

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Ni-B 非晶态合金电极上乙醇的电氧化及其动力学参数的测定

郑一雄^{1,*} 姚士冰² 周绍民²¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021;² 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用循环伏安法研究了碱性介质中 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极和化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极上乙醇的电催化氧化. 结果表明, Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极和化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极对碱性溶液中乙醇的氧化均具有很高的电催化作用, 且前者的电催化氧化活性高于后者. 运用稳态极化曲线测定了 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇的电催化氧化动力学参数. 与高择优取向(220)镍电极比较, 碱性介质中 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇的电催化氧化速率显著提高. 采用循环伏安法测定的 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上 Ni(OH)₂ 的质子扩散系数高出文献报道的镍纳米线电极和表面化学镀 Co 的球形 Ni(OH)₂ 粉末电极约 2 个数量级.

关键词: Ni-B 非晶态合金; 纳米颗粒; 乙醇; 电催化氧化

中图分类号: O646

Electrooxidation of Ethanol at Ni-B Amorphous Alloy Electrode and Measurements of Kinetic Parameters

ZHENG Yi-Xiong^{1,*} YAO Shi-Bing² ZHOU Shao-Min²¹College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, Fujian Province, P. R. China;²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Electrocatalytic oxidation of ethanol at the nano Ni-B amorphous alloy powder microelectrode and the electroless Ni-B amorphous alloy microdisk electrode in alkaline media was studied by using cyclic voltammetry. It was found that the nano Ni-B amorphous alloy microelectrode had higher electrocatalytic activity for the oxidation of ethanol than the electroless Ni-B amorphous alloy microdisk electrode. The kinetic parameters were determined with the steady polarization curves. The rates of electrocatalytic oxidation of ethanol at the nano Ni-B amorphous alloy microelectrode in alkaline media were much higher than those at the highly preferred orientation (220) nickel electrode. The proton diffusion coefficient of Ni(OH)₂ at the nano Ni-B amorphous alloy powder microelectrode determined by cyclic voltammetry was increased by about 2 orders of magnitude, in comparison with the reported values at Ni nanowire electrode and the spherical Ni(OH)₂ microencapsulated by cobalt.

Key Words: Ni-B amorphous alloy; Nanoparticle; Ethanol; Electrocatalytic oxidation

镍及氧化镍广泛用作碱性电池、碱性介质中电解水及有机电合成的电极材料. 由于镍基氧化镍对醇类有较高的电催化活性, 且醇类小分子有望成为未来燃料电池的最佳燃料之一. 近年来, 使用镍电极

电催化氧化醇类小分子的研究已有报导, Amjad 等^[1]采用抛光的多晶镍电极研究其对乙醇的电氧化时发现, 镍氧化产生的 Ni(II)在更高的电位区氧化为 Ni(III), Ni(III)对乙醇有氧化作用, 氧化的最终产物

Received: February 13, 2008; Revised: April 25, 2008; Published on Web: July 18, 2008.

*Corresponding author. Email: yxzheng@hqu.edu.cn; Tel: +86595-22692512.

华侨大学高层次人才科研启动基金(08BS205)资助项目

为乙酸. 镍电极上醇类小分子及许多有机分子的电氧化研究均表明^[2-5], 其氧化起始电位与Ni(II)氧化为Ni(III)的起始电位非常接近. Kunugi 等^[6]采用含 PTFE 的化学镀镍电极, 增加电极表面的粗糙度, 提高了对乙醇的电催化氧化活性. Manandhar 等^[7]采用电沉积于铜或石墨基底上的高比表面积镍电极, 增大了乙醇电催化氧化反应的表观电流密度. 曾跃等^[8]的研究表明, 电沉积制备的 Ni-Mo 合金电极对乙醇氧化有很高的催化活性, 并提出了一个数学模型来解释乙醇在电沉积 Ni-Mo 合金电极上的电化行为. Kim 等^[9]的研究表明, 表面修饰 RuO₂ 的镍电极对乙醇的电催化氧化活性高于 RuO₂/Ti 电极和多晶镍电极. 孔景临等^[10]采用以多孔氧化铝膜为模板制得的镍纳米线电极, 其对乙醇氧化的催化活性显著高于多晶镍片电极. 循环伏安实验结果显示, 镍纳米线电极上乙醇的氧化峰表观电流密度较多晶镍片电极高一个数量级, 表明电极材料的纳米化是提高电极电催化活性的有效手段. 黄令等^[11,12]采用高择优取向(220)镍电极研究了乙二醇、甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇等醇类小分子的电氧化反应, 发现其电催化氧化活性显著高于低织构度多晶镍电极, 表明电极表面结构是影响电极电催化活性的重要因素. 此外, 文献上报导的醇类小分子电氧化镍电极还有碳纳米管负载 Ni 纳米粒子修饰电极^[13]、钛基底上化学镀镍电极(Ni-P/SnO₂/Ti)^[14]及玻碳表面修饰镍氧化物电极^[15]等.

Ni-B 非晶态合金纳米颗粒兼具非晶态和纳米粒子的特性, 其短程有序仅出现在第一原子近邻尺度内, 表面原子配位高度不饱和而呈现很高的催化活性^[16-18], 但在电催化领域的应用很少见报道. 电催化反应通常在常温常压下进行, 有利于抑制非晶态合金的晶化. 本文主要报导化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极和 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇的电催化氧化行为及其动力学参数测定结果.

1 实验部分

1.1 Ni-B 非晶态合金化学镀层的制备及表征

在低碳钢基体上制备 Ni-B 合金化学镀层, 镀液组成为: NiCl₂·6H₂O 30 g·L⁻¹, 乙二胺 86 mL·L⁻¹, KBH₄ 0.6–1.2 g·L⁻¹, NaOH 40 g·L⁻¹, pH 14, 温度 80 °C.

样品的结构用日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪测定. 样品的尺寸形貌由日本日立公司生产的 S-3500N 型扫描电子

显微镜测定.

1.2 化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极的制备

将一段长 3 cm、直径 100 μm、一端焊接铜导线的铂丝插入前端拉细的玻璃管中, 将铂丝放在细端, 再热封于玻璃管内. 把封好的电极细端磨平, 再依次用 4#、5#、6# 金相砂纸及置于麂皮上的 0.05 μm 的 Al₂O₃ 上仔细抛光. 再经超声波清洗, 即得直径为 100 μm 的铂微盘电极. 采用 1.1 节所述镀液组成及工艺条件, 在铂微盘电极上制备化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极.

1.3 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极的制备

Ni-B 非晶态合金纳米粉末按文献[19]所述方法制备. 用直径为 100 μm 的铂微盘电极于 90 °C 王水中腐蚀约 20 min. 将腐蚀后的电极依次用蒸馏水、丙酮、蒸馏水超声波清洗干净, 烘干. 取适量 Ni-B 非晶态合金纳米粉末于光滑的载玻片上, 把电极细端垂直向下反复碾磨, 使粉末紧实嵌入已腐蚀的微凹坑内, 用滤纸轻轻擦去附在电极周围的粉末即得 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极.

1.4 循环伏安曲线和稳态极化曲线测试

采用三电极系统, 工作电极即为上述化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极及 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极, 表观面积 7.85×10⁻⁵ cm². 辅助电极为大面积铂片, 参比电极为 Hg/HgO, 1 mol·L⁻¹ KOH 电极, 电解液分别为含不同浓度乙醇的 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液, 用二次蒸馏水配制, 实验试剂均为分析纯, 实验系统置于 25 °C 恒温水浴中, 实验前通高纯 N₂ 除氧 15 min. 使用 CHI-660B 电化学工作站测量循环伏安曲线和稳态极化曲线.

2 结果与讨论

2.1 Ni-B 非晶态合金化学镀层的表征

图 1 为不同 KBH₄ 浓度时制得的 Ni-B 化学镀层的 XRD 谱图. 由图可知, KBH₄ 浓度为 0.6 g·L⁻¹ 时, 镀层主要为晶态结构; KBH₄ 浓度为 0.9 g·L⁻¹ 时, 晶态与非晶态结构共存; KBH₄ 浓度为 1.2 g·L⁻¹ 时, 镀层呈非晶态结构.

图 2 为 KBH₄ 浓度为 1.2 g·L⁻¹ 时制得 Ni-B 化学镀层的 SEM 照片. 由图可见, 样品的颗粒形貌呈球形, 粒径在 300–900 nm 范围.

2.2 化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极在碱液中对乙醇的电催化氧化活性

图 3 为化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极在含

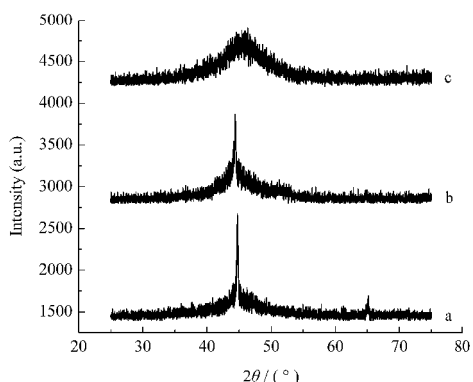


图1 不同 KBH_4 浓度时制得化学镀Ni-B合金的XRD谱图
Fig.1 XRD spectra of the electroless Ni-B alloy with different KBH_4 concentrations
 $c_{\text{KBH}_4}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$: a) 0.6; b) 0.9; c) 1.2

不同浓度乙醇的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中的循环伏安曲线. 从溶液不含乙醇时的 CV 曲线 a 可见, 正扫至 0.491 V 处出现氧化电流峰, 反扫过程中, 在 0.444 V 和 0.416 V 处分别出现还原电流峰, 此电化学反应与多晶镍^[20,21]、镍铬合金^[22]及玻碳表面修饰氢氧化镍电极^[23]类似, 氧化还原峰是由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 之间的转化所致^[24,25], 而出现两个还原峰可能是由于正向扫描时有两种结构的 NiOOH 生成所致^[23].

与图3曲线a相比, 溶液加有乙醇时, 其CV曲线 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化峰电流明显增大, 且随乙醇浓度增加而增大, 这是因为正向扫描时, 微盘电极上的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 被氧化为 NiOOH , 之后又被扩散至微盘电极表面的乙醇还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 乙醇浓度愈大, NiOOH 被还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的量愈多, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化峰电流密度愈大. 电位反扫时, 未反应完的 $\text{Ni}(\text{III})$ 又被还原为 $\text{Ni}(\text{II})$, 可见化学镀Ni-B非晶态合金微盘电极对碱性溶液中乙醇的氧化具有电催化作用.

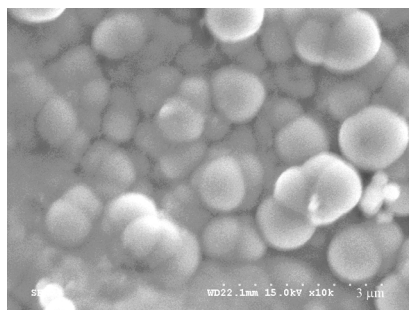


图2 KBH_4 浓度为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时制得化学镀Ni-B非晶态合金的SEM照片
Fig.2 SEM graph of the electroless Ni-B amorphous alloy with $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{KBH}_4$

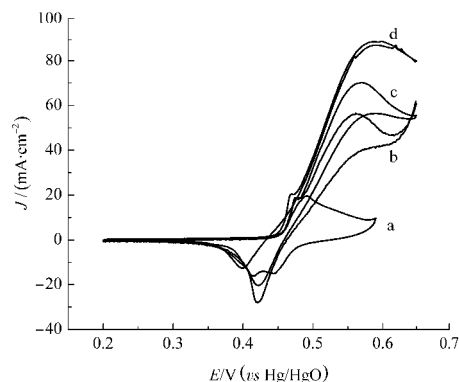


图3 化学镀Ni-B非晶态合金微盘电极在含不同浓度乙醇的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中的循环伏安图
Fig.3 Cyclic voltammograms of ethanol with different concentrations in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ solution at the electroless Ni-B amorphous alloy microdisk electrode
scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $c_e/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a) 0; b) 0.1; c) 0.2; d) 0.3

从图3曲线b可见, 电位正扫至 0.61 V 时, 电流迅速增大, 这是由于 $\text{Ni}(\text{III})$ 进一步氧化为 NiO_2 , NiO_2 立即与水反应产生 O_2 ^[26] 所致. 从图3曲线c和d可知, 当乙醇浓度大于 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, O_2 析出被抑制.

2.3 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在碱液中的电催化行为

图4为Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线, 其氧化峰电流 $I_{p,a}$ 和还原峰电流 $I_{p,c}$ 与 $v^{1/2}$ 的关系如图5所示, v 为扫描速率. 从图4曲线a可见, $E_{p,a}$ 为 0.471 V 处出现氧化电流峰, 表明 $\text{Ni}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Ni}(\text{III})$. $E_{p,c}$

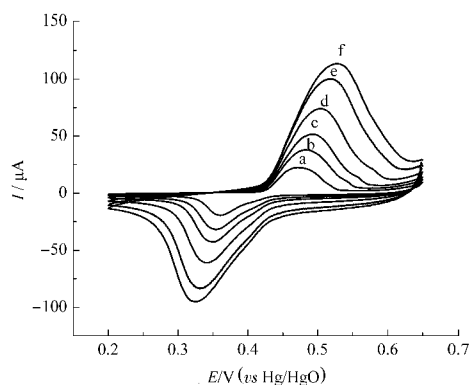


图4 Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中不同扫速下的循环伏安图
Fig.4 Cyclic voltammograms of the nanosize Ni-B amorphous alloy powder microelectrode in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ solution at various scan rates
 $v/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$: a) 10; b) 20; c) 30; d) 50; e) 80; f) 100

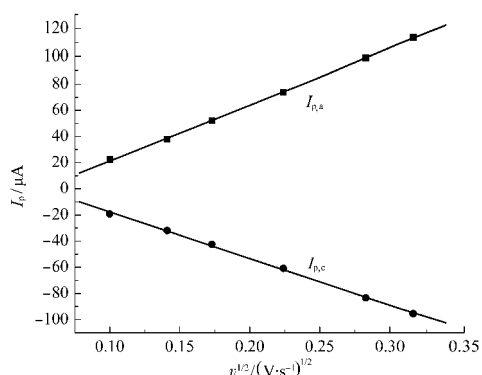


图5 Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极 I_p 与 $v^{1/2}$ 的关系图
Fig.5 The plot of I_p vs $v^{1/2}$ for nanosize Ni-B amorphous alloy powder microelectrode

为 0.360 V 处出现还原电流峰, 表明 Ni(III) 还原为 Ni(II)。扫描速率增加, 氧化峰电位正移, 还原峰电位负移, 峰电位的差值 ΔE_{ac} 逐步增大, 但增加幅度不大。 $I_{p,a} v^{1/2}$ 和 $I_{p,c} v^{1/2}$ 值为常数, 与 v 无关。 $I_{p,c}$ 与 $I_{p,a}$ 值接近。因此可以认为电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的电氧化还原过程为准可逆过程。

镍电极表面 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极过程是由固相体相中的质子扩散控制的^[27-30], 因此质子扩散系数是表征镍电极性能的重要参数。由图5可见, $I_{p,a}$ 和 $I_{p,c}$ 均与 $v^{1/2}$ 呈现较好的线性关系, 表明 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化是由扩散控制的准可逆过程^[28,29]。图5中 $I_{p,a}$ 与 $v^{1/2}$ 所作直线的斜率为 4.25×10^{-4} , 由此斜率按文献[28-30]方法计算得到质子交换系数 (D) 为 $2.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 此值较镍纳米线电极的 D 值 ($1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[29]) 和表面化学镀 Co 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$

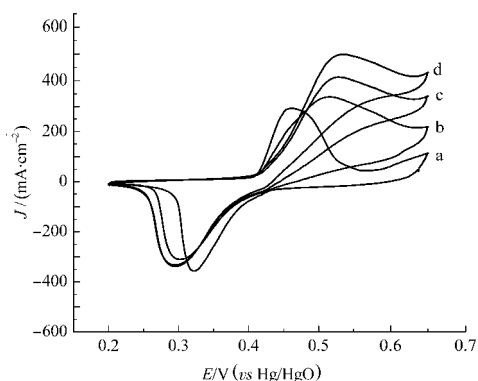


图6 Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极在含不同浓度乙醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of ethanol with different concentrations in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at nanosize Ni-B amorphous alloy powder microelectrode

scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $c_e/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a) 0; b) 0.1; c) 0.2; d) 0.3

球形粉末电极的 D 值 ($1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[30]) 高约 2 个数量级。可见 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极具有更大的质子扩散系数, 其原因一方面是电极具有很高的真实表面积, 可增加与电解液的接触, 且纳米颗粒可减小质子在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 固相中的扩散距离, 提高质子的扩散性能^[27]; 另一方面, Ni-B 非晶态合金纳米粉末具有良好的导电性能, 增大了质子和电子在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 固相中的传导率^[30], 从而提高了质子扩散性能。

2.4 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在碱液中对乙醇的电催化氧化活性

图6为 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在不同浓度的乙醇溶液中的循环伏安曲线。与溶液未加乙醇时的 CV 曲线 a 相比, 溶液加有乙醇时的 CV 曲线 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化峰电流明显增大, 并随乙醇浓度增加而增大。可见 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极对碱性溶液中乙醇的氧化具有电催化作用。与图3比较, 由于粉末微电极具有很高的真实反应面积, 电极上原有的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 量很高, 反扫时电极表面尚有大量的 NiOOH , 因此出现很强的还原电流峰, 这表明电解液容许采用更高的乙醇浓度, 从而获得更高的氧化电流。

比较图3曲线b和图6曲线b可知, 在含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极对乙醇氧化的起始电位为 0.455 V, 氧化峰电位为 0.562 V, 氧化峰电流密度为 $56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极对乙醇氧化的起始电位为 0.41 V, 氧化峰电位为 0.515 V, 氧化峰电流密度为 $338 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。可见, Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极对乙醇氧化的起始电位和氧化峰电位较化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极均明显负移。显然, Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极的电催化活性高于化学镀 Ni-B 非晶态合金微盘电极, 可见电极材料的纳米化是提高电极电催化活性的有效手段。

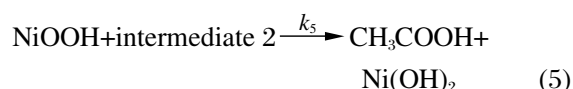
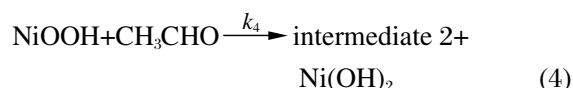
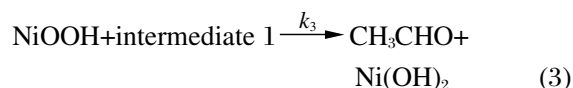
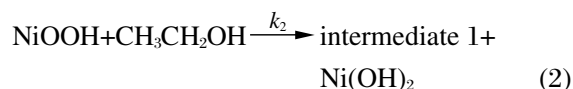
与高择优取向(220)镍电极^[11]相比, 如以含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇的碱性溶液, $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速作循环伏安测试, 则高择优取向(220)镍电极对乙醇氧化的起始电位为 0.45 V, 氧化峰电位为 0.59 V, 阳极峰氧化电流密度约为 $3.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。显然, Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极具有更高的电催化活性。

Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极具有优异的电催化性能可能是基于以下原因: ① 非晶纳米粉末集非晶特性与纳米特性于一身, 具有很高的比表面

积、表面能及表面活性中心密度,这对于由表面原子参与的电氧化还原反应将是十分有利的;②该微电极上粉末表面虽是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH ,但中间仍是 Ni-B 合金,因而具有良好导电性,有利于降低电极电阻及过电位,提高电催化活性.

2.5 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇电催化氧化动力学参数的测定

El-Shafei^[23]在研究 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 修饰的玻碳电极对碱液中甲醇的电催化氧化时认为, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 的转化是一个快速过程,而 NiOOH 对甲醇的氧化是一个慢速过程.黄令等^[11,12]采用现场红外反射技术研究高择优取向(220)镍电极对碱液中乙醇的电催化氧化时发现,乙醇的氧化经过一系列中间过程最后被氧化为乙酸.假定 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇的电氧化过程与此类似,其反应历程可表示如下^[9-12]:



活性催化物质 NiOOH 在电极上产生,乙醇的电氧化通过 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 体系催化作用完成.

式(1)中,正逆向反应的速率常数 k_1 和 k_{-1} 可分别表示为

$$k_1 = k_1^0 \exp(\beta FE/RT) \quad (6)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^0 \exp[-(1-\beta)FE/RT] \quad (7)$$

β 为阳极氧化传递系数, E 为微电极电位.

假定反应(2)为速率控制步骤并且体系反应处于稳态,根据物料平衡原理可推导出反应速率^[9,12]:

$$v = k_2 k_1 c / (k_1 + k_{-1} + 4k_2 c)$$

转换为电流表示式:

$$I = 4FAk_2 k_1 c / (k_1 + k_{-1} + 4k_2 c) \quad (8)$$

此即乙醇电催化氧化的动力学方程.式中 c 为乙醇的摩尔浓度; A 为电极的表观几何面积.将式(8)改写为

$$I^{-1} = 1/(FAk_1) + (k_1 + k_{-1})/(4FAk_2 k_1 c) \quad (9)$$

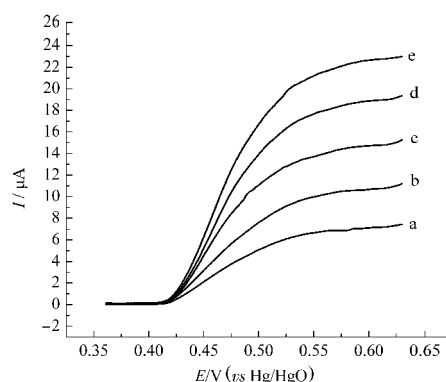


图7 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在含有不同浓度乙醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中稳态极化曲线

Fig.7 Steady polarization curves of the nanosize Ni-B amorphous alloy powder microelectrode with different concentrations of ethanol in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution scan rate: $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $c_e/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a) 0.1; b) 0.15; c) 0.2; d) 0.25; e) 0.30

以 I^{-1} 对 c^{-1} 作图可得一直线,令斜率为 S ,截距为 J ,据式(6)、式(7)分别有:

$$S = (k_1 + k_{-1}) / (4FAk_2 k_1) = 1 / (4FAk_2) + k_{-1}^0 \exp(-FE/RT) / (4FAk_2 k_1^0) \quad (10)$$

$$J = 1 / (FAk_1) = \exp(-\beta FE/RT) / (FAk_1^0) \quad (11)$$

及 $\ln J = \ln(1/FAk_1^0) - \beta FE/RT$ (12)

以 $\ln J$ 对 E 作图,由所得直线斜率和截距分别求 β 和 k_1^0 .又据式(10),以 S 对 $\exp(-FE/RT)$ 作图,从所得直线斜率和截距可求出 k_2 和 k_{-1}^0/k_1^0 ,进而得出 k_{-1}^0 .

图7为 Ni-B 非晶态合金纳米粉末微电极在含有不同浓度乙醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的稳态极化曲线,扫速 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.由图可知,各极化曲线的氧化电流均随电位正移先逐渐增大而后达到稳态.

从图7取不同电位下的氧化电流,作电流的倒数与乙醇摩尔浓度的倒数关系曲线得图8,其线性

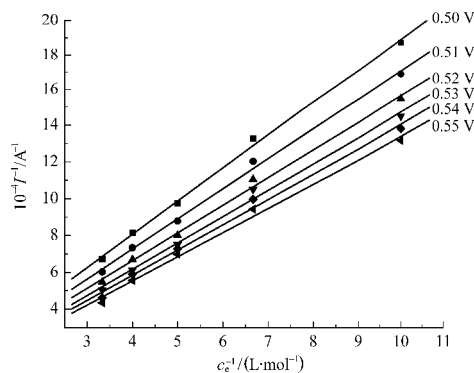


图8 图7中不同电位下的氧化电流倒数随乙醇浓度倒数的变化关系

Fig.8 Plots of I^{-1} vs c_e^{-1} at various potentials from Fig.7

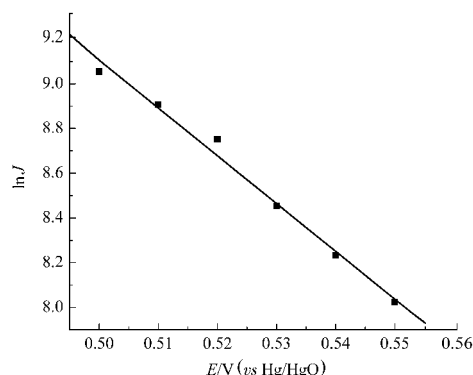


图9 图8中各直线截距的对数 $\ln J$ 随电位 E 的变化关系

Fig.9 Plot of $\ln J$ vs E

J is the intercept of lines at given potentials from Fig.8.

关系与式(9)相符. 据图8求算的不同电位 E 下的 $\ln J$ 与 E 之间也呈现较好的线性关系, 如图9所示, 该直线的斜率为 -21.36 , 截距 19.79 , 按式(12)分别求得阳极传递系数 $\beta=0.549$, $k_1^0=3.36 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. 又据图8, 各直线斜率 S 亦与 $\exp(-EF/RT)$ 呈现较好的线性关系, 如图10所见, 该直线的斜率为 1.62×10^{12} , 截距 12413 , 据式(10)求得 $k_2=2.66 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-1}^0=0.0439 \text{ s}^{-1}$. 上述 k_2 是 Ni(III)与乙醇反应的速率常数, 而 Ni(II)氧化为 Ni(III)及其逆反应的速率常数分别为 $k_1=3.36 \times 10^{-10} \exp(0.549FE/RT)$ 和 $k_{-1}=4.39 \times 10^{-2} \times \exp(-0.451FE/RT)$, 与高择优取向(220)镍电极^[22]的 $k_2(=5.7 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, $k_1(=4.9 \times 10^{-13} \exp(0.52FE/RT))$ 和 $k_{-1}(=3.7 \times 10^{-4} \exp(-0.48FE/RT))$ 相比, 依次约大2个、3个和2个数量级. 显然, Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇的催化氧化速率显著高于高择优取向(220)镍电极.

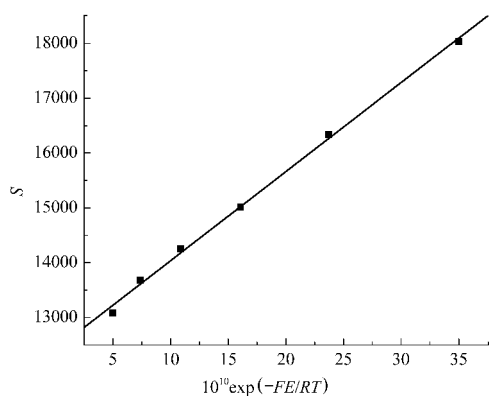


图10 图8不同电位(E)下各直线的斜率 S 与 $\exp(-EF/RT)$ 的变化关系

Fig.10 Plot of S vs $\exp(-EF/RT)$ at different potentials

S is the slope of lines at given potentials from Fig.8.

3 结论

1) Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极在 KOH 溶液中的电化学氧化还原过程是一个准可逆过程且电极反应在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 之间进行. 采用循环伏安法测定的微电极上 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数, 高出文献报道的镍纳米线电极和表面化学镀 Co 的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末电极约 2 个数量级.

2) Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极和化学镀 Ni-B非晶态合金微盘电极对碱性溶液中乙醇的氧化均具有很高的电催化作用, 且前者的电催化氧化活性高于后者.

3) 碱性介质中 Ni-B非晶态合金纳米粉末微电极上乙醇的催化氧化速率显著高于高择优取向(220)镍电极.

References

- Amjad, M.; Pletcher, D.; Smith, C. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, **124**(2): 203
- Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, **31**: 39
- Allen, J. R.; Florido, A.; Young, S. D.; Daunert, S.; Bachas, L. G. *Electroanalysis*, **1995**, **7**: 710
- Abdel Rahim, M. A.; Abdel Hameed, R. M.; Khalil, M. W. *J. Power Sources*, **2004**, **134**: 160
- Macor, K. A.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 5601
- Kunugi, Y.; Nonaka, T.; Chong, Y. B.; Watanabe, N. *Electrochim. Acta*, **1992**, **37**(2): 353
- Manandhar, K.; Pletcher, D. *J. Appl. Electrochem.*, **1979**, **9**: 707
- Zeng, Y.; Yu, S. C.; Li, Z. L.; Chen, K.; Zhou, S. M. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2000**, **16**(11): 1013 [曾跃, 于尚慈, 李则林, 陈珂, 周绍民. 物理化学学报, **2000**, **16**(11): 1013]
- Kim, J. W.; Park, S. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(3): 1075
- Kong, J. L.; Xue, K. H.; Shao, Y.; He, C. J.; Chen, Q. L. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2002**, **18**(3): 268 [孔景临, 薛宽宏, 邵颖, 何春建, 陈巧玲. 物理化学学报, **2002**, **18**(3): 268]
- Huang, L. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 1997 [黄令. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1997]
- Huang, L.; Yang, F. Z.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2005**, **22**(6): 590 [黄令, 杨防祖, 许书楷, 周绍民. 应用化学, **2005**, **22**(6): 590]
- Xu, H. Y.; Wu, H. Q.; Xu, D. M.; Wang, Q. Y. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2007**, **24**(5): 503 [徐红艳, 吴华强, 徐冬梅, 王谦宜. 应用化学, **2007**, **24**(5): 503]
- Lo, Y. L.; Hwang, B. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(2): 445
- Taraszewski, J.; Roslonek, G. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, **364**: 209
- Deng, J. F.; Li, H. X.; Wang, W. J. *Catal. Today*, **1999**, **51**: 113
- Li, H. X.; Li, H.; Dai, W. L.; Qiao, M. H. *Appl. Catal. A: Gen.*,

- 2003, **238**: 119
- 18 Wang, X. G.; Yan, W. S.; Zhong, W. J.; Zhang, X. Y.; Wei, S. Q. *J. Chem. Chin. Univ.*, **2001**, **22**(3): 349 [王晓光, 闫文胜, 钟文杰, 张新夷, 韦世强. 高等学校化学学报, **2001**, **22**: 349]
- 19 Zheng, Y. X.; Yao, S. B.; Zhou, S. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(11): 1352 [郑一雄, 姚士冰, 周绍民. 物理化学学报, **2004**, **20**(11): 1352]
- 20 Schrebler Guzman, R. S.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *J. Appl. Electrochem.*, **1979**, **9**: 183
- 21 Meier, H. G.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *J. Appl. Electrochem.*, **1980**, **10**: 611
- 22 Marioli, J. M.; Sereno, L. E. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**: 983
- 23 El-Shafei, A. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **471**: 89
- 24 Casella, I. G.; Guascito, M. R.; Sannazzaro, M. G. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **462**: 202
- 25 Schrebler Guzman, R. S.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *J. Appl. Electrochem.*, **1978**, **8**: 67
- 26 Hu, C. C.; Cheng, C. Y. *J. Power Sources*, **2002**, **111**: 137
- 27 Zhou, Z.; Yan, J.; Lin, J.; Zhang, Y. S. *Chin. J. Power Sources*, **1999**, **23**(6): 319 [周震, 阎杰, 林进, 张允什. 电源技术, **1999**, **23**(6): 319]
- 28 Zhang, C.; Park, S. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**: 2966
- 29 Kong, J. L.; Xue, K. H.; He, C. J.; Shao, Y.; Chen, Q. L. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2001**, **18**(6): 462 [孔景临, 薛宽宏, 何春建, 邵颖, 陈巧玲. 应用化学, **2001**, **18**(6): 462]
- 30 Wang, X. Y.; Yan, J.; Zhang, Y. S. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**: 1377