

配体对钯纳米催化剂的形成及其电活性的影响

陈清华 易清风*

(湖南科技大学化学化工学院,湘潭 411201)

摘要: 分别在 EDTA, 甘氨酸(Gly)和木质素磺酸钠(Ls)存在下,以硼氢化钠为还原剂,将 Pd^{2+} 还原为 Pd 纳米颗粒并负载在多壁碳纳米管(MWCNT)表面。采用扫描电镜(SEM),透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)对纳米 Pd 催化剂的形貌和微结构进行了表征。结果表明:EDTA 存在时,所形成的 Pd 纳米颗粒(Pd-EDTA/MWCNT)的粒径更小,在 MWCNT 上的分散度更高。采用循环伏安(CV)和计时伏安技术(CA),研究了催化剂在碱性环境中对乙醇的电催化活性。在碱性溶液中对乙醇氧化的电化学研究表明:在 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂上,乙醇氧化反应的起始电位较低,电流密度最大,电子传递阻力较小,反应速率较大,并且对乙醇氧化的电催化活性保持稳定。

关键词: 钯催化剂; 乙醇氧化; 配位体; 燃料电池

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1145-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.171

Effect of Ligands on Formation and Electroactivity for Ethanol Oxidation of Pd Nano-Catalysts

CHEN Qing-Hua YI Qing-Feng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China)

Abstract: Multi-walled carbon nano-tube (MWCNT)-supported palladium nano-catalysts (Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT and Pd-Ls/MWCNT) were prepared by supporting Pd nano-particles on MWCNT. The Pd nano-particles were obtained from reduction of Pd^{2+} with NaBH_4 as the reducing agent in the presence of EDTA, Glycine(Gly), and sodium lignin sulfonate(Ls) as the ligand, separately. The catalysts were characterized by SEM, TEM and XRD. The electrochemical activity of the catalysts towards ethanol oxidation in alkaline media was examined by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The characterization results show that the Pd-EDTA/MWCNT catalyst exhibits a smaller particle size and a better dispersity of Pd nanoparticles compared to the Pd-Gly/MWCNT and Pd-Ls/MWCNT catalysts. As for the ethanol oxidation in alkaline media, the Pd-EDTA/MWCNT catalyst exhibits a lower onset potential, a higher current density, a smaller electron transfer resistance, a larger reaction rate, and more stable oxidation current, in comparison with the other two catalysts.

Key words: Pd catalysts; ethanol oxidation; ligand; fuel cell

0 前 言

直接醇燃料电池(DAFC)是一种绿色环保、能量转换率高的电化学装置^[1]。近年来乙醇作为直接醇

燃料电池的燃料引起了广泛关注,因为乙醇具有来源广,储存方便,毒性低,可再生等优点,使其成为直接醇燃料电池中的燃料的优先选择^[2-3]。铂基催化剂是醇氧化反应优异的催化剂^[4-5],对铂基催化剂的研

收稿日期:2014-12-30。收修改稿日期:2015-04-26。

国家自然科学基金(No.21376070,20876038),湖南省自然科学基金(No.14JJ2096)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yqfy2001@huust.edu.cn; 会员登记号: S060019184M。

究已有大量报道^[6-8],然而乙醇的电氧化反应仍然相当缓慢^[9-10]。此外,金属铂高昂的成本和有限的资源也进一步限制了铂基催化剂的应用。研究发现,在碱性溶液中 Pd 是一种很好的催化乙醇氧化的催化剂,比 Pt 催化剂有更好的催化性能,且它在自然界的丰度至少是铂的 50 倍^[4,11]。因此,在碱性溶液中, Pd 是一个用来替代 Pt 基催化剂的最好材料。目前已经报道的 Pd 基催化剂包括 Pd/C^[12-13], Pd/MWCNT 等^[14-17]等。研究表明,配位体对水热法形成的 Pd 纳米颗粒的表面状态与分散度有重要影响^[18]。本工作研究了硼氢化钠 NaBH₄ 还原 Pd²⁺的过程中,不同的配位体如 EDTA,甘氨酸(Gly)和木质素磺酸钠(Ls)存在下,对形成的钯纳米颗粒的形貌的影响,同时研究了碱性溶液中,它们对乙醇氧化反应的电催化活性。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

所用试剂为浓硝酸,浓硫酸,氯化钯,乙醇,氢氧化钠,硼氢化钠,EDTA,甘氨酸(Gly),木质素磺酸钠(Ls)等,所有试剂均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司),未对其进行后续提纯;多壁碳纳米管(MWCNT,北京德科岛金,≥95%)管径为 20~30 nm;所用纯水为实验室自制二次蒸馏水。实验仪器:XRD 衍射仪(Ultima IV Multipurpose X-Ray Diffraction System, Rigaku, Japan),辐射源为 Cu K α ($\lambda=0.154$ 18 nm),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为 5°·min⁻¹,扫描范围为 20°~90°;场发射扫描电镜(Nova NanoSEM230),加速电压为 15 kV;透射电子显微镜(Tecni G20, FEI Company, USA),加速电压为 200 kV;等离子体发射光谱仪(ICPS-7510,日本岛津株式会社)。Autolab PGSTAT30 电化学工作站(荷兰)。

1.2 催化剂的制备

首先在浓 H₂SO₄/浓 HNO₃ 混合液中对 MWCNT 进行酸化处理^[17],然后将 5 mmol·L⁻¹ PdCl₂ 溶液与酸化处理的 MWCNT 混合,超声分散 30 min,按 $n_{\text{Pd}}:n_{\text{EDTA}}=1:1$, $n_{\text{Pd}}:n_{\text{Gly}}=1:3$, $n_{\text{Pd}}:n_{\text{Ls}}=1:1$ 的比例,分别加入相应的配体,继续超声分散 30 min 后置于磁力搅拌器上搅拌 1 h,用 2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 值至 8~9,随后分 3 次慢慢滴加 2% 的 NaBH₄ 溶液 9 mL,每隔 1 h 加一次,每次约为 3 mL。滴加完毕,继续搅拌 1 h,随后减压抽滤,并用纯水洗至中性,40 °C 下

真空干燥 10 h,得到的催化剂分别记为 Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT。作为对比,在同样条件下制备无配体存在下的催化剂 Pd/MWCNT。

1.3 样品测试

工作电极为直径 3 mm 的玻璃碳电极(GC 几何面积 0.071 cm²)。将 5 mg 催化剂、950 μ L 无水乙醇和 50 μ L 5% Nafion 溶液混合,超声分散 40 min 至形成均一的悬浊液,用移液枪量取 12 μ L 悬浊液滴在经过处理的 GC 电极表面,空气中干燥,得到催化剂修饰的 GC。等离子体发射光谱分析表明,催化剂 Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 在 GC 上的 Pd 负载量分别为 59.6, 57.1, 58.4 和 69.8 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

电化学性能测试在常规的三电极体系中进行,参比电极为 Hg/HgO(1 mol·L⁻¹ NaOH),辅助电极为铂电极,工作电极为催化剂修饰的玻璃碳电极。本文所报道的电位均相对于 Hg/HgO。电化学测试所用电解质均为 1.0 mol·L⁻¹ NaOH 或含乙醇的 1.0 mol·L⁻¹ NaOH。循环伏安(CV)测试电位控制在 0.9 V 到 0.5 V,扫描速度为 50 mV·s⁻¹。测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 形貌特征

催化剂的扫描电镜图见图 1。从图 1 看出,4 种催化剂中 MWCNT 上均有 Pd 纳米颗粒的分布。从图 1(a)看出,大部分颗粒大小均匀,但有少量团聚现象,这是因为无配体存在时, Pd²⁺ 的浓度较大,还原为

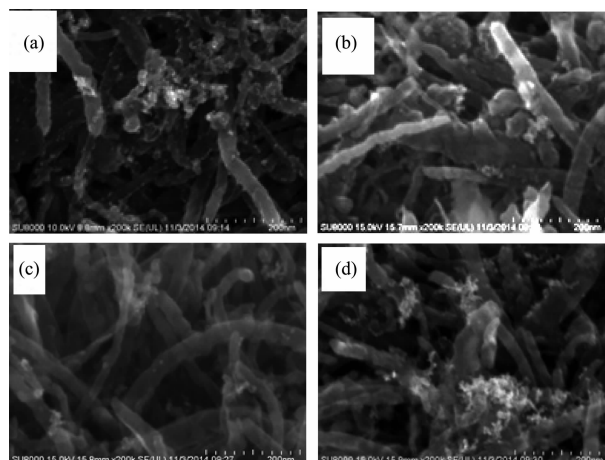


图 1 Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c)和 Pd-Ls/MWCNT (d)的 SEM 图
Fig.1 SEM images of Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c) and Pd-Ls/MWCNT (d)

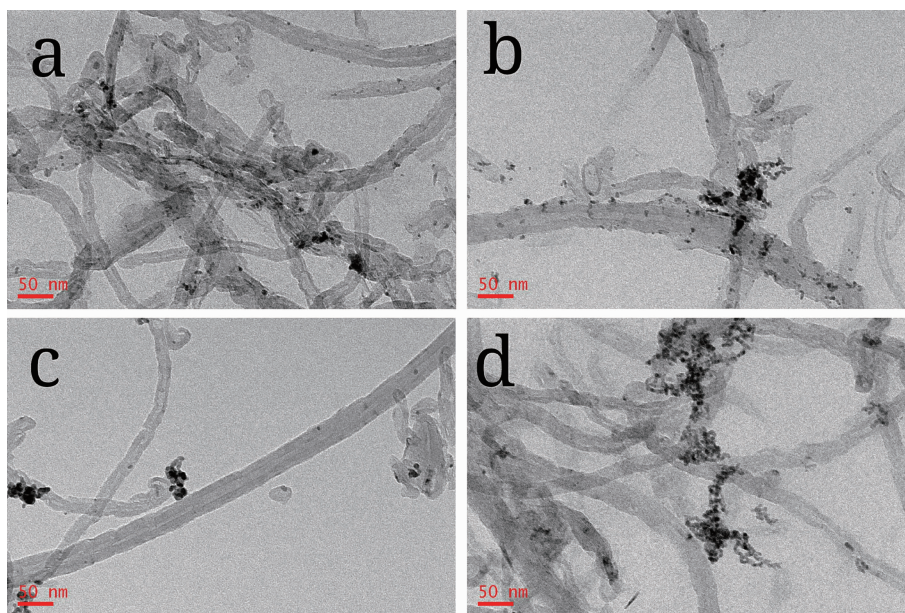


图2 Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c)和 Pd-Ls/MWCNT (d)的 TEM 图
Fig.2 TEM images of Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c) and Pd-Ls/MWCNT (d)

Pd 纳米颗粒的速率比较快,导致 Pd 纳米颗粒沉积速率过快,形成的 Pd 纳米颗粒来不及分散在 MWCNT 表面而导致部分团聚。图 1(b)表明,EDTA 存在时,在碳纳米管上形成的颗粒的分散度比较好,颗粒均匀,碳纳米管之间留有大量空隙,使得催化剂拥有更大的表面积。加入甘氨酸后(图 1(c)),其金属颗粒数量比另外 3 种催化剂少,颗粒大小相近。加入木质素磺酸钠后(图 1(d)),MWCNT 上有大量金属颗粒,但团聚现象比(a)更严重。结果表明,加入 EDTA 和甘氨酸有利于形成的 Pd 纳米颗粒的分散。

进一步用 TEM 对催化剂颗粒在 MWCNT 上的分布进行了分析。从图 2 看出,催化剂颗粒大小比较均匀,催化剂 Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 的 Pd 颗粒大小分别集中在 4~6 nm, 3~5 nm, 4~6 nm 和 4~6 nm。少量催化剂颗粒发生了团聚,且 Pd-Ls/MWCNT 上 Pd 的团聚较为明显。另外, Pd-Gly/MWCNT 催化剂中 Pd 颗粒比较少。结果与图 1 的 SEM 分析是一致的。

图 3 为催化剂的 XRD 图,从图中看出,在 2θ 为 39.1° , 45.5° , 66.3° , 79.6° 和 83.9° 处有 Pd 的晶面衍射峰,分别对应于 Pd 晶体(111), (200), (220), (311) 和 (222) 的面心立方晶体结构,其中加入 EDTA 和甘氨酸后,在 2θ 为 79.6° 处的衍射峰比另外两种催化剂更明显,说明在 EDTA 和甘氨酸存在时,晶型为

(311) 的面的生长比较占优势。从图中还可以看出, (111) 面的衍射峰宽化得较多,说明所制备的催化剂颗粒很小,其粒径大小可用谢乐公式算出,通过计算得到 Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 催化剂的 Pd 颗粒的平均大小分别为 4.8, 3.81, 3.85 和 3.57 nm, 结果与 SEM 和 TEM 的分析得出的粒径大小不完全一致,这是因为在 SEM 和 TEM 的测试图中颗粒边缘不明显,而且 TEM 图中的颗粒通常由若干粒子(grain)组成,所以 XRD 算出的数据与 TEM 的结果不完全一样。

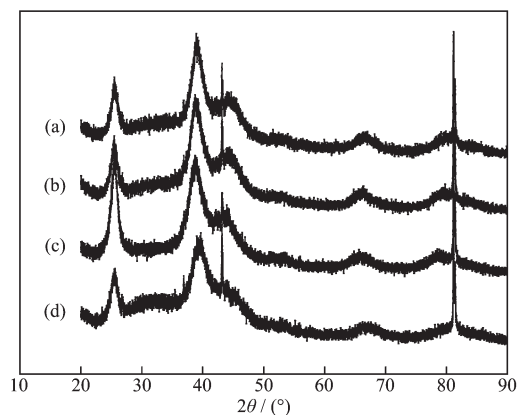


图3 Pd/MWCNT(a), Pd-EDTA/MWCNT(b), Pd-Gly/MWCNT(c)和 Pd-Ls/MWCNT(d)的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c) and Pd-Ls/MWCNT (d)

2.2 催化剂在空白溶液中的循环伏安特性

图 4 为催化剂样品在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的 CV 图。从图中看出,催化剂的 CV 图形状很相似,在电位 -0.25 V 下均出现了明显的 Pd 催化剂的特征阴极还原峰,这是在正向扫描过程中形成的 Pd 氧化物,在反向扫描时发生还原反应所致,该还原峰的大小反映了催化剂中 Pd 颗粒的分散情况。从图中还可以看出,在 Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 催化剂上,该还原峰的峰电流密度分别为 $19.1, 26.1, 13.3$ 和 $13.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。根据平滑的多晶钯电极在相同条件下该还原峰所需要的电量,将其与上述催化剂的该还原峰所需要的电量进行比较,可以计算出 Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 催化剂中,GC 电极上 Pd 纳米颗粒的活性表面积分别为 $1.9, 2.4, 1.2, 1.7 \text{ cm}^2$, 远远大于它们的几何面积 (0.071 cm^2)。结果表明, Pd-EDTA/MWCNT 催化剂的 Pd 活性表面积最大,具有较好的电催化活性。通过测量催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的计时电量数据,结合表面光滑的汞电极的界面双电层电容 ($20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[9], 以此求得上述催化剂在 GC 电极上的活性面积分别为 $16.3, 15.1, 16.6$ 和 18.2 cm^2 。由于这些催化剂是由少量 Pd 颗粒负载在大量的 MWCNT 表面,所以它们的活性面积基本一致,而且也大于它们的 Pd 纳米颗粒的活性表面积。

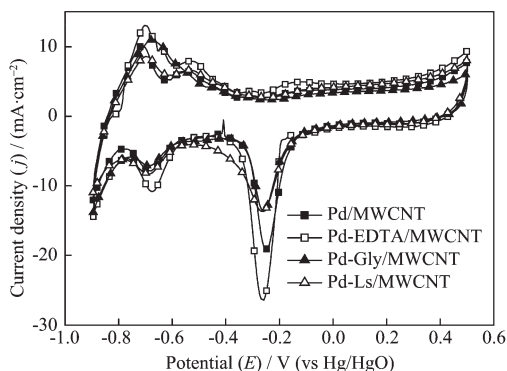


图 4 催化剂在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的循环伏安曲线, $v=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.4 CVs of the prepared catalysts in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3 催化剂对乙醇氧化的电活性

图 5 为加入乙醇后各催化剂的 CV 图。从图中可知, Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 4 种催化剂的氧化峰电流密度分

别为 $105, 123, 47$ 和 $59 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而且在 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂上, 乙醇电氧化的起始电位相对于其它催化剂有少量的负移, 表明 EDTA 的加入有利于钯纳米颗粒的分散, 同时形成了更多的催化活性位点, 即 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇氧化有最好的催化活性; 相反, 与 Pd/MWCNT 相比, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 对乙醇氧化的电流密度降低, 起始电位正移, 说明甘氨酸和木质素磺酸钠的加入降低了形成的 Pd 纳米颗粒的电催化活性。

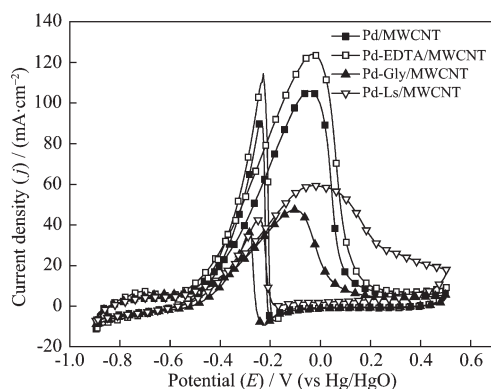


图 5 催化剂在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EtOH 溶液中的循环伏安曲线, $v=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.5 CVs of the prepared catalysts in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EtOH solution at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

采用计时电流法进一步研究了在电位分别为 $-0.25, -0.3$ 和 -0.4 V 时, 乙醇在催化剂存在下的电解氧化电流变化情况见图 6。从图 6 看出, 在 4 种催化剂上, 乙醇氧化电流密度在电解初始阶段都迅速下降, 但在约 200 s 之后电流都趋于稳定。电解开始时电流迅速下降, 原因可能是双电层的充电、电极/溶液界面处乙醇浓度迅速下降而引起的。当反应进行到一定程度后, 双电层充电的影响不明显, 乙醇迁移到电极/溶液界面处的速度也趋于稳定, 从而使电解电流保持一个相对稳定的值。从不同电位下的 CA 图可以看到, Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇氧化的电流密度都明显高于另外 3 个催化剂, 而且电流密度大小顺序与循环伏安中的顺序一致, 表明 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇氧化具有较好的稳定性。进一步比较图 6(a)、(b) 和 (c) 发现, 随着阶跃电位从 -0.4 V (图 6(c)), 增加到 -0.3 V (图 6(b)) 和 -0.25 V (图 6(a)), 乙醇在 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂上的氧化电流密度也相应增加, 在电解时间为 600 s 时它们相应的电流密度分别为 $4, 13$ 和 $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

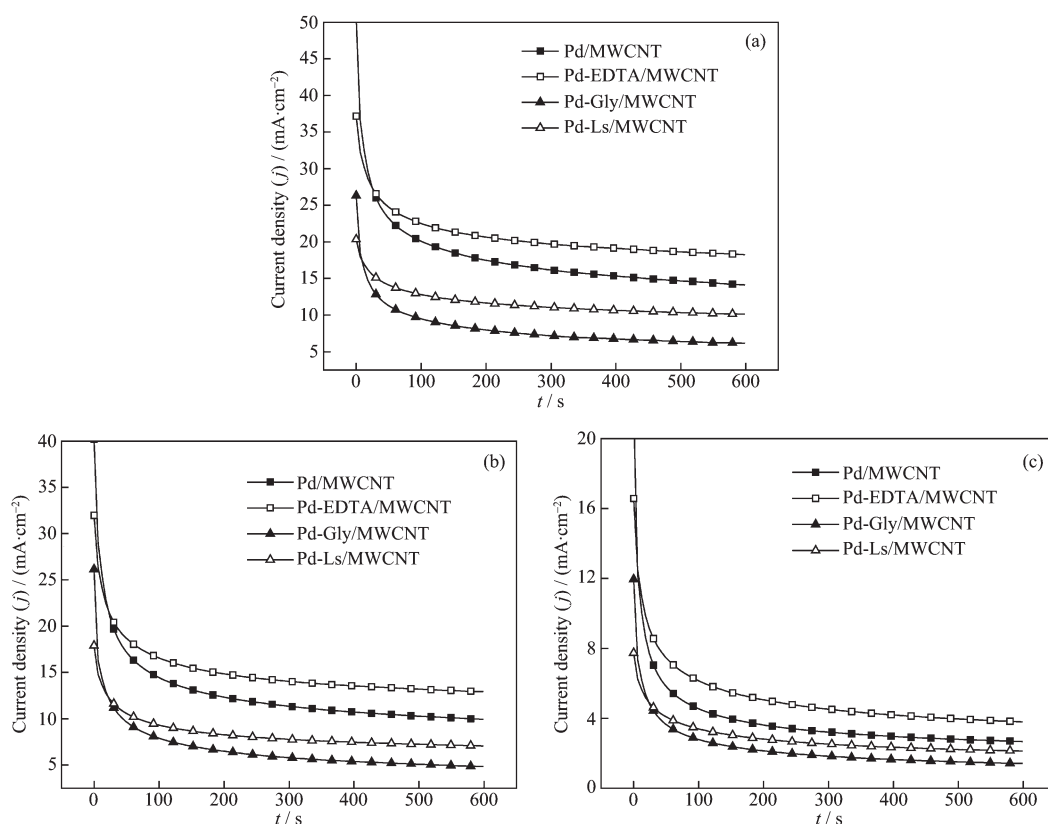


图6 催化剂在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EtOH}$ 溶液中的计时电流曲线, 阶跃电位分别为 -0.25 V (a), -0.3 V (b), -0.4 V (c)

Fig.6 Chronoamperometric responses of the prepared catalysts in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EtOH}$ solution at -0.25 V (a), -0.3 V (b) and -0.4 V (c) respectively

催化剂在含乙醇的 NaOH 溶液中电位为 -0.3 V 时的交流阻抗图如图 7 所示。4 个催化剂中, Pd-EDTA/MWCNT 的交流阻抗图的半径最小, Pd-Gly/MWCNT 的图半径最大, 而 Pd/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 的交流阻抗图的半径较为接近。表明在

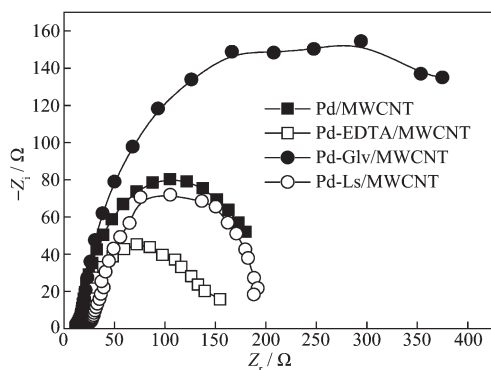


图7 -0.3 V 时催化剂在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EtOH}$ 溶液中的交流阻抗图

Fig.7 Electrochemical impedance spectra of the prepared catalysts in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EtOH}$ solution at -0.3 V

Pd-EDTA/MWCNT 催化剂上, 乙醇氧化过程的电荷转移电阻最小, 即 Pd-EDTA/MWCNT 对乙醇氧化具有最强的电催化活性。

采用计时电量法计算了乙醇在不同催化剂上的氧化反应速率常数。图 8 是电位为 -0.3 V 时不同催化剂的 $Q-t$ 曲线。根据 Q 与 $t^{1/2}$ 的关系^[20]:

$$Q = 4nFAk_f C^* (t_i^{1/2} t_i^{1/2} - t_i) / \pi \quad (1)$$

作出相应的 $Q-t^{1/2}$ 曲线(见图 8 的插图)。式(1)中, n 为乙醇在钯电极上氧化反应的转移电子数, 其值为 2.8^[21]; F 为 Faraday 常数; A 为根据图 3 计算出的 Pd 纳米颗粒的活性表面积; k_f 为乙醇氧化反应速率常数; C^* 为乙醇浓度; $t_i^{1/2}$ 为 $t^{1/2}$ 轴上的截距。从图 8 插图的直线斜率, 计算出 Pd/MWCNT, Pd-EDTA/MWCNT, Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 催化剂的 k_f 值分别为 3.38×10^{-5} , 3.57×10^{-5} , 7.31×10^{-6} 和 $2.13 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

进一步研究了 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇氧化的电活性。图 9 为不同乙醇浓度下 Pd-EDTA/MWCNT 的循环伏安图, 从图 9(a)看出, 乙醇

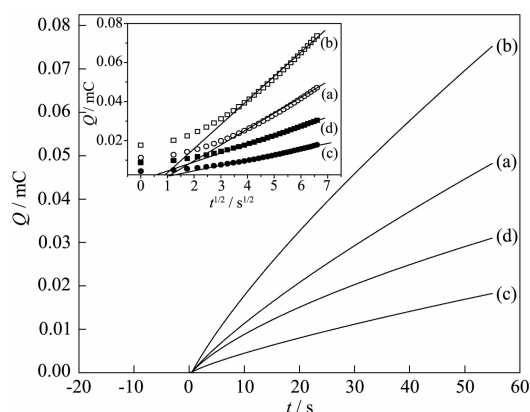


图 8 -0.3 V 时催化剂 Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c) 和 Pd-Ls/MWCNT (d) 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EtOH 溶液中的 $Q-t$ 曲线

Fig.8 $Q-t$ curves of Pd/MWCNT (a), Pd-EDTA/MWCNT (b), Pd-Gly/MWCNT (c) and Pd-Ls/MWCNT (d) in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EtOH solution at -0.3 V

电氧化的电流密度随乙醇浓度的增加而增大,但浓度在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,乙醇氧化的电流密度反而下降,峰电位向更正的电位偏移。根据乙醇在钯电极上电氧化的机理^[22],反应开始时,在电极表面上吸附了大量的氢氧根 OH_{ads} ,它与乙醇反应形成中间体 $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$;随着反应的进行, $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$ 迁移到电极表面,取代了 OH_{ads} 的位置,使峰电流密度增大,当乙醇浓度达到一定值($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,电极表面的 OH_{ads} 浓度降低,而催化剂对乙醇催化氧化的峰电流是 OH_{ads} 和 $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$ 共同作用的结果^[22],使得乙醇浓度超过 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后峰电流下降。图 9(b)显示了乙醇浓度与对应的阳极峰电流之间的关系,图 9(c)是乙醇浓度与阳极峰电位之间的关系。从图 9(b~c)看出,随乙醇浓度增大,峰电位正向偏移幅度降低,随着反应的进行,溶液中 OH_{ads} 的浓度逐渐降低,从而出现图 9(c)的结果^[21]。在乙醇浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,电位为 -0.1016 V 时, Pd-EDTA/MWCNT 对乙醇催化氧化的电流密度是 $152.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当电位超过峰电

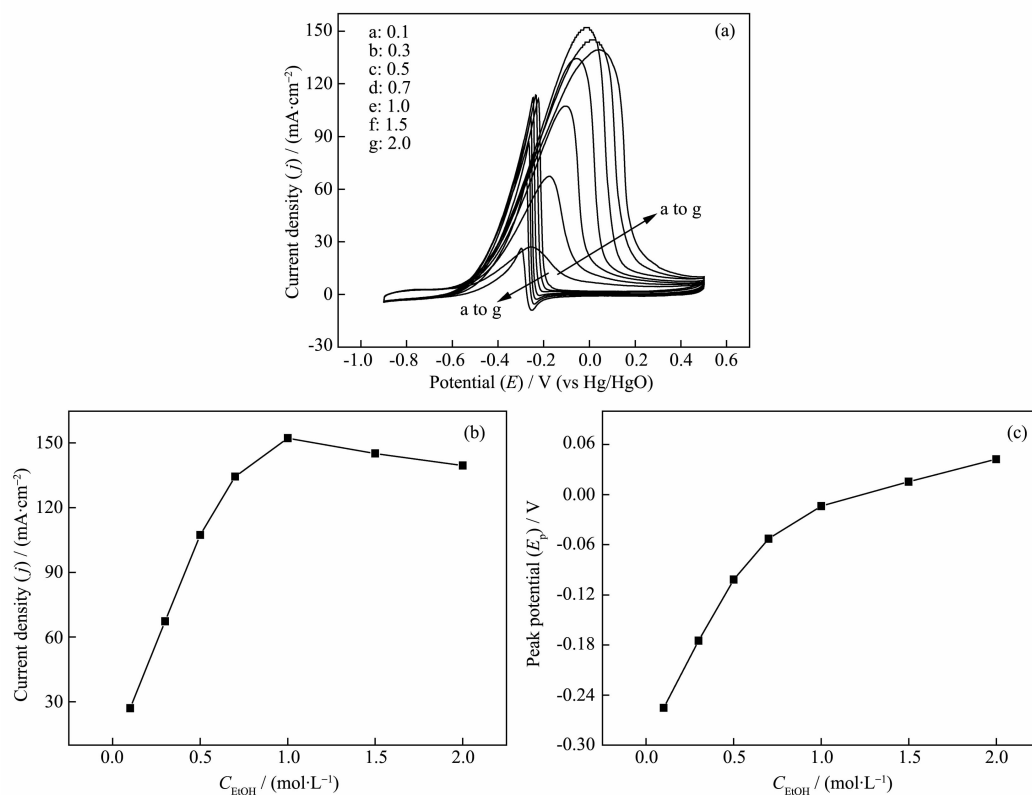


图 9 (a) Pd-EDTA/MWCNT 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中,不同浓度乙醇(图中数字)的循环伏安曲线, $v=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) 乙醇浓度与峰电流的关系, (c) 乙醇浓度与峰电位的关系

Fig.9 CVs of Pd-EDTA/MWCNT catalyst in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH with different $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ concentrations at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a), plots of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ concentration vs anodic peak current density j_p (b) and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ concentration vs anodic peak potential E_p (c)

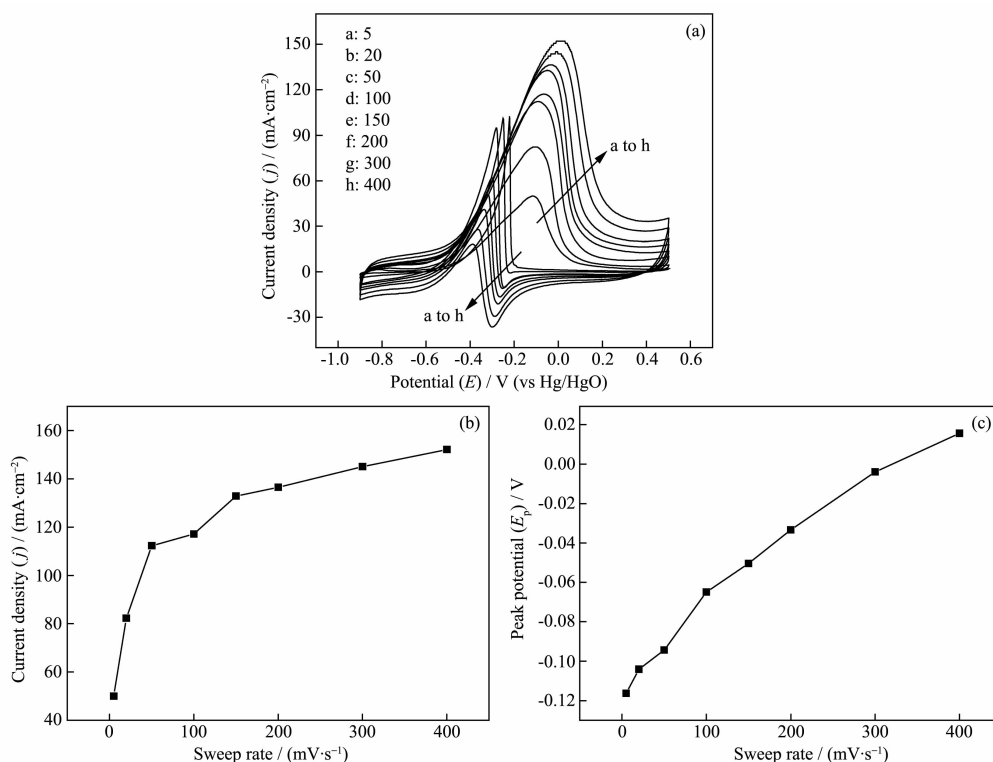


图 10 Pd-EDTA/MWCNT 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中不同扫速(图中数字)的循环伏安曲线(a), 扫速与峰电流的关系(b), 扫速与峰电位的关系(c)

Fig.10 CVs of Pd-EDTA/MWCNT catalyst in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution at various sweep rates (a), plots of sweep rate vs anodic peak current density j_p (b) and sweep rate vs anodic peak potential E_p (c)

位时,电极表面的 Pd 纳米颗粒开始氧化,阻挡了金属颗粒对乙醇的催化作用,导致电流密度下降;反向扫描后,形成的氧化物被还原成金属单质,从而在电位约为 -0.2 V 时乙醇再次开始被还原,并在电位约为 -0.3 V 时出现反向扫描时的氧化峰。

不同电位扫描速度下, Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇氧化的循环伏安图见图 10(a)。图 10(a)显示,催化剂对乙醇电氧化的催化活性随扫速的增大而增大,峰电位出现向正电位方向偏移的趋势,这是因为随着扫速的增大,乙醇氧化反应速率跟不上外电路所提供的推动力,即乙醇在电极上的氧化过程主要由电化学极化控制,致使阳极电极电位发生偏移。从图 10(b)进一步看出,在高的扫描速度下峰电流的增长幅度降低了,因为在扫描速度较高时,电极附近的乙醇很快消耗,但溶液内部的乙醇来不及扩散到电极表面,从而产生浓差极化,因此乙醇氧化电流的增加变得缓慢。而从扫描速度与峰电位之间的关系看出(图 10(c)),随着扫描速度的增加,阳极峰电位呈现出缓慢的增加(正移),这是乙醇氧化反应的极化增大而引起的。

采用连续循环伏安法进一步研究了 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇电催化氧化活性的稳定性,结果见图 11。从图 11 看出,在含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EtOH}$ 的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中,在 Pd-EDTA/MWCNT

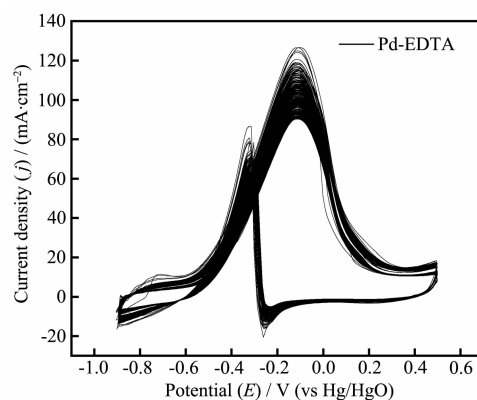


图 11 Pd-EDTA/MWCNT 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中,连续循环扫描 400 次的循环伏安曲线, $v=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.11 CVs of Pd-EDTA/MWCNT catalyst in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution for consecutive 400 cycles at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

催化剂上连续进行 400 次的循环扫描,其 CV 图的形状保持不变。随着循环扫描次数的增加,催化剂对乙醇催化氧化的峰电流呈现下降的趋势,而且除峰电位附近的氧化电流有所降低之外,其他电位下的电流密度并未发生很大的改变,反应开始时的阳极峰电流密度约为 $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,循环 400 圈后该峰电流约为 $90 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,降幅 25%,这是因为随着反应的进行,乙醇渐渐消耗了,反应进行到峰电位附近时乙醇浓度的降低比较明显,从而导致峰电流下降较为明显。但总的来说,Pd-EDTA/MWCNT 催化剂对乙醇的催化氧化具有比较好的稳定性。

3 结 论

采用化学还原法,以硼氢化钠为还原剂将 Pd^{2+} 还原为 Pd 纳米颗粒,研究了 EDTA、甘氨酸(Gly)和木质素磺酸钠(Ls)存在时对形成的 Pd 纳米颗粒的形貌和电催化活性的影响。结果表明 EDTA 存在时,所形成的 Pd 纳米颗粒的粒径更小,在 MWCNT 上的分散度更高,而木质素磺酸钠的存在不利于 Pd 纳米颗粒的分散,甘氨酸存在时,Pd 纳米颗粒的负载量降低。在碱性溶液中对乙醇氧化的电化学研究表明,在 Pd-EDTA/MWCNT 催化剂上,乙醇氧化的起始电位比在 Pd/MWCNT、Pd-Gly/MWCNT 和 Pd-Ls/MWCNT 催化剂上的低,乙醇氧化反应的电流密度更大。在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EtOH}$ 溶液中,Pd-EDTA/MWCNT 对乙醇氧化的阳极峰电流密度为 $124 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。交流阻抗和计时电量测试表明,Pd-EDTA/MWCNT 催化乙醇氧化的电荷转移电阻最小,表现出较大的反应速率,并且对乙醇氧化的电催化活性保持稳定,表明 EDTA 的存在有利于形成分散度高、稳定性好的 Pd 纳米颗粒。

参考文献:

- [1] Barrag n V M, Heinzl A. *J. Power Sources*, **2002**,**104**(1):66-72
- [2] Rousseau S, Coutanceau C, Lamy C, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**158**(1):18-24
- [3] ZHU Ke(朱科), CHEN Yan-Xi(陈延禧), ZHANG Ji-Yan(张继炎). *Chinese J. Power Sources*(电源技术), **2004**,**28**(3):187-190
- [4] Zhou W J, Zhou Z H, Song S Q, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**46**(2):273-285
- [5] Iwasita T. *Electrochim. Acta*, **2002**,**47**(22/23):3663-3674
- [6] CHEN Yu(陈煜). *Thesis for the Master of Nanjing Normal University*(南京师范大学硕士论文), **2006**.
- [7] JIANG Lu-Hua(姜鲁华). *Thesis for the Doctorate of Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Dalian Institute of Chemical Physics)*(中国科学院研究生院(大连化学物理研究所)), **2005**.
- [8] LUO Bin(罗彬), ZHOU Di-Bi(周地璧), ZHAO Da-Peng(赵大鹏), et al. *Mater. Rev.(China)*(材料导报), **2007**,**21**(6):288-291
- [9] Lamy C, Lima A, LeRhun V, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **105**(2):283-296
- [10] Habibi E, Bidad E, Feizbakhsh A, et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**(32):18416-18423
- [11] ZENG Xiang-An(曾湘安). *J. Graduates, SUN YET-SEN Univ.: Natural Sciences, Medicine*(中山大学研究生学刊:自然科学,医学版), **2010**,**31**(3):9-16
- [12] Xu C W, Shen P K, Liu Y L. *J. Power Sources*, **2007**,**164**(2):527-531
- [13] Ma L, Chu D, Chen R R. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2012**, **37**(15):11185-11194
- [14] Xu C W, Tian Z Q, Chen Z C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**(2):246-249
- [15] Li Z P, Li J F, Wu X, et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2009**, **139**(2):453-459
- [16] Singh P, Kulkarni M V, Gokhale S P, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**(8):3405-3409
- [17] Yi Q F, Chu H, Chen Q H, et al. *Electroanal.*, **2015**,**27**:388-397
- [18] Yi Q F, Niu F J. *Thin Solid Films*, **2011**,**519**(10):3155-3161
- [19] SUN Gang-Wei(孙刚伟). *Thesis for the doctor of East China University of Science and Technology*(华东理工大学博士论文), **2012**.
- [20] Bard A J, Faulkner L R. Translated by SHAO Yuan-Hua(邵元华), ZHU Guo-Yi(朱果逸), DONG Xian-Dui(董献堆). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*(电化学方法原理和应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [21] Liu J P, Ye J Q, Xu C W, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:2334-2339
- [22] Modibedi R M, Masombuka T, Mathe M K. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**(8):4664-4672