

电沉积制备 $\text{Pd}_x\text{Co}_y/\text{rGO}$ 纳米复合催化剂及其对甲酸电催化性能研究

张晓伟, 路金林, 李继东, 王一雍, 亢淑梅, 韩 露

(辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 利用电沉积法在石墨烯 (rGO) 表面制备了具有不同钯 (Pd) 钴 (Co) 比的 PdCo 纳米复合催化剂。采用场发射扫描电镜、X-射线能谱和傅里叶红外等方法对所制备的不同比例催化剂进行了表征。结果表明, 所制备电催化剂中金属元素的比例接近于前驱体溶液中金属离子浓度之比; 相比 Pd/rGO 和 Co/rGO 催化剂, $\text{Pd}_x\text{Co}_y/\text{rGO}$ 二元催化剂的粒径较小, 且颗粒粒径分布均匀; 在 0.5 mol/L 硫酸电解液中研究了催化剂对甲酸的电催化性能, 发现在所有催化剂中, $\text{Pd}_1\text{Co}_3/\text{rGO}$ 具有最大的电化学活性面积, 对甲酸电氧化具有最高的活性和最好的稳定性, 证明所制备的 $\text{Pd}_1\text{Co}_3/\text{rGO}$ 纳米复合催化剂在直接甲酸燃料电池中具有潜在的应用价值。

关键词: 催化剂载体; 电沉积; 电催化; 燃料电池; 石墨烯

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3893-06

直接液体燃料电池 (DLFC) 具有运行温度低、质量轻、体积小、结构简单、比能量密度高等优点, 在便携式电子设备、移动电源和电动汽车等领域具有广阔的应用前景^[1,2]。目前最具有商业化前景的 DLFC 包括直接甲醇燃料电池 (DMFC) 和直接甲酸燃料电池 (DFAFC)。与 DMFC 相比较, DFAFC 具有更高的能量密度和开路电位、无毒、不易燃、对质子交换膜透过率低等优点, 因而更加受到人们的青睐^[3,4]。

近年来用 Pd 作 DFAFC 阴极催化剂的研究引起了广泛兴趣。而在 Pd 基催化剂的基础上, 通过掺杂第二种金属制备出的 Pd 基双金属催化剂, 其电催化活性显著提高, 如 PdSn ^[5], PdNi ^[6], PdCu ^[7] 等。载体作为支撑材料将金属纳米粒子固定, 并将其均匀分开, 避免金属粒子发生团聚而失效。载体与金属纳米粒子之间相互作用, 改变催化剂表面的电子状态, 产生协同效应, 因此选择正确的催化剂载体, 有助于提高催化剂的电催化活性。石墨烯 (rGO) 是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜, 只有一个碳原子厚度的二维材料^[8-11]。Awasthi 等^[12]通过微波辅助聚合物还原的两步法制备了 PdRu/rGO 纳米合金催化剂, 并在相同条件下分别将 Pd 负载在 rGO 和多壁碳纳米管 (MWCNTs) 上, 研究结果发现 Pd 纳米颗粒高度集中在 MWCNTs 表面的某些区域, 甚至导

致团聚, 而在 rGO 载体上由于其二维结构使得催化剂纳米粒子的分散性大大改善。本研究采用两步电沉积法制备出了不同比例 (Pd:Co) 的 $\text{Pd}_x\text{Co}_y/\text{rGO}$ 纳米复合催化剂。对所制备催化剂的结构和微观形貌进行了详细表征, 通过循环伏安、计时电流等电化学测试方法研究了在酸性环境下不同 $\text{Pd}_x\text{Co}_y/\text{rGO}$ 纳米复合催化剂对甲酸的电催化性能。

1 实 验

本实验使用的材料有天然石墨片, 高锰酸钾, 氯化钡 (PbCl_2), 氯化钴 (CoCl_2), 乙醇, 氢氧化钾 (KOH), 磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 和氨水。

氧化石墨烯 (GO) 由天然石墨通过改进的 Hummers 方法制备^[13]。详细的过程参照 Lu 等人的工作^[14,15]。将 GO 粉末加入到 0.067 mol/L 的 PBS ($\text{pH}=9.18$) 中超声震荡, 形成 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的胶体作为电镀液。然后利用循环伏安法以玻碳电极 (GCE, 工作面积为 0.1256 cm^2) 作为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 铂片电极作为对电极进行电沉积, 沉积得到 rGO/GCE 。循环伏安的扫描电压范围为 $-1.5\sim 0.6 \text{ V}$, 以 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率扫描 10 周。

分别按照 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pd}^{2+}$, $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pd}^{2+}+1.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$, $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pd}^{2+}+5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$, 5

收稿日期: 2018-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51504133, 51774177); 辽宁省自然科学基金指导计划 (20170540468); 辽宁省“百千万人才工程”项目 (2017-104); 辽宁科技大学研究生教育改革与科技创新创业项目 (LKDYC201712); 辽宁科技大学创新团队项目 (2016TD05)

作者简介: 张晓伟, 男, 1993 年生, 硕士, 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051, E-mail: 527997302@qq.com

mmol·L⁻¹ Pd²⁺+15 mmol·L⁻¹ Co²⁺和 5 mmol·L⁻¹ Co²⁺配置镀液,即保持 Pd²⁺:Co²⁺摩尔比分别为 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1。然后利用循环伏安法以 rGO/GCE 作为工作电极, SCE 作为参比电极, 铂片电极作为对电极进行电沉积试验。制备 Pd/GCE 催化剂的镀液为 5 mmol·L⁻¹ 的 PdCl₂ 溶液, 工作电极为空白的 GCE, 参比电极为 SCE, 对电极为铂片。所有循环伏安的扫描电压范围为-0.9~0.9 V, 以 100 mV·s⁻¹ 的扫描速率扫描 20 周。

利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JEOL JSM-6340F) 和傅里叶红外光谱 (FTIR, Cary 630) 表征 rGO/GCE 和 Pd_xCo_y/rGO 电催化剂的微观形貌、结构和粒度分布; 利用 X-射线能谱 (EDS, Oxford, UK) 表征电催化剂的组成; 用电化学工作站 (Autolab PGSTAT302N) 对催化剂的甲酸电催化性能进行测试表征。

2 结果与讨论

2.1 电沉积制备 rGO/GCE 的循环伏安曲线

图 1a 是采用循环伏安法在空白 GCE 表面沉积 rGO 的曲线, 沉积电压范围: -1.5~0.6 V。从图中可以看到电压大约在-1.0 V 时, 出现了 1 个阴极峰, 即石墨烯的沉积峰。说明 GO 已经被还原为 rGO, 并被成功地沉积到 GCE 表面。在-0.5 和-0.25 V 处出现的阴极峰代表未被还原的含氧基团峰, 说明此方法制备的石墨烯并没有被完全还原^[11]。图 1b 是 rGO/GCE 的 FESEM 照片, 可以明显看出石墨烯典型的二维层状结构, 褶皱片

状的形貌, 可用于金属纳米颗粒电沉积的基底^[10,16]。

2.2 Pd_xCo_y/rGO 纳米复合催化剂的结构及形貌

图 2a 是在空白 GCE 表面沉积了一层 Pd 纳米粒子, 可以看到颗粒基本为球形, 但是颗粒间出现了较

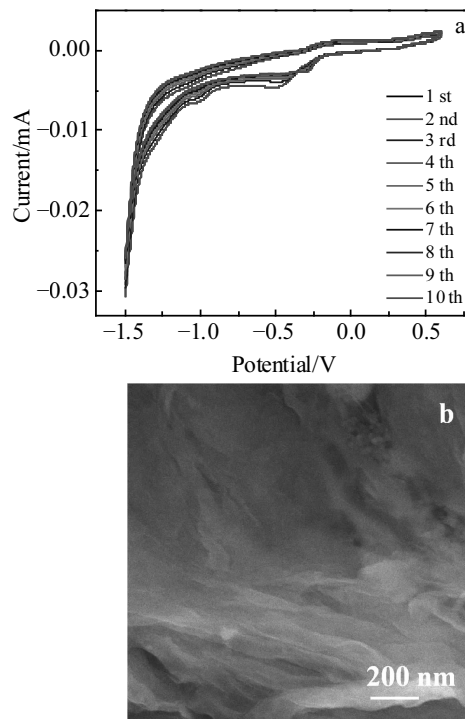


图 1 电沉积 rGO 的循环伏安曲线及 rGO/GCE 的 FESEM 照片
Fig.1 CV curves for electrodepositing rGO on GCE (a) and FESEM image of rGO/GCE (b)

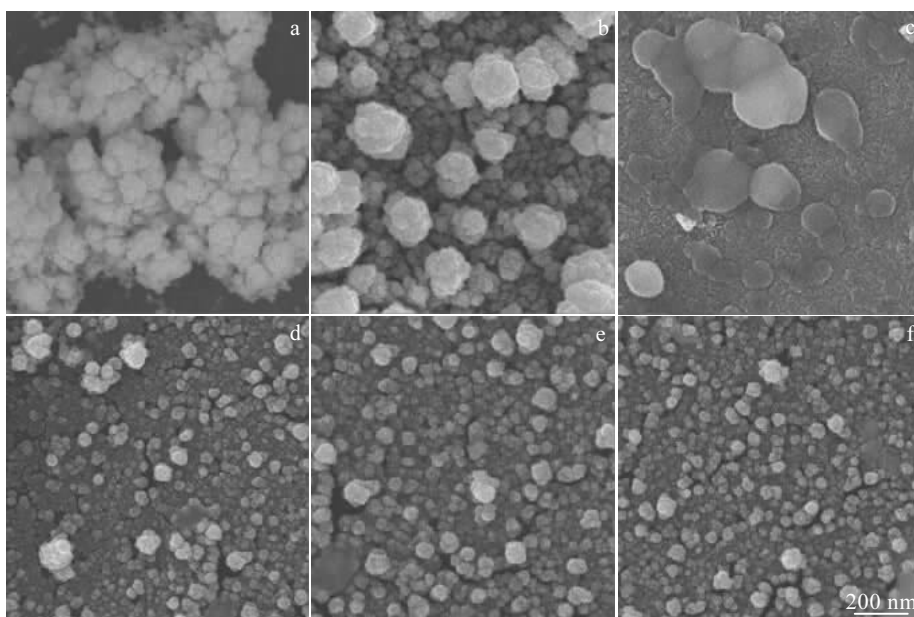


图 2 不同比例催化剂的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM images of electrocatalysts of different ratios: (a) Pd/GCE, (b) Pd/rGO, (c) Co/rGO, (d) Pd₃Co₁/rGO, (e) Pd₁Co₁/rGO, and (f) Pd₁Co₃/rGO

为严重的团聚现象。图 2b 是在 rGO/GCE 表面沉积的 Pd 纳米粒子形貌, 可以明显看到 Pd 纳米颗粒间的团聚问题减轻, 这主要应归功于石墨烯片层较大的比表面积, 以及石墨烯的 π 电子体系对金属离子的锚定作用, 可以有效抑制 Pd 金属粒子在电沉积过程中的团聚问题^[17,18]。图 2c 是 Co/rGO 催化剂的扫描电镜照片, 可见 Co 金属颗粒粒径较大, 且大部分呈薄膜状分布。图 2d, 2e, 2f 分别是 Pd 与 Co 摩尔比为 3:1、1:1 和 1:3 时电沉积得到不同催化剂的 FESEM 图。对比一元催化剂 Pd/rGO, 可以看到二元催化剂金属颗粒的粒径

变小, 粒径分布变得均匀, 团聚问题明显减弱。

图 3a, 3b, 3c 和 3d 分别是 Pd/rGO、Pd₃Co₁/rGO、Pd₁Co₁/rGO 和 Pd₁Co₃/rGO 的粒径分布图。可以看出, Pd/rGO 样品中的金属颗粒粒径分布比较分散, 主要在分布在 30~80 nm。二元催化剂 Pd₃Co₁/rGO 和 Pd₁Co₁/rGO 的金属颗粒粒径分布相似, 主要集中在 40~50 nm 之间, Pd₁Co₃/rGO 的金属颗粒粒径较小, 主要分布在 30~45 nm 之间。可见, 随着 Co 元素的引入, 二元催化剂金属颗粒粒径明显变小, 分布要比一元催化剂金属颗粒粒径分布集中。

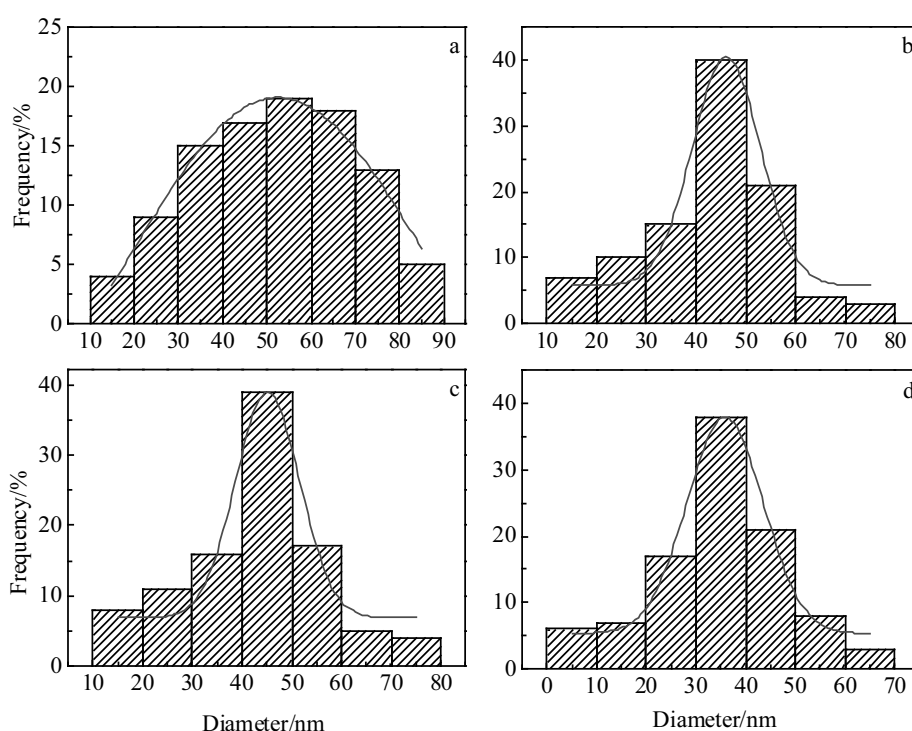


图 3 不同比例催化剂的粒径分布图

Fig.3 Histograms of size distribution of electrocatalysts of different ratios: (a) Pd/rGO, (b) Pd₃Co₁/rGO, (c) Pd₁Co₁/rGO, and (d) Pd₁Co₃/rGO

图 4 为 Pd/rGO、Pd₃Co₁/rGO、Pd₁Co₁/rGO、Pd₁Co₃/rGO 和 Co/rGO 催化剂的 EDS 测试结果, 从图中可以明显看到 Pd/rGO 和 Co/rGO 均显示出各自的 Pd、Co 特征峰, 而 Pd₃Co₁/rGO、Pd₁Co₁/rGO、Pd₁Co₃/rGO 催化剂的 EDS 能谱中既具有 Pd 特征峰, 也有 Co 的特征峰。

表 1 显示了所制备的催化剂中金属元素含量的测试结果。从表中可以看出 Pd、Co 的元素含量与所配电镀液中 Pd:Co 的比例 (1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1) 基本一致, 说明本实验采用的电沉积过程可以有效制备不同比例的金屬催化剂。

图 5 是 GO、rGO、Pd/rGO、Pd₁Co₁/rGO 和 Co/rGO

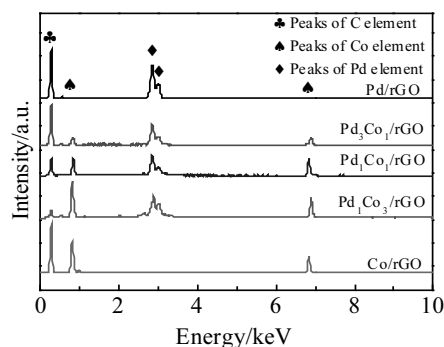


图 4 不同比例催化剂的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectra of electrocatalysts of different ratios

表 1 不同比例催化剂的元素组成

Table 1 Elemental compositions of electrocatalysts of different ratios (mol%)

Sample	Pd	Co
Pd/rGO	100	0
Pd ₃ Co ₁ /rGO	76.85	23.15
Pd ₁ Co ₁ /rGO	52.34	47.66
Pd ₁ Co ₃ /rGO	26.58	73.42
Co/rGO	0	100

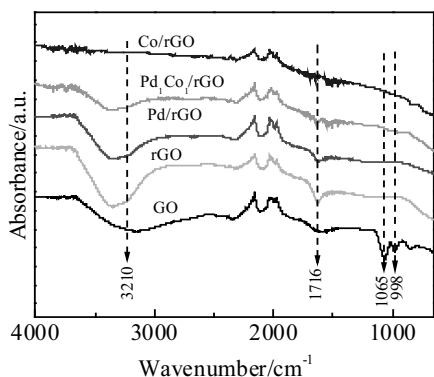


图 5 不同比例催化剂的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of electrocatalysts of different ratios

的 FTIR 测试结果。Pd₃Co₁/rGO、Pd₁Co₁/rGO、Pd₁Co₃/rGO 3 个试样的 FTIR 测试结果基本一致，所以图 5 中只显示了 Pd₁Co₁/rGO 的 FTIR 曲线。在 GO 对应曲线上的 3210、1716、1065 和 998 cm⁻¹ 位置分别是 O-H、C=O、C-OH 和 C-O-C 的伸缩振动吸收峰；在 rGO 的 1065 和 998 cm⁻¹ 位置没有出现 C-OH 和 C-O-C 的伸缩振动吸收峰，证明 GO 被还原成了 rGO；然而在含有 rGO 样品的曲线中 1716 cm⁻¹ 位置处仍有较弱的 C=O 伸缩振动吸收峰，表明本实验电沉积还原 GO 不是十分彻底^[11]。

2.3 不同比例 Pd_xCo_y/rGO 电催化性能研究

从图 6 中可以看出，电位从负向正扫描时，依次出现氢脱附峰（-0.24~0 V）、双电层区（0~0.4 V）、氧化中间产物的氧化峰（0.4~0.8 V）；当电位开始从正向负扫描时，又依次出现了氧化中间产物的还原峰（0.8~0.4 V）、双电层区（0.4~0 V）以及氢的吸附峰（0~-0.24 V）。随着 Co 元素的加入，催化剂的电化学活性面积（ECSA）显著增大。当 Pd 与 Co 摩尔比为 1:3 时，Pd₁Co₃/rGO 催化剂具有最大的 ECSA。

图 7 是不同催化剂对甲酸电催化的 CV 曲线。表 2 中列出了不同催化剂氧化甲酸时电化学参数，分别是：起峰电位（E_s），峰电位（E_p），峰电流（j_p）。从图 7 中可以看出，Co/rGO 对甲酸几乎没有电催化活性；Pd/rGO 对甲酸有一定的氧化能力，但是 j_p 较低。

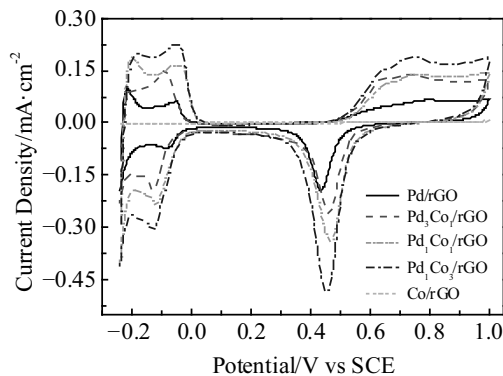


图 6 不同比例催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of electrocatalysts of different ratios in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

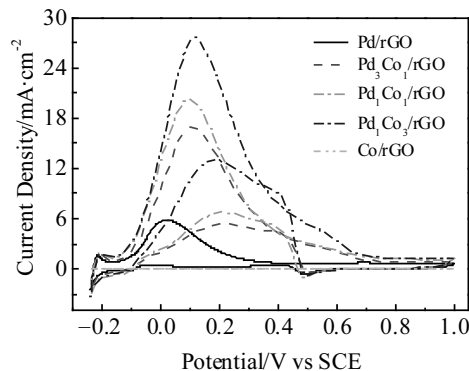


图 7 不同比例催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH 溶液中对甲酸电催化的 CV 曲线

Fig.7 CV curves of electrocatalysts of different ratios in 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH solution

表 2 不同比例催化剂对甲酸氧化的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of electrocatalysts of different ratios for formic electrooxidation in acid medium

Sample	E _s /V	E _p /V	j _p /mA·cm ⁻²
Pd/rGO	-0.16	0.01	5.82
Pd ₃ Co ₁ /rGO	-0.16	0.09	16.91
Pd ₁ Co ₁ /rGO	0.17	0.09	20.30
Pd ₁ Co ₃ /rGO	-0.18	0.10	27.74
Co/rGO	-	-	-

引入 Co 元素后，j_p 显著增加，催化剂对甲酸的氧化能力逐渐增强。这是因为随着 Co 加入，二元催化剂中的金属颗粒粒径逐渐减小，且分布均匀，从而具有相对较大的比表面积，在对甲酸催化氧化的过程中提供

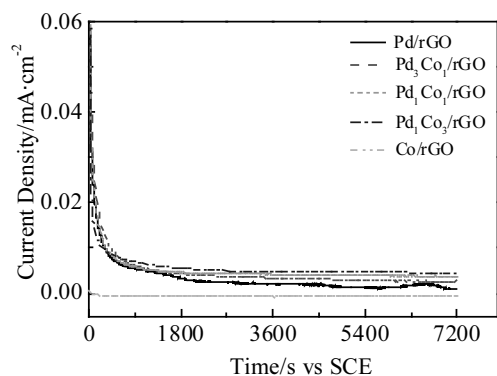


图 8 不同比例催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH 溶液中氧化甲酸的 CA 曲线

Fig.8 CA curves of electrocatalysts of different ratios in 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH solution

了更多的活性位点。所以二元催化剂具有比单元催化剂更高的催化活性。随着 Co 含量的增加, 当 Pd 与 Co 摩尔比为 1:3 时, Pd₁Co₃/rGO 具有最高的 j_p , 为 27.74 mA·cm⁻²。并且 Pd₁Co₃/rGO 的 E_s 最负, 说明在相同电势下最先氧化甲酸, 这主要归功于 Pd、Co 元素之间的协同催化效应^[19,20], 即 Co 的存在可以显著降低 CO_{ads} 对 Pd 的吸附能力, 有效去除吸附在 Pd 表面的 CO_{ads}, 提高 Pd 对甲酸的电催化活性^[21-23]。

从图 8 中可以看出, 在扫描开始时电流密度下降比较快, 主要是由于 Pd 表面的活性位点被含碳中间产物、尤其是 CO 所覆盖, 从而阻碍对甲酸的后续催化反应过程。在约 1800 s 时, Pd₃Co₁/rGO、Pd₁Co₁/rGO、Pd₁Co₃/rGO 3 种催化剂的电流密度趋于稳定, 这主要应归功于 Pd 与 Co 之间的协同效应。随着 Co 引入量的增大, 促进了 Pd 金属表面 CO_{ads} 的脱除, 释放出更多活性位点, 从而提高了二元催化剂对甲酸的电催化稳定性。

3 结 论

1) 通过循环伏安法依次把 rGO、Pd 和 Co 纳米粒子沉积到玻碳电极表面, 制备出了不同 Pd:Co 比例的 Pd_xCo_y/rGO 纳米复合催化剂。

2) 当以石墨烯作为载体时, 催化剂粒子的团聚现象减轻; 二元催化剂的金属颗粒粒径明显小于一元催化剂, 且粒径分布较为均匀。

3) Co/rGO 对甲酸几乎没有电催化活性; 对比 Pd/rGO 一元催化剂, Pd_xCo_y/rGO 二元催化剂具有较高的 ECSA, 对甲酸电催化表现出优异的催化活性和较好的稳定性。在二元催化剂中, Pd₁Co₃/rGO 对甲酸具有最

好的电催化活性和稳定性, 有望应用于直接甲酸燃料电池中。

参考文献 References

- [1] Hu S Z, Munoz F, Noborikawa J *et al.* *Applied Catalysis B Environmental*[J], 2016, 180: 758
- [2] Guo Ruihua(郭瑞华), Zhang Jieyu(张捷宇), Zhou Guozhi(周国治) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 383
- [3] Shi Meiqin, Zhang Wentian, Li Yingying *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2016, 37(11): 1851
- [4] Qian Yang(钱 阳), Xu Jiang(徐 江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1033
- [5] Kim J, Momma T, Osaka T. *Journal of Power Sources*[J], 2009, 189(2): 999
- [6] Yi Q F, Sun L Z, Liu X P *et al.* *Fuel*[J], 2013, 111: 88
- [7] Duan D H, You X, Liang J W *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 176: 1126
- [8] Li Cuixia(李翠霞), Zeng Pengfei(曾鹏飞), Yang Zhizhong(杨志忠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 543
- [9] Hsieh C T, Wei J M, Lin J S *et al.* *Catalysis Communications* [J], 2011, 16(1): 220
- [10] Zhang M M, Yan Z X, Li Y *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 161: 48
- [11] Xue Z H, Yin B, Li M Q *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 192: 512
- [12] Awasthi R, Singh R N. *Carbon*[J], 2013, 51: 282
- [13] Hummers W S, Offeman R E. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1958, 80(6): 1339
- [14] Lu J L, Li Y H, Li S L *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 21 530
- [15] Lu J L, Liu W S, Ling H *et al.* *RSC Advances*[J], 2012, 2(28): 10 537
- [16] Chen L Y, Tang Y H, Wang K *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13(2): 133
- [17] Ji H Q, Li M G, Wang Y L *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2012, 24: 17
- [18] Asnavandi M, Suryanto B H R, Zhao C. *RSC Advances*[J], 2015, 5: 74 017
- [19] Tarrús X, Montiel M, Vallés E *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(12): 6705
- [20] Erikson H, Sarapuu A, Kozlova J *et al.* *Electrocatalysis*[J], 2015, 6(1): 77
- [21] Serrà A, Gómez E, Golosovsky I V *et al.* *Journal of Materials*

Chemistry A[J], 2016, 4(20): 7805

[23] Park E D, Lee D, Lee H C. *Catalysis Today*[J], 2009, 139(4):

[22] Lu J L, Li Z H, Jiang S P *et al. Journal of Power Sources*[J],
2012, 202: 56

280

Pd_xCo_y/rGO Nanocomposite Electrocatalysts Synthesized by Electrodeposition for Formic Electrooxidation in Acid Medium

Zhang Xiaowei, Lu Jinlin, Li Jidong, Wang Yiyong, Kang Shumei, Han Lu
(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Pd_xCo_y/rGO nanocomposite catalysts with different Pd:Co ratios were prepared by electrodeposition. The structure and morphology of the prepared catalysts were characterized by field emission scanning electron microscope, X-ray energy dispersive spectroscopy and Fourier transform infrared. The results indicate that the compositions of the as-synthesized electrocatalysts are close to the metal ion concentration ratios in the precursors. The metal particle sizes of the Pd_xCo_y/rGO binary electrocatalysts are smaller than those of Pd/rGO and Co/rGO monometallic electrocatalysts. The size distributions of the Pd_xCo_y/rGO binary electrocatalysts are more even in comparison with those of the Pd/rGO and Co/rGO monometallic electrocatalysts. The Pd₁Co₃/rGO nanocomposite catalyst exhibits the largest electrochemical active surface area in 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte, and shows the highest electrocatalytic activity and the best stability for formic acid electrooxidation. The results indicate that the as prepared Pd₁Co₃/rGO nanocomposite catalyst by electrodeposition is very promising for application in direct formic acid fuel cell.

Key words: catalyst support; electrodeposition; electrocatalysis; fuel cell; graphene

Corresponding author: Han Lu, Ph. D., Lecturer, School of Material and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5928221, E-mail: hanlu_star@163.com