

纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的制备及电催化活性\*褚道葆<sup>1</sup> 王凤武<sup>1,2</sup> 魏亦军<sup>2</sup> 姚文俐<sup>1</sup> 李晓华<sup>1</sup>( <sup>1</sup> 安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000; <sup>2</sup> 淮南师范学院, 淮南 232001)

**摘要** 采用电化学合成前驱体直接水解法和电沉积法制备高活性纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极, 并使用扫描电子显微镜(SEM)对电极的表面形貌和结构进行了表征; 通过循环伏安法研究了纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电催化行为以及对 Mn<sup>2+</sup> 氧化为 Mn<sup>3+</sup> 的电催化活性. 结果表明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶粒大小约 30 nm, 修饰在纳米 TiO<sub>2</sub> 膜表面的 Pt 微粒呈现单分散状态, 平均粒径约 60 nm, 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的电化学性能优于纯 Pt 电极, 对 Mn<sup>2+</sup> 的电氧化具有高催化活性, 非均相无隔膜电解氧化 Mn<sup>2+</sup> 生成 Mn<sup>3+</sup> 平均电流效率可达 86%.

**关键词:** 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极, 电催化, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, 电氧化, 循环伏安

**中图分类号:** O646.5

Pt 及其合金具有优良的催化性能, 但金属粒子的形状、粒径大小以及尺寸分布往往决定催化活性的高低<sup>[1-5]</sup>. Ti/TiO<sub>2</sub> 是一种高度耐腐蚀性的基体电极材料, Pt 修饰 TiO<sub>2</sub> 制成复合电催化剂已经引起广泛重视. Avalor 等<sup>[6-7]</sup> 采用恒电流沉积 Pt 的方法制备 Ti/TiO<sub>2</sub>-Pt 电极; Rojas 等<sup>[8]</sup> 研究过 Ti/TiO<sub>2</sub>-Pt 电极上的析氧析氯行为; 目前尚未见 Pt 微粒修饰纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的报道.

纳米结构材料由于表面效应、尺寸效应、量子效应明显和表面结构在纳米尺度上的可调性, 在电极材料领域有广阔的应用前景<sup>[9-11]</sup>, 近年来纳米结构催化电极在电合成领域中的应用研究十分活跃<sup>[12-14]</sup>. 在纳米 TiO<sub>2</sub> 膜上修饰 Pt 微粒有可能得到性能稳定、催化活性高的新型电催化剂. 本文采用电化学合成前驱体直接水解法和电沉积法制备高活性钛基纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt (Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt) 修饰电极, 电极的表面形貌和结构采用扫描电子显微镜(SEM)进行表征; 并通过循环伏安法研究了 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电催化行为以及对 Mn<sup>2+</sup> 氧化为 Mn<sup>3+</sup> 的电催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂均为分析纯, 电解液用二次水配制. 电化学实验使用 CHI660 电化学工作站 (USA CH instru-

ment)8511B 型恒电位仪 (延吉永恒电化学仪器厂); 膜表征用 Model S-520 SEM (Hitachi, Japan) 扫描电子显微镜 (SEM).

### 1.2 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的制备与表征

纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极的制备方法同文献<sup>[13-16]</sup>; 在 0.5 mmol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液中以纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极为工作电极, 控制电位 -0.05 V (*vs* SCE) 条件下电沉积 Pt 微粒分散在纳米 TiO<sub>2</sub> 膜基体上制成 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极, Pt 载量为 0.87 mg · cm<sup>-2</sup>.

### 1.3 电化学测试和电解合成

循环伏安研究在三电极玻璃电解槽中进行, 分别以 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>、Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt (电极面积 0.04 cm<sup>2</sup>) 以及纯 Pt 丝 (电极面积 0.004 cm<sup>2</sup>) 为工作电极, Pt 片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 在硫酸溶液中及含有 MnSO<sub>4</sub> 的 3.0 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中测试, 由联机计算机自动记录得到循环伏安曲线. 电解液在测试前通入高纯氩气 20 min, 除去溶解氧. Mn<sup>2+</sup> 的电解氧化在无隔膜电解槽中进行, 阳极和阴极均采用 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极 (电极面积 10 cm<sup>2</sup>), 电解液为非均相或“泥浆状” (slurry) MnSO<sub>4</sub> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 控制电流电解; Mn<sup>3+</sup> 浓度分析采用硫酸亚铁铵标准溶液标定, 以二苯胺磺酸钠为指示剂.

## 2 结果与讨论

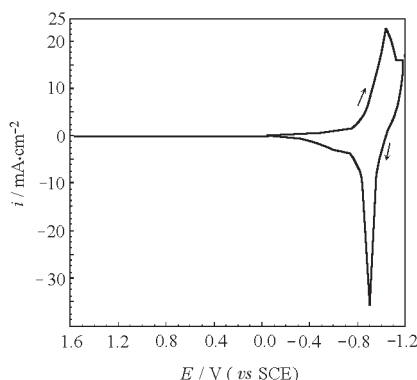
图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 膜和纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 电极的 SEM 照片Fig. 1 SEM photographs of the nano-TiO<sub>2</sub> film and the nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrodea) the nano-TiO<sub>2</sub> film; b) the nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrode

## 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的表征

图 1a 为在 723 K 温度下焙烧 0.5 h 后的纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的 SEM 照片, 膜的表面形貌呈现为多孔海绵状, 晶粒大小约 30 nm 左右. 图 1b 为纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 电极的 SEM 照片, 由图可见, Pt 微粒在纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔膜的表面呈现单分散状态, 平均粒径 60 nm 左右(按图 1b 计算). 这种分散状态的 Pt 微粒具有较大的表面积, 同时由于纳米材料的表面效应, 进一步提高了 Pt 微粒的表面活性. 此外, 纳米 TiO<sub>2</sub> 膜和 Pt 微粒均具有高度耐腐蚀性, 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极在强酸性溶液中十分稳定, 可以长期使用.

## 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的电化学性能

图 2 为纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极在硫酸介质中的循环伏安曲线. 由图可见, 在阴极扫描电位区间 (0 ~ -1.2 V) 有两对可逆的氧化还原峰, 分别对应于 TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub> 氧化还原电对的可逆电极反应<sup>[13]</sup>; 而在阳极扫描电位区间 (0 ~ 1.6 V) 纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极则呈现出惰性行为, 对氧析出反应

图 2 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 电极在 1.0 mol · L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线Fig. 2 Cyclic voltammogram of the Ti/nano-TiO<sub>2</sub> electrode in 1.0 mol · L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutionscan rate: 0.1 V · s<sup>-1</sup>

具有高过电位. 纳米 TiO<sub>2</sub> 膜作为阴极使用具有异相电催化活性<sup>[13-14]</sup>, 但作为活性阳极使用则需要进一步修饰膜表面. Pt 是一种广泛使用的高活性材料, 通过电沉积方法将 Pt 微粒修饰在纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔膜的表面, 有可能得到一种高活性新型催化电极.

图 3a 为 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极在 3.0 mol · L<sup>-1</sup> 硫酸介质中的阳极扫描 (0 ~ 1.6 V, vs SCE) 循环伏安曲线. 可以看出, Pt 微粒修饰的纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极已具有 Pt 电极的电化学行为<sup>[17]</sup>, 0 V (vs SCE) 附近出现氢的吸脱附电流, 大约在 1.38 V (vs SCE) 开始氧的析出, 1.6 V (vs SCE) 时氧的析出电流已达到约 60 mA · cm<sup>-2</sup>, 回扫期间的峰电流为 Pt 微粒表面吸附氧化物种的还原峰, 约 50 mA · cm<sup>-2</sup> 的峰电流同样反映了修饰在纳米 TiO<sub>2</sub> 膜表面的 Pt 微粒具有很高的活性. 图 3b 为纯 Pt 电极在 3.0 mol · L<sup>-1</sup> 硫酸溶液中的循环伏安曲线. 可以明显看出, Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的电化学活性显著高于纯 Pt 电极, Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极的氧析出峰电流约为 Pt 电极的两倍, 但氧析出电位却比纯 Pt 电极更正 (正移 0.1 V), 表明 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极既有 Pt 电极的高催化活性, 同时也反映了纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的某些特征, 电极性能表现为 Pt 微粒和纳米 TiO<sub>2</sub> 膜协同作用的结果.

## 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极对 Mn<sup>2+</sup> 氧化的电催化活性

使用氧化还原电对如 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>、Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>、Cr<sup>6+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 作为媒质 (mediator) 的间接电氧化反应, 具有电流效率高、媒质可再生循环使用、选择性好等优点<sup>[18]</sup>. 使用 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> 作为媒质可间接电氧化合成芳香醛. Mn<sup>2+</sup> 的电氧化一般在强酸性介质中进行, 既能够耐强酸腐蚀且对 Mn<sup>2+</sup> 的电氧化具有高催化活性的阳极材料一直是人们共同追求的目标. 目

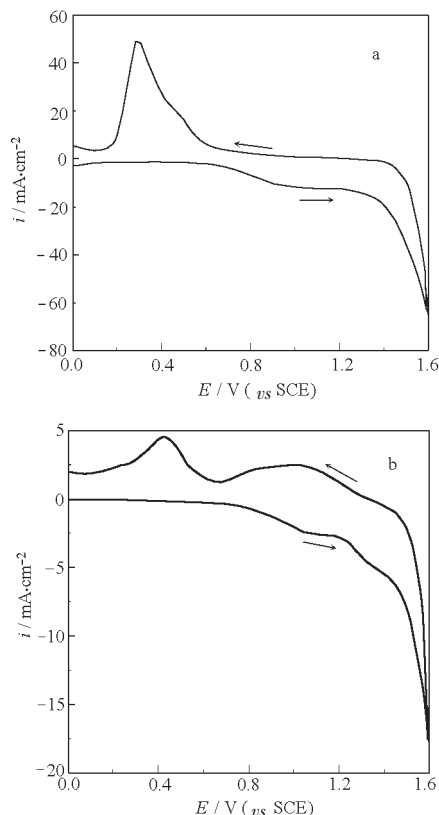


图3 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 和 Pt 电极在 3.0 mol · L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt and Pt electrodes in 3.0 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

a) Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt, b) Pt; scan rate: 0.1 V · s<sup>-1</sup>

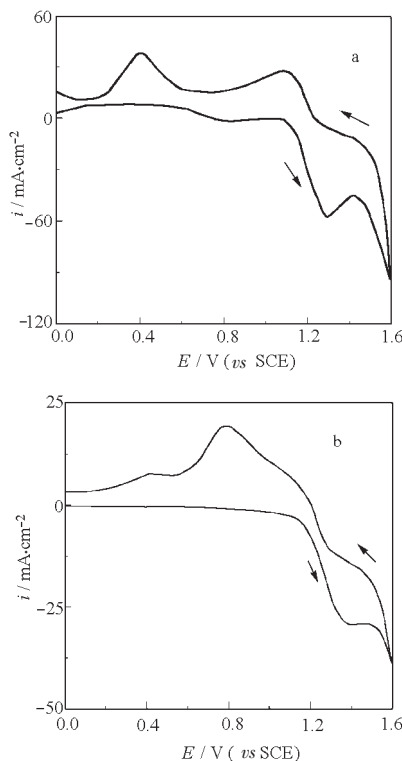


图4 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 和 Pt 电极在 1.0 mol · L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub> + 3.0 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线

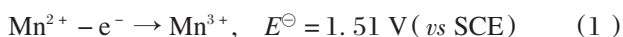
Fig. 4 Cyclic voltammograms of Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt and Pt electrodes in 1.0 mol · L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub> + 3.0 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

a) Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt, b) Pt; scan rate: 0.1 V · s<sup>-1</sup>

前使用的阳极材料主要有 Pb/PbO<sub>2</sub>、Ti/PbO<sub>2</sub> 电极,但仍存在耐蚀性不高、活性层易脱落失效的问题。

我们研究了 Mn<sup>2+</sup> 在 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极上的氧化还原行为,发现 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极对 Mn<sup>2+</sup> 的电氧化具有高催化活性。图 4a 为 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极在 1.0 mol · L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub> + 3.0 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线,和图 3a 比较出现新的氧化还原峰,1.28 V (vs SCE) 为 Mn<sup>2+</sup> 的氧化峰,峰电流  $i_p$  达到 60 mA · cm<sup>-2</sup>; 1.12 V (vs SCE) 为 Mn<sup>3+</sup> 的还原峰,  $\Delta E_p$  为 160 mV。而在纯 Pt 电极上(图 4b) Mn<sup>2+</sup> 的氧化峰电位为 1.40 V (vs SCE), 还原峰电位为 0.80 V (vs SCE),  $\Delta E_p$  为 600 mV; Mn<sup>2+</sup> 在 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极上的氧化峰电流约为 Pt 电极的两倍,氧化峰电位比纯 Pt 电极负移 0.12 V,可逆性也更好。很显然, Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极对 Mn<sup>2+</sup> 氧化的催化性能优于纯 Pt 电极。Mn<sup>2+</sup> 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中电解氧化的电极反应如下:

阳极反应为



$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2, \quad E^\ominus = 1.23 \text{ V (vs SCE)} \quad (2)$   
根据反应(1)和(2)的标准电极电位,似乎析氧反应先发生,但由于 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极对氧析出反应具有高过电位,而对 Mn<sup>2+</sup> 氧化则有高催化活性,所以反应(2)被抑制,反应(1)为阳极上发生的主要反应。从图 4a 可以看出,析氧电位比 Mn<sup>2+</sup> 氧化峰电位正 0.12 V,只要控制适当的氧化电位就可以避免副反应氧的析出,从而可以提高 Mn<sup>2+</sup> 氧化的电流

表 1 Mn<sup>2+</sup> 在 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 电极上的电解氧化

Table 1 Electrolytic oxidation of Mn<sup>2+</sup> on the Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrode

No.	Electrolytes	I/A	V/V	T/°C	$\eta$ (%)
1	1.5 mol · L <sup>-1</sup> MnSO <sub>4</sub> + 3.0 mol · L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8	3.6	20	85
2	1.0 mol · L <sup>-1</sup> MnSO <sub>4</sub> + 3.0 mol · L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8	3.5	20	83
3	2.0 mol · L <sup>-1</sup> MnSO <sub>4</sub> + 3.0 mol · L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	3.8	25	86
4	2.5 mol · L <sup>-1</sup> MnSO <sub>4</sub> + 3.0 mol · L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	3.8	30	88
5	2.5 mol · L <sup>-1</sup> MnSO <sub>4</sub> + 3.0 mol · L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	3.9	20	90

$\eta$ : average current efficiency for Mn<sup>3+</sup>

效率。电解实验结果表明(见表 1), 使用 Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极非均相无隔膜电解氧化 Mn<sup>2+</sup> 生成 Mn<sup>3+</sup> 平均电流效率( $\eta$ ) 可达 86%。

### 3 结 论

首次采用电化合成前驱体直接水解法和电沉积法制备高活性纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶粒大小约 30 nm, 修饰在纳米 TiO<sub>2</sub> 膜表面的 Pt 微粒呈现单分散状态, 平均粒径约 60 nm, 纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极的电化学性能优于纯 Pt 电极, 对 Mn<sup>2+</sup> 的电氧化具有高催化活性, 非均相无隔膜电解氧化 Mn<sup>2+</sup> 生成 Mn<sup>3+</sup> 平均电流效率可达 86%。

### References

- 1 Armadi, I. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science*, **1996**, **272**: 1924
- 2 Liu, Z. L.; Lee, J. Y.; Han, M.; Chen, W. X.; Gan, L. M. *J. Mater.*, **2002**, **12**: 2454
- 3 Okitsu, K.; Yue, A.; Tanabe, S.; Matsumoto, H. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 3006
- 4 Yu, W. Y.; Tu, W. X.; Liu, H. F. *Langmuir*, **1999**, **15**: 6
- 5 Tu, W. X.; Liu, H. F. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**: 2207
- 6 Avalor, L.; Santos, E.; Leiva, E.; Macagi, A. *Thin Solid Films*, **1992**, **219**: 7
- 7 Avalor, L.; Santos, E.; Leiva, E.; Macagi, A. *Electrochimica Acta*, **1994**, **39**: 1291
- 8 Rojas, M. I.; Esplandiú, M. J.; Avalor, L. B.; Leiva, E. P. M.; Macagno, V. A. *Electrochimica Acta*, **1998**, **43**: 1785
- 9 Che, G.; Lakshmi, B. B.; Fisher, E. R. *Nature*, **1998**, **393**: 349
- 10 Regan, B. O.; Gratzel, M. *Nature*, **1991**, **353**: 737
- 11 Kavan, L.; Gratzel, M.; Rathousky, J. J. *Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(2): 394
- 12 Mbindyo, J. K. N.; Rusling, J. F. *Langmuir*, **1998**, **14**: 7027
- 13 Chu, D. B.; Shen, G. X.; Zhou, X. F.; Lin, C. J. *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, **23**(4): 678 [褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(4): 678]
- 14 Chu, D. B.; Shen, G. X.; Zhou, X. F.; Lin, C. J. *Electrochemistry*, **2001**, **7**(2): 249 [褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健. 电化学 (*Dianhuaxue*), **2001**, **7**(2): 249]
- 15 Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Materials Research Bulletin*, **2002**, **37**: 1851
- 16 Chu, D. B.; Zhou, X. F.; Lin, C. J. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, **21**(1): 133 [褚道葆, 周幸福, 林昌健. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **21**(1): 133]
- 17 Bard, A. J.; Faulker, L. R. *Electrochemical methods*. 1st ed. New York: J. Wiley & Sons Press, 1980: 240
- 18 Floner, D.; Laglaine, L.; Moinet, C. *Electrochimica Acta*, **1997**, **42**: 525

## Electrocatalytic Activities and Preparation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> -Pt Modified Electrode\*

Chu Dao-Bao<sup>1</sup> Wang Feng-Wu<sup>1,2</sup> Wei Yi-Jun<sup>2</sup> Yao Wen-Li<sup>1</sup> Li Xiao-Hua<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000;

<sup>2</sup> Huainan Teachers College, Huainan 232001)

**Abstracts** The nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Pt modified titanium (Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt) electrode was prepared by electrosynthesis and direct hydrolysis and electrodeposited Pt on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film. SEM was used to characterize the structure of Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt (Pt micro particle 60 nm). Redox behaviors of the Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrode, as well as the electrocatalytic activity of the Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrode for Mn<sup>2+</sup> oxidized to Mn<sup>3+</sup> were investigated by cyclic voltammetry and bulk electrolysis. The results indicated that there was high electrocatalytic activity of the Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrode for Mn<sup>2+</sup> oxidized to Mn<sup>3+</sup>; The electrocatalytic activity of the Ti/nano-TiO<sub>2</sub>-Pt electrode was higher than Pt electrode. In preparative electrolysis under heterogeneous optimal conditions, average current efficiency for Mn<sup>3+</sup> was 86%.

**Keywords:** Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Pt electrode, Electrocatalysis, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Electrolytic oxidation, Cyclic voltammetry

Received: June 5, 2003; Revised: August 26, 2003. Correspondent: Chu Dao-Bao (E-mail: dbchu@sina.com; Tel: 0553-3869310).

\* The Project Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province (00045317)