

2006-02-28

Electrocatalytic Oxidation of Glucose on Nano Pt/C Electrode

Cui-lian CHEN

Recommended Citation

Cui-lian CHEN. Electrocatalytic Oxidation of Glucose on Nano Pt/C Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(1): 20-24.

DOI: 10.61558/2993-074X.1691

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss1/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

葡萄糖在纳米 Pt/C 电极上的电催化氧化

陈翠莲¹, 魏小兰^{* * 2}, 沈培康^{* 2}

(1. 漳州职业技术学院食品与食品生物工程系, 福建漳州 363000;

2. 中山大学物理科学与工程技术学院, 广东广州 510275)

摘要: 用交替微波法制备纳米 Pt/C 催化剂, 研究和比较葡萄糖在光亮 Pt 和纳米 Pt/C 电极上的氧化行为。实验表明, Pt 纳米化后, 电极反应过电位降低, 动力学速率相应提高, 从而使电化学生性能得到改善。其催化活性和抗毒化能力大于光亮 Pt 的可能原因即在 Pt 纳米化后, 大幅度提高了表面积, 结果不仅增加其电极活性, 而且含氧化物也容易接近受毒化的反应点, 从而较易氧化毒化物而使电极再次活化。

关键词: 燃料电池; 葡萄糖; 电催化; Pt/C 电极; 纳米材料

中图分类号: O 646

文献标识码: A

葡萄糖作为燃料电池的原料具有安全、方便和可再生的优点, 研究葡萄糖作为燃料电池燃料的可能性对开发新的燃料来源具有重要意义^[1-4]。葡萄糖的电化学氧化是一个脱氢过程, 在碱性溶液中其阳极反应如下:



如上, 该电极反应包含 24 个电子过程, 故以葡萄糖作为燃料电池的燃料具有很高的比能量, 但相关动力学过程的缓慢是其实际应用的技术瓶颈。至今, Pt 仍然是众多之中最有效的催化剂。本文报道使用交替微波法快速制备纳米 Pt/C 催化剂技术^[5-6], 并对光亮 Pt 电极研究葡萄糖在纳米 Pt/C 催化剂上的电化学生行为。

1 实验

光亮 Pt 电极片用 6# 金相砂纸抛光, 经 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸和 15% 双氧水混合溶液浸泡 2 min 活化, 二次蒸馏水冲洗干净, 置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 于 $-1.05 \sim 0.6 \text{ V}$ 电位区间循环伏安扫描 15 min 净化。纳米 Pt/C 电极的制备方法如下: 取一定量本实验室按文献^[5-6]方法制备的 Pt/C 催化剂, 加入适量的乙二醇, 经超声分散至完全悬浮, 用

微量注射器取一定体积悬浮液, 滴在表面积为 0.33 cm^2 的石墨棒横截面上, 使表面含 Pt 量为 0.1 mg 小心烘干催化剂备用。该电极测试之前也在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 于 $-1.05 \sim 0.6 \text{ V}$ 电位区间循环伏安扫描 15 min 净化。以上两种电极于每次实验前, 均按测试前洁净方法重新处理。

电化学实验使用 VoltLab 80 电化学综合测试仪 (Radiometer Analytical, 法国)。三电极体系, 工作电极为光亮 Pt 电极和几何面积为 0.5 cm^2 的纳米 Pt/C 电极, 对电极为 2 cm^2 的 Pt 片, Hg/HgO 为参比电极, 文中表示的电位均相对于参比电极。实验所用葡萄糖是分析纯无水葡萄糖, 其它试剂也均为分析纯, 溶液配置用水为经去离子处理的双蒸高纯水。分别以循环伏安法、线性电流扫描法、计时电位法等研究葡萄糖在 Pt 电极上的氧化行为。室温下测试。

2 结果和讨论

2.1 高浓度葡萄糖碱性溶液在 Pt 电极上的电化学生行为

作者对 Pt 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖 / $0.5 \text{ mol} \cdot$

收稿日期: 2005-07-05, 修改日期: 2005-08-13 * 通讯作者: Tel: (86-20) 84113369, Email: stdp32@zsu.edu.cn

* * 现在通讯地址: 华南理工大学理学院, 广东 广州

国家自然科学基金 (20476108), 广东省自然科学基金重点基金 (04105500), 广东省重大科技专项 (2004A11004001) 资助

$L^{-1}NaOH$ 水溶液中的电化学反应行为作过研究, 并发现该电极的震荡现象^[7]. 考虑到燃料的浓度越高, 燃料电池的体积能量比就越大, 为此, 本文首先考察高浓度葡萄糖溶液的电化学氧化行为. 图 1 示出

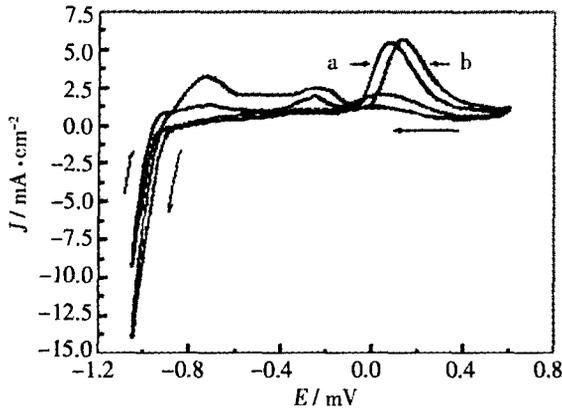


图 1 光亮 Pt 电极上葡萄糖氧化的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of glucose oxidation on smooth Pt electrode glucose concentrations/ $mol \cdot L^{-1}$: a) 0.5, b) 1.0 scan rate: $50 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

葡萄糖在光亮 Pt 电极上氧化的循环伏安曲线. 比较图中各 CV 曲线的第 1 个峰, 其峰高随葡萄糖浓度的增加而明显增大, 说明在相同时间内, Pt 电极表面的吸附量随葡萄糖浓度的增加而增加. 相应的葡萄糖氧化成葡萄糖酸酯的第 2 个峰也同时增加.

但增加的幅度不明显. 此外第 3 个峰的峰高增加也不明显, 说明经过第 2 步氧化, 电极表面已经被中间产物覆盖, 所以氧化电流不再增加. 以上各氧化峰分别代表葡萄糖部分氧化的特征峰^[3,4].

图 2 示出 $1.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 葡萄糖于 Pt 电极上的电流扫描结果. 发现在这一高浓度的葡萄糖溶液中, Pt 电极于低电位下氧化葡萄糖的能力提高, 而在较高的氧化电流密度下, 产生的电位振荡频率明显比低浓度的高. 本实验同时表明, 在低葡萄糖浓度下, 葡萄糖电化学氧化的电流密度正比于其浓度. 而当葡萄糖浓度大于 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 后, 对应的电流密度就会产生负偏差, 亦即电极活性相对降低. 这是因为葡萄糖的氧化需要电极上同时存在含氧物, 虽然, 较高的葡萄糖浓度有利于它在电极表面吸附, 减少浓差极化. 但浓度过高反而限制了含氧物在电极表面的吸附, 最终导致电极活性降低. 由此可见, 对燃料电池的实际应用, 需要在葡萄糖浓度和电极活性两方面之间找到一个合适的结合点.

图 3 为葡萄糖在光亮 Pt 电极上于不同电流密度下的典型计时电位扫描响应图. 如图, 对光亮 Pt 电极, 在较小的电流密度下, 其氧化反应可在较低的电位下发生 (图 3a 曲线 2), 主要过程是两电子反应并产生葡萄糖酸盐^[4]. 增大电流密度, 多电子

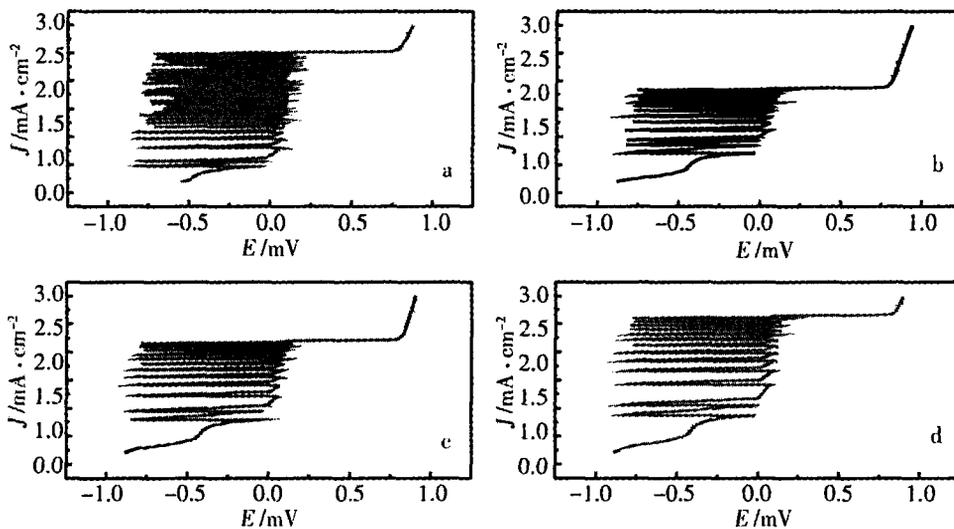


图 2 光亮 Pt 电极于 $1.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 葡萄糖 / $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液中电流扫速对电位振荡的影响

Fig 2 Influence of current scan rate on the oscillation of glucose oxidation in $1.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ glucose / $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ NaOH solution at Smooth Pt electrode scan rate/ $\mu A \cdot s^{-1}$: a) 0.5, b) 1.0, c) 1.5, d) 2.0

氧化反应再次发生,电极电位正移,并有毒化电极的中间产物生成,这些中间物能牢固地吸附在电极表面而使电极失去活性.当电极电位极化到 -0.1 V以上时,毒化物即被氧化而除去,电位随之回落,电极活性得以恢复.以上过程可持续进行导致出现振荡现象,即如图 3b~c曲线 2所示,振荡随电流密度的增大而加快.但如电流密度过大,则因反应物未能及早扩散而产生严重的浓差极化,此时,电极极化就很快升至析氧电位(见图 3d曲线 2).图中,关于纳米 Pt/C电极的 $E \sim t$ 变化行为,将在下一节继续讨论.

2.2 葡萄糖在纳米 Pt/C电极上的电化行为

图 4示出纳米 Pt/C和光亮 Pt电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖/ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中的循环伏安扫描曲线(b)并与背景溶液中的(a)相互对比.从图 4a可以看出,纳米 Pt/C的 CV曲线面积比光亮 Pt的大,说明前者的比表面积比后者大许多.再比较图 4b两者的 CV曲线,存在如下的不同:(1)光亮 Pt(曲线 2)在大约 -0.74 V处显示出明显的

葡萄糖吸附氧化峰,而纳米 Pt/C(曲线 2)则无此峰,这是因为,纳米 Pt的比表面很大,在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下,葡萄糖的吸附尚未达到饱和,故其 CV曲线是不断上升的,而在相同条件下,由于光亮 Pt的表面积有限,在本体氧化开始前形成一个吸附氧化峰.(2)曲线 2给出纳米 Pt/C的第 2氧化峰比第 3氧化峰大,说明它对本体葡萄糖氧化的催化活性高,又因在 -0.2 V附近,能够被氧化的葡萄糖的量很大,故而出现了很高的相应氧化峰.而其后续氧化峰之所以降低,可能是由于反应中间物来不及转移,阻碍了葡萄糖向电极表面的扩散.

图 5示出葡萄糖在光亮 Pt和纳米 Pt/C电极上氧化的 Tafel曲线.如图,在纳米 Pt/C电极上葡萄糖氧化的起始电位比光亮 Pt上低约 80 mV .此结果说明催化剂纳米化后,减小了过电位的影响,提高了其电极反应的速率,从而改善了电化性能.

回顾图 3,对纳米 Pt/C电极,其于 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的低电流下经氧化 800 s 后,相应的极化电位仍低于 -0.6 V(曲线 1),而此时光亮 Pt的电位已

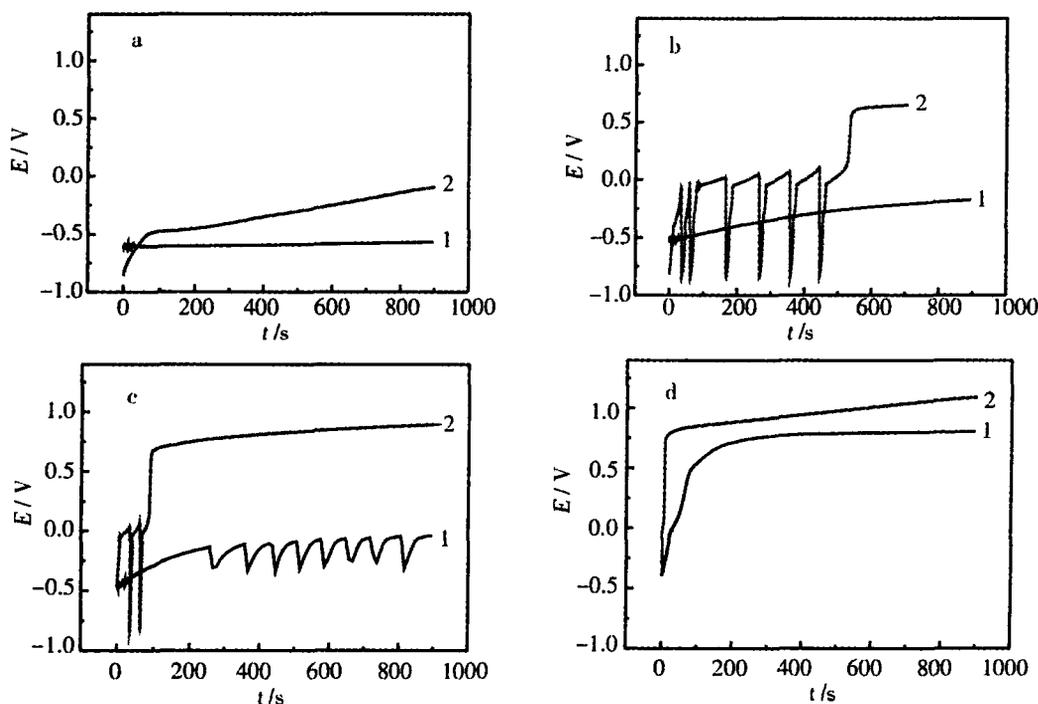


图 3 纳米 Pt/C(曲线 1)和光亮 Pt电极(曲线 2)在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖/ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH水溶液中于不同电流密度下氧化的计时电位扫描曲线

Fig 3 The chronopotentiometric curves of glucose oxidation on nano Pt(Curve 1) and smooth Pt(Curve 2) electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose/ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH current density/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: a) 0.1, b) 1.0, c) 3.0, d) 5.0

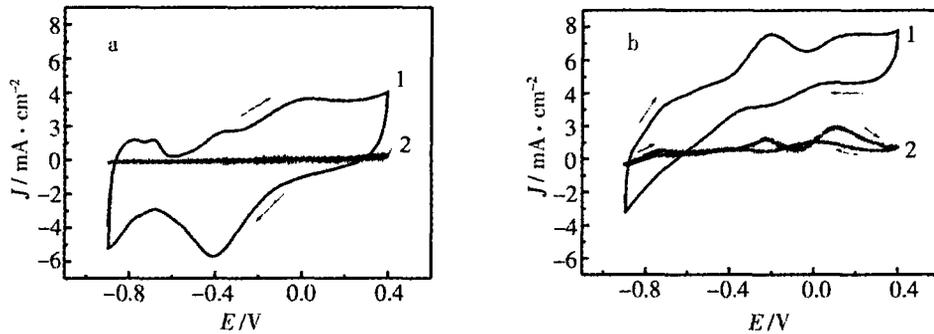


图 4 纳米 Pt/C(曲线 1)和光亮 Pt(曲线 2)电极在纯 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中 (a) 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖 / $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合溶液 (b) 中的循环伏安曲线

Fig 4 CVs of the glucose oxidation on nano Pt/C (Curve 1) and smooth Pt (Curve 2) electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ (a) and in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose / $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ (b) solution

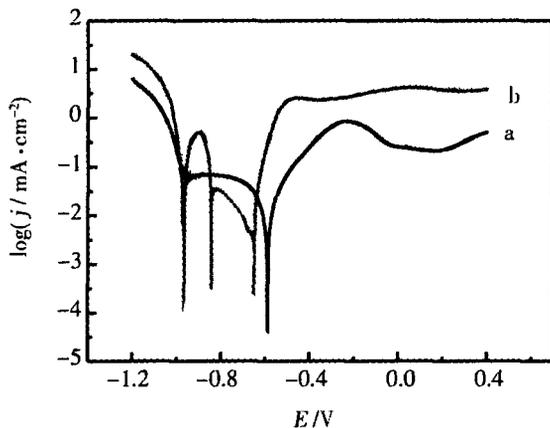


图 5 葡萄糖在光亮 Pt(a) 和纳米 Pt/C(b) 电极上氧化的 Tafel 曲线

Fig 5 Tafel curves of glucose oxidation on the smooth Pt (a) and the nano Pt/C (b) electrodes

达 -0.1 V (曲线 2), 说明后者的表面出现了中间产物的积累, 导致电极活性降低而电位上升. 但如在 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流下氧化, 光亮 Pt 明显地出现了因为毒化而产生的电位振荡, 并在 600 s 后完全被极化到析氧电位, 至 $+0.6 \text{ V}$ 时电极完全失活 (须经再活化后才能再使用). 虽然, 此时的纳米 Pt/C 也出现极化现象, 但还没有被毒化的迹象. 当电流密度达 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 光亮 Pt 放电仅 10 s 就失活, 而纳米 Pt/C 则出现了因毒化而产生的电位振荡. 比较图 3c 可以看到, 在光亮 Pt 上, 电位振荡的上限电位大于 0 V , 而在纳米 Pt/C 上, 当电位极化到低于 -0.2 V 时就重新激活, 说明纳米 Pt/C

电极在氧化葡萄糖过程中的抗毒化能力更强. 原因可能是由于铂颗粒尺寸减小, 含氧物容易接近受毒化的催化剂反应点, 从而较易氧化毒化物而使电极再次活化.

以上表明, 对纳米 Pt/C 和光亮 Pt 电极其于较高的电流密度下放电时, 都会出现因毒化而产生的电位振荡; 但在低电流密度下, 前者的抗毒化能力更强.

关于电位振荡现象, 如从其它有机小分子氧化过程观察到的, 其主要解释是催化剂被反应中间物毒化^[8-9]. 葡萄糖的电化学氧化包含葡萄糖的一系列复杂的过程^[3], 在碱性溶液中形成盐, 而其最终产物是 CO_2 , 但不同的分析技术和现场 FTIR 检测表明^[3], 葡萄糖在氧化过程中也能产生较低级的碳氢化合物和 CO 等中间物. CO 是毒化铂电极最严重的中间物. 它的形成会在电极表面吸附并积累, 导致电极极化电位升高. 当电位极化到一定值时, CO 即被氧化而使电极恢复清洁, 电位回落, 氧化过程得以继续发生, 从而形成电位振荡现象. 根据本文展现的实验结果, 可得到类似的结论. 但是, 葡萄糖氧化形成的毒化物是否 CO , 在本实验中并没有得到进一步证明, 作者准备应用现场电化学红外技术和旋转环盘电极技术, 进一步研究其相关机理, 确定主要毒化物, 从而有指导性地通过掺杂等方法改善纳米 Pt/C 电极的活性和抗毒化能力.

3 结论

葡萄糖在 Pt 电极上催化氧化是一个多步骤反应, 其中形成的中间物对电极有毒化作用. 这些中

间物的形成以及在较高电位下的进一步氧化导致了电极过程出现电位振荡现象. 实验表明, 纳米 Pt/C 电极的催化活性和抗毒化能力大于光亮 Pt 的可能原因是铂纳米化后, 表面积大幅度增加, 结果不仅降低了过电位, 促进电极反应动力学速率, 同时由于铂颗粒尺寸减小, 含氧物容易接近受毒化的反应点, 从而较易清除氧化毒化物而使电极再次活化, 使电极的电化学性能得到改善. 作者将应用现场电化学红外技术和旋转环盘电极技术, 进一步研究其相关机理, 研制更有效的催化剂.

参考文献 (References):

- [1] Shen P K, Tseung A C C. Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media[J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 3082 ~ 3089.
- [2] Shen P K, Chan K Y, Tseung A C C. Performance of co-deposited Pt-Ru/WO₃ electrodes for the electrooxidation of formic acid at room temperature[J]. J. Electroanal Chem., 1995, 389, 219 ~ 223.
- [3] Zhang X, Chan K Y, Tseung A C C. Electrochemical oxidation of glucose by electrode [J]. J. Electroanal Chem. 1995, 386; 241 ~ 243.
- [4] Zhang X, Chan K Y, You J K, et al. Partial oxidation of glucose by a Pt/WO₃ electrode [J]. J. Electroanal Chem., 1997, 430: 147 ~ 153.
- [5] Shen P K, Tian Z Q. Performance of highly dispersed Pt/C catalysts for low temperature fuel cells[J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 3107 ~ 3111.
- [6] Xu C W, Shen P K, Novel Pt/CeO₂/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media [J]. Chem. Commun., 2004, 2238 ~ 2239.
- [7] Wei X L, Shen P K. Anodic oxidation of glucose on platinum in alkaline media [J]. Chin. J. Chem. Phys., 2003, 16: 395 ~ 400.
- [8] Krausa M, Vielstich W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes Part I: Experimental conditions[J]. J. Electroanal Chem., 1995, 399: 7 ~ 12.
- [9] Lee J, Eickes C, Eiswirth M, et al. Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt[J]. Electrochim. Acta, 2002, 47: 2297 ~ 2301.

Electrocatalytic Oxidation of Glucose on Nano Pt/C Electrode

CHEN Cui-lian¹, WEI Xiao-lan^{* 1, 2}, SHEN Pei Kang^{* 2}

(1 Department of Food and Bioengineering, Institute of Technology of Zhangzhou, Zhangzhou 363000, Fujian, China,

2 School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

Abstract: Nano Pt/C electrocatalysts were prepared by intermittent microwave heating method. The electrooxidation of glucose on smooth Pt and ~ Pt/C electrodes has been studied and compared. The results showed that the electrochemical properties on nano Pt/C were improved due to the reduction of the overpotential and the increase in the kinetic rate. The surface area would be significantly increased when the particle size of the catalyst was reduced to nano-scale, resulting in the increase in the activity. The enhancement in the resistance to poisoning could be explained that the oxygen-containing species are easier to react with poisoning species on nano Pt/C and re-active the electrode.

Key words: Fuel cells, Glucose, Electrocatalysis, Pt electrode, Nanomaterials