

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200729

Http://electrochem.xmu.edu.cn

金属钯插层类水滑石的制备及其电催化乙醇的性能研究

胡守训, 李亮*, 杨俊豪, 李刘强, 靳志豪

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 高性能的电催化剂对直接燃料电池的商业化应用有着至关重要的作用, 目前的阳极材料还存在活性低、易中毒、成本高等问题。本研究以层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)为载体通过浸渍法制备了新型纳米钯(Pd)催化剂, 并通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、电感耦合等离子体质谱仪、能谱仪、透射电子显微镜、循环伏安法测试、计时电流测试和电化学阻抗等方法对催化剂的结构和电催化性能进行了研究。结果表明, 新制备的 Pd/Mg-Al-LDHs 仍然保持着 LDHs 的层状结构, 循环伏安测试表明在碱性条件下, Pd/Mg-Al-LDHs 比 Pd/C 有更好的电催化乙醇活性和抗中间产物中毒性能, 且乙醇浓度、扫描速率和温度等因素对峰电流有着直接影响。计时电流测试表明在电催化乙醇的过程中 Pd/Mg-Al-LDHs 比 Pd/C 拥有更高的电催化活性和稳定性。电化学阻抗测试表明, Pd 插层可显著改善 Mg-Al-LDHs 的导电性, 并降低电催化过程中电荷转移阻力。

关键词: 金属钯; 电催化; 阳极催化剂; 层状双氢氧化物; 直接乙醇燃料电池

1 引言

能源问题始终是制约人类社会发展的因素之一, 以化石能源为主的能源结构带来了严重的环境问题, 新型能源的开发成为了当前所需解决的关键问题。直接醇类燃料电池(direct alcohol fuel cells, DAFCs)以其能量密度高、携带方便以及转化效率高等优点受到了国内外的广泛关注。直接乙醇燃料电池(direct ethanol fuel cells, DEFCs)^[1]与直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cells, DMFCs)相比, 所采用乙醇具有能量密度更高、无毒、分子结构大且 Nafion 膜透过率低等优点^[2]。然而, 阳极催化剂问题始终是阻碍 DEFCs 能够进一步发展的关键因素, 金属 Pt 和 Pt 基催化剂有着较为不错的催化效果, 但始终面临着昂贵的成本和催化剂中间产物中毒的问题^[3]。

金属 Pd 在地球中的含量是金属 Pt 的 6 倍, 并且目前的研究中发现对电化学催化乙醇表现出了很高的催化活性^[4]。在 Pd 基催化剂中引入其他金属形成的多元金属催化剂如 PdNb^[5]、PdCu^[6]、PdRuCu^[7]、PdNi^[8]、PdAuP^[9]、PdAg^[10]、PdSn^[11]等能够有效提高催化剂的催化活性和抗中毒的耐久性。此外, 有研究表明多种载体均能够有效地提高金属催化剂的分散性, 从而使其催化活性提高, 如 PdNiP/C^[12]、Pt-Ru/f-MWCNT^[3]、PdSn-SnO₂^[13]等。尽管对阳极催化剂的研究很多, 到目前为止仍然没有发现一种催化活性高、成本低且抗中毒性能优良的催化剂。本文利用层状双金属氢氧化物(layered bimetallic hydroxides, LDHs)为载体, 利用 LDHs 的层板之间阴离子的可交换性将金属 Pd 插层在 LDHs 中^[14], 研究该催化剂的电催化乙醇性能, 为 DEFCs 的阳

引用格式: Hu S X, Li L, Yang J H, Li L Q, Jin Z H. Preparations and electrocatalytic ethanol properties of palladium intercalated hydroxalcite. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 100-107.

极催化剂改良提供了新的思路。

2 实验

2.1 试剂与仪器

碳酸根型镁铝水滑石(Mg-Al-LDHs, 商业型)购于博美飞科;四氯钯酸钠(Na_2PdCl_4 , 98%)购于阿拉丁生化科技股份有限公司;杜邦 Nafion 溶液 D520(5%)购于燃料电池材料有限公司;10%商业钯碳(10% Commercial Pd/C)购于上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钾(KOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、乙炔黑等均为分析纯,购于国药化学试剂有限公司。实验用水均为去离子水。

本研究采用德国 Bruke D8 Advance X 射线衍射仪分析催化剂的晶体结构,采用德国蔡司公司生产的 Zeiss Sigma500 型高分辨率场发射扫描电子显微镜对样品进行测试,采用美国珀金埃尔默生产的 NexIon 300X 仪器对样品中的金属 Pd 进行定量分析,采用美国伊达克斯公司的 GENESIS XM 型色谱仪对样品进行元素分析,采用 FEI 的场发射透射电子显微镜对样品进行测试。电化学工作站(CHII660E, 上海辰华仪器有限公司)、恒温磁力搅拌水浴锅(DF-101S 型, 上海力辰科技有限公司)、电子天平(PL203 型, 梅特勒-托利多公司)、超声波清洗仪(YM-100S3 型, 深圳方奥微电子有限公司)、真空干燥箱(BPZ-6033 型, 上海一恒仪器科技有限公司)、双盐桥饱和甘汞电极(饱和 KCl 型, 上海辰华仪器有限公司)。

2.2 催化剂的制备

配制一定浓度的 Na_2PdCl_4 溶液,并加入 0.5 g 碳酸根型镁铝水滑石(Mg-Al-LDHs),在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温水浴锅中搅拌,直至溶液红棕色褪去,过滤后用去离子水多次洗涤至中性,最终置于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 小时即可得 Pd/Mg-Al-LDHs。

2.3 工作电极的制备

取粒径分别为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末,并将直径为 3 mm 的玻碳电极抛光至镜面光滑,用去离子水超声玻碳电极,室温干燥。称取 5.0 mg Pd/Mg-Al-LDHs 和 2.0 mg 乙炔黑,加入 1 mL 的乙醇和 100 μL Nafion 溶液超声 1 小时得到分散均匀的催化剂溶液。取上述分散溶液 10 μL 均分 5 次滴涂到已干燥的玻碳电极上,并在室温下干燥。在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中,电压为 -1.2 V 恒电位电解 2000 s 即可得到工作电极。

2.4 电化学性能表征

采用 CHI660E 电化学工作站,三电极体系:玻璃电解槽(直径 25 mm,高度 40 mm),工作电极即滴涂有 Pd/Mg-Al-LDHs 催化剂的玻碳电极,参比电极为双盐桥饱和甘汞电极(SCE),对电极为铂丝电极。

3 结果和讨论

3.1 催化剂的物理表征

图 1 为未插层与插层金属 Pd 后的 Mg-Al-LDHs 的 X 射线衍射图。与标准碳酸根型镁铝水滑石(卡片编号:PDF#51-1525)相比,插层后的 Pd/Mg-Al-LDHs 与 Mg-Al-LDHs 在峰的位置并未有大的偏移,说明负载有金属 Pd 的 Pd/Mg-Al-LDHs 在晶体结构上并未有大的改变,仍然保持着典型 Mg-Al-LDHs 的层状晶体结构,但是在插层后 Pd/Mg-Al-LDHs 的峰的强度有减弱,这可能是由水滑石层板之间引入了结半径更大 PdCl_4^{2-} 离子^[15]。Pd/Mg-Al-LDHs 中并未看到金属 Pd 的衍射峰,这是由于插层在水滑石中的金属 Pd 仍然以 PdCl_4^{2-} 的形式存在,并未形成晶体结构。

通过电子扫描显微镜(scanning electron microscope, SEM)对催化剂的形貌和结构进行了表征,图 2(A)、(B)分别是 Mg-Al-LDHs 和 Pd/Mg-Al-LDHs 在 500 nm 尺度下的 SEM 图像。从图 2(A)中 Mg-Al-LDHs 呈现出层状的平板结构,且表面相对比较光滑,没有杂质。图 2(B)为 Pd/Mg-Al-LDHs 的 SEM 图像,图中可见 Pd/Mg-Al-LDHs 仍然保持着较好的层状结构,但是其表面与 Mg-Al-LDHs 相比,其表面更加粗糙,有些蓬松突起,这可能是插

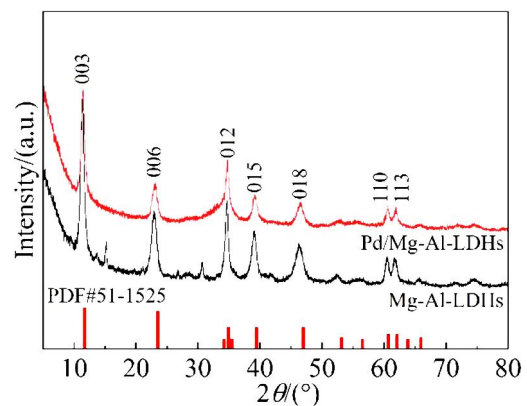


图 1 Pd/Mg-Al-LDHs 和 Mg-Al-LDHs 的 XRD 衍射谱图
Figure 1 XRD patterns of Pd/Mg-Al-LDHs and Mg-Al-LDHs

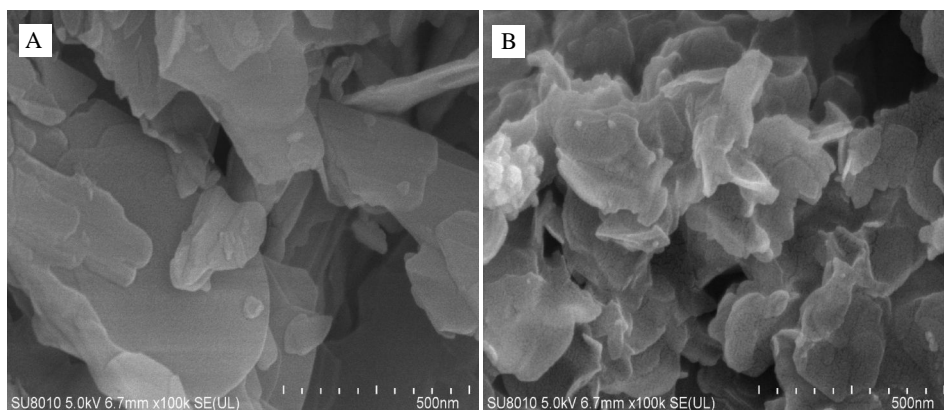


图 2 Mg-Al-LDHs (A)和 Pd/Mg-Al-LDHs (B)的 SEM 图像

Figure 2 SEM images of Mg-Al-LDHs (A) and Pd/Mg-Al-LDHs (B)

层在 Mg-Al-LDHs 上的 PdCl_4^{2-} 。

通过透射电镜对催化剂中的纳米粒子进行成像,用于确定催化剂的粒径大小和分布情况。如下图 3 所示,图 3(A)、3(B)分别是 Mg-Al-LDHs 和 Pd/Mg-Al-LDHs 的透射电镜图像,与 A 图中的单独的 Mg-Al-LDHs 相比,Pd/Mg-Al-LDHs 中均匀分散着粒径大小约为 1~2 nm 的粒子,这可能是通过插层负载在 Mg-Al-LDHs 上的金属 Pd 纳米粒子,且这些粒子均匀地分散在 Mg-Al-LDHs 上。

为了探究元素(主要是 Pd)的组成和分布,通过 EDS 的测试分析结果如图 4 所示,结果表明,Pd/Mg-Al-LDHs 中 $n(\text{Mg}^{2+})$ 与 $n(\text{Al}^{3+})$ 的比值近似为 2:1,其中金属 Pd 的原子百分比为 1.39%,质量百分比为 7.24%。而通过 ICP-MS 的对金属 Pd 的定量测试,结果表明 Pd/Mg-Al-LDHs 中金属 Pd 所占

的质量含量为 7%,这与 EDS 的测试结果相差不大,其中插图展示了金属 Pd 的 EDS 光谱和元素映射,说明金属 Pd 在 Pd/Mg-Al-LDHs 中的分布非常均匀。

3.2 循环伏安性能测试

为了研究催化剂的电化学活性,本研究利用循环伏安法对所制备的材料电学活性面积进行了初步探讨。图 5(A)显示了空白的 Mg-Al-LDHs 和插层了金属 Pd 的 Pd/Mg-Al-LDHs 在 25 ± 2 °C 时,扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线图。由图中可知,在插层后的 Pd/Mg-Al-LDHs 具有更大的电化学活性面积^[6],这可能是由 Mg-Al-LDHs 的层状特殊结构在插入半径更大的 PdCl_4^{2-} 所引起。在循环伏安曲线中可以明显的看到 Pd/Mg-Al-LDHs 在 -0.33 V (vs. SCE)的

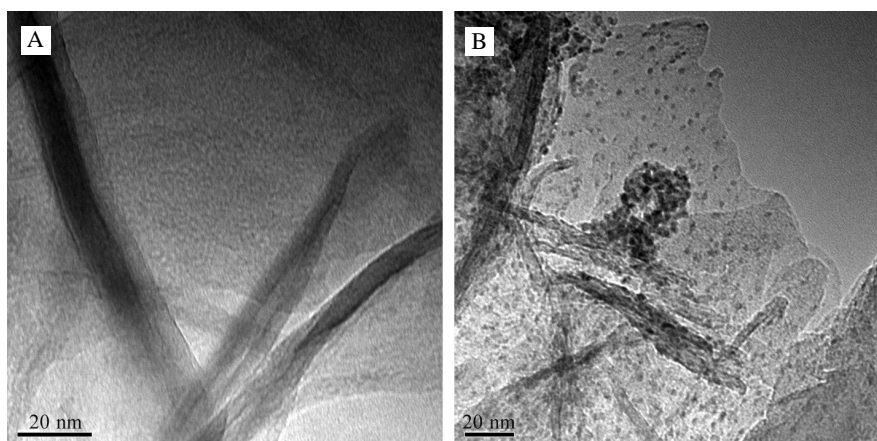


图 3 Mg-Al-LDHs (A)和 Pd/Mg-Al-LDHs (B)的 TEM 图像

Figure 3 TEM images of Mg-Al-LDHs (A) and Pd/Mg-Al-LDHs (B)

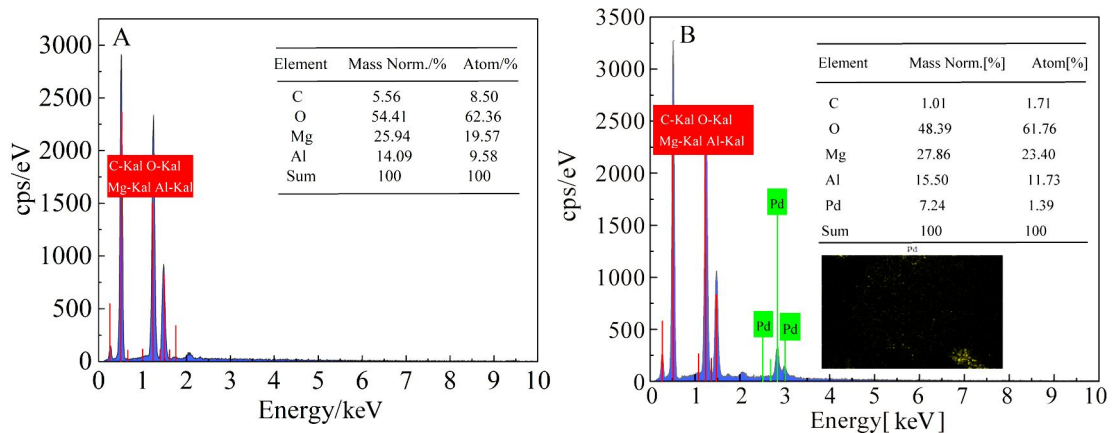


图 4 Mg-Al-LDHs(A)和 Pd/Mg-Al-LDHs(B)的 EDS 图及对应元素成分(插表),图(B)中插图为钯元素分布图。(网络版彩图)
Figure 4 EDS spectra and the corresponding elemental contents (the inserted tables) of Mg-Al-LDHs (A) and Pd/Mg-Al-LDHs (B). The inset in (B) shows Pd mapping image). (color on line)

还原峰,这可能是金属 Pd 在正向扫描过程中产生的氧化态的 Pd^{2+} 在此重新还原为金属 Pd 的还原峰^[17]。

为了研究催化剂对乙醇溶液电催化效果,图 5 (B)为研究了未插层的 Mg-Al-LDHs 和插层了金属 Pd 的 Pd/Mg-Al-LDHs 以及 Pd/C 在 $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中的循环伏安曲线。由图可知 Pd/Mg-Al-LDHs 以及 Pd/C 均有良好的催化效果,而 Mg-Al-LDHs 的空白试验表明 Mg-Al-LDHs 在碱性条件下对乙醇电催化并没有效果, Mg-Al-LDHs 仅仅起着载体的作用,在乙醇氧化过程中起着催化作用的金属 Pd。在正向扫描的过程

中有着明显的峰电流,这是乙醇在催化剂表面的氧化峰,与商业 Pd/C 相比, Pd/Mg-Al-LDHs 有更高的电流密度,这可能是由于 Mg-Al-LDHs 良好的层状结构可以给乙醇提供了更多的活性位点,且 Mg-Al-LDHs 本身具有良好的吸附性,可以更快的将乙醇附着在具有催化活性的金属 Pd 的活性位点上,故 Pd/Mg-Al-LDHs 具有更好的催化活性。通常用正向扫描过程中的峰电流密度 I_f 与反向扫描过程中的峰电流密度 I_b 的比值 I_b/I_f 来评估催化剂抗中毒性能,比值越小代表催化剂抗中毒的性能越强^[18]。由计算可得 Pd/Mg-Al-LDHs 和 Pd/C 的 I_b/I_f 值分别为 0.85 和 1.29,这表明 Pd/Mg-Al-LDHs 比 Pd/C 有更好的抗 CO 中毒能力。

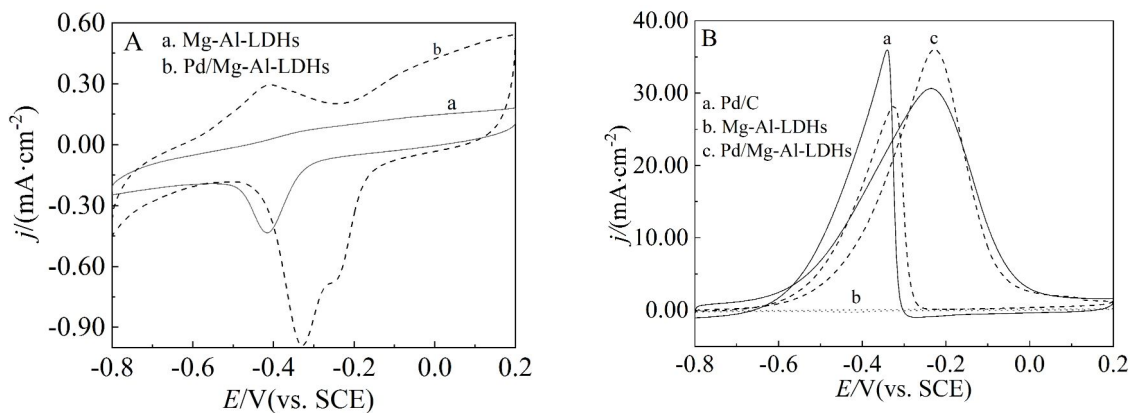


图 5 (A) Mg-Al-LDHs 和 Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中的循环伏安曲线图;(B) Mg-Al-LDHs, Pd/Mg-Al-LDHs 和 Pd/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中的循环伏安曲线图。

Figure 5 Cyclic voltammograms of (A) Mg-Al-LDHs and Pd/Mg-Al-LDHs in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$, and (B) Mg-Al-LDHs, Pd/Mg-Al-LDHs and Pd/C in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethanol.

为了进一步探究 Pd/Mg-Al-LDHs 催化剂的催化性能, 研究探讨了温度 25 ± 2 °C、扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下, 不同乙醇浓度对电催化过程的影响。图 6(A)展示了 Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 和不同浓度乙醇 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的循环伏安曲线图, 峰电流密度与乙醇浓度的关系如图 6(B)所示。由图可知, 随着乙醇浓度的增大, 电化学氧化过程中的峰值电流密度也随之增大, 这可能是由于较高的乙醇浓度能够占据催化剂上更多的活性位点, 并抑制催化剂对某些中间产物的吸附^[19]。Pd/Mg-Al-LDHs 催化剂在电催化乙醇中表现出较高的催化剂容量, 而且催化剂表面的乙醇浓度控制着乙醇的氧化过程^[20]。而且, 随着乙醇浓度从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大

至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇氧化过程中的峰值电位 (E_p) 向正向平移了 86 mV , 细微的峰电位 (E_p) 的移动和较小的 I_p/I_r 比值说明该催化剂有较好的抗中毒能力^[19]。

图 7(A)为 25 ± 2 °C 时, Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线图, 显而易见的是乙醇氧化的峰电流密度随着扫描速率的增大而增大, 且正向扫描过程中的峰值电流密度与扫描速率的平方根成线性关系, 其相关系数为 0.969 , 这表明乙醇在 Pd/Mg-Al-LDHs 上的氧化过程是受扩散控制的。图 7(B)为峰电位 (E_p) 与扫描速率的对数的线性关系, 其中相关系数为 0.984 , 说明乙醇在 Pd/Mg-Al-LDHs 表面的氧化是不可逆的^[21]。

图 8 为 Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH +

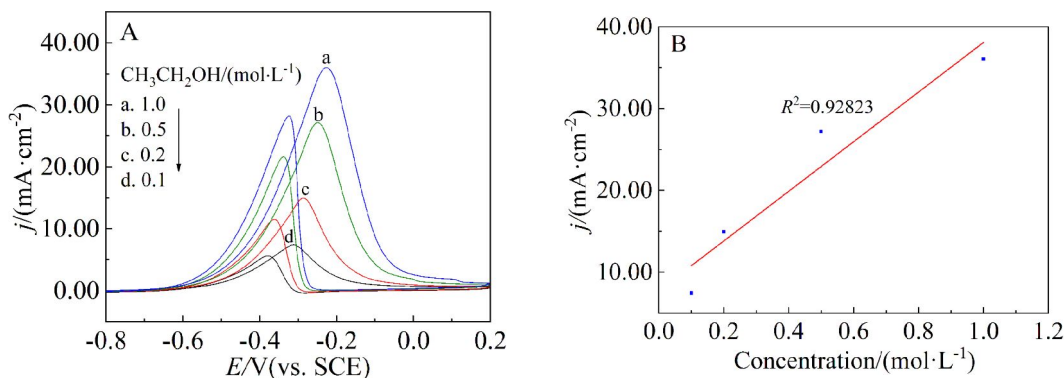


图 6 (A) Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 和不同乙醇溶液中的循环伏安曲线图。(B) 峰值电流密度与乙醇浓度的关系图。(网络版彩图)

Figure 6 (A) Cyclic voltammograms of Pd/Mg-Al-LDHs in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH containing different ethanol concentrations. (B) The relationship between peak current density and ethanol concentration. (color on line)

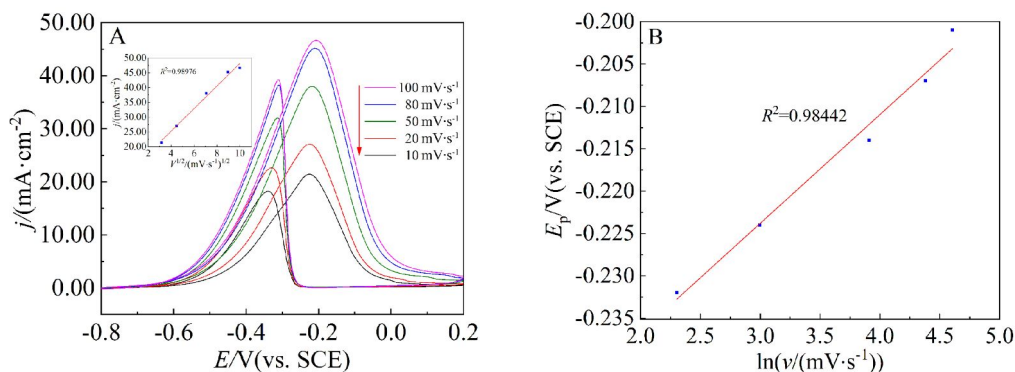


图 7 (A) Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线图, 插图: 峰值电流密度与扫描速率平方根的关系图。(B) 峰值电位 (E_p) 与扫描速率的对数的关系图。(网络版彩图)

Figure 7 (A) Cyclic voltammograms of Pd/Mg-Al-LDHs in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethanol at different scanning second rates. Inset: relationship between peak current density and square root of scanning rate. (B) Diagram of peak potential (E_p) and logarithmic scan rate. (color on line)

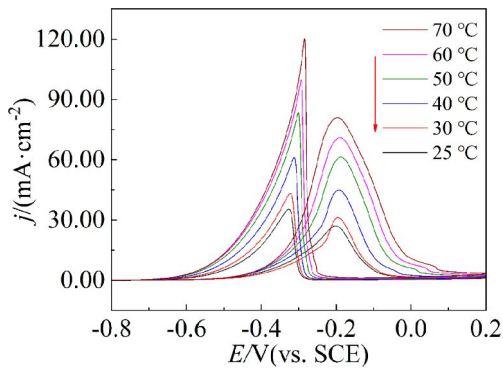


图 8 Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中不同温度下的循环伏安曲线图。(网络版彩图)

Figure 8 Cyclic voltammograms of Pd/Mg-Al-LDHs at different temperatures in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol. (color on line)

$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中不同温度下的循环伏安曲线图,扫描速率均为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。当温度由 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中,乙醇氧化过程中的正向峰值电流密度 I_f 与反向扫描过程中的峰值电流密度 I_b 均增大,说明高的温度下更加有利于乙醇的氧化,而 I_b/I_f 的的比值逐渐增大,说明催化剂的抗中毒的性能下降,这可能是由于高温下,正向扫描过程产生的大量中间产物吸附在催化剂表面难以解吸引起的。

3.3 催化剂的稳定性测试

催化剂的稳定性也是评估催化剂实用性的重要参考指标之一,为了探究催化剂在电催化乙醇过程中的稳定性,本文采用了计时电流法对催化剂的稳定性进行了研究。图 9 所示为 $25\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Pd/Mg-Al-LDHs 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中电压为 -0.25 V (vs. SCE)的时间-电流曲线,其中以商业 Pd/C 作为对比,在 $0 \sim 1000 \text{ s}$, Pd/C 和 Pd/Mg-Al-LDHs 的电流密度均下降较快,在 1000 s 以后电流密度趋向于稳定这可能是由乙醇在氧化初期产生的中间产物在催化剂表面的吸附和积累引起^[22],在 2000 s 时, Pd/C 和 Pd/Mg-Al-LDHs 的电流密度分别为 $0.264 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $3.2239 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Pd/Mg-Al-LDHs 在 2000 s 的温度电流密度是 Pd/C 的 12 倍,且在电流变化的过程中, Pd/Mg-Al-LDHs 的电流密度始终比 Pd/C 的大,这表明 Pd/Mg-Al-LDHs 具有更好的催化活性和稳定性。

3.4 电化学交流阻抗分析

电化学阻抗 (electrochemical impedance spec-

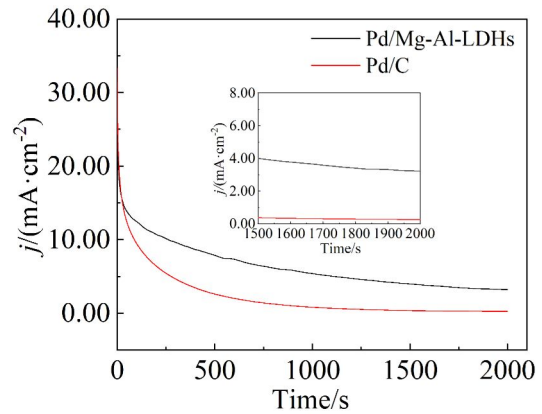


图 9 Pd/Mg-Al-LDHs 和 Pd/C 在 -0.25 V 处在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中的计时电流曲线。

Figure 9 Chronoamperometric curves of Pd/Mg-Al-LDHs and Pd/C at -0.25 V in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol (the inset: Current density-time plots in the time region of $1500 \sim 2000 \text{ s}$).

troscopy, EIS) 是研究乙醇电化学氧化过程中动力学的一种有效方法, Nyquist 图高频区的半圆直径的大小代表着电荷在催化剂表面转移的阻力,半圆的直径越小电荷在催化剂表面转移阻力越小^[23]。在体系温度 $25\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 、测试电位 -0.25 V 、频率 $0.01 \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 、交流振幅 5 mV 条件下, Mg-Al-LDHs、Pd/Mg-Al-LDHs 和 Pd/C 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中的电化学阻抗图谱如图 10 所示,通过软件拟合得到的电荷转移电阻分别为 $5922.35 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $41.251 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $58.8 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, Pd/Mg-

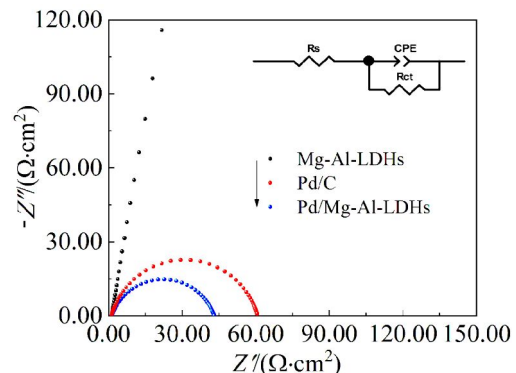


图 10 Mg-Al-LDHs、Pd/Mg-Al-LDHs 和 Pd/C 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇溶液中在 -0.25 V 的电化学阻抗图谱,插图:工作电极等效电路图。

Figure 10 Electrochemical impedance spectra of Mg-Al-LDHs, Pd/Mg-Al-LDHs and Pd/C at -0.25 V in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH + $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol. Inset: equivalent circuit.

Al-LDHs 与 10% 的商业 Pd/C 相比, 电荷转移阻力更小, 电荷转移速率更高, 这与上文中 Pd/Mg-Al-LDHs 与 Pd/C 的循环伏安曲线的对比得到的结果是一致的, 这证明本研究所制备的 Pd/Mg-Al-LDHs 比当前商用的 Pd/C 拥有更高的电催化乙醇活性。

4 结 论

本文制备了新型的纳米 Pd/Mg-Al-LDHs 催化剂, 并通过 X 射线衍射仪分析, 循环伏安法, 计时电流法和电化学阻抗法研究了其在碱性条件下电化学催化乙醇的性能, 主要结论如下: (1) 新制备的材料仍然保持着 LDHs 的典型层状晶体结构, 且金属 Pd 的插层, 催化剂表现出了更大的电化学活性面积。(2) Pd/Mg-Al-LDHs 的峰电流密度是商业 Pd/C 的 1.3 倍, 且 Pd/Mg-Al-LDHs 具有更好的抗中毒性能。峰电流密度与乙醇浓度呈正相关, 与扫描速率的平方根成线性关系。峰值电位 (E_p) 与扫描速率的对数呈线性关系, 说明乙醇在 Pd/Mg-Al-LDHs 表面的氧化是受扩散控制的且不可逆。温度越高催化剂的活性越好, 但是抗中毒能力下降。(3) 计时电流测试结果表明, 在 0 ~ 2000 s 的过程中 Pd/Mg-Al-LDHs 的电流密度均高于商业 Pd/C 电极, 且 2000 s 时的电流密度是 Pd/C 的 12 倍, 证明 Pd/Mg-Al-LDHs 相比 Pd/C 有着更好的催化活性和抗中毒能力。(4) Pd/Mg-Al-LDHs 的电荷转移阻力为 $41.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Pd/C 的电荷转移阻力为 $58.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 因此 Pd/Mg-Al-LDHs 拥有更好的电荷转移能力。

参考文献 (Reference):

- [1] Kamarudin M Z F, Kamarudin S K, Masdar M S, Daud W R W. Review: Direct ethanol fuel cells[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2013, 38(22): 9438-9453.
- [2] Chu Y H, Shul Y G. Alcohol crossover behavior in direct alcohol fuel cells (DAFCs) system[J]. Fuel Cells, 2012, 12(1): 109-115.
- [3] Choudhary A K, Pramanik H. Addition of rhenium (Re) to Pt-Ru/f-MWCNT anode electrocatalysts for enhancement of ethanol electrooxidation in half cell and single direct ethanol fuel cell[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2020, 45(24): 13300-13321.
- [4] Li Z P, Lu H L, Li Q, Zhao X S, Guo P Z. Template synthesis of palladium nanotubes and their electrocatalytic properties[J]. Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 2015, 464(5): 129-133.
- [5] Souza F M, Böhnstedt P, Pinheiro V S, Oliveira L A, Batista B L, Parreira L S, Antunes R A, Santos M C. Niobium increasing the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell[J]. J. Electroanal. Chem., 2020, 858(16): 113824-113832.
- [6] Muneeb O, Estrada J, Tran L, Nguyen K, Flores J, Hu S Z, Fry-Petit A M, Scudiero L, Ha S, Haan J L. Electrochemical oxidation of polyalcohols in alkaline media on palladium catalysts promoted by the addition of copper[J]. Electrochim. Acta, 2016, 218(7): 133-139.
- [7] Zhang R L, Duan J J, Han Z, Feng J J, Huang H, Zhang Q L, Wang A J. One-step aqueous synthesis of hierarchically multi-branched PdRuCu nanoassemblies with highly boosted catalytic activity for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions[J]. Appl. Surf. Sci., 2020, 506(26): 144791-144799.
- [8] Chowdhury S R, Maiyalagan T, Bhattacharya S K, Gayen A. Influence of phosphorus on the electrocatalytic activity of palladium nickel nanoalloy supported on N-doped reduced graphene oxide for ethanol oxidation reaction[J]. Electrochim. Acta, 2020, 342(16): 136028-136042.
- [9] Yang H L, Yu Z N, Li S W, Zhang Q L, Jin J, Ma J T. Ultra-fine palladium-gold-phosphorus ternary alloyed nanoparticles anchored on ionic liquids-noncovalently functionalized carbon nanotubes with excellent electrocatalytic property for ethanol oxidation reaction in alkaline media[J]. J. Catal., 2017, 353(3): 256-264.
- [10] Safavi A, Kazemi H, Momeni S, Tohidi M, Mehrin P K. Facile electrocatalytic oxidation of ethanol using Ag/Pd nanoalloys modified carbon ionic liquid electrode[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2013, 38(8): 3380-3386.
- [11] Ramulifho T, Ozoemena K I, Modibedi R M, Jafta C J, Mathe M K. Fast microwave-assisted solvothermal synthesis of metal nanoparticles (Pd, Ni, Sn) supported on sulfonated MWCNTs: Pd-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation in alkaline medium[J]. Electrochim. Acta, 2012, 59(6): 310-320.
- [12] Wang Y, Shi F F, Yang Y Y, Cai W B. Carbon supported Pd-Ni-P nanoalloy as an efficient catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media[J]. J. Power Sources, 2013, 243(4): 369-373.
- [13] Mao H M, Wang L L, Zhu P P, Xu Q J, Li Q X. Carbon-supported PdSn-SnO₂ catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2014, 39(31): 17583-17588.
- [14] Liu S Y, Zhou Q Z, Jin Z N, Jiang H J, Jiang X Z. Dodecylsulfate anion embedded layered double hydroxide supported nanopalladium catalyst for the suzuki reaction[J]. Chin. J. Catal., 2010, 31(5): 557-561.

- [15] Zhou L L, Xie X L, Xie R G, Guo H, Wang M H, Wang L J. Facile synthesis of AuPd nanowires anchored on the hybrid of layered double hydroxide and carbon black for enhancing catalytic performance towards ethanol electro-oxidation[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, 44(47): 25589-25598.
- [16] Almeida T S, Yu Y, de Andrade A R, Abruna H D. Employing iron and nickel to enhance ethanol oxidation of Pd-based anodes in alkaline medium[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 295(13): 751-758.
- [17] Wang Y R, He Q L, Ding K Q, Wei H G, Guo J, Wang Q, O'Connor R, Huang X H, Luo Z P, Shen T D, Wei S Y, Guo Z H. Multiwalled carbon nanotubes composited with palladium nanocatalysts for highly efficient ethanol oxidation[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162(7): F755-F763.
- [18] Li L, Yang Y, Wang Y W, Liang M L, Huang Y X. Electrochemical activity of layered double hydroxides supported nano Pt clusters toward methanol oxidation reaction in alkaline solutions[J]. *J. Mater. Res. Technol.-JM-RT*, 2020, 9(3): 5463-5473.
- [19] Zhou W, Zhai C, Du Y, Xu J K, Yang P. Electrochemical fabrication of novel platinum-poly(5-nitroindole) composite catalyst and its application for methanol oxidation in alkaline medium[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, 34(23): 9316-9323.
- [20] Zhang Y M, Liu Y, Liu W H, Li X Y, Mao L Q. Synthesis of honeycomb-like mesoporous nitrogen-doped carbon nanospheres as Pt catalyst supports for methanol oxidation in alkaline media[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 407(1): 64-71.
- [21] Zhao Y C, Yang X L, Tian J N, Wang F Y, Zhan L. Methanol electro-oxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, 35(8): 3249-3257.
- [22] Ahmad Y H, Mohamed A T, Alashraf A, Matalqeh M, El-Shafei A, Al-Qaradawi S Y, Aljaber A S. Highly porous PtPd nanoclusters synthesized via selective chemical etching as efficient catalyst for ethanol electro-oxidation [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2020, 508(16): 145222-145231.
- [23] Zhu J Y, Chen S Q, Xue Q, Li F M, Yao H C, Xu L, Chen Y. Hierarchical porous Rh nanosheets for methanol oxidation reaction[J]. *Appl. Catal. B - Environ*, 2020, 264(18): 118520-118527.

Preparations and Electrocatalytic Ethanol Properties of Palladium Intercalated Hydrotalcite

Shou-Xun Hu, Liang Li*, Jun-Hao Yang, Liu-Qiang Li, Zhi-Hao Jin

(*School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

Abstract: High-performance electrocatalysts play a vital role in the commercial application of direct fuel cells. Current anode materials still have such problems as low activity, easy poisoning and high cost. In this study, a new type of nano-palladium (Pd) catalyst was prepared by dipping method using layered double hydroxides (LDHs) as the carrier. X-ray diffractometer, scanning electron microscope (SEM), inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), energy spectrometer, transmission electron microscope (TEM), cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy were used to analyze the structure and electrocatalytic performance of the catalyst. The results showed that the newly prepared Pd/Mg-Al-LDHs still maintained the layered structure of LDHs, and the metal Pd was evenly dispersed between the layers of hydrotalcite. Cyclic voltammetric curves showed that under alkaline conditions, the peak current density of Pd/Mg-Al-LDHs with 7% Pd in electrocatalytic ethanol was $36 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The peak current density of commercial Pd/C in electrocatalytic ethanol was $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, and Pd/Mg-Al-LDHs exhibited better resistance to intermediate product poisoning. The factors including ethanol concentration, scanning rate and temperature were found to be effective, in particular, peak current had a direct effect. The chronoamperometric test revealed that Pd/Mg-Al-LDHs displayed higher electrocatalytic activity and stability toward ethanol than Pd/C, and the current density of Pd/Mg-Al-LDHs at 2000 s was 12 times to that of the commercial Pd/C. The electrochemical impedance data showed that Pd intercalation could significantly improve the conductivity of Mg-Al-LDHs and reduce the resistance to charge transfer during the electrocatalytic process.

Key words: palladium; electro catalysis; anode catalyst; layered double hydroxides; direct ethanol fuel cells