

文章编号 :1006-3471(2007)01-0077-05

# 不同介质对 Pt/GC 电极制备及其性能的影响

陈声培\* 陈燕鑫 黄桃 侯晓雯 孙世刚

(厦门大学化学化工学院 化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用循环伏安法(CV)扫描电子显微镜(SEM)和电化学原位红外反射光谱(*in situ* FTIRS)研究了不同介质对碳载铂纳米薄膜电极(Pt/GC)的表面结构以及该薄膜电极对甲酸电催化氧化性能的影响。结果表明,使用不同介质的镀铂溶液,均可电沉积出分布较为均匀的Pt粒子,但其尺寸与形貌却相差很大。当以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作介质,由循环伏安法于玻碳电极上电沉积Pt得到的(Pt/GC1)电极,其Pt粒子粒径约100~200 nm,而在HClO<sub>4</sub>介质得到的(Pt/GC2)电极,则含有两种Pt微晶:其一是立方体形,粒径约200 nm,其二为菜花状,粒径约400 nm。电化学循环伏安和原位红外反射光谱测试指明,不同介质制备的Pt/GC电极对甲酸的电催化氧化均表现出与本体铂电极(Pt)相类似的特性,即可通过活性中间体或毒性中间体将甲酸氧化至CO<sub>2</sub>,但不同结构的Pt/GC电极具有不同的电催化活性。进一步以Sb或Pb修饰Pt/GC电极,不仅可以有效地抑制毒性中间体CO的生成,而且还能显著提高其电催化活性。比较本文研究的7种电极,其电催化活性顺序依次为:Sb-Pt/GC2 > Pb-Pt/GC2 > Pb-Pt/GC1 > Sb-Pt/GC1 > Pt/GC2 > Pt/GC1 > Pt。

**关键词:** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; HClO<sub>4</sub>; Pt/GC; 甲酸氧化

**中图分类号:** TG 179

**文献标识码:** A

20世纪60年代以来,涉及有机小分子电催化氧化的研究一直是活跃的领域,以碳或其它导电材料作载体,于其表面沉积催化材料可显著提高该电催化剂的利用率,降低成本。铂具有较高的电催化活性,于载体上沉积铂制备实用型催化剂一直受到重视<sup>[1-3]</sup>。研究表明,电极的特性与电催化剂的化学组成及表面结构(颗粒尺寸与形貌)密切相关,而且,可以借助表面修饰来改变电催化过程的活性和选择性。甲酸的电催化氧化是表面反应,深入研究它在不同电极表面电催化氧化,不仅有助于揭示甲醇、乙二醇等小分子燃料的电催化氧化机理,而且为直接燃料电池提供质优价廉的电催化剂有指导意义<sup>[4-5]</sup>。本文应用循环伏安法(CV),以不同介质的镀铂溶液于玻碳表面电沉积高分散铂,再经铈、铅离子进一步化学修饰制备载体电催化剂。应用扫描电子显微镜(SEM)和电化学原位红外反射光谱(*in situ* FTIRs)表征催化剂表面结构,从微观层次研究甲酸氧化的电催化性能及其过程。

## 1 实验

### 1.1 GC和Pt电极

玻碳电极(GC,  $\varnothing = 5.0$  mm)和铂电极(Pt,  $\varnothing = 5.0$  mm)经聚四氟乙烯材料包封,依次用1~6号金相砂纸和5~0.3  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉抛光表面,超纯水超声波清洗,然后在0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中作循环伏安扫描,以进一步清洁表面。

### 1.2 Pt/GC、Sb-Pt/GC和Pb-Pt/GC电极制备

三电极体系,玻璃电解池,工作电极为GC电极,辅助电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。循环伏安测试使用PARC-263A型恒电位仪(美国EG&G公司);电化学原位FTIR反射光谱实验使用Nexus 870红外仪(Nicolet),检测技术及实验步骤同文献<sup>[6]</sup>。

以上述表面预处理后的GC电极作基底,分别置于2.0 mmol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

或  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中, 利用循环伏安法于  $-0.25 \sim 0.40 \text{ V}$  电位区间电沉积 Pt, 经扫描(扫速  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )一定的周次后, 转入  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 再于  $-0.25 \sim 1.25 \text{ V}$  电位区间循环伏安扫描(扫速  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )  $5 \text{ min}$ . 即可得到以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HClO}_4$  作支持电解质的 Pt/GC 电极, 分别记作 Pt/GC1 和 Pt/GC2. 由积分软件计算上述 CV 扫描氢吸、脱附电位区间的积分电量, 再除以  $420 \text{ mC}/\text{cm}^2$  (氢在 Pt 多晶电极上的吸脱附电量), 则即可得出 Pt/GC 电极的有效面积(即氢吸、脱附活性位).

将 Pt/GC 1 和 Pt/GC 2 电极浸入  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sb}^{3+} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 使发生不可逆吸附  $10 \text{ min}$ , 即得 Sb 修饰电极, 记作 Sb-Pt/GC 1 与 Sb-Pt/GC 2. 类似地, 如以  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  修饰溶液, 经浸渍  $10 \text{ min}$  后即得 Pb 修饰电极, 依次记作 Pb-Pt/GC1 和 Pb-Pt/GC2.

## 2 结果与讨论

图 1 示出经过预处理后的 GC 电极在  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中由循环伏安法电沉积 Pt 的 CV 曲线. 图中显示, 峰电流随循环周次的增加而增大, 说明玻碳表面电沉积 Pt 的量随循环周次的增加而逐渐增多.

图 2 为 Pt/GC 1 和 Sb-Pt/GC 1 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲线. 由图可见, 曲线 a 在  $-0.05 \text{ V}$  和  $-0.14 \text{ V}$  附近出现两个明显的还原

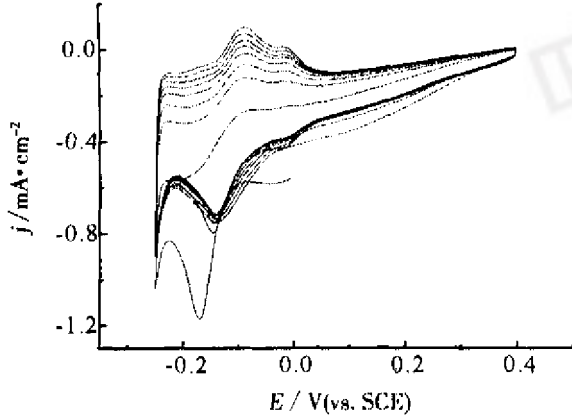


图 1 GC 电极在  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  中的 CV 曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the GC electrode in  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution scan rate:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

峰, 而在  $-0.14 \text{ V}$  和  $-0.03 \text{ V}$  附近给出两个明显的氧化峰, 分别对应于氢的吸附和脱附过程. 但当电极表面经过 Sb 修饰后, 则以上各峰基本消失(曲线 b). 表明此时电极表面氢的吸脱附已明显地受到抑制. 可依据曲线 a 计算该电极表面氢吸脱附的活性位, 从而得出该修饰电极 Sb 的覆盖度. 图 3 为 Pt/GC1 和 Pb-Pt/GC1 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 特性曲线. 由图可以计算该 Pt/GC1

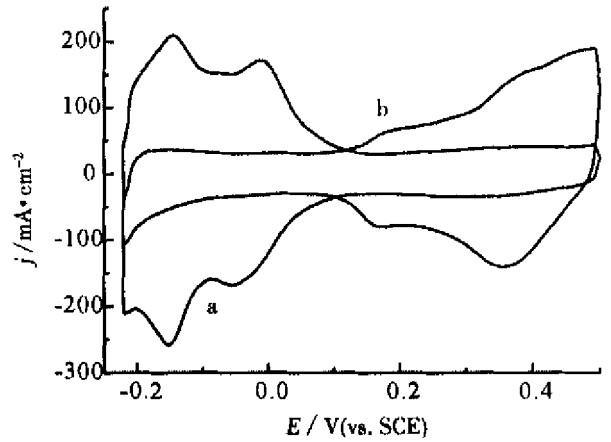


图 2 Pt/GC1 (a)和 Sb-Pt/GC1 (b)电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the Pt/GC1 (a) and Sb-Pt/GC1 (b) electrode in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution scan rate:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

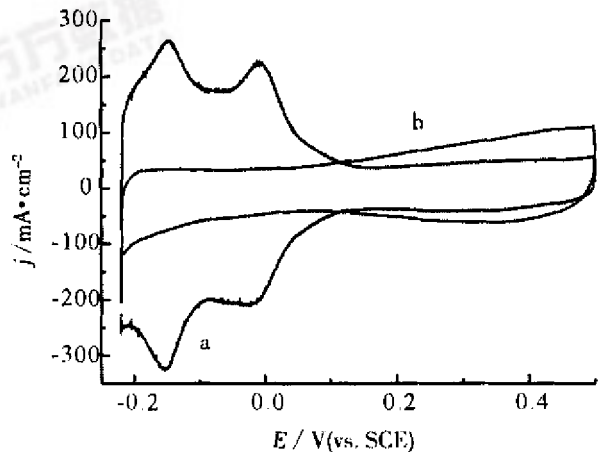


图 3 Pt/GC1 (a)和 Pb-Pt/GC1 (b)电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Pt/GC1 (a) and Pb-Pt/GC1 (b) electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution scan rate:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

电极表面 Pb 的覆盖度. 同样, 如以 Pt/GC2 作电极, 则可得到类似的结果.

图 4 为 Pt/GC1 和 Pt/GC2 的 SEM 照片. 由图可见, 虽然在两种镀铂溶液中, 都可得到玻碳上分布较为均匀的 Pt 粒子, 但其形貌与尺寸却相差很大. 当以  $H_2SO_4$  作介质时, Pt 粒子的晶形多为球形, 且大部分 Pt 粒子的粒径在 100 ~ 200 nm 之间(图 4a), 而以  $HClO_4$  作介质时, 则可观察到两种 Pt 微晶: 其一是立方体形, 粒径约 200 nm; 其二为菜花状, 粒径约 400 nm(图 4b).

图 5 分别示出 Pt/GC1 (a)、Pb-Pt/GC1 (b) 和 Sb-Pt/GC1 (c) 3 种电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲线. 如图, 甲酸在 Pt/GC1 电极上(曲线 a)的起始氧化电位( $E_i$ )约为 0.0V. 其正向扫描氧化峰电位( $E_{pa}$ )为 0.34 V, 峰电流( $j_{pa}$ )为  $0.10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 负向扫描时, 于 0.32 V 附近也出现一个氧化峰, 峰电流为  $0.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 比较曲线 b 与 c 可知, 虽然 Sb-Pt/GC1 (b) 和 Pb-Pt/GC1 (c) 两者的起始氧化电位  $E_i$  大致相近(约为 -0.1V), 但 Sb-Pt/GC1 正向扫描的  $E_{pa}$  为 0.20 V,  $j_{pa}$  为  $0.41 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而 Pb-Pt/GC1 的  $E_{pa}$  为 0.33 V,  $j_{pa}$  为  $0.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 即后者(Pb-Pt/GC1)的氧化峰电位比前者正移了约 0.13 V, 而峰电流却增大了  $0.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 负向扫描时, 曲线 c 在 0.35 V 附近有一氧化峰, 峰电流为  $0.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而曲线 b 在 0.22 V 附近有一氧化峰, 峰电流为  $0.51 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

图 6 给出 Pt (a)、Pt/GC2 (b)、Pb-Pt/GC2 (c) 和 Sb-Pt/GC2 (d) 等 4 种电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲

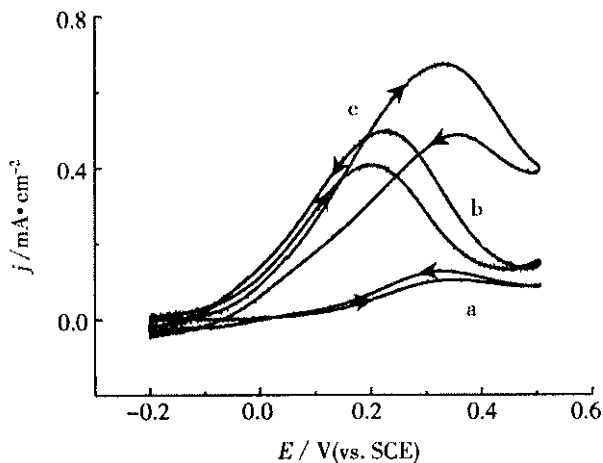


图 5 Pt/GC1 (a)、Sb-Pt/GC1 (b)、Pb-Pt/GC1 (c) 电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the Pt/GC1 (a), Sb-Pt/GC1 (b) and Pb-Pt/GC1 (c) electrode recorded in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution scan rate  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

线. 图中显示 Pt 电极(曲线 a)于正向扫描时, 甲酸的起始氧化电位( $E_i$ )约为 0.10 V, 并在 0.35 V 附近给出一个氧化电流峰( $j_p = 0.10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ); 负向扫描时, 则在 0.33 V 附近出现一个氧化电流峰( $j_p = 0.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ); 而 Pt/GC2 (b) 的甲酸起始氧化电位  $E_i$  约为 0.0 V (比曲线 a 负移了 0.10 V), 其氧化峰电位( $E_p$ ) 0.37 V, 而峰电流( $j_p$ ) 分别为 0.70 (正向) 和 0.73 (负向)  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比曲线 a 的明显增加, 大约提高了 6 倍; 而对 Pt/GC2 (曲线 c), 其甲酸起始氧化电位  $E_i$  又提前至 -0.1V, 正、

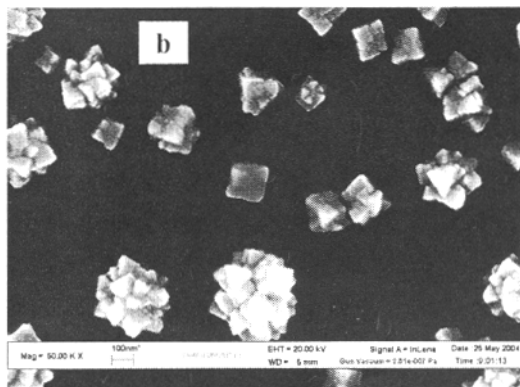
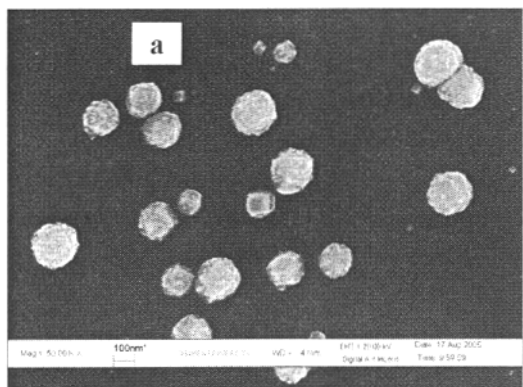


图 4 不同溶液制备的 Pt/GC 电极的 SEM 照片 (放大 5 万倍)

Fig. 4 SEM images of the Pt/GC electrodes prepared with different electrolyte solutions (  $\times 50000$  )

a)  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  b)  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

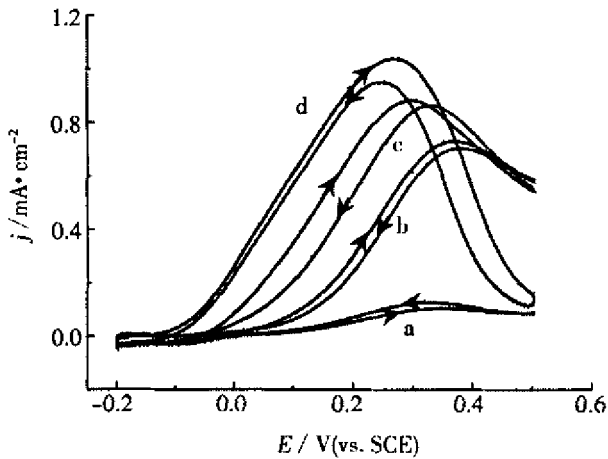


图 6 4 种不同电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the Pt ( a ), Pt/GC2( b ), Pb-Pt/GC2( c ) and Sb-Pt/GC2( d ) electrode recorded in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution scan rate  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

负方向氧化峰电位 ( $E_p$ ) 分别负移至  $0.33$  和  $0.29 \text{ V}$ ,  $j_p$  依次为  $0.86$  和  $0.88 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 显然, Pt/GC2 电极(曲线 d) 的电催化性最好,  $E_i$  进一步负移至  $-0.15 \text{ V}$ ,  $E_p$  分别为  $0.27$  和  $0.25 \text{ V}$ ,  $j_p$  依次为  $1.05$  和  $0.95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 亦即相对于本体铂电极, 其氧化峰电位 ( $E_p$ ) 负移了  $0.25 \text{ V}$ , 峰电流  $j_p$  提高约 10 倍. 以上表明, 当以  $\text{HClO}_4$  作镀铂液的介质, 则可制得对甲酸氧化具有很高电催化活性的 Pt/GC 2 电极.

此外, 本文还应用原位红外反射光谱 (*in situ* FTIRS) 进一步研究了碳载 Pt 纳米薄膜电极对甲酸电催化氧化特性的影响. 结果指出, 当电极表面经过 Sb 或 Pb 修饰后, 对应的 FTIRS 谱图除了显示 3 个分别位于  $2345 \text{ cm}^{-1}$  (表征甲酸氧化生成的  $\text{CO}_2$  的不对称伸缩振动)、 $1726 \text{ cm}^{-1}$  正向谱峰 (可指认为因反应消耗甲酸而引起羧基中羰基伸缩振动) 和  $1652 \text{ cm}^{-1}$  附近 (对应于甲酸氧化引起薄层内  $\text{H}_2\text{O}$  分子的 H—O 弯曲振动) 的谱峰以外, 均没有观察到位于  $2043 \text{ cm}^{-1}$  附近归属于 CO 的红外谱峰. 这是因为由本文制备的玻璃碳载 Pt 纳米薄膜表面经 Sb 或 Pb 修饰后, 得到的 Sb-Pt/GC 和 Pb-Pt/GC 电极均能有效抑制甲酸的解离吸附反应, 实现甲酸经活性中间体的氧化, 正与文献 [6] 相吻合 (图略).

### 3 结 论

(1) 镀铂溶液的介质对制备碳载铂纳米薄膜电极的电催化性能影响很大. 当以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作介质由循环伏安法电沉积 Pt 得到的 Pt/GC1 (Pt/GC1) 电极, 其电沉积的 Pt 粒子多为球晶, 粒径大多数在  $100 \sim 200 \text{ nm}$  之间, 而以  $\text{HClO}_4$  作介质得到的 (Pt/GC2) 电极, 则可观察到两种 Pt 微晶: 其一是立方体形, 粒径约  $200 \text{ nm}$ ; 其二为菜花状, 粒径约  $400 \text{ nm}$ .

(2) Pt/GC2 能在较低电位下给出较大的甲酸氧化电流, 说明 Pt/GC2 比 Pt/GC1 电极具有更高的电催化活性.

(3) 电极表面经 Sb 或 Pb 修饰后, 均可抑制毒性中间体 CO 的生成, 提高电催化活性. 7 种电极对甲酸的电催化活性顺序依次为: Sb-Pt/GC2 > Pb-Pt/GC2 > Pb-Pt/GC1 > Sb-Pt/GC1 > Pt/GC2 > Pt/GC1 > Pt.

(4) *in situ* FTIRS 研究结果进一步证实, 甲酸在 Pt/GC 上的电催化氧化机理类似于本体铂, 即遵循所谓的“双途径机理”. 表面经 Sb 或 Pb 修饰后的 Sb-Pt/GC 和 Pb-Pt/GC 均能有效地抑制甲酸的解离吸附反应, 实现甲酸经活性中间体的氧化.

### 参考文献 (References):

- [1] Sun Shi-gang, Lipkowski J, Altounian Z. Electrocatalytic oxidation of formic acid and methanol at the amorphous  $\text{Pt}_{66}\text{Sb}_{34}$  electrode [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137: 2443.
- [2] Herrero E, Feliu J M. Poison formation reaction from formic acid on Pt (100) electrodes modified by irreversibly adsorbed bismuth and antimony [J]. J Electroanal Chem, 1994, 368: 101.
- [3] Lin W F, Wang J T, Savinell R F. On-line FTIR spectroscopic investigations of methanol oxidation in a direct methanol fuel cell [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 917.
- [4] Xue Guo-qing (薛国庆), Chen Sheng-pei (陈声培), Sun Shi-gang (孙世刚). The electrocatalytic properties of electrode of platinumized platinum supported by glassy carbon in formic acid oxidation [J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 1998, 34: 47.
- [5] Sun Shi-gang (孙世刚). Study of surface electrochemis-

try and electrocatalysis at atomic and molecule level

[ J ]. *Electrochemistry*, 1998, 4( 1 ) 88.

[ 6 ] Chen Sheng-pei( 陈声培 ), Huang Tao( 黄桃 ), Zhen Chun-hua( 甄春花 ), et al. *In situ FTIRS studies of*

HCOOH oxidation on Surface surface alloy electrocatalysts

[ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23( 2 ) 273.

## Influence of Electrolyte on the Preparation and Electrocatalytic Properties of Pt/GC Electrodes

CHEN Sheng-pei\* , CHEN Yan-xin , HUANG Tao ,  
HOU Xiao-wen , SUN Shi-gang

( *Department of Chemistry , College of Chemistry and Chemical Engineering ,  
State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces ,  
Xiamen University , Xiamen 361005 , Fujian , China* )

**Abstract** Influence of electrolyte on the electrocatalytic properties of Pt/GC electrodes for formic acid oxidation were studied by using cyclic voltammetry , SEM and electrochemical *in situ* FTIR spectroscopy. It has demonstrated that the surfaces of Pt/GC electrodes prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>( Pt/GC1 ) or in HClO<sub>4</sub>( Pt/GC2 ) are all composed of platinum particles , but which crystals are some differences in size and shape. Diameters of platinum particles on the surface Pt/GC1 are of 100 ~ 200 nm , and with spherul shape in the majority. The sizes of platinum particles on the Pt/GC2 electrode are larger in general , part of particles is of cube shape and of diameter about 200 nm , and another part of particles is about 400 nm in diameter and of cauliflower shape. It has observed that all Pt particles are distributed relatively even on GC substrate. The results show that the electrocatalytic mechanism of formic acid oxidation on Pt/GC is similar to that on massive platinum , which involves two paths , i. e. one way through active intermediate and another through poison intermediate to CO<sub>2</sub>. It is flowed that the Pt/GC2 exhibits higher electrocatalytic activities than Pt/GC1. The electrodes of Pt/GC modified by Sb or Pb( Sb-Pt/GC or Pb-Pt/GC ) are also prepared in the work. It is indicated that Sb-Pt/GC and Pb-Pt/GC enable not only to inhibit effectively the formation of poison intermediate CO , but also to increase significantly the electrocatalytic activity for oxidation of HCOOH through active intermediates. The electrocatalytic activities for seven electrodes to formic acid oxidation prepared in the current study are in the orders : Sb-Pt/GC2 > Pb-Pt/GC2 > Pb-Pt/GC1 > Sb-Pt/GC1 > Pt/GC2 > Pt/GC1 > Pt.

**Key words** : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; HClO<sub>4</sub> ; Pt/GC ; HCOOH oxidationoxidation