

棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末的可控制备及其电催化性能研究

湛 菁, 陆二聚, 蔡 梦, 马雅琳, 张传福

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和草酸为原料, 利用氨水为配位剂和溶液 pH 调节剂, 通过配位共沉淀-热分解法制备了棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末, 采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜以及比表面积仪对前驱体和 NiCo_2O_4 粉末的形貌和结构进行了表征, 考察了溶液 pH 对前驱体粉末形貌和分散性的影响; 采用循环伏安法和计时电流法研究了乙醇在棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末修饰的玻璃碳电极上的电催化性能。结果表明: 前驱体的形貌与溶液的 pH 有关, 热分解得到的 NiCo_2O_4 粉末继承了前驱体形貌, 呈多孔棒状, 比表面积为 $89 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.56 nm 。该粉末对乙醇具有良好的电催化活性, 氧化峰电流与乙醇浓度、扫速的平方根均呈直线关系, 表明棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末对乙醇的催化反应机理为扩散控制。

关 键 词: 直接乙醇燃料电池; 电催化; 乙醇氧化; NiCo_2O_4 ; 配位共沉淀

中图分类号: O614 文献标识码: A

Controlled Synthesis and Electrocatalytic Performance of Porous Nickel Cobaltite Rods

ZHAN Jing, LU Er-Ju, CAI Meng, MA Ya-Lin, ZHANG Chuan-Fu

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Porous rod-like NiCo_2O_4 powders were synthesized by coordination precipitation-thermal decomposition using $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and oxalate as starting materials, and ammonia as coordination agent and pH adjustor. Morphology and structure of the precursor and as-prepared porous NiCo_2O_4 rods were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, and N_2 adsorption/desorption analysis. Influence of solution pH on the morphology of the precursor was investigated. Cyclic voltammetry and chronoamperometry were applied to investigate the electrochemical oxidation of ethanol on porous NiCo_2O_4 rods modified glassy carbon electrode in alkaline medium. The results show that morphology of the precursor depends on pH of the solution. The as-prepared NiCo_2O_4 rod inherits the morphology of the precursor and shows porous structures consisting of mesopores with a significantly high specific surface area of $89 \text{ m}^2/\text{g}$ and average pore diameter of 12.56 nm . Porous rod-like NiCo_2O_4 powders exhibit high electrocatalytic activity in cyclic voltammetry measurement. The linear relationships between oxidation peak current and ethanol concentration, and square root of scan rate indicate that ethanol diffusion is a rate-determining step in its oxidation on as-prepared porous NiCo_2O_4 rods.

Key words: direct ethanol fuel cell; electrocatalysis; ethanol oxidation; NiCo_2O_4 rod; coordination co-precipitation

收稿日期: 2016-03-11; 收到修改稿日期: 2016-04-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51404306); 湖南省科学技术厅科技计划(2010FJ3012); 高等学校博士学科点专项科研基金(20090162120080)

National Natural Science Foundation of China (51404306); Program for Science and Technology of Hunan Province (2010FJ3012); Specialized Research Fund for the doctoral Program of Higher Education (20090162120080)

作者简介: 湛 菁(1974-), 女, 副教授. E-mail: zhanjing2001@hotmail.com

通讯作者: 马雅琳, 高级实验师. E-mail: 80560381@qq.com

随着能源危机与环境污染问题日益严重, 清洁、高效、可再生绿色新能源的研究及其转化装置技术的开发已成为世界各国的长期发展战略和研究重点^[1]。直接乙醇燃料电池(DAFC)能量转化效率高, 绿色环保, 对解决能源短缺和环境污染具有重要意义^[2]。阳极催化剂是关系燃料电池能否真正走向商业化应用的重要材料^[3]。常用的贵金属催化剂^[4](如铂、钯、钌及其合金等)虽然对甲醇、乙醇等醇类具有很高的电催化活性, 但是其储量有限、价格昂贵, 而且催化过程中贵金属容易 CO 中毒^[5], 成为燃料电池商业化应用的瓶颈。因此, 研究高电催化活性、高稳定性、低成本非贵金属阳极催化剂成为燃料电池研究热点^[6]。

钴酸镍(NiCo_2O_4)是一种尖晶石型复合氧化物, 具有 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{3+} 混合价态, 导电率高, 电磁性能优异, 耐腐蚀性强, 被广泛应用于析氧反应^[7]、超级电容器^[8]、锂离子电池^[9]、光催化^[10]、磁性元件^[11]和传感器^[12]等领域。相比 NiCo_2O_4 在超级电容器和锂离子电池方面的广泛研究, 它对乙醇的电催化氧化仍少见报道。 NiCo_2O_4 的制备方法目前主要有共沉淀法^[13-14]、水热法^[15]、溶胶-凝胶法^[16]、喷雾热分解法^[17]、静电纺丝法^[18]、电沉积法^[19]等。不同的制备方法对钴酸镍的表面状态、形貌和结构均有不同的影响^[20]。如, Prathap 等^[21]通过水热法制备了海胆状分级微纳结构 NiCo_2O_4 粉末, 发现该粉末对甲醇具有较高的电催化活性。Qian 等^[22]采用电沉积法在不同导电基质上制备了不同形貌的 NiCo_2O_4 粉末, 并对比分析了它们对甲醇的电催化性能, 结果表明: 具有多褶结构的 NiCo_2O_4 由于其比表面积增大, 电催化性能也相应提高; 而具有片状交错结构的 NiCo_2O_4 粉末由于其特有的结构, 电解液在 NiCo_2O_4 纳米片修饰的电极上渗透更强, 从而提高了电极与电解液间传质速率, 改善了其对甲醇的电催化性能。Jin 等^[7]利用共沉淀法合成了 NiCo_2O_4 纳米线阵列, 研究发现具有该结构的 NiCo_2O_4 粉末由于其较短的电荷传递通道, 高的电解液扩散速度, 使其对氧气还原反应和析氧反应具有较高的催化活性和良好的稳定性。此外, 材料的多孔结构也有利于增大其比表面积, 提高电极/电解液的有效接触表面, 可进一步改善材料的电化学性能。

本工作以氨为配位剂, 草酸为沉淀剂, 通过精确控制反应条件构筑出具有棒状结构的前驱体, 然后在热分解过程中利用草酸盐中 CO_2 和配位剂氨的释放, 获得纳米级多孔结构。在此基础上, 进一步考

察棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末对乙醇的电催化性能。

1 实验方法

1.1 试剂和材料

实验所用试剂主要有六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氢氧化钠(NaOH)、Nafion(0.5wt%)等。所有试剂都是分析纯级别(A analytical grade, AR), 不经二次提纯直接使用, 溶液采用去离子水配制。

1.2 材料的制备

将 7.564 g 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.500 g 的 PVP 完全溶于 100 mL 乙醇和去离子水的混合溶液中, 然后将含有 0.2 mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4 mol/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液用计量泵恒流加入到该溶液中, 反应过程中控制反应温度为 333 K, 通过滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 保持反应体系的 pH 为 7.0, 加料完毕后继续恒温陈化 1 h。陈化后, 沉淀物分别用去离子水和乙醇洗涤并过滤, 放入真空干燥箱 353 K 下干燥 24 h 得到前驱体粉末。最后将前驱体粉末在 623 K 空气气氛下焙烧 1 h, 即可得到棒状多孔钴酸镍粉末。

1.3 材料的表征

采用日本理学 Rigaku-TTRIII X 射线衍射仪(Cu K_α 靶, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$)对样品进行物相分析(XRD); 采用捷克 Tescan MIRA3 型扫描电子显微镜(SEM)和美国 FEI Tecnai G2F20 型透射电镜(TEM)观察样品的表面形貌特征; 采用美国 FEI Tecnai G2F20 高分辨透射电镜(HRTEM)对样品的晶格条纹进行观察和分析, 计算晶格参数; 采用选区电子衍射(SAED)分析样品的结晶性能; 采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型比表面测定仪(BET)测定 NiCo_2O_4 的比表面积、孔径分布等物理特征, 测定所用气体为氮气, 吸附温度为 77.5 K。

1.4 电极制备及电化学性能测试

以样品修饰的玻碳电极作为工作电极(电极表面粉末负载量控制在 0.001 g 左右), 以铂电极和 Hg/HgO 电极分别作为对电极和参比电极, 构建三电极体系。采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 型号电化学工作站, 通过循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)研究 NiCo_2O_4 粉末修饰的玻碳电极(记作 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$)对乙醇的电催化性能。

2 结果与讨论

2.1 棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末的制备

图 1 为不同 pH 反应溶液合成的 NiCo_2O_4 前驱体的 SEM 照片。由图 1(a)可知, 当溶液 pH=3.0 时, 所制备的 NiCo_2O_4 呈四方块状; 随着溶液 pH 增大, 溶液中氨水的量增加, 前驱体的形貌从块状体形貌逐渐演变到粗棒状(如图 1(b)所示); 由图 1(c)可知, 溶液 pH=7.0 时, 钴酸镍前驱体呈现明显的棒状结构; 当溶液 pH=8.0 时, 前驱体形貌为纤维状; 进一步提高溶液的 pH, 溶液中氨水的量增大, 镍离子和钴离子与氨的配位反应增强, 导致镍钴配比难于精确控制。

图 2 为不同 pH 反应溶液合成的 NiCo_2O_4 前驱体粉末的 XRD 图谱, 由图可知, 溶液 pH=3.0 制备的草酸镍钴复盐的衍射峰谱与 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相重合, (202)、(004)、(400)、(022)、(206)、(315)、(224)、(602)、(026)、(130)、(712)和(714)上的晶面间距均介于 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之间, 表明溶液 pH=3.0 合成的前驱体具有与 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构类似的单一物质, 其分子式可表示为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.66}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[23]。在 pH ≥ 5.0 溶液中合成的前驱体的衍射峰明显不同, 目前尚无标准衍射卡可

以参照分析。根据文献[24]可知, 当 $5.0 < \text{pH} < 9.0$ 时, 反应体系中不仅有沉淀反应, 而且还有氨与 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的配位反应。这样 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 与 NH_3 形成的配位离子, 并进一步与草酸根离子结合形成了一种含有 NH_3 或 NH_4^+ 的复杂草酸镍钴复盐, Zhan 等^[25]采用红外光谱进一步证实了前驱体中存在 NH_3 或 NH_4^+ 基团。而这也是棒状前驱体形成的内在机制。热分解过程中, NiCo_2O_4 原位继承了前驱体的形貌。

图 3 为棒状前驱体热分解产物的 XRD 图谱。与标准 PDF 卡片对比可知, 样品为面心尖晶石结构的 NiCo_2O_4 (JCPDS 73-1702), 衍射峰分别对应于 NiCo_2O_4 的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面。其中, NiCo_2O_4 在 $2\theta=36.7^\circ$ 处的最强特征峰(对应(311)晶面)的晶胞参数 d 值为 0.8115 nm, 与理论晶胞参数值 0.8114 nm 十分接近, 表明 NiCo_2O_4 样品纯度高。

图 4(a)为棒状前驱体热分解产物的 SEM 照片, 由图可知, 采用配位共沉淀-热分解法制备的 NiCo_2O_4 形貌继承了前驱体棒状形貌, 分散性好。从图 4(b)中 TEM 照片可以看出, 棒状 NiCo_2O_4 由许多纳米粒子组成, 纳米粒子直径在 10~20 nm, 纳米粒子之间形成了孔。这种多孔结构有利于加速电解液与电极之间传质速度, 提高电化学反应速率。

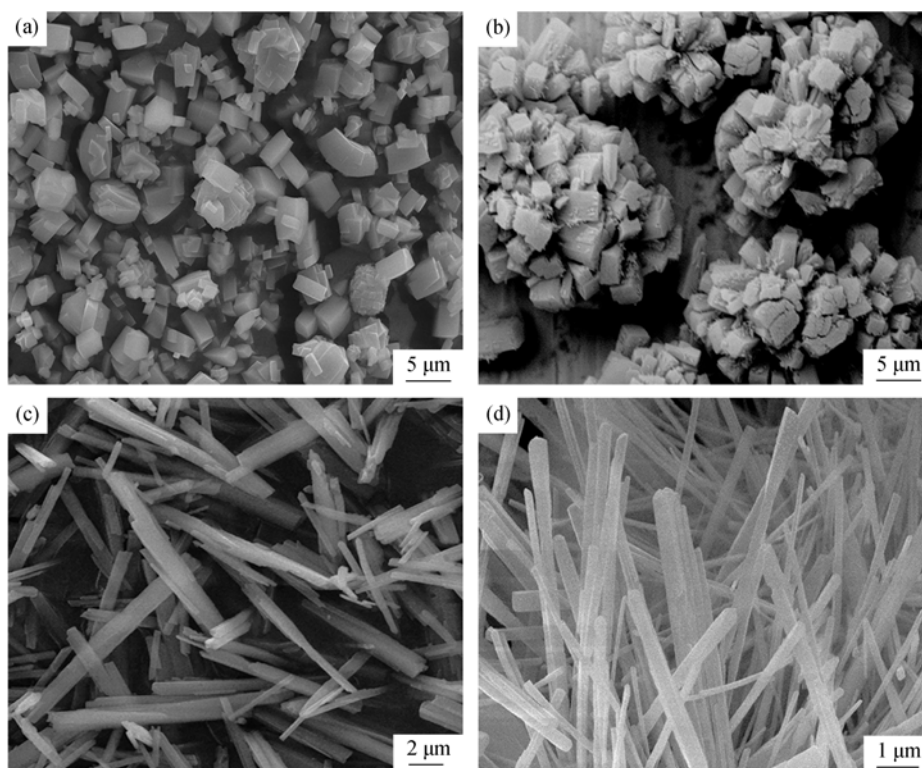


图 1 不同 pH 反应溶液合成的 NiCo_2O_4 前驱体 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of NiCo_2O_4 precursors prepared in solution with different pH

(a) 3.0; (b) 5.0; (c) 7.0; (d) 8.0

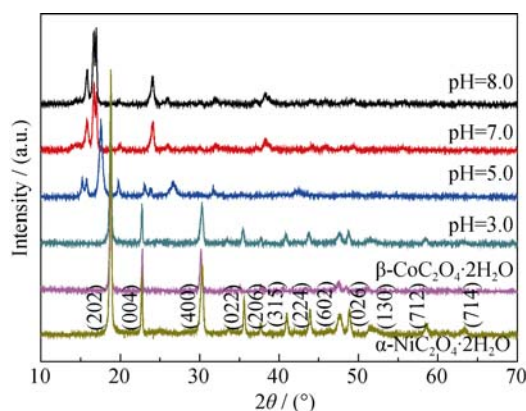


图 2 不同 pH 反应溶液合成的 NiCo_2O_4 前驱体粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NiCo_2O_4 precursor prepared in solution with different pH

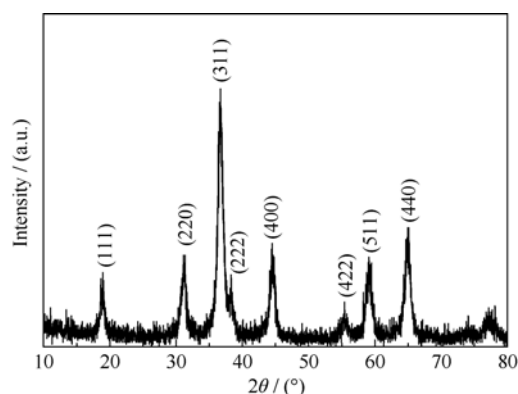


图 3 棒状 NiCo_2O_4 粉末的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of NiCo_2O_4 rods powders

图 4(c)和(d)分别为棒状 NiCo_2O_4 样品的高分辨透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)照片。从图 4(c)中可以观察到清晰的晶格条纹,进一步表明棒状 NiCo_2O_4 结晶良好。经测量晶面间距 d 值为 0.287 nm 和 0.469 nm, 分别对应于 NiCo_2O_4 的(220)和(111)晶面。从图 4(d)可以看到清晰的衍射环,这些衍射环依次对应 NiCo_2O_4 尖晶石的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面,这与 XRD 分析结果一致。HRTEM 和 SAED 照片进一步表明,所制备的 NiCo_2O_4 粉末纯度高。

图 5(a)和(b)分别为棒状 NiCo_2O_4 的氮气吸脱附曲线和相应的孔径分布图。从图 5(a)可以看出,氮气吸附曲线和脱附曲线形成了滞留环,进一步表明前驱体在热分解的过程中,通过 NH_3 、 CO_2 、或 CO 、 H_2O 的释放形成了多孔结构。由图 5(b)可知,棒状 NiCo_2O_4 粉末的孔径主要分布在 2.33 nm 和 12.31 nm,并以 12.31 nm 为主,平均孔径为 12.56 nm,根据国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)对孔的分类^[26]可知,其孔结构为介孔。对于催化剂来说,这种孔结构可以改善电极和电解液间的接触面积,有利于电催化过程中电子的转移,加速电极与电解质之间的传质速度,进而提高电化学反应速率。因此,所制备的多孔棒状钴酸镍有望在乙醇氧化中表现出良好的电催化性能。经过计算,多孔棒状 NiCo_2O_4 的 BET 比表面积为 $89 \text{ m}^2/\text{g}$,大于纤维状多孔 NiCo_2O_4 粉末^[14]。

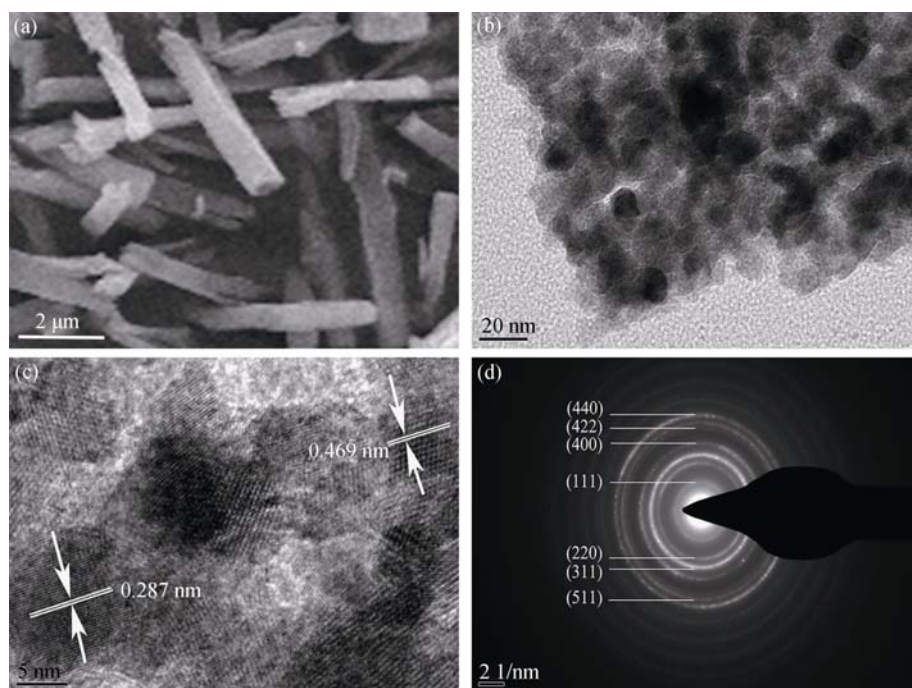


图 4 多孔棒状钴酸镍的(a)SEM、(b)TEM、(c)HRTEM 照片和(d)SAED 图案

Fig. 4 (a) SEM, (b) TEM, (c) HRTEM images and (d) SAED pattern of NiCo_2O_4 rods powders

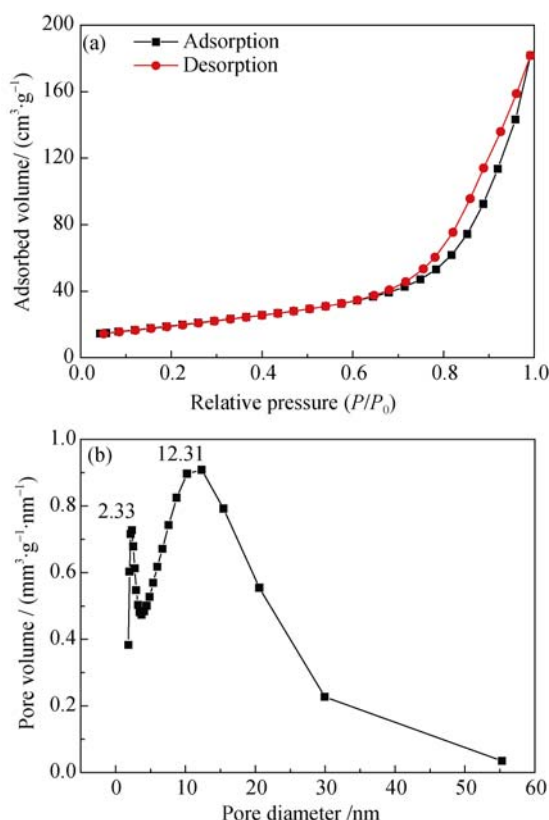


图 5 钴酸镍粉末 N_2 吸脱附等温曲线(a)和孔径分布图(b)
Fig. 5 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of NiCo_2O_4 rods

2.2 棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末电催化性能

图 6 为棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末修饰的玻碳电极在含 0.1 mol/L 乙醇和不含乙醇的碱性体系(含 1 mol/L 的 NaOH 溶液)的循环伏安曲线。由图 6 可知, 当溶液中不含乙醇时(a 线), $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 在 0.34 V 和 0.33 V 处(a1、c1)、0.48 V 和 0.47 V 处(a2、c2)存在两对氧化还原峰, 分别对应 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化还原电对^[27-28]。当溶液中乙醇浓度为 0.1 mol/L 时, 如图

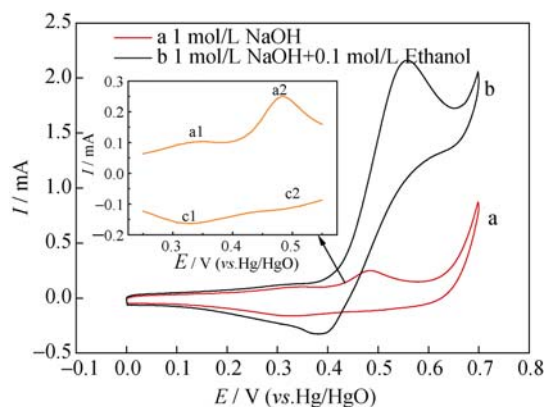


图 6 1 mol/L NaOH 中扫描速度为 10 mV/s 时, 0 和 0.1 mol/L 乙醇在 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极的 CV 曲线图
Fig. 6 CVs of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ in 0 and 0.1 mol/L ethanol in 1 mol/L NaOH solution at scan rate of 10 mV/s
Inset is the zoomed main panel of line b

6 中 b 线所示, 正向扫描电流在 0.58 V 处急剧增大为 2.16 mA, 这是由于乙醇被氧化产生了氧化电流, 表明棒状多孔 NiCo_2O_4 对乙醇有催化活性。这种催化活性除了得益于钴酸镍混合价态外, 还与粉末的多孔棒状结构相关。介孔结构使棒状钴酸镍具有较大的比表面积和高效的离子交换通道, 从而提高了钴酸镍粉末对乙醇的电催化性能。电流增大的起始电位为 0.38 V 处, 峰电流为 2.16 mA, 与文献[14]相近。

采用循环伏安曲线进一步研究棒状多孔钴酸镍粉末对乙醇的催化行为。图 7 为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 在不同乙醇浓度的 NaOH(1 mol/L)溶液中循环伏安曲线。由图可知, 随着乙醇浓度从 0.01 mol/L 逐渐增大至 0.1 mol/L, 乙醇在 NiCo_2O_4 上的氧化电流逐渐增大, 表明乙醇氧化反应速率与乙醇浓度大小有关。以乙醇氧化峰电流为纵坐标, 乙醇浓度为横坐标作图, 得到如图 7 插图所示的电流-浓度关系图, 由图可知, 同一电位下乙醇氧化电流与其浓度呈正比, 确定系数为 99.7%, 表明乙醇在棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末上的氧化反应可能为扩散控制。

图 8 表示在乙醇浓度为 0.1 mol/L, 电解质为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 棒状多孔 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图 8 可知, 当扫描速率从 10 mV/s 增大到 50 mV/s 时, 氧化峰电位发生正向偏移, 还原峰电位发生负向偏移, 循环伏安曲线上各点电流逐渐增大。以乙醇氧化峰电流为纵坐标, 扫描速率的平方根为横坐标, 得到电流-扫速关系图, 结果如图 8 中插图所示。由图可知, 棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末上的乙醇氧化峰电流与扫速平方根成正比, 确定系数达到 99.5%, 进一步表明

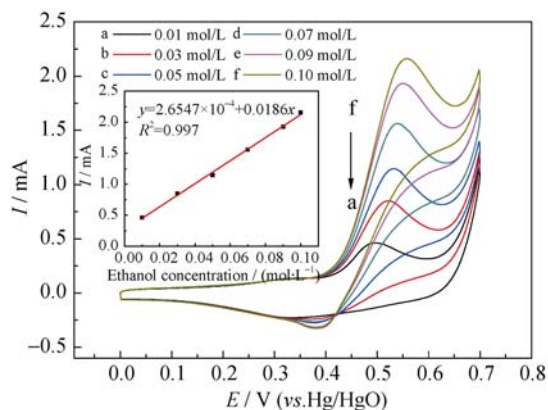


图 7 在不同乙醇浓度的 1 mol/L NaOH 中 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极的 CV 曲线图(扫描速度为 10 mV/s)
Fig. 7 CV curves of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ in 1 mol/L NaOH solution in the presence of ethanol with various concentrations at scan rate of 10 mV/s
Inset is peak current versus the ethanol concentration

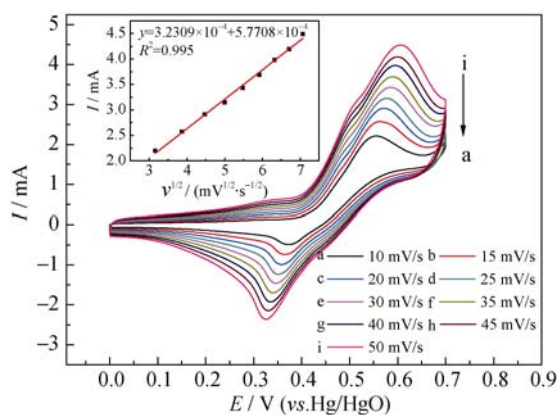


图 8 在含 0.1 mol/L 乙醇的 1 mol/L NaOH 中, 在不同扫描速度下 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极的 CV 曲线图

Fig. 8 CV curves of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ in 1 mol/L NaOH solution contained 0.1 mol/L ethanol at different scan rates (10 mV/s to 50 mV/s)

Inset is proportionality of anodic peak currents to the square root of the scan rates

乙醇在 NiCo_2O_4 上的氧化反应与电极表面浓度的大小有关。

图 9 为采用计时电流法在不同乙醇浓度下得到的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 极化曲线图, 从图中可以看出, 当乙醇浓度较低时, 在初始阶段电流迅速衰减; 随着乙醇浓度的增加, 电流衰减速度减缓。这是由于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极对乙醇的电催化氧化反应速度很快, 表面乙醇浓度降低, 溶液中的乙醇来不及扩散到电极表面补充已消耗的乙醇, 从而导致电流的衰减。该结果表明在乙醇氧化过程中, 乙醇的扩散是其速率决定步骤, 这与循环伏安法结果是一致的。取 $t=15\text{s}$ 处的电流值为纵坐标, 对应的乙醇浓度为横坐标作图, 得到如图 9 中插图所示的电流-浓度关系图。由图可知, 电流随着乙醇浓度的增加而增大,

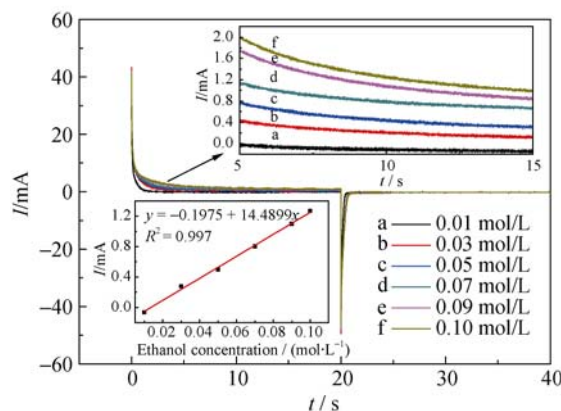


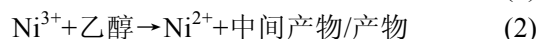
图 9 在不同乙醇浓度 1 mol/L NaOH 中 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极的极化曲线图

Fig. 9 Polarization curves of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ in 1 mol/L NaOH solution in the presence of ethanol with various concentrations Inset is anodic current versus the ethanol concentration at $t = 15\text{s}$

乙醇浓度与电流呈良好的直线关系, 进一步表明 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极对乙醇的电催化速度受溶液中乙醇向电极表面的扩散速度所控制。

图 10 为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 在含有 0.1 mol/L 乙醇的 NaOH 溶液中连续扫描 500 周期的循环伏安曲线, 由图可知, 第 500 周期峰值电流与第 1 周相比有所衰减, 经过计算, 电流衰减了 30%, 该现象表明, 在 500 周循环过程之后, 棒状 NiCo_2O_4 对乙醇氧化的催化活性有所下降。

当采用新的电解质重新进行 CV 测试时, 更换电解质后的 CV 峰值电流(线 c)约为连续 500 周期扫描中第 1 周期(a 线)的电流的 91%。根据前文分析可知, 在乙醇氧化过程中



初始阶段, 反应(2)对反应(1)起到促进作用, 其氧化电流增加使得反应(1)的氧化峰不明显; 当进行多个周期后, 两个反应之间达到一种动态平衡, 所以第 500、501 周期中在 0.48 V 处出现了明显的氧化峰。结合图 7 和图 8 的分析可知, 乙醇浓度对其在棒状 NiCo_2O_4 表面的氧化反应有影响, 其氧化反应机理为扩散控制。由此可以推测, 500 周期连续扫描中, 其中一部分电流衰减可能是由于乙醇发生反应而逐渐被消耗, 溶液中乙醇扩散速度较慢, 导致电极表面乙醇浓度降低而引起电流衰减。

3 结论

1) 通过控制溶液的 pH, 采用配位共沉淀法形貌控制合成了棒状含氨草酸镍钴复盐前驱体; 热分解产物原位继承了前驱体粉末的形貌, 得到了比表

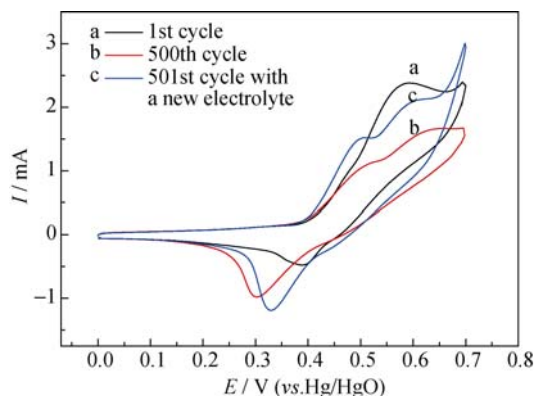


图 10 在含有 0.1 mol/L 乙醇的 NaOH 溶液中 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极在不同扫描周期的 CV 曲线图

Fig. 10 CV curves of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ in the presence of 0.1 mol/L ethanol in 1 mol/L NaOH solution at different scans the 1st (line a), 500th (line b) scan from continuous cycling and the 501st scan (line c) using a new electrolyte at the scan rate of 10 mV/s

面积为 $89 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.56 nm 的棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末;

2) 棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末修饰的玻碳电极在 NaOH 溶液中对乙醇具有优异的催化活性, 乙醇氧化反应属扩散控制, 氧化电流随乙醇浓度和扫描速率的增大而增大;

3) 棒状多孔 NiCo_2O_4 粉末对乙醇的电化学氧化展示出较高的电催化活性和良好的稳定性, 有望部分取代贵金属催化剂, 成为醇类燃料电池中极具前景的阳极催化剂。

参考文献:

- [1] ARICÒ A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(5): 366–377.
- [2] LAMY C, LIMA A, LERHUN V, *et al.* Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J. Power Sources*, 2002, **105**(2): 283–296.
- [3] ANTOLINI E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2007, **170**(1): 1–12.
- [4] MODIBEDI R M, MASOMBUKA T, MATHE M K. Carbon supported Pd-Sn and Pd-Ru-Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**(8): 4664–4672.
- [5] MA WENTAO, WU JINGJIE, SHEN CHUNHUI, *et al.* Nickel phthalocyanine-tetrasulfonic acid as a promoter of methanol electro-oxidation on Pt/C catalyst. *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**(6): 875–879.
- [6] CHEN YOUGUI, ZHUANG LIN, LU JUNTAO. Non-Pt anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells. *Chin. J. Catal.*, 2007, **28**(10): 870–874.
- [7] JIN CHAO, LU FANLIANG, CAO XUECHENG, *et al.* Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo_2O_4 spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(39): 12170–12177.
- [8] YUAN CHANGZHOU, LI JIAOYANG, HOU LINRUI, *et al.* Ultrathin mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**(21): 4592–4597.
- [9] LI JINGFA, XIONG SHENGLIN, LIU YURONG, *et al.* High electrochemical performance of monodisperse NiCo_2O_4 mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries. *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 2013, **5**(3): 981–988.
- [10] LIN SHIWEI, DUAN WENJIE, LI JIANBAO. Preparation and photocatalytic properties of spinel compounds. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2010, **38**(3): 527–534.
- [11] SILWAL P, MIAO LUDI, STERN I, *et al.* Metal insulator transition with ferrimagnetic order in epitaxial thin films of spinel NiCo_2O_4 . *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(3): 032102.
- [12] HU LINFENG, WU LIMIN, LIAO MEIYONG, *et al.* High-performance NiCo_2O_4 nanofilm photodetectors fabricated by an interfacial self-assembly strategy. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(17): 1988–1992.
- [13] CUI BAI, LIN HONG, LI JIANBAO, *et al.* Core-ring structured NiCo_2O_4 nanoplatelets: synthesis, characterization, and electrocatalytic applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(9): 1440–1447.
- [14] JING ZHAN, MENG CAI, CHUANFU ZHANG, *et al.* Synthesis of mesoporous NiCo_2O_4 fibers and their electrocatalytic activity on direct oxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 2015, **154**: 70–76.
- [15] WU HONGYING, WANG HUANWEN. Synthesis and characterization of NiCo_2O_4 nanoflower/activated carbon fiber composite and its supercapacitor properties. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2013, **29**(07): 1501–1506.
- [16] GAO YINYI, CAO DIANXUE, WANG LINGGUI, *et al.* Catalytic behavior of NiCo_2O_4 for H_2O_2 electroreduction in alkaline medium. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2010, **26**(1): 29–33.
- [17] LI TAO, LI XINHAI, WANG ZHIXING, *et al.* A novel NiCo_2O_4 anode morphology for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(22): 11970–11975.
- [18] GUAN HONGYU, SHAO CHANGLU, LIU YICHUN, *et al.* Fabrication of NiCo_2O_4 nanofibers by electrospinning. *Solid State Commun.*, 2004, **131**(2): 107–109.
- [19] DING RUI, QI LI, WANG HONGYU. Scalable electrodeposition of cost-effective micro-sized NiCo_2O_4 electrode materials for practical applications in electrochemical capacitors. *ECS Electrochem. Lett.*, 2012, **1**(3): A43–A46.
- [20] CHI BO, LIN HONG, LI JIANBAO, *et al.* Comparison of three preparation methods of NiCo_2O_4 electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, **31**(9): 1210–1214.
- [21] PRATHAP A, SRIVASTAVA R. Synthesis of NiCo_2O_4 and its application in the electrocatalytic oxidation of methanol. *Nano Energy*, 2013, **4**(3): 1046–1053.
- [22] QIAN LEI, GU LI, YANG LI, *et al.* Direct growth of NiCo_2O_4 nanostructures on conductive substrates with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation. *Nanoscale*, 2013, **5**(16): 7388–7396.
- [23] ZHAN JING, YUE JIANFENG, ZHANG CHUANFU, *et al.* Preparation and identification of solid solution of Ni-Co oxalates. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2011, **21**(7): 1770–1776.
- [24] ZHAN JING, HE YUEHUI, ZHOU DIFEI, *et al.* Thermodynamic analysis on synthesis of fibrous Ni-Co alloys precursor and Ni/Co ratio control. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21**(5): 1141–1148.
- [25] ZHAN JING, ZHOU DIFEI, ZHANG CHUANFU. Shape-controlled synthesis of novel precursor for fibrous Ni-Co alloy powders. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21**(3): 544–551.
- [26] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**(11): 603–619.
- [27] CASTRO E B, REAL S G, DICK L F P. Electrochemical characterization of porous nickel-cobalt oxide electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, **29**(3): 255–261.
- [28] YANG JINGHE, TAN JUAN, YANG FEI, *et al.* Electro-oxidation of methanol on mesoporous nickel phosphate modified GCE. *Electrochim. Commun.*, 2012, **23**: 13–16.