

用 NH_4F 络合还原法制备的炭载 Pd 催化剂对甲酸分解的 催化性能和甲酸氧化的电催化性能

沈娟章^{1,2} 唐亚文¹ 陆天虹^{*,1,3}

(¹ 江苏省新型动力电池重点实验室, 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210097)

(² 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042)

(³ 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 直接甲酸燃料电池(DFAFC)的两大问题是炭载 Pd(Pd/C)催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性不好和 Pd 催化剂能催化甲酸分解。发现用 NH_4F 络合还原法制备的 NH_4F 修饰 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要比 Pd/C 催化剂好大约 20%, 电催化稳定性也要稍优于 Pd/C 催化剂。在 120 s 内和 30 °C 下, 甲酸在 Pd/C 催化剂上分解产生 38 mL 气体, 但在 NH_4F 修饰 Pd/C 催化剂上基本上不分解, 因此 NH_4F 修饰主要能抑制 Pd 催化剂催化分解甲酸的能力, 而且又能在一定程度上提高 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能。

关键词: 炭载 Pd 催化剂; NH_4F 络合还原法; 甲酸氧化; 甲酸分解

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)02-0326-05

Catalytic Ability for Formic Acid Decomposition and Electrocatalytic Performance for Formic Acid Oxidation of Carbon Supported Pd Catalyst Prepared with NH_4F Complexing Reduction Method

SHEN Juan-Zhang^{1,2} TANG Ya-Wen¹ LU Tian-Hong^{*,1,3}

(¹Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries, School of Chemistry and Material Science,
Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(²Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China)

(³Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The poor electrocatalytic stability of the Pd/C catalyst and the catalytic decomposition of formic acid by the Pd/C catalyst are two problems for direct formic acid fuel cell (DFAFC). The results show that the electrocatalytic activity of the NH_4F modified Pd/C catalyst prepared with NH_4F complexing reduction method for formic acid oxidation is about 20% better than that of the Pd/C catalyst. The electrocatalytic stability of the title catalyst is also better than that of the Pd/C catalyst. Furthermore, formic acid can be decomposed on the Pd/C catalyst to produce 38 mL gas in 120 s at 30 °C. However, formic acid is almost not decomposed on the NH_4F modified Pd/C catalyst. The NH_4F modification can mainly inhibit the catalytic ability for the decomposition of formic acid on the Pd/C catalyst. In addition, it can increase in a certain extent the electrocatalytic performance of the Pd/C catalyst for the formic acid oxidation.

Key words: carbon supported Pd catalyst; NH_4F complexing reduction method; formic acid oxidation; decomposition of formic acid

收稿日期: 2011-06-18。收修改稿日期: 2011-08-21。

国家自然科学基金(No.20873065、21073094)和江苏高校优势学科建设工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tianhonglu@263.net

0 引言

由于直接甲酸燃料电池(DFAFC)的燃料甲酸无毒、不易燃、电化学氧化性能好、对 Nafion 膜渗透率低等一系列优点而受到了越来越为广泛的关注^[1-3]。Pd 对甲酸氧化有比 Pt 好的电催化氧化活性^[3-4],因此 Pd 是 DFAFC 中常用的阳极催化剂。但是 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性不好,这是 DFAFC 的一个大的问题。其次,Pd 催化剂能催化甲酸的分解,甲酸被 Pd 催化分解的主要产物之一是 CO ^[5-6],而 CO 会使 Pd/C 催化剂中毒,这可能是 Pd/C 催化剂电催化稳定性不好的原因之一。因此,最理想的是研制一种 Pd 催化剂,它不但对甲酸氧化有好的电催化性能,而且对甲酸分解的催化活性很低。

过去对 DFAFC 中 Pd 阳极催化剂的研究主要集中在两个方面。首先,由于常用的液相还原法制备的 Pd/C 催化剂粒径较大,因此,研究者主要致力于研究一些新的制备方法,如在制备 Pd/C 催化剂时加入稳定剂,乙二胺四乙酸(EDTA)^[1], NH_4OH ^[7],环己二胺四乙酸(CyDTA)^[8], NH_4VO_3 ^[9], Na_2WO_4 ^[10]等,从而能制得 Pd 粒子的平均粒径较小的 Pd/C 催化剂来提高其电催化性能。其次,许多研究都集中在 Pd 基复合催化剂方面,如 Pd-Co^[11]、Pd-Ir^[12]、Pd-Au^[13]、Pd-Pb^[14]、Pd-Cu^[15]、Pd-Sb^[16]、Pd-P^[17]、Pd-B^[18]和 Pd-杂多酸^[19-20]等,这些研究主要想用 Pd 基复合催化剂来提高 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性。但是,还没有同时报道 Pd 催化剂催化分解甲酸的能力和 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化性能的文章。

本工作用 NH_4F 络合还原法制得了 NH_4F 修饰的 Pd/C 催化剂,发现该催化剂不但对甲酸氧化有很好的电催化性能,而且又能大大降低对甲酸分解的催化性能。

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(质量分数为 5%,美国 Sigma-Aldrich 公司),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,X-射线衍射谱(XRD)测量 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司),靶压 40 kV,靶流 200 mA, CuK_α 射线

源为光源,波长为 0.154 18 nm,用石墨单色器滤波,闪烁计数器记录 X 射线强度。非金属元素分析测试用 Elementar Vario EL III 仪器进行。

1.2 Pd/C 催化剂的制备

1.2.1 改进的液相还原法制备 Pd/C 催化剂

Pd/C 催化剂按文献^[21]步骤进行。室温下,将 60 mg Vulcan XC-72 活性炭,3.13 mL 0.045 04 mol·L⁻¹ PdCl_2 溶液和 10 mL 蒸馏水混合,超声 30 min 后,再继续搅拌 4 h 后,用 Na_2CO_3 调节悬浮液 pH 值至 8~9,然后,逐滴滴加含 15 mg NaBH_4 的 10 mL 水溶液,超声 20 min,再搅拌 1 h。最后用三次水洗涤至无 Cl^- ,60 °C 真空干燥 12 h,即得含 Pd 质量分数为 20%的 Pd/C 催化剂^[22],并标记为 Pd/C-a 催化剂。

1.2.2 NH_4F 络合还原法制备 Pd/C 催化剂

与制备 Pd/C-a 催化剂的方法相似,只是在混合好 Vulcan XC-72 活性炭和 PdCl_2 水溶液后,再加入 25 mg NH_4F 和 125 mg H_3BO_3 溶解在 10 mL 蒸馏水中,混合均匀后,用浓氨水把悬浊液的 pH 值调节为 8~9,然后,同样加入 NaBH_4 、洗涤和干燥后,即制得含一定量 NH_4F 和 Pd 质量分数为 20%的 Pd/C 催化剂,并标记为 Pd/C-b 催化剂。

1.3 Pd/C 催化剂的电化学性能测试

电化学测试在常规三电极体系的电化学池进行,对电极为 Pt 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 4 mm 的玻璃碳电极作为工作电极的基体。

每次实验前,将玻璃碳电极依次用 5# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉磨至镜面,超声洗涤,最后用三次蒸馏水淋洗干净。然后,将 4 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 后,移取 8.9 μL 悬浮液至电极表面,50 °C 干燥后,移取 3.0 μL Nafion 溶液于催化剂表面,制得的工作电极表面的 Pd 载量为 28 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

在进行循环伏安法测量时,电解液为 0.5 mol·L⁻¹ H_2SO_4 或 0.5 mol·L⁻¹ H_2SO_4 +0.5 mol·L⁻¹ HCOOH 溶液。实验在(30±1) °C 的温度下进行,电位扫描速率为 50 mV·s⁻¹。为了排除溶液中溶解的氧气的干扰,在电化学测试前,向电解液中通入高纯氮气 15 min,测试过程中一直在溶液上方通氮气保护。

4.2.4 Pd/C 催化剂对甲酸分解的催化性能测试

在 50 mL 三颈烧瓶中加入 20 mg Pd/C 催化剂和 30 mL 0.5 mol·L⁻¹ HCOOH 溶液,在 30 °C 下用排饱和碳酸氢钠溶液的方法收集生成的气体,每隔 5

min 记录 1 个数据,记录 2 h。

2 结果与讨论

2.1 Pd/C 催化剂的物理和化学表征

图 1 为 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂的 XRD 图。图中均可观察到在 2θ 为 24.4° 处 XC-72 活性炭中的炭 (002) 晶面的衍射峰。其他衍射峰的 2θ 值分别位于 39.9° 、 46.1° 、 67.7° 和 81.4° 处, 分别相应于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)、Pd(311) 的面心立方晶体的特征衍射峰一致, 表明 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂中的 Pd 粒子均以面心立方结构形式存在。根据 Scherrer 公式^[23], 用 Pd(220) 衍射峰的半峰宽, 可计算得 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂中 Pd 晶粒的平均粒径分别为 4.5 和 3.8 nm, 两种催化剂中 Pd 晶粒的平均粒径差别不大。

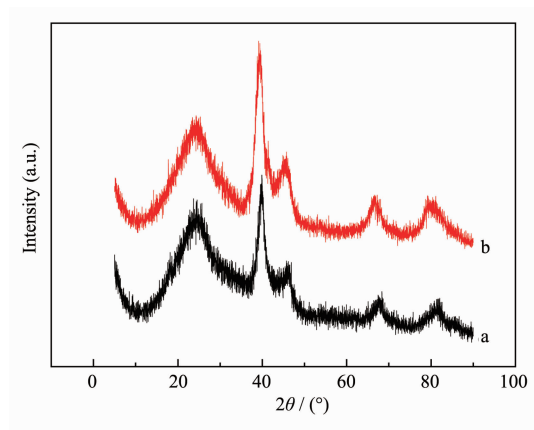


图 1 2 种催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for (a) Pd/C-a and (b) Pd/C-b catalysts

催化剂中非金属元素含量的测试表明, Pd/C-b 催化剂中 N 元素的含量比 Pd/C-a 中的多 0.033%, 说明 Pd/C-b 催化剂中含有 N 元素的化合物。由于在 Pd/C-b 催化剂制备时, 加入的含 N 元素的化合物只有 NH_4F , 因此, 这表明在 Pd/C-b 催化剂上含有吸附的 NH_4F 。

2.2 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能

图 2 为在 H_2SO_4 溶液中的甲酸在 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂电极上的线性扫描伏安曲线。由图可见, 甲酸在 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂电极上的氧化峰电流密度分别为 9.3 和 $11.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这表明 Pd/C-b 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要比 Pd/C-a 催化剂好大约 20%。

图 3 为在 H_2SO_4 溶液中的甲酸在 Pd/C-a 和 Pd/

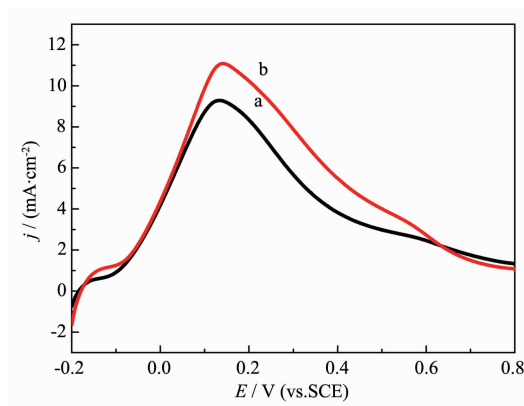


图 2 在 H_2SO_4 溶液中的甲酸在 2 种催化剂电极上的线性扫描伏安曲线

Fig.2 Linear sweeping voltammograms for $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOOH in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at (a) Pd/C-a and (b) Pd/C-b catalyst electrodes

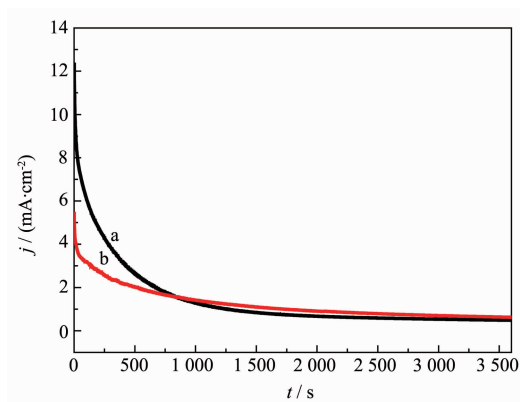


图 3 在 H_2SO_4 溶液中的甲酸在两种催化剂电极上, 在 0.10 V 下的计时电流曲线

Fig.3 Chronoamperometric curves for $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HOOH in $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at (a) Pd/C-a and (b) Pd/C-b catalyst electrodes and at 0.1 V

C-b 催化剂电极上, 在 0.10 V 下的计时电流曲线。为了避免电极的双电层放电以及吸附氢的氧化产生的电流贡献, 我们选择 10 s 时的电流作为参比初始电流^[24]。经计算, 在 3 600 s 时, 甲酸在 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂电极上氧化电流分别衰减到初始电流的 5.1% 和 15.0%, 说明 Pd/C-b 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性稍优于 Pd/C-a 催化剂。

2.3 Pd/C 催化剂对甲酸分解的催化性能

图 4 为在 30°C 时, 甲酸在 Pd/C-a 和 Pd/C-b 催化剂上分解产生气体的体积与时间关系曲线。由图可见, Pd/C-a 催化剂对甲酸分解产生的气体体积基本上随时间直线上升, 表明 Pd/C-a 催化剂对甲酸分

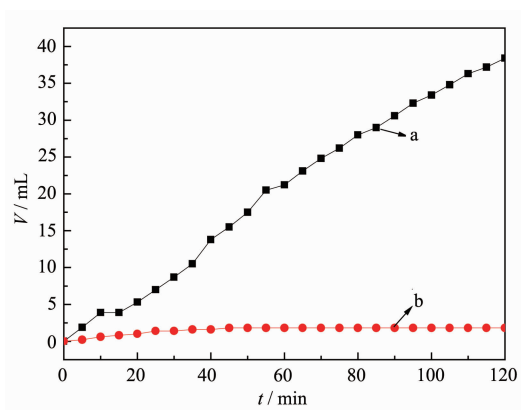


图 4 在 30 °C 时,甲酸在 2 种催化剂上分解产生气体的体积-时间关系曲线

Fig.4 Relationship between the volume of the decomposed gas and the time on (a) Pd/C-a and (b) Pd/C-b catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ solution at 30 °C

解有好的催化作用,而甲酸在 Pd/C-b 催化剂上基本不分解,表明 Pd/C-b 催化剂对甲酸分解基本上没有催化活性。

图 5 是溶液中的 NH_4F 对 Pd/C-a 催化剂催化甲酸分解产生的气体体积与时间关系的影响曲线。由图可见,在 Pd/C-a 催化剂和甲酸悬浊液中加入 NH_4F 溶液未抑制甲酸的分解,反而促进了甲酸分解,表明溶液中的 NH_4F 不抑制甲酸在 Pd/C-a 催化剂上分解。

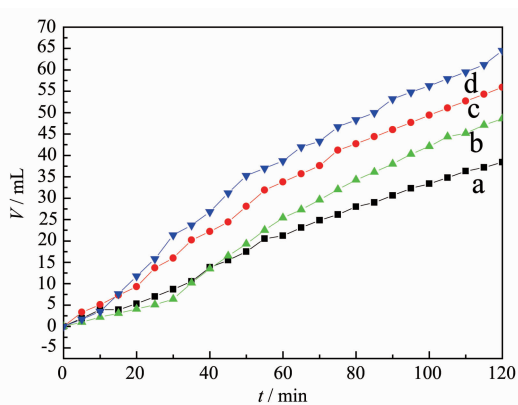


图 5 在 30 °C 时, NH_4F 、 H_3BO_3 和 $\text{NH}_4\text{F}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 存在时, Pd/C-a 催化剂催化甲酸分解产生的气体体积与时间关系曲线

Fig.5 Relationship between the volume of the decomposed gas and the time on Pd/C-a catalyst in (a) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$, (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}+1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}+2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ and (d) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}+2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}+1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ solutions at 30 °C

2.4 在电解液中存在 NH_4F 时 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能

图 6 为在含和不含 NH_4F 的 H_2SO_4 溶液中的甲酸在 Pd/C-a 催化剂电极上的线性扫描伏安曲线。由图可见,在含和不含 NH_4F 的 H_2SO_4 溶液中,甲酸氧化峰峰电流密度分别为 7.4 和 $9.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,表明在电解液中 NH_4F 的加入降低了 Pd/C-a 催化剂电极对甲酸氧化的电催化活性。

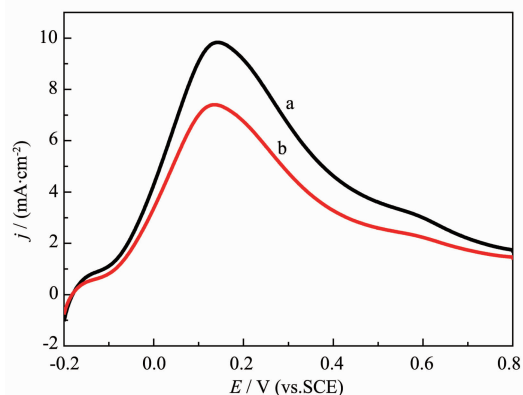


图 6 在不含和含 NH_4F 的 H_2SO_4 溶液中的甲酸在 Pd/C-a 催化剂电极上的线性扫描伏安曲线

Fig.6 Linear sweeping voltammograms for $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution (a) without and (b) with $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ at the Pd/C-a catalyst electrode

图 7 为在含和不含 NH_4F 的 H_2SO_4 溶液中的甲酸在 Pd/C-a 催化剂电极上,在 0.1 V 下的计时电流曲线。选择 10 s 时的电流作为参比初始电流^[24],经计算,在 6000 s 时,甲酸在含和不含 NH_4F 的 Pd/C-a

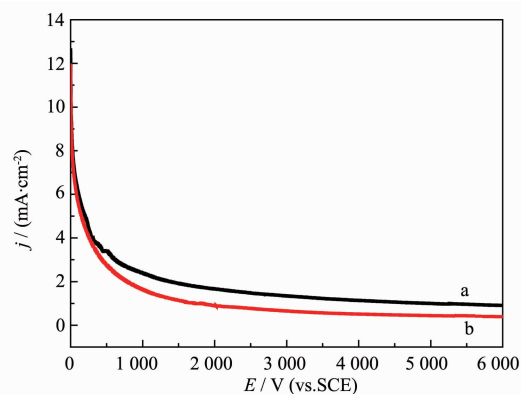


图 7 在不含和含 NH_4F 的 H_2SO_4 溶液中,甲酸在 Pd/C-a 催化剂电极上,在 0.1 V 下的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperometric curves for $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution (a) without and (b) with $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ at the Pd/C-a catalyst electrode and at 0.1 V

催化剂电极上氧化电流分别衰减到初始电流的4.3%和9.5%，说明在电解液中加入 NH_4F 之后，Pd/C-a 催化剂电极对甲酸氧化的电催化稳定性降低了。

从图5、6和7的结果来看，在Pd/C 催化剂上吸附 NH_4F 和在溶液中加入 NH_4F 无论对Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能和对Pd/C 催化剂对甲酸分解的催化性能的影响很不相同，这是一个很有吸引力的相信。其原因目前还不很清楚，还需进一步的研究。

3 结 论

从上述的结果可得到以下的结论：

(1) 在Pd/C-b 催化剂上测得含N元素的化合物，由于在Pd/C-b 催化剂制备时，加入的含N元素的化合物只有 NH_4F ，因此，这表明在Pd/C-b 催化剂上含有 NH_4F 。

(2) 由于Pd/C-b 催化剂对甲酸分解几乎没有催化性能，表明在Pd/C-b 催化剂上的 NH_4F 能抑制Pd/C 催化剂对甲酸分解的催化性能。

(3) 由于Pd/C-b 催化剂对甲酸氧化的电催化性能要稍好于Pd/C 催化剂，表明在Pd/C-b 催化剂上的 NH_4F 能稍提高Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能。

(3) 而加在电解液中的 NH_4F 既能促进Pd/C 催化剂对甲酸分解的催化性能，又会降低Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能。表明加在电解液中的 NH_4F 和固定在Pd/C 催化剂上的 NH_4F 的作用完全不同，其原因在目前还不清楚，需要进一步研究。

参考文献：

- [1] LU Tian-Hong(陆天虹), TANG Ya-Wen(唐亚文), ZHANG Ling-Ling(张玲玲), et al. *Chinese Battery Industry(Dianchi Gongye)*, **2007**,**12**:412-414
- [2] HONG-Ping(洪平), LIAO Shi-Jun(廖世军). *Modern Chem. Ind.(Xiandai Huagong)*, **2009**,**29**:15-22
- [3] Ha S, Adams B, Masel R I. *J. Power Sources*, **2004**,**128**:119-124
- [4] Rhee Y W, Ha S, Rice C, et al. *J. Power Sources*, **2003**,**117**: 35-38
- [5] Yu J L, Savage P E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**,**37**:2-10
- [6] Lu G Q, Crown A, Wieckowski A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:9700-9711
- [7] Li H Q, Sun G Q, Jiang Q, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **172**:641-649
- [8] Zhu Y, Kang Y Y, Zou Z Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:802-805
- [9] Wang X M, Xia Y Y. *Electrochimica Acta*, **2009**,**54**:7525-7530
- [10] Ge J J, Zhang Y W, Liu C P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:17214-17218
- [11] Wang R F, Liao S J, Ji S. *J. Power Sources*, **2008**,**180**:205-208
- [12] Wang X, Tang Y W, Gao Y, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **175**:784-788
- [13] Zhou W J, Lee J Y. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:1725-1729
- [14] Alden L R, Han D K, Matsumoto F, et al. *J. Chem. Mater.*, **2006**,**18**:5591-5596
- [15] Brandt K, Steinhausen M, Wandelt K. *J. Electroanal. Chem.*, **2008**,**616**:27-37
- [16] Yu X W, Pickup P G. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**:800-803
- [17] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**162**:177-179
- [18] Wang J Y, Kang Y Y, Yang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:8366-8372.
- [19] YANG Gai-Xiu(杨改秀), DENG Ling-Juan(邓玲娟), TANG Ya-Wen(唐亚文), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**:1173-1176
- [20] YANG Gai-Xiu(杨改秀), CHEN Ting-Ting(陈婷婷), TANG Ya-Wen(唐亚文), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:2450-2454
- [21] Zhang L L, Lu T H, Bao J C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**:1625-1627
- [22] CHEN-Ying(陈滢), TANG Ya-Wen(唐亚文), GAO-Ying(高颖), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2009**,**26**:985-988
- [23] Antolini E, Cardellini F. *J. Alloys. Compd.*, **2001**,**315**:118-122
- [24] Chen W, Kim J M, Sun S H, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**: 11303-11310