

溶胶凝胶法制备 Pd/rGO 纳米复合材料*

黎方正^{1,2}, 周秋兰¹, 欧恩才¹, 徐伟箭^{1†}

(1.湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2.中南大学 信息科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:利用改性的 Hummer 法制备氧化石墨烯分散液,以氯化钯为原料制备硝酸钯,两者通过搅拌形成均匀稳定的水溶胶,控制反应温度使其凝胶化,复合材料凝胶冻干之后使用 NaBH_4 对其进行还原,制得 Pd/rGO 复合材料.通过 SEM 和 XRD 两种表征方法对 Pd/rGO 复合材料的形貌和结构进行了分析.采用循环伏安法、计时电流曲线方法研究了复合材料对于甲醇氧化反应的催化性能和电化学稳定性.研究表明:采用溶胶-凝胶法制备的复合材料对于甲醇氧化反应具有良好的催化性能和电化学稳定性.通过探索反应条件,得到制备 Pd/rGO 复合材料的优化反应条件为:钯的质量分数为 40%,尿素用量为 100 mg.

关键词:还原氧化石墨烯;溶胶凝胶法;燃料电池;电催化

中图分类号:TK-9

文献标志码:A

Preparation of Pd/rGO Nano Composites by Sol-gel Method

LI Fangzheng^{1,2}, ZHOU Qiulan¹, OU Encail¹, XU Weijian^{1†}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.College of Information Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The graphene oxide hydrosol was prepared by modification of the Hummer method. The palladium chloride was taken as the raw material to prepare palladium nitrate. By stirring, a uniformity and stable hydrosol was formed by mixing the graphene oxide hydrosol and palladium nitrate. Pd nanoparticles supported on the rGO were successfully synthesized after the process of freezing-drying and reducing by NaBH_4 . The morphology and structure of Pd/rGO nanohybrids were characterized by SEM and XRD. The electrocatalytic property for methanol oxidation and electrochemical stability was characterized by CV and CA. Compared with the Pd/rGO prepared by co-reduction, Pd/rGO prepared by sol-gel method has better electrocatalytic activity and electrochemical stability. After exploring the reaction conditions, the optimizing reaction conditions of preparation of Pd/rGO composites was: palladium mass fraction of 40%, urea dose of 100 mg.

Key words: reduced graphene; sol-gel method; fuel cells; electrocatalysis

近年来,随着经济的发展,人们对于能源的需求越来越大.传统能源对环境的污染越来越严重.

* 收稿日期:2017-04-11

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金项目(20120161110024), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20120161110024); 国家自然科学基金资助项目(51672077), National Natural Science Foundation of China (51672077)

作者简介:黎方正(1971—),湖南长沙人,中南大学博士,湖南大学博士后

† 通讯联系人, E-mail: weijianxu_59@163.com

能源问题和环境问题成为了人们日益关注的焦点.直接甲醇燃料电池,以其原料来源广、零排放、高效率等优点受到了人们的广泛关注^[1-2].尽管关于甲醇类燃料电池的研究及应用已经有许多报道,但是目前仍存在诸多因素阻碍着甲醇类燃料电池的应用.其中最大的制约因素之一就是阳极催化剂(阳极: $\text{CH}_3\text{OH}-6\text{e}^{(-)}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow 6\text{H}^{(+)}+\text{CO}_2$).Pt 因具有高效的电催化氧化甲醇的性能,而长期被作为甲醇类燃料电池催化剂的研究焦点^[3-4].但是 Pt 资源有限,价格昂贵,这限制了甲醇燃料电池的生产应用.因此,寻找替代 Pt 的催化材料成为了研究和开发甲醇燃料电池的一项重要工作.据调查,Pd 在自然界中的储量是 Pt 的 50 倍,这决定了它成为甲醇燃料电池的备选材料.

石墨烯具有表面积高、电子导电性良好、金属-负载相互作用力强和力学性能优良等系列的优点,其优良性能使它在作为催化剂载体以及合成各种催化剂方面有着巨大的吸引力.为了将石墨烯载体协同效应与钯金属独特的性质结合作为一种新的催化剂应用于甲醇燃料电池,近十几年,研究者们已经在这一方面做出了大量的贡献^[5-6].

碳材料和金属复合的方法非常多,主要有浸渍-液相还原法、溶胶-凝胶法、微乳液法、电化学法、气相还原法和气相沉积法.由于溶胶-凝胶法中所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低粘度的溶液,因此,就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性,在形成凝胶时,反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合,这决定了用这种方法制备的催化剂分散性会很好.氧化石墨烯是石墨粉被强氧化剂氧化得到的产物,由于片层上含有大量的亲水基团,这决定了氧化石墨烯具有良好的亲水性能,可以以单片的形式分散在水溶液中,形成稳定的胶体溶液^[7].虽然已有文献介绍了碳材料与金属复合材料的溶胶-凝胶法制备,但是利用氧化石墨烯的溶胶性质与金属复合的方法还没有报道.

在甲醇燃料电池催化剂的制备过程中常采用金属氯化物作为前驱体,氯化物中的 Cl^- 会对催化剂有毒化作用,从而影响催化剂的分散度、催化性能和稳定性.为防止 Cl^- 引起的催化剂中毒,本实验以氯化钯为原料制备硝酸钯,以硝酸钯作为前驱体.

本文首先利用改性的 Hummers 法^[8]制备出了氧化石墨烯水溶胶,以氯化钯为原料制备硝酸钯,然后将两者通过搅拌形成均匀稳定的水溶胶,控制反应温度使水溶胶转变为凝胶,通过冷冻干燥、

NaBH_4 还原等过程制备出了 Pd/rGO 复合材料.然后,扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)对 Pd/rGO 复合材料的形貌分析.最后,将制备的 Pd/rGO 复合材料应用于甲醇的催化氧化,并利用循环伏安曲线和计时电流曲线对催化剂的催化性能和稳定性进行表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:石墨粉购于天津科密欧化学试剂有限公司,水合肼和尿素均天津大茂化学试剂厂,高锰酸钾、双氧水、 PdCl_2 、浓硝酸、硝酸钠均购于上海国药集团化学试剂有限公司,浓硫酸购于株洲星空化玻责任有限公司.

仪器:CHI440A 电化学工作站(上海振华仪器公司),JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本 Hitachi),D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司),KQ218 高频数控超声波清洗器(昆明市超声仪器有限公司).

1.2 Pd/rGO 纳米复合材料制备流程

1.2.1 GO 的制备

首先,将 250 mL 圆底烧瓶置于冷阱中,在搅拌下加入 23 mL 浓硫酸.然后,依次缓慢加入 1 g 石墨烯、1 g 硝酸钠和 6 g 高锰酸钾(维持温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右).搅拌 4 h 左右,转入 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴锅中搅拌 1 h.缓慢加入 80 mL 去离子水,升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 30 min.停止加热,加入 100 mL 水和 6 mL 双氧水.用大量去离子水离心洗涤至离心上清液为中性,冷冻干燥.取 400 mg 干燥后的 GO 分散在 100 mL 水中,超声 4 h,得到浓度为 4 mg/mL 氧化石墨烯分散液.

1.2.2 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的制备

0.334 g PdCl_2 超声 40 min 分散在 20 mL H_2O 中,向分散液中加入 3 mL N_2H_4 升温至沸腾,10 min 后自然冷却,抽滤,洗涤烘干,得到黑色固体.将黑色固体加入到 50 mL 烧杯中,往其中加入 20 mL HNO_3 升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,30 min 后冷却,定容到 100 mL 容量瓶中,即可得到 2 mg/mL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液.

1.2.3 Pd/GO 复合材料的制备

以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数相对于氧化石墨烯为 10% 举例:取 27 mL 4 mg/mL 的氧化石墨烯分散液,往其中加入 100 mg 尿素,搅拌至完全溶解.向混合液中缓慢滴加 6 mL 2 mg/mL 的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,然后搅拌 2 h.将反应溶胶放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥

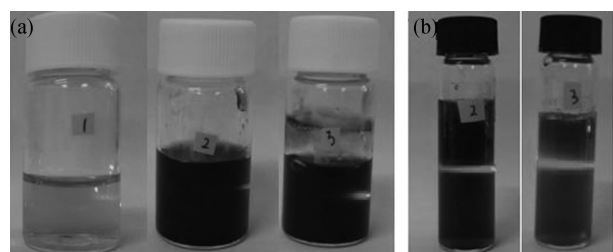
箱中陈化,12 h 后得到棕色凝胶.将反应得到的凝胶冷冻干燥,即可得到 Pd/GO 复合材料.

1.2.4 Pd/rGO 复合材料的制备

将 Pd/GO 复合材料分散在 100 mL 去离子水中,缓慢滴加新配制的 0.1 Mol/L 的 NaBH_4 水溶液,在常温下搅拌 12 h,抽滤,洗涤至滤液为中性,放入 40 °C 真空干燥,保存备用.

1.3 溶胶-凝胶的直观表征

胶体能观察到丁达尔现象,而溶液几乎无法观察到,因此,可以利用丁达尔现象来区分胶体和溶液.如图 1 所示,编号 1 为 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,编号 2 为 GO 石墨烯胶体溶液,编号 3 为 Pd/GO 胶体溶液.在图 1(a) 中,光束透过溶液时几乎看不到光的射散,这说明在反应前, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为溶液,而在图 2(a) 和 3(a) 中可以看到一个短光柱,这种短光柱可以在悬浊液中观察到.为证明形成的是胶体而不是悬浊液,我们将胶体溶液用水稀释,发现稀释后如图 2(b) 和 3(b) 中,可以看到明显的丁达尔效应.这也可以证明我们成功制备出氧化石墨烯胶体溶液和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ /氧化石墨烯胶体溶液.



(a) 稀释前 (b) 稀释后
图 1 反应物与产物丁达尔效应图

Fig. 1 Tyndall effect of reactants and products

1.3.1 Pd/rGO 复合材料的制备条件探索

通过参考相关文献,确定凝胶化温度为 60 °C, 反应原理的研究发现,在制备过程中影响 Pd/rGO 复合材料结构的主要因素还有尿素用量和 Pd 金属的负载量.为寻找最佳尿素用量,我们考察了凝胶化温度为 60 °C,钯的质量分数为 10% 时,不同尿素用量所制备的 Pd/rGO 复合材料,如图 2 所示.图 2(a) 为尿素用量 50 mg ($m_{\text{GO}/\text{urea}} = 0.5$),图 2(b) 为尿素用量 200 mg ($m_{\text{GO}/\text{urea}} = 2.0$),图 2(c) 为尿素用量 100 mg ($m_{\text{GO}/\text{urea}} = 1.0$).用扫描电镜对所制备的 Pd/rGO 复合材料进行表征.从扫描电镜图可以清楚看出,相比尿素用量为 50 mg 和 200 mg,当尿素用量为 100 mg 时,形成的颗粒最为均匀.

在反应条件探索中,我们考察了尿素用量为 100 mg,凝胶化温度为 60 °C 时,不同钯负载量所制

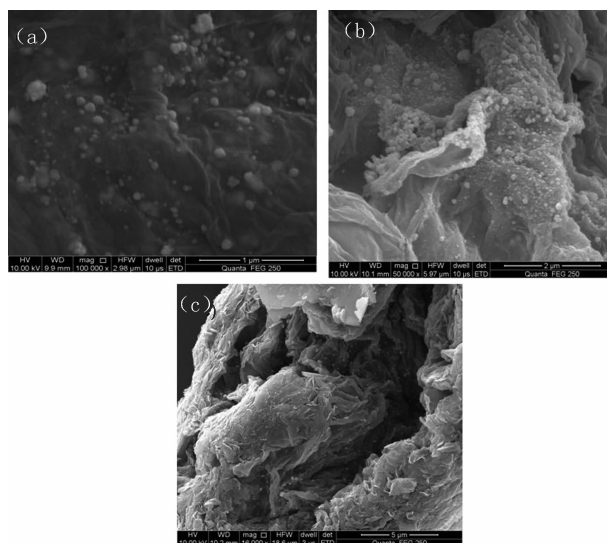


图 2 不同尿素用量制得 Pd/rGO 复合材料的 SEM
(a) 50 mg, (b) 200 mg, (c) 100 mg
Fig.2 SEM of Pd/rGO composites with different urea content

备的 Pd/rGO 复合材料,如图 3, (a) 10%, (b) 20%, (c) 40%, (d) 60%.通过对比扫描电镜图,不难看出,钯的质量分数为 (a) 10%, (b) 20% 和 (c) 40% 时,钯金属都能够形成球形颗粒,均匀分散在石墨烯表层.但是,当质量分数达到 (d) 60% 时,钯金属团聚非常严重.

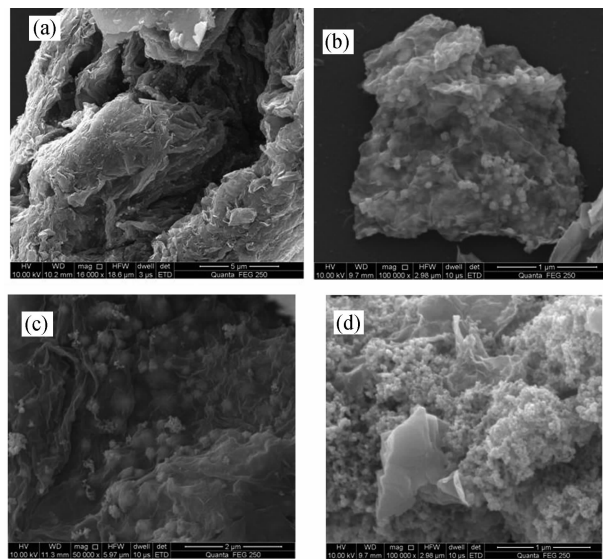


图 3 不同钯含量复合材料的 SEM
(a) 10%, (b) 20%, (c) 40%, (d) 60%

Fig.3 SEM of Pd/rGO composites with different mass fraction of Pd

综上所述,在制备 Pd/rGO 复合材料时,最佳制备条件是凝胶化温度为 60 °C,尿素的量为 100 mg,钯的负载量为 10%~40% 时,可以得到钯纳米颗粒尺寸不同的 Pd/rGO 复合材料.

1.3.2 Pd/rGO 的结构表征及成分分析

图 4 为 GO, rGO 及 Pd/rGO 的 XRD 图谱. 相比氧化石墨烯, 还原氧化石墨烯在 $2\theta = 24.7^\circ$ 变成了一个尖宽峰, 这说明 GO 已经被部分还原成了石墨烯^[9]. Pd/rGO 与 rGO 比较, 分别在 $2\theta = 39.4^\circ, 45.1^\circ, 66.1^\circ$ 位置出峰, 这 3 个峰分别对应着 Pd 的 (111), (200) 和 (220) 晶面特征衍射峰. 这个结果与文献报道是一致的^[10].

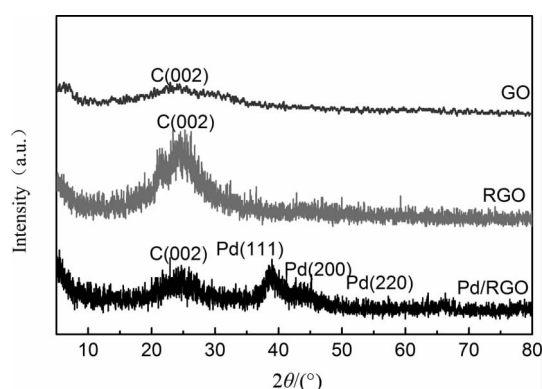


图 4 Pd/rGO 复合材料的 XRD 图

Fig.4 TEM diagram and XRD diagram of Pd/rGO Composites

2 Pd/rGO 纳米复合材料对甲醇的催化氧化研究

颗粒大小对甲醇的催化氧化有着重要的影响. 综合关于复合材料结构的表征, 我们通过溶胶-凝胶法成功合成了 Pd/rGO 纳米复合材料, 且 Pd 金属颗粒均匀分布在还原氧化石墨烯片层表面.

将不同 Pd 负载量的 Pd/rGO 复合材料所修饰的玻碳电极在 0.5 mol/L KOH 和 1 mol/L CH₃OH 的溶液中进行循环伏安测试, 扫描速度为 50 mV/s, 电位范围是 -1.2~0.4 V, 如图 5 所示. 在 -0.8~0.4 V 的电位范围内, 循环伏安曲线中均出现了两个明显的甲醇氧化峰. 在甲醇催化氧化曲线中有第 4 个比较重要的参数, 前扫峰峰电流密度 I_f 、回扫峰峰电流密度 I_b 、起峰电位 E_{onset} 和前扫峰峰电位 E_p . 根据文献报道, 催化剂催化甲醇氧化的峰电位越负, 峰电流密度值越大, 则催化剂的催化效果越好. I_f 值的大小也是表示催化活性的参数, I_f 值越大, 催化活性越高, 反之, 催化活性就越小. I_f/I_b 的比值是用来衡量催化剂对反应中产生的 CO 和含碳中间产物的抗中毒性能的参数, I_f/I_b 值越大, 表明催化剂中毒性能越强, 反之, 抗中毒性能越弱^[11].

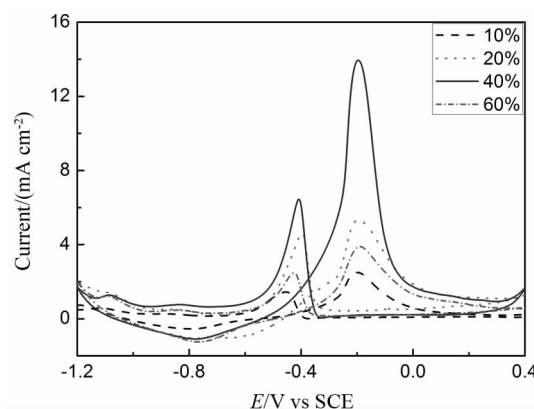


图 5 不同 Pd 负载量的 Pd/rGO 复合材料的循环伏安曲线(扫描速度为 50 mV/s)

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of Pd/rGO composites with different Pd loadings (scanning speed was 50 mV/s)

不同 Pd 负载量的 Pd/rGO 复合材料催化甲醇氧化的特征值如表 1 所示. 不同负载量的起峰电位 E_{onset} 和前扫峰峰电位 E_p 基本相近, 且起峰电位比文献^[12]报道的用共沉淀法制备的 Pd/rGO 催化氧化甲醇的起峰电位 (-0.53 V) 更负. 这说明用溶胶凝胶法制备的复合材料具有更高的催化活性. 复合材料的抗中毒性能由 I_f/I_b 的比值决定, 从表中可以看出当 Pd 的负载量为 40% 时, I_f/I_b 的比值更大, 抗中毒性能更强. 当 Pd 的负载量达到 60% 时, I_f/I_b 的比值反而减小了, 这是由于当载体量减少时, 部分 Pd 团聚导致催化性能降低, 这也充分证明了载体在催化过程中的协同作用^[13].

表 1 不同 Pd 负载比例的 Pd/rGO 复合材料催化甲醇氧化的特征值

Tab. 1 Characteristic values of methanol oxidation of Pd/rGO composites with different Pd loadings

Catalyst/%	E_{onset}/V	E_p/V	$I_f/(mA \cdot cm^{-2})$	$I_b/(mA \cdot cm^{-2})$	I_f/I_b
10	-0.75	-0.197	3.90	2.46	1.46
20	-0.73	-0.2	2.51	1.44	1.74
40	-0.72	-0.19	13.90	6.44	2.15
60	-0.71	-0.2	5.37	4.63	1.16

以上结果表明, 通过凝胶溶胶法制备的 Pd/rGO 复合材料具有良好的催化氧化的性能, 可以作为一种新型的催化剂应用于直接甲醇燃料电池中. 为了进一步研究所制备的催化剂的稳定性, 我们对催化剂材料进行了计时电流测试.

图 6 是不同 Pd 含量的 Pd/rGO 纳米材料在 0.5 mol/L KOH+1 mol/L CH₃OH 溶液中的计时电流曲线. 由图可以看出, 在计时电流初期, 极化电流密度迅速衰减, 这主要是因为溶液中的甲醇在催化剂表面上不断地被氧化, 所产生的中间产物不断

积累,从而导致了催化剂活性点减小.从图中可以看出,不同比例的 Pd/rGO 的计时电流曲线均减少缓慢,并且 40% 和 10% 的曲线减少更为缓慢,这与电化学伏安曲线的结论保持一致.这也充分证明,通过溶胶凝胶法制备的 Pd/rGO 材料对甲醇催化氧化具有很好的稳定性.

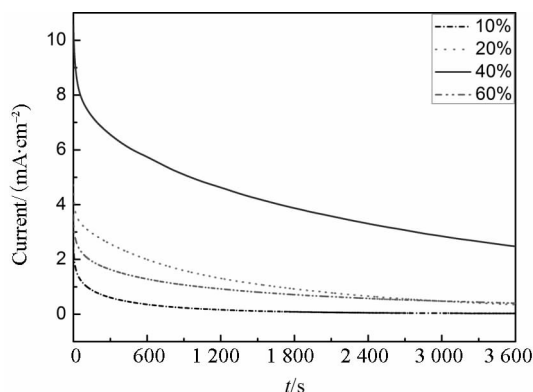


图 6 不同 Pd 含量的 Pd/rGO 纳米材料在的计时电流曲线(电位为 -0.30 V)

Fig.6 Time current curves of Pd/rGO nano materials with different Pd loadings (potential was -0.30 V)

3 结 论

本文利用改性的 Hummer 法制备了氧化石墨烯,并且当 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数为 10%~40% 和尿素的用量(质量比)为 1:1 时,可以得到 Pd 球形纳米颗粒分布均匀的 Pd/rGO 复合材料.然后,采用循环伏安法、计时电流曲线方法研究了复合材料对于甲醇氧化反应的催化性能和电化学稳定性.研究表明,当 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数为 40% 和尿素的用量为 1:1 时,采用溶胶-凝胶法制备的复合材料对于甲醇氧化反应具有更好的催化性能和电化学稳定性.

参考文献

[1] BANG Jinho, HAN Kooki, SUSLICK Kenneth-E, *et al.* Porous carbon supports prepared by ultrasonic spray pyrolysis for direct methanol fuel cell electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(29): 10959—10964.

[2] LIN Mengliang, HUANG Chunchieh, MOU Chungyuan, *et al.* Well-ordered mesoporous carbon thin film with perpendicular channels; application to direct methanol fuel cell[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3): 867—873.

[3] JAKKID Sanetuntikul, KRIANGSAK Ketpang, SANGARAJU Shanmugam. Hierarchical nanostructured $\text{Pt}_8\text{Ti-TiO}_2/\text{C}$ as an efficient and durable anode catalyst for direct methanol fuel

cells[J]. ACS Catalysis, 2015, 5 (12): 7321—7327.

[4] LU Xiaoqing, DENG Zhigang, GUO Chen, *et al.* Methanol oxidation on $\text{Pt}_3\text{Sn}(111)$ for direct methanol fuel cells; methanol decomposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (19): 12194—12204.

[5] ZHAO Jian, LIU Zhensheng, LI Hongqi, *et al.* Development of a highly active electrocatalyst via ultrafine Pd nanoparticles dispersed on pristine graphene[J]. Langmuir, 2015, 31(8): 2576—2583.

[6] MICHAEL Hölting, CHARLOTTE Ruhmlied, TOBIAS Kipp, *et al.* Highly efficient fuel cell electrodes from few-layer graphene sheets and electrochemically deposited palladium nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(14): 7476—7481.

[7] PARK Sungjin, RUOFF Rodney-S. Chemical method for the production of graphenes[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4 (4): 217—224.

[8] HUMMERS William-S, OFFEMAN Richard-E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339—1339.

[9] DREYER Daniel-R, MURALI Shanthi, ZHU Yanwu, *et al.* Reduction of graphite oxide using alcohols[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3443—3447.

[10] YAN Zaoxue, HE Guoqiang, ZHANG Guanghui, *et al.* Pd nanoparticles supported on ultrahigh surface area honeycomb-like carbon for alcohol electro-oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3263—3269.

[11] POZIO A, FRANCESCO M-De, CEMMI A, *et al.* Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J]. Journal of Power Sources, 2002, 105(1): 13—19.

[12] LIU Rui, ZHOU Haihui, LIU Jia, *et al.* Preparation of Pd/ MnO_2 -reduced graphene oxide nanocomposites for methanol electro-oxidation in alkaline media[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 26: 63—66.

[13] ZHANG Yuting, SHU Honghui, CHANG Gang, *et al.* Facile synthesis of palladium-graphene nanocomposites and their catalysis for electro-oxidation for methanol and ethanol[J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 570—576.