• 研究论文 •

高分散的介孔碳载 Pt 纳米粒子的制备及其对乙二醇的电催化氧化性能

陈智栋^{a,b,c} 陈转霞^a 汤佳丽^a 许 娟^{a,b}
王文昌^{a,b} 曹剑瑜^{*,a,b}

(^a 常州大学石油化工学院 常州 213164)

(^b 江苏省太阳能电池与储能技术重点实验室 常州 213164)

(^c 日本阔智电子有限公司 大阪 590-0906)

摘要 以二氧化硅溶胶为硬模板, 嵌段聚合物 F127 为软模板, 通过双模板法合成了高介孔比例、窄孔径分布的介孔碳 (MC). 进而经乙二醇还原法制备了高分散的 MC 载铂催化剂 (Pt/MC). 采用循环伏安、计时电流、线性扫描伏安和电化学阻抗谱法研究了硫酸溶液中乙二醇在 Pt/MC 催化剂电极上的电催化氧化行为. 实验结果表明, Pt/MC 催化剂对乙二醇的电催化氧化性能显著高于商业化炭黑 XC72R 载 Pt (Pt/XC72R) 催化剂. 电化学阻抗谱分析进一步揭示, 乙二醇在 Pt/MC 催化剂电极上的电氧化反应具有较低的电荷传递电阻. Pt/MC 催化剂高的电催化活性可以归结于 MC 大的孔径和均一的介孔结构对电子传输和传质的促进作用.

关键词 介孔碳; 双模板法; 乙二醇; 电催化; 电荷传递电阻

Highly Dispersed Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon and Its Electrocatalytic Performance for Ethylene Glycol Oxidation

Chen, Zhidong^{a,b,c} Chen, Zhuangxia^a Tang, Jiali^a Xu, Juan^{a,b}
Wang, Wenchang^{a,b} Cao, Jianyu^{*,a,b}

(^a School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

(^b Key Laboratory for Solar Cells and Energy Storage Technology of Jiangsu Province, Changzhou 213164)

(^c Qualtec Electronics Co. Ltd., Osaka 590-0906, Japan)

Abstract Mesoporous carbon (MC) with high mesopore content and narrow pore size distribution was prepared using colloidal silica as hard template and Pluronic F127 triblock copolymer as soft template, respectively. Then highly dispersed Pt catalyst supported on MC was achieved by ethylene glycol (EG) reduction method. Electrooxidation behavior of EG on the Pt/MC catalyst electrode in sulfuric solution was investigated using cyclic voltammogram (CV), chronoamperometry, linear sweeping voltammogram (LSV) and electrochemical impedance spectra (EIS) analysis. The experimental results indicate that the electrocatalytic performance of the Pt/MC catalyst for EG oxidation is much higher than that of Pt/XC72R catalyst. EIS analysis further reveals that the electrooxidation reaction of EG on the Pt/MC catalyst electrode has a lower charge-transfer resistance. The higher electrocatalytic activity of the Pt/MC catalyst may be due to the pro-

* E-mail: jyucan@gmail.com

Received June 24, 2011; revised August 30, 2011; accepted November 3, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21003015, 21103014), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. 2011Z0062), the Priority Academic Program Development (PAPD) of Jiangsu Higher Education Institutions and the Technology Research Foundation of Changzhou University (No. ZMF10020015).

国家自然科学基金 (Nos. 21003015, 21103014)、江苏省企业博士集聚计划基金 (No. 2011Z0062)、江苏省高校优势学科建设工程和常州大学科研基金 (No. ZMF10020015) 资助项目.

motion of the MC support with large pore size and uniform mesoporous structure on electron transfer and mass transfer.

Keywords mesoporous carbon; dual template method; ethylene glycol; electrocatalytic; charge-transfer resistance

燃料电池(Fuel cell)是一种直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效地转变为电能输出的发电装置,是目前我国乃至全世界重点研究的新能源之一^[1]. 直接甲醇燃料电池(DMFC)由于使用甲醇溶液或液态纯甲醇为燃料,相比于使用气体燃料氢气的质子交换膜燃料电池(PEMFC),具有能量密度高、系统结构紧凑、易于微型化、携带方便等优点,在许多领域有着广泛的应用前景^[2,3]. 然而,直接甲醇燃料电池发展成为真正具有商业价值的能源之前,仍然有一些挑战性的难题需要克服,如(1)阳极甲醇缓慢的电氧化动力学;(2)甲醇对质子交换膜的高渗透性;(3)甲醇的毒性与挥发性;(4)阴极的水管理与阳极的 CO₂ 管理等^[4,5]. 为解决或规避这些难题,大量的研究集中于发展更高活性的电催化剂^[6]; 修饰传统的 Nafion 膜^[7]或应用新型的电解质膜^[8]和改进膜电极结构^[9]. 此外,寻找可替代甲醇的有机小分子燃料,如甲酸^[10]、乙醇^[11]和二甲醚^[12]等,也倍受研究者的关注. 其中,乙二醇具有高的沸点、不易挥发、对质子交换膜渗透率极低、且易于电化学氧化的优点,具有比甲醇更高的理论能量密度^[13,14].

在酸性介质中,醇类的长时间氧化不会发生在碱性电解质中常出现的碳酸盐化问题,因此更易于实际应用,但这也导致了一般只有铂系金属及其合金催化剂才具有较高的电催化活性. 近几年,在酸性体系中乙二醇的电催化研究主要集中在 Pt、Pt-M 合金以及 Pt-金属氧化物复合催化剂方面^[11,15~18]. 如, Sieben 和 Duarte^[11]研究了负载在氧化的多壁碳纳米管(O-MWCNT)上的 Pt 和 Pt-Sn 催化剂对乙二醇的电氧化性能. 结果表明, Pt-Sn/O-MWCNT 催化剂的电催化活性明显优于 Pt/O-MWCNT 催化剂. Selvaraj 等^[15]研究了丙三醇还原法制备的 Pt/CNT 和 Pt-Ru/CNT 催化剂对乙二醇的电催化性能. 结果显示,乙二醇在 Pt-Ru/CNT 催化剂电极上的氧化峰电流密度达 12.6 mA·cm⁻²,显著高于其在 Pt/CNT 催化剂的 7.45 mA·cm⁻². Pt-Ru/CNT 催化剂高的电催化活性可能归结于 Ru 在低电位下的水化作用提供了吸附态 OH 物种,将 Pt 表面吸附的中间态产物进一步氧化,导致 Pt 表面释放出更多活性位点. 曲微丽等^[16]研究了乙二醇在 Pt-WO₃/C 电极上的电催化氧化行为,发现无论是酸性还是中性体系中, Pt-WO₃/C 催化剂都具有较高的电催化活性,这主要是由于 WO₃ 的存在降低了

CO 物种在 Pt 表面的吸附强度,减少了催化剂的中毒. 金长春等^[17]以柠檬酸钠为稳定剂,用硼氢化物还原法制备了 Pt-Au/XC72 催化剂,分别研究了其在酸性、中性和碱性体系中对乙二醇的电氧化行为. Chetty 和 Scott^[18]将 Pt, PtRu, PtRuW, PtRuNi 和 PtRuPd 催化剂分别沉积到钛网上作为阳极催化剂层,制备膜电极,考察上述催化剂在酸性体系中对乙二醇的电催化性能,发现 PtRuW 催化剂显示最高的电催化活性.

本文采用双模板法^[19]制备了高介孔比例、窄孔径分布的介孔碳(MC),作为催化剂载体,在其表面沉积铂纳米粒子,得到 Pt/MC 纳米催化剂. 通过 TEM 和 XRD 对该催化剂进行了形貌和结构表征. 采用循环伏安、计时电流、线性扫描伏安和电化学阻抗谱研究和比较了硫酸溶液中乙二醇在 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂电极上的电化学氧化行为.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有化学试剂均为分析纯试剂, Vulcan XC72R 活性炭为美国 Cabot 公司产品,嵌段聚合物 Pluronic F127 购自 Sigma-Aldrich 公司,所有溶液均用超纯水配制,洗涤用水为去离子水,高纯氮气为江苏天鸿化工有限公司产品.

1.2 介孔碳的制备

采用超声波辅助的 Stober 法^[20]制备 SiO₂ 溶胶,用 2 mol·L⁻¹ HCl 调节溶胶的 pH 值至 7.0. 然后加入预先合成的甲阶酚醛树脂^[21]、F127 的乙醇溶液,超声分散 20 min. 待乙醇挥发完全后,将其转移至烘箱中,100 °C 聚合反应 24 h,随后碾磨粉碎,在氮气保护下,以 1 °C·min⁻¹ 的速率升温至 700 °C,保温 5 h,得到硅碳复合物. 接着用质量分数为 15% 的 HF 溶液处理 24 h,去除二氧化硅,再用 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 60 °C 下处理 3 h,抽滤、洗涤至中性,100 °C 下真空干燥 24 h,得到 MC 样品.

1.3 介孔碳载铂催化剂的制备

磁力搅拌下,在 100 mL 的三口烧瓶中,将预先配制好氯铂酸钠的乙二醇溶液滴加到柠檬酸钠的乙二醇溶液中,搅拌 12 h 以形成配合物. 然后用 NaOH 的乙二

醇溶液(质量分数为 5%)调节溶液的 pH 值至大于 12, 加入计算量的 MC 样品, 搅拌过夜. 在氮气保护下, 油浴缓慢升温至 160 °C, 回流反应 6 h, 自然冷却至室温, 用 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液调节反应液 pH 值至小于 1, 然后加入 20 mL 超纯水, 搅拌 48 h, 抽滤、洗涤沉淀物, 70 °C 下真空干燥 24 h, 得到铂质量分数为 20% 的产物. 作为对比, 在相同实验条件下, 制备了铂质量分数为 20% 的 Pt/XC72R 催化剂.

1.4 物理性能表征

采用日本理学 Rigaku D/MAX-2000 型粉末 X 射线衍射仪对催化剂样品进行表征. 测试条件为: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫速 2 (°)·min⁻¹. 采用日本电子 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜表征介孔碳和催化剂的形貌和大小. 采用 ASAP2012C 型比表面积分析仪测试碳材料的比表面积和孔径分布.

1.5 电化学性能测试

1.5.1 工作电极的制备

工作电极基体为玻碳电极(直径 3 mm). 使用前, 分别用 0.5 和 0.03 μm 的 Al₂O₃ 粉末抛光至镜面, 用水和乙醇反复清洗, 自然晾干. 称取 8 mg 的催化剂, 移取 1 mL 的超纯水和 1 mL 的无水乙醇超声分散 30 min, 然后加 0.3 mL Nafion 溶液(质量分数为 5%)超声 1 h, 配制成墨水. 用微量进样器移取 3.0 μL 墨水至玻碳电极表面, 自然晾干得工作电极.

1.5.2 循环伏安、线性扫描伏安和计时电流测试

样品电极的循环伏安、线性扫描伏安和计时电流测试在上海辰华公司的 CHI660B 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极(下面所引用的电位均是相对饱和甘汞电极的). 测试前, 在电解液中通入高纯氮气约 15 min 以脱除溶解的氧气. 实验温度为 25 °C.

1.5.3 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱的测试在上海辰华公司的 CHI660B 电化学工作站上进行, 极化电位为 0.5 V, 采用从高频到低频的自动扫描方式, 频率扫描范围为 10⁴~0.01 Hz, 交流信号正弦波振幅为 5 mV.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 1 是双模板法合成的 MC 的 TEM 图. 可以看出, MC 的孔径在 15~25 nm, 孔径分布均匀. 图 2 为 MC 的氮气吸附-脱附等温曲线和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线. MC 的吸附过程属于 IV 型等温吸附, 表

明其孔道主要以介孔形式存在, 吸附-脱附的滞后环出现在高压区, 说明孔径分布很窄^[22], 这也进一步确认了 TEM 图的结果. 从表 1 可以看到, MC 的平均孔径为 18 nm, BET 比表面积为 272 m²·g⁻¹, 高于 XC72R 的比表面积(218 m²·g⁻¹), 介孔比表面所占总比表面的比例超过 91%, 即绝大部分是介孔, 微孔极少. 相反 XC72R 含有较多的微孔, 介孔比例低于 33%. 而且 MC 总的孔体积接近 XC72R 的总孔体积的 3 倍. MC 大量的介孔以及大的比表面积和孔体积可以为传质和电子传输提供良好的通道.

图 3 是 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂的 XRD 谱图. 在 2θ 为 25° 处的衍射峰归属为碳载体中石墨碳的(002)晶面衍射. 在 2θ 为 40°, 67° 和 80° 附近的衍射峰均为 Pt 的面心立方晶体结构特征衍射峰, 分别对应于 Pt(111), Pt(220)和 Pt(311)晶面衍射峰. 各特征峰明显宽化, 强度较弱, 表明 Pt 粒子粒径很小. 通过 Scherrer 公式^[23]和利用 Pt(220)衍射峰的半峰宽可计算出 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径分别为 1.8 和 1.9 nm. 利用 Antolini 的方法^[24,25], 依据 Pt(111)晶面衍射峰峰高与碳衍射峰峰高的比, 计算得到两种催化剂中 Pt 粒子的相对结晶度分别为 1.2 和 1.4, 表明两种催化剂中 Pt 粒子的平均粒径和相对结晶度都较小并相近. 图 4 比较了 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂的 TEM 图. 可以看出, 球形的 Pt 纳米粒子良好地分散在 MC 上, 平均粒径为约 2.2 nm, 与 XRD 分析结果基本一致. 相比之下, 分散在 XC72R 上的 Pt 粒子虽然也具有较好的分散性, 但存在明显的团聚现象. Pt/MC 催化剂中 Pt 粒子较小的粒径和良好的分散度可能是由于 MC 制备中采用 NaOH 溶液处理时, 在其表面引入了少量的内酯官能团^[26], 增强了载体与 Pt 粒子相互作用, 导致 Pt 粒子高的分散度和小的粒径.

图 1 MC 的 TEM 图

Figure 1 TEM image of the MC

2.2 乙二醇的电催化氧化性能

图 5 是 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂电极在 0.5 mol·L⁻¹ EG+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 从图上可以看到, 在 -0.2~1.0 V 电位范围内, Pt/MC 和

表 1 MC 和 XC72R 的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of MC and XC72R

	D/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
MC	18	272.2	23.4	248.8	1.16
XC72R	4.9	218.4	148.3	70.1	0.41

图 2 MC 的氮气吸附-脱附等温曲线和 BJH 孔径分布曲线
Figure 2 N_2 adsorption-desorption isotherm at 77 K and BJH pore size distribution of the MC

图 3 Pt/MC 和 Pd/XC72R 催化剂的 XRD 图
Figure 3 XRD patterns of Pt/MC and Pt/XC72R catalysts

Pt/XC72R 催化剂电极上都没有出现氢的吸脱附峰, 说明乙二醇在低电位下能较强烈地吸附在电极表面从而抑制氢的吸脱附反应^[18]. 在正向扫描时, 乙二醇在 Pt/XC72R 催化剂电极上的起始氧化电位在 0.434 V 左右, 氧化峰电位为 0.633 V, 氧化峰电流密度约为 $7.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 而对于 Pt/MC 催化剂电极, 正扫时乙二醇的起始氧化电位在约 0.427 V, 氧化峰电位为 0.614 V, 比在 Pt/XC72R 电极上负移了 19 mV, 相应的氧化峰电流密度达到 $13.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比在 Pt/XC72R 电极上有显著的增加. 上述结果表明 Pt/MC 催化剂比 Pt/XC72R 催化

图 4 (a) Pt/XC72R 和(b) Pt/MC 催化剂的 TEM 图
Figure 4 TEM images of (a) Pt/XC72R and (b) Pt/MC catalysts

剂对乙二醇的氧化有更好的电催化活性, 这可能主要归结于 Pt 在 MC 上良好的分散性以及 MC 大的孔径、均一的介孔结构对乙二醇传质的促进作用. 通过计时电流测试, 可以比较不同催化剂对乙二醇电氧化的催化稳定性. 图 6 为电位恒定在 0.6 V 时, 乙二醇在 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂电极上氧化的计时电流曲线. 由图可知, 随着时间延长, 电极上的电流逐渐下降. 当时间接近 3000 s 时, 电流基本达到稳定状态, 在 3000 s 时, 乙二醇在 Pt/XC72R 和 Pt/MC 催化剂电极上的电流密度分别为 1.12 和 $1.71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 可见 Pt/MC 催化剂的催化稳定性明显优于 Pt/XC72R 催化剂, 这可能是由于 MC 的界面临域效应^[27], 有助于稳定 Pt 催化剂的活性中心,

图 5 (a) Pt/MC 和(b) Pt/XC72R 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线
Figure 5 Cyclic voltammetry curves of (a) Pt/MC and (b) Pt/XC72R catalyst electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution

提高了催化剂的稳定性. 另一方面, 在催化剂制备中, 介孔孔道的限域效应也导致在限域空间内沉积的 Pt 粒子粒径较均一, 这同样有利于催化剂保持高的稳定性.

图 6 (a) Pt/MC 和(b) Pt/XC72R 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, 在 0.6 V 下的计时电流曲线
Figure 6 Chronoamperometric curves of (a) Pt/MC and (b) Pt/XC72R catalyst electrodes in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at 0.6 V

图 7 给出了 Pt/MC 催化剂电极在不同扫描速率下的静态极化曲线. 可以看到, 随着扫速从 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 峰电流不断增加, 表明乙二醇的电氧化是一个不可逆过程. 图 7 的插图为在电极上正向扫描峰电流 I_p 与扫速平方根之间的关系. 可以看到, 在该催化剂电极上峰电流与扫速平方根呈良好的线性关系, 表明乙二醇电催化氧化受扩散控制.

图 7 Pt/MC 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的不同扫速下的线性扫描伏安曲线
Figure 7 Linear sweeping voltammograms of Pt/MC catalyst electrode in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at different scan rate

a: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, c: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, d: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.3 乙二醇的电催化的交流阻抗分析

电化学阻抗谱可以提供丰富的电极反应信息, 阻抗弧的形状和大小与电极/电解质界面的电荷传递过程密切相关. 图 8 给出了电极电位为 0.5 V 时, 乙二醇在 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂电极上电氧化反应的电化学阻抗谱及相应的拟合曲线, 其中图 8 中的插图为拟合所采用的等效电路图. 从图上可以看出, 乙二醇在 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂电极上电氧化的交流阻抗曲线均表现为一段变形的阻抗弧, 乙二醇在 Pt/MC 催化剂电极上的阻抗弧要明显小于在 Pt/XC72R 催化剂电极上的阻抗弧. 进一步由表 2 中阻抗谱的拟合数据可以看出, 乙二醇在 Pt/MC 催化剂电极上电氧化反应的电荷传递电阻 (R_{ct}) 为 $5.6 \text{ k}\Omega$, 显著小于其在 Pt/XC72R 催化剂电极的电荷传递电阻 ($35.1 \text{ k}\Omega$). 这也进一步证明, 相比于 Pt/XC72R 催化剂, Pt/MC 对于乙二醇电氧化具有更高的催化活性. 此外, 两个样品的阻抗弧的半径均较大, 说明乙二醇在催化电极上的电氧化是一个慢的动力学过程, 乙二醇或中间产物强烈吸附在 Pt 的活性位上, 阻碍了乙二醇在 Pt 活性位上继续吸附和脱氢氧化^[28]. 此外, 由表 2 还可观察到, Pt/MC 催化剂中拟合参数 R_s 值为 11.6Ω , 略小于 Pt/XC72R 的 13.2Ω , 说明 Pt/MC 催化剂的欧姆电阻小于 Pt/XC72R 的欧姆电阻, 即载体 MC 的导电性能优于 XC72R. 图 9 给出了不同极化电位下乙二醇在 Pt/MC 电极上电氧化反应的电化学阻抗谱. 可以观察到, 乙二醇电氧化反应的阻抗曲线强烈地受到极化电位的影响. 总体上, 随着极化电位增大, 阻抗弧的半径迅速收缩. 图 9 中的插图为极化电位对乙二醇电氧化反应的 R_{ct} 的影响, R_{ct} 值由电化学阻抗谱的等效电路拟合得到. 当极化电位从 0.1 V 增大到 0.4 V , 电荷传递电阻

图 8 (a) Pt/MC 和(b) Pt/XC72R 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中在 0.5 V 下的电化学阻抗谱
Figure 8 Electrochemical impedance spectra of (a) Pt/MC and (b) Pt/XC72R catalyst electrodes in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at 0.5 V

减小,表明电子传输速率增加,电化学反应的驱动力增大.当极化电位超过 0.4 V 时,电荷传递电阻反而稍有增大,这可能是由于随着极化电位进一步增加,反应的速率控制步骤由动力学控制转变为扩散控制所致^[29].

表 2 基于 CPE 的等效电路模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters for the CPE-based equivalent circuit model

Parameter	Pt/XC72R	Pt/MC
R_s/Ω	13.2	11.6
$C \times 10^{-4}/F$	3.81	4.88
$R_e \times 10^3/\Omega$	3.94	0.69
$Q \times 10^{-3}/S\text{sec}^n$	2.05	11.5
n	0.917	0.362
$R_{ct} \times 10^3/\Omega$	35.1	5.6

图 9 不同极化电位下 EG 在 Pt/MC 催化剂电极上电氧化的电化学阻抗谱以及极化电位对电荷传递电阻的影响(插图)

Figure 9 Electrochemical impedance spectra of EG electrooxidation on the Pt/MC catalysts electrode under different electrode potentials and the effect of electrode potential on the charge-transfer resistance (R_{ct})

3 结论

上述结果表明, Pt/MC 催化剂在酸性溶液中对乙二醇氧化的电催化性能要明显优于 Pt/XC72R 催化剂,由于 Pt/MC 和 Pt/XC72R 催化剂中 Pt 粒子平均粒径和相对结晶度接近,因此, Pt/MC 催化剂高催化性能的原因可归结于载体 MC 大的孔径和均一的介孔结构有利于电子传输和乙二醇的传质扩散.

References

- Acres, G. J. K. *J. Power Sources* **2001**, *100*, 60.
- Dyer, C. K. *J. Power Sources* **2002**, *106*, 31.
- Agnolucci, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4319.

- Wang, C. Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4727.
- Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W.; Ho, S. L.; Hasran, U. A. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 743.
- Liu, J. Y.; Cao, J. Y.; Wang, Q. H.; Li, X. W.; Zou, Z. Q.; Yang, H. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 159.
- Lin, H. L.; Yu, T. L.; Huang, L. N. *J. Power Sources* **2005**, *150*, 11.
- Silva, V. S.; Weisshaar, S.; Reissner, R.; Ruffmann, B.; Vetter, S.; Mendes, A.; Madeira, L. M.; Nunes, S. *J. Power Sources* **2005**, *145*, 485.
- Cao, J. Y.; Chen, M.; Chen, J.; Wang, S. J.; Zou, Z. Q.; Li, Z. L.; Akins, D. L.; Yang, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 4622.
- Zhong, Q.-L.; Wang, X.-C.; Zhang, L.; Zhang, X.-H.; Xiang, J.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1960 (in Chinese).
(钟起玲, 王小聪, 章磊, 张小红, 向娟, 任斌, 田中群, 化学学报, **2003**, *61*, 1960.)
- Sieben, J. M.; Duarte, M. M. E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3313.
- Mench, M. M.; Chance, H. M.; Wang, C. Y. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, 1.
- Serov, A.; Kwak, C. *Appl. Catal. B* **2010**, *97*, 2.
- Qu, W.-L.; Wu, B.; Sun, F.; Gao, Y.; Lu, T.-H.; Liu, C.-P.; Xing, W. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1565 (in Chinese).
(曲微丽, 邬冰, 孙芳, 高颖, 陆天虹, 刘长鹏, 邢巍, 化学学报, **2005**, *63*, 1565.)
- Selvaraj, V.; Vinoba, M.; Alagar, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 537.
- Qu, W.-L.; Wu, B.; Sun, F.; Gao, Y.; Lu, T.-H.; Liu, C.-P.; Xing, W. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2005**, *21*, 804 (in Chinese).
(曲微丽, 邬冰, 孙芳, 高颖, 陆天虹, 刘长鹏, 邢巍, 物理化学学报, **2005**, *21*, 804.)
- Jin, C. C.; Sun, C.; Dong, R. L.; Chen, Z. D. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 321.
- Chetty, R.; Scott, K. J. *Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 1077.
- Zhao, G. W.; He, J. P.; Zhang, C. X.; Zhou, J. H.; Chen, X.; Wang, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1028.
- Stober, W.; Fink, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Yang, H. F.; Li, Z.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
- Fang, B. Z.; Kim, M.; Hwang, S.; Yu, J. S. *Carbon* **2008**, *46*, 878.
- Radmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. J. *J. Catal.* **1995**, *154*, 98.
- Antolini, E.; Cardellini, F. J. *J. Alloys Compd.* **2001**, *315*, 118.
- Liu, C.-Y.; Xu, B.; Tang, Y.-W.; Cao, G.-P.; Yang, Y.-S.; Lu, T.-H. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2011**, *27*, 604 (in Chinese).
(刘春艳, 徐斌, 唐亚文, 曹高萍, 杨裕生, 陆天虹, 物理化学学报, **2011**, *27*, 604.)
- Shim, J.-W.; Park, S.-J.; Ryu, S.-K. *Carbon* **2001**, *39*, 1635.
- Fu, Q.; Li, W.-X.; Yao, Y.-X.; Liu, H.-Y.; Su, H.-Y.; Ma, D.; Gu, X.-K.; Chen, L.-M.; Wang, Z.; Zhang, H.; Wang, B.; Bao, X.-H. *Science* **2010**, *328*, 1141.
- Yang, S.-D.; Zhang, X.-G.; Huang, J.-S.; Sun, J.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2007**, *23*, 1224 (in Chinese).
(杨苏东, 张校刚, 黄建书, 孙景玉, 物理化学学报, **2007**, *23*, 1224.)
- Ciureanu, M.; Roberge, R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3531.

(A1106231 Qin, X.)