

## 纳米碳管作为氧扩散电极催化层 第二相碳载体的电极特性\*

黄辉<sup>a\*\*</sup>, 张文魁<sup>a</sup>, 甘永平<sup>a</sup>, 张孝彬<sup>b</sup>, 涂江平<sup>b</sup>

(a. 浙江工业大学化工与材料学院, 杭州 310032; b. 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

**摘要:** 以纳米碳管和活性炭二元碳材料为催化层碳载体制备了氧扩散电极, 采用稳态极化和电化学阻抗技术对其在碱性介质中氧还原反应的电催化活性进行了研究. 结果表明, 双载体电极比单载体纳米碳管、活性炭电极具有更高的电催化活性, 纳米碳管和活性炭质量比为 50 : 50 时双载体电极的催化活性最好; 电极动力学参数测试表明, 催化层中引入第二相纳米碳管载体提高了电极比表面积、电子导电性和氧还原反应速度; 采用浸渍还原法在第二相纳米碳管载体中负载纳米级 Pt 催化剂, 即使在低 Pt 负载量下 ( $45.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) 也明显改善了双载体电极的催化活性. 阻抗测试表明, 载 Pt 与未载 Pt 催化剂的双载体电极均受氧在薄液膜中的扩散控制.

**关键词:** 纳米碳管; 气体扩散电极; 氧还原; 电化学性能

中图分类号: O643/O646 文献标识码: A

## Carbon Nanotubes as a Secondary Support of Catalyst Layer in Oxygen Diffusion Electrode and Their Electrochemical Properties\*

Huang Hui<sup>a\*\*</sup>, Zhang Wenkui<sup>a</sup>, Gan Yongping<sup>a</sup>, Zhang Xiaobin<sup>b</sup>, Tu Jiangping<sup>b</sup>

(a. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032;

b. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** A novel gas diffusion electrode using binary carbon supports (carbon nanotubes and active carbon) as the catalyst layer was prepared. The electrochemical properties for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline electrolyte were investigated by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the binary-support electrode exhibits higher electrocatalytic activity than the single-support electrode, and the best performance is obtained when the mass ratio of carbon nanotubes and activated carbon is 50 : 50. The results from their electrode kinetic parameters indicate that the introduction of carbon nanotubes as a secondary support provides high accessible surface area, good electronic conductivity and fast ORR kinetics. The electrocatalytic activity of binary-support electrodes is obviously improved by the deposition of Pt nanoparticles on carbon nanotubes, even at very low Pt loading ( $45.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). In addition, the EIS analysis results show that the process of ORR may be controlled by diffusion of oxygen in the thin film for binary-support electrodes with or without Pt catalyst.

**Key words** Carbon nanotubes, Gas diffusion electrode, Oxygen reduction, Electrochemical property

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50402020) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y404044).

\*\* Corresponding author, Email: hhui@zjut.edu.cn Received 12 April 2004; in final form 27 September 2004.

## 1 引言

氧的电催化还原一直是化学家所瞩目的研究热点,其主要目的是将氧扩散电极应用到燃料电池和金属空气电池上。目前,氧电极催化剂的研究主要集中在贵金属及合金催化剂、过渡金属复合氧化物(尖晶石型、烧绿石型和钙钛矿型)以及一些过渡金属大环化合物等方面,对氧电极碳载体材料的结构和性能研究较少。近年来研究表明,氧电极性能除与催化剂的固有活性及负载量有关外,电极结构及稳定性、三相界面亲水性和疏水性的配合也是影响电极性能的重要因素<sup>[1-2]</sup>。目前氧电极中通常采用单载体碳材料,如 Vulcan XC-72<sup>[3-6]</sup>、Black Pearl<sup>[3,4]</sup>、acetylene carbon<sup>[3,6]</sup>、Ketjen Black Carbon<sup>[6]</sup>等,难以满足既要形成稳定的气/液/固三相界面,同时又要达到高导电性和一定润湿性要求。Wang 等发现以双载体 Vulcan XC-72 和 Black Pearl 载 Pt 作为聚合物电解质燃料电池的阴极催化剂<sup>[4]</sup>,其催化活性远高于单载体 Vulcan XC-72 载 Pt 催化剂。

纳米碳管是近年来发现的一种新型碳结构纳米材料,具有高比表面积、优异的导电导热性和力学性能,作为电极材料可能具有一些特殊的物理或化学效应<sup>[7,8]</sup>。Britto 等发现在酸性溶液中溶解氧在多壁纳米碳管(MWNTs)上还原的交换电流密度是石墨的5倍<sup>[9]</sup>;Che 等制备了 Pt、Pt/Ru 等贵金属填充的高度定向纳米碳管薄膜<sup>[10]</sup>,该电极上的氧还原的电流是 Pt/Nafion 电极的20多倍。上述研究表明,在氧化还原反应中,纳米碳管作为催化剂或载体具有比传统碳材料更好的电极性能,但以往工作只涉及酸性介质溶解氧的还原问题,即氧还原反应是在固/液界面上进行的,对碱性介质中纳米碳管及其负载 Pt 催化剂作为氧电极催化材料的研究尚未见报道。本工作通过在催化层中引入第二相纳米碳管载体来修饰氧电极孔分布与三相反应界面,比较并考察了不同载体组成对氧电极性能的影响,进而在碳管表面载附分散的纳米 Pt 催化剂,明显提高了双载体电极的催化活性,为纳米碳管在氧电极以及金属空气电池中的应用提供了理论及实验依据。

## 2 实验

### 2.1 纳米碳管及载 Pt 催化剂的制备和表征

采用催化热分解法制备纳米碳管,催化剂为负载在纳米硅胶上的纳米级金属钴及其氧化物,反应

温度为 750 °C,时间为 30 min,乙炔气流量为 100 mL/min,载气氮气流量为 500 mL/min,粗品经浓硝酸、氢氟酸浸泡、过滤和烘干后,可获得高纯度的纳米碳管;采用浸渍还原法制备纳米碳管载 Pt 催化剂,将纳米碳管在  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  乙醇溶液浸渍 24 h,过滤、烘干,在 400 °C 下  $H_2$  还原, Pt 载量通过改变浓度和浸渍时间来调节,根据负载前后的碳管增重来计算;采用 Hitachi-4700 场发射电子显微镜(SEM)观察其微观结构

### 2.2 氧扩散电极的制备及性能测试

氧电极由催化层和气体扩散层组成。催化层制备工艺为:将纳米碳管或 Pt/纳米碳管、活性炭(购自中国林业科学院林业化工研究所,平均粒径 3 ~ 5  $\mu m$ )、PTFE 乳液(60%)和球磨过的无水  $Na_2SO_4$ (球磨 30 min, 200 r/min)按一定的质量比在无水乙醇中混合均匀,超声波分散 5 min,在 80 °C 恒温水浴中搅拌至纤维团状,在红外灯下滚压成膜,催化层膜厚控制在 0.2 mm 左右;气体扩散层采用同样工艺制备,其材料组成为 70% 乙炔黑和 30% 的 PTFE 乳液。将催化层/镍网/扩散层滚压成型,烘干后在 50 kg/cm<sup>2</sup> 压力和 300 °C 下烧结 25 min,所得电极厚度为 0.5 mm。将催化层一侧与 6 mol/L KOH 电解液接触,气体扩散层这一侧暴露在空气中,室温放置 24 h,通过测量氧电极的碱液吸收量来评价其润湿性能。

氧电极(表观面积为 0.283 cm<sup>2</sup>)电化学性能测试采用三电极电解池,辅助电极为 Pt 片,参比电极为 Hg/HgO,电解液为 6 mol/L KOH,测试温度为 25 °C。准稳态极化曲线测量在 CHI660A 电化学工作站上进行,电化学阻抗测量采用 EG&G M273A 恒电位仪和 M 5210 锁相放大器,频率设定在 100 kHz ~ 100 mHz,交流电位幅值为 10 mV,同时施加一定的直流偏置电位(-50 ~ -200 mV,相对于开路电位(OCP))。根据等效电路模型,采用 Zview2.0 软件对阻抗谱进行拟合和定量计算。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单载体和双载体氧电极的电化学性能

图 1 为单载体和双载体氧电极的稳态极化曲线。由图 1 可见,催化层碳载体组成对氧电极性能有显著影响,在相同极化电位下,双载体电极上的氧还原电流比单载体纳米碳管和活性炭电极要高得多,纳米碳管和活性炭质量比为 50 : 50 的双载体氧电

极具有最高的电催化活性. 与活性炭相比, 纳米碳管具有粒径小、导电性好、比表面大等特性, 作为第二相碳载体加入到活性炭中可充分分散在其缝隙之间, 可减少活性炭颗粒之间及其与粘结剂之间的接触电阻, 同时也可为氧提供更多的气体传递通道和反应界面. 单载体纳米碳管氧电极在极化电位较小时具有与双载体氧电极相似的极化行为, 但在高过电位下氧还原催化活性明显降低, 这是由于碳管及管束之间的纳米微孔存在毛细作用, 电解液渗透进来从而将其所形成的薄液膜三相界面淹没, 减少了氧还原反应面积, 也阻碍了氧在气孔中的传递, 从表 1 也可证实, 在相同条件下, 单载体纳米碳管氧电极吸收碱液最多 ( $132.5 \text{ mm}^3/\text{g}$ ), 表明它比另外三种氧电极更容易被电解液所润湿. 研究还发现, 在电流密度较小时 (小于  $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$ ), 单载体和双载体氧电极均出现明显的塔菲尔区, 其斜率介于  $-79 \sim -85 \text{ mV}/\text{dec}$ , Springer 等认为<sup>[11]</sup>, 氧电极塔菲尔斜率在  $-60 \sim -120 \text{ mV}/\text{dec}$  变化时, 表明电极反应受

氧在薄液膜中的扩散或氧在被淹没颗粒中的扩散所控制.

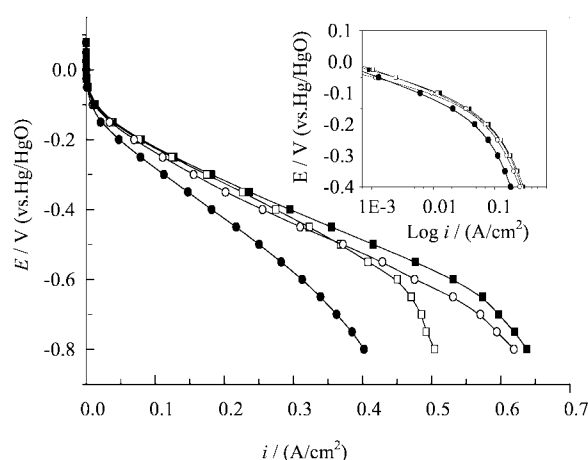


图 1 单载体和双载体氧电极的稳态极化曲线

Fig. 1 The steady-state polarization curves for single- and binary-support electrode

$m(\text{AC})/m(\text{CNTs})$ : ● 100/0; ○ 80/20; ■ 50/50; □ 0/100.

表 1 单载体和双载体氧电极的动力学参数及电解液吸附性能

Table 1 Electrolyte adsorption measurement and the corresponding kinetic parameters for ORR on single- and binary-support electrodes

Composition of carbon support	KOH absorption vol/( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	Tafel slope/mV	$i_{\text{kin},400}/(\text{A}/\text{cm}^2)$	$R_s/\Omega$	$R_1/\Omega$	$Z_F/\Omega$	
						$R_{\text{ct}}/\Omega$	$O_{\text{Ner}}/\Omega$
Single-support							
CNTs	132.5	-85	0.274	0.53	1.166	0.269	3.717
AC	75.4	-92	0.182	0.56	3.932	4.047	
Binary-support							
50% CNTs + 50% AC	91.2	-87	0.295	0.52	1.106	0.137	2.667
20% CNTs + 80% AC	83.6	-79	0.255	0.60	1.039	0.162	2.712

$i_{\text{kin},400}$ : kinetic current at the potential of 0.400 V vs. Hg/HgO.

图 2 为单载体和双载体氧电极在极化电位为  $-200 \text{ mV}$  (vs. OCP) 时的电化学交流阻抗谱, 可以看出, 阻抗谱由 2 个大小不同的半圆弧组成, 其中高频区小半圆为多孔电极内的欧姆极化阻抗, 而低频区大半圆为氧还原反应的动力学阻抗, 与单载体活性炭氧电极相比, 双载体及单载体纳米碳管氧电极的欧姆阻抗和动力学阻抗明显减小, 质量比为 50 : 50 的双载体氧电极的总阻抗最小, 说明其形成的催化层多孔结构具有良好的气体扩散电极特性, 对应的氧还原催化活性也最高. 双载体及单载体纳米碳管氧电极在起始频率约  $590.8 \text{ Hz}$  的中频区呈一段相位角为  $45^\circ$  的直线, 频率更低时则出现形状较好的

半圆, 该阻抗是由氧在薄液膜中的扩散引起的, 其扩散路程是有限的 (Nernst 扩散)<sup>[12,13]</sup>, 阻抗为:

$$Z_F = R_{\text{ct}} + \sigma \omega^{1/2} \times \frac{\sinh(2\mu)(1-j) + \sinh(2\mu)(1+j)}{\cosh(2\mu) + \cos(2\mu)} \quad (1)$$

其中,  $R_{\text{ct}}$  为电子迁移阻抗;  $\sigma$  为 Warburg 系数;  $\omega$  为角频率;  $\mu = \delta(\omega/D)^{1/2}$ ;  $\delta$  为 Nernst 扩散层厚度;  $D$  为扩散系数. 此外, 单载体纳米碳管氧电极在频率  $0.485 \sim 0.1 \text{ Hz}$  还出现了反映 Warburg 扩散阻抗特征的一段直线, 表明纳米碳管微孔中的薄液膜层和三相界面部分被淹没, 而氧在溶液中的扩散比气相及薄液膜中要困难得多, 因此, 该电极上的氧还原催

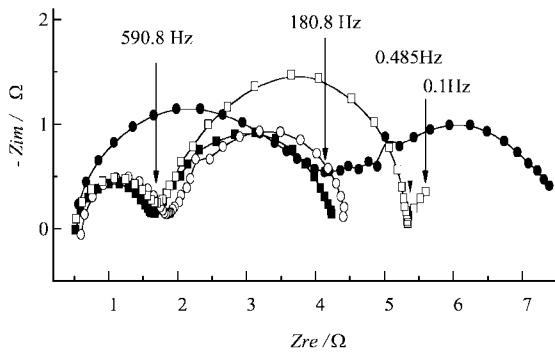


图2 单载体和双载体氧电极的电化学交流阻抗谱(极化电位  $-200\text{ mV vs. OCP}$ )

Fig.2 Impedance spectra of single- and binary-support electrode recorded at the potential of  $-200\text{ mV vs. OCP}$   
 $m(\text{AC})/m(\text{CNTs})$ : ● 100/0; ○ 80/20; ■ 50/50; □ 0/100.

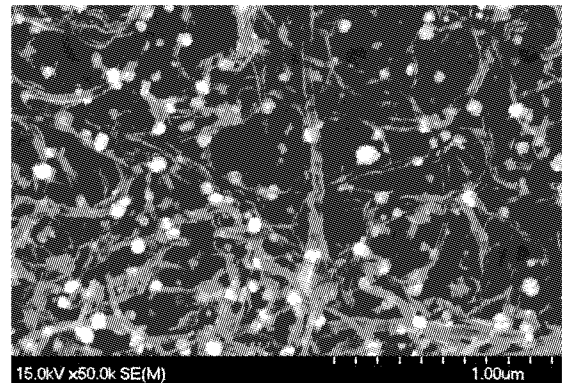


图3 Pt/CNTs 纳米粒子的 SEM 照片  
(Pt 载量  $45.7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

Fig.3 The SEM micrographs of Pt/CNTs nanoparticles  
(Pt loading  $45.7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

化活性反而比双载体氧电极要低,这也说明以纳米碳管和活性炭为碳载体可有效改善催化层的孔结构及粗孔与微孔的分布,可以提高气体扩散电极的性能.鉴于上述分析,提出的等效电路为  $R_s(R_1Q_1)((R_{ct}O_{\text{Ner}})Q_2)$ , 电路中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_1$  为电极欧姆电阻,  $R_{ct}$  为电子迁移阻抗,  $O_{\text{Ner}}$  为 Nernst 扩散阻抗,而  $Q_1$ 、 $Q_2$  则为对应于欧姆阻抗和动力学阻抗的电容元件,阻抗谱拟合结果如表 1 所示.

### 3.2 纳米碳管载 Pt 对电催化活性的影响

对氧还原反应而言, Pt 粒子的催化活性与载体材料的性质密切相关,催化剂粒径越小、分散性越好,其催化活性和利用率也越高.由于纳米碳管具有小粒径、高比表面和容易分散等特点,将 Pt 催化剂通过浸渍还原法负载在碳管表面,不仅可获得高分散、低载量的 Pt 纳米粒子,同时利用纳米碳管和活性炭良好的双载体气体扩散电极特性,可制备出高催化活性的氧电极.图 3 为本实验制备的 Pt/CNTs 纳米粒子的 SEM 照片,可以看出,纳米碳管直径为  $20\sim 30\text{ nm}$ ,大量 Pt 纳米粒子沉积并均匀分散在碳管表面,粒径为  $20\sim 30\text{ nm}$ .

图 4 为纳米碳管载 Pt 后双载体氧电极的稳态极化曲线,可以看出在第二相纳米碳管载体中载 Pt 纳米粒子,即使在很低的负载量下 ( $45.7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ),也明显改善了双载体氧电极的催化活性,氧还原电流随 Pt 载量的增加而增加,在极化电位为  $-400\text{ mV vs. OCP}$  时,载 Pt 催化剂的氧电极电流分别为  $438$ 、 $377\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,比未载 Pt 电极氧要高很多 ( $295\text{ mA}/\text{cm}^2$ ).从阻抗谱中也可发现(见图 5),纳米碳管载 Pt 后双载体氧电极的欧姆阻抗显著减少,

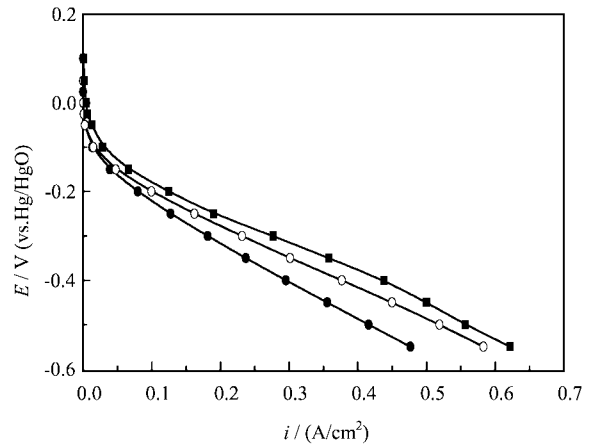


图4 纳米碳管载 Pt 对双载体氧电极极化性能的影响

Fig.4 The effect of Pt/CNTs nanoparticles on the polarization performance of binary-support electrode

Pt loading mass: ●  $0.0\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; ○  $45.7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; ■  $63.4\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

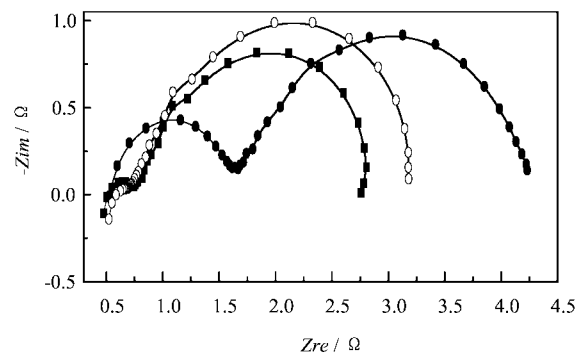


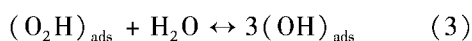
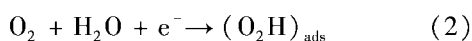
图5 纳米碳管载 Pt 对双载体氧电极电化学阻抗的影响(极化电位  $-200\text{ mV vs. OCP}$ )

Fig.5 The effect of Pt/CNTs nanoparticles on the impedance spectra of binary-support electrode recorded at the potential of  $-200\text{ mV vs. OCP}$

Pt loading mass: ●  $0.0\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; ○  $45.7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; ■  $63.4\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

中低频区的动力学阻抗特征与未载 Pt 氧电极类似,在起始频率 2.865 kHz 处呈一段相位角为  $45^\circ$  的直线,说明氧在该电极上的还原过程也受薄液膜扩散控制,根据 Nernst 扩散特征频率方程<sup>[11]</sup>:  $\omega = D/\delta^2$  ( $D \approx 0.675 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 为氧扩散系数;  $\delta$  为薄液膜厚度),可计算出对应的薄液膜厚度为  $0.485 \mu\text{m}$ ,比未载 Pt 催化剂氧电极要薄一些 ( $1.07 \mu\text{m}$ ).

氧在扩散电极上的还原是一个复杂的反应过程,在氧还原机理研究中,要考虑氧扩散、多电子转移以及电极欧姆降等因素的影响,本实验载 Pt 双载体氧电极的阻抗与 Bultel 提出的氧还原三步反应机理的阻抗谱特征很吻合<sup>[14]</sup>,都在中频区呈一段相位角为  $45^\circ$  的直线,频率较低时则出现容抗弧,其半径大小与极化电位有关,我们推测氧在载 Pt 双载体氧电极上的还原机理为:



## 4 结 论

1. 氧电极的性能与碳载体材料的性质和组成有关,在催化层中引入第二相纳米碳管载体提高了电极的比表面积、电子导电性和氧还原反应速度,双载体氧电极比单载体纳米碳管、活性炭电极具有更高的电催化活性,纳米碳管和活性炭质量比为 50 : 50 时双载体电极的催化活性最高.

2. 由于纳米碳管具有粒径小、比表面大和容易分散等特点,采用简单的浸渍还原法可以在碳管表面获得高分散、低载量的 Pt 纳米粒子,纳米碳管负载 Pt 催化剂的双载体氧电极,即使在低 Pt 负载量下 ( $45.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) 也明显改善氧还原的电催化活性,电化学阻抗研究表明,载 Pt 与未载 Pt 双载体电

极过程均受氧在薄液膜中的扩散控制.

## 参 考 文 献

- [1] Antolini E, Giorgi L, Pozio A, *et al.* *J. Power Sources*, 1999, **77**: 136
- [2] Song H K, Jung Y H, Lee K H, *et al.* *Electrochimica Acta*, 1999, **44**: 3513
- [3] Mario M, Orecchia C, Strano M, *et al.* *Electrochimica Acta*, 2000, **46**: 423
- [4] Wang X, Hsing I M, Yue P L. *J. Power Sources*, 2001, **96**: 282
- [5] Song J M, Cha S Y, Lee W M. *J. Power Sources*, 2001, **94**: 78
- [6] Neergat M, Shukla A K. *J. Power Sources*, 2002, **104**: 289
- [7] Chen W X (陈卫祥), Wu G T (吴国涛), Wang C S (王春生). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 88
- [8] Lü D Y (吕德义), Xu L P (徐丽萍), Xu Z D (徐铸德), Ge Z H (葛忠华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 118
- [9] Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A, *et al.* *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 154
- [10] Che G L, Lakshmi R B, Fisher E R, *et al.* *Nature*, 1998, **393**: 346
- [11] Paganin V A, Oliveria C L F, Ticianelli E A, *et al.* *Electrochimica Acta*, 1998, **43**: 3761
- [12] Arai H, Muller S, Haas O. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 3584
- [13] Fabrius G, Kontturi K. *Electrochimica Acta*, 1997, **36**: 333
- [14] Bultel Y, Genies L, Antoine O, *et al.* *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **527**: 143