

壳聚糖和硅钨酸共混修饰直接 甲醇燃料电池 PtRu 催化剂的研究

刘欢, 陈维民*, 王媛

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要:用壳聚糖(Chitosan)和硅钨酸(HSiW_{12})共同修饰直接甲醇燃料电池(DMFC),制备了 $\text{PtRu}/[(\text{CNT-CS})-\text{SiW}_{12}]$ 催化剂。考察了其对于甲醇的电催化氧化性能,并与 $\text{PtRu}/(\text{CNT-CS})$ 、 $\text{PtRu}/(\text{CNT-SiW}_{12})$ 和 PtRu/CNT 催化剂进行比较。结果表明,与 $\text{PtRu}/(\text{CNT-CS})$ 、 $\text{PtRu}/(\text{CNT-SiW}_{12})$ 和 PtRu/CNT 催化剂相比, $\text{PtRu}/[(\text{CNT-CS})-\text{SiW}_{12}]$ 催化剂的甲醇氧化电流密度更大,具有更高的活性和稳定性。

关键词:直接甲醇燃料电池;硅钨酸;壳聚糖;催化剂

中图分类号:TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0086-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.022

Chitosan and HSiW_{12} modified PtRu catalysts in direct methanol fuel cells

LIU Huan, CHEN Wei-min*, WANG Yuan

(College of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: $\text{PtRu}/[(\text{CNT-CS})-\text{SiW}_{12}]$ catalyst is prepared by introducing chitosan and HSiW_{12} into the anode electro-catalyst of direct methanol fuel cell (DMFC). The electrocatalytic performance of $\text{PtRu}/[(\text{CNT-CS})-\text{SiW}_{12}]$ on the methanol oxidation reaction is investigated, which is also compared with that of $\text{PtRu}/(\text{CNT-CS})$, $\text{PtRu}/(\text{CNT-SiW}_{12})$ and PtRu/CNT . The results show that, in comparison with $\text{PtRu}/(\text{CNT-CS})$, $\text{PtRu}/(\text{CNT-SiW}_{12})$ and PtRu/CNT , $\text{PtRu}/[(\text{CNT-CS})-\text{SiW}_{12}]$ has higher activity and stability.

Key words: DMFC; HSiW_{12} ; chitosan; catalyst

直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)直接以甲醇为燃料,无需重整氢气净化装置,具有能量效率高,电池结构简单,无电解质腐蚀,清洁无污染等优点,在移动式高效发电装置和便携式电子通讯设备等领域有着广阔的应用前景^[1-3]。 PtRu/CNT 是目前直接甲醇燃料电池使用最为广泛的二元合金催化剂,然而催化剂中PtRu贵金属成本较高且Pt易被甲醇氧化过程中形成的中间产物CO毒化^[4-5],导致传统 PtRu/CNT 催化剂活性和抗中毒性相对不高,直接影响了燃料电池的开发应用。在催化剂制备过程中添加一些修饰剂,改善催化剂中碳纳米管(CNT)载体的表面物理属性,如载体表面孔结构大小、载体活性位的数目和载体的空间结构等,是提高催化剂活性和抗中毒能力的一种有效途径^[6-8]。

壳聚糖(CS)是甲壳素脱乙酰基的产物,是一种长链大分子,其结构中含有较多的羟基和氨基,因此壳聚糖具有较强的络合性能。宋艳艳等^[9]探究了壳聚糖分子中羟基和氨基对分子整体络合性能强弱

的影响。韩永萍等^[10]研究了壳聚糖对贵金属粒子有强烈的络合作用,能有效控制贵金属粒子的聚集成核。曹卫星等^[11]通过改变壳聚糖用量和外在水溶液的酸碱度,确定了壳聚糖可作为贵金属离子的吸附剂。姚瑞华等^[12]通过对壳聚糖进行适当改性,研究出壳聚糖在一定条件下可与贵金属粒子产生络合作用,使得贵金属粒子能够更加牢固地吸附在壳聚糖长链分子表面上。

杂多酸是一类由2种或2种以上无机含氧酸经缩合而形成的多元酸的总称。通常由杂多酸阴离子、反荷阳离子构成^[13]。硅钨酸(HSiW_{12})是Keggin结构的杂多酸,具有像沸石一样的笼状结构且有较强的酸性催化性能和氧化还原催化性能,可应用于甲醇脱氢反应,是良好的助催化剂^[14-17]。

笔者将壳聚糖与硅钨酸相结合,共同修饰于碳纳米管载体,进而制得 $\text{PtRu}/[(\text{CNT-CS})-\text{SiW}_{12}]$ 催化剂。探究了壳聚糖与硅钨酸结合后的催化剂对甲醇氧化活性和稳定性的影响,并与单一的 $\text{PtRu}/(\text{CNT-CS})$ 、 $\text{PtRu}/(\text{CNT-SiW}_{12})$ 和 PtRu/CNT 催化剂进行对比。

收稿日期:2015-05-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21273152)

作者简介:刘欢(1990-),男,硕士生,研究方向为电催化剂的制备与应用,lih990liuhuan@126.com;陈维民(1965-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为燃料电池电催化剂的研究与开发,通讯联系人,cwmchem@163.com。

1 实验

1.1 试剂和仪器

氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钌(RuCl_3)、壳聚糖($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$)_n, 国药集团生产;多壁碳纳米管, 95%, 管径为 20~40 nm, 深圳市纳米港有限公司生产;Nafion 溶液, 美国 DuPont 公司生产;硅钨酸($\text{H}_4[\text{SiO}_4(\text{W}_3\text{O}_9)_4]$)水溶液、乙二醇, 国药集团生产;所用水均为去离子水。

超声波清洗器, KQ-50B 型, 昆山市超声仪器有限公司生产;电化学测试仪器使用 Gamay Reference 3000 电化学工作站。

1.2 催化剂的制备

将 115 mg 碳纳米管与一定量壳聚糖水溶液混合超声分散 30 min, 静置 8 h 后, 用去离子水抽滤 1 000 mL, 真空干燥后标记为 CNT-CS。将制备好的 CNT-CS 载体充分研磨并与一定量的硅钨酸水溶液混合超声分散 30 min, 静置 8 h, 用去离子水抽滤至 1 000 mL, 真空干燥后标记为 (CNT-CS)-SiW₁₂。混合氯铂酸(H_2PtCl_6)的乙二醇溶液, 氯化钌(RuCl_3)的乙二醇溶液和已制备的 (CNT-CS)-SiW₁₂ 载体, 超声分散 60 min 后调节溶液 pH 至 9, 微波加热 60 s。静置 12 h, 用去离子水抽滤至滤液为无色, 真空干燥后标记为 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂。

分别称取相同量只用壳聚糖修饰后的碳纳米管、相同量只用硅钨酸修饰后的碳纳米管和单纯无修饰剂的碳纳米管, 用同样的方法分别制得 PtRu/(CNT-CS) 催化剂、PtRu/(CNT-SiW₁₂) 催化剂和 PtRu/CNT 催化剂进行比较。

1.3 电化学测试

工作电极的制备: 混合 10 mg 催化剂、20 μL Nafion 溶液和 2 mL 无水乙醇, 超声分散 60 min。吸取 20 μL 浆液均匀滴在玻碳电极表面, 干燥后作为工作电极。

电化学测试在三电极体系的电解池中进行。参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂电极。循环伏安(CV)测试、计时电流(CA)测试、线性扫描(LSV)测试以及交流阻抗(EIS)测试所使用电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 或 0.5 mol/L $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。

1.4 透射电子显微镜测试(TEM)

透射电镜(TEM)是对负载型催化剂形貌的一种测试手段, 对样品的表征可以直观看出样品粒子形貌、大小及分布。实验所用透射电子显微镜为日本电子公司生产的 GEOLJEM-1200EX 型透射电子显微镜, 其工作电压为 100 kV。

2 结果与讨论

4 种催化剂的 TEM 形貌结构如图 1 所示。基础型 PtRu/CNT 催化剂[如图 1(d)所示]中 PtRu 金属粒子分布明显不均匀且负载量少, 存在明显的团聚现象。而只经过壳聚糖缠绕[如图 1(b)所示]或只经过杂多酸沉降修饰[如图 1(c)所示]的碳纳米管上 PtRu 金属粒子负载量明显增大, 但分布相对不

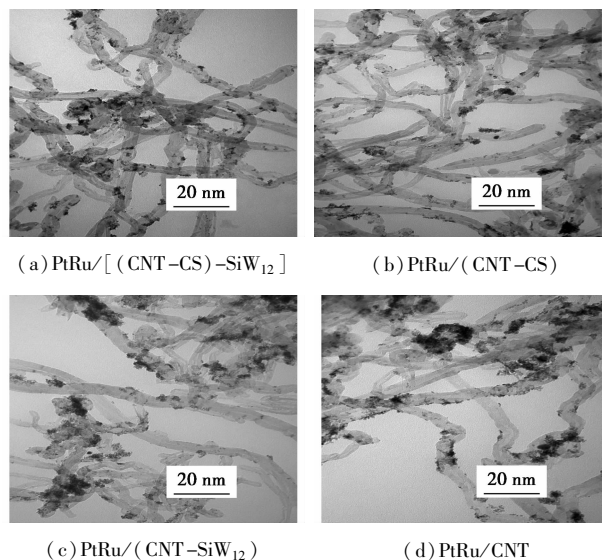


图 1 4 种催化剂的 TEM 形貌结构图

(上接第 85 页)

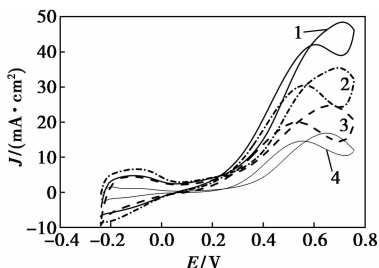
- [9] Touzain S. Some comments on the use of the EIS phase angle to evaluate organiccoating degradation [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55:6190-6194.
- [10] 宣兆龙, 易建政, 杜仕国. 金属防腐涂料的研究进展 [J]. *现代化工*, 1999, (4): 23-26.
- [11] 金志来, 杨建军, 张建安, 等. 聚氨酯防腐涂料研究进展 [J]. *涂料技术与文摘*, 2008, (12): 8-11.
- [12] Chen Y P, Xu G Y, Guo T C, *et al.* Infrared emissivity and micro-

wave absorbing property of epoxy-polyurethane annealed carbonyl iron composites coatings [J]. *Science China-Technological Sciences*, 2012, (55): 623-628.

- [13] Xu B, Miao K Z, Yang J, *et al.* The research on anti-corrosion property of epoxy/polyurethane coating of magnesium alloys, in: Jiang Z Y, Han J T, Liu X H, (Eds.) [J]. *New Materials and Advanced Materials*, 2011, (1/2): 1262-1266.
- [14] 曾恩, 张三平, 周学杰, 等. 热镀锌板表面硅烷处理耐蚀性能的研究 [J]. *装备环境工程*, 2010, 7(1): 22-25. ■

均匀,局部有较多的团聚现象。而经过壳聚糖和硅钨酸共同修饰后的碳纳米管[如图 1(a)所示]上有大量的 PtRu 金属粒子负载,粒子分布均匀且颗粒很小。可见经过壳聚糖和硅钨酸的共同修饰,可以有效地改善催化剂中 PtRu 金属粒子的大小及分散性。

4 种催化剂在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,扫描速率为 20 mV/s 的循环伏安曲线如图 2 所示。



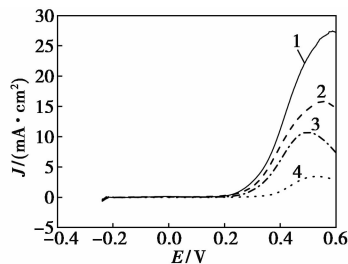
1—PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]; 2—PtRu/(CNT-CS);
3—PtRu/(CNT-SiW₁₂); 4—PtRu/CNT

图 2 催化剂的循环伏安曲线

由图 2 可以看出,电位正向扫描时,4 种催化剂的氧化峰电流由高到低分别为:PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] > PtRu/(CNT-CS) > PtRu/(CNT-SiW₁₂) > PtRu/CNT。其中 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂甲醇氧化峰电流密度为 48.6 mA/cm²,而 PtRu/CNT 催化剂氧化峰电流只有 17.1 mA/cm²,前者约为后者的 2.8 倍。PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]、PtRu/(CNT-CS)、PtRu/(CNT-SiW₁₂) 和 PtRu/CNT 催化剂正向扫描峰电流与反向扫描峰电流之比 I_f/I_b 分别为 1.26、1.04、1.17 和 0.92。PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂 I_f/I_b 值最大,表明 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂具有较强二次氧化甲醇的能力。可见,相比于 PtRu/CNT 催化剂,其他 3 个催化剂对甲醇的催化活性都有了一定的提高,且 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂的活性最高。这是因为壳聚糖的长链分子经过超声分散后会无规则地缠绕在碳纳米管上,而壳聚糖分子本身带有正电,很容易吸引带有负电的 PtRu 贵金属前驱体离子,这样就会使得经过壳聚糖修饰后的碳纳米管载体具有更强的固定和吸附 PtRu 贵金属粒子的能力。并且硅钨酸是一种具有笼形结构的大阴离子杂多酸,其自身的结构特征可以将催化剂载体的比表面积增大,进而增加了活性组分在载体上的附着沉积,使得 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂活性显著增强。

4 种催化剂在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L

H_2SO_4 溶液中的线性扫描曲线如图 3 所示。

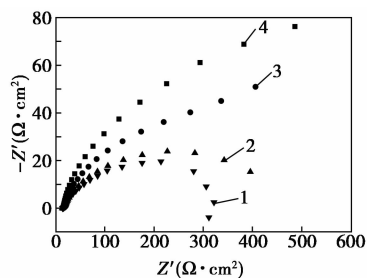


1—PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]; 2—PtRu/(CNT-CS);
3—PtRu/(CNT-SiW₁₂); 4—PtRu/CNT

图 3 催化剂的线性扫描曲线

由图 3 可知,在较低电位 (< 0.4 V) 时, PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂上的甲醇氧化电流略高于其他 3 个催化剂,这是因为在低电位下催化剂中金属 Pt 还未形成含氧物种,无法参与甲醇氧化中间产物 CO 的进一步氧化反应;但是在高电位 (> 0.4 V), PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂的甲醇氧化电流明显高于其他 3 个催化剂,如当电压为 0.55 V 时, PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂甲醇氧化电流为 28.3 mA/cm², PtRu/CNT-CS 催化剂甲醇氧化电流为 13.6 mA/cm²,而 PtRu/CNT 催化剂只有 3.4 mA/cm²。可知 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂的甲醇氧化电流是 PtRu/CNT 催化剂的 8.3 倍, PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂的甲醇氧化电流是 PtRu/CNT-CS 催化剂的 2.1 倍。PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂显示出较高的催化活性。

4 种催化剂在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,电位为 0.5 V 时的交流阻抗谱图如图 4 所示。



1—PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]; 2—PtRu/(CNT-CS);
3—PtRu/(CNT-SiW₁₂); 4—PtRu/CNT

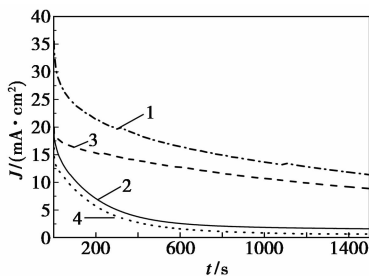
图 4 催化剂的交流阻抗曲线

由图 4 可以看出,4 种催化剂在高频区和中低频区都分别出现半圆弧,说明 4 种催化剂催化甲醇的过程较为复杂。图谱中高频区的半圆弧指的是催化剂自身的欧姆极化阻抗,其大小主要由催化剂本

身的性质(催化剂载体电阻、贵金属电阻)决定,受催化剂极化程度的影响较小。比较图谱中高频区的半圆弧,其直径以 PtRu/CNT、PtRu/(CNT-SiW₁₂)、PtRu/(CNT-CS)、PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]的顺序逐渐减小,其中 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]催化剂的圆弧半径最小。说明催化剂载体经过壳聚糖和硅钨酸的共同修饰,能够改善催化剂电子传输速率,从而可以提高催化剂的电荷转移能力。

4种催化剂在 0.5 mol/L CH₃OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中,电位为 0.5 V 时的计时电流曲线如图 5 所示。

由图 5 可以看出,4种催化剂的电流随时间的推移均未能保持恒定,而是有一个逐渐下降的过程。这是由于随着反应的进行,催化剂中的贵金属 Pt 被甲醇氧化的中间物种毒化所致。尽管如此,在实验的 1 500 s 过程中,PtRu/(CNT-SiW₁₂)、PtRu/(CNT-CS)和 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]催化剂的放电电流值始终高于 PtRu/CNT 催化剂,而其中 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]催化剂放电电流最高。在此过程中,PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]、PtRu/(CNT-SiW₁₂)、PtRu/(CNT-CS)和 PtRu/CNT 催化剂电流衰减幅度分别为 36%、39%、61% 和 69%,经过壳聚糖和硅钨酸修饰后可以极大地提高催化剂的稳定性。其原因是经过壳聚糖和硅钨酸共同修饰的 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]催化剂中,壳聚糖与硅钨酸的相互作用使得碳纳米管表面有效基团(如羧基)暴露在外,能更多结合 PtRu 贵金属粒子的前驱体,使得 PtRu 粒子在甲醇氧化过程中不会轻易从碳纳米管表面脱离,进而给催化剂提供了更多的活性位。因此 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]催化剂表现出更高的稳定性。



1—PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]; 2—PtRu/(CNT-CS);
3—PtRu/(CNT-SiW₁₂); 4—PtRu/CNT

图 5 催化剂的计时电流曲线

3 结论

经过长链聚合物壳聚糖和硅钨酸的修饰,使得

PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂]催化剂中合金纳米粒子分散性得到改善,甲醇氧化反应的电流密度增加,电荷传递电阻减小。并且,甲醇氧化反应的起始电位发生了负移,动力学性能得到提高。

参考文献

- [1] Wang Zhen-bo, Li Cun-zhi, Gu Da-ming, *et al.* Carbon riveted Pt-Ru/C catalyst from glucose in-situ carbonization through hydrothermal method for direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238(15): 283-289.
- [2] 候中军, 俞红梅, 衣宝廉. 质子交换膜燃料电池阳极抗 CO 催化剂的研究进[J]. *电化学*, 2000, 6(4): 379-386.
- [3] An Xiao-sha, Fan You-jun, Chen De-jun, *et al.* Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electro-oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8912-8918.
- [4] 伍艳辉, 张海峰, 谭惠芬. 季铵化壳聚糖-聚乙烯醇阴离子交换膜的性能[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(1): 41-46.
- [5] 郭娟, 陈胜洲, 邹汉波, 等. 导电聚合物电催化剂的研究进展[J]. *电池*, 2010, 40(6): 330-332.
- [6] 陈胜洲, 林维明, 董新法. 直接甲醇燃料电池 PtRuMo/C 电催化剂的制备和性质[J]. *应用化学*, 2006, 23(9): 1032-1036.
- [7] 李金峰, 宋焕巧, 邱新平. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂的研究进展[J]. *电源技术*, 2007, 31(2): 167-170.
- [8] Rajesh B, Karthik V, Karthikeyan K, *et al.* Pt-WO₃ supported on carbon nanotubes as possible anodes for direct methanol fuel cells [J]. *Fuel*, 2012, 8(2): 2177-2190.
- [9] 宋艳艳, 孔维宝, 宋昊, 等. 磁性壳聚糖微球的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(2): 345-354.
- [10] 韩永萍, 林强. 低聚壳聚糖制备极其生理活性进展[J]. *化学工业与工程*, 2007, 24(3): 272-276.
- [11] 曹卫星, 林国林, 金兰淑, 等. 壳聚糖吸附重金属离子的研究[J]. *辽宁化工*, 2007, 36(8): 529-531.
- [12] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 改性壳聚糖对重金属离子的吸附研究和应用进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(4): 65-70.
- [13] 王辉. 聚吡咯用做直接甲醇燃料电池阳极催化剂载体的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010, 63.
- [14] Che G L, Lakshmy B, Martin C R, *et al.* Metal nanocluster filled carbon nanotubes and catalytic properties of possible applications in electrochemical energy storage and production [J]. *Langmuir*, 1999, 15(4): 750-758.
- [15] Lordi V, Yao N, Wei J. Method for supporting platinum on single walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(3): 733-737.
- [16] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, *et al.* Carbon nano-tubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell [J]. *Carbon*, 2002, 40(7): 791-794.
- [17] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, *et al.* Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2003, 10(7): 6292-6299. ■