

2022-05-28

Electrocatalytic “Volcano-Type” Effect of Nano-TiO₂ (A)/(R) Phase Content in Pt/TiO₂-CN_x Catalyst

Ai-Lin Cui

Yang Bai

Hong-Ying Yu

Hui-Min Meng

Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China; menghm16@126.com

Recommended Citation

Ai-Lin Cui, Yang Bai, Hong-Ying Yu, Hui-Min Meng. Electrocatalytic “Volcano-Type” Effect of Nano-TiO₂ (A)/(R) Phase Content in Pt/TiO₂-CN_x Catalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(5): 2110021.

DOI: 10.13208/j.electrochem.211002

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss5/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Pt/TiO₂-CN_x 催化剂中纳米 TiO₂ (A)/(R) 相含量的电催化“火山形”效应

崔爱林, 白 洋, 俞宏英, 孟惠民*

(北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 由于燃料电池催化剂的电催化活性与 Pt 颗粒尺寸、催化剂载体、辅助催化剂的关系仍不清楚。为此, 本文采用 FESEM、XRD、BET、TEM 和 CV 等方法, 以存在 Pt 纳米颗粒、CN_x 纳米线、TiO₂ 辅助催化剂的多成分复杂结构 Pt/TiO₂-CN_x 体系为研究对象, 进行了 TiO₂ 锐钛矿(A)/金红石(R)相含量对 Pt 电催化剂电化学活性面积的研究。结果表明, TiO₂ 在 700 °C ~ 900 °C 热处理过程中发生锐钛矿-金红石相变, 同时伴随着两相晶粒尺寸的长大, 锐钛矿相在 900 °C 时完全转化为金红石相。TEM 结果表明超细小 Pt 纳米颗粒成功负载在 TiO₂-CN_x 载体表面, 粒径尺寸范围为 1.8 ~ 2.8 nm。TiO₂ (A)/(R)相含量对 TiO₂-CN_x 载体的 BET 比表面积和 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂真实“有效的”电化学活性面积(ECSA)都存在“火山形”效应。当金红石相含量为 25%时, TiO₂(25%R)-CN_x 载体和 Pt/TiO₂(25%R)-CN_x 催化剂具有最大的比表面积和最多的电催化活性位点。原因推测可能是随着金红石相含量的增加, 当金红石含量为 25%时 Pt 纳米颗粒和 TiO₂(25%R)-CN_x 载体之间存在强烈的金属-载体相互作用, 可以锚定超细小 Pt 纳米颗粒, 导致 Pt/TiO₂(25%R)-CN_x 催化剂具有最高的 ECSA。因此, Pt/TiO₂(25%R)-CN_x 较适宜做燃料电池的催化剂。

关键词: 催化剂; TiO₂; 锐钛矿; 金红石; 电化学活性面积

1 引言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有高能量转换、低噪音、零污染和环境友好型等优点, 广泛的应用于电动汽车、飞机、固定电站等方面^[1, 2]。目前, PEMFC 的电极常用催化剂为碳黑载 Pt 电催化剂^[3-5], 但由于地壳中 Pt 含量的稀缺以及价格昂贵等因素限制了 PEMFC 的商业化应用, 而非 Pt 催化剂材料的性能远达不到实用化水平。因此, 目前最现实的 PEMFC 商业化方案是在保证、甚至提高电极电催化活性的前提下降低 Pt 的用量。现在氢燃料电池 Pt 用量的最高技术水平能做到 0.2 g·kW⁻¹, 产业化需求的目标是要降低到小于 0.1 g·kW⁻¹, 与汽油等燃料汽车的尾气净化器用贵金属量相当, 依靠技术进步才可逐步实现。降低贵金属 Pt 用量的方法已有许多研究, 大致为选择

Pt 的电化学催化性优势晶面、降低 Pt 颗粒尺寸、改进催化剂载体以及添加辅助催化剂等, 各种方法均显示了一定的效果。而燃料电池在长期工作条件下, 碳黑载体容易发生腐蚀降解, 削弱了和 Pt 纳米颗粒的相互作用, Pt 颗粒的团聚、长大, 最终导致活性位点的降低和电池性能的衰减^[6-9]。因此需要开发新型具有较大比表面积、良好导电性和耐腐蚀性的载体材料和低成本辅助催化剂, 通过细化 Pt 纳米颗粒尺寸、提高 Pt 纳米颗粒的分散性以及与载体、低成本辅助催化剂的“协同效应”来增强 Pt 电催化剂的电化学活性。

TiO₂ 具有良好的催化性、耐腐蚀性、稳定性和质子导电率^[10-12], 在光催化^[13]、燃料电池^[14]和甲醇氧化^[15]等方面得到了广泛的研究和应用, 在燃料电池中 TiO₂ 常用作载体材料或辅助催化剂。然而 TiO₂

Cite as: Cui A L, Bai Y, Yu H Y, Meng H M. Electrocatalytic “volcano-type” effect of nano-TiO₂ (A)/(R) phase content in Pt/ TiO₂-CN_x Catalyst. *J. Electrochem.*, 2022, 28(5): 2110021.

较低的导电性和表面积限制了它的应用,为了改善这一现象,通常将 TiO₂ 与其他载体材料进行复合从而提高导电性。一种方法是 TiO₂ 与碳载体进行掺杂形成复合载体, Antoniassi 等人^[16]设计了一种高效的阳极 Pt/TiO₂NCs-C 催化剂,发现 TiO₂ 改变了 Pt 粒子的电子性能,实现了双功能机制,从而提高 Pt 催化剂的抗 CO 中毒能力。另外一种方法是 TiO₂ 作为辅助催化剂,与 Pt 纳米颗粒同时附着在碳载体表面, Stuhmeier 等人^[17]报道了一种新型 Pt/TiO_x/C 催化剂体系,该体系之间可以形成强烈的相互作用,使得催化剂在较高电位下表现出良好的氢氧化活性。然而,以上的研究并没有对 TiO₂ 的晶相含量和成分进行考虑,存在一定的局限性。TiO₂ 具有多相结构,最常见的是锐钛矿相和金红石相,不同晶体结构和晶粒尺寸表现出不同的催化性能^[18]。You 等人^[19]等人采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 粉体,结果发现 400 °C 烧结得到纯锐钛矿相,随着烧结温度的增加,在 500 °C 时出现金红石相,在 700 °C 时完全转化为金红石相。Miszczak 等人^[20]采用溶胶-凝胶法制得 TiO₂ 粉体,结果证明锐钛矿-金红石相变温度在 700 ~ 1000 °C 范围内发生变化。高如琴等人^[21]采用水解沉积法制备了 TiO₂ 薄膜,结果发现随着热处理温度的升高,在 750 °C 时锐钛矿相转变为金红石相,同时 TiO₂ 的晶粒尺寸由 6.5 nm 增加到 52.8 nm,在 1000 °C 时,锐钛矿相完全转化为金红石相。因此可以得出 TiO₂ 的晶粒尺寸和晶体结构主要取决于它的制备方法和加热温度。

然而,不同晶相的 TiO₂ 在光催化方面虽有很多报道,但关于 TiO₂ 锐钛矿(A)/金红石(R)相的含量比例对燃料电池等用气体扩散电极(GDE)的 Pt 电催化剂电化学活性等的影响规律并不清楚。我们前期的工作研究了 Pt/TiO₂-CN_x GDE 和其氧还原反应(ORR)催化性、寿命影响因素和失效机理分析,结果表明 Pt/TiO₂-CN_x GDE 氧还原电极的使用寿命是商用 Pt/C GDE 的 3.2 倍,是 Pt/CN_x GDE 的 1.45 倍,同时也证明了 Pt 纳米颗粒、CN_x 纳米线、TiO₂ 等均对其电化学催化活性和寿命存在影响^[22-25],但还没有考虑 TiO₂ 晶相类型、含量、尺寸等的影响,目前也在进一步开展此电极上氢氧化反应(HOR)的研究。

本文采用热处理法制备了不同锐钛矿(A)/金红石(R)相含量比例的 TiO₂,并采用乙二醇还原

法制备了 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂。通过循环伏安法(CV)测得真实“有效的”电化学活性表面积(ECSA)对电催化活性进行评价,探讨了锐钛矿(A)/金红石(R)相的含量比例对 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的电化学活性的影响规律与机理。

2 实验

2.1 催化剂制备

采用马弗炉对商用 TiO₂ 分别在 700、750、800、900 °C 进行 2 h 的保温处理并随炉冷却最终得到不同 A/R 相含量比例的 TiO₂ 粉末。将一定量的 TiO₂ 粉体、吡咯单体和十六烷基三甲基溴化铵混合加入到去离子水中,在 0 ~ 5 °C 条件下搅拌 3 h。然后将含有适量过硫酸铵的去离子水逐滴加入到以上混合液中,继续在 0 ~ 5 °C 的环境中搅拌 20 h,获得黑色粉末 TiO₂-PPy。最后将 TiO₂-PPy 在 N₂ 氛围下 800 °C 保温 2 h,最终得到 TiO₂-CN_x 载体。

采用乙二醇(EG)还原法制备 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂。将一定量的氯铂酸和柠檬酸钠溶于 30 mL 的 EG 中,用 5wt.% KOH/EG 将上述溶液调至 9 ~ 10,然后将适量的载体加入以上混合溶液,然后将混合液在 120 °C 下搅拌 4 h,最后过滤清洗获得 20wt.% Pt/TiO₂-CN_x 催化剂。商用 20wt.% Pt/C 催化剂购买于上海河森电器有限公司。

2.2 表征方法

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Regulus 8100)对初始和经过不同温度热处理得到的 TiO₂ 粉末的形貌进行了表征。利用 Rigaku X 射线衍射仪(XRD, Ultima-IV)对所制备的催化剂进行了 X 射线衍射分析。由于载体比表面积的大小直接决定了锚定活性金属颗粒的多少,因此在一定程度上影响催化剂的活性位点,因此采用氮气吸附-脱附的 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法,在 ASAP 2460 上测定了 TiO₂-CN_x 载体的 BET 比表面积和孔径分布。采用透射电子显微镜(TEM)(Tecna G2 F30)在 200 kV 下测量了 Pt 纳米颗粒的尺寸分布和分散。

2.3 循环伏安法测试

玻碳电极的制备:将 4 mg 催化剂、1960 μL 乙醇和 40 μL 5% Nafion 溶液超声处理 30 min,用移液枪移取 20 μL 滴在直径为 5 mm 的玻碳电极表面,玻碳电极表面 Pt 金属负载量为 8 μg。

工作电极采用覆盖催化剂的玻碳电极,参比电极和对电极分别为 Ag/AgCl 电极和 Pt 电极。本

文中给出的所有电位都是相对于氢标电位(SHE)。采用上海辰华 CHI660E 电化学测试系统进行循环伏安曲线测试, 电解液为氮气饱和的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 测试温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 扫描电位范围为 $0.05 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$, 扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

循环伏安法用以测定电极真实“有效的”电化学活性表面积(ECSA)^[26,27]。该操作方法简单易操作且成本较低, 是电化学体系中首选的研究方法, 根据 CV 曲线氢阳极吸脱附峰对应的电荷量计算催化剂的真实“有效的”ECSA 对电催化活性进行评价, 由下式计算催化剂的 ECSA^[28]:

$$\text{ECSA} = \frac{Q_{\text{H}}}{0.21 \cdot W_{\text{Pt}}} \quad (1)$$

其中, $Q_{\text{H}}(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$ 是 CV 曲线氢原子吸脱附区域积分电荷平均值, $0.21(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$ 为氢原子在 Pt 表面单分子层所需要的电荷量, $W_{\text{Pt}}(\text{g})$ 为 GC 电极上 Pt 的总负载量。

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 的形貌分析

图 1 显示了未经热处理和在不同温度下热处理后的 TiO_2 纳米颗粒的微观形貌图。从图中可以看出, 未经热处理 TiO_2 的形貌为 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 的规则小球, 如图 1(A)所示。从图 1(B-C)可以看出, 球形 TiO_2 的尺寸随着烧结温度的升高略微增大, 直

径约为 $30 \sim 80 \text{ nm}$, 表明 TiO_2 颗粒在温度升高时发生聚集。这种变化归因于 TiO_2 在热处理过程中获得更多动能, 从而导致 TiO_2 纳米颗粒的结构发生变化。这些变化包括锐钛矿相纳米晶的生长、金红石相纳米晶的生长、两相孔隙率的变化^[29]以及两相之间的相变^[30]。值得注意的是, 从图 1(D)中的椭圆环可以看出, 当烧结温度达到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 的形态以显著的熔化外观为特征。当 TiO_2 粉末在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热时, 这种现象更为明显, 形貌为不规则多边形, 纳米晶体尺寸急剧增大(图 1(E))。

3.2 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 催化剂的 XRD 分析

图 2 显示了 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 催化剂的 XRD 图谱。对于 $\text{Pt}/\text{As-received TiO}_2\text{-CN}_x$ 催化剂, 在 25.3° 、 37.8° 、 48° 、 53.9° 、 55.1° 和 62.7° 处有明显的衍射峰, 分别对应于四方型 TiO_2 锐钛矿相的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)面。在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\theta = 27.4^\circ$ 的衍射峰是由金红石相引起的, 如虚线圈所示。随着温度的升高, 金红石相衍射峰强度增大, 锐钛矿相衍射峰强度减小, 表明锐钛矿相逐渐转变为金红石相, 此时两相同时存在。对于 $\text{Pt}/\text{T900 TiO}_2\text{-CN}_x$ 催化剂, 只有四方型 TiO_2 金红石相, 表明锐钛矿相完全转变为金红石相。在 39.8° 、 46.2° 、 67.5° 和 81.3° 的衍射峰属于 Pt(111)、(200)、(220)和(311)的面衍射峰, 证实了 Pt 纳米颗粒成功的附

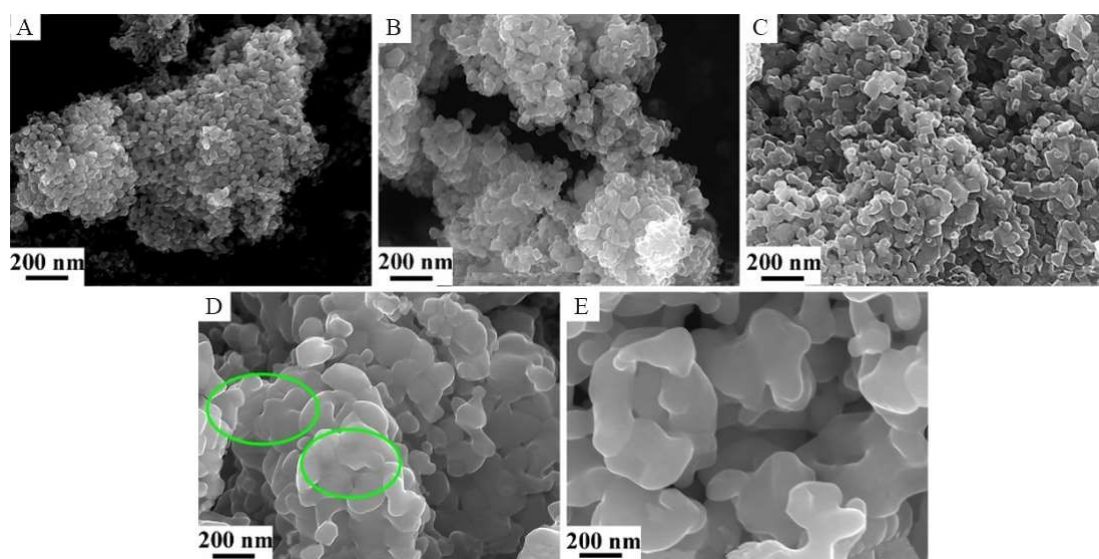


图 1 在不同温度 2 h 处理后的 TiO_2 粉末的 FESEM 形貌图

(A) 初始粉末; (B) T700 TiO_2 ; (C) T750 TiO_2 ; (D) T800 TiO_2 ; (E) T900 TiO_2 。(网络版彩图)

Figure 1 FESEM images of TiO_2 powders sintered at different temperatures for 2 h

(A)As-received TiO_2 ; (B) T700 TiO_2 ; (C) T750 TiO_2 ; (D) T800 TiO_2 ; (E) T900 TiO_2 . (color on line)

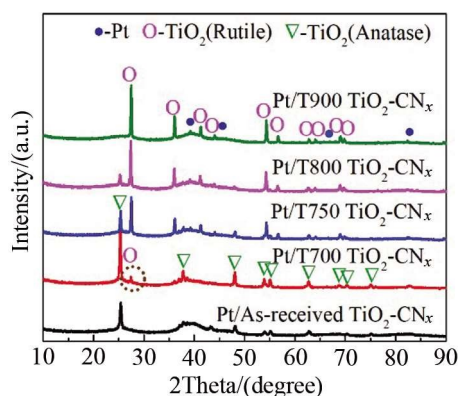


图 2 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的 XRD 图谱。(网络版彩图)
Figure 2 XRD patterns of Pt/TiO₂-CN_x catalysts. (color on line)

着在 TiO₂-CN_x 载体表面。

为了探索 TiO₂ (A)/(R)的纳米晶尺寸随温度的变化,对 XRD 图谱进行了定量分析。根据锐钛矿相(101)和金红石相(110)的衍射峰强度,采用 Debye-Scherrer 公式^[31]对 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂中锐钛矿相和金红石相的纳米晶平均尺寸进行计算:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

其中, D 是 TiO₂ (A)/(R)相的纳米晶平均尺寸, λ 为 X 射线波长(Cu $K\alpha = 0.15405$ nm), β 为半峰全宽(FWHM), θ 为衍射角。TiO₂ (A)/(R)相的平均晶粒尺寸与烧结温度的关系如图 3(A)所示。可以观察到,初始 TiO₂ 的晶粒尺寸约为 21.77 nm,两相的晶粒尺寸在经过烧结处理后变粗,与 FESEM 的分析结果一致(图 1)。从图中还可以看出,两相的晶粒尺寸随烧结温度的斜率非常相似。在锐钛矿相完全转化为金红石相之前,锐钛矿相的平均粒径从

21.7 nm 逐渐增大到 31.08 nm。金红石相在 700 °C 析出,平均晶粒尺寸为 35.46 nm, 900 °C 时金红石的最大晶粒尺寸为 41.68 nm。

根据 Quantitative 公式^[32]对 Pt/TiO₂-CN 催化剂中锐钛矿相和金红石相的相对含量进行计算:

$$x_R = \frac{I_R}{I_R + 0.8I_A} \quad (3)$$

$$x_A = 1 - x_R \quad (4)$$

其中, x_R 和 x_A 分别为锐钛矿相和金红石相的质量百分数, I_A 和 I_R 分别为锐钛矿(101)与金红石(110)面衍射峰的相对强度。图 3(B)为 TiO₂ (A)/(R)相的质量百分数随烧结温度的变化。从图中可以明显的看出,在烧结过程中存在锐钛矿-金红石的相变,并且随烧结温度的升高,金红石相含量逐渐增多。根据图 3(A)可知,锐钛矿相和金红石相之间的转变导致两相晶粒尺寸的增加,这主要是由于锐钛矿向金红石的转变是由形核和生长过程引起^[33]。通过计算, Pt/As-received TiO₂-CN_x、Pt/T700 TiO₂-CN_x、Pt/T750 TiO₂-CN_x、Pt/T800 TiO₂-CN_x 和 Pt/T900 TiO₂-CN_x 催化剂中金红石相的含量分别为 0、25%、57%、78% 和 100%。因此,所有的催化剂可以命名为 Pt/TiO₂ (0R)-CN_x、Pt/TiO₂(25%R)-CN_x、Pt/TiO₂(57%R)-CN_x、Pt/TiO₂(78%R)-CN_x 和 Pt/TiO₂(R)-CN_x。TiO₂ 的晶体结构差异主要是由于锐钛矿相在不同温度下自发转变为金红石相的能力不同。在 650 ~ 1200 °C 的温度范围内,这种转变是一个亚稳态到稳定的不可逆转变^[34]。

3.3 TiO₂-CN_x 载体的比表面积分析

通常, 燃料电池催化剂的载体应具有较大的

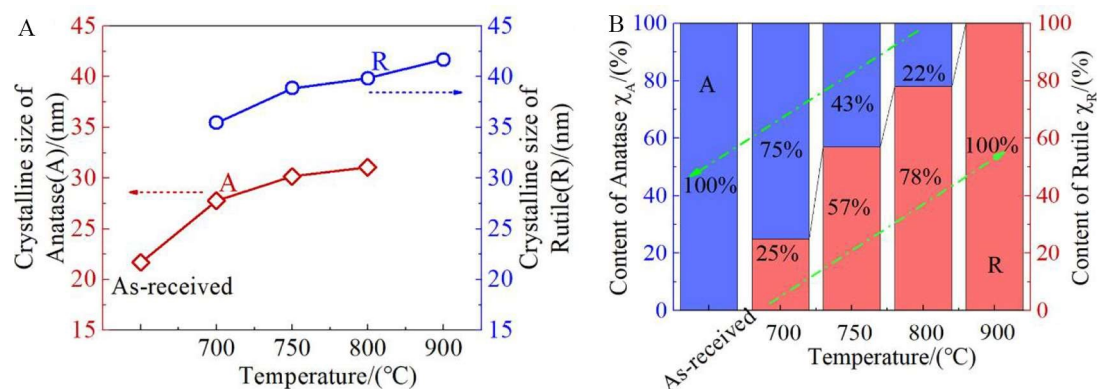


图 3 (A) TiO₂ (A)/(R)相晶粒尺寸和(B)相对含量对烧结温度的变化。(网络版彩图)

Figure 3 Variations of (A) crystalline size and (B) content of anatase/rutile as a function of sintering temperature. (color on line)

比表面积、良好的导电性和合理的孔结构^[35]。载体的比表面积越大可以改善催化剂的分散性,负载更多的 Pt 纳米颗粒,增加电化学活性面积,为电催化反应提供更多的活性位点。图 4(A)显示 $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体的 BET 等温线。曲线揭示了不同载体物理特征的定量差异。从图中可以看出,在 0.4 和 1.0 之间的相对较高压力范围(P/P_0)下,样品表现出具有明显回滞环的 IV 型等温线,是多层吸附和中孔毛细孔凝聚共同作用的结果,这也是介孔材料的主要特征之一。图 4(B)为 $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体的孔径分布。孔径分布曲线的比较表明, $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$ 载体在约 25 nm 处呈现明显的峰值,进一步表明 $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$ 载体具有更均匀的介孔结构。图 4(C)描绘了 $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体的 BET 比表面积。 $\text{TiO}_2(0R)\text{-CN}_x$ 载体的 BET 比表面积约为 $158.34 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,随着载体中金红石相含量的增加,载体的 BET 表面积增加, $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$ 载体的最大 BET 比表面积为 $181.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。当金红石含量超过 25%时, $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体的 BET 比表面积逐渐减小。更准确地说, $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体的 BET 表面积对金红石含量

的依赖性类似于“火山形”趋势。因此,对纳米 TiO_2 的热处理被认为是改变 $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体 BET 表面积和孔径的主要因素。随着烧结温度的升高, TiO_2 的结晶会导致孔隙收缩和 BET 比表面积的减小^[21]。 $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$ 载体 BET 表面积较高的原因被认为是,当金红石含量较小时,金红石可能被锐钛矿包围,从而在锐钛矿和金红石之间形成良好的协同效应^[36], $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$ 更为适宜作为催化剂的载体。

3.4 Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 催化剂的电化学分析

$\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体中锐钛矿和金红石的含量对 Pt 纳米粒子的尺寸有一定的影响。因此,通过 TEM 评估了 Pt 纳米粒子的平均尺寸和分散性,如图 5 所示。对于商用 Pt/C 催化剂而言,Pt 纳米粒子分散在碳黑载体上,并伴随有一些没有支撑的 Pt 纳米粒子。而对于 Pt/ $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 催化剂,随着 $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体中金红石相含量的增加,Pt 纳米粒子的平均尺寸先减小后增大。尤其是 Pt/ $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$,Pt 纳米颗粒非常均匀且高度分散在 $\text{TiO}_2(25\%R)\text{-CN}_x$ 载体表面(图 5(C)),这表明 Pt 纳米颗粒与 TiO_2

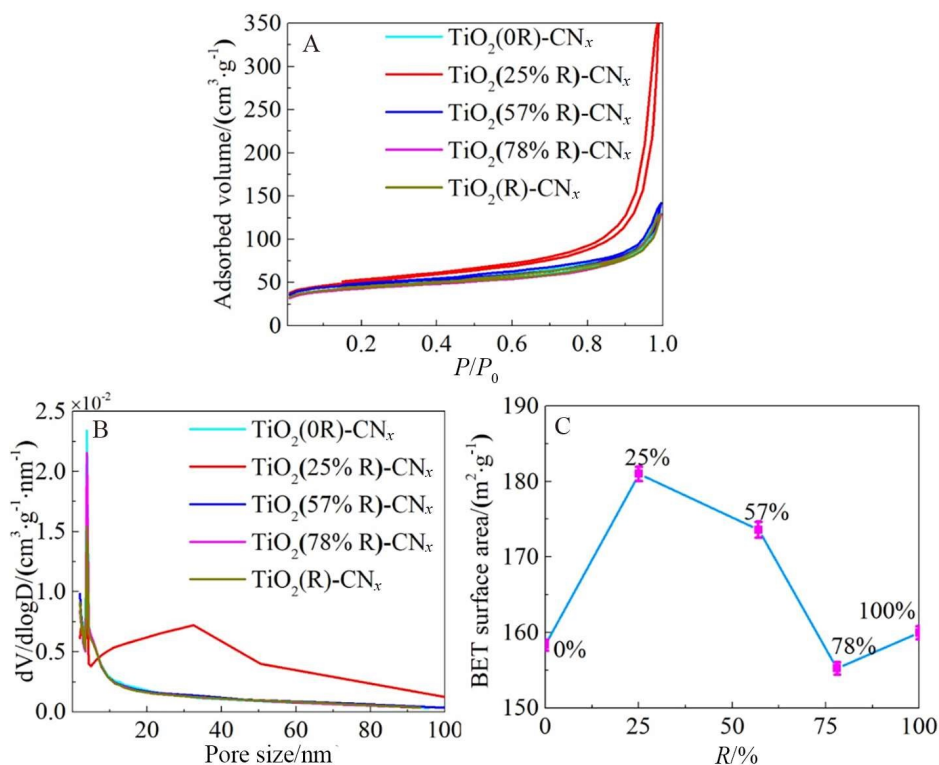


图 4 (A) N_2 吸附-脱附等温线(B)孔径分布和(C) $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ 载体的 BET 比表面积。(网络版彩图)

Figure 4 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms (B) pore size distribution and (C) BET surface area of $\text{TiO}_2\text{-CN}_x$ supports. (color on line)

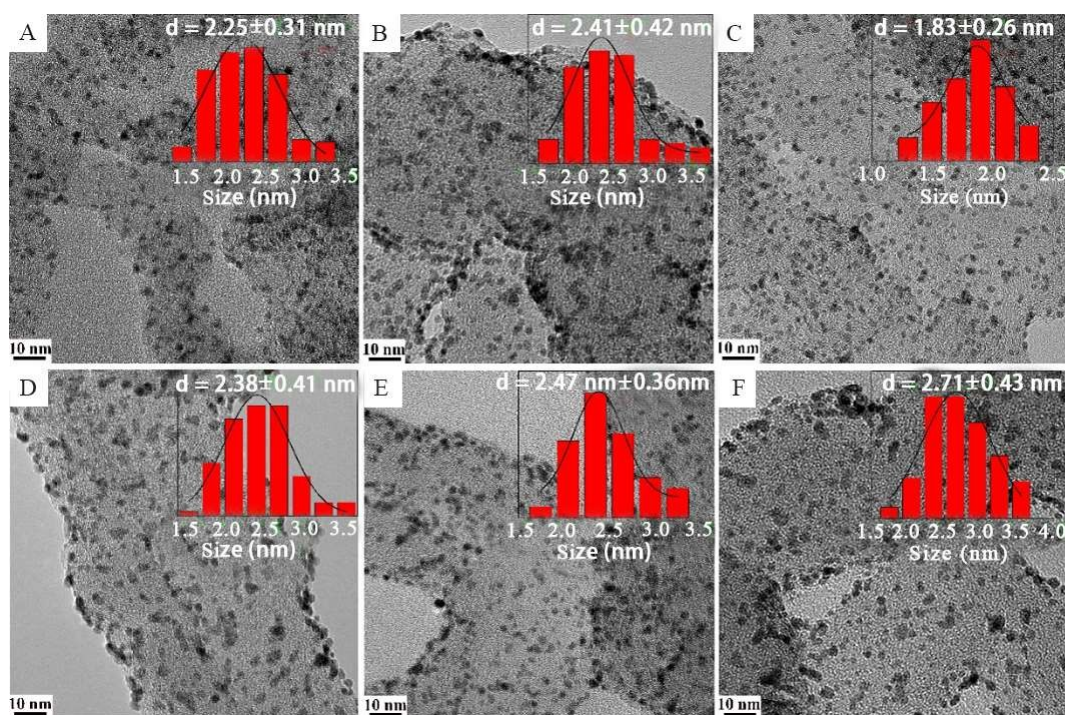


图 5 (A) Pt/C、(B) Pt/TiO₂(0R)-CN_x、(C) Pt/TiO₂(25%R)-CN_x、(D) Pt/TiO₂(57%R)-CN_x、(E) Pt/TiO₂(78%R)-CN_x 以及 (F) Pt/TiO₂(R)-CN_x 催化剂的 TEM 图以及相对应的 Pt 纳米平均粒径。(网络版彩图)

Figure 5 TEM images and the corresponding mean size distribution curves (the insets) of Pt nanoparticles for (A) Pt/C, (B) Pt/TiO₂(0R)-CN_x, (C) Pt/TiO₂(25%R)-CN_x, (D) Pt/TiO₂(57%R)-CN_x, (E) Pt/TiO₂(78%R)-CN_x, and (F) Pt/TiO₂(R)-CN_x catalysts, respectively. (color on line)

(25%R)-CN_x 载体具有强烈的金属-载体相互作用。采用 Nano Measurer 软件对 Pt 纳米颗粒进行计算得出 Pt 粒子的尺寸分布在 1.8 ~ 2.8 nm 之间。

3.5 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的电化学分析

电化学活性表面积(ECSA)反映了催化剂的真实“有效的”表面积,是表征催化剂电化学活性的主要指标^[28]。催化剂的 ECSA 越大,能够为催化剂的电化学反应提供更多的活性位点。图 6(A)为商业 Pt/C 和 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂在 N₂ 饱和的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线。从图中可以看出,在 0.05 V ~ 0.4 V 之间呈现出典型的 H₂ 吸附-脱附区。与 Pt/C 催化剂相比, Pt 纳米粒子沉积在 TiO₂-CN_x 载体上时,氢的解吸发生了变化,从而改变了 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的 ECSA。相应的, Pt/C 和 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的 ECSA 以及载体对真实“有效的”ECSA 的促进率如图 6(B)所示。值得注意的是,与 Pt/C 催化剂相比, CN_x 纳米线中掺杂不同 TiO₂ 晶相含量后催化剂的 ECSA 发生了明显变化。随着金红石含量的增加, ECSA 先增大

后减小,在金红石含量为 25%时达到最大值,整个曲线的变化趋势属于“火山形”。通过计算得出, Pt/C、Pt/TiO₂(0R)-CN_x、Pt/TiO₂(25%R)-CN_x、Pt/TiO₂(57%R)-CN_x、Pt/TiO₂(78%R)-CN_x 和 Pt/TiO₂(R)-CN_x 的 ECSA 分别为 50 m²·g⁻¹、60.71 m²·g⁻¹、66.67 m²·g⁻¹、56.31 m²·g⁻¹、46.43 m²·g⁻¹ 和 44.04 m²·g⁻¹。这一结果的主要原因是 TiO₂(25%R)-CN_x 表现出最大的 BET 表面积,这可以锚定更多的活性组分 Pt 纳米颗粒,与 Pt 形成良好的相互作用,从而提高 Pt 电催化剂的利用率。

含有不同锐钛矿/金红石相的 TiO₂ 助催化剂的添加会对 Pt 电催化剂的 ECSA 有不同的促进率,促进率可以通过以下公式计算:

$$w = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100\% \quad (5)$$

其中, w 为金红石含量对 ECSA 的促进率, S_0 和 S_1 分别是商业 Pt/C 和 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的 ECSA。根据 TiO₂(A)/(R)对 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的真实“有效的”ECSA 的促进率同样可以得出“火山形”趋

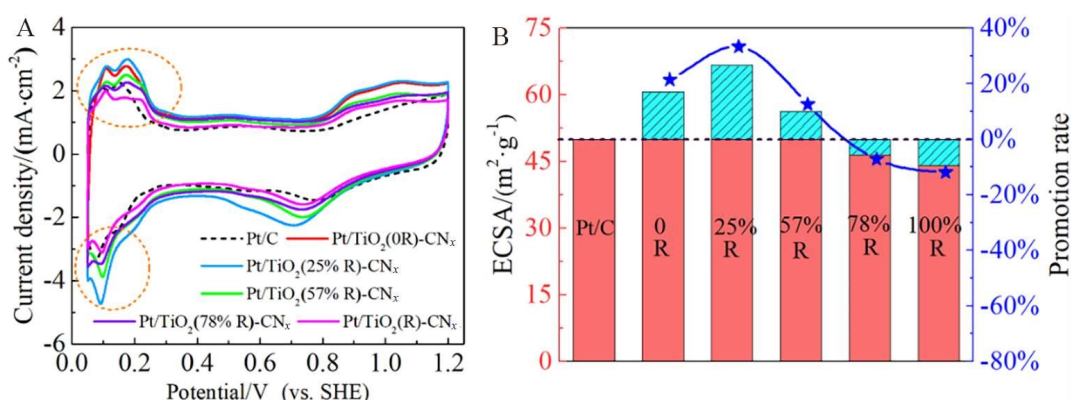


图 6 (A) 商业 Pt/C 和 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的 CV 曲线和(B)对应的真实“有效的”ECSA。(网络版彩图)
Figure 6 (A) CV curves and (B) the corresponding “useful” ECSA plots of Pt/C and Pt/TiO₂-CN_x catalysts. (color on line)

势, TiO₂-CN_x 载体中金红石含量的增加对 ECSA 有积极影响。当金红石含量为 25% 时, Pt/TiO₂(25% R)-CN_x 催化剂的 ECSA 提高了 33.34%。随着金红石含量的进一步增加, 促进率有降低趋势, 当金红石含量超过 57% 时, 对 ECSA 有负面影响。

后续我们采用同步辐射(XAFS)技术, 并采用 Athena 和 Artemis 软件对 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)和延伸 X 射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)数据进行拟合, 对催化剂进行进一步的精细结构分析。采用旋转圆盘电极(RDE)技术(Koutecky-Levich 式)对超细小 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂进行氢氧化反应(HOR)电催化性能的研究, 通过催化电流密度和交换电流密度作为评判指标进一步剖析了 Pt 纳米颗粒、CN_x 纳米线载体和 TiO₂ 辅助催化剂三者之间的关系, 表明 TiO₂(A)/(R)相含量对氢氧化反应(HOR)的电催化活性同样具有“火山形”效应, 并且同步辐射 XANES、EXAFS 以及 XPS 等精细结构分析测试表明 Pt 纳米颗粒与 TiO₂-CN_x 载体之间存在强烈的相互作用, 从而提高了 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的 HOR 电催化性能, 结果将另文发表。

4 结论

采用热处理法制备了不同锐钛矿(A)/金红石(R)相含量的 TiO₂ 粉末, 并采用乙二醇还原法制备了 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂。采用 FESEM、BET、XRD 对样品的形貌、比表面积以及晶体结构进行了表征, 并采用 CV 测试法对 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的电化学活性面积进行分析, 得出以下结论:

(1) 根据 FESEM 和 XRD 结果可知, 随着热处理温度的升高, 在 700 °C 时锐钛矿相转变为金红石相, 形成混合晶体结构, 同时伴随着两相晶粒尺寸的长大。当热处理温度达到 900 °C 时锐钛矿相完全转变为金红石相。

(2) TEM 结果显示成功制备了超细小 Pt 纳米颗粒, 随着 TiO₂-CN_x 载体中金红石相含量的增加, Pt 纳米颗粒尺寸呈现先减小后增大的变化趋势, 粒径尺寸在 1.8 ~ 2.8 nm 之间。

(3) 气体吸附表面积测试 BET 测试结果表明, TiO₂-CN_x 载体为典型的介孔结构, TiO₂ 锐钛矿/金红石相的含量对 TiO₂-CN_x 载体的 BET 比表面积具有“火山形”效应, 在金红石相含量为 25% 时达到最大值 181.0 m²·g⁻¹, 说明 TiO₂(25%R)-CN_x 载体对提高催化剂活性和 Pt 纳米颗粒的利用率具有积极影响, 更适合用于 PEMFC 催化剂的载体。

(4) 循环伏安曲线 CV 结果表明, TiO₂(A)/(R) 相含量对 Pt/TiO₂-CN_x 催化剂的电化学活性面积同样具有“火山形”效应。Pt/TiO₂(25%R)-CN_x 催化剂具有最高的真实“有效的”电化学活性面积, 为 66.67 m²·g⁻¹; 而用 CV 曲线测真实“有效的”电化学活性面积(ECSA)进行电催化活性评价是合理可行的, 且具有简单易做的优点。

(5) 造成“火山形”效应的机理推测可能是 Pt 纳米颗粒和 TiO₂(25%R)-CN_x 载体之间强烈的金属-载体相互作用提高了 Pt/TiO₂(25%R)-CN_x 催化剂的电化学活性位点。

参考文献(References):

[1] Liao J H, Ding W, Tao S C, Nie Y, Li W, Wu G P, Chen S

- G, Li L, Wei Z D. Carbon supported IrM (M = Fe, Ni, Co) alloy nanoparticles for the catalysis of hydrogen oxidation in acidic and alkaline medium[J]. *Chinese J. Catal.*, 2016, 37(7): 1142-1148.
- [2] Lin R B, Shih S M. Effects of mass transfer on kinetics of hydrogen oxidation reaction at Nafion/Pt-black thin-film electrodes[J]. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2013, 44(3): 393-401.
- [3] Babić B M, Vračar L M, Radmilović V, Krstajić N V. Carbon cryogel as support of platinum nano-sized electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction[J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 51(18): 3820-3826.
- [4] Serrano-Ruiz J C, López-Cudero A, Solla-Gullón J, Sepúlveda-Escribano A, Aldaz A, Rodríguez-Reinoso F. Hydrogenation of α , β unsaturated aldehydes over polycrystalline, (111) and (100) preferentially oriented Pt nanoparticles supported on carbon[J]. *J. Catal.*, 2008, 253(1): 159-166.
- [5] Calvillo L, Lázaro M J, García-Bordejé E, Moliner R, Cabot P L, Esparbé I, Pastor E, Quintana J J. Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. *J. Power Sources*, 2007, 169(1): 59-64.
- [6] Hayden B E. Particle size and support effects in electrocatalysis[J]. *Accounts Chem. Res.*, 2013, 46(8): 1858-1866.
- [7] Rodgers M P, Bonville L J, Kunz H R, Slattery D K, Fenton J M. Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime[J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112(11): 6075-6103.
- [8] Tripković V, Abild-Pedersen F, Studt F, Cerri I, Nagami T, Bligaard T, Rossmeisl J. Metal oxide-supported platinum overlayers as proton-exchange membrane fuel cell cathodes[J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(2): 228-235.
- [9] Jia J C, Wang H, Ji S, Yang H J, Li X S, Wang R F. SnO₂-embedded worm-like carbon nanofibers supported Pt nanoparticles for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochim. Acta*, 2014, 141: 13-19.
- [10] Wang Y J, Wilkinson D P, Zhang J J. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts[J]. *Chem. Rev.*, 2011, 111(12): 7625-7651.
- [11] Zhao X, Zhu J B, Liang L, Liao J H, Liu C P, Xing W. Enhanced activity of Pt nano-crystals supported on a novel TiO₂@N-doped C nano-composite for methanol oxidation reaction[J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(37): 19718-19725.
- [12] Li Z H, Yang K, Liu G, Deng G F, Li J Q, Li G, Yue R L, Yang J, Chen Y F. Effect of reduction treatment on structural properties of TiO₂ supported Pt nanoparticles and their catalytic activity for benzene oxidation[J]. *Catal. Lett.*, 2014, 144(6): 1080-1087.
- [13] Chung S L, Wang C M. A sol-gel combustion synthesis method for TiO₂ powders with enhanced photocatalytic activity[J]. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2011, 57(1): 76-85.
- [14] von Kraemer S, Wikander J, Lindbergh G, Lundblad A, Palmqvist A E C. Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell[J]. *J. Power Sources*, 2008, 180(1): 185-190.
- [15] Qin Y H, Li Y F, Lv R L, Wang T L, Wang W G, Wang C W. Enhanced methanol oxidation activity and stability of Pt particles anchored on carbon-doped TiO₂ nanocoating support[J]. *J. Power Sources*, 2015, 278: 639-644.
- [16] Antoniasse R M, Quiroz J, Barbosa E C M, Parreira L S, Isidoro R A, Spinacé E V, Silva J C M, Camargo P H C. Improving the electrocatalytic activities and CO tolerance of Pt NPs by incorporating TiO₂ nanocubes onto carbon supports[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(8): 1931-1939.
- [17] Stühmeier B M, Selve S, Patel M U M, Geppert T N, Gasteiger H A, El-Sayed H A. Highly selective Pt/TiO₂ catalysts for the hydrogen oxidation reaction[J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2(8): 5534-5539.
- [18] Connelly K, Wahab A K, Idriss H. Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: A review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂[J]. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2012, 1(1): 3.
- [19] You Y F, Xu C H, Xu S S, Cao S, Wang J P, Huang Y B, Shi S Q. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method[J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(6): 8659-8666.
- [20] Miszczak S, Pietrzyk B. Anatase-rutile transformation of TiO₂ sol-gel coatings deposited on different substrates[J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(6): 7461-7465.
- [21] Gao R Q(高如琴), Zhu L F(朱灵峰), Guo Y P(郭毅萍), Zhang R T(张润涛). Effect of heat treatment temperature on photocatalytic property of nano TiO₂ films[J]. *J. Silicates (硅酸盐学报)*, 2011, 39(2): 325-328+333.
- [22] Tang J, Meng H M, He Y F. Energy-saving synthesis of electrolytic manganese dioxide using oxygen cathode with Pt/TiO₂-CN_x nanocatalysts[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2017, 47(5): 653-659.
- [23] Tang J, Meng H M. TiO₂-modified CN_x nanowires as a Pt electrocatalyst support with high activity and durability for the oxygen reduction reaction[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(3): 1500-1506.
- [24] Tang J, Meng H M, Li S, Yu M H, Li H, Shi J H. The energy saving mechanism of gas diffusion electrode based on Pt/C catalyst for saving energy and green electrodepo-

- sition of manganese dioxide[J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 170: 92-97.
- [25] Tang J, Meng H M, Liang X. Gas diffusion electrode with platinum/titanium nitride-carbon nitride nanocatalysts for the energy-saving and environment-friendly electrodeposition of manganese dioxide[J]. *J. Clean. Prod.*, 2016, 137: 903-909.
- [26] Ma X L(马旭莉), Yang Y Y(杨言言), Wang Z D(王忠德), Hao X G(郝晓刚). Determination of electroactive area of porous membrane electrode by electrodeposition of nickel ferricyanide[J]. *Rare metal mater. Eng.* (稀有金属材料与工程), 2013, 42(4): 776-780.
- [27] Fan M Y(范梦阳), Qiao J L(乔锦丽). Study on high efficiency electrochemical reduction of CO₂ by CuO/Cu₂O nano catalyst with multistage structure[C]//Annual conference of Chinese Society of Environmental Sciences (中国环境科学学会学术年会), China, Sichuan, 2014: 5246-5256.
- [28] Tzorbatzoglou F, Brouzgou A, Jing S Y, Wang Y, Song S Q, Tsiakaras P. Oxygen reduction and hydrogen oxidation reaction on novel carbon supported Pd₂Ir₃ electrocatalysts[J]. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2018, 43(26): 11766-11777.
- [29] Bakardjieva S, Šubrt J, Štengl V, Dianez M J, Sayagues M J. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2005, 58(3-4): 193-202.
- [30] Lv K L, Yu J G, Deng K J, Li X H, Li M. Effect of phase structures on the formation rate of hydroxyl radicals on the surface of TiO₂[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, 71(4): 519-522.
- [31] Yan M C, Chen F, Zhang J L, Anpo M. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(18): 8673-8678.
- [32] Ma X, Xue L H, Li X B, Yang M, Yan Y W. Controlling the crystalline phase of TiO₂ powders obtained by the solution combustion method and their photocatalysis activity[J]. *Ceram. Int.* 2015, 41(9): 11927-11935.
- [33] Catauro M, Tranquillo E, Poggetto G, Pasquali M, Dell' Era A, Cipriotti S V. Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method[J]. *Mater.*, 2018, 11(12): 2364.
- [34] Bakardjieva S, Šubrt J, Štengl V, Večerníková E, Bezdička P. Comparison of photocatalytic properties of anatase and rutile TiO₂ in degradation of 4-Chlorophenol in aqueous solution[J]. *Solid State Phenom.*, 2003, 90-91: 7-12.
- [35] Roen L M, Paik C H, Jarvic T D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes[J]. *Electrochem. Solid SL*, 2004, 7(1): A19-A22.
- [36] Ohno T, Tokieda K, Higashida S, Matsumura M. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2003, 244(2): 383-391.

Electrocatalytic “Volcano-Type” Effect of Nano-TiO₂ (A)/(R) Phase Content in Pt/TiO₂-CN_x Catalyst

Ai-Lin Cui, Yang Bai, Hong-Ying Yu, Hui-Min Meng*

(Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China)

Abstract: The relationship between the electrochemical activity of fuel cell catalysts and Pt particle size, as well as the catalyst support and co-catalyst is still unclear. In this work, FESEM, XRD, BET, TEM and CV techniques were adopted to investigate the effects of TiO₂ anatase (A)/rutile (R) phases content on the electrochemical activity of Pt electrocatalyst. The results showed that the anatase-rutile phase transformation occurred during the heat treatment of TiO₂ at 700 ~ 900 °C accompanied by the growth of two-phase crystalline size, and anatase was completely transformed into rutile at 900 °C. TEM results revealed that the ultrafine Pt electrocatalysts with the particle size of 1.8 ~ 2.8 nm were successfully prepared over the TiO₂-CN_x supports. The content of TiO₂ (A)/(R) phases had a “volcano-type” effect on both the BET surface area of TiO₂-CN_x supports and the real “effective” electrochemical active surface area (ECSA) of Pt/TiO₂-CN_x catalysts. When the rutile content was 25%, the TiO₂(25%R)-CN_x support and Pt/TiO₂(25%R)-CN_x catalyst had the largest specific surface area and the most electrochemical active sites, respectively. It is speculated that raising the rutile content, there might be a strong metal-support interaction between Pt nanoparticles and TiO₂(25%R)-CN_x support with the rutile content of 25%, which could anchor the ultrafine Pt nanoparticles, resulting in the highest ECSA of Pt/TiO₂(25%R)-CN_x catalyst. Therefore, the Pt/TiO₂(25%R)-CN_x became more suitable as a catalyst for fuel cells.

Key words: catalyst; TiO₂; anatase; rutile; electrochemical active surface area