

纳米 TiO₂-Pt 修饰电极的制备及其电催化活性

王凤武^{a*} 魏亦军^a 褚道葆^b

(^a 淮南师范学院化学系 淮南 232001; ^b 安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖)

摘 要 采用电化学合成法和电沉积法制备高活性钛基纳米 TiO₂-Pt (Ti/nano-TiO₂-Pt) 修饰电极, 通过循环伏安法研究并比较了钛基纳米 TiO₂ 膜电极、纯 Pt 电极、Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极在 H₂SO₄ 溶液中的电化行为, 以及 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极对 Mn²⁺ 氧化为 Mn³⁺ 的电催化性能。结果表明, Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极对 Mn²⁺ 的电氧化有高催化活性, Mn²⁺ 氧化峰电位为 1.28 V (vs. SCE), 比纯 Pt 电极负移 0.12 V, 析氧电位为 1.40 V, 比纯 Pt 电极高 0.08 V。Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极的催化性能优于 Pt 电极和纳米 TiO₂ 膜电极, 非均相电解氧化 Mn²⁺ 生成 Mn³⁺ 的平均电流效率可达 90% 以上。

关键词 纳米 TiO₂-Pt 修饰电极, 电催化, 循环伏安

中图分类号: O612.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)04-0378-05

纳米结构材料在电极应用领域具有广阔的前景^[1,2]。近年来纳米结构催化电极在有机电合成领域中的应用研究十分活跃^[3,4], 选择和制备高催化活性的电催化剂是电化学研究的重要课题之一。纳米 TiO₂ 膜电极具有独特的光电性质和电化学性质, 且纳米 TiO₂ 膜在酸碱中的稳定性好, 并对有机小分子的氧化或还原具有高催化活性^[5,6]。

金属 Pt 电极在电催化方面性能稳定, 且具有较高的催化活性^[7,8]。本文采用电化学合成法和电沉积法将催化活性高的金属 Pt 微粒和纳米 TiO₂ 膜结合起来制备高活性钛基纳米 TiO₂-Pt (Ti/nano-TiO₂-Pt) 修饰电极, 由于制得的修饰电极膜粒径小、比表面积较大, 对光催化反应有利。同时, 可将 Pt 电极的高催化活性、纳米 TiO₂ 膜电极对析氧反应的高过电位及在强酸性溶液中的高度耐腐蚀性等^[9,10] 优点结合起来。因此, TiO₂-Pt (Ti/nano-TiO₂-Pt) 修饰电极可望成为酸性介质中性能优良的电催化剂, 在电合成领域中具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 电解液用二次水配制, 采用常规三电极体系的电解池进行电化学测量。在 8511B 型恒电位仪(延吉永恒电化学仪器厂)上进行铂微粒的电沉积。电化学研究使用 CHI660 电化学工作站(美国 CHI 公司)和 LK98 型微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高科技有限公司)。

1.2 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极的制备

纳米 TiO₂ 膜电极的制备方法同文献[11], 将电解得到的前驱体 Ti(OEt)₄ 乙醇溶液直接水解制成溶胶; 通过提拉方法在抛光的 Ti 电极表面上形成彩色膜, 红外干燥 30 min 后, 在 450 °C 马福炉灼烧 30 min, 放冷取出。从提拉成膜到灼烧后放冷重复操作 4~5 次, 获得涂层较厚的 Ti/nano-TiO₂ 膜电极; 然后在 0.5 mol/L H₂PtCl₆ 溶液中以 Ti/nano-TiO₂ 为工作电极, Pt 片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 控制电位为 -0.05 V 条件下在纳米 TiO₂ 膜基体上电沉积 Pt 微粒, 制成 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极。

1.3 电化学研究

循环伏安研究在三电极玻璃电解槽中进行, 分别以纯 Pt、Ti/nano-TiO₂、Ti/nano-TiO₂-Pt 为工作电极

2003-11-18 收稿, 2004-03-26 修回

安徽省高校自然科学基金(2003KJ295)资助项目

通讯联系人: 王凤武, 男, 1963 年生, 硕士, 副教授; E-mail: fwwang@hnnu.edu.cn; 研究方向: 应用化学及电化学

(电极面积均为 0.04 cm²), Pt 片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 在不同浓度的硫酸溶液中以及含有不同浓度 MnSO₄ 的 3 mol/L H₂SO₄ 溶液中测试, 得到循环伏安曲线。Mn²⁺ 的电解氧化在无隔膜电解槽中进行, 阳极和阴极均采用 Ti/nano-TiO₂-Pt (电极面积 10 cm²), 电解液为 2.5 mol/L MnSO₄ 的 3 mol/L H₂SO₄ 溶液, 控制电流电解。Mn³⁺ 浓度采用硫酸亚铁铵滴定法测定^[12]。

2 结果与讨论

2.1 Ti/nano-TiO₂膜电极的电化学性能

图 1 为 Ti/nano-TiO₂膜电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线, 与文献[11]的结果完全相同。纳米 TiO₂膜在 0.2 ~ -1.2 V (vs. SCE) 扫描电位区间有可逆的氧化还原峰。电位低于 -1.1 V 时, 开始出现氢气的析出电流。峰电流随硫酸浓度的增加而增大, 峰电位则保持不变, 经反复扫描 7 d (1 000 次), 未发现纳米 TiO₂的活性下降, 表明 Ti 表面修饰的纳米 TiO₂膜与基体结合牢固, 在强酸性介质中性能稳定。

2.2 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极的表征

图 2 为所制纳米 TiO₂膜的 XRD 谱图。图中可见, 其衍射峰的位置与锐钛矿型 TiO₂的 JCPDS 标准卡完全吻合, 根据 Scherrer 公式 ($D = k\lambda/\beta\cos\theta$) 计算, 晶粒大小 30 nm 左右。图 3 为纳米 TiO₂-Pt 膜的 SEM 照片。由图可见, Pt 微粒在纳米 TiO₂多孔膜的表面呈现单分散状态, 颗粒直径小于 80 nm, Pt 载量为 25 ~ 32 g/m², 具有高密度且均匀一致的碎片结构, 粒子膜具有较大的表面粗糙度和比表面积, 这对光催化反应来说是有利的。复合纳米微粒作为光催化剂更明显地提高了 TiO₂光催化活性同时加快了界面的电子传递反应。

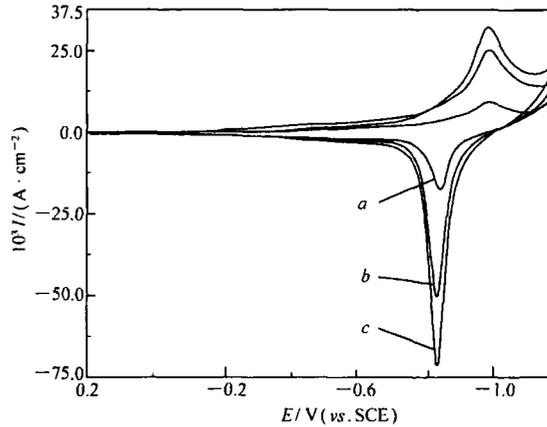


图 1 Ti/nano-TiO₂电极在硫酸中的循环伏安曲线 (扫描速度: 0.1 V/s)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ti/nano-TiO₂ electrode in H₂SO₄ (scan rate: 0.1 V/s) c(H₂SO₄)/(mol · L⁻¹): a. 1; b. 3; c. 4

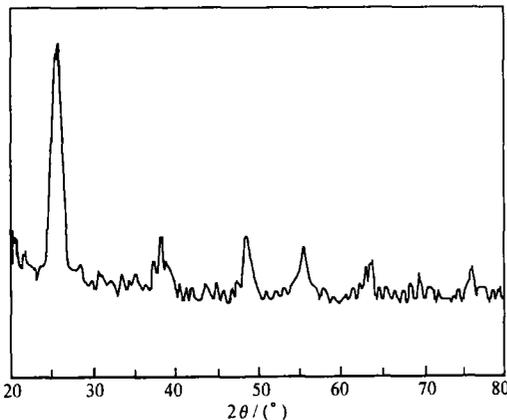


图 2 纳米 TiO₂膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of the nanocrystalline TiO₂ film

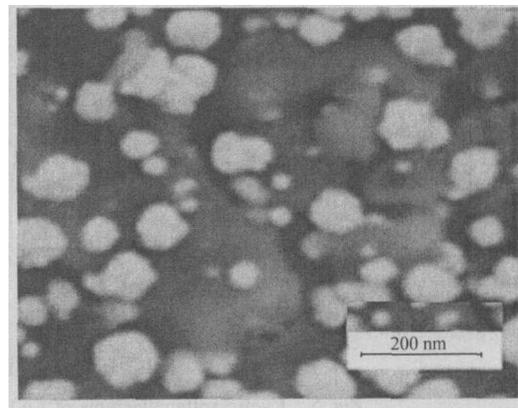


图 3 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of the Ti/nano-TiO₂-Pt

2.3 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极的电化学性能及催化活性

图 4 为 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极和纯 Pt 电极 (电极面积 0.04 cm²) 在 3 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线, 二者在相同条件下进行比较。从图中可以看出, Pt 微粒修饰的纳米 TiO₂膜电极具有 Pt 电极的电化学行为, 其电化学活性高于纯 Pt 电极, 氧析出电位比纯 Pt 电极更正 (正移 0.1 V), 表明 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极既有 Pt 电极的催化活性, 又有纳米 TiO₂膜电极对析氧反应的高过电位, 电极性能表现为纳

米 TiO_2 粒子和 Pt 微粒协同作用的结果。由于纳米 TiO_2 膜和 Pt 微粒的高比表面积,从而大大提高了电极的催化活性。

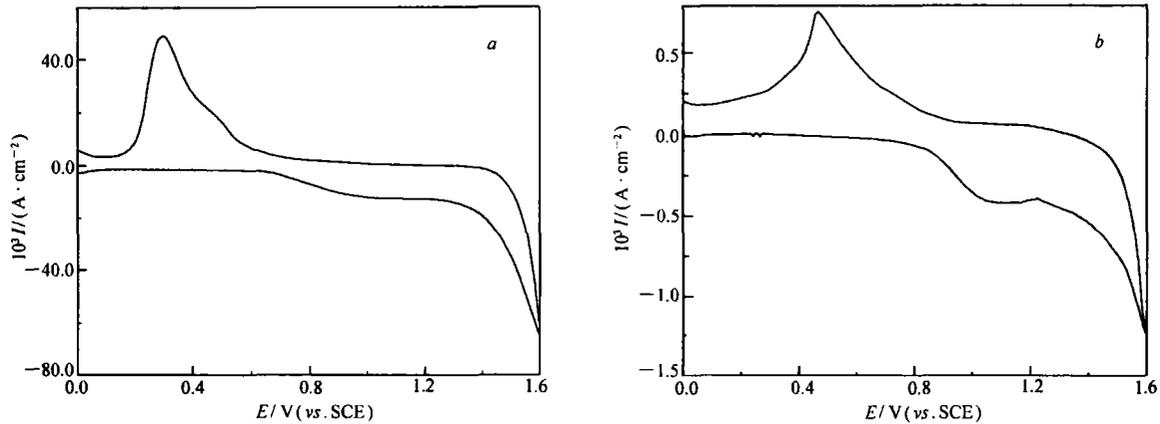


图4 Ti/nano- TiO_2 -Pt 电极(a)和纯 Pt 电极(0.04 cm^2)(b)在 $3.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线(扫描速度: 0.1 V/s)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of (a) Ti/nano- TiO_2 -Pt electrode and (b) Pt electrode (0.04 cm^2) in $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (Scan rate : 0.1 V/s)

为了进一步证实 Ti/nano- TiO_2 -Pt 修饰电极的高催化活性,研究了 Mn^{2+} 在该电极上的氧化还原行为。图 5 为 Ti/nano- TiO_2 -Pt 修饰电极和纯 Pt 电极在 1 mol/L MnSO_4 的 $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线,和图 4a 相比,图 5a 中出现新的氧化还原峰, 1.28 V 为 Mn^{2+} 的氧化峰, 1.12 V 为 Mn^{3+} 的还原峰, ΔE_p 为 160 mV 。由图 5b 可见, Mn^{2+} 的氧化峰电位为 1.40 V , 还原峰电位为 0.80 V , ΔE_p 为 600 mV 。 Mn^{2+} 在 Ti/nano- TiO_2 -Pt 电极上的氧化峰电位比纯 Pt 电极负移 0.12 V , 可逆性也更好, 且峰电流密度显著增大, 显然, Ti/nano- TiO_2 -Pt 修饰电极对 Mn^{2+} 氧化的催化性能优于纯 Pt 电极。

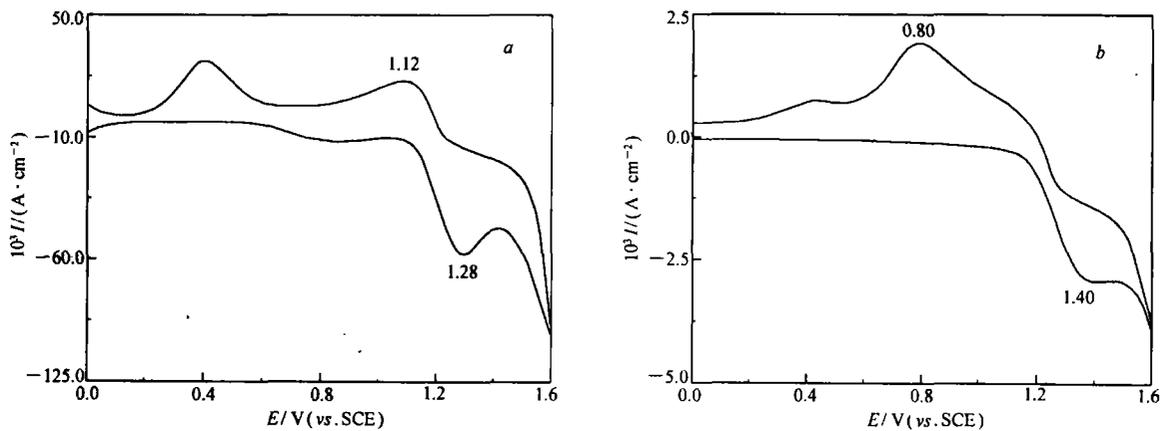


图5 Ti/nano- TiO_2 -Pt 电极(a)和纯 Pt 电极(b)在 $1 \text{ mol/L MnSO}_4 + 3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线(扫描速度: 0.1 V/s)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of (a) Ti/nano- TiO_2 -Pt electrode and (b) Pt electrode in $1 \text{ mol/L MnSO}_4 + 3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (Scan rate: 0.1 V/s)

考察了 H_2SO_4 浓度和 Mn^{2+} 浓度对氧化峰电流的影响。图 6 为 Ti/nano- TiO_2 -Pt 修饰电极在 0.5 mol/L MnSO_4 的不同浓度 H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。从图中可以看出, Mn^{2+} 氧化的峰电流随着硫酸浓度的增加而增加, 但当硫酸浓度大于 3 mol/L 时, 氧化峰电流的增加已不明显, 这是因为 MnSO_4 在 H_2SO_4 中的溶解度随酸浓度的增加而迅速下降所致。 H_2SO_4 浓度为 6.78 mol/L 时 MnSO_4 的浓度为 0.15 mol/L (MnSO_4 的浓度为 0.5 mol/L 时为非均相), 只有选择适当的 H_2SO_4 浓度, 才能保持 Mn^{2+} 氧化的较高速度。

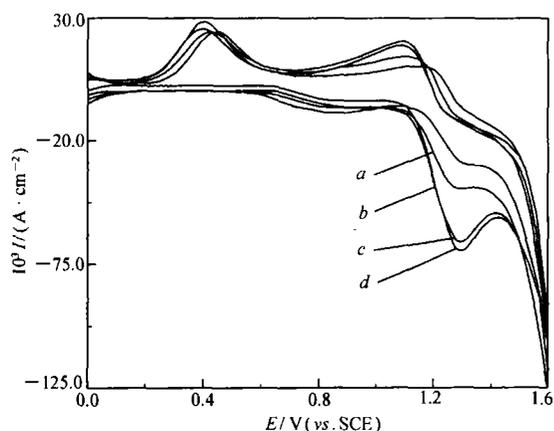


图6 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极在 0.5 mol/L MnSO₄ + 不同浓度 H₂SO₄ 中的循环伏安曲线 (扫描速度:0.1 V/s)

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Ti/nano-TiO₂-Pt electrode in 0.5 mol/L MnSO₄ + various concentrations H₂SO₄ (scan rate:0.1 V/s)
c(H₂SO₄)/(mol·L⁻¹): a. 1.0; b. 2.0; c. 3.0; d. 6.8

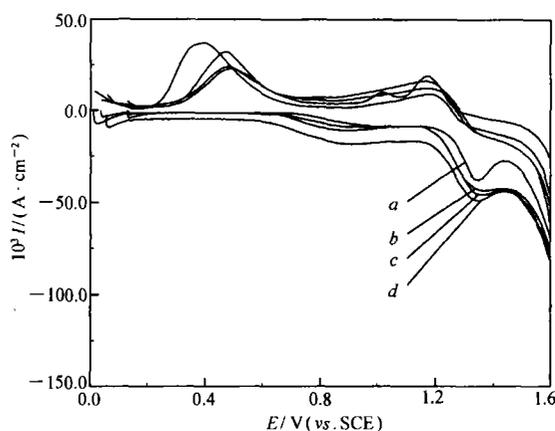


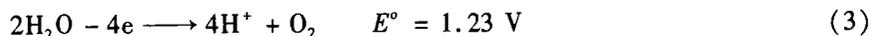
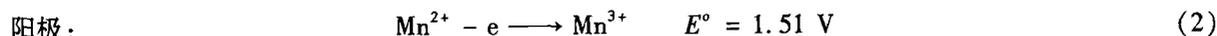
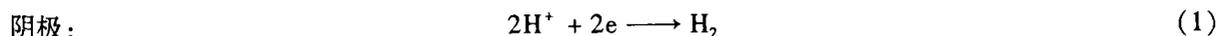
图7 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极在不同浓度 MnSO₄ + 3.0 mol/L H₂SO₄ 中的循环伏安曲线 (扫描速度:0.1 V/s)

Fig. 7 Cyclic voltammograms of Ti/nano-TiO₂-Pt electrode in different concentration of MnSO₄ + 3.0 mol/L H₂SO₄ (Scan rate:0.1 V/s)
c(MnSO₄)/(mol·L⁻¹): a. 0.3; b. 1.0; c. saturation; d. 2.5

图7为Ti/nano-TiO₂-Pt电极在不同MnSO₄浓度的3 mol/L H₂SO₄溶液中的循环伏安曲线(3 mol/L H₂SO₄溶液中MnSO₄的溶解度为1.7 mol/L)。当MnSO₄溶液为均相时,Mn²⁺氧化峰电流随MnSO₄浓度的增高而增高,当MnSO₄溶液为非均相时,峰电流的增加已不明显,但可以看出,非均相MnSO₄溶液中的氧化峰电流明显大于均相溶液,这可能是由于MnSO₄和Mn²⁺同时在电极上氧化的结果。

2.4 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极电解合成 Mn³⁺

在MnSO₄非均相(2.5 mol/L MnSO₄ + 3 mol/L H₂SO₄溶液)电解液中,阳极和阴极均使用Ti/nano-TiO₂-Pt修饰电极,无隔膜电解槽电解氧化Mn²⁺为Mn³⁺,控制电流密度为8 A/dm²。电解中发现,初始槽电压仅为3.0 V,随着电解继续进行,槽电压逐步上升至5.0 V,当断电后立刻重新电解,槽电压又恢复正常,这说明电化学反应是快速的,而Mn²⁺和Mn³⁺离子的扩散较慢,从而引起浓差极化。Mn²⁺在H₂SO₄溶液中电解氧化的电极反应如下:



由于Ti/nano-TiO₂-Pt修饰电极对氧析出反应具有较高过电位,阳极反应(3)被抑制,反应(2)为阳极上发生的主要反应,从而大大提高了Mn²⁺氧化的电流效率;同时由于Ti/nano-TiO₂-Pt修饰电极对氢析出反应有较低过电位、高活性,从而反应(1)为阴极上发生的主要反应,抑制了Mn³⁺在阴极上的还原反应。另外,Mn³⁺有强烈歧化倾向:2Mn³⁺ + 2H₂O → Mn²⁺ + MnO₂(S) + 4H⁺,因此,增加Mn²⁺和H⁺的浓度可增加Mn³⁺的稳定性,当[H⁺] > 3 mol/L时,可减缓歧化反应速度,所以采用非均相电解是有利的^[13,14]。研究表明,使用Ti/nano-TiO₂-Pt修饰电极在此条件下电解平均电流效率可达90%以上。

参 考 文 献

- LIU Chang-Jiu(刘长久), YE Nai-Qing(叶乃清), DIAO Han-Ming(刁汉明). *Chin J Appl Chem* (应用化学) [J], 2001, 4: 335
- Kavan L, Cratzel M, Rathousky J, et al. *Electrochem Soc* [J], 1996, 143(2): 394
- Regan B O', Gratzel M. *Nature* [J], 1991, 353: 737
- CHU Dao-Bao(褚道葆), ZHOU Xing-Fu(周幸福), LIN Chang-Jian(林昌健), et al. *Chem J Chin Univ* (高等学校化

- 学学报)[J],2000,21(1):133
- 5 CHU Dao-Bao(褚道葆),ZHOU Xing-Fu(周幸福),LIN Chang-Jian(林昌健), *et al.* *Electrochem*(电化学)[J],1999,4:443
 - 6 CHU Dao-Bao(褚道葆),ZHOU Xing-Fu(周幸福),LIN Chang-Jian(林昌健), *et al.* *Funct Mater*(功能材料)[J],1998,29:1 188
 - 7 Okitsu K, Yue A, Tanabe S, *et al.* *Chem Mater*[J],2000,12:3 006
 - 8 A Valle L, Santos E, Leiva E, *et al.* *Thin Solid Films*[J],1992,219:7
 - 9 Mbindyo J K N, Rusling J F. *Langmuir*[J],1998,14:7 027
 - 10 CHU Dao-Bao(褚道葆),SHEN Guang-Xia(沈广霞),ZHOU Xing-Fu(周幸福), *et al.* *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J],2002,23(4):768
 - 11 CHU Dao-Bao(褚道葆),ZHOU Xing-Fu(周幸福),LIN Chang-Jian(林昌健), *et al.* *Electrochem*(电化学)[J],2001,7(2):249
 - 12 WANG Liang-Cai(王良才). *Analysis Method Manual of Chinese Chemicals(Abio-fascicule)*(中国化工产品分析方法手册(无机分册))[M]. 1992:869
 - 13 TAO Yong-Xin(陶永新),ZHOU Li-Hua(周礼花),YANG Jian-Nan(杨建男). *J Chem Eng Chin High Univ*(高校化学工程学报)[J],2000,14(6):597
 - 14 SUN Zhi-Rong(孙治荣),HU Xiang(胡翔),ZHOU Ding(周定). *Hi-Tech Comm*(高技术通讯)[J],2001,2:98

Preparation and Electrocatalytical Behavior of Nanocrystalline TiO₂-Pt Electrode

WANG Feng-Wu^{a*}, WEI Yi-Jun^a, CHU Dao-Bao^b

(^aDepartment of Chemistry, Huainan Normal College, Huainan 232001;

^bCollege of Chemistry and Material Science, Anhui Normal University, Wuhu)

Abstract The high active Ti/nano-TiO₂-Pt electrode is prepared by electrochemical synthesis and electro-deposition. The electrochemical behavior of the TiO₂/nano membrane electrode, Pt electrode and Ti/nano-TiO₂-Pt electrode in H₂SO₄ solution have been studied by cyclic voltammetry. The property of Ti/nano-TiO₂-Pt electrode in oxidation of Mn²⁺ to Mn³⁺ is also studied. The results show that the Ti/nano-Pt electrode has high catalytic activity in Mn²⁺ oxidation of 1.28 V(*vs.* SCE) oxidation potential peak, 0.12 V negative shifted as compared with that occurs on Pt electrode. The oxygen-releasing potential is 1.4 V, about 0.08 V higher than that of Pt electrode. The electro-catalysis property of Ti/nano-TiO₂-Pt electrode is better than that of the Pt electrode and Ti/nano electrode, it gives a average current efficiency more than 90% in non-homogeneous electrolytical oxidation of Mn²⁺ to Mn³⁺.

Keywords nanometre TiO₂-Pt electrode, electrocatalysis cyclic voltammetry