

## 稀土 Eu 掺杂 PtRu/C 催化剂及其对甲醇电氧化的性能

安筱莎<sup>1</sup> 陈德俊<sup>2</sup> 周志有<sup>2</sup> 汪强<sup>2</sup> 樊友军<sup>1,\*</sup> 孙世刚<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西师范大学化学化工学院, 广西 桂林 541004;

<sup>2</sup> 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用化学还原和热处理方法对商业 PtRu/C 催化剂进行稀土 Eu 掺杂, 制备了不同 Eu 含量的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂. 透射电子显微镜(TEM)、X 射线能量色散光谱(EDX)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法表征催化剂的结果表明, Eu 的掺杂未改变 PtRu/C 催化剂的平均粒径(约为 3 nm), 并且 Eu 以金属和氧化物两种形态修饰 PtRu 表面. 循环伏安和计时电流法测试显示, PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂较商业 PtRu/C 对甲醇氧化具有更高的活性, 其中 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 的活性最高. 运用原位傅里叶变换红外(FTIR)光谱从分子水平研究了该催化剂对甲醇电催化的反应过程, 检测到甲醇在催化剂上解离吸附的吸附态产物是线型吸附态 CO (CO<sub>L</sub>), Eu 的掺杂使 CO<sub>L</sub> 的氧化电位降低, 明显提高了催化剂的活性和抗 CO 毒化的能力.

**关键词:** 直接甲醇燃料电池; 甲醇电氧化; 阳极催化剂; 稀土改性; 原位 FTIR 光谱

**中图分类号:** O643; O646

## Rare Earth Eu Doped PtRu/C Catalysts and Their Properties for Methanol Electrooxidation

AN Xiao-Sha<sup>1</sup> CHEN De-Jun<sup>2</sup> ZHOU Zhi-You<sup>2</sup> WANG Qiang<sup>2</sup>  
FAN You-Jun<sup>1,\*</sup> SUN Shi-Gang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education of China), College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Zhuang Autonomous Region, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** Commercially available PtRu/C catalyst was doped with Eu by chemical reduction and sintering, resulting in PtRuEu<sub>x</sub>/C catalysts with different Eu contents. The catalysts were characterized by transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results showed that Eu doping did not change the average size of the PtRu/C catalysts (ca 3 nm), and their surfaces were modified by both Eu metal and oxide. Cyclic voltammetry and chronoamperometry demonstrated that the activity of the PtRuEu<sub>x</sub>/C catalysts was higher than that of commercial PtRu/C for methanol electrooxidation. Among the PtRuEu<sub>x</sub>/C catalysts, PtRuEu<sub>0.3</sub>/C exhibited the best performance. The electrocatalytic oxidation of methanol on the catalyst was further investigated by *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy at molecular level. Results indicated that the adsorbed species derived from the dissociative adsorption of methanol on the catalysts were linear-bonded CO (CO<sub>L</sub>). Eu doping decreased the oxidation potential of CO<sub>L</sub> and thus significantly enhanced the activity of the catalysts and their tolerance to CO.

Received: September 28, 2009; Revised: February 8, 2010; Published on Web: April 1, 2010.

\*Corresponding authors. Email: youjunfan@mailbox.gxnu.edu.cn, sgsun@xmu.edu.cn; Tel: +86-773-5846279, +86-592-2180181.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20833005, 20828005), Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education, the Opening Foundation of the State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface of Xiamen University and Innovation Project of Guangxi Graduate Education, China.

国家自然科学基金(20833005, 20828005), 教育部留学回国人员科研启动基金, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题和广西研究生教育创新计划项目

**Key Words** : Direct methanol fuel cell; Methanol electrooxidation; Anode catalyst; Rare earth doping; *in situ* FTIR spectroscopy

直接甲醇燃料电池(DMFC)因其能量密度高、液态燃料易于运输与存储、运行温度低,被认为是一种有可能大规模应用于交通、通讯、军事和其他移动用途的燃料电池<sup>[1]</sup>. 目前,阴阳极电催化剂都使用较昂贵的 Pt 基催化剂,其活性与高成本仍是制约燃料电池技术推向商业化的因素之一<sup>[2]</sup>. 研究发现<sup>[2-8]</sup>, PtRu 催化剂由于其在低电位区对吸附态 CO ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ )独特的氧化能力,是迄今对甲醇氧化催化效率最高的二元合金体系,被广泛用作 DMFC 的阳极催化剂. 但 PtRu 合金对甲醇的氧化活性仍有待提高,同时存在因 Ru 流失而影响燃料电池长期工作稳定性的缺点. 因此,人们尝试在 PtRu 的基础上再引入一种或两种金属促进剂制成多元合金催化剂,以提高其对甲醇氧化的活性和稳定性<sup>[9-14]</sup>. Wang 等<sup>[10]</sup>采用化学还原法制备了 PtRuNi/C 催化剂,发现 Ni 的加入明显提高了 PtRu/C 对甲醇电氧化的催化活性和耐 CO 毒化的能力. Neburchilov 等<sup>[14]</sup>以碳纤维纸或碳气凝胶纳米泡沫为载体发展了一种低 Pt 载量( $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )的 PtRuIrSn 四元合金催化剂,实验结果显示该催化剂对甲醇的氧化具有比商业 E-TEC PtRu/C 更高的活性和稳定性.

稀土元素独特的 4f 层电子结构使其具有特殊的物理和化学性质,在改进和提高燃料电池电催化剂性能等方面具有潜在的应用价值<sup>[15-16]</sup>. 近年来,稀土元素主要用于高温燃料电池(如固体氧化物燃料电池,熔融碳酸盐燃料电池等)的电解质、电极和催化剂等方面的改性研究<sup>[15,17-21]</sup>,其在低温燃料电池如 DMFC 催化剂方面的应用文献报道较少. 本文采用  $\text{NaBH}_4$  还原稀土铕的化合物和热处理法对商业 PtRu/C 催化剂进行改性,制备 Eu 含量不同的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂,并用 TEM、EDX、XRD 和 XPS 技术对催化剂的表面形貌、组成、晶体结构和电子结构进行表征. 通过循环伏安和计时电流等方法研究催化剂对甲醇电氧化的活性,以电化学原位 FTIR 光谱从分子水平研究该催化剂对甲醇电催化氧化的反应过程.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、硼氢化钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);硫酸、硝酸和甲醇(国药集团化学试剂有限

公司,优级纯);金属质量含量为 60% PtRu/C(Johnson Matthey, JM); Nafion 溶液(Aldrich 化学公司,质量分数为 5%). 所有溶液均用超纯水(MilliQ, Millipore,  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )配制.

TEM 表征在荷兰 FEI Tecnai 30 场发射透射电子显微镜上进行,加速电压为 300 kV,该电镜配备有 EDX 系统; XRD 表征于 X'pert PRO 型粉末衍射仪(荷兰帕纳科公司)上进行,用  $\text{Cu K}\alpha$  发射源,管电压 40 kV,管电流 30 mA; XPS 表征采用美国 PHI Quantum 2000 系统,Al 阳极靶.

### 1.2 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂制备

首先将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶解并按化学计量加入 20 mL 的 JM PtRu/C 分散液中,超声 30 min 至分散均匀. 在超声条件下逐滴加入  $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$  的乙醇溶液 5 mL 进行化学还原,继续超声 40 min,然后高速离心分离并用超纯水洗涤三次,  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 2 h; 在 Ar 气保护下分别于  $80$ 、 $120$ 、 $150$ 、 $200$ 、 $250$ 、 $300^\circ\text{C}$  热处理 2 h,即可制得摩尔比  $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Ru}}:n_{\text{Eu}}$  为  $1:1:x$  的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂. 通过对不同热处理温度下制得催化剂对甲醇氧化的活性进行比较,发现在  $150^\circ\text{C}$  下热处理的催化剂活性最佳. 因此,本文提及的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂均在此温度下热处理得到.

### 1.3 工作电极制备

以玻碳(GC)作为工作电极的基底,分别用 5、1、 $0.3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  研磨粉研磨抛光,并用超纯水超声清洗后备用. 将制备的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂,按所含 PtRu 的质量配制成  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  水相悬浮液,超声至分散均匀,取  $20 \mu\text{L}$  该悬液滴于 GC 电极表面,自然晾干后再移取  $2 \mu\text{L}$  Nafion 稀释液( $50 \mu\text{L}$  5% Nafion+ $10 \text{ mL C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )滴于电极表面,待  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  蒸发完后制得工作电极(其中 PtRu 的载量均为  $20.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

### 1.4 电化学测试

电化学测试在 EG&G Princeton Applied Research Model 263A 上进行. 采用三电极系统电解池,对电极为铂黑电极,参比电极为含相同支持电解质的可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE),电解液为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}+0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液. 电化学测量前向电解液中通 20 min 氮气以清除溶液中的氧. 电位扫描速率为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 电流密度均以

电极上负载的 PtRu 质量归一化后的电流来表示. 所有测试都在水浴 30 °C 进行.

### 1.5 原位 FTIR 光谱

原位 FTIR 光谱实验在 Nexus 870 FTIR 光谱仪 (Nicolet) 上进行, 配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器, 每张谱图由 2000 次干涉图累加得到, 分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ . 采用差示归一化界面傅里叶变换红外光谱方法 (SNIFTIR) 采集谱图, 结果光谱表示为:  $\Delta R/R = (R_{E_2} - R_{E_1})/R_{E_1}$ , 其中  $R_{E_1}$  和  $R_{E_2}$  分别对应参考电位  $E_1$  和研究电位  $E_2$  下采集的单光束光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的特征

#### 2.1.1 XRD 表征

图 1 给出 PtRuEu<sub>0.4</sub>/C, PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 和 JM PtRu/C 催化剂的 XRD 图. 从图中可以看出, 各 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂的 XRD 谱与 JM PtRu/C 的基本相同, 三种催化剂均在 25° 附近出现活性碳 (002) 晶面的衍射峰. 40.5°、46.5°、68.5°、82.5° 附近的衍射峰, 分别来自 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)、Pt(311) 晶面, 表明催化剂中的 Pt 粒子呈面心立方晶态结构. 选择 Pt(111) 晶面衍射峰, 分别用 Bragg 公式(1)和 Scherrer 公式(2)计算催化剂粒子的晶胞参数和平均粒径<sup>[22-23]</sup>,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4a^2} \quad (1)$$

$$d = \frac{k'\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

式中  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为 X 射线源的入射波长 ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),  $(hkl)$  为晶面指数,  $a$  为晶胞参数,  $k'$  为

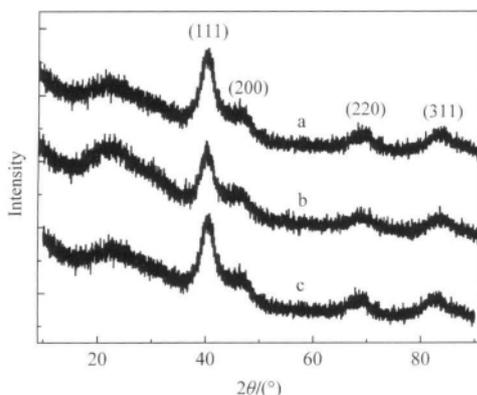


图 1 (a) PtRuEu<sub>0.4</sub>/C, (b) PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 和 (c) JM PtRu/C 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) PtRuEu<sub>0.4</sub>/C, (b) PtRuEu<sub>0.3</sub>/C, and (c) commercial JM PtRu/C catalysts

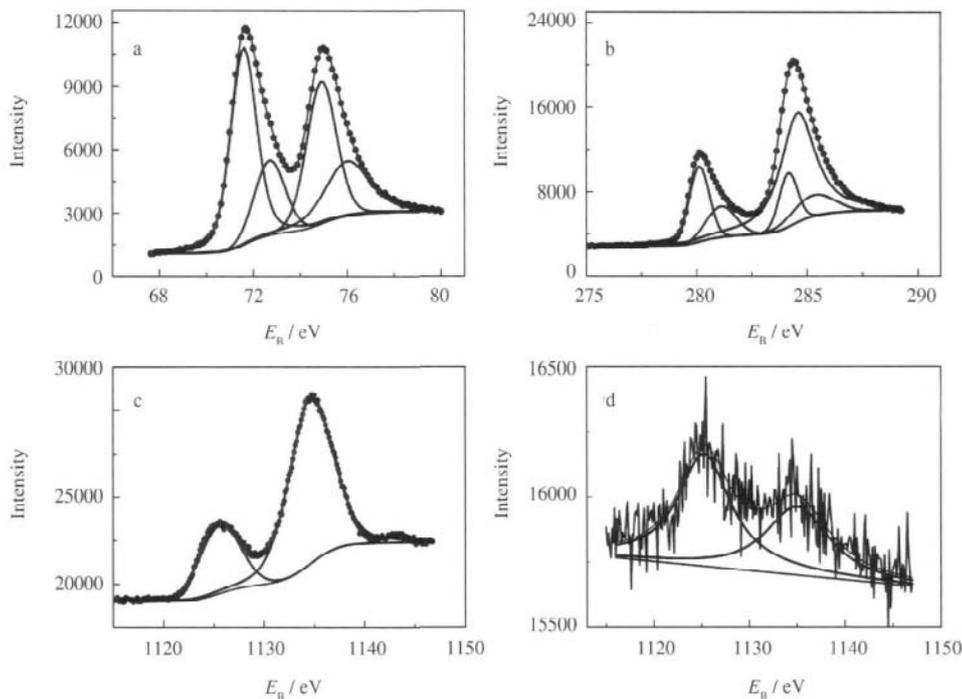
0.89,  $d$  为平均粒径 (nm),  $\beta$  为 Pt(111) 晶面衍射峰的半峰宽. PtRuEu<sub>0.4</sub>/C、PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 和 JM PtRu/C 催化剂的晶胞参数分别为 0.3848、0.3849 和 0.3856 nm, 平均粒径分别为 2.6、2.8 和 3.1 nm, 可知 Eu 的掺杂改性并没有显著改变催化剂粒子的平均粒径和晶胞参数. 此外, 从图 1 可以看出, 所有 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂的 XRD 图中并没有因加入 Eu 而出现金属 Eu 或其氧化物的衍射峰, 说明 Eu 的各种形态并不是以晶态存在于催化剂中, 结合 XPS 测试结果分析, 表明 Eu 的金属及其氧化物以无定形态存在.

#### 2.1.2 XPS 表征

PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的 XPS 能谱如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 催化剂中存在两种不同价态的 Pt, 其中结合能在 71.6 和 74.9 eV 的两个最强峰分别与零价 Pt 4f<sub>7/2</sub> 和零价 Pt 4f<sub>5/2</sub> 的电子能级相对应; 位于 72.7 和 76.0 eV 的两个弱峰则指示了二价 Pt 如 PtO 或 Pt(OH)<sub>2</sub> 等形态的存在. 图 2(b) 显示 XC-72 的结合能位于 284.5 eV, 分峰拟合结果说明催化剂中的 Ru 元素也具有金属态 (处于 280.1 和 284.2 eV 的信号分别对应于零价 Ru 3d<sub>5/2</sub> 和 Ru 3d<sub>3/2</sub> 的电子能级) 与部分氧化态 (281.1、285.3 eV) 两种存在形态. 图 2(c) 和 2(d) 分别为电化学测试前后 Eu 3d<sub>5/2</sub> 的 XPS 谱图. 由图 2(c) 可知, 在制备的 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂中存在两种不同价态的 Eu, 分别为低电子结合能的零价 Eu (1125.6 eV) 和高电子结合能的三价 Eu 的氧化物 (1134.6 eV), 其中 Eu(III) 的峰面积为两峰总面积的 74.9%, 表明 Eu 在催化剂中主要以三价形态存在. 经电化学测试后, 结合能处于 1125.6 和 1134.6 eV 的信号相对强度发生变化, Eu(III) 的相对强度由测试前的 74.9% 降低为测试后的 40.9%, 表明 Eu (III) 的氧化物在电化学测试中因消耗导致三价态存在形式减少, 这与目前普遍认为的金属氧化物促进剂提供氧而增强阳极催化剂活性的机理<sup>[24]</sup>相吻合.

#### 2.1.3 TEM 与 EDX 表征

图 3 为 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的低放大倍数和高放大倍数的 TEM 照片. 照片中灰色的阴影部分是碳载体, 其上分布的黑色小颗粒是催化剂粒子. 从图中可以看到, 催化剂粒子均匀地分布在碳载体上, 经过 NaBH<sub>4</sub> 还原 Eu 及 150 °C 热处理过程后, 没有出现明显的团聚现象; 图 3(b) 显示晶格间距为 0.23 nm 的 Pt(111) 晶格条纹, 而且催化剂粒子的粒径分布窄, 平均粒径为 (2.8 ± 0.5) nm, 与图 1(b) 中 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的 XRD 表征结果一致.

图 2 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的 XPS 谱图Fig.2 XPS spectra of PtRuEu<sub>0.3</sub>/C catalysts

(a) Pt 4f, (b) Ru 3d and C 1s, (c) Eu 3d<sub>5/2</sub>, (d) Eu 3d<sub>5/2</sub> core region spectra after testing at 0.5 V for 30 min

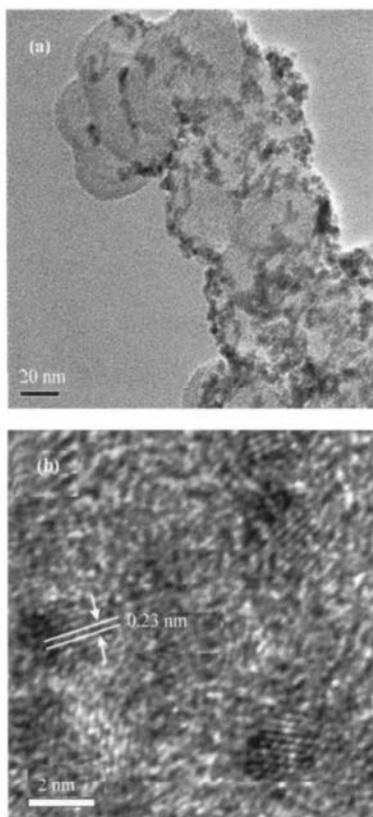


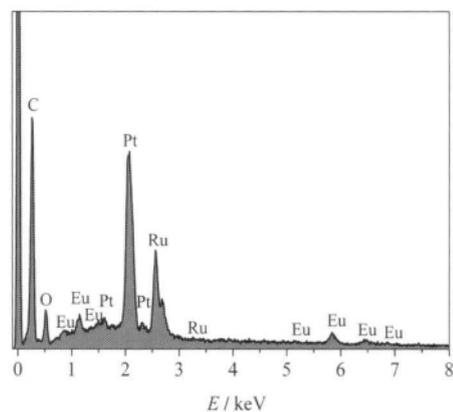
图 3 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的低放大倍数(a)和高放大倍数(b)的 TEM 照片

Fig.3 Low-magnification (a) and high-magnification (b) TEM images of PtRuEu<sub>0.3</sub>/C catalyst

图 4 为 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 的 EDX 图, 其余 PtRuEu<sub>x</sub>/C 催化剂的谱图形式与之相似(图略). 由图 4 可知, 各金属元素的原子比  $n_{Pt}:n_{Ru}:n_{Eu}=1:1.09:0.23$ , 这与前驱体的加入量比例基本接近.

## 2.2 催化剂的电化学性能

图 5 分别给出具有不同 Pt:Ru:Eu 原子比且 PtRu 载量相同的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 和 JM PtRu/C 催化剂在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH+0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中扫描第 10 圈的循环伏安曲线. 电位正向扫描中, 甲醇的起始氧化电位都在 0.38 V 左右, 峰电位位于 0.74 V

图 4 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的 EDX 能谱图Fig.4 EDX spectrum of PtRuEu<sub>0.3</sub>/C catalyst

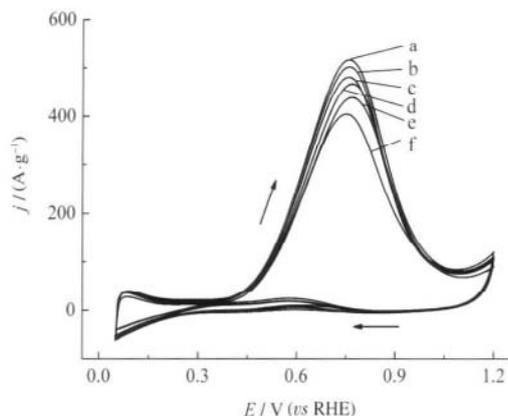


图5 不同 Pt:Ru:Eu 原子比的 PtRuEu<sub>x</sub>/C 和 JM PtRu/C 催化剂对甲醇氧化的循环伏安曲线

Fig.5 CV Curves of PtRuEu<sub>x</sub>/C with different Pt:Ru:Eu atomic ratios and JM PtRu/C catalysts for methanol oxidation

$n_{\text{Pt}}:n_{\text{Ru}}:n_{\text{Eu}}$ : (a) 1:1:0.3, (b) 1:1:0.2, (c) 1:1:0.1, (d) 1:1:0.4, (e) 1:1:0.6, (f) JM PtRu/C; sweep rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>

左右. 比较甲醇氧化峰电流, 可知当 Eu 的掺入量  $x$  为 0.1–0.6 时, PtRuEu<sub>x</sub>/C 均给出比 JM PtRu/C 更高的催化活性, 测得 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 的活性最高, 其峰电流密度达 515 A·g<sup>-1</sup>, 约比 JM PtRu/C 催化剂的峰电流(407 A·g<sup>-1</sup>)提高了 26.5%. 由此可知, Eu 掺杂改性均能提高商业 JM PtRu/C 催化剂的活性, 而当 Pt:Ru:Eu 原子比为 1:1:0.3 时的催化剂对甲醇氧化的活性最高. 这一方面是由于 Eu 的氧化物种能对 CO<sub>ad</sub> 的氧化起促进作用, Eu 的掺杂为 PtRu 表面提供氧化甲醇所需的含氧物种; 另一方面 Eu 的 4f 5d 电子结构具有丰富的  $d$  轨道电子而使 Eu 具有助催化作用, 随 Eu 的掺杂量提高助催化作用增强, 但当 Eu 的掺杂量较大时, 反而使催化剂表面的 Pt 活性位相对减少致使活性降低. 此外, 表面 RuO<sub>2</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物种过多也将降低催化剂的导电性而使性能下降.

循环伏安条件下表征的催化剂活性只反映了一种动态活性, 为了研究 Eu 掺杂催化剂的稳定性, 进行了计时电流法实验. 图 6 为电位恒定在 0.5 V 时 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C、JM PtRu/C 和经过 NaBH<sub>4</sub> 还原及 150 °C 热处理的 JM PtRu/C(记为 JM PtRu/C(RS))催化剂在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH+0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的计时电流曲线, 图中初始的脉冲高电流主要是双电层的充电电流, 然后电流随着时间的推移迅速衰减, 最后趋于稳定. 由图 6(a, b)可知, PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂上的甲醇氧化电流密度(59.6 A·g<sup>-1</sup>)比在 JM PtRu/C

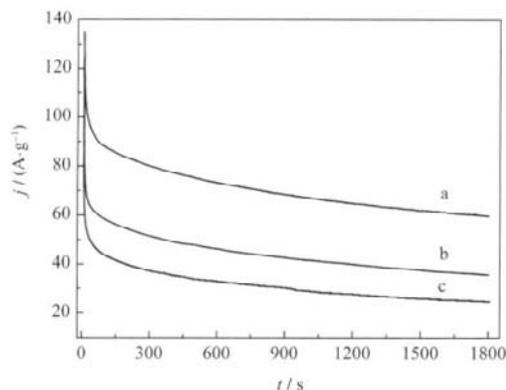


图6 不同催化剂于 0.5 V 时对甲醇氧化的计时电流曲线

Fig.6 Chronoamperometric curves of different catalysts at 0.5 V for methanol oxidation  
(a) PtRuEu<sub>0.3</sub>/C, (b) JM PtRu/C, (c) JM PtRu/C (RS)

催化剂上(35.6 A·g<sup>-1</sup>)提高约 67.4%, 即PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂的活性明显高于 JM PtRu/C, 与图 5 中的循环伏安结果一致. 同时还发现, JM PtRu/C(RS)催化剂上的甲醇氧化电流密度(24.5 A·g<sup>-1</sup>)较低(图 6 曲线 c), 证实 Eu 的掺杂改性是导致 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂性能提高的重要因素.

### 2.3 甲醇在 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂上电氧化的原位 FTIR 光谱研究

为了能够从分子水平上检测电极表面的吸附物种, 鉴定反应中间体以及产物, 进行了电化学原位红外光谱测试. 图 7 给出 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH+0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中获得的原

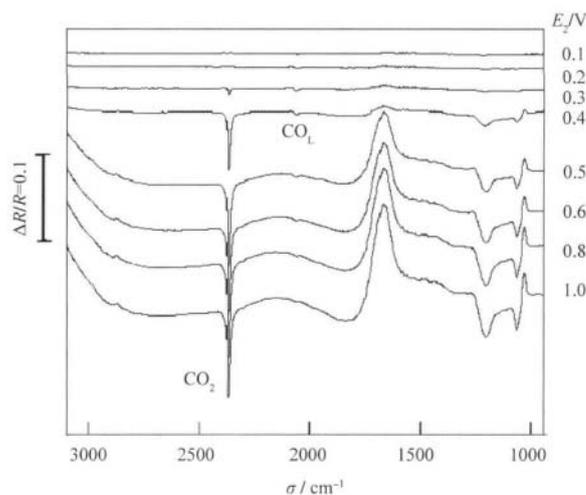


图7 甲醇在 PtRuEu<sub>0.3</sub>/C 催化剂上氧化的原位 FTIR 光谱

Fig.7 *In situ* FTIR spectra obtained on PtRuEu<sub>0.3</sub>/C catalyst for methanol oxidation  
 $E_1=0.05$  V;  $E_2$  values are indicated in the figure.

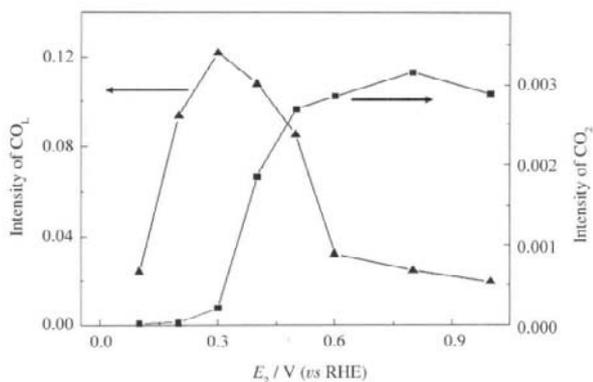


图8  $\text{CO}_L$  与  $\text{CO}_2$  谱峰强度随电位的变化  
Fig.8 Potential dependence of IR band intensities of  $\text{CO}_L$  and  $\text{CO}_2$

位 FTIR 光谱, 实验中  $E_1$  固定为 0.05 V,  $E_2$  则分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8 及 1.0 V. 图中低电位区位于  $2041\text{ cm}^{-1}$  附近的双极谱峰指认为 Pt 电极上线型吸附态  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_L$ ) 的红外吸收<sup>[25-27]</sup>, 说明较低电位下甲醇在催化剂表面上解离吸附反应的吸附态产物是  $\text{CO}$ , 它以线型方式吸附在催化剂粒子的 Pt 位上. 当  $E_2=0.3\text{ V}$  时,  $2343\text{ cm}^{-1}$  处出现一负向峰, 对应于  $\text{CO}_2$  的不对称伸缩振动的红外吸收, 且其谱峰强度随电位升高不断增大. 相同电位下在  $1190$  和  $1050\text{ cm}^{-1}$  附近也开始出现较明显的两个负向峰, 可指认为硫酸中  $\text{HSO}_4^-$  的红外吸收, 它们的谱峰强度随着电位升高也不断增大, 归因于在高电位下甲醇氧化时溶液薄层中  $\text{H}_2\text{O}$  的消耗. 同时, 在  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近的正向谱峰强度显著增大, 指示薄层中  $\text{H}_2\text{O}$  的消耗. 此外, 在  $1015\text{ cm}^{-1}$  附近出现一个比较明显的正向谱峰, 对应于甲醇中 C—O 伸缩振动的红外吸收, 随着电位的升高该谱峰显著增大.

图 8 给出催化剂表面上  $\text{CO}_L$  和  $\text{CO}_2$  的谱峰强度随电位的变化, 可以看到  $\text{CO}_L$  的谱峰强度随电位呈火山形变化, 在低电位区其强度较小, 然后随电位增加迅速增大, 当  $E_2=0.3\text{ V}$  时达最大值, 此后继续增大电位则由于  $\text{CO}$  开始被氧化而导致其谱峰强度降低. 这一变化趋势从  $\text{CO}_2$  的信号也可以得到证实,  $E_2<0.3\text{ V}$  时  $\text{CO}_2$  的谱峰强度较小, 达  $0.3\text{ V}$  后由于  $\text{CO}$  开始氧化生成  $\text{CO}_2$  而使其强度增大, 当  $E_2>0.6\text{ V}$  后氧化产物  $\text{CO}_2$  的量已开始趋于稳定, 而在此电位下,  $\text{CO}_L$  的红外信号已很微弱. 上述结果表明, 对于  $\text{PtRuEu}_{0.3}/\text{C}$  催化剂, 在  $0.3\text{ V}$  时  $\text{CO}_L$  开始氧化, 该氧化电位均低于文献<sup>[27]</sup>报道的  $\text{Pt}/\text{C}$  和  $\text{PtRu}/\text{C}$  催化剂上  $\text{CO}_L$  的氧化电位(分别为  $0.45$  和  $0.36\text{ V}$ ), 说明

$\text{Eu}$  的掺杂改性提高了  $\text{PtRu}/\text{C}$  催化剂的活性和抗  $\text{CO}$  毒化的能力.

### 3 结论

以化学还原稀土  $\text{Eu}$  和热处理方法对商业  $\text{PtRu}/\text{C}$  催化剂进行改性研究, 制备了不同  $\text{Eu}$  含量的  $\text{PtRuEu}_x/\text{C}$  催化剂. 结果表明,  $\text{Eu}$  的掺杂未改变  $\text{PtRu}/\text{C}$  催化剂的平均粒径(约为  $3\text{ nm}$ ), 并以金属和氧化物两种形态对  $\text{PtRu}$  表面进行修饰.  $\text{PtRuEu}_x/\text{C}$  催化剂具有较商业  $\text{PtRu}/\text{C}$  更好的甲醇氧化活性, 其中  $\text{PtRuEu}_{0.3}/\text{C}$  的活性最高, 计时电流法测量得到其电流密度约比商业  $\text{PtRu}/\text{C}$  上的数值提高  $67.4\%$ . 此外, 还通过电化学原位 FTIR 光谱从分子水平研究了该催化剂对甲醇电催化氧化的反应过程, 低电位下检测到甲醇解离吸附的吸附态产物是  $\text{CO}$ , 它以线型方式吸附在催化剂粒子的 Pt 位上,  $\text{Eu}$  的掺杂改性使  $\text{CO}_L$  的氧化电位降低, 明显提高了催化剂的活性和抗  $\text{CO}$  毒化的能力. 本文的定量研究结果对进一步提高 DMFC 阳极过程催化剂的性能具有一定的指导意义.

### References

- Lamy, C.; Lima, A.; Lerhun, V. *J. Power Sources*, **2002**, *105*: 283
- Liu, H. S.; Song, C. J.; Zhang, L.; Zhang, J. J.; Wang, H. J.; Wilkinson, D. P. *J. Power Sources*, **2006**, *155*: 95
- Coutanceau, C.; Brimaud, S.; Lamy, C.; Leger, J. M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 6865
- Zhou, W. J.; Li, W. Z.; Song, S. Q.; Zhou, Z. H.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Poulianitis, K.; Kontou, S.; Tsiakaras, P. *J. Power Sources*, **2004**, *131*: 217
- Antolini, E. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, *78*: 563
- Cao, D. X.; Bergens, S. H. *J. Power Sources*, **2004**, *134*: 170
- Li, L.; Xing, Y. C. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 2803
- Prabhuram, J.; Zhao, T. S.; Tang, Z. K.; Chen, R.; Liang, Z. X. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 5245
- Jeon, M. K.; Won, J. Y.; Lee, K. R.; Woo, S. I. *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*: 2163
- Wang, Z. B.; Yin, G. P.; Zhang, J.; Sun, Y. C.; Shi, P. F. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 5691
- Liao, S. J.; Holmes, K. A.; Tsapraillis, H.; Birss, V. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 3504
- Kawaguchi, T.; Rachi, Y.; Sugimoto, W.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *J. Appl. Electrochem.*, **2006**, *36*: 1117
- Park, K. W.; Choi, J. H.; Lee, S. A.; Pak, C. H.; Chang, H.; Sung, Y. E. *J. Catal.*, **2004**, *224*: 236
- Neburchilov, V.; Wang, H. J.; Zhang, J. J. *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*: 1788

- 15 Jiang, B. Q.; Liu, Y. D.; Xu, Y.; Yu, X. Y. *Chinese Rare Earths*, **2007**, **28**: 88 [蒋柏泉, 刘玉德, 胥永, 余晓英. 稀土, **2007**, **28**: 88]
- 16 Weng, D.; Ran, R.; Wu, X. D. *Rare Earth Information*, **2004**, **2**: 6 [翁端, 冉锐, 吴晓东. 稀土信息, **2004**, **2**: 6]
- 17 Zhu, B.; Liu, X. R.; Zhu, Z. G.; Ljungberg R. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, **33**: 3385
- 18 Guo, Y.; Lu, G. Z. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **2007**, **25**: 1 [郭耘, 卢冠忠. 中国稀土学报, **2007**, **25**: 1]
- 19 Kuharungrong, S. *J. Power Sources*, **2007**, **171**: 506
- 20 Lepe, F. J.; Fernández-Urbán, J.; Mestres, L.; Martínez-Sarrión, M. *J. Power Sources*, **2005**, **151**: 74
- 21 Wee, J. H. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **98**: 273
- 22 Ma, G. X.; Tang, Y. W.; Zhou, Y. M.; Yan, W.; Lu, T. H. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**, **20**: 394 [马国仙, 唐亚文, 周益明, 邢巍, 陆天虹. 无机化学学报, **2004**, **20**: 394]
- 23 Chen, L.; Wang, X. D.; Guo, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 141 [陈玲, 王新东, 郭敏. 物理化学学报, **2006**, **22**: 141]
- 24 Guo, J. W.; Zhao, T. S.; Prabhuram, J.; Chen, R.; Wong, C. W. *J. Power Sources*, **2006**, **156**: 345
- 25 Kabbabi, A.; Faure, R.; Durand, R.; Beden, B.; Hahn, F.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **444**: 41
- 26 Chen, Y. X.; Miki, A.; Ye, S.; Sakai, H.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 3680
- 27 Wang, Q.; Sun, G. Q.; Jiang, L. H.; Xin, Q.; Sun, S. G.; Jiang, Y. X.; Chen, S. P.; Jusysb, Z.; Behm, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**: 2686