

新型钛基镍电极对肼氧化反应的电催化活性

易清风* 李 磊

(湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

关键词: 钛基镍; 燃料电池; 电催化剂; 水合肼氧化; 电化学氧化

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0166-05

Electrocatalytic Activity of Titanium-supported Nickel Electrode(Ni/Ti) towards Hydrazine Oxidation

YI Qing-Feng* LI Lei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

Abstract: A novel titanium-supported nickel electrode(Ni/Ti) was fabricated by a hydrothermal process using NiSO_4 and hydrazine as raw materials. The structure of Ni/Ti was characterized by SEM and EDS. Oxidation of hydrazine on the Ni/Ti electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution was studied with cyclic voltammograms(CV) and chronoamperometry(CA). The results show that Ni/Ti electrode was electrochemically active towards hydrazine oxidation. The high current density was recorded on the Ni/Ti electrode, and the onset potential for the hydrazine oxidation was -0.3 V as the hydrazine concentration was $70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. This novel nickel electrode would be a promising anodic material used in direct hydrazine fuel cells.

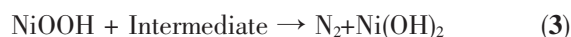
Key words: titanium-supported nickel; fuel cells; electro-catalyst; hydrazine oxidation; electro-oxidation

肼(N_2H_4)易溶于水,其水溶液称为水合肼,是一种重要的有机化工产品,被广泛应用于制药工业、农药生产和军事工业。由于水合肼具有较高的理论比能量,在被建议应用到燃料电池中后,水合肼在不同金属电极表面上的氧化就被广泛研究,这些金属电极包括 $\text{Ag}^{[1,2]}$ 、 $\text{Au}^{[3,4]}$ 和 $\text{Pt}^{[5,6]}$,这些金属对水合肼的电化学氧化都表现出优异的催化活性。与这些金属相比,金属 Ni 价格要低的多,而且又对肼的氧化同样具有良好的电催化活性,受到了许多学者的关注。在碱性溶液中, Ni 容易形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 它主要有 α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 两种形式,在较高的氧化电位下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 会进一步氧化为 β - NiOOH 和 γ - NiOOH 。

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对对许多有机物都表现出很高的催化活性^[7-9]。反应如下:



Nesterov 和 Korovin^[10]也已经报道了镍电极在碱性溶液中对水合肼电化学氧化的研究。他们认为水合肼在镍电极表面的氧化过程是受扩散控制过程,其机理包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在碱性溶液中氧化为 NiOOH 后,然后 NiOOH 对水合肼进行氧化等过程,反应如下:



同时,水合肼也被认为是一种致癌物质和神经

收稿日期:2008-07-18。收修改稿日期:2008-09-18。

国家自然科学基金(No.20876037)、湖南省教育厅重点项目(No.07A019)和教育部留学回国人员科研启动基金项目([2007]1108)资助。

*通讯联系人。E-mail: yqfy2001@yahoo.com.cn

第一作者:易清风,男,博士,教授;研究方向:电化学与电极材料。

毒素,这些都会给人体的健康造成很大的伤害,特别是对肝脏和大脑会造成伤害^[11-13]。因此,水合胂氧化的研究就显得非常重要。电化学研究方法作为一种可靠、敏感的研究手段,通过它可以对水合胂的氧化的机理和动力学进行研究,也可以对水合胂进行检测。因此,探索对胂氧化反应具有高的电催化活性的新型电极材料的制备,对直接胂类燃料电池的研究具有重要意义。

本文采用水热法制备了一种新型的钛基镍电极材料(Ni/Ti)。采用钛作为基体主要是因为其具有很好的耐腐蚀性和相对比较便宜的价格^[14,15]。通过循环伏安,计时安培和线性扫描等技术,研究了碱性溶液中水合胂在 Ni/Ti 电极上的电化学氧化情况。

1 实验部分

实验所用水均为去离子水再经二次蒸馏后的纯水,氢氧化钠、水合胂均为分析纯试剂,钛片含 Ti ≥ 99.2%。电化学测量在三电极玻璃电解槽中进行,对电极为大面积铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。工作电极为 Ni/Ti 电极,其制备过程为预先将 4 mm×5 mm 的钛基体表面打磨,电流密度也以此几何面积计算,5% Na₂CO₃ 溶液热洗去油污后,放入 18% HCl 溶液于 85 ℃下酸蚀 10 min,用大量纯水冲洗,再超声清洗 15 min,置入水热反应器中,依次加入 10 mL 15 mmol·L⁻¹ NiSO₄ 溶液和 0.5 mL 质量分数为 5% 水合胂溶液,在红外干燥箱中 120 ℃下反应 10 h,待反应器冷却至室温后,取出样品,在 100 ℃下烘干半小时,制得 Ni/Ti 电极。此电极经过多次实验,发现其具有良好的稳定性和重现性。电子显微镜扫描(SEM)和能谱(EDS)分析在 JEOL JSM-6360 电镜扫描仪上进行。

实验中所有电化学测试都在 AutoLab PG-STAT30/FRA 电化学仪上进行。电解开始前,电解液通高纯氮气(99.99%)20 min 除去溶液中溶解氧。电化学测量过程中,溶液上方始终通氮气以保持惰性气氛。所有测量均在室温(20±2 ℃)下进行。

2 结果与讨论

2.1 电极形态

采用 SEM 对样品电极表面的形态特征进行了表征。从图 1(a)可以看出,钛片表面上形成了致密的纳米片状金属镍颗粒,片直径大小约为 200 nm;图 1(b)是 Ni/Ti 电极的能谱分析图(EDS),能量为

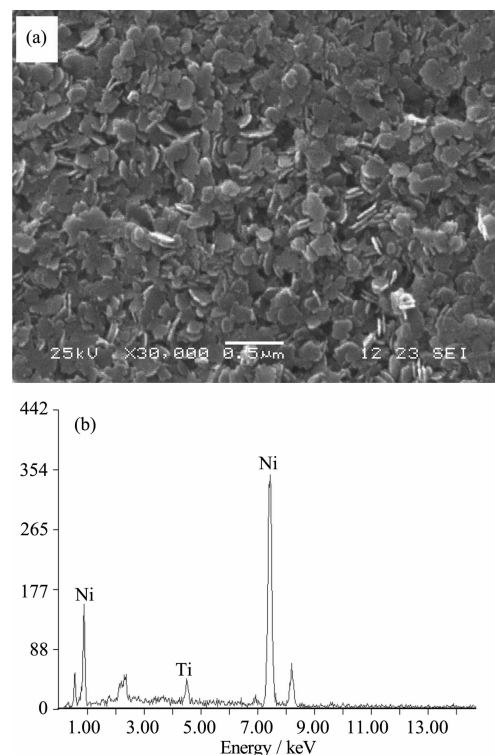


图 1 Ni/Ti 电极扫描电镜(SEM,a)及能谱分析图(EDS,b)

Fig.1 Scanning electron micrographs(SEM, a) and energy disperse spectroscopy(EDS, b) of the sample Ni/Ti

0.85 keV 和 7.5 keV 的峰是金属镍的特征峰,而在 4.5 keV 产生的吸收峰是金属钛的特征峰。

2.2 Ni/Ti 电极的电化学特性

采用循环伏安法研究了 Ni/Ti 电极的电化学性能,图 2 表明在碱性溶液中经 750 次循环伏安活化后,在 370 mV 附近出现 Ni²⁺/Ni³⁺氧化还原电对的阳极氧化峰,同时在其表面生成活性物质 NiOOH。从图中可以看到,随着扫描速度的增加,阳极峰的峰电位不断向正方向移动,而阴极峰的峰电位则稍稍发

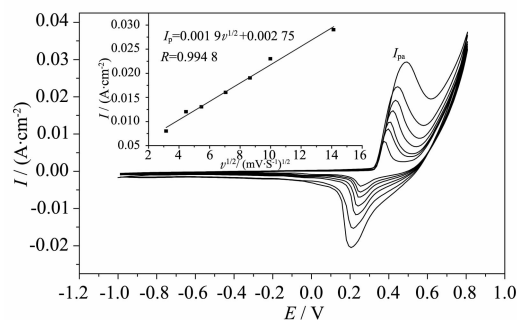


图 2 Ni/Ti 电极在 1.0 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中不同扫速的循环伏图,插入图为相对应的 $I_{pa} \sim v^{1/2}$ 关系曲线图

Fig.2 Cyclic voltammograms for Ni/Ti in 1mol·L⁻¹ NaOH at potential sweep rates of 10, 20, 30, 50, 75, 100 and 200 mV·s⁻¹, Inset: $I_{pa} \sim v^{1/2}$ relationship

生了负移,同时阴阳极峰的峰电流密度都随着扫速的增加而增大。图 3 中的插图表明阳极峰的峰电流与扫描速度的平方根呈良好的线性关系,说明由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 生成 NiOOH 的电化学反应是一个扩散控制过程^[15]。

从图 3 中我们可以观察到,在 Ni/Ti 电极上氧化峰的峰电流密度为 $28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,而在多晶镍电极上氧化峰的峰电流密度约为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,尤其值得

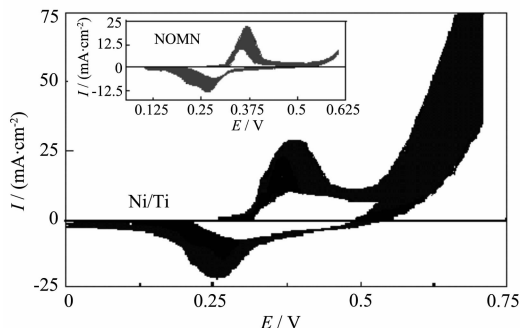


图 3 多晶镍(NOMN)电极和 Ni/Ti 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速扫描 750 次的循环伏安图

Fig.3 Cyclic Voltammograms of the sample Ni/Ti electrode and nickel electrode for consecutive 750 times scans in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution at a potential sweep rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

注意的是,在电位高于 0.5 V 时,在 Ni/Ti 电极上的电流密度要远远高于多晶镍电极,我们推断这可能是因为钛基表面上分散了大量的片状金属镍小颗粒,增大了其比表面积,从而导致电流密度的剧增。

2.3 Ni/Ti 对水合肼氧化的电催化活性

图 4 为 Ni/Ti 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中加入不同浓度水合肼的循环伏安图。从图中可以观察到,在加入水合肼的浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,阳极峰的起始电位提前到 0.1 V ,随着水合肼的浓度不断增大($10 \sim 70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),阳极峰的峰电流密度不断的增大而且肼氧化的起始电位不断负移,在肼浓度为 $70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,起始氧化电位为 -0.30 V (vs SCE),阳极氧化峰为反应(2)和反应(3)的反应峰。而在反向扫描时,阴极峰峰电流密度不断的减小,在加入的水合肼浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阴极还原峰完全消失。这是由于在 NaOH 溶液中,加入水合肼后,发生反应(2)和反应(3),反应(2)消耗了大量的 NiOOH ,随着水合肼浓度的增大,反应速度不断增大,导致了阳极峰峰电流密度的增大。同时反应产生了大量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,导致了反应(1)更快的进行。同时,由于水合肼浓度的增大,反应(2)消耗了大量的 NiOOH ,使得还原峰的电流密度减小。

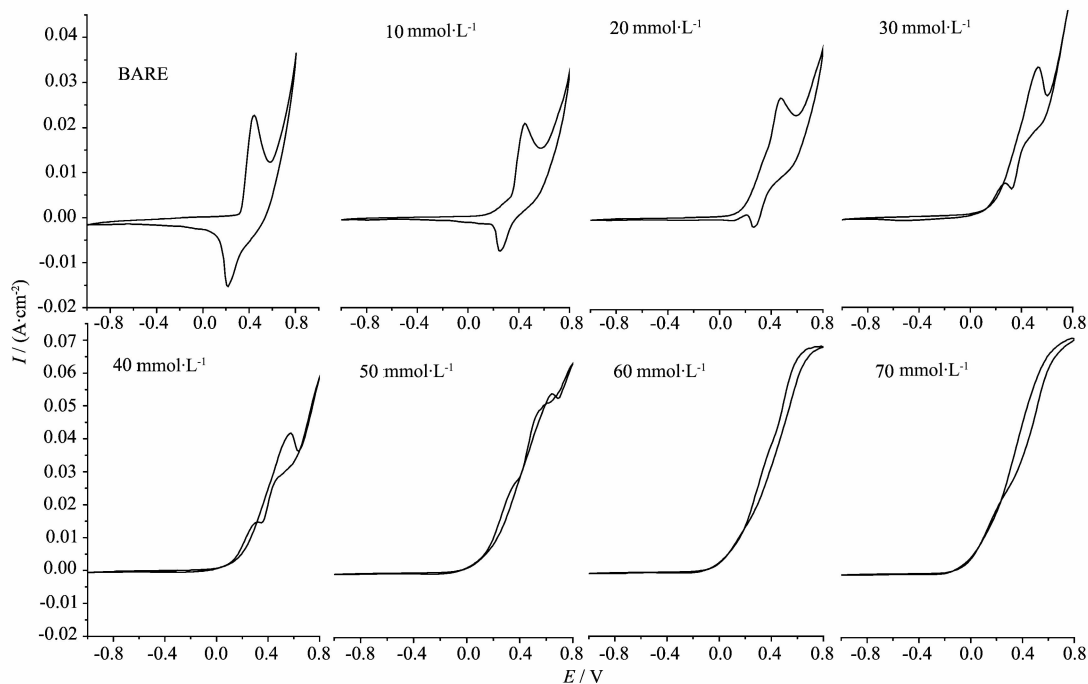


图 4 Ni/Ti 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中,加入不同浓度的水合肼,扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安图

Fig.4 CV curves of the Ni/Ti electrode from $-1.2 \sim 0.8 \text{ V}$ at the scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution with the various concentrations of hydrazine

图 5 为 Ni/Ti 电极在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中加入 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水合肼后, 扫速从 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 到 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安图。从图中可以看到, 随着扫描速度的增加, 阳极峰的峰电位不断向正方向移动, 阳极峰峰电流密度随着扫速的增加而增大, 阴极峰的峰电流密度也随扫速的增大而增加。这是因为加入水合肼后, 发生了反应(2)和反应(3), 随着扫速的增大, 反应(2)的反应速度不断增大, 导致了阳极和阴极的峰电流密度不断增大。从插入图中可以发现, 阳极峰峰电流密度与扫描速度的平方根呈良好的线性关系, 这也说明水合肼在 Ni/Ti 电极上的电化学反应是一个扩散控制过程。

采用计时电流法进一步研究了 Ni/Ti 电极对水合肼电化学氧化的催化特性。图 6 是 Ni/Ti 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中加入不同浓度水合肼的电位阶跃图, 阶跃电位为 400 mV 。图 6(a)表明, 当加入水合肼后, 电位阶跃至稳态后的电流密度均随着水合肼浓度的增加而增大。从 Ni/Ti 电极上水合肼浓

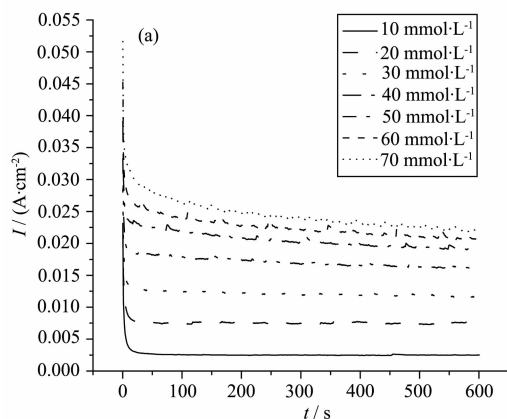


图 6 Ni/Ti 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 含不同浓度的水合肼的电位阶跃图(a)以及稳态电流密度($t=600 \text{ s}$)与水合肼浓度对应图(b), 阶跃电位 400 mV

Fig.6 Chronoamperograms of Ni/Ti electrode in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution with different hydrazine concentrations of 10, 20, 30, 40, 50, 60 and $70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a), and variations of currents measured I at boost against hydrazine concentration (b), Potential step was 400 mV

3 结 论

以硫酸镍为原料, 采用水热法制备了一种新型钛基镍电极(Ni/Ti)。在实验控制条件下得到了尺寸均匀, 大小为 200 nm 左右片状的镍金属颗粒。通过循环伏安、电位阶跃等电化学方法对水合肼电化学氧化进行了研究, 在水合肼的浓度为 $70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其氧化峰峰电流密度达到 $70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 氧化的起始电位为 -0.3 V , 其催化氧化过程主要包括碱性溶液中 Ni 的活化过程 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化还原电对形成)、

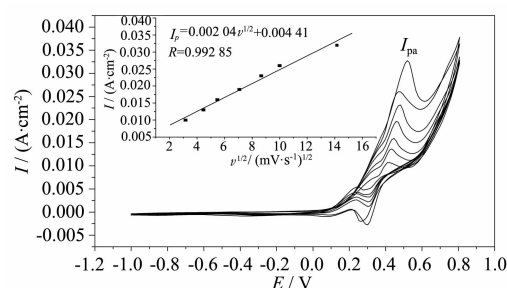
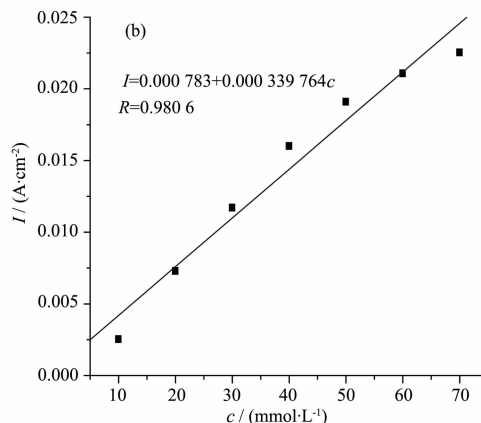


图 5 Ni/Ti 电极在含有 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水合肼溶液中, 以不同扫速扫描的循环伏安图, 插入图为相对应的阳极峰电流密度 $I_{pa} \sim v^{1/2}$ 关系曲线图

Fig.5 Cyclic voltammograms for Ni/Ti in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH+ $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrazine at potential sweep rates of 10, 20, 30, 50, 75, 100 and $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Inset: $I_{pa} \sim v^{1/2}$ relationship

度与对应的稳态电流密度的关系曲线图(图 6(b))中可以看出, 水合肼浓度与相应的稳态电流密度呈现较好的线性关系, 说明该电极也可以用于检测低浓度水合肼的浓度。



NiOOH 进一步氧化水合肼等过程。良好的电化性能说明这种新型钛基镍电极(Ni/Ti)有望作为肼燃料电池的阳极材料, 也可用于对肼的检测。

参考文献:

- [1] Gao G, Guo D, Li H. *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*:1582~1586
- [2] Ozoemena K I, Nyokong T. *Talanta*, **2005**, *6*:162~168
- [3] Guo D, Li H. *Carbon*, **2005**, *43*:1259~1264

- [4] Korinek K, Koryta J, Musilova M, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1969**,**21**: 319~325
- [5] García Azorero M D, Marcos M L, J Velasco González, et al. *Electrochim. Acta*, **1994**,**39**:1909.
- [6] Li F, Zhang B, Wang E, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **422**:27~33
- [7] Kauler J, Schaefer H J. *Tetrahedron*, **1982**,**38**:3299~3302
- [8] Zhang Q, Xu Y H, Wang X L. *Chem. Phys.*, **2004**,**86**:293~297
- [9] Yi Q F, Huang W, Zhang J J, et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**,**610**:163~170
- [10] Nesterov B P, Korovin N V. *Soviet Electrochem.*, **1966**,**2**: 1184
- [11] Garrod S, Bollard M E, Nicholls A W, et al. *Chem. Res. Toxicol.*, **2005**,**18**:115~122
- [12] Vernot E H, MacEwen J D, Bruner R H, et al. *Fund. Appl. Toxicol.*, **1985**,**5**:1050~1064
- [13] Mo J W, Ogorevc B, Zhang X, et al. *B. Pihlar, Electroanalysis*, **2000**,**12**:48~52
- [14] Yi Q F, Chen A C, Huang W, et al. *J Electrochemistry Communications*, **2007**,**9**:1513~1518
- [15] Yi Q F, Zhang J J, Huang W, et al. *Catalysis Communications*, **2007**,**8**:1017~1022