

多壁碳纳米管负载镍-磷合金催化剂的制备及其乙醇电催化氧化性能

刘 铮 王 峰* 李志林 刘景军 吉 静

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用改良的化学镀法制备得到了多壁碳纳米管(MWCNT)负载镍-磷(Ni-P)合金粒子催化剂。通过扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(HR-TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、选区电子衍射(SAED)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等测试手段对催化剂的物性进行了表征。测试结果表明,圆球状的非晶态 Ni-P 纳米粒子均匀分散在多壁碳纳米管的侧壁,粒径大约为 100 nm。进一步通过循环伏安法(CV)对催化剂乙醇氧化的电催化性能进行了研究,结果表明 MWCNT/Ni-P 催化剂对于碱性介质下的乙醇氧化反应有着优异的电催化性能。

关键词: 镍-磷; 非晶态合金纳米粒子; 乙醇; 电催化氧化

中图分类号: TQ032.4

引 言

乙醇是一种可再生的替代性燃料来源,且具有能量密度大于甲醇的特点^[1],因此对于乙醇直接用于燃料电池的应用越来越受到人们的关注。然而,燃料电池在商业上应用还存在电极活性低,以 Pt^[2]和 Pd^[3]为基础的催化剂成本过高等关键障碍,并且乙醇在酸性和碱性介质中的电氧化过程涉及到 12 个电子的释放和 C—C 键断裂^[4],是一个动力学缓慢的过程,会导致很高的过电位,从而要求其反应的催化剂具有优异的催化活性。因此,科研工作者通过研究开发二元或者三元合金并将其纳米粒子均匀负载在合适载体上的方法来改善催化剂的活性^[5-7],并已成功将过渡金属如 Sn^[5]、Bi 和 Pt 的合金^[6]以及 Sn 和 Pd 的合金^[7]负载在不同的载体上。

从理论上来说,如果燃料电池在碱性介质而不是酸性介质中操作,其动力学将得到显著改善,且碱性介质中相对较低的腐蚀性使得镍、铁、钴及其氧化物的利用成为了可能。碱性介质中,镍基催化剂可以通过其由 Ni²⁺形成的 Ni(OH)₂/NiOOH 氧化还原中心对^[8]有效地将一些有机物小分子,包括甲醇^[9]和乙醇^[10]电催化氧化,其中乙醇氧化历程中可能存

在 2e⁻到乙醛和 4e⁻到乙酸两个方面的竞争^[11]。而镍基材料中的非晶态镍基合金例如 Ni-B 和 Ni-P 等材料具有特殊的各向同性结构和高密度的配位不饱和基团^[12],因此具有作为乙醇电催化氧化反应催化剂的潜力^[13]。此外,多壁碳纳米管(MWCNT)具有高比表面积和对于众多电活性基团突出的快速电子传导动力学能力^[14],因而被作为一种理想的电催化载体。因此,预期 MWCNT 负载镍基合金得到的 MWCNT/Ni-P 催化剂将是一种理想的对于乙醇氧化反应的新型电催化材料。然而,目前将非晶态 Ni-P 催化剂应用于电催化领域的研究甚少,需要进行更加深入的研究探索。

本文研究开发了一种非贵金属催化剂作为乙醇氧化的电催化剂,通过化学镀法制备得到了 MWCNT/Ni-P 催化剂,并利用循环伏安法研究了其在纯碱性介质和含有乙醇的碱性介质中对于乙醇电催化氧化的电化学反应。

1 实验部分

1.1 原材料和试剂

SnCl₂, PdCl₂, NiCl₂·6H₂O, NaH₂PO₂·H₂O, C₆H₅Na₃O₇, (NH₄)₂SO₄, NaOH, 乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚(聚二甲基二烯丙基氯), 美国 Sigma-Aldrich Fluka 公司; 聚全氟磺酸乙烯(Nafion), 美国杜邦公司。多壁碳纳米管, 日本 Showa Denko 公司。

收稿日期: 2012-05-18

第一作者: 男, 1983 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: wangf@mail.buct.edu.cn

1.2 催化剂的制备

MWCNT 通过催化剂辅助的 CVD 法得到^[15],然后在 2800 °C 下氩气处理 30 min 得到直径为 50 ~ 80 nm,长度为 10 ~ 20 μm 的成品。

1.2.1 多壁碳纳米管预处理

为了在惰性的 MWCNT 表面引入活性基团,将多壁碳管在浓硝酸(质量分数 65%)和浓硫酸(质量分数 98%)(体积比为 1:3)的溶液中回流处理后彻底清洗至中性;然后采用一个包含敏化-活化的两步处理法,在 20 mL 含有 9×10^{-3} mol/L SnCl_2 , 2.4×10^{-3} mol/L HCl 和 0.01 g 聚(聚二甲基二烯丙基氯)(PDMA)水溶液中敏化 30 min,过滤清洗后在 20 mL 含有 1.2×10^{-3} mol/L PdCl_2 , 1.2×10^{-2} mol/L HCl 和 0.01 g PDMA 中活化 30 min,最后用去离子水彻底清洗待用。

1.2.2 催化剂的化学镀制备

在 90 °C 下,将 50 mg 活化后的 MWCNT 分散在 10 mL 含有 0.01 g PDMA 的水溶液中,然后与 30 mL 镀液在 90 °C 搅拌混合。镀液成分为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol/L), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.2 mol/L), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (0.5 mol/L), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 mol/L) 和 NaOH (0.3 mol/L)。化学镀沉积过程在磁力搅拌下持续 10 min,过滤、彻底洗涤后在真空干燥箱中 80 °C 干燥 24 h 后待用。

1.3 电极的制备

10 mg MWCNT/Ni-P 催化剂与 100 μL Nafion (质量分数 5%) 溶液和 2 mL 乙醇溶液混合后超声分散 30 min。通过微型移液枪将 60 μL 上述混合液转移滴加到一个光滑的玻璃碳电极上(电极面积 0.071 cm^2),室温下自然挥发干燥。

1.4 测试与表征

催化剂的表面形貌用扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM-6701F)和高分辨透射电镜(HR-TEM, JEOL JEM-3010)观察,催化剂的晶体结构通过 X 射线衍射法(XRD, Rigaku RINT 2200V/PC)($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$)和选区电子衍射法(SAED, JEOL JEM-2000FE)测试,多壁碳纳米管表面的 Ni-P 纳米粒子的化学组成通过电感耦合等离子体质谱测试(ICP-MS, Agilent Technologies 7700 Series)。

电化学测试采用电化学工作站(Autolab, Metrohm)和传统的三电极体系。其中对电极为铂箔,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),制备得到的上

述玻璃碳电极为工作电极。电化学研究包括了循环伏安和计时电流技术。电解质溶液包含了 1 mol/L NaOH 和一定浓度的乙醇溶液。所有的电化学实验在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 进行。

2 结果和讨论

2.1 MWCNT/Ni-P 催化剂的物性

2.1.1 表面形貌

图 1 为制备得到的 MWCNT/Ni-P 催化剂的 SEM 和 TEM 图。

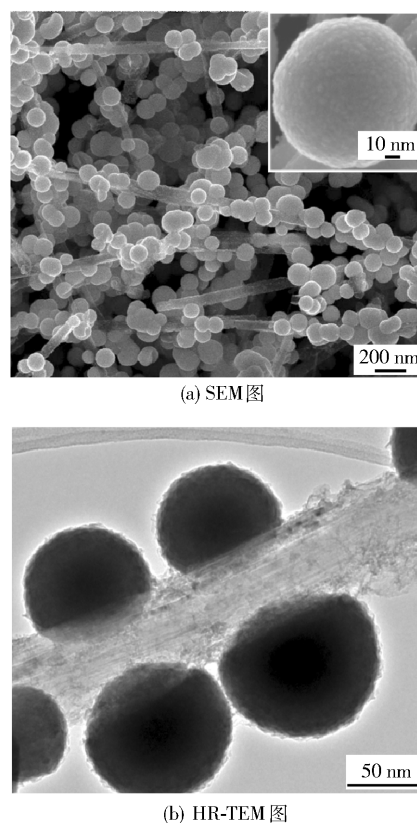


图 1 MWCNT/Ni-P 催化剂的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the MWCNT/Ni-P catalysts

如图 1(a)所示, Ni-P 纳米粒子均匀的沉积分布在多壁碳纳米管的表面,其粒径大约为 100 nm。同文献[16]比较,此处制备得到的催化剂表面的 Ni-P 纳米粒子的分布更加均匀,没有观察到明显的团聚现象。图 1(a)插图是多壁碳纳米管表面的某个单独的 Ni-P 纳米粒子的高倍率扫描电镜图,观察可以发现其表面由许多粒径大约为 5 nm 的亚基粒子组成,这些大量存在的亚基粒子会提高催化剂的比表面积,进而可能提高其催化活性。图 1(b)为 MWCNT/Ni-P 催化剂的高分辨透射电镜图像。观察图像可以发现, Ni-P 纳米粒子为圆球形,并均

匀的分散在多壁碳纳米管的侧壁上,进一步仔细观察可发现 Ni-P 纳米粒子为实心体,不存在孔道结构。

2.1.2 晶态结构

图 2 为新鲜制备得到的 MWCNT/Ni-P 催化剂的 XRD 图谱,其中在 $2\theta = 26^\circ$ 的尖锐峰为石墨化碳的 C(002) 峰,即多壁碳纳米管的峰。在 $2\theta = 45^\circ$ 的一个宽化的衍射峰对应于 Ni-P 晶体中的 Ni 的第一邻间距,来自多壁碳管表面沉积的 Ni-P 纳米粒子,在图中未有尖锐的晶相峰出现,表明了 Ni-P 纳米粒子具有非晶态结构^[17]。图 2 插图图为 MWCNT/Ni-P 催化剂的选区电子衍射 SAED 图形,其中可见的模糊的圆环表明了晶面间距的分散化,展示了催化剂的长程无序、短程有序的非晶态结构特性^[18]。此外,在中心附近观察到的几个亮点是来源于 MWCNT 载体材料,这些结果表明了催化剂的非晶态结构。ICP-MS 测试表明制备得到的 MWCNT/Ni-P 催化剂的化学组成为 $\text{Ni}_{73.8}\text{P}_{26.2}$,处于典型的非晶态结构成分范围^[19]。

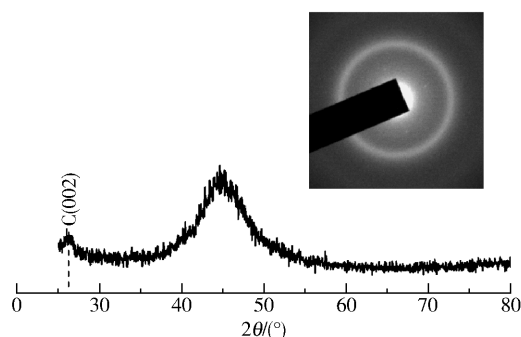


图 2 MWCNT/Ni-P 催化剂的晶体结构

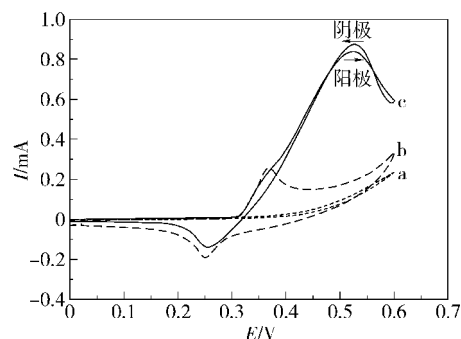
Fig. 2 Crystal structure of MWCNT/Ni-P catalysts

2.2 MWCNT/Ni-P 催化剂的电催化性能

图 3 为测试得到的循环伏安图,其中曲线 a 为经过酸化预处理后的碳管在含有 0.5 mol/L 乙醇碱性溶液中的测试结果,观察可以发现碳管对于乙醇氧化基本没有催化效果,只起到了电子导体的作用。曲线 b 和 c 为 MWCNT/Ni-P 催化剂修饰的玻碳电极在碱性溶液中和含有 0.5 mol/L 乙醇碱性溶液中的测试结果。

曲线 b 中有一对氧化还原峰,其峰值分别位于 +250 mV 和 +370 mV,参考相应文献的数据^[7]和此处的结果可以认为,这一对氧化还原峰对可以归结为纯碱性溶液中 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 的相互转化,即 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 之间的转化。当在曲线 b 的碱性介质中

加入乙醇后,在 c 中可以在观察到在电位 +385 mV 的位置对应的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 向 NiOOH 的转化峰,电位超过该峰后,阳极电流有一个显著的提升,并且在 +522 mV 达到阳极扫描方向的峰值,这个电流的提升和峰的出现来源于催化剂对于乙醇的电催化氧化过程。同时,在曲线 c 中反向阴极扫描方向在电位为 +527 mV 的位置可以观察到一个反向的氧化峰,对应于乙醇的重新氧化或者乙醇氧化中间产物的进一步氧化。此外,乙醇电催化氧化过程中,在阴极扫描方向 +250 mV 附近对应于 NiOOH 向 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转化的还原峰电流同纯碱性体系相比有微弱的降低,表明在乙醇氧化过程中 NiOOH 基团有小部分的消耗,这一现象进一步的证明了 NiOOH 基团扮演着催化氧化乙醇反应中真正催化剂的角色^[20]。



a—酸化碳管在 1 mol/L NaOH + 0.5 mol/L 乙醇中; b—MWCNT/Ni-P 催化剂在 1 mol/L NaOH 中; c—MWCNT/Ni-P 催化剂在 1 mol/L NaOH + 0.5 mol/L 乙醇中

图 3 酸化后碳管及催化剂分别在不同介质中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of acid-treated MWCNTs and MWCNT/Ni-P catalysts in different media

为了研究乙醇的浓度对于整个催化氧化反应的影响,在碱性溶液中加入不同浓度的乙醇溶液,并测试了 MWCNT/Ni-P 催化剂制得的电极对于乙醇电催化氧化的循环伏安图,见图 4。图 4(a)展示了 MWCNT/Ni-P 催化剂电极在含有不同浓度乙醇(0.1 ~ 0.9 mol/L)的 1 mol/L NaOH 溶液中的循环伏安测试结果。从图中可以清楚观察到,当乙醇的浓度增大时,乙醇氧化峰的电流也随之增大,表明乙醇的氧化反应受电极表面乙醇浓度控制^[21]。同时观察图 4(a)可以发现,阴极还原峰(对应于 Ni^{3+} 到 Ni^{2+} 的还原)电流随着乙醇浓度的增大反而减小,表明 NiOOH 的还原可能是一个缓慢的电极反应^[21],导致了阴极还原电流不密切地依赖乙醇的浓度。

观察通过拟合得到的图 4(b)可以发现,阳极峰

电流同乙醇的浓度呈线性的关系,其线性关系为 $Y = 0.25785 + 1.0455X$, $r^2 = 0.984$,证明了乙醇的氧化步骤受到乙醇扩散传导的控制^[21]。进一步观察拟合得到的图 4(c) 可以发现乙醇氧化峰值电流的对数坐标点和乙醇浓度呈线性图线,其线性关系为 $Y = 0.09213 + 0.59321X$, $r^2 = 0.998$,其斜率等于乙醇氧化反应的级数。

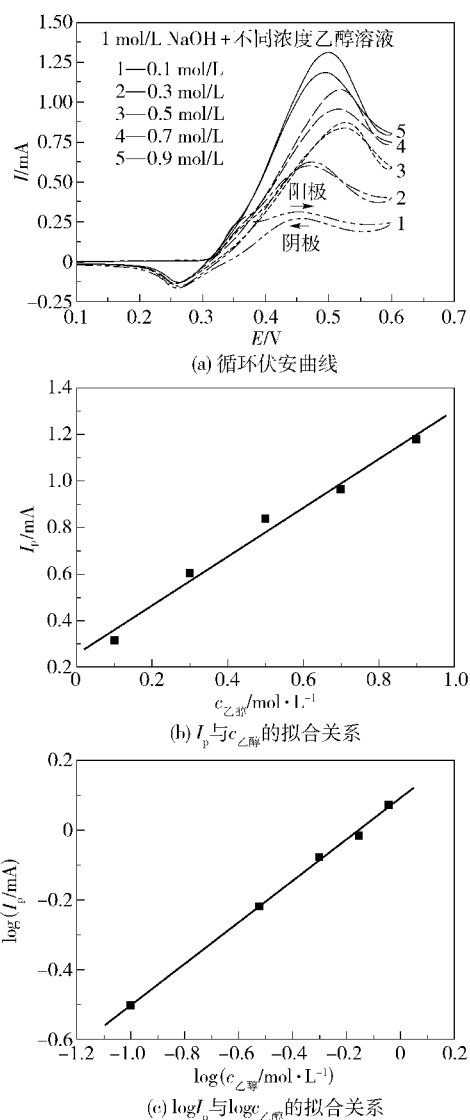


图 4 MWCNT/Ni-P 催化剂在含有不同浓度乙醇的碱性介质中的循环伏安图及其相关拟合

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the MWCNT/Ni-P catalysts in alkaline media in presence of different amount of ethanol and related data fitting

根据公式(1)~(2)可以计算反应级数:

$$v \equiv I = kc^n \quad (1)$$

$$\log I = \log k + n \log c \quad (2)$$

其中 v 为反应速率; I 为峰值电流, A; k 为反应速率

常数, s^{-1} ; c 为乙醇溶液的浓度, mol/L; n 为反应的级数。

计算可得 MWCNT/Ni-P 催化剂对于乙醇电催化氧化的反应级数 n 的值大约为 0.5, 这与文献[22]的结果相符。

3 结论

(1) 采用化学镀法制备得到了 MWCNT/Ni-P 催化剂。多壁碳纳米管表面负载的 Ni-P 纳米粒子为非晶态结构, 粒径大约为 100 nm 且分布均匀。

(2) MWCNT/Ni-P 电催化剂在碱性介质中表现出对于乙醇优异的电催化氧化活性, 其反应过程受到介质中乙醇扩散的控制, 反应级数约为 0.5。

参考文献:

- [1] Spendelow J S, Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9 (21): 2654-2675.
- [2] Tripković A V, Popović K Dj, Lović J D. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C₁-C₄ alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(20/21): 3163-3173.
- [3] Xu C W, Shen P K, Liu Y L. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 527-531.
- [4] Vigier F, Coutanceau C, Hahn F, et al. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 563(1): 81-89.
- [5] El-Shafei A A, Eiswirth M. Electrochemical activity of Sn-modified Pt single crystal electrodes for ethanol oxidation [J]. *Surface Science*, 2010, 604 (9/10): 862-867.
- [6] Tusi M M, Polanco N S O, da Silva S G, et al. The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(2): 143-146.
- [7] Modibedi R M, Masombuka T, Mathe M K. Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(8): 4664-4672.
- [8] Taraszewska J, Roslonek G. Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation [J].

- Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, 364(1/2): 209–213.
- [9] Abdel Rahim M A, Abdel Hameed R M, 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.
- [10] Jin G P, Ding Y F, Zheng P P. Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(1): 80–86.
- [11] Cataldi T R I, Desimoni E, Ricciardi G, et al. Study of the nickel-based chemically modified electrode obtained by electrochemical deposition of an NiII-tetramethyldibenzo-tetraaza [14] annulene complex. Redox catalysis of carbohydrates in alkaline solutions. II [J]. Electroanalysis, 1995, 7(5): 435–441.
- [12] Wu Z J, Zhang M H, Li W, et al. Study on the deactivation of supported amorphous Ni-B catalyst in hydrogenation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 273(1/2): 277–283.
- [13] Zheng Y X, Yao S B, Zhou S M. Electrooxidation of ethanol at Ni-B amorphous alloy electrode and measurements of kinetic parameters [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(9): 1643–1649.
- [14] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. Nature, 1993, 363: 603–605.
- [15] Endo M, Koyama T. Heat resistance properties of vapor growth carbon fibers in air [J]. Tanso, 1980, 101: 59–62.
- [16] Deng J F, Li H X, Wang W J. Progress in design of new amorphous alloy catalysts [J]. Catalysis Today, 1999, 51(1): 113–125.
- [17] Xie S H, Qiao M H, Zhou W Z, et al. Controlled synthesis, characterization, and crystallization of Ni–P nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(51): 24361–24368.
- [18] Wang F, Arai S, Endo M. The preparation of multi-walled carbon nanotubes with a Ni–P coating by an electroless deposition process [J]. Carbon, 2005, 43(8): 1716–1721.
- [19] Li H, Li H X, Dai W L, et al. XPS studies on surface electronic characteristics of Ni-B and Ni–P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties [J]. Applied Surface Science, 1999, 152(1/2): 25–34.
- [20] Oliva P, Leonardi J, Laurent J F. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides [J]. Journal of Power Sources, 1982, 8(2): 229–255.
- [21] Yi Q F, Zhang J J, Huang W, et al. Electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on a nickel oxyhydroxide modified nickel electrode in alkaline solutions [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(7): 1017–1021.
- [22] Beden B, Kadirgan F, Lamy C, et al. Oxidation of methanol on a platinum electrode in alkaline medium: Effect of metal ad-atoms on the electrocatalytic activity [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1982, 142(1/2): 171–190.

Synthesis of multi-walled carbon nanotube supported Ni–P alloy catalysts and their electrocatalytic activity in ethanol electro-oxidation

LIU Zheng WANG Feng LI ZhiLin LIU JingJun JI Jing

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) supported nickel–phosphorus (Ni–P) alloy catalysts have been synthesized by a modified electroless deposition method. The resulting materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), X-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that the Ni–P nanoparticles were amorphous, had a spherical geometry with a size of about 100 nm, and were homogeneously distributed on the sidewalls of the MWCNTs. Electro-oxidation of ethanol on the MWCNT/Ni–P catalysts was investigated by cyclic voltammetry (CV). The MWCNT/Ni–P catalysts showed excellent electro-catalytic activity for the oxidation of ethanol in alkaline solution.

Key words: Ni–P; amorphous alloy nanoparticle; ethanol; electro-oxidation

<http://www.journal.buct.edu.cn>