Pt-Ni-P/Ti 蜂窝状电极的制备及其催化甲醇氧化性能研究

陶熊新 李莉 齐学强 魏子栋*

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

摘要 Ti 基体上, 通过电沉积-置换的方法制备了具有蜂窝状结构的 Pt-Ni-P/Ti 催化电极. 采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)对催化剂进行了表征. 通过阳极线性伏安扫描法(LSV)、连续循环伏安法(CV)、预吸附单层 CO 溶出法研究了其甲醇氧化催化活性和抗 CO 中毒能力. SEM 测试结果显示, 非晶态 Ni-P 置换制备的 Pt-Ni-P 催化剂受“异地溶解-沉积”机理的影响而呈蜂窝状结构, 而晶态 Ni 置换制备的 Pt-Ni 催化剂受“原位溶解-沉积”机理呈麦粒状. 电化学测试结果表明, Pt-Ni-P/Ti 电极在碱性介质中的甲醇氧化起始电位和 CO 氧化起始电位均比 Pt-Ni/Ti 电极更负, 表明 P 掺杂可以增强 Pt-Ni 的甲醇氧化催化活性和抗 CO 中毒能力.

关键词 直接甲醇燃料电池; 电沉积-置换; 电催化; 甲醇氧化

Preparation and Electrochemical Properties of Honeycomb-like Pt-Ni-P/Ti Electrode for Methanol Oxidation

Tao, Xiongxin Li, Li Qi, Xueqiang Wei, Zidong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract A honeycomb-like metallic catalyst (Pt-Ni-P/Ti) supported on a Ti sheet was prepared by electrodeposition-displacement method. The Ni-P amorphous alloy was first electrodeposited on the Ti substrate, and then replaced by displacement of Ni in amorphous Ni-P with H_2PtCl_6 . The morphology and methanol oxidation performance of the prepared catalyst were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), anodic linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), and the anodic stripping of a pre-adsorbed CO monolayer. The SEM results show that the Pt-Ni-P nanoparticles obtained by displacement of Ni in amorphous Ni-P with H_2PtCl_6 had a honeycomb-like porous structure, while the Pt-Ni nanoparticles had a wheat-like structure. The formation of the honeycomb-like porous structure can be explained by the so-called “out-situ dissolution-deposition mechanism”, in which the metallic Ni in Ni-P/Ti electrode preferentially dissolve to form pore structure and release electron. The released electrons can be captured by the PtCl_6^{2-} ion adsorbed on the surface of Ni-P and reduced on the surface of Ni-P to form Pt shell, thereby forming a honeycomb-like pore structure. For the Pt-Ni/Ti electrode, the formation of wheat-like structure Pt-Ni nanoparticles can be explained by a so-called “in-situ dissolution-deposition mechanism”, in which the Pt replacement reaction can only occur at the surface of Ni, and the replacement Pt monolayer can prevent the further chemical substitution of Pt on Ni, thereby forming a wheat-like structure. The electrochemical test results show that the methanol oxidation and CO oxidation onset potential on Pt-Ni-P/Ti electrode in alkaline solution is more negative than that on Pt-Ni/Ti electrode, indicating that P incorporation can significantly enhance the methanol oxidation activity and CO-tolerance. Moreover, the unique honeycomb-like porous structure is beneficial to the fast mass transportation during the catalytic reaction. The combination of compositionally and geometrically favorable factors provides a new avenue to design new electrocatalysts with excellent methanol oxidation activity and CO-tolerance.

Keywords direct methanol fuel cell; electrodeposition-replacement; electrocatalysis; methanol oxidation

1 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)以液体甲醇为燃料, 具有能量转化效率高、无污染、无噪音、能量密度高和燃料携带补充方便等优点^[1-3], 是通讯设备等电子产品以及各种便携式设备等的理想电源. 目前贵金属 Pt 及其合金仍然是甲醇等有机小分子最好的阳极氧化催化剂, 但因 Pt 的价格昂贵、储量有限和甲醇氧化过程中产生的 CO 中间体强吸附在 Pt 表面造成 Pt 中毒失活等因素,

导致催化剂成本、电池效率和稳定性等均难以满足实用需求^[4-8]. 如何降低贵金属 Pt 的用量, 提高催化活性、稳定性和抗 CO 中毒能力, 寻找催化性能更为优异的阳极催化替代材料, 一直是 DMFC 研究的热点^[9-15].

非晶态合金材料各向异性的结构特征, 使其蕴藏着巨大的催化潜力. P 作为一种廉价的非金属元素, 具有可变的价电子, 在某些金属中添加 P 元素可以改变金属的电子结构, 提高金属的某些性能^[16,17]. Chen 等^[18]采用

* E-mail: zdwei@cqu.edu.cn; Tel: 023-65105161

Received September 1, 2016; published December 19, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21376283 and 21376284).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21376283, 21376284)资助.

电沉积法制备了纳米级别的 Ni-P 电催化剂, 并将该催化剂首次应用于碱性介质小分子醇氧化反应, 研究结果表明, 在甲醇氧化过程中, P 元素的加入可以有效降低甲醇氧化中间产物 H_{ads} 的表面吸附能, 使得中间产物 H_{ads} 能够快速地脱附并释放更多的催化活性位, 加速甲醇氧化过程. Ding 等^[19]以 ZnO 为模板, 采用电化学共沉积的方法制备了具有中空结构的 Pt-Ni-P 纳米线催化剂, 对甲醇表现出较好的催化活性和抗 CO 中毒能力.

在电化学共沉积的方法制备 Pt 基催化剂时, 由于成核过电压和浓度扩散的存在, 铂的电化学继续沉积总是优先选择电解质溶液优先到达且已经存在的铂晶粒上, 形成电沉积过程晶粒生长的“马太效应”, 导致所沉积的铂晶粒粗大、尺寸难以控制. 此外, 直接电化学沉积金属 Pt 还存在着析氢效应严重、电解质水解恶化电极等问题^[20].

本工作首先采用脉冲电沉积方法在 Ti 基底上沉积一层具有晶态 Ni 和非晶态 Ni-P 合金特征的置换层, 然后, 通过 Ni 或 Ni-P 与 H_2PtCl_6 之间的化学置换反应, 利用 Ni 与 Ni-P 之间不同的溶解速率, 即“异地溶解-沉积”机制, 构筑对甲醇氧化具有协同催化作用的低铂型、类蜂窝结构 Pt-Ni-P/Ti 催化电极. 这样, 在保留电化学沉积催化剂方法优点的同时, 克服了直接电化学沉积铂所导致的析氢、铂盐水解、沉积铂颗粒粗大等一系列缺陷.

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 1 分别为 Ni-P/Ti, Pt-Ni-P/Ti, Ni/Ti 和 Pt-Ni/Ti 电极的 SEM 图. 从图 1 中可以看出, Pt-Ni/Ti(图 1d)呈麦粒形状, 粒径约为 20~50 nm. 而 Pt-Ni-P 呈蜂窝状(图 1b). Pt-Ni 与 Pt-Ni-P 形貌的差异很可能是由于晶态 Ni 与非晶态 Ni-P 基体差异引起的. 如图 1a, 1c 及图 2 所示, 对于 Ni-P 基体, 其表面由晶态 Ni 和非晶态 Ni-P 合金组成(这一点可以从图 3 中 Ni-P/Ti 电极的 XRD 曲线得到进一步证实), 由于晶态 Ni 容易腐蚀, 在与 Pt 的化学置换

图 1 (a) Ni-P/Ti, (b) Pt-Ni-P/Ti, (c) Ni/Ti 和 (d) Pt-Ni/Ti 电极的 SEM 图
Figure 1 SEM images of (a) Ni-P/Ti, (b) Pt-Ni-P/Ti, (c) Ni/Ti and (d) Pt-Ni/Ti electrodes

过程的酸溶液中, 晶态 Ni 优先溶解并失去电子, 失去的电子则被吸附在 Ni-P 纳米颗粒表面的 $PtCl_6^{2-}$ 离子捕获并在 Ni-P 表面还原沉积, 而在原本晶态 Ni 位形成空位, 从而形成蜂窝结构. 晶态 Ni 则无像 Ni-P 基体那样的“异地溶解-沉积”机制, 而是通过所谓“原位溶解-沉积”机制形成麦粒结构. Pt 与 Ni 化学置换后只能在 Ni 溶解后的原位形成一层 Pt 单层, 这一 Pt 单层阻止了 Pt 盐溶液进入纳米颗粒内部, 从而阻止 Ni 的进一步化学置换, 形成 Ni 为核 Pt 为壳的麦粒结构.

图 2 “异地溶解-沉积”和“原位溶解-沉积”示意图

Figure 2 Schematic of the *out-situ* dissolution-deposition and *in-situ* dissolution-deposition

图 3 所示分别为 Ti, Ni/Ti, Ni-P/Ti, Pt-Ni/Ti 以及 Pt-Ni-P/Ti 电极的 XRD 图. 图中 Ni/Ti 电极在 44.5° , 53.5° , 76.5° 出现了 3 个衍射峰, 分别对应于 Ni(111), (200)和(220)晶面. 与 Ni/Ti 电极相比, Ni-P/Ti 电极 Ni(111)晶面的衍射峰出现了宽化, 峰强度显著降低, 表明 P 元素的掺入改变了 Ni 的晶态特征, 使 Ni 由晶态向非晶态转变, 同时由于 Ni(111)衍射峰并未完全消失, 表明 Ni-P 合金是以晶态 Ni 和非晶态 Ni-P 形式共同存在的. 与 Pt 进行化学置换后, Pt-Ni/Ti 和 Pt-Ni-P/Ti 电极均出现了明显的 Pt 特征峰, 表明成功地将 Pt 置换到 Ni 或 Ni-P 表面. 将 Pt-Ni/Ti 和 Pt-Ni-P/Ti 的衍射峰与标准谱图(JCPDS-652868)对比可以发现, 分别在对应的角度出现 Pt(111), (200)以及(220)晶面, Pt 呈现面心立方体结构, 并且三个峰均不同程度地向高角度方向偏移, 说明晶格

图 3 Pt-Ni-P/Ti, Pt-Ni/Ti, Ni-P/Ti, Ni/Ti 以及 Ti 电极的 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of Pt-Ni-P/Ti, Pt-Ni/Ti, Ni-P/Ti, Ni/Ti and Ti electrodes

收缩, 这是表面合金化的典型特征.

2.2 电化学表征

图4为Pt-Ni/Ti和Pt-Ni-P/Ti电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH溶液中的循环伏安曲线, 其中纵坐标表示的是质量比活性, 两电极Pt载量分别为0.034, 0.055 mg. 从图4看出Pt-Ni-P/Ti催化电极的甲醇氧化起始电位为 -0.71 V , 比Pt-Ni/Ti电极负移了70 mV, 而且其质量活性也较Pt-Ni/Ti电极增加了 $265.91\text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$, 表明P的掺入有效地提升了Pt-Ni-P/Ti电极的甲醇氧化催化活性. 其中原因可能是P元素的加入可以有效降低甲醇氧化中间产物 H_{ads} 的表面吸附能, 使得中间产物 H_{ads} 能够快速地脱附并释放更多的催化活性位^[21], 从而加速甲醇氧化过程.

图4 扫描速度为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时Pt-Ni-P/Ti和Pt-Ni/Ti电极在氮气饱和的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH溶液中的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic voltammograms of Pt-Ni-P/Ti and Pt-Ni/Ti electrodes in N₂ saturated $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH electrolyte at scan rate of $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

为进一步考察P掺杂对甲醇氧化活性的影响, 我们进行了预吸附单层CO溶出实验. 图5是Pt-Ni/Ti和

图5 Pt-Ni-P/Ti和Pt-Ni/Ti电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中预吸附单层CO的溶出伏安曲线

Figure 5 Anodic stripping voltammograms of pre-adsorbed CO monolayer on Pt-Ni/Ti and Pt-Ni-P/Ti electrodes in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution

Pt-Ni-P电极预吸附CO后的阳极溶出实验. 从图5中可以看出Pt-Ni-P/Ti上CO氧化溶出起始电位在 -0.56 V 左右, 比Pt-Ni/Ti的CO氧化起峰电位负移了约60 mV, 表明P的加入还能进一步促进CO氧化, 提高CO去除能力. 通过CO溶出伏安曲线计算Pt的电化学表面积(ECSA)可以发现, Pt-Ni-P/Ti的ECSA为 $53.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 低于Pt-Ni/P的 $72.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 进一步说明Pt-Ni-P/Ti甲醇氧化活性增强并不是比表面积增加引起的.

图6为室温下, Pt-Ni/Ti和Pt-Ni-P/Ti催化电极, 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH溶液中的计时电流曲线. 由图5可见, 在1000 s时, Pt-Ni/Ti和Pt-Ni-P/Ti催化电极的比质量活性分别为 15.82 和 $92.06\text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$, 表明Pt-Ni-P/Ti催化电极在1000 s内表现出最好的催化活性和稳定性, 与前述实验结果一致.

图6 Pt-Ni/Ti和Pt-Ni-P/Ti电极在氮气饱和的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH溶液中, -0.5 V 条件下的恒电位氧化曲线

Figure 6 Potentiostatic oxidation curves of Pt-Ni/Ti and Pt-Ni-P/Ti electrodes in N₂ saturated $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH solution at -0.5 V

3 实验部分

3.1 脉冲电沉积制备Ni-P/Ti以及Ni/Ti电极

采用两电极体系, 以钛片为工作电极(工作面积 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$), 镍板为对电极, 其中Ni-P镀液的配方为: $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NiSO₄·6H₂O, $38.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH₂PO₂·H₂O, $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ H₃BO₃和 $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NH₄Cl; Ni镀液的配方为: $300\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NiSO₄·6H₂O, $60\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NiCl₂·6H₂O和 $37.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ H₃BO₃. 钛片在使用前先进行机械抛光, 然后分别在去污剂、丙酮和无水乙醇中超声清洗10 min, 用去离子水冲洗干净后放入干燥箱干燥备用. 脉冲电沉积在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行.

3.2 Pt-Ni-P/Ti以及Pt-Ni/Ti电极的制备催化剂与电极表征

将Ni-P/Ti和Ni/Ti电极用去离子水清洗干净后, 浸入 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ H₂PtCl₆ + $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ HCl铂盐溶液中进行置换, 置换4 h后得到Pt-Ni-P类“核/壳”型催化剂.

催化电极中Pt含量通过王水溶解、定容, SnCl₂显色, 最后在Perkin Elmer公司Lambda 850型分光光度计

上通过测定吸光度确定 Pt 含量. 用美国 FEI 公司的场发射扫描电镜(FEI Nova 400, FEI, USA)表征催化电极的表面形貌和晶粒大小.

3.3 催化剂与电极表征

X 射线衍射(XRD)在以 Cu Ka 为射线源的 D/max-1200 衍射器(SHIMADAZU-XRD-6000)上进行, 操作电压和电流分别为 45 V 和 100 mA, 扫描速度为 4 (°)/min, 0.05°的角度分辨率.

电化学测试在 AutolabPGSTAT30 电化学工作站上进行, Pt-Ni-P/Ti 或者 Pt-Ni/Ti 电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 本工作的电势均是相对于 Ag/AgCl 电极, 所有电化学测试均在室温下进行.

4 结论

探讨了 P 的加入对 Pt-Ni 纳米颗粒形貌和甲醇催化氧化性能的影响. 结果表明, (1) P 的引入对于 Pt-Ni 纳米颗粒的形貌有显著影响. 对于 Ni-P 基体, 其表面由晶态 Ni 和非晶态 Ni-P 合金组成, 由于二者耐腐蚀性的差异, 通过所谓“异地溶解-沉积”机制, 形成蜂窝 Pt 置换结构, 有利于表面催化反应. 而晶态 Ni 置换 Pt 时, 通过“原位溶解-沉积”机制, 形成 Ni 为核 Pt 为壳的麦粒结构; (2) Pt-Ni-P/Ti 催化电极上的甲醇氧化起始电位和 CO 氧化起始电位均比 Pt-Ni/Ti 催化电极更负, 说明 P 的掺入可以使吸附氢更容易在 Pt-Ni-P 表面脱附, 同时也有利于 CO 氧化去除.

References

- [1] Wang, L.; Nemoto, Y.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9674.

- [2] Yang, L. L.; Sun, H.; Wang, S. L.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q. *J. Power Sources* **2012**, *219*, 193.
- [3] Zhou, Z. Y.; Huang, Z. Z.; Chen, D. J.; Wang, Q.; Tian, N.; Sun, S. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 411.
- [4] Li, L. L.; Wei, Z. D.; Li, L.; Sun, C. X. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1173. (李兰兰, 魏子栋, 李莉, 孙才新, 化学学报, **2006**, *64*, 1173.)
- [5] Shimizu, T.; Momma, T.; Mohamedi, M.; Osaka, T.; Sarangapani, S. *J. Power Sources* **2004**, *117*, 277.
- [6] Wang, J. S.; Wang, L. C.; Zhao, J. H.; Song, C. Y.; Qiu, X. P.; Chen, L. Q. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 361. (王建设, 王留成, 赵建宏, 宋成盈, 邱新平, 陈立泉, 化学学报, **2009**, *67*, 361.)
- [7] Kerres, J. A. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 3.
- [8] Schaffer, T.; Hacker, V.; Hejze, T.; Tschinder, T.; Besenhard, J. O. *J. Power Sources* **2005**, *145*, 188.
- [9] Chu, D. B.; Feng, D. X.; Zhang, J. H.; Lin, H. S.; Hu, W. L.; Tian, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 2027. (褚道葆, 冯德香, 张金花, 林华水, 胡维玲, 田昭武, 化学学报, **2005**, *63*, 2027.)
- [10] Shobba, T.; Mayanna, S. M.; Sequeira, C. A. C. *J. Power Sources* **2002**, *108*, 261.
- [11] Nie, M.; Tang, H. L.; Wei, Z. D.; Jiang, S. P.; Shen, P. K. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2375.
- [12] Lv, Y. Z.; Xu, Y.; Lu, T. H.; Xing, W.; Zhang, M. L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1583. (吕艳卓, 徐岩, 陆天虹, 邢巍, 张密林, 化学学报, **2007**, *65*, 1583.)
- [13] Zhang, J. T.; Liu, P. P.; Ma, H. Y.; Ding, Y. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10382.
- [14] Abdel Rahim, M. A.; Abdel Hameed, R. M.; Khalil, M. W. *J. Power Sources* **2004**, *135*, 42.
- [15] Smith, G. V.; Brower, W. E.; Matyjaszczyk, M. S. *Proceedings of the Seventh International Congress on Catalysis*, Eds.: Seiyana, T.; Tanabe, K., Elsevier, New York, **1981**, p. 355.
- [16] Chang, J. F.; Feng, L. G.; Liu, C. P.; Xing, W.; Hu, X. L. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1628.
- [17] Xue, X.; Ge, J.; Tian, T.; Liu, C.; Xing, W.; Lu, T. J. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 560.
- [18] Chen, S. G.; Xu, Y.; Wei, Z. D.; Li, L.; Qi, X. Q.; Guo, L.; Ding, W.; Xia, M. R. *Recent Patents on Corrosion Science* **2012**, *2*, 42.
- [19] Ding, L. X.; Wang, A. L.; Li, G. R.; Liu, Z. Q.; Zhao, W. X.; Su, C. Y.; Tong, Y. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5730.
- [20] Liu, Y.; Wei, Z. D.; Chen, S. G.; Feng, Y. C.; Yin, G. Z.; Sun, C. X. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2007**, *23*, 521. (刘勇, 魏子栋, 陈四国, 冯永超, 尹光志, 孙才新, 物理化学学报, **2007**, *23*, 521.)
- [21] Wei, Z. D.; Yan, A. Z.; Feng, Y. C.; Li, L.; Sun, C. X.; Shao, Z. G.; Shen, P. K. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2709.

(Zhao, C.)