N 掺杂石墨烯负载 AgPd 纳米催化剂室温高效催化甲酸分解制氢

杜成, 黑秀泽, 罗威*, 程功臻*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430070

*通讯作者, E-mail: wluo@whu.edu.cn; gzcheng@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-11-16; 接受日期: 2016-01-15; 网络版发表日期: 2016-04-25

国家自然科学基金(编号: 21201134, 215711145)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 410500194)资助项目

摘要 本文制备了一种 AgPd 纳米粒子负载在氮掺杂石墨烯上的催化剂(AgPd/N-G). 通过一系列分析技术表征了样品的元素组成、微观结构、光电子能谱等, 并测试了其对于甲酸分解制氢反应的催化活性. 结果表明, 由于氮的掺杂, 该催化剂在保留石墨烯导电性、机械性能及高的比表面积等优异特性的同时, 大大增加了其活性位点. 同时, 有效地加强了载体与 AgPd 金属纳米粒子的结合力, 使得金属粒子分散性大大提高, 显著增加了催化剂的催化活性和稳定性.

关键词 甲酸, 储氢材料, 氮掺杂石墨烯, AgPd 纳米金

1 引言

氢气作为一种清洁、无毒、能量密度高, 且来源充足的能源, 受到越来越多的关注, 其有望成为化石能源的替代能源^[1]. 然而, 安全高效地储存氢气仍然是实现氢能经济的主要制约因素. 近年来, 众多学者在此领域投入大量精力^[2,3], 尝试了多种可能的储氢材料, 如金属氢化物^[4]、吸附材料^[5]、化学氢化物^[6]等体系. 其中, 液相化学储氢体系因为其易于装卸和运输, 以及没有任何固体副产品等优点^[7], 引起了诸多研究者的关注. 甲酸(HCOOH, FA)作为生物质处理的主要产物之一, 拥有较高的 H₂ 储量(4.4 wt%)^[8], 无毒且在室温下稳定, 是安全便捷的化学储氢材

料^[9]. 在适当的催化条件下, 甲酸能够完全分解生成 H₂ 和 CO₂ (反应式(1))^[10], 然而另一种分解方式(反应式(2))^[11]会产生对燃料电池催化剂有毒化作用的 CO, 应该被避免.

研究表明, 双金属 AgPd 纳米合金粒子对甲酸选择性分解脱氢相比于单金属纳米颗粒表现出高的催化活性^[12,13]. 然而, 由于纳米颗粒尺寸小, 具有极高的表面能, 金属粒子极易聚集, 导致催化活性大幅度降低^[14]. 为了避免此种情况, 研究者通常采用固体材料来分散金属纳米粒子^[15~17]. 石墨烯是碳原子以 sp² 杂化形式紧密排列成蜂窝状结构的单层二维晶体.

引用格式: 杜成, 黑秀泽, 罗威, 程功臻. N 掺杂石墨烯负载 AgPd 纳米催化剂室温高效催化甲酸分解制氢. 中国科学: 化学, 2016, 46: 487–495
Du C, Hei XZ, Luo W, Cheng GZ. Synthesis of 3D nitrogen-doped graphene supported AgPd nanocatalysts and application in catalytic dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 487–495, doi: 10.1360/N032015-00232

自从被发现以来,便引起世界范围的广泛关注和研究. 石墨烯具有优异的导电性、导热性、机械性能及高的比表面积,这些优异性能赋予了它在诸多领域的广泛应用^[18,19]. 已有相关研究表明,对石墨烯进行杂原子掺杂或者在其表面进行含氮官能团修饰能显著提高石墨烯的导电能力,增加石墨烯的活性位点,使催化剂和载体间的键和作用增强^[20],并且能有效提高 H_2 的结合能态^[21,22]. 同时,氮上的孤对电子可以与金属原子间形成配位作用,提高催化剂的活性和稳定性^[23].

本文采用水热法(180℃, 12 h)大量合成一种氮掺杂的石墨烯(N-G),并用一步法制备负载在 N-G 上的 AgPd 催化剂用作甲酸分解制氢,同时对其催化效果进行了一系列研究. 值得一提的是,所制备的催化剂催化效果显著,在室温下催化甲酸完全释放氢气,只需要 8~9 min,且具有 100%的催化选择性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硼氢化钠($NaBH_4$)、二氰二胺($C_2H_4N_4$)、硝酸银($AgNO_3$)、氯化钯($PdCl_2$)、硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、高锰酸钾($KMnO_4$)、过氧化氢(H_2O_2)、盐酸(HCl)均购于国药集团化学试剂有限公司(中国). 氨硼烷(NH_3BH_3 , AB)、甲酸(CH_2O_2 , FA)、甲酸钠($HCOONa \cdot 2H_2O$, SF)购于 Aldrich (美国). 试剂均为分析纯,溶液均用超纯水配制.

用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher Scientific, 美国)分析金属纳米粒子的 AgPd 组成;用 X 射线衍射(XRD, D8-Advance X-ray diffractometer, Bruker, 德国)分析样品物相结构, $CuK\alpha$ 辐射($\lambda=0.154178$ nm),广角扫描;用 X 射线光电子能谱(XPS, Fischer ESCALAB 250Xi, 美国)测定样品光电子能谱;用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G20 UTwin, FEI, 美国)和扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma, 德国)表征样品的形貌和大小;用气相色谱仪(GC, FL9500, 中国)表征释放出的气体的组成.

2.2 GO 与石墨烯的制备

氧化石墨烯(GO)通过改进过的 Hummers 法制备^[24,25]. 将 400 mL 含有 360 mL H_2SO_4 和 40 mL

H_3PO_4 的混合溶液加入到 3.0 g 石墨片中,缓慢加入 18.0 g $KMnO_4$, 导致溶液温度升高 35~40℃. 随后加热到 50℃, 搅拌 12 h. 冷至室温, 倒入到 400 mL 含有 3 mL 30% H_2O_2 的冰水中, 随后过滤, 用 30% 200 mL HCl 、200 mL H_2O 、200 mL 乙醇洗涤后离心分离, 干燥. 将 GO 用水合肼还原得到石墨烯.

2.3 N-G 的合成

N-G 通过水热法和冷冻干燥过程结合的方法制备^[26]. 取 GO 150 mg, 与 12 mmol 二氰二胺分散于 40 mL 去离子水中, 超声 30 min 分散均匀后, 转入反应釜, 180℃下反应 12 h. 产物洗涤后离心分离, 于真空冷冻干燥箱中冷冻干燥.

2.4 一步法合成 AgPd/N-G

在洁净干燥的两口烧瓶中, 加入 30 mg N 掺杂石墨烯分散于 10 mL 水中, 随后加入 $AgNO_3$ 和 H_2PdCl_4 溶液, 用 1 mmol 氨硼烷还原. 调控 $AgNO_3$ 和 H_2PdCl_4 溶液摩尔投料比(1:9、2:8、5:5)从而得到不同比例的 AgPd 催化剂, 未反应完全的 $NaBH_4$ 通过去离子水洗涤数次除去. 最终的金属组成和催化剂的负载量通过 ICP-AES 测试得到, 分别为 1:7、1:5、1:3 (Ag: Pd), 金属载量约为 20 wt%.

2.5 催化剂催化甲酸分解制氢

将 2.4 节中制得的催化剂重新分散到 10 mL 去离子水中. 两口烧瓶一口连接气体收集装置, 另一口连接引入甲酸/甲酸钠(FA/SF, 1 mol/L:0.67 mol/L, 2 mL)混合溶液装置. 室温下, 在快速搅拌下注入 FA/SF 溶液, 反应立即发生, 释放气体体积通过气体收集装置进行监测.

类似地, 反应物中 FA/SF 的比例的调控, 也通过上述方法进行测试. 金属离子和甲酸的摩尔比例(n_{AgPd}/n_{FA})总是控制为 0.05.

2.6 $Ag_1Pd_5/N-G$ 催化甲酸水解的热力学研究

为了得出催化反应的活化能, 在 25、30、35、40℃ 下, 使用 AB 还原的 $Ag_1Pd_5/N-G$ 催化 2 mL FA/SF=1 mol/L:0.67 mol/L 混合溶液放氢, 并记录相关数据.

2.7 $Ag_1Pd_5/N-G$ 在催化反应中的稳定性

为了测试所制备催化剂的稳定性, 在进行完一

次催化实验后, 再次加入等量的 FA/SF 溶液进行催化活性检测. 重复 3 次.

3 结果与讨论

3.1 结构表征

合成氮掺杂石墨烯时, 将二氰二胺加入到 GO 水溶液中, 二氰二胺与石墨烯结合, 棕黄色溶液变成灰色. 随后将混合溶液转入反应釜中, 180°C 保持 12 h, 本实验选用氨硼烷(AB)为还原剂, 采用原位还原法合成一种 AgPd 纳米合金粒子负载在 N-G 的催化剂 AgPd/N-G. 其中, Ag 和 Pd 的比例可以通过金属盐的初始比例进行调节, 并最终通过 ICP-AES 确定. N-G 和 AgPd/N-G 的形貌可以通过 SEM、TEM 直观观察. 图 1(a)的 SEM 微观形貌证明, 石墨烯材料是由石墨烯纳米片相互胶联所构成的宏观体. AgPd 纳米合金粒子均匀地分散在 N-G 上, 很好地防止了粒子的聚

集, 且由粒径分布图可知粒子直径大小约为 2.4 nm (图 1(b)). 即使经过了 3 次催化甲酸分解实验后, 催化剂 Ag₁Pd₅/N-G 仍保留有比较好的分散性(图 1(c)). 并且从图 1(c)的局部放大图可以看出, 晶格条纹间距大小为 0.232 nm, 处于面心立方(fcc)结构的 Ag(111) ($d=0.235$ nm)和 Pd(111) ($d=0.224$ nm)晶格条纹间距数值之间, 这说明了 AgPd 是以合金形式存在的. EDS 图谱进一步证明了银、钯元素的存在(图 1(d)).

为了分析不同金属比例制得的催化剂的物相组成成分, 选取 Ag₁Pd₇/N-G、Ag₁Pd₅/N-G 和 Ag₁Pd₃/N-G 3 种催化剂以及 GO、N-G 进行 XRD 测试, 结果如图 2 所示. 由图可见, 在 9.8°左右的尖锐的峰属于 GO (001)的特征峰, 而图 2(b)中氧化石墨烯的特征峰消失, 在 25°出现一个新的峰, 属于石墨烯的(002)特征峰, 这表明 GO 完全转换成了石墨烯. Ag₁Pd₇/N-G、Ag₁Pd₅/N-G、Ag₁Pd₃/N-G 3 种催化剂分别在 $2\theta=37.7^\circ$ (Ag (PDF#65-8428)的 fcc (111))衍射峰)和 $2\theta=40.1^\circ$

图 1 (a) N-G 的 SEM 微观形貌; (b, c) Ag₁Pd₅/N-G 循环前与循环后的 TEM 微观形貌和粒径分布; (d) Ag₁Pd₅/N-G 的 EDS 图谱

图2 (a) GO、N-G 的 XRD 衍射图像; (b) $\text{Ag}_1\text{Pd}_7/\text{N-G}$ 、 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 、 $\text{Ag}_1\text{Pd}_3/\text{N-G}$ 的 XRD 衍射图像(网络版彩图)

(Pd (PDF#65-6174)的 fcc (111))衍射峰), 及 $2\theta=43.8^\circ$ (Ag (PDF#65-8428)的 fcc (100))衍射峰)和 $2\theta=46.6^\circ$ (Pd(PDF#65-6174)的 fcc (100))衍射峰)两组峰之间出现特征衍射峰, 并且随着钯金属的含量增加, 衍射峰更靠近钯元素的特征衍射峰. 同理, 催化剂中银金属的含量越高, 衍射峰就越接近银元素的特征衍射峰. 这种现象也说明了催化剂是以合金形式存在. 并且, 除了几组特征峰外, 并没有看到其他杂质峰, 说明合成出来的样品纯度很高.

利用 XPS 技术可以了解催化剂中 Ag、Pd、N、C 元素的电子能态及各元素间的相互作用(图 3). 通过测试 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化剂来分析 Ag、Pd、N-G 的价态. 结合能为 368.2 和 374.2 eV, 属于 Ag(0)的 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$ (图 3(b)). 结合能为 335.7 和 341 eV, 属于 Pd(0)的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$. 结合能为 337.9 eV, 属于 PdO_2 的峰, 可能是在测试样品的过程中发生了氧化(图 3(c)). 与 GO 的 C1s (图 3(d))比较, N-G C1s (图 3(e))中含氧官能团的强度明显降低(如 C-O、C=O、COO), 在 284.6 eV 处有一强峰对应于碳元素的 sp^2 , 这表明大部分碳原子是以共轭蜂窝状格子的形式存在^[27]. 通过峰拟合处理, 它是由 C-C 键及 C-N 键两种键形式存在的, 这也证明了 GO 转换成了氮掺杂的石墨烯. 此外, 我们通过 N 1s 图来表征 N-G 中的氮原子的键合结构(图 3(f)). 在低键能区 398.1 和 399.9 eV 的两个峰属于 pyridine-like N 和 pyrrole-like N^[28]. 总之, C 1s 和 N 1s 图谱证实了 N 元素已经成功地掺杂到了石墨烯的 C-C 键中.

拉曼光谱图中(图 4), GO 和氮掺杂的石墨烯负载的 Ag_1Pd_5 纳米催化剂在 1358 和 1596 cm^{-1} 处有两组

峰, 分别属于石墨烯材料的 D 带和 G 带. 通过比较 D 带和 G 带的强度比(I_D/I_G), 可以反映碳材料的石墨化程度和存在的缺陷密度. 当负载上催化剂 AgPd 纳米颗粒后, GO 的 I_D/I_G 数值从 1.0 增加到 1.3. D 峰与 G 峰强度的相对比值的变化, 证明了 GO 还原成了石墨烯^[29].

3.2 催化甲酸水解活性

为了探究催化剂中金属的相对含量对催化活性的影响, 本实验在相同的条件下将具有不同 Ag/Pd 比例的 AgPd/N-G 催化剂应用在甲酸水解反应中. 如图 5 所示, 当 Ag/Pd 比例为 1:5 时, 催化活性达到最大值. 可以得出, 用 AB 还原的 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化剂是 AgPd/N-G 催化剂体系中活性最好的. 并且将载体 N-G 换成没有氮掺杂的石墨烯, 水解活性明显下降, 这说明掺杂了氮元素的石墨烯有效地提高了催化甲酸分解的活性.

不同比例的甲酸/甲酸钠对甲酸分解速率有很大的影响. 我们尝试了在室温下用 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化不同比例的甲酸/甲酸钠分解产氢, 从而选出最佳比例的甲酸/甲酸钠. 由图 6 可以看出, 当甲酸的摩尔分数由 60% 向上增加时(100%, 75%), 反应速率明显降低. 当甲酸的摩尔分数由 60% 降到 50% 时, 反应速率起初无明显变化, 但到后期速率衰退现象明显. 当甲酸的含量为零时, 不会产生任何气体. 所以, 甲酸的摩尔分数为 60%, 即 $\text{FA}/\text{SF}=1 \text{ mol/L}:0.67 \text{ mol/L}$ 时表现出的活性最高.

本实验和其他催化甲酸分解制氢体系中转换频率(TOF)的比较见表 1. 我们发现, $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化

图3 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ (a)、Ag 3d (b)、Pd 3d (c)、GO C 1s (d)、C 1s (e)和 N 1s (f)的 XPS 图谱(网络版彩图)

甲酸水解的 TOF 值为 309.1 h^{-1} , 与其他催化剂相比具有较高的催化活性. 为了得出 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化剂催化甲酸水解的活化能 E_a , 我们在 25、30、35、40 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了实验. 不同温度下的速率常数 k 由图 7(a)中的直线部分计算得到. 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 计算得出该催化反应活化能为 17.60 kJ/mol (图 7(b)). 这一数值

相比其他文献中所报道 Pd-Ag 催化剂上的 E_a 值较小. 该结果也进一步说明, 掺杂氮原子更好地增加了石墨烯的活性位点, 使催化剂和载体间的键和作用增强, 并且能有效提高 H_2 的结合能态, 很好地提高了催化剂的催化活性.

在实际生产应用中, 催化剂的循环稳定性尤为

图 4 GO 和 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 的拉曼光谱图(网络版彩图)

图 5 室温下, 甲酸($\text{FA}/\text{SF}=1:0.67$, 2 mL)在不同催化剂下的产氢曲线

图 6 室温环境下, 不同甲酸摩尔分数的 FA/SF 水溶液在 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化剂的催化作用下分解产氢曲线 ($n_{\text{FA}}=2 \text{ mmol}$)

重要. 本实验为了检测其稳定性, 使用同一份催化剂多次催化新的甲酸/甲酸钠混合液水解制氢. 如图 8

图 7 (a) 不同温度下, $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化甲酸分解的产氢曲线; (b) 由(a)数据得出的 Arrhenius 图线

图 8 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化剂催化甲酸分解制氢的循环稳定性测试

所示, 经过多次使用, 催化剂的催化性能并没有大幅度减弱, 依旧能够保持 100% 的催化选择性. 其催化活性的轻微降低可能是由于在反应过程中少量催化剂团聚使得比表面积下降. 进一步地, 我们采用气相色谱(GC)方法检测催化剂催化甲酸放出的气体(图 9). 从图 9 可以看出, 除了 H_2 和 CO_2 的混合峰外, 并没有发现 CO 的峰. 这说明 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化甲酸放出 H_2 表现出好的选择性.

4 结论

本文以氢硼烷(AB)为还原剂, 采用原位还原法合成了一种 AgPd 纳米合金粒子负载在 N 掺杂石墨烯上(N-G)的高效催化剂 $\text{AgPd}/\text{N-G}$, 并研究了其在室温下催化甲酸分解制氢的性能. 本催化剂因为 AB 相对较弱的还原性展现了较好的催化活性. 而且, 2.4 nm AgPd 纳米粒子均匀地分散在载体上, N 元素的有

表 1 本实验和其他异相甲酸催化体系 TOF 值的比较

Catalyst	T ($^{\circ}\text{C}$)	TOF (h^{-1}) ^{a)}	Reference
$\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$	25	309.1	This work
$\text{Ag}@\text{Pd}$	20	15.5	[30]
$\text{Pd-poly(allyl-amine)}$	22	46.1	[31]
$\text{AuPd-CeO}_2/\text{N-rGO}$	25	52.9	[32]
Pd/C	25	64	[33]
$\text{Pd}@\text{CN}$	15	71	[34]
PdNiAg/C	50	85	[35]
CoAuPd/DNA-rGO	25	85.0	[36]
$\text{Au}@\text{Pd}/\text{N-mrGO}$	25	89.1	[37]
AgPd/rGO	25	105.2	[12]
$\text{Ag}@\text{Pd/C}$	20	125	[38]
$\text{Pd/mpg-C}_3\text{N}_4$	25	144	[39]
$\text{Pd-NH}_2\text{-MIL-125}$	32	214	[40]
Pd/PDA-rGO	25	216	[41]
$\text{C-Au}_{41}\text{Pd}_{59}$	50	230	[42]
SBA-15-Amine/Pd	26	300	[43]
$\text{AuPd-MnO}_x/\text{ZIF-8-rGO}$	25	382.0	[44]
Monodisperse AgPd	25	572	[45]
$\text{PdNi}@\text{Pd}/\text{GNs-CB}$	25	577	[46]
Pd/MS-C30	25	600	[47]

a) TOF 通过前 3 min 甲酸放氢量计算得到

图 9 (a) 利用 TCD 检测室温下 $\text{Ag}_1\text{Pd}_5/\text{N-G}$ 催化甲酸($\text{FA}/\text{SF}=1:0.67$)分解放出气体的 GC 图谱; (b) 商业 CO 与实验制得气体的火焰离子化检测器(FID)-甲烷化图谱

效掺杂增强了与金属纳米粒子间的相互作用,促进了氢原子从反应物上的脱离和在载体上的转移,在室温下有 100% 的氢气催化选择性和非常高的催化活

性,认为其性能优秀,是有潜力的储氢材料.同时可以知道,我们合成的其他 N 掺杂材料负载金属纳米催化剂在更多方面应该有更多的应用.

致谢 本工作得到武汉大学大型仪器设备共享平台的支持,特此致谢.

参考文献

- 1 Schultz MG, Diehl T, Brasseur GP, Zittel W. *Science*, 2003, 302: 624–627
- 2 Yan JM, Zhang XB, Han S, Shioyama H, Xu Q. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2287–2289
- 3 Zhang XB, Yan JM, Han S, Shioyama H, Xu Q. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2778–2779
- 4 Graetz J. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 73–82
- 5 Suh MP, Park HJ, Prasad TK, Lim DW. *Chem Rev*, 2012, 112: 782–835
- 6 Luo W, Campbell PG, Zakharov LN, Liu SY. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19326–19329
- 7 Van den Berg AW, Aréan CO. *Chem Commun*, 2008: 668–681
- 8 Mori K, Dojo M, Yamashita H. *ACS Catal*, 2013, 3: 1114–1119
- 9 Zhang S, Metin O, Sun D, Sun S. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3681–3684
- 10 Wang ZL, Yan JM, Ping Y, Wang HL, Zheng WT, Jiang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4406–4409
- 11 Bi QY, Du XL, Liu YM, Cao Y, He HY, Fan KN. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8926–8933
- 12 Yun P, Yan JM, Wang ZL, Wang HL, Jiang Q. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12188
- 13 Xia BQ, Cao N, Dai HM, Su J, Wu XJ, Luo W, Cheng GZ. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2549–2552
- 14 White RJ, Luque R, Budarin VL, Clark JH, Macquarrie DJ. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 481–494
- 15 Zhao PP, Cao N, Luo W, Cheng GZ. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12468–12475
- 16 Dai HM, Xia BQ, Wen L, Du C, Su J, Luo W, Cheng GZ. *Appl Catal B*, 2015, 165: 57–62
- 17 Yadav M, Singh AK, Tsumori N, Xu Q. *J Mater Chem*, 2012, 22: 19146–19150
- 18 Du YS, Su J, Luo W, Cheng GZ. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 1031–1034
- 19 Cao N, Yang L, Du C, Su J, Luo W, Cheng GZ. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14344–14347
- 20 Mahyari M, Shaabani A. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 16652–16659
- 21 Wu ZS, Sun Y, Tan YZ, Yang S, Feng X, Mullen K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19532–19535
- 22 Kim G, Jhi SH, Park N. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 013103–013106
- 23 Xia BQ, Chen K, Luo W, Cheng GZ. *Nano Res*, 2015, 8: 3472–3479
- 24 Parambath VB, Nagar R, Ramaprabhu S. *Langmuir*, 2012, 28: 7826–7833
- 25 Hummers W, Offeman R. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 26 Kovtyukhova NI, Ollivier PJ, Martin BR, Mallouk TE, Chizhik SA, Buzaneva EV, Gorchinskiy AD. *Chem Mater*, 1999, 11: 771–778
- 27 Wang Z, Tang ZH, Han Z, Shen SL, Zhao B, Yang JH. *RSC Adv*, 2015, 5: 19838–19843
- 28 Hulicova JD, Seredych M, Lu GQ, Bandosz TJ. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 438–447
- 29 Whitby LD, Mikhailovsky SV, Gunko VM. *Carbon*, 2009, 47: 145–152
- 30 Tedsree K, Li T, Jones S, Chan CWA, Yu KMK, Bagot PAJ, Marquis EA, Smith GWD, Tsang SCE. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 302–307
- 31 Jones S, Qu J, Tedsree K, Gong XQ, Tsang SCE. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11275–11278
- 32 Wang ZL, Yan JM, Zhang YF, Ping Y, Wang HL, Jiang Q. *Nanoscale*, 2014, 6: 3073–3077
- 33 Wang ZL, Yan JM, Wang HL, Ping Y, Jiang Q. *Sci Rep*, 2012, 2: 1–6
- 34 Cai YY, Li XH, Zhang YN, Wei X, Wang, Kai KX, Chen JS. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 11822–11825
- 35 Yurderi M, Bulut A, Zahmakiran M, Kaya M. *Appl Cat B-Environ*, 2014, 160–161: 514–524
- 36 Wang ZL, Wang HL, Yan JM, Ping Y, Song I, Li SJ, Jiang Q. *Chem Commun*, 2014, 50: 2732–2734
- 37 Wang ZL, Yan JM, Wang HL, Ping Y, Jiang Q. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12721–12725
- 38 Tedsree K, Li T. *Nat Nano*, 2011, 6: 302–307
- 39 Lee JH, Ryu J, Kim JY, Nam SW, Han JH, Lim TH, Gautam S, Chae KH, Yoon CW. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 9490–9495
- 40 Martis M, Mori K, Fujiwara K, Ahn WS, Yamashita H. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22805–22810

- 41 Song FZ, Zhu QL, Tsumori N, Xu Q. *ACS Catal*, 2015, 5: 5141–5144
42 Oender M, Sun XL, Sun SH. *Nanoscale*, 2013, 5: 910–912
43 Koh K, Seo JE, Lee JH, Goswami A, Yoon CW, Asefa T. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20444–20449
44 Yan JM, Wang ZL, Gu L, Li SJ, Wang HL, Zheng WT, Jiang Q. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500107
45 Yang L, Hua X, Su J, Luo W, Chen SL, Cheng GZ. *Appl Catal B*, 2015, 168: 423–428
46 Qin YL, Wang J, Meng FZ, Wang LM, Zhang XB. *Chem Commun*, 2013, 49: 10028–10030
47 Zhu QL, Tsumori N, Xu Q. *Chem Sci*, 2014, 5: 195–199

Synthesis of 3D nitrogen-doped graphene supported AgPd nanocatalysts and application in catalytic dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage

Cheng Du, Xiuze Hei, Wei Luo^{*}, Gongzhen Cheng^{*}

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

^{*}Corresponding authors (email: wluo@whu.edu.cn; gzcheng@whu.edu.cn)

Abstract: AgPd nanoparticles immobilized on nitrogen-doped graphene (AgPd NPs/N-G) have been synthesized, and characterized by a series of analytical techniques. Their catalytic activities towards dehydrogenation of formic acid at room temperature for hydrogen storage have been investigated. The results show that graphene doped with N atoms can effectively improve its active site as well as keep its superior electrical conductivity, good stability and high specific surface area. Furthermore, N atoms dramatically strengthen the interaction between AgPd nanoparticles and the support, which greatly increased the dispersion of the catalysts and significantly enhanced the catalytic activity and stability.

Keywords: formic acid, hydrogen storage, N-doped graphene, AgPd nanoparticles

doi: 10.1360/N032015-00232