

# 有机溶胶法制备的 Pd/C 催化剂 对甲酸氧化的电催化性能

张玲玲<sup>1</sup>, 唐亚文<sup>1</sup>, 陆天虹<sup>1, 2</sup>, 周益明<sup>1</sup>, 李邕<sup>1</sup>

( 1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097 )

( 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022 )

[ 摘要 ] 首次用有机溶胶法制备了碳载 Pd( Pd/C )催化剂. 与液相还原法制备的 Pd/C 催化剂相比, 用有机溶胶法制备的 Pd/C 催化剂的 Pd 粒子的平均粒径较小, 相对结晶度较低, 因此, 它对甲酸氧化的电催化活性要比用液相还原法制备的好.

[ 关键词 ] 甲酸, 直接甲酸燃料电池, 碳载 Pd 催化剂, 有机溶胶法

[ 中图分类号 ] O646 [ 文献标识码 ] A [ 文章编号 ] 1001-4616( 2006 )03-0058-04

## Electrocatalytic Performance of Pd/C Catalyst Prepared with Organic Sol Method for Oxidation of Formic Acid

Zhang Lingling<sup>1</sup>, Tang Yawen<sup>1</sup>, Lu Tianhong<sup>1, 2</sup>, Zhou Yiming<sup>1</sup>, Li Cun<sup>1</sup>

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

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

**Abstract** It is for the first time to prepare the carbon supported Pd ( Pd/C ) catalyst with the organic sol method. Because the average size and the relative crystallinity of the Pd particles in the Pd/C catalyst prepared with the organic sol method is smaller and lower than that in the Pd/C catalyst prepared with the liquid phase reduction method, respectively, the electrocatalytic performance of the Pd/C catalyst prepared with the organic sol method for the oxidation of formic acid is higher than that of the Pd/C catalyst prepared with the liquid phase reduction method.

**Key words** formic acid, direct formic acid fuel cell, carbon supported Pd catalyst, organic sol method

## 0 引言

目前, 质子交换膜燃料电池的技术已经成熟, 但是由于价格高和用氢作燃料的不安全性, 因此一直没有能商品化. 所以, 直接甲醇燃料电池( DMFC )的研制开始受到重视. 一方面, 用甲醇作燃料, 它有来源丰富、价格低廉、贮存与携带方便和能量密度高等优点, 另外, 甲醇是液体, 因此可做成小型的 DMFC, 小型电池对价格的要求较低, 容易商品化, 而且小型 DMFC 适于作为手机、便携式摄像机、笔记本电脑等小型电子设备的动力源, 有广阔的市场前景<sup>[1]</sup>. 但目前 DMFC 还存在一些问题, 首先是甲醇有毒和易燃. 其次是甲醇能透过 Nafion 隔膜到达阴极室而在阴极上发生氧化, 这不但浪费了甲醇, 而且会降低电池的性能<sup>[2]</sup>. 另外, 常用的 Pt 催化剂对甲醇氧化的电催化性能较差, 而且易被甲醇氧化的中间产物毒化. 这些问题都与甲醇有关, 因此, 近年来人们开始寻找新的燃料以替代甲醇. 在已经研究过的甲醇替代燃料中, 甲酸有较多优点, 如甲酸的电化学氧化性能要比甲醇好, 理论开路电压是 1.45 V, 比甲醇高. 由于 Nafion 膜中的磺酸基团

收稿日期: 2006-01-10.

基金项目: 国家科技部“973”基金( G2000026408 )、“863”基金( 2003AA517060 ), 国家自然科学基金( 20373068、20433060、20573057 ), 江苏省科技厅高新技术基金( BG2003022 ), 江苏省高校高新技术基金( JH02-080 )和国家“211”工程重点资助项目.

作者简介: 张玲玲, 女, 1982—, 硕士研究生, 主要从事燃料电池的学习与研究. E-mail: fmlzhling@yahoo.com.cn

通讯联系人: 李邕, 1946—, 教授, 主要从事无机化学的教学与研究. E-mail: dicun@njnu.edu.cn

与甲酸阴离子间有排斥作用,因此,甲酸对 Nafion 膜的渗透率远小于甲醇。同时还有不易燃,可高浓度使用等优点。因此,近年来直接甲酸燃料电池(DFAFC)已经受到广泛的关注<sup>[3]</sup>。目前,研究得较多的 DFAFC 的阳极催化剂主要是 Pt 和 Pt 基复合催化剂,但最近发现 Pd 对甲酸氧化有独特的高催化活性<sup>[4]</sup>。

我们研究组提出了改进的有机溶胶法,并已用来制备了 Pt/C 催化剂<sup>[5,6]</sup>,在此基础上,本文报道了用有机溶胶法来制备 Pd/C 催化剂,发现用这种方法制备的 Pd 催化剂,由于平均粒径较小,相对结晶度较低,因此,它对甲酸氧化的电催化活性要比用液相还原法制备的好。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性碳为美国 Cabot 公司产品,Nafion 溶液(质量分数为 5%)为美国 Aldrich 化学公司产品,其余试剂均为分析纯级,所有溶液均用 3 次蒸馏水配制。

电化学测试用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常规的三电极体系的电化学池进行。X-射线衍射谱(XRD)测量用 D/max-r C 型转靶 X 射线衍射仪检测(日本理学公司)进行,管压 40 kV,管流 100 mA,CuK $\alpha$  射线为光源。

### 1.2 Pd/C 催化剂的制备

#### 1.2.1 有机溶胶法制备 Pd/C 催化剂

室温下,将 60 mg 的 Vulcan XC-72 活性碳和 4.27 mL 的 0.033 mol/L PdCl<sub>2</sub> 乙醇溶液混合,超声 30 min,搅拌 4 h,保证 Pd<sup>2+</sup> 完全吸附到活性炭上。在超声下,通 N<sub>2</sub> 保护,缓慢滴加适量的 0.093 mol/L SnCl<sub>2</sub> 的乙醇溶液,继续超声 30 min 后,UV-vis 吸收光谱测量表明,PdCl<sub>2</sub> 的特征吸收峰消失,证明 PdCl<sub>2</sub> 的确已完全被 SnCl<sub>2</sub> 还原。然后,在 N<sub>2</sub> 保护下于 50 °C 水浴蒸干乙醇,于 60 °C 真空陈化 12 h 后,依次用低浓度的 NaOH 溶液、HCl 溶液洗涤后,再用 3 次蒸馏水洗涤至无 Cl<sup>-</sup> 为止,表明加入的 SnCl<sub>2</sub> 和生成的 SnCl<sub>4</sub> 都已洗净。最后于 60 °C 真空干燥 12 h,即制得含 20( wt )% Pd 的 Pd/C 催化剂,标记为 Pd/C-1 催化剂。

#### 1.2.2 液相还原法制备 Pd/C 催化剂

将 60 mg XC-72 活性炭和 1.88 mL 的 0.075 mol/L PdCl<sub>2</sub> 水溶液混合,超声 30 min 后继续搅拌 4 h。然后,缓慢滴加适量的 NaBH<sub>4</sub> 溶液到 PdCl<sub>2</sub> 水溶液中,超声 20 min 后又继续搅拌 1 h,3 次水洗涤至无 Cl<sup>-</sup>,于 60 °C 真空干燥 12 h,即制得含 20( wt )% Pd 的 Pd/C 催化剂,标记为 Pd/C-2 催化剂。

### 1.3 电化学性能测试

电化学测试用三电极体系的电化学池中的对电极为铂片,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  $\mu$ m 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉磨至镜面,超声波洗涤,最后用 3 次蒸馏水淋洗干净。

在电化学测试前,溶液通高纯 N<sub>2</sub> 10 min 以除去溶解的氧,测量时溶液上方通 N<sub>2</sub> 保护。在进行循环伏安法测量时,电位扫描速率为 50 mV/s。实验在 (20  $\pm$  2) °C 下进行。在测量 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性时,将 8 mg Pd/C 催化剂与水配制成 2 g/L 的悬浮液,超声分散 30 min,移取 8.9  $\mu$ L 悬浮液至电极表面,50 °C 干燥后,移取 4.5  $\mu$ L Nafion 溶液 5( wt )% 于催化剂表面,制得工作电极表面的 Pd 载量为 28  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd/C 催化剂的结构表征

图 1 为两种 Pd/C 催化剂的 XRD 谱。在两种催化剂的 XRD 谱中都可观察到在 2 $\theta$  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 2 $\theta$  值都与 Pd 的面心立方晶体的衍射峰相似,分别位于 40°、46°、67° 和 80° 附近,它们分别相应于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)、Pd(311) 的晶面衍射峰,这表明两种 Pd/C 催化剂中的 Pd 都以面心立方结构形式存在。Pd/C-1 催化剂的衍射峰的强度明显比 Pd/C-2 催化剂的低,表明 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的相对结晶度要低于 Pd/C-2 催化剂。按照 Antolini 的方法<sup>[7]</sup>,计算得到的 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的相对结晶度分别为 2.85 和 5.56。利用 Scherrer 公式<sup>[7]</sup>,计算出 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径分别为 6.5 和 15.5 nm,说明用有机溶胶

万方数据

法制备的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径要比用液相还原法制备的 Pd/C 催化剂的要小一半左右.

图 2 为 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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表面积要大于 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  $0.3 \sim 0.8 \text{ V}$  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.

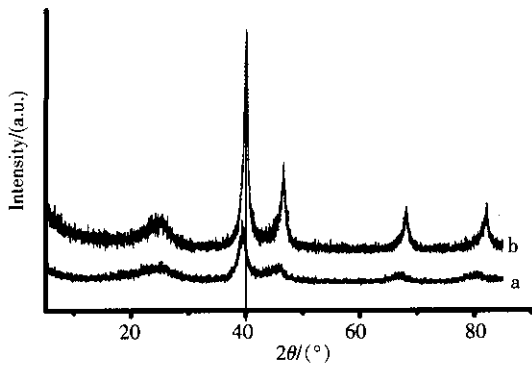


图 1 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂的 XRD 谱

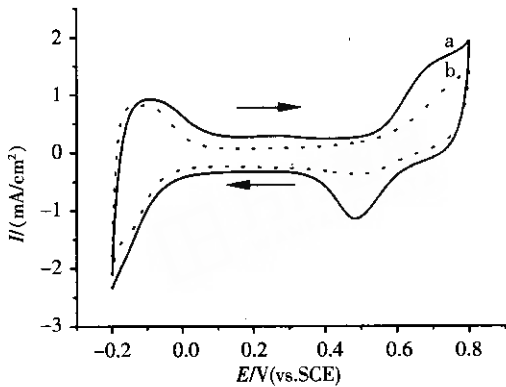


图 2 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

2.2 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性

图 3 为 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCOOH}$  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 个正向扫描的氧化峰和负向扫描的氧化峰. 在 2 条循环伏安曲线中, 相应的氧化峰峰电位基本相同, 如 2 个正向扫描的氧化峰峰电位都分别位于 0.08 V 左右, 表明催化剂中 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. 但这些因素对氧化峰峰电流有较大影响. 如在 Pd/C-1 催化剂电极上(图 3, 曲线 a) 2 个电位正向扫描时的氧化峰峰电流分别为 9.1 和 4.5  $\text{mA/cm}^2$ , 而在 Pd/C-2 催化剂电极上(图 3, 曲线 b), 它们分别为 6.1 和 3.2  $\text{mA/cm}^2$ . 这说明了由于 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度比 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.

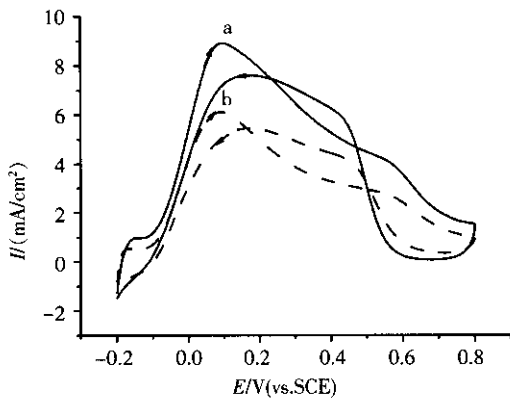


图 3 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCOOH}$  溶液中的循环伏安曲线

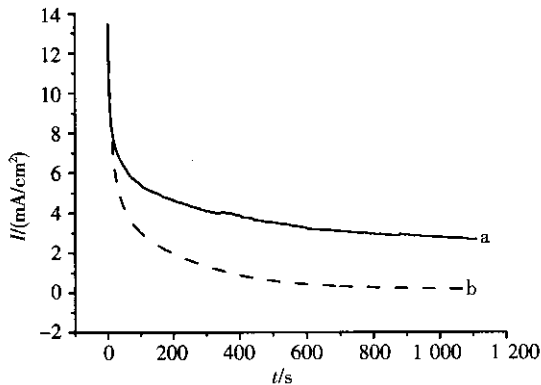


图 4 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCOOH}$  溶液中电位恒定在 0.1 V 时的计时电流曲线

以前的研究表明, 甲酸在 Pt/C 催化剂电极上的 2 个电位正向扫描的氧化峰峰电位分别位于 0.45 和 0.77  $\text{V}^{[8]}$ , 远正于在 Pd/C 催化剂上的, 表明 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要远高于 Pt/C 催化剂. 另外, 甲酸在 Pt-Ru/C 催化剂电极上的 2 个电位正向扫描的氧化峰峰电位与在 Pt/C 催化剂电极上相同, 也位于 0.45 和 0.77  $\text{V}^{[9]}$ , 这说明 Ru 对甲酸在 Pt/C 催化剂的电氧化反应没有助催化作用.

图 4 为 Pd/C - 1 和 Pd/C - 2 催化剂电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{HCOOH}$  溶液中电位恒定在 0.1 V 时的计时电流曲线. 由图看见,在 Pd/C - 1 催化剂电极上(图 4,曲线 a),当电位恒定在 0.1 V 下 1 000 s 时,电流密度为 2.78  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,而在 Pd/C - 2 催化剂电极上(图 4,曲线 b),相应的电流密度仅为 0.191  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . 上述结果进一步表明了 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.

### 3 结论

由于用有机溶胶法制备的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径为 6.5 nm,相对结晶度为 2.85,而用液相还原法制得的 Pd/C 催化剂 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度分别为 15.5 nm 和 5.56,因此,用有机溶胶法制备的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要高于用液相还原法制得的 Pd/C 催化剂,这表明在 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度对 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性有较大的影响.

与甲酸在 Pt/C 催化剂上情况相比可发现,甲酸在 Pd/C 催化剂上的氧化峰峰电位要比在 Pt/C 催化剂电极上负移约 360 mV,表明 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要远高于 Pt/C 催化剂.

### [参考文献]

- [1] 陆天虹. 直接醇类燃料电池——一种可能最早商品化的燃料电池[J]. 科学中国人, 2005(1):51.
- [2] Tricoli V. Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing  $\text{Cs}^+$  and  $\text{H}^+$  cations[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(11):3798-3802.
- [3] Zhu Y M, Ha S Y, Masel R I. High power density direct formic acid fuel cells[J]. J Power Sources, 2004, 130(1/2):8-14.
- [4] 周全,张存中,陆晓林,等. 镀 Pd 的 GC 电极上  $\text{HCOOH}$  的电催化氧化[J]. 电化学, 2000, 6(3):329-334.
- [5] 唐亚文,杨辉,李钢,等. 胶态 Pt/C 催化剂对甲醇的电催化氧化性能[J]. 电源技术, 2003, 27(S1):157-160.
- [6] Tang Y W, Li G, Liu C P, et al. Preparation of Pt/C catalyst with a new and simple organic sol method[J]. Chinese Chem Lett, 2004, 15(7):875-878.
- [7] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N J. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation[J]. J Catalysis, 1995, 154(1):98-106.
- [8] 袁青云,唐亚文,周益明,等. 固相反应制备的 Pt/C 对甲酸氧化的电催化活性[J]. 南京师大学报:自然科学版, 2004, 27(1):48-50.
- [9] 袁青云,唐亚文,周益明,等. 甲酸作为直接甲醇燃料电池替代燃料[J]. 应用化学, 2005, 22(9):929-932.

[责任编辑:丁蓉]