

SnO₂ 纳米棒负载 Pd-Sb 催化甲酸电氧化

何乌日嘎木拉, 李宏霞, 石乐乐, 陆航, 张益佳, 孙丽美*
(内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古 通辽市 028000)

摘要:采用溶剂热法制备了 SnO₂ 纳米棒载体,用溶剂热还原法制备了 Pd/SnO₂ 催化剂和不同 Pd/Sb 原子数比的系列 PdSb/SnO₂ 复合催化剂。用 XRD、SEM、TEM、EDS 等手段对样品进行分析表征,并以循环伏安法对比评价催化剂对甲酸的电催化氧化性能。表征结果表明,制备所得 SnO₂ 纳米棒载体为针状,大小均匀,平均直径为 100 nm;负载所得催化剂中活性粒子大小约为 13.5 nm,掺杂 Sb 后,粒径约为 9.5 nm。电催化氧化性能对比结果表明,Pd/Sb 原子数比为 4:1 的 Pd₄Sb/SnO₂ 复合催化剂对甲酸的氧化具有较好的催化能力,当 $E=0.25\text{ V (vs SCE)}$ 时, Pd₄Sb/SnO₂ 上甲酸氧化的峰电流密度达到 25 mA/cm^2 ,远远高于 Pd/SnO₂ 催化剂。

关键词:催化化学;直接甲酸燃料电池;SnO₂ 纳米棒;钯;铟

中图分类号: TM911.4, O643.36⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0001-05

Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Pd-Sb Doping SnO₂ Nanorod

HE Wurigamula, LI Hongxia, SHI Lele, LU Hang, ZHANG Yijia, SUN Limei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, Neimenggu, China)

Abstract: SnO₂ nanorod carrier was prepared by the solvothermal method, and the Pd/SnO₂ catalysts and a series of PdSb/SnO₂ composite catalysts with different Pd/Sb atomic ratios were prepared by the solvothermal reduction method. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM and EDS. Cyclic voltammetry was used to investigate the catalytic activity of the Pd/SnO₂ and PdSb/SnO₂ catalysts on the formic acid oxidation. The results revealed that SnO₂ nanorod carrier was needle-shaped and its average diameter was about 100 nm; The active particle size of the supported catalyst was about 13.5 nm, while it was about 9.5 nm after the addition of Sb. The comparison results of electrocatalytic oxidation showed that Pd₄Sb/SnO₂ (with $n_{\text{Pd}}:n_{\text{Sb}}=4:1$) catalyst exhibited the best catalytic activity. And the current density of the Pd₄Sb/SnO₂ catalyst was about 25 mA/cm^2 when $E=0.25\text{ V (vs SCE)}$ which is far higher than that of the Pd/SnO₂.

Key words: catalytic chemistry; direct formic acid fuel cell; SnO₂ nanorods; Pd; Sb

直接甲酸燃料电池(Direct formic acid fuel cell, DFAFC)以甲酸为阳极燃料,具有无毒(可以作为食品添加剂使用)、不易燃、存储运输方便安全、Nafion膜透过率低以及高能量密度等诸多优点^[1-4]。目前,用于甲酸氧化的电催化剂主要有 Pt、Pd、Rh、Ir 以及 Pt/Pd 复合催化剂等,其中 Pd 及其复合催化剂对

甲酸氧化的电催化活性较高。这是由于甲酸在 Pd 催化剂上更易以直接反应途径为主,即甲酸直接被氧化成 CO₂,减弱了中间产物 CO 对 Pd 催化剂的毒化作用^[5-15]。金属 Pd 一般被负载在各类载体上,最常用的载体为碳材料,如活性炭、石墨、碳黑、碳纳米管等。然而,碳载体在燃料电池运行过程中,

收稿日期: 2016-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(21003070, 21463017)、内蒙古自然科学基金(2012MS0208)。

第一作者: 何乌日嘎木拉,女,硕士研究生,研究方向: 贵金属纳米材料。E-mail:m18747584349@163.com

*通讯作者: 孙丽美,女,教授,研究方向: 贵金属纳米材料。E-mail:sunlimei2000@163.com

尤其是燃料不足时,会发生化学、电化学或热致腐蚀等变化,导致碳材料的导电性降低或引起催化剂有效组分的损失和团聚,从而降低燃料电池性能。

由于氧化物载体与碳材料载体相比具有较高的抗腐蚀性能,有利于提高催化剂的稳定性。因此,寻求一种稳定性高、活性好的新型 Pd 或者 Pd 基双金属体系催化剂已经成为直接甲酸燃料电池阳极催化剂研究的热点课题之一。施毅等^[16]利用水热合成法和无机溶胶法,分别制备了具有棒状和无规则结构的锐钛矿相 TiO_2 , 并以其作为载体制备得到 Pd/ TiO_2 电催化剂。研究表明,棒状结构的 Pd/ TiO_2 催化剂对甲酸氧化电催化活性与无规则 Pd/ TiO_2 催化剂相比,具有更好的催化性能。Hosseini 等^[17]考察了 Pd/石墨烯(PPI-g-G)及 PdCo/石墨烯(PPI-g-G)对甲酸的电催化氧化性能,结果表明,PdCo 合金纳米粒子具有更好的分散性,并促进了催化活性。An 等^[18]通过原位化学合成法制备了 Pd/ SnO_2 - TiO_2 /MWCNT 和 Pd/MWCNT 催化剂,对比表明,Pd/ SnO_2 - TiO_2 /MWCNT 对甲酸的电催化氧化性能比 Pd/MWCNT 高 3.6 倍。

本文采用溶剂热法制备 SnO_2 纳米棒,以其作为载体,采用溶剂热还原法制备了 Pd/ SnO_2 和不同原子比例的 PdSb/ SnO_2 复合催化剂,考察了非贵金属 Sb 对 Pd/ SnO_2 催化甲酸电催化性能的影响。

1 实验

1.1 实验试剂

$\text{SbCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (国药集团), PdCl_2 (西陇化工), 5% Nafion 溶液(美国 Aldrich), NaBH_4 、谷氨酸、甲酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯,所用水为超纯水。

1.2 催化剂制备

采用溶剂热法制备 SnO_2 纳米棒。将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 按摩尔比为 1:12 混合均匀,加适量无水乙醇搅拌 30 min,得白色絮状物,转入反应釜,200℃ 恒温 24 h,自然冷却分离,60℃ 真空干燥即得 SnO_2 纳米材料。

采用溶剂热还原法制备催化剂。取 40 mL 乙二醇与 50 mg 谷氨酸超声搅拌至溶解,加入 6.27 mL PdCl_2 ($c=0.0225 \text{ mol/L}$)溶液,超声搅拌,用 1 mol/L NaOH 调节溶液 $\text{pH} \approx 10$,加入 60 mg 预制备的 SnO_2 纳米材料,超声均匀后装釜,180℃ 恒温 5 h,自然

冷却。用超纯水离心洗涤至无 Cl^- ,60℃ 真空干燥,即得质量分数为 20%的 Pd/ SnO_2 催化剂。

采用相同方法制备了不同原子比例的 PdSb/ SnO_2 复合催化剂。在加入 PdCl_2 溶液之后,按照 Pd/Sb 原子数比($n_{\text{Pd}}:n_{\text{Sb}}$)为 2:1、4:1 和 8:1 的比例,加入相应量的 $\text{SbCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,所制备的催化剂分别记为 $\text{Pd}_2\text{Sb}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{Pd}_4\text{Sb}/\text{SnO}_2$ 和 $\text{Pd}_8\text{Sb}/\text{SnO}_2$ 。

1.3 催化剂表征

将干燥后的样品进行形貌表征和组成分析。采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行物相分析,工作射线源为 Cu 靶 K_α 射线($\lambda=0.154056 \text{ nm}$)。采用日本日立公司 JSM-6480 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌表征。采用美国 FEI 公司 TECNAI F20 型透射电子显微镜(TEM)进行纳米颗粒形貌分析,活性位点的平均粒径用 Digital Micrograph 软件测量计算得到。采用英国剑桥公司 S-250 型扫描电子显微镜与日本电子公司 X 射线色散能谱联用仪进行催化剂成分的 X 射线能谱(EDS)分析。

1.4 电极制备

使用玻碳电极(直径为 5 mm 的圆盘电极),将表面打磨至镜面,洗净自然晾干。称取 5 mg 催化剂与 2 mL 超纯水混合,超声 30 min。移取 15 μL 悬浊液滴于玻碳基底表面,自然晾干。移取 5 μL Nafion (5%)溶液覆盖催化剂表面,自然晾干即可制得工作电极。

1.5 电化学测试

电化学测试使用美国 PARSTAT 2273 型电化学工作站,采用传统三电极体系进行。玻碳电极为工作电极,高纯碳棒为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(文中所述的电位均相对于饱和甘汞电极)。电解质溶液由 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L HCOOH 混合溶液组成。电位扫描速率为 50 mV/s,电位扫描范围为 1.2~-0.3 V。循环伏安曲线共扫描 5 圈,记录最后 1 圈。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是 SnO_2 载体、Pd/ SnO_2 催化剂和 $\text{Pd}_4\text{Sb}/\text{SnO}_2$ 复合催化剂样品的粉末 X 射线衍射谱图。

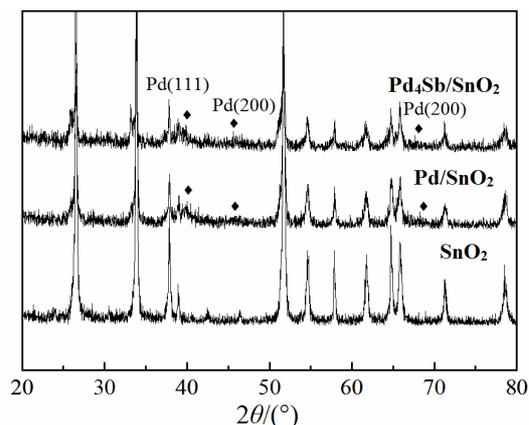


图 1 样品的粉末 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of the powder samples

从图 1 中可以看出, SnO_2 样品在 $2\theta=26.61^\circ$ 、

33.89° 、 37.94° 、 51.78° 、 54.75° 、 57.81° 、 61.87° 、 64.71° 、 65.93° 和 71.27° 位置出现衍射峰, 对应四方晶系金红石结构的 SnO_2 晶相。Pd/ SnO_2 样品在 $2\theta=40.11^\circ$ 、 46.65° 和 68.10° 位置出现的衍射峰对应面心立方结构的 Pd 的衍射峰(JCPDS 65-2867), Pd₄Sb/ SnO_2 样品在 $2\theta=40.37^\circ$ 、 46.65° 和 68.10° 位置出现衍射峰, Pd(111)衍射峰位置向左偏移 0.26° , 说明非贵金属 Sb 嵌入到了 Pd 的晶格中形成了合金^[19]。根据谢乐公式, 以 Pd(111)衍射峰为依据计算 2 种催化剂的活性粒子粒径, Pd/ SnO_2 和 Pd₄Sb/ SnO_2 的活性粒子粒径分别为 19.4 nm 和 16.8 nm。

2.2 SEM 和 EDS 表征

图 2 是载体 SnO_2 和 2 种催化剂 Pd/ SnO_2 、Pd₄Sb/ SnO_2 的扫描电子显微图像。

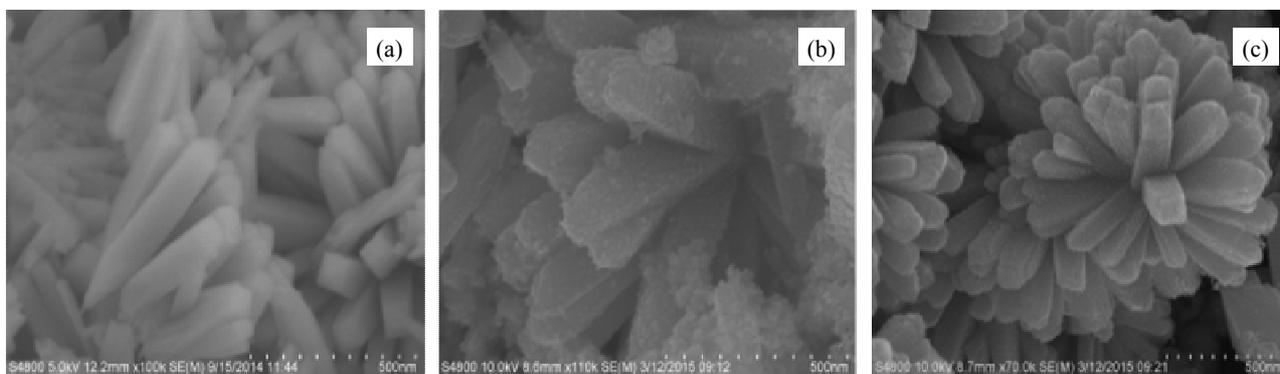
(a). SnO_2 载体(SnO_2 carrier); (b). Pd/ SnO_2 催化剂(Pd/ SnO_2 catalyst); (c). Pd₄Sb/ SnO_2 催化剂(Pd₄Sb/ SnO_2 catalyst)

图 2 样品的 SEM 图像 Fig.2 SEM images of the samples

从图 2(a)可以看出, 所制备的 SnO_2 纳米材料为针尖状纳米棒, 直径约为 100 nm, 其大小均匀、表面光滑、形貌统一。从图 2(b)可以看出, Pd 粒子附着在载体 SnO_2 纳米棒表面, 分散均匀, 稍有团聚现象。从图 2(c)可以看出, 掺杂 Sb 后的 Pd 催化剂粒子均匀附着在载体 SnO_2 纳米棒表面, 分散均匀, 这说明 Sb 原子的掺入阻止了 Pd 粒子的团聚, 使催化剂具有更大的比表面积, 继而增加其催化活性。

用 X 射线能谱(EDS)分析了 Pd₄Sb/ SnO_2 , 结果表明其中含有 Pd、Sn、O 及 Sb 元素。能量为 2.5、2.75 和 3.0 keV 时, 对应的 Pd 元素计数分别达到 30、200、90。能量为 3.4 keV 和 3.7 keV 时, 对应的 Sn 元素计数达到 230 和 120。能量为 0.5 keV 时, 对应

的 O 元素计数达到 120。能量为 1.9 keV 时, 对应的 Sb 元素计数达到 28。说明 Pd 和 Sb 同时负载到 SnO_2 载体上^[20]。

2.3 TEM 表征

图 3 是 2 种催化剂 Pd/ SnO_2 和 Pd₄Sb/ SnO_2 的透射电子显微图像及活性粒子平均粒径测定结果。由图 3 可以看出, 2 种催化剂的活性粒子均匀分布在载体 SnO_2 纳米棒表面, 没有严重的团聚现象。从相应的粒径柱状分布图可以看出, Pd/ SnO_2 和 Pd₄Sb/ SnO_2 催化剂的平均粒径分别为 13.5 nm 和 9.5 nm, 大小顺序与 XRD 表征结果基本一致。Pd₄Sb/ SnO_2 催化剂的粒径明显小于 Pd/ SnO_2 催化剂, 具有更好的分散性和更高的比表面积。

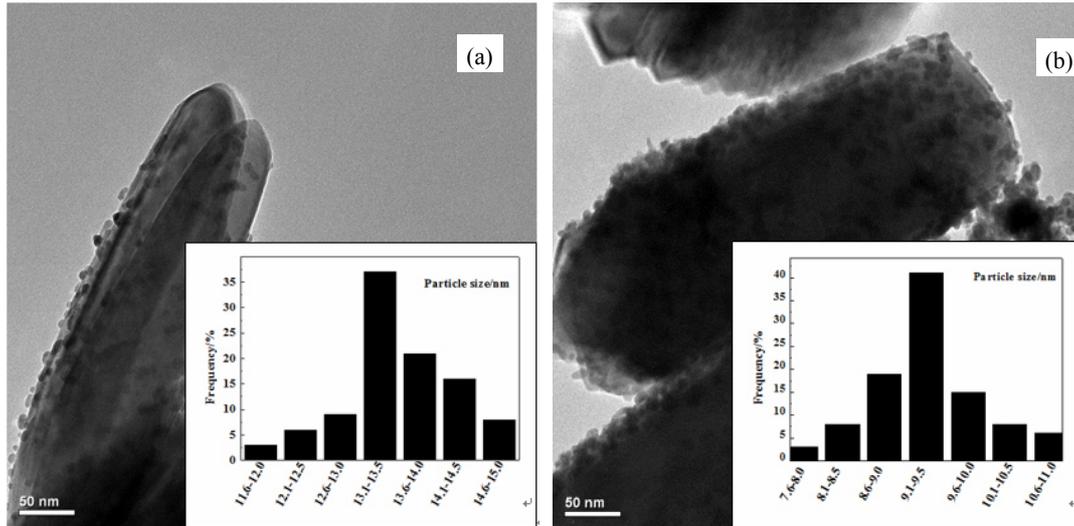


图 3 催化剂 Pd/SnO₂(a)和 Pd₄Sb/SnO₂(b)的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of catalysts (a) Pd/SnO₂ and (b) Pd₄Sb/SnO₂

2.4 甲酸电催化氧化性能评价

将不同催化剂样品制备的铂炭电极, 在 0.5 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L HCOOH 溶液中进行循环伏安测试, 用于对催化性能的评价, 结果如图 4 所示。

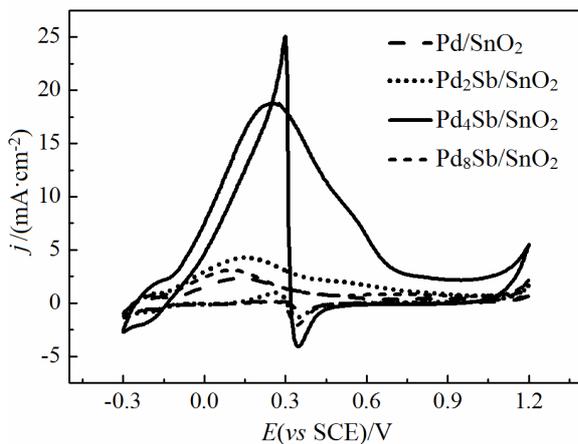


图 4 不同催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of different catalysts in the solution containing 0.5 mol/L H₂SO₄ and 0.5 mol/L HCOOH

从图 4 可看出, 正向扫描约 0~0.25 V 处出现一个较宽的甲酸氧化电流峰, 在此过程中部分 Pd 被氧化成 PdO, 随后负向扫描时, 重新出现的 Pd 活性位使得甲酸氧化电流突然上升后逐渐降低。甲酸在 PdSb/SnO₂ 催化剂上的氧化电流随着 Pd 与 Sb 原子比例的增大先增大后减小, 当 Pd 与 Sb 原子比为 4:1 时, 表现了最佳的催化活性, $E=0.25 V$ 时, 甲酸在 Pd₄Sb/SnO₂ 催化剂上氧化电流密度达到 25 mA/cm², 而在 Pd/SnO₂ 催化剂上只有 3 mA/cm²。这是由于掺杂 Sb 的复合催化剂具有更好的分散性

和比表面积, 另一方面 Sb 的掺杂使甲酸更易于在 Pd 上发生氧化, 提高 PdSb/SnO₂ 催化剂的抗 CO 中毒能力^[20], 使得 PdSb/SnO₂ 催化剂的整体催化性能得到改善。

3 结论

采用溶剂热法制备了 SnO₂ 纳米棒载体, 用溶剂热还原法制备了 Pd/SnO₂ 和不同原子比的 PdSb/SnO₂ 复合催化剂。

1) 形貌表征表明, 载体 SnO₂ 为四方晶系金红石结构, 针尖状, 大小均匀, 直径为 100 nm。Pd/SnO₂ 和 PdSb/SnO₂ 复合催化剂中, Pd 粒子大小约为 13.5 nm, 掺杂 Sb 后, 粒径约为 9.5 nm, 后者具有更好的分散性。

2) 循环伏安法评价显示, Sb 的添加改变了催化活性。当 Pd/Sb 原子比为 4:1 时, 电位 $E=0.25 V$ 时, Pd₄Sb/SnO₂ 上甲酸氧化的峰电流密度达到 25 mA/cm², 表现出最佳催化活性。说明 Sb 的掺杂提高了 Pd/SnO₂ 催化剂的抗 CO 中毒能力, 使得 PdSb/SnO₂ 催化剂的整体催化性能得到改善。

参考文献:

- [1] MATOS J, BORODZINSKI A, ZYCHORA A M, et al. Direct formic acid fuel cells on Pd catalysts supported on hybrid TiO₂-C materials[J]. Applied catalysis B: environmental, 2015, 163: 167-178.
- [2] MORENO-ZURIAA A, DECTORA A, CUEVAS-MUÑIZ F M, et al. Direct formic acid microfluidic fuel cell design and performance evolution[J]. Journal of power sources, 2014, 269: 783-788.

- [3] LIAO M Y, XIONG J H, CHEN B H, et al. Phase properties of carbon-supported platinum-gold nanoparticles for formic acid eletro-oxidation[J]. Journal of power sources, 2015, 294: 201-207.
- [4] LU L, LI H Z, LU T H, et al. Improvement of electrocatalytic performance of carbon supported Pd anodic catalyst in direct formic acid fuel cell by ethylene diamine-tetramethylene phosphonic acid[J]. Journal of power sources, 2012, 210: 154-157.
- [5] JIA Y J, JIANG J C, SUN K, et al. Effect of Pt/Au atomic ratio in active-carbon-supported Au-Pt catalysts on its cathodic performance in direct formic acid fuel cells[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2011, 39(10): 792-795.
- [6] 贾羽洁, 唐亚文, 陆天虹, 等. 炭载 Pd-Pt 催化剂中 Pd 和 Pt 原子比对直接甲醇燃料电池阴极催化性能的影响[J]. 应用化学, 2011, 28(2): 224-228.
- JIA Y J, TANG Y W, LU T H, et al. Effect of atomic ratio of Pd and Pt in carbon supported Pd-Pt catalyst on its cathodic performance in direct methanol fuel cell[J]. Applied chemistry, 2011, 28(2): 224-228.
- [7] QU W L, GU D M, ZHANG J J, et al. High stability and high activity Pd/ITO-CNTs electrocatalyst for direct formic acid fuel cell[J]. Electrochimica acta, 2014, 137: 676-684.
- [8] YU X W, PICKUP P G. Co deposited PtSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of power sources, 2011, 196: 7951-7956.
- [9] SHEN L P, LI H Z, LU T H, et al. Improvement and mechanism of electrocatalytic performance of Pd-Ni/C anodic catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. Electrochimica acta, 2013, 89: 497-502.
- [10] YAO S K, LI G Q, XING W, et al. Enhanced catalytic performance of carbon supported palladium nanoparticles by in-situ synthesis for formic acid electrooxidation[J]. Journal of power sources, 2015, 284: 355-360.
- [11] WANG Q, LIAO Y X, CHEN S L, et al. One-pot synthesis of carbon-supported monodisperse palladium nanoparticles as excellent electrocatalyst for ethanol and formic acid oxidation[J]. Journal of power sources, 2015, 292: 72-77.
- [12] HABIB B, MOHAMMADYARI S. Palladium nanoparticles/nanostructured carbon black composite on carbon-ceramic electrode as an electrocatalyst for formic acid fuel cells[J]. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 2015, 58: 245-251.
- [13] 赵钦, 孙丽美, 周淑娟, 等. 氧化锡铟负载纳米 Pd 催化 H₂O₂ 电还原反应的催化性能[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 13-14.
- ZHAO Q, SUN L M, ZHOU S J, et al. Electrocatalytic performance of Pd supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for H₂O₂ reduction[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 13-14.
- [14] BAIK S M, HAN J, KWON Y, et al. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell[J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36: 14719-14724.
- [15] BARAKAT N, ABDELKAREEM M, KIM H, et al. Pd-doped Co nanofibers immobilized on achemically stable metallic bipolar plate as novel strategy for direct formic acid fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38: 7438-7447.
- [16] 施毅, 李建苹, 唐亚文, 等. TiO₂ 纳米棒载 Pd 催化剂的制备及其对甲酸的电催化氧化[J]. 化学学报, 2012, 70(11): 1257-1262.
- SHI Y, LI J P, TANG Y W, et al. Preparation of TiO₂-nanorods supported Pd catalyst and its electrocatalytic oxidation on formic acid[J]. Acta chimica sinica, 2012, 70(11): 1257-1262.
- [17] HOSSEINI H, MAHYARI M, BAGHERI A, et al. Pd and PdCo alloy nanoparticles supported on polypropylenimine dendrimer-grafted graphene: a highly efficient anodic catalyst for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of power sources, 2014, 247: 70-77.
- [18] AN H, CUI H, LI Q, et al. Synthesis and performance of Pd/SnO₂-TiO₂/MWCNT catalysts for direct formic acid fuel cell applicatio[J]. Electrochimica acta, 2013, 92: 176-182.
- [19] ZIGNANI S, BAGLIO V, LINARES J, et al. Endurance study of a solid polymer electrolyte direct ethanol fuel cell based on a Pt-Sn anode catalyst[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(26): 11576-11582.
- [20] 王龙龙, 曹晓璐, 李巧霞, 等. Pd-Sb/C 复合纳米催化剂对甲酸电催化氧化的性能研究[J]. 电化学, 2015, 21(4): 368-374.
- WANG L L, CAO X L, LI Q X, et al. Preparation and characterization of carbon supported Pd-Sb composite nanocatalysts for formic acid electrooxidation[J]. Electrochemistry, 2015, 21(4): 368-374.