http://pmse.scu.edu.cn

侧链含吡啶聚三噻吩/rGO/Pd复合材料的制备及甲醇电催化氧化性能

阿布都克尤木•阿布都热西提，王景阳，艾合买提•沙塔尔，姚 雪
如仙古丽•加玛力，宁 可，张翰林，胡立坤，牛朝阳，周学广
（新疆大学 化工学院 石油天然气教育部重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830017）

摘要：以D-A结构的3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩为单体，调节单体与还原氧化石墨烯的配比，通过原位溶液聚合修饰还原氧化石墨烯（rGO），制备了催化剂载体polymer/$rGO_{80\%}$和polymer/$rGO_{50\%}$复合物。然后将Pd纳米粒子负载到rGO，polymer/$rGO_{80\%}$和polymer/$rGO_{50\%}$上，制备了rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd电催化剂。通过红外光谱、扫描电镜、透射电镜及电感耦合等离子体发射光谱对电催化剂进行表征，并采用循环伏安和计时电流等电化学测试方法对电催化剂的甲醇电催化氧化性能进行了研究。结果表明，rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd在0.5 mol/L KOH溶液中的电化学活性表面积分别为195.2 cm^2/mg，280.1 cm^2/mg和428.1 cm^2/mg；rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd在0.5 mol/L KOH +1 mol/L CH_3OH体系中甲醇电催化氧化峰电流密度分别为235.31 mA/mg，783.83 mA/mg和1146.36 mA/mg，与rGO/Pd相比，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd的电催化活性分别为rGO/Pd的3.3倍和4.9倍，表明聚合物在复合物中的最佳质量分数为50%。侧链含吡啶聚三噻吩修饰rGO，可以增强rGO/Pd电催化剂的电催化性能和电催化稳定性。

关键词：聚三噻吩衍生物；D-A结构；甲醇电催化氧化；Pd基电催化剂
中图分类号：O643.36 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0001-08

由于当前环境污染、能源短缺等问题越来越严峻，故开发可持续能源刻不容缓。燃料电池是清洁能源之一，具有燃料多样性、高效、环境友好及使用寿命长等优势[1, 2]。其中直接甲醇燃料电池（DMFCs）因具有结构简单、能量转化率高及携带方便等特点[3, 4]而备受关注。但其发展因DMFC阳极催化剂存在催化活性低、抗CO毒性差等关键问题而受到限制[5]。为此，研究更好的DMFC阳极催化剂尤为重要。贵金属中的铂（Pt）可作为直接甲醇燃料电池的阳极催化剂，但Pd基催化剂与其相比不但价格合理而且具有更好的催化行为，同时对抑制一氧化碳类中间体的形成效果更佳。故Pd基催化剂在作为直接甲醇燃料电池阳极催化剂方面具有潜在优势。与其他碳材料相比，石墨烯是研究最多的一种碳材料，其具有良好的导电性、电子传输性能及较大的比较面积等优势，成为制备DMFC阳极催化剂载体的首选材料[6,7]。

聚噻吩及其衍生物具有良好的环境稳定性、较高的电子-空穴迁移率和电导率等优点[8]，通过原位聚合制备的D（给体）-A（受体）型聚噻吩衍生物不仅保留了聚噻吩环境稳定性好、电子-空穴迁移率和电导率较高、质子传输行为良好等特性之外[9]，聚合物结构中杂环上的氮原子还可以与过渡金属配位，稳定过渡金属催化剂，提高复合材料的催化能力。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0163
收稿日期：2023-10-06
基金项目：自治区自然科学基金面上项目（2022D01C30）；大学生创新训练计划（202110755037）
通讯联系人：阿布都克尤木•阿布都热西提，主要从事功能高分子材料的设计、制备及其性能研究，E-mail：abdukaiyum@sohu.com；
如仙古丽•加玛力，主要从事通用高分子材料的改性和功能高分子材料的设计及其性能研究，E-mail：jruxangul@sina.com

Yang等[10]将SiO_2-NH_2@PEDOT-PSS/Pt作为DMFCs阳极催化剂证明了被吸附贵金属原子与S原子活性位点之间的充分相互作用。此外，贵金属纳米粒子和PEDOT电子效应使贵金属纳米粒子稳定并均匀分布，可以有效防止金属催化剂的团聚和脱落。

基于以上原因，本文制备了侧链含吡啶环聚三噻吩修饰的rGO/Pd复合材料，并对其甲醇电催化氧化性能进行了初步的研究和探讨，以评价新型聚合物修饰rGO/Pd复合材料在DMFCs中的应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三丁基锡基噻吩：分析纯，上海麦克林生化试剂公司；3-吡啶基-2,5-二溴噻吩：根据文献[9]提供的方法合成；二(三苯基膦)二氯化钯[$Pd(PPh_3)_2Cl_2$]催化剂：按照文献[11]中所提供的方法制备；氯化钯($PdCl_2$)：分析纯，柏卡化学；氢氧化钾(KOH)和碳酸钾(K_2CO_3)：分析纯，天津鑫博特化工公司；无水三氯化铁($FeCl_3$)：分析纯，上海阿拉丁化学试剂厂；氧化石墨烯：片径0.5~5 μm，厚度0.8~1.2 nm，单层率80%，南京先丰纳米材料科技有限公司；氯仿、石油醚、乙酸乙酯、异丙醇和甲醇：分析纯，天津鑫博特化工公司；甲苯：分析纯，经除水、除氧精制处理后使用；

^{1}H-NMR核磁共振仪：INOVA-400MHz，美国VARIAN公司(内标为Me_4Si，溶剂为DMSO)；红外光谱仪：BRUKER EQUINOX-70，德国BRUKER公司(波数范围为400~4000 cm^{-1})；电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)：Optima 8000，美国PerkinElmer公司；电子扫描显微镜：德国LEO-1430VP型；透射电子显微镜：日本JEM-2100型；电化学工作站：CHI660E，上海辰华电化学工作站。

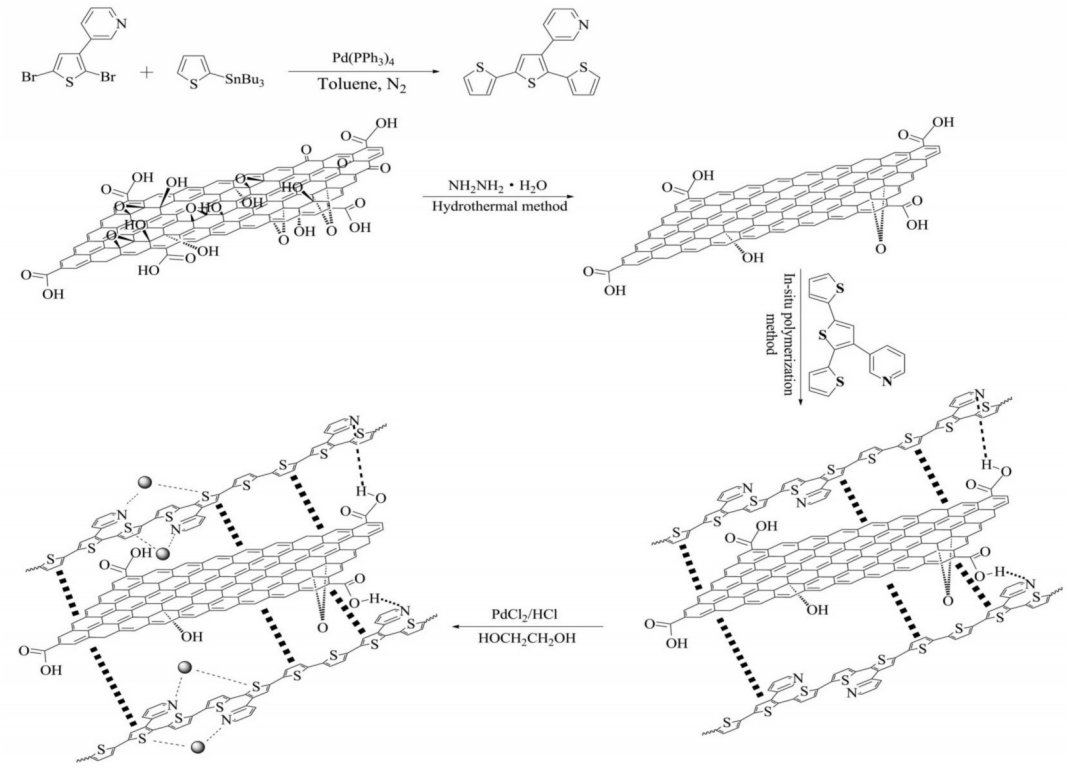
1.2 制备方法

1.2.1 3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩(M1)的制备：磁力搅拌下，依次向盛有100 mL甲苯的250 mL双口瓶中加入4.6 g 3-吡啶基-2,5-二溴噻吩和8.86 g 2-三丁基锡基噻吩，使用油泵抽真空排尽反应体系中的空气，并通入N_2。在N_2气氛中向反应体系中加入3.3 g $Pd(PPh_3)_2Cl_2$催化剂，110 ℃反应24 h，用薄层色谱法点板判断反应结束。待反应液冷却至室温后直接旋蒸，用柱层析法分离(石油醚与乙酸乙酯的体积比3:1)得到3.1 g黄色油状液体。^{1}H-NMR(400 MHz, DMSO)，δ：8.585~8.593 (Py-H,1H), 8.565~8.581 (Py-H,1H), 7.815~7.844 (Th-H,1H), 7.579~7.595 (Py-H, 1H), 7.535~7.551 (Py-H,1H), 7.458 (Th-H,1H), 7.420~7.432 (Th-H,1H), 7.130~7.152 (Th-H,2H), 7.111~7.123 (Th-H,1H), 7.045~7.067 (Th-H,1H).

1.2.2 还原氧化石墨烯的制备：称取65 mg单层氧化石墨烯置于烧杯中，加入65 mL去离子水，超声分散1 h，再加入6.5 mL水合肼，超声分散20 min，将其转移至水热釜中，在160 ℃，水热反应4 h。水热反应完成后，将水热釜冷却至室温，抽滤水热釜中产物，使用去离子水反复洗涤，之后在真空干燥箱中60 ℃干燥24 h，得到38.5 mg还原氧化石墨烯(rGO)。

1.2.3 侧链含吡啶聚三噻吩/rGO复合材料的制备：向2个100 mL双口瓶中分别加入50 mg rGO和145 mg十六烷基三甲基溴化铵，然后，分别将50 mg和12.5 mg 3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩的20 mL $CHCl_3$溶液加入到装有rGO的双口瓶中(rGO质量分数分别为50%和80%)。为了保证各组分在体系中分散均匀，将2个双口瓶置于超声波清洗器中超声分散30 min。最后，按照单体和无水$FeCl_3$的摩尔比(单体与无水$FeCl_3$的摩尔比为1:8)，分别将50 mg和12.5 mg无水$FeCl_3$的20 mL $CHCl_3$分散液缓慢转移至双口瓶中，常温磁力搅拌反应24 h。反应结束后，将所得产物过滤，使用甲醇、去离子水和乙醇洗涤数次，真空干燥箱中60 ℃干燥24 h，获得深黑色固体，将其记为polymer/$rGO_{50\%}$和polymer/$rGO_{80\%}$复合物。

1.2.4 侧链含吡啶聚三噻吩/rGO/Pd复合材料的制备：向3个100 mL圆底瓶中分别加入30 mg rGO，polymer/$rGO_{50\%}$和polymer/$rGO_{80\%}$，然后向3个三口瓶中依次加入30 mL乙二醇，4 mL异丙醇，超声分散30 min使rGO，polymer/$rGO_{50\%}$和polymer/$rGO_{80\%}$分散均匀。将3份75 μL $PdCl_2$溶液(0.3 g $PdCl_2$溶于1.8 mL浓盐酸中)分别滴入三口瓶中，用4 mol/L NaOH溶液调节pH至10左右。三口瓶中的反应物在室温搅拌1 h，然后，在160 ℃热回流4 h。反应完成后，将反应瓶冷却至室温，抽滤，使用去离子水反复洗涤。将过滤得到的固体置于真空干燥箱中60 ℃干燥24



Scheme 1 Preparation routes of monomer and Pd-based composite

h，得到目标复合材料，将其记为rGO/Pd，polymer/$rGO_{50\%}$/Pd和polymer/$rGO_{80\%}$/Pd复合材料。ICP-AES结果显示，rGO/Pd，polymer/$rGO_{50\%}$/Pd和polymer/$rGO_{80\%}$/Pd复合材料中Pd的含量分别为17.56%，15.04%和19.98%。

1.3 测试与表征

1.3.1 修饰电极的制备：裸玻碳电极（GCE）依次使用1 μm，0.3 μm和0.05 μm氧化铝粉末进行抛光处理。烧杯中分别加入硝酸溶液、异丙醇和超纯水，将电极浸泡在溶液中，使用超声波清洗器对电极进行超声冲洗20 s。通过滴涂技术将5 μL (5 mg/mL)复合材料滴在GCE表面以制备修饰电极。

1.3.2 结构表征：使用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)和电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）对产物的结构和Pd纳米粒子的含量进行了分析。通过扫描电子显微镜 (SEM)和透射电子显微镜（TEM）对电催化剂的形貌进行表征。

1.3.3 电化学性能测试：使用上海辰华电化学工作站在三电极体系中进行电化学测试，其中铂电极用作对电极、饱和汞电极（SCE）用作参比电极、改性GCE（直径4 mm）用作工作电极。测试所用溶液为0.5 mol/L KOH溶液和0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH的混合溶液。

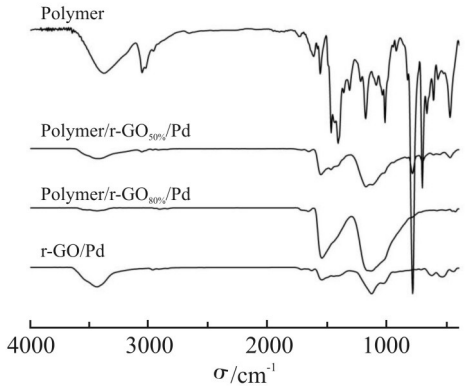


Fig. 1 FT-IR spectra of polymer and electrocatalysts

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

Fig.1为polymer，rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd的FT-IR谱图。从图中可以看出，聚合物中属于芳香烃—C=C—H的伸缩振动峰出现在3060 cm^{-1}左右；聚合物中C=N的伸缩振动峰出现在1693和1566 cm^{-1}处；1473 cm^{-1}处的伸缩振动峰是聚合物中C=C的峰位；聚合物中C—H的面外振动

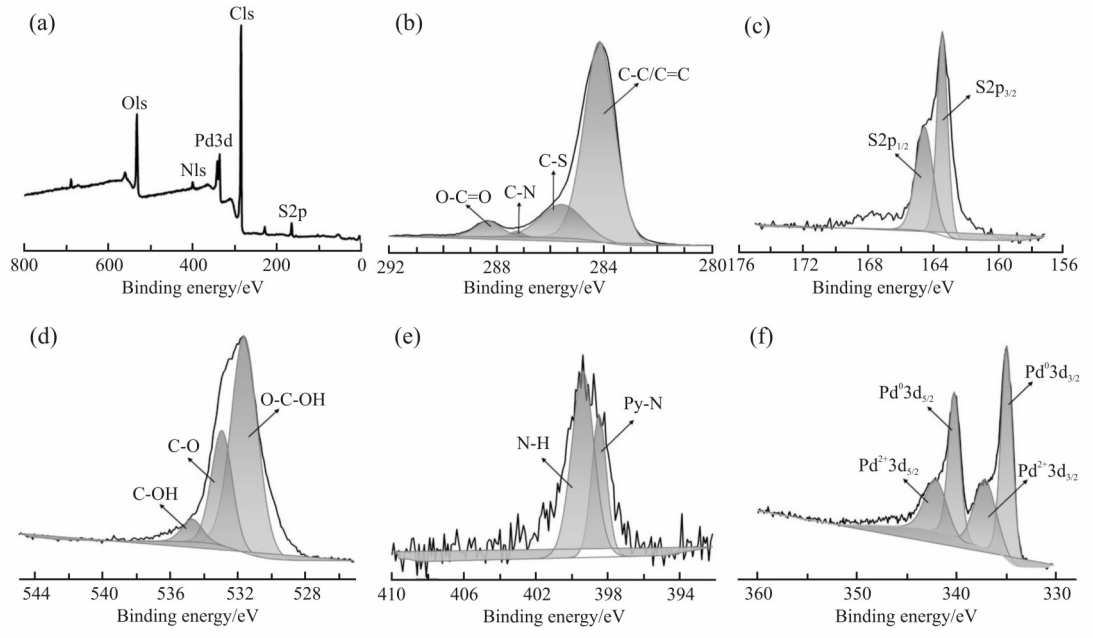


Fig. 2 XPS spectra analysis of polymer/rGO$_{50\%}$/Pd nanocomposite:(a) total spectra; (b) C1s; (c) S2p; (d) O1s; (e) N1s; (f) Pd3d

峰出现在709 cm^{-1}和790 cm^{-1}处；聚合物中C—S—C的伸缩振动峰出现在834 cm^{-1}处。rGO/Pd中，在3437 cm^{-1}处的峰是rGO羧基中O—H的伸缩振动峰；rGO羧基C=O的伸缩振动峰出现在1723 cm^{-1}处；rGO中C=C的伸缩振动峰出现在1552 cm^{-1}处；1135 cm^{-1}处出现的伸缩振动峰是rGO中C—O的伸缩振动峰。与polymer和rGO/Pd红外光谱图相比，polymer/rGO$_{80\%}$/Pd和polymer/rGO$_{50\%}$/Pd的红外图中在3437 cm^{-1}处均出现了rGO羧基中O—H的伸缩振动峰；C=C相关的伸缩振动峰出现在1560 cm^{-1}左右；1661 cm^{-1}左右的峰为聚合物中C=N伸缩振动；rGO中C—O的伸缩振动峰出现在大约1139 cm^{-1}处；聚合物C—H的面外振动峰出现在708 cm^{-1}和792 cm^{-1}处。与聚合物红外图相比，polymer/rGO$_{80\%}$/Pd和polymer/rGO$_{50\%}$/Pd中聚合物相关的吸收峰变宽，并有一定的位移，随着复合物中聚合物质量分数的增加，聚合物官能团吸收峰的强度增强。综上，可以确定，聚合物和rGO在Pd基复合材料中成功复合。

2.2 X射线光电子能谱分析

为了进一步确定polymer/rGO$_{50\%}$/Pd的化学结构，对其进行了X射线光电子能谱（XPS）分析，测试结果如Fig.2所示。在XPS全谱中(Fig.2(a))明显可以看到C1s，S2p，O1s，N1s和Pd3d峰，表明电催化剂中存在C，S，O，N，Pd等元素。从C1s XPS光谱(Fig.2(b))中可知，284.2 eV，285.6 eV，287.3 eV和288.3 eV的4个峰分别对应于聚合物和rGO中的C—C/C=C，C—S，C=N和O—C=O。S2p XPS光谱中(Fig.2(c))，在163.5 eV和164.6 eV处的2个峰分别为S2p$_{3/2}$和S2p$_{1/2}$的峰[10]。从O1s谱中(Fig.2(d))可知，在531.7 eV，532.9 eV和534.8 eV处的3个峰分别对应于O—C—OH，C—O和C—OH。N1s光谱中(Fig.2(e))，结合能398.5 eV和399.4 eV处的两处峰分别对应于Py—N（吡啶环）和N—H键，表明rGO和聚合物侧链吡啶环中N和rGO形成氢键。从Pd3d光谱中(Fig.2(f))可以看出，Pd3d的去卷积峰可以分为4个峰，其中，在334.9 eV和340.2 eV处的峰对应于Pd^{0}3d$_{3/2}$和Pd^{0}3d$_{5/2}$，在337.1 eV和342.1 eV处的峰对应于电荷密度较低的Pd^{2+}3d$_{3/2}$和Pd^{2+}3d$_{5/2}$，polymer/rGO$_{50\%}$/Pd中Pd以Pd^{0}和Pd^{2+}（氧化态）存在，其中Pd^{0}是主要价态[6,7]。根据以上XPS光谱数据分析，可以确定rGO、侧链含吡啶的聚三噻吩和Pd在电催化剂（polymer/rGO$_{50\%}$/Pd）中存在。

2.3 电镜分析

通过扫描电镜和透射电镜测试，可以深入观察和探究复合材料的微观形态。Fig.3(a)和Fig.3(b)为polymer/rGO$_{50\%}$/Pd和rGO/Pd的扫描电镜（SEM）图。从Fig.3(a)中可以看出，polymer/rGO$_{50\%}$/Pd中还原氧化石墨烯展现出片层结构，并且Pd纳米粒子在

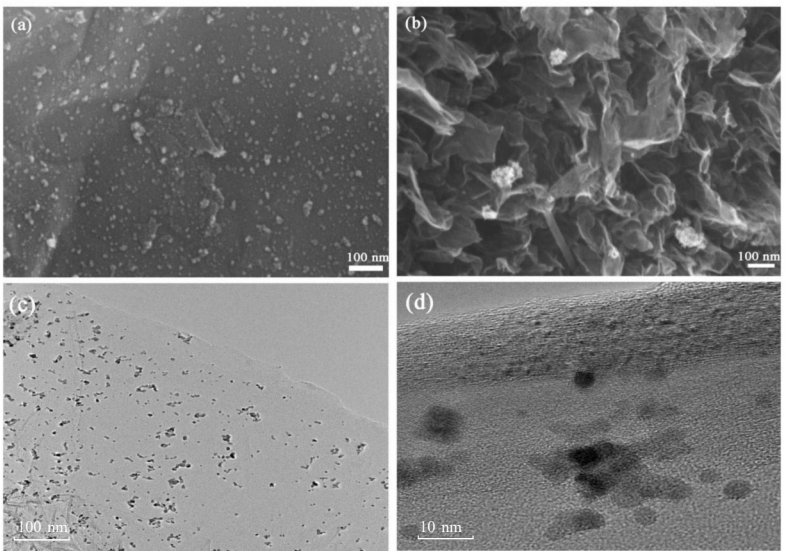


Fig. 3 SEM ((a): polymer/rGO$_{50\%}$/Pd; (b): rGO/Pd) and TEM images ((c) and (d): polymer/rGO$_{50\%}$/Pd) of electrocatalysts

polymer/rGO$_{50\%}$复合物表面分散比较均匀,不存在较严重的堆积现象。从Fig.3(b)中可以看出,rGO/Pd复合材料中还原氧化石墨烯展现出褶皱的状态,并且Pd纳米粒子在还原石墨烯表面团聚比较严重,导致复合材料中的活性位点减少,电催化甲醇氧化性能变差。因此,使用侧链含吡啶聚三噻吩修饰rGO后,Pd纳米粒子和侧链含吡啶的聚三噻吩之间的电子效应使Pd纳米粒子稳定并均匀分布在rGO表面,有效防止了Pd纳米粒子的团聚。Fig.3(c)和Fig.3(d)为polymer/rGO$_{50\%}$/Pd的TEM图。从Fig.3(c)中可以看出,polymer/rGO$_{50\%}$/Pd复合物中的rGO呈现出透明的石墨烯片层结构,不存在褶皱状态,Pd纳米粒子在rGO中分散较均匀,其结果与SEM结果一致。从Fig.3(d)中可以看出,Pd纳米粒子的尺寸均为3~4 nm左右。综上,通过侧链含吡啶聚三噻吩与还原氧化石墨烯复合,能够有效避免Pd纳米粒子的团聚,并显现出较为规整的形貌。

2.4　复合材料电化学性能分析

Fig.4为rGO/Pd, polymer/rGO$_{80\%}$/Pd和polymer/rGO$_{50\%}$/Pd电催化剂在0.5 mol/L KOH溶液中的循环伏安曲线,其相关电化学活性表面积数据列在Tab.1中。由图可知,在-1~-0.5 V的1组峰是氢的吸脱附峰。随着施加电压不断增加,Pd开始被氧化并出现氧化峰。在反扫时,Pd氧化物的还原峰大约在-0.34 V。由于Pd—O的还原峰电流与催化剂表面可吸附氢氧根的Pd原子数目相关,因此Pd催化剂的电化学活性表面积(ECSA)可使用Pd—O的还原峰的变化来计算[12]。

$$\mathrm{ECSA} = Q/(0.405\times m_{\mathrm{Pd}}) \quad (1)$$

式中:Q——Pd—O的还原电量;m_{Pd}——玻碳电极上Pd的负载量;0.405 mC/cm^2——Pd金属氧化的转换因子。ECSA的提高对电催化剂催化活性和燃料电

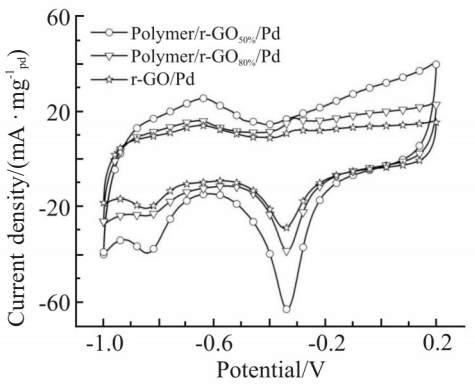


Fig. 4 Cyclic voltammogram curves of electrocatalysts in 0.5 mol/L KOH solution at a scan rate of 50 mV/s

池的整体性能的提高有利。根据rGO/Pd, polymer/rGO$_{80\%}$/Pd和polymer/rGO$_{50\%}$/Pd电催化剂在0.5 mol/L KOH溶液中的循环伏安图计算出来的电催化剂ECSA值分别为195.2 cm^2/mg, 280.1 cm^2/mg和428.1 cm^2/mg。与rGO/Pd电催化剂相比, polymer/rGO$_{80\%}$/Pd和polymer/rGO$_{50\%}$/Pd的催化活性明显提高,其中polymer/rGO$_{50\%}$/Pd的催化活性最高。结果表明,侧链

Tab. 1 Parameters of electrochemical measurement of as-prepared electrocatalysts

Electrocatalyst	Methanol oxidation peak potential/V	ECSA/($cm^2 \cdot mg^{-1}$)	Mass activity/($mA \cdot mg^{-1}$)
rGO/Pd	−0.183	195.2	235.31
polymer/$rGO_{80\%}$/Pd	−0.162	280.1	783.83
polymer/$rGO_{50\%}$/Pd	−0.122	428.1	1146.36

含吡啶聚三噻吩修饰rGO，被吸附 Pd原子与 S 和N等杂原子活性位点之间存在充分相互作用，同时，Pd纳米粒子和侧链含吡啶的聚三噻吩之间的电子效应使 Pd 纳米粒子稳定并均匀分布，有效防止了金属催化剂的团聚和脱落，增强了 rGO/Pd 电催化剂的电催化性能和电催化稳定性[10, 13]。

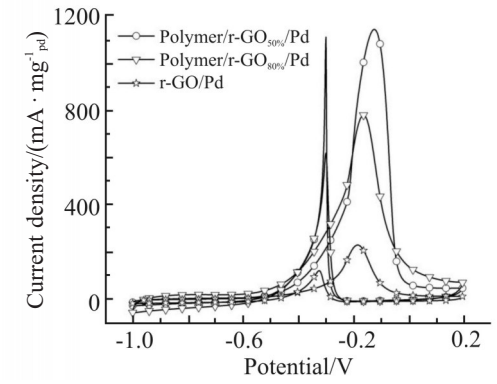


Fig. 5 Cyclic voltammogram curves of electrocatalysts in 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH solution at a scan rate of 50 mV/s

Fig.5 为 rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd 和 polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂在 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH 溶液中的循环伏安曲线，其有关甲醇电催化氧化峰的电流密度和电位数据列在 Tab.1 中。由图所示，所有电催化剂的循环伏安曲线都包含 2 个明显的峰，其中右边的峰是与甲醇氧化相关的正扫峰，左边的峰是与正扫过程中甲醇氧化所产生的中间产物进一步氧化相关的反扫峰。电催化剂对甲醇的电催化氧化性能可通过正扫峰的电流密度与电位进行分析[12]。rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd 和 polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂的正扫峰峰电位分别为-0.183 V，-0.162 V 和-0.122 V，峰电位越接近于 0 V，表明甲醇越容易氧化，因此，甲醇在 polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂上易被氧化。rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd 和 polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂在 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH 溶液中的电流密度分别为 235.31 mA/mg，783.83 mA/mg 和 1146.36 mA/mg，其中，polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂的电流密度分别为 rGO/Pd 的 4.9 倍，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd 的 1.5 倍，说明 polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂的电催化活性是最好的，这主要归功于侧链含吡啶聚三噻吩修饰 rGO，被吸附 Pd 原子与 S 和 N 等杂原子活性位点之间的充分相互作用，同时，Pd 纳米粒子和侧链含吡啶的聚三噻吩之间的电子效应使 Pd 纳米粒子稳定并均匀分布，有效防止金属催化剂的团聚和脱落。

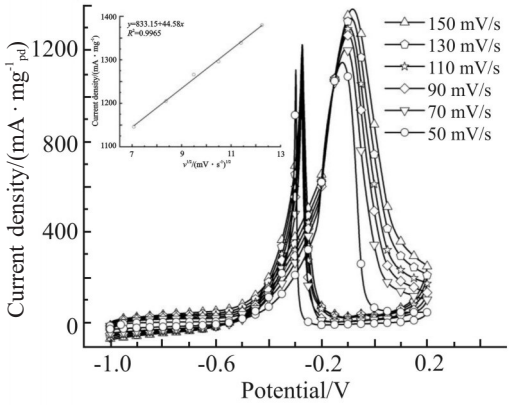


Fig. 6 Cyclic voltammogram curves of electrocatalyst in 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH solution at different scan rate: (1) 50 mV/s; (2) 70 mV/s; (3) 90 mV/s; (4) 110 mV/s; (5) 130 mV/s; (6) 150 mV/s

Fig.6 为 polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂以不同扫速在 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH 溶液中的循环伏安曲线。利用不同扫描速率下的循环伏安测试进一步研究了催化剂的甲醇电催化氧化反应（MOR）动力学。从图中可知，在 50~150 mV/s 的扫描速率范围内，polymer/$rGO_{50\%}$/Pd 电催化剂表现出较高的氧化峰电流值。从图中还可得，催化剂的氧化峰电流密度随着扫描速率的增加而增加，同时对应的峰值电位也会正向偏移。由插图可知，在不同扫描速率条件下的阳极峰值电流密度与扫描速率的平方根呈准线性关系，表明甲醇的氧化反应是不可逆的，且扩散受控，在甲醇氧化过程中具有更快的反应动力学。这归因于侧链含吡啶聚三噻吩中 S 和 N 等杂原子活

性位点与Pd纳米粒子之间的相互作用以及聚合物和Pd纳米粒子之间的电子效应增强了催化剂的MOR活性。

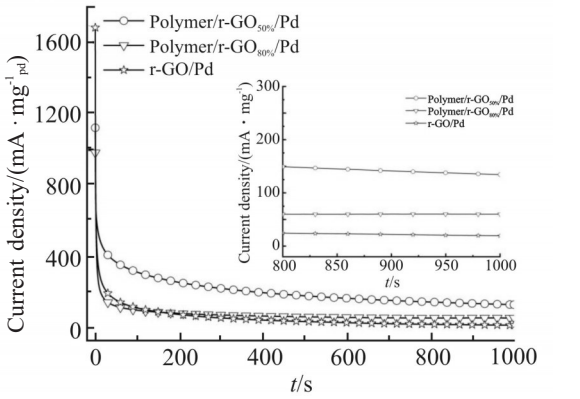


Fig. 7 Amperometric *I*-*t* curves of electrocatalysts in 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH solution at electrode potential of -0.15 V

Fig.7为rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd电催化剂在0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH溶液中的计时电流曲线，恒定电位为0.1 V。从图中可知，在测试初期，3种电催化剂的电流密度均表现出迅速下降的趋势，这可能是含碳中间体在电催化剂表面累积造成的。随后，电流密度逐渐降低，达到稳定的状态。从插图中可以看出，与rGO/Pd电催化剂相比，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd电催化剂在整个测试过程中一直保持着高的电流密度，其中polymer/$rGO_{50\%}$/Pd电催化剂的状态最佳。结果表明，利用侧链含吡啶聚三噻吩修饰rGO，其中被吸附Pd原子与S和N等杂原子活性位点之间存在充分相互作用，同时，Pd纳米粒子和侧链含吡啶的聚三噻吩之间的电子效应使Pd纳米粒子稳定性增强并均匀分布，有效防止了金属催化剂的团聚和脱落，增强了rGO/Pd电催化剂的电催化性能和电催化稳定性[10, 13]。

电化学阻抗测试可以研究电极的界面过程和反应动力学，以此用于评价电极的电化学性能。Fig.8为rGO/Pd，polymer/$rGO_{80\%}$/Pd和polymer/$rGO_{50\%}$/Pd电催化剂在0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH溶液中的电化学阻抗谱(EIS)曲线。从图中看出，电催化剂内阻大小依次为polymer/$rGO_{50\%}$/Pd＞polymer/$rGO_{80\%}$/Pd＞rGO/Pd。此外，根据电催化剂在高频区半圆大小也可以判断电催化剂的活性，从EIS图中可以看出，圆弧直径的顺序为polymer/$rGO_{50\%}$/Pd＞polymer/$rGO_{80\%}$/Pd＞rGO/Pd，电催化氧化反应的电荷转移电阻大小与阻抗弧的直径成正比，甲醇在polymer/$rGO_{50\%}$/Pd电催化剂上的电荷转移速度更快，有利于其电催化甲醇氧化活性的增强[10, 13]。

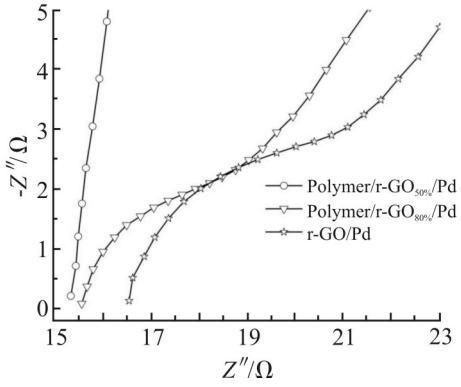


Fig. 8 Nyquist plots of methanol electrooxidation on electrocatalysts in 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH solution at an electrode potential of -0.2 V

3　结论

（1）以D-A结构的3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩为单体，调节单体和还原氧化石墨烯的配比，通过原位溶液聚合，修饰了还原氧化石墨烯（rGO），并使Pd纳米粒子负载到修饰过的rGO表面，制备了Pd基电催化剂。

（2）与rGO/Pd电催化剂相比，聚合物修饰的Pd基电催化剂（polymer/$rGO_{50\%}$/Pd）电化学活性表面积为rGO/Pd电催化剂的2.2倍，甲醇氧化峰电流密度可达rGO/Pd电催化剂的4.9倍。

（3）与rGO/Pd电催化剂的甲醇电催化氧化性能相比，利用侧链含吡啶聚三噻吩修饰的Pd基电催化剂具有更加良好的电催化活性和稳定性。这是因为Pd纳米粒子和侧链含吡啶的聚三噻吩之间的电子效应使Pd纳米粒子稳定并均匀分布，有效防止了金属催化剂的团聚和脱落，从而增强了rGO/Pd电催化剂的电催化活性。使用侧链含吡啶的聚三噻吩衍生物修饰rGO制备的rGO/Pd复合材料在电催化甲醇氧化方面显示出良好的电催化活性，其在甲醇燃料电池Pd基阳极催化剂的研究和应用领域具有很大的潜力。

参考文献：

[1] Liyuan G, Zhiyuan Y, Kui L, *et al*. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell [J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27: 1618-1628.

[2] Zhenyu Y, Wenhui C, Zhongming G, *et al.* The self-adaptive fuel supply mechanism in micro DMFC based on the microvalve[J]. Micromachines, 2019, 10: 353-364.

[3] Araya S.S, Liso V, Cui X, *et al.* A review of the methanol economy: the fuel cell route[J]. Energies, 2020, 13: 596-627.

[4] Jiang J, Li Y, Liang J, *et al.* Modeling of high- efficient direct methanol fuel cells with order- structured catalyst layer[J]. Applied Energy, 2019, 252: 113431-113439.

[5] Mingli X. Electrocatalytic performance of Pd – Ni nanowire arrays electrode for methanol electrooxidation in alkaline media [J]. Rare Metals, 2014, 33: 65-69.

[6] Hanifah M F R, Jaafar J, Othman M H D, *et al*. One- step fabrication of a highly dispersed palladium nanoparticle – decorated reduced graphene oxide electrocatalyst for methanol electro- oxidation in acidic media[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 48: 109718-109725.

[7] Kakaeia K, Rahnavardia M. Synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its decoration with high efficiency palladium nanoparticles for direct ethanol fuel cell[J]. Renewable Energy, 2021, 163: 1277-1286.

[8] Elsenbaumer R L, Jen K Y, Miller G G, *et al*. Processible, environmentally stable, highly conductive forms of polythiophene [J]. Synthetic Metals, 2015, 18: 277-282.

[9] Yincheng L, Abdukeyum A, Ruxangul J, *et al*. Preparation and photocatalytic activity of pendant heteroaryl groups (pyrimidine and pyridine) grafted polyterthiophene/TiO_2 composites[J]. Materials Express, 2020, 10: 1877-1891.

[10] Yang B, Huang K, Hu S, *et al*. Platinum nanoparticlesanchored on aminated silica@ PEDOT-PSS hybrid for enhanced methanol oxidation electrocatalysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 30473-30483.

[11] Stolar M, Baumgartner T. Synthesis and unexpected halochromism of carbazole- functionalized dithienophospholes [J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36: 1153-1160.

[12] Zhang K, Wang C, Duan B, *et al.* Fabrication of Pd/P nanoparticle networks with high activity for methanol oxidation [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 6441-6447.

[13] Niyaz M, Sawut N, Jamal M, *et al*. Preparation of PEDOT-modified double- layered hollow carbon spheres as Pt catalyst support for methanol oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 31623-31633.

Preparation and Methanol Electrooxidation Performance of Pendant Pyridinyl Grafted Polyterthiophene/rGO/Pd Composites

Abdurexit Abdukeyum, Jingyang Wang, Sattar Ahmat, Xue Yao, Jamal Ruxangul, Ke Ning, Hanlin Zhang, Likun Hu, Zhaoyang Niu, Xueguang Zhou

(*Key Laboratory of Petroleum and Gas Fine Chemicals, Educational Ministry of China, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China*)

ABSTRACT: Polymer/$rGO_{80\%}$ and polymer/$rGO_{50\%}$ as supporting materials of electrocatalyst were prepared by modification of reduced graphene oxide (rGO) via in-situ polymerization of 3-pyridinyl-2,5-dithienylthiophene with D-A structure as monomer through adjusting the ratio of monomer and rGO. Then, rGO/Pd, polymer/$rGO_{80\%}$/Pd and polymer/$rGO_{50\%}$/Pd composites were prepared by loading platinum nano-particle on surface of rGO, polymer/$rGO_{80\%}$ and polymer/$rGO_{50\%}$. The electrocatalys were characterized by Fourier translation infrared spectroscopy (FT- IR), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Methanol electrooxidation performance of electrocatalys was studied by these electrochemical test methods such as cyclic voltammetry measurement and amperometric *I-t* curve measurement. The results show that electrochemically active surface area of rGO/Pd, polymer/$rGO_{80\%}$/Pd and polymer/$rGO_{50\%}$/Pd in 0.5 mol/L KOH solution is 195.2 cm^2/mg, 280.1 cm^2/mg and 428.1 cm^2/mg, respectively. The methanol electrooxidation peak current densities of rGO/Pd, polymer/$rGO_{80\%}$/Pd and polymer/$rGO_{50\%}$/Pd in 0.5 mol/L KOH + 1 mol/L CH_3OH solution are 235.31 mA/mg, 783.83 mA/mg and 1146.36 mA/mg, respectively. Comparing with rGO/Pd, the electrocatalytic activities of polymer/$rGO_{80\%}$/Pd and polymer/$rGO_{50\%}$/Pd are 3.3 times and 4.9 times that of rGO/Pd, respectively. These results indicate that the optimum amount of polymer in composite is 50%. The rGO modified with pendant pyridinyl grafted polyterthiophene can enhance the electrocatalytic performance and electrocatalytic stability of rGO/Pd electrocatalyst.

Keywords: polyterthiophenes; D-A structure; methanol electrooxidation; Pd-based electrocatalysts