

# 甘油在氧化物/钯复合催化剂上的电氧化研究

严志远, 徐常威, 沈培康\*

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 应用交替微波加热法制备碳载氧化物和 Pd 的复合催化剂, 并以电化学方法研究这一新型催化剂在碱性条件下对甘油的氧化性能. 实验表明, Pd/C 催化剂对甘油的电化学氧化有较好活性, 但氧化物复合的非铂催化剂对甘油的电化学氧化显示出更高的活性, 相对于 Pd/C 催化剂, 其氧化起始电位发生负移及峰电流大幅度提高. 本工作还优化了氧化物与 Pd 的比例. 结果证明, 氧化物的加入使复合催化剂对甘油氧化产生了协同效应.

**关键词:** 甘油; 氧化物/Pd 复合催化剂; 燃料电池; 电氧化

**中图分类号:** TG 179

**文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 以氢作燃料产生电能, 是代替传统化石燃料发电的较好选择. 但是, 大规模使用氢燃料电池有可能因氢气的逃逸而对环境造成影响<sup>[1]</sup>, 而且氢气的大规模贮存和运输是个难题<sup>[2-4]</sup>. 直接醇燃料电池 (DAFC) 在可移动电源应用方面有优势<sup>[5]</sup>. 根据醇的氧化反应可知, 其最终产物有  $\text{CO}_2$  生成, 气体产物的逸出使电池的设计复杂化, 特别是用于便携式电子产品的小型燃料电池将会引起安全问题. 改进的一个思路是利用高级醇的部分氧化而不是完全氧化<sup>[6]</sup>, 这样虽然会浪费燃料, 但是, 由于不产生  $\text{CO}_2$  而使电池结构非常简单. 美国 Medis 公司在世界上首先展示了碱性直接甘油燃料电池用于军用 PDA. 目前研究甘油燃料电池工作的还为数不多<sup>[7-10]</sup>.

另外, 目前的质子交换膜氢或醇燃料电池均使用铂基催化剂, 铂不仅贵而且资源非常有限. 近期提出的使用阴离子交换膜的燃料电池引起关注<sup>[11-13]</sup>, 因为这类燃料电池能保留碱性燃料电池的优点, 但不受碳酸化的影响. 碱性条件下, 电池反应的动力学性能好, 同时也因使用非铂催化剂而降低成本. 本文主要研究甘油在不同纳米氧化物复合的 Pd 催化剂上氧化的行为. 以 Pd 代替 Pt 有非常

现实的意义, 因为 Pd 在地球上的储量是 Pt 的 50 倍<sup>[14]</sup>.

## 1 实验

### 1.1 催化剂和电极的制备

钨、镍、钴、锰等纳米氧化物及其 Pd/氧化物复合材料用交替微波法 (MH) 制备, 相关内容可参考文献 [15-16]. 首先是将拟制备的氧化物前驱体负载在碳粉 (Vulcan XC-72R, Cabot Corp., USA) 上, 在微波交替加热下获得分布均匀的纳米氧化物. 然后, 用  $\text{NaBH}_4$  将钯还原在氧化物表面, 微波干燥.

**电极制备:** 分别取定量的上述制得的催化剂材料, 置于 5 mL 试管中, 加入 0.5 mL 含有 Nafion 的异丙醇溶液, 超声波搅拌均匀, 然后慢慢滴加到石墨棒的表面, 在烘箱里 60 °C 烘 1 h, 即得不同纳米氧化物复合的 Pd/C 电极.

### 1.2 仪器和测量

电化学实验使用 M6e 电化学工作站 (德国, Zahner-Elektrik), 三电极体系, 工作电极为  $0.33 \text{ cm}^2$  的石墨棒, 辅助电极为  $3.0 \text{ cm}^2$  铂片, 参比电极为  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极. 实验温度 25 °C, 水浴恒温. 化学试剂均为分析纯, 溶液用去离子双蒸水配制. 结构

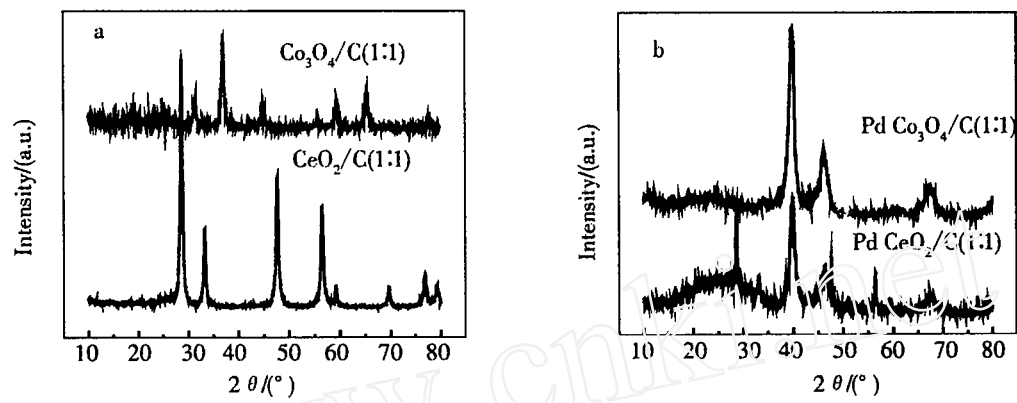


图 1  $\text{CeO}_2/\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  (a) 和  $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、 $\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$  (b) 的 XRD 谱图  
Fig 1 XRD patterns of the  $\text{CeO}_2/\text{C}$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  (a) and  $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  and  $\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$  (b)

分析使用 D/MAX2200 型衍射仪 (日本理学, Cu-K 靶)。

2 结果和讨论

2.1 XRD 表征

图 1 给出了用 MH 法制备的氧化铈、氧化钴和钯/氧化物的 XRD 分析结果。图中显示,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  呈立方晶体。  $\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$  和  $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  的谱线含有 Pd 和相关氧化物的晶体信息, 表明两者之共存。但是, 由于氧化物的相对含量低, 故衍射峰较弱。根据 Scherrer 公式, 按 Pd (111) 峰计算颗粒的尺寸, 分别有  $\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$ , 6 nm;  $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ , 7 nm。

2.2 电化学表征

图 2 示出甘油在各不同氧化物复合 Pd/C 电极上的循环伏安曲线。如图可见, 较之纯 Pd/C 电极, 在氧化物复合的 Pd/C 电极上甘油氧化的起波电位均有不同程度的负移, 其中  $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  的起波电位最负, 相应的峰电流也比纯 Pd/C 的高许多倍, 而且峰电位负移。可见氧化物复合催化剂的活性、特别是低电位下的 (从比较 -0.2 V 下的电流密度看) 大大高于纯 Pd/C 催化剂, 这对燃料电池的实际应用很有意义。尽管氧化物复合催化剂的真实比表面积会略高于纯 Pd/C 电极, 但两者相差不大于 10%, 如 Pd/C 电极的真实比表面积为  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而  $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  电极的为  $54.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 3 示出各氧化物复合 Pd/C 电极的峰电流及峰电位随电极中氧化物添加量的变化。如图显示, 其峰电位几乎不受氧化物添加量的影响, 但峰电流均出现最大值。

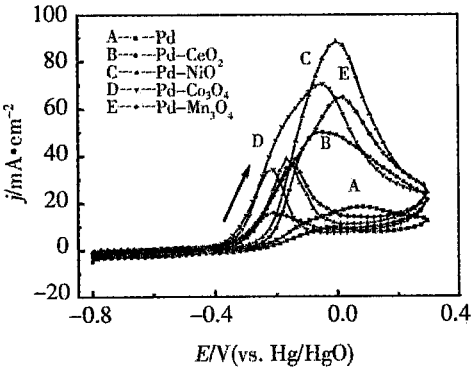


图 2 甘油 ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甘油 /  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液) 在不同氧化物复合 Pd/C 电极上的循环伏安曲线  $25^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$   
Fig 2 Cyclic voltammograms of glycerol oxidation on different oxide promoted Pd/C electrodes in  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  glycerol /  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH solution  $25^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

从图 3 可见, 在固定 Pd 为  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  的前提下, 不同氧化物添加量对峰电位和峰电流影响不同, 其最大峰电流对应于电极中氧化物与 Pd 的增量比分别为  $\text{Pd}:\text{CeO}_2 = 1:3$ ;  $\text{Pd}:\text{NiO} = 4:1$ ;  $\text{Pd}:\text{Co}_3\text{O}_4$  为 2:1 和  $\text{Pd}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  为 2:1。

图 4 是甘油在不同电极上于  $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下电化学氧化的计时电位曲线。图中标记的曲线序号与图 2 的对应。可以看出, 在相同的极化电流密度下, 各氧化物复合 Pd/C 电极的电位均低于纯 Pd/C 电极, 且电位的上升速度较慢。实验结果说明, 氧化物增强的 Pd/C 催化剂具有比纯 Pd/C

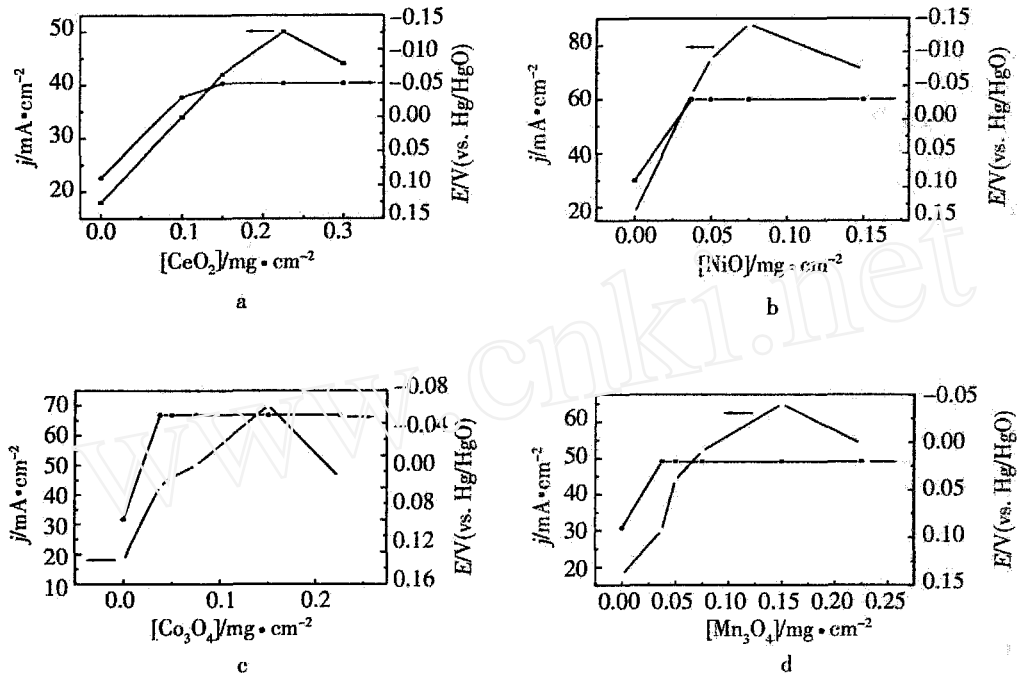


图 3 氧化物-Pd/C复合电极  $\text{CeO}_2$  (a)、 $\text{NiO}$  (b)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (c)和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (d)含量对甘油氧化峰电位和峰电流密度的影响  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Pd}$

Fig 3 Effect of the content of  $\text{CeO}_2$  (a),  $\text{NiO}$  (b),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (c) and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (d) in the oxide-Pd/C composite electrodes on the peak potential and peak current density for glycerol oxidation  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Pd}$

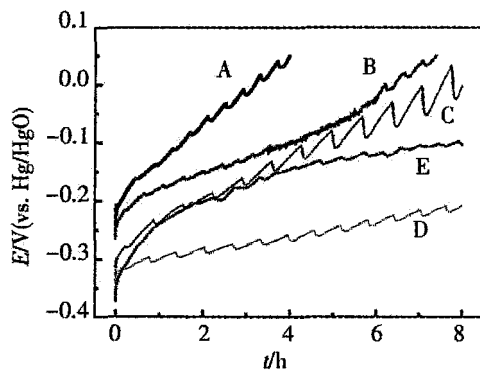


图 4 不同氧化物复合电极上甘油氧化的计时电位曲线 ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甘油 /  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液) A) Pd/C; B) Pd- $\text{CeO}_2$ /C; C) Pd- $\text{NiO}$ /C; D) Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /C; E) Pd- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /C,  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Pd}$ ,  $303 \text{ K}$

Fig 4  $E \sim t$  curves of glycerol oxidation on Pd/C (A), Pd- $\text{CeO}_2$ /C (B), Pd- $\text{NiO}$ /C (C), Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /C (D) and Pd- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /C (E) electrodes in  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  glycerol/ $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH solution,  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Pd}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

更优越的性能,可能是氧化物和 Pd 起了协同效应<sup>[7]</sup>.

### 3 结 论

利用交替微波加热法优化制备的氧化物/Pd 的复合催化剂 (如  $\text{Ce}_3\text{O}_4$ , Pd/C 等),在碱性条件下对甘油均有比 Pd/C 催化剂更好的氧化活性,相对于 Pd/C 催化剂,甘油在各氧化物-Pd 复合催化剂上的氧化起始电位发生负移且峰电流大幅度提高 (循环伏安测试).同时,其恒电流氧化电位也比 Pd/C 催化剂的低且稳定.说明该氧化物复合的非铂催化剂, Pd 与氧化物对甘油的氧化有协同效应.

### 参考文献 (References):

- [1] Tromp T K, Shia R L, Allen M, et al Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere[J]. Science, 2003, 300: 1740
- [2] Service R F. Newcomer heats up the race for practical fuel cells[J]. Science, 2004, 303: 29.
- [3] Schlappbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for

- mobile applications[J]. *Nature*, 2001, 414: 353.
- [4] Strobbe R, Oszipok M, Fasil M, et al. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PEM fuel cell design [J]. *J. Power Sources*, 2002, 105: 208.
- [5] Lamy C, Lima A, LeRhun V, et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells DAFC [J]. *J. Power Sources* 2002, 105: 283.
- [6] Joensen F, Rostup-Nielsen J R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells [J]. *J. Power Sources*, 2002, 105: 195.
- [7] Shen P K, Xu C W. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts [J]. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8: 184.
- [8] Xu C W, Zeng R, Shen P K, et al. Synergistic effect of  $\text{CeO}_2$  modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 51: 1031.
- [9] Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane [J]. *J. Power Sources*, 2005, 150: 27.
- [10] Xu C W, Tian Z Q, Shen P K. Oxidation of glycerol and ethanol on Pt- $\text{CeO}_2$ /C electrodes [J]. *Battery B+* monthly, 2004, 34: 212.
- [11] Wang Y, Li L, Hu L, et al. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 662.
- [12] Varcoe J R, Slade R C T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells [J]. *Fuel Cells*, 2005 5: 187.
- [13] Shen P K, Xu C W, Meng H, et al. Anion Exchange Membrane Fuel Cells, in *Advances in Fuel Cells* [M]. Kerala: Research Signpost, 2005. 149.
- [14] Savadogo O, Lee K, Oishi K, et al. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium [J]. *Electrochem. Commun.*, 2004, 6: 105.
- [15] Tian Z Q, Xie F Y, Shen P K. Preparation of high loading Pt supported on carbon by on site reduction [J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39: 1509.
- [16] Xu C W, Shen P K. Novel Pt/ $\text{CeO}_2$ /C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media [J]. *Chem. Commun.*, 2004, 2238.

## Study of the Electrooxidation of Glycerol on Oxide and Pd/C Composite Catalysts

YAN Zhi-yuan, XU Chang-wei, SHEN Pei-kang<sup>\*</sup>

(*State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China*)

**Abstract:** Oxide and Pd on carbon composite catalysts have been prepared by intermittent microwave heating (MH) method. The performance of the catalysts for glycerol oxidation in alkaline solution is studied by electrochemical techniques. It is shown that the Pd/C catalyst is active for glycerol electrooxidation. However, the oxide-Pd/C catalysts are even better in terms of the onset potential that is more negative and peak current density. The ratio of oxide to Pd is optimized according to the electrochemical measurement. The results reveal that the addition of oxide into the Pd/C induces the synergistic effect for glycerol electrooxidation.

**Key words:** Glycerol, Oxide/Pd composite catalyst, Fuel cell, Electrooxidation