

# 石墨烯负载金属催化剂的制备及研究现状

周燕琴, 魏金栋, 王小美, 倪红军, 朱 昱\*

(南通大学机械工程学院, 江苏 南通 226019)

**摘要:** 综述了石墨烯负载金属催化剂的主要制备方法, 详细介绍了化学还原法、电化学沉积法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法和溶剂热法的原理及研究现状, 并对石墨烯负载金属催化剂的研究进展进行了展望。

**关键词:** 石墨烯负载金属催化剂; 制备方法; 燃料电池

**中图分类号:** TQ127.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)07-0042-04

## Research progress in preparation methods of graphene supported metal catalysts

ZHOU Yan-qin, WEI Jin-dong, WANG Xiao-mei, NI Hong-jun, ZHU Yu\*

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** The main synthesis methods for graphene supported electrocatalysts are reviewed. Particularly, research status and principles of these preparation methods, including chemical reduction method, electrochemical deposition method, sol-gel method, coprecipitation method, hydrothermal method and solvothermal method, are introduced. Research progress in graphene supported metal catalysts is also prospected.

**Key words:** graphene supported metal catalysts; preparation methods; fuel cell

目前环境污染问题日益突出, 开发清洁、高效和可循环的新能源迫在眉睫。燃料电池使用的燃料来源广泛、无毒且低污染, 并且电池装置能量转化效率高和可靠性强, 因而在燃料电池电站、航空航天和军用等领域得到广泛使用<sup>[1-4]</sup>。但是目前燃料电池催化剂的主要成分为贵金属铂(Pt), 其高成本和低寿命两大问题在一定程度上限制了燃料电池的大范围推广, 而载体的选择在很大程度上影响燃料电池的催化性能<sup>[5]</sup>。目前广泛应用的催化剂载体主要为 Vulcan XC-72、碳纳米纤维和碳纳米管等<sup>[6-9]</sup>, 解决了阳极催化剂成本高和易中毒的问题, 但仍然不能满足理想电催化剂载体的要求。因此寻找更适合作为催化剂载体的材料成为燃料电池领域的研究热点。

2004年 Novoselov 等<sup>[10]</sup>利用微机械剥离法得到独立存在的二维石墨烯, 石墨烯极高的比表面积( $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$ )高于石墨( $10\ \text{m}^2/\text{g}$ )、Vulcan XC-72( $254\ \text{m}^2/\text{g}$ )和碳纳米管( $1\ 300\ \text{m}^2/\text{g}$ )<sup>[11]</sup>, 其电子迁移率在室温下可超过  $15\ 000\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[12]</sup>, 热导率约为  $5\ 000\ \text{J}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})$ <sup>[13]</sup>, 杨氏模量( $1\ 100\ \text{GPa}$ )和断裂强度( $125\ \text{GPa}$ )<sup>[14]</sup>与碳纳米管相当。此外石墨烯还具有分数量子霍尔效应和量子霍尔铁磁性等一系列性质<sup>[15-17]</sup>。由于电化学活性位分布均一, 将催

化剂粒子负载在石墨烯的表面上时可明显降低催化反应的过电势, 从而有利于催化反应的进行。因此, 为了更好地利用石墨烯的特性, 需要制备出高效的石墨烯负载金属催化剂, 从而提高燃料电池的使用性能。

目前在燃料电池催化剂领域研究的石墨烯负载金属催化剂主要有 Pt/石墨烯、Pd/石墨烯和 PtRu/石墨烯等。不同的制备方法得到的石墨烯基催化剂性能也有所不同, 本文中按照制备方法综述了石墨烯基催化剂在燃料电池领域中的研究与应用。

## 1 化学还原法

化学还原法的制备方法为先搅拌, 使所需的贵金属前驱体(如  $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  和  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  等)与催化剂载体充分接触, 然后在液相中加入还原剂, 将离子态的催化剂还原为金属态从而成功制备催化剂。其中常用的还原剂有乙二醇、硼氢化钠和水合肼等。

Xu 等<sup>[18]</sup>采用化学还原法成功制备了 Pt、Pd、Au 和石墨烯的纳米复合材料。制备方法为将含有贵金属 Pt、Pd 和 Au 的前驱物( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  和  $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )水溶液和乙二醇加入到经过超声后的氧化石墨水溶液中, 置于  $100^\circ\text{C}$  热水浴中磁力搅

收稿日期: 2015-01-06

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 南通市应用研究计划(BK2013017); 混合动力汽车纳米磷酸铁锂动力电池性能及监测预警系统的研究(BK2014052); 柴油机燃用生物柴油性能改进与燃烧排放的研究(BK2014053)

作者简介: 周燕琴(1992-), 女, 硕士生; 朱昱(1972-), 男, 教授, 主要研究方向为新材料及 CAD/CAM, 通讯联系人, 0513-85012070, zhu.y@ntu.edu.com。

拌6 h后离心分离最终制备出石墨烯/金属纳米粒子复合材料。相比于碳纳米管复合材料的高成本,石墨烯制备简单、成本低廉和性能更优异等优点使得石墨烯作为燃料电池催化剂载体具有很大的应用前景。

Li等<sup>[19]</sup>利用乙二醇还原 $H_2PtCl_6$ 和氧化石墨烯的混合液经过磁力搅拌制备了Pt/CCG(化学转化的石墨烯)复合材料,比较并测得Pt/CCG与Pt/多壁碳纳米管的电化学活性表面积为36.27、33.43  $m^2/g$ ,Pt/CCG具有更大的电化学活性比表面积。而且在甲醇电氧化过程中对CO的抗中毒能力优于Pt/多壁碳纳米管。由此表明化学转化的石墨烯在直接甲醇燃料电池中能起到很好的担载作用。Liu等<sup>[20]</sup>利用乙二醇还原 $H_2PtCl_6$ 和氧化石墨烯的混合液超声处理制备了Pt/石墨烯复合材料,用于直接硼氢化钠燃料电池的阳极催化剂,在25℃下的能量密度可达42  $mW/cm^2$ ,而Pt/Vulcan XC-72R为34  $mW/cm^2$ ,相比较而言Pt/石墨烯复合材料性能更优。

Wang等<sup>[21]</sup>使用硼氢化钠共还原 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和GO的混合液制备了Pt/石墨烯电催化剂,该催化剂用于质子交换膜燃料电池的氧还原反应。这种方法制备所得Pt/石墨烯催化剂对氧还原反应活性较Pt/Vulcan XC-72R催化剂差;但在稳定性测试中,Pt/石墨烯电催化性能衰减为50%,低于Pt/碳79%,性能更稳定;并且在单电池性能测试时发现,Pt/石墨烯催化剂更有利于电池长期稳定。Marinkasa等<sup>[22]</sup>通过热诱导化学还原法制备了Pt/石墨烯、Pt/石墨烯/炭黑和Pt/石墨烯/多壁碳纳米管复合材料,并对这3种材料进行了比较分析。分析结果表明,加入了炭黑或者多壁碳纳米管碳添加剂后破坏了石墨烯的二维结构,但是形成多孔结构提高了质子交换膜燃料电池阳极催化性能。Pt担载量0.25  $mg/cm^2$ 的Pt/石墨烯/炭黑作为阳极催化时与ELE0162商业标准Pt担载量0.4  $mg/cm^2$ 所表现的性能相同,可降低37.5%的Pt含量。

化学还原法操作简单,可大规模生产,是目前制备石墨烯基催化剂较常用的方法。但是由于金属的形成是在液相中和载体表面进行,金属晶核在载体表面上随机形成催化剂颗粒,因此在制备过程中容易出现分布不均匀现象;并且还原剂和有机溶剂会降低石墨烯与纳米粒子结合界面的活性,因此制备出的复合材料性能不高。

## 2 电化学沉积法

电化学沉积法的制备方法为选用一定的基底和催化剂前体混合溶液,将该基底作为电解池的电极,前体混合溶液作为电解池的电解液然后进行电化学沉积,最终成功制备出催化剂。采用电化学沉积法可以方便地控制电流、电位和沉积时间等沉积条件,从而得到分布均匀的纳米颗粒层<sup>[23]</sup>。

史国玉等<sup>[24]</sup>以ITO导电玻璃为基体,采用恒电位沉积法制备了PtCo/石墨烯纳米片复合催化剂。实验结果,当Pt和Co物质的量之比为1:2.93时,该复合催化剂抗甲醇氧化的催化性能最为优越,甲醇氧化峰电流密度可达到662  $A/g$ ,正反扫电流( $I_f/I_b$ )比为2.34,是传统PtCo/C催化剂( $I_f/I_b = 1.32$ )的近1.8倍,表明该复合催化剂体现了较高的抗CO中毒性。实验结果表明,通过电沉积法制备的PtCo/石墨烯催化剂体现了较高的催化稳定性、抗CO中毒性和催化氧化动力学特性,这对甲醇燃料电池高效阳极催化剂的研究具有一定的理论和实践意义。

Wang等<sup>[25]</sup>以ITO导电玻璃为基体,采用电化学沉积法制备Pt/普鲁士蓝(PB)/石墨烯纳米片(GN)复合材料。实验发现,PB改性后的GN,在甲醇氧化催化时对CO抗中毒能力起着重要的作用。比较GN、PB/GN、Pt/PB/GN、Pt/GN 4组材料,发现Pt/PB/GN复合材料具有更优异的电催化活性和稳定性,说明高的催化活性归于石墨烯独特的多孔结构,并且PB结合后的石墨烯不仅能很好地适应Pt颗粒,同时提供多维的途径促进甲醇氧化的电传输。

电化学沉积法制备催化剂纳米颗粒具有可控、易操作和绿色环保等优点,在催化剂制备方面应用越来越广泛,但所制得的复合材料金属纳米粒子没有渗入石墨烯片层中,主要沉积在石墨烯涂层表面导致性能不可靠,还有待进一步研究。

## 3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法通常以金属醇盐或金属氯化物作为前驱体,然后进行一系列的水解和缩聚反应,再进行干燥、烧结固化,最后成功制备出催化剂复合材料<sup>[26]</sup>。吴小琴等<sup>[27]</sup>利用溶胶固定化工艺合成了Pt/石墨烯催化剂。将 $K_2PtCl_6$ 和聚乙烯醇(PVA)溶液置于烧杯内充分搅拌,再加入 $NaBH_4$ 形成Pt溶胶,将制得的Pt溶胶加入石墨烯分散液中,烘干材料,最终制得Pt/石墨烯复合材料。研究了分散在

石墨烯上的 Pt 颗粒尺寸和负载量对 CO 催化发光性能的影响规律。结果表明, Pt 纳米颗粒在石墨烯表面具有很好的分散性, 粒径较小时催化氧化发光强度更大, 石墨烯作为催化剂载体能够加速催化反应的速率。

溶胶-凝胶法是制备薄膜涂层材料非常有效的一种方法, 反应温度较低, 容易进行, 但是溶胶成形的过程中干扰因素较多, 易发生胶粒团聚等现象。

## 4 共沉淀法

共沉淀法就是在催化剂反应物溶液中滴加碱性试剂, 使得金属离子产生沉淀, 再加入还原剂将金属氧化物沉淀还原为金属态从而成功制备催化剂复合材料。常用的还原剂为  $H_2$ 、甲醛和水合肼等。在燃料电池催化剂领域, 通过共沉淀法合成的石墨烯基金属纳米材料研究较少, 主要运用在锂电池等方面。Ding 等<sup>[28]</sup> 利用共沉淀法制备了  $LiFePO_4$ /石墨烯复合材料。将  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  和  $NH_4H_2PO_4$  加入到石墨烯悬浮液中, 再用氮气吹入法在混合液中加入  $LiOH$ , 经过处理后得到  $LiFePO_4$ /石墨烯复合材料, 实验结果表明, 加入石墨烯后  $LiFePO_4$  的电容能力和循环特性明显提高,  $LiFePO_4$ /石墨烯复合材料有望成为锂离子电池运用的高性能材料。

共沉淀法主要是原子级别的混合和扩散, 粉体成分均匀, 但需使用毒性大的化学试剂, 对操作人员健康和环境带来较大危害, 并存在工序复杂、环境污染等问题。

## 5 水热法

水热法是在高温固定体积下产生高压从而制备无机纳米复合材料的简单方法。Seok 等<sup>[29]</sup> 利用水热法制备了  $PtRu$ /石墨烯和  $PtRu$ /多壁碳纳米管, 主要制备过程: 将乙二醇、 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 、 $RuCl_3$  和石墨烯混合, 并通过  $KOH$  调节混合液 pH 至 9, 最后置于  $150^\circ C$  的高压锅水热条件下 5 h。实验测得  $PtRu$ /石墨烯电化学活性表面积为  $68 m^2/g$ , 高于  $PtRu$ /多壁碳纳米管 ( $20 m^2/g$ )。结果表明, 相比于  $PtRu$ /多壁碳纳米管,  $PtRu$ /石墨烯在甲醇氧化催化过程中表现出更高的电化学活性, 持续时间更长和高抗 CO 中毒能力, 并且水热法制备得到的高性能  $PtRu$ /石墨烯阳极催化剂可以运用于直接甲醇燃料电池中。

水热法具有结晶好、团聚少、纯度高、粒度分布窄以及形貌可控等特点, 相比较于溶胶-凝胶法和共沉淀法具有流程简单、反应易控等优点。目前水

热法制备的催化剂具有良好的电化学活性, 因此具有很大的发展潜力。

## 6 溶剂热法

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的, 指密闭体系如高压釜内, 以有机物或非水溶媒为溶剂, 在一定的温度和溶液的自生压力下, 原始混合物进行化学反应的一种合成方法。它与水热反应的不同之处为所使用的溶剂是有机物而不是水。

孙红梅等<sup>[30]</sup> 通过溶剂热还原方法和冰模板自组装技术, 成功构建三维多孔石墨烯/ $PtPd$  双金属 (PPG) 杂化体。在  $180^\circ C$  条件下, 将含有 GO、 $PtPd$  前驱体和聚丙烯酸 (PPA) 的乙二醇溶液在反应釜中进行反应。通过用氢吸附-脱附峰测量出了 3DPPG、PPG、E-TEKPt/C 催化剂电化学活性面积分别为  $98.7$ 、 $61.3$ 、 $46.5 m^2/g$ , 可得出 3DPPG 的催化面积远远高于 PPG、E-TEKPt/C 商业催化剂, 以及  $Pt-Pd$  双金属纳米枝状物等材料。三维杂化体能大大增强甲醇氧化的催化活性和稳定性, 为构筑新型高效的甲醇燃料电池催化剂提供了一个新的平台。

溶剂热法过程相对简单且易于控制, 并且在密闭体系中反应可以有效防止有毒物质的挥发, 同时可制备对空气敏感的前驱体, 因此是一种很有效的制备纳米材料的方法。

## 7 发展前景

随着燃料电池研究的深入, 石墨烯基催化剂的制备方法和提高催化剂性能的研究将更加丰富。今后将围绕开发更加高效的方法和途径来制备石墨烯基催化剂进行工作, 主要从制备机理和生产工艺 2 方面考虑。

(1) 加深制备机理的研究。通过加深石墨烯基催化剂制备机理的研究和对石墨烯进行功能化改性, 从而制备出分布更均匀、具有良好催化活性和稳定性更好的石墨烯基催化剂。

(2) 加强工艺配方的研究。开发二元或多元催化剂, 降低贵金属的负载量, 使得制备出的石墨烯基催化剂具有良好的催化活性, 从而降低燃料电池的成本。

(3) 开发新型制备方法。静电纺丝技术制备出的纳米纤维具有操作方便、简单和灵活的特点, 用于制备燃料电池催化剂可以提高催化剂的均匀性和稳定性, 还可以简化膜电极的制备工艺, 具有较好的发展前景<sup>[31]</sup>。

(4)实现规模化生产。目前制备石墨烯基催化剂的方法大部分适用于实验室的制备,为了使石墨烯基的催化剂应用更为广泛,还需要朝着大规模生产且制备过程简单易操作、可控和绿色无污染等方向发展。

### 参考文献

- [1] Omar Z Sharaf, Mehmet F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 32: 810 - 853.
- [2] Cabot P-L, Alcaide F, Brillas E. Applications-stationary cogeneration of energy and chemicals: Fuel cells[J]. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009: 146 - 156.
- [3] Phanicha Tippawan, Amornchai arpornwichanop energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 157: 231 - 239.
- [4] Thanh Hua, Rajesh Ahluwalia, Leslie Eudy, *et al.* Status of hydrogen fuel cell electric buses worldwide [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 975 - 993.
- [5] Cicero W B Bezerra, Lei Zhang, Hansan Liu, *et al.* A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(2): 891 - 908.
- [6] Rongjuan Feng, Min Li, Jiaxiang Liu. Synthesis of core-shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 406: 6 - 12.
- [7] Savita P Somani, Prakash R Somani, Sato A, *et al.* Platinum and Ruthenium nanoparticles decorated multi walled carbon nanotubes as electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(2/3): 497 - 500.
- [8] Francisco Alcaide, Garbiñe Alvarez, Oscar Miguel, *et al.* Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(5): 1081 - 1084.
- [9] Mohammad Zhania, Jalal Jalilia, Behzad Rezaeia, *et al.* Methanol electrooxidation on synthesized PtRu nanocatalyst supported on acetylene black in half cell and in direct methanol fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(13): 5419 - 5424.
- [10] Novoselov K, Geim A, Morozov S, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 - 669.
- [11] Stoller M D, Park S, Zhu Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498 - 3502.
- [12] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146: 351 - 355.
- [13] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 - 907.
- [14] Lee C, Wei X, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321: 385 - 388.
- [15] Sangam Banerjee, Dhananjay Bhattacharyya. Electronic properties of nano-graphene sheets calculated using quantum chemical DFT[J]. *Computational Materials Science*, 2008, 44(1): 41 - 45.
- [16] Sakhaee-Pour A. Elastic properties of single-layered graphene sheet [J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(1/2): 91 - 95.
- [17] Katsnelson M I, Novoselov K S. Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics [J]. *Solid State Communications*, 2007, 143(1/2): 3 - 13.
- [18] Xu Chao, Wang Xin, Zhu Junwu. Graphene-metal particle nanocomposites[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(50): 19841 - 19845.
- [19] Li Yongjie, Gao Wei, Ci Lijie, *et al.* Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48: 1124 - 1130.
- [20] Liu Xue, Yi Lanhua, Wang Xianyou, *et al.* Graphene supported platinum nanoparticles as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(23): 17984 - 17991.
- [21] Wang Wan-li, Ma Zi-feng. Synthesis and characteristics of Pt/graphene by co-reduction method for oxygen reduction reactions[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2012, 28(12): 2879 - 2884.
- [22] Marinkasa Angela, Arena Francesco, Mitzel Jens, *et al.* Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells[J]. *Carbon*, 2013, 58: 139 - 150.
- [23] Changwei Xu, Yuzhi Su, Lili Tan, *et al.* Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6322 - 6326.
- [24] 史国玉, 王宗花, 夏建飞, 等. 电化学合成 PtCo/石墨烯复合催化剂及对甲醇的电催化氧化[J]. *化学学报*, 2013, 71: 227 - 233.
- [25] Wang Zonghua, Shi Guoyu, Xia Jianfei, *et al.* Facile preparation of a Pt/Prussian blue/graphene composite and its application as an enhanced catalyst for methanol oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 121: 245 - 252.
- [26] 高伟, 肖亚, 刘丽平, 等. 直接甲醇燃料电池溶胶-凝胶流动相的制备及性能 [J]. *南通大学学报: 自然科学版*, 2011, 10(2): 27 - 32.
- [27] 吴小琴, 宗瑞隆, 牟豪杰, 等. 石墨烯负载 Pt 催化剂的催化氧化发光性能[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 3002 - 3008.
- [28] Ding Y, Jiang Y, Xu F, *et al.* Preparation of nano-structured LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites by co-precipitation method[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(1): 10 - 13.
- [29] Seok Hee Lee, Nitul Kakati, Seung Hyun Jee, *et al.* Hydrothermal synthesis of PtRu nanoparticles supported on graphene sheets for methanol oxidation in direct methanol fuel cell [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(21/22): 3281 - 3284.
- [30] 孙红梅, 曹林园, 逯乐慧. 三维多孔石墨烯/铂钌双金属杂化体作为高性能的甲醇氧化电催化剂[J]. *化学学报*, 2013, 71: 579 - 584.
- [31] 倪红军, 王小美, 朱昱, 等. 一种直接醇类燃料电池专用阳极催化剂的制备方法: CN, 201410812332X[P]. 2014 - 12 - 24. ■