

玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极电催化性能

黄映恒^{1,2}, 侯蕾¹, 童张法¹, 韦藤幼¹

1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004

2. 广西大学材料科学与工程学院, 南宁 530004

摘要 采用电沉积法制备了玻碳基 Pt/C 电极和玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 电极, 利用扫描电镜表征了电极表面形貌, 应用电化学工作站测试了电极的电催化性能。根据循环伏安曲线分析可知, 玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极电催化乙醇性能明显, 电极反应速度快, 氧化过程主要受乙醇分子的扩散控制, 氧化电流较大, 相对玻碳基 Pt/C 电极第一氧化峰电位, 玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极正向扫描第一氧化峰电位降低 237mV, 是电催化乙醇潜在的特色电极。

关键词 磷酸镍铵; Pt/C 电极; 电催化; 乙醇

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.31.001

Electro-catalytic Properties of Glassy Carbon Base Pt/C/NH₄NiPO₄ Electrode

HUANG Yingheng^{1,2}, HOU Lei¹, TONG Zhangfa¹, WEI Tengyou¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

2. School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract The glassy carbon base Pt/C electrode and the glassy carbon base Pt/C/NH₄NiPO₄ electrode were prepared by the electrodeposition method. The surface morphology of the electrode was characterized by SEM, and the electro-catalytic properties of the electrode were measured by the electrochemical workstation. It is shown that the glassy carbon base Pt/C/NH₄NiPO₄ electrode has better electro-catalytic activity, with a larger oxidation current and a faster electrode reaction rate, and the oxidation process is mainly controlled by the diffusion of the ethanol molecules. The glassy carbon base Pt/C/NH₄NiPO₄ electrode has a potential to replace other electrodes for the ethanol electro-catalytic oxidation, as its first oxidation potential at the positive scanning is reduced by 237mV as compared with the glassy carbon base Pt/C electrode.

Keywords NH₄NiPO₄; electrode Pt/C; electro-catalysis; ethanol

0 引言

随着绿色环保燃料电池的使用和推广, 电催化氧化乙醇研究受到广泛重视^[1,2], 作为传统电催化氧化有机小分子甲醇和乙醇的 Pt 电极的改性研究越来越受到重视, 改性的方法较多是制备含其他金属元素的电极, 如 Pt-Ni 电极等^[3,9]。俞贵艳等^[3]利用多元醇方法制备 Pt-Ni/C 纳米催化剂; 孙盾等^[4]采用电化学置换法制备得到类核壳型 Ni-Pt 电催化剂; 丁晓春等^[5]采用 NaBH₄ 还原法将不同原子比的铂镍负载于 CMK-5 (由

SBA-15 模板所得的碳载体) 表面, 在催化剂中主要以化合态存在的镍(NiO、Ni(OH)₂ 和 NiOOH) 等。本研究组设计了 Pt/C/NH₄NiPO₄ 电极, 该电极一方面具有 Pt-Ni/C 电极的优点, 在还原电流作用下, N²⁺还原生成 Ni, 同时具有 Pt-Ni/C 复合电极的活性成分; 另一方面该电极具有一定的电容量^[10,11], 可瞬时提供大电流, 满足不同实验的需要。研究采用电沉积法制备玻碳基 Pt/C 电极和玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 电极, 扫描电镜表征电极表面形貌, 并应用电化学工作站测试电极的电催化性

收稿日期: 2013-04-03; 修回日期: 2013-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51164007)

作者简介: 黄映恒, 副教授, 研究方向为电化学功能材料, 电子邮箱: huangyingheng@163.com; 侯蕾(共同第一作者), 硕士研究生, 研究方向为电化学功能材料, 电子邮箱: houlei945@sina.com

能,分析玻碳基 $\text{Pt/C/NH}_4\text{NiPO}_4$ 复合电极催化乙醇性能,以期为工业应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

无水乙醇(A.R.,成都市科龙化工试剂厂),活性炭(A.R.,台山市化工厂有限公司),氯铂酸(A.R.,上海精细化工材料研究所),硼氢化钠(A.R.,成都市科龙化工试剂厂),硫酸(A.R.,廉江市爱廉化试剂有限公司)。

扫描电镜(SEM)分析采用日本日立 S-3400 型扫描电子显微镜,电化学测量采用武汉科思特 CS310 型电化学工作站。

1.2 磷酸镍铵的制备

参照文献[10],[11]制备,以乙酸镍和磷酸二氢氨为原料,添加氢氧化钠和聚乙二醇,混合研磨,低温固相反应合成磷酸镍铵。

1.3 电极的制备

将玻碳电极分别在 5# 金相砂纸、0.30 和 $0.05\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉上磨至镜面,淋洗干净后,在 3 次蒸馏水中超声清洗,再用 3 次蒸馏水淋洗干净,晾干。取 10.0mg 活性炭或 10.0mg 活性炭与磷酸镍铵的混合物(二者质量比为 1:1),加入 4mL 无水乙醇和 $100\mu\text{L}$ 5% 的 Nafion 溶液,超声分散 45min,形成墨状浆液。用微型注射器吸取 $10\mu\text{L}$, 均匀涂覆在玻碳电极上,自然晾干,制得修饰的玻碳电极。

采用电沉积法在修饰的玻碳电极上沉积 Pt 粒子:在 30mL 0.5mol/L 硫酸溶液+2mL 0.0359mol/L 氯铂酸溶液的混合液中循环伏安扫描 30 次(扫描速率 50mV/s,扫描电位-0.25~0.65V) 电沉积 Pt, 再制得玻碳基 Pt/C 电极和玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极。

1.4 电化学测量和电极材料表征

电化学测量采用常规三电极体系,工作电极为玻碳基 Pt/C 电极或玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,测试电极的循环伏安曲线;进行循环伏安测试的电位扫描速率均为 10~60mV/s,使用的电解液为 0.5mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +0.5mol/L H_2SO_4 溶液,测量温度为室温。采用日立 S-3400 型扫描电子显微镜对电极表面材料进行形貌表征。

2 结果与讨论

2.1 磷酸镍铵的形貌特征

图 1 是在温度 90°C 、固定原料投料量($n_{\text{Ni}}:n_{\text{NiCl}}=4:1$),不同反应时间下制得产物的 SEM 图。由图 1 可见,反应时间为 1h 和 2h 时制得的样品易团聚且晶体形态不明显;反应时间为 3h 时样品分布均匀且结晶度较前两者有所增大;反应时间为 4h 时样品的晶体形态明显,且与 24h 时制得的样品的 SEM 谱图相似,产物磷酸镍铵呈现片层结构。本文中用于电极的磷酸镍铵样品均是反应时间为 4h 时制得的产物。

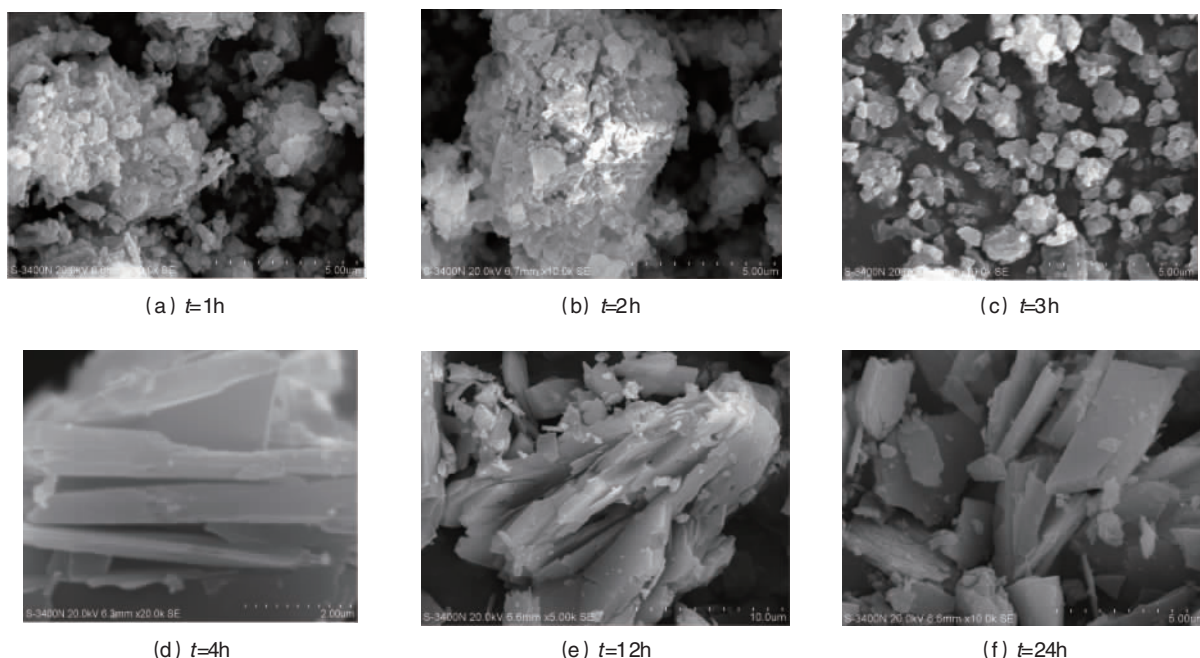


图 1 不同反应时间下制备的磷酸镍铵样品 SEM 图

Fig. 1 SEM image of the NH_4NiPO_4 samples with different reaction time

2.2 玻碳基 Pt/C 电极的电催化性能

图 2 是玻碳基 Pt/C 电极在 0.5mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +0.5mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。不同的扫描速率 v , 氧化峰 A_1

的氧化电位 E 随扫描速率变化而略有变化, 氧化电流 I 随扫描速率变化较大; 氧化峰 A_2 的电位和电流基本不随扫描速率变化而变化。具体峰电位 φ 和峰电流 i_p 数据见表 1。

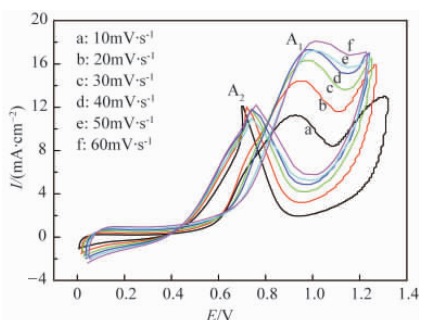


图2 室温下 Pt/C 电极在 0.5mol/L C₂H₅OH+0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of glassy carbon base Pt/C electrode in 0.5mol/L C₂H₅OH+0.5mol/L H₂SO₄ solution at room temperature

表1 扫描速率对峰电位和峰电流的影响

Table 1 Effect of scan rate on peak potential and peak current of ethanol oxidation

$v/$ (mV·s ⁻¹)	$v^{1/2}$	$\varphi_p(A_1)/$ V	$i_p(A_1)/$ (mA·cm ⁻²)	$i_p(A_1)/$ $v^{1/2}$	$\varphi_p(A_3)/$ V	$i_p(A_3)/$ (mA·cm ⁻²)	$i_p(A_3)/$ $v^{1/2}$
10	3.16	0.929	11.3	3.58	0.704	12.1	3.83
20	4.47	0.951	14.4	3.22	0.720	12.0	2.68
30	5.48	0.980	16.3	2.97	0.739	11.8	2.15
40	6.32	0.993	17.3	2.74	0.741	11.8	1.87
50	7.07	1.010	17.2	2.43	0.740	11.0	1.56
60	7.75	1.010	18.1	2.34	0.760	12.2	1.57

根据表1数据,作 $i_p-v^{1/2}$ 曲线,如图3所示。图3(b)是图3(a)的部分放大图。正扫氧化峰 A₁ 的峰电流与扫描速率的平方根在 10~40mV/s 扫速范围内呈线性关系,可以推测乙醇分子在玻碳基 Pt/C 电极上的氧化过程主要受乙醇分子扩散的影响,但负扫氧化峰 A₃ 的 i_p 与扫描速率 $v^{1/2}$ 不成线性关系,电极过程应为混合控制机制。

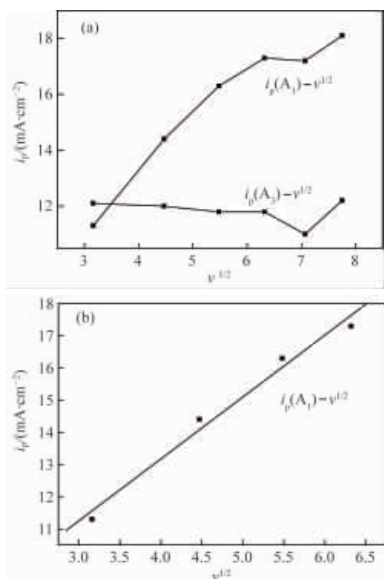


图3 氧化峰峰电流和扫描速率的关系曲线

Fig. 3 Curve of scan rate against oxidation peak current

回归方程式表达式:

A₁ 峰: $i_p(A_1)=1.9227v^{1/2}+5.4857$, 线性回归系数 $R=0.9913$, 标准误差为 0.4252(扫描速率 10~40mV/s 内, $R=0.9913 > 0.98$ 满足线性回归的要求)。

2.3 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极的电催化性能

图4为 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极在 0.5mol/L C₂H₅OH+0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的不同扫描速率的循环伏安图。3个氧化峰的峰电位都随着扫描速率的变化而略有变化,但基本稳定。正向扫描的两个氧化峰峰电流都随扫描速率的增加而增加,负向扫描时氧化峰峰电流随扫描速率的增加变化不大,具体数据见表2。

比较图2和图4,明显发现 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极电催化氧化乙醇性能相对 Pt/C 复合电极电催化氧化性能要好。正向扫描时, Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极第1个氧化峰平均电位为 0.742V, Pt/C 复合电极第1个氧化峰平均电位为 0.979V,相差 237mV。

根据表2数据,做 $i_p-v^{1/2}$ 曲线,如图5所示。图5(b)、(c)是图5(a)的部分放大图。正扫氧化峰 A₁ 的 i_p 与扫描速率 $v^{1/2}$ 在 10~40mV/s 扫速范围内成线性关系,正扫氧化峰 A₂ 的峰电流与扫描速率的平方根在 10~60mV/s 扫速范围内呈线性关系,则可以推测乙醇分子在此玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极上的氧化过程主要受乙醇分子的扩散控制,但负扫氧化峰 A₃ 的 i_p 与扫描速率 $v^{1/2}$ 不成线性关系。

回归方程表达式:

A₁ 峰: $i_p(A_1)=1.3400v^{1/2}+2.7061$, 线性回归系数 $R=0.9953$, 标准误差为 0.2169(扫描速率 10~40mV/s 内, $R=0.9953 > 0.98$ 满足线性回归的要求);

A₂ 峰: $i_p(A_2)=1.7117v^{1/2}+1.9106$, 线性回归系数 $R=0.9963$, 标准误差为 0.2850(扫描速率 10~60mV/s 内, $R=0.9963 > 0.98$ 满足线性回归的要求)。

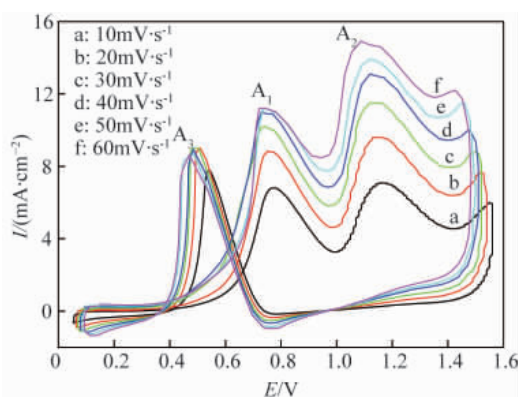


图4 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极在 0.5mol/L C₂H₅OH+0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of glassy carbon base Pt/C/NH₄NiPO₄ electrode in 0.5mol/L C₂H₅OH+0.5mol/L H₂SO₄ solution at room temperature

表 2 扫描速率对峰电位和峰电流的影响

Table 2 Effect of scan rate on peak potential and peak current of ethanol oxidation

$v/(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$	$v^{1/2}$	$\varphi_p(\text{A}_1)/\text{V}$	$i_p(\text{A}_1) / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$i_p(\text{A}_1)/v^{1/2}$	$\varphi_p(\text{A}_2)/\text{V}$	$i_p(\text{A}_2) / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$i_p(\text{A}_2)/v^{1/2}$	$\varphi_p(\text{A}_3)/\text{V}$	$i_p(\text{A}_3) / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$i_p(\text{A}_3)/v^{1/2}$
10	3.16	0.772	6.81	2.16	1.16	7.09	2.24	0.539	7.74	2.45
20	4.47	0.753	8.85	1.98	1.14	9.60	2.15	0.510	9.00	2.01
30	5.48	0.741	10.2	1.86	1.13	11.5	2.10	0.503	9.00	1.64
40	6.32	0.730	11.0	1.74	1.12	13.1	2.07	0.485	8.93	1.41
50	7.07	0.736	11.2	1.58	1.12	13.9	1.97	0.489	8.63	1.22
60	7.75	0.721	11.2	1.45	1.09	14.9	1.92	0.470	8.63	1.11

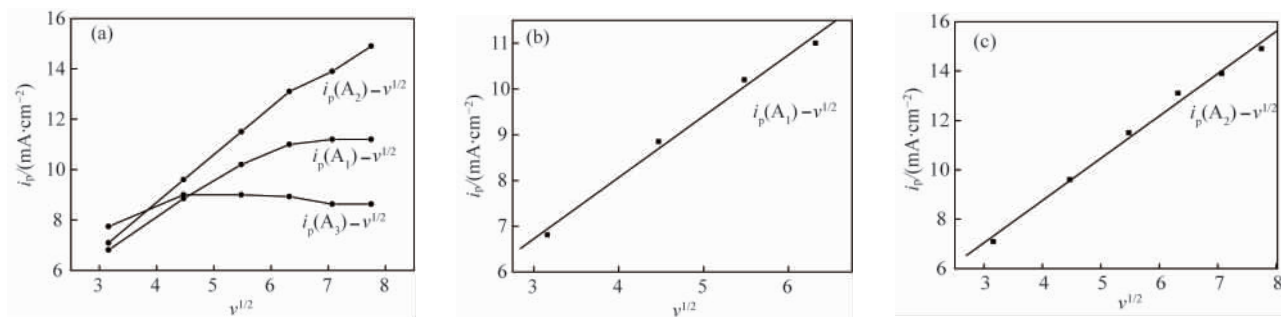


图 5 氧化峰峰电流和扫描速率的关系
Fig. 5 Curve of scan rate against oxidation peak current

2.4 电极表面材料 SEM 图谱分析

图 6 是进行电化学测量前电极表面的 SEM 图,其中图 6(a) 为玻碳基 Pt/C 电极经电化学测量前电极表面的 SEM 图,Pt 粒子在电极表面分布较均匀,但 Pt 微粒被包覆于其他材料中,未能裸露在电极表面;图 6 (b) 为玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极经电化学测量前电极表面的 SEM 图,电极表面 Pt 粒子分布均匀,且大量 Pt 微粒裸露在电极表面,催化反应的有效表面积增加。

图 7 为进行电化学测量后电极表面的 SEM 图。图 7(a) 为不同放大倍数下玻碳基 Pt/C 电极经过电化学测量后电极表面的 SEM 图,电极表面材料排列杂乱,材料分布不均匀。图 7(b)为不同放大倍数下,玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极经过电化学测量后电极表面的 SEM 图,电极表面显蜂窝状,材料颗粒分布均匀,Pt 微粒分散性也较好。电极材料的物理分布有利于 NH_4NiPO_4 协同 Pt 粒子电催化氧化乙醇。

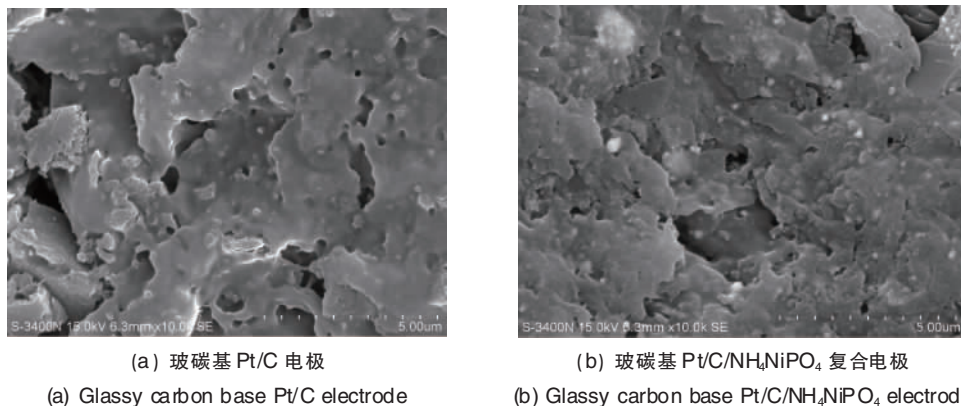
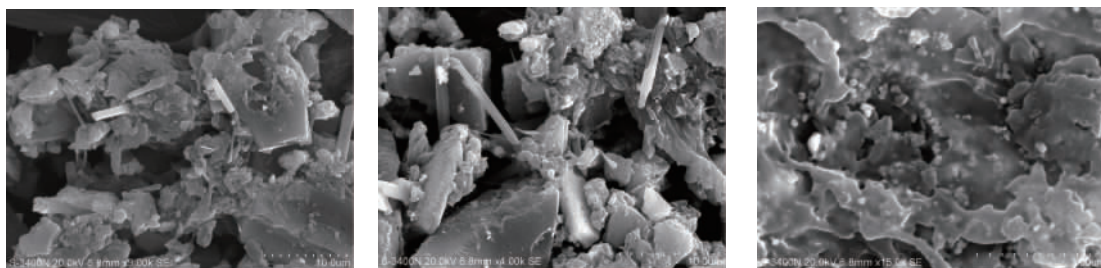
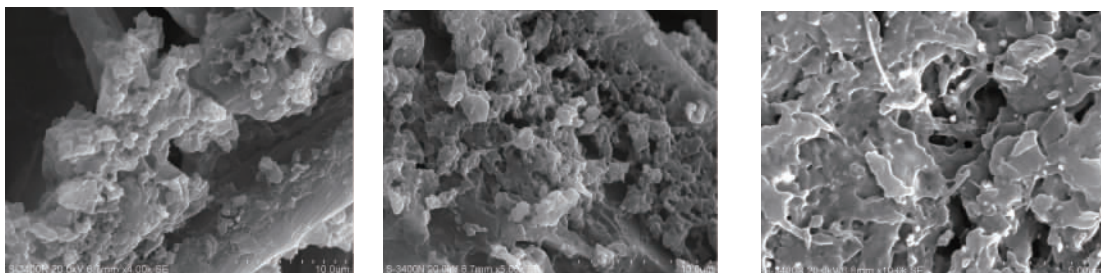


图 6 电化学测量前电极表面的 SEM 图
Fig. 6 SEM image of the surface of electrode before the electrochemical measurement



(a) 玻碳基 Pt/C 电极 (从左至右放大倍数为 3000,4000,15000 倍)

(a) Glassy carbon base Pt/C electrode (from left to right, with magnification of 3000,4000,15000 times)



(b) 玻碳基 Pt/C/NH₄NiPO₄ 复合电极 (从左至右放大倍数为 4000,5000,10000 倍)

(b) Glassy carbon base Pt/C/NH₄NiPO₄ electrode (from left to right, with magnification of 4000,5000,10000 times)

图 7 电化学测量后电极表面的 SEM 图

Fig. 7 SEM image of the surface of electrode after the electrochemical measurement

3 结论

低温快速固相制备的高纯度 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微米材料,可应用于玻碳基 Pt/C 复合电极中作为助剂。循环伏安结果显示,乙醇分子在玻碳基 Pt/C 电极和玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极上的氧化过程主要受乙醇分子的扩散控制,电极反应速率较快。玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极的电催化氧化乙醇性能明显,氧化电流较大,正向扫描第一氧化峰电位相对玻碳基 Pt/C 电极第一氧化峰电位降低了 237mV,是电催化乙醇潜在的特色电极。

参考文献 (References)

- [1] 罗彬,周德璧,赵大鹏,等.直接乙醇燃料电池阳极催化材料的研究进展[J].材料导报,2007,21(S9):288-291.
Luo Bin, Zhou Debi, Zhao Dapeng, et al. Materials Review, 2007, 21 (S9): 288-291.
- [2] 朱科,陈延禧,张继炎.直接乙醇燃料电池的研究现状及前景[J].电源技术,2004,28(3):187-190.
Zhu Ke, Chen Yanxi, Zhang Jiyan. Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(3): 187-190.
- [3] 俞贵艳,陈卫祥,赵杰,等. PtNi/C 催化剂的合成及其对甲醇氧化的电催化性能[J].浙江大学学报:工学版,2007,41(12):2107-2111.
Yu Guiyan, Chen Weixiang, Zhao Jie, et al. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2007, 41(12): 2107-2111.
- [4] 孙盾,何建平,周建华,等.电化学置换法制备高 Pt 利用率的类核壳型 Ni-Pt 电催化剂[J].物理化学学报,2010,26(5):1219-1224.
Sun Dun, He Jianping, Zhou Jianhua, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5): 1219-1224.
- [5] 丁晓春,陈秀,周建华,等. CMK-5 负载 Pt-Ni 合金催化剂及其甲醇电化学氧化性能[J].物理化学学报,2011,27(3):711-716.
Ding Xiaochun, Chen Xiu, Zhou Jianhua, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(3): 711-716.
- [6] 王星砾,王辉,雷自强,等. Pt 修饰的 Ni/C 催化剂电催化氧化乙醇性能[J].催化学报,2011,32(9):1519-1524.
Wang Xingli, Wang Hui, Lei Ziqiang, et al. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(9): 1519-1524.
- [7] Ribadeneira E, Hoyos B A. Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(1): 238-242.
- [8] Wang Z B, Yin G P, Zhang J, et al. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 37-43.
- [9] Bonesi A R, Moreno M S, Triaca W E, et al. Modified catalytic materials for ethanol oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(11): 5999-6004.
- [10] 黄映恒,侯蕾,童张法,等.玻碳基 Pt/C/ NH_4NiPO_4 复合电极电催化氧化乙醇[J].北京理工大学学报,2013,33(10):97-102.
Huang Yingheng, Hou Lei, Tong Zhangfa, et al. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2013, 33(10): 97-102.
- [11] 黄映恒. LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) 固相反应合成及其复合电极的应用[D]. 南宁:广西大学,2011.
Huang Yingheng. Solid state synthesis of LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) and their application in electrochemistry composite electrodes [D]. Nanning: Guangxi University, 2011.

(责任编辑 赵业玲)