

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

乙醇在 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂上的电催化氧化

褚道葆^{1,*} 尹晓娟¹ 冯德香¹ 林华水² 田昭武²¹安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽省功能性分子固体重点实验室, 安徽 芜湖 241000;²厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要 通过前驱体Ti(OEt)₄直接水解和电化学扫描电沉积法制备在Ti基体上的纳米TiO₂-碳纳米管复合膜载Pt(Pt/nanoTiO₂-CNT)复合催化剂. 透射电镜(TEM)和X射线衍射(XRD)结果表明, 锐钛矿型纳米TiO₂粒子和Pt纳米粒子(粒径均为5-10 nm)均匀地分散在碳纳米管表面. 通过循环伏安和计时电流法研究表明, Pt/nanoTiO₂-CNT复合催化剂(Pt载量为0.32 mg·cm⁻²)具有高达51.8 m²·g⁻¹的电化学活性比表面积, 常温常压下对乙醇的电化学氧化具有高催化活性和稳定性, 乙醇氧化峰电位分别为0.59、0.96和0.24 V, 氧化峰电流密度分别达到-115、-113和-75 mA·cm⁻². 复合催化剂对乙醇电氧化的高催化活性可归因于nanoTiO₂-CNT和Pt纳米粒子的协同催化作用.

关键词: 乙醇电氧化, 直接乙醇燃料电池, 阳极催化剂, 纳米TiO₂, 碳纳米管, 铂纳米粒子

中图分类号: O646

Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Pt/nanoTiO₂-CNT Complex Catalysts

CHU, Dao-Bao^{1,*} YIN, Xiao-Juan¹ FENG, De-Xiang¹ LIN, Hua-Shui² TIAN, Zhao-Wu²

¹Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, P. R. China; ²Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract Pt/nanoTiO₂-CNT complex catalysts were prepared by direct hydrolysis of Ti(OEt)₄ and electrochemical scan electrodeposition method. The results of XRD and SEM showed that the nanoTiO₂ (anatase) and Pt nanoparticles (size about 5-10 nm) were dispersed uniformly on CNT film surface. The electrocatalytic activity of Pt/nanoTiO₂-CNT electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiogram. The results indicated that Pt/nanoTiO₂-CNT electrode (Pt loading was 0.32 mg·cm⁻²) exhibited high electrochemical activity surface area (51.8 m²·g⁻¹) and very high electrocatalytic activity and stability for the electro-oxidation of ethanol at room temperature in atmosphere pressure. The oxidation peak potentials of ethanol were 0.59, 0.96, and 0.24 V, and the corresponding oxidation peak current densities were -115, -113, and -75 mA·cm⁻². The high electrocatalytic activity and good stability can be attributed to the synergistic catalytic effect among nanocomposite.

Keywords: Electro-oxidation of ethanol, Direct ethanol fuel cell, Anode catalyst, Nanocrystalline TiO₂, Carbon nanometer tubes, Pt nanoparticle

直接醇类燃料电池(DAFC)由于其燃料来源丰富、价格低廉、携带和储存安全方便等独特的优越性而成为当前燃料电池研究的前沿课题^[1-6]. 其中直接甲醇燃料电池(DMFC)受到广泛关注^[2], 然而由于甲醇有

Received: February 20, 2006; Revised: March 29, 2006. * Correspondent, E-mail: dbchu@sina.com; Tel: 0553-3869304-8018.

国家自然科学基金(20476001)和安徽省自然科学基金(00045317)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

一定的毒性,限制其在诸如手机、笔记本电脑等可移动电源领域的应用.因此探索其它无毒有机小分子燃料十分必要.乙醇可从农作物中大量生产,来源丰富,是一种可再生无毒绿色燃料,因而直接乙醇燃料电池(DEFEC)具有更广阔的应用前景,近年来受到国内外研究者的关注^[3].乙醇因含有C—C键,电氧化过程更为复杂,常用的Pt基催化剂对乙醇氧化的电催化活性不高^[4].因此,研究对乙醇氧化具有高催化活性的阳极催化剂是发展DEFEC的关键^[5].目前报道的DEFEC阳极催化剂性能较好的有PtSn^[3,6-7]、PtRu^[8]、PtRuMo^[9]以及PtRu/CuNi^[10]合金.但总体而言,其催化活性和稳定性仍不能令人满意.纳米TiO₂(nanoTiO₂)在酸、碱介质中都有很好的稳定性,是一种性能优良的电催化剂和催化剂载体^[11],并可以改变Pt表面的电子特性,降低CO在其表面的吸附强度^[12].碳纳米管(CNT)具有独特的电学、热导和力学性能,且拥有纳米级管腔结构、较高的比表面积和表面活性^[13-15].本研究采用电化学方法合成前驱体Ti(OEt)₄,经直接水解法制备纳米TiO₂-CNT复合膜,通过电化学扫描法直接在纳米TiO₂-CNT复合膜上欠电位沉积(UPD)Pt纳米粒子得到纳米TiO₂-CNT复合膜载Pt(Pt/nanoTiO₂-CNT)复合催化剂,采用透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)方法对复合催化剂进行了表征,并运用循环伏安和计时电流法研究了Pt/nanoTiO₂-CNT复合催化剂对乙醇氧化的电催化活性和稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂H₂SO₄、H₂PtCl₆、无水乙醇、丙酮等,均为分析纯,多壁碳纳米管由厦门大学化学系提供,Ti金属用TA₁型纯钛(纯度99.5%),电解液用二次蒸馏水配制.电化学研究使用CHI660A电化学工作站(美国CH公司)和LK98电化学系统(天津市兰力科化学电子高科技公司).TEM表征用Model S-520电子显微镜(Hitachi, Japan),XRD表征用Lab XRD-6000 X射线衍射仪(SHMADZU, Japan).

1.2 实验方法

采用前驱体Ti(OEt)₄直接水解法^[16]制备TiO₂纳米溶胶,定量加入经活化处理和超声分散的CNT乙醇溶液制成纳米TiO₂/CNT复合溶胶,通过提拉法将纳米TiO₂-CNT溶胶均匀涂覆在已处理好的Ti基体上,干燥后在马弗炉中恒温723 K焙烧30 min,如

此重复4-5次制得nanoTiO₂-CNT复合膜(m(TiO₂)/m(CNT)=9),再经电化学扫描沉积Pt纳米粒子得到nanoTiO₂-CNT复合膜载Pt(Pt/nanoTiO₂-CNT)复合催化剂,Pt载量由沉积电量计算.同样条件制备纯nanoTiO₂膜载Pt(Pt/nanoTiO₂)催化剂.

电化学研究采用常规三电极体系的电解池进行测量,工作电极分别为Pt/nanoTiO₂-CNT复合电极(表观面积0.04 cm²)和Pt/nanoTiO₂电极,Pt黑电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,测试分别在1 mol·L⁻¹ H₂SO₄和0.5 mol·L⁻¹ CH₃CH₂OH+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中常温常压下进行,测量前通高纯Ar气20 min以除去溶解氧.通过CHI660A电化学工作站得到的测试结果由联机计算机进行数据处理.

2 结果与讨论

2.1 扫描电沉积Pt纳米粒子及电化学行为

图1为在5 mmol·L⁻¹ H₂PtCl₆+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中扫描电沉积Pt纳米粒子的循环伏安曲线.由图可见,随着扫描次数的增加,在-0.2~0.05 V电位范围内出现氢的吸、脱附电流峰且越来越高,表明铂微粒不断沉积到nanoTiO₂/CNT复合膜上^[17-18];Pt的电沉积主要发生在0.0~0.4 V电位区间,说明扫描电沉积Pt纳米粒子是一种欠电位沉积(UPD)过程;在0.5~0.6 V之间出现大颗粒Pt的氧化溶解电流,从而使电沉积的Pt粒子具有均匀的纳米尺度.通过控制扫描次数来控制铂的沉积量^[19].

图2a为Pt/nanoTiO₂-CNT复合电极在1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中的循环伏安(CV)行为,图2b为对应

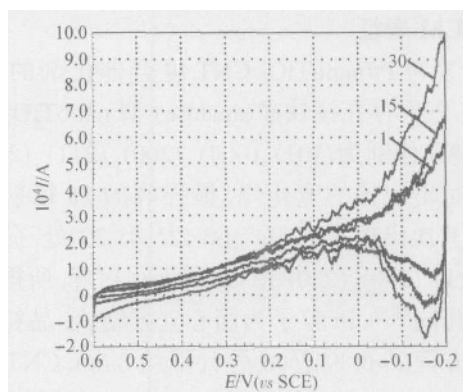


图1 nanoTiO₂-CNT膜电极扫描电沉积Pt的循环伏安图
Fig.1 Cyclic voltammograms of nanoTiO₂-CNT film electrode

5 mmol·L⁻¹ H₂PtCl₆+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄; 1, 15, 30: the number of cycle; scan rate: 0.05 V·s⁻¹

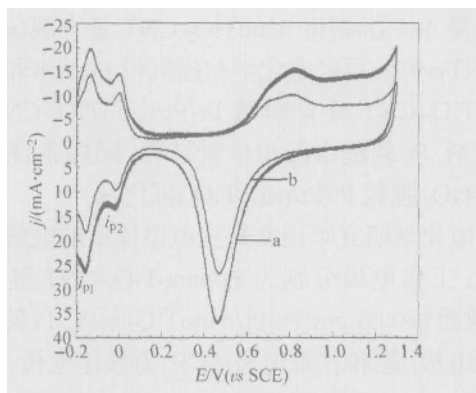
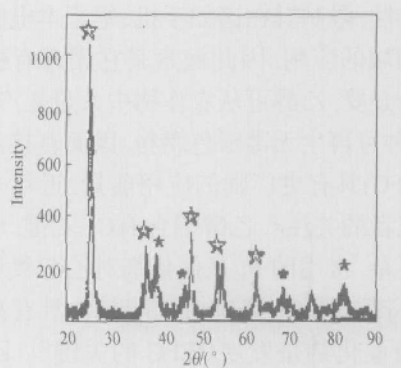


图2 复合电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of complex electrode

(a) Pt/nanoTiO₂-CNT complex electrode;(b) Pt/nanoTiO₂ electrodesolution: 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄, scan rate: 0.1 V·s⁻¹图3 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的 XRD 图Fig.3 XRD pattern of Pt/nanoTiO₂-CNT complex catalysts: nanoTiO₂; *: Pt

的纯 nanoTiO₂ 膜载 Pt 电极的 CV 行为。由图可见, 两种电极均呈现 Pt 的典型电化学行为且活性很高, 而 nanoTiO₂-CNT 复合膜载 Pt 电极比纯 nanoTiO₂ 膜载 Pt 电极活性更高。氢在多晶 Pt 表面的吸附电量为一定值(等于 210 μC·cm⁻²), 不随扫描速率的改变而改变, 工作电极的真实表面积可由 CV 曲线氢吸脱附电位区间内氢吸附电量(Q_H)估算。通过 CV 曲线积分求得 Q_H 为 3.5 × 10⁴ μC, 计算得到 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的电化学活性比表面积为 51.8 m²·g⁻¹, 明显大于 Pt/nanoTiO₂ (图 2b)。在 0.80 V 和 0.46 V 附近出现的电流峰对应铂氧化物 PtO、Pt₂O₃ 的氧化还原峰, 高的峰电流表明扫描电沉积 Pt 纳米粒子在 nanoTiO₂-CNT 复合膜表面得到高度分散, 电极活性明显提高。

2.2 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的 XRD 和 TEM 表征

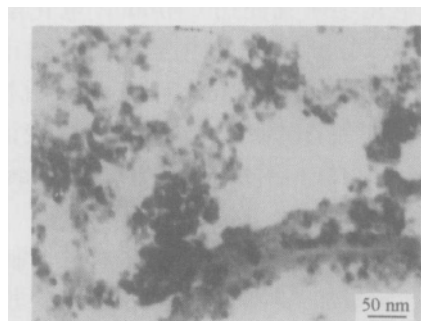
图 3 为 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的 XRD 衍射图, 图中存在锐钛矿(anatase)型 nanoTiO₂ 晶型的衍射峰(分别为(101)、(004)、(200)、(211)、(204)晶面), 同时出现铂的宽化峰, 最强峰的 2 衍射角为 39.76°; 其次出现在 47.89°、68.42°、81.20° 处, 分别为 Pt 的(111)、(200)、(220)、(311) 晶面衍射峰, 所得结果与文献相同^[20-22]。Pt 粒子为面心立方结构, 晶粒大小按谢乐方程($d=0.89\lambda/b\cos\theta$) 计算约 8 nm。CNT 的衍射峰($2\theta=25.243^\circ$) 与纳米 TiO₂ 的(101)面衍射峰($2\theta=25.243^\circ$) 正好重合

图 4 为 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的 TEM 照片。由图可见, 电沉积 Pt 纳米粒子和 nanoTiO₂ (粒径均约 5~10 nm) 均匀地和 CNT 结合在一起。碳纳米

管具有良好的导电性和表面活性, 碳纳米管的存在减少了纳米 TiO₂ 和 Pt 粒子的团聚, 比表面积和表面活性有了更大提高。

2.3 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂对乙醇氧化的电催化活性

图 5a 为乙醇在 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂(载 Pt 量为 0.32 mg·cm⁻²) 上电氧化的循环伏安曲线并和纯 nanoTiO₂ 膜载 Pt 催化剂(图 5b) 比较。由图可见, 两种催化剂对乙醇电氧化均具有催化活性, 而 nanoTiO₂-CNT 复合膜载 Pt 催化剂活性更高。在氢吸脱附区, Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的氢吸脱附电流明显小于 Pt/nanoTiO₂ 电极, 表明复合催化剂对乙醇的吸附能力更强, 从而减少了对氢的活性点; 正向扫描时乙醇阳极氧化电流起于 0.10 V, 在 0.59 和 0.96 V 观察到两个乙醇阳极氧化峰^[9], 峰 I 达到 -115 mA·cm⁻², 峰 II 达到 -113 mA·cm⁻², 当反向扫描时, 约在 0.36 V 出现铂表面氧化物的还原峰, 因铂氧化物还原成为活性铂原子, 导致在 0.24 V 时出现乙醇

图4 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂的 TEM 形貌Fig.4 TEM image of Pt/nanoTiO₂-CNT complex catalysts

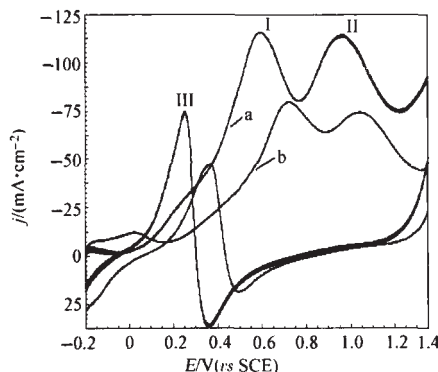


图5 乙醇电氧化的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of ethanol electro-oxidation

solution: 0.5 mol · L⁻¹ ethanol + 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄

scan rate: 0.05 V · s⁻¹

(a) Pt/nanoTiO₂-CNT complex electrode;

(b) Pt/nanoTiO₂ electrode

氧化的电流峰 III^[23], 峰电流密度达到 -75 mA · cm⁻², 与文献[6-10]报道的 PtSn、PtRu、PtRuMo 等催化剂相比氧化峰电流密度均有较大提高。

Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂对乙醇电催化氧化的高催化活性可归结为两方面因素: 一方面是由于 nanoTiO₂ 与 Pt 催化剂产生协同作用, 从而降低 Pt 对中毒物 CO 的吸附强度^[24], 使 CO 在大量含氧基团的存在下更容易氧化为 CO₂, 释放出大量 Pt 的活性点, 降低了毒物 CO_{ad} 的积累, 提高了抗中毒能力; 另一方面由于复合膜中掺杂的 CNT 改善了 nanoTiO₂ 和 Pt 纳米粒子的分散度, 增加了膜的导电性和活性比表面积, 同时由于用酸处理过的碳纳米管在管口和管壁产生了大量的 -COOH、-OH 活性基团^[25], 大量含氧物种的存在进一步提高了复合催化剂的催化活性。

图 6 为乙醇电氧化的计时电流曲线。由图可见, 控制电位 0.54 V, 乙醇在 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂上电氧化 30 min 后放电电流密度仍大于 10 mA · cm⁻², 且放电电流曲线(曲线 a)较为平缓, 显示出对乙醇电氧化的高催化活性和稳定性, 这对于进一步发展实用化乙醇燃料电池具有重要意义。

3 结论

1) 通过前驱体 Ti(OEt)₄ 直接水解和电化学扫描电沉积法制备出具有纳米结构的 TiO₂-碳纳米管复合膜载 Pt(Pt/nanoTiO₂-CNT)复合催化剂; 复合催化剂(Pt 载量为 0.32 mg · cm⁻²) 具有高达 51.8 m² · g⁻¹ 的

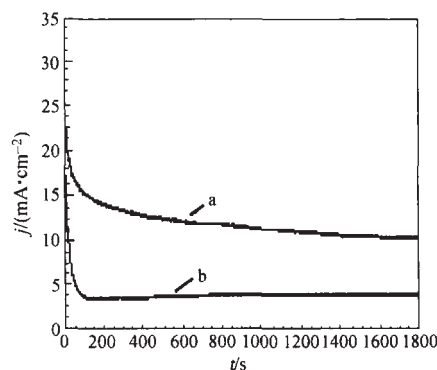


图6 乙醇电氧化的计时电流曲线

Fig.6 Time vs current plot of ethanol electro-oxidation

The applied potential was 0.54 V (vs SCE) for 1800 s;

solution: 0.5 mol · L⁻¹ ethanol + 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄

(a) Pt/nanoTiO₂-CNT complex electrode;

(b) Pt/nanoTiO₂ electrode

电化学活性比表面积。

2) 复合催化剂在常温常压下对乙醇的电化学氧化具有高催化活性和稳定性, 氧化峰电流密度高达 -115 mA · cm⁻², 性能优于 PtSn、PtRu 等合金催化剂, 对发展实用化乙醇燃料电池具有重要意义。

References

- 1 Claude, L.; Alexandre, L.; V éonique, L. R.; Fabien, D.; Christophe, C.; L éger, J. M. J. Power Sources, 2002, 105: 283
- 2 (a) Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Zhao, X. S.; Zhou, Z. H.; Yan, S. Y.; Tang, S. H.; Wang, G. X.; Zhou, B.; Xin, Q. Electrochim. Acta, 2005, 50: 2371
(b) Ge, J. B.; Liu, H. T. J. Power Sources, 2005, 142: 56
(c) Chu, D. B.; Feng, D. X.; Zhang, J. H.; Lin, H. S.; Hu, W. L.; Tian, Z. W. Acta Chim. Sin., 2005, 63(22): 2027 [褚道葆, 冯德香, 张金花, 林华水, 胡维玲, 田昭武. 化学学报(Huaxue Xuebao), 2005, 63(22): 2027]
- 3 (a) Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Zhou, Z. H.; Zhou, W. J.; Xin, Q. Catal. Today, 2004, 93-95: 665
(b) Spinac é E. V.; Neto, A. O.; Linardi, M. J. Power Sources, 2004, 129: 121
- 4 Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; L éger, J. M. J. Power Sources, 2002, 105: 283
- 5 Zhou, W. J.; Li, W. Z.; Song, S. Q.; Zhou, Z. H.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Poulanius, K.; Kontou, S.; Tsiakaras, P. J. Power Sources, 2004, 131: 217
- 6 Lamy, C.; Rousseau, S.; Belgsir, E. M.; Coutanceau, C.; L éger, J. M. Electrochim. Acta, 2004, 49: 3901
- 7 (a) Zhou, W. J.; Song, S. Q.; Li, W. Z.; Zhou, Z. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Douvartzides, S.; Tsiakaras, P. J. Power Sources, 2005, 142: 50

- (b) Jiang, L. H.; Zhou, Z. H.; Zhou, W. J.; Wang, S. L.; Wang, G. X.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2004, 25: 1511 [姜鲁华, 周振华, 周卫江, 王素力, 汪国雄, 孙公权, 辛勤. 高等学校化学学报 (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2004, 25: 1511]
- 8 (a) Ma, G. X.; Tang, Y. W.; Yang, H.; Zhou, Y. M.; Xing, W.; Lu, T. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2003, 19(11): 1001 [马国仙, 唐亚文, 杨辉, 周益明, 邢巍, 陆天虹. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2003, 19(11): 1001]
(b) Ma, G. X.; Tang, Y. W.; Zhou, Y. M.; Xing, W.; Lu, T. H. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2004, 20: 394 [马国仙, 唐亚文, 周益明, 邢巍, 陆天虹. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), 2004, 20: 395]
- 9 (a) Neto, A. O.; Franco, E. G.; Aricó E.; Linardi, M.; Gonzalez, E. R. *J. Eur. Ceramic Soc.*, 2003, 23: 2987
(b) Neto, A. O.; Giz, M. J.; Perez, J.; Ticianelli, E. A. J. *Electrochem. Soc.*, 2002, 149: A272
- 10 Gupta, S. S.; Mahapatra, S. S.; Datta, J. J. *Power Sources*, 2004, 131: 169
- 11 (a) Chu, D. B.; Li, X. H.; Liu, X. Y.; Yao, W. L. *Chin. J. Chem.*, 2004, 22: 1231
(b) Chu, D. B.; Li, X. H.; Feng, D. X.; Gu, J. S.; Shen, G. X. *Acta Chim. Sin.*, 2004, 62: 2403 [褚道葆, 李晓华, 冯德香, 顾家山, 沈广霞. 化学学报(Huaxue Xuebao), 2004, 62: 2403]
(c) Chu, D. B.; Yao, W. L.; Gu, J. S.; Li, X. H.; Sheng, G. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2004, 25: 2137 [褚道葆, 姚文俐, 顾家山, 李晓华, 沈广霞. 高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2004, 25: 2137]
- 12 Hayden, B. E.; Malevich, D. V. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3: 395
- 13 Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature*, 1992, 358: 220
- 14 Che, G.; Lakshmi, B. B.; Fisher, E. R. *Nature*, 1998, 393: 346
- 15 Li, W. Z.; Liang, C. H.; Zhou, W. J.; Qiu, J. S.; Li, H. Q.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Carbon*, 2004, 42: 423
- 16 (a) Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Mater. Res. Bull.*, 2002, 37: 1851
(b) Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Electrochim. Acta*, 2002, 47: 2769
- 17 Gloaguen, F.; Leger, J. M.; Lamy, C. J. *Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 1052
- 18 Dou, J. H.; Li, W. S.; Li, H.; Hong, Q. M.; Chen, H. Y.; Nan, J. M. *Chinese J. Power Sources*, 2003, (s1): 183 [都君华, 李伟善, 李红, 黄启明, 陈红雨, 南俊民. 电源技术(Dianyuan Jishu), 2003, (s1): 183]
- 19 Chen, G. L.; Sun, S. G.; Chen, S. P.; Zhou, Z. Y. *Electrochemistry*, 2000, 6: 406 [陈国良, 孙世刚, 陈声培, 周志有. 电化学(Dianhuaxue), 2000, 6: 406]
- 20 (a) Chen, W. X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Chem. Commun.*, 2002, 21: 2588
(b) Chen, W. X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Acta Chim. Sinica*, 2004, 62: 42 [陈卫祥, Lee, J. Y., 刘昭林. 化学学报(Huaxue Xuebao), 2004, 62: 42]
- 21 He, Z.; Chen, J.; Liu, D.; Tang, H. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, 85: 396
- 22 Reddington, E.; Sapienza, A. G.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science*, 1998, 280: 1735
- 23 Zhong, Q. L.; Zhang, B.; Zhang, L.; Yang, X. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2004, 20: 1163 [钟起玲, 张兵, 章磊, 杨熊元. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2004, 20: 1163]
- 24 Liu, C. P.; Yang, H.; Xing, W.; Lu, T. H. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2002, 23: 1367 [刘长鹏, 杨辉, 邢巍, 陆天虹. 高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2002, 23: 1367]
- 25 Tian, F. M.; John, L.; Falconer, J. L. *J. Catal.*, 1990, 123: 443