

Mn₂O₃ 掺杂对 MnO 催化氧还原性能的影响

武笑颖, 黄太仲, 于洁玫, 文常兰, 陈中合

(济南大学, 山东 济南 250022)

摘要: 研究了纯相 MnO 以及 Mn₂O₃ 掺杂 MnO 氧还原催化剂的结构和性能, 用 XRD、SEM、HRTEM 等技术对样品进行测试。结果表明, 氢气还原条件下可以得到 Mn₂O₃ 掺杂的 MnO, 氮气还原得到纯相 MnO。用循环伏安 (CV) 法、Tafel 曲线法、时间-电流曲线和线性扫描伏安等方法对其催化氧还原性能进行分析。研究表明: MnO 催化氧还原的峰值电压在 -0.1 V 到 -0.5 V 之间, Mn₂O₃ 的掺杂提高了氧还原峰值电流强度和电压; 旋转圆盘电极 (RDE) 与旋转圆盘-环盘电极 (RRDE) 测试表明: Mn₂O₃ 掺杂 MnO 的催化氧还原反应主要是 4 电子反应, 而纯相 MnO 催化氧还原主要是 2 电子反应。通过本研究表明: Mn₂O₃ 掺杂提高了 MnO 的催化氧还原性能, 元素不同价态离子的共存提高了催化氧还原反应的活性。

关键词: 氧还原; 催化剂; 掺杂; MnO; 燃料电池

中图分类号: O643.36; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0600-06

随着全球能源危机和环境污染的不断加剧, 人们越来越意识到开发高效绿色新能源的迫切性及重要性。燃料电池是目前极具潜力的一种高效绿色清洁能源转换系统, 是通过电化学反应将化学能直接转化成电能的电化学反应装置^[1]。现在应用较广的燃料电池催化剂是 Pt/C 催化剂, 但是由于 Pt 催化剂成本高、耐久性差、资源缺乏, 且易于中毒等缺点^[2]严重制约了其在燃料电池中的规模化应用^[3]。因此开发廉价、耐用、高效和高耐中毒的非铂基催化剂, 尤其是氧还原催化剂越来越得到人们的关注。自从 Jasinski^[4]发现了氮掺杂碳具有良好的氧还原催化活性后, 有关碳基非铂氧还原催化剂的研究已成为燃料电池催化剂领域的热点。

碳纳米管、石墨烯等非金属碳纳米材料^[5-9]更是研究的热点。石墨烯^[10]是一类十分重要的新型材料, 具有比表面积大(2630 m²/g)^[11]、导电性高(电子迁移率高达~200 000 cm²/(V·s))和导热性好(~5000 W/(m·K))^[12]的优良特性, 其独特的超薄石墨平面结构为其优良的特性奠定了结构基础^[12-17]。

金属氧化物在燃料电池工作环境下具有较高的电化学稳定性, 同时与催化剂金属之间存在强烈的相互作用, 能够改变氧气或燃料在催化剂金属表面上的吸附性质, 从而改善催化剂的活性。近几年来有关金属氧化物作为燃料电池助催化剂或者载体的研究逐渐增

多。金属氧化物一方面可以提高催化剂金属的催化活性, 降低燃料电池的成本, 另一方面也可以提高催化剂的电化学稳定性, 延长燃料电池催化剂的使用寿命。

本实验选择锰氧化物作为研究对象。由于锰氧化物存在多种价态, 但是在碱性条件下低价态的锰氧化物具有较好的稳定性, 因此选择 MnO 作为主要研究对象。另外, 由于锰氧化物导电性较差, 所以选择还原氧化石墨烯作为氧化锰的载体, 改善其导电性。将锰基氧化物负载在石墨烯上, 再分别经过氨气、氢气高温处理分别得到纯相 MnO 和 Mn₂O₃ 掺杂的 MnO, 对他们的催化氧还原性能进行研究。

1 实验

氧化石墨烯由本实验室根据改良的 Hummers 方法制备^[18]。使用的所有化学试剂均为分析纯, 没有进行进一步的处理。包括:

MnSO₄·H₂O (天津市百世化工有限公司); KMnO₄ (莱阳经济技术开发区精细化工厂); 无水乙醇 (天津市富宇精细化工有限公司); KOH (国药集团化学试剂公司); Nafion 溶液 (质量分数为 5%, Alfa 公司)。

使用的仪器有: 德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪, Cu 辐射, 光源波长 0.154 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描步长 0.02°, 扫描速度 6°/min; 美国 FEI 公司生产

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 山东省科学发展计划 (2014GGX104004); 山东省自然科学基金 (ZR2015EM044)

作者简介: 武笑颖, 女, 1992 年生, 硕士, 济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022, 电话: 0531-89736103, E-mail: 378554125@qq.com

的 QUANTA250-FEG 场发射扫描电镜, 用于对材料颗粒大小、表面形貌及粒子形态进行表征; 荷兰飞利浦电子光学公司的 TECNAI 20 U-TWIN 高分辨透射电镜, 用于材料组织观察; 上海辰华 CHI-750D 型电化学工作站, 用于测试电化学性能。

首先将 0.2 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.5 g KMnO_4 和 30 mL 氧化石墨烯 (6 g/L) 加入 15 mL 的去离子水中搅拌均匀, 将混合溶液置于 50 mL 反应釜中, 放入烘箱, 140 °C 保持 12 h。然后, 洗涤干净, 80 °C 干燥, 得到锰基配合物。将得到的锰基配合物分别于氢气气氛下 600 °C 焙烧 4 h, 得到的产物命名为 C-Mn-RGO 催化剂, 于氨气气氛下 600 °C 焙烧 4 h, 得到的产物命名为 C-N-Mn-RGO 催化剂, 其中 RGO 表示还原氧化石墨烯。

工作电极制备: 取 50 mg 所制备的催化剂, 50 μL 0.5% Nafion 溶液, 450 μL 超纯水, 超声分散至均匀。取 5 μL 悬浮液涂于玻碳电极表面, 使其在电极表面均匀铺展, 完全覆盖电极区, 自然晾干备用。

电化学测试均采用三电极体系: 工作电极为自制复合电极; 参比电极为 Hg/HgO 电极; 辅助电极为铂丝电极; 电解液为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液。采用循环伏安 (CV)、线性扫描法 (LSV) 和 Tafel 曲线对催化剂的电催化性能进行评价。旋转圆盘测试前, 溶液通氮气 30 min 去除电解液中的溶解氧, 并在氮气气氛下进行循环伏安扫描 50 循环至电极表面稳定。随后通入氧气 30 min, 使溶液处于氧气饱和状态, 在氧气气氛下调节不同转速进行旋转圆盘 (RDE) 扫描 (扫描范围 -0.1 ~ -0.6 V, 扫描速率为 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)。所有测试均在室温下进行。旋转圆盘-环盘电极 (RRDE) 测试以 1200 r/min 的转速在氧气饱和的 KOH 溶液中进行。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1 为所合成的 C-Mn-RGO 和 C-N-Mn-RGO 催化剂的 XRD 图谱。通过软件 MDI Jade 5.0 分析所得的 2 种催化剂均含有 MnO 结构, 其中 C-Mn-RGO 位于 49° 的峰为 Mn_2O_3 的峰。说明在 C-Mn-RGO 中具有 MnO 和 Mn_2O_3 两种氧化态, 还原气氛的不同影响到材料的相组成, 在氢气条件下制备了 Mn_2O_3 掺杂的 MnO 。

图 2a, 2b 分别为 C-Mn-RGO 和 C-N-Mn-RGO 催化剂的扫描电镜照片。如图 2a 所示, C-Mn-RGO 催化剂大部分为棒状结构, 稍微有些团聚现象, 这是由于高温使 RGO 中的含氧官能团裂解, RGO 片层之间因

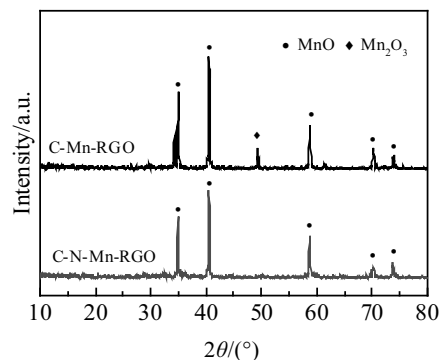


图 1 C-Mn-RGO 和 C-N-Mn-RGO 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of C-Mn-RGO and C-N-Mn-RGO

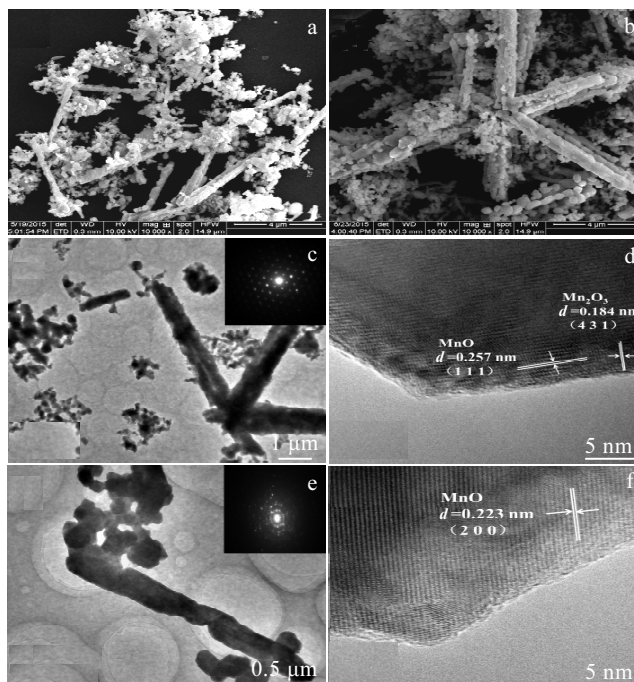


图 2 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 催化剂的扫描电镜照片及透射电镜照片
Fig.2 SEM images of C-Mn-RGO (a) and C-N-Mn-RGO (b); TEM (c) and HRTEM (d) images of C-Mn-RGO; TEM (e) and HRTEM (f) images of C-N-Mn-RGO

范德华力的作用而重新团聚。如图 2b 所示, C-N-Mn-RGO 催化剂较 C-Mn-RGO 催化剂有较大的重叠和团聚。

图 2c, 2d 是 C-Mn-RGO 催化剂的透射电镜和高分辨透射电镜像。如图 2c 所示, C-Mn-RGO 催化剂表现出与扫描电镜结果相吻合的棒状结构。图 2c 中的插图是 C-Mn-RGO 催化剂的选区电子衍射花样, 这与文献[19]的结果相一致。图 2d 中晶格间距 $d=0.257$ nm,

对应着 MnO 的 (111) 晶面, 而所测得的 $d=0.184$ nm 则对应着 Mn_2O_3 的 (431) 晶面。图 2e 所显示的 C-N-Mn-RGO 催化剂结构也表现出与扫描电镜结果相吻合的棒状结构。图 2f 中 C-N-Mn-RGO 催化剂的 MnO 的晶格 $d=0.223$ nm, 对应的晶面是 (200)。

2.2 催化剂的电化学性能

循环伏安曲线 (CV 曲线) 是催化剂催化性能的基本研究手段。图 3a, 3b 分别是 C-Mn-RGO 和 C-N-Mn-RGO 催化剂在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中不同扫描速度下的循环伏安曲线。由于催化剂材料的不同, 不同催化剂具有不同的起始电位及氧还原峰^[20]。对比图 3a 和 3b 可知, 催化剂 C-Mn-RGO 的氧还原峰出现

在 -0.38 V, 而 C-N-Mn-RGO 的氧还原峰出现在 0.5 V。可以看出, 催化剂 C-Mn-RGO 具有明显优于 C-N-Mn-RGO 的起始电势。图 3a, 3b 两图中插图证明了峰值电流 J_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 的依赖关系。由图可见, 在 -0.8 V 到 0.2 V 范围内以 5、10、20、50、100 mV/s 扫描时, 2 种催化剂催化氧还原的峰值电流 J_p 均与扫描速度 $v^{1/2}$ 成线性关系。因而可以推断 C-Mn-RGO 和 C-N-Mn-RGO 催化氧还原反应速率是由氧在电极表面的扩散控制的。

由图 3a 还可以看出, C-Mn-RGO 催化氧还原的起始电势为 -0.2 V, 峰位分布于 -0.2 V 到 -0.4 V, 电流密度峰值为 1.2 mA/cm², 而由图 3b 可见, C-N-Mn-RGO

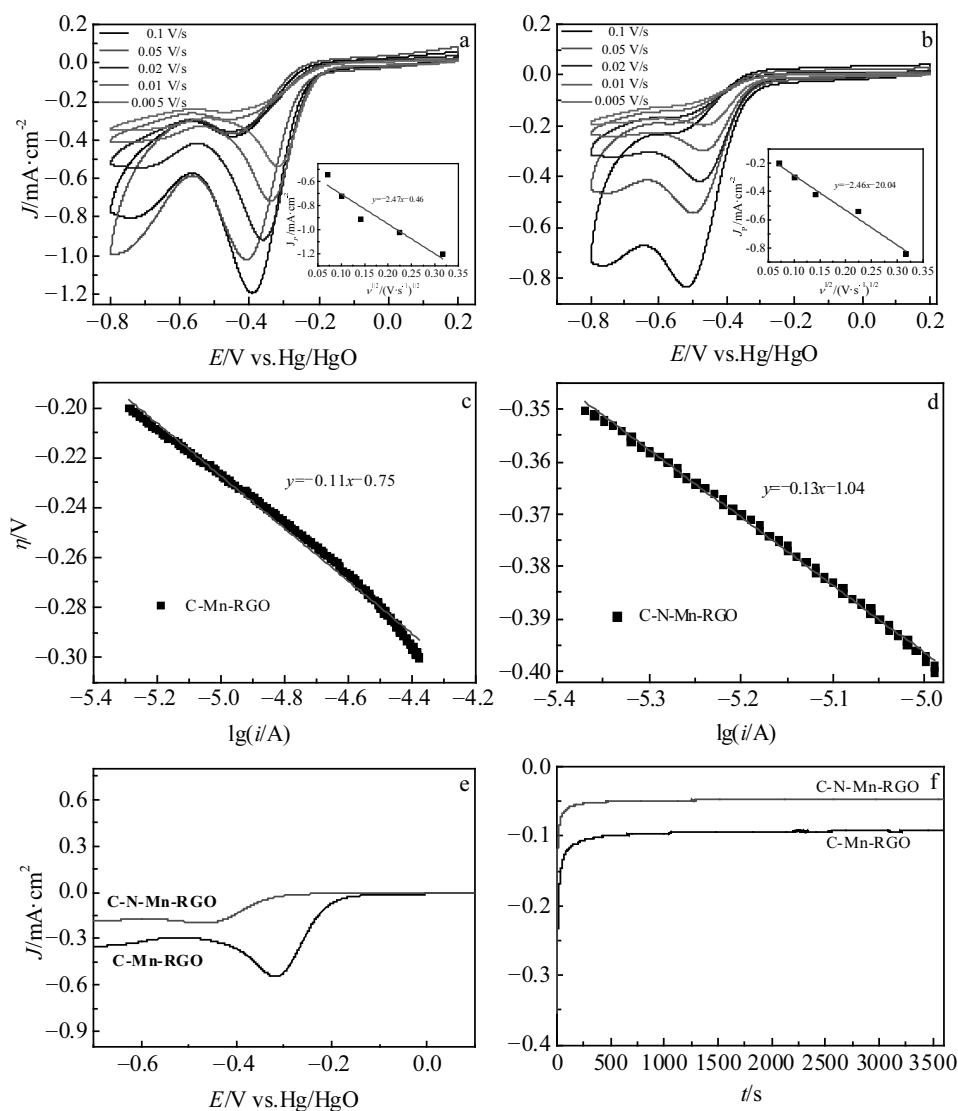


图 3 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 电极在不同扫速下的循环伏安曲线; 催化剂 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 催化氧还原的 Tafel 曲线; C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 电极的线性扫描曲线 (扫描速率为 50 mV/s); 催化剂 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 的时间-电流曲线

Fig.3 CV curves of C-Mn-RGO (a) and C-N-Mn-RGO (b), Tafel curves of oxygen reduction with the catalysis of C-Mn-RGO (c) and C-N-Mn-RGO (d), LSV (e) and $J-t$ (f) curves of C-Mn-RGO and C-N-Mn-RGO

的起始电势为 -0.3 V , 峰位分布于 -0.3 V 到 -0.5 V , 电流密度峰值为 0.85 mA/cm^2 。由此可以推测, Mn_2O_3 的掺杂提高了 MnO 的催化氧还原性能。

图 3c, 3d 分别是两种金属催化剂 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 催化氧还原的 Tafel 曲线, 根据 Tafel 公式^[21]:

$$\eta = a + b \lg i \quad (1)$$

$$a = \frac{2.303RT}{anF} \lg i_0 \quad (2)$$

$$b = -\frac{2.303RT}{anF} \quad (3)$$

计算得到 C-Mn-RGO 催化氧还原的电极表面交换电流密度为 $i_0 = 6.90 \times 10^{-8}\text{ mA/cm}^2$, 而 C-N-Mn-RGO 催化剂的交换电流密度 $i_0 = 8.79 \times 10^{-9}\text{ mA/cm}^2$ 。由计算结果可以推断 C-Mn-RGO 具有优于 C-N-Mn-RGO 的催化氧还原性能。C-Mn-RGO 催化剂的 Tafel 斜率为 110 mV/dec , C-N-Mn-RGO 催化剂的 Tafel 斜率为 130 mV/dec , 均近似或优于商业 Pt-C ($\sim 119\text{ mV/dec}$) 催化剂^[22]。

在氧还原反应中, 半波电势 $E_{1/2}$ 经常被用来比较催化剂的电催化性能。图 3e 是 C-Mn-RGO 和 C-N-Mn-RGO 催化剂在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中

扫速为 50 mV/s 的 LSV 曲线。由图可见, C-Mn-RGO 催化剂具有更高的起始电势, 这与 CV 测试的结果是一致的。这主要是由于 C-Mn-RGO 催化剂中 Mn_2O_3 的掺杂为催化剂提供了更多的活性位点, 使催化剂具有更好的活性。

图 3f 是 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 催化剂催化氧还原的时间-电流曲线。由图可见, 催化剂 C-Mn-RGO 的电流密度大于 C-N-Mn-RGO 的电流密度。两种催化剂均具有较好的电催化稳定性, 相较而言, C-Mn-RGO 具有更好的催化稳定性和活性, Mn_2O_3 的掺杂提高了 MnO 的催化氧还原活性和稳定性。

O_2 的电化学还原可以是 2 电子或 4 电子反应, 其中 4 电子还原可以获得最大的能量效率。旋转圆盘电极测试从动力学方向研究催化剂的性能和氧还原反应的机理。

图 4a, 4b 分别是两种催化剂在不同旋转速度下在 $-0.6\sim-0.1\text{ V}$ 范围内以 5 mV/s 的扫描速率测试的旋转圆盘电极测试结果。由图中可以看出, 随着电极旋转速度的增加, 电极电流密度增大。这是因为随着转速增加, 电极表面氧扩散速度增大所造成的。分别选取 -0.45 、 -0.47 、 -0.49 、 -0.50 V 处每个转速对应的电流

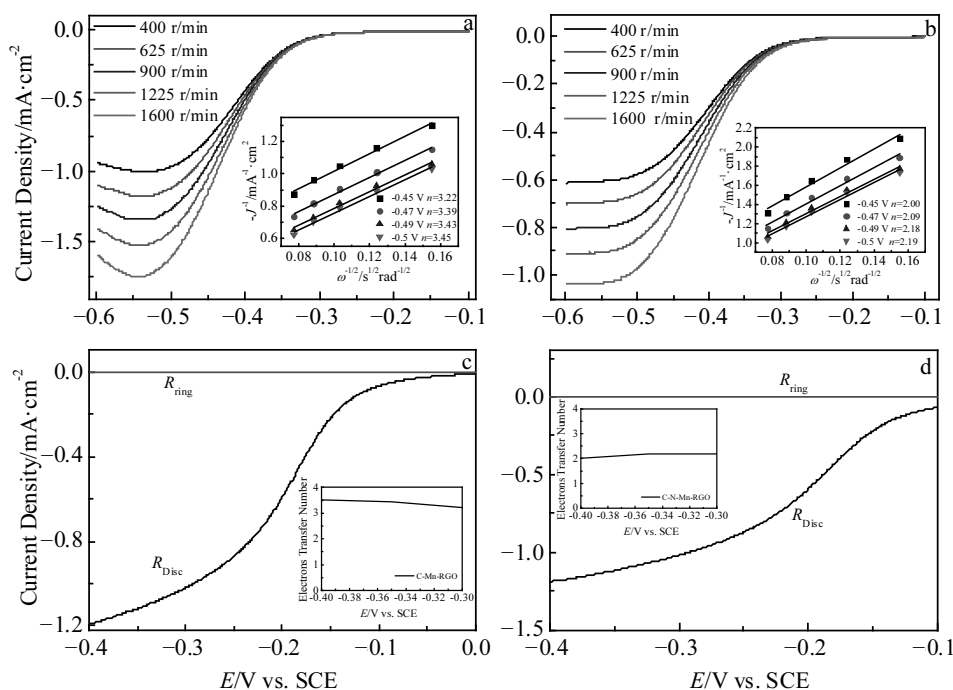


图 4 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 电极在氧气饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液中的旋转圆盘曲线; 催化剂 C-Mn-RGO、C-N-Mn-RGO 的旋转环盘电极的 LSV 曲线及转移电子数

Fig.4 RDE test results of C-Mn-RGO (a) and C-N-Mn-RGO (b) catalysts; RRDE tests result of C-Mn-RGO (c) and C-N-Mn-RGO (d) catalysts

密度, 根据 Koutecky-Levich 方程^[21], 可以计算氧还原反应电子数:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_L} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (4)$$

$$B = 0.62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (5)$$

$$J_k = nFkC_0 \quad (6)$$

式中, F 是法拉第常数, C_0 为 O_2 在电解质溶液中的饱和浓度。 D_0 为 O_2 的扩散系数, ν 是 O_2 的粘滞阻力系数, ω 为旋转圆盘电极的电极转速, n 为氧还原过程中转移的电子数^[23]。

由式 (4), (5), (6) 可计算得出, 催化剂 C-Mn-RGO 在 -0.45、-0.47、-0.49 和 -0.50 V 处转移电子数 n 分别为 3.22、3.39、3.43 和 3.45。催化剂 C-N-Mn-RGO 的转移电子数 n 分别为 2.00、2.09、2.18 和 2.19。可知催化剂 C-Mn-RGO 的反应机理是同时存在 4 电子反应和 2 电子反应, 但 4 电子反应占主导。而 C-N-Mn-RGO 催化氧还原的反应主要是 2 电子反应。其中:

(1) 直接 4 电子反应



(2) 2 电子反应

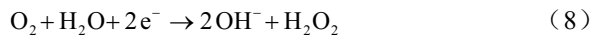


图 4c, 4d 分别是用旋转环盘电极的测试结果。图中的两条曲线分别是环电流与圆盘电极电流与电势的曲线。根据环电流 i_r 与圆盘电极电流 i_d , 依据公式 (10) 计算出转移电子数 n ^[24]:

$$n = 4 \frac{i_d}{i_d + \frac{i_r}{0.39}} \quad (10)$$

由图 4c, 4d 可见, 由催化剂 C-Mn-RGO 的旋转环盘电极的 LSV 曲线计算出的转移电子数为 3.42, 由 C-N-Mn-RGO 的旋转环盘电极的 LSV 曲线计算出的转移电子数为 2.18, 这与圆盘电极测试的结果一致。RDE 和 RRDE 都证明, Mn_2O_3 的掺杂可以提高 MnO 的催化氧还原活性, 不同价态金属离子的存在提高了金属氧化物的催化氧还原活性。

3 结 论

1) 在氢气还原条件下可以制备出 Mn_2O_3 掺杂的 MnO, 在氨气还原条件下得到纯相的 MnO。

2) Mn_2O_3 的掺杂提高了 MnO 催化氧还原反应的起始电势和峰值电流密度, 这说明 Mn_2O_3 的掺杂提高了 MnO 的催化氧还原性能, 不同价态金属离子的掺杂可以提高氧化物的催化氧还原性能。

参考文献 References

[1] Schultz T, Zhou S, Sundmacher K *et al. Chemical Engineering & Technology*[J], 2015, 24(12): 1223

[2] Zhang Lei, Zhang JiuJun, Wilkinson David P *et al. J Power Sources*[J], 2006, 156(2): 171

[3] Gasteiger Hubert A, Kocha Shyam S, Sompalli Bhaskar *et al. Appl Cat B: Environmental*[J], 2005, 56(1): 9

[4] Jasinski Raymond. *Nature*[J], 1964, 201(4925): 1212

[5] Shen Jianfeng, Hu Yizhe, Chen Li *et al. Electrochim Acta*[J], 2008, 53(24): 7276

[6] Cai Ke-Di, Yin Ge-Ping, Wang Jia-Jun *et al. Energy Fuels*[J], 2009, 23(2): 903

[7] Yang Sudong(杨苏东), Zhang Xiaogang(张校刚), Huang Jian-shu(黄建书) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2007, 23(8): 1224

[8] Rhee Choong Kyun, Kim Byung-Jun, Ham Chulho *et al. Langmuir*[J], 2009, 25(12): 7140

[9] Liu Juanying, Cao Jianyu, Huang Qinghong *et al. J Power Sources*[J], 2008, 175: 159

[10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al. Science*[J], 2004, 306(5696): 666

[11] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S *et al. Ang Chem Int Ed*[J], 2009, 48(42): 7752

[12] Balandin A A, Ghosh S, Bao W *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8(3): 902

[13] Bunch J S, Zande Arend M, Van Der *et al. Science*[J], 2008, 315(5811): 490

[14] Yang Zhi, Gao Rungang, Hu Nantao *et al. Nano-Micro Lett*[J], 2012, 4(1): 1

[15] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y *et al. Science*[J], 2007, 315(5817): 1379

[16] Hu Nantao, Meng Lei, Gao Rungang *et al. Nano-Micro Lett* [J], 2011, 3(4): 215

[17] Wang Xinran, Li Xiaolin, Zhang Li *et al. Science*[J], 2009, 324(5928): 768

[18] Zhan Yunfeng, Huang Jilin, Lin Zhipeng *et al. Carbon*[J], 2015, 95: 930

[19] Ju Feng, Liang Yongye, Wang Hailiang *et al. Nano Research* [J], 2012, 5(10): 718

[20] Choi Chang Hyuck, Baldizzone Claudio, Grote Jan Philipp *et al. Ang Chem Int Ed*[J], 2015, 54(43): 12 753

[21] Huang Taizhong, Mao Shun, Pu Haihui *et al. J Mat Chem A*[J], 2013, 1(43): 13 404

[22] Hameed R M Abdel, Fetohi Amani E, Amin R S *et al. ACS Appl Surf Sci*[J], 2015, 308: 704

- [23] Mao Shun, Wen Zhenhai, Huang Taizhong *et al.* *En Env Sci[J]*, 2014, 7(2): 609
- [24] Ye Yixing, Kuai Long, Geng Baoyou. *J Mat Chem[J]*, 2012, 22(36): 19132

Effect of Mn_2O_3 Doping on Catalytic Performance for Oxygen Reduction of MnO

Wu Xiaoying, Huang Taizhong, Yu Jiemei, Wen Changlan, Chen Zhonghe

(University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The pure MnO and Mn_2O_3 doped MnO catalysts for oxygen reduction were synthesized by reducing manganese oxide under ammonia and hydrogen atmosphere separately. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy were used to ascertain the structures and morphologies of the two kinds of catalysts. The cyclic voltammetry, Tafel, linear scanning voltammetry and current-time chronoamperometric tests were used to analyze the catalytic performance for oxygen reduction. The results show that the MnO potential of peak current of oxygen reduction locates in the range of -0.5 to -0.1 V. The doping of Mn_2O_3 enhances the peak potential of oxygen reduction. Both the rotating disc electrode (RDE) and rotating ring disc electrode (RRDE) tests confirm that the ORR happens mainly through 4-electron reaction style under the catalysis of Mn_2O_3 doped MnO , while it occurs through 2-electron style with the catalysis of pure MnO . It is approved that the doping of Mn_2O_3 improves the catalysis of MnO . The coexistence of ions with different valents can promote the catalytic activity.

Key words: oxygen reduction reaction; catalysts; doping; manganese; fuel cell

Corresponding author: Huang Taizhong, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China, Tel: 0086-531-89736103, E-mail: chm_huangtz@ujn.edu.cn