

Performance Comparison of Ethanol Oxidation on Pt and Pd Electrodes*

Yezheng Zhuo¹, Changwei Xu²

¹Guangzhou Chemical Reagent Factory, Guangzhou

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou

Email: 250862282@qq.com, cwxuneuzsu@126.com

Received: May 1st, 2012; revised: May 11th, 2012; accepted: May 20th, 2012

Abstract: The oxidation activity of ethanol on Pt and Pd electrodes has been studied by cyclic voltammogram and chronocoulometry in alkaline medium. The cyclic voltammogram with different scan rate shows that ethanol electrooxidation is an irreversible charge-transport and controlled by a diffusion process on all electrodes. The chronocoulometry shows that the number of transfer electrons for ethanol oxidation changes with different potential. The number of transfer electrons is the highest value at -0.30 V on the Pt electrode and -0.35 V on the Pd electrode. The result shows that ethanol is more easily to electrochemically oxidize on the Pd electrode than that on the Pt electrode.

Keywords: Fuel Cells; Alcohol Electrooxidation; Ethanol; Palladium; Chronocoulometry

乙醇在铂和钯电极上的电化学氧化比较*

卓业争¹, 徐常威²

¹广州化学试剂厂, 广州

²广州大学化学化工学院, 广州

Email: 250862282@qq.com, cwxuneuzsu@126.com

收稿日期: 2012年5月1日; 修回日期: 2012年5月11日; 录用日期: 2012年5月20日

摘要: 用循环伏安和计时电量法研究了乙醇在 Pt 和 Pd 电极上的电化学氧化活性。用不同扫描速度下的循环伏安研究得出乙醇在 Pt 和 Pd 电极上的电化学氧化都是扩散控制的不可逆反应。用计时电量法研究乙醇在 Pt 和 Pd 电极上的电化学氧化时, 发现不同电位下失电子数是不同的, 在 Pt 电极上在 -0.30 V 有最大值, 在 Pd 电极上在 -0.35 V 有最大值, 这个结果说明乙醇在 Pd 电极上比在 Pt 电极上更容易被电化学氧化。

关键词: 燃料电池; 醇电化学氧化; 乙醇; 钯; 计时电量

1. 引言

近年来, 能源开发与利用引起的环境污染问题已成为我国和世界可持续发展的重要制约因素。发展没有环境污染的新能源与可再生能源, 是实现可持续发展战略的最佳途径。燃料电池是不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料的化学能转变为电能的发电装

置, 是一种绿色能源技术^[1,2]。它不经过热机过程, 因此不受卡诺循环的限制, 能量转换效率高(40%~60%), 环境友好, 可以减少氮氧化物、硫氧化物和 CO 等城市污染物。对解决目前世界面临的“能源短缺”和“环境污染”这两大难题有重要意义, 被认为是 21 世纪最为重要的动力能源之一。燃料电池在清洁发电、新能源汽车、通讯和航天等国家重大需求中占有重要地位, 影响到国家能源安全战略。

直接液体醇类燃料电池具有使用温度低及使用

*资助信息: 本项目得到国家自然科学基金(20903028)和羊城学者青年科研骨干培养对象项目(10A041G)资助。

方便等优点,作为能量效率高、无污染的电动汽车及便携式电子设备的潜在能源,受到越来越多的关注。甲醇是最简单醇分子,是直接醇类燃料电池中研究最广泛的醇^[3]。但甲醇有毒性,刺激人的视觉神经,过量导致失明,所以用其他醇来代替甲醇是直接醇类燃料电池研究的热点。乙醇是最简单的链醇分子,来源广泛,毒性较小,是可再生、环保型能源,已引起越来越多研究者关注。乙醇既可从化石资源中获取,还可以玉米、小麦、薯类等为原料以发酵法生产,具有和矿物燃料相似的燃料性能,但其生产原料为生物源,是一种生物转化的太阳能,是一种可再生能源。乙醇完全氧化所排放的CO₂和作为原料的生物源生长所消耗的CO₂在数量上理论上持平,这可以减少二氧化碳排放,为减少全球“温室效应”气体做出贡献。

Pt是常用的醇电化学氧化单元催化剂,但Pt储量有限、价格较高以及乙醇在Pt上活性比不上甲醇^[4],所以希望用其他金属代替Pt作为乙醇催化剂。酸性介质限制了催化剂的使用,如采用碱性介质,催化剂活性可大幅度提升,催化剂的选择也可不再受贵金属的限制。乙醇在酸性介质中在Pd和Au上没有活性,但在碱性介质中表现出非常好的活性。有报道^[5]乙醇在碱性溶液中的Au电极表面上没有毒化中间产物出现和吸附在电极表面上,显示了较高的电催化活性,但过高的过电位制约了它的使用。我们^[4,6,7]系统研究了Pd在碱性溶液中对各种醇电化学氧化活性,发现Pd催化剂在碱性溶液中对乙醇电化学氧化活性比Pt催化剂高,同时乙醇在Pd上的催化活性以及抗毒化能力都大大优于甲醇,国内外很多研究组也证实了这个研究结果^[8,9],相关这一结果对发展直接乙醇类燃料电池提供了非常有价值的材料。本论文用不同扫描速度下的循环伏安法和计时电量法研究了乙醇在Pt和Pd电极上的电化学氧化,研究其氧化机理和比较了其催化活性,丰富了醇电化学氧化的研究方法。

2. 实验

乙醇和KOH来源于广州化学试剂厂,纯度为分析纯。工作电极为半径1 mm的Pt和Pd圆盘电极。电化学实验在LK6200电化学工作站上(兰立科,中国天津)进行,采用双室的三电极体系。辅助电极是3.0 cm²铂片,参比电极为饱和甘汞(SCE)电极,参比电极

和工作溶液用盐桥连接。电化学测量在水浴恒温槽中恒温25°C进行。工作电极每次工作前都在0.5 mol·L⁻¹硫酸中浸泡半小时,然后用双蒸水冲洗后浸泡在丙酮中5分钟,再用双蒸水冲洗,最后才进行电化学实验。进行电化学实验时,先用500 mV·s⁻¹扫描速度-0.9 V到0.3 V之间进行循环伏安扫描,直至电流稳定不再上升为止,这是电极表面电化学活化过程。

3. 结果和讨论

图1给出了1.0 mol·L⁻¹乙醇在1.0 mol·L⁻¹KOH水溶液中在Pt上的循环伏安曲线,扫描范围是-0.9 V~0.3 V,扫描速度从2 mV·s⁻¹到100 mV·s⁻¹。

正扫和负扫都出现氧化峰,负扫时没出现还原峰,这时明显的不可逆反应。正扫得到氧化峰归因于乙醇在电极上吸附物氧化,负扫得到氧化峰主要归因于正扫时醇没完全氧化的中间产物进一步氧化,是清除掉表面吸附产物的过程^[10],所以正扫得到的氧化峰可作为醇电化学氧化活性大小判断尺度。

扫描速度2 mV·s⁻¹正扫时乙醇氧化峰在-0.66 V附近起峰,峰电位(E_p)大约在-0.33 V,峰电流密度(j_p)在是24 mA·cm⁻²。随着扫描速度增大,氧化的峰电位正移以及峰电流增大。图1中的内嵌图是乙醇电化学氧化的峰电位与扫描速度自然对数(lnv)关系曲线,从图可看出, E_p 与lnv成线性关系,说明乙醇在Pt电极上氧化是不可逆反应^[11]。

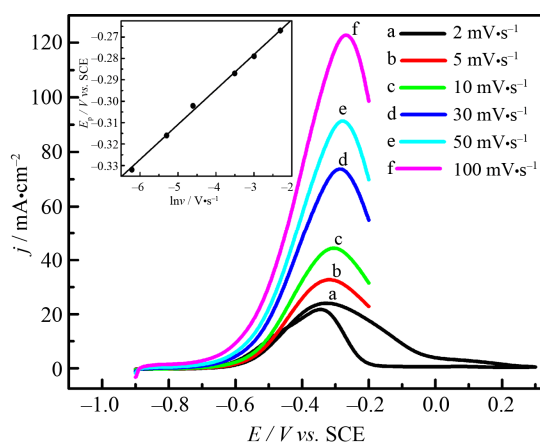


Figure 1. Cyclic voltammograms of ethanol oxidation on Pt electrode in 1.0 mol·L⁻¹ KOH solution containing 1.0 mol·L⁻¹ ethanol at a sweep rate from 2 to 100 mV·s⁻¹ (Insert figure is relation curve between E_p and $\ln v$ for ethanol oxidation on Pt electrode)

图1. 1.0 mol·L⁻¹乙醇在1.0 mol·L⁻¹KOH水溶液中在Pt电极上的循环伏安曲线,扫描速度从2到100 mV·s⁻¹(内嵌图是乙醇电化学氧化的峰电位与扫描速度自然对数关系曲线)

图2中a是 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pt上的电化学氧化峰电流密度与扫描速度平方根($v^{1/2}$)关系曲线,从图可看出, j_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系,说明乙醇在Pt电极上氧化是扩散控制的反应[12]。

图3是 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pt电极上的不同电位下积分电位曲线,对于扩散控制的电化学反应,这积分曲线满足如下方程式[13]

$$Q = \frac{2nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (1)$$

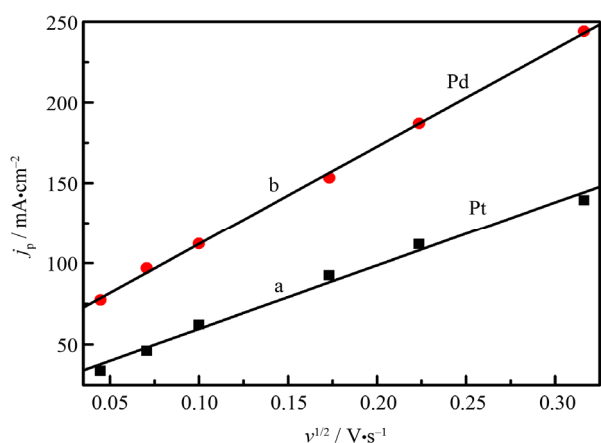


Figure 2. Relation curve of j_p - $v^{1/2}$ for ethanol oxidation on Pt and Pd electrodes in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol

图2. $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pt和Pd电极上的电化学氧化峰电流密度与扫描速度平方根关系曲线

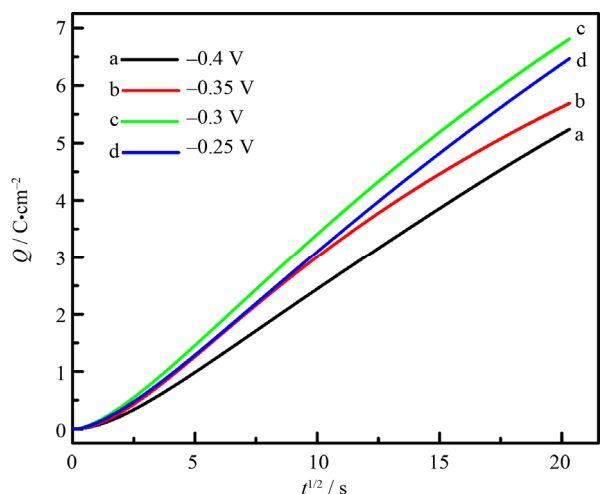


Figure 3. Chronocoulometric curves of ethanol oxidation on Pt electrode in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol

图3. $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pt电极上的不同电位下计时电量曲线

Q 为电量密度($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$), n 为单个乙醇分子氧化时失去电子数, F 为法拉第常数($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), D 为扩散系数($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), C 为乙醇本体浓度($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), t 为氧化时间(s), Q_{dl} 为双电容电量密度($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$), Q_{ads} 为表面吸附氧化的法拉第分量密度($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$)。 $Q \sim t^{1/2}$ 成线性关系,不同电位下斜率 $2nFD^{1/2}C/\pi^{1/2}$ 不同,而一定温度一确定溶液中乙醇的 D 和 C 都是常数,所以只有 n 在变化,说明不同电位下乙醇失电子数是不同的。开始时随着电位升高,乙醇失去电子数增大,在 -0.30 V 时达到最高值,再升高电位,斜率反而下降,这是由于Pt电极表面有氧化物生成,使其活性面积降低,造成电流下降,从而电量减少。

图4给出了 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pd电极上的循环伏安曲线,扫描范围是 $-0.9 \text{ V} \sim 0.3 \text{ V}$,扫描速度从 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1} \sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。正扫和负扫都出现氧化峰,负扫时没出现还原峰,这是明显的不可逆反应。扫描速度 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 正扫时乙醇氧化峰在 -0.75 V 附近起峰,峰电位大约在 -0.38 V ,峰电流密度在是 $77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。随着扫描速度增大,峰电位正移及峰电流增大。图4中的内嵌图是乙醇电化学氧化的峰电位与扫描速度自然对数关系曲线,从图可看出, E_p 与 $\ln v$ 成线性关系,说明乙醇在Pd电极上氧化是不可逆反应[11]。图2中b是 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pd电极上的电化学氧化峰

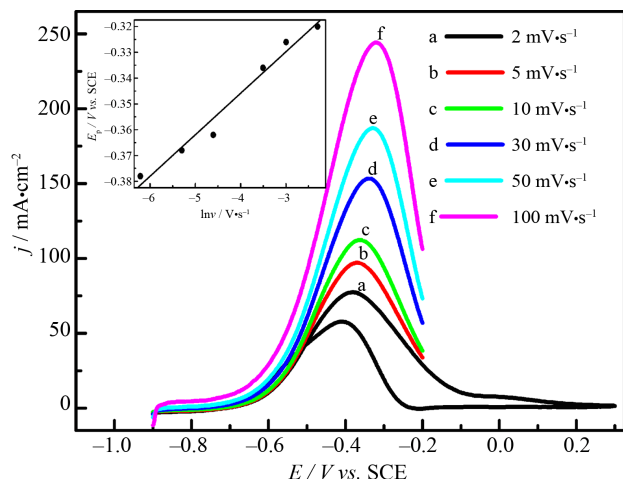


Figure 4. Cyclic voltammograms of ethanol oxidation on Pd electrode in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol at a sweep rate from 2 to $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Insert figure is relation curve between E_p and $\ln v$ for ethanol oxidation on Pd electrode)

图4. $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液中在Pd电极上的循环伏安曲线,扫描速度从2到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (内嵌图是乙醇电化学氧化的峰电位与扫描速度自然对数关系曲线)

电流密度与扫描速度平方根关系曲线, 从图可看出, j_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系, 说明乙醇在 Pd 电极上氧化是扩散控制的反应^[12]。

图 2 中 b 是 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液中在 Pd 电极上的电化学氧化峰电流密度与扫描速度平方根关系曲线, 从图可看出, j_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系, 说明乙醇在 Pd 电极上氧化是扩散控制的反应^[12]。

图 5 是 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液中在 Pd 电极上的不同电位下计时电量曲线, $Q\sim t^{1/2}$ 成线性关系, 不同电位下斜率 $2nFD^{1/2}C/\pi^{1/2}$ 不同, 说明不同电位下电极失电子数是不同的。开始时随着电位升高, 乙醇失去电子数增大, 在 -0.35 V 时达到最高值, 再升高电位, 斜率反而下降, 这是由于 Pd 电极表面有氧化物生成, 使其活性面积降低, 造成电流下降, 从而电量减少。

碱性溶液中乙醇在 Pd 电极上具有比在 Pt 电极上更高的电化学氧化催化活性, 这点近来已经被研究了非常多。我们从图 1, 图 2 和图 4 对比可以明显看出, 无论是起峰电位还是峰电位, 乙醇在 Pd 电极上都比在 Pt 电极上都具有更负的数值, 以及具有高得多的峰电流密度。对于扫描速度 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 正扫时乙醇氧化峰在 Pd 电极上在 -0.75 V 附近起峰, 比在 Pt 电极上的起峰电位负 90 mV ; 峰电位在 -0.38 V , 比在 Pt 电极上负 50 mV ; 峰电流密度是 $77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是在 Pt 电极上的 3.6 倍。

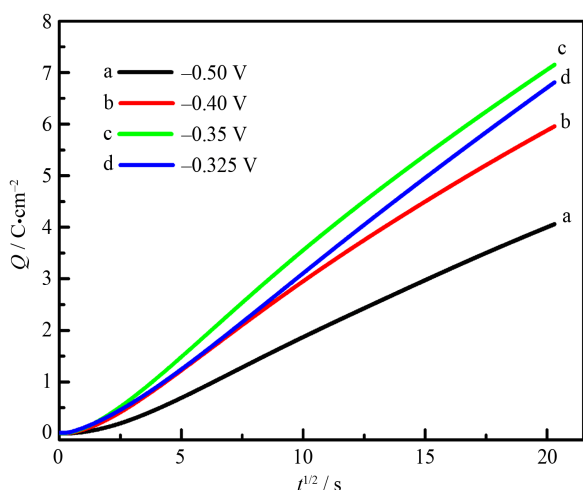


Figure 5. Chronocoulometric curves of ethanol oxidation on Pd electrode in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution containing $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol

图 5. $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液中在 Pd 上电极上不同电位下计时电量曲线

乙醇电化学氧化是一个失电子过程, 所以也用积分电量来表示氧化活性^[14]。虽然乙醇在 Pd 电极上电化学氧化密度是在 Pt 电极上的 3.6 倍, 但从图 3 和图 5 看出, 在两个电极上最高电量密度的曲线斜率几乎接近, 说明了其电化学氧化时其失去电子数一样, 只是在 Pd 电极上更容易失去电子, 可以在更负电位下被氧化。在 Pt 电极上在 -0.30 V 时在达到最高值, 在 20.3 分钟时, 乙醇氧化电量密度为 $6.8 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$; 而在更负电位 -0.35 V 下, 在 Pd 电极上在 20.3 分钟时为 $7.1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其 20.3 分钟时其氧化积分电量几乎一样, 说明其最高失去电子数一样, 但氧化失去最多电子数时乙醇在 Pd 电极上比在 Pt 电极上电位低 50 mV , 说明乙醇在 Pd 电极上更容易被电化学氧化。

4. 结论

用循环伏安和计时电量法研究了乙醇在 Pt 和 Pd 电极上的电化学氧化活性。正扫时扫描速度从 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 随着扫描速度增大, 在两个电极上峰电位正移和峰电流密度增大。峰电位与扫描速度自然对数($\ln v$)成线性关系, 说明乙醇在 Pt 和 Pd 电极上氧化是不可逆反应。峰电流密度与扫描速度平方根($v^{1/2}$)成线性关系, 说明乙醇在 Pt 和 Pd 电极上氧化是扩散控制的反应。用计时电量法研究乙醇在 Pt 和 Pd 电极上的电化学氧化时, 发现不同电位下失电子数是不同的。开始时随着电位升高, 乙醇失去电子数增大, 在 Pt 电极上在 -0.30 V 有最大值, 在 Pd 电极上在 -0.35 V 有最大值, 再升高电位, 斜率反而下降。乙醇电化学氧化是一个失电子过程, 所以也用积分电量来比较氧化活性。虽然乙醇在 Pd 电极上电化学氧化电流密度是在 Pt 电极上的 3.6 倍, 但在两个电极上最高电量密度的曲线斜率几乎接近, 说明了其电化学氧化时其失去电子数一样, 只是在 Pd 电极上更容易失去电子, 可以在更负电位下被氧化。

参考文献 (References)

- [1] 衣保廉. 燃料电池——高效、环境友好的发电方式[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] G. S. Martin, D. Thomas, P. B. Guy, et al. Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy. Science, 2003, 302(5645): 624-627.
- [3] 王新东, 谢晓峰, 王萌等. 直接甲醇燃料电池关键材料与与技术[J]. 化学进展, 2011, 23(2): 509-519.

- [4] C. W. Xu, L. Q. Cheng, Y. L. Liu, et al. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(5): 997-1001.
- [5] K. Nishimura, K. Kunimatsu, K. Machida, et al. Electrocatalysis on Pd + Au alloy electrodes: Part III. IR spectroscopic studies on the surface species derived from CO and CH₃OH in NaOH solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1989, 260(1): 167-179.
- [6] C. W. Xu, Z. Q. Tian, S. P. Jiang, et al. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2610-2618.
- [7] S. W. Xie, S. Chen, C. W. Xu, et al. Comparison of alcohol electrooxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6(4): 882-888.
- [8] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, et al. Direct electrodeposition of tetrahedral Pd nanocrystals with high-index facets and high catalytic activity for ethanol electrooxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(22): 7580-7581
- [9] C. Bianchini, P. K. Shen. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. *Chemical Reviews*, 2009, 109(9): 4183-4206.
- [10] J. C. Huang, Z. L. Liu, C. B. He, et al. Synthesis of PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(35): 16644-16649.
- [11] F. C. Anson. Application of potentiostatic current integration to the study of the adsorption of cobalt(III)-(ethylenedinitrilo(tetraacetate) on mercury electrodes. *Analytical Chemistry*, 1964, 36(4): 932-934.
- [12] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2001: 33, 195, 222, 223, 226, 253, 298.
- [13] 阿伦 J. 巴德, 拉里 R. 福克纳著, 邵元华, 朱果逸, 董献堆等译. *电化学方法原理和应用(第二版)[M]*. 北京: 化学工业出版社, 2005: 145-146.
- [14] Y. Z. Su, C. W. Xu, J. P. Liu, et al. Electrooxidation of 2-propanol compared ethanol on Pd electrode in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 295-297.