

2008-05-28

Electrocatalytic Performance of Pt/C and Pt/WO₃/C Catalysts for Methanol Oxidation

Yuan-yuan CHU

Bing WU

Ya-wen TANG

Tian-hong LU

Ying GAO

Recommended Citation

Yuan-yuan CHU, Bing WU, Ya-wen TANG, Tian-hong LU, Ying GAO. Electrocatalytic Performance of Pt/C and Pt/WO₃/C Catalysts for Methanol Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 155-158.

DOI: 10.61558/2993-074X.1882

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)02-0155-04

甲醇在 Pt/C 和 Pt/WO₃/C 电极上的电氧化初园园¹, 邬冰¹, 唐亚文², 陆天虹², 高颖^{1*}

(1. 哈尔滨师范大学化学系, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

摘要: 用液相还原法制备碳载 Pt (Pt/C) 和碳载 Pt/WO₃ (Pt/WO₃/C) 催化剂. 实验表明该催化剂中加入一定量的 WO₃ 后, 其对甲醇的催化氧化活性和稳定性都有一定提高, 并以 Pt/W 原子比为 1:1 的催化剂性能最好. 这是由于 Pt 催化剂中加入了 WO₃ 后, 其电化学活性比表面积增大, 并且降低了对 CO 吸附强度.

关键词: 铂; 三氧化钨; 电催化氧化; 甲醇; 一氧化碳

中图分类号: O646

文献标志码: A

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 由于燃料来源丰富、价格低廉、便于储存和运输等优点, 在小型化电源方面具有广阔的应用前景^[1]. 但通常的阳极 Pt 催化剂对甲醇氧化的电催化活性较低, 而且还易被甲醇氧化的中间产物毒化, 因此, 具有高电催化活性和抗中毒能力的阳极催化剂是目前 DMFC 中研究的热点^[2]. 已有文献报道, 使用 Pt 与过渡金属或过渡金属氧化物复合催化剂^[2-4]. 本文主要研究 Pt/WO₃/C 催化剂对甲醇氧化的电催化性能的影响. 有关这方面迄今鲜有报道^[5].

1 实验部分

1.1 Pt/C 和 Pt/WO₃/C 催化剂的制备

Pt/C 催化剂制备: 将 0.2 g 活性炭 (Vulcan XC-72R) 与 12 mL 乙二醇混合超声振荡 1 h 后, 再加入 15 mL 乙二醇, 超声振荡 2 h 后加入氯铂酸溶液 9.0 mL (浓度 0.0285 mol·L⁻¹), 加热至 85 °C, 用 2 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠调节 pH 至 12. 向上述溶液滴加 12 mL 50% HCOOH 溶液 (约为还原氯铂酸理论量之 10 倍), 在搅拌下反应 2 h. 再于搅拌下降至室温. 抽滤、洗涤至无 Cl⁻ 存在, 80 °C 真空干燥, 得 Pt 为 20% (by mass) 的 Pt/C 催化剂.

Pt/WO₃/C 催化剂制备: 按文献 [6] 方法, 以钨酸钠为原料, 加入盐酸制成溶胶, 经老化, 过滤, 真空 80 °C 烘干, 600 °C 煅烧脱除结晶水制得纳米三氧化钨. 按设定的 Pt/W 原子比分别称取一定量的活性炭和 WO₃ (如 Pt/W 原子比为 1:1 活性炭 0.14 g, WO₃ 0.06 g; Pt/W 原子比为 3:1 活性炭 0.18 g, WO₃ 0.02 g), 混合均匀. 加入 15 mL 乙二醇超声分散 2 h 然后再以制备 Pt/C 催化剂方法制得 Pt/WO₃/C 催化剂, 其中 Pt 在 Pt/WO₃/C 中均为 20% (by mass). Pt 与 W 的原子比为 1:1 的催化剂用 Pt/WO₃/C-1 表示和 3:1 的用 Pt/WO₃/C-3 表示.

1.2 电化学测试

实验化学试剂均为分析纯, 溶液配制均用三次蒸馏水. 氮气纯度为 99.99% (北京南亚气体制品有限公司); CO 纯度为 99.99% (长春市北方特种气体有限公司).

电化学测试使用 CHI650 电化学工作站, 常规三电极系统, 辅助电极是铂网, 参比电极是 Ag/AgCl 电极, 工作电极为 Pt/WO₃/C-1, Pt/WO₃/C-3 或 Pt/C 催化剂电极. 循环伏安 (CV) 和线性扫描

收稿日期: 2007-11-20, 修订日期: 2008-01-23 * 通讯作者, Tel (86-451)88060853, E-mail yinggao99@126.com

863 计划项目 (2006AA05Z137), 国家自然科学基金 (20573029, 20573057), 黑龙江省自然科学基金 (B200505), 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金 (2007RFQXG059), 黑龙江省研究生创新科研项目 (YJSCX2007-0314HLLJ), 江苏省自然科学基金 (BK2006224), 江苏省教育厅自然科学基金 (05KJB150061) 资助

(LSV)测试扫描速率均为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 电解液分别为: 甲醇在不同电极上的电氧化性能测试, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; 电极表面吸附的 CO_{ads} 电氧化, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; 电极稳定性, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. 各实验之前均先通 N_2 10 min 去除溶液中的溶解氧. 对 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ads}})$ 电氧化测试, 通 N_2 除氧后, 再通入 CO 10 min 静置 10 min 使 CO 在电极表面饱和和吸附, 之后再通 N_2 10 min 除去溶液中的 CO . 实验温度分别为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $60 \pm 1^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

图 1 为甲醇在不同电极上于 H_2SO_4 中的线性扫描曲线 (25°C). 由图可见, 在 Pt/C 电极上 (曲线 c) 甲醇的氧化峰电位是 0.73 V , 峰电流 $47.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 而在 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$ 催化剂电极 (a) 上, 其氧化峰电位不变, 但峰电流升高至 $72.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-3$ 催化剂电极 (b) 上, 则氧化峰电位稍有正移 (0.75 V), 峰电流为 $63.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 如上可见, 3 种催化剂电极对甲醇电氧化的活性顺序为 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1 > \text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-3 > \text{Pt}/\text{C}$ 催化剂.

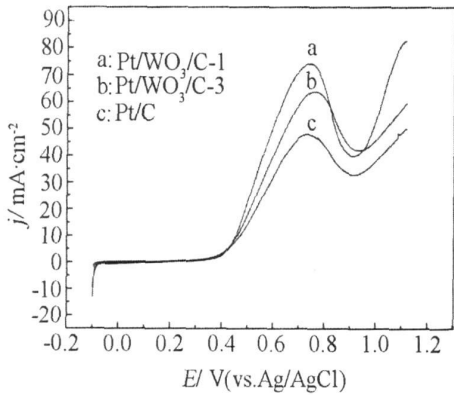


图 1 甲醇在 H_2SO_4 溶液中 3 种不同催化剂电极的线性扫描曲线 (25°C)

Fig 1 The linear sweeping voltammograms of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at the $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$ (a), $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-3$ (b) and Pt/C catalyst (c) electrodes 25°C

如将实验温度提高至 60°C , 则上述线性扫描曲线如图 2 所示. 显然在 3 种催化剂电极上甲醇的氧化峰电位均比 25°C 的有较大正移, 分别为 $1.20, 1.08, 1.05 \text{ V}$, 但峰电流更有大幅度地升高, 分别为 $551.7, 475.6$ 和 $452.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 其中仍以

$\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$ 电极的氧化峰电流最高.

图 3 为甲醇在 H_2SO_4 溶液中于 25°C 下不同催化剂电极 0.7 V 下的计时电流曲线. 由图可见, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$ 催化剂电极在 1 h 内表现出最好的催化活性和稳定性. 这里, 催化剂的毒化速率 (δ) 可从式 (1) 计算^[7]:

$$\delta = \frac{100}{I_b} \times \left\{ \frac{dI}{dt} \right\}_{t > 500s} \quad (\% \text{ s}^{-1}) \quad (1)$$

(dI/dt)_{t>500s} 表示电流线性衰减部分的斜率; I_b 是线性衰减外推到起始极化的电流值. 据图 3 取曲线在 $500 \sim 3600 \text{ s}$ 之间的线性下降部分作线性拟合, 计算结果见表 1. 可见, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$ 电极有最小的 δ 值, 最大的 I_b 和最小的 $\partial I/\partial t$ 表明该催化剂对甲醇氧化有最好的电催化活性、稳定性和抗毒化能力.

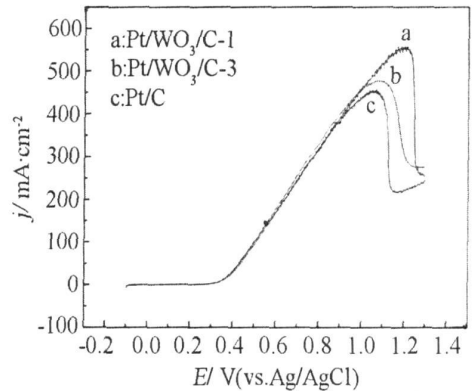


图 2 甲醇在 H_2SO_4 溶液中 3 种不同催化剂电极的线性扫描曲线 (60°C)

Fig 2 The linear sweeping voltammograms of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at the $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$ (a), $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-3$ (b) and Pt/C catalyst (c) electrodes 60°C

表 1 由图 3 计算得出的不同催化剂电极的 dI/dt , I_b 和 δ 数据

Tab 1 The data of dI/dt , I_b and δ for different catalysts electrodes

Electrode	dI/dt $/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$I_b / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\delta / \% \text{ s}^{-1}$
Pt/C	0.00226	104.1	0.00217
$\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-3$	0.00218	114.4	0.00190
$\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{C}-1$	0.00179	123.5	0.00145

图 4 为 CO_{ads} 在不同催化剂电极 H_2SO_4 溶液中

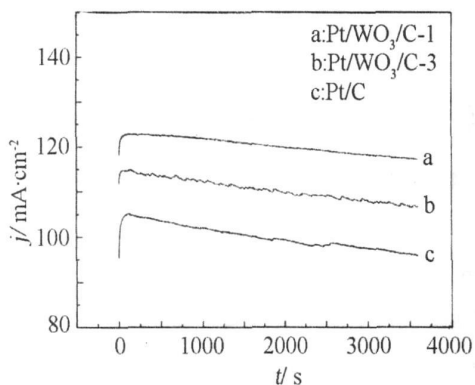


图 3 甲醇在 H₂SO₄ 溶液中 3 种不同催化剂电极上 0.7 V 下的计时电流曲线 (25°C)

Fig 3 The chronoamperometry curves of 1.0 mol · L⁻¹ CH₃OH in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution at the Pt/WO₃/C-1 (a), Pt/WO₃/C-3 (b) and Pt/C catalyst (c) electrodes 0.7 V, 25°C

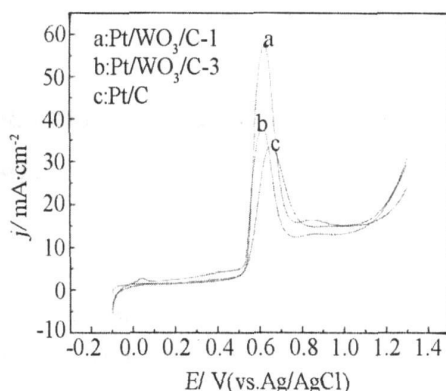


图 4 CO_{ads} 在 H₂SO₄ 溶液中 3 种不同催化剂的线性扫描曲线 (25°C)

Fig 4 The linear sweeping voltammograms of CO_{ads} in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution at the Pt/WO₃/C-1 (a) and Pt/WO₃/C-3 (b) and Pt/C catalyst (c) electrodes 25°C

于 25°C 时的线性扫描曲线。由图可见, CO_{ads} 在 Pt/WO₃/C-1, Pt/WO₃/C-3 和 Pt/C 催化剂电极上的氧化峰电位分别为 0.62, 0.62 和 0.65 V, 峰电流依次为 57.1, 37.8 和 33.2 mA · cm⁻²。

峰电位较负表明 CO_{ads} 易被氧化, 峰电流较高表明电极的电化学活性比表面积较大, 这就是 Pt/WO₃/C-1 催化剂电极对甲醇氧化有高的电催化活性和稳定性的原因。

3 结 论

研究发现, Pt 催化剂中加入一定量的 WO₃, 对甲醇的催化氧化活性有很大的提高, 其中 Pt/WO₃/C-1 催化剂无论是在 25°C 还是 60°C 都表现出对甲醇氧化有最高的电催化活性。Pt/WO₃/C-3 催化剂的活性虽然不如 Pt/WO₃/C-1, 但仍高于 Pt/C 催化剂。3 种催化剂中 Pt/WO₃/C-1 具有最大的电化学比表面和最好的稳定性。

参考文献 (References):

[1] Thomas S C, Ren X, Gottesfeld S et al Direct metha-

nol fuel cells: progress in cell performance and cathode research [J]. *Electrochim Acta* 2002, 47: 3741.

[2] Roth C, Martz N, Morlang A, et al X-ray absorption studies on alloy formation in different carbon-supported PtRu electrocatalysts [J]. *Phys Chem Chem Phys* 2004, 6: 3557.

[3] Lu Q Y, Yang B, Zhuang L, et al Anodic activation of PtRu/C catalysts for methanol oxidation [J]. *J Phys Chem B* 2005, (109): 1715.

[4] Sophie H, Tetyana K, Brian F, et al High yield synthesis of Ru-Pt mixed metal cluster compounds [J]. *J Chem Soc Dalton Trans* 2001, (21): 3295.

[5] Shen P K, Tseung A C C. Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media [J]. *J Electrochem Soc* 1994, 141: 3082.

[6] CHEN Zhi-gang (陈志刚), SU Jing (苏静). Preparation and applications of nanometer WO₃ [J]. *J Jiangsu University* 2005, (1): 26.

[7] Guo J W, Zhao T S, Prabhuram J et al Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells [J]. *Electrochimica Acta* 2005, (51): 754-763.

Electrocatalytic Performance of Pt/C and Pt/WO₃/C Catalysts for Methanol Oxidation

CHU Yuan-yuan¹, WU Bing¹, TANG Ya-wen², LU Tian-hong², GAO Ying^{1*}

(1. Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China;

2. College of Chemistry of Environmental and Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The catalysts of Carbon supported Pt(Pt/C) and carbon supported Pt/WO₃ (Pt/WO₃/C) were prepared with liquid phase reduction method. It was found that the catalytic activity and stability of the Pt/WO₃/C catalysts were increased with the addition of WO₃. When the atomic ratio of Pt and W was 1:1, the best electrocatalytic performance of the Pt/WO₃/C catalyst for the methanol oxidation was obtained. This is attributed to the larger electrochemical surface area of Pt/WO₃/C and the weaker adsorption of CO towards the catalyst.

Key words: platinum; tungsten trioxide; electrocatalytic oxidation; methanol; carbon monoxide