

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

硅钨酸修饰碳载 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化性能

杨改秀¹ 陈婷婷² 唐亚文¹ 陆天虹^{1,*}¹江苏省生物功能材料重点实验室, 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097;²南通大学化学化工学院, 江苏 南通 226019

摘要: 用络合还原法合成了用作直接甲酸燃料电池(DFAFC)中阳极碳载 Pd(Pd/C)催化剂, 并研究了电解液中的硅钨酸(SiWA)对甲酸在 Pd/C 催化剂电极上氧化的促进作用. 结果表明, SiWA 不但能提高 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性, 而且能增加电催化稳定性. 这种促进作用与 SiWA 浓度有关. 当 SiWA 浓度为 $0.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 促进作用最佳. 当 SiWA 浓度大于 $0.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由于过多的 SiWA 吸附在 Pd/C 催化剂上而覆盖了部分 Pd 活性位点, 反而会降低促进作用. 另外, 由于 SiWA 在 Pd/C 催化剂上的吸附, 降低了 CO 的吸附量, 提高了 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性, 也促进了甲酸通过直接途径氧化.

关键词: 直接甲酸燃料电池; 硅钨酸; 碳载 Pd 催化剂; 电催化性能; 促进作用

中图分类号: O646; O613.71

Electrocatalytic Performance of Silicotungstic Acid Modified Carbon Supported Pd Catalyst for Oxidation of Formic Acid

YANG Gai-Xiu¹ CHEN Ting-Ting² TANG Ya-Wen¹ LU Tian-Hong^{1,*}¹Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, P. R. China; ²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University,

Nantong 226019, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: The carbon supported Pd (Pd/C) anodic catalyst in the direct formic acid fuel cell (DFAFC) was prepared with the complex reduction method and the promote action of silicotungstic acid (SiWA) in the electrolyte for the oxidation of formic acid at the Pd/C catalyst was investigated. It was found that SiWA could increase the electrocatalytic activity and stability for the oxidation of formic acid. The promote action is related to the SiWA concentration. When the SiWA concentration is $0.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ the promote action is the largest. However, when the SiWA concentration is higher than $0.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, overfull adsorbed SiWA would cover too much active points of the Pd/C catalyst, leading to a decrease in the promote action of SiWA. In addition, because the adsorption of SiWA on the Pd/C catalyst decreases the adsorption strength of CO on the Pd/C catalyst, SiWA could increase the electrocatalytic stability of the Pd/C catalyst for the oxidation of formic acid and also promote the oxidation of formic acid through the direct route.

Key Words: Direct formic acid fuel cell; Silicotungstic acid; Carbon supported Pd catalyst; Electrocatalytic performance; Promote action

近年来, 人们越来越认识到, 与直接甲醇燃料电池相比, 直接甲酸燃料电池(DFAFC)有很多优点而越来越受到人们的关注^[1,2]. 研究发现^[3,4], 甲酸在 Pd

催化剂上的氧化主要是经过直接途径, 即直接脱氢得 H_2O 和 CO_2 , 而不经 CO 中间产物的途径进行. 因此, Pd 催化剂不易被毒化. 而在 Pt 催化剂上, 甲

Received: June 16, 2009; Revised: August 5, 2009; Published on Web: October 12, 2009.

*Corresponding author. Email: tianhonglu@263.net; Tel: +86-13809029980.

The project was supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2006AA05Z137, 2007AA05Z143, 2007AA05Z159) and National Natural Science Foundation of China (20873065).

国家高技术研究发展计划(863)(2006AA05Z137, 2007AA05Z143, 2007AA05Z159)和国家自然科学基金(20873065)资助项目

酸主要是通过 CO 途径进行的,所以 Pt 催化剂易被 CO 毒化.因此,在 DFAFC 中, Pd 催化剂是一种很好的阳极催化剂.但是 Pd 催化剂对甲酸的氧化有电催化稳定性不太好的问题.为了进一步提高 Pd 催化剂的电催化活性和改善其电催化的稳定性,人们开始研究 Pd 与第二种元素,如 V^[5]、Au^[6,7]、Ir^[8]、P^[9]等组成的 Pd 基复合催化剂对甲酸氧化的电催化性能.一般来说,这些 Pd 基复合催化剂的电催化性能都要好于 Pd 催化剂.

杂多酸具有较高的氧化还原性能和较高的离解常数,还有较高的离子电导性以及较好的亲氧性和热力学稳定性,在催化和电化学等领域有广泛应用^[10,11],特别是考虑到杂多酸是一种很好的脱氢反应催化剂^[12],而甲酸在 Pd 催化剂上的电氧化主要经过直接途径,即脱氢的途径进行的.有报道^[13-15]指出,杂多酸能提高 Pt/C 催化剂对甲醇氧化的电催化活性.因此,本文研究了在电解液中添加 SiWA 时, Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性和稳定性的影响及其机理.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性炭为美国 Cabot 公司产品,质量分数为 5%的 Nafion 溶液为美国 Aldrich 化学公司产品,其余试剂均为分析纯,所有溶液均用三次蒸馏水配制.

电化学测试用 CHI600B 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常规的三电极体系的电化学池进行.用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 X 射线能量色散(EDS)谱测量. X 射线衍射(XRD)谱测量用 D/max-r C 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行,靶电压 200 kV,靶电流 100 mA, Cu K_α 射线源为光源,波长为 0.15406 nm.

1.2 Pd/C 催化剂和工作电极的制备

Pd/C 催化剂用络合还原法制备^[16]. 60 mg XC-72R 活性炭和 3.13 mL 0.4504 mol·L⁻¹的 PdCl₂ 水溶液超声混合 10 min 后,加入溶解在 10 mL 水中的 25 mg NH₄F 和 125 mg H₃BO₃ 混合溶液,超声 30 min 后,再搅拌 4 h,然后用浓氨水将得到的悬浊液的 pH 值调节到 8-9 后,将溶解在 10 mL 水中的 10 mg NaBH₄ 溶液在搅拌条件下缓慢滴加到悬浊液中,并再用浓氨水把悬浊液的 pH 值调节到 8-9,继续超声 30 min,再搅拌 1.5 h.最后用三次蒸馏水洗涤,在

60 °C 下真空干燥 12 h,即制得含 Pd 的质量分数为 20%的 Pd/C 催化剂.

将玻碳电极依次用 5# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉磨至镜面,超声洗涤后,用三次蒸馏水淋洗干净.然后将 8 mg 催化剂与 4 mL 乙醇配制成 2 g·L⁻¹ 的悬浮液,超声分散 30 min.移取 8.9 μL 悬浮液至直径为 4 mm 的玻碳电极表面,55 °C 干燥后,移取 2.5 μL 含质量分数为 5%的 Nafion 溶液于催化剂表面,干燥后得工作电极.电极上 Pd/C 催化剂负载量为 28 μg·cm⁻².

1.3 电化学测试

进行电化学测量时,对电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中所述的电位均相对于 SCE. Pd/C 催化剂修饰的玻碳电极为工作电极,电解液为含不同浓度 SiWA 的 0.50 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液和含不同浓度 SiWA 的 0.50 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.50 mol·L⁻¹ HCOOH 溶液.在电化学测试前,溶液通高纯 N₂ 10 min 以除去溶解的氧,测量时在溶液上方通 N₂ 保护.

在测量 Pd/C 催化剂电极对吸附 CO 的电催化活性时,电解液为含和不含 0.40 g·L⁻¹ SiWA 的 0.50 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液.先使电极电位固定在 0.0 V,并向溶液通 CO 30 min,然后,改通高纯 N₂ 30 min,以除去溶解在溶液中的 CO.

在测量 SiWA 在 Pd/C 催化剂电极上的吸附时,先把 Pd/C 催化剂电极浸在含 0.40 g·L⁻¹ SiWA 的 0.50 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中 30 min 后取出,冲洗后放在 0.50 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中进行循环伏安测量.

在进行线性伏安扫描或循环伏安测量时,电位扫描速率为 50 mV·s⁻¹.所有的电化学测量都在(25±2) °C 下进行.

2 结果与讨论

2.1 Pd/C 催化剂组成和结构分析

图 1 是 Pd/C 催化剂的能量色散 X 射线能谱(EDS)图.由图可见,在 EDS 谱中有 Pd 峰和 C 峰,计算表明,在 Pd/C 催化剂中 Pd 的质量分数为 18.25%,与理论值接近,表明在制备催化剂时, PdCl₂ 基本上全部被还原为 Pd.

图 2 为 Pd/C 催化剂的 X 射线衍射(XRD)谱.由图可见,在 2θ 为 24.7° 处的衍射峰是 C(002)晶面的特征衍射峰,其他四个衍射峰的 2θ 值分别为 39.36°、46.55°、66.18° 和 79.64°,它们分别对应于具有面心

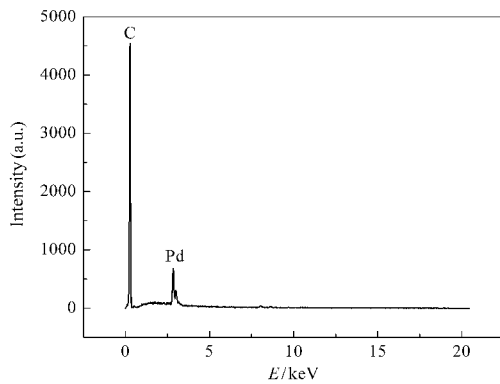


图1 Pd/C 催化剂的能量色散 X 射线能谱(EDS)图
Fig.1 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectrum of the Pd/C catalyst

立方结构的 Pd 晶体的 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)和 Pd(311)的晶面衍射峰(ASM standard 5-681(Pd))^[6], 表明在 Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子具有面心立方晶体结构. 用 Scherrer 公式^[7]和 Pd(111)衍射峰的半峰宽计算得到 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径为 2.6 nm. 用 Antolini 等^[8]的方法, 根据 Pd(111)衍射峰峰高与碳衍射峰峰高的比值可计算得 Pd 粒子的相对结晶度为 1.91. 表明用络合还原法制备的 Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度都较小.

2.2 SiWA 浓度对甲酸在 Pd/C 催化剂电极上氧化的电催化性能的影响

图3为甲酸在含不同浓度SiWA的H₂SO₄溶液中在Pd/C催化剂电极上的线性扫描曲线. 由图可见, 在每条曲线中, 都可观察到两个甲酸的氧化峰, 主峰和肩峰的峰电位基本上都在0.59和0.18 V左右, 在0.18 V左右的肩峰为甲酸通过直接途径氧化的氧化峰, 而在0.59 V左右的主峰是甲酸通过CO途径氧化的氧化峰^[8,9]. 表明SiWA对甲酸在Pd/C催化剂电极

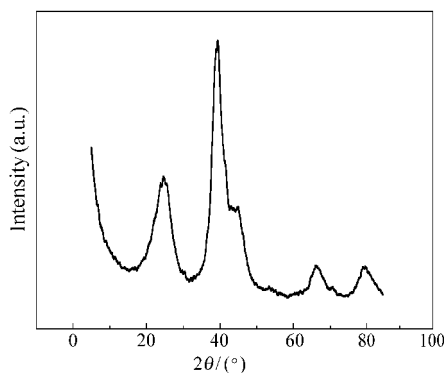


图2 Pd/C 催化剂的 X 射线衍射(XRD)谱
Fig.2 X-ray diffraction (XRD) pattern of the Pd/C catalyst

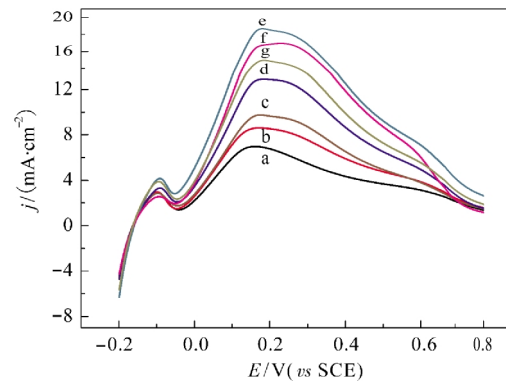


图3 甲酸在含不同浓度 SiWA 的 H₂SO₄ 溶液中在 Pd/C 催化剂电极上的线性扫描伏安曲线
Fig.3 Linear sweeping voltammograms of HCOOH in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution with different concentrations of SiWA at the Pd/C catalyst electrode

$c(\text{SiWA})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0.00, (b) 0.10, (c) 0.20, (d) 0.30, (e) 0.40, (f) 0.45, (g) 0.50; $c(\text{HCOOH})=0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

上通过两种途径氧化的氧化峰峰电位都没有影响.

当电解液中 SiWA 的浓度分别为 0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.45、0.50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 相对应的甲酸氧化主峰的峰电流密度分别为 5.74、7.11、8.04、10.99、16.03、15.27、11.82 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 肩峰的峰电流密度分别为 2.09、2.60、3.30、3.38、5.12、4.85、4.37 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明在电解液中含不同浓度 SiWA 时甲酸氧化峰电流密度都大于不含 SiWA 时的, 表明 SiWA 能增加 Pd/C 催化剂电极对甲酸氧化的电催化活性. 另外, 相应的主峰和肩峰的峰电流密度比分别为 2.75、2.73、2.44、3.25、3.13、3.14、2.70, 在电解液中含不同浓度 SiWA 时, 大多浓度时的主峰与肩峰峰电流密度之比要大于无 SiWA 的, 说明 SiWA 能促进甲酸通过直接途径氧化.

由图 3 的数据可得到 SiWA 浓度与主峰峰电流密度的关系曲线(图4). 由图4可见, 主峰峰电流密度与电解液中 SiWA 的浓度有关. 当 SiWA 浓度小于 0.40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 主峰峰电流密度随 SiWA 浓度的增加而增加. 当 SiWA 浓度等于 0.40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 主峰峰电流密度最大, 大约是电解液中不含 SiWA 时的 2.5 倍. 当 SiWA 的含量大于 0.40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 主峰峰电流密度随 SiWA 浓度的增加而降低.

图 5 为 Pd/C 催化剂电极在含不同浓度 SiWA 的 H₂SO₄ 溶液中浸泡 40 min 后在 H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 随着 SiWA 浓度的增加, 在氢解离吸附峰区域的氢的氧化峰峰电位负移, 峰电流密度下降, 说明 Pd/C 催化剂电极在含不同浓度

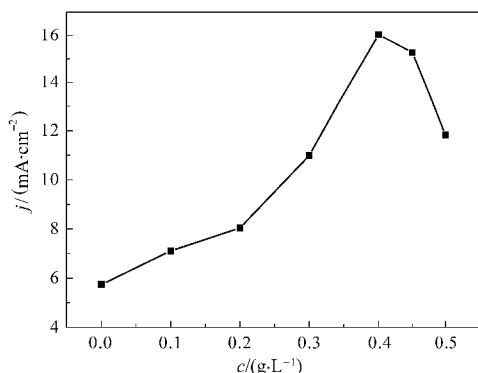


图 4 Pd/C 催化剂电极上在 0.18 V 处氧化峰峰电流密度与 SiWA 浓度 c 的关系曲线

Fig.4 Plot of the peak current density with Pd/C catalyst electrode at 0.18 V vs the SiWA concentrations

SiWA 的 H_2SO_4 溶液中浸泡后, 不同量的 SiWA 吸附在 Pd/C 催化剂电极表面, 吸附的 SiWA 起两个作用, 一是占据了部分 Pd 活性位点的表面, 因此, 减少了氢的吸附量, 所以氢的氧化峰峰电流密度随 SiWA 浓度的增加而降低. 另一方面, SiWA 能促进吸附氢的氧化, 因此, 氢的氧化峰峰电位随 SiWA 浓度的增加而负移. 这结果能很好解释图 3 和图 4 的结果. 吸附的 SiWA 能促进甲酸在 Pd/C 催化剂电极上的氧化. 当电解液中 SiWA 的浓度小于 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附 SiWA 的量随溶液中 SiWA 浓度的增加而增加, 因此, 促进作用也随之增加. 但当 SiWA 的含量大于 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 过多吸附的 SiWA 会覆盖部分 Pd 的活性位点, 从而降低了 Pd/C 催化剂的活性

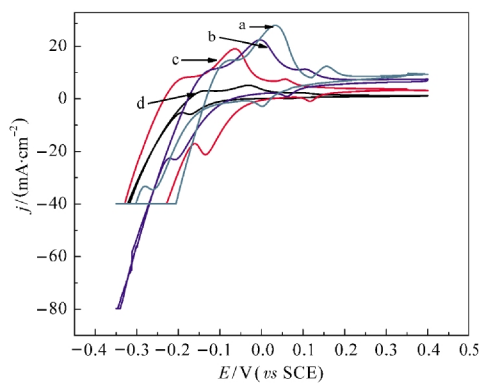


图 5 Pd/C 催化剂电极在含不同浓度 SiWA 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of the Pd/C catalyst electrode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at the Pd/C catalyst electrode with different concentrations of SiWA

$c(\text{SiWA})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0.20, (b) 0.30, (c) 0.40, (d) 0.50

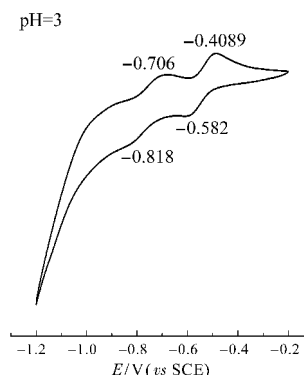


图 6 Pd/C 催化剂电极在含 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SiWA}$ 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammogram of the Pd/C catalyst electrode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution with $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SiWA}$

表面积, 因此当 SiWA 的含量大于 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SiWA 的促进作用会随电解液中 SiWA 含量的增加而降低.

SiWA 的促进作用不是它本身的氧化还原反应引起的, 因为 SiWA 的氧化还原峰在 -0.4 和 -1.0 V 之间, 远负于甲酸的氧化电位区域(图 6).

图 7 为甲酸在 Pd/C 催化剂电极上, 在含和不含 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SiWA}$ 的 H_2SO_4 溶液中, 0.15 V 处的计时电流曲线. 由图可见, 甲酸在含和不含 SiWA 的 H_2SO_4 溶液中, 在 Pd/C 催化剂电极上, 在 4000 s 时的电流密度分别为 0.458 和 $0.272\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明 SiWA 也能增加 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的稳定性.

图 8 为在含和不含 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SiWA}$ 的 H_2SO_4 溶

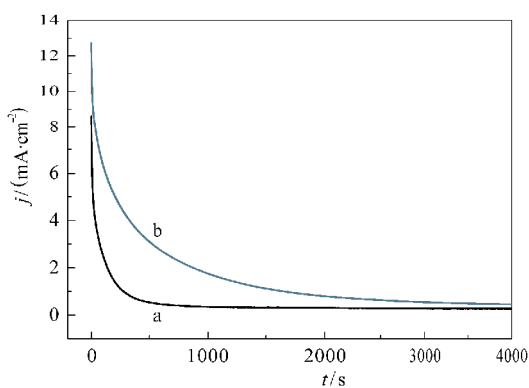


图 7 甲酸在 Pd/C 催化剂电极上在不含(a)和含(b) $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SiWA}$ 的 H_2SO_4 溶液中在 0.15 V 时的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperometric curves of HCOOH in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution without (a) and with (b) $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SiWA}$ at Pd/C catalyst electrode at 0.15 V

$c(\text{HCOOH})=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

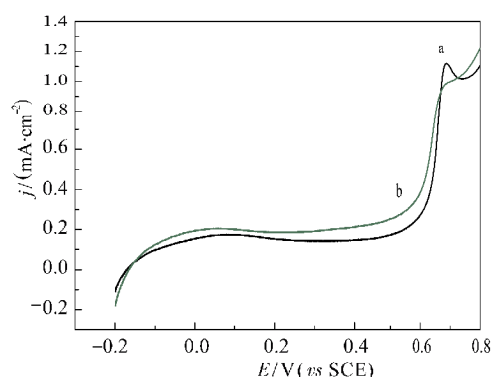


图 8 在不含(a)和含(b)0.40 g·L⁻¹ SiWA 的 H₂SO₄ 溶液中, 吸附 CO 的 Pd/C 催化剂电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig.8 Linear sweeping voltammograms of Pd/C catalyst electrode adsorbed CO in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution without (a) and with (b) 0.40 g·L⁻¹ SiWA

液中, 吸附CO的Pd/C催化剂电极上的线性扫描伏安曲线. 由图可见, 当电解液中含和不含SiWA时, 吸附CO氧化峰峰电位都在0.68 V左右, 但当电解液中不含SiWA时, 吸附CO的Pd/C催化剂电极上的氧化峰峰电流密度大于电解液中含SiWA的情况, 表明SiWA能降低CO在Pd/C催化剂电极上的吸附量, 因此提高了Pd/C催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性.

3 结 论

上述的结果表明, 电解液中的 SiWA 对甲酸在 Pd/C 催化剂电极上氧化有很好的促进作用, 这种促进作用能提高甲酸在 Pd/C 催化剂电极上的电催化活性和稳定性. 这种促进作用与 SiWA 的浓度有关, 当电解液中 SiWA 的浓度小于 0.40 g·L⁻¹ 时, Pd/C 催化剂电极对甲酸氧化的电催化活性随 SiWA 含量的增加而增加; 当含量等于 0.40 g·L⁻¹ 时, 电催化活性最高; 当 SiWA 含量大于 0.40 g·L⁻¹ 时, Pd/C 催化剂电极对甲酸氧化的电催化活性随 SiWA 含量的增加而降低. 这是由于过多的 SiWA 吸附在 Pd/C 催化剂上, 覆盖了部分 Pd 活性位点而引起的. SiWA 还

能降低 CO 在 Pd/C 催化剂上的吸附量, 因此, 提高了 Pd/C 催化剂的抗 CO 毒化的能力, 增加了 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化的稳定性.

References

- Lu, T. H.; Tang, Y. W.; Zhang, L. L.; Gao, Y. *Battery Industry*, **2007**, **12**: 412 [陆天虹, 唐亚文, 张玲玲, 高颖. 电池工业, **2007**, **12**: 412]
- Rhee, Y. W.; Ha, S.; Masel, R. I. *J. Power Sources*, **2003**, **117**: 35
- Ha, S.; Larsen, R.; Zhu, Y.; Masel, R. I. *Fuel Cells*, **2004**, **4**: 337
- Ha, S.; Larsen, R.; Masel, R. I. *J. Power Sources*, **2005**, **144**: 28
- Larsen, R.; Zakzeski, Z.; Masel, R. I. *Electrochem. Solid-State Letters*, **2005**, **8**: A291
- Larsen, R.; Ha, S.; Zakzeski, Z.; Masel, R. I. *J. Power Sources*, **2006**, **157**: 78
- Zhou, W. J.; Lee, J. Y. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**: 1725
- Wang, X.; Tang, Y. W.; Gao, Y.; Lu, T. H. *J. Power Sources*, **2008**, **175**: 784
- Zhang, L. L.; Tang, Y. W.; Bao, J. C.; Lu, T. H.; Cun, Li, C. *J. Power Sources*, **2006**, **162**: 177
- Honma, I.; Nishikawa, O.; Sugimoto, T. *Fuel Cells*, **2002**, **12**: 52
- Xiao, S. X.; Yang, S. Y.; Chen, T. L. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, **23**: 652 [肖慎修, 杨胜勇, 陈天朗. 高等学校化学学报, **2002**, **23**: 652]
- Wang, E. B.; Zhao, S. L.; Zheng, R. L. *J. Petrochem.*, **1985**, **14**: 615 [王恩波, 赵世良, 郑汝骊. 石油化工, **1985**, **14**: 615]
- Arico, A. S.; Modica, E.; Ferrara, I.; Antonucci, V. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**: 831.
- Wei, J.; Yang, H.; Yang, Y. G.; Zhang, Z. L. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2003**, **19**: 945 [魏杰, 杨红, 杨玉光, 张忠林. 无机化学学报, **2003**, **19**: 945]
- Lü, Y. Z.; Han, F.; Liu, C. P.; Li, C. Z.; Xing, W.; Lu, T. H.; Sang, G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25**: 1909 [吕艳卓, 韩飞, 刘长鹏, 李长志, 邢巍, 陆天虹, 桑革. 高等学校化学学报, **2004**, **25**: 1909]
- Zhang, L. L.; Lu, T. H.; Bao, J. C.; Tang, Y. W.; Li, C. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**: 1625
- White, J. H.; Sammells, A. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**: 2167
- Antolini, E.; Cardellini, F. *J. Alloy. Compd.*, **2001**, **315**: 118