



吸附在 Pt/C 催化剂上 Eu^{3+} 对 CO 电氧化的促进作用

高 颖^{1,2} 郭 冰² 刘长鹏¹ 唐亚文³ 邢 巍¹ 陆天虹^{*,1,3}

(¹中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

(²哈尔滨师范大学理学院化学系, 哈尔滨 150080)

(³南京师范大学化学与环境科学学院环境友好实验室, 南京 210097)

关键词: CO Eu^{3+} Pt 电催化

分类号: O646

0 引 言

目前影响质子交换膜燃料电池(PEMFC)迅速发展并商业化的主要问题之一是阳极催化剂抗 CO 的毒化能力。Pt 因其对氢的氧化具有高的催化活性而广泛地用作 PEMFC 的阳极催化剂, 也有人研究将其它金属用于 PEMFC 阳极催化剂, 但催化活性要比 Pt 低得多^[1-4]。而 Pt 作 PEMFC 的阳极催化剂一个问题是痕量的 CO, 如 10~100 ppm 就可以使 Pt 催化剂中毒^[5,6]。

现在的 PEMFC 一般用高压氢作为燃料, 有很大的不安全性。人们提出用两种方法来解决这个问题, 一是用甲醇、甲烷或汽油现场重整制氢作燃料的方法, 但用这种制氢方法制得的氢气中含有大量的 CO, 即使经过纯化, 也会含有 ppm 级的 CO。另一个方法是直接用小分子醇类化合物, 如甲醇作燃料, 被称为直接醇燃料电池(DAFC)^[7-11], 但醇类化合物在阳极氧化时会有中间产物, 如 CO 的产生, 容易使阳极 Pt 催化剂中毒。因此, 研究抗 CO 中毒的阳极催化剂已成为 PEMFC 和 DAFC 中一个很重要的研究课题。许多文章已报道 Pt 与其它贵金属或过渡金属的合金催化剂, 或 Pt 与过渡金属氧化物的复合催化剂有一定的抗 CO 中毒能力。如 Pt-Ru^[12-16]、Pt-Bi^[17]、Pt-Sn^[17-19]、Pt-Pd^[20,21]和 Pt-TiO₂^[22,23]等。本文报道了吸附

Eu^{3+} 的炭载 Pt(Pt- Eu^{3+} /C)催化剂对吸附的 CO 氧化有好的电催化活性, 而且 Pt- Eu^{3+} /C 催化剂的制备方法简单, 因此, Pt- Eu^{3+} /C 催化剂有望用作为 PEMFC 和 DAFC 中有实用价值的有抗 CO 中毒能力的阳极催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Eu_2O_3 和氯铂酸均为分析纯, 上海化学试剂一厂产品。Vulcan XC-72R 活性碳为美国 Cabot 公司产品, 聚四氟乙烯乳液(PTFE)为中国科学院上海有机化学研究所产品, 其它试剂均为分析纯, 所有的溶液均用三次蒸馏水配置。

电化学测量用 CHI650 电化学分析仪进行。

1.2 催化剂及电极的制备

将活性碳加入到氯铂酸溶液中, 在 80 °C 用 NaBH_4 还原氯铂酸 30 min, 过滤、洗涤后真空干燥, 然后在 N_2 氛中 500 °C 热处理 120 min, 制得 Pt 含量为 20% 的 Pt/C 催化剂。将 Pt/C 催化剂与 PTFE 及少量乙醇超声震荡混合后, 均匀涂在炭纸上, 室温干燥就得 Pt/C 电极。电极表观面积 0.5 cm^2 , Pt 担载量为 1.0 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约含 PTFE 25%。将制得的 Pt/C 电极浸入含 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Eu}^{3+}$ 的硫酸溶液中浸泡 20 min, 取

收稿日期:2004-04-08。收修改稿日期:2004-06-12。

国家科技部“973”基金(No.G2000026408)、“863”基金(No.2003AA517060)、国家自然科学基金(No.20373068)、江苏省科技厅高新技术基金(No.BG2003022)、江苏省教育厅高新技术产业化基金(No.JH02-080)、吉林省自然科学基金(No.20000510)、黑龙江省自然科学基金(No.B00-04)、黑龙江省教育厅基金(No.10511034)、国家“211”工程重点学科建设项目(No.)资助。

* 通讯联系人。E-mail:tianhonglu@263.net

第一作者:高 颖,女,40 岁,博士研究生;研究方向:燃料电池。

出后用三次蒸馏水冲洗干净,得到 Pt- Eu^{3+} /C 电极。

1.3 电化学测量

电化学测量用恒电位仪和常规的三电极电化学池进行,工作电极为 Pt/C 或 Pt- Eu^{3+} /C 电极,对电极是铂网电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。酸性电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 中性电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 。每次实验前在电解液中通 N_2 (99.99%) 10 min 以除去电解液中溶解的氧, 然后通入 CO 10 min, 使电极饱和吸附 CO, 再通 N_2 10 min, 除去溶液中的 CO, 再进行线性电位扫描的测量。电位扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验温度分别为 $13 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 酸性溶液中, Pt/C 和 Pt- Eu^{3+} /C 电极对吸附 CO 氧化的电催化活性

图 1, 曲线 a 为吸附在 Pt/C 电极上的 CO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 温度为 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的线性电位扫描曲线。由图可以观察到一个在 0.69 V 处的强的氧化峰, 这是吸附在电极表面的 CO 的氧化峰^[6], 吸附 CO 的起始氧化电位 E_{ox} 为 0.64 V 。图 1, 曲线 b 为相同条件下吸附在 Pt- Eu^{3+} /C 电极上的 CO 的线性电位扫描曲线。由图可明显地观察到两个氧化峰, 它们分别位于 0.57 V 和 0.63 V , 比在 Pt/C 电极上的氧化峰分别负移 120 mV 和 60 mV 。吸附 CO 的 E_{ox} 为 0.51 V , 比在 Pt/C 电极上的起始氧化电位负移 130 mV 。这表明在 Pt- Eu^{3+} /C 电极上, 有两种吸附强度比在 Pt/C 电极上弱的 CO, 它们比吸附在 Pt/C 电极上的 CO 容易被氧化, 因此, Eu^{3+} 对吸附的 CO 的电化学氧

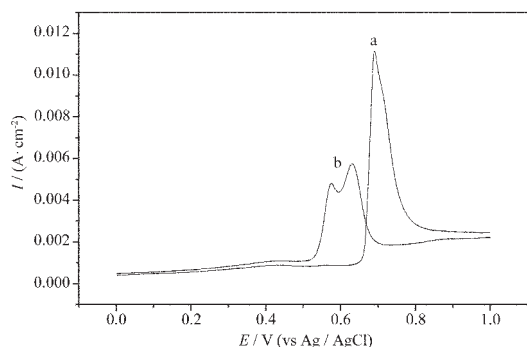


图 1 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在酸性溶液中, 吸附的 CO 在 Pt/C、Pt- Eu^{3+} /C 电极上的线性电位扫描曲线

Fig.1 Linear sweeping curves of CO adsorbed on (a) Pt/C and (b) Pt- Eu^{3+} /C electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at $13 \text{ }^\circ\text{C}$

化有促进作用。

图 2, 曲线 a 为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附在 Pt/C 电极上的 CO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的线性电位扫描曲线。由图可观察到一个在 0.56 V 处的吸附 CO 的氧化峰, 其 E_{ox} 在 0.50 V 左右, 它们分别比 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 时负移 130 mV 和 140 mV , 这表明温度的升高有利于吸附在 Pt/C 电极上的 CO 的电化学氧化, 这是由于温度升高降低了 CO 的吸附强度和吸附量的缘故。

图 2, 曲线 b 为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附在 Pt- Eu^{3+} /C 电极上的 CO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的线性电位扫描曲线。吸附 CO 的两个氧化峰峰电位分别位于 0.42 V 和 0.48 V , 比在 Pt/C 电极上 CO 的氧化峰分别负移 140 mV 和 80 mV 。 E_{ox} 在 0.31 V 左右, 比在 Pt/C 电极上负移约 190 mV 。这表明在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO 在 Pt- Eu^{3+} /C 电极上的吸附也比在 Pt/C 电极上的弱, 因此, Pt- Eu^{3+} /C 电极对吸附 CO 氧化的电催化活性也比 Pt/C 电极高。其次, 当温度从 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附在 Pt- Eu^{3+} /C 电极上 CO 氧化峰峰电位从 0.57 和 0.63 负移到 0.42 V 和 0.47 V , 分别负移了 150 mV 和 160 mV , E_{ox} 从 0.51 V 负移到 0.31 V , 负移 200 mV 。由此可看出, 温度升高也有利于吸附在 Pt/ Eu^{3+} /C 电极上的 CO 的电化学氧化。

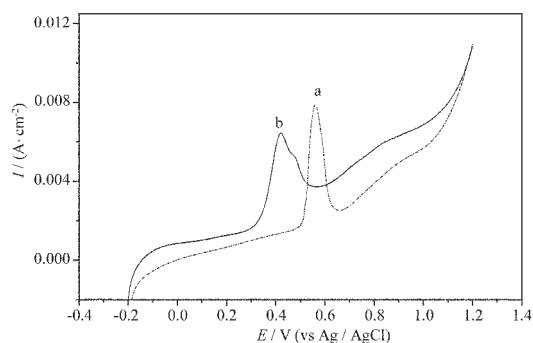


图 2 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在酸性溶液中, 吸附的 CO 在 Pt/C、Pt- Eu^{3+} /C 电极上的线性扫描曲线

Fig.2 Linear sweeping curves of CO adsorbed on (a) Pt/C and (b) Pt- Eu^{3+} /C electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at $60 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2 中性溶液中, Pt/C 和 Pt- Eu^{3+} /C 电极对吸附 CO 氧化的电催化活性

图 3, 曲线 a 为吸附在 Pt/C 电极上的 CO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 温度为 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的线性电位扫描曲线。由图可见, 一个很强和很宽的吸附 CO 的氧化峰位于 0.89 V 处, 比在酸性溶液中相同温度下 (图 1, 曲线 a) 的氧化峰峰电位正移 200 mV 。其 E_{ox}

为 0.60 V。表明在 13 ℃ 时, CO 在中性溶液中在 Pt/C 电极上的吸附要强于在酸性溶液中, 因此, 氧化在 Pt/C 电极上吸附的 CO 比在酸性溶液中困难。

图 3, 曲线 b 为吸附在 Pt-Eu³⁺/C 电极上的 CO 在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中, 温度为 13 ℃ 时的线性电位扫描曲线。在图中可观察到位于 0.52 V 和 0.61 V 处的两个吸附 CO 的氧化峰, 比在 Pt/C 电极上吸附的 CO 的氧化峰峰电位分别负移 370 mV 和 280 mV。另外, 吸附 CO 的 E_{ox} 在 0.43 V 左右, 比在 Pt/C 电极上的起始氧化电位负移 170 mV。这明显地表明, 在 13 ℃ 时, 在中性溶液中, CO 在 Pt-Eu³⁺/C 电极上吸附的强度比在 Pt/C 电极上大减弱, 因此, Pt-Eu³⁺/C 电极上对吸附 CO 氧化的电催化活性大大高于 Pt/C 电极。

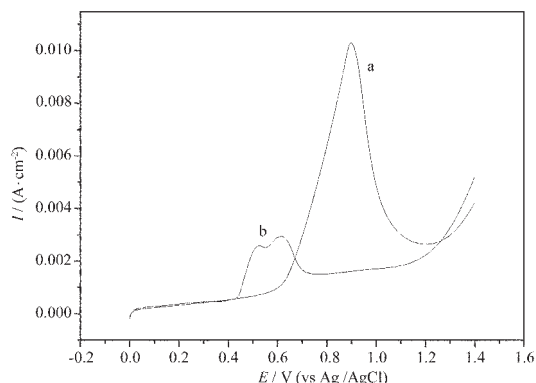


图 3 13 ℃ 时, 在中性溶液中, 吸附的 CO 在 Pt/C、Pt-Eu³⁺/C 电极上的线性电位扫描曲线

Fig.3 Linear sweeping curves of CO adsorbed on (a) Pt/C and (b) Pt-Eu³⁺/C electrodes in 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ solution at 13 ℃

图 4, 曲线 a 为 60 ℃ 时, 吸附在 Pt/C 电极上的 CO 在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中线性电位扫描曲线。由图可观察到, 吸附的 CO 的氧化峰峰电位和 E_{ox} 分别为 0.36 V 和 0.12 V, 吸附的 CO 的氧化峰峰电位和 E_{ox} 分别比在 13 ℃ 时(图 3, 曲线 a)负移 530 mV 和 480 mV, 这进一步表明温度的升高有利于吸附在 Pt/C 电极上的 CO 的电化学氧化。另外, 在酸性溶液中, 在 Pt/C 电极上, 当温度从 13 ℃ 提高到 60 ℃ 时, 吸附的 CO 的氧化峰峰电位和 E_{ox} 分别负移 130 mV 和 140 mV(图 1 和图 2), 这表明在中性溶液中, 温度提高使 CO 在 Pt/C 电极上吸附强度减弱和电氧化容易的效应远大于在酸性溶液中。

图 4, 曲线 b 为 60 ℃ 时, 吸附在 Pt-Eu³⁺/C 电极上的 CO 在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中的线性电位扫

描曲线。吸附的 CO 的氧化峰峰电位和 E_{ox} 分别为 0.31 V 和 0.05 V, 比在相同条件下在 Pt/C 电极上的氧化峰峰电位和 E_{ox} 分别负移 130 mV 和 70 mV, 表明 60 ℃ 时, 在中性溶液中, 吸附的 Eu³⁺ 对吸附在 Pt 上的 CO 的电氧化也有明显的促进作用。另外, 与 13 ℃ 时的情况相比(图 3, 曲线 b), 吸附的 CO 氧化峰的峰电位和 E_{ox} 也有明显的负移, 表明随着温度的提高, 吸附的 Eu³⁺ 对吸附的 CO 的电氧化的促进作用也增加。进一步的比较发现, 无论在 13 ℃ 和 60 ℃ 时, 在中性溶液中吸附的 CO 在 Pt-Eu³⁺/C 电极上的氧化峰峰电位和 E_{ox} 都要负于在相同条件下在酸性溶液中的情况(图 1, 曲线 b 和图 2, 曲线 b)。这表明在中性溶液中, 吸附的 Eu³⁺ 对吸附的 CO 的电氧化的促进作用要比在酸性溶液中明显。

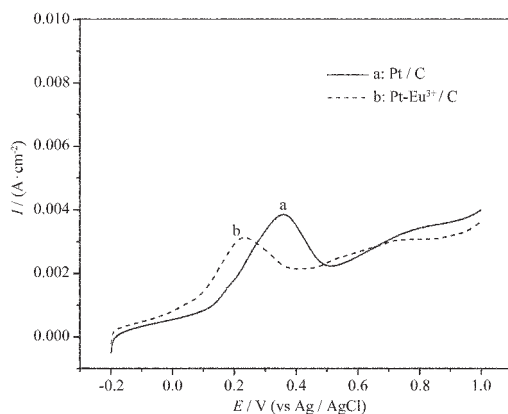


图 4 60 ℃ 时, 在中性溶液中, 吸附的 CO 在 Pt/C、Pt-Eu³⁺/C 电极上的线性电位扫描曲线

Fig.4 Linear sweeping curves of CO adsorbed on (a) Pt/C and (b) Pt-Eu³⁺/C electrodes in 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ solution at 60 ℃

值得一提的是虽然 Eu³⁺ 是用吸附方法修饰在 Pt/C 催化剂表面的, 但其性能却比较稳定。制备的 Pt-Eu³⁺/C 电极在溶液中浸泡几天, 其对 CO 电氧化的催化活性基本不变。另外, 在吸附 CO 并经过线性电位扫描后, 重新向溶液中通 CO 和 N₂, 然后测得的其对 CO 电氧化的催化活性也基本不变。Pt-Eu³⁺/C 电极性能的稳定性的可能是由于 Eu³⁺ 不是以简单的物理吸附方式修饰到 Pt/C 催化剂表面的, 而是通过与活性炭表面的含氧基团形成配位体的形式修饰到电极表面而引起的。

图 5 为 Pt-Eu³⁺/C 电极在 400 ℃ 热处理 30 min 前后, 吸附的 CO 在中性溶液中的线性扫描曲线。由图可见, 在未经热处理的电极上, 吸附的 CO 的氧化

峰分别在 0.52 V 和 0.61 V 处, E_{ox} 为 0.43 V。但当电极热处理后, 吸附的 CO 的氧化峰分别在 0.40 V 和 0.56 V 处, E_{ox} 为 0.32 V。说明 Pt- Eu^{3+} /C 电极在热处理后, CO 在 Pt- Eu^{3+} /C 电极上的吸附强度减弱, 使 CO 的氧化变得容易。

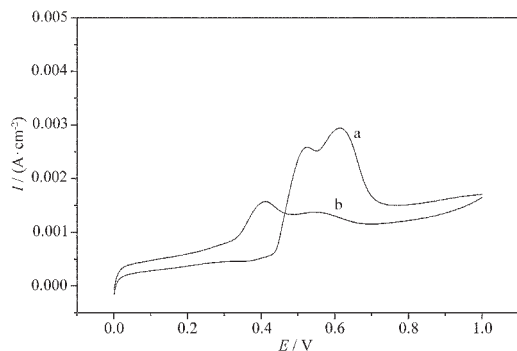


图 5 在中性溶液中和 13 °C 时, 在未经和经热处理的 Pt- Eu^{3+} /C 电极上, 吸附的 CO 的线性电位扫描曲线

Fig.5 Linear sweeping curves of CO adsorbed on Pt- Eu^{3+} /C catalyst (a) without and (b) with heat treatment at 400 °C in 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ solution at 13 °C

图 6 为 Pt- Eu^{3+} /C 催化剂在热处理前后的 XRD 谱。由图可见, 在 Pt- Eu^{3+} /C 催化剂热处理前后在 2θ 为 24.7° 左右都出现了活性炭[002]晶面的衍射峰, 在 2θ 为 39.9°、46.5°、67.8°、81.2° 处分别出现了 Pt 的 [111]、[200]、[220]、[311] 晶面衍射峰, 说明所得到的 Pt 晶粒为面心立方结构。经过 400 °C 热处理后, Pt 的晶面衍射峰变强变窄, 表明热处理前后 Pt 晶粒的结晶度和平均粒径都增加, 用 Scherrer 公式可以计算出热处理前后 Pt 晶粒的平均粒径由分别为 8.4 nm 和 20.8 nm。Pt 晶粒的结晶度和平均粒径都增加

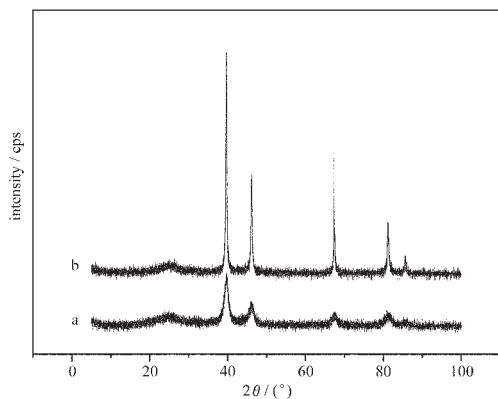


图 6 Pt- Eu^{3+} /C 催化剂热处理前后的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of Pt- Eu^{3+} /C catalysts (a) before and (b) after heat treatment at 400 °C

都会降低 CO 的吸附强度。这表明, 当 Pt 晶粒的结晶度和平均粒径变化时, Eu^{3+} 都能对 CO 的电氧化显示出促进作用。

上述结果表明, 无论在酸性还是中性溶液中, Pt- Eu^{3+} /C 电极对 CO 的氧化比 Pt/C 电极都有更好的电催化活性, 表明 Eu^{3+} 对 CO 的电化学氧化有促进作用。而且, 在中性溶液中, Eu^{3+} 对 CO 的电化学氧化的促进作用要大于在酸性溶液中。另外, 这种促进作用随温度的升高而增加。这种促进作用是由于 Eu^{3+} 对含氧基团有很强的配位作用^[25], Pt/C 电极上修饰了稀土离子后可以增加 Pt 附近吸附的含氧物种, 如 OH 等, 吸附的 CO 的氧化需要含氧物种的参与, 所以 Eu^{3+} 的加入可以促进吸附的 CO 电化学氧化。

参 考 文 献

- [1] Burstein G. T., Barnett C. J., Kucernak A. R. J., Villiams K. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, L139.
- [2] Bjurstein G. T., Barnett C. J., Kucernak A. R. J., Villiams K. R. *Catal. Today*, **1997**, *38*, 425.
- [3] Samant P. V., Fernandes J. B. *J. Power Sources*, **1999**, *79*, 114.
- [4] Kobayashi T., Otomo J., Wen C. J., Takahashi H. *J. Power Sources*, **2003**, *124*, 34.
- [5] Kim J. D., Park Y. I., Kobayashi K., Nagai M. *J. Power Sources*, **2001**, *103*, 127.
- [6] McIntyre D. R., Burstein G. T., Vossen A. *J. Power Sources*, **2002**, *107*, 67.
- [7] Fujiwra N., Friedrich K. A., Stimming U. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *472*, 120.
- [8] Oliveira N. A., Giz M. J., Perez J., Ticianelli E. A., Gonzalez E. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A272.
- [9] Lamy C., Lima A., Lerhun V., Delime F., Coutanceau C., Leger J. M. *J. Power Sources*, **2002**, *105*, 283.
- [10] Hogarth M. P., Hards G. A. *Platinum Metals Rev.*, **1996**, *40*, 150.
- [11] Caram A. J., Gutierrez C. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *344*, 313.
- [12] Gasteiger H. A., Markovic N., Ross P. N. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 617.
- [13] Jusys Z., Massong H., Baltruschat H. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 1093.
- [14] Buatier F. M., Scherer M., Gleich B. *Surf. Sci.*, **1998**, *411*, 249.
- [15] Gasteiger H. A., Markovic N., Ross P. N. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 8945.

- [16]Gouerec P., Denis M. C., Guay D. J. *Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**,3989.
- [17]Hrapovic Z. R., Jerkiewicz G. J. *Electroanal. Chem.*, **2001**, **499**,61.
- [18]Lu G. Q., Sun S. G., Chen S. P. J. *Electroanal. Chem.*, **1997**,**421**,19.
- [19]Alvarez B., Climen V., Rodes A. J. *Electroanal. Chem.*, **2001**,**497**,125.
- [20]Alvariz B., Climent V., Rodes A., Feliu J. M. J. *Electroanal. Chem.*, **2001**,**497**,125.
- [21]Attard G. A., Bannister A. J. *Electroanal. Chem.*, **1991**,**300**, 467.
- [22]YANG Hui(杨 辉), XUE Kuan-Hong(薛宽宏), LU Tian-Hong(陆天虹) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **1998**,**10**,1320.
- [23]YANG Hui(杨 辉), LU Tian-Hong(陆天虹), LIU Chang-Peng(刘长鹏), LIU Jing-Hua(刘晶华), SUN Gong-Quan(孙公权) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2000**,**21**,1283
- [24]SU Qiang (苏 锵) *Rare Earth Chemistry (稀土化学)*, Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, **1993**, p98.
- [25]Limay S. N., Saxeua M. C. *Complexes Can. J. Chem.*, **1986**,**4**, 865.

Promotion Effect of Eu^{3+} Adsorbed on Pt/C Catalyst on Electrooxidation of Adsorbed CO

GAO Ying^{1,2} WU Bing² LIU Chang-Peng¹ TANG Ya-Wen³ XING Wei¹ LU Tian-Hong^{*,1,3}

(¹Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(²College of Physical and Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(³Environmental Friendship Laboratory, School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Eu^{3+} adsorbed on the Pt/C catalyst showed an excellent promotion effect on the electrooxidation of adsorbed CO. The promotion effect of Eu^{3+} for the electrooxidation of adsorbed CO in the neutral solution was better than that in the acidic solution. In addition, the promotion effect increased with temperature.

Keywords: CO Eu^{3+} Pt electrocatalysis