

# 氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原电催化性能

石敏,张庆,牛璐,晁淑军,黄茹梦,白正宇

(河南师范大学 化学化工学院;绿色化学介质与反应教育部重点实验室,河南 新乡 453007)

**摘要:**以三聚氰胺和氧化石墨烯(GO)为原料,经物理研磨和高温热解得到氮掺杂石墨烯(三聚氰胺-NG).扫描电子显微镜(SEM)测量显示,所制备的三聚氰胺-NG 厚度和表面褶皱较掺杂前略有增加.X 射线光电子能谱(XPS)表明,在三聚氰胺-NG 中氮元素以吡咯 N、吡啶 N 和石墨 N 3 种形式掺杂在石墨烯中,它们的比例分别是 14.5%、24.5% 和 61.0%.同时运用循环伏安法(CV)和旋转圆盘电极技术(RDE)测试了三聚氰胺-NG 在碱性介质中的氧还原电催化活性.结果表明,与商业石墨烯和由聚吡咯为氮源制备的氮掺杂石墨烯(ppy-NG)相比,三聚氰胺-NG 具有较高的电催化活性和较正的氧还原起始电位(-0.09 V),并且电催化还原氧气时主要为 4 电子反应.由于其较高的氧还原性能和较低的成本,三聚氰胺-NG 在碱性燃料电池阴极电催化剂中有良好的应用前景.

**关键词:**氮掺杂石墨烯;三聚氰胺;氧还原;燃料电池

**中图分类号:** O614

**文献标志码:** A

燃料电池是一种将燃料的化学能按电化学方式等温地转化为电能的发电装置,其中氧还原反应缓慢的动力学过程是影响燃料电池能量转换效率的重要因素之一.到目前为止,最有效的阴极催化剂是贵金属及其合金催化剂<sup>[1-2]</sup>.然而,贵金属价格昂贵,在催化剂成本中占有很大的比重,其催化活性和稳定性也需要进一步提高,极大地影响了低温燃料电池产业化进程<sup>[3]</sup>,因此开发成本低廉的新型非贵金属催化剂,成为燃料电池研究人员近年来努力的重要方向之一<sup>[4]</sup>.

石墨烯是由  $sp^2$  杂化碳原子相互连接构成的仅一个原子厚度的二维平面材料,其碳原子构成六角环形蜂窝状,该特殊晶格结构赋予石墨烯优异的物理和化学性质<sup>[5-6]</sup>.目前,石墨烯已成为许多领域的研究热点,如催化剂载体<sup>[7]</sup>、电池<sup>[8]</sup>、传感器<sup>[9]</sup>以及储氢材料<sup>[10]</sup>等.理论计算和相关实验结果均表明,在石墨烯  $sp^2$  杂化的碳原子中引入氮原子可以有效提高其电催化活性,这是由于掺杂的氮原子会影响石墨烯中碳原子的自旋密度和电荷分布,使氮原子周围的碳原子带有更多的正电荷,导致石墨烯表面产生“活性位点”,这些“活性位点”可以直接参与氧还原催化反应(ORR)<sup>[11]</sup>.综合文献报道,与商品 Pt/C 催化剂相比,氮掺杂石墨烯(NG)作为不含金属元素的氧还原催化剂具有较高的催化活性和电化学稳定性,Zhang 等<sup>[12]</sup>利用密度泛函理论对氮掺杂石墨烯上氧还原反应的机理进行理论模拟,所得结果与实验观察一致,即在 NG 上 ORR 是一个直接的 4 电子途径.因此,NG 被广泛认为是贵金属催化剂的理想替代材料之一<sup>[13]</sup>.

本文采用常见且廉价的三聚氰胺为氮源,在不影响石墨烯片层结构的基础上,经过物理研磨后高温煅烧合成出氮掺杂石墨烯(三聚氰胺-NG),对比研究了不同 N 掺杂形式及不同 N 含量石墨烯的氧还原反应催化性能,结果表明,吡啶-N 和石墨-N 含量较高的三聚氰胺-NG 催化剂对氧还原反应表现出较高的电催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

三聚氰胺(分析纯,沈阳化学试剂厂);吡咯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);商业石墨烯(合肥微

收稿日期:2014-11-10;修回日期:2015-03-11.

基金项目:国家自然科学基金(21301051);河南省基础与前沿研究项目(132300410016);河南师范大学青年基金项目.

作者简介:白正宇(1979-),女,河南濮阳人,河南师范大学副教授,博士,主要从事燃料电池催化剂的研究.

通信作者:白正宇,河南师范大学化学化工学院,E-mail:baizhengyu2000@163.com.

晶材料科技有限公司);5%的 Nafion 溶液(美国 Johnson Matthey 公司);其余试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

样品测试中扫描电子显微镜(SEM)为日本电子株式会社生产的 JSM-6510 型显微镜(工作电压 10 kV);场发射扫描电镜图片(FESEM)为日本电子株式会社生产的 JEM-6701F 型号显微镜;X-射线光电子能谱分析(XPS)为日本岛津-Kratos 公司生产的 MULTI-LAB2000(采用 Al K $\alpha$  辐射测定,功率 250 W,光管电压为 14 kV);采用美国 PINE 公司生产的旋转圆盘电极和上海辰华有限公司生产的 CHI660D 电化学工作站进行电化学性能测试。

### 1.2 氧化石墨烯的制备

取 1 g 石墨,在冰水浴下,缓慢加入至 23 mL 浓硫酸中,反应 10 min 后加入 3 g KMnO<sub>4</sub> 反应 1 h. 在室温下继续反应 1 h 后加入 46 mL 水,将体系升温至 96 °C 反应 30 min. 置于室温下冷却后将 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 140 mL 水缓慢加入体系中,静置后分别用 5% HCl 和乙醇各洗涤 3 次. 经冷冻干燥得到氧化石墨烯(NG).

### 1.3 氮掺杂石墨烯的制备

取 1 g 三聚氰胺,0.35 g 氧化石墨烯和 0.5 g KOH 于研钵中研磨 30 min,将所得褐色糊状物在管式炉中 N<sub>2</sub> 保护下 800 °C 煅烧 2 h. 将所得样品加水研磨后离心洗涤,再冷冻干燥,制得样品标记为三聚氰胺-NG;另取 400 mg 氧化石墨烯置于 50 mL 水与乙醇混合液(V<sub>水</sub>:V<sub>醇</sub>=1:1)中超声分散 0.5 h,然后在冰水浴中剧烈搅拌 20 min,称取 80 mg 吡咯加入反应体系中,再缓慢加入 50 mL HCl 与乙醇混合液(V<sub>HCl</sub>:V<sub>醇</sub>=1:1)和 2.288 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,冰水浴下继续反应 12 h,所得样品用二次水洗涤多次后冷冻干燥,标记为 ppy-NG.

### 1.4 催化剂电性能表征

电化学分析测试在美国 Pine 电极和上海辰华公司 CHI660D 电化学工作站连用的测试系统上进行,以修饰催化剂的旋转圆盘电极为工作电极(直径为 4 mm),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为辅助电极构成三电极体系。

循环伏安测试是在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH 溶液中进行的,在此溶液中循环伏安的扫描范围是 -1.0 ~ 0.2 V(vs. SCE),扫描速率为 50 mV s<sup>-1</sup>,电极旋转速度分别为 400、625、900、1 225、1 600、2 025、2 500 r/min. 扫描速率为 10 mV s<sup>-1</sup>. 所有测试实验均在(25 ± 1) °C 环境下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 形貌分析

图 1 分别是三聚氰胺-NG, ppy-NG 和商业石墨烯的扫描电镜照片,从图中可以看出,氮掺杂后石墨烯仍为二维片层结构,片层褶皱略微增加,这是因为高温使得 NG 中的含氧官能团裂解,NG 片层之间因范德华力的作用发生一定程度团聚,另外由于 N 原子掺杂在石墨烯的二维平面骨架中,导致石墨烯的 C 六元环产生变形扭曲,所以出现重叠,导致褶皱增加。

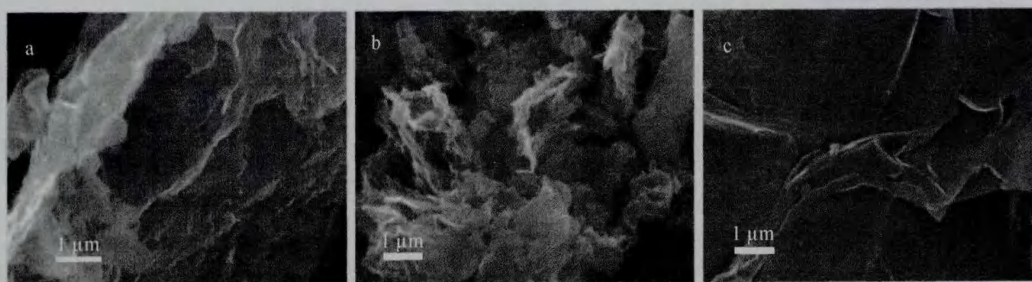
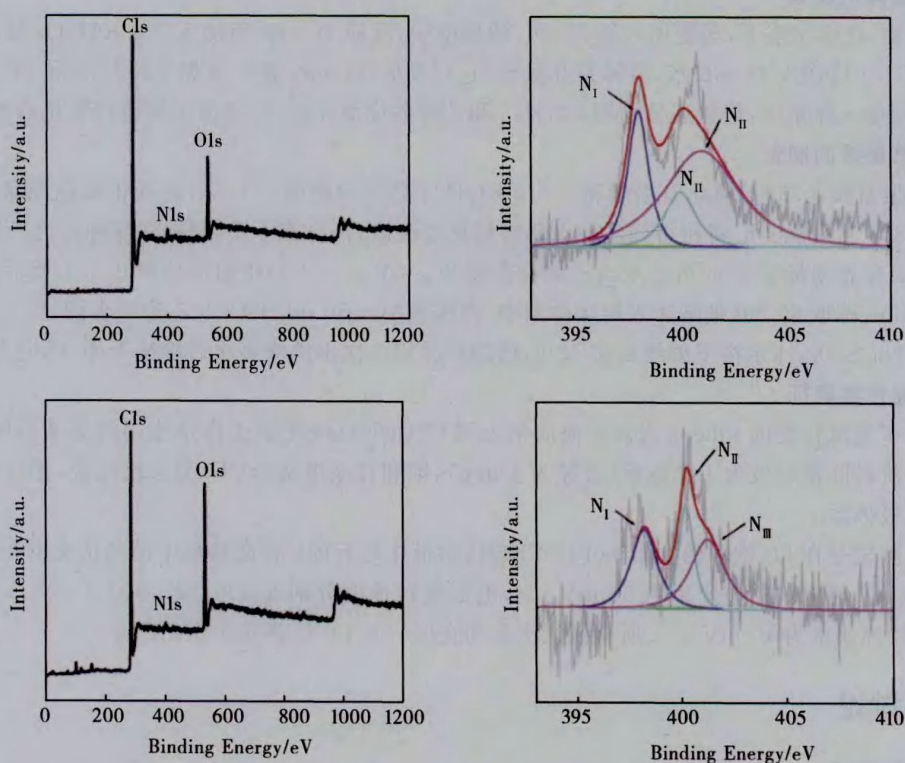


图1 (a)三聚氰胺-NG, (b)ppy-NG和(c)商业石墨烯的SEM图片

### 2.2 XPS 能谱分析

为了进一步分析产物 NG 中的元素组成,对其进行 XPS 分析. 图 2 分别是三聚氰胺-NG 和 ppy-NG 催化剂的 XPS 全范围扫描谱图和 N<sub>1s</sub> 模拟分峰图谱. 采用高斯方法对氮掺杂石墨烯催化剂的 N<sub>1s</sub> XPS 图谱进

行分峰拟合,均得到三条曲线( $N_I$ 、 $N_{II}$ 和 $N_{III}$ ).以三聚氰胺为氮源制备的三聚氰胺-NG催化剂在结合能为398.1 eV、400.1 eV和401.1 eV处出现特征峰,分别对应吡啶-N、吡咯-N和石墨-N三种不同的碳氮结构,其含量分别为24.5%、14.5%和61.0%;同时,以聚吡咯为氮源制备的ppy-NG催化剂中吡啶-N、吡咯-N和石墨-N的含量分别为(34.2%)、(26.7%)和(39.1%).这一结果说明氮原子掺杂到石墨烯的晶格中,佐证了所得产物为NG.根据相关文献可知<sup>[14-16]</sup>,吡啶-N和石墨-N对ORR的催化活性起着重要作用,这两种N都是催化ORR的活性位点.图2(b)、(d) $N_{1s}$ 模拟分峰图谱对比可以看出,所合成的三聚氰胺-NG中吡啶-N和石墨-N的含量总体比ppy-NG更高,因而三聚氰胺-NG催化剂的活性更高.



(a)以及 $N_{1s}$ 分峰图(b),(c)(d)为ppy-NG的全范围扫描谱图及 $N_{1s}$ 分峰图.

图2 三聚氰胺-NG的XPS全范围扫描谱图

氰胺-NG的XPS全范围扫描谱图(a)以及 $N_{1s}$ 分峰图(b),(c)(d)为ppy-NG的全范围扫描谱图及 $N_{1s}$ 分峰图.

### 2.3 场发射扫描及面扫分析

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)和元素面扫测试来表征三聚氰胺-NG催化剂中C和N元素的含量及分布情况.可以看出,三聚氰胺-NG催化剂为表面平整的片状结构,图3(b)和(d)中不同点状色彩分布图表示各元素在该视野范围内的含量及分布情况,由图片可以看出C、N两种元素均匀分布,其中C的含量最高,同时,N元素含量较高且均匀掺杂在石墨烯中,从而进一步证明了N掺杂在石墨烯片层结构中,形成了氮掺杂石墨烯.

### 2.4 电性能测试

为了比较氮掺杂前后,以及氮掺杂含量和形式不同对石墨烯的ORR活性影响,本文采用商业石墨烯,ppy-NG和三聚氰胺-NG三种催化剂在 $O_2$ 饱和的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中进行电性能测试.由图(a)中可以看出,所制备的三聚氰胺-NG具有最大的氧还原电流密度 $4.2 \text{ mA cm}^{-2}$ ,ppy-NG催化剂的氧还原电流密度( $2.6 \text{ mA cm}^{-2}$ )次之,而未掺杂商业石墨烯具有最小的氧还原电流密度.因此,三聚氰胺-NG催化剂的ORR电催化活性更好.通线性扫描循环伏安(LSV)(图4(b))表明商业石墨烯,ppy-NG和三聚氰胺-NG的起始电位分别为 $-0.27 \text{ V}$ 、 $-0.18 \text{ V}$ 和 $-0.09 \text{ V}$ ,三聚氰胺-NG催化剂的起始电位更正,表明其具有更好

的 ORR 催化活性.



图3 三聚氰胺-NG催化剂的FESEM图片(a),以及碳(b)、氮(c)元素面扫图片.

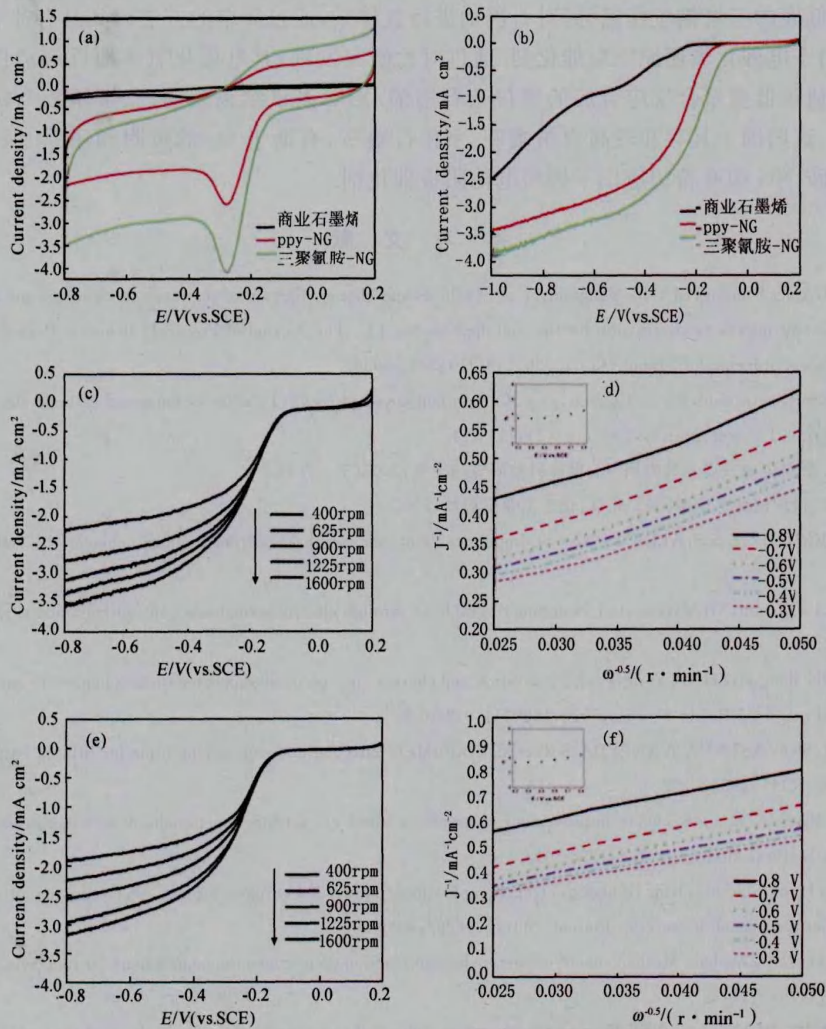


图4 3种催化剂在O<sub>2</sub>饱和0.1 mol L<sup>-1</sup> KOH溶液中的循环伏安曲线(a),扫速为50 mV s<sup>-1</sup>,温度为25 °C;线性扫描曲线(b),以及三聚氰胺-NG和ppy-NG在不同转速下催化剂的LSV图(c)和在不同电位下的K-L曲线图(d)(f).

另外,我们进一步比较了两种不同氮掺杂石墨烯的 ORR 电催化活性. 通过三聚氰胺-NG 催化剂在不同转速下的线性扫描曲线可以看出(图 4(c)),这一催化剂的极限扩散电流随电极转速的增大而升高,同时起始电位保持不变,并在  $-0.6 \sim -0.4$  V 范围内呈现一定的扩散电流平台,这表明三聚氰胺-NG 催化剂 ORR 的催化活性位分布较为均匀,ORR 过程中电荷转移速率快于质量传输速率. 图 4(d)为三聚氰胺-NG 催化剂在  $-0.3 \sim -0.8$  V 电势下的 K-L 曲线图,从图中可以看出  $j^{-1}$  和  $\omega^{-1/2}$  呈现良好的线性关系,且截距不为零,因此结果符合 K-L 方程式,表明电极过程为扩散控制过程且 ORR 为一级反应. 通过曲线斜率以及 K-L

方程可计算出不同电势的三聚氰胺-NG 催化剂的电子转移数为 3.7 ~ 4.2(图 4d 插图). 用同样方法测试 ppy-NG 催化剂在不同转速下的线性扫描曲线和 K-L 曲线(图 4(e), (f)), 从图中可以看出, ppy-NG 催化剂的 ORR 活性位分布相对均匀, 催化过程的电子转移数为 3.0 ~ 3.4(图 4(f)插图).

由对比可以得出, 三聚氰胺-NG 和 ppy-NG 两种氮掺杂石墨烯较商业石墨烯有更高的 ORR 电催化活性. 三聚氰胺-NG 催化剂和 ppy-NG 催化剂在氧还原反应中均主要经历  $4e^-$ ——还原过程, 即由  $O_2$  一步还原成  $H_2O$ , 两者相比较而言, 三聚氰胺-NG 催化剂的活性分布更均匀、起始电位更正. 因此, 三聚氰胺-NG 催化剂的 ORR 电催化活性更高, 这与之前 XPS 的测试结果相吻合.

### 3 结 论

本文用价格低廉的三聚氰胺作氮源, 对石墨烯进行氮掺杂, 通过简单的方法得到具有片层结构的氮掺杂石墨烯, 将其应用于电催化氧还原反应催化剂. 通过对比研究发现, 其电催化氧还原反应活性高于商业石墨烯以及由聚吡咯通过低温聚合反应合成的氮掺杂石墨烯. XPS 测试结果表明, 三聚氰胺-NG 电催化剂具有较多的活性位点, 这归因于其存在较高含量吡啶-N 和石墨-N, 有助于  $O_2$  的吸附和还原. 综上所述, 该方法所合成的三聚氰胺-NG 很有希望应用于燃料电池阴极催化剂.

### 参 考 文 献

- [1] TIAN Zhiqun, JIANG Sanping, LIANG Yongmin, et al. Synthesis and characterization of platinum catalysts on multiwalled carbon nanotubes by intermittent microwave irradiation for fuel cell applications. [J]. The Journal of Physical Chemistry Part B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical, 2006, 110(11): 5343-5350.
- [2] Thiago Lopes, Ermete Antolini, Flavio Colmati, et al. Carbon supported pt-co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 164(1): 111-114.
- [3] 张胜涛, 温彦. 燃料电池发展及其应用[J]. 世界科技研究与发展, 2003(3): 57-66.
- [4] 毛宗强. 氢能—21 世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1-2.
- [5] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. [J]. Nano Lett, 2008, 8(8): 2458-62.
- [6] WANG Xinran, LI Xiaolin, ZHANG li, et al. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. [J]. Science, 2009, 324(5928): 768-771.
- [7] XIN Yuchen, LIU Jianguo, ZHOU Yong, et al. Preparation and characterization of pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell[J]. J Power Sources, 2010, 196(3): 1012-1018.
- [8] REDDY A L M, SRIVASTAVA A, GOWDA S R, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application. [J]. ACS Nano, 2010, 4(11): 6337-6342.
- [9] Kang I, So H, Bang G, et al. Recovery improvement of graphene-based gas sensors functionalized with nanoscale heterojunctions[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(12): 4995-5013.
- [10] Park Noejung, Hong Suklyun, Kim Gyubong, et al. Computational study of hydrogen storage characteristics of covalent-bonded graphenes. [J]. American Chemical Society. Journal, 2007, 129(29): 8999-9003.
- [11] ZHANG Lipeng, XIA Zhenhai. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells. [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(22): 11170—11176.
- [12] BEZERRA C W B, ZHANG Lei, LEE K, et al. Novel carbon-supported fe-n electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the pem fuel cell oxygen reduction reaction. [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(26): 7703-7710.
- [13] ZHANG Yuewei, GE Jun, WANG Lu, et al. Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction. [J]. Scientific Reports, 2013, 7468(3): 1-8.
- [14] HU Chuangang, XIAO Ying, ZHAO Yang, et al. Highly nitrogen-doped carbon capsules: scalable preparation and high-performance applications in fuel cells and lithium ion batteries. [J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 2726-2733.
- [15] WANG Huaming, WANG Dingzhong, PENG Zhou, et al. Assembly of dna-functionalized gold nanoparticles on electrospun nanofibers as a fluorescent sensor for nucleic acids. [J]. Chem Commun (Camb), 2013, 49(49): 5568-5570.
- [16] LIU Ruili, WU Dongqing, FENG Xinliang, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2010, 49(14): 2565-2569.

## Synthesis of Nitrogen-doped Graphene and Its Electrocatalytic Performance Toward Oxygen Reduction Reaction

SHI Min, ZHANG Qing, NIU Lu, CHAO Shujun, HUANG Rumeng, BAI Zhengyu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University; Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** A nitrogen-doped graphene with high electrocatalytic abilities toward oxygen reduction reaction (ORR) was prepared via physical mixture of graphene oxide and melamine and one-step pyrolysis in  $N_2$ . According to the scanning electron microscopy (SEM) measurements, the nitrogen-doped graphene prepared from melamine has higher thickness and overlap. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that nitrogen is successfully doped in graphene with the formation of pyrrole-like N, pyridine-like and graphitic-like N, the content ratios of different nitrogen were calculated to be 14.5% (at), 24.5% (at) and 61.0% (at), respectively. According to cyclic voltammogram (CV) and rotating disk electrode (RDE) measurement, the as-prepared nitrogen-doped graphene exhibit higher electrocatalytic activity with an onset potential of  $-0.1$  V in an alkaline electrolyte in comparison with commercial graphene and polypyrrole-doped graphene (ppy-NG), and the overall electron transfer number in the catalyzed ORR was found to be 4. Due to high electrocatalytic activity for ORR and low costs, the nitrogen-doped graphene prepared from melamine would be a potential candidate as a cathode electrocatalyst in alkaline fuel cell.

**Keywords:** nitrogen-doped graphene; melamine; Oxygen Reduction Reaction (ORR); fuel cell