

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## pH 值对微波协助乙二醇法制备 PtRu/C 催化剂的影响

梁 营 廖代伟\*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 以微波协助乙二醇工艺合成了碳负载不同粒径大小的 PtRu/C 纳米催化剂, 主要考察了溶液 pH 值对 PtRu 粒子大小的影响. 利用紫外可见光谱、能量散射 X 射线谱、透射电镜和 X 射线衍射谱对 PtRu 纳米催化剂进行了表征. 结果表明, pH 值是一个对 PtRu 粒子大小有着重要影响的因素. TEM 结果显示随着溶液 pH 值的增加, PtRu 粒径从 3.5 nm 减小到 1.5 nm. 当溶液 pH 值达到 11.0 时, 由于金属粒子被保护, 合成的催化剂中金属载量明显减少. 溶液 pH 值在 9.0 左右合成的 PtRu/C 催化剂具有适宜粒径(2.4 nm)和均匀分布的金属颗粒, 具有最好的甲醇电氧化活性.

关键词: 微波加热; PtRu 催化剂; 颗粒大小; 甲醇电氧化

中图分类号: O646

## Effects of pH on the PtRu/C Catalyst Prepared by Microwave-assisted Ethylene Glycol Process

LIANG Ying LIAO Dai-Wei\*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: PtRu nanoparticles supported on the carbon, with different mean particle sizes, were synthesized by microwave-assisted ethylene glycol process, the effects of pH on the PtRu/C catalyst were mainly investigated. UV-Vis spectroscopy, energy dispersive X-ray analysis, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction were applied to characterize the PtRu nanoparticles. The solution pH had important influence on the metal particle size. TEM results indicated that the PtRu mean particle size decreased from 3.5 nm to 1.5 nm with the increase of pH value. However, when pH value reached 11.0, the metal loading of synthesized catalyst decreased distinctly because the metal nanoparticles were protected in solution. The results showed that the PtRu/C catalyst synthesized at pH ca 9.0, with appropriate particle sizes (2.4 nm) and homogenous dispersed particles, had the highest electrocatalytic activity for methanol electrooxidation among all the synthesized catalysts.

Key Words: Microwave heating; PtRu catalyst; Particles size; Methanol electrooxidation

二元金属 PtRu 纳米催化剂是直接甲醇燃料电池(DMFC)中目前应用最广泛的阳极甲醇氧化的电催化剂<sup>[1]</sup>. 电催化剂的催化性能强烈地依赖于催化剂颗粒的形貌、颗粒大小、粒径分布、金属比例、载体性质等<sup>[2,3]</sup>. 制备粒径适宜、分布均匀并且高度分散在碳载体上的 PtRu 合金纳米颗粒对于获得高性能的

DMFC 具有重要的意义. 微波协助多元醇工艺结合了多元醇工艺和微波辐射的优点, 是一个快速有效的制备金属纳米粒子的方法. 在采用多元醇(主要是乙二醇)还原制备金属粒子的过程中, 醇被加热分解产生还原金属盐的物质, 且醇在反应过程中可以生成对金属粒子有稳定作用的物质. 相对传统的加热

Received: August 10, 2007; Revised: November 30, 2007; Published on Web: December 24, 2007.

\* Corresponding author. Email: dwliao@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2183045.

国家自然科学基金(20673089)和福建省科技重大专项(2005HZ01\_3)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

方式,微波辐射加热能够使物质更快速、均匀地受热,形成更多的晶核以及具有更快的氧化还原速率,所以能够产生颗粒细小、窄粒径分布的纳米粒子<sup>[4]</sup>.许多文献已经报道用微波协助乙二醇方法制备了多种纳米金属粒子(如 Pt、Ru、Pd、Ag 等),这些粒子具有细小的均匀粒径<sup>[5,6]</sup>.陈卫祥等<sup>[7,8]</sup>最先利用微波加热的多元醇工艺合成碳负载的 Pt 和 PtRu 合金纳米粒子.他们认为,由于微波辐射加热的均匀性,可以避免液相中的温度和浓度的不均匀,使得金属纳米粒子的成核和生长有一个几乎相同的环境,因此可以得到细小和均匀的纳米粒子.Li 等<sup>[9]</sup>利用此方法合成了 PtRu/CNTs 催化剂,并与传统的甲醛还原方法比较,结果显示用微波协助乙二醇方法制备的催化剂具有更均匀的金属颗粒粒径,使催化剂具有更高的活性.

对于微波协助乙二醇工艺制备 PtRu 胶体,Bock 等<sup>[10]</sup>已经研究证明溶液的 pH 值对金属纳米粒子的粒径有很大的影响.溶液 pH 值对于 Pt/C 催化剂以及其甲醇氧化性能的影响已经被报道<sup>[11]</sup>.PtRu/C 的制备不同于 Pt/C 催化剂,所以深入研究微波协助乙二醇工艺制备 PtRu/C 催化剂将具有一定的意义.本文用微波协助乙二醇工艺制备了碳载 PtRu 纳米催化剂,较详细地研究了溶液 pH 值对 PtRu/C 催化剂的影响.用 UV-Vis, XRD, TEM, EDX 研究了催化剂的性质,用循环伏安(CV)初步表征了催化剂对甲醇氧化的电化学活性.

## 1 实验部分

### 1.1 PtRu/C 催化剂的合成

在 100 mL 烧杯中,0.04 g Vulcan XC-72 碳黑加入到 25 mL 乙二醇中,超声搅拌以形成均匀的悬浮液,然后将适量的  $0.0386 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $0.0482 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{RuCl}_3$  的乙二醇溶液缓慢滴加到上述溶液中,再加入不同体积的  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$  溶液.混合液用超声波超声,并强烈搅拌 10 h.最后将烧杯置于家用微波炉(Galanz, 2450 MHz, 700 W)中间,利用微波加热 60 s.反应后的溶液用大量去离子水过滤洗涤,得到的样品在 100 °C 下真空干燥过夜.PtRu 金属的质量分数为 20%.

本实验中,加入不同量的 KOH 溶液后,在强烈搅拌下,用 pH 计测得了溶液达到稳定状态下的 pH 值. $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$  的加入量分别为 0.2、0.4、0.6 和 0.95 mL 时,对应溶液的 pH 值分别为 1.1、4.4、

9.0 和 11.0.本文中,标记制备的催化剂分别为 PtRu/C(0.2)、PtRu/C(0.4)、PtRu/C(0.6)和 PtRu/C(0.95),括号内数值表示加入的 KOH 毫升数.

### 1.2 PtRu/C 催化剂的表征

用 Cary 50 紫外-可见(UV-Vis)分光光度计来检测 Pt 和 Ru 金属盐溶液在加热还原前后的变化,测定范围在 200-800 nm,采用 1 cm 的石英比色皿.在 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜上利用能量散射 X 射线谱(EDX)测定 PtRu/C 催化剂的金属质量分数和组成.金属颗粒大小以及分布在 Tecnai F-30 透射电子显微镜(TEM)上观察,操作电压 300 kV.少量样品加入几滴无水乙醇,在超声波下充分分散后,滴在镀有碳膜的铜网上以进行 TEM 检测.X 射线衍射(XRD)在 X Pert PRO X 射线衍射仪上进行,用 Cu K 射线为光源,操作电压 40 kV,电流 30 mA.

### 1.3 电化学测试

室温下 PtRu/C 催化剂的甲醇氧化性能在 CHI660 电化学工作站上测量.采用三电极体系,铂片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,工作电极为催化剂浆料涂制的玻碳电极.取 14.4 mg PtRu/C 催化剂混合 1 mL 0.1% Nafion 溶液和 5 mL 乙醇,超声 30 min 后,取出适量涂在玻碳电极上,具体的工作电极制备过程见文献[12],本文工作电极上 PtRu/C 催化剂的量都是相同的.对于甲醇的电化学性能测量,在 -0.24 V 到 0.85 V 电压范围内测定循环伏安曲线,电解质溶液为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  溶液,扫描速度为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .对于 CO 的溶出伏安测试,在 -0.24 V 到 1.0 V 电压范围内测定,扫描速度  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,具体实验过程参见文献[13].

## 2 结果和讨论

### 2.1 碳载 PtRu 催化剂的表征

用紫外-可见分光光度计检测了 Pt 和 Ru 金属盐在加热反应前后的变化.包含  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{RuCl}_3$  和 0.6 mL  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$  的乙二醇溶液在加热还原前,包含  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{RuCl}_3$  和 0.6 mL 以及 0.95 mL  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$  的乙二醇溶液在加热还原后过滤液的紫外-可见光谱图分别示于图 1.从图中可见,溶液还原前在 260 nm 和 350 nm 处出现两个峰,分别对应于  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$  的吸收峰<sup>[14]</sup>.对于包含 0.6 mL  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$  的溶液(即 PtRu/C(0.6)催化剂)还原后,这两个峰消失,说明 Pt、Ru 前驱体盐被完全还

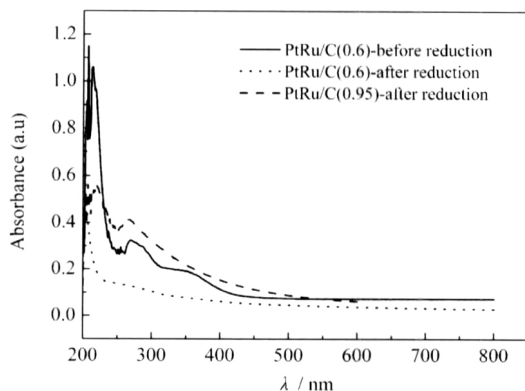


图1 PtRu/C(0.6)和PtRu/C(0.95)在微波加热还原前后过滤液的紫外-可见光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of filtrates for PtRu/C(0.6) and PtRu/C(0.95) catalysts before and after microwave heating

原.但是对于包含  $0.95 \text{ mL } 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 的溶液(即 PtRu/C(0.95)催化剂)还原后,  $260 \text{ nm}$  处的峰依然存在,说明  $\text{PtCl}_6^{2-}$  没有被乙二醇完全还原,此外可以比较明显地看到,在  $215 \text{ nm}$  处出现了峰,对应于 Pt 胶体的吸收峰<sup>[15]</sup>,这说明部分 Pt 纳米粒子被过滤到滤液中了.

用 EDX 分析了制备的催化剂的金属含量和金属比例.表 1 列出了不同催化剂的 EDX 结果.考虑到 EDX 的分析误差, PtRu/C(0.2), PtRu/C(0.4)和 PtRu/C(0.6)中 PtRu 的质量分数接近于理论含量 20%,但是 PtRu/C(0.95)中 PtRu 质量分数仅为 9.8%,明显低于理论值.这一现象与紫外-可见光谱所得结论很好地符合,即 PtRu/C(0.95)在制备过程中金属遭到严重损失. Liang 等<sup>[16]</sup>通过乙二醇常规加热制备了 20% Pt-10% Ru/CNTs,其中制备出的一种催化剂用 ICP-AES 测定含有 4.04% Pt 和 4.87% Ru,原因并没有详细的讨论,下面将试图解释低金属含量的原因.从表 1 也可以看出,在 EDX 的分析误差范围内(5%),所有催化剂中 Pt 和 Ru 的原子比接近于 1:1.

图 2 为催化剂的粉末 XRD 谱图.从 PtRu/C(0.2)和 PtRu/C(0.4)的谱图上可以看到,  $2\theta$  为  $40.1^\circ$

表 1 PtRu/C 催化剂的 TEM 和 EDX 分析结果

Table 1 Results of PtRu/C catalysts by TEM and EDX analysis

Catalyst	d/nm	Metal loading(w.%)	Pt/Ru atomic ratio
PtRu/C(0.2)	3.5	20.5	0.92 1
PtRu/C(0.4)	2.5	23.0	0.95 1
PtRu/C(0.6)	2.4	22.0	1 1
PtRu/C(0.95)	1.8	9.8	1.15 1

0.2, 0.4, 0.6, 0.95 denote the added amount of  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KOH in mL. \*from TEM

$46.4^\circ$ 、 $67.9^\circ$  和  $81.7^\circ$  处分别对应于 PtRu 的 (111)、(200)、(220)和(311)衍射峰,无 Ru 或  $\text{RuO}_2$  的衍射峰出现.相对于 Pt/C 催化剂的 XRD 谱图, PtRu/C 催化剂显示了相似的衍射峰,但  $2\theta$  值向更高的角度移动,说明催化剂至少有一部分形成了 PtRu 合金,其中 Ru 原子和 Pt 原子以合金形式存在或是以无定形态存在<sup>[17]</sup>.随着 KOH 量的增加,谱图中的峰逐渐变宽,直至不容易辨认,这主要是无定形 Ru 的影响以及颗粒变小的结果.根据 Scherrer 方程,当颗粒减小 XRD 谱峰将宽化<sup>[18]</sup>.所以随着溶液 pH 值的增加,制备的 PtRu 催化剂的颗粒减小.由于峰的宽化, XRD 不能很精确计算金属纳米颗粒的大小,所以这里并没有显示利用 Scherrer 方程计算的相关金属颗粒大小.

PtRu/C 催化剂的高倍 TEM 照片示于图 3 中.从图中可以看出,所有催化剂中金属颗粒呈高度均匀的分散状态,金属的团聚比较少.相对添加其他 KOH 的催化剂, PtRu/C(0.95)中的金属颗粒比较少并且更细小.从图 3d 中可以明显地看到,部分金属颗粒并没有完全负载在碳黑上,而是在溶液中,加上颗粒比较细小,这可能就是部分颗粒被过滤掉的原因.这个现象和 Zhou 等<sup>[14]</sup>的报道相似.他们论证在准备 40% Pt/C 催化剂过程中, 95%  $\text{PtCl}_6^{2-}$  离子在乙二醇溶液中而只有 5%的离子负载在 Vulcan 碳黑上.从 TEM 图中随机抽取 100 个粒子,数出的粒子平均粒径大小也显示在表 1 中. PtRu/C(0.2)、PtRu/C(0.4)、PtRu/C(0.6)和 PtRu/C(0.95)的平均粒径大小分别为 3.5、2.5、2.4 和 1.8 nm.很明显,随着溶液 pH 值的增加,金属颗粒粒径减小. PtRu/C(0.4)和 PtRu/C(0.6)的颗粒大小相似,说明在此溶液的 pH 值(4.4-9.0)范围内, PtRu 金属粒子具有相似的均匀的粒径.

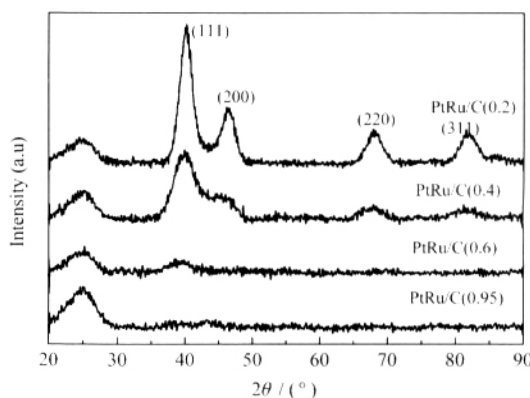


图 2 PtRu/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of as-synthesized PtRu/C

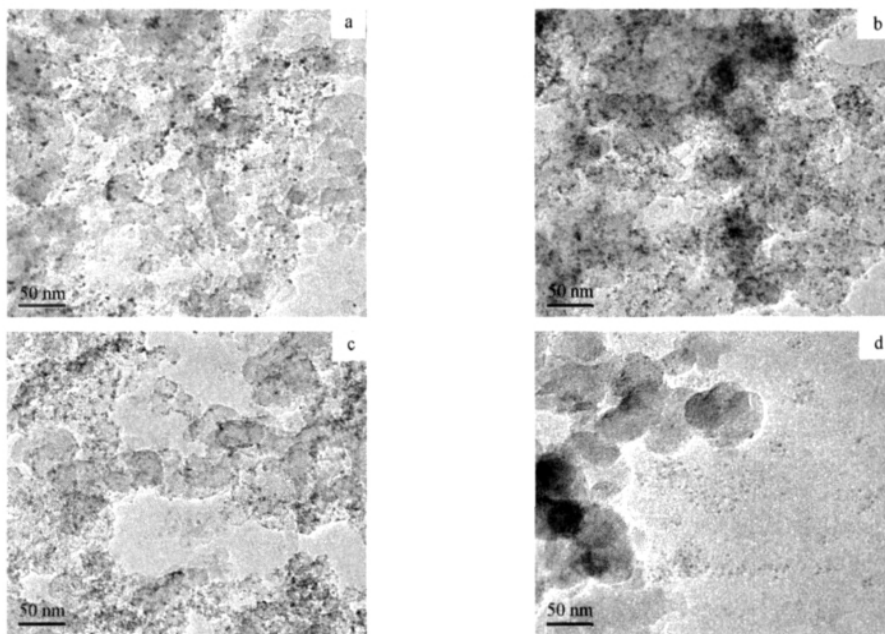


图3 催化剂 (a) PtRu/C(0.2), (b) PtRu/C(0.4), (c) PtRu/C(0.6) 和(d) PtRu/C(0.95)的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of as-synthesized catalysts (a) PtRu/C(0.2), (b) PtRu/C(0.4), (c) PtRu/C(0.6), and (d) PtRu/C(0.95)

Bock 等<sup>[10]</sup>详细研究了在制备 PtRu 胶体过程中 pH 值的影响,并提出了胶体形成的机理.他们指出在反应过程中,乙二醇主要被氧化为乙醇酸,它是一个对金属粒子弱的稳定剂,而乙醇酸盐是一个好的稳定剂.所以当 pH 提高,乙二醇氧化产物的存在形式主要为乙醇酸盐,它对生成的金属核起到保护作用,从而能够形成更小颗粒的金属粒子.此外,在碱性溶液中,铂和钌金属盐离子可能首先部分生成  $\text{Pt}(\text{OH})_2^2-$  和  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  物种,周振华<sup>[19]</sup>认为此时的  $\text{Pt}(\text{OH})_2^2-$  物种已经不是离子形态,而是 2-3 nm 的团簇粒子,这些氢氧化物可以和乙二醇通过氢键相互作用.此后,铂和钌的氢氧化物在乙二醇加热下被还原为金属纳米粒子,而乙二醇和  $\text{OH}^-$  形成的氢键作用还继续留在金属纳米粒子的表面,从而对粒子起到保护的作用.

本实验的研究和这些机理是相符的,当溶液碱性增加,颗粒粒径减小.但是在制备负载型的 PtRu 催化剂时,当 pH 值增加到一定程度,发现金属的负载量减少.这可能与金属离子的还原程度及金属粒子的稳定性相关.本实验中,紫外-可见光谱显示 PtRu/C(0.95)中 Pt 离子没有被完全还原,这可能是由于 Pt 和 Ru 离子的竞争还原造成的.Chien 等<sup>[20]</sup>发现在准备 PtRu/C 催化剂时,同样 pH 值条件下,乙二醇溶液中的 Pt 和 Ru 离子并不能同时被还原.金属粒子的稳定性和溶液 pH 值也密切相关.肖成健

等<sup>[21]</sup>研究表明,当溶液 pH 值在 11.0 以上时,碳黑表面带负电,不利于  $\text{PtCl}_2^2-$  和  $\text{Pt}(\text{OH})_2^2-$  离子吸附在碳载体上.在金属盐离子被还原后,生成的金属纳米粒子要负载在碳黑上,必须要和碳黑有一定的相互作用.而如果溶液的碱性较强,金属粒子可能被乙醇酸根离子和氢氧根离子包围,强烈的保护作用使金属纳米粒子可以在溶液中稳定存在,不易吸附在碳黑上.实验中测得 PtRu/C(0.6)催化剂的混合液反应后溶液 pH 为 3.2, PtRu/C(0.95)催化剂的混合液反应后 pH 为 8.4,溶液为碱性,故 PtRu/C(0.95)催化剂的混合液反应后金属粒子可能被保护,而没有完全沉积在碳载体上,造成金属的负载量减小.

## 2.2 碳负载 PtRu 催化剂的电化学性能

图 4 显示了 PtRu/C(0.6)在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  溶液中,不同扫描次数对甲醇氧化的 CV 图.对于不同的扫描次数,甲醇氧化性能是不同的.在最初的扫描次数内,峰电流随着扫描次数的增加而增加,峰电势随着次数的增加而转移到高的电位.在循环 20 圈后,峰电流慢慢达到了一个稳定值,峰电势慢慢移到 0.6 V.这个现象主要是和 CV 过程中 Ru 的溶出有关.在高电势下, Ru 易溶出,随着扫描次数增加, Ru 的溶出更加严重,直至达到一个稳定的状态.从图中还可以看到,在正向扫描时出现两个峰,特别在早期循环过程中现象更明显,如在第 5 圈循环中,在正向扫描方向上约 0.43 V 和

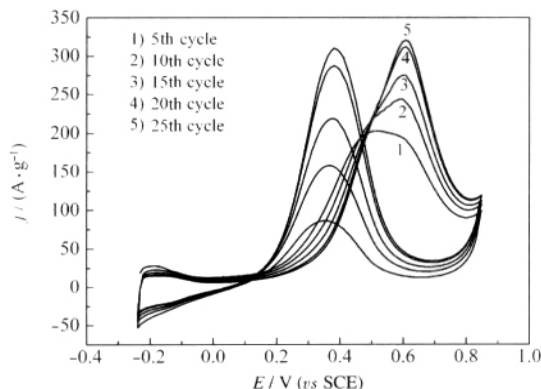


图4  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  溶液中 PtRu/C(0.6) 催化甲醇氧化的不同扫描次数循环伏安曲线  
Fig.4 Cyclic voltammograms of PtRu/C(0.6) catalyst for methanol oxidation in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  solution at various scan cycles

0.55 V 上出现氧化峰, 其分别对应甲醇在 PtRu 和 Pt 上的氧化. 随着扫描次数增加, Ru 逐渐溶解, PtRu 催化剂的性能变得和 Pt 催化剂的性能相似, 故 0.43 V 的峰变得不明显. 为了保证 Ru 的稳定性, Iwasita 等<sup>[22]</sup>选择 0.9 V(vs RHE)作为扫描的上限. 考虑到甲醇氧化峰的位置, 本文选择 0.85 V(vs SCE)作为扫描的上限. 为了防止 Ru 溶出带来的误差, 本文选择扫描的第 6 圈来比较各种催化剂的甲醇氧化性能.

不同催化剂的甲醇氧化性能显示在图 5 中, 这里都取扫描的第 6 个循环. 为了比较, 商品化催化剂 20% PtRu/C(E-Tek)也显示在图中. 除了 PtRu/C(0.95)的质量分数按 9.8%计算, 其他催化剂的质量分数按照 20%来计算质量电流密度. 可以看到, 在正向扫描过程中, 相对于其他两个催化剂, PtRu/C(0.6)、PtRu/C(0.4)、PtRu/C(E-Tek)有着更低的起始氧化电

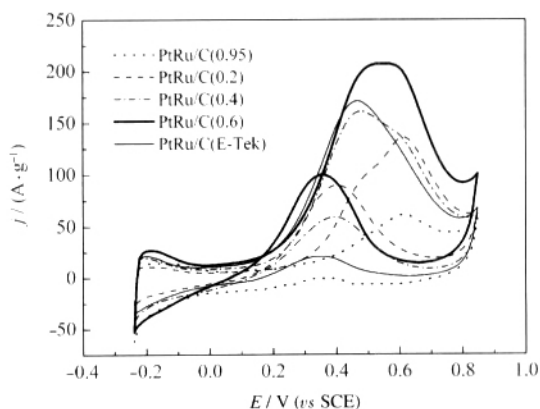


图5 PtRu/C 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  溶液中对甲醇氧化的循环伏安图  
Fig.5 Cyclic voltammograms of PtRu/C catalysts for methanol oxidation in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  solution

位和更负的峰电位, 说明具有更好的甲醇氧化活性. PtRu/C(0.6)催化剂比 PtRu/C(E-Tek)催化剂的氧化峰电流稍高, 在所有催化剂中, PtRu/C(0.6)具有最高的氧化峰电流, 显示了最好的催化活性. 正向扫描峰电流  $I_f$  和反向扫描峰电流  $I_b$  的比值可以用来描述催化剂对于甲醇氧化过程中生成的含碳类物质的抵抗性, 高的  $I_f/I_b$  比值显示更好的抗毒化性能<sup>[23]</sup>. PtRu/C(0.2)、PtRu/C(0.4)、PtRu/C(0.6)和 PtRu/C(E-Tek)的  $I_f/I_b$  分别为 1.5、2.7、2.2 和 8.0. PtRu/C(E-Tek)有着最高的  $I_f/I_b$  值, 说明其抗毒化能力更强. PtRu/C(0.2)相对于 PtRu/C(0.6)较弱的甲醇氧化性主要是归因于较大的 PtRu 纳米颗粒, 而这完全是由溶液的 pH 值所引起的. PtRu/C(0.95)有着最低的峰电流密度和高的峰电势, 具有最弱的甲醇氧化活性. 由 TEM 分析知, PtRu/C(0.95)催化剂的金属粒子粒径最小, 这说明对甲醇氧化来说, 并不是粒子越小越好. Takasu 等<sup>[24]</sup>研究了粒径大小对甲醇氧化的影响, 发现适度粒径大小的 PtRu 合金粒子对甲醇电氧化具有最好的活性, 最优的粒子大小为 3 nm 左右. 本研究中对甲醇氧化最好的 PtRu/C(0.6)粒子大小在 2.4 nm 左右.

为了说明 PtRu/C 催化剂的抗 CO 性能, 图 6 显示了 PtRu/C(0.6)的 CO 溶出伏安曲线, 为了比较, 用同样方法优化制备出的 Pt/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线也显示在图中. 在第一个循环中, 由于催化剂表面活性位被 CO 吸附所占据, 所以在 -0.24 - 0.10 V 范围内没有出现氢的吸脱附峰. 高电势处为  $\text{CO}_{ads}$  的氧化峰. 在第二个循环中, 氢的吸脱附峰出现, 而 CO 的氧化峰消失, 说明催化剂吸附的 CO 在第一个

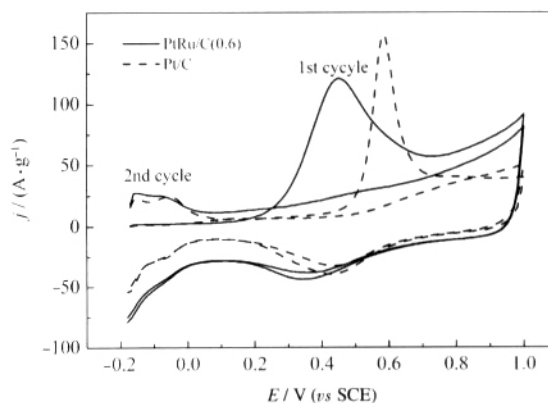


图6 PtRu/C(0.6)和 Pt/C 催化剂在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CO 溶出伏安图  
Fig.6 CO stripping voltammograms of PtRu/C(0.6) and Pt/C catalysts in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution

循环中全部被氧化去除. 从图中可以看到, PtRu/C (0.6) 催化剂对  $\text{CO}_{\text{ads}}$  的氧化峰出现在 0.45 V, Pt/C 催化剂对  $\text{CO}_{\text{ads}}$  的氧化峰电势在 0.58 V 左右, PtRu/C 催化剂在更低的电位下就可以将  $\text{CO}_{\text{ads}}$  氧化, 说明对  $\text{CO}_{\text{ads}}$  具有更好的氧化活性, 即对甲醇氧化具有更好的抗毒化性.

### 3 结论

用微波加热协助乙二醇工艺制备了负载在 Vulcan XC-72 碳黑上的 PtRu 纳米颗粒, 研究了不同 pH 值溶液下合成的催化剂的物理化学性能. 合成的催化剂具有均匀的颗粒分散性, 很少出现团聚. 随着 pH 值从 1.1 增加到 11.0, PtRu 纳米颗粒的平均颗粒粒径从 3.5 减小到 1.5 nm. 当溶液 pH 值达到 11.0 时, 测得  $\text{PtCl}_6^{2-}$  并没有被完全还原, 生成的 Pt 和 Ru 金属纳米粒子由于被乙醇酸根离子和氢氧根离子保护并没有很好地负载在碳黑上, 造成了过低的金属负载量. 电化学性能测定显示, 金属粒子过大或过小都将降低甲醇氧化的质量电流密度. 对甲醇电氧化最优的为 PtRu/C (0.6) 催化剂, 即合成溶液 pH 约为 9.0, 平均粒径大小为 2.4 nm 左右.

### References

- Bockris, J. O. M.; Wroblowa, H. J. *Electroanal. Chem.*, 1964, 7: 428
- Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1343
- Armadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science*, 1996, 272: 1924
- Yu, W. Y.; Tu, W. X.; Liu, H. F. *Langmuir*, 1999, 15: 6
- Tu, W. X.; Liu, H. F. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 564
- Komarneni, S.; Li, D. S.; Newalkar, B.; Katsuki, H.; Bhalla, A. S. *Langmuir*, 2002, 18: 5959
- Chen, W. X.; Zhao, J.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Acta. Chim. Sin.*, 2004, 62: 1590 [陈卫祥, 赵杰, Lee, J. Y., 刘昭林. 化学学报, 2004, 62: 1590]
- Chen, W. X.; Zhao, J.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Acta. Chim. Sin.*, 2004, 62: 42 [陈卫祥, 赵杰, Lee, J. Y., 刘昭林. 化学学报, 2004, 62: 42]
- Li, W. Z.; Liang, C. H.; Zhou, W. J.; Qiu, J. S.; Zhou, Z. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q. J. *Phys. Chem. B*, 2003, 107: 6292
- Bock, C.; Paquet, C.; Couillard, M.; Botton, G. A.; MacDougall, B. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 8028
- Li, X.; Chen, W. X.; Zhao, J.; Xing, W.; Xu, Z. D. *Carbon*, 2005, 43: 2168
- Prabhuram, J.; Wang, X.; Hui, C. L.; Hsing, I. M. *J. Phy. Chem. B*, 2003, 107: 11057
- Liang, Y.; Li, J.; Xu, Q. C.; Fu, X. Z.; Lin, J. D.; Liao, D. W. *J. Alloys Compd.*, (in press)
- Zhou, Z. H.; Zhou, W. J.; Wang, S. L.; Wang, G. X.; Jiang, L. H.; Li, H. Q.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Catal. Today*, 2004, 93- 95: 523
- Liu, Z. L.; Ling, X. Y.; Su, X. D.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 8234
- Liang, Y. M.; Zhang, H. M.; Yi, B. L.; Zhang, Z. H.; Tan, Z. C. *Carbon*, 2005, 43: 3144
- Lizcano-Valbuena, W. H.; Paganin, V. A.; Gonzalez, E. R. *Electrochim. Acta*, 2002, 47: 3715
- Guo, J. W.; Zhao, T. S.; Prabhuram, J.; Chen, R.; Wong, C. W. *Electrochim. Acta*, 2005, 51: 754
- Zhou, Z. H. Ph. D. Dissertation. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2003 [周振华. 博士学位论文. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2003]
- Chien, C. C.; Jeng, K. T. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 99: 80
- Xiao, C. J.; Hu, S.; Fu, Z. H.; Luo, Y. M.; Wang, H. Y. *Appl. Chem. Indus.*, 2007, 36: 855 [肖成健, 胡胜, 傅中华, 罗阳明, 王和义. 应用化工, 2007, 36: 855]
- Iwasita, T.; Hoster, H.; John-Anacker, A.; Lin, W. F.; Vielstich, W. *Langmuir*, 2000, 16: 522
- Manohara, R.; Goodenough, J. B. *J. Mater. Chem.*, 1992, 2: 875
- Takasu, Y.; Itaya, H. Y.; Iwazaki, T. Y.; Miyoshi, R.; Ohnuma, T.; Sugimoto, W.; Murakami, Y. *Chem. Commun.*, 2001: 341