

# 稀土多金属氧酸盐修饰铂电极对甲醇电催化氧化的促进作用

勾华<sup>1</sup>, 伍远辉<sup>1,2</sup>, 罗宿星<sup>1</sup>

(1. 遵义师范学院, 遵义 563002; 2. 重庆大学, 重庆 400045)

**[摘要]** 运用循环伏安法在光滑的铂电极表面上修饰了稀土多金属氧酸盐,并用交流阻抗进行了表征,研究了该电极对甲醇的电催化氧化行为。实验结果表明,与未修饰的光滑的铂电极相比,稀土多金属氧酸盐修饰的电极对甲醇电催化氧化速率明显增加。并测定了该修饰电极电催化氧化的动力学参数。

**[关键词]** 稀土多金属氧酸盐; 电催化氧化; 甲醇; 动力学参数

**[中图分类号]** O646.54

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0038-03

## Promotion on Rare Earth-polyoxometalate Modified Platinum Electrode to Electrocatalytic Oxidation of Methanol

GOU Hua<sup>1</sup>, WU Yuan-hui<sup>1,2</sup>, LUO Su-xing<sup>1</sup>

(1. Zunyi Normal College, Zunyi 563002, China; 2. Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**[Abstract]** Platinum electrode was modified with rare earth-polyoxometalate using cyclic approach and characterized by the electrochemical impedance spectroscopy(EIS) measurements. Electrocatalytic oxidation of methanol by modified electrode was studied. The results show that the platinum electrode modified with rare earth-polyoxometalate has promoting effects on the methanol electrochemical oxidation compared with the non-modified platinum electrode. In addition, the kinetic parameters of electrocatalytic oxidation of methanol by modified platinum electrodes were determined.

**[Key words]** rare earth-polyoxometalate; electrocatalytic oxidation; methanol; kinetic parameter

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单,燃料便于携带与储存,理论能量密度高和环境友好等优点,特别适宜作为便携式电源和电动机车电源,因而具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。直接甲醇燃料电池的阳极电催化剂多使用贵金属铂(Pt),但由于甲醇阳极氧化过程中产生的中间产物 CO 在催化剂 Pt 表面上的强吸附与积累,导致催化剂中毒失活,是阻碍直接甲醇燃料电池商业化的重要原因之一。因此,研究出高活性催化剂仍是目前的热点。

多金属氧酸盐(POM)性能极其特殊,既具有配合物和金属氧化物的结构特性,又具有酸性和氧化还原性的双重功能,是许多化学反应理想的催化材料,受到国内外研究者的广泛关注<sup>[3-5]</sup>。本文研究了稀土多金属氧酸盐(POM)修饰的铂电极对甲醇氧化的催化效果。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

CHI660C 型电化学工作站(上海辰华公司);三电极体系:饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片电极为对电极,铂柱电极或修饰电极为工作电极。试剂均为国产分析纯,试验用水均为二次蒸馏水。

### 1.2 方法

稀土多金属氧酸盐  $\text{Na}_{13}[\text{Yb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  根据文献[6]制备并表征。

电极的预处理。铂电极分别用 4000# 金相砂纸打磨抛光,再分别用丙酮,乙醇,10% NaOH 溶液,1:1 的  $\text{HNO}_3$  溶液,二次蒸馏水清洗,烘干备用。

稀土多金属氧酸盐修饰铂电极的制备。先将铂电极放在热的王水中浸蚀 30~40 s,再用蒸馏水冲洗,然

**[收稿日期]** 2009-11-17; **[修订日期]** 2010-01-17

**[基金项目]** 遵义市科学技术项目(遵市科合社字[2008]18号)

**[作者简介]** 勾华(1962—),女,遵义人,教授,主要研究方向为材料表面电化学。

后将铂电极在修饰前进行预极化,即在 15 mA 恒电流下先阴极极化再进行阳极极化,去除表面吸附的杂质,并活化电极表面。然后将电极浸入到含有  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{Na}_{13}[\text{Yb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和 1 mol/L 硫酸的混合溶液中,制得稀土多金属氧酸盐修饰铂电极。随着扫描次数的增加,稀土多金属氧酸盐在电极表面的吸附量不断增大,直到达到饱和和吸附为止,本实验中的曲线均是达到饱和和吸附时测定的。

2 结果与讨论

2.1 裸铂电极和修饰电极的交流阻抗图

图 1 为修饰电极与裸铂电极的交流阻抗谱及拟合图,阻抗谱的高频端为一容抗弧,低频出现了一条接近  $45^\circ$  的直线,表现为扩散特征的 Warburg 阻抗。交流阻抗谱的等效电路见图 2,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_t$  是电荷转移电阻,  $Z_w$  为 Warburg 阻抗,由于电极表面弥散效应,所以用  $Q$  表示工作电极表面的非理想双电层电容。

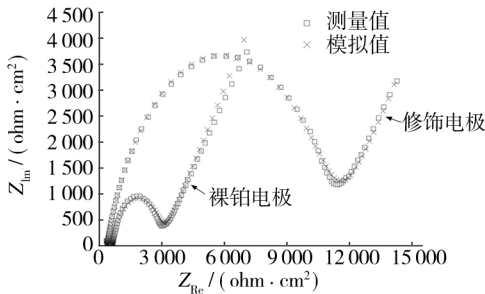


图 1 电极的交流阻抗谱及拟合图

Fig. 1 The EIS and fitted results of electrodes

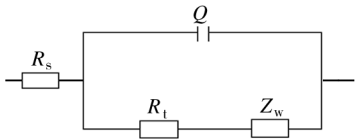


图 2 交流阻抗谱的等效电路

Fig. 2 Equivalent circuit for the EIS

$$Q = (j\omega)^{-n} / Y_0$$

式中:  $Y_0$  为导纳常数,  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\omega$  为角频率,  $n$  为与试样表面状态有关的指数。从 EIS 谱图可知,与裸铂电极相比,修饰电极高频端容抗弧半径增大表明,电极表面已经修饰了一层多金属氧酸盐膜,低频端 Warburg 阻抗的出现,表明修饰电极表面的电化学反应过程由扩散控制。另外,阻抗谱为一个偏心半圆的容抗弧,表明体系出现弥散效应。弥散效应的出现,可能是因为修饰电极表面的修饰膜与溶液界面的不均匀性造成的。可用图 1 的等效电路用 Zsimpwin 软件对阻抗数据拟合,可以看出,拟合的阻抗谱和实测的阻抗谱吻合很好,见图 1。表 1 为上述的阻抗图谱数据解

析结果。由表 1 可看出,修饰电极的极化电阻 ( $1.084 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 为裸铂电极的极化电阻 ( $2361 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 的 4.6 倍,  $n$  值也由修饰前的 0.7310 变大为修饰后的 0.8569。  $n$  值大小是反应电极表面修饰物的均匀性和致密程度的一个重要参数<sup>[7]</sup>,  $n$  值越大表明电极表面修饰物越致密,缺陷越少,这些说明稀土多金属氧酸盐已较好的修饰在铂电极上。

表 1 交流阻抗谱数据解析结果

Tab. 1 Fitted results for EIS

电极	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0 \times 10^{-6} / (\text{S}^n \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_t / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_w \times 10^{-4} / (\text{S}^{-0.5} \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
裸铂	633.5	2.866	0.7310	2361	6.546
修饰	366.9	3.840	0.8569	10840	5.804

2.2 裸铂电极与修饰电极的循环伏安图

图 3 为裸铂电极与修饰电极在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中循环伏安图。由图 3 可知,与裸铂电极相比,修饰电极上氢的吸脱附更容易,充放电电流更大,且前者峰位比后者正移,这 2 点都说明电极表面的粗糙度发生了明显的变化,在铂电极上沉积了稀土多金属氧酸盐。负扫过程中,修饰电极在 0.5 V 左右的峰电流与裸铂电极相比较明显增加,说明电极表面活性由于多金属氧酸盐的加入而增强,更进一步说明电极表面发生了变化,加入了多金属氧酸盐;正扫过程中,修饰在 0.55 V 处有个氧化峰,此峰随着扫描次数增加,峰电流逐渐降低,而裸铂电极上没有此峰。这进一步说明了在裸铂电极中加入了多金属氧酸盐。

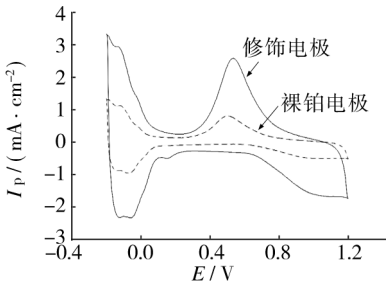


图 3 裸铂电极与修饰电极

在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中循环伏安图

Fig. 3 CV of bare platinum electrode and modified platinum electrode in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

2.3 裸铂电极与修饰电极的催化性能比较

图 4 和图 5 为裸铂电极和多金属氧酸盐修饰电极在甲醇中的循环伏安图。由图 4 和 5 可知,在裸铂电极上,甲醇在 0.59 V 左右有明显的氧化峰;而在多金属氧酸盐修饰电极上,甲醇的氧化峰在 0.78 V 左右,且峰电流密度比裸铂电极增大了  $13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,这说明多金属氧酸盐的加入可以增强裸铂电极对甲醇的催化活性,主要原因可能是:多金属氧酸盐能够容易吸附活

性氧,加速了电极表面毒性产物  $\text{CO}_{\text{ad}}$  氧化成  $\text{CO}_2$ ,因此多金属氧酸盐修饰电极具有较好的催化活性。

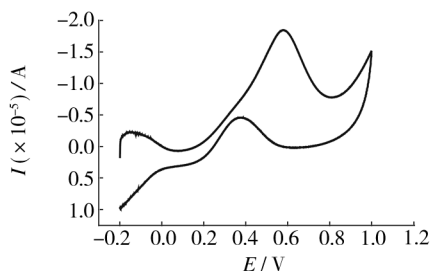


图4 裸铂电极对甲醇催化的循环伏安图

Fig. 4 CV of bare platinum electrode in  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution

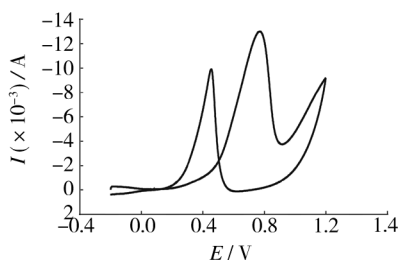


图5 多金属氧酸盐修饰电极对甲醇的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of modified platinum electrode in  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution

## 2.4 动力学参数的测定

图6、图7分别为修饰电极上峰电位  $E_p$  与  $\ln V$ 、峰电流密度  $I_p$  与  $V^{1/2}$  的关系图。从图7可看到,随着扫速的增加,甲醇氧化的峰电流亦增加,正扫描峰电流和扫速平方根呈线性关系,说明该反应过程受扩散过程控制。根据图6和图7运用公式<sup>[8]</sup>:

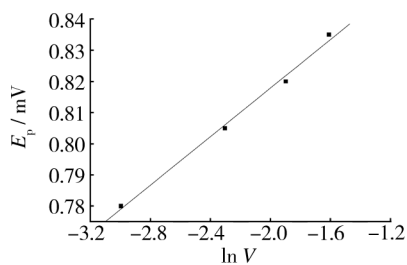


图6  $E_p$  与  $\ln V$  的关系曲线

Fig. 6 The relationship between  $E_p$  and  $\ln V$

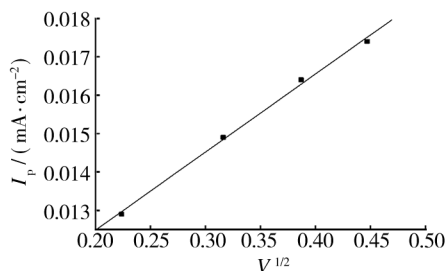


图7  $I_p$  对  $V^{1/2}$  的关系曲线

Fig. 7 The relationship between  $I_p$  and  $V^{1/2}$

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n(n_a a)^{1/2} C_0 D^{1/2} a^{1/2} V^{1/2}$$

可以算出塔菲尔斜率为 78 mV/dec (78 mV/dec 表示每 10 个单位变化 78 mV)。

## 3 结论

1) 循环伏安法制备的稀土多金属氧酸盐  $\text{Na}_{13}[\text{Yb}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  修饰铂电极对甲醇有较好的电催化活性。

2) 交流阻抗测试结果表明,修饰电极的极化电阻为裸铂电极的 4.6 倍,  $n$  值由修饰前的 0.7310 变大为修饰后的 0.8569,且修饰电极表面出现弥散效应,电化学反应过程受扩散控制。

3) 修饰电极的峰电流密度比裸铂电极增大了 13  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电催化反应的塔菲尔斜率为 78 mV/dec。

## [参考文献]

- [1] 衣宝廉. 燃料电池原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] Claude Lamy, Alexandre lima, Veronique LeRhun, et al. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC) [J]. Journal of Power Sources, 2002, 105(2): 283-284.
- [3] Liao Shijun, Vladimir Linkov. Electrooxidation of Methanol over a Membrane-based Electrode and Effect of Tungsten and Molybdenum on the Activity Applied Catalysis [J], 2002, 235(1,2): 149.
- [4] 罗宿星, 何晓英, 舒火明. 磷钨酸季铵盐- $\beta$ -环糊精包合物光催化降解甲基橙 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(32): 447-450.
- [5] Grandstaff D E, Paciolla M D, Sein L T J, et al. Heteropoly Acids Supported on Sol-gel Matrices and Their Catalytic Activity and Selectivity [J]. Res Soc Symp Proc, 1999, 549: 249-254.
- [6] 刘景福, 王恩波. 双-11 钨钛稀土三元杂多化合物的合成与性质研究 [J]. 无机化学学报, 1991, 7(2): 160-164.
- [7] Hamadou L, Kadri A, Benbrahim N. Characterisation of Passive Films Formed on Low Carbon Steel in Borate Buffer Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1510-1519.
- [8] 刘永辉. 电化学测量技术 [M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987.