

碳载铂纳米微粒修饰的玻碳电极 对甲醇的电催化氧化

彭程¹, 程璇¹, 张颖¹, 陈羚¹, 范钦柏²

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

(2. 美国气体技术研究院, 伊利诺伊斯 60018)

摘要: 利用 X 射线粉末衍射、透射电镜和扫描电镜对商用 Pt/C 催化剂反应前后的变化进行了物化表征, 同时应用电化学方法研究了甲醇在碳载铂纳米微粒修饰的玻碳电极上的电催化氧化性能。结果表明, 修饰电极对甲醇氧化呈现较高的电催化活性。铂氧化物的电催化还原在 Pt/C 催化剂中受到了抑制, 该现象可能是由于 Pt 与载体碳间的强烈作用所引起的。通过扫描电镜和循环伏安研究表明, 该催化剂对甲醇的氧化可能存在着表面结构敏感效应。

关键词: 纳米微粒; 玻碳; 甲醇; 电催化氧化

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2005)06-0950-04

1 引言

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 可以直接利用甲醇作为燃料, 甲醇来源丰富, 价格便宜, 易携带和储存, 具有高的能密度 (甲醇的能密度约为氢气的 5 倍) 并且可以利用现有的燃料供应系统, 已经变得比常规氢燃料电池更具有吸引力。DMFC 结构简单, 质量轻, 体积小, 比能量密度高, 维修方便, 容易操作, 是便携式电子设备、移动电话和电动汽车理想的动力源^[1]。然而, DMFC 的商业化却受到了阳极催化剂对甲醇的电催化性能差的困扰。因此, 甲醇电氧化机理和甲醇直接氧化电催化研究是 DMFC 开发的一个重要课题。

Pt/C 催化剂是 DMFC 中广为使用的催化剂。将 Pt 载附在碳载体上不仅增加了 Pt 的分散度, 使制备粒径为纳米级的 Pt 晶粒成为可能, 而且可显著降低 Pt 的载量, 同时铂与碳的相互作用又降低了 Pt 的聚结速度。过渡金属纳米微粒在催化、光电化学、超敏化学传感器等方面有着重要的应用前景。一些研究表明纳米尺度的铂对某些反应的催化性能大大优于传统的催化剂。本文对实用型纳米尺度的 Pt/C 催化剂进行了物化表征, 同时, 对其修饰的玻碳电极上的甲醇电催化氧化行为进行了探讨。

2 实验

2.1 仪器和试剂

收稿日期: 2003-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(20073036)资助

作者简介: 彭程, 男, 1972 年生, 博士生, 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005, 电话: 0592-2181752, 联系人: 程璇, xcheng@xmu.edu.cn

X 射线衍射 (XRD) 测试采用日本理学公司 Rigaku D/Max-3C 衍射仪, 石墨单色器, CuK_α 线, 管电压 40 keV, 管电流 30 mA。利用 JEOL JEM-100CX II (100 kV) 透射电镜和 LEO1530 场发射扫描电镜对样品进行颗粒尺寸和形貌分析。

电化学测量采用美国 CHI-660 电化学综合测试系统在传统的 3 电极体系的电解池中进行。对电极为镀铂黑的铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 为避免 SCE 中 Cl^- , K^+ 等离子的干扰, 将其与电解池用液桥 (电解质溶液) 隔开。工作电极的基体为玻碳电极 (5 mm 直径, Johnson Matthey), 使用前用抛光剂 (0.25 μm 金刚石抛光剂, Beulhur) 抛光呈镜面, 然后在蒸馏水中超声清洗 5 min, 并用 Millipore 超纯水淋洗干净。所用试剂均为分析纯。所使用的催化剂皆为商用催化剂 (30%Pt/C, Johnson Matthey)。

2.2 电极的制备

将商用催化剂、异丙醇、去离子水和 5%Nafion 溶液 (DuPont, U.S.A.) 按一定的比例混合, 混合后用磁力搅拌器搅拌均匀制成催化剂浆液, 用驼毛刷将浆液均匀地涂敷在玻碳电极的端面, 然后在恒温干燥箱中于 120°C 条件下烘 1 h。

2.3 电化学测试

甲醇在工作电极上的循环伏安曲线测试在 0.5 mol/L CH_3OH +0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测定, 测量前向溶液中通高纯氮气 30 min 以除去溶解在溶液中的

氧气, 测量中保持高纯氮气流过液面以防止空气中杂质干扰, 实验在 25℃ 下进行。进行循环伏安测量时, 电位扫描速率一般为 50 mV/s。

3 结果与讨论

图 1 为催化剂的粉末 X 射线衍射图。从衍射图中可以看到催化剂表现出了标准 Pt 样品的面心立方结构特征衍射峰。在 (111) 晶面衍射峰附近, 可以看到较强的背景峰(这些背景峰来源于负载碳中各个碳层的二维反射^[2]), 从而导致 (111) 衍射峰与 (200) 衍射峰发生部分重叠。负载碳的其它 2 个特征峰位于 55° 左右 ((004) 晶面反射) 和 78° 左右 (二维反射)。后者与 Pt 的面心立方结构中的 (311) 晶面衍射峰重叠。因此, 为了便于准确计算 Pt/C 催化剂的颗粒尺寸与晶胞参数, 我们侧重分析其 (220) 衍射峰。因为载体碳在该峰范围内仅对其产生较微弱的线性背景。对 (220) 衍射峰进行了峰形拟合后得到其晶胞参数为 0.390 6 nm。所计算的晶胞参数略低于标准值 0.392 3 nm 可能是由于金属铂与载体间的相互作用引起的^[3]。根据 Scherrer 公式^[4]计算得到其平均晶粒大小为 3.2 nm。从催化剂的衍射图中还可以看到未出现尖锐的衍射峰的重叠, 说明该催化剂的颗粒分布是均匀的。

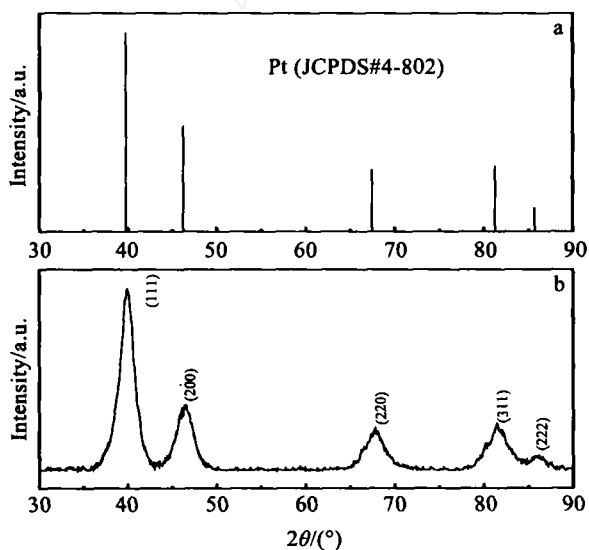


图 1 Pt 的标准衍射谱(a)和商用 Pt/C 的 XRD 谱图(b)
Fig.1 Standard XRD patterns of Pt (a) and commercial Pt/C (b)

图 2 为催化剂的透射电子显微照片。从图中可以看到球形的 Pt 纳米微粒均匀地分散在碳载体上。Pt 微粒的平均粒径为 3 nm 左右, 与 XRD 的分析结果比较吻合。同时还可以看到几个粒径为 30 nm 左右未负载 Pt 微粒的载体碳粒。

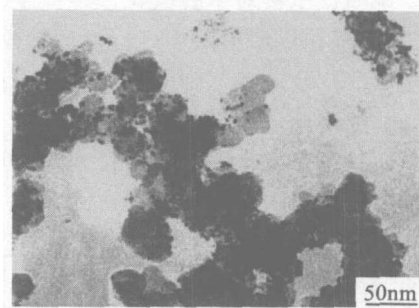


图 2 碳载铂纳米微粒催化剂的 TEM 图
Fig.2 TEM micrograph of the Pt/C nanoparticle catalyst

图 3 为碳载铂纳米微粒修饰的玻碳电极在 0.5 mol/L H₂SO₄(曲线 a)和 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄(曲线 b)溶液中的循环伏安图。图 3 曲线 a 中, 在 -0.05 V 附近可观察到 2 对氧化还原峰(详见图 3 插图), 这是 Pt 表面吸附氢的氧化还原峰, 其峰电流比纯 Pt 电极大得多^[5], 进一步表明在 Pt/C/GC 电极上, Pt 得到了很好的分散。0.02 V 和 -0.1 V 附近的峰分别对应于强键合氢和弱键合氢, 且分别与 Pt (111) 晶面和 Pt (100) 晶面的吸附有关^[6]。在 0.41 V 附近出现的峰为铂氧化物的还原峰^[7]。此还原峰峰电位对于非负载铂催化剂发生在 0.51 V 左右^[8]。很显然铂氧化物的电化学还原在 Pt/C 催化剂中受到了抑制, 该现象可能是由于 Pt 与载体碳间的强烈作用所引起的。这种相互作用有利于负载催化剂的活性提高。

图 3 曲线 b 中, 在 -0.05 V 左右也能观察到吸附氢的氧化还原峰, 但峰电流比在纯硫酸介质中小, 很显然甲醇在铂微粒表面上的解离吸附抑制了其表面上的氢的吸附量, 同时也说明了甲醇在铂纳米微粒表面上的解离吸附可发生在较低的电位。0.73 V 左右正向正电位峰对应于甲醇的氧化峰, 随着电位升高, 铂颗粒表面生成 PtO 物种, 抑制了甲醇的氧化, 使得甲醇氧化电流减小^[9]。当电位进一步升高时, 甲醇在催化剂表面发生直接氧化过程, 同时发生氧气析出, 从而电流又开始增加。反扫过程中, 随着催化剂表面铂的氧化物被还原, Pt 表面活性位被释放, 甲醇在催化剂表面更易被氧化, 从而形成负向正电位峰 (0.49 V 左右)。从该图中还可看到在正扫过程中 0.53 V 左右出现了一氧化小肩峰, 该肩峰的峰电流大小与扫描速度成比例增加, 这是吸附物种在 CV 曲线中的一个特征表现, 所以该肩峰可能对应于甲醇解离吸附过程中所产生的 CO 吸附物种的氧化。由图 3 曲线 b 可见, 甲醇在电极上的氧化起始电位在 0.1 V 左右, 较本体铂电极和铂化的金电极上的甲醇氧化电位负移了大约

200 mV^[10]。说明该电极对甲醇氧化呈现出了较高的电催化活性。当电极在甲醇溶液中进行循环伏安实验时, 在 0.15 V 电位左右可观察到电极表面有大量气泡产生, 同时恒电流极化实验也观察到这一现象。产生的气泡可能为 CO₂, 这也从另一侧面说明了该电极对甲醇具有较高的电催化活性。

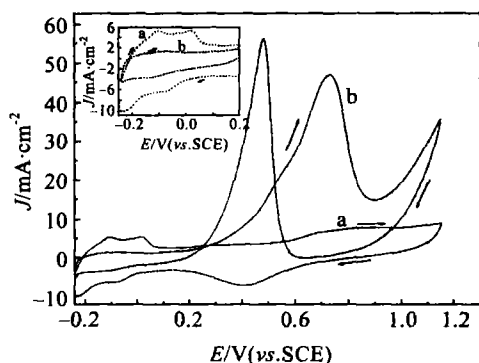


图 3 Pt/C/GC 电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ (a) 和 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ (b) 中的 CV 曲线

Fig.3 The cyclic voltammograms of Pt/C/GC electrode in 0.5 mol/L H₂SO₄ (a) and 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ (b)

为了探讨催化剂性能衰退的原因。利用扫描电镜对恒电流放电前后电极表面的催化剂的形态进行了观察。图 4 为恒电流放电前后电极表面上催化剂的 SEM 图。由图可以看到放电前后催化剂的颗粒大小和形态基本上没有发生变化(其中球状颗粒为载体碳粒, 细小的亮点部分为纳米 Pt 颗粒)。所以催化剂性能衰退的原因可能与其表面吸附物种的毒化及结构的变化有关。

催化剂的表面结构是决定其电催化性能的最重要因素。为了探讨 Pt/C 催化剂对甲醇的氧化活性与其表面结构间的相互关系, 我们利用循环伏安技术对恒电流放电前后催化剂的表面进行了表征。图 5 为恒电流放电实验前后 Pt/C/GC 电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图。由图 5 可见, 在 -0.1 V 和 -0.26 V 附近 2 峰的相对强度发生了变化(放电前之比 $R(i_{p_2}/i_{p_1})$ 为 0.96, 放电后比 $R(i_{p_2}/i_{p_1})$ 为 1.06)。由于此 2 峰分别与 Pt (111) 晶面和 Pt (100) 晶面的吸附有关, R 值的增加, 说明恒电流放电实验后催化剂表面上含 (100) 对称结构表面位的相对比例有所增加。在研究铂多晶对甲醇的氧化活性时^[11]发现 Pt (111) 晶面对甲醇的氧化活性相对于 Pt (100) 晶面要强得多(大约 3 倍左右)。因此, 碳载铂纳米微粒对甲醇的电催化氧化活性可能也存在着表面结构敏感效应。恒电流极化实验后, 由于催化剂表面上含 (111) 对称结构表面电位减少使

得催化剂甲醇氧化活性降低, 过电位增加。目前关于其晶面变化的原因还不太清楚, 还有待于进一步研究。

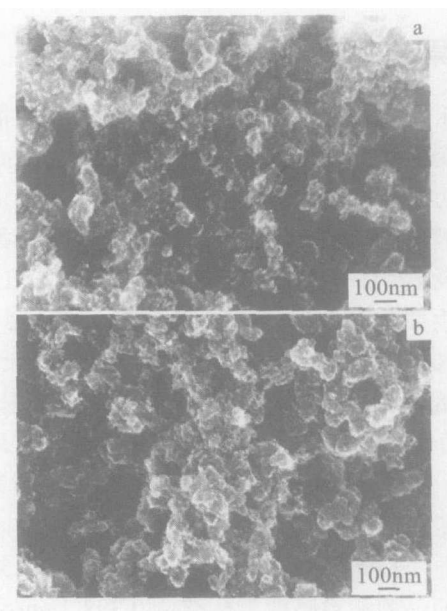


图 4 恒电流放电实验前(a)后(b)工作电极表面扫描电镜照片
Fig.4 SEM micrographs of the surface of the working electrode before (a) and after (b) chronopotentiometric experiment

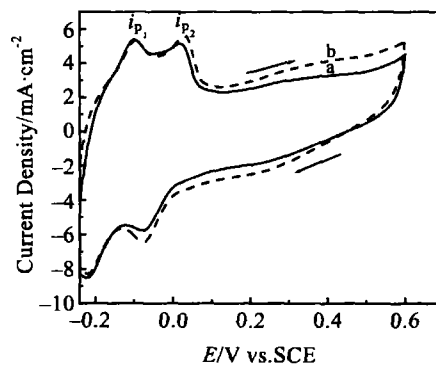


图 5 恒电流放电测试前后 Pt/C 电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中氢吸脱附 CV 曲线

Fig.5 The hydrogen adsorption and desorption CV curves of before (a) and after (b) chronopotentiometric measurements for the Pt/C electrode in 0.5 mol/L H₂SO₄

4 结 论

- 1) 电化学方法研究表明碳载铂纳米微粒修饰的玻璃碳电极对甲醇的电催化氧化具有较高的电催化活性。
- 2) 甲醇氧化 CV 曲线中 0.53 V 左右的氧化肩峰文献中并未提及, 但是在实验中发现该肩峰的峰电流大小与扫描速度成比例增加, 这是吸附物种在 CV 曲线

中的 1 个特征表现, 所以该肩峰可能对应于甲醇离解吸附过程中所产生的羧基吸附物种的氧化。

3) 负载铂纳米微粒对甲醇的电催化氧化可能存在着表面结构敏感效应。Pt (111) 晶面对甲醇的氧化活性相对于 Pt (100) 晶面要强。

参考文献 References

- [1] Ren X, Piotr Z, Sharon T, John D, Shimshon G. *J Power Source*[J], 2000, 86: 111
- [2] Wilson M S, Garzon F H, Sickafus K E, Gottesfeld S. *J Electrochem Soc*[J], 1993, 140: 2 872
- [3] Antolini E. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 78: 563
- [4] Zinola C F, Luna A M C. *J Appl Electrochem*[J], 1994, 25: 531
- [5] Morimoto Y, Yeager E B. *J Electroanal Chem*[J], 1998, 444: 95
- [6] Zubimendi J L, Andreasen G, Triaca W E. *Electrochim Acta*[J], 1995, 40: 1 305
- [7] Feltham A M, Spiro M. *Chem Rev*[J], 1971, 71: 177
- [8] Attwood P A, Mcnicol B D, Short R T. *J Appl Electrochem*[J], 1980, 10: 213
- [9] Manoharan R, Prabhuram J. *J Power Source*[J], 2001, 96: 220
- [10] Shen P K, Chen K Y, Tseung A C C. *J Chem Soc Faraday Trans*[J], 1994, 90: 3 089
- [11] Mcnicol B D. *J Electroanal Chem*[J], 1981, 118: 71

Electrocatalytic Oxidation of Methanol on the Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon Supported Pt Nanoparticles

Peng Cheng¹, Cheng Xuan¹, Zhang Ying¹, Chen Ling¹, Fan Qingbai²

(1. State Key Lab for Phys Chem of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(2. Gas Technology Institute, Des Plaines IL 60018, USA)

Abstract: Physico-chemical characterization of commercially available Pt/C catalysts before and after methanol oxidation experiments was carried out by X-ray diffraction, scanning electron microscope and transmission electron microscopy. Meanwhile, the electrocatalytic performance of the glassy carbon electrode modified with the carbon supported Pt nanoparticles for the oxidation of methanol has been studied by means of electrochemical method. The experimental results showed that the Pt/C/GC electrode had high electrocatalytic activity for the electrocatalytic oxidation of methanol. The electrochemical reduction of the Pt oxide is inhibited owing to the strong binding of Pt to the support in the Pt/C catalyst. By means of SEM and cyclic voltammetric studies, it was shown that a surface structure-sensitive effect might exist during electrooxidation of methanol on Pt/C catalyst.

Key words: nanoparticle; glassy carbon; methanol; electrocatalytic oxidation

Biography: Peng Cheng, Candidate for Ph.D., Dept of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P.R. China, Tel: 0086-592-2181752, E-mail: xcheng@xmu.edu.cn