

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.014

溶剂对 Ru_xSe_y /石墨烯复合催化剂电催化性能的影响

赵媛¹ 张传香² 薛建军¹ 陶海军¹ 蒋佳佳¹
马雪岭¹ 许帅² 杨柳²

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106;
2. 南京工程学院材料工程学院, 南京, 211167)

摘要:采用一步溶剂热法以 $RuCl_3 \cdot xH_2O$, SeO_2 为前驱体, 还原氧化石墨烯为载体制备了 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂, 探讨了乙醇和乙二醇两种溶剂对催化剂形貌、结构以及氧还原(Oxygen reduction reaction, ORR)活性的影响, 并利用透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)、X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、拉曼光谱仪(Raman)和旋转圆盘电极(Rotating disk electrode, RDE)技术表征了催化剂的物理特征和催化性能。结果表明 Ru_xSe_y 颗粒可以均匀地分散在石墨烯片层上, 以乙二醇为溶剂制备的 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂具有良好的结晶性能, 且乙二醇的存在可以促进氧化石墨烯载体的还原, 增大其比表面积, 使催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中表现出较高的氧还原活性。

关键词: Ru_xSe_y /石墨烯; 溶剂热; 氧还原; 乙二醇

中文分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2615(2015)05-0713-06

Effect of Solvent on Electrocatalytic Performance of Ru_xSe_y /Graphene Composite Catalyst

Zhao Yuan¹, Zhang Chuanxiang², Xue Jianjun¹, Tao Haijun¹, Jiang Jiajia¹,
Ma Xueling¹, Xu Shuai², Yang Liu²

(1. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China;

2. College of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, 211167, China)

Abstract: Ru_xSe_y /graphene catalysts are synthesized by the one-pot solvothermal method, with the $RuCl_3 \cdot xH_2O$ and SeO_2 as precursors and the reduced graphene oxide as carrier. The influence of ethanol and ethylene glycol on the morphology performance of the catalysts is investigated. By utilizing transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman) and rotating disk electrode (RDE) techniques, the physical property and activity for oxygen reduction reaction (ORR) of as-prepared electrocatalysts are characterized, respectively. The results suggest that Ru_xSe_y particles can be evenly dispersed on graphene layers and Ru_xSe_y /graphene catalysts prepared in ethylene glycol are well crystallized. The presence of ethylene glycol can contribute to the reduction process of graphene oxide and the increase in its specific surface area, thus leading to a relatively high catalytic activity of the catalyst upon ORR in 0.1 mol/L KOH.

Key words: Ru_xSe_y /graphene; solvothermal; oxygen reduction reaction; ethylene glycol

基金项目:国家自然科学基金(51402150)资助项目;江苏省自然科学基金(BK20130737)资助项目;南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(kfjj201442, kfjj201439)资助项目;中央高校基本科研业务费专项资金资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期: 2015-07-05; **修订日期:** 2015-08-10

通信作者: 薛建军, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jjxue@nuaa.edu.cn。

直接甲醇燃料电池 (Direct methanol fuel cell, DMFC) 作为一种将化学能转换为电能的能源转换装置, 具有燃料来源丰富、能量密度高、易于携带等优点, 特别适合作为小型电源或可移动电源, 具有广阔的应用前景。碳载铂 (Pt/C) 催化剂的电化学活性高、稳定性好, 是目前燃料电池中使用的主要催化材料。由于 Pt 的资源稀少、价格高昂, 因此研究低成本高催化活性的非铂催化剂成为必然趋势^[1-3]。

过渡金属硫族化合物因其氧化还原活性较高、选择性好、稳定性强而成为一类非常有潜力的 DMFC 催化剂^[4], Alonso-Vante^[5] 在 1986 年成功制备出 $\text{Mo}_{0.2}\text{Ru}_{1.8}\text{Se}_8$ 催化剂并证明其在酸性条件下具有与 Pt 相近的催化活性, 这一发现使得 RuSe 催化剂引起了广泛关注^[6-8]。传统催化剂的载体主要有乙炔黑、Vulcan XC-72 和 KETJEN 黑, Zhang 等^[9] 采用溶剂热法制备得 RuSe/C 催化剂, 并且研究其催化活性及其抗甲醇性能, 研究证实了活性炭在 RuSe/C 催化剂中不仅仅起到载体的作用, 更是一种优良的分散剂。近几年新型碳材料逐渐引起人们的关注, 具有高比表面积、高导电性的石墨烯成为新一代的催化剂载体, 石墨烯负载铂催化剂首先引起了科研人员的关注。Seeger 等^[10] 通过硼氢化钠还原法制备了 Pt/石墨烯, 这种催化剂的氧化还原性能和电化学稳定性都明显提高。Sun 等^[11] 采用低温氢气鼓泡技术以乙二醇为还原剂制备了 Pt/RGO, 研究发现经过处理后催化剂的耐久性能比商业 Pt/C 催化剂有明显的提高。除铂以外, Hye 等^[12] 以三氯化铁、碳化氮和氧化石墨烯为原料, 加热制备了 Fe-N-石墨烯催化剂。其氧化还原过程是一个标准的四电子转移过程, 而且其氧化还原活性远高于同样方法制得的 Fe-N-C (Vulcan XC-72), 然而石墨烯作为载体负载过渡金属硫族化合物类的催化剂却鲜有研究。

本研究基于之前对 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂反应温度及最佳配比的研究, 选取最优制备条件以还原氧化石墨烯为载体, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 SeO_2 为前驱体, 分别以乙醇 (EtOH) 和乙二醇 (EG) 为溶剂采用一步溶剂热法制备了 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂, 研究了不同溶剂对催化剂的形貌结构以及在碱性条件下对氧化还原性能的影响。

1 实验过程

1.1 催化剂的制备

1.1.1 氧化石墨的制备

根据改良的 Hummer^[13] 法制备氧化石墨, 具体制备方法如下: 将 45 mL 浓 H_2SO_4 与 5 mL H_3PO_4 加

入到 1 g 石墨中 (45 mL : 5 mL : 1 g), 冰水浴条件下缓慢加入 7 g 高锰酸钾, 保持体系温度在 20 °C 以下, 冷却 30 min 后放入 50 °C 的反应器中反应 12 h, 将反应混合物冷却至室温冰水浴下缓慢加入 100 mL 去离子水和 2 mL 30% 双氧水至溶液出现亮黄色且无气泡生成。混合溶液静置 24 h 去除上清液, 底层固体物质酸洗、水洗后冷冻干燥即可得到氧化石墨。

1.1.2 Ru_xSe_y /石墨烯复合催化剂的制备

称取一定量的氧化石墨分别分散到 25 mL 乙醇和乙二醇溶液中, 超声分散 0.5 h 得到氧化石墨烯, 向氧化石墨烯溶液中加入 0.6 mmol $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 mmol 的 SeO_2 混合均匀后放入 50 mL 的反应釜中, 温度为 150 °C 反应 12 h, 将反应后的固体清洗干燥在真空管式炉中氩气气氛 300 °C 保温 2 h 后得到 Ru_xSe_y /石墨烯复合催化剂。

1.2 催化剂的表征及性能测试

1.2.1 催化剂的表征

催化剂的颗粒形貌用捷克 Tecnai G2 T20 透射电子显微镜进行表征; 催化剂的晶体结构采用日本理学 Ultima IV X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 50 mA) 进行表征, 扫描范围为 20~90°, 扫描速度 20 (°)/min; 采用法国的显微激光拉曼光谱仪 HR800 对催化剂进行拉曼表征。

1.2.2 电极的制备

将 5 mg 样品粉末加入到去离子水与乙醇 1 : 1 的体积比得到的 1 mL 混合溶液中, 再加入 50 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液中超声 30 min 使样品分散均匀, 然后用微量进样器取 25 μL 混合溶液滴加到直径为 5 mm 的玻碳电极上置于空气中晾干备用。

1.2.3 催化剂的性能测试

催化剂的电化学测试仪器为 CHI600C 电化学工作站和 Pine 公司的旋转圆盘测试体系。测试在室温下进行, 采用三电极体系: 对电极为铂电极、参比电极为饱和甘汞电极、工作电极为表面附着有催化剂的旋转圆盘式玻碳电极, 电解质溶液为 0.1 mol/L 的 KOH。循环伏安 (Cyclic voltammetry, CV) 和线性伏安 (Linear sweep voltammetry, LSV) 的扫描速度分别为 50 mV/s 和 5 mV/s, 扫描电压范围均为 -0.8~0.1 V (vs. RHE), 线性伏安扫描电极转速为 400~2 025 r/min。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化石墨的表征

2.1.1 X 射线衍射分析

图 1 为氧化石墨 (GTO) 和石墨粉 (Graphite)

的 X 射线衍射分析 (X-ray diffraction, XRD) 图。从图 1 可以看出,石墨粉在 $2\theta=26.4^\circ$ 左右出现一个明显的石墨晶体的 (002) 特征衍射峰,根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 可知,石墨的层间距 $d(002)=0.337$ nm;氧化石墨的 (001) 特征峰出现在 10° 左右。晶面间距约为 0.87 nm,相较于石墨粉氧化石墨的晶面间距出现了明显增大,这是由于在氧化石墨的片层间引入了大量的含氧官基团。与此同时原来石墨粉的特征峰消失,表明氧化石墨中无石墨的晶体结构氧化石墨的氧化程度非常高,这将有助于超声剥离形成单层或少层氧化石墨烯。

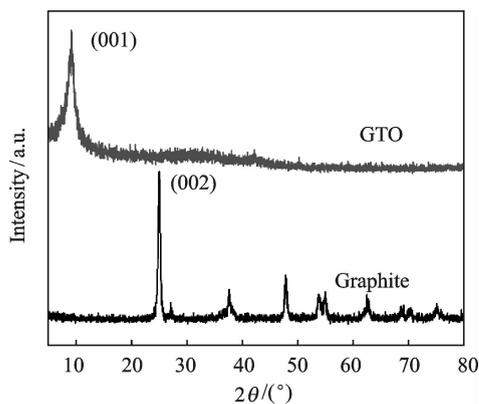


图 1 氧化石墨与石墨粉的 XRD 分析图

Fig. 1 XRD patterns of GTO and graphite

2.1.2 Raman 分析

氧化石墨与石墨粉的 Raman 分析图如图 2 所示。对于高度有序性的石墨在 Raman 光谱上一般存在 2 个峰,相内振动的峰称为 G 峰 (1575 cm^{-1} 附近),其峰形窄强度高表明碳原子具有六方密排结构, sp^2 杂化占主导;另一个称为 D 峰 (1355 cm^{-1} 附近),该峰强度极弱表明石墨中存在边缘等缺陷或不规则 C (sp^3 键) 等。 I_D/I_G 强度比用来衡量物质不规则度和 sp^2 域平均尺寸,是判断物质有序性的重要指标。石墨经过氧化后,表面碳键结合方式发生变化,氧化对石墨对称性造成了破坏,导致 D 峰增强,同时氧化石墨的 I_D/I_G 为 0.85,这进一步说明氧化石墨的无序性增加。

2.2 Ru_xSe_y /石墨烯复合催化剂的物理表征

2.2.1 透射电子显微镜图像和能谱分析

图 3 为不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯的透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 图像和能谱仪 (Energy dispersive spectrometer, EDS) 分析图。由图 3 可以看出,石

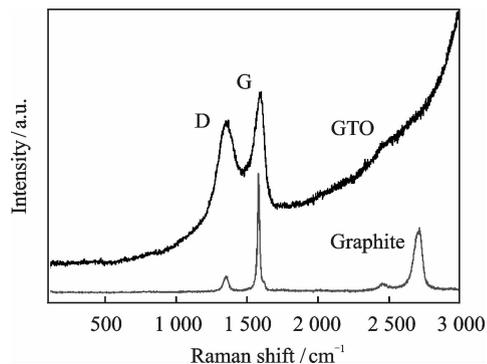


图 2 氧化石墨与石墨粉的 Raman 图

Fig. 2 Raman spectra of GTO and graphite

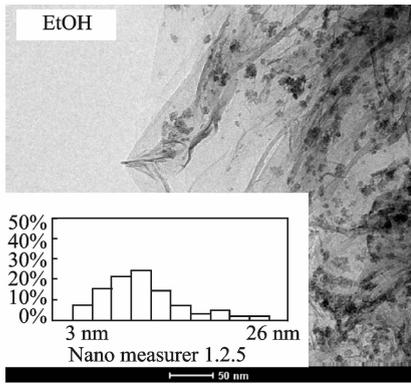
墨烯边缘的卷起以及中间的褶皱说明制备得到的石墨烯为少层石墨烯,这与氧化石墨 XRD 的推断一致。同时 Ru_xSe_y 颗粒均匀地分布在石墨烯片层上。根据两种催化剂的粒径分布图 (图 3(a, b)) 可以看出,在乙醇中制备催化剂颗粒尺寸基本分布在 $8\sim 13$ nm 之间,分布均匀,但会有部分团聚现象的出现,而乙二醇中制备催化剂由于还原氛围的存在使得晶粒尺寸增大,晶粒尺寸分布在 $8\sim 20$ nm 之间,且分布均匀、无明显团聚现象。从乙二醇制备催化剂的能谱分析 (图 3(c)) 可以看出, Ru, Se 的原子比与质量比均接近于 $3:1$,这与之前 Ru 源和 Se 源的加入量是一致的。

2.2.2 XRD 分析

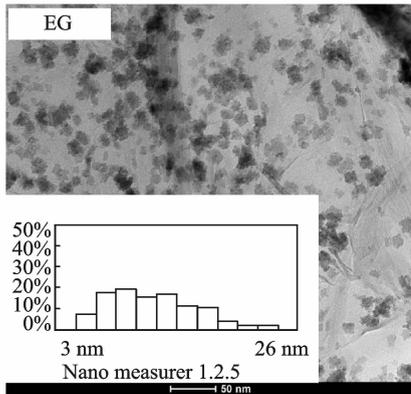
图 4 为不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯复合催化剂的 XRD 图。图中 $2\theta=25^\circ$ 的峰是石墨烯的特征峰, $2\theta=38, 42, 44, 58, 69, 78, 85^\circ$ 分别对应的是 Ru 的 (100)(002)(101)(102)(110)(103)(112) 晶面的特征吸收峰 (JCPDS: 06-0663)。对比两种溶剂中制备的催化剂的特征峰,可以清楚地看到乙二醇中制备的催化剂的特征峰相对于乙醇中制备的催化剂的特征峰有明显的增强,且在乙醇中制备的催化剂在 58° 时 Ru 的特征峰接近消失,这充分证明了在乙二醇中制备的催化剂具有更加良好的结晶性能,这与催化剂的 TEM 分析相一致。同时两个图谱中均没有发现 Ru 或 Se 氧化物的特征峰,表明催化剂粉末中不存在 (或含量极少) 相应氧化物。

2.2.3 Raman 分析

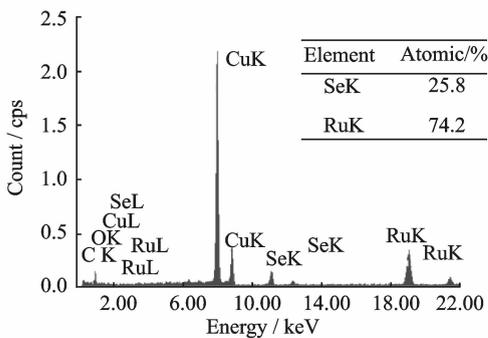
对于氧还原催化剂而言载体非常重要,相较于传统的活性炭等载体,本文以还原氧化石墨烯为载体。不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯复合催化剂的拉曼图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,两种溶剂中均在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 Ru, Se 无机物的特征峰。对于碳材料来说可以用 I_D/I_G 的比



(a) 乙醇中制备催化剂的TEM图
(插图为 Ru_xSe_y 尺寸分布直方图)



(b) 乙二醇中制备催化剂的TEM图
(插图为 Ru_xSe_y 尺寸分布直方图)



(c) 乙二醇中制备催化剂的EDS分析图

图3 不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂的TEM和EDS图

Fig. 3 TEM image and EDS spectrum of Ru_xSe_y /graphene catalysts prepared in different solvents

值来反应材料还原程度的高低,乙醇中制备的催化剂 I_D/I_G 为1.04,而乙二醇中制备的催化剂的 I_D/I_G 为1.11,这表明还原程度增加,在还原过程中会修复共轭区域且总体上会增加更多小面积的区域^[14],从而更有助于催化剂的分散。

2.3 催化剂的催化活性分析

图6为不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂的CV图,其中纵、横坐标中 j, E 分别代表电

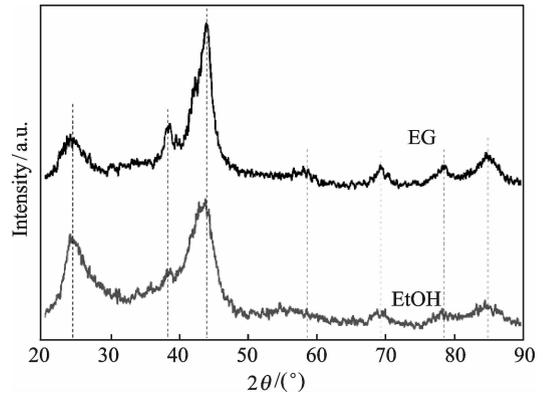
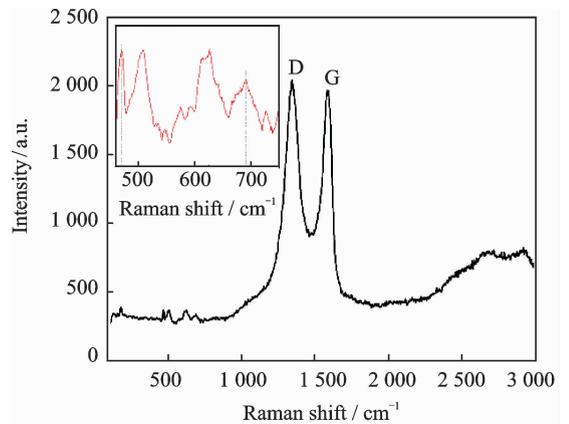
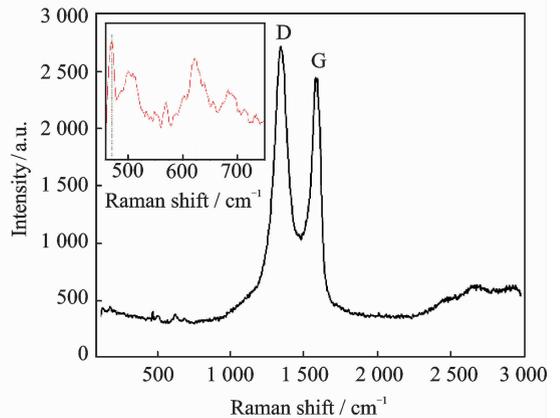


图4 不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of Ru_xSe_y /graphene catalysts prepared in different solvents



(a) 乙醇中制备催化剂的Raman图



(b) 乙二醇中制备催化剂的Raman图

图5 不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y /石墨烯催化剂的Raman图

Fig. 5 Raman spectra of Ru_xSe_y /graphene catalysts prepared in different solvents

流密度和电压。从图6中可以看出,在乙醇中制备的催化剂在 -0.31 V(vs. RHE)出现了氧还原峰,

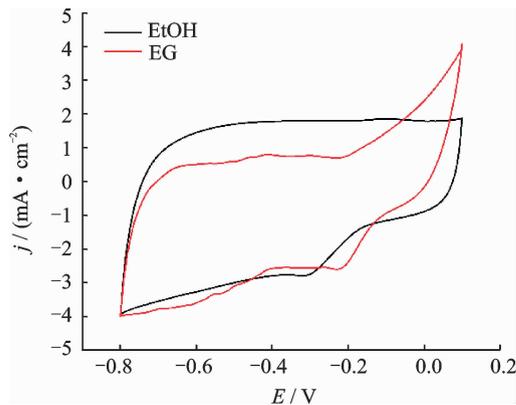
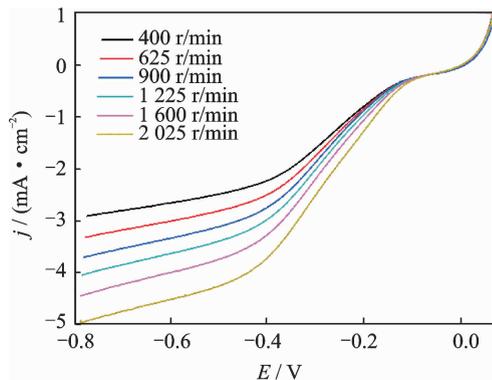


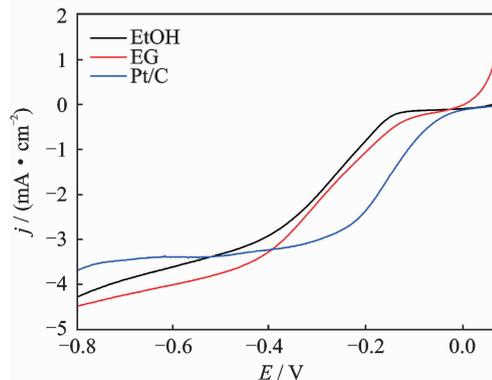
图 6 不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y/石墨烯催化剂 CV 图

Fig. 6 CV figures of Ru_xSe_y/graphene catalysts prepared in different solvents

而乙二醇中制备的催化剂的氧还原峰则出现在 -0.2 V(vs. RHE), 相比于乙醇中制备的催化剂出现了正移, 因而在乙二醇中制备的催化剂将会更加有利于反应的进行。不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y/石墨烯催化剂的 LSV 图如图 7 所示。在图 7 中可以看出, 乙二醇中制备催化剂的开路电位与半波电位均比乙醇中制备催化剂正移, 这与循环伏安的结果一致; 且乙二醇中制备的催化剂的极限电流也要比乙醇中制备催化剂的极限电流密度更大。将制备的两种催化剂与商业 Pt/C 催化剂在转速为 1 600 r/min 时进行对比发现, Pt/C 催化剂的开路电位在 -0.03 V(vs. RHE) 时半波电位为 -0.14 V(vs. RHE), 均正于其他两种催化剂, 但是在乙二醇中制备催化剂的极限电流密度可以达到 4.5 mA/cm², 而文献[15]中碳载过渡金属硫族化合物的极限电流为 4.4 mA/cm², 二者均高于商业 Pt/C 的极限电流, 这说明此时电极反应受扩散步骤控制的程度比较小, 电极反应中传质过程进行得比较快, 电极的电化学反应能力较强。



(b) 乙二醇中制备催化剂的 LSV 图



(c) 与商业玻碳催化剂对比

图 7 不同溶剂中制备的 Ru_xSe_y/石墨烯催化剂的 LSV 图

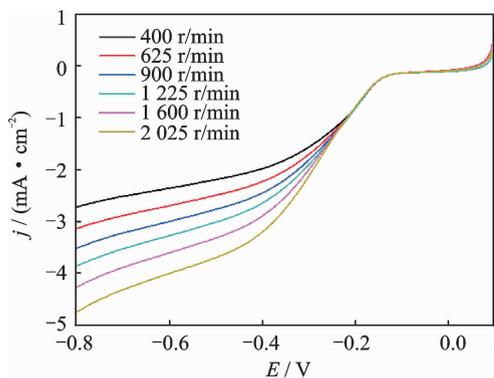
Fig. 7 LSV peaks of Ru_xSe_y/graphene catalysts prepared in different solvents

3 结束语

本文采用改良的 Hummer 法制备出了高氧化程度的氧化石墨, 超声后以氧化石墨烯为载体、RuCl₃·xH₂O, SeO₂ 为前驱体以一步溶剂热法制备出了分散性良好的 Ru_xSe_y/石墨烯催化剂。以乙二醇为溶剂制备的 Ru_xSe_y/石墨烯催化剂具有良好的结晶性能, 且乙二醇的存在可以促进氧化石墨烯载体的还原程度, 并增大其比表面积, 使得催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中表现出较高的氧还原活性。

参考文献:

[1] Feng Y, Alonso-Vante N. Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen-reduction reaction[J]. Physica Status Solidi (B), 2008, 245(9):1792-1806.
 [2] Yang S, Feng X, Wang X, et al. Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(23):5339-5343.
 [3] Liu J, Song P, Ning Z, et al. Recent advances in



(a) 乙醇中制备催化剂的 LSV 图

- heteroatom-doped metal-free electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *Electrocatalysis*, 2015, 6(2):132-147.
- [4] Gao M R, Jiang J, Yu S H. Solution-based synthesis and design of late transition metal chalcogenide materials for oxygen reduction reaction (ORR) [J]. *Small*, 2012, 8(1):13-27.
- [5] Alonso Vante N, Tributsch H. Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds[J]. *Nature*, 1986, 323(6087):431-432.
- [6] Morawa Eblagon K, Brandão L. RuSe electrocatalysts and single wall carbon nanohorns supports for the oxygen reduction reaction[J]. *Fuel Cell Science and Technology*, 2015, 12(2):1-8.
- [7] Jeng K-T, Hsu N-Y, Chien C-C. Synthesis and evaluation of carbon nanotube-supported RuSe catalyst for direct methanol fuel cell cathode[J]. *Hydrogen Energy*, 2011, 36(6):3997-4006.
- [8] Garsuch A, Michaud X, Wagner G, et al. Templated Ru/Se/C electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(4):1350-1354.
- [9] Zhang C, Yanagisawa K, Tao H, et al. Oxygen reduction activity and methanol resistance of Ru-based catalysts prepared by solvothermal reaction[J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142(9):1128-1133.
- [10] Seger B, Kamat P V. Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites: Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7990-7995.
- [11] Hye R B, Jin S, Yang S H. Graphene-based non-nobel-metal catalysts for oxygen reduction reaction in acid[J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 3421-3428.
- [12] Kang G S, Jin S C, Hur S H. Durability improvement of Pt/RGO catalysts for PEMFC by low-temperature self-catalyzed reduction[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(257):1-7.
- [13] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):4806-4814.
- [14] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7):1558-1565.
- [15] Feng Y, Alonso N. Carbon-supported cubic CoSe₂ catalysts for oxygen reduction reaction in Alkaline medium [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 72(4):129-133.

