

Journal of Electrochemistry

Volume 19
Issue 4 *Special Issue of Environmental
Electrochemistry (I)* (Editor: Professor LIN Hai-
bo)

2013-08-28

Influence of Pretreatment on Electrocatalytic Property for Methanol Oxidation of PtRu/WC

Xiao-ling LANG

Mei-qin SHI

Ye-kun JIANG

Chun-an MA

*State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical
Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;*
science@zjut.edu.cn

Recommended Citation

Xiao-ling LANG, Mei-qin SHI, Ye-kun JIANG, Chun-an MA. Influence of Pretreatment on Electrocatalytic Property for Methanol Oxidation of PtRu/WC[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(4): 350-354.

DOI: 10.61558/2993-074X.2120

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss4/7>

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.

碱处理对 PtRu/WC 电极材料结构及 甲醇电催化氧化性能的影响

郎小玲, 施梅勤, 江叶坤, 马淳安*

(浙江工业大学 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 科技部能源材料
及应用国际科技合作基地, 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 本文采用不同 pH 值的 KOH 溶液对 WC 材料进行了不同时间的碱处理, 并以该 WC 为载体通过微波加热还原法制备 PtRu/WC 复合材料. 采用 XRD 对材料进行结构表征, 通过循环伏安法和计时电流法测试电极对甲醇的电催化氧化性能. 结果表明, 经不同碱性条件处理的 WC 材料表面更易于铂钉的负载, 其中经强碱(pH = 14)的 KOH 溶液处理后可在 WC 表面得到结晶度最好的铂钉合金, 且所得电催化剂 PtRu/WC 电极的性能最佳, 而经碱处理 5 h 的 WC 负载的 PtRu/WC 电极对甲醇氧化的效果最优.

关键词: 碱处理; PtRu; 碳化钨; 催化性能; 稳定性

中图分类号: O646

文献标识码: A

迄今为止, 甲醇燃料电池阳极催化剂仍以铂及其合金作为最有效的催化剂, 但铂储量有限, 价格昂贵, 且甲醇氧化过程产生的中间产物 CO 会强烈吸附在铂上占据其表面活性位, 阻止甲醇的进一步氧化, 导致催化性能大大下降^[1], 这些问题是甲醇燃料电池不能商业化应用的主要障碍. 目前研究者旨在寻找价格低廉、抗中毒性优良的阳极催化材料^[2-5]. 对 PtRu 合金催化剂, Ru 相对 Pt 可以在较低电位下氧化, 提高了甲醇氧化过程中中间体的氧化速率, 可生成提供活性氧的中间物 Pt(OH)_{ads}, 减少 Pt 的中毒性, 进而提高了催化剂的甲醇催化活性^[6-10].

碳化钨(WC)价格低廉、来源丰富, 在很多反应中具有类铂的活性, 引起众多研究者的兴趣^[11-14]. WC 电催化剂具有抗 CO 中毒特性, 在酸性、碱性体系中具有较高的稳定性^[15-16], 但它对甲醇的电催化氧化性能较低. 研究发现, WC 表面修饰适量的贵金属不但可以使催化剂在较低的电位下氧化甲醇而且催化氧化特性较佳, 另外铂催化剂的抗 CO 中毒能力也显著提高^[10, 17-19]. 这一工艺技术存在的问题是 WC 表面结构较稳定, 不利于贵金属的附着,

因此贵金属负载于 WC 上的复合催化材料稳定性较差. 为解决这一问题, 本文提出通过对 WC 进行前处理以提高后续负载复合材料的电催化性能. 其中碱处理的 WC 表面不仅可除去其表面的 W、W₂C 等杂质, 提高材料纯度, 还增加材料表面晶体缺陷, 提高催化剂的表面中心活性位, 增加贵金属的附着点.

本文在进行贵金属负载前用碱溶液处理 WC 表面, 随后采用微波加热多元醇法将贵金属 PtRu 负载于 WC 表面, 制备 PtRu/WC 复合材料, 并对材料的结构形貌进行表征, 考察了 PtRu/WC 复合材料电极对甲醇电催化氧化性能的差异及其稳定性, 重点讨论了碱处理过程中不同 pH 值及不同处理时间对材料表面结构、组成及催化性能的影响.

1 实验

1.1 样品的制备

1) 碳化钨(WC)催化剂

称取适量的偏钨酸铵(AMT)及间苯二酚加入到反应瓶中, 然后依次加入适量的蒸馏水及甲醛搅拌 10 min, 将反应温度调至 150 °C 加热 20 min, 反应产物洗涤干燥, 随后煅烧碳化, 将样品置于管式

炉中,在 CO 气氛下升温至 400 °C 加热分解 1 h,又升温至 900 °C 保持 4 h. 反应结束后,通入 N₂,自然冷却至室温,即得 WC 材料. 实验所用的化学试剂均为分析纯.

2) WC 预处理

① 不同碱性

称取等量 WC 分别放入 3 个圆底烧瓶中,然后分别加入 pH 为 14、10、8 的 KOH 溶液,搅拌 5 h 后用蒸馏水洗涤分离,直至测得溶液 pH 为 7 左右,最后样品在 80 °C 烘干得到 3 组 WC 粉末,分别标记为:WC-pH 14、WC-pH 10、WC-pH 8.

② 不同时间

称取等量 W 分别放入 4 个圆底烧瓶中,加入 pH 为 14 的 KOH 溶液,搅拌时间分别设置为 1、5、8、10 h,反应后用蒸馏水洗涤分离,直至溶液 pH 为 7 左右,最后 80 °C 烘干即得 WC 粉末,分别标记:WC-1 h、WC-5 h、WC-8 h、WC-10 h,未经任何处理的 WC 标记为 WC-0.

3) PtRu/WC 的制备

将 WC 粉末加入 5 mmol·L⁻¹ 氯铂酸和 5 mmol·L⁻¹ 三氯化钨的混合水溶液超声浸渍,再加入适量的乙二醇和 0.4 mol·L⁻¹ KOH 的混合水溶液,而后放入微波反应器中 180 °C 还原,反应完成后冷却至常温,洗涤干燥. 最后置于 80 °C 干燥箱中烘干,即得 PtRu/WC 复合材料,其 Pt 与 Ru 的摩尔比为 1:1,铂含量为 10%.

将不同 pH 值碱处理的 WC 样品负载贵金属 PtRu,制得的复合材料分别标记为 PtRu/WC-pH 14、PtRu/WC-pH 10 和 PtRu/WC-pH 8. 不同时间处理的 WC 样品负载 PtRu 的复合材料分别标记为:PtRu/WC-1 h、PtRu/WC-5 h、PtRu/WC-8 h 和 PtRu/WC-10 h,未经任何处理的 WC 样品负载 PtRu 的复合材料标记为 PtRu/WC-0.

1.2 催化剂的结构与形貌表征

催化剂物相表征使用 Thermo ARL SCINTAG XTRA 型 X 射线衍射(XRD)分析仪,辐射源 Cu K_α,管电流 40 mA,管电压 45 kV,步长 0.04°,扫描速率 5°·min⁻¹,扫描范围 2θ = 10°~80°.

1.3 催化剂的电化学测试

工作电极:将 5%(by mass)Nafion 溶液及异丙醇加入催化剂粉末超声混合 10 min 形成均匀粘稠的浆液. 再将混合浆液滴至活化的玻碳电极表面,干燥备用. 电化学测试仪器为 CHI660C 型电化学

工作站(上海辰华). 三电极体系由玻碳基底工作电极(Φ = 3 mm),饱和甘汞参比电极,Pt 对电极,0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 电解液组成. 循环伏安曲线测试电位扫描速率 50 mV·s⁻¹,扫描范围 0 ~ 1 V;计时电流曲线测定电压 0.6 V,持续时间 6000 s. 工作温度均为(50 ± 2) °C.

2 结果与讨论

图 1 为未经碱处理与不同 pH 值碱处理的 WC 材料的 XRD 谱图. 谱图中 4 条曲线在 2θ 为 31.42°、35.59°、48.28°处都出现较强的衍射峰,分别对应 WC(001)、(110)、(101)晶面,且在 2θ 为 60°~80°出现 WC 的其它特征峰,说明经不同碱度处理并未改变催化剂的主要晶体结构. 从谱线 d 中可以看到,在 2θ 为 40.35°处呈现 W 的特征峰,表明未经碱处理的样品除 WC 还含有少量的 W 颗粒. 从谱图可以发现,a 谱线中已不存在 W 的特征峰,表明经 pH 14 的 KOH 溶液处理可完全除去 W. 原因在于 W 在碱性溶液中不稳定^[20],经 pH 为 14 的 KOH 溶液前处理就可得到纯净的 WC 晶体.

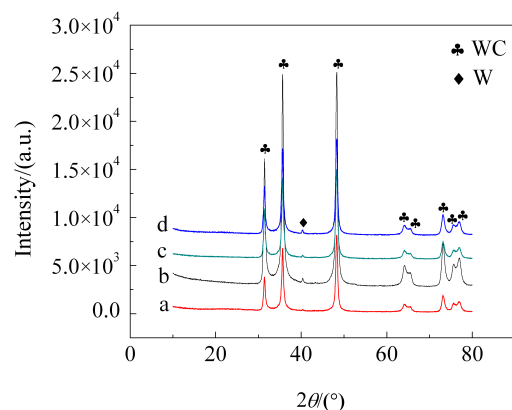


图 1 不同 pH 的 KOH 处理 WC 的 XRD 谱图

a. WC-pH 14; b. WC-pH 10; c. WC-pH 8; d. WC-0 (未经碱处理)

Fig. 1 XRD patterns of WC catalysts treated by KOH at different pH values

a. WC-pH 14; b. WC-pH 10; c. WC-pH 8; d. WC-0 (without KOH treatment)

图 2 为 4 种 PtRu/WC 样品的 XRD 谱图,从图中可以看出各样品均在 2θ 为 31.42°、35.59°、48.28°处呈现了强衍射峰,分别对应 WC 的(001)、(110)、(101)晶面,表明 PtRu 负载后未对 WC 的晶面产生影响. 另外在 39.76°、46.24°、67.40°处出现

Pt 的特征峰,但与标准卡片(00-001-1190)中 Pt 特征峰相比,本文所制备的催化剂峰位均向大角度方向偏移,证实 PtRu 已形成合金.经碱性处理后铂钨合金更易负载于 WC 表面,铂钨合金的结晶度更优.经 pH 14 KOH 溶液处理的 PtRu/WC-pH 14 样品的铂钨合金衍射峰最为尖锐,合金的结晶度最优.

图 3 表示 4 种 PtRu/WC 电极在甲醇硫酸溶液中的循环伏安曲线.如图所示,经碱处理的 PtRu/WC-pH 14、PtRu/WC-pH 10、PtRu/WC-pH 8

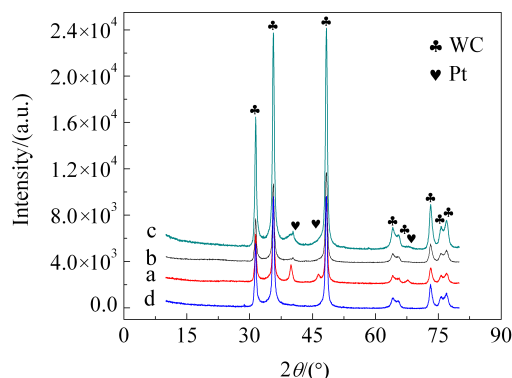


图 2 PtRu/WC 样品的 XRD 谱图

a. WC-pH 14; b. WC-pH 10; c. WC-pH 8; d. WC-0

Fig. 2 XRD patterns of PtRu/WC catalysts

a. WC-pH 14; b. WC-pH 10; c. WC-pH 8; d. WC-0

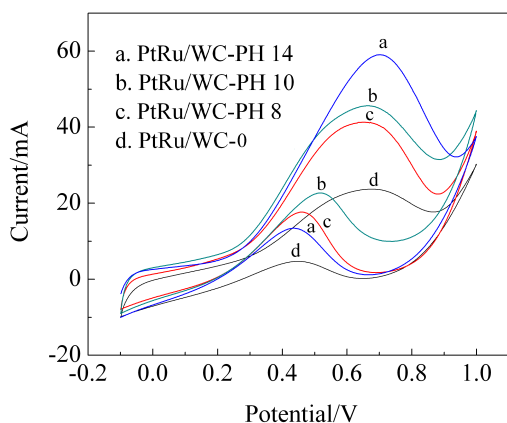


图 3 不同碱度处理的 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化循环伏安曲线

电解液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 扫速: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3 Cyclic voltammograms of methanol oxidation on PtRu/WC catalysts treated with different pH in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions with a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

电极的甲醇氧化峰明显高于未经前处理的 PtRu/WC-0 电极上的氧化峰,其中 PtRu/WC-pH 14 电极的氧化峰电流值最大,表明经碱处理的 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化能力明显强于 PtRu/WC-0 电极,且碱性越强制备的电极的甲醇电催化氧化性能越好,可能是在碱性条件下 WC 中的 W 颗粒杂质被除去,得到了纯净的催化剂,且催化剂表面出现更多的晶体缺陷,更利于贵金属的附着及分散,还易形成铂钨合金晶核,进而得到结晶度较好的铂钨合金,这与 XRD 谱图结果一致.图 4 为 4 种 PtRu/WC 电极的计时电流曲线.从图 4 可以看出,双电层快速充电后电极的初始电流迅速下降,但随着反应的进行催化剂的电流趋于稳定.1000 s 后,各电极的电流值基本保持稳定,其中 PtRu/WC-pH 14 电极的电流值略高于其它 3 种电极,说明预处理 WC 对负载后的稳定性影响较小,可能碱处理未改变电极的组成和结构.

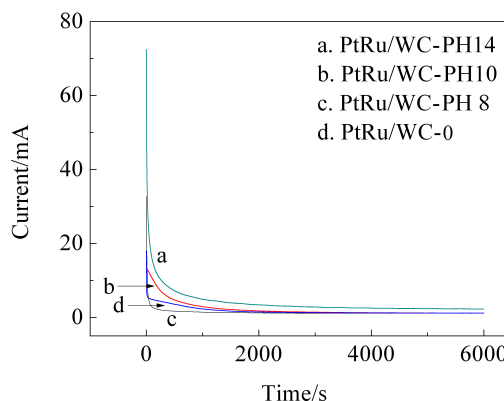


图 4 不同碱度处理的 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化计时电流曲线

电解液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 扫速: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 4 Chronoamperometric curves for PtRu/WC catalysts treated with different pH in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions with a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 5 给出 1 h、5 h、8 h 和 10 h 不同预处理时间 PtRu/WC 电极的循环伏安曲线.从图中可以看出,相对于其它几种电极,PtRu/WC-5 h 电极的甲醇电催化氧化峰电流最大,可能是由于当预处理时间较短(如 1 h)WC 表面的 W 还未完全溶解,5 h 处理残留的 W 则可完全溶解,WC 表面活性位得到释放,出现更多的晶体缺陷,有益于贵金属完全的附

着及分散. 延长碱处理时间至 8 h 和 10 h 其氧化峰电流又呈现减小趋势, 这可能归因于延长在碱性溶液的时间 WC 催化剂活性位减少, 不利于铂钉的负载. 图 6 为不同碱预处理时间 PtRu/WC 催化剂的计时电流曲线. 比较图中曲线可以看出 4 种 PtRu/WC 复合材料上的电流值大致相同, 表明碱性处理下不同时间对后续负载 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化性能影响不大.

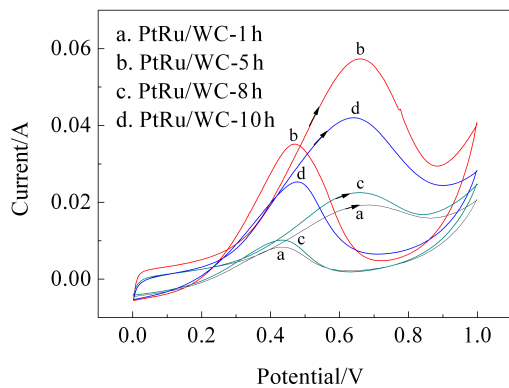


图 5 不同预处理时间的 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化循环伏安曲线

电解液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 扫速: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Cyclic voltammograms of methanol oxidation on PtRu/WC catalysts pretreated with different time in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions with a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

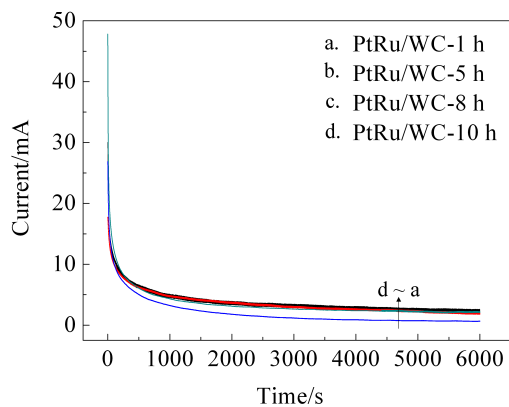


图 6 不同预处理时间 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化计时电流曲线

电解液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 扫速: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 6 Chronoamperometric curves for PtRu/WC catalysts pretreated with different time in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solutions with a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3 结论

WC 材料在 KOH 溶液中进行前处理, 并以处理后的 WC 为载体, 采用微波加热还原法负载贵金属铂钌合金, 制备了 PtRu/WC 复合材料. 考察了不同 pH 值及不同处理时间对 PtRu/WC 复合材料结构与性能的影响. 结果表明, 经碱处理的 WC 表面更利于铂钉的成核与结晶, 其中强碱 ($\text{pH} = 14$) 处理的 WC 表面可得到结晶度最好的 PtRu 合金, 明显提高 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化催化性能, 碱性越强制得的电极的甲醇的催化性能越好. 另外, 在碱性溶液中不同处理时间会影响 WC 材料表面的组成及晶体缺陷, 5 h 处理时间所得的 PtRu/WC 电极的甲醇电催化氧化性能最佳.

参考文献(References):

- [1] Arico A S, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development[J]. Fuel Cell, 2001, 1(2): 133-161.
- [2] Gu Y J, Wong W T. Nanostructure PtRu/MWNTs as anode catalysts prepared in a vacuum for direct methanol oxidation[J]. Langmuir, 2006, 22(26): 11447-11452.
- [3] Ma C A(马淳安), Yu B(俞彬), Shi M Q(施梅勤), et al. Preparation and electrocatalytic activity of the Pt/WC/TiO₂ composite[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2011, 17(2): 149-154.
- [4] Jovanovic V M, Terzic S, Tripkovic A V, et al. The Effect of electrochemically treated glassy carbon on the activity of supported Pt catalyst in methanol oxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(12): 1254-1258.
- [5] Xu W L, Lu T H, Liu C P, et al. Nanostructured PtRu/C as anode catalysts prepared in a pseudomicroemulsion with ionic surfactant for direct methanol fuel cell[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(30): 14325-14330.
- [6] Hamnett A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell[J]. Catalysis Today, 1997, 38(4): 445-457.
- [7] Wasmus S, Kver A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 461(1): 14-31.
- [8] Yao Y L, Ding Y, Ye L S, et al. Two-step pyrolysis process to synthesize highly dispersed Pt-Ru/carbon nanotube catalysts for methanol electrooxidation[J]. Carbon, 2006, 44(1): 61-66.
- [9] Chang H L, Chi W, Dong I K, et al. Electrooxidation of methanol on Pt-Ru catalysts supported by basal plane

- graphite in phosphoric acid solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 86(1/2): 478-481.
- [10] Xue X Z, Lua T H, Liu C P, et al. Novel preparation method of Pt-Ru/C catalyst using imidazolium ionic liquid as solvent [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(16/17): 3470-3478.
- [11] Min K J, Hideo D, Ki R L, et al. CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(11): 2692-2695.
- [12] Ma C A, Brandon N, Li G H. Preparation and formation mechanism of hollow microspherical tungsten carbide with mesoporosity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(26): 9504-9508.
- [13] Raman G, Jae S L. Tungsten carbide microspheres as a noble-metal-economic electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 6557-6560.
- [14] Ma C A, Sheng J F, Nigel B, et al. Preparation of tungsten carbide-supported nano-platinum catalyst and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(14): 2824-2829.
- [15] Houston J E, Laramore G E, Park R L. Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide, and platinum[J]. *Science*, 1974, 185: 258-260.
- [16] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 107(1): 67-73.
- [17] Zhao Z Z, Fang X, Li Y L. The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation[J]. *Electrochemistry Communication*, 2009, 11(2): 290-293.
- [18] Raman G S, Dong J H, Jae S L. Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation [J]. *Electrochemistry Communication*, 2007, 9(10): 2576-2579.
- [19] Min K J, Ki R L, Won S L. Investigation of Pt/WC/C catalyst for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185: 927-931.
- [20] Shen P K, Yin S B, Li Z H, et al. Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 7969-7974.

Influence of Pretreatment on Electrocatalytic Property for Methanol Oxidation of PtRu/WC

LANG Xiao-ling, SHI Mei-qin, JIANG Ye-kun, MA Chun-an*

(*State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China*)

Abstract: The surface of tungsten carbide (WC) was treated by potassium hydroxide (KOH) at different pH values for different time. The PtRu/WC composite was prepared by microwave-assisted polyol method. The phase structure of PtRu/WC composites were characterized by XRD. The electrocatalytic activity was tested by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results indicated that with different pH treatments WC became more readily supported on PtRu. When treating WC in KOH at pH = 14, PtRu exhibited the best degree of crystallinity on WC surface, leading to the highest electrocatalytic activity of PtRu/WC. Moreover, the optimized activity of PtRu/WC towards methanol oxidation was obtained by pretreating WC in KOH for 5 h.

Key words: pretreatment; PtRu; tungsten carbide; catalytic performance; stability