

负载型氧电极 PtRuIr/TiC 催化剂的 制备、结构及 CV 研究

隋升^{1*}, 马丽荣²

(1. 上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200030;

2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 以 TiC 纳米粉为载体, 超声波分散、共还原沉积方法制备以 Pt、Ru 和 Ir 为活性组分的负载型催化剂 PtRuIr/TiC。BET 比表面积、扫描电子显微镜(SEM)、X 光衍射(XRD)及循环伏安(CV)等测试表明:该负载型催化剂活性组分 Pt、Ru、Ir 微晶(组成 2.6% Pt, 1.3% Ru, 16% Ir 和 80% TiC, by mass)在载体 TiC 上趋于无定型化结构, 主要分散在载体的外表面上, 其析氧性能约是相同成分无负载催化剂的 3 倍, 经过 120 次 CV 扫描, PtRuIr/TiC 在电解质溶液中几乎不溶解。实验证实, 这一电极具有良好的电化学催化性能和稳定性。

关键词: 载体; 氧电极; 负载型催化剂; 析氧反应

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

谈及质子交换膜燃料电池, 质子交换膜水电解电池(Proton Exchange Membrane Water Electrolyser, 简称 PEMWE)和再生质子交换膜燃料电池(Regenerative Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 简称 RPEMFC)的优势已逐步显现, 从而得到了广泛关注并成为研究热点, 但其技术关键在于氧电极催化剂性能的改善和提高。目前, 有关 PEMWE 和 RPEMFC 氧电极催化剂活性组分的研究主要集中在 Pt、Ir、Ru 或其氧化物的混合物^[1-14], 并且大多数是研究无载体负载的电极性能。

载体可以提供分散催化剂的物理表面, 从而提高活性成分的利用率, 在某些情况下, 还可以通过载体与活性组分间的相互作用, 改变表层电子结构, 导致催化活性发生变化^[1, 13]。虽然也有研究^[1, 6, 12]报道以活性碳、纯相 Ti_4O_7 、Ebonex ($Ti_{0.9}O_{2n-1}$) 或者部分被 Nb 取代的钛氧化物 ($Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_2$) 作载体的负载型催化剂可降低了贵金属负载量, 提高催化效率, 但却存在容易腐蚀、电化学稳定性差等缺点。由于既要具有较大的比表面积

和良好的导电率, 还要能够抵抗高电位下的氧化腐蚀, 这就使得氧电极催化剂载体的选择范围非常有限。有人认为导电性的钛化合物, 例如碳化钛以及钛钉氧化物等, 可以满足上述要求, 有可能作为氧电极催化剂载体^[13]。

本文选用导电率较高、比表面积较大的 TiC 纳米粉为载体, 并由超声波分散、共还原沉积法制备以 Pt、Ru、Ir 为活性成分的 PtRuIr/TiC 负载型催化剂, 经 BET、SEM、XRD、CV、ICP 等实验方法测试、表征, 并与无载体型催化剂进行了比较分析。

1 实验部分

1.1 试剂

TiC (纳米粉), 工业品; 氯铂酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (上海化学试剂研究所), 分析纯; 水合三氯化钌 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (上海化学试剂公司), 化学纯; $(NH_2)_2IrCl_6$ (Alfa Aesar); Pt-Ru (66% Pt, 34% Ru, by mass, Johnson Matthey 公司的 HiSPEC 6000); Ir 黑 (Johnson Matthey 公司); 5% NafionTM 溶液 (Du Pont 公司); 硫酸 (上海化学

试剂公司), 优级纯; 其它试剂均为分析纯。

1.2 负载型催化剂制备

称取一定量的 TiC 粉末, 加入少量异丙醇以改善其润湿性能, 再加适量二次蒸馏水制成悬浊液, 超声分散 10min. 之后, 按计量比同时加入一定量 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{IrCl}_6$, 再超声分散并加热到 80°C , 恒温保持 40min 后, 滴加 HCHO 还原剂溶液 ($\text{HCHO}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O} \approx 2:1:21$, mass ratio), 反应 1h. 冷却至室温, 过滤洗涤至滤液中无 Cl^- 检出. 在流动 Ar 气氛中, 80°C 干燥 1h, 再于 500°C 热处理 30min, 冷却后即得 PtRuIr/TiC 负载型催化剂。

1.3 催化剂的表征

1) BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积测试使用比表面积孔隙度及化学吸附分析仪 ASAP 2010 M + C (Micromeritics 公司.), 77K , 氮吸附。

2) X 射线衍射 (XRD) 分析使用全自动 X 射线衍射仪 D/max2000 (Rigaku 公司), $\text{CuK}\alpha$ 射线源, 工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA, 步长 0.02, 2θ 扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。

3) SEM 和 EDX 分析用场发射扫描电子显微镜 FEI SIRION 200/INCA OXFORD (美国 FEI 公司/英国 OXFORD 公司) 观察样品表面形貌 (SEM 照片), 加速电压 5.00 kV, 放大倍数 20 万倍, 由 EDX 分析样品表面微区化学组成。

4) 离子成分分析 ICP 用等离子耦合发射光谱仪 IRIS Advantage 1000 (美国 Thermo jarrel Ash 公司) 分析电解质溶液中可能溶解的金属离子成分。

5) 电化学循环伏安 (CV) 测试称取一定量的催化剂样品, 置于烧杯中, 加入少量二次蒸馏水润湿, 再添加适量异丙醇和一定量的 Nafion™ 溶液 (5%), 超声分散 10min. 用微量移液器移取 $5\ \mu\text{L}$ 分散液, 滴涂于玻碳电极表面 (CHI104 型电极, 有效面积为 $0.07069\ \text{cm}^2$, CH Instrument 公司), 在红外灯下干燥, 形成均匀的催化剂涂层. 以上述含催化剂涂层的玻碳电极作为工作电极, 镀有铂黑的铂片电极 ($1 \times 1\ \text{cm}^2$) 作对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 用 SI 1287 型电化学综合测试仪 (Solartron Analytical 公司) 作 CV 测试, 电解液为 $0.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, 扫描电位区间 $-0.4 \sim 1.5\ \text{V}$ (相对于 SCE, 下同), 扫描速率 $50\ \text{mV/s}$, 实验温度 25°C 。

2 结果与讨论

2.1 BET 测试分析

表 1 给出 Ir 黑、Pt-Ru 粉、载体 TiC 和负载型催化剂 PtRuIr/TiC 的 BET 比表面积检测结果. 如表可见, PtRuIr/TiC (活性组分载量 20%, by mass, 下同) 的比表面积几乎是载体 TiC 的 3 倍, 并且它的孔容积较之无负载催化剂以及载体的明显增大, 这意味着该催化剂活性组分主要分散在载体的外表面上, 载体 TiC 的存在, 改变了催化剂表面的微孔分布。

表 1 不同载体和催化剂的 BET 比表面积

Tab. 1 BET surface areas of various support and catalysts

Support and catalysts	BET surface	Pore volume
	areas/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Ir Black	15.42	0.0647
Pt-Ru	75.10	0.1223
TiC	14.41	0.0765
PtRuIr/TiC (2.6% Pt, 1.3% Ru, 16% Ir, and 80% TiC)	44.88	0.1383

2.2 SEM 与 XRD 测试结果分析

图 1 给出负载型催化剂 PtRuIr/TiC 的 SEM 照片. 图中, 均匀的球形颗粒是载体 TiC, 粒度在 $150 \sim 200\ \text{nm}$ 之间, 明亮部分的细小颗粒是沉积在 TiC 上的 Pt、Ru、Ir 的金属粒子, 粒度大约为 $20 \sim 40\ \text{nm}$. 分别从图中选取 3 个不同区域作 EDX 能谱分析, 发现各个区域表面的活性组分含量都很接近, 可见该 PtRuIr/TiC 活性组分分散足够均匀, 这有利于增大催化剂的比表面积, 从而提高它的活性。

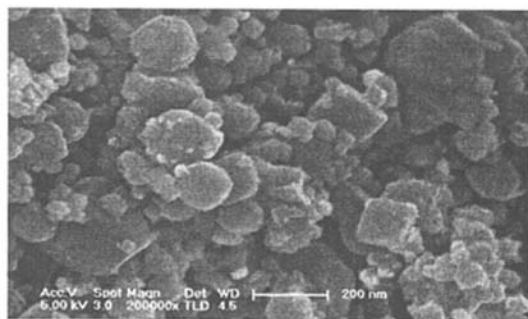


图 1 PtRuIr/TiC 电催化剂的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of the PtRuIr/TiC electrocatalysts

图 2 是 TiC 和 PtRuIr/TiC 的 XRD 图谱. 由图可见, PtRuIr/TiC 谱线较之于 TiC, 同时出现了 Pt、

Ru、Ir 等的特征谱峰, 如 Pt (111)、Pt (200)、Pt (220)、Ru(111)、Ru (110)、Ir (111)、Ir (200)、Ir (220) 等. 但因 Pt、Ru 的含量低, 以致部分谱峰不明显, 并产生峰宽化现象, 说明该活性组分在 TiC 载体上以非常细小的不定形微晶形式存在, 从而存出现更多的晶格缺陷, 而晶格缺陷往往就是催化反应的高活性点, 这将有利于提高该电极的电催化活性^[15].

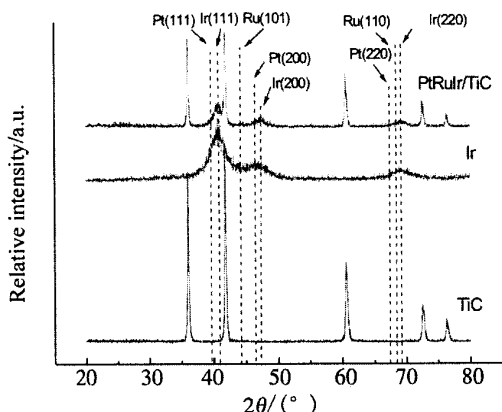


图 2 TiC、Ir 和 PtRuIr/TiC 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the TiC, Ir and PtRuIr/TiC

2.3 循环伏安法 (CV) 结果分析

图 3 是应用超声波分散, 共沉积法制备的负载型催化剂 PtRuIr/TiC (活性组分载量为 20 %) 的循环伏安 (CV) 曲线. 图 4 分别示出 Ir 和 Pt-Ru 以及两者按 1: 4 (mass ratio) 机械混合 (Pt-Ru + Ir) 的 CV 测试结果, 其中各催化剂在玻碳电极上的载量均约为 0.02 mg.

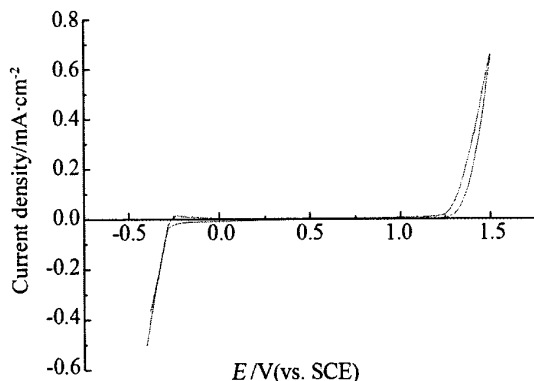


图 3 PtRuIr/TiC 电催化剂电极于 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the PtRuIr/TiC electrocatalyst electrode in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

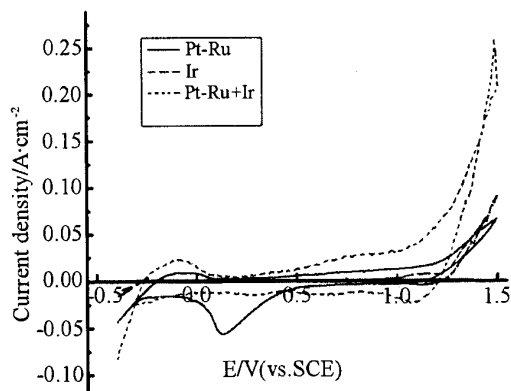


图 4 Pt-Ru, Ir, 和 (Pt-Ru + Ir) 电催化剂电极于 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the Pt-Ru, Ir, and (Pt-Ru + Ir) electrocatalyst electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

比较图 3 和图 4 可以发现, PtRuIr/TiC 析氧电位较低, 析氧性能最好, 基于相同电位下产生的电流密度明显高于其它催化剂, 混合催化剂 (Pt-Ru + Ir) 次之, Pt-Ru 最低.

现以各催化剂的比电流密度, 即实验的扫描电位区间内最大的析氧电流密度与催化剂活性组分质量的比值, 作为催化剂析氧性能的评价指标. 结果如表 2 所列.

表 2 电催化剂的析氧性能

Tab. 2 Performance of the electrocatalysts in oxygen evolution

Electrocatalysts	Peak specific current
	density/A · cm ⁻² · mg ⁻¹
Ir black	4.44
Pt-Ru	3.32
Pt-Ru + Ir (20% Pt-Ru, 80% Ir)	12.80
PtRuIr/TiC (2. 6% Pt, 1. 3% Ru, 16% Ir, and 80% TiC)	33.33

据表 2, PtRuIr/TiC 的比电流密度高达 33.33 A · cm⁻² · mg⁻¹, 明显优于 Pt-Ru 和 Ir 的, 较之无载体的机械混合 Pt-Ru + Ir (比电流密度是 12.80 A · cm⁻² · mg⁻¹), 其析氧性能几乎是后者的 3 倍.

2.4 ICP 分析

以 TiC 作工作电极, 分别提取经 100 mV/s、5 次 CV 循环扫描 (电位区间同前, 下同) 和经 50

mV/s、60 次 CV 循环扫描后的电解液作 ICP 分析,结果显示,被溶解的 Ti 含量极少,分别为 0.014×10^{-6} 和 0.22×10^{-6} ,表明 TiC 在电解液中虽经反复电化学循环扫描,也几乎不溶解,即其电化性能比较稳定,是氧电极催化剂的良好载体。

如以 PtRuIr/TiC 作工作电极,则经 50mV/s、120 次 CV 循环扫描后,其电解液经 ICP 分析,未发现 Pt、Ru、Ir 的存在,Ti 含量仅为 0.0083×10^{-6} 。

3 结 论

1)应用超声波分散、共还原沉积法制备的负载型催化剂 PtRuIr/TiC,其活性组分 Pt、Ru、Ir 微晶在载体 TiC 上趋于无定型化结构。

2)PtRuIr/TiC(组成 2.6% Pt, 1.3% Ru, 16% Ir 和 80% TiC, by mass)电极的析氧性能约是同成分的无负载催化剂的 3 倍。

3)TiC 和 PtRuIr/TiC 都具有良好的电化学稳定性,说明 TiC 应是氧电极催化剂的良好载体。

致谢:ICP、SEM 和 EDX 分析测试工作由上海交通大学分析测试中心协助完成,特此致谢。

参考文献 (References):

- [1] Chen Gaoying, Bare Simon R, Mallouk Thomas E. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells[J]. J Electrochemical Society, 2002, 149(8): A1092-A1099.
- [2] Andolfatto F, Durand R, Michas A, et al. Solid polymer electrolyte water electrolysis: electrocatalysis and long-term stability[J]. Int J Hydrogen Energy, 1994, 19(5): 421-427.
- [3] Ledjeff K, Mahlendorf V, Peinecke F, et al. Development of electrode/membrane units for the reversible solid polymer fuel cell (RSPFC)[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(3): 315-319.
- [4] Shao Zhigang, Yi Baolian, Han Ming. Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for 'unitized' proton exchange membrane regenerative fuel cell[J]. J Power Sources, 1999, 79:82-85
- [5] Rasten Egil, Hagen Georg, Tunold Reidar. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 3945-3952.
- [6] Ioroi T, Kitazawa N, Yasuda K, et al. IrO₂ deposited Pt electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Applied Electrochemistry, 2001, 31:1179-1183
- [7] Ioroi Tsutomu, Yasuda Kazuaki, Siroma Zyun, et al. Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2002, 112:583-587.
- [8] Ioroi Tsutomu, Okub Takanori, Yasuda Kazuaki, et al. Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2003, 124: 385-389.
- [9] Yim Sung-Dae, Lee Won-Yong, Yoon Young-Gi, et al. Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50:713-718.
- [10] Yim Sung-Dae, Park Gu-Gon, Sohn Young-Jun, et al. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEMURFC[J]. Int J Hydrogen Energy, 2005, 30:1345-1350.
- [11] Wittstadt U, Wagner E, Jungmann T. Membrane electrode assemblies for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2005, 145: 555-562.
- [12] Vračar Lj M, Krstajić N V, Radmilović V R, et al. Electrocatalysis by nanoparticles-oxygen reduction on Ebonex/Pt electrode[J]. J Electroanalytical Chemistry, 2006, 587:99-107.
- [13] Pettersson J, Ramsey B, Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 157:28-34.
- [14] Song Shidong, Zhang Huamin, Ma Xiaoping, et al. Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistive gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8:399-405.
- [15] Teng Jia-wei(滕加伟), Jin Li-hua(金丽华), Tang Lun-cheng(唐伦成). Study on the oxygen electrodes of alkaline fuel cells effect of dopant on the activity of Ag/C catalyst[J]. Electrochemistry, 1997, 3(4): 428-432.

Preparation, Structure, and CV Study of the Supported PtRuIr/TiC Electrocatalysts for Oxygen Electrodes

SUI Sheng^{1*}, MA Li-rong²

(1. *Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China,*

2. *School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China*)

Abstract: The PtRuIr/TiC electrocatalysts were prepared by method of reduction and deposition on TiC powders as supports together with ultrasonic wave dispersion. The samples were characterized by BET surface area, scanning electron microscope, X-ray diffraction, and cyclic voltammetry techniques. The active components of Pt, Ru, and Ir particles (2.6% Pt, 1.3% Ru, 16% Ir, and 80% TiC, by mass) were mainly dispersed on the outer surface of the TiC supports, which structures were in favor of fine variable crystallites. It was found that the electrochemical performance of the PtRuIr/TiC electrodes was about three times as that of the unsupported electrocatalysts with the same active compositions for oxygen evolution reaction. After 120 times of CV cycles, there was almost no PtRuIr/TiC dissolving in the electrolyte solution. The experimental results confirmed that the PtRuIr/TiC electrodes had good electrocatalysis activity and electrochemical stability.

Key words: support; oxygen electrode; supported electrocatalyst; oxygen evolution reaction