

钛基纳米多孔钯电极的制备及对甲酸氧化的电活性

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, 通过改变溶液组成制备了5种不同的钛基纳米多孔钯电极 (Pd/PEG、Pd-EDTA/PEG、Pd-EDTA/HCHO、Pd/EG 和 Pd/HCHO)。扫描电镜图 (SEM) 分析表明, 加入络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 后, 钯颗粒均匀, 粒径明显减小, 仅有 60 nm 左右。利用循环伏安法研究了甲酸在这些电极上的电催化氧化, 发现在 1.0 mol/L NaOH + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中, 加入 EDTA 且以甲醛作还原剂的电极 (Pd-EDTA/HCHO) 对甲酸氧化电流密度达 132.00 mA/cm², 甲酸氧化的起始电位为 -0.85 V, 表明电催化活性优于其他电极。同时研究了 Pd-EDTA/HCHO 电极对不同浓度甲酸电催化氧化, 结果表明, 在一定甲酸浓度范围内, 甲酸氧化的阳极电流密度随浓度的增加而增大。

关键词: 钯电极; 纳米多孔钯; 钛; 甲酸氧化; 电活性

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)12-0050-04

Novel titanium-supported nanoporous Pd electrodes and their electrocatalytic activity of formic acid oxidation

NIU Feng-juan, YI Qing-feng

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

Abstract: Five novel titanium-supported Pd electrodes (Pd/PEG, Pd-EDTA/PEG, Pd-EDTA/HCHO, Pd/EG and Pd/HCHO) are prepared using a hydrothermal method under the condition of different solution compositions. SEM images show that in the presence of the ligand EDTA, nano-sized Pd particles, of which diameters are 60 nm, are contacted with each other to form a nanoporous texture. The electro-oxidation of formic acid on these Pd electrodes are studied with cyclic voltammograms (CV) in the 1.0 mol/L NaOH + 0.5 mol/L HCOOH solution. Pd-EDTA/HCHO exhibits a high anodic peak (132.0 mA/cm²) and a low onset potential of -0.85 V, showing better electrocatalytic activity for formic acid oxidation than others. The effect of formic acid concentration on electrochemical characteristics of the Pd-EDTA/HCHO electrode is also investigated.

Key words: Pd electrode; nanoporous Pd; titanium; formic acid oxidation; electrocatalytic activity

碱性自呼吸式甲酸燃料电池有一定的优势, 在碱性电解液中, 以甲酸作燃料, O₂ 作还原剂时, 阳极催化剂一氧化碳中毒状况有所改善^[1], 阴极上有利于氧还原的动力学^[2-4]。贵金属钯是甲酸电氧化的一种很好催化剂, 不经 CO 中间毒化体, 可以直接被氧化成 CO₂^[5-7]。Zhang 等^[8]研究了碳载 Pd-P 电极对甲酸的电氧化, 发现该 Pd 电极对甲酸氧化的活性和稳定性均优于碳载 Pd 电极。有研究者以 Vulcan XC-72 碳粉为载体, NaBH₄ 为还原剂制备出 Pd 催化剂, 如: Ha 等^[9]比较了不同负载量的 Pd 电极对甲酸的催化活性, 也有报道将 Pd 颗粒沉积在碳纳米管上, 研究对甲酸的电氧化活性^[10]。笔者所在课题组 Yi 等^[11]研究了钛基 Pd-Pt 电极对甲酸的电催化氧化活性, 发现甲酸在纳米 Pd 电极上的氧化电位比

双金属 Pd-Pt 更低, 也表明甲酸在 Pd 电极表面是直接氧化途径。笔者采用水热法, 通过改变溶液组成制备出 5 种钛基钯纳米材料催化剂, 钛片化学稳定性良好, 耐腐蚀且价格相对便宜, 可以作为催化剂颗粒的优良基体^[12]。利用扫描电镜 (SEM) 分析电极的表面形貌, 通过循环伏安法研究了碱性溶液中所制备的钯催化剂对甲酸的电催化氧化活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验所用水均为三次水; 氯化钯、氢氧化钠、甲酸, 均为分析纯; 高纯氮气 (纯度 99.99%); 钛片 (纯度 99.2%)。AutoLab PGSTA T30/FRA 型电化学分析仪; JSM26380LV 扫描电子显微镜。

收稿日期: 2010-07-02

基金项目: 国家自然科学基金 (20876038); 湖南省科技发展项目 (2009GK3084); 湖南省自然科学基金委员会与湘潭市政府自然科学基金联合基金 (10JJ9003)

作者简介: 牛凤娟 (1985-), 女, 硕士生; 易清风 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电化学与电催化, 通讯联系人, yqfy2001@yahoo.com.cn。

1.2 电极的制备

1.2.1 钛基的预处理

钛片置于质量分数为18%的盐酸中,加热煮沸10 min,而后冲洗干净表面的盐酸,三次水中再超声清洗15 min,置于盛有三次水的烧杯中备用。

1.2.2 Pd/PEG 电极和 Pd/EG 电极

将预处理好的钛片超声15 min,于15 mL水热反应釜中,依次加入10 mL PdCl₂ 溶液(5 mmol/L)、0.5 mL 聚乙二醇600(PEG)或者0.5 mL 乙二醇(EG),然后在红外干燥箱中于180℃下反应10 h。反应完成后待冷却至室温,取出钛基体,在70℃下烘干0.5 h,制得Pd/PEG电极和Pd/EG电极。

1.2.3 Pd-EDTA/PEG 电极和 Pd-EDTA/HCHO 电极

超声处理好的钛片置于水热釜中,依次加入10 mL PdCl₂ 溶液(5 mmol/L)(Pd²⁺与EDTA按摩尔比1:1)配合溶液、1 mL 甲醛(10%)或者聚乙二醇600(PEG),然后在红外干燥箱中于180℃下反应10 h。反应完成后冷却至室温,取出钛基体,在100℃下烘干0.5 h,制得Pd-EDTA/PEG电极和Pd-EDTA/HCHO电极。

1.2.4 Pd/HCHO 电极

超声处理好的钛片置于水热釜中,然后加入5 mL PdCl₂ 溶液(25 mmol/L)、5 mL 三次水、1 mL 甲醛(10%,质量分数),在红外干燥箱中于180℃下反应10 h。反应完成后冷却至室温,取出钛基体,在

100℃下烘干0.5 h,制得Pd/HCHO电极。

1.3 电化学性能测试

电化学测试在三电极玻璃电解槽中进行,工作电极为Pd/PEG、Pd-EDTA/PEG、Pd-EDTA/HCHO、Pd/EG、Pd/HCHO电极,参比电极为饱和甘汞(SCE),对电极是大面积铂电极。测试前向电解槽内通N₂15 min以除去溶解氧,测试过程中始终保持N₂通过液面上方,所有测试均在室温(22±2)℃下进行。

2 结果与讨论

图1分别是Pd/PEG(a)、Pd-EDTA/PEG(b)、Pd-EDTA/HCHO(c)、Pd/EG(d)和Pd/HCHO(e)电极的SEM图。从图1(a)看出,钯催化剂颗粒大小不均匀,电极表面催化剂颗粒的多孔结构不是很明显,而且颗粒的边角轮廓模糊,整体感觉催化剂颗粒“淹没”在黑暗中。图1(b)中催化剂颗粒明显变小,颗粒之间堆积联接到一起,呈现出较明显的多孔结构,但是还有被“淹没”的痕迹。这是因为Pd/PEG和Pd-EDTA/PEG电极的制备过程中加入了聚合物PEG作还原剂,多余的PEG在高温下形成不导电的有机物质残留在电极表面,粘结在催化剂粒子周围,从而形成部分阴影。图1(c)是在EDTA存在下制备的钯纳米颗粒SEM图,可以看出钯颗粒为大小均匀的球形,粒子直径约为60 nm,这些微小的钯催化剂颗粒在钛片表面紧密结合,形成了纵横

(上接第49页)

的废砂浆干粉和氢氧化钠,在80℃软水中反应210 min,制备无定形二硅酸钠;再将无定形二硅酸钠在690~710℃下焙烧60~70 min,得到层状结晶二硅酸钠。所得产品碳化硅符合GB/T 2480—2008规定,产品层状结晶二硅酸钠的最大钙离子交换能力为344 mg/g,最大镁离子交换能力为451 mg/g。

参考文献

- [1] Zavattari C, Fragiaco G. Method for the separation, regeneration and reuse of the exhausted glycol-based slurry; US, 6231628 [P]. 2001-05-15.
- [2] Tsubata T, Nishi T, Miyata T. Method of recovering silicon; JP, 2001278612 [P]. 2001-10-10.
- [3] Fragiaco G. Process and apparatus for treating exhausted slurries for the recovery of their reusable components; WO, 2006/137098A1 [P]. 2006-12-28.
- [4] Zavattari C, Fragiaco G, Portaluppi E. Method for treating an exhausted glycol-based slurry; US, 7223344B2 [P]. 2007-05-29.
- [5] 金柏林, 陈钧, 陈不烈. 单晶硅切割废液的处理回收方法; 中国, 101113029A [P]. 2008-01-30.
- [6] 杨建锋, 高积强, 陈畅, 等. 一种从切割废砂浆中回收硅粉和碳化硅粉的方法; 中国, 101130237A [P]. 2008-02-27.
- [7] 奚西峰, 宋涵. 一种硅晶圆切割废砂浆中聚乙二醇和碳化硅回收利用的方法; 中国, 101474511A [P]. 2009-07-08.
- [8] Subasri R, Nafe H. Phase evolution on heat treatment of sodium silicate water glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 896-900.
- [9] 周明义, 乔辉, 焦翠云. 新一代无磷洗衣粉助洗剂—层状结晶二硅酸钠 [J]. 现代化工, 1999, 19(6): 18.
- [10] Lucas A, Rodriguez L, Lobato J, et al. Synthesis of crystalline δ -Na₂Si₂O₅ from sodium silicate solution for use as a builder in detergents [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 479-486.
- [11] Falamaki C. Crystallization of δ -Na₂Si₂O₅-rich layered silicates from sodium silicate solutions: Seeding and temperature programmed δ -phase embryo creation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 697-705. ■

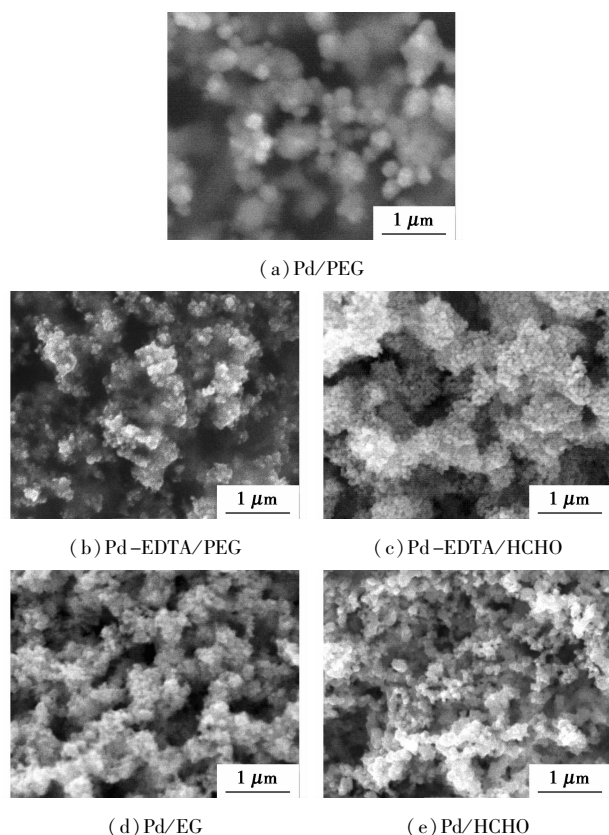


图 1 Pd/PEG、Pd-EDTA/PEG、Pd-EDTA/HCHO、Pd/EG 和 Pd/HCHO 电极的 SEM 图

交错的立体多孔网状结构。将图 1(a) 与图 1(b)、图(c) 比较,发现加入配合剂 EDTA 能够有效改善钯纳米颗粒的结构形态^[13-15]。

EDTA 是一种常用的配合剂,分子中有 2 个氨基氮和 4 个羧基氮,能与金属离子形成配位键。EDTA 加入到 PdCl₂ 溶液中,Pd²⁺ 迅速与 EDTA 络合形成 Pd²⁺-EDTA 配合物。由于 Pd-EDTA 配合物有一定的稳定性,因此在还原过程中相当于控制了 Pd²⁺ 的释放速度,为反应物之间的充分微混赢得一定时间,是制备一致性好、颗粒均匀钯纳米颗粒的重要保证。此外,适量 EDTA 的存在可以减慢颗粒的生长速度,并且 EDTA 与 Pd²⁺ 的配位作用使 EDTA 较紧密地吸附在钯颗粒外部,增加了钯颗粒的电层厚度,使颗粒间的排斥力大于范德华吸引力,可以有效防止颗粒之间的团聚,从而提高其结构的稳定性。

图 1(d) 所示的 Pd/EG 电极也呈现出多孔三维结构,但催化剂颗粒大小不均匀。图 1(e) 是 Pd/HCHO 电极的 SEM 图,催化剂颗粒之间孔隙较小但粒径较大,平均粒径为 150 nm,导致其电极活性面积下降。

图 2 是 Pd/PEG、Pd-EDTA/PEG、Pd-EDTA/HCHO、Pd/EG 和 Pd/HCHO 电极在 1.0 mol/L

NaOH 溶液中的循环伏安谱(CV)。图 2 表明,Pd-EDTA/HCHO 电极的还原峰电流明显高于其他 4 个电极,电流密度大小顺序为 Pd-EDTA/HCHO > Pd/EG > Pd/HCHO > Pd-EDTA/PEG > Pd/PEG。其中 Pd-EDTA/HCHO 电极的还原峰电流为 69.33 mA/cm²,约是 Pd/EG 电极的 2 倍,是 Pd/PEG 电极的 5 倍多。这是因为 Pd-EDTA/HCHO 电催化剂颗粒的粒径小,颗粒之间形成多孔网状结构,大大增加了催化剂颗粒的表面积与活性位点数,正向扫描形成较多的钯氧化物,从而在回扫时出现一个强的还原峰。

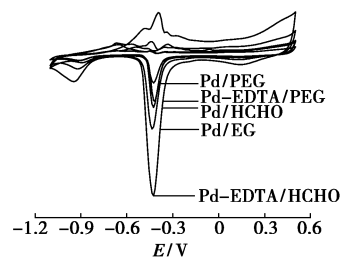


图 2 不同电极在 1.0 mol/L NaOH 溶液中循环伏安测试(饱和甘汞电极作参比电极,扫描速度为 50 mV/s)

图 3 是 Pd/PEG、Pd-EDTA/PEG、Pd-EDTA/HCHO、Pd/EG 和 Pd/HCHO 电极在 1.0 mol/L NaOH + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中循环伏安图。由图 3 可看出,甲酸在 Pd/EG 和 Pd-EDTA/HCHO 电极上的起始氧化电位基本一致,均为 -0.85 V。但 Pd-EDTA/HCHO 电极的阳极峰电流密度最大,为 132.00 mA/cm²,其次依次为 Pd/EG、Pd-EDTA/PEG、Pd/HCHO、Pd/PEG。结果表明,Pd-EDTA/HCHO 电极对甲酸电氧化的催化性能要优于其他 4 个电极。

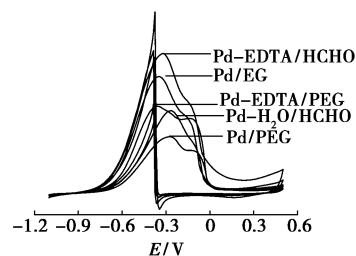


图 3 不同电极在 1.0 mol/L NaOH + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中循环伏安测试(扫描速度为 50 mV/s)

图 4 是 Pd-EDTA/HCHO 电极在 1.0 mol/L NaOH 溶液中加入不同浓度甲酸的循环伏安图。在一定的浓度范围内,随着甲酸浓度的增加,阳极氧化电流密度不断增加。从图 4 可见,甲酸质量浓度为 0.1、0.3、0.5、1.0 mol/L 时,阳极氧化峰电流密度

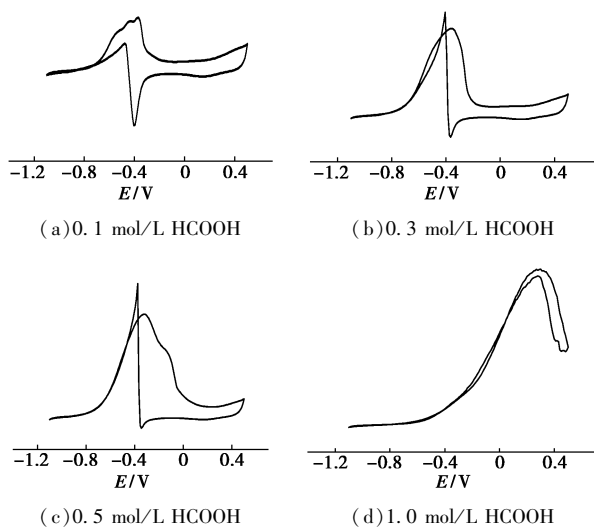
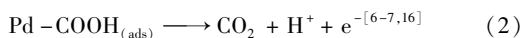


图4 不同甲酸浓度的1.0 mol/L NaOH溶液中Pd-EDTA/HCHO电极的循环伏安谱($v=50$ mV/s)

分别为42.67、93.00、132.00、209.33 mA/cm²。Pd催化剂对甲酸电氧化过程是直接脱氢途径。甲酸迅速吸附在Pd催化剂表面,然后不经CO中间体直接氧化为CO₂,反应式见式(1)、式(2)。



当溶液中的甲酸浓度较低时,甲酸分子未能完全占据电极表面的活性位点,正向扫描时既有甲酸的氧化,也有钯氧化物的形成,这二者在电极上是竞争反应,回扫时都被还原,因此在CV图上可以看到Pd的特征还原峰出现,但甲酸的浓度增大,电极反应主要是甲酸的氧化,故钯的特征还原峰逐渐消失。回扫过程中甲酸在活性区域还可以继续被氧化,因此在-0.4 V附近又出现氧化峰。从图4(d)观察到,溶液中甲酸浓度达到1.0 mol/L时,CV图正向扫描和逆向扫描的曲线很接近,这是因为溶液中存在大量的甲酸,电极表面活性位点周围的甲酸被氧化后,溶液中的甲酸可以迅速补充继续氧化。

3 结语

(1) 配合剂EDTA的加入,可以有效减小钯催化剂颗粒的尺寸。

(2) Pd-EDTA/HCHO钯催化剂对甲酸有很好的电催化活性,其氧化峰电流密度远远高于其他电极材料。

(3) 在一定浓度范围内,随着甲酸的加入,其在Pd-EDTA/HCHO电极上的阳极氧化峰电流密度逐渐增大。

参考文献

- [1] Spendelow J S, Lu G Q, Kenis P J A, *et al.* Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline and comparison with results from acidic media[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 568(1): 215-224.
- [2] Mclean G F, Niet T, Prince-Richard S, *et al.* An assessment of alkaline fuel technology[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, 27(5): 507-526.
- [3] Prabhuram J, Manoharan R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong Alkali and strong acid[J]. *J Power Sources*, 1998, 74(1): 54-61.
- [4] Tripkovic A V, Popovic K D, Lovic J D, *et al.* Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution; Comparison between supported catalysts and model systems[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 572(1): 119-128.
- [5] Lu G Q, Crown A, Wieckowski A. Formic acid decomposition on polycrystalline platinum and palladized platinum electrodes[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(44): 9700-9711.
- [6] Arenz M, Stamenkovic V, Schmidt T J, *et al.* The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 4242-4251.
- [7] Xu W F, Gao Y, Lu T H, *et al.* Kinetic study of formic acid oxidation on highly dispersed carbon supported Pd-TiO₂ electrocatalyst[J]. *Catal Lett*, 2009, 130: 312-317.
- [8] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, *et al.* A carbon-support Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. *J Power sources*, 2006, 162(1): 177-179.
- [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] Zhang S X, Qing M, Zhang H, *et al.* Electrocatalytic oxidation of formic acid on functional MWCNTs supported nanostructured Pd-Au catalyst[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 2249-2252.
- [11] Yi Q F, Huang W, Liu X P, *et al.* Electroactivity of titanium-supported nanoporous Pd-Pt catalysts towards formic acid oxidation[J]. *J Electroanal Chem*, 2008, 619/620(15): 197-205.
- [12] Yi Q F, Huang W, Zhang J J, *et al.* A novel titanium-supported nickel electrocatalyst for cyclohexanol oxidation in alkaline solution[J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 610(2): 163-170.
- [13] Yi Q F, Yu W Q, Niu F J. Novel nanoporous binary Au-Ru electrocatalysts for glucose oxidation[J]. *Electroanalysis*, 2010, 22(5): 556-563.
- [14] Yi L S, Chen M T, Li T, *et al.* Preparation of rhombic MgO nanoflakes from dolomites[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2007, 23(3): 433-437.
- [15] Li C H, Liu J R, Zhang Y Z, *et al.* Preparation for monodisperse nanosized strontium sulfate[J]. *J Chemical industry and engineering*, 2004, 55(1): 116-120.
- [16] Zhang M, Li X H, Hu Q G, *et al.* Synthesis of barium sulfate particles by complexation method in presence of EDTA[J]. *Chi J non-ferrous metals*, 2009, 19(8): 1511-1516.
- [17] Zhou W P, Lewera A, Larsen R, *et al.* Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid[J]. *J Phys Chem*, 2006, 110(27): 13393-13398. ■