

## Mo 掺杂对 Pt/C 催化剂乙醇氧化催化性能的影响

李 琳, 原鲜霞, 夏小芸, 杜 娟, 马 忠, 马紫峰

(上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

**摘 要:** 直接乙醇燃料电池(DEFEC)由于其高能量密度、绿色无污染等优势受到广泛关注, 寻找和开发具有高乙醇氧化催化活性和抗 CO 中毒能力的阳极催化剂对 DEFEC 的未来发展和商业应用具有重要意义。本研究采用微波法合成了一系列 Mo 掺杂的 Pt/C 催化剂, 并通过循环伏安法、交流阻抗法、计时电流法等电化学技术考察了 Mo 的掺杂量对 Pt/C 催化剂乙醇氧化催化活性和稳定性的影响。结果表明: Pt<sub>2</sub>Mo/C 催化剂在乙醇氧化催化过程中表现出与 Pt/C 相当的起始电位、最大的峰电流密度和最慢的衰减速度, 说明该催化剂具有最高的乙醇氧化催化活性和最稳定的工作性能。

**关 键 词:** Mo 掺杂 Pt/C 催化剂; 微波合成法; 乙醇氧化

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A

## Effects of Mo Doping on Properties of Pt/C as Catalyst towards Electro-oxidation of Ethanol

LI Lin, YUAN Xian-Xia, XIA Xiao-Yun, DU Juan, MA Zhong, MA Zi-Feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Direct Ethanol Fuel Cells (DEFECs) have attracted lots of interest with the merits of high energy density and environmental benignity. Thus, development of novel efficient catalyst with high activity and excellent durability is of great importance for the future large-scale application of DEFECs. A series of Mo-doped Pt/C catalysts were synthesized with microwave assisted technology, and the effects of Mo content on the activity as well as durability of the resulted catalyst towards ethanol oxidation were comparatively investigated by using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. The result shows that the Pt<sub>2</sub>Mo/C catalyst demonstrates a comparable onset potential to Pt/C, the highest current density and the slowest deterioration towards ethanol oxidation, implying that the Pt<sub>2</sub>Mo/C catalyst is best one to achieve highest activity and best durability.

**Key words:** Mo doped Pt/C catalyst; microwave-assisted synthesis; ethanol oxidation

直接醇类燃料电池因其燃料便于储存和携带、操作简单等特点受到了广泛的关注<sup>[1-4]</sup>。其中, 直接乙醇燃料电池(Direct Ethanol Fuel Cell, 简称 DEFEC)具有原料来源广泛、安全无毒且 Nafion 膜渗透率低<sup>[5]</sup>、比直接甲醇燃料电池质量能量密度更高等优势, 因

此应用前景广阔。

Pt 基催化剂对乙醇电催化氧化具有较高的活性, 已经得到广泛研究。但是, Pt 很容易吸附乙醇氧化的中间产物类 CO 物种, 从而占据其表面的催化活性位, 并降低催化剂的活性和稳定性。因此, 开发活

收稿日期: 2013-12-16; 收到修改稿日期: 2014-02-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21176155); 上海市重点基础研究项目(10JC1406900)

National Natural Science Foundation of China (21176155); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (10JC1406900)

作者简介: 李 琳(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: lily41015@163.com

通讯作者: 原鲜霞, 副教授. E-mail: yuanxx@sjtu.edu.cn

性高、抗 CO 中毒能力强的乙醇氧化催化剂对 DEFC 的发展而言显得尤为迫切。

研究表明, Pt/C 催化剂中加入其他金属(如 Ru、Mo、Ir、Sn、Co 等)有助于催化剂性能的提高, 这些金属能够提高吸附-OH 物种的浓度, 从而加速催化剂表面 CO 的电化学氧化, 有效防止催化剂的中毒<sup>[3,6-7]</sup>。据文献报道, 在双金属二元催化剂中加入 Mo 不仅可以改善催化剂对乙醇氧化过程的催化活性<sup>[8]</sup>, 而且可以增加其稳定性<sup>[9]</sup>。此外, Mukerjee 等<sup>[10]</sup>发现 PtMo/C 催化剂的抗 CO 能力是 PtRu/C 催化剂的 2~3 倍。Samjeské 等<sup>[11]</sup>通过实验证实 Mo 对弱吸附态的 CO 具有很好的氧化作用。关于 Mo 含量对催化剂乙醇氧化催化性能的影响, Lee 等<sup>[8]</sup>发现较高的钼含量更有利于 Pt-Sn/C 催化活性的提高, 但 Anjos 等<sup>[12]</sup>却发现 Mo 添加量较少的 Pt/C 催化剂具有更高的活性。

Pt 基二元催化剂的制备方法主要有浸渍法<sup>[13]</sup>、胶体法<sup>[14]</sup>、微乳法<sup>[15]</sup>、气相沉积法<sup>[16]</sup>和微波法<sup>[17]</sup>等多种方法。其中, 微波法具有反应快、效率高、能耗低、易控制、对环境友好等优点, 并有利于形成细小晶粒, 现已广泛应用于电化学能源材料, 包括燃料电池催化剂的制备。Almeida 等<sup>[18]</sup>的研究表明, 微波法制备的 PtSn/C 催化剂用于直接乙醇燃料电池时具有更高的电流密度。

考虑到制备方法对催化剂结构和性能的影响, 以及上述文献中关于 Mo 含量对催化剂乙醇氧化催化性能影响的不同结果, 本工作采用微波法合成了 Mo 掺杂的 Pt/C 催化剂, 并研究了 Mo 的掺杂量对 Pt/C 催化剂微观结构和乙醇氧化催化性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

将浓度分别为 0.0488 mol/L 和 0.0386 mol/L 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  和  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  的乙二醇溶液加入到 Vulcan XC-72 的乙二醇浆液中, 超声混合均匀后调节 pH 至强碱性, 置于改造过的 Sanle WP650D 型微波反应器中, 在功率为 325 W、冷凝回流的状态下反应 15 min, 然后洗去氯离子, 真空干燥后得到催化剂。不同 Mo 掺杂量的催化剂分别标记为 PtMo/C、Pt<sub>2</sub>Mo/C、Pt<sub>3</sub>Mo/C 和 Pt<sub>4</sub>Mo/C, 其中所有催化剂中 Pt 的含量均为 20wt%。

实验还采用相同方法制备了 Pt/C 和 Mo/C 催化剂用于比较。

### 1.2 催化剂物化性能表征

采用 JEOL JEM 2000 EX 透射电子显微镜

(TEM)观察样品的微观形貌。

### 1.3 催化剂电化学性能测试

取 5 mg 催化剂, 加入一定配比的水和 5wt% 的 Nafion 溶液配成 5 g/L 的催化剂悬乳液, 超声分散 10 min 后移取 10  $\mu\text{L}$  涂于有效面积为 0.096  $\text{cm}^2$  的玻碳电极表面, 在 60℃干燥后作为工作电极。

电化学性能测试采用常规的三电极电解池, 其中以铂丝为对电极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极为参比电极, 0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液为电解液。循环伏安测试的电位扫描速率为 50 mV/s。交流阻抗测试的频率范围为 100 kHz~1 Hz, 交流电压振幅为 5 mV, 测试电极电位为 0.8 V。计时电流测试采用恒定电位 0.273 V (vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), 时间为 1000 s。

## 2 结果与讨论

本课题组前期对微波法制备的不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂的结构分析<sup>[19]</sup>结果表明, 催化剂中的 Mo 以无定形态存在, 但 Mo 掺杂使得 Pt(fcc)晶面的出峰位置发生负移, 晶格参数变大, 说明掺杂的 Mo 嵌入到了 Pt 的晶格中, 由此产生的协同作用<sup>[20]</sup>可能会对 Pt/C 催化剂的性能产生一定的影响。

### 2.1 样品形貌观察

图 1 为不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片, 从图中可以看出, 催化剂中的活性组分均匀地分散在碳载体表面。其中, 催化剂 Pt<sub>2</sub>Mo/C 的活性组分颗粒略大于其他催化剂。

### 2.2 电化学测试

图 2 为不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在氩气饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中的循环伏安曲线, 图中还给出了 Pt/C 和 Mo/C 在相同条件下的循环伏安曲线用于比较。可以看出, Mo/C 基本不具有乙醇氧化催化活性。Pt<sub>2</sub>Mo/C 具有与 Pt/C 相当的乙醇氧化起始电位, 虽然它的乙醇氧化峰电位略高于 Pt/C 催化剂, 但其峰电流密度却远高于 Pt/C 催化剂。其他三个不同 Mo 含量掺杂的催化剂虽然乙醇氧化峰电位与 Pt/C 催化剂相当, 但其乙醇氧化起始电位和峰电流密度均明显低于 Pt/C 催化剂。因此, 可以认为在本研究范围内, Pt<sub>2</sub>Mo/C 具有最好的乙醇氧化催化活性, 且其催化活性明显高于 Pt/C 催化剂。

图 3 为不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在氩气饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中的交流阻抗图谱。类似于上述对循环伏安曲线的分析

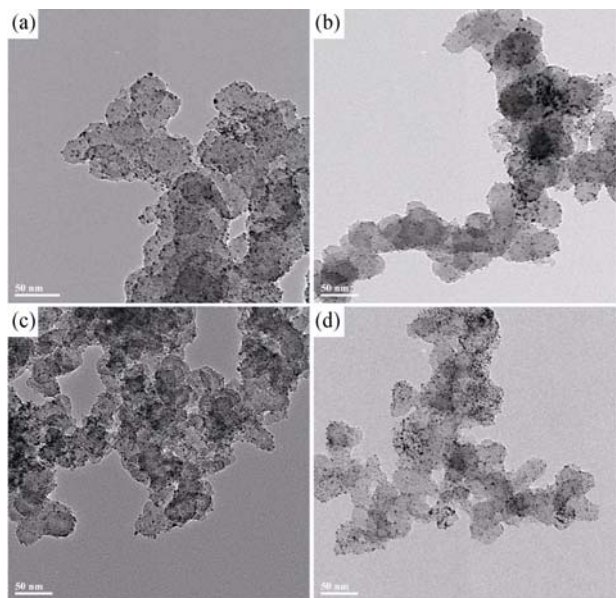


图 1 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of Pt/C catalysts doped with various ratios of Mo

(a) PtMo/C; (b) Pt<sub>2</sub>Mo/C; (c) Pt<sub>3</sub>Mo/C; (d) Pt<sub>4</sub>Mo/C

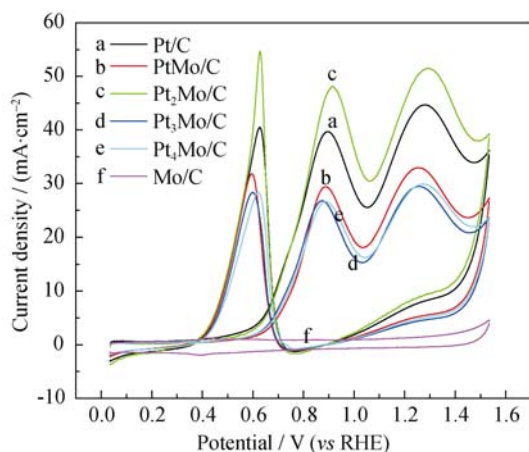


图 2 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 CV curves of Pt/C catalysts doped with various ratios of Mo in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

结果, 在本实验所研究的 Mo 掺杂的催化剂中, 只有 Pt<sub>2</sub>Mo/C 的电化学反应电阻小于 Pt/C 催化剂, 其他 Mo 掺杂量的催化剂的电化学反应电阻均大于 Pt/C 催化剂, 而且随着 Mo 掺杂量的增加而减小, 进一步证明了 Pt<sub>2</sub>Mo/C 在本实验所研究的 Mo 掺杂的催化剂中具有最好的乙醇氧化催化性能, 且其催化活性高于 Pt/C 催化剂。

图 4 为不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在氙气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中的计时电流曲线。从图中可以看出, Pt<sub>2</sub>Mo/C 的工作电流和稳定性不仅明显高于其他 Mo 掺杂量的催化剂, 而且高于 Pt/C 催化剂。

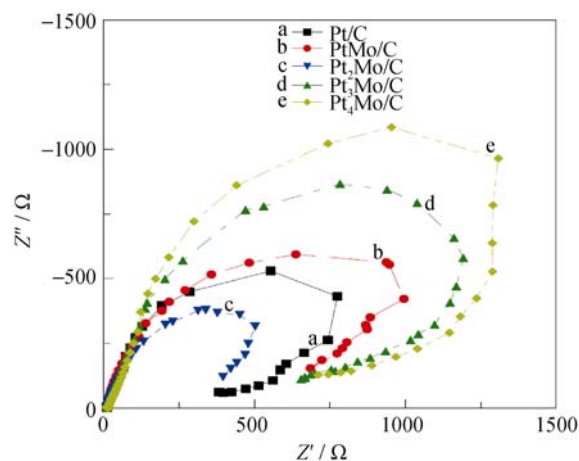


图 3 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中的交流阻抗谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of Pt/C catalysts doped with various ratios of Mo in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

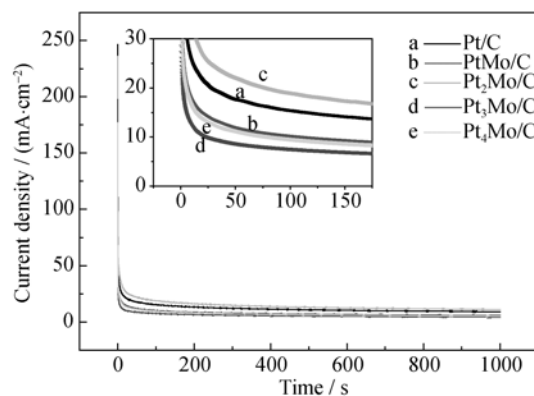


图 4 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中的计时电流曲线

Fig. 4 Chronoamperometry of Pt/C catalysts doped with various ratios of Mo in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

图 5 为 Pt/C 催化剂在氙气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中扫描 150 圈的循环伏安曲线, 从图中可以看出, Pt/C 催化剂循环 30 圈以后对乙醇氧化的起始电位相较于第一圈有明显的提高, 然后基本保持不变, 而且其峰电流密度衰减迅速。第 1 圈的峰电流密度 39.57 mA/cm<sup>2</sup>, 在第 150 圈已经衰减到 17.53 mA/cm<sup>2</sup>, 衰减率超过 50%。可见 Pt/C 作为乙醇氧化催化剂其稳定性较差。

图 6 显示了不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在氙气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中扫描 150 圈的循环伏安曲线, 用以考察各催化剂的工作稳定性。从图 6 可以看出, 随着循环次数的增加, 各催化剂的乙醇氧化催化活性均逐渐降低, 但比 Pt/C 催化剂降低的速率明显较慢, 其中 Pt<sub>2</sub>Mo/C 的活性降低的速度最慢。分别选取各催化剂第 1 圈

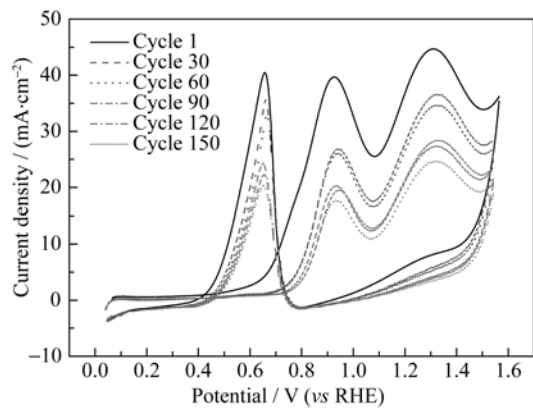


图 5 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中的 150 圈循环伏安曲线  
Fig. 5 CV curves (150 cycles) of Pt/C catalysts in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution

和第 150 圈的峰电流密度, 计算电流衰减速度, 结果列于表 1。为了便于比较, Pt/C 催化剂的结果也列于表 1。从表 1 可以看出, Mo 的加入使得 Pt/C 催化剂的稳定性得到了明显的提高, 衰减速率明显降低。其中,  $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$  催化剂 150 圈后峰电流密度下降的比例最小, 说明  $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$  在本研究的 Mo 掺杂的 Pt/C 催化剂中具有最稳定的工作性能。此外,  $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$  第 1 圈和第 150 圈的峰电流密度均高于其

表 1 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中扫描 150 次的峰电流密度及衰减速度

Table 1 Peak current density and decrement of Pt/C catalysts doped with various ratios of Mo during 150 cycles of CV in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution

Catalysts	1st cycle /(mA·cm <sup>-2</sup> )	150th cycle /(mA·cm <sup>-2</sup> )	Decrement /%
Pt/C	39.57	17.53	55.7
PtMo/C	29.55	20.83	29.5
Pt <sub>2</sub> Mo/C	48.15	41.13	14.6
Pt <sub>3</sub> Mo/C	26.77	16.65	37.8
Pt <sub>4</sub> Mo/C	26.62	15.99	39.9

他催化剂, 也可以说明  $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$  在本研究的 Mo 掺杂的 Pt/C 催化剂中具有最高的催化活性。这可能是因为 Mo 掺杂可以在一定程度改善 Pt/C 催化剂的抗 CO 中毒能力, 但过多的 Mo 掺杂会覆盖 Pt/C 催化剂中的乙醇氧化催化活性位, 从而导致其性能的下降。

3 结论

利用微波法制备了 Mo 掺杂的 Pt/C 催化剂, 并对比研究了 Mo 的掺杂量对 Pt/C 催化剂乙醇氧化催化

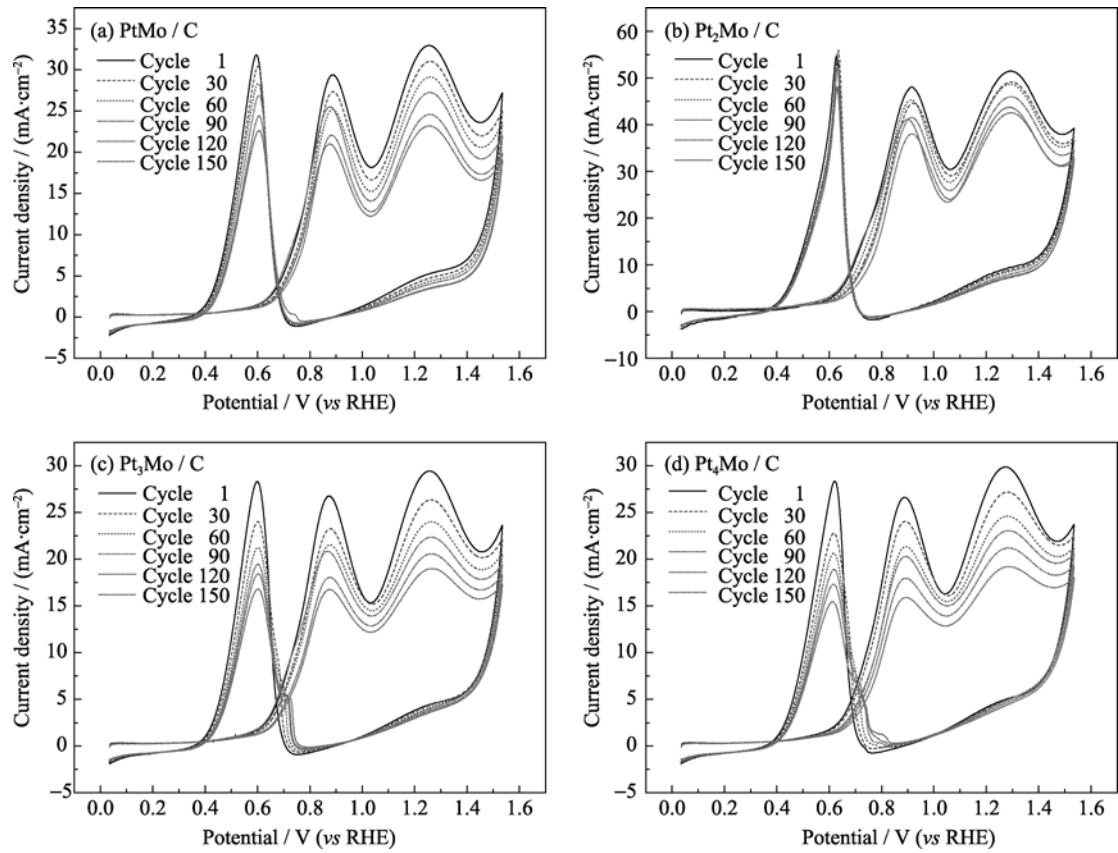


图 6 不同 Mo 掺杂量的 Pt/C 催化剂在硫酸乙醇溶液中的 150 圈循环伏安曲线  
Fig. 6 CV curves (150 cycles) of Pt/C catalysts doped with various ratios of Mo in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution

活性及稳定性的影响。结果表明,各催化剂中的活性组分都均匀地分散在碳载体表面,但  $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$  中的活性组分颗粒稍大于其他催化剂。在本研究的不同 Mo 掺杂量的催化剂中,  $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$  催化剂具有最高的乙醇氧化催化活性,同时具有最稳定的工作性能。

## 参考文献:

- [1] VERJULIO R W, ALCAIDE F, ÁLVAREZ G, *et al.* A micro alkaline direct ethanol fuel cell with platinum-free catalysts. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2013, **23**(11): 115006.
- [2] ABIDA B, CHIRCHI L, BARANTON S, *et al.* Hydrogenotitanates nanotubes supported platinum anode for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2013, **241**: 429–439.
- [3] MA L, HE H, HSU A, *et al.* PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, **241**: 696–702.
- [4] BATTIROLA L C, SCHNEIDER J F, TORRIANI I C L, *et al.* Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion (R) 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(27): 12060–12068.
- [5] SONG S, ZHOU W, LIANG Z, *et al.* The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **55**(1): 65–72.
- [6] HASSAN A, CARRERAS A, TRINCAVELLI J, *et al.* Effect of heat treatment on the activity and stability of carbon supported PtMo alloy electrocatalysts for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **247**: 712–720.
- [7] ZHOU W J, LI W Z, SONG S Q, *et al.* Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004, **131**(1/2): 217–223.
- [8] LEE E, MURTHY A, MANTHIRAM A. Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt-Sn-Mo/C for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(3): 1611–1618.
- [9] RAO C V, VISWANATHAN B. Carbon supported Pd-Co-Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(8): 3002–3007.
- [10] MUKERJEE S, LEE S J, TICIANELLI E A, *et al.* Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, **2**(1): 12–15.
- [11] SAMJESKÉ G, WANG H, LÖFFLER T, BALTRUSCHAT H. CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo. *Electrochimica Acta*, 2002, **47** (22/23): 3681–3692.
- [12] DOS ANJOS D M, KOKOH K B, LÉGER J M, *et al.* Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**(12): 1391–1397.
- [13] YUAN W, SCOTT K, CHENG H. Fabrication and evaluation of Pt-Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, **163**(1): 323–329.
- [14] MCLEOD E J, BIRSS V I. Sol-Gel derived  $\text{WO}_x$  and  $\text{WO}_x/\text{Pt}$  films for direct methanol fuel cell catalyst applications. *Electrochimica Acta*, 2005, **51**(4): 684–693.
- [15] SOLLA GULLÓN J, VIDAL-IGLESIAS F J, MONTIEL V, *et al.* Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(28): 5079–5088.
- [16] SIVAKUMAR P, TRICOLI V. Novel Pt-Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part II. Electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 2006, **51**(7): 1235–1243.
- [17] WANG Z B, LI C Z, GU D M, *et al.* Carbon riveted PtRu/C catalyst from glucose in-situ carbonization through hydrothermal method for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2013, **238**: 283–289.
- [18] ALMEIDA T S, PALMA L M, LEONELLO P H, *et al.* An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *Journal of Power Sources*, 2012, **215**: 53–62.
- [19] DU JUAN, YUAN XIAN-XIA, YU JIANG-HONG, *et al.* Microwave-synthesis of  $\text{PtMo}_x/\text{C}$  catalyst and electro-catalytic performance of methanol oxidation. *Chinese Journal of Power Source*, 2007, **11**: 873–876.
- [20] YAN Z, WANG H, ZHANG M, *et al.* Pt supported on  $\text{Mo}_2\text{C}$  particles with synergistic effect and strong interaction force for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 2013, **95**: 218–224.