

Pd-Au/CNT 催化剂的甲醇电氧化性能研究

袁倩星, 陈维民*, AL-KHAWLANI Amar, 吕新荣
(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要:采用乙二醇还原法制备了碳纳米管负载 Pd-Au 双金属催化剂,并用于碱性介质中甲醇的电化学氧化。考察了 Pd 与 Au 摩尔比对燃料电池催化性能的影响。结果表明,Au 的引入在一定程度上改善了 Pd 纳米粒子的分散性能,增大了催化剂的电化学表面积。当 Pd 与 Au 的摩尔比为 1:0.2 时,Pd-Au/CNT 催化剂具有最高的甲醇氧化活性,其甲醇氧化峰电流密度约为 Pd/CNT 电流密度的 1.34 倍。经过 1 200 s 的单电势阶跃计时电流试验,Pd-Au/CNT (1:0.2) 催化剂的活性衰减率仅为 42.3%,显著低于 Pd/CNT 催化剂,显示出良好的抗中毒能力。

关键词:燃料电池;催化剂;钯;金;甲醇氧化

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0103-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.021

Study on performance of Pd-Au/CNT catalyst for methanol electrooxidation

YUAN Qian-xing, CHEN Wei-min*, AL-KHAWLANI Amar, LV Xin-rong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Carbon nanotube supported Pd-Au bimetallic catalyst is prepared by means of ethylene glycol reduction method and used for the electrochemical oxidation of methanol in alkaline medium. The influence of the molar ratio of Pd to Au on the catalytic performance of fuel cells is investigated. The results show that the addition of Au improves the dispersion performance of Pd nanoparticles and increases the electrochemical surface area of the catalyst to a certain extent. As the molar ratio of Pd to Au is 1:0.2, Pd-Au/CNT catalyst has the highest methanol oxidation activity and the peak current density of methanol oxidation is about 1.34 times that of Pd/CNT. The activity decay rate of Pd-Au/CNT (1:0.2) catalyst after 1,200 s single potential step timing current test is only 42.3%, which is significantly lower than that of Pd/CNT catalyst, showing good anti-poisoning ability.

Key words: fuel cell; catalyst; palladium; gold; methanol oxidation

燃料电池具有比能量高、燃料来源丰富、便于携带和储存等优点,是一种直接将化学能转化为电能的绿色环保技术^[1-4]。但是,燃料电池存在催化剂材料价格昂贵以及催化剂利用率低等问题^[5]。Pd 在催化氧化、催化加氢等化工领域中应用广泛,是极其重要的催化剂^[6-8]。Pd 作为铂系元素之一,与 Pt 有相似的原子大小以及相同的面心立方晶体结构,因此有很多相似的化学性质^[9-12]。Pd 在地球上的储量远高于 Pt,在电催化领域有较好的应用前景^[13-14]。通过引入过渡金属组分,可以利用调变作用改善直接甲醇燃料电池 Pd 阳极催化剂的活性^[15-16]。Au 既有纳米材料的奇特性能,又有块状贵金属的特性,是良好的助催化剂^[17-18]。Jin 等^[19]以还原氧化石墨烯为载体,用电化学方法制备了具有较高乙二醇电氧化活性的 Au/Pt/RGO 催化剂。Zhang 等^[20]用直接液相还原法制备了 Au@Pd 双金属纳米纤维催化剂。该催化剂的乙醇电氧化性能高

于商品 Pd/C 催化剂,并且显示出良好的电化学稳定性。

为改善 Pd 催化剂的甲醇电氧化性能,笔者采用乙二醇还原法制备了 Pd-Au/CNT 纳米催化剂,并考察了催化剂中 Pd 与 Au 的摩尔比对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

准确称取纯化后的碳纳米管(直径 20~30 nm,长度 10~20 μm ,中科院成都有机化学有限公司生产)120 mg,置于三口烧瓶中。加入适量乙二醇溶液,超声分散均匀。加入 PdCl₂ 的乙二醇溶液(Pd 的质量浓度为 2.36 mg/mL)12.7 mL,再分别加入 HAuCl₄ 的乙二醇溶液(Au 质量浓度为 1.92 mg/mL)2.9、5.8 mL 和 11.6 mL。用 NaOH 的乙二醇溶液调节混合物 pH 至 11,继续超声分散。将混合液置于

收稿日期:2021-01-28;修回日期:2021-09-29

基金项目:国家自然科学基金(21273152)

作者简介:袁倩星(1997-),女,硕士研究生,研究方向为电催化,1908610427@stu.sylu.edu.cn;陈维民(1965-),男,博士,教授,研究方向为催化材料与能源电化学,通讯联系人,cwmchem@163.com。

130℃油浴中回流搅拌 3 h。冷却至室温,继续回流搅拌 3 h。减压过滤,然后用大量去离子水洗涤,以除去催化剂中残留的 Cl^- 。于 70℃真空干燥 12 h,得到 Pd: Au 摩尔比分别为 1:0.1、1:0.2 和 1:0.4 的 Pd-Au/CNT 催化剂,分别标记为 Pd-Au/CNT(1:0.1)、Pd-Au/CNT(1:0.2) 和 Pd-Au/CNT(1:0.4)。Pd/CNT 催化剂的制备方法与 Pd-Au/CNT 催化剂相同。

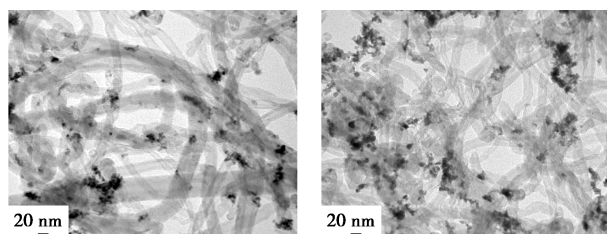
1.2 催化剂的表征与测试

利用 JEOL JEM-2000EX 型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂在载体表面的分散状况。利用 Rigaku Ultima IV 型 X-射线衍射仪对催化剂进行 X 射线衍射(XRD)分析。利用 Gamry Reference 3000 型电化学工作站,以三电极体系测试催化剂的电化学性能,其中工作电极为玻碳电极($\Phi=4\text{ mm}$),参比电极为汞/氧化汞电极,对电极为铂电极。工作电极的制备:在称量瓶中准确称取 5 mg 催化剂,加入 5% Nafion(DuPont 公司生产)溶液 25 μL 和无水乙醇 1 mL,超声分散,得到均匀混合的悬浊液。用微量进样器取 25 μL 悬浊液,逐滴滴加于玻碳电极上,干燥后用于测试。电化学测试前,在溶液中通入高纯氮气以除去溶解氧。电化学测试的温度控制在 25℃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的微观结构和形貌

Pd/CNT 和 Pd-Au/CNT(1:0.2) 催化剂的 TEM 图如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,在 Pd/CNT 中,金属粒子在载体表面负载不均匀,并且存在局部团聚现象。由图 1(b)中可以看出, Pd-Au/CNT(1:0.2) 金属粒子的分布比较均匀。表明在制备过程中,Au 的存在可以在一定程度上抑制 Pd 纳米粒子的团聚。



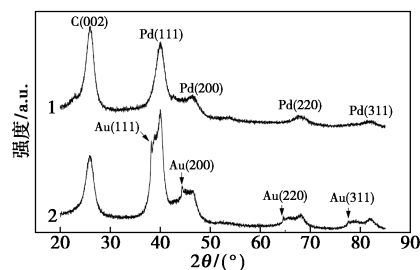
(a) Pd/CNT

(b) Pd-Au/CNT(1:0.2)

图 1 催化剂的 TEM 图

Pd/CNT 和 Pd-Au/CNT(1:0.2) 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 2θ 为 25.9° 的衍射峰对应于碳纳米管衍射的(002)晶面; 2θ 为

40.1、46.4、67.8°及 81.9°处的衍射峰分别对应于金属 Pd 的(111)、(200)、(220)及(311)特征衍射峰。值得注意的是,在 Pd-Au/CNT(1:0.2) 催化剂的 XRD 图谱中,除存在 Pd 衍射峰以外,还出现位于 38.2、44.4、64.6°及 77.5°的衍射峰,分别归属于 Au 的(111)、(200)、(220)及(311)特征衍射峰。由此可见, Pd 和 Au 在催化剂中主要以非合金的形式存在。

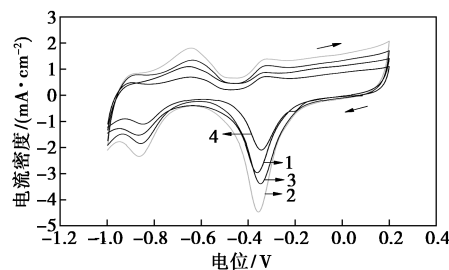


1—Pd/CNT; 2—Pd-Au/CNT(1:0.2)

图 2 催化剂的 XRD 图谱

2.2 催化剂的电化学性能

催化剂在 0.5 mol/L KOH 电解液中的循环伏安曲线如图 3 所示,其扫描速度为 20 mV/s。由图 3 中可以看出,位于 -1.00~-0.48 V 电位区间的扫描峰为氢吸附/脱附峰。位于 -0.08~-0.50 V 电位区间的反向扫描峰为 Pd 氧化物的还原峰,常被用来估算 Pd 催化剂的电化学表面积。Pd-Au/CNT(1:0.1) 和 Pd-Au/CNT(1:0.2) 的电化学表面积均大于 Pd/CNT,这是由于 Au 和 Pd 相互作用增加了催化剂的活性位数目。相比之下, Pd-Au/CNT(1:0.4) 的电化学表面积较小。这是因为当 Au 的摩尔分数较大时,会覆盖部分 Pd 的活性位。由此可见,引入适量的 Au 可以增大催化剂的电化学表面积,这与 TEM 的观察结果相符。

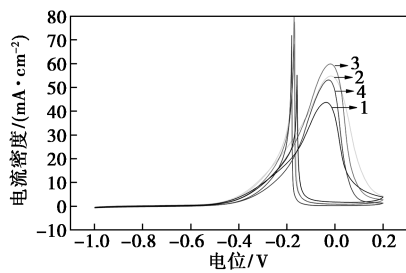


1—Pd/CNT; 2—Pd-Au/CNT(1:0.1); 3—Pd-Au/CNT(1:0.2); 4—Pd-Au/CNT(1:0.4)

图 3 催化剂在 0.5 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线

催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH_3OH

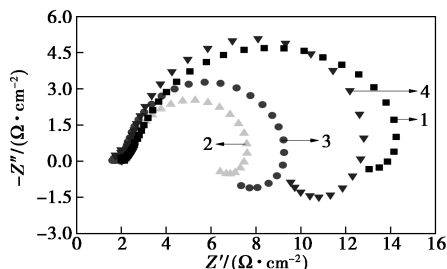
溶液中的循环伏安曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在正向扫描过程中, Pd/CNT、Pd-Au/CNT(1:0.1) 和 Pd-Au/CNT(1:0.2) 的甲醇氧化峰电流密度分别为 43.7、54.8 mA/cm² 和 59.8 mA/cm², 表明催化剂的甲醇电氧化活性随 Au 摩尔分数的增加而升高, 这归因于金属 Au 和 Pd 间的相互作用。值得注意的是, Pd-Au/CNT(1:0.4) 的甲醇氧化峰电流密度为 53.1 mA/cm², 低于 Pd-Au/CNT(1:0.2)。表明当 Au 的摩尔分数较高时, 催化剂的活性反而降低。这是由于过多的 Au 会覆盖一部分 Pd 的活性位。



1—Pd/CNT; 2—Pd-Au/CNT(1:0.1); 3—Pd-Au/CNT(1:0.2);
4—Pd-Au/CNT(1:0.4)

图 4 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH 溶液中的循环伏安曲线

催化剂的电化学阻抗谱图如图 5 所示。位于中低频区的阻抗弧的直径反映甲醇电氧化反应的电荷传递电阻。由图 5 中可以看出, Pd-Au/CNT(1:0.1) 和 Pd-Au/CNT(1:0.2) 催化剂的电荷传递电阻显著小于 Pd/CNT。表明引入金属 Au 后, 催化剂的电荷传递电阻减小, 催化活性增加。相比之下, Pd-Au/CNT(1:0.4) 催化剂的电荷传递电阻较大, 表明过多 Au 的存在不利于甲醇电氧化反应。这与循环伏安测试的结果一致。

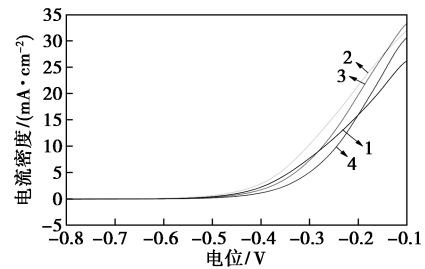


1—Pd/CNT; 2—Pd-Au/CNT(1:0.1); 3—Pd-Au/CNT(1:0.2);
4—Pd-Au/CNT(1:0.4)

图 5 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH 溶液中的电化学阻抗谱图

催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH 溶液中的线性扫描伏安法曲线如图 6 所示。由图 6

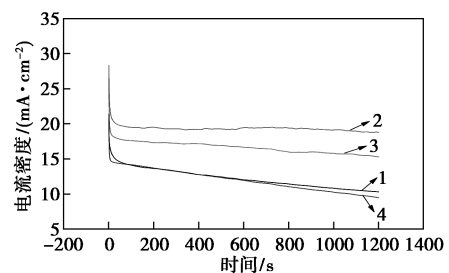
中可以看出, Pd/CNT 的甲醇氧化起始电位为 -0.59 V, 而 Pd-Au/CNT(1:0.1) 的甲醇氧化起始电位为 -0.65 V, 发生了负移。说明少量 Au 的引入可以降低催化剂的甲醇氧化过电位, 改善 Pd 催化剂的动力学性能。当 Au 的摩尔分数较大时, 过电位反而增大, 不利于甲醇的电化学氧化。



1—Pd/CNT; 2—Pd-Au/CNT(1:0.1); 3—Pd-Au/CNT(1:0.2);
4—Pd-Au/CNT(1:0.4)

图 6 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH 溶液中的线性扫描曲线

催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH 溶液中的计时电流曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 在试验的初始阶段, 电流密度下降较快。这是因为电极表面产生的中间产物迅速覆盖了催化剂表面, 使催化剂中毒。随着反应的进行, 催化剂表面中间产物的浓度趋于稳定。在测试过程中, Pd/CNT、Pd-Au/CNT(1:0.1)、Pd-Au/CNT(1:0.2) 和 Pd-Au/CNT(1:0.4) 催化剂的甲醇氧化电流密度分别由 20.7、28.3、26.7 mA/cm² 和 21.4 mA/cm² 降低至 9.7、18.9、15.6 mA/cm² 和 10.5 mA/cm²。其活性衰减比率分别为 50.2%、33.7%、42.3% 和 55.7%。可见当 Pd 和 Au 的摩尔比为 1:0.1 和 1:0.2 时, 催化剂具有较强的抗中毒能力, 表明适量 Au 的存在可以在一定程度上抑制甲醇氧化中间产物在催化剂活性位上的积累。当 Au 的摩尔分数较高时, 这种抑制能力减弱。



1—Pd/CNT; 2—Pd-Au/CNT(1:0.1); 3—Pd-Au/CNT(1:0.2);
4—Pd-Au/CNT(1:0.4)

图 7 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH 溶液中的计时电流曲线

3 结论

利用乙二醇还原法制备了碳纳米管负载 Pd-Au 双金属催化剂,并用于碱性介质中的甲醇电氧化反应。结果表明,Au 的引入可以促进催化剂活性组分的分散,增大催化剂的电化学表面积。当 Pd 与 Au 的摩尔比为 1:0.2 时,Pd-Au/CNT 催化剂具有最高的甲醇氧化活性,表明适量 Au 的存在有助于改善 Pd/CNT 催化剂的甲醇电氧化性能,归因于 Au 和 Pd 之间的相互作用。此外,Au 的存在还可以抑制甲醇氧化中间产物在催化剂活性位上的积累,增强催化剂的抗中毒能力。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池:原理技术应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] Mazumder V, Lee Y, Sun S. Recent development of active nanoparticle catalysts for fuel cell reactions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(8): 1224-1231.
- [3] Chi B, Hou S, Liu G, *et al.* High performance and high power density membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(2): 243-251.
- [4] Barbir F. PEM fuel cell: Theory and practice[M]. New York: Academic Press, 2005: 1-433.
- [5] 巴戈茨基. 燃料电池:问题与对策[M].北京:人民邮电出版社,2011.
- [6] Rahul R, Singh R K, Neergat M. Effect of oxidative heat-treatment on electrochemical properties and oxygen reduction reaction (ORR) activity of Pd-Co alloy catalysts[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 712(5): 223-229.
- [7] Qin Y H, Xiong Z Y, Ma J, *et al.* Enhanced electrocatalytic activity and stability of Pd nanoparticles supported on TiO₂-modified nitrogen-doped carbon for ethanol oxidation in alkaline media[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(2): 1103-1112.
- [8] Su P, Chen H, Chen T, *et al.* Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(11): 4474-4482.
- [9] Xie J, Zhang Q, Gu L, *et al.* Ruthenium-platinum core-shell nanocatalysts with substantially enhanced activity and durability towards methanol oxidation[J]. *Nano Energy*, 2016, 21: 247-257.
- [10] 周兆飞, 黄成德, 田庆祯. 单原子催化剂在质子交换膜燃料电池中的应用[J]. *现代化工*, 2019, 39(7): 48-51.
- [11] Li C, Liu T, He T, *et al.* Composition-driven shape evolution to Curich PtCu octahedral alloy nanocrystals as superior bifunctional catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(10): 4670-4674.
- [12] 张健, 党岱, 姬文晋, 等. 非铂燃料电池电催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(7): 3153-3162.
- [13] Chen L, Lu L, Zhu H, *et al.* Improved ethanol electrooxidation performance by shortening Pd-Ni active site distance in Pd-Ni-P nanocatalysts[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14136.
- [14] Jiang K, Wang P, Guo S. Ordered PdCu-based nanoparticles as bifunctional oxygen reduction and ethanol-oxidation electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(31): 9030-9035.
- [15] Wu J B, Li P P, Pan Y T, *et al.* Surface lattice-engineered bimetallic nanoparticles and their catalytic properties[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8066-8074.
- [16] Kuang Y, Zhang Y, Cai Z, *et al.* Single-crystalline dendritic bimetallic and multimetallic nanocubes[J]. *Chemical Science*, 2015, 6: 7122-7129.
- [17] 王锐. 单金属 Pd 和双金属 Pd/M (M=Au, Rh) 纳米催化剂的控制合成及催化性能研究[D].北京:北京工业大学,2012.
- [18] 马孝坤. Pd, Au 基贵金属催化剂的制备及催化 NaBH₄ 电氧化性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2018.
- [19] Jin C, Zhu J, Dong R, *et al.* Improved activity and different performances of reduced graphene oxide-supported Pt nanoparticles modified with a small amount of Au in the electrooxidation of ethylene glycol and glycerol[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 829-834.
- [20] Zhang Y, Nishi N, Sakka T. One-step fabrication of Au@Pd core-shell bimetallic nanofibers at the interface between water and redox-active ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 325(1): 1-9.
- [15] Ogbole E O, Lou J Z, Ilias S, *et al.* Influence of surface-treated SiO₂ on the transport behavior of O₂ and N₂ through polydimethylsiloxane nanocomposite membrane [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 175(24): 358-364.
- [16] 张瑞平, 张金辉, 包士然, 等. 磁场作用下低温氧氮传质的可视化实验研究[J]. *工程热物学报*, 2017, 38(12): 2522-2529.
- [17] Strzelewicz A, Grzywna Z J. Studies on the air membrane separation in the presence of a magnetic field[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294(1/2): 60-67.
- [18] Rybak A, Grzywna Z J, Kaszuwara W. On the air enrichment by polymer magnetic membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 336: 79-85.
- [19] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, *et al.* The studies on novel magnetic polyimide inorganic-organic hybrid membranes for air separation[J]. *Materials Letters*, 2017, 208(1): 14-18.
- [20] Raveshiyani S, Hosseini S S, Karimi-Sabet J. Intensification of O₂/N₂ separation by novel magnetically aligned carbonyl iron powders/polysulfone magnetic mixed matrix membranes[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 150: 107866-107875.
- [21] Nafisi V, Hägg M B. Development of nanocomposite membranes containing modified Si nanoparticles in PEBAX-2533 as a block copolymer and 6FDA-durene diamine as a glassy polymer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 15643-15652.
- [22] 谢韦, 齐于顺, 钱怀丽, 等. Pd/Fe₃O₄ 磁性复合材料的生物合成及其催化性能研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 77-81.

(上接第 102 页)