

在碱性溶液中 NiO 增强 Pt/C 和 Pd/C 催化剂上乙二醇的电化学氧化

徐常威¹, 沈培康², 刘应亮¹

(1. 暨南大学纳米化学研究所, 广东 广州 510632; 2. 中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

[摘 要] 研究了乙二醇在 1.0 mol/L KOH 溶液中在 Pt/C, Pt-NiO(质量比 4:1)/C, Pd/C 和 Pd-NiO(质量比 4:1)/C 电极上电化学氧化活性。结果显示单纯 Pd/C 催化剂对乙二醇电化学氧化表现出非常低的活性, 远远比不上 Pt/C 催化剂, 但抗催化剂毒化能力好于 Pt/C。经过氧化物增强后, Pt/C 和 Pd/C 对乙二醇电化学氧化活性和抗毒化能力都得到大幅度提高, Pd-NiO(质量比 4:1)/C 对乙二醇电化学氧化活性超过 Pt/C。

[关键词] 燃料电池; 乙二醇; 电化学氧化; Pd; NiO

[中图分类号] TM911.4 [文献标识码] A [文章编号] 1000-9965(2007)05-0482-00

Ethylene glycol oxidation on Pt/C and Pd/C electrocatalysts enhanced by NiO in alkaline media

XU Chang-wei¹, SHEN Pei-kang², LIU Ying-liang¹

(1. Department of Chemistry and Institute of Nanochemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

[Abstract] This study investigates NiO-promoted Pt/C and Pd/C for electrooxidation reactions ethylene glycol (EG) in alkaline media. The results show that Pd/C electrocatalysts alone have lower activity than Pt/C, however shows better poisoning-resistance than Pt/C for the electrooxidation reaction of EG. Addition of NiO significantly promotes catalytic activity and poisoning-resistance of the Pt/C and Pd/C electrocatalysts for the EG electrooxidation. The Pd-NiO(4:1 by weight)/C gives better performance than Pt/C for EG oxidation in alkaline media.

[Key words] fuel cells; ethylene glycol; electrooxidation; palladium; NiO

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有许多特点,是用于可携带微型电池、电动汽车和其他交通工具的电源比较好的选择。然而,由于甲醇有易穿透导电膜、高挥发性、毒性等缺点,直接甲醇燃料电池的产业化还需解决较多的技术难题。可以寻找代替甲醇有机小分子作为燃料,来克服直接甲醇燃料电池面

临的问题。多羟基醇具有高沸点、不易挥发、容易电化学氧化等优点,是作为燃料应用于直接液体燃料电池较好的选择。乙二醇(EG)是最简单的多羟基醇,具有较高的化学能/电能转换率,完全氧化可以给出 10 个电子。Matsuoka 等人^[1]研究了甲醇、乙二醇、甘油、木糖醇等多羟基醇在铂电极上电化学氧化

[收稿日期] 2007-06-07

[基金项目] 中国博士后科学基金(20060390734);广东省自然科学基金(07300877)

[作者简介] 徐常威(1975-),男,在站博士后,研究方向:燃料电池,E-mail: cwxuneuzsu@126.com,电话:020-85221813

活性,乙二醇显示了最高电化学氧化活性. 用质子交换膜作为导电膜的直接乙二醇燃料电池,显示了低燃料渗透率和高能量密度等优秀特性^[2].

目前研究乙二醇电化学氧化集中在铂催化剂^[3]. 但由于铂资源稀有、价格昂贵,所以在用另外金属修饰提高铂催化活性同时开展研究非铂催化剂对乙二醇电化学氧化. 在酸性电解质中这个目标很难取得突破,因为在酸性电解质中,只有耐腐蚀贵金属铂表现较高电催化活性. 如果采用碱性电解质,乙二醇电化学氧化活性可大幅度提高^[4-6]. 由于碱性电解质会吸收CO₂而碳酸盐化,使电催化性能下降,因此保持碱性电解质优点而避免碳酸盐析出的方法是采用碱性聚合物电解质,因为阳离子固定在聚合物链上,液相中不存在游离的盐离子^[7]. 使用碱性电解质膜作为导电介质的碱性直接乙二醇燃料电池表现出非常好的放电性能^[8-9].

采用碱性电解质,醇电化学氧化催化剂的选择可不再受贵金属Pt的限制. 我们^[10-11]系统研究了Pd在碱性介质中对乙醇电化学氧化活性,发现单纯Pd/C催化剂在碱性介质中对乙醇电化学氧化活性比Pt/C催化剂高. 我们也报道了乙二醇碱性溶液中在CeO₂增强的Pd/C催化剂上电化学氧化活性,发现添加氧化物CeO₂后,Pd/C对乙二醇电化学氧化活性和抗毒化能力大幅度提高^[12]. 氧化物NiO增强Pt/C, Pd/C对甲醇和乙醇在碱性溶液中电化学氧化已有报道^[10,13-14]. 这里我们第一次详细报道氧化物NiO增强Pt/C和Pd/C催化剂对乙二醇电化学氧化行为影响.

1 实验

(1) 碳载氧化物用交替微波加热浸泡过的Ni(NO₃)₂碳粉(VulcanXC-72, Cabot, 美国)而得到. Pt/C、Pt-NiO/C、Pd/C和Pd-NiO/C催化剂制备用NaBH₄还原碳粉和碳载氧化物悬浮均匀的H₂PtCl₆和H₂PdCl₄得到. 制备方法在以前文献^[13,14]有详细描述.

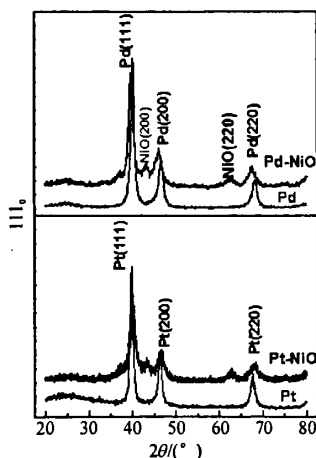
(2) 循环伏安和计时电位等电化学实验在IM6e电化学工作站(Zahner-Electrik, Germany)上进行,采用阴阳极分开的三电极体系,工作电极为0.33 cm²上面载有催化剂的石墨棒,辅助电极为3.0 cm²铂片,参比电极为Hg-HgO/1.0 mol·L⁻¹ KOH(HHO)电极,文中标示的电位均相对于参比电极. 电化学测量在水浴恒温槽中恒温303 K进行. 所有化学试剂为分析纯,去离子/双蒸水作为溶剂. 多晶

X射线衍射(XRD)采用Cu靶(Cu-Kα₁)在日本理学D/MAX2200型衍射仪上完成. 利用透射电镜(TEM, 荷兰PhilipCM300, 测试电压:200 kV)对催化剂颗粒度和颗粒分布进行了观察.

2 结果和讨论

2.1 催化剂的物理表征

图1为Pt/C, Pt-NiO(质量比1:1)/C, Pd/C和Pd-NiO(质量比1:1)/C催化剂的XRD图,由图1可见到Pt和Pd立方结构的特征峰以及相应的NiO特征峰,表明Pd和氧化物均存于催化剂中. 选Pt(111)和Pd(111)晶格用粒度测定公式Scherrer方程可算得Pt的平均颗粒大小在Pt/C中是14 nm,在Pt-NiO(质量比4:1)/C中是5 nm. Pd的平均颗粒大小在Pd/C中是10 nm,在Pd-NiO(质量比4:1)/C中是7 nm. 由于在Pt-NiO/C和Pd-NiO/C中Pt和Pd有更小的颗粒度,可以增大催化剂的电化学活性面积,增大对乙二醇电化学氧化的活性.



$$m(\text{Pt}):m(\text{NiO})=1:1; m(\text{Pd}):m(\text{NiO})=1:1$$

图1 Pt/C, Pt-NiO/C, Pd/C和Pd-NiO/C的XRD图

图2是Pt-NiO(质量比4:1)/C和Pd-NiO(质量比4:1)/C催化剂的TEM图,从图2可看出,催化剂颗粒在碳载体上分散得比较均匀,没有明显的团聚现象,颗粒度在Pt-NiO(质量比4:1)/C和Pd-NiO(质量比4:1)/C中都是7 nm左右.

2.2 乙二醇在Pt/C, Pd/C和Pt-NiO/C和Pd-NiO/C催化剂上的电化学氧化

图3给出了1.0 mol/L乙二醇在1.0 mol/L KOH水溶液中在Pt/C和Pd/C电极上的循环伏安(CV)曲线. 扫描电位是-0.8 ~ 0.3 V,扫描速度为50 mV/s. 由图1可观测到正向扫描时有一个较

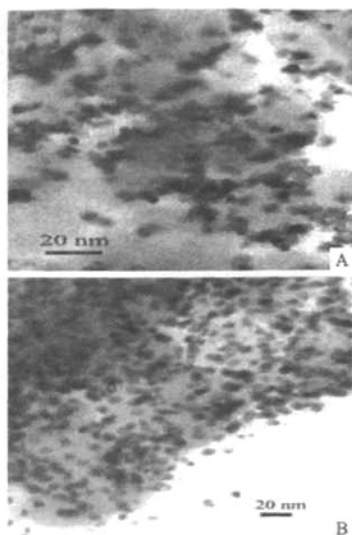
A: $m(\text{Pt}):m(\text{NiO})=4:1$; B: $m(\text{Pd}):m(\text{NiO})=4:1$

图2 Pt-NiO/C和Pd-NiO/C的TEM图

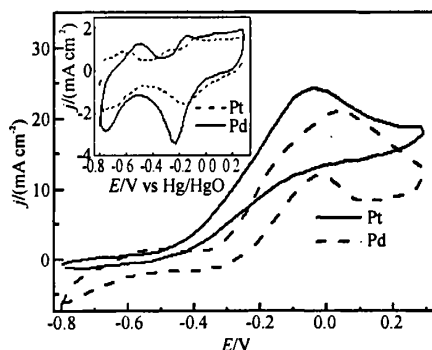
乙二醇 1.0 mol/L; KOH 1.0 mol/L; 扫描速度 50 mV/s; Pt 和 Pd 载量 0.30 mg/cm² (插图是背景曲线)

图3 乙二醇在KOH中的Pt/C和Pd/C电极上的循环伏安图

大的乙二醇氧化峰,在Pt/C电极上,在-0.47 V附近起峰,峰电位(E_p)在-0.05 V附近;在Pd/C电极上,在-0.36 V附近起峰,峰电位在0.04 V附近,比在Pt/C电极上起峰电位(E_s)和峰电位都正得多。乙二醇在-0.3 V的电化学氧化电流密度($j_{-0.3V}$)在Pt/C电极上是9.0 mA/cm²,在Pd/C电极上是3.2 mA/cm²。很明显在-0.3 V的氧化电流密度在Pd/C比在Pt/C上小了很多,从以上分析结果可得出Pt/C对乙二醇的电化学氧化活性比Pd/C高,单纯Pd/C催化剂对乙二醇电化学氧化表现出非常低的活性。

图4给出了1.0 mol/L乙二醇在1.0 mol/L KOH水溶液中在Pt-NiO(质量比4:1)/C和Pd-

NiO(质量比4:1)/C电极上的循环伏安曲线。由图4可看到乙二醇Pt-NiO(质量比4:1)/C和Pd-NiO(质量比4:1)/C电极上都表现出非常优秀的电化学氧化活性,比在单纯Pt/C和Pd/C电极上电化学氧化活性得到大幅度提高。乙二醇在这两电极上的电化学活性如表1所示。由图4和表1可看出,NiO可以大大增强Pt/C和Pd/C催化剂对乙二醇电化学氧化活性。添加氧化物后,起峰电位在Pt/C和Pd/C上负移了60 mV和110 mV。起峰电位与电化学反应能相关,起峰电位负移了60 mV和110 mV可以大大提高乙二醇电化学氧化反应能。Pd-NiO(质量比4:1)/C起峰电位已经接近于Pt/C。乙二醇在-0.3 V的电化学氧化电流密度在Pt-NiO(质量比4:1)/C电极上是32.2 mA/cm²,是在Pt/C上的3倍多。乙二醇在-0.3 V的电化学氧化电流密度在Pd-NiO(质量比4:1)/C电极上是13.3 mA/cm²,是在Pd/C电极上的4倍多,也比在Pt/C电极上的氧化电流密度高。说明通过添加氧化物可以大幅度提高Pt/C和Pd/C的电化学氧化活性。虽然单纯的Pd对乙二醇电化学氧化活性从Pt差,但通过添加氧化物增强后,Pd的活性可以大幅度提高,可以超过Pt。

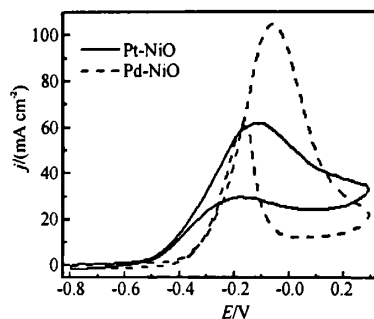
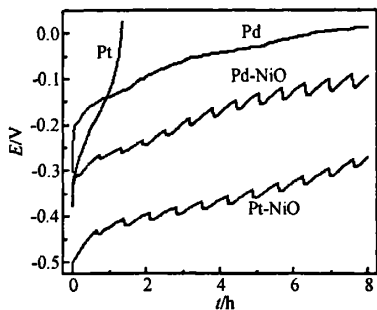
乙二醇 1.0 mol/L; KOH 1.0 mol/L; $m(\text{Pt}):m(\text{NiO})=4:1$; $m(\text{Pd}):m(\text{NiO})=4:1$; 扫描速度 50 mV/s, Pt 和 Pd 载量 0.30 mg/cm²

图4 乙二醇在KOH中的Pt-NiO/C和Pd-NiO/C电极上的循环伏安图

图5是在3 mA/cm²电流密度下乙二醇在Pt/C, Pt-NiO(质量比4:1)/C, Pd/C和Pd-NiO(质量比4:1)/C 4个电极上电化学氧化的计时电位曲线。极化电位随着极化时间慢慢增大,表明随着乙二醇氧化的进行,有中间产物吸附在电极上毒化催化剂。由图5可看出,Pd/C的开始极化电位比Pt/C的要正,但随着时间增长极化电位增大趋势明显小于Pt/C,说明抗毒化能力方面Pd/C优于Pt/C。往Pt/C和Pd/C添加氧化物后,其极化电位大幅度负

移,说明添加氧化物后可以增强Pt/C和Pd/C对乙二醇电化学氧化的抗毒化能力。同时Pd-NiO(质量比4:1)/C的不但放电比Pt/C稳定,极化电位也比Pt/C更负,显示了比Pt/C更好的放电曲线。



乙二醇 1.0 mol/L; KOH 1.0 mol/L; $m(\text{Pt}):m(\text{NiO})=4:1$; $m(\text{Pd}):m(\text{NiO})=4:1$; 施加电流密度 $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Pt 和 Pd 载量 $0.30 \text{ mg}/\text{cm}^2$

图5 乙二醇在KOH中的Pt/C、Pd/C-NiO/C和Pd-NiO/C电极上的计时电位曲线

表1 乙二醇在4个电极上的电化学氧化行为¹⁾

催化剂	E_s/V	E_p/V	$j_p/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$j_{-0.3\text{V}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Pt	-0.47	-0.05	24	9.0
Pt-NiO (质量比4:1)	-0.52	-0.11	62	32.2
Pd	-0.36	0.04	21	3.2
Pd-NiO (质量比4:1)	-0.42	-0.07	104	13.3

1) Pt 和 Pd 的载量 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$

3 结论

本文研究了乙二醇在 1.0 mol/L KOH 溶液中的Pt/C, Pt-NiO(质量比4:1)/C, Pd/C和Pd-NiO(质量比4:1)/C电极上电化学氧化活性。结果显示在Pt-NiO/C和Pd-NiO/C中Pt和Pd有更小的颗粒度,可以增大催化剂的电化学活性面积,增大对乙二醇电化学氧化的活性。单纯Pd/C催化剂对乙二醇电化学氧化表现出非常低的活性,远远比不上Pt/C催化剂,但抗催化剂毒化能力好于Pt/C。通过添加氧化物增强后,可以大幅度提高Pt/C和Pd/C的电化学氧化活性。虽然单纯的Pd对乙二醇电化学氧化活性比Pt差,但通过添加氧化物增强后,Pd的活性可以大幅度提高,可以超过Pt。往Pt/C和Pd/C中添加氧化物后,其极化电位大幅度负移,可以增强Pt/C和Pd/C对乙二醇电化学氧化的抗毒化能力。Pd-NiO(质量比4:1)/C不但抗催化剂中毒能力比Pt/C好,极化电位也比Pt/C更负,显示

了比Pt/C更好的电化学氧化性能。

[参考文献]

- [1] MATSUOKA K, INABA M, OGUMI Z, et al. Anodic oxidation of polyhydric alcohols on a Pt electrode in alkaline solution[J]. Fuel cells, 2002, 2: 35-39.
- [2] LIVSHITS V, PELED E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) [J]. J Power Sources, 2006, 161: 1187-1191.
- [3] WANG H, ZHAO Y, BEHM R J, et al. Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn catalysts - A comparative DEMS study [J]. J Power Sources, 2006, 155: 33-46.
- [4] DEMARCONNAY L, BRIMAUND S, COUTANCEAU C, et al. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium multi-metallic Pt based catalysts [J]. J Electroanal Chem, 2007, 601: 169-180.
- [5] XU C W, ZENG R, SHEN P K, et al. Synergistic effect of the Pt-CeO₂/C catalysts on the alcohols oxidation in alkaline solution [J]. Electrochim Acta, 2005, 51: 1031-1035.
- [6] XU C W, SHEN P K. Novel Pt/CeO₂/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media [J]. Chem Commun, 2004: 2238-2239.
- [7] WANG Y, LI L, ZHUANG L, et al. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages [J]. Electrochem Commun, 2003, 5: 662-666.
- [8] MATSUOKA K, IRIYAMA Y, OGUMI Z, et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane [J]. J Power Sources, 2005, 150: 27-31.
- [9] COUTANCEAU C, DEMARCONNAY L, Lamy C, et al. Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC) [J]. J Power Sources, 2006, 156: 14-19.
- [10] XU C W, SHEN P K, LIU Y L. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide [J]. J Power Sources, 2007, 164: 527-531.
- [11] XU C W, CHENG L Q, LIU Y L, et al. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media [J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 997-1001.
- [12] 徐常威, 沈培康. 乙二醇在Pd-CeO₂/C催化剂上的电化学氧化 [J]. 功能材料, 2004, 35: 1798-1800.
- [13] SHEN P K, XU C W, ZENG R, et al. Electro-oxidation of methanol on NiO-promoted Pt/C and Pd/C catalysts [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9: A39-A42.
- [14] SHEN P K, XU C W. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts [J]. Electrochem Commun, 2006, 8: 184-188.

[责任编辑:黄建军]