

## P 掺杂 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C 催化剂及其电催化氧还原活性

戴友志<sup>1</sup>, 刘进兵<sup>1</sup>, 刘 鸿<sup>2</sup>, 王 毅<sup>2,a</sup>, 宋树芹<sup>3,b</sup>

<sup>1</sup>邵阳学院生物与化学工程系, 湖南邵阳 422000

<sup>2</sup>中山大学化学与化学工程学院, 广东广州 510275

<sup>3</sup>中山大学物理科学与工程技术学院光电材料与技术国家重点实验室, 广东广州 510275

**摘要:** 采用化学镀技术制备了 P 掺杂的 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, 并考察了其对氧还原的电催化性能. 结果表明, 制得催化剂的 Pd 分散性高、粒径分布均匀; P 的掺杂降低了 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C 催化剂的 Pd-Fe 颗粒粒径, 提高了 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C 上氧还原的活性, 且一定程度上改善了 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C 催化剂的稳定性. 当 Fe/P 摩尔比为 1/10 时, 催化剂的性能最佳.

**关键词:** 氧还原反应; 钯; 铁; 炭载催化剂; 磷掺杂; 电催化活性

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-03-03. 接受日期: 2011-05-13.

<sup>a</sup>通讯联系人. 电话/传真: (020)84110927; 电子信箱: wangyi76@mail.sysu.edu.cn

<sup>b</sup>通讯联系人. 电话/传真: (020)84113253; 电子信箱: stsssq@mail.sysu.edu.cn

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2009AA05Z110); 中央高校基本科研业务费专项资金 (09lgpy30).

## Phosphorus Doped Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C Catalysts and Their Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction

DAI Youzhi<sup>1</sup>, LIU Jinbing<sup>1</sup>, LIU Hong<sup>2</sup>, WANG Yi<sup>2,a</sup>, SONG Shuqin<sup>3,b</sup>

<sup>1</sup>Department of Biochemistry and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, Hunan, China

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China

**Abstract:** Non-Pt electrocatalysts, Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, were doped with inorganic nonmetallic element phosphorus through electroless plating technique, and their electrocatalytic performance was studied. Electroless plating is an effective way to obtain P-doped Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C with small particle size and high dispersion. The introduction of the P element leads to the decreased Pd-Fe particle size of the catalysts and an increased electrocatalytic activity for oxygen reduction. Moreover, the P dopant can improve the stability of Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C to some extent. In the case of Fe/P molar ratio = 1/10, the Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>10</sub>/C catalyst exhibits the best performance.

**Key words:** oxygen reduction reaction; palladium; iron; carbon supported catalyst; phosphorus doping; electrocatalytic activity

Received 3 March 2011. Accepted 13 May 2011.

<sup>a</sup>Corresponding author. Tel/Fax: +86-20-84110927; E-mail: wangyi76@mail.sysu.edu.cn

<sup>b</sup>Corresponding author. Tel/Fax: +86-20-84113253; E-mail: stsssq@mail.sysu.edu.cn

This work was supported by the National High Technology and Development Program of China (863 Program, 2009AA05Z110) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (09lgpy30).

成本和耐久性问题是制约直接醇类燃料电池 (DAFCs) 发展和产业化的瓶颈. 其中催化剂是 DAFCs 最关键材料之一, 尤其是稳定的阴极电催化剂. 这主要是因为阴极的工作条件比较苛刻, 即高温

(80 °C 或更高)、高 O<sub>2</sub> 浓度 (21%~100%)、高电位 (0.6 V vs SHE 或更高)、低 pH 值、以及高水含量<sup>[1]</sup>. 同时, O<sub>2</sub> 还原可逆性很小, 极化大, 在阴极由于发生“电化学短路”反应形成混合电位, 造成开路电压下降<sup>[2]</sup>;

另一方面,渗透到阴极的醇类在电极上发生氧化反应,生成的中间产物可强烈吸附到催化剂表面,造成催化剂失活.另外, $O_2$ 还原反应中间产物(过氧化氢)的存在使得阴极炭材料发生化学和电化学腐蚀,从而导致催化剂从炭载体剥离,发生团聚或流失,造成催化剂活性和耐久性下降<sup>[3-5]</sup>.因此,阴极催化剂必须具有高活性和高选择性(四电子过程)、抗醇性、耐久性和廉价的特点.为了降低催化剂成本,主要通过研发非Pt催化剂和采用廉价载体以满足阴极催化剂的要求.然而,目前非Pt催化剂在材料和技术领域没有突破性进展,其中过渡金属大环化合物以及过渡金属氧化物和硫化物有一定氧还原活性和优良的抗醇性<sup>[6,7]</sup>;但活性远低于Pt基催化剂,且稳定性差.

近年来研究发现,Pd具有一定的氧还原活性,且对醇氧化为惰性.为了提高Pd的电催化活性,通常掺杂第一过渡金属(M=Fe,Co和Ni),以调控Pd原子的电子性质和结构<sup>[5-13]</sup>.但这些贱金属易在酸性环境中溶解.目前,有关Pd-M催化剂稳定性的研究不多.与Pt-M催化剂一样,Pd-M催化剂中贱金属的流失可能有3个原因:(1)催化剂制备过程中,过量的贱金属沉积到炭载体上;(2)合金化温度低,使得Pd与贱金属的合金化程度低;(3)即使合金程度好,催化剂中贱金属在苛刻的燃料电池工作条件下,在热力学上也可能是不稳定的.另外,阴极催化剂的稳定性和活性还直接受载体材料的影响<sup>[14]</sup>.

前期研究表明, $Pd_3Fe_1/C$ 电催化剂具有与Pt相当的催化氧还原活性,且具有优良的抗醇性,是一种潜在DAFCs阴极电催化剂<sup>[15]</sup>.但是,Fe的存在会影响催化剂的稳定性.采用化学镀技术在催化剂中加入P可提高镀层的抗酸性和稳定性<sup>[16,17]</sup>.同时,P是一种电负性元素,它的加入可能使Pd带中心负移,以减弱氧在Pd上的吸附,从而提高 $Pd_3Fe_1/C$ 催化剂的活性.因此,本文考察了P掺杂对氧还原 $Pd_3Fe_1/C$ 催化剂电催化性能的影响,为进一步提高燃料电池非Pt催化剂活性和稳定性提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用化学镀技术制备 $Pd_3Fe_1/C$ 催化剂<sup>[16,17]</sup>.将240.0 mg XC-72炭粉(Cabot公司)加到50.0 ml去离子水中,分别超声振荡及磁力搅拌5 min.滴加8.51

ml的 $PdCl_2$ 水溶液(5.99 mg/ml)和3.36 ml的 $FeCl_2$ 水溶液(2.68 mg/ml)于上述炭浆中,超声振荡15 min,磁力搅拌30 min.称取1.2 g醋酸钠(AR,广州化学试剂厂),根据不同的Fe/P摩尔比,分别加入135.7,339.2,678.3和1356.6 mg次亚磷酸钠和164.3 mg柠檬酸钾(AR,广州化学试剂厂)置于烧杯中,加入38.13 ml去离子水使其充分溶解,制成混合溶液.然后加到上述浆液中,搅拌、超声.用氨水调浆液pH值至9.2.在90 °C磁力搅拌10 h,过滤,烘干,研磨.即得不同Fe/P比的 $Pd_3Fe_1/C$ 催化剂.其中金属含量为20%,Fe/P摩尔比分别为1/2,1/5,1/10和1/20.催化剂分别标注为 $Pd_3Fe_1P_x/C$ ( $x=2,5,10$ 和20).

### 1.2 薄层电极的制备

在5.0 mg所制备的催化剂中依次加入1.8 ml无水乙醇和0.2 ml的5% Nafion溶液(Dupont公司),超声振荡20 min使其充分混合,得到催化剂浆液.再用微量注射器吸取20  $\mu$ l浆液逐滴均匀涂在玻璃碳电极表面(玻璃碳电极的直径为0.5 cm),并于红外干燥箱中烘干.

### 1.3 催化剂的表征

采用日本理学D/max-2400型X射线衍射仪(XRD)测定样品的物相. $Cu K\alpha$ 射线源( $\lambda=0.154056$  nm),Ni滤波,管电压和管电流分别为40 kV和100 mA,扫描速率5°/min,扫描度分辨率为0.05°.将样品在研钵中研细,倒在载玻片上,压实.放入衍射仪的样品池中,开始扫描.采用日本JEOL JEM-2010(HR)型透射电镜(TEM)观测催化剂的颗粒度和形貌,测试电压200 kV.

### 1.4 电化学测试

电化学测试在EG&G电化学工作站上进行<sup>[18]</sup>.采用三电极体系,以铂片电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, $H_2SO_4$ 水溶液(0.5 mol/L)为电解液.电化学测试前,通高纯 $N_2$  30 min,以除去溶解氧.电位窗口为[-0.242, 0.958] V(vs SCE),扫描速率为20 mV/s,扫至稳定,得相应的循环伏安曲线.测试催化剂的氧还原活性时,向电解液中通 $O_2$  30 min,并保持扫描过程中始终通入 $O_2$ ,确保在氧饱和环境下进行氧还原的电化学测试.线性扫描电位窗口为[0.9, 0] V(vs SCE),扫描速率5 mV/s,圆盘转速1600 r/min.利用电位扫描促老化法表征催化剂稳定性.以高氯酸为电解质溶液(0.1 mol/L),整个测试过程连续

的向溶液中通入 O<sub>2</sub>. 利用循环伏安法进行线性扫描 1000 圈处理, 电位窗口为 [0.358, 0.758] V (vs SCE), 扫描速率 50 mV/s. 并分别记录循环电位扫描 50, 100, 200, 500, 800 和 1000 圈后的线性扫描伏安曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂的晶相和形貌

图 1 为不同 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂样品的 XRD 谱. 由图可见, Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>2</sub>/C 催化剂中无明显的 Pd(111), Pd(200), Pd(220) 和 Pd(311) 的晶面衍射峰. 这可能是由于作为还原剂的次亚磷酸钠的加入量比较少, Pd 没有完全还原. 随着 P 掺杂量的增加, Pd 晶面衍射峰逐渐增强, 表明 Pd 物种得到了有效还原. 与脉冲微波乙二醇法制备的 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C 催化剂<sup>[16]</sup>相比, 本文催化剂中 Pd 晶面的衍射峰明显宽化, 说明催化剂 Pd 颗粒较小.

图 2 为 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂样品的 TEM 照片和粒径分布. 各催化剂样品颗粒分散得比较均匀, 说明采用化学镀技术能制备出颗粒小且分散均匀的 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂. 随着催化剂中 P 含量的增加, 金属颗粒的尺寸变小, 且分散性好, 但 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>20</sub>/C 催化

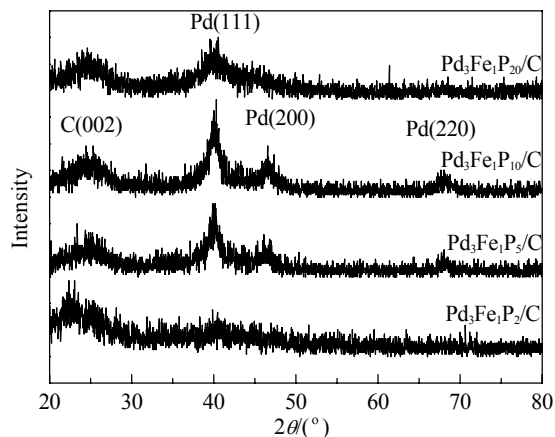


图 1 不同 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂样品的 XRD 谱  
Fig. 1. XRD patterns of different Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C catalyst samples.

剂中金属颗粒有一定程度的团聚.

### 2.2 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂的电化学性能

#### 2.2.1 电化学面积

图 3 为不同 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂样品的循环伏安曲线. 由于 Pd 具有储氢能力, 故不能利用 0.05~0.4 V (vs NHE) 电位区域对 H<sub>2</sub> 脱附峰进行积分求出脱附峰的电量来计算 Pd 的电化学面积. 但是从氧化钯的还原峰 (图 3 中虚线圆圈标注部分) 可以半定量反映

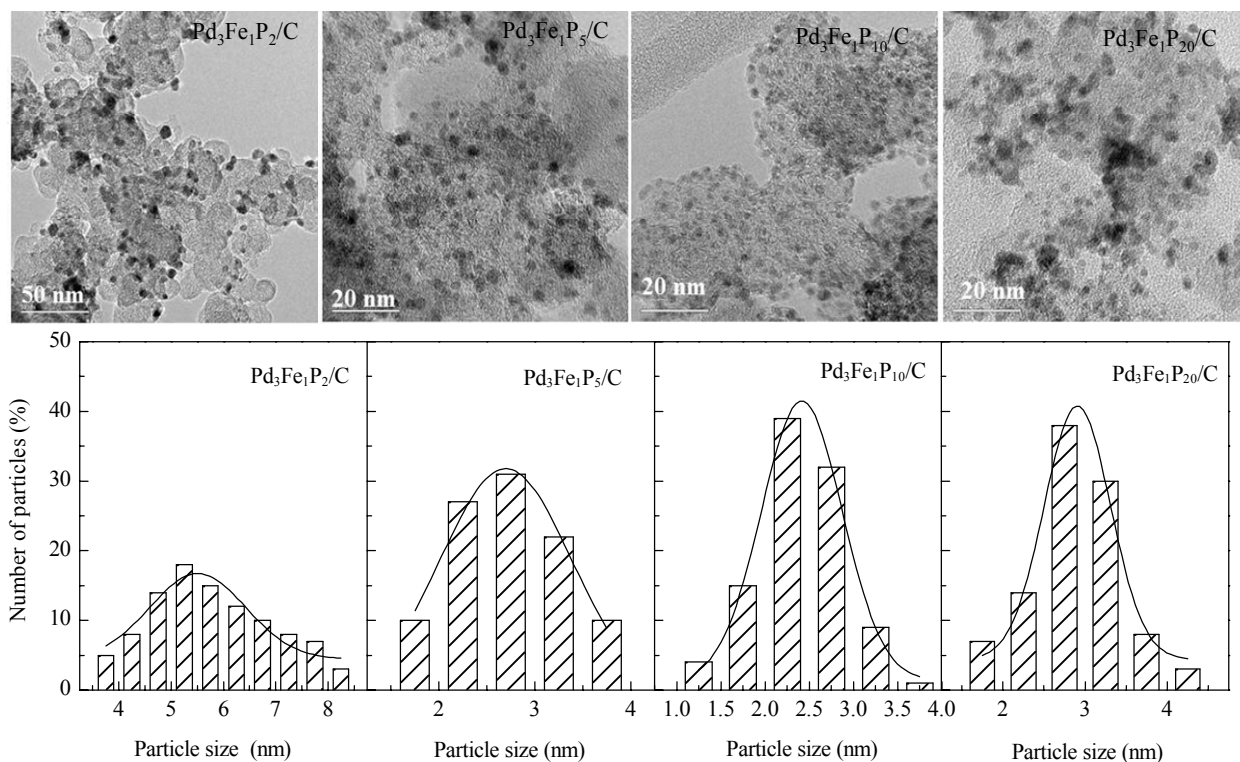


图 2 不同 Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C 催化剂样品的 TEM 照片和粒径分布  
Fig. 2. TEM images and particle size distribution of different Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>P<sub>x</sub>/C catalyst samples.

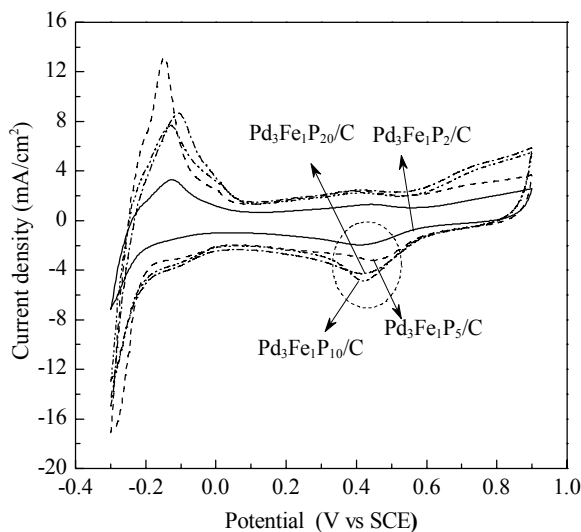


图 3 不同  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  催化剂样品的循环伏安曲线  
Fig. 3. CV curves of different  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  catalyst samples.

该催化剂的电化学面积<sup>[19]</sup>。由图 3 可见, 催化剂中 P 含量对其电化学面积的影响较大,  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_{20}/\text{C}$  催化剂的氧化钯还原峰面积最大, 说明其电化学活性面积最高。这可能得益于催化剂粒径小和分散性好。这与 Xue 等<sup>[16]</sup>的结果一致: P, N 和 S 的引入使得 PtRu 催化剂中 PtRu 的颗粒尺寸减小, 从而增加了电化学活性位及其对甲醇的电催化活性。

### 2.2.2 氧还原反应 (ORR)

旋转圆盘电极 (RDE) 是一种测定电流-电位曲线的电极体系, 再现性好, 可用于定量分析。本文利用该技术考察了不同  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  催化剂样品的 ORR 活性。控制转速为 1600 r/min, 测试催化剂对 ORR 过程的极化曲线示于图 4。由图可见, 随着  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$  催化剂中 P 含量的增加, 氧还原起始电位逐渐向高电位方向移动。表明 P 的添加, 一定程度上降低了氧还原过电位。这可能是由于 P 的加入改变了金属元素的价态和 3d 电子密度, 从而影响其活性<sup>[20,21]</sup>。为进一步分析 P 含量的影响, 根据 0.2 和 0.3 V 处对应电流密度可以看出, 对于 P 含量过低的  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_2/\text{C}$ , 可能由于催化剂中 Pd 没被还原或金属粒径较大, 因而性能较低; 而 P 含量适中的  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_5/\text{C}$  和  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_{10}/\text{C}$  性能较高且相当; 当 P 过高时, 可能与 Fe 形成过多磷化物, 覆盖了部分 Pd 活性位, 导致  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_{20}/\text{C}$  催化剂活性降低。

### 2.2.3 稳定性

采用电化学促老化技术测试了不同  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$

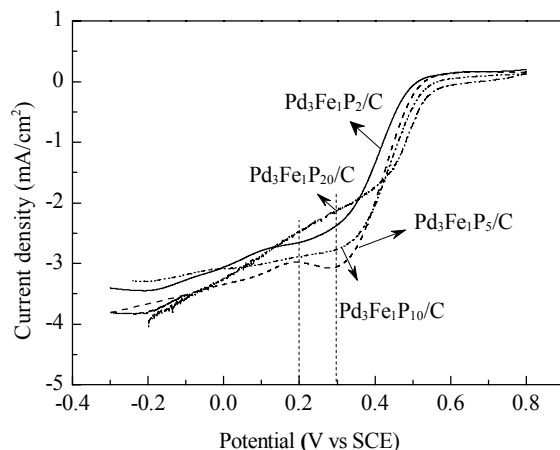


图 4 不同  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  催化剂样品的氧还原极化曲线  
Fig. 4. Polarization curves for the oxygen reduction reaction (ORR) over different  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  catalyst samples in  $\text{O}_2$ -saturated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution (0.5 mol/L).

催化剂样品的稳定性, 结果如图 5 所示。可以看出, 在相同条件下, 各催化剂稳定性随着 P 含量的增加而提高。这可能是由于 P 与 Fe 形成了磷化物, 提高了 Fe 在酸性环境中的抗腐蚀性<sup>[22]</sup>。

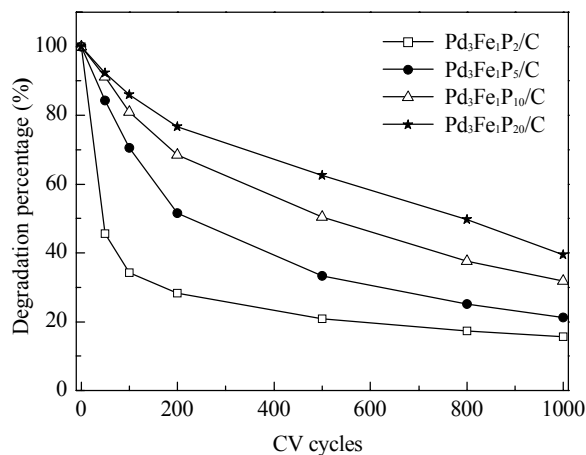


图 5 不同  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  催化剂样品的稳定性  
Fig. 5. Stability of different  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  catalyst samples.

综合考虑 ORR 的起始电位、电流密度以及稳定性,  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_{10}/\text{C}$  催化剂样品的性能最优。

## 3 结论

用化学镀技术制备了分散性高、粒径小的  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1\text{P}_x/\text{C}$  催化剂。P 的掺杂降低了  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$  催化剂的颗粒尺寸, 提高了它对 ORR 的催化活性, 且在一定程度上改善了  $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$  催化剂稳定性。当 Fe/P 摩尔

比为 1/10 时, 催化剂的综合性能最好.

### 参 考 文 献

- 1 Larminie J, Dicks A. Fuel Cell Systems Explained. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. 98
- 2 Uchida H, Mizuno Y, Watanabe M. *Chem Lett*, 2000, **73**: 1268
- 3 Wang J, Yin G, Shao Y, Zhang S, Wang Z, Gao Y. *J Power Sources*, 2007, **171**: 331
- 4 Xu W, Zhou X, Liu C, Xing W, Lu T. *Electrochem Commun*, 2007, **9**: 1002
- 5 Colón-Mercado H R, Popov B N. *J Power Sources*, 2006, **155**: 253
- 6 Jiang R Z, Chu D. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**: 4605
- 7 Liu G, Zhang H, Hu J. *Electrochem Commun*, 2007, **9**: 2643
- 8 Shao M H, Sasaki K, Adzic R R. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 3526
- 9 Wang W, Zheng D, Du C, Zou Z, Zhang X, Xia B, Yang H, Akins D L. *J Power Sources*, 2007, **167**: 243
- 10 Lee K, Savadogo O, Ishihara A, Mitsushima S, Kamiya N, Ota K. *J Electrochem Soc*, 2006, **153**: A20
- 11 Wang R, Liao S, Fu Z, Ji S. *Electrochem Commun*, 2008, **10**: 523
- 12 Suo Y, Zhuang L, Lu J. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 2862
- 13 Huang Q, Yang H, Tang Y, Lu T, Akins D L. *Electrochem Commun*, 2006, **8**: 1220
- 14 唐水花, 孙公权, 齐静, 孙世国, 郭军松, 辛勤 (Tang Sh H, Sun G Q, Qi J, Sun Sh G, Guo J S, Xin Q), Haarberg G M. 催化学报 (*Chin J Catal*), 2010, **31**: 12
- 15 Song S, Wang Y, Tsiakaras P, Shen P K, *Appl Catal B*, 2008, **78**: 381
- 16 Xue X, Ge J, Liu C, Xing W, Lu T. *Electrochem Commun*, 2006, **8**: 1280
- 17 Xue X, Ge J, Tian T, Liu C, Xing W, Lu T. *J Power Sources*, 2007, **172**: 560
- 18 王毅, 曾湘安, 刘鸿, 宋树芹. 催化学报 (Wang Y, Zeng X A, Liu H, Song Sh Q. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 184
- 19 Xiao L, Zhuang L, Liu Y, Lu J, Abruna H D. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 602
- 20 Wonerghem J V, Morup S, Christion J W, Charles S, Wells W S. *Nature*, 1986, **322**: 622
- 21 Okamoto Y, Nitta Y, Teranishi T, Teranishi S. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1979, **75**: 2027
- 22 Bonino J P, Bruet-Hotellaz S, Bories C, Poudroux P, Rousset A. *J Appl Electrochem*, 1997, **27**: 1193