

氧化钨对 Pt-RuO_xH_y 电催化剂甲醇氧化性能的促进作用马俊红^{1,2}, 冯媛媛², 张贵荣², 王安杰¹, 徐柏庆²¹大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012²清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 分子催化与定向转化研究室, 北京 100084

摘要: 在多壁碳纳米管负载的 Pt-RuO_xH_y 样品中引入氧化钨(WO_m), 能有效抑制样品中水合氧化钌(RuO_xH_y) 在酸性电解质溶液中的溶解. 在扩展电势 (-0.20~0.96 V vs SCE) 的电化学预处理过程中, RuO_xH_y 的溶解程度从 Pt-RuO_xH_y 中的 70% 降至 Pt-RuO_xH_y-WO_m 中的 15%. 计时电流曲线测试结果表明, 与窄电势区间 (-0.20~0.46 V vs SCE) 预处理的钌物种没有流失的样品相比, 经扩展电势区间预处理的 Pt-RuO_xH_y-WO_m 样品上甲醇电氧化反应的活性没有下降, 而 Pt-RuO_xH_y 样品的活性则下降 50%.

关键词: 甲醇电氧化; 铂基电催化剂; 水合氧化钌; 氧化钨; 催化剂稳定性

中图分类号: O643

文献标识码: A

Performance Improvement by Tungsten Oxides of the Pt-RuO_xH_y Electrocatalyst for Methanol OxidationMA Junhong^{1,2}, FENG Yuanyuan², ZHANG Guirong², WANG Anjie¹, XU Boqing^{2,*}¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China²Innovative Catalysis Program, Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The dissolution of hydrous ruthenium oxide (RuO_xH_y) from a Pt-RuO_xH_y anode catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) during pretreatment over an extended potential range (-0.20~0.96 V vs SCE) can be dramatically reduced from 70% to 15% by the addition of WO_m. The Pt-RuO_xH_y-WO_m catalyst did not lose activity according to chronoamperometric measurement of methanol oxidation after an extended potential range pretreatment compared with that pretreated in a narrow potential range (-0.20~0.46 V vs SCE) where no ruthenium dissolution occurred. In contrast, the activity loss of the reference Pt-RuO_xH_y catalyst was as high as 50%.

Key words: methanol electro-oxidation; platinum-based electrocatalyst; hydrous ruthenium oxide; tungsten oxide; catalyst stability

铂钌催化剂具有较强的抗 CO 中毒能力, 被广泛应用于直接甲醇燃料电池 (DMFC) 阳极催化剂. Ru 可促进水解离生成活性含氧物种, 加快 Pt 表面吸附的类 CO 中间物种的氧化脱除. 然而, 在电化学环境下, Ru 在酸性电解质溶液中的溶解往往造成铂钌电催化剂性能的下降^[1]. 最近, Liang 等^[2]和 Jeon 等^[3]将 Au 或 Cu 引入铂钌催化剂体系, 发现 Ru 在酸性电解质中的稳定性显著提高. 但总体而言, 有关提高铂钌催化剂中 Ru 稳定性的报道还很少.

自从 Rolison 等^[4]发现 Johnson Matthey 和 E-TEK 公司的铂钌黑电催化剂中含有大量 RuO_xH_y 后, 有关 RuO_xH_y 助催化作用的研究引起广泛关注. 许多研究者认为, RuO_xH_y 有利于提高 Pt 的电催化性能^[4-6]. 我们最近的研究表明^[7], RuO_xH_y 单独存在能有效促进 Pt 电催化剂上 CO 及甲醇的氧化反应, 且 Pt 和 Ru 含量分别为 20.0% 和 1.0% 时样品甲醇电氧化活性最佳. 然而, 当采用扩展电势区间 (-0.20~0.96 V) 对电极催化剂进行活化预处理时^[8], RuO_xH_y 会显

收稿日期: 2010-03-10.

联系人: 徐柏庆. Tel/ Fax: (010)62792122; E-mail: bqxu@mail.tsinghua.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20773074, 20921001).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

著溶解, 导致 Pt-RuO_xH_y 电催化剂抗 CO 能力和甲醇电氧化活性显著下降。

氧化钨 (WO_m) 是 Pt 电催化剂的有效助剂^[9], 但有关 WO_m 对铂钌电催化剂中 Ru 稳定性的影响未见报道. 本文研究了 WO_m 的加入对 Pt-RuO_xH_y 催化剂中 RuO_xH_y 在酸性电解质中稳定性的影响, 发现 WO_m 的存在能明显抑制 RuO_xH_y 在扩展电势区间预处理过程中的溶解, 得到的 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品对甲醇电氧化反应的活性和稳定性明显提高。

多壁碳纳米管 (MWCNTs) 在使用之前用硝酸进行纯化和表面官能团化. 碳化钨修饰的 MWCNTs (WC/MWCNTs) 样品的制备方法如下. 将 0.15 g 的 H₃PW₁₂O₄₀ 和 0.15 g 的 K₄Fe(CN)₆ 溶于 30 ml 水中, 加入 0.45 g 酸处理的 MWCNTs, 室温下搅拌 24 h. 悬浮液经旋转蒸发, 得到的固体于 1 173 K 在氮气气氛中焙烧 1 h, 即得 WC/MWCNTs 复合载体. 采用分步负载法制备 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 催化剂^[7]. 先用过氧化氢氧化沉淀法将 RuO_xH_y 沉积到 MWCNTs 表面, 制得 RuO_xH_y/MWCNTs, 再通过过氧化氢氧化分解 Pt 盐将 Pt 沉积到 RuO_xH_y/MWCNTs 上, 即得 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 样品. 以 WC/MWCNTs 替换 MWCNTs, 同法制备 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品。

样品中金属载量用美国 Thermo Fisher 公司的 IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 仪测定. 样品 X 射线衍射谱 (XRD) 在德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 XRD 仪上测得. X 射线光电子能谱 (XPS) 在美国 Perkin-Elmer 公司的 PHI-5300 ESCA1610 SAM 型 XPS 仪上进行. 电化学测试采用三电极体系, 工作电极为涂覆有催化剂的碳纸 (Toray, TGPH-120), 饱和甘汞电极 (SCE) 和铂

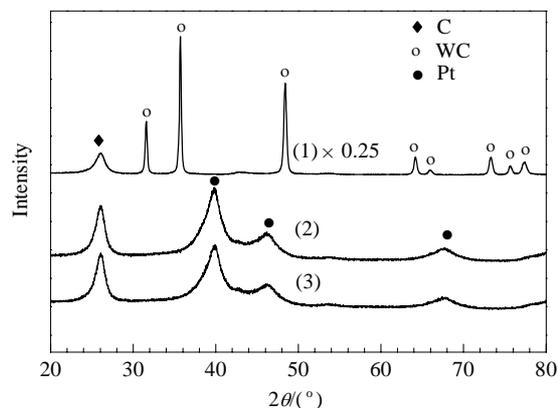


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different samples. (1) WC/MWCNTs; (2) Pt-RuO_xH_y/MWCNTs; (3) Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs.

片分别为参比电极和辅助电极. 电化学测试之前, 工作电极预先在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中进行循环伏安 (CV) 扫描至稳定. 采用两种电势区间进行预处理: 一是窄电势区间 (-0.20~0.46 V), 该区间 CV 扫描不会造成 Ru 的溶解^[10]; 二是扩展电势区间 (-0.20~0.96 V), 通常用来活化电极的电势区间^[8], 该区间的 CV 扫描会造成 Ru 的溶解. 文中电势均为相对 SCE 的电势。

图 1 为 WC/MWCNTs, Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 和 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的 XRD 谱. 由图可见, 两种样品中 Pt 的衍射峰位置相对 Pt/MWCNTs^[7] 没有明显改变, 表明没有形成 PtRu 或 PtW 合金. 另外, 样品只出现 Pt 和石墨 C 的衍射峰, 表明 Ru 和 W 组分可能以非晶态氧化物形式存在. 采用 Scherrer 公式计算得 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 和 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品中 Pt 晶粒分别为 2.8 和 3.0 nm。

图 2 为 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品上 W 4f,

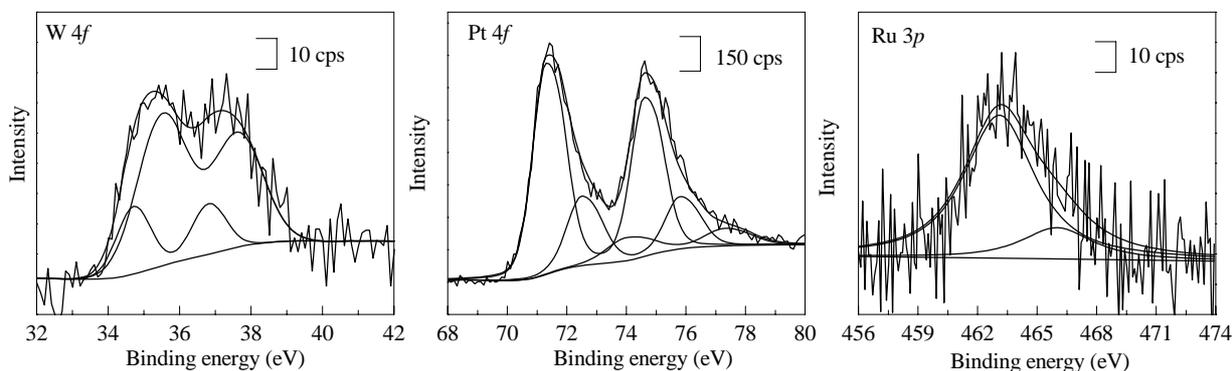


图 2 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的 XPS 谱

Fig. 2. XPS spectra of the Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNT sample.

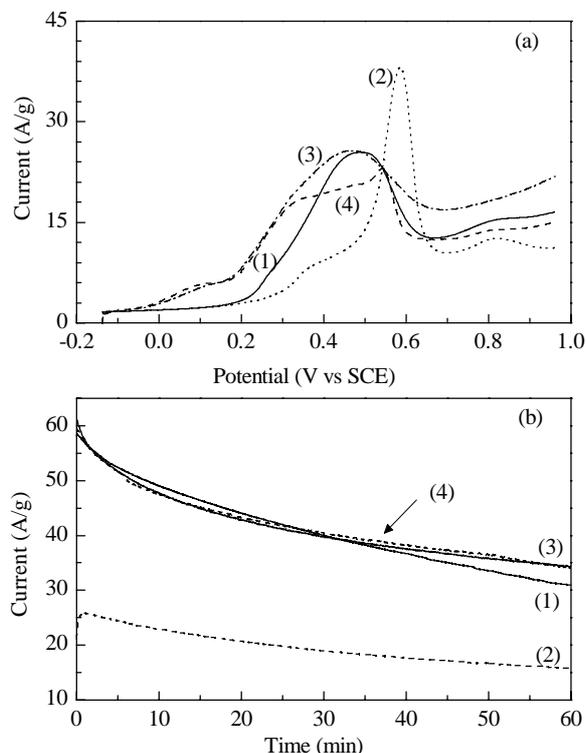


图 3 经窄电势和扩展电势区间预处理的 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 和 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的 CO 剥离伏安曲线和甲醇电化学的计时电流曲线

Fig. 3. CO stripping voltammograms in 0.5 mol/L H₂SO₄ (a) and chronoamperograms at 0.40 V in 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L CH₃OH (b) of Pt-RuO_xH_y/MWCNTs ((1) and (2)) and Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs ((3) and (4)) after pretreatment over the narrow (-0.20-0.46 V) ((1) and (3)) or extended (-0.20-0.96 V) ((2) and (4)) potential range.

Pt 4f 和 Ru 3p 的 XPS 谱. 由图可见, 样品中 W 4f 的 XPS 谱解析成两对峰, 分别归属于 WO₂ (34.7 和 36.8 eV) 和 WO₃ (35.5 和 37.6 eV)^[12]. Pt 4f 谱可解析为对应于 Pt⁰, Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺ 物种的谱峰. Ru 3p 谱在 463.1 和 466.0 eV 处出现两个宽峰, 归属于 RuO_xH_y^[4], 其结合能高于无水晶态的 RuO₂ (462.4 eV)^[11]. Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的 Pt 4f 和 Ru 3p 谱与本课题组研究的 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 样品^[7] 的类似, 表明 Pt-

RuO_xH_y 体系中引入 WO_m 未改变 Pt 和 Ru 的化学态.

图 3(a) 为 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 和 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品吸附 CO (-0.14 V) 剥离伏安测试结果, 其 CO 电氧化的起始电势 (E_o) 和峰电势 (E_p) 见表 1. 可以看出, 用窄电势区间预处理后, Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的 E_o 和 E_p 明显低于 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 的, 表现出更高的 CO 电氧化活性. 鉴于 WO_m 对 Pt 表面 CO 电氧化反应的助催化作用明显低于 RuO_xH_y (数据未给出), 可以认为, 在 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品中 WO_m 与 RuO_xH_y 之间可能存在协同作用, 增强了 RuO_xH_y 对 Pt 表面 CO 电氧化反应的助催化作用. 经扩展电势区间预处理后, Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 催化剂对 CO 电氧化的 E_o 和 E_p 相对其窄电势区间预处理时明显正移, 说明 RuO_xH_y 有流失^[13]. ICP-AES 结果证实, 在扩展电势区间的预处理过程中, Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 样品中有 70% 的 RuO_xH_y 溶解进入电解质溶液. 扩展电势区间预处理的 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品与经窄电势区间预处理时相比, E_p 向高电势方向移动, 而 E_o 却未发生变化. ICP-AES 分析表明, Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品中只有 15% 的 RuO_xH_y 在扩展电势区间预处理过程中溶解, 而 WO_m 未见溶解. 因此, 经扩展电势区间预处理的 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品上 CO 电氧化的 E_o 相对其窄电势区间预处理时没有变化, 很可能是由于样品中 RuO_xH_y 溶解程度较小, 对 CO 电氧化性能影响也较小. 综上所述, 对于含 RuO_xH_y 的 Pt 电催化剂, RuO_xH_y 溶解流失是造成其 CO 电氧化性能下降的重要原因.

图 3(b) 为 0.40 V 时测得甲醇电氧化反应的计时电流曲线, 其中反应 60 min 时的质量比活性 (MSA) 列于表 1, 用以评价催化剂活性. 可以看出, 具有较高 CO 电氧化活性的 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品, 在甲醇电氧化反应中也表现出较高的活性. 经窄电

表 1 经不同电势区间预处理的催化剂样品中 Pt 的 CO 和甲醇电氧化活性

Table 1 Electrochemical activity for CO and methanol electro-oxidation of Pt in the catalysts pretreated over different potential ranges

| Sample | Metal loading (%) | | | Pretreatment at -0.20-0.46 V | | | Pretreatment at -0.20-0.96 V | | |
|---|-------------------|-----|-----|------------------------------|-----------|-------------------------|------------------------------|-----------|-------------------------|
| | Pt | Ru | W | E_o^a/V | E_p^b/V | MSA ^c /(A/g) | E_o^a/V | E_p^b/V | MSA ^c /(A/g) |
| Pt-RuO _x H _y | 20.0 | 1.0 | — | 0.25 | 0.48 | 30.9 | 0.28 | 0.59 | 15.8 |
| Pt-RuO _x H _y -WO _m | 17.1 | 1.0 | 1.1 | 0.16 | 0.46 | 34.5 | 0.16 | 0.54 | 34.0 |

^aOnset potential for CO stripping in the 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte.

^bPeak potential for CO stripping in the 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte.

^cMass-specific activity for methanol electro-oxidation obtained from chronoamperometry measurements at 60 min.

势区间预处理后, Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的甲醇电氧化活性比 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 样品高 10%, 可见, 在 Pt-RuO_xH_y 样品中引入 WO_m 对 Pt 催化甲醇电氧化反应活性的促进作用并不明显. 经扩展电势区间预处理后, Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的活性与其经窄电势区间预处理时的活性接近, 但 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 样品的活性却下降 50% 以上.

在制备 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品的过程中, 在过氧化氢存在的条件下, WO_m 和 RuO_xH_y 的同时生成有利于增大二者接触界面. 由于 WO_m 在酸性电解质中能稳定存在^[14], 所以它与 RuO_xH_y 之间的相互作用可能有利于提高 RuO_xH_y 在酸性电解质中的稳定性. 我们用硅钨酸替代磷钨酸进行相同的实验, 得到类似结果. 在本文中, WO_m 的引入并未完全解决 RuO_xH_y 溶解问题, 通过优化 RuO_xH_y/WO_m 比例以增加二者接触界面, 可进一步提高 RuO_xH_y 的稳定性.

综上所述, 将 WO_m 引入 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 催化剂体系能明显降低电化学环境下 RuO_xH_y 在酸性电解质中的溶解程度, 得到的 Pt-RuO_xH_y-WO_m/MWCNTs 样品具有比 Pt-RuO_xH_y/MWCNTs 更高的甲醇电氧化活性和稳定性. 本文提供了一种用贱金属氧化物稳定铂钌电催化剂中钌物种的方法, 对设计和发展廉价高性能电催化剂有一定的借鉴意义.

参 考 文 献

- 1 He C Z, Kunz H R, Fenton J M. *J Electrochem Soc*, 1997, **144**: 970
- 2 Liang Z X, Zhao T S, Xu J B. *J Power Sources*, 2008, **185**: 166
- 3 Jeon M K, Cooper J S, McGinn P J. *J Power Sources*, 2008, **185**: 913
- 4 Rolison D R, Hagans P L, Swider K E, Long J W. *Langmuir*, 1999, **15**: 774
- 5 Lu Q Y, Yang B, Zhuang L, Lu J T. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 1715
- 6 Huang S Y, Chang C M, Wang K W, Yeh C T. *Chem Phys Chem*, 2007, **8**: 1774
- 7 马俊红, 余洁, 赵丹, 王安杰, 徐柏庆. 催化学报 (Ma J H, Yu J, Zhao D, Wang A J, Xu B Q. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 485
- 8 Gasteiger H A, Markovic N, Ross P N Jr, Cairns E J. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 617
- 9 de Oliveira M B, Profeti L P R, Olivi P. *Electrochem Commun*, 2005, **7**: 703
- 10 Gasteiger H A, Markovic N, Ross P N Jr, Cairns E J. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 12020
- 11 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
- 12 Arico A S, Poltarzewski Z, Kim H, Morana A, Giordano N, Antonucci V. *J Power Sources*, 1995, **55**: 159
- 13 Zhao Z Z, Fang X, Li Y L, Wang Y, Shen P K, Xie F Y, Zhang X. *Electrochem Commun*, 2009, **11**: 290
- 14 Chhina H, Campbell S, Kesler O. *J Electrochem Soc*, 2007, **154**: B533