

固相反应制备的 Pt/C 对甲酸氧化的电催化活性

袁青云¹, 唐亚文¹, 周益明¹, 邢巍², 陆天虹^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 长春)

[摘要] 研究了用固相反应法制备的碳载 Pt(Pt/C_s) 催化剂对甲酸氧化的电催化活性. XRD 和 TEM 的测量表明, Pt/C_s 催化剂中 Pt 的平均粒径和结晶度远小于用传统的液相反应法制备的碳载 Pt(Pt/C_l) 催化剂, 因此, Pt/C_s 催化剂对甲酸氧化的电催化活性远高于 Pt/C_l 催化剂.

[关键词] 固相反应, 甲酸, 直接甲醇燃料电池, Pt/C 催化剂

[中图分类号] O646, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)01-0048-03

0 引言

目前, 随着世界各国对环境问题的重视, 开发新型清洁能源已引起世界各国的普遍重视. 其中燃料电池被认为是 21 世纪的能源之星, 美国《时代周刊》将燃料电池列为 21 世纪的高科技之首. 目前, 世界上许多国家都非常重视燃料电池的研发, 中国近年来也加大了对这方面研究的支持.

直接甲醇燃料电池(DMFC) 由于具有燃料来源丰富、价格低廉、易于携带储存等优点, 近年来一直是世界上许多国家研究和开发的热点^[1]. 但是甲醇具有一定的毒性, 因此要想实现 DMFC 在诸如手机、笔记本电脑以及电动车等可移动电源领域的应用, 必须探索寻找新的液体燃料以替代有毒性的甲醇, 如三甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷、三氧杂环己烷和二甲醚、甲酸、甲醛等^[2,3]. 其中, 甲酸来源较广, 价格便宜, 而且与甲醇相比, 其较难透过 Nafion 膜, 有望作为甲醇的替代燃料.

本文首次报道了 Pt/C_s 催化剂对甲酸氧化的电催化活性, 并与 Pt/C_l 催化剂对甲酸氧化的电催化活性进行了比较.

1 实验部分

H₂PtCl₆ (上海试剂一厂) 分析纯试剂. Vulcan XC-72R 活性碳为 Cabot 公司产品, 5% Nafion 溶液为 Aldrich 化学公司产品. 其他试剂均为分析纯级, 所有溶液均用三次蒸馏水配制.

电化学测量用 CHI600 (美国 CHI 仪器公司) 电化学分析仪. XRD 测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司) 进行, 管压 40 kV, 管流 100 mA, CuK_α 射线源为光源. TEM 测量用 TEM-200CX 仪(日本电子公司) 进行, 工作电压 200 kV. EDS 测量用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司) 进行.

Pt/C_s 催化剂的制备方法如下^[4]: 称取 80 mg Vulcan XC-72 活性碳粉, 加入 2.6 mL 0.038 6 mol/L 的 H₂PtCl₆ 溶液和 1.3 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液, 超声波混合均匀, 真空干燥后, 冷却至室温, 分次少量加入固相还原剂聚甲醛, 充分研磨后, 过滤, 三次蒸馏水洗至洗出液中无 Cl⁻, 90℃真空干燥, 用 EDS 法测量制得的 Pt/C_s 催化剂中 Pt 质量分数为 20%.

Pt/C_l 催化剂的制备方法如下: Vulcan XC-72 活性碳粉与无水乙醇、H₂PtCl₆ 溶液混合, 在室温下缓缓滴加适量 NaBH₄ 水溶液, 最后加入 6 mol/L 的 HCl 溶液以分解过量的 NaBH₄, 过滤, 三次蒸馏水洗至洗出液中无 Cl⁻, 90℃真空干燥, 制得 Pt 质量分数为 20% 的 Pt/C_l 催化剂.

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪和常规的三电极电化学池进行. 对电极为铂片电极, 参比电极为

收稿日期 2003-11-19.

基金项目: 国家科技部“973”(G2000026408), “863”(2003AA517060)(2001AA323060), 江苏省教育厅高新技术产业化基金(JH02-080), 江苏省科技厅高技术基金(BG2003022), 国家“211”工程重点学科建设项目.

作者简介: 袁青云, 1970-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事电化学的学习和研究, E-mail: skyang835@163.com

通讯联系人: 陆天虹, 1943-, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 主要从事电化学研究, E-mail: tianhonglu@263.net

万方数据

饱和甘汞电极(SCE),工作电极的制备方法如下^[4]:将催化剂配成水相悬浮液,超声波分散 10 min,移取一定量悬浮液至抛光的直径为 4 mm 的玻璃碳电极表面,60℃干燥,然后移取一定量的 5% Nafion 溶液至电极表面,60℃烘干.电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L 甲酸溶液.

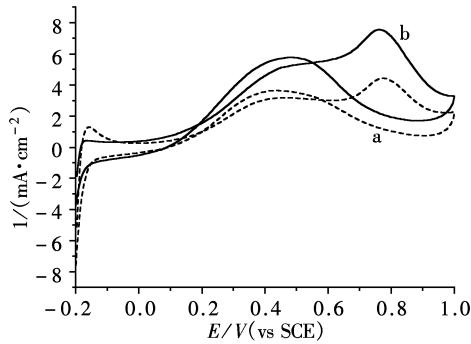
电化学测量前向电解液中通 15 min 高纯的氮气以驱除溶液中溶解的氧,并在实验过程中继续通氮气以保持溶液上方的惰性气氛.电位扫描速率为 50 mV/s,测量在室温下进行.

2 结果与讨论

图 1 中曲线 a 为 Pt/⟨1⟩催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线.由图可观察到正扫方向的 2 个氧化峰和负扫方向的 1 个氧化峰,它们分别位于 0.45、0.77 和 0.42 V 处,相应的峰电流分别为 2.7、4.1 和 3.2 mA/cm².在 Pt/C 催化剂上,甲酸氧化的反应一般分两步进行(HCOOH → COOH_{ads} + H⁺ + e, COH_{ads} + PtOH → CO₂ + Pt + H₂O),产物分别为 COOH(或 COH)和 CO₂^[5],因此,在正扫方向上,可观察到两个氧化峰.

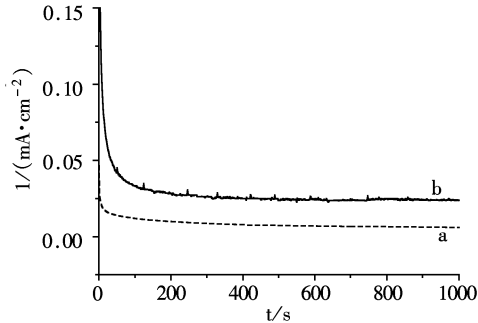
图 1 中曲线 b 为 Pt/⟨s⟩催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线.由图可见,3 个氧化峰的峰电位基本上与在 Pt/⟨1⟩电极上相同,但相应的峰电流分别为 4.7、7.1 和 5.3 mA/cm²,高于在 Pt/⟨1⟩电极上的峰电流(图 1,曲线 a),表明 Pt/⟨s⟩催化剂对甲酸的电催化氧化的催化活性高于 Pt/⟨1⟩催化剂.

图 2 为电位恒定在 0.45 V 时, Pt/⟨s⟩和 Pt/⟨1⟩催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L 甲酸溶液中的计时电流曲线.由图可知,在 Pt/⟨1⟩催化剂电极上,当电位恒定在 0.45 V 下 1 000 s 时,为 0.02 mA/cm².而在 Pt/⟨s⟩催化剂电极上,相应的电流为 0.03 mA/cm².当电位恒定在 0.77 V 时,可得到与图 2 相似的计时电流曲线.上述的结果进一步表明 Pt/⟨s⟩催化剂对甲酸氧化的电催化活性要比 Pt/⟨1⟩催化剂高.



催化剂 a. Pt/⟨1⟩, b. Pt/⟨s⟩, 扫描速率 50 mV/s

图 1 不同催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线



催化剂 a. Pt/⟨1⟩, b. Pt/⟨s⟩, 恒定电位 0.45 V

图 2 不同催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的计时电流曲线

表 1 列出了用 XRD 和 TEM 方法测得的 Pt/⟨s⟩和 Pt/⟨1⟩中 Pt 粒子的相对结晶度和粒径^[6].由表可见,用两种方法测得的基本一致,表明了测量结果的可靠性.其次,在 Pt/⟨s⟩催化剂中, Pt 粒子的相对结晶度和平均粒径都小于 Pt/⟨1⟩催化剂中的,这是 Pt/⟨s⟩催化剂对甲酸氧化的电催化性能比 Pt/⟨1⟩催化剂好的主要原因^[6,7].

表 1 Pt/⟨s⟩和 Pt/⟨1⟩催化剂中 Pt 粒子的相对结晶度和平均粒径

催化剂	相对结晶度	Pt 粒子的平均粒径(XRD)	Pt 粒子的平均粒径(TEM)
Pt/⟨s⟩	2.38	3.8 nm	3.8 ± 0.5 nm
Pt/⟨1⟩	5.56	8.5 nm	9.0 ± 1.5 nm

上述的结果表明,由于 Pt/⟨s⟩催化剂中 Pt 粒子的结晶度和平均粒径较低,因此对甲酸氧化的电催化活性较高,表明固相反应法是一种制备电催化剂的较好方法.另外,甲酸电催化氧化的峰电位与甲醇相近,加上甲酸毒性比甲醇小,对 Nafion 膜的透过率比甲醇小,因此有望成为一种甲醇的替代燃料.

[参考文献]

[1] Hogarth M P, Hards G A. Direct methanol fuel cells[J]. Platinum Metals Rev, 1996, 40: 150—155.

[2] Narayanan S R , Vamos E , Surampudi S , *et al.* Direct Electro – oxidation of Dimethoxymethane ,Trimethoxymethane and Trioxane and Their Application in Fuel Cells[J]. Electrochem Soc , 1997 , 144 : 4195—4201 .

[3] Lamy C , Lima A , Lerhun V , *et al.* Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells[J]. Power Sources , 2002 , 105 : 283—296 .

[4] Tang Y , Yang H , Xing W , *et al.* Preparation of Pt/C Catalyst with Solid Phase Reaction Method[J]. Chinese Chem Lett , 2002 , 13 : 478—479 .

[5] Beden B , Bewick A , Lamy C . The Study of Electrochemical Oxidation of Formate[J]. Electroanal Chem , 1983 , 148 : 147—152 .

[6] 唐亚文 , 包建春 , 周益民 , 等 . 碳纳米管负载铂催化剂的制备及其对甲醇的电催化氧化研究[J]. 无机化学学报 , 2003 , 8 : 905—908 .

[7] 唐亚文 , 李钢 , 杨辉 , 等 . Pt 粒子的粒径大小对甲醇氧化性能的影响[J]. 南京师大学报(自然科学版) , 2003 , 26 : 112—114 .

Electrocatalytic Activity of Pt/C Catalystprepared with Solid Phase Reaction Method for Formic Oxidation

Yuan Qingyun¹ ,Tang Yawen¹ ,Zhou Yiming¹ ,Xing Wei² ,Lu Tianhong^{1,2}

(1 .School of Chemistry and Environmental Science , Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , PRC)
(2 .Changchun Institute of Applied Chemistry , Chinese Academy of Sciences , 130022 , Changchun , PRC)

Abstract In this paper , the electrocatalytic activity of the Pt/C catalyst prepared with solid phase reaction method(Pt/ (C s)) was investigated for the oxidation of formic acid. XRD and TEM measurements indicated that the average diameter and the crystalline extent of Pt particles in Pt/ (C s) catalyst are much lower than that of the Pt/C catalyst prepared with the traditional liquid phase reaction method(Pt/ (C l)). Therefore , the electrocatalytic activity of Pt/ (C s) catalyst for the oxidation of formic acid is much better than that of Pt/ (C l) catalyst.

Key words Solid phase reaction , Formic acid , Direct methanol Fuel cell , Pt/C catalyst

[责任编辑 孙德泉]

(上接第 47 页)

Piezochromic Mechanism of Diflavylene

Chen Kai , Zhu Xiaolei , Yao Jie , Zhou Zhihua

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

Abstract A Hartree-Fock quantum chemical calculation has been performed to study the piezochromism of Diflavylene. The structure of Diflavylene is optimized at the HF/STO-3G level. Vibrational frequency calculation shows that the optimized geometry is stable at the HF/STO-3G potential surface. The piezochromic mechanism of Diflavylene is discussed in terms of total energies ,UV-vis spectra , and dipole moments of compounds. New piezochromic materials are designed.

Key words piezochromism cis-trans isomers quantum chemistry

[责任编辑 孙德泉]