[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201407112

www.whxb.pku.edu.cn

氮掺杂石墨烯的制备及其对氧还原反应的电催化性能

彭 三 郭慧林* 亢晓峰

(西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

摘要: 以氧化石墨烯(GO)为原料、丙酮肟(DMKO)为还原剂和氮掺杂剂, 采用化学还原法制备了不同氮掺杂含量的石墨烯(NG). 利用场发射透射电子显微镜(FETEM)、紫外-可见(UV-Vis)光谱、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、X射线光电子能谱(XPS)、zeta 电位和纳米粒度分析、循环伏安(CV)和旋转圆盘电极(RDE)等手段对材料的形貌、结构、成分和电化学性质进行表征. 结果显示: DMKO 能有效地还原 GO, 且通过调节 GO 与 DMKO 的质量比, 可以得到不同还原效果的 NG, 其氮含量范围为 4.40%–5.89% (原子分数); GO 与 DMKO 的质量比为 1:0.7 时制备的氮掺杂石墨烯(NG-1)在 O₂ 饱和 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中对氧还原反应(ORR)的电催化性能最佳, 其 ORR 峰电流为 0.93 mA·cm⁻², 电子转移数为 3.6, 这归因于其较高含量的吡啶-N 增加了材料的 ORR 活性位点. 此外, 石墨化-N 由于其较高的电子导电性倾向于产生较高的氧还原峰电流, 而吡啶-N 较低的超电势倾向于产生较正的氧还原峰电位. 与商用 Pt/C 相比, 该材料展现出了优异的抗 CH₃OH“跨界效应”的特性.

关键词: 石墨烯; 氮掺杂; 氧还原反应; 电催化

中图分类号: O646

Preparation of Nitrogen-Doped Graphene and Its Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction

PENG San GUO Hui-Lin* KANG Xiao-Feng

(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, P. R. China)

Abstract: Nitrogen-doped graphene (NG) was prepared by chemical reduction of graphene oxide (GO) using dimethyl ketoxime (DMKO) as reducing and doping agents. The morphologies, structures, compositions, and electrocatalytic activities of the as-prepared materials were investigated using field-emission transmission electron microscopy (FETEM), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), zeta potential and nanoparticle analyses, cyclic voltammetry (CV), and the rotating disk electrode (RDE) method. The results showed that GO sheets were effectively reduced by DMKO. NG samples with different nitrogen contents were obtained by adjusting the mass ratio of GO to DMKO; the nitrogen contents were in the range 4.40%–5.89% (atomic fraction). NG-1, obtained using a GO/DMKO mass ratio of 1:0.7, showed excellent electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction (ORR) in an O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution. The peak current was 0.93 mA·cm⁻², and the number of electrons transferred per O₂ was 3.6; this was attributed to the increase in the number of ORR active sites in the presence of pyridinic-N. In addition, the electrocatalytic activity of NG was found to be dependent on the graphitic-N content, which determined the limiting current density, because of its higher electronic conductivity.

Received: May 15, 2014; Revised: July 10, 2014; Published on Web: July 11, 2014.

*Corresponding author. Email: hlguo@nwu.edu.cn; Tel/Fax: +86-29-88302604.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21175105, 21375104), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20126101110015), Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (2014JM2042), and State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, China (SKLACLS1210).

国家自然科学基金(21175105, 21375104), 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20126101110015), 陕西省自然科学基金(2014JM2042)和生命分析化学国家重点实验室开放基金(SKLACLS1210)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

The pyridinic-N content improved the onset potential, because of its lower overpotential for the ORR. NG therefore exhibited a high selectivity in the ORR, with good tolerance of methanol cross-over effects. It is therefore superior to commercial Pt/C catalysts.

Key Words: Graphene; Nitrogen doping; Oxygen reduction reaction; Electrocatalysis

1 引言

随着全球能源危机的不断加剧,探索并开发出一种高效的新能源,是人类走出能源困境,走向可持续发展道路的必经之路.燃料电池,作为一种直接将物质的化学能转化为电能电化学发电装置,¹其在工作过程中不受卡诺循环的限制,能量转化率高达40%–60%,被认为是21世纪新型洁净、高效的发电技术之一.在燃料电池中,阴极氧还原反应(ORR)对于能量转换扮演着至关重要的角色,而ORR催化剂的活性和稳定性是衡量燃料电池性能的重要指标.目前,Pt及其合金被认为是商用燃料电池中催化效果最好的ORR电催化剂,¹⁻³但Pt作为一种贵金属,根据美国能源部提出的 $5\text{ kW}\cdot\text{g}^{-1}$ 金属Pt的负载量计算,Pt催化剂的费用仍然占据整个燃料电池系统全部费用的50%左右.⁴且Pt在催化过程中易受到 CH_3OH “跨界效应”和CO中毒等因素的影响而导致其催化效率下降.⁵因此,发展一种同时具有良好催化活性、稳定性和成本低廉的非Pt基催化剂具有重要现实意义.目前,人们已经研究了碳纳米材料、⁶过渡金属(Fe、Co、Ru)及其大环配合物材料^{4,7}作为ORR催化剂的性能.

石墨烯作为一种独特的 sp^2 杂化的二维单层石墨,⁸其稳定的六边形晶格结构赋予石墨烯许多优异的物理和化学性质.⁹⁻¹⁴近年来,人们发现将氮元素引入碳材料可以提高催化剂的耐久性和稳定性,并且氮元素的掺杂可以改变碳材料的电负性,使得氮原子周围的碳原子带有更多的正电荷,有利于氧气的吸附活化,进而促进氧气的还原.¹⁵与商用的铂炭催化剂(Pt/C)相比,氮掺杂石墨烯(NG)不仅具有良好的ORR活性和稳定性,¹⁶而且还具有优异的抗 CH_3OH “跨界效应”和CO中毒特性.Qu等¹⁷采用化学气相沉积法(CVD)制备了NG,在碱性条件下不仅具有很好的电催化氧气还原性能,还具有好的抗 CH_3OH 和CO中毒特性.Shao等¹⁸采用 N_2 等离子体处理热剥离的石墨烯成功制备出NG,电化学测试结果表明,该材料对氧气还原具有较高的电催化活性.此后,Sheng等¹⁹采用无催化剂的热退火方法制

备出了高氮掺杂含量的石墨烯,并在碱性介质中进行了ORR测试,结果表明该NG材料具有比石墨烯更为优异的电催化性能.Ma等²⁰采用爆炸辅助还原法得到了只有几个原子层厚度的NG,旋转环盘电极(RDE)测试结果表明:该材料的ORR极限扩散电流约为没有氮掺杂石墨烯材料的两倍,且以“直接四电子”为主.Unni等²¹用吡咯作为还原剂,首先在95 °C下对GO回流15 h,然后高温处理得到吡咯-N(pyrrolic-N)为主的NG,该材料在 O_2 饱和0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中对氧的电催化还原表现出良好的循环稳定性.Yang等²²利用 SiO_2 为模版,在 NH_3 气氛下热处理氧化石墨烯(GO),得到了N含量高达4.6%的NG,NG在碱性介质下对氧气进行连续阴极还原测试30000 s后的电流保持率为65%,远高于Pt/C(30%(w))的电流保持率(55%).

目前,NG的合成方法主要有:CVD、¹⁷电弧放电法、²³溶剂热或水热反应、²⁴在氨气气氛中热还原GO²⁵等.三聚氰胺、¹⁹尿素、²⁴丙酮肟(DMKO)²⁶等常被用作氮源对石墨烯实施氮掺杂,其中丙酮肟作为一种高含氮量的试剂,具有易溶于水、毒性小、有利于环保的特点,是一种良好的GO还原掺杂剂.Su等²⁶首次报道了利用DMKO作为氮源对GO进行还原掺杂,将得到的NG用于超级电容器展示了较高的比容量和优异的循环性能.本文采用化学还原法,通过控制DMKO与GO量的配比制备出了具有不同N含量的NG,并对它们的物理化学性质进行了表征,进而研究了不同N掺杂形式及不同含量NG对ORR的电催化性能的影响.

2 实验部分

2.1 原料与试剂

丙酮肟(国药集团化学试剂有限公司,化学纯),氢氧化钾(天津市瑞金特化学品有限公司,分析纯),氨水(天津市天力化学试剂有限公司,分析纯,28%(w)),甲醇(天津利安隆博华医药化学有限公司,分析纯),铂炭催化剂(北京鸿海天科技有限公司,20%(w)).

2.2 GO分散液的制备

氧化石墨烯通过改进 Hummers 氧化法制备, 超声分散得到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 GO 分散液.²⁶

2.3 氮掺杂石墨烯悬浮液的制备

在 50 mL 圆底烧瓶中依次加入 10 mL GO 分散液、70 μL 氨水和一定体积的丙酮肟溶液(14% (w)); 混合均匀后, 置于电热套中, 在 100°C 下加热回流 3 h 后冷却至室温, 即可得到黑色的 NG 分散液。

为了考察丙酮肟的用量对 NG 中氮含量及其理化性质的影响, 将在 GO 与 DMKO 的质量配比为 1:0、1:0.7、1:1.4、1:2.1 时得到的 NG 分散液分别标记为 NG-X (X=0, 1, 2, 3)。

2.4 材料的表征及性能测试

形貌表征采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射电子显微镜(FETEM); 紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱采用日本 Shimadzu 公司的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计; 傅里叶变换红外(FT-IR)采用 KBr 压片法由德国 Bruker 公司的 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪测试; zeta 电位及粒径测试采用美国 Brookhaven 公司的 DB-525 型 zeta 电位及粒径分析仪; 表面元素化学成分和化学态分析采用美国 Thermo Scientific 公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪。

电化学测试采用三电极体系, Pt 丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 工作电极的制备方法如下: 将 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 NG 或 Pt/C 催化剂在超声清洗器中超声 30 min, 然后用移液器取 $5 \mu\text{L}$ 滴涂到清洁的玻碳电极(GCE)上, 置于室温条件下 6 h 干燥后待用。测试过程中所用的电解液为 O_2 或 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液, 其中循环伏安(CV)测试采用上海辰华仪器公司 CHI 660D 型电化学工作站, 电位范围为 -1.0 — $+0.2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 线性扫描伏安(LSV)测试采用美国 BAS 公司的 BAS 100B 型旋转圆盘电极, 电位范围为 -1.0 — $+0.2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电极旋转速率为 900、1200、1600、2000、2500、3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

氧气电催化还原过程的电子转移数 n 根据 Koutecky-Levich 方程中电流密度 j^{-1} 与转速 $\omega^{-1/2}$ 的斜率通过公式(1)、(2)计算得出。

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1)$$

$$B = 0.2nFC_{\text{O}_2}(D_{\text{O}_2})^{2/3}v^{-1/6} \quad (2)$$

其中 j 是旋转圆盘电极的电流密度 ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$), j_k 是稳

态电流扩散密度 ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$), ω 是电极的旋转速率 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$), n 是一分子 O_2 还原过程中的电子转移数, F 是法拉第常数 ($F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), D_{O_2} 是 O_2 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的扩散系数 ($D_{\text{O}_2}=1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν 是 KOH 溶液的动力学粘度 ($\nu=0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_{O_2} 是 O_2 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的饱和浓度 ($C_{\text{O}_2}=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

3 结果与讨论

3.1 氮掺杂石墨烯的表征

3.1.1 NG-1 的 TEM 分析

图 1 所示为 NG-1 的 TEM 图像。从图 1(a)中可以看出, 氮掺杂石墨烯纳米片(NG-1)大部分被有效地剥离开, 且无序地堆叠在一起, 呈透明、褶皱的薄纱状。这种边缘褶皱的形貌是由在对石墨烯进行剥离和 N 原子掺杂过程中结构缺陷所造成的, 该缺陷结构可以从图 1(b)的高分辨透射电镜(HRTEM)中清楚地看出。此外, 选区电子衍射(SAED)图中明显的六角点阵亮斑说明所得到的 NG-1 材料具有良好的晶格构型。

3.1.2 UV-Vis 分析

紫外-可见分光光谱可以用来表征 GO 的还原过程。如图 2(a)所示, GO 在 230 和 300 nm 处的吸收峰, 分别归因于 GO 中芳香 C—C 键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁和 C=O 键 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。当用不同量的还原剂对 GO 进行化学还原后, 其在 230 nm 处的吸收峰

图 1 NG-1 的透射电镜(TEM) (a)及高分辨透射电镜(HRTEM) (b)图

Fig.1 Transmission electron microscope (TEM) (a) and high resolution transmission electron microscope (HRTEM) (b) images of NG-1

NG-1: NG obtained at GO/DMKO mass ratio of 1:0.7 (NG: N-doped graphene, GO: graphene oxide, DMKO: dimethyl ketoxime).

The inset in figure (b) shows the selected area electron diffraction (SAED) pattern.

图2 GO与NG- X ($X=0, 1, 2, 3$)的UV-Vis (a)和FTIR (b)谱图

Fig.2 UV-Vis (a) and FTIR (b) spectra of GO and NG- X ($X=0, 1, 2, 3$)

NG- X ($X=0, 1, 2, 3$) denote NG obtained at GO/DMKO mass ratio of 1:0, 1:0.7, 1:1.4, 1:2.1, respectively.

分别发生了不同程度的红移(依次为257、258、259和261 nm), 指示石墨烯的电子共轭结构得到了一定程度的恢复, 即GO被DMKO成功地还原为石墨烯. 由此可见, DMKO是一种良好的还原剂, 可以有效地对GO进行化学还原, 并且其还原程度随着还原剂DMKO量的增加而逐渐增强.

3.1.3 FTIR 分析

图2(b)为GO与NG- X 的FTIR图, 可以看出: GO经还原后, 对应于3419、1670、1401、1215和

1123 cm^{-1} 附近的O—H和C=O键的伸缩振动、O—H的变形振动、C—OH和C—O键的伸缩振动特征峰分别发生了减弱或消失. 另外NG- X 中1625 cm^{-1} 为碳骨架振动及N—H的伸缩振动, 在1080 cm^{-1} 新出现了C—N键的弱伸缩运动.

3.1.4 Zeta 电位及粒径分析

Zeta 电位和粒径分析可以用来表征GO与NG- X 的表面所带电荷及粒径的大小. 如图3所示, GO的zeta电位为-45 mV, 说明GO表面含有大量的负电荷基团, 如一COO⁻、—O⁻等含氧官能基团. 随着DMKO量的增加, DMKO对GO还原程度越高, 其表面的含氧基团减少的越多, 导致石墨烯表面zeta电位正移, 其片层之间的静电排斥力减弱而发生聚集, 粒径逐渐增大. 这点可以从XPS分析结果(表1)中O含量的变化得到证实. 当GO与DMKO的质量比为1:2.1时, 其粒径达到了800 nm.

3.1.5 XPS 分析

为了考察DMKO对GO的还原与掺杂作用, 利用XPS对GO与NG- X 进行了表面组成分析. 图4(a)为GO和NG- X 的XPS全谱图, 可以看出GO中只含

图3 GO与NG- X ($X=0, 1, 2, 3$)的zeta电位及粒径分析图

Fig.3 Zeta potential and nano-particle analysis of GO and NG- X ($X=0, 1, 2, 3$)

表1 GO和NG- X 的XPS定量分析及其催化氧还原反应的电子转移数

Table 1 Quantitative analysis of XPS data of GO and NG- X , and the transferred electron numbers for catalysis O₂ reduction reaction

Sample	C 1s		O 1s		N 1s		Atomic ratio		n
	E_b/eV	Atomic fraction/%	E_b/eV	Atomic fraction/%	E_b/eV	Atomic fraction/%	C/O	C/N	
GO	285.9	67.79	532.3	32.21	—	—	2.10	—	—
NG-0	285.2	82.42	532.3	13.18	399.7	4.40	6.25	18.73	2.2
NG-1	285.3	82.15	532.5	12.78	400.0	5.07	6.42	16.20	3.6
NG-2	286.5	81.94	533.2	12.17	400.0	5.89	6.73	13.91	3.2
NG-3	285.1	83.16	532.5	11.83	399.8	5.01	7.03	16.60	2.4

n : transferred electron number

图4 (a) GO与NG-X的全谱图; (b) NG-1的高分辨C 1s XPS谱; (c) NG-X不同N掺杂形式的原子含量; (d) NG的结构示意图

Fig.4 (a) XPS survey scan spectra of GO and NG-X; (b) high resolution XPS C 1s spectra of NG-1; (c) atom content of different doping nitrogen of NG-X; (d) schematic representation of NG

The inset in figure (b) shows the high resolution XPS N 1s spectra of NG-1.

有C和O原子,且C/O的原子比为2.10;而GO经DMKO还原后,其C/O原子比增加到6.25–7.03.此外,NG在399.5 eV处出现了一个N 1s峰,说明DMKO在对GO进行还原的同时还实现了氮掺杂.而在对NG-X进行组成分析时发现:随着DMKO量的增加,NG中O原子含量逐渐减少,而N原子含量先增加后减小,在NG-2中氮含量达到最高(表1).

此外,在对NG-X的C 1s和N 1s进行了分峰拟合时发现:NG-1结构中的C主要以C—C或C=C (~284.8 eV)、C—OH(~285.9 eV)、C—N(~287.5 eV)和O—C=O(~289.0 eV)的形式存在,²⁷见图4(b).而N 1s则以以下四种形式存在(图4(d)),即吡啶-N(pyridinic-N, ~398.2 eV)、吡咯-N(pyrrolic-N, ~400.0 eV)、石墨化-N(graphitic-N, ~401.0 eV)和吡啶-O(pyridinic-N⁺-O⁻, ~403.0 eV).²⁸图4(c)为NG-X的不同氮掺杂形式含量,可以看出,DMKO的量对不同掺杂形式氮的含量具有很大的影响,其中NG-1中的吡啶-N含量最高,这对于电催化氧还原性能具有

重要影响.

3.2 氮掺杂石墨烯的电催化氧还原性能测试

3.2.1 氮掺杂石墨烯的ORR性能

图5(a)和5(b)所示分别为GCE和NG-1的CV曲线.对比裸GCE电极,NG-1的ORR起峰电位的正移和峰电流的增加,说明氧还原反应在该材料表面具有更快的电子转移速率和更高的反应活性.此外,与GO相比NG-X对ORR表现出更强的催化活性(图5(c)),这是由于GO经还原之后,NG-X导电性增强,增加了ORR电子转移速率;同时N原子的引入增加了其缺陷结构和活性位点.对比NG-X的起峰电位和峰电流与图4(c)中吡啶-N含量之间的关系发现:吡啶-N含量直接影响着NG的氧催化还原活性大小.这主要归因于吡啶-N具有较强的吸电子能力,导致与之相邻的C原子表面带部分正电荷,从而有利于O₂的吸附和还原.相对于NG-0,虽然NG-3的吡啶-N含量较高,但其在溶液中发生团聚减少了石墨烯的边缘缺陷和活性位点,从而导致其ORR催

图5 GCE (a), NG-1 (b), GO与NG-X (c), NG-1和Pt/C (d)在O₂(或N₂)饱和的0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中的CV曲线

Fig.5 CV curves of bare GCE (a), NG-1 (b), GO and NG-X (c), NG-1 and Pt/C (d) in an O₂ (or N₂)-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution

scan rate: 100 mV·s⁻¹

化活性的降低。

起峰电位和电流密度是评价电催化剂性能的指标之一。图5(d)为NG-1与商用Pt/C对ORR的CV曲线, Pt/C催化剂的起峰电位约为-0.1 V, 电流密度约为0.9 mA·cm⁻²。相对于Pt/C催化剂, NG-1虽然起峰电位较负(约-0.2 V), 但其电流密度(约-0.96 mV·cm⁻²)有一定的提高。此外, 我们还研究了NG-1修饰

电极催化氧还原反应稳定性(图6)。可以看出, 经过10000次ORR循环, 虽然Pt/C起峰电位没有改变, 但其电流密度却降低了近50%。而NG-1在循环前后电流密度基本没有变化, 仅起峰电位向负移动了0.04 V。以上结果表明, NG-1具有比Pt/C催化剂更优异的电催化稳定性和循环寿命, 其在燃料电池领域将具有非常广阔的应用前景。

图6 NG-1 (a)和Pt/C (b)修饰电极在O₂饱和0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中循环扫描10000次前后的CV曲线

Fig.6 CV curves of NG-1 (a) and Pt/C (b) before and after 10000 cycles in O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solutions

scan rate: 100 mV·s⁻¹

3.2.2 氮掺杂石墨烯的RDE测试

虽然CV技术在一定程度上能够反映NG的氧催化还原性能,但却不能对其进行完整的评价,因此选择RDE对该材料的ORR反应机理进行进一步的探讨.图7(a)所示为NG-1在不同转速下的线性扫描伏安曲线(LSV),可以看出电流密度随着转速的增加而增大,其 -0.2 V 的起峰电位与图5(b)中测试结果相符.利用电流密度 j^{-1} 与转速 $\omega^{-0.5}$ 之间的线性关系,结合Koutecky-Levich方程进行计算其ORR中 O_2 还原的电子转移数.图7(a)插图显示在 -0.4 V 至 -0.7 V 电压范围内 j^{-1} 与 $\omega^{-0.5}$ 之间呈良好的线性关系,说明ORR反应在该材料表面的电子转移数基本相同.根据公式(1)和(2)计算得出其在 -0.4 V 至 -0.7 V 电压范围内的电子转移数 n 为 $3.4\text{--}3.8$,表明 O_2 在该材料表面的电催化是一个“直接四电子”过程($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$).

在 $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速条件下分别对NG- X 进行

图7 (a) NG-1在不同转速下LSV曲线; (b) 在 O_2 饱和和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 中NG- X 与Pt/C在 $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的LSV曲线
Fig.7 (a) LSV curves recorded for NG-1 with different rotation rates; (b) LSV curves for NG- X and Pt/C in an O_2 -saturated $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ solution ($1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) rotation rate in (a) from i to vi: 900, 1200, 1600, 2000, 2500, $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; scan rate: $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; LSV: linear scanning voltammetry

旋转圆盘电极的测试(图7(b)),进而考察不同氮掺杂形式对ORR的电子转移数的影响(表1).从图中明显看出:NG-0与NG-3的氧催化是一个两步还原的过程,且其起峰电位分别为 -0.25 V 与 -0.72 V .说明ORR在该材料的表面是一个两步两电子的过程(NG-0与NG-3的 n 值为2.2与2.4),而NG-2的电子转移数 $n=3.2$.结合图4(c)中吡啶-N含量说明吡啶-N影响着ORR过程的电子转移数 n .

据实验及理论计算表明:^{29,30} 石墨-N和吡啶-N是氧发生电化学还原的活性位点.理论计算还认为,石墨化-N的氧还原超电势较吡啶N的大;根据过氧化反应机理,吡啶-N位点不利于发生 $\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ 的吸附反应,³⁰而倾向发生直接“四电子过程”.此外,石墨化-N相对于吡啶-N和吡咯-N具有更高的氧还原催化活性和大的电流密度.³¹

NG- X ($X=0, 1, 2, 3$)等材料对催化氧还原时的电子转移数分别为2.2、3.6、3.2、2.4.通过分析NG- X 等材料中不同N掺杂形式的原子含量(图4(c)),可以

图8 在 O_2 饱和和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 中加入 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇前后NG-1 (a)和Pt/C (b)的CV曲线
Fig.8 CV curves of NG-1 (a) and Pt/C (b) in O_2 -saturated $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ solutions with and without $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}$ scan rate: $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

看出: 石墨化-N、吡啶-N和吡咯-N对电子转移数都有较大的影响, 其中石墨化-N和吡啶-N对氧发生“四电子”还原过程有利, 而吡咯-N对氧发生“二电子”还原过程有利. 由于材料NG-X中石墨化-N、吡啶-N和吡咯-N含量的差异, 造成NG-X的电子转移数差异较大.

另外, 通过对比NG-X等材料中不同N掺杂形式的原子含量(图4(c))及其在O₂饱和的0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中CV曲线(图5(c)), 可以看出: 石墨化-N、吡啶-N和吡咯-N对峰电位和峰电流有较大的影响, 其中石墨化-N由于其较高的电子导电性倾向于产生较高的氧还原峰电流, 而吡啶-N较低的超电势倾向于产生较正的氧还原峰电位.

3.2.3 NG-1与Pt/C的抗甲醇效应

在O₂饱和0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中通过对比加入3 mol·L⁻¹甲醇前后NG-1与Pt/C的CV曲线来考察其抗甲醇“跨界效应”(图8). 可以看出, 在加入3 mol·L⁻¹甲醇后NG-1氧催化还原活性几乎没有变化; 而Pt/C催化剂在-0.1和-0.2 V附近出现了一对CH₃OH氧化还原峰, 同时-0.2 V左右的氧还原峰消失了. 由此得出, NG-1具有比Pt/C催化剂更优异的对ORR选择性和抗CH₃OH“跨界效应”特性. 综上所述, 氮掺杂石墨烯材料对氧还原反应表现出优异的电催化性能, 并具有良好的抗甲醇特性, 有望应用于直接甲醇燃料电池和碱性燃料电池中.

4 结 论

分别以GO和DMKO为碳源和氮源, 通过调节两者的质量比, 利用化学还原法在100 °C下回流3 h得到了氮含量为4.40%–5.89%的NG. 其中氮原子分别以吡啶-N、吡啶-N、吡啶-N和吡啶-N⁺-O⁻的形式掺杂进入石墨烯结构中, 且不同材料的相对含量也有明显的差别. 电化学测试表明: 在O₂饱和的0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中吡啶-N含量最高的NG-1表现出优异的对ORR活性, 其氧还原电子转移数为3.6. 此外, 该材料还具有良好的抗CH₃OH“跨界效应”的特性, 这归因于吡啶-N的存在可以使相邻的C原子表面带部分正电荷, 从而有助于O₂的吸附和还原. 此外, 石墨化-N由于其较高的电子导电性倾向于产生较高的氧还原峰电流, 而吡啶-N较低的超电势倾向于产生较正的氧还原峰电位.

致谢: 感谢陕西师范大学漆红兰副教授对本文旋转圆盘电

极实验提供帮助.

References

- (1) Debe, M. K. *Nature* **2012**, *486*, 43. doi: 10.1038/nature11115
- (2) Yang, R.; Leisch, J.; Strasser, P.; Toney, M. F. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4712. doi: 10.1021/cm101090p
- (3) Chen, A.; Holt-Hindle, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3767. doi: 10.1021/cr9003902
- (4) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Jin, Y.; Qiao, S. Z. *Small* **2012**, *8*, 3550.
- (5) Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P.; Wang, H. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 171. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.069
- (6) Zhang, M.; Dai, L. *Nano Energy*, **2012**, *1*, 514. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.02.008
- (7) Nallathambi, V.; Lee, J. W.; Kumaraguru, S. P.; Wu, G.; Popov, B. N. *J. Power Sources* **2008**, *183*, 34. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.020
- (8) Hu, Y. J.; Jin, J.; Zhang, H.; Wu, P.; Cai, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2073. [胡耀娟, 金 娟, 张 卉, 吴 萍, 蔡称心. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2073.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100812
- (9) Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458. doi: 10.1021/nl801457b
- (10) Park, S.; Ruoff, R. S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217. doi: 10.1038/nnano.2009.58
- (11) Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P.; Geim, A. K. *Science* **2007**, *315*, 1379. doi: 10.1126/science.1137201
- (12) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902. doi:10.1021/nl0731872 doi: 10.1021/nl0731872
- (13) Avouris, P.; Chen, Z.; Perebeinos, V. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605. doi: 10.1038/nnano.2007.300
- (14) Wang, X.; Li, X.; Zhang, L.; Yoon, Y.; Weber, P. K.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. *Science* **2009**, *324*, 768. doi: 10.1126/science.1170335
- (15) Jeon, I. Y.; Choi, H. J.; Choi, M.; Seo, J. M.; Jung, S. M.; Kim, M. J.; Zhang, S.; Zhang, L.; Xia, Z.; Dai, L.; Park, N.; Baek, J. B. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1810.
- (16) Geng, D.; Chen, Y.; Chen, Y.; Li, Y.; Li, R.; Sun, X.; Ye, S.; Knights, S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 760. doi: 10.1039/c0ee00326c
- (17) Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J. B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321. doi: 10.1021/nn901850u
- (18) Shao, Y.; Zhang, S.; Engelhard, M. H.; Li, G.; Shao, G.; Wang, Y.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. J. *Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7491. doi: 10.1039/c0jm00782j
- (19) Sheng, Z. H.; Shao, L.; Chen, J. J.; Bao, W. J.; Wang, F. B.; Xia, X. H. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350. doi: 10.1021/nn103584t
- (20) Ma, G. X.; Zhao, J. H.; Zheng, J. F.; Zhu, Z. P. *New Carbon*

- Mater.* **2012**, 27, 258. [马贵香, 赵江红, 郑剑锋, 朱珍平. 新型炭材料, **2012**, 27, 258.]
- (21) Unni, S. M.; Devulapally, S.; Karjule, N.; Kurungot, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23506. doi: 10.1039/c2jm35547g
- (22) Yang, S.; Zhi, L.; Tang, K.; Feng, X.; Maier, J.; Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3634. doi: 10.1002/adfm.v22.17
- (23) Li, N.; Wang, Z.; Zhao, K.; Shi, Z.; Gu, Z.; Xu, S. *Carbon* **2010**, 48, 255. doi: 10.1016/j.carbon.2009.09.013
- (24) Su, P.; Guo, H. L.; Peng, S.; Ning, S. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 2745. [苏 鹏, 郭慧林, 彭 三, 宁生科. 物理化学学报, **2012**, 28, 2745.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201208221
- (25) Li, X.; Wang, H.; Robinson, J. T.; Sanchez, H.; Diankov, G.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15939. doi: 10.1021/ja907098f
- (26) Su, P.; Guo, H. L.; Tian, L.; Ning, S. K. *Carbon* **2012**, 50, 5351. doi: 10.1016/j.carbon.2012.07.001
- (27) Wang, Y.; Shao, Y.; Matson, D. W.; Li, J.; Lin, Y. *ACS Nano* **2010**, 4, 1790. doi: 10.1021/nn100315s
- (28) Lin, Z.; Waller, G. H.; Liu, Y.; Liu, M.; Wong, C. P. *Carbon* **2013**, 53, 130. doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.039
- (29) Subramanian, N. P.; Li, X.; Nallathambi, V.; Kumaraguru, S. P.; Colon-Mercado, H.; Wu, G.; Lee, J W.; Popov, B. N. *J. Power Sources* **2009**, 188, 38. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.087
- (30) Saidi, W. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 4160. doi: 10.1021/jz402090d
- (31) Lai, L.; Potts, J. R.; Zhan, D.; Wang, L.; Poh, C. K.; Tang, C.; Gong, H.; Shen, Z.; Lin, J.; Ruoff, R. S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7936. doi: 10.1039/c2ee21802j