



Pt/C 电极表面活化处理对乙醇电催化氧化的影响

孙 芳¹ 郭 冰¹ 曲微丽¹ 高 颖^{*,1,2} 陆天虹^{2,3} 刘长鹏² 邢 巍²

(¹ 哈尔滨师范大学理学院化学系, 哈尔滨 150080)

(² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

(³ 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

关键词: 燃料电池; Pt; 乙醇; CO

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861-(2005)10-1546-05

The Effect of Activation Treatment on Electro-catalytic Activity of Pt/C Electrode for Ethanol Oxidation

SUN Fang¹ WU Bing¹ QU Wei-Li¹ GAO Ying^{*,1,2} LU Tian-Hong^{2,3} LIU Chang-Peng² XING Wei²

(¹Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(²Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

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

Abstract: The electrocatalytic activity of the Pt/C electrode for the ethanol oxidation was significantly increased after the electrode being treated with mixed solvent of tetrahydrofuran and acetone. The onset potential of the ethanol oxidation shifted more negative than that at the untreated Pt/C electrode. The peak current of the ethanol oxidation at the treated Pt/C electrode was 2.3 and 3.1 times compared with that at the untreated Pt/C electrode in acidic and neutral solution, respectively. In addition, the treatment of the Pt/C electrode could decrease the adsorption strength of CO_{ad}, the intermediate of the ethanol oxidation and thus, decrease the poison effect of the CO_{ad} to the Pt/C electrode.

Key words: fuel cell; Pt; ethanol; CO

0 引 言

直接甲醇燃料电池(DMFC)由于其燃料来源丰富、价格低廉、甲醇携带和储存安全方便等独特的优越性而越来越受到重视^[1]。但 DMFC 中常用的阳极 Pt 催化剂对甲醇氧化的低的电催化活性及易于被甲醇氧化的中间体,吸附态的 CO(CO_{ad})毒化的问题

一直是制约 DMFC 走向实用化的关键问题^[2,3]。由于甲醇分子小,在质子交换膜上有较大的透过作用,并且甲醇具有较高的毒性,所以寻求甲醇的替代燃料也是一直以来被广泛关注的问题^[4,5]。乙醇是最简单的链醇分子,相对于甲醇来说,乙醇有很多优点,乙醇基本上没有毒性,来源丰富,价格可与甲醇竞争,能量密度高于甲醇,并且乙醇对质子交换膜透过率

收稿日期:2005-03-06。收修改稿日期:2005-05-23。

国家科技部“973”基金(No.G2000026408)、“863”(No.2003AA517062)、国家自然科学基金(No.20373068,20433066)、黑龙江省教育厅基金(No.1531082)、江苏省科技厅高新技术基金(No.BG200302)、江苏省教育厅高新技术产业化基金(No.JH02-080)和国家“221”工程重点学科建设资助项目。

*通讯联系人。E-mail:yinggao99@shou.com

第一作者:孙 芳,女,27岁,硕士研究生;研究方向:化学电源。

远低于甲醇。但用乙醇作燃料也存在一定的问题。例如,乙醇含 C-C 键,要使 C-C 键断裂并氧化成 CO_2 是比较困难的。因此提高乙醇氧化催化剂的电催化性能是乙醇作为直接燃料的技术关键。Pt 催化剂对乙醇在阳极氧化的催化活性高^[6],但易于被醇类氧化的中间体 CO_{ad} 所毒化而降低其催化活性^[7]。人们一般从改进催化剂的制备方法,研制一些 Pt 基双金属催化剂,如 Pt-Ru^[8,9],Pt-Sn^[10]等及研制一些金属复合催化剂,如 Pt-WO_x^[11]和 Pt-TiO₂^[12]等来提高催化剂的电催化活性和抗 CO 的毒化的性能。本文发现一种简单地 Pt/C 电极表面处理方法,可以使其对乙醇氧化的电催化活性大幅度的提高,也有利于 CO_{ad} 在电极表面的氧化,并对其原因作了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Vulcan XC-72R 活性炭为美国 Cabot 公司产品,氮气为北京南亚气体制品有限公司产品,纯度为 4N,CO 为长春市北方特种气体有限公司产品,纯度为 4N。其他化学试剂均为分析纯,洗涤和配制溶液均用三次蒸馏水。电化学测量使用 M270 软件控制的美国 PARK 公司的 273 恒电位仪。

1.2 催化剂及电极的制备

Pt/C 催化剂的制备见文献^[13]。将制得的催化剂 2.5 mg 与 10 μL 含 5% 聚四氟乙烯乳液(PTFE)、11.5 μL 全氟磺酸树脂(Nafion)及少量乙醇混合,超声波震荡 5 min 后,均匀涂在 0.5 cm^2 的碳纸上,在室温下干燥制得 Pt/C 电极。电极上的 Pt 载量为 1.0 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

1.3 电极的活化处理

将制得的 Pt/C 电极在丙酮和四氢呋喃比例为 4:1 的混合溶液浸泡 10 min 后取出,用三次蒸馏水冲洗掉电极上的有机溶剂,然后在 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, -0.1~1.3 V 电位范围内循环扫描 5 次。

1.4 电化学测量

电化学测量采用常规的三电极体系,辅助电极是铂网,参比电极是银-氯化银(Ag-AgCl)电极,制得的 Pt/C 电极为工作电极。电化学循环伏安(CV)及线性扫描(LS)实验采用 M270 软件控制的美国 PARK 公司的 273 恒电位仪。辅助电极是铂网电极,参比电极为 Ag-AgCl 电极。

进行 CV 测量的电位范围为 -0.1~1.3 V;LS 测量的电位范围为 -0.1~1.2 V,实验所有电位扫描速率均为 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。实验用空白酸性和中性溶液分别为

0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 ;酸性和中性的乙醇溶液分别为 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.64 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液。每次实验前在电解液中通 N_2 气 10 min 以除去溶解在电解液中以及电解池中溶液上方的氧。CO 在电极表面氧化的实验中先通 N_2 气除氧 10 min,然后通入 CO 气 10 min,使电极饱和吸附 CO,再通 N_2 10 min,除去溶液中的 CO 后,进行 CV 和 LS 的测定。实验温度为 25 ± 1 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Pt/C 电极活化处理前后对乙醇电氧化的作用

图 1 为 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在活化处理前后的 Pt/C 电极上在 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。由图 1,曲线 a 可见,当 Pt/C 电极未经活化处理时,在电位正扫时可观察到在 0.80 和 1.21 V 处的两个氧化峰,这是乙醇的氧化峰,峰电流密度分别为 29.5 和 41.8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电位负扫时,在 0.62 V 处出现一个氧化峰及在 0.52 V 处出现一个宽的氧化肩峰,这被认为是乙醇及其氧化中间产物的氧化峰。乙醇正扫的起始氧化电位约在 0.33 V 处。

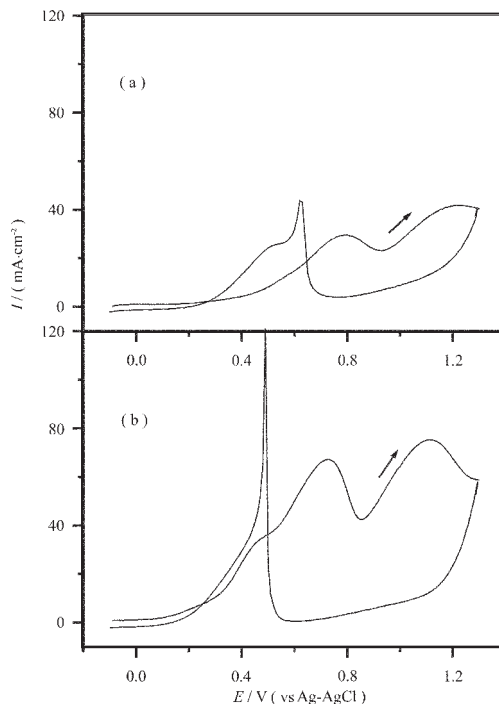


图 1 酸性溶液中乙醇在活化处理前后的 Pt/C 电极上的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at Pt/C electrodes before (a) and after the activation treatment (b)

当 Pt/C 电极经活化处理后(图 1, 曲线 b), 电位正扫时在 0.46 V 左右出现了一个新的氧化肩峰, 并且在 0.12 V 就开始有比较明显的氧化电流, 起始氧化电位约负移 110 mV。说明电极活化处理后, 在电极表面出现了一些新的活性位, 这些活性位能够使乙醇在较低的电位下氧化。较高电位下的两个氧化峰分别出现在 0.72 和 1.11 V, 比活化处理前的两个氧化峰分别负移了 80 和 100 mV。峰电流密度分别为 67.5 和 75.3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 大约是未活化处理前两峰电流密度的 2.3 倍和 1.8 倍。

图 2 为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在活化处理前后的 Pt/C 电极上在 $0.64\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。由图 2, 曲线 a 可见, 当 Pt/C 电极未经活化处理时, 在电位正扫时可观察到在 0.79 和 1.25 V 处的两个乙醇的氧化峰。它们的峰电流密度分别为 19.5 和 32.1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 起始氧化电位为 0.23 V。当电极经活化处理后, 与在酸性溶液中的情况相似, 在电位正扫时在 0.40 V 左右也有一个新的氧化肩峰出现, 在较高电位处的两个氧化峰出现在 0.83 V 和 1.23 V 处, 峰电流密度分别为 60.2 和 76.1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 2, 曲线 b), 分别是未处理前的 3.1 倍和 2.4 倍。

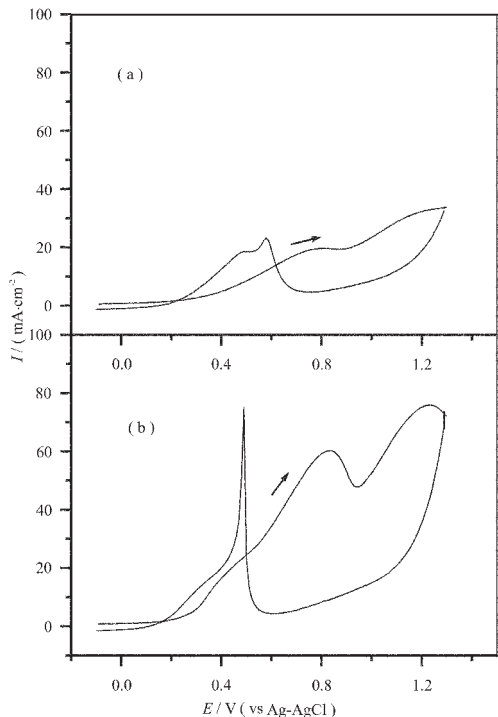


图 2 中性溶液中乙醇在活化处理前后的 Pt/C 电极上的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in $0.64\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution at Pt/C electrodes before (a) and after the activation treatment (b)

与酸性介质中相比, 增加的幅度更大。

从以上的结果可以看出, 无论是酸性溶液还是中性溶液中, 乙醇在经活化处理后的 Pt/C 电极上循环伏安曲线中, 在较低的电位处都有新的氧化肩峰出现, 起始氧化电位负移, 峰电流有大幅度的增加, 说明 Pt/C 电极经活化处理后对乙醇氧化的电催化活性明显提高。其主要原因可能是电极制备过程中, 在催化剂中要加聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 和全氟磺酸树脂 (Nafion), 因此, 电极中一些 Pt 的活性位可能会被 PTFE 乳液中的一些表面活性剂等杂质覆盖, 而用四氢呋喃和丙酮混合溶液浸泡能除去表面活性剂等杂质。此外, Nafion 也可能在用四氢呋喃和丙酮混合溶液浸泡后会发生一定程度的结构变化, 因此, 电极在用四氢呋喃和丙酮混合溶液浸泡后会使 Pt 的暴露程度增加, 而且能出现一些不同的活性中心。

2.2 有机试剂处理不同时间对 Pt/C 电极的影响

图 3 为 Pt/C 电极活化处理不同时间与乙醇在酸性溶液中氧化峰峰电流密度的关系曲线。由图可见, 电极活化处理 5 min 时, 电流就已经有很明显的增加, 10 min 时电流进一步增加, 但增加的幅度不大, 15 min 后, 电流略有下降, 所以电极活化处理选择 5~10 min 比较合适。

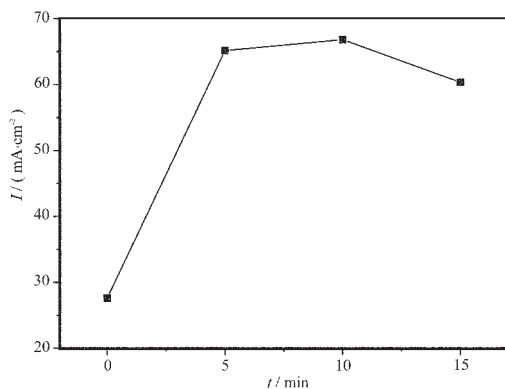


图 3 Pt/C 电极活化处理时间与乙醇在酸性溶液中氧化峰峰电流密度的关系曲线

Fig.3 Relationship between the time for the activation treatment of the electrode and peak current density of the ethanol oxidation in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

2.3 CO 在活化处理前后 Pt/C 电极上的氧化

图 4, 曲线 a 为酸性溶液中, 吸附的 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ad}})$ 在活化处理前的 Pt/C 电极上的线性扫描曲线。由图可见, CO_{ad} 的氧化峰出现在 0.57 V, 氧化峰电流为 6.0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 起始氧化电位约为 0.45 V。图 4, 曲线 b 为 CO_{ad} 在 Pt/C 电极活化处理后的线性扫描曲线。与电

极未活化处理前的 CO_{ad} 的氧化峰相比,起始氧化电位没有变化。氧化峰电位出现在 0.53 V,负移了 40 mV。氧化峰电流为 $5.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,比活化处理前有所降低。

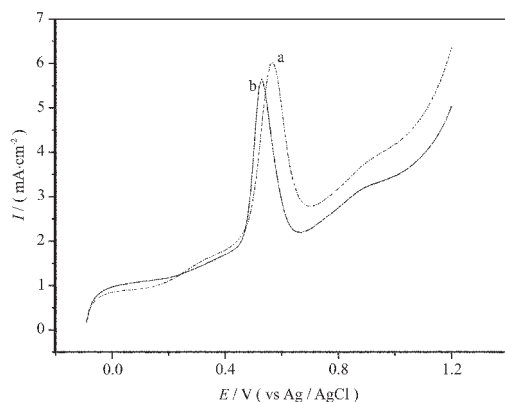


图 4 酸性溶液中 CO_{ad} 在活化处理前后的 Pt/C 电极上的线性扫描曲线

Fig.4 Linear sweeping voltammograms of CO_{ad} in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at Pt/C electrodes before (a) and after the activation treatment (b)

图 5, 曲线 a 为中性溶液中, CO_{ad} 在活化未处理前的 Pt/C 电极上的线性扫描曲线。 CO_{ad} 氧化峰电位为 0.46 V, 峰电流密度为 $3.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 起始氧化电位为 0.25 V, 与同一电极在酸性溶液中(图 4, 曲线 a)的情况相比, 氧化峰电位负移了 110 mV, 起始氧化电位负移了约 200 mV, 氧化峰电流有较大幅度的降低。说明 CO 在中性溶液中比在酸性溶液中在 Pt/C 电极上的吸附减弱, 更容易被氧化。图 5, 曲线 b 为中性溶液中, CO_{ad} 在活化处理后的 Pt/C 电极上的线性扫描曲线。与酸性溶液中的情况相比, 氧化峰电位负移 180 mV, 起始氧化电位负移约 350 mV, 峰电流

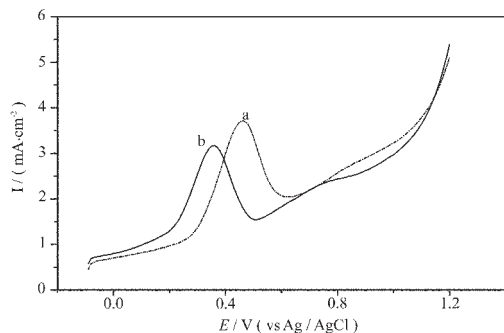


图 5 中性溶液中 CO_{ad} 在活化处理前后的 Pt/C 电极上的线性扫描曲线

Fig.5 Linear sweeping voltammograms of CO_{ad} in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at Pt/C electrodes before (a) and after the activation treatment (b)

密度降低 40%左右。

由上述的数据可见, 无论在酸性还是在中性溶液中, Pt/C 电极经活化处理后, 使 CO_{ad} 在 Pt/C 电极上的氧化峰电位负移, 表明 Pt/C 电极经活化处理后对 CO_{ad} 的电氧化有更好的电催化活性, 在中性溶液中这种现象表现得更加明显。乙醇氧化的中间产物 CO 能强烈吸附在电极表面, 是 Pt/C 电极对乙醇氧化的电催化活性较低和电极容易中毒的主要原因^[14]。因此, Pt/C 电极活化处理能提高电极对 CO_{ad} 氧化的电催化活性是电极活化处理能大幅度地增加 Pt/C 电极对乙醇氧化的电催化活性的原因之一。

3 结 论

上述的实验结果表明, 用丙酮和四氢呋喃混合溶液对碳载 Pt(Pt/C)电极进行活化处理后, Pt/C 电极对乙醇氧化的电催化活性有很大提高。在中性溶液中电催化活性提高的幅度要大于在酸性溶液中。其主要原因是电极的活化处理能除去在电极制备过程中加入的表面活性剂等杂质, 并使电极表面结构发生一定变化和 Pt 的暴露程度增加。另一方面电极活化处理能降低乙醇氧化中间产物 CO 在电极上的吸附强度, 减少了 CO 对电极表面的毒化作用。这个发现有望在 DMFC 的制备中得到实际应用。

参考文献:

- [1] Zhou W J, Zhou B, Li W Z, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **126**:16~19
- [2] Wasmus S, Kuver A. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **461**:14~31
- [3] Fridrich K A, Henglein F, Stimming U. *Electrochim. Acta.*, **2000**, **45**:3283~3293
- [4] Peled E, Livshits V, Duvdevani T. *J. Power Sources*, **2002**, **106**:245~248
- [5] Lamy C, Belgsir E M, Leger J M. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, **31**:799~809
- [6] Fujiwra N, Friedrich K A, Slimming U. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **472**:120~125
- [7] Jose P I S, Francisco J B R, Enes R M, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **420**:17~20
- [8] Watanabe M, Vchida M, Motoo S. *J. Electronanal. Chem.*, **1987**, **229**:395~406
- [9] Morimoto Y, Yeager E B. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **444**:95~100
- [10] Liao M S, Cabrera C R, Ishikava Y. *Surf. Sci.*, **2000**, **445**:267~282

- [11]Shen P K, Tseung A C. *J Electrochem Soc.*, **1994**,**141**: 3082~3090
- [12]LIU Chang-Peng(刘长鹏), YANG Hui(杨 辉), XING Wei(邢 巍), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **2002**,**07**:1367~1370
- [13]GAO Ying(高 颖), WU Bing(邬 冰), WAN Li-Juan(万丽娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(9):1108~1111
- [14]Waszczuk P, Wieckowski A, Zelenay P, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**,**511**(1~2):55~64