

2012-04-28

## Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Ni-P-TiO<sub>2</sub> Composite Coating electrodes

Guang-Hui HU  
qhxy123@126.com

Hai-Xia ZENG

Zhi-Gang WEI

Zhan-Chang PAN

Shu-Guang XIE

Yan-Di ZOU

---

### Recommended Citation

Guang-Hui HU, Hai-Xia ZENG, Zhi-Gang WEI, Zhan-Chang PAN, Shu-Guang XIE, Yan-Di ZOU. Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Ni-P-TiO<sub>2</sub> Composite Coating electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(2): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.2902

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss2/16>

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.

# Ni-P-TiO<sub>2</sub> 化学复合镀层电极的乙醇电催化氧化

胡光辉\*, 曾海霞, 魏志钢, 潘湛昌, 谢署光, 邹燕娣

(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 于 Ni-P 镀液添加 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 用化学镀法在黄铜基底上制备不同 TiO<sub>2</sub> 含量的 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复合镀层电极. 采用循环伏安法、线性扫描法、计时电流和交流阻抗法测定 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极的电化学性能. 结果表明: 常温下 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极在碱性溶液中对乙醇氧化有很高的电催化活性; Ni-P-TiO<sub>2</sub> 电极上乙醇的电催化氧化活性随镀层 TiO<sub>2</sub> 量的不同而异; 镀液中 TiO<sub>2</sub> 含量为 5 g · L<sup>-1</sup> 时, 所得电极的电催化乙醇氧化的活性最佳.

**关键词:** 化学镀; Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复合镀层; 乙醇; 电催化氧化

**中图分类号:** O646.54

**文献标识码:** A

目前, 有关镍系合金如 Ni-P<sup>[1]</sup> 对有机分子电氧化的研究倍受关注<sup>[2-3]</sup>. 此类电极在碱性溶液中对醇类氧化有较高的电催化活性, 可用于乙醇传感器制作<sup>[4]</sup>, 其活性主要取决于 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH 氧化还原对<sup>[5]</sup>. 在碱性溶液中, Ni<sup>3+</sup> 被认为是 Ni 电极氧化醇类的必要条件, 而其过程混合氧化物(如镍氧化物和钛氧化物)则是良好的电子转移媒介<sup>[6-7]</sup>. TiO<sub>2</sub> 或 Ti 负载于某些金属如 Pt、Au、Fe、Co、Ni、Mn、Cr、Cu 和 Hg 或其组合, 如 Sb-Sn、Co-Mn、Ni-Si、Ni-Co-Mo 和 Fe-Cr 均可用于甲醇电氧化<sup>[8]</sup>. Ni-Ti 合金在酸性介质中对甲醇氧化的活性比纯 Ni 的或纯 Ti 的大. 表面生成的钝化层可抑制 Ni 的腐蚀<sup>[9]</sup>. 由离子植入法制备的 Ni-Ti 薄膜(<100 nm)能促进 NaOH 溶液中葡萄糖的电催化氧化, 与整体块状的 Ni-Ti(55.92:44.08)合金相比, 该薄膜具有更高的电催化活性和更强的耐蚀性<sup>[10]</sup>. 然而, 目前有关 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 镀层在燃料电池应用的研究仍不多见. 本文针对醇类电催化氧化阳极的易失效现象, 应用黄铜基底制备不同 TiO<sub>2</sub> 含量的 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复合化学镀层, 讨论了该新型镍系阳极电催化剂应用的可行性.

## 1 实验

### 1.1 电极的制备

黄铜基底的前处理、镀液成分及操作条件如

文献[11]所述. 配好 Ni-P 镀液, 调好 pH 值, 将一定量的 TiO<sub>2</sub> 颗粒加入镀液, 用超声波加磁力搅拌 30 min, 使其均匀分散在镀液中, 然后放在集热式磁力搅拌器中镀覆, 搅速约为 200 r · min<sup>-1</sup>. 镀层的化学组成如表 1 所示.

表 1 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 镀层的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of the Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electroless plating coatings

Electrode	TiO <sub>2</sub> in plating bath/g · L <sup>-1</sup>	Composition of coating/% (by mass)		
		Ni	P	TiO <sub>2</sub>
Ni-P/Cu (a)	0	88	12	0
Ni-P-TiO <sub>2</sub> /Cu (b <sub>1</sub> )	1	75.00	5.96	19.04
Ni-P-TiO <sub>2</sub> /Cu (b <sub>2</sub> )	3	72.60	7.07	20.33
Ni-P-TiO <sub>2</sub> /Cu (b <sub>3</sub> )	5	70.97	7.36	21.67

### 1.2 电化学测试

三电极系统, 由 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu (b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub>) 及 Ni-P/Cu (a) 研究电极(表观面积均为 0.25 cm<sup>2</sup>) 和大面积铂片辅助电极, Hg/HgO (1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH) 参比电极组成, 电解液为含不同乙醇浓度的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液. 电化学工作站(CHI660, 上海辰华) 测试电极循环伏安曲线、稳态极化曲

线、计时电流曲线和交流阻抗曲线. 实验之前, 先经 8 次循环伏安扫描, 以使电极表面稳定, 扫描速率为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙醇的电催化氧化

图 1 示出 Ni-P/Cu 电极 (a) 在含有  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙醇的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线. 从图看出, 溶液无乙醇时 CV 曲线 (1) 正向扫描于  $0.45 \text{ V}$  处出现氧化电流峰, 反向扫描在  $0.39 \text{ V}$  处也有对应小还原电流峰, 表征 NiOOH 的形成及其再还原为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . 与高择优取向 (200) 镍<sup>[12]</sup>、多晶镍<sup>[13]</sup> 及镍铬合金电极类似, 如下式:

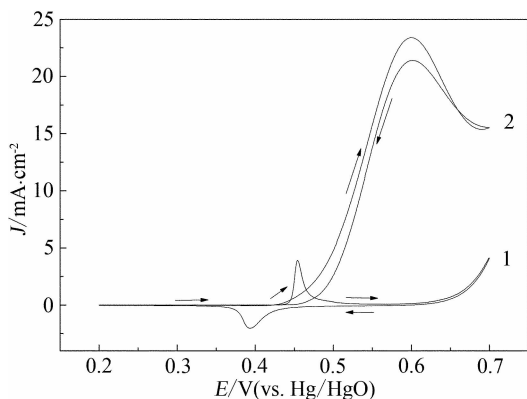


图 1 Ni-P/Cu 电极 (a) 在不含 (1) 和含  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (2) 乙醇的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the Ni-P/Cu electrode (a) in  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH solution containing 0 and  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ethanol

$C_{\text{ethanol}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : 1. 0; 2. 0.5

在含有  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中 CV 曲线 (2) 于正向扫描  $0.44 \text{ V}$  开始起峰, 氧化电流最大值达  $23.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0.60 \text{ V}$ ); 反向扫描时, 还出现另一氧化峰, 这可能是吸附乙醇的氧化或者是乙醇氧化中间产物的再氧化. 当电位正向扫描时, 电极表面的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  被氧化成 NiOOH, 乙醇向电极表面扩散被 NiOOH 氧化而消耗, NiOOH 则还原为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Ni-P/Cu 电极 (a) 上乙醇氧化的起始电压值与 NiOOH 形成的电压值对应. 由此可知, Ni-P/Cu 电极 (a) 上乙醇通

过与 NiOOH 反应而被氧化, NiOOH 作为电子转移中介:

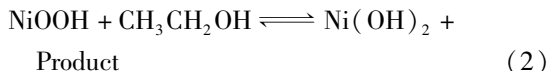


图 2 为不同 TiO<sub>2</sub> 含量 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线. 从图看出电极与 Ni-P/Cu 电极的曲线相似, 而析 O<sub>2</sub> 峰电位正移, Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> 氧化还原峰电流更高. TiO<sub>2</sub> 含量越高, 氧化还原峰电流越高, 阳极峰电位更正, 阴极峰电位负移. 电极 b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线如图 3 所示. 如图, 在  $0.45 \sim 0.70 \text{ V}$  电压区间, 无论正向扫描还是反向扫描, 其正电流都很大, 这表明该电位区间的氢氧化镍已对乙醇氧化起到很好的电催化作用. TiO<sub>2</sub> 含量最大的电极 b<sub>3</sub> 电催化活性最高, 其乙醇氧化过程均起始于电子转移中介 NiOOH 的形成, 故 TiO<sub>2</sub> 的渗入加速了 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> 氧化还原电对的形成. 该电极在碱性溶液中的 Ni<sup>3+</sup> 是醇类氧化的必然物, 产生的氧化物如镍氧化物和钛氧化物均可作为电子转移的中介<sup>[6-7]</sup>. TiO<sub>2</sub> 还可减小 Ni 晶粒尺寸, 增多活性中心, 改善氧化电催化活性<sup>[14]</sup>.

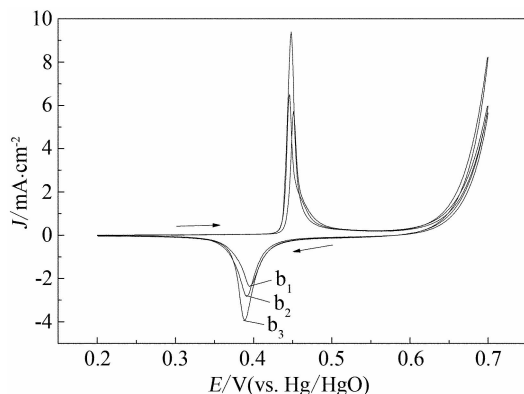


图 2 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes in  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH solution

在含有不同浓度的乙醇溶液中, Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>3</sub>) 的循环伏安曲线如图 4 所示. 由图可知, 峰电流随乙醇浓度增加而增大, 乙醇浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 电催化氧化峰电流达  $95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 2.2 计时电流曲线

图 5 给出 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu

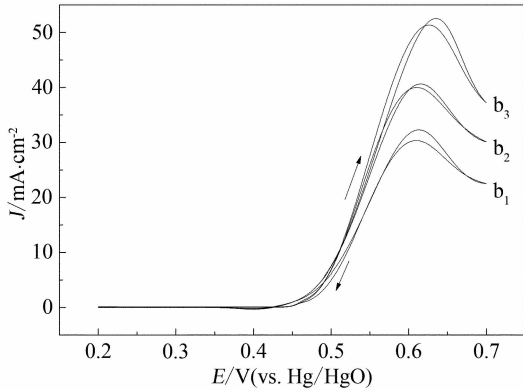


图3 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在含 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的循环伏安图  
 Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) in 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution containing 0.5 mol · L<sup>-1</sup> ethanol

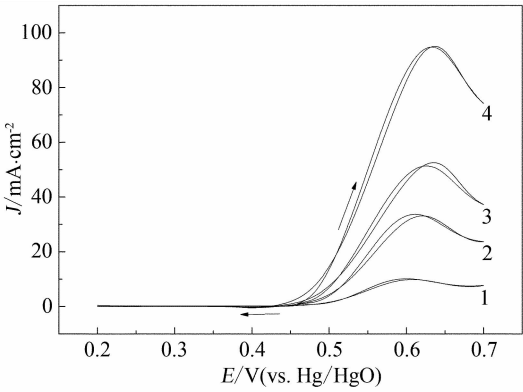


图4 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>3</sub>) 在含有不同乙醇浓度的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的循环伏安图  
 Fig. 4 Cyclic voltammograms of the Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrode b<sub>3</sub> in 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution containing ethanol with different concentrations  
 C<sub>ethanol</sub>/(mol · L<sup>-1</sup>): 1. 0; 2. 0.3; 3. 0.5; 4. 1.0

电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中恒电位 0.55 V 的计时电流曲线. 由图可知, Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极比 Ni-P/Cu 电极稳定性更高. 镀层中 TiO<sub>2</sub> 含量越高, 电极的乙醇电催化氧化的稳定性越好. 这可能是镀层上的 TiO<sub>2</sub> 可抑制电极表面的失活并使中间产物 (如 CO) 完全氧化, 从而提高了电极的稳定性.

### 2.3 稳态极化曲线

图6为 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的稳态极化曲线, 扫速为 0.1 mV

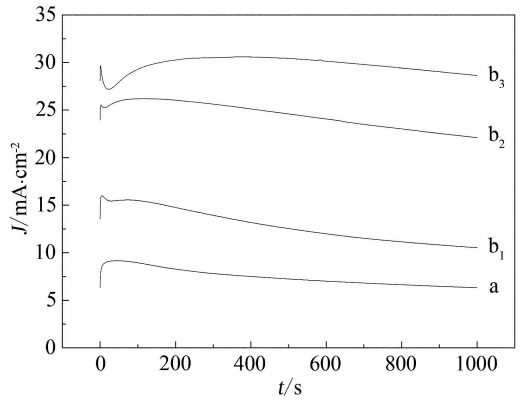


图5 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在含 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液的计时电流曲线  
 Fig. 5 Chronoamperometry curves of the Ni-P/Cu electrode (a) and Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) in 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution containing 0.5 mol · L<sup>-1</sup> ethanol

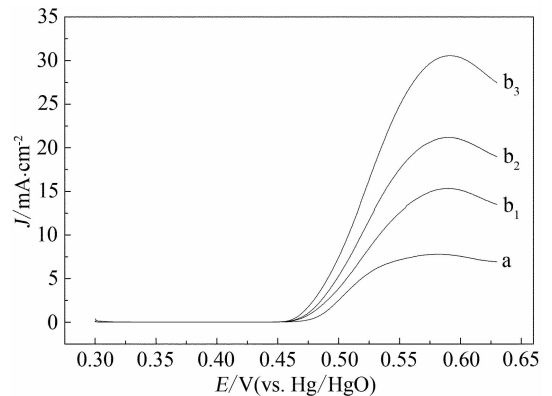


图6 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在含 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的稳态极化曲线  
 Fig. 6 Steady polarization curves of the Ni-P/Cu electrode (a) and Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) in 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution containing 0.5 mol · L<sup>-1</sup> ethanol

· s<sup>-1</sup>. 如图可见, 各极化曲线的氧化电流都随着电位正移而逐渐增大, 且电流增幅随电极的 TiO<sub>2</sub> 含量增加而增大. 电位达 0.63 V 时, 开始析氧. 为了防止析氧对电极的破坏, 电位扫描区间控制于 0.30 ~ 0.63 V 之间为宜. 与其它电极相比, b<sub>3</sub> 电极电催化活性最佳, 其峰电流达 30 mA · cm<sup>-2</sup>.

### 2.4 交流阻抗图谱

图7是 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol ·

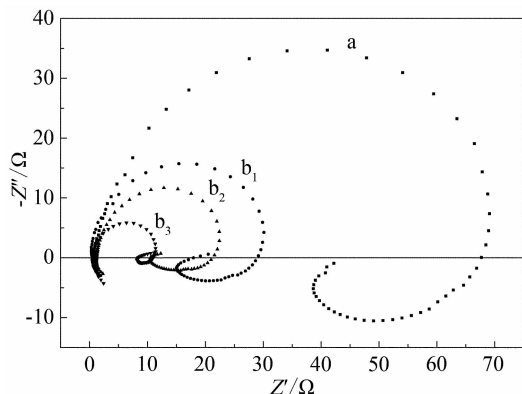


图 7 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) 在含 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙醇的 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 7 EIS curves of Ni-P/Cu electrode (a) and Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) in 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution containing 0.5 mol · L<sup>-1</sup> ethanol

L<sup>-1</sup> KOH 溶液恒电位 0.55 V 的交流阻抗图谱. 由图可知, 其 Nyquist 图谱由第一象限和第四象限 2 个半圆相连组成. 各电极除出现醇氧化的法拉第阻抗外, 还存在吸附的乙醇或其氧化物等引起的感抗. 其中, 以 Ni-P/Cu 电极 (a) 的电化学阻抗最大, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量增加, 电荷迁移阻抗减小, 对应 Nyquist 谱线半圆的直径也较小, 又以电极 b<sub>3</sub> 的为最小, 即其催化效果最优.

### 3 结 论

于 Ni-P 镀液加入 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 由化学复合镀法在黄铜基底制备了不同 TiO<sub>2</sub> 含量的 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复合镀层电极. Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu 电极 b<sub>3</sub> 对常温下 1.0 mol · L<sup>-1</sup> KOH 中乙醇的电催化活性最佳, 当乙醇浓度为 1.0 mol · L<sup>-1</sup> 时, 其电催化氧化峰电流密度达 95 mA · cm<sup>-2</sup>.

### 参考文献 (References):

[1] Liao Y Y, Chou T C. An amperometric alcohol sensor by using electroless nickel as working electrode [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12 (1): 55-59.

[2] Rahim M A A, Hameed R M A, Khalil M W. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134 (2): 160-169.

[3] Rahim M A A, Hameed R M A, Khalil M W. The role of a bimetallic catalyst in enhancing the electro-catalyticac-

tivity towards methanol oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 135 (1/2): 42-51.

- [4] Shible S M A, Suma N D, Dilimon V S. Development of TiO<sub>2</sub>-supported RuO<sub>2</sub> composite-incorporated Ni-P electrodes for amperometric measurement of ethanol [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, 129 (1): 139-145.
- [5] Vukovic M. The formation and growth of hydrous oxide film on stainless in alkaline solution by potential cycling [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37 (1): 111-120.
- [6] Fleischman M, Korinek K, Pletcher D. The oxidation of organic compound at a nickel anode in alkaline solution [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1971, 31 (1): 39-49.
- [7] Robertson P M. On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: Mechanistic aspects [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980, 111 (1): 97-104.
- [8] Kokkinidis G, Papoutsis A, Stoychev D, et al. Electroless deposition of Pt on Ti-catalytic activity for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 486 (1): 48-55.
- [9] Manoharan R, Goodenough J B. Methanol oxidation in acid on ordered NiTi [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1992, 8 (2): 875-887.
- [10] Heijman S G J, Stein H N. Electrostatic and sterical stabilization of TiO<sub>2</sub> dispersions [J]. *Langmuir*, 1995, 11 (2): 422-427.
- [11] Zeng H X (曾海霞), Wei Z G (魏志钢), Hu G H (胡光辉), et al. Preparation of electroless Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite coating [J]. *Plating and Finishing (电镀与精饰)*, 2011, 33 (6): 16-19.
- [12] Huang L (黄令), Yang F Z (杨防祖), Xu S K (许书楷), et al. Electrooxidation of ethanol on highly preferred orientation (220) nickel electrode in alkaline media [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2005, 22 (6): 590-594.
- [13] Amjad M, Pletcher D, Smith C. The oxidation of alcohol at a nickel anode in alkaline t-butanol/water mixtures [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124 (2): 203-206.
- [14] Shible S M A, Dilimon V S. Effect of phosphorous content and TiO<sub>2</sub>-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (12): 1694-1700.

## Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Ni-P-TiO<sub>2</sub> Composite Coating Electrodes

HU Guang-hui\* , ZENG Hai-xia, WEI Zhi-gang, PAN Zhan-chang,  
XIE Shu-guang, ZOU Yan-di

(*Faculty of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology,  
Guangzhou 510006, China*)

**Abstract:** The Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite coating electrodes with different contents of TiO<sub>2</sub> particulates were prepared by electroless plating technique from Ni-P plating bath containing TiO<sub>2</sub> powders on brass. Cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy were used to test the electrochemical performance of Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes. It was indicated that the Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Cu electrodes exhibited very strong electrocatalytic activity toward the oxidation of ethanol in alkaline medium at ambient temperature. The electrocatalytic activity of ethanol oxidation on the Ni-P-TiO<sub>2</sub> electrodes depended on the amounts of TiO<sub>2</sub> in the coatings. The excellent capacity on electrocatalytic oxidation of ethanol was obtained with the electrodes prepared in Ni-P plating bath containing 5 g · L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** electroless plating; Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite coating; ethanol; electrocatalytic oxidation