

氧化锡锑负载纳米 Pd 催化 H_2O_2 电还原反应的催化性能

赵 钦, 孙丽美*, 周淑娟, 甄 重, 包英荣
(内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古 通辽 028000)

摘 要: 分别以氧化锡锑 (ATO) 与活性炭 (Vulcan XC-72) 为载体, 采用化学还原法制备了 Pd/ATO 及 Pd/C 催化剂, 使用 X 射线衍射法及循环伏安曲线对催化剂进行了表征, 通过线性伏安曲线及计时电流曲线考察了 2 种催化剂对 H_2O_2 电还原反应的催化性能。研究表明: Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径分别为 2.94 nm 和 8.27 nm, Pd/ATO 催化剂的电化学比表面积更高, $E = 0.25 \text{ V}$ 时, Pd/ATO 催化剂上 H_2O_2 还原反应的电流密度较 Pd/C 催化剂高约 350 $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}$, ATO 提升了 Pd 催化剂的催化活性。

关键词: 氧化锡锑(ATO); Pd; H_2O_2 电还原; 催化; 燃料电池

中图分类号: O643.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0013-04

Electrocatalytic Performance of Pd Supported on Sb-doped SnO_2 Nanoparticles for H_2O_2 Reduction

ZHAO Qin, SUN Limei*, ZHOU Shujuan, ZHEN Zhong, BAO Yingrong
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities,
Tongliao 028000, Neimenggu, China)

Abstract: The Pd/ATO and Pd/C catalysts supported on the Sb-doped SnO_2 and Vulcan XC-72 carbon powders, respectively, were prepared with chemical reduction method. The composition and structure of the catalysts were characterized with XRD and cyclic voltammetry. And the performance of the two catalysts on H_2O_2 reduction was studied by linear voltammetry and chronoamperometry. The results showed that the average particles size of Pd in the Pd/ATO and Pd/C catalysts were 2.94 nm and 8.27 nm, respectively. And the specific surface area of the Pd/ATO catalyst is larger than that of the Pd/C catalyst. The current density of the Pd/ATO catalyst on H_2O_2 electroreduction was 350 $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pd}}$, higher than that of Pd/C catalyst at $E=0.25 \text{ V}$. The Sb-doped SnO_2 advanced the performance of the Pd catalyst.

Key words: Sb-doped SnO_2 ; Pd; H_2O_2 electroreduction; catalysis; fuel cell

以 H_2O_2 为氧化剂的燃料电池, 由于 H_2O_2 自身及其电还原反应所具有的优势, 可以克服无氧环境带来的诸多不便, 已得到广泛关注^[1]。其中研究较多的主要包括金属- H_2O_2 半燃料电池^[1-8]、直接醇类- H_2O_2 燃料电池^[9-11]、硼氢化物- H_2O_2 燃料电池等^[12-15]。阴极 H_2O_2 电还原反应速率的高低直接决

定了电池性能的优劣。有关 H_2O_2 电还原催化剂的研究已成为热点。其中性能最优的仍是贵金属类催化剂^[4-8]。为节约成本, 提高贵金属利用率, 通常将贵金属纳米粒子分散在担载体上。电催化剂对载体的要求^[16]为: ① 高导电率, 保证在电化学反应中电子的传递; ② 高比表面积, 保证纳米活性组分能

收稿日期: 2012-08-20

基金项目: 国家自然科学基金 (21003070) 及内蒙古自治区自然科学基金 (2012MS0208) 资助。

第一作者: 赵 钦, 男, 本科生, 研究方向: 贵金属纳米材料。E-mail: 184787802@qq.com

*通讯作者: 孙丽美, 女, 副教授, 研究方向: 贵金属纳米材料。E-mail: sunlimei2000@163.com

在其表面充分分散;③ 多孔结构,适宜燃料及电解质溶液的流动扩散。氧化锡锑(ATO)具有类似金属的良好导电性、化学稳定性及较好的机械磨损性等,已被研究用于燃料电池催化剂载体中。You 等^[17]考察了 Pt/ATO 及 Pt 黑催化剂对氧还原的催化性能,结果表明,ATO 的加入阻碍了 Pt 粒子的团聚,提高了其催化活性。Lee 等^[18]研究了不同 Pt 含量的 Pt/ATO 催化剂对乙醇氧化的催化活性。Pan 等^[19]考察了 Pt/ATO/C 复合催化剂对甲醇氧化的催化性能。本文以氧化锡锑为担载体,采用化学还原法制备了 Pd/ATO 和 Pd/C 催化剂,比较了 2 种催化剂对 H_2O_2 电还原反应的催化性能,考察了 ATO 对 Pd 催化剂性能的提升作用。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

氧化锡锑(ATO)粉(杭州万景新材料有限公司), Vulcan XC-72 活性炭(美国 Cabot 公司), 5% Nafion 溶液(美国 Aldrich 化学公司),其余试剂均为分析纯,所用溶液均用超纯水配制。

电化学测量用 2273 型电化学工作站及其所带旋转圆盘电极(美国 Ametek 公司)。催化剂的 XRD 表征在德国布鲁克 AXS 有限公司的 D8FOCUS 型 X 射线衍射仪上进行。

1.2 催化剂制备

取 100 mg 氧化锡锑(ATO)粉,加入浓盐酸,60℃处理 20 min,除去 ATO 粉中的杂质。取适量 PdCl_2 溶液,用 NaOH 溶液调 pH 值至 12~13,加入 50 mg ATO 粉,超声 20 min,逐滴加入过量的 NaBH_4 溶液,搅拌至还原反应充分进行,过滤,洗涤,真空 60℃干燥 12 h,制得质量分数为 20%的 Pd/ATO 催化剂。为作比较,用同样的方法制备了 Pd/C 催化剂。

1.3 电极制备

所使用的圆盘电极为直径 5 mm 的玻碳电极,使用前用氧化铝粉末打磨成镜面,超声清洗表面杂质。将 5 mg 催化剂粉末与 2 mL 超纯水混合,超声 30 min,用微量进样器移取 15 μL 滴涂在上述玻碳电极表面,室温下干燥 50 min。移取 5 μL 5% Nafion 溶液覆盖催化剂表面,自然干燥即可。

1.4 电化学测试

电化学测试采用传统三电极体系进行。工作电极为所制备催化剂覆盖的玻碳电极,辅助电极为高

纯石墨棒,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本研究所述电势均相对于标准氢电极(NHE)。测试前,向电解质溶液中通入 20 min 高纯 N_2 ,测试过程中,用 N_2 加以保护。试验温度为 $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ (由超级恒温水浴控制)。循环伏安曲线共扫描 5 圈,记录最后 1 圈。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 为 ATO、Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,ATO 的 XRD 图谱展现了四方相金红石结构的 SnO_2 ,未出现锡氧化物的衍射峰,说明锡离子已经取代了部分锡离子,进入 SnO_2 晶格内部。Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱均展现了多晶 Pd 的面心立方结构^[20],在 2θ 为 39.9° 、 46.4° 和 67.8° 出现的衍射峰分别对应的是 Pd(111)、Pd(200)和 Pd(220)晶面。根据 Pd(111)衍射峰,使用谢乐公式,计算得到 Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径分别为 2.94 nm 和 8.27 nm。说明以 ATO 为载体的 Pd 催化剂粒子粒径更小,比表面积更大。

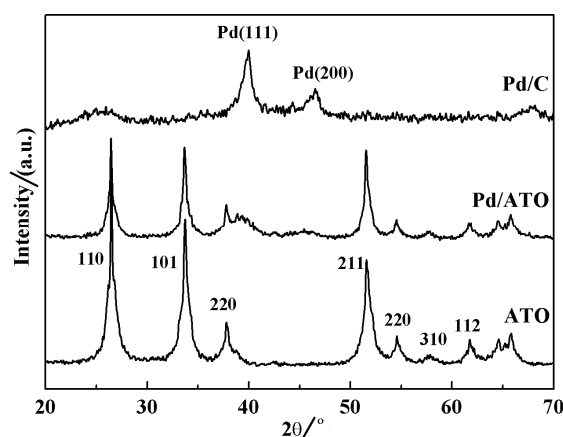


图 1 ATO、Pd/ATO 及 Pd/C 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the ATO, Pd/ATO and Pd/C catalysts

2.2 电化学表征

图 2 是 Pd/ATO 及 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。从图 2 可以看出,2 种催化剂的循环伏安曲线均表现了典型的 Pd 的特征峰, $-0.15\text{ V}\sim 0.3\text{ V}$ 为氢的吸附/脱附峰,正扫 $0.7\text{ V}\sim 1.4\text{ V}$ 为 Pd 的氧化物的生成峰,负扫 $0.7\text{ V}\sim 0.5\text{ V}$ 为 Pd 的氧化物的还原峰。比较图中 1、2 两曲线,

出现在曲线 2 正扫 0.8 V 左右的氧化峰为 ATO 中 Sn 的氧化峰^[16]。比较两曲线上 PdO 的还原峰的面积可知, Pd/ATO 催化剂的比表面积远大于 Pd/C 催化剂。这是由于以 ATO 为载体的 Pd 催化剂的粒径更小的原因。

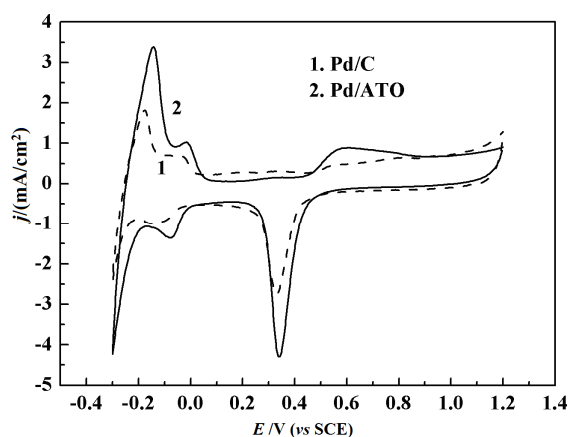


图 2 Pd/ATO 及 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中扫描速度为 50 mV/s 时的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of the Pd/ATO and Pd/C catalyst electrodes in 0.1 mol/L H_2SO_4 solution and scan rate of 50 mV/s

2.3 Pd/ATO 及 Pd/C 催化剂上 H_2O_2 电还原的催化性能

图 3 为 Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L H_2O_2 溶液中的线性伏安曲线。

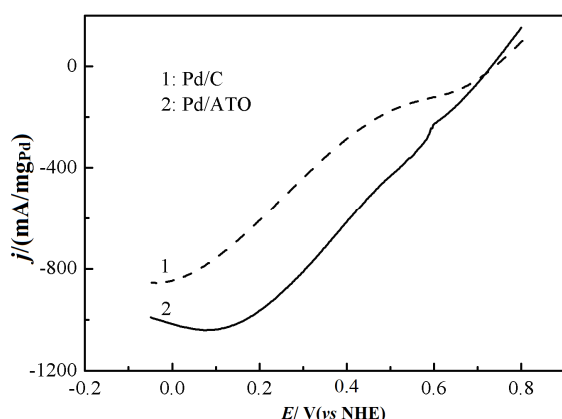


图 3 Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L H_2O_2 溶液中扫描速度为 50 mV/s 时的线性伏安曲线

Fig.3 Linear voltammograms of the Pd/ATO and Pd/C catalyst electrodes in 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L H_2O_2 solution and scan rate of 50 mV/s

从图 3 可以看出, H_2O_2 在 2 种催化剂上的起始还原电势均为 0.7 V 左右, 在电压小于 0.7 V 的测试总范围内, Pd/ATO 催化剂上的催化电流密度均大于 Pd/C 催化剂。当 $E=0.2$ V 时, H_2O_2 在 Pd/ATO 催化剂上的还原电流密度约为 980 mA/mg_{Pd}, 高于 Pd/C 催化剂约 350 mA/mg_{Pd}。催化剂的催化性能主要取决于活性组分的催化活性、比表面积及载体的电导率等 3 种因素, 尽管 ATO 的电导率低于碳粉 (Vulcan XC-72) 1 个数量级, 但以 ATO 为载体的催化剂的催化活性却高于以碳为载体的催化剂, 这可能是由于前两者的正面效应抵消了载体电导率低的负面效应。Pd/ATO 催化剂中较高比表面积及活性组分 Pd 与载体中的 SnO_2 复合, 产生的双催化作用增大了 Pd/ATO 催化剂的催化性能^[17]。

图 4 为 Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L H_2O_2 溶液中的计时电流曲线, 时间为 1800 s, 电压分别为 0.25 V 和 0.45 V。

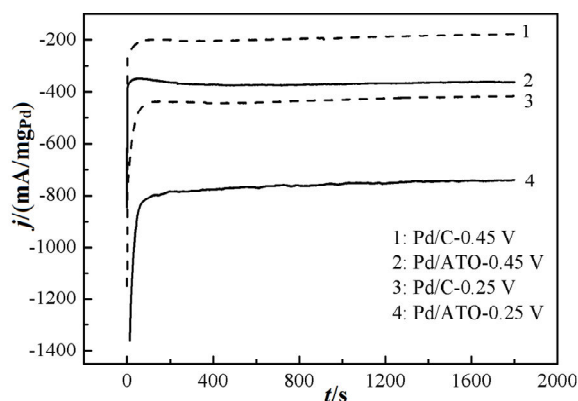


图 4 Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L H_2O_2 溶液中的计时电流曲线

Fig.4 Chronoamperometric curves of the Pd/ATO and Pd/C catalysts in 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L H_2O_2 solution

从图 4 可以看出, 在测试时间内, 不同电压下, Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂上 H_2O_2 的还原电流密度均基本保持不变, 说明了 2 种催化剂稳定性良好。分别比较 2 种催化剂在 2 个电压下的电流密度可知, 电压分别为 0.45 V 和 0.25 V 时, H_2O_2 在 Pd/ATO 催化剂上的电流密度分别高于 Pd/C 上约 200 mA/mg_{Pd} 和 350 mA/mg_{Pd}; 这说明以 ATO 为载体的 Pd 催化剂的催化性能远高于以碳粉为载体的催化剂, 这可能是由于催化剂的较高的比表面积及 ATO 中 SnO_2 对 Pd 催化性能的提升作用。

3 结论

采用化学还原法制备了 Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂。XRD 分析及电化学表征表明: 载体 ATO 为掺锡的四方相金红石结构 SnO_2 , Pd/ATO 与 Pd/C 催化剂中 Pd 为多晶面心立方结构, 粒径大小分别为 2.94 nm 和 8.27 nm, Pd/ATO 催化剂的电化学比表面积远大于 Pd/C 催化剂。线性伏安曲线及计时电流曲线表明, Pd/ATO 催化剂对 H_2O_2 电还原反应的催化活性高于 Pd/C 催化剂, 且稳定性良好, 载体 ATO 对 Pd 催化性能有所提升。

参考文献:

- [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(1/2): 254-260.
- [2] Hasvold Ø, Størkersen N J, Forseth S, et al. Power sources for autonomous underwater vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 935-942.
- [3] Medeiros M G, Bessette R R, Deschenes C M, et al. Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136(2): 226-231.
- [4] Yang W, Yang S, Sun W, et al. Nanostructured palladium-silver coated nickel foam cathode for magnesium-hydrogen peroxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(1): 9-14.
- [5] Yang W, Yang S, Sun W, et al. Nanostructured silver catalyzed nickel foam cathode for an aluminum-hydrogen peroxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1420-1424.
- [6] 孙丽美, 张铖, 李慧婷, 等. Pd-Ru/Ni(泡沫镍)作为 $\text{Mg-H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池阴极的研究[J]. *贵金属*, 2011, 32(4): 1-5.
- [7] Sun L, Xu L, Zhao Y, et al. The enhancement effect of phosphomolybdic acid ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) on Pd/C catalyst for the electroreduction of hydrogen peroxide[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(12): 1385-1388.
- [8] 孙丽美, 曹殿学, 王贵领. 纳米 Pd 上 H_2O_2 的电催化还原反应[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(2): 323-327.
- [9] Prater D N, Rusek J J. Energy density of a methanol/hydrogen-peroxide fuel cell[J]. *Applied Energy*, 2003, 74(1/2): 135-140.
- [10] Sung W, Choi J-W. A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 198-208.
- [11] Bewer T, Beckmann T, Dohle H, et al. Novel method for investigation of two-phase flow in liquid feed direct methanol fuel cells using an aqueous H_2O_2 solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 125(1): 1-9.
- [12] PoncedelÉon C, Walsh F C, Rose A, et al. A direct borohydride-acid peroxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 441-448.
- [13] Miley G H, Luo N, Mather J, et al. Direct $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 509-516.
- [14] Raman R K, Prashant S K, Shukla A K. A 28-W portable direct borohydride-hydrogen peroxide fuel-cell stack[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1073-1076.
- [15] Selvarani G, Prashant S K, Sahu A K, et al. A direct borohydride fuel cell employing Prussian Blue as mediated electron-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 86-91.
- [16] Park K W, Seol K S. Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(9): 2256-2260.
- [17] You D J, Kwon K, Pak C, et al. Platinum-antimony tin oxide nanoparticle as cathode catalyst for direct methanol fuel cell[J]. *Catalysis Today*, 2009, 146(1/2): 15-19.
- [18] Lee Kug-Seung, Park In-Su, Cho Yong-Hun, et al. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles for direct alcohol fuel cells[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(1): 143-152.
- [19] Pan C, Li Y, Ma Y, et al. Platinum-antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6228-6231.
- [20] 杨改秀, 陈婷婷, 唐亚文, 等. 硅钨酸修饰碳载 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(12): 2450-2454.