

CoSeO₃ 化合物的制备及对阴极氧还原的催化性能

赵东江¹, 马松艳¹, 尹鸽平²

(1 绥化学院 食品与制药工程学院, 绥化 152061; 2 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 以 Co₄(CO)₁₂ 和 Se 为原料, 采用低温回流方法在乙二醇介质中合成了 CoSeO₃ 化合物。利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和旋转圆盘电极(RDE)技术表征合成的化合物微观形貌、结构特征和电化学性能。这种化合物主要由单斜结构的 CoSeO₃·H₂O 晶粒组成, 粒径大小约为 26.7 nm, 具有规则的晶体外形。在 25℃, 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中, CoSeO₃ 化合物对氧还原反应(ORR)表现出明显的电催化活性, 开路电位为 0.80 V(vs NHE)。根据 Koutecky-Levich 方程计算出每个氧分子还原过程转移的电子数约为 3.8。在 0.64~0.76 V(vs NHE)电位范围内, 测得催化剂的传递系数、Tafel 斜率和交换电流密度分别为 0.50、119 mV 和 1.98×10⁻⁶ mA/cm²。CoSeO₃ 化合物的催化活性和电化学稳定性也与商品 Pt 催化剂进行了比较。

关 键 词: 非贵金属催化剂; 亚硒酸钴; 氧还原; 聚合物电解质膜燃料电池; 回流法

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Synthesis and Performance of CoSeO₃ Compound as a Cathodic Catalyst for Oxygen Reduction

ZHAO Dong-Jiang¹, MA Song-Yan¹, YIN Ge-Ping²

(1. School of Food and Pharmaceutical Engineering, Suihua University, Suihua 152061, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Novel CoSeO₃ nanoparticles were successfully synthesized by low temperature refluxing method using dodecacarbonyltetracobalt [Co₄(CO)₁₂] and selenium (Se) as raw materials in glycol solvent. The crystalline structure, morphology and electrochemical performances of the as-prepared product were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and rotating disk electrode (RDE) technique. Results show that the as-obtained CoSeO₃ compound presents the structural characteristics of monoclinic CoSeO₃·H₂O with the particle size of 26.7 nm and regular figure. The catalyst demonstrates significant electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR), showing an open circuit potential (OCP) of 0.80 V (vs NHE) in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at 25℃. The transfer process of about 3.8 electrons is determined during the reduction per oxygen molecule by using Koutecky-Levich equation. The transfer coefficient, Tafel slope and exchange current density are 0.50, 119 mV and 1.98×10⁻⁶ mA/cm² in the potential region of 0.64–0.76 V (vs NHE), respectively. The catalytic activity and electrochemical stability of the catalyst are compared with a commercial Pt catalyst.

Key words: non-noble metal catalyst; cobalt selenite; oxygen reduction; PEMFC; refluxing method

金属 Pt 对阴极氧还原反应(ORR)具有优良的催化性能, 是聚合物电解质膜燃料电池(polymer elec-

trolyte membrane fuel cell, 缩写为 PEMFC)广泛使用的催化剂^[1-2]。然而, 金属 Pt 资源匮乏、价格昂贵,

收稿日期: 2012-07-16; 收到修改稿日期: 2012-10-27

基金项目: 黑龙江省教育厅科技研究项目(12521656)

Scientific Research Fund of Heilongjiang Provincial Education Department (12521656)

作者简介: 赵东江(1965-), 男, 教授. E-mail: zhaodongjiang1965@163.com

限制了 PEMFC 实用化和规模化生产的发展进程。因此,研究价格低廉的非 Pt 催化剂是降低 PEMFC 产品价格的主要途径。

近年来,Co-Se 化合物以其低廉的价格和较好的催化性能已经成为阴极氧还原催化剂一个新的研究热点^[3]。在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中,Susac 等^[4]采用磁电溅射法制备的 Co-Se 薄膜材料对 ORR 表现出较高的催化活性。Feng 等^[5-7]通过金属羰基化合物在二甲苯中热分解合成的 CoSe₂/C 纳米粒子对 ORR 呈现明显的催化活性,其开路电位达到 0.81 V(NHE),耐甲醇毒化能力比 Pt/C 催化剂强,并且其催化活性与 CoSe₂/C 纳米粒子催化层厚度以及催化位密度有关。最近,Zhu 等^[8]采用一种湿化学法合成的 CoSe₂ 在酸性电解液中对 ORR 呈现良好的电催化性能。目前,关于 Co-Se 化合物用于氧还原催化剂的研究已有较多报道,而对 CoSeO₃ 化合物的相关研究却未见报道。制备 CoSeO₃ 化合物的方法很多,Engelen 等^[9]以 Na₂SeO₃ 和 Co(Ac)₂ 为前驱体,通过化学沉淀反应制备出单斜结构的 CoSeO₃·H₂O; Wildner 等^[10]则以 SeO₂、Co(OH)₂、RbOH 和 H₂O 为前驱体,通过水热法合成了单晶结构的 CoSeO₃。

本工作采用乙二醇为溶剂,在低温回流条件下通过 Co₄(CO)₁₂ 和 Se 反应合成 CoSeO₃ 化合物。在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解质溶液中,利用旋转圆盘电极(RDE)评价 CoSeO₃ 化合物对 ORR 的催化性能。利用 XRD 和 SEM 分别对催化剂的相结构和微观形貌进行分析和观察。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用低温回流方法在乙二醇介质中合成催化剂,具体合成过程^[11]:将 150 mL 乙二醇和一定量的 Co₄(CO)₁₂ 和 Se 元素同时加入三颈烧瓶,体系加热至沸腾(约 197℃),在磁力搅拌下回流反应 5 h。反应完成后,体系自然冷却至室温,向反应器先加入 50 mL 超纯水,再加入 30 mL 乙酸乙酯,均匀混合,放置 24 h。然后,混合溶液进行离心分离,用乙醚对沉淀进行超声清洗,除去未反应的物质和有机溶剂,所得黑色粉末状 CoSeO₃ 催化剂在室温下干燥备用。

1.2 催化剂的表征

利用 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)对合成 CoSeO₃ 催化剂粉末的微观形貌进行观察。用 Rigaku Corporation D/max-rB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂的微观结构和相组成,辐射源为

Cu K α , 波长 1.5418 nm, 电压 45 kV, 电流 40 mA, 扫描速率 5°/min, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim70^{\circ}$ 。利用 JCPDS 数据库确定催化剂的相结构。

1.3 电极的制备

采用 $\phi 4$ mm 的玻璃碳圆盘为工作电极进行旋转圆盘电极(RDE)研究。电极制作过程如下:称取 4.0 mg 催化剂粉末并加入 1 mL 超纯水,混合物超声 15 min,使催化剂均匀分散形成悬浊液,制成墨水催化剂。移取 8.0 μ L 墨水催化剂涂在玻璃碳圆盘表面,空气中干燥,再取 6.5 μ L 5wt%的 Nafion 乙醇溶液均匀涂于催化剂层表面,然后,电极在室温下空气中干燥,制成催化剂含量约为 0.25 mg/cm² 的薄膜电极。同法制备商品 Pt 催化剂(非碳载型, J M 公司)电极。

1.4 电化学测试

在三电极电解池中进行电化学测试, RDE 为工作电极, Pt 丝和 Hg/Hg₂SO₄/电极分别为辅助电极和参比电极, 电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄, 实验温度为 25℃。利用 CHI 660C 型电化学工作站和 ATA-1B 型旋转圆盘电极进行 RDE 测量, 电极电势均以标准氢电极(NHE)为参考。电极的活化处理:向电解液通氮气 30 min, 在 0.80~0.05 V(vs NHE)电位范围内, 以 25 mV/s 的扫速对电极循环扫描 20 min, 使电极活化。活化后的电极进行电化学测试:通 O₂ 气 30 min 使电解液被氧气所饱和, 待电位稳定后进行电化学测定, 测试过程中始终保持电解液液面上的氧气氛围。RDE 测量的电位扫描从开路电位至 0.05 V(vs NHE), 扫描速率为 10 mV/s。RDE 转速在 100~2500 r/min 范围。在-0.2 V 的固定电势下对催化剂进行计时电流分析测试。

2 结果与讨论

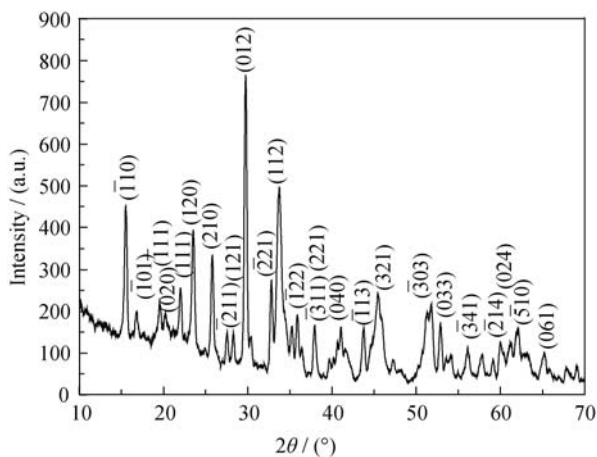
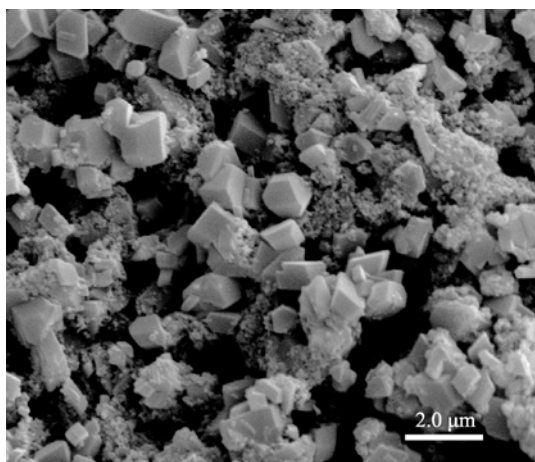
2.1 催化剂的微观特征

图 1 是合成的 CoSeO₃ 化合物粉末的 XRD 图谱。通过与 JCPDS 数据库标准卡(25-0125)比较可知, 这种化合物由单斜结构的 CoSeO₃·H₂O 晶粒组成。根据 Scherrer 方程^[12]可以计算出 CoSeO₃ 晶粒的平均粒径:

$$D_{hkl}=K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

式中: K 是常数(0.89); λ 是 X 射线波长(0.15418 nm); β 是半峰宽度(FWHM); θ 是衍射角。以(110)、(012)和(120)晶面的数据为基础, 计算出催化剂中 CoSeO₃ 晶粒的平均粒径约为 26.7 nm。

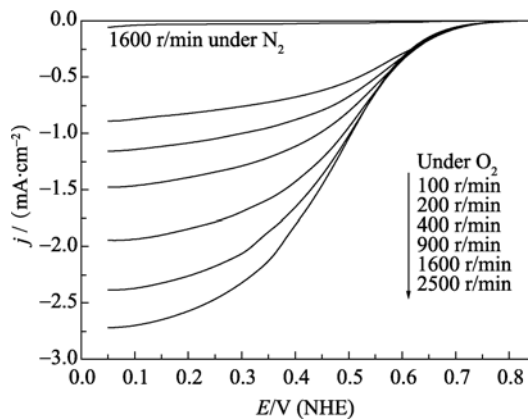
图 2 是合成的 CoSeO₃ 化合物粉末的 SEM 照片,

图 1 CoSeO₃ 化合物的 XRD 图谱Fig. 1 XRD pattern of CoSeO₃ compound图 2 CoSeO₃ 化合物的 SEM 照片Fig. 2 SEM image of CoSeO₃ compound

由图可见粉末以具有规则晶体外形的 CoSeO₃ 化合物为主, 并含有少量由小颗粒聚集而成的物质, 它们为没有完全反应的硒粉。

2.2 催化剂的活性

图 3 是在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中利用 RDE 测定的氧分子在合成的 CoSeO₃ 化合物催化剂上进行电化学还原反应的极化曲线, 电位扫速为 10 mV/s。与氮气相比, 在氧饱和的电解液中可以获得较大的阴极电流密度, 表明催化剂对 O₂ 还原具有明显的催化活性。在低电位区阴极电流密度强烈依赖 RDE 的转速, 并随转速增加电流密度增大。在 0.61 V(vs NHE) 以上, 氧还原被电荷传递过程控制, 因此电流密度不随 RDE 转速而变; 在 0.61~0.40 V 电位之间, 氧还原被电荷传递-扩散混合过程控制; 低于 0.40 V (vs NHE) 时, 氧还原主要被扩散过程控制。在氧气饱和的电解液中, CoSeO₃ 催化剂电极的开路电位为 0.80 V(vs NHE), 比在 1, 6-己二醇中合成 CoSe₂ 化合物的 0.79 V(vs NHE) 高出 10 mV^[13]。

图 3 不同转速下 CoSeO₃ 化合物上氧还原的极化曲线Fig. 3 Polarization curves of oxygen reduction on CoSeO₃ compound at various rotation rates

在 RDE 表面, 总电流密度(j)与动力学电流密度(j_k)和扩散电流密度(j_d)之间的关系遵守 Koutecky-Levich 方程^[14]:

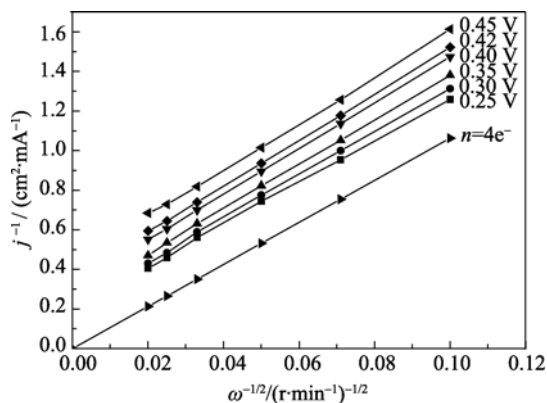
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$

式中: ω 是电极转速; B 是 Levich 斜率;

$$B = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (3)$$

式中: D_0 氧扩散系数, C_0 是氧溶解度, ν 是动粘度, n 是每个氧分子还原转移的电子数, F 是 Faraday 常数。

图 4 是根据图 3 数据所得合成的 CoSeO₃ 化合物催化剂的 Koutecky-Levich 图。在 0.25~0.45 V(vs NHE) 电位范围内, j^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 图给出一系列基本平行的直线, 斜率 B 的实验平均值为 $8.86 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{r}^{-1/2} \cdot \text{min}^{1/2}$, 对于 4 电子转移氧还原 B 的理论值为 $9.41 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{r}^{-1/2} \cdot \text{min}^{1/2}$ ^[15]。从 Levich 斜率计算得到每个氧分子还原转移的电子数是 3.8, 说明在 CoSeO₃ 化合物催化剂上进行的 ORR 主要按照 4 电

图 4 不同电位下在 CoSeO₃ 化合物上氧还原的 Koutecky-Levich 图Fig. 4 Koutecky-Levich plots for O₂ reduction on CoSeO₃ compound at various potentials

子转移反应生成水。图 4 中所有直线基本平行, 表明在测量电位范围内每个氧分子转移的电子数和催化剂活性表面积没有明显变化^[16]。

图 5 是合成的 CoSeO₃ 化合物和商品 Pt 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中质量传递校正的 Tafel 曲线。显然, CoSeO₃ 催化剂对氧还原的动力学电流密度明显低于商品 Pt 催化剂, 说明其催化活性有待提高。在 Tafel 区, 求出 CoSeO₃ 化合物和商品 Pt 催化剂的 Tafel 斜率 b 、传递系数 α 和交换电流密度 j_0 等动力学参数, 如表 1 所示。CoSeO₃ 化合物 Tafel 斜率和传递系数接近理论值, 表明在测量电位范围内, 在催化剂上 ORR 由第一个电子转移过程控制^[15-16]。CoSeO₃ 催化剂对 ORR 的交换电流密度比商品 Pt 催化剂($j_0=1.54\times10^{-3}$ mA/cm²)^[11] 低, 表明这种催化剂对 ORR 的动力学性能需要进一步改善。

2.3 催化剂的稳定性

图 6 是 CoSeO₃ 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液和 N₂ 气氛下的循环伏安曲线, 可见, 在 0.05~0.80 V (vs NHE) 电位范围内, 经 7 个循环催化剂的循环伏安曲线就达到稳定态。通常, 由于电化学氧化作用, 金属 Co 在此电位范围内具有热力学不稳定性^[17]。然而, 形成 CoSeO₃ 化合物后没有观察到阳极氧化电流, 表明在此电位范围 CoSeO₃ 化合物具有一定的电化学稳定性。

采用计时电流分析法对 CoSeO₃ 催化剂在酸性介质中的电化学稳定性作进一步考察^[18-19]。在-0.2 V (vs NHE) 固定电位下进行了 1000 s 的计时电流测试, 图 7 所示。由图 7 可以看出, 合成的 CoSeO₃ 催化剂

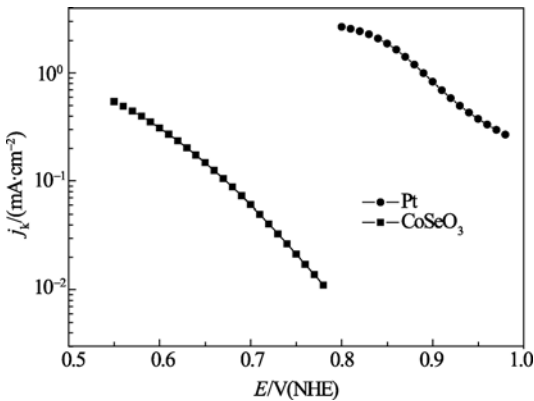


图 5 在 CoSeO₃ 和 Pt 催化剂上 ORR 的 Tafel 曲线
Fig. 5 Tafel plots of the ORR on CoSeO₃ and Pt catalysts

表 1 CoSeO₃ 催化剂的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of CoSeO₃ catalyst

Catalyst	α	b/mV	$j_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
CoSeO ₃	0.50	-118.7	1.98×10^{-6}

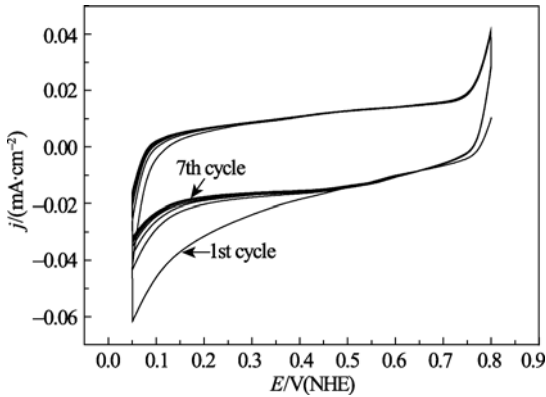


图 6 在氮气饱和电解液中 CoSeO₃ 催化剂的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms of CoSeO₃ catalyst in N₂-saturated electrolyte

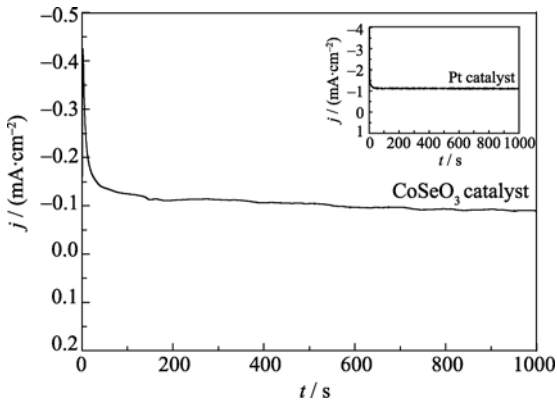


图 7 CoSeO₃ 和 Pt(插图)催化剂上氧还原的计时电流曲线
Fig. 7 Chronoamperometric curves of oxygen reduction on CoSeO₃ and Pt (inset) catalysts

在 1000 s 极化过程中电流密度出现连续的减小, 在 200~1000 s 之间电流密度衰减速率为 19.5%, 而商品 Pt 催化剂(插图)只降低 1.6%, 说明与 Pt 催化剂相比, CoSeO₃ 催化剂在酸性溶液中的稳定性有待进一步改善。

3 结论

在回流条件下, 在乙二醇溶剂中合成的亚硒酸钴化合物对氧还原表现出明显的催化活性, 但低于商品 Pt 催化剂。这种合成的亚硒酸钴催化剂由单斜结构的 CoSeO₃ 晶粒组成, 具有规则的晶体外形。在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中, 合成催化剂的开路电位为 0.80 V(vs NHE)。在每个氧分子还原过程中转移的电子数是 3.8, 在动力学控制区, 催化剂的 Tafel 斜率和传递系数分别为-119 mV 和 0.50。在酸性介质中, 与商品 Pt 催化剂相比, CoSeO₃ 化合物的催化活性和稳定性都有待进一步提高。

参考文献:

- [1] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, *et al.* Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B*, 2005, **56(1/2)**: 9–35.
- [2] Suárez-Alcántara K, Rodríguez-Castellanos A, Durón-Torres S, *et al.* Ru_xCr_ySe_z electrocatalyst loading and stability effects on the electrochemical performance in a PEMFC. *J. Power Sources*, 2007, **171(2)**: 381–387.
- [3] Gao M R, Jiang J, Yu S H. Solution-based synthesis and design of late transition metal chalcogenide materials for oxygen reduction reaction. *Small*, 2012, **8(1)**: 13–27.
- [4] Susac D, Sode A, Zhu L, *et al.* A methodology for investigating new nonprecious metal catalysts for PEM fuel cells. *J. Phys. Chem.*, 2006, **110(22)**: 10762–10770.
- [5] Feng Y, He T, Alonso-Vante N. *In situ* free surfactant synthesis and ORR electrochemistry of carbon-supported Co₃S₄ and CoSe₂ nanoparticles. *Chem. Mater.*, 2008, **20(1)**: 26–28.
- [6] Feng Y, He T, Alonso-Vante N. Oxygen reduction reaction on carbon-supported CoSe₂ nanoparticles in an acidic medium. *Electrochim. Acta*, 2009, **54(22)**: 5252–5256.
- [7] Feng Y, He T, Alonso-Vante N. Carbon supported CoSe₂ nanoparticles for oxygen reduction reaction in acid medium. *Fuel Cells*, 2010, **10(1)**: 77–83.
- [8] Zhu L, Teo M, Wong P C, *et al.* Synthesis, characterization of a CoSe₂ catalyst for the oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. A: General*, 2010, **386(1/2)**: 157–165.
- [9] Engelen B, Baumer U, Hermann B, *et al.* Polymorphic and pseudosymmetrical hydrates MSeO₃·H₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, **622(11)**: 1886–1892.
- [10] Wildner M. Crystal structure of a new modification of CoSeO₃. *J. Solid State Chem.*, 1995, **120(1)**: 182–186.
- [11] ZHAO Dong-Jiang, YIN Ge-Ping, WANG Zhen-Bo, *et al.* Catalytic performance of Ru_xCo_ySe_z nano-cluster towards cathode oxygen reduction reaction. *Scientia Sinica Chimica*, 2011, **41(12)**: 1791–1797.
- [12] Patterson A L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 1939, **56(15)**: 978–982.
- [13] Zhao D, Zhang S, Yin G, *et al.* Effect of Se in Co-based selenides towards oxygen reduction electrocatalytic activity. *J. Power Sources*, 2012, **206(2)**: 103–107.
- [14] Suarez-Alcantara K, Solorza-Feria O. Kinetics and PEMFC performance of Ru_xCr_ySe_z nanoparticles as a cathode catalyst. *Electrochim. Acta*, 2008, **53(15)**: 4981–4989.
- [15] Hsueh K L, Chin D T, Srinivasan S. Electrode kinetics of oxygen reduction: a theoretical and experimental analysis of the rotating ring-disc electrode method. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **153(1/2)**: 79–95.
- [16] Suarez-Alcantara K, Rodriguez-Castellanos A, Dante R, *et al.* Ru_xCr_ySe_z electrocatalyst for oxygen reduction in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 2006, **157(1)**: 114–120.
- [17] Lee K, Zhang L, Zhang J. Ternary non-noble metal chalcogenide (W-Co-Se) as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9(7)**: 1704–1708.
- [18] LAI Yuan, ZHOU De-Bi, HU Jian-Wen, *et al.* Electrochemical performance of Co-N/C complex catalyst for alkaline fuel cell. *Acta Chimica Sinica*, 2008, **66(9)**: 1015–1020.
- [19] Cheng H, Yuan W, Scott K, *et al.* The enhancement effect of tungsten on the kinetics of oxygen reduction at novel RuSeW electrocatalysts. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2008, **11(3)**: 147–156.