

# 碳载铂电极在甲酸氧化中的电催化特性

薛国庆

张掖师专化生系

陈声培

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室、化学系

**【摘要】** 本文通过对碳载铂电极在甲酸氧化中电催化特性的研究,提出了一种制备高活性、低成本新型实用型电催化剂的方法,在理论上为甲酸氧化的双途径机理提供了实验依据。

**【关键词】** 碳载铂电极、电催化氧化、甲酸

近 10 年来,以原子排列结构明确的铂单晶电极作为模型电催化剂的研究工作取得了极大地进展<sup>[1]</sup>,结果表明:铂电极表面结构对其电催化活性有决定性的影响。由于甲酸的电催化氧化是表面反应,且经过较少的步骤即可氧化成  $\text{CO}_2$ ,对其在不同电极表面电催化氧化性能的深入研究,不仅有助于揭示甲醇、乙二醇等其它有机小分子的电催化氧化机理<sup>[2]</sup>,而且对直接燃料电池提供质优价廉的电催化剂有现实指导作用。在碳或金属氧化物表面沉积铂制备的新型实用型催化剂因显著提高催化剂利用率、降低成本而引人注目<sup>[3]</sup>。甲酸在碳载铂电极上的电催化特性目前国内外尚未见报道,本文通过循环伏安法 (CV) 考察不同电位时甲酸在碳载铂电极上的电催化特性。

## 实验部分

玻碳 (glassy carbon; GC,  $\Phi=6.0\text{mm}$ , 北京人工晶体研究所) 表面用 1~6<sup>#</sup> 金相砂纸及 5.0、1.0、0.3 $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  研磨粉研磨,超声波清洗表面研磨杂质后成为玻碳电极 GC。在恒电流条件下用特制镀铂液控制电量制成一定厚度铂黑层,成为碳载铂电极 Pt/GC,为使镀层在 GC 表面附着牢固,优化电催化性能,同时防止 Pt/GC 电极表面吸附干扰杂质,将 Pt/GC 电极按 Clavilier 方法处理<sup>[4]</sup>:即在氢-氧焰上加热至 1200 $^{\circ}\text{C}$  左右,用超纯水骤冷并在一滴超纯水保护下转移到电解池中。辅助电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),为避免 SCE 中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$  等干扰,将其与电解池中溶液之间用两通活塞液桥连接。溶液用 Millipore-Qsystem 产生的超纯水 (电导率  $>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ),高纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,分析纯  $\text{HCOOH}$  配制,测量前向溶液中通高纯氮除氧,测量中保持高纯氮沉过液面,以防止空气中杂质干扰。

XHD— I 型恒电位仪 (厦门大学化学系制)

TYPE3086X—Y 记录仪 (四川仪表四厂制)

电位扫描速度为 50mv/s, 电位均相对于饱和甘汞电极电位 (E. V, vs · SCE)

### 结果与讨论

#### 1、GC、Pt/GC 及 Pt 电极在 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 特征

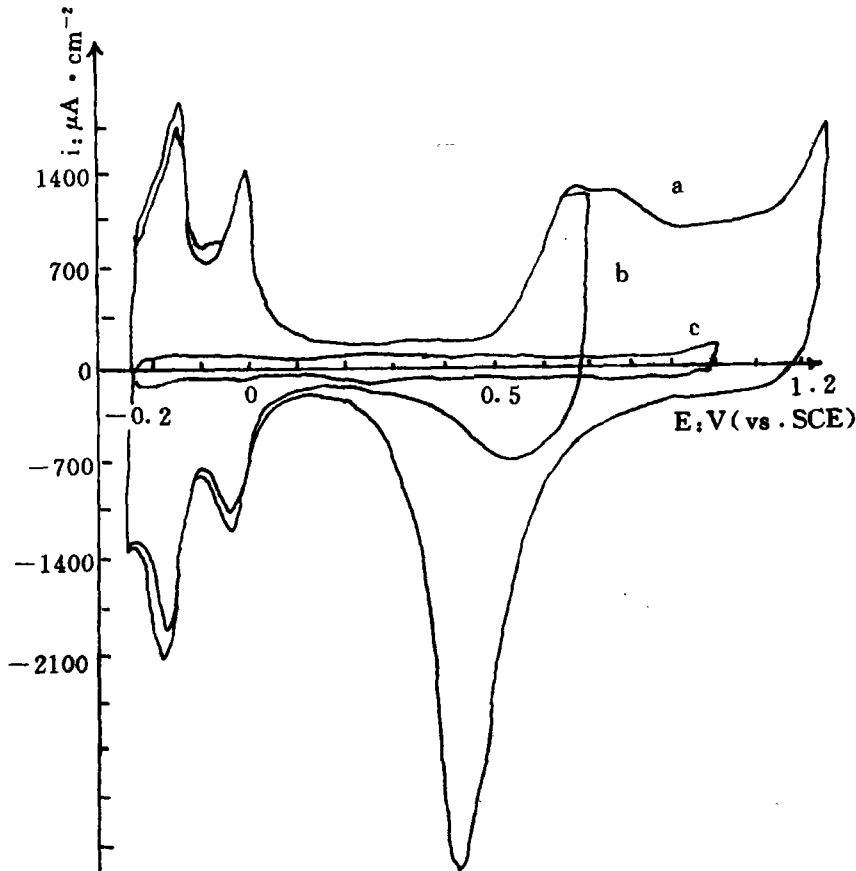


Fig. 1 Cyclic voltammogram for a-Pt, b-Pt/GC, c-GC in  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

从图 1 可以得到以下结果:

- 1.1. 与 GC 电极比较, Pt/GC 电极由于沉积铂黑后, 表面粗糙度增加, 双层电容明显增大。
- 1.2. Pt/GC 与 Pt 球单晶电极 CV 曲线相似, 预示 Pt/GC 电极与 Pt 电极具有相似的电催化特性。

2、GC 电极在  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCOOH} + 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 特征, 与图 1 (c) 完全相同, 说明 GC 电极对甲酸氧化不具有电催化活性。

3、Pt/GC 电极在不同电位区间内对 HCOOH 氧化的电催化特征

当电位区间为  $-0.25\text{V} \sim 0.50\text{V}$  时, Pt/GC 电极在  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCOOH} + 0.10\text{mol} \cdot$

$L^{-1}H_2SO_4$  溶液中的 CV 特征如图 2: a、b、c, 为便于比较, 将图中主要特征参数列于下表:

| CV 圈数 \ 主要参数 | $E_p$ (V) | $i_p$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ ) | $E_N$ (V) | $i_N$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ ) |
|--------------|-----------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|
| 第一圈          | 0.24      | 3800                            | 0.40      | 3000                            |
| 第十圈          | 0.26      | 3050                            | 0.32      | 2600                            |
| 第二十圈         | 0.30      | 2500                            | 0.30      | 2450                            |
| 第二十五圈        | 0.30      | 1800                            | 0.30      | 2100                            |
| 第三十圈         | 0.30      | 1450                            | 0.30      | 1800                            |

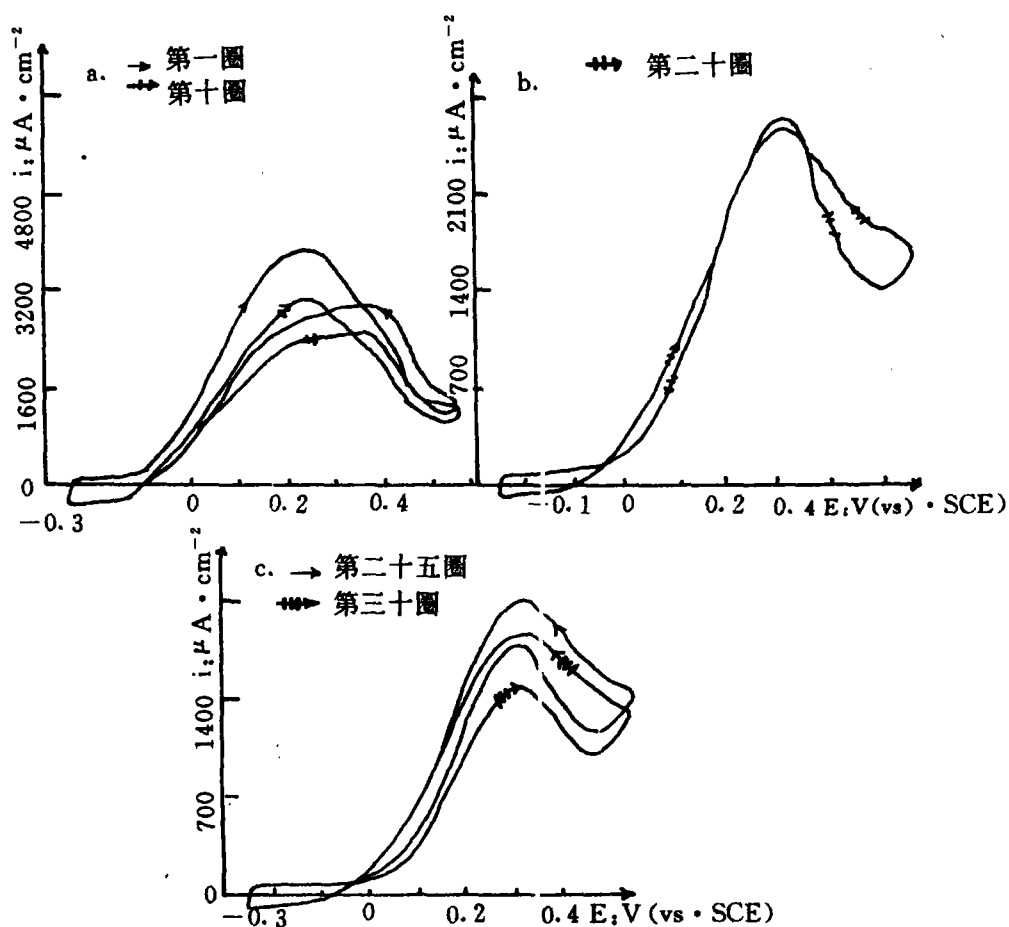


Fig. 2 Cyclic voltammogram for Pt/GC in  $0.10 mol \cdot L^{-1}HCOOH + 0.10 mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$  Solution

从图中可以看出:

① 随 CV 圈数的增加, 正、负向峰电流均减小, 且正向峰电流下降快, 负向峰电流下降慢, 扫描至第二十圈时, 正负向峰电流基本相等, 之后负向峰电流变得大于正向峰电流。

② 随 CV 圈数增加, 正向峰电位正移, 负向峰电位负移, 且负向峰由宽峰逐渐变为尖峰, 扫描至第二十圈时正负向峰电位重合。

③ 扫描至第三十圈后, CV 曲线稳定, 峰电位, 峰电流均不再发生变化。

当电位区间为  $-0.25\text{V} \sim 0.75\text{V}$  时, Pt/GC 在  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCOOH} + 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 CV 曲线特征如图 3。其显著特征为正负向峰均为二重峰, 负向峰电流远大于正向峰电流, 正向峰电位略高于负向峰电位。

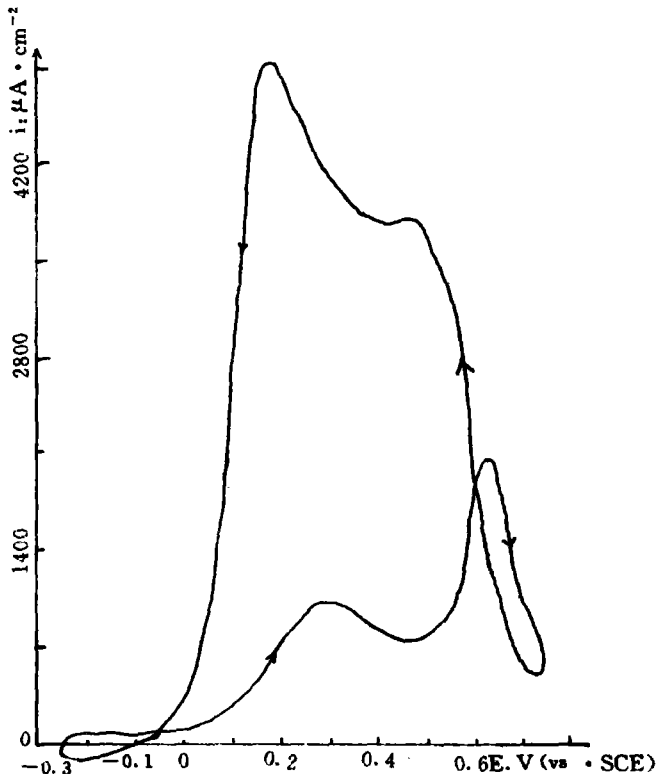
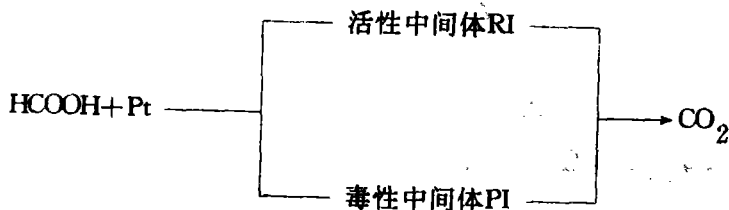


Fig. 3 Cyclic voltammogram for Pt/GC in  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCOOH} + 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

上述结果正好为甲酸氧化的双途径机理<sup>[2,5]</sup>提供了更多的实验依据:



PI 为甲酸在铂表面的解离吸附产物, 且在较低电位下稳定吸附, 从而占据电极表面催化活性位, 使 RI 氧化途径被抑制。所以在低电位区间, 随 CV 圈数增加, 表面活性位减少, 峰电流下降。正向峰电位正移, 结果使少量 PI 被氧化, 少量表面活性位的增加, 使负向峰电位

(下转 118 页)

待于进一步探讨。

〔致谢〕 本文是在陕西师大测试中心的万秀勤老师的大力协助下完成的,在此深表感谢。

#### 参考文献

- [1] 兰州大学、复旦大学合编《有机化学实验》,人民教育出版社,264(1978)。
- [2] 周科衍等编《有机化学实验》,高等教育出版社,233—235(1984)。
- [3] [美] D.L. 帕维亚著,丁新腾译,《现代有机化学实验技术导论》,科学出版社,161(1985)。
- [4] 罗代暄主编《化学试剂与精细化学品合成基础》(有机分册),高等教育出版社,157—168(1991年)。
- [5] 高尔斯特编《硝基化合物的化学及工艺学》国防工业出版社,236—273(1960)。
- [6] 李述文等编译《实用有机化学手册》,上海科学技术出版社,23—53(1981)

责任编辑 童晓滨

(上接 114 页)

负移,负向峰电流下降趋缓,最终故使 RI、PI 氧化途径竞争达到平衡,CV 曲线稳定。在较高电位区,正向扫描时 PI 被完全氧化清除,使电极表面活性恢复,负向扫描时峰电流明显增大。双重峰可被指认为 RI 和 PI 氧化峰,负向峰电位略负于正向峰电位是由于 PI 被氧化清除,电极表面活性增加的结果。

#### 结 论

将上述结果与铂电极对甲酸氧化电催化性能<sup>[6]</sup>比较可得到如下结论:碳载铂电极具有与铂电极相似的电催化特性,且催化活性更高,说明在碳表面沉积铂制备高性能电催化剂的方法是成功的。

#### 参考文献

- [1] Shi-Gang sun, Yan Lin, Nan-Hai Li and Ji-Qian Mu. J. Electroanal. chem., 370 (1994) 273.
- [2] Shi-Gang Sun, Clavilier J, Bewich A, J. Electranal. Chem., 240 (1988) 147.
- [3] Chen sheng pei, Sun shigang and Huang Tai shan.  
CHINESE SCIENCE BULLETIN. vol. 40, No5. 1995.
- [4] Clavilier J, Faure R, Guirret G etal. J. Electroanal. Chem., 107 (1980) 205.
- [5] Capon A, Parsons R, J. Electroanal. Chem. 45 (1973) 205.
- [6] 孙世刚, Clavilier J, 高等学校化学学报, Vol. 11. No9, 1990

责任编辑 童晓滨