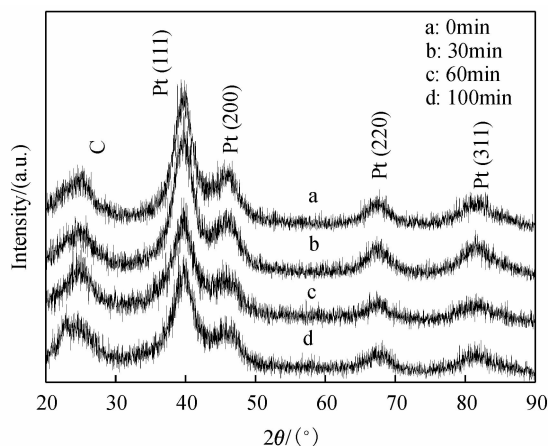


图 4 不同超声分散时间下制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different sonicating times

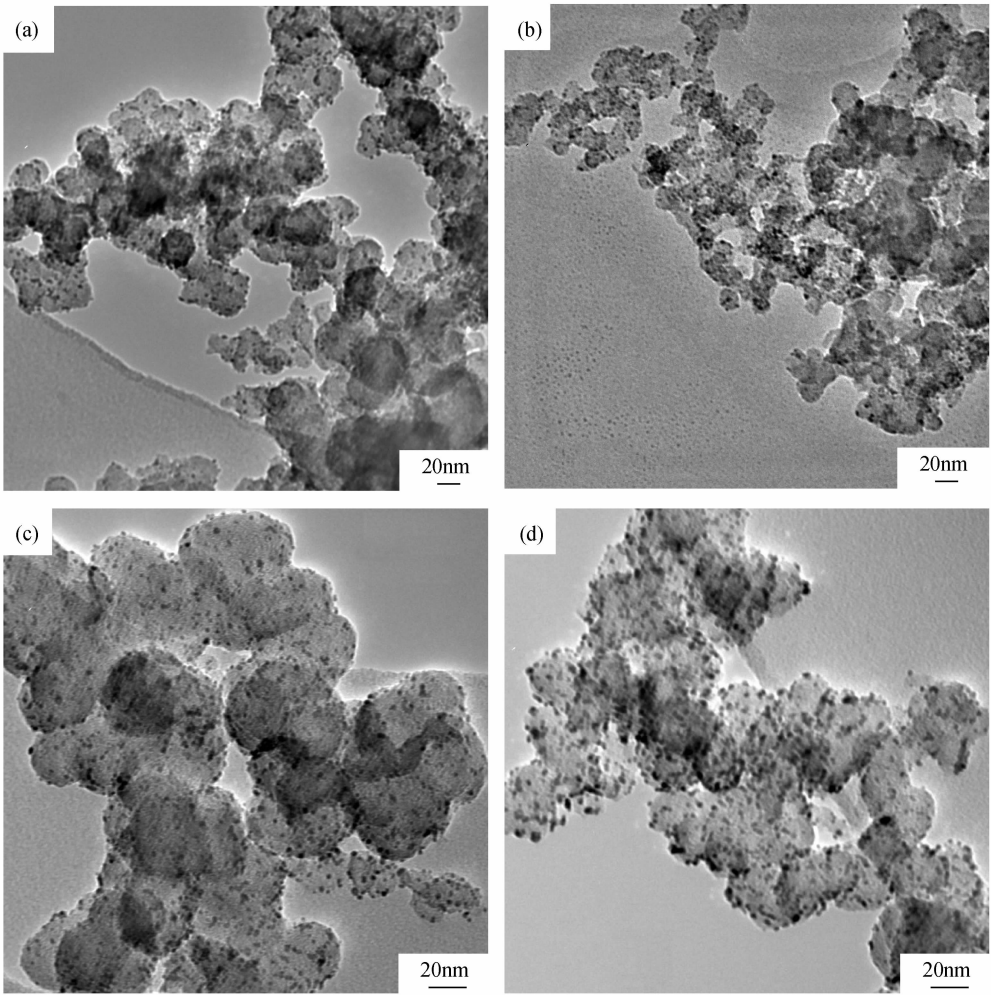


图 5 不同超声分散时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different sonicating times (a) 0min; (b) 30min; (c) 60min; (d) 100min

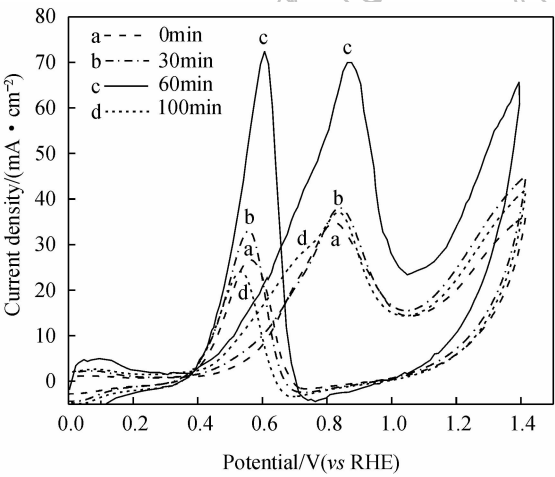


图 6 不同超声分散时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 在 $0.5\text{mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different sonicating times in $0.5\text{mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution

表 2 不同超声分散时间制得的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的甲醇氧化起始电位和正向电位扫描时的峰电流密度

Table 2 Onset potential and forward peak current density of $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ catalysts prepared by microwave-synthesis at different sonicating times towards methanol electro-oxidation

Sonicating time	Onset potential/V	Forward peak current density/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0min	0.283	34.84
30min	0.276	38.04
60min	0.255	69.96
100min	0.266	37.07

3 结论

微波反应时间和超声分散时间对微波法合成的催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的微观结构和甲醇氧化催化性能有重要的影响. 过短的微波反应时间不足以使催化剂前驱体充分还原、不利于催化活性组分结晶度的提高;

过长的微波反应时间会导致催化剂中活性组分颗粒的长大和团聚. 超声分散时间对催化剂的晶型和结晶度没有明显的影响, 但过短的超声分散时间不利于催化剂前驱体在载体表面的均匀吸附. 过长的超声分散时间由于超声波能量的积累会导致均匀吸附于载体表面的催化剂前驱体再次团聚, 从而导致催化活性组分的分散不均匀和颗粒的长大.

在本实验的研究范围内, 10 和 60 min 分别是制备高活性甲醇氧化催化剂 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 的最合适的微波反应时间和超声分散时间.

参考文献:

- [1] 杜娟, 原鲜霞, 巢亚军, 等 (DU Juan, *et al.*). 直接甲醇燃料电池电催化剂研究进展. 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2007, **36**(7): 1309-1312.
- [2] Grgur B N, Zhuang G, Markovic N M, *et al.* Electrooxidation of H_2/CO mixtures on a well-characterized $\text{Pt}_{75}\text{Mo}_{25}$ alloy surface. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**(20): 3910-3913.
- [3] Grgur B N, Markovic N M, Ross P N. The electro-oxidation of H_2 and H_2/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y alloy catalysts. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**(5): 1613-1619.
- [4] Ioroi T, Fujiwara N, Siroma Z, *et al.* Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide. *Electrochemistry Communications*, 2002, **4**(2): 442-446.
- [5] Song C J, Khanfar M, Pickup P G. Mo oxide modified catalysts for direct methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**(3): 339-345.
- [6] Zhang H, Wang Y, Fachini E R, *et al.* Electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution. *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999, **2**(9): 437-439.
- [7] Tu W, Liu H. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**(9): 2207-2211.
- [8] Komarneni S, Li Q H, Roy R. Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers. *Journal of Materials Research*, 1996, **11**(8): 1866-1869.
- [9] Tian Z Q, Jiang S P, Liang Y M, *et al.* Synthesis and characterization of platinum catalysts on multiwalled carbon nanotubes by intermittent microwave irradiation for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(10): 5343-5350.
- [10] Chen W X, Lee J Y, Liu Z. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications. *Chemical Communications*, 2002, 8(21): 2588-2589.
- [11] Li X, Chen W X, Zhao J, *et al.* Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: effects of Ph on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation. *Carbon*, 2005, **43**(10): 2168-2174.
- [12] Justin P, Rao G R. Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: effects of Ph on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation. *Catalysis Today*, 2009, **141**(1/2): 138-143.
- [13] 杜娟, 原鲜霞, 余江虹, 等 (DU Juan, *et al.*). 微波法合成 PtMo_x/C 催化剂及其甲醇电氧化催化性能. 电源技术 (Chinese Journal of Power Sources), 2007, **31**(11): 873-876.
- [14] Han D M, Guo Z P, Zhao Z W, *et al.* Polyoxometallate-stabilized Pt-Ru catalysts on multiwalled carbon nanotubes: influence of preparation conditions on the performance of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **184**(2): 361-369.
- [15] Zhu J, Cheng F, Tao Z, *et al.* Electrocatalytic methanol oxidation of $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5-x}\text{Sn}_x/\text{C}$ ($x = 0 - 0.5$). *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(16): 6337-6345.