

炭载 Ru-Fe 催化剂对直接甲酸燃料电池中氧还原的电催化性能研究

贾羽洁 曹 爽 唐亚文 陆天虹*

(江苏省生物功能材料重点实验室, 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要: 研究了作为直接甲酸燃料电池(DFAFC)阴极催化剂的炭载 Ru(Ru/C)和炭载 Ru-Fe(Ru-Fe/C)催化剂对氧还原的电催化性能和抗甲酸能力。发现 Ru-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性要远好于 Ru/C 催化剂。进一步的研究发现, 只有与 Ru 形成合金的 Fe 才能提高 Ru/C 催化剂对氧还原的电催化活性。另外, Ru-Fe/C 催化剂对甲酸氧化没有电催化活性。因此, Ru-Fe/C 催化剂也有很好的抗甲酸能力。所以, Ru-Fe/C 催化剂适合作为 DFAFC 的阴极催化剂。

关键词: Ru/C 催化剂; Ru-Fe/C 催化剂; 酸处理; 氧还原电催化性能

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0674-05

Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Ru-Fe Catalyst for Oxygen Reduction in Direct Formic Acid Fuel Cell

JIA Yu-Jie CAO Shuang TANG Ya-Wen LU Tian-Hong*

(Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional materials, College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract: The electrocatalytic performances of the Ru/C and Ru-Fe/C catalysts for the oxygen reduction and high formic acid tolerance ability were investigated. It was found that the electrocatalytic activity of the Ru-Fe/C catalyst is much higher than that of the Ru/C catalyst for the oxygen reduction. It was further found that only alloying Fe with Ru can increase the electrocatalytic activity of the Ru/C catalyst for the oxygen reduction. In addition, The Ru-Fe/C catalyst has no electrocatalytic activity for the formic acid oxidation. Thus, the Ru-Fe/C has the high formic acid tolerance ability. Therefore, the Ru-Fe/C catalyst is suitable to be used as cathode catalyst in DFAFC.

Key words: carbon supported Ru catalyst; carbon supported Ru-Fe catalyst; acid treatment; electrocatalytic performance for oxygen reduction

近年来, 逐步发现, 与直接甲醇燃料电池(DMFC)相比, DFAFC 有很多的优点^[1-6]。特别是甲酸对 Nafion 膜的渗透率要比甲醇低 2 个数量级^[5], 但是还会有一定的甲酸到达阴极, 在阴极催化剂上被氧化, 这样就会产生混合电位, 使 DFAFC 的性能降低。因此, 需要研究既对氧还原有高电催化活性又具有好的抗甲酸能力的阴极催化剂。

为了解决由于甲醇渗透使 DMFC 性能下降的问题, 方法之一是研制对甲醇氧化没有电催化活性和对氧还原有好的电催化活性的 Pd 基阴极复合催化剂^[7]。但 Pd 对甲酸有很好的电催化活性, 因此, 这类催化剂不能作为 DFAFC 的阴极催化剂。本课题组在国内外最早报道了适合于 DFAFC 中使用的阴极催化剂, 它们是对氧还原有较好电催化活性而

收稿日期: 2008-12-02。收修改稿日期: 2009-02-18。

科技部 863 计划项目(No.2007AA05Z143、2007AA05Z159)、国家自然科学基金(No.20873065)资助。

*通讯联系人。E-mail: tianhonglu@263.net

第一作者: 贾羽洁, 女, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 直接甲酸燃料电池。

对甲酸氧化没有电催化活性的炭载 Au、炭载铁卟啉和 Au 阴极复合催化剂^[3,6]。但是 Au 对氧还原的电催化活性不太高,因此,要进一步研究性能更好的 DFAFC 的阴极催化剂。

在质子交换膜燃料电池中,虽然 Pt 是对氧还原最好的催化剂,但考虑到 Pt 的价格较高,而且 Pt 的用途很广而资源缺乏,因此,也有关于 Ru 基复合阴极催化剂的研究,这表明 Ru 对氧还原也有较好的电催化活性。而且,一般使用 Ru 基复合催化剂时,因为 Ru 易被氧化,而 Ru 的氧化物一般对氧还原的电催化活性很低,加入另外组分主要降低 Ru 的氧化^[8,9]。在 DMFC 研究中,也有关于 Ru 基复合阴极催化剂的研究^[10,11],因为 Ru 对甲醇氧化无电催化活性。鉴于上述原因,本文研究了作为 DFAFC 中的 Ru-Fe/C 阴极催化剂对氧还原的催化性能及抗甲酸的能力。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性炭(美国 Cabot 公司),Nafion 溶液(美国 Aldrich 化学公司产品,Nafion 质量分数为 5%),其余均为分析纯试剂,所有溶液均用三次蒸馏水配制。文中所用的四氢呋喃(THF)和 H₂O 的混合溶液中,THF 和 H₂O 的体积比均为 1:1。

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常规的三电极体系的电化学池进行。X-射线衍射(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,Cu K α 射线源为光源,波长为 0.154 06 nm。用石墨单色器滤波。用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 X 射线能量色散谱(EDS)测量,测量误差为 $\pm 5\%$ 。

1.2 催化剂的制备

将 10 mL THF、10 mL H₂O、4.104 mL 0.048 2 mol $\cdot$ L⁻¹ RuCl₃ 的 HCl 溶液与 0.89 mL 0.062 8 mol $\cdot$ L⁻¹ FeCl₃ 水溶液混合,超声 30 min。加入 80 mg Vulcan XC-72 活性炭,超声 1 h 混合均匀后,90 ℃水浴加热,得悬浊液。用 10 mL THF 和 H₂O 混合溶液配置一定浓度的 Na₂CO₃ 溶液,将其滴加到上述悬浊液中调节 pH 值到 9,继续滴加 10 mL 含一定浓度 NaBH₄ 的 H₂O 和 THF 混合溶液,搅拌 1 h,以使 RuCl₃ 和 FeCl₃ 还原。冷却后,用水和乙醇的混合溶液抽滤洗涤多次,直到无 Cl⁻为止。最后,把得到的

催化剂放在 55 ℃烘箱中真空干燥。得到的催化剂标记为 Ru-Fe/C-1 催化剂。

将制得的 Ru-Fe/C-1 剂浸泡在 0.5 mol $\cdot$ L⁻¹ H₂SO₄ 中,加热到 90 ℃,持续 8 h。冷却后洗涤,在 55 ℃烘箱中真空干燥。得到的催化剂标记为 Ru-Fe/C-2 催化剂。

用与制备 Ru-Fe/C-1 催化剂相似的方法制备 Ru/C 催化剂。

1.3 电化学测量

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和瑞士万通的 Auto-Lab 旋转圆盘电极进行。电化学池为常规的三电极电化学池,其中,对电极为 Pt 片,参比电极为 Ag/AgCl 电极,文中所给电位都是相对于 Ag/AgCl 电极的。工作电极基体为玻碳电极(直径 3 mm),它在使用前依次用 6# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 抛光粉抛光至镜面后,用三次蒸馏水洗涤备用。将 10 mg 催化剂、0.332 mL Nafion 溶液、0.83 mL 乙醇和 0.83 mL 3 次蒸馏水混合后,超声震荡均匀,取 2.8 μ L 混合物滴在玻碳电极表面,50 ℃下烘干,即制得工作电极,其表面 Ru-Fe 载量为 10 μ g $\cdot$ cm⁻²。

在进行电化学测量时,电解液为 0.5 mol $\cdot$ L⁻¹ H₂SO₄ 溶液或 0.5 mol $\cdot$ L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol $\cdot$ L⁻¹ HCOOH 溶液,溶液温度控制在 30 $\pm$ 1 ℃。线性扫描时,工作电极转速为 2000 r $\cdot$ min⁻¹,电位扫描速率为 5 mV $\cdot$ s⁻¹。测量前,先通高纯氮 20 min,以除去溶液中的氧。在进行氧还原测量前,通氧 20 min,以使溶液中含饱和氧。

2 结果与讨论

图1为3种催化剂的EDS谱。由图1计算得Ru/C催化剂中Ru的质量分数为19.6%;Ru-Fe/C-1催化剂中Ru的质量分数为16.21%,Fe的质量分数为2.98%,Ru与Fe的原子比为3:1,与理论值相符;在Ru-Fe/C-2催化剂中,Ru的质量分数为14.13%,Fe的质量分数为0.98%,Ru与Fe的原子比约为8:1。EDS是一种半定量的分析方法,测量误差较大,因此,从上述结果,首先可基本确定,RuCl₃和FeCl₃基本上都被还原。其次,Ru-Fe/C-1催化剂在酸中浸泡后,部分Fe被溶解。但是,还有一部分Fe没有溶解,可能是这部分Fe与Ru形成了合金,不易溶解。

图2为3种催化剂的XRD图。由Ru/C催化剂

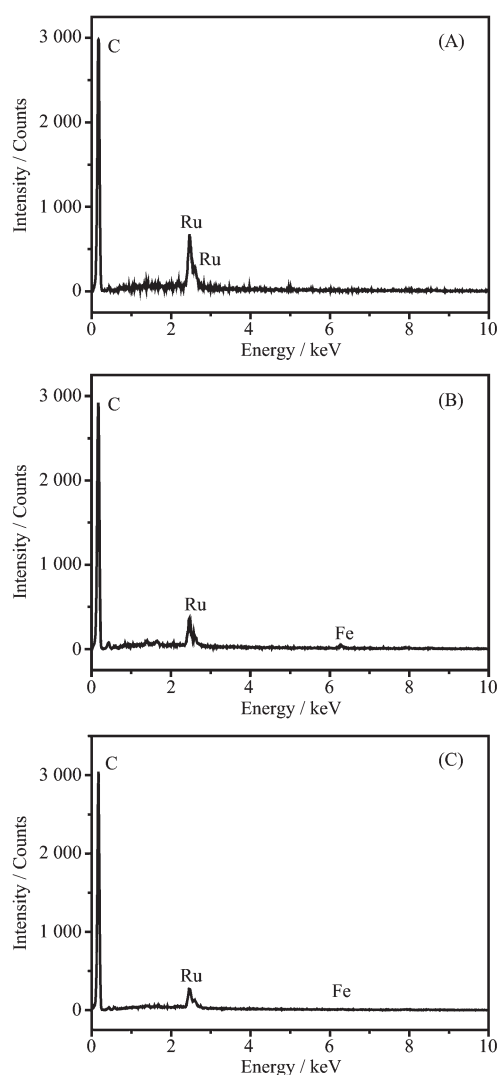


图 1 3 种催化剂的 EDS 谱

Fig.1 EDS spectra of (A) Ru/C, (B) Ru-Fe/C-1 and (C) Ru-Fe/C-2 catalysts

的 XRD 图(图 2, 曲线 a)可见, 除了在 2θ 为 24.7° 处出现碳(002)晶面的特征峰外, 还在 2θ 为 43.0° 处出现 Ru(101)晶面的衍射峰, 表明 Ru/C 催化剂中的 Ru 粒子具有六方晶体结构 (PDF:06-0663 Ru)。由 Ru(101)晶面衍射峰的 2θ 值可计算得 Ru 六方晶体 3 个方向的晶格参数分别为 $a=b=0.274\ 46\ \text{nm}$, $c=0.448\ 19\ \text{nm}$ 。

在 Ru-Fe/C-1 催化剂的 XRD 图 (图 2, 曲线 b) 中, Ru(101)晶面的特征峰位于 43.5° 处, 比 Ru/C 催化剂的稍大, 这表明 Ru-Fe/C 催化剂中的 Ru-Fe 粒子也具有六方晶体结构, 还表明有部分 Fe 已与 Ru 形成合金, 因为 Fe 的原子半径要比 Ru 小, 因此, Fe 进入 Ru 晶格后, 使衍射峰的 2θ 值变大。其晶格参

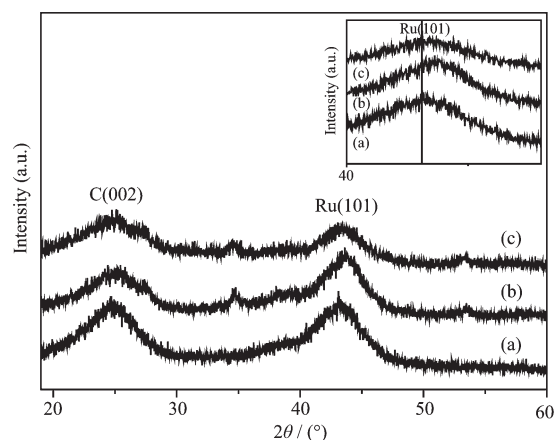


图 2 (a) Ru/C、(b) Ru-Fe/C-1 和 (c) Ru-Fe/C-2 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) Ru/C, (b) Ru-Fe/C-1 and (c) Ru-Fe/C-2 catalysts

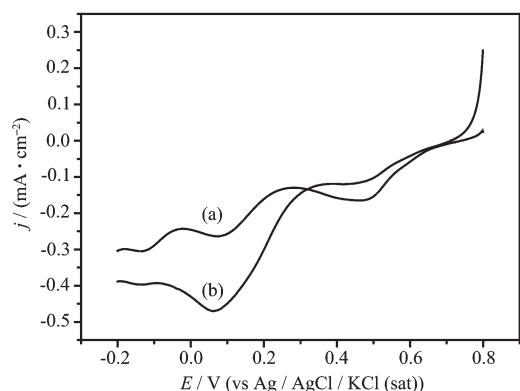
数分别为 $a=b=0.270\ 75\ \text{nm}$, $c=0.442\ 13\ \text{nm}$, 要小于 Ru/C 催化剂中 Ru 的晶格参数, 更清楚地证明了部分 Fe 进入了 Ru 晶格。由图 2 曲线 b 还可见, 除了 Ru(101)的衍射峰外, 在 2θ 为 34.6° 和 53.5° 处出现 2 个衍射峰, 它们为 Fe_3O_4 (324)和(408)晶面的衍射峰。但没有观察到 Fe 的衍射峰, 可能是没有形成合金的 Fe 以无定形的形式存在。

Ru-Fe/C-2 催化剂的 XRD 图(图 2, 曲线 c)中的峰位基本上与 Ru-Fe/C-1 催化剂的相似, 这表明合金化的 Fe 不溶于酸中。但 Fe_3O_4 的衍射峰强度比 Ru-Fe/C-1 催化剂的有所下降, 而没有完全消失, 表明 Fe_3O_4 没有完全溶解, 其原因还不太清楚。

通过 Scherrer 公式^[12]和 Ru(101)衍射峰的半峰宽可计算出 Ru/C、Ru-Fe/C-1 和 Ru-Fe/C-2 催化剂中金属粒子的平均粒径分别为 1.6、2.1 和 1.9 nm。由于催化剂都是用 THF 配位还原法制备的, 因此, 金属粒子的平均粒径相近, 都较小。

图 3 为 RuCl_3 在 H_2O 及 THF 和 H_2O 混合溶液中的线性扫描伏安曲线。由图可见, 在每条曲线中, 都可观察到 2 个 RuCl_3 的还原峰, 它们相应于 Ru^{3+} 还原到 Ru^{2+} 和 Ru^{2+} 还原到 Ru^0 。在水溶液中, Ru^{2+} 的起始还原电位为 0.25 V, 而在 THF 和 H_2O 混合溶液中, Ru^{2+} 的起始还原电位为 0.30 V, 稍正于在水溶液中的。图 4 为 FeCl_3 在 H_2O 及 THF 和 H_2O 混合溶液中的线性扫描伏安曲线。由图可见, 在每条曲线中, 都可观察到 2 个 FeCl_3 的还原峰, 它们相应于 Fe^{3+} 还原到 Fe^{2+} 和 Fe^{2+} 还原到 Fe^0 。在水溶液中, Fe^{2+} 的起始还原电位位于 $-0.3\ \text{V}$ 左右(图 4, 曲线 a), 而

在 THF 和 H_2O 的混合溶液中, Fe^{2+} 的起始还原电位位于 0.07 V 附近(图 4, 曲线 b), 比在水溶液中正移了 0.37 V。由于 RuCl_3 与 FeCl_3 在含 HCl 的水溶液中能与 Cl⁻ 形成配合物, 而在 THF 和 H_2O 的混合溶液中, 这种配位程度会降低, 因此在 THF 和 H_2O 的混合溶液中 RuCl_3 与 FeCl_3 的还原电位会比在水溶液中发生正移。



Insert: XRD patterns of different catalysts in $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ region

图3 RuCl_3 在不同溶液中在玻碳电极上的线性扫描伏安曲线

Fig.3 Linear sweeping voltammograms of $0.030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RuCl_3 in (a) H_2O and (b) $\text{THF}+\text{H}_2\text{O}$ mixture solution with $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl at the glassy carbon electrode

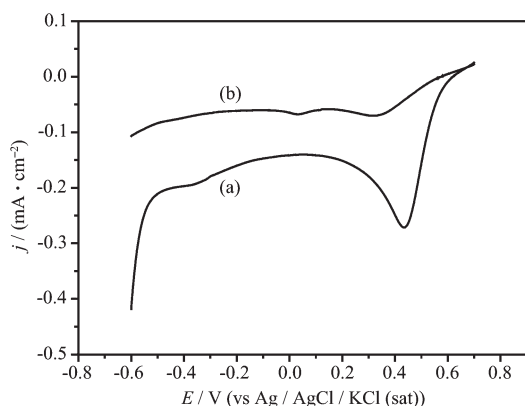


图4 FeCl_3 在不同溶液中在玻碳电极上的线性扫描伏安曲线

Fig.4 Linear sweeping voltammograms of $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 in (a) H_2O and (b) $\text{THF}+\text{H}_2\text{O}$ mixture solution with $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl at the glassy carbon electrode

因此, 在水溶液中, Ru^{2+} 和 Fe^{2+} 的起始还原电位差为 0.55 V, 而在 THF 和 H_2O 混合溶液中, 它们的起始还原电位差只有 0.23 V, 比较接近。即 Ru^{2+} 和 Fe^{2+} 易在同一电位下同时被还原, 因此, Fe 较容易进入对方晶格, 形成合金。XRD 的测量也表明, 在制得

的 Ru-Fe/C 催化剂中, 部分 Fe 进入了 Ru 的晶格中, 与 Ru 形成了合金。

图 5 为不同催化剂电极在氧饱和的 H_2SO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线。由图可见, 在 Ru/C、Ru-Fe/C-1 和 Ru-Fe/C-2 催化剂电极上, 氧起始还原电位分别为 0.35、0.44 和 0.56 V。在 Ru-Fe/C-2 催化剂电极上氧的起始还原电位分别比 Ru/C 和 Ru-Fe/C-1 催化剂电极正移 0.21 和 0.12 V。在 0 V 下的氧还原电流密度分别为 2.6 、 3.7 和 $4.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。上述结果清楚表明, 对氧还原的电催化活性顺序为 $\text{Ru-Fe/C-2} > \text{Ru-Fe/C-1} > \text{Ru/C}$ 催化剂。

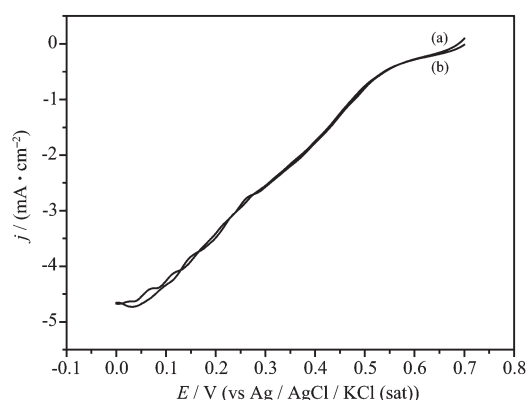


图5 不同催化剂电极在氧饱和的 H_2SO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig.5 Linear sweeping voltammograms of (a) Ru/C, (b) Ru-Fe/C-1 and (c) Ru-Fe/C-2 catalyst electrodes in O_2 saturated $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution

由于这 3 种催化剂中金属粒子的平均粒径相近, 因此, 这只能归结于 Fe 能提高 Ru 对氧还原的电催化活性。由于 Ru-Fe/C-1 催化剂在酸中浸泡后, 部分 Fe 溶解后得到, 而与 Ru 形成合金的 Fe 不溶解, 这表明, 提高 Ru 对氧还原的电催化活性主要起源于合金化的 Fe。这可能是由于进入 Ru 晶格的 Fe 能改变增加 Ru 的电子云密度, 因而提高了 Ru 对氧还原的电催化活性。另外, 由于在 Ru-Fe/C-1 催化剂中, 除了与 Ru 形成合金外, 还有一部分没有形成合金的 Fe 或 Fe_3O_4 部分覆盖了 Ru 的活性位点。在经酸处理后, 部分 Fe 或 Fe_3O_4 被溶解, 被覆盖的 Ru 活性位点又暴露出来了, 所以 Ru-Fe/C-2 催化剂对氧还原的电催化活性比 Ru-Fe/C-1 催化剂还高。

图 6 为 Ru-Fe/C-2 催化剂电极在氧饱和的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液中的线性扫描伏安曲线。由图可见, 两条曲线基本相同。在图 6, 曲线 b 中没有出现

HCOOH 的氧化峰^[13,14],表明 Ru-Fe/C-2 作为 DFAFC 阴极催化剂时,对甲酸氧化没有电催化活性。因此, Ru-Fe/C-2 催化剂有高的抗甲酸能力。

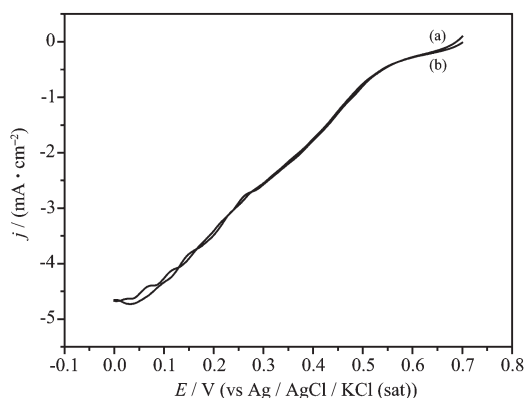


图 6 Ru-Fe/C-2 催化剂电极在氧饱和的不含和含甲酸的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig.6 Linear sweeping voltammograms of O_2 saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions (a) without and (b) with $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ at the RuFe/C-2 catalyst electrode

图 7 为 Ru-Fe/C-2 催化剂电极在氧饱和的 H_2SO_4 溶液中的连续线性扫描伏安曲线。由图可见, Ru-Fe/C-2 催化剂在 1、10 和 20 次连续扫描曲线基本重合,说明该催化剂有很好的稳定性。

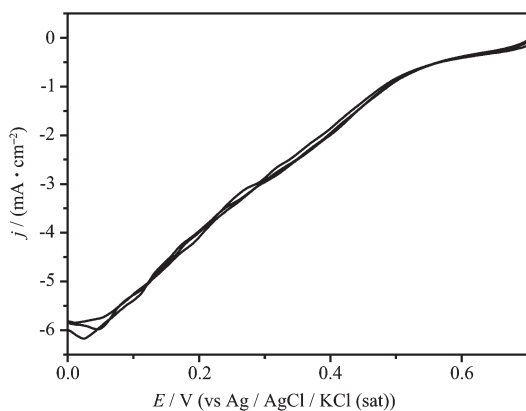


图 7 Ru-Fe/C-2 催化剂电极在氧饱和的 H_2SO_4 溶液中的 1、10 和 20 次线性扫描伏安曲线

Fig.7 Linear sweeping voltaograms of the Ru-Fe/C-2 catalyst electrode in O_2 saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution for 1, 10 and 20 scan times

3 结 论

本工作用 THF 配位还原法制备了 DFAFC 中的 Ru/C 和 Ru-Fe/C 阴极催化剂,并研究了它们对氧还原的电催化性能和抗甲酸能力。首先发现,

Ru-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性要高于 Ru/C 催化剂。其次, Ru-Fe/C 催化剂在经酸处理后,其对氧还原的电催化活性得到进一步提高。由于在酸处理后,与 Ru 形成合金的 Fe 没有溶解,因此,只有与 Ru 形成合金的 Fe 才能促进 Ru/C 催化剂对氧还原的电催化活性。另外, Ru-Fe/C 催化剂对甲酸氧化没有电催化活性,因此,经酸处理后的 Ru-Fe/C 催化剂不但对氧还原有好的电催化活性,而且也有很好的抗甲酸能力及稳定性。所以,经酸处理后的 Ru-Fe/C 催化剂适合于作为 DFAFC 中的阴极催化剂。

参考文献:

- [1] CHEN Ying(陈 滢), TANG Ya-Wen(唐亚文), GAO Ying(高 颖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*:560~564
- [2] Wang X, Tang Y W, Gao Y, et al. *J. Power Sources*, **2008**, *175*:784~788
- [3] Chen W, Tang Y W, Bao I C, et al. *J. Power Sources*, **2007**, *167*:315~318
- [4] Larsen R, Ha S, Zakzeski J, et al. *J. Power Sources*, **2006**, *157*:78~84
- [5] Rhee Y W, Ha S, Masel R I, et al. *J. Power Sources*, **2003**, *117*:35~38
- [6] MAO Zhong-Qiang(毛宗强), LU Tian-Hong(陆天虹), XING Wei(邢 巍). *Fuel Cell(燃料电池)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [7] MA De-Na(马德娜), CHEN Wei(陈 卫), JIAO Lian-Sheng(焦连升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*:1803~1806
- [8] Bonakdarpour A, Delacote C, Yang R, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**, *10*:611~615
- [9] Su'arez-Alc'antara K, Solorza-Feria O. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*:4981~4989
- [10] LIU Shi-Bin(刘世斌), NIU Xiu-Hong(牛秀红), DUAN Dong-Hong(段东红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*:683~687
- [11] Alonso-Vante N, Tributsch H. *Nature*, **1986**, *323*:431~432
- [12] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N J. *J. Catal.*, **1995**, *154*:98~102
- [13] Jayashree R S, Spendelow J S, Yeom J, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*:4674~4682
- [14] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, et al. *J. Power Sources*, **2006**, *162*:177~179