

2011-02-28

A Titanium-Supported Nanoporous Pd Electrocatalyst for Methanol Oxidation

Feng-juan NIU

Qing-feng YI

Recommended Citation

Feng-juan NIU, Qing-feng YI. A Titanium-Supported Nanoporous Pd Electrocatalyst for Methanol Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(1): 67-72.

DOI: 10.61558/2993-074X.2079

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss1/7>

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.

纳米钯催化剂对甲醇的电催化氧化

牛凤娟, 易清风*

(湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭 411201)

摘要: 采用水热法, 以甲醛作还原剂还原 Pd^{2+} -EDTA 络合物, 制得钛基纳米钯颗粒电极(nanoPd/Ti). 扫描电子显微镜(SEM)显示, 纳米钯颗粒直径约为 60 nm, 形成三维立体网状结构. 在碱性溶液中, 循环伏安及交流阻抗测试分别表明:nanoPd/Ti 电极对甲醇氧化有极高的阳极电流、较低的起始氧化电位和较强的抗 CO 毒化能力. 在 nanoPd/Ti 电极上甲醇电氧化反应的阻抗值较低, 增加甲醇浓度, 电极阻抗更低. 电极对甲醇氧化具有极好的电催化活性.

关键词: 纳米钯电极; 甲醇氧化; 电催化活性

中图分类号: O646

文献标识码: A

甲醇具有高比能量密度、存储方便的优点, 故直接甲醇燃料电池倍受关注^[1-3]. 电极材料电催化活性是 DMFC 研究的主要内容^[4-6]. 铂最先被用于甲醇等有机小分子电催化氧化反应^[7], 但其价格昂贵, 限制了它的产业化和商业化应用. 钯结构与铂相似, 价格较低, 来源丰富. Shen 等^[8]报道了 Pd 对甲醇具有电催化活性. Masel 等^[9]发现 Pd 和 Pd/C 催化剂可克服 CO 毒化. Singh 等^[10]也阐述了 Pd 在 KOH 中对甲醇的电氧化活性. 本文采用水热法, 以甲醛作还原剂还原 Pd^{2+} -EDTA 络合物, 制备钛基纳米钯, 并由循环伏安、交流阻抗等方法研究了碱性溶液中 nanoPd/Ti 电极对甲醇的电化学氧化.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AutoLab PGSTA T30/FRA 电化学分析仪, JSM26380LV 扫描电子显微镜(SEM), 钛片(纯度 99.2%), 氯化钯、氢氧化钠、甲醇均为分析纯, 高纯氮气(纯度 99.99%), 实验用水均为三次水.

1.2 电极制备

将钛片置于质量分数为 18% 的盐酸中, 加热煮沸(10 min), 超声清洗(15 min), 尔后置于水热反应釜中, 依次加入 10 mL $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PdCl_2

(Pd^{2+} 与 EDTA 摩尔比 1: 1)的络合溶液、1 mL 10% 甲醛(HCHO), 在红外干燥箱中反应(180 °C) 10 h. 反应完成后冷却至室温, 取出钛基体于 100 °C 下烘干 0.5 h, 制得 nanoPd/Ti 电极.

1.3 电化学性能测试

三电极体系: 玻璃电解槽, 工作电极即 nanoPd/Ti 电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极用大面积铂电极. 循环伏安测试扫描速率 50 mV/s. 交流阻抗测试恒定电位 -250 mV. 实验之前电解槽内通入氮气 15 min 除去溶解氧, 测试过程始终保持氮气流过液面, 室温(22 ± 2 °C)下实验.

2 结果与讨论

2.1 nanoPd/Ti 形貌

图 1 分别是 nanoPd/Ti 电极 20 000 倍(a)和 50 000 倍(b)的 SEM 照片. 从图看出, 钯颗粒在钛片表面紧密结合, 颗粒大小均匀, 粒子间牢固拧合、纵横交错成立体多孔网状结构(粒径 ϕ 60 nm), 这种三维网状结构增大了电极比表面, 增多活性位, 有利于活性物质的吸附与再氧化反应, 促进了甲醇电催化氧化.

2.2 nanoPd/Ti 电极循环伏安曲线

图 2 是 nanoPd/Ti 电极和晶体 Pd 电极(插图)

在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的循环伏安曲线. 可以看出, 两种电极有着相似的氧化还原峰, 其 a_1 、 b_1 峰及 a_3 、 b_3 峰(插图) 对应于氢的氧化与析出, a_2 、 b_2 峰与 a_4 、 b_4 峰(插图) 均为 Pd 的氧化还原峰, -0.42 V 附近的阴极峰是 Pd 电极的特征还原峰, nanoPd/Ti 电极在此电位下的电流密度是 $-71.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而晶体 Pd 电极的电流仅为 $-1.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 同时, 前者氢的氧化和析出峰明显减弱, 表明该电极具有较高的电活性.

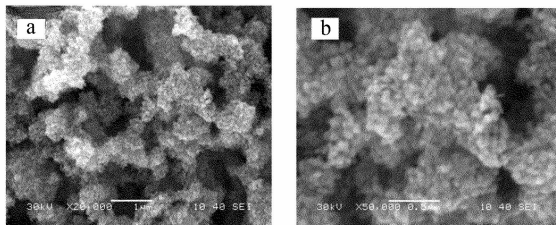


图1 nanoPd/Ti 电极的 SEM 照片
放大倍数: a. 20 000; b. 50 000
Fig. 1 Scanning electron micrographs(SEM) of the nanoPd/Ti electrode with different magnifications
a. 20 000 times, b. 50 000 times magnification

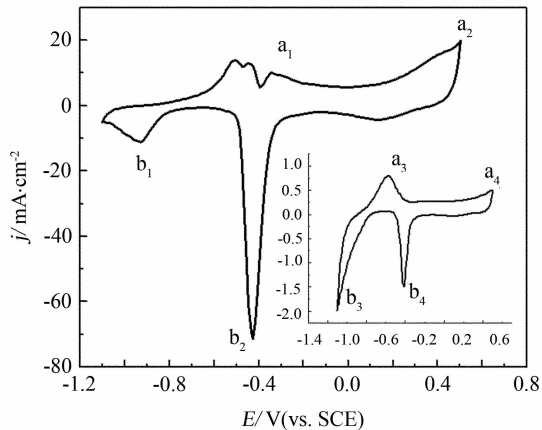
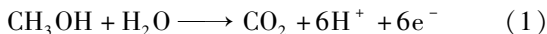
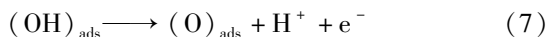
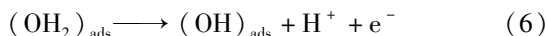
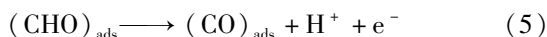
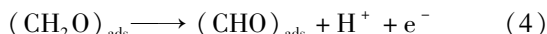
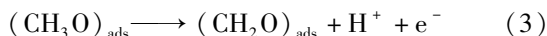
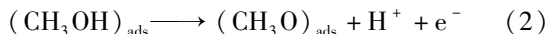


图2 nanoPd/Ti 电极和晶体 Pd 电极(插图)的循环伏安曲线 电解液: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH
Fig. 2 CV curves of the nanoPd/Ti electrode and Pd electrode(inset) in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution

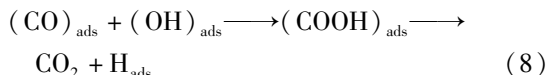
图3为 nanoPd/Ti 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中加入不同浓度甲醇的循环伏安曲线. 可以看出, 甲醇浓度增加($0.1 \sim 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 正向扫描过程的氧化峰电流不断增大(从 $94.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增至 $209.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 且氧化峰面积呈增大趋势, Pd 特征还原峰逐渐减弱, 直至甲醇浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 该峰完全消失. 电极反应如下:



其过程经历为:



以上反应(2)~(5)为甲醇失 H, 反应(6)~(7)为水失 H, 而生成物 $(\text{CO})_{\text{ads}}$ 和 $(\text{OH})_{\text{ads}}$ 又结合生成 CO_2 ^[11-12]:



据图3, 甲醇浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其氧化电位约为 -0.75 V (vs. SCE), 氧化峰电流达 $94.86 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 还原峰电流仍有 $-4.09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 此时甲醇用量尚不足占据电极表面的活性位点, 部分钯催化剂颗粒仍裸露, 且有少量钯氧化物形成, 回扫时呈现一个小还原峰. 并在 -0.4 V 附近显示一较小的氧化峰, 表明甲醇氧化的中间产物于此可再次被氧化^[13-14]. 正向扫描氧化峰 I_f 和逆向扫描氧化峰 I_b 的比值是衡量催化剂抗 CO 毒化能力的一项重要指标. 即 I_f/I_b 越高, 抗 CO 中毒能力就越强^[14]. 图中, 甲醇浓度分别为 0.1 、 0.5 、 1.0 和 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, I_f/I_b 的值依次为 2.83 、 1.71 、 1.78 和 1.70 , 说明 nanoPd/Ti 电极具有强抗 CO 毒化能力.

此外, 图3d 还显示, 甲醇浓度为 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 正向扫描在 $-0.17 \sim 0.06 \text{ V}$ 电位区间内出现一个宽氧化峰, 电流密度 $201.6 \sim 211.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 可以认为, 此时电极表面甲醇基本达到饱和和吸附, 活性位点完全被占据. 随着电极反应的进行, 电极表面被氧化消耗的甲醇能够迅速得到补充, 况且甲醇氧化的中间产物也可以继续氧化, 故而出现一个较宽的氧化峰. 与 Pd/VO_x-NTs^[13]、MWCNTs/Pd^[14] 和 Pd/CMS^[15] 等电极相比, 显然 nanoPd/Ti 对甲醇的电催化氧化性能有较明显的改善.

2.3 交流阻抗分析

图4为 nanoPd/Ti 电极在不同甲醇浓度的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的 Nyquist 图谱. 频率范围: $10 \text{ kHz} \sim 100 \text{ mHz}$, 扰动信号: 5 mV . 如图可见在纯

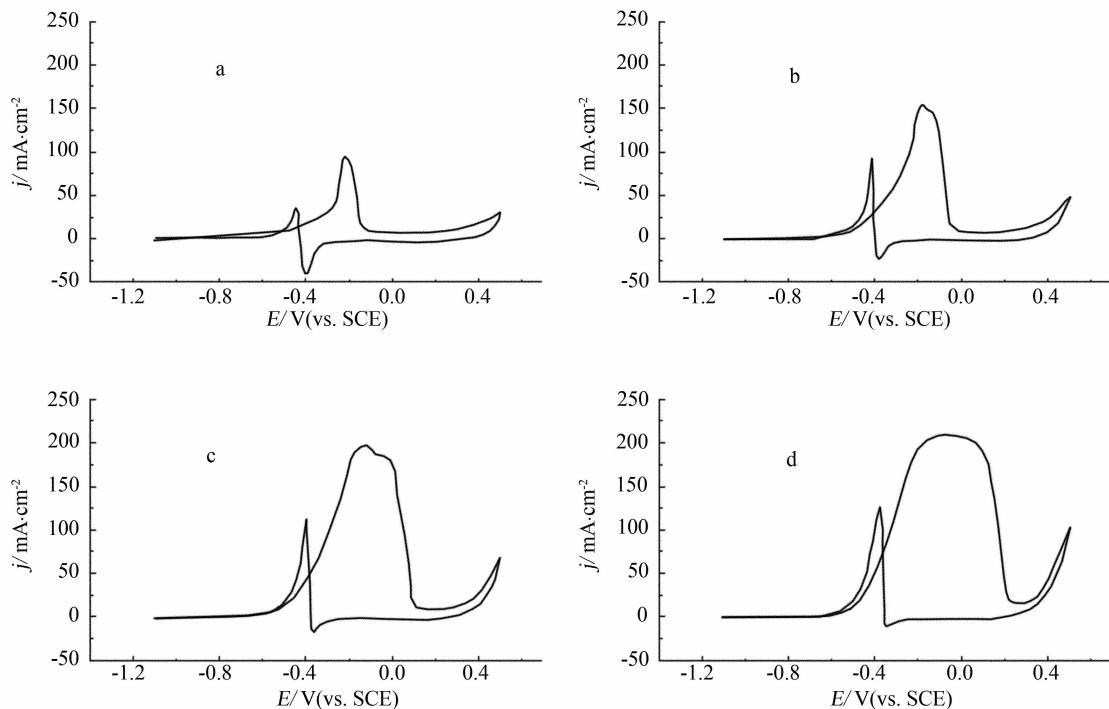


图 3 nanoPd/Ti 电极在不同甲醇浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of the nanoPd /Ti electrode in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution containing different concentrations of methanol C_{me} (a ~ d) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0.1, 0.5, 1.0, 3.0

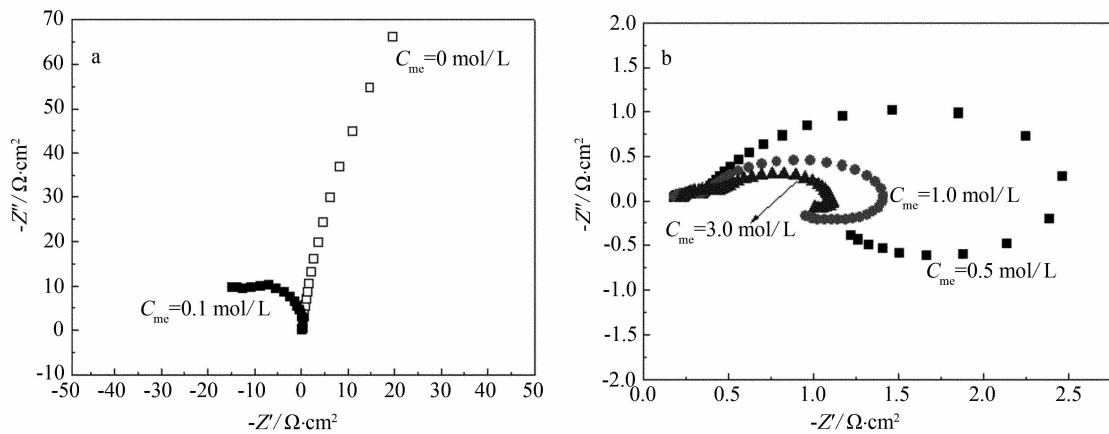


图 4 nanoPd/Ti 电极在不同浓度甲醇 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的 Nyquist 图谱

Fig. 4 Nyquist impedance spectra of the nanoPd/Ti electrode in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH containing different concentrations of methanol at -250 mV

NaOH 溶液中 nanoPd/Ti 电极的阻抗值很大 (a), 加入甲醇后, 阻抗值降低。

据图, 甲醇浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 导纳实部为负值, 虚部为一个较小的正值. 甲醇浓度增加, 实部仍为正值, 虚部先为正值, 尔后变负, 但数值变化不大. 据 Yi^[16] 等报道, 阻抗图谱所处的象限与电极反应的速率控制步骤有关. nanoPd/Ti 电极交流阻抗谱为压扁的椭圆弧 (b), 增加甲醇浓度,

椭圆弧半径减小, 表明甲醇氧化反应电荷转移电阻不断减小。

图 5 给出 nanoPd/Ti 电极在含有不同浓度甲醇的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的 Bode 图. 由相位角 (+) 随频率对数 ($\log f$) 变化可以看出: 在高频区, 相位角均在 10° 附近, 对应于溶液阻抗, 随着频率减小, 相位角逐渐增大, 并在 3162.2 Hz 附近出现一个小峰值, 对应的相角约 20° ; 随后相角减

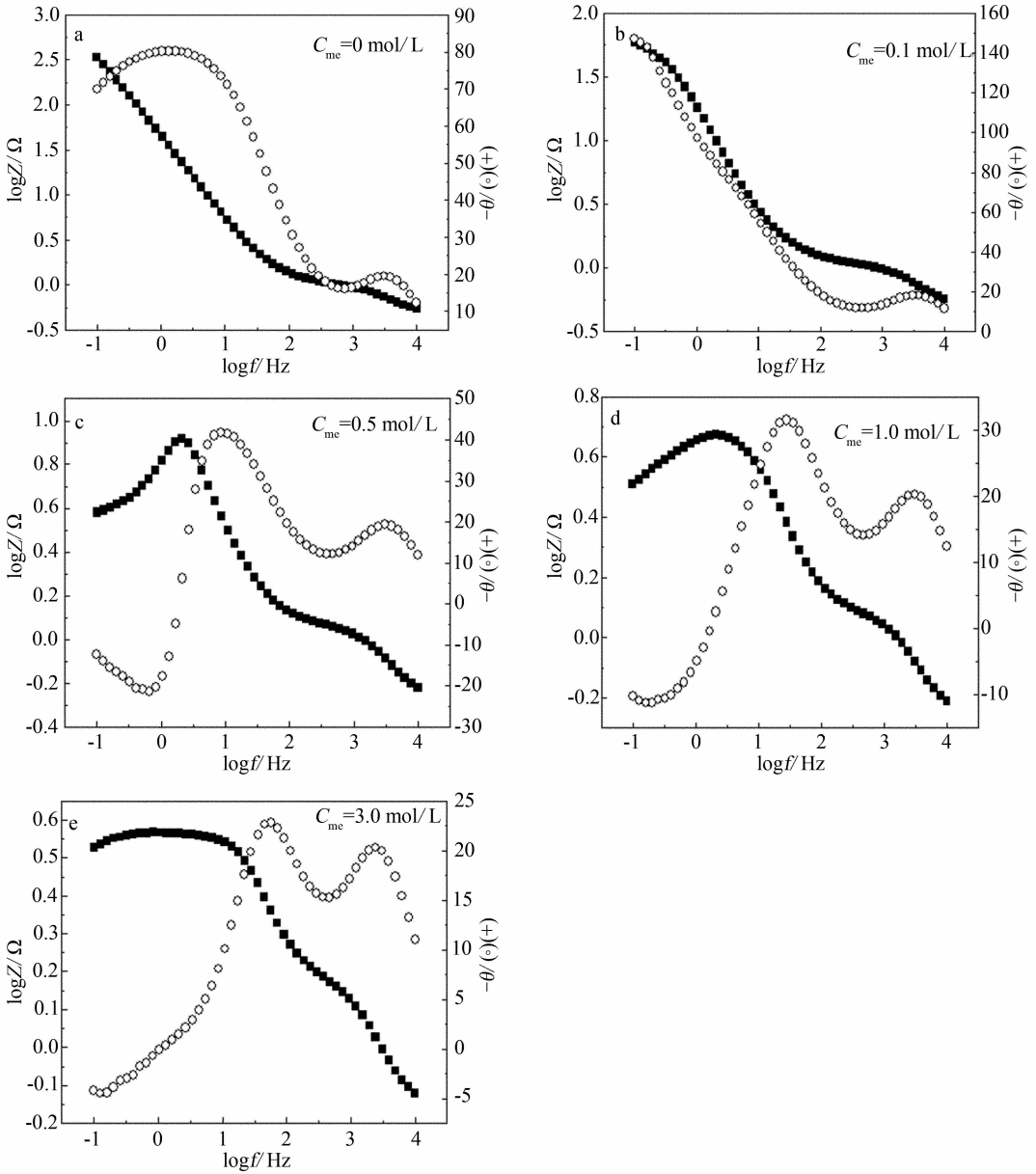


图5 nanoPd /Ti 电极在不同甲醇浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的 Bode 图谱
 Fig. 5 Bode plots of the nanoPd /Ti electrode in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH containing different concentrations of methanol at -250 mV

小,在约 316.2 Hz 处出现凹谷,接着相角继续增大.图中,除 b 之外,其余各图(a、c、d、e)中均另出现一个峰,并随甲醇浓度之增加,峰值减小.据图,与峰值对应的频率分别为 1.3(a)、8.7(c)、28.1(d)和 56.9(e) Hz,相位角依次为 80.2° 、 41.8° 、 31.5° 和 22.8° ,与 Nyquist 图分析结果一致.以上频率~相角的变化出现两个峰值,表明该电极反应含有两个时间常数,即除了影响电极反应的电极电位变量之外,另有一个状态变量^[17].

以上同时表明,纳米多孔网状 nanoPd/Ti 电极

具有较大的比表面,活性位点增多,电荷传递阻力极低,利于甲醇的吸附与氧化.

3 结 论

由水热法制得的 Pd 催化剂,其表面呈现出三维立体网状结构,表面活性位点增多.该电极对甲醇电催化氧化电流达 $209.71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电化学极化阻抗极低.

参考文献 (References) :

[1] Sundmacher K, Schultz T, Zhou S, et al. Dynamics of di-

- rect methanol fuel cell(DMFC): experiments and model-based analysis[J]. Chem Engineering Scie, 2001, 56(2):333-341.
- [2] Blum A, Duvdevani T, Philosoph M, et al. Water-neutral micro direct-methanol fuel cell(DMFC) for portable applications[J]. J Power Sources, 2003, 117(1/2):22-25.
- [3] Baglio V, Arico A S, Blasi Di, et al. Nafion-TiO₂ composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(5):1241-1246.
- [4] Hogarth M P, Hards G A. Direct methanol fuel cell[J]. Platinum Metals Rev, 1996, 40(4):150-152.
- [5] Macak J M, Barczuk P J, Tsuchiya H, et al. Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol[J]. Electrochem Commun, 2005, 7(12):1417-1422.
- [6] Choi Jong-ho, Jeong Kyoung-jin, Dong Yujung, et al. Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells [J]. J Power Sources, 2006, 163(1):71-75.
- [7] Adzic R R, Avramov-Ivic M L, Tripkovic A V. Structural effects in electrocatalysis: oxidation of formaldehyde on gold and platinum single crystal electrodes in alkaline solution [J]. Electrochim Acta, 1984, 29(10):1353-1357.
- [8] Shen Peikang, Xu Changwei. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts [J]. Electrochem Commun, 2006, 8(1):184-188.
- [9] Ha S, Larsen R, Masel R I. Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells [J]. J Power Sources, 2005, 144(1):28-34.
- [10] Singh R N, Singh Anindita. Electrocatalytic activities of binary and ternary composite electrodes of Pd, nanocarbon and Ni for electro-oxidation of methanol in alkaline medium[J]. J Solid Electrochem, 2009, 13(8):1259-1265.
- [11] Jeremy K, William A, Goddard III. Oxidation of methanol on 2nd and 3rd row group VIII transition metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru): application to direct methanol fuel cells[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(47):10928-10941.
- [12] Lamy C, Lima A, LeRhun V, et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) [J]. J Power Source, 2002, 105(2):283-296.
- [13] Zhang Kaifeng, Guo Daojun, Liu Xiang, et al. Vanadium oxide nanotubes as the support of Pd catalysts for methanol oxidation in alkaline solution [J]. J Power Sources, 2006, 162(2):1077-1081.
- [14] Sun Zhipeng, Zhang Xiaogang, Liu Ruili, et al. A simple approach towards sulfonated multi-walled carbon nanotubes supported by Pd catalysts for methanol electro-oxidation[J]. J Power Sources, 2008, 185(2):801-806.
- [15] Xu Changwei, Cheng Liqiang, Shen Peikang, et al. Methanol and ethanol oxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media [J]. Electrochemi commun, 2007, 9(5):997-1001.
- [16] Yi Q F, Huang W, Liu X P, et al. Electroactivity of titanium-supported nanoporous Pd-Pt catalysts towards formic acid [J]. J Electroana Chem, 2008, 619 ~ 620(15):197-205.
- [17] Cao Chu-nan (曹楚南), Zhang Jian-qing (张鉴清). An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002. 81-83.

A Titanium-Supported Nanoporous Pd Electrocatalyst for Methanol Oxidation

NIU Feng-juan, YI Qing-feng*

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China*)

Abstract: Titanium-supported nanoporous palladium electrode (nanoPd/Ti) was prepared by a hydrothermal process in the presence of the ligand EDTA and using formaldehyde as reducing agent. SEM images showed that the size of Pd particles was about 60 nm and the Pd particles were connected with each other to form a three-dimensional network structure. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied to evaluate the electrocatalytic activity of the nanoPd/Ti electrode towards methanol oxidation in alkaline solution. CV results showed that the nanoPd/Ti electrode presented high anodic peak densities and a low onset potential for methanol oxidation. Also nanoPd/Ti electrode showed excellent CO tolerance during the oxidation of methanol. Nyquist and Bode plots of electrochemical impedance showed that methanol electro-oxidation on the nanoPd/Ti exhibited low impedance values, and that with the increase of methanol concentrations, the impedance value for methanol electrooxidation decreased, indicating the significantly high electroactivity of the prepared nanoporous Pd electrode for methanol oxidation.

Key words: nanoporous Pd electrodes; methanol oxidation; electro-oxidation activity