

Preparation and Characterization of Pt/WC/TiO₂ for Methanol Oxidation

Chunan Ma, Youqun Chu, Meiqin Shi, Xiaoling Lang, Bing Yu

State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, PR China
E-mail: science@zjut.edu.cn

Abstract: The catalysts Pt/WC and Pt/WC/TiO₂ were prepared by reduction-carbonization and impregnation-reduction. The phase structure of catalysts Pt/WC/TiO₂ was characterized by X-ray diffraction and the morphology of the TiO₂ and Pt/WC/TiO₂ were observed by Scanning Electron Microscopy. The cyclic voltammogram(CV) of the methanol oxidation on Pt/WC and Pt/WC/TiO₂ catalysts showed that the better performance of Pt/WC/TiO₂ catalyst than that of the Pt/WC catalyst for methanol oxidation in terms of the onset potential and peak current. And the Pt/WC/TiO₂ catalyst was fairly stable to CO of the catalyst. The chronoamperometry results demonstrated that the Pt/WC/TiO₂ yielded higher electrocatalytic activity comparing with Pt/WC catalyst.

Keywords: DMFC; tungsten carbides; methanol oxidation; chronoamperometry

Pt/WC/TiO₂ 催化剂的制备及其对甲醇的电催化性能

马淳安, 褚有群, 施梅勤, 郎小玲, 俞彬

浙江工业大学化学与工程材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032
science @zjut.edu.cn

摘 要: 本文采用浸渍还原法将铂分别负载在WC及WC/TiO₂上制备出Pt/WC及Pt/WC/TiO₂催化剂, 用XRD、SEM对制备的复合材料进行结构与形貌表征。采用计时电流法测定催化剂的稳定性, 结果表明Pt/WC/TiO₂催化剂的稳定性比Pt/WC更优。酸性条件下的甲醇氧化循环伏安测试结果表明, Pt/WC/TiO₂催化剂的甲醇氧化性能及抗CO中毒能力比Pt/WC更优, 表现在同一电位下Pt/WC/TiO₂具有较高的电流且其氧化起始电位负移约0.1V。

关键词: 甲醇燃料电池; 碳化钨; 甲醇氧化; 计时电流法

1 引言

随着工业及科技的不断发展, 清洁能源的重要性日益突出, 直接甲醇燃料电池(DMFC)因具有原料甲醇易储存、电池的理论电压高、能量密度高等特点, 适宜作电动车电源和便携式电源, 因此近几年来受到广泛的关注。直接甲醇燃料电池的阳极以甲醇为燃料, 阴极以空气或氧气为氧化剂, 将化学能转化为电能。而采用甲醇作为燃料的不足在于阳极催化剂对甲醇的催化性能较低, 及甲醇容易透过质子交换膜渗入阴极从而降低阴极催化剂的氧还原能力^[1]。铂是最早被应用于甲醇氧化的催化剂, 但是铂容易被甲醇氧化所产生的CO中间物所毒化从而降低其催化活性^[2]。其次铂

资源的稀少及价格的昂贵也是阻碍甲醇燃料电池商业化应用的原因之一。因而开发出新的催化剂材料来替代或降低铂的用量显得至关重要。

碳化钨(WC)是一种非贵金属催化剂, 由于其具有与铂类似的表面电子结构, 及在酸性体系中良好的催化活性和稳定性而广受关注^[3,4], 而且可以消除碳作为载体在电池运行中由于稳定性如抗氧化性, 抗腐蚀性等较差因素而影响电池使用寿命的问题^[5]。另外有研究表明 WC 可以在较低的温度下分解甲醇并能够释放甲醇氧化过程中产生的 CO 中间物, 有望成为替代铂的催化材料^[6,7], 解决贵金属铂价格昂贵和 CO 中毒等问题。然而纯 WC 对甲醇的电催化氧化性能很低, 但是将 WC 作为载体负载铂之后其性能大大的提高

[8-10], 将 Pt 负载在 WC 上, 相对于负载在 C 载体上其电化学活性表面积是 Pt/C 的两倍, 而且在甲醇氧化过程中具有更低的起始电位和更高的甲醇氧化电流密度, 催化剂的抗 CO 中毒能力也有明显的提高^[11]。Woo 等^[10]将 WC 负载在 C 载体上然后负载铂颗粒制备出 Pt/WC/C 催化剂, 用此方法制备出颗粒尺寸较小的铂, 用 CV, CO 溶出伏安法进行甲醇氧化性能测试发现其氧化电流密度高于商业用的 Pt/C。

本文将 WC 负载在 TiO₂ 载体上然后负载铂颗粒制备出 Pt/WC/TiO₂ 催化剂, 并用 XRD, SEM 对催化剂进行结构表征, 采用计时电流法测定催化剂的稳定性, 并用循环伏安法 (CV) 测定催化剂的甲醇氧化性能及抗 CO 中毒能力。

2 实验部分

2.1 样品的制备

2.1.1 WC/TiO₂及WC的制备

WC/TiO₂的制备: 将5ml TiCl₄滴加入蒸馏水、尿素和硝酸铵的混合物中, 搅拌2h后, 加入适量的乙醇, 再搅拌4h。然后将混合液移至高压釜, 在95℃下保持5h, 冷却至室温后进行抽滤, 洗涤。之后在80℃烘箱中干燥3h, 制得TiO₂。接着将制备好的TiO₂加入事先升温至80℃的偏钨酸铵 (AMT) 与氨水混合液中继续加热, 直至水分蒸干。最后在900℃下通CO气体并保持4h。还原碳化反应结束后关闭CO气体, 并通入N₂, 冷却至室温, 制得WC/TiO₂。

WC的制备: 称取一定量的经过20%AMT溶液喷雾干燥过的偏钨酸铵前驱体, 置于管式炉中的石英舟内, 管式炉内通入CO和H₂混合气, 采用程序升温的方式将炉内温度升高至400℃保温2h, 再升温至900℃, 保温6h。反应结束关闭CO和H₂气体, 并通入N₂, 自然冷却至室温, 制得WC。

2.1.2 Pt/WC及Pt/WC/TiO₂的制备

Pt/WC/TiO₂的制备: 将WC/TiO₂加入5mmol/l的H₂PtCl₆溶液中超声分散30min后, 用NaOH将溶液的pH值调至8-10, 接着磁力搅拌1h。然后将溶液升温至80℃, 滴入NH₄Cl溶液, 继续搅拌1h。在80℃搅拌下, 逐滴加入过量的甲醛溶液, 继续搅拌2h, 使反应完全。反应结束后进行洗涤干燥, 最后制得Pt/WC/TiO₂催化剂。

Pt/WC的制备: 将WC/TiO₂换成WC即可, 其他制

备方法同上。

2.2 催化剂的表征

XRD谱表征在Thermo ARL SCINTAG X TRA衍射分析仪上进行, 辐射源CuK α , 管电流40mA, 管电压45kV, 步长0.04°, 扫描速度5°·min⁻¹, 扫描范围2 θ =15°~80°。SEM照片在Hitachi S-4700 II扫描电子显微镜上拍摄。

2.3 催化剂的电化学测试

电化学测试所用的工作电极采用自制的膜电极, 将碳纸 (0.25cm²) 叠置石墨片上层, 在油压机10MPa的压力下压制成电极, 备用。取10mg催化剂, 加入0.1ml的Nafion (5wt%) 溶液和0.3ml异丙醇, 然后超声混合10min形成均匀粘稠的浆液。再将混合好的浆液均匀的涂布在制备好的膜电极表面, 再干燥30min。

应用CHI型电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 进行循环伏安扫描和计时电流测试。测试采用三电极体系: 将自制的膜电极作为工作电极 (0.25cm²), 饱和甘汞电极作为参比电极, Pt电极为对电极, 电解液为0.5mol/L 甲醇硫酸溶液。循环伏安曲线扫描速率为50mV/S, 扫描范围在0~1V之间, 工作温度: 50℃。计时电流法的测试条件为扫描电位0.6V, 恒电位时间6000s。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征结果

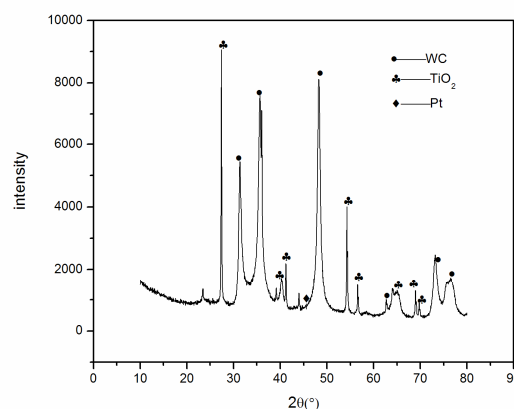


Fig.1 XRD analysis of Pt/WC/TiO₂

图1 Pt/WC/TiO₂的XRD图谱

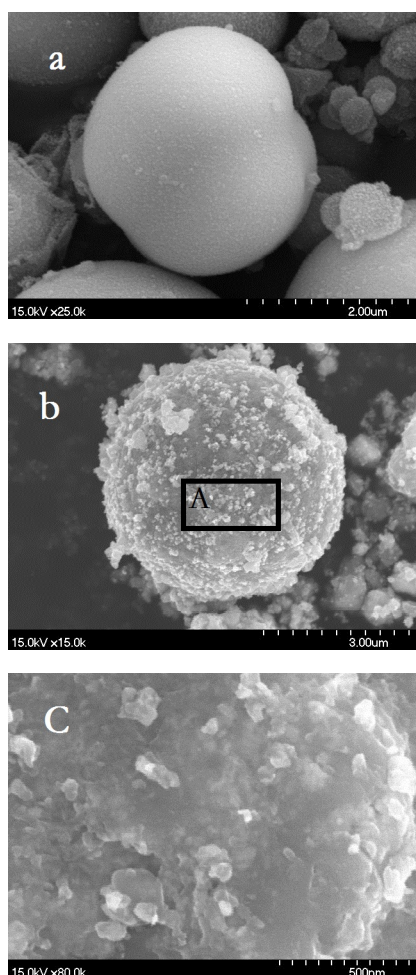


Fig.2 SEM analysis of Pt/WC/TiO₂ (a) Individual TiO₂ particle (b) Individual Pt/WC/TiO₂ particle (c) Part of individual Pt/WC/TiO₂ particle(A)

图 2. Pt/WC/TiO₂ 催化剂的 SEM 图谱 (a)单个 TiO₂ 颗粒 (b)单个 Pt/WC/TiO₂ 颗粒 (c)单个 Pt/WC/TiO₂ 颗粒的局部(A)

图 1 为 Pt/WC/TiO₂ 催化剂的 XRD 图谱,从图中可以看出 Pt/WC/TiO₂ 催化剂主要是由 Pt、WC、TiO₂ 三种物质组成。其中 WC 和 TiO₂ 的峰都十分突出,可以说明这两种物质已形成较好的晶型。另外可以观察到,掺杂的金属铂在 $2\theta = 46.284^\circ$ 有微弱出峰。分析其原因可能是由于样品中 Pt 和其它组分的特征峰有重叠的现象,且 WC 在 48.257° , TiO₂ 在 40.969° 具有较强的衍射强度,而铂的强峰主要出现在 39.673° 、 46.284° , 因而导致铂的特征峰在该图上并不明显。

图2为Pt/WC/TiO₂催化剂的SEM表征结果,其中图2(a)为单个TiO₂颗粒放大后的照片,2(b)为单个Pt/WC/TiO₂颗粒放大后的照片图,2(c)为单个

Pt/WC/TiO₂颗粒局部A处放大后的照片,从图中可以看出,所制备的TiO₂成规则的球形,负载后的Pt/WC/TiO₂颗粒也为球形结构,WC颗粒均匀的分散在TiO₂颗粒的表面,铂晶体负载于WC上。

3.2 电化学测试结果

甲醇氧化是一个复杂的多电子阳极反应过程,正向扫描过程中会产生不完全氧化的含碳中间产物Pt-(CO)_{ads},此中间物会占据催化剂表面的活性位,阻碍催化剂对甲醇的氧化反应,导致催化剂活性组分Pt中毒从而大大的降低其甲醇催化氧化性能。正向扫描至0.6V附近会出现甲醇氧化峰,其峰值电流 I_f 的大小取决于电催化剂的活性。反向扫描过程中在0.5V附近出现甲醇解离吸附产生的中间物在电极上氧化而形成的氧化峰,其峰值电流 I_b 的大小主要取决于表面过剩的含碳物种,而不是通过化学作用新吸附的物质。因此高活性耐中毒的催化剂在循环伏安曲线中应该同时具有较高的 I_f 值和较高的正反向扫描峰值电流之比 I_f/I_b 值。低的 I_f/I_b 比值说明正向扫描中甲醇难以完全氧化为二氧化碳,催化剂表面的活性位被累计的含碳物种(CO)_{ads}所占据,所以 I_f/I_b 值越低,催化剂中毒的程度越严重^[12]。

图3是Pt/WC/TiO₂及Pt/WC催化剂在0.5mol/L的甲醇硫酸溶液中的循环伏安曲线。从图中可以得出当电极电位在0.5—0.7V之间Pt/WC/TiO₂及Pt/WC催化剂都出现甲醇氧化峰,峰电流值 I_f 分别是4.741mA, 2.198mA,这说明Pt/WC/TiO₂催化剂对甲醇的催化氧化能力更强。而且Pt/WC/TiO₂氧化过程中还具有更低的起始电位,相对于Pt/WC催化剂电位更负0.1V,此催化剂应用于燃料电池中可以使电池在较低的工作电压下就可以进行工作。从图中还可以得出Pt/WC/TiO₂及Pt/WC催化剂的 I_f/I_b 值分别为1.0876和0.9442,这说明Pt/WC/TiO₂催化剂能够较完全的将甲醇反应产生的中间物氧化,使得催化剂表面的活性位所累计的含碳中间物(CO)_{ads}较少,从而降低催化剂的中毒的程度。综上所述可以得出Pt/WC/TiO₂催化剂对甲醇的电催化活性和抗CO中毒能力两方面同时具有优势。原因可能是WC/TiO₂做载体与Pt之间产生了协同作用,有效地提高了电化学氧化甲醇的活性,同时也降低了甲醇氧化的起始电位。另外TiO₂的稳定性能和结构特征为催化剂贵金属颗粒的支撑提供了有效的支持,在与WC颗粒的协同作用下提高了催化剂的抗CO中毒能力。

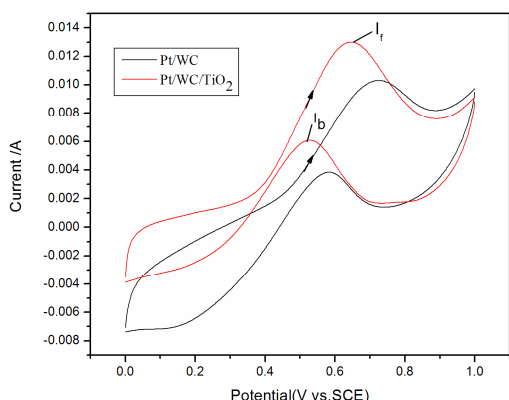


图3. Pt/WC/TiO₂及Pt/WC催化剂甲醇氧化的循环伏安图

Fig.3 Methanol oxidation on Pt/WC/TiO₂ and Pt/WC of the cyclic voltammogram in 0.5mol/l CH₃OH+0.5mol/l H₂SO₄ solution with a scan rate of 50mV/s at 50°C.

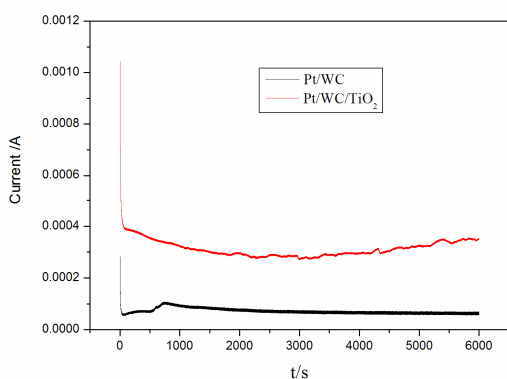


图4. Pt/WC/TiO₂及Pt/WC催化剂在甲醇硫酸溶液中的计时电流曲线

Fig.4 Chronoamperometry curves for Pt/WC/TiO₂ and Pt/WC in 0.5mol/l CH₃OH+0.5mol/l H₂SO₄ solution.

为了比较Pt/WC/TiO₂和Pt/WC催化剂对甲醇催化氧化性能的稳定性, 本文采用计时电流法进行测试。图4是Pt/WC/TiO₂和Pt/WC催化剂在0.5mol/L的甲醇硫酸溶液中, 0.6V恒电位下反应6000s的计时电流曲线图。从图中可以看出, 由于双电层的快速充电, 使得两种催化剂的初始电流都非常高。之后由于在甲醇催化氧化过程产生的中间物(CO)_{ads}对催化剂的毒化作用, 电流衰减, 最终达到一个稳定状态。反应到6000s时Pt/WC催化剂的电流为0.0658mA, 而Pt/WC/TiO₂催

化剂的电流是0.3506mA, 约为Pt/WC催化剂的5倍。这说明将WC/TiO₂负载铂可以大大的提高催化剂对甲醇氧化的稳定性。

4 结论

本文将WC负载在TiO₂载体上然后加入微量铂进行表面修饰制备出Pt/WC/TiO₂催化剂, 并在酸性条件下的甲醇溶液中进行氧化循环伏安测试。在循环伏安测试曲线中, Pt/WC/TiO₂及Pt/WC峰电流值I_f分别是4.741mA, 2.198mA, 这说明Pt/WC/TiO₂催化剂对甲醇的催化氧化能力更强。而且Pt/WC/TiO₂氧化过程中还具有更低的起始电位。另外Pt/WC/TiO₂及Pt/WC催化剂的I_f/I_b值分别为1.0876和0.9442, 这说明Pt/WC/TiO₂催化剂能够较完全的将甲醇反应产生的中间物氧化, 使得催化剂表面的活性位所累计的含碳中间物(CO)_{ads}较低, 从而降低催化剂的中毒的程度, Pt/WC/TiO₂催化剂具有更强的抗CO中毒能力。采用计时电流法测定催化剂的稳定性, 结果表明Pt/WC/TiO₂催化剂的稳定性更优。

References (参考文献)

- [1] Yi Baolian. Fuel Cell: Principle, Technology and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003,336-339.
衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 336-339
- [2] Chandrasekaran K, Wass J C, Bocicris J O, The potential of dependence of intermediates in methanol oxidation observed in the steady state by FTIR spectroscopy[J], J Electrochem Soc,1990,137,P518-524.
- [3] Houston J E, Laramore G E, Park R L, Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide, and Platinum[J], Science, 1974,185,P258-260.
- [4] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A, Effect of carbonmonoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbides[J], Journal of Power Sources, 2002, 107,P67-73.
- [5] Chhina.H, Campbell.S, Kesler.O, High surface area synthesis.electrochemical activity and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources,2008,179,P50-59.
- [6] Henry H. Hwu, Brian D. Polizzotti, Jingguang G. Chen, Potential Application of Tungsten Carbides as Electrocatalysts. 2. Coadsorption of CO and H₂O on Carbide-Modified W(111)[J], J.Phys. Chem.B, 2001,105, P10045-10053.
- [7] Henry H. Hwu, Jingguang G. Chen, Potential Application of Tungsten Carbides as Electrocatalysts: 4. Reactions of Methanol,Water, and Carbon Monoxide over Carbide-Modified W(110)[J], J.Phys. Chem.B, 2003, 107, P2029-2039.
- [8] Raman Ganesan, Dong Jin Ham, Jae Sung Lee, Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation[J], Electrochemistry Communications, 2007,9,P2576-2579.
- [9] Zuzhen Zhao , Xiang Fang , Yongliang Li, The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation[J], Electrochemistry Communications ,2009,11, P290-293

- [10] Min Ku Jeona, Ki Rak Leea, Won Su Leea, Investigation of Pt/WC/C catalyst for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction[J], Journal of Power Sources, 2008, 185, P927-931
- [11] Min Ku Jeon, Hideo Daimon, Ki Rak Lee, CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst[J], Electrochemistry Communications, 2007, 9, P2692-2695.
- [12] Zhaolin Liu, Xing Yi Ling, Xiaodi Su, Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell[J], J.Phys.Chem.B, 2004, 108, P8234-8240