

Pd-Cu/RGO 催化剂的制备及催化性能的研究

黄 燕, 金燕婷, 曾 凯*, 顾 翔, 严佳龙, 张靓怡

(厦门理工学院 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361024)

摘 要: 用一锅水热法制备了颗粒状 Pd-Cu 双金属催化剂, 共同负载于石墨烯上, 说明形貌的改变对催化剂的催化性能有很大的影响。相比于商业 Pd/C 催化剂, 颗粒状 Pd-Cu/RGO 催化剂在碱性条件下的催化活性和稳定性都有所提高, 催化活性更加优异。该工作证明了石墨烯负载贵金属是燃料电池催化剂的极好材料, 且石墨烯作为碳载体有利于金属的分散, 它们相互间也会产生协同效应, 进而获得更优异的催化活性。

关键词: 石墨烯; 催化剂; 钯金属; 直接碱性燃料电池

中图分类号: D643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-4824(2021)06-0025-06

能源是人类生产和生活的基础, 其重要性不言而喻。伴随着世界各国对能源的需求量大增, 能源短缺和人类赖以生存的环境问题愈加突出。因此, 寻找二次能源维持人类社会发

展迫在眉睫。石墨烯具有高导电性、高强度、高导热性与超强的机械性能, 受到了许多领域的关注并被广泛应用。近几年随着国内石墨烯研究和产业化进程的进一步展开, 二维材料石墨烯受到了我国政府、学术界以及企业界的广泛关注^[1-4]。随着国内仪器设备和研究技术的不断完善, 国内的石墨烯研究院将为产业化技术提供研究平台。

钯金属是催化领域中一种常见的贵金属, 无论在燃料电池催化剂领域, 还是工业催化领域, 都具有广泛的运用。随着研究不断深入, 科学家们尝试通过利用形貌调控或组成控制, 用来进一步提高催化剂的催化活性与稳定性^[5-7]。钯催化剂的相关研究大致可以从以下两个方面进行阐述。第一, 关于多晶态钯催化剂的相关研究, 2017 年 Nature 上报道了一篇文章, 利用不同位点在反应过程中会具有不同的电子结构的特点, 采用电化学辅助-扫描隧道显微镜来捕捉不同电压下不同位点的噪声信号^[8]。形状控制已成为制备钯的最

有效策略之一。多晶态贵金属催化剂是基于晶体晶格的对称性缺陷, 这些缺陷可能在纳米晶体的形状演变中起到重要作用, 从而形成高度各向异性的纳米结构。此外, 由于双缺陷引起的晶格破坏, 这些结构有望在各种实际中得到应用。位错和晶界等缺陷通常控制多晶材料的性能^[9]。这项研究工作利用布拉格相干衍射成像技术, 详细研究了结构不均匀性对多晶薄膜中单个钯颗粒的氢化相变动力学的影响。其次, 研究和应用较多的是二元合金催化剂^[10-12], 即把多元金属组分通过吸附, 核-壳等形式形成合金, 合金的性质与单质的性质往往会有很大的不同。所以, 科学家们希望通过让钯与一些金属形成合金来提高钯催化剂的稳定性和催化活性。除了一锅水热法, 科学家们还采用电沉积法和模板法等方法对钯合金催化剂的形貌进行调控。

本文的研究工作注重于制备 Pd-Cu 二元合金催化剂, 铜的加入不仅降低了钯基电催化剂的成本, 而且更有利于羟基的吸附, 从而进一步提高醇的氧化速率, Pd-Cu 合金的形成有利于催化反应。另一方面, 理想的电催化剂载体材料应具有较高的比表面积和良好的导电性, 石墨烯作为催化剂

收稿日期: 2021-08-18

基金项目: 福建省自然科学基金(2018J071012)

作者简介: 黄 燕(1998-), 女, 福建福州人, 厦门理工学院材料科学与工程学院学生。

曾 凯(1993-), 男, 福建福州人, 厦门理工学院材料科学与工程学院教师, 本文通信作者。

的碳载体非常具有这一方面的优势。此外,在Pd-Cu合金形成过程中,d带中心发生偏移,电子性质发生变化,石墨烯的高导电性和高比表面积也为电子跃迁提供了平台。

1 材料与方法

1.1 氧化石墨烯的制备

本试验主要是用改性的 Hummers 法进行制备。该制备方法具体如下:取 5 g 石墨粉与 150 mL H_2SO_4 加入至三口烧瓶中混合,在低于 15 °C 的环境中超声 30 min,再于冰浴中搅拌 20 ~ 30 min,其次缓慢加入 25 g 高锰酸钾,反应 1.5 h。将体系转移至 38 ~ 40 °C 的水浴环境中反应 30 min。接着,缓慢加入 350 mL 冰水至体系中,在缓慢加入过程中,体系温度逐渐升高至 95 ~ 100 °C,保持温度并搅拌 10 min。最后加入一定量 H_2O_2 至溶液变色。静置过夜后进行后处理,将得到的样品离心、洗涤,经冷冻干燥得到氧化石墨烯(GO)。

1.2 球状 Pd-Cu/RGO 催化剂的制备

1)称取约 30 mg 的氧化石墨烯(GO),与一定量的去离子水中进行超声分散,超声时间约为 0.5 h。

2)用量筒分别量取 40 mL 的乙醇和乙二醇,倒于烧瓶中。

3)往乙醇/乙二醇的混合溶液中加入 160 mg 的 PVP,并将溶液搅拌至均匀。

4)将事先配制好的 0.02 mol/L 的硫酸铜溶液和 0.01 mol/L 氯化钯溶液先后加入样品溶液

中。在匀速搅拌的条件下,逐渐加入碳酸钠调节溶液的 pH 至中性。

5)倒入氧化石墨烯悬浊液,超声 1 h,使氧化石墨烯均匀分散在混合溶液中。

6)水热法:将混合溶液倒入水热反应釜内衬中,在 160 °C 下水热反应 6 h。

7)水热反应釜冷却至常温后,用去离子水和乙醇多次清洗样品(离心法和抽滤法均可)。

8)得到的样品粉末进行真空干燥后,得到粉末状产品,标记为 Pd-Cu/RGO。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射表征

得到产物后,对其进行 X 射线衍射表征(图 1)。对所制备的 GO 通过 XRD 表征分析得出,样品在 $2\theta = 10.96^\circ$ 的位置出现尖而长的信号峰,与文献所对应的数据相吻合。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (XRD 仪器所用的波长 $\lambda = 1.54056$),GO 的层间距约为 0.7 ~ 1.2 nm。Pd-Cu/RGO 的表征分析结果如图 1b 所示,钯金属的 XRD 衍射信号与其本身特定的晶型特征相对应,说明铜金属的掺杂没有使 Pd 的晶型结构发生显著改变,也进一步证明了催化剂不存在 Pd-Cu 合金,且 Cu 的晶型结构仍以 Cu(111)形式存在。更重要的是, $2\theta = 25^\circ$ 左右出现衍射峰,该信号峰为 RGO (002)。这说明还原氧化石墨烯大量形成的过程中,GO 表面大量的含氧基团被还原,导致原来的 GO 的衍射峰往右偏移。

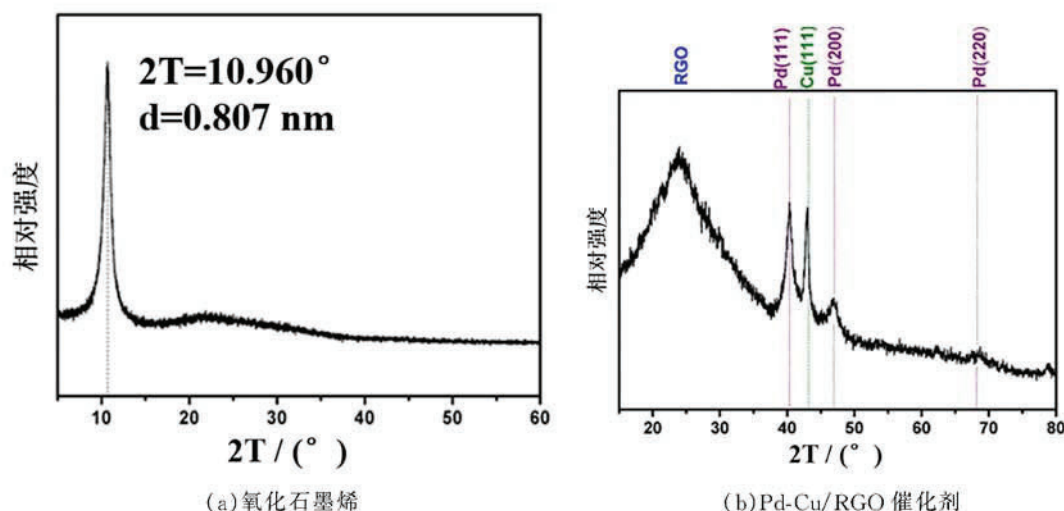


图 1 氧化石墨烯和 Pd-Cu/RGO 催化剂的 XRD 谱图

2.2 形貌表征

其次,我们为探究催化剂的表面形貌,对所合

成的 GO 前驱体和催化剂样品进行 SEM 和 TEM 表征(见图 2 和图 3),发现 GO 在 SEM 图像中是以层状形式存在,通过 TEM 表征图可以看出,所合成的 GO 是一种薄层状结构。Pd-Cu/RGO 催化剂的 SEM 形貌表征图和 TEM 形貌表征图分

别如图 3a 和图 3b 所示,发现 Pd-Cu/RGO 催化剂的形貌呈现颗粒状。因此推测所合成的催化剂样品是一种高度分散的负载型催化剂,Pd-Cu 是以颗粒状的形式分布于 RGO 片层上。这种结构在某种程度上有利于提高催化剂的性能。

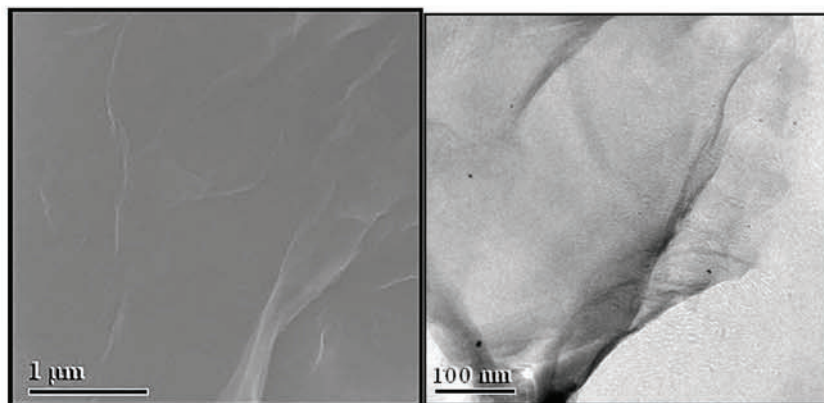
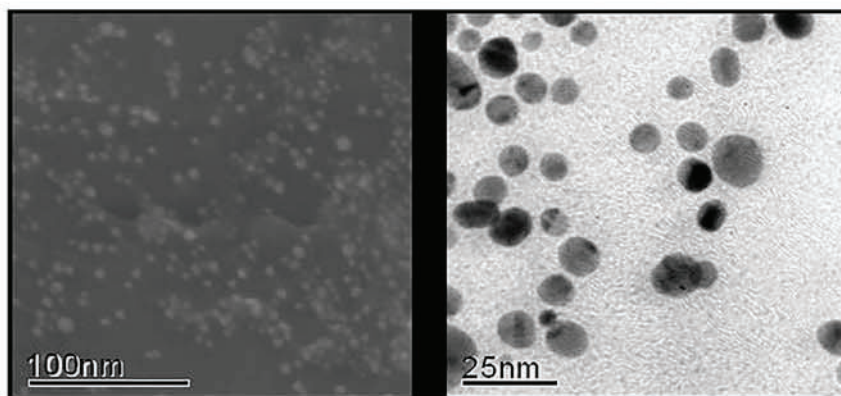


图 2 GO 的 SEM 图像



(a)SEM 形貌表征图

(b)TEM 形貌表征图

图 3 Pd-Cu/RGO 催化剂的 SEM 形貌表征图和 TEM 形貌表征图

因此,制备好 GO 后便开始合成所需的催化剂粒子,实验中选用碳酸氢钠作为体系的酸碱缓冲液,将溶液体系的 pH 调节到 10,得到产物。在合成催化剂产物时,我们摸索了一系列条件,最终合成了平均粒径为 10 nm 的 Pd-Cu 负载石墨烯的催化剂。

2.3 热重分析

采用热重分析 TGA 对前驱体 GO 和 Pd-Cu/RGO 催化剂样品进行热稳定性分析,实验结果如图 4 所示。通过对比两者的数据,可知 Pd-Cu/RGO 催化剂的质量下降了约 6.7%,与前驱体相比,质量下降较为缓慢,也进一步验证了在燃烧的过程中,GO 的含氧基团被深度氧化且移除体系。随着后期温度逐渐提高,GO 因被氧化成 CO_2 ,质量继续下降,而 Pd-Cu/RGO 样品的质量也趋于稳定,说明所制备的催化剂具有良好的热稳定性。

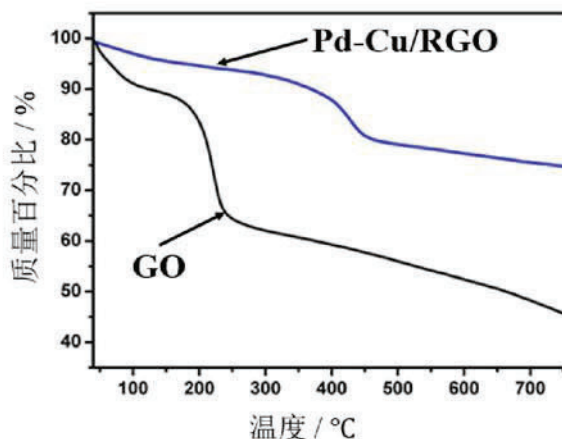


图 4 Pd-Cu/RGO 和 GO 在空气中的热重曲线

2.4 光电子能谱表征

图 5a 为 Pd-Cu/RGO 催化剂的 XPS 全谱图,从中可明显看到 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Pd}3\text{d}$ 以及 $\text{Cu}2\text{p}$ 4 个峰。C 元素分别以 C-C 键、C-O 键、C=O 键三

种形式存在, 284.8 eV 的信号峰代表 C1s, C—C 键的信号峰强度要明显高于 C—O 键和 C=O 键的峰强度, 说明用该方法可以大量还原 GO, 结果如图 5b 所示。图 5c 是 Pd-Cu/RGO 催化剂样品的 Pd3d XPS 谱图。Pd3d 部分中位于 340.6 eV 和 335.2 eV, 均为 Pd 的峰代表, 341.6 eV 和

336.4 eV 的信号来自 PdO 峰代表。说明 Pd-Cu/RGO 催化剂中的 Pd 主要有 0 价和 +2 价。图 5d 为 Pd-Cu/RGO 催化剂样品的 Cu 2p XPS 谱图。分析后得位于 934.0 eV 左右的峰和 953.8 eV 附近的峰, 分别代表 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}。

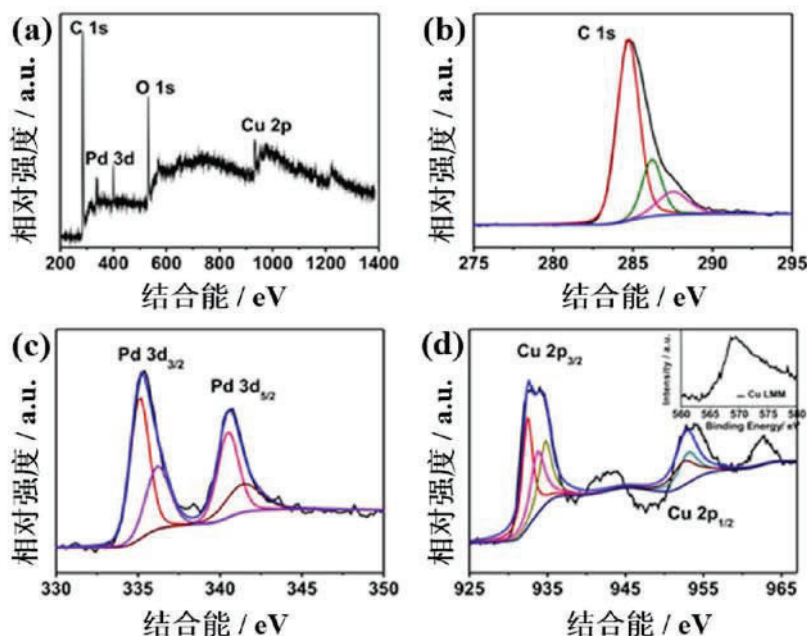


图 5 Pd-Cu(P)/RGO 的 XPS 全谱图和分峰图

2.5 电化学性能测试

实验中采用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 对 Pd-Cu/RGO 催化剂性能进行检测表征。运用传统三电极体系, 铂片作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 以氮气保护, 氧气饱和的 0.5 mol/L KOH 和 0.5 mol/L CH₃CH₂OH 的混合溶液作为电解液。

工作电极的制备过程如下: 用分析天平称取 2 mg 的催化剂样品粉末于样品瓶中, 将异丙醇和超纯水按照体积比为 1:3 混成催化剂溶剂, 再用移液枪量取加入样品瓶中。随后再滴加 5 μL 5% 的 Nafion 溶液并超声 2 h 均匀分散, 配制成 1 g/L 的催化剂油墨水。用移液枪量取 10 μL 催化剂墨水修饰于玻碳电极表面, 待液体自然晾干。

2.5.1 阳极催化氧化性能测试

为了计算催化剂在工作过程中的电化学活性面积 (electrochemical surface area, ECSA), 先将事先做好的工作电极在 0.5 mol/L KOH 电解池中进行 CV 测试 (见图 6), 并通过如下公式进行计算:

$$ECSA = \frac{Q}{405 \times [Pd]}$$

式中: Q 是还原 PdO 峰的平均积分电量 (单位为 μC); $[Pd]$ 为电极上的金属 Pd 的总量 (单位为 μg)。

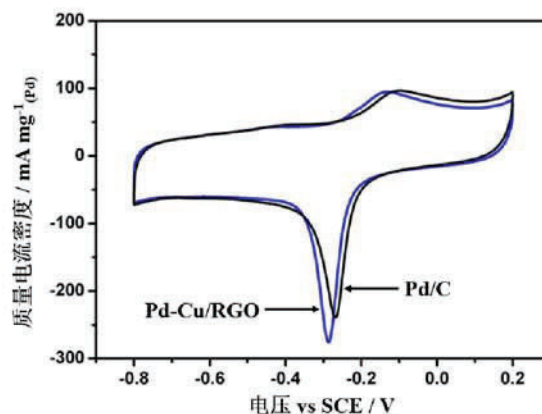


图 6 Pd-Cu/RGO 和 Pd/C 的循环伏安曲线

可以得出 Pd-Cu/RGO 催化剂的电化学活性面积为 $123.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}(\text{Pd})^{-1}$, 商业 Pd/C 催化剂的电化学活性面积为 $88.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}(\text{Pd})^{-1}$ 。由此说明 Cu 金属的加入能使钯基催化剂的电化学活性面积增加 0.4 倍, 若使用在电池中更有利于电荷的传输。

随后用氮气保护、氧气饱和的 0.5 mol/L 的

KOH 和 0.5 mol/L C_2H_5OH 的混合溶液作为电解液来检测催化剂样品对于乙醇的电催化氧化性能,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,当电位为 -0.224 V, Pd-Cu/RGO 催化剂的电流达到最大值 $I_{max} = 1779.09 \text{ mA} \cdot \text{mg}(\text{Pd})^{-1}$ 。而当电位为 -0.197 V, Pd/RGO 催化剂的电流达到最大值 $I_{max} = 847.41 \text{ mA} \cdot \text{mg}(\text{Pd})^{-1}$ 。实验结果说明所制备的 Pd-Cu/RGO 催化剂对于乙醇的催化氧化活性优于商业 Pd/C。

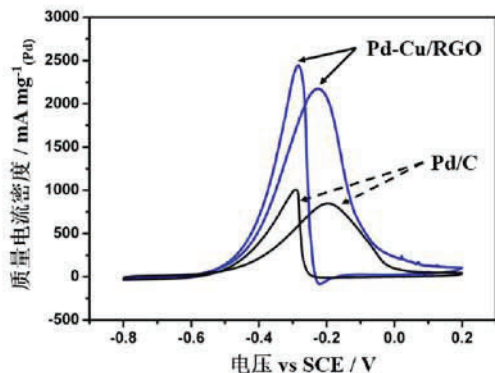


图 7 Pd-Cu/RGO 和 Pd/C 的循环伏安曲线

2.5.2 阴极氧还原催化性能测试

在相同条件下,我们采用氮气保护、氧气饱和的 0.5 mol/L KOH 电解液来检测催化剂样品对于氧还原催化性能,结果如图 8 所示。

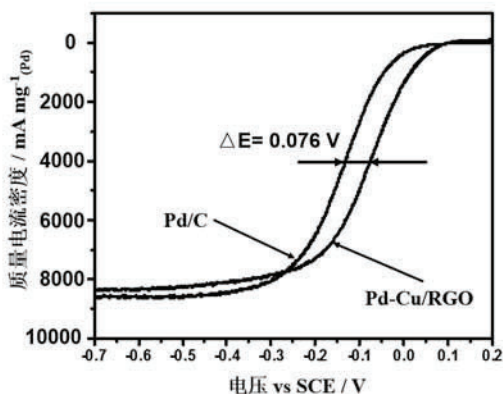


图 8 Pd-Cu/RGO 和 Pd/C 的线性扫描伏安曲线

从图 8(线性扫描伏安曲线法, linear sweep voltammetry, LSV)可以看出, Pd-Cu/RGO 催化剂在碱性条件下的半波电位约为 -0.074 V vs SCE, 商业 Pd/C 催化剂在碱性条件下的半波电位约为 -0.150 V vs SCE。说明 Cu 的掺入使得商业 Pd/C 催化剂的半波电位差提高了约 0.076 V, 且有利于提高 ORR 催化活性。

2.5.3 电化学稳定性

图 9 是将外施控制阶跃电位设定为 -0.224 V 时, Pd-Cu/RGO 催化剂和商业 Pd/C 催化剂在

0.5 mol/L 的 KOH 和 0.5 mol/L C_2H_5OH 的混合溶液中的相对电流密度随时间变化的时间-电流曲线。相比之下,我们可知在化学反应持续 3000 s 内, Pd-Cu/RGO 催化剂的电化学稳定性优于商业 Pd/C 催化剂的电化学稳定性。

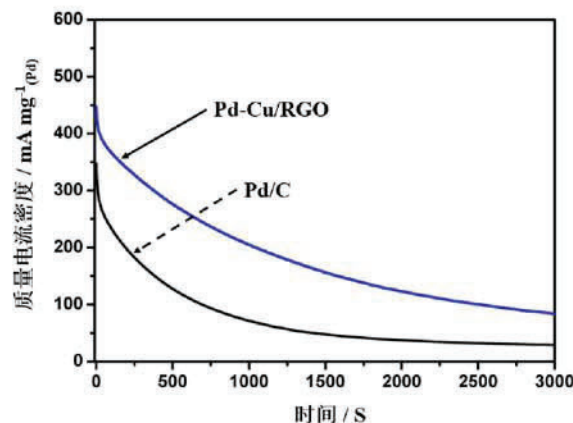


图 9 Pd-Cu/RGO 和 Pd/C 的时间-电流曲线

3 小结

1) 用改性的 Hummers 法制备氧化石墨烯, 用一锅水热法可合成负载型球状金属粒子尺寸均一的催化剂 Pd-Cu/RGO。铜金属作为助催化剂的加入, 不但减少催化剂中 Pd 金属的用量, 降低催化剂的成本, 同时也增强了 Pd 基催化剂对电化学反应过程中催化性能、抗中毒能力及稳定性。在该实验中, 所制备的 Pd-Cu/RGO 材料的催化性能大大优于商业 Pd/C。

2) 相较于商业 Pd/C 催化剂, 所制备的 Pd-Cu/RGO 催化剂具有较强的热稳定性和最大的电化学活性表面积, 且对燃料电池的两极电荷转移反应具有最好的催化活性和稳定性。表明颗粒负载型催化剂 Pd-Cu/RGO 在碱性条件下具有用于直接乙醇燃料电池的潜力。

3) 通过改变材料的形貌来改变催化剂性能是一种可行的方法。本文的工作中所合成的催化剂材料及其颗粒状结构对于燃料电池的电催化、电容器、传感器等催化剂材料合成方面, 有一定的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] HUANG H, SHI H, DAS P, et al. The chemistry and promising applications of graphene and porous graphene materials[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1909035–1909075.
- [2] CAO K, FENG S, HAN Y, et al. Elastic strain-

- ning of free-standing monolayer graphene[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 284 – 291.
- [3] WANG Y, LI S, YANG H, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review [J]. RSC Advances, 2020, 10: 15328 – 15345.
- [4] FEI Y, JIAN C H, ZHENG L H, et al. A review on strategies for the fabrication of graphene fibres with graphene oxide[J]. RSC Advances, 2020, 10: 5722 – 5733.
- [5] ZHANG Y W, ZHANG M, HAN Z B, et al. Atmosphere-pressure methane oxidation to methyl trifluoroacetate enabled by a porous organic polymer-supported single-site palladium catalyst [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(3): 1008 – 1013.
- [6] HONG S, CHUNG S, PARK J, et al. Contribution of interstitial boron in a boron-incorporated palladium catalyst toward formate oxidation in an alkaline direct formate fuel cell[J]. ACS Catalysis, 2021, 11: 4722 – 4729.
- [7] LI Z, DONG X, ZHANG M, et al. Selective hydrogenation on a highly active single-atom catalyst of palladium dispersed on ceria nanorods by defect engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(51): 57569 – 57577.
- [8] PFISTERER J H K, LIANG Y, SCHNEIDER O, et al. Direct instrumental identification of catalytically active surface sites. Nature, 2017, 549 (7670): 74 – 77.
- [9] YAU A, HARDER R J, KANAN M W, et al. Imaging the hydrogen absorption dynamics of individual grains in polycrystalline palladium thin films in 3D [J]. Acs Nano, 2017, 11 (11): 10945 – 10954.
- [10] VILLALBA M A, KOPER M. Structure sensitivity of acetophenone reduction on palladium-modified platinum single-crystal electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(47): 25884 – 25891.
- [11] ZHOU H R, YANG X F, LI L, et al. PdZninter-metallic nanostructure with Pd-Zn-Pd ensembles for highly active and chemoselective semi-hydrogenation of acetylene[J]. ACS Catalysis, 2016, 6 (2): 1054 – 1061.
- [12] JAIN R, GOPINATH C S. New strategy towards dual functional nanocatalyst at ambient conditions: Influence of Pd-Co interface in the catalytic activity of Pd@Co core shell nanoparticles. [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (48): 41268 – 41278.

Preparation and Research of Electrocatalytic Properties of Graphene-Supported Palladium-Copper Alloy Catalysts

Huang Yan, Jin Yanting, Zeng Kai*, Gu Xiang, Yan Jialong, Zhang Jingyi

(School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen, Fujian 361024, China)

Abstract: The granular Pd-Cu bimetallic catalyst was prepared by one pot hydrothermal method and co-supported on graphene. Results show that the change of morphology has a great influence on the catalytic performance of the catalyst. Compared with commercial Pd/C catalysts, the catalytic activity and stability of granular Pd-Cu/RGO catalysts are improved under alkaline conditions, and the catalytic activity is more excellent, which has proved that graphene-supported precious metals are excellent materials for fuel cell catalysts, and graphene as a carbon carrier is conducive to the dispersion of metals, and they can also produce synergistic effects on each other, thus obtaining better catalytic activity.

Key Words: graphene; catalysts; palladium; direct alkaline fuel cell

(责任编辑:邹礼平)