

2008-05-28

## Electroless-deposition Synthesis of Highly Active PtRu/C and PtRuSn/C as Anode Catalysts for DEFC

Jing ZHU

Yi SU

Hua MA

Fang-yi CHENG

Zhan-liang TAO

Jing LIANG

Jun CHEN

---

### Recommended Citation

Jing ZHU, Yi SU, Hua MA, Fang-yi CHENG, Zhan-liang TAO, Jing LIANG, Jun CHEN. Electroless-deposition Synthesis of Highly Active PtRu/C and PtRuSn/C as Anode Catalysts for DEFC[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 150-154.

DOI: 10.61558/2993-074X.1881

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/8>

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.

文章编号: 1006-3471(2008)02-0150-05

# 化学镀制备高性能直接乙醇燃料电池 (DEFC) 阳极催化剂 PtRu/C 和 PtRuSn/C

朱 静, 苏 怡, 马 华, 程方益, 陶占良, 梁 静, 陈 军\*

(南开大学化学学院新能源材料化学研究所和能源材料化学天津市重点实验室, 天津 300071)

**摘要:** 应用化学镀方法, 以活化敏化处理的活性炭为载体, 制备高分散催化剂 PtRu/C 和 PtRuSn/C. XRD、TEM 及电化学测试表明, 该催化剂 Pt, Ru, Sn 形成合金. 金属颗粒的平均粒径约为 3 nm. PtRu/C 和 PtRuSn/C 二者对乙醇的阳极氧化都具有良好的催化活性和稳定性.

**关键词:** 化学镀; 直接乙醇燃料电池; PtRu/C 催化剂; PtRuSn/C 催化剂

**中图分类号:** TM 911.4

**文献标识码:** A

直接醇燃料电池直接以液醇作燃料, 其能量转换密度高、环境污染小, 而且燃料来源丰富、价格低廉、贮存和运输方便, 适用于便携式和家用电子设备<sup>[1]</sup>. 近年来直接甲醇燃料电池 (DMFC) 的研究已取得了显著的成就, 但甲醇的毒性大, 广泛应用受到诸多限制. 与甲醇相比, 乙醇毒性较小, 是一种可再生、有前途的甲醇替代燃料. 但至今, 可用于乙醇电化学氧化的催化剂活性较低, 其抗 CO 中毒能力也较差, 这是制约直接乙醇燃料电池 (DEFC) 商业化的主要问题<sup>[2]</sup>. 因此开发新型高效、抗 CO 中毒能力强的阳极催化剂乃是当前乙醇燃料电池领域研究的热点之一. 虽然众多的文献指出, 炭载 PtRu 对甲醇的氧化表现出优越的催化性能<sup>[3-4]</sup>, 但就乙醇而言, 其彻底氧化是一个 12 电子转移的过程, 不仅包括醇的吸附脱氢、中间产物 CO 等氧化, 还包括 C-C 键的断裂<sup>[5]</sup>, 这就使得乙醇的氧化更加复杂. 近年来的研究表明, 如在 PtRu 催化剂中添加适量的 Sn 将有利于降低 C-C 键断裂的反应活化能, 从而提高乙醇氧化的反应速率<sup>[6-8]</sup>.

提高催化剂金属颗粒的分散性, 控制粒径是提高催化剂性能有效方法. 本课题组近期的研究表

明, 以活化敏化处理的炭为载体, 再由化学镀方法合成的催化剂将有利于提高催化剂纳米颗粒在炭表面的分散性, 减小粒径尺寸, 进而提高催化剂的性能<sup>[9]</sup>. 本文进一步应用该化学镀方法合成了 PtRu/C、PtRuSn/C 催化剂, 同时研究了上述两种催化剂对乙醇阳极氧化的催化活性. 结果表明, 化学镀方法制备的催化剂具有较高的活性, 而且三元催化剂 PtRuSn/C 对乙醇的氧化催化表现出更优越的性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

活性炭 Vulcan XC-72 (Cabot 比表面积 250 m<sup>2</sup>/g), H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub> 等试剂均分析纯.

化学镀方法制备炭载 PtRu/C (Pt:Ru=0.5:0.5)、PtRuSn/C (Pt:Ru:Sn=0.5:0.15:0.35) 催化剂: 将活性炭 XC-72 在含有 SnCl<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 和乙二醇的胶体钯溶液中超声波振荡 (活化敏化) 10 min 水洗去除残留的 SnCl<sub>4</sub> 和 PdCl<sub>2</sub>. 然后将活化敏化后的活性炭转移到化学镀溶液中, 镀液组成为 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1.93 mmol/L) 和 RuCl<sub>3</sub> (3.63 mmol/L) 或 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1.93 mmol/L)

$\text{L}$ )、 $\text{RuCl}_2$  (3.63 mmol/L)和  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4.43 mmol/L), 搅拌 1 h 使活性炭和化学镀液混合均匀. 滴入适量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调 pH 值到 10, 再逐滴滴入 20 mg/L 的硼氢化钠溶液, 强搅拌 2 h 使金属盐充分还原. 沉淀经离心分离、多次水洗后在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 4 h.

直接还原法制备催化剂: 将未经活化敏化前处理的活性炭 XC-72 直接分散到上述化学镀液中使金属盐还原.

## 1.2 研究电极的制备

取上述 5 mg 催化剂分散在 0.5 mL 5%  $\text{Nafion}$ -0.5 mL 乙醇溶液中, 超声分散 1 h 成糊, 然后取 5  $\mu\text{L}$  催化剂糊滴在抛光后的玻碳电极表面 ( $\phi = 3 \text{ mm}$ ),  $60^\circ\text{C}$  干燥 2 h<sup>[9]</sup>.

## 1.3 产物表征

用 Rigaku D/max-2500 型粉末 X 射线衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ) 作物相分析, 透射电子显微镜 (Philips Tecnai F20) 观察产物的形貌.

## 1.4 电化学测试

电化学测试使用 PARSTAT 2273 电化学工作站 (美国 AMETEK) 三电极体系. 以载有活性物质的玻碳电极作研究电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  作参比电极, 面积为  $1 \text{ cm}^2$  的铂片作对电极. 电解液是 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 0.5 mol/L 乙醇混合溶液, 循环伏安测试的扫描速率 50 mV/s 电位区间  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ , 极化曲线测试扫速 0.5 mV/s 计时电流法在 0.5 V 电位下测试 1500 s.

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品的 XRD 分析

图 1 分别为经活化敏化处理 (a c) 和未经处理 (b d) 以化学镀方法制备的  $\text{PRu}/\text{C}$  和  $\text{PRuSn}/\text{C}$  催化剂的 XRD 衍射谱. 如图, 两种方法制备的二元  $\text{PRu}/\text{C}$  催化剂 (a b) 和三元  $\text{PRuSn}/\text{C}$  催化剂 (c d) 的谱线基本一致, 其特征峰分别归属为炭载体的 (002), 铂的 (111)、(200)、(220) 晶面. 对比 Pt 的标准卡片 (JCPDS No. 4-802),  $\text{PRu}/\text{C}$  催化剂的  $2\theta$  有所正移, 说明 Ru 扩散进入 Pt 的晶格形成  $\text{PRu}$  合金, 与文献报道的结果一致<sup>[10]</sup>. 而三元  $\text{PRuSn}/\text{C}$  催化剂的  $2\theta$  相对  $\text{PRu}/\text{C}$  发生负移, 这是由于部分 Sn 进入  $\text{PRu}$  的晶格导致晶格常数增大<sup>[11]</sup>, 并形成  $\text{PRuSn}$  合金. 图中, 4 种样品的衍射

峰均有明显的宽化现象, 这和金属颗粒粒径较小或金属颗粒结晶存在缺陷有关. 根据 Scherrer 公式<sup>[12]</sup> 计算, 活性炭活化处理前后以化学镀方法制备的  $\text{PRuSn}$  颗粒的平均粒径分别约为 4.2 nm 和 3.2 nm.

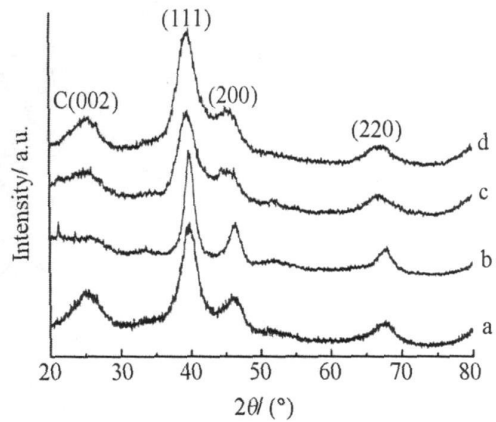


图 1 以化学镀方法制备的  $\text{PRu}/\text{C}$  (a b) 和  $\text{PRuSn}/\text{C}$  (c d) 催化剂的 XRD 谱图.

活性炭经活化敏化处理 (a c); 未经前处理 (b d)

Fig 1 XRD patterns of the  $\text{PRu}/\text{C}$  (a b) and  $\text{PRuSn}/\text{C}$  (c d) prepared by electroless deposition with (a c) or without (b d) sensitization/activation pretreatment

### 2.2 样品的 TEM 分析

图 2 示出  $\text{PRuSn}/\text{C}$  催化剂的 TEM 照片及其粒径分布. 如图所见, 活性炭未经活化敏化处理制备的催化剂 (A, B) 颗粒有团聚现象, 而且颗粒较大, 平均粒径约为 4.2 nm. 而经过活化敏化处理制备的催化剂 (C, D), 其金属颗粒大多均匀地分散在炭载体的表面, 没有明显的团聚现象, 且颗粒粒径分布较窄, 在 1.2~5 nm 之间, 平均粒径约为 2.4 nm.

### 2.3 催化剂的电化学性能测试

图 3 给出乙醇在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 于两种不同方法制备的  $\text{PRu}/\text{C}$  (a b) 和  $\text{PRuSn}/\text{C}$  (c d) 催化剂上氧化的循环伏安曲线 (A) 和计时电流曲线 (B). 从图 3A 见, 不论是二元或三元体系, 经活化敏化处理制备的炭载催化剂 (a c), 其伏安性能都明显优于未经前处理制备的炭载催化剂 (b d), 表现在起始氧化电位的负移和峰电流密度的增大. 图中, 曲线 a 和 b 在 0.75 V 处显示的峰电流分别为  $15.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  和  $11.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 可

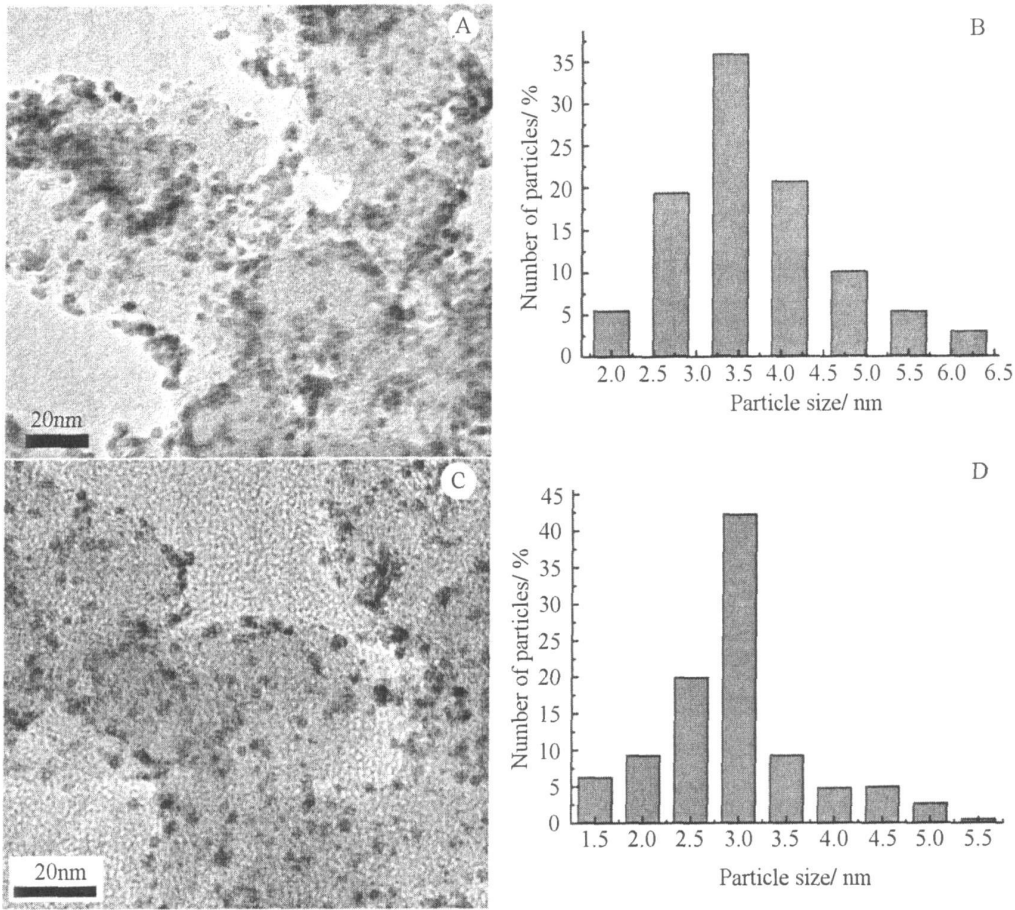


图 2 活性炭未经活化敏化处理 (A、B) 和经活化敏化处理 (C、D) 以化学镀方法制备的三元 PRuSn/C 催化剂的 TEM 照片及其粒径分布

Fig 2 TEM images and particle size distribution of the PRuSn/C catalysts synthesized by electroless deposition without (A、B) or with (C、D) sensitization-activation pretreatment

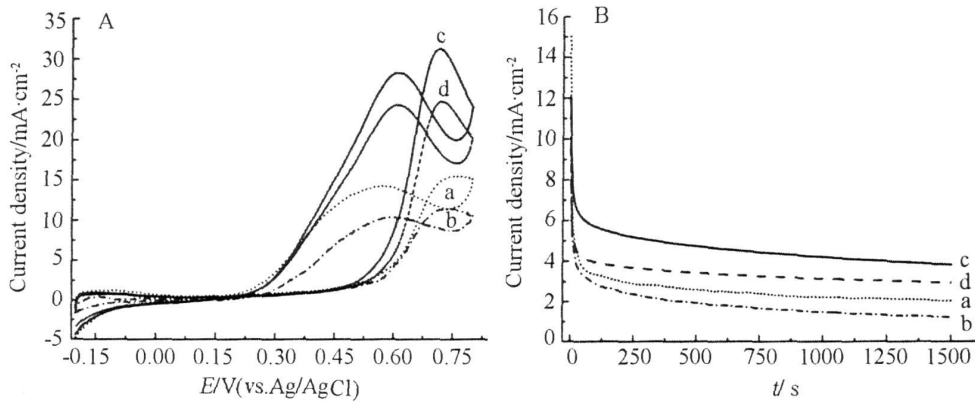


图 3 活性炭经活化敏化处理 (a、c) 和未经前处理 (b、d) 以化学镀方法制备的 PRu/C (a、b)、PRuSn/C (c、d) 催化剂在 0.5 mol/L 乙醇-0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线 (A) 和计时电流曲线 (B) 扫速 50 mV/s

Fig 3 Cyclic voltammograms (A) and chronoamperometric curves (B) of the PRu/C (a、b) and PRuSn/C (c、d) synthesized by electroless deposition with (a、c) or without (b、d) sensitization-activation pretreatment 0.5 mol/L ethanol-0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in solution at scan rate 50 mV/s room temperature

见前者比后者提高了近 33.6%,这与本课题组此前报道的 PtRu/C对甲醇氧化催化的结果基本一致<sup>[9]</sup>.对三元 PtRuSn/C催化剂,经前处理制备的炭载催化剂其峰电流密度为 31.2 mA/cm<sup>2</sup>,较之未经前处理的炭载催化剂(峰电流 24.6 mA/cm<sup>2</sup>)也提高了近 26.5%.另外,对比曲线 a和 c还可看出,于 PtRu/C加入适量的 Sn有利于提高催化剂的性能,这是因为 Sn的加入不仅有利于 C-C键和 C-H键的断裂,加速了乙醇的氧化<sup>[13]</sup>,而且能够在较低电位下提供活性氧,从而提高催化剂的抗 CO中毒的能力,使催化剂保持较高的活性.

计时电流曲线(图 3B)表明,经过活化敏化处理制备的炭载催化剂(曲线 a c),其电流密度均大于未经前处理制备的炭载催化剂(曲线 b d),同样证明了前者具有较高的催化活性和较好的稳定性.再如,图中曲线 c在测试过程中始终保持着较高的电流密度,而且衰减缓慢,说明 Sn的添加使三元 PtRuSn/C催化剂的反应活性和稳定性都明显提高.

图 4分别示出室温下测试的两种催化剂电极在乙醇-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的极化曲线及其对应的 Tafel曲线.如图可见,在低过电位区两条极化曲线非常接近,电流随电位缓慢增加,当电位超过 0.35 V时电流开始迅速增大,而且三元 PtRuSn/C催化剂电

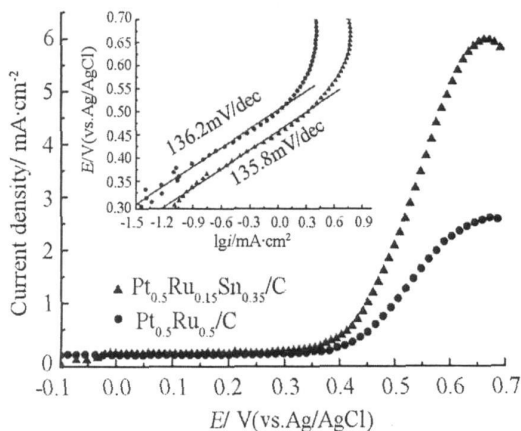


图 4 化学镀方法合成的 PtRu/C(●)和 PtRuSn/C(▲)催化剂在 0.5 mol/L 乙醇-0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线和 Tafel 曲线

Fig 4 Polarization plots of the PtRu/C (●) and PtRuSn/C (▲) in 0.5 mol/L ethanol and 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scan rate 0.5 mV/s, room temperature, inset is the corresponding Tafel plots

流增大更明显,说明该催化剂的反应活性更高.据图,乙醇在两种催化剂表面氧化的 Tafel 斜率,均约为 135 mV/dec 与文献报道的结果一致<sup>[14]</sup>,说明乙醇在这两种催化剂表面氧化的速控步骤没有发生变化,Sn的添加没有改变乙醇氧化反应的速控步骤而是提高了它的反应速率.

### 3 结论

以化学镀方法制备用于乙醇阳极氧化的 PtRu/C和 PtRuSn/C催化剂.活性炭经活化敏化处理有利于提高催化剂颗粒的分散性,减小粒径,从而提高催化剂的反应活性,Sn的加入更为明显提高该催化剂催化活性和稳定性.

### 参考文献 (References):

- [1] Song Shuqin (宋树芹), Wang Yi (王毅), Shen Peikang (沈培康). Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electrooxidation in direct ethanol fuel cells [J]. Chinese Journal of Catalysis 2007, 28(9): 752-754.
- [2] Song Shuqing (宋树芹), Chen Likang (陈利康), Liu Jianguo (刘建国), et al Preliminary study on direct ethanol fuel cell [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2002, 8(1): 105-110.
- [3] Xue Xinzong, Lu Tianhong, Liu Changpeng et al Novel preparation method of PtRu/C catalyst using in diazotium ionic liquid as solvent [J]. Electrochim Acta 2005, 50(16-17): 3470-3478.
- [4] Wei Zhaobin (魏昭彬), Liu Jianguo (刘建国), Qiao Yaguang (乔亚光), et al Performance of a direct methanol fuel cell [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2001, 7(2): 228-233.
- [5] Li Huanqiao, Sun Gongquan, Cao Lei et al Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtRuSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation [J]. Electrochim Acta 2007, 52: 6622-6629.
- [6] Bai Yuxia, Li Jinfeng, Qiu Xinping et al Mesocarbon microbeads supported PtSn catalysts for electrochemical oxidation of ethanol [J]. J Mater Sci 2007, 42: 4508-4512.
- [7] Colmati F, Antolini E, Gonzalez E R. Ethanol oxidation on carbon supported PtSn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid [J]. J Electrochem Soc 2007, 154(1): B39-B47.
- [8] Zhou Weijiang, Song Shuqing, Li Wenzhen et al Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells [J].

- Solid State Ionics 2004, 175, 797-803.
- [9] Zhu Jing, Su Yi, Cheng Fangyi et al. Improving the performance of PtRu/C catalysts for methanol oxidation by sensitization and activation treatment [J]. J Power Sources 2007, 166, 331-336.
- [10] Guo JW, Zhao T S, Prabhuram J et al. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells [J]. Electrochim Acta 2005, 51, 754-763.
- [11] Neto A O, Dias R R, Tusi M M, et al. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process[J]. J Power Sources 2007, 166, 87-91.
- [12] Lu Qingye, Yang Bo, Zhuang Lin et al. Pattern recognition on the structure-activity relationship of nano PtRu catalysts: methodology and preliminary demonstration [J]. J Phys Chem B 2005, 109, 8873-8879.
- [13] Colmati F, Antolini E, Gonzalez E R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and PtSn electrocatalysts [J]. J Power Sources 2006, 157, 98-103.
- [14] Suffredini H B, Tricoli V, Vattistas N, et al. Electro-oxidation of methanol and ethanol using a PtRuO<sub>2</sub>/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond [J]. J Power Sources 2006, 158, 124-128.

## Electroless-deposition Synthesis of Highly Active PtRu/C and PtRuSn/C as Anode Catalysts for DEFC

ZHU Jing, SU Yi, MA Hua, CHENG Fangyi, TAO Zhan-liang, LIANG Jing, CHEN Jun\*  
 (Institute of New Energy Material Chemistry and Key Laboratory of Energy Material Chemistry  
 Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** In this paper, the preparation, characterization, and ethanol electrocatalytic oxidation of Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/C and Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.15</sub>Sn<sub>0.35</sub>/C electrocatalysts were reported. The electroless-deposition with sensitization-activation pretreatment was applied to prepare Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/C and Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.15</sub>Sn<sub>0.35</sub>/C electrocatalysts. The XRD and TEM analyses showed that the as-prepared catalysts were composed of well-dispersed PtRu or PtRuSn nanoparticles with an average particle size of about 3 nm. The electrochemical measurements demonstrated that the as-prepared Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/C and Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.15</sub>Sn<sub>0.35</sub>/C catalysts exhibited much enhanced peak current density for ethanol electro-oxidation as compared to that synthesized without pretreatment. This result revealed that the pretreatment is favorable to the dispersion, size distribution and alloy degree of the nanocatalysts on the carbon support. In particular, the peak current density of ethanol oxidation on Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.15</sub>Sn<sub>0.35</sub>/C was nearly twice larger than that of Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/C, indicating their potential application in DEFC with a synergic effect of Ru and Sn.

**Key words:** electroless-deposition; DEFC; PtRu/C catalyst; PtRuSn/C catalyst