高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

钛网负载铂枝晶高效电催化丁二烯选择性加氢性能

管泽龙[1]，李子丹[1]，罗皓文[1]，王婉仪[2]，黄传峰[2]，苏宝连[1,3]，王　朝[1]
（1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室，2. 化学化工与生命科学学院，武汉 430070；
3. 那慕尔大学无机材料化学实验室，那慕尔 B-5000）

摘要　通过控制电沉积时间(x)，在钛网表面构筑了具有树突状枝晶铂催化剂(Pt_x/Ti)，并以水为活性氢([H])源，实现了对单烯烃大宗化学品中二烯烃杂质的高效清洁电催化选择性加氢，探究了其在低电流密度区间的催化性能及反应机制．结果表明，当电流密度为−6.25 mA/cm²时，$Pt_{1200\ s}$/Ti电极表现最优，丁二烯转化率达73%，目标产物法拉第效率超75%，且连续反应8 h后性能衰减低于3%．反应动力学解析揭示了铂枝晶表面丁二烯选择性加氢反应机理：在低电流密度(0~6.25 mA/cm²)下，丁二烯优先吸附并与[H]结合生成丁烯；在中等电流密度(6.25~10 mA/cm²)下，过量[H]推动反应向丁烯过度加氢偏移，导致选择性下降；在高电流密度下，过量[H]耦合生成H_2，显著降低法拉第效率．

关键词　丁二烯；选择性加氢；铂枝晶电极；电催化；电沉积
中图分类号　O646　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250342

Electrocatalytic Butadiene Selective Hydrogenation over Platinum Dendrite Surfaces on Ti Mesh

GUAN Zelong[1], LI Zidan[1], LUO Haowen[1], WANG Wanyi[2], HUANG Chuanfeng[2], SU Baolian[1,3], WANG Zhao[1*]
(*1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, 2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*; *3. Laboratory of Inorganic Materials Chemistry (CMI), University of Namur, Namur* B-5000, *Belgium*)

Abstract　In this study, titanium mesh supported dendritic platinum (Pt) branch catalyst (Pt_x/Ti) was synthesized by an *in situ* electrodeposition method for the efficient butadiene selective hydrogenation, which is driven by electricity with water as the source of intermediate hydrogen [H]. It shows that the Pt/Ti with 1200 s of electrodeposition ($Pt_{1200\ s}$/Ti) has a superior performance at a current density of −6.25 mA/cm², reaching a butadiene conversion rate of 73% and a target product Faraday efficiency exceeding 75% after 8 h of time on stream. Further analysis reveals that, at current density below 6.25 mA/cm², butadiene preferentially adsorbs and reacts with the [H] to form butene with high selectivity; with an increase of current density to 6.25—10 mA/cm², the excessive [H] drives the reaction toward over-hydrogenation of butene, leading to decreased selectivity; moreover, at current density above 10 mA/cm², partial [H] atoms are combined to H_2 gas, leading to a significant decrease in the Faraday efficiency. This study provides a direction for designing highly stable, selective olefin hydrogenation electrocatalysts.

Keywords　Butadiene; Selective hydrogenation; Platinum dendritic electrode; Electro-catalysis; Electrodeposition

收稿日期：2025-11-07. 网络首发日期：2025-12-15.
联系人简介：王　朝，男，博士，研究员，主要从事能源环境催化方面的研究．E-mail: zhao.wang@whut.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22293022)和武汉市黄鹤英才计划项目(批准号：202501jc0252)资助．
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22293022) and the "Wuhan Yingcai" Program, China(No. 202501jc0252).

低碳烯烃(C_2~C_4)作为合成关键化学品(如塑料、合成橡胶、合成纤维等)的主要原料,总年产量超过3亿吨,是全球产量最大的化工产品[1]. 目前,工业上主要通过石脑油蒸汽裂解等方式生产低碳烯烃(如乙烯、丙烯和丁烯等). 然而,通过这种方式得到的低碳烯烃产品中存在炔烃、双烯烃杂质(0.3%~0.6%). 这些杂质在烯烃聚合过程中会毒化聚合引发剂(如齐格勒-纳塔催化剂)导致聚合度、分子量下降从而影响聚合物产品质量. 为了获得聚合级低碳烯烃原料,炔烃、二烯烃杂质浓度需严格控制在0.0005%以下[2-4].

目前,工业上通常采用热催化选择性加氢作为低碳烯烃生产后端工艺的除杂手段[5,6]. 然而,低碳烯烃的热催化除杂工艺存在不容忽视的几大缺陷:首先,过量氢气作为氢源(H_2和C_4H_6摩尔比在2~30之间)致使加氢过程中存在严重安全风险[7];其次,反应过程依赖高温条件(100~300 ℃),导致能耗过高[8];另外,过量的氢气参与反应使得烯烃过度加氢生成烷烃,造成烃资源浪费[9,10]. 因此,开发环保、经济的选择性加氢除杂策略是迫切需要的.

以水为氢源的电催化选择性加氢除杂方法因其低碳排放、安全性高以及低能耗等特点而备受关注[11]. 通过调控电流密度来控制活性氢物种的生成速率,从而对目标杂质进行靶向加氢,避免过度加氢生成烷烃杂质. Zhu等[12]将$Pd(acac)_2$和$Fe_2(CO)_9$在油胺和抗坏血酸的混合溶液中共还原得到超薄铁钯纳米片(PdFe NPs),并用于催化2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBY)选择性加氢制烯醇. 在−0.6 V的还原电位下,PdFe NPs于2 h内实现MBY的完全转化,目标产物选择性保持在90%以上. 然而,在液相催化体系中,反应物(如气体H_2、CO_2,液体有机物)需从体相传输至电极表面活性位点,产物需从表面脱附并传输至体相,液相传质限制会导致电极表面实际反应物浓度偏低,电流密度下降[13,14];产物若无法及时从电极表面脱附则会覆盖活性位点,并发生过度反应生成杂质,且在液相反应池中难以分离产物[15]. 因此,突破液相传质限制与优化产物提纯成为了电催化选择性加氢的研究重点.

Yan等[16]提出了一种室温下电化学辅助选择性丁二烯加氢工艺,以水为氢源、钯膜为催化剂,实现了电解水产氢与气相反应物加氢的分离. 该工艺采用固定床反应器,其中,液相产氢池、钯膜催化剂、气相加氢池呈现三明治结构. 利用钯膜的“氢渗透”特性,H^+在钯膜的液相产氢侧还原成活性氢原子[H]并溶解于钯晶格中,在浓差扩散的影响下向气相加氢池扩散并与丁二烯发生加氢反应. 电流密度为−20 mA/cm^{2}时,丁二烯转化率超过97%时,烯烃选择性维持在约92%,且连续运行360 h仍保持稳定,总能耗仅为0.003 W·h/mL$_{butadiene}$. 电化学辅助选择性加氢工艺避免了传统热催化加氢工艺中高能耗、高风险等问题,同时将气液相反应分离,提高了催化加氢效率,为低碳烯烃催化加氢提供了新途径[17]. 然而,电辅助催化加氢工艺依赖具有“氢渗透”特性的贵金属钯膜作为催化剂,高成本问题使得该工艺难以实现工业化应用. 基于此,开发具有经济可行性的电催化选择性加氢体系是工业化应用的重要前置条件. Zhang等[18]在常温下以水为氢源,通过原位电沉积法于碳纸气体扩散层上制备了铜树突状枝晶催化剂,对含1%乙炔的粗乙烯流实现97%的高选择性,以9.6×10^4 mL·g$_{cat}^{-1}$·h^{-1}的大空速持续产出乙炔含量仅0.0004%的聚合级乙烯,并展现优异的长期稳定性. 基于气体扩散电极的铜基催化剂,舍弃了上述电辅助催化体系中“氢渗透”步骤,于催化层处形成“气-液-固”三相界面进行原位析氢加氢反应[19,20],进一步提升催化加氢效率. 然而,在工业级电流密度下,催化剂表面不可避免地发生析氢副反应[21],电子利用率和能耗急剧增加,开发低能耗高法拉第效率的电催化加氢体系是响应“双碳目标”的必然发展趋势[22].

本文采用原位电沉积法于钛网表面构建铂枝晶阵列,通过设计以Pt_x/Ti电极为隔膜的气液分离式反应器,并以丁二烯选择性加氢为探针反应,解析了在低电流密度下铂枝晶表面的催化加氢行为,实现在“气-液-固”三相界面处进行原位生成活性氢原子与丁二烯加氢消耗活性氢原子的高效耦合. 结果表明,在超低电流密度下,$Pt_{1200\ s}$/Ti电极展现出了73%的丁二烯转化率以及超过75%的产物法拉第效率. 通过对不同气氛电解液体系下的塔菲尔斜率进行分析,揭示了铂枝晶表面丁二烯加氢反应的竞争反应机制. 研究构建了低能耗、高效催化的电催化反应体系,期望在后续集成式模块化反应堆的构建中提供研究思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(分析纯)和浓硫酸(纯度98%)，国药基团化学试剂有限公司；氯化钯(纯度99.9999%)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；0.3%的1,3-丁二烯与氩气混合气，武汉纽瑞德特种气体公司；去离子水(电阻率≥18.25 MΩ·cm)；600目纯钛网(纯度99.99%)，邢台金属材料大全有限公司.

Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)，德国Bruker公司；Hitach S-4800型扫描电子显微镜(SEM)，日本日立公司；CS300M型单通道电化学工作站，武汉思科特仪器股份有限公司；iN10-iS50型显微傅里叶变换红外光谱系统，美国赛默飞世尔科技公司；GC2030Smart型气相色谱仪，武汉泰特沃斯科技有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Pt_x/Ti电极的制备与表征 通过原位电沉积法，于2.50 mm×2.50 mm×0.45 mm尺寸的600目纯钛网上以恒定还原电位−0.55 V制备了铂枝晶阵列[23]. 首先，将钛网依次置于无水乙醇和去离子水中各超声清洗15 min，以去除钛网表面附着的灰尘、有机物杂质等. 将超声清洗后的钛网置于称量纸上干燥后，安装于铂片电极夹上并置于1.0×10^{-3} mol/L H_2PtCl_6溶液中. 采用恒电位极化法，在−0.55 V还原电位下按照时间梯度(600，900，1200，1800和2400 s)进行沉积，依次使用无水乙醇、去离子水洗涤干燥后得到钛网负载铂枝晶电极，记为Pt_x/Ti，其中x代表电沉积时间.

电化学测试在三电极体系中进行，其中，电解液为1 mol/L H_2SO_4，Pt_x/Ti催化剂为工作电极，铂丝电极为对电极，Ag/AgCl电极为参比电极. 通过循环伏安法(CV)分别在法拉第区间和非法拉第区间测试，以表征催化剂的氧化还原行为及电化学活性面积[24]. 进一步，分别向1 mol/L H_2SO_4中通入氩气、丁二烯、丁烯以及丁烷至饱和，在不同饱和气氛的电解液中进行线性扫描伏安(LSV)测试，以评估Pt_x/Ti催化剂对不同气体的电流响应. 在1 mol/L H_2SO_4中采用LSV测试法表征Pt_x/Ti催化剂的析氢过电位，比较不同电沉积时间对Pt_x/Ti催化剂析氢能力的影响.

1.2.2 丁二烯的电化学选择性加氢测试 相比于当前工业中预混过量氢气的固定床热催化反应过程及存在的问题[图1(A)]，设计搭建了一种由液相腔室、膜催化剂和气相腔室组成的微通道反应装置

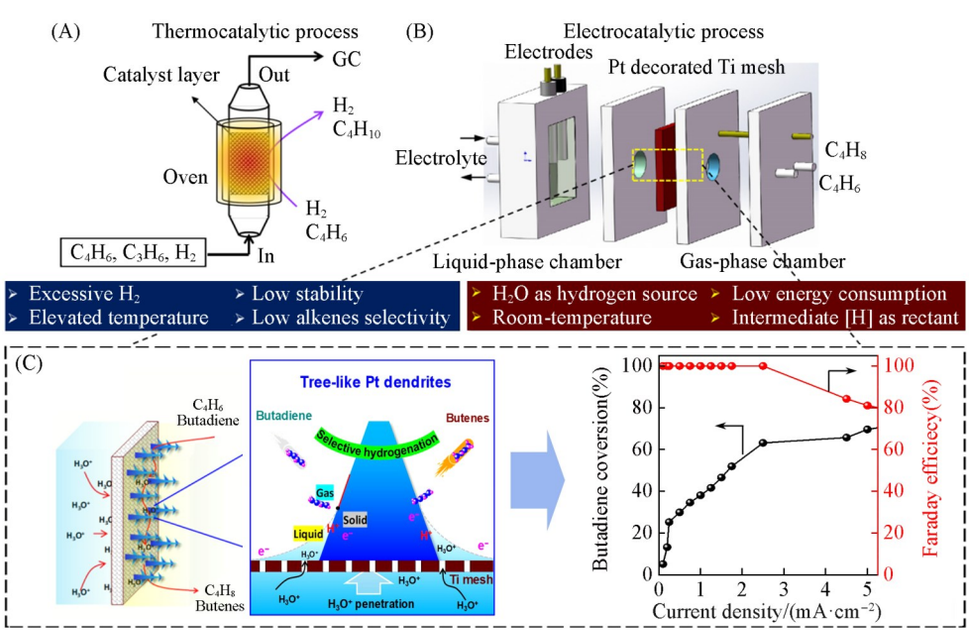


Fig. 1 Schematic diagram of thermal catalytic olefin process(A), schematic diagram of electrocatalytic process(B), proposed process and catalytic performance of semi-hydrogenation over Ti mesh supported platinum dendrites(C)

[图1(B)]，通过液相电解质内电驱动膜催化剂电极电解水产生的吸附态氢原子为氢源，并在气体腔室内膜催化剂/电解质/反应气体之间的气/固/液三项界面处实现催化加氢反应[图1(C)]. 在此，以丁二烯的选择性加氢生成丁烯为探针反应，将0.3% 丁二烯/氩气混合气通入微通道反应器中. 调变不同反应参数(如电流密度、气体流速、电解质流速等)，将产物气体经干燥后通入气相色谱进行分析，计算丁二烯转化率以及产物选择性：

$$\text{Conversion} = \frac{S_{\text{Products}}}{S_{\text{Products}} + S_{\text{Butadiene}}} \times 100\% \tag{1}$$

$$\text{Selectivity}_{\text{Butene}} = \frac{S_{\text{Butene}}}{S_{\text{Butene}} + S_{\text{Butane}}} \times 100\% \tag{2}$$

$$\text{FE}_1 = \frac{z_1 Fn_{\text{Butene}} + z_2 Fn_{\text{Butane}}}{It} \times 2 \times 100\% \tag{3}$$

$$\text{FE}_2 = \frac{z_1 Fn_{\text{Butene}} + z_2 Fn_{\text{Butane}}}{It} \times 100\% \tag{4}$$

式中：S_{Products}代表产物在气相色谱中的信号峰积分面积；$S_{\text{Butadiene}}$代表丁二烯的信号峰积分面积；S_{Butane}代表丁烷的信号峰积分面积；z_1和z_2分别代表生成丁烯、丁烷所消耗电子数；n_{Butene}和n_{Butane}(mol)分别为丁烯和丁烷摩尔数；F(96485 C/mol)为法拉第常数；I(A)为通过催化剂的电流；t(s)为反应时间.

2 结果与讨论

2.1 Pt_x/Ti电极的结构与形貌表征

首先，采用SEM对不同电沉积时间下Pt_x/Ti电极的表面形貌进行表征. 如图2(A)所示，钛网纤维呈现席型编织结构，表面呈现明显粗糙度，存在不规则凸起与凹陷. 如图2(B)所示，沉积时间为600 s时，铂在钛纤维表面呈现表面粗糙的颗粒状. 图2(C)给出了$Pt_{900\ s}$/Ti电极的表面形貌，可以观察到铂颗粒表面出现细小树突状枝晶结构. 随着电沉积时间的增加，如图2(C)~(F)所示，铂由颗粒状逐渐生长形成树突状枝晶簇结构，面密度逐渐增大. 通过能量色散X射线能谱(EDX)分析可以得出，钛纤维表

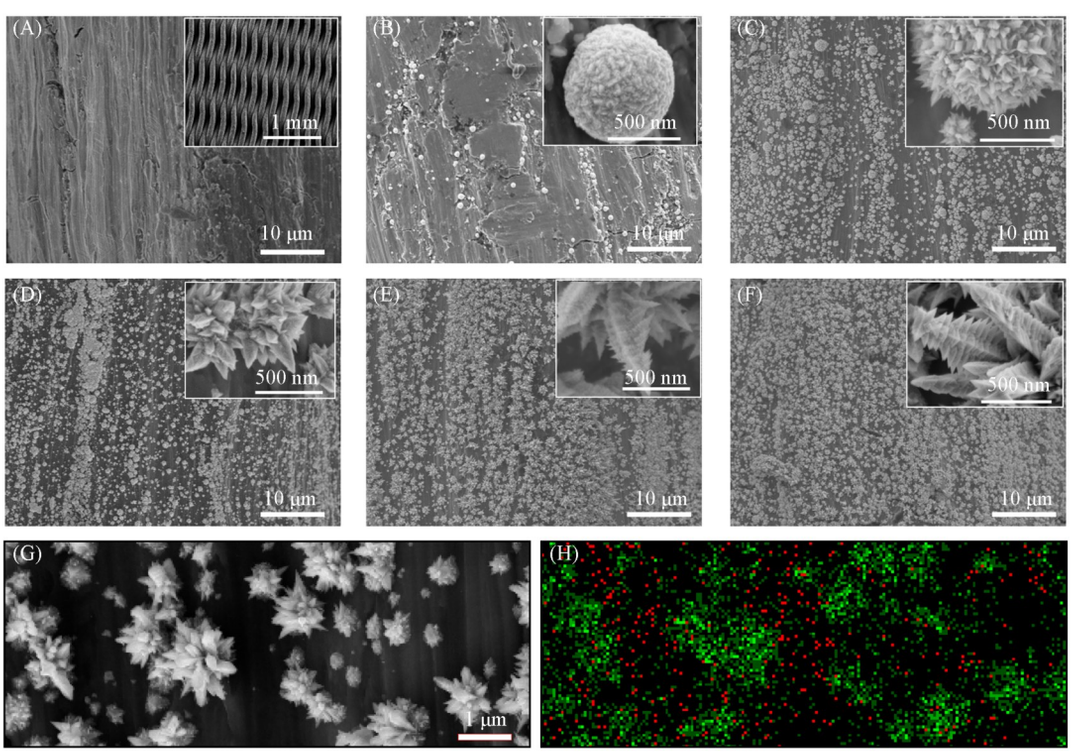


Fig. 2 SEM images of Ti(A), $Pt_{600\ s}$/Ti(B), $Pt_{900\ s}$/Ti(C), $Pt_{1200\ s}$/Ti(D), $Pt_{1800\ s}$/Ti(E) and $Pt_{2400\ s}$/Ti(F), SEM image(G) and EDX mapping image(H) of $Pt_{1200\ s}$/Ti

面铂枝晶结构分布均匀[图2(G)和(H)].

对Pt_x/Ti样品进行XRD测试来检测铂枝晶的晶体结构信息. 如图3所示, 在2θ=40.2°, 46.8°处, 检测到Pt(111)和(200)晶面的衍射峰, 衍射峰强度随着电沉积时间的增加而增强. 铂金属原子以同质粒子作为晶种, 在钛纤维表面通过布朗运动扩散至表面附着, 优先在高指数晶面如(111)和(200)晶面生长[25,26], 暴露大量不饱和位点及尖端位点. 这是由于在铂颗粒的非平衡生长过程中, 钛纤维表面的缺陷位点成为铂的成核中心, 使得铂颗粒表面局部曲率半径增大, 尖端区域电场强度分布集中. 铂颗粒尖端区域的强电场会加速铂离子的迁移速率, 同时降低尖端表面的还原过电位, 导致尖端的沉积速率远高于侧面, 铂颗粒逐渐向更尖锐的铂枝晶形貌生长, 这也与图2中SEM照片的结果一致[27].

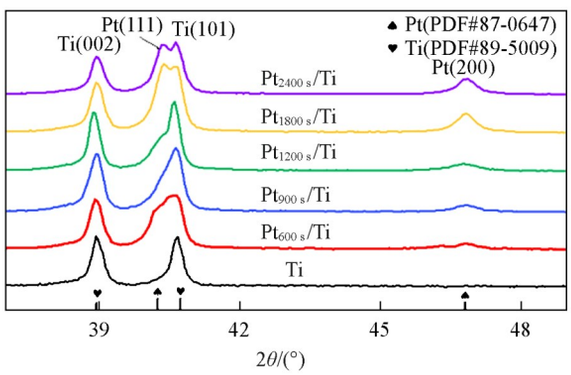


Fig. 3 XRD patterns of all samples

2.2 Pt_x/Ti电极对丁二烯的催化性能

采用浓度为0.3%的丁二烯/氩气混合气体作为反应物, 在1 mol/L H_2SO_4电化学体系中对Pt_x/Ti电极进行催化性能测试. 由图4(A)可知, 电沉积时间为600 s时, 丁二烯转化率较低, 稳定在23%左右; 而当电沉积时间延长至900 s时, 丁二烯转化率同比提升至54%左右; 电沉积时间延长至1200~2400 s时, 丁二烯转化率提升至71%左右. 结合图2(B)~(F)可以发现, 随着铂颗粒由具有粗糙表面的颗粒状

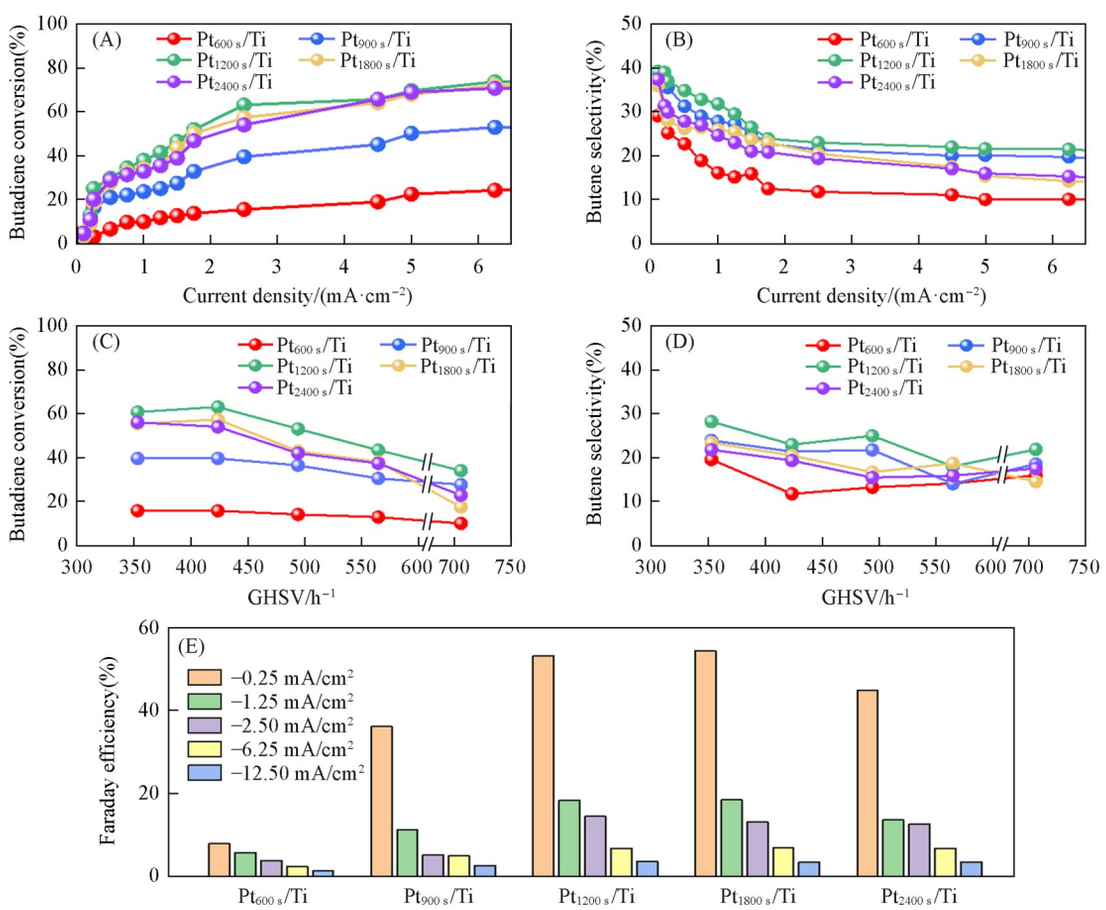


Fig. 4 Butadiene conversion(A) and butenes selectivity(B) under different current densities, butadiene conversion(C) and butenes selectivity(D) under different gas hourly space velocity(GHSV) at 6.25 mA/cm², Faraday efficiency at different current densities in (A)(E)

生长为树突状枝晶结构，丁二烯的转化率呈先上升后趋于稳定的变化趋势，这是由于铂原子在钛网表面沿着高指数晶面增长，原子配位不饱和度逐渐提升，枝晶尖端原子配位数降低[28]，表面能升高，从而展现出对丁二烯更高的催化活性.

图4(A)和(B)分别展示了在不同电流密度下丁二烯转化率与丁烯选择性的变化规律. 随着电流密度的增大，丁二烯转化率先快速上升，随后趋于平缓；而丁烯选择率先逐渐下降，之后趋于稳定. 还原电流密度在0~3 mA/cm^{2}时，活性氢原子生成速率较低，为反应速率控制步骤，在此电流密度范围区间，丁二烯转化率由0迅速增长20%~60%. 当还原电流密度在3 mA/cm^{2}以上时，活性氢原子供应充足，电流密度增加时，丁二烯转化率提升仅为5%~10%，此时，反应速率受到铂枝晶表面吸附的丁二烯浓度限制. 图4(C)显示了丁二烯的转化率随体积空速(GHSV)增加呈现先升高后降低的规律. 丁二烯体积空速由353 h^{-1}增长至424 h^{-1}，此时，丁二烯转化率上升6%，是由于在固定还原电流密度6. 25 mA/cm^{2}下，活性氢原子生成速率大于活性氢原子扩散速率，丁二烯在铂枝晶表面的扩散吸附为控速步骤. 而当丁二烯体积空速持续增加时，转化率下降，此时，活性氢原子生成速率供应不足，活性氢原子的生成再次成为反应控速步骤. 图4(D)显示了丁烯选择性随体积空速变化的规律，随着体积空速增大，各电极丁烯选择性整体呈现平缓波动后略下降的趋势.

图4(E)呈现了不同电沉积样品在电流密度梯度下对加氢目标产物的法拉第效率变化规律. 由图可知，随着电流密度的升高，目标加氢产物的法拉第效率呈逐步下降趋势. 电流密度增大时，电解液中质子或活性氢物种的生成速率显著加快，除参与丁二烯加氢反应外，过量的活性氢物种会在催化剂表面竞争发生析氢反应；随着析氢反应占比的提升，用于目标加氢反应的电子转移效率降低，最终导致目标产物的FE随电流密度的增加而递减.

2.3 Pt_x/Ti电极对丁二烯的催化稳定性

电极稳定性测试可以验证电极在长期反应中的性能保持能力以及揭示电极失活机制. 采用恒定还原电流密度6. 25 mA/cm^2，恒定丁二烯体积空速为424 h^{-1}，对Pt_x/Ti电极进行催化稳定性测试. 图5呈现了不同电沉积时间制备的Pt_x/Ti电极在电催化丁二烯加氢反应中的稳定性. 图5(A)和(B)分别为丁二烯转化率和丁烯选择性随反应时间的变化曲线.

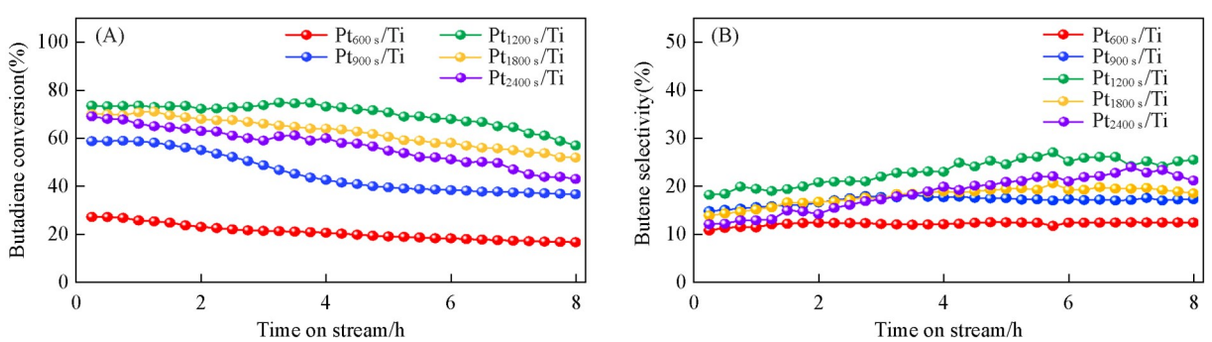


Fig. 5 Butadiene conversion(A) and butenes selectivity(B) at 6. 25 mA/cm^2 under the GHSV of 424 h^{-1}

由图5(A)可见，所有Pt_x/Ti电极的丁二烯转化率均随反应时间的延长呈现不同程度的变化趋势. 其中，$Pt_{1200\ s}$/Ti，$Pt_{1800\ s}$/Ti和$Pt_{2400\ s}$/Ti电极表现出较高的初始转化率(约70%~80%)，且在8 h的反应时间内保持相对稳定的衰减趋势，最终转化率仍维持在50%以上；$Pt_{900\ s}$/Ti电极的初始转化率约为60%，随时间逐渐下降至40%左右；而$Pt_{600\ s}$/Ti电极的初始转化率显著低于其它电极，且在整个反应过程中保持相对平缓的下降趋势，8 h后转化率约为15%. 结果表明，电沉积时间对Pt_x/Ti电极的催化活性具有显著影响，较长电沉积时间有助于提升电极本征催化活性，且在长时间反应中仍能保持较好的活性稳定性.

图5(B)展示了不同Pt_x/Ti电极对丁烯的选择性随反应时间的变化. 可见，$Pt_{1200\ s}$/Ti电极的丁烯选择性在反应过程中呈现明显的上升趋势，从初始的约20%逐渐升高至25%以上；$Pt_{1800\ s}$/Ti和$Pt_{2400\ s}$/Ti电极的丁烯选择性初始值约为15%~20%，并在反应过程中保持相对稳定；$Pt_{900\ s}$/Ti电极的丁烯选择性始终

维持在15%左右；$Pt_{600\,s}$/Ti电极的丁烯选择性最低，初始约为10%，且在整个反应过程中基本保持稳定．值得注意的是，$Pt_{600\,s}$/Ti电极虽然转化率较低，但其丁烯选择性在所有电极中表现出最优异的稳定性，这可能与其表面铂物种的分布或电子结构有关[29]，抑制了过度加氢反应的发生．

2.4 Pt_x/Ti电极的电化学性能表征

通过CV以及LSV对Pt_x/Ti电极进行电化学性能表征．LSV结果显示[图6(A)]，纯钛电极析氢活性极低，在宽电压范围内电流密度近乎为零；纯铂电极表现出优异的析氢活性，低过电位下即可产生较大的阴极电流密度，符合其高性能析氢催化剂的特性[30]．而Pt_x/Ti电极的析氢性能优于纯铂电极，其中，$Pt_{600\,s}$/Ti与$Pt_{900\,s}$/Ti电极在低电位区间电流密度相对较低，$Pt_{1200\,s}$/Ti，$Pt_{1800\,s}$/Ti及$Pt_{2400\,s}$/Ti电极则展现出更高的低电位电流密度．这归因于枝晶尖端的电场集中效应，该效应显著提升了尖端区域的电流密度，进而大幅加速了H^+的还原动力学过程[31]．与此同时，枝晶尖端处H^+的消耗速率高于其从本体电解液向尖端的扩散补给速率，形成局部H^+浓度极化．为维持电沉积反应的持续进行，尖端区域需建立更高的局部过电位以克服这一扩散传质限制．这种局部过电位的升高会进一步强化H^+在尖端区域的优先还原行为，最终构建起析氢反应的正反馈循环，持续加剧尖端析氢现象．当电流密度为10 mA/cm^{2}时，Pt_x/Ti电极的析氢过电位集中于−0.27~−0.24 V区间[图6(B)]，体现出优良的析氢性能．此外，结合图4(B)与(D)可知，随着电流密度增加，丁烯选择性呈下降趋势，其原因在于铂枝晶表面活性氢原子生成速率显著高于扩散速率，导致活性氢在铂表面堆积并引发丁烯产物过度加氢，同时析氢副反应的发生使得法拉第效率降低．

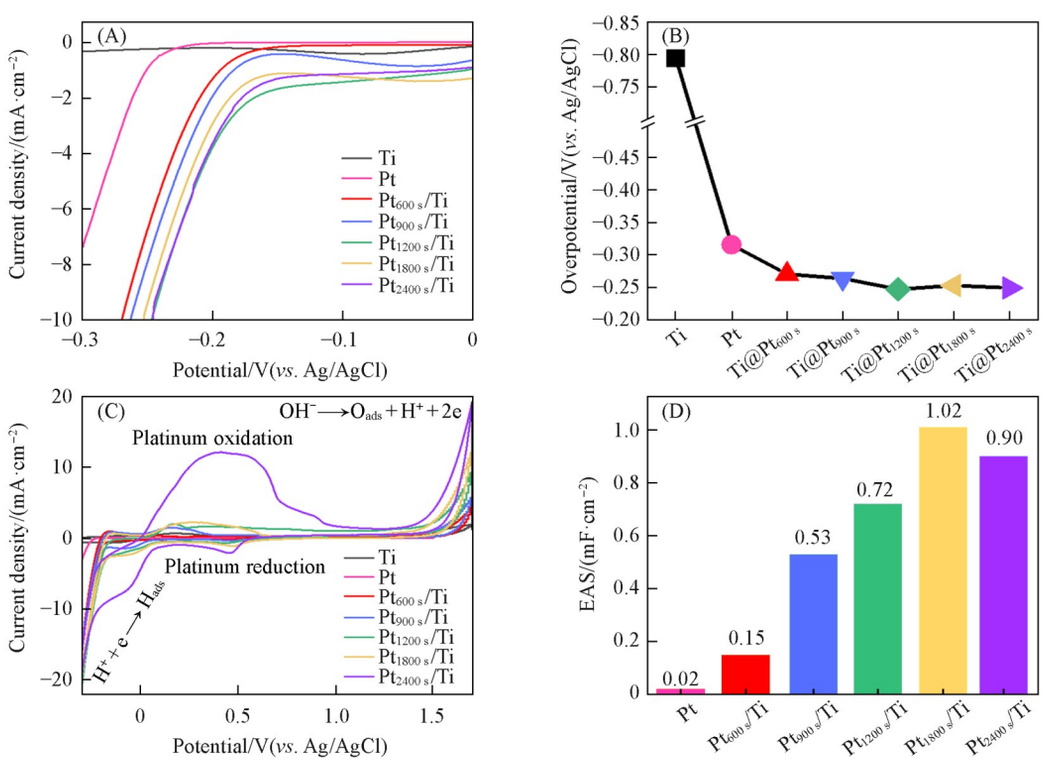


Fig. 6 LSV curves of the Pt_x/Ti samples in 1 mol/L H_2SO_4 at a scan rate of 5 mV/s(A), summary of overpotentials at −10 mA/cm^2(B), CV curves of the Pt_x/Ti in 1 mol/L H_2SO_4 at a scan rate of 10 mV/s(C), electrochemical active surface areas(EAS) of Pt and Pt_x/Ti samples determined by double-layer capacitance method in 1 mol/L H_2SO_4 electrolyte(D)

图6(C)为纯钛电极、纯铂电极以及Pt_x/Ti电极在1 mol/L H_2SO_4溶液中的LSV曲线．可见，纯钛电极在整个电压扫描范围内，电流密度几乎为零，表明其电化学活性极低，既无明显的氧化还原峰，也未表现出显著的析氢或析氧反应活性，这与钛在硫酸电解液中的化学惰性密切相关[32,33]．纯铂电极在电压范围内则呈现出典型的铂基电极CV特征．在低电位区(0~0.3 V *vs.* Ag/AgCl)时出现明显的氢吸附峰，

反映了铂表面对氢物种的吸附能力；在高电位区(0.6~1.4 V *vs*. Ag/AgCl)，出现铂氧化峰及后续的铂氧化物还原峰，这是铂表面氧化还原行为的直接体现[34]. Pt_x/Ti电极均表现出与纯铂类似的氧化还原特征，但峰强度和峰位存在明显差异，这与电沉积时间对铂枝晶形貌、粒径及分散度的调控有关[35].

由图6(C)还可见，$Pt_{600\ s}$/Ti以及$Pt_{900\ s}$/Ti的氢吸附/脱附峰以及铂氧化还原峰相对峰强较弱，说明较短电沉积时间制备的电极上铂枝晶分散度较差，活性位点较少，这与图2(B)和(C)的SEM照片以及图6(D)的电化学活性面积所显示的结果一致. $Pt_{1200\ s}$/Ti，$Pt_{1800\ s}$/Ti和$Pt_{2400\ s}$/Ti的峰强逐渐增强，说明较长时间制备的电极上铂枝晶分散度高，活性位点暴露充分. 由图6(D)可见，在电沉积时间为600~1800 s时，电极电化学活性面积呈现线性增长趋势，$Pt_{2400\ s}$/Ti电极活性面积略有下降，这是由于电沉积时间过长导致铂枝晶团聚、粒径增大，从而减少了表面活性位点的数量.

2.5 铂枝晶表面丁二烯选择性加氢反应机理

采用氩气、丁烷、丁烯以及丁二烯气体通入1 mol/L H_2SO_4电解液中形成特殊气氛饱和电解液对$Pt_{900\ s}$/Ti电极进行LSV测试，来探究铂枝晶对不同气体产物的电流响应，通过对比$Pt_{900\ s}$/Ti电极在不同气氛下的塔菲尔斜率来揭示不同电流密度下铂枝晶表面的反应动力学变化. 如图7(A)所示，氢离子在铂枝晶表面得到电子后还原为活性氢原子，活性氢原子在铂枝晶表面存在3种不同反应路径. 首先，活性氢原子与铂枝晶表面吸附的丁二烯分子发生加氢反应生成丁烯，而这是选择性加氢步骤中的主要目标反应. 当生成的丁烯分子未及时脱附，活性氢原子则会与丁烯分子发生过度加氢反应生成丁烷. 当活性氢原子生成速率过高时，则会发生析氢副反应，产生氢气.

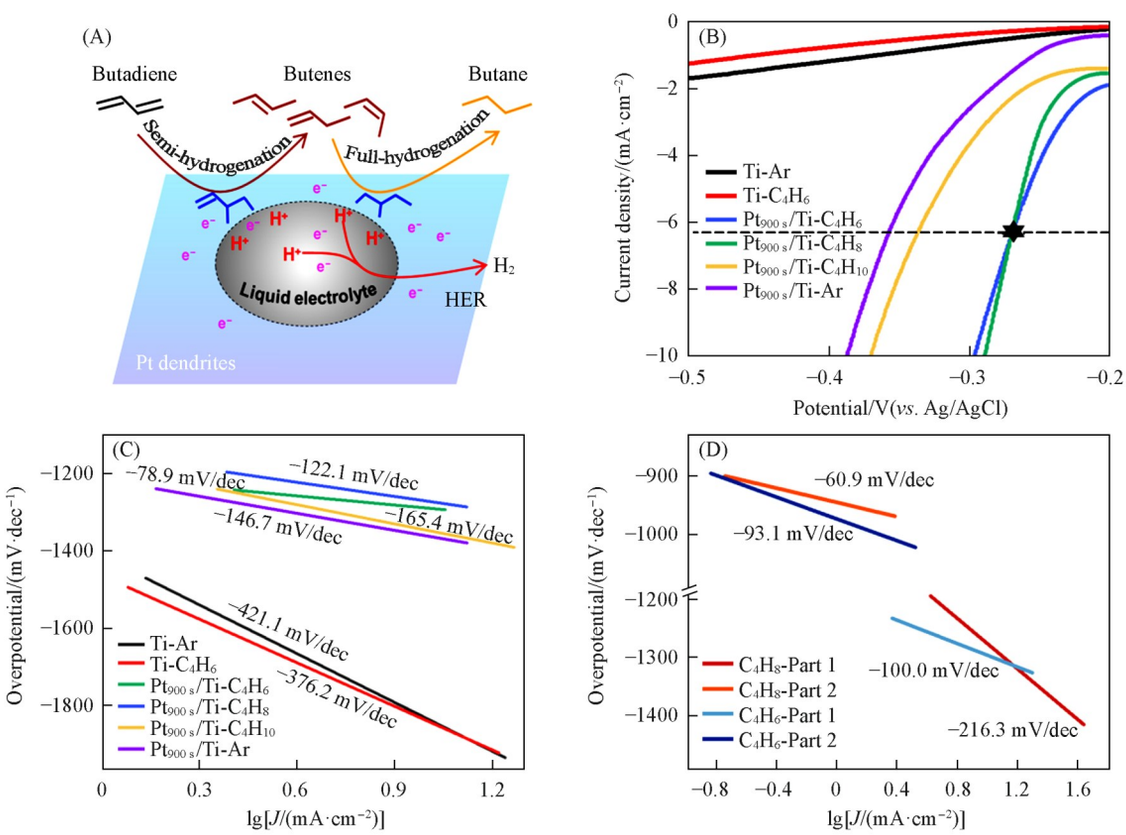


Fig. 7 Schematic diagram of surface reaction mechanism(A), LSV curves diagram in different atmospheres(B), the Tafel slope under different atmospheres in (B)(C) and the Tafel slope of $Pt_{900\ s}$/Ti under butadiene and butene(D)

图7(B)展示了纯钛电极以及$Pt_{900\ s}$/Ti电极在不同气氛中的LSV曲线，两条曲线电流密度均接近0，表明纯钛在该测试条件下几乎无电催化活性，且气氛对其性能无显著影响. $Pt_{900\ s}$/Ti在氩气与丁烷气氛中的电流密度曲线十分相似，从塔菲尔斜率数据[图7(C)]可以看出，氩气与丁烷气氛中电极表面电流

响应相近，烷烃的加入未显著提升电催化的活性．而由图7(B)可以观察到，$Pt_{900\,s}$/Ti电极在丁烯与丁二烯气氛中于10 mA/cm²电流密度时展现了较低过电位，说明丁烯与丁二烯的引入增强了电极的还原电流响应．电极在丁二烯与丁烯中由LSV曲线拟合得到的塔菲尔斜率分别为78.9和122.1 mV/dec，均属于双中间体步骤[30]．为了探索铂枝晶表面对丁二烯与丁烯的反应机制，对丁烯与丁二烯气氛下$Pt_{900\,s}$/Ti电极的LSV曲线进行分部拟合，如图7(B)所示，在丁烯、丁二烯LSV曲线交叉点处(E=−0.27 V，J=−6.25 mA/cm²)将曲线分为Part 1(电流密度：0~6.25 mA/cm²)与Part 2(电流密度：6.25~10 mA/cm²)分别进行拟合对比其塔菲尔斜率．

如图7(D)所示，将$Pt_{900\,s}$/Ti电极在丁二烯与丁烯气氛下的塔菲尔行为划分为两个特征区间，不同区间内的斜率差异直观反映了气氛与电流密度对电极表面电荷转移及反应路径的调控作用．在Part 1区间，电极在丁二烯气氛中的塔菲尔斜率为−100 mV/dec，显著低于其在丁烯气氛中的斜率．根据塔菲尔斜率与反应动力学的关联性，该结果表明，低电流密度下丁二烯的引入可显著促进铂枝晶表面的电荷转移过程，此时电极表面的主导反应为丁二烯选择性加氢生成丁烯，丁二烯作为优先吸附的反应物占据活性位点并与活性氢发生反应．进入Part 2区间后，反应动力学特征发生反转：电极在丁烯气氛中的塔菲尔斜率降至−60.9 mV/dec，低于其在丁二烯气氛中的斜率，说明随着反应进程推进，丁烯取代丁二烯成为铂枝晶表面电荷转移反应的主要参与物种，电极表面主导反应转变为丁烯加氢．

结合图4(A)~(E)的稳定性与选择性数据进一步分析可知，铂枝晶表面的主导反应类型随电流密度升高呈现三阶段演变规律．(1) 低电流密度阶段(0~6.25 mA/cm²)：丁二烯凭借更强的表面吸附能(相较于丁烯)优先占据铂枝晶活性位点，与原位生成的活性氢原子结合生成丁烯；此阶段活性氢生成速率与丁二烯吸附反应速率匹配，随着电流密度升高，丁二烯转化率呈显著上升趋势；(2) 中等电流密度阶段(6.25 ~10 mA/cm²)：电流密度提升导致生成速率大幅加快，而丁烯从电极表面的扩散速率无法同步跟进，过量活性氢原子促使铂枝晶表面反应路径向丁烯加氢倾斜，丁烯选择性随之下降；(3) 高电流密度阶段：在活性氢持续大量生成但未被及时用于加氢反应的情况下，多余活性氢原子会在铂枝晶表面发生耦合反应生成氢气，直接导致目标加氢产物的法拉第效率显著降低．

2.6 Pt_x/Ti电极稳定性测试及失活解析

为了探究Pt_x/Ti电极在丁二烯选择性加氢稳定性测试过程中的失活机制，对失活前后的$Pt_{900\,s}$/Ti电极开展多维度表征分析：通过SEM对比电极表面形貌的演变，结合电化学活性面积测试评估活性位点的变化；同时借助傅里叶变换显微红外光谱技术，从表面物种角度解析失活的具体诱因．如图8(A)所示，稳定性测试前的$Pt_{900\,s}$/Ti电极在钛纤维表面呈现出分散均匀的铂枝晶簇结构；而经过稳定性测试后，钛纤维表面的铂枝晶簇出现大面积脱落现象．结合电化学活性面积的对比分析可知，失活后样品的电化学活性面积较初始状态下降了49%~60%．根据双电层理论分析得出，Pt枝晶的高活性依赖其大比表面积，而比表面积与双电层电容(C_{dl})直接正相关[36]．在长期恒电流极化测试下，由于尖端电场集中效应，铂枝晶表面的电荷分布逐渐不均匀．铂枝晶尖端的离子吸附过强，而基部吸附较弱，引发枝晶间的静电引力增强，从而导致铂枝晶与钛纤维界面结合力减弱，铂枝晶大面积脱落，最终使得Pt_x/Ti样品失活．

图8(B)呈现了高放大倍数下稳定测试前后的SEM照片，可见失活样品的铂枝晶簇表面存在明显黑色附着物．为了明确该黑色附着物的具体成分，采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行分析，得到3个特征峰．其中，2488.86 cm^{-1}处的特征峰位于2400~2100 cm^{-1}范围内的叁键与累积双键振动区域，该区域常见—C≡N(氰基)或—C≡C—(炔基)的伸缩振动，但更具代表性的是无机基团(如CO_2)的吸收峰；鉴于空气中CO_2的干扰峰通常出现在2300~2400 cm^{-1}范围内[37]，因此2488.86 cm^{-1}处的峰可归属于CO_2的特征吸收．1057.57 cm^{-1}处的特征峰处于1200~800 cm^{-1}范围内的碳-碳单键振动区间，890.51 cm^{-1}处的特征峰则位于970~600 cm^{-1}范围内的碳-氢键面外弯曲振动区域；结合这两个特征峰可推断，表面黑色附着物为低聚合度的碳氢化合物．

综上，Pt_x/Ti电极在稳定性测试中失活的原因可归结为以下两点：(1) 电极表面铂枝晶簇结构发生

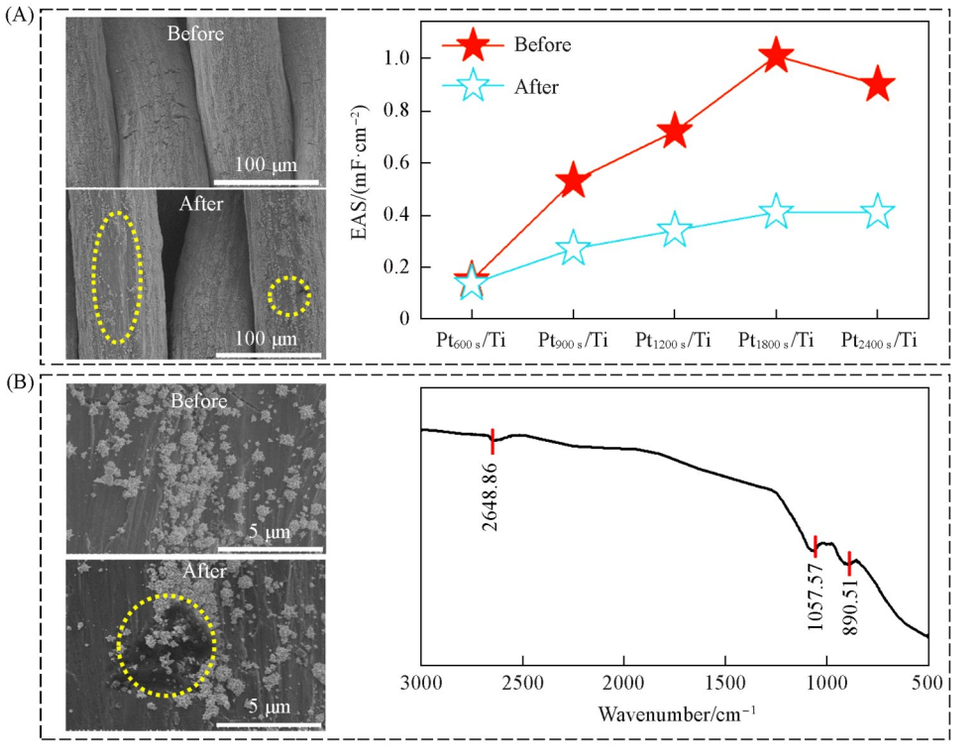


Fig. 8 SEM images of $Pt_{900\ s}$/Ti with the electrochemical active surface areas(EAS) before and after the stability test(A) and $Pt_{900\ s}$/Ti before and after the stability test with the corresponding FTIR spectroscopy(B)

脱落，致使电化学活性面积大幅缩减，催化活性位点的减少是样品失活的重要诱因；(2) 剩余铂枝晶的催化活性位点被黑色有机物覆盖，进而导致样品失活.

3 结　　论

通过控制电流密度与丁二烯气体体积空速开展催化性能测试，发现反应控速步骤存在阶段性差异：低电流密度(0~6.25 mA/cm²)下，活性氢生成是控速步骤，反应受动力学控制；高电流密度(6.25~12.50 mA/cm²)下，丁二烯在铂枝晶表面的扩散成为控速步骤，反应转为扩散动力学控制. 采用循环伏安(CV)与线性扫描伏安(LSV)测试分析 Pt_x/Ti 的电化学性能，结果表明，电极电化学活性面积(ECSA)随电沉积时间延长呈上升趋势，在1800 s时达到峰值；而 $Pt_{2400\ s}$/Ti 的ECSA因铂枝晶团聚、粒径增大略有下降. 结合不同气氛饱和1 mol/L H_2SO_4中的LSV测试，揭示铂枝晶表面电催化反应机理：低电流密度阶段(0~6.25 mA/cm²)，丁二烯因表面吸附能高于丁烯，优先占据活性位点并与原位活性氢结合生成丁烯，且活性氢生成速率与丁二烯吸附速率匹配，丁二烯转化率随电流密度升高显著上升；在中等电流密度阶段(6.25~10 mA/cm²)，活性氢生成速率随电流密度提升大幅加快，而丁烯扩散速率滞后，过量活性氢推动反应路径向丁烯加氢偏移，导致丁烯选择性下降；在高电流密度阶段，未及时参与加氢的多余活性氢在铂枝晶表面耦合生成H_2，造成目标产物法拉第效率显著降低. 研究为设计高稳定性、高选择性的烯烃加氢电催化剂提供了新思路.

参　考　文　献

[1] Naif S. A., Afrah M. A., Khalid N. A., Sergio G. C., Mohammed F. A., Fawaz A., Jonathan R. D., Peter P. E., *Fuel*, **2024**, *366*, 131270—131297
[2] Felicia R. L., Jilei L., Matthew D. M., Ming Y., Lawrence F. A., Maria F. S., Charles H. E., *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 8550—8558
[3] Liu L. L., Zang M. L., Li L., Zhang Y. K., Wang L. Y., Zhou X. J., Xi C. L., Tai X. S., *Sci. Rep.*, **2025**, *15*, 448—464
[4] Huang F., Deng Y. C., Chen Y. L., Cai X. B., Peng M., Jia Z. M., Ren P. J., Xiao D. Q., Wen X. D., Wang N., Liu H. Y., Ma D.,

J. Am. Chem. Soc., **2018**, *140*, 13142—13146
[5] Jiang Y. J., Yang W. L., Zhang Y. B., Wang L. Y., Chen B. L., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*, 5563—5581
[6] Wei S. J., Li A., Liu J. C., Li Z., Chen W. X., Gong Y., Zhang Q. H., Cheong W. C., Wang Y., Zheng L. R., Xiao H., Chen C., Wang D. S., Peng Q., Gu L., Han X. D., Li J., Li Y. D., *Nat. Nanotech.*, **2018**, *13*, 856—861
[7] Hu M. Z., Zhao S., Liu S. J., Chen C., Chen W. X., Zhu W., Liang C., Cheong W. C., Wang Y., Yu Y., Peng Q., Zhou K. B., Li J., Li Y. D., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1801878
[8] Wang S. H., Kelechi U., Liang Y., Ye J. Y., Zhou Y. Z., Hu J. T., Chen R. X., Zhang Z., Zhou Z. Y., Li J. F., Xie Z. X., Deng D. H., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 7072—7081
[9] Wang S., Zhao Z. J., Chang X., Zhao J. B., Tian H., Yang C. S., Li M. R., Fu Q., Mu R. T., Gong J. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 7668—7672
[10] Yun Y. P., Shen H. L., Shi Y. N., Zhu Y. N., Wang S. C., Li K. K., Zhang B., Yao T., Sheng H. T., Yu H. Z., Zhu M. Z., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2409436
[11] Wang Y. T., Cao Y. Y., Zhou L. N., Ye R. R., Li D., Liu X. X., Guo B., Zhou L. J., Zhao Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(8), 20250095(王乙童, 曹圆圆, 周丽娜, 叶荣榕, 李娣, 刘芯辛, 郭彪, 周丽景, 赵震. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(8), 20250095)
[12] Zhu K. L., Ma J., Chen L., Wu F. F., Xu X. D., Xu M. Q., Ye W., Wang Y., Gao P., Xiong Y. J., *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 4840—4847
[13] Zhao B. H., Chen F. P., Wang M. K., Cheng C. Q., Wu Y. M., Liu C. B., Yu Y. F., Zhang B., *Nat. Sustain.*, **2023**, *6*, 827—837
[14] Zhang B. W., Xiao T. T., Hu C. J., Liu Z. C., Chen P., Zhao Z. Y., Lai D. J., Huang J. M., Zhang H. W., Bao X. J., Yuan P., *Chem. Synth.*, **2025**, *5*, 18—33
[15] Li A. Z., Wang X. B., Li S. W., Yuan B. J., Wang X., Li R. P., Zhang L., Li B. J., Duan H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(12), 10493—10503
[16] Yan Y. Q., Chen Y., Wang Z., Chen L. H., Tang H. L., Su B. L., *Nat. Commun.*, **2023**, *12*, 2409436
[17] Roxanna S. D., Rebecca S. S., David J. D., Aiko K., Curtis P. B., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 26586—26595
[18] Bu J., Liu Z. P., Ma W. X., Zhang L., Wang T., Zhang H. P., Zhang Q. Y., Feng X. L., Zhang J., *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 557—564
[19] Shi R., Wang Z. P., Zhao Y. X., Geoffrey I. N. W., Li Z. H., Zhang B. K., Sun Z. M., Xia C., Wang H. T., Zhang T. R., *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 565—574
[20] Sanaz S., Zhang J. J., Zhang J., Liu Y. F., Mohsen L., Spyridon Z., Andreas Z., Zhao K., Luo W., *Chem. Synth.*, **2024**, *4*, 44—55
[21] Xu Z. C. J., *Nano-Micro Lett.*, **2018**, *8*, 10—13
[22] Lei C., Chen J. J., Lv L., Wan H. Z., Wang W. F., Zhang J., Wang H. B., Wang C. D., Wang H., *New J. Chem.*, **2022**, *46*, 19373—19381
[23] Zhou M., Jeffrey E. D., Allen J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 17677—17682
[24] Jin C. X., Zhou S. W., Pei S. Y., Wang Z. K., Liu S. T., Yue Y. X., Wang S. S., Chang R. Q., Zhao J., Li X. N., *ACS Catal.*, **2025**, *15*, 10347—10357
[25] Song Y. J., Yang Y., Craig J. M., Eulalia P., Anup K. S., Xu H. F., Jiang Y. B., Jeffrey B., Frank V. S., John A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 635—645
[26] Guo K., Xu D. D., Xu L., Li Y. F., Tang Y. W., *Mater. Horiz.*, **2023**, *10*, 1234—1263
[27] Yang S. M., Mariappan P. P., Tae W. N., Sergei V. K., Evgheni S., *ACS Nano*, **2016**, *10*, 663-671
[28] Peter K. G., Dmitri V. A., Liubov V. T., *Phys. Rep.*, **2024**, *1085*, 1—48
[29] Li X. N., Yang X. F., Huang Y. Q., Zhang T., Liu B., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1902031
[30] Yan C. C., Wang Y., Rong Y. W., Su X. S., Zhang X. M., Gao D. F., Wang G. X., Bao X. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(44), e202513162
[31] Li X. H., Qiu D., Zhou Q. C., Yang Z., Zhou X., Wang W. P., Wei C. C., Zou T., Yu Y., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *495*, 153855
[32] Zhang Y. H., Zhao X. Y., Qing G. Y., *Chem. Synth.*, **2024**, *4*, 16—45
[33] David C. C., Asanga B. P., Manh-Thuong N., Sneha A. A., Yeohoon Y, Yanggang W., Mal-Sonn L., Vassiliki-Alexandra G., Roger R., Michael A. L., *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 7645—7658
[34] Giancosimo S., Patrick Z., Francesco M., Andrea C., Francesca O., Juan J. V., Patricia B., *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 12737—12745
[35] Simon K., Daniel B. W., *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202300849
[36] Zhang Q. B., Song Z. G., Sun X. H., Liu Y., Wan J. W., Sophia B. B., Zheng Q., Shangguan J. Y., Karen C. B., Peter E., Prineha N. R., Huang Y., Zheng H. M., *Nature*, **2024**, *630*, 643—647
[37] Liu Y. P., Yang J. X., Hao Y. M., Qu S. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(6), 20240070(刘钰鹏, 杨钧翔, 郝一鸣, 曲松楠. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(6), 20240070)

(Ed.: Y, K, S)