

1998-02-28

Investigation of Methanol Anode Electrooxidation Catalysts

Gangyao Wen

Ying Zhang

Zhenglong Yang

Changzhi Li

Recommended Citation

Gangyao Wen, Ying Zhang, Zhenglong Yang, Changzhi Li. Investigation of Methanol Anode Electrooxidation Catalysts[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(1): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.2680

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss1/15>

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.

甲醇阳极电氧化催化剂的研究

文纲要 张颖 杨正龙 李长志*

(中科院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 采用化学还原沉积法制备了 Pt-WO₃/C、Pt-Ru/C 和 Pt-Ru-WO₃/C 系列催化剂 通过循环伏安与电流-电位极化研究了甲醇在不同催化剂/Nafion 膜电极上的电催化氧化 结果表明, 三种催化剂的催化活性顺序为: Pt-Ru-WO₃/C > Pt-Ru/C > Pt-WO₃/C. 同时研究了甲醇浓度和催化剂的配比对阳极性能的影响

关键词 甲醇, 电氧化, 催化剂, 直接甲醇燃料电池

直接甲醇聚合物电解质膜燃料电池(DMPEMFC)除具有甲醇燃料来源丰富、价格便宜、易携带和储存等优点外, 与重整制氢式比较, 还具有结构简单、重量更轻、体积更小、维修方便、容易操作等优点. DMPEMFC 作为小型电站和交通运输工具的动力电源具有广泛的应用前景^[1]和巨大的潜在市场, 对开发新型能源、提高资源利用率和解决环境污染问题具有重要意义. 目前, 甲醇阳极电氧化催化剂的活性仍不够高, 甲醇氧化过程中催化剂表面 CO 的迅速积累易使催化剂中毒. 因此, 研制新型高效的催化剂, 减小或避免催化剂中毒仍是目前研究的热点^[2]. 近年来, 研究的结果表明, Pt-WO₃ 和 Pt-Ru-WO₃ 电极对甲醇^[3,4]、甲酸^[5]和不纯氢^[6]的氧化具有较高活性.

本工作用化学还原沉积法制备出 DMPEMFC 中甲醇阳极电氧化的一系列催化剂. 通过循环伏安和电流-电位极化测量考察不同甲醇浓度对甲醇阳极性能的影响, 研究甲醇在不同催化剂/Nafion 膜电极上的电氧化性能, 通过恒电流放电评估催化剂/Nafion 膜电极的稳定性. 最后对性能较好的 Pt-Ru-WO₃/C 催化剂的配比进行优化.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DCG-2 型多功能程序给定器(吉林省龙井电讯器材厂), 555B 型恒电位/恒电流仪(美国), 60000 系列 X-Y 记录仪(美国), YJ-10A 型直流稳流器(北京电表厂). 所用试剂均为分析纯, 洗涤和配制溶液均用二次蒸馏水, 固体聚合物电解质膜为 Nafion 117 (Aldrich).

1.2 催化剂的制备

Pt-Ru-WO₃/C 催化剂的制备:

本文 1997-11-05 收到; 国家自然科学基金和吉林省科技发展计划资助项目, 第九次全国电化学会议(1997)优秀论文

* 通讯联系人

将所需要量的上海松木碳(930 通 CO_2 处理1 h,过筛340目)配成悬浮液,搅拌,加热至80 ;加入一定量的 H_2PtCl_6 、 RuCl_3 、钨酸铵等溶液,煮沸2 h;滴加过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液进行还原,继续煮沸1 h;室温下长时间搅拌,过滤,用热水洗涤,直到无 Cl^- 为止;催化剂在烘箱中110 干燥12 h.

除特别说明外, $\text{Pt-Ru-WO}_3/\text{C}$ 催化剂中 Pt 、 Ru 、 W 的原子比均为3:1:2. $\text{Pt-Ru}/\text{C}$ 和 $\text{Pt-WO}_3/\text{C}$ 催化剂中的 Pt 、 Ru 和 Pt 、 W 的原子比均为3:1,其制备方法与 $\text{Pt-Ru-WO}_3/\text{C}$ 相同.

1.3 电极的制备

在催化剂中加15%聚四氟乙烯(PTFE)和少量的Nafion溶液搅匀后,均匀地涂在防水碳布的一侧,110 烘干.将Nafion 117膜处理后^[7],再与碳布涂有催化剂的一面热压在一起,温度为125 ,压力为4 MPa,时间为90 s,制成Pt载量为 $2.0\text{ mg}/\text{cm}^2$ 、Nafion载量约为 $0.7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 、表观面积为 0.8 cm^2 的催化剂/Nafion膜电极.

1.4 电化学测试

电化学实验采用三电极体系的聚四氟乙烯电解池,电解池的结构同文献^[8].参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{MSE})$ (文中的电极电位均相对于MSE),对电极用铂网,对电极室注满 $2.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液.在电位为 $-0.5\sim 0.7\text{ V}$ 范围内进行动电位循环伏安扫描,扫速为 2 mV/s .工作温度为60 .工作电极室电解液为 $2.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$,电解液中通入高纯氩气除氧.

2 结果与讨论

2.1 不同甲醇浓度的影响

图1为不同甲醇浓度时 $\text{Pt-Ru-WO}_3/\text{C-Nafion}$ 膜阳极的循环伏安曲线.甲醇的浓度分别为:1~ 2.0 mol/L 、2~ 1.0 mol/L 和3~ 0.0 mol/L .其中曲线3是在不含甲醇的 $2.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中测得的.由曲线1和2可以看出,当电位正扫时,出现一个阳极氧化峰,一般认为此峰是由甲醇阳极氧化引起的;当电位负扫时又出现一个向上的氧化峰,有人认为这是中间产物的进一步氧化引起的^[9].我们主要是利用甲醇催化氧化的正扫峰电流(或氧化电流)来评价不同条件下的催化剂/Nafion膜电极的性能.曲线1与曲线2比较,峰电位正移,而且前者的峰电流比后者的大.这可能是由于随着 CH_3OH 浓度的增加, CH_3OH 在催化剂表面的吸附量增加,使得吸附的含氧物种(活性氧)相应减少,在更高的电位处,形成了更多的含氧物种,导致了 CH_3OH 的快速氧化.这说明,对 $\text{Pt-Ru-WO}_3/\text{C-Nafion}$ 膜电极,提高甲醇的浓度可以明显提高氧化峰电流,从而提高阳极的氧化性能.

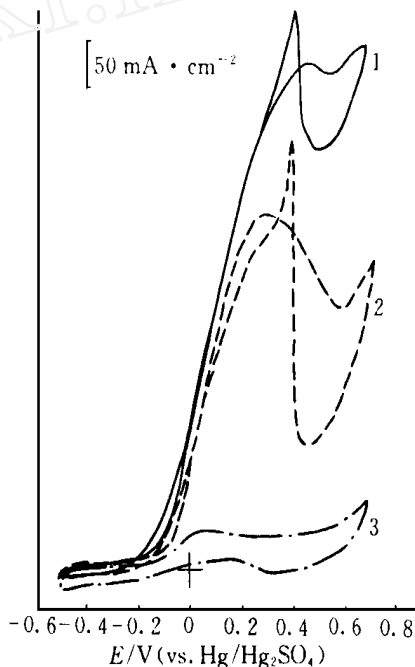


图1 不同甲醇浓度时, $\text{Pt-Ru-WO}_3/\text{C-Nafion}$ 膜阳极的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of a $\text{Pt-Ru-WO}_3/\text{C-Nafion}$ membrane anode methanol concentrations/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 1) 2.0, 2) 1.0, 3) 0.0

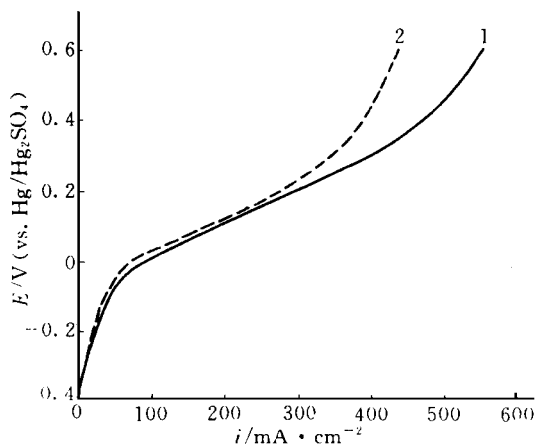


图 2 不同甲醇浓度时, Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜阳极的电流-电位极化曲线

Fig 2 Current vs potential polarization curves of a Pt-Ru-WO₃/C-Nafion membrane anode methanol concentrations/mol L⁻¹: 1) 2.0, 2) 1.0

图 2 为不同甲醇浓度时 Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜阳极上甲醇氧化的电流-电位极化曲线。甲醇浓度分别为: 1~ 2.0 mol/L, 2~ 1.0 mol/L。从图 2 可以看出, 在低电流密度区, 曲线 1 和 2 特别接近, 表明虽然甲醇浓度不同, 但电极极化程度很相近。在高电流密度区, 随着甲醇浓度的减小, 电极的极化程度明显增大, 产生较大的过电位。这是由于在高电流密度下, 电极催化剂表面的甲醇迅速氧化, 而溶液中低浓度的甲醇来不及扩散到达催化剂表面, 致使极化增大。也就是说, 该电极在 2.0 mol/L 比在 1.0 mol/L CH₃OH 中的性能要好, 这与图 1 所得结果是一致的。以下实验甲醇的浓度均为 2.0 mol/L。

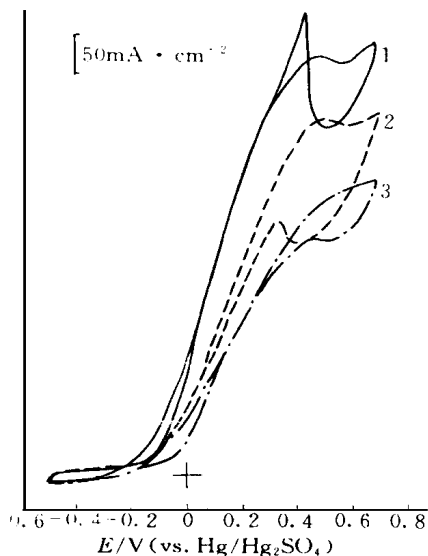


图 3 不同组分催化剂/Nafion 膜阳极的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of different catalyst/Nafion membrane anodes catalyst: 1) Pt-Ru-WO₃/C, 2) Pt-Ru/C, 3) Pt-WO₃/C

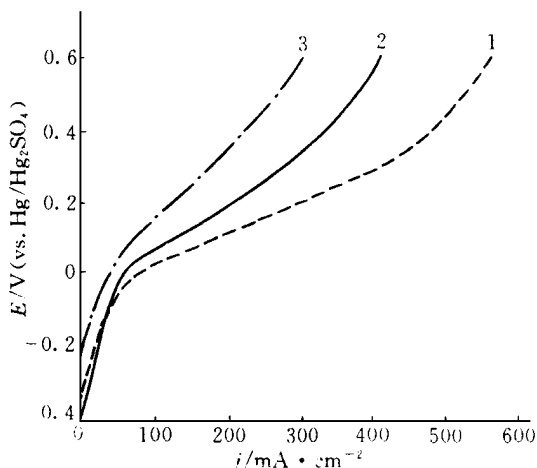


图 4 不同组分催化剂/Nafion 膜阳极的电流-电位极化曲线

Fig 4 Current vs potential polarization curves different catalyst/ Nafion membrane anode catalyst: 1) Pt-Ru-WO₃/C, 2) Pt-Ru/C, 3) Pt-WO₃/C

2 2 不同组分催化剂的影响

图 3 为不同组分催化剂/Nafion 膜阳极的循环伏安曲线 催化剂分别为: 1) Pt-Ru-WO₃/C, 2) Pt-Ru/C, 3) Pt-WO₃/C 可以看出, 曲线 1, 2, 3 的催化氧化电流依次减小 也就是说三种催化剂的活性顺序为: Pt-Ru-WO₃/C > Pt-Ru/C > Pt-WO₃/C 比较曲线 1 和 3 可以看出, 由于 Ru 在较低电位下就能开始氧化^[5], 提供甲醇氧化所需的活性氧, 从而使甲醇的起始反应电位负移, 这有利于甲醇的催化氧化

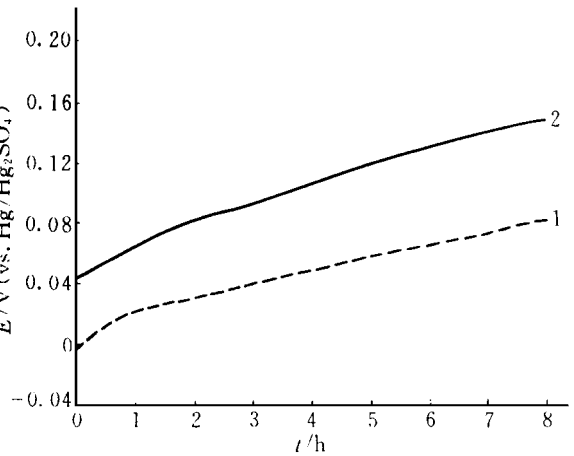


图 5 不同组分催化剂/Nafion 膜阳极恒电流放电曲线
Fig 5 Chronopotentiograms of different catalyst/Nafion membrane anodes (0.8 cm²) at 50 mA.
catalyst: 1) Pt-Ru-WO₃/C, 2) Pt-Ru/C

图 4 为 Pt-Ru-WO₃/C (1), Pt-Ru/C (2) 和 Pt-WO₃/C (3)-Nafion 膜电极的电流~ 电位极化曲线 由图可见, Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜电极的开路电位比 Pt-WO₃/C-Nafion 膜电极的负 150 mV 左右, 这可提高 DMPEMFC 的开路电压 Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜电极的过电位较低, 有利于甲醇氧化, 从而提高了甲醇阳极的性能 结果表明, 催化剂的活性顺序为: Pt-Ru-WO₃/C > Pt-Ru/C > Pt-WO₃/C, 这与循环伏安测得的结果一致

图 5 为 Pt-Ru-WO₃/C (1) 和 Pt-Ru/C (2)-Nafion 膜电极的恒电流放电曲线 放电电流为 50 mA, 电极的使用面积为 0.8 cm², 放电 8 h 从图 5 可以看出, Pt-Ru-WO₃/C 和 Pt-Ru/C-Nafion 膜电极的初始电位分别为 0.0 V 和 0.04 V. 放电 8 h 后, 电极电位分别为 0.08 V 和 0.15 V. 由此可见, 前者的放电性能比后者的要好得多, 说明 Pt-Ru-WO₃/C 催化剂耐 CO 毒化能力要比 Pt-Ru/C 催化剂强

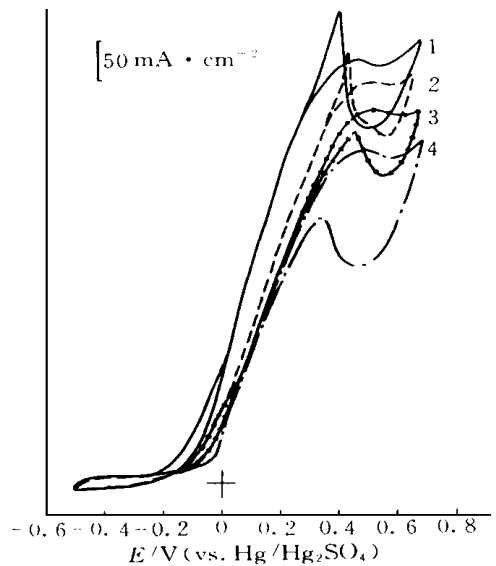


图 6 不同配比的 Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜阳极的循环伏安曲线
Fig 6 Cyclic voltammograms of various Pt-Ru-WO₃/C-Nafion membrane anodes atomic proportion of Pt, Ru and W in catalyst: 1) 3 1 2, 2) 3 1 3, 3) 3 2 2, 4) 3 1 1

2 3 Pt-Ru-WO₃/C 催化剂配比的优化

图 6 和图 7 分别是不同配比的 Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜电极的循环伏安曲线和电流~ 电位极化曲线 催化剂中 Pt, Ru, W 的原子比分别为 3 1 2, 3 1 3, 3 2 2 和 3 1 1 从图 6, 7 可以看出, 四种催化剂对甲醇氧化的催化活性依次降低 其中 3 1 2 的 Pt-Ru-WO₃/C 的催化

活性最高。我们认为, 催化剂中 Pt 的表面主要吸附电氧化反应的 CH_3OH , Ru 和 W (均以氧化物的形式存在) 的表面主要吸附甲醇氧化所需的活性氧。与 3 1 2 的 Pt-Ru-WO₃/C 比较, 在 3 1 1 的 Pt-Ru-WO₃/C 中, Ru 和 W 的氧化物含量低, 不能吸附足够的活性氧, 使得电极性能不高。而在 3 1 3 和 3 2 2 的 Pt-Ru-WO₃/C 中, Ru 和 W 的氧化物含量偏高, 吸附的活性氧较多, 阻碍了 CH_3OH 在 Pt 表面的吸附。另外, 由于半绝缘金属氧化物 RuO₂ 和 WO₃^[10] 的大量存在, 使得催化剂的电阻增大, 电极性能也不高。也就是说, 仅当 Pt、Ru、W 的原子比为 3 1 2 时, 催化剂能充分吸附 CH_3OH 和 CH_3OH 氧化所需的活性氧, 同时催化剂的电阻比较小, 从而使甲醇阳极性能得到提高。

3 结 论

采用化学还原沉积法制备了 Pt-WO₃/C、Pt-Ru/C、Pt-Ru-WO₃/C 系列催化剂。通过涂敷和热压, 制成相应的催化剂/Nafion 膜电极。结果表明, 提高甲醇的浓度可以显著地提高 Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜电极的性能; 三种催化剂的活性顺序为: Pt-Ru-WO₃/C > Pt/Ru/C > Pt-WO₃/C; 对 Pt-Ru-WO₃/C 催化剂, Pt、Ru、W 的原子比为 3 1 2 时, 所制成的催化剂/Nafion 膜电极性能最佳。

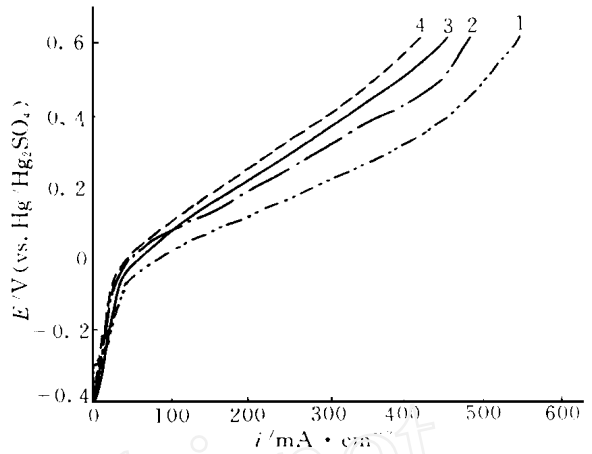


图 7 不同配比的 Pt-Ru-WO₃/C-Nafion 膜阳极的电流-电位极化曲线

Fig. 7 Current vs. potential curves of various Pt-Ru-WO₃/C-Nafion membrane anodes atomic proportion of Pt, Ru and W in catalyst: 1) 3 1 2, 2) 3 1 3, 3) 3 2 2, 4) 3 1 1

Investigation of Methanol Anode Electrooxidation Catalysts

Wen Gangyao Zhang Ying Yang Zhenglong Li Changzhi*

(Changchun Inst. of Appl. Chem., Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A series of catalysts, Pt-WO₃/C, Pt/Ru/C and Pt-Ru-WO₃/C were prepared by chemical reduction deposition. Electrocatalytic oxidation of methanol on differ-

ent catalyst/Nafion membrane electrodes was studied by cyclic voltammetry and current-potential polarization. The results indicated that the catalytic activity order of different catalysts is as follows: Pt-Ru-WO₃/C > Pt-Ru/C > Pt-WO₃/C. At the same time, influences of methanol concentrations and catalyst proportion on performances of anodes were also studied.

Key words Methanol, Electrooxidation, Catalysts, Direct methanol fuel cell

References

- 1 Surampudi S, Narayanan S R, Vamos E et al. Advances in direct oxidation methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 1994, 47: 377
- 2 Watanabe M, Saegusa S, Stonehart P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *J. Electroanal Chem.*, 1989, 271: 213
- 3 Shen P K, Tseung A C C. Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(11): 3 082
- 4 Shukla A K, Ravikumar M K, Arico A S et al. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulphuric acid electrolyte. *J. Appl Electrochem.*, 1995, 25: 528
- 5 Shen P K, Chen K Y, Tseung A C C. Performance of CO-electrodeposited Pt-Ru/WO₃ electrodes for the electrooxidation of formic acid at room temperature. *J. Electroanal Chem.*, 1995, 389: 223
- 6 Chen K Y, Shen P K, Tseung A C C. Anodic oxidation of impure H₂ on teflon-bonded Pt-Ru/WO₃/C electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(10): L 185
- 7 Hari P, Dhar. On solid polymer fuel cells. *J. Electroanal Chem.*, 1993, 357: 237
- 8 苏爱华, 李长志, 孙公权等. Pt/C-SPE 和 Pt-Ru/C-SPE 膜电极上甲醇的催化氧化. *电化学*, 1995, 1(4): 397
- 9 Arico A S, Kim H, Shukla A K et al. Methanol oxidation on carbon-supported Pt-Sn electrodes in silicotungstic acid. *Electrochem. Acta*, 1994, 39(5): 691
- 10 Arico A S, Poltarzewski A, Kim H et al. Investigation of a carbon-supported quaternary Pt-Ru-Sn-W catalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 1995, 55: 159