

过渡金属掺杂 Ru-Se 簇合物电催化剂氧还原性能的对比研究

刘世斌* 段东红 刘 洁 张忠林 郝晓刚 孙彦平

(太原理工大学洁净化工研究所, 太原 030024)

摘要: 采用羰基金属化合物低温合成法制备了不同掺杂元素的 M-Ru-Se (M=Fe, W, Mo) 簇合物, 并应用旋转圆盘电极电位扫描法测试簇合物的电催化活性及其抗甲醇性, 采用 TEM、XRD、EDS 技术表征催化剂的微观形貌、结构和组成。结果显示, 掺杂过渡元素对簇合物的催化活性及其抗甲醇性有明显的影响, 其中 Mo-Ru-Se 的还原电流最高, 催化活性最高, W-Ru-Se 次之, Fe-Ru-Se 最低; 电解质中加入甲醇后, W-Ru-Se 的活性最高, Mo-Ru-Se 次之, Fe-Ru-Se 最低; 相对地, W-Ru-Se 具有较高的抗甲醇性。掺杂元素主要通过影响 Ru 核 *d* 电子结构改变簇合物的催化性能。

关键词: 氧电还原; Ru 纳米簇硫族化合物; 电催化剂; 抗甲醇性

中图分类号: O613.5; O614.61+2; O614.82+1; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0802-05

Comparison of Electrocatalytic O₂ Reduction Performances between Transition Metal Doped Ru-Se Cluster

LIU Shi-Bin* DUAN Dong-Hong LIU Jie ZHANG Zhong-Lin HAO Xiao-Gang SUN Yan-Ping

(Institute of Clean Technique for Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: Black powders of M-Ru-Se (M=Mo, W, Fe) were synthesized by low temperature method. The catalytic activity and methanol-resistance of electro-catalysts were tested by the potentiodynamic method. The nano-structure and the morphology of catalysts were characterized by XRD, SEM, TEM. And the relative atomic ratio of catalysts was determined by EDS (energy dispersive spectroscopy). The results show that the catalytic activity and methanol-resistance of Ru-Se are markedly changed by doping of transition metal and X-Ru-Se is better than Ru-Se, and the performance of W-Ru-Se is the best in the four in methanol containing electrolyte, Mo-Ru-Se and Fe-Ru-Se are somewhat lower than that of W-Ru-Se. The increase in the activity and methanol-resistance is due to the effect of the doped element on *d* electron of Ru core.

Key words: oxygen electro-reduction; transition metal cluster chalcogenides; electro-catalyst; methanol-resistant property

质子交换膜直接甲醇燃料电池(DMFC)普遍存在“甲醇渗透”现象,因阴极普遍采用选择性较低的 Pt/C 催化剂,导致“混合电位”的产生,电池效率严重下降^[1]。因此“甲醇渗透”被认为是 DMFC 商业化的重要障碍。选择性电催化剂可有效消除甲醇存在下氧还原过程的“混合电位”,提高阴极电极电位,是解决“甲醇渗透”的可行途径。

研究结果显示, Ru-Se 簇合物具有较高的氧还

原活性和抗甲醇性,是潜在的替代 Pt/C 氧电催化还原材料^[2-6]。然而,该簇合物的催化活性相对纯 Pt 明显不足,提高活性是目前该材料的主要课题。掺杂元素可以显著改变金属纳米簇的电子结构及其表面性能,改变材料的活性和选择性,是一种有效的催化性能提升方法^[1]。

本文以低温合成法制备了 X_qRu_ySe_z (其中 $q \approx 0.04, y \approx 1.96, z \approx 3.92$) 系列催化剂,其中掺杂元素 X

收稿日期: 2006-09-12。收修改稿日期: 2006-12-18。

国家自然科学基金(No.20476067, 20676088)资助项目、山西省自然科学基金(No.20041021)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sbliu@tyut.edu.cn

第一作者: 刘世斌, 男, 42 岁, 教授; 研究方向: 电催化。

分别选择 Mo、W、Fe 3 种过渡金属元素,它们具有不同 d %, 能够不同程度改变 Ru 纳米簇的 d 电子结构,获得不同催化性能材料,可为寻找适宜的掺杂元素及其作用机理研究提供实验基础。

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

催化剂的制备依据文献^[7]:在反应器内加入 100 mL 二甲苯溶剂,向溶剂中通入 30 min 氮气,除去溶剂中溶解的氧气,加入 36 mg Se 粉(购自北京益利化学试剂公司),加热至溶剂沸腾(b.p. 139 °C),恒温 1 h,降至室温,加入羰基金属 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、掺杂元素的羰基金属 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (或 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$, 均购自 Sigma-Aldrich 公司),再次加热至沸腾,回流 20 h,回流过程中不断搅拌、通入氮气。反应结束后,抽虑分离产物和溶剂,丙酮洗涤滤饼数次,室温干燥 20 h,即可得到黑色粉末状催化剂。原料按照 Se:Ru:Mo=3.92:1.96:0.04 的原子比例加入反应器。

1.2 电极制备

玻碳电极使用前用 Al_2O_3 悬浮液擦拭抛光表面,并置于丙酮液中浸泡 1 h,除去电极表面的杂质,然后在 Millipore 超纯水中超声洗涤 2~3 次,烘干。称取 1.6 mg 催化剂,2.4 mg XC-72 碳黑,加 3 mL 超纯水混合,超声波均化 15 min,使粉末均匀分散,取 6 μL 悬浊液涂覆于干净电极表面,空气中 40 °C 干燥。配置浓度为 0.219 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Nafion 水溶液,超声均化 15 min,取 8.2 μL Nafion 液涂于催化剂薄层上,空气中 40 °C 干燥 24 h 后,90 °C 焙烤 20 min 制成薄膜电极。

1.3 催化剂表征

XRD 图采用 D/max-2500 (日本 Rigaku 公司产)获取,辐射源为 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$),靶压 40 kV,靶电流 100 mA,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围

$2\theta=5^\circ\sim 85^\circ$ 。JSM-6700 场发射扫描电镜及 JEM-2010 型高分辨透射电镜摄取 SEM、TEM 照片,表征催化剂微观形貌,EDS 技术测定催化剂元素组成及比例。

1.4 电化学测试

催化剂活性及耐甲醇性的电化学表征采用电位扫描法。实验体系采用三电极体系,旋转圆盘电极为工作电极,对电极为 Pt 丝环,参比电极采用 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 。电解液为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸+ $n\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇,甲醇浓度 n 分别为 0、0.2、1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电解液的配置均用分析纯硫酸,优级纯甲醇与 Millipore 超纯水配制。动电位实验扫描速率 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 0.5 V 到 -0.7 V(vs MSE)。测试前向电解液中通 20 min 氧气,使电解液中氧气达到饱和(室温),测试过程中继续通入 O_2 以维持氧气浓度。文中电位值均相对 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参比电极(MSE)。

电化学测定仪器为美国 PAR 公司产 VMP2 型多通道恒电位仪及 AFMSRXE-536 型旋转圆盘电极,并使用 EC-Lab 软件处理测定数据。旋转圆盘电极转速 $r=1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物理表征结果

Mo-Ru-Se 催化剂的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片见图 1a、1b。从图中可以看到催化剂颗粒呈较规则的球形,SEM、TEM 照片均显示催化剂中单个微粒的粒径约为 200 nm。

Fe-Ru-Se 高分辨透射电镜照片(见图 1c)出现许多直径在 3~5 nm 之间的圆斑,斑中布满规则条纹,该圆斑为金属纳米簇,条纹为金属纳米簇的晶格。

由以上 3 幅不同放大倍数的 TEM 照片可以判断,催化剂 X-Ru-Se 中存有两级粒子,初级为 3~5 nm 金属簇合物,它们为无规则排列,二级粒子为球形颗粒。

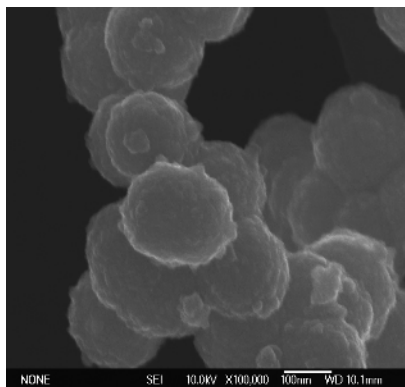


图 1a Mo-Ru-Se 样品 SEM 照片
Fig.1a SEM photogram of Mo-Ru-Se

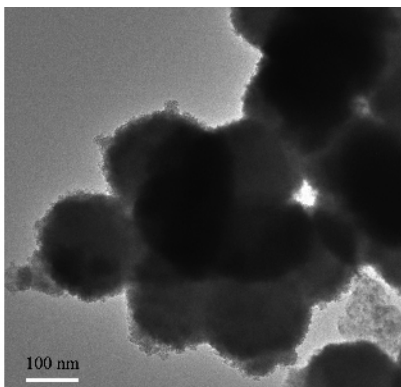


图 1b Mo-Ru-Se 样品 TEM 照片
Fig.1b TEM Photogram of Mo-Ru-Se

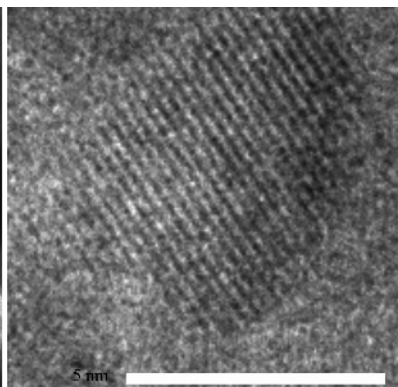
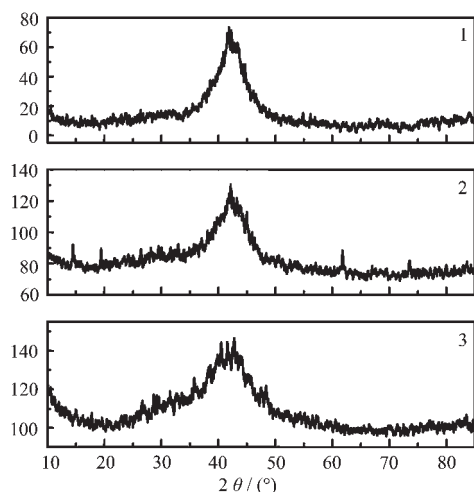


图 1c Fe-Ru-Se 高分辨率 TEM 照片
Fig.1c HRTEM photogram of Fe-Ru-Se

图 2 为 3 种催化剂的 XRD 图。可以看到, 3 种样品衍射峰的位置基本一致, 根据半高宽定峰法, 测出各图的最强衍射峰均出现在 42° 左右, 判断应为块状金属 Ru 的 (002) 晶面, 在此因受掺杂元素的影响稍有负偏移, 偏移程度与掺杂元素种类的关系为 $\delta_{\text{Mo}} > \delta_{\text{W}} > \delta_{\text{Fe}}$; 图中并没有出现 Mo、W、Fe 掺杂元素的单质衍射峰, 说明掺杂原子未能以单质金属颗粒存在, 而是进入 Ru 晶格取代了 Ru 原子, 形成 Ru-M 合金型纳米簇。综合 TEM 和 XRD 结果可以推断, 正是在图 1c 中的初级粒子微晶的存在产生了衍射峰, 但因金属纳米簇粒径较小, 达到几纳米, 使得衍射峰宽化。而微晶尺寸不一, 说明该过渡金属纳米簇合物化学的计量系数具有不确定性。



1: Mo-Ru-Se, 2: W-Ru-Se, 3: Fe-Ru-Se

图 2 合成 3 种催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of three samples

EDS 分析结果及通过能谱图推算出的 3 种催化剂元素原子比值见表 1。

表 1 催化剂原子比 EDS 测试结果

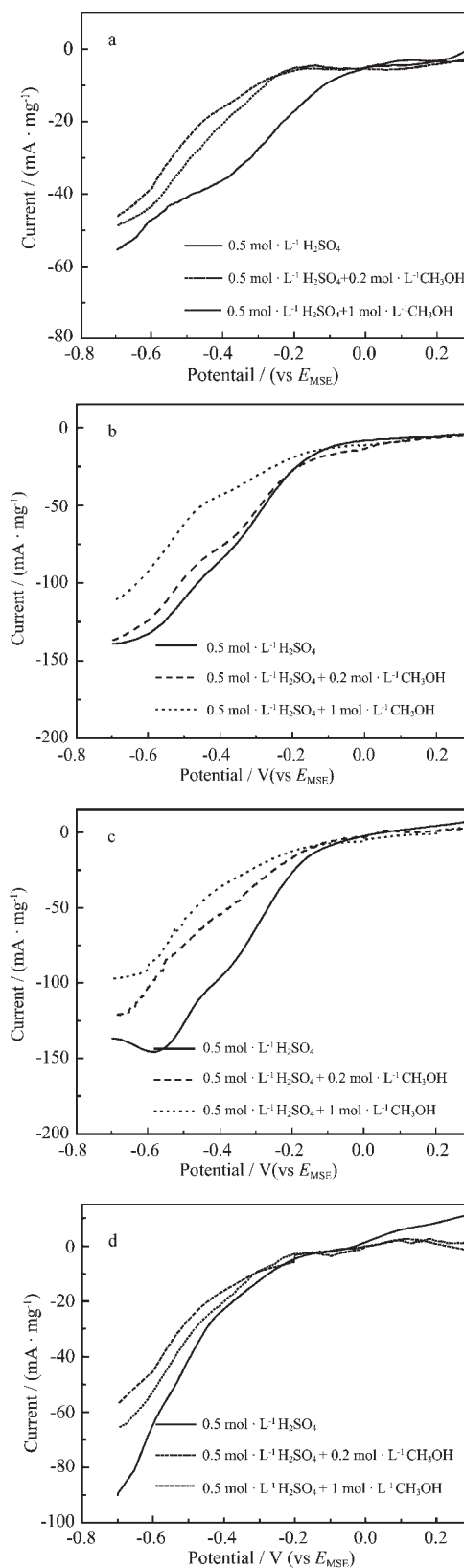
Table 1 Atomic ratio of different catalysts determined by EDS

Elements	Atomic ratio
W : Ru : Se	0.082 : 0.42 : 0.61
Fe : Ru : Se	0.087 : 0.43 : 0.60
Mo : Ru : Se	0.090 : 0.42 : 0.62

2.2 电化学实验结果

2.2.1 掺杂元素对 Ru-Se 活性的影响

从图 3a、b、c、d 中无甲醇时动电位伏安曲线的测试结果来看, Ru-Se 在掺杂 Mo、W、Fe 元素后, 催化性能明显提高, 但不同的掺杂元素对催化剂的活性影响不同。Mo-Ru-Se、W-Ru-Se 两者的起始还原电



a: Ru-Se; b: W-Ru-Se; c: Mo-Ru-Se; d: Fe-Ru-Se

图 3 样品动电位扫描图线

Fig.3 Potential dynamic curves of samples

位约为-0.1 V,Fe-Ru-Se 为-0.15 V, 都高于 Ru-Se 的;Mo-Ru-Se 的最大还原电流最高,为 145 mA·mg⁻¹, W-Ru-Se 略低于前者, 为 135 mA·mg⁻¹,Fe-Ru-Se 峰电流最低, 为 90 mA·mg⁻¹, 明显高于 Ru-Se 的 57 mA·mg⁻¹, 各催化剂最高电流存在 $j_{\text{Mo-Ru-Se}} > j_{\text{W-Ru-Se}} > j_{\text{Fe-Ru-Se}} > j_{\text{Ru-Se}}$ 的关系。

2.2.2 掺杂元素对 Ru-Se 选择性的影响

从图 3a 动电位伏安曲线测试结果来看,Ru-Se 电解液加入甲醇后,起始电位由 0 V 负移至-0.2 V,随甲醇浓度增加,最大电流值下降,不同甲醇浓度下最大电流分别约为 50 mA·mg⁻¹ 和 46 mA·mg⁻¹。

W-Ru-Se 的动电位扫描伏安图(图 3b)显示,当甲醇浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 时,起始氧还原电位发生负移,略低于-0.1 V,氧还原电流峰值有所减小,最大电流值由 135 mA·mg⁻¹ 减小到 130 mA·mg⁻¹, 甲醇浓度为 1 mol·L⁻¹ 时,减小为 110 mA·mg⁻¹。

Mo-Ru-Se 的结果如图 3c,有甲醇存在时起始氧还原电位有一定负移,最大电流有一定的降低。甲醇浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 时,起始电位接近-0.12 V,对应的最大电流为 125 mA·mg⁻¹(0.2 mol·L⁻¹ 甲醇);甲醇浓度为 1 mol·L⁻¹ 时,最大电流降为 98 mA·mg⁻¹。

Fe-Ru-Se 的动电位伏安曲线见图 3d, 起始电位、最大电流的变化规律同其它两种催化剂。有甲醇存在时起始氧还原电位负移到约-0.2 V, 最大电流

分别降为 65 mA·g⁻¹(0.2 mol·L⁻¹ 甲醇)和 58 mA·g⁻¹(1 mol·L⁻¹ 甲醇)。

图 4 为 4 种催化剂在加入 1 mol·L⁻¹ 甲醇时的 Tafel 方程直线,Tafel 常数与截距及交换电流密度值见表 2。W-Ru-Se 的 Tafel 常数 a 最小,交换电流密度最大,说明 W-Ru-Se 催化剂在 1 mol·L⁻¹ 甲醇存在下活性最高, 催化剂表面与反应物间的电子传输更容易; Mo-Ru-Se 次之,Fe-Ru-Se 再次之, Ru-Se 最难。

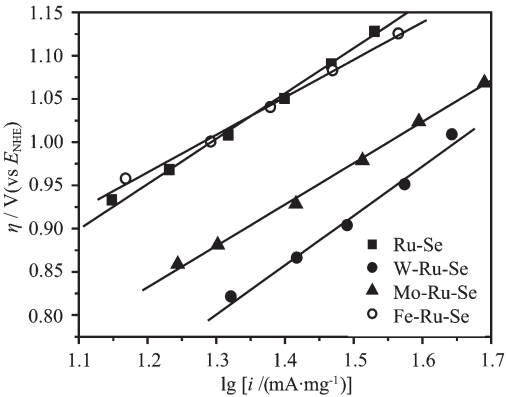


图 4 在 1 mol·L⁻¹ 甲醇+0.5 mol·L⁻¹ 硫酸中不同催化剂电还原氧的 Tafel 直线

Fig.4 Tafel plots of oxygen electro-reduction for various element doped catalysts in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ with 1 mol·L⁻¹ CH₃OH

表 2 Tafel 方程常数及交换电流密度

Table 2 Constants of Tafel equation and exchange current densities

Electrocatalyst	Tafel constant, a	Tafel slop, b	Exchange current density i_0
Ru-Se	0.322 9	0.523 9	0.241 91
W-Ru-Se	0.056 0	0.571 3	0.797 95
Mo-Ru-Se	0.257 4	0.478 9	0.290 08
Fe-Ru-Se	0.444 3	0.434 0	0.094 68

电解液中加入两种浓度甲醇后, 各催化剂最高电流存在 $j_{\text{W-Ru-Se}} > j_{\text{Mo-Ru-Se}} > j_{\text{Fe-Ru-Se}} > j_{\text{Ru-Se}}$ 的关系,W-Ru-Se 催化剂的活性最好,Mo-Ru-Se 活性稍低,均较 Ru-Se 活性高。1 mol·L⁻¹ 甲醇与无甲醇时的最大电流值对比结果为:W-Ru-Se 电流降低 18%,Ru-Se 电流降低 20%,Mo-Ru-Se 降低 32%,Fe-Ru-Se 降低 36%;Ru-Se 氧还原起始电位下降最为显著, 达到 0.2 V,Fe-Ru-Se 也有较明显的下降,W-Ru-Se 和 Mo-Ru-Se 仅有微弱下降。可见,不同元素掺杂的 Ru-Se 簇合物受甲醇影响的程度不同, 抗甲醇能力不同, W-Ru-Se 抗甲醇性最强,Mo-Ru-Se、Fe-Ru-Se 较弱, Ru-Se 则最弱。

掺杂元素不同 Ru-Se 簇合物活性不同,这由于:各掺杂元素的价层电子构型及金属键的 $d\%$ (过渡金属的 d 状态的权重值)值不同^[8]。3 种掺杂元素的价层 $d\%$ 值较小,而 Ru 的 $d\%$ 值较大,能够成键的 d 电子数目由多到少排列依次为:Ru>Fe>W≈Mo。掺杂新元素后, 掺杂元素与 Ru 成键,Ru 原子的 d 轨道空缺率增加,该种电子因素(electron factor)^[7]影响程度呈 W≈Mo>Fe 的关系,与不同掺杂元素催化剂活性的排序相对应。一般,Ru 的 d 电子空轨道增大有利于与氧孤对电子成键,形成表面配合物,增大氧分子的吸附能,提高氧吸附速率^[9]。“电子因素”影响规律与催化剂活性大小次序吻合,表明“电子因素”是

促进活性的重要因素。

对于该类型催化剂的选择性,即抗甲醇性,也主要与过渡金属元素的成键 d 电子数目有关。Ru 原子的 d 轨道空缺率增加,促进了与氧孤对电子成键,提高了氧吸附速率,降低了与甲醇吸附。因此,Ru 原子的 d 轨道空缺率增大有利于降低甲醇的吸附和氧化速率,提高催化剂的抗甲醇性。

3 结 论

掺杂过渡元素 W、Mo、Fe 的 Ru-Se 簇合物由二级粒子组成,即:3~5 nm 微晶、200 nm 球形颗粒。掺杂过渡金属可提升 Ru-Se 簇合物氧电催化还原活性和反应选择性(或抗甲醇性),但不同掺杂元素对 Ru-Se 簇合物催化性能影响明显不同,主要与掺杂元素电子结构及 d 值有关。W-Ru-Se 电催化活性及其抗甲醇性的综合性能最佳,Mo-Ru-Se 次之,Fe-Ru-Se 最差,但都较 Ru-Se 明显提高。

参考文献:

- [1] Chu D, Jiang R Z. *Soild State Ionics*, **2002**,**148**:591~599
- [2] Malakhov I V, Nikitenko S G, Savinova E. R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:1670~1676
- [3] Shukla A K, Neergat M, Parthasarathi B, et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2001**,**504**:111~119
- [4] Bron M, Bogdanoff P, Fiechter S, et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2001**,**517**:85~94
- [5] Alonso-Vante N, Bogdanoff P, Tributsch H, *Journal of Catalysis*, **2000**,**190**:240~246
- [6] LIU Shi-Bin(刘世斌), LIU Jie(刘洁), SUN Yan-Ping(孙彦平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(6):1127~1132
- [7] Solorza-Feria O, Ellmer K, Giersig M, et al. *Electrochim. Acta*, **1994**,**39**:1647~1653
- [8] Wu Yue(吴越). *Catalytic Chemistry(催化化学)*. Beijing: Science Press, **1998**.
- [9] Toda T, Igarashi H, Watanabe M, *J. Electroanalytical Chemistry*, **1999**,**460**:258~262