

文章编号:1674-2869(2014)011-0048-06

铂纳米线阵列电极对肼的电催化性能

王学华,刘文琪,刘莉君,马凡杰,王华龙

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以阳极氧化铝为模板,采用直流电沉积法制备了铂纳米线阵列电极。用扫描电子显微镜,X 射线衍射等手段对铂纳米线阵列电极的形貌与结构进行了表征,同时应用循环伏安法和计时电流法测试研究了其对肼的电催化氧化性能。结果表明,铂能够在氧化铝模板孔洞中完整地沉积生长,且纳米线直径与氧化铝模板孔径一致,约为 50 nm;铂纳米线阵列电极对肼有明显的电催化活性,且其催化活性与肼浓度及扫描速率有关,肼浓度越大,催化活性越高,当肼浓度为 50 mmol/L 时,电流密度可达 48 mA/cm²,约是铂柱电极的 3 倍;扫描速率越快,电流密度越大,且与峰电流密度的平方根成正比。铂纳米线阵列电极对肼 also 具有良好的催化稳定性和耐受性。

关键词:铂纳米线阵列电极;氧化铝模板;肼燃料电池;电催化氧化

中图分类号:O646

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.011.009

0 引 言

直接液体燃料电池是以液体为燃料的一种能量转换装置,因其具有高能量转换效率、燃料易于储存和运输、低温运行、组装简单等优点,受到了广泛的关注和研究,这类燃料电池多选择各类有机小分子(如甲醇、甲酸、乙醇)和含氢率高的化合物(如硼氢化物和肼等)作为燃料^[1-3]。近年来,直接甲醇燃料电池(DMFC)、直接甲酸燃料电池(DFAFC)是国内外学者研究最广泛的燃料电池,但 DMFC 的阳极催化剂活性低,甲醇氧化的中间产物(如 CO)易使催化剂中毒,DFAFC 比能量低等原因限制了它们的广泛应用^[4-8]。肼(N₂H₄)是一种理想的燃料,它的含氢量高达 12.5%(质量分数),与甲醇相同,当 N₂H₄ 发生电化学氧化时,只有氮气和水产生,不会排放温室效应气体 CO₂。研究表明,N₂H₄ 电化学氧化过程不会产生像 DMFC 那样使催化剂中毒的中间产物。直接肼燃料电池(DHFC)能量密度为 5.42 W·h/g,理论能量转换效率为 100%,而且 DHFC 的理论电动势为 1.62 V,高于 DMFC 的理论电压,其电极与电池反应过程如下:

阴极:O₂+2H₂O+4e⁻→4OH⁻

$E_{\text{cathode}}^0 = 0.41 \text{ V vs. SHE}$

阳极:N₂H₄+OH⁻→N₂+4H₂O+4e⁻

$E_{\text{anode}}^0 = -1.21 \text{ V vs. SHE}$

电池:N₂H₄+O₂→N₂+2H₂O $E_{\text{cell}}^0 = 1.62 \text{ V}$

近年来,不同金属(Pt、Au、Pd 等)纳米电极对肼的催化氧化已被广泛研究,且都表现出一定的催化性能^[9-13],然而大多为负载型或修饰型电极,本文以通孔的氧化铝模板(AAO)为载体沉积铂(Pt)纳米线,制备了 Pt 纳米线阵列电极(Pt/AAO),研究 Pt/AAO 纳米线阵列电极对肼的电催化氧化性能。

1 实验过程

1.1 Pt 纳米线阵列电极的制备

在 0.3 M 草酸溶液中采用 50 V 恒压二次阳极氧化法制备 AAO 模板,经过饱和 HgCl 溶液去铝基底、磷酸扩孔后得到自支撑的 AAO 薄膜,将其镀金后备用,详细过程见文献[14]。采用 LK3200 电化学工作站以三电极体系在-0.35 V (vs 饱和甘汞电极)电位条件下直流电沉积 Pt 纳米线,从而制得 Pt 纳米线阵列电极。电解液成分: H₂PtCl₂·6H₂O 浓度为 5×10⁻³ mol/L, H₃BO₃ 质量浓度为 30 g/L;沉积时间 1 h。

1.2 电化学测试

分别以 Pt/AAO、Pt 柱电极作为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,石墨电极为对电极,形成

收稿日期:2014-09-14

作者简介:王学华(1976-),男,湖北襄阳人,博士,教授,研究方向:材料合成与加工。

三电极体系. 测试前需要将 Pt/AAO 纳米线阵列电极在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀几分钟后,再在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中以循环伏安法扫描 3 次,对电极进行活化处理. 分别用循环伏安法(C-V 法)和计时电流法(I-T 法)测试 Pt/AAO、Pt 柱电极对肱的催化氧化性能. 每次实验前,均需去除溶解氧,实验中的试剂均为分析纯,且都采用二次蒸馏水配置. 实验过程如图 1 所示.

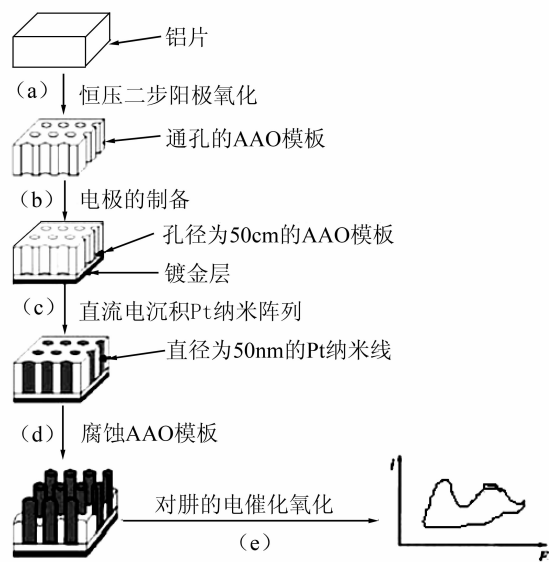


图 1 Pt 纳米线阵列电极的制备过程

Fig. 1 The preparation of Pt nanowire arrays electrode

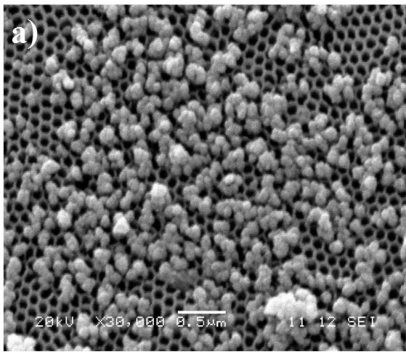
1.3 Pt 纳米线阵列的表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,加速电压 40 kV,加速电流 20 mA,扫描速度 8(°)/min)对沉积有 Pt 纳米线的 AAO 样品进行物相分析;将样品在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀几分钟去除部分模板使其露出 Pt 纳米线,再采用场发射扫描电镜(Sirion 200,FED)观察其形貌结构.

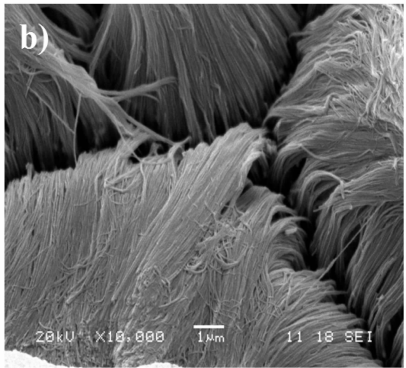
2 结果与讨论

2.1 Pt 纳米线的结构表征

图 2 所示为未腐蚀的 Pt /AAO 样品表面和经质量分数为 5% 的 NaOH 腐蚀去除部分模板后 Pt 纳米线的 SEM 形貌图. 由图 2(a)可看到,Pt 纳米线填充了 AAO 模板上的纳米孔洞,线径与模板孔径大小一致,约为 50 nm. 图 2(b)可看到,当表面的部分模板被腐蚀后,露出 Pt 纳米线,但由于失去了 AAO 模板的支撑,纳米线倒塌形成类似草垛的形状.



(a)未腐蚀前



(b) 质量分数 5% NaOH 腐蚀后

图 2 Pt/AAO 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Pt nanowire arrays

图 3 为 Pt/AAO 样品的 XRD 图谱,由图中可看出,2θ 在 25°附近的馒头峰为 AAO 模板的非晶衍射峰;2θ 为 38.8°、46.1°和 66.8°时出现的衍射峰属于面心立方结构 Pt(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰,表明在直流电沉积能够成功地在 AAO 模板中沉积 Pt 纳米线,且结晶良好. 同时可以看出,在所有的衍射峰中,Pt(111)的衍射峰强度最强,根据谢乐公式计算其所对应的晶粒尺寸为 5.8 nm,其它衍射峰强度均较弱,表明所制备的 Pt 纳米线有沿 Pt(111)晶面择优取向的趋势;衍射图谱中没有出现其它明显的杂质峰.

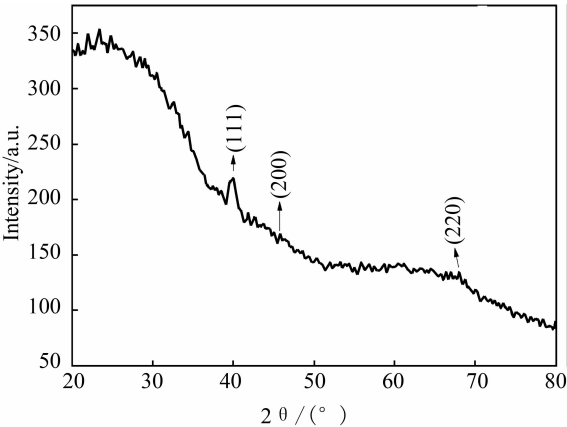


图 3 Pt/AAO 纳米线阵列的 XRD 图谱

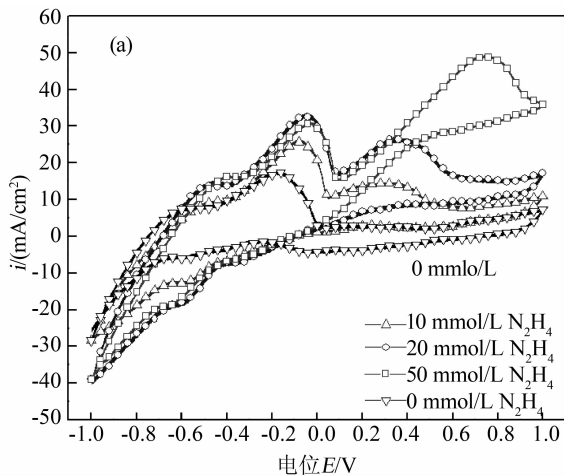
Fig. 3 XRD patterns of Pt/AAO nanowire arrays electrode

2.2 Pt 纳米线阵列电极的催化氧化活性

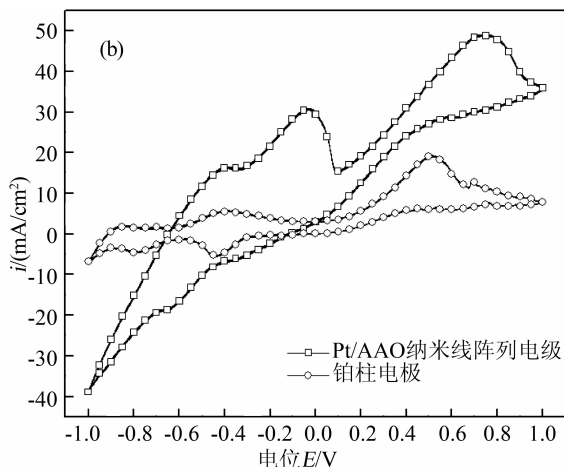
图 4(a) 所示是 Pt 纳米线阵列电极分别在 N_2H_4 浓度为 0 mmol/L、10 mmol/L、20 mmol/L、50 mmol/L 的 KCl 溶液 (0.1M) 中测试的 C-V 曲线. 由图可知, 当 N_2H_4 的浓度为 0 时, 在 -0.5 V、-0.2 V 左右处出现了一个明显的氧化峰, 是由于 H_2O 的 H—O 键发生断裂, 在电极表面发生析氢反应. 随着 N_2H_4 浓度的增加, 析氢反应同样存在, 但是在 0.35 V 附近增加了一个氧化峰, 且随着 N_2H_4 浓度的升高, 在 0.35 V 附近的氧化电流密度逐渐增加, 表明在该电位发生了 Pt 纳米线阵列电极对 N_2H_4 催化氧化反应, 且当 N_2H_4 浓度增加到 50 mmol/L 时, 电流密度可达到 48 mA/cm², 说明 Pt 纳米阵列电极对 N_2H_4 有较强的电催化氧化活性. 但此时氧化电位正移到 0.7 V, 氧化峰位右移的主要原因可能是由于脬浓度增加在电极表面造成了浓差极化, 抬高了氧化反应电位.

图 4(b) 是 Pt 纳米阵列电极与 Pt 柱电极在 N_2H_4 浓度为 50 mmol/L 的 0.1M KCl 溶液中的 C-V 曲线对比图, 由图可知, Pt 纳米阵列电极有明显的析氢反应, 而 Pt 平板电极则不太明显, 正向扫描时 Pt 纳米线阵列电极对 N_2H_4 的催化氧化电流密度达到 48 mA/cm², 而 Pt 柱电极为 16 mA/cm², 仅相当于纳米线阵列电极的 1/3. 表明 Pt 纳米线阵列电极对 N_2H_4 具有更高的催化活性, 主要是由于纳米线比表面积增大导致其对 N_2H_4 的催化活性增强.

图 4(b) 是 Pt 纳米阵列电极与 Pt 柱电极在 N_2H_4 浓度为 50 mmol/L 的 0.1M KCl 溶液中的 C-V 曲线对比图, 由图可知, Pt 纳米阵列电极有明显的析氢反应, 而 Pt 平板电极则不太明显, 正向扫描时 Pt 纳米线阵列电极对 N_2H_4 的催化氧化电流密度达到 48 mA/cm², 而 Pt 柱电极为 16 mA/cm², 仅相当于纳米线阵列电极的 1/3. 表明 Pt 纳米线阵列电极对 N_2H_4 具有更高的催化活性, 主要是由于纳米线比表面积增大导致其对 N_2H_4 的催化活性增强.



(a) 在不同 N_2H_4 浓度时的 C-V 曲线



(b) N_2H_4 浓度为 50 mmol/L 的 C-V 曲线

图 4 Pt 纳米线阵列电极和 Pt 柱电极的 C-V 曲线

Fig. 4 C-V curves of Pt nanowire arrays electrode and Pt column electrode

扫描速率的改变会引起 C-V 曲线中氧化电流密度的改变, 同时氧化电位也会发生移动. 图 5(a) 所示是 Pt 纳米线阵列电极在含 50 mmol/L N_2H_4 的 0.1M KCl 水溶液中以不同扫描速率测试得到的 C-V 曲线图, 可以看出氧化电流密度随扫描速率的增大而增大, 且氧化电位也随之正移, 这是因为随着扫描速率的增大, 溶液中脬来不及扩散到电极表面以及电极表面氧化物的还原滞后造成的. 图 5(b) 为氧化峰值电流密度与 $v^{1/2}$ 的关系图, 可以看出, i_p 值与 $v^{1/2}$ 呈正比线性关系, 这与 Randles 和 Sevcic 公式 (式 1) 相吻合, 即氧化峰的电流密度与扫描速率的平方根成正比, 表明 N_2H_4 浓度为 50 mmol/L 时其催化氧化反应是受扩散步骤控制的^[15].

$$i_p=269\ n^{3/2}\ AD^{1/2}\ v^{1/2}\ C_0\tag{1}$$

其中, n 表示交换的电子数; A 表示电极面积, cm^2 ; D 表示扩散系数, cm^2/s ; C_0 表示溶液的本体浓度, mol/mL .因此,肼的氧化不仅受溶液中肼扩散传质的影响,而且与肼本身的解离和氧化以及纳米线电极本身的氧化还原等有关.

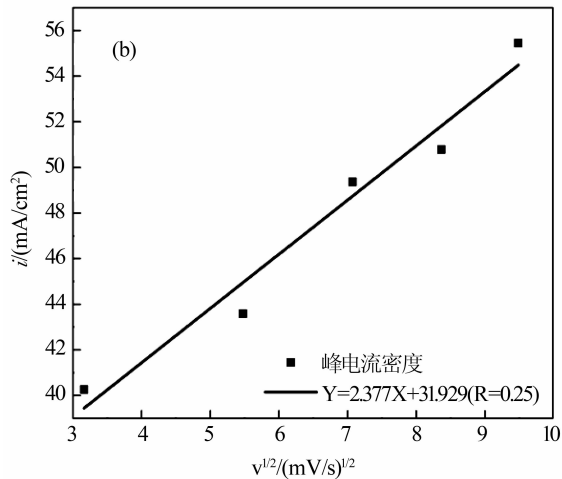
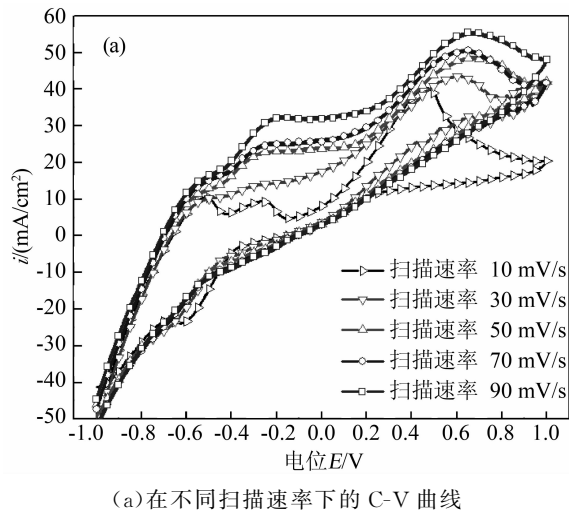


图 5 Pt 纳米线阵列电极的催化活性

Fig.5 Catalytic activity of Pt nanowire arrays electrode

2.3 Pt 纳米阵列电极的催化稳定性

为了分析 Pt 纳米线阵列电极在肼氧化过程中的稳定性,采用计时电流法分别分析了在氧化电位为 0.35 V 时,Pt 纳米线阵列电极与 Pt 柱电极在 N_2H_4 浓度为 50 mmol/L 的 $\text{KCl}(0.1\text{M})$ 水溶液中的 I - T 曲线,如图 6 所示.由于反应中间产物的吸附,最初的电流下降很快,而随着反应时间的增加,电流密度逐渐达到平衡.当电流达到稳定状态时,Pt 纳米线阵列电极的电流密度仍比 Pt 柱电极的高,说明 Pt 纳米阵列电极对肼具有更好的

催化稳定性和耐受性.

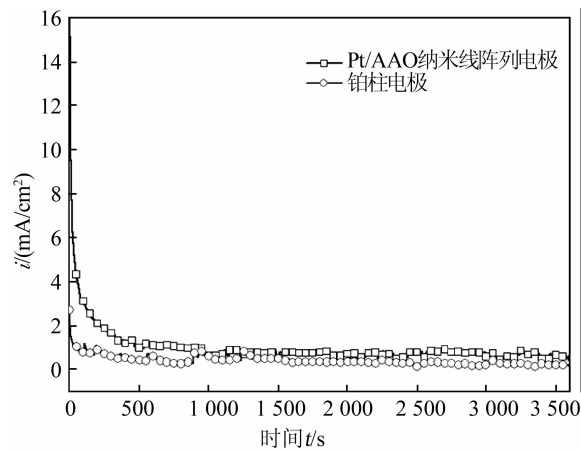


图 6 Pt 纳米线阵列电极与 Pt 柱电极在 N_2H_4 浓度为 50 mmol/L KCl 水溶液中的 I - T 曲线

Fig.6 I - T curves of Pt nanowires array electrodes and Pt column electrode in KCl aqueous solution with 50 mmol/L hydrazine

3 结 语

本文采用直流电沉积法在 AAO 模板中成功制备 Pt 纳米线阵列电极,并采用电化学方法研究了其对肼的电催化氧化特性,得到以下结论:

- a. Pt 纳米线能够成功填充 AAO 模板的纳米孔洞,纳米线直径 50 nm,与孔径一致.
- b. Pt 纳米线阵列电极能够显著提高对肼的电化学催化氧化活性,当肼浓度达到 50 mmol/L 时,电化学氧化电流密度达到 48 mA/cm^2 ,是铂柱电极的 3 倍.
- c. Pt 纳米线阵列电极在不同电化学扫描速率下同样具有良好的催化稳定性和耐受性.

致 谢

感谢武汉工程大学分析测试中心张保华老师在 SEM 分析方面提供的指导.

参考文献:

[1] YU Xingwen, Peter G Pickup. Recent advances in direct formic acid fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 182(1): 124-132.

[2] DU Juan, YUAN Xianxia, CHAO Yajun et al. Development of electro-catalysts for direct methanol fuel cells [J]. Raremetal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1309-1312.

[3] 王琪, 陆兴. 多元醇法合成的 $\text{Pt}_{2.6}\text{Sn}_{1.4}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 用作

- 直接乙醇燃料电池高性能阳极催化剂[J]. 催化学报, 2014, 35(8): 1394-1401.
- WANG Qi, LU Xing. Polyol - synthesized $\text{Pt}_{2.6}\text{Sn}_1\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ as a high - performance anode catalyst for direct ethanol fuel cells [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1394-1401. (in Chinese)
- [4] TANG Yue, CHENG Wenlong. Nanoparticle modified electrode with size- and shape-dependent electrocatalytic activities [J]. Langmuir, 2013, 29(6): 3125-3132.
- [5] LIU Jun, CAO Ling. Preparation of AuPt alloy foam films and their superior electrocatalytic activity for the oxidation of formic acid[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(3): 3552-3558.
- [6] 王宗花, 史国玉. 直接甲醇燃料电池 Pt 基阳极催化剂的研究进展[J]. 化学学报, 2013(71): 1225-1338.
- WANG Zong-hua, SHI Guo-yu. Development of direct methanol fuel cell anode catalyst Pt base [J]. Chinese Academy of Sciences, 2013 (71): 1225-1238. (in Chinese).
- [7] LU Yizhong, CHEN Wei. PdAg alloy nanowires: facile one-step synthesis and high electrocatalytic activity for formic acid oxidation [J]. ACS Catal, 2012, 2, 84-90.
- [8] LIU Dong, GUO Qiaohui. PdxCoy Nanoparticle/carbon nanofiber composites with enhanced electrocatalytic properties[J]. ACS Catal, 2014, 4, 1825-1829.
- [9] Jean Sanabria-Chinchilla, Koichiro Asazawa. Noble metal-free hydrazine fuel cell catalysts; EPOC effect in competing chemical and electrochemical reaction pathways [J]. Am Chem Soc, 2011, 133, 5425-5431.
- [10] 于文强, 易清风. Pd 修饰的钛电极制备及肼的电氧化[J]. 电池工业, 2011, 16(3): 28-33.
- YU Wen-qiang, YI Qing-feng. Preparation of Pd/Ti electrode and the electrocatalytic oxidation of hydrazine on it[J]. Chinese Battery Industry, 2011, 16(3): 28-33. (in Chinese)
- [11] GAO Hongcai, WANG Yuxi. Growth of copper nanocubes on graphene paper as free-standing electrodes for direct hydrazine fuel cells [J]. Phys Chem C 2012, 116: 7719-7725.
- [12] ZHOU Hongjun, Fu-Ren F Fan. Observation of discrete Au nanoparticle collisions by electrocatalytic amplification: using Pt ultramicroelectrode surface modification [J]. Phys Chem Lett, 2010 (1): 2671-2674.
- [13] Steven E F Kleijn, Beatriz Serrano-Bou. Influence of hydrazine-induced aggregation on the electrochemical detection of platinum nanoparticles [J]. Langmuir, 2013, 29: 2054-2064.
- [14] 王学华, 李承勇. 高度有序 AAO 孔的结构参数及其分布规律[J]. 材料工程, 2008(10): 219-222.
- WANG Xue-hua, LI Cheng-yong. Structural parameters and distribution rules of highly ordered AAO pores [J]. Material Engineering, 2008(10): 219-222. (in Chinese)
- [15] 郑志祥, 高作宁. 亚铁氰化钾电催化氧化 L-半胱氨酸的电化学行为研究[J]. 分析科学学报, 2008, 24(3): 307-310.
- ZHENG Zhi-xiang, GAO Zuo-ning. Electrochemical oxidation of L-Cys catalyzed by $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ at glassy carbon electrode [J]. Journal of Analytical Science, 2008, 24(3): 307-310. (in Chinese)

Electric catalytic properties of platinum nanowire
arrays electrode for hydrazine

WANG Xue-hua ,LIU Wen-qi , LIU Li-jun , MA Fan-jie , WANG Hua-long

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Platinum (Pt) nanowires array electrodes were prepared by direct current electro-deposition in anodic aluminum oxide (AAO) template. The morphology and microstructures of the Pt/AAO were characterized by X-ray diffraction and field-emission scanning electron microscope, the electro catalytic oxidation activities of hydrazine on Pt/AAO nanowire arrays electrodes were investigated and contrasted with that of Pt column electrode by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results indicate that Pt is deposited in AAO completely, and the diameter of nanowires is about 50 nm, consisting with that of AAO hole; for hydrazine, Pt nanowires array electrodes have obvious electriccatalytic activity, and its catalytic activity is associated with hydrazine concentration and the scanning rate; the larger is the hydrazine concentration, the higher is the catalytic activity; when the concentration of hydrazine is 50mmol/L, the current density is about up to 48 mA/cm², three times that of Pt column electrode; meanwhile, the faster is the scanning rate, the greater is the current density, and the scanning rate is proportional to the square root of the peak current density. Pt nanowire arrays electrodes for hydrazine also have better catalytic stability and tolerance.

Keywords: platinum nanowire arrays electrodes; anodic aluminum oxid template; hydrazine fuel cell; electrocatalytic oxidation

本文编辑:龚晓宁