

Pd/PMo₁₂-GN 复合膜的制备及其对甲酸氧化的电催化性能

黄晓灵, 林 舟, 练昕怡, 张晓凤, 林 深

(福建师范大学 化学与化工学院, 福州 350007)

摘 要: 以紫外光还原法将氧化石墨(GO)还原成石墨烯(GN), 同时将磷钼酸(PMo₁₂)修饰到石墨烯上, 形成磷钼酸功能化的石墨烯 PMo₁₂-GN, 并以此为基底利用电化学还原法制备了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂。运用 X 射线粉末衍射、X 射线光电子能谱、扫描电镜、透射电镜等对复合膜的组成、结构、形态进行表征, 结果表明: 实验成功制备了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂, 且 Pd 颗粒均匀分散在 PMo₁₂-GN 基底上。采用 CV、计时电流法、CO 溶出伏安法、交流阻抗法等电化学方法研究了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜的电催化性能。研究结果表明: 制备的复合膜催化剂对甲酸氧化反应的催化活性、催化稳定性、抗 CO 毒化能力和电子传递能力显著优于商品化的 Pd/C 催化剂。Pd/PMo₁₂-GN 复合膜电催化性能的提高主要是由于 Pd 纳米颗粒在 PMo₁₂-GN 基底上均匀分散, 以及 PMo₁₂ 的强氧化能力从而使钯表面一氧化碳等中间产物能迅速氧化去除。

关 键 词: 石墨烯; 多金属氧酸盐; 甲酸; 催化氧化

中图分类号: O646 文献标识码: A

Preparation and Electrocatalytic Properties of Pd/PMo₁₂-GN Composite towards Formic Acid Oxidation

HUANG Xiao-Ling, LIN Zhou, LIAN Xing-Yi, ZHANG Xiao-Feng, LIN Shen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The Pd/PMo₁₂-GN composite film was prepared by electrochemical reduction, in which GN prepared from GO reduction under UV irradiation and simultaneously functional embellished by PMo₁₂. The as-prepared composite was characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscope and transmission electron microscope. It was shown that Pd/PMo₁₂-GN composite was successfully prepared and Pd particles were uniformly-dispersed with a small particle size on the PMo₁₂-GN substrate. Cyclic voltammetry, chronoamperometric curves, CO-stripping curves and EIS were used to discuss the electrocatalytic activities of the Pd/PMo₁₂-GN composite film. The results indicated that the as-prepared composite film presented better electrocatalytic activity, stability, CO tolerance ability, and electric conductivity towards formic acid oxidation as compared with commercial Pd/C catalyst. The enhancement in electrochemical performance of the Pd/PMo₁₂-GN composite film can be attributed to the synergistic effect of highly dispersed Pd nanoparticles on the PMo₁₂-GN substrate and higher oxidation power of PMo₁₂ which promotes the removal of the poisonous species on the Pd surface.

Key words: graphene; polyoxometalates; formic acid; catalytic oxidation

收稿日期: 2013-10-21; 收到修改稿日期: 2013-12-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21171037); 福建省教育厅科技项目(JA13085); 福建师范大学大学生创新创业训练项目(201310394012)

National Natural Science Foundation of China(21171037); Science and Technology Project of Education Department of Fujian Province(JA13085); Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates of Fujian Normal University(201310394012)

作者简介: 黄晓灵(1992-), 女, 本科生. E-mail: hxl.1992@foxmail.com; 494611195@qq.com

通讯作者: 林 深, 教授. E-mail: shenlin@fjnu.edu.cn

在液体燃料电池中, 直接甲酸燃料电池(Direct Formic Acid Fuel Cells, DFAFCs)具有较高的理论开路电压、较低的燃料渗透、无毒、不易燃等优点, 比直接甲醇燃料电池具有更大的应用前景, 引起了广泛研究兴趣^[1]。目前对甲酸氧化电催化活性最高的单金属催化剂是钯和铂。但钯比铂廉价, 在自然界中含量比铂丰富, 而且 Masel 等^[2]发现 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化活性比 Pt 催化剂更好。但目前钯催化剂的实际应用仍然存在技术瓶颈, 主要是由于在纯钯表面甲酸氧化极易生成一氧化碳中间产物, 而一氧化碳一旦产生很难被继续氧化, 会使整个催化剂表面中毒, 从而使催化剂的催化活性变得很低^[3-4]。另外, 钯在酸性环境中容易溶解, 这也会导致钯催化剂的稳定性较差。因此, 如何提高钯电催化甲酸氧化性能、稳定性和抗毒化性能成为相关研究的热点^[5-7]。

石墨烯拥有高比表面积、优异的电子传递性能和良好的化学稳定性等诸多独特性能^[8-9], 使其成为 DFAFCs 研究中的一种极具潜力的催化载体材料。研究表明, 相比于其他碳质材料, 以石墨烯为催化剂载体的钯催化剂在甲酸的电氧化过程中显示出更好的催化性能^[10-13]。

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs)以其组成和结构上的多样性、高稳定性、强酸性和优异的氧化还原性能等独特优势, 已经在催化化学、纳米化学、材料化学和分子电子学等领域被作为多功能自组装的无机构筑组分使用^[14-15]。研究表明, Kegglin 型多金属氧酸盐能在主催化剂的作用下, 将中间产物 CO 转化成无毒的 CO₂, 在直接醇类燃料电池的阳极电催化剂中加入多金属氧酸盐, 既能阻止 CO 导致催化剂中毒失活, 也能增强催化剂的活性^[16-18]。

本工作以 Hummers 法液相氧化合成的氧化石墨(GO)为载体前驱物, 借助异丙醇紫外光还原法将氧化石墨还原成石墨烯, 在这个过程中磷钼酸(H₃PMo₁₂O₄₀, 简称 PMo₁₂)同时功能化修饰在石墨烯表面制得 PMo₁₂-GN 复合物。然后, 以磷钼酸修饰的石墨烯(PMo₁₂-GN)为基底, 利用电化学还原法在电极上原位制备了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂, 并研究了该复合材料对甲酸的电催化氧化性能及抗 CO 中毒能力。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

石墨粉(44 μm), Pd/C 催化剂购于 Alfa Aesar 公

司; 高锰酸钾、30%双氧水、水合肼、过硫酸钾、五氧化二磷、硫酸、丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、氯钼酸和磷钼酸均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。氧化铟锡玻璃(ITO)购于天津英科联合科技有限公司。实验所用溶液用去离子水配制, 使用前通氮气处理。

CHI660C 电化学工作站(上海辰华公司), 测试采用三电极体系, 玻碳电极(GCE)为工作电极, 铂丝为对电极, Ag|AgCl (饱和 KCl 溶液)为参比电极; X 射线衍射仪(χ' pert Pro, 美国 Philips, Cu 靶); Quantum 2000 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, 美国 PHI); Nova Nano SEM 场发射扫描电子显微镜(SEM, 美国); Tecnai G2 场发射透射电子显微镜(HRTEM, 美国); Thermo 6300 等离子体发射光谱仪(ICP, 美国)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的 Hummers 方法制备氧化石墨烯^[19, 20], 具体步骤如下: 将 3 g 石墨粉加到由 12 mL 浓硫酸、2.5 g K₂S₂O₈、2.5 g P₂O₅ 组成的溶液中, 恒温 80℃下搅拌回流 5 h。冷却至室温, 用 500 mL 的去离子水稀释, 过夜, 用布氏漏斗过滤, 常温下干燥。将上述产物加到 120 mL 0℃的 H₂SO₄ 溶液中, 缓慢加入 15 g KMnO₄, 室温下搅拌 2.5 h, 再依次缓慢加入 250 mL 去离子水和 20 mL 30% H₂O₂, 趁热过滤, 用 5% HCl 和去离子水洗涤、室温下干燥, 透析一周。

1.2.2 PMo₁₂ 修饰石墨烯(PMo₁₂-GN)的制备

PMo₁₂ 修饰石墨烯的合成参考文献[21], 具体步骤如下: 取 100 mg GO, 加入 50 mL 去离子水, 超声 2 h 形成均匀分散液。搅拌条件下缓慢加入 50 mL 25 mmol/L 的 PMo₁₂ 水溶液。加入 20 μL 异丙醇, 搅拌条件下用 250 W 紫外灯光照 24 h, 暗反应 16 h。离心分离出沉淀, 水洗至上层清液呈中性, 真空干燥, 得产物 PMo₁₂-GN。

1.2.3 Pd/PMo₁₂-GN 催化剂的制备

将 ITO 切割成 4 mm×5 cm 规格的片材, 在去离子水中超声清洗 10 min 后置于丙酮溶液中超声清洗 10 min, 用去离子水冲洗干净, 再置于 1 mol/L 的 NaOH(体积比为 1:1 的水和乙醇配置)溶液中超声清洗 10 min, 去离子水冲洗干净, 再次用去离子水超声清洗 10 min。氮气缓慢吹干, 将其浸入 1% 的 PDDA 溶液中 20 min, 取出用去离子水冲洗干净, 氮气缓慢吹干, 备用。

玻碳电极(GCE, ϕ 3 mm)依次用 1.0、0.3、0.05 μm 的 α -Al₂O₃ 抛光处理, 去离子水冲洗干净, 将其置

于无水乙醇和去离子水中依次超声清洗 1~2 min。再在三电极体系下将清洁过的电极置于 0.5 mol/L H_2SO_4 中, 在 -0.8~1.0 V 电位范围内循环扫描至得到稳定的响应曲线。处理好的玻碳电极用去离子水冲洗干净, 并用氮气缓慢吹干, 将其浸入 1% 的 PDDA 溶液中 20 min, 取出用去离子水冲洗干净, 氮气缓慢吹干, 备用。

将上述用 PDDA 溶液预处理好的 ITO 和 GCE 浸入 1 mg/mL 的 $\text{PMo}_{12}\text{-GN}$ 溶液中 20 min, 即修饰上一层 $\text{PMo}_{12}\text{-GN}$ 。将 $\text{PMo}_{12}\text{-GN}$ 修饰过的 ITO 和 GCE 分别浸入到 1 mmol/L H_2PdCl_4 (20 mmol/L HCl 为溶剂) 溶液中, 在电位 -1.5~0.5 V 范围内以 25 mV/s 扫描 50 次, ITO 和 GCE 表面上沉积上 Pd, ITO 用于 XRD、SEM、XPS 表征, GCE 用于电化学性能研究。

1.2.4 Pd/C 电极的制备

取 2 mg Pd/C 和 50 μL 5% Nafion 溶液, 分散于 1 mL 的乙醇溶液中, 取 10 μL 上述分散液, 滴于洁净的玻碳电极上, 红外灯下烘干。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成和结构分析

图 1 是 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ (a) 和 Pd/C (b) 的 XRD 图谱。两条曲线 a、b 在 2θ 值为 39.9°、44.6°、67.7°、81.1° 及 86.8° 处有五个衍射峰, 分别对应于具有面心立方结构的 Pd 晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 的晶面衍射峰, 表明在 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 和 Pd/C 催化剂中的 Pd 具有面心立方结构。曲线 b 在 2θ 值为 24.7° 处的宽峰是活性炭中碳 (002) 晶面的衍射峰^[22]。Pd/PMo₁₂-GN 的 XRD 图谱中除了观察到 Pd 的衍射峰外未发现 PMo_{12} 和 GN 的衍射峰, 这可能是由于通过

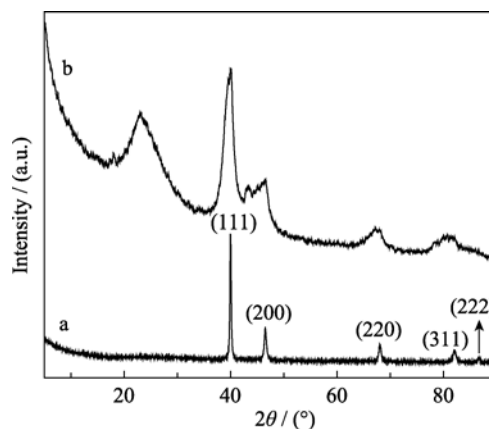


图 1 Pd/PMo₁₂-GN(a)和 Pd/C(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Pd/PMo₁₂-GN (a) and Pd/C (b)

浸泡法组装到 ITO 上 PMo_{12} 和 GN 含量较低的原因。

图 2 是 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 的 XPS 图谱。图 2(a) 为 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 的 XPS 全谱, 谱图呈现了 C1s、N1s、O1s、Pd3d、P2p 和 Mo3d 的信号峰, 可以确定 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 上存在 C、N、O、Pd、P 和 Mo 等元素。在 Pd3d 的 XPS 谱中可观察到 2 个 XPS 峰, 分别是 $\text{Pd}^{3d_{5/2}}$ 和 $\text{Pd}^{3d_{3/2}}$ 的特征谱峰。利用 XPS 分峰软件进行数据拟合, 据文献报道^[23-24], 结合能为 (335.4 ± 0.3) 和 (340.8 ± 0.3) eV 处分别对应 Pd^0 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的特征谱峰, (336.5 ± 0.3) 和 (341.9 ± 0.3) eV 处分别对应 Pd^{2+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的特征谱峰, (337.8 ± 0.3) 和 (342.2 ± 0.3) eV 处分别对应 Pd^{4+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的特征谱峰。由图 2(b) 可知, $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 中的 Pd 以 Pd^0 、 Pd^{2+} 和 Pd^{4+} 3 种价态存在, 从峰面积对比看, Pd^0 含量最大。

图 3 为 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 和 GO 的 C1s XPS 图谱, 与图 3(b) 相比, 图 3(a) 中 C-O、C=O、O-C=O 峰面积减小很多, 而 C-C、C=C 峰面积相对增大, 说明在 $\text{Pd/PMo}_{12}\text{-GN}$ 中, GO 已经成功还原成 GN。

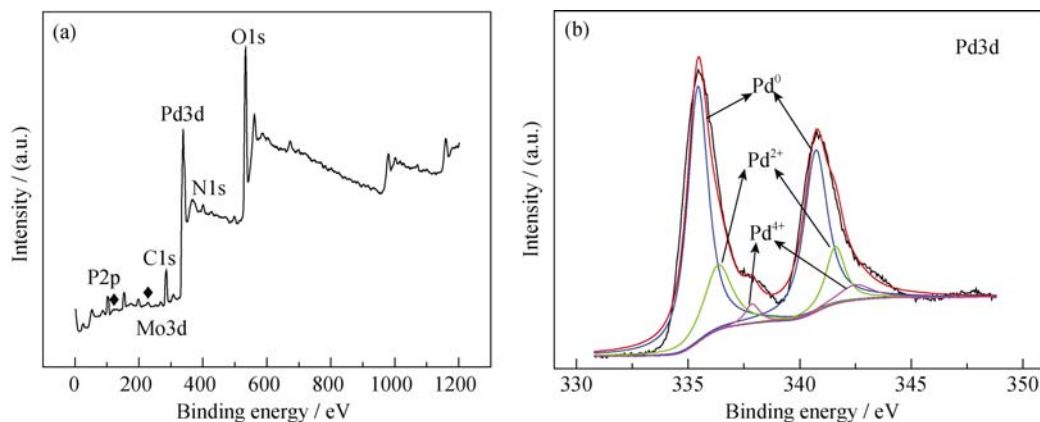


图 2 Pd/PMo₁₂-GN 的 XPS 光谱图

Fig. 2 XPS spectra of Pd/PMo₁₂-GN

(a) Full-spectra; (b) Pd3d spectra

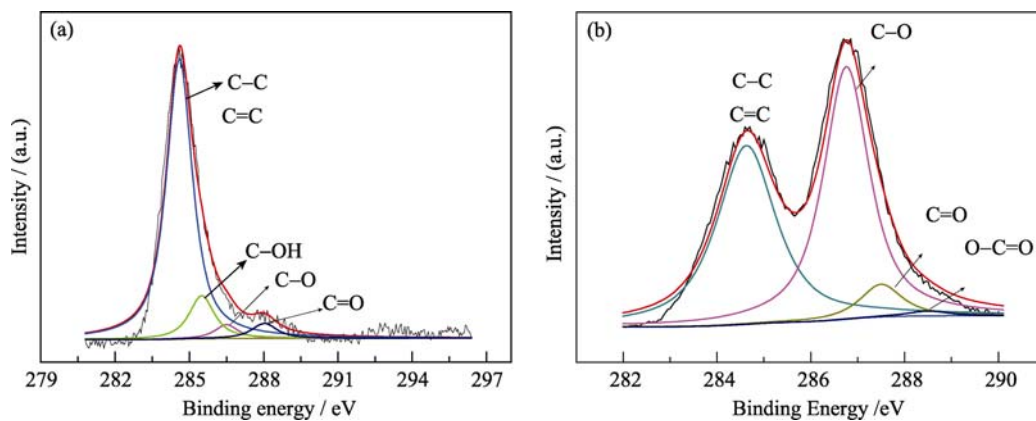


图 3 Pd/PMo₁₂-GN(a)和 GO(b)的 C1s XPS 谱图
Fig. 3 C1s XPS spectra of Pd/PMo₁₂-GN (a) and GO (b)

图 4 为不同放大倍数下 Pd/PMo₁₂-GN 的 SEM 照片, 从图中可以看出在 ITO 表面形成的 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜致密和平整。为了进一步了解 Pd 纳米粒子在 PMo₁₂-GN 基底上的分散状况, 图 5 给出了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜的 TEM(a) 和 HRTEM(b)照片。如图 5(a)所示, Pd 纳米粒子均匀分散在石墨烯表面, Pd 纳米微粒平均粒径约为 10 nm, 这可能是因为带负电的 PMo₁₂ 之间存在相互静电作用而有效阻止了 Pd 颗粒的团聚, 同时也表明 PMo₁₂ 能明显提高 Pd 微粒的分散性, 从而增大 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂的表面积, 这有利于提高 Pd 的利用率和催化活性。图 5(b)为图 5(a)方框区域的高放大高分辨透射电镜照片, 从图中测量得到晶面间距为 0.225 nm, 对应 Pd(111)晶面间距^[25]。

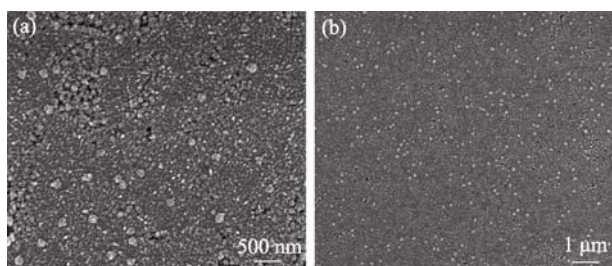


图 4 不同放大倍数下 Pd/PMo₁₂-GN 的 SEM 照片
Fig. 4 Different magnification SEM images of Pd/PMo₁₂-GN

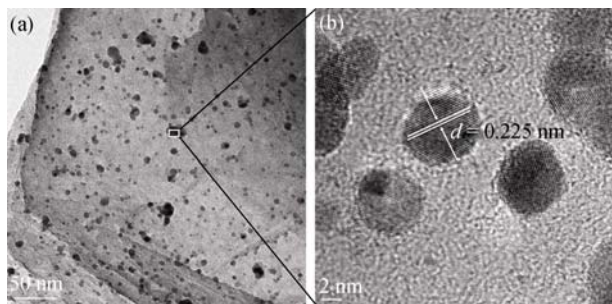


图 5 Pd/PMo₁₂-GN 的 TEM(a)和 HRTEM(b)照片
Fig. 5 TEM (a) and HRTEM (b) images of Pd/PMo₁₂-GN

2.2 催化剂的电化学性能测试

图 6 为 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图, 扫描范围为 -0.2~1.0 V。由图可以看出, Pd/PMo₁₂-GN/GCE 氢的吸脱附峰面积比 Pd/C/GC 电极大得多; Pd/PMo₁₂-GN/GCE 电极在 0.5 V 电位附近出现了 Pd 氧化物的还原峰, 而在 Pd/C/GCE 电极上, Pd 氧化物还原峰强度与之相比却不明显。通过对两电极 CV 图中氢的脱附峰的积分和计算, 可知 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 两种电极的有效活性表面积分别为 965 cm²/mg Pd 和 64.59 cm²/mg Pd。Pd/PMo₁₂-GN/GCE 的有效表面活性表面积比 Pd/C/GCE 大得多, 这为 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 电极对甲酸氧化的良好催化活性提供了必要的基础。

图 7 为 Pd/C/GCE 和 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 两种电极在甲酸酸性溶液(0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH)中的循环伏安曲线。两种电极在扫描范围内均出现了 2 个峰, 在 0.26 V 电位附近, Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 电极的峰电流密度分别为

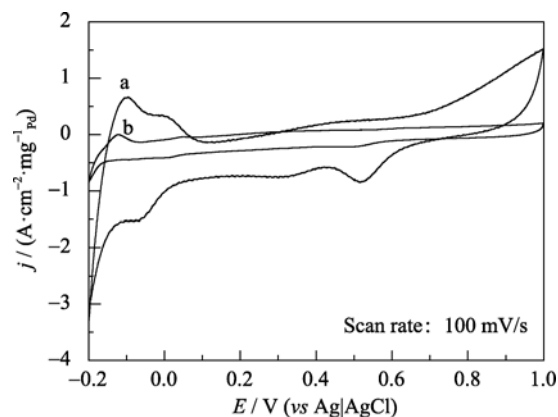


图 6 Pd/PMo₁₂-GN/GCE(a)和Pd/C/GCE(b)在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pd/PMo₁₂-GN/GCE (a) and Pd/C/GCE (b) in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

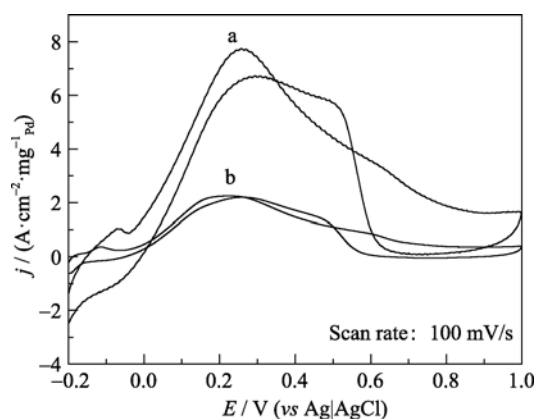


图7 Pd/PMo₁₂-GN/GCE(a)和Pd/C/GCE(b)在0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH溶液中的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms of Pd/PMo₁₂-GN/GCE (a) and Pd/C/GCE (b) in 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH solution

7.787 A/(cm²·mg)和2.234 A/(cm²·mg), 表明 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 对甲酸的电催化氧化活性比 Pd/C/GCE 高, 这是由于: (1)PMo₁₂ 具有的独特性质使甲酸分子不仅可以在电极表面反应, 还能扩散到多酸晶格体内进行反应; (2)PMo₁₂ 与石墨烯的直接键合有助于进一步提高膜的电子传递效率; (3)石墨烯巨大的比表面积使 Pd 能在电极表面更好地分散。

为了考察催化剂的催化稳定性, Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 两种电极在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH 溶液中, 在 0.26 V 恒定电位下, 进行 3600 s 扫描, 计时电流曲线如图 8 所示。由图 8 可见, 两种电极在测试起始时间内, 电流迅速减小, 随着测试的进行直至 3600 s, 电流逐渐地达到稳定状态。这是由于甲酸催化氧化反应在初始阶段产生的 CO 等中间产物, 吸附在电极表面上, 致使催化剂中毒, 从而使电流迅速下降。随着反应的进行, 一些阴离子(如: 硫酸根离子)也在电极表面吸附, 阻碍了甲酸的进一步反应, 使得电流达到最终的稳定状态。从图 8 还可以看出, Pd/PMo₁₂-GN/GCE 的起始和终止电流都比 Pd/C/GCE 高, 表明 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 有更好的电催化稳定性。

为了进一步研究 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 的抗毒化性能, 考察了两种电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CO 溶出伏安曲线。Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 各扫描两次, 第一次在通入饱和 CO 状态下扫描的, 扫出的峰为 CO 氧化峰; 第二次为检验 CO 是否完全氧化并且得到闭合 CV 曲线^[26]。测试结果如图 9 所示, 从图中可以看出在 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 复合电极上 CO 的氧化峰电位分别约为 0.692 V 和 0.791 V, 在 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 上 CO 的氧化峰负移了 0.099 V, 表明 Pd/

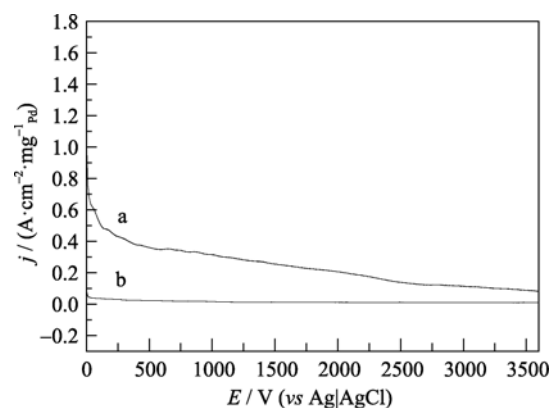


图8 Pd/PMo₁₂-GN/GCE(a)和Pd/C/GCE(b)在0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH溶液中的电流-时间曲线

Fig.8 *I-t* curves of Pd/PMo₁₂-GN/GCE (a) and Pd/C/GCE (b) in 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH solution

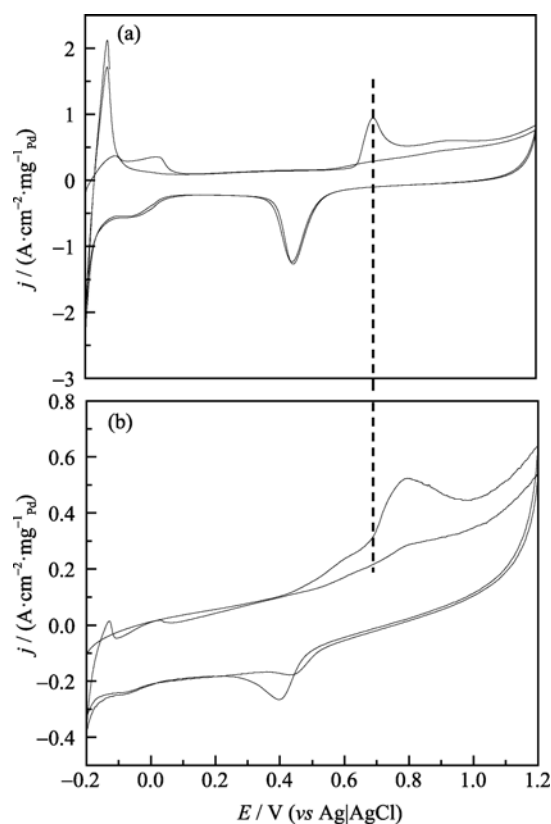


图9 Pd/PMo₁₂-GN/GCE(a)和Pd/C/GCE(b)在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的CO溶出伏安曲线

Fig.9 CO-stripping curves of Pd/PMo₁₂-GN/GCE (a) and Pd/C/GCE (b) in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

PMo₁₂-GN/GCE 吸附的 CO 更容易被氧化除去, 这说明 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 中 PMo₁₂ 与石墨烯的加入明显增强了所制备催化剂的抗 CO 毒化能力, 从而进一步提高了 Pd/PMo₁₂-GN 催化剂的稳定性。

交流阻抗可用于分析复合膜在电解质中电子传递和电化学反应过程等。图 10 是 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 和 Pd/C/GCE 在相同频率范围内及在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH 溶液中的 Nyquist 图。

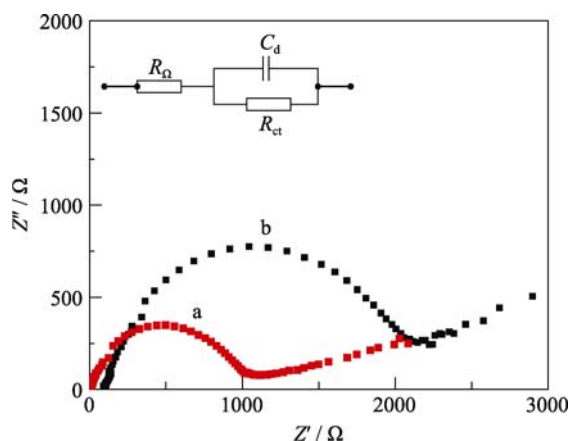


图10 Pd/PMo₁₂-GN/GCE(a)和Pd/C/GCE(b)在0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH溶液中的交流阻抗图

Fig.10 Nyquist plots of EIS of Pd/PMo₁₂-GN/GCE (a) and Pd/C/GCE (b) in 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L HCOOH solution

1.0 mol/L HCOOH 溶液中的交流阻抗 Nyquist 图谱。其等效电路图如插图所示, 其中 R_{Ω} 为溶液电阻, R_{ct} 是电荷转移电阻, 其值越小说明电荷迁移电阻越小, C_d 表示双电层电容。由图可见, 两个电极在高频区都有一个明显的容抗弧, 且 Pd/PMo₁₂-GN/GCE 高频端容抗弧半径明显减小, 说明电荷迁移电阻小, 电极过程由电荷传递过程控制^[27]。这进一步说明石墨烯复合膜催化剂具有良好的电子传递能力, 同时也证实成功制备了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂。

3 结论

本研究直接用磷钼酸(PMo₁₂)修饰石墨烯, 即在紫外光作用下, 利用 PMo₁₂ 还原态的还原性来原位制备 PMo₁₂ 功能化修饰石墨烯 PMo₁₂-GN, 并以此为基底利用电化学还原法在导电玻璃和玻碳电极上制备了 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂。XRD、XPS、SEM 和 TEM 表征结果表明实验成功制备了 Pd/PMo₁₂-GN; 利用还原态 PMo₁₂ 可以成功将 GO 还原成 GN; Pd 主要以零价存在; Pd 纳米粒子在 PMo₁₂-GN 基底表面分散均匀, Pd 颗粒粒径约为 10 nm。CV、I-t、CO 溶出伏安法和交流阻抗测试表明 Pd/PMo₁₂-GN 复合膜催化剂修饰电极对甲酸氧化比商品化 Pd/C 修饰电极具有更好的电催化活性、稳定性和抗 CO 毒化能力, 而且所制备的复合膜催化剂具有良好的电子传导能力。因此, Pd/PMo₁₂-GN 复合膜是一种制备方法简单且绿色环保、催化活性优良的甲酸氧化电催化剂, 在液体燃料电池中具有实际应用前景。

参考文献:

[1] LOPEZ-CUDERO A, VIDAL-IGLESIAS F J, SOLLA-GULLON

J, *et al.* Formic acid electrooxidation on Bi-modified polyoriented and preferential (111) Pt nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**: 416–426.

[2] RICE C, HA S, MASEL R I, *et al.* Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources*, 2003, **115**(2): 229–235.

[3] HAAN J L, STAFFORD K M, MASEL R I. Effects of the addition of antimony, tin, and lead to palladium catalyst formulations for the direct formic acid fuel cell. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(26): 11665–11672.

[4] YU X, PICKUP P G. Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(10): 2012–2014.

[5] YU X, PICKUP P G. Deactivation resistant PdSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**(6): 800–803.

[6] LIU X, QIN D, FAN Y, *et al.* An alternative electrolyte based on ace-tylacetone–pyridine–iodine for dye-sensitized solar cells. *Electro-chem. Commun.*, 2007, **9**(7): 1735–1738.

[7] FENG L, SUN X, LIU C, *et al.* Poisoning effect diminished on a novel PdHoO₃/C catalyst for the electrooxidation of formic acid. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(3): 419–421.

[8] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 2007, **6**(3): 183–191.

[9] GEIM A K. Graphene: status and prospects. *Science*, 2009, **324**: 1530–1534.

[10] GENG T F, LIN T, MIN Z, *et al.* One-pot, water-based and high-yield synthesis of tetrahedral palladium nanocrystal decorated graphene. *Nanoscale*, 2013, **5**: 8007–8014.

[11] HU C G, ZHAO Y, CHENG H H, *et al.* Ternary Pd₃/PtFe networks supported by 3D graphene for efficient and durable electrooxidation of formic acid. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(97): 11865–11867.

[12] JIANG Y Y, LU Y Z, LI F H, *et al.* Facile electrochemical codeposition of “clean” grapheme-Pd nanocomposite as an anode catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochem. Commun.*, 2012, **19**: 21–24.

[13] YANG J, TIAN C G, WANG L, *et al.* In situ reduction, oxygen etching, and reduction using formic acid: an effective strategy for controllable growth of monodisperse palladium nanoparticles on graphene. *Chem. Plus. Chem.*, 2012, **77**(4): 301–307.

[14] KOZHEVNIKOV I V. Catalysis by heteropoly acids and multi-component polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.*, 1998, **98**(1): 171–198.

[15] WEINSTOCK I A. Homogeneous-phase electron-transfer reactions of polyoxometalates. *Chem. Rev.*, 1998, **98**(1): 113–170.

[16] KIM W B, VOITL T, RODRIGUEZ-RIVERA G J, *et al.* Powering fuel cells with CO via aqueous polyoxometalates and gold catalysts. *Science*, 2004, **305**(5688): 1280–1283.

- [17] KIM W B, VOITL T, RODRIGUEZ-RIVERA G J, *et al.* Preferential oxidation of CO in H₂ by aqueous polyoxometalates over metal catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(47): 778–782.
- [18] FERRELL III J R, KUO M C, TURNER J A, *et al.* The use of the heteropoly acids, H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(14): 4927–4933.
- [19] ZENG Q O, CHENG J S, TANG L H, *et al.* Self-assembled graphene-enzyme hierarchical nanostructures for electrochemical biosensing. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(19): 3366–3372.
- [20] WILLIAM S HUMMERS JR, RICHARD E OFFEMAN. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**(6):1339.
- [21] LI H L, PANG S P, FENG X L, *et al.* Polyoxometalate assisted photoreduction of graphene oxide and its nanocomposite formation. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(34): 6243–6245.
- [22] SHEN YU-JIE, SHEN JUAN-ZHANG, LI HUAN-ZHI, *et al.* Effect of electrolyte on electrocatalytic performance of carbon supported Pd CATALYST FOR FORMIC ACID OXIDation. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **27**(7): 1383–1387.
- [23] BRUN M, BERTHET A, BERTOLINI J C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1999, **104**(1): 55–60.
- [24] XIAO L H, SUN K P, XU X L, *et al.* Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method. *Catal. Commun.*, 2005, **6**(12): 796–801.
- [25] JIN T, GUO S, ZUO J L, *et al.* Synthesis and assembly of Pd nanoparticles on graphene for enhanced electrooxidation of formic acid. *Nanoscale*, 2013, **5**: 160–163.
- [26] ZHAO X, ZHU J, LING L, *et al.* Enhanced electroactivity of Pd nanocrystals supported on H₃PMo₁₂O₄₀/carbon for formic acid electrooxidation. *J. Power Sources*, 2012, **210**: 392–396.
- [27] GUO X, GUO D J, WANG J S, *et al.* Using phosphomolybdic acid (H₃PMo₁₂O₄₀) to efficiently enhance the electrocatalytic activity and CO-tolerance of platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes catalyst in acidic medium. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **638**(1):167–172.

撤稿声明

《无机材料学报》编辑部应作者要求决定对刊登在[无机材料学报, 2014, **29**(5): 475–481]一文做撤稿处理。

题目: 高温压电薄膜 $x\text{BiInO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ 的 PLD 制备和性能

作者: 王伟, 唐佳伟, 陈小兵

单位: 扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002

Retraction Notice

The article published in *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(5): 475–481, has been retracted at the request of the authors.

Title: High Temperature Piezoelectric Thin Films $x\text{BiInO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ Deposited by PLD and Their Properties

Authors: WANG Wei, TANG Jia-Wei, CHEN Xiao-Bing

Address: College of Physical Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China

无机材料学报编辑部:

我们在贵刊 2014 年 5 月, 第 29 卷第 5 期发表了一篇论文《高温压电薄膜 $x\text{BiInO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ 的 PLD 制备和性能》, 由于本文的主要数据是第一作者在美国宾州州立大学材料研究所 Susan Troler-McKinstry 研究小组所做的工作, 发表前未能得到 Susan Troler-McKinstry 教授的同意, 现按 Susan Troler-McKinstry 教授的意见, 申请撤稿处理。

此致

敬礼

作者: 扬州大学物理科学与技术学院

王伟

唐佳伟

陈小兵

2014-6-10