

NiPd/TiO₂ 催化剂的制备及催化甲酸分解制氢

吴 慧^{1,2,3}, 郑君宁¹, 左佑华¹, 许立信^{1*}, 叶明富^{1,2,3}, 万 超^{1,2,4,5*}

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243000; 2. 南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071; 3. 宁德师范学院 绿色能源与环境催化福建高校重点实验室, 福建 宁德 352100; 4. 常州大学 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 5. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 高效、清洁且无毒无害的催化剂是实现以甲酸 (HCOOH) 为化学储氢材料分解制氢的重点。首先, 通过水热法 453 K 下制备了 TiO₂ 载体; 然后, 通过浸渍法将活性组分 Ni、Pd 负载到 TiO₂ 载体上合成了 NiPd/TiO₂ 催化剂。采用 SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附、XRD、XPS、UV-Vis DRS 对催化剂样品进行了表征。探究了由不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ 制备的催化剂对催化甲酸分解制氢性能的影响。结果表明, NiPd 金属粒子对 TiO₂ 的改性不仅扩大了 TiO₂ 的光吸收范围, 还有助于电荷分离, 加速光催化反应的进行。在光照下, 当 NiPd/TiO₂ 催化剂中 $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})=2 : 8$ 时, 催化剂的反应转化频率 (TOF) 最大, 为 3528 h⁻¹ (323 K 下), 甲酸分解的活化能 (E_a) 为 53.9 kJ/mol。

关键词: NiPd 催化剂; 甲酸; 分解制氢; TiO₂; 光照

中图分类号: O643.36; TQ116.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1302-08

Preparation of NiPd/TiO₂ and its catalysis on formic acid decomposition to hydrogen generation

WU Hui^{1,2,3}, ZHENG Junning¹, ZUO Youhua¹, XU Lixin^{1*}, YE Mingfu^{1,2,3}, WAN Chao^{1,2,4,5*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China; 3. Key Laboratory of Green Energy and Environment Catalysis of Fujian Province University, Ningde Normal University, Ningde 352100, Fujian, China; 4. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 5. College of Chemical Engineering and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

Abstract: Efficient, clean, non-toxic and non-hazardous catalysts are key to achieve hydrogen production from the decomposition of formic acid (HCOOH), a chemical hydrogen storage material. In this research, NiPd/TiO₂ catalysts were synthesized by impregnating active components Ni and Pd onto TiO₂ carrier, which was prepared by hydrothermal method at 453 K, and characterized by SEM, TEM, N₂ adsorption-desorption, XRD, XPS and UV-Vis DRS. The influence of $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ on the catalytic performance of NiPd/TiO₂ for formic acid decomposition to hydrogen production was investigated. The results showed that the modification of TiO₂ by NiPd metal particles enlarged the light absorption range of TiO₂, contributed to charge separation while accelerated the photocatalytic reaction. Under the light condition, the NiPd/TiO₂ catalyst prepared with $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})=2 : 8$ exhibited the largest reaction transition frequency (TOF) of 3528 h⁻¹ at 323 K, with activation energy (E_a) of formic acid decomposition of 53.9 kJ/mol.

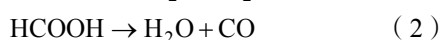
Key words: NiPd catalysts; formic acid; hydrogen production by decomposition; TiO₂; light

收稿日期: 2023-06-14; 定用日期: 2023-08-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230483

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (22108238) 和联合项目 (U22A20408); 2022 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210360037); 中国博士后面上项目 (2019M662060); 中国博士后派出项目 (PC2022046); 中国博士后特别资助站中项目 (2020T130580); 安徽省自然科学基金青年基金项目 (1908085QB68); 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室项目 (BM2012110); 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室开放课题 (FJ-GECC202204)

作者简介: 吴 慧 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 3119213835@qq.com。联系人: 许立信 (1971—), 男, 教授, E-mail: lxxu@hotmail.com; 万 超 (1989—), 男, 副教授, E-mail: wanchao@zju.edu.cn。

随着世界人口的不断增加,资源尤其是能源和环境的压力将变得更加严峻^[1-2]。因此,能源行业被迫进行创新,转向对氢能的研究^[3]。由于H₂易燃易爆,且有较差的体积能量密度,以当前的技术,存储和运输H₂是非常困难的。储氢材料兼具高存储密度和高安全性等优点^[4-5],在众多储氢材料中,甲酸(HCOOH, FA)来源丰富,具有很高的含氢量(质量分数4.3%),无毒,可以在液体和水溶液中安全处理,因此被认为是一种有前景的原位氢源^[6-8]。甲酸有2种分解制氢反应:一是脱氢分解产生H₂和CO₂,如式(1)所示;二是脱水反应生成H₂O和对催化剂有毒害作用的一氧化碳(CO),如式(2)所示^[9-10]。



脱氢反应是期待的反应路径,而脱水反应是需要抑制的反应路径^[11]。因此,人们不断寻求高选择性和高活性的催化甲酸分解制氢催化剂。甲酸分解制氢催化剂可分为均相和多相催化剂,前者通常表现出较高的催化活性,但其稳定性不够好,难以分离和回收,大大限制了其工业应用;与均相催化剂相比,多相催化剂因其稳定性好、易于制备和可回收利用而备受关注。甲酸分解制氢多相催化剂主要基于贵金属钯(Pd)基。2012年,YADAV等^[12]研究了不同二氧化硅纳米球负载Pd纳米颗粒催化剂的合成和表征,结果表明,该催化剂具有很高的催化活性,可以在适宜的温度下分解甲酸用于化学储氢。2013年,ZHANG等^[13]报道了AgPd合金纳米粒子在323 K时催化甲酸分解制氢反应,表明合金化效应可增强纳米颗粒的催化活性,用于甲酸分解生成H₂。但是AgPd金属催化剂的成本很高^[14-15]。因此,在制备纯Pd催化剂的过程中加入过渡金属,以减少贵金属量的使用,降低成本^[16-19]。2019年,HUANG等^[20]将Cu引入Pd基纳米团簇中,在Cu-Pd纳米团簇上进行甲酸分解制氢反应。2023年,WU等^[21]报道了Pd_{0.9}Co_{0.1}/C₆₅₀催化剂可稳定且高效分解甲酸制氢,为应用廉价高效的催化剂制氢开辟了一条新途径。过渡金属镍(Ni)经常被引入Pd基催化剂中,用于电氧化^[22]和析氢反应^[23],且都表现出优异的催化活性。

文献[12,24]报道,载体性质会影响催化剂的活性和稳定性。为提高催化剂的活性,催化剂载体材料已得到广泛的研究。除了使用最广泛的碳载体外,一些氧化物载体也越来越受到关注,其中之一是TiO₂^[25-27]。TiO₂独特的纳米结构稳定、无毒,且价格便宜,被广泛用于催化合成领域^[28]。但限制TiO₂应用主要有2个问题:一是其禁带宽度较宽;二是由杂质、缺陷和其他因素引起的光生电子-空穴对的

复合^[29]。可掺入能够促进电荷分离的物种解决上述问题,如CHAKINALA等^[30]将TiO₂用金属离子、贵金属和与其他半导体的异质结耦合进行改性。

本文拟通过简单的水热法制备TiO₂载体,通过浸渍法向其中加入NiCl₂·6H₂O和K₂PdCl₄溶液,对其进行负载,进一步通过浸渍还原法制备出NiPd/TiO₂催化剂。利用SEM、TEM、XRD、XPS和N₂吸附-脱附曲线(BET)对催化剂进行表征。通过单一变量法,考察Ni/Pd物质的量比例、甲酸分解制氢的反应温度、光照条件等对催化性能的影响。旨在合成高效的甲酸脱氢催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯、乙酸、氯化钾、NiCl₂·6H₂O、二水合甲酸钠(HCOONa·2H₂O)、甲酸(质量分数98%)、无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司;氯化钯(AR)、NaBH₄(质量分数96%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,自制。

DLSB-10/30 低温恒温槽,江苏天翎仪器有限公司;KH-系列对位聚苯内衬(PPL内衬)水热反应釜,西安仪贝尔仪器设备有限公司;Gemini SEM 300 扫描电子显微镜(SEM),德国Carl Zeiss公司;JEM-2000 FX 透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;AXS D8 Advance X射线衍射仪(XRD),美国布鲁克公司;K-Alpha X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;ASAP 2460 多站扩展全自动快速比表面与孔隙度分析仪(BET),美国Micromeritics 仪器公司;UV-3600i Plus 紫外-可见近红外分光光度计(UV-Vis DRS),日本Shimadzu公司。

1.2 催化剂的制备

将1.5 mL(0.0044 mmol)钛酸四丁酯缓慢加入到盛有40 mL(0.347 mmol)乙酸的烧杯中,在室温下剧烈搅拌30 min后将混合液倒入不锈钢水热反应釜中,并在烘箱中453 K下保持20 h。然后,用30 mL无水乙醇洗涤离心3次后,在338 K下干燥12 h后得到白色粉末,为TiO₂载体。

以TiO₂为载体,采用简单的一步共还原法制备Ni_xPd_y/TiO₂催化剂[n(Ni):n(Pd)=x:y]。以Ni₂Pd₈/TiO₂催化剂的制备流程为例。取0.2 g(2.5 mmol)TiO₂放入套杯中,加入金属总量为0.1 mmol、金属物质的量比为2:8的NiCl₂·6H₂O和K₂PdCl₄金属溶液(金属溶液质量浓度都为10 g/L,其中Ni的浓度为42.1 mmol/L,Pd的浓度为56.4 mmol/L,取0.475 mL NiCl₂·6H₂O、1.42 mL K₂PdCl₄),室温下剧烈搅拌24 h。称取0.04 g(1.06 mmol)NaBH₄置于2 mL离心管中,加去离子水至1 mL,待NaBH₄完

全溶解后, 在 270 K 下, 将此溶液加入套杯中, 低温还原 5 h 后, 离心, 在 338 K 下干燥 12 h, 得到黑色固体, 即为 $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$, 其中, $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd}) = 2 : 8$ 。使用上述合成步骤, 保持加入金属总量 0.1 mmol 不变, 改变加入 Ni/Pd 物质的量比为 0 : 10、2 : 8、4 : 6、6 : 4、8 : 2 和 10 : 0, 将上述比例制备得到的样品分别命名为 Pd/TiO_2 、 $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_4\text{Pd}_6/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_6\text{Pd}_4/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_8\text{Pd}_2/\text{TiO}_2$ 、 Ni/TiO_2 催化剂。

1.3 表征方法和性能测试

SEM 测试: 取微量催化剂样品直接粘到导电胶上, 并喷金; 随后使用扫描电子显微镜拍摄样品形貌。

TEM 测试: 将样品在无水乙醇中超声混匀后滴在微栅碳膜上, 调整合适倍率观察样品形貌与结构。

XRD 测试: 使用 Cu 靶和 K_α 辐射源, 广角扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 。

XPS 测试: 使用 Al K_α 辐射源, 光斑大小为 400 μm , 工作电压 12 kV, 灯丝电流 6 mA; 全谱扫描通能为 150 eV, 步长 1 eV; 窄谱扫描通能为 50 eV, 步长 0.1 eV。

BET 测试: 使用多站扩展式全自动快速比表面与孔隙度分析仪标配脱气站, 在真空 343 K 条件下, 对样品预处理 4 h, 然后在 77 K 液氮条件下, 对样品进行 N_2 吸附-脱附测试, 通过 BET 法得到材料的总比表面积。

UV-Vis DRS 测试: 波长范围 200~800 nm, 利用硫酸钡标准白板进行基线扫描, 校正完成后在样品侧放入待测催化剂样品, 采集样品的谱图。

1.4 催化剂性能测试

称取制备的催化剂 50 mg 置于特制的外直径 6 cm, 内直径 4 cm, 高 9 cm 的圆柱体光反应器中, 将低温恒温槽的温度设置为 323 K, 待温度稳定后, 再用注射器对设备进行检漏。取 0.071 g (1.5 mmol) 甲酸和 0.468 g (4.5 mmol) 二水合甲酸钠于离心管中, 加入去离子水稀释至 2 mL, 用注射器注入到反应器中, 以氙灯为光源 (300 W, $\lambda > 400 \text{ nm}$), 垂直放在光反应器上方 8 cm 处, 当排水集气装置开始产生气泡时开始计时, 液面每下降 5 mL 记录 1 次时间。通过读取水位下降体积、记录反应时间来测量反应的脱氢速率。通过单一变量法, 考察催化剂负载 Ni/Pd 物质的量比 [$n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ 分别为 0 : 10、2 : 8、4 : 6、6 : 4、8 : 2 和 10 : 0]、反应温度 (318、323、328、333 K)、光照等条件对 NiPd/TiO_2 催化甲酸分解制氢速率的影响。

1.5 计算方法

初始转化率 (TOF) 是判断催化剂催化活性的主要依据, 直观地反映出催化剂的性能。按式 (3) 计算 TOF:

$$\text{TOF} = \frac{n_1}{n_2 \times t} \quad (3)$$

式中: n_1 为甲酸转化率达到 20% 时所释放 H_2 的物质的量, mmol; n_2 为所用催化剂中负载金属的总物质的量, mmol; t 为转化率达到 20% 所需要的反应时间, h。

活化能 (E_a) 为发生化学反应所需要克服的能垒, 可以反映出化学反应发生的难易程度。催化反应速率与 E_a 有密切的关系, E_a 越低, 反应速率越快。因此, 降低 E_a 能有效地促进反应进行。 E_a 由阿伦尼乌斯公式, 即式 (4) 计算得出:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

式中: k 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子, min^{-1} ; E_a 为活化能, J/mol; R 为摩尔气体常量, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌及结构表征

图 1a 为 $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$ 催化剂的 SEM 图。由图 1a 可观察到, 催化剂呈现不规则的圆形。图 1b、c 为 $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$ 催化剂的 TEM 图。由图 1b 可看到, 催化剂载体上有很多明显的致密黑色纳米点, 表明经过低温还原后金属纳米颗粒形成。由图 1c 可以看到, $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$ 催化剂上具有清晰的晶格条纹, 其间距为 0.21 nm, 介于标准面心立方晶体 (fcc) Ni (0.20 nm) 的 (111) 晶面间距和 Pd (0.23 nm) 的 (111) 晶面之间^[31-32]; 另一个晶格条纹间隔为 0.35 nm, 归属于锐钛矿 TiO_2 的 (101) 晶面^[33-34], 说明金属活性组分已成功负载到载体表面。

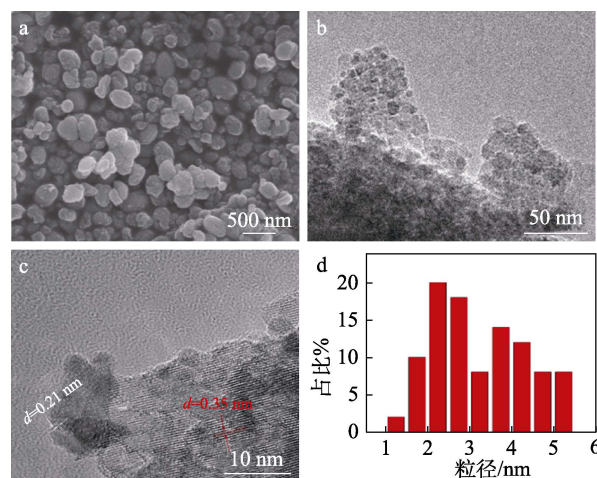


图 1 $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$ 的 SEM 图 (a)、TEM 图 (b、c) 及 NiPd 的粒径分布 (d)

Fig. 1 SEM image (a) and TEM images (b, c) of $\text{Ni}_2\text{Pd}_8/\text{TiO}_2$, as well as particle size distribution of NiPd (d)

粒径尺寸计算结果见图 1d。由图 1d 可知, 催化剂上 NiPd 的平均粒径为 3.2 nm。

为了研究样品的比表面积和孔径分布, 对其进行 N₂ 吸附-脱附等温线测试。图 2 为载体 (TiO₂) 和催化剂 (Ni₂Pd₈/TiO₂) 的 N₂ 吸附-脱附曲线。由图 2 可知, 这两者是典型的 IV 型等温线, 都在 p/p_0 较高处出现了明显的滞后环, 通过计算, TiO₂ 和 Ni₂Pd₈/TiO₂ 的比表面积分别为 99.52 和 70.43 m²/g。证实了 TiO₂ 拥有较大的比表面积, 可以为金属活性组分的负载提供更丰富的活性位点。Ni₂Pd₈/TiO₂ 比表面积比 TiO₂ 低, 是 NiPd 金属粒子占据孔道后的结果, 也进一步证明了金属活性组分负载到载体上^[31,35-36]。

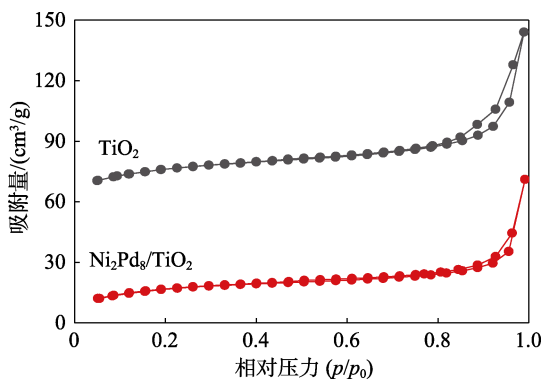


图 2 TiO₂ 和 Ni₂Pd₈/TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption curves of TiO₂ and Ni₂Pd₈/TiO₂

图 3 为不同催化剂的 XRD 谱图。由图 3 可以发现, 催化剂样品在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 、 62.7° 、 75.0° 和 82.7° 处出现了较为明显的衍射峰, 分别对应着 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(215) 和 (224) 晶面 (JCPDS No. 99-0008)。图中未观察到 Ni 和 Pd 的衍射峰, 这可能是由于 Ni 和 Pd 负载量较低, 且高度分散在 TiO₂ 的表面上^[37-38]。

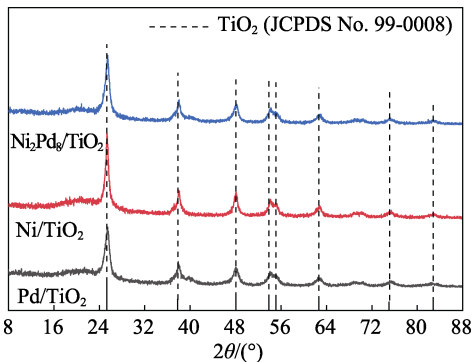


图 3 不同催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of different catalysts

采用 XPS 观察 Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化剂中 Ni 和 Pd

的化学价态。图 4a、b 分别为 Pd 3d 和 Ni 2p 的精细谱图^[39-41]。从图 4a 可以看到, 在 335.18 和 340.48 eV 及 336.98 和 342.48 eV 处出现了峰值, 分别对应着单质 Pd 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}, 以及 Pd²⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}。从图 4b 可以看到, 主峰集中在 856.06 和 873.17 eV 处, 分别对应 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 而 Ni 的另外 2 个 861.83 和 880.24 eV 的峰分别对应于 Ni²⁺ 2p_{3/2} 和 Ni²⁺ 2p_{1/2}。表明催化剂中的 Pd 和 Ni 以单质以及 Pd²⁺ 和 Ni²⁺ 形式存在, 单质 Pd、Ni 的存在证明了 NaBH₄ 成功地将 K₂PdCl₄ 和 NiCl₂·6H₂O 还原为 Pd⁰、Ni⁰。同时, 由于样品催化剂暴露在空气中以及在 XPS 测量的样品制备过程中, 部分的 Pd 和 Ni 被氧化, 因此样品当中检测出 Pd²⁺ 和 Ni²⁺^[16]。

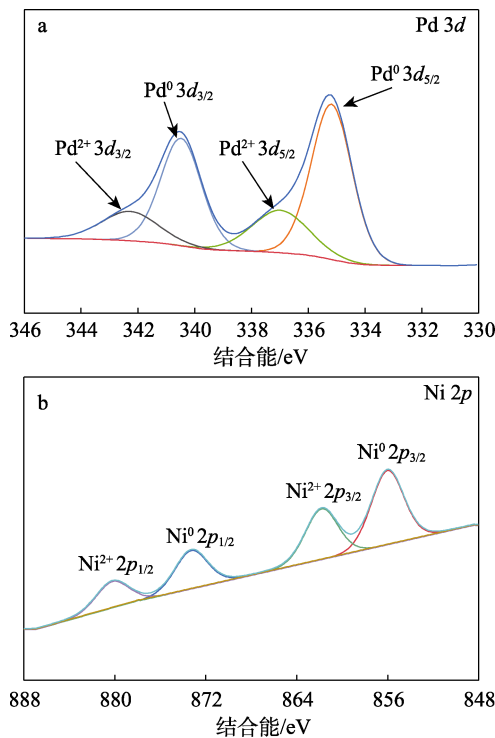


图 4 Ni₂Pd₈/TiO₂ 的精细 Pd 3d (a) 及 Ni 2p (b) XPS 谱图
Fig. 4 Fine Pd 3d (a) and Ni 2p (b) XPS spectra of Ni₂Pd₈/TiO₂

样品对光的吸收性是影响催化剂光催化性能的重要因素, 采用 UV-Vis DRS 来判断催化剂对太阳光的捕捉能力, 并对其带隙进行计算, 结果如图 5 所示。其中, A 为吸收度, a.u.; h 为普朗克常数, 4.135×10^{-15} eV·s; ν 为入射光子频率, s⁻¹。

从图 5a 可以看出, 催化剂在波长为 200~400 nm 有一定的吸收。根据光吸收边缘能量转换的 Kubelka-Munk 函数进行分析得到图 5b。由图 5b 可知, Pd/TiO₂、Ni₂Pd₈/TiO₂ 的带隙分别为 3.04 和 2.96 eV, 表明双金属的引入使带隙降低, 电子跃迁所需的能量减少, 有利于光催化的进行。

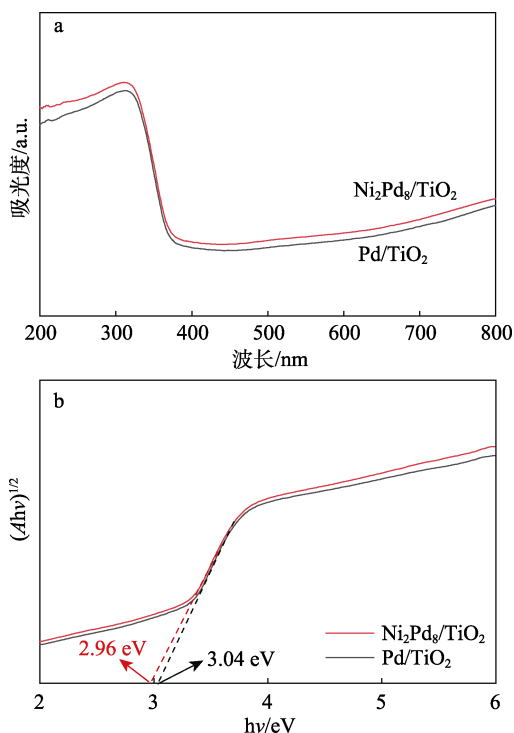


图 5 Pd/TiO₂、Ni₂Pd₈/TiO₂ 的 UV-Vis DRS 光谱 (a) 及带隙 (b)
 Fig. 5 UV-Vis DRS spectra (a) and band gap (b) of Pd/TiO₂ and Ni₂Pd₈/TiO₂

2.2 催化性能测试

首先, 以氙灯为光源, 在 323 K、0.071 g 甲酸和 0.468 g 二水合甲酸钠条件下, 考察不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ 制得的催化剂对催化甲酸分解制氢的影响, 结果见图 6。

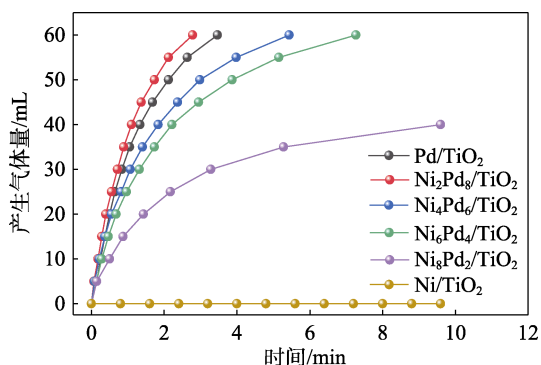


图 6 不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ 制得的催化剂对催化甲酸分解制氢的影响
 Fig. 6 Effect of catalysts prepared with different $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ on catalytic decomposition of formic acid to hydrogen production

从图 6 可以看出, Pd 是主要的催化活性位点, Ni 对甲酸分解的促进作用不明显。随着 Ni 用量的增加, 催化剂的催化活性增加, 当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd})$ 为 2 : 8 时, 催化剂的催化活性最佳。通过计算, 此时催化剂的 TOF 最大, 为 3528 h⁻¹ (323 K 下), 与表 1 中的文献对比, 其 TOF 高于大多数已报道的催化

剂。这主要归因于双金属体系之间的协同作用, Ni 的引入可以有效地调控 Pd 活性位点的电子结构, 进一步优化了催化剂表面的局部应变和原子配位数, 提高了催化甲酸脱氢的反应速率。但当 Ni 用量增加后, 催化剂的催化活性下降, 可能是催化剂中 Pd 的量减少, 活性位点不足, 催化活性下降^[42-44]。

表 1 不同催化剂催化甲酸脱氢性能比较
 Table 1 Comparison of the performance of formic acid dehydrogenation catalyzed by different catalysts

催化剂	T/K	λ/nm	TOF/h ⁻¹	参考文献
Ni ₂ Pd ₈ /TiO ₂	323	>400	3528	本研究
AgPd NPs	323	—	382	[13]
AuPd/CNS	298	>420	1017.8	[45]
Pd@CN	288	>400	71	[46]
Ag ₁₆ -Pd ₁ /C	333	—	2444.1	[47]
AuPd/GO	298	420~800	954.2	[48]
Ag _{0.1} Pd _{0.9} /CN	303	>400	837.2	[49]
Pd/CN-U ₁ W ₅	348	—	1058	[50]
Ni _{0.4} Pd _{0.6} /NH ₂ -N-rGO	298	—	355.8	[51]
Fe/PP ₃	353	405	2885	[52]

注: NPs 为纳米颗粒; CNS 为氮化碳纳米球; CN 为氮化碳; GO 为氧化石墨烯; CN-U₁W₅ 为超薄氮化碳纳米片; NH₂-N-rGO 为 NH₂ 功能化和 N 掺杂的还原氧化石墨烯; PP₃ 为三[2-(二苯基磷)乙基]膦配体; “—” 代表文献未给出数据。

在 323 K、Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化剂 50 mg、甲酸 0.071 g、二水合甲酸钠 0.468 g 条件下, 通过控制氙灯的开关来控制光源的照射, 考察光照对 Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化甲酸分解制氢的影响, 结果如图 7a 所示。

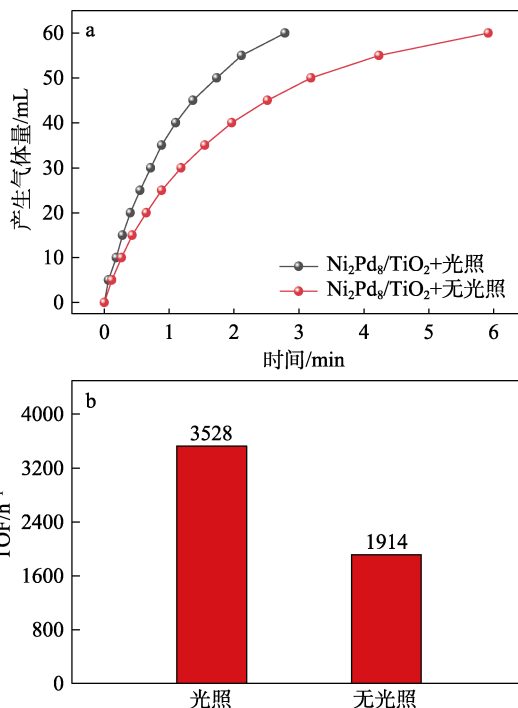


图 7 光照对 Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化甲酸分解制氢的影响 (a) 和对应的 TOF (b)
 Fig. 7 Effect of light irradiation on hydrogen production from formic acid decomposition catalyzed by Ni₂Pd₈/TiO₂ (a) and corresponding TOF (b)

由图 7a 可以发现, 在光照条件下, 催化剂催化甲酸分解制氢反应可在 2.8 min 内完成, 比无光照制氢的速率提升了约 1 倍, TOF 计算结果如图 7b 所示。由图 7b 可以发现以发现, 光照时催化剂的 TOF 是无光照时 TOF 的 1.84 倍, 说明光照能促进甲酸分解制氢。一方面是因为催化剂在光照条件下有利于电子-空穴对的分离, 有效抑制了载流子的重组, 提高了电荷的扩散速率和迁移率, 提高了催化剂的活性^[53-56]; 另一方面是由于 NiPd 粒子对 TiO₂ 改性后, 扩大了 TiO₂ 的光吸收范围到可见光区域, 增强了光催化效果, 且 NiPd 粒子具有电子捕捉性能, 与 TiO₂ 半导体结合形成肖特基结, 有助于分离电子, 加速光催化反应的动力学^[53,57-58]。

反应温度对催化剂催化甲酸分解制氢有很大的影响。保持其他反应条件不变, 在光照条件下, 改变反应温度 (323、318、313、308 K), Pd/TiO₂、Ni₂Pd₈/TiO₂、Ni₄Pd₆/TiO₂ 催化甲酸分解制氢结果如图 8a~c 所示。

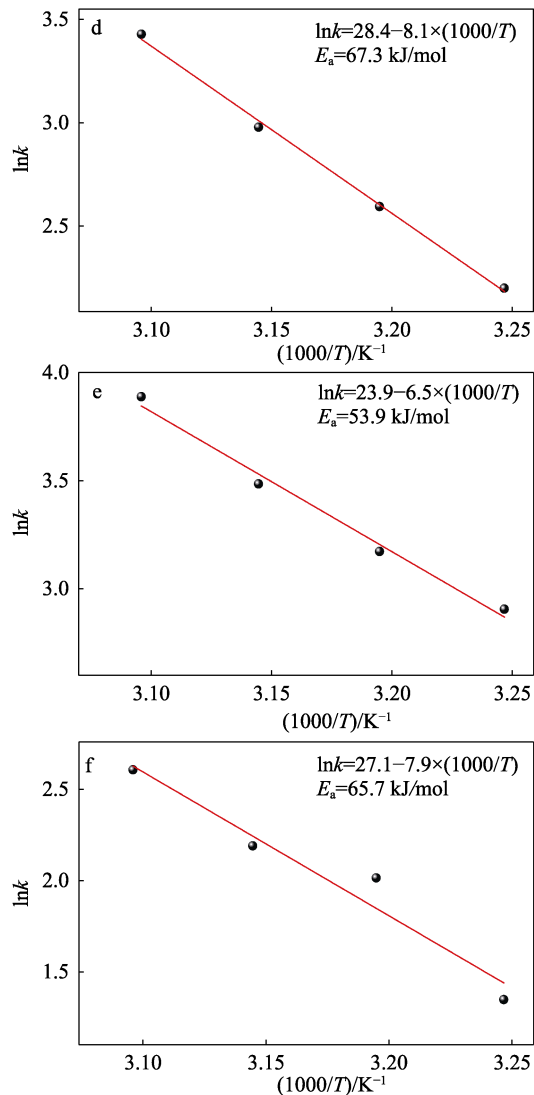
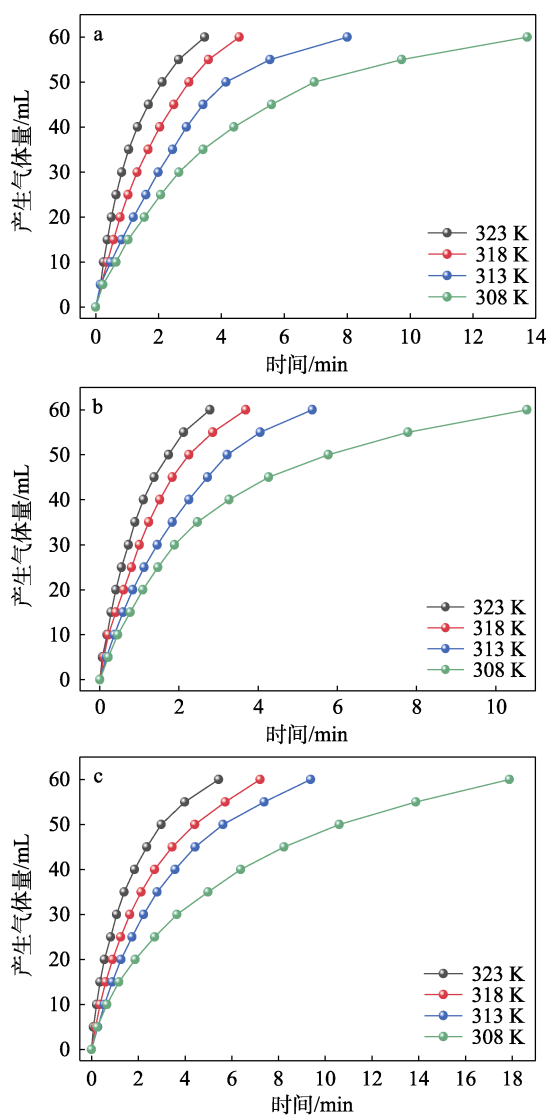


图 8 Pd/TiO₂ (a)、Ni₂Pd₈/TiO₂ (b) Ni₄Pd₆/TiO₂ (c) 在不同温度下催化甲酸制氢反应速率及其对应的阿伦尼乌斯方程 (d~f)

Fig. 8 Pd/TiO₂ (a), Ni₂Pd₈/TiO₂ (b) Ni₄Pd₆/TiO₂ (c) catalytic reaction rates of formic acid to hydrogen at different temperatures and corresponding Arrhenius equations (d~f)

由图 8a~c 可知, 催化剂的分解制氢速率随着反应温度的升高而加快, 这是因为, 反应温度提高, 分子能量增加, 活化分子的百分数增加, 有效碰撞的次数增加, 因此反应的速率加快。为了分析反应温度和催化反应速率之间的动力学关系, 假设此反应为一级动力学反应, 根据图 8a~c 中的数据, 以反应温度倒数的 1000 倍为横坐标、不同温度下的甲酸分解制氢速率曲线的斜率的对数为纵坐标作图, 得到图 8d~f, 其斜率值分别为 8.1、6.5、7.9 min⁻¹, 说明此反应为一级动力学反应的假设成立; 再根据阿伦尼乌斯方程, 计算得到 3 种催化剂的 E_a 。由图 8d~f 可知, 上述 3 种催化剂的分解 E_a 分别为 67.3、53.9 和 65.7 kJ/mol, 表明 Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化甲酸分解制氢

反应更容易发生,与实验结果完全一致,进一步表明 Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化甲酸分解制氢反应的动力学优势。

3 结论

本研究以乙酸和钛酸四正丁酯通过简单的水热法制备 TiO₂ 载体,并在 TiO₂ 上负载 NiCl₂•6H₂O 和 K₂PdCl₄ 溶液,利用浸渍还原法制备了 NiPd/TiO₂ 催化剂,用于催化甲酸分解制氢。结果表明,当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Pd}) = 2 : 8$ 时, Ni₂Pd₈/TiO₂ 的催化活性最高,其 TOF 为 3528 h⁻¹ (323 K 下), E_a 为 53.9 kJ/mol。制备的 Ni₂Pd₈/TiO₂ 催化剂具有较高的催化性能,可用于实际甲酸分解制氢。

参考文献:

- PIRRONE N, BELLA F, HERNÁNDEZ S. Solar H₂ production systems: Current status and prospective applications[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(14): 5379-5402.
- EPPINGER J, HUANG K W. Formic acid as a hydrogen energy carrier[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(1): 188-195.
- CZAUN M, KOTHANDARAMAN J, GOEPPERT A, *et al.* Iridium-catalyzed continuous hydrogen generation from formic acid and its subsequent utilization in a fuel cell: Toward a carbon neutral chemical energy storage[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7475-7484.
- CAO Y Z (曹云钟), ZHENG J N (郑君宁), WU H (吴慧), *et al.* Advances in hydrogen production by ammonia borane hydrolysis over Pt based catalysts[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2023, 47(8): 1122-1131.
- QIU X K (邱小魁), SUN J L (孙佳丽), HUA J F (花俊峰), *et al.* Hydrogen generation from hydrous hydrazine over Rh/g-C₃N₄ nanocatalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(9): 1313-1320.
- FINK C, LAURENCZY G A. A precious catalyst: Rhodium-catalyzed formic acid dehydrogenation in water[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 2019(18): 2381-2387.
- CASADO M Á, HERMOSILLA P, URRIO-LABEITIA A, *et al.* Efficient solventless dehydrogenation of formic acid by a CNC-based rhodium catalyst[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(17): 4538-4547.
- VATSA A, PADHI S K. Dehydrogenation of formic acid by a Ru^{II} half sandwich catalyst[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(35): 9447-9452.
- SANTOS J L, LEON C, MONNIER G, *et al.* Bimetallic PdAu catalysts for formic acid dehydrogenation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 23056-23068.
- WANG C, CHEN X, QI M, *et al.* Room temperature, near-quantitative conversion of glucose into formic acid[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(22): 6089-6096.
- NAVLANI-GARCÍA M, SALINAS-TORRES D, MORI K, *et al.* Enhanced formic acid dehydrogenation by the synergistic alloying effect of PdCo catalysts supported on graphitic carbon nitride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(53): 28483-28493.
- YADAV M, SINGH A K, TSUMORI N, *et al.* Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 19146-19150.
- ZHANG S, METIN Ö, SU D, *et al.* Monodisperse AgPd alloy nanoparticles and their superior catalysis for the dehydrogenation of formic acid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(36): 3681-3684.
- WANG B X, YANG S, YU Z L, *et al.* Performance modulation strategies of heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation: A review[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103617.
- YAO M Q, YE Y L, CHEN H L, *et al.* Porous carbon supported Pd as catalysts for boosting formic acid dehydrogenation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17398-17409.
- METIN Ö, MENDOZA-GARCIA A, DALMIZRAK D, *et al.* FePd alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as a catalyst for selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines using ammonia borane as a hydrogen source[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(15): 6137-6143.
- ZHENG X, LI J R, SU D, *et al.* Stabilizing CuPd nanoparticles via CuPd coupling to WO_{2.72} nanorods in electrochemical oxidation of formic acid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(42): 15191-15196.
- WU C H, LIU C, SU D, *et al.* Bimetallic synergy in cobalt-palladium nanocatalysts for CO oxidation[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(1): 78-85.
- ZHUO L M (卓良明), WU H (吴昊), LIAO X P (廖学品), *et al.* Preparation of Pd-Ni bimetallic catalyst supported on polyphenol-grafted collagen fiber and its catalytic behavior in nitrobenzene hydrogenation[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2010, 31(12): 1465-1472.
- HUANG X Y, YANG Y, CHENG D J. Hydrogen generation from formic acid decomposition on Pd-Cu nanoalloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(44): 24098-24109.
- WU J D, ZUO J L, LIU K L, *et al.* Highly active/selective synergistic catalysis of bimetallic Pd/Co catalyst anchored on air-mediated nanocarbons for H₂ production by formic acid dehydrogenation[J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153(8): 2517-2526.
- JIN Y, ZHAO J, LI F, *et al.* Nitrogen-doped graphene supported palladium-nickel nanoparticles with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 83-90.
- ZHANG L, ZHOU L Q, YANG K Z, *et al.* PdNi nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for hydrogen generation from ammonia borane[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 677: 87-95.
- AKBAYRAK S, TONBUL Y, ÖZKAR S. Nanoceria supported palladium(0) nanoparticles: Superb catalyst in dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 384-392.
- JANCZAREK M, ENDO M, ZHANG D, *et al.* Enhanced photocatalytic and antimicrobial performance of cuprous oxide/titania: The effect of titania matrix[J]. *Materials*, 2018, 11(11): 2069.
- ANWAR M T, YAN X H, SHEN S Y, *et al.* Enhanced durability of Pt electrocatalyst with tantalum doped titania as catalyst support[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(52): 30750-30759.
- ZHANG J, WANG H, WANG L, *et al.* Wet-chemistry strong metal-support interactions in titania-supported Au catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(7): 2975-2983.
- ABEDI S, MORSALI A. Ordered mesoporous metal-organic frameworks incorporated with amorphous TiO₂ as photocatalyst for selective aerobic oxidation in sunlight irradiation[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1398-1403.
- LIU S J, ZOU Q C, MA Y, *et al.* Metal-organic frameworks derived TiO₂/carbon nitride heterojunction photocatalyst with efficient

- catalytic performance under visible light[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2022, 536: 120918.
- [30] CHAKINALA N, CHAKINALA A G, GOGATE P R. Highly efficient bi-metallic bismuth-silver doped TiO₂ photocatalyst for dye degradation[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38: 2468-2478.
- [31] LIANG Y (梁雨), LI G (李贵), ZHENG J N (郑君宁), *et al.* Preparation of NiPt/SBA-15 nanocatalyst and its catalytic performance for the dehydrogenation of hydrous hydrazine[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(5): 684-692.
- [32] MAIZE M, EL-BORAEY H A, AYAD M I, *et al.* Controlled morphology and dimensionality evolution of NiPd bimetallic nanostructures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585: 480-489.
- [33] JASIM A M, HOFF S E, XING Y C. Enhancing methanol electrooxidation activity using double oxide catalyst support of tin oxide clusters on doped titanium dioxides[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261: 221-226.
- [34] ZHENG F, DONG F, ZHOU L, *et al.* Cerium and carbon-sulfur codoped mesoporous TiO₂ nanocomposites for boosting visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(4): 539-549.
- [35] WEI R, CHEN Z C, LV H, *et al.* Ultrafine RhNi nanocatalysts confined in hollow mesoporous carbons for a highly efficient hydrogen production from ammonia borane[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(9): 6820-6828.
- [36] ZHU J, XU D, DING L J, *et al.* CoPd Nanoalloys with metal-organic framework as template for both N-doped carbon and cobalt precursor: Efficient and robust catalysts for hydrogenation reactions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(8): 2707-2716.
- [37] PANAGIOTOPOULOU P, KONDARIDES D I. Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 225(2): 327-336.
- [38] LI Y P, ZHANG H, ZHANG L H, *et al.* Bimetallic NiPd/SBA-15 alloy as an effective catalyst for selective hydrogenation of CO₂ to methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(26): 13354-13363.
- [39] GOPALSAMY K, BALAMURUGAN J, THANH T D, *et al.* Surfactant-free synthesis of NiPd nanoalloy/graphene bifunctional nanocomposite for fuel cell[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 114: 319-327.
- [40] WANG Y S (王雨生), XIA Y Y (夏媛玉), PEI Y J (裴瑜洁), *et al.* Preparation of Pd-based catalyst supported on silver-doped carbon nitride and its catalytic activity in formic acid dehydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 117-123.
- [41] ZHANG Y (张原), ZHU Y (朱芸), FU W Q (傅雯倩), *et al.* Mordenite zeolite nanosheets supported palladium catalyst for diacylation of 2-phenylpyridine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2312-2320.
- [42] KIM Y, KIM D H. Elucidating the alloying effect of PdAg/CNT catalysts on formic acid dehydrogenation with kinetic isotope effect[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 547: 113343.
- [43] WU J D (吴锦栋). Preparation and characterization of Pd-Co/C catalyst and its catalytic activity for hydrogen production from formic acid decomposition[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2022.
- [44] ZHANG Z J (张宗基). Preparation and characterization of two dimensional mxene supported catalysts study on catalytic performance of hydrogen production[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2022.
- [45] ZHANG S D, LI M, ZHAO J K, *et al.* Plasmonic AuPd-based Mott-Schottky photocatalyst for synergistically enhanced hydrogen evolution from formic acid and aldehyde[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 252: 24-32.
- [46] CAI Y Y, LI X H, ZHANG Y N, *et al.* Highly efficient dehydrogenation of formic acid over a palladium-nanoparticle-based Mott-Schottky photocatalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(45): 12038-12041.
- [47] XU F, LIU X. "On-off" control for on-demand hydrogen production from the dehydrogenation of formic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(22): 13913-13920.
- [48] LIU P, GU X, ZHANG H, *et al.* Visible-light-driven catalytic activity enhancement of Pd in AuPd nanoparticles for hydrogen evolution from formic acid at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 497-504.
- [49] SUN L (孙林). Preparation of Pd-based catalysts and its performance for the hydrogen evolution from formic acid[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology (安徽工业大学), 2021.
- [50] ZHANG J Y (张镜子), YU M (于淼), XIN J J (辛建娇), *et al.* Pd nanoparticles supported on ultra-thin carbon nitride for hydrogen generation from formic acid[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2023, 35(7): 1541-1548.
- [51] YAN J M, LI S J, YI S S, *et al.* Anchoring and upgrading ultrafine NiPd on room-temperature-synthesized bifunctional NH₂-N-rGO toward low-cost and highly efficient catalysts for selective formic acid dehydrogenation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12): 1703038.
- [52] GEMENETZI A, DELIGIANNAKIS Y, LOULOU DI M. Controlled photoplasmonic enhancement of H₂ production *via* formic acid dehydrogenation by a molecular Fe catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13: 9905-9917.
- [53] XIAO J D, HAN L L, LUO J, *et al.* Integration of plasmonic effects and Schottky junctions into metal-organic framework composites: Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(4): 1118-1118.
- [54] ZHAI Q G, XIE S J, FAN W Q, *et al.* Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane: Platinum and copper (I) oxide co-catalysts with a core-shell structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(22): 5888-5891.
- [55] SUPRIYA S. Recent trends and morphology mechanisms of rare-earth based BiFeO₃ nano perovskites with excellent photocatalytic performances[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(3): 331-341.
- [56] ABDULLAH H, KHAN M R, PUDUKUDY M, *et al.* CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(11): 1155-1161.
- [57] YAN Y F, LI J B, JIA T, *et al.* Preparation of TiO₂-based photocatalysts synergistically modified with Fe³⁺-graphene and their visible-light-catalyzed hydrogen production from ammonia borane[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(19): 16035-16045.
- [58] GUO J L (郭俊兰), LIANG Y H (梁英华), WANG H (王欢), *et al.* The cocatalyst in photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(7): 1100-1114.