

新型光化学电池高活性铂电极的研究

张亚利¹ 刘载维 郭国霖 桂琳琳

(北京大学化学与分子工程学院, 物理化学研究所 100871; ¹ 青岛大学应用化学系 266071)

摘要 应用循环伏安法, 在导电玻璃表面沉积微量的铂, 制备新型光电化学电池的高比表面高活性对电极, 所获得的电极比表面最高达 $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 同时发现, 该电极对 I_3^-/I^- 的质量交换电流密度随铂沉积量的增加而减小, 而相对于宏观面积的交换电流密度几乎没有变化, 因此, 在实验可控制的限度内, 用微量的铂就可以获得高活性的对电极。

关键词: 电沉积, 铂电极, 循环伏安法

近年来, 一种新型光电化学电池受到人们的普遍关注, 并且已经取得了很大的进展^[1], 光电转换效率已达 $7.1 \sim 7.9\%$ 。这种新型光化学电池与传统的半导体光电池相比, 除了具有低成本的优点以外, 在原理上也是不同的, 它的光吸收、电荷分离、基态光敏剂的循环再生等过程在空间和时间上都是分离的, 这就为利用分子工程学的原理, 对这种光电池的各个部分分别进行设计, 然后进行整体的优化, 组合成一个器件, 提供了可能。

为了充分利用光电极上染料所吸收的能量, 有必要制备高比表面高活性的对电极, 以减小对电极与电解质间电荷传递这一过程所消耗的能量, 众所周知, 铂是一种很好的电极材料, 通过一定的方法, 还可以制成高比表面的铂黑电极, 但是, 用大量的贵金属铂作这种低成本的新型光电池的对电极显然是不合适的, 因此, 我们需要寻找一种用少量乃至微量的铂制备对电极的低成本方法, 如用电镀的方法将微量的铂镀在导电玻璃上, 但沉积在导电玻璃上的铂必须有足够大的比表面和足够高的活性, 在这方面, 有一些他人的工作可供借鉴^[2], 尽管这些工作的本来目的并非是为这种新型光电化学电池制备对电极。

1 实验

1.1 仪器

恒电位仪 EI-30(edt, 英格兰); 函数信号发生器 GFG8016 (Good Will Instrument Co. Ltd., 马来西亚); X-Y 记录仪 YEW 3086 (四川仪表厂); 扫描电镜 S530(日立)。

1.2 试剂和溶液

K_2PtCl_2 A.R. (沈阳矿冶所); H_2SO_4 A.R. $96 \sim 98\%$ (北京顺义县李遂化工厂); 导电玻璃 $7 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (北京建材研究院); 配制溶液用水是我系自产的二次去离子水经石英玻璃器皿重蒸而得的重蒸水。

1997-04-08 收到初稿, 1997-06-24 收到修改稿, 联系人: 郭国霖。

铂电镀液： $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{PtCl}_2 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ；循环伏安法测铂真实表面积溶液： $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ； I_3^-/I^- 氧化还原对溶液： $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}_2$ 。

1.3 电解池和电极

电解池：15mL 烧杯；参比电极：饱和甘汞电极 (SCE)，下文中所有的电位数据都是相对于 SCE 的电位。导电玻璃工作电极：导电玻璃为普通玻璃用磁控溅射的方法镀一层掺 In 的 SnO_2 作导电膜而得，方格电阻 7 ~ 8 欧姆，切割成约 28mm×20mm 的长方块作电极，实际浸入溶液中镀铂的面积约 20mm×22mm。使用前先用二氯乙烷去油，再用去污粉仔细洗净至完全润湿，然后用重蒸水冲洗，浸泡在重蒸水中备用，以防止空气中的有机物吸附于表面而影响铂的电沉积。铂辅助电极：使用前依次在洗液和浓硝酸中浸泡、洗净，然后用重蒸水冲洗，最后置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中，在 +1.3V ~ -0.19V 间反复循环扫描 ($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 活化，至循环伏安图为典型的氢在铂上吸、脱附的图为止。

1.4 实验方法

1.4.1 在导电玻璃上电沉积铂 在室温 (25 °C) 下，向铂电镀液中通 H_2 20min 以除去溶液中的 O_2 。用两种不同条件的循环伏安方法在导电玻璃上镀铂：方法 1 (PM1)，第一周 +0.75V ~ -0.25V ~ +0.75V，第二周及以后 +0.75V ~ -0.19V，电位扫描速度 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ；方法 2 (PM2)，所有循环都在 +0.75V ~ -0.16V 间进行，扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.4.2 循环伏安法测铂电极的真实表面积 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中，扫描范围 +0.70 V ~ -0.22 V，扫描速度 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (PM1)， $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (PM2)，由循环伏安图的面积测出电极吸附氢的量 (电量)，按 $352 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 算出电极的真实表面积。

1.4.3 在 I_3^-/I^- 溶液中的交换电流的测量 扫描范围 +2.30V ~ -1.30V，扫描速度 $1800 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，在 η 较小的范围内，由 Tafel 公式求出交换电流 i_0 。

$$\eta = \frac{RT}{i_0 F} i$$

2 结果和讨论

2.1 电沉积过程与沉积量

两种方法电沉积过程的循环伏安曲线如图 1 所示。

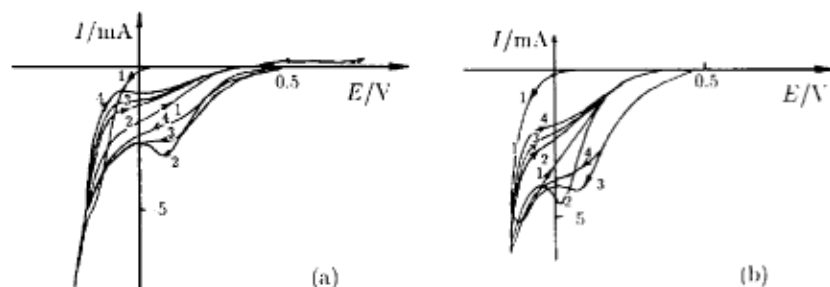


图 1 电沉积的循环伏安图

Fig.1 $I \sim E$ diagram of deposition

(a) PM1 ; (b) PM2

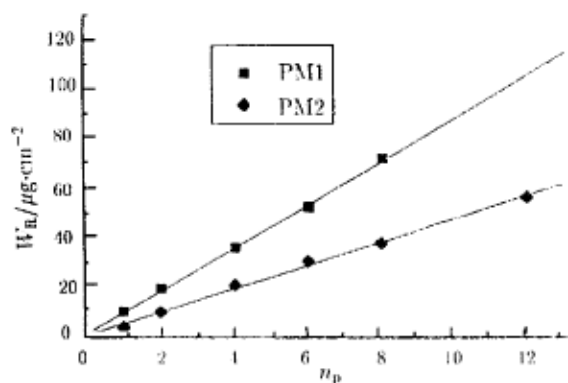


图 2 铂的沉积量

Fig.2 Deposition weight vs. plating cycles

由图可见, 第一周负向扫描时, 在 0.1V 左右开始 Pt 的电沉积; 而第二周及以后, 在 0.4V 左右时就开始有 Pt 沉积出来, 这是由于在第一周时形成 Pt 的金属品种需要较大的超电势, 而一旦有了 Pt 的品种之后, Pt 在其上沉积时所需要的超电势就要小得多了, 方法 1 第 1 周循环所达到的负电位较低 (-0.25V), 低于氢气的析出电位 (-0.244V), 第 1 周循环前半周 (+0.75V ~ -0.25V) 的曲线与后半周 (-0.25V ~ +0.75V) 相比, 电位高于 -0.11V 的部分, 前半周的电流小于后半周, 这是因开始时导电玻璃表面没有铂的品种, 铂沉积的速度慢; 电位低于 -0.11V 的部分, 前半周的电流大于后半周, 原因可归于品种刚出现后的爆发式生长, 而以后各循环总是后半周的电流小于前半周, 整个伏安曲线的电流强度随循环次数的增加亦稍有下降, 方法 2 伏安曲线的特点与方法 1 基本相同, 只是, 第一周循环前半周的电流始终是低于后半周的, 这是因为方法 2 的扫描速度快, 未能形成足够的品种造成爆发式生长, 由循环伏安曲线和电位坐标轴 (电位随时间线性变化) 所夹的面积算出镀铂的量, 相对于循环次数做图 (图 2), 可以看到铂的沉积量与循环次数基本上成线性关系, 因为方法 1 的扫描速度比方法 2 慢, 而两种方法的电流强度相差不大, 所以同样的循环次数下, 方法 1 铂的沉积量明显高于方法 2, 图 2 中方法 1 曲线的斜率也高于方法 2.

2.2 比表面与电镜下的微观形貌

图 3 是几种制备条件不同的电极的 SEM 图象, 铂在导电玻璃上是以近乎于球形的颗粒形态存在的, 颗粒大小约 100 ~ 500nm, 在高倍率的照片 (e, f) 中可看到, 铂的颗粒并非真正的球形, 而是有明显的棱角的, 通过方法 1 获得的电极, 在循环次数较少时, 铂颗粒在导电玻璃表面的分布不均匀, 有明显的簇集现象, 大小也不太均匀, 如只循环 1 周的电极照片 (a, 5kx), 铂颗粒的大小约在几十至 200 纳米之间; 随循环次数的增加, 铂颗粒变大, 单位面积内的个数变少, 大小变得更不均匀, 但在导电玻璃表面上的分布比循环次数少时要均匀, 簇集现象变得不明显; 如循环 8 周的电极照片 (b, 5kx, e, 30kx), 铂颗粒的尺寸小至不到 200nm, 大到 500nm 左右, 通过方法 2 获得的电极上, 簇集现象均不明显, 颗粒大小都比较均匀, 单位面积内铂颗粒的个数随循环次数稍有增加, 颗粒大小亦随循环次数增加而增大, 只循环 1 周 (照片 c, f) 时, 大部分颗粒约在 200nm 左右; 循环 8 周的电极 (照片 d), 颗粒尺寸大部分在 500nm 左右.

由循环伏安法测得的铂电极的真实表面积, 结合铂的沉积量可得不同循环次数铂电极的比表面 (图 4), 用方法 1 制得的铂电极, 只循环 1 周时, 比表面在所有的电极中最高, 达 $37.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 比文献 [2] 最高的比表面 $32.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 还要高, 此时镀铂的量为 $9.12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$; 在循环次数较少时, 方法 1 制得铂电极的比表面随循环次数增加而降低; 随着循环次数的增加, 比表面的变小的趋势减小, 可以认为它趋向一恒定值, 大约在 $25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 用方法 2 制得的铂电极, 除了只循环 1 周的电极 (镀铂的量和电极的真实面积都比较小, 测量误差较大) 以外, 铂的比表面都在 20

$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 随循环次数没有明显的变化, 这个比表面值与方法 1 所趋向的恒定值比较接近. 方法 1 制得的电极的比表面总是高于方法 2. 在循环次数少时尤为明显.

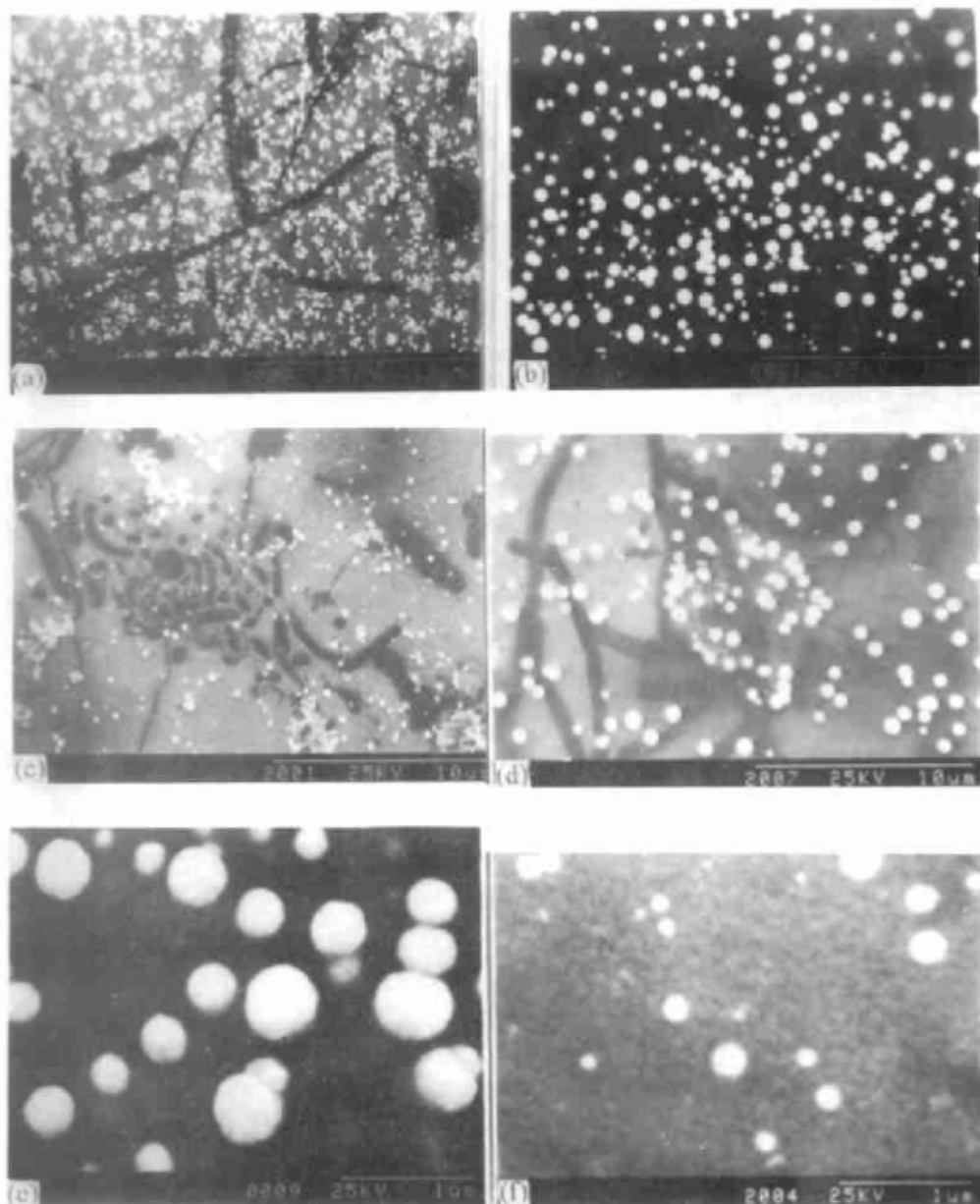


图 3 铂电极表面的扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of Pt deposited electrode

(a)PM1 1cycle; (b)PM2 8cycles; (c)PM2 1cycle; (d)PM2 8cycles;
(e)PM1 8cycles; (f)PM2 1cycle

由比表面算得的铂颗粒的大小应为几纳米至几十纳米, 这样大小的颗粒不是图 3 SEM 照片中的颗粒. 在别人相近工作^[2]中高倍率 (200k x) 的 TEM 照片上可以看到, 类似的铂颗粒是由

几纳米到几十纳米的小颗粒组成的。由于我们所制得的电极铂颗粒和导电玻璃结合很牢固，无法将其剥离来制备 TEM 样品，因而没能获得 TEM 照片，直接证明这个问题。

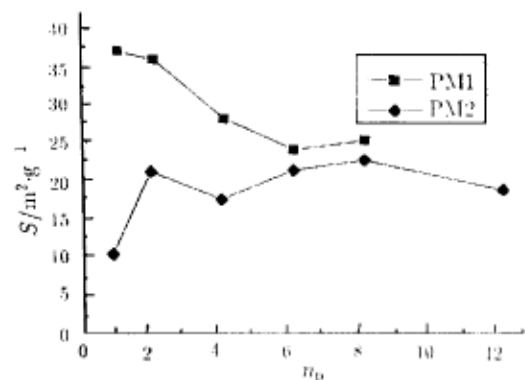


图 4 比表面与循环次数的关系

Fig.4 Specific surface vs. plating cycles

而使方法 1 的比表面随循环次数增多而逐渐降低，接近方法 2 的比表面。

2.3 交换电流密度

I_3/I^- 氧化还原对在两种方法所制得的铂电极上的单位质量交换电流密度，都在只循环 1 次时为最大值 (见图 5)，分别为 $24 \mu A \cdot \mu g^{-1}$ (方法 1) 和 $77 \mu A \cdot \mu g^{-1}$ (方法 2)；循环次数较少时，两种方法制得的铂电极的质量交换电流密度都随循环次数的增加而较快地减小，在循环次数较多时，这种减小的趋势变小，同样的循环次数，不同方法制得的电极，方法 2 的质量交换电流密度明显高于方法 1。但是，两种方法所制得的电极单位宏观面积上的交换电流强度却无明显差别，与循环次数和制备方法都无关 (见图 6)。

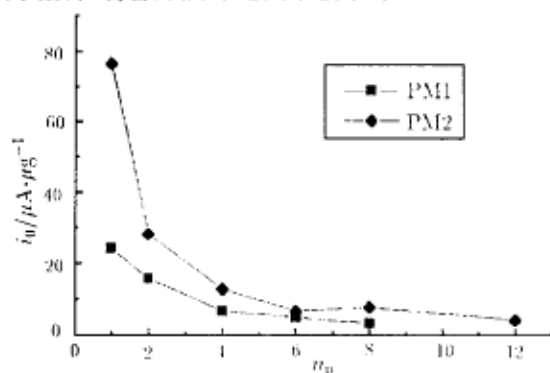


图 5 质量交换电流密度

Fig.5 Mass exchange current density vs. plating cycles

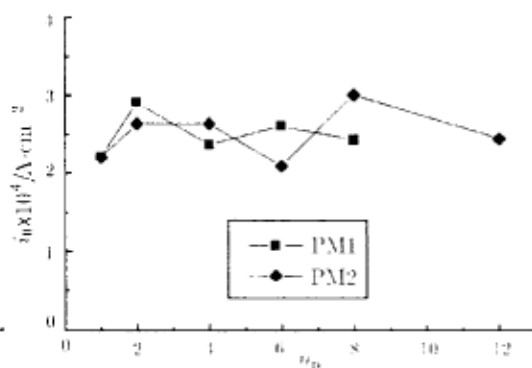
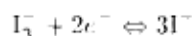


图 6 交换电流密度与循环次数的关系

Fig.6 Exchange current density vs. plating cycles

用两种方法获得的电极的交换电流密度无明显差别且不随镀铂的量改变，这说明与反应



有关的活性中心的数量没有随镀铂的量和真实表面积的增加而增多。

3 结论

用循环伏安方法可制得与基底结合相当牢固的由纳米粒子组成的高比表面铂电极。通过改变扫描范围、扫描速度等实验条件,可以调控铂电极的比表面、铂的沉积量等性能,最高比表面可达 $37.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (方法 1, 循环 1 次, 镀铂的量 $9.12 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)。所有电极在 I_3^-/I^- 电解质溶液中相对于宏观面积的交换电流密度基本相等,与循环条件(方法 1, 方法 2)、循环次数都无关;由此可知,与 I_3^-/I^- 有关的活性中心的数量与铂的沉积量及其表面积的大小无关。因此对于这种使用于 I_3^-/I^- 电解质中的电极,我们可以在可控制的限度内尽量减少镀铂的量,如减少循环次数、使用方法 2、加快扫描速度等,就能获得高活性的铂电极。

参 考 文 献

- 1 O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, 353:737
- 2 Ye Jian-Hui, Faulkner P S. *Electrochimica Acta*, 1996, 41:221

Study on High Activity Platinum Electrode of a New Type Photoelectrochemical Cell

Zhang Yali¹ Liu Zaiwei Guo Guolin Gui Linlin

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871; ¹Department of Applied Chemistry, Qingdao University, Qingdao 266071*)

Abstract By using cyclic voltage method, nano-structured platinum was electrochemically deposited on the surface of conducting glass sheet, forming a high specific surface, high activity platinum electrode for the new type photoelectrochemical cell. The highest specific surface of platinum is $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in our work. The mass exchange current of such an electrode in I_3^-/I^- electrolyte decreases with the increasing of the deposition amount of platinum, but the exchange current density almost does not change. So, in the region which could be controlled, the high activity electrode can be formed by using very small amount of platinum.

Keywords: Electrodeposition, Pt electrode, Cyclic voltammetry

Received 1997-04-08, revised 1997-06-24. Correspondent: Guo Guolin.