

Electrocatalytic Performance of Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Carbon Supported Pd Catalysts for Formic Acid Oxidation

Qifeng Tian^{1,2}, Bo Fu^{1,2}

¹Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²Green Chemical Process Key Laboratory of Ministry of Education, Wuhan Hubei

Email: 451045796@qq.com

Received: Mar. 29th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

Nitrogen and phosphorus co-doped Vulcan XC-72 carbon support (C-NP-800) was prepared by calcining under 800°C. Nitrogen and phosphorus co-doped carbon supported Pd catalyst (Pd/C-NP-800) was synthesized by an improved liquid reduction method. The catalytic activity of the formic acid oxidation was investigated by physical characterization including XRD, XPS, EDS, TEM and Raman and electrochemical method of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results showed that the carbon supported palladium catalyst doped with nitrogen and phosphorus had smaller particle size of Pd, higher activity and stability for formic acid electrocatalytic oxidation, and stronger resistance to CO poisoning.

Keywords

Nitrogen and Phosphorus Co-Doped, Pd Metal Particle, Formic Acid, Electrocatalytic Oxidation

氮磷双掺杂碳负载钯催化剂的制备及其对甲酸电催化氧化性能

田琦峰^{1,2}, 付博^{1,2}

¹武汉工程大学, 湖北 武汉

²绿色化工教育部重点实验室, 湖北 武汉

Email: 451045796@qq.com

收稿日期: 2018年3月29日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

在800℃高温焙烧下制备了氮磷双掺杂的Vulcan XC-72碳载体(C-NP-800), 并通过改进的液相浸渍还原法制备了氮磷掺杂碳负载钯催化剂(Pd/C-NP-800)。通过XRD、XPS、EDS、TEM和Raman物理表征及循环伏安法和计时电流法等电化学方法对其电催化氧化甲酸性能进行测试。结果表明, 氮磷掺杂的碳负载钯催化剂有更小的Pd金属粒子粒径, 对甲酸电催化氧化活性和稳定性均有提高, 抗CO中毒能力也有所增强。

关键词

氮磷掺杂, Pd金属粒子, 甲酸, 电催化氧化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

直接甲酸燃料电池(DFAFC)由于其无毒、价格相对低廉、来源丰富、储存和运输方便等优点, 受到人们广泛关注[1] [2] [3]。大量文献报导, Pd是甲酸氧化很好的催化剂, 因为Pd对H的吸附、脱附具有很高的活性, 易使甲酸通过直接途径氧化[4]。近年来, 对于甲酸在Pd基复合催化剂上氧化的研究越来越多。目前, 研究最多的就是碳负载钯催化剂(Pd/C), 然而, Vulcan XC-72 炭黑在酸性环境下, 抗腐蚀能力较差, Pd纳米粒子容易团聚而从表面脱落, 使其催化活性和稳定性降低[5]。因此, 研究人员利用元素掺杂的方法来改进载体, 提高催化剂的催化活性和稳定性。有关元素掺杂炭材料目前研究最广泛的就是氮原子掺杂[6], 一方面, 因为氮原子与碳原子原子半径相似, 在元素周期表中处于碳原子相邻位, 理论上可以取代碳晶格中的碳原子; 另一方面, 氮原子与碳原子的电负性差异较大, 当氮原子取代碳原子晶格中的某个碳原子进入碳基体后, 会改变碳晶格原有的电子云密度分布, 进而改变材料的性质。此外, Tian [7]等发现, 引入磷原子能降低Pd的3d电子密度, 能促使甲酸电催化氧化按照直接途径进行, 减少CO中毒, 提高催化剂的活性和稳定性。

然而, 单元素的掺杂已经得到了广泛的研究, 人们已经不再单纯的追求掺杂含量的提高, 而开始研究双掺杂催化剂的效果, 期待双掺杂的协同效应能对催化剂有更显著的提升。大部分实验进行双掺杂都是采用两步合成, 实验过程较为复杂。本实验采用一种简单有效的方法, 以六氯环三聚磷腈(HCCP)和Vulcan XC-72 混合焙烧制备氮磷共掺杂的活性炭。HCCP既可作为氮源也能作为磷源, 由于P-Cl键更容易断裂, 氯原子很容易从整个系统离去, 不会掺杂到实验样品里[8]。因此, 通过一种化合物即可同时得到氮磷双掺杂碳载体, 既能简化实验步骤、降低成本, 还能更好的调控原子分布, 使之均匀分散, 更好得提升催化剂性能。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

Vulcan XC-72 炭黑, 美国 Cabot 公司; Nafion 溶液(质量分数 5%), 美国 Aldrich 化学公司; 六氯环三聚磷腈(HCCP)、甲酸(HCOOH)、硫酸(H₂SO₄)、硼氢化钠(NaBH₄)、碳酸钠(Na₂CO₃)等均为分析纯; 氮

气、一氧化碳, 武汉祥云公司; 三次蒸馏水。

CHI600 型电化学分析仪, 美国 CHI 仪器公司; 常规三电极体系电解池; D8 型 X-射线衍射仪, 靶电压 40 kV, 电流 40 mA, 石墨单色器滤波, $\text{CuK}\alpha$ 射线源, 波长 0.15418 nm, 德国 Advance 公司; 100 kV TEM-1011 型分析型透射电子显微镜, 日本电子公司; Jobin-Yvon T64000 型光谱仪, He-Cd 激光光源, 激发波长 325 nm; VG Multilab 2000 型 X-射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司。

2.2. 氮磷掺杂的碳载体制备

分别称取 0.2 g Vulcan XC-72 和 2 g 的六氯环三聚磷腈(HCCP)在研钵中均匀混合, 研磨成粉末后放置于管式炉中氮气氛围下 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2 h, 升温速率 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 待温度降至室温后即得到氮磷掺杂的碳载体, 记做 C-NP-800。

2.3. 氮磷掺杂的碳载体负载钯催化剂的制备

采用改进的液相还原法制备氮磷掺杂的碳载体负载钯催化剂。实验步骤如下: 称取 80 mg 的 Vulcan XC-72 和上述制备所得的 C-NP-800 置于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 3.76 mL 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PdCl_2 溶液后再加入 20 mL 超纯水, 超声 30 min 后搅拌 12 h, 然后用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液调 pH 至 8~9, 再逐滴滴加提前在低温条件下新鲜配置的 10 mL 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼氢化钠溶液, 然后继续搅拌 4 h 后, 过滤洗涤直至洗出液无氯离子存在(AgNO_3 溶液检测), 最后将所制得的催化剂置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h。制得的催化剂分别标记为 Pd/C 和 Pd/C-NP-800。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 表征

图 1 是 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的 XRD 图谱。在 2θ 为 25 $^{\circ}$ 处归属于 C(002) 的晶面衍射峰, 在 39.8 $^{\circ}$ 、

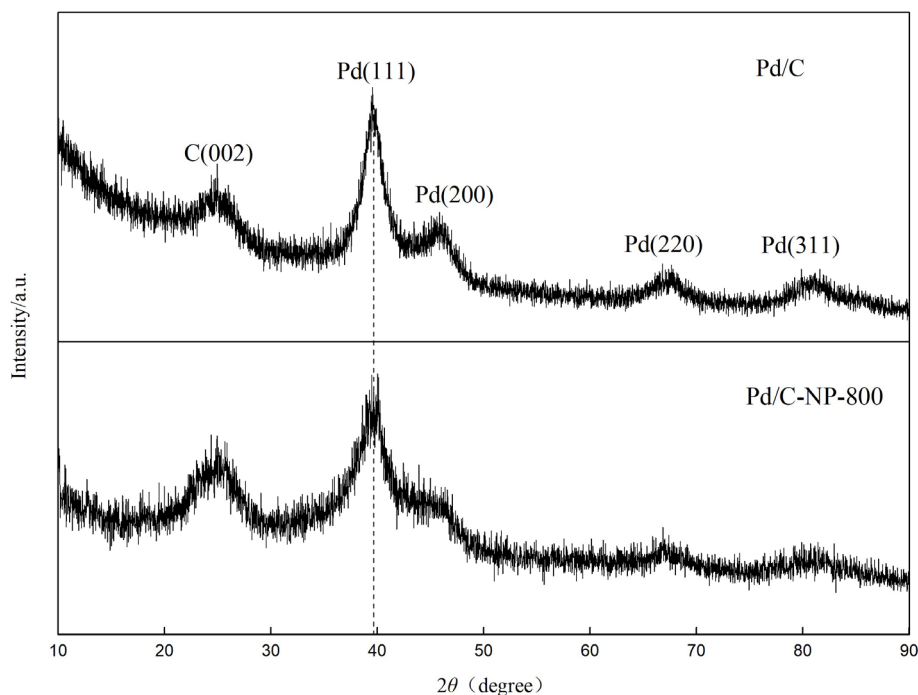


Figure 1. XRD patterns of Pd/C and Pd/C-NP-800 catalysts

图 1. Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的 XRD 图谱

46.2°、67.4°和 81.6°处分别对应心立方晶体 Pd 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。从图中可以看出 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的 Pd 峰没有明显的区别, 这表明氮和磷的加入对 Pd 的晶体结构几乎没有影响。

3.2. 载体 EDS 表征

图 2 为氮磷掺杂的碳载体 C-NP 的 EDS 能谱图, 从图中可以看到只有 N, O, P 三种元素都掺杂进入了碳载体。由于六氯环三聚磷腈(HCCP)中的 P-Cl 键很容易断裂, 经过高温焙烧后, Cl 几乎没有进入到碳载体里, 所以能谱图上检测不到 Cl 元素。

3.3. 载体 SEM 表征

图 3 是焙烧得到的 C-NP-800 载体的 SEM 和 element-mapping 图。(a)和(b)分别是 C-NP-800 载体的 HRSEM 图, (c)、(d)、(e)和(f)分别是 N、P、O 和 C 元素 mapping 图, 进一步证实了氮磷掺杂进入碳载体。

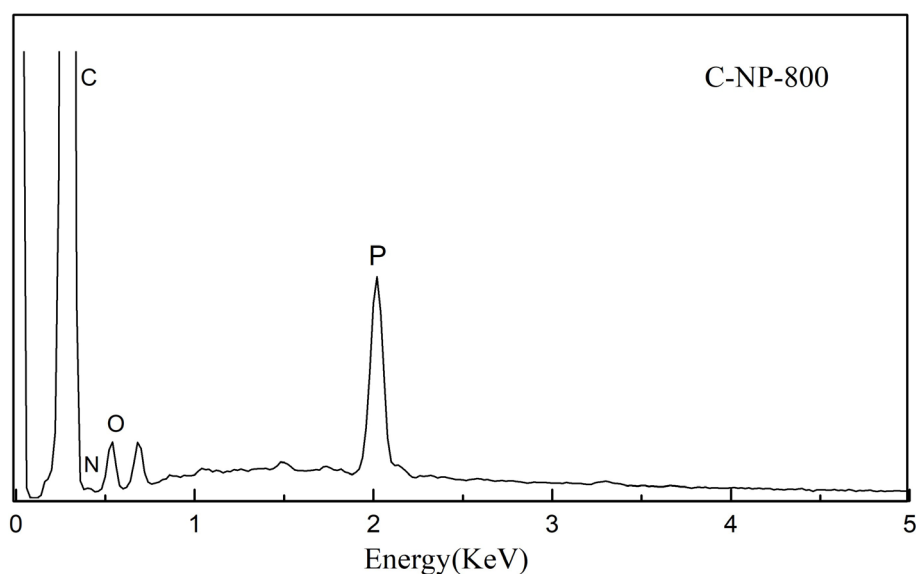
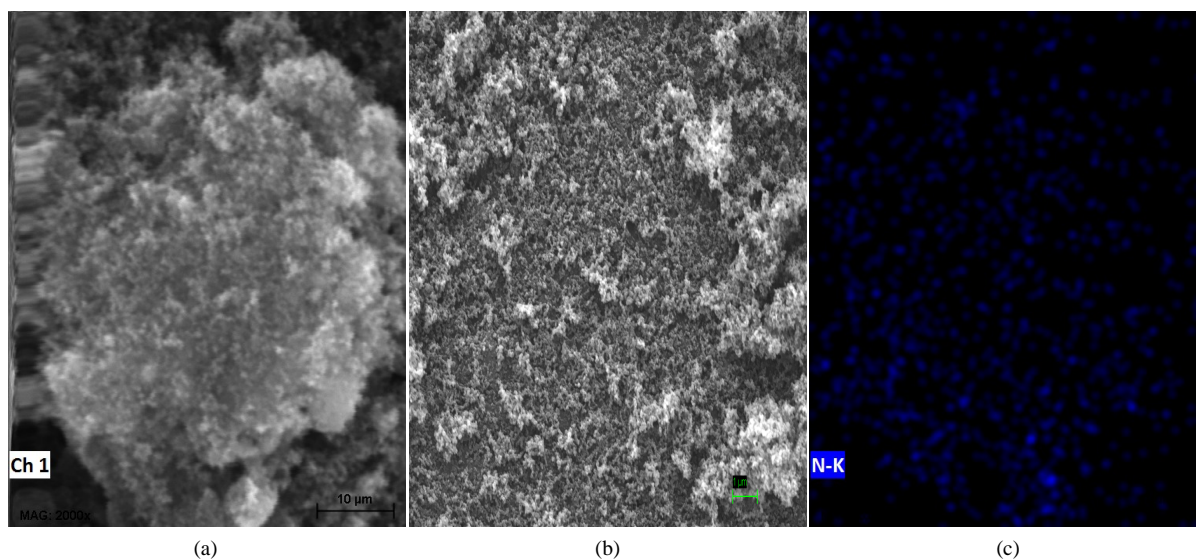


Figure 2. The EDS spectrum of C-NP-800 support

图 2. C-NP-800 载体的 EDS 图谱



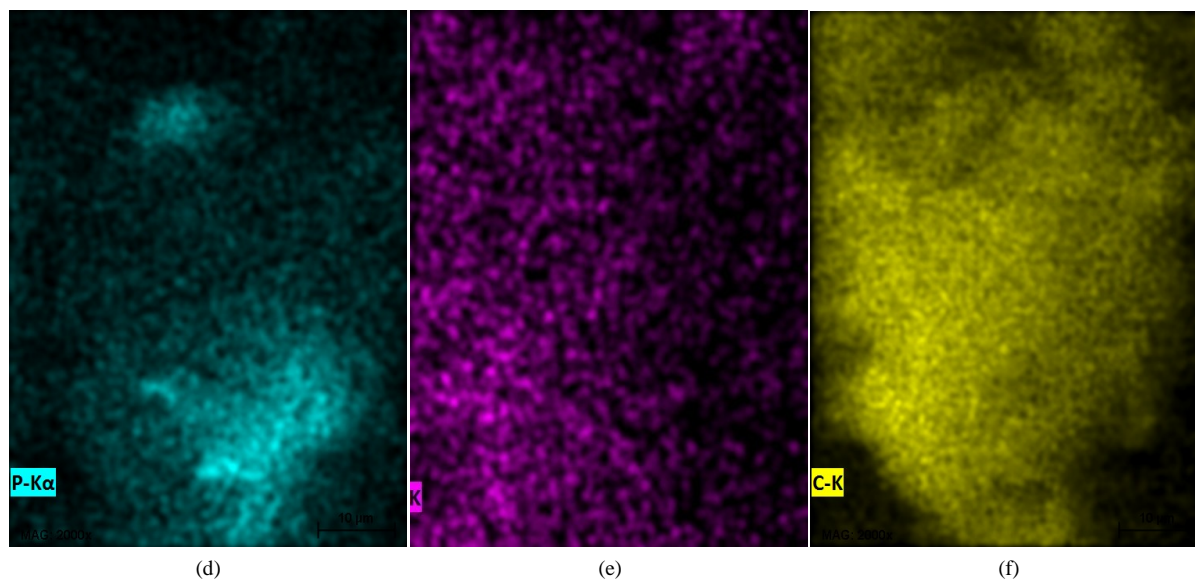


Figure 3. HRSEM images of C-NP-800 support (a) and (b) corresponding elemental mapping of N(c), P(d), O(e) and C(f)
图 3. C-NP-800 载体表面 SEM 图(a)和(b), 及其对应的 N(c)、P(d)、O(e)和 C(f)element mapping 图

3.4. TEM 表征

图 4 分别为 Pd/C(a1 和 a2)和 Pd/C-NP-800(b1 和 b2)两种催化剂的 TEM 和 Pd 粒子粒径分布直方图。从图中可以得到 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的平均粒径分别为 4.46 nm 和 3.47 nm。并且可以发现 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的粒径分布大致范围分别在 2.0~7.2 和 2.3~4.8 nm, Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子出现了明显的团聚现象。由此可知, 氮磷掺杂能够促进更小的、分布更均匀的 Pd 粒子生成。

3.5. Raman 表征

图 5 为 Vulcan XC-72 和 C-NP-800 载体的拉曼光谱。从图中可以看出, 所有样品都有两个很强的峰, 分别位于 1580 cm^{-1} 和 1340 cm^{-1} 附近的特征峰, 分别对应载体的 G 峰和 D 峰。G 带峰源于石墨六角炭网结构的面内晶格振动, 对应碳 sp^2 结构特征峰, 反应碳结构的有序程度; D 带峰是石墨片层边缘炭和含微变结构的石墨微晶的拉曼谱峰, 对应碳的 sp^3 结构特征峰, 反应碳结构的无序(缺陷)程度。一般用 D 带峰和 G 带峰的强度比值来量化碳材料中石墨化程度的高低, I_D/I_G 比值越小, 石墨化程度越高。从图中可知, Vulcan XC-72 和 C-NP-800 载体的 I_D/I_G 值分别为 1.26 和 1.08。另外 Vulcan XC-72 和 C-NP-800 载体的 G 峰分别位于 1592 cm^{-1} 和 1582 cm^{-1} , 说明掺杂氮磷后的碳载体 G 峰蓝移了 10 cm^{-1} 。

3.6. XPS 表征

如图 6 所示, a 为 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂中 Pd 3d 的 XPS 图谱。通过拟合, 每个催化剂的 Pd 3d 信号峰可以分为两对峰, 分别对应 Pd 和 Pd(II)。Pd/C 催化剂中 Pd 的结合能为 335.5 eV, Pd/C-NP-800 催化剂中 Pd 的结合能为 335.7 eV。可以发现, 引入 P 元素, 使得催化剂中的 Pd 的结合能发生正移。Pd 结合能正移有利于促进甲酸氧化, 可能因为金属 Pd 与含磷载体间强烈的相互作用[7]。b 为 C-NP-800 载体中 P 2p 的 XPS 图谱。P 2p 信号峰在 131.5 eV 和 132.8 eV, 这两对峰分别对应 P-C 和 P-O 键的峰, 进一步证实 P 元素掺杂到碳载体里。c 为 C-NP-800 载体中 N 1s 的 XPS 图谱。可以看出 N 1s 没用明显的信号峰, 可能因为 N 元素在焙烧过程中大部分从外表面挥发, 残余在碳载体表面上的含量很低。

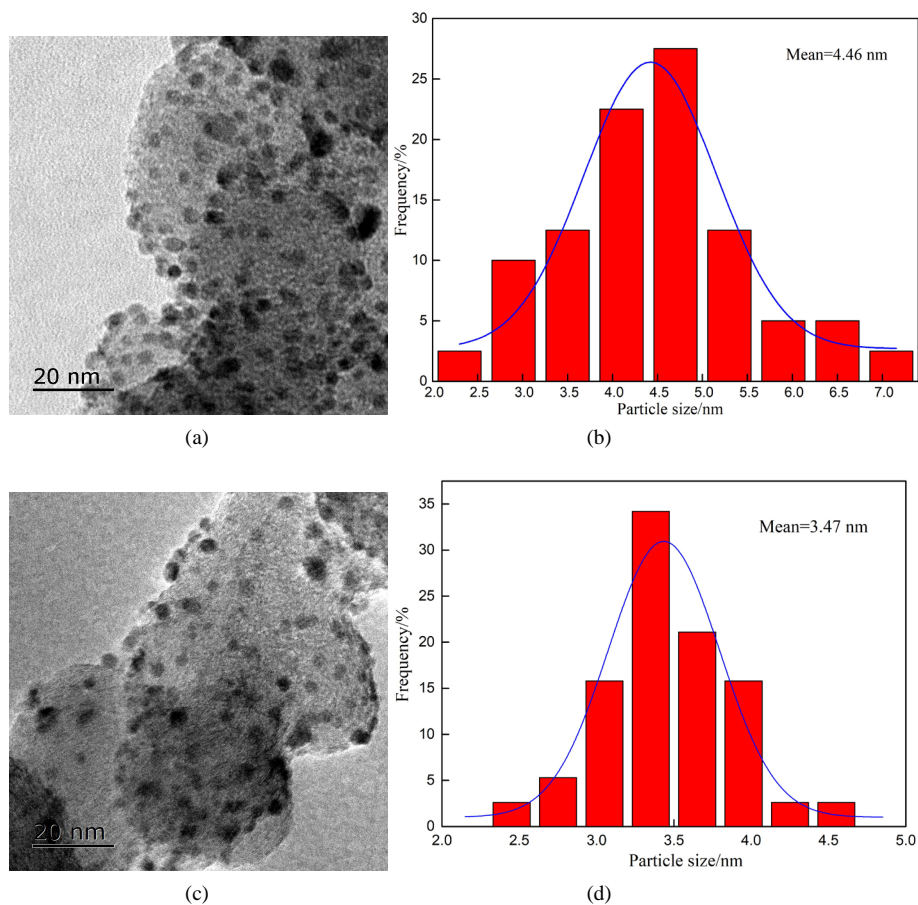


Figure 4. Typical TEM images and corresponding particle size distribution histograms of Pd/C (a1 and a2) and Pd/C-NP-800 (b1 and b2) catalysts

图 4. Pd/C(a1 和 a2)和 Pd/C-NP-800(b1 和 b2)催化剂的 TEM 图及对应的粒径分布直方图

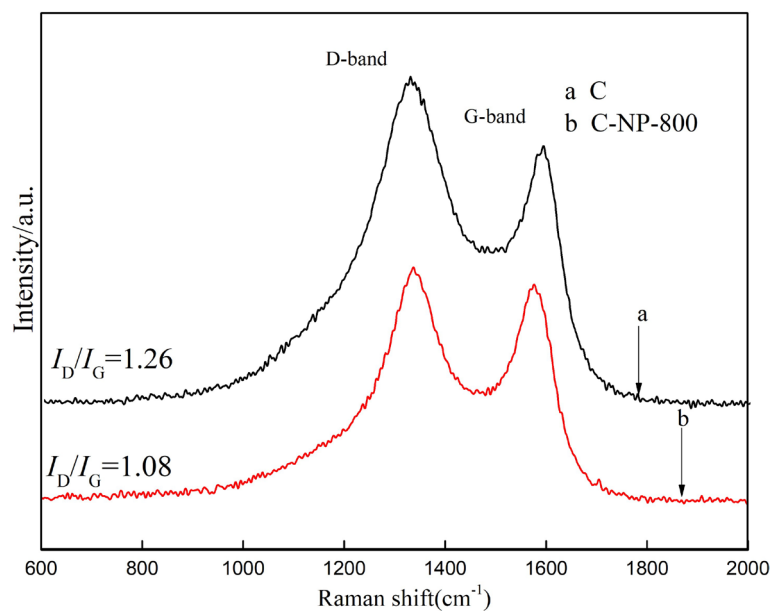


Figure 5. Raman spectra of Vulcan XC-72 and C-NP-800 supports

图 5. Vulcan XC-72 和 C-NP-800 载体的 Raman 谱图

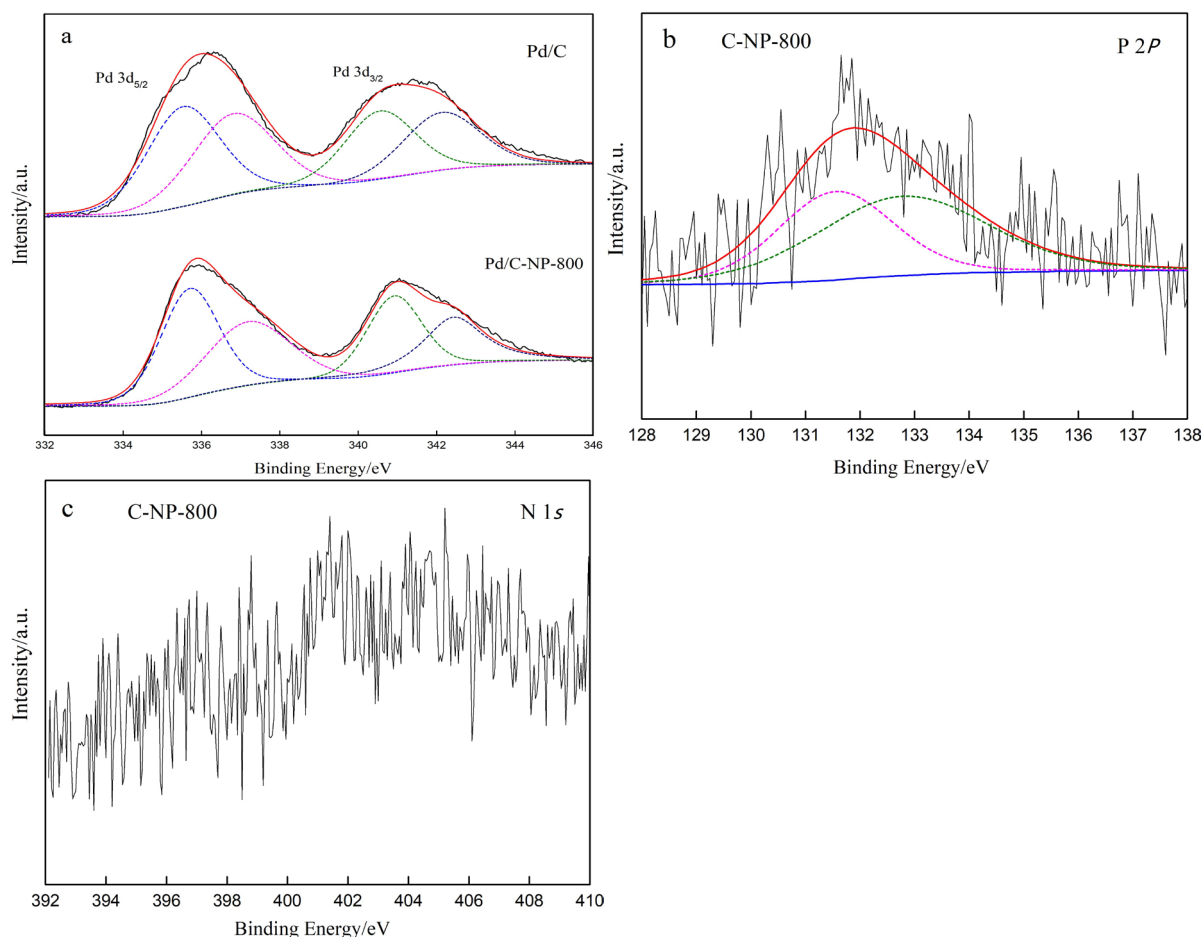


Figure 6. XPS spectra of Pd 3d for Pd/C and Pd/C-NP-800 catalysts (a), P 2p region for C-NP-800 support (b), N 1s region for C-NP-800 support (c)

图 6. Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的 Pd 3d XPS 图谱(a), C-NP-800 载体中 P 2p XPS 图谱(b)和 C-NP-800 载体中 N 1s XPS 图谱(c)

3.7. CO 测试

图 7 是 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂电极在扫描速度为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时以 H_2SO_4 为电解液的 CO-stripping 图。可以从图中发现 Pd/C-NP-800 和 Pd/C 催化剂的 CO 溶出峰电位分别为 781 和 798 mV, 掺杂氮磷的碳载钯催化剂的 CO 溶出氧化峰电位负移了 17 mV, 表明了 CO 在 Pd/C-NP-800 表面更容易被氧化。因此氮磷掺杂催化剂具有优异的抗 CO 中毒能力。并且可以计算出 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的比表面活性面积(ECSA)分别为 52.72 和 $66.60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3.8. CV 测试

图 8 是 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的循环伏安曲线。从图中可以看出 Pd/C-NP-800 的峰电流密度为 $10.19 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, Pd/C 的峰电流密度为 $6.20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 很明显, 引入氮磷的碳载钯催化剂有着更高的峰电流密度, 意味着更高的电催化活性。这可能是由于 N、P 的协同作用及其对碳载体的共轭作用, 并且 Pd/C-NP-800 催化剂有比 Pd/C 更大的电化学比表面积, 能负载的 Pd 粒子更多, 活性的提升更大。此外, Pd/C-NP-800 的起始氧化电位相对于 Pd/C 催化剂负移了 22 mV, 表明 Pd/C-NP-800 催化剂对甲酸电催化氧化更容易进行。基于上述结果, 表明引入氮磷两种元素能提高催化剂对甲酸电催化氧化的活性。

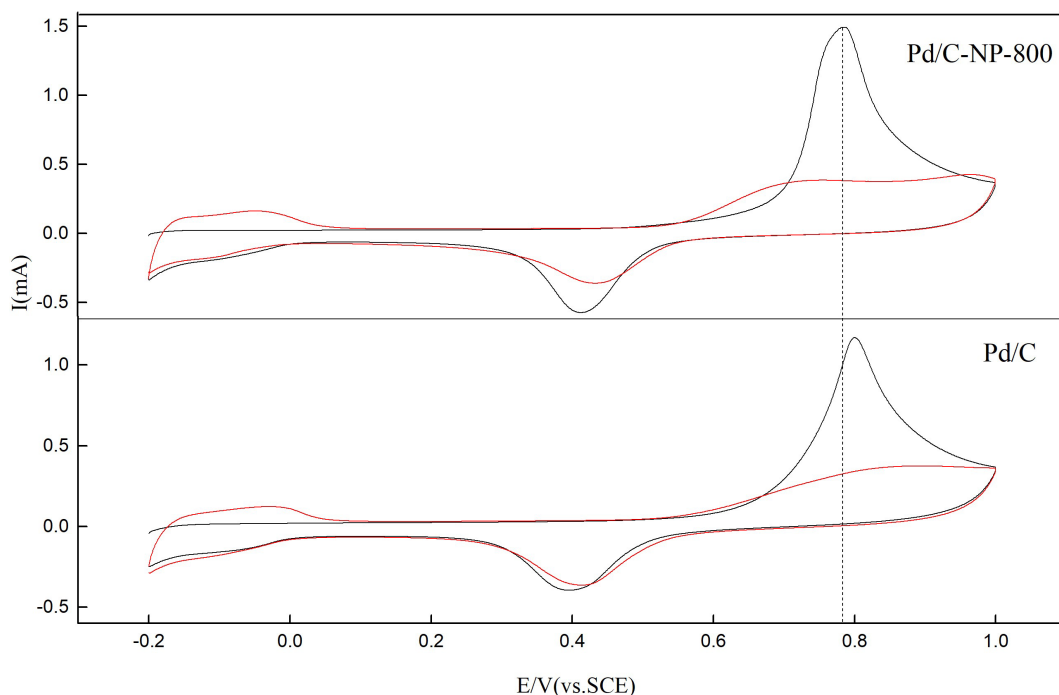


Figure 7. CO-stripping voltammograms on Pd/C and Pd/C-NP-800 catalysts in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 7. Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸中的 CO 溶出曲线, 扫速为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

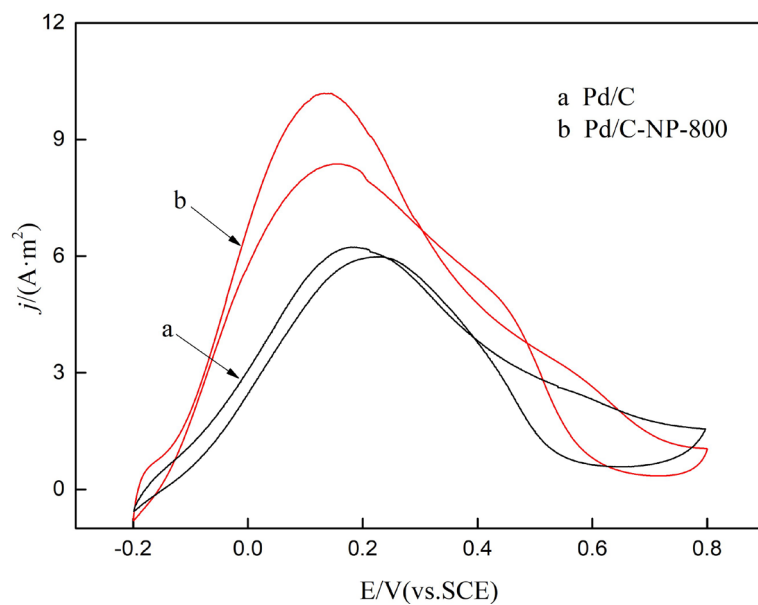


Figure 8. Cyclic voltammograms of formic acid oxidation on the Pd/C and Pd/C-NP-800 catalysts in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ solution with a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 8. Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中对甲酸氧化的循环伏安曲线, 扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3.9. CA 测试

图 9 是 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的计时电流曲线, 本实验利用计时电流法对催化剂的稳定性进行

进行测试。从图中可以看出, 在 3600 s 后, Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的电流密度为 0.11 和 1.69 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。取 3600 s 的电流(I_{3600})和 10 s 的电流(I_{10})比值来评价催化剂的稳定性。经计算得到 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的 I_{3600}/I_{10} 比值为 1.86% 和 15.32%, Pd/C-NP-800 的电流保持率是 Pd/C 催化剂的 8.24 倍。由此得出, 经过氮磷掺杂的碳载钯催化剂能提高对甲酸电催化氧化的稳定性, 这些都归因于氮和磷的协同作用。

3.10. EIS 测试

图 10 是 Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的电化学阻抗图及其等效电路图。通过等效电路拟合计算, Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的等效电阻分别为 157.6 ohm 和 59.7 ohm。说明 Pd/C-NP-800 催化剂的表面电荷

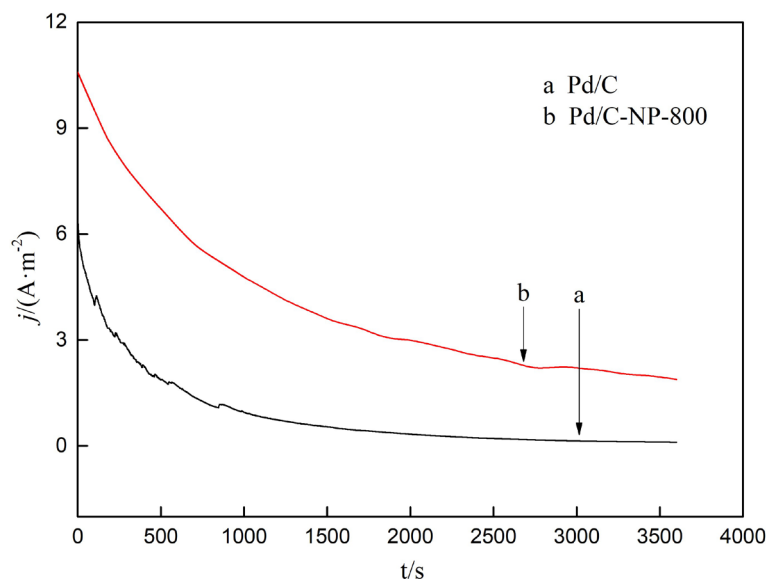


Figure 9. Chronoamperometric curves of Pd/C and Pd/C-NP-800 catalysts in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ solution

图 9. Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中对甲酸氧化的计时电流曲线

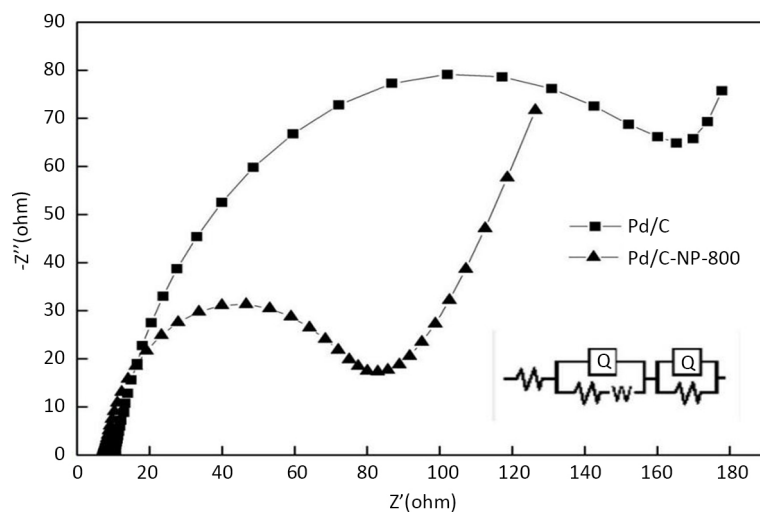


Figure 10. Nyquist plots of EIS for Pd/C and Pd/C-NP-800 catalysts in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$

图 10. Pd/C 和 Pd/C-NP-800 催化剂的电化学阻抗谱

转移阻力更小, 导电性更好。高温焙烧使得 C-NP-800 载体石墨化程度变高, 导电性能提高, 有助于电荷的转移。由于氮磷的协同作用, Pd/C-NP-800 催化剂表现出更小的阻抗, 意味着更高的电导率。

4. 结论

本实验以六氯环三聚磷腈(HCCP)作为氮源和磷源, 经过焙烧和改进的液相还原法制备了氮磷掺杂的碳负载钯催化剂 Pd/C-NP-800。通过电化学测试发现, 对于甲酸的电催化氧化, 掺杂氮磷的催化剂在活性及稳定性方面均有显著的提高并且表现出良好的抗 CO 中毒能力及电荷传输能力。通过物理表征发现, Pd/C-NP-800 催化剂的 Pd 粒子有更小的粒子尺寸并且在碳载体上能较为均匀的分布, 小粒径高分散的 Pd 粒子直接影响了甲酸电催化氧化的活性及稳定性。这可能是因为氮磷双掺杂能起到协同效应, 并且氮原子的引入可以增加载流子的浓度有助于氧还原反应; 另一方面, 磷元素有着比氮元素更强的 n 型掺杂效果[9]。所以氮磷掺杂的催化剂对甲酸电催化氧化性能有明显的提高。

致 谢

感谢武汉工程大学、绿色化工教育部重点实验室提供的实验场地以及科研资源, 感谢课题组各老师的悉心教导以及对于本文的批评指正。

参考文献

- [1] Larsen, R., Ha, S., Zakzeski, J., *et al.* (2006) Unusually Active Palladium-Based Catalysts for the Electrooxidation of Formic Acid. *Journal of Power Sources*, **157**, 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.066>
- [2] Luo, Y., Li, H., Chen, T., *et al.* (2013) Effect of Pd Ions in Electrolyte on Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Pd Catalyst for Oxidation of Formic Acid. *Electrochimica Acta*, **87**, 839-843. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.018>
- [3] Rhee, Y.-W., Ha, S.Y. and Masel, R.I. (2003) Crossover of Formic Acid through Nafionmembanes. *Journal of Power Sources*, **117**, 35-38. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00352-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00352-5)
- [4] Tateishi, N., Yahikozawa, K., Nishimura, K., *et al.* (1991) Electrochemical Properties of Ultra-Fine Palladium Particles for Adsorption and Absorption of Hydrogen in an Aqueous HClO₄ Solution. *Electrochimica Acta*, **36**, 1235-1240. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85114-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85114-M)
- [5] Yuan, X., Ding, X.L., Wang, C.Y., *et al.* (2013) Use of Polypyrrole in Catalysts for Low Temperature Fuel Cells. *Energy & Environmental Science*, **6**, 1105-1124. <https://doi.org/10.1039/c3ee23520c>
- [6] Wood, K.N., O'Hayre, R. and Pylypenko, S. (2014) Recent Progress on Nitrogen/Carbon Structures Designed for Use in Energy and Sustainability Applications. *Energy & Environmental Science*, **7**, 1212-1249. <https://doi.org/10.1039/C3EE44078H>
- [7] Li, J., Tian, Q., Jiang, S., *et al.* (2016) Electrocatalytic Performances of Phosphorus Doped Carbon Supported Pd Towards Formic Acid Oxidation. *Electrochimica Acta*, **213**, 21-30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.041>
- [8] Liu, C., Yan, H., Feng, S., *et al.* (2014) Hyperbranched Cyclotriphosphazene Polymer-Grafted Graphene with Amphiphaticity. *Chemistry Letters*, **43**, 1263-1265. <https://doi.org/10.1246/cl.140246>
- [9] Some, S., Kim, J., Lee, K., *et al.* (2012) Highly Air-Stable Phosphorus-Doped n-Type Graphene Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, **24**, 5481-5486. <https://doi.org/10.1002/adma.201202255>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2574-4127，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：cc@hanspub.org