

牺牲模板法制备空心结构钯纳米粒子/石墨烯复合体 及其甲酸电氧化性能研究

田 玫^{*,1,2} 王 博²

(¹ 哈尔滨学院理学院, 哈尔滨 150086)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150086)

摘要: 通过 PdCl_4^{2-} 与 Co 之间发生简单的置换反应, 在表面活性剂 PVP 的作用下, 成功地制备出由 3 nm 的 Pd 纳米粒子组成的空心结构 Pd 纳米球结构, 将其命名为 Pd-NS。随后, 以石墨烯(GN)作为载体, 将 Pd-NS 负载在 GN 的表面制备了 Pd-NS/GN 催化剂。在甲酸电氧化催化反应中, Pd-NS/GN 催化剂表现出较大的电化学比表面积、良好的电催化性能以及较高的稳定性。

关键词: 空心结构; Pd 纳米粒子; 石墨烯; 电催化性能; 甲酸燃料电池

中图分类号: O614.82+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2747-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.380

Synthesis of Hollow Palladium Nanoparticles Supported on Graphene by Template Sacrifice Method as the Enhanced Electrocatalyst for Formic Acid Oxidation

TIAN Mei^{*,1,2} WANG Bo²

(¹ School of Science, Harbin University, Harbin 150086, China)

(² College of Chemical and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150086, China)

Abstract: An efficient synthetic strategy have been developed, which is based on the simple substitution reaction between PdCl_4^{2-} and Co. Under the action of surfactant PVP, the hollow structure of Pd catalyst was prepared successfully. Subsequently, graphene was used as the support. After loading the Pd-NS on the surface of graphene, the Pd-NS/GN catalyst was prepared. For the electrooxidation of formic acid, Pd-NS/ GN catalyst showed a larger electrochemical specific surface area, good electrical catalytic performance and high stability.

Key words: hollow structure; Pd nanoparticales; grapheme; electro-catalytic property; formic acid fuel cells

氢氧燃料电池具有转换效率高、容量大、比能量高的优点, 长期以来备受研究者的关注, 并且已成功应用于军事领域。然而, H_2 燃料的高成本, 以及 H_2 在存储、运输以及安全上所存在的问题, 直接制约着氢氧燃料电池的实际应用^[1]。此外, 由于 H_2 主要来源于化石燃料的分解, 会含有少量的一氧化碳(CO), 而阳极所使用的贵金属 Pt 催化剂对 CO 特

别敏感, 导致贵金属特别容易中毒而失去活性, 这就要求催化剂具有很高的抗 CO 中毒能力^[2]。由于液态燃料便于存储和运输, 近年来有机小分子(甲酸、甲醇、乙醇等)燃料电池成为取代氢氧燃料电池最有效的途径。直接甲酸燃料电池具有较大的理论开路电压(1.48 V), 同时质子交换膜表面带有负电荷的磺酸基团对甲酸根离子具有很强的排斥作用, 导

收稿日期: 2014-04-21。收修稿日期: 2014-06-30。

国家自然科学基金重点项目(No.210311), 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(No.91122018), 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(No.708029), 中国高等教育博士点专项科研基金(No.20112301110002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sh1913@vip.sina.com

致甲酸对这种质子交换膜具有非常低的渗透率,从而避免了对阴极反应的干扰,因此引起人们高度的重视^[3-5]。

Pt/C 催化剂常被用作低温燃料电池阳极和阴极催化剂。但是,Pt 金属昂贵的价格和有限的资源储量,限制了燃料电池的广泛应用^[6-7]。此外,作为阳极催化剂时,Pt 金属对燃料氧化所产生的副产物特别敏感,容易吸附 CO 物种而中毒,从而失去催化活性^[8-9]。另外,单纯的 Pt 金属作为阴极催化剂时,对氧气还原反应并没有表现出十分理想的催化活性。近年来,Pt 基二元、三元催化剂以及非 Pt 催化剂的研究引起了研究者的广泛兴趣。Pd 与 Pt 具有非常相似的性能,但 Pd 的资源储量比 Pt 多,价格也远低于 Pt。Pd 对很多催化反应表现出非常优异的催化性能。与其他合适的金属形成合金时,可以大大地提高其催化性能,甚至优于 Pt 金属的催化活性。因此,Pd 催化剂有望取代 Pt 催化剂,成为实现燃料电池商业化最有前景的催化剂^[10]。同时,贵金属 Pd 的特殊形貌的制备,不仅使其可以暴露特殊晶面,而且可以有效地增加其活性位点,从而提高电催化活性。更重要的是,空心结构的 Pd 除有效地减少了贵金属的使用外,由于其由小粒子聚集而成的特殊的空心结构,暴露了大量的活性位点,可以大幅度地提高其在燃料电池中的应用。值得关注的是,目前合成的空心结构 Pd 的尺寸较大、不均一,所以在一定程度上影响了其催化的效果。

在直接甲酸燃料电池中,探索新的 Pd 基催化剂的载体是一个至关重要的问题^[11]。石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,只有一个碳原子厚度的二维材料,它是继富勒烯、碳纳米管之后的又一重大发现^[12]。石墨烯优异的导电性和电化学稳定性,常被用作燃料电池催化剂载体^[13]。因此,设计合成高性能的 Pd/石墨烯催化剂对于直接甲酸燃料电池的发展是十分必要的。

本工作中,利用简单的还原反应和置换反应相互作用,在 PVP 结构导向剂的作用下,通过选择性电化学刻蚀,使得内部的 Co 金属被刻蚀,最后制备了具有空心结构的 Pd 纳米空心球(如图 1 所示)。将制备出的 Pd 空心纳米球沉积在石墨烯上,命名为 Pd-NS/GN。与 Pd 纳米粒子/石墨烯(Pd NP/GN)催化剂相比,Pd-NS/GN 催化剂具有更好的甲酸电氧化活性及稳定性。

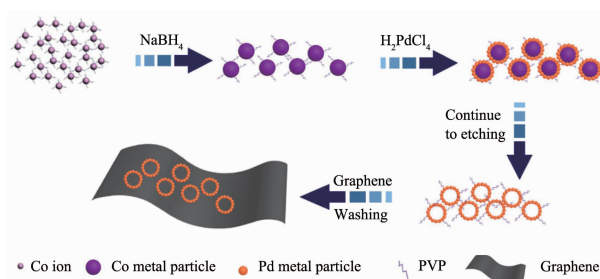


图 1 Pd-NS/GN 的合成示意图

Fig.1 Synthetic scheme of the Pd-NS/GN

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w \approx 55\ 000$), NaBH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为分析纯。甲酸为色谱纯。溶剂为二次蒸馏去离子水。通过 JEM-2100F 型透射电子显微镜 TEM (日本电子株式会社), DIFFRACTOMETER-6000 型 X 射线衍射仪 XRD (日本岛津有限公司) 分析样品的晶体结构的特点, 使用 TG 209 F1 型热重分析仪 TG (上海兴和仪器有限公司) 分析催化剂 Pd 的质量, 采用 CHI660B 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司), DJS-292 型恒电位/恒电流仪 (上海雷磁仪器厂) 进行电化学性能测试。

1.2 Pd-NS/GN 制备

将 17 mg CoCl_2 溶于 50 mL 的去离子水中, 加入 100 mg PVP, 室温, 在氮气保护下搅拌 15 min, 并将溶液调节至最佳 pH 值为 9。随后, 逐滴加入 20 mL $0.5\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ NaBH_4 溶液。反应 1 h 后, 将 12 mL $10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PdCl_4 溶液缓慢加入到上述溶液中, 在氮气保护下搅拌, 继续反应 2 h。最后, 用去离子水和丙酮彻底洗涤样品, 烘干后制备空心结构 Pd (命名为 Pd-NS)。为了研究 Pd-NS 对甲酸电氧化的催化性能, 采用传统的湿法浸渍将 Pd-NS 沉积在石墨烯上面, 制得了 Pd-NS/GN 催化剂。具体如下: 称取 60 mg 石墨烯溶于 30 mL 水中, 加入 20 mg Pd-NS, 搅拌 2 h 后, 离心、烘干, 最终制备了 Pd-NS/GN 催化剂。

1.3 电化学测试

采用三电极测试体系在室温下进行电化学测量。Pt 作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参考电极, 涂有催化剂的玻璃碳电极 (4 mm 直径) 作为工作电极。工作电极的制备方法如下: 将 4 mg 的催化剂分散在 2 mL 乙醇中, 超声混合均匀后, 取 $10\ \mu\text{L}$ 催化剂滴于 GC 电极的表面。将 $4.5\ \mu\text{L}$ 的 Nafion 溶液

(0.5%)滴在 GC 电极的表面,然后将其进行干燥。电化学测试的电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液。测试前先在溶液中通入 N_2 , 目的是去除溶液中的空气,防止其对性能测试造成一定的干扰。

2 结果与讨论

2.1 Pd-NS/GN 催化剂的表征

透射电子显微镜(TEM)是用来观测样品形貌的有效手段^[15]。图 2 是 Pd-NS 的 TEM 照片,可以清楚地观察到本实验制备出来的 Pd-NS 的空心结构。从图 2d 中测得晶面间距均为 0.21 nm , 归属于 Pd 的 (111)晶格条纹相。

光电子能谱(XPS)常用来检测样品的表面状态。如图 3 所示, 335.21 和 340.58 eV 分别为 Pd 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的特征峰,而金属 Co 的 XPS 的峰非常的微弱,因此可以确定金属 Co 的不存在性,金属 Co 存在着微弱峰可能是由于离心洗涤时的残料所造成的。上述结果表明, Pd 主要存在于 Pd-NS 的表面,在置换反应中 Co 作为牺牲模板完全被 Pd 所取代。

为了更好地了解空心结构的形成机理,将还原剂和 H_2PdCl_4 同时加入到反应体系中,最终得到的结构是粒子聚集的实心结构(如图 4 所示),说明了还原剂和 Pd 的金属前驱体的加入时间对空心结构有着重要的影响,空心结构的合成是还原反应和置换反应共同作用的结果。将得到的这种实心粒子命名为 Pd NP。

2.2 pH 值对结构的影响

为了研究 Pd 的空心多孔结构的形成原因,进一步考察了不同 pH 值对样品形貌的影响。图 5 所

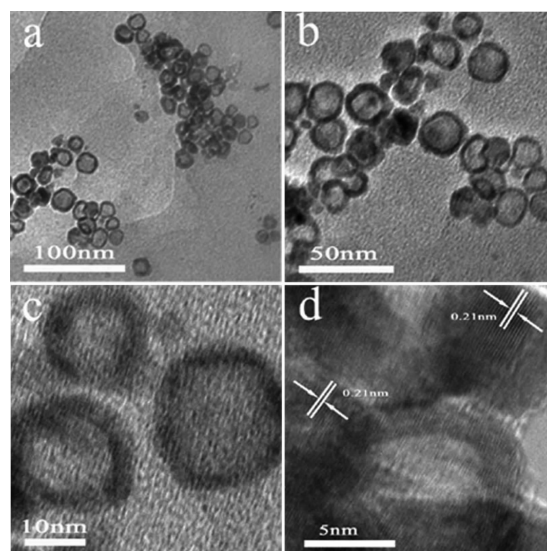


图 2 (a~c) Pd-NS 的 TEM 图; (d) 为 Pd-NS 的 HRTEM 图
Fig.2 Pd-NS sample (a~c) TEM images and (d) HRTEM images

示为不同 pH 值下 Pd-NS 的不同形貌,由图 5 可见,在合成中 pH 值对 Pd-NS 的结构形成有着重要影响。在合成过程中,通过置换反应 Co 单质和 PdCl_4^{2-} 转换为 Co^{2+} 和 Pd 金属。当 pH 值过低时, Co^{2+} 离子不能完全被还原为 Co 金属。当 pH 值为 8 时,得到的结构为不完全的空心结构(如图 5a 所示)。当 pH 值为 9 时,可以明显地观察到尺寸均一的空心结构的 Pd 纳米球(如图 5b 所示)。但是,当 pH 值为 10 时,可以看出得到的是实心结构,说明碱性环境不利于空心结构的形成。因此, pH 值对得到尺寸均一的空心结构非常重要。

将在不同 pH 值下得到的不同的 Pd-NS 负载在石墨烯上并进行 XRD 测试,结果如图 6 所示。其中

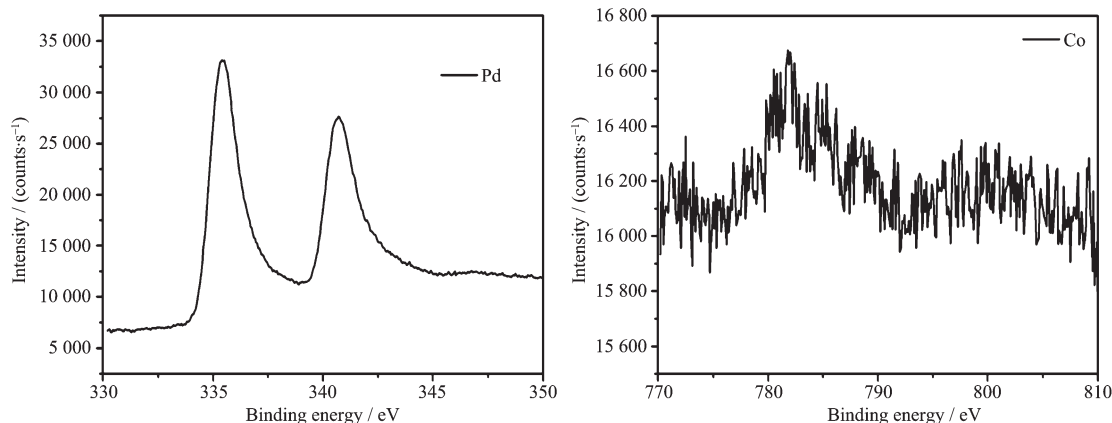


图 3 Pd-NS 的 Pd 和 Co 的 XPS 图
Fig.3 XPS spectra of Pd and Co element in Pd-NS

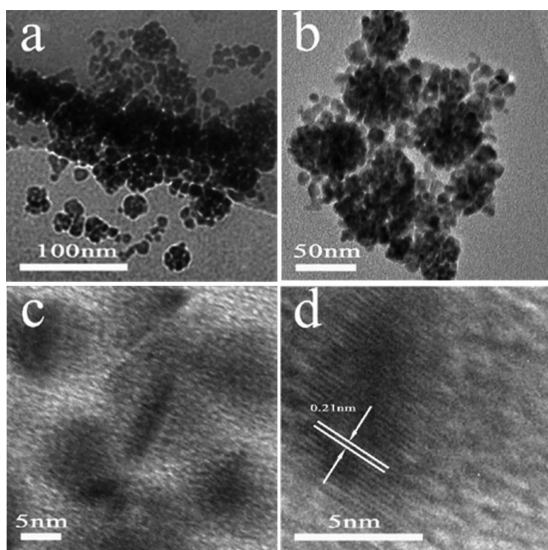
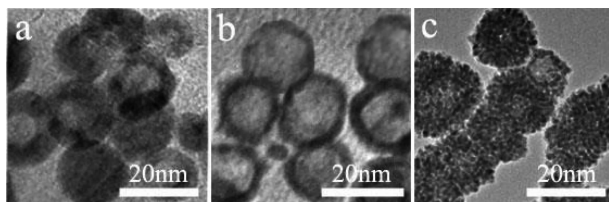


图 4 同时加入还原剂和 H_2PdCl_4 制备 Pd NPs 的(a~c) TEM 和(d) HRTEM 照片

Fig.4 (a~c) TEM images and (d) HRTEM images of Pd NPs synthesized by adding reductant



(a) pH=8, (b) pH=9, (c) pH=10

图 5 不同 pH 值得到不同形貌的 Pd-NS 的 TEM 图

Fig.5 TEM images of samples with different pH

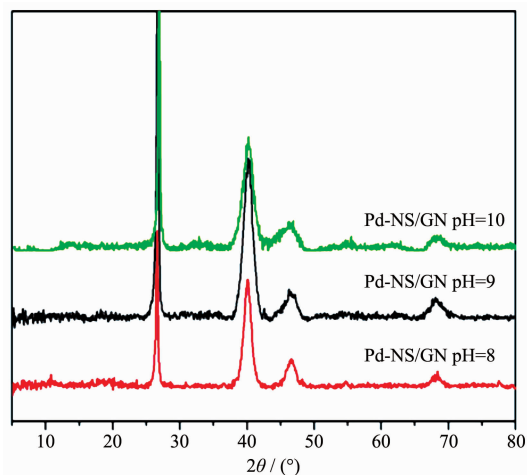


图 6 在不同 pH 值下合成 Pd-NS/GN 样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of Pd-NS/GN samples synthesized under different pH

衍射角 2θ 在 26.5° 最强的衍射峰为石墨烯的(002)晶面特征峰。衍射角 2θ 在 40.1° , 46.6° , 67.8° 均为 Pd 纳米晶体的特征衍射峰^[15]。可以明显地看出,当

pH=9 时,贵金属 Pd 在 40.1° 的衍射峰最强,说明形成空心结构的时候,贵金属的结晶度最好,同时,衍射峰很宽,可以进一步说明 Pd 纳米粒子的尺寸非常小。

2.3 PVP 对结构的影响

为了说明 PVP 的作用,又做了不加 PVP 的实验。从图 7 中可以看出,当不加入 PVP 时,得到的是不规则的贵金属 Pd 纳米粒子,这进一步说明了 PVP 可以有效地控制贵金属 Pd 的微观结构。又由于 PVP 为结构导向剂,控制了两种金属的定向迁移,最终得到了纳米空心结构。

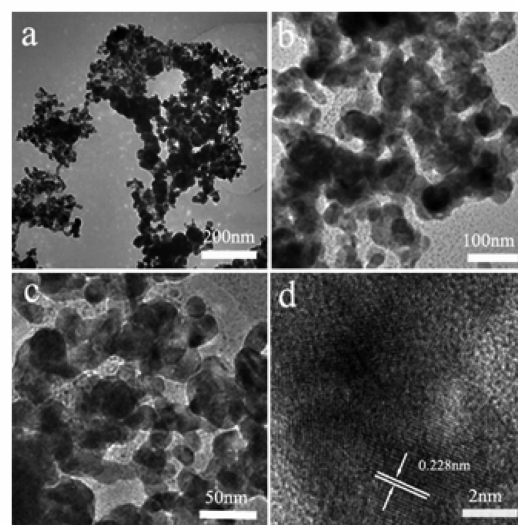


图 7 在不加入 PVP 条件下制备的 Pd 纳米粒子 TEM 图

Fig.7 TEM images of Pd nanoparticles synthesized without PVP

2.4 Pd-NS/GN 催化剂的表征及其电化学性能研究

近年来,石墨烯(GN)因其杰出的电导率和高电化学稳定性被用作贵金属催化剂载体。为了提高 Pd-NS 的利用率和稳定性,将石墨烯作为载体制备出 Pd-NS 与石墨烯的复合材料,命名为 Pd-NS/GN。作为对比,采用 NaBH_4 还原法制备了 Pd 纳米粒子(Pd NPs)/石墨烯复合物(Pd NPs/GN)。由图 8 的 TEM 照片可以看到,Pd-NS 在保留原有结构的基础上可以很好地分散在石墨烯片层的表面上。从 HRTEM 照片中可以清晰地看到 Pd(111)晶面的晶格条纹(如图 8d 所示)。通过空气气氛下的热重分析,可知 Pd 在载体石墨烯上面的负载量为 25%(如图 9 所示)。

利用循环伏安法测试催化剂的甲酸电氧化性能。作为对比,也对 Pd NP/GN 以及商业催化剂 Pd NP/VC (Vulcan 碳)进行了电化学测试。3 种催化剂

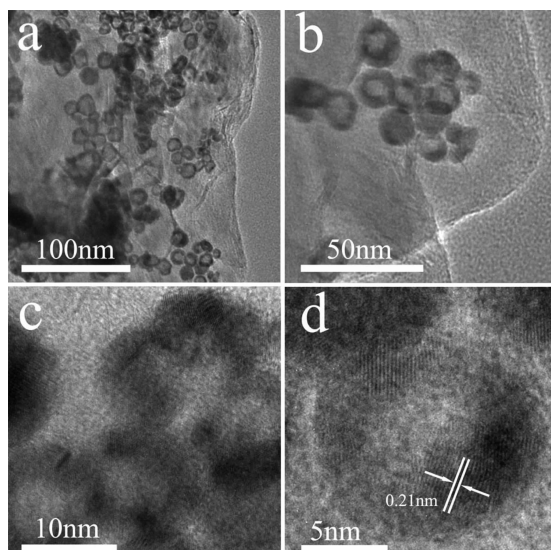


图 8 Pd-NS/GN 复合体的 TEM 图和 HRTEM 图

Fig.8 TEM and HRTEM images of Pd-NS/GN composite

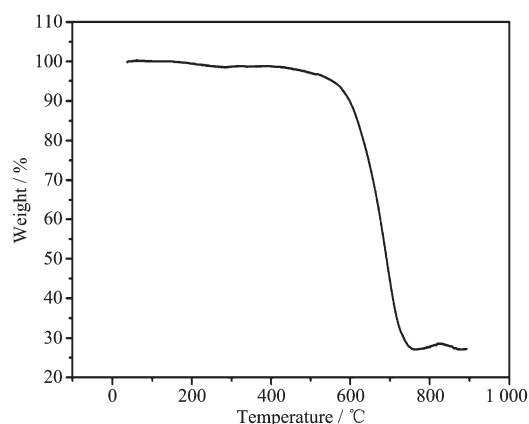


图 9 Pd-NS/GN 复合体的热重分析曲线

Fig.9 TG curve of Pd-NS/GN composite

的甲酸电氧化循环伏安曲线如图 11 所示, Pd-NS/GN、Pd NP/GN、Pd NP/VC 催化剂的甲酸电氧化的电流密度分别为 273.4、187.8、62.5 $\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。Pd-NS/GN 具备优异电化学性能的主要原因是由小粒子聚集而成的空心结构可以暴露更多的活性位点。Pd NP/GN 以及商业催化剂 Pd NP/VC 的 XRD 如图 10 所示, 可以明显看出 Pd 的特征峰。根据 XRD 中 Pd 的特征峰, 通过谢乐公式可以计算出 Pd-NS/GN、Pd NP/GN、Pd NP/VC 3 种催化剂中 Pd 纳米粒子的尺寸分别为 5.46、6.23、7.56 nm。其中, Pd-NS/GN 催化剂中的 Pd 纳米粒子的尺寸最小, 可以提供最多的电化学活性面积, 电催化性能最好。其次, 空心的 Pd 纳米球与实心聚集而成的 Pd 纳米粒子相比具有良好的分散性, 也可以增强电化学性能。最后, 将 Pd-NS 负载在具有二维片层结构的石墨烯上, 使其具

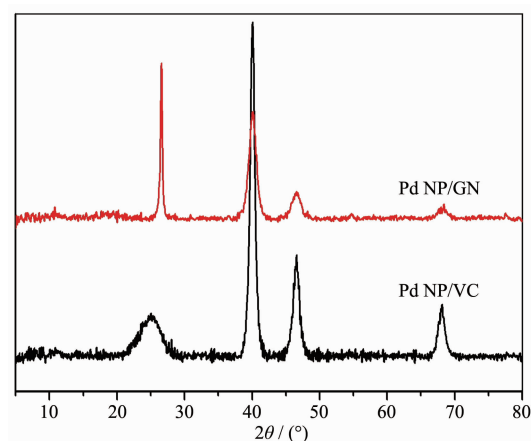
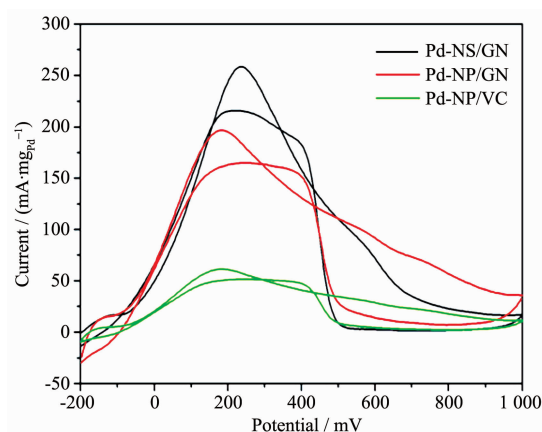


图 10 Pd NP/GN 和商业催化剂 Pd NP/VC 的 XRD

Fig.10 XRD patterns of Pd NP/GN and commercial Pd NP/VC catalysts



Tested in the mixed solution containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

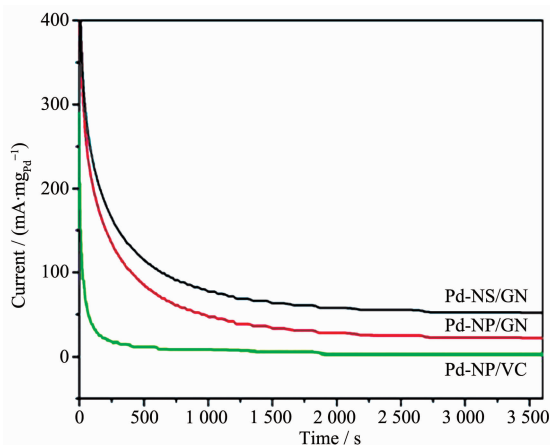
图 11 Pd-NS/GN、Pd NP/GN 和 Pd NP/VC 的 CV 曲线

Fig.11 Cyclic voltammograms of Pd-NS/GN, Pd NP/GN and Pd NP/VC

有了很好的分散性, 也在一定程度上增强了电化学性能。

计时电流法(CA)是用来评价催化剂稳定性的一种非常重要的技术。图 12 给出了 Pd-NS/GN、Pd NP/GN 和 Pd NP/VC 的 CA 曲线。显而易见, 所有催化剂在反应的初始阶段均为衰减的趋势, 这是由于含碳物种的吸附作用使得 Pd 的活性位点发生钝化作用从而降低了催化剂的活性。经过一段时间的测试, 催化剂的剩余电流密度保持在一个恒定状态。Pd-NS/GN 的剩余电流密度均高于 Pd NP/GN 和 Pd NP/VC 的剩余电流密度。上述结果表明, Pd-NS/GN 催化剂在甲酸电氧化过程中展现出了优异的催化活性以及稳定性。Pd-NS/GN 优异的电化学性能主

要取决于它特殊的空心结构,这种特殊的结构可以增加 Pd-NS/GN 与甲酸分子的接触面积,从而提供更大的电化学比表面积。此外,Pd-NS/GN 的空心结构在不破坏原有形貌的基础上成功地负载在石墨烯的表面,石墨烯具有优良的化学稳定性,由于它的存在也将大幅度提高催化剂的稳定性。



Measured by chronoamperometry in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte at 0.15 V vs SCE at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 12 Pd-NS/GN、Pd NP/GN 和 Pd NP/VC 的 CV 曲线

Fig.12 Current density-time curves of the Pd-NS/GN, Pd NP/GN and Pd NP/VC

3 结 论

本文采用电化学置换反应,以 PVP 作为结构导向剂,Co 金属单质为牺牲模板,成功合成出具有均一小尺寸的 Pd-NS 纳米粒子。制备出来的 Pd-NS 纳米粒子具有空心的结构以及非常薄的外壳。通过系列研究发现,反应体系的 pH 值的控制及 PVP 的添加对空心结构的形成起到非常关键的作用。此外,利用湿浸渍法成功地将 Pd-NS 均匀分散在石墨烯的表面,制备了 Pd NP/GN 催化剂。值得注意的是,与 Pd NP/GN 和 Pd NP/VC 相比,Pd-NS/GN 具有更高的甲酸电氧化催化活性及稳定性。Pd-NS/GN 电催化性能的提高主要归因于 Pd-NS 的特殊结构。同时,Pd-NS 与石墨烯的良好接触同样可以提高 Pd-

NS/GN 的活性以及稳定性。采用这种简单的方法合成高性能催化剂,推动了甲酸燃料电池的发展。

参考文献:

- [1] Bianchini C, Shen P K. *Chem. Rev.*, **2009**,**109** (09):4183-4206
- [2] Wang J Y, Zhang H X, Jiang K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(38):14876-14879
- [3] Zhou W J, Lee J Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(10):3789-3793
- [4] Singh R N, Awasthi R. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**,**1**:778-781
- [5] Ksar F, Surendran G, Ramos L, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(8):1612-1617
- [6] Peng Z M, Yang H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(22):7542-7543
- [7] Kang Y J, Murray C B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132** (51): 7568-7573
- [8] Adjinto L, Sampath A, John M V, et al. *ACS Catal.*, **2013**,**3**: 1801-1809
- [9] Singh R N, Singh A. *J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(23):2052-2056
- [10] Suo Y, Zhuang L, Lu J T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46** (37):2862-2867
- [11] Arrigo R, Wrabetz S, Schuster M E, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:10523-10532
- [12] Kee C P, Webster B, Hirotsuka S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(6):5217-5220
- [13] Yu S, Sheng Z, Mark H E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**: 7491-7496
- [14] Medhekar N V, Ramasubramaniam A, Ruoff R S, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(4):2300-2306
- [15] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. *Nature*, **2009**,**457**(14):706-710
- [16] Bambagioni V, Bianchini C, Marchionni A, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**190**(2):241-251
- [17] Seol J H, Jo I, Moore A L, et al. *Science*, **2010**,**328**(5975): 213-216
- [18] Suhee C, Hwuyeeung J, Jongwon K, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(1):3002-3007