

2009-11-28

Electrooxidation of Formic Acid on Pd-Ni Alloy Film Electrode-The Effect of Dealloying

Chao WANG

Fei-fei SHI

Jin-yi WANG

Han-xuan ZHANG

Wen-bin CAI

Recommended Citation

Chao WANG, Fei-fei SHI, Jin-yi WANG, Han-xuan ZHANG, Wen-bin CAI. Electrooxidation of Formic Acid on Pd-Ni Alloy Film Electrode-The Effect of Dealloying[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(4): 377-381.

DOI: 10.61558/2993-074X.2011

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

钯镍合金薄膜电极上甲酸电氧化 - 去合金化效应

王 超, 史菲菲, 王金意, 张涵轩, 蔡文斌*

(复旦大学 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 化学系, 上海 200433)

摘要: 在含 PdCl_2 、 NiSO_4 和乙二胺的弱碱性镀液中, 于 Au 电极上用恒电位电沉积 Pd-Ni 合金薄膜, 后经酸性溶液中循环伏安法处理, 得到去合金化的 Pd-Ni 电极。扫描电镜以及电化学测试表明, 去合金化处理使 Pd-Ni 镀膜表面微观粗糙度增加, 比表面积增大; ICP-AES 和 XPS 分析证实合金表层 Ni 的优先溶出造成 Pd 的富集。去合金化处理的 Pd-Ni 电极电催化氧化甲酸的活性明显优于未处理的 Pd-Ni 电极和多晶 Pd 电极。

关键词: 钯镍合金; 去合金化; 甲酸; 电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

Pd 比 Pt 价格低廉, 而且对甲酸电氧化活性更高, 是直接甲酸燃料电池 (DFAFC) 阳极催化剂的首选金属材料。但是纯 Pd 材料在电氧化甲酸的过程中逐步失活, 稳定性较差。因此, 开发研究各类用于甲酸电催化氧化的 Pd 基材料不仅具有基础理论意义, 同时也能为新型、高效 DFAFC 催化剂的研制提供参考依据。

目前大多采取掺杂金属或非金属, 以合金化方法来改善 Pd 基催化材料的活性与稳定性, 其中包括 Pd-B, Pd-P 和 Pd-Co 等催化剂的研制^[1-3]。进一步的改善是将钯合金材料部分去合金化, 以利提高电极真实反应比表面和调节其表面电子特性, 这也是获得各类高性能电催化材料新的重要方法^[4-5]。

本文利用电沉积制备 Pd-Ni 合金薄膜, 借助电位伏安扫描控制合金组分 Ni 的去合金化, 并初步研究去合金化对 Pd-Ni 薄膜电催化氧化甲酸的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与药品

电化学测量使用 CH1660B 电化学分析仪 (上海辰华); 金旋转圆盘电极 ($d = 2 \text{ mm}$); 对电极为铂片; 参比电极为饱和甘汞电极。

PdCl_2 (99.9%, 国药集团化学试剂有限公司),

NiSO_4 (98.5%, 中国医药集团上海化学试剂公司), Na_2SO_4 (99.0%, 上海文旻升华科技有限公司), 无水乙二胺 (99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯。 HClO_4 (GR, 70.0% ~ 72.0%,); HCOOH (AR, 88%, 上海凌峰化学试剂有限公司); 溶液用 Milli-Q 水 (电阻率 $> 18 \text{ M} \cdot \text{cm}$) 配置。实验前溶液中通入高纯 N_2 气 30 min 以除去溶解氧。

以 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面形貌; Hitachi P-4010 感应耦合等离子体 (ICP) 分析合金镀层元素含量; 以 Perkin-Elmer PHI 5000C ESCA X 射线光电子能谱 (XPS) 检测合金薄膜表层元素组成。

1.2 电极制备

分别用 1.0, 0.3 和 0.05 μm 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉将 Au 旋转圆盘电极打磨至镜面, 经水和丙酮交替超声洗净后, 得到光亮 Au 电极。将该电极置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中在 0.2 ~ 1.45 V 电位区间内, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 作循环电位扫描清洗 Au 表面。然后在 Pd-Ni 镀液中于 100 r/min 对流条件下, -1.0 V 恒电位沉积 160 s 电镀参数以及镀液组成参见表 1。将形成的 Pd-Ni 薄膜电极置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中, 在 -0.2 ~ 0.85 V 区间内以

表 1 Au上电镀 Pd-Ni薄膜的实验条件

Tab 1 Experimental conditions for electroplating Pd-Ni films on Au

Bath component	Concentration/mmol · L ⁻¹
PdCl ₂	5
NiSO ₄	50
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	100
Na ₂ SO ₄	40

Temp. : 323 K, pH: 7.5 ~ 8.0

50 mV · s⁻¹循环电位扫描 3圈及 6圈,得到不同程度去合金化的 Pd-Ni电极,分别将之标记为 Pd-Ni_[A]与 Pd-Ni_[B].

纯 Pd膜电极的制备采用循环伏安法电沉积: 在 5 mmol · L⁻¹ PdCl₂ + 25 mmol · L⁻¹ NaCl + 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄中,于 -0.2 ~ 0.45 V 区间内完成电沉积,控制沉积电量与上述 Pd-Ni合金的电量大致相当.

2 结果与讨论

图 1为 Pd-Ni合金薄膜 (a)及其在 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ 溶液中 -0.2至 0.85 V 区间内分别循环 3圈 (b)和 6圈 (c)处理后的 FE-SEM 照片.可以看出在 Au表面电沉积得到的 Pd-Ni合金薄膜 (a)较均匀平整.随着电位循环清洗次数增加,Pd-Ni膜局部形成团簇,表面变粗糙 (b, c),很可能与 Ni的优先溶出有关.

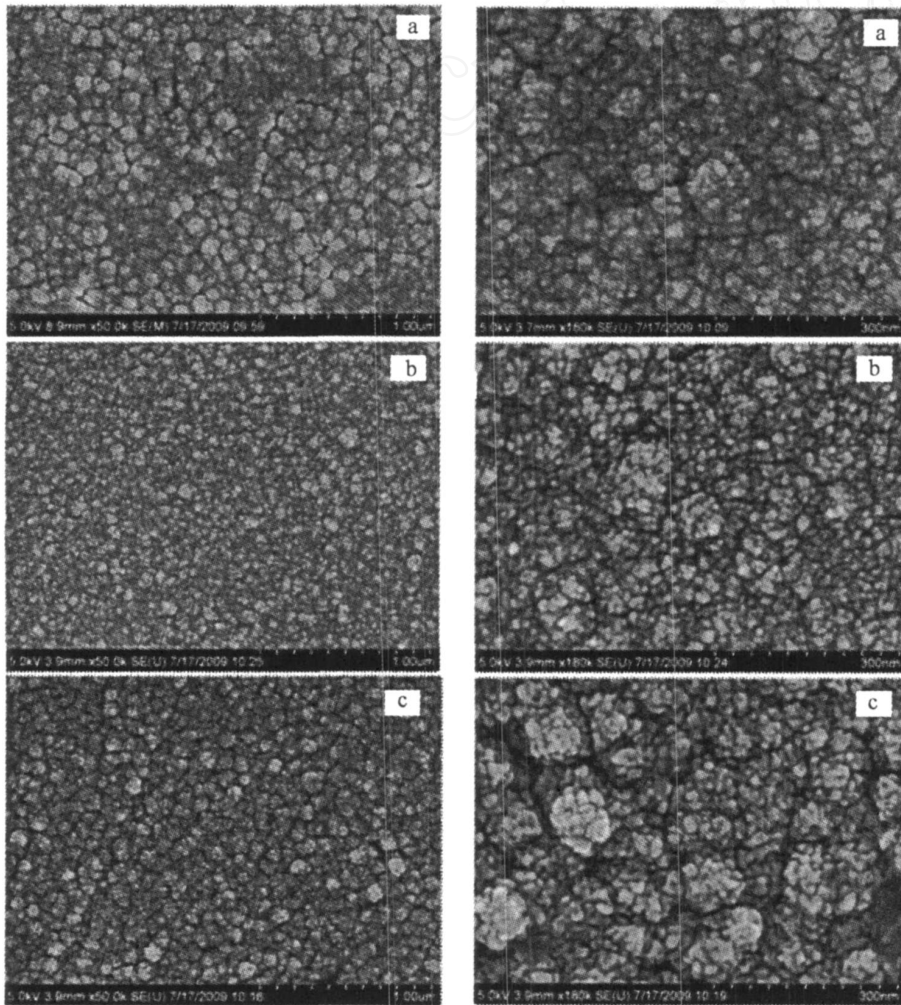


图 1 Pd-Ni (a), Pd-Ni_[A] (b), Pd-Ni_[B] (c)膜的场发射电子显微镜照片

Fig 1 FE-SEM images of Pd-Ni (a), Pd-Ni_[A] (b) and Pd-Ni_[B] (c) films

图 2 是 Pd-Ni, Pd-Ni_{iA} 与 Pd-Ni_{iB} 的 XPS 图谱,可由 Pd 的 3d₅ 峰和 Ni 的 2p 峰确定膜电极表层 Pd 与 Ni 元素原子比.表 2 给出由 ICP-AES 与 XPS 分析得到的该膜 Pd, Ni 元素百分比,其中 ICP-AES 数据显示,在 -1.0 V 下电沉积的 Pd-Ni 合金膜,其体相组成为 Pd₃₀-Ni₇₀,而 XPS 数据则表明在膜表层组成为 Pd₃₃-Ni₆₇. 由此似可推断,对 Pd, Ni 共沉积合金薄膜, Pd 具有一定的偏析作用^[6-8]. 随着 Pd-Ni 膜电极在 HClO₄ 溶液中的循环电位扫描圈数增多, Ni 溶出减缓,膜表层 Pd/Ni 原子比趋稳,约为 86/14. 因此,可以采用上述方法控制 Pd-Ni 合金薄膜中 Ni 不同程度的去合金化.

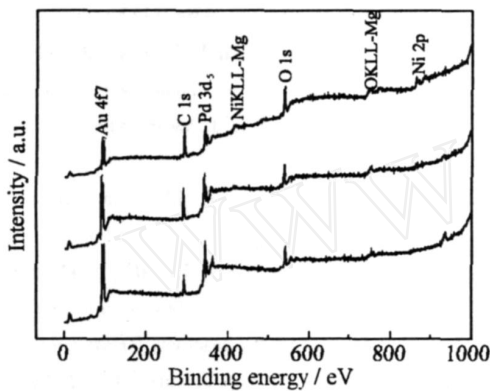


图 2 Pd-Ni (a), Pd-Ni_{iA} (b) 以及 Pd-Ni_{iB} (c) 的 XPS 分析谱图

Fig 2 XPS survey spectra of the Pd-Ni (a), Pd-Ni_{iA} (b) and Pd-Ni_{iB} (c) films

表 2 Pd-Ni 合金薄膜元素组成的 ICP-AES 和 XPS 测定

Tab 2 Pd and Ni elemental percentages for different Pd-Ni samples as determined by ICP-AES and XPS measurements

Samples	ICP-AES	XPS
Pd-Ni	30 / 70	33 / 67
Pd-Ni _{iA}	50 / 50	61 / 39
Pd-Ni _{iB}	52 / 48	86 / 14

图 3 为 Pd, Pd-Ni_{iA} 和 Pd-Ni_{iB} 膜电极在 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 图中,出现在 0.5 V 左右的阳极峰应归属于 Ni 的溶出峰. 可以看到, Pd-Ni_{iA} 和 Pd-Ni_{iB} 无论在 H 的吸脱

附区域,还是在高电位氧化还原区域的面积,比之纯 Pd 电极都有很大的增加. 随着 Ni 去合金化程度的增加, Pd-Ni 合金氧化物的还原峰电位逐渐正移 (0.45 ~ 0.52 V), 趋近于纯 Pd 的 0.58 V. 图 3 插图给出上述 3 种电极材料预吸附 CO 之后的循环伏安曲线. 假设理想光亮电极上 CO 的溶出峰电量为 0.42 mC · cm⁻², 那么,从 CO 的溶出峰面积,便可估算出 Pd, Pd-Ni_{iA} 以及 Pd-Ni_{iB} 电极的粗糙度分别为 2.9, 47 与 48. 这进一步表明,经去合金化处理后, Pd-Ni 纳米膜外层主要由微观更粗糙的富 Pd 层构成, 显与前面 SEM 形貌表征相一致.

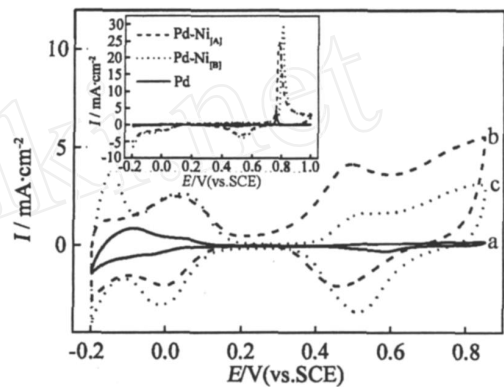


图 3 Pd (a), Pd-Ni_{iA} (b) 与 Pd-Ni_{iB} (c) 在 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 扫描 50 mV · s⁻¹, 插图为 3 种电极在 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ 中的吸附 CO 单层溶出伏安曲线, 扫描 10 mV · s⁻¹

Fig 3 Cyclic voltammograms of Pd (a), Pd-Ni_{iA} (b) and Pd-Ni_{iB} (c) film electrodes in 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ at 50 mV · s⁻¹

the inset is the anodic stripping curves for CO adlayers on Pd, Pd-Ni_{iA} and Pd-Ni_{iB} in 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ at 10 mV · s⁻¹

图 4 示出纯 Pd, 新制 Pd-Ni 以及 Pd-Ni_{iB} 膜盘电极在 0.5 mol · L⁻¹ HClO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ HCOOH 溶液中的循环伏安响应. 如图可见, 当盘电极转速为 0 r/min 时, 纯 Pd 电极于正向扫描至 0 V 之后其氧化甲酸的电流才明显上升, 而后峰电位出现在 0.32 V 处, 而且反向扫描与正向扫描曲线偏离不大 (见曲线 1); 而对未去合金化的新制 Pd-Ni 膜电极而言, 尽管氧化甲酸峰电位有所负移 (曲线 3), 但氧化电流较小; 对比 Pd-Ni_{iB} 电极上, 最明显的是引发甲酸氧化的起始电位约为 -0.1 V,

峰电位较纯 Pd 电极的负移了 0.22 V, 峰电流明显增大 (曲线 5). 与此对照, 在强制对流条件下 (盘电极转速为 1000 r/min), 纯 Pd 电极于正向扫描时, 其甲酸氧化电流较不转时的略小, 但反扫电流比正扫电流显著下降 (见曲线 2), 可能的原因是: 在较高电位下少量生成的、具有协同催化作用的 Pd^{2+} 离子由于传质加快而在表面急剧减少所致^[9-10]; 从未去合金化的 Pd-Ni 膜电极也观察到反扫电流显著下降的现象 (曲线 4); 然而强制对流显著提高了 Pd-Ni_{iBj} 电极的氧化甲酸电流, 并在 0.2~0.5 V 区间内, 出现最大电流平台达 $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 况且几乎不受正、反向扫描影响 (曲线 6). 据此推知, 首先去合金化了的 Pd-Ni_{iBj} 电极比 Pd 和新制 Pd-Ni 电极具有更多、更高的反应活性位 (如具有孔性结构). 这与前述表面微区粗糙度的增加, 以及 Pd-Ni_{iBj} 表面 Pd d 带中心的适当下调有关^[11]. 其次, 对静止盘电极, 其电流峰之所以出现, 源于较高电位下甲酸消耗未能及时补充. 实验发现 Pd-Ni_{iBj} 盘电极平台氧化电流近似地与转速的平方根成线性关系, 由此推测在此电位区间内, Pd-Ni_{iBj} 电极的甲酸电氧化主要为扩散控制. 但在纯 Pd 和新制 Pd-Ni 电极上却未能观测上述关系, 表明合金化改变了 Pd-Ni 合金电催化氧化甲酸的电动力学. 进一步的

研究正在进行中.

3 结 论

在 Au 电极上恒电位沉积 Pd-Ni 合金薄膜, 并于酸溶液中由循环电位方法控制 Ni 的部分溶出, 最终获得表层富 Pd 且微观粗糙化的 Pd-Ni 电极. 这种去合金化显著提高了 Pd-Ni 电极电催化氧化甲酸的性能, 并且去合金化的 Pd-Ni 电极的电催化活性明显优于多晶 Pd 电极.

参考文献 (References):

- [1] Wang J Y, Kang Y Y, Cai W B, et al. Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(19): 8366-8372
- [2] Zhang L L, Tang Y W, Lu T H, et al. A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell [J]. *J Power Source*, 2006, 162(1): 177-179.
- [3] Wang X M, Xiao Y Y, et al. Electrocatalytic performance of Pd-Co-C catalyst for formic acid oxidation [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(10): 1644-1646
- [4] Shirlaine K, Peter S. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(42): 12624-12625.
- [5] Jiang M, Lin X Q, Zhang Z X. Fabrication of sponge-like nanoporous platinum electrocatalysts for oxygen reduction through alloying and dealloying processes [J]. *J China Univ Sci Tech*, 2008, 38(6): 614-622
- [6] Wang K W, Chuang S R, Liu C W. Surface segregation of Pd_xNi_{100-x} alloy nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(27): 10242-10246
- [7] Rousset J L, Bertolini J C, Miegge P. Theory of segregation using the equivalent-medium approximation and bond-strength modifications at surfaces: application to fcc Pd-X alloys [J]. *Phys Rev B*, 1996, 53(8): 4947-4957.
- [8] Pourovskii L V, Ruban A V, Abrikosov I A, et al. Bulk ordering and surface segregation in Ni₅₀Pt₅₀ [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(3): 035421.
- [9] Pavese A, Solis V. Comparative investigation of formic acid and formaldehyde oxidation on palladium by a rotating ring-disc electrode and on-line mass spectroscopy in acidic solutions [J]. *J Electroanal Chem*, 1991, 301(1/2): 117-127.
- [10] ZHOU Quan (周全), ZHANG Cun-zhong (张存中),

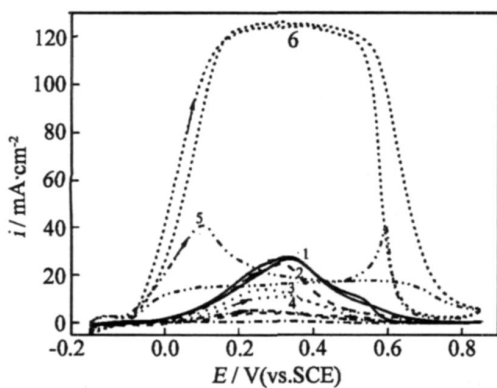


图 4 Pd、新制 Pd-Ni 以及 Pd-Ni_{iBj} 电极分别在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 4 Cyclic voltammograms of the Pd, Pd-Ni and Pd-Ni_{iBj} in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, curve 1: Pd, 0 r/min; curve 2: Pd, 1000 r/min; 3 as-deposited Pd-Ni, 0 r/min; curve 4: as-deposited Pd-Ni, 1000 r/min; curve 5: Pd-Ni_{iBj}, 0 r/min; curve 6: Pd-Ni_{iBj}, 1000 r/min

LU Xiao-lin (陆晓林), et al The electro-catalytic oxidation of HCOOH on electrodeposited Pd electrode [J]. *Electrochemistry*, 2000, 6(3): 329-334.

[11] Demirci U B. Theoretical means for searching bimetal-

lic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells [J]. *J Power Source*, 2007, 173(1): 11-18.

Electrooxidation of Formic Acid on Pd-Ni Alloy Film Electrode-The Effect of Dealloying

WANG Chao, SHI Fei-fei, WANG Jin-yi, ZHANG Han-xuan, CAI Wen-bin*

(*Shanghai Key Laboratory for Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: A Pd-Ni alloy film was electrodeposited on Au disc electrode at a constant potential from a weakly basic bath containing PdCl₂, NiSO₄ and ethylenediamine. The as-deposited film was then subjected to potential cycling in a perchloric acid solution for surface dealloying treatment. The dealloyed Pd-Ni film electrode was examined for the electrocatalytic oxidation of formic acid, and compared with the as-deposited one as well as a Pd film electrode. The FE-SEM and electrochemical measurements on the Pd-Ni films revealed that the dealloying treatment caused a surface roughening and an increase in specific surface reaction area. The CP-AES and XPS analyses demonstrated that the preferential dissolution of Ni in the dealloying treatment led to a Pd-rich outer layer in the resultant Pd-Ni film. The electrocatalysis measurements indicated that the dealloyed Pd-Ni electrode is superior to the as-deposited Pd-Ni as well as the Pd electrode in terms of the electro-oxidation of formic acid.

Key words: Pd-Ni alloy; dealloyment; formic acid; electrocatalysis