

DOI: 10.13208/j.electrochem.121110

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 56-59

Artical ID:1006-3471(2014)01-0056-04

Http://electrochem.xmu.edu.cn

磷钼酸修饰炭载 Pd 电极的 H_2O_2 电催化还原

孙丽美*, 张 钺, 包英荣, 李宏霞

(内蒙古民族大学化学化工学院, 内蒙古 通辽 028000)

摘要: 采用化学还原法制备了炭载钯(Pd/C)催化剂,浸渍修饰磷钼酸(PMA)制备成复合催化剂.通过 XRD 和红外谱图(IR)表征催化剂的组分和结构,采用线性扫描曲线及计时电流曲线考察了该电极的电催化性能.研究表明,室温(20 °C)PMA-Pd/C 电极的 H_2O_2 还原电催化活性更优.

关键词: 磷钼酸; 炭载钯催化剂; H_2O_2 电还原; 燃料电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

H_2O_2 阴极氧化剂便于携带、输送和计量,其直接电还原的 2 电子反应活化能低.其反应在固-液两相界面上进行,而氧气的电还原是在固-液-气三相界面进行,两相反应更容易建立,简化了电池系统^[1].

目前, H_2O_2 电还原催化剂主要有贵金属类(如 Pd、Pt、Au 等及其合金^[2-8]).Pd 基催化剂的 H_2O_2 电还原反应有较高活性^[9],但其电催化稳定性较差.而 Pd 基复合催化剂催化稳定性优于 Pd,如 Pd- $\text{Ir}^{[10]}$ 、Pd-Co^[11]、Pd-Au^[12]、Pd-杂多酸^[13-15]等.其中,杂多酸有较高的解离常数、离子电导性能以及亲氧性.特别是磷钼酸杂多酸酸性较强,属一种 Keggin 结构,其阴离子簇由易传多电子的过渡金属离子组成,更利于电极的电子和质子传输^[16],可改善碳载金属的电催化性能^[15,17].在电催化领域具有很高的应用价值,不仅提高了电催化性能,还解决了能量损失的问题.

本文采用磷钼酸修饰 Pd/C 制备复合催化剂,研究了 PMA-Pd/C 电极的 H_2O_2 还原电催化性能.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

Vulcan XC-72 活性炭(美国 Cabot),5% Nafion 溶液(美国 DuPont), $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, H_2O_2 (30%), NaOH, H_2SO_4 等试剂均为分析纯,所用水为超纯水

(Milli-Q).

电化学测试使用美国 PARSTAT 2273 型电化学工作站及 616 型旋转圆盘电极.X 射线衍射谱使用德国 D8FOCUS 测量,阳极靶材为 Cu(K_α),管电压为 45 kV,电流为 50 mA. FTIR 分析使用 BRUK-ER Verto:22 进行,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm,监测器为 DTGS,扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} .

1.2 载体预处理

Vulcan XC-72 活性炭加入 37%浓盐酸,搅拌 3 h,洗涤至中性.加入 65%浓硝酸搅拌 24 h,洗涤至中性,真空干燥后备用.

1.3 PMA-Pd/C 催化剂

将 60 mg 处理过的活性炭和 6.3 mL 0.023 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PdCl_2 水溶液混合,超声 30 min,滴加 NaOH 溶液(0.315 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),调节其 pH 值至 8 ~ 9,搅拌 4 h.超声 20 min,边超声边缓慢滴加过量的 NaBH_4 溶液(0.048 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),搅拌 1 h,用蒸馏水洗涤至无 Cl^- ,60 °C 真空干燥 12 h,即得质量百分数为 20%的 Pd/C 催化剂.将上述 Pd/C 催化剂与 10 mL 的 PMA 溶液(2.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合,超声 30 min,搅拌 4 h,水浴加热至蒸干,洗涤至中性,90 °C 干燥 8 h 即可.

1.4 电极制备

将玻碳基底表面打磨至镜面,洗净自然干燥,

将 5 mg 催化剂与 2 mL 超纯水配量成的悬浊液超声 30 min. 移取 15 μL 悬浊液滴于玻碳基底表面, 自然风干. 而后移取 5 μL Nafion 溶液滴于电极表面, 自然干燥即可.

1.5 电化学测试

电化学测试采用传统的三电极体系进行, 所制备的电极作为工作电极, 高纯碳棒为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极. 文中所述的电位均相对于饱和甘汞电极. 电解质溶液由 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 或 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 + 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 混合溶液组成. 在电化学测试前, 先向溶液中通 10 min 高纯 N_2 除去溶解的氧, 测试时在溶液上方通 N_2 保护, 电位扫描速率为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 PMA-Pd/C 和 Pd/C 催化剂的 XRD 谱图. 由 Pd/C 催化剂的谱图可见, 在 2θ 为 25° 处出现的衍射峰对应于 C(002)晶面, 在 39.3° 、 46.5° 、 68.2° 、 82.0° 处的衍射峰, 对应于 Pd 晶体的 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)和 Pd(311)晶面, 表明所制备的催化剂中 Pd 粒子属面心立方结构. PMA-Pd/C 催化剂的 XRD 谱图在 2θ 为 30.7° 、 32.4° 、 33.6° 、 36.1° 处呈现了磷钼酸的特征峰, 这是磷钼酸在 Pd/C 表面形成体相堆积的体相峰, 说明磷钼酸以晶相结构规整固载于 Pd/C 的表面^[18]. 据 Pd(200)晶面, 依谢乐公式计算 Pd/C 催化剂的 Pd 粒径约为 5.97 nm, 而 PMA-Pd/C 催化剂的 Pd 粒径约为 17.77 nm, 经浸渍法处理后, 催化剂的 Pd 粒子的平均粒径增大, 这与文献报道结果一致^[15].

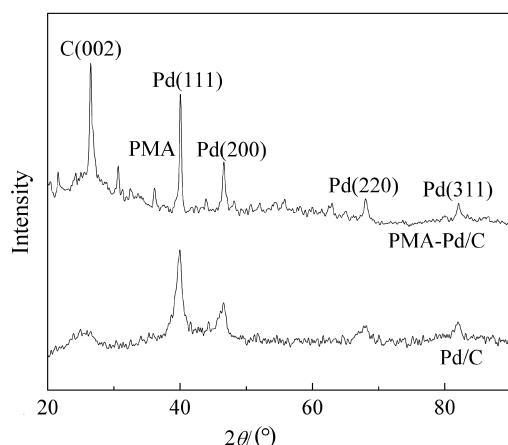


图 1 PMA-Pd/C 与 Pd/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the PMA-Pd/C and Pd/C catalysts

图 2 绘出 PMA-Pd/C 及 Pd/C 催化剂的 FTIR 谱图. 从谱图看出, Pd/C 催化剂的 FTIR 谱图在 1625 cm^{-1} 、 3435 cm^{-1} 出现两组特征吸收峰, 这属活性炭表面的含氧基团吸收峰^[19]. PMA-Pd/C 催化剂的 FTIR 谱图在 790 cm^{-1} 、 864 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} 、 1063 cm^{-1} 处出现了强度不一的特征吸收峰, 分别归属于 P—Oa、Mo—Od、Mo—Ob—Mo、Mo—Oc—Mo 键的伸缩振动频率, 这属 Keggin 型磷钼酸的特征吸收峰, 与文献报道的一致^[20]. 磷钼酸修饰于 Pd/C 催化剂上, 仍有 Keggin 型结构.

图 3 是 PMA-Pd/C 及 Pd/C 电极在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的循环伏安曲线, 电势扫描范围为 -0.3 ~ 1.2 V, 扫描速率为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 由图 3 可见, 两电极的循环伏安曲线均出现 Pd 的特征峰. 而

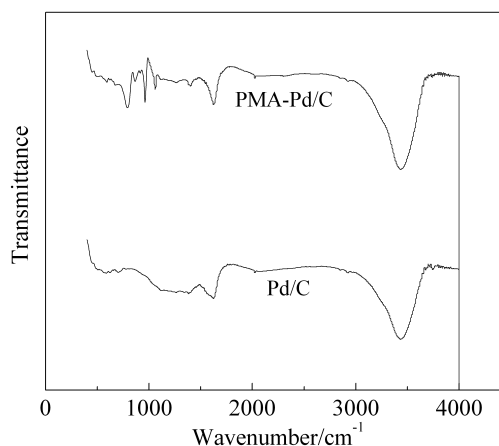


图 2 PMA-Pd/C 与 Pd/C 催化剂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the PMA-Pd/C and Pd/C catalysts

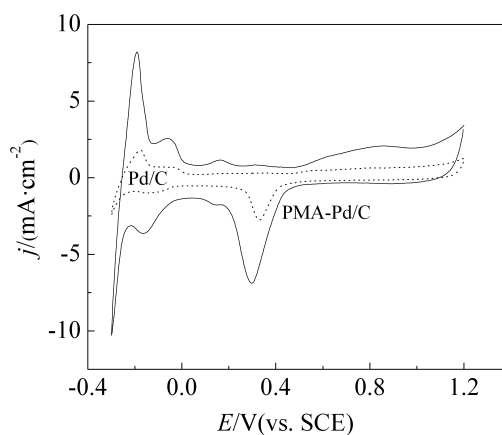


图 3 PMA-Pd/C 与 Pd/C 电极在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the PMA-Pd/C and Pd/C catalysts in 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions

PMA-Pd/C 电极在 0.15 V 左右出现另一对氧化还原峰, 归属磷钼酸的 Mo 氧化还原反应峰, 这与文献报道的一致^[15], 表明磷钼酸已经修饰于 Pd/C 催化剂上. 其曲线面积增大, 虽然磷钼酸修饰的催化剂粒径较大, 但其电化学活性比表面积却远大于 Pd/C 催化剂, 这是因为磷钼酸的表面存在大量的 H^+ ^[15].

2.2 催化剂的 H_2O_2 还原电催化性能

图 4 为 PMA-Pd/C 及 Pd/C 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的线性扫描曲线. 由图 4 可知, H_2O_2 在 PMA-Pd/C 电极上的还原起始电势及电催化电流密度均高于 Pd/C 催化剂. 当 $E = 0.2 \text{ V}$ 时, Pd/C 电极电流密度为 $8.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而 PMA-Pd/C 电极电流密度可达 $24.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 磷钼酸的修饰大大提升了 Pd/C 的电催化性能.

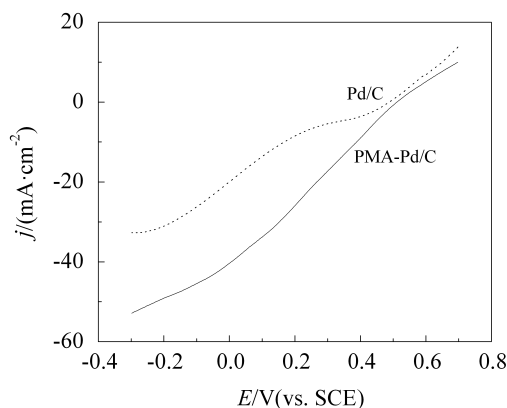


图 4 PMA-Pd/C 与 Pd/C 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液的线性扫描曲线

Fig. 4 Linear sweep voltammograms of the PMA-Pd/C and Pd/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ solutions

图 5 为 PMA-Pd/C 及 Pd/C 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液中的计时电流曲线 ($E = 0.2 \text{ V}, 20^\circ \text{C}$). 由图 5 可见, 在 1800 s 中两电极稳定性均较佳, 而 PMA-Pd/C 电极的 H_2O_2 还原电催化的电流密度基本保持在 $17.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 较 Pd/C 电极约高 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3 结 论

采用化学还原法制备了 Pd/C 催化剂, 经磷钼酸修饰制得 PMA-Pd/C 催化剂. 该催化剂表面的磷钼酸保持原 Keggin 结构, Pd 粒径增大. 室温 (20°C)

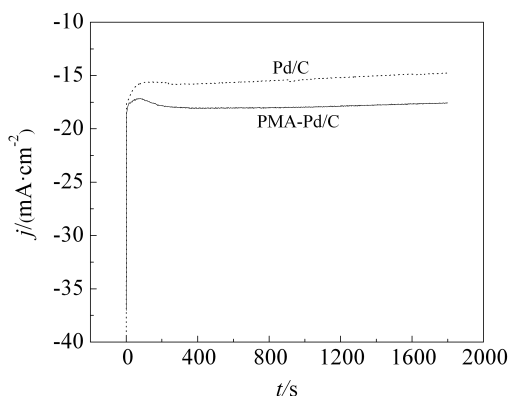


图 5 PMA-Pd/C 与 Pd/C 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液中的即时电流曲线 $E = 0.2 \text{ V}$, $T = 20^\circ \text{C}$

Fig. 5 Chronoamperometric curves of the PMA-Pd/C and Pd/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ solutions at 0.2 V and 20°C

下 PMA-Pd/C 电极的 H_2O_2 还原电催化活性更优, 稳定性良好.

参考文献(References):

- [1] Hasvold Ø, Johansen K H, Mollestad O, et al. The alkaline aluminium-hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle[J]. Journal of Power Sources, 1999, 80: 254-260.
- [2] Sun L M (孙丽美), Cao D X (曹殿学), Wang G L (王贵领), et al. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on Pd nanoparticles[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2008, 24(2): 323-327.
- [3] Sun L M (孙丽美), Zhang C (张斌), Li H T (李惠婷), et al. A study of Pd-Ru on nickel foam cathode for magnesium-hydrogen peroxide semi-fuel cells[J]. Precious Metals (贵金属), 2011, 32(4): 1-5.
- [4] Morais A L, Salgado J R C, Sljukic B, et al. Electrochemical behaviour of carbon supported ptelectrocatalysts for H_2O_2 reduction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 14143-14151.
- [5] Zhu D W (朱丁旺), Chen D D (陈丹丹), Li B J (李必进), et al. A study of Pd-Ir on nickel foam cathode for aluminum-hydrogen peroxide semi-fuel cells[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2008, 14(3): 292-297.
- [6] Sun L M, Cao D X, Wang G L. Pd-Ru/C as the electrocatalyst for hydrogen peroxide reduction[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(10): 1415-1419.
- [7] Cao D X, Gao Y Y, Wang G L, et al. A direct $NaBH_4-H_2O_2$ fuel cell using Ni foam supported Au nanoparticles as

- electrodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 807-813.
- [8] Inoue M, Nakazawa A, Umeda M. Effect of H_2O_2 on Pt electrode dissolution in H_2SO_4 solution based on electrochemical quartz crystal microbalance study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1226-1235.
- [9] Satoshi T, Toshiyuki M, Tetsuya O. Electrodeposited Pd-Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: Preparation and characterization[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14): 4679-4686.
- [10] Wang X, Tang Y W, Gao Y, et al. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(2): 784-788.
- [11] Wang R F, Liao S J, Ji S. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid [J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(1): 205-208.
- [12] Zhou W J, Lee J Y. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(7): 1725-1729.
- [13] Yang G X (杨改秀), Deng L J (邓玲娟), Tang Y W (唐亚文), et al. Promote action of phosphotungstic acid for electrooxidation of formic acid at carbon supported Pd catalyst[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2009, 30(6): 1173-1176.
- [14] Yang G X (杨改秀), Chen T T (陈婷婷), Tang Y W (唐亚文), et al. Electrocatalytic performance of silicotungstic acid modified carbon supported Pd catalyst for oxidation of formic acid[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2009, 25(12): 2450-2454.
- [15] Hong Y J (洪玉洁), Yang G X (杨改秀), Tang Y W (唐亚文), et al. Electrocatalytic performance of phosphomolybdic acid modified and carbon supported Pd catalyst for oxidation of formic acid [J]. Scientia Sinica Chimica (中国科学 化学), 2010, 41(12): 1811-1816.
- [16] Wang E B (王恩波), Hu C W (胡长文), Xu L (许林). Polyacid chemistry introduction[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997: 14-237.
- [17] Su Y (苏怡), Liu C P (刘长鹏), Shan Y B (单义斌), et al. Promotion effect of molybdophosphoric acid on oxygen reduction for cathode of DMFC [J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2005, 26(6): 1114-1117.
- [18] Liu X D (刘晓娣), Liu S R (刘士荣). Characterization and catalytic performance of tungstophosphoric acid catalysts supported on activated carbon[J]. Journal of molecular catalysis (分子催化), 2007, 21(6): 503-509.
- [19] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1379-1389.
- [20] El-Wahab M M M A, Said A A. Phosphomolybdic acid supported on silicagel and promoted with alkali metal ions as catalysts for the esterification of acetic acid by ethanol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 240(1/2): 109-118.

Study on Carbon Supported Pd Catalysts Modified by Phosphomolybdic Acid for H_2O_2 Electrocatalytic Reduction

SUN Li-mei*, ZHANG Cheng, BAO Ying-rong, LI Hong-xia

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, TongLiao 028000, Inner Mongolia, China)

Abstract: The Pd/C catalyst was prepared with the chemical reduction method, and phosphomolybdic acid (PMA) was modified on the Pd/C catalyst using the dipping method. The compositions and structures of the Pd/C and Pd/C modified by phosphomolybdic acid (PMA-Pd/C) catalysts were characterized with X-ray diffraction and Fourier Transform infrared spectroscopy analyses. The electrocatalytic activity and stability of the catalysts for the reduction of hydrogen peroxide (H_2O_2) were studied using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results showed that the phosphomolybdic acid was tightly fixed on the surface of Pd/C catalyst through the chemical interaction. The electrocatalytic activity of the PMA-Pd/C on H_2O_2 reduction is higher than that of the Pd/C catalyst.

Key words: phosphomolybdic acid; Pd/C catalyst; hydrogen peroxide electroreduction; fuel cell