

# Pd 纳米盘的光热辅助合成及其对乙醇的电催化氧化

王艳丽, 谭德新, 张宏艳, 晏莹, 陶玉仑, 卞玲, 陈森

(安徽理工大学, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 以氯化钯(PdCl<sub>2</sub>)为金属前驱体, 乙醇为还原剂, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为稳定剂和导向剂, 利用普通市售白炽灯产生的光热作用, 辅助合成 Pd 纳米盘材料。用 XRD、TEM、选区电子衍射 (SAED)和 UV 等技术对合成产物进行表征, 考察了 CTAB 用量对纳米 Pd 微观形貌和尺寸的影响, 并通过循环伏安法研究了纳米 Pd 修饰玻碳电极对乙醇的电催化氧化活性。结果表明, 通过改变 PdCl<sub>2</sub> 和 CTAB 的摩尔比, 可以调控纳米 Pd 的微观形貌和尺寸; 当 PdCl<sub>2</sub> 与 CTAB 的摩尔比为 1:80, 可见光辐照 6 h 时, 得到的 Pd 纳米盘呈多边形貌, 平均粒径为 46 nm, 对乙醇有较好的电催化活性和抗中毒能力。

**关键词:** 钯; 纳米盘; 光热辅助合成; 乙醇; 电催化

中图分类号: O614.82<sup>†3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2275-05

近年来,随着高氢含量有机小分子直接作为燃料电池的燃料成为研究开发的热点,纳米金属催化剂在燃料电池中的应用也备受瞩目<sup>[1,2]</sup>。Pt 是最有效的燃料电池电催化剂,但易毒化,资源贫乏,价格昂贵,广泛应用必须降低用量<sup>[3-5]</sup>。Pd 催化剂性能优异,在工业上广泛用于 Suzuki-Miyaura<sup>[6]</sup>, Heck<sup>[7]</sup>, 和 Stille<sup>[8]</sup>偶联反应的 C-C 键的合成,可与 Pt 催化剂相媲美,价格仅为后者的 1/3,这有利于降低催化剂的成本,且对于有机小分子的电催化氧化, Pd 也表现了杰出的电催化活性<sup>[9-16]</sup>,故 Pd 被认为是贵金属 Pt 重要的替代材料之一。

纳米金属材料的催化活性均受其形貌和尺寸的影响,而其形貌和尺寸的控制主要取决于其制备方法。纳米 Pd 的制备方法有多种,其中光化学及光照射合成法由于简便易行、产物均匀性好等特点,成为一种极有希望合成多种尺寸和形貌的纳米材料的新方法<sup>[17]</sup>。近期报道的光合成纳米 Pd 的方法主要为高能辐射法,例如 Navaladian 等<sup>[18]</sup>通过紫外辐射制备了尺寸均一的纳米 Pd。Geetarani 等<sup>[19]</sup>以 <sup>60</sup>Co 为辐射源,通过  $\gamma$  射线辐射还原 Pd<sup>2+</sup>,获得了由三维连接纳米线形成的纳米 Pd 球。但高能辐射易对操作者造成伤害,且成本较高,在应用推广上有一定局限性。因此,有必要寻找一种安全、廉价、简便易行的光辅助方法制备纳米 Pd 材料。B. Zhang 等<sup>[17,20]</sup>利用草地灯所发射的可见光作为光源,水合肼为还原剂, PVP 为保护剂,成功地合成了各种形貌的三方硒、碲材料。

可见光光热效应温和,可以提供纳米晶核缓慢生

长的适宜环境。本实验利用普通市售白炽灯的光热作用,以 PdCl<sub>2</sub> 为金属前驱体,以 CTAB 为稳定剂和导向剂,乙醇为还原剂,在水相体系内,制备了对乙醇具有良好电催化活性的 Pd 纳米盘材料,并研究了其对乙醇的电催化氧化活性。

## 1 实验

试剂与仪器为氯化钯, AR, 陕西开达化工有限责任公司; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 简称为 NR<sub>4</sub>X, AR, 天津市博迪化工有限公司; Nafion 溶液, 美国 Aldrich 化学公司; 氢氧化钾, CP, 国药集团化学试剂有限公司; 乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 普通市售 60W 白炽灯泡; 反应器自行设计。

称取 3 mg PdCl<sub>2</sub> 和 493 mg CTAB 置于 50 mL 玻璃容器中,依次加入 20 mL 二次去离子水和 4 mL 乙醇。将配好的溶液在室温搅拌 2 h,然后将反应容器放在自行设计的光照反应箱内,置于 60 W 白炽灯下辐照 6 h。不同用量比值悬浮液的配制是在固定 PdCl<sub>2</sub>、水和乙醇用量的前提下,通过调节 PdCl<sub>2</sub> 和 CTAB 的摩尔比(如 1:21)得到。

用 JEOL-2010 型透射电子显微镜观察纳米粒子微观形貌,获得选区电子衍射花样;用 DX-2000 型 X 射线衍射仪测试样品的相结构,辐射源为 Cu, K $\alpha$  辐射,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ,工作电压 36 kV,管电流 30 mA;采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定样品的紫外光谱;用 pHs-3Tc 型数显酸度计测量反应前后 pH 值

收稿日期: 2014-09-22

基金项目: 国家自然科学基金(51303005); 安徽省教育厅重点基金(KJ2013A087, KJ2013A095)

作者简介: 王艳丽,女,1978年生,博士,副教授,安徽理工大学材料科学与工程学院,安徽 淮南 232001,电话: 0554-6668649, E-mail: ylwang1998@163.com

的变化；用 CHI660E 电化学工作站分析样品的电化学行为，以玻碳电极(GCE)或纳米材料修饰的玻碳电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝电极为辅助电极。

玻碳电极(GCE)在使用前分别用 0.3 和 0.05 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉抛光成镜面，用去离子水冲洗干净后，在水浴中超声 5 min，用高纯氮气吹干。称取 1 mg 纯化处理后的纳米 Pd 材料于烧杯中，加入 1 mL 水，超声分散 10 min 后得到 1 g/L 纳米 Pd 悬浮液。将 6 μL Pd 悬浮液滴涂到 GCE 表面，在空气中静置干燥后，移取 2.5 μL Nafion 溶液于催化剂表面，制得纳米 Pd 修饰电极。进行循环伏安法测量时，电解液为 1 mol/L KOH+1 mol/L 乙醇溶液。实验在 20±2 °C 下进行，电位扫描速率为 50 mV/s。每次进行电化学测试前，向溶液中通高纯 N<sub>2</sub> 10 min，并在整个实验过程中通 N<sub>2</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为样品纯化处理后的 XRD 图谱。衍射角 2θ 在 40.56°、46.92°、68.22°、82.42°处出现 4 个衍射峰。根据 Bragg 方程，计算相应晶面间距 d 值分别为 0.2222、0.1935、0.1374 和 0.1169 nm，与文献值(PDF No.89-4897)相吻合，相应为金属 Pd 单质衍射晶面(111)、(200)、(220)和(311)的特征峰。通过对纳米粒子的 SAED 花样(插图)的衍射环分析可知，被还原得到的金属 Pd 为面心立方晶系多晶结构，晶面间距与 XRD 的结果一致。

### 2.2 TEM 表征分析

Pd 纳米盘的微观形貌如图 2 所示。除了少量的无规则细小晶粒外，基本上为三角形、菱形、四方形或六边形，平均粒径为 46 nm (对三角形、菱形和四方形统计其边长，对六边形统计其对角线长，以下同)，三角形和菱形的顶角分别为 60°和 120°。图 2 左上角的

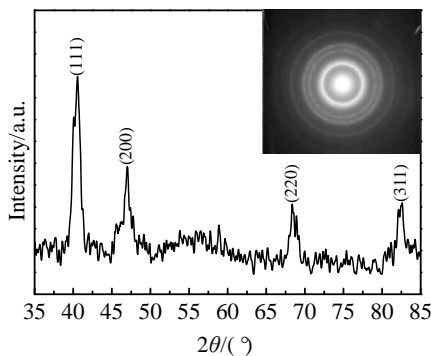


图 1 Pd 纳米盘的 XRD 图谱和 SAED 花样(插图)

Fig.1 XRD pattern for Pd nanoplates (inset: SAED pattern for palladium nanoplates)

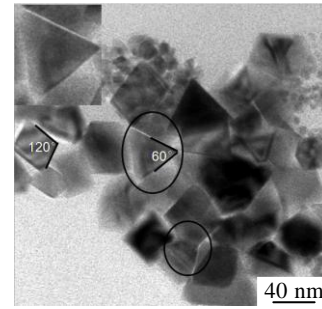


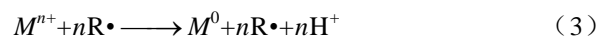
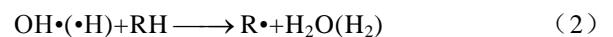
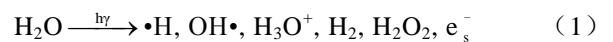
图 2 Pd 纳米盘的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of Pd nanoplates

插图是图中实线圆圈标注的纳米颗粒的高倍照片。三角形貌及棱角清晰可见。两个粒子交叠区域(见图中实线圆圈部分)的平行纹路为 Moiré 条纹。Sun<sup>[21]</sup>指出，此条纹是由于相邻的盘状结构相互堆叠，其晶格周期排列的取向有夹角而造成的，只有较薄的纳米盘堆叠时才能看到该条纹。

### 2.3 形成过程初探

光化学法是制备金属纳米粒子的一种重要方法，其途径有两种：(1) 通过光的照射产生还原剂，还原金属盐而形成金属纳米粒子；(2) 金属盐在光的照射下发生光解而形成金属纳米粒子。Au、Ag、Pt、Pd 等均可以通过这种方法制备。辐射金属溶液会产生溶剂化电子或者水产生的 H•和 OH•，这些物种会与溶液中其它分子作用产生新的活化物种从而还原金属盐，如公式(1~5)所示<sup>[22]</sup>：



式中，RH 为表面活化剂；M<sup>n+</sup>为金属离子。

但上述反应主要是考察紫外光等高能辐射光源的作用机理<sup>[23-28]</sup>，而对于可见光条件下纳米材料的合成还需要进一步探索研究。为了深入理解这种光热辅助合成纳米 Pd 的形成过程，对反应不同阶段的悬浮液进行了 UV-vis 和 pH 测试分析。取不同时间光热辐射样品，通过 UV-vis 光谱研究纳米 Pd 的生成过程，如图 3 所示。在 190~300 nm 区间范围内，PdCl<sub>2</sub> 和 CTAB 的乙醇水溶液均未见吸收峰，但当把 PdCl<sub>2</sub> 添加到 CTAB 的乙醇水溶液并未光照时，在 200 nm 附近存在强吸收峰(图 3 中谱线 3)，说明钯盐和 CTAB 相互作用，即可能是形成了 NR<sub>4</sub>X-Pd<sup>2+</sup>配合物，通过 Pd<sup>2+</sup>的 d-d 跃迁产生吸收峰<sup>[29]</sup>。随着辐射时间延长(图

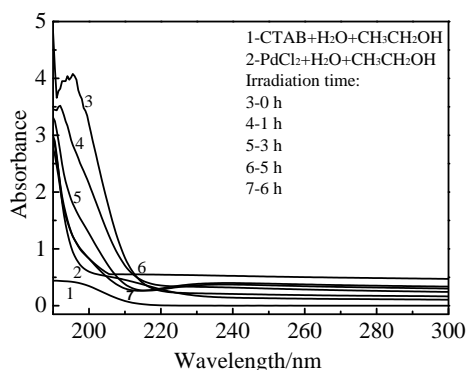


图 3 CTAB、PdCl<sub>2</sub> 以及不同时间的反应体系的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-vis spectra of CTAB, PdCl<sub>2</sub> and reaction solution with different irradiation time

3 中谱线 4、5、6、7), 吸收峰的强度逐渐降低, 基线明显上升, 显示出现等离子散射。表明随着反应时间的延长, Pd<sup>2+</sup> 的浓度逐渐降低, 同时纳米 Pd 粒子开始形成并逐渐增多。当反应至 5 h 时, 由于纳米 Pd 粒子的增多, 其等离子吸收增强, 基线进一步上升。但是, 当反应至 6 h 时, 基线略有下降, 表明纳米粒子开始团聚<sup>[30,31]</sup>。可见, 光照反应 5 h 时, Pd<sup>2+</sup> 的还原已基本完全, 且形成稳定的胶体。随着反应时间延长, 200 nm 处吸收峰发生蓝移现象。反应 5 h 时吸收谱线在 190~195 nm 范围内和 CTAB 吸收峰发生了重合, 说明 NR<sub>4</sub>X-Pd<sup>2+</sup> 被还原<sup>[32]</sup>, 且 CTAB 络合在粒子表面上, 起到稳定纳米 Pd 粒子的作用。通过目测观察, PdCl<sub>2</sub> 溶于乙醇水溶液的颜色为浅黄色, 随着光照辐射时间延长, 溶液由浅黄色渐变为褐色, 反应体系的 pH 值发生了明显变化, 由反应前的 6.72 减小至反应后的 3.23(图 4)。说明随着化学反应的进行, 体系酸度逐渐增强。这可能是由于在光照辅助, 乙醇为还原剂的条件下, 溶液中产生的自由基还原了 Pd<sup>2+</sup>, 在纳米 Pd 单质得到的同时, 也伴随 H<sup>+</sup> 的产生。

尽管这种光热辅助合成 Pd 纳米盘的准确机理仍在研究之中, 但其中 CTAB 的导向作用是毋庸置疑的。图 5 是 PdCl<sub>2</sub> 用量固定, 改变 PdCl<sub>2</sub> 和 CTAB 的摩尔比制备的纳米 Pd 的 TEM 像。当 CTAB 用量较少时, 除个别粒子生长成大粒径、多边规则形貌外, 多数为类球形细小颗粒, 粒径为 10 nm 左右(图 5a); 随着 CTAB 用量增加(图 5b), 除了少量无规则纳米粒子外, 基本上均为三角形或六边形规则形貌(如实线圆圈所示), 粒径分布集中, 平均尺寸为 34 nm。目前普遍认为<sup>[33]</sup>, 各向异性纳米粒子的产生是因为与金属晶粒表面原子配位的包覆剂对晶粒各族晶面的

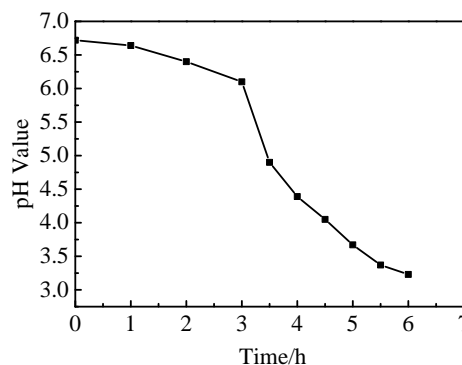


图 4 pH 值随时间的变化

Fig.4 pH value changes of the irradiated solutions obtained by different time

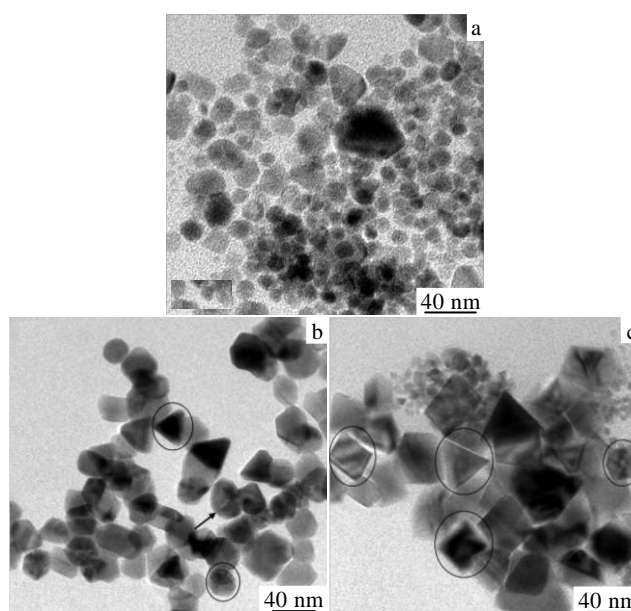


图 5 PdCl<sub>2</sub> 与 CTAB 不同摩尔比制备的 Pd 纳米粒子的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of palladium nanoparticles with different molar ratios of PdCl<sub>2</sub> to CTAB: (a) n(PdCl<sub>2</sub>):n(CTAB)=10:1, (b) n(PdCl<sub>2</sub>):n(CTAB)=1:21, and (c) n(PdCl<sub>2</sub>):n(CTAB)=1:80

选择性吸附程度有差异, 因此可以动态地控制生长速率, 从而生成不同形状的粒子。图 5b 中箭头所指的纳米晶粒表面呈现出中心放射状纹路, 这是由极薄的盘状结构局部弯折时产生内应力所造成<sup>[34,35]</sup>。进一步增大 CTAB 用量(图 5c), 粒子形貌呈多样化, 除三角形和六边形外, 还出现了四方形和菱形等规则形貌, 如图中实线圆圈所示, 尺寸有所增大, 平均 46 nm 左右。由此说明, 通过调节 PdCl<sub>2</sub> 和 CTAB 的配比, 可以获得不同尺寸和形貌的纳米粒子, 即 CTAB 在控制

产物形貌上具有导向功能。

### 2.4 乙醇在不同电极上的电化学行为

将 PdCl<sub>2</sub> 和 CTAB 摩尔比分别为 10:1、1:21 和 1:80 条件下制备的纳米 Pd 修饰 GCE 记为 Pd<sub>I</sub>/GCE、Pd<sub>II</sub>/GCE 和 Pd<sub>III</sub>/GCE。以 50 mV s<sup>-1</sup> 的扫描速率于 -1.2~0.8 V 的电位范围内考察了 3 种电极和裸 GCE 在 1 mol/L 的乙醇的 1 mol/L KOH 溶液中的电化学活性, 记录第 5 次扫描 CV 曲线(图 6)。将电极对乙醇氧化的起始氧化电势  $E_{onset}$ 、峰电流密度  $j_p$  和正、逆向扫描峰电流密度的比值  $j_f/j_b$  值列于表 1 中。从表 1 中看出, 3 个电极相比, 乙醇在 Pd<sub>III</sub>/GCE 的起始氧化电势更负, 峰电流值更大, 表明该条件下所获得的催化剂对乙醇氧化的催化活性更好。另外, 通过 CV 曲线看到, 在裸 GCE 上, 乙醇并不能够被氧化。采用此方法制备的纳米 Pd 修饰的电极电催化乙醇都可以观察到 2 个峰形很好的氧化峰, 其中在正向扫描过程中出现的氧化峰归因于从乙醇的吸附而带来的新鲜物质的氧化, 而回归过程中出现的氧化峰归因于正向扫描过程中未完全氧化的含碳物质的氧化去除<sup>[36,37]</sup>。因而, 在正向扫描过程中的峰电流密度( $j_f$ )和逆向扫描峰电流密度( $j_b$ )的比值  $j_f/j_b$  可以评估电极的抗中毒能力<sup>[38]</sup>。 $j_f/j_b$  的比值越低, 表明乙醇氧化成 CO<sub>2</sub> 的能力越差, 在电极上积累的含碳物质越多, 因而电极越容易中毒, 电极的抗中毒能力越差<sup>[38]</sup>。3 种摩尔比制备的纳米 Pd 修饰电极电催化乙醇,  $j_f/j_b$  的比值都大于 1, 其中 Pd<sub>III</sub>/GCE 的比值更大, 表明其电极不但催化活性较高, 且其抗中毒能力也较好。

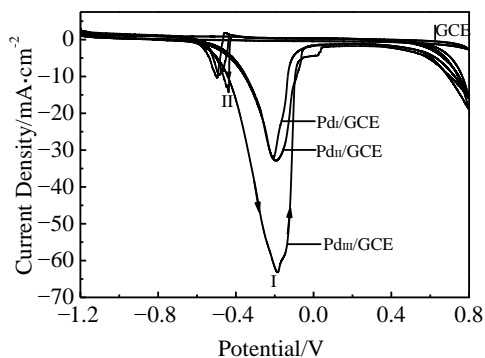


图 6 乙醇在不同电极上电催化氧化循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of ethanol at different electrodes

表 1 不同电极上循环伏安测试数据

Table 1 Data analysis of cyclic voltammetric curves for different electrodes

Electrode	$E_{onset}/V$	$j_p/mA\ cm^{-2}$	$j_f/j_b$
Pd <sub>I</sub> /GCE	-0.56	32.41	3.06
Pd <sub>II</sub> /GCE	-0.54	32.96	3.54
Pd <sub>III</sub> /GCE	-0.62	63.01	4.46

### 3 结 论

1) 采用可见光光热辅助法可以获得不同尺寸和形貌的 Pd 纳米盘材料。

2) 当  $n(\text{PdCl}_2):n(\text{CTAB})=1:80$ , 可见光辐照 6 h 时, 所获得的 Pd 纳米盘修饰电极对乙醇的电催化活性及其抗中毒能力较好。

### 参考文献 References

[1] Wang A L, Xu H, Feng J X *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2013, 135: 10 703

[2] Wei Jie(魏 杰), Wang Dongtian(王东田), Ling Min (凌 敏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 292

[3] Wang D Y, Chou H L, Lin Y C *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2012, 134: 10 011

[4] Ma X, Meng H, Cai M *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2012, 134: 1954

[5] Strmcnik D, Escudero-Escribano M, Kodama K *et al.* *Nat Chem*[J], 2010, 2: 880

[6] Yang Y, Buchwald S L. *J Am Chem Soc*[J], 2013, 135: 10 642

[7] Zhou P P, Wang H H, Yang J Z *et al.* *Ind Eng Chem Res*[J], 2012, 51:5743

[8] Saha D, Sen R, Maity T *et al.* *Langmuir*[J], 2013, 29: 3140

[9] Liu W, Herrmann K, Geiger D *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2012, 51: 5743

[10] Mazumder V, Chi M, Mankin M *et al.* *Nano Lett*[J], 2012, 12: 1102

[11] Wu H, Li H, Zhai Y *et al.* *Adv Mater*[J], 2012, 24:1594

[12] Yin S, Cai M, Wang C *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4: 558

[13] Huang X, Tang S, Mu X *et al.* *Nat Nanotechnol*[J], 2011, 6: 28

[14] Wang L, Nemoto Y, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133: 9674

[15] Yin A X, Min X, Zhang Y W *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133: 3816

[16] Hong J W, Kim D, Lee Y *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2011, 50: 8876

[17] Zhang B, Dai W, Ye X *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2006, 45: 2571

[18] Navaladian S, Viswanathan B, Viswanath R P *et al.* *Nano-scale Res Lett*[J], 2009, 4: 181

[19] Geetarani S, Faycal K, Laurence R *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2008, 112: 10 740

[20] Zhang B, Hou W, Ye X *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2007, 17:

486

- [21] Sun Y, Mayers B, Xia Y. *Nano Lett*[J], 2003, 3: 675
- [22] Chen Ying(陈 营). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xiamen: Xiamen University, 2006
- [23] Belapurkar A D, Kapoor S, Kulshrestha S K *et al. Mater Res Bull*[J], 2001, 36: 145
- [24] Ershov B G, Janatan E, Michaelis M *et al. J Phys Chem*[J], 1991, 95: 8996
- [25] Michaelis M, Henglein A. *J Phys Chem*[J], 1992, 96: 4719
- [26] Kim E, Song J H, Yang P D. *J Am Chem Soc*[J], 2002, 124: 14 316
- [27] Mandal M, Ghosh S K, Kundu S *et al. Langmuir*[J], 2002, 18: 7792
- [28] Zhou Z, Yu S H, Wang C Y *et al. Adv Mater*[J], 1999, 11: 850
- [29] Arul Dhas N, Gedanken A. *J Mater Chem*[J], 1998, 8: 445
- [30] He Wuqiang(何武强), He Baolin(何宝林), Chen Yixian(陈益贤) *et al. Journal of South-Central University for Nationalities*(中南民族大学学报)[J], 2004, 23: 12
- [31] Wang Fei(王 飞), Huang Tao(黄 涛), Liu Hanfan(刘汉范) *et al. Chemistry & Bioengineering*(化学与生物工程)[J], 2009, 26: 19
- [32] Zi Xuehong(瞿学红), Wang Rui(王 锐), Liu Licheng(刘立成) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2011, 32: 827
- [33] Sun Y, Xia Y. *Adv Mater*[J], 2002, 14: 833
- [34] Li C, Cai W, Cao B *et al. Adv Funct Mater*[J], 2006, 16: 83
- [35] Guo Bin(郭 斌), Shan Wenwen(单雯雯), Luo Jiangshan(罗江山) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2008, 66: 1435
- [36] Singh R N, Singh A, Anindita. *Carbon*[J], 2009, 47: 271
- [37] Liu J, Ye J, Xu C *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9 : 2334
- [38] Huang T, Jiang R, Zhang D *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 14: 101

## Photothermally Assisted Synthesis of Palladium Nanoplates and Their Electrocatalytic Property for Ethanol Oxidation

Wang Yanli, Tan Dexin, Zhang Hongyan, Yan Ying, Tao Yulun, Bian Ling, Chen Sen  
(Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Using palladium chloride ( $\text{PdCl}_2$ ) as the palladium precursor, ethanol as reducing agent and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a stabilizer and guiding agent, Pd nanoplates were synthesized via photothermally assisted solution approach with visible light from a commercial incandescent lamp as light source. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and UV-visible absorption spectroscopy. The effect of CTAB amount on the growth morphology and size of palladium nanomaterials was also investigated. The electrocatalytic properties of the nano-Pd modified glassy carbon electrode for ethanol oxidation were investigated by cyclic voltammetry. The results indicate that the morphology and size of the Pd nanoparticles can be controlled by adjusting the mole ratios of  $\text{PdCl}_2$  to CTAB. The polygonal Pd nanoplates with a narrowly distributed size of 46 nm are obtained when the mole ratio of  $\text{PdCl}_2$  to CTAB is 1:80 and the irradiation time is 6 h, which show the excellent electrocatalytic activity and anti-poisoning faculty for the ethanol oxidation.

**Key words:** palladium; nanoplates; photothermally assisted synthesis; ethanol; electrocatalysis

---

Corresponding author: Tan Dexin, Ph. D., Associate Professor, School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, P. R. China, Tel: 0086-554-6668485, E-mail: tdxin@163.com