



Pt 单层修饰 Pd/C 氧还原催化剂

章欢^①, 戴煜^①, 胡晓宏^①, 陈胜利^{①*}, 陈经广^②^① 湖北省化学电源重点实验室, 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072^② 特拉华大学化工系, 纽瓦克 特拉华 19716, 美国

*通讯作者, E-mail: slchen@whu.edu.cn

收稿日期: 2011-06-27; 接受日期: 2011-08-24; 网络版发表日期: 2011-10-24

doi: 10.1360/032011-416

摘要 分别利用液相热解法和浸渍还原法制备了碳载钯纳米催化剂(Pd/C), 并研究了其对氧还原反应的电催化活性。与浸渍还原法相比, 液相热解法得到的 Pd/C 催化剂虽然粒径较大, 但表现出较好的氧还原反应(ORR)活性和稳定性。在所制备的 Pd/C 催化剂基础上, 通过置换欠电势沉积的 Cu 原子单层, 获得了 Pt 单层修饰的 Pd/C 催化剂, 其 ORR 活性较 Pd/C 催化剂有显著提高, 且与纯 Pt/C 催化剂接近, 而其耐久性则较纯 Pt/C 催化剂有显著提升, 显示出 Pt 单层催化剂的潜在优势。

关键词氧还原反应
铂单层催化剂
钯催化剂
核壳结构
欠电势沉积

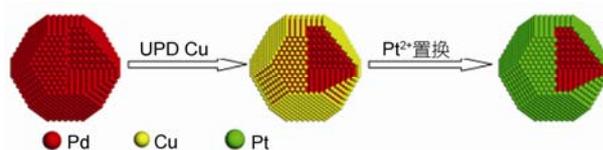
1 引言

燃料电池技术作为未来氢能经济的关键技术受到了多领域的广泛关注, 并在近年来取得了长足的进步^[1]。然而, 即使是使用目前最好的铂催化剂, 氧还原反应 (ORR) 的动力学仍相当缓慢。因而, 燃料电池阴极不得不加大铂的用量来降低其极化。由此引起的高成本严重限制了燃料电池的商业化发展^[2]。与此同时, Pt 催化剂在燃料电池的工作条件下会发生聚集溶解, 引起电池性能衰减。这进一步限制了燃料电池的应用^[3]。

Pd 和 Pt 处于元素周期表的同一族, 具有类似的电子结构和化学性质, 但其价格较 Pt 要低很多。因此, Pd 作为代 Pt 催化剂的研究在近几年得到重视。目前, 碳载催化剂的制备多采用浸渍法^[4,5], 即将催化剂的前躯体浸渍于载体碳上后经过高温还原处理而得到。浸渍法操作简单, 但对催化剂尺寸和形貌的控制等较为困难。近年来, 人们发现在多元醇液相体系中加入适当保护剂可以得到粒径分布均匀, 形貌可控的纳米颗粒^[6,7]。另外, 由于 Pd 与 Pt 相比易于溶解, Pd 纳米催

化剂在燃料电池的工作条件下(强酸, 富氧)非常不稳定。其作为催化剂会导致燃料电池效率迅速下降。一个解决的方案是以 Pt 为壳 Pd 为核的核壳结构催化剂 (Pt/Pd)^[8,9]。如果能控制 Pt 壳为单层结构, Pt 的利用率会得到大幅度提高^[10-13]。近年来, Adzic 课题组^[12,13]发展了一种利用氧化还原置换法制备 Pt 单层催化剂的方法: 预先在适当的基底(单晶, 碳载纳米颗粒)上通过欠电势沉积法沉积单层 Cu, 然后在含有 Pt 盐的溶液中置换得到 Pt 单层催化剂。通过选择适当的基底金属, 所得到的催化剂表现出较好的活性和稳定性。

本文采用液相热解法^[14], 以 Pd 有机金属化合物为前躯体, 油酸油胺为保护剂制备出 Pd/C 催化剂。通过欠电势沉积在 Pd/C 上形成单层 Cu, 然后置换得到 Pt 单层修饰的核壳结构催化剂 (图 1)。从而使催

图 1 Pt_{ML}@Pd/C 催化剂制备的示意图

化剂的 ORR 活性和稳定性有了显著提高.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯化钯(PdCl_2 , 昆明贵研铂业股份有限公司), 乙酰丙酮钯($\text{Pd}(\text{acac})_2$, 昆明铂锐金属材料有限公司), 苯醚(CP, 国药集团化学试剂有限公司), 油酸(CP, 国药集团化学试剂有限公司), 油胺(70%, Aldrich), 氯亚铂酸(H_2PtCl_4 , 昆明贵研铂业股份有限公司)等试剂均为分析纯, 使用前未经过纯化处理. 催化剂制备使用合肥科晶材料技术有限公司的 OTF-1200X 真空管式炉.

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线为光源)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对催化剂进行结构与形貌表征.

2.2 Pd/C 催化剂的制备

浸渍法制备催化剂的过程参照文献[4~6]. 将所需的 PdCl_2 溶于盐酸溶液中, 然后加入 XC-72(控制金属的载量为 20%), $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下超声搅拌使溶剂完全挥发, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 过夜后 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 30 min 使其完全干透, 后在管式炉中氢气气氛下 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, 得到 Pd/C 催化剂(标记为 $\text{Pd}_{\text{浸渍}}/\text{C}$).

液相热解法制备 Pd/C 催化剂的流程为: 将一定量的 $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 1,2 丙二醇, 油酸, 油胺溶于 25 mL 二苯醚中, Ar 气氛下 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 40 min 后降至室温, 然后加入 XC-72, 搅拌过夜. 催化剂经过多次洗涤和离心后真空干燥, 研磨后在管式炉中氩气气氛下 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h 以除去催化剂表面的保护剂等有机物, 最后得到 Pd/C 催化剂(标记为 $\text{Pd}_{\text{液相}}/\text{C}$).

2.3 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}/\text{C}$ 催化剂的制备

将 $30\text{ }\mu\text{g}$ Pd/C 涂在玻碳(GC)电极表面, 在氩气(Ar)饱和的 $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中以 50 mV/s 的扫速进行循环伏安(CV)活化后将电极迅速转移到 Ar 饱和的 $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{ M CuSO}_4$ 溶液中并在 $0.36\text{--}0.86\text{ V}$ 进行 CV 扫描以确定形成满单层 UPD Cu 的电势. 在该电势下保持电极转速为 1000 r/min 沉积 30 min, 随后将电极从溶液中迅速取出, 转移到 Ar 饱和的 $0.001\text{ M H}_2\text{PtCl}_4 + 0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 浸泡 30 min, 并保持电极转速为 1000 r/min , 取出电极冲

洗干净, 得到铂单层修饰的 Pd/C 催化剂(标记为 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}_{\text{液相}}/\text{C}$ 或 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}_{\text{浸渍}}/\text{C}$).

2.4 催化剂电化学表征

电化学测试使用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), 美国 PINE 公司的 AFMSRCE 旋转电极系统. 所有电化学测试均在室温条件下进行, 采用 3 电极体系. 工作电极为涂覆催化剂的玻碳电极(直径 5 mm, 催化剂载量 $30\text{ }\mu\text{g}$), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂丝. 本文所有的电势都相对于可逆氢电极电势(RHE)标示.

循环伏安在氩气气氛下进行, 电势范围为 $0.05\text{--}1.25\text{ V}$, 扫描速度为 50 mV/s . ORR 极化曲线在氧气气氛中进行, 电势范围为 $0.35\text{--}1.05\text{ V}$, 扫描速度为 5 mV/s , 取正向扫描曲线为催化剂的 ORR 极化曲线. 一氧化碳的吸附剥离测试流程为: 控制电势在 0.2 V , 通入 CO 气体 30 min 使电极表面 CO 达到饱和和吸附后通入氩气 30 min 排除溶液中的 CO, 以 0.2 V 为起始电势, 20 mV/s 的扫描速度将电势扫描至在 1.20 V 进行 CO 的剥离. 催化剂的稳定性测试在氧气气氛, $0.60\text{--}1.10\text{ V}$ 电势区间, 50 mV/s 的扫描速度下进行 1000 圈的循环扫描. 测试以 0.1 M HClO_4 溶液为电解液.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构与形貌表征

图 2 为 $\text{Pd}_{\text{浸渍}}/\text{C}$ (黑色)和 $\text{Pd}_{\text{液相}}/\text{C}$ (红色)催化剂的 XRD 谱图. 黑色和红色竖线分别标示 Pd 和 PdO 的标准谱峰. 通过 XRD 图可以看出液相法制备的催化剂含有少量 PdO. 利用 Scherrer 公式对二者进行粒径估

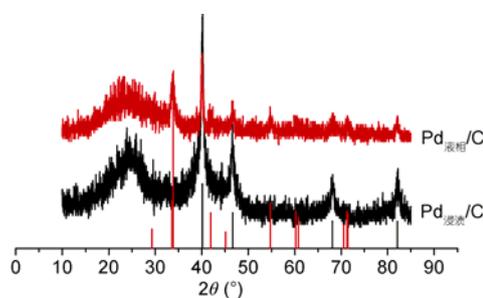


图 2 不同方法制备的 Pd/C 催化剂的 XRD 图

算显示,液相法制备的 Pd/C 平均粒径为 4.6 nm, 浸渍法制备的 Pd/C 平均粒径为 2.1 nm. 尺寸的差别可能和处理温度有关.

图 3 为不同方法制备的 Pd/C 催化剂的 TEM 图. 从图中可以看出, Pd_{浸渍}/C 和 Pd_{液相}/C 催化剂的粒径分布都很均匀, 通过测量发现 Pd_{浸渍}/C 的平均粒径为 2.06 nm, Pd_{液相}/C 的平均粒径为 4.95 nm, 这和 XRD 估算结果接近. 图 4 给出了 Pd_{液相}/C 催化剂的 HRTEM 图. 仔细分析发现, Pd 颗粒的晶格间距约为 0.27 nm, 其与 Pd(110)晶面的间距比较接近.

3.2 Pd/C 催化剂的电化学性质

图 5 为 Pd_{浸渍}/C 和 Pd_{液相}/C 的 CV 曲线. 可以看出, Pd_{浸渍}/C 的电化学活性表面积(ESA)远大于 Pd_{液相}/C. 这说明 Pd_{浸渍}/C 的粒径要小于 Pd_{液相}/C 的粒径, 与前面的 XRD 和 TEM 分析结果一致. 另外, 与 Pd_{浸渍}/C 相比, Pd_{液相}/C 催化剂的循环伏安曲线上氧化物的脱附峰出现在更正的电势. 这说明含氧物种在 Pd_{液相}/C 催化剂表面的吸附要弱的多. 近期研究表明, 表面含氧物种对 Pt 与 Pd 的 ORR 具有抑制作用, 因而减弱其吸附有利于提高 Pt 与 Pd 基催化剂对 ORR 的催化

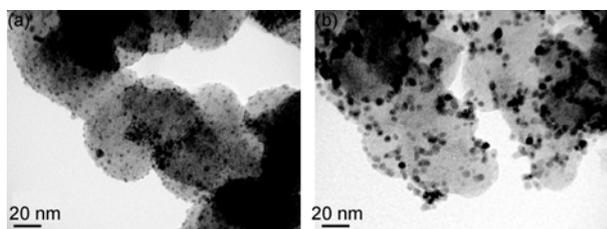


图 3 Pd_{浸渍}/C(a)和 Pd_{液相}/C(b)的 TEM 图

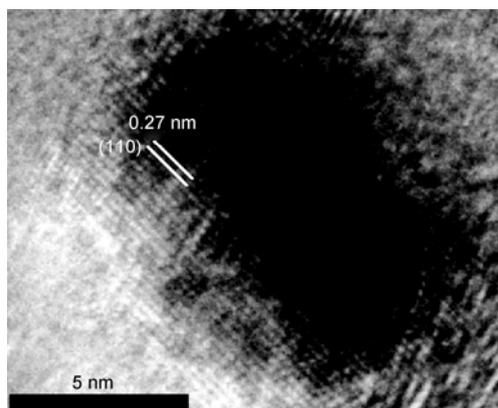


图 4 Pd_{液相}/C 催化剂的高分辨透射电镜图

活性^[4,5,10-12].

图 6 为 Pd_{浸渍}/C 和 Pd_{液相}/C 的 ORR 极化曲线. 电化学活性表面积大的 Pd_{浸渍}/C 催化剂的绝对活性反而低于电化学活性表面积小的 Pd_{液相}/C 催化剂. 图 6 中的插图显示了两种催化剂在 0.9 V 时的面积活性和质量活性. 其中催化剂的电化学活性表面积(ESA)是通过计算催化剂的氧化物脱附峰面积获得^[5], 其计算公式为:

$$ESA = \frac{S_{\text{脱附峰}}}{V \times 430} \quad (1)$$

式中, $S_{\text{脱附峰}}$ 为氧化物脱附峰的面积, V 为扫速, 430 为形成单位面积 PdO 的电量. 如图 6 中的插图所示: Pd_{液相}/C 的面积活性约为 Pd_{浸渍}/C 的 3.5 倍. 这和两种催化剂对含氧物种的吸附强度相对应.

图 7 为两种 Pd/C 催化剂表面的 CO 吸附剥离曲

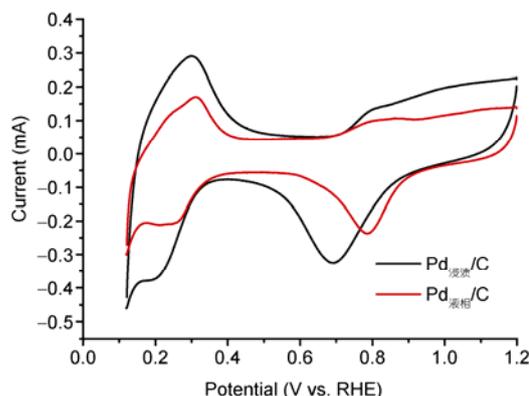


图 5 Pd/C 催化剂在 Ar 气饱和溶液中的循环伏安曲线. 电极上 Pd 金属载量保持一致

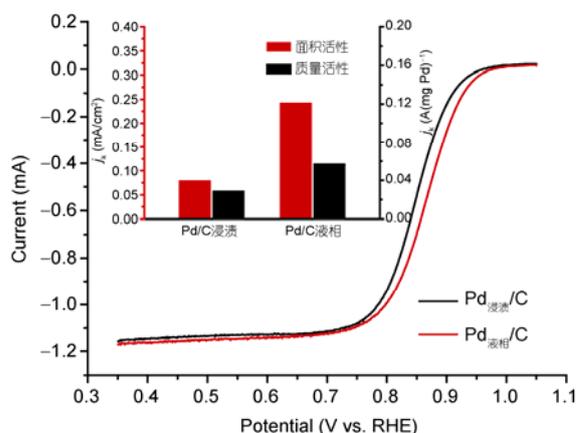


图 6 Pd/C 催化剂的氧还原极化曲线, 插图为 0.9 V 时的质量活性和面积活性

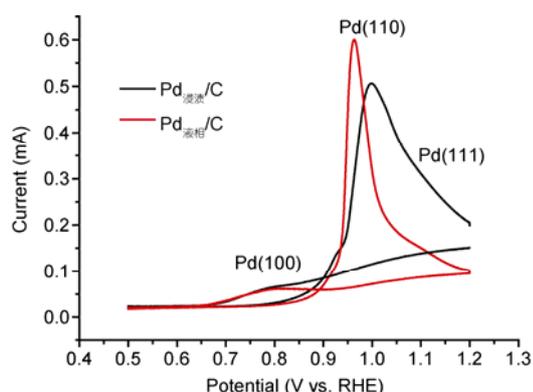
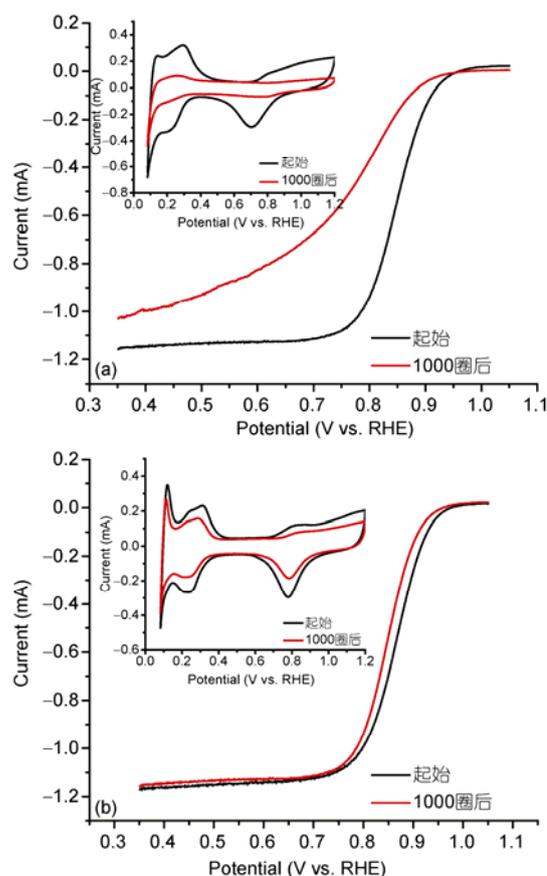


图7 Pd/C 催化剂的 CO 吸附剥离曲线

线. 可以看出, CO 在 Pd_{液相}/C 表面的脱附表现为一个窄的尖峰, 而 Pd_{浸渍}/C 则给出一个宽峰, 且出现在较正的电势. 由于 CO 的剥离伏安曲线对催化剂表面结构非常敏感, 因此我们可以得出两种催化剂具有表面结构方面的差异. 这种差异使得 Pd_{液相} 催化剂表面对含氧物种及 CO 等的吸附较弱. 虽然目前的结果尚不能非常明确这些差异, 但我们认为这种表面结构的差异是 Pd_{液相} 催化剂具有较高 ORR 活性和稳定性的原因.

这种表面结构的差异可能与催化剂尺寸的差异有关. 对于立方面心结构的 Pd 金属, 其纳米颗粒最稳定的形状应为立方八面体, 其表面由 (111), (100) 晶面和与 (110) 面顶层原子结构类似的边原子构成^[15,16]. 随颗粒尺寸降低 (特别是 3 nm 以下), 边原子所占的分数大幅度上升. 最近, Kondo 等人研究表明, Pd 单晶电极表面的 ORR 活性遵循 Pd(110) < Pd(111) < Pd(100) 的顺序^[17]. 考虑到纳米颗粒表面边原子结构与 (110) 面的顶层原子结构类似, 我们可以推测 Pd 纳米颗粒表面上边原子的 ORR 活性最低. 这样, Pd_{浸渍}/C 催化剂相对较低的催化活性低可能是由于表面含有较多的边原子的缘故.

图 8 为两种 Pd/C 催化剂在 1000 圈稳定性扫描前后的 CV 和 ORR 曲线. Pd_{浸渍}/C 催化剂经过 1000 圈扫描后, 电化学活性表面积下降了 90%, ORR 半波电位负移了 110 mV. 而 Pd_{液相}/C 催化剂的电化学活性面积仅下降了 20%, ORR 半波电位负移了 20 mV. 由此可见, 液相法制备的 Pd/C 催化剂在稳定性方面也显著优于普通浸渍法制备的催化剂, 这也可能和上述的催化剂的粒径以及表面形貌有关. 我们正在对此进行更深入的研究表征.

图8 Pd_{浸渍}/C(a)和 Pd_{液相}/C(b)催化剂在 1000 圈稳定性扫描前后的 ORR 极化曲线和 CVs 图 (插图)

3.3 Pt_{ML}@Pd/C 催化剂的电化学表征

以 Pd_{液相}/C 催化剂为例, 图 9 给出了 Cu 的 UPD 曲线. 阴影部分的面积($S_{\text{阴影面积}}$)代表 Cu 欠电势沉积的电量, 依据其可以计算单层催化剂中 Pt 的质量. 其计算公式为:

$$m_{\text{Pt}} = \frac{S_{\text{阴影面积}}}{V \times 2 \times 96486} \times 195 \quad (2)$$

式中 V 为扫描速度, 2 代表为 Cu^{2+} 还原的电子转移数, 96486 为法拉第常数, 195 为 Pt 的摩尔质量.

图 10 给出了两种 Pd/C 催化剂修饰 Pt 前后的 ORR 极化曲线和 CVs 图 (插图). 我们同时给出了 Johnson-Matthey 20wt% Pt/C 的结果作为比较. 可以看出, 以两种 Pd/C 为基底制备的 Pt 单层催化剂的氧化物脱附峰均较 Pd/C 都明显正移, 且峰相对变宽, 与 Pt/C 催化剂的响应接近. 沉积 Pt 单层后催化剂的 ORR 活性相比原 Pd/C 有了显著提高. 特别是液相制

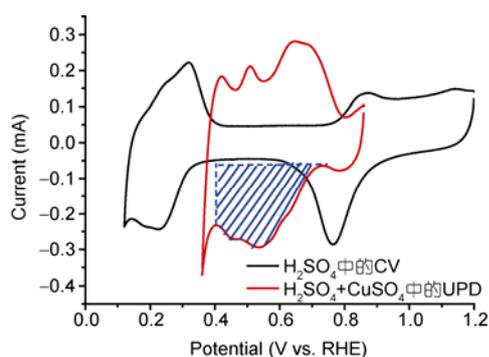


图 9 Pd/C 催化剂的 Cu 欠电势沉积曲线

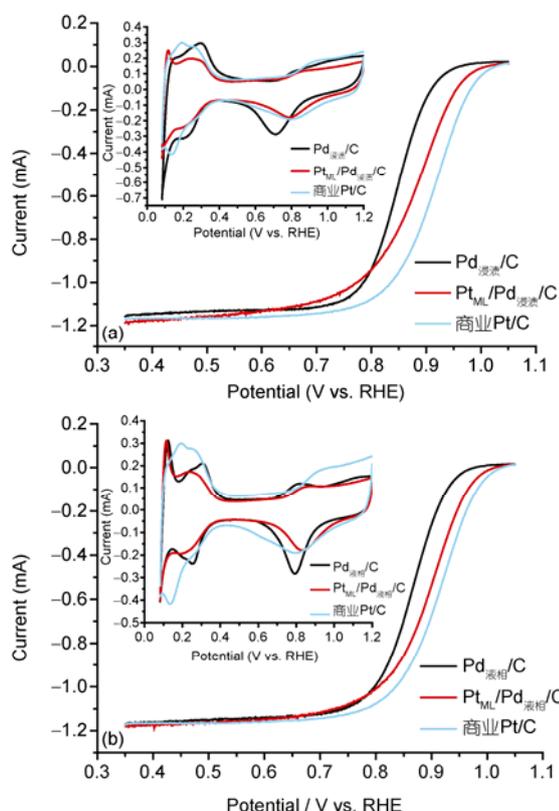


图 10 Pd液相/C(a)和Pd液相/C(b)催化剂修饰 Pt 前后的 ORR 极化曲线和 CVs 图 (插图)

备的 $Pt_{ML}/Pd/C$ 催化剂, 其 ORR 活性已经接近 Pt/C 的水平. 根据催化剂中 Pt 的含量, Pt 单层催化剂的质量活性(以 Pt 的质量计)是 Pt/C 的 4~5 倍. 考虑到 Pt 的价格约为 Pd 的 4 倍, 总贵金属的质量活性(以

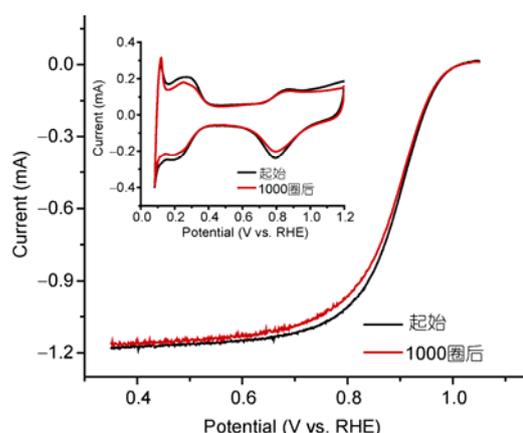


图 11 $Pt_{ML}/Pd_{液相}/C$ 催化剂在 1000 圈稳定性扫描前后的 ORR 极化曲线和 CVs 图 (插图)

Pt + 0.25Pd 的总质量计)是 Pt/C 的 1.5 倍.

另外, 我们也对 Pt 单层催化剂的稳定性进行了测试, 结果显示 $Pt_{ML}/Pd_{液相}/C$ 催化剂在 1000 圈稳定性扫描前后的电化学活性面积仅降低了 10%, 半波电位负移不足 3 mV (图 11). 而 Pt/C 催化剂在相同条件下电化学活性面积降低了 20% 以上, 半波电势则负移 10 mV 以上. 相关催化剂的长期稳定性在进一步研究之中.

4 结论

分别利用浸渍法和液相热解法制备了粒径分布均匀的 Pd/C 催化剂, 其中粒径较大, 电化学活性表面积较小的 Pd液相/C 催化剂表现出更高的 ORR 活性和稳定性. 从含氧化物种和 CO 的吸附剥离伏安响应, 我们推测两种催化剂活性和稳定性的差别可能与尺寸变化引起的表面结构差异有关. 以两种 Pd/C 催化剂为基底, 利用 UPD Cu 置换法对其进行 Pt 单层修饰, 得到了单层 Pt 为壳的核壳纳米催化剂, 其活性与纯 Pt/C 催化剂相当, 而稳定性则显著提高. 所制备的单层 Pt 催化剂的 Pt 质量活性是目前商业化 Pt/C 催化剂的 4~5 倍, 总贵金属的质量活性是 Pt/C 的 1.5 倍. 由此可见, Pt 单层催化剂有望成为燃料电池阴极催化剂的一个重要选项.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20973131), 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0612)和中央高校基本科研业务费专项资金资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Steele BCH, Heinzel AH. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, 414: 345–352
- 2 Dam VAT, Brujn FA. The stability of PEMFC electrodes—Platinum dissolution vs. potential and temperature investigated by quartz crystal microbalance. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B494–B499
- 3 Wang XP, Kumar R, Myers DJ. Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, 9: A225–A227
- 4 Dai Y, Ou LH, Liang W, Yang F, Liu YW, Chen SL. Efficient and superiorly durable Pt-Lean electrocatalysts of Pt-W alloys for the oxygen reduction reaction. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2162–216
- 5 Suo YG, Zhuang L, Lu JT. First-principles considerations in the design of Pd-alloy catalysts for oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2862–2864
- 6 Chen YM, Yang F, Dai Y, Wang WQ, Chen SL. Ni@Pt core-shell nanoparticles: Synthesis, structural and electrochemical properties. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1645–1649
- 7 Wu JB, Zhang JL, Peng ZM, Yang S, Wagner FT, Yang H. Truncated octahedral Pt₃Ni oxygen reduction reaction electrocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2010, 132, 4984–4985
- 8 Lim B, Jiang M, Pedro HCC, Eun CC, Tao J, Lu X, Zhu Y, Xia YN. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 324: 1302–1305
- 9 Peng ZM, Yang H. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of Pt-on-Pd bimetallic heteronanostructures. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7542–7543
- 10 Chen JG, Menning CA, Zellner MB. Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in the electronic and chemical properties. *Surf Sci Rep*, 2008, 63: 201–254
- 11 Norskov JK, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2011, 108: 937–943
- 12 Zhang J, Vukmirovic MB, Xu Y, Mavrikakis M, Adzic RR. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2132–2135
- 13 Sasaki K, Naohara H, Cai Y, Choi YM, Liu P, Vukmirovic MB, Wang JX, Adzic RR. Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1–7
- 14 Luo J, Li H, Kariuki NN, Wang LY, Mott D, Zhong CJ, He T. Synthesis and characterization of monolayer-capped PtVFe nanoparticles with controllable sizes and composition. *Chem Mater*, 2005, 17: 5285–5290
- 15 Hardeveld, RV, Montfoort AV. The influence of crystallite size on the adsorption of molecular nitrogen on nickel, palladium and platinum: An infrared and electron-microscopic study. *Surf Sci*, 1966, 4: 396–430
- 16 Hardeveld RV, Hartog F, The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, *Surf Sci*, 1969, 7: 189–320
- 17 Kondo S, Nakamura M, Maki N, Hoshi N. Active sites for the oxygen reduction reaction on the low and high index planes of palladium. *J Phys Chem C*, 113: 12625–12628

Pt monolayer on Pd/C as electrocatalyst for oxygen reduction reaction

ZHANG Huan¹, DAI Yu¹, HU XiaoHong¹, CHEN ShengLi¹ & CHEN Jingguang G.²

1 Hubei Key Laboratory of Electrochemical Power Sources, Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China

2 Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, Delaware 19716, USA

Abstract: Carbon supported Pd nanoparticle catalysts (Pd/C) for oxygen reduction reaction (ORR) were synthesized by using the liquid-phase pyrolysis method and the impregnation method respectively. Although the Pd/C catalysts produced in liquid phase method possessed larger particle sizes, they exhibited higher activity for ORR and much better durability as compared with Pd/C prepared by the impregnation-reduction method. By galvanic displacement of the monolayer Cu formed on Pd nanoparticle surface through under potential deposition, Pt monolayer decorated Pd/C catalysts (Pt_{ML}/Pd/C) were fabricated. The thus prepared Pt monolayer catalysts exhibited ORR activity close and durability superior to the state-of-the-art commercial Pt/C. The Pt mass activity of the Pt_{ML}/Pd/C catalyst for ORR was more than 4 times higher than that given by the Pt/C, showing a great perspective of the Pt monolayer electrocatalysts in fuel cells applications.

Keywords: oxygen reduction reaction, Pt monolayer catalyst, Pd catalysts, core-shell, under potential deposition