

2013-02-28

An In situ FTIR spectroelectrochemical study on methanol oxidation at Pt-Mo₂C/GC catalyst

Hai-Ping HUANG

Xi-Yu YAO

Pei-Kang SHEN

Recommended Citation

Hai-Ping HUANG, Xi-Yu YAO, Pei-Kang SHEN. An In situ FTIR spectroelectrochemical study on methanol oxidation at Pt-Mo₂C/GC catalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(1): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.2939

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss1/13>

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(2013)01-0083-06

Pt-Mo₂C/GC 催化甲醇氧化的现场 电化学-红外光谱研究

黄海萍,姚希宇,沈培康*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广东省低碳化学与过程节能重点实验室,
物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

摘要:应用离子交换法制备了40% Pt在Mo₂C/GC上的电催化剂. X射线衍射(XRD)显示, Pt在Mo₂C载体上有较好的分散度, 平均粒径为3 nm. 循环伏安、计时电位测试表明, 酸性溶液中, Pt-Mo₂C/GC具有良好的甲醇氧化性能. 其催化甲醇氧化的起始电位比Pt/C的负移了90 mV. 这一优异性能与Pt和载体Mo₂C之间的协同作用有关. 现场红外光谱电化学测量显示, 甲醇在Pt/C电极氧化的中间产物是桥式吸附CO_B和线性吸附CO_L, 而在Pt-Mo₂C/GC电极则未检测到有害中间产物CO, 其氧化终产物均为CO₂.

关键词:电催化; Pt-Mo₂C/GC; Pt/C; 甲醇; 现场电化学红外光谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs)以其燃料来源丰富、价格低廉、便于储存和运输等特点, 而在移动电源等各方面展现出广阔的应用前景^[1].

Pt是典型的甲醇氧化电催化剂, 但极易中毒, 主要的毒化物种是甲醇解离吸附产生的线性吸附态CO_L, 而且很难去除^[2]. 一般认为甲醇在Pt电极上的毒化过程, 有两个重要的速率控制步骤: 一是中间体COH_{ads}或CO_{ads}的形成; 二是H₂O离解为OH_{ads}并氧化中间体^[3-4]. 解决上述问题的途径有两个, 一是研制具有高效催化甲醇氧化并且吸附力低甚至不吸附中间毒化产物CO的催化剂; 二是探索新型的载体. Gasteiger和Shen等研究了含有与Pt共催化性能的Ru、Sn、W、Mo^[5-7]等催化剂, 它们可在较低的电位下引发水的分裂, 提供OH_{ads}组分, 以使邻近的处在Pt活性点上的含碳吸附物更容易氧化. 纳米过渡金属碳化物是一种新型的载体, 由于它的表面性质和催化活性与Pt等贵金属相似, 故而引起了人们的广泛关注^[8-10]. 早期的研究表明, 碳化钨、含钼碳化钨混合物在硫酸介质中对甲醇的电催化氧化也具有活性. 过渡金属碳化物还具有良好的抗CO毒化的性

能. Matsumoto^[11]等将不同的碳载体负载Mo₂C用于燃料电池阳极, 发现在低电流密度(< 600 mA·cm⁻²)下, 用16% Mo₂C/CNT作阳极催化剂的单电池, 其电压可达到普通Pt/C催化剂的一半.

本文应用离子交换树脂法制备了质量分数为40% Pt在5 nm Mo₂C及石墨化碳(GC)的电催化剂(Pt-Mo₂C/GC), 电化学和原位红外光谱法比较研究了甲醇在Pt-Mo₂C/GC和商业Pt/C电催化剂上的吸附氧化过程、吸附氧化特性以及反应物种和产物的鉴定, 同时分析了Pt-Mo₂C/GC催化剂上甲醇氧化的机理, 为优化DMFCs阳极催化剂层结构提供了理论依据.

1 实验

1.1 试剂与装置

Pt-Mo₂C/GC催化剂合成方法如文献^[12]. XRD表征使用日本理学D/MAX2200型衍射仪, Cu靶(Cu K_α). 实验溶液均由分析纯试剂与去离子水(电阻率18.3 MΩ·cm⁻¹)配制. 背景溶液为0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液, 反应溶液为0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+1 mol·L⁻¹ CH₃OH溶液.

现场红外光谱由263A恒电位仪(Princeton Applied Research, 美国)与Nicolet 5700光谱仪

(Thermo Electron Corporation, 美国) 联用测试. 所用光谱电化学池是一个装有 CaF_2 窗片的三电极电解池. 工作电极的制备: 称取 5 mg 电催化剂, 用超纯水和乙醇混合溶液分散均匀, 加入 5% Nafion 溶液, 经超声振荡分散后自然沉积于 Au 电极(直径为 6 mm)上, 使形成一均匀的电催化剂层. 辅助电极 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 在文中统一换算为标准氢电极(SHE). 采用多电位阶跃实验程序(MSFTIR), 光谱结果以电位差谱的形式表达:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_s - R_{\text{ref}}}{R_{\text{ref}}} \quad (1)$$

式中, R_s 为研究电位下的光谱, R_{ref} 为参考电位下的光谱. 文中给出的电位均相对于 SCE. 电化学实验前先通入高纯 N_2 气除去溶液中的氧. 实验温度保持在室温(25 ± 1) °C 下测试.

2 结果与讨论

2.1 电催化剂的 XRD 表征

图 1 是 Pt-Mo₂C/GC 催化剂的 XRD 图谱. 由图可得, 该电催化剂只表现出 Pt/C 电催化剂的衍射峰特征, 属 fcc 结构, 而其中的 Mo₂C 衍射峰却均不明显, 原因是 Mo₂C 最强的(101)峰刚好和 Pt 的(111)峰重合而被掩盖. 样品中碳化物颗粒的晶粒尺寸由 Scherrer 公式^[13]计算得到, 其 Pt 纳米颗粒的平均粒径大约为 2.8 nm. 与 TEM^[12]观察的结果(约为 3.0 nm)大致吻合, TEM 同时显示 Pt 粒径分布均匀, Pt 纳米颗粒与 Mo₂C 相互接触.

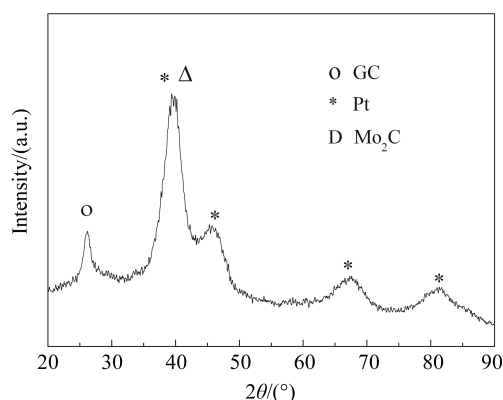


图 1 Pt-Mo₂C/GC 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the Pt-Mo₂C/GC

2.2 甲醇氧化的电化学实验结果

图 2 给出了 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 电极在 0.5

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 及其在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (插图) 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 如图可见, $0 \sim 0.23 \text{ V}$ 处出现了氢的吸脱附峰, 峰面积与电化学活性面积成正比. 而且 Pt-Mo₂C/GC 电催化剂的氢吸/脱附峰面积明显大于 Pt/C. 这可能是由于 Pt 在载体 Mo₂C 上呈现均匀分布. 在 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 电极上甲醇的峰电位(E_p)相近, 但前者的电流密度大于后者. 起峰电位(E_s)分别为 0.5 V 、 0.61 V , 其正向扫描氧化峰电流(j_p)分别为 $35.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $29.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 前者是后者的 1.3 倍, 峰电流($j_{0.68\text{V}}$)分别为 $12.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $5.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 前者是 Pt/C 电极的 2 倍. 显然在酸性溶液中, 甲醇在 Pt-Mo₂C/GC 催化剂上的电化学氧化活性高于 Pt/C 催化剂.

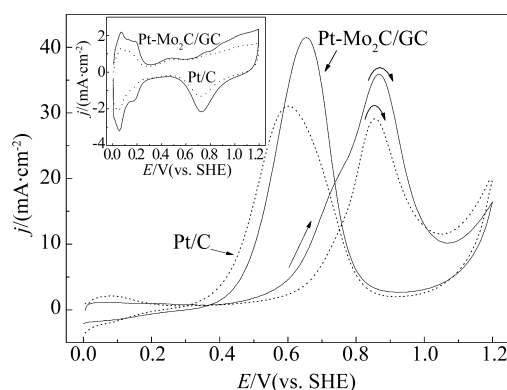


图 2 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线 (插图: 背景溶液 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 298 K, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the methanol oxidation at Pt/C (dashed line) or Pt-Mo₂C/GC (solid line) in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol solutions (the inset is the CV curves obtained in background solution $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 298 K, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

图 3 给出在 1 mA 恒电流下 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 电极上甲醇氧化的计时电位曲线. 电极电位因甲醇氧化而逐渐升高. 与 Pt-Mo₂C/GC 电极相比, Pt/C 催化剂出现了来自一氧化碳的特征电位振荡, 实验持续不到 2 min 就因为催化剂被毒化而产生很高的极化电位, 正是毒化物种在高电位下被氧化致使电位迅速增加, 此时发生的不再是

甲醇的催化氧化而是吸氧反应, 催化剂失活. 但在 Pt-Mo₂C/GC 催化剂上, 于 1 mA 电流下, 不仅能持续长时间测试, 且电位不明显增大, 基本上处在 0.45 V 以下, 这说明该电极具有更高的电催化性能.

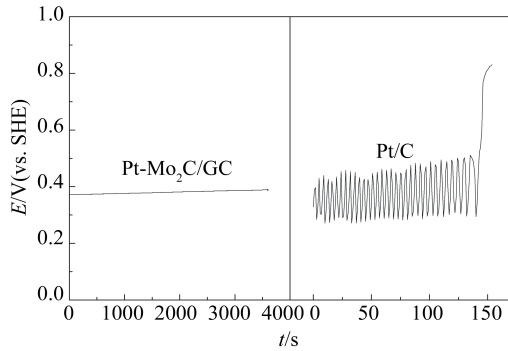


图 3 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 电极在 1 mol·L⁻¹ CH₃OH/0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中恒电流极化曲线

Fig. 3 Chronopotentiometric curves on Pt-Mo₂C/GC and Pt/C electrodes in 1 mol·L⁻¹ CH₃OH/0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution of the 1 mA current

2.3 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 电极催化甲醇氧化的现场红外研究

甲醇在 Pt-Mo₂C/GC 和 Pt/C 两种催化剂上电氧化的现场红外光谱如图 4 所示. 图中向上的峰是由甲醇消耗引起的, 向下的峰则表示产物的红外光谱峰. 参考电位设定 0 V, 研究电位 E_s 为 0.1~1.0 V, 分辨率 8 cm⁻¹. 各峰的指认见表 1.

据图 4A~C (干涉图数目为 200), 参照文献^[14-15], CO 在本体 Pt 电极表面吸附主要形成线性吸附态(CO_L)和少量桥式吸附态(CO_B)物种, 分别在 2070 和 1860 cm⁻¹ 附近呈现红外吸附峰. 与此对照, 在 Pt/C 电极上, 当 0.2 V < E < 0.5 V 时, 随着电位的增加, 在 1852 cm⁻¹ 附近出现了较弱的 CO_B 吸收峰和明显的 CO_L 吸收峰(2068 cm⁻¹), 表明此时甲醇解离产生的中间体 CO_{ads} 可稳定地吸附在电极表面, 导致 Pt/C 电极毒化. 但如当 E > 0.6 V, 则出现明显的 CO₂ 吸收峰(2343 cm⁻¹)且无可觉察的其它产物, 说明在 Pt/C 电极上甲醇氧化的中间产物是 CO_L 和 CO_B, 最终生成成为 CO₂.

又从 4D~E 可见, 在 Pt-Mo₂C/GC 电极上,

当 E > 0.52 V 时, 随着电位的增加, 于 2343 cm⁻¹ 处出现 CO₂ 的吸收峰且无明显的 CO 峰. 0.5 V < E < 0.6 V 时, H₂O 的 O—H 吸收峰^[16,17](3645 cm⁻¹、1652 cm⁻¹) 伴随着 CO₂ 吸收峰的增强而增强. 而在 Pt/C 电极上, 水峰变化不明显. 原因可能有两个, 一是碳化钼与铂的协同作用, 可以在较低的电位引发水的分裂, 提供 OH_{ads} 组分. OH_{ads} 使在邻近 Pt 活性点的含碳吸附物更容易氧化; 二是根据文献报道^[18], CO_{ads} 的线性吸附随着 Pt 分散度的提高而降低. 当 Pt 微粒的尺寸小到一定程度时, 甲醇氧化的中间产物主要是以 (CHO)_{ads} 为主, CO_{ads} 的生成量很少. 值得注意的是, 无论在低电位或高电位, 甲醇在 Pt-Mo₂C/GC 电极上氧化的产物都只检测到 CO₂.

如上所述, 在酸性介质中, 甲醇在 Pt/C 电极氧化的中间产物是桥式吸附 CO_B 和线性吸附 CO_L, 而 Pt-Mo₂C/GC 催化剂未测到有害中间产物 CO, 而其氧化终产物均为 CO₂.

表 1 图 4 中红外谱峰的位置及各特征峰归属

Tab. 1 The assignments of IR peaks as seen in Fig. 4

Peak location/cm ⁻¹	Peak assignment
3645, 1652	O—H (H ₂ O)
2946, 2833	ν_{CH_3} (CH ₃ OH)
2343	CO ₂
2068	CO _L
1852	CO _B
1472, 1416	$\delta_{\text{CH}_3}, \delta_{\text{OH}}$ (CH ₃ OH)
1138	HSO ₄ ⁻
1050	$\nu_{\text{C-O}}$ (CH ₃ OH)

3 结 论

采用离子交换法合成的 40% Pt-Mo₂C/GC 催化剂, 其催化甲醇氧化的起峰电位比商业 Pt/C 电催化剂负移了 90 mV, 峰电流密度为 Pt/C 的 1.2 倍. 这可能与 Pt 和载体 Mo₂C 之间的协同作用有关. 现场红外光谱电化学测量显示, 在 Pt/C 电极上甲醇氧化的中间产物是桥式吸附 CO_B 和线性吸附 CO_L, 而在 Pt-Mo₂C/GC 电极上并未检测到毒化中间产物 CO 的存在, 但两者的终产物均为 CO₂.

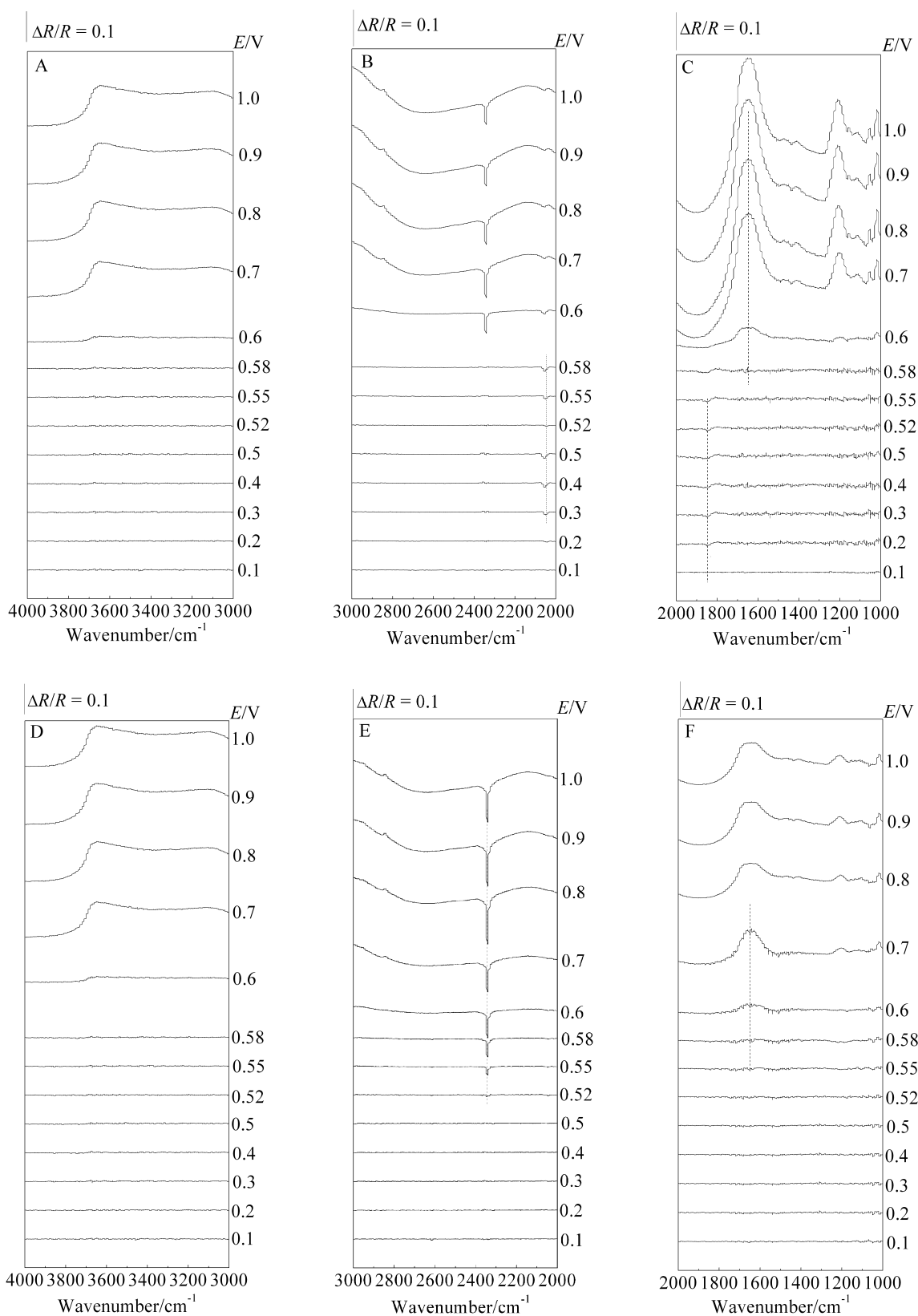


图 4 甲醇在 Pt/C(A, B, C)和 Pt-Mo₂C/GC (D, E, F)电极上氧化的现场红外光谱

Fig. 4 *In-situ* FITR spectra of the methanol oxidation at Pt/C (A, B, C) and Pt-Mo₂C/GC (D, E, F) electrodes obtained by fixing $E_r=0$ V and varying E_s from 0 to 1.0 V (it is divided into 3 regions)

参考文献 (References):

- [1] Chu Y Y (初园园), Wu B (郇冰), Tang Y W (唐亚文), et al. Electrocatalytic performance of Pt/C and Pt/WO₃/C catalysts for methanol oxidation[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2008, 14(2): 155-158.
- [2] Wang Q (王琪), Sun G Q (孙公权), Yan S Y (闫世友), et al. *In situ* electrochemical FTIR spectroscopy of adsorption and oxidation process of methanol on PtRu/C electrocatalyst [J]. Chemical Journal of Chinese-Universities (高等学校化学学报), 2006, 11(27): 2123-2127.
- [3] Li N H, Sun S G, Chen S P. Studies on role oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation states of small primary alcohols [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 3(1/2): 57-67.
- [4] Goodenough J B, Hamnett A, Kennedy B J, et al. XPS investigation of platinized carbon electrodes for the direct methanol air fuel cell [J]. Electrochimica Acta, 1987, 32(8): 1233-1238.
- [5] Gasteiger H, Markovic N, Ross P. New catalyst with the property of CO tolerance [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995(99): 8290-8296.
- [6] Grgur B N, Markovic N M, Ross P N J. Preparation of a CO tolerant anode catalyst for fuel cells [J]. Journal of Physical Chemistry, 1998, 102: 2494-2499.
- [7] Shen P K, Tseung A C C. Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(11): 3082-3089.
- [8] Levy R B, Bodart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalyst [J]. Science, 1973, 181(4099): 547-549.
- [9] Barthos R, Solymosi F. Hydrogen production in the decomposition and steam reforming of methanol on Mo₂C/carbon catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2007, 249(2): 289-299.
- [10] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbides[J]. Journal of Power Sources, 2002, 107(1): 67-73.
- [11] Matsumoto T, Nagashima Y, Yamazaki T, Nakamura. Fuel cell anode composed of Mo₂C catalyst and carbon nanotube electrodes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(3): A160-A162.
- [12] He G Q, Yan Z X, Shen P K, et al. A universal method to synthesize nanoscale carbides as electrocatalyst supports towards oxygen reduction reaction[J]. Nanoscale, 2011, 3(9): 3578-3582.
- [13] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation[J]. Journal of Catalysis, 1995, 154(1): 98-106.
- [14] Kunimatsu K, Seki H, Golden W G, et al. Electrode/electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy[J]. Surface Science, 1985, 158 (1/3): 596-608.
- [15] Beden B, Bewick A, Lamy C. A study by electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy of the electroadsorption of formic acid at a platinum electrode in sulphuric acid solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990, 289 (1/2): 596-608.
- [16] Kunimatsu K, Hanawa H, Uchida H, et al. Role of adsorbed species in methanol oxidation on Pt studied by ATR-FTIRAS combined with linear potential sweep voltammetry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 632(1/2): 109-119.
- [17] Liu F Z, Yan M M, Zhou W, et al. *In situ* transmission difference FTIR spectroscopic investigation on anodic oxidation of methanol in aqueous solution[J]. Electrochemistry Communication, 2003, 5(3): 276-282.
- [18] Beden B, Hahn F, Leger J M, et al. Electromodulated infrared spectroscopy of methanol electrooxidation on electrodispersed platinum electrodes: Enhancement of reactive intermediates[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1991, 301(1/2): 129-138.

An *In situ* FTIR Spectroelectrochemical Study on Methanol Oxidation at Pt-Mo₂C/GC Catalyst

HUANG Hai-ping, HE Guo-qiang, SHEN Pei-kang*

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A 40% Pt on Mo₂C/GC catalyst has been prepared by ion exchange method. The mechanism of methanol electrooxidation on Pt-Mo₂C/GC and commercial Pt/C catalysts in acidic media was studied by cyclic voltammetry, XRD measurements and *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroelectrochemistry. The results revealed that the Pt nanoparticles were uniformly dispersed on Mo₂C/GC with an average particle size of 3 nm. The cyclic voltammetric and chronopotentiometric experiments indicated that Pt-Mo₂C/GC catalyst exhibited a better performance for methanol oxidation than that of Pt/C in acid solution. A negative shift over 90 mV of the onset potential for methanol oxidation was found on Pt-Mo₂C/GC compared with that on Pt/C. The *in situ* FTIR spectroelectrochemical measurements indicated that the intermediate products of methanol oxidation on Pt/C catalyst were bridge CO_B and linear CO_L. No CO was detected on Pt-Mo₂C/GC catalyst during the oxidation of methanol by FTIR spectroscopy, indicating the electrooxidation was a non-poisoning process.

Key words: electrocatalysis; Pt-Mo₂C/GC; Pt/C; methanol oxidation; *in situ* Fourier transform infrared spectroelectrochemistry