

2008-02-28

Effect of Au at Different States on Electrocatalytic Performance of Pd Catalyst for Oxidation of Formic Acid

Xin WANG

Ya-wen TANG

Tian-hong LU

Recommended Citation

Xin WANG, Ya-wen TANG, Tian-hong LU. Effect of Au at Different States on Electrocatalytic Performance of Pd Catalyst for Oxidation of Formic Acid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 6-8.

DOI: 10.61558/2993-074X.1853

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/2>

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(2008)01-0006-03

不同状态 Au 对甲酸在 Pd 催化剂上 电催化性能的影响

王 新, 唐亚文, 陆天虹*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

摘要: 合成并比较了碳载 Au(Au/C)、碳载 Pd(Pd/C)、碳载高合金化 Pd-Au(Pd-Au/C-T)和碳载非合金化 Pd-Au(Pd-Au/C-H)催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性。结果表明, Au/C 对甲酸氧化基本没有电催化活性, 而 Pd/C 对甲酸氧化有较好的电催化性能, Au 的加入能进一步提高 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性, 特别是 Pd-Au/C-T 对甲酸氧化的电催化活性和稳定性要好于 Pd-Au/C-H, 更远好于 Pd/C 催化剂。相关反应机理有待进一步揭示。

关键词: 钯; 金; 碳载钯金催化剂; 甲酸; 合金化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 至今仍然存在一些较难克服的问题, 如甲醇氧化的中间物种—CO 会使催化剂中毒, 甲醇能从阳极透过常用的隔膜 (如 Nafion 膜) 渗透到阴极, 这不仅降低了燃料的利用效率, 而且渗透过来的甲醇在阴极上氧化, 导致电池性能下降^[1]。

近年来的研究发现, 以甲酸作甲醇的替代燃料有很多优点, 例如, 由于甲酸根与 Nafion 膜中的磺酸根相互排斥, 因而, 甲酸透过 Nafion 膜的透过率要远远低于甲醇^[2]。Pd 是甲酸电氧化的一种很好的催化剂^[3], 在 Pd 上甲酸能以直接途径被氧化成 CO₂, 且不产生会使催化剂中毒的 CO 中间产物^[4]。为了提高 Pd 对甲酸氧化的电催化性能, 本文研究了 Pd-Au/C 复合催化剂对甲酸氧化的电催化性能。特别是应用液相还原法和四氢呋喃 (THF) 络合还原法^[5]制备了 Pd 与 Au 不形成合金的和形成合金的 Pd-Au/C 催化剂, 并比较二者电催化性能之异同。

1 实验

应用液相还原法和 THF 络合还原法制备含质量分数分别为 20% Pd 和 5% Au 的 Pd-Au/C 催化剂。THF 络合还原法制备过程如下: 将 3.33 mL 0.04504 mol/L PdCl₂、0.52 mL 0.02428 mol/L HAuCl₄、10 mL THF、10 mL H₂O 和 60 mg Vulcan XC-72 碳黑混合均匀后, 缓慢滴加 20 mL NaBH₄ 和 NaCO₃ 的混合溶液。之后过滤, 并用水和乙醇混合溶液洗涤, 直至滤液无 Cl⁻ 为止。再于 60 °C 下真空干燥。制得的催化剂标记为 Pd-Au/C-T 催化剂^[5]。液相还原法制备过程同上述步骤, 但不添加 THF, 所得的催化剂标记为 Pd-Au/C-H 催化剂。如在上述步骤中不加 HAuCl₄ 和 THF 则得 Pd/C 催化剂。不加 PdCl₂, 并以聚乙烯醇代替 THF, 则得 Au/C 催化剂。

2 结果和讨论

图 1 为上述制备的 4 种催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 谱。由图可见, 对 Pd/C 谱线 (a) 其 2θ 分别为 40.01°、46.44°、67.98° 和 82.12° 的特征衍射

峰,依次与 Pd 面心立方晶体的 (111)、(200)、(220)和 (311)晶面的衍射峰相对应,表明该催化剂的 Pd 粒子是以面心立方结构形式存在的.谱线 d 显示, Au/C 的 Au 粒子特征衍射峰分别出现在 20.38、16°、44.33°、64.63°、77.58° 处,这依次是 Au (111)、(200)、(220)、(311)晶面的特征峰,可见该催化剂的 Au 粒子也是以面心立方结构存在的.但在 Pd-Au/C-T 的 XRD 谱线 (b) 中,只观察到 Pd 在 39.83°、46.26°、67.19°、81.34° 处的特征衍射峰,而不出现 Au 的衍射峰.与谱线 a 相比,谱线 b 特征衍射峰的峰位明显负移,显示 Pd-Au/C-T 催化剂中 Pd 与 Au 形成了合金, Au 原子进入了 Pd 的晶格,因 Au 原子半径大于 Pd 故使 2θ 值发生负移.又从 Pd-Au/C-H 谱线 (c) 看,其中既有 Pd 的特征衍射峰,也有 Au 的特征衍射峰,况且它们的峰位也各自与 Pd/C 的或 Au/C 的相同,这说明在 Pd-Au/C-H 催化剂中, Pd 和 Au 没有形成合金.

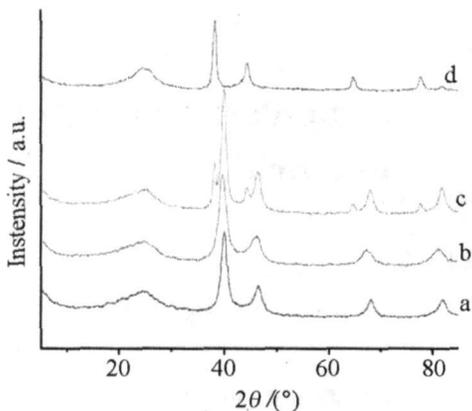


图 1 4 种催化剂的 XRD 图谱
Fig 1 XRD spectra of the Pd/C (a), Pd-Au/C-T (b), Pd-Au/C-H (c) and Au/C (d) catalysts

图 2 为 4 种催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线.如图,甲酸在 Au/C 催化剂电极上不出现任何氧化峰 (曲线 d),表明 Au/C 催化剂对甲酸的氧化没有电催化活性.比较曲线 a、b 和 c 可见,在 Pd/C 和 Pd-Au/C-T 催化剂电极上甲酸的氧化峰峰电位基本一致,均约 0.15V,但后者的峰电流密度 (19.2 mA/cm²) 明显大于前者 (14.4 mA/cm²),而在 Pd-Au/C-H 催化剂电极上,甲酸的峰电流 (18.6 mA/cm²) 虽与 Pd-Au/C-T 电极的相近,但其峰电位 (0.229 V) 却比 Pd-Au/C-T 上的正移了约 70 mV. 以上表

明,在 Pd/C 中加入 Au 能提高 Pd 对甲酸氧化的电催化活性,但合金化的 Pd-Au/C-T 既不改变甲酸的氧化峰峰电位,又增加了其峰电流密度,非合金化的 Pd-Au/C-H 虽然也能提高它的峰电流密度,但峰电位却正移了约 70 mV.

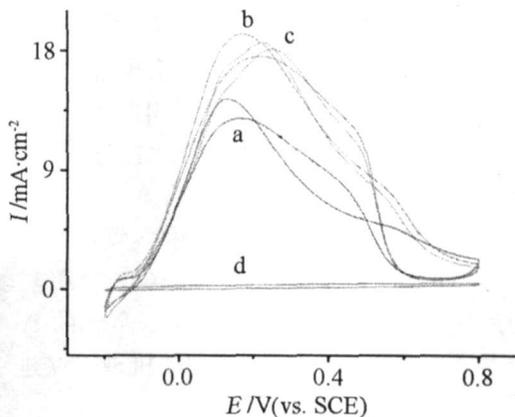


图 2 4 种催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the 0.5 mol/L HCOOH in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at Pd/C (a), Pd-Au/C-T (b); Pd-Au/C-H (c) and Au/C (d) catalyst electrodes

图 3 给出 Pd/C、Pd-Au/C-T 和 Pd-Au/C-H 3 种催化剂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中,于恒定电位 0.15 V 下的计时电流曲线.由图可见,3000 s 时,甲酸在上述 3 种催化剂

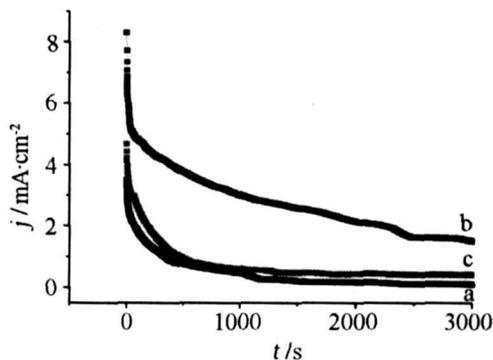


图 3 0.5 mol/L HCOOH 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中,于 Pd/C (a), Pd-Au/C-T (b) 和 Pd-Au/C-H (c) 电极上 0.15V 恒定电位下的计时电流曲线

Fig 3 Chronoamperometric curves of 0.5 mol/L HCOOH in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at the Pd/C (a), Pd-Au/C-T (b) and Pd-Au/C-H (c) catalyst electrodes under constant potential 0.15V

电极上的电流密度分别为 0.143、1.539 和 0.413 mA/cm²。显然, Pd-Au/C-T 电极的电流密度较之 Pd-Au/C-H 的大了近 3 倍, 而比 Pd/C 的大了 10 倍多。可见 Au 确能提高 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性, 特别是 Au 与 Pd 形成合金化的催化剂, 其电催化稳定性的提高尤为明显。

3 结 论

1) Au 对甲酸氧化基本上没有电催化活性。

2) 用普通的液相还原法制得的 Pd-Au/C-H, Pd 和 Au 不形成合金, 而用 THF 络合还原法制得的 Pd-Au/C-T Pd 和 Au 形成了合金。

3) Au 能提高 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性。合金化的 Pd-Au/C-T 对甲酸氧化的电催化活性和稳定性要好于非合金化的 Pd-Au/C-H, 更远好于 Pd/C 催化剂。相关机理正在进一步的研究中。

参考文献 (References):

[1] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects [J]. *J Power Sources* 2001, 102: 242-249.

[2] Rhee Y W, Ha S, Rice C, et al. Crossover of formic acid through Nafion^R membranes [J]. *J Power Sources* 2003, 117: 35-38.

[3] Lu G Q, Crown A, Wieckowski A. Formic acid decomposition on polycrystalline platinum and palladized platinum electrodes [J]. *J Phys Chem B* 1999, 103: 9700-9711.

[4] Waszczuk P, Bamard T M C, Rice C, et al. A nanoparticle catalyst with superior activity for electrooxidation of formic acid [J]. *Electrochem Commun* 2006, 4: 599-603.

[5] Chen Y, Tang Y W, Liu C P, et al. Room temperature preparation of carbon supported PtRu catalyst [J]. *J Power Sources* 2006, 161: 470-473.

Effect of Au at Different States on Electro-catalytic Performance of Pd Catalyst for Oxidation of Formic Acid

WANG Xin, TANG Ya-wen, LU Tian-hong*

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Using liquid-reduction or complex-reduction method, four catalysts i.e. the Au/C, Pd/C, Pd-Au/C-T and Pd-Au/C-H were prepared and which electroanalytic activities and stabilities for the oxidation of formic acid were compares. It was found that the Au/C catalyst has no electrocatalytic activity, and the Pd/C catalyst possesses the good electrocatalytic performance for the oxidation of formic acid. The addition of Au into the Pd/C catalyst can increase the electrocatalytic activity and stability. Especially, the electrocatalytic activity and stability of the Pd-Au/C-T catalyst with the alloy of Pd and Au are better than that of the of the Pd-Au/C-H catalyst in which Pd and Au do not form the alloy. The investigation of its reason is underway.

Key words: Pd; Au; carbon supported Pd-Au catalyst; formic acid; alloying