

直接甲酸燃料电池阳极催化剂的研究

魏 杰, 王东田, 凌 敏

(苏州科技学院, 江苏 苏州 215009)

摘 要: 为了改善铂基催化剂氧化甲酸的活性, 制备磷钼酸和钼酸钠修饰铂电极, 并利用循环伏安曲线评价它们对甲酸氧化的电催化活性。结果表明: 磷钼酸与钼酸钠修饰铂电极均可提高铂基电极氧化甲酸的催化活性。此外, NiSO_4 可以提高甲酸在磷钼酸修饰铂电极上的电催化氧化活性。

关键词: 电催化; 甲酸氧化; 修饰电极

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0292-04

直接甲醇燃料电池由于其燃料来源丰富、价格便宜、运输和存储安全等优点而受到广泛的重视。但是, 阳极催化剂的低活性、甲醇透过 Nafion 和甲醇的不安全性等问题限制了直接甲醇燃料电池的实际应用^[1-3]。基于直接甲醇燃料电池目前存在的问题, 近年来人们力图寻求一种比较适合的甲醇替代燃料。而甲酸由于无毒、储运方便、比甲醇有更高的理论开路电位和质子导电率、较少的 CO 毒化和较低的膜透过率, 直接甲酸燃料电池被认为是一种有前途的燃料电池。目前用于甲酸氧化的电催化材料主要有金属铂、钯黑以及铂和其他金属形成的双金属催化剂^[4]。目前铂基催化剂尽管对甲酸的催化活性有一定改善, 但催化活性仍然相当低。而钯虽然对甲酸具有独特的电催化活性, 但钯基催化剂不稳定^[5]。因此, 近年来对甲酸的阳极氧化过程的研究多集中在提高催化剂阳极氧化的活性方面。本实验研究磷钼酸和钼酸钠修饰的铂电极对甲酸氧化的催化效果。

1 实 验

电化学实验均采用 CHI630A 型电化学分析仪。采用 3 电极体系, 研究电极为铂电极或修饰铂电极, 辅助电极为镀铂黑铂电极, 参比电极为硫酸亚汞电极, 实验中所有电位均相对于这一参比电极。

所有试剂均为分析纯。所有溶液的配制均使用超纯水, 超纯水的电阻率高于 $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 。

在进行电化学实验前, 先将铂电极放在热的王水中浸蚀 30~40 s, 再用蒸馏水冲洗, 将多晶铂电极在修饰前进行预极化。然后将电极分别浸入到含有 0.015

mol/L 磷钼酸 (PMo_{12}) 和含有相同摩尔浓度的 Na_2MoO_4 的 1.5 mol/L 硫酸溶液中进行循环伏安扫描, 制得磷钼酸修饰电极 (D1) 及钼酸钠修饰铂电极 (D2)。

电化学测试前通高纯氮气 30 min, 以除去溶液中溶解的氧气。实验过程中始终保持溶液界面有氮气流过。实验温度均为室温。电化学循环伏安的电位扫描范围均为 $-0.6 \sim 0.9 \text{ V}$, 扫速为 50 mV/s 。铂电极的几何面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 甲酸在光滑铂电极上的氧化行为

图 1 为光滑铂电极在 $1 \text{ mol/L HCOOH} + 1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。

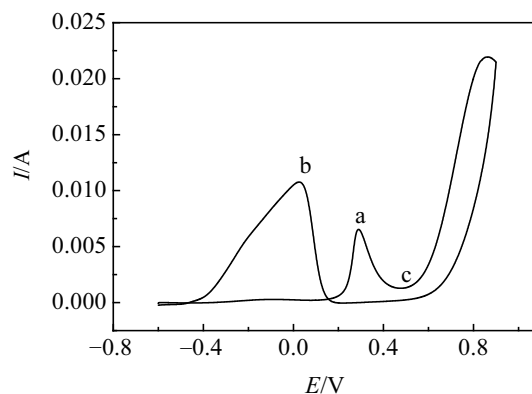


图 1 $1 \text{ mol/L HCOOH} + 1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中多晶铂电极循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of platinum electrode in $1 \text{ mol/L HCOOH} + 1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution

收稿日期: 2009-08-17

基金项目: 江苏省“青蓝工程”资助

作者简介: 魏 杰, 女, 1964 年生, 博士, 教授, 苏州科技学院化学化工系, 江苏 苏州 215009, 电话: 0512-68056132, E-mail: weij@hit.edu.cn

由图1可观察到,电位在正扫方向上出现一个氧化峰a,其峰值电流 I_p 与峰值电位 E_p 分别为 6.54×10^{-3} A与0.29 V。而负扫方向上出现一个氧化峰b,其峰值电流 I_p 与峰值电位 E_p 分别为 10.76×10^{-3} A与0.02 V。一般用第一个氧化峰a来判断电极对甲酸电催化氧化的活性。以后文中所指甲酸电催化氧化峰值电流与电位均相对于该峰而言。

2.2 磷钼酸修饰铂电极对甲酸氧化的电催化性能

为了考察磷钼酸修饰铂电极对甲酸氧化的电催化活性,将所制备的磷钼酸修饰铂电极(D1)和光滑铂电极(D0)置于1.0 mol/L HCOOH + 1.5 mol/L H₂SO₄溶液中进行循环伏安扫描,测试结果如图2所示。

对于燃料电池的阳极反应来说,如果使用的催化剂能提高阳极氧化峰电流密度或使氧化峰电位负移,就可以说明这一催化剂具有很好的催化活性。

由图2可以看出,D1修饰铂电极对甲酸氧化的峰值电流较D0未修饰铂电极高,这说明磷钼酸修饰铂电极可以提高铂电极对甲酸氧化的电催化活性。

2.3 外加离子对磷钼酸修饰铂电极氧化甲酸的电催化性能影响

为了考察不同浓度外加离子对磷钼酸修饰铂电极氧化甲酸的电催化活性的影响,将磷钼酸修饰铂电极D1分别置于1.0 mol/L HCOOH+1.5 mol/L H₂SO₄溶液中、1.0 mol/L HCOOH+1.5 mol/L H₂SO₄+0.003 mol/L NiSO₄溶液中、1.0 mol/L HCOOH+1.5 mol/L H₂SO₄+0.005 mol/L NiSO₄溶液中和1.0 mol/L HCOOH+1.5 mol/L H₂SO₄+0.010 mol/L NiSO₄溶液中进行循环伏安扫描,测试结果如图3所示。

从图3可以看出,外加NiSO₄时磷钼酸修饰铂电

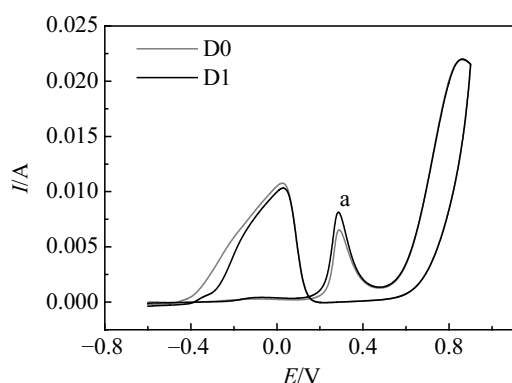


图2 PMo₁₂修饰铂电极与未修饰电极在甲酸溶液中循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of formic acid on PMo₁₂ modified Pt electrode and unmodified Pt electrode

极氧化甲酸的峰值电流均高于未加入NiSO₄时的峰值电流,所以当外加NiSO₄时对磷钼酸修饰铂电极氧化甲酸的电催化活性有促进作用。而且外加NiSO₄浓度为0.003 mol/L时磷钼酸修饰铂电极对甲酸氧化的电催化活性促进作用最好。另外,外加NiSO₄时磷钼酸修饰铂电极氧化甲酸的峰值电位相对于未加入NiSO₄时的峰值电位负移100~200 mV。

2.4 钼酸钠修饰铂电极对甲酸氧化的电催化作用

为了考察钼酸钠修饰铂电极对甲酸氧化的电催化活性,将所制备的钼酸钠修饰铂电极(D2)和光滑铂电极(D0)置于1.0 mol/L HCOOH + 1.5 mol/L H₂SO₄溶液中进行循环伏安扫描,扫描结果如图4所示。

由图4可以看出,钼酸钠修饰电极D2对甲酸电催化氧化的峰电流值 I_p 较未修饰电极D0高,这说明钼酸钠修饰铂电极可以提高铂电极对甲酸氧化的催化活性,但峰值电位基本相同。

2.5 外加离子对钼酸钠修饰铂电极氧化甲酸的电催化性能影响

为了考察不同浓度外加离子对钼酸钠修饰铂电极氧化甲酸的电催化活性的影响,将钼酸钠修饰铂电极D2分别置于1.0 mol/L HCOOH + 1.5 mol/L H₂SO₄溶液中、1 mol/L HCOOH + 1.5 mol/L H₂SO₄ + 0.003 mol/L NiSO₄溶液中、1.0 mol/L HCOOH + 1.5 mol/L H₂SO₄ + 0.005 mol/L NiSO₄溶液中、1 mol/L HCOOH + 1.5 mol/L H₂SO₄ + 0.010 mol/L NiSO₄溶液中进行循环伏安扫描,扫描结果如图5所示。

从图5看出,外加NiSO₄时钼酸钠修饰铂电极对甲酸氧化的峰值电流低于未加入NiSO₄时钼酸钠修饰铂电极氧化甲酸的峰值电流。所以当外加NiSO₄时对钼酸钠修饰铂电极电催化氧化甲酸的活性有阻碍作用,而且这种阻碍作用与NiSO₄溶液浓度有关。

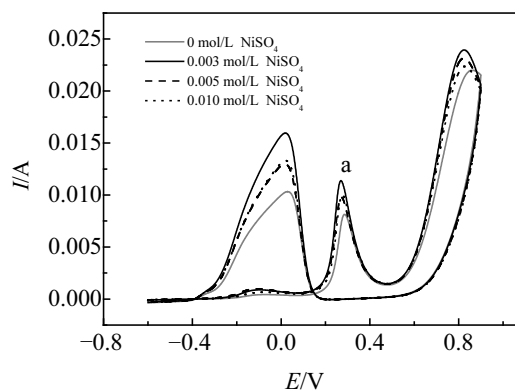


图3 外加NiSO₄时PMo₁₂修饰铂电极对甲酸的氧化

Fig.3 Oxidation of formic acid in PMo₁₂ modified Pt electrode upon adding NiSO₄ solution

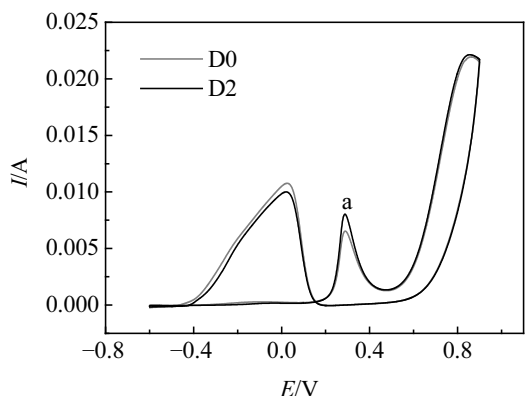


图 4 Na₂MoO₄ 修饰铂电极与未修饰电极在甲酸溶液中循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of formic acid on Na₂MoO₄ modified Pt electrode and unmodified Pt electrode

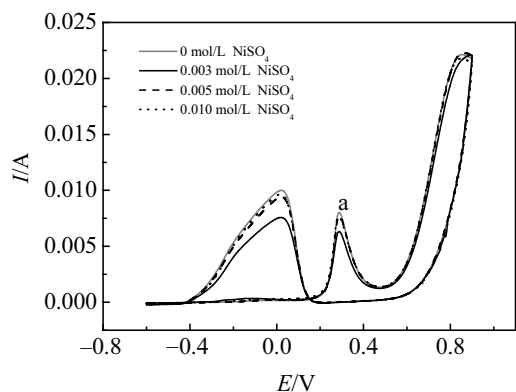


图 5 外加 NiSO₄ 时 Na₂MoO₄ 修饰铂电极对甲酸的氧化
Fig.5 Oxidation of formic acid in Na₂MoO₄ modified Pt electrode upon adding NiSO₄ solution

另外，由上述研究结果可以看出，磷钼酸修饰电极(D1)对甲酸电催化氧化的峰值电流大于 Na₂MoO₄ 修饰铂电极(D2)。所以磷钼酸修饰铂电极对甲酸氧化的电催化活性高于钼酸钠修饰铂电极的效果。

通过电化学修饰磷钼酸可以修饰到电极表面，这已被作者以前的工作所证实。通过测试磷钼酸修饰电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线表明，尽管磷钼酸具有较大的分子尺寸，但在铂电极上仍能发生吸附作用，

在扫描过程中发现了磷钼酸的氧化还原峰^[6]。另外通过 XPS 测试也表明，在磷钼酸修饰铂电极表面存在 MoO₃ 的谱峰和少量五价钼的氧化物，这就说明磷钼酸修饰到电极表面时，确实发生了氧化还原反应^[7]。

磷钼酸修饰铂电极可以提高铂电极对甲酸氧化的电催化活性，原因是磷钼酸的修饰可以提高铂催化剂抗 CO 中毒能力，即能够促进中间产物 CO_{ads} 的氧化脱除^[6]。

3 结 论

1) 磷钼酸与钼酸钠修饰铂电极均可提高铂基电极氧化甲酸的电催化活性，并且磷钼酸修饰铂电极对甲酸氧化的电催化活性优于钼酸钠修饰铂电极。

2) 在磷钼酸修饰铂电极上，外加 NiSO₄ 可以提高甲酸氧化的电催化活性并使峰值电位负移，而在钼酸钠修饰铂电极上，外加 NiSO₄ 对甲酸氧化有阻碍作用。

参考文献 References

[1] Haubold H G, Vad T. *Journal of Membrane Science*[J], 2006, 270(1-2): 50

[2] Peng Cheng(彭程), Cheng Xuan(程璇), Zhang Ying(张颖) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 950

[3] Wei Jie(魏杰), Yang Hong(杨红), Yang Yuguang(杨玉光) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 959

[4] Yi Qingfeng(易清风). *Journal of Chemical Industry and Engineering*(化工学报)[J], 2007, 58(2): 446

[5] Lu Tianhong(陆天虹), Tang Yawen(唐亚文), Zhang Lingling(张玲玲) et al. *Chinese Battery Industry*(电池工业)[J], 2007, 11(6): 412

[6] Wei Jie(魏杰), Xu Kaidong(许凯冬), Wang Fang(王芳) et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2006, 14(6): 666

[7] Zhang Yingchun(张迎春). *Transition Metal Substituted Phosphomolydic Acid Modified Electrode and Electrocatalytic Effect to Methanol Oxidation*(过渡金属取代磷钼酸修饰电极及对甲醇氧化的电催化作用)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2005

Anodic Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells

Wei Jie, Wang Dongtian, Ling Min

(Suzhou Science Technology University, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to improve the electrocatalytic activity of Pt based formic acid oxidation, the PMo_{12} and Na_2MoO_4 modified Pt electrodes were prepared and their electrocatalytic effects on the formic acid oxidation were studied. The electrocatalytic activities for the formic acid oxidation were evaluated with the electrochemical techniques of CV. The result shows that the PMo_{12} and Na_2MoO_4 modified Pt electrode can increase the activity of formic acid. In addition when adding NiSO_4 solution, the PMo_{12} modified Pt electrodes can increase the activity of formic acid oxidation.

Key words: electrocatalysis; formic acid oxidation; modified electrode

Corresponding author: Wei Jie, Ph. D., Professor, Department of Chemistry, Suzhou Science Technology University, Suzhou 215009, P. R. China, Tel: 0086-0512-68056132, E-mail: weij@hit.edu.cn