

2022-05-28

## Preparation and Properties of GCP-Supported Palladium Particles Composite towards Electrochemical Ammonia Synthesis

Ying-Chao Wang

Zi-Zai Ma

Yi-Fan Wu

Xiao-Guang Wang

1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Taiyuan 030024, China; wangxiaog1982@163.com

---

### Recommended Citation

Ying-Chao Wang, Zi-Zai Ma, Yi-Fan Wu, Xiao-Guang Wang. Preparation and Properties of GCP-Supported Palladium Particles Composite towards Electrochemical Ammonia Synthesis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(5): 2104091.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210409

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss5/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# GCP 载钯颗粒复合材料的制备及其电化学生成氨性能研究

王英超<sup>1</sup>, 马自在<sup>2</sup>, 吴一凡<sup>1</sup>, 王孝广<sup>1,2\*</sup>

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 气体能源清洁高效利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 使用疏水性石墨烯复合粉末(GCP)为碳载体, 通过硼氢化钠还原制备 GCP 载钯颗粒催化剂(PdNPs@GCP)进行氮还原反应(NRR)研究, 在  $-0.2$  V vs. RHE 电位下, 氨气产率为  $5.2 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ , 合成氨法拉第效率在  $-0.1$  V vs. RHE 电位下高达 9.77%。通过与纯钯相和 GCP 对比研究发现, 催化剂 NRR 活性主要得益于钯颗粒与 GCP 的构效关系。GCP 二维结构提高了电子传输效率, 并提供较大的比表面积, 促进 NRR 动力学, 同时 GCP 的疏水表面可以一定程度地抑制析氢反应(HER)。另外, GCP 表面钯颗粒有利于氨气吸附活化, 为 NRR 提供了丰富的活性位点, 而且催化剂的金属-载体作用力微调钯颗粒电子结构, 优化中间产物的吸脱附, 加速 NRR。

**关键词:** 氮还原; 钯颗粒; 电催化; 法拉第效率

## 1 引 言

氨气能量密度高 ( $3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 含氢量大 (17.6%), 是一种非碳能量载体, 被广泛应用于工农业生产和国防等领域<sup>[1]</sup>。传统 Haber-Bosch 工艺, 不仅消耗大量化石能源, 还会排放大量温室气体<sup>[2]</sup>。氮气在空气中含量为 78%, 将氮气通过电化学法固定为氨不仅可以避免大量能耗, 而且对生态系统的氨氮循环具有重要意义<sup>[3]</sup>。然而氨气是一种非极性气体,  $\text{N}\equiv\text{N}$  键能为  $945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 具有很高的稳定性, 同时由于氮还原与析氢的理论电位比较接近, 存在不可避免的析氢竞争反应, 严重限制氨产率和效率, 因此开发高活性、高选择性氮还原催化剂至关重要<sup>[4]</sup>。

贵金属材料因其良好的导电性、高密度的表面未配位原子和对各种中间体的适当吸附被广泛用于各种电催化反应<sup>[5,6]</sup>。在众多贵金属催化剂中, Pd 由于具有 Grotthuss-类质子跃迁(Grotthuss-like

proton-hopping)机制, 促进质子偶联电子转移或者通过直接表面氢化来活化氮而受到广泛关注<sup>[7]</sup>。Wang 等<sup>[8]</sup>通过多元醇还原法在活性炭上负载钯纳米颗粒( $\text{Pd}\cdot\text{C}^{-1}$ ), 在 56 mV 过电势下, 氨气产量为  $\sim 4.5 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ , 法拉第效率为 8.2%。此外, 对照实验表明 Pd 对 NRR 的活性比相近尺寸的 Au 和 Pt 纳米粒子更强, 密度泛函理论(density function theory, DFT)计算证明 Pd 在 NRR 过程中形成  $\alpha\text{-PdH}$ , 降低加氢生成  $*\text{N}_2\text{H}$  的自由能势垒。尽管 Pd 具有特殊的 NRR 活性, 然而低储量限制了其大规模应用。而非金属碳材料不仅储量丰富而且其弱氢吸附性及丰富的价电子供应可以提供更理想的氮活化中心, 促进 NRR 的进行。

石墨烯复合粉末(graphene composite powder, GCP)成本低廉, 是一种新型催化剂载体。本文使用商用疏水性 GCP 做为碳载体, 以硼氢化钠为还原剂, 在不添加任何表面活性剂的条件下, 制备 GCP 载钯颗粒催化剂(PdNPs@GCP)。GCP 的二维

**Cite as:** Wang Y C, Ma Z Z, Wu Y F, Wang X G. Preparation and properties of GCP-supported palladium particles composite and its properties towards electrochemical ammonia synthesis. *J. Electrochem.*, 2022, 28(5): 2104091.

结构提高了电子传输效率, 而且其疏水表面可以一定程度地抑制 HER。同时, GCP 表面锚定的钯颗粒有利于氮气吸附活化, 为 NRR 提供活性位点, 催化剂的金属-载体作用力微调钯表面电子结构, 优化中间产物的吸脱附。在  $-0.2$  V vs. RHE 电位下, 氨气产率为  $5.2 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ,  $-0.1$  V vs. RHE 电位下, 合成氨法拉第效率高达 9.77%, 并且表现出良好的选择性和稳定性。

## 2 实验

### 2.1 催化剂合成

实验中所用试剂均为分析纯, 购自国药集团, 所用溶剂为超纯水机制取的电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  的超纯水。

(1)  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (氯钯酸钾) 溶液配备:  $\text{PdCl}_2$  (氯化钯) 不溶于水, 因此使用  $\text{KCl}$  (氯化钾) 作为络合剂形成可溶性  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。称取  $1 \text{ mmol PdCl}_2$  与  $3 \text{ mmol KCl}$  溶于  $100 \text{ mL}$  去离子水中, 搅拌至棕黄色透明。

(2)  $500 \text{ mg GCP}$  加入  $100 \text{ mL}$  去离子水中, 超声 6 小时形成均匀悬浊液, 加入  $20 \text{ mL K}_2\text{PdCl}_4$  溶液, 滴加  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$  溶液调节 pH 至 6.5, 继续搅拌 2 小时, 缓慢滴加  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1} \text{ NaBH}_4$  (硼氢化钠) 溶液过量, 搅拌至完全反应, 离心清洗,  $60^\circ\text{C}$  烘干。除了添加 GCP, 用相同方法制备纯钯颗粒进行对比研究。

### 2.2 工作电极制备

取  $5 \text{ mg}$  催化剂粉末溶于  $340 \mu\text{L}$  乙醇,  $120 \mu\text{L}$  去离子水和  $40 \mu\text{L}$  5wt.% Nafion 溶液中, 超声 1 小时形成均匀油墨, 用移液枪量取  $20 \mu\text{L}$  催化剂油墨

分 4 次均匀滴涂在  $1 \text{ cm}^2$  碳纸上, 并用样品袋罩住防止灰尘, 常温干燥, 负载量约为  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2[9]}$ 。

### 2.3 材料表征

X 射线衍射分析 (XRD) 使用丹东浩元仪器有限公司生产的 DX-2700 型衍射仪, 以  $\text{Cu K}\alpha$  钯为辐射源, 加速电压  $40 \text{ kV}$ , 电流  $30 \text{ mA}$ , 光源波长  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ 。通过拉曼光谱 (Raman spectrum) 表征碳材料石墨化程度和有序度变化, 使用 LabRam HR Evolution 拉曼光谱仪, 光源波长  $\lambda = 532 \text{ nm}$ 。催化剂形貌由德国蔡司生产的 ZEISS MERLIN Compact 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征。通过 Talos S-FEG 型热场发射热高分辨透射电镜 (TEM) 对材料精细结构进行进一步表征, 加速电压为  $200 \text{ kV}$ 。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析催化剂表面元素组成、化学价态, 所用设备为美国 ThermoFisher 生产的 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 激发源为  $\text{Al K}\alpha$  射线 ( $h = 1486.6 \text{ eV}$ ), 工作电压  $12.5 \text{ kV}$ , 灯丝电流  $16 \text{ mA}$ 。使用美国安捷伦生产的 Agilent 7700 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 检测催化剂中的钯含量。使用上海精密仪器公司生产的 UV-9000S 双光源紫外可见分光光度计产物定量。

### 2.4 电化学测试

电化学测试采用三电极体系, 以  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极, 铂电极为对电极, 以涂覆有催化剂的碳纸为工作电极, 电解液为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 在以 115 质子膜分隔的 H 型电解池中进行。NRR 测试前, 氮气以  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速泵入阴极 30 分钟, 使电解液饱和。在测试过程中, 气体流量

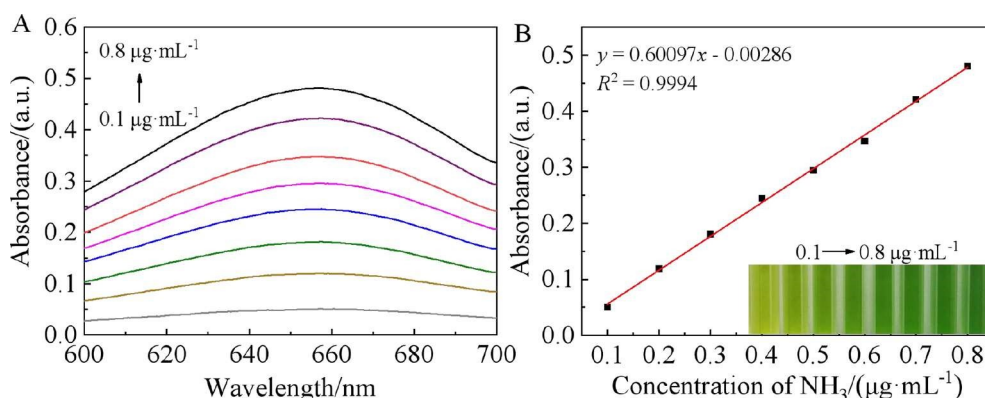


图 1 (A)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  标准溶液的紫外-可见吸光度谱图及 (B)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的标准曲线。(网络版彩图)

Figure 1 (A) UV-Vis spectra of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  standard solutions stained with salicylic acid indicator and (B) standard curve of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . (color on line)

固定在  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。所有极化曲线均为稳定状态, 电流密度按几何面积归一化。所有电位通过以下公式进行转换:

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.059\text{pH} + 0.197 \quad (1)$$

## 2.5 $\text{NH}_3$ 检测

使用靛酚蓝分光光度法对产物  $\text{NH}_3$  进行定量测试<sup>[10]</sup>。用电解液配制  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 0.8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的氯化铵标准溶液。取各浓度的标准溶液  $2 \text{ mL}$ , 分别向其中依次滴加  $2 \text{ mL}$  5wt.% 柠檬酸钠和水杨酸的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠溶液,  $1 \text{ mL}$   $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  次氯酸钠溶液和  $200 \mu\text{L}$  1wt.% 硝普钠溶液, 室温下静置 2 小时。测试  $700 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$  的吸光度(图 1 (A)), 在波长  $655 \text{ nm}$  处, 取吸光度值, 并以波长为横坐标, 吸光度为纵坐标, 拟合标准曲线(图 1 (B))。为排除测量误差, 分别进行 3 次独立测试, 取吸光度平均值。通过下式计算氨气产率  $R$  及法拉第效率  $FE$ :

$$R = CV/tm \quad (2)$$

$$FE = 3CVF/17Q \quad (3)$$

$C$ : 溶液中的氨浓度( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ );  $V$ : 阴极室溶液体积( $\text{mL}$ );  $t$ : 恒电位极化时间( $\text{h}$ );  $m$ : 碳纸上涂覆的催化剂质量( $\text{mg}$ );  $F$ : 法拉第常数( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $Q$ : 恒电位极化过程中消耗的总电荷( $\text{C}$ )。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表征

催化剂的 XRD 谱如图 2(A) 所示, 纯 GCP 在  $26.4^\circ$ 、 $44.4^\circ$ 、 $54.5^\circ$  分别对应 GCP 中 2H-石墨相六方结构的(001)、(101)、(004)晶面<sup>[11]</sup>, PdNPs@GCP 在  $40.1^\circ$ 、 $68.2^\circ$ 、 $82.2^\circ$  分别对应钯立方晶胞的(111)、

(220)、(311)晶面, 说明在 GCP 上成功负载钯颗粒<sup>[12]</sup>。

拉曼光谱(Raman)用于表征碳材料结构, 包括无序结构和缺陷结构、缺陷密度和掺杂水平。如图 2(B) 所示, GCP 中位于  $1340 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰(D 带)和  $1614 \text{ cm}^{-1}$  处微弱的 D' 峰, 可以归因于  $\text{sp}^3$  杂化无序碳原子的  $\text{A}_{1g}$  模式散射, 这与六方石墨层中存在无序碳原子以及石墨烯中丰富边缘或缺陷相关<sup>[13]</sup>。而位于  $1570 \text{ cm}^{-1}$  处的峰(G 带), 对应石墨层的  $\text{E}_{2g}$  模式, 与二维平面中  $\text{sp}^2$  杂化碳原子的振动有关<sup>[14]</sup>。很明显, GCP 的拉曼光谱 D 带较低, 呈现出较为规整的石墨层结构, 这来源于 GCP 中的炭黑, 而在 PdNPs@GCP 光谱中, D 带明显增强, 这是由钯颗粒的嵌入使石墨烯片层间距增大所致<sup>[15,16]</sup>。同时 G 带发生蓝移, 可能是 GCP 与钯颗粒之间存在金属-载体相互作用力, 导致了界面电荷转移<sup>[17,18]</sup>, 从而微调钯表面电子结构, 优化对中间体的吸脱附, 促进选择性加氢反应<sup>[19]</sup>。

构建疏水界面抑制 HER, 是提高材料 NRR 性能的有效策略<sup>[20,21]</sup>。如图 3(A) 所示, GCP 呈现出接近  $180^\circ$  的接触角, 证明了表面良好的疏水性。碳质的疏水界面为反应提供了大量的三相接触点, 建立快速的气体扩散路径, 增加催化剂表面的  $\text{N}_2$  分子浓度, 降低表面接触的  $\text{H}^+$  浓度, 从而抑制竞争性 HER 的进行<sup>[22]</sup>。如图 3(B) 所示, 纯 GCP 为片层状, 具有明显的类石墨烯结构。通过  $\text{NaBH}_4$  还原合成纯钯颗粒(图 3(C)), 并用相同方法在 GCP 上载钯, 如图 3(D) 所示。与纯钯颗粒相比, GCP 上的钯颗粒没有出现大块结晶, 说明 GCP 在一定程度上

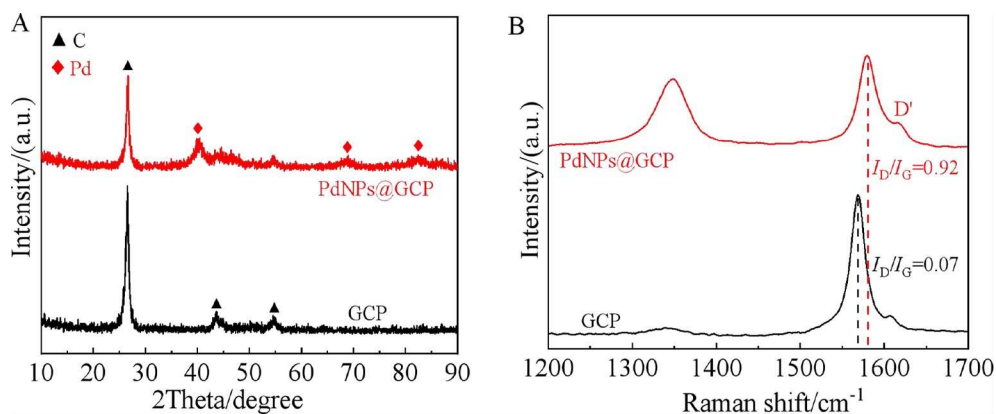


图 2 GCP 与 PdNPs@GCP 的(A)XRD 谱图和(B)拉曼光谱图。(网络版彩图)

Figure 2 (A) XRD and (B) Raman spectra of GCP and PdNPs@GCP. (color on line)



有利于颗粒细化和分散。PdNPs@GCP 的透射电镜照片(图 3(E))显示钯颗粒锚定在 GCP 表面,但局部出现团聚,这可能是  $\text{NaBH}_4$  的强还原性导致 GCP 表面部分含氧官能团脱除<sup>[23]</sup>,降低了颗粒的分散度。选区电子衍射(图 3(F))表明钯颗粒结晶良好,呈现出(111)和(311)晶面,这与 XRD 测试结果一致。对图 3(G)中所选钯颗粒区域进行傅利叶滤波处理(图 3(H)),测量得到晶格间距为 0.225 nm,对应标准单晶钯(111)晶面<sup>[24]</sup>。通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对催化剂中的钯含量进行检测,结果显示催化剂中 Pd 含量为 6.24% (表 1)。

通过 X 射线光电子能谱(XPS,图 4)对 PdNPs@GCP 样品表面元素成分及化学态进行分析,全谱(图 4(A))显示催化剂主要成分为 C、O、Pd 三种元素,其中检测到微量的 Na 元素,是由还原剂

$\text{NaBH}_4$  引入的,没有检测到氮信号,说明催化剂中不含氮源。C 1s 谱如图 4(B)所示,可以分解为一个位于 284.8 eV 处主峰,代表  $\text{sp}^2$  杂化碳键(C-C),和位于 285.4 eV 处对应  $\text{sp}^3$  杂化碳原子的卫星峰<sup>[25]</sup>,计算峰面积比得到  $\text{sp}^3$  键合碳原子比例约为 38.35%,这些碳原子可能来源于石墨烯边缘或缺陷,与拉曼测试结果一致。O 1s 谱(图 4(C))只显示一个位于 531 eV 的峰,对应来自 GCP 表面的羟基官能团<sup>[26]</sup>。如图 4(D)Pd 3d 谱所示,3d 轨道裂解为 Pd 3d<sub>3/2</sub>(340.9 eV)和 Pd 3d<sub>5/2</sub>(335.3 eV)两个轨道,对应 Pd<sup>0</sup>,表明 Pd<sup>2+</sup> 被完全还原为金属钯<sup>[27]</sup>。同时,相对于纯钯颗粒,PdNPs@GCP 的 Pd 3d 轨道向高结合能偏移,电荷从金属位点转移到载体<sup>[28]</sup>,结合拉曼结果,证明了金属-载体作用力的存在。

### 3.2 NRR 性能

通过 Ar/N<sub>2</sub> 气氛下的线性扫描伏安测试

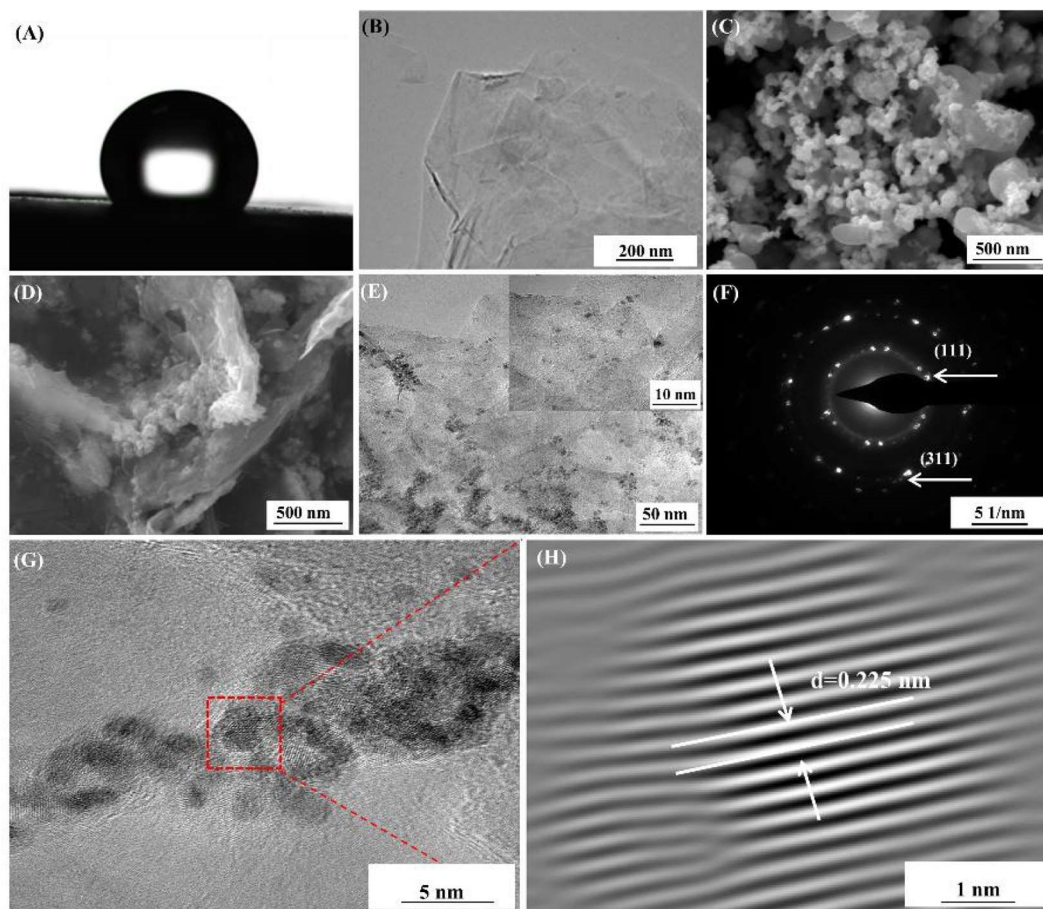


图 3 (A) GCP 的水接触角及(B)透射电镜图像;(C) 纯钯颗粒与(D) PdNPs@GCP 的扫描电镜图像;(E) PdNPs@GCP 的透射电镜图像;(F) 选区电子衍射;(G) PdNPs@GCP 的高分辨率透射电镜图像;(H) E 中框选区域的快速傅利叶模式。

**Figure 3** (A) Water contact angle and (B) TEM image of GCP; SEM images of (C) pure PdNPs and (D) PdNPs@GCP; (E) TEM image of PdNPs@GCP; (F) SAED and (G) HR-TEM images of PdNPs@GCP; (H) Fast Fourier mode for the selected region in (E).

表 1 PdNPs@GCP 的 ICP 成分分析  
Table 1 ICP-MS analysis result of PdNPs@GCP\*

| $m_0$  | $V_0$ | Element | $C_0$   | $f$ | $C_1$    | $C_x$    | $W$   |
|--------|-------|---------|---------|-----|----------|----------|-------|
| 0.0469 | 10    | Pd      | 14.6372 | 20  | 292.7440 | 62418.76 | 6.24% |

\*注:  $m_0$ : 样品质量(g);  $V_0$ : 定容体积(mL);  $C_0$ : 测试溶液元素浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $f$ : 稀释倍数;  $C_1$ : 消解液/原样品溶液元素浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_x$ : 样品元素含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $W$ : 样品元素百分含量(%)。

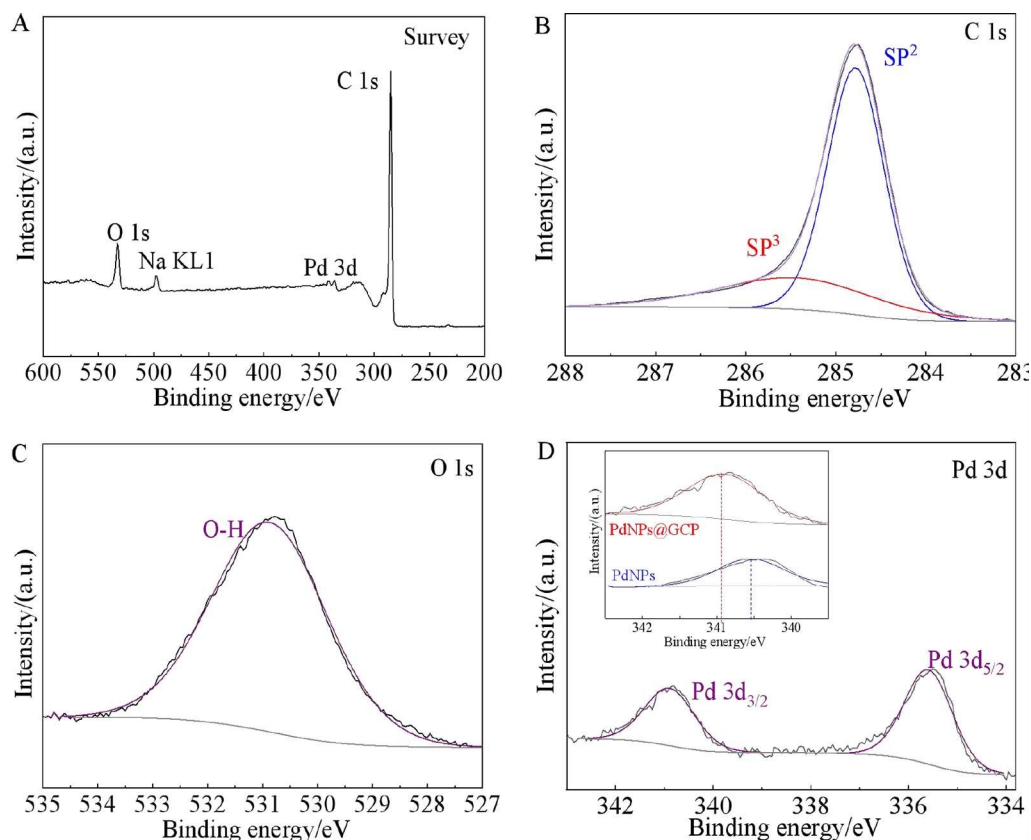


图 4 (A) 催化剂的 XPS 全谱;(B) C 1s 精细谱;(C) O 1s 精细谱和(D) Pd 3d 精细谱(插图显示钯颗粒负载于 GCP 表面后 Pd 3d 轨道向高结合能方向偏移)。

Figure 4 (A) Survey spectrum of catalyst; High-resolution XPS spectra of (B) C 1s, (C) O 1s and (D) Pd 3d (Inset in (D) shows that the Pd 3d orbit is shifted towards high binding energy after Pd particles are loaded on the GCP).

(LSV)初步判断材料的 NRR 性能。如图 5(A)所示,整个电位区间内,饱和氮气环境下的电流密度大于氩气气氛下,说明电极表面发生了 NRR,电流差由 NRR 产生<sup>[29]</sup>。实验发现大电流下电极表面析出密集气泡,说明电极反应为 HER,因此,所有恒电位电解均在小电流条件下进行。由于 GCP 良好的导电性,选取 -0.1 V vs. RHE ~ -0.3 V vs. RHE 电位区间进行 2 小时电解实验,相应的电流-时间曲线如图 5(B)所示,该电位区间内,电流无异常波

动,证明了催化剂良好的电化学稳定性。2 小时的恒电位极化后,从阴极室中移取 2 mL 电解液,加入指示剂后常温下反应 2 小时,相应的紫外可见吸收光谱如图 5(C)所示。可以看出,所有溶液的吸光度均明显高于空白电解液,说明在选取电位下,生成了氨气,在 -0.2 V vs. RHE 电位下,氨气产量最高。通过标准曲线定量电解过程中氨气产率和法拉第效率,如图 5(D)所示,随电位增高,氨气产率逐渐增大,到 -0.2 V vs. RHE 时,达到最大产

氨率  $5.2 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 在  $-0.1 \text{ V vs. RHE}$  电位下, 法拉第效率高达 9.77%, 随着施加电位增大, 竞争性的 HER 越来越强烈, 法拉第效率在  $-0.3 \text{ V vs. RHE}$  时接近于零<sup>[30]</sup>。此外, 在最优电位  $-0.2 \text{ V vs. RHE}$  下, PdNPs@GCP 性能远超过纯 GCP ( $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) 和无支撑的 Pd 颗粒 ( $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 这证明钯颗粒与 GCP 间存在协同关系。GCP 二维结构提高了电子传输效率, 而疏水表面又可以一定程度地抑制析氢, 促进 NRR。同时, GCP 表面钯颗粒有利于氮气吸附活化, 为 NRR 提供了丰富的活性位点, 催化剂的金属-载体作用力微调钯颗粒电子结构, 优化中间产物的吸脱附, 加速 NRR<sup>[19]</sup>。

电化学活性表面积(ECSA)影响材料的催化性能, 基于循环伏安(CV, 图 6)测试, 通过双电层电容( $C_{dl}$ )表征催化剂的 ECSA。结果显示 PdNPs@GCP 的  $C_{dl}$  ( $9.57 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 高于 GCP ( $2.80 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和 PdNPs ( $1.61 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 证明 PdNPs@GCP 拥有

更大的 ECSA, 暴露出更多的表面活性位点。

进一步, 通过  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中 PdO 的还原峰面积(图 7)来计算 ECSA(式(4))<sup>[31,32]</sup>。由于 GCP 中不含钯, 无还原峰, 因此这里计算了纯钯颗粒和 PdNPs@GCP 的 ECSA, 相比纯钯颗粒 ( $4.20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), PdNPs@GCP ( $6.12 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 ECSA 值更大(表 2), 这也说明了 GCP 载体可以细化分散金属颗粒, 更利于氮还原反应进行。

$$\text{ECSA} = Q/424 \times W \quad (4)$$
 $Q$ : 还原电荷( $\mu\text{C}$ );  $424(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$ : 转换系数;  $W$ : 催化剂质量。

为了验证产物氨的来源, 进行了严格的对照实验, 如图 8(A)所示: (i) 用 Ar 取代  $\text{N}_2$  在  $-0.2 \text{ V vs. RHE}$  下测试; (ii) 饱和  $\text{N}_2$  下, 进行开路电位(OCP)测试; (iii) 采用裸碳纸(CP)作为电极测试其 NRR 性能。结果表明仅在 Ar 气氛中检测到微量氨, 这可能是由气源中存在的微量杂质引起。实

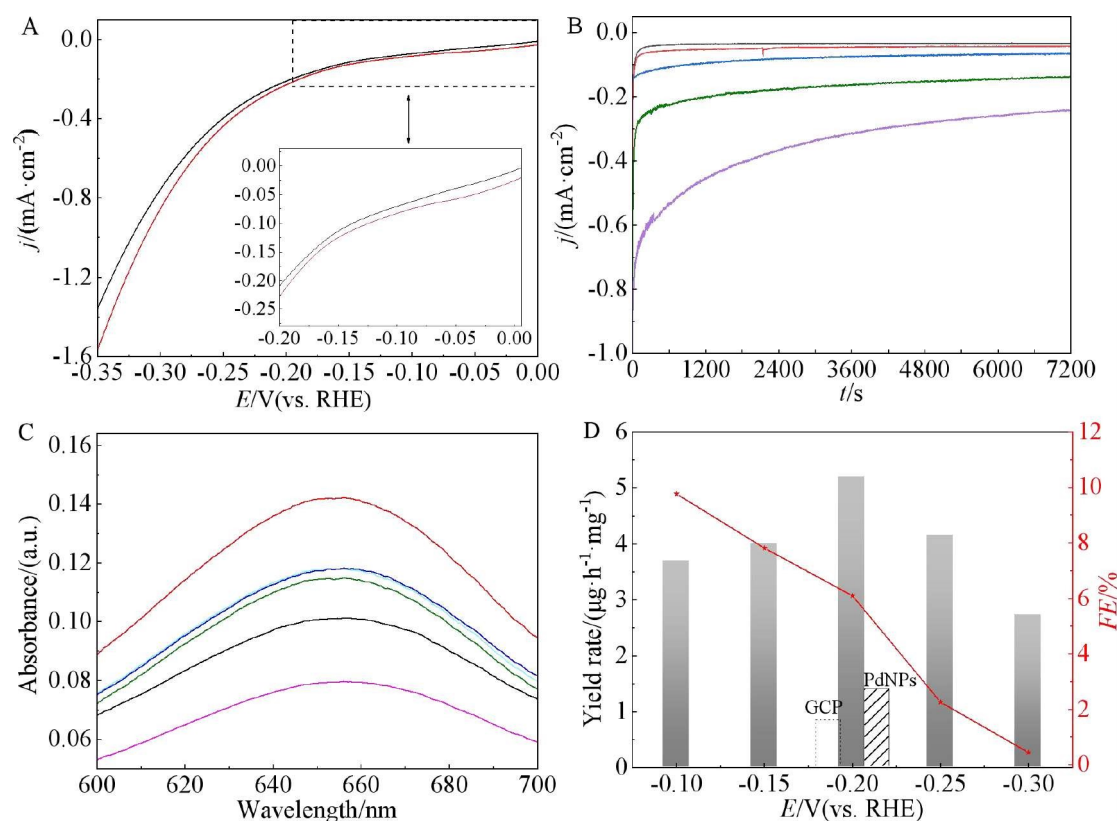


图 5 (A)不同气氛下的 LSV 曲线; (B)不同电位下时间-电流密度曲线; (C)不同电位下电解后溶液的吸光度曲线; (D)不同电位下的平均产氨速率和法拉第效率。

**Figure 5** (A) LSV curves in different saturated atmospheres; (B) Time-dependent current density curves at different potentials; (C) Absorbance curves comparison of corresponding solutions after electrolyses at different potentials; (D) Average ammonia production rate and FE at different potentials.



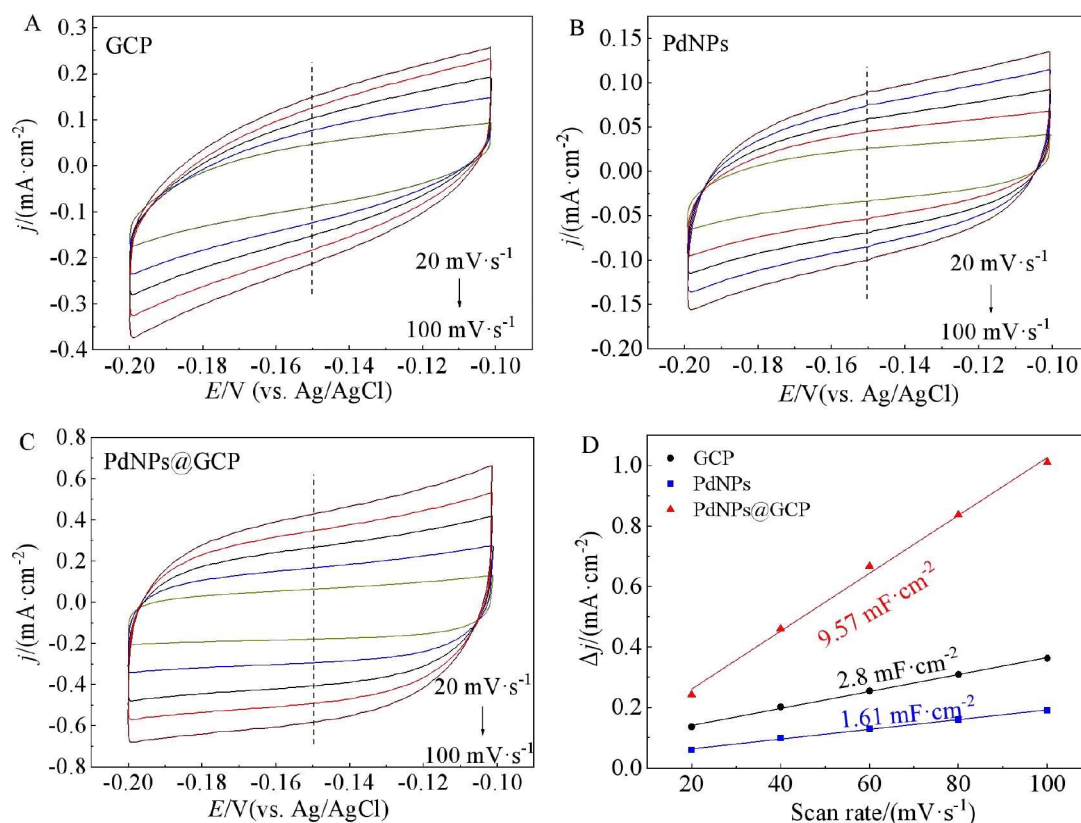


图 6 (A)GCP, (B)PdNPs 和 (C)PdNPs@GCP 的 CV 曲线; (D) 相应的双电层电容。(网络版彩图)

**Figure 6** Cyclic voltammetric curves of (A) GCP, (B) PdNPs and (C) PdNP@GCP; (D) Corresponding double layer capacitances. (color on line)

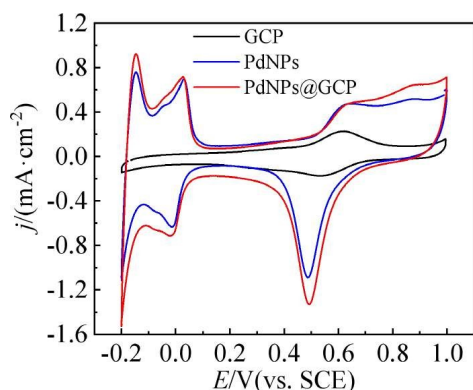


图 7 GCP, PdNPs 和 PdNPs@GCP 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲线。

**Figure 7** Cyclic voltammetric curves of GCP, PdNPs and PdNPs@GCP in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution (Scan rate,  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

验结果无疑证明了产物  $\text{NH}_3$  来自于 PdNPs@GCP 的催化作用。

同样,在施加不同电位极化后,收集电解液使

用 Watt-Chrisp 法进行吸光度测试<sup>[33]</sup>,没有发现副产物  $\text{N}_2\text{H}_4$  (图 8(B)),说明催化剂表面的 NRR 过程可能遵循远端缔合机制<sup>[34]</sup>,即氮气分子在催化剂表面吸附后,远端氮原子优先发生加氢反应形成氨气脱离后,另一个氮原子开始加氢,同时也证明了催化剂良好的 NRR 选择性。

稳定性是评价催化剂性能的一个重要指标。如图 8(C,D)所示,在连续 5 个循环(循环周期 2 小时)的稳定性测试中, PdNPs@GCP 催化剂的氨产率和法拉第效率仅有小幅波动,电流密度保持

表 2 催化剂的电化学活性表面积

**Table 2** Calculation for ECSA of catalysts

| Sample    | W(mg) | Q( $\mu\text{C}$ ) | ECSA( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|-----------|-------|--------------------|--|
| GCP       | 0.2   | -                  | -  |
| PdNPs     | 0.2   | 3564               | 4.20                                     |
| PdNPs@GCP | 0.2   | 5188               | 6.12                                     |



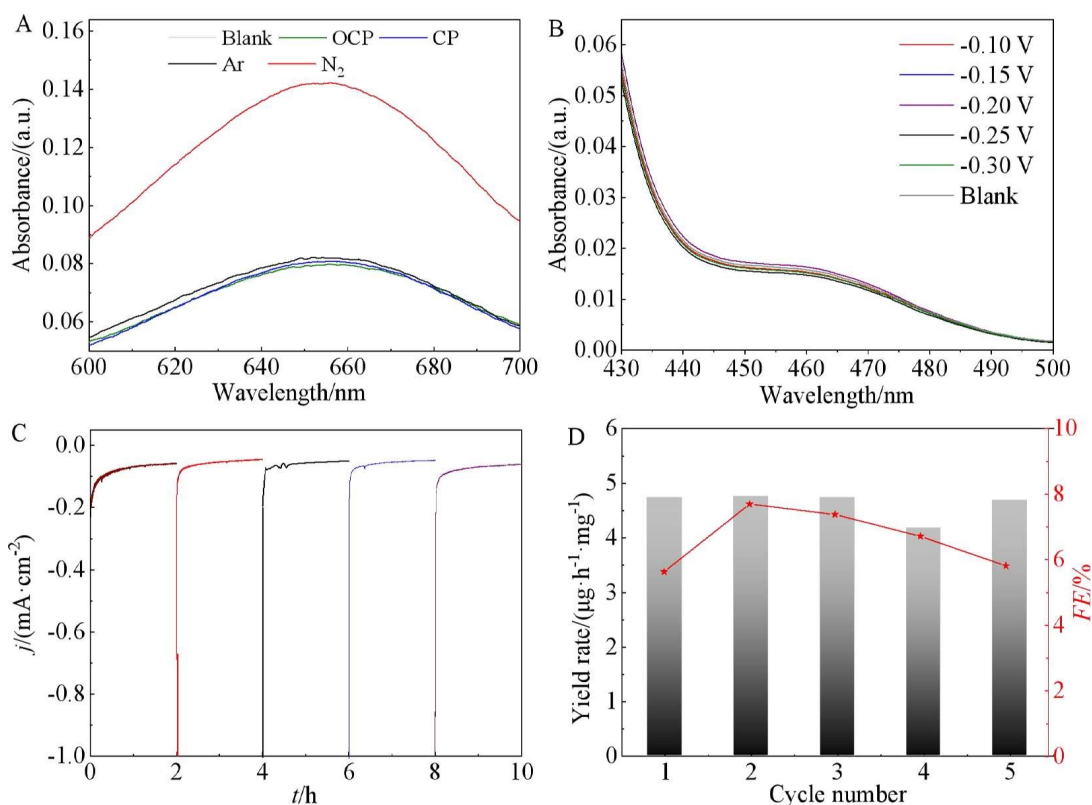


图 8 (A)不同条件下的对照实验;(B)不同电位电解后溶液中  $\text{N}_2\text{H}_4$  的吸光度曲线;(C,D)  $-0.2\text{ V vs. RHE}$  下的稳定性测试。(网络版彩图)

**Figure 8** (A) Controlled experiments under different conditions; (B) Absorbance curves of  $\text{N}_2\text{H}_4$  in electrolyte at different potentials; (C, D) Stability test data at  $-0.2\text{ V vs. RHE}$ . (color on line)

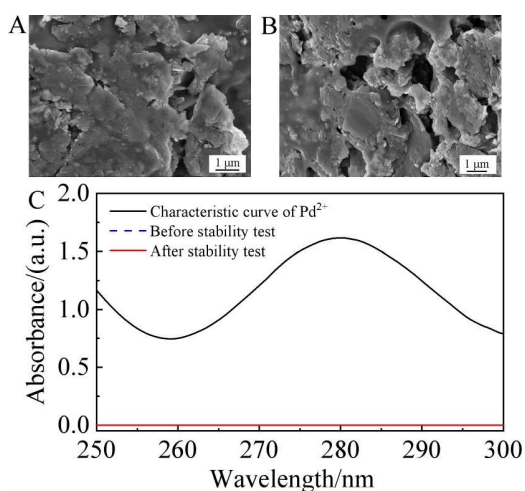


图 9 电极的扫描电镜图像:(A)稳定性测试之前和(B)稳定性测试之后;(C)稳定性测试前后溶液的吸光度曲线和  $\text{Pd}^{2+}$  的特征曲线。(网络版彩图)

**Figure 9** SEM images of the electrode (A) before and (B) after the stability test; (C) Absorbance curves of the solution before and after stability test, and  $\text{Pd}^{2+}$  characteristic curve. (color on line)

平稳。此外,在稳定性测试后,催化剂形貌与初始形貌基本一致(图 9(A,B))。通过紫外分光光度法对稳定性测试前后的电解液进行成分分析,未发现钯离子特征峰,说明即使经过长时间反应,钯依旧没有从催化剂中流失(图 9(C)),催化剂成分没有改变,这些实验结果显示  $\text{PdNPs@GCP}$  在 NRR 过程中良好的稳定性。

## 4 结论

使用商用 GCP 做为碳载体,通过硼氢化钠还原制备 GCP 载钯颗粒( $\text{PdNPs@GCP}$ ),在  $-0.2\text{ V vs. RHE}$  电位下,氨气产率达到  $5.2\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ,合成氨法拉第效率在  $-0.1\text{ V vs. RHE}$  电位下高达 9.77%,并且表现出了良好的耐久性与选择性。这得益于 GCP 与钯颗粒特殊的构效关系,GCP 的二维结构提高了电子传输效率,为 NRR 提供大的比表面积,其疏水界面可以抑制竞争反应。同时,钯颗粒有利于氮气的氢化,而且催化剂的金属-载体作用力微调钯颗粒电子结构,优化中间产物的吸脱附,

加速 NRR。本工作不仅提供了一种有效的 NRR 催化剂,也为贵金属修饰碳材料在 NRR 方向的应用提供新的思路。

## 参考文献(References):

- [1] Fryzuk M D. Inorganic chemistry-ammonia transformed[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 498-499.
- [2] Kyriakou V, Garagounis I, Vourros A, Vasileiou E, Stoukides M. An electrochemical Haber-Bosch process[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 142-158.
- [3] Singh A R, Rohr B A, Schwalbe J A, Cargnello M, Chan K, Jaramillo T F, Chorkendorff I, Nørskov J K. Electrochemical ammonia synthesis-the selectivity challenge [J]. *ACS Catal.*, 2017, 7(1): 706-709.
- [4] Li W X, Fang W, Chen W, Dinh K N, Ren H, Zhao L, Liu C T, Yan Q Y. Bimetal-MOF nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and nitrogen reduction reaction[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(7): 3658-3666.
- [5] Wu D S, Kusada K, Kitagawa H. Recent progress in the structure control of Pd-Ru bimetallic nanomaterials[J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2016, 17(1): 583-596.
- [6] Wang R F, Wang H, Luo F, Liao S J. Core-shell-structured low-platinum electrocatalysts for fuel cell applications[J]. *Electrochem. Energy Rev.*, 2018, 1(3): 324-387.
- [7] Deng G R, Wang T, Alshehri A A, Alzahrani K A, Wang Y, Ye H J, Luo Y L, Sun X P. Improving the electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction activity of Pd nanoparticles through surface modification[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(38): 21674-21677.
- [8] Wang J, Yu L, Hu L, Chen G, Xin H L, Feng X F. Ambient ammonia synthesis via palladium-catalyzed electrohydrogenation of dinitrogen at low overpotential[J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 1795.
- [9] Chen K J, Liu K, An P D, Li H J W, Lin Y Y, Hu J H, Jia C K, Fu J W, Li H M, Liu H, Lin Z, Li W Z, Li J H, Lu Y R, Chan T S, Zhang N, Liu M. Iron phthalocyanine with coordination induced electronic localization to boost oxygen reduction reaction[J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4173.
- [10] Zhu D, Zhang L H, Ruther R E, Hamers R J. Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction[J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12(9): 836-841.
- [11] Li J(李佳), Yang C Z(杨传铮), Zhang X G(张熙贵), Zhang J(张建), Xia B J(夏保佳). XRD studies on the electrode materials in the charge-discharge process of a graphite/Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> battery[J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2009, 58(9): 6573-6581.
- [12] Moussa S, Siamaki A R, Gupton B F, El-Shall M S. Pd-partially reduced graphene oxide catalysts: laser synthesis of Pd nanoparticles supported on PRGO nanosheets for carbon-carbon cross coupling reactions[J]. *ACS Catal.*, 2012, 2(1): 145-154.
- [13] Liu Y, Sun G Z, Jiang C B, Zheng X T, Zheng L X, Li C M. Highly sensitive detection of hydrogen peroxide at a carbon nanotube fiber microelectrode coated with palladium nanoparticles[J]. *Microchim. Acta*, 2014, 181(1-2): 63-70.
- [14] Jeong G H, Choi D, Kang M, Shin J, Kang J G, Kim S W. One-pot synthesis of Au@Pd/graphene nanostructures: electrocatalytic ethanol oxidation for direct alcohol fuel cells[J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(23): 8864-8870.
- [15] Lin J(林健), Cui Y F(崔永福), Cui J L(崔金龙), Wen Z S(文钟晟), Sun J C(孙俊才). Electrochemical performance of SnS<sub>2</sub>/GCP microcomposite as anode material for lithium-ion battery[J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2018, 34(1): 33-42.
- [16] Luo B, Fang Y, Wang B, Zhou J S, Song H H, Zhi L J. Two dimensional graphene-SnS<sub>2</sub> hybrids with superior rate capability for lithium ion storage[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(1): 5226-5230.
- [17] Zhang H(张欢), Ni Z H(倪振华), Fan H M(樊海明). Study on charge transfer between Palladium nanosheets and graphene by Raman spectroscopy[C]. Chinese Physical Society, The 17th Chinese National Conference on Light Scattering, Xi'an, 2013.
- [18] Liao W R, Qi L, Wang Y L, Qin J Y, Liu G Y, Liang S J, He H Y, Jiang L L. Interfacial engineering promoting electrosynthesis of ammonia over Mo/phosphotungstic acid with high performance[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(22): 2009151.
- [19] Shi W, Zhang B S, Lin Y M, Wang Q, Zhang Q, Su D S. Enhanced chemoselective hydrogenation through tuning the interaction between Pt nanoparticles and carbon supports: insights from identical location transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *ACS Catal.*, 2016, 6(11): 7844-7854.
- [20] Lee H K, Koh C S L, Lee Y H, Liu C, Phang I Y, Han X M, Tsung C K, Ling X Y. Favoring the unfavored: selective electrochemical nitrogen fixation using a reticular chemistry approach[J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(3): eaar3208.
- [21] Yang Y J, Wang S Q, Wen H M, Ye T, Chen J, Li C P, Du M. Nanoporous gold embedded ZIF composite for enhanced electrochemical nitrogen fixation[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(43): 15362-15366.
- [22] Zhang J C, Zhao B, Liang W K, Zhou G S, Liang Z Q,

- Wang Y W, Qu J Y, Sun Y H, Jiang L. Three-phase electrolysis by gold nanoparticle on hydrophobic interface for enhanced electrochemical nitrogen reduction reaction[J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(22): 2002630.
- [23] Yuan S T, Huang X H, Wang H, Xie L J, Cheng J Y, Kong Q Q, Sun G H, Chen C M. Structure evolution of oxygen removal from porous carbon for optimizing supercapacitor performance[J]. *J. Energ. Chem.*, 2020, 51: 396-404.
- [24] Lv J L, Wu S L, Tian Z F, Ye Y X, Liu J, Liang C H. Construction of PdO-Pd interfaces assisted by laser irradiation for enhanced electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction reaction[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(20): 12627-12634.
- [25] Li L(李琳), Ren H M(任慧敏), Wei B H(卫博慧), Li J(李军), Wang J(王杰), Li H(李晖), Yao C Z(姚陈忠). V-N Co-doped mesoporous carbon nanomaterials as catalysts for artificial N<sub>2</sub> reduction[J]. *Chin. J. Appl. Chem. (应用化学)*, 2020, 37(8): 930-938.
- [26] Wu T X, Han M M, Zhu X G, Wang G Z, Zhang Y X, Zhang H M, Zhao H J. Experimental and theoretical understanding on electrochemical activation and inactivation processes of Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(OH) for ambient electrosynthesis of NH<sub>3</sub>[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(28): 16969-16978.
- [27] Li Y Z, Yu Y, Wang J G, Song J, Li Q, Dong M D, Liu C J. CO oxidation over graphene supported palladium catalyst[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, 125: 189-196.
- [28] Liu K, Fu J W, Zhu L, Zhang X D, Li H M, Liu H, Hu J H, Liu M. Single-atom transition metals supported on black phosphorene for electrochemical nitrogen reduction[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(8): 4903-4908.
- [29] Luo S J, Li X M, Gao W G, Zhang H Q, Luo M. An MOF-derived C@NiO@Ni electrocatalyst for N<sub>2</sub> conversion to NH<sub>3</sub> in alkaline electrolytes[J]. *Sustain. Energy Fuels*, 2020, 4(1): 164-170.
- [30] Yu H J, Wang Z Q, Yin S L, Li C J, Xu Y, Li X N, Wang L, Wang H J. Mesoporous Au<sub>3</sub>Pd film on Ni foam: A self-supported electrocatalyst for efficient synthesis of ammonia[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2020, 12(1): 436-442.
- [31] Rahaman M, Dutta A, Broekmann P. Size-Dependent activity of palladium nanoparticles: Efficient conversion of CO<sub>2</sub> into formate at low overpotentials[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(8): 1733-1741.
- [32] Wang X G, Wang W M, Qi Z, Zhao C C, Ji H, Zhang Z H. Novel raney-like nanoporous Pd catalyst with superior electrocatalytic activity towards ethanol electro-oxidation [J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2012, 37(3): 2579-2587.
- [33] Smolenkov A D, Rodin I A, Shpigun O A. Spectrophotometric and fluorometric methods for the determination of hydrazine and its methylated analogues[J]. *J. Anal. Chem.*, 2012, 67(2): 98-113.
- [34] Cao N, Zheng G F. Aqueous electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction under ambient conditions[J]. *Nano Res.*, 2018, 11(6): 2992-3008.

# Preparation and Properties of GCP-Supported Palladium Particles Composite towards Electrochemical Ammonia Synthesis

Ying-Chao Wang<sup>1</sup>, Zi-Zai Ma<sup>2</sup>, Yi-Fan Wu<sup>1</sup>, Xiao-Guang Wang<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China;

2. Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Ammonia (NH<sub>3</sub>) plays an essential role in agriculture and modern industries. Electrochemical fixation of nitrogen (N<sub>2</sub>) to ammonia (NRR) under ambient conditions with renewable electricity is a promising strategy to replace the industrial Haber-Bosch method. However, it usually suffers from extremely poor ammonia yield and low Faraday efficiency due to the poor electrocatalysts. Therefore, intensive studies have been devoted to developing efficient NRR catalysts till now. Among them, palladium (Pd) can capture protons in the aqueous phase to form stable  $\alpha$ -PdH, which balances the competitive adsorption between nitrogen and protons as well as reduces the NRR reaction energy barrier. In addition, carbon-based materials have the characteristics of weak hydrogen adsorption capacity, wide potential window and abundant valence electrons. In this work, graphene composite powder supported palladium particles (PdNPs@GCP) were prepared by chemical reduction under ambient condition via adopting commercial hydrophobic GCP as carbon carrier for nitrogen reduction reaction. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) characterizations results showed that the well-crystallized palladium particles were successfully loaded on the GCP surface, and GCP was conducive to exposure of more active sites. Raman and XPS spectra confirmed the existence of metal-carrier interaction. Benefitting from the specific structure-activity relationship of the PdNPs@GCP, the ammonia yield was 5.2  $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$  at -0.2 V vs. RHE and Faraday efficiency of 9.77% was achieved at -0.1 V vs. RHE in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under natural conditions. Compared with pure palladium phase and GCP, the NRR activity of PdNPs@GCP was enhanced remarkably. The two-dimensional structure of GCP improved the mass transport efficiency and the hydrophobic surface could inhibit hydrogen evolution reaction through weakening the proton aggregation near the catalyst. Meanwhile, Pd particles on GCP would be favorable for nitrogen adsorption and activation, and the metal-carrier interaction of the catalyst could fine-tune the electronic structure of Pd, optimizing the adsorption and desorption of reaction intermediates to accelerate NRR. Strictly controlled experiments were carried out to eliminate any possible existing internal and external contaminations to confirm the source of the product NH<sub>3</sub>. The morphology and component of the catalyst were almost unchanged after suffering a long-term (10 hours) electrochemical test, indicating good stability of PdNPs@GCP. In addition, no byproduct hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) was detected, proving the excellent NRR selectivity of the catalyst. This work provides a facile strategy for the fabrication of carbon-based composite catalysts, which has a promising prospect in electrochemical ammonia synthesis and other energy transformation field.

**Key words:** nitrogen reduction; palladium particles; electrocatalysis; Faraday efficiency