

电沉积钯修饰聚苯胺/碳纳米管复合催化剂的析氢性能研究

刘 园^{1,3}, 崔国凯², 刘 炎¹, 李发闯^{1,3*}

(1. 河南工学院材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003;

2. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310007;

3. 河南省金属材料改性技术工程技术研究中心, 河南 新乡 453003)

摘要:将纯化处理后的碳纳米管(CNTs)浸入苯胺溶液中,利用化学还原法成功制备了 PANI/CNTs 复合载体,并利用电沉积法将钯(Pd)沉积到 PANI/CNTs 复合载体上,制得钯修饰聚苯胺/碳纳米管复合催化剂;采用 TEM、XRD、CV、LSV 和 EIS 等方法对制得的催化剂性能进行了表征。结果表明,与 Pd/CNTs 催化剂相比,聚苯胺的掺杂可明显提高复合催化剂的导电性和析氢催化活性,提供电子或电荷转移的导电通道,增大交流电流密度。聚苯胺掺杂 Pd/CNTs 催化剂有望成为新型的析氢载体材料。

关键词:电沉积;复合电极;析氢;聚苯胺

中图分类号:TQ116.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0175-05

DOI:10.16606/j.cnki.iissn0253-4320.2025.08.031

Study on hydrogen evolution performance of electrodeposited palladium modified polyaniline/carbon nanotubes composite catalyst

LIU Yuan^{1,3}, CUI Guo-kai², LIU Yan¹, LI Fa-chuang^{1,3*}

(1.School of Material Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China;

2.College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310007, China; 3.Henan Provincial

Engineering Research Center for Metallic Materials Modification Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract:Carbon nanotubes (CNTs) purified are immersed in aniline solution to prepare PANI/CNTs successfully via in-situ polymerization method. Pd is deposited onto PANI/CNTs composite carrier through electrodeposition method to obtain Pd modified PANI/CNTs composite catalysts. The physicochemical properties of the catalysts are characterized by means of TEM, XRD, cyclic voltammetry (CV), LSV, EIS, etc. The results show that compared with Pd/CNTs catalysts, polyaniline doping can improve the composite catalysts' conductivity and catalytic activity in hydrogen evolution, providing a conductive channel for electron or charge transfer and increasing the density of AC current. Pd-PANI/CNTs catalysts are expected to become a new type of hydrogen evolution support material.

Key words: electrodeposition; composite electrode; hydrogen evolution; PANI

目前,在“碳达峰、碳中和”的国家战略背景下,氢能作为一种环保可再生能源,其能量密度高达 140 kJ/mol^[1],是一种应用前景广阔的绿色新能源。水电解是重要制氢路径,可将电能转化为化学能实现水分解产氢,与可再生能源耦合优势显著。固体聚合物催化水电解技术(SPE)采用质子交换膜替代液体电解质,兼具质子传导与气体分隔功能,催化剂负载于膜电极表面,可降低损耗并适配间歇性能源;但析氢电位较负、反应能垒高、耗能高、低能效、难存储成为固体聚合物水电解(SPE)制氢技术的难题,因此探究制备高效能催化剂已成为全球水电解制氢领域的研究热点。影响催化剂电化学性能有很多因素,研究表明催化剂载体是最重要的因素^[2],

以高比表面积的多孔载体来沉积铂(Pt)系金属可获得良好的催化性能^[3]。

聚苯胺(PANI)由于具有良好的导电能力、独特的掺杂/脱掺杂性能以及比表面积大等优点,已成为导电高分子领域的研究热点^[4],并逐渐应用于电化学析氢(HER)领域^[5-6]。目前有很多学者将贵金属 Pt、Pd 沉积到聚苯胺载体上,得到稳定性强、分散均匀的催化剂。Grzeszczuk 等^[7]对比了恒电位法和动电位法制 Pt/PANI 复合电极、裸 Pt 在酸性条件下的电解析氢性能,发现 Pt/PANI 复合电极的塔菲尔斜率较小、催化活性高,反应机理符合 Volmer-Tafel 机理。然而 PANI 作为载体,其结构较为松散,在水溶液中易发生水解及降解,导致导电性不足,这些缺点

收稿日期:2024-10-31;修回日期:2025-06-10

基金项目:河南省科技攻关项目(252102230122);河南工学院博士科研启动经费(KY1704);河南工学院教改项目(CLYX-2024001);河南自然科学基金资助项目(242300420015);河南工学院教改项目(CLYX-2024007)

作者简介:刘园(1984-),女,硕士,讲师,研究方向为电化学,yuaners2008@163.com;李发闯(1986-),男,博士,副教授,研究方向为电化学和新能源材料,通讯联系人,cwd818@163.com。

极大限制了它在电解领域的应用和发展^[8-9]。此外, Iijima^[10]发现碳纳米管(CNTs)以来, CNTs 成为材料科学、化学、应用物理学等领域的研究热点^[11-12]。同时碳纳米管(CNTs)因具有高结晶度、导电性、高比表面积和耐腐蚀性等独特性质而被作为较理想的催化剂载体^[13]。段孟言等^[14]制备的 MoS₂/CNTs 复合纳米材料表现出一定的 HER 活性和稳定性。

单独使用 CNTs 作为载体, 由于它与催化剂之间的相互作用较弱, 通常会导致电子转移能力和稳定性不佳, 从而导致催化性能差并表现出相对较低的 HER 活性。Micheroni 等^[15]合成了支撑在 CNTs 上的 Co-porphyrin MOFs 复合物, 用于高效电催化 HER 反应。目前以导电聚合物聚苯胺修饰的碳纳米管为载体用于 HER 反应还未曾报道。

本研究通过化学还原法制备 PANI/CNTs 复合材料, 并用脉冲电沉积法将 Pd 沉积到 PANI/CNTs 复合载体上, 制备 Pd 修饰 PANI/CNTs 复合催化剂, 研究 PANI 的引入对提高 Pd/CNTs 复合催化剂在酸性介质中电催化 HER 性能的影响, 探索提升 Pd 基电催化性能在电化学析氢领域的新策略。

1 实验部分

1.1 实验原料

采用的实验原料见表 1 所示。其中, 碳纳米管的管径约为 20~40 nm, 所有溶液均用去离子水配制。

表 1 载体与化学试剂列表

名称	分子式	纯度	生产厂家
氯化钯	PdCl ₂	分析纯	天津德恩
苯胺(An)	C ₆ H ₇ N	分析纯	天津德恩
过硫酸铵(APS)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	分析纯	天津德恩
盐酸	HCl	分析纯	天津德恩
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	分析纯	天津德恩
Nafion	—	5%	Du Pont 公司
CNTs	C	—	深圳纳米港

1.2 PANI/CNTs 复合物的制备

首先对 CNTs 进行纯化处理以改善其在水溶液中的分散性。将 CNTs 置于浓硫酸和浓硝酸(体积比为 3:1)的混酸中, 以 300 W 的功率超声处理 30 min, 随后在 60℃ 下回流 4 h, 以达到纯化的目的; 过滤洗涤, 洗至滤液为中性, 然后置于 60℃ 烘箱中

干燥 24 h, 研磨待用。

取已纯化的 CNTs 放入三颈圆底烧瓶中, 分批加入苯胺溶液, 便于苯胺对 CNTs 充分浸润, 其中 CNTs 与苯胺的质量比 $m(\text{CNTs}):m(\text{An})=4:1$ 。

先在冰浴(0~5℃)条件下搅拌上述溶液 30 min, 然后配制 1 mol/L HCl 溶解的过硫酸铵 [(NH₄)₂S₂O₈] 溶液, 并逐滴滴入三颈烧瓶中, 按 $m(\text{APS}):m(\text{An})=1:1$, 控制滴加速度(30 min 内滴完), 滴加完成后搅拌分散 1 h, 得到 PANI/CNTs 复合材料。

其中, 过硫酸铵为反应的氧化剂, 使苯胺吸附在 CNTs 的表面后发生原位聚合反应。整个制备过程中溶液颜色由浅绿→蓝绿→绿色, 最后变成墨绿色。

将反应后的产品, 依次用 0.1 mol/L HCl、丙酮、去离子水洗涤并过滤, 洗至滤液为无色即可, 并在 60℃ 下真空干燥 5 h, 研磨待用。

1.3 电沉积工作电极的制备

碳电极基体的处理: 将光谱纯的石墨电极(直径 8 mm、表观电极面积为 0.5 cm²), 依次用 600 号、2000 号砂纸和抛光粉抛光, 然后用洗洁精洗去油污, 再用去离子水充分冲洗后, 在异丙醇中超声清洗干净, 烘干待用。

碳电极的制备: 称量 10 mg 的 PANI/CNTs 复合材料置于 4 mL 乙醇中, 加入 100 μL 的 Nafion 溶液(全氟磺酸型聚合物溶液, 5%)中, 超声混合均匀形成碳浆; 取 200 μL 滴到处理好的石墨电极表面上; 将电极在常温下自然烘干, 制得电沉积过程中所使用的工作电极。

1.4 电沉积制备 Pd-PANI/CNTs 复合电极

在电化学工作站 VMP2 Multichannel Potentiostat (Princeton Applied Research) 上采用恒电流脉冲法电沉积制备 Pd-PANI/CNTs 复合电极。采用三电极体系, 工作电极分别为覆有 CNTs 和 PANI/CNTs 的石墨电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为 Pt 电极, 本文所述电位均相对于 SCE, 电脉冲波形如图 1 所示。电沉积条件为: 温度 30℃, 电量 1.2 C, 通断比 $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}=1:5$, $i_p=6 \text{ mA/cm}^2$ 。其中 i_p 为脉冲电沉积的峰值电流密度, mA/cm²; t_{on} 和 t_{off} 分别是脉冲持续时间与脉冲间歇时间, s。电沉积所用电解液为 0.5 mol/L HCl+1.0 mmol/L PdCl₂。电沉积前, 向电解液中通 20 min 氩气(Ar)以除去其中溶解氧; 在整个电沉积过程中, 必须一直向电解液中通入 Ar。电沉积结束后, 立即用去离子水彻底冲洗电

沉积后的电极,然后在 0.5 mol/L H_2SO_4 中进行循环伏安(CV)扫描,直至获得稳定的 CV 曲线。电位为 $-0.30 \sim 1.10$ V,扫描速度为 100 mV/s,目的在于去除多孔电极中残余 Cl^- 。

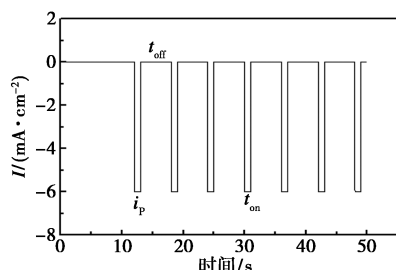


图1 采用恒电流脉冲法进行电沉积的电信号波形

1.5 催化剂的测试与性能表征

1.5.1 催化剂的物理表征

采用 TEM 测试分析样品的粒径、微粒形貌、分散情况;采用 DX-1000 SSC 型 X 射线衍射仪表征样品的相组成、晶态及结构等情况。

1.5.2 催化剂的电化学测试

CV 测试:以催化剂 Pd-PANI/CNTs 电极为工作电极,以铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,0.5 mol/L H_2SO_4 为电解液组成三电极体系。对催化剂进行 CV 扫描,电位从 -0.24 V 至 0.8 V,扫描速率为 50 mV/s,直至获得稳定的 CV 曲线。

线性极化测试(LSV):对制备的 Pd-PANI/CNTs 催化剂进行线性扫描,扫速为 50 mV/s,电位从 -0.241 V 至 -0.6 V。

交流阻抗测试(EIS):①复合材料 PANI/CNTs 电极在电解质为 1 mol/L $NaNO_3$ 水溶液中进行,频率扫描范围 100 kHz~10 mHz,交流调制 5 mV;②Pd-PANI/CNTs 电极频率扫描范围 99 kHz~9 mHz,电位为 -0.3 V,交流信号正弦波振幅是 20 mV,电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺/碳纳米管复合材料结构与成分分析

图 2 是为 $m(\text{CNTs}):m(\text{An})=4:1$ 时的聚合产物在不同放大倍数下的 TEM 图。从图 2(a)中可见 CNTs 上均有粗糙的聚苯胺包覆层,厚度在 10~20 nm 之间波动,厚度不均匀的原因可能是溶液中苯胺、过硫酸铵局部浓度的涨落差异及与 CNTs 局部碳多元环位错引起的表面能的变化有关。从图 2

(b)、(c)中可见部分 CNTs 的内芯被 PANI 填充,形成了 PANI/CNTs/PANI 的管状夹芯结构。

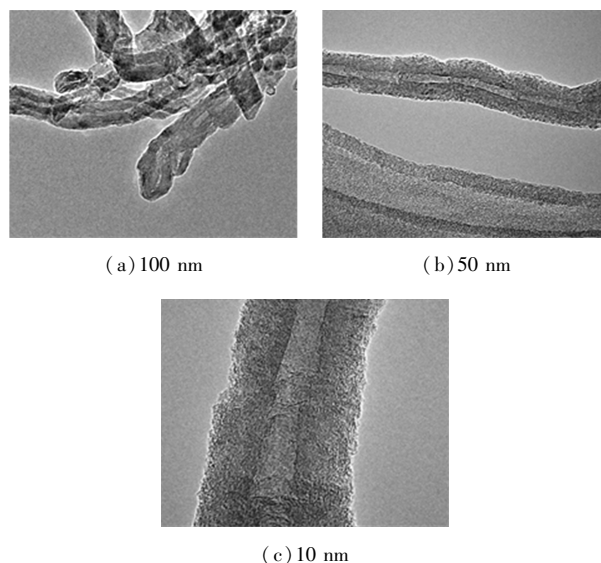
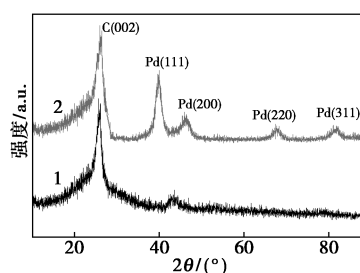


图2 不同放大倍数下的 PANI/CNTs 复合材料 TEM 图

从图 3 中可以观察到在 25.52° 处 PANI 的非晶衍射峰^[16]。而通过加入 CNTs,这个吸收峰的强度显著增强,同时也变窄,这是因为 PANI 链的高度取向所决定,这也证明了 PANI 开始吸附在 CNTs 上并有一定规整性。因 CNTs 具有优良的一维趋向特点,所以它作为晶核可以限制 PANI 的无序生长,这就使 PANI 在 CNTs 表面聚合时有一定的取向性^[17]。



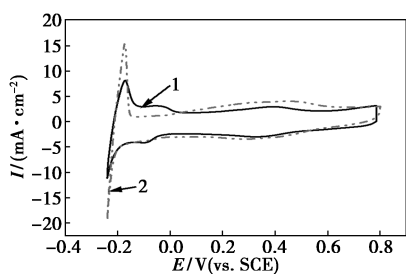
1—PANI/CNTs;2—Pd-PANI/CNTs

图3 PANI/CNTs 复合材料的 XRD 图谱

复合材料在 39.90° 、 44.0° 、 67.70° 和 81.10° 处均出现明显的衍射峰,分别对应于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)、Pd(311) 的晶面衍射峰,这表明 Pd-PANI/CNTs 催化剂中的 Pd 都以面心立方结构存在。根据 Scherrer 公式 $D_c = k\lambda/(\beta\cos\theta)$, K 取 0.89, λ 为 X 射线波长(0.154 06 nm), β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角,计算得出复合材料中 Pd 粒子的平均粒径约为 8.9 nm。

2.2 聚苯胺对复合材料析氢性能的影响

如图 4, 2 种电极在硫酸溶液中的 CV 曲线表现出对氢的吸附-脱附峰 (-0.2~0.2 V) 和在较正电位(0.3~0.8 V)时 Pd 的氧化还原峰。曲线 2 有 2 个明显很尖锐的峰是由于 Pd 的析氢性能所引起的, 同时其电化学活性面积比较大。这表明在 Pd 修饰的 PANI/CNTs 电极上更易发生析氢反应, 原因可能是 PANI 的加入有利于 Pd 微粒更好地沉积到 PANI/CNTs 复合物中, 因而 Pd 修饰的 PANI/CNTs 复合材料具有较高的比表面积, 并增加了 Pd 的活性位点。同时, PANI 的引入促进了电子通过复合材料在 PANI 与 CNTs 之间的传递, 改善了复合材料的电解水析氢活性, 加快了析氢速度^[18]。

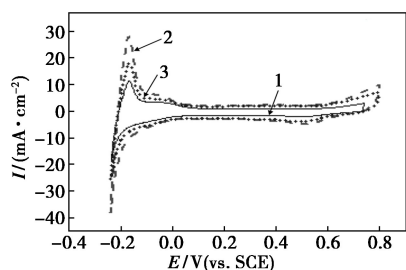


1—Pd/CNTs; 2—Pd-PANI/CNTs

图 4 2 种电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中的 CV 图

2.3 通断比对复合材料析氢性能的影响

设置不同的接通时间 t_{on} 和断开时间 t_{off} , $t_{on} : t_{off}$ 分别为 1:1、1:5、1:10, 分别测试所得 Pd-PANI/CNTs 复合电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线如图 5。



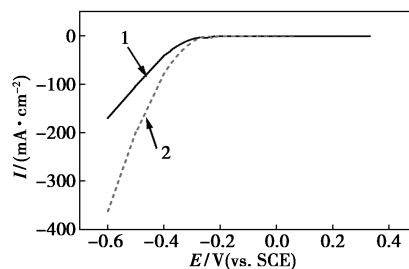
1— $t_{on}/t_{off} = 1:1$; 2— $t_{on}/t_{off} = 1:5$; 3— $t_{on}/t_{off} = 1:10$

图 5 不同通断比制备的 Pd-PANI/CNTs 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中的 CV 曲线

根据图 5 可知, 当通断比 (t_{on}/t_{off}) 为 1:5 时, Pd-PANI/CNTs 复合电极材料具有最大的电化学活性。因为一定的断开时间可以消除浓差极化, 及时补充阴极附近 Pd²⁺ 的浓度, 从而抑制副反应析 H₂。通过控制通断比, 平衡 Pd²⁺ 迁移速率和沉积速率, 使得电极-溶液界面处 Pd²⁺ 浓度趋于稳定, 因此沉积 Pd

晶粒较为细小均一^[19-20]。

图 6 所示为 Pd 修饰的 CNTs 电极和 Pd 修饰的 PANI/CNTs 复合材料电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 LSV 曲线。Pd/CNTs 曲线的 j-E 比 Pd-PANI/CNTs 曲线的 j-E 的斜率要大得多, 这表明 Pd-PANI/CNTs 比 Pd/CNTs 有更好的动力学性能。当电位为 -0.5 V 时, 其电流密度达到 198 mA/cm²。Pd-PANI/CNTs 催化剂能够表现出较强的电催化活性, 这可能是因为 PANI 的引入有了更多的活性部位来进行电化学反应。PANI 的加入提高了催化性能可能由以下 2 个方面原因导致: ① PANI 导电性强, Pd 的沉积使其分散度增强, 增大了复合材料的活性比表面积。② PANI 在结构上变化会有质子或离子的嵌入和脱嵌, 这种嵌入和脱嵌可能一定程度上对电极表面进行清洗, 从而有效地保持了 Pd 的活性面。



1—Pd/CNTs; 2—Pd-PANI/CNTs

图 6 2 种电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中的 LSV 曲线

2.4 复合材料析氢性能提高的原因分析

图 7(a) 是功能化处理后的 CNTs 电极、PANI/CNTs 复合材料电极在开路电压下的复平面阻抗图谱, 它们均包含有一个高频区的半圆和一个低频区的垂线。扭曲半圆的形成是由于电极材料的多孔性, 而直线段则体现出扩散离子掺杂与去掺杂所引起的 Warburg 效应。

CNTs 与 PANI/CNTs 复合材料阻抗图谱的等效电路图如 7(b) 所示, R_{Ω} 是溶液电阻, C_F 代表法拉第电容, C_d 代表双电层电容, R_F 表示法拉第电阻。其中 R_{Ω} 包括了导电的活性电极材料 (R_a), 电解质 (R_e) 和电导线、集流体的阻抗 (R_l), R_{Ω} 的减少可能是由于复合材料电极中掺入 CNTs 降低了 R_a 而使得 R_{Ω} 降低。PANI/CNTs 复合材料电极与电解液界面电荷转移阻抗 (R_{ct}) 低于 CNTs 的阻抗。因此, 制备的均匀分布 PANI/CNTs 复合材料电极具有良好的传导电子能力、掺杂度高和缺陷密度低等特点。

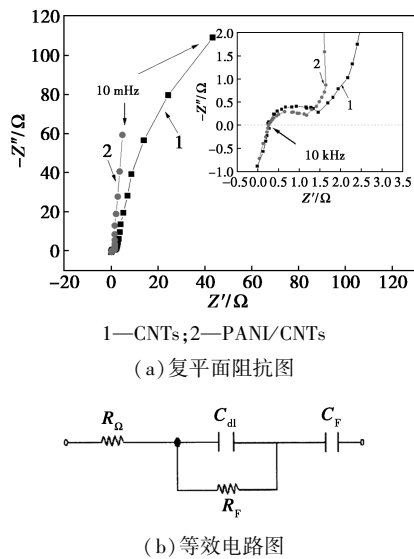


图 7 CNTs 和 PANI/CNTs 复合材料电极复平面阻抗图及其等效电路图

图 8 是 Pd/CNTs 和 Pd-PANI/CNTs 复合材料的复平面阻抗图谱。比较 2 条曲线可以发现, Pd-PANI/CNTs 的 R_{ct} 要比 Pd/CNTs 的小, 表明复合材料导电性的提高是因为 CNTs 和 PANI 间非常强的结合力所致。这进一步证明了均匀分散的 CNTs 和 PANI 形成的复合材料掺杂程度更高、缺陷更低。因此以聚苯胺/碳纳米管为载体的催化剂有更好的催化活性, 其电极析 H_2 速度较快, 这与前面极化曲线的结论是一致的。

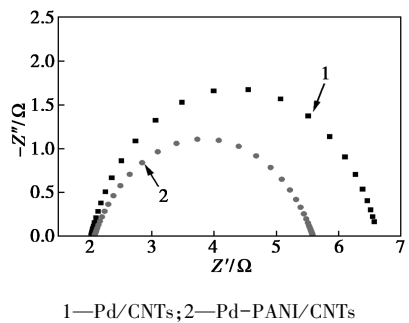


图 8 Pd/CNTs 和 Pd-PANI/CNTs 在 0.5 mol/L H_2SO_4 中的复平面阻抗曲线

3 结论

本研究采用恒电流脉冲电沉积法, 在 PANI/CNTs/Nafion 基底上进行 Pd 的电沉积。对制备的 Pd-PANI/CNTs 复合电极与 Pd-CNTs 电极进行催化性能对比研究, 发现 Pd-PANI/CNTs 复合材料具有比 Pd/CNTs 更大的电化学活性表面积, 是因为 PANI 的引入有更多的活性部位来进行电化学反应, PANI 的加入明显促进了电子通过复合材料在 PANI

与 CNTs 之间的传递。因而, Pd 修饰的 PANI/CNTs 复合电极具有更高的电化学活性。

参考文献

- [1] Sharma S, Singh S, Khare N. Enhanced photosensitization of zinc oxide nanorods polyaniline for efficient photocatalytic and photoelectrochemical water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41 (46) : 21088-21098.
- [2] Zhou Y, Neyerlin K, Olson T S, et al. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3 (1) : 1437-1446.
- [3] Li X Y, Wang D S, Cheng G X, et al. Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination [J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 81 (3) : 267-273.
- [4] Zhang C, Li H, Liu Y L, et al. Advancement of polyaniline/carbon nanotubes based thermoelectric composites [J]. Materials, 2022, 15 (23) : 8644.
- [5] Ding L, Su B. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on platinum nanoparticle-polyaniline nanocomposite hosted in mesoporous silica film [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 736 : 83-87.
- [6] 陈四国, 薛云, 张文贵, 等. 聚苯胺增强 Pt/C 催化剂活性和稳定性研究 [J]. 表面技术, 2015, 44 (1) : 56-63.
- [7] Grzeszczuk M, Poks P. The HER Performance of colloidal Pt nanoparticles incorporated polyaniline [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45 (25) : 4171-4177.
- [8] 王娜娜. 电泳沉积制备聚苯胺纳米复合材料修饰电极及其在多巴胺检测中的应用 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- [9] 景遐斌, 王利祥, 王献红, 等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用 [J]. 高分子学报, 2005, 5 : 655-663.
- [10] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354 (6348) : 56-58.
- [11] 中国化工学会. 2015 年中国化工学会年会论文集 [C]. 北京: 中国化工学会, 2015.
- [12] Xie W, Zhang Y H, Liew K Y, et al. Effect of catalyst confinement and pore size on Fischer-Tropsch over cobalt supported on carbon nanotubes [J]. Science China: Chemistry, 2012, 55 (9) : 1811-1818.
- [13] 席蓓, 马婧, 鲜亮. 碳纳米管催化剂载体的研究进展 [J]. 西北民族大学学报: 自然科学版, 2021, 42 (1) : 66-71.
- [14] 段孟言, 窦生艳, 魏清渤, 等. MoS_2 /CNTs 电催化析氢性能探究 [J]. 化学工程师, 2023, 37 (2) : 13-16.
- [15] Micheroni D, Lan G, Lin W. Efficient Electrocatalytic proton reduction with carbon nanotube-supported metal-organic frameworks [J]. J Am Chem Soc, 2018, 140 (46) : 15591-15595.
- [16] 李强. 纳米结构聚苯胺材料的合成与性能研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
- [17] 江厚升, 王涵之, 袁绍军. 多壁碳纳米管/聚苯胺纳米复合材料的制备与表征 [J]. 辽宁化工, 2019, 48 (8) : 723-725.
- [18] Aydin R, Koleli F. Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56 (1) : 76-80.
- [19] 卢学毅. 脉冲电沉积制备高性能核壳催化剂及其对甲酸氧化的催化作用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [20] 樊博, 郭玉国, 万立骏. Pt 基电催化材料 [J]. 化学进展, 2010, 22 (5) : 852-860. ■