

2009-11-28

Complex Reduction Preparation of Carbon Supported Pd Nanoparticle Catalyst and its Electrocatalysis for Formic Acid Oxidation

Wei HE

Yong-yin KANG

Chong DU

Zhi-qing ZOU

Xiao-gang ZHANG

Hui YANG

Recommended Citation

Wei HE, Yong-yin KANG, Chong DU, Zhi-qing ZOU, Xiao-gang ZHANG, Hui YANG. Complex Reduction Preparation of Carbon Supported Pd Nanoparticle Catalyst and its Electrocatalysis for Formic Acid Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(4): 382-386.

DOI: 10.61558/2993-074X.2012

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/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(2009)04-382-05

络合还原法制备碳载钯纳米粒子及其电催化甲酸氧化

何 卫¹, 康永印², 杜 翀², 邹志青², 张校刚¹, 杨 辉^{2*}

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016;

2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘要: 应用柠檬酸钠络合还原法制备了粒径小、分布均匀的碳载 Pd 纳米粒子 (Pd/C)。由于柠檬酸钠的络合作用, 有效地降低了 Pd 粒子在形成过程中的团聚。经过简单的热处理调控 Pd 粒子大小, 发现随热处理温度的升高, Pd 粒子直径由初始的 2.7 nm 增大到 5.8 nm 左右。电化学测试表明 Pd/C 的 Pd 粒子尺寸越小, 电催化甲酸氧化的质量比活性越高, 但当 Pd 粒径较大, 则催化剂呈现出更高的面积比活性。Pd 粒径为 3.6 nm 的催化剂, 其电催化甲酸氧化的稳定性最好。

关键词: Pd/C 催化剂; 柠檬酸钠; 络合还原; 甲酸氧化; 尺寸效应

中图分类号: O646

文献标识码: A

与直接甲醇燃料电池相比, 直接甲酸燃料电池 (DFAFC) 具有能量转化效率高、甲酸渗透率低, 且无毒、不易燃, 对环境污染小, 因此, DFAFC 非常适合于在室温或低温下使用的微小型移动式电源。

早期, 关于甲酸氧化电催化剂的研究主要是 Pt 基催化剂。甲酸在铂基催化剂上的氧化主要经历两个平行的反应途径, 即“直接反应途径”和“CO 反应途径”^[1], 后者导致了 Pt 很容易被甲酸氧化的中间物种所毒化而失去活性。最近的研究表明, Pd 基催化剂对甲酸氧化呈现出更高的电催化活性^[2-4], 且其氧化过程主要是经历“直接反应途径”形成 CO₂, 从而消除了催化剂的中毒。研究表明: Pd 纳米粒子尺寸越小, 其电催化甲酸氧化的活性越高^[5-6]。因此如何制备出粒径小且分布均匀的 Pd 基催化剂是现今研究的一个热点。为避免常见的合成方法因 Pd 离子直接被还原形成的 Pd 纳米粒子团聚, 可以采用还原能力较弱的还原剂制备, 亦可以通过加入聚合物作为保护剂以期获得粒径较小的纳米粒子。但是, 加入聚合物保护剂会占据

Pd 纳米粒子表面活性位, 从而降低了其电催化活性。最近, 陈滢等^[7]利用 Na₂CO₃ 和 PdCl₂ 之间形成配合物, 再经 NaBH₄ 还原制得了粒径较小的 Pd/C 催化剂, 该催化剂对甲酸氧化呈现出高的电催化活性。孙公权等^[8]使用乙二醇还原 Pd-NH₃ 络合物前驱体合成了粒径较小的 Pd/C 催化剂, 然而该方法很难完全将 Pd-NH₃ 络合物还原出, 故随后必须经过 H₂ 气氛还原热处理。

本工作采用柠檬酸钠作为络合剂, 利用它与 Pd 离子形成配合物, 再经过乙二醇还原制备出粒径小、分散度高的 Pd/C 催化剂, 借助简单的热处理调控 Pd 纳米粒子的大小, 进而研究 Pd 粒子尺寸对催化剂质量比活性、面积比活性以及稳定性的影响。

1 实验

称取一定量柠檬酸钠溶于乙二醇, 再加入 PdCl₂ 和乙二醇的混合溶液, 搅拌一夜后得到黄色的透明溶液。调节溶液 pH 到 12 以上, 加入 XC-72 碳均匀混合, 然后在 N₂ 保护下油浴加热到 100

收稿日期: 2009-06-17, 修订日期: 2009-07-24 * 通讯作者, Tel: (86-21) 62511070, E-mail: hyang@mail.sim.ac.cn

国家科技部“863 计划 (2007AA05Z141、2006AA05Z136)、国家自然科学基金 (20673136、20706056) 和中国科学院“百人计划”择优支持

反应 4 h,缓慢冷却到室温,经洗涤、抽滤、75 真空干燥得到 Pd 载量为 20% 的 Pd/C 催化剂,记作 Pd/C-100. 将制成的 Pd/C 催化剂于 N₂ 气氛中分别于 150, 200 和 250 热处理 2 h, 获得具有不同粒径大小的 Pd/C 催化剂, 分别记为 Pd/C-150, Pd/C-200 和 Pd/C-250.

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 表征使用 D/MAX-2000X 射线衍射仪 (日本理学), CuK 辐射源 ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$), 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 滤波片为 Ni, 扫描速率 2 °/min, 扫描角度范围 20 ° ~ 90 °; 分辨率 0.02 °. 透射电镜 (TEM) 测试使用 JEOL JEM 2100F 仪, 加速电压 200 kV.

电化学测试采用三电极体系, 电解液为 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ 或 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ HCOOH 溶液. 工作电极制备如下: 称取 10.0 mg 上述 Pd/C 催化剂, 加入 2.5 mL 超纯水、0.5 mL 5% (by mass) Nafion 溶液超声 30 min 形成墨状浆液, 用 10 μL 微量注射器吸取 3 μL 滴在直径为 3 mm 的玻碳电极 (GC) 表面, 室温下自然凉干, 电极表面 Pd 的载量为 28 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. 对电极为大面积的 GC 片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 但文中所述电位均相对于标准氢电极 (RHE). 电化学测试前, 向溶液中通高纯 N₂ 30 min 以除去溶液中氧气, 实验过程中通 N₂ 保护. CO 溶出伏安实验中, 于 0.05 V/RHE 恒定电位下吸附 CO 15 min, 再通入 N₂ 30 min 驱除溶液中溶解的 CO.

以上电化学测试温度均为 25 ± 1 .

2 结果与讨论

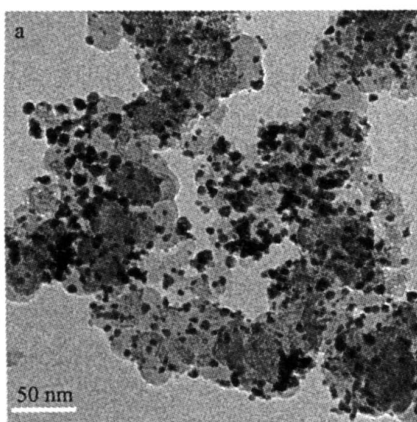


图 2 络合还原法制得的 Pd/C 催化剂的 TEM 照片 (a) 及其粒径分布 (b)

Fig 2 TEM image of the Pd/C-100 catalyst (a) and its particle size distribution histogram (b)

2.1 柠檬酸钠络合还原法制备的 Pd/C 催化剂的光谱及形貌特征

图 1 为 PdCl₂ 溶液中添加柠檬酸钠前后的 UV-vis 吸收谱. 由图可见, 添加柠檬酸钠后, 在 256 nm 处出现一新的吸收峰, 这应当是 PdCl₂ 与柠檬酸钠之间形成的配合物特征谱峰. 线性扫描伏安测试表明柠檬酸钠与 PdCl₂ 形成配合物后导致了 Pd 离子的起始还原电位降低, 应有利于粒径较小且分布均匀的 Pd/C 催化剂的制备^[9-10].

由柠檬酸钠络合还原法制得的 Pd/C 催化剂的 TEM 照片及其对应的粒径分布统计如图 2 所示. 由图可见, 当中的 Pd 粒子均匀地分布在碳载体表面, 粒径统计得出 Pd 纳米粒子的平均直径在

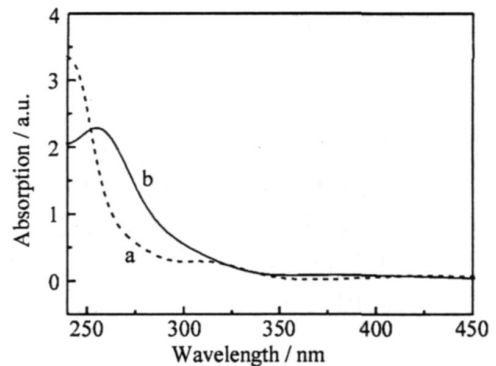
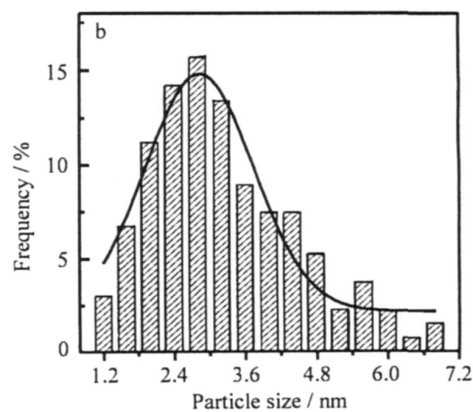


图 1 不含 (a) 和含 (b) 柠檬酸钠的 PdCl₂ 溶液的 UV-vis 吸收谱

Fig 1 UV-vis absorption spectra of the PdCl₂ solution without (a) and with (b) sodium citrate



2.7 ± 0.2 nm 左右. 由此可见, 柠檬酸钠络合还原能有效地抑制 Pd 粒子的团聚, 从而获得了粒径小、粒子大小分布窄的 Pd/C 催化剂.

2.2 热处理对 Pd/C 催化剂粒径和性能的影响

图 3 为经不同温度热处理的 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱. 图中于 2θ 24.2° 处显示的衍射峰对应于 XC-72 碳的 C(002) 晶面, 其它位于 40°、46°、67° 和 80° 附近的衍射峰分别对应于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)、Pd(311) 晶面, 表明 Pd/C 催化剂中的 Pd 是以面心立方结构存在, 而且, 其衍射峰强度随热处理温度的升高而逐渐增强, 并同时向高角度偏移, 这相当于该催化剂的 Pd 粒径随热处理温度升高而增大, 结晶度也逐渐提高. 利用 Scherrer 方程计算 Pd/C 催化剂的 Pd 粒径, 按热处理升温顺序依次约为: 2.7、3.6、4.3 和 5.8 nm. 图 4 为经不同温度热处理的 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线, CO 氧化峰电位均在 0.83 V 左右. 假设 Pd 表面吸附的 CO 氧化电量为 420 μC · cm⁻²[11], 则根据 CO 溶出峰的面积可以计算出不同催化剂的电化学活性比表面积 (ECSA), 结果列于表 1. 可见, 随热处理温度的升高, Pd/C 的 Pd 粒径增大, 其 ECSA 随之减小.

图 5 为经不同温度热处理的 Pd/C 催化剂在 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ HCOOH 溶液中的循环伏安曲线. 通常认为, 甲酸在 Pd 催化剂上的电氧化基本没有毒化物种 (如 CO) 形成, 所以 Pd 对甲酸氧化呈现了很高的电催化活性. 如图, 正向扫描时出现一个强的甲酸氧化电流峰; 当电位 > 0.6 V 时, 由于 Pd 颗粒表面开始氧化, 氧化电流逐渐减小, 随电位的进一步升高, 甲酸氧化的电流降低到零附近; 负向扫描时, Pd 颗粒表面的 PdO 开始被还原, 这时又重新出现 Pd 活性位使得甲酸氧化

电流有个突然的上升^[4]. 依图可见, 对于不同温度热处理的 Pd/C 催化剂, 其电催化甲酸氧化电流大小的次序为 Pd/C-100 > Pd/C-150 > Pd/C-200 > Pd/C-250. 在 0.3 V 下甲酸氧化的质量比活性 (MA) 和面积比活性 (SA) 如表 1 所列. 很明显, Pd

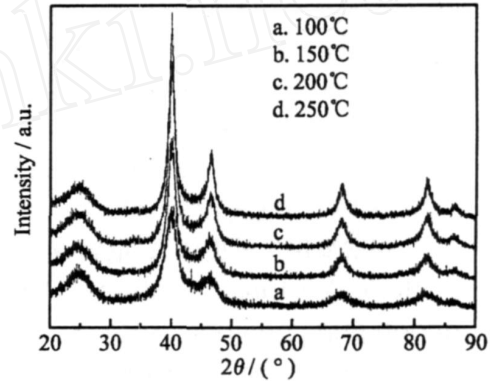


图 3 不同温度热处理的 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱
Fig 3 XRD patterns of the Pd/C catalysts heat-treated at various temperatures

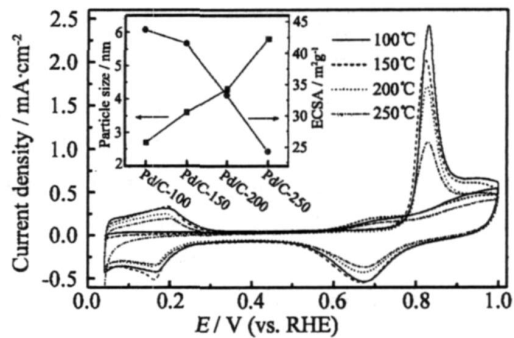


图 4 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线
Fig 4 CO stripping voltammograms of the Pd/C catalysts in 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ solution scan rate: 20 mV · s⁻¹, inset: Pd particle size and ECSA as a function of potential

表 1 Pd/C 催化剂的相关参数

Tab 1 The parameters of Pd/C catalysts

Sample	Particle size/nm	ECSA / m ² · g ⁻¹	MA / mA · mg ⁻¹	SA / mA · cm ⁻²
Pd/C-100	2.7	43.73	936.07	2.12
Pd/C-150	3.6	41.55	823.93	1.97
Pd/C-200	4.3	33.30	757.14	2.25
Pd/C-250	5.8	24.27	733.57	2.99

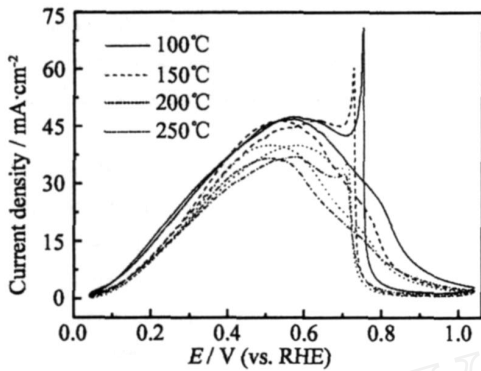


图 5 经不同温度热处理的 Pd/C 催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 5 Cyclic voltammograms of the Pd/C-100, Pd/C-150, Pd/C-200 and Pd/C-250 in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ solutions scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

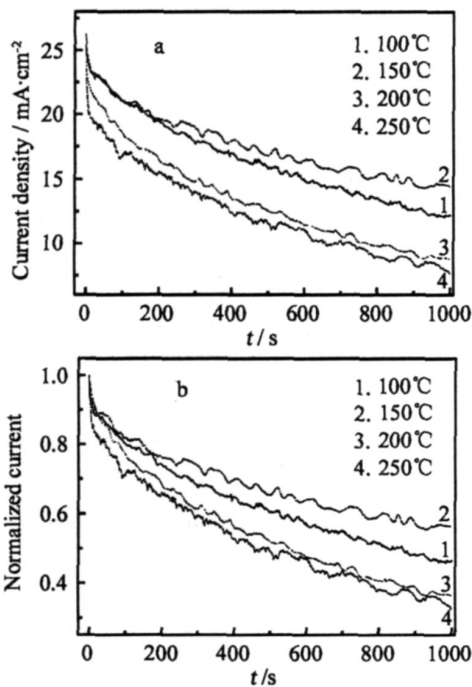


图 6 Pd/C 催化剂于 0.3 V 下电催化甲酸氧化 (a) 及其归一化的计时电流曲线 (b)

Fig 6 Chronoamperometric curves of the Pd/C catalysts at a given potential of 0.3 V/RHE (a) and its normalized current-time curves (b)

粒径越小,其质量比活性越高,而面积比活性在 Pd 粒径为 5.8 nm 时达到最大,这可归因于 Pd 粒子的

“尺寸效应”,与文献报道的结果相一致.最近 Zhou 等^[12]也证实: Pd 尺寸越小,其电催化甲酸氧化的活性越高,而面积比活性与 Pd 尺寸大小则呈“火山型”的关系,当 Pd 粒径为 $5 \sim 6 \text{ nm}$ 时,面积比活性最大.可见 Pd/C 催化剂对甲酸的氧化是结构敏感的.

图 6 进一步示出经不同温度热处理的 Pd/C 催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中,恒定电位 0.3 V 时的计时电流曲线.显然,催化剂电催化甲酸氧化的初始活性与循环伏安结果一致.但经过 1000 s 极化后, 150°C 热处理的催化剂具有最高的催化活性和较好的稳定性,其次是 Pd/C-100, Pd/C-200 和 Pd/C-250 催化剂.

3 结 论

由柠檬酸钠络合还原法制备的 Pd/C 催化剂粒径较小且分布均匀,该方法具有步骤简单、易于操作等特点,并可利用简单的热处理调控 Pd 纳米粒子的大小. Pd/C 催化剂的 Pd 粒子粒径越小,其电催化甲酸氧化的活性越高,而粒径较大时则呈现出更高的面积比活性.综合考虑,当粒径为 3.6 nm 时催化剂呈现出高的电催化活性和最佳的稳定性.

参考文献 (References):

- [1] Sun S G, Clavilier J, Bewick A. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt (100) and Pt (111) in sulphuric acid solution: an EMRS study[J]. J Electroanal Chem, 1988, 240 (1/2): 147-159.
- [2] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, et al A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. J Power Sources 2006, 162 (1): 177-179.
- [3] Wang J, Kang Y, Yang H, et al Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(19): 8366-8372
- [4] 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(25): 12480-12484
- [5] Park S, Xie Y, Weaver M J. Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: Comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic

- acid, and formaldehyde electrooxidation [J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5792-5798.
- [6] Kim J, Jung C, Rhee C K, et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid and methanol on Pt deposits on Au (111) [J]. *Langmuir*, 2007, 23(21): 10831-10836.
- [7] Chen Y (陈滢), Tang YW (唐亚文), Gao Y (高颖), et al. Electrocatalytic performance of Pd/C catalyst prepared with improved liquid phase reduction method for oxidation of formic acid [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (in Chinese)*. 2008, 24(4): 560-564.
- [8] Li H Q, Sun G Q, Jiang Q A, et al. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation [J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(6): 1410-1415.
- [9] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, et al. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(5): 802-805.
- [10] Chen Y, Tang YW, Liu C P, et al. Room temperature preparation of carbon supported Pt-Ru catalysts [J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 470-473.
- [11] Meng H, Sun S, Masse J, et al. Electrosynthesis of Pd single-crystal nanodomains and their application in the oxidation of formic acid [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(22): 6998-7002.
- [12] Zhou W J, Lee J Y. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(10): 3789-3793.

Complex Reduction Preparation of Carbon Supported Pd Nanoparticle Catalyst and its Electrocatalysis for Formic Acid Oxidation

HE Wei¹, KANG Yong-yin², DU Chong², ZOU Zhi-qing²,
ZHANG Xiao-gang¹, YANG Hui^{2*}

(1. *College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;*

2. *Energy Science and Technology Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)*

Abstract: A simple procedure involved the complexing of PdCl₂ with sodium citrate followed by ethylene glycol reduction has been employed for the preparation of carbon-supported Pd nanoparticles (Pd/C). The XRD and TEM characterizations indicate that Pd nanoparticles with a small particle size were well-dispersed on carbon support. The mean particle sizes of the Pd/C catalysts were found to be increased from 2.7 to 5.8 nm with heat-treatments at different temperature. The mass activity of the Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation increased with the decrease in Pd particle size. However, the specific activity increased with Pd particle size. Furthermore, the Pd/C catalyst with a particle size of ca. 3.6 nm exhibited the best stability.

Key words: Pd/C catalyst; sodium citrate; complex-reduction; formic acid oxidation; particle size effect