

# Pd/PVP-MWCNTs 电极对甲酸氧化的电催化性能

张晶<sup>1,2</sup>, 赵晓<sup>1,2</sup>, 刘长鹏<sup>1</sup>, 邢巍<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 电分析化学国家重点实验室, 吉林省先进化学电源实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰的多壁碳纳米管(MWCNTs)作为 Pd 纳米粒子的载体,制得了 Pd/PVP-MWCNTs 催化剂,并研究了其对甲酸氧化的电催化性能. 红外光谱仪(FTIR)和透射电镜(TEM)观测结果表明, Pd/PVP-MWCNTs 催化剂中的 Pd 纳米粒子平均粒径小、分散性好. 因此, Pd/PVP-MWCNTs 催化剂对甲酸电氧化有很好的电催化性能.

**关键词:** 聚乙烯吡咯烷酮;多壁碳纳米管;Pd 催化剂;直接甲酸燃料电池

**中图分类号:** O646.542

**文献标识码:** A

近年来,直接甲酸燃料电池(Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC)作为一种新型的液相质子交换膜燃料电池备受关注. 在几种常见的质子交换膜燃料( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2$ )电池中, DFAFC 具有很多优点:具有高的理论电压(25 °C, 1.48 V)<sup>[1-3]</sup>;甲酸只有1个碳原子,没有C—C键,易于氧化;毒性很小,环境友好;燃料资源丰富;不易燃烧,存储和运输安全方便;质子交换膜的甲酸透过率很低,可采用高浓度的甲酸溶液以提高电池的比能量密度. 上述优点使 DFAFC 有望成为未来重要的便携式电源.

甲酸电催化氧化机理广泛接受的是“双途径机理”<sup>[4-7]</sup>. 第一种途径不产生毒性中间体,甲酸迅速地被氧化为  $\text{CO}_2$  (直接途径);第二种途径可产生化学吸附的中间产物,且进一步氧化(间接途径). 直接途径反应活化能较低,在反应速率上更有优势. 某些研究<sup>[8-9]</sup>表明,甲酸在 Pd 电极上的电氧化过程主要以直接途径进行. Masel 等<sup>[10-12]</sup>报道, Pd 作为甲酸的电氧化催化剂不论是在电化学体系还是在电池中均比 Pt 有更高的活性. 目前,针对 Pd 基 DFAFC 的基础研究主要集中于甲酸在 Pd 表面的电氧化过程,尤其 Pd 电化学过程的失活机理<sup>[13-14]</sup>. 另外是制备高活性的 Pd 基催化剂<sup>[15-18]</sup>及

开发新型 Pd 基催化体系,如 Pd-Pt<sup>[19-21]</sup>、Pd-Sb<sup>[22-23]</sup>和 Pd-Sn<sup>[24]</sup>等二元金属催化剂.

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)具有独特的微观结构、优异的导电性和较高的稳定性,可作为贵金属催化剂的载体<sup>[25]</sup>. CNTs 的表面属化学惰性,通过化学修饰可增加活性位点,促进金属纳米粒子的固定. 最常用的化学修饰是强酸氧化处理<sup>[26]</sup>,氧化处理后的 CNTs 表面具有丰富的含氧性官能团,同时也不可避免地产生大量缺陷,削弱了 CNTs 的导电性和抗腐蚀性. 传统的浸渍合成法简单快速,已广泛地应用于金属纳米粒子的合成. 但常规的浸渍法难于控制纳米粒子大小和粒径分布,纳米粒子在载体上会发生聚集,故需加入各种保护剂或稳定剂(如表面活性剂和高分子聚合物)以制备粒径可控和单分散的金属纳米粒子.

聚乙烯吡咯烷酮(N-vinyl-2-pyrrolidone, PVP)作为功能性分子用于合成粒径均匀的 Pd 纳米粒子<sup>[27]</sup>,可以防止纳米粒子的聚集,同时 PVP 会附着在 Pd 催化剂表面,阻碍反应物到达 Pd 的催化活性位点,所以合成催化剂之后需煅烧以除去多余的 PVP,然而煅烧过程又会促使纳米粒子聚集<sup>[28]</sup>. 为此,本文先用 PVP 功能化处理多壁碳纳米管(Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs),再

收稿日期:2011-07-18,修订日期:2012-04-13 \* 通讯作者, Tel: (86-431)85262223, E-mail: xingwei@ciac.jl.cn

国家高技术研究发展计划(No. 2007AA05Z159, No. 2007AA05Z143),国家自然科学基金项目(No. 20876153, No. 20703043, No. 21073180, No. 20933004, No. 21011130027)和吉林省科技研究项目(No. 20102204)资助

用浸渍还原法负载 Pd 纳米粒子制得 Pd/PVP-MWCNTs 催化剂,并研究该电极的电催化性能. 这样既能保持 CNTs 结构上的优点,又可提供活性位点促进 Pd 纳米粒子在 MWCNTs 表面的分散和固定.

1 实验

1.1 试剂和仪器

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP),  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  溶液 ( $5.0 \text{ mg Pd} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), Nafion 溶液 (5%, by mass, DuPont 公司), 多壁碳纳米管 (MWCNTs, 20 ~ 40 nm).

美国 Model 273A 电化学工作站 (Princeton Applied Research), 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪. 透射电子显微镜 (TEM), 操作电压 200 kV.

1.2 碳纳米管功能化处理

100 mg MWCNTs 浸泡于 200 mL 0.5% (by mass) PVP 水溶液中, 超声分散 1 h, 搅拌 12 h 后过滤、干燥, 即得 PVP-MWCNTs.

1.3 催化剂制备

Pd/PVP-MWCNTs: 将 30 mg PVP-MWCNTs 加入 100 mL 去离子水中, 超声搅拌 0.5 h, 加入 1.5 mL  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  溶液, 用氨水调节 pH 值为 9, 机械搅拌 2 h, 再滴加 20 mL 硼氢化钠水溶液 ( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), 使  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  还原为 Pd 纳米粒子. 再继续搅拌 1 h, 过滤, 洗涤, 在干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  烘干即得 Pd/PVP-MWCNTs (20%, by mass).

Pd/MWCNTs: 将未处理的 MWCNTs 载体按上述方法制得.

1.4 电化学测试

玻碳基底 ( $\phi = 3 \text{ cm}$ ) 依次用 0.5 和  $0.03 \text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末抛光至镜面, 蒸馏水超声洗涤. 将 5 mg 催化剂、950  $\mu\text{L}$  乙醇和 50  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液混合, 超声分散 30 min. 然后将 5  $\mu\text{L}$  该悬浊液滴于玻碳基底上, 室温下干燥 30 min 即得工作电极. 由工作电极、光滑 Pt 片对电极、Ag/AgCl 参比电极和电解液组成三电极体系. 通过循环伏安法 (扫速  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和计时电流法 (恒定电位 0.2 V, 时间 3600 s) 考察电极的电催化活性和稳定性, 测试前体系通高纯  $\text{N}_2$  气 20 min 除氧.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 示出未处理 MWCNTs、PVP 功能化

MWCNTs 和 PVP 样品的 FTIR 谱图. 从红外谱图中可以看出, PVP-MWCNTs 样品在 1651、1419 和  $1279 \text{ cm}^{-1}$  处呈现 PVP 的红外特征峰. PVP 包裹 MWCNTs 后, 其相应的红外特征峰较纯 PVP 的红外吸收峰位有微小红移, 表明碳管与 PVP 不是简单的物理共混, 与文献报道一致<sup>[29-30]</sup>. 通常, PVP 和碳纳米管结合是用聚合物包裹 (Polymer Wrapping). Smalley 认为其热力学驱动力源于消除碳纳米管与水媒介间的疏水界面<sup>[29]</sup>, MWCNTs 与 PVP 相互作用方式可能是疏水相互作用. 未处理的 MWCNTs 未呈现 PVP 特征峰及酸处理后的羟基和羰基峰, 由此证明 PVP 处理确实能够有效地功能化 MWCNTs. 另外, 合成过程发现, PVP 处理的 MWCNTs 可均匀分散于去离子水中, 而未处理的 MWCNTs 分散性较差. 这也表明 PVP 已功能化 MWCNTs, 使其在极性溶剂中不易聚集.

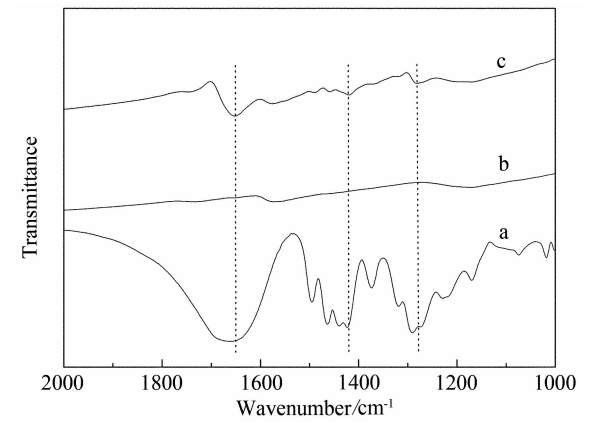


图 1 PVP(a)、MWCNTs(b) 和 PVP-MWCNTs(c) 样品的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PVP (a), MWCNTs (b) and PVP-MWCNTs (c)

2.2 TEM 分析

图 2 为 Pd/PVP-MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 样品的 TEM 照片. 从图可以看出, Pd/PVP-MWCNTs 样品的 Pd 纳米粒子均匀地分散于 MWCNTs 表面, 且粒径较均一. 而 Pd/MWCNTs 样品的 Pd 纳米粒子发生聚集, 粒径增大. PVP 修饰的 MWCNTs 不仅促进了 MWCNTs 在去离子水中的分散, 同时在 MWCNTs 上可引入锚定位点以促进 Pd 纳米粒子的吸附与固定<sup>[28]</sup>, 使 Pd 纳米粒子能以很小的粒径均匀分散于 MWCNTs 表面.

2.3 电化学测试

图3给出 Pd/MWCNTs 和 Pd/PVP-MWCNTs 电

极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的氢吸脱附曲线. 从图3 看出, 两电极都显示出 Pd 的典型氢吸脱附行为, 在  $-0.2 \sim 0.1 \text{ V}$  电位区有两对氢吸脱峰, 分别对应于氢的强吸附和弱吸附. 但两个电极氢吸脱附峰的面积和电位却有差异. 与 Pd/MWCNTs 相比, Pd/PVP-MWCNTs 有着更大的氢吸脱附峰面积, 即有更大的电化学活性<sup>[16,28]</sup>. 这与其 TEM 结果一致, 均一、细小粒径的 Pd/PVP-MWCNTs 电极有更大的比表面积, 使得氢脱附电位负移, 这可归因于尺寸效应所产生的不同表面电子状态<sup>[31-32]</sup>.

图 4 给出 Pd/PVP-MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  溶液中的循环伏安曲线. 从图 4 可以看出, 甲酸在 Pd/PVP-MWCNTs 电极上氧化峰电位为  $0.263 \text{ V}$ , 较 Pd/MWCNTs 电极氧化峰值 ( $0.306 \text{ V}$ )

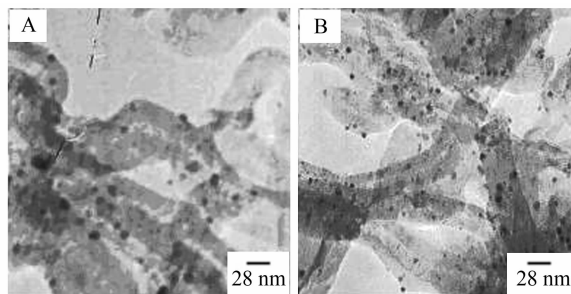


图 2 Pd/MWCNTs 样品 (A) 和 Pd/PVP-MWCNTs 样品 (B) 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of Pd/MWCNTs (A) and Pd/PVP-MWCNTs (B)

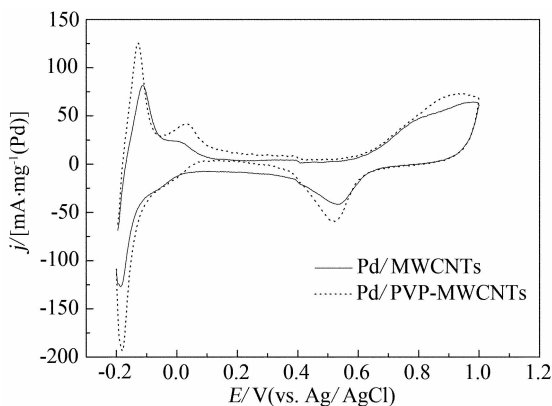


图 3 Pd/MWCNTs 和 Pd/PVP-MWCNTs 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线 (扫速  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Fig. 3 CV curves of Pd/MWCNTs and Pd/PVP-MWCNTs electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution with a scan rate of  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

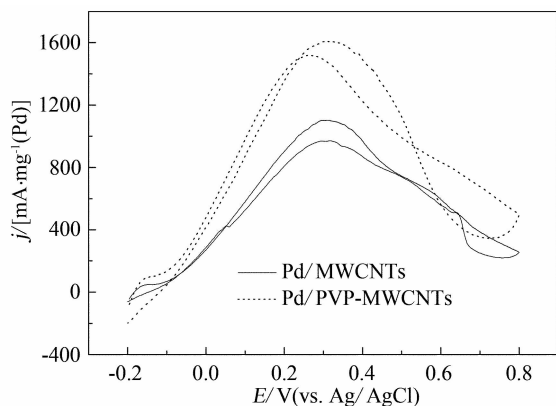


图 4 Pd/MWCNTs 和 Pd/PVP-MWCNTs 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  溶液中的循环伏安曲线 (扫速  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Fig. 4 CV curves of Pd/MWCNTs and Pd/PVP-MWCNTs electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  solution with a scan rate of  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

负. 这表明甲酸在 Pd/PVP-MWCNTs 电极上更易氧化. 两电极的峰电流密度分别为  $1517$  和  $968 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{Pd})$ . 在  $0.2 \text{ V}$  的电位下, Pd/PVP-MWCNTs 电极的甲酸氧化电流密度是 Pd/MWCNTs 电极的  $1.5$  倍.

图 5 给出  $0.2 \text{ V}$  恒电位下 Pd/PVP-MWCNTs 和 Pd/MWCNTs 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  溶液的计时电流曲线. 由图 5 可以看到, 两条曲线均发生衰减, 随之逐渐平缓.  $3600 \text{ s}$  时, 两电极的计时电流密度值分别为  $127$  和  $60 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{Pd})$ , 前者是后者的  $2$  倍, 其活性衰减

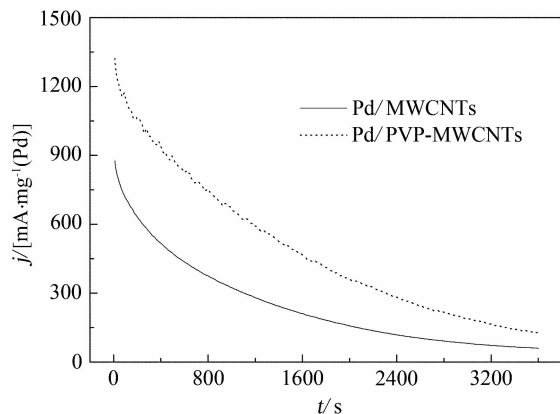


图 5 Pd/MWCNTs 和 Pd/PVP-MWCNTs 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  溶液中的计时电流曲线 (恒电位  $0.2 \text{ V}$ )

Fig. 5 CA curves of Pd/MWCNTs and Pd/PVP-MWCNTs electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  solution at a constant potential of  $0.2 \text{ V}$

速率较慢,稳定性更高.由上可知,Pd/PVP-MWCNTs 电极对甲酸电催化性能更佳,其 Pd 利用率高、稳定性好.

### 3 结 论

以 PVP 功能化的 MWCNTs 作 Pd 催化剂的载体,其颗粒可稳定分散且粒径较小. Pd/PVP-MWCNTs 电极对甲酸的电氧化具有较高的电催化活性和稳定性,有望作为一种高效阳极催化剂应用于直接甲酸燃料电池.

### 参考文献(References):

- [1] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 83-89.
- [2] Ha S, Adams B, Masel R I. A miniature air breathing direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 119-124.
- [3] Zhu Y M, Ha S Y, Masel R I. High power density direct formic fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130(1/2): 8-14.
- [4] Capon A, Parsons R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes; Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, 45(2): 205-231.
- [5] Capon A, Parsons R. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behaviour of pure electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, 44(2): 239-254.
- [6] Adzic R R, Simic D N, Despic A R, et al. Electrocatalysis by foreign metal monolayers-oxidation of formic acid on platinum[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1975, 65(2): 587-601.
- [7] Clavilier J, Parsons R, Durand R, et al. Formic acid oxidation on single crystal platinum electrodes—comparison with polycrystalline platinum[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981, 124(1/2): 321-326.
- [8] Arenz M, Stamenkovic V, Wandelt K, et al. The electrooxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(19): 4242-4251.
- [9] 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.
- [10] Larsen R, Ha S, Zakzeski J, et al. Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 78-84.
- [11] Ha S, Larsen R, Masel R I. Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 144(1): 28-34.
- [12] Ha S, Dunbar Z, Masel R I. Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 129-136.
- [13] Yu X W, Pickup P G. Deactivation/reactivation of a Pd/C catalyst in a direct formic acid fuel cell (DFAFC): Use of array membrane electrode assemblies[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(2): 493-499.
- [14] Pan Y H, Zhang R M, Blair S L. Anode poisoning study in direct formic acid fuel cells[J]. *Electrochemistry Solid State Letters*, 2009, 12(3): B23-B26.
- [15] Zhang L L, Lu T H, Bao J C, et al. Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1625-1627.
- [16] Huang Y J, Zhou X C, Liao J H, et al. Preparation of Pd/C catalyst for formic acid oxidation using a novel colloid method[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(4): 621-624.
- [17] Ge J J, Zhang Y W, Liu C P, et al. Hydrogen vanadate as an effective stabilizer of Pd nanocatalysts for formic acid electrooxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(44): 17214-17218.
- [18] Ge J, Xing W, Xue X, et al. Controllable synthesis of Pd nanocatalysts for direct formic acid fuel cell (DFAFC) application: From Pd hollow nanospheres to Pd nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(46): 17305-17310.
- [19] Zhang H X, Wang C, Wang J Y, et al. Carbon-supported Pd-Pt nanoalloy with low Pt content and superior catalysis for formic acid electro-oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6446-6451.
- [20] Li X G, Hsing I M. Electrooxidation of formic acid on carbon supported  $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$  ( $x = 0 \sim 1$ ) nanocatalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(17): 3477-3483.
- [21] Yuan Q, Zhou Z Y, Zhuang J, et al. Pd-Pt random alloy nanocubes with tunable compositions and their enhanced electrocatalytic activities[J]. *Chemistry Com-*

- munications, 2010, 46(9):1491-1493.
- [22] Yu X W, Pickup P G. Deactivation resistant PdSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(6):800-803.
- [23] Haan J L, Stafford K M, Morgan R D, et al. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium-antimony anode catalyst[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(7):2477-2481.
- [24] Zhang Z H, Ge J J, Ma L A, et al. Highly active carbon-supported PdSn catalysts for formic acid electrooxidation[J]. Fuel Cells, 2009, 9(2):114-120.
- [25] ShaoY Y, Liu J, Wang Y, et al. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells; Current status and future prospects[J]. Journal of Material Chemistry, 2009, 19(1):46-59.
- [26] Cui Z M, Liu C P, Liao J H, et al. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(27):7807-7811.
- [27] Teranishi T, Miyake M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures[J]. Chemical Materials, 1998, 10(2):594-600.
- [28] Li H Q, Sun G Q, Jiang Q A, et al. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(6):1410-1415.
- [29] Smalley R E, O'Connell M J, Boul P, et al. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 342(3/4):265-271.
- [30] Dong S J, Guo S J, Wang E. Gold/platinum hybrid nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube/silica coaxial nanocables; Preparation and application as electrocatalysts for oxygen reduction[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(7):2389-2393.
- [31] Zhou W P, Lewera A, Larsen R, et al. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(27):13393-13398.
- [32] Zhou W, Lee J Y. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(10):3789-3793.

## The Electrocatalytic Performance of Pd Catalysts Supported on PVP Modified MWCNTs for Formic Acid Oxidation

ZHANG Jing<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiao<sup>1,2</sup>, LIU Chang-peng<sup>1</sup>, XING Wei<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Electro-Analytical Chemistry, Laboratory of Advanced Power Sources, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this paper the MWCNTs were modified by poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) to support Pd nanoparticles, which were used as the catalysts for formic acid electrooxidation. And the performance of Pd/PVP-MWCNTs catalysts was studied by electrochemical measurements. The observations from Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM) illustrated that the Pd nanoparticles with a small size and narrow size distribution were highly dispersed on PVP-MWCNTs support. Therefore, the Pd/PVP-MWCNTs catalysts showed excellent catalytic activity for formic acid electrooxidation.

**Key words:** poly (N-vinyl-2-pyrrolidone); multi wall carbon nanotubes; Pd catalyst; direct formic acid fuel cell