

金属纳米粒子修饰有序介孔碳的 电化学应用

项 东 著

THE ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS
OF METALLIC NANO-PARTICLES MODIFIED
ORDERED MESOPOROUS CARBON



化学工业出版社

金属纳米粒子修饰有序介孔碳的 电化学应用

项东 著

THE ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS
OF METALLIC NANO-PARTICLES MODIFIED
ORDERED MESOPOROUS CARBON



化学工业出版社

· 北京 ·

金属纳米粒子修饰有序介孔碳的电化学应用研究了过渡族金属及其氧化物纳米粒子修饰有序介孔碳的作用机理及其应用。利用有序介孔碳大的比表面积、可控的孔结构、良好的导电性等优点,结合过渡族金属(如 Fe、Pt、Ni、Ru 等)及其氧化物纳米粒子制备出功能性的纳米复合材料。金属纳米粒子修饰有序介孔碳的电化学应用全面介绍了复合材料的制备方法、微观结构、成分分布以及物理和化学性质、电化学作用机理及其性能等,其中重点强调了有序介孔碳、以 Fe 为基的过渡族金属及其氧化物的纳米复合材料以及电化学性质等相关内容。由于制备的复合材料具有独特的纳米粒子嵌入结构,可以充分发挥其在电化学方面的作用,因此在能源、医学等领域具有重要的应用价值,主要用于燃料电池、储氢材料、电化学传感器和超级电容器等方面。金属纳米粒子修饰有序介孔碳的电化学应用内容翔实、实用性强,既具有深入的理论探讨,又具有实用价值。

金属纳米粒子修饰有序介孔碳的电化学应用可供从事无机纳米功能材料的合成及电化学性能方面研究的科研工作者、工程技术人员以及与材料相关专业的研究生和高校教师阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属纳米粒子修饰有序介孔碳的电化学应用/项东著.

北京:化学工业出版社,2016.10

ISBN 978-7-122-27989-7

I. ①金… II. ①项… III. ①多孔性材料-应用-电化学-研究 IV. ①TB383②O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 210370 号

责任编辑:闫敏 杨菁

文字编辑:余纪军

责任校对:王素芹

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京九州迅驰传媒文化有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张9 字数150千字 2016年11月北京第1版第1次印刷

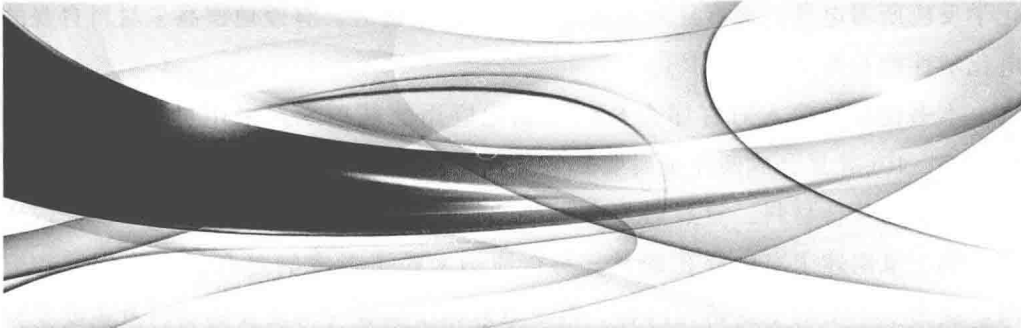
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00 元

版权所有 违者必究



前 言

有序介孔碳材料 (OMC) 自 1999 年问世以来, 以其新颖的结构、大的比表面积、均一可控的孔径、高的孔体积、良好的导电性和稳定性, 越来越多地受到了人们的关注, 已经广泛应用于催化、吸附、电化学、传感器、储能和生物等多方面。但是, 单一的有序介孔碳材料难以满足人们的多种性能需求, 因此, 探索适宜的合成方法, 制备出多种性能的有序介孔复合材料, 以应对当前迅速发展的社会需求, 是目前迫切需要解决的问题。本书介绍了以过渡族金属及其氧化物纳米粒子负载于有序介孔碳制备出具有多种功能及电化学性质的复合材料, 改善了有序介孔碳材料的电化学性能, 从而充分发挥过渡族金属及其氧化物纳米粒子作为反应活性点的性质, 拓展了碳基复合材料的应用领域。在介孔碳材料进行功能化修饰得到结构可控的复合材料基础上, 研究了复合材料应用于直接甲醇燃料电池、电化学储氢、电化学生物传感和超级电容器等方面的性能, 从组分设计、材料制备、物理和电化学性能及相关的理论机制等方面进行了深入系统的研究。

当前, 贵金属 (如 Pt、Ru 等) 因其具有的特异物理化学性能 (高温抗氧化性和抗腐蚀性)、电化学性能 (优良的导电性、高温热电性能和稳定的电阻温度系数等)、高催化活性及强配位能力等, 在现代工业 (航空航天、能源技术、生物医学、信息技术、催化工业等) 和国防建设中拥有重要的、其他金属无法替代的地位, 被称为 “现代工业的维他命”。但大多贵金属材料的价格昂贵且使用范围受限甚至有毒化现象, 难以广泛长期使用。采用物美价廉的材料元素 (例如 Fe) 与贵金属复合, 可以替代贵金属材料, 从而极大地降低了成本。通过制备的铁基二元过渡族金属及其氧化物纳米颗粒活性点之间的协同作用, 可以产生电

化学反应所需电荷,而有序介孔碳为其提供传输通道,有效地提高了材料自身的电化学性能和使用效率。

本书在总结前人对有序介孔碳功能化应用的基础上,采用过渡金属 Fe 与 Pt、Ni、Ru 等复合成两元金属及其氧化物纳米粒子,形成金属纳米粒子嵌入有序介孔碳的复合材料。重点对复合材料的物理结构和电化学性能进行了分析研究。第 1 章阐述了有序介孔碳及其与金属纳米粒子形成的复合材料的发展和应用,提出了本书的主要研究内容。第 2 章总结了实验中所需要的材料及主要实验设备。第 3 章通过 Pt 与 Fe 复合后修饰有序介孔碳,得到细小的 PtFe_x 纳米颗粒均匀分布在 OMC 的表面和孔道内,研究了 PtFe_x/OMC 复合材料在燃料电池中的催化性能和抗甲醇毒化性能。第 4、5 章合成了细小的纳米颗粒 NiFe_x 均匀分布于 OMC 上,分析了复合材料的放电容量和循环等储氢性能;当利用 NiFe_x/OMC 复合材料作为电极材料时,研究了有酶或无酶电化学传感器检测溶液中 H_2O_2 和葡萄糖的作用机理及检测能力;第 6 章制备的 $\text{RuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{OMC}$ 复合材料中,无定形且细小纳米颗粒会直接嵌入 OMC 中,研究了电化学电容量、能量和功率密度及超级电容器。

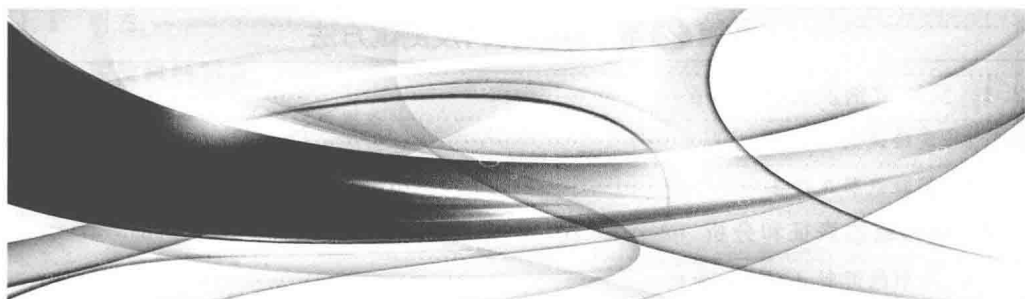
本书研究内容得到国家自然科学基金(51025211、50872071、50972079)以及山东建筑大学博士基金(XNB1424)的资助,在此表示衷心的感谢。

谨以此书献给所有帮助、支持我们的朋友。感谢我的导师山东大学的尹龙卫教授。在研究过程中,还得到山东大学李木森教授、陈传忠教授、刘久荣教授、王成祥副教授、张芦元副教授以及山东建筑大学的刘科高教授、范小红副教授等的悉心指导和无私帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者

2016 年 7 月



目 录

第 1 章 绪论

1.1 引言	1
1.2 多孔材料及介孔材料的研究概述	1
1.2.1 多孔材料概述	1
1.2.2 介孔材料的分类	3
1.2.3 介孔材料的形成机理	4
1.2.4 介孔材料的合成方法	8
1.3 有序介孔碳与过渡族金属复合材料性质	11
1.3.1 有序介孔碳材料简介	11
1.3.2 有序介孔碳材料合成	12
1.3.3 过渡族金属合金修饰有序介孔碳	16
1.4 金属纳米颗粒修饰有序介孔碳复合材料的应用	22
1.4.1 电化学催化与燃料电池、超级电容器和储氢	22
1.4.1.1 燃料电池电极材料	23
1.4.1.2 储氢材料	25
1.4.1.3 超级电容器电极材料	26
1.4.2 电化学生物传感器	29
1.4.3 吸附应用	30
1.4.4 光催化应用	31
1.5 本书主要研究内容	31

第2章 实验材料及测试方法

2.1 实验试剂及设备	33
2.1.1 实验试剂	33
2.1.2 实验仪器及设备	34
2.2 材料结构表征和分析	35
2.2.1 X射线衍射 (XRD) 分析	35
2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM)	36
2.2.3 透射电子显微镜 (TEM)	36
2.2.4 氮吸附分析	36
2.2.5 X射线光电子能量谱仪 (XPS)	38
2.2.6 紫外拉曼光谱 (UV-Raman spectroscopy)	38
2.3 电化学性能测试	39
2.3.1 循环伏安法 (CV)	39
2.3.2 交流阻抗 (EIS)	40
2.3.3 DMFC 催化剂性能测试	40
2.3.4 恒电流充放电	40
2.3.5 电极电化学性能测试	41

第3章 PtFe_x修饰有序介孔碳的制备和直接甲醇 燃料电池电催化性能研究

3.1 引言	44
3.2 实验材料制备	45
3.2.1 有序介孔碳的制备	45
3.2.2 PtFe _x /OMC 复合材料的制备	46
3.2.3 PtFe _x /OMC 燃料电池电极制备	46
3.3 结果与讨论	46
3.3.1 结构与物相分析	46
3.3.2 吸附特性分析	49
3.3.3 XPS 分析	51
3.3.4 单电池电化学性能分析	52
3.3.5 电极极化电化学性能分析	55
3.4 本章小结	58

第4章 NiFe_x修饰有序介孔碳的制备和电化学储氢性能研究

4.1 引言	60
4.2 实验材料制备	61
4.2.1 NiFe_x/OMC 复合材料制备	61
4.2.2 NiFe_x/OMC 储氢电极材料制备	62
4.3 结果与讨论	62
4.3.1 结构与物相分析	62
4.3.2 吸附特性分析	64
4.3.3 XPS 分析	66
4.3.4 Raman 光谱分析	67
4.3.5 电化学性能分析	68
4.3.6 储氢机理分析	72
4.4 本章小结	73

第 5 章 NiFe_x 纳米粒子修饰有序介孔碳电化学传感性能研究

5.1 引言	74
5.2 实验材料制备	76
5.2.1 $\text{NiFe}_x/\text{OMC}+\text{Nafion}+\text{GCE}$ 制备	76
5.2.2 $\text{GOX}+\text{NiFe}_x/\text{OMC}+\text{Nafion}+\text{GCE}$ 制备	76
5.3 结果与讨论	77
5.3.1 结构与物相分析	77
5.3.2 $\text{NiFe}_x/\text{OMC}+\text{Nafion}+\text{GCE}$ 检测铁氰化钾	77
5.3.3 $\text{NiFe}_x/\text{OMC}+\text{Nafion}+\text{GCE}$ 检测 H_2O_2	80
5.3.4 含酶 $\text{GOX}+\text{NiFe}_x/\text{OMC}+\text{Nafion}+\text{GCE}$ 检测葡萄糖	86
5.3.5 NiFe_2/OMC 电极材料用于 H_2O_2 和葡萄糖电化学传感性能比较	91
5.4 本章小结	92

第 6 章 Ru-Fe 氧化物嵌入有序介孔碳超级电容器电极材料的制备与电化学性能研究

6.1 引言	93
6.2 实验材料制备	95
6.2.1 $\text{RuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{OMC}$ 复合材料制备	95
6.2.2 RuO_2/OMC 和 $\text{RuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{OMC}$ 超级电容器电极制备	95
6.3 结果与分析	95
6.3.1 结构与物相分析	95

6.3.2 吸附特性分析 98

6.3.3 XPS 分析..... 99

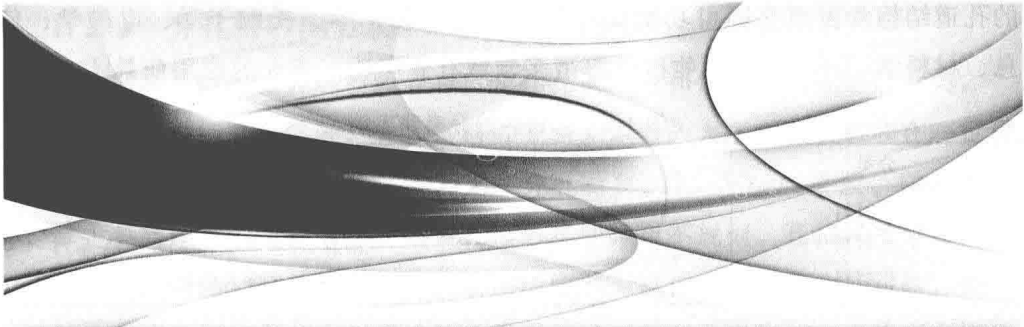
6.3.4 电化学性能分析 100

6.3.4.1 电极在 Na_2SO_4 溶液中电化学性能分析 100

6.3.4.2 电极在 H_2SO_4 溶液中电化学性能分析 104

6.4 本章小结 109

参考文献



第1章 绪 论

1.1 引 言

多孔材料是一种含有一定数量孔道并由这些相互贯通或封闭的孔道构成的拥有网络结构的材料^[1]。而具有不同形式孔道结构的多孔碳材料,包括活性炭、碳分子筛等,其孔径大小从相当于分子大小的纳米级超细微孔到适于微生物增殖及活动的微米级细孔,分布极为广泛^[2]。近来,多孔材料以其新颖的结构、大的比表面积、均一可控的孔径、高的孔体积、良好的导电性和稳定性,受到了人们越来越多的关注,已经广泛应用于催化、光电、吸附、分离、储能和生物传感等许多领域^[1,3]。

1.2 多孔材料及介孔材料的研究概述

1.2.1 多孔材料概述

多孔无机材料的最初定义源自于描述具有选择性吸附性能的材料,由 McBain 于 1932 年提出的分子筛 (molecular sieve) 即得名于此。由国际纯粹和应用化学联合会 (the International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 定义^[4]的多孔材料按照孔径的大小不同可分为三类:微孔 (micropore) $< 2\text{nm}$;介孔 (mesopore) 在 $2\sim 50\text{nm}$ 之间;而大孔 (macropore) $> 50\text{nm}$,如表 1.1 所示。三维孔结构的尺寸长度范围如图 1.1 所示,其中介孔材料的尺寸属于纳米尺度的范畴。由于介孔材料具有极高的比表面积和较大的孔容、窄而均一的连续可调孔径、多维的形态和可控的形貌(如膜片、球及纤维等)、有序或无序

的孔道结构和表面基团可功能化等优良性能，在化学、光电子学、电磁学、信息、材料学、环境学和生物医学等诸多领域有着广泛、潜在的应用前景^[2]。

表 1.1 孔材料的分类和实例

分类	定义	实例
微孔材料	<2nm	沸石、类沸石、活性炭、MOF 系列
介孔材料	2~50nm	气溶胶、层状黏土、M41S、SBA 系列
大孔材料	>50nm	多孔陶瓷

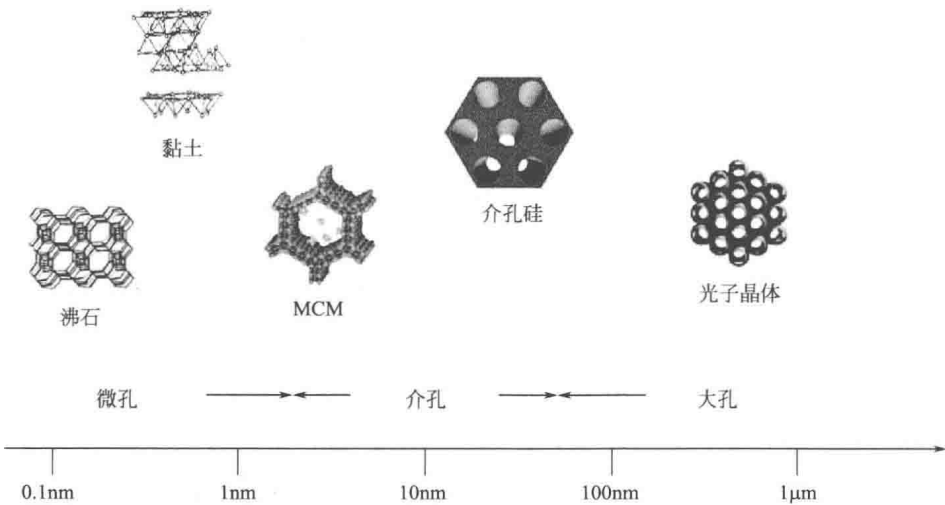


图 1.1 三维孔结构的长度尺度范围^[5]

多孔材料中孔径小于 2nm 的沸石是最常见的且具有晶态网络结构的微孔材料，材料中的比表面积大部分来自于微孔，但对于有机或生物大分子，沸石结构难以满足吸附、分离、催化及离子快速传输等方面的需要^[2,6]。大孔材料孔径较大，适于作为较理想的“传输通道”应用，但比表面积相对较小，离子或分子的负载量有限。介孔材料的孔径尺寸介于微孔与大孔之间，具有大的比表面积和丰富的多维网络孔道结构，应用前景广阔。通常，将具有选择性、吸附性质的微孔和介孔材料统称为分子筛。Mobile 公司在 1992 年开发出以 M41S 为代表的系列氧化硅（铝）基介孔分子筛材料^[7,8]。介孔分子筛不仅具有允许分子进入的更大的比表面积和孔容、较适宜的孔径和因量子尺寸等效应的影响而产生的不同寻常的物理、化学性能，同时还具有较高的化学和热力学稳定性^[9]。介孔分子筛材料克服了孔径尺寸的诸多限制，增加了利用分子和原子对其进行修饰以改善材料性能的可能性，为人们提供了研究纳米材料微观特性的物质基础，成为化工催化与降解、吸附分离、能源与环境 and 生物传感与降解等众多领域的研究热点^[10-16]。

1.2.2 介孔材料的分类

介孔材料可以根据孔的空间分布、介孔孔道结构和化学组成等进行分类。

按照孔的空间分布特征，介孔材料可分为无定形的无序介孔材料和在一定程度上结构分布规则的有序介孔材料。无序介孔材料，如 SiO_2 气凝胶、微晶玻璃等，其主要问题在于结构形状复杂、孔道形状和排布不规则、孔径尺寸分布范围大等，但其制备相对简单。而以有机表面活性剂为模板剂的有序介孔材料，则是以某种协同或自组装方式，与无机源进行界面反应的离子聚集体包裹规则有序的胶束组装体，通过煅烧等方式将有机物质除去，形成具有多维的、规则介孔结构的多孔纳米材料。常见的介孔材料根据孔型可分三类^[10]：定向排列的二维六方柱形（通道）的 MCM-41（2D hexagonal）孔，空间群为 $p6mm$ ；三维连通立方规则排列的多面体 MCM-48（cubic）孔，空间群为 $Ia3d$ ；平行排列的层状 MCM-50（lamellar）孔，空间群为 $p2$ ，分别如图 1.2(a)~(c) 所示。图 1.2(d) 为 MCM-41 有序排列 2D 六方孔的 TEM 图。

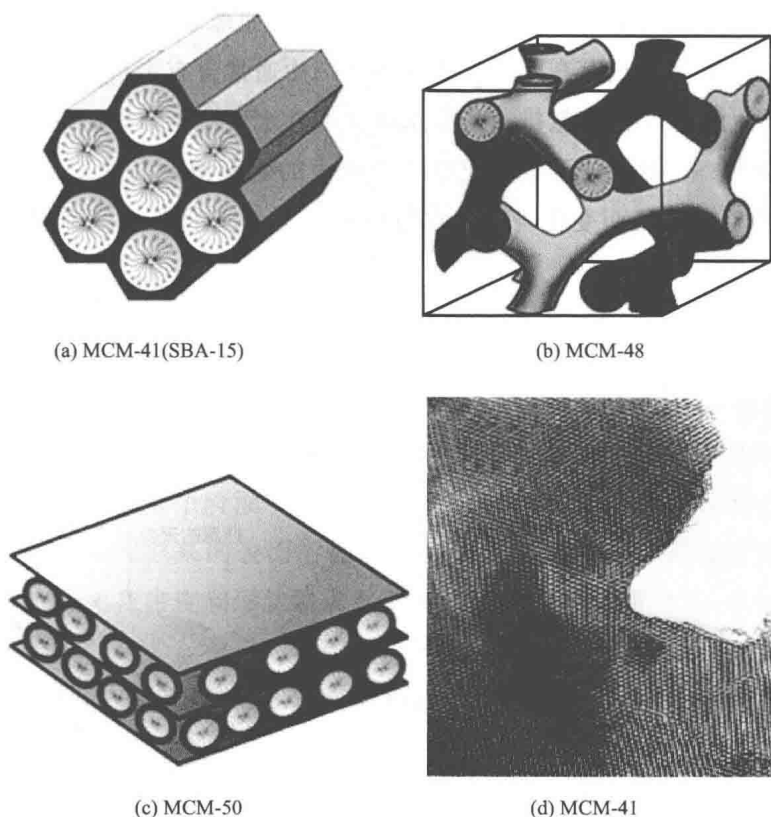


图 1.2 介孔材料的结构 [(a) MCM-41 (SBA-15)、(b) MCM-48、(c) MCM-50^[8,10]、(d) MCM-41] 的 TEM 图^[13]

按照化学组成可将介孔材料分为硅基和非硅基两大类。硅基介孔材料具有孔径分布狭窄且连续可调、孔道结构规则、制备技术成熟等特点,应用范围比较广^[9,17,18]。Zhao 等^[19,20]首次在强酸性 ($\text{pH}=1$) 条件下利用非离子型表面活性剂三嵌段聚合物 (PEO-PPO-PEO) 的 P123 合成了 SBA-15 介孔分子筛。通过对介孔材料的掺杂及功能性修饰、有机/无机杂化及组装等可使其应用涉及催化、分离提纯、吸附及气体传感等领域^[10,21,22]。非硅基介孔材料主要包括碳、过渡金属氧化物、硫化物和磷酸盐等^[23,24]。通过掺杂的办法在非硅基介孔骨架中引入 Ti、Fe 和 Mn 等金属离子以在物理和化学等方面获得某种特殊的性质^[25]。非硅基材料可变价态的存在,为介孔材料开辟了新的应用领域,展示硅基介孔材料难以达到的应用前景^[26]。但因非硅基介孔材料存在着诸如其本身稳定性较差、煅烧时较高的温度易造成介孔结构塌陷以及合成机理的研究还不是十分完善等问题,故其研究的深度和广度不及硅基介孔材料^[27]。

1.2.3 介孔材料的形成机理

水溶液中由于表面活性剂形成胶束的形状 (如球状、柱状) 或有序程度不同,合成的介孔结构也存在差异。表面活性剂中通常含有亲水基和不同长度的憎水链,为了达到最小的能量排布,憎水链往往在水溶液中自组装在一起,而亲水基则暴露在水中,从而使形成的胶束与溶液中的表面活性剂处于动力学平衡态,并随处理条件的变化而变化,其合成过程如图 1.3 所示^[28]。人们提出了多种机

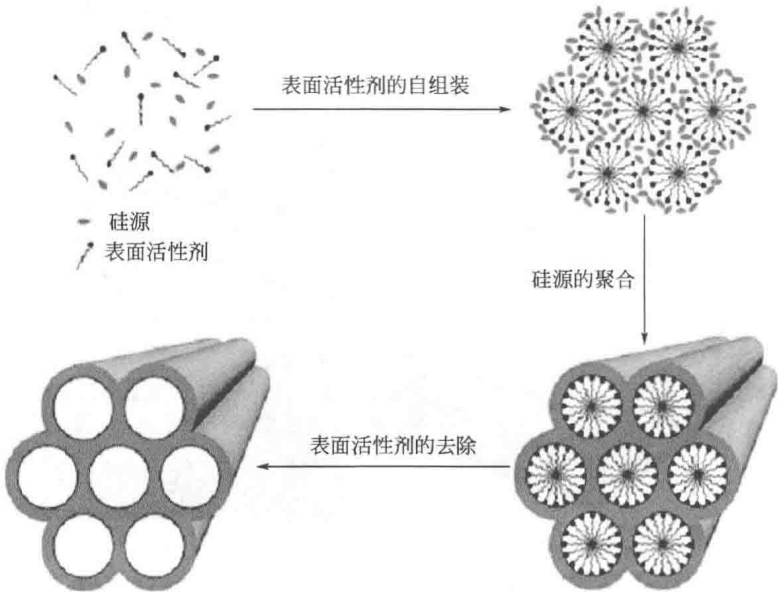


图 1.3 有序介孔材料合成图^[29]

理用于研究介孔材料的形成过程，其中，最常用的形成机理有以下三种。

(1) 液晶模板机理 (Liquid Crystal Templating Mechanism, 简称 LCT)

1992 年, Kresge 等^[8]研究了利用有序二氧化硅材料合成 MCM-41S 的 LCT 形成机理, 如图 1.3 所示。利用水体系中亲水、疏水基团的表面活性剂 (有机模板), 形成外表面表面活性剂为亲水的棒状胶束, 堆积成六方结构, 形成了液晶模板或纳米晶颗粒。无机单分子与表面活性剂相互作用, 经沉淀、聚合固化成管壁, 利用溶剂将管道内的表面活性剂除去, 即可得到介孔分子筛结构, 如图 1.4 所示。此理论虽然在一定程度上解释了介孔分子筛形成过程中表面活性剂所起的作用, 但在进一步研究过程中发现, 一些实验结果与此理论解释并不相符。

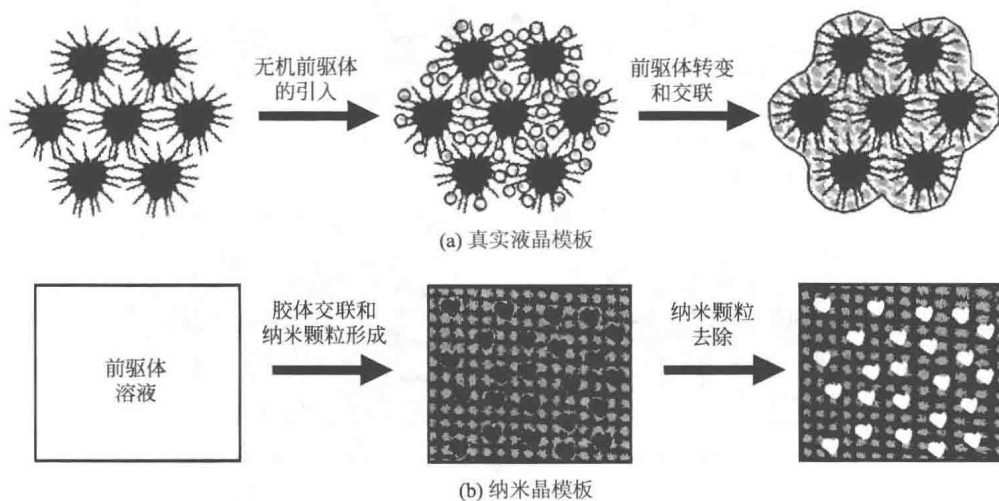


图 1.4 液晶法形成介孔结构的一般步骤^[23]

(2) 协同作用机理 (The Cooperative Formation Mechanism, 简称 CFM)

Huo 等^[29]认为三维有序结构排列是由无机分子相和有机分子相协同合作形成的, 其过程可分为 3 个阶段 (如图 1.5 所示): ①单链表面活性剂分子优先与离子态硅反应, 取代原来的表面活性剂阴离子并接近阳离子表面活性剂的亲水基, 按照阴离子电荷密度和形状需求重新安排 (图 1.5 步骤 A); ②硅酸盐在表面活性剂界面区域聚合, 离子对电荷、几何形状和范德华力的相互协同作用决定配置并成核及快速沉淀 (图 1.5 步骤 B 和 C); ③硅框架电荷在冷凝过程中减小, 导致了液晶相变并作为表面活性剂整理界面电荷密度, 形成层状排列或六方排列 (图 1.5 步骤 D)。利用 CFM 机理首次实现了在酸性条件下合成氧化硅介孔分子筛, 如 SBA-1、SBA-3、SBA-15 和 SBA-16 等, 同时还有助于解释在合成介孔分子筛过程中的许多实验现象。图 1.6 描述了最具代表性的两种合成介孔材料的机

理图，其中图 1.6(a) 对合成机理解释更合理，适用范围更广。

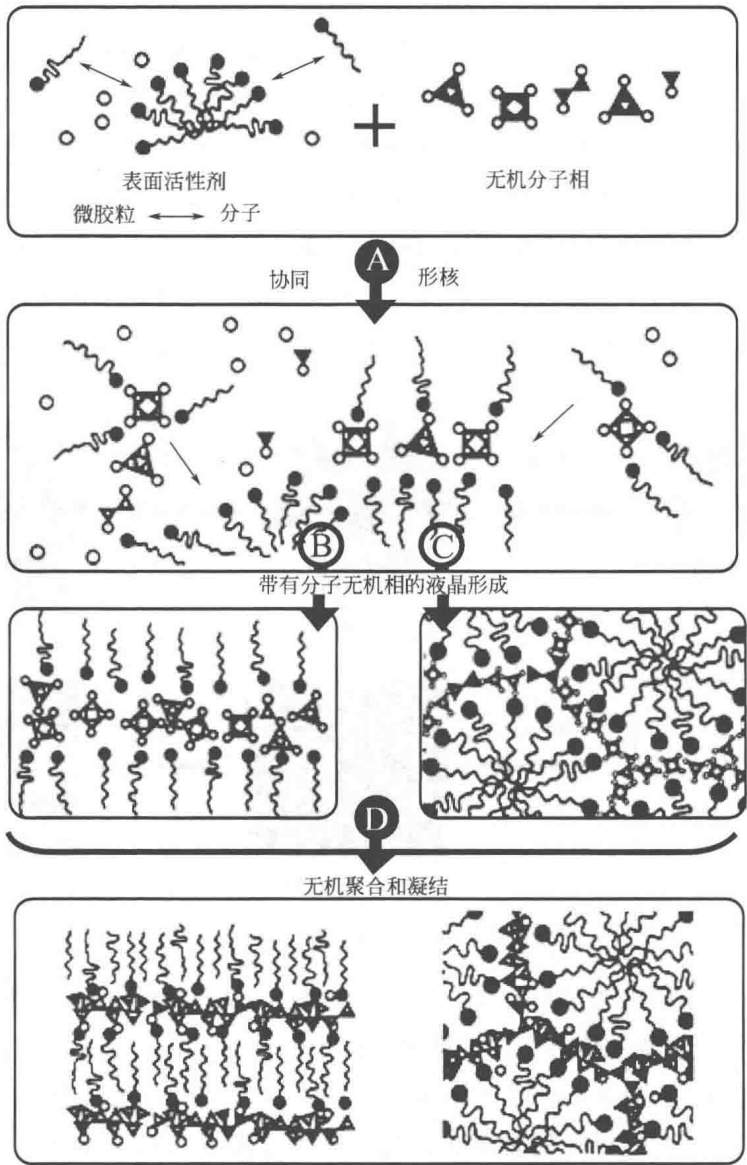


图 1.5 双相材料合成协同作用模板模型图^[29]

(3) 电荷密度匹配机理 (Charge Density Matching Mechanism)

Monnier 等^[30]认为六方结构介孔相的形成条件之一是表面活性剂——硅系统的薄层状结构，层状中间相中小分子硅的低聚物相对于充当多齿状突起的配体具有足够高的电荷密度，可以和较多的表面活性剂分子相互作用，如图 1.7 所示。当硅分子聚合时，减小了离子态硅电荷密度，但为了维持整体电荷密度的平

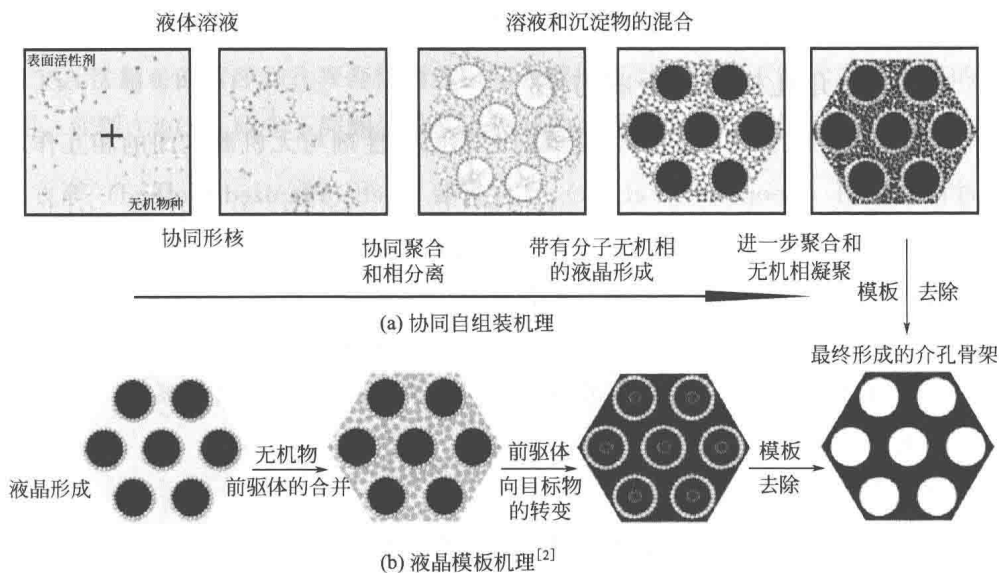
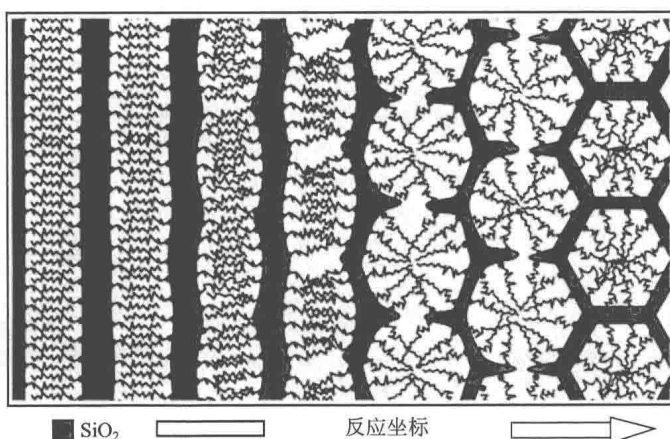


图 1.6 介孔材料的两种合成机理

衡，表面活性剂组装的端部突起的平均聚合面积增加，从而引起了向六方介孔相的转变。这一模型较为合理的解释了介孔材料合成时不同晶相的转化过程。

图 1.7 电荷密度匹配机理^[30]

上述三种理论虽然能比较合理的解释大多数介孔材料合成过程中的实验现象，但也存在许多不完善之处，需要建立其他的模型对其进行全面的研究和合理的解释，如 Cheng 等^[31]提出了支持硅酸盐引发的晶化反应的晶体生长机理。这些机理均为基于相互作用的无机和有机源完成自组装过程来实现的。虽在机理讨论方面各有侧重，但需要相互补充才能合理地解释不同的实验现象。目前，关于介孔结构本质的讨论还存在不少争议，相信随着对介孔材料认识的不断深入，相

关合成的详细机理的研究还将进一步深化。

1.2.4 介孔材料的合成方法

介孔材料的合成是利用作为模板剂的表面活性剂与无机源之间的相互作用，通过协同作用（Cooperative effect）或自组装（self-organized method）等方式，形成包裹着无机离子聚集体且规则有序的胶束组装体复合产物，通过煅烧或溶剂等方法除掉其中的表面活性剂后，就会得到类似液晶结构的无机多孔骨架即介孔分子筛。常用的合成方法有溶液挥发诱导自组装法和水热合成法，此外室温合成法^[32,33]、微波法^[34]、湿胶焙烧法^[35]、相转变法^[36]及在非水体系中^[37]的合成等方法也有一些报道。

(1) 溶液挥发诱导自组装法（EISA）

以不同类型的模板剂（如表面活性剂）所形成的超分子自聚体为模板，通过缓慢挥发非水溶剂实现了溶液相至液晶相的转变，经过干燥交联的溶胶凝胶过程，形成有序的自组装介观结构。通常模板有表面活性剂、嵌段共聚物模板和有机小分子模板等几种。Mou 等^[38]以阳离子模板活性剂 C₁₄ TMAB 为模板，通过改变前驱体 BuOH（丁醇）浓度，得到合适的填充参数并软化了硅/表面活性剂介孔结构的硬度。它们不仅促进了介孔相（液晶相）转变，而且可以形成粒状、管状、柱状和球状等多种形貌，如图 1.8 所示。Zhao 等^[39,40]利用以非离子十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）和嵌段共聚物 EO-PO-EO 等作为表面活性剂，加入硅源

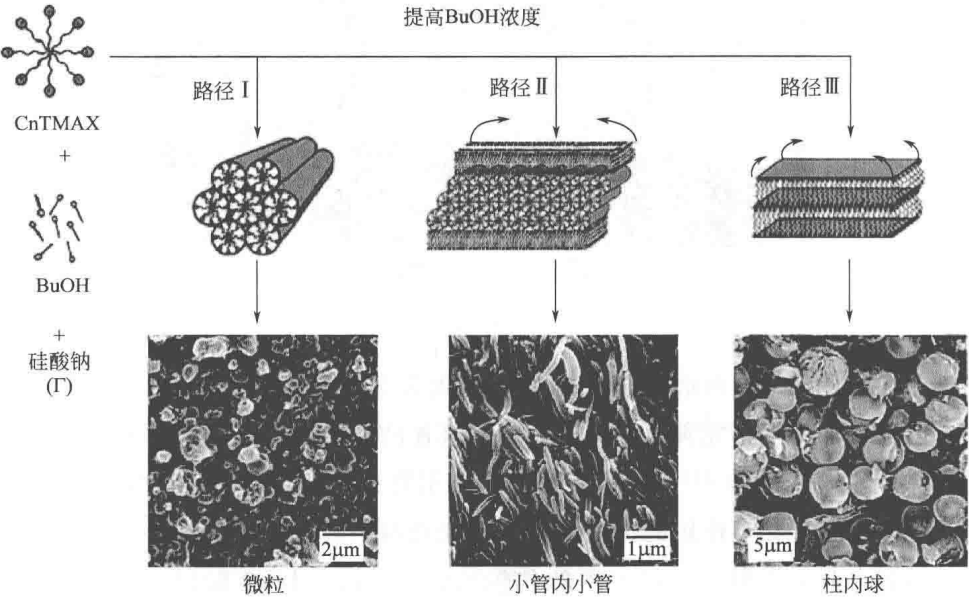


图 1.8 丁醇（BuOH）含量对形成介孔结构的影响原理图^[38]