

1997-05-28

Studies of Electrocatalytic Properties of Electrode of Dispersed Pt on GC Support in Ethylene Glycol Oxidation

Shengpei Chen

Shigang Lu Guoqiang Sun

Zhiyou Zhou

Shuanjing Hong

Recommended Citation

Shengpei Chen, Shigang Lu Guoqiang Sun, Zhiyou Zhou, Shuanjing Hong. Studies of Electrocatalytic Properties of Electrode of Dispersed Pt on GC Support in Ethylene Glycol Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(2): Article 2.

DOI: 10.61558/2993-074X.2654

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss2/2>

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.

碳载铂电极对乙二醇氧化的电催化性能研究

陈声培 孙世刚* 卢国强 周志有 洪双进

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物化所 厦门 361005)

薛国庆

(张掖师专化生系 张掖 734000)

摘要 运用电化学循环伏安、阶跃电位,以及X-光衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等方法,研究了玻碳表面高分散铂电催化剂在不同条件下的结构与性能。结果指出,玻碳表面沉积的高分散铂黑经高温处理后具有一定的择优取向,晶粒尺寸变大,具有更好的稳定性和对乙二醇的电催化活性。

关键词 玻碳, 铂催化剂, 乙二醇, 电氧化

本世纪60年代以来,对有机小分子电催化氧化的研究一直是活跃的领域。在碳或氧化物为载体的表面沉积催化物质可显著提高电催化剂的利用率,降低成本。铂具有较高的催化活性,因此,对载体上沉积铂制备实用型催化剂的研究一直受到重视。乙二醇的氧化不仅在直接燃料电池研制中受到重视,而且在电催化机理研究中也占有重要位置。以金属单晶电极作为模型电催化剂的研究表明,乙二醇解离吸附及其产物的氧化过程是一个对电极表面结构极其敏感的过程^[1],发现铂电极表面结构对其催化活性具有决定性的影响^[2]。本文运用循环伏安(CV)、程序电位阶跃等方法,研究玻碳表面沉积的高分散铂对乙二醇氧化的性能,以期获得高性能的实用型电催化剂。

1 实验部分

玻碳(GC, $\Phi = 8.0$ mm, 北京人工晶体研究所)表面用1~6[#]金相砂纸及1至0.3 μA LiO_3 研磨,然后以超声波水浴除去表面研磨杂质。在恒电流条件下沉积铂黑,通过控制电量制成不同铂黑层厚度的工作电极(Pt/GC)。高比表面铂黑层的高温处理按Clavilier方法^[3],即在氢~氧焰上加热至约1200 $^{\circ}\text{C}$,用超纯水骤冷并在一滴超纯水保护下转移至电解池中。辅助电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。为避免电化学检测时参比电极中 Cl^- 、 K^+ 等离子的干扰,将其与电解池用液桥隔开。溶液由超纯水和优级纯硫酸及分析纯乙二醇(EG)试剂配制,测量前先向溶液通入高纯氮气除氧,测量中则保持高纯氮气流过液面,防止空气中杂质干扰。电化学研究中电极电位的控制和数据解析,均由XHD-II型恒电位仪和经SC11020接口卡与其连机的兼容微机完成。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 Pt/GC 和 Pt(ht)/GC 电极表面结构的表征

图 1 示出玻碳(GC)、Pt/GC 和经高温处理后的 Pt/GC 电极(Pt(ht)/GC)在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中获得循环伏安(CV)曲线。为方便比较,纵座标以电流密度给出。Pt/GC 和 Pt(ht)/GC 电极的表观面积由氢吸附电量(Q_H)标定,即通过 CV 曲线积分求得 Q_H 后,除以 $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 得到(也即假定表面氢吸附位与铂多晶电极相同)。当玻碳表面沉积铂黑的电量为 200 mC 时,求得经高温处理前后电极表观面积分别为 10.22 和 1.40 cm^2 。已知 GC 的几何面积为 0.5024 cm^2 得到 Pt/GC 的粗糙度分别为 20.44 和 2.80 。在 $-0.25 \sim 0.55 \text{ V}$ 电位区间反复扫描时,GC 电极只给出一双电层充电电流(约 $8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$),如曲线 a 所示。Pt/GC 电极的 CV 曲线(曲线 b)具有类似铂多晶电极上氢的吸脱附特征,即在 -0.14 V 和 0.0 V 附近出现两对较大的吸脱附电流峰(正向 55.4 和 $41.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 负向 70.0 和 $35.0 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。但是,与 Pt 电极的 CV 曲线相比,其双层电容区间($0.15 \sim 0.35 \text{ V}$)的电流明显增大,表现出玻碳基底的特征。当对 Pt/GC 电极表面进行高温处理后, Pt(ht)/GC 电极的循环伏安结果与曲线 b 相比较,其显著变化表现在,位于 0.0 V 处与位于 -0.14 V 处的峰电流之比值明显增大(即相应峰电流之比值,由高温处理前 0.75 上升至高温处理后的 1.54)。同时,在 0.05 V 和 0.17 V 附近还出现两对较小的电流峰。说明经高温处理后的 Pt/GC 表面上,含(100)对称结构表面位的相对比例有所增加,即表面呈现择优取向的趋势^[4]。Pt/GC 电极经高温处理前后表面的 SEM 观察和 X-光衍射结果指出,经高温处理后表面上沉积铂的晶体发生重结晶,使得晶体粒度变大,质量显著改善。此外,经处理后的表面上铂黑与玻碳基底结合增强更加稳定。

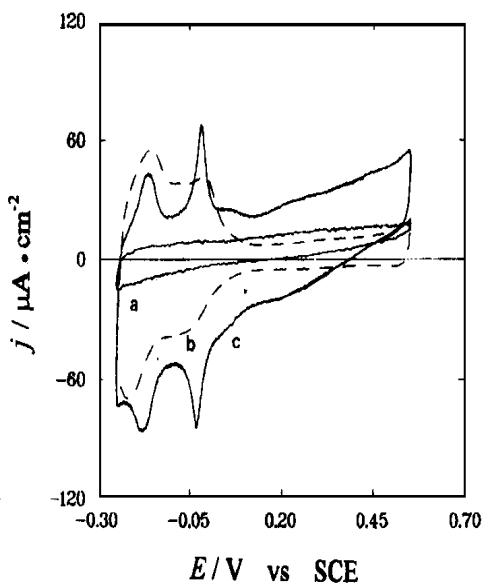


图 1 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 -0.25 至 0.55 V 区间 CV 曲线比较

a) GC, b) Pt/GC, c) Pt(ht)/GC

Fig. 1. Voltammograms between -0.25 and 0.55 V in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

2.2 Pt/GC 和 Pt(ht)/GC 电极对乙二醇氧化的催化性能

为了获得乙二醇在“洁净”电极表面氧化的电流时间特性,首先将 Pt/GC 或 Pt(ht)/GC 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中经电位循环扫描($-0.25 \sim 1.25 \text{ V}$)获得稳定的 CV 曲线后,将电极迅速转移到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,然后按图 2a 中插图电位阶跃程序进行实验,即电位先阶跃到 0.7 V 停 2 s 氧化除去电极表面可能的吸附物,然后电位回到 -0.25 V (在此电位有机小分子解离吸附速率趋于零^[5])并停 30 s 使电极附近溶液恢复平衡,电位最后阶跃到氧化电位 E_{ox} 立即记录 $j-t$ 曲线。

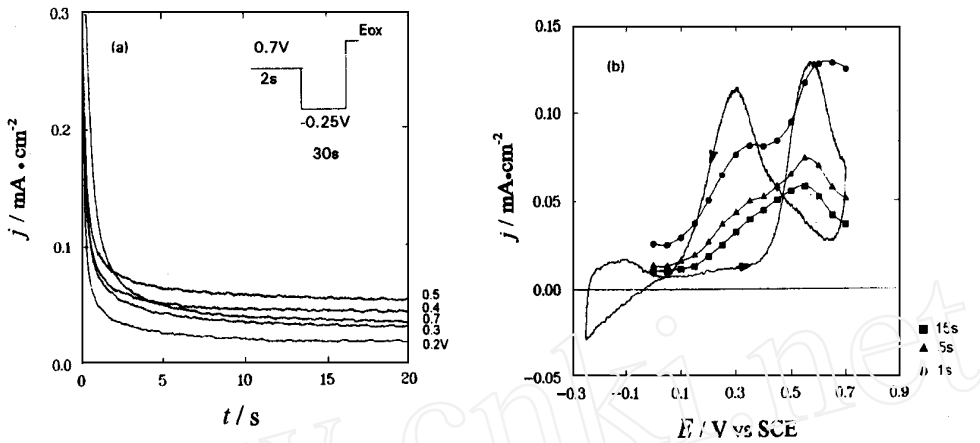


图 2 a) 不同电位下乙二醇在 Pt/GC 上氧化的 $j-t$ 曲线;
 b) $j(t=1, 5, 15\text{ s}) \sim E$ 曲线与 CV 曲线的比较

Fig 2 a) $j-t$ relationships for EG oxidation on Pt/GC at different potential
 b) The comparison of $j(t=1, 5, 15\text{ s}) \sim E$ and the cyclic voltammogram in $+0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EG}$ solutions

图 2a 中给出 $E_{ox} = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7\text{ V}$ 乙二醇在 Pt/GC 电极上氧化的 $j-t$ 曲线。可以观察到当电位阶跃至 E_{ox} 的瞬间, 因双层电容充电得到一个较大的电流, 随后 j 随 t 增加迅速减小。当 $t > 5\text{ s}$ 后趋于稳态氧化电流。显然, 不同的 E_{ox} 给出的暂态和稳态氧化电流, 大小不尽相同。图 2b 给出 $t = 1\text{ s}$ (暂态)、 5 s 和 15 s (稳态) 时 $j(t)$ 随 E_{ox} 的变化。为了便于比较, 图中还给出 EG 在 Pt/GC 电极表面氧化的 CV 曲线。从图中清楚地看出, 当电位小于 0.5 V 时, 无论是 $t = 1\text{ s}$ 或 5 s 或是 $t = 15\text{ s}$ 的电流都大于循环伏安正向电位扫描中的电流。已知 EG 可在 Pt 电极表面发生解离吸附, 生成毒性中间体^{6]}, 在低电位下这些毒性中间体毒化电极表面。如上观察到的在 CV 正向电位扫描中只获得极小的氧化电流即源于 Pt/GC 表面被毒性中间体毒化, 而在程序电位阶跃实验中相同氧化电位下获得的较大电流即代表了 EG 在“洁净”Pt/GC 表面的氧化特性。当电位大于 0.50 V 后, 吸附在 Pt/GC 表面的毒性中间体可被氧化, 从而释放表面位, 使 EG 氧化得以进行。从 CV 的正向电位扫描中的 $j \sim E$ 曲线, 我们在 0.60 V 观察到氧化电流峰。而在 $t = 1\text{ s}, 5\text{ s}, 15\text{ s}$ 的 $j(t) \sim E$ 曲线, 可在 0.3 V 和 0.6 V 附近观察到两个电流峰。

图 3a 给出不同 E_{ox} 下 EG 在 Pt(ht)/GC 电极表面氧化的 $j-t$ 曲线。同样, 在图 3b 中给出 $t = 1\text{ s}, 5\text{ s}$ 和 15 s 的 $j(t) \sim E$ 曲线与 EG 氧化的 CV 曲线的比较。我们观察到在 $E < 0.5\text{ V}$ 时, $t = 1\text{ s}, 5\text{ s}$ 和 15 s 的 $j(t)$ 比 CV 正向扫描中的电流大, 说明 Pt(ht)/GC 表面在 CV 条件下也可被 EG 解离吸附产生的毒性中间体毒化。而在程序电位阶跃条件下克服这一现象后即在 $E < 0.5\text{ V}$ 区间获得较大电流。但是, 我们从 Pt(ht)/GC 和 Pt/GC 的 CV 曲线的比较中, 即可发现 EG 在 Pt(ht)/GC 电极上氧化可给出更大的电流密度, 如表 1 中数据所示。

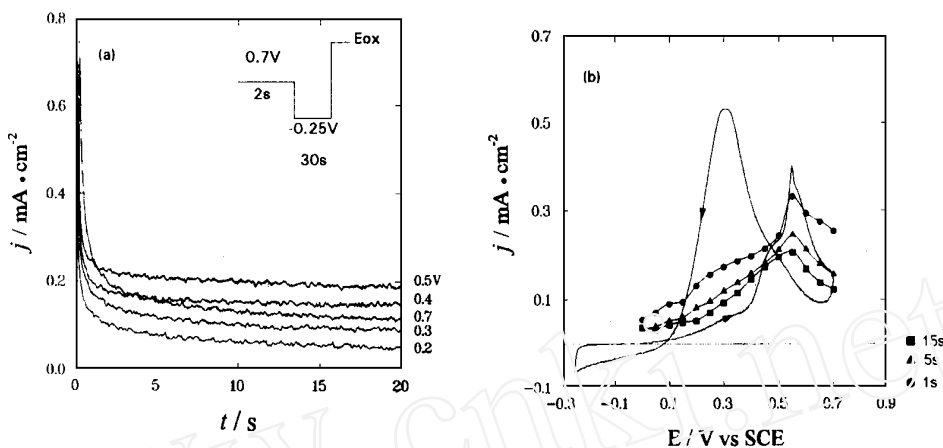


图 3 a) 不同电位下乙二醇在 Pt(ht)/GC 上氧化的 $j \sim t$ 曲线;

b) $j(t = 1, 5, 15 \text{ s}) \sim E$ 曲线与 CV 曲线的比较

Fig 3 a) $j \sim t$ relationships for EG oxidation on pt/GC at different potential

b) The comparison of $j(t = 1, 5, 15 \text{ s}) \sim E$ and the cyclic voltammogram in + 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ EG solutions

表 1 EG 在不同电极表面氧化电流 ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的比较

Tab 1 Comparison of oxidation current of EG on different electrode surface measured from CV curves

	正向电位扫描		负向电位扫描
	0.30 V	0.60 V	0.30 V
Pt/GC	15	157	176
Pt(ht)/GC	57	277	530
$j(\text{Pt(ht)/GC}), j(\text{Pt/GC})$	3.8	1.8	3.0

为了进一步考察随反应时间增长 Pt(ht)/GC 和 Pt/GC 电极催化性能的变化, 定义时间增强因子 $\mathcal{Y}(t, E)$

$$\mathcal{Y}(t, E) = \frac{j(t, E, \text{Pt(ht)/GC})}{j(t, E, \text{Pt/GC})} \quad (1)$$

其中 $j(t, E, \text{Pt(ht)/GC})$ 即 E 电位下 EG 在 Pt(ht)/GC 电极上氧化 t 时刻的电流, $j(t, E, \text{Pt/GC})$ 则为 E 电位下 EG 在 Pt/GC 电极上氧化 t 时刻的电流。这两者分别从图 2a 和图 3a 中的 $j \sim t$ 曲线中获得。图 4 给出 $\mathcal{Y}(t, 0.25 \text{ V})$, $\mathcal{Y}(t, 0.50 \text{ V})$ 和 $\mathcal{Y}(t, 0.70 \text{ V})$ 随 t 的变化关系。可以看出, 在不同电位下, \mathcal{Y} 均随反应时间 t 的增长而增加。0.25 V 时, \mathcal{Y} 增加幅度较小, 而在 0.50 V 和 0.70 V 时, \mathcal{Y} 随 t 增加较快。在所给出的的三个电位下, 当 $t > 10 \text{ s}$ 后 \mathcal{Y} 都趋向一稳定

值 γ 在不同电位下都大于 1 并且随反应时间 t 增长而增加的结果说明 Pt(ht)/GC 具有比 Pt/GC 更大的催化活性和更好的稳定性 因为从图 2a 和图 3a 中的 $j \sim t$ 曲线观察到, EG 在 Pt(ht)/GC 和 Pt/GC 电极上各个电位下的氧化电流均随时间增长而下降 γ 随 t 增长而增加说明在 Pt/GC 电极上的氧化电流下降较快, 而在 Pt(ht)/GC 电极上下下降较慢, 也即是经高温处理后的 Pt/GC 电极对 EG 氧化具有更好的稳定性

3 结 论

本文的结果表明, 玻碳表面沉积高分散铂层制备的实用型电催化剂, 可通过高温处理使其重结晶, 择优取向, 增加 (100) 对称结构表面位的比例, 并且晶体粒度变大, 与玻碳基底结合增强 这种经高温处理的表面具有更高的电催化活性 在乙二醇的氧化中, 比未经高温处理表面的催化活性高 2 至 4 倍

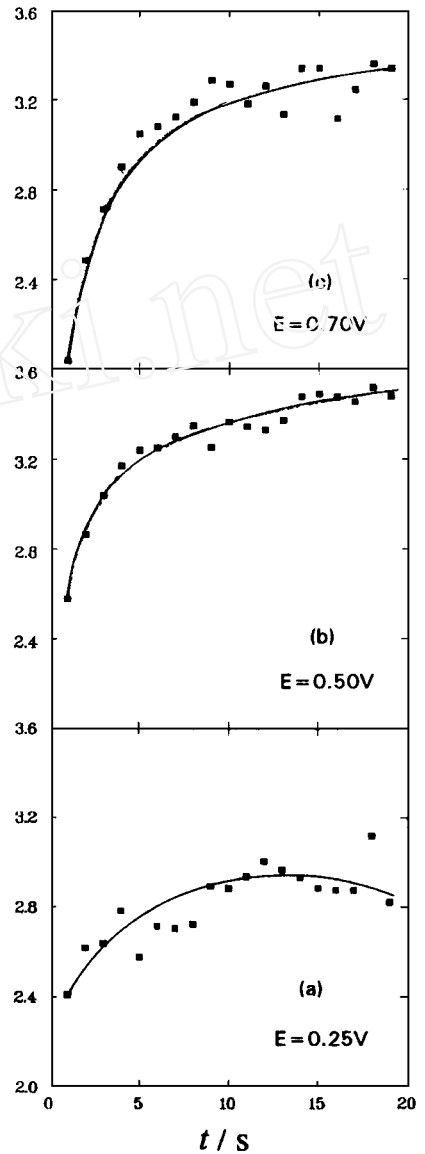


图 4 0.25, 0.50, 0.70V 的 γ 随 t 变化规律

Fig 4 Relationship of γ versus t at 0.25, 0.50, 0.70 V

Studies of Electrocatalytic Properties of Electrode of Dispersed Pt on GC Support in Ethylene Glycol Oxidation

Chen Shengpei Sun Shigang* Lu Guoqiang

Zhou Zhiyou Hong Shuanjing

(Dept. of Chem., State Key Lab for Phys. Chem. of the Solid Surf.,
Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Xue Guoqing

(Dept. of Chem. and Biochem., teachers college of Zhang Ye, Zhang Ye 734000)

Abstract The structures and properties of electrocatalyst of dispersed Platinum (Pt) on glassy carbon (GC) support under different conditions were studied using cyclic voltammetry, potential step technique, x-ray diffraction (XRD) and scanning Electron microscopy (SEM). The results indicated that after having been treated in high temperature, the dispersed Pt on GC support was recrystallised with preferred orientation, and the grain of Pt microcrystal become large and regular. It was illustrated that the dispersed Pt on GC support after high temperature treatment exhibited better stability and high activity for ethylene glycol oxidation.

Key words Glassy carbon, Pt catalyst, Ethylene glycol, Electrooxidation

References

- 1 陈爱成, 孙世刚 铂单晶电极上乙二醇的解离吸附 自然科学进展——国家重点实验室通讯, 1994, 4(6): 823~ 829
- 2 Sun S-G, chen A-C, Huang T-S, et al. Electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(110) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 340: 213~ 216
- 3 Clavilier J, Faure R, Guinet G et al. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107: 205~ 209
- 4 Chen Shengpei, Sun Shigang, Huang Taishan. The structure and the electrocatalytic activity of electrode of platinumized platinum supported on glassy carbon *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(5): 377~ 381
- 5 Sun S-G, Li Y, Li N-H, et al. Kinetics of dissociative adsorption of formic acid on Pt(100), Pt(610), Pt(210) and Pt(110) single crystal electrode in perchloric acid solutions *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 370: 273~ 280
- 6 陈爱成, 孙世刚 乙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的现场 FTIR 反射光谱研究(1)——酸性介质 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 401~ 405
- 7 Hahn F, Beden B, Kadirgan F, et al. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol Part III In-Situ infrared reflectance spectroscopic study of the strongly bound species resulting from its chemisorption at a platinum electrode in aqueous medium. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 216: 169~ 180