

负载四氧化三钴纳米粒子的介孔碳基氧还原反应 催化剂的电化学性能分析

张震 邵鑫 黄明华*

(中国海洋大学材料科学与工程学院, 青岛 266000)

摘要 采用软模板法合成介孔碳材料前驱体,引入钴盐,通过高温煅烧等步骤得到负载钴氧化物纳米粒子的介孔碳基催化剂。通过 X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X-射线光电子能谱(XPS)、循环伏安法(CV)和线性扫描伏安法(LSV)等测试方法对所制备的催化剂的成分、结构和电化学性能进行了表征。结果表明,钴以四氧化三钴的形式成功负载于介孔碳材料基底,所得催化剂在碱性环境中表现出与商业 Pt/C 催化剂相当的氧还原催化活性,并且其稳定性优于商业 Pt/C 催化剂,有望取代造价高昂的 Pt/C 基催化剂,成为新型燃料电池阴极催化材料。

关键词 介孔碳; 四氧化三钴纳米粒子; 氧还原反应; 非贵金属催化剂

1 引言

燃料电池(Fuel cells, FC)是一种能够通过电化学反应,将燃料和氧化剂中的化学能高效、无污染地转化为电能的新能源转换装置,被视为未来能源体系中不可或缺的组成部分^[1]。但是,燃料电池中最重要的阴极氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)动力学速率缓慢^[2],因此,需要通过使用高效催化剂降低其反应过电势,加速反应。目前,燃料电池主要使用贵金属铂(Pt)基材料作为阴极氧还原反应催化剂^[3-5],但由于 Pt 自身的稀缺性和昂贵的价格,很大程度上限制了其在商用燃料电池中的广泛应用^[6]。此外,燃料电池中少量的 CO 气体和甲醇均易使 Pt 基催化剂“中毒”^[7]。因此,开发原料来源丰富、催化性能和稳定性优异的非贵金属催化剂是解决燃料电池成本和寿命瓶颈的关键。近年来,钴(Co)凭借其独特的电子结构及丰富的储量等优点,在电催化氧还原领域备受关注^[8]。已报道的钴基催化剂中钴-氮位、钴纳米颗粒、钴氧化物、碳化钴或硫化钴等活性物种的存在^[9-11],使其呈现出良好的催化活性与优异的稳定性,有望取代商业 Pt/C,获得实际应用潜质的非贵金属基 ORR 催化剂之一^[12-14],然而,其在制备过程中出现的自身团聚现象,会导致催化活性位点的损失。因此,为了制备高活性和稳定性的钴基催化剂,找到合适的基底材料,使活性位点均匀分布,是一个适宜的解决方案。多孔材料中存在或封闭或交联贯通的网络状孔道结构,可用于固定活性颗粒,并限制其长大。作为多孔材料体系重要分支的介孔碳材料,具有较高的比表面积和独特的物理化学性质,在催化领域受到了研究者的广泛关注^[15,16]。一方面,介孔碳材料具有优异的导电性和独特的孔道结构,在作为钴基 ORR 催化剂载体时,能够分散锚定催化剂中各活性物种,从而有效促进电荷转移,有利于电催化活性提高;另一方面,介孔碳材料具有丰富的孔道结构和较高的有效比表面积,能够为参与反应的物质提供便利的迁移通道,从而加快物质传输,提高催化性能。

本研究利用一种简单易行的软模板法,以 3-氨基苯酚为碳源,在软模板剂三嵌段共聚物 F127 作用下,通过与六亚甲基四胺分解出的甲醛发生酚醛缩合反应,制备酚醛树脂,作为介孔碳材料前驱体^[16];然后,通过搅拌蒸发引入钴盐,再对其进行高温煅烧,即可得到负载钴氧化物的介孔碳基 ORR 催化剂。电化学测试结果表明,所制备的催化剂在碱性条件下具有与商业 Pt/C 催化剂相当的催化 ORR 反应活性,且稳定性更优异,表现出接近 4 电子转移的 ORR 过程。

2020-01-10 收稿; 2020-03-19 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21775142)、中德科学中心项目(No. GZ 1351)和中央高校基本科研基金项目(No. 201822008)资助

* E-mail: huangminghua@ouc.edu.cn

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

D8Advance 粉末 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司); INCA-Penta-FET-X3 X-射线光电子能谱分析仪(英国牛津仪器公司); F-Sorb 2400BET 比表面测试仪(北京金埃谱科技有限公司); LabRAM HR800 拉曼光谱仪(法国 Horiba JobinYvon 公司); JEOL2000EX 透射电子显微镜(日本日立公司); RRDE-3A 旋转圆盘/圆环电极装置仪(日本 ALS 公司); CHI 760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

F127 嵌段共聚物(阿拉丁公司); 六亚甲基四胺、无水乙醇、异丙醇、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 、 Al_2O_3 、KOH、5% Nafion 溶液(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 介孔碳材料前驱体的制备 在室温搅拌条件下, 将 0.42 g F127 溶于适量去离子水中, 再在溶液中加入 0.654 g 3-氨基苯酚和 0.47 g 六亚甲基四胺, 搅拌均匀后, 转移到单口烧瓶中, 于 50℃ 连续搅拌 16 h, 随后转入反应釜, 以 1℃/min 速率升温至 95℃, 在 95℃ 反应 8 h。冷却后, 将溶液用无水乙醇和去离子水多次离心洗涤, 再于 50℃ 真空干燥 12 h, 即可得到介孔碳材料前驱体。

2.2.2 负载钴氧化物的介孔碳基催化剂的制备 将 100 mg 介孔碳材料前驱体搅拌溶于 75 mL 去离子水中, 形成土黄色溶液 A; 将 1 g 六水合氯化钴粉末溶解于 20 mL 去离子水中, 形成紫红色溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 混合, 搅拌一定时间后, 转入单口烧瓶中, 在 120℃ 直接蒸发若干小时后, 即可得到暗紫色粉末。将此产物置于 N_2 气氛的管式炉内, 以 2℃/min 速率升温至 750℃, 煅烧 3 h, 即可得到黑色粉末状的负载钴氧化物的介孔碳基催化剂, 标记为 MC-Co-750。作为对照实验, 以相同的煅烧温度对介孔碳材料前驱体进行处理, 所得催化剂标记为 MC-750。制备过程如图 1 所示。

2.2.3 ORR 催化性能测试 用 1.00 和 0.05 mm 的氧化铝粉末对玻碳盘电极进行抛光处理, 然后分别用去离子水和无水乙醇中超声清洗, 氮气流吹干, 备用。称取 4 mg 上述制备的催化剂 MC-Co-750, 超声分散在 Nafion 溶液(水-异丙醇-Nafion, 4:1:0.1, V/V)中, 得到浓度为 10 mg/mL 的分散液。移取 10 μL 分散液滴加到玻碳盘电极表面, 红外灯下烘干, 即制得 MC-Co-750 催化剂修饰电极, 催化剂的负载量为 0.756 mg/cm^2 。作为对比实验, 以同样方法制备了商业 Pt/C 和 MC-750 修饰电极。

所有电化学测试在 CHI 760E 电化学工作站和日本 ALS RRDE-3A 装置上进行, 采用标准三电极体系, 以催化剂修饰的玻碳盘电极为工作电极, Pt 网电极为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极, 在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行测试。循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)测试的扫描速率为 50 mV/s, 线性扫描伏安(Linear scanning voltammetry, LSV)测试的扫描速率为 10 mV/s。

3 结果与讨论

3.1 材料表征

为了确定所得催化剂的物相组成, 对 MC-750 和 MC-Co-750 样品进行 X 射线衍射(XRD)表征。如图 2A 所示, MC-750 样品在 $2\theta = 24.7^\circ$ 和 43.5° 处有两个明显的宽化峰, 分别对应石墨化碳结构的(002)和(100)晶面, 表明成功制备了碳材料。对比 MC-Co-750 样品 XRD 谱图和 Co_3O_4 的标准 PDF 卡片衍射峰谱图可见, 在 $2\theta = 31.3^\circ$ 、 36.9° 、 59.4° 和 65.2° 处的衍射峰与 Co_3O_4 的(220)、(311)、(511)和(440)晶面数据吻合, 表明 Co_3O_4 粒子成功负载于所制备的碳基底材料上。

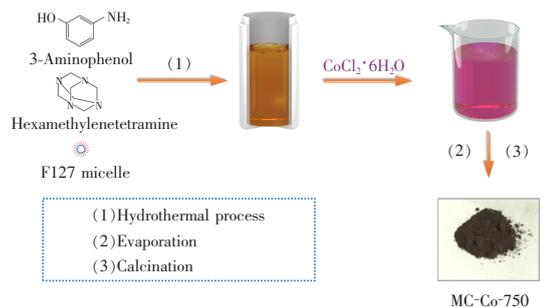


图 1 负载四氧化三钴纳米粒子的介孔碳基(MC-Co-750)催化剂制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation of Co_3O_4 nanoparticles supported on mesoporous carbon catalyst (MC-Co-750)

为了进一步探究所制备催化剂的孔结构,采用氮气吸附法对 MC-Co-750 进行了表面吸附性能研究。由图 2B 可见,样品的 N_2 吸附-脱附平衡等温测试结果呈现为 IV 型吸附平衡曲线,在 P/P_0 介于 0.4 ~ 0.9 之间时,吸附线和脱附线之间存在明显的空隙,表明样品 MC-Co-750 中存在介孔结构。由样品的孔径分布图(图 2B 插图)可知,样品孔径分布于 4 ~ 7 nm 范围内,进一步表明成功合成了具有介孔结构的碳材料,其比表面积和孔体积分别为 $260.64 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

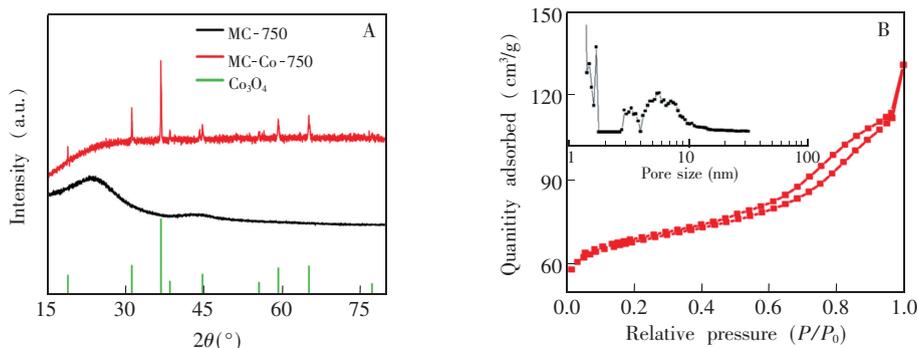


图 2 (A) MC-750 和 MC-Co-750 催化剂的 XRD 图谱; (B) MC-Co-750 催化剂的氮气吸/脱附等温曲线, 插图为 MC-Co-750 催化剂的孔径分布图

Fig. 2 (A) X-ray diffraction (XRD) pattern of MC-750 and MC-Co-750 catalysts; (B) N_2 adsorption and desorption curve of MC-Co-750 catalyst. Inset in (B) is the corresponding pore size distribution for MC-Co-750 catalyst

MC-750 和 MC-Co-750 样品的透射电子显微镜 (TEM) 图像如图 3 所示。由图 3A 可见,MC-750 样品表面存在介孔结构,孔径平均尺寸约为 4 ~ 6 nm。与 MC-750 样品的 TEM 结果相比,MC-Co-750 催化剂的透射电镜图像显示,基底材料负载了粒径较大的纳米颗粒和粒径约 5 nm 的纳米颗粒(图 3B),表明钴在制备过程中被成功引入到介孔碳材料中。这可能是由于介孔结构具有大的比表面积和丰富的孔洞结构,能够在催化剂合成过程中为物质传输提供有利的运输环境,使得钴氧化物纳米粒子能够较好固定在介孔碳表面,进而提供较多活性位点,保证所制备催化剂具有良好的电催化活性和稳定性。

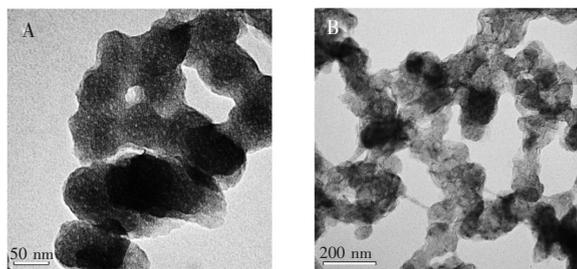


图 3 MC-750(A) 和 MC-Co-750(B) 催化剂的透射电子显微镜图像

Fig. 3 Transmission electron microscope (TEM) images of MC-750 (A) and MC-Co-750 (B)

采用 X-射线光电子能谱 (XPS) 对 MC-Co-750 样品中元素的化学状态进行表征。由图 4A 可见,在结合能 100 ~ 800 eV 范围内有 4 个明显的峰,分别是对应 N、C、O 和 Co 的特征峰,表明 MC-Co-750 催化剂中主要含有 N、C、O 和 Co 4 种元素。

由 MC-Co-750 样品的 Co 2p XPS 精细图谱(图 4B)可见,779.6 和 794.6 eV 处有两个峰,分别对应 $Co^{3+}2p_{3/2}$ 和 $Co^{3+}2p_{1/2}$,结合能为 781.1 和 796.5 eV 处的峰分别属于 $Co^{2+}2p_{3/2}$ 和 $Co^{2+}2p_{1/2}$ ^[17],此结果进一步证明了介孔碳中负载的钴物种是以 Co_3O_4 形式存在,与 XRD 分析结果相符。

3.2 电化学性能分析

为了初步探究 MC-Co-750 的 ORR 催化性能,将 MC-Co-750 催化剂分别在氧气与氮气饱和的电解液 (0.1 mol/L KOH) 中进行 CV 测试。如图 5A 所示,氧气饱和溶液中所测 CV 曲线存在一个尖峰,而氮气饱和溶液中的测试曲线未出现尖峰,表明 MC-Co-750 对 OR 反应有明显的催化作用。为了进一步考察所制备样品催化活性的差异性,对 MC-750 和 MC-Co-750 进行了旋转圆盘电极 LSV 测试,结果如图 5B 所示。相比于纯介孔碳催化剂 MC-750,负载 Co_3O_4 的 MC-Co-750 催化剂的半波电位约正移了 130 mV,

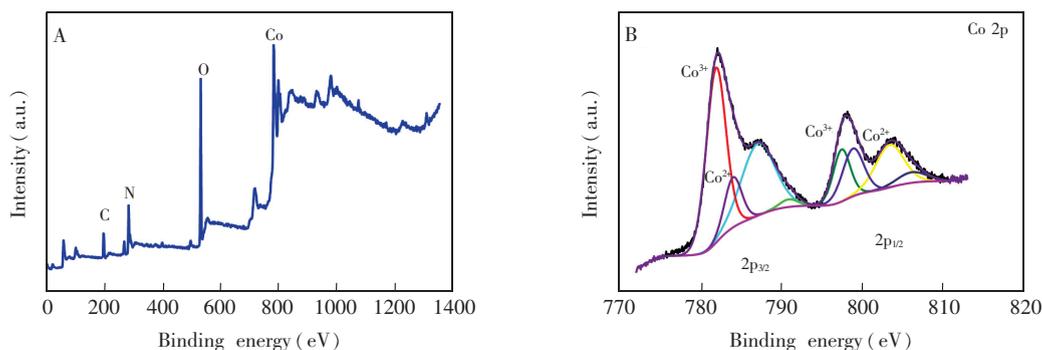


图 4 (A) MC-Co-750 催化剂的 XPS 全谱; (B) MC-Co-750 催化剂的 Co 2p XPS 精细图谱

Fig. 4 (A) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey spectrum of MC-Co-750 catalyst; (B) High resolution Co 2p XPS spectrum of MC-Co-750 catalyst

这说明 MC-Co-75 具有更好的催化 ORR 活性,这可能是由于 Co_3O_4 纳米颗粒在高比表面积介孔碳上的良好分布为 ORR 提供了更多的活性位点,其孔结构和大的比表面积有利于电荷和质量传递,加快了氧气还原的速率。对比 MC-Co-750 与商业 Pt/C 催化剂发现,MC-Co-750 的催化 ORR 半波电位正移了 20 mV,这表明 MC-Co-750 具有与商业 Pt/C 相当的优异的电催化活性。

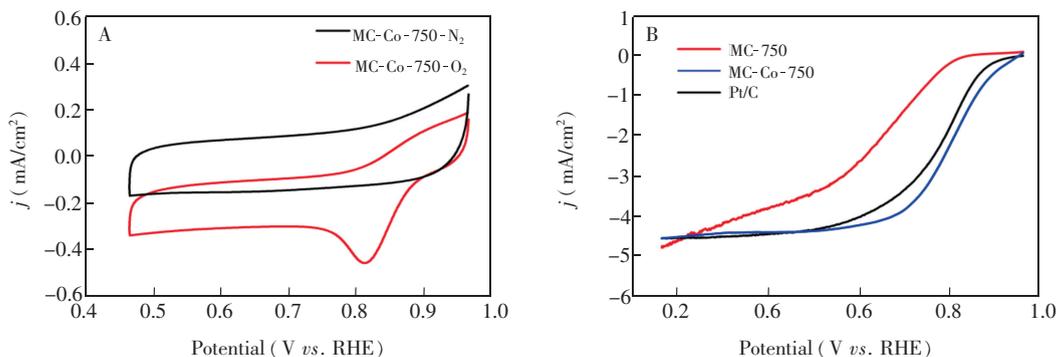


图 5 (A) MC-Co-750 催化剂在 N_2 和 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线; (B) MC-750, MC-Co-750 和 Pt/C 催化剂的 LSV 曲线

Fig. 5 (A) Cyclic voltammetry (CV) curves of MC-Co-750 in 0.1 mol/L KOH solution saturated with N_2 and O_2 ; (B) Linear scanning voltammetry (LSV) curves of MC-750, MC-Co-750 and Pt/C

为了进一步探究 MC-Co-750 催化剂在 ORR 过程中的转移电子数,在不同转速下,采用旋转圆盘电极进行了线性扫描伏安测试(图 6A),结果表明,极限催化电流密度随电极转速的提高而增大。结合不同电势下的极限电流密度和转速平方根倒数直线的斜率,MC-Co-750 催化剂在 ORR 过程中的转移电子数可由 Koutecky-Levich 方程计算得出^[18]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

其中, j 是测得的电流密度, j_k 和 j_L 分别是动力学电流密度和极限扩散电流密度。 ω 、 n 、 F 、 C_0 、 D_0 、 ν 和 k 分别表示电极转速、ORR 过程中转移电子总数、法拉第常数 (96500 C/mol)、氧气浓度 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$)、氧气在 0.1 mol/L KOH 中的扩散系数 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)、电解质动力学粘度和电子传递速率常数。由公式(1)和(2)计算得 ORR 反应过程中转移电子数约为 3.9,数值接近 4,说明 MC-Co-750 样品在催化 ORR 反应的过程中基本实现了氧的四电子还原,具有作为燃料电池阴极 ORR 催化剂的潜力。

除了催化剂的活性外,催化剂的循环稳定性是评价燃料电池催化剂性能的另一个重要参数。通过对 MC-Co-750 和商用 Pt/C 催化剂进行连续 3500 圈的循环伏安扫描,测试其稳定性。由图 6B 可见,在 3500 圈循环伏安测试后,MC-Co-750 样品的半波电位没有发生明显偏移,极限电流密度下降约 9%;而商业 Pt/C 催化剂的半波电位负移了约 19 mV,极限电流密度衰减了约 12%,表明所得 MC-Co-750 催化剂的循环稳定性优于商业 Pt/C 催化剂。

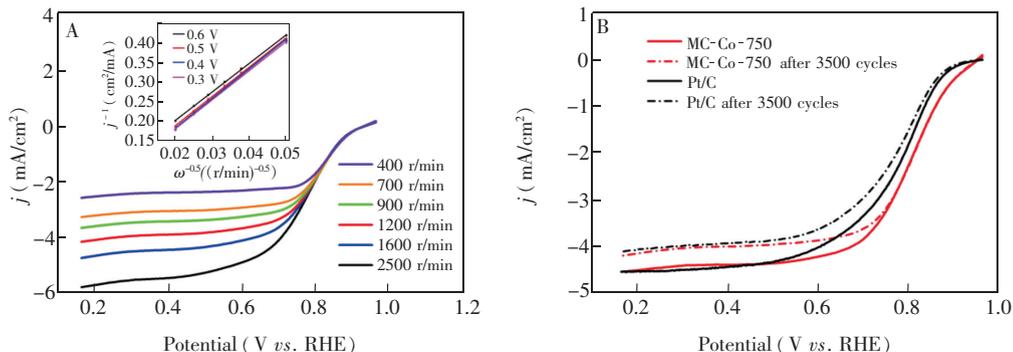


图6 (A) MC-Co-750 催化剂在不同转速下的 LSV 曲线,插图为不同电势对应的 Koutecky-Levich 曲线; (B) MC-Co-750 和 Pt/C 催化剂进行 3500 圈稳定测试前后极化曲线

Fig. 6 (A) LSV curves of MC-Co-750 catalyst at different rotating speeds, Inset is Koutecky-Levich plots at different potentials; (B) Oxygen reduction reaction (ORR) polarization curves of MC-Co-750 and commercial Pt/C catalyst before and after 3500 cycles

4 结论

通过简单易行的软模板法结合高温煅烧方法合成了负载 Co_3O_4 纳米粒子的高比表面介孔碳基材料 MC-Co-750,用作 ORR 反应催化剂。电化学测试表征表明,所得催化剂在碱性环境中具有与商业 Pt/C 相近的催化 ORR 反应半波电位和极限电流密度,且呈现几乎完全的四电子 ORR 反应路径。同时,所得催化剂的循环稳定性优于商业 Pt/C,具有应用于燃料电池阴极 ORR 反应催化剂的潜力,有望取代商业 Pt 基催化剂进入应用市场。

References

- Serov A, Artyushkova K, Atanassov P. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4(10): 1301735
- Su Y H, Zhu Y H, Yang X L, Shen J H, Lu J D, Zhang X Y, Chen J D, Li C Z. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52(18): 6076–6082
- Zhu J, Xiao M, Liu C, Ge J, St-Pierre J, Xing W. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(43): 21451–21459
- Cheng Q Q, Han S B, Mao K, Chen C, Yang L J, Zou Z Q, Gu M, Hu Z, Yang H. *Nano Energy*, **2018**, 52: 485–493
- Lefèvre M, Dodelet J P. *Electrochim. Acta*, **2003**, 48(19): 2749–2760
- Palaniselvam T, Kashyap V, Bhanage S N, Baek J B, Kurungot S. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(13): 2150–2162
- Wu Z Y, Xu X X, Hu B C, Liang H W, Lin Y, Chen L F, Yu S H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(28): 8179–8183
- Liu M, Lin H, Mei Z, Yang J, Lin J, Liu Y, Pan F. *ChemSusChem*, **2018**, 11(20): 3631–3639
- Wu Z, Wang S, Jang H, Wang J, Liu X, Cho J. *ChemSusChem*, **2019**, 12: 830–838
- Huang Q S, Zhou P J, Yang H, Zhu L L, Wu H Y. *Electrochim. Acta*, **2017**, 232: 339–347
- Zhao C, Li D, Feng Y. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(18): 5741–5746
- Hu F, Yang H, Wang C, Zhang Y, Lu H, Wang Q. *Small*, **2017**, 13(3): 1602507
- Niu K, Yang B, Cui J, Jin J, Fu X, Zhao Q, Zhang J. *J. Power Sources*, **2013**, 243: 65–71
- Meng F, Zhong H, Bao D, Yan J, Zhang X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(32): 10226–10231
- Liu X, Li W, Zou S. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(35): 17067–17074

- 16 Wang G H, Cao Z, Gu D, Pfander N, Swertz A C, Spliethoff B, Bongard H J, Weidenthaler C, Schmidt W, Rinaldi R, Schuth F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(31): 8850–8855
- 17 Fu X, Choi J Y, Zamani P, Jiang G, Hoque M A, Hassan F M, Chen Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(10): 6488–6495
- 18 Liu Y, Wang X K, Zhao B L, Shao X, Huang M H. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25: 9650–9657

Cobaltosic Oxide Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction

ZHANG Zhen, SHAO Xin, HUANG Ming-Hua*

(School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract Fuel cell, as a prospective energy conversion device system, provides high conversion efficiency and cleaning products. However, the development of fuel cell is significantly hindered by the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) in the cathode, so high-efficiency cathode catalyst is highly required. As the state-of-the-art electrocatalysts, platinum-based materials are still the primary choice for ORR, but a series of issues including high cost and scarcity of raw materials make the large-scale applications of fuel cell difficult. Consequently, the development of non-noble metal catalysis is becoming more urgent to solve the issue of the fuel cell. Herein, the mesoporous carbon precursors were first synthesized by the soft template method. Then the mixture of cobalt salts and the carbon precursors was heated at 120°C to evaporate the solvent, followed by the calcination at 750°C. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) were used to characterize the obtained catalysts. The results showed that the cobalt oxide nanoparticles were successfully supported on the mesoporous carbon materials with high surface area. In an alkaline medium, the as-prepared catalyst exhibited high electrocatalytic activity for ORR, which was comparable to that of commercial Pt/C. It also showed a higher stability than the Pt/C catalyst. The catalyst was expected to replace the expensive Pt as a new cathode material for fuel cells.

Keywords Mesoporous carbon; Cobaltosic oxide; Oxygen reduction reaction; Non-noble metal catalyst

(Received 10 January 2020; accepted 19 March 2020)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21775142), the Sino-German Center for Research Promotion (No. GZ 1351) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (No. 201822008).