

• 研究论文 •

## Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极表面活化对乙二醇和 CO 氧化的作用

曲微丽<sup>a</sup> 邬冰<sup>a</sup> 孙芳<sup>a</sup> 高颖<sup>\*,a</sup>  
陆天虹<sup>b,c</sup> 刘长鹏<sup>b</sup> 邢巍<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080)

(<sup>b</sup> 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(<sup>c</sup> 南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

**摘要** 用丙酮和四氢呋喃混合溶液对 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极进行表面活化处理后, 乙二醇在 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的电催化氧化活性大幅度提高. 发现无论在中性溶液中还是在酸性溶液中, 表面活化处理后的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极, 乙二醇的起始氧化电位负移, 氧化峰电流在酸性介质中增加到表面活化处理前的 3.2 倍; 中性介质中增加到表面处理前的 4.7 倍, 其主要原因是表面活化处理后, 一方面增加了催化剂 Pt 的活性表面, 另一方面也促进了电极表面吸附的 CO 的电氧化, 减少了 CO 对电极表面的毒化作用.

**关键词** 乙二醇; CO; 电催化氧化; 燃料电池

## Effect of Surface Treatment on Electrocatalytic Activity of Pt-WO<sub>3</sub>/C Electrode for Ethylene Glycol and CO Electrooxidation

QU, Wei-Li<sup>a</sup> WU, Bing<sup>a</sup> SUN, Fang<sup>a</sup> GAO, Ying<sup>\*,a</sup>  
LU, Tian-Hong<sup>b,c</sup> LIU, Chang-Peng<sup>b</sup> XING, Wei<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(<sup>b</sup> Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>c</sup> College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

**Abstract** After the Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode was treated with mixed solvent of tetrahydrofuran and acetone, the electrocatalytic activity of the Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode for the ethylene glycol oxidation was significantly increased. The onset potential of the ethylene glycol oxidation was shifted to the negative direction compared with that at the untreated Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode. In the acidic solution, the peak current of the ethylene glycol oxidation at the treated Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode was 3.2 times as large as that at the untreated Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode. In the neutral solution, it became 4.7 times. The main reason is that the treatment can remove the impurity, such as the surfactant introduced in the preparation of the Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode, which changes the surface structure of the electrode to a certain extent and increases the exposure surface area of Pt. In addition, the treatment of the Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode can promote the oxidation of CO<sub>ad</sub>, the intermediate of the ethylene glycol oxidation, and thus, decrease the poison effect of the adsorbed CO to the electrode. The treatment method is simple and effective.

**Keywords** ethylene glycol; CO; electrocatalytic oxidation; fuel cell

\* E-mail: yinggao99@sohu.com; Tel: 0451-88220723.

Received November 23, 2004; revised March 14, 2005; accepted May 13, 2005.

国家科技部“973”基金(No. G2000026408)、“863”计划(No. 2003AA517062)、国家自然科学基金(Nos. 20373068, 20433060)、黑龙江省教育厅基金(No. 10531082)、江苏省科技厅高新技术基金(No. BG200302)、江苏省教育厅高新技术产业化基金(No. JH02-080)和国家“211”工程重点学科建设资助项目.

直接甲醇燃料电池(DMFC)由于其燃料来源丰富、价格低廉、甲醇携带和储存安全方便等独特的优越性而越来越受到重视<sup>[1]</sup>. 但 DMFC 阳极催化剂的反应活性以及铂基催化剂易于被醇氧化产物的中间体 CO 毒化的问题一直是制约 DMFC 走向实用化的关键问题<sup>[2-5]</sup>. 近年来随着对催化剂的制备方法以及一些双金属催化剂如 Pt-Ru<sup>[6-8]</sup>, Pt-Sn<sup>[7]</sup>的深入研究, 催化剂的活性已经有了明显的提高. 一些金属复合催化剂如 Pt-WO<sub>x</sub><sup>[9]</sup>, Pt-TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>和 Pt-Ru 与磷钨酸<sup>[11]</sup>等研究发现对抗 CO 的毒化作用有一定的提高. 但是由于甲醇分子小, 在质子交换膜上有较大的透过作用, 并且甲醇具有较高的毒性, 所以寻求甲醇的替代燃料也是一直以来被广泛关注的问题<sup>[12,13]</sup>. 乙二醇比甲醇分子大, 膜透过作用小, 并且也有较高的能量密度和反应活性, 有关乙二醇的阳极氧化过程的研究已有很多报道<sup>[14,15]</sup>. 我们通过研究发现, Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极对乙二醇的电氧化有较大的催化活性, 并且发现一种简单的表面处理方法, 能大幅度地提高 Pt-WO<sub>3</sub>/C 对乙二醇电氧化的催化性能, 并对其原因作了初步的探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 材料及试剂

有机溶剂及其它试剂均为分析纯试剂. Vulcan XC-72 活性炭为美国 Cabot 公司产品, 所有的溶液均用三次蒸馏水配制. 氮气为北京南亚气体制品有限公司产品, 纯度为 99.99%; CO 为长春市北方特种气体有限公司产品, 纯度为 99.99%.

### 1.2 Pt-WO<sub>3</sub>/C 催化剂的制备

将活性炭与三次蒸馏水混合的悬浮液, 搅拌加热至 80 °C, 加钨酸铵溶液, 搅拌, 再加入盐酸溶液, 搅拌, 洗涤, 室温干燥后加热到 200 °C 保持 30 min. 将得到的产品分散在 80 °C 的水及异丙醇的混合溶剂中, 加氯铂酸, 调 pH 值至 7, 用 NaBH<sub>4</sub> 还原氯铂酸 1.5 h, 洗涤, 干燥, 制得 Pt-WO<sub>3</sub>/C 催化剂.

按氯铂酸和钨酸铵用量确定 Pt 和 WO<sub>3</sub> 在 Pt-WO<sub>3</sub>/C 催化剂中的理论含量均为 20 wt%.

### 1.3 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极的制备

将制得的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 催化剂分别与聚四氟乙烯乳液 (PTFE), Nafion 溶液及少量乙醇超声震荡混合均匀, 将混合液均匀涂在碳纸上, 室温干燥得 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极. 电极表现面积 0.5 cm<sup>2</sup>, Pt 载量为 1 mg·cm<sup>-2</sup>, PTFE 含量约为 25 wt%, Nafion 含量约为 13 wt%.

### 1.4 电极表面的活化处理

用丙酮和四氢呋喃比例为 4:1 的混合溶液将 1.3 节中制作好的电极进行表面处理, 5 min 后将电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, -0.1~1.3 V 电位范围内循环扫描 5 次.

### 1.5 电化学测量

电化学循环伏安(CV)及线性扫描(LS)实验采用 M270 软件控制的美国 PARK 公司的 273 恒电位仪. 辅助电极是铂网电极, 参比电极为 Ag-AgCl 电极.

进行 CV 测量的范围为 -0.1~1.3 V; LS 测量的电位范围为 -0.1~1.1 V, 电位扫描速率为 10 mV·s<sup>-1</sup>. 实验用空白酸性和中性溶液分别为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 酸性和中性的乙二醇溶液分别为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>+0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1.0 mol·L<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>+0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液. 每次实验前在电解液中通 N<sub>2</sub> 气(99.99%) 10 min 以除去溶解的氧. CO 在电极表面氧化的实验中先通 N<sub>2</sub> 气除氧 5 min 然后通入 CO 气 10 min, 使电极饱和吸附 CO, 再通 N<sub>2</sub> 15 min, 除去溶液中的 CO 后, 进行 CV 和 LS 的测定. 实验温度为(25±1) °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸性和中性溶液中 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极表面活化前后对乙二醇电氧化的影响

图 1 为乙二醇在酸性介质中, 表面活化前后在 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的循环伏安曲线. 图 1(b)为表面活化处理前的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>+0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CV 曲线. 电位正扫时在 0.76 V 处出现一个阳极氧化峰, 这是由乙二醇阳极氧化引起的, 当电位负扫时在 0.45~0.56 V 之间出现一组氧化峰. 起始氧化电位约出现在 0.42 V 处. 图 1(a)为表面活化处理后的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>+0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CV 曲线. 从图中可以看出, 氧化电流有很大幅度的增加, 特别是在电位 0.53 V 处已经可以看出一个比较明显的氧化峰, 说明电极表面活化处理后, 在电极表面出现了一些新的活性位. 较高电位下的氧化峰出现在 0.89 V, 这一氧化峰比表面活化前正移了 0.13 V. 电位负扫时与表面活化前相比, 在 0.50~0.63 V 之间的氧化峰出现了电流的振荡, 说明电极表面活化处理后改变了电极表面的双电层结构<sup>[16]</sup>. 虽然表面活化处理后较高电位下的正扫氧化峰对应的电位有所正移, 但氧化峰电流却有相当大幅度的提高, 0.89 V 处的氧化峰电流密度为 111.2 mA·cm<sup>-2</sup>, 约增加至处理前的 3.2 倍, 起始氧化电位约为 0.30 V, 比处理前约负移

120 mV.

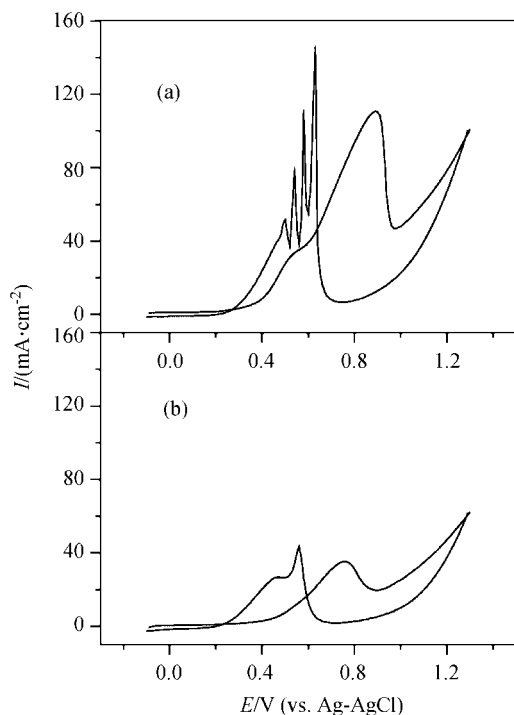


图 1 酸性溶液中乙二醇在 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的循环伏安曲线  
(a)表面活化处理后; (b)表面活化处理前

**Figure 1** Cyclic voltammograms of 1.0 mol·L<sup>-1</sup> ethylene glycol in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at Pt-WO<sub>3</sub>/C electrodes (a) after and (b) before the surface treatment

图 2(b)为中性介质 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极在表面活化处理前的 CV 曲线,与同一电极酸性介质中相比[图 1(b)]起始氧化电位及氧化峰电位基本没有变化,但氧化峰电流却有较大幅度的降低,从 35.3 mA·cm<sup>-2</sup> 降低到 18.1 mA·cm<sup>-2</sup>. 图 2(a)为中性介质 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极经过表面活化处理后的 CV 曲线,与表面活化处理前中性溶液中的 CV 曲线[图 2(b)]相比氧化峰电流大大提高,电位正扫方向也可以明显地看到两个氧化峰,较高电位处的氧化峰电流密度为 84.7 mA·cm<sup>-2</sup>,是电极表面处理前的 4.7 倍,氧化峰电位有较大程度的正移,但起始氧化电位负移,在约 0.2 V 就开始有很明显的氧化电流.与表面活化处理后酸性溶液中相比[图 1(a)],氧化峰电流有比较明显的降低,这一点与电极表面活化处理前在酸性和中性溶液中的情况一致.

从以上的结果可以看出,表面经过活化处理后,无论在酸性还是中性溶液中,乙二醇的起始氧化电位负移,峰电流有大幅度的增加,说明 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极经表面活化处理后对乙二醇的催化氧化活性明显提高.其主要原因是电极制备过程中要加入一些 PTFE 和 Nafion,电极中一些 Pt 的活性位可能会被 PTFE 乳液中的一些表面活性剂等杂质覆盖,此外 PTFE 以及一些杂质在电极

的制备过程中也可能会堵塞一些活性炭的孔道,使一些活性的 Pt 不能参加乙二醇的氧化反应.当电极表面经过活化处理后,能除去表面活性剂等杂质以及堵塞活性炭孔道的物质,使电极表面的 Pt 充分暴露出来,增加 Pt 的活性表面.

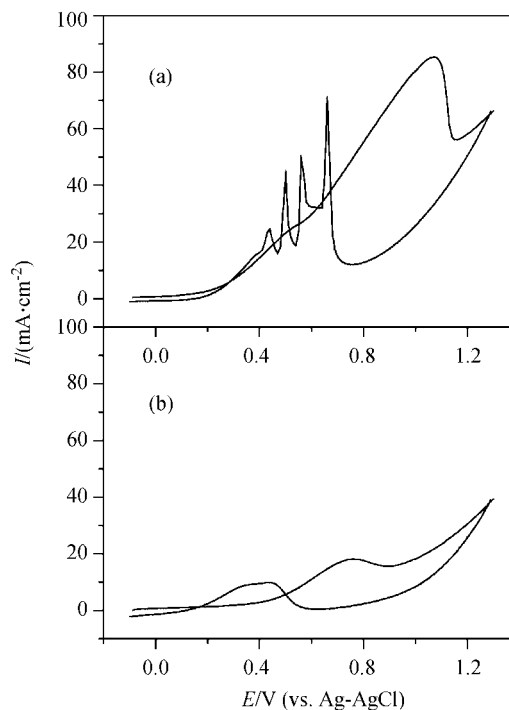


图 2 中性溶液中乙二醇在 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的循环伏安曲线  
(a)表面活化处理后; (b)表面活化处理前

**Figure 2** Cyclic voltammograms of 1.0 mol·L<sup>-1</sup> ethylene glycol in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at Pt-WO<sub>3</sub>/C electrodes (a) after and (b) before surface treatment

图 3 为乙二醇正扫氧化峰电流密度随 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极表面活化处理时间的变化关系,我们可以发现 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极在表面活化处理 5 min 时,正扫氧化峰电

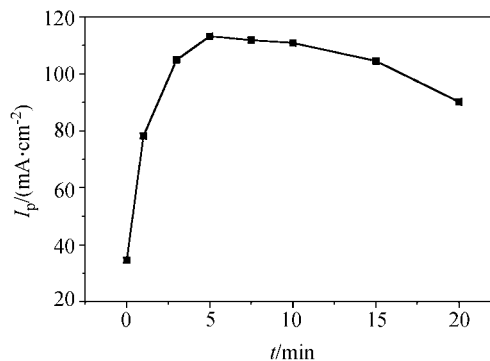


图 3 乙二醇在酸性介质中正扫氧化峰电流密度与电极表面活化处理时间的关系

**Figure 3** Ethylene glycol peak current density in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25 °C vs. time of surface treatment of Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode

流显著上升, 约升高至原来的 3.2 倍, 继续延长表面处理时间, 氧化峰电流开始缓慢地下降, 所以电极表面活化处理时间选择 5 min 比较合适. 通过 5 h 的计时电流稳定实验证实, 电极表面活化处理后电极的稳定性不变, 与表面活化处理前, 电流下降的幅度基本相同.

## 2.2 酸性和中性溶液中 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极表面活化处理前后对 CO 电氧化的影响

电极表面活化处理能大幅度提高乙二醇的催化氧化活性, 一方面由于电极表面活化处理增加了表面 Pt 的活性位, 此外也是由于表面活化处理后的电极对吸附的 CO (CO<sub>ad</sub>) 的氧化也有很大的促进作用, 减少了电极表面因反应中间体 CO<sub>ad</sub> 的强吸附而失活.

图 4 曲线 b 为酸性溶液中吸附的 CO<sub>ad</sub> 在表面活化处理的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的线性扫描曲线. CO<sub>ad</sub> 的氧化峰出现在 0.60 V, 氧化峰电流为 5.3 mA·cm<sup>-2</sup>, 起始氧化电位为 0.47 V 左右. 图 4 曲线 a 为 CO<sub>ad</sub> 在表面活化处理后的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的线性扫描曲线. 从曲线 a 上可以看到有三个 CO<sub>ad</sub> 的吸附氧化峰, 分别在 0.20, 0.50 和 0.57 V 处. 在 0.20 V 处新出现了一个弱吸附氧化峰, 表明电极表面处理后出现新的吸附活性位. 与表面活化处理前的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极相比(图 4 曲线 b), 较高电位处的 CO<sub>ad</sub> 起始氧化电位负移, 氧化峰电流有所增大, 并且分为两个氧化峰, 说明电极表面经过活化处理后, 出现了不同吸附强度的活性位, 提高了电极对 CO<sub>ad</sub> 的催化氧化作用, 使 CO<sub>ad</sub> 更容易在电极表面氧化.

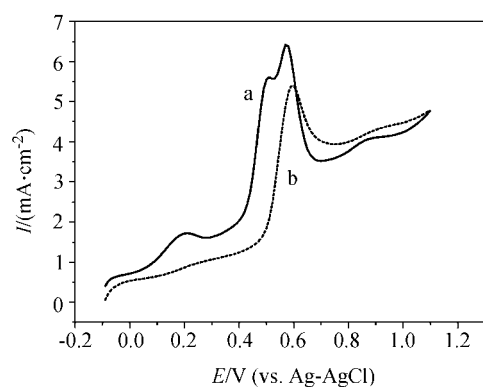


图 4 酸性溶液中 CO<sub>ad</sub> 在电极表面活化处理前后 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的线性扫描曲线

(a) 表面活化处理后; (b) 表面活化处理前

Figure 4 Linear sweeping voltammograms of the CO<sub>ad</sub> in the 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at Pt-WO<sub>3</sub>/C electrodes (a) after and (b) before surface treatment

图 5 为中性溶液中 CO<sub>ad</sub> 在表面活化处理前后 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的线性扫描曲线. 从图中可以看出, 中性介质中, 表面活化处理后的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上(图 5 曲

线 a), 只有一个 CO<sub>ad</sub> 的吸附氧化峰, 氧化峰电位和起始氧化电位比电极表面活化处理前(图 5 曲线 b)分别负移约 120 和 140 mV, 氧化峰电流略有增高.

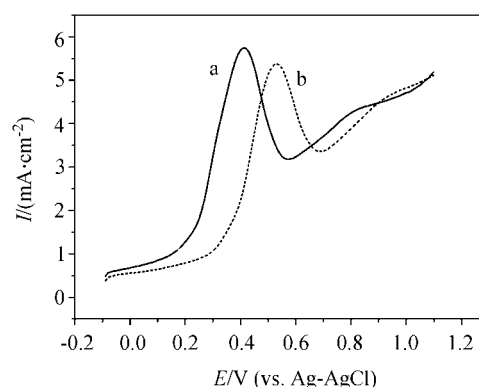


图 5 中性溶液中 CO<sub>ad</sub> 在电极表面活化处理前后 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极上的线性扫描曲线

(a) 表面活化处理后; (b) 表面活化处理前

Figure 5 Linear sweeping voltammograms of CO<sub>ad</sub> in the 0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at Pt-WO<sub>3</sub>/C electrodes (a) after and (b) before surface treatment

从以上的结果可以看出, 无论在酸性还是在中性溶液中, 电极表面活化处理后的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极对 CO<sub>ad</sub> 的电氧化有更好的催化活性. 这一结果也进一步说明, Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极表面活化处理后对乙二醇电氧化催化活性的显著提高, 其原因之一是电极表面活化处理后对乙二醇电氧化的中间产物 CO<sub>ad</sub> 的氧化有促进作用, 使活性位上的 CO<sub>ad</sub> 在较低的电位下氧化掉, 从而减少 CO<sub>ad</sub> 的毒化, 提高了电极对乙二醇的电催化氧化活性.

## 3 结论

无论在中性溶液中还是在酸性溶液中, 表面活化处理后的 Pt-WO<sub>3</sub>/C 电极, 对乙二醇的电催化氧化活性明显提高, 表现为起始氧化电位负移, 正扫氧化峰电流大幅度升高, 其原因可能有两个方面, 一是表面活化处理后, Pt 的活性位增加, 从而增加了 Pt-WO<sub>3</sub>/C 对乙二醇的电催化氧化活性, 另一方面的原因是表面活化处理后对 CO<sub>ad</sub> 的氧化能力增强, 从而使乙二醇氧化的中间产物 CO<sub>ad</sub> 能够在较低的电位下氧化掉, 减少 CO<sub>ad</sub> 对电极的毒化作用.

## References

- Hogarth, M. P.; Hards, G. A. *Platinum Met. Rev.* **1996**, *40*, 150.
- Legerand, J. M.; Camy, C. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1021.

- 3 Kunimatsu, K. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1025.
- 4 Iwasita, T.; Nart, F. C. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1990**, *90*, 1030.
- 5 Arico, A. S.; Poltarzewski, Z.; Kim, H. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 159.
- 6 Watanabe, M.; Vchida, M.; Motoo, S. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229*, 395.
- 7 Morimoto, Y.; Yeager, E. B. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 95.
- 8 Kabbabi, A.; Faure, R.; Durand, R. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 41.
- 9 Shen, P. K.; Tseung, A. C. C. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *161*, 3082.
- 10 Liu, C.-P.; Yang, H.; Xing, W.; Lu, T.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 1367 (in Chinese).  
(刘长鹏, 杨辉, 邢巍, 陆天虹, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 1367.)
- 11 Su, Y.; Liu, C.-P.; Shan, Y.-B.; Han, F.; Li, C.-Z.; Wu, L.-E.; Xing, W.; Lu, T.-H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1645 (in Chinese).  
(苏怡, 刘长鹏, 单义斌, 韩飞, 李长志, 伍丽娥, 邢巍, 陆天虹, 化学学报, **2004**, *62*, 1645.)
- 12 Fujiwra, N.; Friedrich, K. A.; Slimming, U. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 120.
- 13 Ma, G.-X.; Tang, Y.-W.; Yang, H.; Zhou, Y.-M.; Xing, W.; Lu, T.-H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, *19*, 1001 (in Chinese).  
(马国仙, 唐亚文, 杨辉, 周益明, 邢巍, 陆天虹, 物理化学学报, **2003**, *19*, 1001.)
- 14 Smirnova, N. W.; Petrii, O. A.; Grzejdzia, A. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *251*, 73.
- 15 Orts, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *290*, 119.
- 16 Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 36.

(A0411238 CHENG, B.)