

复合碳载体负载 Pd 催化剂的 乙醇电氧化性能

陈维民¹, 朱振玉^{1,2}

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 山东新龙集团研发中心, 寿光 262709)

摘要 以石墨烯纳米片(GNP)和XC-72 炭黑组成复合碳载体, 制备了Pd/C-GNP 催化剂, 并考察了其乙醇电氧化性能. 透射电子显微镜和X 射线衍射分析结果表明, 复合载体的采用改善了催化剂的结构, 促进了Pd 纳米粒子的分散. 电化学测试结果表明, Pd/C-GNP 催化剂具有较大的电化学活性表面积; 在碱性介质中, Pd/C-GNP 催化剂的乙醇氧化活性显著高于Pd/GNP 和Pd/C 催化剂; Pd/C-GNP 催化剂还表现出优良的抗中毒能力, 这可能得益于Pd/C-GNP 催化剂中金属-载体的相互作用.

关键词 电催化剂; 钯; 乙醇氧化; 碳载体

中图分类号 O643.32; O646 **文献标志码** A

直接醇类燃料电池因具有能量转化效率高、清洁及携带方便等优点而受到了广泛关注^[1-6]. 燃料电池所采用的纳米电催化剂主要由负载于碳载体上的金属纳米粒子构成. 碳载体的结构和表面特性对金属纳米粒子的分散和负载具有重要影响. 长期以来, 电催化剂的碳载体主要采用炭黑、碳纳米管、纳米碳纤维以及合成介孔碳等材料^[1].

近年来, 石墨烯(Graphene)材料以其高比表面积和良好的导电导热性能而受到重视, 并在电催化领域取得了应用^[7-16]. 但由于石墨烯的片状结构和其表面 sp^2 杂化电子所形成共轭结构, 用作单一载体时往往会发生由 π - π 相互作用导致的堆叠和团聚, 致使其可利用表面积大幅降低, 影响金属粒子的负载^[17].

为充分利用碳载体的表面积, 改善金属纳米粒子的负载和分散状况, 本文将石墨烯纳米片与XC-72 炭黑混合, 利用不同尺度碳材料的空间组合效应增大碳载体的可利用表面积. 以这种复合载体制备了Pd/C-GNP 催化剂, 并用于碱性介质中的乙醇电氧化反应, 取得了显著的效果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钯、乙二醇、无水乙醇、氢氧化钠和氢氧化钾均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为去离子水; 石墨烯纳米片(直径5 μm , 厚1~5 nm, 比表面积~110 m^2/g), 购于南京先丰纳米材料科技有限公司; XC-72 炭黑购于美国Cabot 公司; 5%(质量分数)Nafion[®]溶液购于美国DuPont 公司.

JEM-2000EX 透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; ESCALAB250 多功能表面分析系统, 美国Thermo VG 公司; X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD), 荷兰帕纳科公司; Reference 3000 型电化学工作站, 美国Gamry 公司.

1.2 实验过程

用电子天平准确称取30 mg 石墨烯纳米片和120 mg XC-72 炭黑并置于烧杯中, 加入适量乙醇和蒸

馏水, 超声分散 30 min. 过滤、洗涤后, 在烘箱中于 110 °C 下干燥 2 h, 即得到复合载体, 标记为 C-GNP.

准确称取 120 mg C-GNP 复合载体, 并置于烧杯中, 加入一定量的 PdCl₂ 乙二醇溶液(金属 Pd 与 C-GNP 复合载体的质量比为 1 : 4), 再加入适量乙二醇, 充分搅拌. 用 NaOH 水溶液调节上述悬浊液的 pH 值至 8.5, 超声分散 20 min. 将上述碱性悬浊液置于微波炉(700 W, 2450 MHz)中加热 60 s 后, 静置. 过滤, 用去离子水洗涤, 直至将残留的 Cl⁻ 除去. 在真空烘箱中于 70 °C 下干燥 24 h, 即制得 Pd/C-GNP 催化剂. Pd/GNP 和 Pd/C 催化剂以相同的方法制得.

电化学测试以 Hg/HgO 电极为参比电极, 以铂片为辅助电极. 准确称取 5 mg 催化剂, 加入到 1 mL 无水乙醇和 25 μL 5% Nafion[®] 溶液中, 超声振荡 15 min. 用微量进样器吸取 25 μL 混合液滴涂在直径 4 mm 玻碳电极表面, 于红外灯下干燥后, 用作工作电极. 电化学实验在 25 °C 下进行.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌

图 1 为催化剂的 TEM 照片. 可见, 在 Pd/C 催化剂中, Pd 纳米粒子的分布相对均匀, 但仍存在少量粒子团聚现象[图 1(A)]; 而在 Pd/GNP 催化剂中, Pd 纳米粒子在石墨烯纳米片表面的分布很不均匀, 有相当部分的石墨烯纳米片表面未被覆盖, 且存在粒子聚集[图 1(B)]; 在 Pd/C-GNP 催化剂中, 炭黑与石墨烯纳米片 2 种载体结合紧密, 负载的 Pd 纳米粒子的分散比较均匀[图 1(C)]. 这表明复合载体的采用有助于金属纳米粒子的负载与分散.

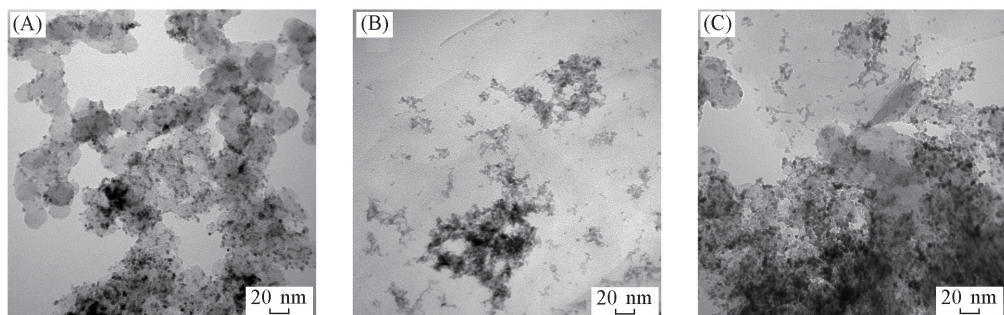


Fig.1 TEM images of catalysts Pd/C(A), Pd/GNP(B) and Pd/C-GNP(C)

图 2 为 Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 催化剂的 X 射线衍射谱图. Pd/GNP 催化剂的 C(002) 尖峰显示了 GNP 载体的高度石墨化结构. 选取 Pd(220) 衍射峰来计算 Pd 纳米粒子的平均粒径. 根据 Scherrer 公式求得 Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 3 种催化剂的平均粒径分别为 2.7, 3.0 和 2.6 nm. 可以看出, Pd/C-GNP 催化剂的平均粒径小于 Pd/C 和 Pd/GNP 催化剂, 这与 TEM 的观察结果相符. 可能的原因如下: 采用复合载体后, Pd 纳米粒子的分散性能得到了有效改善. GNP 载体具有石墨化的片状结构, 而炭黑载体则由多孔的无定形碳构成; 当 2 种不同形状和尺寸的碳载体混合后, 其空间结构和孔分布发生了变化: 炭黑颗粒嵌入石墨烯纳米片的间隙, 使其表面积得以充分的利用. 这种复合载体结构有利于金属粒子的负载.

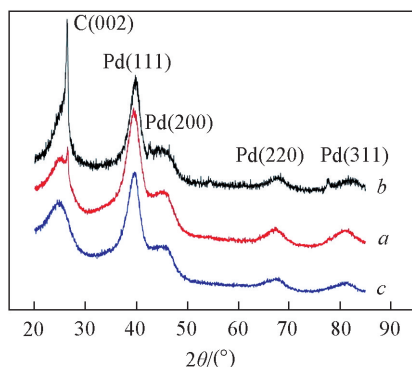


Fig.2 XRD patterns of catalysts Pd/C(a), Pd/GNP(b) and Pd/C-GNP(c)

2.2 催化剂的电化学表面积

图 3 为催化剂在 1.0 mol/L KOH 溶液中的循环伏安(CV)曲线, 扫描速率为 20 mV/s. 图中出现在高电位区间的反向扫描峰归属于催化剂表面 Pd 氧化物的还原峰, 可用于估算 Pd 纳米催化剂的电化学

表面积(ECSA)^[18~20]:

$$ECSA = Q/SI \quad (1)$$

式中: $Q(C)$ 为电量; $S(4.05 C/m^2)$ 为单位面积 PdO 还原所需电量; $l(g)$ 为催化剂载量. 计算得到 Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 3 种催化剂的电化学表面积分别为 26.3, 14.1 和 36.6 m^2/g . 可见, 采用复合载体的 Pd/C-GNP 催化剂的电化学表面积显著大于 Pd/C 和 Pd/GNP 催化剂. 当采用石墨烯纳米片作为单一载体时, 由于其表面存在由 sp^2 杂化电子形成的离域 π 键, 石墨烯纳米片之间通过 $\pi-\pi$ 相互作用而发生堆叠和聚集, 致使其表面积得不到充分利用, 不利于金属粒子的负载和分散^[21].

当采用 C-GNP 复合载体时, 2 种具有不同尺寸和形状的碳载体混合, 炭黑颗粒分散于石墨烯纳米片之间, 阻止了堆叠和聚集的发生, 从而增大了其可利用的表面积, 改善了金属纳米粒子的负载和分散状况(图 4). Wang 等^[22] 采用石墨烯-碳纳米管复合载体构建了具有“三明治”结构的三维碳载体, 并发现在石墨烯纳米片之间插入碳纳米管可以阻止相邻片层的堆积, 从而增大载体的有效表面积. 本文中炭黑所起的作用与文献[22]中碳纳米管所起的作用相似, 均是使载体由堆积的二维平面结构转为三维立体结构. 另外, 石墨烯纳米片与炭黑颗粒密切接触, 使碳载体的导电网络得以有效延伸, 强化了电流的传导, 减少了电化学反应惰性区域. 这些因素共同促成了催化剂电化学活性表面积的增加. 测试结果也证实了上述假定: 首先, 由 TEM 照片(图 1)可见, 与 Pd/GNP 的堆叠结构不同, 在 Pd/C-GNP 中, 石墨烯纳米片之间的缝隙已被炭黑填充. 这种结构使碳载体的有效表面积增大, 其中 Pd 纳米粒子的负载比在 Pd/C 和 Pd/GNP 催化剂中都更均匀. 其次, X 射线衍射分析(图 2)表明, Pd/C-GNP 催化剂的平均粒径较小, 这意味着 Pd 纳米粒子的团聚较少, 分散效果好, 这与载体有效表面积的增加有关. 最后, 根据循环伏安曲线(图 3)求得 Pd/C-GNP 催化剂具有较大的电化学表面积, 这意味着表面活性位的增多, 亦得益于 Pd 纳米粒子负载条件的改善.

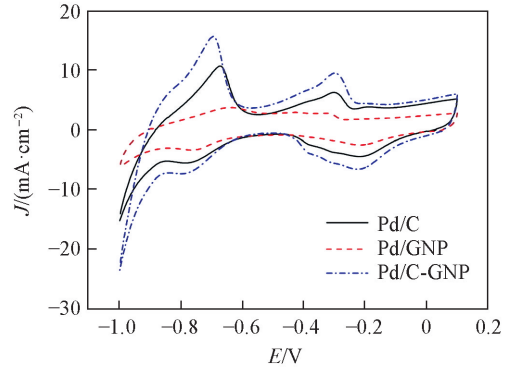


Fig.3 CV curves of catalysts in 1.0 mol/L KOH solution

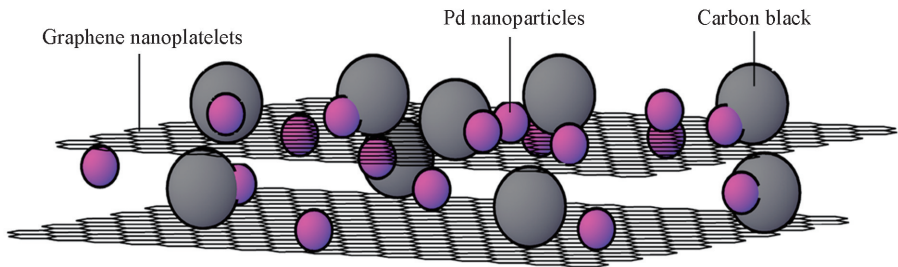


Fig.4 Schematic illustration of the Pd/C-GNP catalyst

2.3 催化剂的乙醇氧化活性

图 5 为催化剂在 1.0 mol/L KOH+1.0 mol/L C_2H_5OH 溶液中的循环伏安曲线. Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 3 种催化剂的乙醇氧化峰电流密度分别为 104.2, 93.2 和 124.1 mA/cm^2 . 可见, Pd/C-GNP 催化剂的乙醇氧化活性显著高于 Pd/C 和 Pd/GNP 催化剂. 结合电化学表面积数据可以看出, 催化剂的乙醇氧化活性随着其电化学活性表面积的增加而增大. 复合载体的采用促进了 Pd 纳米粒子的分散, 使催化剂的电化学表面积增加, 催化剂表面活性中心的数目增多, 乙醇电氧化反应的速率加快.

图 6 为催化剂在 1.0 mol/L KOH+1.0 mol/L C_2H_5OH 溶液中的电化学阻抗谱(EIS), 频率范围 $10^5 \sim 0.1$ Hz, 电位为 -0.25 V. 可以看出, Nyquist 谱图由较小的高频弧和较大的中频弧组成. 高频弧对应于催化剂的表面特性, 而中频弧则对应于催化剂的电荷传递阻抗(R_{ct})^[23]. 这部分谱图的等效电路

如图 6 插图所示. R_s 对应于溶液电阻, CPE 为常相位角元件^[24]. 测得 Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 3 种催化剂的电荷传递阻抗分别为 2.96, 4.52 和 2.37 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. 显然, Pd/C-GNP 催化剂具有较小的电荷传递阻抗, 电极反应易于发生. 这进一步证实了 Pd/C-GNP 催化剂具有较高的乙醇电化学活性.

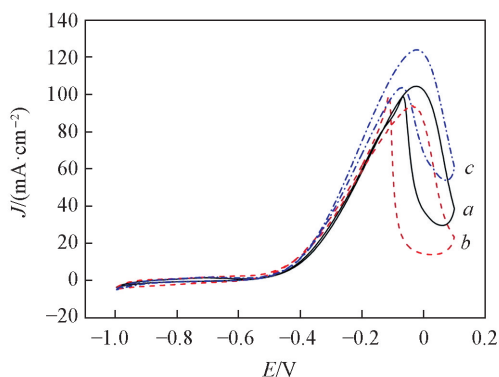


Fig. 5 Cyclic voltammograms in 1.0 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1.0 \text{ mol/L KOH}$ solution

a. Pd/C; b. Pd/GNP; c. Pd/C-GNP.

图 7 为催化剂在 1.0 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1.0 \text{ mol/L KOH}$ 溶液中的线性扫描伏安 (LSV) 曲线, 扫描速率为 1 mV/s. 由图 7 中曲线测得 Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 3 种催化剂的乙醇氧化起始电位分别为 -0.469, -0.474 和 -0.493 V. 可见, 采用复合碳载体后, 催化剂的乙醇氧化起始电位发生了负移, 即 Pd/C-GNP 催化剂具有较低的乙醇氧化过电位. 这可能与石墨烯表面的离域 π 键与金属 Pd 的 d 轨道间的相互作用有关. 在复合载体中, 由于炭黑颗粒的分隔作用, 提高了石墨烯表面的利用率, 使催化剂中的载体-金属相互作用得以加强.

为进一步探究催化剂中的载体-金属间相互作用, 对催化剂进行了 X 射线光电子能谱分析. 图 8 为催化剂的 Pd_{3d} XPS 谱图. 可见, $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ 衍射峰由结合能位于 335.6 和 337.1 eV 附近的 2 个峰组成, 分别对应于 Pd(0) 和 Pd(II). 拟合数据表明, Pd/C-GNP 中 Pd(0) 的含量为 67.5%, 高于 Pd/C(63.6%) 和 Pd/GNP(40.1%). 这表明在 Pd/C-GNP 催化剂中 Pd 具有较低的氧化态. 这可能由于在复合载体中炭黑颗粒的存在起到了分隔作用, 有效地阻止了石墨烯纳米片的堆叠和聚集, 使石墨烯纳米片的表面充分暴露出来. 石墨烯表面 sp^2 杂化电子所形成的离域 π 键与金属 Pd d 轨道间的相互作用抑制了 Pd 纳米

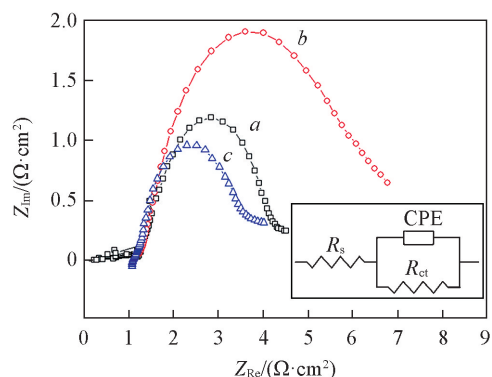


Fig. 6 EIS spectra in 1.0 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1.0 \text{ mol/L KOH}$ solution

Inset: equivalent circuit. a. Pd/C; b. Pd/GNP; c. Pd/C-GNP.

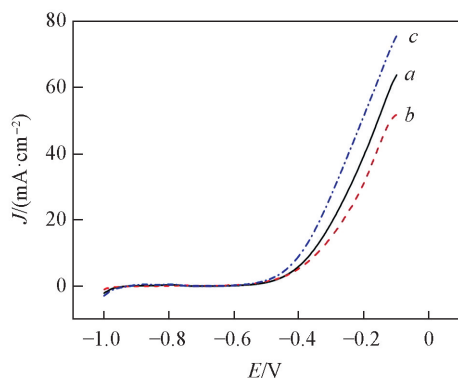


Fig. 7 LSV curves of catalysts in 1.0 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1.0 \text{ mol/L KOH}$ solution

a. Pd/C; b. Pd/GNP; c. Pd/C-GNP.

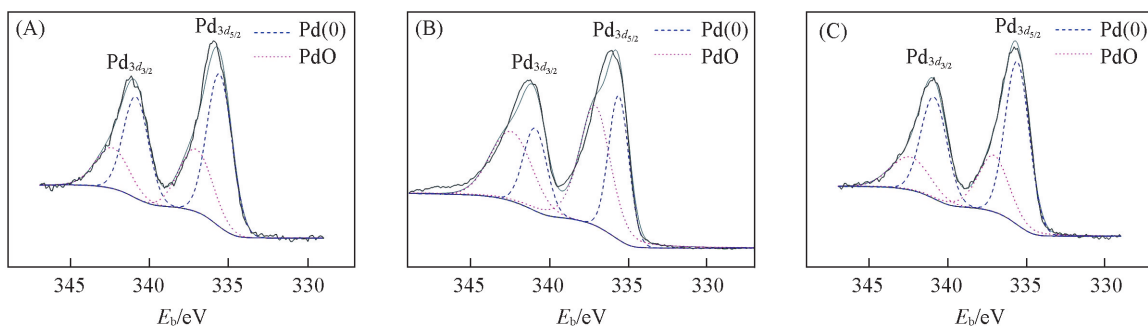


Fig. 8 Pd_{3d} XPS spectra of catalysts

(A) Pd/C; (B) Pd/GNP; (C) Pd/C-GNP.

粒子的氧化^[25].

2.4 催化剂的性能衰减

图 9 为催化剂在 1.0 mol/L KOH+1.0 mol/L C₂H₅OH 溶液中的计时电流曲线. 在实验过程中, Pd/C, Pd/GNP 和 Pd/C-GNP 3 种催化剂的催化活性衰减比率分别为 71.6%, 77.4% 和 58.1%. Pd/C-GNP 催化剂的活性衰减比率最低, 这表明 Pd/C-GNP 催化剂具有较强的抗中毒能力和较高的电化学稳定性. 催化剂的抗中毒能力还反映在乙醇氧化循环伏安曲线(图 5)中的正向扫描电流密度峰值(i_f)和反向扫描电流密度峰值(i_b)的比值 i_f/i_b 上. 该比值越大, 意味着电极反应中间产物的氧化越完全, 毒物越不易积累. 测得 Pd/C-GNP 的 i_f/i_b 比值为 1.20, 显著高于 Pd/C (1.06) 和 Pd/GNP (0.94), 这进一步证实 C-GNP 复合载体的采用改善了负载 Pd 催化剂的抗中毒能力.

由 X 射线光电子能谱的测试结果可知, 在 Pd/C-GNP 催化剂中, 复合载体所具有的空间结构强化了纳米金属粒子与碳载体之间的相互作用, 从而抑制了 Pd 纳米粒子表面氧化物的生成, 这可能是其电化学稳定性得以改进的重要原因. 与其它催化剂相比, 在 Pd/C-GNP 中, 碳载体的表面得到了更加充分的利用, Pd 纳米粒子与碳载体表面的接触更加紧密, 相互作用更强. 因此, 具有更强的抗中毒能力和电化学稳定性.

3 结 论

以石墨烯纳米片和炭黑组成复合载体, 制备了 Pd/C-GNP 催化剂. 结果表明, 复合碳载体的采用使 Pd 纳米粒子的分散性能得到改善, 催化剂的电化学表面积和乙醇电氧化活性均得到了提升. 这是由于复合碳载体的空间结构使碳载体的表面得以充分利用, 同时载体的混合强化了催化剂的电流传导. 计时电流实验结果表明, Pd/C-GNP 催化剂具有较强的抗中毒能力和较高的电化学稳定性. 催化剂性能的改善得益于复合碳载体所具有的独特空间结构以及金属-载体相互作用. 复合碳载体的使用有效提高了乙醇电氧化催化剂的性能, 具有广阔的应用前景.

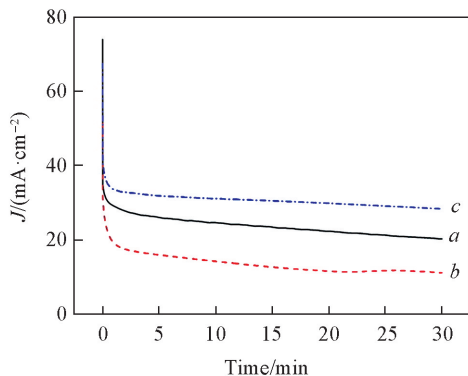


Fig.9 Chronoamperometric curves of catalysts in 1.0 mol/L C₂H₅OH+1.0 mol/L KOH solution
a. Pd/C; b. Pd/GNP; c. Pd/C-GNP.

参 考 文 献

- [1] Bianchini C., Shen P. K., *Chem. Rev.*, **2009**, 109(9), 4183—4206
- [2] Antolini E., Gonzalez E. R., *J. Power Sources*, **2010**, 195(11), 3431—3450
- [3] Brouzgou A., Podias A., Tsiakaras P., *J. Appl. Electrochem.*, **2013**, 43(2), 119—136
- [4] Kamarudin M. Z. F., Kamarudin S. K., Masdar M. S., Daud W. R. W., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38(22), 9438—9453
- [5] Li Q. X., Mao H. M., Zhu P. P., Cao X. L., Lu T. H., Xu Q. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(3), 602—607(李巧霞, 毛宏敏, 朱萍萍, 曹晓璐, 陆天虹, 徐群杰. 高等学校化学学报, **2014**, 35(3), 602—607)
- [6] Liu J., Lü C., Jin C., Guo Y., Wang G., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(2), 234—241
- [7] Liang Q., Zhang L., Cai M., Li Y., Jiang K., Zhang X., Shen P. K., *Electrochim. Acta*, **2013**, 111, 275—283
- [8] Suh W., Ganesan P., Son B., Kim H., Shanmugam S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41(30), 12983—12994
- [9] Huang H., Chen H., Sun D., Wang X., *J. Power Sources*, **2012**, 204, 46—52
- [10] Ma C., Liu W., Shi M., Lang X., Chu Y., Chen Z., Zhao D., Lin W., Hardacre C., *Electrochim. Acta*, **2013**, 114, 133—141
- [11] Marinkas A., Hempelmann R., Heinzl A., Peinecke V., Radev I., Natter H., *J. Power Sources*, **2015**, 295, 79—91
- [12] Chen X., Cai Z., Chen X., Oyama M., *J. Mat. Chem. A*, **2014**, 2, 315—320
- [13] Wu H., Guo C., Li J., Ma Z., Feng Q., Chen C., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41(45), 20494—20501
- [14] Gao L., Yue W., Tao S., Fan L., *Langmuir*, **2013**, 29(3), 957—964

- [15] Yu D. L., Zhang B. W., He X. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2176—2183(俞丁凌, 张博文, 何兴权. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2176—2183)
- [16] Jin Y. X., Jia W. P., Liang D. X., Li F., Li R. R., Zheng M. M., Gao W. Y., Ni J. M., Hu J. J., Wu T. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(4), 653—659(金燕仙, 贾文平, 梁丹霞, 李芳, 李嵘嵘, 郑梦梦, 高为一, 倪佳敏, 胡佳杰, 吴廷华. 高等学校化学学报, **2017**, 38(4), 653—659)
- [17] Li Y., Li Y., Zhu E., McLouth T., Chiu C. Y., Huang X., Huang Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(30), 12326—12329
- [18] Qin Y. H., Yang H. H., Zhang X. S., Li P., Ma C. A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35(15), 7667—7674
- [19] Awasthi R., Singh R. N., *Carbon*, **2013**, 51, 282—289
- [20] Zhao Y., Zhan L., Tian J., Nie S., Ning Z., *Electrochim. Acta*, **2011**, 56(5), 1967—1972
- [21] Huang X., Li Z., Zhang X., He X., Lin S., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, 393, 300—305
- [22] Wang M., Ma Z., Li R., Tang B., Bao X. Q., Zhang Z., Wang X., *Electrochim. Acta*, **2017**, 227, 330—344
- [23] Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Translated by Shao Y. H., Zhu G. Y., Dong X. D., Zhang B. L., Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, 256—270(邵元华, 朱果逸, 董献堆, 张柏林[译]. 电化学方法原理和应用, 北京: 化学工业出版社, **2005**, 256—270)
- [24] Datta J., Dutta A., Mukherjee S., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(31), 15324—15334
- [25] Groves M. N., Malardier-Jugroot C., Jugroot M., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116(19), 10548—10556

Performances of a Hybrid Carbon Material Supported Pd Catalyst for Ethanol Electrooxidation[†]

CHEN Weimin^{1*}, ZHU Zhenyu^{1,2}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
2. R&D Center of Shandong ShinLong Group, Shouguang 262709, China)

Abstract A novel Pd/C-GNP catalyst was prepared using a hybrid carbon support composed of graphene nanoplatelets(GNP) and carbon black, and the performances of the catalyst for ethanol electrooxidation in alkaline media were evaluated. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) measurements showed that the structure of the catalyst was improved and the dispersion of the Pd nanoparticles was facilitated by using the hybrid carbon support. Electrochemical measurements showed that the Pd/C-GNP catalyst had a high electrochemical active surface area. The ethanol-oxidation activity of Pd/C-GNP was remarkably higher than that of Pd/GNP and Pd/C in alkaline media. In addition, Pd/C-GNP exhibited an improved poison resistance and a high electrochemical stability, which could be attributed to the interaction between Pd nanoparticles and the carbon support.

Keywords Electrocatalyst; Pd; Ethanol oxidation; Carbon support

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21273152).