

纳米 Ni(OH)₂/Ni-Ti-O 纳米管阵列复合电极的制备及其对甲醇的电催化氧化性能

谢芸芸, 侯广亚, 曹华珍, 唐谊平, 伍廉奎, 郑国渠

(浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

摘要: 阳极氧化 NiTi 合金板获得了 Ni-Ti-O 纳米管阵列 (NTOs), 并将其在氢气气氛中加热至 500 °C 还原处理 2 h。采用简单的溶盐浸渍法, 将 Ni(OH)₂ 纳米颗粒负载在 NTOs 上制备 Ni(OH)₂/NTOs/NiTi 复合电极。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM), X 射线光电子能谱 (XPS) 和循环伏安法 (CV) 表征电极的表面形貌、电极表面的元素价态和其对甲醇氧化的电催化性能。研究了不同浸渍时间和 Ni 源浓度等工艺参数对电极微观形貌和电催化氧化性能的影响。结果表明: 随着浸渍时间的延长和 Ni 源浓度的增加, 电极上负载的催化纳米颗粒尺寸逐渐增大, 氧化峰电流密度先升后降。在 25 °C 时, 将 NTOs 依次浸渍在 0.2 mol/L NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液和 0.2 mol/L NH₄OH 乙醇溶液中各 12 h 后, 可得到电催化性能良好的纳米 Ni(OH)₂/NTOs 电极, 氧化峰电流密度达到 38.41 mA·cm⁻²。经 1000 次循环后, 电极峰电流密度为原来的 75.7%, 表明纳米 Ni(OH)₂/NTOs 电极有良好的循环稳定性。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 镍催化剂; 浸渍法; Ni-Ti-O 纳米管阵列; 电催化氧化

中图分类号: TM911.4; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0636-06

直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cell, DMFC), 具有运行温度低、比能量密度高、燃料来源丰富、易补充、电池结构简单、环境友好和安全性好等优点, 是一种具有广阔市场应用前景的便携式新型燃料电池^[1-3]。但目前 DMFC 的推广依然受限于 Pt 基催化剂的较低的阳极反应动力学, 易 CO 中毒和较高的成本^[4]。

1971 年, Fleischmann^[5]发现了 Ni 材料作为阳极, 可在碱性介质中氧化有机化合物。Ni 基材料具有储量丰富、价格低廉、催化性能较高, 抗 CO 中毒能力强等优点, 迅速成为了研究的热点^[6,7]。Raouf 等人^[8]用恒电位法在 0.1 mol/L NaOH 溶液中用连续电压扫描法得到 Ni(OH)₂ 纳米颗粒; Tong^[9]采用一步溶剂热法制备 3 种不同结构和组成的 Ni-P-O 复合催化剂; Yuan^[10]借助线性扫描伏安法电解蚀刻合金涂层的铜制备出纳米多孔 Ni-Cu-P; 作者的课题组^[11]使用两步电沉积法沉积出了纳米球花状 Ni 颗粒; Hassan^[12]利用化学镀将 Ni-B 涂层沉积到商用碳电极表面; Zhang^[13]采用溶胶凝胶法制备了碳载纳米双金属 Ni-Pt/C 电催化剂。上述工作拓展了甲醇氧化用新型催化剂的范围, 探索了制备方法和工艺参数、电极比表面积、Ni 含量、双金

属掺杂对催化性能的影响, 获得了诸多有益的结果。但以上几种制备方法的工艺略显繁琐, 尚不利于商业推广。因此, 人们希望进一步简化制备工艺, 制备高比表面积, 高 Ni 含量的催化电极, 降低 DMFC 成本, 并提升催化性能。

为提高催化剂活性及催化剂材料的利用率, 研究者通常选择将活性组分负载在载体上来减少催化材料的用量。传统的甲醇氧化阳极催化剂的载体材料为碳材料电极, 但是随着电极的长时间运作, 碳材料会出现不同程度的腐蚀, 导致催化剂的 CO 中毒, 影响电极的稳定性, 不利于其长期使用。将 NiTi 合金阳极氧化处理可以获得 Ni-Ti-O 复合纳米管阵列 (NTOs)^[14], 将其还原处理后, 该材料有良好的导电性、抗腐蚀性, 并具有独特的中空结构和多孔结构, 其比表面积大, 电催化活性物相的迁移率高, 并具有一定的电催化性能。此外, 定向排列的纳米管阵列结构可以提供连续无死角的电荷转移, 有利于电催化活性和催化剂抗 CO 中毒性能^[15]的提升。

本实验采用简单的溶盐浸渍法, 将 Ni(OH)₂ 纳米颗粒负载到 NTOs 载体上, 制备出 Ni 基甲醇阳极氧化催化剂。研究了制备工艺参数对纳米 Ni(OH)₂/NTOs

收稿日期: 2017-02-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51101140); 浙江省自然科学基金 (LY16E010004)

作者简介: 谢芸芸, 女, 1991 年生, 硕士生, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320429, E-mail: 1139114098@qq.com

复合催化电极的形貌和电化学性能的影响。

1 实验

将 Ni-Ti 合金(Ni 含量 50.6 at%)置于含 0.15 mol/L (NH₄)₂SO₄ 和 0.2 mol/L NH₄F 的乙二醇/丙三醇电解液(乙二醇含量 5%)中阳极氧化 90 min, 制备出 NTOs。试样清洗烘干后, 在氢气气氛中 500 °C 还原处理 2 h。将还原后的 NTOs 依次浸渍在浓度比为 1:1 的 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液和 NH₄OH 乙醇溶液中, 制备出 Ni(OH)₂/NTOs 电极。如未特殊说明, 所选溶液为 0.2 mol/L 的 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液和 0.2 mol/L 的 NH₄OH 乙醇溶液, 浸渍温度 25 °C, 浸渍时间各为 12 h。

采用 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察 Ni(OH)₂/NTOs 电极的表面形貌。采用 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱分析电极表面的元素价态。电极对甲醇的电氧化催化性能采用循环伏安曲线来表征。所有的循环伏安曲线测试都在电化学工作站 CHI-760c (上海辰华) 系统上进行。采用三电极体系: 以制备的 Ni 基电极为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。测试溶液为不同浓度甲醇和 KOH 的混合溶液, 扫描电位范围为 0~1 V。如未特殊说明, 测试条件为 25 °C, 测试液为 1 mol/L KOH 和 0.5 mol/L CH₃OH 混合溶液, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 浸渍时间对 Ni(OH)₂/NTOs 电极的影响

图 1 为不同浸渍时间制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的 SEM 像。浸渍后, 在 NTOs 表面均有纳米颗粒附着。当浸渍时间过少时, 浸渍过程的传质时间不够, 活性组分的反应时间少, 因此电极上负载的催化剂量较少。当浸渍时间为 0.5 h 时 (图 1b), 只有少数颗粒沉积在电极表面; 当浸渍时间延长为 6 h 时 (图 1c), 有较多的颗粒覆盖在电极表面, 但形核还不完全, 未完全成球状。浸渍 12 h 的试样 (图 1d), 均匀分布的球状 Ni(OH)₂ 的粒径较小, 粒径为 25~35 nm。浸渍 18 h 后, 粒径增大至近 50 nm (图 1e)。当浸渍时间过长, 纳米颗粒易发生团聚, 并完全覆盖基底表面。

从图 2 不同浸渍时间制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的循环伏安曲线中可看出, 甲醇氧化峰电流随着浸渍时间的增长呈先增加后减小的趋势。浸渍 12 h 制备的电极具有最佳催化性能, 在扫描电位 0.72 V 时, 氧化峰电流值达到了 38.41 mA·cm⁻²。同时, 比较半波氧化还原电位可发现, 浸渍 12 h 制备的电极氧化半波电位较正, 表明它的氧化能力强于其它浸渍时间制备的电极^[16]。这些性能均与电极的表面微观结构有密切关系, 电极上催化剂 Ni(OH)₂ 的比表面积和负载量均会影响电极的催化性能。

2.2 溶盐浓度对 Ni(OH)₂/NTOs 电极的影响

图 3 为在不同浓度的溶液中浸渍制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的 SEM 像。当浓度过低时, 溶液中 Ni²⁺ 和 OH⁻ 的浓度较低, 不利于颗粒生长沉淀。在 0.16 mol/L 的 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液中浸渍 12 h 后 (图 3a), 只出现少数球状颗粒; 当 Ni 源浓度为 0.18 mol/L 时 (图

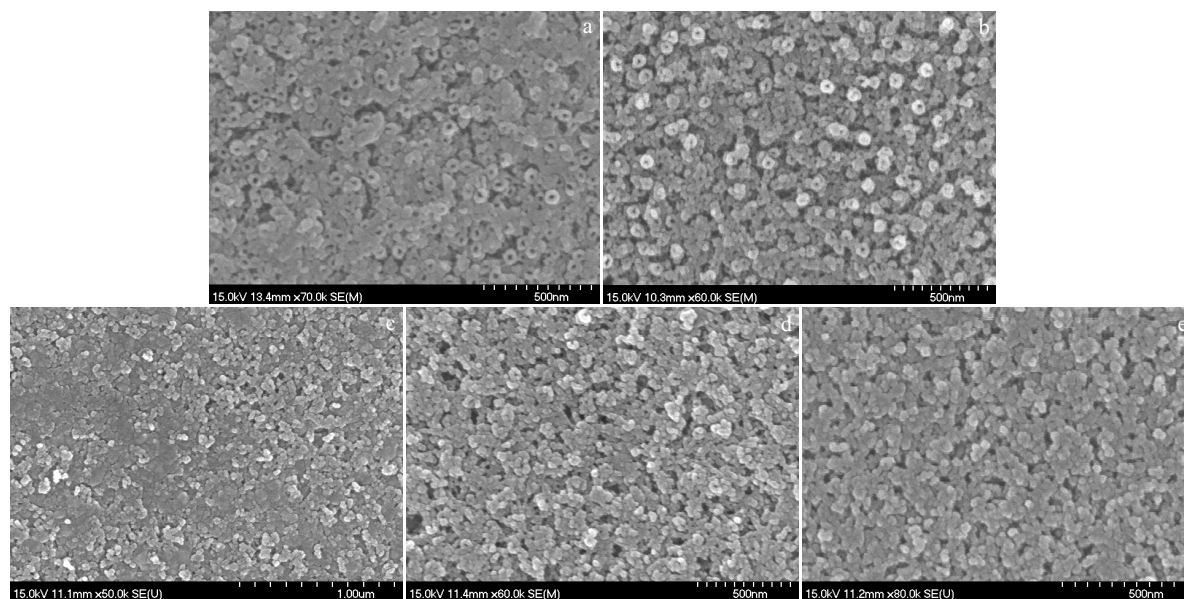


图 1 不同浸渍时间制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的表面形貌

Fig.1 FESEM images of Ni(OH)₂/NTOs electrode prepared for different impregnating time: (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 6 h, (d) 12 h, and (e) 18 h

3b), 球状颗粒增多。当溶液浓度为 0.2 mol/L 时 (图 3c), 形核较完全, 粒径在 25~35 nm。浓度过高时, 颗粒发生团聚, 当浓度升至 0.24 mol/L 时 (图 3d), 粒径增大至约 50 nm, 且不能很好地分散在 NTOs 表面, 极大地降低了电极的比表面积。

从图 4 在不同浓度的溶液中浸渍制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的循环伏安曲线中可看出, 甲醇氧化峰电流随着 Ni 源浓度的增大呈先增加后减小的趋势。在 0.2 mol/L 的 NiCl₂·6 H₂O 乙醇溶液中和 0.2 mol/L 的 NH₄OH 的乙醇溶液依次浸渍 12 h 制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极表现出最佳的催化性能。

2.3 Ni(OH)₂/NTOs 电极的 XPS 谱图

图 5 是 Ni(OH)₂/NTOs 电极的 XPS 图谱。在 856.12 和 873.58 eV 位置的 Ni_{2p} 的结合能峰, 说明浸渍沉积的 Ni 元素以 Ni(OH)₂ 的形式存在在电极表面^[7]。862.09 和 880.66 eV 的 2 个峰是 Ni_{2p} 的伴随峰。当 NTOs 浸渍在 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液中时, Ni²⁺ 吸附和沉积在 NTOs 的间隙和表面; 当电极浸渍在氨水的乙醇溶液中时, 氨水和镍离子很容易形成镍氨络离子, 使得沉淀反应能缓慢进行, 最终在 NTOs 表面形成 Ni(OH)₂ 纳米颗粒。乙醇的极性小, 有利于球形颗粒的形成。

2.4 Ni(OH)₂/NTOs 电极的电催化性能

图 6 是 Ni(OH)₂/NTOs 电极在 1 mol/L KOH 中对 0.5 mol/L 甲醇的氧化催化性能曲线。在 1 mol/L KOH 中 (曲线 I), 在 0.42 和 0.29 V 可以观察到一对氧化还原峰, 对应 Ni²⁺/Ni³⁺ 的氧化还原反应。加入 0.5 mol/L 甲醇

后 (曲线 II), 在 0.72 V 时出现新的氧化峰, 该峰对应甲醇的氧化反应。氧化峰电流值达到了 38.41 mA·cm⁻²。

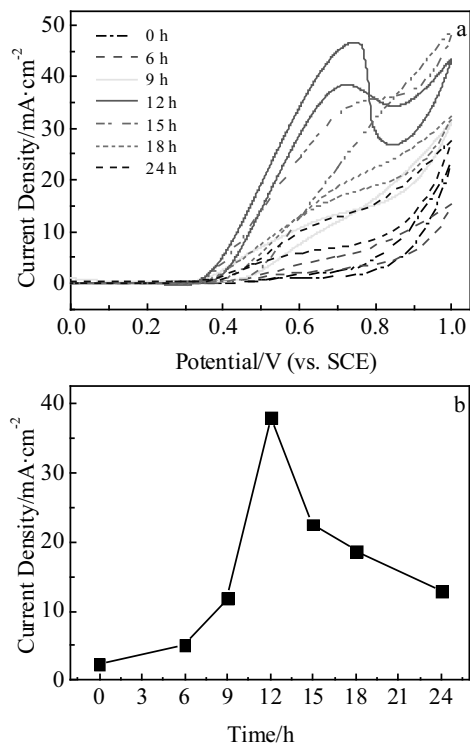


图 2 不同浸渍时间制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的循环伏安曲线及浸渍时间与峰电流的关系曲线
Fig.2 CV curves of Ni(OH)₂/NTOs electrode prepared for different impregnating time (a) and the relationship between impregnating time and peak current density (b)

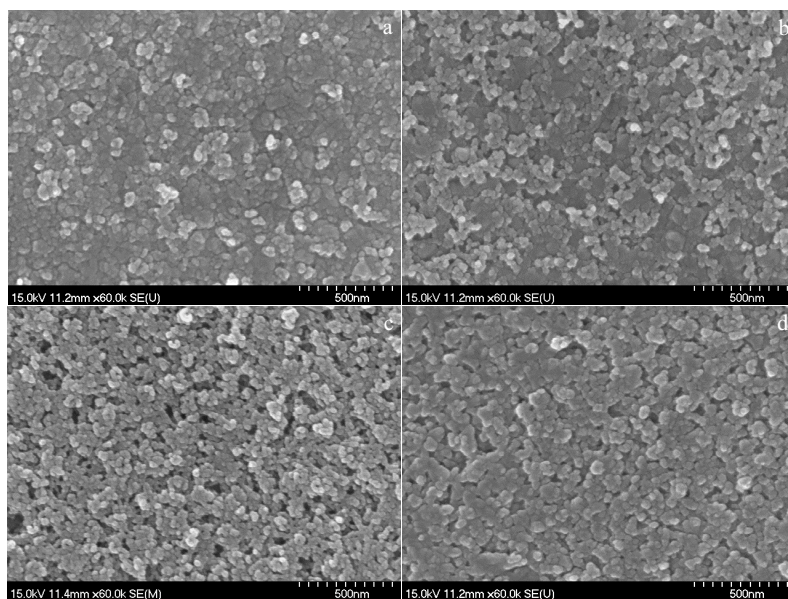


图 3 在不同浓度的 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液中浸渍 12 h 制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的表面形貌
Fig.3 FESEM images of Ni(OH)₂/NTOs electrode impregnated in the NiCl₂·6 H₂O solution of different concentrations mixed with ethanol: (a) 0.16 mol/L, (b) 0.18 mol/L, (c) 0.2 mol/L, and (d) 0.24 mol/L

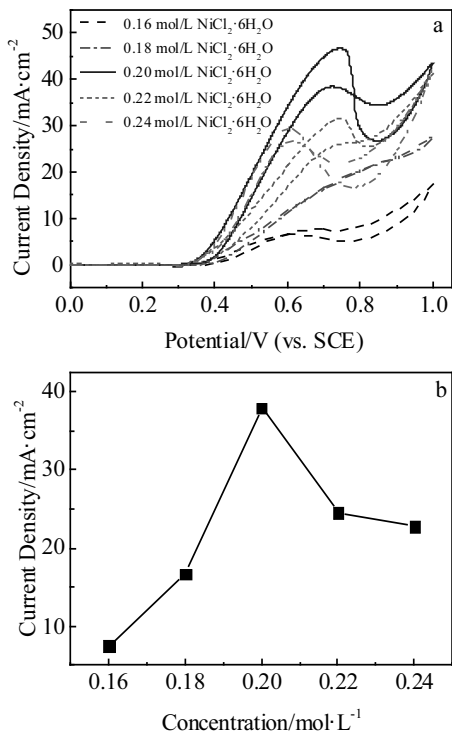


图 4 不同浓度的 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液浸渍 12 h 制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极的循环伏安曲线及 Ni 源浓度与峰电流的关系曲线

Fig.4 CV curves of Ni(OH)₂/NTOs electrode impregnated in the NiCl₂·6H₂O solution of different concentrations mixed with ethanol (a) and the relationship between concentration and peak current density (b)

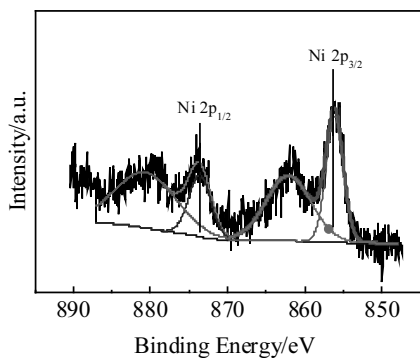


图 5 Ni(OH)₂/NTOs 电极的 XPS 图谱
Fig.5 XPS spectrum of Ni(OH)₂/NTOs

表明 Ni(OH)₂/NTOs 电极对甲醇有良好的催化活性。在 0.74 V 出现的氧化峰，对应甲醇氧化中间产物的氧化反应，表明电极有良好的抗中间产物中毒的性能。而位于 0.29 V 的 Ni³⁺的还原峰几乎消失。表明在甲醇氧化过程中，Ni²⁺有一定的消耗。比较在加入甲醇前后的起始峰

电位，发现在加入甲醇后氧化峰峰电位发生正移。这是因为甲醇的吸附会增大 Ni²⁺的氧化电阻^[17]。

图 7 表征了 Ni(OH)₂/NTOs 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线及氧化峰电流密度 I_{pa} 与扫描速率平方根 v^{1/2} 的关系曲线。从图 7a 中可明显观察到，Ni²⁺/Ni³⁺对应的一对氧化还原峰。峰电流密度随扫描速率的增加而增大，氧化峰电位和还原峰电位随扫描

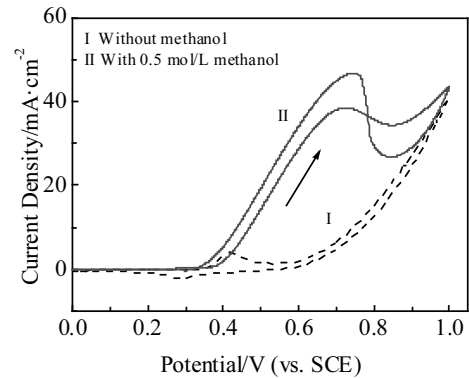


图 6 Ni(OH)₂/NTOs 电极在 1 mol/L KOH 介质中，对 0.5 mol/L 甲醇的催化氧化的循环伏安曲线

Fig.6 CV curves of Ni(OH)₂/NTOs electrode in 1 mol/L KOH in the absence (I) and presence (II) of 0.5 mol/L methanol

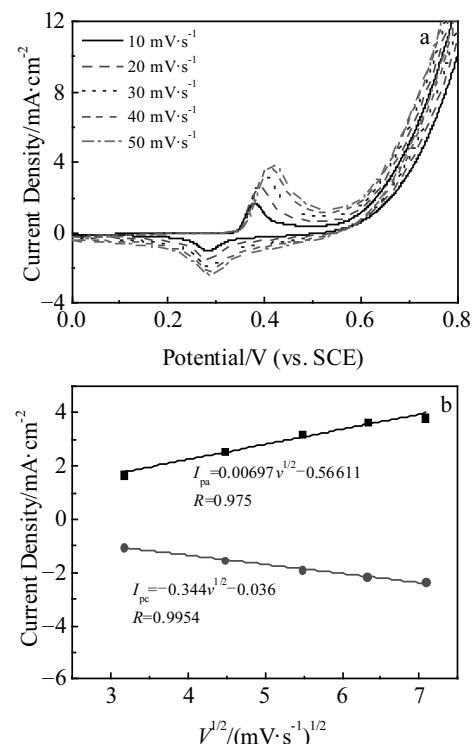


图 7 Ni(OH)₂/NTOs 电极在 1 mol/L KOH 中不同扫描速率下的循环伏安曲线及 I_{pa}-v^{1/2}, I_{pc}-v^{1/2} 线性关系曲线

Fig.7 CV curves of Ni(OH)₂/NTOs electrode in 1 mol/L KOH at scan rate of 10, 20, 30, 40, 50 mV·s⁻¹ (a), I_{pa}-v^{1/2} relationship and I_{pc}-v^{1/2} relationship (b)

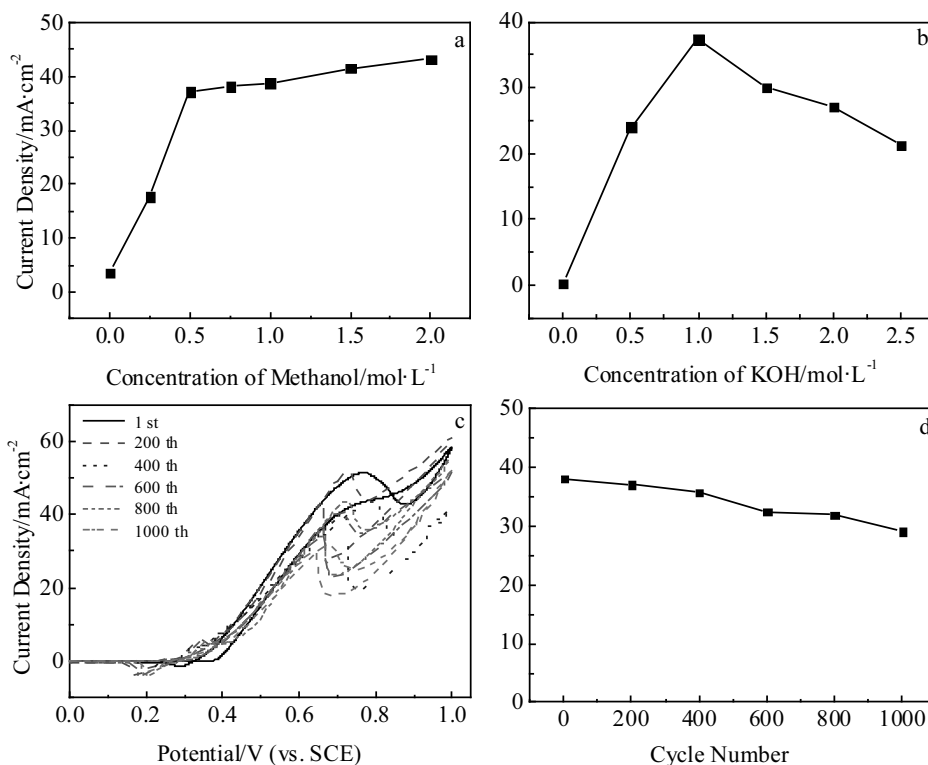


图 8 峰电流密度与甲醇浓度的关系, 峰电流密度与 KOH 浓度的关系, Ni(OH)₂/NTOs 电极的循环性能曲线, 以及峰电流密度与循环次数的关系

Fig.8 Relationship between concentration of methanol and peak current density (a), relationship between concentration of KOH and peak current density (b), CV curves of Ni(OH)₂/NTOs electrode for 1000 cycles (c), and the relation-ship between cycles and peak current density (d)

速率的增大分别正移和负移。I_{pa} 与 v^{1/2}, I_{pc} 与 v^{1/2} 均成很好的线性关系。表明电极在 1 mol/L KOH 溶液中的氧化还原反应是扩散控制过程^[7]。

图 8 是在不同介质环境中 Ni(OH)₂/NTOs 电极电催化性能的演变。在 0~2 mol/L 的甲醇浓度范围内, 氧化峰电流密度随着甲醇浓度的增大而增大, 并且随着浓度的增大, 峰电流密度的增加趋势放缓(图 8a)。电极的催化活性由活性位点数量控制, 高甲醇浓度下, 甲醇吸附达到饱和, 所以峰电流密度基本相似^[18]。如图 8b 所示, 在 0~2 mol/L 的 KOH 浓度范围内, 氧化峰电流密度随着 KOH 浓度的增大呈现先增大后减小的趋势。在高 KOH 浓度下, 电极表面会形成一层羟基化合物, 影响电极表面的催化活性; 同时, 催化活性由活性位点数量控制。在高浓度的 KOH 中, 过量的氧化中间体形成, 阻碍了甲醇分子的吸附, 不利甲醇的氧化^[18,19]。

图 8c, 8d 是 Ni(OH)₂/NTOs 电极的循环性能曲线。随着循环次数的增加, 峰电流密度平稳下降。与首次测试值相比, 在经过 1000 次循环后, 峰电流密度仅下降 24.3%, 为初次循环峰值的 75.7%。这表明电极的

循环性能较好, 适合长期使用。溶盐浸渍法制备的电极, 基底先吸附溶液中的 Ni²⁺, 再浸渍在氨水中吸附 OH⁻, Ni(OH)₂ 原位生长在基底表面, 与基底的结合性好, 在循环过程中不易脱落。NTOs 合理的孔结构, 提高了电极催化层的结构稳定性和比表面积^[15]。同时, Ni 基催化剂较好的抗 CO 中毒性能, 使得 Ni(OH)₂/NTOs 电极有优异的循环稳定性。

3 结 论

1) 采用简单的溶盐浸渍法, 在经过阳极氧化制备的 Ni-Ti-O 纳米管阵列 (NTOs) 上负载纳米 Ni(OH)₂。可制备 Ni(OH)₂/NTOs 电极。

2) 随着浸渍时间的延长和 Ni 源浓度的增加, 电极上负载的催化纳米颗粒尺寸逐渐增大, 氧化峰电流密度先升后降。依次在 0.2 mol/L 的 NiCl₂·6H₂O 乙醇溶液中和 0.2 mol/L 的 NH₄OH 的乙醇溶液各浸渍 12 h 后制备的 Ni(OH)₂/NTOs 电极对甲醇有良好的催化性能。氧化峰电流密度值为 38.41 mA·cm⁻²。

3) 纳米 Ni(OH)₂/NTOs 电极在溶液中的氧化还原反应是扩散控制过程, 甲醇浓度、KOH 浓度均会影响

电极的催化性能。电极有良好的循环稳定性, 1000 次循环扫描后, 仅下降 24.3%。

参考文献 References

- [1] Liu H, Song C, Zhang L *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 155(2): 95
- [2] Hameed R M A, El-Sherif R M. *Appl Catal B-Environ*[J], 2015, 162: 217
- [3] Liu Shibin(刘世斌), Han Bing(韩 兵), Zhang Zhonglin(张忠林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1483
- [4] Zhang K, Yang W, Ma C *et al.* *Npg Asia Mater*[J], 2015(1): 153
- [5] Fleischmann M, Korinek K, Pletcher D. *J Electroanal Chem*[J], 1971, 31: 39
- [6] Hameed R M A, El-Khatib K M. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(6): 2517
- [7] He H, Xiao P, Zhou M *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(6): 4967
- [8] Raoof J B, Ojani R, Hosseini S R. *S Afr J Chem*[J], 2013, 66: 47
- [9] Tong Y, Gu C, Zhang J *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2015, 3(8): 4669
- [10] Yuan L, Zheng Y, Jia M *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2015, 154: 54
- [11] Cao H, Fan Z, Hou G *et al.* *Electrochim Acta* [J], 2014, 125: 275
- [12] Hassan H B, Hamid Z A. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(1): 849
- [13] Zhang Zhonglin(张忠林), Song Hui(宋 慧), Liu Shibin(刘世斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 58
- [14] Li Zhaohui(黎朝晖), Ding Dongyan(丁冬雁), Ning Congqin(宁聪琴). *Semiconductor Technology*(半导体材料)[J], 2014, 36(10): 774
- [15] Ding L, Wang A, Li G *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2012, 134(13): 5730
- [16] Chen D, Minter S D. *J Power Sources*[J], 2015, 284: 27
- [17] Asgari M, Maragheh M G, Davarkhah R *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2012, 59: 284
- [18] Xu W, Zhu S, Li Z *et al.* *J Power Sources*[J], 2015, 274: 1034
- [19] Tarru's X, Montiel M, Valle's E *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(12): 6705

Preparation of Ni-Ti-O Nanotube Arrays Supported Nano-Ni(OH)₂ Electrode and Its Electrocatalytic Oxidation of Methanol

Xie Yunyun, Hou Guangya, Cao Huazhen, Tang Yiping, Wu Liankui, Zheng Guoqi
(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Ni-Ti-O nanotube arrays (NTOs) were fabricated by the anodized Ni-Ti alloy and then annealed in hydrogen atmosphere at 500 °C for 2 h. The Ni(OH)₂/NTOs electrodes were prepared by a convenient impregnating method. The FESEM, XPS and CV were used to characterize the microstructure, surface electronic states and catalytic performance of Ni(OH)₂/NTOs. The effect of the process factors such as impregnation time and concentration of Ni²⁺ on catalytic activity were investigated. The results show that with prolonging impregnation time and increasing concentration of Ni²⁺, the catalyst particle size gradually increases and the peak current density firstly increases and then decreases. When the Ni-Ti-O NTs is impregnated in 0.2 mol/L NiCl₂·6H₂O ethanol solution and 0.2 mol/L NH₄OH ethanol solution for 12 h in sequence at 25 °C, the resulting sample has the best catalytic performance and its peak current density is 38.41 mA·cm⁻². Meanwhile, the peak current density of Ni(OH)₂/NTOs remains 75.7% of the original value after a consecutive sweep for 1000 times, indicating its excellent cyclic stability.

Key words: direct methanol fuel cell (DMFC); nickel-based catalyst; impregnating method; Ni-Ti-O nanotube array; electrocatalytic oxidation

Corresponding author: Hou Guangya, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320429, E-mail: houguangya@zjut.edu.cn