

直接甲醇燃料电池中碳载 Pt-TiO₂ 阳极复合催化剂的研究

刘长鹏¹, 杨辉², 邢巍¹, 陆天虹²

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

(2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京, 210097)

[摘要] 首次报道了通过化学还原和溶胶-凝胶法制备了直接甲醇燃料电池(DMFC)中 Pt-TiO₂/C 阳极复合催化剂对甲醇氧化呈现出了很好的电催化活性和稳定性. 研究了催化剂的组份和制备条件对催化性能的影响. 这种催化剂有望能在 DMFC 实际使用.

[关键词] 甲醇, 铂, 二氧化钛, 燃料电池, 电催化剂

[中图分类号] O646; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)02-0055-03

质子交换膜 H₂-O₂ 燃料电池由于能量转换效率高、对环境的污染小等优点, 因此日益受到人们的关注^[1]. 但 H₂ 燃料在储存、运输和使用方面有不安全性, 因此, 近年来, 提出了以甲醇直接为燃料的质子交换膜燃料电池概念^[2]. 目前 DMFC 所使用的催化剂一般是 Pt, 而 Pt 对甲醇氧化的电催化活性较低, 而且甲醇氧化中间产物易使 Pt 催化剂中毒^[3,4]. 因此, 研究高催化活性和能抗中毒的阳极催化剂是一很重要的课题.

一些研究组已报道了 Pt-Sn^[5]、Pt-WO_x^[6]等铂的复合催化剂. 但这些催化剂在酸性介质中不太稳定. 我们研究组最近发现用电化学阴极还原-阳极氧化两步法制得的 Pt-TiO_x/Ti 电极对甲醇电催化氧化呈现了很高的活性和良好的稳定性^[4]. 因此, 本文研究了能在 DMFC 中实际使用的 Pt-TiO₂/C 催化剂的制备方法和性能.

1 实验部分

电化学测量是用 Model 173 恒电位仪(美国 EG&G, PAR 公司)和常规的三电极电化学池进行. 工作电极是 Pt-TiO₂/C 或 Pt/C 为催化剂的电极, 对电极为 Pt 网, 参比电极为 Hg/Hg₂SO₄, 文中所引用的电位都是相对于 Hg/Hg₂SO₄ 的. 所有的电化学测量都在 2.5 mol/L H₂SO₄ + 1.0 mol/L CH₃OH 溶液中在 60℃ 下进行.

用 NaBH₄ 还原含活性炭的氯铂酸溶液得 Pt/C 催化剂. 将 Pt/C 催化剂分散到由 Ti(OBu)₄ 在一定比例的乙醇、水与硝酸混合液中水解得到的 TiO₂ 溶胶中, 洗涤干燥后, 在 Ar 气氛中热处理, 得 Pt-TiO₂/C 催化剂. 将催化剂与 PTFE 乳液混合后, 涂在炭纸上, 制得工作电极.

收稿日期: 2001-04-12

基金项目: 科技部“973”项目(批准号: G2000026408), 国家自然科学基金项目(批准号: 20003005), 江苏省科技厅基金项目(BQ20000009), 吉林省省科技厅基金项目(20000510).

作者简介: 刘长鹏, 1973—, 中国科学院长春应用化学研究所博士研究生, 从事化学电源方面的研究.

通讯联系人: 陆天虹, 1943—, 南京师范大学化学与环境科学学院院长、教授、博士生导师, 从事电化学教学与研究.

万方数据

2 结果与讨论

甲醇在 Pt-TiO₂/C 和 Pt/C 电极上的线性扫描曲线表明,甲醇在这 2 个电极上的氧化峰都在 0.22 V 处,但在 Pt-TiO₂/C 电极上的氧化峰电流密度高达 800 mA/cm²,比在 Pt/C 电极上高 3 倍多.这表明 Pt-TiO₂/C 电极对甲醇电化学氧化的电催化活性明显高于 Pt/C 电极.

图 1 是甲醇在几种不同 Ti 和 Pt 的原子比的 Pt-TiO₂/C 电极上电化学氧化的极化曲线.由图 1 可见,性能最好的是 Ti 和 Pt 原子比为 1:2 的 Pt-TiO₂/C 电极,当电流密度从 100 mA/cm² 增大到 600 mA/cm² 时,过电位只增加 200 mV 左右.性能最差的是 Pt/C 电极,当电流密度大于 200 mA/cm² 后,电极的过电位迅速增加.其他几种配比的电极性能介于两者之间.

文献报道^[4],在甲醇电化学氧化时,甲醇氧化的中间产物 CO 会不可逆地吸附在 Pt 催化剂表面而使其中毒,TiO₂ 的存在会与 Pt 产生协同作用而使吸附的 CO 迅速氧化而消除 Pt 催化剂的中毒现象,因此 Ti 和 Pt 应有适当的配比.如 Pt 的量太多,一部分 Pt 就不能与 TiO₂ 产生协同作用而性能降低.但如 TiO₂ 的量太多,由于 TiO₂ 是一种半导体物质,电阻较大,因此,性能也不好.从上述的实验结果可以看出,当与 TiO₂ 和 Pt 原子比为 1:2 时,催化剂性能最好,这是对上述两方面的要求达到最优化的结果.

图 2 是甲醇在 Ti 和 Pt 的原子比为 1:2 的 Pt-TiO₂/C 电极上的恒电流放电曲线.当在 100 mA/cm² 电流密度下放电 50 min 后,电极性能未见衰降,这表明 Pt-TiO₂/C 催化剂有很好的稳定性.而 Pt/C 电极在恒电流放电时,性能下降较快.文献报导^[6],在纯 Pt 黑电极上,恒电流放电时,性能下降也很快,这是 Pt 催化剂被甲醇氧化的中间产物毒化的结果.图 3 是 Ti 和 Pt 的原子比为 1:2 的 Pt-TiO₂/C 催化剂在 Ar 气氛中,不同温度下热处理后,对甲醇电化学氧化的极化曲线.由图 2 可看出,当催化剂在 500℃ 下进行热处理后,其性能要比未处理的好很多.但当处理温度升高到 700℃ 时,催化剂的性能反而下降.

图 4 为经不同温度的热处理后的 Pt-TiO₂/C 催化剂和未经热处理的 TiO₂ 的 XRD 图谱.在衍射角 25° 处可观察到一个较宽 TiO₂ 衍射峰,表明 TiO₂ 结晶度较差,主要以无定形的形态存在. TiO₂ 衍射峰在热处理后没有变化,表明 TiO₂ 在热处理后仍以无定形的形态存在.其次,衍射角大于 40° 处的几个峰是 Pt 的衍射峰,这些峰表明 Pt 是以面心立方结构存在的.在 700℃ 处理后的 Pt 晶体衍射峰比 500℃ 处理较窄和较高,表明 Pt 的结晶度较高,分散度较低.从催化的

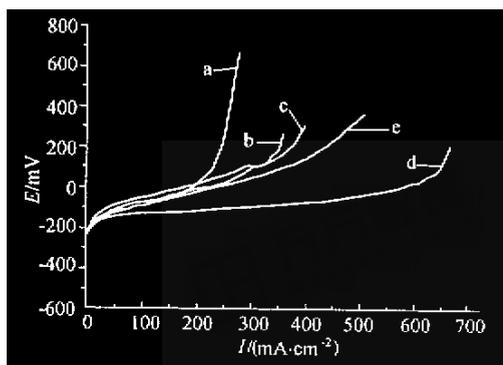


图 1 1.0 mol/L 甲醇在 Pt-TiO₂/C 电极上电催化氧化的极化曲线

图 1 Pt-TiO₂/C 催化剂中 Ti 和 Pt 的原子数比 (a) 0:1 (b) 1:3 (c) 1:2 (d) 1:1 (e) 2:1

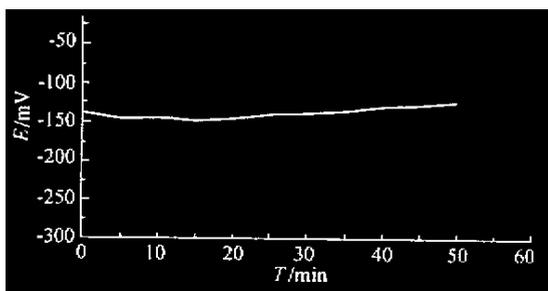
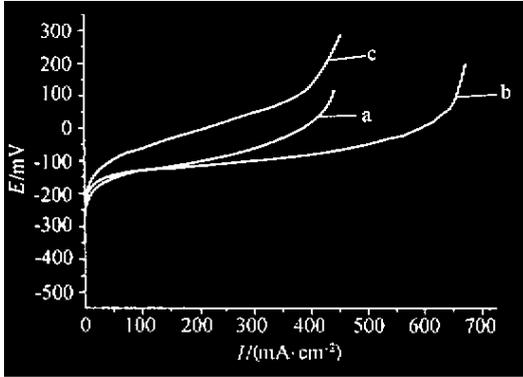


图 2 Pt-TiO₂/C 催化剂中 Ti 和 Pt 的原子数比为 1:2
图 2 1.0 mol/L 甲醇在 Pt-TiO₂/C 电极上电催化氧化的时间电位曲线

图 4 为经不同温度的热处理后的 Pt-TiO₂/C 催化剂和未经热处理的 TiO₂ 的 XRD 图谱.在衍射角 25° 处可观察到一个较宽 TiO₂ 衍射峰,表明 TiO₂ 结晶度较差,主要以无定形的形态存在. TiO₂ 衍射峰在热处理后没有变化,表明 TiO₂ 在热处理后仍以无定形的形态存在.其次,衍射角大于 40° 处的几个峰是 Pt 的衍射峰,这些峰表明 Pt 是以面心立方结构存在的.在 700℃ 处理后的 Pt 晶体衍射峰比 500℃ 处理较窄和较高,表明 Pt 的结晶度较高,分散度较低.从催化的

角度来讲,高结晶度和低分散度对催化剂的催化性能是不利的.这是图3中表明的在500℃下进行热处理的催化剂的性能要比700℃下热处理的要好的原因.而500℃下进行热处理的催化剂的性能要比未处理的好的原因可能是在适当温度下热处理后,Pt和TiO₂之间结合得更好.

综上所述,通过化学还原和溶胶—凝胶法制备的Pt-TiO₂/C催化剂对甲醇的电催化氧化呈现出了很好的活性和稳定性.催化剂中的Ti和Pt的原子比为1:2时,催化剂的性能最好.在500℃下热处理后,催化剂的性能得到进一步的改善.这种催化剂有望能在DMFC实际使用.



Pt-TiO₂/C 催化剂中 Ti 和 Pt 的原子数比为 1:2,处理温度 (a)20 (b)500 (c)700℃

图3 1.0 mol/L 甲醇在 Pt-TiO₂/C 电极上电催化氧化的极化曲线

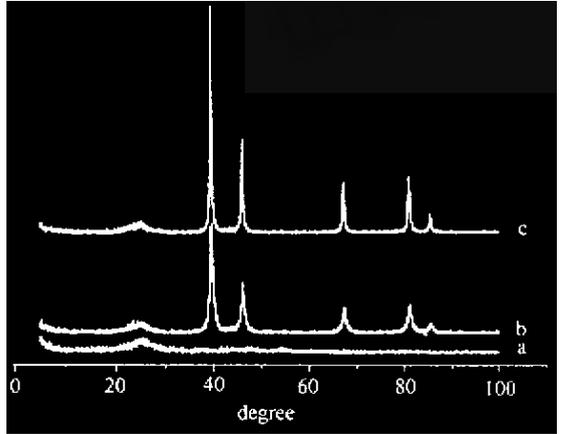


图4 未热处理的 TiO₂ (a)和在 500 (b)及 700℃ (c)处理的 Pt-TiO₂/C 催化剂的 XRD 图

[参考文献]

- [1] Hogarth M P, Hards G A. Direct methanol fuel cells. Technological advances and further requirements [J]. Platinum Metals Rev, 1996, 40: 150—159.
- [2] Shukla A K, Ravikumar M K. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulphuric acid electrolyte [J]. Appl Electrochem, 1995, 25: 528—532.
- [3] Arico A S, Poltarewski Z, Kim H. Investigation of a carbon-supported quaternary Pt-Ru-Sn-W catalyst for direct methanol fuel cells [J]. Power Sources, 1995, 55: 159—166.
- [4] 杨辉, 陆天虹, 刘长鹏, 等. 甲醇在铂修饰的氧化钛电极上电催化氧化行为的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19: 1320—1322.
- [5] Morimoto Y, Yeager E B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes [J]. Electroanal Chem, 1998, 444: 95—100.
- [6] Shen P K, Tseung A C C. Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media [J]. Electrochem Soc, 1994, 141: 3082—3090.

(下转 66 页)

(上接 57 页)

Study of Pt-TiO₂/C Anodic Complex Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell

Liu Changpeng¹, Yang Hui², Xing Wei¹, Lu Tianhong²

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

(2. College of Chemistry and Environment Science, Nanjing, 210097, PRC)

Abstract :It is reported for the first time that the Pt-TiO₂/C catalyst prepared with chemical reduction-sol-gel method and used for the direct methanol fuel cell showed the excellent electrocatalytic activity and stability for the electrooxidation of methanol. The effects of component and preparation conditions of the catalyst on its performance were investigated. It is hopeful to use the catalyst in the practical DMFC.

Key words :methanol ;Pt ;TiO₂ ;fuel cell ;electrocatalysts

[责任编辑 孙德泉]