

# 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  $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$  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 催化剂的研发提供参考依据。

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<sup>[1-3]</sup>。进一步的改善是将钯合金材料部分去合金化, 以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<sup>[4-5]</sup>。

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。

$\text{PdCl}_2$  (99.9%, 国药集团化学试剂有限公司),

$\text{NiSO}_4$  (98.5%, 中国医药集团上海化学试剂公司),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (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。 $\text{HClO}_4$  (GR, 70.0% ~ 72.0%,);  $\text{HCOOH}$  (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  $\text{N}_2$  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  $\mu\text{m}$  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/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{PdCl}_2$	5
$\text{NiSO}_4$	50
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	100
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	40

Temp.: 323 K, pH: 7.5 ~ 8.0

$50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  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<sub>A</sub> 与 Pd-Ni<sub>B</sub>.

纯 Pd 膜电极的制备采用循环伏安法电沉积: 在  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PdCl}_2 + 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  中, 于  $-0.2 \sim 0.45 \text{ V}$  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  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中  $-0.2$  至  $0.85 \text{ V}$  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.

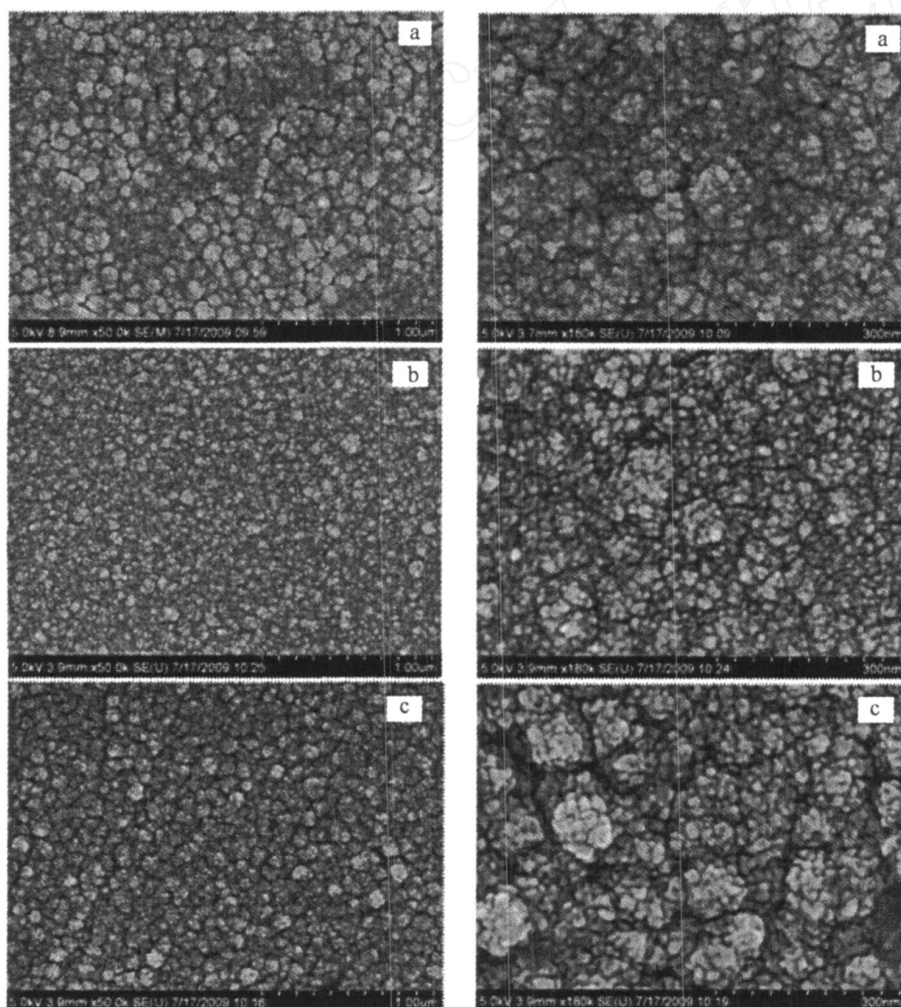
图 1 Pd-Ni (a), Pd-Ni<sub>A</sub> (b), Pd-Ni<sub>B</sub> (c) 膜的场发射电子显微镜照片Fig 1 FE-SEM images of Pd-Ni (a), Pd-Ni<sub>A</sub> (b) and Pd-Ni<sub>B</sub> (c) films

图 2 是 Pd-Ni, Pd-Ni<sub>iA</sub> 与 Pd-Ni<sub>iB</sub> 的 XPS 图谱, 可由 Pd 的 3d<sub>5</sub> 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 Pd<sub>30</sub>-Ni<sub>70</sub>, 而 XPS 数据则表明在膜表层组成为 Pd<sub>33</sub>-Ni<sub>67</sub>. 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<sup>[6-8]</sup>. 随着 Pd-Ni 膜电极在 HClO<sub>4</sub> 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.

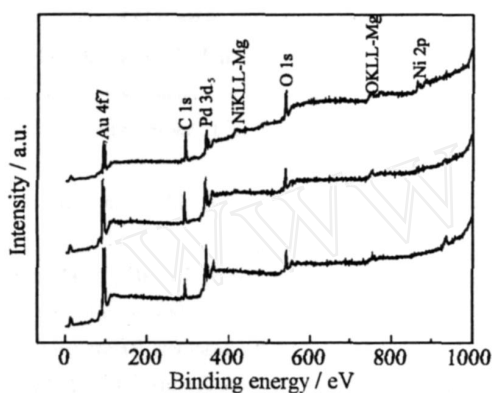


图 2 Pd-Ni (a), Pd-Ni<sub>iA</sub> (b) 以及 Pd-Ni<sub>iB</sub> (c) 的 XPS 分析谱图

Fig 2 XPS survey spectra of the Pd-Ni (a), Pd-Ni<sub>iA</sub> (b) and Pd-Ni<sub>iB</sub> (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 <sub>iA</sub>	50 / 50	61 / 39
Pd-Ni <sub>iB</sub>	52 / 48	86 / 14

图 3 为 Pd, Pd-Ni<sub>iA</sub> 和 Pd-Ni<sub>iB</sub> 膜电极在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 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<sub>iA</sub> 和 Pd-Ni<sub>iB</sub> 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<sup>-2</sup>, 那么, 从 CO 的溶出峰面积, 便可估算出 Pd, Pd-Ni<sub>iA</sub> 以及 Pd-Ni<sub>iB</sub> 电极的粗糙度分别为 2.9、4.7 与 4.8. 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.

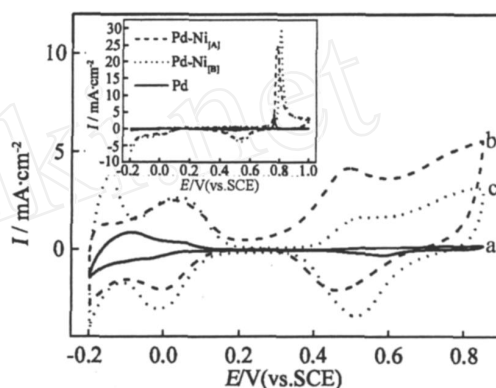


图 3 Pd (a), Pd-Ni<sub>iA</sub> (b) 与 Pd-Ni<sub>iB</sub> (c) 在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线 扫描 50 mV · s<sup>-1</sup>, 插图为 3 种电极在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 中的吸附 CO 单层溶出伏安曲线, 扫描 10 mV · s<sup>-1</sup>

Fig 3 Cyclic voltammograms of Pd (a), Pd-Ni<sub>iA</sub> (b) and Pd-Ni<sub>iB</sub> (c) film electrodes in 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> at 50 mV · s<sup>-1</sup>

the inset is the anodic stripping curves for CO adlayers on Pd, Pd-Ni<sub>iA</sub> and Pd-Ni<sub>iB</sub> in 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> at 10 mV · s<sup>-1</sup>

图 4 示出纯 Pd、新制 Pd-Ni 以及 Pd-Ni<sub>iB</sub> 膜盘电极在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 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 Pt-Pd<sub>iB</sub> 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  $\text{Pd}^{2+}$  离子由于传质加快而在表面急剧减少所致<sup>[9-10]</sup>; 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<sub>B</sub> 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<sub>B</sub> 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<sub>B</sub> 表面 Pd d 带中心的适当下调有关<sup>[11]</sup>。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<sub>B</sub> 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<sub>B</sub> 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  $\text{Pd}_x\text{Ni}_{100-x}$  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  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$  [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),

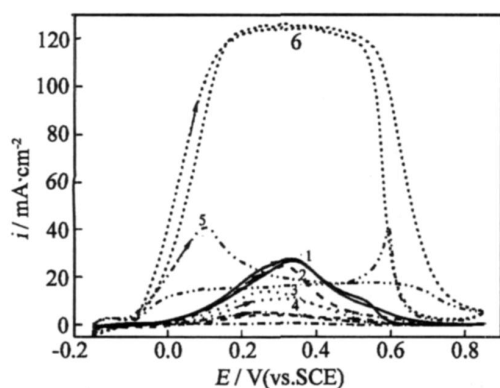


图 4 Pd、新制 Pd-Ni 以及 Pd-Ni<sub>B</sub> 电极分别在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  溶液中的循环伏安曲线 扫描速率  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 4 Cyclic voltammograms of the Pd, Pd-Ni and Pd-Ni<sub>B</sub> 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<sub>B</sub>, 0 r/min; curve 6: Pd-Ni<sub>B</sub>, 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  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  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; dealloying; formic acid; electrocatalysis