

PtSn/P 电极对乙二醇的电催化氧化

王国富^a 刘跃龙^{a,b} 尹敏^a 饶贵仕^a 吴志祥^a

易飞^a 钟起玲^{a*} 任斌^c 田中群^c

(^a江西师范大学化学化工学院 南昌 330022 ^b江西科技师范学院应用化学系 南昌;

^c厦门大学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门)

摘 要 采用常规电化学方法研究了 Pt/P 与 PtSn/P 电极对乙二醇 (EG) 的电催化氧化行为。结果表明, EG 在 Pt/P 和 PtSn/P 电极上均能自发氧化解离, 产生强吸附中间体 CO_{ad} , 而 Sn 的加入, 可抑制 EG 的自发氧化解离, 且在一定范围内随着 Sn 含量的逐渐增加 (Sn/Pt 从 0.25 增加至 0.67), EG 在 PtSn/P 电极上自发氧化解离所产生的 CO 吸附量逐渐减少, PtSn/P 电极对 EG 电催化氧化的活化能逐渐降低 (从 44.21 降至 32.11 kJ/mol)。与 Pt/P 电极相比, PtSn/P ($\text{Sn}/\text{Pt}=0.67$) 电极对 EG 电催化氧化的活性得到明显提高。

关键词 PtSn/P 电极, 乙二醇, 自发解离, 电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)07-0810-05

有机小分子的电催化氧化一直是燃料电池的研究热点之一^[1~4], 而乙二醇 (EG) 具有较高的比能量, 分子结构相对简单, 在直接燃料电池的研究中受到广泛关注^[5~7]。铂电极一直被认为是有机小分子最好的电催化剂。研究表明, 甲醇、甲酸、甲醛、乙醇等有机小分子都可以在电极表面发生自发氧化解离, 产生强吸附中间体 CO 毒化电极表面^[8,9], 严重影响电极的电催化活性。为了减小 CO 对电极的毒化, 提高电极活性, 开发出性能较好的燃料电池, 必须寻找电催化性能更加优异的阳极材料。研究者们设法尝试在铂中加入一元或多元金属或金属氧化物作为助催化剂组合成复合催化剂, 期望既可发挥铂对有机小分子的优良催化作用, 又能抵抗 CO 的毒化, 并且取得了可喜的研究进展。一般的做法是, 在铂中加入第 2 种金属 (Ru , Sn , Sb , Mo 等)^[10~12] 或金属氧化物 (WO_3 , TiO_2 等) 组成二元甚至三元、四元催化剂^[13]。 Ru 由于能在较低的电位下吸附 OH_{ad} 以提供氧物种氧化 CO 活化电极表面, 被认为是较好的抗 CO 中毒的助催化剂。但对 Sn 的助催化性能, 不同的研究者存在不同的看法, 有人认为 Sn 能提高 Pt 的催化活性, 而有人认为 Sn 会降低 Pt 的催化活性^[14]。本文采用恒电位共沉积铂锡合金, 通过控制其浓度配比, 制备了以铂电极为基底, PtSn 配比不同的 PtSn 纳米粒子修饰 P 电极 (PtSn/P), 研究其对 EG 的电催化氧化行为。与相同条件下所制备的 P 纳米粒子修饰铂电极 (Pt/P) 比较, PtSn/P 电极对 EG 的电催化氧化活性明显高于 Pt/P 电极, 从而为直接 EG 电池阳极和 EG 传感器的制备提供了一定的应用与理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

溶液由乙二醇 (EG)、硫酸、氯铂酸、盐酸、四氯化锡分析纯试剂和三次蒸馏水配制。电化学实验在 CH660B 电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 上进行, 采用三电极体系, 铂丝环为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 工作电极以铂盘 (3.14 mm^2) 电极为基底, 采用恒电位共沉积法自制, 所有实验均在室温下进行。电化学循环伏安扫描速率均为 50 mV/s , 电极电位均相对于饱和甘汞电极。

2007-06-22 收稿, 2007-09-21 修回

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金 (200511) 和江西省自然科学基金 (0620025) 资助项目

通讯联系人: 钟起玲, 男, 教授; E-mail: zhqiling@163.com 研究方向: 电化学及拉曼光谱

1.2 工作电极的制备

铂盘电极在使用前先用 $V(H_2SO_4):V(H_2O_2)=3:1$ 混和洗液浸泡 6 h 以除去电极表面吸附的有机物等杂质, 然后分别在 6 μ 金相砂纸、1.0.3 和 0.05 mm 的 $\gamma-Al_2O_3$ 上打磨抛光, 超声波清洗后, 置于 1 mmol/L $H_2PCl_6 + x$ mmol/L $SnCl_4 + 0.1$ mol/L H_2SO_4 溶液中在 -0.1 V 的电极电位下共沉积, 通过选择的 x 的值在 0~4 mmol/L 范围内, 在沉积电量均为 6.28×10^{-3} C 的条件下, 制备得到铂纳米粒子修饰铂 (Pt/Pt) 和不同 Pt/Sn 配比的 Pt/Sn 合金纳米粒子修饰铂 (PtSn/Pt) 电极。假设在此条件下所制备的各电极的表面积基本一致, 并将溶液中 P 与 S 浓度比代表电极表面 P 与 S 的原子比。

2 结果与讨论

2.1 PtSn/P 电极在硫酸溶液中的循环伏安行为

图 1 分别为 PtSn/P 和 Pt/Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。从图 1 可以看出, PtSn/P 和 Pt/Pt 电极的 CV 曲线明显不同, 在 PtSn/P 电极上氢的吸脱附电量减少, 且在 0.2 V 开始出现 Sn 的氧化电流。说明 Sn 能在更低的电位下提供含氧物种, 而这些含氧物种是氧化有机小分子所必须的。

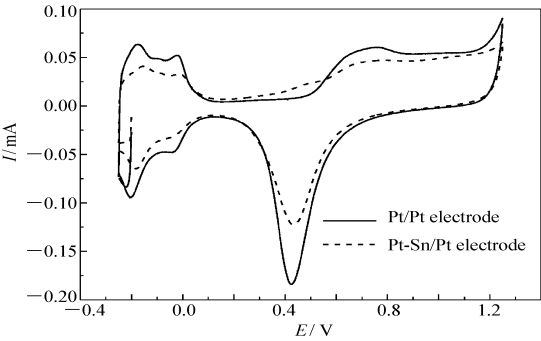


图 1 PtSn/P 和 Pt/Pt 电极于 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig 1 CVs of PtSn/Pt and Pt/Pt electrodes in 0.1 mol/L H_2SO_4

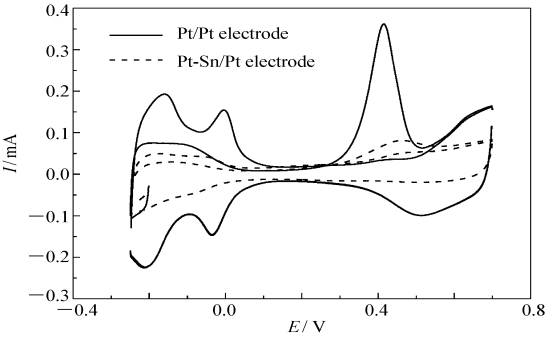


图 2 Pt/Pt 和 PtSn/P 电极浸于 0.1 mol/L EG + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液 3 min 后的 CV 曲线

Fig 2 CVs of Pt/Pt and PtSn/Pt after immersed in 0.1 mol/L EG + 0.1 mol/L H_2SO_4 solution for three minutes

2.2 EG 在 Pt/Pt 和 PtSn/P 电极上的自发氧化解离吸附

图 2 为 Pt/Pt 和 PtSn/P 电极开路电位下分别在 0.1 mol/L EG + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 3 min 再用三次蒸馏水冲洗干净, 置于 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中循环伏安扫描所得到的 CV 曲线。该图与粗糙 P 电极在 CO 所饱和的 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线基本一致^[8-9]。第 1 圈 CV 扫描时, Pt/Pt 和 PtSn/P 电极分别在 0.41 和 0.45 V 出现 CO_{ad} 的氧化峰, 而氢的吸脱附被抑制; 在第 2 圈 CV 扫描时, 二电极恢复到各自在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的标准 CV 曲线。说明 EG 在 Pt/Pt 及 PtSn/P 电极上均能自发氧化解离, 产生强吸附毒性中间体 CO_{ad} 。但 PtSn/P 电极上解离吸附的毒性中间产物 CO_{ad} 的氧化峰电流显著降低, 说明 Sn 的加入抑制了 EG 的自发氧化解离, 降低了 CO_{ad} 在电极表面的吸附量与覆盖度。这也许正是 PtSn/P 比 Pt/Pt 电极对 EG 电氧化具有较好催化活性的原因。

2.3 EG 在 Pt/Pt 和 PtSn/P 电极上的电氧化行为

图 3 为光滑 Pt/Pt 和 PtSn/P 电极对 EG 电催化氧化的 CV 曲线图。从图 3 可见, EG 在 PtSn/Pt 与 Pt/Pt 和光滑 P 电极上的 CV 曲线有所不同。在正向扫描时, EG 在 Pt/Pt 和光滑 P 电极上只有 1 个氧化峰, 而在 PtSn/P 电极上有 2 个氧化峰。进一步比较不同电极上的氧化峰发现, EG 在 PtSn/P 电极上的第 1 个氧化峰电位比光滑 P 和 Pt/Pt 电极上的氧化峰电位有较大的负移, 但第 2 个氧化峰电位则介于 EG 在 Pt/Pt 和光滑 P 电极上正向扫描时的氧化峰电位之间。同时, EG 在 PtSn/P 电极上的起

始氧化电位与 Pt/P 和光滑 P 电极相比约提前了 250 mV 峰电流密度亦有较大的提高。实验结果一方面说明 PtSn/P 电极对 EG 有较好的电催化氧化活性; 另一方面亦暗示 EG 在 PtSn/P 电极上有着不同的电催化氧化历程。

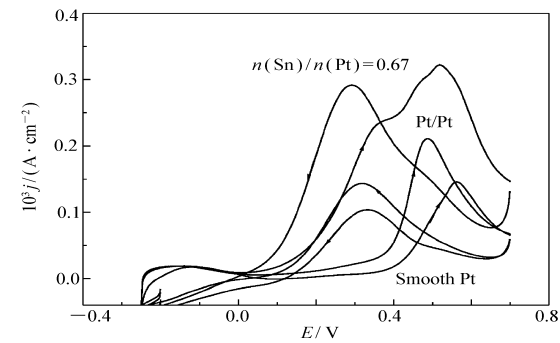


图 3 EG 在不同电极上的 CV 曲线

Fig. 3 CVs of EG at different Electrodes in 0.1 mol/L EG+0.1 mol/L H₂SO₄

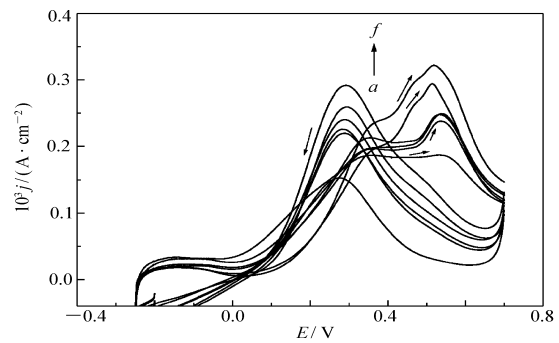


图 4 EG 在不同 PtSn/P 电极上的 CV 曲线

Fig. 4 CVs of EG at different PtSn/P Electrodes in 0.1 mol/L EG+0.1 mol/L H₂SO₄

$n(\text{Sn})/n(\text{Pt})$: a. 0.25 b. 1.0 c. 1.33 d. 0.8 e. 0.57 f. 0.67

2.4 不同制备方法对电极活性的影响

图 4 为 EG 在铂锡盐配比不同的溶液中所制得的 PtSn/P 电极上的 CV 曲线图。图中可见, EG 在不同的 PtSn/P 电极上电氧化的起始氧化电位均在 0.0 V 左右, 但峰电流密度却相差很大, 峰电流密度随着溶液 Sn/P 配比的增大先增大后减小, 当 Sn/P 比为 0.67 时其峰电流密度最大。这一结果一方面说明 Sn 的存在有助于提高 Pt 纳米粒子对 EG 的电催化氧化活性; 另一方面表明 PtSn/P 电极对 EG 的电催化氧化活性不总是随着载 Sn 量的增加而增大, 在制备 PtSn/P 电极时应选择合适的载 Sn 量。

比较 EG 在 Pt/P 和不同 PtSn/P 电极上电氧化参数 (见表 1) 的结果发现, 与 Pt/P 电极相比, 不但所有的 PtSn/P 电极对 EG 电催化氧化的起始氧化电位和峰电位均有所负移, 而且催化剂溶液在 $n(\text{Sn})/n(\text{Pt})$ 为 0.57 和 0.67 时, 制备的 PtSn/P 电极的峰电流也有所增大。综合分析 Pt/P 和不同 PtSn/P 电极对 EG 电催化氧化的相关参数的结果表明, 催化剂溶液中 $n(\text{Sn})/n(\text{Pt})=0.67$ 时, 所制备的 PtSn/P 电极对 EG 电催化氧化的活性最高。

表 1 EG 在 Pt/P 及不同的 PtSn/P 电极上第 10 圈扫描时的有关参数比较

Table 1 Parameters of EG oxidation at Pt/Pt and different PtSn/Pt electrodes in the tenth segment

$n(\text{Sn})/n(\text{Pt})$	$10^4 \text{ Coulombity/C}$	E_{peak}/V	$10^3 j_{\text{peak}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{onset}}/\text{V}$
0	9.494	0.488 9	0.209 5	0.355 7
0.25	8.052	0.345 1	0.188 3	0.025
0.57	16.4	0.384 8	0.292 8	0.101
0.67	19.2	0.376 1	0.320 6	0.090
0.80	11.4	0.351 6	0.246 7	0.092
1.00	9.24	0.349 5	0.237 4	0.098
1.33	6.79	0.349 5	0.247 9	0.081

根据阿仑尼乌斯公式求得 EG 在不同 PtSn/P 电极上电氧化的表观活化能^[19] 结果列于表 2。具体计算方法为: 对阿仑尼乌斯公式两边同时取对数并对温度 T 求偏导得:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

(1)

式中, k 为速率常数, 设某电极反应在某电极电位下的电流强度与浓度的 n 次方成正比, 即: $i = k c^n$, 将此式代入 (1) 式并在电极电位 (φ) 相同时积分得:

$$-\left(\frac{E_a}{2\ 303R}\right)\frac{1}{T} = (\lg i_p) \tag{2}$$

以 $\lg i \sim 1/T$ 作图,通过直线的斜率即可求得表 2所列表观活化能。从表 2可见,EG在 PtSn/P电极上电氧化的表观活化能随着 Sn/P比值的增大先降低后增大。在 $n(\text{Sn})/n(\text{Pt})=0.67$ 时,电极对 EG电氧化的表观活化能最低。这亦印证了图 2和表 1的实验结果,说明催化剂溶液中 $n(\text{Sn})/n(\text{Pt})=0.67$ 时,所制备的 PtSn/P电极对 EG电催化氧化的活性最高。

表 2 EG在不同电极上电氧化的表观活化能
Table 2 Apparent activation energies of EG oxidation at different electrodes

Electrodes	Smooth Pt	$n(\text{Pt})/n(\text{Pt})=1$	$n(\text{Sn})/n(\text{Pt})$			
			0.25	0.67	0.57	4.00
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	43.07	44.21	38.9	32.11	32.92	42.01

2.5 EG在 Pt/P和 PtSn/P电极上的计时电流 (I-t)曲线

图 5分别为 Pt/P和 PtSn/P电极在 EG溶液中电位阶跃至不同氧化电位时的 I-t曲线(插图中所示为计时电流实验中的电位阶跃程序)。从图 5 a和图 5 b可见,电极电位分别阶跃至 0.2、0.4和 0.6 V时到达稳态电流的时间,后者比前者约提前了 5 s,相同时间下图 5 b的电流比图 5 a的大,说明 PtSn/Pt电极催化活性好,稳定性高,即有较好的抗 CO₂中毒性能。

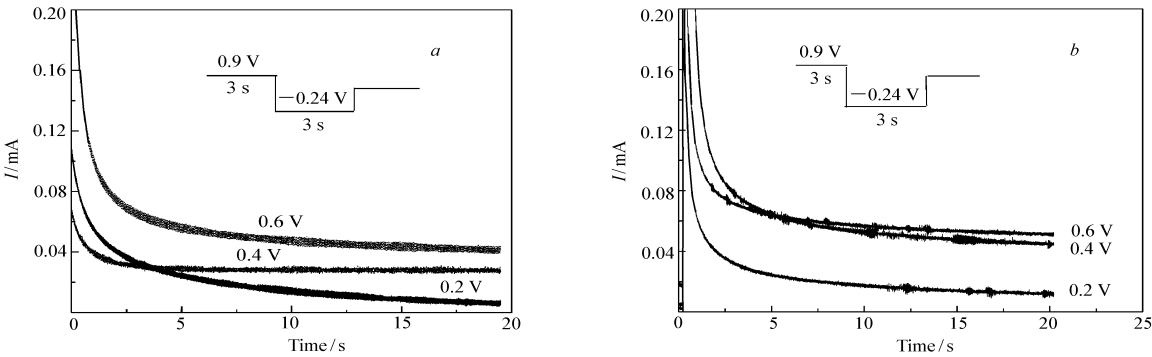


图 5 EG在 Pt/P(a)和 PtSn/P(b)电极上的计时电流曲线

Fig 5 I-t curves for EG oxidation at (a) Pt/P and (b) PtSn/P electrodes in 0.1 mol/L EG+0.1 mol/L H₂SO₄

参 考 文 献

1 Kennedy B J, Hamnett A J. *Electroanal Chem J*, 1990 **283**(1-2): 271
2 Arico A S, Antonucci V, Giordano N. *J Power Sources J*, 1994 **50**(3): 295
3 Lasch K, Hahn G, Jorissen L, Garche J, Besenhardt Q. *J Power Sources J*, 2002 **105**: 305
4 Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Ogumi Z. *J Power Sources J*, 2005 **150**: 27
5 Viger F, Couaenau C, Perrard A, Belgir EM, Lamy C. *J Appl Electrochem J*, 2004 **34**: 439
6 Demarconay L, Couaenau C, Lamy C, Léger JM. *J Power Sources J*, 2006 **156**: 14
7 Marinkovic NM, Avramov Ivic M L, Marinkovic N S, Adzic R R. *J Electroanal Chem J*, 1991 **312**: 115
8 ZHONG Qi Ling(钟起玲), ZHANG Bing(张兵), ZHANG Lei(章磊), YANG Xiong Yuan(杨熊元), HUANG Peng(黄芃). *Acta Phys Chem Sin(物理化学学报)* [J], 2004 **20**(9): 1163
9 Zhang B, Li J F, Zhong Q L, Ren B, Tian Z Q, Zou S Z. *Langmuir J*, 2005 **21**: 7449
10 Habek C T, Wefel M S. *Langmuir J*, 1991 **7**(7): 1305, 1993 **9**(11): 3284
11 Laborde H, Léger JM, Lamy C. *J Appl Electrochem J*, 1994 **24**(3): 219
12 Laborde H, Léger JM, Lamy C. *J Appl Electrochem J*, 1994 **24**(10): 1019

- 13 CHEN Xian-Xue(陈先学), LU Jian-Shu(卢建树), WANG Li-Na(王丽娜), ZHOU Ying(周颖). Chinese Battery Ind (电池工业) [J], 2004 9(1): 41
- 14 Anderson A B, Grantscharova E, Seong S. J Electrochem Soc [J], 1996 143(6): 2 075
- 15 Ficicoglu F, Kadigan F. J Electroanal Chem [J], 1998 451: 95

Electrocatalytic Properties of Electrodes of Sn Dispersed in Pt for Ethylene Glycol Oxidation

WANG Guo-Fu^a, LIU Yue-Long^{a, b}, DING Yue-Min^a, RAO Gui-Shi^a, WU Zhi-Xiang^a,
YI Fei^a, ZHONG Qi-Lin^{a*}, REN Bin^c, TIAN Zhong-Qun^c

^a Chemistry and Chemical Engineering College of Jiangxi Normal University Nanchang 330022

^b Department of Chemistry College of Chemistry and Chemical Engineering Xiamen University

State Key Laboratory for Physical Chemistry of The Solid Surface Xiamen

^c Applied Chemistry Department Science and Technology Teacher's College Nanchang

Abstract The catalysing activities of Pt/Pt and PtSn/Pt electrodes with different Pt:Sn ratios were investigated with conventional electrochemical technique for ethylene glycol (EG) oxidation. The self-dissociation phenomenon of EG to produce strong adsorption intermediate CO_{ad} at Pt/Pt and PtSn/Pt electrodes was found for the first time. And with the additive of Sn the self-oxidation dissociation of EG at PtSn/Pt electrodes was suppressed. The adsorption quantity of CO produced by the self-oxidation dissociation of EG at PtSn/Pt electrodes decreased with increasing Sn:Pt ratio (from 4:1 to 3:2). The apparent activation energy of EG electro-oxidation also decreased (from 44.21 to 32.11 kJ/mol) with increasing Sn:Pt ratio. Compared with Pt/Pt electrode, the onset oxidation potential and apex oxidation potential of EG oxidation shifted negatively by 195 and 105 mV respectively, and the current increased from 0.117 1 to 0.148 1 mA.

Keywords Ethylene Glycol; self-dissociation; electro-oxidation