

文章编号: 0253-240X(2006)04-0475-04

活性炭和石墨混合载体的 Pt 催化剂(Pt/CG)对乙醇氧化电催化活性的影响

尹蕊, 邬冰, 高颖

(哈尔滨师范大学 理学院化学系, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 用化学沉积法制备炭载 Pt(Pt/C)和以活性炭与石墨作混合载体的 Pt(Pt/CG)催化剂。实验结果表明, 活性炭与石墨质量比影响 Pt/CG 催化剂对乙醇氧化的电催化活性。当活性炭与石墨的质量比为 15:1 时, 制得的 Pt/CG 催化剂对乙醇氧化的电催化活性最高。

关键词: 乙醇; CO; 石墨; 电催化氧化

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

Effect of mixed supporter of activated carbon and graphite on electrocatalytic activity of Pt catalyst for ethanol oxidation

YIN Rui, WU Bing, GAO Ying

(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: The activated carbon supported Pt(Pt/C) and the mixture of the activated carbon and the graphite supported Pt(Pt/CG) catalysts were prepared using chemical reduction method. It was found that the weight ratio of the activated carbon and the graphite could affect the electrocatalytic activity of the Pt/CG catalysts for ethanol oxidation. When the weight ratio of the activated carbon and graphite is 15:1, the Pt/CG catalyst shows the best electrocatalytic activity for ethanol oxidation. It is mainly attributed to the high dispersion of the precipitated Pt particles and the large electrochemically active area when the weight ratio of the activated carbon and the graphite is suitable. In addition, the addition of graphite would increase the conductivity of the catalyst.

Key words: ethanol; CO; graphite; electrocatalytic oxidation

近年来,直接甲醇燃料电池(DMFC)由于燃料来源丰富、价格低廉、甲醇携带和储存安全方便等特点而越来越受到重视^[1,2]。但是甲醇存在毒性较大,且易透过 Nafion 膜进入阴极,造成阴极的混合电位而影响阴极性能,所以近年来研究甲醇替代燃料也成为重要的研究方面^[3~6]。乙醇是最简单的链醇分子,它来源广泛,无毒,是可再生和环保型能源,并且也有较高的能量密度和反应活性。但由于乙醇分子中有 C—C 键,存在阳极反应动力学过程比较缓慢,难以完全氧化等问题。因此,近年来对乙醇阳极氧化过程的研究集中在提高催化剂对乙醇氧化的电催化活性方面^[7~13]。

本研究使用化学沉积法制备了活性炭和石墨作为混合载体的 Pt/CG 催化剂,并且发现活性炭和石墨的质量比对乙醇氧化的电催化活性有一定的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂 Vulcan XC-72R 活性炭为美国 Cabot 公司产品,石墨为青岛华泰润滑密封科技有限公司产品,平均粒径小于 400 nm,聚四氟乙烯乳液(PTFE)为中国科学院上海有机化学研究所产品,质量分数为 5% 全氟磺酸树脂(Nafion)溶液为 Aldrich 化学公司产品。氮气为北京南亚气体制品有限公司,纯度为 99.99%,CO 为长春市北方特种气体有限公司,纯度为 99.99%。其他化学试剂均为分析纯,洗涤和配制溶液均用三次蒸馏水。电化学测量用 M270 软件控制的美国 PARK 公司的 273 恒电位仪和常规的三电极电化学池进行。XRD 表征在 D/max-III 型 X 射线衍射仪上进行,使用的条件为 CuK α ,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 8°/min。

收稿日期: 2005-11-18; 修回日期: 2006-03-03。

基金项目: 国家自然科学基金(20573029); 黑龙江省自然科学基金(200505)。

联系作者: 高颖, Tel: 0451-88060570, E-mail: yinggao99@sohu.com。

作者简介: 尹蕊(1980-), 女, 硕士生, 从事直接醇燃料电池方面的研究。

1.2 催化剂及电极的制备 Pt/C 催化剂的制备见文献 [14]。Pt/CG 催化剂的制备步骤如下:将活性炭和石墨质量比为 20:1、15:1、10:1 或 3:1 的混合物与三次蒸馏水混合,得到的悬浮液用超声波振荡 1 h,搅拌加热至 80 °C,加异丙醇,搅拌 2 h,滴加一定量 H_2PtCl_6 ,调 pH 值为 7,再用过量的 $NaBH_4$ 还原 H_2PtCl_6 反应 1.5 h,洗涤至检测无 Cl^- 存在,过滤,100 °C 真空干燥 2 h,制得 Pt/CG 催化剂。活性炭和石墨质量比为 20:1、15:1、10:1 和 3:1 的 Pt/CG 催化剂分别标记为 Pt/CG-20、Pt/CG-15、Pt/CG-10 和 Pt/CG-3。在各种催化剂中 Pt 的质量分数均为 20%。

将制得的一定量的催化剂与适量 PTFE、Nafion 及少量乙醇混合,超声振荡 5 min 后,均匀涂在碳纸上,室温干燥,作为工作电极。电极表面面积 0.5 cm^2 ,Pt 载量为 1 mg/cm^2 。PTFE 的质量分数约为 10%,Nafion 的质量分数约为 13%。

1.3 电化学测量 在电化学池中,辅助电极是铂网,参比电极为 Ag-AgCl,工作电极为上述制备的电极。电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 或 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液,乙醇的浓度为 0.5 mol/L。在进行乙醇的电化学测量前,向电解液中通 N_2 气(99.99%) 10 min 以除去溶解在溶液中的氧。在进行电极表面吸附 CO (CO_{ad})的电氧化实验时,先向电解液中通 N_2 气 10 min 除氧,然后通入 CO 10 min,静置 10 min 使电极饱和和吸附 CO 后,再通 N_2 15 min 除去电解池溶液上方以及溶液中溶解的 CO 后进行电化学测量。电位扫描速率均为 10 mV/s,温度为 $(25 \pm 1)^\circ C$ 或 $(60 \pm 1)^\circ C$ 。

2 结果与讨论

2.1 乙醇在不同电极上的电氧化 25 °C 不同催化剂电极在 0.5 mol/L C_2H_5OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线见图 1。由图 1 曲线 a 可见,电位正扫时,乙醇在 Pt/C 催化剂电极上出现两个氧化峰,分别在 0.82 V 和 1.22 V 左右,相应的峰电流密度分别为 53.2 mA/cm^2 和 60.5 mA/cm^2 。在载体中加入石墨后,与 Pt/C 催化剂电极上的情况相比,峰电位在开始时随活性炭和石墨质量比的降低而稍有正移,峰电流密度随活性炭和石墨的质量比的降低而增加。在 Pt/CG-15 催化剂电极上(图 1 曲线 c),峰电位分别为 0.88 V 和 1.23 V,比 Pt/C 催化剂电极上分别正移 60 和 10 mV,峰电流密度分别为 61.9 mA/cm^2 和 67.0 mA/cm^2 ,比 Pt/C 催化剂电极

上分别增加 16.2% 和 9.0%。但当载体中石墨进一步增加时,峰电位随活性炭和石墨的质量比的降低而负移,峰电流密度随活性炭和石墨的质量比的降低而降低。在 Pt/CG-3 催化剂电极上,峰电位分别为 0.81 V 和 1.17 V,峰电流密度分别为 46.8 mA/cm^2 和 51.5 mA/cm^2 (图 1 曲线 e)。

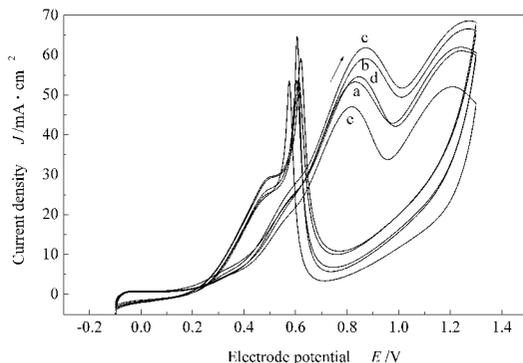


图 1 25 °C 不同催化剂电极在 0.5 mol/L C_2H_5OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Figure 1 The cyclic voltammograms of 0.5 mol/L C_2H_5OH in the 0.5 mol/L H_2SO_4 solution
a Pt/C; b Pt/CG-20; c Pt/CG-15; d Pt/CG-10;
e Pt/CG-3

60 °C 时不同催化剂电极在 0.5 mol/L C_2H_5OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线见图 2。由图 2 可知,乙醇氧化的峰电流密度随载体中活性炭和石墨质量比的变化与 25 °C 时相似。在 Pt/C 催化剂电极上,乙醇氧化的峰电流密度分别为 77.9 mA/cm^2 和 98.0 mA/cm^2 ,Pt/CG-15 催化剂电极上,峰电流密度最高,分别为 110.1 mA/cm^2 和 130.0 mA/cm^2 ,比在 Pt/C 催化剂电极上分别增加 42.5% 和 32.0%,而在 Pt/CG-3 催化剂电极上,峰电流密度分别下降到 74.0 mA/cm^2 和 93.0 mA/cm^2 。但峰电位的变化情况却有所不同,在 Pt/C 催化剂电极上,峰电位分别为 0.90 V 和 1.27 V,在 Pt/CG-15 催化剂电极上,峰电位分别为 0.93 V 和 1.28 V,但在 Pt/CG-3 催化剂电极上,峰电位继续正移,分别为 0.98 V 和 1.30 V。其次,60 °C 时乙醇在各电极上的氧化峰电流密度都比 25 °C 时有显著增加。

图 1 和图 2 的结果表明,载体中加入少量石墨能够提高 Pt 对乙醇氧化的电催化活性,活性炭与石墨的最佳质量比为 15:1。其原因是石墨的导电性比活性炭好,加入少量的石墨能增加催化剂层的导电性。但加入石墨的量过多时,由于石墨的比表面积较小,会影响 Pt 的分散性,因而会降低催化剂的

电催化活性。

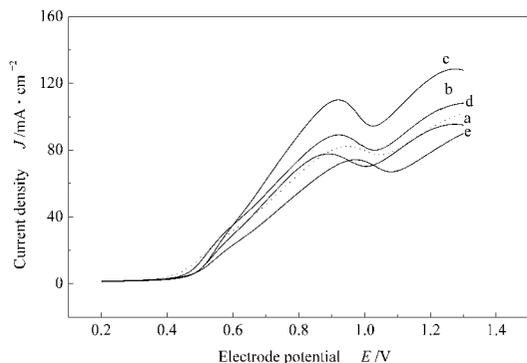


图2 60 °C不同催化剂电极在0.5 mol/L C₂H₅OH + 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的循环伏安曲线

Figure 2 The linear sweeping voltammograms of 0.5 mol/L C₂H₅OH in the 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

a Pt/C ; b Pt/CG-20 ; c Pt/CG-15 ; d Pt/CG-10 ; e Pt/CG-3

2.2 吸附的CO在不同电极上的电氧化 25 °C时CO_{ad}在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中不同催化剂电极上的线性扫描曲线见图3。由图3可见,在Pt/C催化剂电极上,CO_{ad}氧化的峰电位和峰电流密度分别为0.56 V和8.6 mA/cm²。当在载体中加入石墨后,CO_{ad}氧化的峰电位略有正移,峰电流密度明显增加。

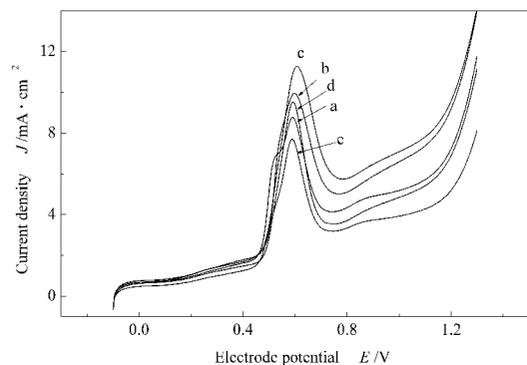


图3 25 °C时CO_{ad}在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中不同催化剂电极上的线性扫描曲线

Figure 3 The linear sweeping voltammograms of CO_{ad} in the 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

a Pt/C ; b Pt/CG-20 ; c Pt/CG-15 ; d Pt/CG-10 ; e Pt/CG-3 catalyst electrodes at 25 °C

随催化剂中活性炭和石墨的质量比的降低,CO_{ad}氧化峰电位变化极小,但峰电流密度增加,在Pt/CG-15催化剂电极上的峰电流密度最大,为11.2 mA/cm²。但如进一步降低活性炭和石墨的质量比,CO_{ad}的氧化峰峰电流密度反而降低,这现象与乙醇在不同催化剂电极上的峰电流密度与活性炭和石墨质量

比的关系相似。CO_{ad}氧化峰的峰面积代表着催化剂电极的电化学活性比表面积的大小。因此活性炭和石墨的质量比能影响沉积的Pt粒子的分散度,当活性炭和石墨的质量比为15:1时,沉积的Pt粒子的分散度最大,因此,Pt/CG-15催化剂电极对乙醇氧化的电催化活性最高。

2.3 催化剂XRD谱图及分析 图4为Pt/C和Pt/CG-15催化剂的XRD谱图。25°处的峰为无定形碳的衍射峰,而图4中b曲线27°处的尖峰是石墨(002)的衍射峰。39.8°、46.2°、67.5°下Pt的三个特征峰,分别为铂晶体的(111)、(200)和(220)晶面衍射峰。根据XRD谱图上Pt的(111)晶面半峰宽,用Debye-Scherrer公式计算得到表1中催化剂粒径。从表1中可看出,催化剂Pt/CG-15中Pt的粒径小于催化剂Pt/C中Pt的粒径。这一结果说明催化剂中加入一定比例的石墨能够提高铂在催化剂中分散度,增加催化剂中Pt的活性表面。

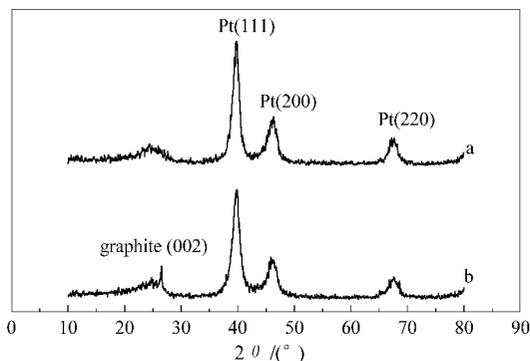


图4 催化剂Pt/C和Pt/CG-15的XRD谱图

Figure 4 XRD patterns of catalysts
a Pt/C ; b Pt/CG-15

表1 Pt/C和Pt/CG-15催化剂中Pt的粒径

Table 1 Particle size of Pt/C and Pt/CG-15

Sample	Particle size <i>d</i> /nm
Pt/C	5.23
Pt/CG-15	4.57

从以上的结果可以看出,在Pt催化剂的活性炭载体中,加适量的石墨能够提高催化剂对乙醇和电极表面吸附CO_{ad}氧化的电催化活性。活性炭和石墨的质量比在一定程度上影响催化剂对乙醇氧化的电催化活性,当活性炭和石墨的质量比为15:1时,制得的催化剂对乙醇和CO_{ad}氧化的电催化活性最高。这是由于活性炭和石墨的质量比合适时,沉积的Pt粒子的粒径较小,分散度较好,因此增加了催化剂的电化学活性比表面积。此外石墨的加入,也

能在一定程度上提高催化剂的导电性。

参考文献：

- [1] HOGARTH M P, HARDS G A. Direct methanol fuel cells[J]. *Platinum Met Rev*, 1996, **40**(4): 150-159.
- [2] DILLON R, SRINIVASAN S, ARICÒ A S, ANTONUCCI V. International activities in DMFC R&D : Status of technologies and potential applications[J]. *J Power Sources*, 2004, **127**(1-2): 112-119.
- [3] 曲微丽, 邬冰, 孙芳, 高颖, 陆天虹, 刘长鹏, 邢巍. Pt-WO₃/C 电极表面活化对乙二醇和 CO 氧化的作用[J]. *化学学报*, 2005, **63**(17): 1565-1569.
(QU Wei-li, WU Bing, SUN Fang, GAO Ying, LU Tian-hong, LIU Chang-peng, XING Wei. Effect of surface treatment on electrocatalytic activity of Pt-WO₃/C electrode for ethylene glycol and CO electrooxidation[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63**(17): 1565-1569.)
- [4] WANG J, WASMUS S, SAVINELL R F. Evaluation of ethanol, 1-propanol and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell : A real-time mass spectrometry study[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, **142**(12): 4218-4225.
- [5] HA S, RICE C A, MASEL R I, WIECKOWSKI A. Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2002, **112**(2): 655-661.
- [6] 宋春山. 面向氢能源、燃料电池和二氧化碳减排的制氢途径的选择(英文) [J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(6): 641-649.
(SONG Chun-shan. Overview of hydrogen production options for developing hydrogen energy, fuel processing for fuel cells and mitigation of CO₂ emission[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(6): 641-649.)
- [7] SPINACÉ E V, NETO A O, LINARDI M. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from (η -C₂H₄)(Cl) Pt (μ Cl)₂ Ru(Cl)(η^3 η^3 -C₁₀H₁₆) [J]. *J Power Sources*, 2003, **124**(2): 426-432.
- [8] ZHOU W, ZHOU Z, SONG S, LI W, SUN G, TSIKARAS P, XIN Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells[J]. *Appl Catal B*, 2003, **46**(2): 273-279.
- [9] 马国仙, 唐亚文, 周益明, 邢巍, 陆天虹. 固相反应法制备 Pt-Ru/C 催化剂对乙醇氧化的电催化活性研究[J]. *无机化学学报*, 2004, **20**(4): 412-420.
(MA Guo-xian, TAN Ya-wen, ZHOU Yi-ming, XING Wei, LU Tian-hong. Study of electrocatalytic activity of Pt-Ru/C catalyst prepared with solid phase reaction method for ethanol oxidation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, **20**(4): 412-420.)
- [10] 曲微丽, 邬冰, 孙芳, 高颖, 陆天虹, 刘长鹏, 邢巍. 乙二醇在 Pt-WO₃/C 上的电催化氧化[J]. *物理化学学报*, 2005, **21**(7): 804-807.
(QU Wei-li, WU Bing, SUN Fang, GAO Ying, LU Tian-hong, LIU Chang-peng, XING Wei. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol at Pt-WO₃/C electrode[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, **21**(7): 804-807.)
- [11] FUJIWARA N, FRIEDRICH K A, STIMMING U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry[J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **472**(2): 120-125.
- [12] FRENI S, CAVALLARO S, MONDELLO N, SPADARO L, FRUSTERI F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts : H₂ production for MCFC [J]. *J Power Sources*, 2002, **108**(1-2): 53-57.
- [13] TREMILIOSI-FILHO G, GONZALEZ E R, MOTHEO A J, BELGSIR E M, LÉGER J-M, LAMY C. Electro-oxidation of ethanol on gold : Analysis of the reaction products and mechanism [J]. *J Electroanal Chem*, 1998, **444**(1): 31-39.
- [14] 万丽娟, 高颖, 邬冰, 刘长鹏, 邢巍, 陆天虹. Eu³⁺ 和 Ho³⁺ 对乙醇在 Pt-TiO₂/C 电极上氧化的助催化作用[J]. *物理化学学报*, 2004, **20**(6): 616-620.
(WAN Li-juan, GAO Ying, WU Bing, LIU Chang-peng, XING Wei, LU Tian-hong. Cocatalysis of adsorbed Eu³⁺ and Ho³⁺ at the Pt-TiO₂/C electrode for electrooxidation of ethanol[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, **20**(6): 616-620.)