

2004-11-28

Electrocatalytic Performances of Carbon Nanotube Air Electrode for Oxygen Reduction

Feng-ming ZHAO

Chun-an MA

Recommended Citation

Feng-ming ZHAO, Chun-an MA. Electrocatalytic Performances of Carbon Nanotube Air Electrode for Oxygen Reduction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 384-390.

DOI: 10.61558/2993-074X.1590

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0384-07

Pt/ 纳米碳管空气电极氧还原反应的电催化性能

赵峰鸣, 马淳安*

(浙江工业大学应用化学系, 纳米科学与技术工程研究中心, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以不同质量比的铂、纳米碳管、活性碳为催化层制备空气电极并测定其稳态极化曲线和交流阻抗. 研究发现, 纳米碳管经硝酸处理后其氧还原反应性能得到提高, 特别是将表面氧化后再沉积 Pt, 对氧的电还原反应影响更显著. 以质量比 4:1 的活性碳/ 纳米碳管载 Pt 制备的空气电极, 在过电位 η 为 500 ~ 600 mV 下, 氧还原电流可达 600 ~ 700 mA cm⁻². EIS 测试表明, 纳米碳管载 Pt 后的欧姆极化阻抗和电化学阻抗均非常小.

关键词: 纳米碳管; 电催化; 空气电极; 电化学阻抗

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

近年来, 有关氧气体扩散电极在燃料电池、金属/ 空气电极、膜电极反应器乃至传感器的应用研究十分活跃^[1], 而空气电极的催化反应层是其最重要的组成部分. 尽管目前关键的制作技术已趋成熟, 但制作成本太高, 国内外研究主要集中在降低电极的铂载量^[2,3]. 如美国 Los Alamos 国家实验室采用膜电极制备技术, 铂载量降到 0.12 mg cm⁻²^[4]; 此外还有关于铂晶粒尺寸影响的研究^[5,6], 或通过喷镀方法提高铂的利用率^[7~10], 或以铂为基掺入其他金属或金属氧化物制成合金电催化剂^[11,12]. 为了提高质子在催化层中的传输, 文献[13]研究了将 Nafion 乳液与催化剂混合制备催化反应层. 但以碳电极为基的燃料电池技术要真正获得关键性的突破, 还必须深入研究碳纤维、纳米碳管^[14~16]等一些新型的碳材料.

本文以活性碳为基、纳米碳管、铂为电催化剂制备空气电极的催化反应层, 研究该纳米碳管载铂/ C 电极的氧还原反应电催化活性, 同时对纳米碳管载铂的浸渍方式、还原方式进行了探索, 得出了较为系统的结果. 采用催化热解碳氢化合物气体的方法制备纳米碳管^[17], 再用浓硝酸处理, 可使该表面形成羧基官能团而增加亲水性, 从而提高了铂的催化活性, 既可增强铂的前驱体的吸附, 又能提高铂的分散性能.

收稿日期: 2004-01-19, 修订日期: 2004-03-08

* 通讯联系人, Tel: (86-571) 88320011, E-mail: Science @zjut. edu. cn

浙江省自然科学基金重大项目 (ZD0024), 浙江省自然科学基金 (299502) 资助

1 实验部分

1.1 空气阴极催化层的制备

取未纯化的纳米碳管在 20 % 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的乙醇溶液中超声波分散均匀, 室温下浸渍 1 d 后蒸干(此样品记为 1[#], 以下依序表示). 另取硝酸和氢氟酸处理后的纳米碳管分散在氯铂酸的乙醇溶液中, 超声波混合均匀, 室温下保存 1 d(2[#]). 纯化后的纳米碳管再分别用离子交换法(3[#])和去离子水溶液浸渍法(4[#])负载催化剂. 活性炭负载催化剂的方法同上. 氯铂酸的还原采取以下 3 种方法: 1) 在 400 °C 加热条件下于 H_2 气流中分别还原以上 4 个样品; 2) 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ 溶液于水浴加热 60 min 搅拌下还原上述 2[#] 样品, 得样品 5[#]; 3) 用 20 % 甲醛溶液于水浴加热 60 min 搅拌下还原上述 2[#] 样品, 得样品 6[#]. 再将 Pt/ 纳米碳管和 Pt/ 活性炭按质量比 1:4 混合, 然后与 60 % PTFE 乳液及球磨后的无水 Na_2SO_4 (球磨 30 min, 200 r/min) 按给定的质量比于无水乙醇中充分混合后, 超声波分散 5 min, 80 °C 恒温水浴搅拌使其成为纤维团状, 由加热的滚筒滚压成膜, 膜厚度控制在 $0.2 \pm 0.02 \text{ mm}$; 电极的防水层用石墨, 同上方法制作. 将催化层、防水层和导电支撑网(镀镍铜网)复合在一起, 在油压机上于 10 MPa 下冷压成型, 之后依次置于蒸馏水中煮沸 30 min, 丙酮中浸泡 48 h 以充分除去 Na_2SO_4 和 PTFE 乳液中的表面活性剂, 制成的电极厚度 $0.5 \pm 0.02 \text{ mm}$, 表面积 0.283 cm^2 .

1.2 材料的表征和电化学测试

用 HITACHI S-570 型扫描电镜观察催化层材料的表面形貌, Philips X'pert MPD X 射线衍射仪考察 Pt 负载, $\text{CuK} \alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 辐射, 以连续扫描方式采样, 扫速 2.49 min^{-1} , 2θ

为 $15^\circ \sim 90^\circ$. 电化学性能测试采用三电极电解池, 对电极为大面积 Pt 片, 参比电极为 Hg/HgO , 电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$, 稳态极化曲线测量用 ZF3 恒电位仪, 每 5 min 记录 1 个数据; 交流阻抗由 273A 型恒电位仪(EG&G 公司)和 Model5210 锁相放大器测试, Powersine 软件控制测量, 交流电位幅值 10 mV, 同时施加一定的直流偏置 ($-50 \sim -200 \text{ mV}$), 频率范围 $100 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$, 实验在常温常压下进行.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 示出 Pt/ 活性炭和 Pt/ 纳米碳管的 XRD 衍射图谱. 如图, 与活性炭对应的是非晶型结构的“馒头”峰(图 1A), 而纳米碳管则显示出一个晶面峰(图 1B, C), 其中, 谱线 C(002) 晶

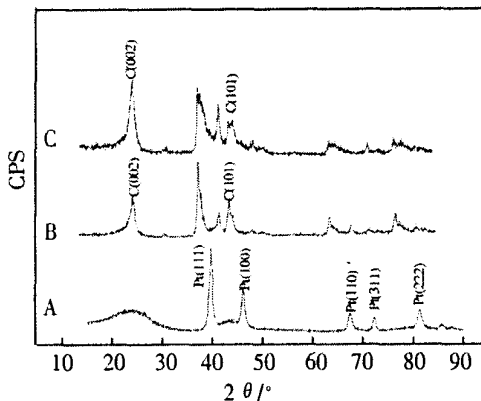


图 1 Pt/ 活性炭(A)、Pt/ 纯化纳米碳管(B)和 Pt/ 未纯化纳米碳管(C)的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the Pt/ active carbon(A), Pt/ pure carbon nanotubes(B) and Pt/ impure carbon nanotubes(C)

面峰强度最大,说明该纳米碳管具有电催化活性.对未纯化的 Pt/ 纳米碳管虽经浸渍还原,其 XRD 谱线(C) 除金属铂外还出现许多未知的杂质金属,这些杂质金属不仅使铂峰发生分裂,也影响了铂峰的强度乃至 Pt 的晶面生长.

2.2 浸渍对 Pt/ 纳米碳管活性的影响

图 2 分别给出以不同浸渍方式制备的 Pt/ 纳米碳管空气电极的阴极极化曲线.如图,经纯化后的纳米碳管用乙醇(2[#]) 或水溶液(4[#]) 浸渍得到的电催化剂,其氧还原电流都比用离子交换法(3[#]) 所得的大.说明前者的碳表面因形成羧基官能团而增强了表面润湿和吸附能力;对未经纯化的纳米碳管(1[#]),其电催化活性不如经过纯化的,可见虽经浸渍,但碳表面的润湿性仍然不好,以致纳米碳管不能很好地分散在氯铂酸溶液中.

图 3 给出以不同浸渍方式制备的 Pt/ 纳米碳管空气电极的阻抗谱.如图所示,在测定的频率范围内,各阻抗谱均出现 2 个大小不同的圆弧,其中高频区圆弧对应于电极多孔结构的欧姆电阻和接触电阻.对同一样品,圆弧的大小不随电极电位变而变,表明该电极的内部阻抗乃取决于电极本身结构而不受极化影响;对比之下,2[#] 电极的高频区圆弧直径最小,表明该电极多孔催化层的欧姆极化电阻小,故导电性也较好.低频区圆弧对应于电极三相反应区的法拉第阻抗和双电层电容.如图,随着极化

过电位的增加氧还原反应速率加快,因而圆弧直径逐渐变小,这在稳态极化曲线上则表现为斜率正向增大.再者,当极化电位为 - 50 mV 和 - 100 mV (vs. *equ*) 时,电极的阻抗都较大,这是由于此刻的电极过程由电荷转移步骤控制,故相应的氧还原反应速率较小(i^0 也较小).又如极化电位处于 - 150mV 和 - 200 mV (vs. *equ*) 时,则中频区的阻抗谱线分别以 2.865 kHz(1[#]、2[#])、1.301 kHz(3[#]) 和 876.7 Hz(4[#]) 为起点而呈直线变化趋势,这一直线段阻抗是氧在薄膜中的扩散引起的,其扩散路程是有限的 Nernst 扩散,至低频段出现形状较好的半圆弧,表明该电极过程逐渐转变成成为传质控制,这可能是氧来自空气电极内部因出现反应产物水而产生的扩散阻碍,随着电流密度的增加这种阻力明显加强.

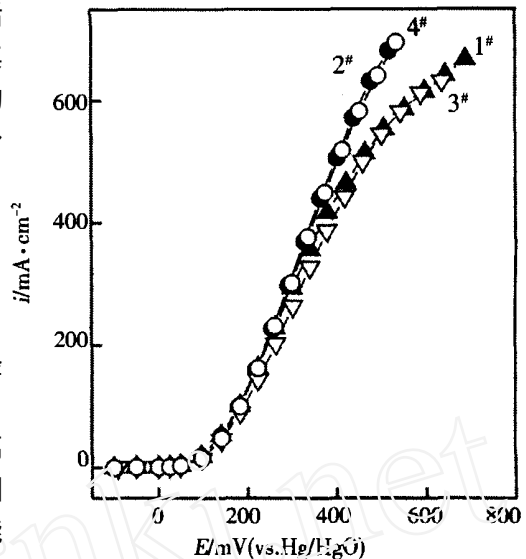


图 2 不同浸渍方式制备的 Pt/ 纳米碳管空气电极阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of air electrodes with the different loading methods of Pt/ carbon nanotubes
 ▲: 1[#] (impure carbon nanotubes in ethanol), ●: 2[#] (pure one in ethanol), ▽: 3[#] (pure one in ion-exchange solution), ◊: 4[#] (pure one in aquatic solution)

图 2 不同浸渍方式制备的 Pt/ 纳米碳管空气电极阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of air electrodes with the different loading methods of Pt/ carbon nanotubes
 : 1[#] (impure carbon nanotubes in ethanol), : 2[#] (pure one in ethanol), ▽: 3[#] (pure one in ionexchange solution), : 4[#] (pure one in aquatic solution)

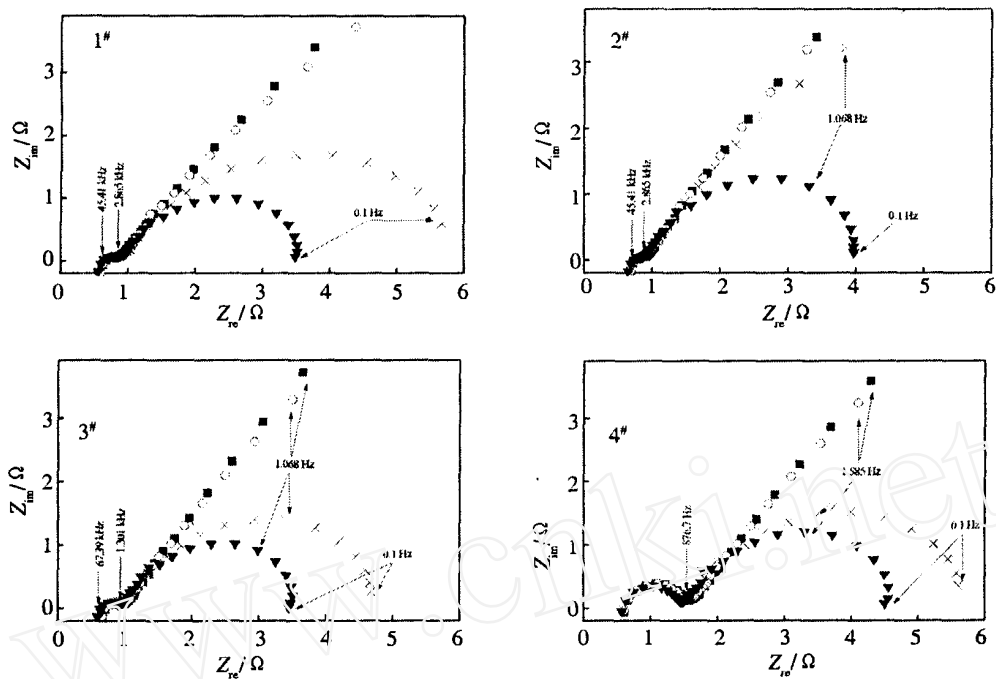


图 3 不同浸渍方式制备的 Pt/ 纳米碳管空气电极阻抗谱

Fig.3 EIS of air electrode with the different loading methods of Pt/carbon nanotubes

DC bias (vs. φ_{equ})/mV: (■) -50, (○) -100, (×) -150, (▼) -200

1#: impure carbon nanotubes in ethanol, 2#: pure one in ethanol, 3#: pure one in ion-exchange solution, 4#: pure one in aquatic solution

2.3 还原剂对 Pt/ 纳米碳管活性的影响

图 4 示出 3 种还原方法得到的 Pt/ 纳米碳管空气电极阴极稳态极化曲线. 由图可见, 当电流密度小于 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 用甲醛还原的 6# 电极于 0.3 V 以下极化较小, 高于 0.3 V 则极化上扬; 用 $\text{H}_2/400^\circ\text{C}$ 还原得到的 2# 电极氧还原电流随电位变化保持较好的线性关系, 并且没有出现类似平台的电流变化, 这表明在低电流密度下前者(6#)的电化学活性高于后者(2#), 但后者却保持较好的稳定性. 对 5# 电极 (KBH_4 还原), 其活性显然都不如前两者.

上述 3 种电极的阻抗谱即如图 5 所示. 可以看到, 用 H_2 (2#) 和甲醛 (6#) 还原的电极, 其阻抗谱在高频区出现的圆弧直径很小, 说明该两电极多孔催化层的内部结构和组成比较接近, 欧姆极化电阻都很小. 图 5 中, 3 种电极在低频范围内都

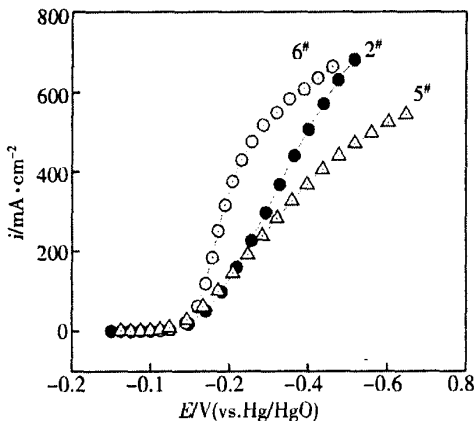


图 4 不同还原方式制备的 Pt/ 纳米碳管空气电极阴极极化曲线

Fig.4 Cathodic polarization curves of the air electrode with the different reduction methods of Pt/carbon nanotubes

●: 2# ($\text{H}_2/400^\circ\text{C}$), △: 5# ($\text{KBH}_4/60^\circ\text{C}$), ○: 6# ($\text{HCHO}/60^\circ\text{C}$)

呈现一段圆弧,对应于电极的双电层电容和氧还原反应的法拉第阻抗;而在中频区则于 1.301 kHz ~ 11.406 Hz 频率区间显示出一段线性变化,这是氧在薄液膜中的有限的 Nernst 扩散.

3 结 论

Pt/纳米碳管制备的空气电极可显著提高氧还原反应性能,特别是纳米碳管经表面氧化后,再沉积 Pt,对氧的电还原反应影响更显著.不同浸渍过程和还原方法制备的 Pt/纳米碳管空气电极对氧还原反应的影响有明显的差异.其中以氯铂酸乙醇溶液浸渍和 H₂/400 还原的空气电极,其电催化活性最高.以质量比 4:1 的活性碳/纳米碳管载 Pt 制备的空气电极,欧姆极化阻抗和电化学阻抗均非常小.

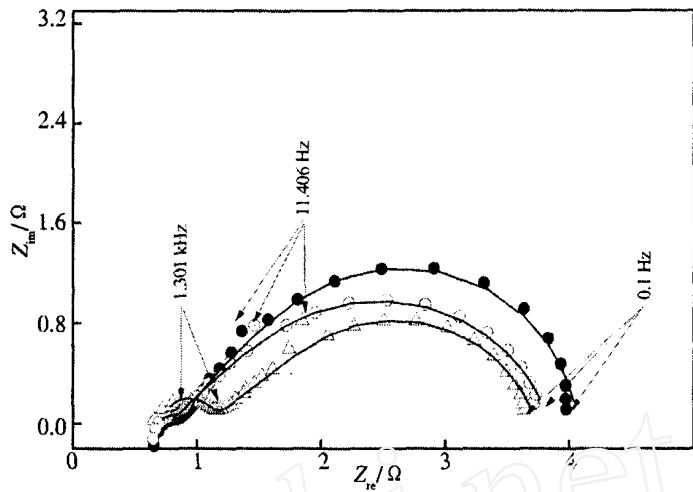


图 5 不同还原方式制备的 Pt/纳米碳管空气电极阻抗谱
 Fig. 5 EIS of air electrodes with the different reduction methods of Pt/carbon nanotubes at potential -200mV (vs. ψ_{eq}) ●: 2# (H₂/400 °C), △: 5# (KBH₄/60 °C), ○: 6# (HCHO/60 °C) the solid lines correspond to the simulated results

Electrocatalytic Performances of Carbon Nanotube Air Electrode for Oxygen Reduction

ZHAO Feng-ming, MA Chun-an *

(Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract : The air electrodes with different mass ratio of Pt/ active carbon or carbon nanotube as catalyst layer material have been prepared. The electrocatalytic performances for oxygen reduction were evaluated by means of polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results disclosed that carbon nanotubes dealt with nitric acid in the catalyst layer had been improved obviously on the electrocatalytic activity. After the surface of carbon nanotube was oxygenated and aggraded with platinum, the catalyst had obviously effects on the electrocatalytic ac-

tivity. The air electrode with the mass ratio of active carbon to Pt/ carbon nanotube in 4:1 showed better electrocatalytic activity, e. g., the output current density reached $600 \sim 700 \text{ mA cm}^{-2}$ when the overpotential was $500 \sim 600 \text{ mV}$. The EIS showed that the addition of Pt/ carbon nanotube in the catalyst decreased greatly ohmic and kinetic impedance and thereby produced greater enhancement in performances.

Key words: Carbon nanotube, Air electrode, Oxygen reduction, EIS

References:

- [1] Hirano S, Kin J, Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes [J]. *Electrochimica Acta*. 1997, 42(10): 1 587.
- [2] Vchida M, Aoyama Y, Eda V, et al. Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(12): 4 143.
- [3] Vchida M, Fukuoka Y, Sugawara Y, et al. Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells [J]. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145(1): 3 708.
- [4] Wilson M S, Gottesfeld S. Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22: 1.
- [5] Huang C D, Shan Z Q, Li X T, et al. Effect of the preparation condition on platinum size of Pt/ C catalyst [J]. *Chin. J. Appl. Chem.* 2000, 17(6): 645.
- [6] Kabbabi A, Gloaguen F, Anddfato F, et al. Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/ C inside a proton exchange membrane [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 373: 251.
- [7] Cha S Y, Lee W M. Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of Ultra thin platinum on the membrane surface [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(11): 4 055.
- [8] Hirano S, Kim J, Srinivasan S. Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*. 1993, 38(12): 1 661.
- [9] Fischer A, Jindra J, Wendt H. Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28: 277.
- [10] Jia N Y, Martin R B, Qi Z G, et al. Modification of carbon supported catalysts to improve performance in gas diffusion electrodes [J]. *Electrochimica Acta*. 2001, 46: 2 863.
- [11] Tamizhman G, Capuano G A. Improved electrocatalytic oxygen reduction performance of platinum ternary alloy-oxide in solid-polymer-electrolyte fuel cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 14(4): 968 ~ 975
- [12] Li C Z, Wen G Y, Zhang Y, et al. Electro catalytic activity of PtCr/ C-Nafion membrane oxygen electrodes [J]. *Chin. J. Power Sources*. 1998, 22(5): 201 ~ 203.
- [13] Song J M, Cha S Y, Lee W M. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method [J]. *J. Power Sources*, 2001, 94: 78.
- [14] Britto P. J, Santhanam K S V, Rubio A, et al. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(2): 154.

- [15] Iijima S. Material science: The smallest carbon nanotube [J]. Nature, 1991, 354: 56.
- [16] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties [J]. Science, 1999, 283 (22) : 512.
- [17] Huang H, Zhang W K, Zhao F M, et al. Electrocatalytic performances of carbon nanotube air electrode for oxygen reduction [J]. Chin. J. Appl. Chem. 2002, 19(8) : 760.

www.cnki.net