

脉冲电沉积法制备 Pt-TiO₂ 纳米管电极及其电催化性能

孟祥龙, 李洪义, 王金淑

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要 采用阳极氧化法在高纯钛片上原位组装 TiO₂ 纳米管阵列, 然后用脉冲电沉积方法将 Pt 沉积到 TiO₂ 纳米管阵列上, 制备出 Pt-TiO₂ 纳米管电极. 利用 XRD 和 SEM 对所获电极的微观结构和形貌进行表征, 结果表明, Pt 纳米颗粒以花簇状分散在 TiO₂ 纳米管上, 晶粒大小约为 25.6 nm. 对甲醇的电催化性能的研究结果表明, 脉冲电沉积制得的 Pt-TiO₂ 纳米管电极比 TiO₂ 纳米管电极和纯 Pt 片电极具有更高的电催化活性, 是 Pt 电极的 40 多倍.

关键词 甲醇; 脉冲电沉积; 铂; TiO₂ 纳米管; 电催化性能

中图分类号 O646; TB34

文献标识码 A

DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.05.028

直接甲醇燃料电池(DMFC)因具备低温快速启动、燃料洁净环保、电池结构简单以及理论比能量高等特点^[1~3], 引起广大研究者极大兴趣^[4,5]. 然而燃料电池的阳极使用最多的是贵金属 Pt, 极大限制了燃料电池的普及. 大量研究表明, 铂催化甲醇的性能主要取决于铂粒子大小^[6]、粒子形态^[7,8]以及铂催化剂的负载^[9]和基体材料^[10]. 因此将纳米铂修饰到非铂电极上成为开发甲醇氧化催化剂常用的方法. Pt 纳米粒子的大小和形态结构对促进甲醇电催化氧化有显著影响^[6,11], 脉冲电沉积是制备高催化性能催化剂的方法^[12,13], 当脉冲导通时间在几毫秒到几百毫秒时有利于晶核的形成, 得到粒径较小的铂纳米颗粒, 使电极催化活性更高. 在电催化中支撑纳米粒子且具有一定稳定性的基体很重要. 将贵金属固定在活性纳米管基体上可提高电极催化性能^[14]. 阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管, 具有较大的比表面积、较高的结构稳定性和较强的吸附性能, 便于进行化学修饰, 从而具备新的特异功能^[15,16]. 研究表明, Pt 在 TiO₂ 纳米管阵列表面的修饰提高了其电催化和光电活性^[17~19]. 文献[17~19]用直流恒流电化学沉积方法在 TiO₂ 纳米管上沉积纳米铂颗粒, 并通过循环伏安法研究了 Pt-TiO₂ 电极在硫酸溶液中的电化学反应和催化降解甲醇的性能. 谭超等^[20]用水热法在 TiO₂ 纳米管上负载纳米铂微粒, 对酸性大红 GR 的降解实验表明, 载铂 TiO₂ 纳米管电极的催化活性较高.

本文以阳极氧化法在 Ti 基体上制备出 TiO₂ 纳米管阵列薄膜, 以此为模板, 采用脉冲电沉积方法在其上沉积 Pt, 制备了氧化钛纳米管上负载 Pt 的具有高催化性能的电极. 电催化甲醇实验结果表明, 用脉冲电沉积法制备的 Pt-TiO₂ 纳米管电极的催化性能得到大幅度提高.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二醇、氟化氢铵、硫酸、甲醇及氯铂酸均为分析纯试剂; 钛片(北京有色研究总院); Pt 片电极(北京恒奥德仪器公司). SK1761SL3A 型直流电源(Sanke Electrical Co., Ltd.); RAT-40/10 型脉冲电源(北京瑞昂特科技有限公司); 岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪; 日立 S4800 场发射扫描电镜; IM6ex

收稿日期: 2011-10-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51002004)、北京市教委科技发展基金(批准号: KZ201010005001, KM201110005003)、电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题(批准号: UESTC: KFJJ201001)和广西省自然科学基金(批准号: 2010GXNSFB013009)资助.

联系人简介: 王金淑, 女, 博士, 教授, 主要从事功能材料领域的研究. E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn

1.2 实验过程

1.2.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备 将 10.0 mm×10.0 mm×0.3 mm 的 TA1 钛片, 用 1000#砂纸进行机械打磨后, 分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min, 吹干后放入干燥器中待用. 电解质溶液为 3 g/L NH₄HF₂ 与 100 g/L 水的乙二醇溶液, 石墨片为阴极材料. 采用恒电位方式进行阳极氧化, 电压为 30 V, 温度控制在 10 ℃, 并采用磁力搅拌.

1.2.2 脉冲电沉积 Pt 将阳极氧化制得的 TiO₂ 纳米管做成电极, 浸入电解液中进行脉冲电沉积. 电解液为 4.0 mmol/L 氯铂酸和 0.5 mol/L 硫酸的混合水溶液, 脉冲波型如图 1 所示. 阴极脉冲电流密度为 -350 mA/cm², 阳极脉冲电流密度为 350 mA/cm², 阴极和阳极电流密度相等, 阴极脉冲导通时间为 6 ms, 阳极脉冲导通时间为 1 ms, 关断时间为 1 s, 电沉积时间为 10 min, 以 TiO₂ 纳米管电极为工作电极, Pt 电极(2 cm×2 cm)作为对电极, 温度为室温, 沉积过程采用机械搅拌.

1.2.3 Pt-TiO₂ 纳米管电极的热处理 将 Pt-TiO₂ 纳米管电极于 350 ℃ 下进行热处理, 升温速率为 15 ℃/min, 保温时间为 3 h, 然后随炉冷却. 性能对比所用的 TiO₂ 纳米管电极热处理方式相同.

1.2.4 电化学性能测试 采用常规的三电极体系: 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片电极, 工作电极分别为 Pt-TiO₂ 纳米管电极、TiO₂ 纳米管电极和纯 Pt 片电极. 所测得的电极电位值均为相对于 SCE 的值, 电流密度均相对于电极的几何面积.

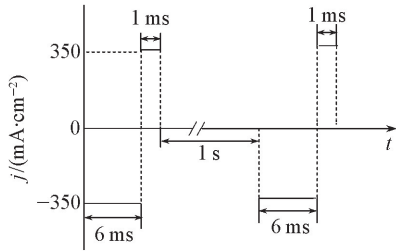


Fig. 1 Waveform graph of pulse electrodeposition

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 谱线 a 为 TiO₂ 纳米管热处理后的 XRD 图谱. 可以看出, TiO₂ 纳米管经 350 ℃ 热处理后转换成锐钛矿相. 图 2 谱线 b 是脉冲电沉积制得的 Pt-TiO₂ 纳米管电极经热处理后的 XRD 图谱. 对比图 2 谱线 a 和 b 可知, 经过沉积处理后, 表面存在较高含量的 Pt, 其中 2θ 39.8°, 46°, 67° 处的衍射峰分别对应 Pt 晶体的(111), (200), (220)晶面. 在 2θ=39.8° 处, 由于与 Ti 的峰重合, 导致峰强变大. 氧化钛仍以锐钛矿晶相存在. 根据谢乐公式 $D=0.89\lambda/\beta_{HKL}\cos\theta$ [其中 D 为纳米粒子的平均粒径, λ 为 X 射线的波长(λ_{Cu}=0.154056 nm), β_{HKL} 为衍射线半高峰强度处因晶粒细化引起的宽化度, θ 为入射角], 用高角度(2θ=67°)处的 X 射线衍射结果计算得到 Pt 晶粒的平均粒径为 25.6 nm.

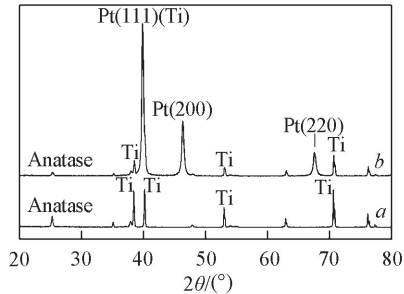


Fig. 2 XRD patterns of the TiO₂(a) and Pt-TiO₂(b) electrodes after heat treatment

2.2 SEM 形貌分析

图 3(A)为 TiO₂ 纳米管的 SEM 照片. 可以看到, 制得的 TiO₂ 纳米管排列整齐有序, 孔径约 100 nm, 壁厚度为 10~20 nm, 纳米管长度约 2 μm. 图 3(B)和(C)为 Pt-TiO₂ 纳米管电极的 SEM 照片. 可

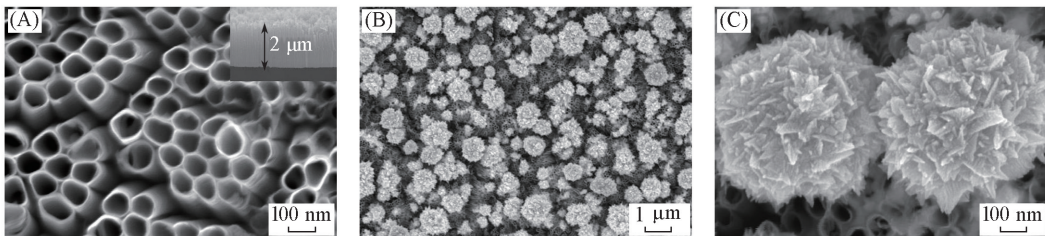


Fig. 3 SEM images of TiO₂ nanotubes electrode(A) and Pt-TiO₂ nanotubes electrode(B, C)

Inset of (A): cross-view of TiO₂ nanotubes.

以看到, Pt 大多沉积在 TiO_2 纳米管表面, 原因是 TiO_2 纳米管具有半导体性质, TiO_2 纳米管底部的导电性很差, 导致 Pt 在表面优先形核、长大^[21]. Pt 颗粒的形貌为纳米花簇状, 这种结构显著增加了电极的比表面积, 活性点更多, 有利于催化性能的提高.

2.3 电化学性能

2.3.1 硫酸中的循环伏安曲线 电极的催化活性对燃料电池的性能起着非常关键的作用^[22]. 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中分别测定了 Pt- TiO_2 纳米管电极、 TiO_2 纳米管电极和 Pt 片电极的循环伏安曲线(图 4). 从图 4 可以看出, TiO_2 纳米管电极没有明显的电流峰, 说明 TiO_2 纳米管阵列催化性能很差; 而 Pt- TiO_2 纳米管电极在 -0.2 ~ 0.1 V 的氢吸脱附区明显出现了 2 对氢的吸脱附电流峰, 在 0.5 ~ 1.0 V 的氧化区有一个宽的 Pt 氧化电流峰和电流平台, 这是由于电极表面开始氧化(或发生氧的吸附), 在回扫过程中大约在 0.5 V 处有一个向下的峰, 是因为 Pt 表面氧化物开始被还原. 氧化区的峰值电流远远大于 Pt 片电极, 说明 Pt- TiO_2 纳米管电极活性点多, 电催化性能高.

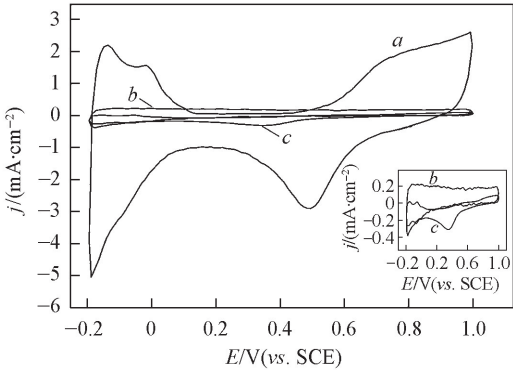


Fig. 4 Cyclic voltammetric curves of Pt- TiO_2 nanotubes electrode(*a*), TiO_2 nanotubes electrode(*b*) and Pt electrode(*c*) in 0.5 mol/L H_2SO_4

Inset: curves magnified of *b*, *c*.

Scan rate is 100 mV/s.

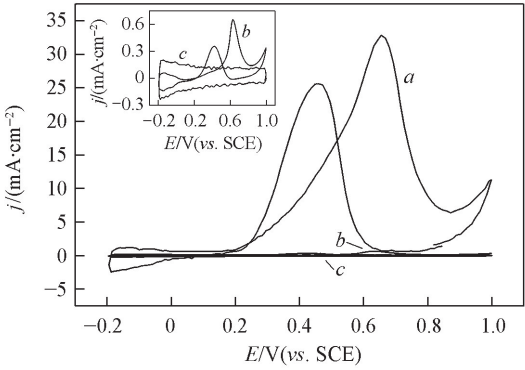


Fig. 5 Cyclic voltammetric curves of Pt- TiO_2 nanotubes electrode (*a*), Pt electrode (*b*) and TiO_2 nanotubes electrode(*c*) in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH

Inset: curves magnified of *b*, *c*. Scan rate is 100 mV/s.

2.3.2 甲醇中的循环伏安曲线 分别测定了 Pt- TiO_2 纳米管电极、Pt 片电极和 TiO_2 纳米管电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的循环伏安曲线(图 5). 由图 5 可以看出, TiO_2 纳米管电极对甲醇几乎没有催化性能, 而 Pt- TiO_2 纳米管电极在正扫时氧化峰电流密度达到 33 mA/cm^2 , 是 Pt 片电极的 40 多倍. 其中正扫时在 0.65 V 处出现的峰是由于甲醇直接被氧化成最终产物及 CO 等中间产物所形成的氧化峰, 回扫时在 0.4 V 处出现的峰是正扫时产生并吸附在 Pt- TiO_2 纳米管电极的 CO 等中间产物进一步被氧化所产生的氧化峰. 较高的峰值电流说明 TiO_2 纳米管为 Pt 颗粒提供了更多的附着点, 且由于 Pt 晶粒细小, 形成了纳米花簇状的结构, 从而电极比表面积增大, 在电极表面创造了很多“缺陷点”^[23], 使电极表面的活性点增多, 促进了电极上的电子转移, 从而表现出对甲醇更强的催化性能.

2.3.3 硫酸中的极化曲线 图 6 为 Pt- TiO_2 纳米管电极、Pt 片电极和 TiO_2 纳米管电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 中的极化曲线. 由于电流过大, 扫描电压范围为 1.0 ~ 2.0 V, 扫描速率为 5 mV/s. 可以看出, Pt- TiO_2 纳米管电极的催化性能最好, 而且与 Pt 片电极的析氧电位(约 1.65 V)相比, Pt- TiO_2 纳米管电极的析氧电位(约 1.26 V)低很多, 这是因为沉积 Pt 纳米花簇状的颗粒后, TiO_2 纳米管阵列表面的活性点增多, 加强了电子导电的隧道效应, 传递电子途径增多, 电子更加容易传递, 从而使催化活性更高.

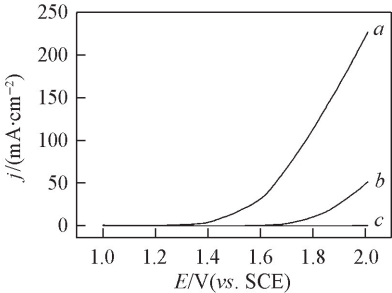


Fig. 6 Polarization curves of Pt- TiO_2 nanotubes electrode(*a*), Pt electrode(*b*) and TiO_2 nanotubes electrode(*c*) in 0.5 mol/L H_2SO_4

- [1] Kim D. B. , Chun H. J. , Lee Y. K. , Kwon H. H. , Lee H. I. . Int. J. Hydrogen Energy[J] , 2010, **35**(1) : 313—320
- [2] Chun H. J. , Kim D. B. , Lim D. H. , Lee W. D. , Lee H. I. . Int. J. Hydrogen Energy[J] , 2010, **35**(12) : 6399—6408
- [3] Li W. Z. , Xin Q. , Yan Y. S. . Int. J. Hydrogen Energy[J] , 2010, **35**(6) : 2530—2358
- [4] ZHONG Qi-Ling(钟起玲), ZHANG Bing(张兵), RAO Gui-Shi(饶贵仕), DING Yue-Min(丁月敏), WANG Guo-Fu(王国富), JIANG Yu-Xiong(蒋玉雄), REN Bin(任斌), TIAN Zhong-Qun(田中群). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2007, **28**(6) : 1135—1138
- [5] YANG Hua(杨桦), SUN De-Hui(孙德慧), REN Hui-Juan(任慧娟), CUI Zhen-Feng(崔振峰). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2011, **32**(8) : 1876—1880
- [6] Paoletti C. , Cemmi A. , Giorgi L. , Giorgi R. , Pilloni L. , Serra E. , Pasquali M. . J. Power Sources[J] , 2008, **183**(1) : 84—91
- [7] Lee E. P. , Peng Z. M. , Chen W. , Chen S. W. , Yang H. , Xia Y. N. . ACS Nano. [J] , 2008, **2**(10) : 2167—2173
- [8] Yu X. W. , Ye S. Y. . J. Power Sources[J] , 2007, **172**(1) : 133—144
- [9] Gan L. , Lv R. T. , Du H. D. , Li B. H. , Kang F. Y. . Electrochem. Commun. [J] , 2009, **11**(2) : 355—358
- [10] Halder A. , Sharma S. , Hegde M. S. , Ravishankar N. . J. Phys. Chem. C[J] , 2009, **113**(4) : 1466—1473
- [11] Zhang H. M. , Zhou W. Q. , Du Y. K. , Yang P. , Wang C. Y. . Electrochem. Commun. [J] , 2010, **12**(7) : 882—885
- [12] Wee J. H. , Lee K. Y. , Kim S. H. . J. Power Sources[J] , 2007, **165**(2) : 667—677
- [13] Wei Z. D. , Chan S. H. . J. Electroanal. Chem. [J] , 2004, **569**(1) : 23—33
- [14] Kulesza P. J. , Grzybowska B. , Malik M. A. , Chojak M. , Miecznikowski K. . J. Electroanal. Chem. [J] , 2001, **512** : 110—118
- [15] GUO Meng-Shi(郭孟狮), YANG Jing-Hua(杨靖华), ZHOU Xin-Yan(周心艳). Mater. Rev. (材料导报)[J] , 2006, **20** : 108—110
- [16] LIU Ping(刘萍), LI Xin-Yong(李新勇), WANG Yu-Xin(王玉新), JU Xiao-Dong(鞠晓东), CHEN Guo-Hua(陈国华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2006, **27**(12) : 2411—2413
- [17] QIN Liang(秦亮), TAO Jie(陶杰), WANG Ling(王玲), TAO Hai-Jun(陶海军). Rare Metal Mat. Eng. (稀有金属材料与工程)[J] , 2007, **36**(10) : 1870—1873
- [18] Macak J. M. , Barczuk P. J. , Tsuchiya H. , Nowakowska M. Z. , Ghicov A. , Chojak M. , Bauer S. , Virtanen S. , Kulesza P. J. , Schimuki P. . Electrochem. Commun. [J] , 2005, **7**(12) : 1417—1422
- [19] LEI Bin(雷斌), XUE Jian-Jun(薛建军), QIN Liang(秦亮). J. Mat. Sci. Eng. (材料科学与工程)[J] , 2007, **25**(6) : 950—953
- [20] TAN Chao(谭超), LI Yi-Jiu(李义久), LIAO Qiang-Qiang(廖强强), WANG Zuo-Hua(王作华). Rare Metal Mat. Eng. (稀有金属材料与工程)[J] , 2011, **40**(3) : 551—554
- [21] Macak J. M. , Gong B. G. , Hueppe M. , Schmuki P. . Adv. Mater. [J] , 2007, **19**(19) : 3027—3031
- [22] Liu Z. L. , Gan L. M. , Hong L. , Chen W. X. , Lee J. Y. . J. Power Sources[J] , 2005, **139** : 73—78
- [23] Banks C. E. , Crossley A. , Salter C. , Wilkins S. J. , Compton R. G. . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2006, **45**(16) : 2533—2537