

文章编号: 1006-3471 (2009) 04-0412-06

直接甲醇燃料电池高稳定性 Pt/RuO₂/C 阴极催化剂研究

杜春雨, 董 涛, 尹鸽平*, 史鹏飞

(哈尔滨工业大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 应用湿化学法制备 RuO₂/C 纳米复合物, 并以其为载体借助微波法制备成 Pt/RuO₂/C 催化剂. 使用透射电镜和 X 射线衍射分析 RuO₂/C 载体、Pt/RuO₂/C 催化剂的形貌及晶体结构; 循环伏安、稳态阳极腐蚀和旋转圆盘电极等测试电化学性能. 结果表明, Pt/RuO₂/C 催化剂具有良好的耐甲醇渗透性和稳定性, 可有效延长催化剂的使用寿命. 本文为探索新型高性能 DMFC 阴极催化剂之制备提供了一条较好的途径.

关键词: 直接甲醇燃料电池; 阴极催化剂; RuO₂/C 载体; Pt/RuO₂/C 催化剂; 微波法

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 是以甲醇为燃料的一种新型发电技术, 具有能量转换效率高、环境污染小、结构简单、启动迅速以及甲醇来源丰富、价格低廉、贮存与携带方便等优点, 被认为是不间断通信设备、便携式电子产品、轻型电动车的理想动力源, 在军事和民用方面都具有广阔的应用前景^[1-3]. 尽管如此, DMFC 仍然存在许多亟待解决的技术问题, 其中阴极氧还原电催化剂的稳定性是 DMFC 最为突出的问题之一^[4]. 目前, DMFC 最常用的阴极催化剂是碳黑担载铂 (Pt/C) 催化剂. 一方面, 阳极渗透的甲醇会在 Pt/C 催化剂表面发生氧化, 其中间产物 (如 CO 或 CHO) 会使 Pt/C 催化剂中毒, 影响 Pt 催化氧还原的活性^[5]. 另一方面, 在体系高氧含量、高电位和高湿度条件下, Pt/C 催化剂会出现严重的载体腐蚀和 Pt 团聚等现象, 造成有效活性面积降低^[6-7]. 无论是催化剂中毒还是有效活性面积降低都会导致催化剂的稳定性下降, 进而引起 DMFC 的性能衰减, 难以满足 DMFC 实际使用的寿命要求.

近来的研究发现^[8-9], 二氧化钌 (RuO₂) 能够提高 Pt 催化剂的耐毒化能力, 同时还具有良好的抗

氧化和耐腐蚀性能^[10], 是一种良好的质子和电子混合导体. 因而, 如果把 RuO₂ 引入 Pt/C 催化剂必将有利于提高该阴极催化剂的耐甲醇和耐腐蚀性能, 从而改善该催化剂的稳定性以及它的催化活性^[11]. 本文提出以碳表面包覆 RuO₂ 的纳米复合材料 (RuO₂/C) 作载体, 借助微波法制备了 Pt/RuO₂/C 催化剂, 使用透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 表征该催化剂的形貌和结构, 用循环伏安、旋转圆盘电极等研究催化剂的耐甲醇能力和电化学稳定性, 初步评价了以 Pt/RuO₂/C 作为 DMFC 阴极催化剂的可行性.

1 实验方法

1.1 载体和催化剂制备

碳粉: Vulcan XC-72 炭黑 (美国 Cabot 公司), 实验之前先经预处理, 方法详见文献 [12]. 室温下将 18.5 mg RuCl₃ 溶于去离子水中, 加入 10 mg 处理过的碳粉, 超声 30 min 使分散均匀. 在搅拌下加入一定量 H₂O₂, 再滴加 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液至 pH 为 4, 搅拌 60 min 然后将沉淀物离心分离, 用去离子水反复清洗至 pH 为 7, 60 °C 恒温干燥 24 h, 即得到 RuO₂/C 催化剂载体.

称取 20 mg RuO₂/C 载体加入 50 mL 乙二醇, 超声 30 min 使 RuO₂/C 分散均匀. 在温和搅拌下向上述溶液加入 256 μL 的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂PtCl₆ 溶液, 并用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 至 9.5. 混合溶液经微波加热 60 s, 离心分离, 沉淀物用丙酮和去离子水交替洗涤至 pH 值为 7, 70 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h, 即得 Pt/RuO₂/C 催化剂.

1.2 物理表征

TEM 表征使用 JEOL TEM 22000EX 透射电子显微镜, 加速电压 100 kV. XRD 表征使用 D/max- α B 型 X 射线衍射仪, 辐射源为 Cu K α , 管压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率 $3^{\circ}/\text{min}$.

1.3 电化学测试

电化学测试使用 CHI604b 电化学工作站, 三电极体系, 工作电极为由载体或催化剂制成的薄膜电极. 制备方法为: 将 RuO₂/C 载体或 Pt/RuO₂/C 催化剂加入到无水乙醇中, 超声 20 min 使其均匀分散, 配制成 $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的分散液. 用微量取样器取 15 μL 分散液滴于玻碳电极表面, 待其干燥后取 5 μL 5% (by mass) 的 Nafion 溶液滴于电极表面, 干燥后即得. 辅助电极为 Pt 片 ($1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$), 参比电极为 Hg/Hg₂SO₄ 电极. 实验之前, 向电解液通入氮气 30 min 以去除溶解氧. 循环伏安测试电解液为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H₂SO₄ 溶液, 扫描速率 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 稳态阳极腐蚀电流测试电解液为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 溶液, 测试时将电极电势阶跃到设定值并维持 15 min, 之后以显示的电流值作为阳极腐蚀电流. 旋转圆盘电极测量电解液为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 和 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH₃OH 混合溶液, 先通氧 40 min, 然后在 O₂ 饱和的电解液中以 $5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测定线性伏安扫描曲线.

2 结果与讨论

2.1 物理表征

图 1 为 RuO₂/C 载体和 Pt/RuO₂/C 催化剂的 TEM 照片. 由图可见, RuO₂/C 载体的碳粉颗粒表面被一层黑色的 RuO₂ 均匀覆盖, 形成了核壳结构的载体材料, 这对碳粉起到保护作用. 而且, 照片中很难明显地观察到 RuO₂ 晶粒存在, 说明包覆的 RuO₂ 可能是无定型态. 无定型的 RuO₂ 具有良好的质子和电子传导能力, 有利于提高催化剂的催化活性^[11]. 而在 Pt/RuO₂/C 催化剂中, 则呈现出纳米尺度的 Pt 颗粒均匀分散在 RuO₂/C 载体上, 粒径分布较窄 ($4 \sim 7\text{ nm}$), 说明以 RuO₂/C 为载体由微波法制备担载铂型催化剂是可行的. 纳米 Pt 颗粒在 RuO₂/C 载体上的良好分散性可能源于 Pt 与 RuO₂ 之间较强的相互作用. 显然, 制备高分散的 Pt/RuO₂/C 催化剂的关键是确保 RuO₂ 均匀包覆于碳粉的表面.

图 2 为 RuO₂/C 载体和 Pt/RuO₂/C 催化剂样品的 XRD 图谱. 图中, RuO₂/C 载体的谱线仅在 $2\theta = 25^{\circ}$ 处有一衍射峰, 乃碳粉中石墨平面六边形的 (002) 面特征峰, 而且没有出现明显的 RuO₂ 衍射峰, 意味 RuO₂ 主要是以无定型的状态存在, 这与 TEM 的观察相符, 也与 Scheiba 等的报导一致^[13]. 对 Pt/RuO₂/C, 除了 $2\theta = 39^{\circ}, 46^{\circ}, 67^{\circ}$ 和 81° 处分别出现了依次表征 Pt 晶相的 (111)、(220)、(200) 和 (311) 晶面的衍射峰. 而且, 这些衍射峰相对宽化, 说明 Pt 颗粒的尺寸很小. 选择不受载体干扰的 Pt(220) 晶面特征峰作参照, 利用 Scherrer 公式^[14] 计算出该催化剂 Pt 粒子的平均粒径为 3.6 nm , 这与 TEM 的观察也基本一致.

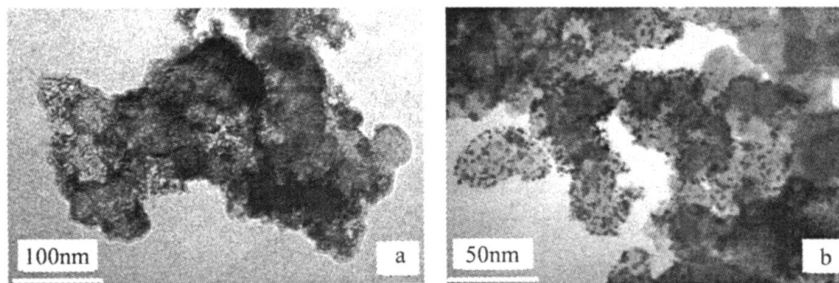


图 1 RuO₂/C 载体 (a) 和 Pt/RuO₂/C 催化剂 (b) 的 TEM 照片

Fig 1 TEM images of the RuO₂/C support (a) and Pt/RuO₂/C catalyst (b)

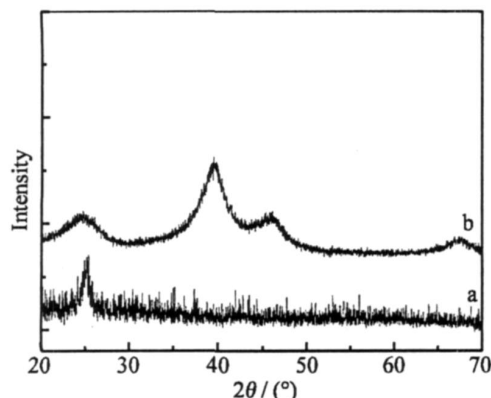


图 2 RuO_2/C 载体 (a) 和 $\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{C}$ 催化剂 (b) 的 XRD 图谱

Fig 2 XRD patterns of the RuO_2/C support (a) and $\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{C}$ catalyst (b)

2 2 电化学测试

1) RuO_2/C 载体

图 3 是 RuO_2/C 载体和 Vulcan XC-72 碳粉在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。如图, 碳粉在 $0.4 \sim 0.7 \text{ V}$ 出现一对具有较好可逆性的氧化还原峰, 这应该是碳粉表面上羧基等官能团在伏安扫描过程中发生氧化、还原所产生的^[15]。 RuO_2/C 载体则在 $0.4 \sim 0.8 \text{ V}$ 电位区间出现两对电流峰。其中, $\sim 0.7 \text{ V}$ 左右氧化还原的一对电流峰当可大体指认为 RuO_2 的 Ru 在 $+3 \sim +4$ 价态之间变化所致^[16], 并且该峰峰电流较大, 说明 RuO_2 可能具有较高的比表面积。而在 $0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ 电势区间出现的电流峰则应该属于碳表面羧基等官能团的

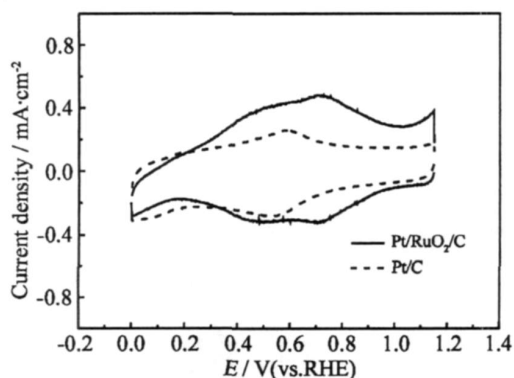


图 3 RuO_2/C 载体和 Vulcan XC-72 碳粉在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig 3 CV curves of the RuO_2/C support and Vulcan XC-72 carbon in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

氧化、还原, 意味 RuO_2 并未完全覆盖碳粉表面, RuO_2 可能以多孔的形态存在。值得注意的是, 与碳粉相比, RuO_2/C 载体中羧基等官能团的氧化/还原峰电位出现了一些偏移, 这可能是 RuO_2 的存在改变了碳粉表面状态造成的。

图 4 为 RuO_2/C 载体和 Vulcan XC-72 碳粉在硫酸溶液中的阳极稳态腐蚀电流曲线。在低电势 ($< 1.2 \text{ V}$) 下, 尽管 RuO_2/C 载体的阳极腐蚀电流比碳粉小, 但两者差别不大, 这主要是因为低电势下体系的氧化性不强, 难以体现 RuO_2/C 载体的抗腐蚀能力。在高电势下, RuO_2/C 载体的阳极腐蚀电流明显低于 Vulcan XC-72 碳粉, 可解释为 RuO_2 覆盖在碳表面有效地抑制了碳粉的阳极氧化, 使 RuO_2/C 载体明显稳定, 从而有利于改善它搭载 Pt 的稳定性。

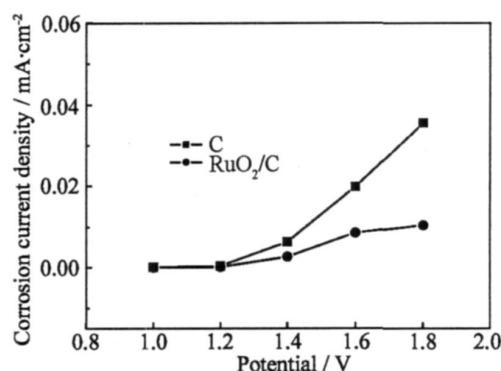


图 4 RuO_2/C 载体和 Vulcan XC-72 碳粉在不同电势下的阳极腐蚀电流

Fig 4 Anodic corrosion currents of the RuO_2/C support and Vulcan XC-72 carbon at different potentials

2) $\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{C}$ 催化剂

图 5 是 $\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{C}$ 催化剂和常规的 Pt/C 催化剂在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线, 此处 Pt/C 也以微波法制备, 与 $\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{C}$ 之不同仅在使用碳粉替代 RuO_2/C 作载体。显然, 两种催化剂都表现出明显的 Pt 的电化学行为: 在低电势区出现典型的氢吸、脱附峰; 高电势区则出现明显的 Pt 的氧化、还原峰。这说明应用微波法已成功将 Pt 颗粒负载到 RuO_2/C 载体上。在高电势区, $\text{Pt}/\text{RuO}_2/\text{C}$ 催化剂的氧化、还原电流高于 Pt/C 催化剂, 主要原因可能是电势扫描过程中 RuO_2 价态发

生变化而产生的附加电流,这与图 3 中 RuO₂/C 载体的循环伏安结果吻合. 在低电势区, Pt/RuO₂/C 和 Pt/C 两 CV 曲线的氢吸脱附峰位置、形状相似, 峰面积相近, 可见 RuO₂ 的存在对 Pt 的沉积没有产生太大的影响. 所以, 图中两者具有相近的电化学活性面积和类似的 Pt 粒径.

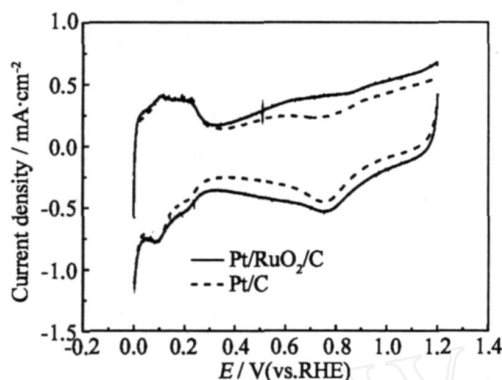


图 5 Pt/RuO₂/C 和 Pt/C 催化剂在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig 5 CV curves of the Pt/RuO₂/C and Pt/C catalysts in 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution

图 6 示出 Pt/RuO₂/C 和 Pt/C 两种催化剂的电化学活性面积随扫描次数的变化. 可以看出, 经过 900 次循环扫描后 Pt/C 催化剂的活性面积损失率为 85.6%, 而 Pt/RuO₂/C 催化剂则仅为 52%, 其活性面积减少率明显比前者的低, 说明 RuO₂/C 载体确实能够提高 Pt 催化剂的稳定性. 这一方面可能是由于 RuO₂ 的包覆, 以及多孔的 RuO₂ 能够抑制 Pt 颗粒的团聚所致.

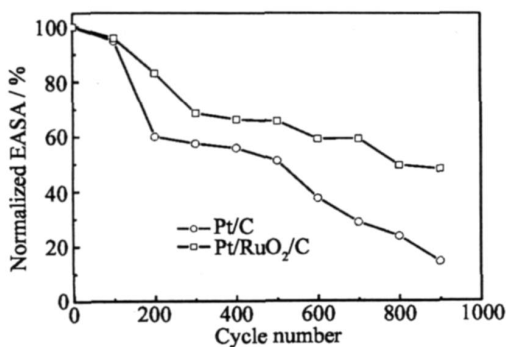


图 6 Pt/RuO₂/C 和 Pt/C 两种催化剂的电化学活性面积随循环次数的变化

Fig 6 Electrochemically active surface areas of the Pt/RuO₂/C and Pt/C catalysts vs cycling number

由旋转圆盘电极法测得的 Pt/RuO₂/C 和 Pt/C 两种催化剂在 O₂ 饱和的 H₂SO₄ 和 CH₃OH 混合溶液中的线性扫描曲线如图 7 所示. 如图可见, Pt/RuO₂/C 催化剂具有比 Pt/C 较高的氧还原起峰电位, 而且, 在 DMFC 阴极的实际工作电势范围 (>0.6 V) 内, 其氧还原电流也比后者的大, 由此似可说明, 在含有甲醇的体系中 RuO₂ 能够促进甲醇反应中间产物的氧化, 从而提高该催化剂的耐毒化能力, 显著改善了 Pt 催化剂的氧还原活性. 值得注意的是, 在低电势区, Pt/RuO₂/C 催化剂的极限扩散电流密度小于 Pt/C 催化剂, 但是由于 DMFC 阴极的实际工作电势一般都高于极限扩散电流密度区的电势, 所以这一较小的极限扩散电流密度对实际的应用并不会产生太大的影响.

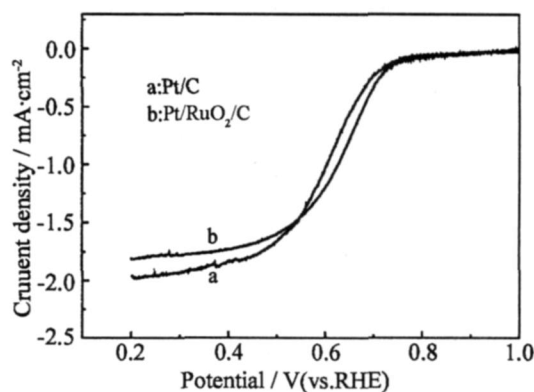


图 7 Pt/RuO₂/C 和 Pt/C 催化剂在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.1 mol·L⁻¹ CH₃OH 混合溶液中的线性扫描曲线 (旋转圆盘电极转速: 2500 r/min)

Fig 7 Linear sweep curves of the Pt/RuO₂/C and Pt/C catalysts in 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.1 mol·L⁻¹ CH₃OH solution (Rotating rate of disk electrode: 2500 r/min)

3 结 论

应用湿化学法微波法制备的分散性良好的 Pt/RuO₂/C 催化剂在甲醇存在下对氧气还原反应具有比 Pt/C 更好的催化活性和更高的稳定性. 从提高催化剂的耐甲醇能力和载体稳定性等方面考虑, 本文报道的 Pt/RuO₂/C 型催化剂为制备高性能

能直接甲醇燃料电池阴极催化剂提供了很好的思路。

参考文献 (References):

- [1] Ren X M, Zelenay P, Thomas S, et al Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1/2): 111-116
- [2] Cremers C, Scholz M, Seliger W, et al Developments for improved direct methanol fuel cell stacks for portable power[J]. Fuel Cells, 2007, 7(1): 21-31.
- [3] Dillon R, Srinivasan S, Aric A S, et al International activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications [J]. Journal of Power Sources, 2004, 127: 112-126
- [4] Li Xu-guang, Xing Wei, Lu Tian-hong, et al Studies on methanol-tolerant cathode electrocatalysts cobalt tetracarboxylic phthalocyanine supported on carbon black (CoPcTc/C) in direct methanol fuel cell[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24 (7): 1246-1250
- [5] Baranton S, Coutanceau C, Roux C, et al Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 577: 223-234
- [6] Chen Weimin, Sun Gong-quan, Zhao Xin-sheng, et al Degradation of electrocatalysts performance in direct methanol fuel cells[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(5): 142-145
- [7] Sama L, Chen C, Wang G, et al Investigations of direct methanol fuel cell (DMFC) fading mechanisms [J]. Journal of Power Sources, 2007, 167: 358-365
- [8] Profeti L, Simões F, Olivi P, et al Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 1195-1201
- [9] Cao L, Scheiba F, Roth C, et al Novel nanocomposite Pt/RuO₂ · xH₂O/carbon nanotube catalysts for direct methanol fuel cells [J]. Angewandte Chemie, 2006, (45): 5315-5319
- [10] Chhina H, Campbell S, Kesler O. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells [J]. J Power Sources, 2006, 161: 893-900
- [11] Rolison D, Hagans P, Swider K, et al Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: The importance of mixed electron/proton conductivity [J]. Langmuir, 1999, 15 (3): 774-779
- [12] Ksoylu A E, Freitas M M A, Figueiredo J L. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon: I The effects of support modification and impregnation strategy[J]. Appl Catal A, 2000, 192 (1): 29-42
- [13] Scheiba F, Scholz M, Cao L, et al On the suitability of hydrous ruthenium oxide supports to enhance intrinsic proton conductivity in DMFC anodes [J]. Fuel Cells, 2006, 6: 439-446
- [14] Radmilovic V, Gasteiger H, Ross P. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation [J]. J Catal, 1995, 154 (1): 98-106
- [15] Lou H X, Shi Z J, Li N Q, et al Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode [J]. Anal Chem, 2001, 73: 915-920
- [16] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. Electrochim Acta, 2000, 45: 2483-2498

Highly Durable Pt/RuO₂/C Catalyst for the Cathode of Direct Methanol Fuel Cells

DU Chun-yu, DONG Tao, YIN Ge-ping^{*}, SHI Peng-fei

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Instability of the carbon-supported Pt (Pt/C) catalyst at the cathode is one of the key technical challenges for the development of Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs). In this paper, an efficient approach to enhancing the stability of the cathode catalyst was explored by designing and synthesizing a novel nanocomposite support, RuO₂ coated carbon black (RuO₂/C). Firstly, a wet chemical method was employed to synthesize the RuO₂/C nanocomposite, from which Pt/RuO₂/C catalyst was further prepared by a microwave method. The morphology and crystalline structure of the RuO₂/C support and Pt/RuO₂/C catalyst were then characterized by TEM and XRD. Finally, the electrochemical performance of the RuO₂/C support and Pt/RuO₂/C catalyst was analyzed by cyclic voltammetry, steady-state anodic corrosion, and rotating disk electrode techniques. The results showed that the Pt/RuO₂/C catalyst had significantly improved methanol permeability and stability compared to the Pt/C one, which would extend the service life of DMFC cathode. This Pt/RuO₂/C catalyst opens up a preferable method of preparing high performance Pt catalysts for the DMFC cathode.

Key words: direct methanol fuel cell; cathode catalyst; RuO₂/C support; Pt/RuO₂/C catalyst; microwave method