

掺硼金刚石中硼和石墨相含量对燃料电池阴极催化性能影响

王 蕾, 索 妮, 张 贵 锋, 吴 爱 民, 黄 昊*

(大连理工大学 材料科学与工程学院 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 掺硼金刚石是一种理想的燃料电池氧还原反应非金属催化剂阴极材料. 报道了掺硼金刚石中硼含量以及 sp^2 杂化的石墨相含量与氧还原反应电位、电流密度之间的关系. 研究结果表明, 掺硼金刚石中一定含量的硼对催化氧还原反应活性有积极作用. 随着硼含量的增加, 氧还原反应电位无明显变化, 反应活性先增大后减小, 变化规律与催化位点和台阶原子密度两个因素有关. sp^2 杂化石墨相有利于氧还原反应活性电位向正向移动.

关键词: 氧还原反应; 掺硼金刚石; 催化; 燃料电池

中图分类号: TM911.48 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201706001

0 引 言

掺杂金刚石不仅具有力学性能好、热稳定性高、耐腐蚀性好等优良的物理化学性能, 而且具有背景电流低、电势窗口宽^[1] 以及电化学稳定性好^[2] 等良好的电化学性能, 因此, 近年来受到国内外研究者的广泛关注. 研究表明, 在燃料电池阴极反应中, 掺硼金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 作为阴极催化剂具有一定的氧还原反应催化性能. 这是由于硼原子的键长和原子尺寸与金刚石不同, 硼原子进入金刚石晶格后, 将产生晶格缺陷, 使电荷分布不均匀, 从而增加催化活性位点, 产生催化效应^[3-4]. 在相同的反应条件 (0.1 mol/L KOH 溶液) 下, 不同成分的掺硼金刚石不仅具有不同的氧还原反应催化电位 ($-1.2\text{ V}^{[5]} \sim -0.7\text{ V}^{[6]}$), 其氧还原反应催化活性^[1,7] 变化范围也很大. 因此, 探究硼含量以及 sp^2 杂化石墨相含量对掺硼金刚石氧还原反应性能的影响规律是非常必要的.

本文采用热丝化学气相沉积法制备不同硼含量与不同 sp^2 杂化石墨相含量的掺硼金刚石, 采

用扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析手段表征掺硼金刚石的形貌、成分和结构. 作为氧还原反应阴极催化剂, 采用循环伏安法 (CV) 测试其氧还原反应催化性能, 探究掺硼金刚石成分与氧还原反应催化性能之间的关系.

1 实验方法

1.1 制备掺硼金刚石

目前有固体掺硼、液体掺硼和气体掺硼 3 种方法, 其中固体掺硼主要使用固态三氧化二硼, 通过高温气化实现掺杂. 这种方法操作简单、安全, 不会出现液体和气体掺硼法中堵塞气路的现象. 本文采用固体掺硼法, 所使用的硼源为三氧化二硼 (B_2O_3) 粉末.

用热丝化学气相沉积法制备掺硼金刚石薄膜, 衬底为直径 15 mm、厚 1 mm 的钛片, 沉积前对钛片进行打磨、抛光、超声清洗, 之后放置在反应腔室的衬底支架上. 反应气体为高纯氢气和甲烷, 气流量用质量流量计控制. 沉积时, 反应气压、衬底温度和沉积时间分别固定在 7 kPa、800 °C 和

收稿日期: 2017-01-09; 修回日期: 2017-08-24.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2016YFB0101206); 常州科技支撑计划 (工业) 资助项目 (CE20160022); 常州市企业领军型创新人才引进培育计划资助项目 (CQ20153002); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (DUT16LAB03, DUT15LAB05).

作者简介: 王 蕾 (1992-), 女, 硕士生. E-mail: leahdou@mail.dlut.edu.cn; 张贵锋 (1963-), 男, 教授; 吴爱民 (1973-), 男, 副教授; 黄昊* (1974-), 男, 教授. E-mail: huanghao@dlut.edu.cn.

6 h. 探究硼含量对氧还原反应性能的影响时,将甲烷含量(CH_4/H_2)控制在 1.0%,将 B_2O_3 粉末装入钼制圆盘内,钼制圆盘与灯丝之间的距离固定在 20 cm 左右,改变钼制圆盘的内径(8、12 与 16 mm),从而改变硼源气化表面积实现沉积气氛中硼源浓度的变化,得到硼含量依次增加的 3 个样品,分别记为 D-B1、D-B2 和 D-B3;探究不同 sp^2 杂化石墨相含量的掺硼金刚石催化性能时,固定硼源浓度(钼制圆盘内径 12 mm),甲烷含量分别为 1.0%、2.0% 和 2.5%,对应的样品分别记为 D-G1、D-G2 与 D-G3.

1.2 性能表征

采用扫描电子显微镜(Zeiss Supra55)观察薄膜样品的表面形貌;用拉曼光谱仪(Renishaw inVia, He-Ne 激光光源,波长 633 nm)检测薄膜的质量,并半定量分析金刚石薄膜的硼含量;采用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi)分析硼的键合状态.

采用三电极体系电化学工作站(上海辰华 CHI760E)对样品进行电化学测试,其中 Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液)电极作为参比电极,铂丝作为对电极,掺硼金刚石催化剂为工作电极. 制备工作电极时,为防止其他成分的干扰,将钛片衬底背面及侧面用绝缘硅胶覆盖,仅露出掺硼金刚石的部分. 将涂覆好的样品放置在真空干燥箱中,在 80 °C 下保温 5 h.

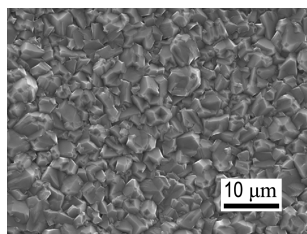
用循环伏安法测定掺硼金刚石的氧还原反应活性,使用的溶液体系为氧饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液,测试过程中扫描速率为 50 mV/s. 测试前,向溶液中通入 60 mL/min 的氮气 1 h,随后通入 60 mL/min 的氧气 1 h. 为了保持氧饱和状态,测试过程中始终保持 30 mL/min 的氧气通量.

2 结果和讨论

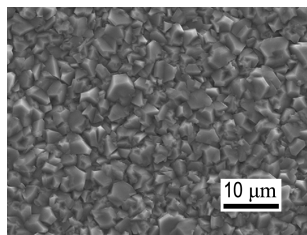
2.1 硼含量对氧还原反应催化性能的影响

图 1(a)~(c)为不同硼含量掺硼金刚石样品的扫描电镜形貌,从样品 D-B1 到样品 D-B3,硼源浓度依次增加,其他沉积工艺参数不变(甲烷含量 1.0%、气压 7 kPa、衬底温度 800 °C、沉积时间

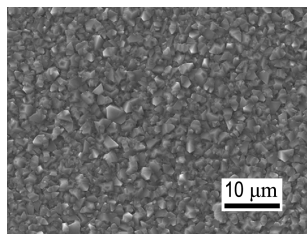
6 h). 从图 1 中可以看出,所有掺硼金刚石晶粒的晶形较好,D-B1 与 D-B2 晶粒主要呈四方晶形,D-B3 样品呈三角晶形. 随着硼源浓度的增加,掺硼金刚石晶粒尺寸 D 逐渐变小. 经过测量,D-B1~D-B3 的晶粒尺寸分别为 3.4、2.9 与 1.4 μm . 这是由于硼原子的掺入,使金刚石表面的点缺陷密度增加,也就增加了金刚石的形核位置,从而减小了金刚石的晶粒尺寸^[8]. 硼源浓度越大,形核位点越多,形成的金刚石颗粒越小.



(a) D-B1



(b) D-B2



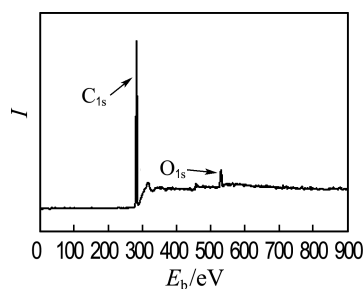
(c) D-B3

图 1 掺硼金刚石的 SEM 图

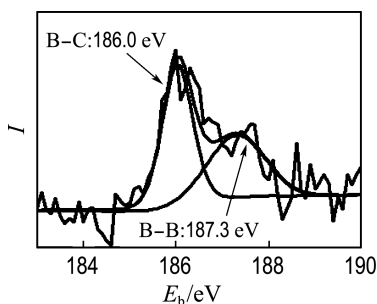
Fig. 1 SEM of BDDs

为了探究本实验制备的掺硼金刚石中硼原子是否进入了金刚石晶格,对样品进行了 X 射线光电子衍射谱分析,图 2 给出样品 D-B2 的典型测试结果. 图 2(a)为全谱图,全谱图中有两个较为明显的峰,结合能 E_b 位于 284.2 eV 和 531.15 eV,分别代表碳和氧元素的 1s 峰. 图 2(b)为 B_{1s} 能谱图,通过分峰处理得到两个峰,位于 186.0 eV 的峰代表 B—C 键^[7],位于 187.3 eV 的峰代表 B—B 键^[9]. 表明沉积的薄膜中硼和碳之间存

在原子级别的结合能,即硼原子已成功掺入金刚石中.



(a) 全谱图



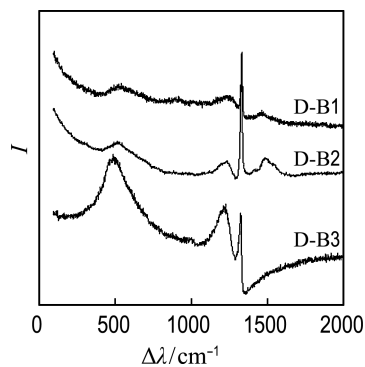
(b) B_{1s} 能谱图

图2 样品 D-B2 的 XPS 全谱图和高分辨 B_{1s} 能谱图

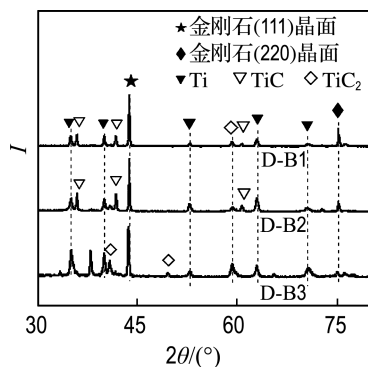
Fig. 2 XPS spectrum of the sample D-B2 and high resolution B_{1s} core-level XPS spectrum

不同硼源浓度中沉积的掺硼金刚石拉曼光谱如图 3(a)所示. 所有样品的拉曼光谱图中都含有拉曼位移 $\Delta\lambda$ 位于 $1\,332$ 、 $1\,220$ 和 500 cm^{-1} 处的拉曼峰. 随着硼源浓度的增加, 金刚石的 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 峰强度比例逐渐减小, $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 与 500 cm^{-1} 峰逐渐增强, 同时 500 cm^{-1} 处的峰逐渐蓝移. 其中 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是金刚石的特征峰, 代表碳的 sp^3 杂化; $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 峰是无序金刚石 $1\,147\text{ cm}^{-1}$ 峰红移 73 cm^{-1} 得到的, 该峰是由于原子质量较轻的硼原子进入无序金刚石相晶格中而产生的相互作用造成的^[10]; 位于 500 cm^{-1} 的峰是由于来自非相互作用中心的局部振动模式产生的, 此峰被认为是掺硼金刚石的特征峰, 会随着硼含量的增加而逐渐蓝移^[11]. 以上分析证明随硼源浓度的逐渐增加, 本文制备的掺硼金刚石中硼含量在逐渐增加^[12-14]. 对于样品 D-B3, 位于 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 与 500 cm^{-1} 附近的峰成为主要峰, $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处的峰变为弱峰, 这是重掺杂掺硼金刚石所表现的特征^[12-13].

图 3(b)给出了样品 D-B1~D-B3 的 XRD 衍射谱, 从图中可以看出, 所有样品都有金刚石的特征衍射峰, 说明沉积的掺硼金刚石结晶性较好. 此外, 还有来自基底的微小的 TiC 、 TiC_2 以及 Ti 衍射峰. 从图中还可以看出, 随着硼含量的增加, 金刚石(220)晶面与(111)晶面的比值逐渐减小. D-B3 样品中(220)晶面衍射峰强度几乎不可见. 这说明硼原子有助于金刚石(111)晶面的生长而不利金刚石(220)晶面的生长.



(a) 拉曼光谱



(b) XRD 衍射谱

图3 样品的拉曼光谱及对应的 XRD 衍射谱

Fig. 3 Raman spectra and XRD patterns of samples

为了研究硼含量对掺硼金刚石催化氧化还原反应性能的影响, 对样品进行循环伏安法氧化还原测试, 测试溶液为氧饱和 0.1 mol/L KOH 溶液, 扫描速率为 50 mV/s , 测试结果如图 4 所示. 从图中可以看出, 3 个样品在饱和氧气中都具有较明显的氧化还原峰, 说明掺硼金刚石都具有不同程度的氧化还原反应催化性. 同时发现, 所有氧化还原反应的峰电位 φ 都在 -0.77 V 附近, 这表明硼含量对催化氧化还原反应峰电位的偏移没有明显影响.

从图 4 中还可以看出,随着硼含量的增加,氧还原反应电流密度 j 先增大后减小,样品 D-B2 的电流密度最大,为 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,这说明硼含量对掺硼金刚石催化剂的氧还原反应活性有明显影响.氧还原反应活性的增加与硼含量的增加相关.硼原子进入金刚石晶格,产生晶格缺陷,使电荷分布不均匀,增加了催化吸附位点^[5].此外,研究表明,晶面的台阶原子密度增加可以增加氧还原反应活性^[15].在掺硼金刚石中,(220)晶面的台阶原子密度大于(111)晶面,由图 3(b)中分析可知,随着硼含量的增加,金刚石中(220)晶面的比例逐渐下降,尤其是样品 D-B3,其金刚石(220)晶面峰几乎消失,这意味着样品 D-B1~D-B3 中的台阶原子密度逐渐减小,这可能是硼含量进一步增加而氧还原反应活性却降低的原因.因此,在低掺杂浓度下,由硼原子增加而增加的活性催化位点对氧还原反应催化活性影响较大;在重掺杂情况下,氧还原反应催化活性随金刚石中台阶原子的减少而减小.

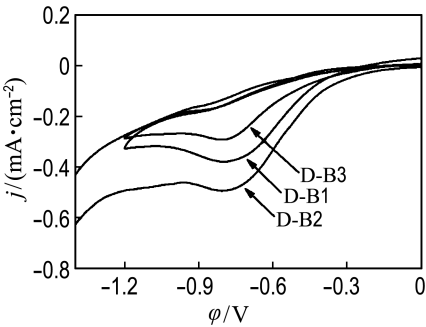


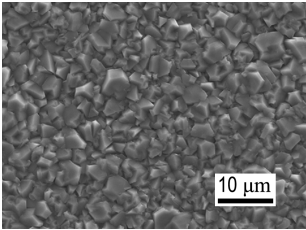
图 4 样品的循环伏安曲线
Fig. 4 CV curves of samples

2.2 石墨相含量对氧还原反应催化性能的影响

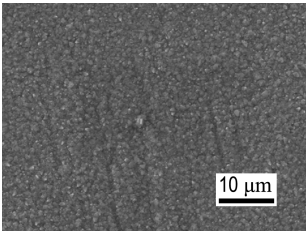
杂原子硼的引入,造成金刚石晶格畸变,甚至会形成 sp^2 杂化石墨相,所以探究掺硼金刚石中 sp^2 杂化石墨相的含量对掺硼金刚石氧还原反应催化性能的影响是非常有必要的.

不同甲烷含量下制备的掺硼金刚石薄膜的 SEM 形貌如图 5(a)~(c)所示,其中样品 D-G1~D-G3 的甲烷含量分别为 1.0%、2.0%和 2.5%,其他沉积参数如硼源容器内径、反应气压、衬底温度和沉积时间分别固定为 12 mm、7 kPa、800 °C

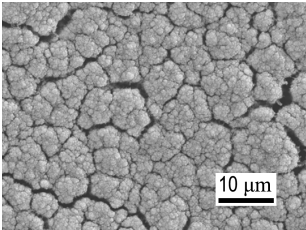
和 6 h.从图中可以看出,样品 D-G1 具有明显的多晶结构,晶粒清晰可见,主要为四方形晶粒.样品 D-G2 的晶粒细小,晶粒边界模糊.而样品 D-G3 的形貌呈菜花状,石墨相含量较高.即随着碳源浓度的增加,金刚石晶粒晶界逐渐增加,无序金刚石相以及石墨相增加.



(a) D-G1



(b) D-G2



(c) D-G3

图 5 不同甲烷含量下制备的掺硼金刚石的 SEM 图
Fig. 5 SEM of the BDDs deposited at various methane contents

图 6 为样品 D-G1~D-G3 的拉曼光谱.从图中可以看出,样品 D-G1 的拉曼光谱有 3 个主要峰,中心波数分别位于 500 、 $1\,220$ 以及 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 附近.而样品 D-G2 与 D-G3 的 3 个主要峰位于 500 、 $1\,332$ 以及 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处.如上所述, 500 、 $1\,220$ 以及 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别为掺硼金刚石的特征峰、因硼原子掺杂引起的红移峰以及 sp^3 杂化的金刚石相峰. $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 峰为 sp^2 杂化的石墨相峰.由拉曼光谱图可知,3 个样品都有一定量的硼掺杂进入金刚石,且随着甲烷含量的增加,金刚石相比比例逐渐减少,石墨相比比例逐渐增加.

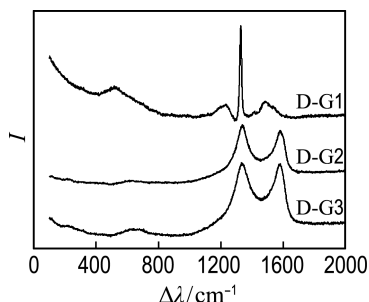


图6 不同甲烷含量下制备的掺硼金刚石的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of the BDDs deposited at various methane contents

采用循环伏安法研究了不同 sp^2 杂化石墨相含量对掺硼金刚石氧还原反应催化性能的影响. 测试溶液为氧饱和 0.1 mol/L KOH 溶液, 扫描速率为 50 mV/s, 测试结果如图 7 所示. 从图中可以看出, 3 个样品都有明显的氧还原反应峰. 随着石墨相的增加, 氧还原反应电流密度没有明显变化, 氧还原反应的峰宽逐渐变窄, 氧还原反应电位逐渐向正电位方向移动, 3 个样品的氧还原反应峰电位分别位于 -0.77 、 -0.34 与 -0.19 V. 这说明掺硼金刚石中 sp^2 杂化的石墨相含量影响氧还原反应峰电位, 一定的 sp^2 杂化石墨相可以使氧还原反应峰电位向正电位方向移动, 即可以减小反应过电势, 这更加有利于催化反应的发生.

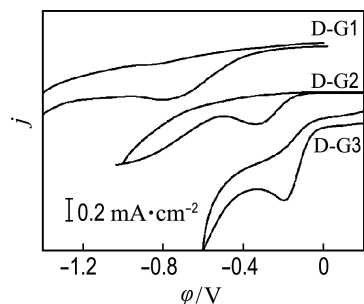


图7 不同甲烷含量下制备的掺硼金刚石的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of the BDDs deposited at various methane contents

3 结 论

(1)随着硼源浓度的增加, 掺硼金刚石中硼含量逐渐增加, 金刚石晶粒尺寸逐渐减小, 金刚石的

(220)晶面比例逐渐减少.

(2)随着硼含量的增加, 氧还原反应峰电位变化不大, 电流密度先增大后减小, 活性催化位点和台阶原子密度共同对电流密度起作用.

(3)通过控制掺硼金刚石中 sp^2 杂化石墨相的含量, 可以在一定程度上改变氧还原反应峰电位. 随掺硼金刚石中 sp^2 杂化石墨相增多, 氧还原反应电位向正电位方向移动, 更加有利于催化反应的进行.

参考文献:

- [1] GAN P, FOORD J S, COMPTON R G. Surface modification of boron-doped diamond with microcrystalline copper phthalocyanine: Oxygen reduction catalysis [J]. *Chemistry Open*, 2015, **4**(5):606-612.
- [2] SWAIN G M, RAMESHAM R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, **65**(4):345-351.
- [3] POLYAKOV V I, RUKOVISHNIKOV A I, ROSSUKANYI N M, *et al.* Electrical properties of thick boron and nitrogen contained CVD diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, **10**(3/4/5/6/7):593-600.
- [4] YOKOYA T, NAKAMURA T, MATSUSHITA T, *et al.* Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond [J]. *Nature*, 2005, **438**(768):647-650.
- [5] YANO T, TRYK D A, HASHIMOTO K, *et al.* Electrochemical behavior of highly conductive boron-doped diamond electrodes for oxygen reduction in alkaline solution [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**(6):1870-1876.
- [6] SARAPUU A, HELSTEIN K, SCHIFFRIN D J, *et al.* Kinetics of oxygen reduction on quinone-modified HOPG and BDD electrodes in alkaline solution [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, **8**(2):E30-E33.
- [7] LIU Yanming, CHEN Shuo, QUAN Xie, *et al.* Boron and nitrogen codoped nanodiamond as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction

- reaction [J]. **Journal of Physical Chemistry C**, 2013, **117**(29):14992-14998.
- [8] AZEVEDO A F, MENDES DE BARROS R C, SERRANO S H P, *et al.* SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates [J]. **Surface and Coatings Technology**, 2006, **200**(20/21):5973-5977.
- [9] HENDRICKSON D N, HOLLANDER J M, JOLLY W L. Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon, and chromium [J]. **Inorganic Chemistry**, 1970, **9**(3):612-615.
- [10] AGER J W, WALUKIEWICZ W, MCCLUSKEY M, *et al.* Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition [J]. **Applied Physics Letters**, 1995, **66**(5):616-618.
- [11] BERNARD M, BARON C, DENEUVILLE A. About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films [J]. **Diamond and Related Materials**, 2004, **13**(4/5/6/7/8):896-899.
- [12] PRUVOST F, BUSTARRET E, DENEUVILLE A. Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra [J]. **Diamond and Related Materials**, 2000, **9**(3/4/5/6):295-299.
- [13] ZHANG R J, LEE S T, LAM T W. Characterization of heavily boron-doped diamond films [J]. **Diamond and Related Materials**, 1996, **5**(11):1288-1294.
- [14] LONG Hangyu, LUO Hao, LUO Jiaqi, *et al.* The concentration gradient of boron along the growth direction in boron doped chemical vapor deposited diamond [J]. **Materials Letters**, 2015, **157**:34-37.
- [15] TIAN Na, ZHOU Zhiyou, SUN Shigang. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles [J]. **Journal of Physical Chemistry C**, 2008, **112**(50):19801-19817.

Effect of doped boron and graphite phase content of boron-doped diamonds on catalytic performance of fuel cell cathode

WANG Lei, SUO Ni, ZHANG Guifeng, WU Aimin, HUANG Hao*

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Boron-doped diamonds are good candidates as metal-free catalysts for the cathodic oxygen reduction reaction of fuel cells. The relationship between the content of doped boron and sp^2 hybridized graphite phase in boron-doped diamonds with the oxygen reduction reaction potential and the current density is investigated. The results show that a certain amount of boron in boron-doped diamonds has a positive effect on the catalytic activity of the oxygen reduction reaction. With the increase of boron content, the oxygen reduction reaction activity increases first and then decreases while there is no significant change in the oxygen reduction reaction potential. Catalytic sites and step atomic density are considered to play a synthetic role. Moreover, sp^2 hybridized graphite phase can make the potential of the oxygen reduction reaction shift toward more positive.

Key words: oxygen reduction reaction; boron-doped diamond; catalysis; fuel cell