

# 热处理对甲醇电氧化催化剂 PtRu/C 性能的影响

王晓刚<sup>1,2</sup>, 苏怡<sup>1</sup>, 刘长鹏<sup>1</sup>, 廖建辉<sup>1</sup>, 邢巍<sup>1</sup>, 陆天虹<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 采用非离子表面活性剂 Triton X-100 作为稳定剂制备了催化甲醇电氧化反应的 PtRu/C 催化剂, 研究了热处理温度对催化剂的组成、结构、形貌和活性的影响. 利用循环伏安法研究了 PtRu/C 催化剂催化甲醇电氧化的活性, 用热重和差热分析(TG-DTA)、X 射线能量色散谱(EDX)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和透射电子显微镜(TEM)对 PtRu/C 催化剂进行了表征. 研究表明, 热处理对 PtRu/C 催化剂粒子的大小、分布和 Pt 的氧化态有重要的作用. 在 350 °C 下热处理的催化剂显示了最好的催化甲醇电氧化的性能, 由 Triton X-100 作为稳定剂制备的 PtRu/C 催化剂最适宜的热处理温度是 350 °C.

**关键词** 表面活性剂; 稳定剂; PtRu/C 催化剂; 甲醇电氧化反应; 热处理

**中图分类号** O646

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)09-1819-05

近十年来, 人们对直接甲醇燃料电池(DMFC)在便携式电源方面的应用越来越感兴趣. 但目前仍存在阳极上甲醇慢反应动力学速率和甲醇电氧化过程中中间产物 CO 对催化剂的毒化等问题, 阻碍了 DMFC 的实际应用<sup>[1~3]</sup>, 因此需要进一步提高阳极催化剂的活性和抗中毒能力. 目前, 碳载的 PtRu 催化剂(PtRu/C)具有较高的催化甲醇电氧化的活性和较好的抗 CO 毒化的能力, 被认为是高效的阳极催化剂<sup>[4~6]</sup>, PtRu/C 催化剂的高活性是因为其双功能效应和电子效应<sup>[7~9]</sup>. 催化剂的常用制备方法有浸渍法<sup>[10,11]</sup>、胶体法<sup>[12,13]</sup>和微波法<sup>[14,15]</sup>等, 其中浸渍法适合制备担载量小的催化剂, 而且所制备的催化剂金属粒径范围较宽; 微波法需要特殊的微波发生装置, 而且操作复杂, 此法对制备担载型贵金属催化剂的实验条件和原理的研究有待完善; 由于胶体法能制备出粒子分散均匀和窄粒径分布的 Pt 基燃料电池催化剂, 近年来引起研究者的广泛关注<sup>[16,17]</sup>. 我们曾采用十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和吐温 60 等 3 类表面活性剂作为稳定剂, 制备了 PtRu/C 催化剂<sup>[18]</sup>.

本文采用一种新型的非离子表面活性剂 Triton X-100 作为稳定剂, 制备了粒径小且分布均匀的 PtRu/C 催化剂, 为了除去催化剂表面上吸附的稳定剂以保证其活性, 对制得的样品进行了不同温度的热处理, 通过物理化学和电化学表征研究了热处理温度对催化性能的影响, 研究表明, 催化剂的粒径大小和结构与催化性能具有重要关系.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

表面活性剂 Triton X-100 [ $t$ -Oct-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH,  $x = 9 \sim 10$ , Aldrich Chemical 公司], Nafion 溶液(美国 Du Pont 公司, 质量分数 5%), 活性碳 Vulcan XC-72(美国 Cabot 公司, 比表面积约为 250 m<sup>2</sup>/g). 硫酸、甲醇、无水乙醇、NaOH、NaBH<sub>4</sub>、氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)和氯化钌(RuCl<sub>3</sub>)均为分析纯. 所用溶液均由去离子水配制.

采用 Model 273A Potentiostat/Galvanostat(美国 Princeton Applied Research 公司)进行循环伏安(CV)测试, 采用 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司)进行粒子形态表征, 用 D/MAX-PC 2500

收稿日期: 2008-10-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20433060, 20703043)和国家“八六三”计划(批准号: 2007AA05Z159, 2007AA05Z143, 2007AA03Z218)资助.

联系人简介: 邢巍, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事化学电源和金属表面电化学处理技术的研究.

E-mail: xingwei@ciac.jl.cn

X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司, Cu  $K\alpha$  射线源, 操作条件 40 kV 和 200 mA)进行 X 射线衍射(XRD)分析, 用 Model XL230 扫描电子显微镜及 EDX 探测仪(Philips 公司, 工作电压为 20 kV)进行成分分析, Kratos XSAM-800 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行表面 Pt 价态分析, 用 TGA-50 热重分析仪(日本 Shimadzu 公司)对样品在氮气中进行热重差热分析, 升温速率为 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

## 1.2 PtRu/C 催化剂的制备

称取 375 mg 的活性炭 Vulcan XC-72, 放入适量的去离子水中, 超声 30 min, 然后边搅拌边滴加 50 mL  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Pt 浓度为 2 mg/mL) 和 25 mL  $\text{RuCl}_3$  (Ru 浓度为 1 mg/mL) 溶液, 再加入适量非离子表面活性剂 Triton X-100(临界胶束浓度的 2 倍), 搅拌 1 h. 然后向上述悬浮液中滴加 NaOH 溶液(0.5 mol/L), 将 pH 值控制在 8~9 之间, 边搅拌边缓慢滴加过量的  $\text{NaBH}_4$  溶液进行还原. 滴加结束后得到的悬浮液在 40  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 2 h, 过滤, 用去离子水多次洗涤, 将得到的沉淀物放到 60  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥箱中干燥 2 h. 最后将所得的粉末样品置于管式炉中, 在氮气保护下, 分别在 350, 450 和 550  $^{\circ}\text{C}$  下恒温热处理 4 h. 所得催化剂分别标记为 PtRu/C350, PtRu/C450 和 PtRu/C550, 其中数字代表相应的热处理温度.

## 1.3 电化学测试

电化学实验在三电极电化学池中进行, 直径为 3 mm 的玻碳电极在使用前依次用 0.3 和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光, 再用超声波清洗, 最后用去离子水淋洗干净. 在 1 mL 无水乙醇中加入 5 mg 制得的催化剂, 再加入 50  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液, 于室温下超声 45 min 后, 取 2  $\mu\text{L}$  此悬浮液滴到玻碳电极表面上, 于室温下干燥 2 h 得到工作电极; 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和氯化钾) 电极; 对电极为 1  $\text{cm}^2$  的 Pt 片. 电解液为 1 mol/L 的  $\text{CH}_3\text{OH}$  和 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合水溶液, 在循环伏安测试前向电解液中通入 30 min 的高纯氮气以除去溶解于其中的氧. 电流密度用工作电极上单位质量 Pt(mg) 的电流表示.

# 2 结果与讨论

## 2.1 PtRu/C 催化剂的物性表征

图 1 为表面活性剂 Triton X-100 的 TG 和 DTA 曲线. 从图 1 可看出, Triton X-100 在 190  $^{\circ}\text{C}$  开始失重, 在 345  $^{\circ}\text{C}$  时质量损失达到 90%, 在 250  $^{\circ}\text{C}$  的放热峰归属于 Triton X-100 分解反应释放的热量. 热分析结果表明, 为了有效地除去表面活性剂 Triton X-100, 热处理温度应该高于 345  $^{\circ}\text{C}$ .

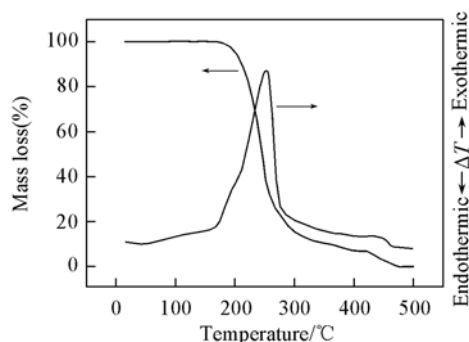


Fig. 1 Thermal gravimetric (TG) and differential thermal analysis(DTA) of surfactant Triton X-100 at the raising temperature rate of 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under nitrogen

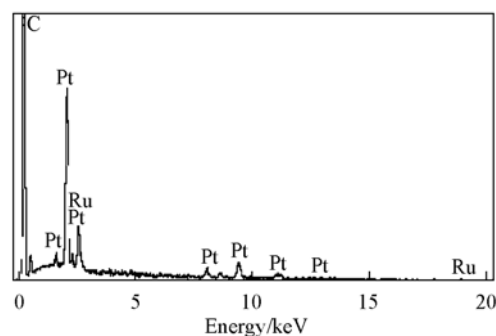


Fig. 2 EDX spectrum of PtRu/C350 catalyst treated at 350  $^{\circ}\text{C}$

通过 EDX 能谱可以对在不同温度下热处理的催化剂进行成分分析. 图 2 给出了在 350  $^{\circ}\text{C}$  下处理的催化剂的 EDX 谱图, PtRu/C350 含有质量分数为 18.8% 的 Pt 和质量分数为 4.2% 的 Ru, 这与制备时配比值为 20% Pt 和 5% Ru 的含量非常接近, 这表明 PtRu 基本上全被沉积到活性炭上. 其它两种催化剂的组成具有类似的成分配比. 在 EDX 能谱图中, 没有观察到 Triton X-100 组成元素的峰, 这说明表面活性剂 Triton X-100 通过热处理完全分解了.

3 种不同热处理温度 PtRu/C 催化剂的 XRD 曲线如图 3 所示. 在 24.5 $^{\circ}$  的峰归属于 Vulcan XC-72 活性炭(002)晶面的衍射峰. 从图 3 可以观察到, 3 种催化剂均具有 Pt 面心立方晶体的特征结构, 2 $\theta$

值为  $40.5^\circ$ ,  $47.6^\circ$  和  $68.8^\circ$  的衍射峰相应于 Pt 面心结构的 (111), (200) 和 (220) 晶面衍射峰. 与文献 [19] 报道的 Pt/C 的 Pt 晶粒衍射峰  $2\theta$  值相比, 制得的 PtRu/C 催化剂 Pt 晶粒的衍射峰均稍微向高  $2\theta$  值偏移, 这说明部分 Ru 原子进入到 Pt 的晶格中, 与 Pt 形成了合金. 图 3 谱线 *a* 即 PtRu/C350 催化剂的 XRD 衍射峰为宽化峰, 随着热处理温度的升高, 催化剂 PtRu/C450 和 PtRu/C550 的衍射峰峰形变得更尖, 强度更大 (图 3 曲线 *b* 和 *c*). 这表明在  $350^\circ\text{C}$  处理的催化剂粒径比在  $450^\circ\text{C}$  和  $550^\circ\text{C}$  下的要小. 可以通过 Scherrer 公式 [式 (1)] 和 Pt(220) 晶面衍射峰的半峰宽<sup>[20]</sup> 计算催化剂中金属粒子的平均粒径:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (1)$$

式中,  $d$  为 PtRu 粒子的平均粒径,  $\lambda$  为 X 射线的波长 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ),  $\beta_{1/2}$  为半峰宽 (以弧度值表示),  $\theta$  为衍射峰对应的角度,  $k$  是数值为 1 的常数, 计算所得催化剂的平均粒径分别为 3.1, 6.7 和 9.3 nm, 对应于不同温度下 ( $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  和  $550^\circ\text{C}$ ) 热处理的催化剂.

图 4 为不同催化剂样品的 TEM 照片. 由图 4(A) 可以看出, PtRu/C350 催化剂的球形 PtRu 粒子均匀地分布在活性碳上, 粒径较小且分布窄, 在 3~4 nm 之间; 而图 4(B) 显示 PtRu/C450 催化剂颗粒较大, 粒径分布在 5~8 nm 之间, 且分布不均匀; 图 4(C) 表明 PtRu/C550 催化剂粒子有明显的团聚现象, 平均粒径最大, 分布在 9~12 nm 之间. 这主要是由于在水溶液体系中制备 PtRu/C 催化剂时, 当加入非离子表面活性剂 Triton X-100 后, 其疏水基团吸附在碳表面使得疏水性的碳能够均匀分散在水相中, 而亲水基团促使 Pt 和 Ru 前驱体的离子吸附在碳上, 并阻止它们在碳表面上聚集, 从而吸附在碳表面上的 Pt 和 Ru 前驱体离子能被还原成尺寸较小且分布均匀的 PtRu 粒子. 而在还原反应完成后, 催化剂表面上吸附的 Triton X-100 必须从中除去, 才能保证 PtRu/C 催化剂的活性, 由图 1 和图 2 可知, 表面活性剂在  $350^\circ\text{C}$  可以完全被除去. PtRu/C 催化剂粒子因其尺寸较小, 表面原子增多, 随着热处理温度的升高, PtRu 粒子的表面能迅速增大, 当粒子的表面能大到一定程度时, 粒子处于极不稳定的状态, 容易相互聚集在一起而达到稳定状态, 所以随着热处理温度的升高, PtRu/C 催化剂粒子尺寸逐渐增大. 因此可以通过调控热处理温度来控制催化剂粒子的尺寸.

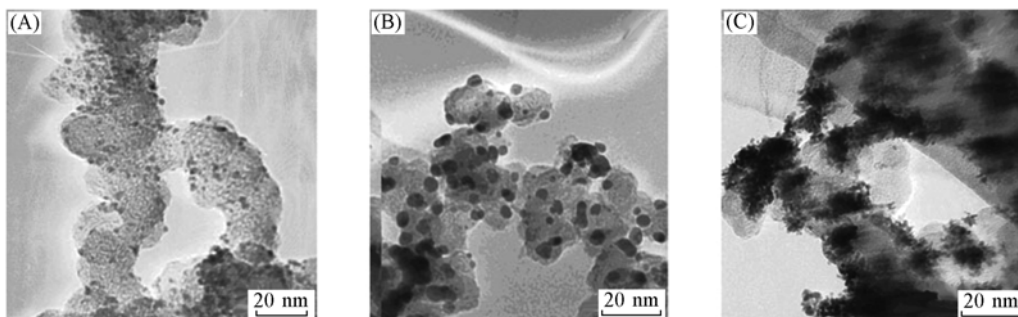


Fig. 4 TEM images of the catalysts under different treatment temperatures PtRu/C350 (A), PtRu/C450 (B) and PtRu/C550 (C)

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试对催化剂进行表面组成分析. 图 5 为 3 种催化剂  $\text{Pt}_{4f}$  轨道的 XPS 谱图. 从图 5 可看出,  $\text{Pt}_{4f}$  的能谱由归属于  $4f_{5/2}$  和  $4f_{7/2}$  轨道的两个不对称峰组成. 如图 5 谱线 *a* 所示, 催化剂 PtRu/C350 能谱的  $4f_{7/2}$  峰出现在结合能为  $70.2 \text{ eV}$  处,  $4f_{5/2}$  峰结合能比  $4f_{7/2}$  峰高  $3.5 \text{ eV}$ . PtRu/C450 能谱的  $4f_{7/2}$  峰结合能 (图 5 谱线 *b*) 比 PtRu/C350 的稍高, 而 PtRu/C550 能谱的  $4f_{7/2}$  峰结合

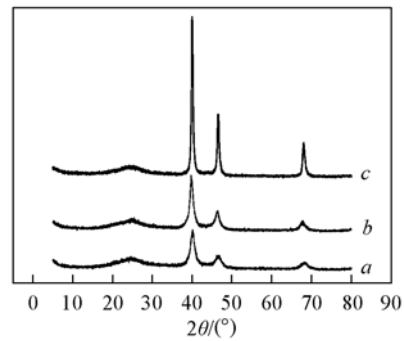


Fig. 3 XRD patterns of the catalysts prepared with stabilizer Triton X-100 and under different treatment temperatures PtRu/C350 (a), PtRu/C450 (b) and PtRu/C550 (c)

能(图5谱线c)是3种催化剂中最高的. 这说明在高温热处理的催化剂中, 有较大比例的Pt以氧化态存在, 而以金属态存在的Pt比例相对较小, 这与文献[5, 21]的分析一致. 这可能是由于在热处理时, 表面活性剂 Triton X-100 分解出小分子含氧化合物, 在较高的温度下使Pt氧化. 因此, 热处理温度不仅影响了催化剂颗粒尺寸和颗粒分布, 还影响催化剂中Pt的氧化状态, 进而影响PtRu/C催化甲醇电氧化的活性.

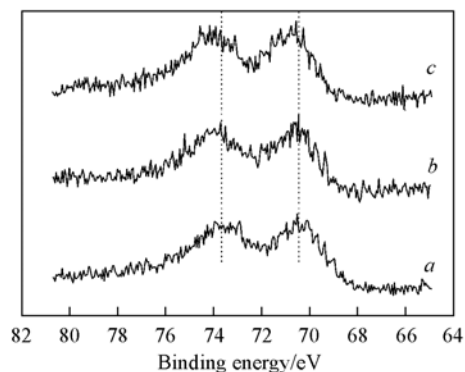


Fig. 5 Narrow-scan XPS spectra of the Pt<sub>4f</sub> orbitals of catalysts obtained under different treatment temperatures PtRu/C350 (a), PtRu/C450 (b) and PtRu/C550 (c)

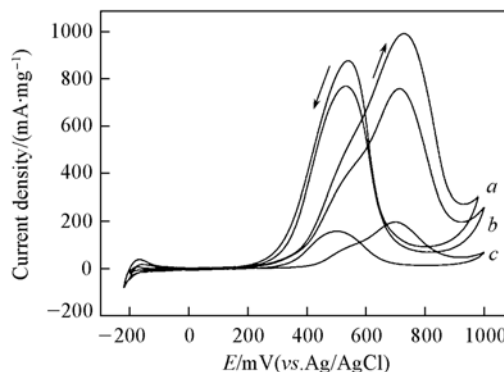


Fig. 6 Cyclic voltammograms of PtRu/C350 (a), PtRu/C450 (b) and PtRu/C550 (c) in the solution of 1 mol/L CH<sub>3</sub>OH and 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at scan rate of 10 mV/s

## 2.2 PtRu/C 催化剂的电化学表征

图6为PtRu/C催化剂的循环伏安曲线, 扫描区间为 $-0.2 \sim 1.0$  V. 从图6可以看出, 催化剂PtRu/C350与PtRu/C450对甲醇氧化的起始电位(150 mV左右)几乎一致, 催化剂PtRu/C550对甲醇氧化的起始电位稍高, 约为300 mV, 说明催化剂PtRu/C550活性低于前两者; 而最大峰电流密度有明显差别, 由图6曲线a可看到, PtRu/C350催化甲醇氧化的峰电流密度最大(920 mA/mg), 说明PtRu/C350催化甲醇氧化的活性最高; PtRu/C450(图6曲线b)催化甲醇氧化的峰电流密度为750 mA/mg, 说明随着催化剂热处理温度的升高, 氧化峰电流密度降低; 而对于PtRu/C550催化剂(图6曲线c), 氧化峰电流密度降低的更多, 约为200 mA/mg, 这是因为该催化剂粒子大且分布不均匀[如图4(C)], 粒子比表面积减少, 从而使催化甲醇氧化的活性位减少造成的. 因此, 不合适的热处理温度会降低催化剂的活性.

## 3 结 论

以非离子表面活性剂 Triton X-100 作为稳定剂可制备出对甲醇电氧化催化活性较高的PtRu/C催化剂; 催化剂的热处理温度太高不利于控制催化剂粒径分布和保证活性金属Pt的良好表面形态; 由Triton X-100作为稳定剂制备的PtRu/C催化剂热处理的最佳温度为350 °C, 在该温度下热处理的PtRu/C催化剂具有最好的催化甲醇电氧化的性能.

## 参 考 文 献

- [1] Wasmas S., Küver A.. J. Electroanal. Chem. [J], 1999, **461**: 14—31
- [2] WANG Qi(王琪), SUN Gong-Quan(孙公权), YAN Shi-You(闫世友), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(11): 2123—2127
- [3] LI Xiao-Qin(李筱琴), REN Bin(任斌), TIAN Zhong-Qun(田中群), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(1): 120—122
- [4] Aricò A. S., Srinivasan S., Antonucci V.. Fuel Cells [J], 2001, **1**: 133—161
- [5] Li H. Q., Sun G. Q., Gao Y., *et al.*. J. Phys. Chem. C [J], 2007, **111**: 15192—15200
- [6] CHEN Yu(陈煜), TANG Ya-Wen(唐亚文), WU Wei(吴伟), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(4): 676—679

- [ 7 ] Watanabe M. , Motoo S. . J. Electroanal. Chem. [J], 1975, **60**: 267—273
- [ 8 ] Tremiliosi G. , Kim H. , Chrzanowski W. , *et al.* . J. Electroanal. Chem. [J], 1999, **467**: 143—156
- [ 9 ] Frelink T. , Visscher W. , VanVeen J. A. R. . Surf. Sci. [J], 1995, **335**: 353—360
- [10] Watanabe M. , Uchida M. , Motoo S. . J. Electroanal. Chem. [J], 1987, **229**: 395—406
- [11] Martz N. , Roth C. , Fuess H. . J. Appl. Electrochem. [J], 2005, **35**: 85—90
- [12] Schmidt T. J. , Noeske M. , Gasteiger H. A. , *et al.* . Langmuir[J], 1997, **13**: 2591—2595
- [13] Dubau L. , Countanceau C. , Garnier E. , *et al.* . J. Appl. Electrochem. [J], 2003, **33**: 419—429
- [14] Boxall D. L. , Deluga G. A. , Kenik E. A. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2001, **13**: 891—900
- [15] Liu Z. L. , Ling X. Y. , Su X. D. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 8234—8240
- [16] Wang X. , Hsing I. M. . Electrochim. Acta[J], 2002, **47**: 2981—2987
- [17] Li X. , Hsing I. M. . Electrochim. Acta[J], 2006, **52**: 1358—1365
- [18] Su Y. , Xue X. Z. , Xu W. L. , *et al.* . Electrochim. Acta[J], 2006, **51**: 4316—4323
- [19] Aricò A. S. , Shukla A. K. , Kim H. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J], 2001, **172**: 33—40
- [20] Radmilović V. , Gasteiger H. A. , Ross P. N. . J. Catal. [J], 1995, **154**: 98—106
- [21] Hull R. V. , Li L. , Xing Y. C. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2006, **18**: 1780—1788

## Effect of Heat Treatment Temperature on the Catalytic Performances of PtRu/C Catalysts for Methanol Electro-Oxidation

WANG Xiao-Gang<sup>1,2</sup>, SU Yi<sup>1</sup>, LIU Chang-Peng<sup>1</sup>, LIAO Jian-Hui<sup>1</sup>, XING Wei<sup>1\*</sup>, LU Tian-Hong<sup>1</sup>

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** Non-ionic surfactant Triton X-100 was used as a stabilizer to prepare PtRu/C catalysts for methanol oxidation reaction (MOR). The cyclic voltammogram was used to investigate the catalytic activity for MOR of different PtRu/C catalysts. TG-DTA, EDX, XRD, XPS and TEM were used to characterize the composition, structure and morphology of the as-prepared PtRu/C catalysts. It is found that the heat treatment plays a crucial role in the particles size, particles distribution of the PtRu/C catalysts and the oxidation state of platinum. The results show that 350 °C is an optimum heat treatment temperature. The as-synthesized catalyst heat-treated at this temperature exhibits the best catalytic performance for MOR.

**Keywords** Surfactant; Stabilizer; PtRu/C catalyst; Methanol electro-oxidation reaction; Heat treatment

(Ed. : S, I)