

2007-11-28

## Electro-Oxidation of Methanol on PdNiO/C Catalyst in Alkaline Medium

Mei-li WANG

Lin SANG

Cheng-de HUANG

---

### Recommended Citation

Mei-li WANG, Lin SANG, Cheng-de HUANG. Electro-Oxidation of Methanol on PdNiO/C Catalyst in Alkaline Medium[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 377-381.

DOI: 10.61558/2993-074X.1837

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0377-05

# PdNiO/C 在碱性介质中对甲醇的电氧化

王美丽, 桑林, 黄成德\*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要** 应用循环伏安, 计时电流, 计时电位和 XRD 等方法研究了碱性介质中甲醇在自制 PdNiO/C 和 Pd/C 催化剂上的电氧化以及高温热处理对催化剂结构和性能的影响. 结果表明, 还原温度为 70°C, Pd/Ni 原子比为 8:2 时, PdNiO/C 催化剂对甲醇电氧化具有较好的催化活性. 热处理可增大催化剂粒径, 升高结晶度, 降低分散度和催化活性, 并且可使 NiO 从 Pd 的晶格中脱离出来. 与 Pd/C 催化剂相比, 优选的 PdNiO/C 催化剂有更高的催化活性和更好的抗毒化能力.

**关键词:** 甲醇; 碱性; 燃料电池; PdNiO; 电氧化

**中图分类号:** TM 911.4

**文献标识码:** A

虽然以氢为燃料的质子交换膜燃料电池迄今已取得了重大进展, 但氢气在存储、运输、安全性等方面存在一系列问题, 以醇类及碳氢化合物等小分子作为燃料的直接醇类燃料电池, 由于不需要燃料重整装置, 易于携带和储存以及来源丰富等优点而引起了人们极大的关注.

目前直接醇类燃料电池大多使用酸性质子交换膜, 其中直接甲醇燃料电池 (Direct Methanol Fuel Cell DMFC) 使用强酸性电解质膜虽可排除阳极反应产生的 CO<sub>2</sub>, 但在酸性环境中只有铂系金属才能表现出较高的电催化活性, 而且有很多氧化物催化剂不能于酸性溶液中稳定存在. 甲醇于碱性电解质中的电氧化性能明显优于酸性电解液, 其电氧化极化明显减小, 且可选择的催化剂范围拓宽. 有关碱性直接甲醇燃料电池阳极催化剂研究, 已见报道的有 RuM<sup>[1]</sup> (M = Co, Fe, Ni<sup>[2]</sup>), CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[3]</sup>, Pd, PdAu, PdRu, PdCu, PdAg<sup>[4]</sup> 和 Pt<sup>[5]</sup>, PRu<sup>[6]</sup>, 此外还有关于 CO 和甲醇催化氧化的由微乳法制备的 Au 纳米颗粒<sup>[1]</sup> 以及 AuCo 合金催化剂<sup>[7]</sup>.

本文应用液相还原法制备复合催化剂 PdNiO/C. 优选制备条件并研究该催化剂在碱性介质中对甲醇的电催化氧化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

取适量 VulcanXC-72 (Cabot Co) 于烧杯中, 加入异丙醇水溶液 (体积比 1:3), 搅拌, 滴加适量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 边滴边调节 pH 至 10, 搅拌 2 h 静置陈化, 洗涤抽滤, 80°C 下干燥过夜. 制得 NiO/C 催化剂备用.

取上述的 NiO/C 催化剂于烧杯中, 加入异丙醇水溶液 (体积比 1:3), 搅拌, 加入适量的 PdCl<sub>2</sub> 溶液, 边滴边调节 pH 至 11, 控制超声波水浴为一定温度, 超声搅拌, 用过量的 NaBH<sub>4</sub> 还原 PdCl<sub>2</sub> (在空气或氮气气氛中), 搅拌 2 h 静置陈化, 洗涤抽滤, 80°C 下干燥过夜, 550°C 下马弗炉中热处理, 制得 PdNiO/C 催化剂.

无特殊说明, PdNiO/C 中 Pd 和 Ni 的总含量均为 30% (by mass), 计算时忽略马弗炉焚烧过程碳黑的损失. Pd 与 Ni 的物质的量比为 8:2. 空气中还原, 还原温度 70°C.

上述于空气中还原, 经 550°C 热处理 2 h (升温至 550°C 时才放入样品, 热处理完毕取出, 室温冷却) 后制成的样品, 记作 PdNiO/C-1; 不经热处理得到的记作 PdNiO/C-2. 在氮气氛下还原, 经大气

程序升温, 550℃热处理 1 h 然后于管式炉中自然冷却制得的样品记作 PdNiO/C-3; 不经热处理的记作 PdNiO/C-4

### 1.2 性能测试

电化学测试使用 CHI660B 电化学工作站, 三电极体系, 工作电极是粉末微电极, 辅助电极铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 文内所指电极电位均相对于该参比电极. 电解液为 3 mol/L CH<sub>3</sub>OH 和 3 mol/L KOH 混合溶液, 循环伏安扫速 50 mV/s

XRD分析使用 Rigaku D/max 2500V/pc型 X射线衍射仪 (日本理学), Cu靶, 管电压为 40V, 电流 200 mA, λ=0.154 06 nm, 扫描速率 8°·min<sup>-1</sup>, 2θ范围 10°~80°.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PdNiO/C与 Pd/C催化剂对甲醇氧化的电催化性能

图 1 为甲醇在 3mol/L KOH 溶液中, 于 PdNiO/C-1 和 Pd/C 电极上的循环伏安曲线. 甲醇浓度 3mol/L 如图, 正向扫描时, 由于反应中间体的毒化作用, 甲醇的氧化电流增加缓慢. 当电位达到起峰电位时, 钯表面开始有氧化物生成, 少量的氧化物存在能够促进中间产物的进一步氧化, 甲醇氧化电流随电位升高显著增大, 但当钯表面氧化物形成量较多时, 甲醇氧化的活性点减少, 电流又随电位升高而下降, 于是在 -0.2V 左右形成第 1 个氧化

峰. Pd/C 电极的第 1 个氧化峰电流为 0.8756 mA (B), 而 PdNiO/C-1 电极的氧化峰电流为 1.168 mA (A), 是前者的 1.33 倍.

当电位低于 -0.3 V 时, 碱性介质中 PdNiO/C-1 电极正向电位扫描的 CV 曲线几乎与负向扫描的重叠. 在有机小分子电氧化研究中, 一般认为具有这类 CV 特征的, 其自毒化反应小, 即该电极甲醇电氧化产生的毒性中间体比 Pd/C 上的少.

综上所述, Pd/C 催化剂中加入 NiO 能提高甲醇的电化学氧化活性, 并且能提高催化剂的抗毒化能力.

图 2 为在 0.25mA 的极化电流下, Pd/C 和 PdNiO/C-1 电极上甲醇电化学氧化的计时电位曲线. 可以看出, 在 Pd/C 电极上, 从初始到电位跃迁至析氧电位的过渡时间约为 6.9 h 而在 PdNiO/C-1 上, 则延长至 11h 时才发生跃迁. 进一步说明 PdNiO/C-1 电极比 Pd/C 具有更强的抗毒化能力, 稳定性更好.

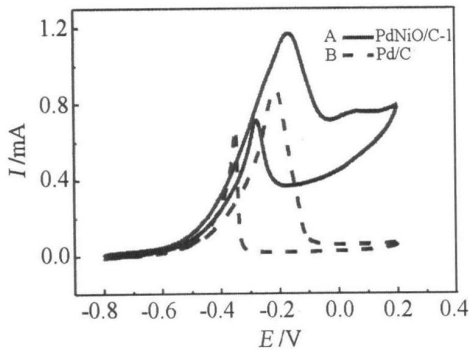


图 1 CH<sub>3</sub>OH 在 3mol/L KOH 溶液中于 PdNiO/C-1(A) 和 Pd/C(B) 电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the methanol in 3mol/L KOH at PdNiO/C-1(A), and Pd/C(B), electrodes the Pd/C electrode contained same account of Pd as the PdNiO/C-1, CH<sub>3</sub>OH concentration: 3mol/L

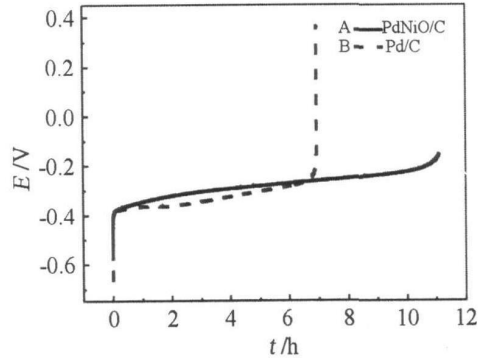


图 2 PdNiO/C-1 (A) 和 Pd/C (B) 电极在含有 3mol/L CH<sub>3</sub>OH 的 3mol/L KOH 溶液中以 0.25mA 极化的甲醇电化学氧化计时电位曲线

Fig 2 Chronopotentiometric curves of the methanol electrochemical oxidation at PdNiO/C-1 (A) and Pd/C (B) electrodes in 3mol/L KOH solution containing 3mol/L methanol the Pd/C electrode contained same account of Pd as PdNiO/C-1, polarisation current: 0.25mA

### 2.2 还原温度对 PdNiO/C 催化活性的影响

图 3 给出不同还原温度下制得的 PdNiO/C 催化剂的循环伏安曲线. 可以看出, 在甲醇的碱溶液中, 70℃ 下得到的催化剂氧化电流最大, 反应速率

最快,而且电流开始迅速增加时的电位最负,即该催化剂具有较好的反应活性.温度过高或过低都不利于提高催化剂的反应活性.即如图 3 所示,在 3 个不同还原温度下制得的催化剂,其活性的变化顺序是: 70 °C (B) > 40 °C (A) > 80 °C (C). 活性较高的催化剂要求晶粒的平均粒径较小,结晶度较低,在碳黑上的分散度也好.温度越高,反应速率越快.较快的反应速率有利于在成核阶段生成较多晶核.在前驱体初始浓度相同的条件下,较多晶核的生成导致了单个粒子的最终生长尺寸相对较小.然而当温度过高时,由于反应速率过快,必然导致还原剂扩散补充不及而影响反应持续进行,从而产生粒子聚集,降低催化剂的活性.当然,各还原温度下制得催化剂催化活性不同也可能是由于温度对催化剂晶相的形成有影响,因为不同晶型的催化剂有不同的催化性能.

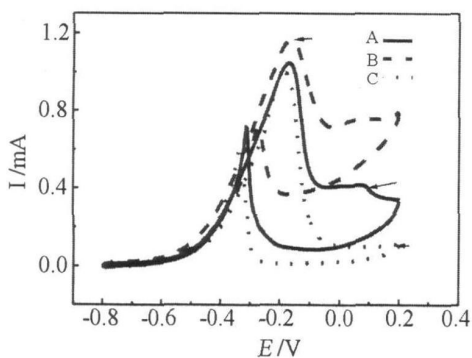


图 3 甲醇在 3 mol/L KOH 溶液中于不同还原温度下制得的 PdNiO/C 催化剂电极上的循环伏安曲线  
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the methanol electrochemical oxidation in 3 mol/L KOH solution at PdNiO/C catalysts electrode prepared with different temperature CH<sub>3</sub>OH concentration: 3 mol/L

### 2.3 原子配比对 PdNiO/C 催化活性的影响

图 4 为 3 mol/L CH<sub>3</sub>OH 在 3 mol/L KOH 溶液中于含不同 Pd, Ni 原子比的 PdNiO/C 催化剂上的循环伏安曲线. 由图可见, 该催化活性从大到小依次是 8:2 > 9:1 > Pd/C > 7:3 > 6:4 > NiO/C. NiO/C 电极在 -0.15V 附近的氧化峰电流仅为 0.113 mA. 随着 Pd 含量的增加, 氧化峰电流增大. 当 Pd, Ni 原子比达到 8:2 时, 氧化峰电流达到最大值 1.168 mA. 继续增加 Pd 含量峰电流反而减小.

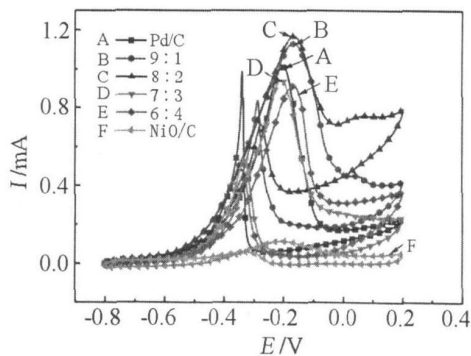


图 4 3 mol/L CH<sub>3</sub>OH 在 3 mol/L KOH 溶液中于含不同 Pd, Ni 原子比的 PdNiO/C 催化剂上的循环伏安曲线  
Fig. 4 Cyclic voltammograms of methanol electro-oxidation in KOH solution at PdNiO/C catalysts with different atomic ratio of Pd and Ni

### 2.4 热处理对 PdNiO/C 催化活性的影响

图 5 给出在不同热处理条件下得到的 PdNiO/C (b~e) 和 Pd/C (a) 催化剂的 XRD 图谱. 图中, 位于 40.1°、46.6° 和 68.1° 处的峰分别是 Pd(111)、Pd(200) 和 Pd(220) 晶面的衍射峰. 据此, 钯晶体当为面心立方结构 (fcc). 另外由于还原反应和热处理过程空气的作用, 使得催化剂中包含了少量 PdO.

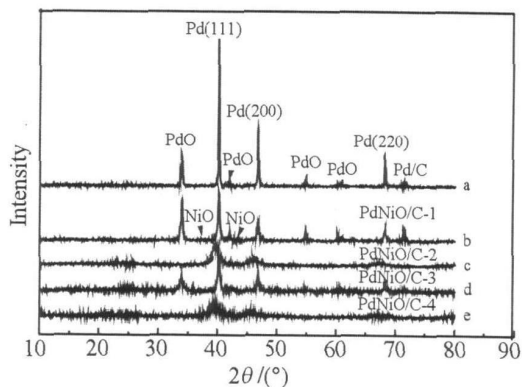


图 5 不同制备方法的 PdNiO/C 催化剂 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of the PdNiO/C catalysts obtained from different prepared methods

对未经热处理的催化剂 PdNiO/C-2 (c)、PdNiO/C-4 (e), 不论是先前在空气或氮气中还原, 其 XRD 谱线显示的各峰强度弱而且宽化, 推测该催化剂中可能存在微晶化 Pd 的纳米团簇. 图中, c, e

两谱线均没有出现 ND 的衍射峰,而且 Pd 衍射峰所处的 2θ角比 Pd/C(a)的略有减小,此说明 Pd-ND/C-2和 PdND/C-4的晶格参数有些扩张,可能是由于部分 ND 进入了 Pd的晶格所致.

根据 Sherrer公式 [ $d=0.89\lambda / (B\cos\theta)$ ] (B为半峰宽, λ为射线源的 λ射波长),据图 3按 Pd(111)面谱线计算,对未经热处理的 PdND/C-2和 PdND/C-4,其粒径分别约为 8 nm 和 7 nm,而经热处理的 PdND/C-1和 PdND/C-3,粒径都超过了 20 nm,且各个晶面的衍射峰窄而且尖锐,表明该催化剂的结晶度较高,分散度较低.另外,热处理后的催化剂,其 Pd和 PdO 衍射峰的 2θ角回复到标准峰的位置,说明热处理过程使 ND 从晶格中脱离出来.又图 5谱线 b出现了 ND 的特征峰,这可能是因为该热处理突然升温又突然降温,温度的急剧变化使部分 ND 脱离形成结晶;谱线 d没发现 ND 的特征峰,推测 PdND/C-3中的 ND 可能以无定型态存在.

图 6 为 CH<sub>3</sub>OH(3mol/L)在 3mol/L KOH 溶液中于 PdND/C-1等 4种电极上的循环伏安曲线.由图可知, PdND/C-3的催化活性最低; PdND/C-2、PdND/C-4的 CV 曲线形状相似,峰电流也接近,表明还原气氛对催化剂活性没有太大的影响;从图中第 1个氧化峰看,热处理的 PdND/C-1虽和不经热处理的 PdND/C-2及 PdND/C-4活性相近,但其第 2个氧化峰却明显减小.

结晶度增大,分散度降低,粒径增大,这些因素

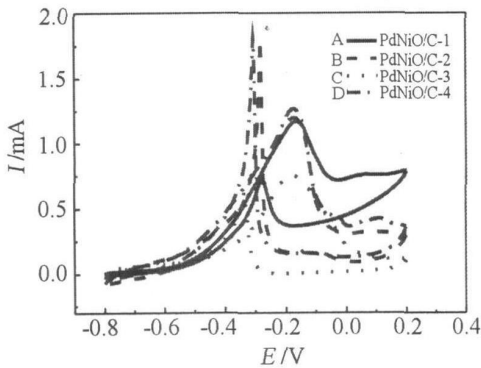


图 6 甲醇在 3mol/L KOH 溶液中于 4种不同电极上的循环伏安曲线

Fig 6 Cyclic voltammograms of the methanol electrochemical oxidation in 3mol/L KOH, at four different electrodes: A) PdND/C-1, B) PdND/C-2, C) PdND/C-3, D) PdND/C-4, methanol concentration: 3mol/L

会降低催化剂的催化活性,因此热处理的 Pd-ND/C-3比不经热处理的 PdND/C-4催化活性低很多.而骤冷骤热条件下热处理形成的 PdND/C-1,其催化活性与 PdND/C-2相比无明显降低,原因可能是 ND 形成结晶,结晶形态的 ND 有助于甲醇的氧化,也可能是该条件下形成了较多的表面缺陷.

研究表明,镍氧化物对有机物的电化学氧化反应有催化作用. Rahim 和 Hameed<sup>[8]</sup>发现,镍在 KOH 溶液中醇氧化过程中形成较高价态的氧化镍,参与了化学反应.而 El-Shafei<sup>[9]</sup>则发现在碱性环境 Ni(OH)<sub>2</sub> 修饰的玻碳电极上,甲醇是在 Ni(III) (主要是 NiOOH)的作用下被氧化的. Fleischmann 等提出<sup>[10]</sup>:仅当镍电极表面生成 NiOOH 层后才能对醇的氧化有明显的催化作用.然而,此观点却不能解释碱性环境中 PdND/C、Pd/C 两种催化剂活性差别的原因.因为该作者认为: NiOOH 之所以有催化作用是通过 Ni(II) / Ni(III) 的氧化还原而提供了含氧物种.但碱性溶液中已经存在大量的 OH 含氧物种,再增加一种可提供含氧物种的物质似并不能显著地提高其氧化速率<sup>[2]</sup>.

鉴于 ND 对甲醇脱水具有较好的催化活性,本文作者提出如下假设:甲醇先在 ND 上发生脱水,产生的 CO 和氢迁移到没有化学吸附物质的 Pd 表面.在 Pd 表面,氢和含碳物质发生电化学氧化产生电流.这一反应途径可以减少 Pd 中毒的可能,并能促进反应的化学过程和电化学过程达到平衡,所以催化剂活性和抗毒化能力都增强.

### 3 结 论

1) 以还原温度 70℃, Pd、Ni 原子比 8:2 制备的 PdND/C 催化剂对甲醇具有最高的催化活性.

2) 未经热处理的催化剂 Pd 可能以微晶化的纳米团簇形式(或非晶态)存在,同时 ND 进入 Pd 的晶格.热处理可使 ND 脱离 Pd 晶格,伴随催化剂粒径增大,结晶度升高,分散度降低,催化活性降低.

3) 对碱性溶液醇类分子的电化学氧化, Pd-ND/C 比 Pd/C 催化剂有更高的催化活性和更好的抗毒化能力.

### 参考文献 (References):

[1] Zeng R, Shen P K. Progress in the research and develop-

- ment of fuel cells— A Review of the 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry [J]. *Battery Monthly*, 2006, 136(1): 24-26.
- [2] Tarasevich M R, Karichev Z R, Bogdanovskaya V A. Oxidation of methanol and other low molecular weight alcohols on the RuNi catalysts in an alkaline environment [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, 41(7): 736-745.
- [3] Shen P K, Xu C W. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8: 184-188.
- [4] Prabhram J, Manoharan R. Effects of incorporation of Cu and Ag in Pd on electrochemical oxidation of methanol in alkaline solution [J]. *J Applied Electrochemistry*, 1998, 28: 935-941.
- [5] Beden B, Kadirgan F, Lamy C, et al. Oxidation of methanol on platinum electrode in alkaline medium [J]. *J Electroanal Chem*, 1982, 142: 171-190.
- [6] Geng D S, Chen L, Lua G X. pH induced size-selected synthesis of PdRu nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 265: 42-49.
- [7] Casella I G, Guascito M R. Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 1113-1120.
- [8] Abdel Rahim M A, Abdel Hameed R M, Khalil M W. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(2): 160-169.
- [9] El-shafei A A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 471(2): 89-95.
- [10] Fleischmann M, Korinek K, Pletcher D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution [J]. *J Electroanal Chem*, 1971, 31(1): 39-49.

## Electro-Oxidation of Methanol on PdNiO/C Catalyst in Alkaline Medium

WANG Mei-li, SANG Lin, HUANG Cheng-de\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The electro-oxidation of methanol in alkaline electrolyte at in-house synthesized PdNiO/C and Pd/C catalysts and the effect of heat treatment on the structure and performance of catalysts were studied by cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry and X-ray diffraction methods. It is shown that when the reduction temperature is 70°C and the ratio between Pd and Ni is 8:2. The PdNiO/C catalyst presents a highest activity for methanol electrooxidation. Calcining can increase the particle size and crystallinity of catalysts but decrease the dispersion and activity of catalysts too. Besides, the NiO is disengaged from Pd lattice by heat-treatment. The optimal PdNiO/C catalyst shows higher catalytic activity and much better poisoning resistance than the Pd/C catalyst.

**Key words:** methanol; alkaline; fuel cell; PdNiO; electrooxidation