

氧化石墨烯对靶向吸氢纳米复合材料 吸氢性能影响研究

赵碧婧¹ 陈叔平^{1*} 姚淑婷¹ 陈联² 史庆智¹ 刘竞中¹ 王玉洁²
(1. 兰州理工大学石油化工学院 兰州 730050; 2. 兰州空间技术物理研究所 兰州 730000)

The Effect of Graphene Oxide on the Hydrogen-Absorbing Property of Targeted Hydrogen-Absorbing Nanocomposites

ZHAO Bijing¹, CHEN Shuping^{1*}, YAO Shuting¹, CHEN Lian², SHI Qingzhi¹, LIU Jingzhong¹, WANG Yujie²
(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract The composites of organic hydrogen-absorbing materials and their catalysts using graphene oxide (GO) as a carrier have superior application prospects in the field of low-temperature vacuum. To investigate the effect of GO on the morphology and hydrogen absorption performance of the composites, Alkyne-PVA-(GO-PdO) was prepared, which was characterized by XRD, ¹H-NMR, SEM and TEM, and compared with the PdO@Alkyne-PVA. The results show that PdO and Alkyne-PVA are successfully loaded on GO. The PdO nanoparticles on Alkyne-PVA-(GO-PdO) are well-distributed, with an average particle size of 2.1 nm. Comparing the hydrogen absorption performance of two hydrogen-absorbing materials using static expansion method, it is found that the sorption amount of Alkyne-PVA-(GO-PdO) at the equilibrium pressure of 463.8 Pa is 11048.25 Pa·L/g, and the sorption amount of PdO@Alkyne-PVA at the equilibrium pressure of 560.21 Pa is 4528.35 Pa·L/g. This is attributed to the higher specific surface area of GO and the large number of oxygen-containing functional groups, defects and vacancies on the surface ameliorating the agglomeration problem of PdO nanoparticles. In addition, GO ensures that PdO nanoparticles would not hinder subsequent hydrogen absorption reactions due to the agglomeration phenomenon during the hydrogen absorption reaction, allowing the Pd to exert its optimal catalytic performance. The hydrogen overflow effect of GO accelerates the diffusion of dissociated hydrogen atoms, which effectively enhances the hydrogen-absorbing performance of the composites. It demonstrates that the well application potential of GO in the field of hydrogen absorption and provides a possibility for the implementation of hydrogen-absorbing materials based on GO.

Keywords Graphene oxide, Palladium oxide, Alkynylated polyvinyl alcohol, Hydrogen-absorbing material

摘要 以氧化石墨烯 (GO) 作为载体的有机吸氢材料和其催化剂的复合材料, 在低温真空领域具备较优的应用前景。为研究载体材料 GO 对复合材料的形貌和吸氢性能的影响, 制备了氧化石墨烯基纳米复合材料 (Alkyne-PVA-(GO-PdO)), 通过 XRD、¹H-NMR、SEM 和 TEM 对其进行了表征, 并与无氧化石墨烯的纳米复合材料 (PdO@Alkyne-PVA) 进行对比。结果表明, PdO 和炔基化聚乙烯醇 (Alkyne-PVA) 能够成功负载在 GO 上, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 上的 PdO 纳米粒子分布良好, 平均粒径为 2.1 nm。采用静态膨胀法对两种吸氢材料的吸氢性能进行研究对比发现, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 在平衡压力为 463.8 Pa 时, 吸氢量达到了 11048.25 Pa·L/g, 而 PdO@Alkyne-PVA 在平衡压力为 560.21 Pa 下, 吸氢量仅达到 4528.35 Pa·L/g。这归因于 GO 较高的比表面积和表面大量的含氧官能团、缺陷和空位改善了 PdO 纳米粒子的团聚问题。此外, GO 在吸氢反应过程中

保证了 PdO 纳米粒子不会因发生团聚现象而阻碍后续吸氢反应,使得产物钯金属发挥了其最优的催化性能,同时 GO 的氢溢流效应加速了解离后的氢原子的扩散,有效增强了复合材料的吸氢性能。文章验证了 GO 在吸氢领域中良好的应用潜力,为以 GO 为基底的吸氢材料的实现提供了可能。

关键词 氧化石墨烯 氧化钯 炔基化聚乙烯醇 吸氢材料

中图分类号: TB33; TQ424 **文献标识码:** A **doi:** 10.13922/j.cnki.cjvst.202311006

高真空多层绝热低温储罐因其优越的绝热性能,广泛应用于航天、能源、化工等相关领域。夹层真空度是影响高真空多层绝热低温储罐绝热性能的主要因素^[1-2]。大量的研究表明,导致夹层真空度丧失的主要气体成分是氢气^[3-5],因此在真空夹层放置吸氢剂保持夹层的真空度是必要的。常见的吸氢剂有 PdO、CuO 和 DPPE 等^[6-7],但其应用范围受限于较低的熔点以及性价比,限制了其在大型低温储罐中的实用性^[8-9]。进一步的研究表明,有机吸氢材料和其催化剂的复合材料可以克服上述不足,具备较优的应用前景。

聚乙烯醇 (PVA) 是富含羟基的线性高分子聚合物,易于发生醚化、酯化以及缩醛化等反应^[10]。通过氨基甲酸酯化法炔基化改性的聚乙烯醇 (Alkyne-PVA) 易发生加氢反应,从而实现吸氢的目的^[11]。另外, PdO 具有良好的吸氢性能^[6],可以实现吸氢的引发,而该引发反应的产物钯又可作为炔基等不饱和支链发生加氢反应的催化剂。PdO 在整个吸氢过程中起到直接吸氢和催化剂的作用,进而将主要的吸氢转移到 Alkyne-PVA 的加氢反应中。PdO 纳米粒子具有较高的比表面积和较小的粒径,可以使 PdO 吸氢反应充分进行。然而由于纳米粒子较高的表面能和范德华相互作用,同时加成反应属于放热反应,使得纳米粒子极易产生团聚现象^[12]。该现象增大了钯的晶粒尺寸同时降低了活性位点的分散度,抑制其催化活性^[13]。考虑到氧化石墨烯 (GO) 表面具有大量的含氧官能团以及由于氧化过程产生的缺陷,可作为负载位点锚定金属颗粒,有利于分散 PdO 纳米粒子^[14-17];同时 GO 还具有较大的理论比表面积和导热系数^[18-20],能够促进反应热的导出,防止 PdO 纳米颗粒团聚。因此,可在 GO 上负载 PdO 纳米粒子和 Alkyne-PVA,实现 PdO 纳米粒子的两次利用,而且吸氢性能测试实验已证实,Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料具有高效的吸氢性能。

为此,本文制备了单分散的 PdO 纳米粒子,并将其负载在炔基化聚乙烯醇上,并以石墨烯基靶向吸氢纳米复合材料作为对照,探究载体 GO 对石墨

烯基靶向吸氢纳米复合材料的吸氢性能的影响。重点研究负载的 PdO 纳米粒子的平均粒径、负载分布状态和 GO 对吸氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨:纯度 99.95%;聚乙烯醇(PVA):醇解度 88%;氯化钯(PdCl₂);所有试剂均为分析级试剂,无需进一步纯化即可使用。在整个实验过程中使用去离子水(DI)。

1.2 Alkyne-PVA 的制备

通过氨基甲酸酯化法^[11,21]制备 Alkyne-PVA。称取 15 mmol PVA 于三口烧瓶内,抽真空,通氮气,交替进行 3~5 次,加入 20 mL DMF,在 85℃ 条件下将 PVA 完全溶解,冷却至室温。继续加入 15 mmol N,N-羰基二咪唑(CDI),搅拌 3 h。然后加入 15 mmol 炔丙胺,搅拌 16 h。最后加入 5 mL 氨水,搅拌 1 h。最后,将三口烧瓶内的溶液逐滴滴入无水乙醇中,搅拌至产物完全析出。用无水乙醇反复洗涤。将产物在真空干燥机内干燥 24 h,得到白色固体产物。

1.3 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 复合材料的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[22-23],通过原位生长法制备 GO-PdO。称取 0.3 mmol 的 PdCl₂,加入浓盐酸,超声至 PdCl₂ 充分溶解,形成 H₂PdCl₄·nH₂O 溶液。称取 0.027 g 的 GO 和 1.5 mmol CTAB,加水溶解,形成 GO 胶体溶液。将两种溶液混合,并用 NaOH 溶液滴定至 pH=10,得到黑色溶液,在 70℃ 下搅拌 4 h,用去离子水和乙醇反复离心洗涤沉淀物,在 70℃ 下烘箱干燥得到 GO-PdO 黑色产物。

称取 0.7 g 的 Alkyne-PVA 溶于 20 mL 的 DMF 中,与 0.07 g 的 GO-PdO 粉末混合,磁力搅拌 2 h。将反应液用吸管逐滴滴入盛有 20 mL 无水乙醇的烧杯中,搅拌至产物完全析出。用无水乙醇反复洗涤沉淀物,70℃ 真空干燥 24 h,得到 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 复合材料。

1.4 PdO@Alkyne-PVA 复合材料的制备

称取一定量的 PdCl_2 , 加入 2 倍于 PdCl_2 物质的量的浓盐酸 (37%), 超声至 PdCl_2 充分溶解, 形成 $\text{H}_2\text{PdCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶液。同时将 3 倍于 PdCl_2 物质的量的 CTAB 溶解于去离子水中, 搅拌溶解, 将两种溶液混合, 用 NaOH 溶液滴定至 $\text{pH}=10$, 得到橙红色溶液。将溶液放入 100 mL 的聚四氟乙烯衬底里, 把聚四氟乙烯衬底装在不锈钢的反应釜里, 密闭放置于 100°C 的烘箱里, 保温 10 h。然后, 室温下自然冷却, 得到棕黑色的沉淀。用去离子水和乙醇反复离心洗涤沉淀物, 在 70°C 下烘箱干燥得到 PdO 褐色粉末。

将一定量 Alkyne-PVA 溶于 20 mL DMF 中, 与 PdO 悬浮液混合, 磁力搅拌 2 h, 将混合溶液逐滴加入无水乙醇中, 持续搅拌至产物全部析出。用无水乙醇反复洗涤沉淀物, 70°C 真空干燥 24 h, 得到 PdO@Alkyne-PVA 复合材料。

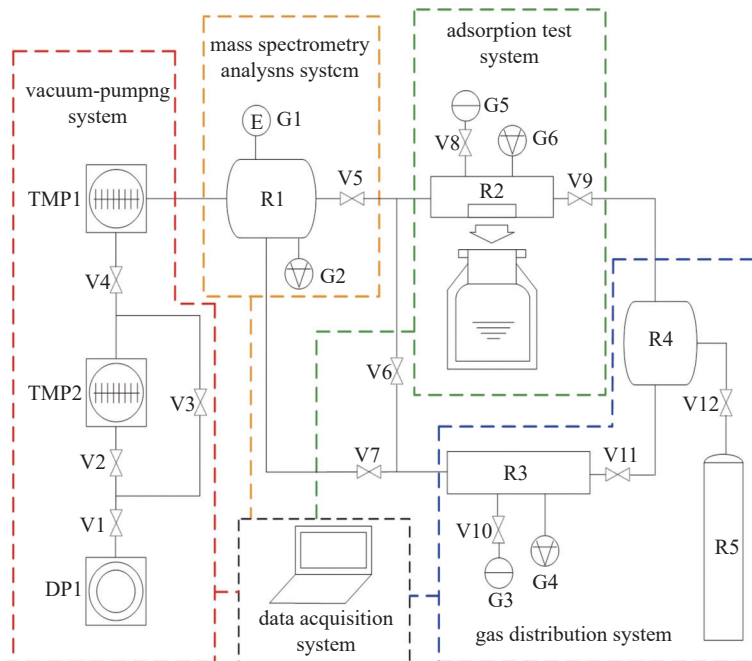
1.5 仪器和测量

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 研究了 PdO 纳米粒子和 Alkyne-PVA 的结构行为。采用核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$, Bruker 400 MHz) 对炔基化

聚乙烯醇的接枝度进行结构表征。采用扫描电子显微镜结合能量色散 X 射线能谱仪 (SEM, ZEISS Sigma 300, 配备 EDS, Tescan MIRA LMS 公司) 对 PdO 纳米粒子和 Alkyne-PVA 的形貌进行了分析。采用透射电子显微镜 (TEM; FEI Talos F200x) 对材料的形貌和分布情况进行分析表征。TEM 样品是通过将产物在无水乙醇中超声分散后滴在碳包铜网上并在空气中干燥后进行分析。

1.6 吸氢性能测试

在吸氢剂吸氢性能测试系统中, 通过静态膨胀法得到吸附等温线, 测试系统图如图 1 所示。将待测材料放入测试室, 打开真空泵进行抽真空。同时打开加热棒对真空夹层进行加热, 加热温度维持在 120°C , 保温时间 5 h 左右。利用气体质谱仪对气体质谱进行检测, 评估系统整体泄漏率, 保证无残留气体干扰吸附测试。待系统真空度达到 10^{-5} Pa 以下, 缓慢将氢气瓶中的氢气通过减压阀进入气体加气室减压, 满足实验用量要求时通入吸附测试室。将吸附测试室下方的冷凝室浸入液氮杜瓦中, 以冷凝吸附过程中产生的水。静态膨胀室在特定压力下充满 99.999% 氢气。然后连接静态膨胀室和测试



DP1-rotary vane vacuum pump, V1~V12-vacuum valves, TMP1, TMP2-composite molecular pump, R1-mass spectrometry chamber, G1-mass spectrometry analyzer, G2, G6, G4-ionization vacuum gauges, G3, G5-capacitance film vacuum gauges, R2-adsorption test chamber, R3-static expansion chamber, R4-Gas aeration chamber, R5-hydrogen cylinder

图1 吸气剂吸附性能测试试验系统图

Fig. 1 Getter adsorption performance test system diagram

室。待连续两次压力变化在 5% 以内认为达到吸附平衡状态,记录试验数据。按照比例逐步增加充气压力,多次重复上述实验步骤,通过不同平衡压力下的数据计算材料的吸附量,并绘制材料的吸附等温线。

2 结构与形貌分析

2.1 XRD 分析

图 2 所示为 Alkyne-PVA-GO-PdO 和 PdO@Alkyne-PVA 的 XRD 谱图。从图中可以看出,对于 Alkyne-PVA-GO-PdO,在 $2\theta=33.20^\circ$ 、 45.62° 、 54.26° 和 69.56° 处出现了对应于 PdO 的 (011)、(012)、(112) 和 (004) 晶面 (ICSD: 26598),同时在 $2\theta=10.72^\circ$ 和 20.66° 附近出现宽而弱的特征衍射峰,说明在 Alkyne-PVA-GO-PdO 中 PdO 纳米粒子分散较为均匀;对于 PdO@Alkyne-PVA,在 33.82° 、 42.86° 和 54.84° 处出现衍射峰,分别对应 PdO 的 (011)、(110) 和 (112) 晶面 (ICSD: 26598);在 $2\theta=20.59^\circ$ 处出现的高强度宽峰对应于 PVA 的 (101) 反射,在 40.9° 处的弱峰则归因于 PVA 的半晶结构,说明 PdO 与 Alkyne-PVA 复合时高分子聚合物没有将 PdO 纳米粒子掩埋,两者结合成功。在 Alkyne-PVA-GO-PdO 中, PdO 的衍射峰更加尖锐,而在 PdO@Alkyne-PVA 中 PdO 的衍射峰较弱,这说明在 GO 载体上, PdO 纳米粒子分散的更好。

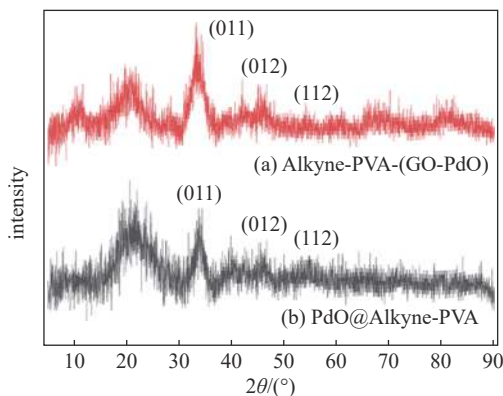


图2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

2.2 炔基化改性 PVA 结构分析

图 3 为 PVA、Alkyne-PVA、PdO@Alkyne-PVA 及 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。在图 3(a) 原始 PVA 谱图中可以看到在 1.96 处为 PVA 中未

醇解得乙酸酯的甲基的化学位移,与羟基相邻的次甲基化学位移在 3.83 处;1.3~1.4 和 1.7~1.9 的化学位移分别归属于 2 种不同类型的次甲基相邻的 PVA 主链上亚甲基的化学位移。与 PVA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图相比, Alkyne-PVA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (b) 在 3.05 处为端基炔的化学位移值,3.75 处为与炔基相连的亚甲基的化学位移值;化学位移值 4.3~4.6 处 PVA 侧链羟基的吸收峰强度明显减弱。以上分析可以说明已成功将炔基官能团接枝到 PVA 上,得到了 Alkyne-PVA。通过 Alkyne-PVA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中各个化学位移值吸收峰的积分面积可以得出各接枝产物接枝度 (D_s)^[11,21,24]。

$$D_s = \frac{I_{3.75}}{I_{1.3-1.9}} \quad (1)$$

式中, $I_{3.75}$ 为改性 PVA 端基炔在谱图中的峰的面积; $I_{1.3-1.9}$ 为与炔基连接的亚甲基在谱图中的峰的面积;通过计算,支链取代度 (D_s) 为 52%。

在 PdO@Alkyne-PVA 复合材料的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 3(c) 中,3.05 处端基炔的化学吸收峰和 3.75 处与炔基相连的亚甲基的化学吸收峰同样可见,这说明 Alkyne-PVA 的炔基支链没有被破坏。在 Alkyne-PVA-GO-PdO 复合材料的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 3(d) 中,0.5~5.0 和 4.5~5.1 的化学位移分别对应于 R-OH 和 sp^2 碳的化学位移,且吸收峰强度整体增大;图中仍可见位于 3.05 处对应于端基炔的化学吸收峰,说明 GO-PdO 与 Alkyne-PVA 结合后,不会破坏 Alkyne-PVA 上的炔基支链,两者结合良好。

2.3 形貌分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 探测了两种材料的表面形貌,如图 4 所示。在图 4(a)、4(b) 可以看出 Alkyne-PVA 与 GO-PdO 复合后, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料呈块状,表面未出现明显的 PdO 纳米粒子,说明负载后的 PdO 纳米粒子尺寸较小。从图 4(d)、4(e) 可以看出, PdO@Alkyne-PVA 呈现块状,表面突出的小块则是呈团聚状态的 PdO 纳米粒子。结合 XRD 结果,说明 PdO 纳米粒子在 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 中具有较高的分散度。图 4(c)、4(f) 显示了 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 和 PdO@Alkyne-PVA SEM 照片中相应区域的 C、O 和 Pd 元素的 EDX 结果。研究发现,在 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料中, Pd 元素在整个区域内均匀分布,表明 GO 和 PdO 纳米粒子、GO-PdO 和 Alkyne-

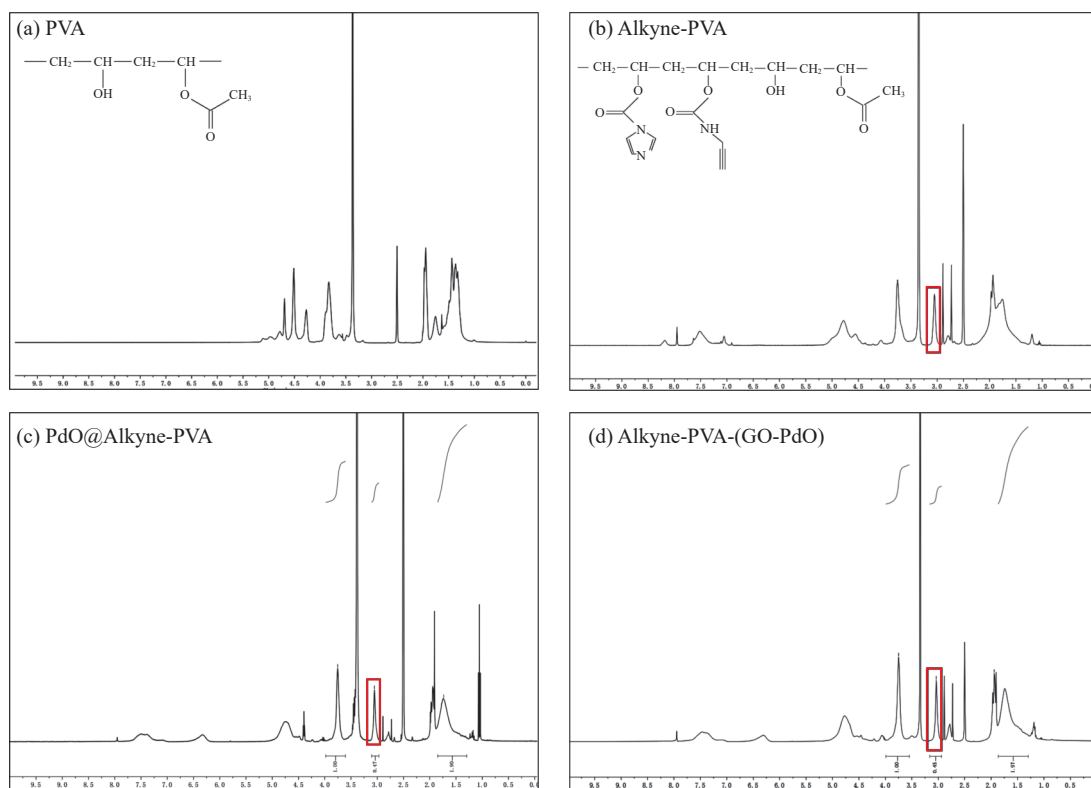


图3 样品的¹H-NMR谱。(a) PVA, (b) Alkyne-PVA, (c) PdO@Alkyne-PVA, (d) Alkyne-PVA-(GO-PdO)
Fig. 3 ¹H-NMR spectra of samples. (a) PVA, (b) Alkyne-PVA, (c) PdO@Alkyne-PVA, (d) Alkyne-PVA-(GO-PdO)

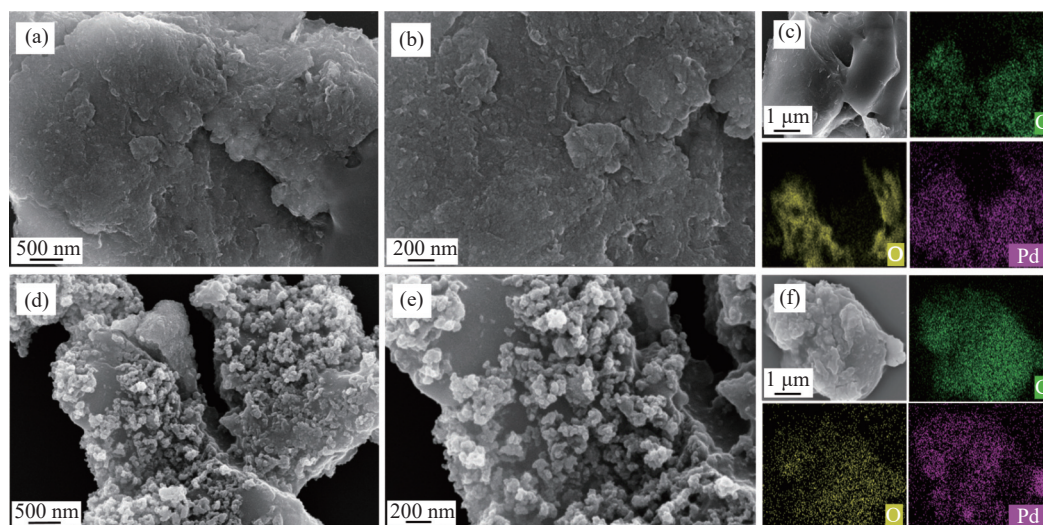


图4 样品的SEM图像和EDX图谱。(a),(b) Alkyne-PVA-(GO-PdO)SEM照片, (c) Alkyne-PVA-(GO-PdO)的SEM照片和相应EDS面能谱, (d),(e) PdO@Alkyne-PVA的SEM照片, (f) PdO@Alkyne-PVA的SEM照片和相应EDS面能谱
Fig. 4 SEM images and EDX mapping of samples. (a),(b) SEM images of Alkyne-PVA-(GO-PdO), (c) SEM image and corresponding EDX mapping of Alkyne-PVA-(GO-PdO), (d),(e) SEM images of PdO@Alkyne-PVA, (f) SEM image and corresponding EDX mapping of PdO@Alkyne-PVA

PVA之间能够很好地结合并均匀分布,有利于氢吸附反应过程中氢的吸附、解离和传质^[25];而在PdO@Alkyne-PVA复合材料中PdO纳米粒子存在着

聚集状态,说明PdO纳米粒子和Alkyne-PVA负载成功,但是并没有均匀分布,不利于吸氢反应的进行。

TEM可以更加直观地观察到材料的形貌和

PdO 纳米粒子的分布情况,如图 5 所示。在图 5(a)、5(b) 中, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 中呈现出均匀分布的 PdO 纳米粒子,同时也可以观察到 GO 的薄纱状的片层组织结构。由图 5(b)、5(c) 可知, 0.201 nm、0.261 nm 的间距 d 于 PdO(011) 和 (012) 晶面的间

距 d 相对应,证实了 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 负载的是 PdO 纳米粒子。在图 5(e)、5(f)、5(g) 中, PdO@Alkyne-PVA 中 PdO 纳米粒子有明显团聚现象。通过分析得, d 间距为 0.263 nm、0.205 nm, 对应于 PdO(011) 和 (012) 晶面,符合 XRD 分析结果。

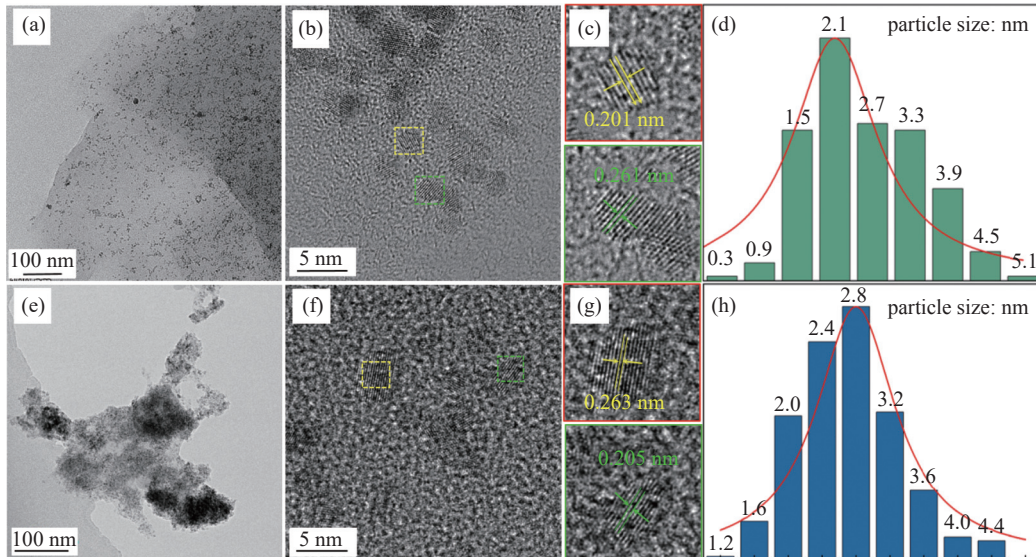


图5 样品的 TEM 图和 PdO 粒径分布图。(a)~(c) Alkyne-PVA-(GO-PdO), (d) Alkyne-PVA-(GO-PdO) 中 PdO 纳米粒子粒径分布图, (e)~(g) PdO@Alkyne-PVA, (h) PdO@Alkyne-PVA 中 PdO 纳米粒子粒径分布图

Fig. 5 TEM images of samples and particle size distribution of PdO. (a)~(c) TEM images of Alkyne-PVA-(GO-PdO), (d) Particle size distribution of PdO nanoparticles in Alkyne-PVA-(GO-PdO), (e)~(g) TEM images of PdO@Alkyne-PVA, (h) Particle size distribution of PdO nanoparticles in PdO@Alkyne-PVA

图 5(d)、5(h) 显示了 PdO 纳米粒子的粒径分布, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 表面的 PdO 纳米粒子的粒径分布在 2.1 nm 左右, 而 PdO@Alkyne-PVA 表面的 PdO 纳米粒子粒径较大, 分布在 2.8 nm 左右。GO 具有较高的比表面积, 有利于 PdO 纳米粒子较好地分散。上述分析结果能够表明 GO 可作为负载均匀的、高分散度的、纳米尺寸的 PdO 金属氧化物纳米粒子的有效载体。

3 吸氢材料的吸氢测试及吸氢性能

两种复合材料的吸附等温线如图 6 所示。吸氢性能测试试验在 298.15 K、 10^{-3} ~ 10^3 Pa 下进行。可以看出, 随着平衡压力的增加, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 复合材料对 H_2 的吸附量均逐渐增加。在平衡压力小于 10^{-1} Pa 时, PdO@Alkyne-PVA 复合材料对 H_2 的吸附缓慢; 平衡压力在 10^{-2} ~ 10^2 Pa 时, PdO@Alkyne-PVA 复合材料的吸氢量大于 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 复合材料, 吸氢量由平衡压力为

0.1309 Pa 时的 1.15 Pa·L/g 迅速增加到 0.2223 Pa 时的 298.63 Pa·L/g; 当平衡压力大于 10^2 Pa 后, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 的吸氢量远大于 PdO@Alkyne-PVA 复合材料。PdO@Alkyne-PVA 复合材料在平衡压力为 560.21 Pa 时, 吸氢量达到 4528.35 Pa·L/g, Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料在吸氢量为

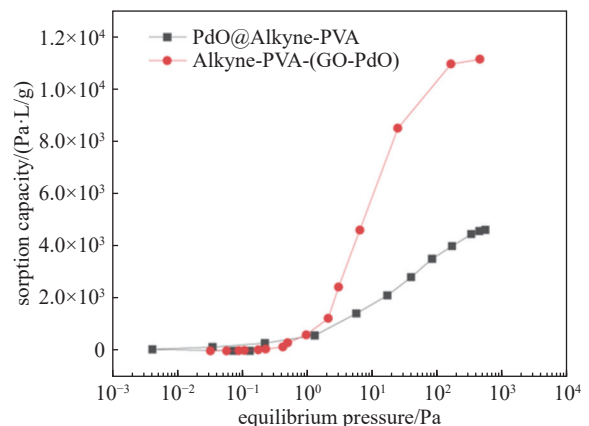


图6 样品的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherm of the samples

463.8 Pa 时,吸氢量达到了 11048.25 Pa·L/g。可见,相比于 PdO@Alkyne-PVA 纳米复合材料,Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料表现出更高的吸氢量。分析主要原因如下:

(1)在平衡压力小于 10^{-1} Pa 时,由于 GO 表面大量的含氧官能团以及由于氧化过程产生的缺陷及空位为 PdO 纳米粒子提供了负载位点,阻碍了 PdO 纳米粒子团聚,Alkyne-PVA-(GO-PdO) 的 PdO 纳米粒子首先与 H_2 快速发生化学反应: $PdO+H_2=Pd+H_2O$,同时 GO 对 H_2 有少量的物理吸附过程发生;PdO@Alkyne-PVA 的 PdO 则因为纳米粒子团聚现象严重,反应进行缓慢,甚至尚未进行。

(2)当平衡压力在 10^{-2} ~ 10^2 Pa 时,PdO@Alkyne-PVA 的 PdO 与 H_2 开始发生反应产生钯催化剂,氢原子从催化剂表面扩散到附近的 Alkyne-PVA,炔基支链加氢反应快速催化进行^[25];Alkyne-PVA-(GO-PdO) 由于钯催化剂与炔基支链相隔一定的距离,而氢原子在距离钯催化剂表面一定距离后重新复合成氢分子,所以在此阶段中 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 加氢反应速率较慢。

(3)当平衡压力大于 10^2 Pa 时,PdO 与氢气的反应会释放的热量,会引发 PdO 纳米粒子的团聚,PdO 吸氢反应速率降低,同时阻碍钯催化剂生成,影响炔基加氢反应的进行。随着平衡压力的不断增加,PdO@Alkyne-PVA 的吸氢反应缓慢直至停止反应。Alkyne-PVA-(GO-PdO) 中 GO 对 H_2 的物理吸附和网络传输作用均有助于氢扩散和吸附^[25-26],此外 GO 还具有较高的导热系数,能够将反应热及时导出,进一步阻止 PdO 纳米粒子团聚。随着吸氢反应的进行,GO 的氢溢流效应会加速解离后的氢原子的扩散,促进炔基支链加氢反应的进行^[27]。GO 的存在进一步促进了 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料吸氢反应的进行。

4 结论

本文制备了 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 和 PdO@Alkyne-PVA,基于静态膨胀法开展了载体 GO 对复合材料的形貌和吸氢性能的影响研究。相比于 PdO@Alkyne-PVA,Alkyne-PVA-(GO-PdO) 是一种稳定高效的吸氢剂,在平衡压力为 463.8 Pa 时,吸氢量达到了 11048.25 Pa·L/g,而 PdO@Alkyne-PVA 在平衡压力为 560.21 Pa 下,吸氢量仅达到 4528.35

Pa·L/g。相比于 PdO@Alkyne-PVA,Alkyne-PVA-(GO-PdO) 表现出更好的吸氢效果,这主要与 GO 较大的比表面积和良好的导热性能有关。GO 表面结构的缺陷、空位及其片层结构的存在为 PdO 纳米粒子提供了负载位点,PdO 纳米粒子表现出更小的粒径和更好的分散度。同时,GO 在吸氢反应过程中,以其优越的导热性能和片层结构保证了 PdO 纳米粒子不会因发生团聚现象而阻碍后续吸氢反应,使得产物钯金属发挥了其最优的催化性能,加速了氢原子的扩散,有效增强了 Alkyne-PVA-(GO-PdO) 纳米复合材料的吸氢性能。

参 考 文 献

- [1] Chen S J, Tan Y, Yang S B, et al. Study of leakage and out-gassing of cryogenic insulated cylinder[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, 32(05): 447-451 (陈树军, 谭粤, 杨树斌, 等. 低温绝热气瓶漏放气性能的研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2012, 32(05): 447-451 (in Chinese))
- [2] Wang J, Zhan Y, Wei W, et al. Novel composite getter material of Ag400 for high vacuum multilayer insulation tank[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2017, 370(1): 1-6 (王健, 战颖, 魏蔚, 等. Ag400 直接替代 PdO 应用于高真空多层绝热储罐中的研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2017, 370(1): 1-6 (in Chinese))
- [3] Abdel-Samad S, Abdel-Bary M, Kilian K. Residual gas analysis in the TOF vacuum system[J]. *Vacuum*, 2005, 78(1): 83-89
- [4] Chen S, Wang R, Li X, et al. Experimental investigation and theoretical analysis on measurement of hydrogen adsorption in vacuum system-science direct[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 4347-4353
- [5] Hong S S, Shin Y H, Kim J T, et al. Residual gas survey of stainless steel 304 extreme high vacuum chamber with hot cathode ionization gauge[J]. *Measurement*, 2008, 41(9): 1026-1031
- [6] Chen S J, Wang R S. Influence Ag₂O addition on adsorption and microstructures of PdO getter materials[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(5): 541-544 (陈树军, 汪荣顺. Ag₂O 的添加对 PdO 吸附量以及微观结构的影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(5): 541-544 (in Chinese))
- [7] Dinh L N, Cairns G A, Strickland R A, et al. Mechanism and kinetic modeling of hydrogenation in the organic getter/palladium catalyst/activated carbon systems[J]. *Physical Chemistry A*, 2015, 119(6): 943-951

- [8] Dinh L N, Cairns G A, Krueger R, et al. Aging aspects of DEB getters[J]. *Journal of nuclear materials*, 2013, 442(1-3): 298-305
- [9] Dinh L N, Schildbach M A, Herberg J L, et al. Hydrogen uptake of DPB getter pellets[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 382(1): 51-63
- [10] Liu H Y, Bandyopadhyay P, Kim N H, et al. Surface modified graphene oxide/poly (vinyl alcohol) composite for enhanced hydrogen gas barrier film[J]. *Polymer Testing*, 2016, 50: 49-56
- [11] Chang F W, Yang X J, Huang D S, et al. Preparation of alkyne-modified polyvinyl alcohol hydrogen absorbing materials and characterization of hydrogen absorption properties[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(4): 132-136 (常凤雯, 杨晓娇, 黄德顺, 等. 炔基化改性聚乙烯醇吸氢材料的制备及吸氢性能表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(4): 132-136 (in Chinese))
- [12] Metin Ö, Özkar S, Sun S. Monodisperse nickel nanoparticles supported on SiO₂ as an effective catalyst for the hydrolysis of ammonia-borane[J]. *Nano Research*, 2010, 3(9): 676-684
- [13] Lyu J H, Wang J G, Lu C S, et al. Size-dependent halogenated nitrobenzene hydrogenation selectivity of Pd nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014(5): 2594-2601
- [14] Shang N G, Papakonstantinou P, Wang P, et al. Platinum integrated graphene for methanol fuel cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(37): 15837-15841
- [15] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides[J]. *Chemistry of materials*, 2006, 18(11): 2740-2749
- [16] Rahmanian N, Hamishhekar H, Dolatabadi N E J, et al. Nano graphene oxide: A novel carrier for oral delivery of flavonoids[J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 123: 331-338
- [17] Wang C, Huang H X, Xiao Y, et al. Preparation and properties of graphene/Sr₂Ni_{0.4}Co_{1.6}O₆ composites[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(08): 1550-1555 (王成, 黄红霞, 肖阳, 等. 石墨烯/Sr₂Ni_{0.4}Co_{1.6}O₆ 复合材料的制备及其性能 [J]. *精细化工*, 2019, 36(08): 1550-1555 (in Chinese))
- [18] Tarcan R, Todor-Boer O, Petrovai I, et al. Reduced graphene oxide today[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 8(4): 1198-1224
- [19] Wu X, Zeng X C. Periodic graphene nano buds[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 250-256
- [20] Hermans S, Diverchy C, Dubois V, et al. Pd nanoparticles prepared by grafting of Pd complexes on phenol-functionalized carbon supports for liquid phase catalytic applications[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2014, 474: 263-271
- [21] Chang F W, Huang D S, Yang X J, et al. Preparation and characterization of Pd nanoparticles/riched composite hydrogen material[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(03): 43-45 (常凤雯, 黄德顺, 杨晓娇, 等. 富炔分子/纳米钯复合吸氢材料的制备及表征 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(03): 43-45 (in Chinese))
- [22] Jr W, Offeman R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339
- [23] Tran D N H, Kabiri S, Losic D. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using nonaromatic amino acids[J]. *Carbon*, 2014, 76: 193-202
- [24] Zhou X K, Zhou Z Y, Zhou C, et al. Solvent-free hydrogenation of nitrobenzene to aniline catalyzed by Pd/rGO[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(01): 127-134 (周雪珂, 周志颖, 周灿, 等. Pd/rGO 催化硝基苯无溶剂加氢合成苯胺 [J]. *精细化工*, 2022, 39(01): 127-134 (in Chinese))
- [25] Ortizacosta D, Moore T, Safarik D, et al. 3D - printed silicone materials with hydrogen getter capability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17): 1707-1714
- [26] Liu Y N, Chen S P, Zhao B J, et al. Synthesis of novel graphene-based targeted hydrogen getter nanocomposites and their properties [J]. *Vacuum*, 2023, 213
- [27] Parambath VB, Nagar R, Sethupathi K, et al. Investigation of spillover mechanism in palladium decorated hydrogen exfoliated functionalized graphene[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(31): 15679-15685