

DOI: 10.13208/j.electrochem.131173

Artical ID:1006-3471(2014)04-0343-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 343-348

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Pd-Cu/C 上甲酸根电催化氧化及其去合金化效应

蒋 昆, 王 晔, 林 涛, 蔡文斌*

(复旦大学 化学系, 能源材料协同创新中心, 上海市分子催化和功能材料表面重点实验室, 上海 200433)

摘要: 以柠檬酸钠为稳定剂, 通过一锅法在乙二醇体系中制得高分散的 Pd-Cu/C 二元合金催化剂. 用高分辨透射电镜和 XRD 观察、表征其形貌和结构, 经重复循环扫描对 Pd-Cu/C 催化剂进行去合金化处理, 研究了去合金效应对甲酸根电催化氧化性能的影响. 通过吸附 CO 的原位 ATR-IR 光谱测量, 初步探讨了去合金前后催化剂表面结构的改变. 研究表明, Cu 的去合金化可提高 Pd-Cu/C 电极初始的电催化氧化活性, 但不利于其长时间的活性保持; 合金化 Pd-Cu/C 电极电催化稳定性有显著的优势.

关键词: 钯铜合金; 电催化剂; 甲酸根; 电氧化; 去合金化

中图分类号: O646

文献标识码: A

作为简单的 C1 小分子, 甲酸根安全无毒、便于存储, 直接甲酸根燃料电池的输出电压较甲醇/乙醇燃料电池更高, 因而受到人们的日益关注^[1]. 与 Pt 相比, 直接甲酸根燃料电池的阳极 Pd 催化剂储量更丰富, 价格更低廉, 电催化性能更佳, 然而其稳定性欠佳^[2-3]. 对此, 主要可通过 Pd 合金化来调制结构、改性, 以提升其稳定性^[4-6].

本文通过多元醇还原法在柠檬酸钠保护剂的条件下制得粒径可控与分散性良好的 Pd-Cu/C 合金催化剂, 测量了其甲酸根电催化氧化性能. 同时考察了 Cu 去合金化对电催化的影响, 并以 CO 为探针, 应用 ATR-IR 光谱技术比较去合金前后催化剂的表层结构变化.

1 实验

1.1 试剂与仪器

氯化钯 PdCl₂, 氯化铜 CuCl₂, 柠檬酸钠 Na₃C₆H₅O₇, 乙二醇(EG), 甲酸钠, 5% Nafion 的乙醇溶液(DuPont 公司)均为分析纯. 硫酸, 高氯酸和氢氧化钠均为优级纯. 溶液用 Milli-Q 水(电阻率 > 18 MΩ·cm)配制.

使用 ICP-AES (Thermo Elemental IRIS Intrepid)分析样品的组分与载量, JEM-2100F 场发射透射电镜(JEOL)观察样品的形貌与粒径, D8 Ad-

vance X-射线粉末衍射仪(Bruker)分析合金样品结构. 由玻碳旋转圆盘电极($\phi = 3$ mm)基底涂敷催化剂层的工作电极、饱和甘汞参比电极和铂片对电极组成三电极体系, 采用 CHI 660B 电化学分析仪(上海辰华)测试电极电化学性能. 溶液通高纯 Ar 气 30 min 除溶解氧. 电化学现场光谱在配备 MCT 检测器的 Varian 3100 红外光谱仪上进行.

1.2 Pd-Cu/C 纳米催化剂制备

按 1:1 摩尔比在乙二醇溶液添加 Pd、Cu 前驱体(Pd 负载量为 20%, by mass, 下同). 将 83 μ mol PdCl₂, 83 μ mol CuCl₂ 和 830 μ mol 柠檬酸钠溶解至 30 mL 乙二醇中, 加入 30 mg 活性炭. 超声分散, 均匀搅拌混合, 再滴加 0.5 mol·L⁻¹ NaOH-EG 溶液调节 pH 至 9, 升温至 160 °C 并保持 3 h, 全程高纯 Ar 保护除氧. 冷却至室温, 抽滤, 并乙醇和 Milli-Q 水洗涤. 70 °C 下真空干燥 12 h. 新退火商业化 Pd/C(BASF, 40%)样品作参照.

1.3 电极和测试

工作电极的制备: 将 2 mg Pd-Cu/C 催化剂(或 1 mg BASF Pd/C 催化剂), 加入 1 mL 乙醇和 120 μ L Nafion 溶液, 超声分散, 制成墨水. 移取 5.6 μ L 该墨水于新抛光玻碳圆盘电极表面, 自然晾干备用. 在 30 °C 下 1 mol·L⁻¹ NaOH + 1 mol·L⁻¹

HCOONa 测试甲酸根电氧化.

ATR-IR 测试:在半圆形 Si 柱反射面化学镀沉积纳米岛状 Au 膜,通过电化学循环伏安清洗. 移取 100 μL 碳载催化剂墨水滴涂于 Au 膜上,自然晾干备用. 电化学光谱池构建和 Si 表面镀膜技术参见作者课题组的前期综述文献^[7].

2 结果与讨论

2.1 Pd-Cu/C 催化剂形貌与结构

图 1 分别是 Pd-Cu/C 和商业化 Pd/C 样品的 TEM 照片及粒径分布统计. 与文献^[8]乙二醇还原法制得的 Pd-Cu/C 催化剂样品相比, Pd-Cu/C 纳米合金样品在碳载体上的分散性和粒径分布均较佳. 该二元合金的统计平均粒径 4.1 nm, 略大于商业化 Pd/C 的粒径.

ICP-AES 的结果表明, Pd-Cu 合金催化剂的原子配比为 2:1, Pd 载量为 20.2%, 与预期基本相符, 而非贵金属 Cu 前驱体有部分损失. 延长乙二醇的还原时间、提升还原温度可增加催化剂中 Cu 的含量, 但伴随有 Pd-Cu 纳米粒子分散性的降低^[8]. 此

前作者曾报道, 甲酸电氧化的 Pd-Pt-Cu/C 合金材料中非贵金属 Cu 的填充可使更多的 Pd/Pt 活性位暴露于表面^[9]. 从图 1 的 TEM 照片同样也观察到 Pd₂Cu₁/C 催化剂有约 20% Pd 负载, 其表观粒子数已接近于 40% Pd/C 的, Cu 的添加可显著提高 Pd₂Cu₁ 纳米粒子在活性炭上的成核率. 图 1A 中高分辨 TEM 照片清晰显示了 Pd₂Cu₁ 的晶格结构, 其晶格统计间距 0.220 nm, 与面心立方的 Pd-Cu (111) 晶格间距相一致^[10-12]. 图 2XRD 衍射图也表明, 较纯 Pd 而言 Pd-Cu 纳米粒子的各衍射峰均显著正移, 表明 Pd-Cu 合金的晶格收缩. 此外, 除了面心立方晶系的各特征衍射峰外, 无其它物相峰出现, 证实 Pd₂Cu₁/C 样品有良好的合金度.

2.2 Pd-Cu/C 电极电化学性能和去合金化

图 3A 分别是 Pd/C 和去合金化前后 Pd-Cu/C 电极的循环伏安曲线. 在硫酸介质中, 0.1 V (vs. SCE) 以下为 Pd 氢吸附-脱附和吸收-脱出 (简称吸脱) 电位区间, 而 0.2 ~ 0.4 V 间有 1 对 Cu 溶出与再沉积宽峰, 0.5 V 以上即为 Pd 表面的氧化还原

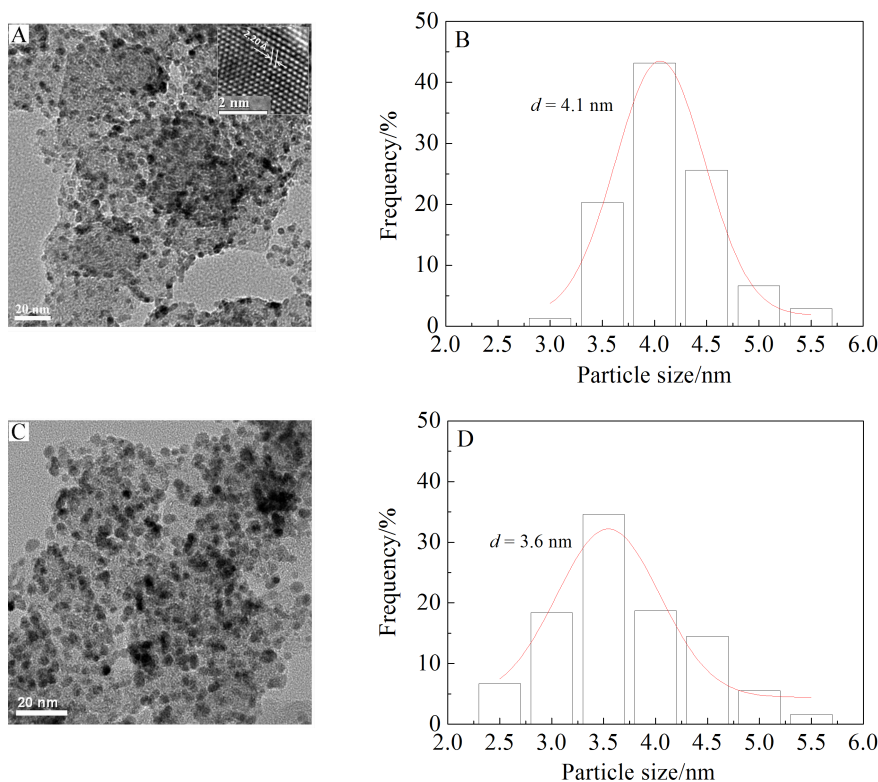
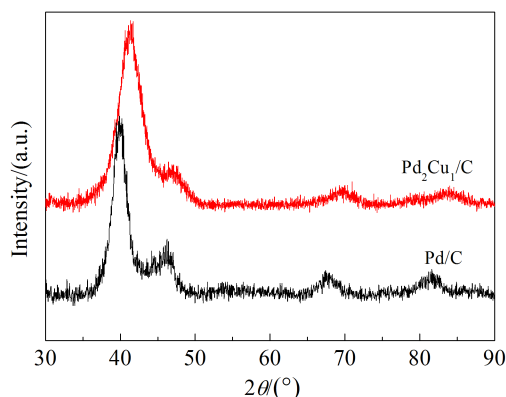


图 1 Pd-Cu/C(A,B)和商业化 Pd/C(C,D)纳米催化剂样品的 TEM 照片及粒径分布统计(图 A 插图为 Pd-Cu 的原子分辨 TEM 照片)

Fig. 1 TEM images and the corresponding size distribution histograms for as-prepared Pd-Cu/C (A, B) and commercial Pd/C (C, D) nanocatalysts

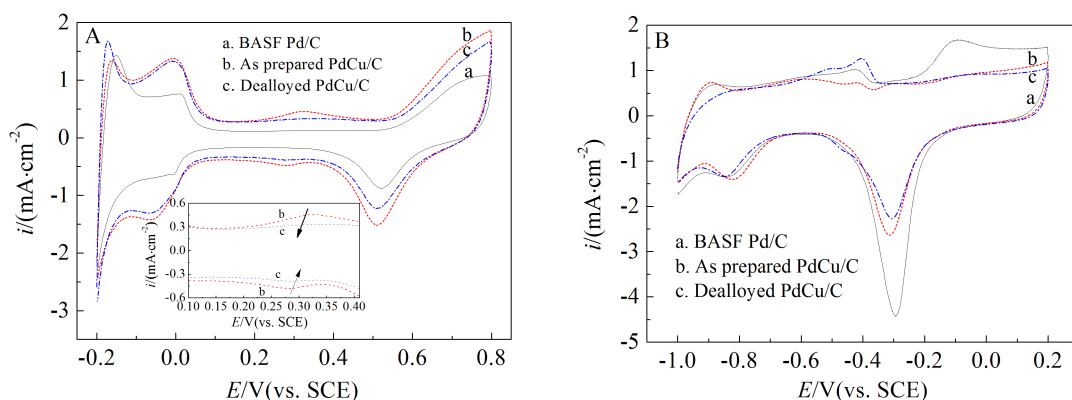
图2 Pd₂Cu₁/C 和商业化 Pd/C 样品的 XRD 衍射图Fig. 2 XRD patterns of as-prepared Pd₂Cu₁/C and commercial Pd/C

区间. 第1周期循环扫描, 并未观察到单质 Cu 的溶出峰(约 0.1 V vs. SCE)^[13-14], 说明 Pd-Cu/C 催化剂的 Cu 与 Pd 已形成了稳定的合金相. 图 3A 内插图显示, 经 100 周期循环扫描, Cu 组分的氧化还原峰面积显著减小, Cu 组分逐渐从合金中滤除, 同时 Pd 氧化物还原峰面积略有下降, 但其比表面仍大于 Pd/C 电极的比表面. Pd-Cu/C 电极去合金化处理需在酸性溶液中进行, 在碱性溶液 Cu 组分中难以从阳极溶出而有效地去合金化(未经酸性溶液循环扫描去合金化处理的 Pd-Cu/C 电极在碱性溶液中是稳定的). 图 3B 是上述 3 种催化剂在碱性 NaOH 溶液的循环伏安曲线, 在 -0.6 V 以下吸脱氢区的曲线相似, 主要差别在于 -0.4 V 以上电位区.

未经去合金化处理的 Pd₂Cu₁/C 电极呈现最大的氧化与还原电流, 这归因于除 Pd 本身的氧化与还原, 还有 Cu 组分在碱性溶液的氧化钝化与还原 ($\text{Cu} \rightleftharpoons \text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_x$).

为考察去合金化效应对催化剂表面结构的影响, 以 CO 为探针分子, 利用 ATR-IR 技术在分子水平上展开了相关表征. 图 4 示出在 Pd-Cu 合金表面单层 CO 吸附均以桥式位为主(CO_B)、类似于 Pd 表面的吸附行为, 表明 Pd 在 Pd-Cu 合金表面的偏析. 而去合金化处理后, 线性位吸附 CO 的比例($\text{CO}_\text{L}/\text{CO}_\text{B}$)有所增大, 这很可能与循环扫描过程中 Pd-Cu 催化剂表面原子级粗糙程度增加有关, 随 Cu 组分滤除, 表面形成大量的缺陷位及 Pd 簇的结构, 更利于 CO 的线性位吸附^[15-16].

在甲酸根电催化测试中, 对比了 Pd/C 和去合金化前后 Pd₂Cu₁/C 催化剂在 1 mol·L⁻¹ NaOH + 1 mol·L⁻¹ HCOONa 溶液中的循环伏安响应(电流密度归一化到表观电极面积), 如图 5A 所示. 从图看出, 正向扫描时 3 种催化剂电极的氧化峰电位基本一致 (-0.28 V). 去合金化 Pd₂Cu₁/C 电极的氧化电流和 Pd/C 电极的相当, 而未处理的 Pd₂Cu₁/C 电极的较低, 究其原因, 可能是合金催化剂表面 Pd 活性位由于少量 Cu 的存在而减少, 或 Cu 的合金化效应降低了 Pd 的 d 带中心, 削弱了对反应物种和活性中间体的吸附能^[17]. 与图 3A 中 3 种电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 的 H_{upd} 面积相比, 可以发现两种 Pd-Cu/C 电极均较 Pd/C 电极暴露更多的表面 Pd 位, 故可排除 Pd 活性位减少的可能性. 甲酸电氧

图3 商业化 Pd/C 和去合金化前后 Pd₂Cu₁/C 催化剂电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄(A) 和 1 mol·L⁻¹ NaOH(B) 溶液的循环伏安曲线 扫描速率 50 mV·s⁻¹Fig. 3 Cyclic voltammograms of commercial Pd/C, as prepared Pd-Cu/C and dealloyed Pd-Cu/C in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ (A) or 1 mol·L⁻¹ NaOH (B) solution at a scan rate of 50 mV·s⁻¹

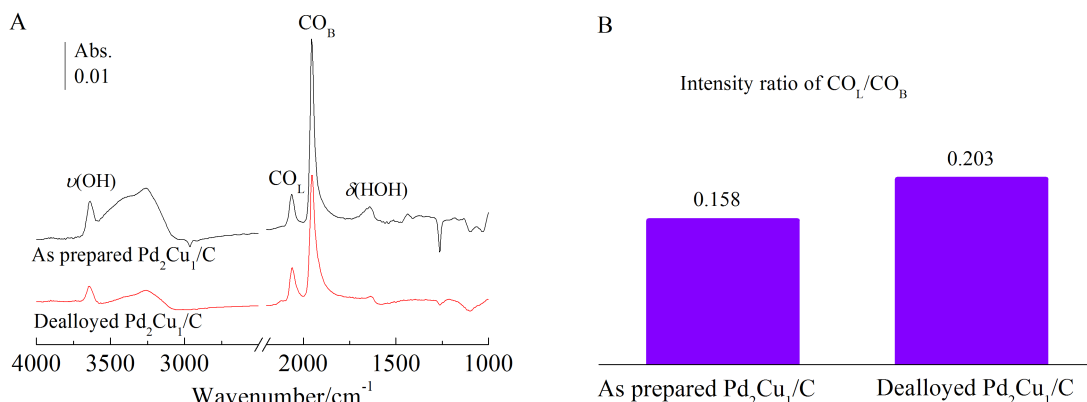


图4 去合金化前后 Pd₂Cu₁/C 催化剂样品表面在饱和 CO 的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中的 ATR-IR 谱图(A)和二者线性位(CO_L)对桥式位(CO_B)吸附比例(B)

Fig. 4 A. ATR-IR spectra for the adsorption of CO on as prepared Pd₂Cu₁/C or dealloyed Pd₂Cu₁/C modified Au film electrodes at 0.1 V in CO-saturated 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄; B. The intensity ratio of linear adsorbed CO to bridge-bonded CO

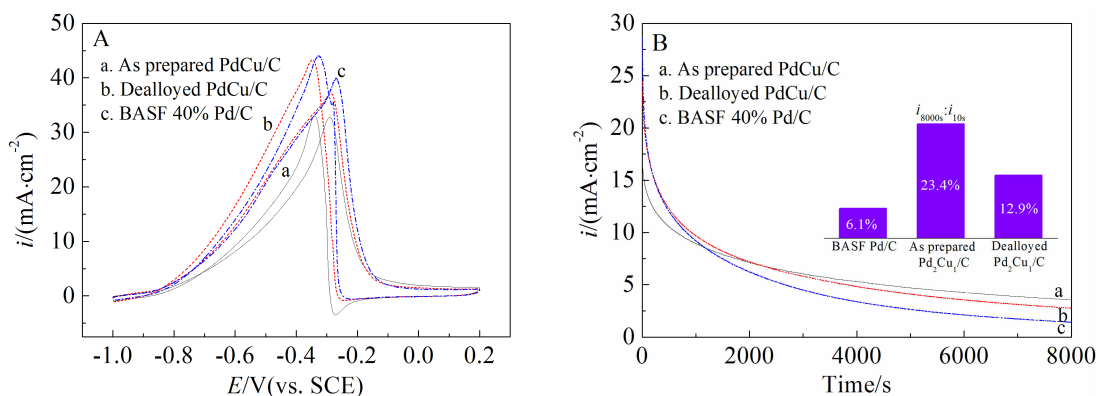


图5 A. 去合金化前后 Pd₂Cu₁/C 和 Pd/C 电极在 1 mol·L⁻¹ NaOH + 1 mol·L⁻¹ HCOONa 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率 50 mV·s⁻¹, 转速 1000 r·min⁻¹; B. -0.4 V 下的计时电流曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms (A) and chronoamperometric curves (B) recorded at -0.4 V on Pd-based/C catalysts in 1 mol·L⁻¹ NaOH + 1 mol·L⁻¹ HCOONa solution

化弱吸附的 HCOO⁻ 物种曾被视为 HCOOH 电催化氧化的活性中间体^[18-19]. 现可认为 Cu 组分对表面 Pd 的电子效应削弱 Pd 对甲酸根的吸附能力, 即使有更多表面 Pd 位暴露, 其电催化活性也较低. 通过去合金化, Cu 组分被有效滤除, 从而使表面 Pd 位对甲酸根的吸附加强, 提高了其电催化氧化甲酸根的活性.

对催化剂的评估而言, 其长期稳定性较电催化活性显得尤为重要. 图 5B 系调控电位 -0.4 V, 测试 1000 r·min⁻¹ 转速下 3 种电极的电催化氧化甲酸根计时电流曲线. 可以看出, Cu 合金化显著提升了催化剂的长期稳定性, 未去合金化处理的

Pd₂Cu₁/C 电极 8000 s 的稳定电流密度为 Pd/C 的 2.5 倍, 保持有初始活性的 23.4%; 而随 Cu 组分的去合金化滤除, Pd-Cu/C 电极电催化氧化甲酸根的稳定性和相应降低, 但仍优于单金属的 Pd 电极. Cu 的合金化降低了 Pd 的 d 带能级中心, 不仅削弱了对活性物种的吸附, 也降低了毒性物种如 CO 的吸附^[20-23], 这可能是未去合金化 Pd-Cu/C 电极电催化稳定性好的原因. 其结果还证明了 Cu 作为合金组分, 对 Pd 基催化剂改性的重要作用. 今后, 可结合几何效应和电子效应的改性以期获得较佳碱性甲酸根电催化活性和稳定性的契合点.

3 结 论

以一锅法快速制备了 Pd-Cu/C 二元合金催化剂. Cu 合金化效应可显著提高 Pd 电催化氧化甲酸根稳定性. Cu 去合金化处理则可改善其初始电催化氧化活性, 因此寻求其间的契合点尤为重要.

参考文献(References):

- [1] Bartrom A M, Haan J L. The direct formate fuel cell with an alkaline anion exchange membrane[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 68-74.
- [2] Takamura T, Mochimar F. Adsorption and oxidation of formate on palladium in alkaline solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1969, 14(1): 111-119.
- [3] Nishimura K, Machida K I, Enyo M. Electrooxidation of formate and formaldehyde on electrodes of alloys between Pd and group-Ib metals in alkaline media 1. Electrocatalytic properties of component metals[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988, 251(1): 103-116.
- [4] Bianchini C, Shen P K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(9): 4183-4206.
- [5] Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(9): 915-931.
- [6] Yu X W, Pickup P G. Screening of PdM and PtM catalysts in a multi-anode direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(5): 589-597.
- [7] Yang Y Y(阳耀月), Zhang H X(张涵轩), Cai W B(蔡文斌). Recent experimental progresses on electrochemical ATR-SEIRAS[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(1): 6-16.
- [8] Cochell T, Manthiram A. Pt@Pd_xCu_y/C core-shell electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Langmuir*, 2012, 28(2): 1579-1587.
- [9] Jiang K, Cai W B. Carbon supported Pd-Pt-Cu nanocatalysts for formic acid electrooxidation: Synthetic screening and componential functions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 185-192.
- [10] Kariuki N N, Wang X P, Mawdsley J R, et al. Colloidal synthesis and characterization of carbon-supported Pd-Cu nanoparticle oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(14): 4144-4152.
- [11] Lu L, Shen L P, Shi Y, et al. New insights into enhanced electrocatalytic performance of carbon supported Pd-Cu catalyst for formic acid oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 187-194.
- [12] Wu H B(武海滨), Zhang R Z(张瑞中), Chen W(陈卫). Synthesis and electrocatalysis of PdCu alloy nanocrystals[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(2): 115-119.
- [13] Koh S, Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: Modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(42): 12624-12625.
- [14] Dai L, Zou S Z. Enhanced formic acid oxidation on Cu-Pd nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9369-9372.
- [15] Bradley J S, Hill E W, Chaudret B, et al. Surface-chemistry on colloidal metals - reversible adsorbate - induced surface-composition changes in colloidal palladium-copper alloys[J]. *Langmuir*, 1995, 11(3): 693-695.
- [16] Bradley J S, Via G H, Bonneviot L, et al. Infrared and EXAFS study of compositional effects in nanoscale colloidal palladium-copper alloys[J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(8): 1895-1903.
- [17] Liu P, Norskov J K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(17): 3814-3818.
- [18] Miyake H, Okada T, Samjeske G, et al. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(25): 3662-3669.
- [19] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, et al. Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 728-738.
- [20] Wang J Y, Zhang H X, Jiang K, et al. From HCOOH to CO at Pd Electrodes: A surface-enhanced infrared spectroscopy study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(38): 14876-14879.
- [21] Zhang H X, Wang S H, Jiang K, et al. *In situ* spectroscopic investigation of CO accumulation and poisoning on Pd black surfaces in concentrated HCOOH[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199: 165-169.
- [22] Jiang K, Xu K, Zhou S, et al. B-doped Pd catalyst: Boosting room-temperature hydrogen production from formic acid-formate solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(13): 4861-4864.
- [23] Obradovic M D, Gojkovic S L. HCOOH oxidation on thin Pd layers on Au: Self-poisoning by the subsequent reaction of the reaction product[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 384-389.

Electrocatalytic Oxidation of Formate on Pd-Cu/C —Effect of Dealloying Pretreatment

JIANG Kun, WANG Ye, LIN Tao, CAI Wen-bin*

(*Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,
Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry,
Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: Carbon supported highly dispersed Pd-Cu nanoalloy catalyst toward formate electrooxidation is prepared via one-pot synthesis by using ethylene glycol as the reducing agent and sodium citrate as the stabilizer. The as-prepared catalyst is structurally characterized by TEM and XRD. The Cu dealloyment is carried out through repetitive potential cycling on the Pd-Cu/C catalyst in an acidic solution. The dealloying effect on the performance of the Pd-Cu/C is investigated by using cyclic voltammetry and chronoamperometry, and the surface structural change of Pd-Cu/C is probed by *in situ* ATR-IR measurement. The results show that the as-prepared Pd-Cu/C processes a better long-term stability than the dealloyed one in electrocatalytic oxidation of formate, while the dealloyed Pd-Cu/C exhibits a higher initial electrocatalytic activity.

Key words: Pd-Cu alloy; electrocatalysts; formate ion; electrooxidation; dealloying effect