

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.02.007

碳载硫化铑催化剂在酸性体系中的氢氧化性能

初园园, 赵若琛, 周长剑, 欧阳安鑫, 谭小耀
(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 针对传统商业 Pt/C 电催化剂在酸性电解质特别是盐酸中稳定性差这一问题, 采用先冷凝回流后低温煅烧法制备了稳定性良好的高效氢氧化反应电催化剂即碳载硫化铑(Rh₂S₃/C)纳米催化剂, 结合物理表征手段以及在 1 mol/L HCl 中的电化学测试, 考察了煅烧热处理的温度对电催化剂催化性能的影响。结果表明: 不同的煅烧温度造成了 Rh₂S₃/C 纳米颗粒中不同的晶相组成, 进而影响催化剂的整体催化性能。在 350 °C 煅烧温度下制备的 Rh₂S₃/C 催化剂既拥有一定氢氧化活性, 同时也呈现出良好的稳定性, 经过 1 000 圈加速老化稳定性测试后仍能保持 87.1% 的催化活性。

关键词: 氢氧化反应; 酸性体系; 硫化铑; 稳定性

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)02-0043-08

Hydrogen oxidation performance of carbon-supported rhodium sulfide catalyst in acidic system

CHU Yuanyuan, ZHAO Ruochen, ZHOU Changjian, OUYANG Anxin, TAN Xiaoyao
(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To address the issue of poor stability of traditional commercial Pt/C electrocatalysts in acidic electrolytes, especially in hydrochloric acid, a stable and efficient hydrogen oxidation reaction electrocatalyst, namely Rh₂S₃/C nanocatalyst supported on carbon, was prepared using a method of condensation reflux followed by low-temperature calcination. The influence of calcination temperature on the catalytic performance of the electrocatalyst was investigated through physical characterization and electrochemical testing in 1 mol/L HCl. The results indicate that different calcination temperatures lead to different crystal phases in the Rh₂S₃/C nanoparticles, thereby affecting the overall catalytic performance of the catalyst. The Rh₂S₃/C catalyst prepared at a calcination temperature of 350 °C possesses both certain hydrogen oxidation activity and good stability, maintaining 87.1% of its catalytic activity after 1 000 cycles of accelerated aging stability tests.

Key words: hydrogen oxidation reaction; acid electrolyte; rhodium sulfide; stability

化石燃料在人类社会生产和生活中一直占据着不可或缺的地位,但其资源有限且大量使用会对环境带来不可逆的污染^[1]。在“双碳”目标的驱使下,能源变革正在发生,对于新能源的需求不断增加^[2-3]。以质子交换膜燃料电池为例,将氢气作为燃料,氢气经过气体扩散层继而到达催化层,在催化剂的作用下发生氧化反应: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$, H^+ 可直接穿过位于电池阴阳极之间的质子交换膜,与阴极上的 O_2 在催化剂的作用下

发生氧还原反应,电子 e^- 通过外电路到达阴极,因此产生了直流电^[4-7]。

催化剂的稳定性是评价其催化性能的关键指标之一,尤其是在酸性环境中。Pt/C 催化剂稳定性下降的主要原因包括: Pt 颗粒团聚和颗粒生长; Pt 溶解再沉积; 污染物引起的毒性影响^[8-9]。这些影响都将导致催化活性位点的损失,进而引发催化剂在长期运行期间的定性衰减。尤其是当催化剂在盐酸中反应时,电

收稿日期: 2023-05-20

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2020M680887); 广东省燃料电池技术重点实验室开放基金(FC202223); 材料化学工程国家实验室课题项目(SKLMCE-22B02); 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室开放基金(oic-202301004)

通信作者: 初园园(1982—),女,博士,教授,主要研究方向为燃料电池、电催化。E-mail: chuyuan@tiangong.edu.cn

解质中存在的Cl⁻不仅会促进Pt的溶解,并且会生成[PtCl₄]²⁻或[PtCl₆]²⁻等,更会由于电解液中饱和的H₂而进一步还原为金属Pt^[10-13]。

目前针对酸性体系中催化剂的性能改进,主要集中于降低贵金属的用量、选用铂之外的更稳定的贵金属材料^[14-16],或使用具有特定的结构、较好的电子电导率、较低的电阻率和化学稳定性的金属氧化物、磷化物或硫化物等^[17-19]。其中,金属硫化物是一类具有良好活性的电催化剂,并且在强腐蚀性的环境(如盐酸以及HBr/Br₂电池)中有着较好的稳定性^[20-21]。因此,近年来有一些研究使用硫化铑作为氢氧化反应的电催化剂。硫化铑通常以Rh₂S₃、Rh₃S₄、Rh₁₇S₁₅等3种结晶形式存在^[22-24]。Rh₃S₄和Rh₁₇S₁₅包含的Rh-Rh金属键使硫化铑具有金属导电性,因此适用于催化氢氧化反应、析氢反应等电化学反应^[24-25]。同时,硫化铑纳米颗粒在HCl的环境中能够保持良好的稳定性。Li等^[26]通过计时电流法研究发现Rh_xS_y/C和商业Pt/C相比,在盐酸中表现出较高的稳定性。

本文结合了冷凝回流法和低温煅烧法,以导电炭黑作为载体,制备了富有混合晶相组成的硫化铑纳米颗粒(Rh_xS_y/C)。通过研究在不同煅烧温度下制备的样品的物相特征与电化学性能,探索其物相特征与电化学性能之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

主要材料:三水合三氯化铑(RhCl₃·3H₂O,质量分数为98%)、硫代硫酸铵((NH₄)₂S₂O₃,质量分数为99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;异丙醇(C₃H₈O)、无水乙醇(C₂H₆O),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;导电炭黑Vulcan XC72R粉末,美国卡博特公司;浓盐酸(质量分数为37%),天津市风船化学试剂有限公司;Nafion溶液,分析纯,美国Dupoon公司;高纯氮气、高纯氩气(质量分数为99.999%),天津液化空气有限公司。

主要设备:CHI760E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;ZK-82A型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;DF-101S型油浴装置,巩义市予华仪器有限公司;3 mm×65 mm的碳棒电极,睢宁仪电仪器科技有限公司;R0305型银/氯化银电极,天津艾达恒晟科技有限公司;NC27705型旋转圆盘电极,美国PINE公司;SPH-500型氢气发生器,北京中惠普分析技术公司;ZEISS Sigma5型场发射扫描电子显微镜,德国

ZEISS公司;FEI-Tecna G2 F20型场发射透射电子显微镜,美国FEI公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;Rigaku-SmartLab SE型X射线衍射仪,日本理学株式会社。

1.2 催化剂的制备

首先称取0.0762 g的RhCl₃·3H₂O溶于10 mL去离子水中,超声均匀后倒入三口烧瓶,接上回流管等冷凝装置,在油浴锅中边搅拌边升温至90℃并保温2 h,进行铑源的提纯。保温结束将铑源溶液冷却至40℃后,倒入烧杯加入0.06278 g Vulcan XC72R,先在磁力搅拌器上搅拌均匀,再超声1 h使Vulcan XC72R充分分散在铑源溶液里。将铑源和Vulcan XC72R的混合溶液再次转入三口烧瓶中,接上回流管等冷凝装置,在油浴锅中边搅拌边升温至80℃,与此同时配制2.5 mol/L的硫代硫酸铵的水溶液10 mL。待铑源和Vulcan XC72R的混合溶液升温至80℃后,使用移液枪将上述10 mL硫代硫酸铵溶液以1 mL/min分批加入混合液中。硫代硫酸铵溶液全部加入后,将温度升至100℃再保温5 h。保温结束后冷却至室温,将上层清液倒出后,留下下层沉淀,所得黑色沉淀再进行离心洗涤。最后真空干燥过夜,形成黑色块状物。再将黑色块状物用研钵充分研磨形成黑色粉末,将干燥研磨好的黑色粉末平铺在瓷舟内,利用管式炉进行烧制。管式炉内提前通入30 min惰性气体,使管内惰性气体饱和,煅烧温度设为250、350、450和550℃,升温过程为室温先保温30 min,再以10℃/min的升温速率升至目标温度,达到目标温度时保温3 h,不设降温速率,直接冷却至室温后取出,烧制完成的样品呈黑色细腻粉末状,本次产物记作Rh_xS_y/C-T(T=250、350、450、550℃)。

1.3 催化剂的物理表征

使用ZEISS Sigma500型场发射扫描电镜表征样品的表面形貌;为了进一步精细的形貌观察,获得单个纳米颗粒的粒径尺寸等信息,采用FEI-Tecna G2 F20型场发射透射电镜对样品材料进行测试;采用Rigaku-SmartLab SE型X射线衍射仪分析样品的结晶态及元素组成;采用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪分析样品的表面元素价态分布,以C 1s结合能为284.8 eV进行电荷校准。

1.4 催化剂的电化学测试

工作电极的制备:称取5 mg的样品,加入490 μL去离子水、490 μL无水乙醇以及20 μL Nafion溶液,超声至少30 min,使浆液分散均匀。在旋转圆盘电极使用之前,使用氧化铝溶液进行抛光,再用去离子水

冲洗干净,并烘干待使用。用移液枪吸取 5 μL 超声均匀的浆液滴至光滑洁净的旋转圆盘电极的玻碳表面(电极表面积为:0.196 25 cm^2)。

使用 CHI760E 型电化学工作站对电极材料进行电化学性能测试,将涂敷了样品的旋转圆盘电极、碳棒、Ag/AgCl 电极分别作为工作电极、对电极、参比电极,组成标准的三电极体系。测试前向电解池内加入 30 mL 的 1 mol/L HCl 溶液,使用氢气发生器向电解液内通 30 min 氢气,以排除电解液中的氧并且使电解液中的氢气饱和。通过循环伏安法(CV)在电位范围 $-0.2\sim 0.2$ V 内循环 30 圈对电极表面进行活化,之后以 10 mV/s 的扫速在 $-0.2\sim 0.2$ V 范围内进行线性极化曲线测试(LSV)表征催化剂氢氧化反应性能。在开路电位下测试电化学交流阻抗谱(EIS),频率范围设置为 0.01~10⁵ Hz。使用加速衰减法(accelerated degradation test, ADT)测试电极稳定性,在 $-0.2\sim 0.3$ V 范围内进行 CV 循环,总循环圈数为 1 000 圈,在循环结束后再次进行线性极化曲线测试(LSV)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌和物相分析

2.1.1 形貌分析

使用扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的微观形貌,图 1 为在惰性气氛中不同煅烧温度下形成的 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的 SEM 图。由图 1 可以看出,本文制备的 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 大多为纳米颗粒,单从形貌上来看,温度对其形貌的影响并不大。

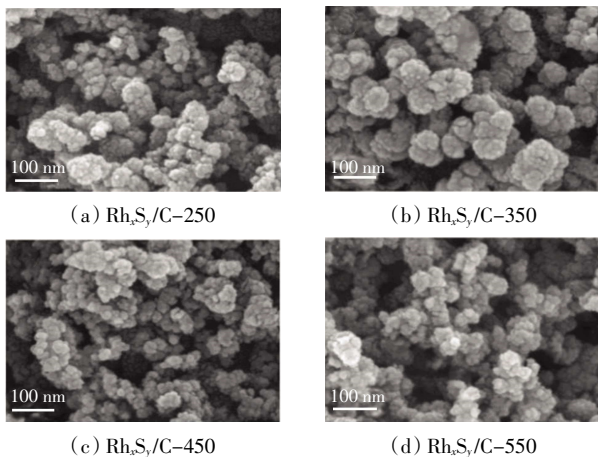


图 1 不同煅烧温度下 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的 SEM

Fig.1 SEM images of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ at different calcination temperatures

图 2 为不同煅烧温度下 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 样品的 TEM 图和粒径分布图。与图 1 对应,由图 2 可以看出,在导电炭

黑颗粒上负载了大大小小的硫化铑纳米颗粒。通过粒径分析可知, $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-250$ 的粒径最大(23.6 ± 1.7) nm, $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-550$ 的粒径最小(5.4 ± 1.0) nm,而 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 和 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-450$ 的粒径适中,分别为(10.3 ± 0.8) nm 和 (12.6 ± 1.7) nm。在低温处理过程中,富硫相的 Rh_2S_3 向着贫硫相的 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 和单质 Rh 转化,当温度升高至 450 $^{\circ}\text{C}$ 时,将大部分转化为单质 Rh。随着这一过程,样品的粒径也发生了变化。这在 XRD 分析中也有所体现。

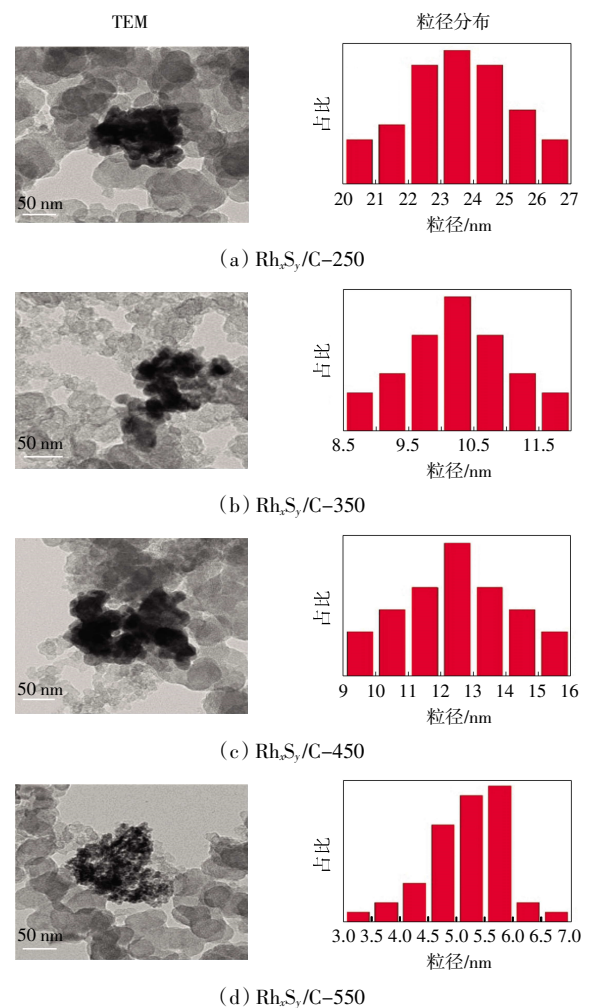


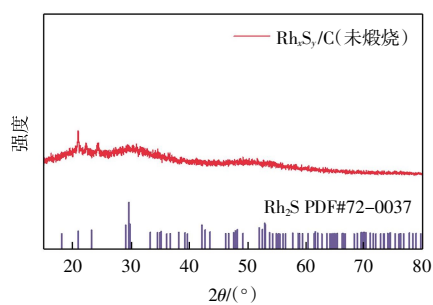
图 2 不同煅烧温度下 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的 TEM 图及粒径分布

Fig.2 TEM images and size distributions of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ at different calcination temperatures

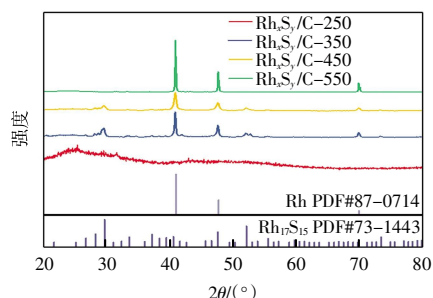
2.1.2 XRD 分析

通过 X 射线衍射仪(XRD)可以得出催化剂的具体晶相组成信息。图 3 为不同温度煅烧前后 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的 XRD 衍射图谱。

由图 3(a)可知,煅烧前的 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 在 21.0° 左右以及 29.6° 左右出现的衍射峰分别对应了 Rh_2S_3 的(200)以及(211)晶面,与 Rh_2S_3 的标准卡片 PDF#72-0037 吻合,说明在没有进行煅烧时样品由纯 Rh_2S_3 组成。由图 3(b)可知, $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-250$ 在煅烧后晶相组成发生变



(a) 未煅烧的 Rh_xS_y/C



(b) $Rh_xS_y/C-250$, $Rh_xS_y/C-350$, $Rh_xS_y/C-450$ 和 $Rh_xS_y/C-550$

图3 煅烧前后 Rh_xS_y/C 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Rh_xS_y/C before and after calcination

化,一部分的 Rh_2S_3 转化为了 $Rh_{17}S_{15}$, 根据标准卡片 PDF#73-1443, 在 25.0° 、 47.6° 以及 52.0° 左右出现的衍射峰分别对应了 $Rh_{17}S_{15}$ 的 (220)、(333) 以及 (440) 晶面。当煅烧温度升高至 $350^\circ C$ 以及 $450^\circ C$ 时, Rh_2S_3 已经几近全部转化为 $Rh_{17}S_{15}$ 和单质 Rh, $Rh_xS_y/C-350$ 的 XRD 谱图中所对应的 $Rh_{17}S_{15}$ 衍射峰更多, 说明 $Rh_{17}S_{15}$ 的结晶度更高, 所形成的晶面类型也更多。通过和标准卡片进行对比, $Rh_xS_y/C-350$ 除了 Rh 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 还有 $Rh_{17}S_{15}$ 的 (300)、(310)、(311)、(320)、(321)、(400)、(410)、(411)、(331)、(510)、(440)、(441)、(433)、(600) 以及 (731) 晶面。当温度继续升高至 $550^\circ C$, 样品中的单质 Rh 已经占据了主要成分。由此发现, 样品煅烧前的主要晶相为 Rh_2S_3 , 随着煅烧温度的升高, 样品会由富硫相 Rh_2S_3 慢慢转化为贫硫相 $Rh_{17}S_{15}$, 温度进一步升高后原本的 Rh_2S_3 会全部转化为 Rh。以上证实了 Rh_xS_y 确实可以通过煅烧过程完成晶相的转化。

2.1.3 XPS 分析

图4为不同温度下煅烧的硫化铑样品的 XPS 谱图。

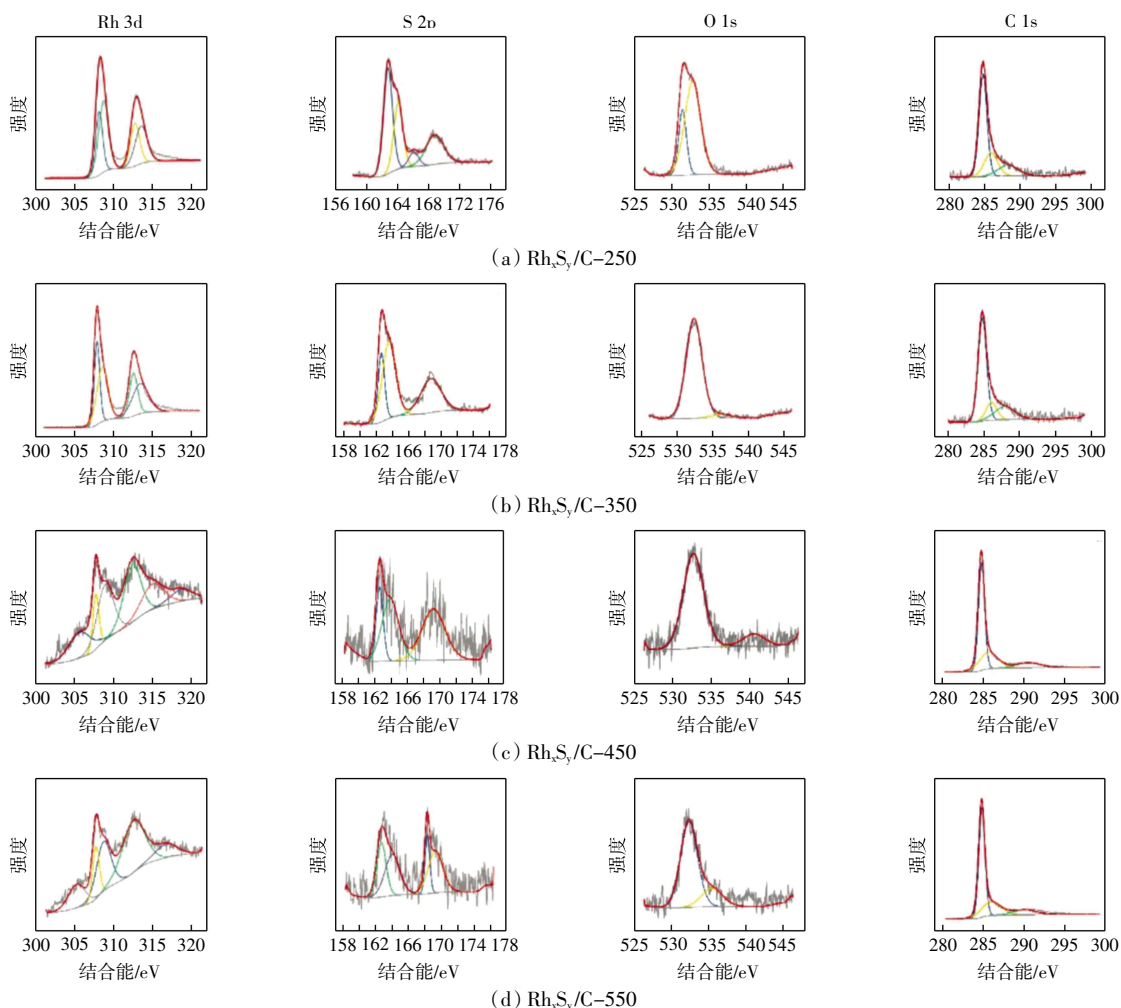


图4 不同煅烧温度下 Rh_xS_y/C 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Rh_xS_y/C at different calcination temperatures

由图4可知,对于Rh 3d轨道来说,在307和312 eV左右出现的拟合峰正好对应金属Rh单质的峰,但当峰向308以及313 eV之后位移则证实了 Rh^{3+} 的出现,说明有共价结合的铑^[27-28]。在S 2p谱图中,4种不同的样品均在162.5 eV左右有着特征峰,这里的峰对应的是 S^{2-} 键,表明硫化物的产生,结合Rh 3d谱图以及XRD分析结果,说明了硫化铑的存在;163~164 eV附近的特征峰对应S—H键,168 eV附近的峰与含氧基团S—O有关^[28-29]。同时,在O 1s的谱图中,在530 eV处并没有出现特征峰,说明形成的铑化合物并不是氧化铑,532 eV处的拟合峰则和碳载体上的含氧基团C—O或C=O有关^[28-29]。在此猜想 $Rh_xS_y/C-550$ 虽然在XRD图中未出现任何 Rh_xS_y 的晶相,但由XPS结果可知样品中除了金属铑单质,还存在无定形的游离形态的 Rh_xS_y 。

2.2 催化剂的氢氧化反应性能分析

2.2.1 未煅烧 Rh_xS_y/C 样品的氢氧化反应活性和稳定性

本文对未进行煅烧的 Rh_xS_y/C 样品进行了电化学氢氧化活性测试,分别在氮气和氢气气氛中扫描了氢氧化反应的线性极化曲线,同时对样品的稳定性进行了加速衰减测试(ADT)测试,结果如图5所示。

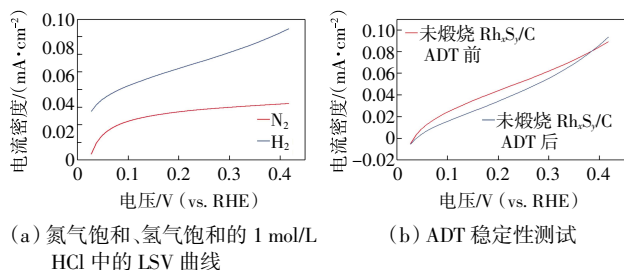


图5 未煅烧 Rh_xS_y/C 的氢氧化活性和稳定性

Fig.5 Hydroxide polarity and ADT stability of untreated Rh_xS_y/C

由图5(a)LSV曲线可知,在氮气饱和的情况下未煅烧 Rh_xS_y/C 没有任何活性,并且在氢气饱和的情况下活性也很低。对比图5(b)中加速衰减前后的LSV曲线发现,50 mV(vs. RHE)处的电流密度衰减率达到51.2%。

2.2.2 不同煅烧温度下 Rh_xS_y/C 的氢氧化活性

为了进一步优化 Rh_xS_y/C 的性能,在不同温度下对 Rh_xS_y/C 进行煅烧,其氢氧化活性如图6所示。

对比图6(a)中各个温度下煅烧的样品在1 mol/L HCl中的氢氧化反应线性极化曲线可知,样品之间的起始电位基本一致, $Rh_xS_y/C-350$ 略低。从电极面积归一化后的各个样品的电流密度来看, $Rh_xS_y/C-550$ 的电流密度最高,这可能与 $Rh_xS_y/C-550$ 中含有大量的金属Rh有关,且结合图2的TEM可知, $Rh_xS_y/C-550$ 纳

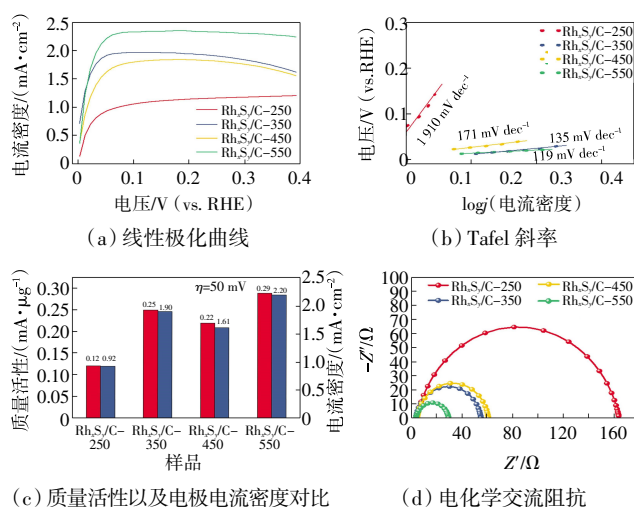


图6 不同煅烧温度下 Rh_xS_y/C 的氢氧化活性

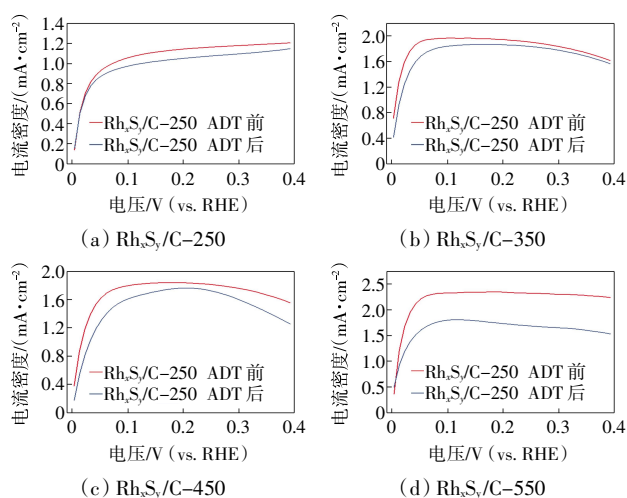
Fig.6 Hydroxide polarity of Rh_xS_y/C at different calcination temperatures

米颗粒的粒径细小,活性位点丰富,有利于催化反应的进行。 $Rh_xS_y/C-350$ 和 $Rh_xS_y/C-450$ 的活性相当,电流密度峰值均在1.6~1.9 mA/cm²这个范围区间内。正如图3的XRD结果所示,这2种样品均是由 $Rh_{17}S_{15}$ 和Rh 2种晶相组成; $Rh_xS_y/C-250$ 的活性最低,可能是由于 $Rh_xS_y/C-250$ 中含有 Rh_2S_3 相所致,有研究认为 Rh_2S_3 相被认为是活性较低的晶相类型^[30]。图6(b)是各个煅烧温度下样品的Tafel曲线,可以用来辅证样品氢氧化反应活性的优劣。 $Rh_xS_y/C-550$ 的Tafel斜率最小,而 $Rh_xS_y/C-250$ 的Tafel斜率最大,和线性极化曲线的活性趋势相符。图6(c)是取过电位为50 mV(vs. RHE)时的质量活性对比图,可以看出 $Rh_xS_y/C-550$ (0.29 mA/ μg_{Rh})> $Rh_xS_y/C-350$ (0.25 mA/ μg_{Rh})> $Rh_xS_y/C-450$ (0.22 mA/ μg_{Rh})> $Rh_xS_y/C-250$ (0.12 mA/ μg_{Rh})。同时,由图6(d)的电化学交流阻抗谱(EIS)可知, $Rh_xS_y/C-550$ 的半圆最小,说明其交流阻抗最小,具有高效的电荷转移速率,HOR的催化性能更好。

2.2.3 不同煅烧温度下 Rh_xS_y/C 的氢氧化反应稳定性

利用加速老化法(ADT)研究样品的稳定性,对比图7测试前后的线性极化曲线可得材料的稳定程度。

由图7可以看出,尽管 $Rh_xS_y/C-550$ 的初始活性在样品中是最高的,但其是最不稳定的,1 000圈之后的50 mV vs. RHE处的电流衰减了28.2%,这与其含有稳定性较差的Rh晶相有关。 $Rh_xS_y/C-250$ 的稳定性最高,活性损失仅有6.2%,根据前面的物相分析结果可知样品中有一部分 Rh_2S_3 转化为了 $Rh_{17}S_{15}$,可知 Rh_2S_3 和 $Rh_{17}S_{15}$ 的共同作用保证了稳定性。 $Rh_xS_y/C-350$ 和 $Rh_xS_y/C-450$ 表现出适中的活性和稳定性,可归功于样

图 7 不同煅烧温度下 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的 ADT 稳定性测试分析Fig.7 ADT stability test of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ at different calcination temperatures

品中 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 和 Rh 晶相的混合, $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 和 Rh 的共同作用使其获得了一定的活性, 而 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 的参与提高了样品的稳定性。 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 的稳定性较之 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-450$ 更高, $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-450$ 在 1 000 圈循环后的电流衰减率为 19.9%, 而 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 仅为 12.9%, 如表 1 所示。因此, $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 样品综合性能最优, 较好地平衡了氢氧化反应的活性和稳定性。

表 1 不同煅烧温度下 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的 ADT 衰减率对比Tab.1 Comparison of ADT decay rates of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-\text{T}$ at different calcination temperatures

样品种类	电流密度/($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)		衰减率/%
	ADT 前	ADT 后	
$\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-250$	0.93	0.87	6.2
$\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$	1.90	1.65	12.9
$\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-450$	1.61	1.29	19.9
$\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-550$	2.20	1.58	28.2

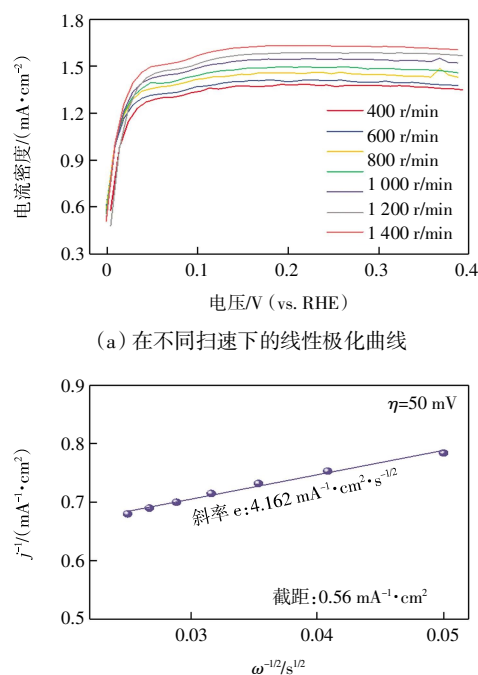
2.2.4 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 的氢氧化反应动力学过程分析

本文还研究了 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 的催化反应动力学过程, 如图 8 所示。

由图 8(a)可知, 极化曲线的电流密度随着扫速的增加而不断增加, 说明传质速度的增加促进了反应的动力学过程。图 8(b)为样品拟合出的 Koutecky-Levich 图, 曲线斜率为 $4.162 \text{ mA}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{1/2}$, 截距为 $0.56 \text{ mA}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, 通过对截距取倒数可以得到的 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 的动力学电流密度为 $1.79 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

2.3 催化剂的稳定性衰减原因分析

为分析催化剂的稳定性衰减原因, 本文从 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 催化剂样品在酸性溶液中的溶解性以及纳米颗



(b) 在过电位为 50 mV (vs. RHE) 处的 Koutecky-Levich 方程曲线

图 8 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 的氢氧化动力学反应过程Fig.8 Hydrogen oxidation kinetics reaction process of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$

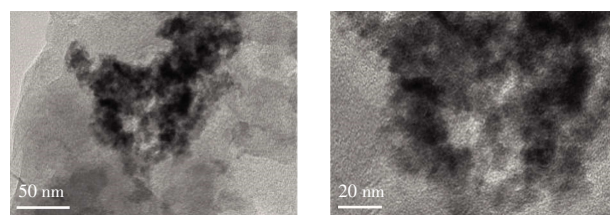
粒的团聚这两个角度对样品进行了表征和分析。

首先, 对催化剂样品稳定性测试后的电解液进行元素含量测试, 结果如表 2 所示, 电解液中没有检测到 Rh 元素的溶解, 只有少量源于过量的硫源的 S 元素溶解。由此可知, 相对于在稳定性较差的 Rh 晶相来说, 当样品中有 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 晶相的参与时, $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 样品有着相对较好的抗溶解性。

表 2 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 稳定性测试后电解液内元素含量分析Tab.2 Analysis of element content in electrolyte of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ after stability test

测试元素	S	Rh
样品中元素质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10.2	0.00

其次, 通过透射电镜对样品稳定性后的形貌进行分析, 如图 9 所示。



(a) 放大前

(b) 放大后

图 9 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ 在稳定性测试后的 TEM 图Fig.9 TEM images of $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$ after stability test

由图9可以看出,样品在稳定性测试后出现了明显的颗粒团聚,当催化剂的纳米颗粒发生团聚,可利用的纳米颗粒位点会相对减少,样品的活性也会进一步的降低,从而影响催化剂的稳定性。

因此,对于催化剂稳定性衰减,除了盐酸电解液对于催化剂的腐蚀导致催化剂发生少量的溶解外,催化剂在催化氢氧化反应的过程中,活性位点纳米颗粒发生团聚也是稳定性下降的主要原因。

3 结论

本文结合冷凝回流法和低温煅烧法,以导电炭黑为载体,制备了富有混合晶相组成的碳载硫化铑纳米颗粒($\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$),对其性能进行表征,探究了不同煅烧温度对 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的物相特征与电化学性能的影响。

(1) 未煅烧的 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 的主要晶相组分为 Rh_2S_3 ,晶相的转变可以通过低温的煅烧实现。当从较低温度开始煅烧时,原本的 Rh_2S_3 会逐渐向 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 转变,随着温度的不断升高最后会转化为Rh。

(2) $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 样品(如 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-350$)中主要晶相为 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 和Rh时,可以保证一定活性的同时稳定性有大幅度地提高;当样品(如 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}-550$)的主要晶相为Rh时,尽管样品的活性更高但Rh在高腐蚀性盐酸环境下稳定性较弱。

(3) 若要将 $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ 有效运用于高腐蚀性盐酸中的氢氧化反应,既需要其组成中有负责高活性的金属Rh相的活性位点,也需要能够保证材料稳定性的 $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 相,这样才能基本满足既要保证活性又要兼顾稳定性的要求。

参考文献:

- [1] 王敏键,陈四国,邵敏华,等.氢燃料电池电催化剂研究进展[J].化工进展,2021,40(9):4948-4961.
WANG M J, CHEN S G, SHAO M H, et al. Research progress of electrocatalysts for hydrogen fuel cells[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(9): 4948-4961 (in Chinese).
- [2] ZHANG C, ZHANG Z P, NIU J, et al. Preparation of sub-5 nm Pt nanotetrahedra without surfactant and their electrocatalytic properties[J]. Catalysis Letters, 2024, 154(1): 1-10.
- [3] 初园园,邓柏哈,谭小耀.超薄 $\text{Fe}_1\text{Ni}_4\text{OH}$ 纳米片电催化剂的制备及其性能[J].天津工业大学学报,2022,41(1):28-33.
CHU Y Y, DENG B H, TAN X Y. Preparation and performance of ultrathin $\text{Fe}_1\text{Ni}_4\text{OH}$ nanosheets electrocatalysts[J]. Journal of Tiangong University, 2022, 41(1): 28-33 (in Chinese).
- [4] TIAN X Y, ZHAO P C, SHENG W C. Hydrogen evolution and oxidation: Mechanistic studies and material advances[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1808066.
- [5] EREN E O, ÖZKAN N, DEVRIM Y. Polybenzimidazole-modified carbon nanotubes as a support material for platinum-based high-temperature proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(57): 29556-29567.
- [6] SAPKOTA P, LIM S, AGUEY-ZINSOU K-F. Superior performance of an iron-platinum/vulcan carbon fuel cell catalyst[J]. Catalysts, 2022, 12(11): 1369.
- [7] BAMPOS G, TSATSOS S, KYRIAKOU G, et al. Pd-based bimetallic electrocatalysts for hydrogen oxidation reaction in acidic medium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 928: 117008.
- [8] TRASATTI S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972, 39(1): 163-184.
- [9] ZHANG S S, YUAN X Z, HIN J N C, et al. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(2): 588-600.
- [10] WANG X, KUMAR R, MYERS D J. Effect of voltage on platinum dissolution[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(5): A225.
- [11] YODA T, UCHIDA H, WATANABE M. Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEMFCs[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(19): 5997-6005.
- [12] BORUP R L, DAVEY J R, GARZON F H, et al. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements[J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 76-81.
- [13] CAI M, RUTHKOSKY M S, MERZOUGUI B, et al. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 977-986.
- [14] JI X F, CHEN P, LIU Y J, et al. Ir/Ni-NiO/CNT composites as effective electrocatalysts for hydrogen oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(10): 5076-5082.
- [15] DONG Y, SUN Q, ZHAN C, et al. Lattice and surface engineering of ruthenium nanostructures for enhanced hydrogen oxidation catalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(5): 2230328.
- [16] KWON K, JIN S A, YEON D H, et al. Synergistic enhancement of activity towards hydrogen oxidation reaction by palladium-ruthenium bimetallic catalysts in acidic media[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156642.
- [17] PU Z H, CHENG R L, ZHAO J H, et al. Anion-modulated

- platinum for high-performance multifunctional electrocatalysis toward HER, HOR, and ORR[J]. *iScience*, 2020, 23(12): 101793.
- [18] WANG P C, WANG C L, YANG Y, et al. RuP nanoparticles supported on N, O codoped porous hollow carbon for efficient hydrogen oxidation reaction[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(9): 2102193.
- [19] YU X, TIAN H, FU Z G, et al. Strengthening the hydrogen spillover effect via the phase transformation of $W_{18}O_{49}$ for boosted hydrogen oxidation reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(5): 2834–2846.
- [20] RUFUS I B, RAMAKRISHNAN V, VISWANATHAN B, et al. Rhodium and rhodium sulfide coated cadmium sulfide as a photocatalyst for photochemical decomposition of aqueous sulfide[J]. *Langmuir*, 1990, 6(3): 565–567.
- [21] MASUD J, VAN NGUYEN T, SINGH N, et al. A Rh_xS_y/C catalyst for the hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions in HBr[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(4): F455–F462.
- [22] LI Y C, VNN NGUYEN T. Core-shell rhodium sulfide catalyst for hydrogen evolution reaction/hydrogen oxidation reaction in hydrogen-bromine reversible fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 382: 152–159.
- [23] SINGH N, GORDON M, METIU H, et al. Doped rhodium sulfide and thiospinels hydrogen evolution and oxidation electrocatalysts in strong acid electrolytes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(4): 497–503.
- [24] LI Y C, NGUYEN T V. High hydrogen evolution reaction (HER) and hydrogen oxidation reaction (HOR) activity Rh_xS_y catalyst synthesized with Na_2S for hydrogen-bromine fuel cell[J]. *Energies*, 2020, 13(15): 3971.
- [25] MASUD J, WALTER J, NGUYEN T V, et al. Synthesis and characterization of Rh_xS_y/C catalysts for HOR/HER in HBr[J]. *ECS Transactions*, 2014, 58(37): 37–43.
- [26] LI Y J, LI N, YAN X, et al. Watermelon-like Rh_xS_y/C nanospheres: Phase evolution and its influence on the electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(19): 11402–11412.
- [27] JIN C, XIA W, NAGAIAH T C, et al. Rh-RhS nanoparticles grafted on functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(4): 736–742.
- [28] LI Y J, LI N, YANAGISAWA K, et al. *In situ* synthesis of well crystallized rhodium sulfide/carbon composite nanospheres as catalyst for hydrochloric acid electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(5): 1484–1492.
- [29] KUNDU M K, MISHRA R, BHOWMIK T, et al. Rhodium metal-rhodium oxide ($Rh-Rh_2O_3$) nanostructures with Pt-like or better activity towards hydrogen evolution and oxidation reactions (HER, HOR) in acid and base: Correlating its HOR/HER activity with hydrogen binding energy and oxophilicity of the catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23531–23541.
- [30] SINGH N, HILLER J, METIU H, et al. Investigation of the electrocatalytic activity of rhodium sulfide for hydrogen evolution and hydrogen oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 145: 224–230.

本文引文格式:

初园园, 赵若琛, 周长剑, 等. 碳载硫化铑催化剂在酸性体系中的氢氧化性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(2): 43–50.

CHU Y Y, ZHAO R C, ZHOU C J, et al. Hydrogen oxidation performance of carbon-supported rhodium sulfide catalyst in acidic system[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(2): 43–50(in Chinese).