

Ni-P-TiO₂ 化学复合镀层电极的乙醇电催化氧化

胡光辉*, 曾海霞, 魏志钢, 潘湛昌, 谢署光, 邹燕娣

(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 于 Ni-P 镀液添加 TiO₂ 颗粒, 用化学镀法在黄铜基底上制备不同 TiO₂ 含量的 Ni-P-TiO₂ 复合镀层电极. 采用循环伏安法、线性扫描法、计时电流和交流阻抗法测定 Ni-P-TiO₂/Cu 电极的电化学性能. 结果表明: 常温下 Ni-P-TiO₂/Cu 电极在碱性溶液中对乙醇氧化有很高的电催化活性; Ni-P-TiO₂ 电极上乙醇的电催化氧化活性随镀层 TiO₂ 量的不同而异; 镀液中 TiO₂ 含量为 5 g · L⁻¹ 时, 所得电极的电催化乙醇氧化的活性最佳.

关键词: 化学镀; Ni-P-TiO₂ 复合镀层; 乙醇; 电催化氧化

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

目前, 有关镍系合金如 Ni-P^[1] 对有机分子电氧化的研究倍受关注^[2-3]. 此类电极在碱性溶液中对醇类氧化有较高的电催化活性, 可用于乙醇传感器制作^[4], 其活性主要取决于 Ni(OH)₂/NiOOH 氧化还原对的电催化作用^[5]. 在碱性溶液中, Ni³⁺ 被认为是 Ni 电极氧化醇类的必要条件, 而其过程混合氧化物(如镍氧化物和钛氧化物)则是良好的电子转移媒介^[6-7]. TiO₂ 或 Ti 负载于某些金属如 Pt、Au、Fe、Co、Ni、Mn、Cr、Cu 和 Hg 或其组合, 如 Sb-Sn、Co-Mn、Ni-Si、Ni-Co-Mo 和 Fe-Cr 均可用于甲醇电氧化^[8]. Ni-Ti 合金在酸性介质中对甲醇氧化的活性比纯 Ni 的或纯 Ti 的大. 表面生成的钝化层可抑制 Ni 的腐蚀^[9]. 由离子植入法制备的 Ni-Ti 薄膜(<100 nm)能促进 NaOH 溶液中葡萄糖的电催化氧化, 与整体块状的 Ni-Ti(55.92:44.08)合金相比, 该薄膜具有更高的电催化活性和更强的耐蚀性^[10]. 然而, 目前有关 Ni-P-TiO₂ 镀层在燃料电池应用的研究仍不多见. 本文针对醇类电催化氧化阳极的易失效现象, 应用黄铜基底制备不同 TiO₂ 含量的 Ni-P-TiO₂ 复合化学镀层, 讨论了该新型镍系阳极电催化剂应用的可行性.

1 实验

1.1 电极的制备

黄铜基底的前处理、镀液成分及操作条件如

文献[11]所述. 配好 Ni-P 镀液, 调好 pH 值, 将一定量的 TiO₂ 颗粒加入镀液, 用超声波加磁力搅拌 30 min, 使其均匀分散在镀液中, 然后放在集热式磁力搅拌器中镀覆, 搅速约为 200 r · min⁻¹. 镀层的化学组成如表 1 所示.

表 1 Ni-P-TiO₂/Cu 镀层的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of the Ni-P-TiO₂/Cu electroless plating coatings

Electrode	TiO ₂ in plating bath/g · L ⁻¹	Composition of coating/% (by mass)		
		Ni	P	TiO ₂
Ni-P/Cu (a)	0	88	12	0
Ni-P-TiO ₂ /Cu (b ₁)	1	75.00	5.96	19.04
Ni-P-TiO ₂ /Cu (b ₂)	3	72.60	7.07	20.33
Ni-P-TiO ₂ /Cu (b ₃)	5	70.97	7.36	21.67

1.2 电化学测试

三电极系统, 由 Ni-P-TiO₂/Cu (b₁、b₂、b₃) 及 Ni-P/Cu (a) 研究电极(表观面积均为 0.25 cm²) 和大面积铂片辅助电极, Hg/HgO (1.0 mol · L⁻¹ KOH) 参比电极组成, 电解液为含不同乙醇浓度的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液. 电化学工作站(CHI660, 上海辰华) 测试电极循环伏安曲线、稳态极化曲

线、计时电流曲线和交流阻抗曲线. 实验之前, 先经 8 次循环伏安扫描, 以使电极表面稳定, 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 乙醇的电催化氧化

图 1 示出 Ni-P/Cu 电极 (a) 在含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线. 从图看出, 溶液无乙醇时 CV 曲线 (1) 正向扫描于 0.45 V 处出现氧化电流峰, 反向扫描在 0.39 V 处也有对应小还原电流峰, 表征 NiOOH 的形成及其再还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 与高择优取向 (200) 镍^[12]、多晶镍^[13] 及镍铬合金电极类似, 如下式:

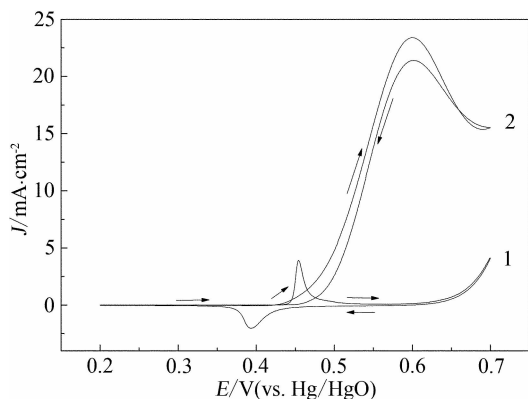


图 1 Ni-P/Cu 电极 (a) 在不含 (1) 和含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) 乙醇的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the Ni-P/Cu electrode (a) in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution containing 0 and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethanol

$C_{\text{ethanol}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: 1. 0; 2. 0.5

在含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 CV 曲线 (2) 于正向扫描 0.44 V 开始起峰, 氧化电流最大值达 $23.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (0.60 V); 反向扫描时, 还出现另一氧化峰, 这可能是吸附乙醇的氧化或者是乙醇氧化中间产物的再氧化. 当电位正向扫描时, 电极表面的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 被氧化成 NiOOH, 乙醇向电极表面扩散被 NiOOH 氧化而消耗, NiOOH 则还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ni-P/Cu 电极 (a) 上乙醇氧化的起始电压值与 NiOOH 形成的电压值对应. 由此可知, Ni-P/Cu 电极 (a) 上乙醇通

过与 NiOOH 反应而被氧化, NiOOH 作为电子转移中介:

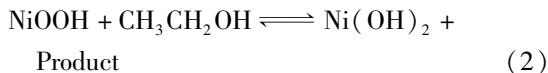


图 2 为不同 TiO₂ 含量 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 b₁、b₂、b₃ 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线. 从图看出电极与 Ni-P/Cu 电极的曲线相似, 而析 O₂ 峰电位正移, Ni³⁺/Ni²⁺ 氧化还原峰电流更高. TiO₂ 含量越高, 氧化还原峰电流越高, 阳极峰电位更正, 阴极峰电位负移. 电极 b₁、b₂、b₃ 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线如图 3 所示. 如图, 在 $0.45 \sim 0.70 \text{ V}$ 电压区间, 无论正向扫描还是反向扫描, 其正电流都很大, 这表明该电位区间的氢氧化镍已对乙醇氧化起到很好的电催化作用. TiO₂ 含量最大的电极 b₃ 电催化活性最高, 其乙醇氧化过程均起始于电子转移中介 NiOOH 的形成, 故 TiO₂ 的渗入加速了 Ni³⁺/Ni²⁺ 氧化还原电对的形成. 该电极在碱性溶液中的 Ni³⁺ 是醇类氧化的必然物, 产生的氧化物如镍氧化物和钛氧化物均可作为电子转移的中介^[6-7]. TiO₂ 还可减小 Ni 晶粒尺寸, 增多活性中心, 改善氧化电催化活性^[14].

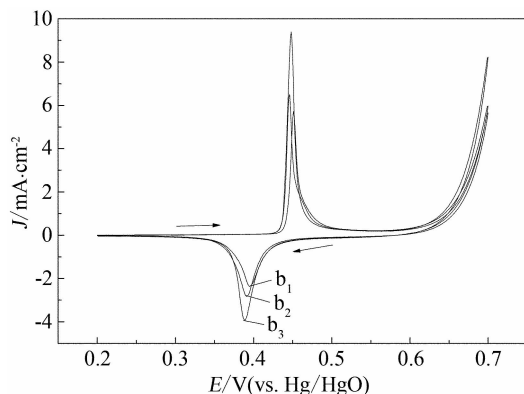


图 2 Ni-P-TiO₂/Cu 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ni-P-TiO₂/Cu electrodes in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

在含有不同浓度的乙醇溶液中, Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₃) 的循环伏安曲线如图 4 所示. 由图可知, 峰电流随乙醇浓度增加而增大, 乙醇浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电催化氧化峰电流达 $95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2.2 计时电流曲线

图 5 给出 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO₂/Cu

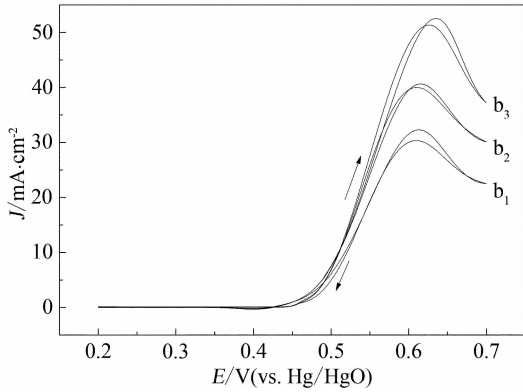


图3 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₁, b₂, b₃) 在含 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安图
 Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Ni-P-TiO₂/Cu electrodes (b₁, b₂, b₃) in 1.0 mol · L⁻¹ KOH solution containing 0.5 mol · L⁻¹ ethanol

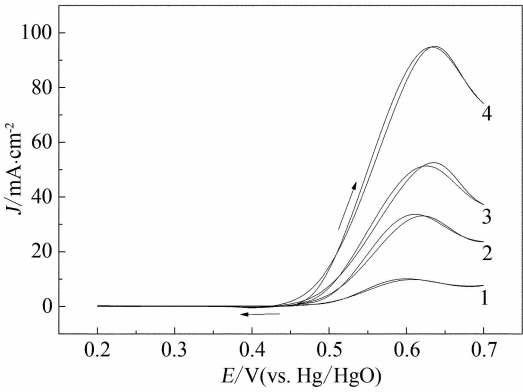


图4 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₃) 在含有不同乙醇浓度的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安图
 Fig. 4 Cyclic voltammograms of the Ni-P-TiO₂/Cu electrode b₃ in 1.0 mol · L⁻¹ KOH solution containing ethanol with different concentrations
 C_{ethanol}/(mol · L⁻¹): 1. 0; 2. 0.3; 3. 0.5; 4. 1.0

电极 (b₁, b₂, b₃) 在 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液中恒电位 0.55 V 的计时电流曲线. 由图可知, Ni-P-TiO₂/Cu 电极比 Ni-P/Cu 电极稳定性更高. 镀层中 TiO₂ 含量越高, 电极的乙醇电催化氧化的稳定性越好. 这可能是镀层上的 TiO₂ 可抑制电极表面的失活并使中间产物 (如 CO) 完全氧化, 从而提高了电极的稳定性.

2.3 稳态极化曲线

图6为 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₁, b₂, b₃) 在 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的稳态极化曲线, 扫速为 0.1 mV

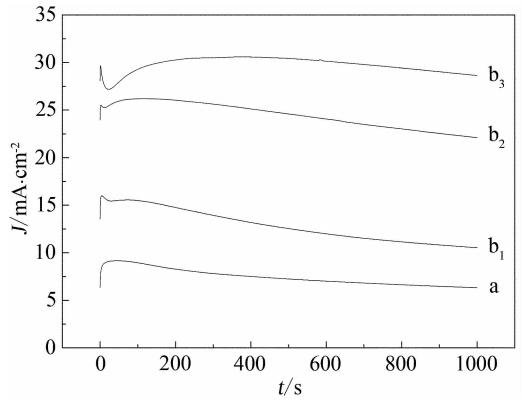


图5 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₁, b₂, b₃) 在含 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液的计时电流曲线
 Fig. 5 Chronoamperometry curves of the Ni-P/Cu electrode (a) and Ni-P-TiO₂/Cu electrodes (b₁, b₂, b₃) in 1.0 mol · L⁻¹ KOH solution containing 0.5 mol · L⁻¹ ethanol

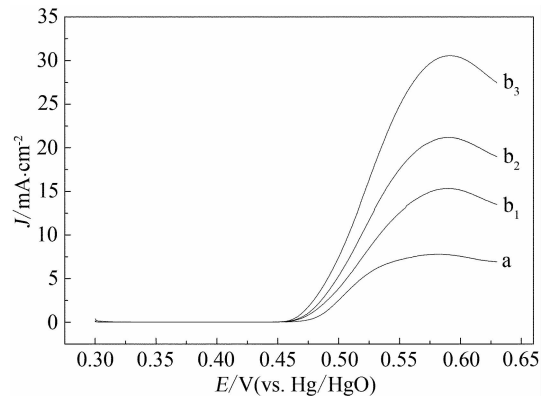


图6 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₁, b₂, b₃) 在含 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的稳态极化曲线
 Fig. 6 Steady polarization curves of the Ni-P/Cu electrode (a) and Ni-P-TiO₂/Cu electrodes (b₁, b₂, b₃) in 1.0 mol · L⁻¹ KOH solution containing 0.5 mol · L⁻¹ ethanol

· s⁻¹. 如图可见, 各极化曲线的氧化电流都随着电位正移而逐渐增大, 且电流增幅随电极的 TiO₂ 含量增加而增大. 电位达 0.63 V 时, 开始析氧. 为了防止析氧对电极的破坏, 电位扫描区间控制于 0.30 ~ 0.63 V 之间为宜. 与其它电极相比, b₃ 电极电催化活性最佳, 其峰电流达 30 mA · cm⁻².

2.4 交流阻抗图谱

图7是 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₁, b₂, b₃) 在 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol ·

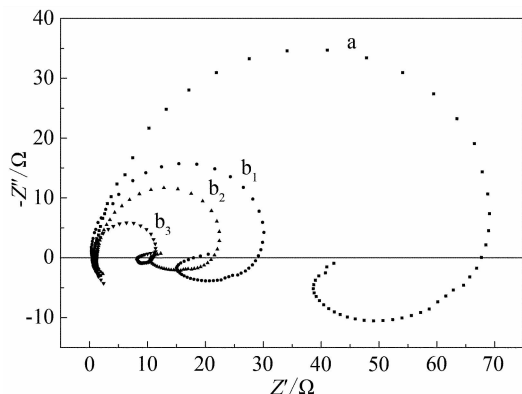


图 7 Ni-P/Cu 电极 (a) 和 Ni-P-TiO₂/Cu 电极 (b₁, b₂, b₃) 在含 0.5 mol · L⁻¹ 乙醇的 1.0 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 7 EIS curves of Ni-P/Cu electrode (a) and Ni-P-TiO₂/Cu electrodes (b₁, b₂, b₃) in 1.0 mol · L⁻¹ KOH solution containing 0.5 mol · L⁻¹ ethanol

L⁻¹ KOH 溶液恒电位 0.55 V 的交流阻抗图谱. 由图可知, 其 Nyquist 图谱由第一象限和第四象限 2 个半圆相连组成. 各电极除出现醇氧化的法拉第阻抗外, 还存在吸附的乙醇或其氧化物等引起的感抗. 其中, 以 Ni-P/Cu 电极 (a) 的电化学阻抗最大, 随着 TiO₂ 含量增加, 电荷迁移阻抗减小, 对应 Nyquist 谱线半圆的直径也较小, 又以电极 b₃ 的为最小, 即其催化效果最优.

3 结 论

于 Ni-P 镀液加入 TiO₂ 颗粒, 由化学复合镀法在黄铜基底制备了不同 TiO₂ 含量的 Ni-P-TiO₂ 复合镀层电极. Ni-P-TiO₂/Cu 电极 b₃ 对常温下 1.0 mol · L⁻¹ KOH 中乙醇的电催化活性最佳, 当乙醇浓度为 1.0 mol · L⁻¹ 时, 其电催化氧化峰电流密度达 95 mA · cm⁻².

参考文献 (References):

[1] Liao Y Y, Chou T C. An amperometric alcohol sensor by using electroless nickel as working electrode [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12(1): 55-59.

[2] Rahim M A A, Hameed R M A, Khalil M W. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(2): 160-169.

[3] Rahim M A A, Hameed R M A, Khalil M W. The role of a bimetallic catalyst in enhancing the electro-catalyticac-

tivity towards methanol oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 135(1/2): 42-51.

- [4] Shible S M A, Suma N D, Dilimon V S. Development of TiO₂-supported RuO₂ composite-incorporated Ni-P electrodes for amperometric measurement of ethanol [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, 129(1): 139-145.
- [5] Vukovic M. The formation and growth of hydrous oxide film on stainless in alkaline solution by potential cycling [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37(1): 111-120.
- [6] Fleischman M, Korinek K, Pletcher D. The oxidation of organic compound at a nickel anode in alkaline solution [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1971, 31(1): 39-49.
- [7] Robertson P M. On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: Mechanistic aspects [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980, 111(1): 97-104.
- [8] Kokkinidis G, Papoutsis A, Stoychev D, et al. Electroless deposition of Pt on Ti-catalytic activity for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 486(1): 48-55.
- [9] Manoharan R, Goodenough J B. Methanol oxidation in acid on ordered NiTi [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1992, 8(2): 875-887.
- [10] Heijman S G J, Stein H N. Electrostatic and sterical stabilization of TiO₂ dispersions [J]. *Langmuir*, 1995, 11(2): 422-427.
- [11] Zeng H X (曾海霞), Wei Z G (魏志钢), Hu G H (胡光辉), et al. Preparation of electroless Ni-P-TiO₂ composite coating [J]. *Plating and Finishing (电镀与精饰)*, 2011, 33(6): 16-19.
- [12] Huang L (黄令), Yang F Z (杨防祖), Xu S K (许书楷), et al. Electrooxidation of ethanol on highly preferred orientation (220) nickel electrode in alkaline media [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2005, 22(6): 590-594.
- [13] Amjad M, Pletcher D, Smith C. The oxidation of alcohol at a nickel anode in alkaline t-butanol/water mixtures [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124(2): 203-206.
- [14] Shible S M A, Dilimon V S. Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(12): 1694-1700.

Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Ni-P-TiO₂ Composite Coating Electrodes

HU Guang-hui* , ZENG Hai-xia, WEI Zhi-gang, PAN Zhan-chang,
XIE Shu-guang, ZOU Yan-di

(*Faculty of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006, China*)

Abstract: The Ni-P-TiO₂ composite coating electrodes with different contents of TiO₂ particulates were prepared by electroless plating technique from Ni-P plating bath containing TiO₂ powders on brass. Cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy were used to test the electrochemical performance of Ni-P-TiO₂/Cu electrodes. It was indicated that the Ni-P-TiO₂/Cu electrodes exhibited very strong electrocatalytic activity toward the oxidation of ethanol in alkaline medium at ambient temperature. The electrocatalytic activity of ethanol oxidation on the Ni-P-TiO₂ electrodes depended on the amounts of TiO₂ in the coatings. The excellent capacity on electrocatalytic oxidation of ethanol was obtained with the electrodes prepared in Ni-P plating bath containing 5 g · L⁻¹ TiO₂.

Key words: electroless plating; Ni-P-TiO₂ composite coating; ethanol; electrocatalytic oxidation