

表面活性剂对微波辅助还原法制备碳载 PdAu 催化剂的影响及甲酸的电催化氧化

杨秋明^a 邬冰^{a,b} 高颖^{a,b*}

(^a哈尔滨师范大学化学化工学院 哈尔滨 150025; ^b功能材料的设计合成与绿色催化实验室 哈尔滨 150025)

摘要 采用微波辅助还原法制备出高活性碳载 PdAu 电催化剂,催化剂中 Pd 与 Au 能够形成合金,改变了催化剂表面活性组分的电子结构。使用十二烷基苯磺酸钠和 P123 表面活性剂制备出的催化剂能够不同程度地促进催化剂中活性粒子的分散,且大幅度提高催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性,其中使用表面活性剂 P123 制备的催化剂对甲酸氧化的峰电流密度可达到 $196.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,甲酸氧化 4030 s 后的稳定电流密度可达 $21.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。CO 类强吸附物种在电极表面的吸附依然是电流衰减的主要原因。

关键词 微波辅助还原法, Pd, Au, 电化学催化, 甲酸, 表面活性剂

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)10-1189-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00520

甲醇燃料电池是低温液体燃料电池中研究得最为广泛的一种,近年来也取得了显著的进展^[1-3]。但甲醇有毒,并且阳极氧化动力学过程缓慢,此外甲醇能透过 Nafion 膜影响阴极上氧的还原,也浪费燃料。由于这些原因,寻找甲醇替代燃料就越来越引起人们的关注。其中乙醇和甲酸被认为是最有潜在应用前景的替代燃料^[4-7]。甲酸膜间透过作用小,阳极氧化比甲醇更容易,尽管甲酸的理论能量密度比甲醇低,但由于甲酸膜间透过作用小,所以在直接甲酸燃料电池中可以使用高浓度的甲酸或较薄的质子交换膜,这一点非常有利于制备小型便携式电源。近年来的研究表明,金属 Pd 是甲酸低温电氧化很好的催化剂,但作为实用的甲酸燃料电池的阳极,催化剂需要更高的活性和稳定性。研究表明, Pd 的二元金属催化剂例如 PdPt^[8]、PdSn^[9-10]、PdCo^[11]、PdPb^[12] 和 PdAu^[9,13] 等较之 Pd 单金属催化剂的电催化活性与稳定性均有一定程度的改善。其中用液相还原法制备的碳载 PdAu 催化剂表现出比 Pd/C 催化剂更好的活性和稳定性^[13], 本文采用简单的微波辅助法以及制备催化剂过程中使用不同的表面活性剂制备了 PdAu/C 催化剂,并比较了用不同方法制备的催化剂对甲酸氧化的电化学特性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用化学试剂均为分析纯,溶液均用三次蒸馏水配制。载体采用 Vulcan XC-72R 活性炭(Cabot 公司), N₂ 气纯度为 99.99% (哈尔滨卿华工业气体有限公司)。CHI650 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);日本理学 D/max-3B 型转靶 X 射线衍射仪, CuK α 靶,管电压 40 keV,管电流 150 mA,扫描速率 8°/min,扫描角度分辨率 0.02°;日本 HITACHIS-4800(FE-SEM)能谱分析仪。

1.2 催化剂的制备

Pd/C 催化剂的制备同文献^[14], PdAu/C 催化剂的制备方法如下:

方法一: 1) 取 10 mL 三次蒸馏水作为分散剂,在分散剂中加入 0.04 g 活性炭混合超声振荡 1 h,用磁力搅拌器搅拌 1 h,逐滴加入 5.0 mL (3.966 g/L) PdCl₂ 溶液,然后再逐滴加入 4.0 mL (3.8228 g/L) HAuCl₄ 溶液; 2) 用 2 mol/L NaOH 调溶液的 pH = 9 后,再搅拌分散 2 h。向溶液中加入 1.5 mL 甲酸,用间歇式微波辅助法还原 PdCl₂,冷却至室温,抽滤洗涤至无 Cl⁻ 存在, 100 °C 真空干燥 3 h。制备的催化剂 Pd 与 Au 摩尔比

2011-11-24 收稿, 2011-12-14 修回

黑龙江省自然科学基金(B200905)、哈尔滨市科技局创新人才专项基金(2010RFXXG018)、黑龙江省高校科技创新团队建设计划(2011TD010)资助项目

通讯联系人: 高颖, 教授; Tel/Fax: 0451-88060853; E-mail: yinggao99@126.com; 研究方向: 直接甲酸燃料电池

为 3:1,标记为 PdAu/C-a。在相同制备条件下制备出用作对比的 Au/C。

方法二:1)同方法一;2)向溶液中分别加入 4 mg 表面活性剂 P123 或 5 mg 十二烷基苯磺酸钠,磁力搅拌分散 2 h;3)同方法一中步骤 2)。加 P123 制备的催化剂标记为 PdAu/C-p;加十二烷基苯磺酸钠制备的催化剂标记为 PdAu/C-s。

1.3 电极的制备和电化学测量

将上述制备的催化剂与适量 PTFE、Nafion 及少量乙醇混合,超声振荡 5 min 后,均匀涂在碳纸上,室温干燥后,作为工作电极。电极表观面积 0.5 cm²,金属载量为 1.6 mg/cm²。PTFE 的质量分数约为 10%,Nafion 的质量分数约为 12%。

电化学性能的测试采用常规三电极系统,辅助电极是铂丝,参比电极是饱和 Ag/AgCl 电极,工作电极为制备的 Pd/C、PdAu/C-a、PdAu/C-p 和 PdAu/C-s 电极。循环伏安(CV)测试扫描速率均为 10 mV/s;电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄或 1 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄;在实验之前均先通 N₂气 10 min 以除去溶液中的溶解氧,实验温度均为(25 ± 1) °C。

2 结果与讨论

图 1 为 Pd/C 和不同方法制备的 PdAu/C 催化剂的 XRD 谱图。2θ 为 24.8°处是碳(002)的晶面衍射峰,其它 4 个衍射峰均为 Pd 的面心立方晶体衍射峰。

图 1 曲线 a 为 Au/C 催化剂的 XRD 谱图。其 2θ 在 38.3°、44.6°、64.7°和 77.8°的特征衍射峰,依次与面心立方晶系的 Au(111)、(200)、(220)和(311)晶面对应;图 1 曲线 b 为 Pd/C 催化剂的 XRD 谱图,其 2θ 在 39.9°、46.3°、67.5°和 82.1°处的特征衍射峰,同样与 Pd 面心立方晶系的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰相对应。在不同方法制备的 PdAu/C 的催化剂上均可以观察到 Au 的特征峰,但与 Au/C 的衍射峰相比,向 2θ 衍射角增大的方向移动,同时也能明显地观察到相应的 Pd 的衍射峰向 2θ 衍射角减小的方向偏移,表明有部分的 Pd 原子进入到 Au 的晶格中,也有 Au 原子进入到 Pd 的晶格中,Pd 与 Au 有一定程度的合金化。根据 Scherrer 和 Bragg 公式可计

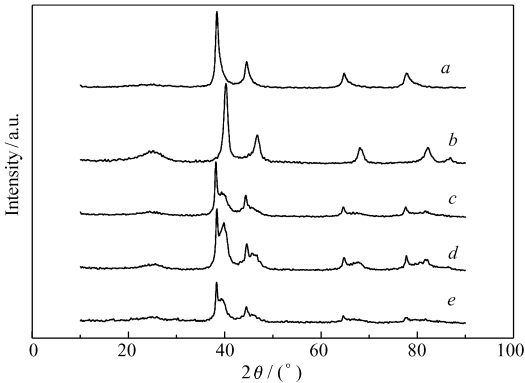


图 1 Pd/C 和不同方法制备的 PdAu/C 的 XRD 谱图
Fig. 1 The XRD patterns of the Pd/C and PdAu/C catalysts prepared by different methods
a. Au/C; b. Pd/C; c. PdAu/C-p; d. PdAu/C-s; e. PdAu/C-a

算出各催化剂中金属平均粒径(*d*)和活性组分 Pd 的晶格参数(*a*)列于表 1。从平均粒径的数值大小可以看出,4 种催化剂的平均粒径在 3.6 ~ 8.5 nm 之间,PdAu/C-a、PdAu/C-p 和 PdAu/C-s 催化剂中活性组分的平均粒径均小于 Pd/C 催化剂,说明催化剂中 Au 的加入有利于金属粒子的分散,其中 PdAu/C-p 和 PdAu/C-s 的平均粒径最小,说明催化剂制备过程中加入表面活性剂也能促进金属粒子的分散。从表 1 晶格参数 *a* 的数值可看出,催化剂中加入 Au 后,Pd 的晶格参数变大。这一结果说明,有部分 Au 原子进入到 Pd 的晶格当中。因为 Au 比 Pd 的原子半径大,当 Au 进入到 Pd 的晶格中,会使晶面间距变大。催化剂 PdAu/C-p 的晶格参数最大,说明 PdAu/C-p 催化剂中 PdAu 的合金度较大。表 1 还列出了从能谱图中得到的不同方法制备的 PdAu/C 催化剂中 Pd 与 Au 的摩尔比,可以看出与制备催化剂的理论摩尔比非常接近,说明这 2 种金属在催化剂制备的条件下能够完全还原出来。

图 2A 为 25 °C 时,Pd/C 以及不同方法制备的 PdAu/C 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的循环伏

表 1 催化剂的组成粒径及晶格参数

Table 1 The atomic ratio, average particle size and lattice parameter of the catalysts									
Catalyst	<i>a</i> /nm	<i>d</i> /nm	<i>n</i> (Pd): <i>n</i> (Au)	<i>S</i> _{ESA} /(m ² ·g ⁻¹)	Catalyst	<i>a</i> /nm	<i>d</i> /nm	<i>n</i> (Pd): <i>n</i> (Au)	<i>S</i> _{ESA} /(m ² ·g ⁻¹)
PdAu/C-p	0.650 3	3.6	3.0:1	85.9	PdAu/C-a	0.644 2	6.9	2.7:1	59.1
PdAu/C-s	0.640 6	5.3	3.3:1	82.5	Pd/C	0.633 9	8.5	1:0	23.5

安曲线。从图 2A 可以看出, $-0.2 \sim 0.15$ V 电势范围内, 氢在 Au/C 上没有吸脱附峰, 说明 Au 对 H 没有吸附作用。氢在不同催化剂上的脱附峰见图 2B。在 Pd/C 催化剂电极上, 氢的 2 个脱附峰分别在 -0.13 和 0.045 V, 而在 PdAu/C-a、PdAu/C-p 和 PdAu/C-s 催化剂电极上, 2 个脱附峰分别在 -0.12 和 0.007 V 左右。低电位的脱附峰略有正移, 而较高电位的脱附峰有较大幅度的负移, 且峰电流均较 Pd/C 电极上高。这表明, 虽然金属 Au 对氢没有吸附作用, 但加入 Au 后改变了 Pd 的电子结构, 因此改变了催化剂对氢的吸附

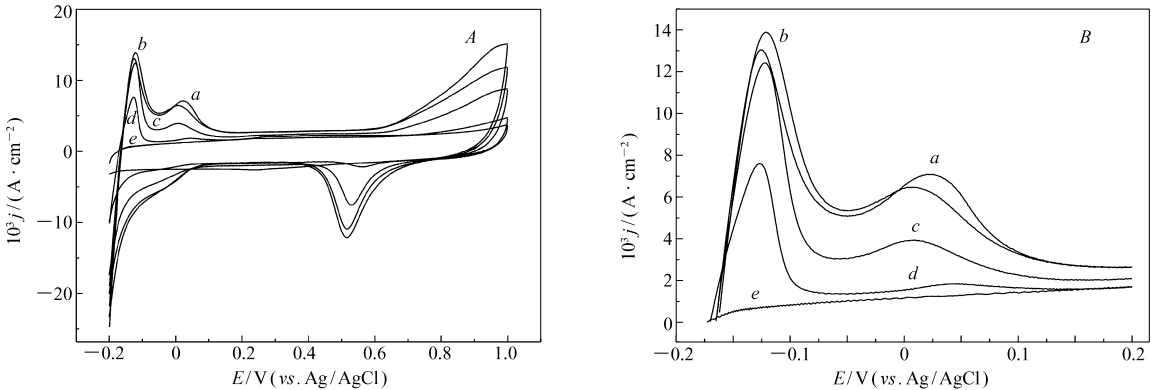


图 2 Au/C、Pd/C 和不同方法制备的 PdAu/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线(A)和氢在催化剂上的脱附峰(B)

Fig.2 The cyclic voltammograms curves of Au/C, Pd/C and PdAu/C catalysts prepared by different methods in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution(A) and the desorption peak of hydrogen on the catalysts(B)

a. Pd-Au/C-p; b. Pd-Au/C-s; c. Pd-Au/C-a; d. Pd/C; e. Au/C

强度。在 PdAu/C-p 和 PdAu/C-s 催化剂电极上, 氢的脱附峰较 PdAu/C-a 上 -0.12 V 的脱附峰电流略有增加, 而 0.007 V 左右的氧化峰电流有较大幅度的增加, 特别是在 PdAu/C-p 催化剂电极上, 这一峰电流增加的幅度最大。由于(111)晶面吸附的氢在较低电位脱附, (100)晶面吸附的氢在较高电位脱附^[15], 说明在制备催化剂的过程中用不同表面活性剂能够改变不同晶面的相对比例。根据氢脱附峰面积的大小可以计算催化剂的电化学比表面积(S_{ESA}), 计算结果列于表 1 中。从表 1 中 S_{ESA} 数据可以看出, 各种方法制备的 PdAu/C 催化剂的电化学活性比表面积均较 Pd/C 催化剂的电化学比表面积大, 说明催化剂中 Au 的加入可以提高 Pd 的分散度, 这一结果与由 XRD 计算的平均粒径结果一致。

图 3 为 25°C 时, Pd/C、Au/C 和不同方法制备的 PdAu/C 催化剂在 $1.0 \text{ mol/L HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。从图 3 可以看出, Au/C 对甲酸的氧化没有催化活性(图 3 曲线 e)。甲酸在 Pd/C 催化剂上的氧化有 2 个峰, 分别在 0.22 和 0.63 V 左右(图 3 曲线 d), 氧化峰电流密度分别为 115.3×10^{-3} 和 $65.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。从图 3 可以看出, 甲酸在 PdAu/C-a、PdAu/C-s 和 PdAu/C-p 催化剂电极上的氧化电流与 Pd/C 电极相比均有所提高, 说明 PdAu/C 催化剂电极比 Pd/C 更有利于甲酸的氧化。在 0.2 V 左右的氧化峰电流密度分别为 135.4×10^{-3} 、 171.8×10^{-3} 和 $196.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。甲酸在 PdAu/C-a、PdAu/C-s 电极上的氧化峰电位略有负移(图 3 曲线 b、c), 但峰 PdAu/C-p 电极上的氧化峰电位有一定程度的正移, 且较高电位的氧化峰电流增加得更加明显(图 3 曲线 a), 这可能是由

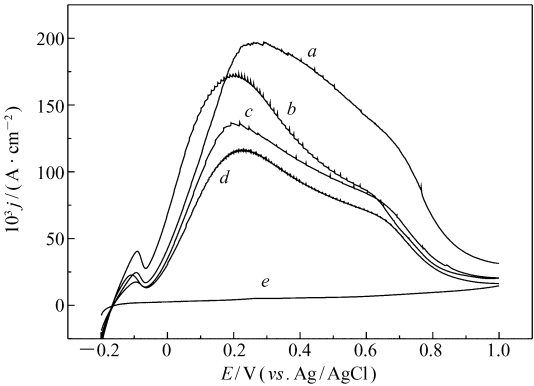


图 3 Au/C、Pd/C 和不同方法制备的 PdAu/C 催化剂在 $1.0 \text{ mol/L HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的线性扫描曲线

Fig.3 The linear sweeping voltammograms of Au/C, Pd/C and PdAu/C catalysts prepared by different methods in $1.0 \text{ mol/L HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution

a. PdAu/C-p; b. PdAu/C-s; c. PdAu/C-a; d. Pd/C; e. Au/C

于在 PdAu/C-p 催化剂电极上形成的 PdAu 纳米晶体(100)晶面比例相对较大的缘故。与(111)晶面相比,甲酸在(100)晶面上氧化活性高,氧化峰电位正移^[16]。

图 4A 为 25 ℃ 时 Pd/C 催化剂和不同方法制备的 PdAu/C 催化剂电极在 0.3 V 的计时电流曲线,图 4B 为计时电流曲线的电势随时间的变化。从图 4A 可以看出,几种催化剂电极在最初的 200 s 电流衰减均很快,200 s 后逐渐趋于缓慢。2000 s 时甲酸氧化的稳定电流的大小顺序为: PdAu/C-p > PdAu/C-s 和 PdAu/C-a > Pd/C。电流随时间衰减的主要原因,有人认为是 CO 等强吸附物种在电极表面积累毒化作用的结果^[17],也有人认为电极表面吸附—COOH 覆盖活性表面是 Pd 基催化剂电流衰减的主要原因^[18]。在 2000 s 之后,在电极上加 0.9 V 的脉冲电势 30 s,然后电势再阶跃回到 0.3 V。如果电极表面有 CO 类强吸附物种,可以在 0.9 V 全部氧化。从图 4A 中 2030 s 后的电流可以看出,甲酸在各催化剂上的氧化电流均有明显的增加,说明电流的衰减的主要原因之一是 CO 或类似于 CO 的强吸附物种在电极表面积累毒化作用的结果。这一结论与文献^[17]的结果一致。电流衰减的另一个原因是活性粒子的团聚,减少了活性表面,4030 s 后在 PdAu/C-p、PdAu/C-s、PdAu/C-a 和 Pd/C 上催化剂的稳定电流密度分别为 21.6×10^{-3} 、 13.5×10^{-3} 、 5.6×10^{-3} 和 2.1×10^{-3} A/cm²。甲酸在 PdAu/C-p 和 PdAu/C-s 电极上 4030 s 后仍有较高的氧化电流,说明,制备过程中加入表面活性剂 PdAu/C-p 催化剂最稳定。这可能是由于加入表面活性剂制备的催化剂能够在一定程度上阻碍活性粒子的聚集。

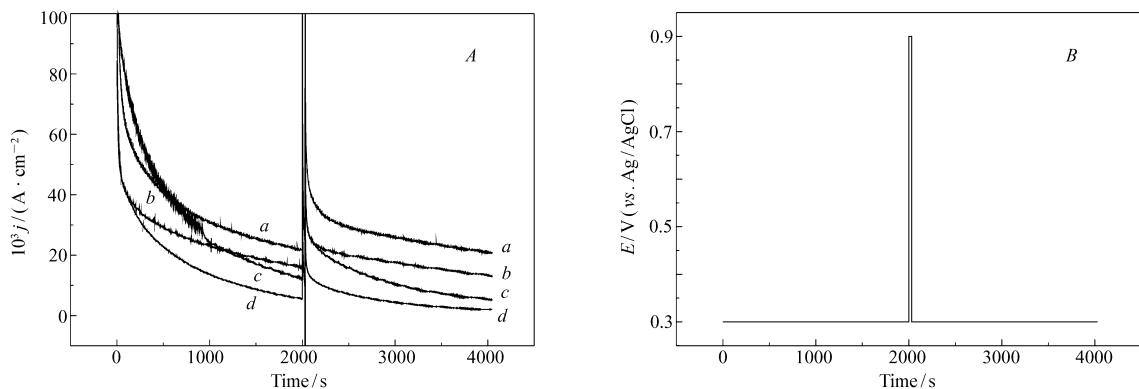


图 4 Pd/C 和不同方法制备的 PdAu/C 催化剂在 1.0 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的计时电流曲线(A)和电极电势随时间的变化关系(B)

Fig. 4 The chronoamperometric curves for oxidation of 1.0 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄ solution on Pd/C and PdAu/C catalysts electrodes prepared by different methods at 25 °C and 0.3 V (A) and $E-t$ relationship (B)

A; a. Pd-Au/C-p; b. Pd-Au/C-s; c. Pd-Au/C-a; d. Pd/C

3 结 论

催化剂中加入 Au 后能够与 Pd 形成合金,改变催化剂表面的电子结构。并能促进活性粒子的分散,制备催化剂的过程中加入表面活性剂能够促进金属粒子的分散,并能在一定程度上改变活性粒子形成晶面的比例,其结果改变了甲酸在电极表面的活性和稳定性。PdAu/C-p 对甲酸氧化的催化活性最高,稳定性最好。CO 或类似于 CO 的强吸附物种在电极表面的积累,仍然是电极活性衰减的原因之一。

参 考 文 献

- [1] Yoo S J, Jeon T Y, Cho Y H, *et al.* Particle Size Effects of PtRu Nanoparticles Embedded in TiO₂ on Methanol Electrooxidation[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 7939-7944.
- [2] Zhao Y C, Wang F Y, Tian J N, *et al.* Preparation of Pt/CeO₂/HCSs Anode Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells [J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 8998-9003.
- [3] Tsiouvaras N, Martinez-Huerta M V, Paschos O, *et al.* PtRuMo/C Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells: Effect of the Pretreatment on the Structural Characteristics and Methanol Electrooxidation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, **35**: 11478-11488.
- [4] Chang Y W, Liu C W, Wei Y C, *et al.* Promotion of PtRu/C Anode Catalysts for Ethanol Oxidation Reaction by Addition of Sn Modifier[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**: 2161-2164.

- [5] Zhu M Y, Sun G Q, Yan S Y, *et al.* Preparation, Structural Characterization and Activity for Ethanol Oxidation of Carbon-Supported PtSnIn Catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**:403-407.
- [6] Yu X W, Pickup P G. Novel Pd-Pb/C Bimetallic Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells[J]. *J Power Sources*, 2009, **192**:279-284.
- [7] Zhang Z H, Wang X G, Cui Z M, *et al.* Pd Nanoparticles Supported on WO₃/C Hybrid Material as Catalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *J Power Sources*, 2008, **185**:941-945.
- [8] Li X G, Hsing I M. Electrooxidation of Formic Acid on Carbon Supported Pt_xPd_{1-x} ($x = 0 \sim 1$) [J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**:3477-3483.
- [9] He Q G, Chen W, Mukerjee S, *et al.* Carbon-supported PdM (M = Au and Sn) Nanocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol in High pH Media[J]. *J Power Sources*, 2009, **187**:298-304.
- [10] Zhang Z H, Ge J J, Ma L A, *et al.* Highly Active Carbon-supported PdSn Catalysts for Formic Acid Electrooxidation[J]. *Fuel Cells*, 2009, **9**:114-120.
- [11] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez L A, *et al.* Development of Pd and Pd-Co Catalysts Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes for Formic Acid Oxidation[J]. *J Power Sources*, 2010, **195**:461-465.
- [12] Wang Y, Nguyen T S, Liu X W, *et al.* Novel Palladium-lead (Pd-Pb/C) Bimetallic Catalysts for Electrooxidation of Ethanol in Alkaline Media[J]. *J Power Sources*, 2010, **195**:2619-2622.
- [13] Liu Y, Wang L W, Wang G, *et al.* High Active Carbon Supported PdAu Catalyst for Formic Acid Electrooxidation and Study of the Kinetics[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**:21417-21422.
- [14] Wang Y J, Wu B, Gao Y, *et al.* Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Carbon Supported Pd Electrocatalyst[J]. *J Power Sources*, 2009, **192**:372-375.
- [15] Hoshi N, Kuroda M, Hori Y. Voltammograms of Stepped and Kinked Stepped Surfaces of Palladium: Pd(S)-[$n(111) \times (100)$] and Pd(S)-[$n(100) \times (110)$] [J]. *J Electroanal Chem*, 2002, **521**:155-160.
- [16] Hoshi N, Kida K, Nakamura M, *et al.* Structural Effects of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Single Crystal Electrodes of Palladium[J]. *J Phys Chem, B*, 2006, **110**: 12480-12484.
- [17] Yu X W, Pickup P G. Mechanistic Study of the Deactivation of Carbon Supported Pd During Formic Acid Oxidation[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**:2012-2014.
- [18] Zhou Y, Liu J G, Ye J L, *et al.* Poisoning and Regeneration of Pd Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cell[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**:5024-5027.

Effect of Surfactants on the Preparation of Carbon-supported PdAu Catalyst by Microwave-assisted Reduction and Electrooxidation of Formic Acid

YANG Qiuming^a, WU Bing^{a,b}, GAO Ying^{a,b*}

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China;

^bLaboratory of Design and Synthesis of Functional Materials and Green Catalysis, Harbin 150025, China)

Abstract The carbon-supported PdAu (PdAu/C) catalysts are prepared using surfactants of sodium dodecylbenzene sulfonate and P123 *via* a microwave-assisted reduction method. The results showed that Pd and Au could form alloys and altered the electronic structure of the catalysts' surfaces. The activity and stability of the catalysts were greatly enhanced by using surfactants in the their preparation as the surfactants can improve the dispersions of metallic particles on the catalysts' surface as well as increase the proportion of highly active crystal planes. The peak current density on PdAu/C prepared in nonionic surfactant P123 was as high as $196.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ and the pseudo-steady current density after 4030 s was $21.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. The strong CO adsorption by the noble metals on the catalyst remained as the major reason for the decrease of the oxidation current.

Keywords microwave-assisted reduction, Pd, Au, electrochemical catalysis, formic acid, surfactant