

固相反应法制备 Pt-Ru/C 催化剂对乙醇氧化的电催化活性研究

马国仙¹ 唐亚文¹ 周益明¹ 邢巍² 陆天虹^{*1,2}

(¹ 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 固相反应 Pt-Ru/C 催化剂 乙醇 燃料电池
分类号: O613.71 O614.8

0 引言

近年来,直接甲醇燃料电池(DMFC)由于其燃料来源丰富、价格低廉、甲醇携带和储存安全方便等独特的优越性而越来越受到重视^[1]。但是甲醇具有一定的毒性,因此要想实现 DMFC 在诸如手机、笔记本电脑以及电动车等可移动电源领域的应用,必须探索新的液体燃料以替代有毒性的甲醇。其中乙醇很易从农作物中大量生产,又无毒,因此很有可能用作替代甲醇的质子交换膜燃料电池燃料。近年来乙醇的电催化氧化已被众多的研究者从电催化和乙醇燃料电池的角度进行了广泛的研究^[2,3]。但是乙醇在 Pt 电极上的氧化易导致强吸附物种 CO 毒化催化剂,Pt-Ru 合金是目前强吸附毒化物种 CO 易氧化为 CO₂ 的最有效的电催化剂,因此近年来也有一些关于 Pt-Ru 合金催化剂对乙醇的电化学氧化的研究^[4-6]。

我们研究组首次用固相反应法制备了 Pt/C 催化剂,发现所制得的 Pt/C 催化剂对甲醇^[7]和乙醇^[8]氧化的电催化性能要比用传统的液相反应法制得的 Pt/C 催化剂好很多。但 Pt/C 催化剂对甲醇和乙醇氧化的电催化活性还是较低,因此,本文首次研究了用固相反应法制备 Pt-Ru/C 催化剂及这种催化剂对乙醇氧化的电催化性能,发现用固相反应法制备的 Pt-Ru/C 催化剂对乙醇氧化的电催化性能要优于用传

统的液相反应制得的 Pt-Ru/C 催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

H₂PtCl₆(上海试剂一厂)、RuCl₃(Aldrich 公司)等试剂均为分析纯;Vulcan XC-72R 活性炭为 Cabot 公司产品,使用前未作处理;5% Nafion 溶液为 Aldrich 化学公司产品。所有溶液均用三次蒸馏水配制。

电化学测量用 CHI600(美国 CHI 仪器公司)电化学分析仪。XRD 测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行,管压 40 kV;管流 100 mA,CuK α 射线源为光源。TEM 测量用 TEM-200CX 仪(日本电子公司)进行,工作电压 200 kV。EDS 测量用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行。

1.2 固相反应法制备 Pt-Ru/C 催化剂^[7]

称取一定量的 Vulcan XC-72 活性炭粉,加入 H₂PtCl₆ 溶液和 RuCl₃ 溶液和一定量的 NaOH 溶液,混合均匀后,55 °C 真空干燥至水分完全脱除,冷却至室温,不断分次少量加入固相还原剂聚甲醛,研磨数小时,反应结束后,用三次蒸馏水洗至洗出液中无氯离子,90 °C 真空干燥,即制得 Pt-Ru/C(S) 催化剂。其中加入的 Pt-Ru 质量分数为 30%,原子比为 1:1。

收稿日期:2003-07-25。收修改稿日期:2004-01-08。

国家科技部“973”基金资助项目(No.G2000026408)、“863”基金资助项目(No.2001AA323060, No.2003AA517063)、江苏省科委和教育厅高新技术产业化基金资助项目(No.BG2003022, No.JH02-080)、国家自然科学基金资助项目(No.20373068)、国家“211”工程重点学科建设资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:lu@email.njnu.edu.cn

第一作者:马国仙,女,27岁,硕士研究生;研究方向:电化学。

1.3 液相反应法制备 Pt-Ru/C 催化剂^[8,9]

一定量的 Vulcan XC-72 活性炭粉与无水乙醇、 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 溶液混合,在室温下缓缓滴加 NaBH_4 水溶液,在反应完全后,超声波振荡后,加入 HCl 溶液以分解过量的 NaBH_4 ,过滤,用三次蒸馏水洗至洗出液中无氯离子,90 °C 真空干燥,即制得 Pt-Ru/C(L) 催化剂。其中加入的 Pt-Ru 质量分数为 30%,原子比为 1:1。

1.4 涂膏-热压法制备膜电极

在催化剂中加入少量 10% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液和少量的异丙醇,充分混合后,均匀涂在碳纸上,空气中自然干燥后,在催化剂表面滴涂 5% Nafion 溶液,然后将涂好的电极在 130 °C、 4.05×10^6 Pa 压力下热压 90 s,制得膜电极。其中,Pt 载量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,PTFE 质量分数为 25%,Nafion 含量为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1.5 电化学测量

电化学测量用 CHI600(美国 CHI 仪器公司)电化学分析仪和组装的半电池进行。工作电极为在碳纸上涂上催化层的膜电极,对电极为镀铂黑的铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本文所述电位均相对于 SCE。工作电极区的电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液,对电极区的电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 。测量温度为 65 °C,在进行循环伏安测量时,电位扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同方法制得的 Pt-Ru/C 催化剂的表征

图 1 是 Pt-Ru/C(S) 催化剂的 EDS 能谱,所得结果列于表 1 中。从表中可以看出,在 Pt-Ru/C(S) 催化剂中,Pt 的原子分数为 1.82%,Ru 的原子分数为 1.79%,金属 Pt 与 Ru 的原子比接近 1:1,与加入量的比例相同。元素的质量分数分布是:Pt,20.45%;Ru,10.77%;O,3.83%;C,64.95%。这些数据表明,用固相反应制备时,Pt 和 Ru 基本上全部被还原了。氧元素来源可能有两部分,一部分是活性炭载体表面存在的含氧基团,另外也有可能很小一部分 Pt 和

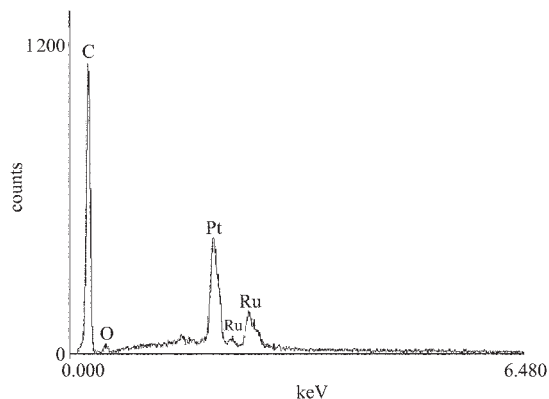


图 1 Pt-Ru/C(S) 催化剂的 EDS 能谱

Fig.1 EDS spectrum of Pt-Ru/C(S)

Ru 以氧化物的形式存在。

图 2 为 Pt-Ru/C(S) 和 Pt-Ru/C(L) 催化剂的 TEM 照片。由照片可很清楚地观察到,Pt-Ru/C(S) 催化剂

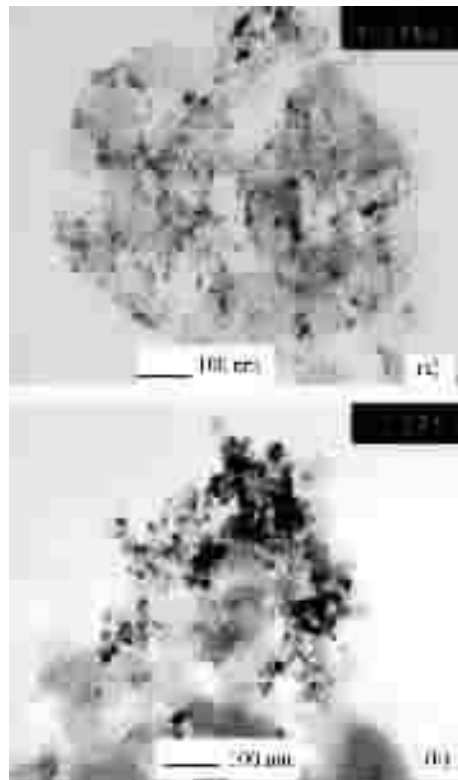


图 2 (a)Pt-Ru/C(S)和(b)Pt-Ru/C(L)催化剂的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of (a)Pt-Ru/C(S) and (b)Pt-Ru/C(L) catalysts

表 1 用 EDS 测得的在 Pt-Ru/C(S) 催化剂中元素的含量

Table 1 Contents of the Elements in Pt-Ru/C(S) Catalyst Analyzed with EDS

element	C		Pt		Ru		O	
	atom fraction	mass fraction	atom fraction	mass fraction	atom fraction	mass fraction	atom fraction	mass fraction
content / %	92.31	64.95	1.82	20.45	1.79	10.77	4.08	3.83

中的 Pt、Ru 粒子的分散度较好,而 Pt-Ru/C(L)催化剂的粒子分散度较差,有局部聚集现象。

图 3 是 Pt-Ru/C(S)(曲线 a)和 Pt-Ru/C(L)(曲线 b)催化剂的 XRD 图谱。两种方法制得的催化剂在 2θ 角为 24.5° 处都出现了 C[002]晶面衍射峰,同时,在图 3 曲线 a 上,还可以观察到 Pt[111]、[200]、[220]、[311]晶面衍射峰出现在 2θ 角为 39.8° 、 45.6° 、 67.7° 、 81.5° 处,这些晶面衍射峰的 2θ 角基本上与用固相反应法制备的 Pt/C 催化剂相同^[7]。而在图 3 曲线 b 上,相应的衍射峰的 2θ 角出现在 40.2° 、 45.6° 、 68.9° 、 82.8° 处。很明显,这些晶面衍射峰的 2θ 角比 Pt-Ru/C(S)催化剂和 Pt/C 催化剂的要大。另外,在两种催化剂的 XRD 图中,都没有观察到 Ru 的晶面衍射峰,这表明 Ru 并不是以单独六方结构形式存在,因此,Ru 可能以两种形式存在,一是部分 Ru 以无定形形式存在;二是部分 Ru 取代了 Pt 晶体结构中的 Pt 原子,从而形成了 Pt-Ru 合金^[10,11],Pt-Ru/C(L)催化剂中 Pt 的晶面衍射峰的 2θ 角比 Pt/C 催化剂中 Pt 的要大是 Ru 取代 Pt 晶体结构中的 Pt 的一个证据。因此可以得出结论,在 Pt-Ru/C(L)催化剂中,Pt-Ru 的合金化程度比在 Pt-Ru/C(S)催化剂中高,这可能是固相反应的特征引起的。因为在固相反应中,Pt、Ru 前驱体首先被负载在活性炭载体上,再进一步通过固相反应方法被还原成金属粒子,这种还原过程与液相反应相比,Ru 不易掺入到 Pt 晶体结构中去。

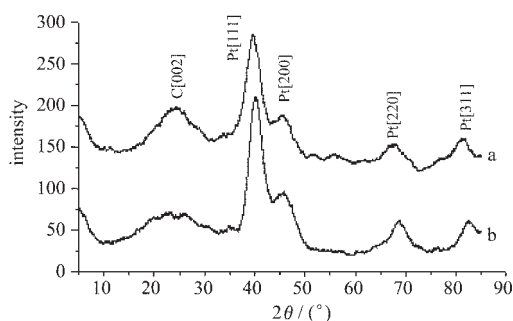


图 3 (a)Pt-Ru/C(S)和(b)Pt-Ru/C(L)催化剂的 XRD 图
Fig.3 XRD spectra of (a)Pt-Ru/C(S) and (b)Pt-Ru/C(L) catalysts

用 Antolini 等人^[10]描述的方法,利用 Pt(111)晶面的峰高 I_h 与碳晶面的峰高 I_c 的比例大小来评估粒子的结晶度。 I_h / I_c 越大,说明 Pt-Ru 粒子的结晶度越高。所计算得 Pt-Ru/C(S)催化剂和 Pt-Ru/C(L)催化剂中 Pt-Ru 粒子的相对结晶度分别为 1.71 和

2.70。说明 Pt-Ru/C(S)催化剂中 Pt-Ru 粒子的相对结晶度比 Pt-Ru/C(L)催化剂中 Pt-Ru 粒子的相对结晶度低很多,这也是固相反应的特点引起的。原因是由于固相体系中,各固体反应物的晶格是高度有序排列的,因而晶格分子的移动较为困难,从而有利于低结晶度的超微粒子生成。

利用 Scherrer 公式,可以计算出 Pt 粒子的平均粒径^[13]:

$$B(2\theta) = 0.94\lambda / L \cos\theta$$

式中: $B(2\theta)$ 为半峰宽, λ 为射线源的入射波长 (CuK α 为 0.154 2 nm), L 为粒子粒径 (nm), θ 为衍射角。一般采用最强的 Pt[111]晶面衍射峰的半峰宽来计算 Pt 粒子大小^[13],计算得 Pt-Ru/C(S)催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径在 5 nm 左右,而 Pt-Ru/C(L)催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径在 6 nm 左右。

2.2 不同 Pt-Ru/C 催化剂对乙醇氧化的电催化性能

图 4 是 Pt-Ru/C(S)催化剂(曲线 a)和 Pt-Ru/C(L)催化剂(曲线 b)制成的膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图。由曲线 a 可见,在正扫方向上,乙醇的氧化峰出现在 0.54 V,峰电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在负扫方向上,氧化峰出现在 0.37 V,峰电流密度为 $35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在曲线 b 中,正扫方向上乙醇的氧化峰出现在 0.64 V,峰电流密度为 $43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在负扫方向上的氧化峰出现在 0.40 V,峰电流密度 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 Pt-Ru/C(S)催化剂电极上,乙醇氧化峰的峰电位比在 Pt-Ru/C(L)催

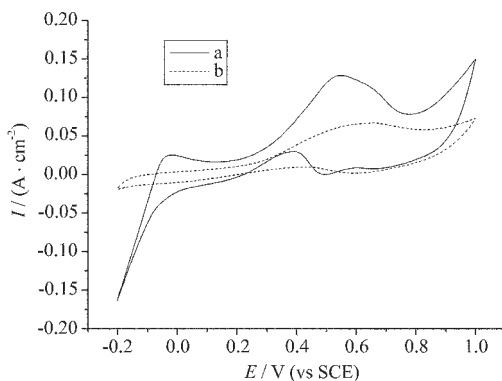


图 4 (a)Pt-Ru/C(S)和(b)Pt-Ru/C(L)催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of (a) Pt-Ru/C(S) and (b) Pt-Ru/C(L) catalyst electrodes in the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

化剂上负移 100 mV, 其峰电流密度要高 2 倍左右。说明 Pt-Ru/C(S) 催化剂对乙醇氧化的电催化活性要比 Pt-Ru/C(L) 催化剂高很多。同时, 在低电位区 ($-0.2 \sim -0.1$ V), 曲线 a 出现了一个明显的氢的解离吸附峰, 这说明 PtRu/C(S) 催化剂表面拥有更多的活性位置, 从而拥有更高的电化学活性面积^[12]。从上述催化剂的表征结果来看, Pt-Ru/C(S) 催化剂对乙醇氧化的电催化活性比 Pt-Ru/C(L) 催化剂高的主要原因是 Pt-Ru/C(S) 催化剂中 Pt-Ru 粒子拥有更高电化学活性面积和更好分散度。另外, 上述的结果也表明, Pt-Ru 合金化程度对催化剂对乙醇氧化的电催化活性的影响较小。

图 5 为电位恒定在 0.54 V 时, Pt-Ru/C(S) 和 Pt-Ru/C(L) 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中的计时电流曲线。由图可进一步证明, Pt-Ru/C(S) 催化剂对乙醇氧化的电催化活性比 PtRu/C(L) 催化剂高。

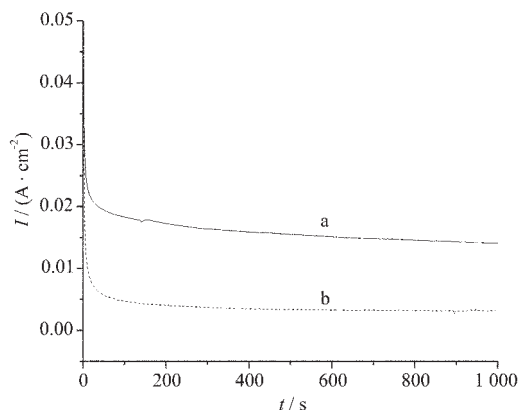


图 5 (a)Pt-Ru/C(S)和(b)Pt-Ru/C(L)催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的计时电流曲线

Fig.5 Chronoamperometric curves of (a) Pt-Ru/C(S) and (b) Pt-Ru/C(L) catalyst electrodes in the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution
Fixed potential: 0.54 V.

在乙醇在固相反应法制备的 Pt/C 催化剂电极上的循环伏安图中, 在电位正扫方向上出现 2 个氧化峰, 它们分别位于 0.74 V 和 1.08 V 处, 氧化的产物一般为乙酸^[4]。而在 Pt-Ru/C(S) 催化剂电极上, 在电位正扫方向上只观察到位于 0.54 V 的一个氧化峰(图 4 曲线 a), 这一方面由于 Pt-Ru/C(S) 催化剂对乙醇氧化有很好的电催化性能, 使乙醇氧化峰峰电位比 Pt-Ru/C(L) 催化剂负移 100 mV。其次, Pt-Ru 复

合催化剂由于 Pt-Ru 的协同作用, 使对乙醇的电催化性能大大优于 Pt/C 催化剂。特别是能在较低电位下使 C-C 键断裂, 使乙醇电化学氧化的最终产物是 CO_2 , 大大提高了乙醇的能量利用率^[4-6]。

在甲醇在 Pt-Ru/C 催化剂电极上的循环伏安图中, 甲醇在正扫方向上的氧化峰也在 0.5 V 左右^[14], 与乙醇在 Pt-Ru/C(S) 催化剂电极上的氧化峰峰电位相近, 因此, 用 Pt-Ru/C(S) 作乙醇氧化的催化剂, 乙醇很可能用来代替甲醇作燃料。

3 结 论

首次报道了用固相反应法来制备 Pt-Ru/C 催化剂。EDS 测量表明, 在得到的 Pt-Ru/C(S) 催化剂中, Pt 和 Ru 的质量分数为 30%, 原子比为 1:1, 说明加入的 Pt 和 Ru 的化合物基本上全部被还原。TEM 和 XRD 的测量发现, 与 Pt-Ru/C(L) 催化剂相比, Pt-Ru/C(S) 催化剂中 Pt-Ru 粒子的结晶度低, 分散性好, 因对乙醇氧化有较高的电催化活性。

参 考 文 献

- [1] Hogarth M. P., Hards G. A. *Platinum Metals Rev.*, **1996**, **40**, 150.
- [2] Iwasita T., Rasch B., Cattanel E. et al. *J. Electrochim. Acta*, **1989**, **34**, 1 073.
- [3] Snell K. D., Keenan A. G. *Electrochimica Acta*, **1981**, **26**, 1 339.
- [4] Fujiwara N., Friedrich K. Stimming A. U. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **472**, 120.
- [5] Neto A. O., Giz M. J., Perez J. et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**, A272.
- [6] Souza J. P. I., Francisco J., Rabelo B. et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **420**, 17.
- [7] Tang Y. W., Yang H., Xing W., Lu T. H. *Chinese Chem. Lett.*, **2002**, **13**, 478.
- [8] MA Guo-Xian(马国仙), TANG Ya-Wen(唐亚文), YANG Hui(杨 辉) et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **2003**, **19**, 1001.
- [9] TANG Ya-Wen(唐亚文), BAO Jian-Chun(包建春), ZHOU Yi-Ming(周益明) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. of Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(8), 905.
- [10] Antolini E., Cardellini F. *J. Alloys and Compounds*, **2001**, **315**, 118.
- [11] Takasu Y., Fujiwara T. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**,

4421.

140,2167.

[12] Pozio A., De Francesco M., Cemmi A. et al. *J. Power Sources*, **2002**, **105**, 13.

[14] Iwasita T., Hoster H., John-Anacker A. et al. *Langmuir*, **2000**, **16**, 522.

[13] White J. H., Sammells A. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,

Study of Electrocatalytic activity of Pt-Ru/C Catalyst Prepared with Solid Phase Reaction Method for Ethanol Oxidation

MA Guo-Xian¹ TANG Ya-Wen¹ ZHOU Yi-Ming¹ XING Wei² LU Tian-Hong^{*,1,2}

(¹College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(²Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

It is reported for the first time that the Pt-Ru/C catalyst was prepared with the solid phase reaction method. Cyclic voltammetric measurements indicated that the anodic peak potential of ethanol at the electrode with the Pt-Ru/C catalyst prepared with the solid phase reaction method was 0.54 V and the peak current was 100 mA · cm⁻². While the anodic peak potential and peak current were 0.64 V and 43 mA · cm⁻² respectively at the Pt-Ru/C catalyst prepared with the traditional liquid phase reaction method. It illustrated that the electrocatalytic activity of the Pt-Ru/C catalyst prepared with the solid phase reaction method was much better than that of the Pt-Ru/C catalyst prepared with the traditional liquid phase reaction method. It is because the Pt-Ru/C catalyst prepared with the solid phase reaction method is of low crystallinity and high dispersivity.

Keywords: solid phase reaction Pt-Ru/C catalyst ethanol fuel cell