Journal of Electrochemistry

Volume 15 | Issue 2

2009-05-28

Electro-oxidation of Methanol on Fe-doped Pt-ZrO_2/C Catalyst

Mao-cai LIN

Dong-dong LIU

Qing-chun YU

Ming-ruo HU

Heng-yong TU

Recommended Citation

Mao-cai LIN, Dong-dong LIU, Qing-chun YU, Ming-ruo HU, Heng-yong TU. Electro-oxidation of Methanol on Fe-doped Pt-ZrO_2/C Catalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009, 15(2): 216-219. DOI: 10.61558/2993-074X.1983

Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/18

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.

第 15卷 第 2期 2009年 5月

文章编号: 1006-3471(2009)02-0216-04

甲醇在铁掺杂 Pt-ZrO2 C催化剂上的电氧化

林茂财,柳东东,余晴春*,胡鸣若,屠恒勇

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 燃料电池研究所, 上海 200240)

摘要: 应用溶胶 凝胶法制备不同铁掺杂量的 Z₄O₂ 粉体,以 Z₄O₂ /C为载体制备 P₁Z_{1-x}Fe_xO₂ /C催化剂电 极·X射线衍射 (XRD),透射电镜 (TEM)表征载体及催化剂的表面形貌和晶体结构·结果表明,催化剂中 P₁和 Z₄O₂ 颗粒在活性炭表面均匀分布,铂颗粒尺寸为 2~4 nm, Z₄O₂ 颗粒尺寸为 3~7 nm.循环伏安法和计时电流 法测定催化剂对甲醇电氧化作用,显示在 Z₄O₂ 晶体中掺杂铁可以提高催化剂的甲醇电氧化活性·其性能与铁 的掺杂量有关·

关键词: 铁掺杂 Z₁O₂; 甲醇阳极电氧化; 直接甲醇燃料电池 中图分类号: O^{646;} TM⁹¹¹ 文献标识码: A

直接甲醇燃料电池具有结构简单、启动时间 短、运行可靠等优点,且甲醇来源丰富,价格便宜, 方便储存,容易添加,因此被认为是最有竞争力的 小型发电系统^[1].醇的电氧化比氢更复杂,涉及较 多中间物,比如 CO_{ads}可优先吸附于催化剂表面,从 而阻碍醇的吸附.研究利于 CO_{ads}脱附的抗中毒催 化剂仍是此领域的热点. ZO₂ 在燃料电池领域已 广泛应用,其优异的氧离子传导性,常用作高温燃 料电池的电解质^[2]. Bai等^[3]研究了 PtZO₂ /C在 碱性介质中对乙醇的电氧化,发现 ZO₂ 也能提高 乙醇电氧化的性能,是良好的醇类助催剂.涉及铂 基 ZO₂ 电催化醇类反应的助催化机理被认为是双 功能机理,其助催作用与晶格氧空穴有关^[45].本文 利用铁掺杂改变 ZO₂ 的晶体结构,使 ZO₂ 晶格产 生更多氧空穴,以期提高其助催化性能.

1 实 验

1.1 试剂和仪器

氯铂酸、柠檬酸、乙二醇、硝酸锆和硝酸铁,均为分析纯, Vulcan XC⁻⁷²活性炭(Cabot公司), Nafion溶液(5%, by mass)(Fluka US)·水溶液用二次去离子水配制.

透射电子显微镜 (JEOL JEM -2010FX)观察载

体和催化剂的微观形貌;全自动 X射线粉末衍射 仪 (D/max²⁰⁰⁰, Rigakua公司)分析载体和催化剂 的物相及晶格结构,步长:0.02,扫描速率:4°/ min²⁰角扫描范围 20°~70°; Solartron 1287电化 学工作站(英国)测定催化剂的甲醇电催化性能.

1.2 载体和催化剂

Z_{n-x}Fe_xO₂ /C载体: 3.061 g硝酸锆与 0.202 g 硝酸铁溶于 10 mL去离子水中,搅拌 (室温,1h)混 匀.另取 8.406 g柠檬酸溶于 30 mL去离子水中, 加入 1 mL乙二醇,搅拌 (室温,1h)混匀.混合两溶 液,升温 (110~120 °C)搅拌,得凝胶.将凝胶烘干 (200 °C)过夜,空气氛煅烧 (700 °C,3h)得 Zn 95 Fea 05 O₂ 粉体.将 0.1 g Zn 95 Fea 05 O₂ 粉体与0.5446 g炭黑在去离子水中搅拌混合,过滤烘干,研磨得 Zn 95 Fea 05 O₂ /C载体.改变反应物配比就可制得其 它不同铁掺杂量的载体.

PtZ_{II-x}Fe_xO₂ /C催化剂: 88.8 mg载体 (Z_{II-x} Fe_xO₂ /C)分散于乙二醇中,超声搅拌后移入氮气 保护的三口烧瓶中,缓慢滴入 6 mL氯铂酸 乙二醇 溶液 (铂含量 3.7 mg/mL),搅拌 (50℃,1 h)再滴 入适量的 1 mol/L NaOH 乙二醇溶液调节溶液至 碱性;升温至 140℃,加热 3 h 然后冷却,过滤,洗

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk 收稿日期: 2008-09-15,修订日期: 2008-11-02 * 通讯作者, Tel (86-21)34206249, Email qcyu@ sjtu edu cn 上海市自然科学基金 (08ZR 1409800)资助 涤,直至滤液检测不出 CI·将产物真空干燥 (80 ℃,10 h),研磨即得产品催化剂 (Pt载量 20%, Pt 与 Z_{1-x}Fe_xO₂比为 1:1, by mol).

1.3 电化学测试

三电极体系·工作电极: 5 mg催化剂,分散于 1 mL乙醇, 超声搅拌 (15 min),加入 50μ L Nafion (5%)溶液,均匀混浆 (15 min).用微量移液器移 取 5μ L浆料滴在玻碳电极上 (Ø 3 mm, CH I104)烘 干即成;对电极:铂黑片 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$);参比电极: 饱和甘汞电极 (SCE 以下所给电位均相对于此). 电解液: 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液 + 1.0 mol/LCH₃OH溶液,实验之前电解液通氮气 (30 min),温 度: 25 ± 2 °C.扫描电位范围: $-0.24\sim 1.0$ V,扫描 速率: 50 mV/s

2 结果与讨论

2.1 催化剂及载体表征

图 1示出 Zn 95 Fen 05 O2 /C 载体和 PtZn 95 Fen 05 O2 /C催化剂的 X射线衍射谱图.如图,载体 (a)于 25 论出现的峰为活性炭 (002)晶面的衍射 峰. 对照标准卡片,其它衍射峰与单斜相 ZnO2 (JCPDS^{‡37-1484})的特征峰一致,且不显示其它含 铁化合物的衍射峰,说明铁掺杂 ZnO2 的粉体为单 斜相,铁离子与氧化锆形成固溶体,取代 ZnO2 晶体 中部分的锆离子,没有形成新相.按 Scherner公式 计算 ZnO2 颗粒的粒径为 6 nm 左右,当铁掺杂量改 变时,载体的衍射谱图基本不变.对 PtZn 95 Fen 05 O2 /C催化剂 (b)除单斜相 ZnO2 的特征峰外,还存 在典型的面心立方铂晶体的衍射峰,其中 39°,46° 和 68 附近出现的衍射峰分别为 Pt(111)、Pt(200) 和 Pt(220)晶面的特征峰,但衍射峰宽化较严重, 尤其是 Pt(200)和 Pt(220)晶面,这是铂晶粒较小 且分散的缘故, Pt(111)晶面的强度最大,这是该晶 面择优生长的的缘故. Pt颗粒的粒径约 4 nm. 其它 不同铁掺杂量催化剂的 X射线衍射图谱均相似, Pt 颗粒粒径几乎不变.



- 图 1 Zn₉₅Fen₀₅O₂ /C载体 (a)及 Pt Zn₉₅Fen₀₅O₂ /C催 化剂 (b)的 XRD图谱

图 2示出载体 $Z_{n,95}$ Fe_{0.05} O₂ /C 和催化剂 Pt-Zn₉₅ Fe_{0.05} O₂ /C 的透射电镜 (TEM)照片·Zn₂ 属 于 P型半导体,电子传导性能较差,倘如大量的 Zn₂ 聚集将会造成局部区域电子传导受阻,但对 本文制备的载体 (a)其 Zn₂ 颗粒在活性炭上均匀 分散,粒径分布为 $3\sim7$ nm,不出现团聚,避免了催 化剂的电子传导性受到影响·对催化剂 Pt-Zn₉₅ Fe_{0.05} O₂ /C(b),由于铂颗粒和 Zn₂颗粒的衬度接



图 2 (载体 $2_{h_{25}}$ 定計 $_{66}$ G 计论(命和催化剂 师程 3 最 定 6602 % i (B 部) i 至 m 應 H ouse. All rights reserved. http://www.cnk F ig ² TEM in ages of the $Z_{n_{25}}$ Fe_{1 05} O₂ /C (a) and Pt $Z_{n_{25}}$ Fe_{1 05} O₂ /C (b)

近,于 TEM 图像上难以分辨,但载体表面的颗粒 (与图 ²a对比)明显增多,粒径明显减小,这是小 粒径 Pt微晶在载体表面生成的缘故,粒径在 ²~4 nm之间,其它载体与催化剂的透射电镜观察也大 体相同.

2.2 催化剂的甲醇电催化

图 3示出 PtZn_{-x}Fe_xO₂ /C催化剂在 0.5 mol/ L H₂SO₄溶液中的循环伏安曲线.图中,从 -0.24V至 -0.1V为氢的吸、脱附区,出现在 0.70V和 0.55V左右的峰为铂氧化物的氧化还原峰.氢在 掺铁催化剂表面的吸脱附峰面积均较未掺铁的大. 据图计算,PtZO₂ /C PtZn 99 Fe_{1.01}O₂ /C PtZn 95 Fe_{1.05}O₂ /C和 PtZn 91 Fe_{1.09}O₂ /C 的电化学比表面 依次为: 14.89, 24.04, 15.07和 23.58 m²/g



- 图 3 PtZ_{1-x}Fe_xO₂ /C催化剂在 0.5mol/L H₂SO₄溶液 中的循环伏安曲线
- Fig 3 CV curves of the $P\,t^{-}Z\,t_{l}-_{x}$ Fe $_{x}O_{2}$ /C catalysts in 0. 5m ol/L $H_{2}\,SO_{4}$ solution

不同掺铁量的 PtZn_{-x}Fe_xO₂ /C催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ +1.0 mol/L CH₃OH溶液中的循环伏 安曲线如图 4所示.正向扫描时,在 0.69 V处出现 甲醇氧化峰,反扫时,则甲醇中间体在 0.49 V处继 续氧化^[6].通常以正向电位扫描评价催化剂的甲 醇电催化性能.铁掺杂后,催化剂起始氧化峰电位 负移,峰电流增大.如图,4种催化剂起始峰电位依 次为 0.168, 0.155, 0.145和 0.151 V,氧化峰电流 分别为:41.2,54.4,73.3和 60.2 mA· cm⁻²,其中 PtZn 95 Fen 05 O₂ /C催化剂 (铁掺杂量 5%)的起始 峰电位负移 23 mV,峰值电流最大 (PtZtO₂ /C的 1.8倍),即对甲醇电催化活性最高.不同催化剂对 甲醇的电催化活性强弱: PtZn 95 Fen 05 O₂ /C >PtZn₉₁Fe₁₀₉O₂/C>PtZn₉₉Fe₁₀₁O₂/C>PtZO₂/C ZO₂·PtZn₉₅Fe₁₀₅O₂/C催化剂中铂金属的电化学 比表面不是最大的,但其甲醇的电催化活性最高, 这是因为助催剂 Zn₉₅Fe₁₀₅O₂ 在 PtZn₉₅Fe₁₀₅O₂/ C中对整体性能的促进作用最大之故.

ZO2在甲醇电氧化反应中对 P的助催化机理 与催化剂 Pflu/C中的 Ru作用类似,都属双功能 作用机理:水在助催剂 ZiO2 的表面分解产生 OH_{ads}, 进而与吸附在 Pt表面的 CO_{ads}反应,释放 Pt 活性位^[7].可见, OH_{ad} 在 ZO_2 表面的产生与其助 催化作用强弱有很大关系.ZO2掺杂铁,部分铁离 子会取代锆离子,由于晶体电荷平衡,锆离子被低 价态铁离子部分取代后,晶格中产生更多的氧空 穴.氧空穴增多将使含氧物种更容易在 ZiO2表面 形成,利于铂表面 CO_{ad}的脱附,从而提高催化剂的 性能·ZO2 掺杂铁后催化剂的性能均有不同程度 的提高·催化剂性能的差异可能与 ZiO2 中真实的 氧空穴含量有关 $[^{45}]$,在铁离子与 Z O_2 形成固溶体 的过程中,当铁掺杂量由 1%上升到 5%,铁离子能 够顺利掺入 ZiO2 晶格,进一步增至 9%,可能由于 超过了铁在氧化锆固溶体中的极限,此时使铁离子 进入 Z₁₀。晶格难度增大,催化剂的性能也就不能 继续提高.



图 4 PtZ_{H-x}Fe_xO₂ /C 催化剂在 0.5mol/L H₂SO₄ + 1.0mol/L CH₃OH 溶液中的循环伏安曲线

图 5为电位恒定在 0.6 V,不同掺铁量的 Pt-Zn-xFexO2 /C催化剂在 0.5 mol/L H2 SO4 + 1.0 iic Publishing House All rights reserved. http://www.cnl mol/L CH3OH溶液中的计时电流曲线:如图,各催 化剂的初始电流相差不多,但时间延长 PtZn-x Fe_xO₂ /C电流下降的幅度比 PtZtO₂ /C的小得多, 且平稳电流也比 PtZtO₂ /C的大,体现了掺杂对催 化剂性能的促进作用.仍以 PtZt_{1.95} Fe_{1.05} O₂ /C催 化剂的性能表现为最佳.



- 图 5 PtZ_{1-x}Fe_xO₂ /C催化剂在 0.5mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L CH₃OH溶液中的计时电流曲线
- F ig 5 Chronoam perametry curves of the PtZ r_{1-x} Fex O_2 /C catalysts in 0. 5m ol/L H_2 SO4 \pm 1. 0m ol/L CH3 OH solution

3 结 论

应用溶胶 凝胶法制备铁掺杂的 $Z_{1}O_{2}$ 粉体, 合 成铁掺杂的 $PtZ_{1-x}Fe_{x}O_{2}$ /C 该催化剂 $Z_{1}O_{2}$ 晶粒 和铂微晶颗粒在活性炭表面呈均匀分布, $Z_{1}O_{2}$ 晶 粒尺寸 $3\sim7$ nm, 铂晶粒尺寸为 $2\sim4$ nm. $Z_{1}O_{2}$ 掺 杂铁可提高 $PtZ_{1}O_{2}$ /C 催化剂对甲醇的电催化活 性,掺杂的铁在 $Z_{1}O_{2}$ 晶格中产生更多的氧空穴,有 利于含氧物种在 $Z_{1}O_{2}$ 晶体表面生成,进而促进铂 表面中毒物种的脱附.其中, PtZ_{1} 95 Fe_{1} 05 O_{2} /C 催 化剂 (铁掺杂量 5%))对甲醇的电氧化活性最好.

参考文献 (References):

- [1] Agnolucci P. Economics and market prospects of portable fuel cells [J]. International J Hydrogen Energy 2007, 32 (17): 4319-4328.
- [2] Tinakul P. Jinawath S. Anugkavattana Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cell bytape-casting[J]. Ceramics International 2008, 34, 867-871.
- [3] BAIY X, YU J J XI J Y, et al Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-Z102 /C catalyst[J]. Electrochemisty Communications 2005, 7: 1087-1090.
- [4] Tabakova T. Boccuzzi F. Manzoli M. et al FTIR study of low temperature water-gas shift reaction on gold/ceriacatalyst[J]. Applied Catalysis A, 2003, 252, 385-397.
- [5] Binet C. Daturi M, Lavalley J.C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states
 [J]. Catalysis Today, 1999, 50, 207-225.
- [6] Arico A S Kim H. Shukal A K. et al Methanoloxidation on carbon-supported Pt-Sn silicotungtic acid [J]. Electrochem Acta 1994, 39(5): 691-697.
- [7] WANG JS XIJY, BAIY X, et al. Structural designing of PtCeO₂ /CNTs for methanol electro-oxidation
 [J]. J Power Sources 2007, 164: 555-560.

E lectro-oxidation of M ethanol on Fe-doped Pt-ZrO₂ /C Catalyst

LIN Mao-cai LIU Dong-dong YU Qing-chun^{*}, HU Ming-nuo TU Heng-yong (Institute of Fuel Cell School of Mechanical Engineering Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240, China)

A b stract The Fe-doped ZtO₂ powders were prepared by so-gelmethod. A fter that $PtZ_{II-x}Fe_xO_2$ /C catalysts were made by reducing platinum salts with ethylene glycol. The physical property of the catalyst was characterized by XRD and TEM. It was found that the distribution of the catalyst was narrow, the particle sizes of Pt and ZtO₂ particles were $2\sim4$ nm and $3\sim7$ nm, respectively. The Cyclic Voltammetry and Chronoam perometry testing indicated that the electro-catalytic activity for methanol electro-oxidation on Pt-ZtO₂ /C catalyst increased when ZtO₂ was doped with Fe. And Pt-ZtO₁₂ for O_2 /C catalyst showed the highest activity for the electro-oxidation of methanol 4-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

Keywords. Fe-dopedZnO2; methanolanodicelectro-oxidation; directmethanolfuelcell