

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Pt/C 催化剂的硅钼酸电化学修饰

李莉 武刚 叶青 邓炜 徐柏庆*

(清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 分子催化与定向转化研究室, 北京 100084)

摘要 通过电化学循环伏安法将硅钼酸修饰到 Pt/C 催化剂表面, 比较了硅钼酸修饰对 Pt/C 催化剂上 CO、甲醇及乙醇电氧化反应的影响. CO 消除伏安测试结果表明, 用硅钼酸修饰后的 Pt/C 催化剂上吸附的 CO 的起始氧化电势和峰电势, 与修饰前相比分别降低了 80 和 60 mV, 表明修饰后 Pt/C 催化剂的抗 CO 性能有明显提高. 对于甲醇的电氧化反应, 硅钼酸的修饰不仅提高了甲醇电氧化的电流密度, 而且降低了甲醇的起始氧化电势, 促进了中间氧化产物的脱除; 而在乙醇的电氧化反应中, 硅钼酸修饰虽对 Pt/C 催化剂上乙醇的起始氧化电势没有影响, 但能增加乙醇电氧化的电流密度.

关键词: 质子交换膜燃料电池, 抗 CO 中毒催化剂, 硅钼酸, 醇类电氧化, CO 电氧化

中图分类号: O643, O646

Electrochemical Modification of Pt/C Catalyst by Silicomolybdic Acid

LI, Li WU, Gang YE, Qing DENG, Wei XU, Bo-Qing*

(Innovative Catalysis Program, Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecule Engineering,
Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract Modification of conventional Pt/C electrocatalyst with silicomolybdic acid (SiMoA) was performed using electrochemical cyclic voltammetry method. The modified and unmodified catalysts were tested under identical conditions for the electrooxidation of CO, methanol, and ethanol. In the CO stripping experiments, the modified catalyst was characterized by significant shifts (80 and 60 mV) to lower onset potential and peak potentials for CO electrooxidation, suggesting better CO tolerant property of the modified catalyst. In the electrooxidation of methanol and ethanol, the modified catalyst was featured by significantly increased current densities due to reduced residence time of the reaction intermediates, showing significantly higher electrocatalytic activity for electrooxidation of alcohols.

Keywords: PEMFCs (proton exchange membrane fuel cells), CO tolerance catalysts, Silicomolybdic acid, Alcohols electrooxidation, CO electrooxidation

质子交换膜燃料电池(PEMFCs), 由于其能量转换效率高, 噪声低和近于零排放等特点, 被世界各国列为重点研究的绿色能源转换技术. 与之相关的电催化研究集中在寻找和研制具有抗 CO 中毒和促进有机小分子电氧化的阳极催化剂. 近来的研究发现, 具有氧化还原催化功能的过渡金属氧化物(如 RuO₂、MoO₃、WO₃ 等)作为助催化剂加到 Pt/C 催化

剂中, 可以降低 Pt 催化剂上 CO 和甲醇的氧化电势, 提高 Pt 催化剂的抗中毒能力^[1-3].

硅钼酸(SiMoA)及其盐类是一类具有氧化还原催化功能的无机大分子, 在酸性溶液中具有一定的溶解度, 能够作为一种具有氧化还原催化活性和在金属表面具有活化功能的杂多酸, 有效地催化醇类的脱氢反应; 同时又具有较高的离子电导性以及较

Received: October 10, 2005; Revised: November 20, 2005. *Correspondent, E-mail: bqxu@mail.tsinghua.edu.cn; Tel: 010-62792122.

国家重点基础研究发展规划项目课题(G2000026408)和国家自然科学基金(20125310)资助

好的亲氧性和热力学稳定性^[4-5]. 近年来杂多酸催化体系受到一定的关注, 但有关杂多酸修饰电极对有机小分子电催化氧化的研究国内外仍少有报道^[6]. 本文尝试以硅钼酸为助剂, 用电化学方法对 Pt/C 催化剂进行修饰, 并对比考察了硅钼酸修饰前后的 Pt/C 催化剂上 CO、甲醇及乙醇的电氧化反应活性.

1 实验部分

1.1 硅钼酸对 Pt/C 催化剂的电化学修饰

电化学修饰 Pt/C 催化剂所用的电解液为含有 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硅钼酸(分子式为 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液. 其中 Pt/C 催化剂是以自制的 Pt 化合物为前体, 用改进的胶体法制备得到的(Pt 负载量为 $20\%(w)$)^[7].

工作电极的制备如下: 称取适量的 Pt/C 催化剂, 加入一定量的 5% Nafion-异丙醇溶液, 超声分散 15 min, 将油墨状的混合物均匀涂于碳纸上, 红外灯下烘干. 采用饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, Pt 片为辅助电极, 文中所有的电极电势均相对于 SCE, 电流密度均指单位质量 Pt 上的电流. 测试温度为室温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). 电化学修饰采用常规的三电极体系进行循环伏安(CV)扫描($-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$, 扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描次数为 10). 电化学修饰及电极的电化学测试都在上海辰华仪器公司的 CHI-630A 电化学分析仪上进行. 本文报导的结果均为多次重复实验的结果.

1.2 CO 以及甲醇和乙醇的电氧化测试

CO 电氧化测试: 以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 为电解液. 先用高纯氮对电解液除氧, 然后向电解液中通入 CO(纯度为 99.999%)10 min, 使电极表面上 CO 的吸附达到饱和, 停止通 CO, 再用高纯氮除去溶液中的 CO, 保持 CO 在 Pt/C 上的单层吸附, 然后连续进行两个循环的 CV 测试, 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 通过考察 CO 起始氧化电势和峰电势来评价硅钼酸修饰对 Pt/C 催化剂上 CO 电氧化反应催化性能的影响, 并通过 CO 氧化峰面积计算催化剂的电化学活性面积, 考察这种修饰作用对催化剂电化学活性面积的影响.

同时采用 CV 和恒电势两种方法, 来评价硅钼酸修饰 Pt/C 催化剂前后对甲醇、乙醇电氧化反应的影响. 电解液分别为含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液. CV 法中扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 恒电势法中恒定电压为 0.65 V .

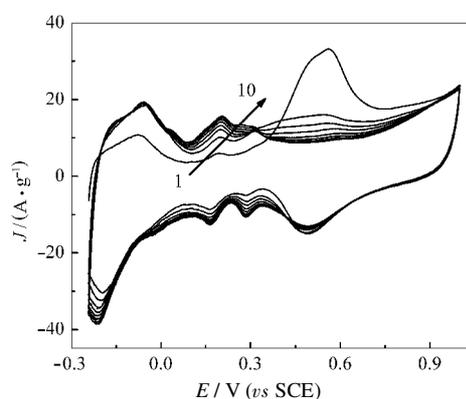


图 1 硅钼酸修饰 Pt/C 催化剂电极过程 CV 曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of modifying SiMoA on the electrode of Pt/C catalysts

in $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SiMoA + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 at 298 K with a scan rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 1~10 cycles, J : current per mass of Pt

2 结果与讨论

2.1 硅钼酸对 Pt/C 催化剂的电化学修饰

采用循环伏安法在硅钼酸溶液中对 Pt/C 催化剂进行电化学修饰, 其修饰过程中的伏安行为如图 1 所示. 从结果可知, 在修饰过程的伏安曲线中, 自第二次循环起, 在 0.19 和 0.29 V 左右出现了两对可逆的氧化还原峰, 这应归属于在硅钼酸中存在不同价态之间钼的氧化和还原. 同时, 随着扫描次数的增加, 这两个峰的峰值电流逐渐增大, 但增大的幅度随扫描次数的增加而减少, 到 10 次扫描后峰值电流基本不再改变. 这一现象说明硅钼酸在电极表面的吸附量不断增大, 直至达到饱和为止.

图 2 为硅钼酸修饰前后 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安行为对比. 结果表明修饰后的 Pt/C 电极, 在 0.19 V 左右仍然存在着明

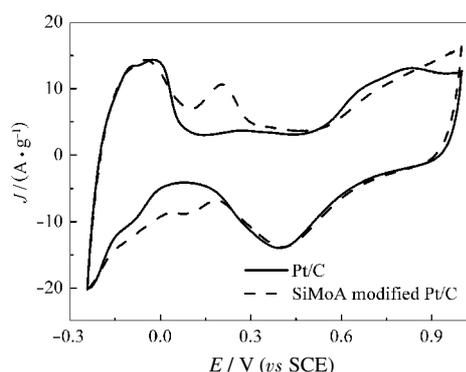


图 2 硅钼酸修饰前后 Pt/C 催化剂电极 CV 曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of the electrode of Pt/C catalysts modified and non-modified by SiMoA

in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 at 298 K with a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

显的氧化还原峰,这说明经过多次的循环扫描,硅钼酸确实已经吸附在电极表面.将此电极在 H_2SO_4 溶液中进行多次循环伏安扫描,发现扫描曲线基本保持不变(文中未示出),这就表明硅钼酸在电极表面的吸附是稳定的.如果假定 0.19 V 左右的氧化还原过程在扫描速率较低($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)时是可逆的,这一反应过程中涉及的电子数(n)可以用两个峰电势之差(ΔE_p)通过公式 $n=60/\Delta E_p$ 来计算^[9].这一对氧化还原峰的峰电势差为 35 mV,计算得到 $n\approx 2$,可推断此氧化还原反应有 2 个电子转移,也就是说应归属于 Mo^{6+} 和 Mo^{4+} 之间的变化.

此外,硅钼酸修饰前后 Pt/C 催化剂都表现出很好的氢吸-脱附性质:两个氢的吸附峰和两个脱附峰,对于多晶铂来讲,有三个氢的脱附峰(分别对应氢的弱、中、强三种吸附强度)和两个吸附峰^[9].比较图 2 中的二条曲线,可以看到修饰后催化剂的氢吸-脱附峰略有缩小,这就表明硅钼酸的修饰使得 Pt/C 催化剂上 Pt 的活性位有所减少.

2.2 硅钼酸修饰对 Pt/C 催化剂上 CO 电氧化的影响

通过电化学修饰,硅钼酸分子能够吸附在 Pt/C 催化剂表面,由于 SiMoA 具有笼型结构,体相内的杂多阴离子间有一定空隙,有些极性分子可进出^[10],因此有可能对催化剂表面的吸附和吸附物种在表面的反应过程产生影响.图 3 是硅钼酸修饰前后的 Pt/C 催化剂电极上的 CO 消除曲线(CO stripping).从图 3 可以看出,预吸附在修饰后的 Pt/C 催化剂电极上的 CO,其起始氧化电势和峰电势分别负移了 80 和 60 mV. CO 的起始氧化电势和峰电势越低,说明催化剂中 Pt 位上吸附的 CO 越容易被氧化除去,从而越容易减轻催化剂的 CO 中毒.因此这一结果可以说明硅钼酸的修饰有利于促进 CO 在 Pt/C 催化剂上的活化和催化氧化,增强了催化剂的抗 CO 性能.另外,可以通过 CO 脱附峰的面积表征 Pt/C 催化剂的电化学活性面积^[11](electrochemical active surface area,简称 EAS($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)),EAS 的值越大,说明电极表面处在活性位的 Pt 原子越多,催化剂的电化学性能也就越好.

$$\text{EAS}=\frac{Q}{0.420 m}$$

式中, $Q(\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2})$ 为 CO 吸附在 Pt 上时所对应的电量, $m(\text{g})$ 为 Pt 在电极上的担载量, $0.420 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为当 CO 线性饱和吸附在多晶 Pt 上时所对应的电量.

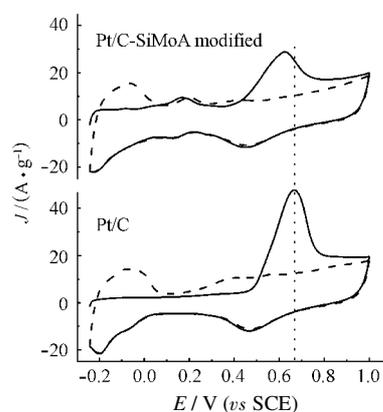


图 3 硅钼酸修饰前后 Pt/C 催化剂的 CO 消除伏安曲线

Fig.3 CO stripping voltammetry of the Pt/C catalysts modified and non-modified by SiMoA

in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 298 K with a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Solid lines are CO stripping CV curves, while dash lines are CV curves in the absence of any CO.

由公式可见,CO 脱附峰的面积(即对应的电量)与活性表面积成正比.根据图 3 的结果计算得到 Pt/C 催化剂的电化学活性面积为 $58.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,而修饰之后其电化学活性面积有所减少,为 $42.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这有可能是由于硅钼酸的修饰,使催化剂中一部分金属 Pt 颗粒被硅钼酸分子所覆盖,由于 CO 的吸附是在没有氧化物的金属表面发生的,因此硅钼酸的修饰能使 Pt 的活性位减少,从而使催化剂的电化学活性面积降低. Jusys 等人^[12]在研究多元电催化剂时也得到类似的结论,认为多元催化剂电化学活性面积的减少是由于部分金属颗粒(Pt)表面被金属氧化物占据引起的.

同时,图 3 的结果也表明,硅钼酸的修饰导致了 Pt/C 催化剂双电层电流的增大.这可能是由于硅钼酸作为一种极性分子,它在电极表面的修饰增强了 Pt/C 催化剂表面的亲水性,有可能会对在 Pt/C 催化剂上进行的电化学反应起到促进作用.

2.3 硅钼酸修饰对 Pt/C 催化剂上甲醇电氧化的影响

甲醇在硅钼酸修饰前后的 Pt/C 催化剂电极上的电氧化循环伏安的结果(图 4(a))表明,经过硅钼酸修饰, Pt/C 电极上甲醇的起始氧化电势略有负移(从修饰前的 0.13 V 负移至修饰后的 0.11 V),而且正向的峰值电流也由 $105 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $125 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.同时采用恒电势法考察硅钼酸修饰对电极稳定性的影响,结果(图 4(b))表明,修饰前后电极的稳定性相差不大,但修饰后的电极上甲醇电氧化的电流密度

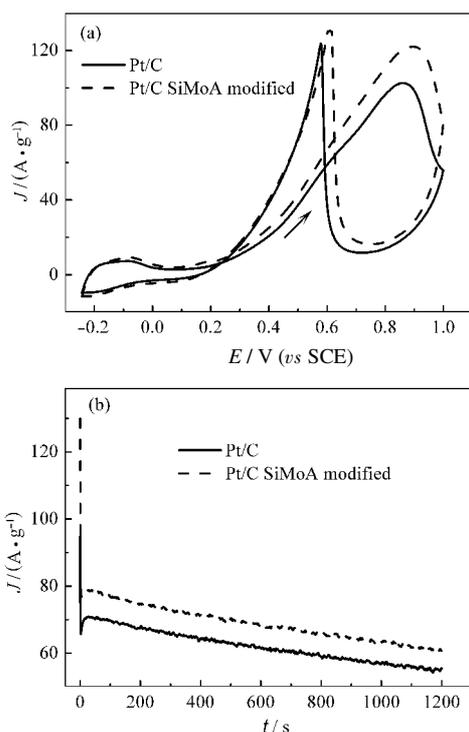


图4 硅钼酸修饰前后 Pt/C 催化剂上甲醇电氧化循环伏安曲线(a)和恒电势曲线(b)

Fig.4 Methanol electrooxidation curves of Pt/C

catalysts modified and non-modified by SiMoA in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 298 K; (a) CV curves with a scan rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) current-time curves at 0.65 V

与修饰前相比有所增加,与循环伏安法的测试结果一致。

可见,通过电化学的方法,用硅钼酸修饰 Pt/C 电极,能够对 Pt/C 催化剂上甲醇的电氧化反应起到促进作用.其可能的原因,一方面是由于硅钼酸的修饰增强了催化剂的抗 CO 中毒能力,即能够促进中间产物 CO_{ads} 的氧化脱除;另一方面吸附在电极表面的硅钼酸分子增强了 Pt/C 催化剂表面的亲水性,更有利于和甲醇这种极性分子相互作用,有可能发生初步脱氢,起到预活化作用,从而扩大了电极反应活性区域,有利于加快界面上的电荷转移过程和加速速率控制步骤的电子转移过程,促进了甲醇氧化反应进行^[13].此外高价态钼在电极表面的吸附可能也有利于甲醇电氧化其它中间产物的进一步氧化脱除,从而对甲醇的电氧化反应起到促进催化作用^[14].然而具体的作用机理,还需借助光谱和表面分析方法来进一步阐明。

2.4 硅钼酸修饰对 Pt/C 催化剂上乙醇电氧化的影响

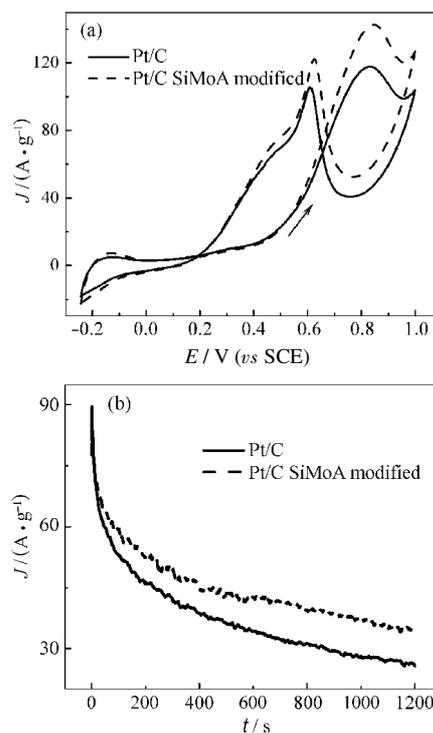


图5 硅钼酸修饰前后 Pt/C 催化剂上乙醇电氧化循环伏安曲线(a)和恒电势曲线(b)

Fig.5 Ethanol electrooxidation curves of Pt/C

catalysts modified and non-modified by SiMoA in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 298 K; (a) CV curves with a scan rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) current-time curves at 0.65 V

图5(a)是硅钼酸修饰前后 Pt/C 电极上乙醇电氧化的循环伏安曲线.可以看出,修饰前后 Pt/C 电极上乙醇的起始氧化电势无明显变化,但修饰后电极上的峰值电流却有明显的增加,由 $118 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $143 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.另外与甲醇不同的是,在负向扫描时,乙醇还在 0.40 V 左右出现了一个峰,这可能是乙醇氧化生成乙醛的氧化峰^[15].恒电势电氧化曲线(图5(b))也表明修饰后的 Pt/C 催化剂电极上乙醇电氧化反应的电流密度增加了,并且催化剂的稳定性也增强了,表现在前 600 s 内乙醇电氧化反应的电流密度降低的幅度比较小。

硅钼酸对 Pt/C 催化剂的修饰能够活化甲醇的电氧化,使甲醇的起始氧化电势降低,峰电流密度增加;而对于乙醇的电氧化则仅仅增加了其峰电流密度,对乙醇的起始氧化电势没有影响.之所以出现这样的差别,可能是由于乙醇分子较大,而且乙醇分子中 C—C 键的断裂需要更高的能量,使得催化剂表面吸附的硅钼酸对乙醇的活化作用不如对甲醇明显.由于硅钼酸能够促进中间产物 CO_{ads} 的氧化,因

此会使乙醇氧化的电流密度增加.

3 结 论

采用电化学方法将硅钨酸修饰到 Pt/C 催化剂上,用 CO 消除伏安法和恒电势法考察了硅钨酸的电化学修饰对催化剂电催化性能的影响.硅钨酸对 Pt/C 催化剂的修饰能够降低 CO 的起始氧化电势和峰电势,增强催化剂的抗 CO 性能;能够提高甲醇和乙醇电氧化的电流密度,增强它们的电氧化活性.因此研究杂多酸对 Pt 和 Pt 基催化剂的修饰可望发展成为一种改善燃料电池阳极催化剂性能的有效途径.

References

- 1 Hoogers, G.;Thompsett, D. *Cattech.*, **2000**, **3**(1): 106
- 2 Markovic, N. M.;Ross, P. N. *Cattech.*, **2001**, **4**(1): 110
- 3 Wu, G.;Li, L.;Xu, B. Q. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2005**, **26**(4): 715 [武刚,李莉,徐柏庆.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2005**, **26**(4): 715]
- 4 Sugino, T.;Kido, A.;Azuma, N.;Ueno, A.;Udagawa, Y. *J. Catal.*, **2000**, **190**: 118
- 5 Kido, A.;Iwamoto, H.;Azuma, N.;Ueno, A. *Catalysis Surveys from Japan*, **2002**, **6**: 45
- 6 Arico, A.S.;Modica, E.;Ferrara, I.;Artonucci, V. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**: 881
- 7 Li, L.;Wang, H. X.;Xu, B. Q.;Li, J. L.;Xing, W.;Mao, Z. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(4): 342 [李莉,王恒秀,徐柏庆,李晋鲁,邢巍,毛宗强.物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(4): 342]
- 8 Ioroi, T.;Fujiwara, N.;Siroma, Z.;Yasuda, K.;Miyazaki, Y. *Electrochem. Commun.*, **2002**, **4**(5): 442
- 9 Iwasita, T.;Hoster, H.;Anacker, A. J. *Langmuir*, **2000**, **16**(2): 522
- 10 Xu, L.;Guo, J. *Petrochemical Technology*, **1994**, **23**(7): 477 [许林,郭军.石油化工(*Shiyou Huagong*), **1994**, **23**(7): 477]
- 11 Chen, K. Y.;Sun, Z.;Tseung, A. C. C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, **3**: 10
- 12 Jusys, Z.;Schmidt, T. J.;Dubau, L.;Lasch, K.;Jorissen, L.;Garche, J.;Behm, R. J. *J. Power Sources*, **2002**, **105**(2): 297
- 13 Wei, J.;Yang, H.;Yang, Y. G.;Zhang Z. L., *Chinese J. Inorganic Chemistry*, **2003**, **19**(7): 946 [魏杰,杨红,杨玉光,张忠林.无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(7): 946]
- 14 Lü, Y. Z.;Han, F.;Liu, C. P.;Li, C. Z.;Xing, W.;Lu, T. H.;Sang, G. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2004**, **25**(10): 1909 [吕艳卓,韩飞,刘长鹏,李长志,邢巍,陆天虹,桑革.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**(10): 1909]
- 15 Wang, H.;Jusys, Z.;Behm, R. J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(50): 19413