

银掺杂氮化碳负载 Pd 催化剂的制备 及在甲酸脱氢中的应用

王雨生, 夏媛玉, 裴瑜洁, 解品红, 李芳*, 李其明*

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以高温煅烧硝酸银预修饰的三聚氰胺为前驱体得到银掺杂氮化碳 ($\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$, x 为硝酸银质量占三聚氰胺质量的百分数, 下同) 载体, 并采用浸渍还原法制备了 $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$ 负载 Pd 催化剂 ($\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$), 考察其对甲酸制氢反应的催化活性。采用 XRD、TEM、EDS 和 XPS 对载体及催化剂的活性组分进行了表征与测定。结果表明, 高温煅烧硝酸银预修饰的三聚氰胺前驱体可以实现银物种直接掺杂入氮化碳体相, 银的引入改变了氮化碳载体的晶相结构和微观形貌。 $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 在甲酸分解制氢中展现了良好的催化活性, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 在 323 K 甲酸分解转换频率 (TOF 值) 可达 991 h^{-1} , 明显高于未经银掺杂氮化碳负载的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ (656 h^{-1})。同时, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 在 5 次循环操作中催化活性没有出现明显下降, 其在甲酸制氢中具有良好的实用性。

关键词: 氮化碳; 甲酸; 银掺杂; 催化剂; 制氢; 催化技术

中图分类号: TQ116.2; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 01-0117-07

Preparation of Pd-based catalyst supported on silver-doped carbon nitride and its catalytic activity in formic acid dehydrogenation

WANG Yusheng, XIA Yuanyu, PEI Yujie, XIE Pinhong, LI Fang*, LI Qiming*

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Highly active Pd-based catalysts supported by silver-doped carbon nitride ($\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$, x is the mass ratio of silver nitrate to melamine, the same below) ($\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$) were synthesized *via* impregnation reduction method with $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$ as substrate, which was prepared by high temperature calcination of silver nitrate pre-modified melamine precursors, and then evaluated on their catalytic activity for hydrogen production of formic acid decomposition. The carriers and the active components of catalyst were characterized by XRD, TEM, EDS and XPS. The results showed that Ag was successfully doped into the bulk of C_3N_4 with the crystallographic structure and microstructure of C_3N_4 modified. $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ exhibited good catalytic activity in formic acid decomposition for hydrogen generation. The turnover frequency (TOF value) of the optimized $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ catalyst could reach up to 991 h^{-1} at 323 K, significantly higher than that of $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ (656 h^{-1}) without Ag doping. Meanwhile, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ did not show obvious decrease in catalytic activity after recycled five times, indicating good practicability in hydrogen production from formic acid.

Key words: carbon nitride; formic acid; silver doping; catalyst; hydrogen production; catalysis technology

当前, 石油、煤炭等不可再生资源的大量使用不仅造成化石能源的日益枯竭, 而且导致 CO_2 等温室气体的大量排放, 因此, 开发清洁能源刻不容

缓^[1-3]。氢能作为一种清洁能源备受瞩目, 氢能技术发展的关键之一是氢气的储存^[4]。储氢材料可分为物理储氢材料和化学储氢材料, 物理储氢材料包括

收稿日期: 2022-04-20; 定用日期: 2022-08-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220374

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21703091, 21201096); 辽宁省教育厅资助项目 (LJKM20220724, L2019009); 辽宁科技厅计划指导项目 (2019-ZD-0058)

作者简介: 王雨生 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2605234507@qq.com。联系人: 李芳 (1978—), 女, 副教授, E-mail: lflamp@163.com; 李其明 (1977—), 男, 教授, E-mail: lqm_dicp@163.com。

高压储氢罐、储氢合金等,但其储氢量小、价格昂贵、材料稳定性差。化学储氢材料包括水合肼、硼氢化钠、甲酸(简称 FA)等^[5-6],其中甲酸以无毒、廉价、室温脱氢等优点成为极具前景的储氢材料之一^[7-9]。

甲酸可在催化剂作用下通过脱水和脱氢两种方式进行分解^[10]:



高选择性甲酸脱氢催化剂的制备尤为关键。甲酸脱氢催化剂可分为均相催化剂和多相催化剂^[11],均相催化剂制备成本较高,合成工艺复杂,特别是难以与反应体系分离,限制了其大规模使用。而多相催化剂可以循环利用,实用性更强,但是常规过渡金属催化剂都需要在高温下才能实现甲酸脱氢,能够实现甲酸室温脱氢的催化剂多以贵金属为主,其中以 Pd 基催化剂最佳。鉴于 Pd 金属成本过高,必须通过有效方式提高 Pd 活性组分的利用效能。为了提高 Pd 的分散度,研究人员开发了诸多负载型 Pd 基催化剂,其中氮化碳负载 Pd 催化剂在甲酸催化脱氢中备受关注。传统氮化碳负载 Pd 基催化剂都是首先制备纯氮化碳载体,然后在载体表面负载 Pd 活性组分^[12-13]。近期研究表明,基于金属组分与氮化碳载体的复合可以调变氮化碳的微观结构与催化性能^[14-15]。例如:HU 等^[16]通过共焙烧法在氮化碳载体中引入 Fe 物种提高了氮化碳的光催化活性。ZHANG 等^[17]在氮化碳焙烧制备阶段引入 P 物种调变了氮化碳载体的微观结构。Ag 在诸多贵金属中成本较低,相对于 Co、Ni、P 等非贵金属,Ag 本身也具有甲酸分解活性,当前研究多是将 Ag 直接负载到氮化碳载体表面。例如:DAI 等^[18]采用简单的液相浸渍法在金属有机骨架(ZIF-8)上负载 Ag 和 Pd 纳米粒子。YAO 等^[19]通过简单共还原法,将不同物质的量比的 Ag、Pd 纳米粒子固定在石墨碳氮化物(g-C₃N₄)上,并用于催化甲酸制氢。目前,直接在氮化碳载体制备阶段引入 Ag 物种的研究鲜见报道。通过 Ag 在氮化碳体相的直接掺杂有望调变氮化碳载体的微观结构,实现 Ag 物种在氮化碳体相的高度分散,并有可能基于氮化碳体相锚定的 Ag 物种与后负载 Pd 粒子的协同作用调变催化剂的整体活性。

本文探究了一种高温焙烧 AgNO₃ 预修饰三聚氰胺前驱体制备银掺杂氮化碳载体的方法。首先通过不同添加量 AgNO₃ 预修饰三聚氰胺前驱体,而后通过焙烧处理获得银掺杂氮化碳(Ag_xC₃N₄, x 为 AgNO₃ 添加量,即 AgNO₃ 质量与三聚氰胺质量的百分比,下同)载体,进而通过该载体负载了 Pd 活性组分得到 Ag_xC₃N₄ 负载 Pd 催化剂(Ag_xC₃N₄-Pd)。

系统研究了 Ag_xC₃N₄ 载体的微观形貌和晶相结构,并对 Ag_xC₃N₄-Pd 催化剂在甲酸脱氢中的催化活性进行了系统分析,本研究对甲酸制氢催化剂的制备提供了一种新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺(C₃H₆N₆), AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;无水 Na₂PdCl₄, AR,上海浩鸿生物医药科技有限公司;无水 NaH₂PO₂, AR,上海麦克林生化科技有限公司;AgNO₃(质量分数 99.95%),北京化工厂;甲酸(HCOOH,质量分数 88%),天津市光复科技发展有限公司;甲酸钠(HCOONa·2H₂O,质量分数 95%),天津百伦斯生物技术有限公司;去离子水,自制。

D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社;SU8010 型透射电子显微镜(TEM),日本 Hitachi 公司;Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),日本 Shimadzu 公司;DF-101S 型恒温磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;85-2A 型磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Ag_xC₃N₄ 载体的制备

分别称取 0.15 g (8.83×10⁻⁴ mol)、0.30 g (1.77×10⁻³ mol)、0.60 g (3.54×10⁻³ mol) 或 1.20 g (7.08×10⁻³ mol) AgNO₃ 和 10 g 三聚氰胺加入烧杯中,再加入 40 mL 去离子水搅拌 2 h 后,将该混合物置于 90 °C 油浴锅中搅拌加热逐步蒸干其水分,将混合物移入加盖陶瓷坩埚,放入高温马弗炉中高温焙烧,以 2 °C/min 升温至 200 °C 保温 90 min,再以 2 °C/min 的升温速率升温至 550 °C 保温 120 min,最后自然冷却至室温并研磨得到所需 Ag_xC₃N₄ 载体。根据不同 AgNO₃ 添加量得到的 4 种催化剂载体分别命名为 Ag_{1.5%}C₃N₄、Ag_{3%}C₃N₄、Ag_{6%}C₃N₄ 和 Ag_{12%}C₃N₄。g-C₃N₄ 是由三聚氰胺在马弗炉中以 2 °C/min 的升温速率升温至 550 °C 焙烧 120 min 后得到。

1.2.2 Ag_xC₃N₄-Pd 催化剂的制备

称取 0.303 g Ag_{1.5%}C₃N₄ 加入烧杯中,再加入 20 mL 去离子水在 40 °C 下超声 1 h,再加入 8 mL 浓度为 0.0181 mol/L 的 Na₂PdCl₄ 水溶液,降温至 25 °C 搅拌 2 h 后,加入 0.35 g (2.92 mmol) NaH₂PO₂ 固体还原剂粉末,将混合物放在 90 °C 油浴锅中进行还原反应 1 h,然后经抽滤、去离子水洗涤和真空烘箱 50 °C 干燥后得到 Ag_{1.5%}C₃N₄-Pd (Pd 理论负载量为 5%) 催化剂。Ag_{3%}C₃N₄-Pd 和 Ag_{6%}C₃N₄-Pd 的制备方法

与 $\text{Ag}_{1.5\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 相同。

称取 0.3 g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 加入烧杯中, 再加入 20 mL 去离子水在 40 °C 下超声 1 h, 再同时加入 8 mL 浓度为 0.0181 mol/L Na_2PdCl_4 水溶液和 4 mL 浓度为 0.01 mol/L AgNO_3 水溶液, 25 °C 搅拌 2 h 后, 加入 0.35 g (2.92 mmol) NaH_2PO_2 固体还原剂粉末, 将混合物放在 90 °C 油浴锅中进行还原反应 1 h, 然后经抽滤、洗涤和真空干燥后得到 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{1.5\%}$ 催化剂 (1.5% 为 AgNO_3 添加量, 以 C_3N_4 质量计, 下同)。 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{6\%}$ 的制备方法与 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{1.5\%}$ 相同, 仅改变催化剂组分的添加量。用于对比的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 的制备方法与 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{1.5\%}$ 相同, 只是没有加入 AgNO_3 水溶液。

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, 测试条件为: Cu 靶 K_α 辐射 ($\lambda=0.15418$ nm), 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描范围 5°~90°, 扫描步长 0.03°。然后使用 Jade 软件对催化剂进行定性分析。通过透射电子显微镜对催化剂的微观结构以及元素分布进行分析, 使用 Image J 软件分析粒子的平均半径。通过 X 射线光电子能谱仪对催化剂的元素价态进行分析, 使用 XPS PEAK 进行分峰拟合, 本实验中所有的结合能都根据 C 1s (284.6 eV) 进行校正。

1.4 催化性能测试

在球形玻璃反应器中加入 20 mL 去离子水和 100 mg 催化剂, 接着快速加入 10 mL 浓度为 1 mol/L 的甲酸水溶液和 1.04 g (0.01 mol) 甲酸钠的混合液引发反应, 反应温度通过水浴控制。产生气体量 ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) 采用排水法测定^[7], 通过与电脑相连的分析天平每隔 1 min 记录一次排水质量。使用集气袋收集反应产物, 并通过气相色谱仪测定产物选择性。用转化频率 (TOF) 反映催化剂活性, 该 TOF 值是基于催化剂总 Pd 和 Ag 原子的数目, 而不是催化剂活性中心数目, TOF 值计算公式为^[20]:

$$\text{TOF} = \frac{P_{\text{atm}} V_{\text{CO}_2 + \text{H}_2}}{2 n_{\text{metal}} t} \quad (3)$$

式中: P_{atm} 为标准大气压, 101.325 kPa; $V_{\text{CO}_2 + \text{H}_2}$ 为反应液反应后产生的气体体积, L; R 为理想气体常数, 8.3145 J/(mol·K); T 为反应温度, K; n_{metal} 为催化剂所含金属物质的量之和, mol; t 为反应测试时间, h。文中的 TOF 均为 t 时间段的平均 TOF 值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1a 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图; 图 1b

是 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 和 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的 XRD 谱图。

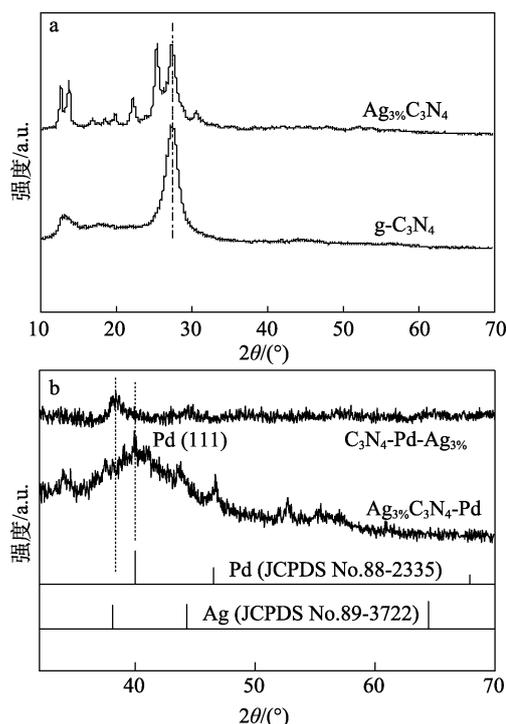


图 1 不同氮化碳载体 (a) 和氮化碳负载 Pd 催化剂 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different C_3N_4 supports (a) and C_3N_4 -supported Pd-based catalysts (b)

如图 1a 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 载体具有两个明显的特征衍射峰, $2\theta=13.6^\circ$ 和 27.3° 处衍射峰分别为氮化碳的 (100) 晶面和 (002) 晶面, 其对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的均三嗪结构和共轭芳香堆垛结构^[21]。 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4$ 载体在 $2\theta=22.1^\circ$ 和 25.4° 处出现了新的衍射峰, 经分析其为含 Ag、C、N 的 $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ 复合结构, 说明 Ag 物种已经掺杂到氮化碳载体的体相中。如图 1b 所示, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 催化剂在 $2\theta=38.2^\circ$ 有一个较为尖锐的衍射峰, 可归属于 Pd-Ag 合金, 但没有观察到 Ag 的特征衍射峰^[22], 而在 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂中可以看到在 $2\theta=40.1^\circ$ 附近出现了 Pd(111) 晶面的特征衍射峰。这说明在 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂中存在单独 Pd 物种, 而在共还原的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 催化剂中 Pd 和 Ag 形成了合金结构, XRD 表征说明两种催化剂制备方法中 Ag 物种的存在状态有所不同。

2.1.2 TEM 和元素分析

通过 TEM 和 TEM-Mapping 分析了 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 催化剂的微观结构和元素组成, 结果见图 2。

对比图 2a 与图 2b 可以发现, 高温焙烧 AgNO_3 预修饰三聚氰胺改变了氮化碳载体的微观形貌, 其与未经银掺杂的氮化碳载体微观形貌明显不同。如图 2c、e、d、f 所示, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 中 Pd 平均粒径

约为 2.2 nm，而 C_3N_4 -Pd-Ag_{3%} 中活性组分粒子平均粒径约为 3.2 nm，说明 Pd 活性组分在 Ag_{3%}C₃N₄ 载体表面具有更高的分散度，而在 C_3N_4 -Pd-Ag_{3%} 催化剂中可以观察到较为明显的粒子团聚现象。

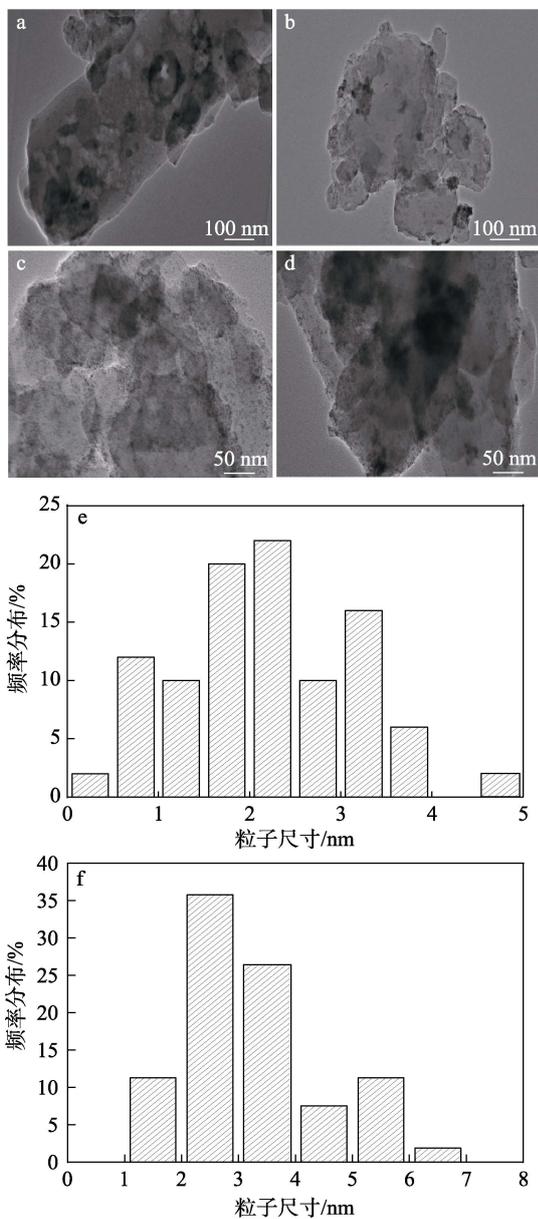


图 2 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd (a, c, e) 和 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ (b, d, f) 催化剂的 TEM 图和粒径分布

Fig. 2 TEM images and particle size distribution of $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd (a, c, e) and C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ catalysts

为了进一步确定两种催化剂的元素组成，图 3 为催化剂的 EDS 元素分析图。从图 3 可以看到， $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 与 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ 催化剂中都含有 Pd、Ag、P、C、N 元素，但是 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 与 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ 催化剂的各元素分布状态不同，特别是明显看到 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 催化剂中的 Ag 物种分布比 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ 更均匀，说明在氮化碳体相掺杂的 Ag 物种相

对于还原负载的 Ag 物种具有更高的分散度，同时发现二者 P 物种分散度也有所不同，明显看出 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 催化剂中的 P 元素分布更加均匀。通过 TEM 和 EDS 分析可以看出， $AgNO_3$ 预修饰三聚氰胺进行焙烧改变了氮化碳载体的微观结构，实现了 Ag 物种在氮化碳体相的掺杂与分散，进而也有利于提高后续 P、Pd 活性组分的负载分散度。

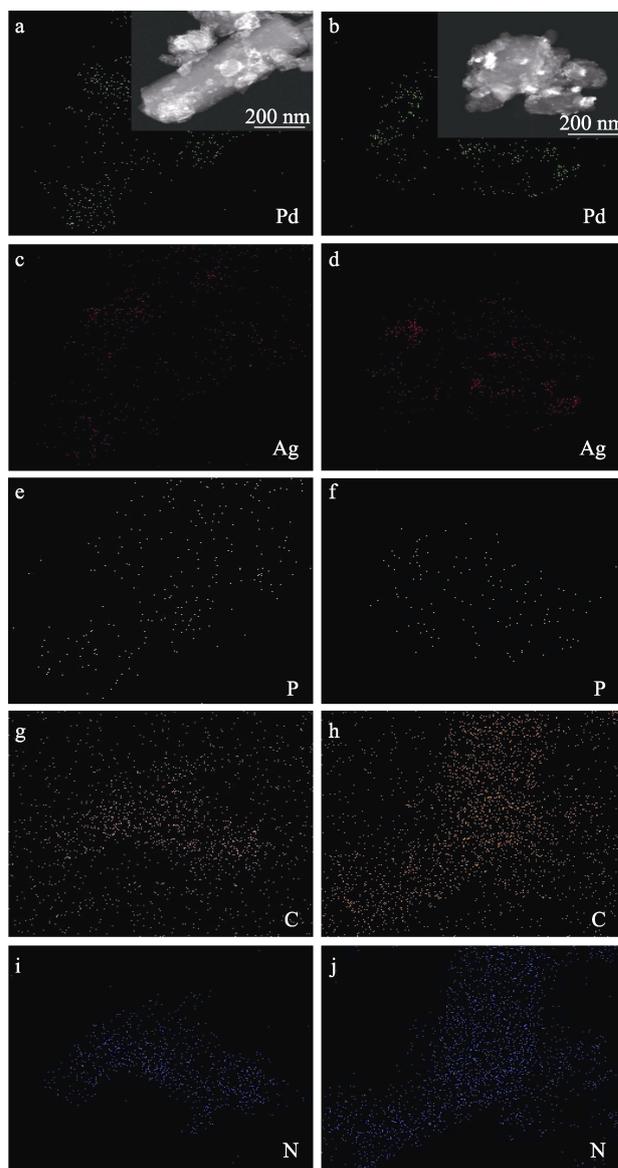


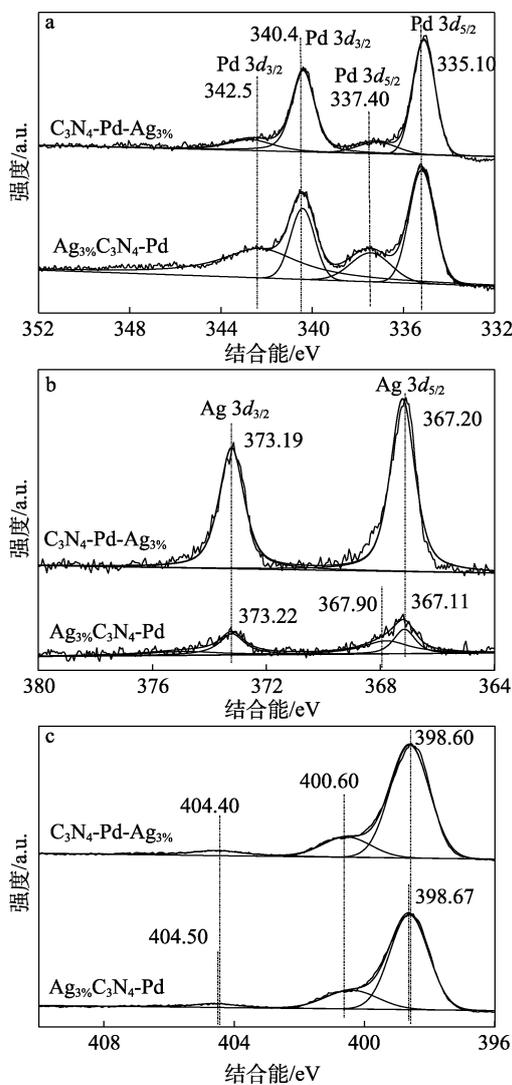
图 3 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd (a, c, e, g, i) 和 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ (b, d, f, h, j) 的 EDS 元素分析

Fig. 3 EDS-Mapping analysis of $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd (a, c, e, g, i) and C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ catalysts

2.1.3 XPS 分析

进一步对 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ 和 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 催化剂进行了 XPS 分析。图 4 为 C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ 和 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 催化剂的 Pd 3d、Ag 3d、N 1s 的 XPS 谱图对比。如图 4a 所示， C_3N_4 -Pd- $Ag_3\%$ 和 $Ag_3\%C_3N_4$ -Pd 催化剂 Pd 3d_{5/2} 的结合能分别为 335.10、337.40 eV，Pd 3d_{3/2}

的结合能分别为 340.40、342.50 eV, 表明两种催化剂中的 Pd 大多数为 Pd⁰ 状态, 除此之外, 还有少量 Pd²⁺ 的存在 (应该是催化剂制备和测试中空气氧化所致)。对比分析可以看到, 两种催化剂中大多数 Pd 粒子为单质态, 但是二者结合能略有差别, 这可能与 C₃N₄-Pd-Ag_{3%} 催化剂中存在 Pd-Ag 合金化有关。



a—Pd 3d; b—Ag 3d; c—N 1s

图 4 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 和 C₃N₄-Pd-Ag_{3%} 催化剂的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of Ag_{3%}C₃N₄-Pd and C₃N₄-Pd-Ag_{3%} catalysts

如图 4b 所示, C₃N₄-Pd-Ag_{3%} 催化剂的 Ag 3d_{5/2}、Ag 3d_{3/2} 的结合能分别为 367.20、373.19 eV, Ag_{3%}C₃N₄-Pd 催化剂 Ag 3d_{5/2}、Ag 3d_{3/2} 的结合能分别为 367.11、373.22 eV, 二者都属于单质 Ag 物种, 但是 XPS 谱图显示 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 中 Ag 峰强度明显低于 C₃N₄-Pd-Ag_{3%} 催化剂, 说明 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 催化剂中的 Ag 物种更多分布于氮化碳载体相, 与预期一致。进一步观察可以看到, 在 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 中结合能为 367.90 eV 处有一微小 Ag 峰, 其可归属于 Ag⁺

物种, 这也说明在 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 催化剂中有 Ag 的新结构生成, 其与前述 XRD 分析结果一致。图 4c 为两种催化剂的氮化碳载体的 N 1s 谱图, 可以看出二者峰位置完全相同, 峰强度也相近, 二者差别不大。

2.2 催化性能分析

2.2.1 AgNO₃ 添加量对催化剂活性的影响

图 5 为不同 AgNO₃ 添加量 Ag_xC₃N₄-Pd 催化剂的活性对比。可以看到, 适量 AgNO₃ 修饰对 Pd 基催化剂具有良好的改善效果。当 AgNO₃ 添加量为 3% 时催化剂展示出最高的催化活性; 当 AgNO₃ 添加量超过 3% 后催化活性有降低趋势; 当 AgNO₃ 添加量为 12% 时, 催化剂催化活性甚至低于 C₃N₄-Pd 催化剂, 这可能是过多 Ag⁺ 的添加降低了 Pd 粒子与甲酸的接触, 使其活性下降。由图 5 还可看出, Ag_{3%}C₃N₄ 载体仅具有微弱的室温甲酸分解催化活性, 由此断定在催化剂中 Pd 仍是最主要的活性组分。将 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 催化剂催化甲酸-甲酸钠制备的气体收集后进行 GC 分析, 结果如图 6 所示。可以看出, 气体中只有 H₂ 和 CO₂, 未发现 CO 的存在, 说明 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 催化剂具有良好的选择性。

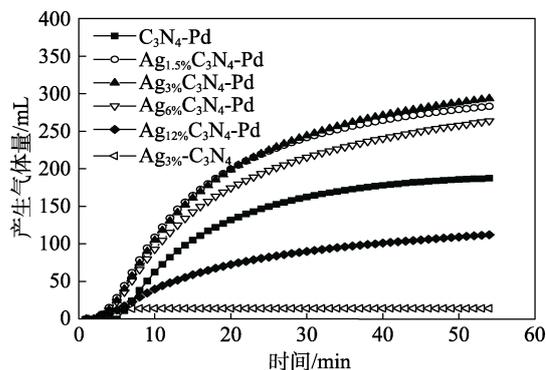


图 5 323 K 下不同 AgNO₃ 添加量催化剂对甲酸的分解活性
Fig. 5 Decomposition activity of formic acid by the catalysts with different AgNO₃ contents at 323 K

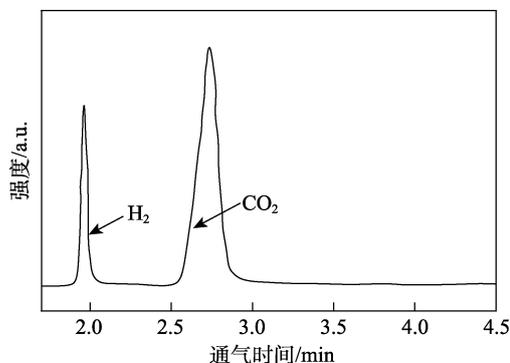


图 6 Ag_{3%}C₃N₄-Pd 催化甲酸-甲酸钠产生气体的 GC 谱图
Fig. 6 GC spectrum of formic acid-sodium formate catalyzed by Ag_{3%}C₃N₄-Pd catalyst

2.2.2 不同 Ag 物种添加方式对催化剂活性的影响

为了进一步验证 Ag 添加方式对催化剂活性的

影响, 选择 3 种不同 Ag 添加量的催化剂进行了甲酸分解制氢测试, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看到, AgNO_3 预修饰三聚氰胺所得到的催化剂催化效果要明显高于 AgNO_3 和 Na_2PdCl_4 共还原的催化剂。 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂产生的气体量约为 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 的 2 倍。相对于传统浸渍还原法得到的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂, AgNO_3 预修饰三聚氰胺高温分解制备 $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$ 载体后用 NaH_2PO_2 还原 Pd 制得的催化剂性能更加优异, 可归因于 Ag 与三聚氰胺共同煅烧实现 Ag 物种在氮化碳体相的高度分散, 有效调变了氮化碳载体的微观结构, 从而促进了催化剂活性的提高。

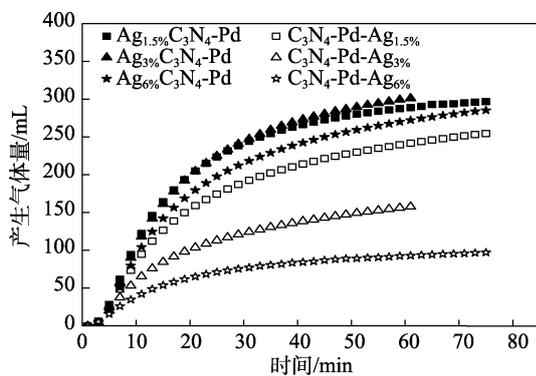


图 7 323 K 下不同 Ag 添加方式对催化剂活性的影响
Fig. 7 Effect of different Ag adding methods on the catalytic activity of catalysts at 323 K

2.2.3 甲酸分解制氢动力学研究和催化剂循环使用性分析

本实验对基于两种类型催化剂的甲酸分解动力学行为进行了系统研究。图 8 为两种催化剂在不同反应温度下甲酸分解催化制氢的速率曲线 (303、308、313、318、323 K) 和两种催化剂的阿伦尼乌斯曲线对比。如图 8a、b 所示, 两种催化剂的催化性能随反应温度升高而升高, 但是在相同反应温度下, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂展示了更好的催化性能。如图 8c 和表 1 所示, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的活化能为 31.7 kJ/mol, 323 K 时的 TOF 值为 991 h^{-1} ; $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 催化剂的活化能为 38.0 kJ/mol, 323 K 时的 TOF 值为 656 h^{-1} ; $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的甲酸分解活化能明显低于 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 催化剂。表 1 列出了 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂与一些公开报道甲酸分解催化剂的活性对比结果。可以看出, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的活化能低于大部分文献报道数据, 这表明本文所制备催化剂具有优异的催化活性。其中, YAO 等^[19]报道的 $\text{Ag}_9\text{Pd}_{91}\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂活化能为 29.5 kJ/mol, 略低于本文的 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的活化能, 但本文 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 的 TOF 值要高于 YAO 等^[19]制备的催化剂, 这里活化能的差异可能是因为本文使用的甲酸-甲酸钠反应体系与其有所不同所致。

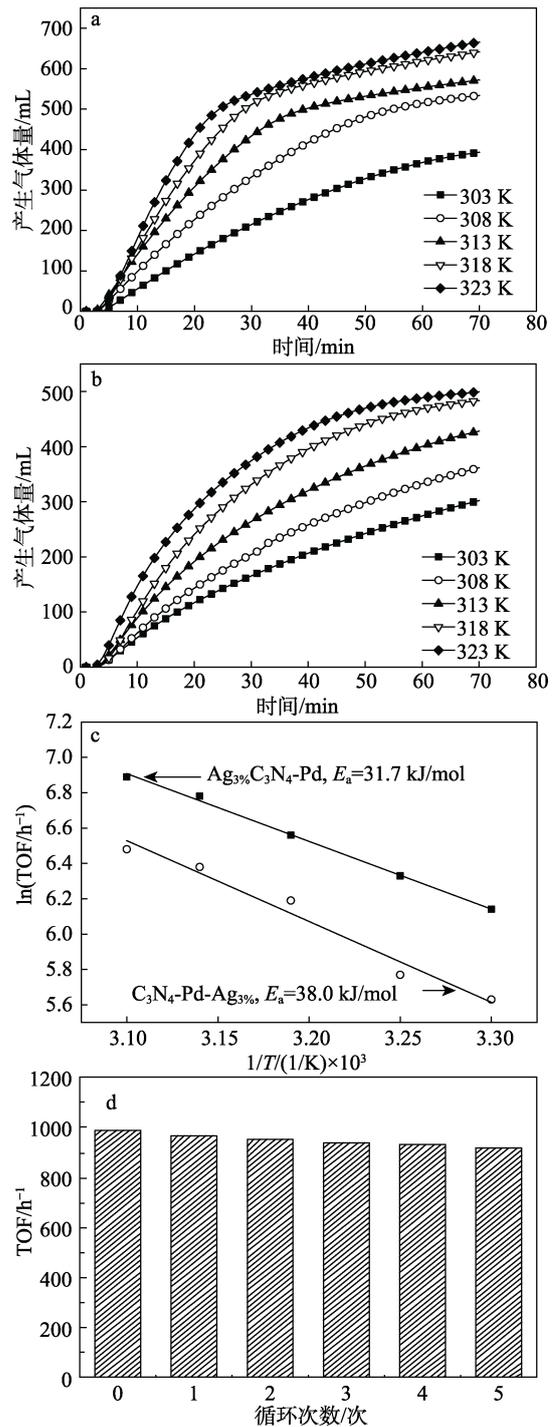


图 8 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ (a) 和 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ (b) 催化剂不同温度下的催化活性及其活化能(c); $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的循环使用稳定性 (d)
Fig. 8 Catalytic activities of $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ (a) and $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ (b) catalysts at different temperatures as well as their activation energies (c); Recycling stability of $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ (d)

催化剂的循环稳定性是一项重要指标。将反应后的催化剂抽滤分离, 用去离子水洗涤, 于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空箱干燥 5 h 后用于下次实验, 考察了 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的循环稳定性, 结果如图 8d 所示。从图 8d 可以看出, 催化剂在第 2 次使用后 TOF 值比第 1 次

使用下降了 27 h^{-1} , 在经过 5 次循环使用后 $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化剂的 TOF 值仅下降了 72 h^{-1} , 说明催化剂具有良好的循环稳定性。

表 1 Pd 基催化剂的甲酸脱氢活性

Table 1 Dehydrogenation activity of formic acid by Pd-based catalysts

催化剂	助剂	温度/K	TOF/ h^{-1}	活化能/ (kJ/mol)	参考文献
$\text{Ag}_{18}\text{Pd}_{82}\text{@ZIF-8}$	HCOONa	353	580	51.4	[18]
$\text{Ag}_9\text{Pd}_{91}\text{-g-C}_3\text{N}_4$	HCOONa	323	480	29.5	[19]
$\text{Pd}_1\text{Ag}_6\text{/N-rGO}$	—	298	171	25.8	[23]
$\text{Pd}_1\text{Au}_1\text{/30-LA}$	—	333	8355	38.9	[24]
$\text{Ag}_{0.25}\text{Pd/WO}_3$	HCOONa	323	683	45.7	[25]
$\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$	HCOONa	323	991	31.7	本文

注: N-rGO 为氮改性还原石墨烯; LA 为 L-赖氨酸; “—”代表未加入。

3 结论

通过高温焙烧 AgNO_3 预修饰三聚氰胺制备了 $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$ 载体, Ag 物种被有效掺杂到氮化碳体相并具有良好的分散度, 优化了氮化碳载体的晶相结构和微观形貌, 同时该 $\text{Ag}_x\text{C}_3\text{N}_4$ 载体可以有效提高 Pd 物种在其表面的分散度。通过探究不同 AgNO_3 添加量对催化剂性能的影响发现, 当 AgNO_3 质量为三聚氰胺质量的 3% 时, $\text{Ag}_{3\%}\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd}$ 催化效果较好, 其甲酸分解活化能为 31.7 kJ/mol , 低于 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Pd-Ag}_{3\%}$ 的甲酸制氢活化能 (38.0 kJ/mol)。经过反应体系优化, 在 323 K 时, 基于该催化剂的甲酸分解 TOF 值可达 991 h^{-1} , 且没有 CO 生成。在 5 次循环使用中该催化剂催化活性也没有出现明显下降。因此, 该催化剂展现了良好的催化活性、选择性和循环稳定性。通过 AgNO_3 预修饰三聚氰胺, 少量 Ag 加入即可显著调变氮化碳载体的微观结构和后续催化活性, 该研究为甲酸分解用氮化碳载体的优化提供了一种新思路。

参考文献:

- [1] LIU Y X (刘迎新), ZHANG L (张粮), ZHANG K Y (张凯悦), *et al.* Reduction amination of levulinic acid and nitrile over Pd catalyst to prepare pyrrolidone compounds[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2531-2538.
- [2] FU R B (付融冰), ZHANG H M (张慧明). The current state of China's energy[J]. *Energy and Environment Protection (能源环境保护)*, 2005, 19(1): 8-12.
- [3] STATHI P, SOLAKIDOU M, LOULUDI M, *et al.* From homogeneous to heterogenized molecular catalysts for H_2 production by formic acid dehydrogenation: Mechanistic aspects, role of additives, and co-catalysts[J]. *Energies*, 2020, 13(3): 733-736.
- [4] WANG C, ASTRUC D. Recent developments of nanocatalyzed liquid-phase hydrogen generation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(5): 3437-3484.
- [5] GUO X T (郭晓彤). Study on dehydrogenation of formic acid system

- catalyzed by palladium catalyst[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2019.
- [6] DEMIRCI U B. Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 9978-10013.
- [7] DONG Z (董重). Preparation of supported palladium-cobalt-nickel catalyst and its catalytic dehydrogenation of formic acid[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2020.
- [8] FELLAY C, DYSON P J, LAURENZY G. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(21): 3966-3968.
- [9] ENTHALER S, VON L J, SCHMIDT T. Carbon dioxide and formic acid-The couple for environmental-friendly hydrogen storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(9): 1207-1217.
- [10] ZHANG Z, LUO Y, LIU S, *et al.* A PdAg-CeO₂ nanocomposite anchored on mesoporous carbon: A highly efficient catalyst for hydrogen production from formic acid at room temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(37): 21438-21446.
- [11] TEDSREE K, LI T, JONES S, *et al.* Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(5): 302-307.
- [12] ONISHI N, IGUCHI M, YANG X, *et al.* Development of effective catalysts for hydrogen storage technology using formic acid[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(23): 1801275.
- [13] ZHANG S, JIANG B, JIANG K, *et al.* Surfactant-free synthesis of carbon-supported palladium nanoparticles and size-dependent hydrogen production from formic acid-formate solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 24678-24687.
- [14] CHEN H, SHUANG H, LIN W, *et al.* Tuning interfacial electronic properties of palladium oxide on vacancy-abundant carbon nitride for low-temperature dehydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(10): 6193-6199.
- [15] FU J, YU J, JIANG C, *et al.* g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [16] HU S, MA L, YOU J, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311(1): 164-171.
- [17] ZHANG G, ZHANG M, YE X, *et al.* Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5): 805-809.
- [18] DAI H, XIA B, WEN L, *et al.* Synergistic catalysis of AgPd@ ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165(1): 57-62.
- [19] YAO F, LI X, WAN C, *et al.* Highly efficient hydrogen release from formic acid using a graphitic carbon nitride-supported AgPd nanoparticle catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 605-611.
- [20] TING S W, CHENG S, TSANG K Y, *et al.* Low activation energy dehydrogenation of aqueous formic acid on platinum-ruthenium-bismuth oxide at near ambient temperature and pressure[J]. *Chemical Communications*, 2009, 47: 7333-7335.
- [21] WU G, ZHANG Y, LIU J, *et al.* Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(17): 5300-5303.
- [22] LIU J, LAN L, LI R, *et al.* Agglomerated Ag-Pd catalyst with performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(2): 951-958.
- [23] HUANG Y, XU J, MA X, *et al.* An effective low Pd-loading catalyst for hydrogen generation from formic acid[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(29): 18375-18382.
- [24] HONG W, KITTA M, TSUMORI N, *et al.* Immobilization of highly active bimetallic PdAu nanoparticles onto nanocarbons for dehydrogenation of formic acid[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(32): 18835-18839.
- [25] AKBAYRA S. Decomposition of formic acid using tungsten (VI) oxide supported AgPd nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 538(1): 682-688.