

Ti基纳米 TiO_2 -CNT-Pt复合电极制备、表征 及电化学性能

褚道葆^{*1}, 冯德香¹, 张金花¹, 李晓华^{1,2}

(1. 安徽师范大学化学与材料科学学院应用化学研究所 安徽 芜湖 241000,

2 华东师范大学化学系 上海 200030)

摘要: 以电合成前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 直接水解法和电化学扫描电沉积法制备 Ti基纳米 TiO_2 -CNT-Pt($\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ -CNT-Pt)复合电极. 透射电镜 (TEM) 和 X射线衍射 (XRD) 测试表明, 锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子 (粒径 5 ~ 10 nm) 和碳纳米管 (CNT) 结合形成网状结构, Pt 纳米粒子 (平均粒径 9 nm) 均匀地分散在纳米 TiO_2 -CNT 复合膜表面. 循环伏安及计时电流测试表明, $\text{Ti}/\text{nanoTiO}_2$ -CNT-Pt 复合电极具有高活性表面, 对甲醇的电化学氧化具有高催化活性和稳定性, Pt 载量为 0.32 mg / cm^2 时, 常温常压下甲醇氧化峰电流达到 480 mA / cm^2 .

关键词: 纳米 TiO_2 ; 碳纳米管; 铂纳米粒子; 甲醇电氧化; 复合电极

中图分类号: O 646

文献标识码: A

自 O'Regan 和 Grätzel 首先将纳米 TiO_2 膜用于太阳能电池^[1] 并获得成功以来, 有关应用纳米 TiO_2 膜的掺杂、修饰和复合得到各种功能性纳米材料已成为当前研究热点^[2~8]. 碳纳米管 (CNT) 具有独特的电学、热导和力学性能^[9, 10], 加上它的纳米级管腔结构、较高的比表面积和类石墨的多层壁, 较之活性炭、石墨更容易被电解质渗透, 因而如以碳纳米管作为 Pt 及其合金的催化剂载体即可增加催化活性^[11~13]. Pt 是一种在电解工业和燃料电池等领域广泛使用的优良电催化剂, 但资源匮乏, 价格昂贵. 如何降低铂用量, 提高铂的催化性能, 制备高活性复合电催化剂已引起广泛重视^[14~16]. 纳米 TiO_2 膜和 CNT 既是一种高度稳定、性能优良的催化剂载体, 同时也具有协同催化作用, 将 Pt 纳米粒子修饰分散在纳米 TiO_2 -CNT 复合膜上可望得到性能稳定、催化活性高的新型电催化剂. 本文采用电化学合成前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, 经直接水解法制备纳米 TiO_2 -CNT 复合膜, 通过电化学扫描法直接在纳米 TiO_2 -CNT 复合膜上电沉积 Pt

纳米粒子得到 Ti 基纳米 TiO_2 -CNT-Pt ($\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ -CNT-Pt) 复合电极, 用透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 表征复合催化剂, 循环伏安法和计时电位法测定了 $\text{Ti}/\text{nanoTiO}_2$ -CNT-Pt 复合电极对甲醇氧化的电催化活性和稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

H_2SO_4 、 H_2PtCl_6 、无水乙醇、甲醇、丙酮等均为分析纯, 多壁碳纳米管由厦门大学化学系提供, Ti 金属用 TA1 型纯钛 (纯度 99.5%). 电解液用二次水配制. 电化学测定使用 CH160A 电化学工作站 (美国 CH 公司) 和 LK98 型微机电化学分析系统 (天津兰力). TEM 表征用 Model S-520 电子显微镜 (Hitachi, Japan), XRD 表征用 Lab XRD-6000 X 射线衍射仪 (SHIMADZU, Japan).

1.2 实验方法

电合成前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 直接水解法^[17~19] 制备 TiO_2 纳米溶胶, 然后定量加入活化处理过并经

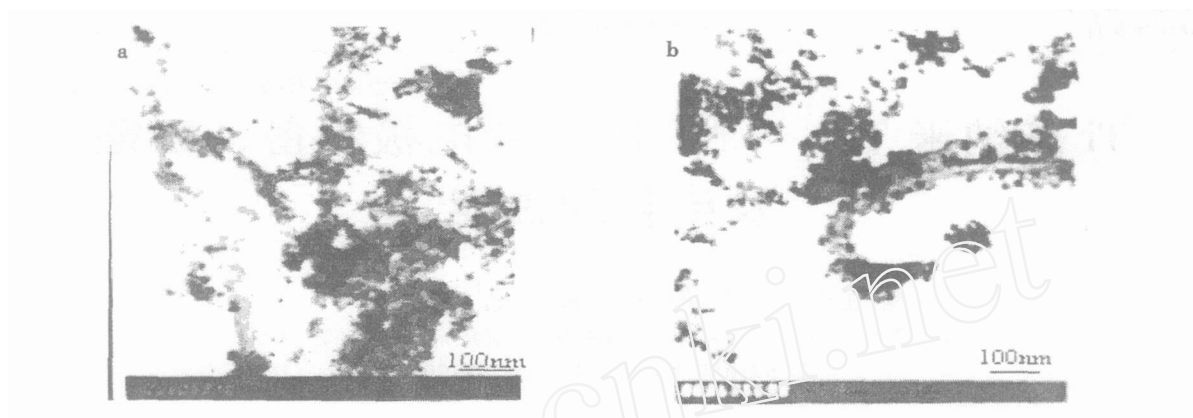


图 1 纳米 TiO_2 -CNT膜 (a)和纳米 TiO_2 -CNT-Pt复合催化剂 (b)的 TEM形貌

Fig 1 TEM images of nano TiO_2 -CNT film (a) and nano TiO_2 -CNT-Pt complex catalysts(b)

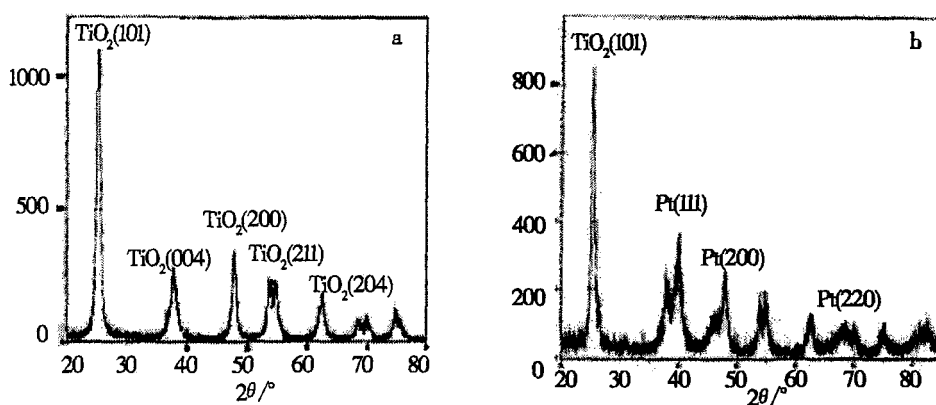


图 2 纳米 TiO_2 -CNT复合粒子 (a)和纳米 TiO_2 -CNT-Pt复合催化剂 (b)的 XRD谱线图

Fig 2 XRD pattern of the nano TiO_2 -CNT complex particles(a) and nano TiO_2 -CNT-Pt complex catalysts(b)

超声分散的 CNT乙醇溶液制成纳米 TiO_2 -CNT复合溶胶,通过提拉法将纳米 TiO_2 -CNT溶胶均匀涂覆在已处理好的 Ti电极上,干燥后于马弗炉恒温 723 K焙烧 30 min,如此重复 4~5 次制得 Ti/nano TiO_2 -CNT复合膜电极,再经欠电位电化学扫描沉积 Pt纳米粒子得到 Ti/nano TiO_2 -CNT-Pt复合电极(表观面积 0.04 cm^2),Pt载量由扫描电沉积电量计算,得 0.32 mg/cm^2 。依同法(溶胶中不加 CNT)制得 Ti/nano TiO_2 -Pt电极(表观面积 0.04 cm^2)。

电化学测定使用 CH 660A 电化学工作站常规三电极体系,工作电极分别有 Ti/nano TiO_2 -CNT-Pt 复合电极和 Ti/nano TiO_2 -Pt 电极,辅助电极为 Pt 黑电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解液分别为 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 或 $2 \text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 1$

$\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$,实验在常温常压下进行,测量前通高纯 Ar 气 20 min 以除去溶解氧。

2 结果与讨论

2.1 TEM 和 XRD 表征

图 1 分别给出 nano TiO_2 -CNT(a)和 nano TiO_2 -CNT-Pt 复合催化剂(b)的 TEM 的照片。从图 a 可以看出,粒径约 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 的 TiO_2 粒子和碳纳米管交织在一起形成网状结构。而在图 b 中则电沉积的 Pt 纳米粒子(粒径约 9 nm)均匀地分散 nano TiO_2 -CNT 网状结构表面。正因为碳纳米管具有良好的导电性和表面活性,而负载在碳纳米管上的纳米 TiO_2 和 Pt 纳米微粒由于减少了团聚,从而使其比表面积和表面活性有了更大提高。

图 2 分别示出 nano TiO_2 -CNT(a)和 nano TiO_2 -CNT-Pt 复合催化剂(b)的 XRD 谱图。即如图 2a

所见, 纳米 TiO₂ 晶型为典型的锐钛矿 (anatase) 型. 碳纳米管的衍射峰 ($2\theta = 25.243^\circ$) 与纳米 TiO₂ $\langle 101 \rangle$ 面衍射峰 ($2\theta = 25.243^\circ$) 正好重合. 图 2b 显示出 Pt 的宽化峰, 其最强峰 2 衍射角为 39.769° , 其余各峰分别为 47.890° 和 68.420° . 电沉积 Pt 纳米晶粒尺寸按谢乐 (Scherrer) 方程 ($d = 0.89 / B \cos \theta$, $B = 0.154056 \text{ nm}$, B 为半峰宽) 计算, 得平均粒径为 9 nm, 与 TEM 的表征结果一致.

2.2 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极在硫酸中的循环伏安行为

图 3 比较了 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极 (a) 与 Ti/nanoTiO₂-Pt 电极 (b) 在 1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安 (CV) 曲线. 由图可见, Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极已呈现 Pt 的典型电化学行为^[20], 在 -0.14 V 和 0.10 V 左右观察到两对氢吸、脱附电流峰, 氢吸附电量 (Q_H) 达到 $1.1 \times 10^5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 明显大于 Ti/nanoTiO₂-Pt 电极上的 (在 Pt 表面氢的吸附电量为 $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$). 上述复合电极的电化学活性比表面积为 $51 \text{ m}^2/\text{g}$ 在 0.80 V 和 0.46 V 附近出现的电流峰对应铂氧化物 PO 和 Pt₂O₃ 的氧化还原峰^[21], 高的峰电流表明 Pt 纳米粒子在 nanoTiO₂-CNT 膜表面得到高度分散, 电极活性明显提高. 与电极面积和 Pt 载量相同的 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极 (b) 相比, Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极的电催化活性显著增加.

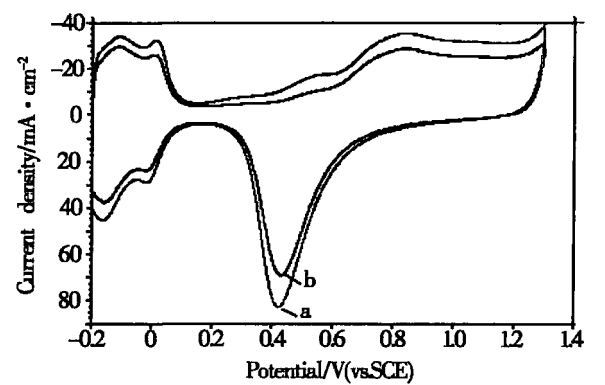


图 3 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极 (a) 和 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极 (b) 的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt complex electrode (a) and Ti/nano-TiO₂-Pt electrode (b) in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution
scan rate: 0.1 V/s

2.3 甲醇在 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极上的电催化氧化

图 4 给出 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极 (载 Pt 量为 $0.32 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 面积 0.04 cm^2) 和 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极 (载 Pt 量为 $0.32 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 面积 0.04 cm^2) 在 2 mol/L CH₃OH + 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 曲线 a 在正扫方向 0.66 V 和负扫方向 0.41 V 处均出现 2 个甲醇阳极氧化峰. 其正向扫描的氧化电流起于 0.20 V, 峰电位 0.66 V, 峰电流达到 $480 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 其氧化峰电位比 Ti/nanoTiO₂-Pt 电极的负移了 22 mV, 而峰电流约高 2 倍. 在 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极上甲醇氧化催化活性的这一明显提高显然与复合膜中掺杂的 CNT 有关, CNT 改善了 nanoTiO₂ 和 Pt 纳米粒子的分散度, 增加了膜的导电性. 又由于用酸处理过的碳纳米管在管口和管壁产生了大量的 -COOH-OH 活性基团^[22], 使其表面存在大量含氧物种, 从而能进一步提高电极的催化活性.

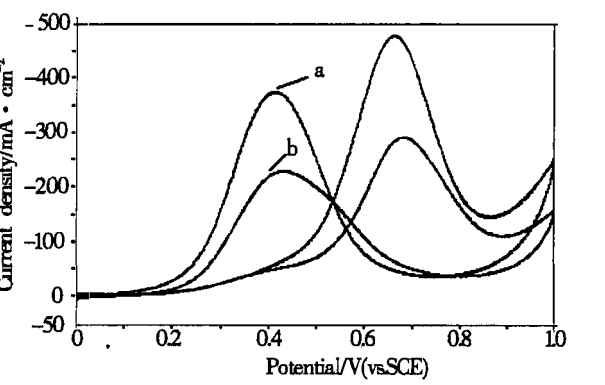


图 4 甲醇电氧化的循环伏安曲线
a) Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 复合电极, b) Ti/nanoTiO₂-Pt 电极

Fig 4 Cyclic voltammograms of methanol electro-oxidation in 2.0 mol/L methanol + 1.0 mol/L H₂SO₄
scan rate: 0.1 V/s
a) Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt complex electrode, b) Ti/nanoTiO₂-Pt electrode

图 5 为甲醇在 Ti/nanoTiO₂-CNT-Pt 电极 (a) 和 Ti/nanoTiO₂-Pt 电极 (b) 上的计时电流曲线. 如图, 当于恒电位 0.4 V 下放电 30 min 后, 前者 (a) 的电极活性衰减 16.7%, 其稳定性比后者 (b) 的好. 按文献 [22, 24] 报道, 商业催化剂 Pt/C 和 PtRu/C (E-TEK) 在室温下恒电位 0.4 V 放电 30 min 后,

衰减 30%以上. 由此可见, 该 $\text{Ti}/\text{nanoTiO}_2\text{-CNT-Pt}$ 电极显示出更高的催化活性和稳定性.

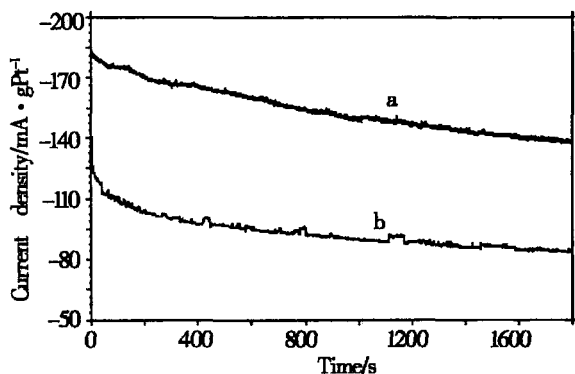


图 5 甲醇电化学的计时电流曲线

Fig 5 Time vs current plot of methanol electro-oxidation in 2.0 mol/L methanol + 1.0 mol/L H_2SO_4 the applied potential was 0.4 V (vs SCE) for 1800 s

a) $\text{Ti}/\text{nanoTiO}_2\text{-CNT-Pt}$ complex electrode,

b) $\text{Ti}/\text{nanoTiO}_2\text{-Pt}$ electrode

3 结 论

1) 通过电合成前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 经直接水解法和电化学扫描还原法制备纳米 $\text{TiO}_2\text{-CNT-Pt}$ 复合电极, 电沉积 Pt 纳米粒子 (平均粒径 9 nm) 均匀地分散在纳米 $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 网状结构复合膜表面, 具有高比表面积 ($51 \text{ m}^2/\text{g}$) 和电化学活性.

2) 高度分散在 $\text{nanoTiO}_2\text{-CNT}$ 膜表面的 Pt 纳米粒子具有很高的电化学活性表面, 更容易吸附甲醇分子和水分子; 同时 Pt 和 Ti 的相互作用改变了 Pt 的电子结构^[23], 从而降低 Pt 对中毒物 CO 的吸附强度, 使 CO 在大量含氧基团的存在下更容易氧化为 CO_2 , 从而释放出大量 Pt 的活性点, 降低了毒物 CO_{ad} 的积累, 提高了抗中毒能力.

3) $\text{Ti}/\text{nanoTiO}_2\text{-CNT-Pt}$ 电极对甲醇的电化学氧化呈现高催化活性和稳定性, Pt 载量为 $0.32 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 时, 常温常压下甲醇氧化峰电位分别为 0.66 V 和 0.41 V, 氧化峰电流达到 $480 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

参考文献 (References):

[1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737 ~ 739.
[2] Cui X L, Jiang Z Y. Synthesis of nanocrystalline TiO_2 film [J]. *Progress in Chemistry (in Chinese)*, 2004,

14(5): 325 ~ 331.

[3] Mbindyo J K N, Rusling J F. Catalytic electrochemical synthesis using nanocrystalline titanium dioxide cathodes in microemulsions [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 7027 ~ 7033.
[4] Chu D B (褚道葆), Wang F W (王凤武), Wei Y J (魏亦军), et al. Electrocatalytic activities and preparation of nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ modified electrode [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2001, 18(4): 212 ~ 214.
[5] Rojas M I, Espandium M J, Avalle L B, et al. The oxygen and chlorine evolution reactions at titanium oxide electrodes modified with platinum [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(12 ~ 13): 1785 ~ 1794.
[6] Liu C P (刘长鹏), Yang H (杨辉), Xing W (邢巍), et al. The methanol electrooxidation at titanium oxide electrodes modified with Pt/Ru [J]. *Appl Chem*, 2001, 18(7): 517 ~ 520.
[7] Chu D B (褚道葆), Shen G X (沈广霞), Zhou X F (周幸福), et al. Electrocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 film modified Ti electrode [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2002, 23(4): 678 ~ 681.
[8] Chu D B (褚道葆), Shen G X (沈广霞), Zhou X F (周幸福). Preparation of Ti-based nanocrystalline TiO_2 film electrode with high activity [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2001, 7(2): 249 ~ 252.
[9] Ruoff R S, Lorents D C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 1995, 33: 925 ~ 930.
[10] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} [J]. *Phys Rev*, 1992, 46: 1804 ~ 1811.
[11] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1992, 358: 220 ~ 222.
[12] Che G, Lakshmi B B, Flisher E R, et al. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production [J]. *Nature*, 1998, 393: 346 ~ 349.
[13] Zhu H (朱红), Ge F J (葛奉娟), Kang X H (康晓红), et al. The study on carbon nanotube-loaded Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2003, 9(4): 445 ~ 450.
[14] Honma I, Toda T. Temperature dependence of kinetics of methanol electro-oxidation on PtSn alloys [J]. *J. Electrochem. Society*, 2003, 150(12): A1689 ~ A1692.
[15] He Q G (和庆钢), Yuan X Z (袁晓姿), Yuan X X (原鲜霞), et al. Preparation, structure and electro-

- chemical hydrogenation of carbon nanotubes supported platinum catalysts[J]. *Electrochemistry (in chinese)* 2004 10(1): 51 ~ 58
- [16] He Z, Chen J, Liu D, et al Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation[J]. *Materials Chem. and Physics*, 2004 85: 396 ~ 401.
- [17] Chu D B (褚道葆), Zhou X F (周幸福), Lin C J, (林昌健), et al Direct electrochemical synthesis of metal alkoxides[J]. *Chem. J. Chin Univ*, 2000, 21(1): 133
- [18] Zhou X F, Chu D B. Anodic dissolution of spongy titanium in ethanol solution for preparation of nano-sized TiO_2 Powder [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 2 769 ~ 2 773.
- [19] Gu J S (顾家山), Chu D B (褚道葆), Zhou X F (周幸福), et al Heterogeneous electrocatalytic reduction of melecic acid on nanocrystalline TiO_2 film modified Ti electrode [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(9): 1405 ~ 1409.
- [20] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods* [M]. New York: Wiley, 1980. 538
- [21] Yang H (杨辉), Xue K H (薛宽宏), Lu T H (陆天虹), et al Electrocatalytic oxidation of methanol at the titanium oxide electrode modified with Pt microparticles[J]. *Chem. J. Chin Univ*, 1998, 19(8): 1 320 ~ 1 322
- [22] Chen W X (陈卫祥), Jin Y L, Liu Z L (刘昭林). Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications [J]. *Chem. Commun*, 2002, 4: 19 ~ 24.
- [23] Tian F M, Falconer J L. Methanation sites on a Pt/ TiO_2 catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1990, 123: 443 ~ 445.
- [24] Peng C (彭程), Cheng X (程璇), Zhang Y (张颖), et al Comparison of Methanol Electrooxidation on Carbon Pt and PtRu Catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2004, 20(4): 436 ~ 439.

Preparation, Characterization and Electrochemical Properties of Nano TiO_2 -CNT-Pt on Ti Substrate Complex Electrode

CHU Dao-bao^{*1}, FENG De-xiang¹, ZHANG Jin-hua¹, LI Xiao-hua^{1,2}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Institute of Applied Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China,

2. Department of Chemistry, Hua Dong Normal University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The nano TiO_2 -CNT-Pt on Ti substrate complex electrodes were prepared from precursor of $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ directly hydrolyzed and by cyclic voltammograms electroplating method. The XRD and SEM results showed that the nano TiO_2 (anatase) particle sizes ranged 5 ~ 10 nm and the Pt nanoparticle (average size 9 nm) dispersed uniformly on nano TiO_2 -CNT film surface. The electrocatalytic activity of Ti/nano TiO_2 -CNT-Pt electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiogram. The results indicated that the Ti/nano TiO_2 -CNT-Pt electrode exhibited very high electrocatalytic activity and stability for the electro-oxidation of methanol at room temperature. When Pt loading was 0.32 mg/cm², the oxidation peak current of methanol was 480 mA/cm².

Key words: Nanocrystalline TiO_2 , Carbon nanometer tubes, Pt nanoparticles, Electro-oxidation of methanol, Complex electrodes