

Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上 甲醇的电催化氧化

郑一雄^{1,2*}, 姚士冰¹, 周绍民¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;
2. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 应用循环伏安法研究了碱性介质中 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上甲醇的电催化氧化. 结果表明, Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极表现出很高的甲醇氧化电催化活性, 较之高择优取向(220)的镍电极, 其氧化起始电位负移了 0.04V; 氧化电流密度约大 2 个数量级, 根据稳态极化曲线测定, 与高择优取向(220)镍电极相比较, 在 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上, Ni(III) 与甲醇反应和 Ni(II) 氧化为 Ni(III) 及其逆反应的速率常数依次约大 2 个、3 个和 3 个数量级.

关键词: Ni-B 非晶态合金; 纳米颗粒; 粉末微电极; 甲醇; 电催化氧化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

醇类小分子具有很高的能量密度, 而且又有来源丰富、价格低廉、携带和储存方便等独特优点, 有望成为未来燃料电池的最佳燃料之一. 镍基氧化物不仅是电良导体, 而且对醇类、酚类、醛类、胺类、腈类、杂环化合物、甾族化合物和希夫碱等有机物的氧化均有较高的电催化活性. 近年来, 使用镍电极电催化氧化醇类小分子的研究已有许多报导^[1-5], 如抛光的多晶镍电极、含 PTFE 的化学镀镍电极、在铜或石墨基底上电沉积高比表面积的镍电极、Ni-Mo 合金电极、Ni-Mo-PTFE 复合电极、表面修饰 RuO₂ 的镍电极、高择优取向(220)镍电极、以多孔氧化铝膜为模板制得的镍纳米线电极、钛基底上化学镀镍电极(Ni-P/SnO₂/Ti)及玻碳表面修饰镍氧化物电极等. 然而, 有关甲醇于镍电极上的电氧化研究则很少, 黄令等^[6-7]采用高择优取向(220)镍电极研究了多种醇类小分子的电氧化反应, 发现其电催化活性显著高于低织构度多晶镍电极. 而由电沉积法制备的 Ni-Mo-PTFE 复合电极, 其对甲醇的电催化氧化活性显著高于不含 PTFE 的 Ni-Mo 电极^[8].

纳米粉末材料具有很大的比表面积、很高的表

面活性中心密度和表面能, 这对于由表面原子参与的电氧化反应将是十分有利的, 是提高电极电催化活性的有效手段. 本文报导 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上甲醇的电催化氧化行为及其动力学参数测定结果.

1 实验部分

1.1 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极的制备

Ni-B 非晶态合金纳米粉末按文献^[9]所述方法制备, 由 X-射线光电子能谱仪(XPS)测得其表面组成为 Ni₇₁B₂₉.

将一根长 3 cm、直径 100 μm、一端焊接铜导线的铂丝插入前端拉细的玻璃管中(细端的直径以 1~2mm 为宜), 铂丝处在细端, 然后热封. 把封好的电极细端磨平, 再依次用 4#、5#、6# 金相砂纸及放置在麂皮上的 0.55 μm 的 Al₂O₃ 粉末仔细抛光. 超声波清洗后于 90 °C 王水中腐蚀, 用显微镜注意观察腐蚀的深度, 至深度与铂丝的直径相当为止, 约 20min. 将腐蚀后的电极依次用蒸馏水、丙酮、蒸馏水超声波清洗干净, 烘干. 取适量 Ni-B 非晶态合金

纳米粉末于光滑的载玻片上,把电极细端垂直向下反复碾磨,使粉末紧实嵌入已腐蚀的微凹坑内,用滤纸轻轻擦去附在电极周围的粉末即得粉末微电极。

1.2 循环伏安和稳态极化曲线测试

三电极系统,工作电极即上述 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极,表观面积 $7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. 辅助电极为大面积铂片,参比电极为 Hg/HgO, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电极,电解液分别为含不同浓度甲醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液,二次蒸馏水配制. 实验试剂均为分析纯,实验系统置于 25°C 恒温水浴,实验前通高纯 N_2 除氧 15min. 使用 CHI-660B 电化学工作站测量循环伏安曲线和稳态极化曲线. 循环伏安测试前至少先经 5 周次 CV 扫描以期获得稳定的电极表面。

2 结果与讨论

2.1 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极对甲醇的电催化氧化活性

研究表明,镍电极在碱性溶液中的阳极氧化是涉及多形态产物沉积的复杂过程,镍与碱液接触后表面即会生成一层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 初期氧化产物是水合 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 会自发不可逆地转化为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. 在高电位区 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 首先进一步氧化为 $\gamma\text{-NiOOH}$, 而后 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在更高的电位区氧化为 $\beta\text{-NiOOH}$, 其于 CV 曲线上分别出现对应的双阳极峰. 随着 CV 扫描次数的增加,由于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 会逐渐转化为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 因而最终只显示 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化峰^[10]. 氧化产物 $\beta\text{-NiOOH}$ 是化学不稳定的化合物,还会逐渐转变为 $\gamma\text{-NiOOH}$ ^[1]. 图 1 为 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在不同浓度的甲醇溶液中的循环伏安曲线,扫速 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 如图,溶液不含甲醇时,其 CV 曲线 (a) 于 0.471 V 处出现 $\text{Ni}(\text{II})$ 的氧化电流峰,且其阳、阴极电流峰均为单峰,表明此时 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极表面 $\text{Ni}(\text{II})$ 主要为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

与曲线 (a) 相比,对加有甲醇的溶液,其 CV 曲线 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 氧化峰电流明显增大,并随甲醇浓度增加而愈增大,这是因为,正向扫描时,微电极上的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在低电位区被氧化成 $\beta\text{-NiOOH}$, 于高电位区又转化为 $\gamma\text{-NiOOH}$ ^[1], 之后,又被扩散至微电极表面的甲醇还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 甲醇浓度愈

大, NiOOH 被还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的量愈多,从而,对应的氧化峰电流愈大. 电位反扫时,未反应完的 $\text{Ni}(\text{III})$ 又被还原为 $\text{Ni}(\text{II})$. 此表明, NiOOH 对碱性溶液中甲醇的氧化具有电催化作用. 由于粉末微电极具有很高的真实反应面积,电极上原有的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 量很大,反扫时电极表面尚有大量的 NiOOH , 因此出现很强的还原电流峰,这表明电解液容许甲醇浓度很高。

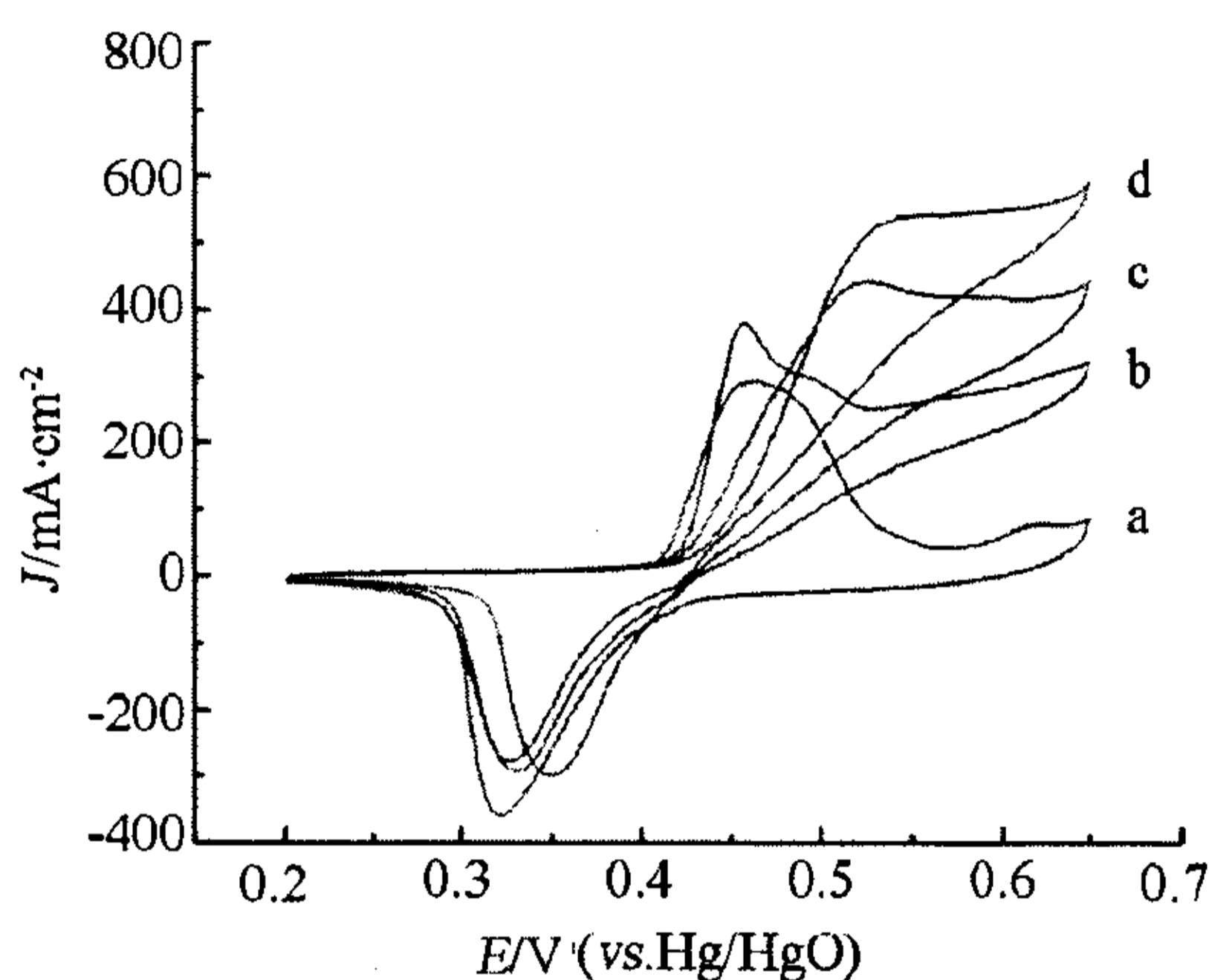


图 1 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在含不同浓度甲醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中的循环伏安曲线

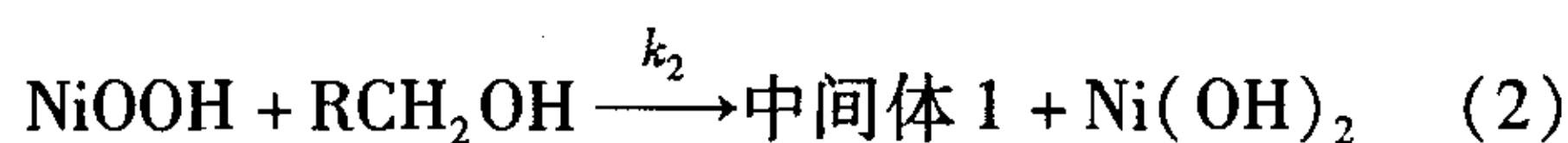
Fig. 1 Cyclic voltammograms of methanol with different concentrations in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution at nanosize Ni-B amorphous alloy powder microelectrode scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, methanol concentration ($C_m / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a) 0; b) 0.1; c) 0.2; d) 0.3

与高择优取向 (220) 镍电极^[6] 相比,如以含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇的碱性溶液, $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速作循环伏安测试,则正向扫描至 0.6 V 时,高择优取向 (220) 镍电极的阳极氧化电流密度约为 $2.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极却高达 $274 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 而且,前者对甲醇氧化的起始电位为 0.45 V , 而后者的更低,为 0.41 V . 显然,该 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极具有更高的电催化活性。

2.2 伯醇电催化氧化动力学方程推导

关于伯醇的电催化氧化动力学方程通常是由强制对流流体动力学方法测其稳态极化曲线而建立起来的^[2,5].

以 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极为例,其电氧化历程可表示如下^[2,4,6]:



式(1)中,正逆向反应的速率常数 k_1 和 k_{-1} 可分别表示为:

$$k_1 = k_1^0 \exp(\beta FE/RT) \quad (6)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^0 \exp[-(1-\beta)FE/RT] \quad (7)$$

β 为阳极氧化传递系数, E 为微电极电位 (vs. Hg/HgO, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$).

假定反应(2)为速率控制步骤并且反应体系处于稳态,根据物料平衡原理则其反应速率^[2,5]:

$$v = k_2 k_1 C / (k_1 + k_{-1} + 4k_2 C)$$

转换为电流表示式:

$$I = 4FAk_2 k_1 C / (k_1 + k_{-1} + 4k_2 C) \quad (8)$$

此即伯醇电催化氧化的动力学方程. 式中, C 为伯醇的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); A 为电极的表观几何面积,假定为 $7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. 将式(8)改写为:

$$I^{-1} = 1/(FAk_1) + (k_1 + k_{-1})/(4FAk_2 k_1 C) \quad (9)$$

以 I^{-1} 对 C^{-1} 作图可得一直线,据式(6)、式(7),分别有:

$$\begin{aligned} \text{斜率 } S &= (k_1 + k_{-1}) / (4FAk_2 k_1) \\ &= 1 / (4FAk_2) + \\ &\quad k_{-1}^0 \exp(-FE/RT) / (4FAk_2 k_1^0) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{截距 } J &= 1 / (FAk_1) \\ &= \exp(-\beta FE/RT) / (FAk_1^0) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{或 } \ln J = \ln(1/FAk_1^0) - \beta FE/RT \quad (12)$$

以 $\ln J$ 对 E 作图,即可由所得直线斜率和截距分别求 β 和 k_1^0 . 又据式(10),以 S 对 $\exp(-FE/RT)$ 作图,从其直线斜率和截距又可求出 k_2 和 k_{-1}^0/k_1^0 ,进而得出 k_{-1}^0 .

2.3 甲醇电催化氧化动力学参数测定

图2为 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在含有甲醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中的稳态极化曲线,扫速 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 如图可见,各极化曲线的氧化电流均随电位正移逐渐增大,且其增幅随甲醇浓度增加而增大,电位接近 0.63 V 时,析氧现象开始

产生,电流迅速增大,为了防止大量析氧对粉末微电极的破坏,将扫描区间控制在 $0.36 \sim 0.63 \text{ V}$ 之间.

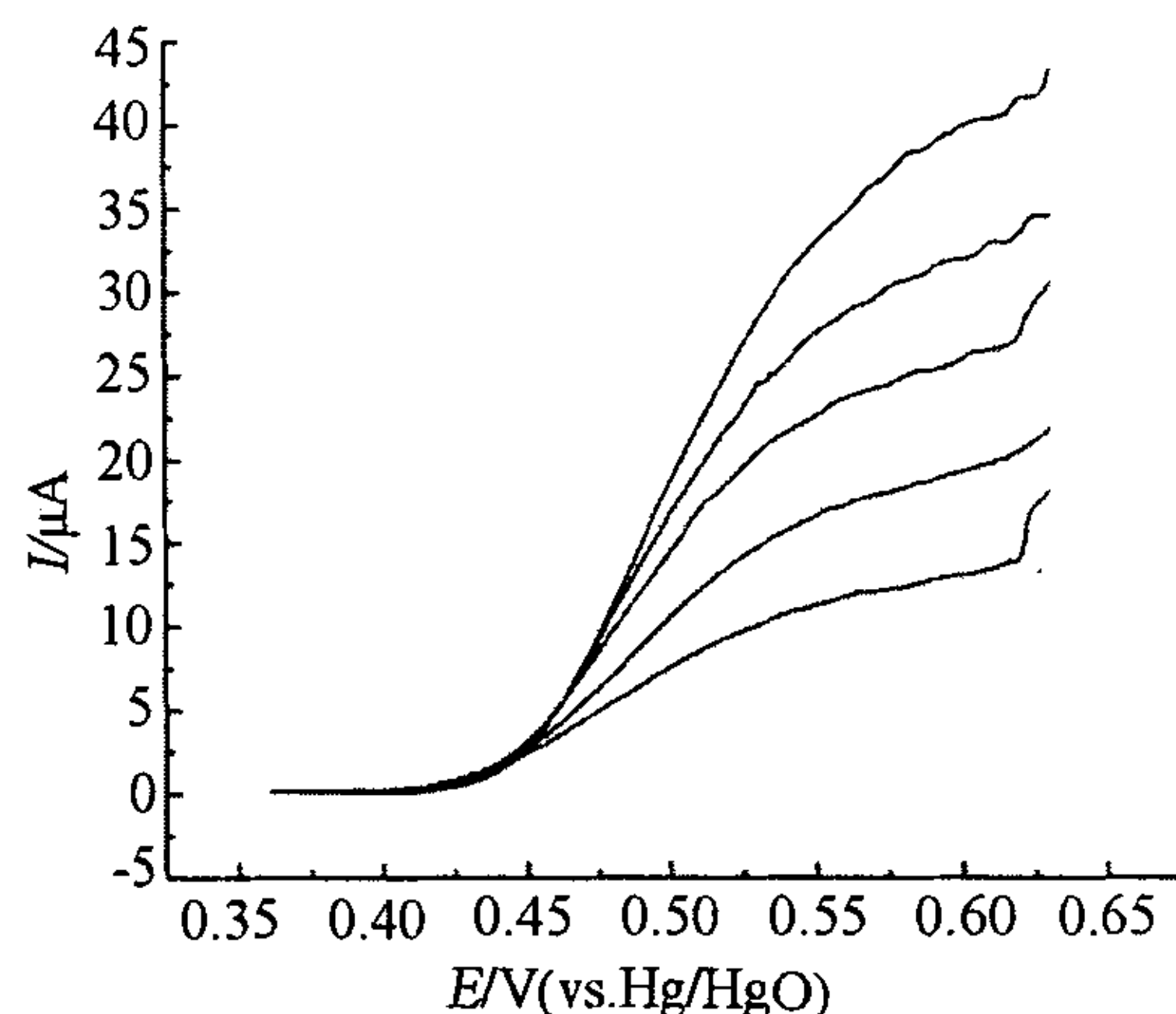


图2 Ni-B 纳米粉末微电极在含有不同浓度甲醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中稳态极化曲线

Fig. 2 Steady polarization curves of the nanosize Ni-B amorphous alloy powder microelectrode with different concentrations of methanol in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ $C_m / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 0.1; b) 0.15; c) 0.2; d) 0.25; e) 0.30

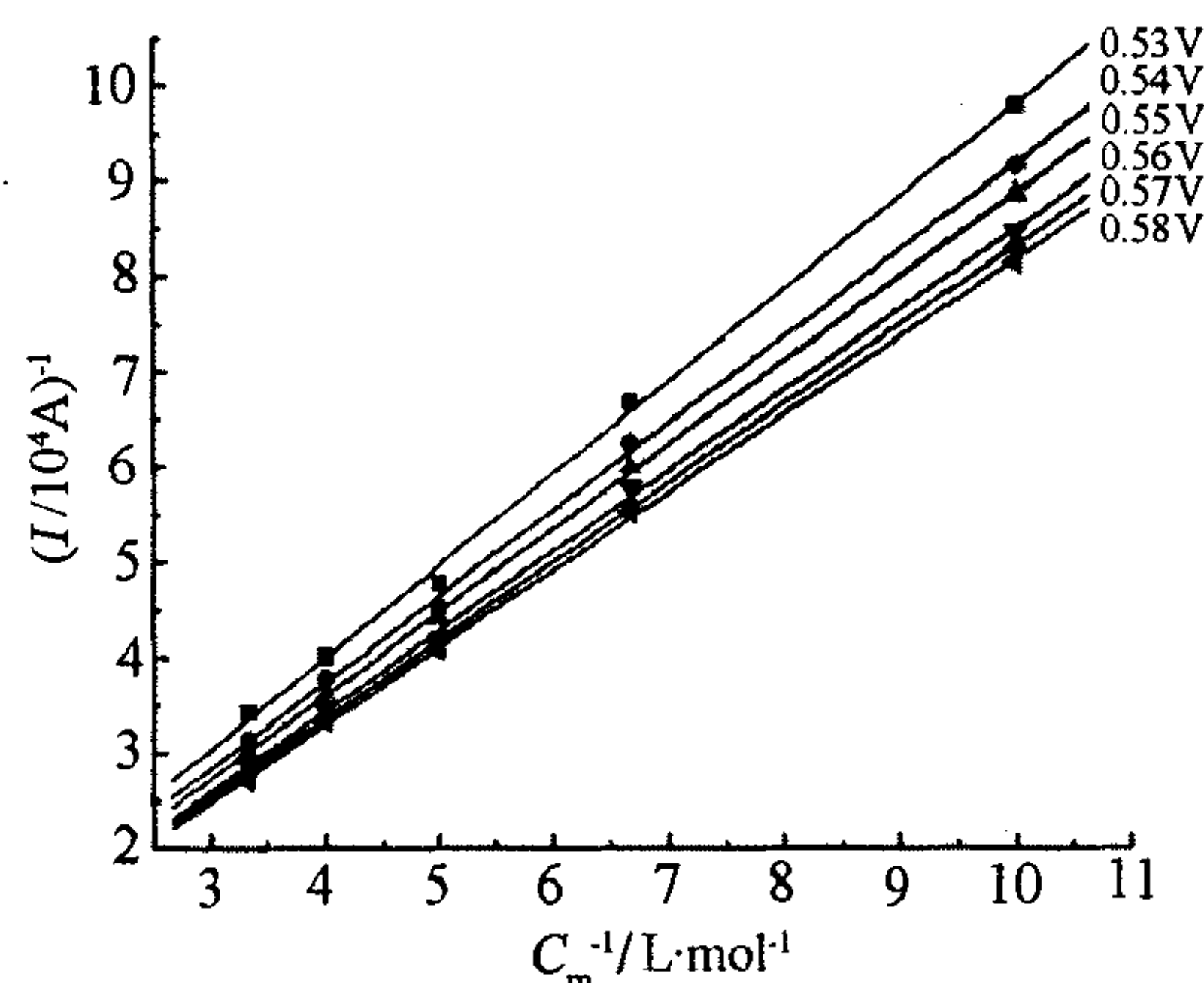


图3 图2不同电位下的氧化电流倒数随甲醇浓度倒数变化关系

Fig. 3 The plot of I^{-1} vs. C_m^{-1} at various potentials from Fig. 2

从图2取不同电位下的氧化电流以其倒数对甲醇浓度倒数作图,结果如图3所示,其线性关系恰与式(9)相符. 据此当知,图中不同电位下各直线的斜率 S 和截距 J 亦应遵从式(10)和式(12)关系. 图4表明,依据图3和式(12)求算的 $\ln J$ 与 E 之间确呈现较好的线性关系,该直线的斜率为 -22.37 ,截距 19.14 ,按式(12)分别求得阳极传递

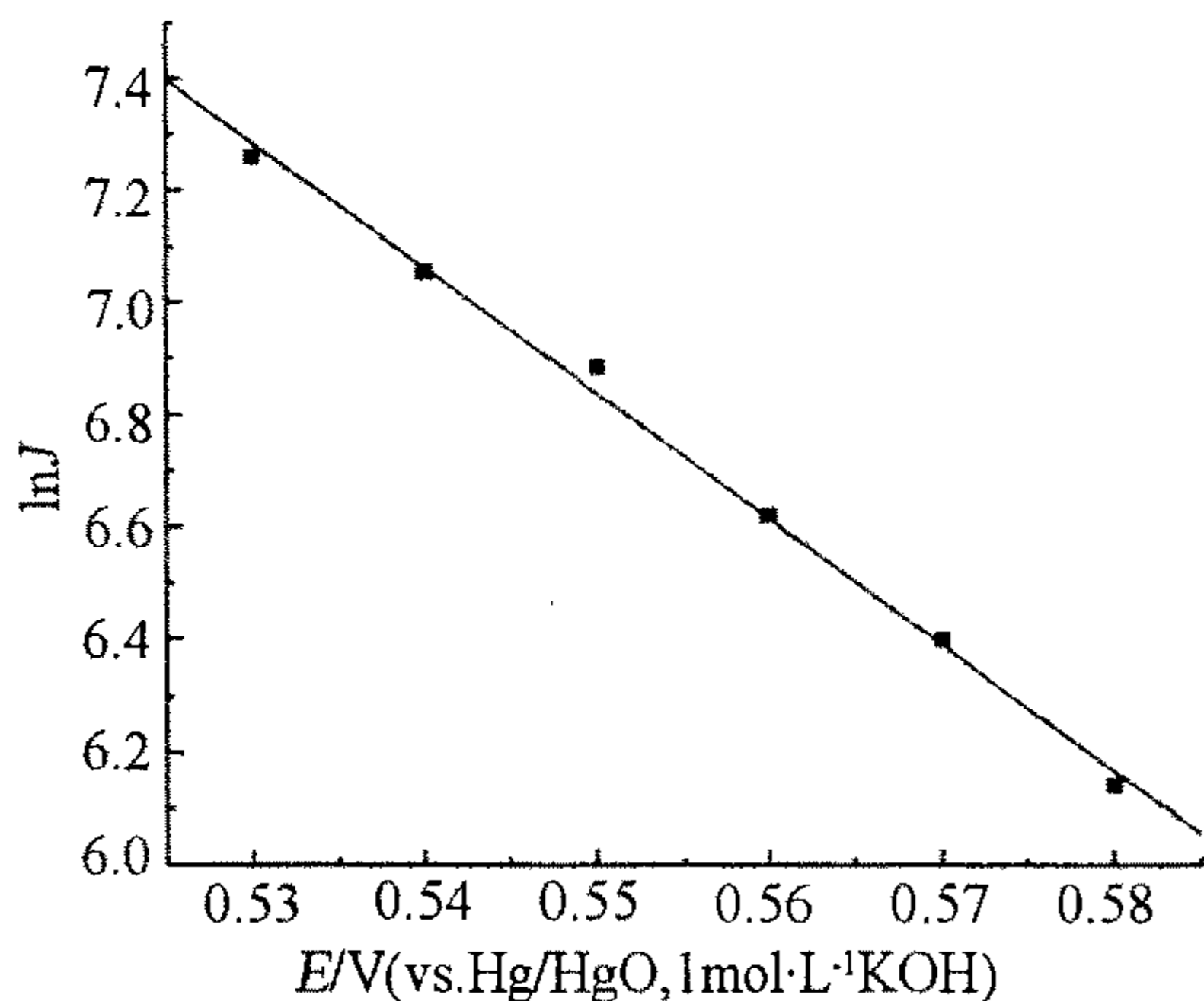


图4 图3不同电位(E)下各直线截距的对数 $\ln J$ 随 E 变化关系

Fig. 4 Plot of $\ln J$ vs. E . J is the intercept of lines at given potentials from Fig. 3

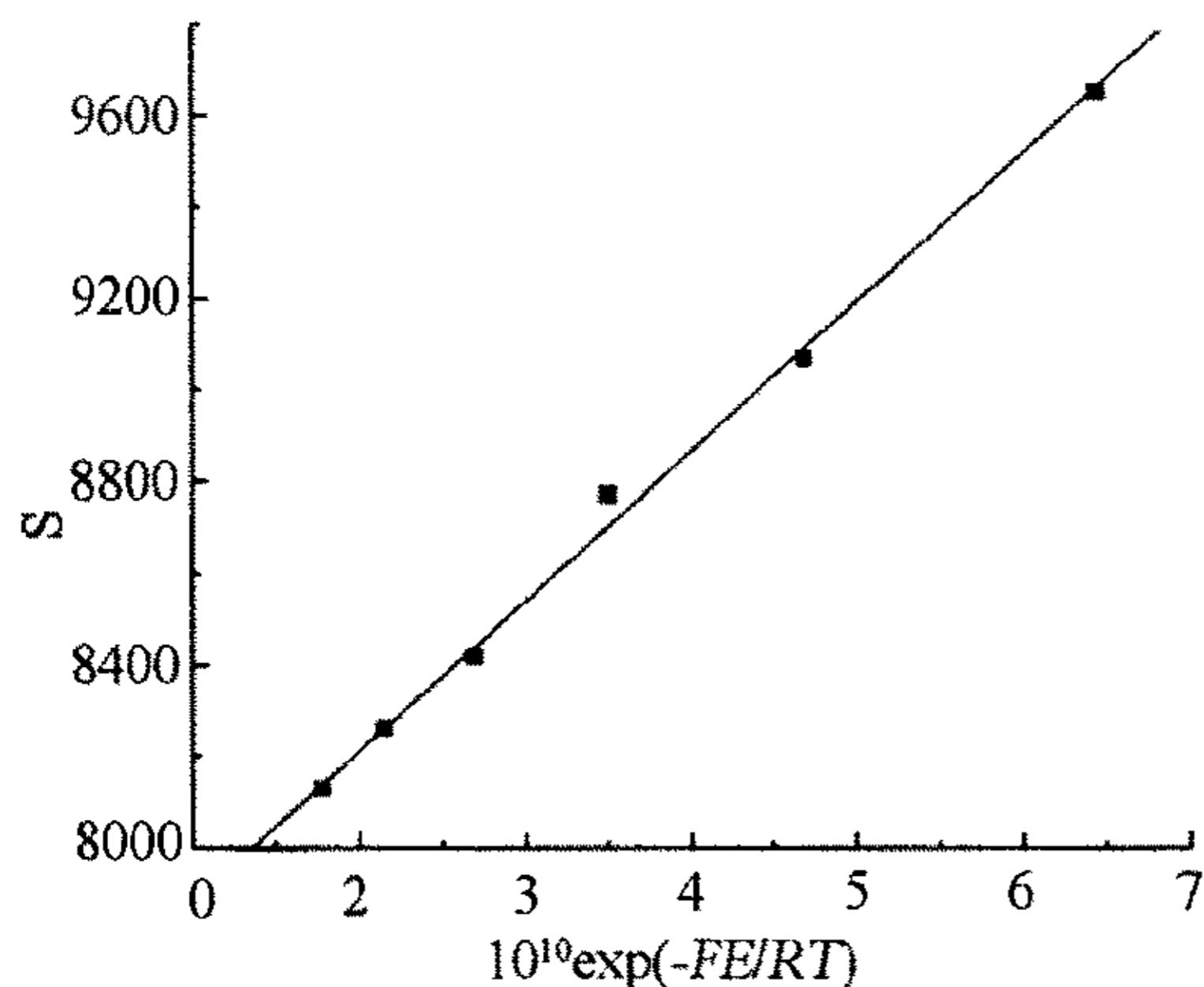


图5 图3不同电位(E)下各直线的斜率 S 随 $\exp(-EF/RT)$ 变化关系

Fig. 5 Plot of S vs $\exp(-EF/RT)$. S is the slope of lines at given potentials from Fig. 3

系数 $\beta = 0.574$, $k_1^0 = 6.43 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. 又据图3, 各直线斜率 S 也与 $\exp(-EF/RT)$ 呈现较好的线性关系, 即如图5所见, 该直线的斜率为 1.63×10^{12} , 截距 7893. 据式(10), 求得 $k_2 = 4.18 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-1}^0 = 0.132 \text{ s}^{-1}$. 以上 k_2 是 Ni(III) 与甲醇反应的速率常数(参看式(2)), 而 Ni(II) 氧化为 Ni(III) 及其逆反应的速率常数, 分别为 $k_1 (= 6.43 \times 10^{-10} \exp(0.574FE/RT))$ 和 $k_{-1} (= 0.132 \exp(-0.426FE/RT))$, 与高择优取向(220)镍电极^[6]的 $k_2 (= 6.9 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 、 $k_1 (= 5.12 \times 10^{-13} \exp(0.56FE/RT))$ 和 $k_{-1} (= 4.48 \times 10^{-4} \exp(-0.44FE/RT))$ 相比, 依次约大2个、3

个和3个数量级. 显然, Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极对甲醇的电催化氧化活性显著高于高择优取向(220)镍电极.

3 结 论

1) 碱性介质中 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上甲醇的电催化氧化活性及其催化氧化反应速率明显高于高择优取向(220)镍电极. 前者 Ni(III) 与甲醇反应的速率常数、 Ni(II) 氧化为 Ni(III) 及其逆反应的速率常数比高择优取向(220)镍电极分别约大2个、3个和3个数量级.

2) Ni-B 纳米粉末微电极具有很高的反应真实表面积, 因而允许使用含高浓度甲醇的碱性电解液体系, 从而获得更高的氧化电流.

参考文献 (References):

- [1] Manandhar K, Plechter D. The preparation of high surface area nickel oxide electrode for synthesis [J]. J Appl Electrochem, 1979, 9: 707-713.
- [2] Kim J W, Park S M. Electrochemical oxidation of ethanol at thermally prepared RuO_2 -Modified electrodes in alkaline media [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(3): 1075-1080.
- [3] Cao D, Bergens S H. A direct 2-propanol polymer electrolyte fuel cell [J]. J Power Sources, 2003, 124 (1): 12-17.
- [4] ZENG Yue (曾跃), YU Shang-ci (于尚慈), LI Ze-lin (李则林), et al. Kinetic model of ethanol oxidation on Ni-Mo alloy electrode [J]. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2000, 16(11): 1013-1021.
- [5] KONG Jing-Lin (孔景临), XUE Kuan-Hong (薛宽宏), SHAO Ying (邵颖), et al. Measurements for the kinetic parameters of electrocatalytic oxidation of ethanol at the nickel nanowire electrode [J]. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2002, 18(3): 268-271.
- [6] HUANG Ling (黄令). Studies on the formation, structure and properties of functional electrodeposits [D]. Xiamen: Xiamen University, 1997.
- [7] HUANG Ling (黄令), XU Shu-Kai (许书楷), ZHOU Shao-Min (周绍民). Electrooxidation of propanol on highly preferred orientation (220) nickel electrode in alkaline media [J]. Chem J Chin Univ (in Chinese), 1997, 18(6): 932-937.
- [8] HUANG Ling (黄令), XU Shu-Kai (许书楷), TANG Jiao-Ning (汤皎宁), et al. Ni-Mo-PTFE electrode:

- Preparation and catalytic property on electrooxidation of methanol [J]. Chinese J of Appl Chem (in Chinese), 1997, 14(8): 21-24.
- [9] ZHENG Yi-Xiong (郑一雄), Yao Shi-Bing (姚士冰), ZHOU Shao-Min (周绍民). Study on antioxidation of nanosize Ni-Mo-B amorphous alloy [J]. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2004, 20(11): 1352-1356.
- [10] KONG Jing-Lin (孔景临), XUE Kuan-Hong (薛宽宏), He Chun-Jian (何春建), et al. Electrochemical redox behavior of Ni nanowire electrode and its application to catalysis of electrooxidation of ethanol [J]. Chinese of Appl Chem (in Chinese), 2001, 18(6): 462-465

Electrocatalytic Oxidation of Methanol at the Nano Ni-B Amorphous Alloy Powdermicroelectrode

ZHENG Yi-xiong^{1,2*}, YAO Shi-bing¹, ZHOU Shao-min¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,
2. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, Fujian, China)

Abstract: Electrocatalytic oxidation of methanol at the nano Ni-B amorphous alloy powder-microelectrode in alkaline media was studied by using cyclic voltammetry. Compared to the highly preferred orientation (220) nickel electrode, The onset potential of methanol electrooxidation at the nano Ni-B microelectrode is negatively shifted about 0.04V, and the current density is increased approximately by 2 orders of magnitude. Thus, the nano Ni-B microelectrode has very strong electrocatalytic activity for the oxidation of methanol. The kinetic parameters were determined with the steady polarization curves. The results show that the rate constants for both the oxidation of Ni(II) to Ni(III) and the reduction of Ni(III) to Ni(II) at the nano Ni-B microelectrode are elevated by about the 3 orders of magnitude, while the rate constant for the oxidation of methanol by Ni(III) is increased by around the 2 orders of magnitude, in comparison with the highly preferred orientation (220) nickel electrode.

Key words: Ni-B amorphous alloy; nanoparticle; powdermicroelectrode; methanol; electrocatalytic oxidation