

Pt/C-SPE 和 PtRu/C-SPE 膜电极 上甲醇的催化氧化^①

苏爱华 李长志* 孙公权 张颖 陆天虹

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 采用化学还原法制得直接甲醇燃料电池中甲醇阳极氧化的 Pt/C 和 PtRu/C 催化剂. 结果表明后者比前者具有更高的催化活性. 通过 XRD 和 XPS 的分析, 阐明了 Ru 对提高甲醇电催化氧化活性的作用.

关键词 直接甲醇燃料电池, 甲醇, 电催化氧化, Pt/C, PtRu/C

直接甲醇燃料电池不需要燃料重整器, 是通过催化剂使甲醇和水反应, 在阳极生成二氧化碳和氢离子. 氢离子迁移到阴极, 与氧气反应生成水. 与外重整甲醇燃料电池相比, 具有体积小, 重量轻, 电池结构简单, 容易操作, 可靠性高, 维修方便和价格低等优点. 可以看出, 这类电池作为小型电站和交通运输工具的动力电源具有广阔的应用前景^[1]. 目前对甲醇电化学氧化有一定活性的催化剂多为铂族贵金属, 但是它们的催化活性依然较差^[2]. 这主要是甲醇的电化学活性低和氧化过程中催化剂表面上 CO_{ads} 的迅速积累造成的^[3]. 因此寻找新型高效催化剂, 减少或避免催化剂的中毒是目前研究的热点^[4].

至今, 甲醇电化学氧化催化剂的制备有多种方法^[5]. 本工作采用简单易行的化学还原法, 制备出直接甲醇燃料电池中甲醇阳极氧化的不同催化剂. 用循环伏安和慢速动电位扫描极化测量, 研究了这些催化剂/固体聚合物电解质(SPE)膜电极上甲醇催化氧化的性能, 并用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对所制得的催化剂进行了形态和组成的表征.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

555B 型恒电位/恒电流仪, DCG-2 型多功能程序给定器, 60000 系列 x-y 记录仪, 荷兰 Philips 公司 PW1710 型 X 光散射仪, 英国 VG 公司 ESCALAB-MK II 仪. 所用试剂均为分析纯. 洗涤和配制溶液均用二次蒸馏水. 固体聚合物电解质膜为 Nafion 117 (Aldrich).

1.2 催化剂的制备

将所需要量的上海松木碳(930 °C 通 CO₂ 处理 1 h)配成悬浮液, 搅拌, 加热至 80 °C, 接着加入 H₂PtCl₆ 溶液(1 g H₂PtCl₆ · 6H₂O 配成 100 mL 溶液)和 RuCl₃ 溶液(1g RuCl₃ · xH₂O 配成 50 mL

① 本文 1995-04-19 收到, 1995-07-10 收到修改稿

溶液),煮沸2 h.滴加过量的HCOONa溶液进行还原,继续煮沸1 h.室温下长时间搅拌,过滤,用热水多次洗涤,直到无Cl⁻为止.最后把得到的催化剂在烘箱中110 ℃干燥12 h.空气中360 ℃处理30 min的PtRu/C催化剂用PtRu/C_T表示.

制备Pt/C催化剂的不同之处是不加入RuCl₃溶液.

1.3 电极的制备

在催化剂中加约13%聚四氟乙烯(PTFE)和少量的Nafion溶液.搅匀后,均匀地涂在防水碳布的一侧,110 ℃烘干.将Nafion 117膜处理后^[6],再与碳布催化剂的一面热压在一起,温度为125 ℃,压力为4 MPa,时间为90 s,制成含Pt约0.8 mg·cm⁻²,Ru 0.5 mg·cm⁻²,表观面积为1.0 cm⁻²的SPE膜电极.

1.4 电化学测试

电化学实验采用三电极体系的聚四氟乙烯电解池(图1).电解池的A室装2.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄,同时放置铂网对电极.磁性泵以一定的流速使1 mol·L⁻¹CH₃OH + 2.5 mol·L⁻¹H₂SO₄循环流过B室.B室中还有连通Hg/Hg₂SO₄(MSE)参比电极的毛细管(文中的电极电位都是相对于MSE而言的).在电位为-0.5~0.8 V范围内进行循环伏安扫描,慢速动电位扫描极化曲线测量是从开路电位开始的.两种方法的扫速均为2 mV·s⁻¹.电解液中通以高纯氮气,工作温度为60 ℃.

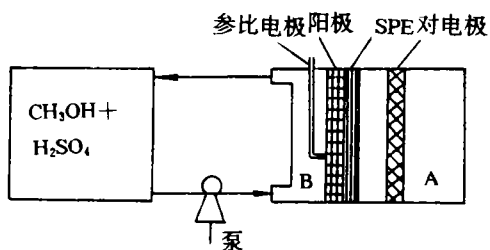


图1 聚四氟乙烯电解池的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the cell

2 结果与讨论

2.1 电极的电化学性能

图2为PtRu/C_T-SPE(1)、PtRu/C-SPE(2)和Pt/C-SPE(3)膜电极在1 mol·L⁻¹CH₃OH + 2.5 mol·L⁻¹H₂SO₄中的循环伏安图.可以看出,当电位正向扫描时,在0.3~0.4 V之间出现一个大的氧化峰.比较氧化峰催化电流的大小,顺序是PtRu/C_T-SPE>PtRu/C-SPE>Pt/C-SPE.另外,甲醇在PtRu/C_T-SPE和PtRu/C-SPE膜电极上的开始反应电位(oneset potential)为-0.2 V左右,而在Pt/C-SPE膜电极上为-0.1 V左右.由此可见,PtRu/C催化剂的活性比Pt/C的高,高温处理过的PtRu/C_T催化剂的催化活性比未处理的高.

图3为PtRu/C_T-SPE(1)、PtRu/C-SPE(2)和Pt/C-SPE(3)膜电极上甲醇氧化的极化曲线.由该图可以看出,PtRu/C_T-SPE和PtRu/C-SPE膜电极的开路电位比Pt/C-SPE的约负150 mV左右(前者的开路电位为-0.38 V,后者的为-0.23 V),这对提高甲醇燃料电池的开路电压很有利.同时,在甲醇的氧化过程中,PtRu/C-SPE膜电极比Pt/C-SPE膜电极具有较小的过电位,而PtRu/C_T-SPE膜电极的过电位比上述两种电极都小.如电位为0.3 V时,PtRu/C_T-SPE膜电极的电流为550 mA,催化剂未经高温处理过的电流为300 mA,Pt/C-SPE膜电极只有160 mA.总之,极化曲线测量表明,催化活性的顺序也是PtRu/C_T-SPE>PtRu/C-SPE>Pt/C-SPE.这与循环伏安测得的结果是一致的.

对所制备的催化剂初步进行了甲醇阳极恒电位放电寿命实验,以评估它们的稳定性.有关

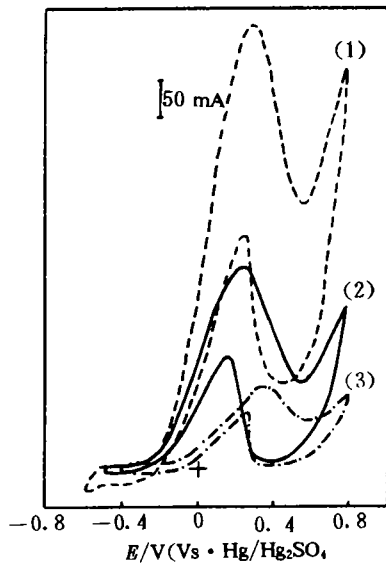


图2 PtRu/C_r-SPE(1)、PtRu/C-SPE(2)和Pt/C-SPE(3)膜电极上甲醇氧化的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of methanol oxidation at PtRu/C_r-SPE(1), PtRu/C-SPE(2) and Pt/C-SPE(3) electrodes.

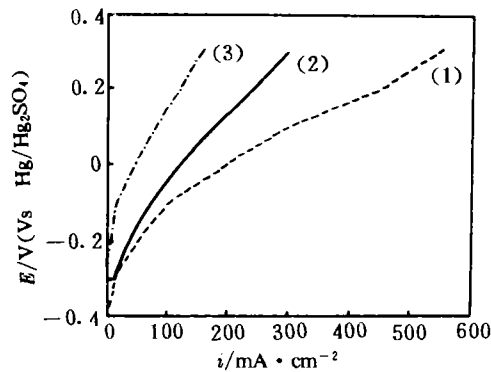


图3 PtRu/C_r-SPE(1)、PtRu/C-SPE(2)和Pt/C-SPE(3)膜电极上甲醇氧化的极化曲线

Fig. 3 Current vs. potential curves for methanol oxidation at PtRu/C_r-SPE(1), PtRu/C-SPE(2) and Pt/C-SPE(3) electrodes.

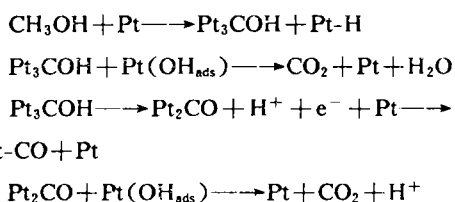
结果如下:在恒电位0.3 V时,PtRu/C_r-SPE、PtRu/C-SPE 和Pt/C-SPE 电极的初始电流分别为400 mA,270 mA 和140 mA,放电50 h后,电流分别变为350 mA,200 mA 和60 mA,由此可说明上述催化剂的稳定程度.长时间放电和电池寿命试验正在进行中.

2.2 XRD 和XPS 分析

XRD 是在室温,CuK_α 作光源,波长 $\lambda=0.1542$ nm 的条件下进行的.图4是Pt/C(1)、Ru/C(2)、和PtRu/C_r(3)催化剂粉末的XRD图.从图4(1)和(2)可以看出,在Pt/C和Ru/C的衍射图中分别出现了铂和钌的衍射峰.在PtRu/C_r的衍射图(图4(c))中,除了铂和钌的衍射峰外,在大约 $2\theta=43.3^\circ$ 和 $2\theta=61.6^\circ$ 处出现两个新的衍射峰.表明在PtRu/C_r催化剂中可能有铂和钌合金相形成.而未经高温处理的PtRu/C催化剂中则没有铂和钌合金相形成(图略).可以认为,PtRu合金的形成能改善铂的吸附性能,对甲醇的催化氧化是有利的.因此,高温处理的PtRu/C_r比未处理的PtRu/C的催化活性高.

催化剂PtRu/C_r(1)、PtRu/C(2)和Pt/C(3)的XPS谱图(以AlK_α为光源)如图5所示.结果发现,由于Ru 3d_{3/2}的结合能与C 1s的几乎相等,很强的C 1s峰干扰了Ru3d特征峰.由Pt 4f的XPS谱图可以得出,在这些催化剂中铂是以两种形态存在的.结合能为 $4f_{7/2}=71$ eV, $4f_{5/2}=74$ eV左右,与本体铂(零价)的相近.结合能为 $4f_{7/2}=75$ eV, $4f_{5/2}=78$ eV左右,与四价铂的相近^[7].通过比较可知,高温处理的和未处理的PtRu/C中两种价态的铂含量几乎相等,但四价铂的相对含量都比Pt/C中的多.这样,致使PtRu/C催化剂比Pt/C具有更负的开路电位^[7].

甲醇的催化氧化机理如下^[8]:



即甲醇首先吸附在铂的表面,接着甲醇氧化脱氢生成中间体 Pt_3COH .当有活性氧时,该中间体就反应生成最终产物水和二氧化碳.如活性氧不足,则脱氢生成 Pt_2CO 或 Pt-CO 类物质,该类物质已被现场红外光谱所证实,能使催化剂中毒^[9].因此,甲醇氧化的关键步骤是生成大量 $\text{Pt}(\text{OH}_{\text{ads}})$ 类的活性中间体.这类中间体可提供活性氧与 Pt-CO 反应,从而提高催化剂的活性.在 PtRu/C 催化剂中, Ru 比 Pt 更易氧化, Ru 的表面反应提高了甲醇氧化过程中中间体的氧化速率,同时促进四价铂与介质反应,生成可提供活性氧的中间体 $\text{Pt}(\text{OH}_{\text{ads}})$,进而提高了催化剂的活性.所以,不管处理与否, PtRu/C 的催化活性都比 Pt/C 的高.

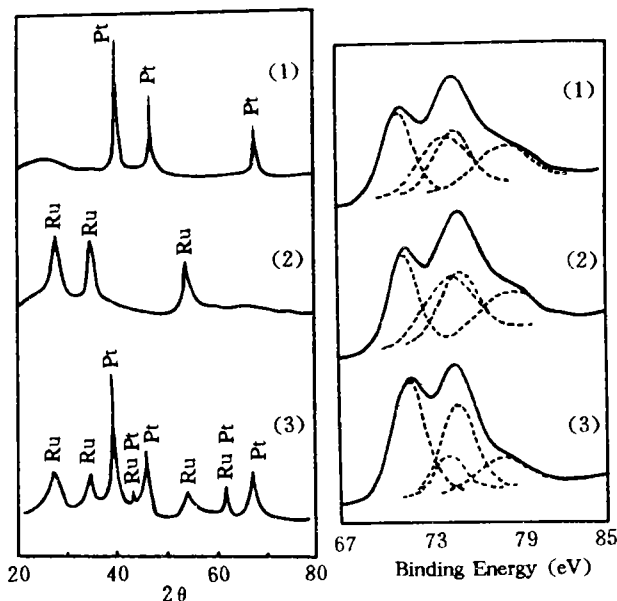


图4 Pt/C(1)、Ru/C(2)和 PtRu/C(3)催化剂的 X射线衍射图
Fig. 4 XRD Patterns of Pt/C(1), Ru/C(2) and PtRu/C(3)

图5 PtRu/C_r(1)、PtRu/C(2)和Pt/C(3)催化剂的 XPS图
Fig. 5 XPS spectra of catalysts: PtRu/C_r(1), PtRu/C(2) and Pt/C(3)

Catalytic Oxidation of Methanol on Pt/C-SPE and PtRu/C-SPE Electrodes

Su Aihua Li Changzhi* Sun Gongquan
Zhang Ying Lu Tianhong

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

Abstract Anode catalysts of methanol oxidation for direct methanol fuel cell, Pt/C and PtRu/C, were prepared by chemical reduction in this work. The results indicated that the PtRu/C showed higher electrocatalytic activity than that of Pt/C. It was explained by XRD and XPS analyses that the existence of Ru enhanced the catalytic activity for electrochemical oxidation of methanol.

Key words Direct methanol fuel cell, Methanol, Electrocatalytic oxidation, Pt/C, PtRu/C

References

- 1 Surampudi S, Narayanan S R, Vamos E et al. Advances in direct oxidation methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 1994, 47:377
- 2 Goodenough J B, Hamnett A, Kennedy B J et al. XPS investigation of platinized carbon electrodes for the direct methanol air fuel cell. *Electrochim. Acta*, 1987, 32:1 233
- 3 Hughes V B, Miles R. A cyclic voltammetric investigation of adsorbed residues derived from methanol on platinum-based electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 145:87
- 4 Watanabe M, Saegusa S. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 271:213
- 5 Janssen M M P, Moolhuysen J. Platinum-tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying. *Electrochim. Acta*, 1976, 21:861
- 6 Hari P. Dhar, On solid polymer fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 357:237
- 7 Goodenough J B, Hamnett A, Kennedy B J et al. Methanol oxidation on unsupported and carbon supported Pt+Ru alloys. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 240:133
- 8 Kennedy B J, Hamnett A. Oxidation formation and reactivity for methanol oxidation on platinised carbon anodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 283:271
- 9 Vielstich W, Christensen P A, Weeks S A et al. Evidence for COH as an adsorbed intermediate in the anodic oxidation of methanol by ECDTMS and SNIFTIRS. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 242:327

www.cnki.net