

Pt-NiO/C 复合材料的制备及对乙醇的电催化性能

赵红晓¹, 王豪杰², 何宝明², 姜子龙², 刘 奇²

(1. 许昌学院 河南省微纳米能量储存与转换材料重点实验室 表面微纳米材料研究所, 河南 许昌 461000;

2. 许昌学院 化学化工学院, 河南 许昌 461000)

摘 要: 采用水热法在不同水热温度下合成了氧化镍。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对产品进行了表征。获得制备氧化镍的最佳水热温度为 85℃, 该温度下产物为具有二级结构的球状颗粒, 平均粒径 3~4 μm, 二级片状结构的平均厚度为 70~80 nm。然后电沉积铂获得 Pt-NiO/C, 利用循环伏安法探索不同铂含量的复合材料对乙醇的电催化性能。结果表明, 沉积 40 次时 Pt-NiO/C 的电催化性能最佳。

关键词: 物理化学; Pt-NiO/C; 乙醇; 电催化

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0013-04

Prepared and Electrocatalytic Performance of Pt-NiO/C Composites

ZHAO Hongxiao¹, WANG Haojie², HE Baoming², JIANG Zilong², LIU Qi²

(1. Key Laboratory of Micro-Nano Materials for Energy Storage and Conversion of Henan Province, Institute of Surface Micro and Nano Materials, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan, China)

Abstract: NiO was prepared by hydrothermal method under different reaction temperature. The crystallinity and morphology of the powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The optimal temperature was 85℃. The NiO obtained was particles with a diameter of 3~4 μm which consisted of nanoslices with the thickness of about 70~80 nm. Pt was electrodeposited to synthesis Pt-NiO/C composite catalyst. The electrochemical activity of Pt-NiO/C for ethanol oxidation was investigated under different conditions by cyclic voltammetry (CV) method. The results show that the best catalytic activity of composite for ethanol electrooxidation is obtained when the scanning segments of electrodeposition of Pt is 40 times.

Key words: physical chemistry; Pt-NiO/C; ethanol; electrocatalytic

乙醇因具有安全、价廉、易于使用、比能量高、环境友好等优势^[1-3]而极有可能作为直接醇类燃料电池的燃料。乙醇含有C-C键, 使得阳极反应动力学过程比较缓慢, 难以完全氧化, 转化过程比甲醇复杂, 因此, 研究对乙醇氧化具有高活性的催化剂是直接乙醇燃料电池开发的关键。目前, 已经探索出多种电催化剂, Pt基电催化剂是研究的热点^[4-6]。采用Pt合金、Pt-金属氧化物等新体系, 在提高催化

剂活性的同时减少了贵金属用量, 可以降低成本。其中Pt-金属氧化物(例如Pt-TiO₂等)复合催化剂对醇类有明显的催化活性^[7-9], 对防止催化剂中毒也有积极的作用, 这为寻找燃料电池新型催化剂提供了新的思路。

氧化镍是一种重要的电极和催化材料, 其具有独特的电学、磁学和催化特性, 广泛应用于电池电极、催化剂等^[10-12]。推测Pt与氧化镍的复合材料对

收稿日期: 2012-11-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61204009)、河南省科技厅科技攻关(122102210479)、许昌学院校内科研项目(2012058)资助。

第一作者: 赵红晓, 女, 硕士研究生, 讲师, 研究方向: 新能源材料研究。E-mail: zhaoxiaol24@126.com

乙醇可能具有一定的电催化性能, 本文对此进行了研究。

采用溶胶-凝胶法、水热法、电沉积法、模板法等, 可以制备出纳米氧化镍^[13-15], 其中水热法获得的产物颗粒均匀, 晶型好。本实验以硝酸镍和氨水为原料, 采用水热法制备氧化镍, 优化制备条件; 再通过电沉积 Pt 获得复合材料, 对其进行表征, 测试所得 Pt-NiO/C 材料对乙醇的电催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镍、无水乙醇(分析纯, 上海国药集团有限公司); 氨水(化学纯, 上海国药集团有限公司)。

D8 Advace 型 X 射线衍射仪(德国 Brucker AXS 公司)用于 XRD 表征; EVO LS 15 型扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司)用于 SEM 表征; CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公司)用于电化学实验。

1.2 氧化镍的制备

配制 0.1 mol/L 硝酸镍溶液, 缓慢加入 10 mL 氨水, 静置; 将混合液转入反应釜中, 在不同温度下水热反应 24 h 后得到浅绿色沉淀; 将沉淀用水和乙醇洗涤数次, 干燥; 在马弗炉内于 400℃煅烧 2 h, 即得产品。

1.3 Pt-NiO 复合材料的制备

将氧化镍和活性炭混合均匀, 添加黏结剂后涂在已处理过的碳棒上, 真空晾干, 制备成工作电极。再于 0.5 mmol/L H_2PtCl_6 和 0.5 mol/L H_2SO_4 的混合溶液里经欠电位电化学扫描沉积 Pt 纳米粒子, 在工作电极表面可以得到复合材料。

1.4 电化学性能测试

在电化学工作站上采用三电极系统进行电化学沉积和循环伏安测试: 所得复合材料为工作电极, Pt 丝为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。测试

条件: 无水乙醇溶液 0.5 mol/L, H_2SO_4 0.5 mol/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了确定产物的晶型和纯度, 将所得产品进行 XRD 测试。图 1 为在 65、85 和 105℃ 反应所得氧化镍的 XRD 图谱, 由图 1 可知: 衍射峰位置(2θ) 在 37.2、43.3、62.8、75.4 和 79.5°, 与氧化镍的(101)、(012)、(110)、(113)、(202)的标准衍射峰位置一致, 且均没有其它衍射峰出现, 说明所得产品均为纯净的氧化镍。衍射峰均很尖锐说明所得产品晶型很好。

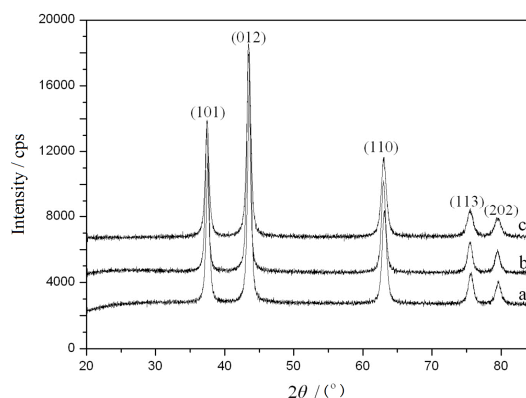
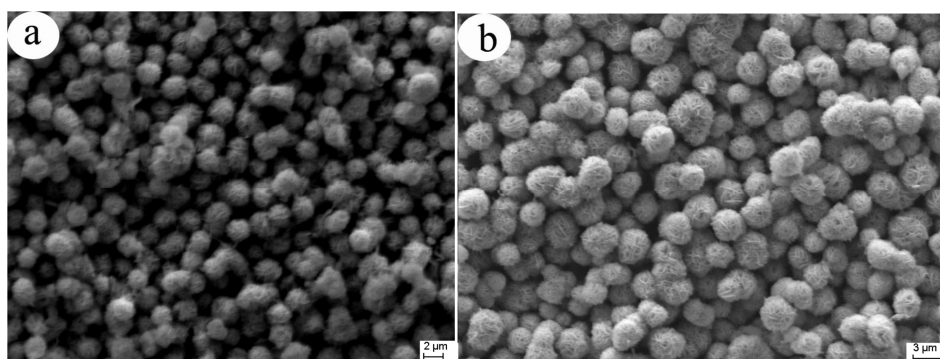


图 1 不同水热温度下所得氧化镍的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of NiO products prepared at different temperature
(a. 65℃; b. 85℃; c. 105℃)

2.2 SEM 分析

图 2 为不同温度下所得氧化镍产物的 SEM 图。由图 2 可知, 所得产物的形貌均为具有二级结构的颗粒, 在 85℃ 时, 水热法制备的氧化镍的晶型比较完整。因此, 作者选择 85℃ 作为合成氧化镍的水热温度。



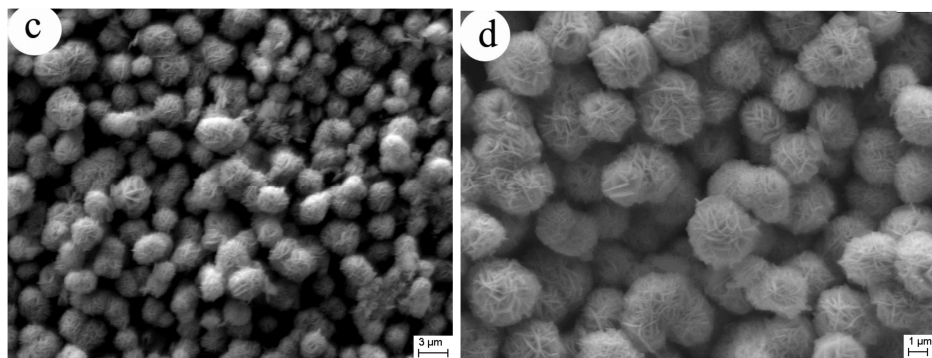


图2 不同温度所得氧化镍的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of NiO products prepared at different temperature

(a. 65°C; b. 85°C; c. 105°C; d. 85°C)

图2照片d是在85°C时合成的球状氧化镍的较大放大倍数 SEM 图。由图可以看出:样品由比较规整的球形颗粒组成,颗粒大小比较均匀,平均直径为3~4 μm;球状颗粒是由许多二级片状结构组成的,经测定片状结构的平均厚度为70~80 nm。

2.3 电化学性能分析

图3为不同含铂量的Pt-NiO/C纳米复合材料对乙醇电催化的循环伏安曲线(CV),其中铂的含量由其电沉积的循环次数所控制。

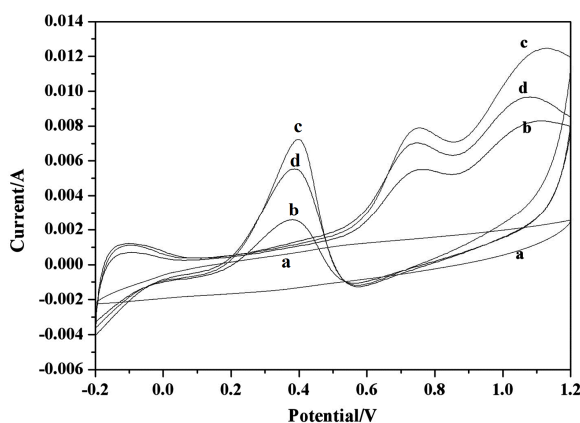


图3 不同 Pt 沉积量制备的复合电极对乙醇的循环伏安曲线

(a. 0 次; b. 20 次; c. 40 次; d. 60 次)

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of Pt-NiO/C with different amount of Pt

(a. 0; b. 20; c. 40; d. 60 times)

图3中曲线a为未经电沉积Pt的NiO/C的CV曲线,没有出现氧化峰,曲线b、c、d都有明显的乙醇氧化峰。可见NiO/C对乙醇没有电催化活性,而Pt-NiO/C电极具有对乙醇氧化的电催化活性,由此可以推断Pt在其中起着决定性的作用。

曲线b、c、d均出现三个氧化峰,其中0.4 V左右的峰为CO的氧化峰,0.7 V和1.1 V出的氧化峰为乙醇的氧化峰。随着扫描次数的增加,沉积Pt含量随之增加,峰电流先增大后减小,沉积40次时的峰电流最大,此时对CO和乙醇的电催化活性均最佳。对此,作者认为主要归因于两方面的因素:一方面,由于氧化镍对CO具有催化能力^[16-17],与Pt催化剂产生协同作用,使抑制Pt催化能力的中间产物CO更容易氧化成CO₂,降低了CO的积累,提高了抗中毒的能力;另一方面,由于氧化镍的存在,改善了Pt粒子的分散度,增加了催化剂的导电性和活性比表面积,有利于对乙醇氧化进行催化^[18]。

3 结论

利用水热法制备出具有二级片状纳米结构的球状氧化镍,采用电沉积法合成了Pt-NiO/C纳米复合材料,然后用循环伏安法考察了不同Pt含量时其催化性能。当氧化镍的量一定时,Pt电沉积40次获得的产物其电催化活性最好,且对CO有较强的催化活性。由此推断,Pt-NiO/C复合材料在直接乙醇燃料电池中具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Salazar-banda G R, Eguiluz K I B, Pupo M M S, et al. The influence of different co-catalysts in Pt-based ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 668: 13-25.
- [2] Sun J Z, Wang Y Z, Zhang C, et al. Anodization driven enhancement of catalytic activity of Pd towards electro-

- oxidation of methanol, ethanol and formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 21: 42-45.
- [3] Hu G Z, Nitze F, Barzegar H R, et al. Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209: 236-242.
- [4] Barroso J, Pierna A R, Blanco T C, et al. Bioethanol and ethanol electro-oxidation by amorphous alloys with low amount of platinum[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7): 5649-5655.
- [5] Chu D, Li Z, Yuan X, et al. Electrocatalytic properties of carbon nanotubes supported ternary PtSnIn catalysts for ethanol electro-oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 644-648.
- [6] Moghaddam R B, Pickup P G. Support effects on the oxidation of ethanol at Pt nanoparticles[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 210-215.
- [7] Yu L H, Xi J Y. TiO_2 nanoparticles promoted Pt/C catalyst for ethanol electro-oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 67: 166-171.
- [8] 朱静, 李路, 韦小刚. 乙醇在 Pt/SiO₂-CNTs 纳米催化剂上的电催化氧化[J]. 邢台职业技术学院学报, 2011, 28(3): 74-77.
Zhu Jing, LI Lu, Wei Xiaogang. Application of Pt/SiO₂-CNTs nano catalysts in ethanol electro-oxidation[J]. *Journal of Xingtai Polytechnic College*, 2011, 28(3): 74-77.
- [9] Henriquer S, De Souza R F B, Silva J C M, et al. Preparation of Pt/C-In₂O₃ center dot SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(3): 2036-2046.
- [10] Ren S, Yang C, Sun C, et al. Novel NiO nanodisks and hollow nanodisks derived from Ni(OH)₂ nanostructures and their catalytic performance in epoxidation of styrene [J]. *Materials Letters*, 2012, 80: 23-25.
- [11] Hwang S G, Kim G O, Yun S R, et al. NiO nanoparticles with plate structure grown on graphene as fast charge-discharge anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 406-411.
- [12] El-safty S A, Khairy M, Ismael M, et al. Multidirectional porous NiO nanoplatelet-like mosaics as catalysts for green chemical transformations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123: 162-173.
- [13] Chen Z, Xiao A, Chen Y, et al. Template-directed preparation of two-layer porous NiO film via hydrothermal synthesis for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(4): 987-990.
- [14] Kim K H, Takahshi C, Okubo T, et al. Influence of NiO anode buffer layer prepared by solution on performance of bulk-heterojunction solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 7809-7812.
- [15] Chen X, Zhang N, Sun K. Facile ammonia-induced fabrication of nanoporous NiO films with enhanced lithium-storage properties[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 20: 137-140.
- [16] Xiao J J, Chen B H, Liang X, et al. NiO microspheres with tunable porosity and morphology effects for CO oxidation[J]. *Catalysis Science Technology*, 2011, 1(6): 999-1005.
- [17] Zhou G L, Xie H M, Gui B G, et al. Influence of NiO on the performance of CoO-based catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-rich gas[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 42-45.
- [18] 赵红晓, 王淑敏, 薛登启, 等. Pt-ZnO/C 复合材料的合成及对醇类催化活性的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(2): 140-143.
Zhao Hongxiao, Wang Shumin, Xue Dengqi, et al. Synthesis of Pt-ZnO/C composites and their catalytic activity for alcohols oxidation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(2): 140-143.