

热处理对多元醇法制备的 PtRu/C 电催化剂的影响

闫世友^{1,2}, 孙公权¹, 齐 静^{1,2}, 高 妍^{1,2}, 辛 勤^{1,3}

¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

²中国科学院研究生院, 北京 100049

³中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 采用热重、在线质谱、X 射线衍射和透射电镜等技术研究了热处理对多元醇法制备的 PtRu/C 电催化剂催化活性的影响。结果表明, 热处理前电催化剂表面吸附较多残余物种, 在惰性气氛中 200 °C 下热处理 2 h 可以去除部分吸附物种。虽然热处理后电催化剂的平均粒径比热处理前稍有增大, 但电催化剂颗粒的分散度仍较高。热处理后电催化剂催化甲醇电氧化反应的活性明显提高。

关键词: 铂; 钌; 热处理; 多元醇法; 甲醇电化学氧化; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Heat Treatment on the PtRu/C Electrocatalyst Prepared by the Polyol Method

YAN Shiyu^{1,2}, SUN Gongquan^{1,*}, QI Jing^{1,2}, GAO Yan^{1,2}, XIN Qin^{1,3}

¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: The effect of heat treatment on catalytic activity of a PtRu/C electrocatalyst synthesized by the polyol method was investigated by thermogravimetry, on-line mass spectroscopy, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy. The results indicate that abundant species adsorbs on the electrocatalyst surface, which can be effectively removed by heat-treating at 200 °C under inert atmosphere for 2 h. The particle size of the electrocatalyst increases slightly after heat treatment, but the particles remain good dispersion on the carbon support. Electrochemical and direct methanol fuel cell single cell test results indicate that the catalytic activity of PtRu/C for methanol electrooxidation is greatly improved by the heat treatment process.

Key words: platinum; ruthenium; heat treatment; polyol method; methanol electrooxidation; direct methanol fuel cell

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 因具有能量密度高、液体燃料存储携带方便和环境友好等优点而受到广泛关注。电催化剂是 DMFC 的关键材料。而 PtRu 被认为是目前 DMFC 阳极甲醇电化学氧化最有效的电催化剂体系之一。

电催化剂的结构和性能与制备方法密切相关^[1]。常用的 PtRu 电催化剂的制备方法有浸渍法^[2,3]、胶体法^[4,5]和电化学沉积法^[6]等。近年来, 溶胶-凝胶法^[7]、多元醇法^[8,9]和微乳液法^[10]等被不断开发并应用到

PtRu 电催化剂的制备中。其中多元醇法成本低廉、操作简单, 所制备的电催化剂粒子分散度高并且粒径均匀可控, 因而引起越来越多的关注。传统多元醇法制备贵金属纳米粒子的过程需要在保护剂 (如聚乙烯吡咯烷酮) 存在下进行^[11,12]。Wang 等^[13]通过调节溶液为碱性然后升温还原的过程, 在乙二醇中制备了“无保护”的 Pt 基纳米粒子。Zhou 等^[14]首先采用乙二醇为还原剂, 通过调变制备条件, 得到了高分散、高负载和粒径可控的 Pt/C 电催化剂。进一步的研

收稿日期: 2009-04-16.

联系人: 孙公权. Tel/Fax: (0411)84379063; E-mail: gqsun@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20803078); 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2007AA05Z159).

究^[15]表明,在制备过程中乙二醇起到还原剂和保护剂的双重作用. Liu 等^[16]则利用微波加热快速均匀的特点开发出微波辅助的多元醇法,制备出粒径小、高分散的 Pt/C 以及 PtRu/C 电催化剂. 关于多元醇法制备过程中纳米粒子的形成机理,虽然 Wang 等^[13]提出了“无保护”纳米粒子的概念,但 Bock 等^[17]的研究表明,在制备过程中乙二醇主要被氧化为乙醇酸,进而与碱反应生成乙醇酸根吸附在纳米粒子表面,从而起到保护剂的作用.

实际采用多元醇法制备 Pt 基电催化剂时,电催化剂收率经常高于理论收率,这一现象对于 PtRu/C 电催化剂尤为明显. 可能的原因是 PtRu 电催化剂需要在较高温度下还原,导致更多的乙二醇氧化产物生成^[17],因此在电催化剂表面会产生较多的吸附物种,造成电催化剂收率偏高. 这些吸附物种一方面在电催化剂制备过程中充当了保护剂,另一方面占据了部分 PtRu 活性位,降低 PtRu 电催化剂催化甲醇电氧化反应活性. 但迄今为止,尚未见有关多元醇法制备电催化剂表面吸附物种的去除及其对电催化剂性能影响的报道. 本文采用热重 (TG) 和在线质谱 (MS) 分析表征技术对多元醇法合成的 PtRu/C 电催化剂的表面吸附物种进行了研究,并考察了热处理对电催化剂的结构、形貌以及甲醇电氧化反应活性的影响.

1 实验部分

1.1 PtRu/C 电催化剂的制备及热处理

以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (均来自沈阳有色金属研究院,分析纯) 分别作为 Pt 和 Ru 的前驱体,碳黑 Printex XE2 (Degussa 公司, BET 比表面积约为 $900 \text{ m}^2/\text{g}$) 作为电催化剂载体. 多元醇法制备 PtRu/C 电催化剂 (60%, Pt:Ru 摩尔比 1:1) 过程同文献 [9]. 将所需量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 混合溶解在乙二醇中,搅拌下加入碳载体并继续搅拌 0.5 h,形成均匀浆液,向上述溶液中加入适量 1 mol/L 的 NaOH/乙二醇溶液调节溶液 pH 值为 13,继续搅拌 10 min 后升温至 170°C ,并保持 3 h 以保证金属全部还原. 还原完成后降至室温,经过滤、洗涤和干燥后得到 60%PtRu/C 电催化剂.

将电催化剂置于石英管中,通入惰性气体 (高纯 N_2),然后升温至 200°C 并保持 2 h.

1.2 电催化剂的表征

TG 分析采用德国 NETISCH 的 STA409C 型综合热分析仪,热量分辨率 $0.1 \mu\text{V}$,重量分辨率 $10 \mu\text{g}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,在 N_2 保护气氛中进行. MS 分析采用美国 Ametek 公司 Proline 型四极杆质谱仪,原子量检测范围 1~200 AMU,离子电流检测限 $1 \times 10^{-15} \text{ A}$,分辨率 0.5 AMU. X 射线衍射 (XRD) 测试在日本理学 D/max-2400 型 XRD 仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, $\lambda = 0.154 056 \text{ nm}$, Ni 网滤波,管电压 40 kV,管电流 200 mA,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,扫描角度分辨率 0.02° . 样品形貌观察采用日本 JEOL 公司的 JEM-2011EM 型透射电子显微镜 (TEM),加速电压为 100 kV,分辨率为 0.143 nm.

1.3 电催化剂的电化学和单电池测试

电化学测试在 CHI760B 型电化学工作站上进行. 采用常规三电极体系,铂片为对电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,本文所述电位均相对于 SCE. 工作电极为电催化剂浆液涂制的玻碳电极. 工作电极制备过程如下:准确称取 5 mg 电催化剂分散在 1 ml 无水乙醇中,加入 $50 \mu\text{l}$ Nafion 乳液 (含 5% Nafion),超声分散成均匀浆液,然后移取 $20 \mu\text{l}$ 浆液均匀涂在玻碳电极上并在红外灯下烘干. 测量前,电解质溶液中通高纯 N_2 20 min 以除去溶解的氧气. 进行线性扫描伏安 (LSV) 测试时,采用的电解质溶液为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液,扫描范围为 $-0.2 \sim 0.5 \text{ V}$,扫描速率为 5 mV/S ,在室温下进行. 单电池膜电极 (MEA) 制备及组装同文献 [18],阳极电催化剂为 PtRu/C,担载量为 $3.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$,阴极电催化剂为商品 60%Pt/C (Johnson Matthey 公司),担载量为 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$. 电解质膜采用美国杜邦公司 Nafion115 膜. 阳极进料为 1 mol/L 甲醇水溶液,流量 $1.0 \text{ ml}/\text{min}$,阴极氧气压力为 0.2 MPa,电池操作温度 90°C .

2 结果与讨论

2.1 电催化剂热重和在线质谱表征结果

图 1 为未处理和经热处理后 PtRu/C 电催化剂的 TG-DTA 曲线. 可以看出,未处理电催化剂在 $70 \sim 100$, $150 \sim 200$ 和 $260 \sim 400^\circ\text{C}$ 三个区间内均出现明显的失重. PtRu/C^[19]及 PtRu 黑^[20]电催化剂的热重研究表明,低于 100°C 的失重归因于电催化剂表面物理吸附水的脱除, $260 \sim 400^\circ\text{C}$ 区间的失重归因于电催化

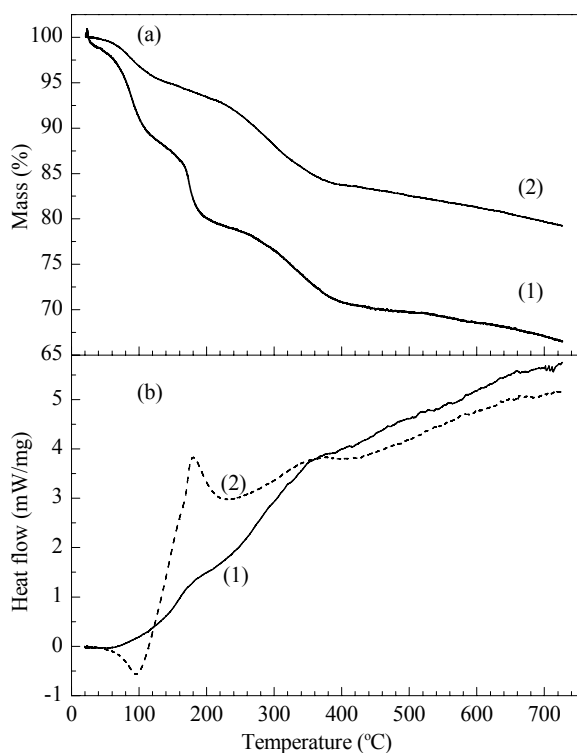


图 1 热处理前后 PtRu/C 电催化剂的 TG-DTA 曲线

Fig. 1. TG-DTA curves of PtRu/C before (1) and after (2) heat treatment. (a) TG; (b) DTA.

剂内结构水,即水合氧化物(PtOxHy , RuOxHy)内水的脱除,但是两者均未出现 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 区间失重峰.因而,该峰是多元醇法制备的 PtRu/C 电催化剂所特有的.所以可以推测这一失重可能是由电催化剂表面吸附的乙二醇氧化产物的脱除所引起的.从 DTA 曲线可以明显地看到,未处理 PtRu/C 电催化剂在 180°C 左右出现一明显放热峰,可能是由于电催化剂表面吸附物种的分解脱除所致.而经热处理后 PtRu/C 电催化剂的 DTA 曲线在上述温度区间则没有明显的放热峰,表明吸附物种被基本去除.其中位于 100°C 左右的吸热峰是由于电催化剂表面物理吸附水的挥发脱除所致.

为了进一步确认吸附物种的存在以及脱除,采用在线质谱对热处理过程进行了监测.由上述 TG 分析可知,失重区间在 $150\sim 200^\circ\text{C}$,因此选取热处理温度为 200°C .同时,为了尽量不改变电催化剂表面结构组成,热处理在惰性气氛中进行.图 2 为在线质谱监测结果,其中位于 $m/z = 14$ 和 28 处的峰为惰性气体 N_2 的峰.可以看到,未开始热处理时只有 N_2 峰以及微弱的水峰($m/z = 18$),而热处理进行到 1 h 后 $m/z =$

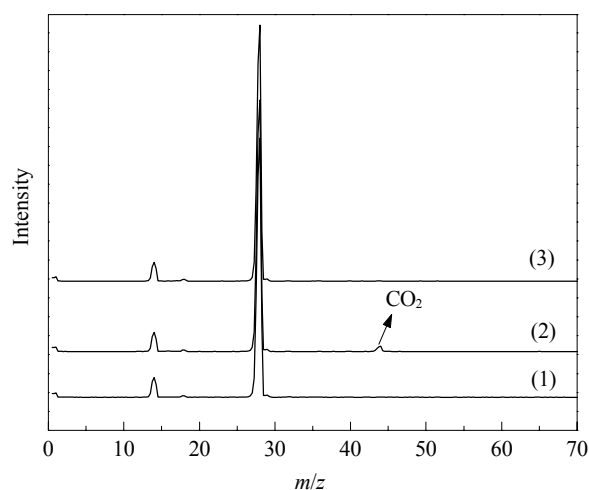


图 2 热处理过程在线质谱分析

Fig. 2. Online MS analysis on post heat-treating process. (1) Before heating; (2) After heating for 1 h; (3) After heating for 2 h.

44 处出现了归属于 CO_2 气体的质谱峰,表明热处理过程使电催化剂表面的吸附物种发生了分解脱除.处理 2 h 后 CO_2 峰消失,说明吸附物种已经基本脱除完毕. Bock 等^[17]认为在反应过程中乙二醇主要被氧化为乙醇酸,并与加入的碱反应生成乙醇酸根吸附在纳米粒子表面.据此推测所制备的电催化剂表面吸附物种可能主要以乙醇酸根形式存在,在热处理过程中被分解脱除,因此质谱检测到的是 CO_2 的信号.

综上所述,多元醇法制备的 PtRu/C 电催化剂表面的确吸附了较多乙二醇氧化中间产物.根据 TG 结果,适合的处理温度为 200°C ,而在线 MS 结果表明,热处理 2 h 可以有效去除这些吸附物种.由图 1 中 PtRu/C 电催化剂在 200°C 惰性气氛下进行热处理 2 h 后的 TG 曲线可见,位于 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的失重峰已经消失,进一步表明经过热处理后电催化剂表面吸附物种基本得到去除.

2.2 热处理对电催化剂结构及形貌的影响

为了考察热处理过程对电催化剂结构的影响,采用 XRD 对处理前后的 PtRu/C 电催化剂进行了表征,结果如图 3 所示.利用 Scherrer 公式及 Vegard 定律^[18]计算电催化剂的平均粒径和晶格常数,结果列于表 1.从图 3 可以看出,热处理后 PtRu/C 电催化剂的衍射峰比热处理前的稍显尖锐,说明热处理后电催化剂平均粒径有所增大,由表 1 可见,热处理后电催化剂平均粒径从处理前的 2.1 nm 增加到 2.6 nm .

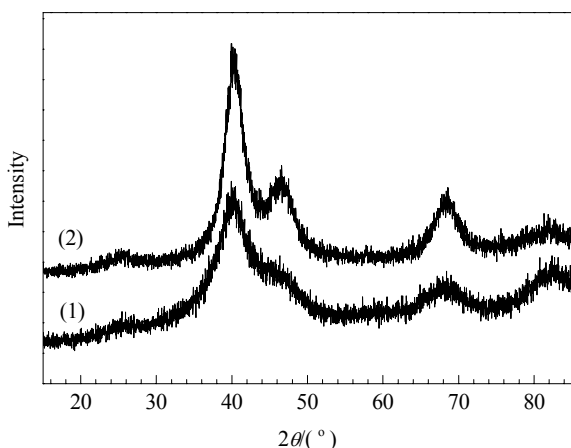


图 3 热处理前后 PtRu/C 电催化剂 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of the PtRu/C electrocatalyst before (1) and after (2) heat treatment.

经热处理后的电催化剂上没有出现金属 Ru 或者 RuO_2 衍射峰,二者均表现出典型的 Pt 面心立方晶体衍射结构,说明热处理过程并没有使 PtRu 两种金属发生相分离.另外,由表 1 可见,热处理后晶格常数比处理前略微减小,表明 Pt 和 Ru 两种金属之间相互作用有所增强,这与文献 [21] 报道的一致.

图 4 为热处理前后电催化剂的 TEM 照片.可以看出,热处理后的电催化剂颗粒在碳载体上仍保持均匀良好的分散,且粒径较小,没有出现严重的团聚现象.随机选取 200 个金属粒子计算平均粒径,得到

表 1 PtRu/C 电催化剂的 XRD 结果

Table 1 XRD results of the PtRu/C electrocatalyst

Sample	Average particle size (nm)	(220) peak position (°)	Lattice parameter (nm)
Before heat treatment	2.1	68.4	0.3876
After heat treatment	2.6	68.6	0.3866

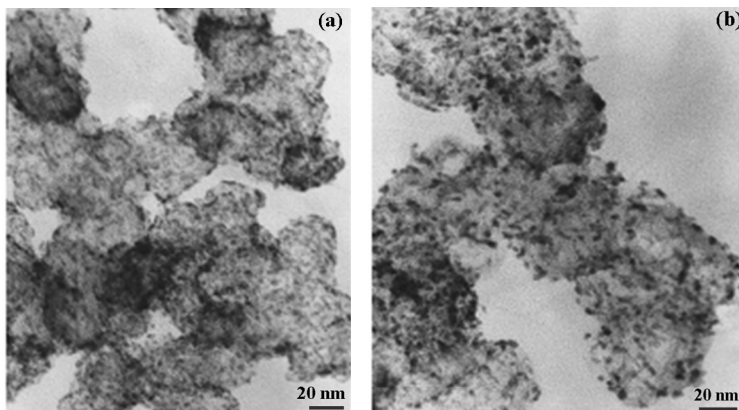


图 4 热处理前后 PtRu/C 电催化剂的 TEM 照片

Fig. 4. TEM images of the PtRu/C electrocatalyst before (a) and after (b) heat treatment.

热处理前后平均粒径分别为 2.3 和 3.0 nm,可见热处理后电催化剂颗粒有所增加,与 XRD 结果一致.需要指出的是,TEM 平均粒径值略大于 XRD 值,这是由于 XRD 反映的是单个晶粒的粒径平均值,而 TEM 则有可能存在晶粒的团聚现象^[22].

2.3 热处理对 PtRu/C 电催化剂电化学活性的影响

为了考察热处理对 PtRu/C 电催化剂电化学活性的影响,对热处理前后的 PtRu/C 电催化剂进行了 LSV 实验以考察其催化甲醇电化学氧化活性,结果如图 5 所示.进行 LSV 扫描前,将电极在 0.5 mol/L

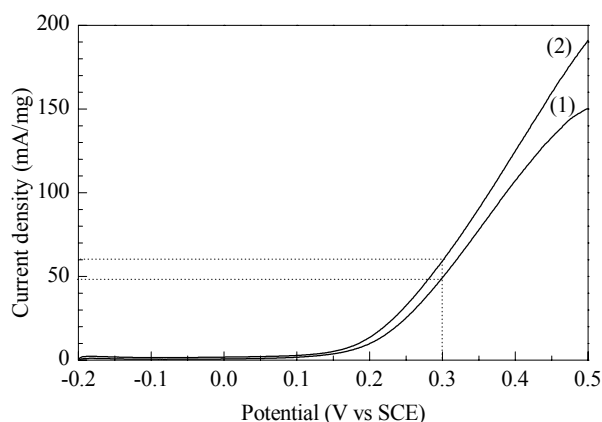


图 5 热处理前后 PtRu/C 电催化剂的线性扫描伏安曲线

Fig. 5. Linear sweep voltammetry results of the PtRu/C electrocatalyst before (1) and after (2) heat-treatment. Reaction conditions: 0.5 mol/L H_2SO_4 + 2 mol/L CH_3OH , 5 mV/s scan rate, 25 °C.

H₂SO₄ 电解质溶液中进行数圈的快速 (100 mV/s) 循环伏安扫描 (扫描范围 -0.24~0.3 V) 以清洁电极表面. 由图 5 可见, 热处理后 PtRu/C 电催化剂的甲醇电化学氧化活性明显提高: 在 0.3 V 电位下, 热处理前电催化剂的电流密度为 50 mA/mg, 而热处理后达到 60 mA/mg, 高出约 20%. 图 6 为热处理前后 PtRu/C 电催化剂作为 DMFC 阳极电催化剂的单电池在 90 °C 下的性能曲线. 可以看到, 热处理后的电催化剂表现出更优的放电性能, 与电化学测试结果一致.

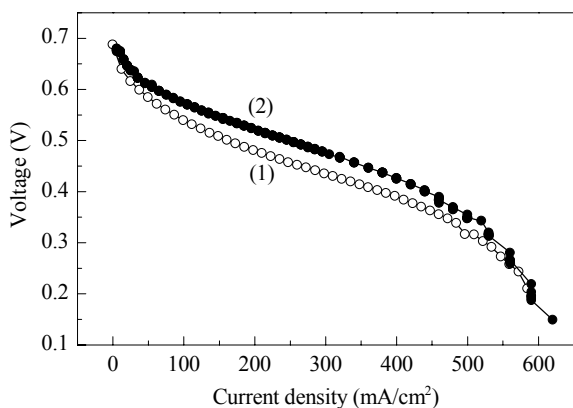


图 6 热处理前后 PtRu/C 作为 DMFC 阳极电催化剂时 90 °C 电池性能曲线

Fig. 6. Comparison of direct methanol fuel cell single cell performance with PtRu/C as anode electrocatalyst before (1) and after (2) heat treatment.

3 结论

多元醇法制备的 PtRu/C 电催化剂表面存在较多乙二醇氧化中间产物吸附物种, 采用惰性气氛中 200 °C 下处理 2 h 可有效去除吸附物种, 且不会引起 PtRu/C 电催化剂颗粒明显的团聚或结构的改变. 热处理后 PtRu/C 电催化剂催化甲醇电化学氧化活性明显提高, 这主要归因于热处理能有效去除电催化剂表面吸附物种, 同时又保持了电催化剂颗粒良好的分散与较小的粒径.

参 考 文 献

- 1 Chan K Y, Ding J, Ren J W, Cheng S A, Tsang K Y. *J Mater Chem*, 2004, **14**: 505
- 2 Mckee D W, Norton F J. *J Phys Chem*, 1964, **68**: 481
- 3 Mylswamy S, Wang C Y, Liu R S, Lee J F, Tang M J, Lee J J, Weng B J. *Chem Phys Lett*, 2005, **412**: 444
- 4 Bönemann H, Brijoux W, Brinkmann R, Dinjus E, Jouben T, Korall B. *Angew Chem, Int Ed*, 1991, **30**: 1312
- 5 Schmidt T J, Noeske M, Gasteiger H A, Behm R J, Britz P, Brijoux W, Bönemann H. *Langmuir*, 1997, **13**: 2591
- 6 Wei Z D, Chan S H. *J Electroanal Chem*, 2004, **569**: 23
- 7 Suffredini H B, Tricoli V, Vatisias N, Avaca L A. *J Power Sources*, 2006, **158**: 124
- 8 Zhou W J, Zhou Z H, Song S Q, Li W Z, Sun G Q, Tsiakars P, Xin Q. *Appl Catal B*, 2003, **46**: 273
- 9 Yan S Y, Sun G Q, Tian J, Jiang L H, Qi J, Xin Q. *Electrochim Acta*, 2006, **52**: 1692
- 10 Rojas S, García-García F J, Järas S, Martínez-Huerta M V, Fierro J L G, Boutonnet M. *Appl Catal A*, 2005, **285**: 24
- 11 Dalmia A, Lineken C L, Savinell R F. *J Colloid Interface Sci*, 1998, **205**: 535
- 12 Bonet F, Delmas V, Grugeon S, Urbina R H, Silvert P Y, Tekaiia-Elhsissen K. *Nanostruct Mater*, 1999, **11**: 1277
- 13 Wang Y, Ren J, Deng K, Gui L, Tang Y. *Chem Mater*, 2000, **12**: 1622
- 14 Zhou Z H, Wang S L, Zhou W J, Wang G X, Jiang L H, Li W Z, Song S Q, Liu J G, Sun G Q, Xin Q. *Chem Commun*, 2003: 394
- 15 周振华, 周卫江, 姜鲁华, 王素力, 汪国雄, 孙公权, 辛勤. 催化学报 (Zhou Zh H, Zhou W J, Jiang L H, Wang S L, Wang G X, Sun G Q, Xin Q. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 65
- 16 Liu Z L, Ling X Y, Lee J Y, Su X D, Gan L M. *J Mater Chem*, 2003, **13**: 3049
- 17 Bock C, Paquet C, Couillard M, Botton G A, MacDougall B R. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 8028
- 18 Li W Z, Liang C H, Qiu J S, Zhou W J, Han H M, Wei Z B, Sun G Q, Xin Q. *Carbon*, 2002, **40**: 791
- 19 Yang B, Lu Q Y, Wang Y, Zhuang L, Lu J T, Liu P F, Wang J B, Wang R H. *Chem Mater*, 2003, **15**: 3552
- 20 Long J W, Stroud R M, Swider-Lyons K E, Rolison D R. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 9772
- 21 Camara G A, Giz M J, Paganin V A, Ticianelli E A. *J Electroanal Chem*, 2002, **537**: 21
- 22 Hyde T. *Platinum Metals Rev*, 2008, **52**: 129