

钉钛复合氧化物载 Pd 催化剂的制备及对甲酸氧化的电催化性能

孔祥峰¹, 沈娟章², 陆天虹², 芦永红¹, 王伟¹, 范新庄¹, 徐海波¹

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100;

2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要 用 TiN 浸渍热分解法制备了不同摩尔比的钉钛复合氧化物($\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$)纳米粉体, 并以此为载体, 用微波还原法制备了用作直接甲酸燃料电池(DFAFC)阳极催化的钯催化剂($\text{Pd}/\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, Pd 的质量分数 20%). X 射线能谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)测试结果表明, Pd 纳米颗粒分散在具有金红石结构的棒状 $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 表面. 用电化学方法测试了 $\text{Pd}/\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂对甲酸氧化的电催化性能, 结果表明, $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 中 Ru 含量会影响催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性. 当 $x=0.3$ 时, 催化剂对甲酸氧化的电催化活性最高, 稳定性也最好.

关键词 钉钛复合氧化物; 直接甲酸燃料电池; 钯催化剂; 电催化

中图分类号 O646; TM911

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)02-0350-05

近年来, 直接甲酸燃料电池(DFAFC)的研究越来越受到人们的关注^[1,2]. 与直接甲醇燃料电池(DMFC)相比, DFAFC 具有如下优点: (1) 甲酸无毒, 不易燃, 运输和储存安全性较好; (2) 甲酸容易氧化, 温度对其电化学氧化性能影响不大, 因此 DFAFC 的低温性能较好; (3) DFAFC 最佳运行浓度比 DMFC 高约 10 倍, 因此其能量密度比 DMFC 高; (4) 由于质子交换膜中的磺酸基团与甲酸阴离子间有排斥作用, 使甲酸对 Nafion 膜的渗透率要比甲醇小 2 个数量级^[2].

甲酸电催化氧化主要通过两种途径: (1) 生成 CO 等中间产物的 CO 途径; (2) 甲酸直接氧化成 CO_2 的直接途径. 甲酸在 Pt 催化剂上的电氧化主要是通过 CO 途径进行, 由于 CO 中间产物能强烈吸附在 Pt 催化剂的表面, 抑制甲酸的进一步氧化, 使 Pt 催化剂中毒^[1,3,4]. Masel 等^[3~5]研究发现, 甲酸在 Pd 催化剂上的电氧化主要通过直接途径进行, 使 Pd 催化剂不易被 CO 等毒化, 因此, Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要好于 Pt 催化剂. 使用 Pb 作为 DFAFC 的阳极催化剂已得到广泛研究^[6~8].

通常可从 3 个方面来提高催化剂的电催化性能: (1) 调变催化剂的组分, 即使用复合催化剂(如 Pd 基复合催化剂 PdPt, PdIr 和 PdP 等^[9~11]); (2) 改变催化剂的结构. 通过改变催化剂的制备方法改变催化剂的结构, 如改变催化剂粒子的平均粒径和相对结晶度的大小, 以提高催化剂的电催化性能^[12]; (3) 选择合适的载体. 在质子交换膜燃料电池中, 目前应用较多的是 VulcanXC-72 活性炭^[8,10,13], 由于其具有较大的比表面积和较高的导电性, 并能有效地通过静电作用吸附金属颗粒. 另外, 石墨、碳纳米管^[1,14]、一些过渡金属碳化物、多金属氧酸盐和 TiO_2 纳米管等^[15~17]也可作为催化剂的载体.

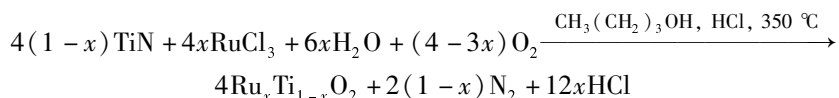
近年来, 我们^[18~20]应用 TiN 浸渍热分解法制备了 $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$ 和 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 等复合氧化物纳米粉体, 并以钉钛复合氧化物为载体负载 Pt, 应用于质子交换膜燃料电池并取得了较好的效果. TiN 浸渍热分解是制备纳米复合氧化物电催化剂的新方法, 即将浸渍与热分解方法相结合, 以 TiN 纳米粉体作为前驱体反应物, 浸渍于三氯化钨、浓盐酸和正丁醇的混合溶液中, 再利用热分解法制备纳米复合氧化物

收稿日期: 2010-06-17.

基金项目: 国家“八六三”计划项目(批准号: 2007AA05Z143, 2007AA05Z159)、国家自然科学基金(批准号: 20873065, 21073094)和山东省博士基金(批准号: BS2010NJ018)资助.

联系人简介: 徐海波, 男, 博士, 高级工程师, 主要从事新能源电极材料研究. E-mail: xuwangri@163.com

粉体, 其本质上是一种气-固相化学反应, 反应式如下:



该反应可在较低的温度(350 °C)下制得具有金红石相结构的钌钛复合氧化物纳米粉体. 该方法工艺简单, 产物纯度高, 无需水洗, 不排放废水, 适合工业生产应用.

本文在用 TiN 浸渍热分解法制备不同摩尔比的 $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 载体的基础上, 用微波还原法在此载体上担载质量分数为 20% 的 Pd, 通过 EDS、XRD、TEM 和电化学方法对所得催化剂的物理化学性能和电催化性能进行了表征和测试.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

RuCl_3 (上海久岳化工有限公司, 质量分数 37%); TiN 纳米粉体 (合肥开尔纳米技术发展有限公司, 平均粒度 20 nm); PdCl_2 (上海久岳化工有限公司, Pd 质量分数 59.5%); Nafion 溶液 (美国 Aldrich 公司, 质量分数为 10%); 其余试剂均为分析纯, 所有溶液均用三次蒸馏水配制.

用 PHOENIX 型 X 射线能谱仪 (Edax 公司) 进行 EDS 测量; 用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司) 进行 XRD 测量, 以 Cu K α 为射线源; 用 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜 (日本电子株式会社) 进行 TEM 测试; 电化学实验在 PAR 273A 型恒电位仪上进行.

1.2 $\text{Pd/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的制备

不同 Ru 含量的 $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.25, 0.3$) 是以 RuCl_3 和 TiN 纳米粉体为原料, 参照文献 [18] 方法, 采用 TiN 浸渍热分解法合成. 称取一定量的 RuCl_3 , 加入正丁醇和浓盐酸, 混合均匀. 取一定量的混合液浸渍 TiN 纳米粉体, 于 120 °C 烘箱中烘干 45 min, 在 350 °C 空气气氛中烧结 15 min, 取出后于空气中冷却. 重复上述步骤, 至复合氧化物中 Ru 为所需量. 最后, 在 350 °C 空气气氛中烧结 1 h, 制得 $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米粉体.

参照文献 [13, 14] 的方法, 采用微波还原法在 $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米粉体上担载 Pd. 取 0.0336 g PdCl_2 加入到 3.0 mL 0.24 mol/L HCl 溶液中, 超声溶解, 加热蒸发除去部分水分和 HCl 后, 再加入 1.0 mL 正丁醇溶解; 然后依次加入 25 mL 乙二醇、0.20 mL 2 mol/L 醋酸钠和 0.50 mL 0.5 mol/L KOH 溶液, 混匀, 再加入 0.0800 g 钌钛复合氧化物载体, 超声分散 30 min. 在 700 W 微波炉中于 40% 功率下加热 20 s, 共进行 5 次, 每次中间取出摇晃 10 s, 最后超声分散并冷却. 将冷却后的混合液离心分离, 然后用去离子水浸洗, 离心, 重复 5 次. 将得到的沉淀用乙醇洗涤, 并在室温下干燥 12 h, 即得到 $\text{Pd/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂.

1.3 电化学性能测试

电化学实验用三电极体系, 工作电极为 $\text{Pd/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂修饰的石墨电极. 对电极和参比电极分别为铂片和饱和甘汞电极 (SCE), 电位均相对于 SCE. 循环伏安曲线的测试范围为 -0.2 ~ 0.8 V, 扫描速率为 50 mV/s; 计时电流曲线测试中采用恒电位仪自动扣除溶液电阻.

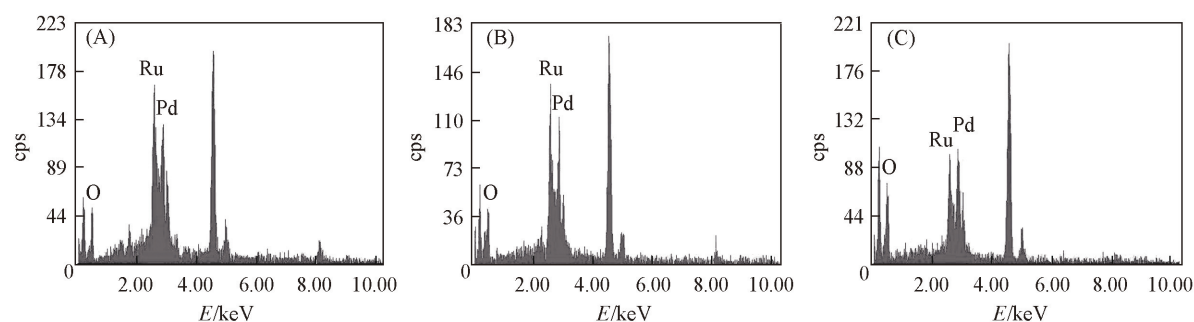
工作电极的制备: 将 44 mg 催化剂、2 mL 乙醇和 0.1 mL Nafion 溶液在超声波处理下充分混合. 取 0.1 mL 混浊液滴加在打磨好的石墨板上 (2 cm × 2 cm), 干燥后重复滴加, 共 4 次, Pd 载量约为 0.44 mg/cm². 用 0.5 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 混合液为电解液, 工作温度为室温.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Pd/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的组成、微观结构及形貌观察

图 1 为 $\text{Pd/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的 EDS 谱图. 在 EDS 谱中有 Pd, Ru 和 Ti 等元素的特征峰. 表 1 给出了催化剂中各元素的含量, 结果表明与理论值接近.

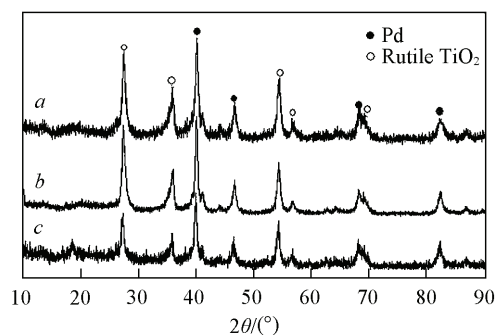
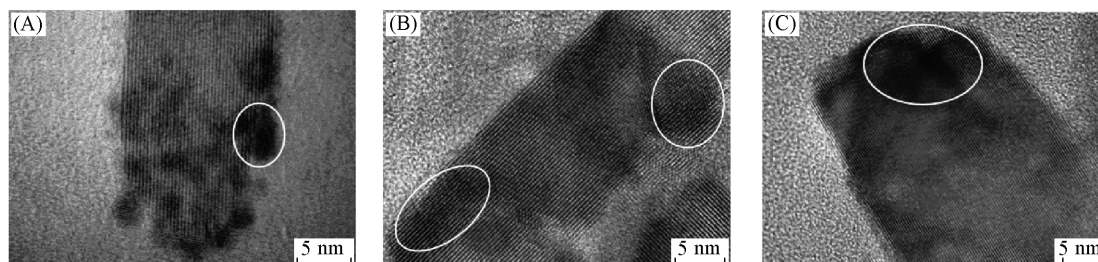
图 2 为 $\text{Pd/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图. 由图 2 可见, Pd 的衍射峰在 40°, 46°, 68° 和 82° 附近, 分别

Fig. 1 EDS spectra of Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂(A) $x=0.3$; (B) $x=0.25$; (C) $x=0.2$.Table 1 Element contents of Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂

System	Mass fraction of Pd (%)	Molar fraction of Ru (%)	Molar fraction of Ti (%)
Pd/Ru _{0.2} Ti _{0.8} O ₂	19.28	6.02	25.94
Pd/Ru _{0.25} Ti _{0.75} O ₂	19.60	7.31	23.04
Pd/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	19.37	9.03	21.57

与面心立方结构 Pd 晶体的 (111), (200), (220) 和 (311) 的晶面衍射峰对应, 表明催化剂中的 Pd 以面心立方结构形式存在^[6]. 其它衍射峰与金红石相 TiO₂ 的标准谱峰位置基本一致, 但没有出现 Ru 或 RuO₂ 的特征衍射峰. 由于 Ru⁴⁺ 和 Ti⁴⁺ 的离子半径相近, 且 RuO₂ 和 TiO₂ 同属金红石晶型, 二者之间可进行有效置换, 因此可以确定 Ru_xTi_{1-x}O₂ 以固溶体的形式存在^[19].

钌钛复合氧化物为单一的棒状纳米粉体, 直径 10~20 nm, 纳米粉体的分散性较好^[18,19]. 图 3 为 Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂ 的 TEM 高分辨照片. 由图 3 可见, Pd 粒子分散在棒状 Ru_xTi_{1-x}O₂ 载体表面, 多数 Pd 颗粒粒径在 3~5 nm. 因 Pd 载量较高, 除了以颗粒状态分散在载体表面的 Pd 外[图 3(A)], 还有大量散布覆盖在载体上面的 Pd[图 3(B)和(C)], 而且 Pd 容易向棒状纳米粉体的尖端聚集. Pd 的担载状态与载体中 Ru 的含量无关, 3 种 Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂ 催化剂的 XRD 谱图基本一致也可以说明这一点.

Fig. 2 XRD patterns of Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂a. $x=0.3$; b. $x=0.25$; c. $x=0.2$.Fig. 3 TEM images of Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂(A) $x=0.3$; (B) $x=0.25$; (C) $x=0.2$.

2.2 Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂ 催化剂对甲酸氧化的电催化性能及稳定性

图 4 为 Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂ 催化剂电极在 0.5 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 混合液中的循环伏安曲线. 由图 4 可见, 在 3 种电极上, 正向扫描时甲酸的主要氧化峰均在 0.2 V 左右, 这是甲酸通过直接途径获得的氧化峰^[5,21,22]. 这表明不同的载体对甲酸氧化峰峰电位无影响, 但是峰电流却有很大的不同. 随着催化剂中 Ru 含量的增加, 主要氧化峰峰电流增大, 在 Pd/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ 催化剂电极上的峰电流密度为 54 mA/cm². 图 4 中 0.5 V 左右的肩峰为甲酸通过 CO 途径氧化的氧化峰^[1,23,24], 在不同催化剂电极上, 肩峰的峰电位和峰电流基本相同.

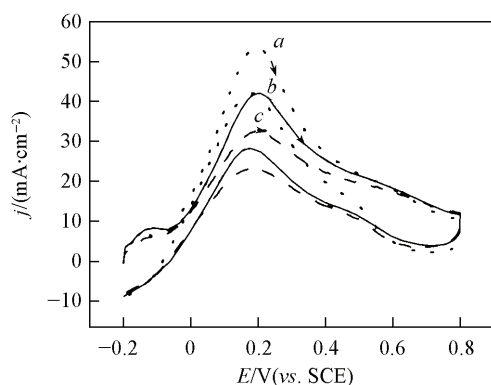


Fig. 4 Cyclic voltammograms of 0.5 mol/L HCOOH in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at the Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂ catalyst electrodes

a. $x=0.3$; b. $x=0.25$; c. $x=0.2$.

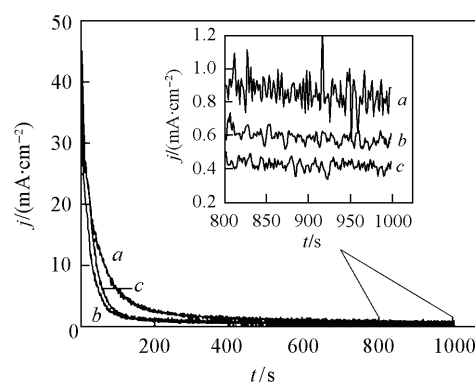


Fig. 5 Chronoamperometric curves of 0.5 mol/L HCOOH in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at the Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂ catalyst electrodes

a. $x=0.3$; b. $x=0.25$; c. $x=0.2$.

图5为Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂催化剂电极在0.5 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄混合液中, 电位恒定在0.1 V的计时电流曲线. 由图5可见, 在Pd/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂催化剂电极上, 在1000 s时的电流密度为0.9 mA/cm² (图5曲线a). 而 x 为0.25 (图5曲线b)和0.2 (图5曲线c)时, 相应的电流密度仅为0.6和0.4 mA/cm². 结果表明, 随着催化剂载体中Ru含量的增高, 催化剂对甲酸的电催化稳定性升高, 其中Pd/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂催化剂对甲酸的电催化稳定性最好. 原因是Ru含量高的载体导电性较好^[18], 而且Ru的存在能促进水的解离吸附, 形成中间物Ru—OH, 能氧化吸附CO, 从而减弱CO的毒化作用^[3,25], 所以Ru_xTi_{1-x}O₂中Ru的含量增加会提高催化剂的催化性能和稳定性.

3 结 论

制备了Pd质量分数为20%的Pd/Ru_xTi_{1-x}O₂催化剂. 分析结果表明, Pd纳米颗粒分散在具有金红石结构的棒状Ru_xTi_{1-x}O₂表面, Pd的担载状态与Ru_xTi_{1-x}O₂中Ru的含量无关; 但Ru_xTi_{1-x}O₂中Ru的含量会影响催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性, Ru的含量增加会提高催化剂的催化性能和稳定性. 当 $x=0.3$ 时, 催化剂直接催化氧化甲酸的峰电流密度可达54 mA/cm²; 电位恒定在0.1 V时, 1000 s时的电流密度为0.9 mA/cm².

参 考 文 献

- [1] Yu X. W., Pickup G. P. J. Power Sources[J], 2008, **182**(1): 124—132
- [2] LU Tian-Hong(陆天虹), TANG Ya-Wen(唐亚文), ZHANG Ling-Ling(张玲玲), GAO Ying(高颖). Battery Industry(电池工业)[J], 2007, **12**(6): 412—414
- [3] Rice C., Ha S., Masel R. I., Wieckowski A. J. Power Sources[J], 2003, **115**(2): 229—235
- [4] Rice C., Ha S., Masel R. I., Waszczuk P., Wieckowski A., Barnard T. J. Power Sources[J], 2002, **111**(1): 83—89
- [5] Zhu Y. M., Khan Z., Masel R. I. J. Power Sources[J], 2005, **139**(1/2): 15—20
- [6] ZHANG Ling-Ling(张玲玲), TANG Ya-Wen(唐亚文), LU Tian-Hong(陆天虹), ZHOU Yi-Ming(周益明), GAO Ying(高颖), LI Cun(李邨). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 2007, **24**(5): 525—529
- [7] Li H. Q., Sun G. Q., Qian J., Zhu M. Y., Sun S. G., Xin Q. Electrochem. Comm. [J], 2007, **9**(6): 1410—1415
- [8] Ha S., Larsen R., Masel R. I. J. Power Sources[J], 2005, **144**(1): 28—34
- [9] Yi Q. F., Huang W., Liu X. P., Xu G. R., Zhou Z. H., Chen A. C. J. Electroanal. Chem. [J], 2008, (619/620): 197—205
- [10] Wang X., Tang Y. W., Gao Y., Lu T. H. J. Power Sources[J], 2008, **175**(2): 784—788
- [11] Zhang L. L., Tang Y. W., Bao J. C., Lu T. H., Li C. J. Power Sources[J], 2006, **162**(1): 177—179
- [12] Zhou W. J., Lee J. Y. J. Phys. Chem. C[J], 2008, **112**(10): 3789—3793
- [13] Liu Z. L., Hong L., Tham M. P., Lim T. H., Jiang H. J. Power Sources[J], 2006, **161**(2): 831—835
- [14] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), HAN Gui(韩贵), LEE Jim-Yang, LIU Zhao-Lin(刘昭林). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]. 2003, **24**(12): 2285—2287

- [15] Wu M., Shen P. K., Wei Z., Song S., Nie M.. J. Power Sources[J], 2007, **166**(2): 310—316
- [16] LÜ Lu-Ping(吕录萍), WANG Xin(王新), LU Tian-Hong(陆天虹), TANG Ya-Wen(唐亚文), YANG Chun(杨春). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 2008, **25**(10): 1197—1200
- [17] Wang M., Guo D., Li H.. J. Solid State Chem. [J], 2005, **178**(6): 1996—2000
- [18] SUN Ren-Xing(孙仁兴), XU Hai-Bo(徐海波), WAN Nian-Fang(万年坊), WANG Jia(王佳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(5): 904—908
- [19] WANG Ai-Ping(王爱萍), XU Hai-Bo(徐海波), LU Yong-Hong(芦永红), HU Jie-Zhen(胡杰珍), KONG Xiang-Feng(孔祥峰), TIAN Bing-Lun(田丙伦), DONG Hui(董辉). Chinese J. Catal. (催化学报)[J], 2009, **30**(3): 179—181
- [20] Xu H. B., Lu Y. H., Li C. H.. J. Appl. Electrochem. [J], 2010, **40**: 719—727
- [21] Pavese A. G., Solís V. M.. J. Electroanal. Chem. [J], 1991, **301**: 117—127
- [22] YANG Gai-Xiu(杨改秀), DENG Ling-Juan(邓玲娟), TANG Ya-Wen(唐亚文), LU Tian-Hong(陆天虹). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(6): 1173—1176
- [23] ZHOU Quan(周全), ZHANG Cun-Zhong(张存中), LU Xiao-Lin(陆晓林), WU Zhong-Da(吴仲达). Electrochem. (电化学)[J], 2000, **6**(3): 229—333
- [24] XI Cai-Ming(奚彩明), GHEN Yu(陈煜), ZHOU Yi-Ming(周益明), TANG Ya-Wen(唐亚文), CHEN Feng-Feng(陈凤凤), LU Tian-Hong(陆天虹). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2010, **31**(7): 1421—1425
- [25] Bagchi J., Bhattacharya S. K.. Transition Met. Chem. [J], 2008, **33**: 113—120

Preparation of $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ and Its Electrocatalytic Performance in Oxidation of Formic Acid

KONG Xiang-Feng¹, SHEN Juan-Zhang², LU Tian-Hong²,
LU Yong-Hong¹, WANG Wei¹, FAN Xin-Zhuang¹, XU Hai-Bo^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Nano-powders of ruthenium-titanium composite oxides with different Ru molar ratios($\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) were synthesized by TiN impregnation-thermal-decomposition method, and then 20% (mass fraction) Pd was deposited onto this nano-powder by microwave deoxidization method. The so-obtained electrocatalyst ($\text{Pd}/\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) was used as anode catalysts for direct formic acid fuel cells. The structure and composition of the catalyst were characterized by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The results show that Pd nanoparticles are well dispersed on the surface of the composite oxides with claviform shape and rutile structure. Cyclic voltammetry(CV) and chronoamperometric measurements show that the content of Ru can influence the electrocatalytic activity and stability of the catalysts towards direct oxidation of formic acid. Among the catalysts with different Ru molar ratios, $\text{Pd}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ catalyst has the highest electrocatalytic activity and stability.

Keywords Ruthenium-titanium composite oxide; Direct formic acid fuel cell; Palladium catalyst; Electrocatalytic

(Ed.: S, Z)