

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 的玻璃碳电极 (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 \pm 1.

2 结果与讨论

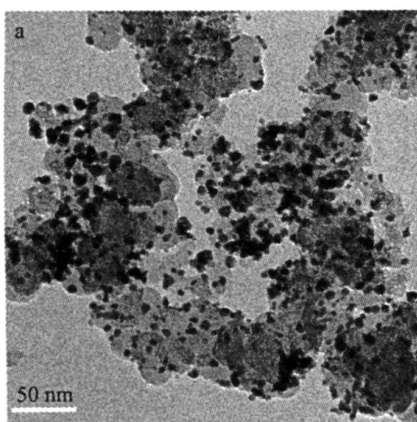


图 2 络合还原法制得的 Pd/C 催化剂的 TEM 照片 (a) 及其粒径分布 (b)

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

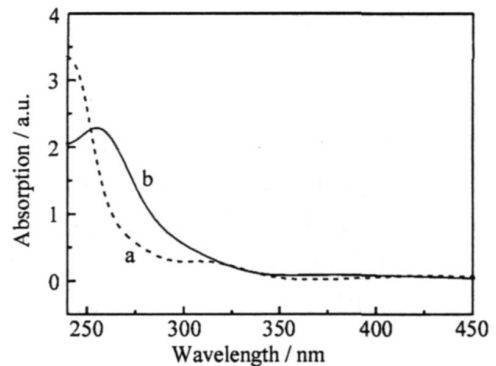
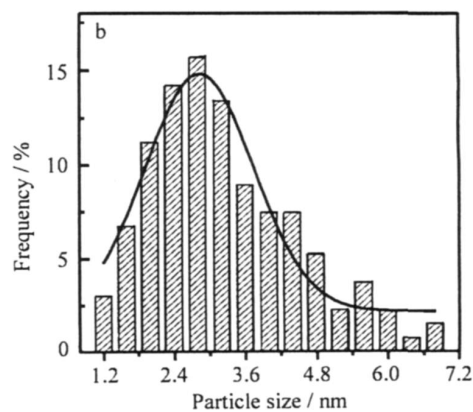


图 1 不含 (a) 和含 (b) 柠檬酸钠的 PdCl₂ 溶液的 UV-vis 吸收谱

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

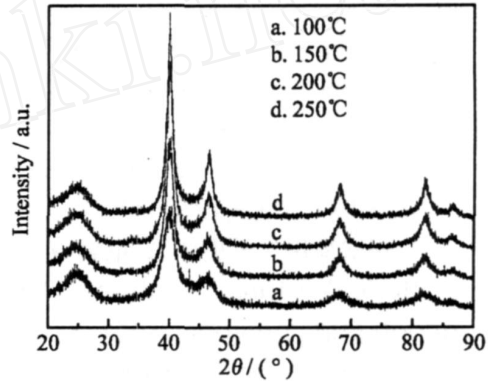


图 3 不同温度热处理的 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱
Fig 3 XRD patterns of the Pd/C catalysts heat-treated at various temperatures

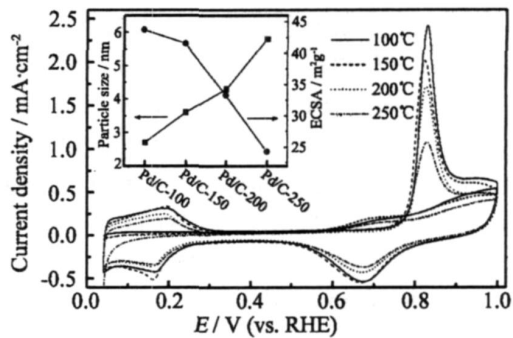


图 4 Pd/C 催化剂的 CO 溶出伏安曲线
Fig 4 CO stripping voltammograms of the Pd/C catalysts in 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ solution scan rate: 20 mV · s⁻¹, inset: Pd particle size and ECSA as a function of potential

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

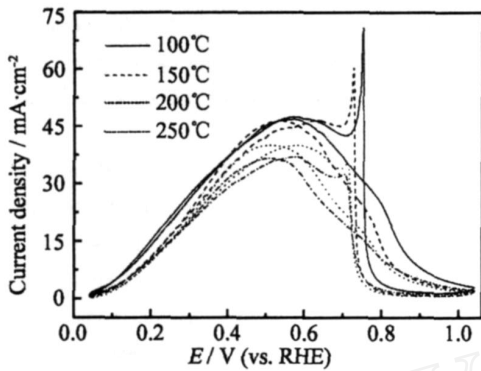


图 5 经不同温度热处理的 Pd/C 催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

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: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

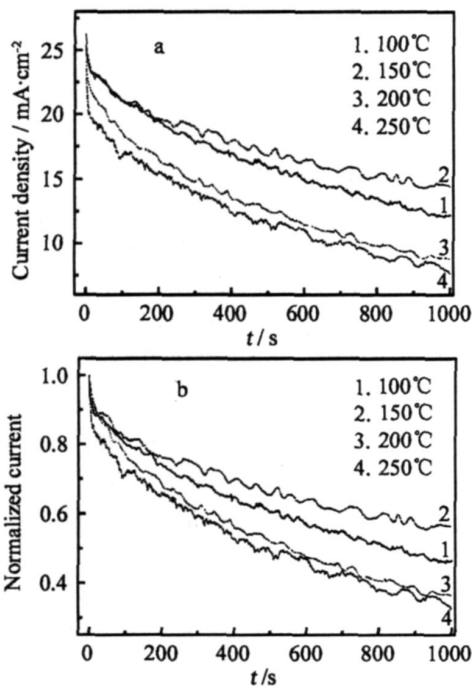


图 6 Pd/C 催化剂于 0.3 V 下电催化甲酸氧化 (a) 及其归一化的计时电流曲线 (b)

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