

## Co 纳米颗粒的微乳法制备及对乙醇阳极氧化的催化性能研究

黄 玉 周德璧\* 程 翔 齐 巍

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用微乳法制备得到 Co 的纳米颗粒, X 射线衍射和透射电镜分析显示产物平均粒径为 15 nm, 粒度分布均匀。用循环伏安、计时电流和交流阻抗方法测试了制备得到的 Co 纳米材料的电化学性能。实验结果表明, Co 纳米颗粒对常温下碱性介质中乙醇的电化学氧化有显著的催化效果。

**关键词:** 钴; 微乳法; 乙醇电催化; 计时电流; 交流阻抗

中图分类号: O614.81+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)03-0412-05

### Preparation and Anodic Electrocatalytic Properties of Co Nano-Particles Made by Microemulsion

HUANG Yu ZHOU De-Bi\* CHENG Xiang QI Wei

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract:** Co nano-particles were prepared by microemulsion process. XRD and TEM measurements indicated that the average diameter of Co particles was 15 nm and particle size distribution was uniform. Cyclic voltammetry, chronoamperometry and EIS were used to test the performance of Co as electrocatalyst. It was indicated that the Co nano-particles exhibited a significant catalytic activity for electrochemical oxidation of ethanol in alkaline medium at room temperature.

**Key words:** Cobalt; microemulsion; ethanol electro-catalytic; chronoamperometry; EIS

直接乙醇燃料电池(DEFEC)具有结构简单、能量密度高、燃料便于携带和储存、环境友好等优点, 特别适宜作便携式电源, 具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。乙醇不仅可以通过农作物中含糖有机物发酵大量生产, 也可以从生物物质中获得, 来源广泛, 是可再生资源<sup>[2]</sup>。与甲醇相比, 乙醇的能量密度更高(8.01 kWh·kg<sup>-1</sup> vs 6.09 kWh·kg<sup>-1</sup>), 乙醇完全氧化成二氧化碳涉及到 12 个电子的转移过程, C-C 键断裂以及更多的吸附中间体, 与甲醇完全电氧化的 6 电子转移过程相比, 反应更困难, 过程复杂, 中间产物多, 极易引起催化剂中毒, 过程更加复杂<sup>[3]</sup>。探索新型的高活性, 耐 CO 的高效阳极催化剂和提高催化剂对乙醇氧化的

电催化活性是直接醇类燃料电池的研究热点<sup>[4]</sup>。

近年来, 国内外对贵金属催化剂的研究比较多, 主要集中在 Pt 等贵金属上, 而 Pt 对乙醇氧化的电催化是一个自中毒反应, 乙醇氧化生成的中间产物易使 Pt 催化剂中毒。通常向贵金属中添加第 2 或第 3 种元素(如 Ru, Sn 等)制备二元或三元合金催化剂, 提高乙醇氧化的电催化活性和抗 CO 等中间产物中毒的能力, 并以碳为载体。一些研究发现氧化物负载金属 Pt 也是有效的乙醇电催化氧化催化剂<sup>[5]</sup>, 如水合 RuO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>, SnO<sub>2</sub><sup>[7,8]</sup>和 WO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>等通过与 Pt 协同作用, 提高了对乙醇或甲醇电氧化的催化活性。最近, Xu 等<sup>[10]</sup>又发现 Pt-CeO<sub>2</sub>/C 催化剂在碱性溶液中对乙醇氧化

收稿日期: 2008-07-15。收修改稿日期: 2008-11-05。

\*通讯联系人。E-mail: zhoudb@mail.csu.edu.cn

第一作者: 黄 玉, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 化学电源。

具有较高的活性。但是贵金属的成本很高,为了减少Pt催化剂的成本,实现商业化,仍然要开发非贵金属作为催化剂<sup>[11,12]</sup>。近年来非贵金属催化剂的开发很令人感兴趣,主要在于非贵金属催化剂的稳定性和电极性能方面取得突破,研究低成本的非贵金属的催化材料对于燃料电池的商业化具有重大的意义<sup>[11]</sup>。Chu和Jiang<sup>[13]</sup>等研究了热处理的四苯基金属电催化剂HT-MTPP、HT-M<sub>1</sub>TPP/M<sub>2</sub>TPP,如HT-FeTPP/CoTPP和HT-FeTPP/CuTPP。Faubert<sup>[14]</sup>用较为简单的前驱体Fe(OH)<sub>2</sub>C制备了Fe基催化剂。Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>、M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>、Mo<sub>6-x</sub>M<sub>x</sub>X<sub>8</sub>三类催化剂在国外研究也较多,如Fischer<sup>[15]</sup>制备的Mo<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>等催化剂。近年来意大利专利<sup>[16]</sup>也介绍过关于非贵金属催化剂这方面的研究。

本实验室对乙醇阳极非贵金属催化剂的研究做了大量的工作<sup>[17,18]</sup>,使用微乳液法制备得到单质Co。W/O微乳液是在表面活性剂作用下,水溶液高度分散在油相中形成的热力学稳定体系。油水界面上表面活性剂形成有序组合体,水核被表面活性剂单分子层包围,类似“微反应器”,尺寸约5~100 nm,是制备超细粒子理想的介质。微乳法已成为合成纳米微粒的一种有效的方法,制备的纳米材料不仅可以实现粒径可控,而且可以实现形貌可控<sup>[19]</sup>,将制备得到的Co加载到XC-72R上,制备成由XC-72R载的乙醇电催化氧化的阳极催化剂,采用XRD和TEM对所制备的催化剂进行了表征,利用循环伏安、计时电流和交流阻抗电化学方法研究了电催化剂对乙醇电化学氧化的催化效果。实验结果表明所制阳极催化剂对乙醇电催化氧化具有很明显的催化效果。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米催化剂材料的制备

用化学还原的方法在微乳液体系中来制备催化剂Co,根据W/O微乳液法的原理,微乳液由4部分构成:油相(环己烷)、表面活性剂(TritonX-100)、助表面活性剂(异丙醇)、水相(过渡元素的氯化盐或还原剂溶液)。本实验所使用的油相为环己烷(天津市大茂化学试剂厂),表面活性剂为TritonX-100(上海凌峰化学试剂有限公司),助表面活性剂为异丙醇(湖南师大化学试剂厂),水相为CoCl<sub>2</sub>(河南焦作市化工三厂)溶液,KBH<sub>4</sub>(天津市化学试剂三厂)的一定浓度溶液。以CoCl<sub>2</sub>-TritonX-100-异丙醇-环己烷和KBH<sub>4</sub>-TritonX-100-异丙醇-环己烷制备2份平行的微乳液,搅拌10 min,然后滴加异丙醇,使微乳液变得澄

清透明。分别通入氮气10 min,排除微乳液中的空气。将含KBH<sub>4</sub>的微乳液以每秒2滴的速度滴入含CoCl<sub>2</sub>微乳液中,整个反应的过程都是在通入氮气的环境下,并伴随着强烈的搅拌。反应完成后,在氮气的气氛中继续搅拌15 min,将所得混合溶液离心分离后,用丙酮(天津市大茂化学试剂厂)和无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂)将沉淀各洗3次,每次均离心分离。将最后得到的产物放到真空干燥箱中干燥24 h,温度为40℃。

### 1.2 物相表征

采用D/Max2500PC型X射线衍射仪(日本理学)测试了用微乳液法合成的单质Co的晶相结构特征,扫描时采用Cu K $\alpha$ 辐射,波长0.154 056 nm,管压40 kV,管流300 mA,以连续方式采样,扫描速率4°·min<sup>-1</sup>。

采用JEM-2000EX型透射电镜(日本理学)对金属单质的分布状况和晶粒尺寸进行了观察。2种微乳液混合生成的单质Co微粒经过丙酮、无水乙醇洗涤后,去掉了Co表面包覆的大部分有机物质,得到相对较纯的Co粉末,采用透射电镜观察其形貌。

### 1.3 电极制备和电化学性能表征

将一定量制备好的金属Co粉末和作为催化剂载体的Vulcan XC-72R碳黑,放入玛瑙研钵中研细,然后加入浓度为60%的聚四氟乙烯(PTFE),PTFE、碳黑和金属粉末的质量比为1:3:1,研磨好后,用滚压机压片,制得Co/Vulcan XC-72R电极(简称Co/C电极),电极表观面积为1.0 cm<sup>2</sup>,将电极放于真空干燥箱中在40℃下干燥5 h。

电解池采用三电极体系,以上述过程制备的电极为工作电极,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为面积1.0 cm<sup>2</sup>铂片。在CHI604B型电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行测试。室温下测试了Co/C电极分别在氢氧化钾溶液和乙醇溶液中的循环伏安曲线(扫速10 mV·s<sup>-1</sup>),扫描范围为-0.4~0.4 V(vs SCE)。并在0.3 V电位下测试其计时电流和交流阻抗。交流阻抗的偏置电压为0.3 V,频率范围为0.01~10<sup>5</sup> Hz,振幅10 mV。

实验中电解液采用3种溶液,第1种是1 mol·L<sup>-1</sup>的氢氧化钾溶液;第2种电解液为含0.5 mol·L<sup>-1</sup>乙醇和1 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钾的溶液。第3种电解液为含1 mol·L<sup>-1</sup>乙醇和1 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钾的溶液。由于乙醇容易挥发,每次实验前乙醇溶液都重新配制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

对制备出的产物进行 XRD 表征, XRD 图如图 1 所示。将各衍射峰位置和相对强度与 PDF 标准卡对照可知, 在大约  $46^\circ$ 、 $52.8^\circ$ 、 $80^\circ$  等处出现的峰与单质 Co 的特征峰符合, 说明产物为单质 Co。但衍射峰不尖锐, 原因可能是 Co 的粉末粒子细小使衍射峰宽化的结果。XRD 图谱说明在微乳液体系中可以合成单质 Co, 且合成的产物经过无水乙醇和丙酮的洗涤后也能在很长的时间内保持稳定, 不易被氧化。

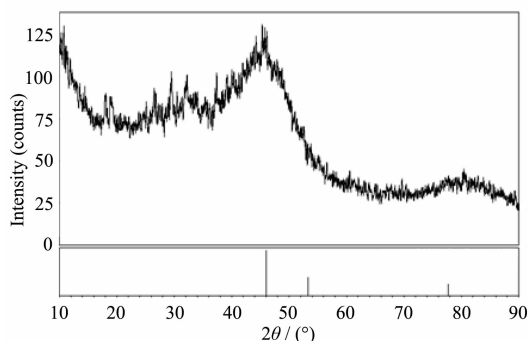


图 1 纳米单质 Co 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Co nanoparticle

### 2.2 TEM 分析

图 2 为产物的 TEM 检测照片, 如图可见, 产物中存在粒状微球, 微粒多以单粒子形式存在, 有少部分为团聚态。灰色圆形中的细小黑点为原位还原生成的 Co 微粒, 微粒呈球形, 粒径为 15 nm 左右, 且比较均匀。水核周围存在的丝状暗影为残留的少量表面活性剂。表面活性剂和助表面活性剂附着在颗粒

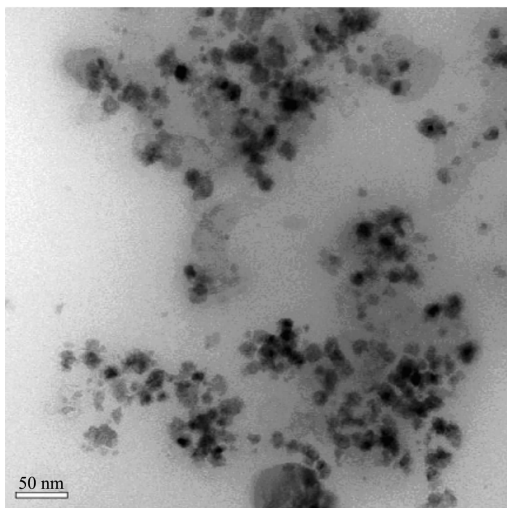


图 2 Co 纳米微粒的 TEM 照片

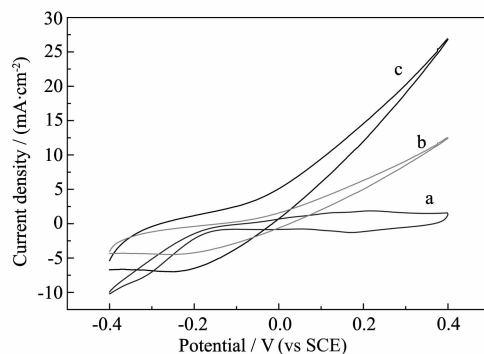
Fig.2 High-resolution TEM image of Co nanoparticles

粒的表面形成一个保护层以防止粒子的碰撞和聚合, 减少了团聚, 制备出的颗粒分散性好。电镜照片表明原位反应生成了 Co 纳米颗粒, 也说明反相微乳液体系中存在水相“纳米反应器”。

### 2.3 电化学分析

#### 2.3.1 循环伏安法测试

图 3 为 Co/C 电极分别在空白氢氧化钾溶液和不同浓度的乙醇溶液中的循环伏安曲线。由图可见, 在 0.4 V 电位下曲线 a ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾溶液) 具有较小的电流密度, 仅为  $1.37 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 在正向扫描过程中电流随电位的变化不大。曲线 b 和曲线 c 分别在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾溶液中加入  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液的体系中得到。可以看出, 随着乙醇浓度的增加, 在阳极扫描过程中, 当电位正移到  $-0.1 \text{ V}$  时, 电流密度有明显的增大趋势, 在  $-0.1 \sim 0.4 \text{ V}$  范围内没有观察到氧化峰, 当电位为 0.4 V 时, 在曲线 b 中氧化电流密度达到  $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 在曲线 c 中, 电流密度已达到  $27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 与没有添加乙醇的体系比较, 电流密度的增大, 是由于乙醇的氧化。



a:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH; b:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH;  
c:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH

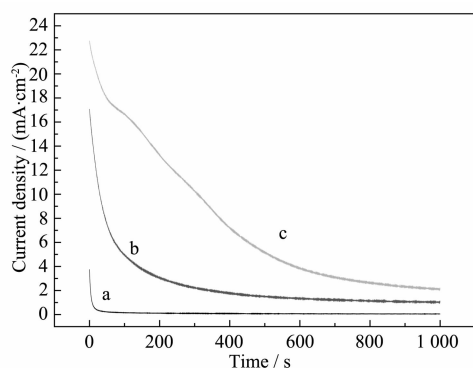
图 3 Co/C 电极分别在不同电解质测定的循环伏安曲线

Fig.3 Comparison of the cyclic voltammograms of the Co/C electrode in different electrolytes

#### 2.3.2 计时电流法测试

图 4 为 Co/C 电极分别在氢氧化钾溶液和不同含量乙醇溶液中 0.3 V 电位下的计时电流曲线, 防止氧析出电流的干扰, 控制电位为 0.3 V (vs Hg/HgO)。由图可知, 在曲线 a ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾溶液) 中计时电流密度很小, 随着乙醇浓度的增大, 曲线 b ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾 +  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液) 和曲线 c ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾 +  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液) 的计时电流密度显著增大, 证实了 Co 对乙醇电化学氧化的





a:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ ; b:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ ;  
c:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$

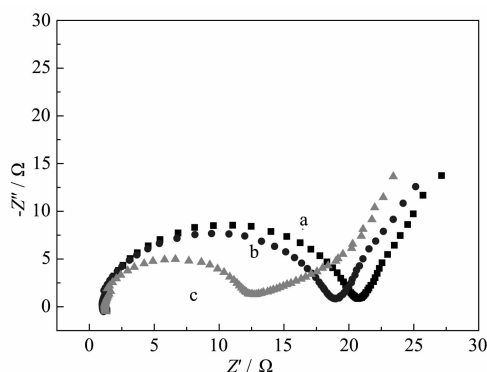
图4 Co/C 电极分别在不同电解质溶液中 0.3 V 电位下的计时电流曲线

Fig.4 Chronoamperometric curves of Co/C electrode recorded in different electrolytes at 0.3 V

催化效果。在乙醇溶液中,随着时间的延长计时电流密度不断下降。原因是乙醇在 Co/C 电极上发生电化学氧化,由于乙醇分子比较复杂,很难发生完全氧化,部分氧化生成的中间产物会吸附在电极表面,使催化剂与乙醇的接触面积减小,从而导致计时电流密度的下降。

### 2.3.3 电化学阻抗测试

图5为 Co/C 电极分别在不同浓度乙醇溶液和氢氧化钾溶液中 0.3 V 电位下的交流阻抗图谱。Nyquist 图谱的形状为 1 个半圆和 1 个斜线相连的形状,说明整个电极在 0.3 V 电位下表现出电极反应的电化学反应和扩散反应共同控制的现象。从图



a:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ ; b:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ ;  
c:  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$

图5 Co/C 电极分别在不同含量乙醇溶液和氢氧化钾溶液 0.3 V 电位下的交流阻抗图谱

Fig.5 EIS curves of Co/C electrode recorded in different content of ethanol solutions and KOH solution at 0.3 V

中看出图形基本相似,说明他们在反应机理上是一致的。在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾溶液中,电化学阻抗比较大,随着乙醇浓度的增大,电荷迁移阻抗减小,整个 Nyquist 图半圆的直径比在氢氧化钾溶液中半圆的直径小,可知电化学反应电阻明显小于在氢氧化钾溶液中的电阻,进一步证实了 Co 对乙醇的电化学氧化有催化效果。

## 3 结论

采用微乳液法制得纳米级的 Co 单质。XRD 和 TEM 结果显示得到了平均粒度为 15 nm、粒度分布均匀的 Co 纳米颗粒。采用循环伏安、计时电流和交流阻抗方法测试了所得产物在常温下氢氧化钾溶液中和乙醇溶液中的电化学性能。循环伏安结果表明:与氢氧化钾溶液相比较,在乙醇溶液中,阳极电流密度在 0 V 左右开始明显增大,表明乙醇分子发生了氧化。计时电流和交流阻抗结果进一步证实了 Co/C 电极对乙醇电化学氧化的催化效果。在乙醇溶液中 0.3 V 电位下,Co/C 电极的计时电流密度较氢氧化钾溶液中的计时电流密度显著增大,电荷迁移电阻也显著减小。Co/C 对乙醇电化学氧化有良好的催化作用。

## 参考文献:

- [1] YI Bao-Lian (衣宝廉). *Fuel Cell: A High Efficient and Environmental Friendly Generator* (燃料电池:高效、环境友好的发电方式). Beijing: Chem. Ind. Press, 2000.
- [2] Wang Z B, Yin G P, Zhang J, et al. *J. Power Sources*, 2006, 160:37~43
- [3] SONG Shu-Qin (宋树芹), CHEN Li-Kang (陈利康), LIU Jian-Guo (刘建国), et al. *Electrochemistry (Dian Huaxue)*, 2002, 8 (1):105~110
- [4] Zhou W, Zhou Z, Song S, et al. *Appl. Catal. B*, 2003, 46(2): 273~279
- [5] CHEN Xian-Xue (陈先学), LU Jian-Shu (卢建树), WANG Li-Na (王丽娜), et al. *Chinese Battery Industry (Dianchi Gongye)*, 2004, 9(1):41~44
- [6] Xiao M R, Wilson M S, Gottesfeld S. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(1):L12~L15
- [7] Santos A L, Profeti D, Olivi P. *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 2615~2621
- [8] Jiang H, Sun G Q, Zhou Z H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109:8774~8778
- [9] Raghuveer V, Viswanathan B. *Synthesis. J. Power Sources*,

- 2005,144**:1~10
- [10] Xu C W, Shen P K. *J. Power Sources*, **2005,142**:27~29
- [11] Ye S, Vijn A, Dao L. *J. Electroanal. Chem*, **1996,415**:115~121
- [12] Nalini P S, Swaminatha P K, Hector C M, et al. *J. Power Sources*, **2006,157**:56~63
- [13] Chu D, Jiang R Z. *J. Solid State Inoics*, **2002,148**(3~4):591~595
- [14] Fuabert G, Côté R, Guay D, et al. *J. Elechtrochim. Acta*, **1998**, 43(14~15):1969~1984
- [15] Fischer C, Alonso V N, Fiechter S, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **1995,25**:1004~1008
- [16] Bert P, Como, Bianchini C, et al. *US 0058500*, 2006[*Patent Application Publication*. **2006,10**,532030].
- [17] ZHOU De-Bi(周德璧), TU Sai-Qi(屠赛奇) REN Zhi-Wei(任志伟), et al. *Journal of Central South University: Science and Technology (Zhongnan Daxue Xuebao (Zhiran Kexue Ban))*, **2007,38**(4):706~710
- [18] CUI Li-Li(崔莉莉), ZHOU De-Bi(周德璧), QU Jun-Lin(曲军林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007,23**(11):1970~1974
- [19] Yates M Z, Ott K C, Birnbaum E R. *Angew Chem.-Int Ed.* **2002,41**:476~478