

# 微波辅助合成 Ir-Pd 双金属三八面体 纳米晶及其电催化性能

苏嫚嫚, 唐鸿彬, 付惟楚, 赵燕熹, 黄涛\*

(中南民族大学化学与材料科学学院, 催化材料科学国家民委-教育部重点实验室,  
湖北 武汉 430074)

**摘要:**以  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  和  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  为前驱体, 三缩四乙二醇(TEG)为溶剂和还原剂, 抗坏血酸(AA)为共还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂, KI 为形貌控制剂, 微波辐照 120 s, 得到形貌单一、大小均匀的 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶。反应体系中  $\text{Ir}(\text{acac})_3:\text{H}_2\text{PdCl}_4:\text{AA}:\text{KI}:\text{PVP}$  最适宜摩尔比为 1:3:2:10:15。利用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线粉末衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)对其结构进行了表征。所合成的 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶催化甲酸电氧化的活性约为商业 Pd 黑的 2.5 倍。

**关键词:** 钯; 铱; 双金属三八面体; 微波; 纳米晶

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0093-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.021

## Microwave-assisted synthesis of Ir-Pd bimetallic trioctahedral nanocrystals and their electrocatalytic properties

SU Man-man, TANG Hong-bin, FU Wei-chu, ZHAO Yan-xi, HUANG Tao\*

(College of Chemistry & Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Uniform and well-defined Ir-Pd bimetallic trioctahedral nanocrystals with an average size of 50 nm are synthesized by using  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  and  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  as precursors, tetraethylene glycol (TEG) as solvent and reduction agent, ascorbic acid (AA) as a co-reduction agent, polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizer, KI as a shape-controlled agent under microwave irradiation for 120 s. In the reaction system, the optimum molar ratio of  $\text{Ir}(\text{acac})_3:\text{H}_2\text{PdCl}_4:\text{AA}:\text{KI}:\text{PVP}$  is 1:3:2:10:15. The products are characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS). The electrocatalytic activity of the as-prepared Ir-Pd bimetallic trioctahedral nanocrystals for electro-oxidation of formic acid is around 2.5 times that of the commercial Pd black.

**Key words:** palladium; iridium; bimetallic tri-octahedral; microwave; nanocrystal

铂族金属作为重要的工业催化剂, 由于价格昂贵且资源稀少, 因此, 为进一步提高铂族金属的催化活性和选择性, 提高其催化效率, 减少其使用量, 近年来, 铂族金属及其合金纳米材料的研究受到广泛关注。其中, 铂族金属纳米颗粒的形貌及表面结构控制成为该领域研究热点之一。迄今为止, 有关 Pd、Pt 纳米颗粒的形貌控制合成已有较多报道, 而 Ir 及其合金纳米颗粒的形貌控制合成及催化性能的研究相对较少。目前, 人们采用油浴法或溶剂热法合成得到了形貌单一的自组装超薄 Ir 纳米

片<sup>[1]</sup>、Ir 纳米枝<sup>[2]</sup>、Pd-Ir 合金八足状纳米晶及空心纳米笼<sup>[3]</sup>、PdIr 核壳纳米晶<sup>[4]</sup>、Pt-Ir 合金八面体、截角八面体和立方体<sup>[5]</sup>、锯齿形 Pt@Ir 双金属纳米复合物<sup>[6]</sup>、PtIr 三角枝纳米颗粒<sup>[7]</sup>及 Cu-Ir 纳米笼<sup>[8]</sup>等。

为进一步探索不同形貌 Ir 及其合金纳米颗粒的高效快速合成方法, 将微波法应用于 Pd-Ir 双金属纳米材料的控制合成。与传统方法相比, 微波法具有简便、快速、均匀、能效高等特点。近年来, 微波法在铂族金属及其合金纳米颗粒的形貌控制合成方

收稿日期: 2017-11-30; 修回日期: 2018-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21273289); 中央高校基本科研业务费专项资金(ZW15039)

作者简介: 苏嫚嫚(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的研究, 1569506871@qq.com; 黄涛(1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料与纳米催化的研究, 通讯联系人, huangt208@163.com。

面取得了较理想的结果<sup>[9-11]</sup>。笔者以  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  和  $\text{PdCl}_2$  为前驱体,抗坏血酸(AA)为还原剂,三缩四乙二醇(TEG)为溶剂和还原剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,KI 为形貌控制剂,采用微波法成功合成了 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶,并利用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线粉末衍射仪(XRD)、X-射线光电子能谱仪(XPS)等技术对其结构进行了表征,初步考察了其电催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Ir}(\text{acac})_3$ ,昆明贵金属研究所生产; $\text{PdCl}_2$ (Pd 质量分数 > 59.0%)、丙酮、乙醇、KI、AA、PVP(K30),国药集团上海化学试剂有限公司生产;TEG,Acros 公司生产;所有试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。

FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜;FEI Titan Themis 型扫描透射电子显微镜;SU8010 型扫描电子显微镜;Bruker D8 型 X-射线粉末衍射仪;VG Multilab 2000 型 X-射线光电子能谱仪;格兰仕微波炉;Xiangyi H-1650 型台式离心机。

### 1.2 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶的制备

称取一定量的  $\text{PdCl}_2$ ,用浓盐酸溶解,得到  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ,再加入适量 TEG,配成 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -TEG 溶液;在 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 0.45 mL 0.2 mol/L  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ -TEG 溶液、0.75 mL 0.04 mol/L  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ -TEG 溶液、0.6 mL 0.5 mol/L KI-TEG 溶液、0.12 mL 0.5 mol/L AA-TEG 溶液及 0.9 mL 0.5 mol/L PVP-TEG 溶液,再加入一定量 TEG 使反应体系总体积为 10 mL,室温下搅拌 1 h,溶液颜色由黄色变为透亮的棕红色。反应体系中, $\text{Ir}(\text{acac})_3$ : $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ :AA:KI:PVP 摩尔比为 1:3:2:10:15。将此溶液放入到经过改装的格兰仕微波炉中,全功率(900 W)加热 120 s,得棕黑色胶体溶液。

### 1.3 产物的表征

向上述胶体溶液中加入丙酮,离心得黑色沉淀;将沉淀用乙醇和水交替洗涤 4~5 次后,重新分散到乙醇中,用毛细管取样并滴在碳膜铜网上,自然晾干后进行 TEM 和 STEM 测试,操作电压为 200 kV。

将得到的纳米颗粒用水反复洗涤 20 次后,分散于适量乙醇中,用毛细管取样并滴在硅片上,用红外

灯烘干用于 SEM 测试,操作电压为 20 kV。

将反应物的乙醇分散液滴涂在玻璃片上,红外灯下烘干。反复滴涂至玻璃片上形成一层亮黑色薄膜,用 XRD 和 XPS 进行表征。

### 1.4 电化学性能研究

将 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶修饰在玻碳电极上。以玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 0.5 mol/L  $\text{HCOOH}$  混合溶液中,在 -0.2 ~ 1.2 V 之间以 50 mV/s 扫描速率测试循环伏安曲线,考察 Ir-Pd 三八面体纳米颗粒对甲酸的电催化氧化性能,并与商业 Pd 黑对照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 和 SEM 表征

在最佳实验条件下制备得到的 Ir-Pd 双金属纳米颗粒的 TEM 照片如图 1 所示。由图 1 可以看出,所得到的 Ir-Pd 双金属纳米颗粒呈现三八面体结构特征,其在 TEM 下的投影呈蝙蝠形,形貌单一,大小均匀,平均粒径约 50 nm,颗粒表面有较多的突起。SEM 测试结果进一步证实了其三八面体结构特征,表面分布着大量突起的小颗粒,如图 2 所示(其中插图 of 结构模型)。

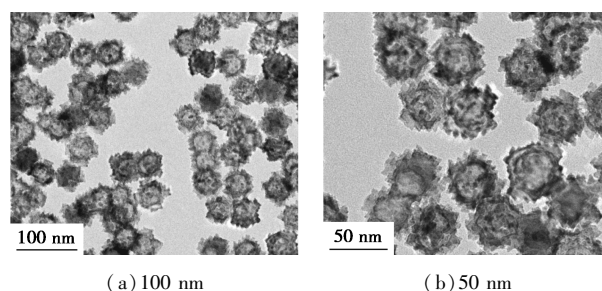


图 1 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶的 TEM 照片

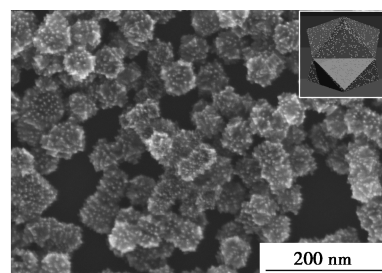


图 2 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶的 SEM 照片

### 2.2 EDS 分析

所制备的 Ir-Pd 双金属纳米晶的 STEM 及 HAADF-STEM 照片如图 3(a)、图 3(b)所示,进一

步证实了其三八面体结构,且表面分布着较多小颗粒。对应的 EDS 面扫分析结果如图 3(c)、如图 3(d)所示,证实该纳米颗粒由 Pd 和 Ir 2 种元素组成。对比图 3(c)和图 3(d)发现,Ir 元素分布区域明显大于 Pd 元素分布区域,且区域边缘 Pd 元素分布均匀,而区域边缘 Ir 元素分布不均匀,这与 Ir-Pd 双金属纳米晶表面分布的大量突起的小颗粒是一致的。由此可见,所制备的双金属纳米颗粒表面突起的小颗粒主要由 Ir 原子组成。单个纳米颗粒沿着三八面体顶点及凹陷部位进行 EDS 线扫分析结果如图 4 所示。显示 Pd 元素的含量明显高于 Ir 的含量,这与该纳米结构中 Ir 主要分布在粒子表面是一致的。但是,元素面分布未观察到明显的相分离现象,说明内核可能由 Ir 和 Pd 原子形成的合金。

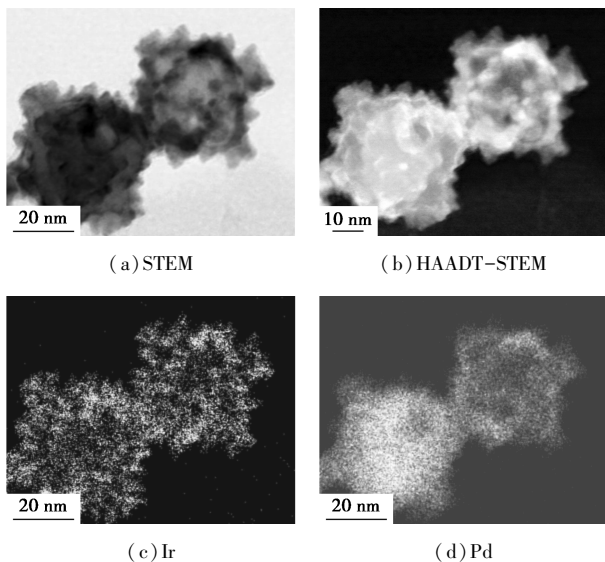


图 3 Ir-Pd 双金属纳米晶的 STEM、HAADF-STEM 及 EDS 面扫图像

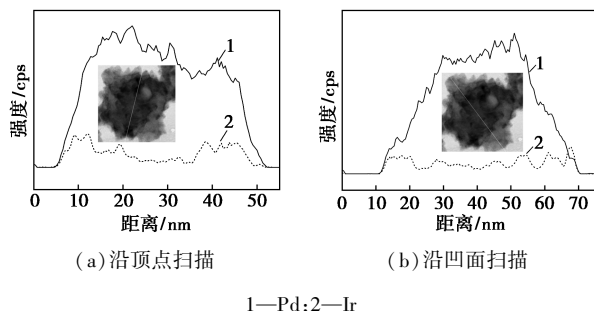


图 4 Ir-Pd 双金属纳米晶的 EDS 线扫图像

### 2.3 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶的 XRD 分析

微波辐照 80、100、120、140 s 所得到的 Ir-Pd 双金属纳米晶的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,所有衍射峰的  $2\theta$  均位于纯金属 Pd (JCPDS

No. 65-6174) 和纯金属 Ir (JCPDS No. 65-1686) 对应的(111)、(200)、(220)、(311)晶面衍射峰之间,说明合成的纳米颗粒是由双金属组成,且从 80 s 开始呈现合金化特征。从图 5 中(200)晶面的衍射峰可以看出,反应 80 s 时已经形成合金;随着时间延长,衍射峰逐渐向 Ir 偏移;当反应 120 s 后,继续延长反应时间,衍射峰不再发生偏移,说明合金组成未发生明显改变。可见,在反应过程中,Pd 先于 Ir 被还原,120 s 时反应基本完成。

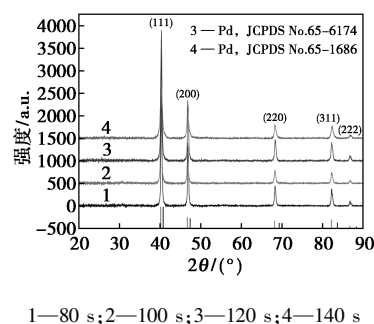


图 5 Ir-Pd 双金属三八面体纳米颗粒的 XRD 图谱

### 2.4 Ir-Pd 双金属三八面体纳米颗粒的 XPS 分析

Ir-Pd 双金属三八面体纳米颗粒的 XPS 谱图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,Pd  $3d_{3/2}$ 、Pd  $3d_{5/2}$  的电子结合能分别为 340.35 eV 和 335.05 eV,峰间距为 5.3 eV; Ir  $4f_{5/2}$ 、Ir  $4f_{7/2}$  的电子结合能分别为 63.50 eV 和 60.65 eV,峰间距为 2.85 eV,电子结合能与文献中零价 Pd 和 Ir 吻合<sup>[12]</sup>,证实所制备的 Ir-Pd 双金属纳米晶由零价态 Pd 原子和零价态 Ir 原子构成。

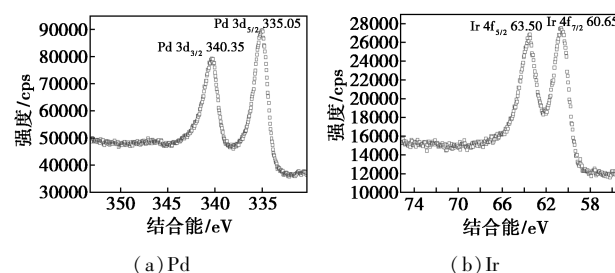
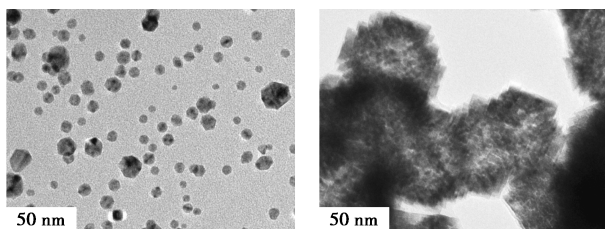


图 6 Ir-Pd 双金属三八面体纳米颗粒的 XPS 图谱

### 2.5 KI 对 Ir-Pd 双金属纳米颗粒形貌的影响

KI 用量对产物形貌的影响如图 7 所示。由图 7(a)可以看出,不加 KI 时,得到大小不均一的不规则纳米颗粒。这是由于没有 KI 存在时,前驱体还原速率过快,晶核的形成和生长较快,导致颗粒的无规则生长。由图 7(b)可以看出,当加入适量 KI 时,一方面与 Pd(II) 离子配位形成更稳定的  $[PdI_4]^{2-}$  配

位离子,降低还原速率;另一方面, $I^-$ 在晶核表面选择性吸附,促使纳米颗粒晶面选择性生长。但是,当 KI 用量过多时,由于过多的  $I^-$ 在晶核表面吸附,导致原子沉积的晶面选择性降低,不利于纳米颗粒形貌的控制生长。

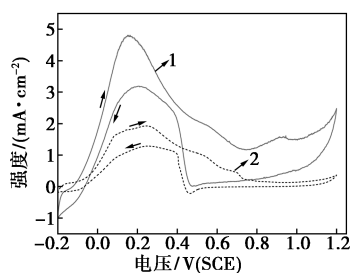


(a) Ir(III):Pd(II):AA:KI:PVP 摩尔比为1:3:2:0:15  
(b) Ir(III):Pd(II):AA:KI:PVP 摩尔比为1:3:2:20:15

图 7 KI 对 Ir-Pd 双金属纳米颗粒形貌的影响

## 2.6 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶的电催化性能

Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶及商业 Pd 黑分别在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$ +0.5 mol/L HCOOH 混合溶液中对 HCOOH 的电催化循环伏安曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,Ir-Pd 双金属三八面体纳米颗粒电催化氧化甲酸的氧化峰电位位于 0.154 V,电流密度为 4.82 mA/cm<sup>2</sup>;钯黑的氧化电位为 0.25 V,电流密度约为 1.93 mA/cm<sup>2</sup>。Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶对甲酸的电催化活性约为商业 Pd 黑的 2.5 倍。由此可见,Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶的电催化性能明显增强。



1 — Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶;2 — Pd 黑

图 8 催化氧化甲酸的 CV 曲线

## 3 结论

以  $Ir(acac)_3$  和  $H_2PdCl_4$  为前驱体,TEG 为溶剂和还原剂,AA 为共还原剂,PVP 为稳定剂,在适量 KI 存在下,微波加热 120 s,可以得到形貌单一、大小均匀的 Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶,其中,KI 的存在对 Ir-Pd 双金属三八面体纳米颗粒的形成起

着至关重要的作用。最适宜  $Ir(acac)_3:H_2PdCl_4:AA:KI:PVP$  摩尔比为 1:3:2:10:15。Ir-Pd 双金属三八面体纳米晶对甲酸电催化氧化的活性约为商业 Pd 黑的 2.5 倍。

## 参考文献

- [1] Pi Y,Zhang N,Guo S,*et al.* Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad pH range [J]. *Nano Lett*,2016,16(7):4424-4430.
- [2] Lee W H, Kim H. Oxidized iridium nanodendrites as catalysts for oxygen evolution reactions [J]. *Catal Commun*,2011,12(6):408-411.
- [3] Liu M,Zheng Y,Xie S,*et al.* Facile synthesis of Pd-Ir bimetallic octapods and nanocages through galvanic replacement and co-reduction, and their use for hydrazine decomposition [J]. *Phys Chem Chem Phys*,2013,15:11822-11829.
- [4] Xia X, Figueroa-Cosme L, Tao J, *et al.* Facile synthesis of iridium nanocrystals with well-controlled facets using seed-mediated growth [J]. *J Am Chem Soc*,2014,136(31):10878-10881.
- [5] Zhang T, Li S C, Zhu W, *et al.* Shape-tunable Pt-Ir alloy nanocatalysts with high performance in oxygen electrode reactions [J]. *Nanoscale*,2017,9:1154-1165.
- [6] Wang J, Ge D, Cao X, *et al.* A Facile synthesis of Pt@Ir zigzag bimetallic nanocomplexes for the hydrogenation application [J]. *Chem Commun*,2015,51:9216-9219.
- [7] Lu S, Eid K, Deng Y, *et al.* One-pot synthesis of PtIr tripods with dendritic surface as efficient catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *J Mater Chem A*,2017,5:9107-9122.
- [8] Wang C, Sui Y, Xio G, *et al.* Synthesis of Cu-Ir nanocages with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction [J]. *J Mater Chem A*,2015,3:19669-19673.
- [9] Tu W X, Liu H F. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation [J]. *Chem Mater*,2000,12(2):564-567.
- [10] Dai L, Zhao Y X, Chi Q, *et al.* Controlled synthesis of Pd-Pt alloy nanohypercubes under microwave irradiation [J]. *Cryst Eng Comm*,2014,16(24):5206-5211.
- [11] Dai L, Zhao Y X, Chi Q, *et al.* Morphological control and evolution of octahedral and truncated trisoctahedral Pt-Au alloy nanocrystals under microwave irradiation [J]. *Nanoscale*,2014,6(17):9944-9950.
- [12] Wagner C D, Riggs W N, Davis L E, *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer, Physical Electronics Division,1979:110. ■