

# Pd/Ni 双金属纳米溶胶的制备及催化制氢性能的研究

赵万国, 李文, 鲁礼林, 李发亮, 张海军, 张少伟

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 采用化学共还原法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的 Pd/Ni 双金属纳米溶胶, 采用 TEM、HR-TEM 等对所合成的 Pd/Ni 双金属纳米溶胶进行了表征, 并系统研究了 PVP 用量、还原剂用量、金属盐离子浓度及金属比例等对该溶胶型双金属纳米催化剂的影响。结果表明: 所制备的 Pd/Ni 双金属纳米溶胶的平均粒径在 2 nm 左右, 双金属纳米溶胶催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性优于单金属 Pd 和 Ni 纳米溶胶的活性。其中 Pd<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> 双金属纳米溶胶的催化活性最高, 其催化 NaBH<sub>4</sub> 制取氢气的活性可以达到 8250 molH<sub>2</sub> molPd<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 双金属纳米溶胶催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 水解反应的活化能为 35.7 kJ/mol, 反应焓为 33.3 kJ/mol, 反应熵为 -150 J/mol。研究结果还表明, 所制备的 Pd/Ni 双金属纳米溶胶催化剂具有很好的催化稳定性, 即使 4 次催化试验后该催化剂仍然保持着较高的催化活性。密度泛函理论计算结果表明, Ni 原子与 Pd 原子之间发生的电子转移使得 Pd 原子带负电而 Ni 原子带正电, 荷电的 Pd 和 Ni 原子成为催化反应的活性中心。

**关键词:** Pd/Ni 双金属; 催化活性; 纳米溶胶; 硼氢化钠; 制氢

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)12-3160-07

硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)是一种优良的液相化学储氢材料<sup>[1,2]</sup>, 具有储氢密度大、产氢纯度高、产氢速率可控等优点。硼氢化钠与水发生式(1)的化学反应:



该反应副产物为NaBO<sub>2</sub>, 其对环境无污染, 并且可以作为合成NaBH<sub>4</sub>的原料进行回收再利用, 这使得NaBH<sub>4</sub>催化水解制氢技术在氢燃料电池汽车及多种移动式、便携式电源方面具有良好的应用前景。

双金属纳米催化剂由于其中的元素协同效应<sup>[3-7]</sup>使得其比单金属纳米催化剂表现出更高的催化活性及更好的选择性。Toshima<sup>[8]</sup>采用多元醇还原法在高温下制备了平均粒径小于 3 nm Pd/Au 双金属纳米颗粒。Wang<sup>[9]</sup>等人通过化学置换法制备出一系列双金属 M<sub>1</sub>(Pt, Pd, Ag, Au)/M<sub>2</sub>(Co, Ni, Cu)纳米颗粒, 研究结果表明所合成的 Cu@Au 双金属纳米颗粒在很低的温度下也显示了很好的 CO 催化氧化活性。本课题组采用置换方法合成了“皇冠/明珠”式的 Pd/Au 双金属纳米颗粒, 结果表明位于纳米颗粒表面顶点位置的 Au 原子具有非常高的葡萄糖催化氧化活性。Zhang<sup>[10]</sup>等人制备了石墨烯负载 Ni-Pd 壳核结构纳米催化剂用于甲

醇的催化氧化, 结果表明 Pd、Ni 及石墨烯间的协同效应显著提高了催化剂的活性和耐久性。

本实验采用化学共还原法制备了一系列溶胶型 Pd/Ni 双金属纳米颗粒催化剂, 并讨论 PVP 及还原剂的用量, 金属盐离子浓度和催化剂化学组成等对双金属纳米颗粒催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 制取 H<sub>2</sub> 活性的影响。

## 1 实验

试验用的化学试剂如下: 氯化钯 (>99%, PdCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、氯化镍 (>99%, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠 (>96%, NaOH)、硼氢化钠 (>96%, NaBH<sub>4</sub>)均为分析纯, PVP(聚乙烯吡咯烷酮, MW=35000)为化学纯。采用 NaBH<sub>4</sub> 共还原的方法来制备 Pd/Ni 双金属纳米溶胶催化剂, 以 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>(下标 50 代表配方中 Pd 和 Ni 的理论摩尔比为 50%, 下同, 声明为实际组成的除外)为例, 其制备过程如下: 在 0 °C 氮气气氛下, 于 250 mL 的三口烧瓶中加入 25 mL 的 PdCl<sub>2</sub> 和 25 mL 的 NiCl<sub>2</sub> 水溶液并混合均匀, 再加入 50 mL 的 PVP 溶液, 搅拌 0.5 h 后, 向溶液中快速注入(5 s 内)10 mL NaBH<sub>4</sub> 溶液, 然后再反应 1 h, 即可得到棕褐色的 PVP 稳定的 Pd/Ni 双金

**收稿日期:** 2015-12-17

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目 (51272188, 51472184, 51472185); “973” 计划前期研究专项 (2014CB660802); 湖北省自然科学基金重点项目 (2013CFA086); 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目 (2013BHE002)

**作者简介:** 赵万国, 男, 1991 年生, 硕士生, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, E-mail: 1620495755@qq.com

属纳米溶胶催化剂。

采用 FEI 公司的 Tecnai G2 50-S-TWIN TEM 型透射电子显微镜(TEM)分析 Pd/Ni 双金属纳米溶胶中 Pd/Ni 粒子的粒径、形貌及粒度分布, 操作电压为 80 kV。将金属纳米溶胶直接滴在覆盖有碳膜的铜网上, 自然干燥后制得 TEM 试样。统计测量至少 200 个纳米颗粒的粒径大小, 并在此基础上计算该金属纳米溶胶催化剂的平均直径和标准方差, 绘制粒径分布图。

密度泛函理论计算基于 M55 原子团簇模型进行。电子交换和相关能利用广义梯度近似泛函 PBE 和双数值极化函数基组 DNP 水平上进行计算。自洽计算收敛标准为电子密度变化小于 0.00001 eV。通过密里肯布居分析研究了稳态多金属团簇中各原子电荷分布情况, 考察催化剂纳米颗粒表面不同金属原子间的电荷转移情况。

通过测定 H<sub>2</sub> 释放体积的方法来表征所制备的双金属纳米溶胶催化剂的催化活性。向三口烧瓶中加入所制备的 Pd/Ni 双金属纳米溶胶催化剂, 调节水浴温度 30 °C, 待催化反应开始后, 通过排水法测量并记录实际氢气的产生量。采用多次加入相同摩尔量 NaBH<sub>4</sub> 溶液(pH14)的方法来测试所制备的双金属纳米溶胶催化剂的耐久性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属盐离子浓度对 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米催化剂催化性能的影响

图 1 是不同金属盐离子浓度[Me<sup>2+</sup>]对双金属纳米颗粒催化性能的影响, 结果表明: 随着金属盐离子浓度的增加, 所制备催化剂的催化活性先增加后减小, 当金属盐离子浓度为 0.88 mmol/L 时, 其催化性能最高。其原因可能如下: 根据晶体生长理论, 如果在溶液中瞬间生成大量的晶核, 并且在短时间内使其达到超饱和状态, 就会获得粒径小的纳米颗粒。当金属盐离子浓度过低, 溶液中生成的晶核数目较少, 难以在较短时间内使晶粒的浓度达到过饱和状态, 进而导致晶核成核和长大过程同时进行, 因此所制备的纳米颗粒的粒径较大。而当金属盐离子浓度过大时, 溶液中生成的金属纳米颗粒数量多, 相互之间发生碰撞的几率也大, 因此纳米颗粒易发生团聚长大。因此, 当金属盐离子浓度为 0.88 mmol/L 时, 所制备的纳米颗粒粒径最小, 其催化活性也最高。

### 2.2 PVP 及 NaBH<sub>4</sub> 用量对 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化性能的影响

本实验采用 PVP 为保护剂来制备 Pd/Ni 双金属纳米溶胶, 结果表明 PVP 用量( $R_{PVP}$  表示 PVP 与金属离子的摩尔比)对 Pd/Ni 双金属纳米溶胶催化剂催化 NaBH<sub>4</sub>

制氢活性( $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{催化剂}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )的影响不大,  $R_{PVP}$  分别为 80, 100 及 120 时所制备的 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 纳米颗粒的催化 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性分别为 2680, 2960 及 2800  $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

以快速注射的方式将大量的 NaBH<sub>4</sub> 加入到 PdCl<sub>2</sub> 和 NiCl<sub>2</sub> 溶液中进而制备 Pd/Ni 双金属纳米溶胶催化剂, 并研究其催化 NaBH<sub>4</sub> 制取氢气的活性。图 2 是不同 NaBH<sub>4</sub> 用量对 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米溶胶催化剂催化活性的影响, 结果表明: 随着 NaBH<sub>4</sub> 的量增加, 双金属纳米颗粒的催化活性先增加后减小, 且  $R_{\text{NaBH}_4}=4$  时

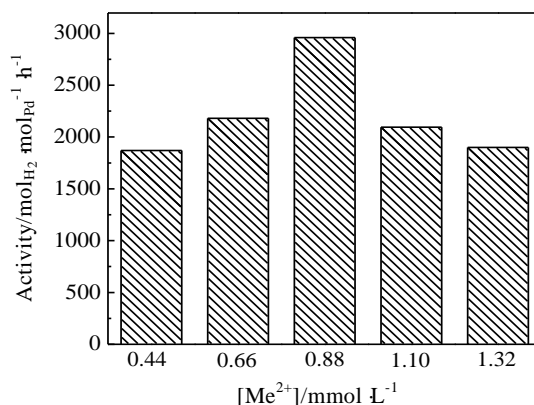


图 1 金属盐离子浓度对 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 纳米金属溶胶催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢的影响

Fig.1 Influence of the concentration of metal ions on hydrogen generation from hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> solution catalyzed by Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> nanoparticles

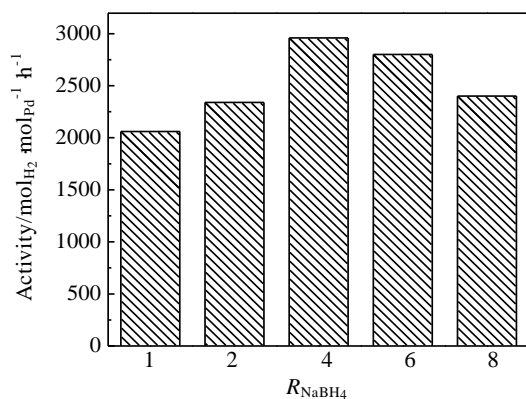


图 2 NaBH<sub>4</sub> 用量对 Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 纳米金属溶胶催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢的影响

Fig.2 Influence of the NaBH<sub>4</sub> amount on hydrogen generation from hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> solution catalyzed by Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> nanoparticles

所制备的双金属纳米颗粒的催化活性最高。其原因可能如下：当 $\text{NaBH}_4$ 的用量太少时( $R_{\text{NaBH}_4}=1$ 或者2时)，体系中的金属离子不能被完全还原为金属纳米颗粒。同时，还原剂用量的不足使得双金属纳米颗粒的晶核成核和长大过程同时发生，进而制备出粒径较大的纳米颗粒，因此，催化剂的催化活性较低。当 $\text{NaBH}_4$ 加入量过高时，一方面，过强的还原能力使得体系中的晶核在较短的时间内迅速长大，另一方面，随着反应的进行，反应副产物 $\text{NaBO}_2$ 由于溶解度的限制会逐渐从溶液中析出，并包覆在催化剂表面进而降低其产氢速率。

### 2.3 化学组成对 Pd/Ni 双金属纳米颗粒催化性能的影响

实验制得的 Pd 纳米金属溶胶和部分双金属纳米溶胶的 TEM 照片及其平均粒径分布如图 3 所示，单金属

Pd、 $\text{Pd}_{80}\text{Ni}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{20}\text{Ni}_{80}$  和  $\text{Pd}_{10}\text{Ni}_{90}$  纳米催化剂的平均粒径分别为 $(2.0\pm 0.6)$ ， $(2.2\pm 0.7)$ ， $(1.7\pm 0.6)$ 和  $1.6\pm 0.6$  nm。结果表明：采用 PVP 为保护剂、 $\text{NaBH}_4$  为还原剂可以制得粒径较小的 Pd/Ni 双金属纳米催化剂。

为了表征所制备的纳米颗粒的结构，通过 HR-TEM 随机测定了 4 个  $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}$  双金属纳米颗粒的晶面间距，结果如图 4 所示。图中颗粒 1、2、3 及 4 晶面间距分别为 0.210、0.214、0.213 及 0.211 nm，这些数据与 Pd 或 Ni 单金属纳米颗粒的各个晶面的理论晶面间距值均不相同，而是处于 Ni (111)晶面的理论晶面间距(0.1992 nm, JCPDS 88-2326)和 Pd(111)晶面的理论晶面间距(0.2246 nm, JCPDS 87-0639)之间，这表明所制备的 Pd/ Ni 双金属纳米颗粒应该具有合金型结构。

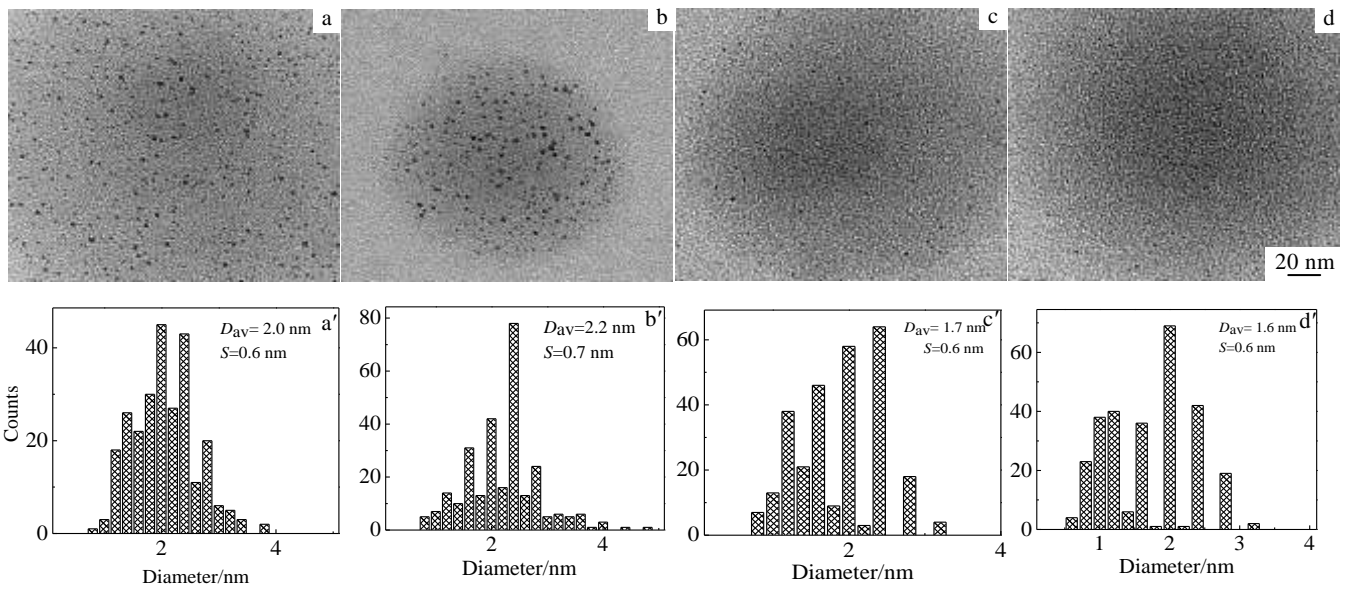


图 3 Pd、 $\text{Pd}_{80}\text{Ni}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{20}\text{Ni}_{80}$  和  $\text{Pd}_{10}\text{Ni}_{90}$  纳米溶胶催化剂的 TEM 照片及其平均粒径分布

Fig.3 TEM images and average particles size distribution of Pd (a),  $\text{Pd}_{80}\text{Ni}_{20}$  (b),  $\text{Pd}_{20}\text{Ni}_{80}$  (c), and  $\text{Pd}_{10}\text{Ni}_{90}$  (d) nanoparticles

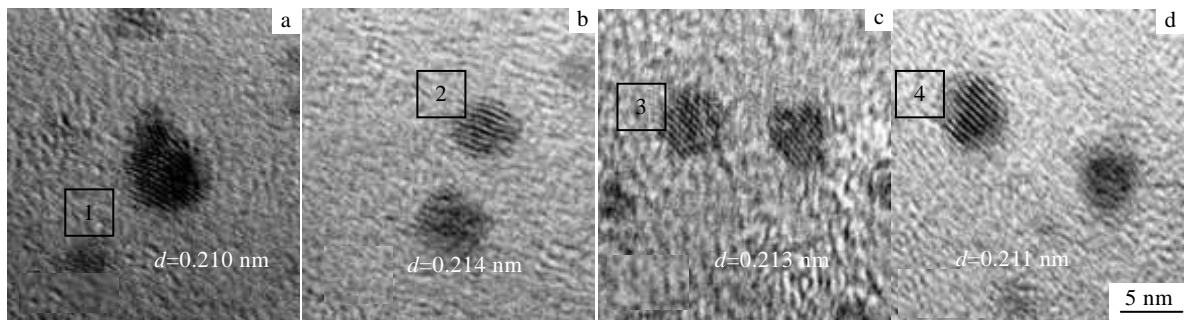


图 4 4 个  $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}$  双金属纳米颗粒的 HR-TEM 照片

Fig.4 HR-TEM images of as-prepared  $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}$  BNPs: (a)  $d=0.210$  nm (b)  $d=0.214$  nm, (c)  $d=0.213$  nm, and (d)  $d=0.211$  nm

由晶体的相关理论可知, 面心立方结构的晶面间距计算公式(2)如下:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

式中,  $d$ 为晶面间距(nm);  $(hkl)$ 为晶面指数;  $a$ 为晶格常数(nm)。因此可以根据图4测定的晶面间距的数值计算出纳米颗粒1、2、3及4的晶格常数 $a$ 分别为0.364, 0.371, 0.369和0.365 nm。

由于Pd、Ni同属面心立方结构, 可以认为其间形成连续的固溶体。连续固溶体的晶格常数符合线性叠加规律, 因此理论上可以根据Pd和Ni的理论晶格常数计算Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>合金的理论晶格常数, 其计算过程如式(3)所示:

$$a_{\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}} = \frac{1}{2}(a_{\text{Pd}} + a_{\text{Ni}}) = 0.367 \text{ nm} \quad (3)$$

式中,  $a_{\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}}$ 为Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>合金的理论晶格常数,  $a_{\text{Pd}}$ 及 $a_{\text{Ni}}$ 分别为纯Pd及纯Ni的理论晶格常数, 其值分别为0.345与0.389 nm。式(3)的计算结果表明Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>合金的理论晶格常数应该为0.367 nm, 这与图4所测定的4个纳米颗粒的实际晶格常数也不相同, 这说明所制备的纳米颗粒的组成与Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>的理论配比(50:50)并不严格相同。

为了从理论上计算所制备的Pd/Ni双金属纳米颗粒的化学组成, 我们假设所测定的4个纳米颗粒的化学组成为Pd<sub>*x*</sub>Ni<sub>1-*x*</sub>, 以Pd和Ni的理论晶格常数以及由图4测定的4个纳米颗粒的实际晶格常数为基础, 根据晶格常数线性累加计算公式(4)可计算出Pd/Ni双金属纳米颗粒的实际化学组成。其计算过程如下:

$$0.389x + (1-x)0.345 = a \quad (4)$$

式中,  $x$ 为Pd在Pd/Ni纳米颗粒中所占的原子含量(%),  $a$ 为根据式(2)计算出的双金属纳米颗粒的实际晶格常数(nm), 0.389及0.345(nm)分别为纯Pd和纯Ni的理论晶格常数。变换式(4)则有,

$$x = (a - 0.345) / 0.044 \quad (5)$$

根据式(5), 可计算出纳米颗粒1、2及3中Pd原子的比例分别为43%, 59%, 55%及45%, 进而可推算出该双金属纳米颗粒的实际化学组成分别为Pd<sub>43</sub>Ni<sub>57</sub>、Pd<sub>59</sub>Ni<sub>41</sub>、Pd<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub>及Pd<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub>。上述计算结果表明: 实验所制备的合金双金属纳米颗粒的实际组成并不完全相同, 也不严格遵循Pd:Ni=50:50的理论配比。

为了进一步证实所制备的催化剂为双金属纳米颗粒而不是Pd纳米颗粒和Ni纳米颗粒物理混合物, 测定了Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>、Pd、Ni纳米溶胶与Pd和Ni溶胶的物理混合物(50:50摩尔比)的催化活性, 实验结果如图5所示, Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>双金属纳米溶胶的催化活性不仅远高于

Pd单金属和Ni单金属纳米溶胶的活性, 而且几乎是Pd和Ni溶胶物理混合物的2倍。该实验结果进一步表明了所制备的Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>是一种双金属的纳米颗粒, 而不是由Pd和Ni2种单金属纳米颗粒组成的物理混合物。

所制备的不同组分双金属纳米溶胶催化NaBH<sub>4</sub>制氢活性如图6所示, 其结果表明: 相同情况下, 双金属纳米溶胶催化剂催化NaBH<sub>4</sub>水解制氢的活性均高于单金属Pd和Ni溶胶的催化活性, 其中Pd:Ni=1:9的双金属纳米颗粒具有最高的催化活性, 其TOF值达到8250 molH<sub>2</sub> molPd<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>。双金属纳米颗粒优异的催化性能原因可能如下: (1) 均匀分散效应<sup>[11]</sup>。双金属纳米颗粒催化剂表面的Pd原子分散更加均匀, 催化效果更好; (2) 电荷转移效应<sup>[3,4]</sup>。Pd/Ni双金属纳米颗粒中, Pd原子与Ni原子相互作用并发生电荷转移, 使得Pd原子带负电而Ni原子带正电, 这些带电的原子成为催化剂的活性中心。

为了进一步验证双金属纳米粒子中存在荷负电的Pd原子与荷正电的Ni原子, 作者采用密度泛函理论(DFT)对Pd/Ni双金属纳米颗粒中原子的带电状态进行了研究。由于计算条件的限制, 尚无法计算粒径较大的纳米颗粒(如2.0 nm, 约由309个原子组成)中各原子的带电状态。因此初步对由55个原子组成的Pd<sub>6</sub>Ni<sub>49</sub>(其化学组成与Pd<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>纳米颗粒相近)双金属纳米颗粒中各个原子的带电状态进行了计算, 结果如图7所示, DFT的计算结果表明, Pd/Ni双金属纳米颗粒中Pd原子确实带负电而Ni原子则带正电, Pd原子与Ni原子间的电荷转移示意图如图8所示。

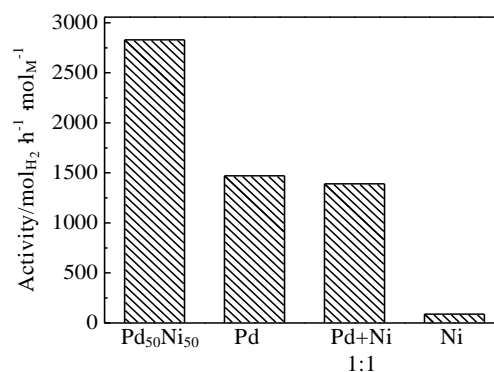


图5 Pd和Ni单金属纳米溶胶、Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>双金属纳米溶胶及Pd和Ni金属纳米颗粒物理混合物(50:50, 摩尔比)的催化活性对比

Fig.5 Catalytic activity of Pd, Ni, Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> nanoparticles and a physical mixture of Pd nanoparticles and Ni nanoparticles (50:50, molar ratio)

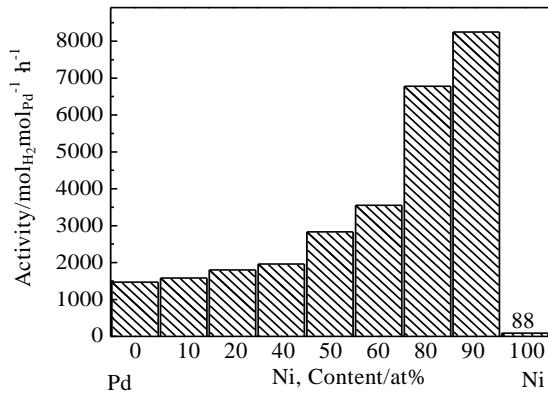


图 6 化学组成对 Pd/Ni 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢及催化活性的影响

Fig.6 Influence of metal composition on hydrogen generation from the hydrolysis reaction of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution over Pd/Ni bimetallic nanoparticle colloids (\* the unit of catalytic of Ni nanoparticle is molH<sub>2</sub> molNi<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)

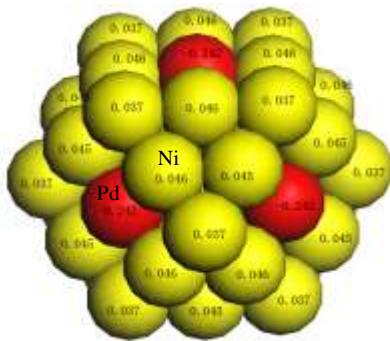
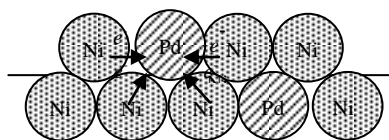


图 7 Ni<sub>49</sub>Pd<sub>6</sub>双金属纳米颗粒的电子结构的DFT计算(四边形中心红色大球: Pd原子; 其它黄色小球: Ni原子; 图标上的数字为原子的理论荷电量)

Fig.7 DFT calculations of electronic structure of Ni<sub>49</sub>Pd<sub>6</sub> BNPs (Red balls in the center of the square: Pd atoms; and other yellow balls: Ni atoms. The data on the ball represents theoretically electron charge of each atom)



Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>

图 8 Pd 及 Ni 原子间的电荷转移示意图

Fig.8 Schematic illustration of electronic charge transfer effect in the colloidal Pd/Ni bimetallic nanoparticles

## 2.4 催化剂耐久性能的研究

通过多次加入相同化学计量 NaBH<sub>4</sub> 的方式来测定 Pd/Ni 纳米溶胶型催化剂的耐久性, 结果如图 9 所示。从图中可以看出 Pd/Ni 双金属纳米溶胶催化剂在 4 次重复试验后, 其产氢量仍和首次反应后的产氢量基本相当, 这说明所制备的双金属纳米溶胶具有较好的催化耐久性及稳定性。

## 2.5 催化水解反应活化能测定

为了确定 Pd/Ni 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 制取氢气的动力学反应级数, 通过改变 NaBH<sub>4</sub> 的浓度来确定, 其浓度分别为 30, 40 及 50 mmol/L 时所制备的 Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 纳米颗粒的催化 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性分别为 7578, 7590 及 7521 molH<sub>2</sub> molPd<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>。结果表明催化反应的速率与 NaBH<sub>4</sub> 的浓度无关, 这说明 Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 的水解反应是零级反应<sup>[12]</sup>。该结果与 Ni<sub>x</sub>B(x=4~5) 催化剂催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢时的结果是一致的<sup>[13]</sup>。

Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 双金属纳米溶胶催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 水解的速度常数(lnK)与反应温度(1/T)之间的关系如图10所示, 可以看出实验条件下lnK与1/T之间呈现出良好的线性关系。根据式(6)的阿累尼乌斯方程

$$K = A_e - E_a / RT \quad (6)$$

可计算得到该催化反应的表现活化能 E<sub>a</sub> 为 35.7 kJ/mol。Kaufman<sup>[14]</sup>等研究了不同纳米催化剂催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢反应的活化能, 结果表明, Ni 催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 水解时反应活化能为 71 kJ/mol, 这表明, 该双金属纳米溶胶是一种更优异的 NaBH<sub>4</sub> 水解反应催化剂, 催化活性远高于单金属的催化剂。

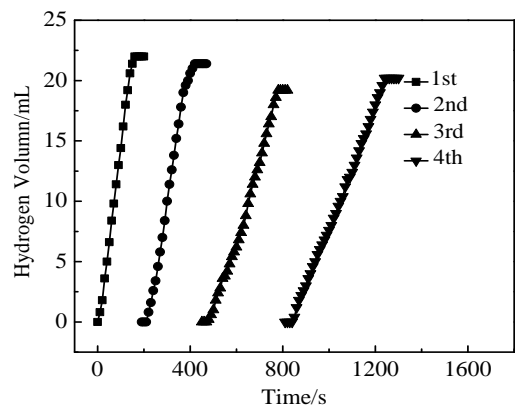


图 9 Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 纳米溶胶催化 NaBH<sub>4</sub> 放氢的耐久性

Fig 9 Long-term activity for hydrogen generation from hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> solution catalyzed by Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> nanoparticles

Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>双金属纳米溶胶催化剂催化NaBH<sub>4</sub>水解的速度常数(ln(K/T))与反应温度(1/T)之间的关系如图11所示,可以看出实验条件下lnK与1/T之间均呈现出良好的线性关系。根据式(7)的艾林方程式:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

可计算出催化反应的反应焓为33.3 kJ/mol, 反应熵为-150 J/mol。

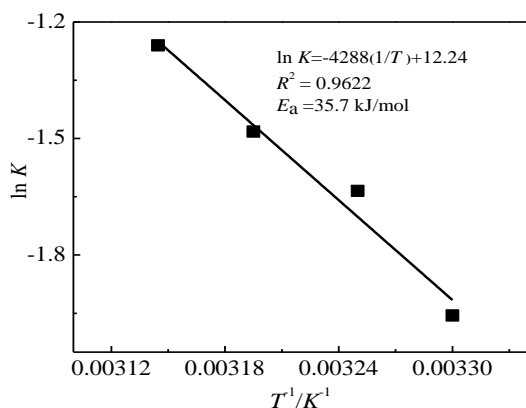


图 10 Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢的 lnK 与 1/T 之间的关系

Fig.10 Linear fit of lnK to 1/T of Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> catalysts for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>

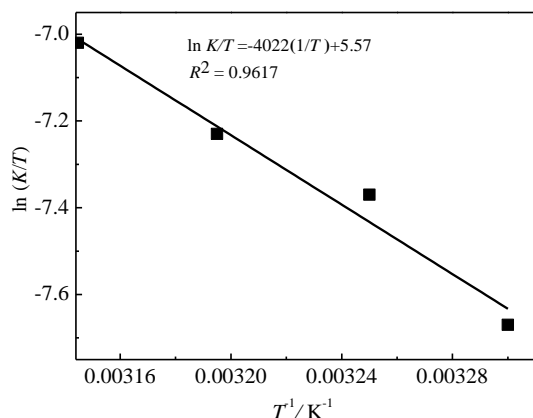


图 11 Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢的 ln(K/T) 与 1/T 之间的关系

Fig.11 Linear fit of ln(K/T) to 1/T of Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> catalysts for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>

### 3 结 论

1) 双金属纳米溶胶催化剂颗粒的粒径约为 2.0 nm。R<sub>PVP</sub>=100、R<sub>NaBH<sub>4</sub></sub>=4 及金属盐离子浓度为 0.88 mmol/L 时所制备的催化剂的催化性能最好。

2) 双金属纳米溶胶的催化性能优于 Pd 及 Ni 2 种单金属纳米颗粒的活性, 其中 Pd<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> 的催化活性最高, 其催化活性是单金属 Pd 的 5 倍; 所制备的 Pd<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> 双金属纳米颗粒催化剂具有较好的催化耐久性。Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 双金属纳米溶胶催化 NaBH<sub>4</sub> 水解反应的反应活化能 E<sub>a</sub> 为 35.7 kJ/mol, 反应焓为 33.3 kJ/mol, 反应熵为-150 J/mol。

#### 参考文献 References

- [1] Umegaki T, Yan J M, Zhang X B *et al.* *Int J Hydrogen Energ*[J], 2009, 34(5): 2303
- [2] Zhou Junfeng (周俊凤), Zhao Xiangyu (赵相玉), Ma Liquan (马立群) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 817
- [3] Zhang H J, Watanabe T, Okumura M *et al.* *Nature Mat* [J], 2012, 11: 49
- [4] Zhang H J, Okumura M, Toshima N. *J Phys Chem C*[J], 2011, 115 (30): 14 883
- [5] Zhang Zhonglin(张忠林), Song Hui(宋 慧), Liu Shibin (刘世斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 58
- [6] Hirakawa K, Toshima N. *Chem Lett*[J], 2003, 32(1): 78
- [7] Matsushita T, Shiraishi Y, Horiuchi S *et al.* *B Chem Soc Jpn*[J], 2007, 80(6): 1217
- [8] Toshima N, Harada M. *React Polym*[J], 1991, 15(2): 245
- [9] Wang S R, He J A, Xie J L *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2008, 138(54): 2102
- [10] Zhang M, Yan Z, Sun Q *et al.* *New J Chem*[J], 2012, 36: 2533
- [11] Zhang H J, Watanabe T, Okumura M *et al.* *J Catal*[J], 2013, 305: 7
- [12] Liu B C, Li J H, Zhou B X. *Chin J Catal*[J], 2010, 31(2): 163
- [13] Dong H, Yang H X, Cha C S. *Int J Hydrogen Energ*[J], 2003, 28: 1095
- [14] Kaufman C M, Sen B. *J Chem Soc*[J], 1985, 25: 307

## Preparation of Colloidal Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle Catalysts and Their Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Hydrolysis Reaction of Sodium Borohydride

Zhao Wanguo, Li Wen, Lu Lilin, Li Faliang, Zhang Haijun, Zhang Shaowei

(The State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** This paper reported a facile route for synthesizing PVP stabilized Pd/Ni bimetallic nanosol by a chemical co-reduction process. The morphology, size, structure and composition of the resultant Pd/Ni bimetallic nanosol were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The effects of PVP amount, reducing agent amount and metal composition on the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> were studied. The results indicate that the catalytic activities of the prepared Pd/Ni bimetallic nanocatalysts with an average size of 2 nm are superior to those of monometallic Pd nanocatalyst with the same size. The Pd<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> bimetallic nanosol shows the highest catalytic activity with hydrogen generation rates of 8250 mol<sub>H<sub>2</sub></sub> mol<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> at 303 K, and the activation energy, enthalpy and entropy of Pd<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> bimetallic nanoparticles are 35.7 kJ/mol, 33.3 kJ/mol and -150 J/mol, respectively. In addition, the prepared Pd/Ni bimetallic nanosol has a good catalytic activity even after the fourth cycle. The high catalytic activity of the Pd/Ni BNPs can be ascribed to electronic charge transfer effects. And DFT calculations reveal that Pd atoms are indeed negatively charged with the positively charged Ni atoms. The positively charged Ni atoms and negatively charged Pd atoms act as catalytic active sites for the hydrolysis of the alkaline NaBH<sub>4</sub> solution.

**Key words:** Pd/Ni; catalytic activity; bimetal; nanosol; NaBH<sub>4</sub>; hydrogen generation

---

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn