

# 石墨烯/Pd复合材料的制备及其形成机制研究

胡忠良, 陈 晗, 肖 利, 向楷雄

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 采用氯化双乙二胺钯  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  为钯的前驱体、氧化石墨为碳的前驱体, 先将  $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$  插入氧化石墨层中, 再用  $\text{NaBH}_4$  化学还原插层的氧化石墨, 从而制备出石墨烯/Pd 复合材料。并用 X 衍射 (XRD)、场扫描电镜 (FE-SEM)、透射电镜 (TEM) 和  $\text{N}_2$  吸附表征复合材料的结构, 且在此基础上推导出石墨烯/Pd 复合材料的形成机制。

**关键词:** 氧化石墨; 石墨烯; 钯; 形成机制

中图分类号: TQ138.2+3

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)06-0011-04

## Preparation of Graphene/Pd Composites and Study on Their Formation Mechanism

Hu Zhongliang, Chen Han, Xiao Li, Xiang Kaixiong

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:**  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  intercalated graphite oxide was firstly synthesized by using  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  as the Pd precursor and graphite oxide as the carbon precursor, and then graphene/Pd composites were prepared by reducing the intercalated graphite oxide with  $\text{NaBH}_4$ . The structure of the composites is characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scan electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscope (TEM) and  $\text{N}_2$  adsorption test, and the formation mechanism of the composites is deduced based on the characterizations.

**Keywords:** graphite oxide; graphene; palladium; formation mechanism

## 0 引言

石墨烯材料具有独特而优异的物理、化学、机械及热稳定等性能, 已成为材料科学及凝聚态物理的热门领域<sup>[1-4]</sup>。石墨烯与其它功能材料的复合有助于发挥功能材料和石墨烯间的协同作用, 因而近年来得到世界各国相关研究课题组的极大关注。

氧化石墨具有良好的离解及插层性能, 因此, 它被认为是一种合适的制备石墨烯复合材料的前驱体。近年来, 越来越多的科学家致力于以氧化石墨

为前驱体合成石墨烯/纳米金属或纳米金属氧化物, 并研究其物理与化学性质<sup>[5-7]</sup>。金属钯具有良好的亲氢性, 在氢气储存、加氢反应催化剂、燃料电池及化学传感器等方面有着广泛的应用前景, 而且纳米金属颗粒与炭材料之间存在溢出效应, 故这两者的复合有望提高材料的储氢能力<sup>[8-10]</sup>。

现已有用氧化石墨为前驱体合成石墨烯/Pd 复合材料的相关报道, 但采用这些制备方法所制备的复合材料中, 存在钯的含量较低或钯的前驱体利用率较低等问题<sup>[11-12]</sup>。本课题组成员在研究中发现了

收稿日期: 2011-09-27

基金项目: 湖南省科技厅科技计划基金资助项目 (09B024)

作者简介: 胡忠良 (1968-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事新型能源材料方面的研究,

E-mail: david10103@sina.com

一种钯的前驱体,能高效地插入氧化石墨层中,通过化学还原,最终使高含量的纳米钯金属颗粒稳定地沉积在石墨烯层表面。因此,本文拟对此进行报导,并对复合材料的形成机制进行探讨。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

天然石墨,粒度小于  $45\ \mu\text{m}$ ,由日本炭素公司生产;氯化双乙二胺钯  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{NaOH}$  溶液、 $\text{NaBH}_4$ ,均为分析纯,由 Wako (和光纯药) 化学公司生产。

Thermo 2000型热重分析仪和 Rigaku Co. Ru-300型 X 衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪,均由日本 Rigaku 公司生产; Topcon DS-720 型场扫描电镜 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 和 Topcon EM-002B 型透射电镜 (transmission electron microscope, TEM),均由日本株式会社 Topcon 生产;氮气吸附实验仪, BEL Belsorp 18A 型,由日本 BEL 公司生产。

### 1.2 材料的制备

氧化石墨采用天然石墨为原料,按照 Hummers-Offeman 法制备<sup>[13]</sup>。按照元素分析减去物理吸附水份的含量(水份的含量用热重分析仪测定出  $120\ ^\circ\text{C}$  的质量损失),经测定,所制得氧化石墨的化学式为  $\text{C}_8\text{O}_{4.4}\text{H}_{1.4}$ 。且实验过程中,选取氯化双乙二胺钯  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  为钯的前驱体。

石墨烯/Pd 的具体制备过程为:

1) 将  $100\ \text{mg}$  氧化石墨分散在  $100\ \text{mL}$  浓度为  $0.05\ \text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液中。将溶液经过  $15\ \text{min}$  的超声波处理后,氧化石墨逐渐溶解,形成稳定的胶体溶液。

2) 将  $30\ \text{mL}$  浓度为  $1\ \text{mmol/L}$  的  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  加入氧化石墨胶体溶液中,并将反应混合溶液在强烈搅拌下反应  $1\ \text{h}$ 。

3) 将反应得到的固体产物经离心分离,并用去离子水洗涤多次,直至其 pH 值显示为中性。

4) 将分离出的产物在干燥箱中于  $60\ ^\circ\text{C}$  条件下干燥  $1\ \text{h}$ ,即可得到  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  插层的氧化石墨。

将制备的  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  插层氧化石墨  $50\ \text{mg}$  加入  $50\ \text{mL}$  去离子水中,经过  $5\ \text{min}$  的超声波处理后,加入足量的  $\text{NaBH}_4$ ,并在搅拌条件下反应  $1\ \text{h}$ 。将经过过滤分离和用水洗涤后的材料放入干燥箱中,于  $60\ ^\circ\text{C}$  条件下干燥  $12\ \text{h}$ ,最终得到石墨烯/Pd 复合材料。

### 1.3 材料的表征

样品的 X 衍射实验在 Rigaku Co. Ru-300 型仪器

上进行,且以铜为靶材,操作电压为  $40\ \text{kV}$ ,电流为  $80\ \text{mA}$ ,扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ ,步长为  $0.02^\circ$ 。

样品的形貌特征通过 FE-SEM 和 TEM 进行观察。TEM 的工作电压为  $120\ \text{kV}$ ,TEM 用样品先碾碎,再分散在水中,滴在具有支持膜的铜网上,干燥后即可进行观察。

样品的氮气吸附实验,在  $77\ \text{K}$  温度条件下,通过 BEL Belsorp 18A 型仪器进行。测试前,先将样品在真空度小于  $1\ \text{mPa}$  的真空及  $120\ ^\circ\text{C}$  条件下处理  $4\ \text{h}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的 XRD 表征

图 1 为实验所得氧化石墨、 $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  插层的氧化石墨及石墨烯/Pd 复合材料的 XRD 图。

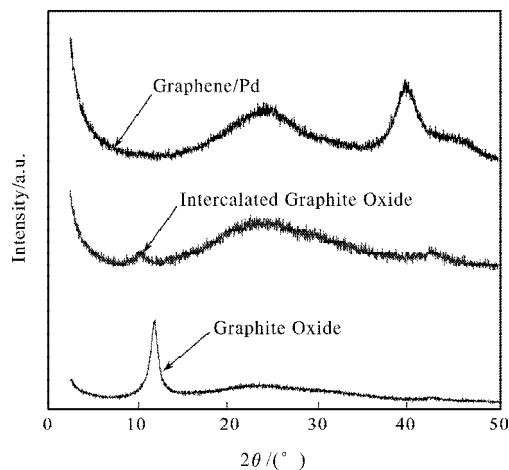


图 1 复合材料的 XRD 图

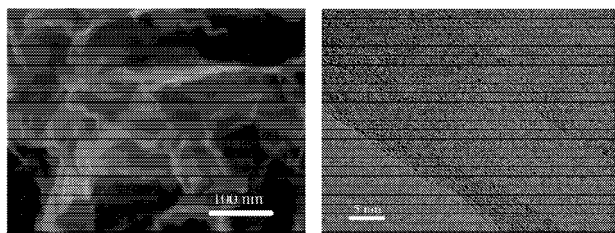
Fig.1 XRD images of the composites

从图 1 中可看出:经过氧化处理后,石墨烯层间距离 ( $I_c$ ) 增大了。石墨的层间距为  $0.335\ \text{nm}$ ,而通过氧化后,石墨烯层的表面由于有一  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  及环氧基团的生成,因而撑大了其层间距,使石墨烯的层间距增加到了  $0.74\ \text{nm}$ 。但其 (001) 峰仍然具有很高的强度,这说明氧化石墨仍然保持着较好的层状结构。经过  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  插层后,氧化石墨的层间距进一步增大,达到  $0.909\ \text{nm}$ ,这是因为钯的前驱体的插入,进一步撑开了石墨烯层的间距,而且可看到峰的强度下降,同时峰的宽度变大。这说明通过钯的前驱体的插层反应后,石墨烯层的规整性在一定程度上被破坏了。经过  $\text{NaBH}_4$  还原后,氧化石墨的 (001) 峰完全消失,而且在  $40^\circ$  左右出现了一个明显钯 (111) 的特征峰,这证明了钯的纳米颗粒已经生成。Bourlinos 等人报道了用  $\text{NaBH}_4$  还原氧化石墨会导致生成石墨化炭,从而会在  $26^\circ$  左右出现一

个明显的石墨(002)峰。而在本研究合成的石墨烯/Pd复合物中,石墨(002)峰并不明显,这表明了在还原 $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ 插层的氧化石墨过程中,石墨烯层被所生成钯纳米颗粒所分开,从而阻止了石墨烯层重新堆积成可以检测出的石墨结构。

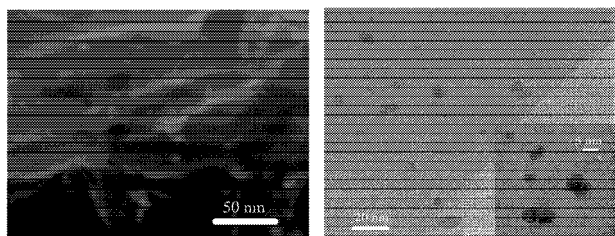
## 2.2 复合材料的SEM和TEM表征

图2为实验所得 $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ 插层的氧化石墨和石墨烯/Pd复合材料的FE-SEM和TEM图。



a) 插层的氧化石墨 SEM 图

b) 插层的氧化石墨 TEM 图



c) 石墨烯/Pd的 SEM 图

d) 石墨烯/Pd的 TEM 图

图2 复合材料的SEM和TEM图

Fig. 2 SEM and TEM images of the composites

从图2中的图a可清楚地看到皱褶状片状材料聚集在一起的现象,这是由于氧化石墨的石墨烯层堆积在一起的缘故。更详细的高分辨TEM图(见图2中的图b)证实了氧化石墨的片状结构约4~5 nm厚,在片状层间可观察到许多直径小于0.5 nm的黑点,这是钯的前驱体离子,它们沿着片状板平面均匀地分布。因此,微观形貌的观察进一步证实了由XRD得到的钯的前驱体插入氧化石墨层间的结果。而与没有检测出任何细小颗粒的图2中的图a形成鲜明对照,在石墨烯/Pd的FE-SEM图中(见图2中的图c),可观察到许多圆状的钯纳米颗粒镶嵌在卷曲的石墨烯的层间或层的边缘。其TEM图(见图2中的图d)可更清晰地看到支撑在石墨烯层间的,大小约2~6 nm的钯纳米颗粒。因此,与XRD的结果相吻合,钯的前驱体经过 $\text{NaBH}_4$ 化学还原后,转变成了大的金属纳米颗粒,弥散地分布在复合材料的石墨烯层间,与石墨烯一起形成了石墨烯/Pd复合材料。

## 2.3 复合材料的 $\text{N}_2$ 吸附测试

图3为石墨烯/Pd复合材料在77 K条件下的 $\text{N}_2$ 吸附等温曲线。

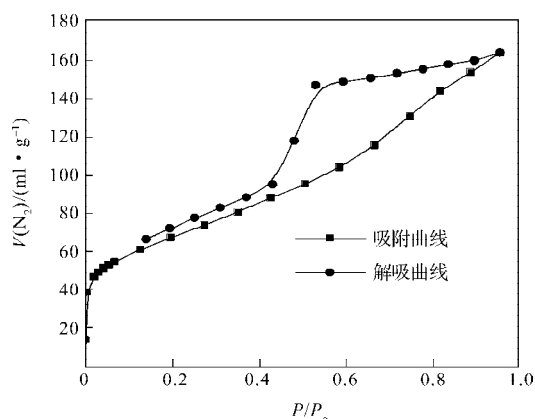


图3 复合材料等温线

Fig. 3 Isotherms of the composites

从图3中可看出,石墨烯/Pd复合材料在77 K条件下的 $\text{N}_2$ 吸附等温曲线是典型的IV型吸附曲线,图中有一个明显的吸附迟滞,这证明在复合材料中形成了中孔。同时,在低压下, $\text{N}_2$ 的吸附量随压力的增加而迅速增大,这说明在复合材料中也存在一定量的微孔。复合材料的BET比表面积为 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ,大大高于石墨和氧化石墨的比表面积(石墨及氧化石墨的BET比表面积均小于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ),这说明石墨烯层被钯的纳米颗粒分开了。

图4为石墨烯/Pd复合材料的BJH孔径分布图。

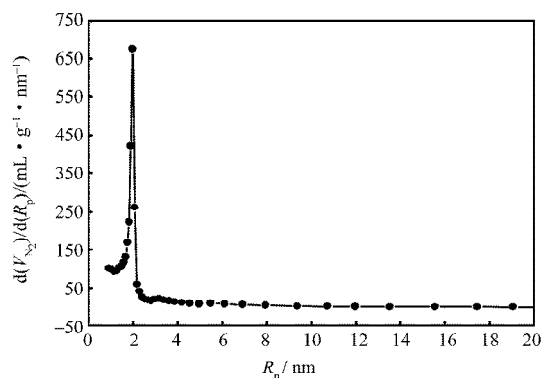


图4 复合材料孔径分布图

Fig. 4 Pore radius distributions of the composites

从图4中可看出,复合材料孔的半径集中在2 nm左右,这进一步证实了孔的中孔性质;孔的平均直径(4 nm左右)与生成的钯的纳米颗粒大小相当,再一次证明了孔的形成确实是由于钯的纳米颗粒支撑石墨烯层的结果。

## 2.4 石墨烯/Pd复合材料的形成机制

石墨烯复合材料的形成机制往往决定其结构和性能,研究其形成过程与机制对于进一步改善材料的制备方法,提高其性能有着重要意义。根据以上对氧化石墨、 $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ 插层的氧化石墨和石墨烯/Pd

复合材料的详细表征,可推导出石墨烯/Pd复合材料的形成机制,如图5所示。

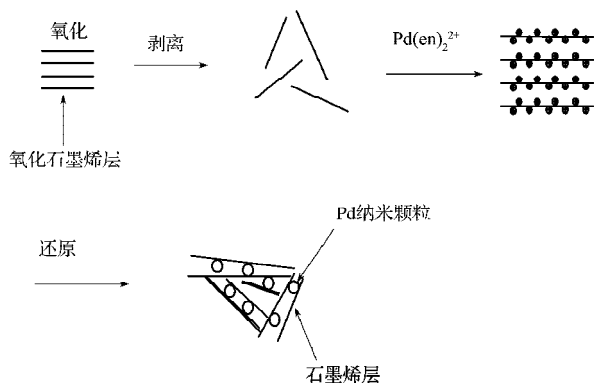


图5 石墨烯/Pd复合材料形成过程示意图

Fig. 5 The formation scheme of graphene/Pd composites

在复合材料的形成过程中,  $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$  的插层起着非常重要的作用。通过插层,  $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$  的正电荷与石墨烯层中含氧基团的负电荷紧密吸附在一起,因而在还原钯的前驱体过程中,能有效阻止石墨烯层重新聚集形成石墨,从而得到了石墨烯/Pd复合材料。

### 3 结论

1) 以氧化石墨和具有良好插层性质的  $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  为前驱体,能通过化学还原法成功制备出石墨烯/Pd复合材料。

2) 石墨烯/Pd复合材料具有中孔性质,其BET比表面积达  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ,钯纳米颗粒的粒径为  $2\sim 6 \text{ nm}$ ,弥散地分布在石墨烯的层间及层的边缘。

3) 纳米钯颗粒能阻止石墨烯重新堆积形成石墨结构,其支撑石墨烯层的作用是形成石墨烯复合材料的关键。

已有研究表明,石墨烯/Pd复合材料在氢气贮存、加氢加成及传感器等方面有广泛的用途<sup>[14]</sup>。

#### 参考文献:

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
- [3] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The Structure of Suspended Graphene Sheets[J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.
- [4] Geim A K. Graphene: Status and Prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [5] Yoo E, Okata T, Akita T, et al. Enhanced Electrocatalytic Activity of Pt Subnanoclusters on Graphene Nanosheets Surface[J]. Nano Lett., 2009, 9(6): 2255-2259.
- [6] Si Y C, Samulski E T. Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles[J]. Chem. Mater., 2008, 20(21): 6792-6797.
- [7] Dong L, Gary R R S, Li Z, et al. Graphene-Supported Platinum and Platinum Ruthenium Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity for Methanol and Ethanol Oxidation [J]. Carbon, 2010, 48(3): 781-787.
- [8] Lueking A, Yang R T. Hydrogen Spillover to Enhance Hydrogen Storage-Study of the Effect of Carbon Physicochemical Properties[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 165(2): 259-268.
- [9] Lachawiec A J, Qi G S, Yang R T. Hydrogen Storage in Anostructured Carbons by Spillover: Bridge-Building Enhancement[J]. Langmuir, 2005, 21(24): 11418-11424.
- [10] Anson A, Lafuente E, Urriolabeitia E, et al. Hydrogen Capacity of Palladium-Loaded Carbon Materials[J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(13): 6643-6648.
- [11] Mastarlir A, Kiraly Z, Patsko A, et al. Synthesis and Catalytic Application of Pd Nanoparticles in Graphite Oxide[J]. Carbon, 2008, 46(13): 1631-1637.
- [12] Mastarlir A, Kiraly Z, Benko M, et al. Graphite Oxide as a Novel Host Materials of Catalytically Active Pd Nanoparticles[J]. Catal. Lett., 2008, 124(1/2): 34-38.
- [13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of Graphite Oxide [J]. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80: 1339.
- [14] Hu Z L, Aizawa M, Wang Z M, et al. Synthesis and Characteristics of Graphene Oxide-Derived Carbon Nanosheet-Pd Nanosized Particle Composites[J]. Langmuir, 2010, 26(9): 6681-6688.

(责任编辑:廖友媛)