

球形氧化镍粉末对乙醇的电催化性能的研究

湛菁,陆二聚,蔡梦,马雅琳[✉]

中南大学冶金与环境学院,长沙410083
[✉]通信作者,E-mail: 80560381@qq.com

摘要 通过水热-热分解法制备球形介孔氧化镍粉末,并采用X射线衍射、扫描电镜、透射电镜和比表面积仪对氧化镍粉末的形貌和结构进行表征;通过循环伏安法、计时电流法和电化学阻抗谱的测试,系统研究该种粉末在碱性介质中对乙醇的电催化氧化活性.结果表明:所得到的氧化镍粉末为球形,比表面积为 $35\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 15.88 nm ;该粉末对乙醇具有良好的催化活性,氧化电流随乙醇浓度和扫描速率的增大而增大,在 0.60 V 电位下保持 1000 s ,球形多孔氧化镍对乙醇氧化催化的电流衰减率为 0.075% ,稳定性比较好.循环伏安法、计时电流法和电化学阻抗谱测试表明,球形介孔NiO/玻碳电极(NiO/GCE)对乙醇的催化氧化反应机理为扩散控制.

关键词 直接乙醇燃料电池;电催化;乙醇;氧化镍;介孔材料
分类号 TM911.4; O614.81

Electrocatalytic performance of spherical NiO for ethanol oxidation

ZHAN Jing, LU Er-ju, CAI Meng, MA Ya-lin[✉]

School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China
[✉] Corresponding author, E-mail: 80560381@qq.com

ABSTRACT Spherical mesoporous NiO powders were synthesized by a hydrothermal-thermal decomposition method, and their morphology and structure were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and N_2 adsorption/desorption analysis. The electrocatalytic performance of NiO powders were systematically studied by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It is found that the prepared mesoporous NiO powders are in spherical morphology with a specific surface area of $35\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and an average pore size of 15.88 nm . They show good electrocatalytic activity for ethanol oxidation; the oxidation current increases with increasing ethanol concentration and scan rate. The current decay at 0.60 V for 1000 s is as low as 0.075% , indicating good stability. CV, CA and EIS measurements show that ethanol oxidation reaction on the spherical mesoporous NiO is a diffusion-controlled process.

KEY WORDS direct ethanol fuel cells; electrocatalysis; ethanol; nickel oxide; mesoporous materials

随着世界经济的高速发展,能源危机与环境污染问题日益严重.研究清洁、高效且可再生的绿色新能源,成为世界各国长期的战略目标和研究重点.直接乙醇燃料电池是一种利用乙醇氧化反应产生电能的装置,与直接甲醇燃料电池相比,其燃料乙醇来源丰富、毒性低且具有较高的理论能量密度,具有重大研究价值^[1-4].在直接乙醇燃料电池中,阳极的电催化性能直

接影响着整个电池的工作效率和使用寿命.一直以来,贵金属(如铂、钌和钯)及其合金、复合物等材料,因具有较高的电催化活性而被广泛应用为燃料电池的催化剂^[5-8].然而,电催化过程中,贵金属易被中间产物CO吸附发生自毒化现象而失活^[9].另外,贵金属成本高,储藏量有限,从而导致燃料电池成本高,大大限制了其商业化应用.因此,研究低成本、高催化活性的

收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 湖南省科学技术厅科技计划资助项目(2010FJ3012)

阳极材料对发展直接乙醇燃料电池十分必要。

氧化镍(NiO)是一种过渡金属氧化物,相比贵金属来说,具有价格低廉且制备方便的优势。另外,氧化镍中的镍元素在参与电化学反应过程中,可以有不同的价态变化,当NiO电极进入NaOH溶液,在电极表面迅速生成一层Ni(OH)₂膜,其反应式为Ni(OH)₂ + OH⁻ ← NiOOH + H₂O + e⁻,有利于电子和离子的转移,可极大地提高其电化学性能。目前,氧化镍被广泛应用于在超级电化学电容器^[10-12]、锂离子电池^[13]、传感器^[14]等领域。除了材料本身固有的特性,材料的形貌与结构对其电化学性能也有重要影响,如Tong等^[15]通过控制氧化镍颗粒的尺寸和粒度分布的均匀性,提高了氧化镍/碳纳米管复合材料对甲醇的电催化氧化性能。Gu等^[16]对比分析分散性好的介孔花状氧化镍和粒状氧化镍对甲醇的电催化性能,结果发现介孔花状氧化镍对甲醇氧化具有更大的电流密度、更快的传质过程以及更好的稳定性。相比氧化镍在甲醇电催化氧化方面的广泛研究^[17],氧化镍对乙醇的电催化氧化研究尚未见报道。因此,本文拟采用水热-热分解法制备出球形介孔NiO粉末,并进一步研究其在碱性介质中对乙醇氧化的电催化性能。

1 实验

1.1 NiO粉末的制备

按1:2的摩尔比分别称取分析纯的NiCl₂·6H₂O和CO(NH₂)₂溶解于去离子水中,磁力搅拌均匀。将上述搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,在100℃的干燥箱中反应6h。自然冷却后,将混合溶液洗涤、过滤和干燥,得到前驱体粉末。称取一定量前驱体置于管式炉中,在300℃下热分解2h,即可得到多孔球形氧化镍粉末。

1.2 材料性能表征

采用日本Rigaku-TTRIII X射线衍射仪(Cu K_α靶, λ = 0.15406 nm)测定粉末样品的物相组成。采用美国FEI公司的Nano SEM 250型号超高分辨率热场发射扫描电镜观察样品的结构与形貌。采用美国FEI公司的Tecnai G2 F20场发射透射电镜观察样品的微观形貌;利用高分辨率透射电镜扫描对样品的晶格条纹进行观察和分析,计算晶格参数;利用电子衍射测试观察样品的结晶性能。采用美国Quantachrome公司的Quadrasorb SI型号比表面分析仪对样品的比表面积和孔径进行分析。

1.3 电化学体系组装与测试

称取适量样品粉末溶解于去离子水中,超声分散均匀后,用微量进样器移取定量混合溶液,涂敷在已抛光处理的玻碳电极表面,其电极面积为0.2 cm²。以样品修饰的玻碳电极作为工作电极,以铂电极和Hg/

HgO电极分别作为对电极和参比电极,构建三电极体系。采用上海辰华仪器公司生产的CHI660B型号电化学工作站,通过循环伏安法、计时电流法和电化学阻抗谱研究NiO粉末对乙醇的电催化性能。

2 结果与讨论

2.1 NiO粉末的物理表征

图1为采用水热-热分解法制备的前驱体及其热分解产物的X射线衍射图谱。由图1(a)可见,水热法获得的前驱体粉末呈晶体结构,但结晶度不高,衍射峰存在明显的宽化。与标准卡JCPDS(No. 35~501)比较可知,前驱体粒子的衍射数据与NiCO₃·Ni(OH)₂的标准衍射数据接近,故可确定所得前驱体为碱式碳酸镍。由图1(b)可知,热分解后产品样品的X射线衍射图谱基线平滑,衍射峰尖锐,说明产品结晶性良好。在衍射角2θ为37.2°、43.3°、62.8°、75.3°和79.3°处观察到的衍射峰分别对应(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,经与标准PDF卡片对比可知,样品为具有面心立方结构的NiO(JCPDS No. 73-4523)。X射线衍射图谱中无其他杂质峰出现,表明该样品为高纯度的NiO粉末。

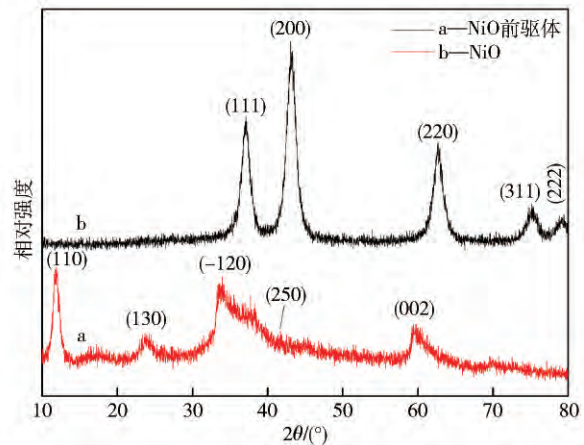


图1 前驱体和球形氧化镍粉末的X射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the precursor and spherical NiO

图2(a)为NiO粉末的扫描电镜照片。由图2(a)可知,采用水热-热分解法制备的NiO形貌呈球形。球形颗粒由细小的纳米粒子聚集组成,其平均直径约为0.5~1 μm。球形颗粒之间存在间隙,形成了NiO粉末疏松多孔的结构。从图2(b)中透射电镜照片可以看出,NiO球体由许多纳米粒子组成,纳米粒子直径约20~30 nm,纳米粒子之间形成孔。这种多孔结构有利于加速电解液与电极之间传质速度,提高电化学反应速率。图2(c)和(d)分别为球形NiO样品的高分辨率透射电镜和选区电子衍射照片。从图2(c)中可以观

观察到清晰的晶格条纹, 进一步表明球形 NiO 结晶良好. 经测量知晶面间距 d 值为 0.243 nm, 对应于 NiO 的 (111) 晶面. 在图 2(d) 中的选区电子衍射照片中可观察到清晰的衍射环, 这些衍射环依次对应面心立方结

构 NiO 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 与 X 射线衍射图谱的结果一致. 高分辨率透射电镜和选区电子衍射照片进一步表明, 所制备的 NiO 粉末纯度高, 结晶性能良好.

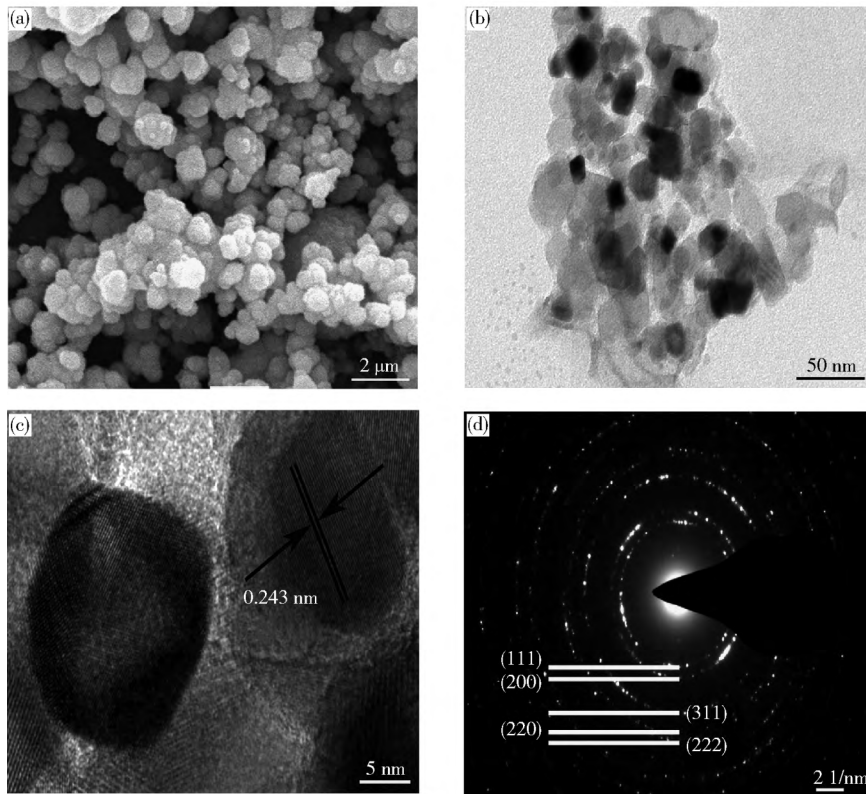


图 2 球形氧化镍的形貌. (a) 扫描电镜照片; (b) 透射电镜照片; (c) 高分辨率透射电镜照片; (d) 选区电子衍射照片
 Fig. 2 Morphology of the spherical NiO sample: (a) SEM image; (b) TEM image; (c) HRTEM image; (d) SAED image

图 3(a) 和 (b) 分别为球形 NiO 的氮气吸脱附曲线和相应的孔径分布图. 在图 3(a) 中, 氮气吸附曲线和脱附曲线形成了滞留环, 进一步表明水热-热分解法制备的球形 NiO 具有多孔结构. 由图 3(b) 中的孔径分布曲线可知, 球形 NiO 的孔径主要集中在 2.43 nm 和 10.34 nm, 其中以 10.34 nm 为主, 平均孔径

为 15.88 nm, 根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对孔的分类^[18]可知, 其孔结构为介孔. 对于催化剂来说, 这种介孔结构有利于电催化氧化过程中电子的转移, 加速电极与电解质之间的传质速度, 进而提高电化学反应速率. 经过计算, 球形 NiO 的 BET 比表面积为 $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

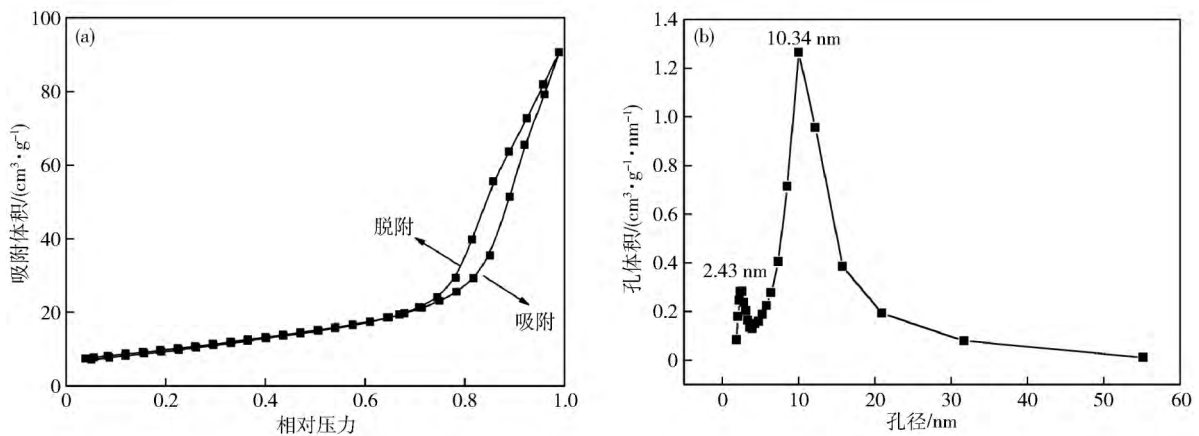


图 3 球形 NiO 的氮气吸脱附曲线 (a) 和孔径分布图 (b)
 Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore-size distribution (b) of the NiO sample

2.2 球形 NiO 粉末电催化性能

图 4 为球形 NiO 修饰的玻碳电极(记作 NiO/GCE)分别在含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇和不含乙醇的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的循环伏安曲线(其中 E 表示扫描电位 I 为对应的电流). 当溶液不含乙醇时,如图 4 中插图(b 线的局部放大图, $0.3 \sim 0.7 \text{ V}$ 部分)所示,在 $0.40 \text{ V} \sim 0.60 \text{ V}$ 范围内可以观察到一对氧化还原峰. 根据文献[19]可知,这对峰对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 电对. 当溶液中含有乙醇时(a 线),正向扫描电流在 0.44 V 处明显增大. 这是由于乙醇被氧化产生氧化电流,表明球形介孔 NiO 对乙醇有催化作用,其起始电位为 0.44 V .

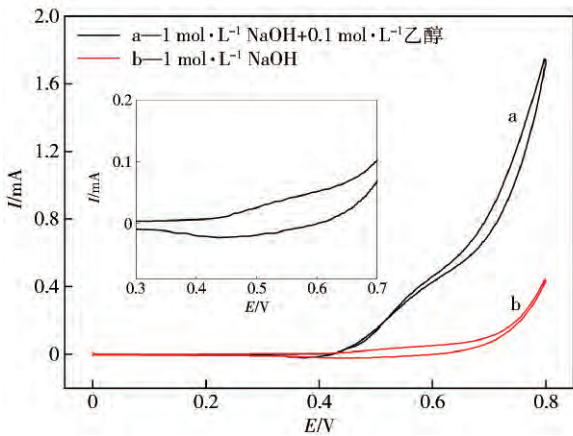


图 4 NiO/GCE 分别在含乙醇(线 a)和不含乙醇(线 b)的 NaOH 溶液中的循环伏安曲线(扫描速率: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of NiO/GCE in the presence (Line a) and absence of ethanol (Line b) in NaOH solution (scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

图 5 为 NiO/GCE 在不同乙醇浓度($0 \sim 0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 NaOH 溶液中的循环伏安曲线. 由图 5 可知,随着乙醇浓度不断增大,乙醇在 NiO 上的氧化电流逐渐增大,表明乙醇氧化反应速率与乙醇浓度大小有关. 以 0.60 V 处乙醇氧化电流为纵坐标,以相应乙醇浓度值为横坐标作图,得到如图 5 插图所示的电流-浓度关系图. 由插图可知,同一电位下乙醇氧化电流与其浓度成正比,其可决系数 R^2 为 99.3%,表明乙醇在球形 NiO 上的氧化反应为扩散控制.

图 6 表示在乙醇浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电解质为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,球形多孔 NiO 粉末在不同扫描速率($10 \sim 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的循环伏安曲线. 由图 6 可知,扫描速率 v 越大,循环伏安曲线上各点电流越大. 取电位为 0.60 V 处的电流值为纵坐标,以各循环伏安曲线对应的扫描速率的平方根为横坐标,得到电流-扫描速率关系图,其结果如图 6 中插图所示. 由插图可知,球形 NiO 上的乙醇氧化电流与扫描速率平方根成正比,可决系数 R^2 为 99.7%,表明乙醇在球形

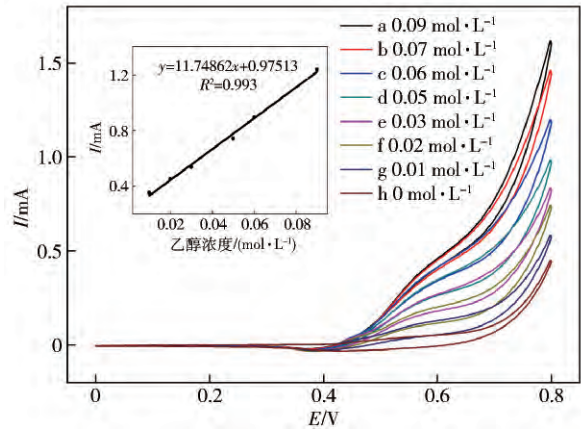


图 5 NiO/GCE 在不同浓度乙醇的 NaOH 溶液中的循环伏安曲线. 扫描: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 插图: 0.60 V 电位下乙醇氧化电流与乙醇浓度的关系

Fig. 5 Cyclic voltammograms of NiO/GCE in the presence of ethanol with various concentrations of $0 \sim 0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in NaOH solution. Scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Inset: ethanol oxidation current-concentration relation at 0.60 V

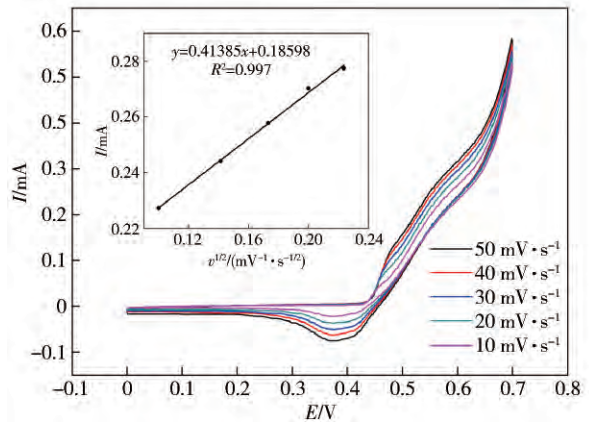


图 6 NiO/GCE 在含 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram of NiO/GCE in the presence of $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution at various scan rates

NiO 上的氧化反应属于扩散控制.

计时电流法是研究电极材料稳定性的有效手段. 图 7 表示扫描电位为 0.60 V 和乙醇浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, NiO/GCE 电极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中扫描时间 t 为 1000 s 的计时电流法曲线图. 由图可知:在前 100 s 的测试范围内, NiO/GCE 电极上的极化电流迅速衰减;在随后 $100 \sim 1000 \text{ s}$ 的范围内,电流基本保持不变,即达到了极限电流值. 这说明乙醇在球形 NiO 上的氧化反应为扩散控制,该结果与循环伏安分析结果一致. 由图还可知道,在 $100 \sim 1000 \text{ s}$ 的时间内,球形 NiO 上的电流衰减率仅为 0.075% ,表明球形 NiO 具有良好的稳定性. 在前文中提到,贵金属催化

剂材料往往因为自毒化现象而表现出较差的耐受性和稳定性,因此如果用这种氧化镍粉末与贵金属催化剂材料进行复合,有望改善贵金属催化剂的这种缺陷,并可降低燃料电池催化剂的成本,推进燃料电池商业化进程。

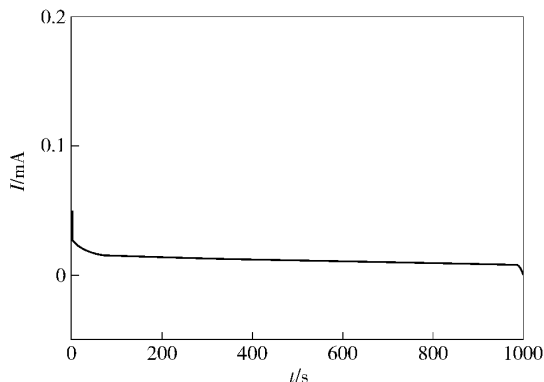


图7 NiO/GCE 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇的 NaOH 溶液中的 1000 s 计时电流曲线. 电位: 0.6 V

Fig. 7 Chronoamperometry curve of NiO/GCE in the presence of $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol in NaOH solution for 1000 s at 0.60 V

为研究乙醇氧化反应在球形介孔 NiO 上的传质特性,采用交流阻抗法对 NiO/GCE 进行研究,其 Nyquist 图及相应等效电路如图 8 所示. 由图可知, NiO/GCE 的阻抗谱为一个变形的半圆,该半圆与溶液电阻和传质电阻有关;半圆的变形是由电极表面粗糙多孔的结构引起的. 通过软件对该阻抗谱进行分析,得到如图 8 中插图所示的等效电路图. 在等效电路中, R_s 和 R_{ct} 分别代表溶液电阻和传质电阻; CPE 为常相位角元件,用来代替理想电容. 经计算,等效电路中电阻阻值 R_s 和 R_{ct} 分别为 9.29Ω 和 156.6Ω . 这种较小的传质电阻表明,球形介孔 NiO 催化乙醇氧化的传质过程高效,进一步证明球形 NiO 良好的催化活性.

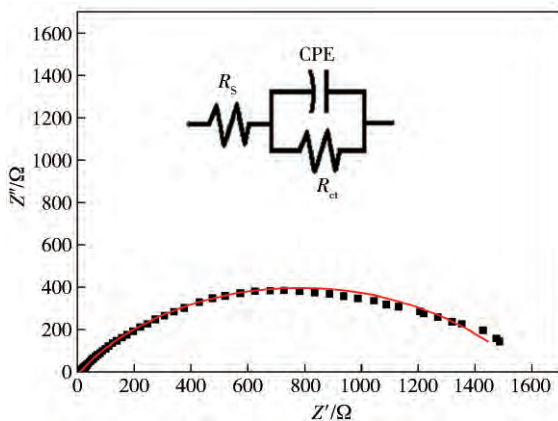


图8 球形介孔 NiO 的 Nyquist 图谱和等效电路图

Fig. 8 Nyquist diagram of NiO/GCE and equivalent circuit

3 结论

(1) 采用水热-热分解法制备球形介孔 NiO 粉末,其比表面积为 $35 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 15.88 nm.

(2) 球形介孔 NiO 粉末修饰的玻碳电极在 NaOH 溶液中对乙醇有催化活性;乙醇氧化反应属扩散控制,氧化电流随乙醇浓度和扫描速率的增大而增大.

(3) 球形介孔 NiO 粉末具有良好的稳定性,进一步与贵金属催化剂复合,有望改善贵金属催化剂因自中毒而导致稳定性差的缺陷.

参 考 文 献

- [1] De Souza E A, Giz M J, Camara G A, et al. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 483
- [2] Li X L, Faghri A. Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs): Part I. Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions. *J Power Sources*, 2013, 226(6): 223
- [3] Barakat N A M, Abdelkareem M A, Kim H Y. Ethanol electro-oxidation using cadmium-doped cobalt/carbon nanoparticles as novel non precious electrocatalyst. *Appl Catal A*, 2013, 455: 193
- [4] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources*, 2007 170(1): 1
- [5] Sieben J M, Duarte M M E. Methanol, ethanol and ethylene glycol electro-oxidation at Pt and Pt-Ru catalysts electrodeposited over oxidized carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(13): 9941
- [6] Zhang Z Y, Xin L, Sun K, et al. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(20): 12686
- [7] Tayal J, Rawat B, Basu S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14884
- [8] Bambagioni V, Bianchini C, Marchionni A, et al. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol). *J Power Sources*, 2009, 190(2): 241
- [9] Zhan J, Cai M, Zhang C F, et al. Synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ fibers and their electrocatalytic activity on direct oxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochim Acta*, 2015, 154: 70
- [10] Huang Y, Huang X L, Lian J S, et al. Self-assembly of ultrathin porous NiO nanosheets/graphene hierarchical structure for high-capacity and high-rate lithium storage. *J Mater Chem*, 2012, 22(7): 2844
- [11] Zhang X J, Shi W H, Zhu J X, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. *Nano Res*, 2013, 3(9): 643

- [12] Justin P, Meher S K, Rao G R. Tuning of capacitance behavior of NiO using anionic, cationic, and nonionic surfactants by hydrothermal synthesis. *J Phys Chem C*, 2010, 114(11): 5203
- [13] Needham S A, Wang G X, Liu H K. Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 254
- [14] Dirksen J A, Duwal K, Ring T A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor. *Sens Actuators B*, 2001, 80(2): 106
- [15] Tong X L, Qin Y, Guo X Y. Enhanced catalytic activity for methanol electro-oxidation of uniformly dispersed nickel oxide nanoparticles — carbon nanotube hybrid materials. *Small*, 2012, 8(2): 3390
- [16] Gu D C, Huang M L, Ge X, et al. NiO electrode for methanol electro-oxidation: mesoporous vs. nanoparticulate. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(21): 10892
- [17] Shamsipur M, Najafi M, Hosseini M R M. Electrooxidation of alcohols at a nickel oxide/multi-walled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. *J Appl Electrochem*, 2013, 43(10): 1027
- [18] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603
- [19] Yang J H, Tan J, Yang F, et al. Electro-oxidation of methanol on mesoporous nickel phosphate modified GCE. *Electrochem Commun*, 2012, 23: 13