

氮掺杂石墨烯用于碱性燃料电池产过氧化氢

严祥辉*, 蒙紫薇, 李维勇, 刘佳

(北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏银川 750021)

摘要:以天然石墨(G)为原料,苯胺为含氮前驱体,采用Hummers法、原位引发苯胺聚合以及在氮气中高温热处理制备了氮掺杂石墨烯(N-G)。借助X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、低温氮气吸脱附(BET)、热分析方法(TG-DSC)和电化学测试等手段对N-G的组成、结构、形貌和电化学性能等进行表征分析和评价。结果表明,在氮气中高温热处理聚苯胺修饰的氧化石墨烯(GO)能够有效地对其进行还原和氮掺杂,获得的N-G具有微孔结构,比表面积达到167.6 m²/g,显示出高的热稳定性;在三电极体系中,N-G在0.1 mol/L KOH中催化氧气还原反应(ORR)的起始电势为0.89 V,主要以2电子反应途径进行,生成H₂O₂的选择性达到75%~95%,并且产生的电流密度较大。

关键词:氮掺杂石墨烯;聚苯胺;氧还原反应;碱性燃料电池;过氧化氢

中图分类号:TQ035

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0062-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.015

Nitrogen-doped graphene for making hydrogen peroxide in alkaline fuel cell

YAN Xiang-hui*, MENG Zi-wei, LI Wei-yong, LIU Jia

(School of Materials Science and Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Nitrogen-doped graphene (N-G) is prepared by using natural graphite and aniline as start material and nitrogen-containing precursor, using Hummers method, in-situ aniline polymerization together with high temperature heat treatment in nitrogen gas. The composition, structural properties, morphology and electrochemical performances are characterized and evaluated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformation infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), low temperature nitrogen adsorption-desorption analysis (BET), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and electrochemical tests. The results indicate that graphene oxide (GO) after high temperature heat treatment in nitrogen gas and polyaniline modification can be reduced and doped effectively. The obtained N-G owns microporous structure with specific surface area reaching 167.6 m²/g, revealing high thermal stability. With the N-G as cathodic catalyst in three-electrode system, the oxygen reduction reaction (ORR) mainly proceeds in a two-electron pathway with 0.89 V of onset potential in 0.1 mol/L KOH solution; the selectivity towards hydrogen peroxide reaches 75%~95% and it generates high current density.

Key words: nitrogen-doped graphene; polyaniline; oxygen reduction reaction; alkaline fuel cell reactor; hydrogen peroxide

过氧化氢作为一种环境友好的强氧化剂,广泛应用于纤维和纸浆漂白、废水处理、过氧化合物制备、电路元件清洗、食品的杀毒灭菌等领域^[1-2]。目前,世界各国仍然主要使用化学蒽醌法固定床技术生产过氧化氢,该方法工艺繁琐,生产过程中会产生二噁英等致癌有机物^[3-4]。随着政府对能源环境问题的进一步重视和高标准以及丙烯氧化制环氧丙烷的大规模化,对过氧化氢的市场需求更大^[5],因此发展一种直接生产过氧化氢的绿色合成方法具有重要的意义。燃料电池型反应器直接生产过氧化氢的方法具有绿色、环保、节能、高效、安全等特点^[6-7],已逐渐引起了科研人员的广泛兴趣。对于氢氧燃料电池的阴极氧还原反应(ORR),不管在酸性电解质

中还是在碱性电解质中都可能发生直接4电子反应途径或2电子反应途径^[8-9],如果按4电子反应途径进行产生的能源效率更高^[10],则适合于用作燃料电池产生电能,而只有当ORR按2电子反应途径发生还原反应时,才可以当作燃料电池型反应器生产过氧化氢,这主要取决于阴极电极催化剂本身对ORR的催化选择性。碳材料是一种有利于氧气发生2电子还原的催化剂^[11-12],其中,石墨烯具有优异的导电性,较大的比表面积以及高的热/化学稳定性等特点,已作为燃料电池的电极材料被广泛研究^[13-15]。对石墨烯进行氮掺杂能够有效地调变其表面结构和性能,从而使生成的氮掺杂石墨烯表现出比纯石墨烯更优异的性能和更广阔的应用前景^[16-17]。

收稿日期:2016-11-26

基金项目:国家民委科研项目(14BFZ014);宁夏高等学校科学研究项目(NGY2015160);省部共建“粉体材料及特种陶瓷重点实验室”项目(14BFZ014);北方民族大学校级创新项目(2016-XJ-CL-046)

作者简介:严祥辉(1980-),男,博士,讲师,研究方向为多孔材料的设计及其在催化中的应用,yxh19800909@126.com。

笔者首先采用 Hummers 法^[18]合成出氧化石墨烯的水溶液,再以双氧水为氧化剂引发苯胺在上述溶液中原位聚合,然后经过干燥和在高温氮气中热处理此复合物,获得氮掺杂的石墨烯(N-G),并考察了 N-G 在碱性电解质中催化 ORR 产过氧化氢的性能。

1 实验

1.1 试剂和仪器

苯胺,天津永大化学试剂开发中心生产;石墨粉(325目),青岛华泰生产;高锰酸钾,北京现代东方精细化学品公司生产;氢氧化钾,北京化学试剂公司生产。

CHI630A 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;ATA-1B 旋转圆盘电极装置,江苏江分电分析仪器有限公司生产;管式炉,天津市维焯实验仪器有限公司生产。

1.2 氮掺杂石墨烯(N-G)的制备

采用 Hummers 方法制备氧化石墨烯(GO)^[18],取 1 g GO 重新分散于 10 mL 水中,超声分散 1 h 后加入到苯胺的盐酸溶液中,搅拌 0.5 h 后逐滴加入过氧化氢,滴加完毕,继续在冰水浴下搅拌 24 h,然后在 100℃干燥 12 h。取 1 g 上述研磨好的样品装入石英管中,在 N₂ 保护下置于管式炉中,以 10℃/min 升温至 900℃并保持 1 h,然后自然降至室温,获得的样品命名为 N-G。

1.3 样品表征

利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K α 射线, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)分析样品的晶体结构,扫描速率为 5(°)/min,步长为 0.02°,扫描范围 10~90°;利用日本 JEOL 生产的 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜观察样品的微观形貌,测试电压为 200 kV;利用 3H-2000PS2 型物理吸附仪分析样品的织构性质

(平均孔径 D_p 、孔容 V 、比表面积 S_{BET}), D_p 、 V 均由脱附等温线计算所得;利用德国 NETZSCH STA449F3 综合热分析仪考察样品在受热过程中的物理或化学变化,空气流速为 40 mL/min,从室温以 10℃/min 升温至 900℃,然后自然降至室温。

1.4 电化学性能测试

样品的循环伏安和线性扫描伏安电化学测试均采用三电极体系,在室温下以 0.1 mol/L KOH 溶液为电解质,采用涂覆催化剂的玻碳电极(GCE, $\varnothing 5 \text{ mm}$)、Ag/AgCl (3.5 mol/L KCl) 和铂丝($d = 0.5 \text{ mm}$)分别作为工作电极(催化剂负载量为 459 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、参比电极和对电极,所有电极电势均归一到可逆氢电极(RHE),线性扫描伏安测试扫速为 10 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

天然石墨(G)、氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中 G 谱图可以看出,在 $2\theta \approx 26.6^\circ$ (对应石墨层间距 $d = 0.335 \text{ nm}$)处出现尖锐衍射峰,即石墨的(002)晶面特征衍射峰^[19];在通过 Hummers 方法氧化制备的 GO 谱图上,发现除了在 $2\theta \approx 26.6^\circ$ 处仍然出现较弱衍射峰外,另外在 $2\theta \approx 9.8^\circ$ 处出现较强衍射峰,其归属于 GO 的(001)特征衍射峰,对应的 $d = 0.903 \text{ nm}$,较石墨层间距明显要大,表明石墨的晶型被破坏,这是由于在石墨层片上引入了各种含氧官能团以及层间插入水分子被撑开所致^[20]。这说明成功获得了 GO,但石墨原料未完全被氧化剥离为 GO。对于 N-G 样品的谱图,在 $2\theta \approx 9.8^\circ$ 处的(001)衍射峰消失,而重新在 $2\theta \approx 26.6^\circ$ 处出现衍射峰,但峰变得宽化,且相对强度增加,说明热处理使 GO 还原,石墨晶格结构也得到一定程度的恢复。

(上接第 61 页)

- [4] 张华丽,周继东,杲春,等. 胍胶压裂液伤害性研究[J]. 科学技术与工程,2013,23:6866-6871.
- [5] 杨亚宇,徐小刚,杨晓春,等. 不同 pH 值下交联胍胶压裂液的性能研究[J]. 石油与天然气化工,2010,5:427-430.
- [6] 刘观军,李小瑞,丁里,等. CHJ 阴离子清洁压裂液的性能评价[J]. 油田化学,2012,3:275-277.
- [7] 廖礼,周琳,冉照辉,等. 超低浓度胍胶压裂液在苏里格气田的应用研究[J]. 钻采工艺,2013,5:96-99.
- [8] 陆丽,陈安. 有机硼交联剂 CY-2 合成工艺研究及交联压裂液性能评价[J]. 钻井液与完井液,2011,1:55-58.

- [9] 郭建春,王世彬,伍林. 超高温改性瓜胶压裂液性能研究与应用[J]. 油田化学,2011,2:201-205.
- [10] 贾文峰,陈作,姚奕明,等. 纳米二氧化硅交联剂的合成及其交联形成羟丙基胍胶压裂液的性能研究[J]. 精细石油化工,2015,5:15-18.
- [11] 吕乃欣,高燕,尹成先,等. 超低浓度胍胶压裂液在姬塬油田的应用[J]. 特种油气藏,2013,6:133-136.
- [12] 贾文峰,蒋廷学,陈作,等. 新型树枝状交联剂的合成及其交联压裂液的研究[J]. 现代化工,2016,6:117-120.
- [13] 何金钢,康毅力,游利军,等. 特低渗透砂岩油藏压裂液损害实验评价[J]. 油田化学,2013,30(2):173-177. ■

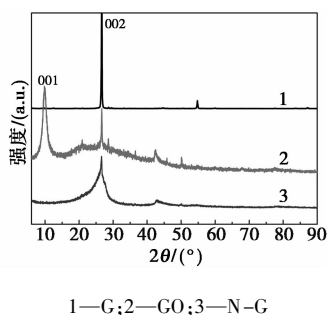


图 1 样品的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

天然石墨(G)、氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

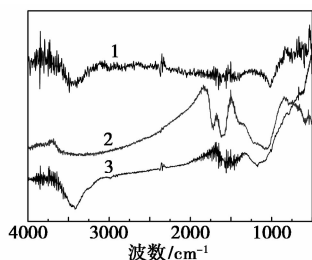


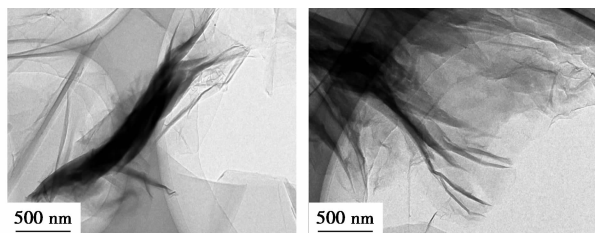
图 2 样品的 FT-IR 谱图

从图 2 可以看出,GO 的红外光谱谱图上 3 000 ~ 3 700 cm^{-1} 范围内的 O—H 伸缩振动峰变得更宽化;在 1 720、1 400、1 216 cm^{-1} 和 1 061 cm^{-1} 处出现的吸收峰则分别归属于 GO 上羧基中 C=O 的伸缩振动、O—H 的变形振动、C—OH 和 C—O—C 的伸缩振动,这说明制备的 GO 至少存在有—COOH、—OH、—C=O、—CH—O—CH— 4 种含氧官能团;在 1 624 cm^{-1} 处的吸收峰是 GO 中吸附的残存水分子引起的变形振动吸收与未氧化石墨分子骨架振动的共同作用^[21-23];经过热处理氮掺杂后,在 N-G 的谱图上仅残余极少量的 C—O—C 官能团,说明通过聚苯胺修饰及高温热处理后绝大多数含氧官能团在热处理过程中已被脱除,GO 在很大程度上被还原;此外在 1 170 cm^{-1} 处出现的新的吸收峰则归属于 C—N 键的特征吸收峰^[24],表明在热处理条件下聚苯胺对 GO 进行了氮掺杂或聚苯胺被碳化生成了氮掺杂的碳。

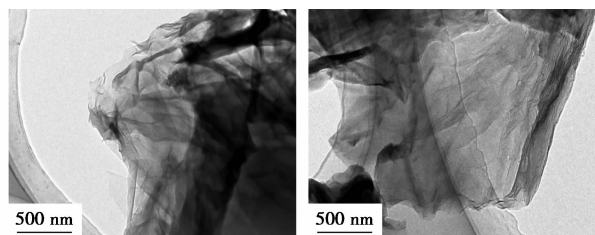
2.3 TEM 分析

氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)的 TEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,GO 呈透明光滑、皱褶的薄纱状^[25];N-G 尽管在一定程度上保持了 GO 的皱褶薄纱状结构,但无序度和层叠状明显加剧,透明度也下降,主要原因是:在高温处理

时,表面含氧官能团被除去,导致部分石墨薄片层堆积在一起形成层数更多的石墨烯;聚苯胺在氮气中高温碳化形成的氮掺杂炭材料会交叠在 GO 上。



(a) 氧化石墨烯(GO)

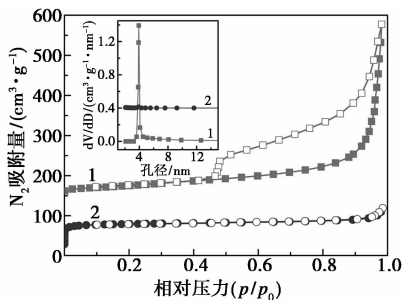


(b) 氮掺杂石墨烯(N-G)

图 3 样品的 TEM 图

2.4 N₂ 吸脱附

氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)的 N₂ 吸脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 4 所示。由图 4 可以看出,GO 显示出典型的 IV 型吸附曲线,并在相对压力 0.46 ~ 1.0 之间出现 H3 滞后环,表明样品具有丰富的狭缝状介孔结构^[26],主要由于片状石墨烯层叠所致。图 4 中的 BJH 曲线显示,GO 具有较窄的孔径分布,集中在约 3.9 nm。对于 N-G 样品,其呈现 I 型吸附曲线,在很低的相对压力下吸附量剧增,说明 NG 具有微孔结构,而其孔径分布也显示在 N-G 中存在极少量的介孔。



1—GO;2—N-G

图 4 样品的 N₂ 吸脱附等温线和 BJH 孔径分布

由脱附分支通过 BET 分析得到的 GO 和 N-G 的结构性参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,GO 具有较大的平均孔径、孔容和比表面积;而 N-G 的孔容非常小,但比表面积却比 GO 大很多,这主要是由于对 GO 进行修饰时加入了较多的苯胺,其氧

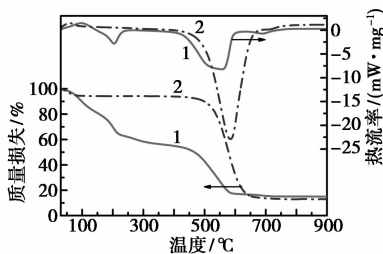
化聚合形成的聚苯胺堵塞了GO的大部分孔道,当在氮气中经过高温热处理后,聚苯胺发生碳化收缩又形成大量的微孔,因而造成低的孔容和相对较大的比表面积。

表1 GO和N-G的结构性质

样品	D_p/nm	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
GO	8.7	0.82	97.9
N-G	10.8	0.08	167.6

2.5 TG-DSC 分析

氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)在氧气中的TG和DSC曲线如图5所示。从图5中可以看出,GO在30~900℃内出现3次明显的质量损失。在温度低于150℃时质量损失主要归于吸附在GO上的水分子脱附所致;在150~250℃之间的质量损失则是GO中各含氧基团氧化燃烧生成了CO、CO₂、H₂O等;而在250~600℃之间的质量损失则应该是GO的氧化热分解造成的^[27]。当GO被还原和掺杂后,在100℃以下温度范围内的轻度质量损失仍是少量吸附的水分子脱附造成的;在100~400℃之间并没有观察到有质量损失,这也证明了通过在N₂中热处理已几乎完全脱除了各种含氧基团,使得N-G具有较高的热稳定性;在400~650℃之间大的质量损失则应该是N-G的氧化热分解所致。GO和N-G在700~900℃之间都没有再发生质量损失,这些残余样品是未被氧化的天然石墨或碳化过程中生产的石墨碳。



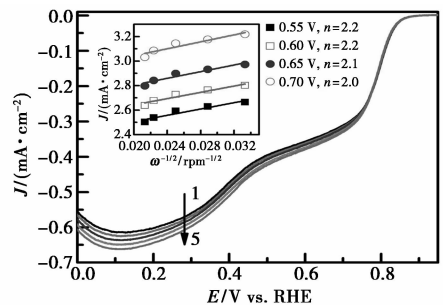
1—GO;2—N-G

图5 氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)在氧气中的TG和DSC曲线

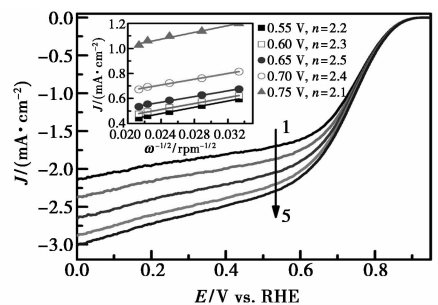
2.6 N-G催化ORR性能

借助旋转圆盘电极技术、线性扫描伏安法考察了GO和N-G在0.1 mol/L KOH中催化ORR的性能。GO和N-G在0.1 mol/L KOH中在不同转速下催化ORR的极化曲线如图6所示。N-G催化ORR较GO具有更高的起始电势和在整个考察电势范围内(0~0.9 V)更大的电流密度,说明ORR在N-G

上更容易进行。为了进一步考察他们催化ORR的反应机理,通过不同转速下的极化曲线,根据Koutecky-Levich方程计算出GO和N-G催化ORR过程中产生的电子数 n (如图6中内置图)^[28]。从图6(a)可以看出,在考察的电势范围内,GO催化ORR都接近于2电子反应途径($n=2.0\sim 2.2$),但电流密度很低即产生H₂O₂得率低,因此,以GO为电催化剂不适宜利用燃料电池反应器生产H₂O₂。在N-G催化作用下,ORR仍然主要以2电子反应途径($n=2.1\sim 2.5$)进行反应[如图6(b)所示],在考察电势范围内生成H₂O₂的选择性达到75%~95%,并且电催化反应产生的电流密度远高于GO,这说明氮掺杂不仅能够保持高的“2电子反应途径”的选择性,还能够大幅度增加电流密度,从而提高H₂O₂的产率。



(a)不同转速下ORR在GO上的极化曲线及不同电势下的K-L方程拟合线(内置图)



(b)不同转速下ORR在N-G上的极化曲线及不同电势下的K-L方程拟合线(内置图)

1—900 r/min;2—1 200 r/min;3—1 600 r/min;
4—2 000 r/min;5—2 200 r/min

图6 不同转速下ORR在催化剂上的极化曲线及不同电势下的K-L方程拟合线(内置图)

3 结论

以苯胺(AN)为含氮前驱体修饰由改进的Hummers法制备的氧化石墨烯(GO),然后原位引发苯胺聚合再在氮气中进行碳化制备具有较大比表面积的氮掺杂石墨烯(N-G)。在碱性电解质中N-

G 催化氧还原反应主要以 2 电子反应途径进行,在考察电势范围内生成 H_2O_2 的选择性达到 75% ~ 95%,且电流密度较大,表明以 N-G 为电催化剂适于利用燃料电池反应器生产 H_2O_2 。

参考文献

- [1] Yamanaka I, Onizawa T, Takenaka S, *et al.* Direct and continuous production of hydrogen peroxide with 93% selectivity using a fuel-cell system[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(31):3653 - 3655.
- [2] Carneiro J F, Rocha R S, Lanza M R V, *et al.* Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta_2O_5 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 517:161 - 167.
- [3] Campos-Martin J M, Blanco-Brieva G, Fierro J L G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(42):6962 - 6984.
- [4] Silva F L, Reis R M, Lanza M R V, *et al.* Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron(II) phthalocyanine as a modifier of carbon black[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 722 - 723(5):32 - 37.
- [5] <http://www.prweb.com/releases/hydrogen-peroxide/bleaching-pulp-paper/prweb8067430.htm>.
- [6] Dittmeyer R, Grunwaldt J D, Pashkovac A, *et al.* A review of catalyst performance and novel reaction engineering concepts in direct synthesis of hydrogen peroxide [J]. *Catalysis Today*, 2015, 248:149 - 159.
- [7] Fellingner T P, Hasche F, Strasser Peter, *et al.* Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(9):4072 - 4075.
- [8] Yeager E. Dioxygen electrocatalysis: Mechanisms in relation to catalyst structure[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1986, 38(1/2):5 - 25.
- [9] Erable B, Féron D, Bergel A. Microbial catalysis of the oxygen reduction reaction for microbial fuel cells: A review [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(6):975 - 987.
- [10] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, *et al.* Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation [J]. *Chem Rev*, 2007, 107(50):3904 - 3951.
- [11] 徐源, 宋天顺, 徐夫元, 等. 碱性燃料电池产过氧化氢阴极 C/PTFE 的制备及性能表征 [J]. *过程工程学报*, 2008, 8(2):372 - 377.
- [12] Lee Y H, Li Feng, Hu C C, *et al.* Novel synthesis of N-doped porous carbons from collagen for electrocatalytic production of H_2O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126(38):208 - 214.
- [13] Wu Z S, Yang S B, Sun Y, *et al.* 3D Nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22):9082 - 9085.
- [14] Liang Y Y, Li Y G, Wang H L, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(10):780 - 786.
- [15] 周燕琴, 魏金栋, 朱昱, 等. 石墨烯负载金属催化剂的制备及研究现状 [J]. *现代化工*, 2015, 35(7):42 - 45.
- [16] Parvez K, Yang S B, Hernandez Y, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11):9541 - 9550.
- [17] Xu J, Wang G X, Cao J Y, *et al.* Supercapacitor performances of rich nitrogen-doped mesoporous graphene fabricated by a facile template-free copyrolysis process [J]. *Ionics*, 2016, 22(7):1177 - 1184.
- [18] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1339.
- [19] Xu Y X, Sheng K X, Shi G Q, *et al.* Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7):4324 - 4330.
- [20] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, *et al.* Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(4):1392 - 1401.
- [21] Hontoria-Lucas C, Lopez-Peinado A J, Lopez-Gonzalez J D, *et al.* Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization [J]. *Carbon*, 1995, 33(11):1585 - 1592.
- [22] He H, Klinowski J, Lerf A, *et al.* A new structural model for graphite oxide [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 287(1/2):53 - 56.
- [23] Guo H L, Wang X F, Xia X H, *et al.* A green approach to the synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9):2653 - 2659.
- [24] 苏鹏, 郭慧林, 彭三, 等. 氮掺杂石墨烯的制备及其超级电容性能 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(11):2745 - 2753.
- [25] Kumar N A, Choi H J, Baek J B, *et al.* Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2):1715 - 1723.
- [26] Ramesh K, Reddy K S, Rashmi I, *et al.* Porosity distribution, surface area, and morphology of synthetic potassium zeolites: A SEM and N_2 adsorption study [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2014, 45(16):2171 - 2181.
- [27] Lerf A, He H Y, Forster M, *et al.* Structure of graphite oxide revisited [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(23):4477 - 4482.
- [28] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* [M]. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 2001:339 - 343. ■