

Pt/PAn/Ti 电极的制备及对甲醛的电催化氧化

陈忠平, 宋常春, 汪徐春, 陈君华, 过家好, 陈俊明, 张 婷

(安徽科技学院化学与材料工程学院, 凤阳 233100)

摘要:通过循环伏安的电化学方法在金属钛基体上先后进行苯胺的聚合和金属铂的电化学沉积, 得到以金属钛为基体的聚苯胺载铂电极(Pt/PAn/Ti), 并通过扫描电镜和循环伏安法对该电极进行了表征。通过研究甲醛在该电极上的电催化氧化行为, 考察了载铂量对甲醛氧化效果的影响及 PAn 在电催化氧化甲醛的过程中所起的作用。结果表明, 载铂量与甲醛的氧化有一定的关系, PAn 的存在使得铂微粒分散程度更好, 有效面积更大, 与相同铂沉积量的 Pt/Ti 电极相比, 甲醛在其上的正向扫描氧化峰电流密度增加了 2.3 倍, 电位负移了 40mV; 反向扫描氧化峰电流密度增加了 5 倍, 电位负移了 30mV。同时, PAn 的存在也增强了电极的抗中毒能力。

关键词:钛电极; 聚苯胺; 循环伏安法; 电催化氧化; 甲醛

自 20 世纪 80 年代 Macdiarmid^[1] 等将聚苯胺重新开发后, 聚苯胺(PAn)以其合成方法简单、对氧及水的稳定性好、较高的电导率及良好的电化学性能等被预言为是最有应用前景的导电高分子材料之一, 在导电复合材料、抗静电材料、金属防腐涂料、人工肌肉、可充电电池、导电涂料和导电膜、电磁屏蔽、传感器、电子仪器 and 电致发光材料、催化剂载体等方面都有广泛的应用前景, 因此, 一直是导电高分子研究的热点和最受关注的导电聚合物品种之一^[2]。其中, 在液体燃料电池的研究中, 将聚苯胺作为贵金属催化剂的载体, 降低贵金属的用量, 提高催化效果是常用的一种方法。王喆等^[3]的研究表明, SWNT/PANI 复合膜是一种非常好的催化剂载体, 其上沉积的铂粒子对甲醛的氧化有很好的电催化活性; 杨宏洲等^[4]研究了 Au/PAni/GC 电极对甲醛的氧化, 结果表明 Au 的沉积方法对甲醛的氧化有一定的影响; 武克忠等^[5]研究了聚苯胺载铂电极对乙醇的氧化, 结果表明, 有聚苯胺的电极对乙醇的最大氧化电流是没有聚苯胺的 3.2 倍。

本文从降低铂的用量、提高铂的有效利用率考虑, 将铂沉积在导电高分子材料聚苯胺上, 同时以具有良好化学稳定性和合理价格的金属钛^[6]为基体, 研究了以钛为基体的聚苯胺载铂电极在酸性介质中对甲醛的电催化氧化行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂 H₂SO₄、无水乙醇、丙酮、苯胺、甲醛等均为分析纯, 苯胺在使用前重新蒸馏; 所用溶液均用二次蒸馏水配制。电化学研究使用 CHI660C 电化学工作站(上海辰华), 联机电脑自动记录数据; SEM 使用的仪器为 KYKY-EM3200 及 JSM-6700F(日本产)扫描电子显微镜(北京中科科仪科技发展有限公司)。

1.2 电极制备及电化学测量

工作电极为直径 0.4cm 的圆形钛电极(面积为 0.1256cm²), 聚合苯胺前用粗细不同的金相砂纸打磨后, 用丙酮和无水乙醇超声清洗。大面积铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(文章中都是以此为参比电极), 采用文献[7]中第 1 种方式进行苯胺的电化学聚合。铂的电化学沉积在 5mmol/L H₂PtCl₆ + 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中, 采用循环伏安法, 以 0.05V/s 的扫速在 -0.2~0.6V 范围内进行。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.008

收稿: 2014-07-20; 修回: 2014-10-14;

基金项目: 安徽省高校自然科学重点基金(KJ2013A079);

作者简介: 陈忠平(1973—), 女, 副教授, 主要从事电化学研究。E-mail: 774131193@qq.com.

甲醛的电催化氧化在 0.1mol/L HCHO+0.5mol/L H₂SO₄ 的电解液中进行,循环伏安电位区间为 0~1.0V,扫描速度:0.05V/s。

2 结果与讨论

2.1 Pt/PAn/Ti 电极的制备

2.1.1 苯胺的电化学聚合 循环伏安扫描法是制备聚苯胺修饰电极最常用的方法,但是循环伏安的扫描方式不同,得到的聚苯胺的形貌有很大的不同,选择文献[7]中的第 1 种方式,主要是想利用纳米颗粒的小尺寸效应、体积效应、表面效应、量子尺寸效应等改善电极的电催化性能,提高催化效果。图 1 是聚合得到的聚苯胺修饰电极以 0.05V/s 的扫速在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中扫描得到的 CV 曲线,图中出现了聚苯胺的典型三对氧化还原峰,分别对应苯胺氧化为阳离子(a)、聚苯胺降解产物苯醌/氢醌的氧化还原峰(b)及聚苯胺进一步氧化为其醌型化合物(c)^[5]。图 2 是聚合得到的聚苯胺的 SEM 照片,照片显示,得到的聚苯胺形貌是颗粒状的,粒径在 500nm 以下。

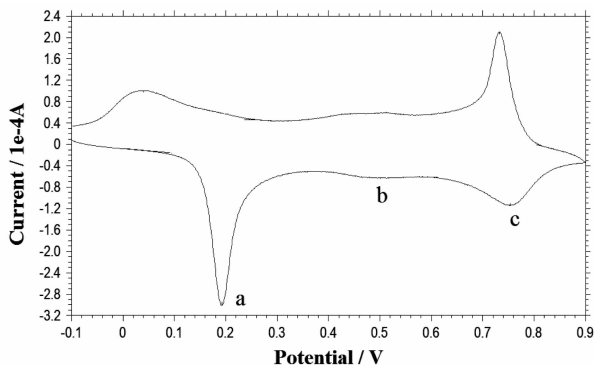


图 1 PAn 在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线

Figure 1 Cyclic voltammogram of PAn in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution

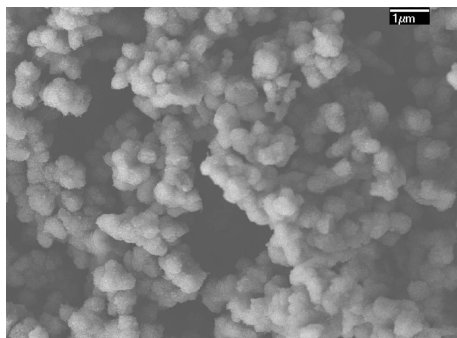
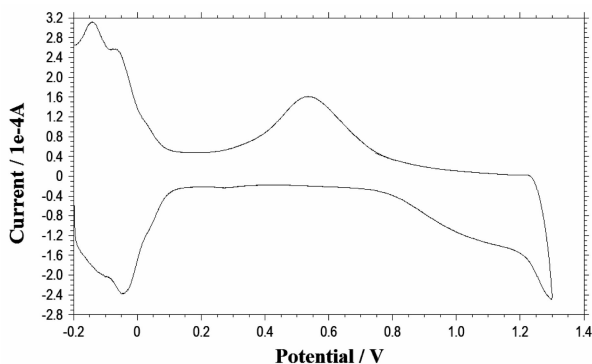


图 2 聚苯胺的 SEM 照片

Figure 2 SEM image of PAn

2.1.2 铂的电化学沉积 采用循环伏安法在已经聚合苯胺的电极上进行铂的沉积,沉积时的扫描速度为 0.05V/s,电位范围为-0.2~0.6V,电解质为 5mmol/L H₂PtCl₆+0.5mol/L H₂SO₄ 溶液。图 3 是沉积 100 圈铂后的电极在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 扫描曲线(扫速:0.05V/s;扫描电位范围:-0.2~1.3V)。

由图 3 可见,制备得到的 Pt/PAn/Ti 电极已经表现出了铂电极的典型电化学行为,在-0.2V~0V 之间观察到两对 H 吸、脱附电流峰;在 0.8V 和 0.5V 附近出现的电流峰对应铂氧化物 PtO, Pt₂O₃ 的氧化还原峰^[8],同时,图中并没有显示出如图 1 中 PAn 的任何一组氧化还原峰,说明 PAn 颗粒表面已经完全被金属铂所覆盖。图 4 是该电极的 SEM 照片(粒径接近 1μm),与图 2 相比,颗粒的粒径增加了许多,

图3 Pt/PAn/Ti 电极在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线Figure 3 Cyclic voltammograms of Pt/PAn/Ti electrode in 0.5 mol·L⁻¹ H_2SO_4 solution

这也说明金属铂已经完全将 PAn 包覆。

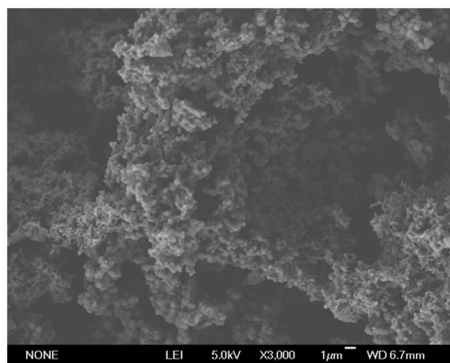


图4 Pt/PAn/Ti 电极的 SEM 照片

Figure 4 SEM of Pt/PAn/Ti electrode

2.2 Pt/PAn/Ti 电极对甲醛的电催化氧化

2.2.1 载铂量的影响 图5是不同载铂量(以扫描圈数表示)的 Pt/PAn/Ti 电极对甲醛的电催化氧化 CV 曲线(扫速:0.05V/s,电位范围:0~1.0V),曲线 *a* 是沉积了 100 圈,曲线 *b* 是沉积了 300 圈,曲线 *c* 是沉积了 500 圈。由图可见,载铂量虽然不同,但对甲醛的电催化氧化曲线的峰型都很相似:在正向扫描的过程中,在 0.6~0.7V 之间(A 处)会出现一个比较明显的氧化峰,在负向回扫的过程中,在 0.4~0.5V 之间(B 处)出现第二个氧化峰,两个氧化峰都没有相应的还原峰,且峰电流和峰电位随着载铂量的不同,有很明显的变化,尤其是氧化峰电流,变化幅度很大。

正向扫描时在 A 处出现的氧化峰电流随着铂沉积量的增加迅速增大,氧化峰电位略有正移现象。当铂沉积量增加到一定程度后,A 处氧化峰电流出现了降低的趋势。负向扫描时在 B 处出现的氧化峰电流在铂沉积量为 100 圈时基本就不再增加,铂沉积量继续增加,此处的氧化峰电流反而略有减小,氧化峰电位却是正移了约 50mV(前者为 400mV,后者为 450mV)。对此现象的解释是:由于在铂沉积量不多时,铂颗粒粒径较小,有效面积较大,同时聚苯胺也可以有效地发挥协同作用;而当铂沉积量增加到一定程度后,铂颗粒发生聚集,粒径增大,有效面积迅速降低,且铂微粒紧密堆积在一起,将聚苯胺完全覆盖,阻挡了聚苯胺发挥作用。图6是分别沉积了 100 圈和 500 圈的 Pt/PAn/Ti 电极的扫描电镜照片,可以看出,沉积铂量太多时,铂微粒发生了严重的聚集和堆积,有效面积会迅速降低。考虑到对甲醛的电催化氧化效果和成本,作者在后面的实验中将铂沉积了 100 圈(大约 2.43×10^{-4} mg)进行研究。

2.2.2 聚苯胺的作用 为了考察 PAn 的作用,作者制作了一支 Pt/Ti 电极,即在基体金属 Ti 电极上直接进行铂沉积,与 Pt/PAn/Ti 电极进行对比研究,沉积铂时的条件完全相同。图7是两支电极在沉积相

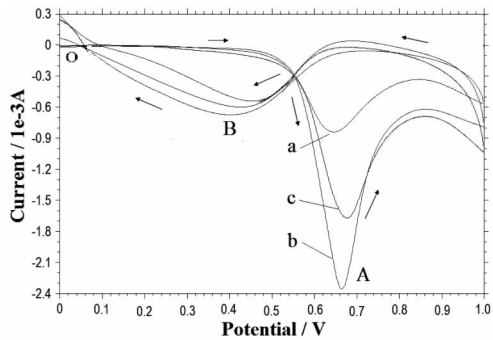


图 5 甲醛在不同载铂量的 Pt/PAn/Ti 电极上的 CV 曲线

a. 100 圈;b. 300 圈;c. 500 圈

Figure 5 Cyclic voltammgrams of HCHO on Pt/PAn/Ti electrode modified by different platinum quantity

a. 100r; b. 300r; c. 500r

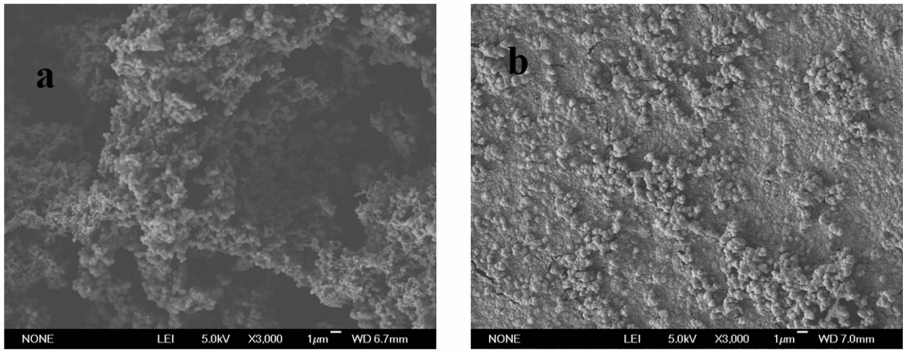


图 6 不同载铂量的 Pt/PAn/Ti 电极 SEM 照片

a. 100 圈;b. 500 圈

Figure 6 SEM of Pt/PAn/Ti electrode deposited different quantity Pt

a. 100r;b. 500r

同圈数(都是 100 圈)铂后在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 扫描曲线,相同的扫描速度(0.05V/s),相同的电位范围(−0.2~1.3V)。

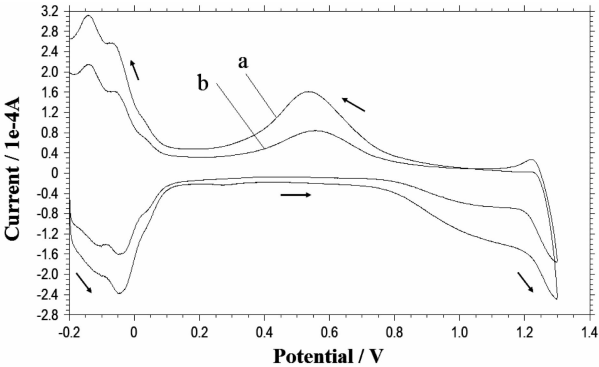


图 7 Pt/PAn/Ti 电极和 Pt/Ti 电极在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线

a. Pt/PAn/Ti;b. Pt/Ti

Figure 7 Cyclic voltammgrams of Pt/PAn/Ti electrode and Pt/Ti electrode in 0.5 mol•L⁻¹ H₂SO₄ solution

a. Pt/PAn/Ti; b. Pt/Ti

由图可见,在铂沉积圈数相同的情况下,有 PAn 的电极上 H 的吸脱附面积(a)比没有 PAn 的电极上的 H 的吸脱附面积(b)大得多,说明在沉积相同圈数铂的情况下,PAn 的存在使得铂的有效反应面积增强^[9],即铂的活性大大增强,同时,高的峰电流也表明 Pt 粒子在 PAn 膜表面得到高度分散,电极活性也会有所增强。这一点从后面两支电极对甲醛的电催化氧化效果可以得到进一步的验证(见图 8)。

图 8 是甲醛在沉积相同圈数铂量的 Pt/PAn/Ti 电极(a)和 Pt/Ti 电极(b)上的循环伏安曲线(扫速: 0.05V/s , 电位范围: $0\sim 1.0\text{V}$),电解质为 $0.1\text{mol/L HCHO}+0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 。

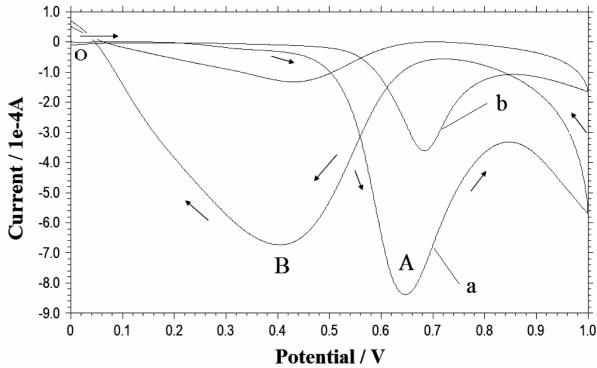
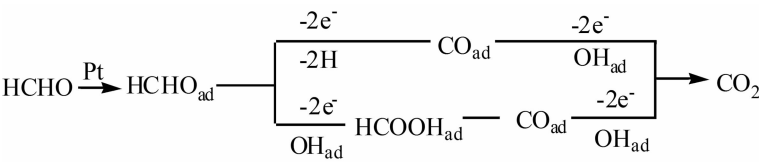


图 8 甲醛在不同电极上的氧化 CV 曲线
a. Pt/PAn/Ti; b. Pt/Ti

Figure 8 Cyclic voltammograms of HCHO on different electrode
a. Pt/PAn/Ti; b. Pt/Ti

图 8 表明,正向扫描时,甲醛在 Pt/PAn/Ti 电极上从 300mV 附近开始氧化,到 640mV 出现最高氧化峰(A),此时电流密度达到 $6.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在 Pt/Ti 电极上,甲醛的氧化峰也是从 300mV 附近开始,但最高氧化峰出现在 680mV ,且电流密度为 $2.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在负向回扫的过程中,甲醛在 Pt/PAn/Ti 电极上于 400mV 处出现第二个氧化峰,电流密度为 $5.4\text{mA}/\text{cm}^2$,而在 Pt/Ti 电极上,甲醛的第二个氧化峰出现在 430mV 处,电流密度只有 $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。由此可见,在沉积相同圈数铂量的情况下,有 PAn 的电极最高氧化峰负移 40mV 或 30mV ,电流增大到 2.3 倍或接近 5 倍。因此,PAn 的存在使得铂的活性大大增强。

根据文献报道,甲醛在 Pt 电极上的氧化是一个多步骤的过程^[10~12]:



甲醛在铂电极表面一方面发生自发氧化解离出强吸附毒性中间体 CO_{ad} ,这些毒性中间体会抑制氧化反应的继续进行;另一方面在电催化氧化过程中会产生甲酸和活性 CO_{ad} 等其它中间产物^[13]。正向扫描时产生的氧化峰对应的是甲醛氧化为甲酸和活性 CO_{ad} 到 CO_2 的氧化过程,负向扫描时的氧化峰对应的是在没有 CO_{ad} 的干扰下吸附到电极表面上的甲醛的完全氧化,其反应式可以表示为^[3]:

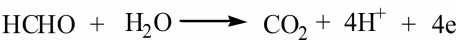


图 8 说明 Pt/PAn/Ti 电极对甲醛的电催化氧化效果比 Pt/Ti 电极好很多,这主要是因为分散在 PAn 上的铂微粒对甲醛有更强的催化作用。这种作用一方面是因为 PAn 的存在提高了 Pt 微粒在电极表面的分散程度,使铂微粒的有效表面积增大,另一方面还可能分散铂微粒与 PAn 膜间的协同效应,这种协同效应可能与 PAn 在 0.6V 附近的氧化还原电对有关^[14]。同时,铂微粒的高度分散还有其它作用,这种作用被认为是 Pt 微粒的纳米效应。铂微粒沉积在 PAn 载体上可能呈现规则的晶型,具有催化活性的中心原子数目较多,对甲醛电氧化的催化性能较好。另外,聚苯胺载铂电极特殊的材料组成和

几何结构也可能不利于甲醛的毒性中间体的生成和吸附,而有利于甲醛按照氧化成甲酸和活性 CO_{ad} 的途径进行^[15]。

2.2.3 甲醛在 Pt/PAn/Ti 电极上的电位振荡行为 图 9 是 Pt/PAn/Ti 电极在 0.1mol/L HCHO+0.5mol/L H_2SO_4 中不同电流密度时的计时电位曲线。

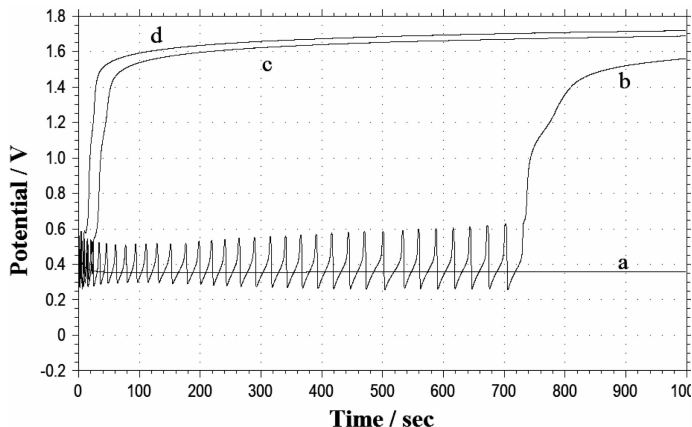


图 9 Pt/PAn/Ti 电极在 0.1mol/L HCHO+0.5mol/L H_2SO_4 中不同电流密度时的计时电位曲线

a. 1mA/cm²; b. 5mA/cm²; c. 8mA/cm²; d. 10mA/cm²

Figure 9 Chronopotentiometry curves of Pt/PAn/Ti electrode in 0.1mol/L HCHO + 0.5mol/L H_2SO_4 at different current density

a. 1mA/cm²; b. 5mA/cm²; c. 8mA/cm²; d. 10mA/cm²

由图可见,在电流密度较小时(如图 9 中曲线 a),甲醛能保持在较低的电位下进行氧化,且电位非常稳定。随着电流密度增大,甲醛的氧化电位移向更正的方向,且出现了振荡现象。这说明随着电流密度增大,产生的中间毒化产物牢固地吸附在电极表面而使电极失去活性。当电位极化到 0.54V 以上时,这些毒化物被氧化而离开,使得电极活性恢复,电位回落到低电位。这些过程持续进行,就出现了图 9 中曲线 b 所示的振荡现象。当电流密度继续增大,振荡频率加快,反应物的扩散跟不上,产生比较严重的浓差极化,导致电位很快极化到析氧电位(图 9 中曲线 c 和 d)。

许多实验已经证明 CO 是有机小分子氧化过程中对铂电极毒化最厉害的中间物,根据上面的实验结果,可以得到类似的结论。

图 10 是 Pt/Ti 电极电流密度为 4mA/cm² 时在 0.1mol/L HCHO+0.5mol/L H_2SO_4 中的计时电位曲线。与图 9 相比,出现电位振荡时的电流密度变小,且振荡曲线的振幅高低不同,说明聚苯胺的存在增强了电极的抗中毒能力,且使铂分散得更均匀,从而使甲醛在其上的氧化更稳定。

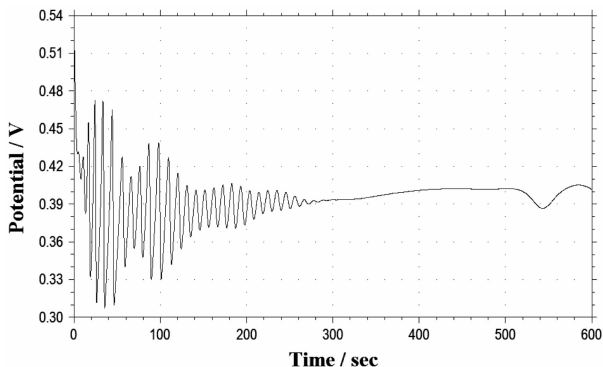


图 10 Pt/Ti 电极在 0.1mol/L HCHO+0.5mol/L H_2SO_4 中的计时电位曲线,电流密度为 4mA/cm²

Figure 10 Chronopotentiometry curves of Pt/Ti electrode in 0.1mol/L HCHO+0.5mol/L H_2SO_4 at current density 4mA/cm²

3 结 论

综上所述,在金属 Ti 基体上用循环伏安扫描法得到了颗粒状的聚苯胺,在其上沉积铂后得到的 Pt/PAn/Ti 电极对甲醛的电催化氧化有很好的反应活性,且其氧化峰电流与电位与载铂量有一定的关系,当铂沉积量增加到一定程度后,铂颗粒发生聚集,粒径增大,有效面积迅速降低。PAn 的存在使得铂微粒分散程度更好,有效面积更大,与相同铂沉积量的 Pt/Ti 电极相比,甲醛在其上的正向扫描峰电流密度增加了 2.3 倍,氧化峰电位负移 40mV;反向扫描氧化峰电流密度增加了 5 倍,氧化峰电位负移 30mV。这一方面是因为聚苯胺的存在提高了 Pt 微粒在电极表面的分散程度,使铂微粒的有效表面积增大,另一方面还可能分散铂微粒与 PAn 膜间的协同效应。研究还发现,聚苯胺的存在增强了电极的抗中毒能力,且使铂分散得更均匀,从而使甲醛在其上的氧化更稳定。

参考文献:

- [1] MacDiarmid A G, Chiang J C, Huang W, Humphrey B D, Somasiri N L D. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 125(6): 309~318.
- [2] 徐浩, 延卫, 冯江涛. *化工进展*, 2008, 27(10): 1561~1568.
- [3] 王喆, 朱赞赞, 力虎林. *化学学报*, 2007, 65(12): 1149~1154.
- [4] 杨宏洲, 邓友全. *化学学报*, 2002, 60(4): 569~573.
- [5] 武克忠, 王新东, 张超星, 刘晓地, 赵娜, 韩铁城. *河北师范大学学报. 自然科学版*, 2005, 29(3): 268~271.
- [6] 易清风. *化工学报*, 2007, 58(2): 446~451.
- [7] 陈忠平, 褚道葆, 陈君华, 过家好, 尹小娟, 吴何珍. *高分子学报*, 2007(6): 537~540.
- [8] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods*. New York: Wiley, 1980, 538.
- [9] 过家好, 何晓英, 郑东旭, 陈俊明. *化学研究与应用*, 2012, 24(3): 404~408.
- [10] Sun S G, Lu G Q, Tian Z W. *J Electroanal Chem*, 1995, 393: 97~104.
- [11] Shibata M, Motoo S. *J Electroanal Chem*, 1982, 139: 119~130.
- [12] Nishimura K, Ohnishi R, Kunimatsu K, Enyo M. *J Electroanal Chem*, 1989, 258(2): 219~225.
- [13] 李小芳, 张亚利, 孙典亨, 焦奎. *青岛大学学报*, 2004, 19(1): 47~54.
- [14] 过家好, 何晓英, 廖钊, 李明齐, 董军. *西华师范大学学报(自然科学版)*, 2004, 25(1): 52~53.
- [15] 吴婉群, 王月丰, 范例, 王光荣, 李坤兰, 刘芹. *应用化学*, 1995, 12(1): 68~72.

Preparation of Pt/PAn/Ti Electrode and its Electrocatalytic Oxidation on Formaldehyde

CHEN Zhong-ping, SONG Chang-chun, WANG Xu-chun, CHEN Jun-hua,
GUO Jia-hao, CHEN Jun-ming, ZHANG Ting

(College of Chemistry and material Engineering, Anhui Science And Technology University, Fengyang 233100, China)

Abstract: Polyaniline (PAn) was electropolymerized on Ti-based metal electrode and Platinum was loaded on Polyaniline, Pt/PAn/Ti was prepared by cyclic voltammetry (CV) and was characterized by SEM and CV. Influence of platinum quantity and function of PAn were investigated by reseaching electrocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/PAn/Ti electrode. The result showed that electrocatalytic oxidation effect of formaldehyde has relationship with platinum quantity. Platinum microparticles were dispersed better and they had bigger effective area. compared with the Pt/Ti electrode deposited the same platinum quantity, the peak current of formaldehyde in the positive scanning increase 2.3 times and oxidation potential was negative by about 40mV on Pt/PAn/Ti electrode. The peak current of formaldehyde in the negative scanning increase about 5 times and oxidation potential was negative by about 30mV. At the same time, the result show too that the anti poisoning ability of Pt/PAn/Ti electrode was increased because of PAn.

Key words: Ti electrode; Polyaniline; Cyclic voltammetry (CV); Electrocatalytic oxidation; Formaldehyde