

改进液相还原法制备的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电能

陈 滢¹ 唐亚文¹ 高 颖² 陆天虹^{*1}

(¹ 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(² 哈尔滨师范大学理学院化学系, 哈尔滨 150080)

摘要: 用液相还原法制备炭载 Pd(Pd/C) 催化剂时, 先用 Na_2CO_3 调节溶液 pH 值至 8~9, 然后加入还原剂还原 PdCl_2 , 由于 PdCl_2 能与 Na_2CO_3 形成配合物, 降低了得到的 Pd 粒子聚集倾向, 使制得的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度都较小, 分别为 3.57 nm 和 1.37。而没有加 Na_2CO_3 制得的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度均较大, 分别为 21.0 nm 和 6.29。因此, 用加 Na_2CO_3 制得的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性均要优于没有加 Na_2CO_3 时制得的 Pd/C 催化剂。因此, 本文提出的改进的液相还原法既保持了制备 Pd/C 催化剂的简单性, 又能得到性能很好的 Pd/C 催化剂。

关键词: 甲酸; 直接甲酸燃料电池; 炭载钯催化剂; 碳酸钠

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)04-0560-05

Electrocatalytic Performance of Pd/C Catalyst Prepared with Improved Liquid Phase Reduction Method for Oxidation of Formic Acid

CHEN Ying¹ TANG Ya-Wen¹ GAO Ying² LU Tian-Hong^{*1}

(¹ School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(² Department of Chemistry, College of Physical and Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

Abstract: The electrocatalytic performance of the Pd/C catalyst prepared with the improved liquid phase reduction method was investigated using the electrochemical, X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy(TEM), ultraviolet visible (UV-Vis) absorption spectroscopy. It is found that when the Pd/C catalyst is prepared with the improved liquid phase reduction method using Na_2CO_3 to adjust the pH value of the solution to 8~9 before adding the reduction reagent both the average size and relative crystallinity of the Pd particles in the Pd/C catalyst prepared are as small as 3.57 nm and 1.37, respectively. This is due to that PdCl_2 and Na_2CO_3 can form the complex, leading to the decrease in the aggregation trend of the Pd particles and thus, the decrease in the average size and relative crystallinity of the Pd particles in the Pd/C catalyst. If Na_2CO_3 is not added, both the average size and relative crystallinity of the Pd particles in the Pd/C catalyst prepared are as large as 21.0 nm and 6.29, respectively. Therefore, the electrocatalytic activity and stability of the Pd/C catalyst prepared with the liquid phase reduction method with Na_2CO_3 are better than that of the Pd/C catalyst prepared without Na_2CO_3 . Therefore, the improved liquid phase reduction method is still simple, while the electrocatalytic performance of the Pd/C catalyst prepared with the improved liquid phase reduction method is excellent.

Key words: formic acid; direct formic acid fuel cell; carbon supported Pd catalyst; sodium carbonate

收稿日期: 2007-11-20。收修改稿日期: 2008-01-12。

863 计划(No.2006AA05Z137)、国家自然科学基金(No.20573057, 20573029)、江苏省自然科学基金(No.BK2006224)、江苏省教育厅自然科学基金(No.05KJB150061)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tianhonglu@263.net

第一作者: 陈 滢, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 直接甲酸燃料电池。

近年来,直接甲醇燃料电池(DMFC)很受重视,但逐渐发现 DMFC 存在一些重要的不足^[1]。首先,常用的 Pt 阳极催化剂对甲醇氧化的电催化活性较低,还易被甲醇氧化的中间产物,CO 毒化。其次,甲醇易透过质子交换膜到达阴极,不但浪费甲醇,而且甲醇会在阴极 Pt 催化剂上氧化而使 DMFC 的性能降低。第三,甲醇有毒,易燃、易挥发,有很大的不安全性。所以,近年来人们开始寻找新的燃料以替代甲醇。

已研究过的甲醇替代燃料有三甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷、三氧杂环己烷、二甲醚、甲酸、甲醛、乙醇、草酸、乙二醇、二甲基草酸等^[2]。近年来逐渐发现甲酸是一种有吸引力的甲醇替代燃料,与甲醇相比有很多优点,如甲酸无毒,不易燃,存储和运输安全方便。由于 Nafion 膜中磺酸基团与甲酸阴离子间有排斥作用,因此,甲酸对 Nafion 膜的渗透率远小于于甲醇^[3]。甲酸氧化可通过双途径进行:一是 CO 途径,即与甲醇相似,甲酸氧化时先生成 CO 中间产物,然后再氧化生成 CO₂;二是直接途径,即甲酸直接氧化成 CO₂。直接途径是希望的途径,因为不生成 CO 而不会使催化剂中毒^[4,5]。研究发现,甲酸在 Pd 催化剂上主要通过直接途径氧化,因此 Pd 是一种很好的甲酸电氧化的催化剂^[6,7]。

众所周知,催化剂的性能与催化剂的结构有很大关系,而催化剂的结构与催化剂的制备方法有关。液相还原法是一种已经报道过的制备催化剂的方法,但一般的液相还原法的缺点是制得的催化剂的粒径较大,因此得到的催化剂的性能较差。特别是 Pd 催化剂较易聚集,用液相还原法制备的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径可达 20 nm 左右,因此电催化性能较差^[8,9]。

本工作在用液相还原法制备 Pd/C 催化剂时,用 Na₂CO₃ 调节 PdCl₂ 溶液的 pH 值到 8~9 后,再加入还原剂,这样制得的 Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度都很小,因此,对甲酸氧化的电催化活性和稳定性都很好。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性炭(粒径 30 nm,美国 Cabot 公司)、Nafion 溶液(美国 Sigma-Aldrich 化学公司产品),其余试剂均为分析纯试剂,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI

仪器公司)和常规的三电极电化学池进行。透射电子显微镜(TEM)照片用 100 kV 分析型 JEM-1011 透射电子显微镜(日本电子公司)拍摄。X-射线衍射(XRD)图测量用 D/max-rC 型转靶 XRD 仪(日本理学公司)进行,靶电压 40 kV,电流 100 mA,用石墨单色器滤波,Cu K α 射线源为光源,波长为 0.154 06 nm。紫外可见(UV-Vis)吸收光谱用 Lambda17 型 UV-Vis 吸收光谱仪(德国 Perkin-Elmer 公司)记录。

1.2 Pd/C 催化剂的制备

室温下,将 60 mg 的 Vulcan XC-72 活性炭和 3.13 mL 0.0450 4 mol·L⁻¹ PdCl₂ 水溶液混合,超声 30 min,搅拌 4 h。在搅拌下,用 Na₂CO₃ 调节溶液 pH 值至 8~9,然后,缓慢滴加适量的 NaBH₄ 溶液到 PdCl₂ 溶液中,超声 20 min 后又继续搅拌 1 h,二次水洗涤至无 Cl⁻,于 60 °C 真空干燥后,即得含重量比为 20%Pd 的 Pd/C 催化剂,标记为 Pd/C-1 催化剂。用与上述相似的方法来制备 Pd/C 催化剂,只是不用 Na₂CO₃ 调节溶液 pH 值。所制得的催化剂标记为 Pd/C-2 催化剂。

1.3 电化学性能测试

电化学测试在三电极体系的电化学池进行。对电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本文所述电位均相对于 SCE,直径为 4 mm 的玻碳电极作工作电极的基体。每次实验前,将玻碳电极依次用 5# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 粉磨至镜面,超声波洗涤,最后用三次蒸馏水淋洗干净。然后,将 8 mg Pd/C 催化剂与乙醇配制成 2 g·L⁻¹ 的悬浮液,超声分散 30 min,移取 8.9 μ L 悬浮液至电极表面,50 °C 干燥后,移取 2.5 μ L Nafion 溶液于催化剂表面,制得 2 种催化剂工作电极表面的 Pd 载量均为 28 μ g·cm⁻²。

在进行循环伏安法测量时,电解液为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 或 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CHOOH 溶液。实验在 20 $\pm$ 2 °C 下进行,电位扫描速率为 50 mV·s⁻¹。每次进行电化学测试前,向溶液中通高纯 N₂ 10 min 以除去溶液中溶解的氧,并在实验过程中继续通氮保护以保持溶液上方的惰性气氛。

2 结果与讨论

2.1 Pd/C 催化剂的结构表征

图 1 为 2 种 Pd/C 催化剂的 XRD 图。在 2 种催化剂的 XRD 图中都可观察到在 2 θ 为 24.7°处 XC-72 活性炭中的炭(002)晶面的衍射峰。其他衍射峰的

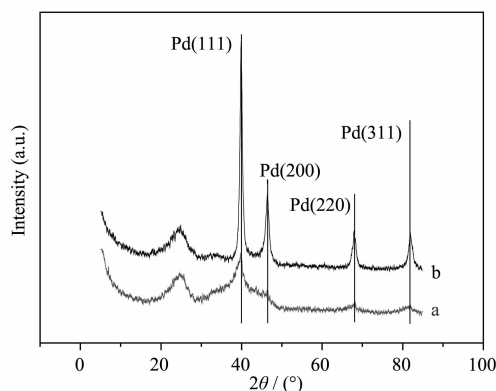


图 1 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) the Pd/C-1 and (b)Pd/C-2 catalysts

2θ 值都与 Pd 的面心立方晶体的衍射峰的一致, 分别位于 39.9° , 44.6° , 67.7° 和 81.1° 处, 分别相应于 Pd (111)、Pd(200)、Pd(220)、Pd(311) 的晶面衍射峰, 这表明 2 种 Pd/C 催化剂中的 Pd 都以面心立方结构形式存在。按照 Antolini 的方法^[10], 根据 Pd (111) 晶面衍射峰峰高与碳(002)晶面衍射峰峰高的比, 计算得的 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的相对结晶度分别为 1.37 和 6.29。根据 Scherrer 公式^[10], 用 Pd (220) 衍射峰和其半峰宽, 计算得的 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径分别为 3.57 和 20.16 nm。

由 2 种 Pd/C 催化剂的 TEM 照片图 2, 取 300 个粒子, 计算 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的

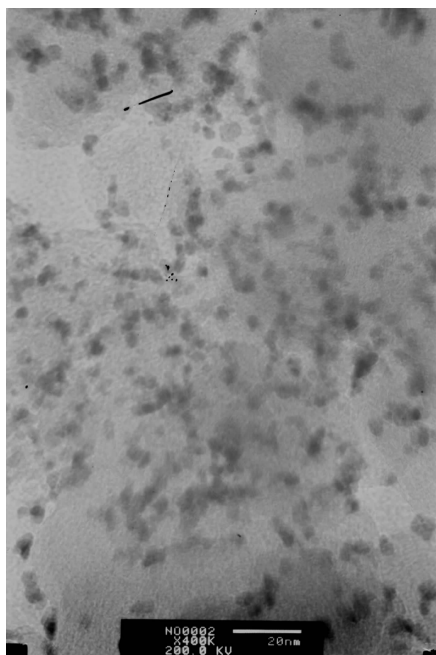


图 2 Pd/C-1 催化剂的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the Pd/C-1 catalyst

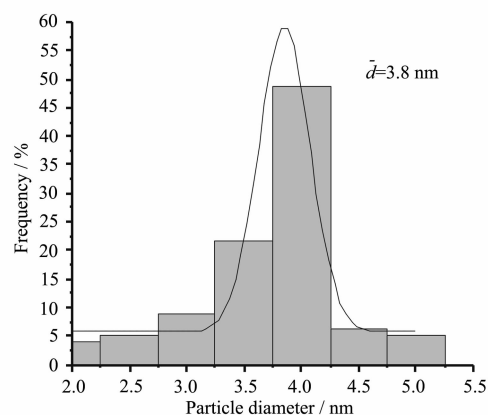
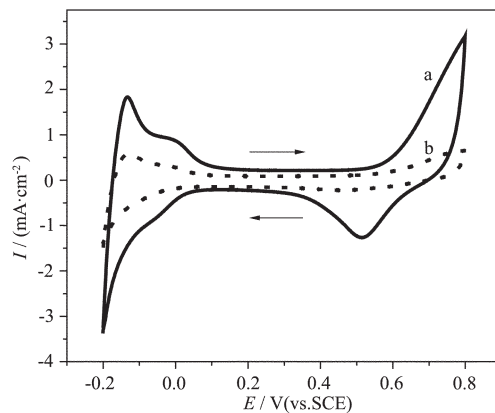


图 3 Pt/C-1 催化剂中 Pt 粒子的粒径分布图

Fig.3 Histograms of the Pt particle size distribution of the Pt/C-1 catalyst

平均粒径分别为 3.8 和 21.0 nm(图 3), 稍大于 XRD 的结果。上述的结果表明在用液相还原法制备 Pd/C 催化剂时, 溶液是否加 Na_2CO_3 对制得的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度有很大的影响。加 Na_2CO_3 后制得的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度都要远小于不加 Na_2CO_3 时制得的 Pd/C 催化剂的。

图 4 为 2 种催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。由图可见, 在 $-0.2 \sim 0.1 \text{ V}$ 电位范围内, 在 Pd/C-1 催化剂电极上的氢解离吸附峰的峰电流要大于在 Pd/C-2 催化剂电极上的, 表明 Pd/C-1 催化剂电极的电化学活性面积要大于 Pd/C-2 催化剂电极, 这是由于 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径比较小, 比表面积较大而造成的。另外, 在

图 4 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammograms of (a) the Pd/C-1 and (b)Pd/C-2 catalyst electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

0.3~0.8 V 电位范围内的一对氧化还原峰是 Pd 的氧化还原峰,很明显,相应于 Pd/C-1 催化剂的这对氧化还原峰的峰电流密度要大于 Pd/C-2 催化剂的,这是由于 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径比较小而容易氧化引起的。

2.2 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能

图5为 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线。在每条循环伏安曲线中,都可观察到2个正向扫描的甲酸氧化峰,相应的氧化峰峰电位基本相同,都在 0.19 和 0.58 V 左右,前者是甲酸通过直接途径氧化的氧化峰,后者是通过 CO 途径氧化的氧化峰。这结果表明 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度对峰电位基本上没有影响。但在 Pd/C-1 催化剂电极上(图 5a),2 个氧化峰峰电流密度分别为 18.7 和 $8.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,而在 Pd/C-2 催化剂电极上(图 5b),它们分别为 6.1 和 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这是由于 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度都比 Pd/C-2 催化剂的小,因此, Pd/C-1 催化剂对甲酸氧化的电催化活性比 Pd/C-2 催化剂高。

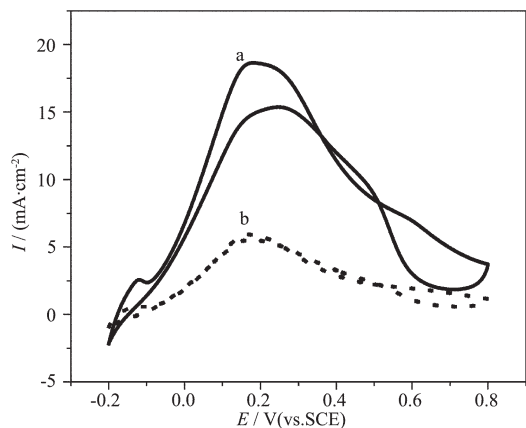


图5 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of (a) the Pd/C-1 and (b)Pd/C-2 catalyst electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CHOOH}$ solution

图6为 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中电位恒定在 0.19 V 时的计时电流曲线。由图可见,在 Pd/C-1 催化剂电极上(图 6a),在 1 000 s 时的电流密度为 $3.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,而在 Pd/C-2 催化剂电极上(图 6b),相应的电流密度仅为 $0.59 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。上述结果进一步表明 Pd/C-1 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性也

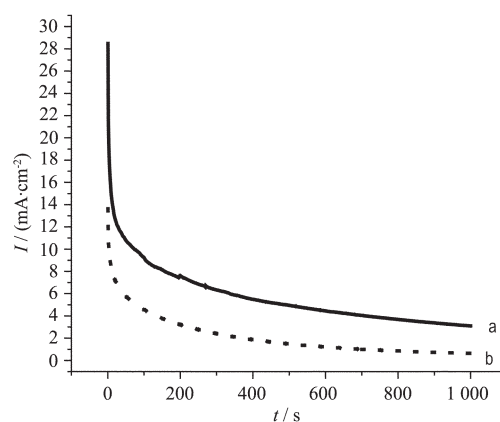


图6 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中电位恒定在 0.19 V 时的计时电流曲线

Fig.6 Chronoamperic curves of (a) the Pd/C-1 and (b) Pd/C-2 catalyst electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ solution at 0.19 V

比 Pd/C-2 催化剂好。

图7为没用和用 Na_2CO_3 调节 PdCl_2 溶液 pH 值至 8~9 时 PdCl_2 溶液的 UV-Vis 吸收光谱。由图可见,当 PdCl_2 溶液没用和用 Na_2CO_3 调节 pH 时(图 7a),可观察到在 238 和 209 nm 处的 2 个强的及在 315 和 414 nm 处的 4 个特征吸收峰。但当 PdCl_2 溶液用 Na_2CO_3 调节 pH 后,这 4 个特征吸收峰基本消失,而 257nm 处出现一新的吸收峰(图 7b)。这可能表明 PdCl_2 与 Na_2CO_3 形成了配合物,因此, PdCl_2 溶液的特征吸收峰基本消失。该配合物的形成能降低 PdCl_2 在还原后得到的 Pd 粒子的聚集程度,因此,得

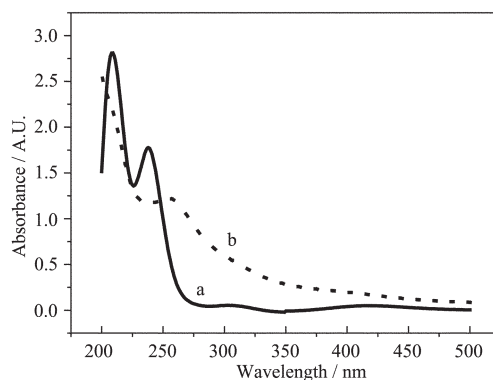


图7 PdCl_2 溶液中(a)不加和(b)加 Na_2CO_3 的 UV-vis 吸收光谱

Fig.7 UV-vis absorption spectra of $2.25 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PdCl}_2$ solution (a) without and (b) with Na_2CO_3

到的 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度均较小。

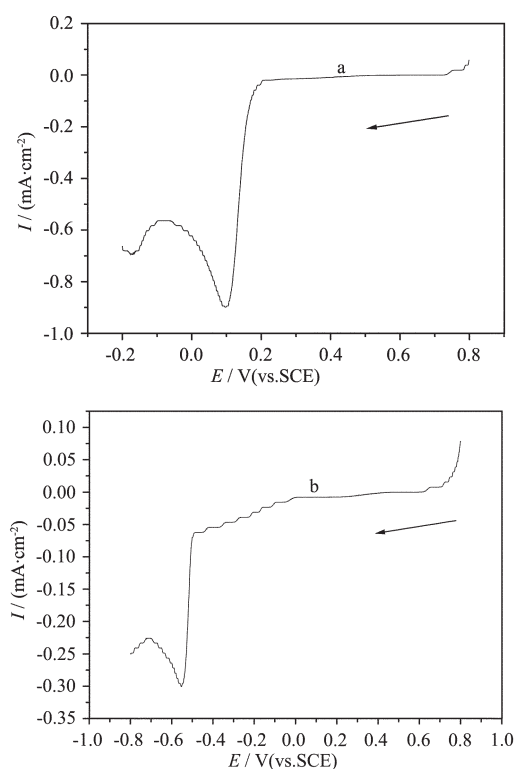


图 8 用和没用 Na_2CO_3 调节 PdCl_2 溶液 pH 值至 8~9 时 PdCl_2 溶液在玻碳电极上的线性扫描曲线

Fig.8 Linear sweeping curves of $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PdCl_2 solution (a) without and (b) with Na_2CO_3 to adjust the pH value to 8~9 at the glassy carbon electrode

图 8 为没加和加 Na_2CO_3 调节 PdCl_2 溶液 pH 值至 8~9 时 PdCl_2 溶液在玻碳电极上的线性扫描曲线。由图可见, 没用 Na_2CO_3 调节 PdCl_2 溶液 pH 值时, PdCl_2 的还原峰在 0.10 V (图 8a), 而当 PdCl_2 溶液用 Na_2CO_3 调节 pH 后 (图 8b), PdCl_2 的还原峰在 -0.56 V 附近, 比不加 Na_2CO_3 时负移了 650 mV, 这进一步证明了 PdCl_2 和 Na_2CO_3 形成了配合物。

3 结 论

从上述的结果可得到以下的结论: 在用液相还原法制备 Pd/C 催化剂时, 如没有用 Na_2CO_3 调节

PdCl_2 溶液 pH 值, 用 TEM 和 XRD 方法测得制备的 Pd/C 催化剂 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度均较大, 分别为 21.0 nm 和 6.29。而在加入 Na_2CO_3 后, 由于 PdCl_2 能与 Na_2CO_3 形成配合物, 降低了 Pd 粒子的聚集倾向, 因此, 制备的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度均较小, 分别为 3.57 nm 和 1.37。所以, 在加入 Na_2CO_3 后制得的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能要比没有加 Na_2CO_3 制得的 Pd/C 催化剂要好。上述的结果表明, 这种改进的液相还原法既保持了液相还原法的简单性, 又能得到 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度均较小的, 对甲酸氧化有好的电催化活性和稳定性的 Pd/C 催化剂。

参考文献:

- [1] LU Tian-Hong (陆天虹). *Scientific Chinese (Kexue Zhongguoren)*, **2005**, 1, 51~52.
- [2] MAO Zhong-Qiang (毛宗强), LU Tian-Hong (陆天虹), XING Wei (邢巍). *Fuel Cell (燃料电池)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [3] Rhee Y W, Ha S, Masel R I, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **117**:35~38
- [4] Capon A, Parsons R. *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, **45**:205~209
- [5] Wieckowski A, Sobkowski J. *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, **63**:365~371
- [6] Capon A, Parsons R. *Electroanal. Chem. Interfacial Eletronanal. Chem.*, **1973**, **44**:239~254
- [7] YUAN Qing-Yun (袁青云), TANG Ya-Wen (唐亚文), LU Tian-Hong (陆天虹), *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2005**, **22**:929~932
- [8] Zhang L L, Tang Y W, Lu T H, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **162**:177~179
- [9] Zhang L L, Lu T H, Li C, et al. *Electrochem. Comm.*, **2006**, **8**:1625~1627
- [10] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N J. *J. Catalysis*, **1995**, **154**:98~101