

微结构对纳米碳纤维氧阴极还原性能影响

郑俊生^{1,2,3}, 张新胜³, 李 平³, 袁渭康³

(1. 同济大学 新能源汽车工程中心, 上海 201804; 2. 同济大学 汽车学院, 上海 201804;
3. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200439)

摘要: 在制备微结构可控纳米碳纤维基础上, 研究纳米碳纤维微结构对氧气电催化还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)性能的影响. 利用化学还原法合成了 Pt 电催化剂, 研究了纳米碳纤维微结构对 Pt/CNFs 电催化剂电催化性能的影响. 研究发现, 相对于基于活性炭的电催化剂, 载于纳米碳纤维的电催化剂具有较高的 ORR 活性; 同时, 基于板式纳米碳纤维的电催化剂表现出最高的 ORR 活性.

关键词: 纳米碳纤维; 微结构; 电催化剂; 氧的阴极还原性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

Microstructure Effect of Carbon Nanofibers on Oxygen Reduction Properties of Cathode

ZHENG Junsheng^{1,2,3}, ZHANG Xinsheng³, LI Ping³, YUAN Weikang³

(1. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Microstructures controllable carbon nanofibers (CNFs), i. e. platelet CNFs (p-CNFs), fish-bone CNFs (f-CNFs) and tube CNFs (t-CNFs), were synthesized and the microstructure effect on oxygen reduction reaction (ORR) performance was investigated. The physico-chemical and electrochemical properties of the CNFs and Pt/CNFs were characterized by high resolution transmission electron microscope (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and cyclic voltammetry. Platinum electrocatalysts supported on CNFs and activated carbons were synthesized, too. Pt/p-CNFs exhibits more positive ORR onset reduction potential than the electrocatalyst supported on other CNFs and activated carbon.

Key words: carbon nanofibers; microstructure; electrocatalyst; oxygen reduction reaction

纳米碳纤维(carbon nanofibers, CNFs)由于具有特殊的结构及优异的物理化学性能而被重视, 在多相催化领域和电催化领域等方面具有很好的应用前景. 通过调控制备条件可以得到不同微结构的纳米碳纤维^[1]. 氧气电催化还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)广泛应用于电化学制备双氧水、金属防腐、电化学能量储存和转化等领域^[2].

纳米碳纤维在多相催化领域和电催化领域应用主要优势是其微结构的多变性和可控性. 根据石墨层排列方式不同, 纳米碳纤维可分为板式纳米碳纤维(platelet CNFs, p-CNFs), 鱼骨式纳米碳纤维(fish-bone CNFs, f-CNFs)和管式纳米碳纤维(tubule CNFs, t-CNFs)^[1]. 本文在制备微结构可控纳米碳纤维的基础上, 研究了纳米碳纤维微结构对 ORR 性能的影响. 利用化学还原法制备 Pt 修饰的纳米碳纤维电极, 考察了纳米碳纤维微结构对负载 Pt 金属催化剂 ORR 性能的影响.

1 实验

1.1 纳米碳纤维生长和电催化剂制备

为了得到所需要的板式、鱼骨式以及管式纳米碳纤维, 分别使用纳米 Fe 粉, $\text{Ni}_3\text{Fe}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为纳米碳纤维生长催化剂. 通过化学气相沉积方法制备 3 种不同微结构的纳米碳纤维. 典型的反应过程如下, 以质量比为 1:4 的 Ni_2Fe , Al_2O_3 为生长催化剂, 反应温度为 600 °C, 生长时间控制在 12

收稿日期: 2010-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(21006073); 上海青年科技启明星计划(11QA1407200); 化学工程联合国家重点实验室开放基金(SKL-ChE-08C07)

第一作者: 郑俊生(1979—), 男, 工学博士, 主要研究方向为氢能与燃料电池、化学反应工程和新型碳材料. E-mail: jszheng@tongji.edu.cn

h, 得到所需要的鱼骨式纳米碳纤维. 以 H_2PtCl_6 为催化剂前驱体, 使用乙二醇 ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) 为还原剂, 制备基于不同微结构纳米碳纤维的 Pt 电催化剂. Pt 与催化剂载体的质量比为 2 : 3. 为了对比, 利用同样方法在活性炭 (activated carbon, AC) 上负载 Pt 金属, 制备了 Pt/AC 催化剂.

1.2 纳米碳纤维修饰电极制备

为了对纳米碳纤维进行电化学纯化和对不同纯化处理的纳米碳纤维的 ORR 性能进行研究, 以玻碳电极 (glassy carbon, GC) 为基体, 使用 Nafion 溶液为粘结剂制备了纳米碳纤维修饰电极. 具体制备过程如下: 首先称取 5 mg 纳米碳纤维样品, 溶解在质量分数为 0.5% 的 Nafion 溶液中, 然后在超声作用下分散 5 min, 得到表观均匀的纳米碳纤维溶液. 用移液枪移取 10 μl 溶液, 滴加在一个直径为 3 mm 的玻碳电极上.

1.3 表征手段

使用透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 考察不同微结构纳米碳纤维的形貌. 纳米碳纤维的表观结构通过带有 Oxford ISIS 系统的 JEOL JEM 2010 透射电镜系统观察. XRD 分析在 D/Max2 550VB/PC XRD 分析仪上进行, 采用 $\text{Cu}/\text{K}-\alpha$ (1.540 5 Å) 为射线源, 操作电压为 40 kV, 电流为 100 mA. 电化学测试在 Autolab Potentiostat 30 电化学工作站 (Eco Chemie B. V., the Netherlands) 中进行. 在测试过程使用三电极体系进行, 工作电极为负载纳米碳纤维或者 Pt/CNFs 的 GC 电极, 对电极为大块 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极.

2 结果与讨论

2.1 CNFs 和 Pt/CNFs 的微观形貌

2.1.1 p-CNFs, f-CNFs 和 t-CNFs 的微观形貌

图 1 为 3 种不同微结构纳米碳纤维在较低倍数下的透射电镜 (TEM) 图. 可以发现, 板式、鱼骨式和管式纳米碳纤维虽然都具有较高的长径比, 但直径具有较大差异. 同时有部分金属杂质存在于纳米碳纤维中. 这些金属杂质是纳米碳纤维在制备过程中使用金属催化剂的残留. 不同结构的纳米碳纤维具有不同的直径. 板式纳米碳纤维的直径为 120 nm 左右, 大于鱼骨式纳米碳纤维的 50 nm 和管式纳米碳纤维的 20 nm. 一般来说, 纳米碳纤维直径与金属生长催化剂粒径具有直接关系.

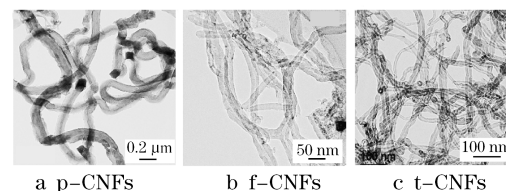


图 1 不同微结构纳米碳纤维的透射电镜图

Fig.1 Typical transmission electron microscopy images of CNFs with different microstructures

图 2 是不同微结构的纳米碳纤维的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图, 可以明显发现, 板式、鱼骨式和管式纳米碳纤维具有不同石墨层排列方式. 板式纳米碳纤维的石墨烯平面与纤维轴线垂直, 管式纳米碳纤维石墨烯平面与纤维轴线基本平行. 鱼骨式纳米碳纤维石墨烯平面与纤维的轴线呈一定角度, 在本文研究中所使用鱼骨式纳米碳纤维和纤维轴的夹角大概为 45° .

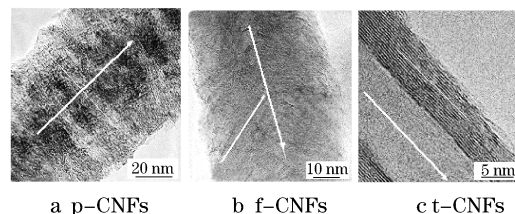


图 2 不同纳米碳纤维的高分辨透射电镜图

Fig.2 High-resolution transmission microscopy images of CNFs with different microstructures

2.1.2 Pt/CNFs 和 Pt/AC 的微观形貌

使用 HRTEM 扫描对基于不同载体 Pt 电催化剂的微观形貌进行了分析, 结果如图 3 所示. 可发现, 相对于活性炭, Pt 在纳米碳纤维上具有更小的颗粒直径. Pt 在活性炭上的粒径在 3~5 nm 范围内, 在纳米碳纤维上直径为 2~4 nm 左右. 同时, 可以发现, Pt 在纳米碳纤维上具有更为均匀的粒径分布. 造成这种差异的原因可以归结为纳米碳纤维和活性炭载体在微结构方面的不同. 活性炭主要由无定型的碳微晶构成, 形成小于 2 nm 的微孔, 这些微孔的存在会不利于对金属的负载与定位^[3], 导致复杂贵金属分散的不均匀. 纳米碳纤维为典型的中孔材料, 有利于 Pt 金属前驱体的传质, 从而表现为较小的颗粒直径和较均匀的颗粒分布. 另一方面, 纳米碳纤维暴露了较高比例的端面碳原子, 这会促进对负载金属的分散和定位, 避免了 Pt 纳米粒子的团聚, 从而使得基于纳米碳纤维的 Pt 电催化剂具有较小的颗粒直径.

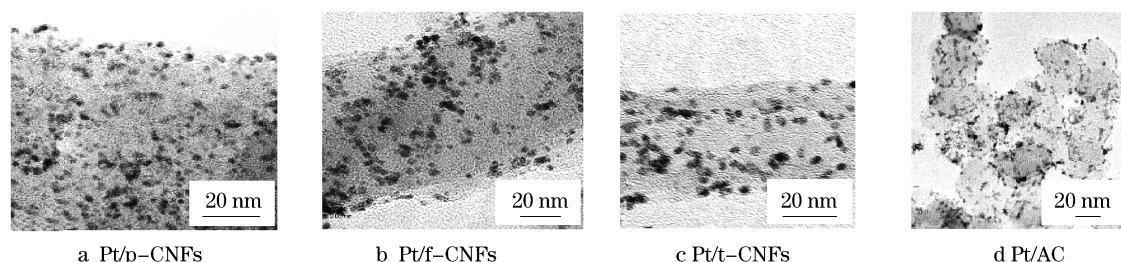


图 3 不同催化剂的高分辨透射电镜图

Fig.3 Typical HRTEM images of different catalysts

同时, Pt 纳米粒子在不同微结构纳米碳纤维载体上的分布也有一定的差异. 从图 3 可以看出, Pt 纳米颗粒在板式和鱼骨式纳米碳纤维上具有较小的粒径. 其原因也可以归结为端面碳原子对负载金属的特殊定位作用. 板式、鱼骨式纳米碳纤维裸露的主要为较活泼的端面碳原子, 有利于金属的沉积和定位. 而管式纳米碳纤维暴露的主要为基面碳原子, 在促进金属的沉积和定位方面能力弱于端面碳原子.

载体对负载 Pt 金属的粒径的作用也有较多研究. 虽然观点不是很一致, 但一般认为在相同的制备方法前提下, 载体性能是决定 Pt 粒径的主要因素. 譬如说, Ralph 等^[4]对载体性能对负载 Pt 纳米颗粒进行了研究, 发现在 Vulcan XC-72R 上负载的 Pt 颗粒粒径在 3.5 nm 左右, 而当使用 BP 2000 作为催化剂载体时, Pt 颗粒粒径在 2.1 nm 左右. 在前期研究中发现, 相对于基于活性炭的 Pd 电催化剂, 由于纳米碳纤维暴露了较多端面碳原子, 使得基于板式和鱼骨式纳米碳纤维的 Pd 电催化剂表现出较小的粒径和较为均匀的颗粒分布^[5].

2.2 CNFs 和 Pt/CNFs 的 ORR 性能差异

2.2.1 不同微结构纳米碳纤维的 ORR 性能差异

前面所述, 不同微结构的纳米碳纤维在微观形貌上存在较大差异, 因此对纳米碳纤维微结构对其 ORR 性能的影响进行研究. 为了对比, 在相同的体系中研究了石墨电极的 ORR 性能. 图 4 为石墨电极和不同微结构纳米碳纤维电极分别在氮气和氧气饱和的电解液中的循环伏安扫描结果. 从图 4 的曲线 1 可以看出, 相对于石墨, 不同微结构纳米碳纤维都表现出较高的背景电流. 其原因可能是由于纳米碳纤维具有较高的比表面积和较好的中孔结构.

综合图 4 的曲线 1 和 2 可以看出, 板式纳米碳纤维的 ORR 起始还原电位为 0.28 V, 鱼骨式纳米碳纤维和管式纳米碳纤维分别为 0.15 V 和 0.10 V. 对于石墨, 从图 4d 曲线 1 和 2 可以看出, 在 0.60 V 到 0 V 的扫描范围内 2 条曲线基本重合. 也就是说, 石

墨电极 ORR 的起始还原电位低于零. 对于电催化还原反应来说, 起始还原电位越正代表了电催化剂的活性越高. 也就是说, 相对于石墨, 纳米碳纤维表现出较高的 ORR 活性. 同时, 不同微结构的纳米碳纤维具有不同的反应活性. 板式纳米碳纤维具有最高的 ORR 活性, 鱼骨式纳米碳纤维的 ORR 活性次之, 而管式纳米碳纤维的 ORR 活性在 3 种纳米碳纤维电催化剂中最低.

一般来说, 碳基材料的微结构对其 ORR 性能有重要影响. 石墨和纳米碳纤维 ORR 活性的不同以及不同微结构纳米碳纤维 ORR 活性的差异主要可能是由不同微结构造成. 一些研究者认为, 碳基材料中存在的 sp^2 杂化的碳组分会是 ORR 的活性中心, 如 Yano 等^[6]对 BDD (boron-doped diamond) 电极的 ORR 活性的研究表明, 当使用 NaOH 溶液把 BDD 电极存在 sp^2 杂化的碳去掉以后, 其 ORR 活性显著降低.

石墨烯平面端面碳原子含有断裂的 σ 键. 相对于基面原子上的 π 键, σ 键具有较高的能量密度, 因而也具有较高的给电子能力. 因此, 相对于基面碳原子, 石墨烯平面边角暴露的这些端面碳原子具有较高的 ORR 活性. 纳米碳纤维具有较高比例的端面碳原子, 因而其 ORR 活性明显高于二维结构的石墨. 板式纳米碳纤维暴露了最高比例的端面碳原子, 鱼骨式纳米碳纤维的端面原子比例次之, 管式纳米碳纤维的端面原子比例最小. 这很好地解释板式纳米碳纤维具有最高的 ORR 活性, 管式纳米碳纤维在所研究的纳米碳纤维中 ORR 活性最差. Chambers 等^[7]研究了纳米碳纤维微结构对气体吸附和反应的影响, 发现板式纳米碳纤维断裂的 σ 键有利于使占据反键轨道的气体分子的吸附和反应.

2.2.2 Pt/CNFs 和 Pt/AC 的 ORR 性能差异

图 5 为 Pt/p-CNFs, Pt/f-CNFs, Pt/t-CNFs 和 Pt/AC 四种催化剂电极分别在 N_2 和 O_2 饱和的 $0.510 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 电解液中的循环伏安图. 与前面分析

类似,图中 N_2 曲线代表了 4 种电催化剂电极背景电流的差异. 明显发现, Pt/p-CNFs 具有最大背景电流, Pt/f-CNFs 的背景电流次之, Pt/AC 背景电流最小. 背景电流差异代表了电催化剂电容性能不同. Pt/p-CNFs 表现出最高的背景电流, 其原因可以从两方面分析: 其一可归因于纳米碳纤维载体性质, 虽然其比

表面积小于活性炭, 但是由于其具有较高的中孔孔容, 可以使基于板式纳米碳纤维的电催化剂表现出较高的背景电流; 其二, 从 HTREM 图(图 3)中可以看出, Pt 纳米粒子在纳米碳纤维载体上具有更小的颗粒直径和更好的粒径分布.

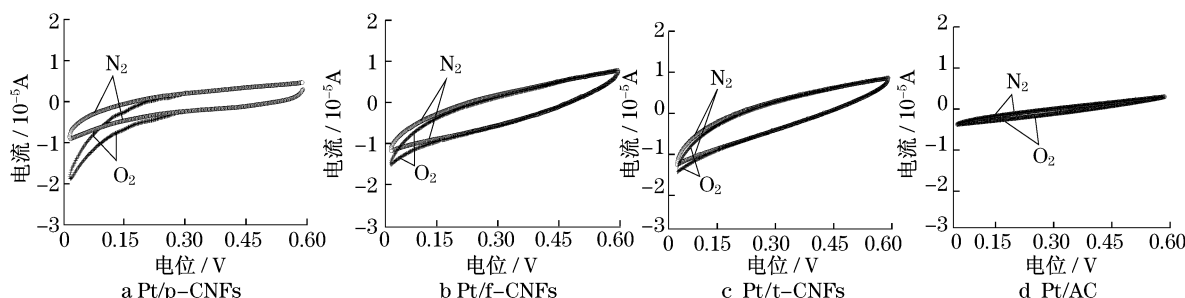


图 4 不同微结构的纳米碳纤维电极和石墨电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中扫描速度为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 情况下的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammetric analysis in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution saturated by nitrogen and oxygen at scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

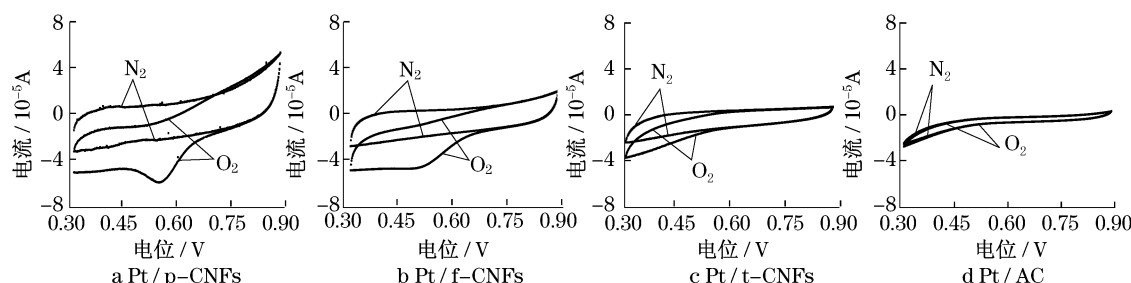


图 5 不同催化剂电极分别在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下分别在 N_2 和 O_2 饱和电解液中的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammetric analyses of different electrodes in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution saturated by nitrogen and oxygen at scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

载体微结构会显著影响 Pt 电催化剂的 ORR 起始还原电位. 图 5 可以发现, Pt/p-CNFs 的 ORR 起始还原电位为 0.75 V 左右, 高于 Pt/f-CNFs 的 0.70 V , Pt/t-CNFs 的 0.60 V 和 Pt/AC 的 0.45 V . 也就是说, Pt/CNFs 的 ORR 活性明显高于 Pt/AC, 纳米碳纤维微结构对 ORR 活性也有较大的影响. 基于板式纳米碳纤维的电催化剂表现出最高的 ORR 活性, 基于鱼骨式纳米碳纤维的次之, 而基于管式纳米碳纤维的 Pt 电催化剂具有最低的 ORR 活性.

ORR 活性与 Pt 纳米颗粒粒径、分布以及负载 Pt 金属和载体的相互作用有关. 从 HRTEM 分析结果可知(图 3), Pt 纳米粒子在纳米碳纤维载体上具有较小的粒径和较均匀的颗粒分布, 这是 Pt/CNFs 活性优于 Pt/AC 的原因之一. 同样, 基于板式纳米碳纤

维的 Pt 电催化剂具有较小的 Pt 纳米粒子直径, 这是 Pt/p-CNFs 的 ORR 活性高于 Pt/f-CNFs 和 Pt/t-CNFs 的原因. 对于 Pt 粒径和 ORR 性能的关系, 学术界进行了广泛而深入的研究. Bett 等^[8]在对 Pt 粒径范围为 $2.9 \sim 11.2 \text{ nm}$ 的 Pt/C 电催化剂进行了研究, 发现 ORR 活性随着 Pt 纳米粒子直径的降低而增加. Takasu 等^[9]对 Pt 粒径范围在 $2 \sim 10 \text{ nm}$ 的 Pt/GC 电极的 Pt 粒径与电催化剂 ORR 性能的关系进行了研究, 认为随着 Pt 颗粒直径的减少, 交换电流密度和 ORR 电流都有不同程度的增高.

同时, 载体与负载金属的相互作用也可能是造成不同 Pt 电催化剂 ORR 活性差异的一个重要原因. 载体和负载金属之间的结合力和电子特性对负载金属催化剂的粒径分布、构型和价态产生显著的

影响. Chesnokov 等^[10]对纳米碳纤维负载 Pd 金属催化剂的丁二烯选择性加氢过程进行了研究,发现不同微结构纳米碳纤维导致了相同条件还原后 $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ 的比例不同,故其催化选择性不同. ZHENG 等^[11]对 Ir-V/p-CNFs 和 Ir-V/XC-72 的催化活性进行了对比研究,同样发现板式纳米碳纤维对负载的金属纳米粒子具有较强的相互作用,从而使 Ir-V/p-CNFs 表现出较高的催化活性.

3 结 论

(1) 板式纳米碳纤维的石墨烯平面垂直于纤维轴线,暴露很大比例的端面碳原子,具有最高的端面碳原子和基面碳原子的比例,管式纳米碳纤维的石墨烯平面和纤维轴线平行,暴露的主要为基面碳原子. 而鱼骨式纳米碳纤维的石墨烯平面和纤维轴向成一定的角度,其端面碳原子和基面碳原子的比例介于板式纳米碳纤维和管式纳米碳纤维之间.

(2) 相对于石墨,纳米碳纤维表现出较高的 ORR 活性. 纳米碳纤维的微结构对 ORR 活性有重要影响. 板式纳米碳纤维由于暴露了较多的端面碳原子,表现为具有最高的 ORR 起始还原电位,管式纳米碳纤维的端面碳原子比例最小,表现出最低的 ORR 起始还原电位. 鱼骨式纳米碳纤维的端面碳原子比例介于前两者之间,表现其 ORR 活性也介于两者之间.

(3) 基于纳米碳纤维的电催化剂表现出比基于活性炭的 Pt 电催化剂更高的活性. 而在 3 种基于纳米碳纤维的 Pt 电催化剂中,基于板式纳米碳纤维的 Pt 电催化剂表现出最高的 ORR 活性,而基于管式纳米碳纤维的电催化剂的 ORR 活性最低.

参考文献:

- [1] Celebi S, Nijhuis T A, Schaaf J, et al. Carbon nanofiber growth on carbon paper for proton exchange membrane fuel cells[J]. Carbon, 2011, 49: 501.
- [2] Ishihara A, Ohgi Y, Matsuzawa K, et al. Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 8005.
- [3] He Z B, Maurice J L, Lee C S, et al. Etchant-induced shaping of nanoparticle catalysts during chemical vapour growth of carbon nanofibres[J]. Carbon, 2011, 49: 435.
- [4] Ralph T R, Hogarth M. Catalysis for low temperature fuel cells[J]. Platinum Metals Rev, 2002, 46(1): 3.
- [5] ZHENG J S, ZHANG X S, LI P, et al. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 895.
- [6] Yano T, Popa E, Tryk D A, et al. Electrochemical behavior of highly conductive boron-doped diamond electrodes for oxygen reduction in acid solution [J]. J Electrochem Soc, 1999, 6(3): 1081.
- [7] Chambers A, Nemes T, Rodriguez N M, et al. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(12): 2251.
- [8] Bett J, Lundquist J, Washington E, et al. Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction-I. Electrochim[J]. Acta, 1973, 18(5): 343.
- [9] Takasu Y, Ohashi N, Zhang X G, et al. Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(16): 2595.
- [10] Chesnokov V V, Prosvirin I P, Zaitseva N A, et al. Effect of the structure of carbon nanofibers on the state of an active component and on the catalytic properties of Pd/C catalysts in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene[J]. Kinet Catal, 2002, 43: 838.
- [11] ZHENG J S, WANG X Z, QIAO J L, et al. Ir-V nanoparticles supported on microstructure controlled carbon nanofibers as electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Electrochem Commun, 2010, 12: 27.

[1] Celebi S, Nijhuis T A, Schaaf J, et al. Carbon nanofiber growth