

# 固相反应法制备的 Pd/C 催化剂 对甲酸氧化的电催化活性

王 新<sup>1</sup>, 张玲玲<sup>1</sup>, 唐亚文<sup>1</sup>, 高 颖<sup>2</sup>, 陆天虹<sup>1, 3</sup>

(1 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

(2 哈尔滨师范大学理学院化学系, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(3 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

[关键词] 固相反应, Pd/C 催化剂, 甲酸, 电催化活性

[中图分类号] O 646 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)01-0139-02

近年来, 一些研究组开始研究以甲酸为甲醇替代燃料的直接甲酸燃料电池 (DFAFC)<sup>[1-8]</sup>, 因为发现甲酸作为甲醇替代燃料有很多优点, 特别是由于 Nafion 膜中的磺酸基团与甲酸阴离子间有静电排斥作用, 甲酸对 Nafion 膜渗透率远小于甲醇. 甲酸的电化学氧化性能要比甲醇好. 研究发现, Pd 对甲酸氧化的电催化活性要高于 Pt<sup>[2-5]</sup>, 但 Pd 粒子容易聚集, 因此, 用一般方法, 如液相还原法等制备的 Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子的平均粒径较大而降低了对甲酸氧化的电催化活性. 一些制备方法能制得金属粒子较小的催化剂, 但步骤比较复杂. 我们研究组已经报道过用固相反应方法来制备 Pt/C 催化剂<sup>[6]</sup>, 得到的 Pt/C 催化剂中的 Pt 粒子的平均粒径较小, 用于对甲醇氧化有高的电催化活性. 但还没有用固相反应法来制备 Pd/C 催化剂的报道, 因此, 本文比较了用固相反应法和液相反应法制备的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能, 发现用固相反应法制备的 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能要好于液相反应法制备的, 主要是由于用固相反应法制备的 Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子的平均粒径较小, 因此, 对甲酸氧化的电催化活性较高.

用固相反应法制备 Pd/C 催化剂的步骤如下: 将 60 mg Vulcan XC-72 活性碳粉、3.13 mL 0.045 04 mol/L PdCl<sub>2</sub> 溶液和 0.338 g NaOH 溶液混合均匀和真空干燥后, 加入固相还原剂聚甲醛, 研磨 2 h 后, 洗净, 真空干燥, 得含 Pd 质量分数为 20% 的 Pd/C 催化剂, 标记为 Pd/C-1 催化剂. 为了比较, 另将 60 mg XC-72 活性炭、1.88 mL 0.075 mol/L PdCl<sub>2</sub> 溶液混合均匀, 加入 NaBH<sub>4</sub> 还原剂, 反应完全后, 洗净, 真空干燥, 得含 Pd 质量分数为 20% 的 Pd/C 催化剂, 标记为 Pd/C-2 催化剂.

X 射线衍射 (XRD) 测量表明 2 种催化剂中 Pd 的衍射峰分别位于 40°、46°、67°和 80°附近 (图 1), 它们分别相应于 Pd 的面心立方晶体的 (111)、(200)、(220)和 (311) 的晶面衍射峰, 表明 2 种 Pd/C 催化剂中的 Pd 都以面心立方结构形式存在. 根据 Scherrer 公式<sup>[7]</sup>利用 Pt[220] 衍射峰和其半峰宽可计算出 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径 ( $d_{XRD}$ ). 用 Antolin<sup>[8]</sup>的方法, 根据 Pt[111] 衍射峰峰高 ( $I_1$ ) 与 C[002] 衍射峰峰高 ( $I_c$ ) 的比可计算 Pt-Ru 粒子的相对结晶度. 计算得到的结果表明, Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径分别为 7.6 和 15.5 nm, 相对结晶度分别为 0.93 和 5.56. 说明用固相反应法制备的 Pd/C-1 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度要比用液相还原法制备的 Pd/C-2 催化剂的小很多. 透射电镜 (TEM) 测量的 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径分别为 7.4 和 15.4 nm, 与 XRD 的结果是一致的.

图 2 为 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 在电位正扫时, 甲酸在两种催化剂电极上氧化峰峰电位基本相同, 大约位于 0.1 V, 表明

收稿日期: 2007-03-22

基金项目: 国家自然科学基金 (20433060, 20473038, 20573057, 20573029)、江苏省自然科学基金 (BK2006224)、江苏省教育厅自然科学基金 (05KJB150061) 资助项目.

作者简介: 王 新 (1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 燃料电池. E-mail: wxanr@sohu.com.

通讯联系人: 陆天虹 (1943-), 研究员, 研究方向: 燃料电池. E-mail: tianhongh@263.net

催化剂中 Pd 粒子的粒径和相对结晶度对甲酸氧化峰电位基本没有影响. 但在 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极上主要氧化峰峰电流分别为 17.1 和 6.1 mA/cm<sup>2</sup>, 表明 Pd/C-1 催化剂对甲酸氧化的电催化活性要高于 Pd/C-2 催化剂, 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比 Pd/C-2 催化剂的小而引起的.

图 3 为 Pd/C-1 和 Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中, 电位恒定在 0.1 V 时的计时电流曲线. 由图可见, 在 Pd/C-1 催化剂电极上 (图 3 曲线 a), 当电位恒定在 0.1 V 下扫描 1 000 s 时, 电流密度为 2.35 mA/cm<sup>2</sup>. 但在 Pd/C-2 催化剂电极上 (图 3 曲线 b), 相应的电流密度仅为 0.191 mA/cm<sup>2</sup>, 上述结果进一步证明了 Pd/C-1 催化剂对甲酸的催化活性要高于 Pd/C-2 催化剂.

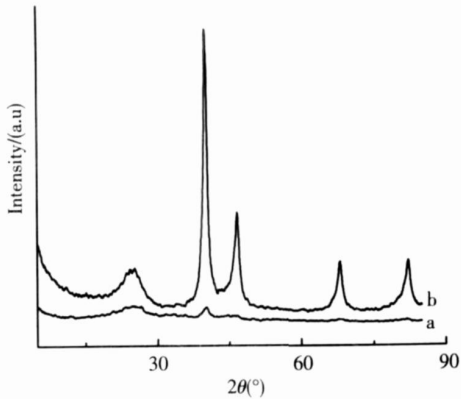


图 1 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂 XRD 谱  
Fig.1 The XRD patterns of (a) the Pd/C-1 and (b) Pd/C-2 catalysts

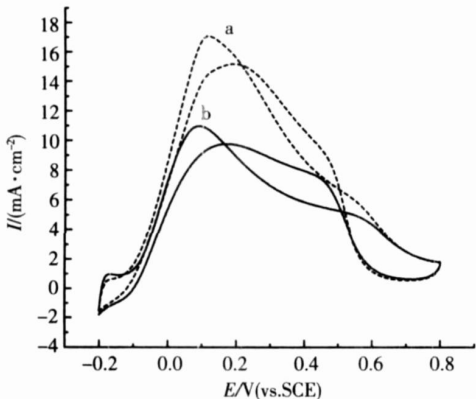


图 2 (a)Pd/C-1 和(b) Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线  
Fig.2 The cyclic voltammograms of 0.5 M HCOOH in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at (a) the Pd/C-1 and (b) Pd/C-2 catalyst electrodes

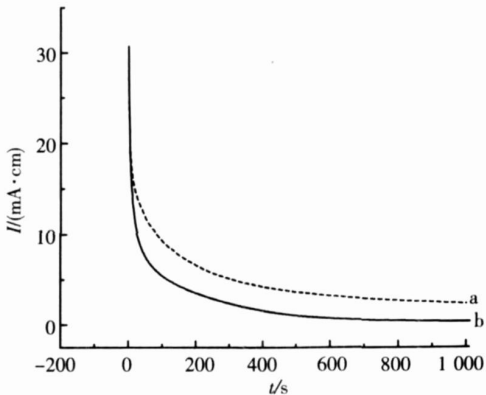


图 3 (a)Pd/C-1 和(b)Pd/C-2 催化剂电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.5 mol/L HCOOH 溶液中电位恒定在 0.1 V 时的计时电流曲线  
Fig.3 The chronoamperometric curves of 0.5 M HCOOH in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at (a) the Pd/C-1 and (b) Pd/C-2 catalyst electrodes for 1 000 s at 0.1 V

综上所述, 固相反应法制备的 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径为 7.6 nm, 相对结晶度为 0.93, 而用液相还原法制备的 Pd/C(l) 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径为 15.5 nm, 相对结晶度为 5.56. 因此, 用固相反应法制备的 Pd/C 催化剂对甲酸的催化活性要高于用液相还原法制备的 Pd/C 催化剂. 由此表明固相反应法是一种制备电催化剂的较好方法.

[参考文献]

[1] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cells [J]. J Power Sources, 2002, 111(1): 83.  
[2] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Catalysts for direct formic acid fuel cells [J]. J Power Sources, 2003, 115(2): 229.  
[3] Rhee Y W, Ha S, Rice C, et al. Crossover of formic acid through Nafion<sup>®</sup> membranes [J]. J Power Sources, 2003, 117(1/2): 35.  
[4] Ha S, Adams B, Masel R I. A miniature air breathing direct formic acid fuel cell [J]. J Power Sources, 2004, 128(2): 119.  
[5] Badu P K, Kim H S, Chung J H, et al. Bonding and motional aspects of CO adsorbed on the surface of Pt nanoparticles decorated with Pd [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(52): 20228.  
[6] Tang Y W, Yang H, Xing W, et al. Preparation of Pt/C catalyst with solid phase reaction method [J]. Chinese Chem Lett, 2002, 13(5): 478-479.  
[7] White J H, Sammells A F. Perovskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(6): 2167-2176.  
[8] Antolini E, Cardellini E. Formation of carbon supported Pt-Ru alloys: An XRD analysis [J]. J Alloys Compounds, 2001, 315(1/2): 118-122.

[责任编辑: 顾晓天]