

碳纳米管负载纳米 Ni 修饰电极及碱液中电氧化甲醇

徐红艳 吴华强* 徐冬梅 王谦宜

(安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

摘 要 采用湿化学法在碳纳米管 (MWCNTs) 上负载 Ni 纳米粒子 (MWCNTs/Ni) 并制备 MWCNTs/Ni 修饰玻碳电极 (MWCNTs/Ni/GCE), 用 X 射线粉末衍射和透射电子显微镜测试技术对 MWCNTs/Ni 的物相和形貌进行了表征, 通过循环伏安法研究了该修饰电极在碱性介质中的电化学行为以及对甲醇的电催化氧化作用。结果表明, 面心立方的 Ni 纳米粒子均匀分散在碳纳米管表面, 平均粒径约为 16 nm, MWCNTs/Ni/GCE 在碱性介质中的电化学行为是受扩散控制的准可逆过程, 对甲醇的电催化氧化具有较高的电催化活性。

关键词 碳纳米管, 纳米镍, 电催化氧化, 甲醇

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)05-0503-04

近年来利用碳纳米管负载贵金属铂粒子制得电催化活性高的新型催化剂成为一个新的研究方向^[1-3]。许多研究者尝试了在碱性介质中用各种形式的 Ni 电极电催化氧化甲醇的研究^[3-4], Ni 在负电位范围生成 Ni(OH)₂ 或 NiO 在正电位范围 Ni(OH)₂ 或 NiO 转化为各种晶型的高价的 Ni 的氧化物或氢氧化物, 在电氧化有机化合物时, 高价态的 NiOOH 参与了有机分子的氧化过程生成低价的 Ni(OH)₂^[5]。Abdel 等^[6]研究发现, 在碱液中块体的 Ni 对甲醇无明显的催化作用, 但分散在石墨上的 Ni 却对甲醇的电化学氧化具有催化作用。尽管用电沉积^[7]、化学镀^[8]、湿化学^[9]等方法已成功地将 Ni 纳米粒子分散在碳纳米管表面, 但碳纳米管负载 Ni 纳米粒子修饰电极在碱性介质中对甲醇的电催化氧化还未见报道。本文利用湿化学法制备碳纳米管负载 Ni 纳米粒子修饰玻碳电极, 用 X 射线粉末衍射和透射电子显微镜测试技术对该复合材料的物相和形貌进行表征, 通过循环伏安法研究了该修饰电极在碱性介质中正电位范围的电化学行为以及对甲醇的电催化氧化作用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660A 型电化学工作站 (上海辰华公司); XRD-6000 型 X 射线粉末衍射 (日本); Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 扫描速率为 $0.06^\circ/\text{s}$, 测量范围 2θ 为 $20^\circ \sim 95^\circ$; H-800 型透射电子显微镜 (日本); 加速电压为 200 kV; PHS-3 型酸度计。碳纳米管 (中国科学院成都有机化学研究所提供) 由热催化分解碳氢化合物制得, 内径为 3~10 nm, 外径为 20~50 nm, 长度约为几个微米。所用试剂均为分析纯; 实验用水为三次蒸馏水。

1.2 碳纳米管负载纳米 Ni 的制备

将一定量碳纳米管放入 HNO₃ 中加热回流 6 h 冷却后洗涤碳纳米管, 然后加入一定量 Ni(NO₃)₂·6H₂O 到完全分散的碳纳米管中, 电磁搅拌, 加热至 100℃ 搅拌蒸发, 烘干后放置管式炉, 通 Ar 气煅烧, 再在 450℃ 下通入 H₂ 气还原, 自然冷却至室温即得碳纳米管负载纳米 Ni (MWCNTs/Ni) 纳米复合材料。

1.3 MWCNTs/Ni/GCE 的制备

玻碳电极 ($\phi\ 3\ \text{mm}$) 先在 $0.01\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ 上抛光, 依次用去离子水、丙酮超声清洗 5 min 自然晾干。1 mg MWCNTs/Ni 纳米复合材料加入 5 mL 丙酮中, 超声分散 3 min 得浅黑色悬浊液。取 50 μL 浅黑色悬浊液滴到玻碳电极表面, 自然晾干即得 MWCNTs/Ni 修饰玻碳电极 (即 MWCNTs/Ni/GCE)。为了对比, HNO₃ 酸化后的 MWCNTs 修饰的玻碳电极 (即 MWCNTs/GCE) 按相同的程序制备。

2006-07-02 收稿, 2006-09-26 修回

国家自然科学基金资助项目 (20271002) 和安徽省自然科学基金资助项目 (070414179)

通讯联系人: 吴华强, 男, 教授; E-mail: wuhuaq@yahoo.com.cn; 研究方向: 电化学

1.4 实验方法

实验采用 MWCNTs/Ni/GCE 为工作电极, P 丝为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极的三电极体系; 循环伏安法在 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液中及加入适量甲醇的溶液中测试, 待响应曲线稳定后, 记录相应的电位-电流曲线。表观电流密度按实测电流除以表观电极面积得到。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs/Ni 的 XRD 和 TEM 表征

图 1 为 MWCNTs/Ni 纳米复合材料的 X 射线粉末衍射图。图中可见, 在 2θ 为 25.94° 时出现的是碳纳米管的 (002) 晶面衍射峰; 2θ 为 44.40° 、 51.75° 、 76.32° 和 92.91° 出现的衍射峰是面心立方结构的 Ni 在 (111)、(220) 和 (311) 方向的衍射峰, 其晶胞参数的计算值为 $a=0.3529\text{ nm}$, 这与标准卡片 JCHDS 04-0850 数值 $a=0.3523\text{ nm}$ 基本吻合。根据 XRD 的 Scherrer 公式: $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ 计算, 碳纳米管上负载的 Ni 纳米粒子的平均粒径为 15 nm 。

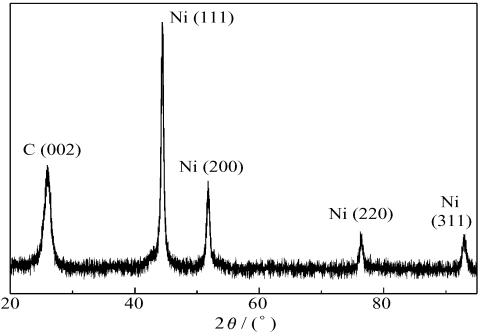


图 1 MWCNTs/Ni 纳米复合材料的 X 射线粉末衍射图
Fig 1 X-ray diffraction pattern of the MWCNTs/Ni nanocomposite

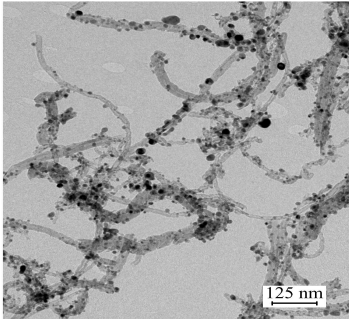


图 2 MWCNTs/Ni 复合纳米材料的 TEM 照片
Fig 2 TEM image of the Ni nanoparticles attached to carbon nanotubes

图 2 为 MWCNTs/Ni 复合纳米材料的 TEM 照片。从图中可看出, 碳纳米管呈弯曲的形状, Ni 纳米粒子均匀分散在碳纳米管的表面, 平均粒径约为 16 nm , 与 XRD 计算结果基本一致。这种分散状态的 Ni 纳米粒子具有较大的表面积。

2.2 MWCNTs/Ni/GCE 在碱液中的电化学行为

图 3 为 MWCNTs/GCE 和 MWCNTs/Ni/GCE 在一定条件下经多次循环伏安实验达到稳定后的循环伏安图。图中可见, 在 1.0 mol/L NaOH 溶液中, MWCNTs/GCE 无明显的氧化还原峰; 而 MWCNTs/Ni/GCE 出现了 1 对峰形很好的氧化还原峰, 这对氧化还原峰是由于 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 和 $\beta\text{-NiOOH}$ 之间的转化所致^[10~12], 其氧化还原峰的电位分别为 0.640 和 0.566 V, ΔE_p 为 0.074 V, 比 Ni 纳米线电极和镍本体电极^[3] 在 1.0 mol/L KOH 溶液中 ΔE_p 分别为 0.104 和 0.111 V 要少, 说明分散在碳纳米管上的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 和 $\beta\text{-NiOOH}$ 之间的转化具有更好的可逆性。

图 4 为 MWCNTs/Ni/GCE 在 1.0 mol/L NaOH 溶液中不同扫描速度下的循环伏安图。图中可见, 随扫描速度增加, 峰电流增大, 氧化峰电位和还原峰电位略受扫速影响, ΔE_p 随扫描速度增加而增大。内插图显示了该氧化还原反应的氧化峰电流与还原峰电流分别与 v^2 成良好的直线关系, 表明该反应是受扩散控制的准可逆过程。根据公式: $i_p=2.69\times10^5\times n\times(Dv)^{1/2}\times C_0$, 求得质子扩散系数 (D) 为 $1.57\times10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$, 与 Ni 纳米线的质子扩散系数的数量级一致^[3]。因此, 分散在碳纳米管上的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 和 $\beta\text{-NiOOH}$ 之间的氧化还原反应在碱液中具有高的质子扩散系数, 有望在碱性电池中得到应用。

2.3 MWCNTs/Ni/GCE 在碱液中对甲醇的电催化氧化

图 5 为 MWCNTs/GCE 和 MWCNTs/Ni/GCE 在 1.0 mol/L NaOH+0.08 mol/L CH_3OH 溶液中扫描速度为 50 mV/s 时的循环伏安图。图 5 曲线 a 为 MWCNTs/GCE 在 0.08 mol/L CH_3OH 溶液中的循环伏

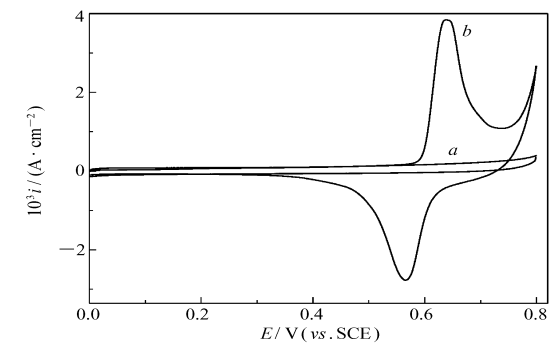


图 3 MWCNTs/GCE和 MWCNTs-Ni/GCE在 1.0 mol/L NaOH 溶液中稳定的循环伏安图

Fig 3 Reproducible cyclic voltammograms obtained for various electrodes in 1.0 mol/L NaOH solution

Scan rate: 50 mV/s

a MWCNTs/GCE; b MWCNTs-Ni/GCE

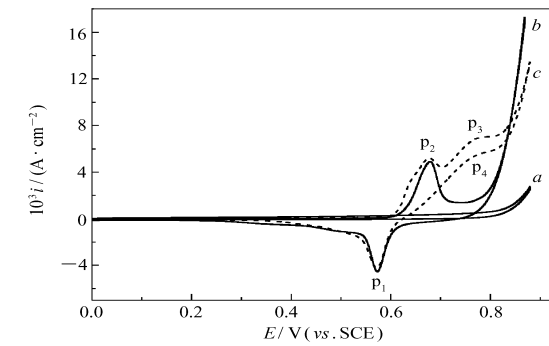


图 5 MWCNTs/GCE和 MWCNTs-Ni/GCE在 1.0 mol/L NaOH 溶液中对甲醇电催化循环伏安图

Fig 5 Cyclic voltammograms of MWCNTs/GCE and MWCNTs-Ni/GCE in 1.0 mol/L NaOH+0.08 mol/L CH₃OH

Scan rate: 50 mV/s

a MWCNTs/GCE 1.0 mol/L NaOH+0.08 mol/L CH₃OH

b MWCNTs-Ni/GCE 1.0 mol/L NaOH

c MWCNTs-Ni/GCE 1.0 mol/L NaOH+0.08 mol/L CH₃OH

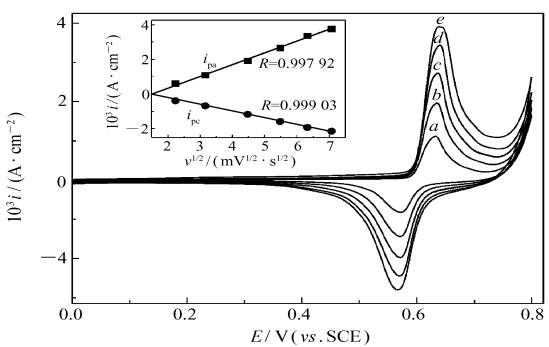


图 4 MWCNTs-Ni/GCE在 1.0 mol/L NaOH 溶液中不同扫速下的循环伏安图

Fig 4 Reproducible cyclic voltammograms of a MWCNTs-Ni/GCE at different scan rates in 1.0 mol/L NaOH

Inset: dependence of anodic peak current (i_{pa}) and cathodic peak current (i_{pc}) on square root of scan rate ($v^{1/2}$)

$E/(mV \cdot s^{-1})$: a 10 b 20 c 30 d 40 e 50

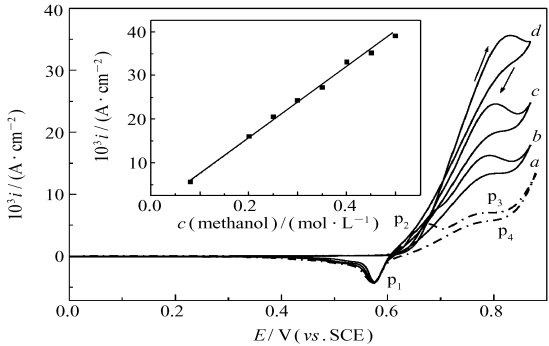


图 6 在 1.0 mol/L NaOH 溶液中不同甲醇浓度的循环伏安图

Fig 6 Cyclic voltammograms of a MWCNTs-Ni/GCE in 1.0 mol/L NaOH solution with methanol present

$v = 50 mV/s$

Inset: variation of the methanol oxidation peak current at MWCNTs-Ni/GCE with its concentration $c(CH_3OH)/(mol \cdot L^{-1})$: a 0.08 b 0.2 c 0.3 d 0.45

安曲线, 没有观察到明显的氧化还原峰, 说明 MWCNTs/GCE在碱液中对甲醇没有明显的电催化氧化作用; 图 5 曲线 b 为 MWCNTs-Ni/GCE在 1.0 mol/L NaOH 溶液中的循环伏安曲线, 峰 P_2 和 P_1 为 $\beta-Ni(OH)_2$ 和 $\beta-NiOOH$ 之间的氧化还原反应所致; MWCNTs-Ni/GCE在 0.08 mol/L CH₃OH 溶液中的循环伏安的图 5 曲线 c 与图 5 曲线 b 相比, 发现 $\beta-Ni(OH)_2 \rightleftharpoons \beta-NiOOH$ 转化的氧化峰 P_2 电流略有增大, 还原峰 P_1 相应减小, 这可能是 $\beta-NiOOH$ 参与了甲醇的电氧化生成了 $\beta-Ni(OH)_2$, $\beta-Ni(OH)_2$ 的浓度增加导致了氧化峰 P_2 电流密度增加, 相应地参与电还原反应的 $\beta-NiOOH$ 浓度降低导致了还原峰 P_1 电流密度的降低, 结果与文献^[6]一致。在 0.77 V 左右出现了新的氧化峰 P_3 , 当向负电位方向回扫时, 仍然在 0.77 V 处出现氧化峰 P_3 , 根据文献^[15]报道 P_3 和 P_4 均为甲醇的氧化峰。

图 6 为 MWCNTs-Ni/GCE 在不同甲醇浓度时的循环伏安图。图中可见, 当甲醇浓度为 0.45 mol/L

时, β_3 的表观电流密度达 $35.72 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 因此 MWCNTs/Ni/GCE 在碱液中对甲醇具有较高的电催化活性。图中还可知, 随甲醇浓度增大, $\beta\text{-NiOOH}$ 还原峰电流减小, 而 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 氧化峰电流随之增大, $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 与 $\beta\text{-NiOOH}$ 转化的氧化还原峰形变差, β_3 和 β_4 向正方向移动。在甲醇浓度为 0.45 mol/L 时, 图 6 曲线 c 发生交叉, El-Shafei^[13] 研究了 Ni(OH)_2 修饰的玻碳电极在碱液中对甲醇的电催化氧化时也发现类似现象, 认为 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 与 $\beta\text{-NiOOH}$ 的转化是一个快速过程, 而 $\beta\text{-NiOOH}$ 对甲醇的电催化氧化是一个慢速过程, 即甲醇浓度大或低扫速时, 在电极表面附近的甲醇的氧化中间体未全部被氧化, 浓度仍相当大, 因此伏安曲线出现交叉。图 6 内插图为 MWCNTs/Ni/GCE 在 1.0 mol/L NaOH 溶液中甲醇浓度对甲醇氧化峰电流的影响。可见在一定浓度范围内甲醇氧化峰电流 (以 β_3 为研究对象) 与甲醇浓度成良好的直线关系, 根据这一特性有可能制成甲醇传感器和在一定浓度范围内检测甲醇含量。

参 考 文 献

- 1 Yao Y L, Ding Y, Ye L S, Xia X H. Carbon J., 2006 44 61
- 2 Camo M, Paganin V A, Rosolen J M, Gonzalez E R. J Power Sources J., 2005 142 169
- 3 KONG Jing-Lin (孔景临), XUE Kuan-Hong (薛宽宏), HE Chun-Jian (何春建), SHAO Ying (邵颖), CHEN Qiao-Ling (陈巧玲), YAO Jian-Lin (姚建林), XIE Yong (谢泳), TIAN Zhong-Qun (田中群). Chinese J Appl Chem (应用化学) [J], 2001 6 462
- 4 Ojani R, Raoof J B, Sattari A, Fagh P. J Electroanal Chem J., 2004 571 1
- 5 Grden M, Klinek K. J Electroanal Chem J., 2005 581 122
- 6 AbdelRahim M A, AbdelHameed R M, Khalil M W. J Power Sources J., 2004 134 160
- 7 Xu Q, Zhang L, Zhu J. J Phys Chem B J., 2003 107 8 294
- 8 Ang L M, Hor T S A, Xu G Q, Tung C H, Zhao S P, Wang J L S. Carbon J., 2000 38 363
- 9 Wu H Q, Cao Y J, Yuan P S, Xu H Y, Wei X W. Chem Phys Lett J., 2005 406 148
- 10 Casella I G, Guascio M R, Sannazzaro M O L G. J Electroanal Chem J., 1999 462 202
- 11 Zhou H B, Zhou Z T. Solid State Ionics J., 2005 176 1 909
- 12 Hu C C, Cheng C Y. J Power Sources J., 2002 111 137
- 13 El-Shafei A A. J Electroanal Chem J., 1999 471 89

Glass Carbon Electrode Modified with Nanocrystalline Nickel-decorated Carbon Nanotubes and Its Electro-catalysis of Methanol Oxidation in Alkaline Solution

XU Hong Yan, WU Hua Qiang, XU Dong Mei, WANG Qian Yi
(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University Wuhu 241000)

Abstract Nanocrystalline nickel with an average diameter of about 16 nm and a face centered cubic (fcc) structure were uniformly attached to the surface of multi-wall carbon nanotubes by wet chemistry and the product was characterized by X-ray power diffraction and transmission electron microscopy. A glass carbon electrode modified with the nickel-decorated carbon nanotubes (MWCNTs/Ni/GCE) was prepared. The electrochemical behavior of the MWCNTs/Ni/GCE and the electrocatalytic oxidation of methanol at the MWCNTs/Ni/GCE were investigated by means of cyclic voltammetry in 1.0 mol/L NaOH solution. The cyclic voltammetry showed the electron transfer of $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}$ is mainly a diffusion controlled quasi-reversible process and the high catalytic activity of the electrode for the electro-oxidation of methanol in an alkaline medium suggests its potential application in alkaline rechargeable batteries and fuel cells.

Keywords carbon nanotube; Ni nanoparticles; electrocatalytic oxidation; methanol