

V掺杂二氧化锰的一步合成及其氧还原催化性能研究

陈素怡 尹德胜 梁晨

(广东轻工职业技术学院, 广东 广州 510300)

摘要: 采用能耗较低的一步回流法合成 K-OMS-2 催化剂。结果表明, V 掺杂量低于 5% 时, 随着掺 V 量的增加, 样品对氧化还原反应的催化效果越好。

关键词: 掺杂二氧化锰; 氧还原; 催化

燃料电池被公认为最具有发展及应用前景的新型清洁高效能源器件, 传统燃料电池采用贵金属作为阴极氧气还原反应催化剂。由于贵金属存在稳定性和成本问题, 因此众多研究者把目光转移到成本较低的非贵金属及其氧化物上。其中, 二氧化锰因具有资源丰富、价格低廉和环境友好等优点而受到广泛关注。

近年来, 高价金属(如 V 等)的二氧化锰掺杂由于能在晶体表面造成更多氧缺陷而备受关注。如 Homer C.Genuino 等用回流法制备得到 V 掺杂二氧化锰并应用于 CO 的催化燃烧, 大大降低了 CO 的起燃温度和提高了转化率。掺 V 能使晶体存在更多氧缺陷, 大大提高二氧化锰的氧化还原性能, 这对于研究 K-OMS-2 对氧化还原反应的催化性能提高具有重要的参考意义。

本文通过操作简单, 能耗较少的回流法一步合成 V 掺杂量不同的 x% V-K-OMS-2, 并采用 XRD、SEM、BET、ICP、O₂-TPR 等对其结构、形貌、比表面以及吸附脱附性能进行表征, 同时利用电化学工作站来考察其氧还原催化性能。

一、实验内容

V 掺杂二氧化锰的制备: 将 0.032mol KMnO₄ 溶解在 100mL 去离子水中, 加入适量的 NaVO₃ 配成混合液①。再把 0.044mol 分析纯 MnSO₄·H₂O 溶解在 50mL 去离子水中, 加入 5~10mL HNO₃ 充分搅拌, 配成混合液②。把混合液②在激烈搅拌下逐加入混合液中, 形成深棕色的悬浮液。100℃条件下回流反应 24h。冷却后 60℃常压干燥 12h 后得到掺杂分数分别为 1%、2.5% 和 5% 的 V-K-OMS-2。(下文分别标记为 1%V-K-OMS-2、2.5%V-K-OMS-2 和 5%V-K-OMS-2)

三、结果与讨论

(一) 晶相结构分析

样品的 XRD 衍射图谱显示样品衍射峰均与 JCPDS 卡片 44-0141 基本吻合, 属于 cryptomelane 结构。晶相结构为四方相 α -MnO₂。没有检测到 V 化合物的特征峰和其他杂峰, 说明回流法制备所得到的掺 V 二氧化锰是高纯度的 α 相二氧化锰, 而且掺杂少量 V (5% 以下) 对 MnO₂ 晶型和结晶度均没太大影响。

(二) FESEM 分析

从四种样品的 SEM 图可判断所有样品均属于纳米材料。随着掺杂量的增加, 纵横比不断缩小, 整体形貌从修长逐渐向短粗演变, 有利于形成更多的有效吸附位点和区域, 有效促进 O₂ 吸附, 达到加快氧还原速率的催化效果。掺 V 使 V⁵⁺ 被引入 K-OMS-2, 改变晶体纵横比。但掺杂量过大会造成晶体结构塌陷, 本研究不讨论掺杂量超过 5% 的样品。

(三) 程序升温脱附 O₂-TPD 分析

通过 O₂-TPD 分析能考察样品对氧气的吸附脱附性能。从数据可知四种样品具有丰富的氧物种。90℃左右出现催化剂表面的物理吸附氧的脱附峰(峰 1); 450℃左右出现催化剂化学吸附氧的脱附峰(峰 2);

由于反应过程不涉及晶格氧, 所以只考察峰 1 和峰 2。催化剂吸附氧的能力越强, 反应速率越快。随着掺 V 量的增加, 峰 1 位置变化不明显, 说明四种样品对 O₂ 物理吸附发生的难易程度没有明显差别, 而峰高差别体现出吸附量有所不同, 这跟样品的比表面积等因素有关, 不能很好地解释四种样品对氧气的吸附能力。图中几乎不能观察到 K-OMS-2 的峰 2。其余三种样品的峰 2 则越来越高, 而且峰的位置有向低温移动的趋势。这说明随着掺 V 量的增加, 催化剂对 O₂ 的化学吸附量增多, 吸附过程也越容易发生, 催化效果也越好。

(四) 电感耦合等离子体原子发射光谱 ICP

采用盐酸把样品酸解后利用 ICP 可测出样品实际金属元素含量。通过 ICP 数据计算金属元素含量的比值得到样品的 formula 分子式, 从而推算出 Mn 的 AOS (Average oxidation state)。

经计算, 实际掺 V 量与理论掺杂量有一定差距, 但仍能保持在理论掺杂量的 74% 以上, 说明该掺杂法简单、低能耗且有效。随着 V 掺杂量的增加, Mn 的 AOS 逐渐变小, 其降低的最直接原因是晶体中 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 离子的比值增大。可能由于 V⁵⁺ 的半径跟 Mn⁴⁺ 的半径相近, 掺杂的 V⁵⁺ 引入晶体内部, 部分取代了原来 Mn⁴⁺ 在晶格的位置, 导致比值变大。但这种取代并不是没有限制

的, 研究表明当掺杂量达到 10% 左右, K/Mn 的比值不但基本保持不变, 还有可能导致晶体结构的坍塌。

(五) 比表面积分析

催化剂的比表面积在一定程度上影响催化剂的吸附及催化效果。数据显示四种样品的曲线都是典型的 IV 型 N₂ 吸附-脱附曲线。随着掺 V 量的增加, 突跃出现的位置有着不太明显的向高压方向移动的趋势, 说明 V 的引入有助于材料获得更均匀的孔。

(六) 氧还原性能分析

1. 循环伏安测试分析 (CV)

循环伏安测试可以得到催化剂活性及稳定性等信息。实验数据显示随着掺 V 量的增加, 样品对氧化还原反应的催化活性逐渐提高, 反应速率也越快。这可能是由于 V³⁺ 的引入使晶体表面缺陷增多, 加快了对 O₂ 吸附的同时促进反应中间产物过氧化氢的分解, 提高了反应活性。这与 XRD 和 ICP 分析的结果一致。

2. 线性伏安测试分析 (LSV)

我们选取了四个样品在转速为 1600 rpm/min 的极化曲线可以看出, V 的引入大大地提高了二氧化锰分子筛对氧化原反应的催化活性。而且在不造成晶体结构坍塌和晶型改变的前提下, 引入越多的 V, 活性提高的程度越大。这与 XRD、ICP 和 CV 分析的结果一致。

3. Koutecky-Levich 方程分析 (K-L 曲线)

$$\begin{aligned} i^{-1} &= i_k^{-1} + i_d^{-1} \\ i_d &= B\omega^{1/2} = 0.62nFAC^0D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \end{aligned}$$

利用此 Koutecky-Levich 方程, 通过研究 $i^{-1} \sim \omega^{-1/2}$ 的斜率和截距, 可以分别得到电化学转移电子数 (n) 和反应速率等信息数。K-L 曲线的斜率反映反应的 n 值, 斜率越小, n 越大, 反应越接近“直接四电子”历程; K-L 曲线的截距反映反应速率, 截距越小, 反应速率越快。

选取了 -0.38 V、-0.42 V 和 -0.5 V 三种代表不同电化学特征的电位点及该点对应的电流密度可知, 随着 V 掺杂量的增加, 样品在不同电位下的 K-L 曲线平行性越来越好, 样品催化氧化还原反应的规律越符合 Koutecky-Levich 理论。

为了更直观地通过斜率和截距比较催化性能, 我们选取了四个样品在电位为 -0.5 V 处的 K-L 曲线作对比, 可看出四条 K-L 曲线斜率相差不大, 说明四个样品的反应机理相同, 均接近“直接四电子”反应历程。而算得四种样品的 n 值分别为 4.19、4.29、4.31 和 4.33, 说明在不造成晶体结构坍塌和晶型改变的前提下, 随着掺 V 量的增加, 样品催化氧化还原反应的电子转移数呈增加趋势, 氧化还原反应的规律越符合 Koutecky-Levich 理论, 催化效果越好。随着掺 V 量的增加, 样品 K-L 曲线的截距明显变小, 即氧化还原

反应的速率越快, 催化效果越好。这与 XRD、ICP、CV 和 LSV 等分析结果一致。

(七) 催化机理分析

氧化还原反应的快慢实质就在于 O₂ 能否快速在催化剂表面被吸附、扩散并转化为 OH⁻, 也就是说氧化还原反应的速控关键在于 O₂ 和 OH⁻ 间的转换, 而且 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 是这个速控步骤的促进媒介。而 O₂ 的吸附是通过表面的轴向位置 (即 Mn³⁺ 离子 d_z 的 e_g 轨道) 或者通过边缘的缺陷位置来实现的。也就是说, Mn³⁺ 离子越多, 或者晶体表面氧空缺越多, O₂ 吸附越快, 宏观表现为氧化还原反应速率越快。由于 V⁵⁺ 的半径跟 Mn⁴⁺ 的半径相近, 前者引入晶体后部分取代了后者在晶格的位置, 使得 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 离子的比值增大, 晶体表面缺陷增多, 从而提高了材料对 O₂ 的吸附能力。这与前面 TPD、CV、LSV 等表征分析结果相一致。

四、结语

采用步骤简单, 操作方便, 能耗较低的一步回流合成法制备 K-OMS-2 催化剂。通过加入一定量钒酸钠和高锰酸钾、硫酸锰等原料制备得到掺 V 量不同的 1%V-K-OMS-2、2.5%V-K-OMS-2 和 5%V-K-OMS-2, 用作氧气还原反应催化剂。结果表明, 掺杂适量的 V 不会改变 K-OMS-2 的晶型, 但会使得晶体外形变短变粗, 产生更多有效吸附位点。低掺 V 量可以提高材料的比表面积, 但掺杂过多的 V 会导致材料的比表面积下降。电化学测试 (CV 和 LSV) 数据表明, 随着掺 V 量的增加, 样品对氧化还原反应的催化效果越好。由 ICP 算得随着掺 V 量增加, 四个样品中 Mn 的 AOS 分别 3.91、3.89、3.87 和 3.85, 而通过 K-L 曲线算得四个样品催化氧化还原反应的转移电子数分别为 4.19、4.29、4.31 和 4.33, 结合反应机理分析, 四个样品对氧化还原反应的催化性能差异可能是由于引入了不同量的 V, 而 V⁵⁺ 的半径跟 Mn⁴⁺ 的半径相近, 前者引入晶体后部分取代了后者在晶格的位置, 使得 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 离子的比值增大, 晶体表面缺陷增多, 从而提高了材料对 O₂ 的吸附能力。考虑到过量掺杂会导致晶体结构坍塌, 本研究未对掺杂量超过 5% 的样品进行讨论和分析。

参考文献:

[1] Homer C. Genuino, Yongtao Meng. Enhancement of Catalytic Activities of Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide for Total and Preferential CO Oxidation through Vanadium Ion Framework Substitution[J]. ChemCatChem. 2019, 5: 2306-2317.

[2] 孙明. 二甲醚催化氧化反应的基础研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2008.