

The Preparation and Study on Transition Metals/Ru Composed Chalcogenide Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Xiu-ling Zhu, Biao Wang, Hua-ping Wang

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, 201600, Shanghai, P.R. China

Email: bamboo1005@mail.dhu.edu.cn, wangb2000@dhu.edu.cn, wanghp@dhu.edu.cn

Abstract: A kind of non-Pt catalysts for the proton exchange membrane fuel cell, Ru-M/C ($M=Fe, Co$ and Ni), is synthesized by using chemical Co-precipitating method in aqueous solution which includes four steps: Ru-M/C ($M=Fe, Co$ and Ni) synthesis, annealing, electrochemical cleaning, and adding Se. The morphology, structure, component and the activity of catalysts (Se/Ru-M/C, $M=Fe, Co$ and Ni) have been studied by TEM, EDAX, RDE. The size of Se/Ru-Fe/C catalyst nanoparticle was distributed homogeneous with the smallest average diameter of about 7.89 nm. The EDAX analysis reveals that 40at.% of Ru element was successfully substituted by Fe elements, and oxygen reduction activity of the Se/Ru-Fe/C accesses to about 0.66V vs. RHE. While for the Se/Ru-Co/C and Se/Ru-Ni/C catalyst nanoparticles, although both of them show high oxygen reduction activity as that of Se/Ru-Fe/C catalyst, the distribution of the diameter of their particles are inhomogeneous, and only about 20at.% of Ru element is replaced by the transition metals.

Keywords: transition metals, chalcogenide catalyst, proton exchange membrane fuel cell, Ru

质子交换膜燃料电池过渡金属复合Ru系硫族催化剂的研究

竹秀玲, 王彪, 王华平

东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201600

Email: bamboo1005@mail.dhu.edu.cn, wangb2000@dhu.edu.cn, wanghp@dhu.edu.cn

摘要: 制备和研究了质子交换膜燃料电池中过渡金属复合Ru的Se/Ru-M/C ($M=Mn, Fe, Co, Ni$)非Pt氧化还原催化剂。该催化剂的制备采用水相化学共沉淀法, 经过Ru-M/C ($M=Mn, Fe, Co, Ni$)化学合成、高温退火、电化学清洁、包裹Se层四个步骤。利用TEM、EDAX和电化学测试等手段表征Se/Ru-M/C的形貌、成分、电化学等各项性能。其结果表明: Se/Ru-Fe/C催化剂纳米颗粒分布均匀, 且其平均直径只有7.89 nm, 颗粒中Fe元素替代40at.%的Ru元素, 而且具有较高电化学活性为0.66V vs. RHE; 而Se/Ru-Ni/C和Se/Ru-Co/C催化剂纳米颗粒, 虽然其电化学活性与Se/Ru-Fe/C催化剂纳米颗粒相近, 但是其颗粒直径分布不够均匀, 且Ru元素只有20at.%左右被替代, 替代失效。

关键词: 过渡金属, 硫系催化剂, 质子交换膜燃料电池, Ru

1 引言

在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 所用的非Pt催化剂中, Ru基型催化剂因其出色的阴极氧化还原的

电催化特性, 受到了国内外研究者的广泛关注[1-2]。

Alonso-Vante等最初报道了RuxSe_y和RuxMoySe_z簇合物能有效地进行4e⁻的转移过程生成水, 并具有很好的耐甲醇性。随后, 他们通过改进Ru

基簇合物的制备方法,提高了此类催化剂的活性,尤其是纳米 Ru 基过渡金属大环化合物具有比较好的氧还原催化性能,要比在甲醇条件下工作的 Pt 催化剂具有更好的催化活性[3-6],而研究 Ru/Se 基纳米粒子的制备方法与催化活性的已经成为热点[7-9]。

而对于 Ru/Se 基催化剂中的 Ru 来说,还是属于贵金属行列,储备较少,因此在 Ru/Se 为基础的催化剂条件下,我们希望能用相应的过渡金属来部分替代 Ru,而又能够一定程度上保证其电化学性能,这样就将有效的减少催化剂制备的成本。另一方面,为了有效的利用双金属可能存在的复合作用,采用在 Ru/Se 催化剂中添加相应的过渡金属如 Fe, Co, Ni 和 Mn 等部分替代 Ru 合成相应的复合金属 Ru-M/Se 化合物。

2. 试验部分

在过渡金属取代 Ru 系硫族化合物 (Se/Ru-M/C) 催化剂制备过程中所采用的主要化学药品与试剂 FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 和 SeO_2 均为化学纯,美国 Aldrich 公司生产。为制备纳米颗粒均匀分散,具有一定电化学活性的碳载过渡金属部分取代 Ru 的 Ru/Se 类阴极催化剂,本文采用在 Campbell' method 基础上发展的水媒法制备 Se/Ru-M/C,通过合成 Ru-M/C 纳米粒子,再将纳米粒子高温退火,得到的产物在半电池中利用 CV 进行电化学清洁过程,最后添加 Se 得到催化剂 Se/Ru-M/C,其具体的合成路径如图 1 所示,此处的 M 是指 Fe、Co 以及 Ni 等过渡金属。

催化剂纳米粒子的表面形貌分析和颗粒大小的测定采用日本 HITACHI 公司的 H-800 型透射电子显微镜(TEM),加速电压为 200 KV,晶格分辨率 0.204 nm。适量 Se/Ru-M/C 催化剂纳米粒子超声分散到乙醇/水混合溶液中,用滴管滴加至镀碳膜的铜网上,晾干后可直观地观察到样品的形貌、粒径以及粒径的分布。催化剂纳米粒子的成分组成采用 X 射线能量分散谱仪(EDAS)分析结构。光电电压强度为 20 kV,所测光栅面积大小 $50 \mu\text{m}$ 乘 $50 \mu\text{m}$,所采用的 Ru, Se 的 L 特征峰值分别为 Ru (La1: 2.559 keV) 和 Se (La: 1.329 keV)。

本实验中,合成所得的 Se/Ru-M/C 催化剂的阴极电化学活性采用旋转圆盘电极进行电位扫描得到氧化还原反应的半电位,电解液为 0.1 M 硫酸,电解液的配置均用分析纯硫酸和 Millipore 高纯水配置,测试前先向电解液中通 20 min 氧气,使电解液中氧气达到饱和(室温),每一次测试间隔中继续通入氧气以维持

氧气浓度。旋转圆盘转动角速度为 1600 rpm。动电位实验扫描区间为 0.90-0.10 V vs. RHE,进行氧还原反应测试时,先以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度扫描 5 次,得到的平稳的电流密度和电压曲线表示了电化学还原反应的稳定性,随即以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度在同一扫描区间扫描 2 次得到所需要的电化学活性图谱。

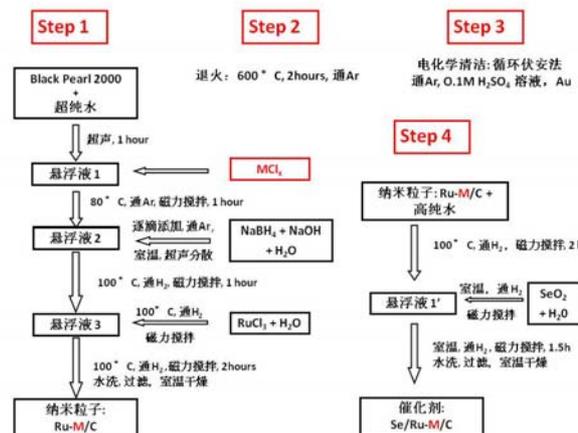


Figure 1. Synthetic procedure of Se/Ru-M/C in aqueous media

图 1 采用水媒法制备 Se/Ru-M/C 路径

3. 结果与讨论

3.1. Se/Ru-M/C 催化剂形貌分析

为比较不同过渡金属与 Ru 复合后的形貌,利用 TEM 对所得到的四组不同的过渡金属复合 Ru 的催化剂 Se/Ru-M/C 进行观测,如图 2 所示。由图可知,Se/Ru-Fe/C 催化剂纳米颗粒呈现规则的球形结构,并且分布非常均匀;Se/Ru-Co/C 催化剂纳米颗粒呈现大小不一的规整球形结构,且最大的粒子,直径都超过 Se/Ru-Fe/C,直径分布较两者宽;Se/Ru-Ni/C 催化剂纳米颗粒呈现圆形结构,并且颗粒大小与 Se/Ru-Fe/C 类似,直径分布也相对均匀。通过粒度分析软件对该所得到的四种不同 Se/Ru-M/C 的纳米颗粒直径分布进行统计,其催化剂纳米颗粒直径分布分析结果如图 2(e)-(f)所示。由图可知,Se/Ru-Fe/C 粒径分布均匀,直径主要分布在 6 到 10 纳米的区域,其平均直径为 7.89nm。Se/Ru-Co/C 直径分布不均匀,纳米颗粒的直径主要分布范围较大,在 8 到 32 纳米的直径范围内均有分布,纳米颗粒的平均直径(d_m) 19.41 nm,远大于 Se/Ru-Fe/C 催化剂纳米颗粒的平均直径,结合 TEM 的结果,可进一步证明 Se/Ru-Co/C 存在团聚的现象,

不利于提高催化剂的比表面积和提高催化剂活性。
Se/Ru-Ni/C 催化剂纳米颗粒直径分布比较均匀, 纳米颗粒的直径分布范围较大, 在 5 到 20 纳米的直径范围内均有分布, 纳米颗粒的平均直径 (d_m) 为 8.82 nm, 和 Se/Ru-Fe/C 催化剂纳米颗粒相近。因此 Se/Ru-Ni/C 催化剂纳米颗粒在结构上与 Se/Ru-Fe/C 极为相似。

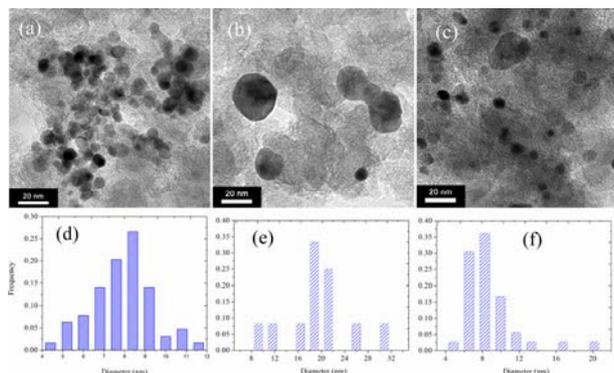


Figure 2. TEM images and the diameter distribution histogram map for (a) and (d) Se/Ru-Fe/C, (b) and (e) Se/Ru-Co/C, (c) and (f) Se/Ru-Ni/C catalysts

图 2 (a) Se/Ru-Fe/C、(b) Se/Ru-Co/C 和(c) Se/Ru-Ni/C 催化剂的 TEM 微观形貌图, (d)、(e)和(f)分别为各催化剂纳米颗粒的直径分布图

3.2. Se/Ru-M/C 催化剂的成分分析

为进一步验证 Se/Ru-M/C 催化剂的结构特征, 尤其是验证在合成过程中每一步骤所带来的催化剂成分的变化, 利用 EDAX 对 Se/Ru-M/C 个合成步骤进行元素分析, 以进一步探索各催化剂的结构和性能, 其结果如图 3 所示。Se/Ru-M/C 在 Step 1 合成相应的 Ru-M/C 和 Step 2 高温退火之后, 催化剂中过渡元素 M 和 Ru 元素摩尔比近似为 1:1, 这也与合成过程中 M 和 Ru 的投料比类似。而 Step 3 为电化学清洁过程, 即在 0.1M H_2SO_4 中, 利用循环伏安法对样品进行电化学扫描, 在此过程中, 没有结合的或者在表面的 M 过渡金属的杂质将会在电化学作用下发生氧化还原过程, 并在酸性介质后中分解。对比四种物质可发现, 在电化学清洁步骤之后, Ru-Fe/C 中 Fe 元素含量有所降低, Mn 元素则完全消失, Co 元素含量下降为原始含量的一半, 而 Ni 元素虽然仍有微量的存在, 也所剩无几。Step 4 添加 Se 元素之后, Se/Ru-Fe/C 中 Ru、Fe 和 Se 元素的摩尔比为 1:0.67:0.09, 虽然有 Se 元素的导入, 导致铁的相对含量有所下降, 然后钌元素的相对含量

几乎没有变化; Se/Ru-Mn/C 在 Step 4 之后已完全便成为 Se-Ru /C; Se/Ru-Co/C 中 Co 的几组含量基本保持不变, 而 Se/Ru-Ni/C 中 Ni 元素的相对含量稍微有所下降, Ru、Ni 和 Se 元素的摩尔比为 1:0.08:0.07。有以上结论, 我们可以看出, 经过步骤三电化学清洁之后, 不同 M 元素生成的 Se/Ru-M/C 中 M 的含量发生了巨大的变化, 从 Fe 的基本保持不变, 到 Co 的下降一般, Ni 的大幅度下降, 可以推测出相应的 Se/Ru-M/C 的构型。

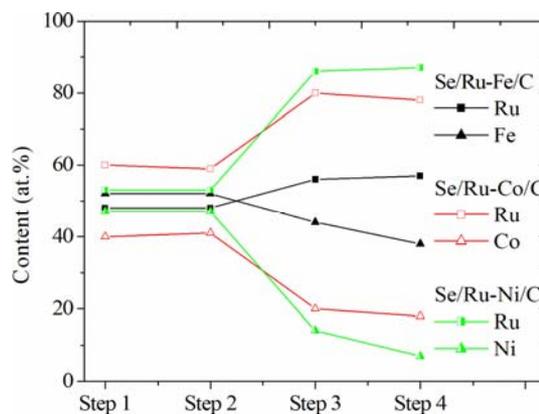


Figure 3. EDAX results for various elements in the Se/Ru-M/C catalysts

图 3 Se/Ru-M/C 催化剂中各元素的 EDAX 分析结果

3.3. Se/Ru-M/C 催化剂的 RDE 分析

Se/Ru-M/C 催化剂在氧还原反应中的活性通过旋转圆盘电极的三电极体系来进行测量。将合成 Se/Ru-M/C 催化剂的每一个步骤完毕之后进行电化学活性的测量, 所得的氧还原 (ORR) 曲线如图 4 所示。由所得到的 ORR 图谱可以看出, 4 个步骤每一个步骤之后得到的产物呈现的 ORR 曲线为 S 形, 都具有相应的电化学活性, 但几个步骤所具有的活性有一定的区别, 为进一步判明具体的半电位值的变化和不同, 由 ORR 图谱得到每一个步骤之后的产物的半电位值如表 1 所示。步骤 1 合成相应的 Ru-M/C 合金和步骤 2 进行高温退火处理, 无论对于 Fe (0.57-0.58), Co (0.58-0.58), Ni (0.57-0.58) 电化学活性基本不变, 说明在高温退火的结晶过程对于氧还原的电化学还原过程没有产生相应的影响, 而经过步骤 3, 电化学处理, 消除了 Ru-M/C 粒径表面杂质, 除 Ru-Fe/C 的半电位有所下降, 其余 Co 和 Ni 活性基本不变, 而步骤 4, Se 非金属的添加, 使得其半电位上升到 0.66 V vs.

RHE 左右[10-13], 其中 Se/Ru-Ni/C 的半电位最高位 0.68V vs. RHE。结合以上对于不同过渡金属与 Ru 的结合得到的电化学活性, 可以看出, Ni 具有最佳的电化学活性, 但复合的量比较小, 而 Fe 和 Co 电化学活性基本相同, 但是 Fe 复合含量比 Co 要多, 并且合成的粒径也比 Co 要小, 因此其综合性能比 Co 要出色。因此 Fe 元素基本达到复合的效果, Ni 和 Co 也在一定程度上达到了复合的效果, 而 Mn 则完全没有。

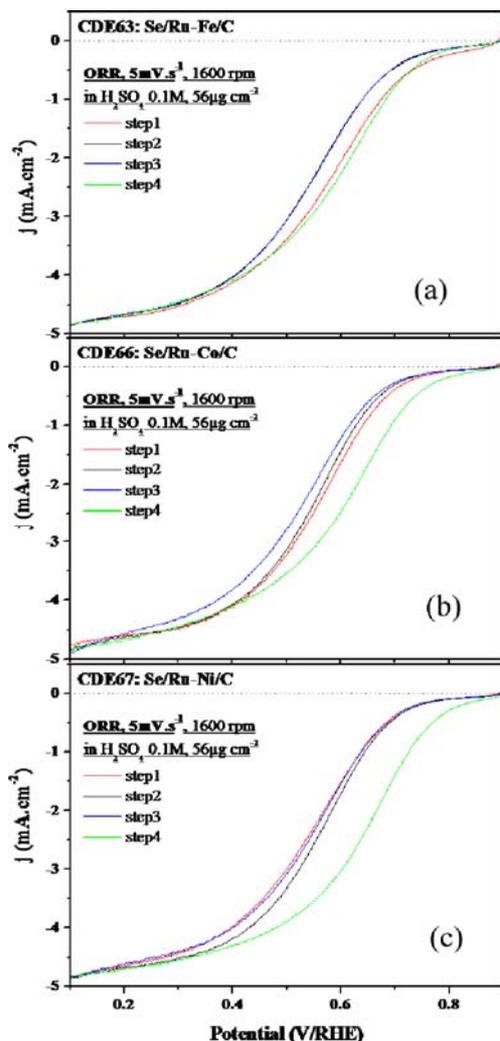


Figure 4. RDE measurements of Se/Ru-M/C (M=Fe, Co, Ni) catalysts

图 4 Se/Ru-M/C (M=Fe, Co, Ni) 催化剂的 RDE 分析

4. 结论

利用改性的水相化学共沉淀方法, 选择 Fe, Co 和 Ni 三种不同的过渡金属元素以 1:1 的合成比例与 Ru 进行复合制备相应的 Se/Ru-M/C 催化剂。Se/Ru-Fe/C

催化剂纳米颗粒具有最小的直径, 平均直径只有 7.89

Table 1. The half wave potential of Se/Ru-M/C (M=Fe, Co, Ni) after different steps

表 1 不同步骤得到的 Se/Ru-M/C (M=Fe, Co, Ni) 催化剂的半电位

步骤	半电位 $E_{1/2}$ (vs. /RHE)		
	Se/Ru-Fe/C	Se/Ru-Co/C	Se/Ru-Ni/C
Step 1	0.57 V	0.58 V	0.57 V
Step 2	0.58 V	0.58 V	0.58 V
Step 3	0.52 V	0.56 V	0.58 V
Step 4	0.66 V	0.66 V	0.68 V

nm, 其直径分布均匀 (6-10 nm 之间), Se/Ru-Ni/C 催化剂纳米颗粒平均粒径其次为 8.82 nm, Se/Ru-Co/C 催化剂纳米颗粒最大, 平均直径达到 19.41 nm, 且分布不均匀。通过 EDAX 的分析表明: Se/Ru-Fe/C 中 Fe 大部分被 Ru 包裹于粒子内部, 有效的与 Ru 完成了复合, 减少了 Ru 的使用量, 而 Se/Ru-Co/C 和 Se/Ru-Ni/C 中, Co 和 Ni 的含量较小, 从而不能降低 Ru 的使用含量。RDE 分析表明: Se/Ru-Ni/C 具有最高的电化学活性为 0.68V vs. RHE, 其余两种催化剂为 0.66V vs. RHE。因此, 因此 Fe 元素基本达到复合的效果。

5. 致谢

感谢日本国立材料研究所李军博士的很有价值的讨论和意见。

References (参考文献)

- [1] J. W. Lee, and B. N. Popov, Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction-a review [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11: 1355-1364.
- [2] L. Liu, J.-W. Lee, and B. N. Popov, Development of ruthenium-based bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Power Sources, 2006, 162: 1099-1103.
- [3] N. Alonso-Vante, M. Giersig, and H. Tributsch, Thin layer semiconducting cluster electrocatalysts for oxygen reduction [J]. Journal of the Electrochemistry Society, 1991, 138: 639-640.
- [4] O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig, and N. Alonso-Vante, Novel low-temperature synthesis of semiconducting transition metal chalcogenide electrocatalyst for multielectron charge transfer: molecular oxygen reduction [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39: 1647-1653.
- [5] N. Alonso-Vante, H. Tributsch, and O. Solorza-Feria, Kinetics studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40: 567-576.
- [6] N. Alonso-Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Honle and K. Yvon, Electrocatalysis of oxygen reduction by chalcogenides containing mixed transition metal clusters [J]. J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), p. 3251
- [7] Ch. Venkateswara Rao and B. Viswanathan, RuxSe/C electrodes for oxygen reductions: a reverse microemulsion method of fabrication of electrode material [J]. Journal of Physical

- Chemistry C, 2007, 111: 16538-16543.
- [8] J. Inukai, D. Cao, A. Wieckowski, K.-C. Chang, and A. Menzel, V. Komanicky, and H. You, In situ synchrotron X-ray spectroscopy of ruthenium nanoparticles modified with selenium for an oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 16889-16894.
- [9] C. Delacote, A. Bonakdarpour, C. M. Johnston, P. Zelenayb and A. Wieckowski, Aqueous-based synthesis of ruthenium-selenium catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Faraday Discussions*, 2008, 140: 269-281.
- [10] N. Alonso-Vante, P. Borthen, M. Fieber-Erdmann, H. -H. Strehblow, and E. Holub-Krappe, An in situ grazing incidence X-ray absorption study of ultra thin RuSe cluster-like electrocatalyst layers [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 4227-4236.
- [11] F. Dassenoy and W. VogelNicolás Alonso-Vante, Structural studies and stability of cluster-like RuSe electrocatalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 12152-12157.
- [12] V. Le Rhun and N. Alonso-Vante, Tailoring of nanodivided electrocatalyst materials based on transition metal [J]. *Journal of new materials for electrochemical systems*, 2000, 3: 331-336.
- [13] V. I. Zaikovskii, K. S. Nagabhushana, V. V. riventsov, K. N. Loponov, S. V. Cherepanova, R. I. Kvon, H. BoInnemann, D. I. Kochubey, and E. R. Savinova, Synthesis and structural characterization of Se-modified carbon-supported Ru nanoparticles for the oxygen reduction reaction [J], *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 6881-6890.