

[研究简报]

# 一种新型的钛基纳米多孔网状铂电极对 甲醇氧化反应的电催化活性

易清风<sup>1</sup>, CHEN Ai-Cheng<sup>2</sup>, 章晶晶<sup>1</sup>, 黄武<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201;

2. Department of Chemistry, Lakehead University, Thunder Bay, Ontario, P7B 5E1, Canada)

关键词 纳米多孔铂电极; 甲醇氧化; 电催化; 水热法

中图分类号 O646.5

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)09-1768-03

拥有巨大表面的铂系催化剂对甲醇氧化反应具有高度的电催化活性<sup>[1,2]</sup>. 以铂为主体的纳米颗粒催化剂包括碳基纳米铂<sup>[3,4]</sup>、双金属 Pt-Au<sup>[5]</sup>、Pt-Ni<sup>[6]</sup>、Pt-Ru<sup>[7]</sup>或 Pt-Fe 合金<sup>[8]</sup>等. 纳米多孔铂电极由于其特殊的网状结构而具有极大的表面积, 对甲醇氧化和氧还原反应等具有较高的电催化活性, 因此对它们的制备和电化学性能研究具有重要的意义. 目前这类纳米多孔铂电极材料的制备方法主要有过程复杂的电沉积法<sup>[9,10]</sup>、水热法和电解沉积过程相结合的方法<sup>[11]</sup>.

本文利用水热法一步制备出钛基纳米多孔网状铂催化剂(nanoPt/Ti), 并研究了它对甲醇氧化反应的电催化活性.

## 1 实验部分

1.1 仪器与试剂 JEOL 5900LV 扫描电子显微镜(日本电子公司), VoltaLab 40 恒电位仪(PGZ301, France). 钛片(纯度 99.99%), 氯铂酸(分析纯), 甲醇(分析纯, 质量分数为 99.9%), 氢氧化钠(分析纯), 水(Nanopure, 18.2 MΩ·cm), 氩气(纯度为 99.9995%).

1.2 nanoPt/Ti 的制备过程 将钛片置于质量分数为 18% 的盐酸中, 于 85 °C 处理 10 min, 再超声清洗 10 min 后置于 20 mL 耐压 Teflon 反应器中, 依次加入 0.8 g/L H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液及质量分数为 5% 的甲醛溶液, 在 180 °C 下反应 10 h; 冷却至室温后取出样品, 于一定温度下加热干燥 30 min, 制得 nanoPt/Ti.

1.3 电化学性能测试 电化学测量在三电极玻璃电解槽中进行. 大面积铂丝为对电极; 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 通过盐桥的 Luggin 毛细管接近工作电极表面. 电解开始前, 向电解液通高纯氩气至少 20 min 以去除溶解氧. 电化学测量时始终保持氩气通过电解液液面上方. 恒电位阶跃均首先在电位为 -700 mV 下保持 30 s 后, 再将电位阶跃至所研究的值. 所有测量均在室温(22 ± 2) °C 下进行.

## 2 结果与讨论

2.1 电极表面分析 从钛基体和样品的 SEM 图[图 1(A)和(B)]可以看出, 钛片表面上形成了网络

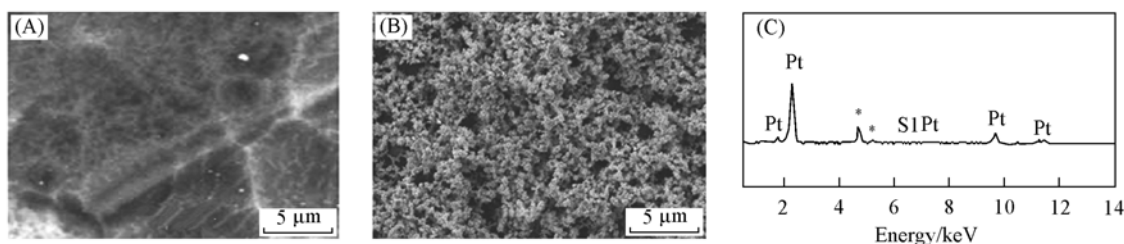


Fig. 1 SEM images of Ti substrate(A), nanoporous Pt/Ti(B) and EDS spectrum of the nanoporous Pt/Ti(C)

收稿日期: 2006-11-21.

基金项目: 湖南省科技计划项目(批准号: 05FJ3052)资助.

联系人简介: 易清风, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学研究. E-mail: yqfy2001@yahoo.com.cn

状多孔催化剂层,颗粒大小约为 150~200 nm;图 1(C)的 EDS 谱表明,能量为 2.1 keV 的强峰是 Pt 的特征峰,结合 SEM 图[图 1(B)]可以看出,基体钛表面被三维的多孔铂颗粒所覆盖,它们相互牢固地连结在一起形成网络结构,使得实际表面积大大增加,有利于甲醇的催化氧化反应.

2.2 循环伏安谱分析 从 0.5 mol/L NaOH 溶液的循环伏安谱(CV)(图 2)可以看出,在 nanoPt/Ti 和 Pt 具有非常相似的特征 Pt 峰:电位约在 -0.8 和 -0.69 V 的还原峰是氢的吸附峰( $H_{\text{adp}}$ ),而在 -0.75 和 -0.68 V 的氧化峰( $H_{\text{oh}}$ )对应于吸附氢的氧化,而且  $H_{\text{adp}}$  和  $H_{\text{oh}}$  都保持着与 Pt 一样的峰形,并且都是可逆过程.说明在钛片上沉积的纳米多孔铂具有和 Pt 一样的氢吸脱附峰特征.此外,氧化和还原电流密度在 nanoPt/Ti 电极上远比在 Pt 电极上大,表明 nanoPt/Ti 电极具有巨大的表面积.在 nanoPt/Ti 电极上,  $H_{\text{adp}}$  的两个峰电流密度分别是 Pt 的 88 和 699 倍,而  $H_{\text{oh}}$  的两个峰电流密度分别是 Pt 的 45 和 26 倍.图 2 还表明, Pt 的双电层电位范围约在 -0.60 ~ -0.20 V 之间,而 nanoPt/Ti 的电极电位范围变窄,但氧化物开始形成的电位均在约 -0.2 V.当正向扫描的最大电位( $E_{\text{max}}$ )为 -0.2 V 时, -0.27 V 的还原峰消失;随着  $E_{\text{max}}$  的增大,还原峰电流增加,表明正向扫描时形成了较多的氧化物. nanoPt/Ti 电极上该还原峰的电流密度是 Pt 上的 74 倍.由于 nanoPt/Ti 电极的表面积和表面活性位置数远高于 Pt 电极,所以其氧还原峰电流密度远高于 Pt 电极;而且在 nanoPt/Ti 电极上,由于正向扫描时形成的氧与电极表面的结合力较强,导致 nanoPt/Ti 电极的氧还原峰电位向负方向移动.

图 3 为甲醇存在下 nanoPt/Ti 和 Pt 的 CV 图,它们的形状很相似,但甲醇在 nanoPt/Ti 电极上的氧化电流密度大大高于 Pt 电极的.表明 nanoPt/Ti 电极对甲醇氧化具有高度的电催化活性.此外,电位在 -0.80 ~ 0.60 V 之间重复扫描 100 次(见图 3 的 nanoPt/Ti),得到了重复性很好的 CV 图,表明纳米网状结构的铂颗粒具有高度的稳定性.

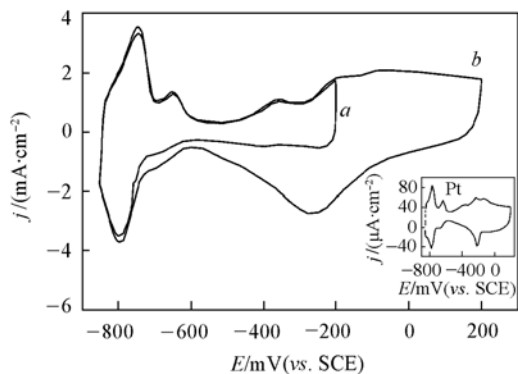


Fig. 2 Cyclic voltammograms in 0.5 mol/L NaOH of Pt (the inset) and nanoPt/Ti at 50 mV/s

a.  $E_{\text{max}} = -200$  mV; b.  $E_{\text{max}} = 200$  mV.

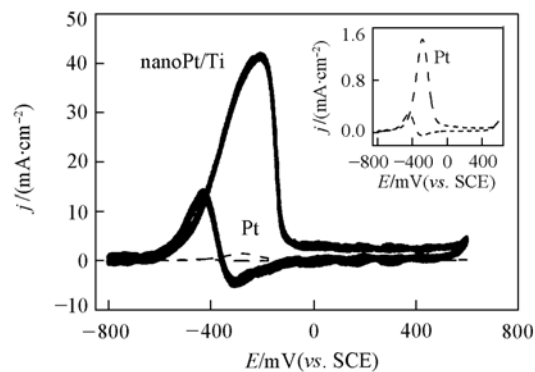
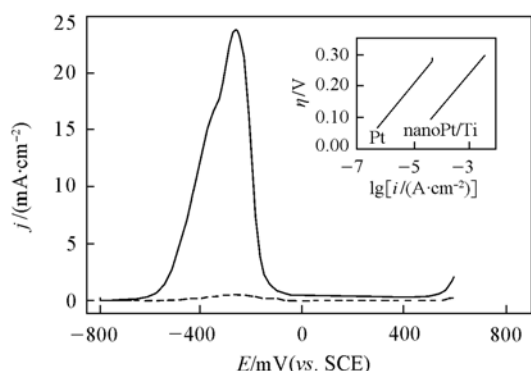


Fig. 3 Repeated sweeping (100 times) CVs of nanoPt/Ti (solid line) at 50 mV/s in 0.5 mol/L NaOH + 0.1 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$

The inset is CV of polycrystalline Pt.

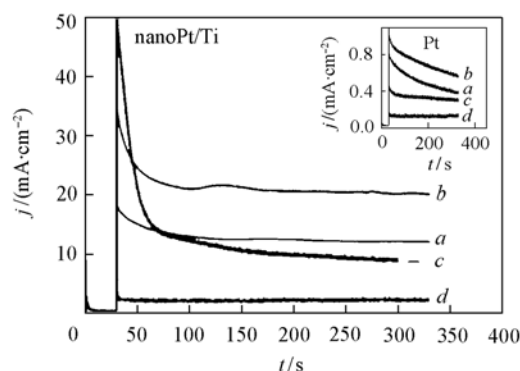
2.3 稳态极化曲线 从图 4 可看出,在甲醇氧化的活化区, nanoPt/Ti 电极上的电流密度远比 Pt 电极的高,其氧化峰电流密度是 Pt 电极上的 45 倍,说明在稳态下 nanoPt/Ti 电极对甲醇氧化的电催化活性仍然很高.在 nanoPt/Ti 电极上的 Tafel 斜率为 101 mV(图 4 插图),低于 Pt 电极上的 107 mV.在 nanoPt/Ti 和 Pt 电极上的  $\alpha n$  值分别是 0.57 和 0.54,若电荷传递系数  $\alpha$  为 0.5,则甲醇在 nanoPt/Ti 和 Pt 电极上电氧化的交换电流密度  $i_0$  分别是  $5.25 \times 10^{-6}$  和  $1.35 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>,前者是后者的近 40 倍.说明若在 1 A/cm<sup>2</sup> 电流密度下进行甲醇氧化,则在 nanoPt/Ti 电极上的氧化电位比 Pt 电极低 200 mV.

2.4 电位阶跃分析 从不同电位下的阶跃曲线(图 5)可看出,在 nanoPt/Ti 电极上的稳态电流密度( $t = 330$  s)均高于 Pt 电极的.这表明在氧化峰电位时,甲醇氧化速度最大.电位增加到 -300, -200 和 0 mV 时,在 nanoPt/Ti 电极上的  $i_{\text{nano}}$  仍远远大于 Pt 电极上的  $i_{\text{Pt}}$ .说明纳米多孔网状的钛基铂催化剂对甲醇氧化表现出极高的电催化活性.图 5 还表明, nanoPt/Ti 电极上电位为 -300 mV 时,在约为 100 ~ 130 s 的范围内出现电流增加的现象,表明体系存在自催化过程,这一现象与甲醇电解氧化时吸附态 CO 的产生与氧化机理有关<sup>[12]</sup>.



**Fig. 4** Linear voltammograms of methanol oxidation at 1 mV/s in 0.5 mol/L NaOH + 0.1 mol/L CH<sub>3</sub>OH at Pt (dashed line) and nanoPt/Ti (solid line)

The inset: Tafel plots of Pt and nanoPt/Ti.



**Fig. 5** Chrono amperometric curves in 0.1 mol/L CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol/L NaOH of Pt (the inset) and nanoPt/Ti

At  $E_1 = -700$  mV for 30 s,  $E_2 = -400$  (a),  
 $-300$  (c),  $-200$  (c), 0 (d) mV for 300 s.

### 参 考 文 献

- [1] Chen A., Daniel J., La R., *et al.* Langmuir[J], 2004, **20**(22): 9695—9702
- [2] DU Bing-Chen(杜秉忱), LIU Jing-Hua(刘晶华), XUE Xin-Zhong(薛新忠), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(5): 917—921
- [3] Duarte M. M. E., Pilla A. S., Sieben J. M., *et al.* Electrochem. Commun. [J], 2006, **8**: 159—164
- [4] Jian-Shan Ye, Hui-Fang Cui, Ying Wen, *et al.* Microchim. Acta[J], 2006, **152**: 267—275
- [5] Jin Luo, Mathew M. Maye, Nancy N. Kariuki, *et al.* Catalysis Today[J], 2005, **99**: 291—297
- [6] Purnakala V. Samant, Julio B. Fernandes, Carmen M. Rangel, *et al.* Catalysis Today[J], 2005, **102**: 173—176
- [7] Macak J. M., Barczuk P. J., Tsuchiy H., *et al.* Electrochem. Commun. [J], 2005, **7**: 1417—1422
- [8] Jianbo Xu, Hua Kaifeng, Sun Gengzhi, *et al.* Electrochem. Commun. [J], 2006, **8**: 982—986
- [9] Boo H., Park S., Ku B., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(14): 4524—4525
- [10] Huang J. F., Sun I. W. Chem. Mater. [J], 2004, **16**(10): 1829—1831
- [11] Peng X., Kallum K., Stephanie N., *et al.* Chem. Commun. [J], 2004, **24**: 2872—2873
- [12] Lee J., Eickus C., Eiswirth M., *et al.* Electrochim. Acta[J], 2002, **47**: 2297—2301

## Electrocatalytic Activity of a Novel Nanoporous Platinum Electrode Towards Methanol Oxidation

YI Qing-Feng<sup>1\*</sup>, CHEN Ai-Cheng<sup>2</sup>, ZHANG Jing-Jing<sup>1</sup>, HUANG Wu<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Department of Chemistry, Lakehead University, Thunder Bay, Ontario, P7B 5E1, Canada)

**Abstract** A novel titanium-supported nanoporous platinum (nanoPt/Ti) with a network structure was fabricated by using the hydrothermal process. Electrochemical oxidation of methanol on nanoPt/Ti was investigated in alkaline solutions for the first time. It was shown from the voltammograms that the peak current density of methanol oxidation on the nanoPt/Ti electrode increases significantly compared to the polycrystalline Pt. As shown in anodic polarization curves at 1 mV/s, the peak current density on the nanoPt/Ti is over 45 times higher than that on the polycrystalline Pt. Moreover, chronoamperometric measurements at different potentials locating round the peak potential of methanol oxidation exhibit highly stable current densities under the applied experimental conditions.

**Keywords** Nanoporous platinum electrode; Methanol oxidation; Electrocatalysis; Hydrothermal process

(Ed.: S, I)