[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201202013

www.whxb.pku.edu.cn

高催化活性Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂对甲醇氧化的电催化性能

聂素连 赵彦春* 范杰文 田建裊 宁 珍 李笑笑

(广西师范大学化学化工学院, 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 以Co(NO₃)₃·6H₂O为钴源, 聚乙二醇(PEG) 20000为表面活性剂, 与多壁碳纳米管(MWCNTs)混合后通过水热氧化法成功地合成了表面均匀分布纳米絮状Co₃O₄的MWCNTs复合物, 进一步还原Pd的前驱体而制备得到Pd-Co₃O₄/MWCNTs复合催化剂. 利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及X射线粉末衍射(XRD)等手段对样品的形貌和晶型结构进行了表征, 结果表明Pd纳米粒子为面心立方晶体结构, 均匀地分布在Co₃O₄修饰的MWCNTs表面. 用循环伏安法和计时电流法表征结果表明: 催化剂Pd-Co₃O₄/MWCNTs具有较大的电催化活性表面积, 在碱性介质中对甲醇氧化具有更高的电催化活性和稳定性. 研究表明, 过渡金属氧化物纳米Co₃O₄颗粒在提高直接甲醇燃料电池(DMFC)催化性能研究中具有十分重要的作用, 是一类很有潜力的载体催化剂.

关键词: 直接甲醇燃料电池; Co₃O₄; 水热氧化法; Pd; 多壁碳纳米管; 电催化氧化

中图分类号: O646; O643

Highly Active Pd-Co₃O₄/MWCNTs Catalysts for Methanol Electrocatalytic Oxidation

NIE Su-Lian ZHAO Yan-Chun* FAN Jie-Wen TIAN Jian-Niao
NING Zhen LI Xiao-Xiao

(Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, Ministry of Education of China, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Province, P. R. China)

Abstract: Nano-flocculent-Co₃O₄ modified multi-walled carbon nanotubes supported Pd nanoparticles (Pd-Co₃O₄/MWCNTs) with uniform dimensions were prepared by a facile hydrothermal method using Co(NO₃)₃·6H₂O as the cobalt source, polyethylene glycol (PEG) 20000 as a surface active agent, and H₂PdCl₄ as the Pd precursor. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray powder diffraction. The Pd nanoparticles had a face-centered cubic crystal structure and were well dispersed on the external walls of the Co₃O₄/MWCNTs. The catalytic activity was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry toward methanol oxidation. The Pd-Co₃O₄/MWCNT catalysts had a large electrochemically active area, good electrocatalytic performance, and stability toward methanol oxidation in alkaline media. All the results suggest that Co₃O₄ will improve the electrocatalytic activity in direct methanol fuel cells.

Key Words: Direct methanol fuel cell; Co₃O₄; Hydrothermal method; Pd; Multi-walled carbon nanotubes; Electrocatalytic oxidation

Received: October 19, 2011; Revised: January 10, 2012; Published on Web: February 1, 2012.

*Corresponding author. Email: yanchunzh@yahoo.cn; Tel: +86-773-5846279; Fax: +86-773-2120958.

The project was supported by the Guangxi Natural Science Foundation, China (2010GXNSFF013001, 0728043) and National Natural Science Foundation of China (21163002).

广西自然科学基金(2010GXNSFF013001, 0728043)和国家自然科学基金(21163002)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

过渡金属氧化物四氧化三钴(Co_3O_4)具有标准尖晶石结构, Co^{2+} 与最近邻的4个 O^{2-} 构成四面体 CoO_4 , Co^{3+} 与最近邻的6个 O^{2-} 构成八面体 CoO_6 .¹ 纳米 Co_3O_4 由于其独特的物理化学性质及在催化、磁性、能源、传感和生物等领域的应用引起各地科学家们的广泛关注,²⁻⁵ 其应用效果除主要受材料本身化学性质的影响外, 微观结构(如颗粒大小、粒径分布和颗粒形貌等)也是影响和决定其性能的重要因素.⁶ 近年来, 形态各异的 Co_3O_4 纳米结构(纳米立方体、纳米棒、纳米线、纳米管以及有序中孔结构等)已通过不同的方法进行了制备和合成.⁷⁻⁹ 其中纳米 Co_3O_4 颗粒的制备方法主要包括热分解法、^{10,11} 溶胶-凝胶法、¹² 水热法、^{13,14} 溶剂热法^{15,16} 和化学气相沉淀法¹⁷等. 水热氧化法是氧化剂存在的情况下通过水热处理制备纳米氧化物的方法, 其制得的纳米氧化物具有高活性、高纯度、颗粒形貌和尺寸可控等优点.¹⁸ 而 Co_3O_4 纳米颗粒的电化学性能与其粒径大小、形貌、单分散性等因素密切相关,⁴ 材料的制备方法对其形貌及电化学性能也会产生影响. 将 Co_3O_4 分散修饰在碳纳米管表面不仅可以有效增加其比表面积, 而且导电性能明显改善, 是一种理想的直接甲醇燃料电池(DMFC)阳极催化剂载体材料.

目前DMFC阳极催化剂以铂族贵金属为主要基本元素, 但Pt价格昂贵, 资源有限, 其利用率还达不到商业化的需求. 而Pd基阳极催化剂作为碱性DMFC中性能最好的催化剂之一, 对甲醇氧化具有很高的催化活性,¹⁹ 且Pd比Pt廉价, 在自然界中含量比Pt丰富,²⁰ 其应用前景备受关注. 超细 Co_3O_4 纳米粒子是一种优良的过渡金属氧化物催化剂材料, 对CO具有很强的催化氧化性能.²¹ Co_3O_4 纳米粒子的存在, 可以提高金属Pd等在载体表面的分散性, 减少金属颗粒团聚, 提高催化剂的催化活性和抗CO中毒能力.²² 目前越来越多的过渡金属氧化物被证明, 其对高效Pd基电催化剂的制备是有效的促进物或适当的载体材料, 例如, Shen²³和Xu²⁴等实验证明, Pd负载 CeO_2 等氧化物/C材料合成的电催化剂对乙醇的电氧化比Pd/C或Pt/C电催化剂具有更高的电催化活性和稳定性. 在乙醇的氧化过程中, 含氧物种(OH_{ad})能更容易地在氧化物表面形成, 使得CO等中间体毒化物易在Pd上反应形成 CO_2 或其他可溶产物, 释放出活性位点, 有效提高了电催化氧化活性.²⁴ Xu等^{25,26}成功地沉积Pd纳米颗粒到管状

的过渡金属氧化物($\beta\text{-MnO}_2$, VO_2)上制得催化剂, 同样对甲醇的氧化表现出了良好的催化性能. 虽然, 精确的催化机理还不完善, 但过渡金属氧化物在甲醇氧化中的重要性已被普遍认可.

本文以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为钴源, 聚乙二醇(PEG) 20000为表面活性剂, 与MWCNTs复合后通过水热氧化法合成了纳米 Co_3O_4 修饰MWCNTs复合物, 这种复合物表面粗糙, 适合于金属纳米粒子的分散及沉积, 以其为载体负载Pd微粒后进一步制得Pd- Co_3O_4 /MWCNTs催化剂. 该催化剂在碱性条件下对甲醇具有很好的催化活性及稳定性, 在燃料电池的研究中具有良好的应用前景.

2 实验

2.1 试剂和仪器

H_2PdCl_4 (国药集团化学试剂有限公司), 硫酸、硝酸、无水乙醇、聚乙二醇20000、氯化铵、盐酸、无水甲醇、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硼氢化钠(NaBH_4)、 H_2O_2 (30%(w)), NaOH(广东汕头市西陇化工厂)等均为分析纯. Vulcan XC-72活性碳(Cabot公司产品); 多壁碳纳米管购买于深圳纳米科技有限公司, 直径为40–60 nm, 长度5–15 μm , 纯度 $\geq 98\%$. 5% Nafion溶液为Alfa Aesar公司产品. 所有溶液均以去离子水配制.

CHI660C电化学工作站(美国CH公司), SEM和能量散射谱(EDS)表征用FEI Quanta 200 FEG电子显微镜(Holand), 工作电压30 kV. TEM表征用FEI TECNAI G² 12电子显微镜. XRD表征用Rigaku D/max 2500 v/pc X射线衍射仪(日本), $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 管电压40 kV, 管电流100 mA, 扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 2θ 为 10° – 90° .

2.2 AO-MWCNTs和 Co_3O_4 /MWCNTs的制备

将原始的多壁碳纳米管(raw-MWCNT)加入硫酸和硝酸的混合溶液在 80°C 的条件下回流2 h, 自然冷却至室温, 离心洗涤干燥, 研磨成均匀的粉末, 记为AO-MWCNTs, 待用.

称取110 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和40 mg AO-MWCNTs置于50 mL烧杯中, 加入20 mL蒸馏水, 超声至分散均匀, 依次滴加300 μL PEG 20000 ($50\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、200 μL H_2O_2 及 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液, 调节溶液 $\text{pH}=10$, 磁力搅拌30 min, 将溶液转移至50 mL反应釜中, 加入蒸馏水使填充度为70%, 在 200°C 条件下反应16 h, 自然冷却至室温, 离心, 用蒸馏水反复洗涤至中性, 70°C 真空干燥12 h待用, 产品记为

Co₃O₄/MWCNTs.

2.3 Pd-Co₃O₄/MWCNTs复合催化剂的制备

以氯钯酸为前驱体, 硼氢化钠作还原剂, 水和无水乙醇作溶剂, 制备Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂: 将20 mg Co₃O₄/MWCNTs载体与9.4 mL 5 mmol·L⁻¹配制好的Na₂PdCl₄、10 mL乙醇、10 mL水充分混合, 磁力搅拌8 h, 25 °C恒温逐滴加入过量的NaBH₄水溶液, 继续搅拌2 h后, 离心洗涤, 70 °C真空干燥. 相同条件下制备了Pd/MWCNTs和Pd/XC-72, 载Pd量均为20% (w).

2.4 工作电极的制备

以0.05 μm的Al₂O₃抛光粉将玻碳电极(GC, ϕ = 3 mm)抛光打磨呈镜面, 然后分别在无水乙醇、0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄、二次蒸馏水中超声清洗5 min, 干燥备用. 分别称取2 mg催化剂分散于400 μL无水乙醇水溶液(体积比为1:1)中, 超声15 min, 至形成均匀的墨状混合物, 移取5 μL此混合物涂到玻碳电极表面, 室温下自然晾干后, 再滴加7 μL 0.5% Nafion无水乙醇溶液, 红外灯干燥. 每只玻碳电极上的Pd载量均为0.0708 mg·cm⁻².

2.5 电化学测量

电化学性能测试采用常规的三电极体系. 工作电极为催化剂修饰的玻碳电极(GC, ϕ = 3 mm), 辅助电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 工作电极在0.5 mol·L⁻¹ NaOH溶液中进行循环伏安测试, 电势扫描范围为-1.0 – 0.5 V, 扫描速率为50 mV·s⁻¹. 催化剂的活性研究在1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH+0.5 mol·L⁻¹ NaOH混合溶液中进行, 电势扫描范围为-1.0 – 0.5 V, 扫描速率为50 mV·s⁻¹. 每次实验前通高纯氮气15 min以除去溶解氧. 所有测试均在25 °C下恒温进行, 为减少实验误差, 每种催化剂均测试三次以上.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的结构及形貌

图1为AO-MWCNTs、Co₃O₄/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs的SEM貌图. 由图可见, 酸处理的多壁碳纳米管(图1(a))表面光滑, 没有其它附着物, 直径30–60 nm, 长度为微米级. 从图1(b)中可以看出Co₃O₄纳米絮状物均匀地修饰在在酸化后的多壁碳纳米管表面, 碳纳米管表面明显粗糙化. 图1(c)中亮点为催化剂Pd纳米粒子, 在载体表面均匀负载, 粒径较小, 分散性良好. 为了确定催化剂Pd-Co₃O₄/MWCNTs的元素组成及Pd、Co的负载量, 对其进行组成分析. 图1(c)中插图为Pd-Co₃O₄/MWCNTs的EDS图谱. 由图可知, Pd-Co₃O₄/MWCNTs样品中有C、O、Co、Pd元素, 表明Pd及Co₃O₄成功修饰在多壁碳纳米管表面. 复合催化剂Pd-Co₃O₄/MWCNTs中Pd质量分数为24.62%, Co质量分数为33.96%. Pd和Co的原子比例为6.02:14.99, 接近于1:3, 符合初始混合物中Pd和Co的组成比例. 为了进一步考察催化剂的粒径大小及结构, 我们对其进行了XRD表征和TEM微结构分析. 图2为Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs的XRD图谱. 其中, 2 θ 值在25°–26°处衍射峰对应于活性碳载体的C(002)晶面,²⁷ 2 θ =31.2°, 36.8°, 59.3°, 65.2°的衍射峰分别对应于立方相Co₃O₄的(220), (311), (511)和(440)晶面的特征衍射峰,²⁸ 2 θ =39.8°, 46.0°, 68.1°, 82.1°处出现的衍射峰分别为Pd(111)、(200)、(220)和(311)晶面特征衍射峰, 表明Pd为面心立方晶体结构.²⁹ 利用Scherrer公式³⁰ $d=0.9\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$ 和Pd(111)晶面来计算Pd的平均粒径大小(其中 λ 为X射线的波长(0.154056 nm), β 为半峰宽对应的弧度, θ 为晶面所对应的角度), 得到Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂中Pd的平均粒径分别为7.65, 7.68和4.39 nm. 可

图1 (a) AO-MWCNTs, (b) Co₃O₄/MWCNTs和(c) Pd-Co₃O₄/MWCNTs的SEM图

Fig.1 SEM images of (a) AO-MWCNTs, (b) Co₃O₄/MWCNTs and (c) Pd-Co₃O₄/MWCNTs

Insert of (c) is the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of Pd-Co₃O₄/MWCNT catalysts.

图2 (a) Pd/XC-72、(b) Pd-Co₃O₄/MWCNTs和(c) Pd/MWCNTs催化剂的XRD图

Fig.2 XRD patterns of (a) Pd/XC-72, (b) Pd-Co₃O₄/MWCNTs, and (c) Pd/MWCNT catalysts

见Pd-Co₃O₄/MWCNTs复合催化剂中金属粒子的粒径较小,说明过渡金属氧化物Co₃O₄的加入有利于减少Pd纳米粒子的粒径,增大它在催化剂表面的分散性,有效地提高Pd催化剂的利用率和催化性能.图3为Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂的TEM形貌结构图,插图为催化剂Pd-Co₃O₄/MWCNTs的高倍TEM照片,由图可知,絮状的Co₃O₄纳米薄层均匀地包覆在MWCNTs的表面,使得复合物表面明显粗糙化,这种结构有利于金属纳米粒子的沉积及分散,图中黑色的Pd纳米粒子在载体表面均匀负载,平均粒径4.6 nm,与XRD计算结果基本一致.

3.2 电化学性质

图4为催化剂电极Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs在0.5 mol·L⁻¹ NaOH溶液中,扫

图3 催化剂Pd-Co₃O₄/MWCNTs的TEM图

Fig.3 TEM image of Pd-Co₃O₄/MWCNTs catalyst

Insert is the high-resolution TEM image of Pd-Co₃O₄/MWCNT catalysts.

图4 Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs在0.5 mol·L⁻¹ NaOH溶液中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of Pd/XC-72, Pd/MWCNTs, and Pd-Co₃O₄/MWCNTs in 0.5 mol·L⁻¹ NaOH solution

描速率为50 mV·s⁻¹,在-1.0 - 0.5 V范围内的循环伏安图.在-0.8 V附近,可以清楚地观察到氢的吸脱附峰的存在.此外,在0-0.5 V之间, Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂出现了明显的Co₃O₄的两对氧化还原峰P₁、P₄和P₂、P₃,其中峰P₁、P₄对应的电化学反应为³¹

峰P₂, P₃对应的电化学反应为³²

PdO的还原峰,³³出现在E≈-0.43 V处,催化剂的电化学活性表面积(S_{EA})可通过公式 $S_{\text{EA}}=Q/S$ 计算,其中Q为单位质量Pd的氧化物PdO被还原所需要的电荷量($\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$),S为比例常数,表示还原单位面积的PdO单层所需的电荷量 $4.05 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$.³⁰通过计算可得, Pd-Co₃O₄/MWCNTs的 S_{EA} 为 $54.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是Pd/XC-72 ($37.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的1.5倍,是Pd/MWCNTs ($46.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的1.2倍,说明Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂具有较大的电化学活性表面积,其原因为过渡金属氧化物Co₃O₄的存在有效改善了Pd纳米粒子在载体上的分散性,减少了金属粒子的团聚,提高了金属的利用率和对甲醇的催化活性.

利用循环伏安法考察了催化剂对甲醇的电催化氧化活性,结果如图5所示.与图4相比,图5中明显观测到甲醇的两个氧化峰,即正向扫描时-0.15 V左右出现的峰为催化剂对甲醇的第一次氧化峰;反向扫描时-0.39 V左右出现的峰为催化剂对甲醇的第二次氧化峰,即对甲醇第一次氧化得到的中间产物的继续氧化,³⁴催化剂对甲醇氧化的第一次氧化峰的峰电流越大,说明甲醇的第一次氧化进行得越彻底,氧化产生的中间产物越少,催化剂的催化活

图5 Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs在0.5 mol·L⁻¹ NaOH+1 mol·L⁻¹ CH₃OH溶液中的循环伏安图
Fig.5 Cyclic voltammograms of Pd/XC-72, Pd/MWCNTs, and Pd-Co₃O₄/MWCNTs in 0.5 mol·L⁻¹ NaOH+1 mol·L⁻¹ CH₃OH solution

性越强, 所以催化剂对甲醇第一次氧化峰的大小反映了其对甲醇电催化氧化的催化活性强弱. Pd-Co₃O₄/MWCNTs 对应的甲醇的第一次氧化峰电流密度为 652.37 A·g⁻¹, 比 Pd/MWCNTs (336.73 A·g⁻¹) 高出 93.74%, 是 Pd/XC-72 (237.43 A·g⁻¹) 的 1.75 倍, 此结果表明 Pd-Co₃O₄/MWCNTs 对甲醇具有较高的催化反应活性. 这种高的催化反应活性主要表现在: (1) 过渡金属氧化物 Co₃O₄ 纳米絮状物的加入减少了 Pd 纳米粒子的团聚, 使 Pd 纳米粒子粒径变小, 从而有效地提高了 Pd 催化剂的利用率及电化学性能; (2) 碳纳米管表面的 Co₃O₄ 在碱性条件下易生成 CoOOH 中间形态, 这种形态具有丰富的含氧物种 (OH_{ad}), 使甲醇在 Pd 催化剂表面被氧化时生成的毒性中间体易于反应形成 CO₂ 或其他可溶产物, 释放出催化剂的活性位点, 从而使催化剂具有较高的电催化活性.

采用 CO 溶出伏安法来进一步考察催化剂的抗 CO 中毒能力, 结果如图 6 所示. CO 的氧化峰均只出现在第一圈, 表明在电位扫描过程中 CO 在催化剂表面第一圈已完全氧化. 利用 CO 的氧化峰来计算活性表面积 (S_{EA}): $S_{EA} = Q_{CO}/4.2$, Q_{CO} 为单位面积的金属表面上 CO 氧化所需的电荷量, 单位: C·g⁻¹; 4.2 表示氧化单位面积 CO 单层所需的电荷量, 单位: C·m⁻².^{35,20} 通过此公式计算出 Pd-Co₃O₄/MWCNTs, Pd/MWCNTs 和 Pd/XC-72 的 S_{EA} 分别为 54.67、26.46 和 21.16 m²·g⁻¹, 其结果与 PdO 的还原峰计算出的数值非常接近. Pd-Co₃O₄/MWCNTs, Pd/MWCNTs 和 Pd/XC-72 对 CO 氧化的起始电压分别为 -0.33、-0.28 和 -0.26 V, 其中 Pd-Co₃O₄/MWCNTs 氧化 CO 的起始

图6 Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs在0.5 mol·L⁻¹ NaOH中CO的溶出伏安图
Fig.6 CO stripping voltammeteries of Pd/XC-72, Pd/MWCNTs, and Pd-Co₃O₄/MWCNTs in 0.5 mol·L⁻¹ NaOH solution

电位较小, 说明 Pd-Co₃O₄/MWCNTs 能在较低的电位下氧化 CO, 已有研究表明, 在 Co₃O₄ 的 (110) 表面 CO 能在低温下被催化氧化成 CO₂.³³ 因此, Pd-Co₃O₄/MWCNTs 对 CO 具有较强的氧化能力, 且其对应的 S_{EA} 较大, 表明在相同的实验条件下, 复合催化剂能氧化更多的 CO 毒性中间体, 在氧化甲醇的过程中, 可以减少 CO 中间体的堆积, 增强催化剂的抗中毒能力.

图 7 为 -0.2 V 电位下 Pd/XC-72、Pd/MWCNTs 和 Pd-Co₃O₄/MWCNTs 催化剂在 0.5 mol·L⁻¹ NaOH+1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液中的计时电流曲线. 图中三种催化剂对应的电流密度随时间的增长而衰减, 这是因为在甲醇的氧化过程中, 不断产生未完全氧化的 CO_{ads} 中间产物并积累在催化剂的表面, 导致催化剂的中毒现象, 但一段时间后中间产物的吸附和脱

图7 Pd/XC-72, Pd/MWCNTs和Pd-Co₃O₄/MWCNTs催化剂对甲醇氧化的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperograms of methanol oxidation with Pd/XC-72, Pd/MWCNTs, and Pd-Co₃O₄/MWCNTs catalysts in 0.5 mol·L⁻¹ NaOH+1 mol·L⁻¹ CH₃OH operation potential: -0.2 V

附达到平衡, 氧化电流密度趋于稳定. 由图 7 可见, Pd-Co₃O₄/MWCNTs 催化剂的电流密度始终大于 Pd/XC-72 及 Pd/MWCNTs 催化剂, 经过 120 min 后, Pd-Co₃O₄/MWCNTs, Pd/MWCNTs 和 Pd/XC-72 对应的电流分别为 104.36、29.28 和 17.19 mA·mg⁻¹, 表明 Pd-Co₃O₄/MWCNTs 作为氧化甲醇的催化剂具有较强的稳定性和抗中毒能力.

4 结 论

通过简单的水热氧化法合成 Co₃O₄/MWCNTs 复合载体, 方法简便, 制备成本较为低廉. 纳米絮状 Co₃O₄ 的存在使复合载体具有粗糙的表面和含氧基团, 为 Pd 的沉积提供了更多的活性位点, 使 Pd-Co₃O₄/MWCNTs 具有较大的电化学活性表面积和抗 CO 中毒能力. 与 Pd/MWCNTs 和 Pd/XC-72 催化剂相比, Pd-Co₃O₄/MWCNTs 在碱性介质中对甲醇氧化具有较高的反应活性和稳定性, 说明过渡金属氧化物 Co₃O₄ 纳米絮状薄层的引入有效地提高了 Pd 基电催化剂的催化性能, 适宜做甲醇燃料电池催化剂的辅助载体, 在直接甲醇燃料电池的研究中具有良好的发展前景.

References

- (1) Zhang, Y. G.; Chen, Y. C.; Wang, T. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, *114* (1–3), 257.
- (2) Kumar, U.; Shete, A.; Harle, A. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (4), 1484.
- (3) Liu, X. H.; Qiu, G. Z.; Li, X. G. *Nanotechnology* **2005**, *16* (12), 3035.
- (4) Li, W. Y.; Xu, L. N.; Chen, J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (5), 851.
- (5) Yue, W. B.; Hill, A. H.; Harrison, A.; Zhou, W. Z. *Chem. Commun.* **2007**, No. 24, 2518.
- (6) Lou, X. W.; Archer, L. A.; Yang, Z. C. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 3987.
- (7) Rumplecker, A.; Kleitz, F.; Salabas, E. L.; Schuth, F. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (3), 485.
- (8) Wang, X.; Chen, X. Y.; Gao, L. S.; Zheng, H. G.; Zhang, Z.; Qian, Y. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (42), 16401.
- (9) Li, Y. G.; Tan, B.; Wu, Y. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (44), 14258.
- (10) Ardizzone, S.; Spinolo, G.; Trasatti, S. *Electrochim. Acta* **1995**, *40* (16), 2683.
- (11) Salavati-Niasari, M.; Mir, N.; Davar, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70* (5), 847.
- (12) Cao, J. Z.; Zhao, Y. C.; Yang, W.; Tian, J. N.; Guan, F.; Ma, Y. J. *J. Univ. Sci. Technol. B* **2003**, *10* (1), 54.
- (13) Tripathy, S. K.; Christy, M.; Nam-Hee, P.; Suh, E. K.; Anand, S.; Yu, Y. T. *Mater. Lett.* **2008**, *62* (6–7), 1006.
- (14) Liu, Y.; Mi, C. H.; Su, L. H.; Zhang, X. G. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (5), 2507.
- (15) Nethravathi, C.; Sen, S.; Ravishankar, N.; Rajamathi, M.; Pietzonka, C.; Harbrecht, B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (23), 11468.
- (16) Sun, L. N.; Li, H. F.; Ren, L.; Hu, C. W. *Solid State Sci.* **2009**, *11* (1), 108.
- (17) Bahlawane, N.; Rivera, E. F.; Kohse-Höinghaus, K.; Brechling, A.; Kleineberg, U. *Appl. Catal. B* **2004**, *53* (4), 245.
- (18) Jiang, Y.; Wu, Y.; Xie, B.; Qian, Y. T. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *74* (2), 234.
- (19) Qiu, C.; Shang, R.; Xie, Y.; Bu, Y.; Li, C.; Ma, H. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120* (2–3), 323.
- (20) Zhao, Y. C.; Zhan, L.; Tian, J. N.; Nie, S. L.; Ning, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (1), 91. [赵彦春, 占璐, 田建泉, 聂素连, 宁珍. 物理化学学报, **2011**, *27* (1), 91.]
- (21) Jiang, D. E.; Dai, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (3), 978.
- (22) Niu, B.; Man, L. Y.; Qi, E. L.; Wang, J. Q. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2011**, *39* (5), 758. [牛铎, 满丽莹, 齐恩磊, 王介强. 硅酸盐学报, **2011**, *39* (5), 758.]
- (23) Shen, P. K.; Xu, C. W. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8* (1), 184.
- (24) Xu, C. W.; Shen, P. K.; Liu, Y. L. *J. Power Sources* **2007**, *164* (2), 527.
- (25) Xu, M. W.; Gao, G. Y.; Zhou, W. J.; Zhang, K. F.; Li, H. L. *J. Power Sources* **2008**, *175* (1), 217.
- (26) Zhang, K. F.; Guo, D. J.; Liu, X.; Li, J.; Li, H. L.; Su, Z. X. *J. Power Sources* **2006**, *162* (2), 1077.
- (27) Prabhuram, J.; Zhao, T. S.; Tang, Z. K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (11), 5245.
- (28) Huang, K. L.; Liu, R. S.; Yang, Y. P.; Liu, S. Q.; Wang, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23* (5), 655. [黄可龙, 刘人生, 杨幼平, 刘素琴, 王丽平. 物理化学学报, **2007**, *23* (5), 655.]
- (29) Singh, R. N.; Singh, A.; Anindita. *Carbon* **2009**, *47* (1), 271.
- (30) Zhao, Y. C.; Yang, X. L.; Tian, J. N.; Wang, F. Y.; Zhan, L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (8), 3249.
- (31) Zeng, W. W.; Huang, K. L.; Yang, Y. P.; Liu, S. Q.; Liu, R. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24* (2), 263. [曾雯雯, 黄可龙, 杨幼平, 刘素琴, 刘人生. 物理化学学报, **2008**, *24* (2), 263.]
- (32) Wu, W.; Wang, Y. G.; Li, F.; Xia, Y. Y. *Acta Chim. Sin.* **2009**, *67* (3), 208. [吴雯, 王永刚, 李峰, 夏永姚. 化学学报, **2009**, *67* (3), 208.]
- (33) Sun, Z. P.; Zhang, X. G.; Liang, Y. Y.; Li, H. L. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (3), 557.
- (34) Singh, R. N.; Singh, A.; Anindita. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34* (4), 2052.
- (35) Vidakovic, T.; Christov, M.; Sundmacher, K. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (18), 5606.