

炭黑负载 Pd-Co 双金属催化剂对葡萄糖氧化的电催化性能

刘晓丹, 吴 凯, 廖卫平, 吕宏缨*, 索掌怀*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 采用硼氢化钠还原法, 制备了炭黑负载的 Pd 及 PdCo 双金属催化剂, 研究了葡萄糖在不同催化剂上的氧化行为. 通过 X 射线粉末衍射、透射电镜及 X 射线光电子能谱及电化学活性面积测定对催化剂进行了表征; 利用循环伏安、及计时电流等电化学测试方法研究了 Pd 负载量及 Pd/Co 质量比对 Pd-Co/C 催化剂的葡萄糖电催化氧化活性与稳定性的影响. 结果表明, 当 Pd 的负载量为 5%、Pd/Co 质量比为 3 时, 所得 Pd₃Co₁/C 催化剂对葡萄糖的电催化氧化活性与稳定性明显优于 Pd/C 催化剂, 且单金属 Co/C 催化剂没有催化活性. 钴助剂的引入提高了 Pd 的分散度, 增大了电化学活性面积, 从而提高了 Pd 的利用效率与催化性能.

关键词: 炭黑; 钯; 钴助剂; 葡萄糖; 电催化氧化

中图分类号: O646

文献标志码: A

与甲醇和乙醇相比, 葡萄糖是自然界中含量更丰富的碳水化合物之一. 葡萄糖氧化成二氧化碳有 24 个电子的转移, 具有较高的理论能量值 ($\sim 2\,870\text{ kJ/mol}$), 而且无毒性、来源广泛、环境友好, 是较为理想的液体燃料电池原料, 其在燃料电池方面的应用研究已引起人们的广泛关注^[1-2]. 但由于葡萄糖属于多官能团小分子有机物, 电催化氧化机理复杂, 相关动力学过程缓慢, 这是其实际应用的技术瓶颈^[3-4]. 寻找一种使葡萄糖更完全氧化的阳极催化剂成为一个难题. 目前, 在醇类燃料电池的阳极催化剂中以 Pt 基催化剂为主, 但 Pt 容易吸附 CO 中毒, 且 Pt 资源匮乏、价格昂贵使其成本偏高^[5]. Pd 基催化剂由于价格相对较低, 具有较好的抗 CO 毒化能力, 被认为是一种替代 Pt 较好的催化剂^[6-8].

在 Pd 电极材料中添加少量其他金属元素组成二元或三元催化剂, 不仅可以使 Pd 粒子高度分散, 提高催化剂的电催化活性与稳定性, 同时也能降低 Pd 的用量, 提高 Pd 的有效利用率, 延长其使用寿命^[9-10]. Hsieh 等^[11]通过将 Rh 掺杂在 Pd 中, 发现其活性高于单金属催化剂, 且 Pd/Rh 原子比与载体对葡萄糖的电催化活性有显著影响; Chen 等^[12]发现 Pd/Bi 原子比对葡萄糖催化活性的影响, 是因为

其电子结构不同. 但 Rh 和 Bi 等价格昂贵, 仍不具有明显的优势.

一些研究^[13-15]发现, 在 Pd 催化剂中引入过渡金属 Co 也能提高催化剂的电催化活性, 而且 Co 金属更容易获取, 成本较低. 然而, 在葡萄糖直接燃料电池的研究中, 以 Co 为助剂合成 PdCo 催化剂的研究较为少见. 我们选用炭黑做载体, 在 Pd 催化剂中掺入少量金属 Co, 制备负载型 Pd-Co 双金属催化剂, 采用循环伏安法和计时电流法对其葡萄糖电催化活性与稳定性进行了研究, 考察 Pd 负载量、Pd/Co 质量比对其催化性能的影响. 并对比单金属催化剂与双金属催化剂, 探究助催化剂的加入对其催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验采用的炭黑为 Vulcan XC-72C (Cabot 公司生产), 以 C 表示.

催化剂的制备采用浸渍还原法: 取计量好的 PdCl₂ (AR, 国药集团化学有限公司) 和 Co(NO₃)₂ · 6H₂O (AR, 国药集团化学有限公司) 及体积为 2 : 1 的异丙醇水溶液加入烧杯中, 搅拌 10 min; 将一定量的炭黑加入以上烧杯中, 继续搅拌. 用 NaOH 溶

收稿日期: 2016-05-24; 修回日期: 2016-08-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (21273193, 21373177) (National Natural Science Foundation of China (21273193, 21373177)).

作者简介: 刘晓丹 (1991-), 女, 硕士生, E-mail: 13181606307@163.com (Liu Xiao-Dan (1991-), Female, Master Degree, E-mail: 13181606307@163.com).

* 通讯联系人, Tel: 0535-6902063, E-mail: hylv@ytu.edu.cn; Tel: 0535-6902514, E-mail: zhsuo@ytu.edu.cn.

液调节 pH 为 9，待 pH 稳定后，加入少量新鲜的 NaBH_4 溶液，将其转移到 250 mL 烧杯中，70 °C 下搅拌 3 h. 待反应结束后，冷却至室温，抽滤洗涤至无 Cl^- ，80 °C 干燥过夜，得到 Pd-Co/C 催化剂. 其中催化剂 Pd 的负载量分别为 1%、3%、5% 和 8% (w%); 金属 Co 的含量通过 Pd/Co 质量比来控制，本实验选用 Pd/Co 质量比分别为 1、2、3 和 4. 以同样的方法制备了单金属 Pd/C 和 Co/C 催化剂.

1.2 催化剂的性能表征

1.2.1 催化剂表征 X-射线粉末衍射 (XRD): 将样品研磨后压片处理，在日本岛津 XRD-6100 型 XRD 仪上进行测试，以 Cu $\text{K}\alpha$ 射线为入射线源，管压 40 kV，管电流 30 mA，扫描范围设定在 5°~80° 之间，扫描速率 6°/min. 用 Scherrer 方程计算催化剂的晶粒尺寸.

透射电子显微镜 (TEM): 测试在 JEM-1011 型透射电镜上进行，仪器加速电压 100 kV. 将催化剂研细后用无水乙醇调成糊状溶液，并用超声波分散在铜网上，置于仪器样品室内进行观察并拍照.

催化剂的表面元素分析在 ESCALAB210 光电子能谱仪 (英国 VG 公司) 上进行. 采用 Mg $\text{K}\alpha$ 射线 (1 253.6 eV) 功率 300W CAE 固定通能模式高分辨谱通能 30 eV 全谱通能 100 eV. 采用 C 1s = 285.00 eV 进行结合能校正. 样品经研磨压片后置于样品池中抽真空 10 h 以上，真空度 2.7 Pa.

CO 扫除伏安测量: 催化剂经历相同的电化学测试过程. 将涂覆好催化剂的玻碳电极置于在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 的溶液中通 CO 气体 (纯度为 99.99%) 20 min，使 CO 充分吸附到催化剂上. 再将电极置于新鲜配制的 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 的溶液中进行循环伏安扫描. 曲线扫描范围从 -0.2 ~ 1.0 V，扫描速度是 50 mV/s，连续扫描 10 圈. 电催化活性比表面积 (ECSA) 是通过计算第二圈扫描为基线的 CO 氧化峰峰面积得出的. 计算公式如下:

$$\text{ECSA}[\text{m}^2/\text{g}] = Q_{\text{CO}}[\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}] / \{405[\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}] \times m_{\text{Pd}}[\text{mg}]\}$$

式中， Q_{CO} 为所选峰区域的电子转移量; 405 为多晶 Pd 表面氧化单层吸附 CO 原子所需的电荷量 (理论电量 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$); m_{Pd} —电极上催化剂 Pd 质量.

1.2.2 电化学性能测试 催化剂对葡萄糖的电催化氧化性能测试在 LK3200A 电化学工作站 (天津兰立科公司) 上进行. 采用三电极体系，其中工作电

极为玻碳电极 (GC, $\varnothing$ 4 mm)，辅助电极为面积 1 cm^2 Pt 片，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 工作电极的制作方法为: 称取 3 mg 催化剂于 100 μL 5% Nafion 溶液 (Dupont 公司) 中，超声分散 20 min 制得催化剂浆液，移取此浆液 10 μL 于玻碳电极上，自然风干后即制得工作电极. Pd 的担载量为 $2.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$. 电解质为 0.1 mol/L NaOH+50 mmol/L $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液. 催化剂的电催化活性用循环伏安法测试，扫描速率 50 mV/s，扫描范围 -0.8 ~ 0.6 V. 采用计时电流法于峰电位处测试催化剂的稳定性，采样间隔 0.5 s，采样时间 0.5 h. 电化学阻抗谱 (EIS) 测试频率范围选择 $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz，交流振幅 20 mV. Tafel 极化曲线的扫描电位为 -1 ~ 1 V，扫描速度为 2 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为载体和催化剂的 XRD 谱图. 由图 1 可知, 除炭黑 (002) 晶面的特征衍射峰外, Pd/C 在

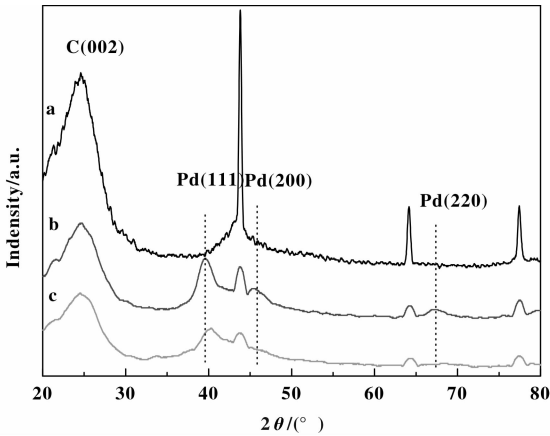


图 1 XC-72C (a), Pd/C (b) 和 $\text{Pd}_3\text{Co}_1/\text{C}$ (c) 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of XC-72C (a), Pd/C (b) and $\text{Pd}_3\text{Co}_1/\text{C}$ (c) samples

39.7°、45.7°和 67.4°处分别出现 Pd (111), (200) 和 (220) 晶面的特征衍射峰, 与标准卡片对比相一致, 说明形成了 Pd 的面心立方 (fcc) 晶体结构. 相对于 Pd/C 催化剂, $\text{Pd}_3\text{Co}_1/\text{C}$ 催化剂 Pd 粒子的 3 个特征衍射峰的 2θ 值分别向高角度偏移, 衍射峰宽化. 一般认为这是由于 Co 原子替代了部分 Pd 原子并形成 Pd-Co 合金, 产生了电子诱导效应, Pd 出现晶格收缩引起的, 图中没有观察到 Co 的特征衍

射峰,可能是在一定程度上形成 Pd-Co 合金或者 Co 及其氧化物以无定形态存在^[15-17]. 通过 Scherrer 方程,依据 Pd(111) 晶面计算得其平均粒径约为 5.2 nm,而 Pd₃Co₁/C 催化剂的粒径为 4.3 nm. 显然,Co 的引入明显使 Pd 粒子得到很好的分散,提高了 Pd 的有效利用率.

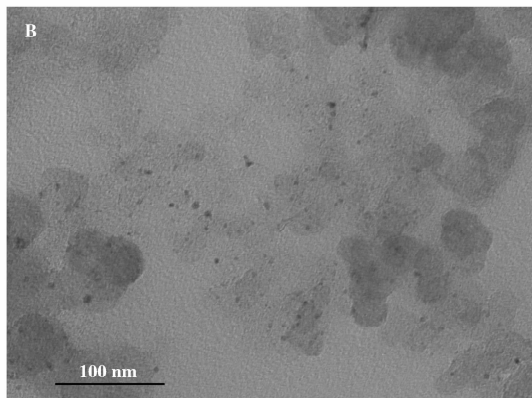
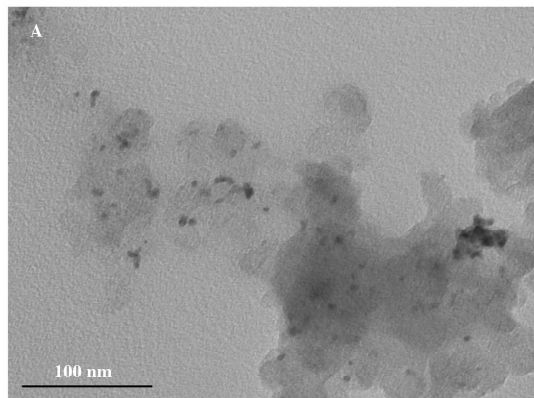


图 2 Pd/C(A) 及 Pd₃Co₁/C(B) 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Pd/C (A) and Pd₃Co₁/C (B) catalysts

图 3 为 Pd/C(A) 和 Pd₃Co₁/C(B) 催化剂 Pd 3d 的 XPS 谱图. Pd/C 中 Pd 3d 的 XPS 图谱按双峰拟合^[18-19]. 在 335.0 和 341.0 eV 处的结合能分别归属为 Pd⁰ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}, 337.0 和 342.0 eV 左右归属于 Pd²⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}, 其中,单金属 Pd/C 中 Pd⁰ 所占比例为 42.3%. 相比单金属, Pd₃Co₁/C

中金属 Pd⁰ 的结合能位于 335.6 和 341.29 eV, Pd²⁺ 的结合能位于 337.5 和 342.9 eV, 其中 Pd⁰ 所占的比例约为 51.2%. 一般认为,电催化反应中,起催化作用的是催化剂的 Pd⁰ 组分. Pd₃Co₁/C 催化剂中 Pd⁰ 的含量更高,预示着 Pd₃Co₁/C 催化剂有更高的活性.

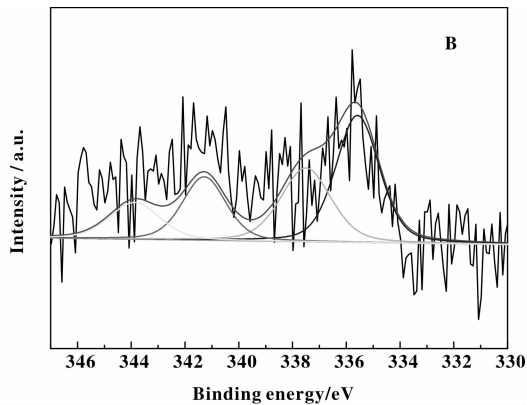
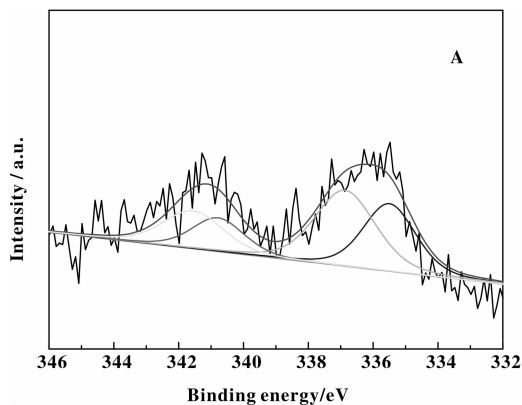


图 3 Pd/C(A) 和 Pd₃Co₁/C(B) 催化剂 Pd3d 的 XPS 谱图

Fig. 3 Pd3d XPS spectra of Pd/C (A) and Pd₃Co₁/C(B) catalysts

催化剂的电化学活性面积(ECSA)可以反映催化剂表面原子的催化性能,催化剂的 ECSA(m²/g)可以由 CO 扫除伏安曲线测量. 图 4 是 Pd/C 和 Pd₃Co₁/C 两种催化剂在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液

中的 CO 扫除伏安曲线,由图可知在第一圈循环中,由于催化剂表面活性位被吸附的 CO 所占据,所以在 -0.2 ~ 0.1 V 范围内没有出现氢的吸脱峰. 第一圈循环高电势处为 CO 的氧化峰^[20],不同催化剂的

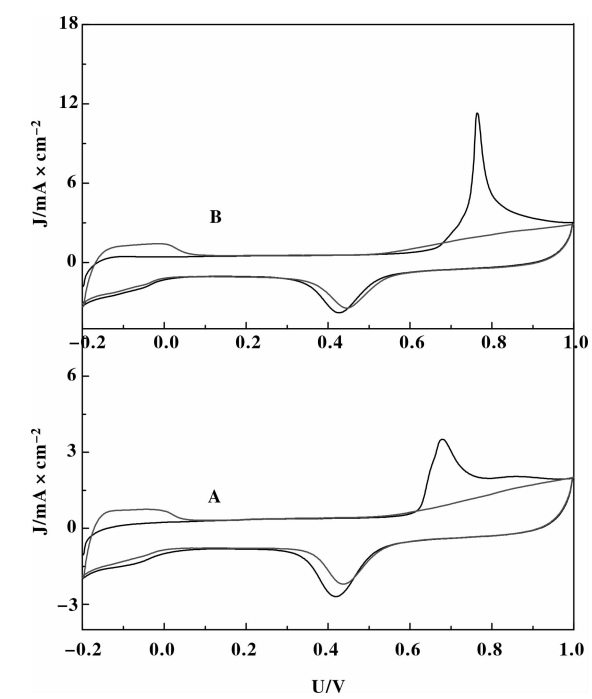


图4 Pd/C(A)和Pd₃Co₁/C(B)催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液的CO 扫除伏安曲线

Fig.4 CO stripping cyclic voltammograms of Pd/C(A) and Pd₃Co₁/C (B) catalysts

Reaction conditions;0.5 mol/L H₂SO₄ solution

氧化电势不同,且第二金属的添加使CO氧化峰变得窄而尖锐.在第二圈循环中,氢的吸脱附峰出现,而CO的氧化峰消失,说明了催化剂吸附的CO在第一圈循环中全部被氧化去除.通过计算CO氧化峰的面积可以得出催化剂的电催化活性比表面积,计算得到Pd/C和Pd₃Co₁/C的ECSA值分别为30.12和62.54 m²/g, Pd₃Co₁/C的ECSA值约是Pd/C的2.1倍.可以看出,第二金属Co的添加使催化剂有更大的电化学活性面积.

2.2 Pd-Co/C 催化剂对葡萄糖的电化学活性

图5考察了Pd-Co/C催化剂中Pd的负载量对葡萄糖氧化电催活性的影响.从图中可以看出,当Pd含量过少(1%和3%),即单位面积上Pd的含量相对较少时,催化活性较低,这可能是因为能吸附物质的活性位少;随着Pd负载量的增加(5%),单位面积上的Pd量增加,Pd表面提供给葡萄糖的活性位增加;然而当Pd的含量进一步增加时(8%),催化剂的活性反而降低,原因可能是金属在载体表面堆积,活性位减少造成的^[21-22].所以,只有当Pd负载量适中,催化剂对葡萄糖氧化的电

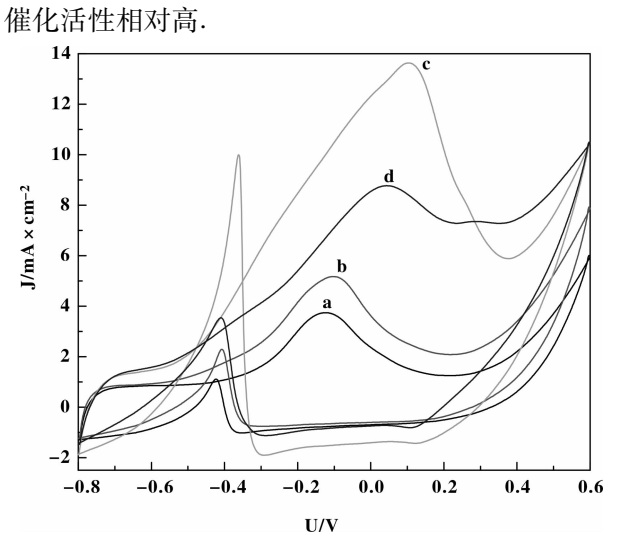


图5 不同负载量 Pd₃Co₁/C 催化剂的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of Pd₃Co₁/C catalysts with different Pd loadings

(a) 1% ; (b) 3% ; (c) 5% ; (d) 8%

Reaction conditions; 0.1 mol /L NaOH + 50 mmol/L C₆H₁₂O₆ solution

Pd-Co/C 催化剂中 Pd/Co 质量比对电催化性能也有明显影响.从图6的CV曲线可以看出,Pd/Co不同质量比的4种催化剂的起始电位均在-0.6 V左右.一般认为,Pd-Co吸附了水解产生的OH⁻,释放电子形成Pd-Co-OH_x;葡萄糖在Pd-Co催化剂表面吸附释放一个质子形成中间体.随着电势的增

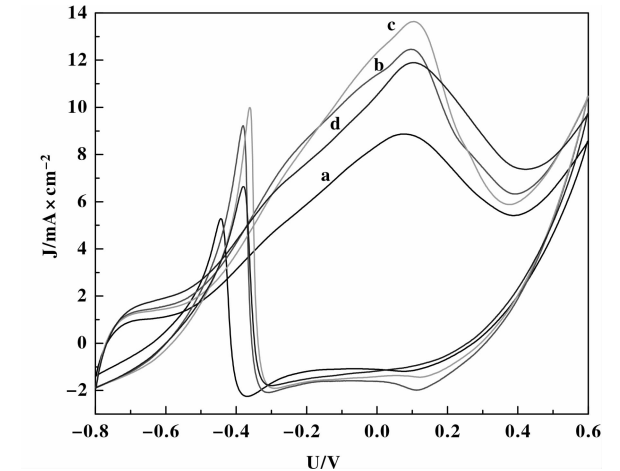


图6 不同质量比的 Pd-Co/C 催化剂的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of Pd-Co/C catalysts with different Pd/Co atomic ratios

(a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4

Reaction conditions; 0.1 mol /L NaOH+ 50 mmol /L C₆H₁₂O₆ solution

加,大量的中间体占据 Pd-Co 的活性位,这时起初产生的 Pd-Co-OH_x 会与中间体反应缓解中毒现象,使葡萄糖得到进一步氧化,生成葡萄糖酸内酯或葡萄糖酸.然而,随着反应的进行,活性位被中间产物占据,进而阻碍了葡萄糖的进一步氧化,电流密度下降.回扫峰(-0.4 V 左右)为葡萄糖中间产物的氧化电流峰,但由于 Pd-Co/C 催化剂中 Pd 和 Co 原子比不同,所产生的协同作用和两个氧化峰的电位密度也不相同^[10-11,23-24].结果与相关报道相符^[25-26],即当 Pd/Co 比为 3 时催化剂表现出较好的催化活性;这是因为合金分散比较均匀,协同作用明显.当催化剂表面 Co 的含量过多时,会引起位阻效应,限制了催化剂对氧分子的吸附,从而降低了催化剂的氧还原活性;Co 的含量过少,双金属协同作用也会减弱,容易发生 CO 中毒,也会导致活性降低.

图 7 对比了单金属 Pd/C、Co/C 和 Pd₃Co₁/C 3 种催化剂在相同条件下对葡萄糖的电催化氧化活

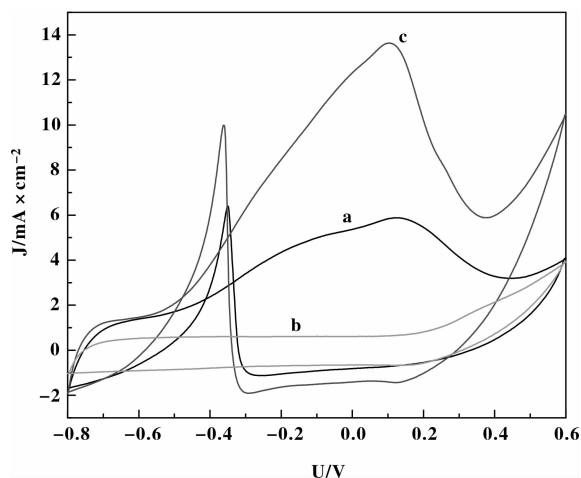


图 7 Pd/C(a)、Co/C(b)和 Pd₃Co₁/C(c)催化剂 CV 曲线

Fig. 7 CV curves of Pd/C(a)、Co/C(b) and Pd₃Co₁/C (c) catalysts

Reaction conditions: 0.1 mol/L NaOH+ 50 mmol/L C₆H₁₂O₆ solution

性.可以看出,单金属 Co/C 催化剂在 0.1 V 左右没有出现对葡萄糖氧化峰,说明单金属 Co 对葡萄糖几乎没有电催化氧化作用,这与相关文献报道相一致^[27].对比 Pd/C 和 Pd₃Co₁/C 两种催化剂,在氧化过程中均出现一个正扫峰和一个回扫峰,正扫峰一般是葡萄糖的直接氧化,而回扫峰则是中间产物氧化.在 Pd 负载量相同的条件下, Pd₃Co₁/C 催

化剂正扫峰电流密度约为 13.71 mA×cm⁻²,约为 Pd/C 催化剂正扫峰电流密度(5.86 mA×cm⁻²)的 2.33 倍,表明 Pd₃Co₁/C 催化剂有更好的催化活性.图中两条曲线基本吻合,这说明了 Co 助剂的引入对 Pd 催化有明显的促进作用,结合 XRD 表征,可以推断出两金属可能形成了合金.

电化学阻抗谱(EIS)是研究电荷动力学的有效手段.图 8 为 3 种不同催化剂的阻抗谱图.阻抗谱图中实部截距表示材料层的电子传导能力,截距越小,阻力越小,电子传导能力越强^[14,28].从图 8 的局部图 B 中可以看出, Pd₃Co₁/C(9.33 Ohm×cm²)<Pd/C(15.57 Ohm×cm²)<Co/C(22.07 Ohm×cm²).结果表明, Pd₃Co₁/C 双金属催化剂的电子传导能力优于单金属.

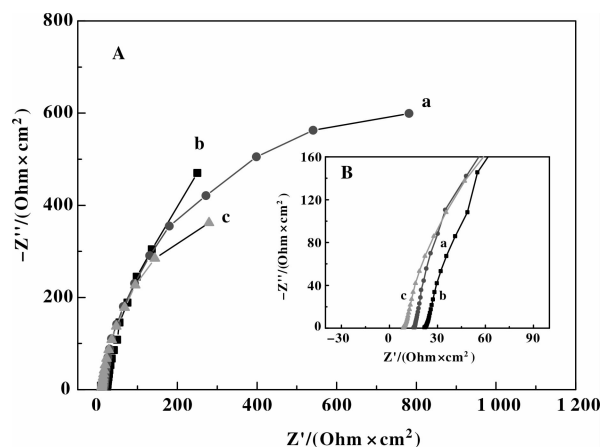


图 8 Pd/C(a)、Co/C(b)和 Pd₃Co₁/C(c)催化剂的阻抗谱图(A)及局部放大的谱图(B)

Fig. 8 impedance spectra (A) and partially enlarged impedance spectra (B) of Pd/C(a)、Co/C(b) and Pd₃Co₁/C (c)

Reaction conditions:0.1 mol/L NaOH+ 50 mmol/L C₆H₁₂O₆ solution

图 9 为不同催化剂的 Tafel 极化曲线.从图中可以看出双金属 Pd₃Co₁/C 催化剂的自腐蚀电位在较负的位置,然而,单金属催化剂 Pd/C 与 Co/C 的自腐蚀电位逐渐正移,这说明金属的耐腐蚀性逐渐增强,电子的传导能力逐渐减弱^[14,29].结果表明,3 种不同催化剂的 CV 曲线、EIS 与 Tafel 极化曲线结果相一致,相互印证.

在电化学测试中,峰电流密度随循环扫描次数曲线也可以很好的表示催化剂的活性.图 10 为 Pd/C 与 Pd₃Co₁/C 催化剂峰电流密度随循环扫描次数变化曲线;可以看出, Pd₃Co₁/C 催化活性明显高

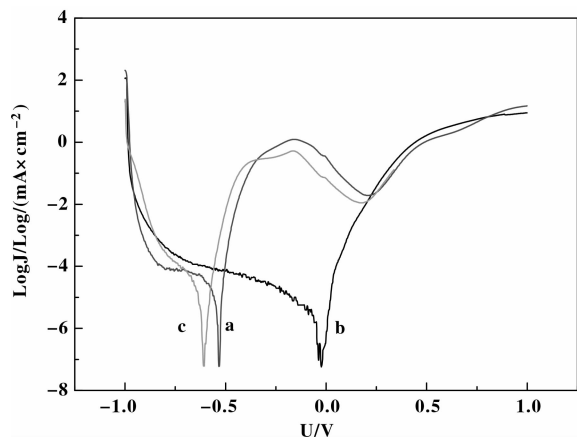


图 9 Pd/C(a)、Co/C(b)和 Pd₃Co₁/C(c)催化剂的 Tafel 极化曲线

Fig. 9 Polarization curves of Pd/C(a)、Co/C(b) and Pd₃Co₁/C(c)

Reaction conditions: 0.1 mol /L NaOH+ 50 mmol /L C₆H₁₂O₆ solution

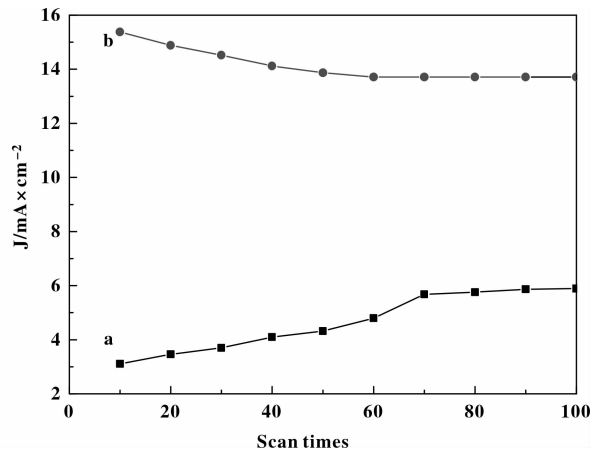


图 10 Pd/C(a)和 Pd₃Co₁/C(b)催化剂的峰电流密度随循环扫描次数的变化

Fig. 10 Current density as a function of scan times on Pd /C(a) and Pd₃Co₁/C(b) catalysts

Reaction conditions: 0.1 mol /L NaOH+ 50 mmol /L C₆H₁₂O₆ solution

于 Pd/C 催化剂. Pd₃Co₁/C 催化剂对葡萄糖氧化的峰电流密度随循环扫描次数的增多而下降,但当扫描 60 圈时趋于平稳,此时的电流密度约为 13.71 mA×cm⁻²;图中 Pd/C 催化剂的峰电流密度虽有上升的趋势,当扫描 80 圈时趋于平稳,此时电流密度为 5.86 mA×cm⁻².

从图 11 的 Pd/C 与 Pd₃Co₁/C 两种催化剂的计时电流(CA)曲线可以看出,在初期两曲线的电流

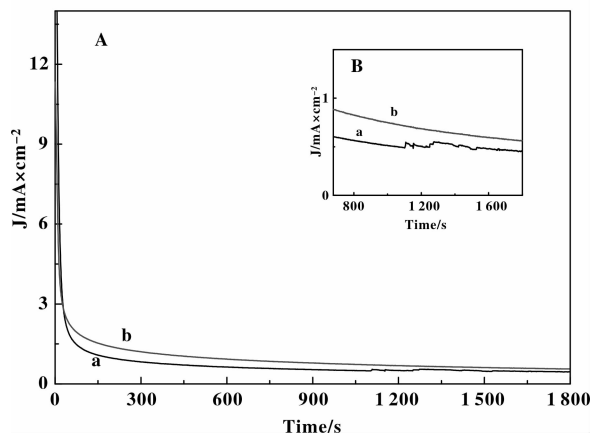


图 11 Pd/C(a)和 Pd₃Co₁/C(b)催化剂的 CA 曲线(A)及局部放大 CA 曲线(B)

Fig. 11 CV curves (A) and partial enlarged CV curves (B) of Pd /C(a)and Pd₃Co₁/C(b)

Reaction conditions: 0.1 mol /L NaOH+ 50 mmol /L C₆H₁₂O₆ solution

密度均较高,这是由于在反应的开始,催化剂表面存在大量的活性位与反应物结合.随着反应的持续进行,电流密度下降较为明显,主要原因可能是葡萄糖在氧化过程中产生大量的含碳中间产物,这些中间产物占据催化剂的活性位,导致催化剂中毒^[30-31].经过 1 200 s 趋于平稳, Pd/C 催化剂的电流密度仅剩 0.49 mA×cm⁻²,而 Pd-Co/C 催化剂的最终电流密度为 0.87 mA×cm⁻².与文献报道一致^[12-14],第二金属的加入使催化剂催化活性提高,这可能是因为反应过程中,Co 与中间产物反应,使 Pd 释放更多的活性位,提高了 Pd 的耐毒化能力.

3 结论

采用硼氢化钠还原法制备了炭黑负载的 Pd-Co 双金属催化剂,考察了催化剂对葡萄糖的电催化氧化活性.表明 Pd 负载量、溶液 pH 值及 Pd/Co 质量比等制备条件对催化剂的电催化性能有明显影响. Pd-Co/C 催化剂的活性随着 Pd 负载量、溶液 pH 值和 Pd/Co 质量比的增大均呈现先增大后减小的趋势.当 Pd 负载量为 5%、Pd/Co 质量比为 3 时,所制备出的 Pd-Co/C 双金属催化剂具有最好的葡萄糖电催化氧化活性和稳定性,明显优于 Pd/C 单金属催化剂,且单金属 Co/C 催化剂对葡萄糖电催化氧化几乎没有催化活性. XRD、TEM、XPS 及 ECSA

测定结果显示, Co 的引入提高了 Pd 粒子的分散与电化学活性表面积, 又有能促进富 Pd 表面的形成, 从而提高了 Pd 的利用率及其催化性能。

参考文献:

- [1] Basu D, Basu S. A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**(20): 5775–5779.
- [2] Lin Kai (林凯), Xin Jia-ying (辛佳颖), Chen Dandan (陈丹丹), *et al.* Progress of Supported Gold Nanoparticles Catalyzed Oxidation of Glucose(负载型纳米金催化葡萄糖氧化研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 89–95.
- [3] Basu D, Basu S. Performance studies of Pd-Pt and Pt-Pd-Au catalyst for electro-oxidation of glucose in direct glucose fuel cell[J]. *Hydro Ener*, 2012, **37**(5): 4678–4684.
- [4] Fischer C, Fraiwan A, Choi S. A 3D paper-based enzymatic fuel cell for self-powered, low-cost glucose monitoring[J]. *Bios Bioel*, 2016, **79**(15): 193–197.
- [5] Andrew P W, Eleni AK, Todd J T, *et al.* The catalytic behavior of precisely synthesized Pt-Pd bimetallic catalysts for use as diesel oxidation catalysts[J]. *Catal Today*, 2016, **267**: 145–156.
- [6] Liu Wen (刘文), Zheng Long-zhen (郑龙珍), Li Yindi (李引弟), *et al.* Synthesis of palladium-graphene oxide- Fe_3O_4 catalyst and its application in heck reaction (钯-氧化石墨烯- Fe_3O_4 催化剂的制备及其对 Heck 反应催化研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(6): 549–556.
- [7] Qian Hua-yu, Chen Shou-wen, Fu Yong-sheng, *et al.* Platinum-palladium bimetallic nanoparticles on graphitic carbon nitride modified carbon black: A highly electroactive and durable catalyst for electrooxidation of alcohols[J]. *Pow Sour*, 2015, **300**: 41–48.
- [8] Song Shu-qin, Wang Kun, Yan Long-long, *et al.* Ceria promoted Pd/C catalysts for glucose electrooxidation in alkaline media [J]. *Environ*, 2015, **176/177**: 233–239.
- [9] Meng L, Jin J, Yang G X, *et al.* Nonenzymatic electrochemical detection of glucose based on palladiumsingle-walled carbon nanotube hybrid nanostructures[J]. *Anal Chem*, 2009, **81**(17): 71–80.
- [10] Shao Zheng-feng (邵正锋), Li Chuang (李闯), Liang Chang-hai (梁长海). Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance(置换反应制备 Pd-Fe 双金属催化剂及其催化加氢性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 47–53.
- [11] Hsieh C T, Chen Y F, Yu P Y. Deposition of binary Pd-Rh catalysts on nano-structured carbon supports for nonenzymatic glucose oxidation[J]. *Hydro Ener*, 2015, **40**(43): 14857–14865.
- [12] Chen C C, Lin C L, Chen L C. A binary palladium-bismuth nanocatalyst with high activity and stability for alkaline glucose electrooxidation[J]. *Pow Sour*, 2015, **287**: 323–333.
- [13] Rostami H, Rostami A A, Omrani A. Investigation on ethanol electrooxidation via electrodeposited Pd-Co nanostructures supported on graphene oxide[J]. *Hydro Ener*, 2015, **40**(33): 10596–10604.
- [14] He B, Tang Q, Zhang H, *et al.* Counter electrode electrocatalysts from binary Pd-Co alloy nanoparticles for dye-sensitized solar cells[J]. *Sol Ener*, 2016, **124**: 68–75.
- [15] Kwi K, Han J I. Carbon supported bimetallic Pd-Co catalysts for alkaline sulfide oxidation in direct alkaline sulfide fuel cell[J]. *Hydro Ener*, 2015, **40**(13): 4567–4572.
- [16] Morales-Acosta D, M D Morales-Acosta, L A Godlinez, *et al.* PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell[J]. *Pow Sour*, 2011, **196**(22): 9270–9275.
- [17] Wei Yu-chen, Liu Chen-wei, Chang Yu-wei, *et al.* The structure-activity relationship of Pd - Co/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2010, **35**(5): 1864–1871.
- [18] Xue Y H, Zhou W J, *et al.* Pd nanoparticles supported on PDPAfunctionalized carbon black with enhanced ORR activity in alkaline medium [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2014, **39**(16): 8449–8456.
- [19] Huang H, Wang X. Pd nanoparticles supported on low-defect graphene sheets: for use as high-performance electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(42): 22533–22541.
- [20] Guo Lin, Chen Si-guo, Li Li, *et al.* A CO-tolerant PtRu catalyst supported on thiol-functionalized carbon nanotubes for the methanol oxidation reaction [J]. *J Pow Sour*, 2014, **247**(3): 360–364.
- [21] Marinšek M, Šala M, Jancar B. A study towards superior carbon nanotubes-supported Pd-based catalysts for formic acid electro-oxidation: Preparation, properties and characterisation[J]. *J Pow Sour*, 2013, **235**(8): 111–116.
- [22] Tang Ya-wen (唐亚文), Zhang Ling-ling (张玲玲), Li Gang (李钢), *et al.* Preparation of Pt/C catalysts with different Pt loadings and their electrocatalytic activities

- for methanol oxidation (不同载量 Pt/C 催化剂制备及其对甲醇氧化的电催化活性)[J]. *Chin J Appl Chem* (应用化学), 2007, **24**(9): 991-995.
- [23] Yan Long-long, Angeliki B, Meng Yue-zhong, *et al.* Efficient and poison-tolerant Pd/Au/C binary electrocatalysts for glucose electrooxidation in alkaline medium[J]. *Environ*, 2014, **150/151**(1641): 268-274.
- [24] Chen Cheng-chuan, Lin Cheng-lan, Chen Lin-chi. Functionalized carbon nanomaterial supported palladium nano catalysts for electrocatalytic glucose oxidation reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2015, **152**(10): 408-416.
- [25] Wang Yi, Wang Xin, Li Chang-ming. Electrocatalysis of Pd-Co supported on carbon black or ball-milled carbon nanotubes towards methanol oxidation in alkaline media [J]. *Appl Catal B:Environ*, 2010, **99**(1/2): 229-234.
- [26] Oishi K, Savadogo O. Electrochemical investigation of Pd-Co thin films binary alloy for the oxygen reduction reaction in acid medium[J]. *J Electro Chem*, 2013, 703(16): 108-116.
- [27] Gu Ying-ying, Yang Hai-hong, Li Ben-qiang, *et al.* A ternary nanocatalyst of Ni/Cr/Co oxides with high activity and stability for alkaline glucose electrooxidation [J]. *Electrochim Acta*, 2016, **192**(20): 296-302.
- [28] Rostami H, Rostami A A, Omrani A. Investigation on ethanol electrooxidation via electrodeposited Pd-Co nanostructures supported on graphene oxide[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2015, **40**(33): 10596-10604.
- [29] Zou Yan(邹研), Wang Jia(王佳), Zhang Ying-ying(郑莹莹). Electrochemical corrosion behaviors of rusted carbon steel(锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征)[J]. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), 2010, **26**(9): 2361-2368.
- [30] Haghighi B, Karimi B, Tavahodi M, *et al.* Fabrication of a nonenzymatic glucose sensor using Pd-nanoparticles decorated ionic liquid derived fibrillated mesoporous carbon[J]. *Mater Sci Engineer*, 2015, **50**(1): 219-224.
- [31] Wang Lin-lin(王琳琳), Wang Yun(王贇), *et al.* Ethanol electrocatalytic oxidation performance of carbon black-supported Pt-Sn bimetallic catalysts(炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂对乙醇的电催化氧化性能)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 35-44.

Electrocatalytic Performance of Carbon Black-supported Pd-Co Bimetallic Catalysts in Glucose Oxidation

LIU Xiao-dan, WU Kai, LIAO Wei-ping, LV Hong-ying*, SUO Zhang-huai*
(Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: A class of alloyed Pd-Co catalysts supported on carbon black are prepared by a sodium borohydride reduction method. The electrooxidation of glucose on Pd/C and PdCo/C electrodes has been studied and compared. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical surface area (ECSA); The activity and stability for glucose electrocatalytic oxidation reaction were evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperogram methods at room temperature. Effects of Pd load quality and Pd/Co ratio during the preparation on the activities and stabilities were studied. It was found that Pd-Co/C catalyst with the load of 5% of Pd and quality of Pd/Co ratio of 3 : 1 showed the better catalytic activity and stability than the catalyst prepared under other conditions. This result clearly shows that Pd-Co/C catalyst has a good activity and stability for glucose electrocatalytic oxidation reaction in comparison to Pd/C. Single metal Co/C has no electrocatalytic activity for glucose. The results indicate that adding Co to Pd/C catalyst can improve obviously the dispersion of Pd particles and its electrochemical surface area, resulting the rich-palladium surface structure.

Key words: palladium; cobalt; carbon black; glucose; oxidation; electrocatalysis