

有机电化学与工业

Surface alloy/ GC 电催化剂的制备与结构表征^{*}

陈声培, 张 麒, 黄 桃, 孙世刚

(厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:以玻璃碳为载体,通过电化学方法在其表面沉积催化物质研制表面合金纳米电催化剂(Surface alloy/ GC)。运用电化学循环伏安(CV)和扫描电镜(SEM)等技术进行结构和性能表征。结果表明,在 Surface alloy/ GC 上氢的析出电位负移至 - 0.40 V(SCE),与 Pt 电极相比负移约 150 mV,具有较高的电还原应用价值。另外, Surface alloy/ GC 的氧化电位正移至 0.64 V,其稳定性明显高于电有机合成中常用的 Pb、Sb、Cu 等金属电极。SEM 研究表明,所研制的 Surface alloy/ GC 电催化剂是一种由粒度约为 70 nm 的纳米颗粒合金组成的薄膜。

关键词:碳载表面合金;电催化;SEM

中图分类号:T150.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2003)01-0044-03

Preparation and Characterization of Electro-catalyst of Surface Alloy Supported on Glassy Carbon

CHEN Sheng-pei, ZHANG Qi, HUANG Tao, SUN Shi-gang

(State Key Laboratory for Phys. Chem. of the Solid Surface, Dept. of Chem., Institute of Phys. Chem., Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Electro-catalysts of surface alloy supported on glassy carbon (GC) were prepared by electrochemical codeposition method. Structures and properties of these electro-catalysts were studied through techniques of cyclic voltammetry (CV) and scanning electron microscope (SEM). The results demonstrated that the onset potential of hydrogen evolution on the surface alloy/ GC was postponed to - 0.40V, i. e., negatively shifted by 150 mV in comparison with that of hydrogen evolution on a platinum electrode. In addition, the oxidization potential of the surface alloy/ GC was positively shifted to above 0.64V, which is much higher than the oxidization potential of Pb and Sb metal electrodes. This indicates that the stability of the surface alloy/ GC electrode is higher than that of Pb, Sb and Cu metal electrodes usually employed in organic electrosynthesis. The results of characterization by SEM have converged to illustrate that the surface alloy film is composed of nano-particles of about 70 nanometers in regular distribution.

Key words: surface alloy/ GC; electro-catalyst; SEM

Foundation Item: Granted by the science and technology "Gong - Guan" foundation of Xiamen (3502Z2001) and the science foundation of Fujian Province (E9910003) and national natural science foundation of China (90206039, 20021002)

有机电合成是高速发展的合成新技术之一,是电化学、有机化学和化学反应工程的交叉学科。特点是反应可在常温、常压条件下进行,且工艺流程短,产物选择性高,污染小甚至无污染^[1],是“绿色合成”的重要途径之一。近来,有机电合成化学及其工业有了长足的进步,但相关的研究大多仍以传统

电合成方法为主。由于发生在电极上的反应是一个复杂体系——异相反应,电极表面的结构、状态,以及有机分子在电极表面的吸附行为都将直接影响电极反应的历程和速度,特别是电极除了传递电子以外,还将起到催化作用。传统的有机电合成正是由于未能从理性上认识解决电催化这一关键性问题,

* 收稿日期:2002-07-11

基金项目:厦门市科技攻关项目基金资助(3502Z2001);福建省自然科学基金资助(E9910003);国家自然科学基金(29833060,20021002)资助

作者简介:陈声培(1954-),男,福建古田人,厦门大学副教授、硕士生导师,1997-1998年赴香港理工大学合作科研,主要从事表面电化学、有机电合成、电化学催化和谱学电化学研究,电话:0592-2180181;E-mail:slpchen@jingxian.xmu.edu.cn

致使该领域的发展受到一定的限制。以草酸电合成为例,迄今文献报道所采用的阴极材料普遍是析氢过电位大的材料(如 Pb、Ti、C、Hg 等),草酸的电化还原电位一般在 $-1.2 \sim -1.4$ V(相对于 SCE),能耗甚高。因此,寻找和研制高活性和高选择性的新型电催化剂材料具有重要的实际意义。随着纳米科技研究的不断深入,发现采用各种方法制备的纳米材料具有许多不同于传统材料的独特性能。近年来在导电载体上沉积纳米催化材料制备高性能实用型电催化剂引起了广泛的关注。作者以玻碳作为载体,通过电化学方法在其表面沉积催化物质研制 Surface alloy/ GC。运用电化学循环伏安(CV)和扫描电子显微镜(SEM)技术对所研制的电催化材料进行了结构表征和性能研究。

1 实验

玻碳电极(GC, $\phi = 6.0$ mm)采用聚四氟乙烯材料包封制成,表面用 1~6 号金相砂纸和 $5 \sim 0.05$ μm Al_2O_3 粉抛光并用超声波水浴清洗,然后在 $c(\text{HClO}_4) = 0.1$ mol/L 溶液中通过电化学循环伏安法进一步清洁表面。研究电极为表面合金电极(记为 Surface alloy/ GC),其制备^[2]过程是将上述玻碳电极转移到含有 Pt、Pb 等多种离子的高氯酸溶液中,采用电化学共沉积方法在其表面沉积一层纳米级厚度的电催化薄膜。辅助电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学循环伏安测量在 PARC-263A 型恒电位仪(美国 EG&G 公司)上进行,电位扫描速率恒定为 100 mV/s。电极表面的结构和形貌观察由 LEO 1530 型扫描电子显微镜上(LEO Electron Microscopy Ltd. of England)完成。电化学实验前先通高纯氮气 10 min 除去溶液中氧,测量过程液面始终处于氮气氛围保护。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安结果

玻碳在含有 Pt、Pb 等多种混合离子的高氯酸溶液中,采用电化学循环伏安(电位区间 $-0.60 \sim 0.40$ V)共沉积纳米材料制备 Surface alloy/ GC 循环伏安图,如图 1。

从图 1 曲线中可以观察到,在电位负向扫描中, $E_{pc} = 0.03$ V 和 -0.48 V 附近出现两个还原峰,还原电流(J_{pc})分别为 0.86 和 3.92 mA/cm²,指示溶液中金属离子在电极上的还原沉积;在正向电位扫描中, $E_{pa} = -0.39$ 和 0.10 V 附近观察到两个氧化峰,氧化电流(J_{pa})分别为 5.39 和 1.74 mA/cm²,对

应沉积在电极上的不同组分金属的氧化溶解。进一步观察发现,上述两对峰值电流(J_p)均随电位扫描周数的增加而逐渐增强。这是由于还原沉积量大于氧化溶解量,因此在整个动态过程中,表面合金组分量表现为净增加。

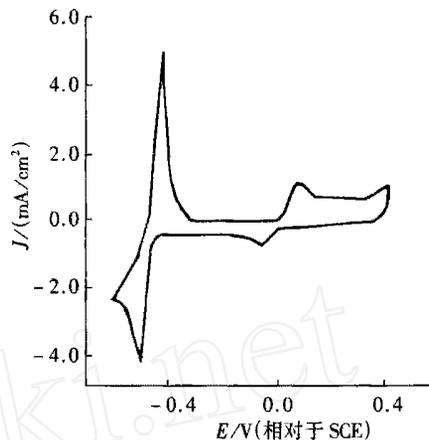


图 1 表面合金(Surface alloy/ GC)电极制备过程的循环伏安曲线

Surface alloy/ GC 电极在 $c(\text{HClO}_4) = 0.1$ mol/L 中,电位区间 $-0.30 \sim 0.70$ V 的循环伏安表征曲线,见图 2。

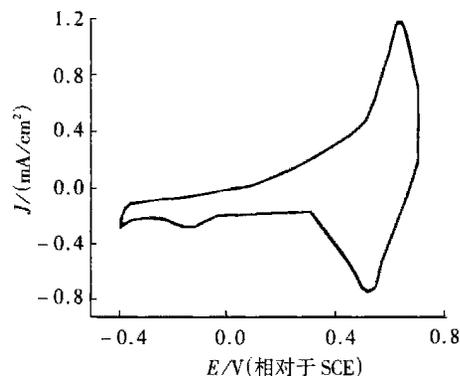


图 2 表面合金电极在 0.1 mol/L HClO_4 中的循环伏安曲线

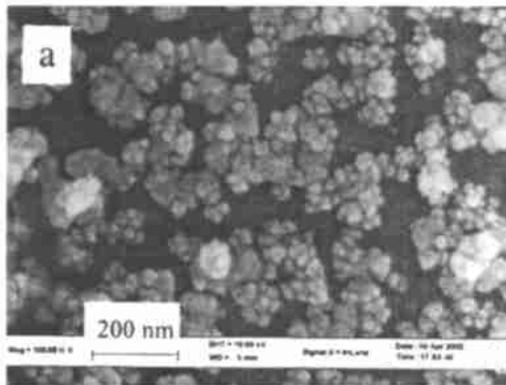
从图 2 中可以看出,在电位正向扫描中, $E_{pa} = 0.64$ V 附近出现一氧化峰,氧化电流(J_{pa})为 1.17 mA/cm²;在电位负向扫描中, $E_{pc} = 0.52$ V 左右出现还原峰,还原电流(J_{pc})为 0.75 mA/cm²,同时,在 $E_{pc} = -0.14$ V 左右还可观察到一个小的还原峰, $J_{pc} = 0.26$ mA/cm²。此外,析氢起始电位负移到 -0.40 V 以下,具有较高的电还原应用价值。从 Pt/ GC 电极的循环伏安行为中可知^[3],在 $0.10 \sim 0.40$ V 电位区间表现的是双电层特性,观察不到氧化还原的电流峰;对照 GC 电极的循环伏安行为^[3],在 $-0.30 \sim 0.40$ V 区间只能给出较小的双层充电电流,只有当电位低于 -0.3 V 后,才可观察到析氢电流。若将这对有异于 Pt/ GC、Pb/ GC 等电极的氧化还原

峰, 归因于 Surface alloy/ GC 电极的氧化还原特性, 则在进一步的研究中还会发现, Surface alloy/ GC 电极在 $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 中循环伏安曲线的稳定性明显高于电催化还原中常用的 Pb 和 Sb 等金属电极。为了探讨 Surface alloy/ GC 对草酸还原的电催化活性, 作者将它移到含有草酸的溶液中, 通过电化学循环伏安法和原位红外反射光谱等技术, 对

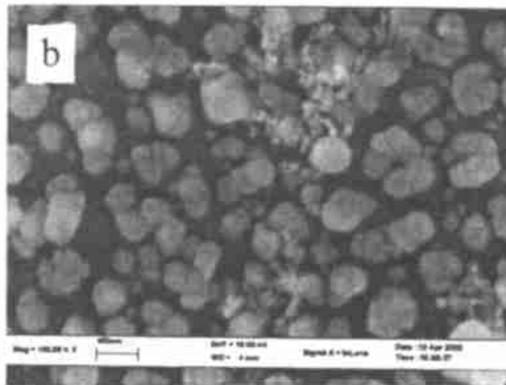
其在有机电合成中草酸电还原过程的性能展开更加深入地研究。

2.2 Surface alloy/ GC 电极结构的表征

将 GC 在含有 Pt、Pb 等多种离子的高氯酸溶液中, 通过循环伏安(区间 - 0.60 ~ 0.40 V) 沉积制备的 Surface alloy/ GC 电极, 直接进行扫描电镜(SEM) 观察, 其表面形貌如图 3a 所示。



a. 表面合金电极度



b. 表面合金经表征处理电极

图 3 SEM 照片(100.00 KX)

从图 3a 中可以看出, 大部分合金微粒的粒径在 20 ~ 30 nm, 但其晶粒形状较不规则, 分布也较杂乱。若将上述电极经历 $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 溶液中循环伏安表征约 5 min (电位区间 - 0.30 ~ 0.70 V, 扫描速度 100 mV s^{-1}), 随即进行扫描电镜观察, 得到的 SEM 图象如(图 3b)。显而易见, 与(图 3a)相比在相同放大倍数下可以看到, 经循环伏安表征后的 Surface alloy/ GC 电极表面的合金晶粒变大, 大部分合金微粒的粒径在 70 nm 左右, 少部分微粒的粒径在 30 ~ 40 nm。它们都较均匀地分散于电极表面, 且呈现较好的分布规则。

3 结论

以玻碳为载体运用电化学方法研制 Surface alloy/ GC 电催化剂, 通过电化学循环伏安(CV) 和扫描电镜(SEM) 等技术对其进行研究。得出如下结

论: (1) Surface alloy/ GC 是一种由粒度约为 70 nm 的微粒构成的纳米薄层; (2) 形成表面合金后表现出不同于各自元素的电化学性质, 其原因可能来自于它们在电极表面形成合金后的相互作用; (3) 在酸性溶液中氢的析出电位负移至 - 0.40 V, 具有较高的电还原应用价值; (4) Surface alloy/ GC 的氧化电位出现在 0.64 V 左右, 表明其稳定性明显高于常用的 Pb 和 Sb 等金属电极。

参考文献:

- [1] 陈声培, 夏盛清, 陈宝珠, 等. 碳载 Sb - Pb - Pt 电催化纳米材料的制备与结构表征[J]. 精细化工, 2000, 17(增刊): 91 - 94.
- [2] 夏盛清, 陈声培, 孙世刚. 铂基 Pb - Sb 表面合金电催化剂的制备与结构表征[J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 134 - 139.
- [3] 陈声培, 孙世刚, 黄泰山. 碳载铂电极的表面结构与性能[J]. 应用化学, 1995, 12(3): 61 - 63.

(上接第 43 页)

- [6] K Anji Reddy, B B Lohray, V Bhushan, *et al.* Novel antidiabetic and hypolipidemic agents. 5-hydroxyl versus benzyloxy containing chroman derivatives[J]. J Med Chem, 1999, 42: 3265 - 3278.
- [7] Timothy M Willson, Jeffrey E Cobb, David J Cowan, *et al.* The structure-activity relationship between peroxisome proliferator-activated receptor agonism and the antihyperglycemic activity of thiazolidinediones[J]. J Med Chem, 1996, 39: 665 - 668.
- [8] Braj Bhushan Lohray, Vidya Bhushan Lohray, Ashok Channaveerappa Bajji, *et al.* Bicyclic compounds and their use in medicine,

process for their preparation and pharmaceutical compositions containing them[P]. US:006 265 401B1, 2001 - 07 - 24.

- [9] Braj Bhushan Lohray, Vidya Bhushan Lohray, Ashok Channaveerappa Bajji, *et al.* Tricyclic compounds and their use in medicine process for their preparation and pharmaceutical compounds containing them[P]. US:006 054 453A, 2000 - 4 - 25.
- [10] Vidya Bhushan Lohray, Braj Bhushan Lohray, Rao Bheema Paraselli, *et al.* Benzothiazin and benzoxazin derivatives; their preparation and uses[P]. US:006 130 214A, 2000 - 10 - 10.