

文章编号:0253-2778(2015)11-0923-05

一步法合成的 Pd 凹面立方体及其电催化甲酸氧化性质研究

饶州铝, 龙冉, 熊宇杰

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 国家同步辐射实验室, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026)

摘要:基于本课题组前期工作, 使用 Ru^{3+} 辅助合成方法, 成功地一步合成了形貌和尺寸可控的 Pd 类凹面立方体结构, 进而考察了该合成中获得的 4 种纳米结构在电催化甲酸氧化中的性能. 研究表明, 随着合成过程中加入 Ru^{3+} 含量的增加, 得到的纳米晶体具有更加优异的电催化甲酸氧化性能, 电流密度最高可达 350.7 A/g. 由于合成方法简便、电催化性质优异, 因此该系列纳米结构具有良好的商用价值.

关键词:电催化; 甲酸; 钯; 纳米结构

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.11.007

引用格式: Rao Zhoulv, Long Ran, Xiong Yujie. One-step synthesized Pd concave nanostructures for HCOOH electrooxidation[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(11):923-927.
饶州铝, 龙冉, 熊宇杰. 一步法合成的 Pd 凹面立方体及其电催化甲酸氧化性质研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(11):923-927.

One-step synthesized Pd concave nanostructures for HCOOH electrooxidation

RAO Zhoulv, LONG Ran, XIONG Yujie

(School of Chemistry and Materials Science, National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Based on our previous work, Pd concave nanostructures with well-controlled sizes and shapes were obtained by the addition of Ru^{3+} during a synthetic process. The electrocatalytic oxidation of HCOOH by the four samples obtained from this synthesis was further examined. The experimental results show that by increasing the concentration of added Ru^{3+} , the resulting Pd nanocrystals exhibit gradually improved activities in the electrocatalytic oxidation of HCOOH, which reaches the current density as high as 350.7 A/g. Given the convenient synthetic method and excellent electrocatalytic performance, this series of Pd concave nanostructures could be promising candidates for commercial use.

Key words: electrocatalysis; HCOOH; Pd; nanostructure

收稿日期: 2015-07-27; 修回日期: 2015-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(21471141, 21101145), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2060190025, WK2310000035, WK2060190037), 中国博士后科学基金(2014M560514, 2015T80660), 国家“青年千人计划”和中国科学院“百人计划”资助.

作者简介: 饶州铝, 男, 1991年生, 硕士生. 研究方向: 金属纳米结构可控合成. E-mail: raozhoulv@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 熊宇杰, 教授/博士. E-mail: yjxiong@ustc.edu.cn

0 引言

燃料电池是一种不经过燃烧过程而直接将化学能转变为电能的新型清洁能源方式^[1]. 其本质上就是一种电化学的装置, 由正负极以及电解质组成. 在燃料电池工作时, 燃料和氧化剂由外部源源不断地供给. 负极是燃料电极, 燃料在负极上发生氧化反应; 正极是氧化剂电极, 氧化剂(主要是空气或者氧气)在正极上发生还原反应. 燃料电池在机理上与内燃机有着本质上的不同, 因此不受卡诺循环的限制, 其理论上的能量转换效率极高. 除了效率高之外, 燃料电池在工作过程中, 没有噪音和环境污染, 因此是一种极好的新型能源利用方式, 具有广阔的发展空间和良好的应用前景.

燃料电池有许多种类, 其中能在常温下使用的直接甲酸(HCOOH)燃料电池受到了广泛的关注, 有望成为袖珍型的清洁能源^[2-5]. 众所周知, 铂(Pt)基催化剂在电催化领域有着良好的表现, 例如电催化甲醇氧化、氧还原等^[6-7]. 但是在电催化甲酸氧化领域, 钯(Pd)是一种表现比 Pt 更好的金属, 在硫酸环境中能够有效地抵御 CO 中毒^[5], 除此之外, Pd 的成本是 Pt 的 1/2. 基于以上理由, 优化提升 Pd 基催化剂在电催化甲酸氧化中的表现成了一个研究热点^[8-9]. 近年来, 部分课题组在合金化的 Pd 基催化剂方面取得进展, 例如 PdCo、PdFe、PdPt 纳米合金等^[10-12]. 但是催化剂的催化效果不仅与成分有关, 还与催化剂的表面晶面有着密切的关系. 在本文中, 我们在同一个制备体系中获得不同晶面的 Pd 纳米晶体, 并评价其电催化甲酸氧化的性能. 这一工作能够去除合成方法带来的性能差异, 使我们能够准确地评价晶面在电催化甲酸氧化中的作用.

众所周知, 催化反应在催化剂的表面发生^[13-14], 因此催化剂的性质与其表面晶面是密切相关的. 已经有研究发现, 在电催化甲酸氧化中, 高指数晶面表现出更加优异的性能^[15]. 目前合成具有高指数晶面的 Pd 基催化剂的常用方法是晶种两步生长法: 首先合成出暴露 {100} 晶面的 Pd 纳米立方体, 然后再以立方体为晶种, 经过再次生长, 获得暴露 {730} 晶面的 Pd 纳米凹面体^[15-16]. 在本文的工作中, 本课题组基于欠电位沉积的原理, 开发出了一种法合成出的具有高指数晶面的 Pd 纳米凹面体^[17], 并测定了其在电催化甲酸氧化中的催化性能.

1 实验

1.1 试剂和仪器

高氯酸(HClO₄, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 氯亚钯酸钾(K₂PdCl₄, 阿拉丁公司), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 聚合度为 55000, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 溴化钾(KBr, 国药集团), 抗坏血酸(AA, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 氯化钌(RuCl₃, 阿拉丁公司). 所有试剂均为分析纯试剂, 所有溶液均采用二次蒸馏水配置.

电化学测量使用 CHI660D(上海辰华)和自制的三电极电化学反应池进行. 透射电子显微(TEM)照片由日本 JEOL 公司 JEM-2010 透射电子显微镜获得.

1.2 催化剂制备

将 210 mg PVP, 120 mg AA 以及 600 mg KBr 溶解在 16 mL 蒸馏水中. 放置于容积为 50 mL 的三口烧瓶中, 加热至 80 °C, 并恒温 30 min. 将 63 mg K₂PdCl₄ 溶解于 3 mL 蒸馏水中, 一定量(0~10 mg)的氯化钌(RuCl₃)溶解于 1 mL 蒸馏水中. 分别将 K₂PdCl₄ 溶液和 RuCl₃ 溶液迅速地注入预热后的 PVP, AA 和 KBr 溶液中, 在 80 °C 下恒温 30 min. 反应停止后通过离心及蒸馏水洗涤, 去除绝大部分的 PVP, AA 和 KBr.

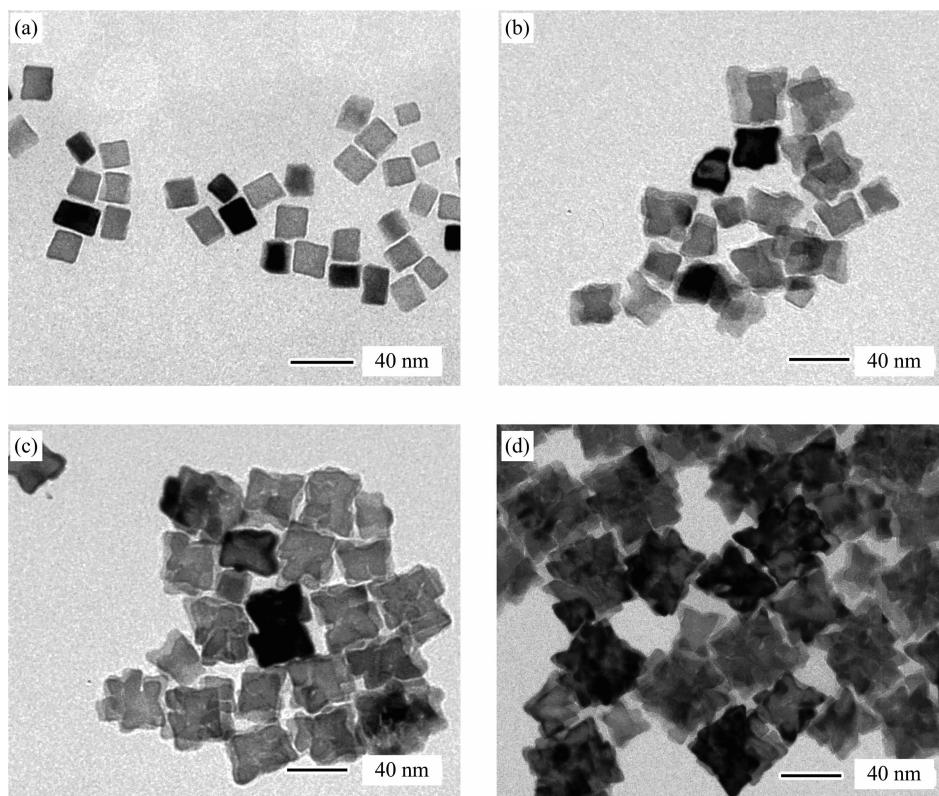
1.3 电化学性能测试

电化学测试在一个自制的三电极电化学反应池中进行, 银/氯化银电极作为参比电极, 铂片电极作为对电极, 直径 0.5 cm 的玻碳电极作为工作电极. 每次实验前, 将玻碳电极依次用金相砂纸、0.03 μm 氧化铝抛光, 并在蒸馏水中超声洗涤. 将 Pd 纳米凹面体催化剂配置成 1 g · L⁻¹ 的悬浮液, 超声振荡均匀后, 移取 10 μL 悬浮液, 滴于玻碳电极表面. 待样品干燥后, 即可进行电催化性质测定. 电解液为 0.1 mol · L⁻¹ 的 HClO₄ 和 0.1 mol · L⁻¹ 的 HCOOH 溶液, 实验在 25 °C 下进行, 电位扫描速率为 50 mV · s⁻¹. 在电催化测试前, 先向溶液中通入高纯氩气 20 min, 以去除溶液中溶解的氧气, 并在实验过程中, 持续在液面上方吹扫氩气, 以保持反应过程中的惰性气氛.

2 结果和讨论

2.1 催化剂的常规表征

图 1 是在 Pd 纳米凹面体合成过程中加入不同量 RuCl₃ 所获得样品的透射电镜照片. 由透射电镜



(a) 0 mg, (b) 2.5 mg, (c) 5 mg, (d) 7.5 mg

图 1 合成过程中加入不同含量 RuCl_3 所得的 Pd 纳米晶体的透射电镜照片Fig. 1 TEM images of Pd nanocrystals obtained in the presence of different amounts of RuCl_3

照片可以看出,随着 RuCl_3 加入量的增加, Pd 纳米晶体的尺寸变大,结构更加复杂. Ru^{3+} 对 Pd 纳米晶体结构的影响主要是由于 Ru 原子被还原后,沉积在纳米晶体表面,影响其表面能导致的^[18-19]. 众所周知,表面能较高的晶面生长速度更快,在晶体的生长过程中会逐渐消失,留下表面能较低的晶面. 通过计算发现,在 Pd 表面, Ru 原子的存在大大抬高了 $\{100\}$ 晶面的表面能,使得 $\{100\}$ 晶面在生长过程中消失了,反而留下了表面能相对较低的 $\{730\}$ 晶面. 意外的是,尽管在合成中改变加入 RuCl_3 的量,产物中都检测不到 Ru 的存在. 这一现象可以通过电化学置换反应进行解释. 由于 Ru 是一种高活性的金属,被还原的 Ru 会与氯亚钯酸根反应, Pd^{2+} 被还原,而 Ru 被氧化成为离子,因此产物中并未检测到 Ru 的存在. 这一系列的生长与置换过程导致最终产物的形态为具有高指数晶面且不含有 Ru 的 Pd 纳米晶体.

基于这一现象,在后续的电催化甲酸氧化测试中,我们就不用考虑合金的因素,只需分析纳米晶体的晶面带来的影响. 图 1 中的(a)~(d)电镜照片与

下面电催化测试中的样品一一对应. 图 1 中显示的结构更为复杂的纳米晶体具有更多暴露出的高指数晶面. 通过高分辨透射电子显微镜指标出该晶面为 $\{730\}$ 面,如图 2 所示. 我们称这种结构为类四面立方体结构. 这一结构与四面立方体有相似的地方,例如都是被高指数晶面所包裹,但结构上更为复杂,为了简便,在本文中,该结构也称作类四面立方体

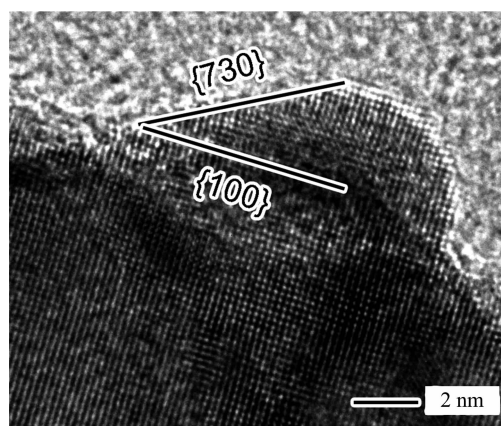


图 2 图 1(c)中样品的高分辨透射照片

Fig. 2 HRTEM image of a Pd nanocrystal in Fig. 1 (c)

结构.

2.2 电催化甲酸氧化活性

2.2.1 Pd 纳米凹面体的空白循环伏安(CV)曲线

合成得到的 4 种 Pd 纳米晶体经过多次离心洗涤后,制成测试电极.进而经过氧等离子体清洗后,在氩气饱和的 HClO_4 溶液中进行循环伏安扫描,直至循环伏安曲线稳定,获得样品本征的空白循环伏安曲线,如图 3 所示.4 种样品都有清晰的氢吸附/脱附双层区和明确的电流峰,这说明样品表面由合成引入的 PVP, Br^- , AA 等残留物已经被去除,不会对后续测试产生影响.

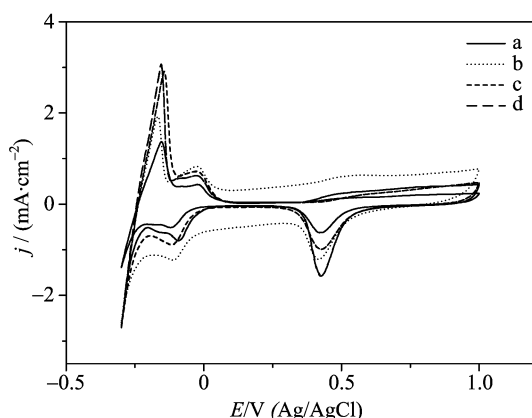


图 3 Pd 纳米晶体修饰的电极在氩气饱和的高氯酸溶液中的空白循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves for Pd nanocrystal-decorated electrodes recorded in an Ar-purged HClO_4 solution

除此之外,空白 CV 也显示,在相同负载量时, Pd 纳米晶体的最大电流密度随着纳米晶体暴露出高指数晶面的增加而增加.

2.2.2 Pd 纳米晶体催化甲酸氧化性能评估

常温时,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中,负载量均为 $51 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,4 种 Pd 纳米晶体的最大质量活性电流密度分别为 64.8, 128.0, 285.3, 350.7 A/g (如图 4 所示).该实验结果表明,结构更复杂、具有更多高指数晶面的纳米晶体,体现了更加优异的电催化甲酸氧化的性能.

根据图 1 显示,随着合成过程中加入的 RuCl_3 含量增加,得到的 Pd 纳米晶体尺寸有所增加.然而,尺寸的增加不但没有降低其电流密度,反而相应的样品显示出显著增加的电流密度.这一结果说明电催化甲酸氧化的性能主要取决于晶体的表面晶面.值得注意的是,具有更多高指数晶面的 Pd 纳米晶体与 Pd 纳米立方体的最大电流密度之比高达 5.4.

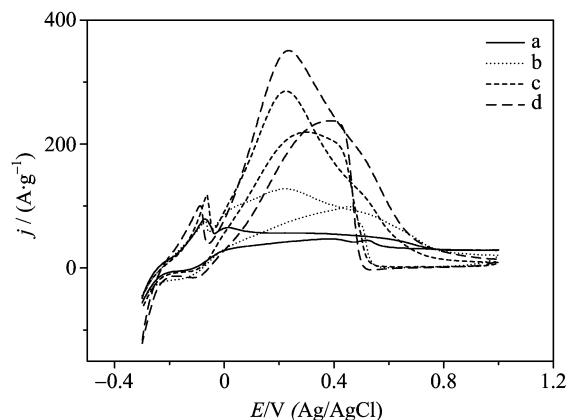


图 4 Pd 纳米晶体修饰的电极在电催化甲酸氧化中的质量活性循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves for HCOOH oxidation on Pd nanocrystal-decorated electrodes at electrodes composed of Pd nanocrystals

表 1 4 种 Pd 纳米晶体催化甲酸氧化反应的活性参数
Tab. 1 Performance of Pd nanocrystals for HCOOH oxidation

催化剂	最大电流密度 ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	峰电位/V
a	64.8	0.194
b	128.0	0.228
c	285.3	0.224
d	350.7	0.229

除了最大电流密度,4 种 Pd 纳米晶体也分别体现了不同的阳极峰电位.其中合成过程中没有添加 RuCl_3 的纳米立方体是由 $\{100\}$ 晶面包覆,与另外 3 种具有高指数晶面的样品在峰电位上并不一致,体现出了显著的晶面效应.虽然另外 3 种样品具有不同的最大电流密度,但是它们在峰电位上是一致的.这说明了纳米晶体的表面晶面对于电催化性质有着巨大的影响,高指数晶面具有明显更高的电催化活性,其在纳米晶体表面的覆盖度直接影响到最终的电流密度.然而,当我们在合成过程中进一步增加 RuCl_3 的量时(加入 10 mg 的 RuCl_3),发现产物的电催化甲酸氧化性能反而下降.这说明在合成过程中加入 7.5 mg RuCl_3 是这一体系的最优值.

根据以上数据,我们可以推测出催化性能增强的原因.在合成过程中,加入的 RuCl_3 越多,得到的纳米晶体结构就越复杂,能够暴露出更多的高指数晶面,从而具有更好的催化甲酸氧化性能.除此之外,如前文中提到, Ru 的加入提高了生长过程的晶体的表面能,因此提高了晶体的反应速度,一方面使最终产物具有高指数的晶面,另一方面使得纳米晶

体具有一些孔隙. 这种具有高指数晶面且具有额外空隙的纳米结构, 也为电催化甲酸氧化提供了额外的活性表面积^[6].

3 结论

总结以上实验结果, RuCl₃ 辅助的一步法合成方法具有更加便捷的特点, 合成所得的 Pd 纳米四面体具有显著提高的电催化甲酸氧化性能. 不同于已经发展出的多步合成高指数晶面的方法, 一步法极大地简化了合成流程, 并且产品体现了有益的电催化性质, 有望用作直接甲酸燃料电池的阳极催化剂.

参考文献(References)

- [1] Steele B C, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies [J]. *Nature*, 2001, 414: 345-352.
- [2] Wang Ying, Gao Peng, Bao Di, et al. One pot, two phases: Individual orthorhombic and face-centered cubic ZnSnO₃ obtained synchronously in one solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53: 12 289-12 296.
- [3] El-Deab M S, El-Nagar G A, Mohammad A M, et al. Fuel blends: Enhanced electro-oxidation of formic acid in its blend with methanol at platinum nanoparticles modified glassy carbon electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 504-509.
- [4] Osawa M, Komatsu K, Samjeske G, et al. The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50: 1 159-1 163.
- [5] Larsen R, Zakzeski J, Masel R I. Unexpected activity of palladium on vanadia catalysts for formic acid electro-oxidation [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8: A291-A293.
- [6] Ma Liang, Wang Chengming, Gong Ming, et al. Control over the branched structures of platinum nanocrystals for electrocatalytic applications[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 9 797-9 806.
- [7] Wang Chengming, Ma Liang, Liao Lingwen, et al. A unique platinum-graphene hybrid structure for high activity and durability in oxygen reduction reaction[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2580; doi: 10. 1038/srep02580.
- [8] Chang Jinfa, Feng Ligang, Liu Changpeng, et al. An effective Pd-Ni(2)P/C anode catalyst for direct formic acid fuel cells[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53: 122-126.
- [9] Loges B, Boddien A, Junge H, et al. Controlled generation of hydrogen from formic acid amine adducts at room temperature and application in H₂/O₂ fuel cells[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47: 3 962-3 965.
- [10] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez L A, et al. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 461-465.
- [11] Hu Chuangang, Zhao Yang, Cheng Huhu, et al. Ternary Pd-2/PtFe networks supported by 3D graphene for efficient and durable electrooxidation of formic acid [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 11 865-11 867.
- [12] Hong Ping, Luo Fan, Liao Shijun, et al. Effects of Pt/C, Pd/C and PdPt/C anode catalysts on the performance and stability of air breathing direct formic acid fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 8 518-8 524.
- [13] Brodsky C N, Young A P, Ng K C, et al. Electrochemically induced surface metal migration in well-defined core-shell nanoparticles and its general influence on electrocatalytic reactions[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 9 368-9 378.
- [14] Zhang Hui, Jin Mingshang, Xia Younan. Noble-metal nanocrystals with concave surfaces: Synthesis and applications[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51: 7 656-7 673.
- [15] Bai Yu, Long Ran, Wang Chengming, et al. Activation of specific sites on cubic nanocrystals: A new pathway for controlled epitaxial growth towards catalytic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 4 228-4 235.
- [16] Jin Mingshang, Zhang Hui, Xie Zhaoxiong, et al. Palladium concave nanocubes with high-index facets and their enhanced catalytic properties [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50: 7 850-7 854.
- [17] Long Ran, Rao Zhoulv, Mao Keke, et al. Efficient coupling of solar energy to catalytic hydrogenation by using well-designed palladium nanostructures [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 54: 2 425-2 430.
- [18] Song H, Kim F, Connor S, et al. Pt nanocrystals: Shape control and Langmuir-Blodgett monolayer formation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 188-193.
- [19] Yu Yue, Zhang Qingbo, Xie Jianping, et al. Engineering the architectural diversity of heterogeneous metallic nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2013, 4:1454; doi:10.1038/ncomms2474.