

多级四角枝形钯纳米晶的控制合成及其电催化性能

李冬晓, 贺星, 聂碧阳, 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:以乙酰丙酮钯为前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 一氧化碳为还原剂, 在一定量甲酰胺的存在下, 控制CO的流速, 100℃油浴加热3 h, 可以得到形貌单一的四角枝状Pd纳米晶, 单枝呈多级结构特征。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)对其结构进行表征。所合成的多级四角枝Pd纳米晶对甲酸的电催化氧化活性约为商业Pd黑的2.6倍。

关键词:钯; 多级四角枝; 甲酰胺; 一氧化碳; 电催化

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0129-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.031

Controlled synthesis of hierarchical tetrapod Pd nanocrystals and their electrocatalytic performances

LI Dong-xiao, HE Xing, NIE Bi-yang, ZHAO Yan-xi, HUANG Tao*

(Key Laboratory of Catalysis and Material Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Hubei Province, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: Uniform tetrapod Pd nanocrystals with hierarchical branches are successfully synthesized with Pd(acac)₂ as a precursor, PVP as a stabilizer, DMF as a solvent and CO as a reducing agent in the presence of appropriate amounts of formamide at 100°C for 3 h by oil-bath heating. 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 hierarchical tetrapod Pd nanocrystals for electro-oxidation of formic acid is about 2.6 times greater than that of the commercial Pd black.

Key words: palladium; hierarchical tetrapod; formamide; carbon monoxide; electrocatalysis

铂族金属纳米催化剂的催化性能取决于粒子的大小、形貌、组成和结构, 因此, 铂族金属纳米粒子的形貌控制合成备受关注。通过在液相中控制晶核的形成和生长过程是合成金属纳米粒子的常用方法。近年来, 由于Pd纳米颗粒增强的化学和物理性质以及新颖的纳米结构, 其形貌的可控合成成为该领域研究的热点之一。Pd纳米颗粒可被用于有机反应的催化剂^[1-3], 低温条件下汽车尾气的还原^[4-5], 甲酸或醇燃料电池的电催化氧化^[6-7]等。

近年来, 不同形貌Pd纳米粒子的合成取得了较大进展, 如纳米片^[8]、立方块^[9]、四面体^[10]、八面体^[11]、二十面体^[12-14]、四足状^[15-16]、纳米线^[17]、纳米棒^[18]等。其中, 由于枝状和多足状的Pd纳米晶特殊的形态、更大的比表面积、更多的枝节和边角, 使其具有可调的光学响应和增强的电催化活性, 相应的枝状多级纳米结构表现出更加优异的

性能^[19-20]。

笔者以乙酰丙酮钯[Pd(acac)₂]为前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, CO为还原剂, 在一定量甲酰胺的存在下, 采用油浴加热法, 成功制备得到高度分散的多级四角枝状Pd纳米颗粒。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)和X-射线光电子能谱(XPS)等对产物进行表征, 并对其电催化性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Pd(acac)₂, Pd质量分数 > 37%, 贵研铂业生产; PVP(K30), Fluka公司生产; 甲酰胺、DMF、无水乙醇、丙酮, 国药集团上海化学试剂有限公司生产。所有试剂均为分析纯, 使用前未经进一步纯化。

收稿日期: 2016-10-27

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: 李冬晓(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的研究, 1298123675@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。

FEI Tecnai G²20 型透射式电子显微镜; Hitachi SU8010 场发射电镜; Bruker D8 型 X-射线粉末衍射仪; VG Multilab 2000 型 X-射线光电子能谱仪; CHI660C 电化学工作站; Xiangyi H-1650 型台式离心机; KQ-100E 型超声波分散仪。

1.2 多级四角枝形 Pd 纳米颗粒的制备

取 25.0 mg Pd(acac)₂、80.0 mg PVP 于三口烧瓶中,加入 8 mL DMF,将三口烧瓶置于磁力搅拌锅中室温搅拌使固体粉末溶解,待溶液搅拌至亮黄色透明状后,加入甲酰胺 2.0 mL,继续搅拌 10 min 使溶液充分混合均匀,之后将 CO 以 0.3 mL/s 的流速通入溶液中,将三口烧瓶置于 100℃ 油浴中反应 3 h,溶液由亮黄色逐渐变为棕黄色,最后变为棕黑色。反应结束后,自然冷却至室温。

1.3 Pd 纳米颗粒的表征

将得到的棕黑色溶液用乙醇洗涤后加入丙酮进行离心分离。反复洗涤 3 次后,将得到的 Pd 纳米颗粒分散于适量乙醇中,用毛细管取样滴在碳膜铜网上,自然晾干用于 TEM 测试,操作电压为 200 kV。

将得到的钯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 Pd 纳米颗粒乙醇分散液滴涂在玻璃片上,红外灯烘干,反复滴涂至玻璃片上,形成一层亮黑色薄膜,用于 XRD 和 XPS 表征。

1.4 电化学性能研究

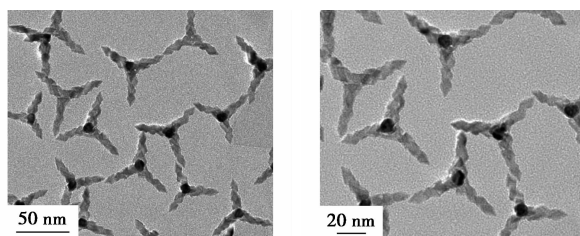
将多级四角枝 Pd 纳米颗粒修饰在表面洁净的玻璃碳电极上。以玻璃碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,在 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 0.5 mol/L HCOOH 混合溶液中进行循环伏安测试,考察多级四角枝 Pd 纳米颗粒对甲酸的电催化氧化性能,并与商业 Pd 黑对照。循环伏安扫描速率为 50 mV/s,扫面范围在 -0.2 ~ 1.2 V 之间。

2 结果与讨论

2.1 多级四角枝形 Pd 纳米晶的 TEM 和 SEM 表征

最佳实验条件下制备的 Pd 纳米颗粒的 TEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,Pd 纳米颗粒为四角枝状结构,在 TEM 下正面投影可以观察到呈正三角形分布的 3 个分枝,单枝平均长度约 40 nm,形貌单一,大小均匀。并且,单枝结构呈多级节肢状生长特征,由四段节肢构成。SEM 测试结果可以进一步观察到多级四角枝形 Pd 纳米晶的单枝多级结构特征,

结果如图 2 所示。



(a) 标尺 50 nm

(b) 标尺 20 nm

图 1 多级四角枝 Pd 纳米晶的 TEM 照片

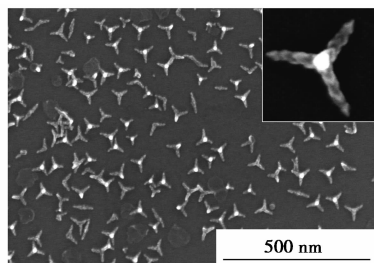


图 2 多级四角枝 Pd 纳米晶的 SEM 照片

2.2 XRD 表征

多级四角枝 Pd 纳米晶的 XRD 谱图如图 3 所示。图 3 中可以观察到 Pd 的 4 个特征衍射峰,2θ 角分别位于 39.97°、46.48°、67.79°、81.75°,与 Pd 的标准卡片 JCPDS No. 05-0681 进行对照,分别对应于 Pd 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面,表明多级四角枝 Pd 纳米晶为面心立方(fcc)结构。

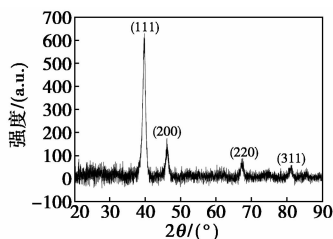


图 3 多级四角枝 Pd 纳米晶的 XRD 图谱

2.3 XPS 表征

多级四角枝 Pd 纳米晶的 XPS 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,Pd 3d_{5/2}、Pd 3d_{3/2}的电子结合能分别为 335.45 eV 和 340.75 eV,峰间距为

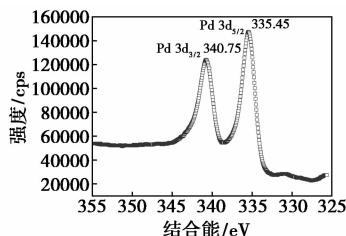


图 4 多级四角枝 Pd 纳米晶的 XPS 图谱

5.30 eV。电子结合能与文献[21]的结果(335.1 eV, 340.36 eV)相吻合,证实所制备的多级四角枝 Pd 纳米晶由零价态的 Pd 原子组成。

2.4 CO 流速的影响

在其他实验条件不变的情况下,CO 流速对多级四角枝结构的形成具有较大影响。不通 CO 时,得到的是不规则绒球状结构,如图 5(a)所示;当 CO 流速为 0.05 mL/s 时,得到四角枝形及少量其他形状的纳米颗粒,且分枝较短,枝节较少,如图 5(b)所示;当 CO 流速为 0.1 mL/s 时,得到的四角枝 Pd 纳米颗粒的单枝结构基本呈现多级节肢特征,但结构分化尚不完全,如图 5(c)所示;当通入大量 CO 时,所得 Pd 纳米四角枝大小不均一,枝节缩短,断裂较多,且有纳米片生成,如图 5(d)所示。而在最佳实验条件下即 CO 流速为 0.3 mL/s 时,四角枝大小均一,多级节肢结构清晰,分散性好,如图 1 所示。可见,多级四角枝结构的形成与 CO 的还原作用及选择性吸附作用有关。体系中没有 CO 时,由于在特定晶面上没有 CO 的吸附,导致 Pd 纳米颗粒的生长缺乏晶面选择性,因而不能形成一定形貌的纳米晶体;当 CO 流速较低时,一方面 CO 发挥还原剂作用,促进了前驱体的还原,但由于 CO 流速较低,还原能力不够强;另一方面,CO 的选择性吸附不够充分,因而形成的 Pd 纳米颗粒枝节较短。随着 CO 流速增加,形成的 Pd 纳米颗粒枝节明显增长,且多级节数增多。但是当 CO 流速过大时,还原速率相对较快,不利于枝节的生长,且枝节有所断裂。且由于 CO 的大量吸附,导致形成一些纳米片。由此可见,

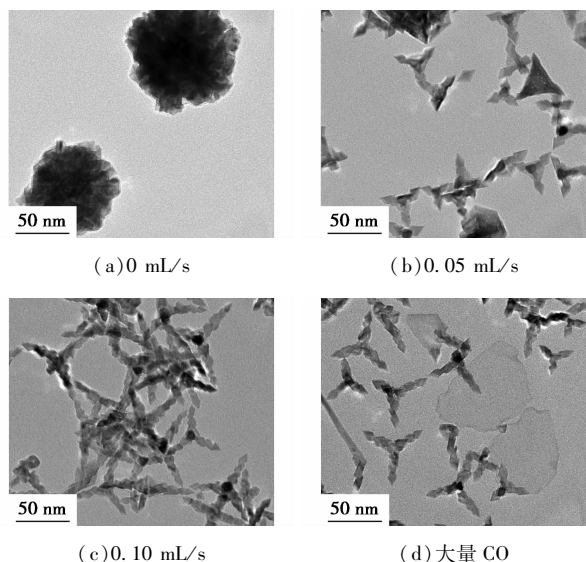


图5 不同 CO 流速下合成的 Pd 纳米颗粒的 TEM 照片

保持适当的 CO 流速对多级四角枝 Pd 纳米结构的控制起着重要作用。

2.5 甲酰胺的影响

在其他实验条件不变的情况下,甲酰胺用量对产物形貌的影响如图 6 所示。不加入甲酰胺时,Pd 纳米颗粒为六角片和少量四面体结构,如图 6(a)所示;当甲酰胺用量为 0.5 mL 时,主要得到粒径较大的四面体纳米颗粒,且四面体的每个面心出现凹坑,即凹四面体结构,如图 6(b)所示;加入 1.0 mL 甲酰胺时,四面体出现四角分化的现象,如图 6(c)所示;加入 1.5 mL 甲酰胺时,钯纳米颗粒的形貌为四足形结构,如图 6(d)所示;而在最佳实验条件下,即加入 2.0 mL 甲酰胺时,钯纳米粒子的形貌为枝节分明的多级四角枝结构(如图 1 所示)。由此可见,甲酰胺的存在有利于四面体结构的生成。没有甲酰胺时,由于 CO 在(111)面的吸附,因而主要形成纳米片;加入甲酰胺后,由于甲酰胺在(100)面的吸附抑制了 CO 在(111)面的吸附,因而得到四面体结构。但是由于少量的 CO 在(111)面的吸附,导致四面体面心凹坑的产生;随着甲酰胺用量的增加,由于甲酰胺在(100)晶面吸附的增加,导致四面体的棱的生长受限制,出现缺口,并逐渐演变成为四足形结构;当加入足够的甲酰胺时,由于甲酰胺的限域作用,使 Pd 原子沿着四足形 Pd 颗粒的 4 个顶点生长,因而形成多级四角枝形结构。由此可见,甲酰胺对于多级四角枝形钯纳米晶的形成起着至关重要的作用。

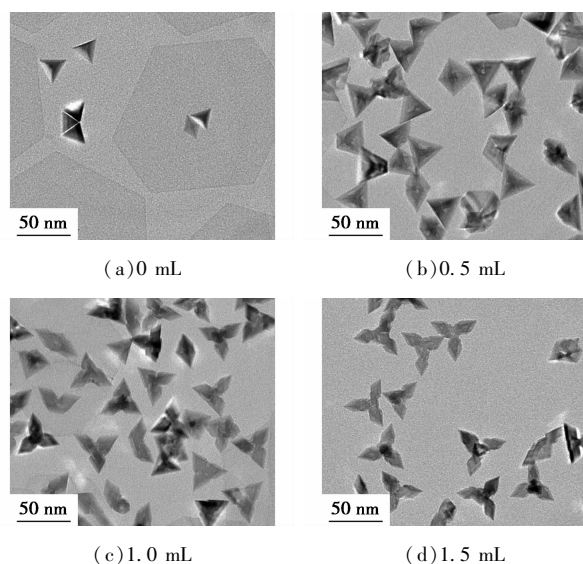


图6 不同甲酰胺用量下合成的 Pd 纳米颗粒的 TEM 照片

2.6 温度的影响

不同温度下制备得到的 Pd 纳米颗粒的 TEM 照

片如图 7 所示。80℃时,Pd 纳米颗粒枝节长短不一,且枝节的多级结构不够清晰,如图 7(a)所示;120℃时,Pd 纳米颗粒以四足形为主,没有形成多级节肢结构,如图 7(b)所示;140℃时,产物呈现出凹四面体结构,如图 7(c)所示。由此可见,温度对多级四角枝形 Pd 纳米结构的控制有较大影响。温度较低时,CO 和甲酰胺在纳米粒子表面的吸附能力均较强,导致形成节肢不够清晰的四角枝结构;温度较高时,一方面还原速率加快,另一方面,CO 和甲酰胺在纳米粒子表面的吸附均减弱,因而有利于四面体结构的形成。由此可见,反应温度对多级四角枝 Pd 纳米结构的控制也有显著影响,并且 CO 和甲酰胺对多级四角枝 Pd 纳米结构的形成具有协同限域作用。

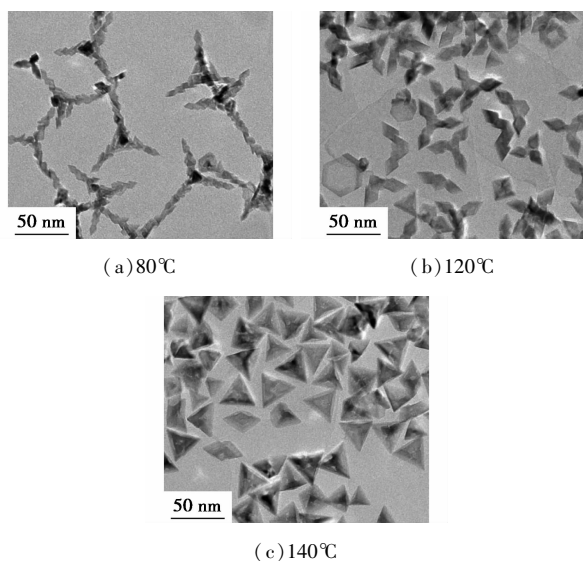
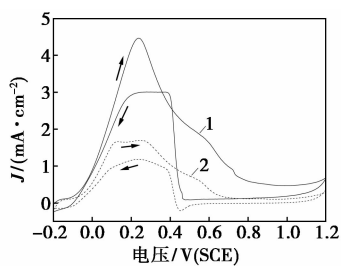


图 7 不同温度下合成的 Pd 纳米颗粒 TEM 照片

2.7 多级四角枝 Pd 纳米晶的电催化性能

多级四角枝 Pd 纳米晶及商业 Pd 黑分别在 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M 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 可知,多级四角枝 Pd 纳米晶和 Pd 黑的氧化电



1—多级四角枝 Pd 纳米晶;2—Pd 黑

图 8 多级四角枝 Pd 纳米晶和 Pd 黑催化甲酸电氧化的 CV 曲线

位分别为 0.239、0.275 V,电流密度分别为 4.47、1.71 mA/cm²,多级四角枝 Pd 纳米晶对甲酸的电催化活性约为商业 Pd 黑的 2.6 倍。由此可见,多级四角枝 Pd 纳米晶的电催化性能明显增强。

3 结论

以 Pd(acac)₂ 为前驱体,PVP 为稳定剂,DMF 为溶剂,CO 为还原剂,在一定量甲酰胺的存在下,在 100℃下油浴加热 3 h 可以得到形貌、大小均一的多级四角枝状 Pd 纳米晶。其中,CO 流速和甲酰胺用量对多级四角枝 Pd 纳米晶的形成起至关重要的作用。多级四角枝 Pd 纳米晶对甲酸电催化氧化的活性约为商业 Pd 黑的 2.6 倍。

参考文献

- [1] Reetz M T, Westermann E. Phosphane-free palladium-catalyzed coupling reactions: The decisive role of Pd nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 165 - 168.
- [2] Kim S W, Kim M, Lee W Y, *et al.* Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7642 - 7643.
- [3] Son S U, Jang Y, Park J, *et al.* Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for Sonogashira coupling reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5026 - 5027.
- [4] Fernandez-Garcia M, Martinez-Arias A, Salamanca L N, *et al.* Influences of ceria on Pd activity for the CO + O₂ reaction [J]. *J Catal*, 1999, 187: 474 - 485.
- [5] Nishihata Y, Mizuki J, Akao T, *et al.* Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control [J]. *Nature*, 2002, 418: 164 - 167.
- [6] Xu C W, Wang H, Shen P K, *et al.* Highly ordered Pd nanowire arrays as effective electrocatalysts for ethanol oxidation in direct alcohol fuel cells [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 4256 - 4259.
- [7] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, *et al.* Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007, 316: 732 - 735.
- [8] Huang X, Tang S, Mu X, *et al.* Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties [J]. *Nature Nanotech*, 2011, 6: 28 - 32.
- [9] Ren J T, Tilley R D. Preparation, self-assembly, and mechanistic study of highly monodispersed nanocubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3287 - 3291.
- [10] Fu G, Tao L, Zhang M, *et al.* One-pot, water-based and high-yield synthesis of tetrahedral palladium nanocrystals decorated graphene [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 8007 - 8014.
- [11] Liu M, Zheng Y, Zhang L, *et al.* Transformation of Pd nanocubes into octahedra with controlled sizes by maneuvering the rates of etching and regrowth [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11752 - 11755.

合,静置分相,分离负载有机相和萃余液;再以草酸为反萃剂进行反萃;最后将反萃液浓缩、结晶并经煅烧后制得氧化铁红。具体工艺流程如图 1 所示。

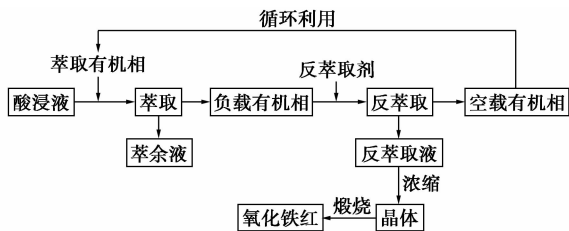


图 1 制备工艺流程

1.3 分析与表征

用重铬酸钾饱和容量法测定料液、萃余液和反萃液中铁含量,通过差减法反推出有机相中铁含量;用 ICP-MS 测定萃取前后金属元素含量;用 XRD 测定仪对产品物相成分进行表征;用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对产品微观形貌进行表征。

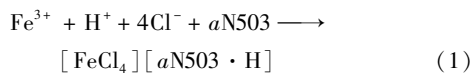
2 结果与讨论

2.1 萃取

2.1.1 N503 体积分数对 Fe(III) 萃取率的影响

在料液初始 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$, $c(\text{HCl}) = 2.0 \text{ mol/L}$ 和相比 $O/A = 1:1$ 的条件下,保持萃取有机相中 TBP 体积分数为 20%,考察 N503 体积分数对萃取率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,N503 体积分数在 5% ~ 40% 范围内,萃取率随 N503 体积分数增大而增大。这是因为采用 N503-TBP-煤油萃取有机相对料液中的铝铁进行萃取分离时,发生了以下萃取反应^[8]:



根据反应式(1)可知,N503 与体系中的 H^+ 形成 $[a\text{N503} \cdot \text{H}]^+$ 铯阳离子, Fe^{3+} 与 Cl^- 形成 $[\text{FeCl}_4]^-$ 配阴离子, $[a\text{N503} \cdot \text{H}]^+$ 与 $[\text{FeCl}_4]^-$ 缔合生成铯盐,促使反应式(1)向右进行。因此,当 N503 体积分数在 5% ~ 40% 之间递增时,铁的萃取率不断升高;但当 N503 的体积分数进一步增大时,体系黏度较大,影响油水分相,故后续实验选择 N503 的体积分数为 40%。

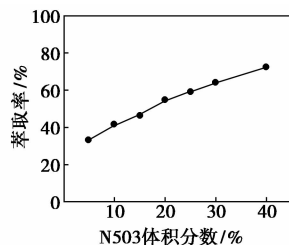


图 2 N503 体积分数与 Fe(III) 萃取率的关系

2.1.2 TBP 体积分数对 Fe(III) 萃取率的影响

保持料液初始 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$, $c(\text{HCl}) = 2.0 \text{ mol/L}$, 相比 $O/A = 1:1$ 和有机相中 N503 体积分数为 40% 的情况下,考察 TBP 体积分数对萃取率的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,铁的萃取率随 TBP 体积分数增加而缓慢增大。这与 TBP 和料液中 Fe(III) 发生萃取反应有关^[9]:



在萃取过程中,有机相中的 TBP 与料液中 H^+ 结合生成 $[b\text{TBP} \cdot \text{H}]^+$ 铯阳离子,继而与形成的

(上接第 132 页)

[12] Xiong Y, McLellan J M, Yin Y, et al. Synthesis of palladium icosahedra with a twinned structure by blocking oxidative etching with citric acid or citrate ion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 790 - 794.

[13] Chen Y, He B, Huang T, et al. Controlled synthesis of palladium icosahedra nanocrystals by reducing H_2PdCl_4 with tetraethylene glycol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2009, 348: 145 - 150.

[14] Yu Y, Zhao Y, Huang T, et al. Shape-controlled synthesis of palladium nanocrystals by microwave irradiation[J]. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 2377 - 2382.

[15] Dai Y, Mu X, Tan Y, et al. Carbon monoxide-assisted synthesis of single-crystalline Pd tetrapod nanocrystals through hydride formation[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7073 - 7080.

[16] Zhu H, Li G, Chi Q, et al. Controlled synthesis of tetrapod/Mitsubishi-like palladium nanocrystals[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14:

1531 - 1533.

[17] Huang X Q, Zheng N F. One-pot, high-yield synthesis of 5-fold twinned Pd nanowires and nanorods[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4602 - 4603.

[18] Xiong Y J, Cai H G, Wdey B J, et al. Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3665 - 3675.

[19] Chu Y T, Chanda K, Lin P H, et al. Aqueous phase synthesis of palladium tripod nanostructures for Sonogashira coupling reactions[J]. *Langmuir*, 2012, 28: 11258 - 11264.

[20] Wang A J, Li F F, Bai Z, et al. Large-scale electrosynthesis of Pd nanodendrites and their improved electrocatalytic properties for methanol oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 685 - 692.

[21] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*[M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1979. ■