

2006-08-28

Investigation on the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Nanotubes with Various Diameters

Yu-yan SHAO

Ge-ping YIN

Yun-zhi GAO

Peng-fei SHI

Recommended Citation

Yu-yan SHAO, Ge-ping YIN, Yun-zhi GAO, Peng-fei SHI. Investigation on the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Nanotubes with Various Diameters[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 288-291.

DOI: 10.61558/2993-074X.1739

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/11>

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.

不同直径碳纳米管的抗电化学氧化性

邵玉艳, 尹鸽平*, 高云智, 史鹏飞

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 本文比较了由化学气相沉积法制备的不同直径 (ϕ 在 100 nm 以内)的多壁碳纳米管 (CNT)的抗电化学氧化性. 将 CNT 电极于 1.2 V (vs RHE)下电氧化 120 h,记录氧化电流-时间变化曲线; X射线光电子能谱 (XPS)分析氧化前后 CNT 的表面化学组成. 结果表明,随着 CNT 直径的减小,其氧化电流降低,但其中以 ϕ 为 10~20 nm 的 CNT 电极氧化电流最小,表面氧的增量也最小,即被氧化的程度最低,抗电化学氧化性最强. 根据不同直径 CNT 的缺陷位、不定型碳的丰度和碳原子的应力能,分析了其抗电化学氧化性差异的原因.

关键词: 碳纳米管;抗电化学氧化性;低温燃料电池;催化剂;载体

中图分类号: O 646

文献标识码: A

自 1991 年 Iijima (日本)发现碳纳米管 (CNT) 以来^[1],对其性质和用途的研究日益增多. 由于 CNT 具有高导电性、高比表面积、高稳定性等特点,其于电化学领域的应用非常广泛,比如可用作电化学传感器^[2]、超级电容器^[3]、锂离子电池^[4]等电化学器件的电极材料. 研究表明,相对于常用的碳黑而言,以 CNT 作为载体的电极催化剂对甲醇的电化学氧化^[5]和氧的电化学还原^[6-7]等低温燃料电池的电极反应具有更高的催化活性. 因此被认为是一种良好的电极催化剂载体.

不同直径的 CNT 具有不同的性质. 作为燃料电池电极催化剂载体,虽然直径越小的 CNT 比表面积越大,但研究表明,直径较大的 CNT 对于燃料电池电极反应的催化作用较高^[8]. 由于低温燃料电池电极的工作环境较为苛刻^[9-10],因而要求电极材料具有较高的电化学稳定性. 目前,有关 CNT 稳定性的研究主要集中考察其热稳定性. 理论计算^[11]和实验结果^[12-13]均表明,CNT 的热稳定性与其直径密切相关. 一般认为,直径大的 CNT 热稳定性较好. 但至今有关 CNT 电化学稳定性的深入研究还少见报道^[14].

本文研究由化学气相沉积法制备的不同直径的多壁碳纳米管的抗电化学氧化性,这是因为:多壁碳纳米管的导电性高于单壁碳纳米管,且制备成本低^[15],化学气相沉积法又是一种最经济、最有前途的碳纳米管量产方法^[16].

1 实验部分

1.1 工作电极制备

实验用多壁碳纳米管由深圳纳米港有限公司提供 (化学气相沉积法制备,厂家作纯化处理,除去杂质,纯度 95%),未经进一步处理.

将不同直径的多壁碳纳米管与 PTFE 按质量比 95:5 超声波混合均匀 (加入适量异丙醇和水)成墨汁状浆料;再把浆料喷涂于经过 PTFE 憎水处理的碳纸上;340 °C 空气中烧结 20 min 后即成工作电极. 喷涂层的总载量为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,并以 Dxy 标记不同 CNT 直径的电极,如 D10 和 D1020 分别表示 CNT 直径小于 10 nm 和 CNT 直径在 10~20 nm 之间的电极,以此类推.

1.2 电化学氧化

电化学氧化实验使用自制三电极电解池^[17].

参比电极和对电极分别为可逆氢电极和铂片;将工作电极(面积为 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$)垂直放置,其 CNT 面正向电解质溶液 ($0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$), 碳纸面背后用水封,放置 24 h,使 CNT 充分润湿. 之后,将工作电极在 $0.05 \sim 1.2\text{ V}$ 的电位区间内以 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速循环伏安扫描 10 次,得到稳定的 (CV) 曲线,再于 1.2 V 下电化学氧化 120 h. 电氧化结束后,电极碳纸面依然憎水,而喷涂层面已变得非常亲水.

1.3 物理测试

用 X 射线光电子能谱 (XPS, Physical Electronics-5700) 分析电化学氧化前后电极表面的化学组成,激发源为 Al, 功率 250 W ; 分析室真空度 $1 \times 10^{-9}\text{ Pa}$; 分析角度 45° ; 以通过能 $PE = 187.85\text{ eV}$ 作 $0 \sim 1300\text{ eV}$ 范围的全谱分析,以 $PE = 29.55\text{ eV}$ 作单个元素的高分辨分析谱.

2 结果与讨论

2.1 电化学氧化

图 1 示出不同直径的 CNT 电极的电化学氧化电流 i 随时间 t 曲线. 根据电化学氧化实验结束后,碳纸依然憎水,故认为该过程产生的电流主要是 CNT 氧化引起的. 如图可见,氧化初期,电流较大;至 15 h 后,电流基本稳定. 各电极的稳定氧化电流 (i_{ox}) 分别为 D60100 $8.4\mu\text{A}$, D4060 $4.7\mu\text{A}$, D2040 $3.5\mu\text{A}$, D1020 $2.6\mu\text{A}$, D10 $3.1\mu\text{A}$. 如上, i_{ox} 随 CNT 直径减小而降低,但其中 D10 的氧化电流高于 D1020. 直径越小的 CNT, 其比表面积越大,从而电极的真实表面积也越大,这表现为相同

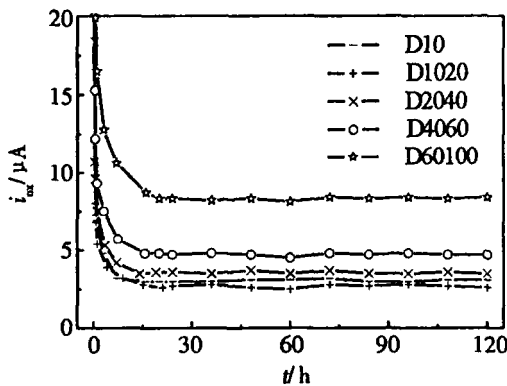


图 1 不同直径 CNT 电极氧化电流 i 随时间 t 曲线
Fig 1 The $i \sim t$ curves of CNT electrodes with different CNT diameters in $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ at 1.2 V , 20 ± 1

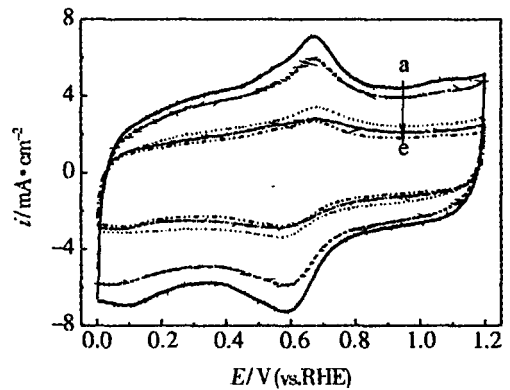


图 2 不同直径 CNT 电极的循环伏安曲线
Fig 2 Cyclic voltammograms of the CNT electrodes with different CNT diameters in $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ a to e: D10, D1020, D2040, D4060, D60100 scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 20 ± 1

扫速 CV 曲线的双层电流较大 (见图 2). 图 1 表明,各 CNT 电极的氧化电流随 CNT 直径的增加而增大 (并于 D10 和 D1020, 另见以下 XPS 分析). 因此,可初步认为,在本文的实验条件下, CNT 的电化学氧化速率随其直径的变化顺序为 $D60100 > D4060 > D2040 > D1020, D1020 < D10$, 即 D1020 的氧化速率最小,因此抗电化学氧化性最强.

图 3 是 D1020 氧化前后的 XPS 全谱分析图, 图中出现的 $\text{F}1s$ 峰是因为制备电极时使用了 PTFE ; 而氧化后 $\text{O}1s$ 峰的明显增强说明该电极氧的含量增多了. 对其他 D_{xy} 样品, 其 XPS 全谱分析皆

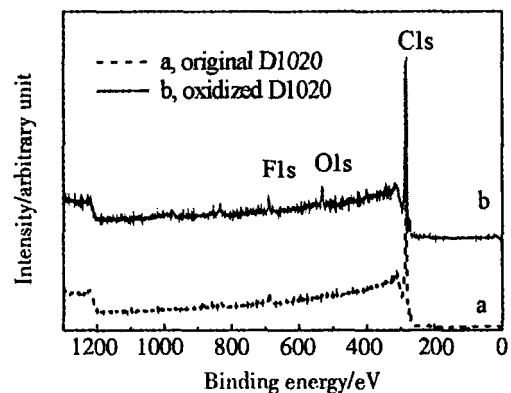


图 3 D1020 电极电氧化前后的 XPS 全谱分析图
Fig 3 Survey XPS spectra of the D1020 before (a) and after (b) in $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ at 1.2 V hold 120 h, 20 ± 1

与图 3相似,都体现出氧化后 O1s峰增强.实验同时还采集了每一 Dxy样品的 C1s和 O1s高分辨谱图(图略),然后按谱图的面积积分计算原子比 O/C值^[18],该值越大,表明碳表面含氧量越大,即碳被氧化的程度越深^[19].计算结果如表 1所示.

表 1 由 XPS分析计算的不同直径 CNT电极氧化前后的表面含氧量(O/C)

Tab 1 Atomic ratio O/C (%) of the original and the oxidized CNT electrodes obtained from XPS analysis

Dxy	O/C (%)		Change in O/C (%)
	Original	Oxidized	
D10	2.5	6.9	+4.4
D1020	2.5	6.4	+3.9
D2040	2.6	7.6	+5.0
D4060	2.4	9.1	+6.7
D60100	2.5	12.8	+10.3

表 1 示明,氧化后的 CNT电极,其 O/C的增量随 CNT直径的减小而减小,其中以 D60100的 O/C增量最大;但 D10的 O/C增加值却大于 D1020,即 D1020的氧增量最小,故其被氧化的程度最低,抗电化学氧化性也最强.此与上述的电化学测试结果(图 1)是一致的.

通常认为,碳的氧化首先发生在结构缺陷位^[13];同时不定型碳的氧化速率要高于 CNT的 sp²杂化碳^[20].研究表明,随着 CNT直径的增大,其外层缺陷增多,往往还会有较多的不定型碳沉积在大直径的 CNT外层^[21],所以较大直径的 CNT的电化学氧化速率较大.对于小直径的 CNT(<10 nm),其外层缺陷位和不定型碳均较少,但是由于弯曲程度较大,碳原子的应力能较高^[12],其氧化活性主要受应力能控制,所以氧化速率也较大.对于中间尺寸的 CNT(D1020),其表面缺陷位和不定型碳均相对较少,碳原子的应力能也较小,其氧化速率相对较低.所以, D1020的抗电化学氧化性最强.

3 结 论

选择化学气相沉积法制备的不同直径多壁碳纳米管,比较了直径分别为: <10 nm, 10~20 nm, 20~40 nm, 40~60 nm和 60~100 nm的 CNT电极的抗电化学氧化性.在 1.2V电位下,其电化学氧化电流随 CNT直径的减小而降低,但其中 D1020的氧化电流最小,即氧化速率最低;氧化后

D1020表面的氧增量最小,说明其被氧化的程度最低.故 CNT D1020的抗电化学氧化性最强. CNT的电化学稳定性与其结构密切相关.从电化学稳定性和比表面积的角度考虑, D1020 CNT是理想的低温燃料电池催化剂载体.

参考文献 (References):

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354 (6348): 56~58.
- [2] Li N Q, Wang J X, Li M X. Electrochemistry at carbon nanotube electrodes [J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2003, 22 (1): 19~33.
- [3] Chen J H, Li W Z, Wang D Z, et al. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors [J]. *Carbon*, 2002, 40 (8): 1193~1197.
- [4] Morris R S, Dixon B G, Gennett T, et al. High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 138 (1~2): 277~280.
- [5] Tang Y W (唐亚文), Bao J C (包建春), Zhou Y M (周益明), et al. Preparation of Pt/carbon-nanotubes catalysts and their electrocatalytic activities for oxidation of methanol [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2003, 19 (8): 905~908.
- [6] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell [J]. *Carbon*, 2002, 40 (5): 791~794.
- [7] Tang H, Chen J H, Huang Z P, et al. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube arrays [J]. *Carbon*, 2004, 42 (1): 191~197.
- [8] Yuan F L, Ryu H J. The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibers with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *Nanotechnology*, 2004, 15 (10): S596~S602.
- [9] Xie J, Wood D L, Wayne D M, et al. Durability of PEFCs at high humidity conditions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152 (1): A104~A113.
- [10] Kangasniemi K H, Condit D A, Jarvi T D. Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions [J]. *Journal of the*

- Electrochemical Society, 2004, 151 (4): E125 ~ E132
- [11] Sinnott S B, Andrews R, Qian D, et al Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition [J]. Chemical Physics Letters, 1999, 315 (1 ~ 2): 25 ~ 30.
- [12] Lu X K, Ausman K D, Piner R D, et al Scanning electron microscopy study of carbon nanotubes heated at high temperatures in air [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86 (1): 186 ~ 189.
- [13] Yao N, Lordi V, Ma S X C, et al Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13 (9): 2432 ~ 2437.
- [14] Ito T, Sun L, Crooks R M. Electrochemical etching of individual multiwall carbon nanotubes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6 (1): C4 ~ C7.
- [15] Wang C, Waje M, Wang X, et al Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes [J]. Nano Letters, 2004, 4 (2): 345 ~ 348
- [16] Andrews R, Jacques D, Qian D L, et al Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application [J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35 (12): 1008 ~ 1017.
- [17] Shao Y Y (邵玉艳), Yin G P (尹鹤平), Gao Y Z (高云智). Electrochemical surface area enhanced by dimethyl-ether (DME) electrooxidation [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2005, 21 (7): 1060 ~ 1064.
- [18] Kuo T C, McCreery R L. Surface chemistry and electron-transfer kinetics of hydrogen-modified glassy carbon electrodes [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71: 1553 ~ 1560.
- [19] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al Modification of the surface chemistry of activated carbons [J]. Carbon, 1999, 37: 1379 ~ 1389.
- [20] Fang H T, Liu C G, Chang L, et al Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16 (26): 5744 ~ 5750.
- [21] Cheng H M (成会明). Carbon Nanotubes: Synthesis, Microstructure, Properties and Applications (纳米碳管:制备、结构、物性及应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002, 181.

Investigation on the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Nanotubes with Various Diameters

SHAO Yu-yan, YIN Ge-ping*, GAO Yun-zhi, SHI Peng-fei

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: The resistance to electrochemical oxidation of multi-wall carbon nanotubes (CNT) with various diameters is investigated by applying a fixed potential of 1.2 V (RHE) for 120 h in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄. The oxidation current of CNTs decreases with their diameters, but CNTs between 10 ~ 20 nm in diameter (D1020) shows the lowest oxidation current. XPS analysis shows that, after oxidation, the increase in surface oxygen for D1020 is the smallest, implying that the oxidation degree for D1020 is the lowest. The conclusion can be reached that CNTs between 10 ~ 20 nm in diameter are the most resistant to electrochemical oxidation. The difference in electrochemical stability of CNTs is attributed to the difference in CNT structure: the amount of defects and amorphous carbon and the carbon atom strain caused by the curvature.

Key words: Carbon nanotubes, Resistance to electrochemical oxidation, Low temperature fuel cell, Catalyst, Support