

DOI: 10.13208/j.electrochem.141124

Article ID:1006-3471(2015)04-0368-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 368-374

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Pd-Sb/C 复合纳米催化剂对甲酸电催化氧化的性能研究

王龙龙, 曹晓璐, 王亚骏, 平金豪, 李巧霞\*

(上海电力学院, 上海高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室, 上海 200090)

**摘要:** 以柠檬酸三钠为稳定剂, 硼氢化钠为还原剂, 制备了碳载型的 Pd-Sb 复合纳米催化剂(Pd-Sb/C), 通过调制不同 Pd:Sb 摩尔比研究了其对甲酸电催化性能的影响. TEM 结果表明, 合成的纳米颗粒粒径较小且均匀分散在碳载体表面. XRD 和 XPS 测试表明, Pd-Sb/C 中少量的单质态 Sb(0)高度分散在 Pd 颗粒中或表面, 形成合金化程度较低的 PdSb 合金. 电化学测试表明, 当 Pd:Sb = 20:1 时, 合成的催化剂对甲酸的催化效能最佳. 与合成的 Pd/C 和商业 Pd/C 相比, Pd-Sb/C(20:1)的电流密度分别是 Pd/C 的 2.6 倍、商业 Pd/C 的 4.2 倍. Pd-Sb/C 的整体催化性能得到改善主要归因于适量的单质态 Sb(0)引入到 Pd 中, 诱导产生电子效应和“双功能”效应, 一方面减小 Pd 与 CO 毒性物种之间的吸附作用, 另一方面促使 Pd 表面吸附的 CO 快速氧化, 提高了 Pd-Sb/C 催化剂的抗 CO 中毒能力, 使得 Pd-Sb/C 催化剂的整体催化性能得到改善.

**关键词:** Pd 基催化剂; Sb 修饰; 甲酸电氧化; 浸渍还原法

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

直接甲酸燃料电池(DFAFC)由于功率密度高、环境友好,被认为是替代甲醇燃料电池的绿色无污染能源<sup>[1]</sup>. 提高 DFAFC 性能的关键在于开发和创制新型、高效阳极电催化剂. 在以往的研究中,最常用的直接甲酸燃料电池阳极催化剂为 Pt 及 Pt 基材料<sup>[2-4]</sup>. 但 Pt 是一种贵金属,且在甲酸电氧化过程中 Pt 表面易被类 CO 吸附物种所毒化,造成催化剂效能损失<sup>[5-6]</sup>. 许多研究表明,与 Pt 催化剂相比, Pd 催化剂催化性能更高、不易中毒,是 Pt 催化剂的最佳替代者<sup>[7-10]</sup>. 甲酸在 Pd 表面主要发生直接氧化反应,只有少量的 CO 毒性中间体吸附,在 Pd 表面的覆盖度很小<sup>[11]</sup>. 但在实际的甲酸氧化过程中,由于 Pd 表面类 CO 吸附物种的缓慢累积,纯 Pd 易失活<sup>[12-13]</sup>.

为改善 Pd 的催化稳定性和提高催化活性,应对 Pd 进行改性. 金属合金化、Pd 表面第二元素覆层修饰是改善 Pd 催化剂催化性能的途径. Sb 元素作为表面修饰物已被应用于 Pt、Pd 贵金属催化剂的改性修饰<sup>[14-16]</sup>. 当 Pt 或者 Pd 中引入 Sb 后,催化剂表面构成双金属体系,诱导产生电子效应、“第

三体”效应以及“双功能”效应,使得甲酸在催化剂表面更容易以直接路径进行电氧化,提高反应速率,降低氧化过电位,抑制 CO 毒性物种的产生和吸附,促进了催化剂催化性能的发挥. 为开发能应用于实际直接甲酸燃料电池的阳极催化剂, Pickup 等<sup>[17]</sup>制备了活性炭负载的 PdSb 合金催化剂,电化学测试表明在甲酸电氧化过程中,类 CO 毒性中间体在 Pd 表面的累积量减少了, PdSb/C 催化剂显示了更高的抗中毒能力.

本文以柠檬酸三钠为稳定剂,硼氢化钠为还原剂,制备了碳载型的 Pd-Sb 复合纳米催化剂(Pd-Sb/C). 通过调制不同 Pd:Sb 摩尔比,研究了其对甲酸电催化氧化活性的影响.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

氯亚钯酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, Pd ≥ 36.5%, 沃凯), 酒石酸锑钾(99.99%, Aladdin), 二水合柠檬酸三钠(GR, 国药), 无水碳酸钠(99.99%, Aladdin), 硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>, 98%, Aladdin), 纳米碳粉( $\phi$  = 30 nm, Aladdin), 无水乙醇(GR, 国药), Nafion 溶液(5%,

by mass, Dupont), 无水甲酸(AR, 上海展云化工), 浓硫酸(95%~98%, Aladdin), Pd/C(20%, by mass, Alfa Aesar), 高氯酸(AR, 70.0%~72.0%, Aladdin), 高纯氮(99.999%). 所有溶液均用 Milli-Q 超纯水( $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )配制.

CHI660E 型电化学工作站(上海辰华), Tecnai G220 透射电子显微镜(美国 FEI), EMAX 能谱分析仪(EDS, 日本 HORIBA), Bruker D8-Advance X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker), 5000C ESCA System X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 PHI).

## 1.2 Pd-Sb/C 复合纳米催化剂的制备

采用浸渍还原法制备 Pd-Sb/C 复合纳米催化剂. 将 40 mg 纳米碳粉在 30 mL 超纯水中超声分散 30 min, 逐滴加入 9.4 mL  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氯亚钨酸铵溶液、一定量(47.94、235.470  $\mu\text{L}$ )的  $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  酒石酸锑钾溶液, 然后边磁力搅拌边滴加 10 mL 二水合柠檬酸三钠溶液(138 mg), 强力搅拌 1 h. 之后, 用蠕动泵泵入新配制的、冰冷的 10 mL 1.0% (by mass)  $\text{NaBH}_4$  和 1.0% (by mass)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合溶液,  $30^\circ\text{C}$  下磁力搅拌 3 h. 反应完成后, 将黑色悬浊液真空抽滤、分离、超纯水洗涤 3 次,  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h, 分别得到 Pd-Sb/C (100:1)、Pd-Sb/C(50:1)、Pd-Sb/C(20:1)和 Pd-Sb/C(10:1)催化剂. 所制备的催化剂的 Pd 含量为 20% (by mass).

采用上述相同的步骤(但不加酒石酸锑钾)制备了 Pd/C(20%)催化剂.

## 1.3 工作电极的制备

依次用 1.0、0.3、0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉将玻碳电极( $\phi=3\text{ mm}$ )在麂皮上打磨至镜面, 然后在  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  中循环伏安扫描 20 圈, 洗涤、干燥后备用. 将 2 mg 催化剂在 800  $\mu\text{L}$  无水乙醇、200  $\mu\text{L}$  水、120  $\mu\text{L}$  Nafion 混合溶液中超声分散 15 min, 形成稳定的黑色墨汁. 用移液枪移取 5.6  $\mu\text{L}$  墨汁分层滴于玻碳电极表面, 自然干燥后作为工作电极, Pd 载量为  $28\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## 1.4 电化学测试

将工作电极、辅助电极(铂网电极)、参比电极(饱和甘汞电极)和  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}$  电解质溶液在电解池中组装成三电极体系. 测试前, 向电解液中通高纯氮气 30 min, 除去溶解氧. 将工作电极在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  中进行循环伏安扫描(10 周), 直至循环伏安曲线稳定. 然后将工作电极移入  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$

+  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}$  电解液中, 分别进行循环伏安测试和计时电流测试, 实验温度为  $(25\pm1)^\circ\text{C}$ . 所得循环伏安曲线和计时电流曲线的电流密度采用工作电极表观几何面积( $0.07065\text{ cm}^2$ )归一化.

CO 溶出伏安曲线测试方法如下: 将工作电极置于 CO 饱和的  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 保持 15 min, 同时在工作电极上施加一恒电位( $-0.1\text{ V}$ ), 再用高纯  $\text{N}_2$  驱除溶液中溶解的 CO, 约 1 h. 待溶液中溶解的 CO 驱赶完全以后, 对电极表面满单层吸附的 CO 进行阳极溶出伏安扫描.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构分析

图 1 所示的是所制备的 Pd/C、Pd-Sb/C(Pd:Sb=20:1)催化剂的 TEM 照片及相应的粒径分布图. 从 TEM 照片可以看出, 图 1A、B 中的 Pd 纳米颗粒均匀分布在碳载体的表面, 颗粒粒径分布在较窄的范围内, 单分散性较好, 无颗粒聚集的现象. 经计算, Pd、Pd-Sb 纳米颗粒的平均粒径分别为 4.4、4.0 nm, 处于最适宜于甲酸电氧化的粒径范围( $4\sim7\text{ nm}$ )<sup>[18]</sup>. 在 EDS 谱图中(图 2B), 能观察到 Pd 和 Sb 的谱峰, 说明 Pd 和 Sb 同时负载到碳载体上.

图 3 是所制备的 Pd/C、Pd-Sb/C 催化剂的 XRD 谱图. 由图 3 可知, 所有样品在  $2\theta=40.1^\circ$ 、 $46.7^\circ$ 、 $68.2^\circ$ 、 $82.2^\circ$  均观测到衍射峰, 分别对应于 Pd (111)、(200)、(220)、(311)晶面, 说明样品中的 Pd 纳米颗粒均为面心立方结构(fcc). 且相对于 Pd/C, 在 Pd-Sb/C 中 Pd(111)、(200)峰发生了不同程度的宽化现象, 可能是由于 Pd-Sb 颗粒粒径较小的缘故. 此外, 没有观察到任何单质 Sb 及 Sb 氧化物的衍射峰, 这是由于少量的 Sb 高度分散在 Pd 颗粒中或表面, 或者 Sb 以无定形态存在<sup>[14]</sup>, 不足以形成合金化程度很高的 PdSb 合金.

图 4A、B 分别为 Pd/C、Pd-Sb/C(20:1)中 Pd 3d 区域的 XPS 谱图. 从图中可以看到, Pd 3d 的 XPS 谱图由成对出现的两个峰组成, 包括高结合能峰(Pd 3d<sub>3/2</sub>)和低结合能峰(Pd 3d<sub>5/2</sub>). 比较 A、B 两图, Pd/C 的 Pd 3d 高、低结合能峰分别出现在 340.93、335.63 eV; 而 Pd-Sb/C(20:1)的 Pd 3d 高、低结合能峰分别出现在 340.83、335.48 eV, 比 Pd/C 的分别减小了 0.1 eV 和 0.2 eV. 由此可见, 在这两种催化剂中 Pd 以金属态 Pd(0)形式存在, 且在 Pd-Sb/C 中 Pd 的电子结构发生了改变<sup>[19]</sup>. 图 4C 为 Pd-Sb/C(20:1)中 Sb 3d 区域的 XPS 谱图. 从图中可以看出, O 1s

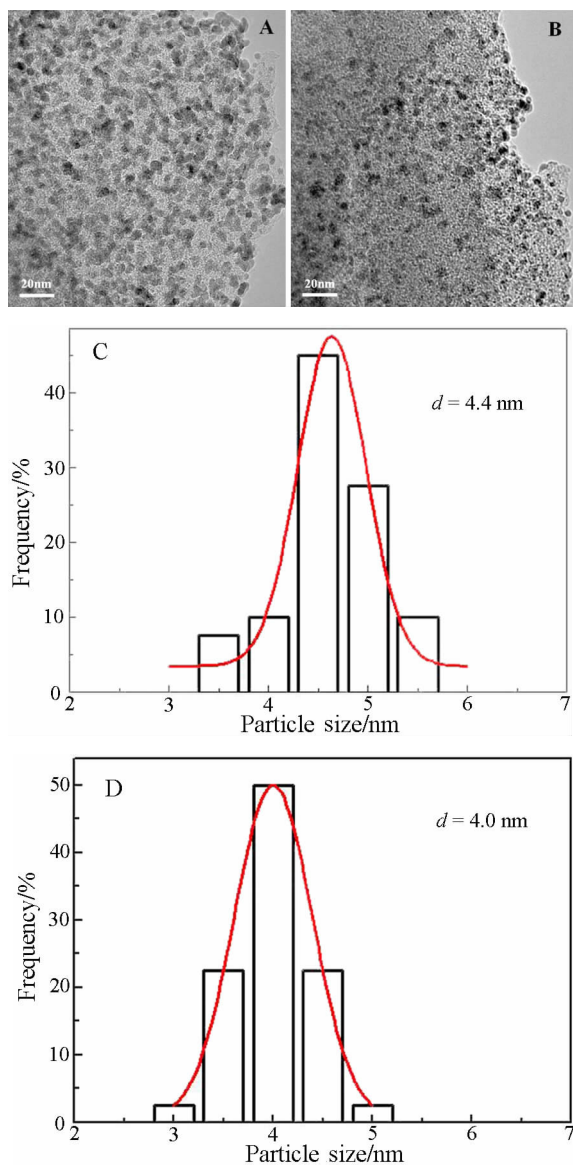


图 1 Pd/C (A) 和 Pd-Sb/C (Pd:Sb = 20:1) (B) 催化剂的 TEM 图, C、D 为相应的粒径分布图

Fig. 1 TEM images (A, B) and particle size distribution histograms (C, D) of the as-synthesized Pd/C (A, C) and Pd-Sb/C (Pd:Sb=20:1) (B, D) catalysts

与 Sb 3d<sub>5/2</sub> 能量区间重合,但是不影响 Sb 3d<sub>3/2</sub> 出峰 (538.73 eV). 分峰处理后, 根据 Sb 3d<sub>3/2</sub> 的结合能来看, Sb 应是以单质态 Sb(0) 存在. 综合 XRD 和 XPS 测试结果可知, 在所制备的 Pd-Sb/C 催化剂中, 少量的单质态 Sb(0) 存在于 Pd 颗粒中, 分散在 Pd 周围的 Sb 原子影响或改变了 Pd 表面的电子结构<sup>[20]</sup>.

## 2.2 催化活性及稳定性

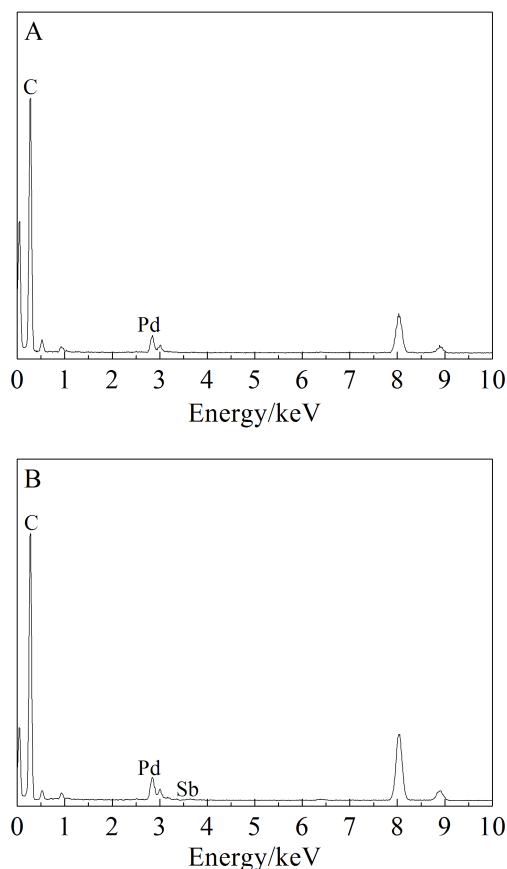


图 2 Pd/C (A) 和 Pd-Sb/C (Pd:Sb=20:1) (B) 催化剂的 EDS 谱图

Fig. 2 EDS spectra of Pd/C (A) and Pd-Sb/C (B) catalysts

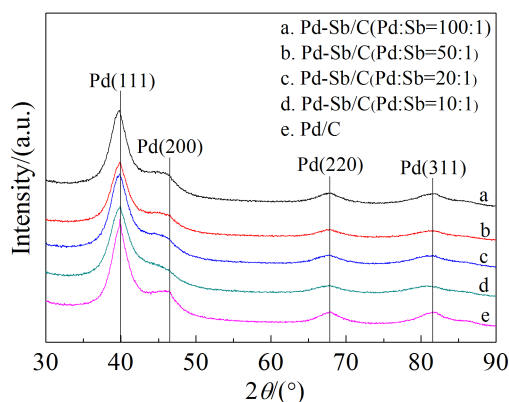


图 3 不同 Pd:Sb 比例(摩尔比)的 Pd-Sb/C 和 Pd/C 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns for the as-prepared Pd/C and Pd-Sb/C with different molar ratios of Pb:Sb

图 5A 为制备的 Pd/C、Pd-Sb/C 及商业 Pd/C 催化剂在含有 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCOOH + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线图. 从图可以看出,

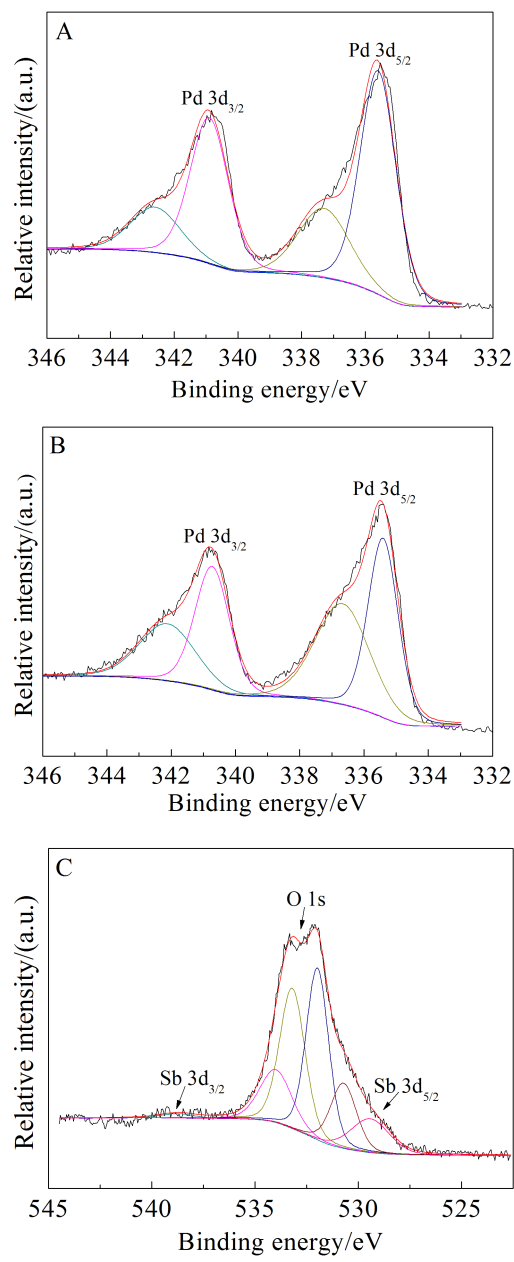


图 4 Pd 3d(A、B)和 Sb 3d(C)的 XPS 谱图  
Fig. 4 Deconvoluted XPS spectra of Pd3d (A, B) and Sb 3d (C)

正向扫描时甲酸在制备的 Pd/C、Pd-Sb/C 催化剂上的氧化峰均出现在 0.2 V 左右,从峰值电流密度比较, Pd-Sb/C(20:1) > Pd-Sb/C(50:1) > Pd-Sb/C(10:1) > Pd-Sb/C(100:1) ≈ Pd/C > Pd/C(Alfa Aesar),同时甲酸电催化的质量比活性也遵从这一顺序. 具体的数值列于表 1 中第 3、3 列,从表中可以看出, Pd-Sb/C 催化剂峰值电流密度与 Pd:Sb(摩尔比)呈现火山型关系. 与制备的 Pd/C 和商业 Pd/C 相比, Pd-Sb/C (20:1) 的峰电流密度分别是 Pd/C 的 2.6

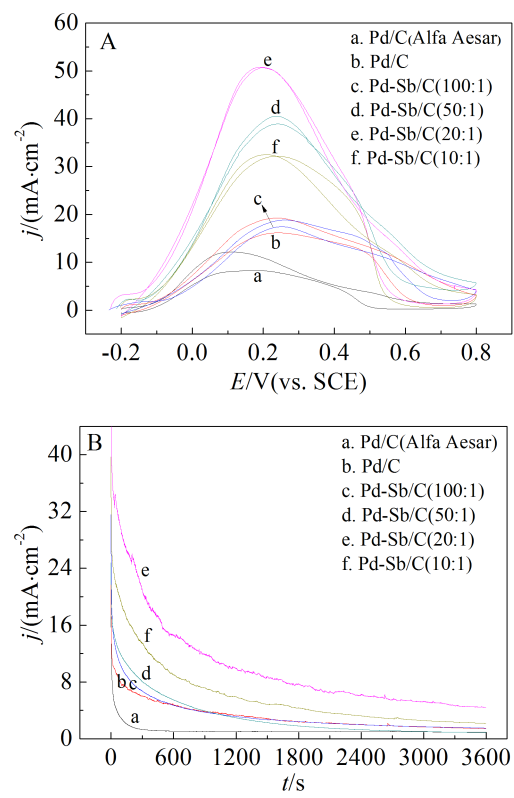


图 5 Pd/C、Pd-Sb/C 及商业 Pd/C (Alfa Aesar) 催化剂在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCOOH 溶液中的循环伏安曲线(A)和 0.2 V 下的计时电流曲线(B)

Fig. 5 CVs (A) and *i*-*t* curves (B) for the as-prepared Pd/C、Pd-Sb/C and commercial Pd/C (Alfa Aesar) in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCOOH. The scan rate for CVs is 50 mV·s<sup>-1</sup>, and *i*-*t* curves are recorded at 0.2 V

倍、商业 Pd/C 的 4.2 倍,峰值电位比 Pd/C 的提前约 40 mV,甲酸起始氧化电位也有所负移. 对以上各个样品的长时间活性及催化稳定性进行计时电流法测定,相应的计时电流曲线如图 5B 所示. 由图可知,在长时间的甲酸氧化过程中 (3600 s), Pd-Sb/C(20:1)的电流密度始终高于其他催化剂样品,且相比 Pd/C 在氧化起始阶段电流衰减较平缓. 在 0.2 V 下进行甲酸氧化 3600 s 后, Pd-Sb/C(20:1)的电流密度比其他样品高出 1~4 倍 (如表 1 第 4 列所示).

### 2.3 电化学氢区及 CO 溶出伏安特性

图 6A、B 分别是所制备的 Pd/C、Pd-Sb/C(20:1) 催化剂薄层电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线和 CO 阳极溶出曲线. 图 6A 中电位低于 0.05 V 的区间内, -0.2 V 左右的一对峰是与表面氢



吸收/析出有关的氢吸收峰( $H_{ab}$ ),而  $-0.01\text{ V}$  左右的一对峰是与表面氢吸附/脱附有关的氢吸附峰( $H_{ad}$ ).相比 Pd/C, Pd-Sb/C(20:1)上的  $H_{ab}$  峰明显提高,  $H_{ad}$  峰对称性好且更显著.  $H_{ad}$  谱峰明显提高说明 Pd 表面的缺陷位、原子台阶位的比例有很大提高,而这些缺陷型结构往往是电催化氧化性能最高的表面点位<sup>[21]</sup>.

图 6B 中, Pd/C 催化剂薄层电极在  $0.52\sim 0.9\text{ V}$  之间出现一个宽阔的 CO 溶出(氧化)峰,而在 Pd-Sb/C(20:1)催化剂薄层电极上可以发现, CO 氧化峰电位和起始氧化电位均向低电位移动,并在  $0.5\text{ V}$  处出现 1 个弱的前置氧化峰. 因此 Sb 的加入促使 Pd 表面吸附的 CO 氧化, 提高了 Pd-Sb/C 催化剂抗 CO 中毒能力.

此外,可以根据 CO 溶出峰面积计算催化剂的电化学活性比表面积 (ECSA)<sup>[18]</sup>:
$$ECSA=\frac{Q_{CO}}{[Pd]\times c}.$$

其中,  $Q_{CO}$  为 Pd 表面预吸附单层 CO 完全氧化所需电荷量( $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  $[Pd]$  为催化剂薄层电极上金属 Pd 的负载量( $28\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  $c$  为电荷常数( $0.42\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). 计算所得 ECSA 列于表 1 中第 1 列.

对纯 Pd 进行适量的 Sb 修饰, 能促进催化活性和稳定性的提高,改善催化效能,可能是因为适量的单质态 Sb(0)引入到 Pd 催化剂中,诱导产生电子效应使 Pd 的电子结构发生改变,减弱或者抑制了 Pd 与甲酸电氧化过程中积累的 CO 毒性物种之间的吸附作用. 另一方面,由于“双功能”机理, Sb 表面提供活性位使  $-\text{OH}$  在更低电位下形成,促使 Pd 表面吸附的 CO 快速氧化,提高了 Pd-Sb/C 催化剂的抗 CO 中毒能力,使得 Pd-Sb/C 催化剂的整体催化性能得到改善<sup>[16-17]</sup>.

3 结    论

本文以柠檬酸三钠为稳定剂,  $\text{NaBH}_4$  为还原剂,采用浸渍还原法制备了碳载型的 Pd-Sb 复合纳

表 1 Pd 基催化剂的 ECSA 及甲酸电催化性能测试结果  
Tab. 1 The ECSA and specific current for formic acid oxidation on Pd-based catalysts

	ECSA/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$j_p/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$j_m/(\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{ Pd})$	$j_{3600}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Pd/C(Alfa Aesar)	-	12.14	433	0.92
Pd/C	19.05	19.28	689	1.45
Pd-Sb/C(100:1)	-	17.44	623	1.50
Pd-Sb/C(50:1)	-	40.51	1447	0.87
Pd-Sb/C(20:1)	34.32	50.80	1814	4.41
Pd-Sb/C(10:1)	-	32.50	1161	2.17

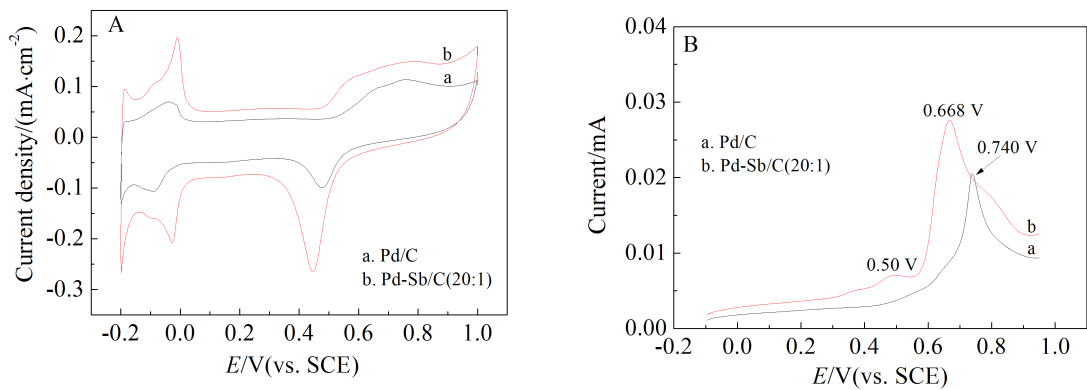


图 6 Pd/C 和 Pd-Sb/C(20:1)催化剂在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线(A)和 CO 阳极溶出曲线(B),扫描速率为  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   
Fig. 6 Cyclic voltammograms (A) and CO anodic stripping profiles (B) of Pd/C and Pd-Sb/C(20:1) in  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  at a scan rate of  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

米催化剂. 研究了引入的 Sb 含量对甲酸电催化活性的影响. 研究表明, Pd-Sb/C 中少量的单质态 Sb(0)高度分散在 Pd 颗粒中或表面, 形成合金化程度较低的 PdSb 合金. 电化学测试表明, 当 Pd:Sb=20:1 时制备的 Pd-Sb/C 催化剂对甲酸电催化活性最佳, 且催化稳定性最好. Pd-Sb/C 催化性能提升的原因可以归结为: 1) Pd-Sb 复合纳米颗粒大小均一, 且分布在最适宜于甲酸电氧化的尺寸范围(4~7 nm)内; 2) 采用这种方法制备的 Pd 纳米颗粒表面存在较多的高活性位点; 3) 适量单质态 Sb(0)引入到 Pd 中, 诱导产生电子效应和“双功能”效应, 一方面减小 Pd 与 CO 毒性物种之间的吸附作用, 另一方面促使 Pd 表面吸附的 CO 快速氧化, 提高 Pd-Sb/C 催化剂的抗 CO 中毒能力, 使得 Pd-Sb/C 催化剂的整体催化性能得到改善.

### 参考文献(References):

- [1] Yu X W, Pickup P G. Recent advances in Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFC)[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(1): 124-132.
- [2] Tammam R H, Saleh M M. Electrocatalytic oxidation of formic acid on nano/micro fibers of poly(*p*-anisidine) modified platinum electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 178-183.
- [3] Bertin E, Garbarino S, Guay D, et al. Electrodeposited platinum thin films with preferential (100) orientation: Characterization and electrocatalytic properties for ammonia and formic acid oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 225: 323-329.
- [4] El-Nagar G A, Mohammad A M, El-Deab M S, et al. Electrocatalysis by design: Enhanced electrooxidation of formic acid at platinum nanoparticles-nickel oxide nanoparticles binary catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 94: 62-71.
- [5] Waszczuk P, Barnard T M, Rice C, et al. A nanoparticle catalyst with superior activity for electrooxidation of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(7): 599-603.
- [6] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 115(2): 229-235.
- [7] Zhu Y, Kang Y Y, Zou Z Q, et al. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(5): 802-805.
- [8] Wang J Y, Kang Y Y, Yang H, et al. Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(19): 8366-8372.
- [9] Lu L, Li H Z, Hong Y J, et al. Improvement of electrocatalytic performance of carbon supported Pd anodic catalyst in direct formic acid fuel cell by ethylenediamine-tetramethylene phosphonic acid[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 210: 154-157.
- [10] Ren M J, Chen J, Li Y, et al. Lattice contracted Pd-hollow nanocrystals: Synthesis, structure and electrocatalysis for formic acid oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 32-38.
- [11] Wang J Y, Zhang H X, Jiang K, et al. From HCOOH to CO at Pd electrodes: A surface-enhanced infrared spectroscopy study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(38): 14876-14879.
- [12] Miyake H, Okada T, Osawa G S M. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(25): 3662-3669.
- [13] Yu X W, Pickup P G. Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (10): 2012-2014.
- [14] Lee J K, Jeon H, Uhm S, et al. Influence of underpotentially deposited Sb onto Pt anode surface on the performance of direct formic acid fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(21): 6089-6092.
- [15] Peng B, Wang J Y, Zhang H X, et al. A versatile electroless approach to controlled modification of Sb on Pt surfaces towards efficient electrocatalysis of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(4): 831-833.
- [16] Haan J L, Stafford K M, Morgan R D, et al. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium-antimony anode catalyst[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(7): 2477-2481.
- [17] Yu X W, Pickup P G. Deactivation resistant PdSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(6): 800-803.
- [18] Zhou W J, Lee J Y. Particle size effects in Pd-catalyzed electrooxidation of formic acid[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3789-3793.
- [19] Hu S, Scudiero L, Ha S. Electronic effect on oxidation of formic acid on supported Pd-Cu bimetallic surface [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 354-358.
- [20] Shen S Y, Zhao T S, Xu J B, et al. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1001-1006.

[21] Zhang J T, Qiu C C, Ma H Y, et al. Facile fabrication and unexpected electrocatalytic activity of palladium thin

films with hierarchical architectures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(36): 13970-13975.

## Preparation and Characterization of Carbon Supported Pd-Sb Composite Nanocatalysts for Formic Acid Electrooxidation

WANG Long-long, CAO Xiao-lu, WANG Ya-jun, PING Jin-hao, LI Qiao-xia\*

*(Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Corrosion Control in Electric Power System and Applied Electrochemistry, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)*

**Abstract:** Palladium is considered as an efficient anode catalyst with high catalytic activity for electrooxidation of formic acid. To further improve the catalytic activity and stability, alloying or surface modification with Sb is an effective way. In this work, the well dispersed carbon supported Pd-Sb composite nanocatalysts (Pd-Sb/C) were synthesized by traditional impregnation reduction method with trisodium citrate as the complexing agent, sodium borohydride as the reducing agent. The morphologies of Pd-Sb/C and the effects of molar ratio of Pd to Sb on the electrocatalytic properties of Pd-Sb/C for HCOOH electrooxidation were studied. The XRD and XPS analyses on the as-prepared Pd-Sb/C catalyst revealed that Sb(0) was presented on the Pd surface, and the immature alloying of Pd with Sb was achieved. Cyclic voltammetric and chronoamperometric studies indicated a volcano-shaped relationship between Sb content and electrocatalytic activity with an optimum molar ratio of Pd:Sb=20:1. Compared with the commercial Pd/C catalyst, the Pd-Sb/C (20:1) presented the highest electrocatalytic activity and best stability. This enhancement may be attributed to the electronic effect and bi-functional effect induced by addition of Sb onto Pd surface, resulting in a weaker adsorption and accelerated oxidative removal of CO poison formed during HCOOH electrooxidation.

**Key words:** palladium-based catalyst; antimony decoration; formic acid electrooxidation; impregnation reduction