

文章编号:1673-9981(2010)04-0463-04

氮掺杂碳气凝胶负载钴电催化剂的性能研究*

陈胜洲¹, 杨伟², 王松清¹, 刘自力¹, 林维明^{1,2}

(1. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:以三聚氰胺、甲醛为单体,硝酸钴为金属前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了氮掺杂的有机气凝胶,在氩气气氛中高温炭化制得氮掺杂碳气凝胶负载钴氧还原电催化剂(Co-CA-N).使用XRD、元素分析、全自动比表面积及微孔分析等方法对催化剂结构进行了表征.在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中应用循环伏安法和旋转圆盘电极检测催化剂氧还原活性,用商品PtRu/C作为阳极催化剂,自制Co-CA-N为阴极催化剂,采用喷涂法制备了膜电极,并组装了DMFC单电池,考察了Co-CA-N对DMFC单电池性能的影响.实验结果显示:Co-CA-N具有较好的氧还原催化活性.

关键词:钴;氮掺杂;氧还原反应;电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有能量密度高、环境友好等优点,因而被认为是未来便携电子产品的主要替代能源之一^[1-2].目前DMFC阴极催化剂主要使用Pt或者Pt基合金催化剂,由于Pt资源匮乏,价格昂贵,造成电池成本过高,严重阻碍了DMFC的商业化.同时甲醇渗透导致阴极Pt催化剂上发生电氧化,产生“混合电位”,且甲醇氧化产生的毒性中间体易使催化剂中毒,严重影响电池的输出性能.因此开发高活性的耐醇非贵金属氧还原催化剂是目前DMFC研究的关键问题之一.

1964年Jasinski^[3]使用含氮金属大环化合物作为氧还原电催化剂,而后众多学者对含氮非贵金属氧还原催化剂进行了大量的研究^[4],在催化剂的制备方法和提高氧还原催化活性方面取得较大进展^[5].碳气凝胶是一种新型的多孔碳纳米材料,通过控制溶胶-凝胶过程中催化剂浓度和溶剂浓度及其它制备条件,可对碳气凝胶颗粒的尺寸和孔径分布进行调节,因此在催化应用方面,碳气凝胶具有很大的吸引力^[6].

众多学者研究发现碳载体中N含量是影响氧还原催化剂活性的关键因素^[7].本文采用三聚氰胺、

甲醛、硝酸钴为原料,制备了高含氮量的碳气凝胶负载钴氧还原电催化剂,并研究了催化剂的氧还原电催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将三聚氰胺及甲醛以摩尔比1:4混合并与适量的蒸馏水一起加入反应器中,以NaOH作初始反应催化剂,于70℃搅拌,待三聚氰胺完全溶解后加入一定量的硝酸钴^[8].硝酸钴的加入量为2%,4%,8%(Co/C质量比).然后使用盐酸将溶液pH值调至1.8.将盛有溶液的烧杯放入不锈钢容器密封,在室温下放置五天,形成三聚氰胺甲醛湿凝胶.多次使用丙酮将湿凝胶中的水彻底置换,在40℃下真空干燥.然后在700℃下氩气气氛中高温炭化,即得氮掺杂碳气凝胶负载钴催化剂,根据钴含量不同分别记为Co-CA-N2,Co-CA-N4,Co-CA-N8.

1.2 催化剂电性能测试

称取10 mg Co-CA-N催化剂与1 mL分散溶

收稿日期:2010-10-18

* 基金项目:国家自然科学基金(21076048);广东省科技计划项目(2009B011000022);广州市科技计划项目(2009J1-C431-1)

作者简介:陈胜洲(1967—),男,湖北人,教授,博士.

液,配成 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的催化剂悬乳液,其中 $\varphi(\text{乙醇}) = 20\%$, $\varphi(\text{Nafion}) = 6.25\%$ (即 $w(\text{Fluka}) = 5\%$ 的混合溶液),然后超声 15 min,形成均匀墨状浆液.将玻碳电极(直径为 6 mm)用 Al_2O_3 抛光粉抛光,分别在无水乙醇和二次去离子水中超声清洗,清洗后自然晾干.取 $10 \mu\text{L}$ 催化剂悬乳液均匀涂覆在玻碳电极上,用红外灯烤干即可,即为工作电极.

本实验中电化学测试采用传统三电极体系,自制催化剂涂覆在玻碳电极上作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极.电解质溶液为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液,实验温度为 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.采用循环伏安法和旋转圆盘电极测试,扫速为 50 mV/s .

1.3 DMFC 单电池测试

使用商用 PtRu/C(Johnson Matthey Inc.)作为阳极催化剂,PtRu 载量为 0.35 mg/cm^2 ,阴极催化剂为自制 Co-CA-N,金属载量为 10 mg/cm^2 ,质子交换膜采用 Nafion 117 膜(DuPont),根据文献[9]制备 MEA 膜电极,组成单电池.电池运行条件为甲醇浓度 2 mol/L ,甲醇流速 1 mL/min ,氧气流速 100 mL/min ,温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 结构测试

称取 0.1 g 样品,加热真空干燥后,采用 Micromeritics ASAP2020M 型吸附仪通过低温 N_2 吸附等温线测定样品的 BET 比表面积.

催化剂体相有机元素分析采用 Elementar Vario EL III 元素分析仪检测,分析催化剂中 C,H 和 N 元素含量.将粉末样品在样品槽中压平,采用 XD-3 型射线衍射仪型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司)进行 XRD 测试.测试条件为 Cu 靶激发的 $K\alpha$ 辐射为射线源,管压为 36 kV ,电流为 20 mA ,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$.

2 结果及讨论

2.1 结构测试

样品在氩气气氛中炭化后,凝胶质量急剧减小.Co-CA-N2,Co-CA-N4 及 Co-CA-N8 的失重率分别为 90.73% , 90.41% 和 89.79% .这可能是由于三聚氰胺和甲醛的聚合不完全造成的,在炭化的过程中未聚合的物质挥发后随气流排出.元素分析结果显示,Co-CA-N 中各元素含量分别为 $w(\text{C}) =$

81.16% , $w(\text{H}) = 1.67\%$, $w(\text{N}) = 2.54\%$.不同钴金属含量的样品中各元素含量相差不大.

根据 Co-CA-N2,Co-CA-N4 及 Co-CA-N8 中各元素含量,经过计算得出催化剂金属含量.催化剂中 Co 元素的质量分数分别为 5.74% , 10.12% 和 14.21% .

低温 N_2 吸附测定 Co-CA-N2,Co-CA-N4 及 Co-CA-N8 的 BET 比表面积分别为 $329.21 \text{ m}^2/\text{g}$, $324.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $314.57 \text{ m}^2/\text{g}$,相差不大.

图 1 为 Co-CA-N 催化剂的 XRD 图谱.经检测,不同 Co 含量的 Co-CA-N 催化剂 XRD 图谱特征峰无太大差别.如图所示,氮掺杂碳气凝胶负载钴与李赏等人^[10]使用硝酸钴与乙二醇共溶后热解制得钴化合物的特征峰相一致.

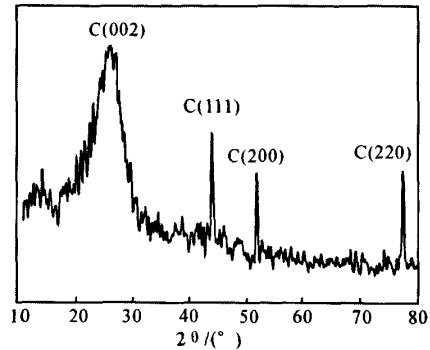


图 1 Co-CA-N 催化剂的 XRD 图谱

2.2 氧还原催化性能测试

图 2 所示为 Co-CA-N 催化剂在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中的循环伏安图.测试前分别使用高纯氮和高纯氧通入 H_2SO_4 溶液鼓泡 10min.循环伏安测试结果显示,不同 Co 含量的催化剂循环伏安图相差不大,但阴极电流在 O_2 饱和时都明显加大,说明 Co-CA-N 对氧还原具有催化活性.另外在 O_2 饱和的 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中重复 500 个循环后,循环伏安图谱没有明显变化,表明 Co-CA-N 催化剂具有较好的稳定性.

由于氧还原电流受动力学影响很大,因此采用旋转圆盘电极对 Co-CA-N 催化剂电极的氧还原进行动力学研究.旋转圆盘电极测试采用 CHI760 电化学工作站和旋转圆盘电极配合使用.图 3 为不同 Co 含量的 Co-CA-N 催化剂在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中转速为 900 r/min 的极化曲线,扫描前分别通入高纯氮或高纯氧.结果显示极化电流随催化剂

中 Co 含量增加呈先增加后减少的趋势,这说明催化剂中金属含量存在一个最佳值,当金属含量超过这一最佳值,催化活性将会急剧下降^[11].

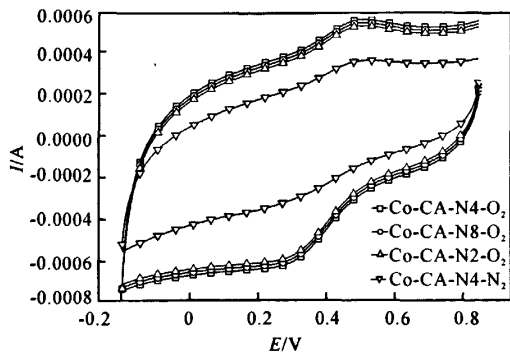


图2 Co-CA-N 在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图

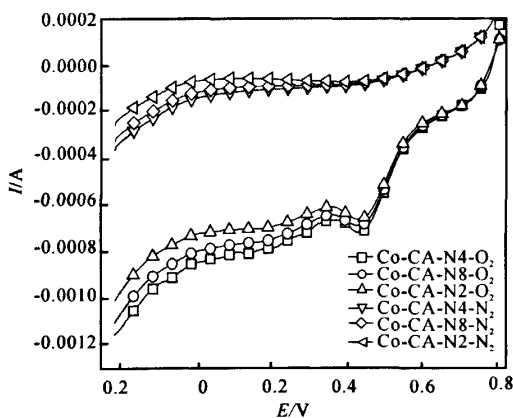


图3 不同 Co 含量的 Co-CA-N 在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中转速为 900 rpm 时的极化曲线

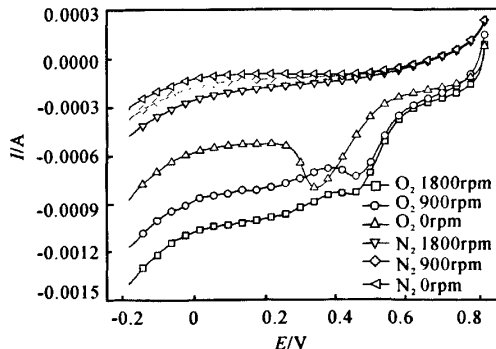


图4 Co-CA-N4 在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中不同转速的极化曲线

图 4 为 Co-CA-N4 在不同转速下 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的极化曲线,扫描前分别通入高纯氮或高纯氧. Co-CA-N 在高转速下,在 0.7~0.4 V 氧还原电位区间,随转速的增加,氧还原电流增加,在 1800 r/min 时呈现氧还原极限电流,表明在此电位区间氧还原受氧气的扩散控制.

2.3 DMFC 单电池性能测试

使用效果最好的自制 Co-CA-N4 催化剂作为 DMFC 单电池的阴极催化剂,考察催化剂对单电池性能的影响. 阳极催化剂为商用 PtRu/C (Johnson Matthey), 阳极催化剂载量为 0.35 mg/cm², 阴极催化剂载量为 10 mg/cm². 图 5 为 DMFC 单电池电流密度与放电电压和功率密度曲线,结果显示 DMFC 单电池具有较好的性能,含 Co-CA-N 催化剂的 DMFC 单电池最高功率密度分别为 53.16 mW/cm², 电流密度为 240 mA/cm² 时,单电池放电电压分别为 0.218 V. 由此可见,氮掺杂碳气凝胶负载非贵金属是 DMFC 的一种极具潜力的阴极催化剂.

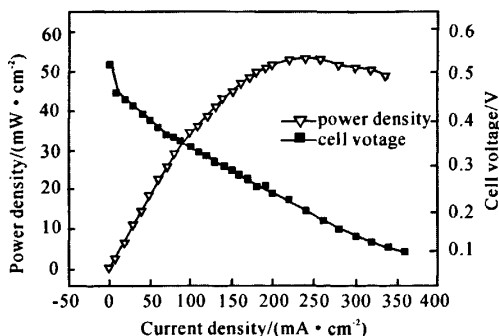


图5 直接甲醇燃料电池单电池性能

3 结论

使用三聚氰胺、甲醛、硝酸钴制备了 N 掺杂碳气凝胶负载 Co 催化剂,测试了其阴极氧还原催化活性. 在酸性条件下,Co-CA-N 催化剂显示出较好的氧还原催化活性. 在实验条件下进行 DMFC 单电池测试,单电池最高功率密度分别为 53.16 mW/cm², 电流密度为 240 mA/cm².

参考文献:

[1] LIU H, SONG C, ZHANG L, et al. A review of anode

- catalysis in the direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155:95-110.
- [2] 杨伟,陈胜洲,邹汉波,等. 氮掺杂非贵金属氧还原催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(11):1010-1014
- [3] JASINSKI R. A new fuel cell cathode catalyst [J]. *Nature*, 1964, 201:1212-1213.
- [4] ZHANG L, ZHANG JJ, WILKINSON D P, et al. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2):171-182.
- [5] BEZERRA CICERO W B, ZHANG L, LEE K C, et al. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(15):4937-4951.
- [6] DU H D, LI B H, KANG F Y, et al. Carbon aerogel supported Pt-Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells [J]. *Carbon*, 2007, 45(2):429-435.
- [7] CHENG X, SHI Z, NANCY G, et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination; Impacts, mechanisms and mitigation [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2):739-756.
- [8] NGUYEN M H, DAO L H. Effects of processing variable on melamine-formaldehyde aerogel formation [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225(1):51-57.
- [9] CHEN S Z, YE F, LIN W M. Effect of operating conditions on the performance of a direct methanol fuel cell with PtRuMo/CNTs as anode catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15):8225-8233.
- [10] 李赏,周彦力,邱鹏,等. Co基非贵金属催化剂的制备及其氧还原催化性能[J]. *科学通报*, 2009, 54(7):881-887
- [11] BRON M, FIECHTER S, HILGENDORFF M, et al. Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(2):211-216.

Study on properties of cobalt electrocatalysts supported on N-doped carbon aerogel composites

CHEN Sheng-zhou¹, YANG Wei², WANG Song-qing¹, LIU Zi-li¹, LIN Wei-ming^{1, 2}

¹ (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: N-doped carbon aerogel composites were obtained from organic aerogels prepared with melamine, formaldehyde, and cobalt nitrate, followed by carbonization. The activity of the electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) was investigated using cyclic voltammeter (CV) and the rotating disk electrode (RDE) technique in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution. Single cell was constructed using PtRu/C (Johnson Matthey Inc) as anode catalyst, the self-made Co-CA-N as cathode catalyst, the treated Nafion 117 membrane (DuPont) as proton exchange membrane. The fuel cell performance of single cells with the electrocatalysts was examined under actual DMFC conditions. Cobalt supported on N-doped carbon aerogels electrocatalysts showed good electrocatalytic activity for the oxygen reduction in acidic solutions.

Key words: cobalt; n-doped; oxygen reduction reaction; electrocatalysis