

钯基纳米材料的可控制备及其催化乙醇氧化研究进展

黄嘉禄, 杨 虎, 李盛铭, 张月生, 李嘉诚, 曹子轩, 姚 勇, 袁小磊*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通
Email: *xlyuan@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月30日; 录用日期: 2021年8月13日; 发布日期: 2021年8月31日

摘 要

直接乙醇燃料电池(DEFCS)由于乙醇(C_2H_5OH)能量密度高、燃料来源广泛且价格便宜等优点, 已经成为未来新能源电动汽车和便携式电源等的最佳选择之一。铂(Pt)基纳米材料是DEFCS阳极催化反应中应用最广泛的催化剂之一, 但活性低、储量少等问题阻碍了其商业化应用。因此, 开发非Pt基电催化剂对于DEFCS的发展起着至关重要的作用。近年来, 钯(Pd)基纳米催化剂因具有与Pt相近的电子结构和晶体结构, 在乙醇氧化反应(EOR)中备受关注。本文主要介绍Pd基纳米材料液相可控制备的研究进展, 并基于材料的结构、形貌和组分探究其对催化乙醇氧化机制的影响。

关键词

直接乙醇燃料电池, Pd基催化剂, 合成方法, 乙醇氧化

Research Progress in Controllable Synthesis of Palladium-Based Nanomaterials and Their Catalytic Ethanol Oxidation

Jialu Huang, Hu Yang, Shengming Li, Yuesheng Zhang, Jiacheng Li, Zixuan Cao, Yong Yao, Xiaolei Yuan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *xlyuan@ntu.edu.cn

Received: Jul. 30th, 2021; accepted: Aug. 13th, 2021; published: Aug. 31st, 2021

*通讯作者。

文章引用: 黄嘉禄, 杨虎, 李盛铭, 张月生, 李嘉诚, 曹子轩, 姚勇, 袁小磊. 钯基纳米材料的可控制备及其催化乙醇氧化研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 168-180. DOI: 10.12677/japc.2021.103016

Abstract

Direct ethanol fuel cell (DEFCs) has been considered as one of the most promising energy conversion devices for new energy electric vehicles and portable power sources. This is because ethanol (C_2H_5OH) possesses many advantages as a fuel, including high energy density, wide fuel sources and low price. Platinum (Pt)-based nanomaterials are one of the most widely used catalysts in anodic catalytic reaction, but its low activity and reserves have hindered their commercial application. Therefore, it is critical approach to design and prepare non-Pt based electrocatalysts for the development of DEFCs. In recent years, palladium (Pd)-based electrocatalysts have attracted more attention in ethanol oxidation reaction (EOR) because of its similar electronic and crystal structure with Pt. This review mainly focuses on the research progress of liquid phase controllable preparations of Pd-based nanomaterials, and the influence on the catalytic oxidation mechanism of ethanol was also investigated based on the structure, morphology and composition of the materials.

Keywords

Direct Ethanol Fuel Cells, Pd-Based Catalysts, Synthesis Methods, Ethanol Oxidation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着国民经济的快速发展, 能源消耗日益加剧、环境污染问题日趋严重。如何开发清洁可再生能源以及发展高效的能源转换装置成为当今科学发展的重大挑战。在高效的能源转换装置中, 燃料电池(DEFCs)是将乙醇的化学能直接转换成电能的能量转化装置。在众多燃料电池中, 直接乙醇燃料电池由于乙醇具有能量密度高、毒性低、可再生、成本低等优势, 成为未来新能源电动汽车的主要动力源之一[1]-[6]。目前, 铂(Pt)由于其优异的物理化学特性, 使得其成为最佳的燃料电池阳极电催化剂之一。然而, Pt的全球储量稀少使得催化剂成本大幅提升, 因而限制了Pt在直接乙醇燃料电池中的商业化发展[7][8][9][10]。此外, Pt和一氧化碳(CO)之间存在着较强的结合力, 极易受到CO的吸附而占据其催化位点, 从而导致电催化剂失活。近年来, 钯(Pd)由于与Pt具有类似的晶型结构, 原子半径以及稳定的物理化学特性, 使得它在乙醇氧化(EOR)领域备受关注[11]。

对于Pd基纳米催化剂而言, 尽管之前的研究报道该类材料在催化EOR的活性和稳定性上取得较大进展, 仍然有两个主要因素限制了它们的实际应用: 1) 相对低的EOR活性和较差的稳定性; 2) 由于EOR中间体CO易吸附在其表面, 从而占据Pd表面的活性位点, 导致催化剂表面毒化, 使得Pd催化剂失去催化活性。为了提高EOR活性, 一方面可以增加Pd催化剂的活性位点数量或者其活性表面积, 有效地增加乙醇氧化反应速率。另一方面, 通过合金化Pd来提高EOR活性, 即将Pd与其他金属相结合, 通过改善Pd的电子结构, 优化反应物和中间体与其表面活性位点的结合强度, 从而提高Pd催化EOR的活性。除此之外, 一种较有效的方法是将Pd纳米材料与另一种有助于有效去除CO或者其他有毒中间体的材料混合。在这些复合材料的体系中, Pd与其他金属氧化物或者氢氧化物的协同作用会削弱乙醇氧化产生的中毒物种对其表面活性位点的结合强度, 进而改善Pd催化EOR活性和稳定性。本文基于材料的结构、形貌和组分

等方面,介绍了 Pd 基纳米材料可控制备及其催化乙醇氧化的研究进展,并对其未来的研究方向进行展望。

2. 碳载 Pd 基纳米材料

为了支撑催化材料,同时提高贵金属 Pd 的利用率和电催化性能,需要引入支撑载体。碳材料由于其导电性好,拥有较好的稳定性和较高的比表面积,成为目前应用最广泛的催化剂载体之一[12]。但是传统的碳载体表面含有大量缺陷和不饱和键,在 EOR 过程中容易被氧化,从而导致其负载在上面的贵金属纳米粒子容易团聚迁移,进而降低催化剂的催化性能。为了解决这一问题,研究人员制备了具有新型纳米结构的高度石墨化碳,包括碳纳米管(CNTs),纳米碳纤维(CNFs)和碳纳米卷(CNCs)等[13] [14] [15]。通过提高碳载体的石墨化程度,增强 Pd 纳米材料与 C 之间的相互作用力,从而提高催化剂的催化活性和稳定性[16]。

例如,Zhang 等研究者利用氧化镁作为模板,制备出了空心石墨碳纳米笼(CN)。以空心石墨碳纳米笼作为载体,将 Pd 纳米颗粒负载其上,形成了具有空心框架结构碳基载体的 Pd 基复合材料(见图 1) [17]。电化学测试实验结果表明,由于介孔中空结构的较大比表面积, Pd NPs 的均匀分散性以及其本身优异的导电性等特点,制备出来的碳基载体 Pd 复合材料(Pd/CN)与 Pd/RGO 以及 Pd/C 催化剂相比, Pd/CN 催化剂在碱性溶液中对 EOR 的电流密度可达 $2411.5 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,表现出较高的电催化活性。除此之外,为了进一步提高催化剂的催化活性和稳定性,研究人员通过掺杂氮(N)、硼(B)等元素[18] [19],以及二氧化钛、二氧化硅等[20] [21]化合物修饰碳载体,改变碳的表面电子状态。典型的碳载体是改性将富电子的氮原子与材料结合,可以促进 π 结合能力,进而提高催化活性[22]。

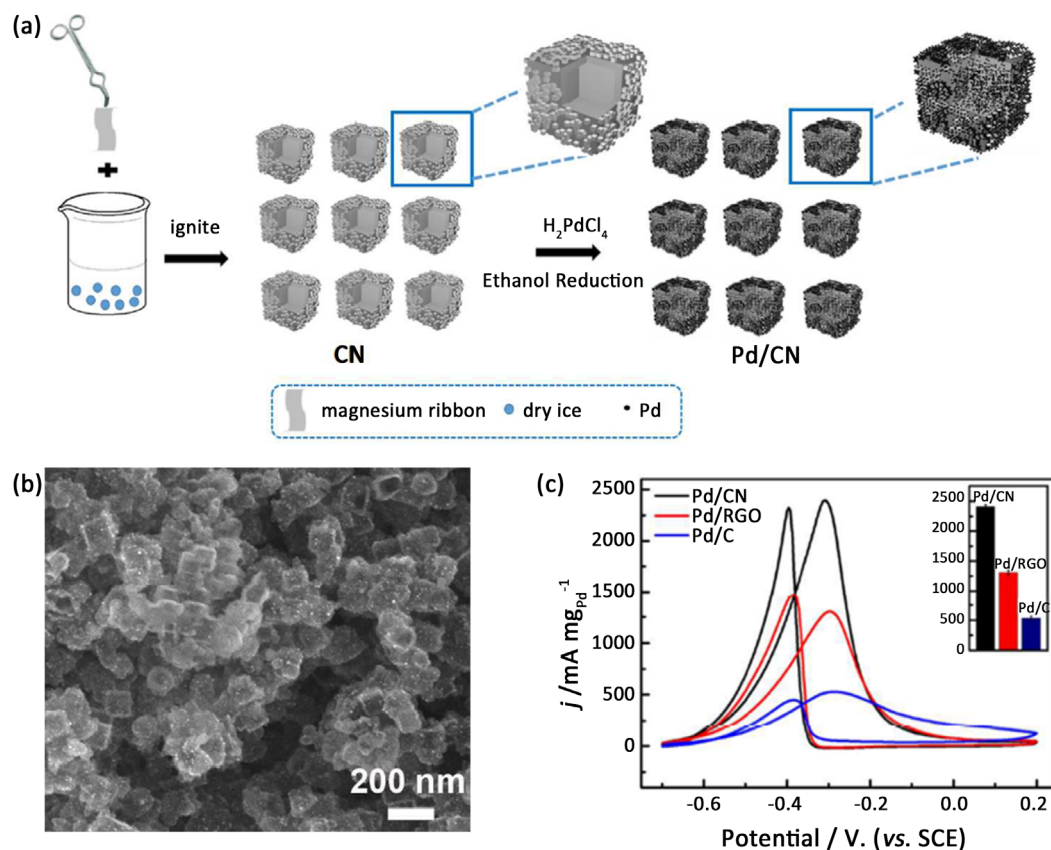


Figure 1. (a) Schematic illustration of synthesis for Pd/CN; (b) SEM image of Pd/CN; (c) CV curves of Pd/CN, Pd/RGO and Pd/C in 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [17]

图 1. Pd/CN 的(a)合成示意图和(b)扫描电镜图; (c) Pd/CN, Pd/RGO 和 Pd/C 在 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的循环伏安曲线图[17]

在掺杂其他元素或者化合物修饰碳载体方面, Yao 等人采用喷雾干燥法制备了一种新型的氧化石墨烯(GO)包覆咪唑基沸石骨架-8 (ZIF-8)微球, 并将其煅烧得到空心氮掺杂石墨烯微球(ZGC) (见图 2) [23]。ZGC 可作为 Pd 纳米颗粒的支撑材料, 用于乙醇氧化反应(EOR)。与其他材料相比, 这种新型 ZGC 前驱体具有一些优势: 1) 三维中空结构中含有高度有序的纳米孔结构, 氮掺杂结构为载体催化剂提供了更多的活性位点, 为催化反应提供了更多的空间; 2) 独特的三维结构可以避免催化剂的聚集和失活; 3) 石墨烯和纳米碳的纳米结构转化为微球结构提供了易于操作的过程。优化后的 ZGC 具有较高的有序分级孔结构, 且 Pd/ZGC 电催化剂的电催化活性($2490 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$)高于 Pd/ZIF ($1494 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$)、Pd/rGO ($1232 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$) 和 Pd/C ($467 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$)。基于以上分析, Pd/ZGC 具有优异的电催化性能可归因于其独特的结构, 在直接乙醇燃料电池(DFECs)中具有广阔的应用前景。

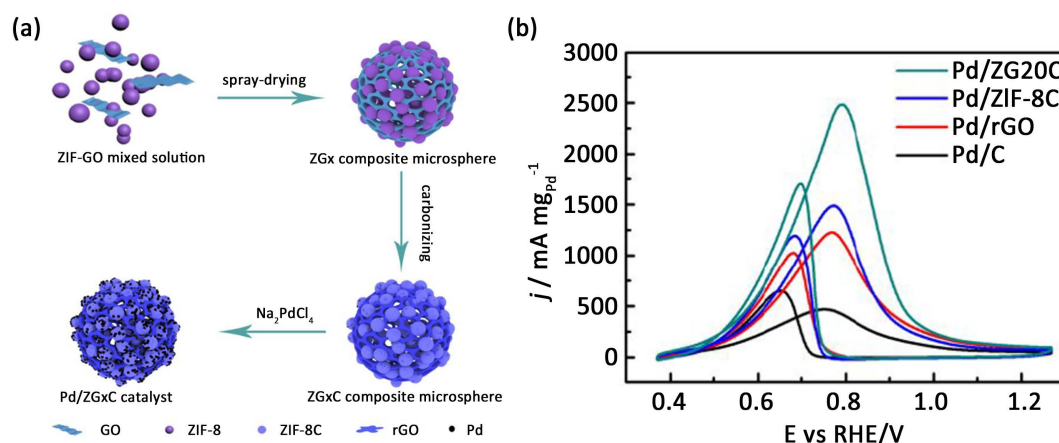


Figure 2. (a) Schematic illustration of synthesis for Pd/ZGC; (b) CV curves of Pd/ZGC, Pd/ZIF, Pd/rGO and Pd/C in 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [23]

图 2. (a) Pd/ZGC 的合成示意图; (b) Pd/ZGC, Pd/ZIF, Pd/rGO 和 Pd/C 在 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的循环伏安曲线图[23]

3. Pd 基合金纳米材料

采用其他金属元素合金化 Pd 纳米材料, 可以得到催化效果优异的 Pd 基合金纳米材料。为了进一步提高 Pd 基催化剂的催化活性和稳定性, 研究人员使用其他金属, 例如 Ru [24]、Sn [25]、Ag [26]、Au [27]、Co [28]等合成多组分 Pd 基双金属或三金属催化剂。

3.1. 二元合金

在最初探索 Pd 基合金催化纳米材料时, 研究人员是在 Pt 基催化剂的基础上, 加入 Pd 从而形成 PtPd 双金属合金催化剂。Pd 元素的加入不仅可以降低 Pt 的负载量, 还可以加速乙醇氧化过程并改善 CO 对于 Pt 的毒化作用。Ren 等学者利用两步还原法, 在还原氧化石墨烯(RGO)上制备出 PtPd 合金纳米颗粒[29]。实验研究表明, 所合成的 PtPd/RGO 催化剂与单金属 Pt 或 Pd 催化剂相比, 对乙醇氧化反应具有更高的催化活性和稳定性。

随着研究的不断深入, 越来越多的金属元素被证明可以与 Pd 合金化并形成 Pd 基双金属纳米材料, 在 EOR 过程中表现出提高的催化活性。Wang 等以碳纤维(CFC)为模板, 在其上制备出形貌均一的 PdCo 纳米管阵列(NTA), 形成结构稳定的柔性电催化剂(PdCo NTAs/CFC) (见图 3) [30]。研究表明, 与 Pd NTAs/CFC 和商业 Pd/C 催化剂相比, PdCo NTAs/CFC 表现优异的电催化活性和稳定性。更重要的是, PdCo NTAs/CFC 具有出色的柔韧性, 在不同的变形状态(例如正常、弯曲和扭曲状态)下, 其 EOR 活性几乎保持不变。

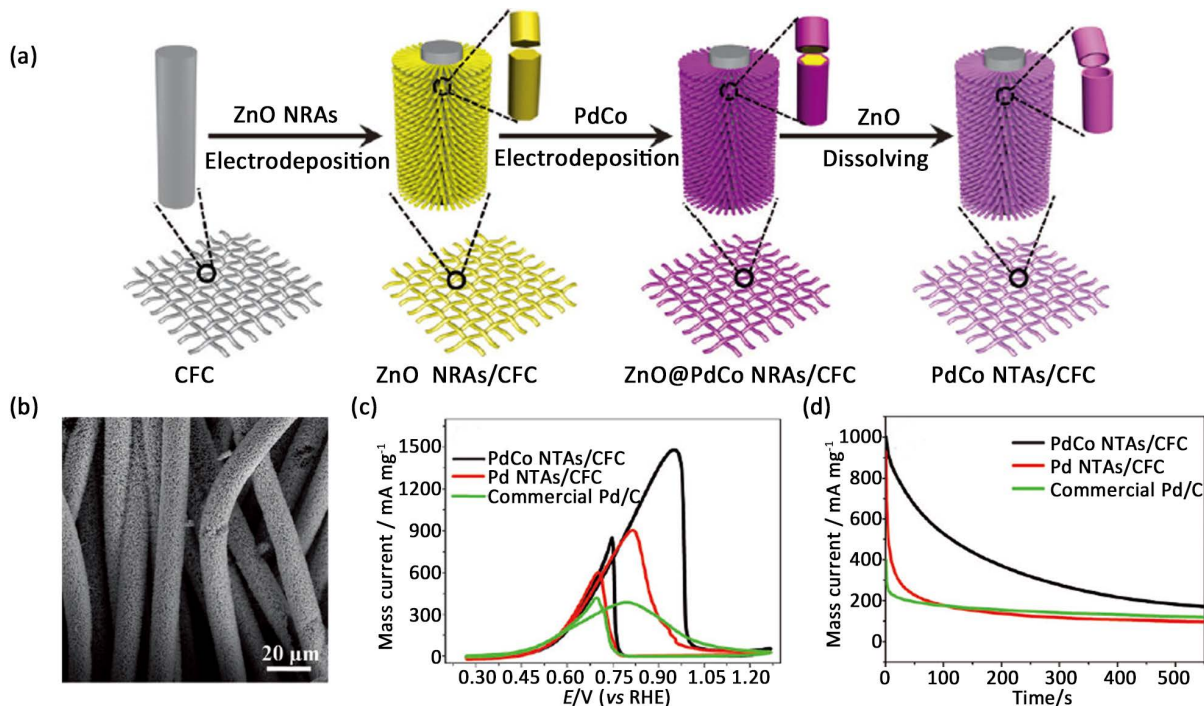


Figure 3. (a) Schematic illustration of synthesis for PdCo NTAs/CFC; (b) SEM image of PdCo NTAs/CFC; (c) CV curves and (d) CA curves of PdCo NTAs/CFC, Pd NTAs/CFC and Pd/C in 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH [30]

图 3. PdCo NTAs/CFC 的(a)合成示意图和(b)扫描电镜图; PdCo NTAs/CFC, Pd NTAs/CFC 和 Pd/C 在 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH 中的(c)循环伏安曲线图和(d)计时电流曲线图[30]

在合成 Pd 基双金属催化剂基础上, 研究人员可以制备出特定结构的纳米材料, 如三维贵金属网络(NWs)、纳米花、纳米针、纳米枝晶或核壳层等[31] [32] [33]。并且经过系统地研究发现, Pd 基双金属催化剂的形貌与结构对 EOR 性能有显著的影响。在这些晶型结构中, 三维贵金属网络结构由于其高比表面积、低密度等优异特性, 受到研究者的广泛关注。Fu 等学者采用一锅法合成了三维 Pd-Ag 金属网络结构(3D Pd-Ag BANWs) [34]。如图 4 所示, 通过扫描电镜研究发现 3D Pd-Ag BANWs 具有泡沫多孔状。进一步的透射电镜表征表明, Pd-Ag BANWs 网络结构是由融合的纳米粒子粘连组成。通过性能测试可以发现, 3D Pd-Ag BANWs 在碱性溶液中表现出比商业 Pd/C 催化剂更好的电催化活性和稳定性。这可能是由于三维的网络结构在催化的过程中可以使得催化剂维持其特定的形貌, 同时 Ag 的加入可以有效的调节 Pd 的电子结构, 进而改善 Pd 的催化性能。

3.2. 三元及多元合金

三元或者多元合金催化剂不仅能提高 Pd 基催化剂催化活性, 而且在多元合金状态下, 利用多元素的对 Pd 的协同调节作用, 能进一步增强催化剂的抗毒化性和稳定性。基于此, 很多研究者致力于探究三元甚至多元合金的催化剂对 EOR 性能影响。例如, Zhao 等研究者通过一锅法制备了直径为 4.0 nm 的三元钯铜钴(PdCuCo)合金纳米线(见图 5) [35]。研究表明, 三元钯铜钴合金纳米线提高了乙醇在碱性介质中电氧化的质量活性(MA)。Pd₃₁Cu₆₁Co₈ NWs 的质量活性(7.45 A·mg⁻¹)分别是商业 Pd 黑和 Pd/C 的 8.5 倍和 12.4 倍。并且通过原位傅里叶变换红外光谱和结构表征的结果阐明了 Pd₃₁Cu₆₁Co₈ NWs 提高稳定性的反应机理和活性增强。PdCuCo 三元催化剂的作用机制在于其表面电子效应和表面缺陷位点的存在。与此同时, 表面 Cu 和 Co 的共存是另一个关键因素, 这些 Cu 和 Co 具有很高的活化水产生活性氧的能力。

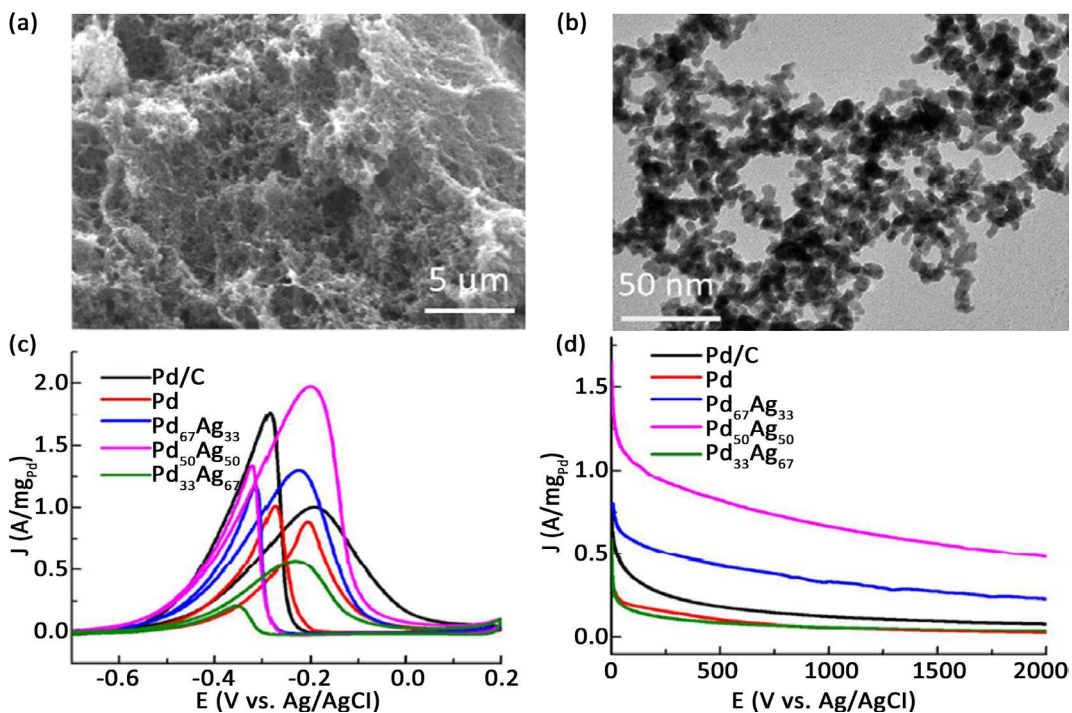


Figure 4. (a) SEM image and (b) TEM image of 3D Pd-Ag BANWs; (c) CV curves and (d) CA curves of Pd NWs, Pd₆₇Ag₃₃, Pd₅₀Ag₅₀, Pd₃₃Ag₆₇ BANWs and Pd/C in 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH [34]

图 4. 3D Pd-Ag BANWs 的扫描电镜图和(b)透射电镜图; Pd NWs, Pd₆₇Ag₃₃, Pd₅₀Ag₅₀, Pd₃₃Ag₆₇ BANWs 和 Pd/C 在(c)1 M KOH + 1 M C₂H₅OH 中的循环伏安曲线图和(d)计时电流曲线图[34]

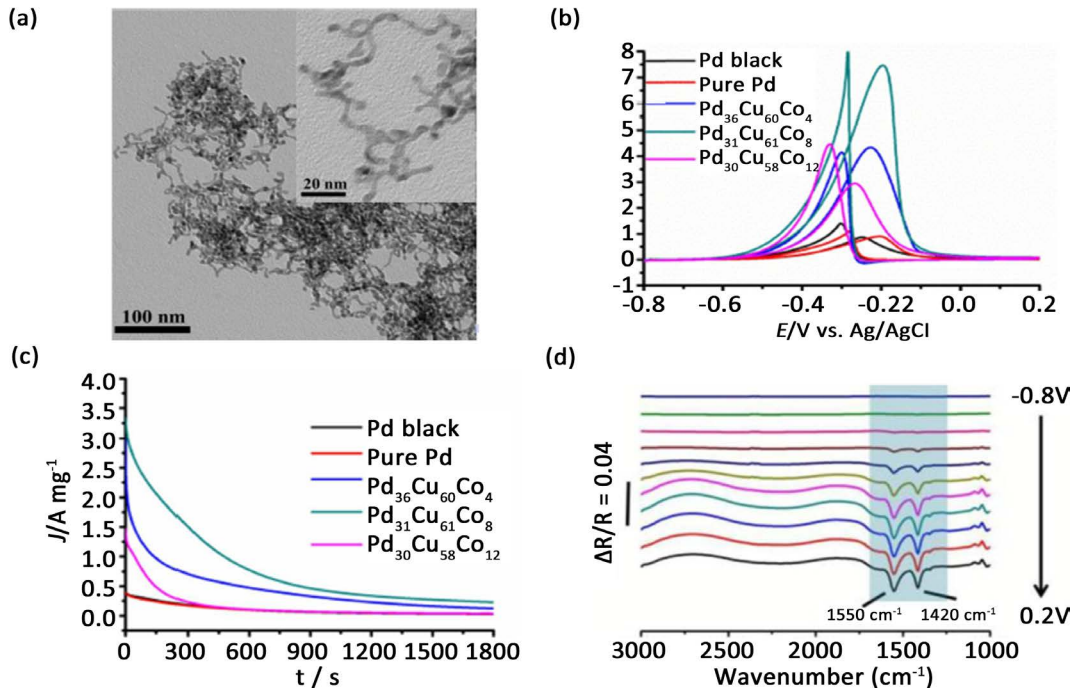


Figure 5. (a) TEM image of Pd₃₁Cu₆₁Co₈ NWs; (b) CV curves and (c) CA curves of PdCuCo NWs, Pd nanoparticles and Pd black in 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH; (d) *In situ* FTIR spectra of Pd₃₁Cu₆₁Co₈ NWs for EOR in 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₅OH [35]

图 5. (a) Pd₃₁Cu₆₁Co₈ NWs 的透射电镜图; PdCuCo NWs 和 Pd 纳米粒子和 Pd black 在 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH 中的(b)循环伏安曲线图和(c)计时电流曲线图; (d) Pd₃₁Cu₆₁Co₈ NWs 的原位红外光谱图[35]

此外, Lv 等开发了一种简便的溶液相方法, 以双十八烷基二甲基氯化铵(DODAC)为模板, 以乙醇/ H_2O 为混合溶剂, 合成了具有连续介孔骨架和圆柱形开放介孔的三金属 PdAgCu 介孔团簇(MNSs) (见图 6) [36]。所合成的 PdAgCu MNSs 不仅可以精确地调控尺寸(从 21 到 104 nm), 而且还可以调控元素比和组成(PdAgCu, PdAgPt, PdAgFe, PdPtCu 和 PdCuRu)。因此, 该体系为研究电催化中三金属介孔团簇的尺寸效应提供了一种简单的方法。实验结果表明, 平均直径为 36 nm 的 PdAgCu MNSs 在乙醇氧化反应中表现出最高的催化活性(4.64 A mg^{-1}), 质量活性是其他尺寸的 1.1~1.7 倍, 是商业 Pd/C 的 5.9 倍。通过动力学研究发现, PdAgCu MNSs 的电催化性能取决于其内部电子转移和传质过程的优化和平衡。此研究提出的多金属 MNS 纳米催化剂的尺寸效应可以为合理设计具有广泛应用价值的纳米催化剂提供一种通用的合成方法。

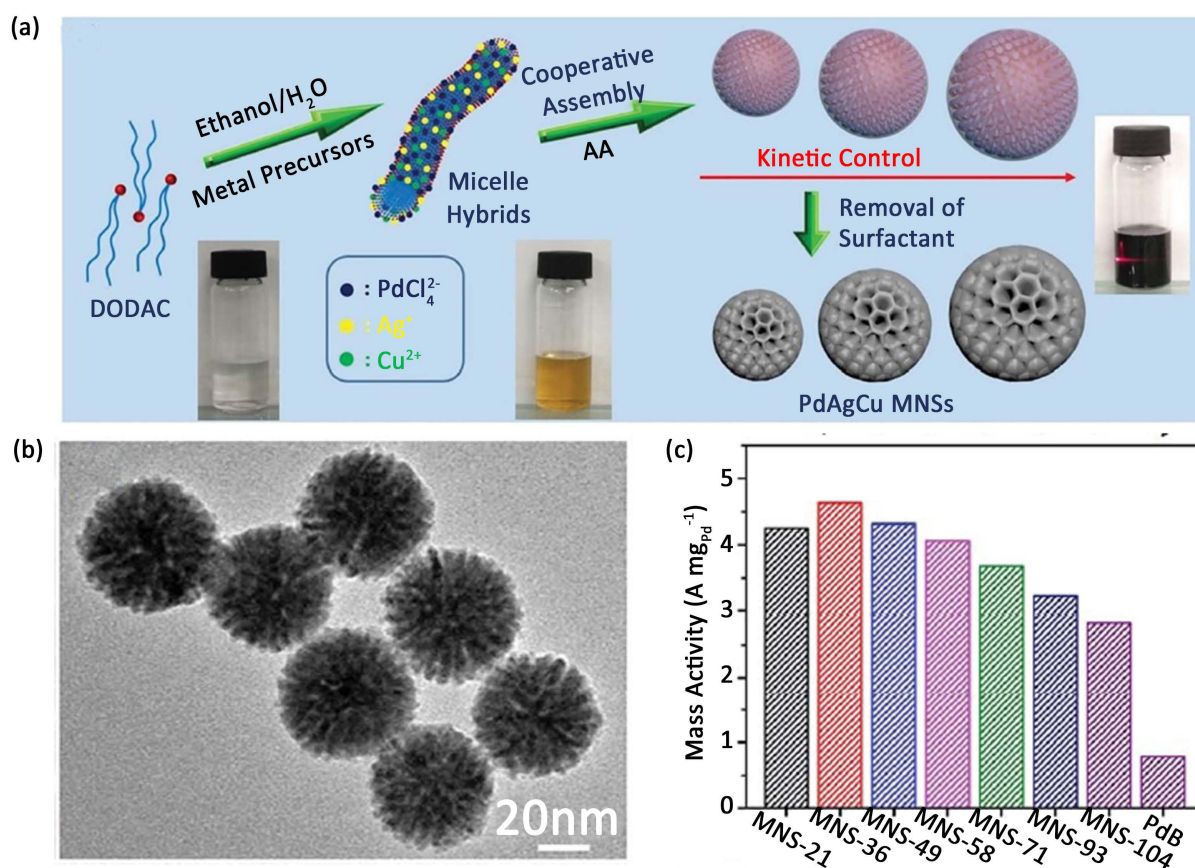


Figure 6. (a) Schematic illustration of synthesis for PdAgCu MNS; (b) TEM image of PdAgCu MNS; (c) Mass activities of PdAgCu MNSs with different sizes and commercial PdB in 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [36]

图 6. PdAgCu MNS 的(a)合成示意图和(b)透射电镜图; (c)不同尺寸的 PdAgCu MNS 和商业 PdB 在 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的质量活性图[36]

三元或者多元合金催化剂虽然在乙醇氧化性能上要优于二元合金催化剂, 但是通过多金属协同作用优化其催化性能, 将大大增加合成方法, 表征和涉及的机制的复杂性。由此可见, 三元或者多元合金催化剂的设计合成还有待进一步的研究。

4. Pd-金属氧化物复合纳米材料

很多研究证明金属氧化物与 Pd 的协同作用能够有效提高 Pd 基催化剂在乙醇氧化中的催化性能。例如, Shu 等研究者以 Cu_2O 介孔球为模板, 在三嵌段共聚物 Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) 的作用下,

采用电化学置换反应制备出一种荔枝壳类纳米结构 CuO/Pd 催化剂(HLN CuO/Pd) [37]。采用扫描电镜对最佳比例 HLN CuO/Pd 催化剂的形貌与结构进行表征, 得到尺寸均一的荔枝壳类纳米结构。HLN CuO/Pd 催化剂对碱性介质中的乙醇氧化具有较高的催化活性, 其催化质量活性分别为商业 Pd/C 和 Pd black 的 5.9 倍与 10.8 倍。与此同时, HLN CuO/Pd 催化剂对 CO 具有优异的抗毒化作用(见图 7)。综上所述, HLN CuO/Pd 催化剂具有显著的电化学催化性能, 原因是其独特的荔枝状开放式纳米结构以及 Pd 与 CuO 载体之间的相互作用, 可以有效保持催化剂的结构与形貌, 并优化 Pd 表面电子结构, 进而改善其催化 EOR 性能。

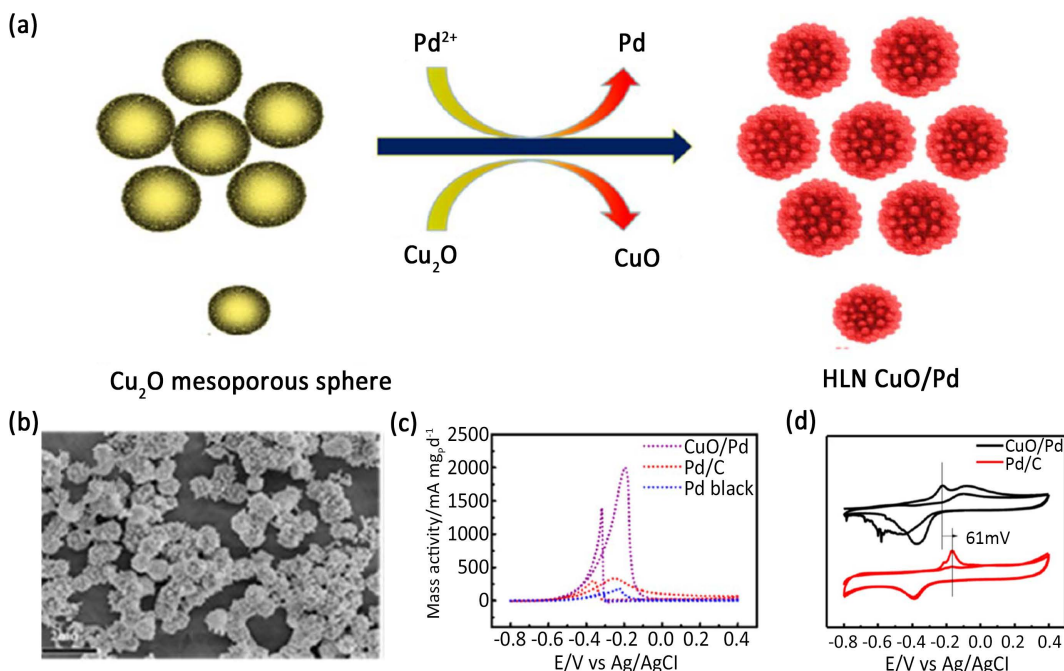


Figure 7. (a) Schematic illustration of synthesis for HLN CuO/Pd; (b) SEM image of HLN CuO/Pd; (c) CV curves of HLN CuO/Pd, Pd/C and Pd black in 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH; (d) CO stripping measurements on HLN CuO/Pd and Pd/C catalysts recorded in 1 M NaOH solution [37]

图 7. HLN CuO/Pd 的(a)合成示意图和(b)扫描电镜图; (c) HLN CuO/Pd, Pd/C 和 Pd black 在 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH 中的循环伏安曲线图; (d) HLN CuO/Pd 和 Pd/C 在 1 M NaOH 中的 CO 剥离实验[37]

先前的研究已经表明氧化物能与 Pd 基纳米颗粒结合生成非均相纳米结构, 能有效提高催化剂的活性和稳定性。在此基础上, 一些研究者开发出一种将氧化物或者化合物修饰在金属表面的“逆”非均相纳米结构催化剂。He [38]等制备了一系列的金属氧化物/钯纳米结构, 并用于碱性溶液中氧释放反应(OER)研究。通过实验证明, 位于金属氧化物-Pd 界面上的高价 Pd^{δ+}产生了更多的 d 带空位, 从而改善了表面含氧物种的吸附并最终增强了 OER 性能。

在此基础上, Chen 等人进行了进一步研究[39]。他们通过水热法合成了非晶 CuO_x 纳米层包覆 Pd 纳米线(Pd NW) (Pd NW @ cCuO_x)的“反向”异质结构。然后, 采用等离子体处理方法, 将表面的非晶 CuO_x 层转变为晶体 CuO_x, 从而得到晶态 CuO_x 催化剂包覆 Pd 纳米线(Pd NW @ cCuO_x) (见图 8)。通过电化学实验进行测试, 可以发现具有 Pd-cCuO_x 界面的催化剂比具有 Pd-aCuO_x 界面或原始 Pd 表面的催化剂在乙醇氧化中具有更高的活性和稳定性。并且在反应过程中, Pd-cCuO_x 界面的 Pd^{δ+}会转变为 Pd₅O₄。因此, Pd NW@cCuO_x 催化剂展现出较好的抗毒性。综上所述, 这种特殊的“逆”非均相纳米结构在乙醇氧化方面具有较好的研究前景。

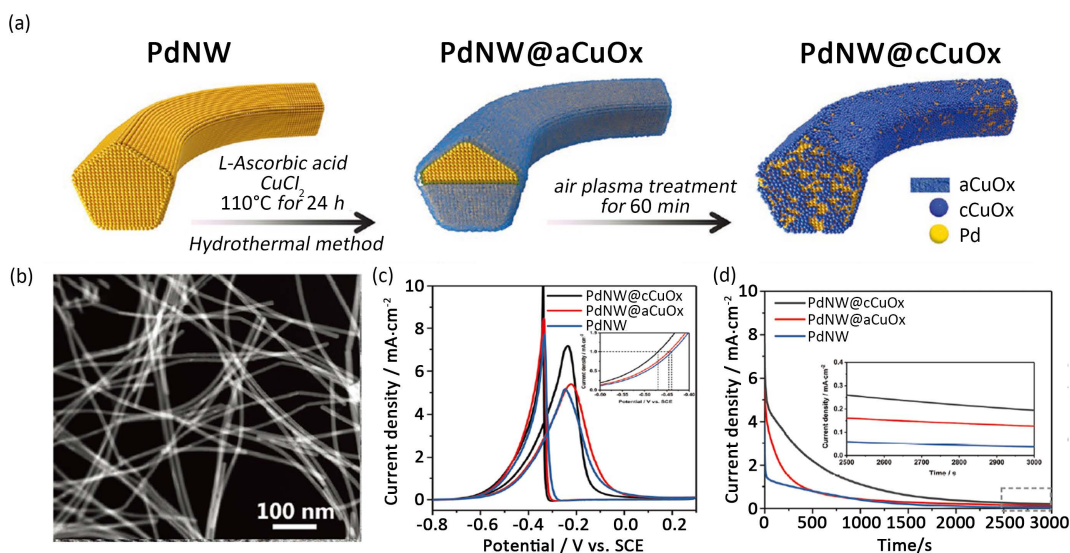


Figure 8. (a) Schematic illustration of synthesis for PdNW@CuO_x heterostructures with different Pd-O-Cu interfaces; (b) TEM image of PdNW@cCuO_x; (c) CV curves and (d) CA curves of PdNW@cCuO_x, PdNW@aCuO_x and PdNW in 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH [39]

图 8. (a) 具有不同 Pd-O-Cu 界面的 PdNW@CuO_x 异质结构的合成示意图; (b) PdNW@cCuO_x 的透射电镜图; PdNW@cCuO_x, PdNW@aCuO_x 和 PdNW 在 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH 中的 (c) 循环伏安曲线图和 (d) 计时电流曲线图 [39]

5. Pd-金属氢氧化物复合纳米材料

目前,主要通过两种方法来提高贵金属催化剂的电催化性能。一种是上述提到 Pd 与过渡金属合金化,以调节催化剂表面与反应物或反应中间体之间的相互作用。另一种则是构建由 Pd 和氧化物或氢氧化物组成的复合材料[40]。特别是非晶态氢氧化物,其中在 EOR 过程中可以提供吸附态羟基(OH_{ad}),有利于进一步氧化除去吸附在 Pd 活性位点上的吸附态中间产物(例如 CO 等)。

在众多氢氧化物中,非晶态的氢氧化镍(Ni(OH)₂)在碱性介质中能够促进水解离并形成 OH_{ad},氧化去除临近 Pd 活性位点上吸附的 CO 等中间产物,进而可以提高 Pd 的抗毒化特性。因此,Pd 与非晶态氢氧化物间协同作用研究受到广泛关注。例如,Li 等人通过结合葡萄糖辅助的水热方法和电沉积方法,合成了一种用于 EOR 的自支撑复合电催化剂[41]。该复合催化剂由在镍泡沫上生长的 Ni(OH)₂ 纳米片,葡萄糖水热碳化产生的非晶态碳和沉积的 Pd 纳米颗粒组成。通过研究发现,Ni(OH)₂ 的存在提供了大量吸附态羟基(OH_{ad})组分,可促进 Pd 位点上碳质物种的氧化去除,提高 EOR 稳定性。电化学实验结果表明,所制备的 Pd/Ni(OH)₂@C/NF 复合催化剂在碱性溶液中表现出较高的活性和良好的稳定性。

此外,Huang 等研究者通过两步法制备了由纳米级 Pd 颗粒、非晶态的 Ni(OH)₂ 纳米薄片以及石墨烯载体组成的复合电催化剂(Pd/Ni(OH)₂/rGO_x) [42]。该复合电催化剂在催化乙醇氧化过程中具有 > 1500 mA·mg⁻¹ 的高质量比峰值电流。并且 Pd/Ni(OH)₂/rGO_x 复合催化剂表现出良好的稳定性。更重要的是,通过 CO 剥离实验研究发现,由于非晶态 Ni(OH)₂ 表面存在大量的晶型缺陷,有利于促进水分解产生 OH_{ad},可以持续氧化去除 Pd 活性位点上吸附的中间产物,进而增强了 Pd 催化剂的抗毒化性(见图 9)。

由于 Pd 与氢氧化物之间的协同作用,Pd 基复合催化剂在 EOR 过程中表现出的较好催化活性与稳定性。然而该系列 Pd 基复合材料主要是通过物理混合或者沉积的方式组合在一起,使得其中的 Pd 纳米材料在 EOR 过程中容易发生团聚,影响催化剂的活性和长期的稳定性。因此,如何开发出一种采用稳健的

化学方式将 Pd 纳米颗粒与载体材料强耦合在一起成为该领域的一大挑战。为了得到强耦合结构的 Pd 基复合材料, Yuan 等学者成功合成了强耦合结构的链状 PdBi-Bi(OH)₃ 复合材料(见图 10) [43]。在该复合材料中, 由于 Pd 电子结构的调节和 Bi 的掺入带来大量缺陷以及 Bi(OH)₃ 的表面修饰, PdBi-Bi(OH)₃ 纳米链表现出为 5.30 A·mg⁻¹ 质量活性。更重要的是, Bi(OH)₃ 的表面修饰通过 Langmuir-Hinshelwood 机制大大促进了有毒中间体(尤其是 CO)的氧化去除。除此之外, 由于强耦合界面结构的特性, PdBi-Bi(OH)₃ 复合材料表现出优异的 EOR 稳定性。通过 20 万秒稳定性测试后, EOR 活性没有明显损失。该研究强调了非贵金属氢氧化物与 Pd 之间强耦合结构的构建对提高 EOR 活性和稳定性的重要性, 同时也为 DEFCs 的商业应用提供了良好的思路。

6. 结论与展望

DEFCs 是一种高效的新能源转换装置, 其阳极乙醇具有能量密度高、毒性低、可再生、低成本等优势, 是实现低污染, 环境友好型可持续发展的潜在能源燃料。高效且稳定的电催化效率是直接乙醇燃料电池大规模商业化应用的必要条件, 这需要开发出性能优越的电催化剂。Pd 基纳米材料作为直接乙醇燃料电池非常重要的组成部分, 长期以来受到研究者的广泛关注。了解 Pd 基纳米材料的研究进展, 包括 Pd 基纳米材料的合成方法, 形貌与结构对催化性能影响等, 并深入探究相应的电催化性质, 对于探索寻找高活性和高稳定性 Pd 基催化剂具有重要的意义。与此同时, 对于开发简便且成本低廉的生产工艺起到了重要作用。目前, DEFCs 的电催化剂的研究和开发上虽然有了很大的进步, 但是现有的 Pd 基催化剂

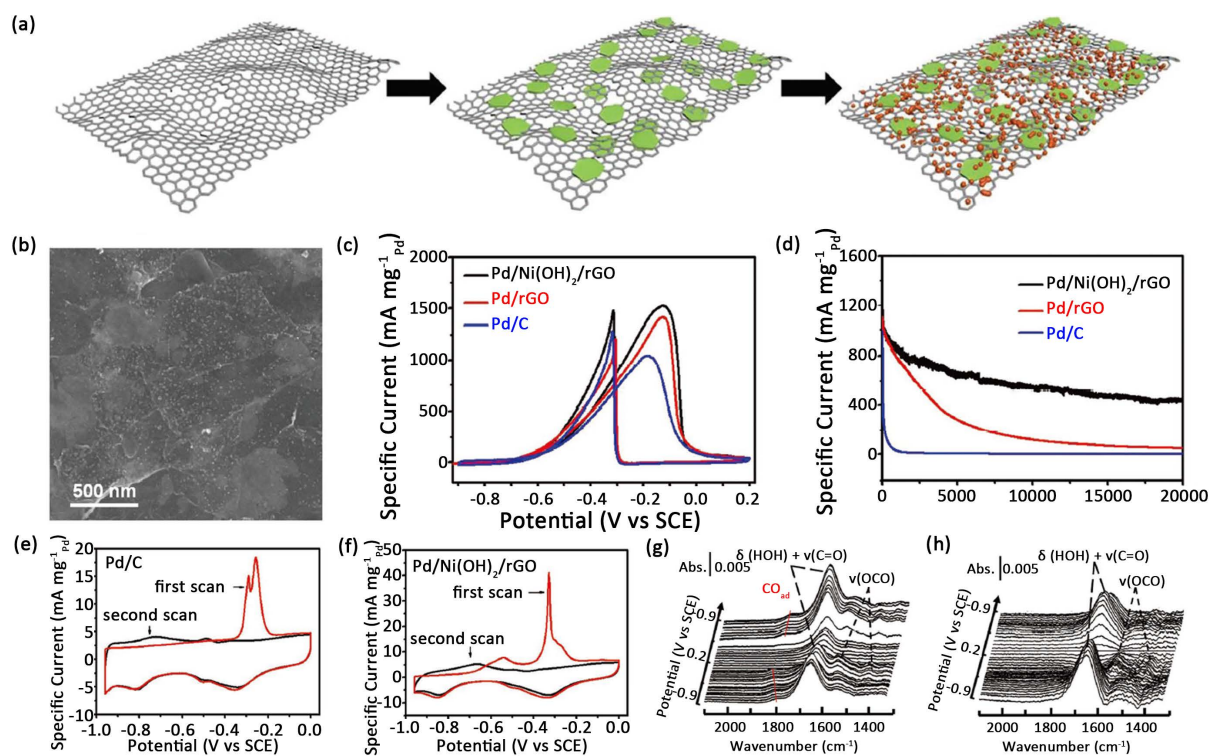


Figure 9. (a) Schematic illustration of synthesis for Pd/Ni(OH)₂/rGO_x; (b) SEM image of Pd/Ni(OH)₂/rGO_x; (c) CV curves and (d) CA curves of Pd/Ni(OH)₂/rGO_x, Pd/rGO_x and Pd/C in 1 M KOH and 1 M C₂H₅OH; CO stripping measurements of (e) Pd/C and (f) Pd/Ni(OH)₂/rGO in 1 M KOH; ATR-IR spectra of (g) Pd/rGO and (h) Pd/Ni(OH)₂/rGO in 0.1 M KOH with 0.1 M ethanol [42]

图 9. Pd/Ni(OH)₂/rGO_x 的(a)合成示意图和(b)扫描电镜图; Pd/Ni(OH)₂/rGO_x, Pd/rGO_x 和 Pd/C 在 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH 中的(c)循环伏安曲线图和(d)计时电流曲线图; (e) Pd/C 和(f) Pd/Ni(OH)₂/rGO 在 1 M KOH 中的 CO 剥离实验; (g) Pd/rGO 和(h) Pd/Ni(OH)₂/rGO 的原位红外光谱图[42]

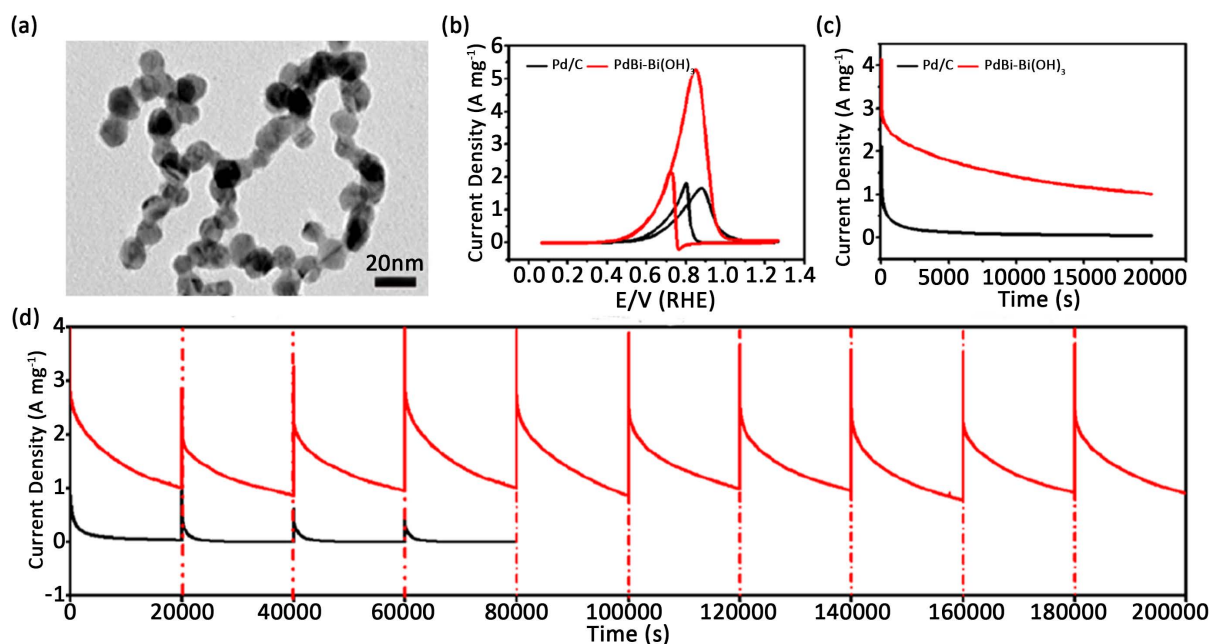


Figure 10. (a) Schematic illustration of synthesis for PdBi-Bi(OH)₃ nanochains; (b) CV curves and (c) CA curves of PdBi-Bi(OH)₃ nanochains and commercial Pd/C in 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH; (d) Long-term curves of PdBi-Bi(OH)₃ nanochains and commercial Pd/C in 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH [43]

图 10. (a) PdBi-Bi(OH)₃ 纳米链的合成示意图; PdBi-Bi(OH)₃ 和商业 Pd/C 在 1 M NaOH + 1 M C₂H₅OH 中的 (b) 循环伏安曲线图, (c) 计时电流曲线图和 (d) 长期稳定性测试 [43]

在催化活性和稳定性仍然存在着较大的提升空间。如何制备出一种能够广泛应用与商业化的 Pd 基催化剂仍然是今后的研究重点。

参考文献

- [1] 吴志鹏, 钟传建. 钯基氧还原和乙醇氧化反应电催化剂: 关于结构和机理研究的一些近期见解[J]. 电化学, 2021, 27(2): 144-156.
- [2] Huang, Q. (2012) Fuel Cells Challenges and New Opportunities. *Sustainable Energy*, **2**, 89-96. <https://doi.org/10.12677/SE.2012.24015>
- [3] Zhang, H., Cai, K., Wang, P., Huang, Z., et al. (2017) Graphene Oxide as a Stabilizer for “Clean” Synthesis of High-Performance Pd-Based Nanotubes Electrocatalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 5191-5199. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00544>
- [4] Zhang, Y., Yuan, X.L., Lyu, F.L., Wang, X.C., et al. (2020) Facile One-Step Synthesis of PdPb Nanochains for High-Performance Electrocatalytic Ethanol Oxidation. *Rare Metals*, **39**, 792-799. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01442-0>
- [5] 卓业争, 徐常威. 乙醇在铂和钯电极上的电化学氧化比较[J]. 物理化学进展, 2012, 1(1): 1-5.
- [6] Akhairi, M.A.F. and Kamarudin, S.K. (2016) Catalysts in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC): An Overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 4214-4228. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.145>
- [7] Yu, Y., Xin, H.L., Hovden, R., Wang, D., et al. (2012) Three-Dimensional Tracking and Visualization of Hundreds of Pt-Co Fuel Cell Nanocatalysts during Electrochemical Aging. *Nano Letters*, **12**, 4417-4423. <https://doi.org/10.1021/nl203920s>
- [8] Chen, C., Kang, Y., Huo, Z., Zhu, Z., et al. (2014) Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces. *Science*, **343**, 1339-1343. <https://doi.org/10.1126/science.1249061>
- [9] 李贵贤, 祁建军, 王东亮, 等. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂研究现状及展望[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(2): 66-75.
- [10] Chen, Q., Yang, Y., Cao, Z., Kuang, Q., et al. (2016) Excavated Cubic Platinum-Tin Alloy Nanocrystals Constructed from Ultrathin Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**,

9021-9026. <https://doi.org/10.1002/anie.201602592>

- [11] Kim, Y., Noh, Y., Lim, E.J., Lee, S., *et al.* (2014) Star-Shaped Pd@Pt Core-Shell Catalysts Supported on Reduced Graphene Oxide with Superior Electrocatalytic Performance. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 6976-6986. <https://doi.org/10.1039/C4TA00070F>
- [12] Wu, Z., Gao, S., Chen, L., Jiang, D., *et al.* (2017) Electrically Insulated Epoxy Nanocomposites Reinforced with Synergistic Core-Shell SiO₂@MWCNTs and Montmorillonite Bifillers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **218**, 357-366. <https://doi.org/10.1002/macp.201700357>
- [13] Guo, F., Li, Y., Fan, B., Liu, Y., *et al.* (2018) Carbon- and Binder-Free Core-Shell Nanowire Arrays for Efficient Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 4705-4714. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16615>
- [14] Tan, J.L., De Jesus, A.M., Chua, S.L., Sanetuntikul, J., *et al.* (2017) Preparation and Characterization of Palladium-Nickel on Graphene Oxide Support as Anode Catalyst for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell. *Applied Catalysis A: General*, **531**, 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.034>
- [15] Yin, J., Shan, S., Ng, M.S., Yang, L., *et al.* (2013) Catalytic and Electrocatalytic Oxidation of Ethanol over Palladium-Based Nanoalloy Catalysts. *Langmuir*, **29**, 9249-9258. <https://doi.org/10.1021/la401839m>
- [16] Kang, M., Bae, Y.S. and Lee, C.H. (2005) Effect of Heat Treatment of Activated Carbon Supports on the Loading and Activity of Pt Catalyst. *Carbon*, **43**, 1512-1516. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.035>
- [17] Zhang, Q., Jiang, L., Wang, H., Liu, J., *et al.* (2018) Hollow Graphitized Carbon Nanocage Supported Pd Catalyst with Excellent Electrocatalytic Activity for Ethanol Oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 7507-7514. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00208>
- [18] Liu, M., Zhang, R. and Chen, W. (2014) Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, **114**, 5117-5160. <https://doi.org/10.1021/cr400523y>
- [19] Sun, X., Song, P., Zhang, Y., Liu, C., *et al.* (2013) A Class of High Performance Metal-Free Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Cheap Carbon Blacks. *Scientific Reports*, **3**, 2505-2510. <https://doi.org/10.1038/srep02505>
- [20] Kumari, N. and Singh, R. (2016) Nanocomposites of Nitrogen-Doped Graphene and Cobalt Tungsten Oxide as Efficient Electrode Materials for Application in Electrochemical Devices. *AIMS Materials Science*, **3**, 1456-1473. <https://doi.org/10.3934/mat.2016.4.1456>
- [21] Goswami, C., Hazarika, K.K. and Bharali, P. (2018) Transition Metal Oxide Nanocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Materials Science for Energy Technologies*, **1**, 117-128. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.06.005>
- [22] Zhang, P., Gong, Y., Li, H., Chen, Z., *et al.* (2013) Solvent-Free Aerobic Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols with Pd@N-Doped Carbon from Glucose. *Nature Communications*, **4**, 1593-1604. <https://doi.org/10.1038/ncomms2586>
- [23] Yao, C., Zhang, Q., Su, Y., Xu, L., *et al.* (2019) Palladium Nanoparticles Encapsulated into Hollow N-Doped Graphene Microspheres as Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction. *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 1898-1908. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02294>
- [24] Kusada, K. and Kitagawa, H. (2016) A Route for Phase Control in Metal Nanoparticles: A Potential Strategy to Create Advanced Materials. *Advanced Materials*, **28**, 1129-1142. <https://doi.org/10.1002/adma.201502881>
- [25] Feng, Y., Bin, D., Zhang, K., Ren, F., *et al.* (2016) One-Step Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Supported PdSn Bimetallic Catalysts for Ethanol Oxidation in Alkaline Media. *RSC Advances*, **6**, 19314-19321. <https://doi.org/10.1039/C5RA26994F>
- [26] Liu, M., Lu, Y. and Chen, W. (2013) PdAg Nanorings Supported on Graphene Nanosheets: Highly Methanol-Tolerant Cathode Electrocatalyst for Alkaline Fuel Cells. *Advanced Functional Materials*, **23**, 1289-1296. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202225>
- [27] Hong, W., Wang, J. and Wang, E. (2014) Facile Synthesis of Highly Active PdAu Nanowire Networks as Self-Supported Electrocatalyst for Ethanol Electrooxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 9481-9487. <https://doi.org/10.1021/am501859k>
- [28] Wang, D., Xin, H.L., Yu, Y., Wang, H., *et al.* (2010) Pt-Decorated PdCo@Pd/C Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 17664-17666. <https://doi.org/10.1021/ja107874u>
- [29] Ren, F., Wang, H., Zhai, C., Zhu, M., *et al.* (2014) Clean Method for the Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Supported PtPd Alloys with High Electrocatalytic Activity for Ethanol Oxidation in Alkaline Medium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 3607-3614. <https://doi.org/10.1021/am405846h>
- [30] Wang, A.L., He, X.J., Lu, X.F., Xu, H., *et al.* (2015) Palladium-Cobalt Nanotube Arrays Supported on Carbon Fiber Cloth as High-Performance Flexible Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 54, 3669-3673. <https://doi.org/10.1002/anie.201410792>
- [31] Hong, W., Wang, J. and Wang, E. (2014) Synthesis of Porous PdAg Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity. *Electrochemistry Communications*, **40**, 63-66. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.026>
- [32] Lu, Y. and Chen, W. (2010) Nanoneedle-Covered Pd-Ag Nanotubes: High Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 21190-21200. <https://doi.org/10.1021/jp107768n>
- [33] Kim, K.-J., Chong, X., Kreider, P.B., Ma, G., *et al.* (2015) Plasmonics-Enhanced Metal-Organic Framework Nanoporous Films for Highly Sensitive Near-Infrared Absorption. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 2763-2767. <https://doi.org/10.1039/C4TC02846E>
- [34] Fu, S., Zhu, C., Du, D. and Lin, Y. (2015) Facile One-Step Synthesis of Three-Dimensional Pd-Ag Bimetallic Alloy Networks and Their Electrocatalytic Activity toward Ethanol Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 13842-13848. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01963>
- [35] Zhao, F., Li, C., Yuan, Q., Yang, F., *et al.* (2019) Trimetallic Palladium-Copper-Cobalt Alloy Wavy Nanowires Improve Ethanol Electrooxidation in Alkaline Medium. *Nanoscale*, **11**, 19448-19454. <https://doi.org/10.1039/C9NR05120A>
- [36] Lv, H., Sun, L., Zou, L., Xu, D., *et al.* (2019) Size-Dependent Synthesis and Catalytic Activities of Trimetallic PdAg-Cu Mesoporous Nanospheres in Ethanol Electrooxidation. *Chemical Science*, **10**, 1986-1993. <https://doi.org/10.1039/C8SC04696D>
- [37] Shu, Y., Zheng, Y., Ying, Y., Yu, G., *et al.* (2020) Metal and Metal Oxide Interaction in Hollow CuO/Pd Catalyst Boosting Ethanol Electrooxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, Article ID: 064508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7ffa>
- [38] He, H., Chen, J., Zhang, D., Li, F., *et al.* (2018) Modulating the Electrocatalytic Performance of Palladium with the Electronic Metal-Support Interaction: A Case Study on Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, **8**, 6617-6626. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00460>
- [39] Chen, Z., Liu, Y., Liu, C., Zhang, J., *et al.* (2020) Engineering the Metal/Oxide Interface of Pd Nanowire@CuO_x Electrocatalysts for Efficient Alcohol Oxidation Reaction. *Small*, **16**, Article ID: 1904964. <https://doi.org/10.1002/sml.201904964>
- [40] Li, B., Fan, H., Cheng, M., Song, Y., *et al.* (2018) Porous Pt-NiO_x Nanostructures with Ultrasmall Building Blocks and Enhanced Electrocatalytic Activity for the Ethanol Oxidation Reaction. *RSC Advances*, **8**, 698-705. <https://doi.org/10.1039/C7RA11575J>
- [41] Li, C., Wen, H., Tang, P.P., Wen, X.P., *et al.* (2018) Effects of Ni(OH)₂ Morphology on the Catalytic Performance of Pd/Ni(OH)₂/Ni Foam Hybrid Catalyst toward Ethanol Electrooxidation. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 6040-6046. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01095>
- [42] Huang, W., Ma, X.Y., Wang, H., Feng, R., *et al.* (2017) Promoting Effect of Ni(OH)₂ on Palladium Nanocrystals Leads to Greatly Improved Operation Durability for Electrocatalytic Ethanol Oxidation in Alkaline Solution. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1703057. <https://doi.org/10.1002/adma.201703057>
- [43] Yuan, X., Zhang, Y., Cao, M., Zhou, T., *et al.* (2019) Bi(OH)₃/PdBi Composite Nanochains as Highly Active and Durable Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. *Nano Letters*, **19**, 4752-4759. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01843>