

表面富 Pd 的 Ni-Pd/C 催化剂的合成及 电化学性质研究

陈玉梅^{1,2}, 梁志修¹, 陈胜利^{1*}

(1. 武汉大学 湖北省化学电源重点实验室, 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072;

2. 河南理工大学 物理化学学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 应用改进的多元醇法, 分步还原制备表面富 Pd 的 NiPd 二元合金催化剂. 研究表明: 由于 Pd 较容易还原成核, 且与 Ni 的合金化程度低, Pd 难以在 Ni 颗粒表面实现单层包覆形成 Ni@Pd 核壳结构, 而是近似以单相的低合金化形式存在于 Ni 颗粒表面, 即形成 Ni@Pd(Ni) 的结构. 与 Pd/C 相比, 制备的 Ni@Pd(Ni)/C 催化剂, 其 Pd 表面的氢吸附峰与吸收峰分辨清晰, 含氧化物的脱附峰向正电势移动, 氧还原活性显著提高. 另外, Ni 的存在使 Pd 的抗甲醇性能明显增强, 从而有望作为直接甲醇燃料电池的阴极催化剂.

关键词: NiPd 合金; 核壳结构; 氧还原; 电催化

中图分类号: TG171

文献标识码: A

以质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 及直接甲醇燃料电池 (DMFC) 为代表的低温燃料电池因具有工作温度低、启动快、低环境污染以及能量转换效率高等特点, 在电动汽车、分置电站和便携式电子产品等方面的应用备受研究者的关注^[1-4]. 催化剂是牵涉到低温燃料电池能否真正走向商业化的至关重要的材料. 特别突出的问题是该阴极氧还原动力学慢, 并且由于甲醇渗透至阴极而发生的氧化反应使阴极过程更加复杂化, 研究低廉、高活性的燃料电池阴极催化剂对燃料电池的商业化开发具有极其重要的意义.

贵金属中 Pt 的氧还原反应 (ORR) 活性最高, 碳载铂催化剂被广泛应用于低温燃料电池阴极. 但 Pt 资源之贫乏、价格的昂贵限制了它的商业化进程. 大量的研究^[5-6]表明, Pt-M 合金催化剂具有较 Pt/C 更优异的氧还原活性, 如 Pt 基二元或三元合金催化剂, 在不降低氧还原催化活性的前提下减少了 Pt 的使用; 为了更进一步降低 Pt 的用量, 合成以非贵金属为核、Pt 单原子层为壳的核壳结构催化剂更是研究的热点. 作者也在这方面开展了研

究^[7]. 应用改进的多元醇法, 制备出尺寸低于 5 nm、近似单层 Pt 包覆的 Ni@Pt 核壳结构纳米颗粒. 由此获得的 Ni@Pt/C 表现出优异的 ORR 电催化活性. 与此同时, 开发非 Pt 催化剂也是燃料电池电催化研究的另一个热点. Pd 与 Pt 是同一族元素, 二者具有相似的外层电子结构, 由于 Pd 的资源比 Pt 丰富且价格不及 Pt 价格的 1/2, 近几年来, 许多科研工作者都把注意力转移到将 Pd 用作燃料电池阴极催化剂^[8-9]. 尽管 Pd 本身对氧还原的催化活性明显小于 Pt^[10-11], 然而有关 Pd 基合金催化剂的研究表明, 由 Pd 与过渡金属 (如 Co, Ni, Fe 等) 形成的二元或三元合金, 其电催化剂的氧还原活性显著提高, 又因为 Pd 催化剂对甲醇的解离吸附和氧化活性比 Pt 低, Pd 基合金催化剂在 DMFC 燃料电池体系中可望作为具有较好抗甲醇性能的阴极氧还原催化剂^[12-18].

然而, Pd 毕竟也是一种稀贵金属. 在燃料电池中大量使用 Pd 也是不现实的. 因此, 作者致力于开发以具有助催化作用的普通过渡金属 (如 Ni) 为核、Pd 薄层为壳的近表面合金催化剂, 从而在低

Pd含量下实现较好的 ORR 电催化特性. 本文报道关于 Pd-Ni体系的初步研究结果.

1 实验部分

1.1 NiPd/C催化剂

采用改进的多元醇还原法制备 Ni@Pd nps 颗粒进而制备 NiPd/C 催化剂. 详细过程参见前文^[7]. 简述如下: 将 XC-72 载体预先在高纯氩气氛下 600 °C 处理 1 h, 并超声分散 30 min 备用. 另以 Ni 盐作前驱体加入强还原剂 (KBH_4 , 138 °C), 使 Ni 还原瞬时成核, 生成的 Ni 纳米颗粒 (Ni nps) < 5 nm; 然后将这一形成的 Ni nps 溶胶体系降温至 45 ~ 60 °C 之间, 之后逐滴加入计量的氯钯酸 ($\text{Pd}(\text{Ni}) = 10/3$, by mol) — 1.2 丙二醇溶液, 反应 2 h, 利用多元醇的弱还原性实现 Pd 在 Ni 上的沉积. 之后再上述预先超声分散的 C 载体逐滴加入到合成的 Ni@Pd nps 溶胶体系, 搅拌, 浸渍过夜 (控制加入的 C 载体的量使催化剂上总金属的质量百分含量为 20%). 冷却到室温, 离心分离、洗涤、真空干燥得到 NiPd/C 催化剂样品.

1.2 NiPd/C 催化剂表征

1) XRD 测试

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 工作条件为: CuK α 射线为光源, $\lambda = 0.15406$ nm, 管电流为 30 mA, 管电压 40 kV, 扫描角度 15 ° ~ 85 °; 扫描速率 4 °/min, 扫描角度分辨率 0.02 °.

2) 化学性能测试

工作电极由墨水电极法^[5]制备: 将一定量的催化剂粉末与一定量的经异丙醇稀释后的 nafion 溶液 (体积稀释比 50/1) 混合, 超声分散均匀, 直至墨水附着在瓶壁上呈水印痕状、无肉眼可见颗粒状物. 将玻碳电极 ($\phi = 5$ mm) 先后用 5 μm 和 0.05 μm 的氧化铝粉抛光, 三次水, 无水乙醇超声清洗, 然后放置在红外灯下预热. 用微量注射器移取定体积的墨水涂覆在电极上, 红外灯下烘干, 待溶剂挥发后浸入电解液, 反复浸没电极, 注意观察电极表面是否处于完全浸润亲水状态以避免因催化剂未能完全被浸润而引起的实验数据误差.

电化学测试使用 CHI 660A 电化学工作站 (上海辰华), 常规三电极体系, 旋转圆盘电极 (美国 Pine 仪器公司 AHMSRCE 型装置). 对电极为大的 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极, 通过盐桥连接到电解池, Luggin 毛细管尖端靠近工作电极. 27 °C 水浴控温. 电解质为 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液.

使用旋转圆盘电极作氧还原活性测试. 实验步骤: 向电解液通氧 30 min 使溶液中的氧气饱和, 将电极浸入电解液, 在 0.05 ~ 1.25 V (vs RHE) 电势区间作循环伏安扫描 (500 mV/s) 以使电极活化到最佳状态. 之后测定氧还原活性. 测试的过程保持氧气管处在溶液面以下电极面以上, 连续鼓气, 然后从给定的高电势向负电势方向扫描, 扫描速率 5 mV/s, 电极的旋转速率为 1600 r/min, 测试温度为 27 °C.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 给出在 40 °、48 ° 和 58 ° 3 个不同温度下 Pd 在 Ni nps 表面沉积的 XRD 图谱, 并与 58 ° 下合成的 Pd/C 催化剂样品作比较. Pd/C 样品分别在 2θ 为 40.2 °、46.7 °、68.3 ° 处出现 3 个特征峰, 依次对应于 Pd 金属的 (111)、(200)、(220) 面的衍射. 如果在较低的温度条件下于 Ni 上还原沉积 Pd, 制得的样品 XRD 图谱并未观察到明显的 Pd 特征峰, 而是在 2θ 为 44.5 °、51.8 °、76.4 ° 出现 3 个衍射峰, 分别对应于镍的 (111)、(200)、(220) 面的衍射特征. 随着还原 Pd 温度的升高, Pd 的特征峰逐渐明显. 相对于纯 Pd, Ni@Pd/C 出现的 Pd 特征峰位置 (以 Pd(111) 为例) 向高角度方向偏移, 说明该样品的 Pd 乃以 Pd(Ni) 合金的形态存在于 Ni@Pd/C 之中. 也就是说, 与 Ni-Pt 体系不同^[7], Pd 原子不能在 Ni 纳米颗粒表面形成均匀的包覆单层, 而是倾向于在 Ni 表面形成独立的颗粒. 并且, 少量的 Ni 原子可能进入 Pd 的晶格, 从而形成合金, 或者至少在界面部分合金化.

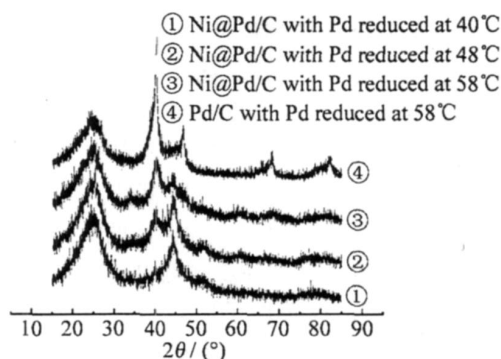


图 1 不同温度下沉积 Pd 的 Ni@Pd/C 和 58 ° 沉积 Pd 的 Pd/C 的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the Ni@Pd/C with Pd reduced at different temperatures and Pd/C with Pd reduced at 58 °C

2.2 催化剂的电化学性能

1) 循环伏安特征

图 2 给出不同温度下沉积 Pd 合成的 Ni@Pd/C 及 Pd/C 催化剂在 Ar 气饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线. 如图可见, Ni@Pd/C 的氢区存在明显分辨的氢吸附和吸收峰, 而 Pd/C 样品氢区则以氢的吸收峰为主. 另外, 相对于 Pd/C, Ni@Pd/C 含氧物种的脱附峰明显正移, 说明含氧物种的吸附变弱. 由于这些含氧物种可能对 ORR 具有占位抑制作用, 其弱吸附当对应较高的氧还原活性. 这与后面测得的氧还原活性结果一致.

2) Ni@Pd/C 的氧还原活性

图 3 为 Ni@Pd/C 与 Pd/C 催化剂的氧还原极化曲线. 据图, 由以下公式即可计算不同电势下不受传质影响的动力学电流 i_k [19].

$$i_k = \frac{i \cdot i_l}{i_l - i} \quad (1)$$

式中 i 为给定电势下的实测电流, i_l 为极限电流, i_k 为动力学电流. 将动力学电流分别以催化剂的面积和质量归一化, 便可得到催化剂对氧还原反应的面积活性和质量活性. 图 4 和图 5 分别比较了不同电势下 Ni@Pd/C 和 Pd/C 电极催化氧还原反应的面积活性和质量活性. 可以看出, Ni@Pd/C 催化剂的质量活性和面积活性均显著高于 Pd/C. 在 0.8 V 下, 前者的质量活性是后者的 6~7 倍, 面积活性是后者的 4~5 倍. 这些结果表明 Pd(Ni) 合金体系能显著提高 Pd 的氧还原活性. Pd 活性的提高可能是由于 Ni 的金属半径 (0.125 nm) 小于 Pd (0.138 nm), Ni 原子进入 Pd 晶格会引起晶格收缩, 导致 Pd 的电子结构产生变化. 当少量 Ni 进入 Pd 的晶格时合金度较低, Pd 在合金颗粒表面富集, 体积效应起主导作用, 引起 M—O 结合能降低, 有利于氧还原电催化.

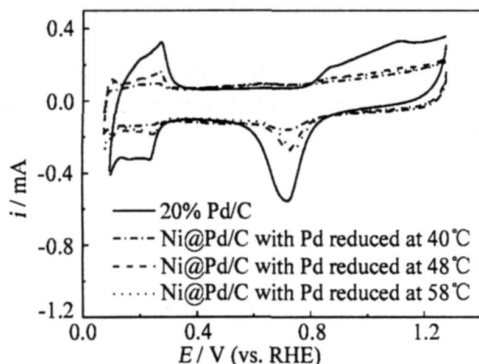


图 2 不同温度下还原 Pd 的 Ni@Pd/C 及 Pd/C 催化剂在 Ar 气饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of the Ni@Pd/C with Pd reduced at different temperatures and the Pd/C in argon-saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

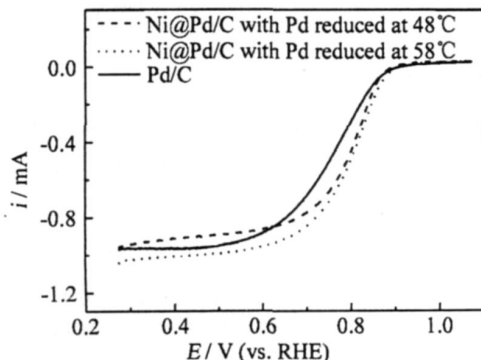


图 3 Ni@Pd/C 及 20% Pd/C 的氧还原极化曲线

Fig. 3 ORR polarization curves of the Ni@Pd/C and Pd/C catalysts

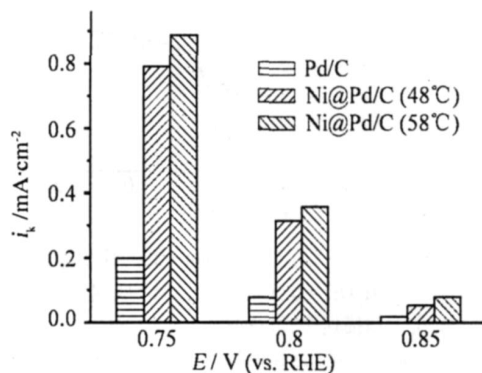


图 4 Ni@Pd/C 及 Pd/C 的氧还原面积活性比较

Fig. 4 The special activities of Ni@Pd/C and Pd/C catalysts for ORR

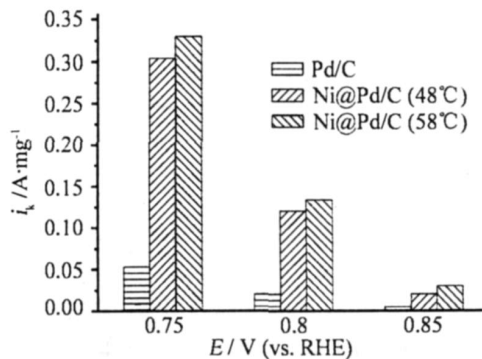


图 5 Ni@Pd/C 及 20% Pd/C 的氧还原质量活性比较

Fig. 5 The mass activities of Ni@Pd/C and Pd/C catalysts for ORR

3) Ni@Pd/C的抗甲醇性能

图 6 与图 7 分别为在不含和加入甲醇的 H_2SO_4 溶液中 Ni@Pd/C 及 Pd/C 催化剂的 CV 曲线. 可以看出, 正向扫描时, Ni@Pd/C 催化剂不出现明显的甲醇氧化峰, 而 Pd/C 则显示明显的甲醇氧化峰. 这说明 Pd 金属并非像某些文献报道的对甲醇完全没有活性^[20-21]. 原因可能是本文以较低的扫速进行循环伏安扫描, 而大部分文献报道的是高扫速下的实验结果^[14, 22]. 甲醇在 Pd 金属上的反应动力学较慢, 在较高扫速下, 氧化反应并不明显, 随着扫描速率的降低, Pd 金属对甲醇的催化氧化逐渐明显. 图 6 表明, Ni@Pd 催化剂几乎对甲醇没有氧化活性, 表明 Ni 的存在能增强 Pd 金属的抗甲醇性能.

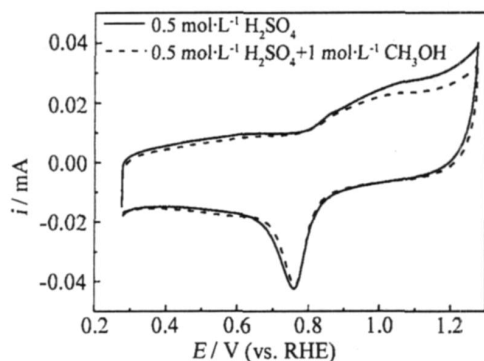


图 6 Ni@Pd/C(58℃)在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线 扫描速率: 5 mV/s

Fig. 6 CV curves of the Ni@Pd/C catalysts in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ and in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ solutions scan rate: 5 mV/s

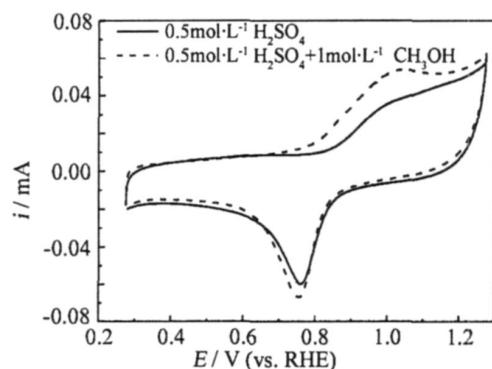


图 7 20% Pd/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线 扫描速率: 5 mV/s

Fig. 7 CV curves of the Pd/C catalysts in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ and in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ solutions scan rate: 5 mV/s

图 8 表明, Ni@Pd/C 催化剂的氧还原活性几乎不受甲醇存在的影响; 而 Pd/C 催化剂的氧还原活性则在甲醇存在的条件下明显降低 (图 9). 此结果与上述的 CV 测试一致, 表明 Pd 对甲醇有一定的催化活性, 而 Ni 原子的存在能增强 Pd 的抗甲醇性能.

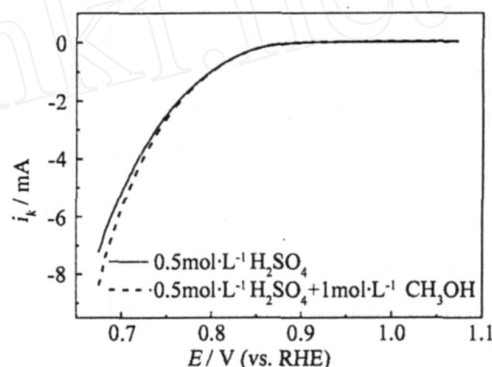


图 8 甲醇存在下 20% Ni@Pd/C(58℃)的氧还原动力电流

Fig. 8 Kinetic currents of the ORR at Ni@Pd/C catalysts in the absence and presence of CH_3OH at 58

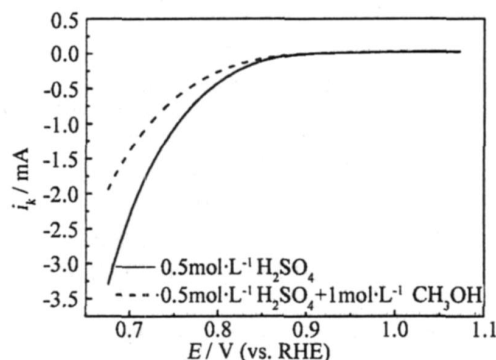


图 9 甲醇存在下 20% Pd/C(58℃)的氧还原动力电流

Fig. 9 Kinetic current of the ORR at Pd/C catalysts in the absence and the presence of CH_3OH at 58

3 结 论

Pd 较 Pt 更易被还原, 在多元醇体系中, Pd 能在较低的温度 ($45 \sim 60^\circ\text{C}$) 被还原, 合成的 Pd-Ni 金属颗粒以 Pd(Ni) 和 Ni 两相结构存在. 与 Pd/C 相比, Ni@Pd/C 催化剂伏安扫描氢的吸附峰和吸收峰分辨清晰, 氧化物的脱附峰向正电势移动; 少量的 Ni 原子进入 Pd 的晶格, 引起 Pd 晶格收缩, M—O 结合能降低, Ni@Pd/C 的氧还原质量活性和面积活性较 Pd/C 均有显著的提高. 虽然 Pd 金属对甲醇也有一定的催化活性, 但 Ni 原子的引进

增强了 Pd 的抗甲醇性能.

参考文献 (References):

- [1] McNicol B D, Rand D A J, Williams K R. Direct methanol-air fuel cells for road transportation [J]. J Power Sources, 1999, 83: 15.
- [2] Antolini E, Salgado J R C, Gonzalez E R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells [J]. J Electroanal Chem, 2005, 580: 145.
- [3] Yang H, Vogel W, Lamy C, et al. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 11024.
- [4] Murthi V S, Urian R C, Mukerjee S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: Correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 11011.
- [5] Shukla A K, Neergat M, Bera Parthasarathi, et al. An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 504: 111.
- [6] Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II: Electrochemical properties [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74: 337.
- [7] Chen Y, Yang F, Dai Y, et al. Ni@Pt core-shell nanoparticles: synthesis, structural and electrochemical properties [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 1645.
- [8] Moreira J, Angel P del, Ocampo A L, et al. Castellanos, synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalysts in a PEM fuel cell [J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29: 915.
- [9] Lin Y H, Cui X L, Ye X R. Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid [J]. Electrochem Commun, 2005, 7: 267.
- [10] Pattabiraman R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts [J]. Appl Catal A, 1997, 153: 9.
- [11] Giacomini M T, Balasubramanian M, Khalid S, et al. Characterization of the activity of palladium modified polythiophene electrodes for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150: A588.
- [12] Savadogo O, Lee K, Oishi K, et al. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium [J]. Electrochem Commun, 2004, 6: 105.
- [13] Fernandez J L, Walsh D A, Bard A J. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy: M-Co (M: Pd, Ag, Au) [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 357.
- [14] Fernandez J L, Raghuvver V, Manthiram A, et al. Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 13100.
- [15] Raghuvver V, Ferreira P J, Manthiram A. Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells [J]. Electrochem Commun, 2006, 8: 807.
- [16] Shao M H, Sasaki K, Adzic R R. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128, 3526.
- [17] Lee K, Savadogo O, Ishihara A, et al. Methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts based on Pd-3D transition metal alloys for direct methanol fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153: A20.
- [18] Wang W, Zheng D, Dua C, et al. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. Journal of Power Sources, 2007, 167: 243.
- [19] Zha Q. Electrode process kinetics [M]. Third Edition Beijing: Science Press, 2002, 145.
- [20] Capon A, Parsons R. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes [J]. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1973, 44: 239.
- [21] Kadirgan F, Beden B, Leger J M, et al. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum palladium alloy electrodes [J]. J Electroanal Chem, 1981, 125: 89.
- [22] Raghuvver V, Manthiram A, Bard A J. Pd-Co-Mo electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells [J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 22909.

Synthesis and Electrocatalytic Properties of Ni-Pd/C Catalysts with Pd-enriched Surface

CHEN Yu-mei^{1,2}, LIANG Zhi-xiu¹, CHEN Sheng-li^{1*}

(1. *Hubei Electrochemical Power Sources Key Laboratory, College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;*

2. *College of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China*)

Abstract: The Ni-Pd alloy catalysts with Pd-enriched surface were synthesized through a modified polyol process. The synthesized materials were investigated by XRD and electrochemical methods, and tested as electrocatalysts for CH₃OH-tolerant oxygen reduction. The results indicated that the synthesized Ni-Pd nanoparticles possess multiple phases containing Pd-Ni alloy and pure Ni. Comparing with Pd/C, the prepared Ni-Pd/C nanoparticles exhibited better resolved voltammetric peaks between the hydrogen absorption and adsorption, and positively shifted current peaks for the reduction of Pd oxide. The prepared Ni-Pd alloys with Pd-enriched surface have significantly enhanced ORR activity and improved CH₃OH tolerance as comparing with Pd/C catalysts.

Key words: NiPd alloy; core-shell nanoparticles; oxygen reduction reaction; electrocatalysis