

DOI: 10.13208/j.electrochem.120929

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 85-88

Artical ID:1006-3471(2014)01-0085-04

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Pd/TiO<sub>2</sub>/C 复合催化剂的制备及其在碱性溶液中乙醇氧化的电催化性能

李巧霞\*, 杨意超, 刘明爽, 毛宏敏, 徐群杰

(上海电力学院上海高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室, 上海 200090)

**摘要:** 钛酸四丁酯前驱体水热合成制备纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 在 TiO<sub>2</sub> 和 Vulcan XC-72 活性炭复合载体上液相还原负载 Pd 纳米颗粒, 制得 Pd/TiO<sub>2</sub>/C 复合催化剂. 通过透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)测试表明其具有面心立方结构, Pd 金属粒子(粒径约 3~4 nm)均匀分散在锐钛矿型的纳米 TiO<sub>2</sub> 和活性碳的复合载体上. 循环伏安和计时电流曲线测试表明, 与相同 Pd 载量的 Pd/C 相比, 20% (by mass, 下同) Pd 载量的 Pd/TiO<sub>2</sub>/C 颗粒在常温常压下对乙醇的电催化氧化有很高活性和稳定性. 这主要归功于纳米 TiO<sub>2</sub> 改变了 Pd 表面的电子特性, 且增大了其比表面积.

**关键词:** 燃料电池; Pd/TiO<sub>2</sub>/C; 乙醇氧化; 碱性溶液

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

直接醇类燃料电池(DAFC)其燃料来源丰富、价格低廉、携带和储存使用方便<sup>[1-2]</sup>. 目前关于直接甲醇燃料电池(DMFC)已有较多的报道, 但甲醇燃料有毒, 而乙醇可从农作物生产, 来源丰富, 是一种可再生无毒燃料, 近年来已受到国内外研究者的关注<sup>[3]</sup>. 乙醇含有 C—C 键, 其氧化过程包含 12 个电子转移, 基本的副产物为乙醛和乙酸, 并涉及到 C—C 键的断裂, 电氧化过程更为复杂. 常用的阳极催化剂 Pt<sup>[4]</sup>对乙醇的催化活性不太高, 氧化中间体 CO<sub>ads</sub> 能毒化降低其催化活性, 且 Pt 价格高昂限制了其应用范围.

Pd 在碱性条件比酸性条件下对乙醇的电催化活性更高<sup>[5-6]</sup>, 其主要是因为乙醇中间产物 CO<sub>ad</sub> 易吸附在催化剂表面, 造成催化剂失活, 而在碱性溶液中发生反应:  $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ , 可以促进中间体转化. Pd 储量丰富、价格相对便宜, 替代 Pt 材料能有效地降低醇类燃料电池的成本. 相对于 Pt 在电催化乙醇过程中易中毒的现象, 研究表明, 在碱性条件下, 相对于 Pt/C, Pd/C 有更高的催化活性和抗中毒性能. Pd 基的二相和三相催化剂对乙醇氧化有较高的电催化活性,

如 Pt/Pd/C、Pt/Pd/Ru、Pd/MWCNT/Ni、Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs、氧化物(CeO<sub>2</sub>、NiO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)Pd/C、Pd/Ag/C、Pd/NiO/C 和 Pd/Pt/Ti 等<sup>[7-8]</sup>.

纳米 TiO<sub>2</sub> 在酸、碱介质中均较稳定, 是一种优良的电催化剂和载体, 并可改善 Pd 表面的电子特性, 降低 CO 在其表面的吸附强度<sup>[9]</sup>. 蒋洪忠等<sup>[10]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 纳米管掺杂到 Pt-Sn/C 催化剂中, 控制 Pt 含量为 5%, 峰电位为 0.895 V, 乙醇电氧化峰电流密度达到 17.21 mA·cm<sup>-2</sup>, 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管后, 增加了 Pt 的催化活性, 该催化剂对铂的利用率要高于商业催化剂. 王秀瑜等<sup>[11]</sup>用 TiO<sub>2</sub> 包覆碳纳米管负载活性物质 Pt-Au 用在甲醇燃料电池中, TiO<sub>2</sub> 与 Pt-Au 合金能够相互作用, 增加合金的电子密度, 并传递到 CO 的反键轨道上, 削弱碳氧键, 降低氧化过电位, 同时高价的钛离子分解水形成 OH<sub>ad</sub> 物种, 该物种与吸附在 Pt 表面的 CO 反应生成 CO<sub>2</sub>, 与没有二氧化钛包覆的催化剂相比, 催化剂的抗毒性明显提高.

本文以钛酸正丁酯为前驱体通过水热法合成二氧化钛, 然后再将 TiO<sub>2</sub> 和预处理过的活性炭的复合载体上通过液相还原法负载 Pd 金属粒子, 制

得 Pd/TiO<sub>2</sub>/C 复合催化剂. 使用透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 表征该催化剂, 并运用循环伏安和计时电流法研究 Pd/TiO<sub>2</sub>/C 电极的乙醇电催化氧化活性和稳定性.

## 1 实 验

### 1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯和 PdCl<sub>2</sub>、无水乙醇、乙二醇 (99%)、活性炭 Vulcan XC-72 (美国 Cabot, 粒径 50 ~ 80 μm) 等试剂均为分析纯. 电解液用二次蒸馏水配制.

电化学测试使用 CHI660C 电化学工作站 (上海辰华仪器厂), TEM 形貌表征使用 JEM2011 (日本 Jeol 公司), XRD 表征使用 Bruker D8 Advance (德国).

### 1.2 电极与测试

#### 1) TiO<sub>2</sub> 粉末水热合成

以钛酸四丁酯为前驱体, 溶于浓度为 99% 的乙二醇, 控制磁力搅拌转速为 600 ~ 700 r·min<sup>-1</sup>, 再加入 88% 的乙醇水溶液, 配成混合溶液. 将该混合溶液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中 150 °C 下加热 10 h, 冷却至室温、抽滤, 可得粒径为 20 ~ 150 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末.

#### 2) 活化预处理

活性炭 Vulcan XC-72 处理, 首先在 90 °C 下 5 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液中强力搅拌反应 5 h, 冷却至室温, 过滤, 水洗, 130 °C 真空干燥 6 h, 活性炭研磨 200 目筛分, 密封保存.

#### 3) 载体的悬浊液

将预处理过 20 mg 活性炭粉 Vulcan XC-72 和 20 mg TiO<sub>2</sub> 粉末充分混合均匀, 再加入 160 mL 浓度为 25% 的乙二醇水溶液, 活性炭 Vulcan XC-72 在 5 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液中强力搅拌 (90 °C, 5 h), 冷却至室温/过滤, 水洗, 又于 130 °C 下真空干燥 6 h, 研磨, 过 200 目筛, 密封保存. 强力搅拌, 得到载体的悬浊液.

#### 4) 液相还原法制备 Pd/TiO<sub>2</sub>/C 催化剂

在 20 g 活性炭和 160 mL TiO<sub>2</sub> 载体混合溶液中加入 47 mL 的 2 mmol·L<sup>-1</sup> 氯化钯溶液以及 Pd 摩尔量 5 倍的柠檬酸三钠稳定剂, 控制 pH 值 11 左右, 再滴加过量的硼氢化钠还原剂, 反应 3 h, 抽滤、水洗至无残留氯离子, 该滤出物真空烘干 (90 ~ 100 °C, 13 ~ 14 h), 即可得 20% Pd 载量的

Pd/TiO<sub>2</sub>/C 复合纳米催化剂.

#### 5) Pd/C 催化剂的制备

采用液相还原法在预处理过的活性炭 Vulcan XC-72 上负载 Pd 纳米颗粒, Pd 金属负载量为 Pd/C 总质量的 20%, 加入 5 倍 Pd 摩尔量的柠檬酸三钠稳定剂, 滴加过量的硼氢化钠还原剂, 反应 3 h, 经抽滤、水洗至无残留氯离子, 该滤出物真空烘干, 即得 Pd/C 催化剂.

#### 6) 电 极

催化剂、95% 的无水乙醇和 5% Nafion (全氟树脂) 溶液, 将三者按比例混合 (催化剂: 无水乙醇: 5% Nafion, 溶液为 5 mg: 1 mL: 120 μL), 超声振荡 30 min, 即得纳米催化剂.

取上述催化剂 5.0 μL 覆于玻碳电极表面, 晾干后即可.

#### 7) 体 系

由催化工作电极、SCE 参比电极、Pt 片对电极和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH + 1 mol·L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 电解液组成三电极测试系统, 通 N<sub>2</sub> 30 min 除氧, 在常温常压下测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 测试

图 1 为 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 催化剂的 TEM 形貌照片. 从图 1 中可以观察到 Pd 金属颗粒的粒径为 3 ~ 4 nm, 分布均匀, 无明显的团聚.

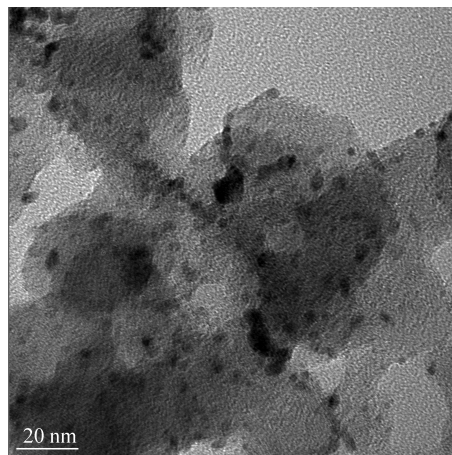


图 1 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 催化剂的 TEM 形貌照片

Fig. 1 TEM image of Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) catalyst

### 2.2 XRD 测试

图 2 所示 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 催化剂的 XRD

谱图. 如图所示,  $\square$  和  $\triangle$  分别代表 Pd 和 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 可以看出锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 晶型的衍射峰,  $2\theta$  为 25.28°, 37.8°, 48.04°, 55.06° 和 62.68° (分别对应 (101)、(004)、(200)、(211) 和 (204) 晶面), Pd 的特征衍射峰为 39.76°, 46.65°, 68.12° 和 82.08°, 分别对应于 Pd 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面衍射峰, 表明 Pd 粒子呈面心立方结构.

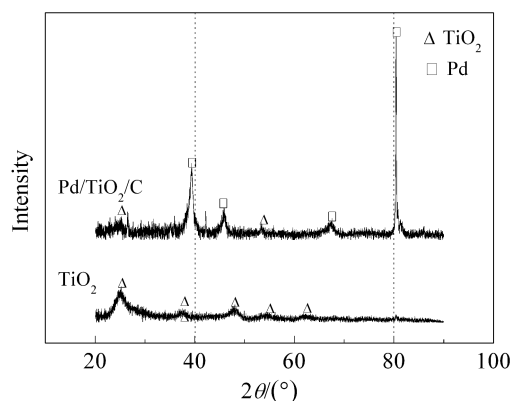


图 2 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 催化剂和纳米 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) catalyst and nano-TiO<sub>2</sub>

### 2.3 电化学测试

图 3 所示为乙醇在 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 和 Pd/C (20% Pd) 电极的电催化氧化循环伏安曲线. 与 Pd/C 电极相比, Pd/TiO<sub>2</sub>/C 电极电催化活性有了很大的提高, 两电极均呈现乙醇的电催化氧化峰. 正向扫描时, Pd/TiO<sub>2</sub>/C 电极在较负电位 (大约 -0.5 V, vs. SCE) 就开始起峰, 与 Pd/C 电极相比, 乙醇的氧化起峰电位负移约 200 mV, 说明乙醇在该电极表面的电催化活性较高. -0.2 V 时, 电催化电流达到最大值 (约 1.8 mA·cm<sup>-2</sup>), 峰电流增大 10 倍, 表明复合催化剂的高活性表面效应. 反向扫描时, Pd 可重新转化为活性原子, 又能电催化吸附在其表面的乙醇分子, -0.4 V 左右, 其电催化电流达到最大. Pd/TiO<sub>2</sub>/C 电极对乙醇具有高电催化氧化活性, 这可能归因于载体 TiO<sub>2</sub> 与 Pd 金属的协同作用<sup>[12]</sup>, 改变了 Pd 的电子结构, 从而降低 Pd 对中毒物 CO 的吸附强度, 使 CO 更容易接受含氧基团, 而氧化为 CO<sub>2</sub>, 释放出 Pd 的活性位, 从而提高催化剂的抗中毒能力. 再者 TiO<sub>2</sub> 可增大催化剂的分散度, 提高了

活性比表面, 且 TiO<sub>2</sub> 表面的含氧基团起着一定的助催作用, 可加快清除催化剂表面乙醇氧化的中间产物, 促进电催化反应, 提高其活性<sup>[13]</sup>.

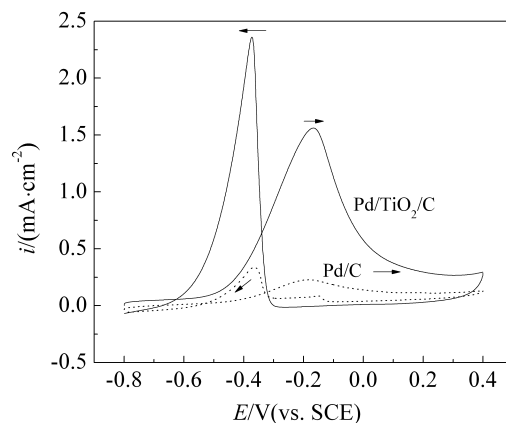


图 3 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 和 Pd/C (20% Pd) 电极的乙醇电催化氧化的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves for ethanol electrocatalytic oxidation of Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) and Pd/C (20% Pd) catalysts solution: 1 mol·L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH; scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>

0 V 恒电位下, 分别测试了 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 和 Pd/C (20% Pd) 电极在 1 mol·L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的计时电流曲线, 如图 4 所示. 600 s 后, Pd/TiO<sub>2</sub>/C 电极仍保持较高的电催化电流, 说明该电极具有较高的电化学稳定性.

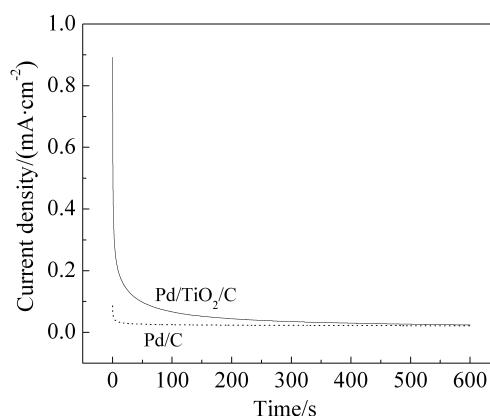


图 4 Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) 和 Pd/C (20% Pd) 电极的乙醇电催化氧化计时电流曲线

Fig. 4 Chronopotentiograms for ethanol electro-oxidation on Pd/TiO<sub>2</sub>/C (20% Pd) and Pd/C (20% Pd) solution: 1 mol L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH; E = 0 V (vs. SCE)

### 3 结 论

液相还原制得 20% Pd 载量的 Pd/TiO<sub>2</sub>/C 复合催化剂. 其 Pd 金属粒子呈面心立方结构, 粒径约为 3 ~ 4 nm, 分布均匀, 助催 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿型纳米颗粒. Pd/TiO<sub>2</sub>/C 电极与 Pd/C 催化剂相比, 有更高的电催化活性和稳定性.

### 参考文献(References):

- [1] Wang J Y (王洁莹), Chen S P (陈声培), Wang P (王鹏), et al. Preparation of FePt/GC nanocatalysts and their electrocatalytic activities for ethanol oxidation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering (化工学报), 2010, 61(S1): 101-105.
- [2] Sun F (孙芳), Wu B (邬冰), Qu W L (曲微丽), et al. The effect of activation treatment on electro-catalytic of Pt/C electrode for ethanol oxidation [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2005, 21(10): 1546-1550.
- [3] Yi Q F, Niu F J, Sun L Z. Fabrication of novel porous Pd particles and their electroactivity towards ethanol oxidation in alkaline media [J]. Fuel, 2011, 90(8): 2617-2623.
- [4] Hu F P, Ding F W, Song S Q, et al. Pd electrocatalyst supported on carbonized TiO<sub>2</sub> nanotube for ethanol oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 415-419.
- [5] Xing X L, Cherevko S, Chung C H. Porous Pd films as effective ethanol oxidation electrocatalysts in alkaline medium [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126 (1/2): 36-40.
- [6] Ma L, Chu D, Chen R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media [J]. Hydrogen Energy, 2012, 37(15): 11185-11194.
- [7] Chu D B, Wang J, Wang S X, et al. High activity of Pd-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(6): 955-958.
- [8] Maiyalagan T, Scott K. Performance of carbon nanofiber supported Pd-Ni catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium [J]. Power Sources, 2010, 195 (16): 5246-5251.
- [9] Su L C (苏理成), Chu C L (储成林), Dong Y S (董寅生), et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of nanosized titania powders [J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2009, 38(6): 815-818.
- [10] Shen L (沈磊), Jiang Q Z (蒋淇忠), Zhu K N (朱昆宁), et al. Preparation and electrocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube promoted Pt-Sn/C catalyst [J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2010, 34(12): 1257-1261.
- [11] Wang X Y (王秀瑜), Zhang J C (张敬畅), Zhu H (朱红), et al. Pt-Au/CNT@TiO<sub>2</sub> as a high-performance anode catalyst for direct methanol fuel cells [J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2011, 32(1): 74-79.
- [12] Zhu D B (褚道葆), Yin X J (尹晓娟), Feng D X (冯德香), et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt/nanoTiO<sub>2</sub>-CNT complex catalysts [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2006, 22 (10): 1238-1242.
- [13] Wen Z L (温祝亮), Yang S D (杨苏东), Song Q J (宋启军), et al. High activity of Pd/graphene catalysts for electrocatalytic oxidation [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2010, 26(6): 1570-1574.

## Preparation of Pd/TiO<sub>2</sub>/C Catalyst and Its Electrocatalytic Performance in Basic Solution for Ethanol Oxidation

LI Qiao-xia\*, YANG Yi-chao, LIU Ming-shuang, MAO Hong-min, XU Qun-jie

(Key laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Electric Power Corrosion Control and Applied Electrochemistry, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** Nanoparticles TiO<sub>2</sub> were prepared by hydrothermal method using precursor tetrabutyl titanate. The Pd/TiO<sub>2</sub>/C catalyst was synthesized by liquid phase reducing method supported on nano TiO<sub>2</sub> and Vulcan carbon XC-72. The Pd/TiO<sub>2</sub>/C catalyst was characterized by XRD, TEM, cyclic voltammetry, and chronopotentiometry. XRD confirmed the face-centered cubic structure of Pd particles, and TEM indicated that Pd particles (size 3 ~ 4 nm) dispersed uniformly on TiO<sub>2</sub> and carbon XC-72. The results from cyclic voltammogram and chronopotentiogram showed the higher ethanol oxidation activity and stability of Pd/TiO<sub>2</sub>/C catalyst (20% Pd) as compared with those of Pd/C catalyst at ambient temperature and pressure in alkaline media. The improved properties in Pd/TiO<sub>2</sub>/C catalyst (20% Pd) might mainly due to the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles which changed the electron properties on Pd surface and increased the electrochemical surface area.

**Key words:** fuel cell; Pd/TiO<sub>2</sub>/C; ethanol oxidation; basic solution