

超细 Ni, Co-石墨层间化合物的制备 及其电极催化性能^①

杨松青 胡耐根 陈阳国

(中南工业大学冶金物理化学与化学新材料研究所, 长沙 410083)

杨立阳

(深圳中金实业股份有限公司, 深圳 518000)

摘 要 采用二步法先合成钾的石墨层间化合物, 然后再通过它合成 Co, Ni 系石墨层间化合物。化学分析、X 射线衍射、X 射线光电子能谱及透射电镜的分析结果表明, 这些化合物中金属主要以正 2 价形态存在, 化合物的粒度为纳米级。用微电极测试了它们在 KOH 溶液中对氧还原的催化活性, 发现 C₄₈Co 及 C₄₈Ni 为好, 尤以 C₄₈Co 为优; 加入 C₄₈Co 的气体扩散电极的电流密度, 比未加的高 68 倍。用旋转圆盘电极研究了对氧的还原过程, 发现该过程同时受扩散与化学反应两种作用的混合控制, 反应电子数为 2。

关键词 镍 钴 石墨层间化合物

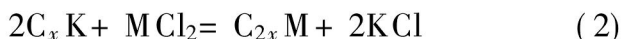
中图法分类号 O 613.71 O 614.81

虽然石墨层间化合物的合成颇早^[1], 但由于当时没有找到应用而被搁置, 现在则发现了石墨层间化合物的许多优良性质及其广泛的应用前景而成为化学家、物理学家、材料科学家的研究课题。为了寻找更好的氧阴极还原材料, 作者在探索了基本碳素材料—碳毡及膨化石墨的电极催化性能以后^[2], 又进行了金属-石墨层间化合物的制备及其催化性能的研究, 这里报告关于 Ni 和 Co 的石墨层间化合物的研究结果。

1 Ni, Co 的石墨层间化合物合成与检测

用纯钾与石墨反应先制备碱金属石墨层间化合物^[3, 4], 然后通过碱金属石墨层间化合物来制备 Ni, Co 石墨层间化合物, 其反应过程

可以表示为:



式中 M 为 Co 或 Ni。

对合成产物组成的化学分析为燃烧法确定碳量, 以分光光度法确定 Ni, Co 含量。由于在合成产物的 X 射线衍射分析中, 因合成产物太细小, 未出现衍射峰^[5], 故对合成物进行光电子能谱(XPS)测定。得到 C₁₆Co 的总谱如图 1 所示(C₁₆Ni 的总谱图与 C₁₆Co 的相似), 由图 1 可见 Co 及 Ni 均已进石墨层。对 C₁₆Co 和 C₁₆Ni 的 Co 及 Ni 的 2p 轨道进行精细结构分析^[6], 结果如图 2(a) 和(b) 所示, 由图 2 可知 Co 的 2p_{1/2} 与 2p_{3/2} 轨道的能量差为 15.9eV, 与标准图对照知 Co 为正 2 价, Ni 的 2p_{1/2} 与 2p_{3/2} 轨道的能量差为 17.8eV, 故知其也为正 2 价。对合成的产品还进行了透射电镜(TEM)的测试, 在

① 国家教委博士点基金项目 9253306 收稿日期: 1997- 12- 21; 修回日期: 1998- 02- 16

杨松青, 男, 59 岁, 教授

镜下选择大的团粒拍照, 结果如图3。

2 Co, Ni 石墨层间化合物的电催化性能

所有电化学性质的测试除另有说明外, 均在国产 HDV-7 型恒电位仪、LBZ-3 型 X-Y 函数记录仪及 FD-8 型信号发生器组成的测试系统上完成, KOH 溶液浓度为 1 mol/L , 温度 25°C , 参比电极为 $\text{Hg}/(\text{HgO}, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH})$ 。

2.1 微电极上的循环伏安图

前已报导石墨及膨化石墨微电极上的图形与大电极的结果一致^[2]。在 0.1 mm 的小蚀孔中压入 Co, Ni 的石墨层间化合物粉末形成微电极, 为节省篇幅, 这里只给出 Co 化合物的一组曲线(图4), Ni 的石墨化合物所得的图形与其相类似, 与石墨电极(图4虚线所示)比较 Co, Ni 石墨层间化合物对氧的还原有催化作用。

氧在它们的表面上还原均为完全不可逆过程(只有阴极峰而没有阳极峰)。在同系比较中, 可以看出, C_{48}Co 是 Co 系中催化活性最好的, Ni 系中也是如此。Co, Ni 系层间化合物对氧还原的催化作用与插入量有关, 但并不是插入越多越好; 而不同系比较, 则 Co 系比 Ni 系

的催化活性更好, 而 C_{48}Co 是我们所制备的层间化合物中催化活性最好的。

2.2 用粉末旋转圆盘电极研究 C_{48}Co 对氧还原的催化作用

粉末旋转圆盘电极的特点是在所研究的粉末与金属导体(Pt)之间嵌入了一片防水的乙炔黑组成的软膜, 又称软嵌式粉末旋转电极^[7]。

图5是 O_2 在 C_{48}Co 旋转圆盘电极上还原的伏安曲线, 从图5可以看出峰电流随转速增大而明显增大。对旋转圆盘电极, 在完全浓差极化时有

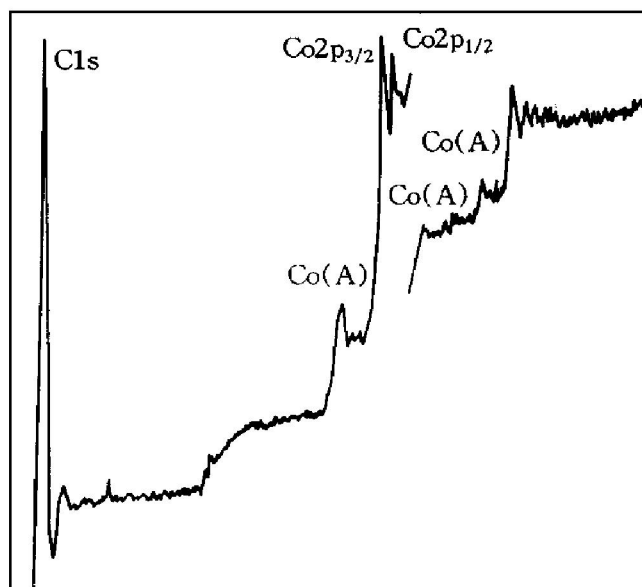


图1 C_{16}Co 的 XPS 图

Fig. 1 XPS spectrum of C_{16}Co

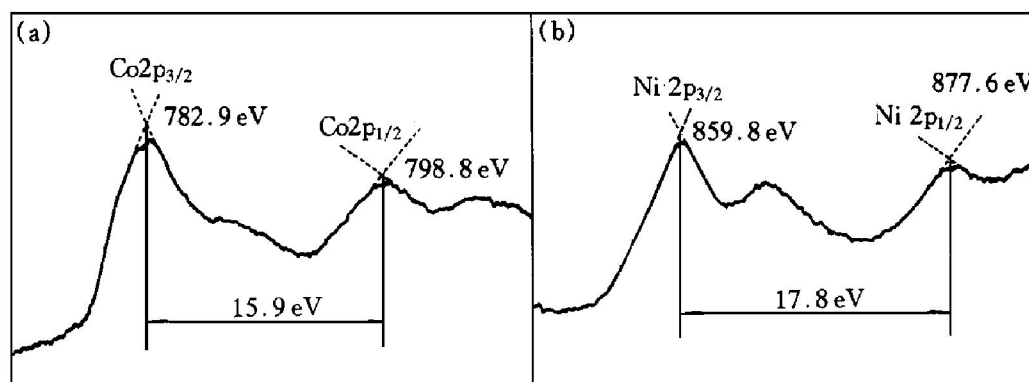


图2 部分石墨层间化合物中 Co 及 Ni 的 2p 轨道能谱图

Fig. 2 XPS spectrum of 2p orbit of $\text{GIC}_s\text{-Co}$ and $\text{GIC}_s\text{-Ni}$

(a) $\text{—C}_{16}\text{Co}$; (b) $\text{—C}_{16}\text{Ni}$

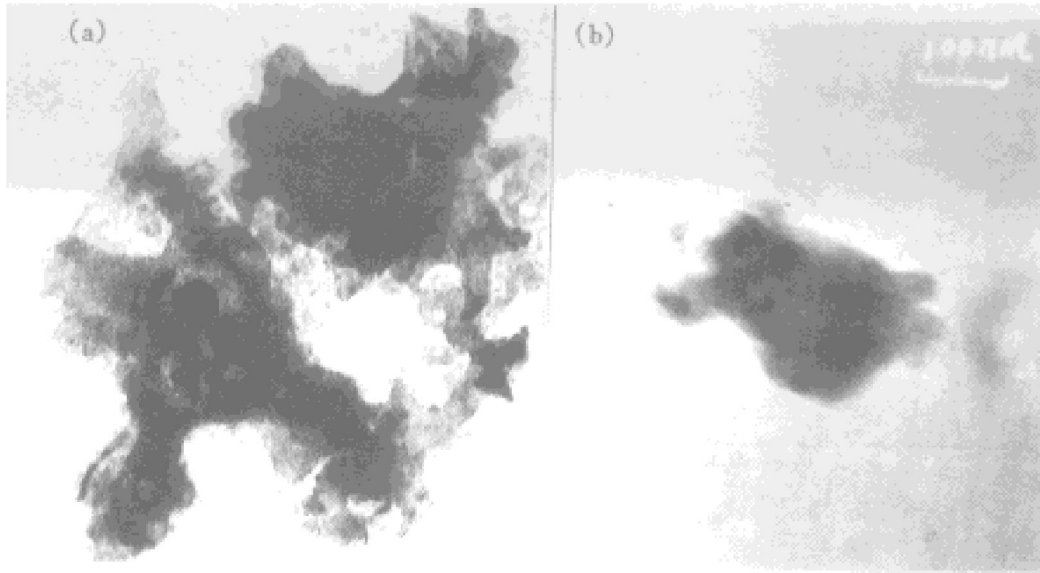


图 3 Co, Ni 的部分石墨层间化合物的 TEM 图

Fig. 3 TEM photographs of some GICs-Co and GICs-Ni

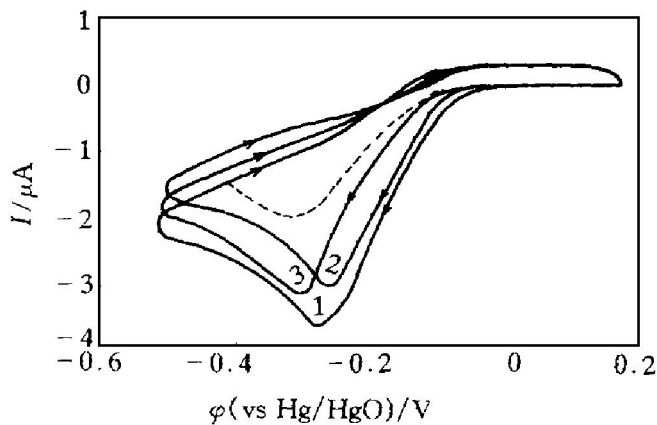
(a) $-\text{C}_{16}\text{Co}$; (b) $-\text{C}_{16}\text{Ni}$ 

图 4 Co 系石墨层间化合物的微电极循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammetry of Co graphite

1— C_{48}Co ; 2— C_{16}Co ; 3— C_{96}Co

$$I_d = 0.62nFD^{2/3}\gamma^{1/6}\omega^{1/2}c^0(\text{O}_2) \quad (3)$$

故 I_d 与 $\omega^{1/2}$ 为通过原点的直线关系, 而在混合控制时有:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_c} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{I_c} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\gamma^{1/6}\omega^{1/2}c^0(\text{O}_2)} \quad (4)$$

式中 I_d 为由扩散控制的电流, I_c 为由电化学反应控制的电流, n 为反应电子数, F 为法拉第常数, D 为扩散系数, γ 为动力粘度, ω 为角速度, $c^0(\text{O}_2)$ 为氧的起始浓度。

氧气在 C_{48}Co 旋转圆盘电极上还原的最大电流与转速的关系, 偏离了直线, 但 $\frac{1}{I_c}$ 对 $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ 的关系曲线(图 6)为直线关系, 这说明电极反应受扩散和电化学反应混合控制。由式(4)可知, 从直线斜率可以求出反应的电子数。从图 6 可以看出 AB , CD , EF (分别出自电位 -0.36 V , -0.23 V 及 -0.18 V) 是三条平行直

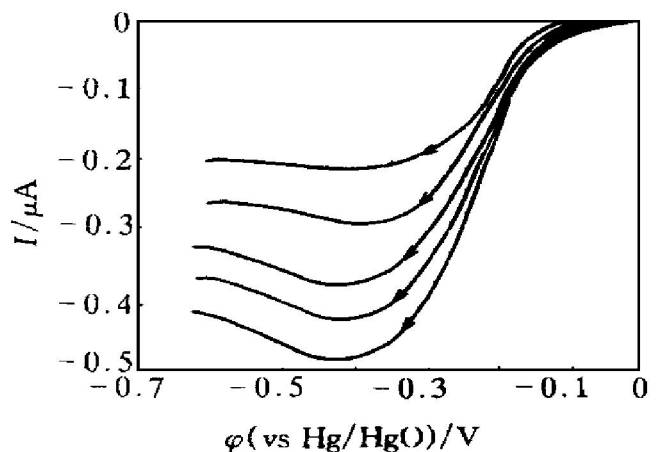
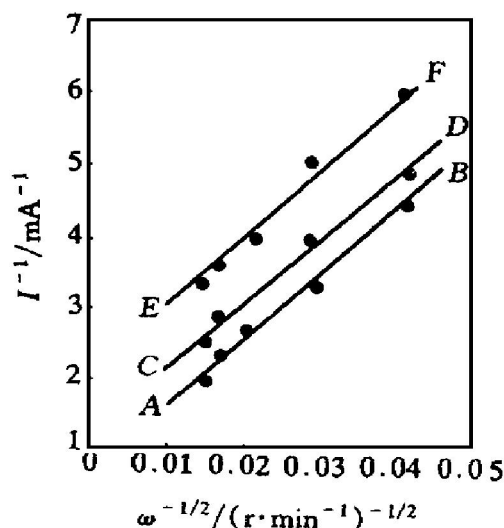
图 5 O_2 在 C_{48}Co 旋转圆盘电极上的伏安曲线

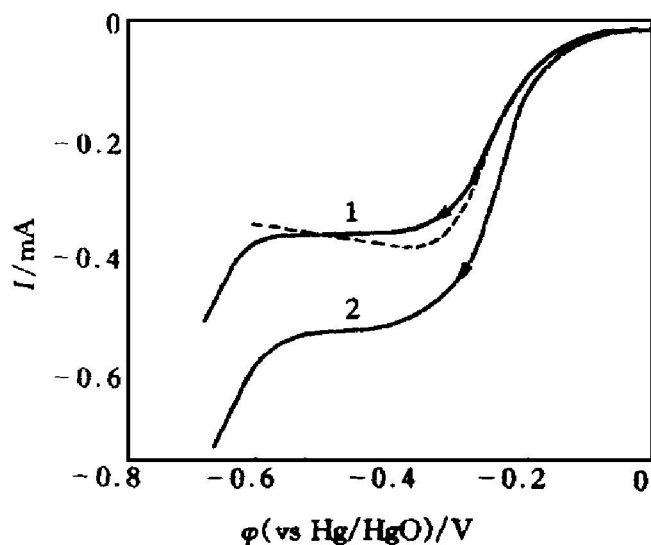
Fig. 5 Voltammetry curves for O_2 on C_{48}Co rotating disk electrode at different rotating speeds
(Sweep rate 2 mV/s)

图6 I_e^{-1} 对 $\omega^{-1/2}$ 作图Fig. 6 Plot of I_e^{-1} vs $\omega^{-1/2}$

线,说明在这三个电势下氧还原反应的电子数是相等的。将文献[8]有关氧的数据,代入式(4)得氧在 $C_{48}Co$ 上的还原反应的电子数 $n = 2.12 \approx 2$ 。

为了考察双氧水的影响,我们在 KOH 溶液中加入 0.005 mol/L 的 H_2O_2 。图 7 是加入 H_2O_2 后的伏安曲线。

从图中我们可以看到在电势约为 -0.6 V 以前电流变化不大,而在约 -0.6 V 电流又开

图7 加入 H_2O_2 的伏安曲线Fig. 7 Voltammetry curves with H_2O_2 Dashed Line—Without H_2O_2 , 1800 r/min;

1—1800 r/min; 2—3600 r/min

始增加,与未加 H_2O_2 的曲线(虚线)比较可知这是因 H_2O_2 进一步还原所致。

2.3 用气体扩散电极研究 $C_{48}Co$ 对氧还原的电催化作用

2.3.1 气体扩散电极的制备

从以上的研究中我们发现 O_2 在 $C_{48}Co$ 上还原为扩散和电化学反应混合控制,因为 O_2 在水中的溶解度很小,为了加速气体的扩散,我们又作了气体扩散电极的实验。气体扩散电极由电催化层,防水透气层和导电层组成。取 1 g 60% 的聚四氟乙烯乳剂(PTFE), 1.2 g 造孔剂 Na_2SO_4 , 混合均匀,蒸发至半干,再滚压成 0.3~0.5 mm 的薄膜,将薄膜在温水中浸泡 5 h 以除去其中的造孔剂,再用无水酒精抽提 24 h 以除去其中的乳化剂,制得防水透气层。催化层的制备方法与防水层相类似,只是所用原料及配比不同,催化层厚度约为 0.4 mm。催化层的原料配比如表 1。导电层采用镍网,网丝粗为 0.1 mm。

表1 催化层的原料配比

Table 1 Component of catalytic layer(g)

No.	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇
$C_{48}Co$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	1
Gas carbon	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.4	0

Note: Every sample includes 1.36 g PTFE of 60%, 2 g Na_2SO_4 。

将催化层、导电网、防水透气层叠好,在平板液压机上以 50 MPa 的压力加压成形。在 350 °C 和 N_2 气氛下烧 0.5 h 即成为气体扩散电极,然后按图 8 所示装配成一个电解槽。

2.3.2 气体扩散电极电催化性能测试

运用线性扫描法研究了气体扩散电极对氧还原的电催化效果。图 9 是 $C_{48}Co$ 的添加量不同时所形成的多孔电极的伏安曲线图。从图可以看出 $C_{48}Co$ 用量对氧还原速度的影响。随着催化剂加入量的增多,伏安曲线变得越来越陡,当加入量达到 0.4 g 以后,曲线几乎不再随加入量而变化,所以最佳加入量为 0.4 g,此

时催化效果显著, 与未加入时相比较电流增长约 68 倍。图 9 所示的曲线还表明在高极化区电势与电流成正比, 这与文献[9]分析的多孔电极的情况相符。

2.4 C₄₈Co 对 O₂ 还原为过氧化物的电流效率的影响

碱性溶液中氧还原制过氧化氢的方法具有重要的实际意义。前面的实验已经表明在比

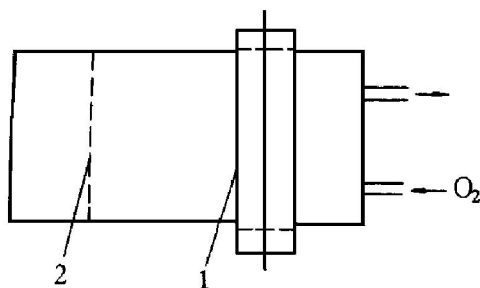


图 8 气体扩散电极电解槽示意图

Fig. 8 Scheme for a cell with diffusion electrode

1—Diffusion electrode; 2—Diaphragm

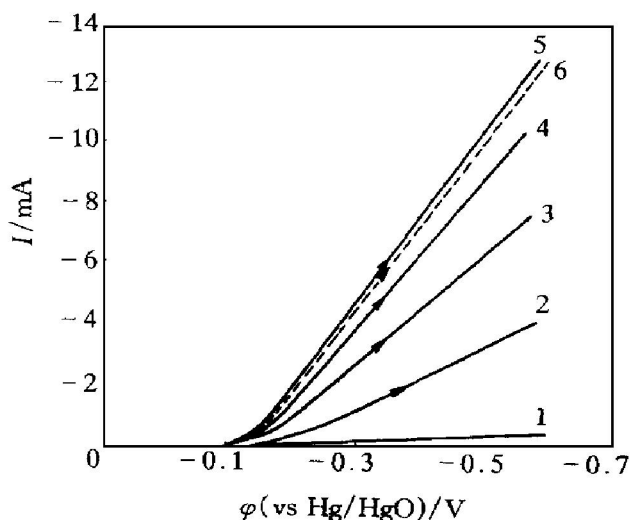


图 9 多孔电极的伏安曲线

Fig. 9 Voltammetry curves of porous electrode

- 1—Without additive C₄₈Co;
- 2—With 0.1 g of additive C₄₈Co;
- 3—With 0.2 g of additive C₄₈Co;
- 4—With 0.3 g of additive C₄₈Co;
- 5—With 0.4 g of additive C₄₈Co;
- 6—With 0.5 g of additive C₄₈Co

−0.6 V 更负的电势下为 H₂O₂ 的进一步还原, 所以我们选定 −0.5 V 作恒电势电解, 记录 $i-t$ 曲线并算出电量。实验利用美国 EG&E PAR 公司生产的恒电位仪进行, 电解时间 4 h, 电流密度由 0.0122 A/cm² 逐渐下降到 0.0112 A/cm², 电量为 40.58 C。按反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ 计算应生成 HO_2^- 2.106×10^{-4} mol, 对低浓度的过氧化物采用间接分光光度法^[10]测定, 其 HO_2^- 的生成量为 1.956×10^{-4} mol, 故电流效率为 92.89%。

3 结论

(1) 合成了组成为 C₁₆Co, C₄₈Co, C₉₆Co 及 C₁₆Ni, C₄₈Ni, C₉₆Ni 的石墨层间化合物; 其粒径为 nm 级, 用 XPS 分析表明其中 Ni 和 Co 均以正 2 价存在。

(2) C₄₈Co 及 C₄₈Ni 在碱性溶液中对氧还原的催化活性是同系中最好的, 而 C₄₈Co 更优于 C₄₈Ni。气体扩散电极实验表明 C₄₈Co 催化作用在 C₄₈Co 的含量为催化层质量的 1/6 时催化作用达最大, 比未加催化剂时电流增长约 68 倍, 恒电势电解表明生成过氧化物的电流效率为 93%。

(3) 软嵌式旋转圆盘电极实验表明 KOH 溶液中氧在 C₄₈Co 上的还原受扩散与电化学反应混合控制, 反应电子数为 2。

REFERENCES

- 1 Thitle H Z. Anorg Allg Chem. 1932, (207): 304.
- 2 Yang Songqing(杨松青), Hu Naigen(胡耐根) and Yang Liming(杨立铭). Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1998, 29(2): 189–192.
- 3 Ottmers D M and Rase H F. Carbon, 1966, (4): 125–127.
- 4 Van Rüdorff W and Schulze E. Zeitschrift für Anorganische Allegemeie Band, 1954, 227: 156–171.

- 5 Evans E L and Thomas J M. J Solid State Chem, 1955, (14): 99.
- 6 Lu Jiahe(陆家和), Chen Changyan(陈长彦) *et al.* Techniques for Surface Analysis(表面分析技术), Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1987.
- 7 Li Changming(李长明) *et al.* Acta Chimica Sinica (化学学报), 1988, 46: 73.
- 8 Thompson J E. Carbon, 1977, (15): 39.
- 9 Lu Zhao'e(陆兆镠). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1990, 48: 143– 147.
- 10 Li Lizhi(李莉芝). Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 1992, (3): 35– 37.

PREPARATION OF SUPERFINE Ni, Co GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS AND THEIR CATALYST EFFECT

Yang Songqing, Hu Naigen and Chen Yangguo

*Institute of Metallurgical Physicochemistry and Chemical Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

Yang Liyang

Shenzhen Zhongjin Corp. Ltd, Shenzhen 518000, P. R. China

ABSTRACT Graphite intercalation compounds(GICs)-Co and GICs-Ni have been successfully synthesized with the GICs-K as intermediates, and the compounds have been analyzed with chemical analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), transmission electron microscopy(TEM). The valences of Co and Ni in the compounds are both + 2. The particle size of these compounds is in the order of nm. The experimental results of powder microelectrodes indicated that C₄₈Co is the best one for oxygen reduction among all the GICs-Co and GICs-Ni compounds studied. The soft embeded rotating disk electrode(RDE) experiments indicated oxygen reduction on the surface of GICs-Co is jointly controlled by diffusion and electrochemical reaction, the number of electron transfer of oxygen reduction is 2. The preparation of peroxides using gas diffusion electrodes with catalyst C₄₈Co indicated that the cathodic current density is 68 times higher than that without C₄₈Co, the current efficiency is 93%.

Key words nickel cobalt graphite intercalation compound

(编辑 吴家泉)