

Pt/MO₂/CNTs (M = Sn, Ti, Ce) 催化剂上 乙醇电氧化研究

程玉龙, 孙 杰*, 李吉刚, 张立功, 李德斌, 周 添, 常 耕, 董中朝

(中国人民解放军防化学院新能源与能源安全实验室, 北京 102205)

摘要: 应用循环伏安法研究了几种催化剂 Pt/MO₂/CNTs (M = Sn, Ti, Ce) 和 Pt/CNTs 对乙醇在 H₂SO₄ 溶液中的电催化氧化过程. 结果表明, 金属氧化物的加入有利于乙醇的电氧化. 其中, Pt/CeO₂/CNTs 对乙醇电氧化中间态产物具有显著的氧化性能. 综合初始氧化电位、峰电流和总氧化峰面积等参数, 可以得出 Pt/SnO₂/CNTs 催化性能最佳.

关键词: 乙醇电氧化; 循环伏安法; 金属氧化物催化剂

中图分类号: O646

文献标识码: A

直接醇类燃料电池(DAFC)具有能量密度高、无电解质腐蚀和无污染等特点, 近年来受到越来越多的关注^[1-4], 并被视为未来电动汽车、便携式电源最理想的能源之一. 其中, 研究最多的是以甲醇或乙醇作为燃料的直接醇类燃料电池, 有关 DAFC 的大部分工作集中于开发新型高效的阳极催化剂^[5-13]. 相对于甲醇而言, 乙醇更具无毒、成本低、易得、处理便捷和比能量高的优势而备受关注.

提高直接乙醇燃料电池(DEFEC)动力性能的主要途径是提高工作温度和采用高活性的催化剂. 但由于受 Nafion 膜有效工作温度的限制, DEFEC 性能的改善只能依赖于催化剂的突破^[14]. 本文研究了几种金属氧化物修饰的铂碳催化剂, 表征金属氧化物对乙醇电氧化的影响, 发现在 Pt 催化剂中加入金属氧化物能显著提高乙醇的电氧化活性. 为解决氧化物电导率较低的问题, 作者使用碳纳米管(CNTs)作为催化剂载体, 为催化剂提供电子导电和机械支撑作用.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

氯铂酸(分析纯, 天津光复精细化工研究所), Nafion 溶液(杜邦公司), 碳纳米管(中科院成都有

机所), 乙二醇、四氯化锡、钛酸四丁酯、硝酸铈、氨水(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 高纯氮气(N₂, 北温气体厂), 无水乙醇(分析纯, 天津福晨化学试剂厂), 硫酸(分析纯, 北京化工厂). 溶液均用去离子水的二次蒸馏水配置.

循环伏安测试使用 Princeton VMP3 电化学工作站, 采用三电极体系, 文中所指电位均以饱和汞-硫酸亚汞电极为参考.

1.2 催化剂制备

1) MO₂ 包覆碳纳米管

TiO₂/CNTs: 将钛酸四丁酯溶入适量无水乙醇中, 逐滴加入醋酸和水的混合溶液, 磁力搅拌得溶胶. 然后再加入适量经过纯化的碳纳米管, 继续搅拌 30 min 后于 80 °C 烘干. 所得样品在管式炉中 500 °C 处理(通入高纯 N₂ 保护)2 h 后即得 TiO₂/CNTs.

SnO₂/CNTs 和 CeO₂/CNTs: 将称量好的四氯化锡和硝酸铈分别溶于 200 mL 去离子水中, 加入适量纯化过的碳纳米管, 超声分散 5 min, 搅拌 2 min, 重复该过程 3~5 次, 至分散均匀. 用氨水调节 pH 值至 8.0, 继续搅拌 2 h 后离心分离, 依次用去离子水和乙醇分别洗涤 4 次, 80 °C 烘干. 所得样品在管式炉中 500 °C 处理(通入高纯 N₂ 保护)2 h 后即得

SnO₂/CNTs 和 CeO₂/CNTs.

2) 载铂

在溶解有 NaOH 的 150 mL 乙二醇溶液(0.1 mol · L⁻¹) 中加入适量的 MO₂/CNTs 和氯铂酸(H₂PtCl₆ · 6H₂O)的乙二醇溶液,超声 15 min 后于油浴中 140 ℃下回流 3 h. 然后向溶液滴加 100 mL 0.1 mol · L⁻¹的 KNO₃ 水溶液,用 0.5 mol · L⁻¹的 HCl 溶液调节 pH 值在 5.5 ~ 6.0 之间(2 种溶液的加入可以加速 Pt 纳米颗粒的生成,也可以促进纳米颗粒在 CNTs 表面的吸附),然后经抽滤、洗涤、烘干后制得 Pt/MO₂/CNT 催化剂.

以上 Pt/MO₂/CNTs 和 Pt/CNTs 样品中的 Pt 相对于碳纳米管的理论载量为 20%,Pt 与 MO₂ 摩尔比为 1:1.

1.3 电极片制备

电极片基底为金片,使用前先抛光再经超声波清洗干净,烘干备用. 将催化剂样品 1 mg 放入试管中,加入蒸馏水 75 μL 和 5%的 Nafion 乙二醇溶液 25 μL,超声至溶液均匀呈墨水状,再将溶液涂覆于金片(面积 1 cm²)上,烘干备用.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

每次电化学测试前,均通 N₂ 气体 15 min 以除去溶液中溶解氧. 图 1 给出 Pt/CNTs 和 Pt/MO₂/CNTs 在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 据图计算的 Pt 活性表面积如表 1 所列.

根据氢在 Pt 表面单层电化学吸附理论,氢原

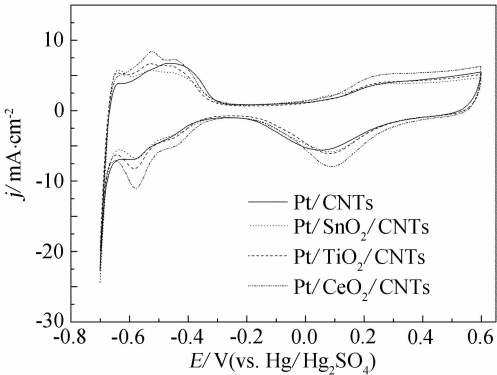


图 1 Pt/CNTs 和 Pt/MO₂/CNTs 在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线(扫描速率 50 mV · s⁻¹)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the Pt/CNTs and Pt/MO₂/CNTs recorded in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution (scan rate: 50 mV · s⁻¹)

表 1 Pt/CNTs 和 Pt/MO₂/CNTs 催化剂中 Pt 的活性表面积
Tab. 1 EAS of the Pt in Pt/CNTs and Pt/MO₂/CNTs catalysts

Catalyst	Integration area/ mC	EAS/ cm ² · mg ⁻¹ Pt
Pt/CNTs	29.543	703.4
Pt/SnO ₂ /CNTs	27.884	663.9
Pt/TiO ₂ /CNTs	31.087	740.2
Pt/CeO ₂ /CNTs	35.196	838.0

子在 1 cm² 的 Pt 电极上脱附的理论电量为 210 μC · cm⁻², 则 Pt 的电化学活性表面积 (Electrochemical active surface, EAS) 可由: $EAS = Q_H / 0.021 M_{Pt} (m^2 \cdot g^{-1} Pt)$ 得到. 其中, Q_H 为氢吸附电量(C), M_{Pt} 为催化剂中 Pt 的载量(g).

表 1 中, Pt 的电化学活性表面积是据图 1 氢的吸脱附峰计算的, 考虑到基线选择的误差和实验误差, 各催化剂 Pt 的电化学活性表面积大致相当. 又从图 1 可见, 在氧的吸脱附区, 含有金属氧化物的催化剂的峰电流密度均比 Pt/CNTs 催化剂的大一些, 说明金属氧化物的加入利于氧在 Pt 表面的吸附.

2.2 乙醇电化学氧化测试

图 2 为 Pt/CNTs 和 Pt/MO₂/CNTs 在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 1.0 mol · L⁻¹ 乙醇溶液中的 CV 曲线. 可以看出, 金属氧化物加入后, 该催化剂对乙

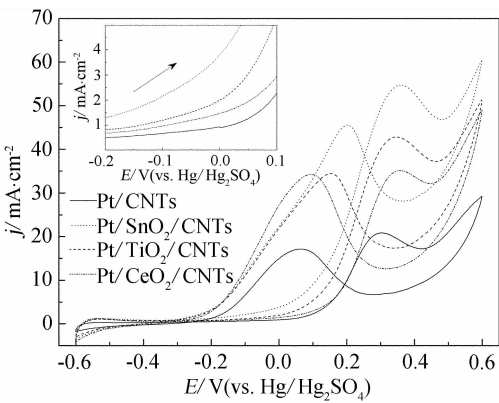


图 2 Pt/CNTs 和 Pt/MO₂/CNTs 在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 1.0 mol · L⁻¹ 乙醇溶液中的 CV 曲线(扫描速率 50 mV · s⁻¹)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the Pt/CNTs and Pt/MO₂/CNTs recorded in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 1.0 mol · L⁻¹ ethanol solution (scan rate: 50 mV · s⁻¹)

表 2 Pt/CNTs 和 Pt/MO₂/CNTs 电催化乙醇电氧化比较
Tab. 2 Comparison of the ethanol electrooxidation for Pt/CNTs and Pt/MO₂/CNTs catalysts

	Pt/CNT	Pt/SnO ₂ /CNT	Pt/TiO ₂ /CNT	Pt/CeO ₂ /CNT
Onset oxidation potential/V	0.039	-0.140	-0.021	0.024
Peak current densities of forward scan/mA · cm ⁻²	20.86	54.73	42.82	35.10
Peak area of forward scan/mC	42.02	97.24	74.86	47.91
Peak current densities of backward scan/mA · cm ⁻²	17.17	45.57	34.43	34.24
Peak area of backward scan/mC	75.51	142.5	136.5	152.8
B/F peak area ratio/%	179.7	146.5	182.3	318.9
Total peak area/mC	117.53	239.74	211.36	200.71

醇电氧化的催化性能也随之提高. 如各 Pt/MO₂/CNTs 的起始氧化电位均比 Pt/CNTs 的低,尤其是 Pt/SnO₂/CNTs 催化剂,起始氧化电位为 -0.14 V,起始氧化电位是衡量催化剂性能的一个重要指标. 又从乙醇电氧化的峰电流看,各 Pt/MO₂/CNTs 的氧化电流也都有大幅提高,说明金属氧化物的加入利于乙醇的电化学氧化.

表 2 列出图 2 各催化剂的正 (F)、反 (B) 向扫描的峰电流和峰面积以资综合比较. 由表 2 可见,不论是正向还是反向扫描,各 Pt/MO₂/CNTs 催化剂的氧化峰面积均比 Pt/CNTs 的大,其中又以 Pt/CeO₂/CNTs 的反向 (B) 扫描峰面积及其 B/F 比为最大. 说明该催化剂对中间态产物氧化性能最好. 但综合各种性能,Pt/SnO₂/CNTs 催化剂的起始氧化电位最低,F 峰和 B 峰面积也比较大,且总氧化峰面积最大,由此当以该催化剂的整体电化学活性为最优.

3 结 论

与 Pt/CNTs 比较,由本文合成的几种 Pt/MO₂/CNTs (M = Sn, Ti, Ce) 催化剂,对乙醇的电化学氧化具有更好的电催化性能. 原因在于金属氧化物的加入有利于对乙醇的电氧化,其中, Pt/CeO₂/CNTs 催化剂对乙醇电氧化中间态产物氧化性能最好. 但如综合起始氧化电位、峰电流及总氧化峰面积等参数,则以 Pt/SnO₂/CNTs 催化剂性能最佳.

参考文献 (References):

[1] Zhou W J,Zhou B,Li W Z,et al. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts [J]. Journal of Power Sources,

2004,126(1/2):16-22.
[2] Cao L,Scheiba F,Roth C,et al. Novel nanocomposite Pt/RuO₂ · xH₂O/carbon nanotube catalysts for direct methanol fuel cells[J]. Angewandte Chemie-International Edition,2006,45(32):5315-5319.
[3] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources,2007,170(1):1-12.
[4] Guo D J,Qiu X P,Chen L Q,et al. Multi-walled carbon nanotubes modified by sulfated TiO₂—A promising support for Pt catalyst in a direct ethanol fuel cell[J]. Carbon,2009,47(7) 1680-1685.
[5] Yuan H P,Guo D J,Qiu X P,et al. Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Power Sources,2009,188(1):8-13.
[6] Guo X,Guo D J,Qiu X P,et al. Excellent dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles supported on novel porous anatase TiO₂ nanorods[J]. Journal of Power Sources,2009,194(1):281-285.
[7] Song H Q,Qiu X P,Li F H. Effect of heat treatment on the performance of TiO₂-Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(10):3708-3713.
[8] Chu Y Y (初园园),Wu B (邬冰),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.
[9] Wang J S,Deng X Z,Xi J Y,et al. Promoting the current for methanol electro-oxidation by mixing Pt-based catalysts with CeO₂ nanoparticles [J]. Journal of Power Sources,2007,170(2):297-302.
[10] Bai Y X,Wu J J,Qiu X P,et al. Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol electro-oxidation[J]. Applied Cataly-

- sis B; Environmental, 2007, 73(1/2):144-149.
- [11] Xi J Y, Wang J S, Yu L H, et al. Facile approach to enhance the Pt utilization and CO-tolerance of Pt/C catalysts by physically mixing with transition-metal oxide nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2007, 43(16):1656-1658.
- [12] Du W (杜巍), Xu D X (徐德霞), Huang C D (黄成德). Preparation of Pt-SnO₂/C complex catalysts and its electrooxidation performance to ethanol[J]. Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 2008, 25(1):23-27.
- [13] Hu F P (胡风平), Shen P K (沈培康). Ethanol oxidation over carbonized TiO₂ nanotube-supported Pd electrocatalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2007, 28(1):80-84.
- [14] Song S Q (宋树芹), Wang Y (王毅), Shen P K (沈培康). Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electrooxidation in direct ethanol fuel cells[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2007, 28(9):752-754.

Ethanol Electro-Oxidation on Pt/MO₂(M = Sn, Ti, Ce)/CNTs Catalysts

CHENG Yu-long, SUN Jie^{*}, LI Ji-gang, ZHANG Li-gong, LI De-bin, ZHOU Tian,
CHANG Geng, DONG Zhong-chao

(Institute of Chemical Defense of PLA, Lab. of Renewable Energy and Energy Safety, Beijing 102205, China)

Abstract: The ethanol electrooxidation behaviors on Pt/MO₂/CNTs (M = Sn, Ti, Ce) and Pt/CNTs catalysts in H₂SO₄ solutions were researched by cyclic voltammetry. It has revealed that the catalysts with the addition of metal oxides presented higher electrooxidation activity for ethanol, in particular, the Pt/CeO₂/CNTs catalyst showed the best activity for ethanol electrooxidation intermediate. The Pt/SnO₂/CNTs catalyst demonstrated the best ethanol electrooxidation activity when considering the synthetic effects of such parameters as the onset oxidation potential, peak current densities and total oxidation area.

Key words: ethanol electro-oxidation; cyclic voltammetry; metal oxide catalyst