

# 磷钨酸对甲酸在碳载 Pd 催化剂上电氧化的促进作用

杨改秀<sup>1</sup>, 邓玲娟<sup>2</sup>, 唐亚文<sup>1</sup>, 陆天虹<sup>1</sup>

(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. 咸阳师范学院化学系, 咸阳 712000)

**摘要** 利用 X 射线能量色散(EDS)谱、X 射线衍射(XRD)谱和电化学等技术研究了电解液中磷钨酸(PWA)对直接甲酸燃料电池(DFAFC)中甲酸在碳载 Pd(Pd/C)催化剂上电氧化的促进作用. 研究发现, 因吸附的 PWA 能促进甲酸在 Pd/C 催化剂上的脱氢而加速了甲酸的电氧化. 这种促进作用与 PWA 的浓度有关, 当 PWA 的浓度低于 0.15 mg/mL 时, 该促进作用随 PWA 的浓度的增加而增加; 当 PWA 的浓度高于 0.15 mg/mL 时, 过多吸附的 PWA 会覆盖过多 Pd/C 催化剂的活性点而使其电催化性能随 PWA 的浓度增大而降低. 因此, 当电解液中 PWA 的浓度为 0.15 mg/mL 时, Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化性能最好.

**关键词** 磷钨酸; 甲酸; 直接甲酸燃料电池; 碳载 Pd 催化剂

中图分类号 O646; O613.71

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1173-04

直接甲酸燃料电池(DFAFC)以其原料甲酸无毒、不易燃、电化学氧化性好、导电性能好和对 Nafion 膜低渗透率等优点而受到越来越广泛的关注<sup>[1,2]</sup>, 并具有很好的应用前景. 研究发现, 甲酸电氧化可经过 2 个平行途径进行: (1) CO 途径, 即与甲醇相似, 甲酸先被氧化成 CO 中间产物, 然后 CO 再被氧化生成 CO<sub>2</sub>; (2) 直接途径, 即甲酸先脱氢, 然后被氧化成 CO<sub>2</sub><sup>[3-6]</sup>. 直接途径因为不生成 CO 而不会使催化剂中毒. 甲酸在 Pd 催化剂上主要通过直接途径氧化, 因此, 在许多贵金属催化剂中, Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化活性最高<sup>[3-6]</sup>. 为了进一步提高 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化性能, 对于 Pd 与其它金属(如 Pt, Ir, Au 等)复合催化剂已有一些研究报道<sup>[7-10]</sup>.

杂多酸是一种很好的脱氢反应的催化剂<sup>[11]</sup>, 它具有氧化还原性能、较高的离解常数、较高的离子导电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中应用广泛<sup>[12-16]</sup>. 研究还发现 PWA 能提高 Pt/C 催化剂对甲醇氧化的电催化性能<sup>[14-16]</sup>. 本文研究了在电解液中添加磷钨酸(PWA)对 Pd/C 催化剂电催化氧化甲酸的影响及机理, 并阐明了 PWA 浓度对其促进作用的影响及机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Vulcan XC-72 活性碳购于美国 Cabot 公司, 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液购于美国 Aldrich 化学公司, 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 EDS 测量. 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, 靶压 200 kV, 靶流 100 mA, 以 Cu K $\alpha$  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

参照文献[6]方法, 用 NH<sub>4</sub>F 络合还原法制备 Pd/C 催化剂. 将 60 mg XC-72R 活性炭和 3.13 mL

收稿日期: 2008-11-29.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2006AA05Z137, 2007AA05Z143, 2007AA05Z159)和国家自然科学基金(批准号: 20873065)资助.

联系人简介: 陆天虹, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事化学电源研究. E-mail: tianhonglu@263.net

0.4504 mol/L PdCl<sub>2</sub>水溶液超声混合后,加入 NH<sub>4</sub>F 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的混合溶液中,用浓氨水将 pH 调节为 8~9 后,滴加适量 NaBH<sub>4</sub>溶液,经洗涤,干燥,制得质量分数为 20% Pd 的 Pd/C 催化剂。

将玻碳电极依次用 5# 金相砂纸及 0.3 和 0.05 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉磨至镜面,超声洗涤后,用蒸馏水淋洗干净.然后将 8 mg 催化剂与 4 mL 乙醇配制成 2 g/L 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,于 50 °C 下干燥后,移取 2.5 μL 含质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,于催化剂表面,干燥后得到工作电极,电极上 Pd/C 催化剂的载量为 28 μg/cm<sup>2</sup>。

### 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),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 PWA 的 0.50 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液或 0.50 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.50 mol/L HCOOH 溶液. 在电化学测试前,向溶液中通入高纯 N<sub>2</sub> 气 10 min 以除去溶解的氧,测量时在溶液上方通入 N<sub>2</sub> 气保护. 实验在 (30 ± 2) °C 下进行,在进行循环伏安测量时,电位扫描速率为 50 mV/s, 电位扫描范围为 -0.2 ~ 0.8 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd/C 催化剂的组成和结构分析

图 1 为 Pd/C 的 EDS 谱. 由图 1 可见,在 EDS 谱中有 Pd 峰和 C 峰,计算结果表明,在 Pd/C 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, PdCl<sub>2</sub> 基本上被全部还原为 Pd.

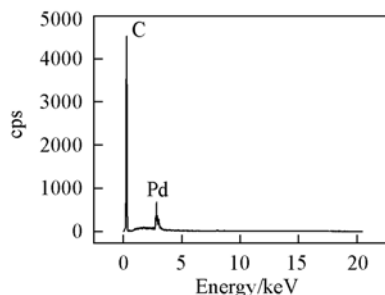


Fig. 1 EDS spectrum of the Pd/C catalyst

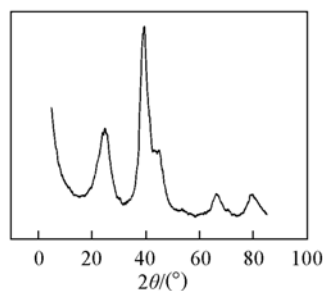


Fig. 2 XRD spectrum of the Pd/C catalyst

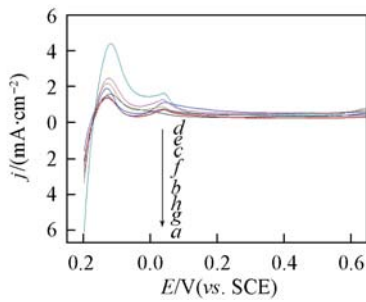
图 2 为 Pd/C 催化剂的 XRD 谱. 由图 2 可见,除了  $2\theta$  为 24.7° 处的 C(002) 晶面衍射峰外,其它 4 个  $2\theta$  值分别为 39.36°, 46.55°, 66.18° 和 79.64° 的衍射峰分别对应于具有面心立方结构的 Pd 晶体的 Pd(111), Pd(200), Pd(220) 和 Pd(311) 的晶面衍射峰 [ASTM standard 5-681 (Pd)]<sup>[6]</sup>. 用 Scherrer 公式<sup>[17]</sup> 和 Antolini<sup>[18]</sup> 方法计算得到 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径和相对结晶度都较小,分别为 2.6 nm 和 1.91.

### 2.2 PWA 对 Pd/C 催化剂上电氧化的促进作用

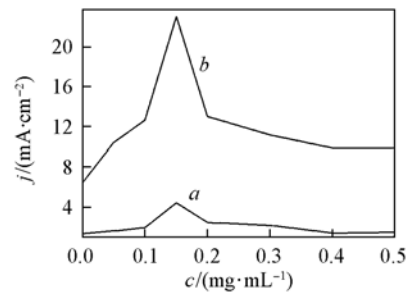
图 3 为 Pd/C 催化剂电极在含不同浓度 PWA 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的线性扫描伏安曲线. 由图 3 可见,在 -0.2 ~ 0.1 V 之间氢解离吸脱附峰的峰电流密度与电解液中 PWA 的浓度有关.

图 4 曲线 a 为在 Pd/C 催化剂上,在 -0.13 V 时, PWA 浓度与氢氧化峰峰电流密度的关系曲线. 由图 4 曲线 a 可见,在含有 PWA 的电解液中,氢氧化峰峰电流密度都大于不含 PWA 的,而当 PWA 浓度为 0.15 mg/mL 时,峰电流密度最大. 当 PWA 浓度进一步增加时,峰电流密度随 PWA 浓度的增加而降低. 这是由于 PWA 有两种作用: (1) PWA 的存在增加了电解液中 H<sup>+</sup> 的浓度,因此,在 Pd 上吸附 H<sup>+</sup> 的量增加,从而使氢的氧化峰峰电流密度增加; (2) PWA 也会吸附到 Pd 表面上,覆盖了部分 Pd 表面而降低了 H<sup>+</sup> 吸附量. 在 PWA 浓度小于 0.15 mg/mL 时,第一种作用使氢氧化峰峰电流密度随 PWA 浓度的增加而增加. 但当 PWA 浓度大于 0.15 mg/mL 后,第二种作用开始明显,而使氢氧化峰峰电流密度随 PWA 浓度的增加而降低. 但总体上第一种作用占主要地位. 因此,在含有 PWA 的电解液中的氢氧化峰峰电流密度都要大于不含 PWA 的.

图 4 曲线 b 为 PWA 浓度与甲酸在 Pd/C 催化剂电极上在 0.19 V 处氧化峰峰电流密度的关系曲线. 由图 4 曲线 b 可见,在含有 PWA 的电解液中,甲酸氧化的峰电流密度都大于不含 PWA 的,表明 PWA



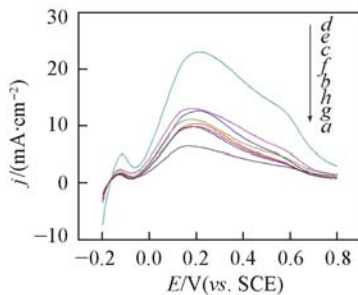
**Fig. 3** Linear sweeping voltammograms of the Pd/C catalyst electrode in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with 0(a), 0.05(b), 0.10(c), 0.15(d), 0.20(e), 0.30(f), 0.40(g) and 0.50(h) mg/mL PWA



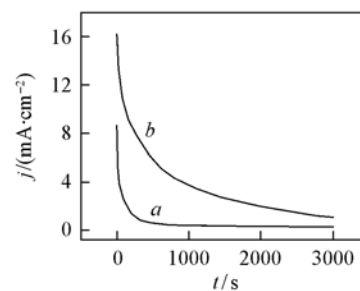
**Fig. 4** Plot of the PWA concentration vs. the current density of the hydrogen oxidation peak at the Pd/C catalyst electrode at  $-0.13\text{ V}$ (a) and the current density of the oxidation of formic acid at the Pd/C catalyst electrode at  $0.19\text{ V}$ (b)

对甲酸在 Pd/C 催化剂电极上电氧化反应有明显的促进作用. 这是由于甲酸在 Pd/C 催化剂上主要通过直接途径机理氧化, 即甲酸在脱氢氧化后直接生成最终产物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 而 PWA 有催化脱氢的性能<sup>[11]</sup>, 因此, 吸附的 PWA 能促进甲酸在 Pd/C 催化剂上的脱氢过程而加速甲酸的电氧化. 由图 4 曲线 b 还可明显看出, PWA 的促进作用与 PWA 的浓度有关, 当 PWA 的浓度小于 0.15 mg/mL 时, 促进作用随 PWA 浓度的增加而增大, 这是由于吸附在 Pd/C 催化剂上的 PWA 量随 PWA 浓度的增加而增加, 因此 PWA 的促进作用随 PWA 浓度的增加而增大. 但当 PWA 的浓度大于 0.15 mg/mL 时, 峰电流密度随 PWA 浓度的增加而降低. 这是由于在电解液中的 PWA 浓度增大时, 吸附在 Pd/C 催化剂上的 PWA 的量过多, 吸附的 PWA 会覆盖较多 Pd 表面的活性位点, 降低了 Pd 的活性比表面积, 因此使 Pd/C 催化剂的电催化活性降低. 图 4 曲线 a 和 b 的形状相似, 表明影响 PWA 浓度与氢氧化峰峰电流密度之间关系的原因和其与甲酸氧化峰峰电流之间关系的原因相似.

图 5 为甲酸在含不同浓度 PWA 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中在 Pd/C 催化剂电极上的线性扫描伏安曲线. 由图 5 可见, PWA 浓度不同时, 2 个氧化峰峰电位都在 0.19 和 0.58 V 左右, 表明 PWA 浓度对甲酸在 Pd/C 催化剂电极上的氧化峰峰电位影响不大. 但 PWA 浓度对甲酸氧化的峰电流密度影响很大. 当 PWA 的浓度分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40 和 0.50 mg/mL 时, 甲酸在 0.19 V 所对应的峰电流密度分别为 6.48, 10.42, 12.67, 23.06, 13.02, 11.16, 9.87 和 9.87  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . 这表明当 PWA 的浓度为 0.15 mg/mL 时, Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化活性最好.



**Fig. 5** Linear sweeping voltammograms of 0.5 mol/L  $\text{HCOOH}$  in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with 0(a), 0.05(b), 0.10(c), 0.15(d), 0.20(e), 0.30(f), 0.40(g) and 0.50(h) mg/mL PWA at the Pd/C catalyst electrode



**Fig. 6** Chronoamperometric curves of 0.5 mol/L  $\text{HCOOH}$  in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with 0(a) and 0.15(b) mg/mL PWA at the Pd/C catalyst electrode at  $0.15\text{ V}$

图 6 为甲酸在 PWA 浓度分别为 0 和 0.15 mg/mL 的电解液中, 在 Pd/C 催化剂电极上在 0.15 V 下的计时电流曲线. 由图 6 可见, 当溶液中没有 PWA 时, 当 PWA 浓度分别为 0 和 0.15 mg/mL 时, 在 3000 s 时的甲酸氧化电流密度分别为 0.7 和 1.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 后者是前者的 2 倍. 这清楚地表明 PWA 也能提高 Pd/C 催化剂对甲酸氧化的电催化稳定性.

## 参 考 文 献

- [1] LU Tian-Hong(陆天虹), TANG Ya-Wen(唐亚文), ZHANG Ling-Ling(张玲玲), *et al.*. Battery Industry(电池工业)[J], 2007, **12**: 412—414
- [2] YUAN Qing-Yun(袁青云), TANG Ya-Wen(唐亚文), LU Tian-Hong(陆天虹). Chinese J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 2005, **22**: 929—932
- [3] Rice C., Ha S., Masel R. I., *et al.*. J. Power Sources[J], 2003, **115**: 229—235
- [4] Ha S., Larsen R., Masel R. I. J. Power Sources[J], 2005, **144**: 28—34
- [5] Zhang L. L., Tang Y. W., Lu T. H., *et al.*. J. Power Sources[J], 2006, **162**: 177—179
- [6] Zhang L. L., Lu T. H., Li C., *et al.*. Electrochem. Comm. [J], 2006, **8**: 1625—1627
- [7] Llorca M. J., Feliu J. M., Aldaz A., *et al.*. J. Electroanal. Chem. [J], 1994, **376**: 151—160
- [8] Baldauf M., Kolb D. M. J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 11375—11381
- [9] Thomas F. S., Masel R. I. Surface Science [J], 2004, **573**: 169—175
- [10] Wang X., Tang Y. W., Lu T. H., *et al.*. J. Power Sources[J], 2008, **175**: 784—788
- [11] WANG En-Bo(王恩波), ZHAO Shi-Liang(赵世良), ZHENG Ru-Li(郑汝骊). J. Petrochem. (石油化工)[J], 1985, **14**: 615—620
- [12] Honma I., Nishikawa O., Sugimoto T. Fuel Cells[J], 2002, **12**: 52—58
- [13] XIAO Shen-Xiu(肖慎修), YANG Sheng-Yong(杨胜勇), CHEN Tian-Lang(陈天朗). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(4): 652—655
- [14] WEI Jie(魏杰), YANG Hong(杨红), YANG Yu-Guang(杨玉光), *et al.*. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2003, **19**: 945—949
- [15] LÜ Yan-Zuo(吕艳卓), HAN Fei(韩飞), LU Tian-Hong(陆天虹), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(10): 1909—1911
- [16] Arico A. S., Modica E., Ferrara I., *et al.*. J. Appl. Electrochem. [J], 1998, **28**: 881—887
- [17] White J. H., Sammells A. F. J. Electrochem. Soc. [J], 1993, **140**: 2167—2173
- [18] Antolini E., Cardellini F. J. Alloys Compounds[J], 2001, **315**: 118—122

## Promote Action of Phosphotungstic Acid for Electrooxidation of Formic Acid at Carbon Supported Pd Catalyst

YANG Gai-Xiu<sup>1</sup>, DENG Ling-Juan<sup>2</sup>, TANG Ya-Wen<sup>1</sup>, LU Tian-Hong<sup>1\*</sup>

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Biofunctional Materials, School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

2. Department of Chemistry, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract** The promote action of phosphotungstic acid (PWA) in the electrolyte for the electrooxidation of formic acid at the carbon supported Pd(Pd/C) catalyst in the direct formic acid fuel cell (DFAFC) was investigated using the energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical techniques. It was found that the adsorbed PWA could promote dehydrogen of formic acid, leading to the acceleration of the oxidation of formic acid at the Pd/C catalyst. Furthermore, the promote action is related to the PWA concentration. When the concentration of PWA is lower than 0.15 mg/mL the promote action increases with increasing the concentration of PWA. However, when the concentration of PWA is higher than 0.15 mg/mL overfull adsorbed PWA would cover too more active points of the Pd/C catalyst, leading to that the promote action of PWA decreases with increasing the concentration of PWA. Therefore, when the Concentration of PWA is 0.15 mg/mL the electrocatalytic performance of the Pd/C catalyst is best for the oxidation of formic acid.

**Keywords** Phosphotungstic acid; Formic acid; Direct formic acid fuel cell; Carbon supported Pd catalyst

(Ed.: S, I)