

文章编号: 1000-324X(2008)04-0847-04

## 掺杂 Fe 元素对 Pd/C 催化剂性能的影响

江 红, 冯兰英, 朱 红, 郭志军, 张新卫

(北京交通大学 理学院, 北京 100044)

**摘 要:** 用 Fe 作为掺杂元素, 以活性炭为载体, 通过浸渍还原方法制备了 Pd:Fe 原子比分别为 1:1、2:1、1:2 的 Pd-Fe/C 催化剂. 采用 TEM 和 XRD 技术对合金催化剂的物理性质进行了测试. 结果表明, 获得的 Pd-Fe/C 催化剂合金粒子在载体上分布均匀, 粒径  $< 5\text{nm}$ , Fe 的掺杂量对 Pd/C 催化剂晶体结构有很大影响, 通过电化学性能测试比较, 分析了三个不同比例的 Pd-Fe/C 催化剂和 Pd/C 催化剂对氢和甲酸的电催化氧化性能. 结果得出: 在相同的峰值电位下, 几种催化剂的电流密度大小顺序为: Pd-Fe/C(1:1) > Pd-Fe/C(2:1) > Pd/C > Pd-Fe/C(1:2). 结果表明, 适量掺杂 Fe 提高了 Pd/C 催化剂的催化性能, 且 Pd:Fe 原子比为 1:1 时催化性能最好.

**关 键 词:** 直接甲酸燃料电池; Pd-Fe/C 催化剂; 电化学催化

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A

### Effect of Adding Fe on the Performances of Pd/C Catalyst

JIANG Hong, FENG Lan-Ying, ZHU Hong, GUO Zhi-Jun, ZHANG Xin-Wei

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** Pd-Fe/C catalysts were prepared by the impregnation-reduction method. The ratios of Pd to Fe were 1:1, 2:1, 1:2, respectively. The catalysts were characterized by transmission electron microscope (TEM) and powder X-ray diffraction (XRD). The results indicate that the catalyst particles are homogeneously distributed in the carrier. The average particle sizes are less than 5nm. The influence of adding Fe on Pd/C catalyst crystal structure was also studied. Finally, the activation of Pd-Fe/C catalysts with different Pd/C ratios to the electrocatalytic oxidation of formic acid was investigated. The results show that the catalytic performances of Pd/C catalyst are improved by adding suitable Fe; the catalytic performance of the Pd-Fe/C catalysts reaches the best when the atom ration of Pd:Fe equal to 1:1.

**Key words:** direct formic acid fuel cell; Pd-Fe/C catalyst; electrochemical catalysis

## 1 引言

在燃料电池中, 直接甲醇燃料电池是目前研究较多的一种, 但甲醇有毒、易燃, 能够透过 Nafion 膜进入阴极区, 会降低电池的输出电压, 且甲醇氧化的中间产物易毒化催化剂, 因此, 近年来人们开始寻找新的燃料来代替甲醇<sup>[1]</sup>, 研究较多的替代燃料是甲酸. 甲酸比甲醇有更多优点, 如甲酸的电化学氧化性能比甲醇好, 甲酸燃料电池的理论开路电压为 1.45V, 比甲醇燃料电池高; 再有甲酸阴离子与 Nafion 膜中的磺酸基团相互排斥, 所以对 Nafion 膜的渗透率远小于甲醇; 同时甲酸还不易燃, 可高浓度使用. 因此, 直接甲酸燃料电池越来越受到人们

的关注<sup>[2]</sup>.

催化剂也是关键因素之一. 贵金属铂或碳载铂电极上氧化还原反应的速度较慢, 为了增加催化活性, 虽可通过增加碳载铂电极中 Pt 的载量, 但会增加电池成本. 近几年研究发现, 加入一些贱金属, 如 Fe、Co、Ni、Cr 等, 可以改变活性贵金属的电子结构和表面原子几何分布, 并产生集团效应, 使贵金属催化剂表面的组成与结构发生变化, 依靠形成的新的活性中心调节其催化性能<sup>[3-7]</sup>. 研究表明, 在一定条件下形成的合金催化剂比纯 Pt 催化剂有更好的催化性能, 尤其对阴极反应, 甚至可以达到或接近商品 Pt 的催化活性<sup>[8-11]</sup>.

本工作采用 Fe 作为掺杂元素, 对金属钯 (Pd)

收稿日期: 2007-09-24, 收到修改稿日期: 2007-12-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20636060); 国家自然科学基金 (50674006); 北京市自然科学基金重点项目 (2051001)

作者简介: 江 红 (1959-), 女, 副教授. 通讯联系人: 朱 红, 教授. E-mail: hzhu@bjtu.edu.cn

的催化性能进行实验研究,制备了一系列 Pd-Fe/C 合金催化剂,并通过 TEM、XRD 对这几种催化剂进行了表征,对氢和甲酸的电催化氧化性能进行了循环伏安曲线的性能测试。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

Pd-Fe/C(Pd:Fe 为 1:1) 催化剂的制备:称取 0.19g 预处理过的活性炭,加入 10mL 异丙醇和 10mL 去离子水,超声分散均匀后,与溶解完全的含  $\text{FeCl}_3$  0.08g 和含  $\text{PdCl}_2$  0.088g 的两溶液混合,惰性气体保护,超声且  $60^\circ\text{C}$  恒温下滴加 0.1mol/L 的甲醛溶液 75mL 做还原剂,此过程中向溶液加入 NaOH 溶液使其 pH 值保持在 8,待甲醛滴加完全后,再继续反应 2h 以使其反应彻底。反应完全后抽滤,洗涤至中性且无  $\text{Cl}^-$ ,最后在真空干燥箱内  $40^\circ\text{C}$  下干燥 24h,即得 Pd-Fe/C(Pd:Fe 为 1:1) 催化剂。其工艺流程见图 1。Pd-Fe/C (Pd:Fe 为 2:1), Pd-Fe/C(Pd:Fe 为 1:2) 催化剂的制备方法同上。

Pd/C 催化剂的制备过程与此相似,只是实验过程单纯加入含  $\text{PdCl}_2$  0.088g 的溶液, 0.1mol/L 的甲醛溶液加入 30mL,在此也不再详述。

### 2.2 催化剂的表征

TEM 测试在日本 HITACHI H-700 型透射电镜上进行,样品经超声分散于乙醇中,然后将悬浮液滴于标准铜网上进行观察。XRD 测试在日本岛津 Shimadzu 公司的 XD-D1 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶,  $\lambda=0.154056\text{nm}$ 。电化学测量在上海晨华公司 CHI630 电化学分析仪上进行。采用三电极工作体系,对电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),向催化剂中加入乙醇、去离子水和 Nafion 溶液分散成墨汁状,将玻碳电极表面磨成镜面状,取定量墨汁状催化剂滴到玻碳电极表面上,干燥,制成工作电极进行测试。

## 3 测试结果分析

### 3.1 TEM 测试结果分析

图 2 是 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂的透射电镜照片。从图中可以看出几种催化剂粒子的形貌近似为球形,比较均匀地分布在载体上,粒子尺寸较小,且没有明显团聚现象。

### 3.2 XRD 测试结果分析

图 3 为 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看到,在  $2\theta$  为  $24.8^\circ$  处为活性炭中的 C(002) 晶面的衍射峰,位于  $40^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $68^\circ$  附近处分别对应于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220) 的晶面衍射峰,且均为面心立方结构。各个谱图上都没有发现 Fe 的特征衍射峰。比较 Pd-Fe/C 和 Pd/C 的衍射峰发现,Fe 的加入使 Pd 的衍射峰变宽,说明 Fe 主要以无定形存在, Pd 与 Fe 原子之间相互作用形成了合金<sup>[12]</sup>。Pd 和 Pt 是同族元素,我们认为 Fe 的加入对其有相似的影响机理:李长志等对碳载 Pt 的二元、三元合金作为氧还原催化剂进行了大量研究,证实这些二元、三元催化剂都呈现面心立方结构,且比单一 Pt 催化剂有更小的晶格参数,并提出顺磁性过渡金属元素的加入可以调整 Pt-Pt 相邻原子间距离,使之有利于氧分子(也是顺磁性的)在催化剂表面的吸附,并加速氧的还原反应,降低氧还原反应的极化过电位<sup>[7,13-15]</sup>。

而观察图 3d(Pd-Fe/C(1:2)) 衍射峰,发现位置发生了明显变化,说明当 Fe 含量过多时,钯基体的晶体结构被过度分散变得不再完整<sup>[12]</sup>,从而达到有效吸附氧的目的,故 Fe 的含量并不是越多越好。经比较发现, Pd:Fe 在 1:1 至 2:1 范围时, Fe 调节 Pd 的晶体结构是比较合适的。

由于  $40^\circ$  附近的峰较明显且峰形较好,因此选择 Pd(111) 晶面衍射峰<sup>[16,17]</sup>,利用 Scherrer 公式<sup>[18]</sup>计算金属粒子的平均半径为:

$$d_{\text{XRD}} = k\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$$

式中  $d_{\text{XRD}}$  为粒径 (nm),  $k$  为 0.89,  $\lambda=0.154056\text{nm}$ ,  $\beta_{1/2}$  为测定晶面的半峰宽,  $\theta$  为衍射角。计算得 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子平均粒径为 3.5nm, Pd-Fe/

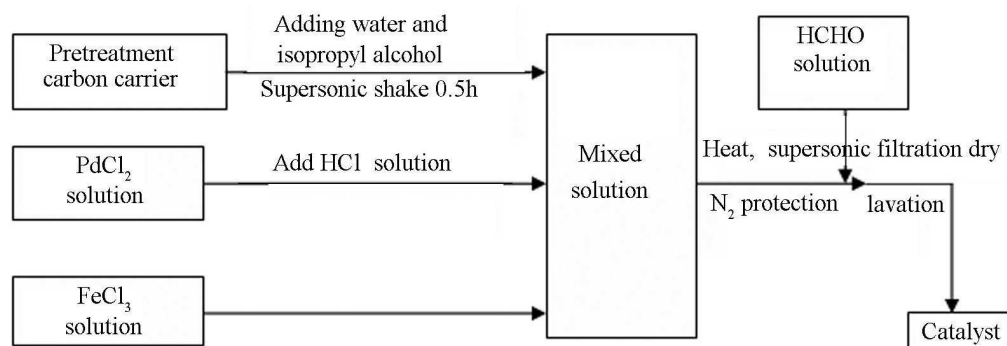


图 1 Pd-Fe/C 催化剂制备实验流程图

Fig. 1 Scheme for preparation of Pd-Fe/C catalyst

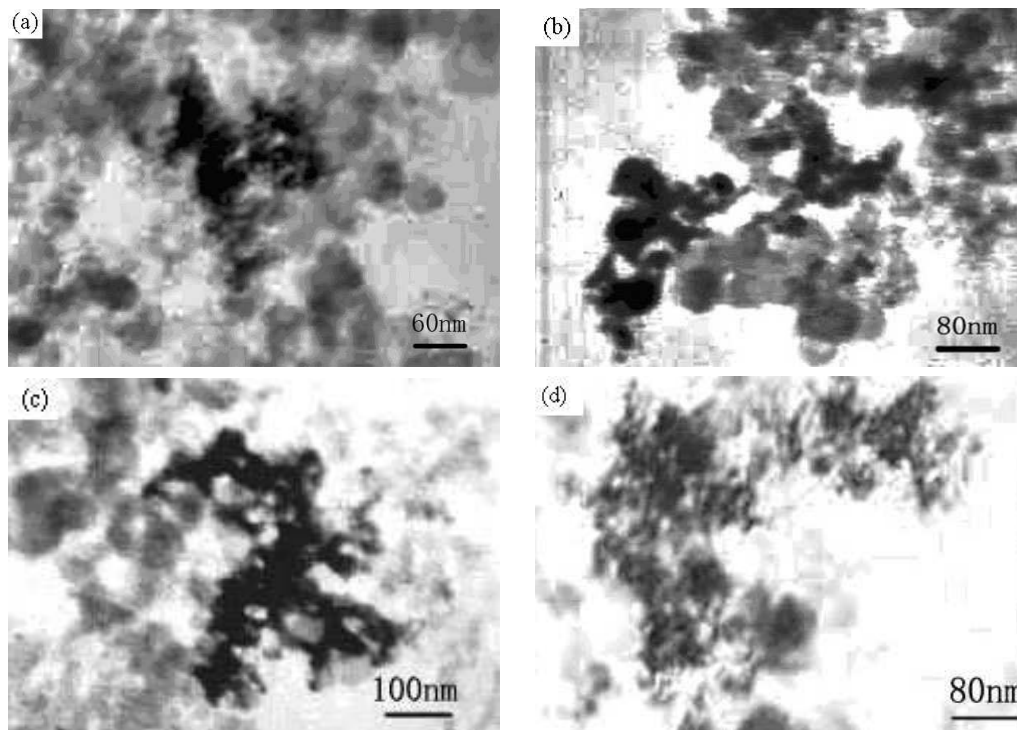


图 2 Pd/C 催化剂和三种不同比例催化剂的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of different catalysts

(a) Pd/C; (b) Pd-Fe/C(1:1); (c) Pd-Fe/C(2:1); (d) Pd-Fe/C(1:2)

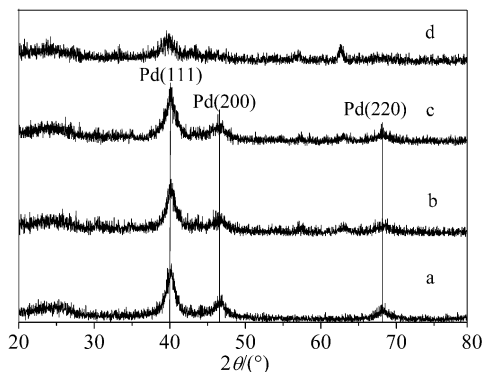


图 3 Pd/C 催化剂和三种不同比例催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different catalysts

a: Pd/C; b: Pd-Fe/C(1:1); c: Pd-Fe/C(2:1); d: Pd-Fe/C(1:2)

C(1:1) 催化剂中金属粒子的平均粒径为 3.7nm, Pd-Fe/C(2:1) 中金属粒子的平均粒径为 4.3nm, Pd-Fe/C(1:2) 中金属粒子的平均粒径为 4.5nm, 平均粒径小, 粒子分布越均匀。

### 3.3 电化学性能测试分析

图 4 为 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂电极在 0.5mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的循环伏安曲线。从图中可以看出, 几种催化剂的峰形相似, 在正扫的过程中, 出现两个峰, 电势低于 -0.1V 时出现的第一个峰, 对应于金属催化剂表面溶解氢的氧化过程, 电势在 -0.1~0.1V 时出现第二个峰, 对应于化学吸收氢的氧化过程。相对在负扫的过程中, 以上的两个电位

范围内同样出现了两个峰, 分别对应的是氢的吸附和吸收峰。而在 0.3~0.8V 的电位范围内的一对氧化还原峰是金属催化剂的氧化还原峰。观察曲线还可以看出, 四种催化剂电极上的氢的解离吸附峰的峰电流和吸收峰的大小顺序均为: Pd-Fe/C(1:1) > Pd-Fe/C(2:1) > Pd/C > Pd-Fe/C(1:2), 这表明掺杂 Fe 后的各个催化剂电极上的电化学活性面积不同, 这是由于各个催化剂金属粒子的平均粒径大小不同, 粒径越小比表面积越大, 则活性越强。

图 5 为 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂电极在 0.5mol/L  $H_2SO_4$ +0.5mol/L  $HCOOH$  溶液中的循环伏安曲线。从图中可见, 在每条循环伏安曲线中都有 1 个正向扫描的氧化峰和 1 个负向扫描的氧化峰, 并且其对应的氧化峰峰电位基本相同, 如 4 个正向扫描的氧化峰峰电位都位于 0.17V 左右, 表明催化剂中颗粒的平均粒径对峰电位基本上没有影响, 但却对峰电流有较大影响。如在 Pd-Fe/C(1:1) 催化剂电极上, 电位正向扫描时的氧化峰峰电流为 6.63mA/cm<sup>2</sup>, 而在 Pd-Fe/C(2:1) 和 Pd-Fe/C(1:2) 的催化剂电极上, 它们分别为 5.17mA/cm<sup>2</sup> 和 2.70mA/cm<sup>2</sup>, 在 Pd/C 上则为 3.49mA/cm<sup>2</sup>, 这也说明 Fe 的适当加入提高了 Pd/C 催化剂的催化性能。

从图中可以看出, Pd-Fe/C(1:1) 催化剂对甲酸的电催化活性要比另外两种比例的催化剂高,

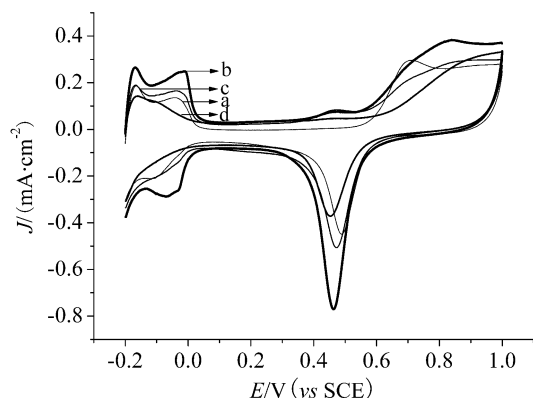


图4 Pd/C 催化剂和三种不同比例催化剂在 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms curves of different catalysts in electrolytes of 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

a: Pd/C; b: Pd-Fe/C(1:1); c: Pd-Fe/C(2:1); d: Pd-Fe/C(1:2)

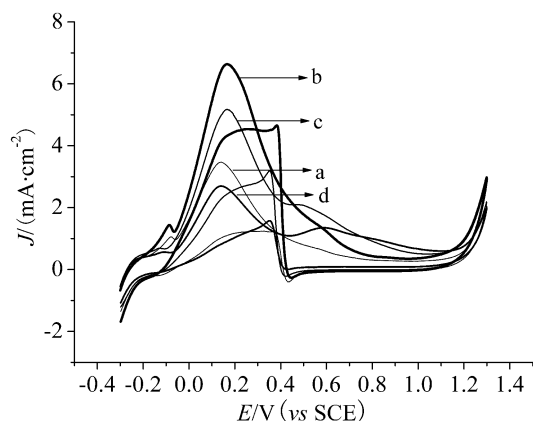


图5 Pd/C 催化剂和三种不同比例催化剂在 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.5mol/L  $\text{HCOOH}$  溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic Voltammograms curves of different catalysts in electrolytes of 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.5mol/L  $\text{HCOOH}$

a: Pd/C; b: Pd-Fe/C(1:1); c: Pd-Fe/C(2:1); d: Pd-Fe/C(1:2)

说明在适量加入过渡元素的前提下, 催化剂金属粒子平均粒径越小, 催化效果越好, 我们认为: Fe 是缺电子过渡金属元素, 且本身有磁性, 与 Pd 形成合金后可改变 Pd 的电子因素, 增加 Pd 的 4d 空穴, 更易接受  $\text{O}_2$  的  $\pi$  电子形成吸附键, 提高催化性能. 但 Fe 的过量加入反而会破坏上述协同效应. 至于未掺杂 Fe 的 Pd/C 催化剂粒径虽然是最小的, 而活性并不是最高, 也证明了协同电子效应的观点.

以前研究发现, 在 Pt/C 催化剂电极上甲酸的正向扫描氧化峰峰电位为 0.45V<sup>[19]</sup>, 远正于我们在此制备的 Pd-Fe/C 催化剂的 0.17V, 表明 Pd-Fe/C 合金催化剂对甲酸氧化的电催化活性要远高于 Pt/C 催化剂.

## 4 结论

采用浸渍还原法, 用 Fe 作为掺杂元素, 制备了不同比例的 Pd-Fe/C 催化剂, 采用 TEM、XRD 对其进行了表征, 结果显示: 催化剂粒子在载体上分布均匀, 粒径 <5nm, Fe 的加入改变了 Pd/C 催化剂的晶体结构, 与 Pd 相互作用形成了合金. 最后用循环伏安等手段, 测试考察了三个不同比例的 Pd-Fe/C 催化剂和 Pd/C 催化剂对氢和甲酸的电催化氧化性能, 结果表明: 在相同的峰值电位下, Pd-Fe/C(1:1) 和 Pd-Fe/C(2:1) 合金催化剂的电流密度分别为 6.63mA/cm<sup>2</sup> 和 5.17mA/cm<sup>2</sup>, 均大于 Pd/C 催化剂的 3.49mA/cm<sup>2</sup>, 而 Pd-Fe/C(1:2) 催化剂的电流密度为 2.70mA/cm<sup>2</sup>, 则小于 Pd/C 催化剂. 表明 Fe 的适当加入提高了 Pd/C 催化剂的催化性能, 且 Pd:Fe 原子比为 1:1 时催化性能最好. 当 Pd:Fe 为 1:2, 即 Fe 含量过多时, 其催化性能比不上 Pd/C 催化剂.

## 参考文献

- [1] 陆天虹. 科学中国人, 2005, (1): 51-51.
- [2] Zhu Y M, Ha S Y, Masel R I. *J. Power Sources*, 2004, **130** (1/2): 8-14.
- [3] Tamizhmani G, Gapuano G A. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **14** (4): 968-970.
- [4] Shim J, Yoo D K, Lee J S. *Electrochimica Acta*, 2000, **45** (12): 1943-1951.
- [5] Xiong L, Kannan A M, Manthikam A, et al. *Electrochem. Commun.*, 2002, **4** (11): 898-903.
- [6] Neergat M, Shukla A K, Gandhi K S. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, **31** (4): 373-378.
- [7] 李长志, 文纲要, 张颖, 等. 电源技术, 1998, **22** (5): 201-203.
- [8] Lee K, Savadogo O, Ishihara A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (1): A20-A24.
- [9] Savadogo O, Lee K, Oishi K, et al. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6** (2): 105-109.
- [10] Shao M H, Sasaki K, Adzic R R. *Journal of American Chemical Society*, 2006, **128** (7): 3526-3527.
- [11] Mustain W E, Kepler K, Prakash J. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8** (3): 406-410.
- [12] 张萍, 潘牧, 袁润章, 等. 中国有色金属学报, 2004, **7** (14): 1156-1161.
- [13] 魏子栋, 郭鹤桐, 唐致远. 催化学报, 1995, **16** (2): 141-144.
- [14] Tamizhmani G, Gapuano G A. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **14** (4): 968-970.
- [15] Joongpyo S, YOO D Y, LEE J S. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**: 1943-1951.
- [16] Mukerjee S, Srinivasan S, Soriaga P M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (5): 1409-1422.
- [17] Audo C, Lambert J F, Che M. *Catal. Today*, 2001, **65** (2-4): 157-162.
- [18] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N J. *J. Catalysis*, 1995, **154** (1): 98-106.
- [19] 袁青云, 唐亚文, 周益明, 等. 南京师大学报(自然科学版), 2004, **27** (1): 48-50.