

Study on Gelatin-Based Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Based Oxygen Reduction Catalyst

Chengfeng Yang, Chunyun Yan, Chengguo Wang, Weiwei Guo

School of Chemical Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong
Email: 624130269@qq.com

Received: Jul. 19th, 2015; accepted: Aug. 1st, 2015; published: Aug. 6th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The nitrogen doped graphene/carbon based oxygen reduction catalyst has been synthesized by freeze-drying and high temperature carbonization of graphene oxide and gelatin. The physical properties and the catalytic performances of oxygen reduction reaction of the compound are evaluated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and rotating ring disc electrode techniques. The compound exhibits great catalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR) with a starting voltage of -0.11 V (vs. RHE) in O_2 -saturated 0.10 mol/L KOH electrolyte. The catalyst has potential appliance in the field of fuel cell and metal air battery.

Keywords

Gelatin, Graphene, Oxygen Reduction Reaction

基于明胶的掺氮石墨烯/碳基氧气还原催化剂的研究

杨成枫, 闫春运, 王成国, 郭伟伟

青岛大学化学科学与工程学院, 山东 青岛
Email: 624130269@qq.com

收稿日期: 2015年7月19日; 录用日期: 2015年8月1日; 发布日期: 2015年8月6日

文章引用: 杨成枫, 闫春运, 王成国, 郭伟伟. 基于明胶的掺氮石墨烯/碳基氧气还原催化剂的研究[J]. 可持续能源, 2015, 5(4): 42-48. <http://dx.doi.org/10.12677/se.2015.54006>

摘要

以氧化石墨烯、明胶为原料,经冷冻干燥及高温碳化之后,得到了从明胶中得到的掺杂氮的碳片层包裹氧化石墨烯的新型催化剂。利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X-射线衍射仪(XRD)和旋转环盘电极(RRDE)表征了化合物的物理特性和氧气还原反应的催化性能。在氧气饱和的0.10 mol/L KOH电解液中,该化合物对氧还原反应(ORR)表现出明显的电催化性能,起始电压为-0.11 V (vs. NHE),在燃料电池和金属空气电池领域有潜在应用前景。

关键词

明胶, 石墨烯, 氧还原反应

1. 引言

由于燃料电池不仅具有比锂离子电池更大的能量密度,而且还具有低成本、安全可靠、绿色环保等特点[1],被认为是新一代能量储存与转换装置[2]。ORR 作为燃料电池的阴极反应[3] [4],反应非常迟缓,需用催化剂促进其反应进程。金属 Pt 基催化剂由于其优异的催化性能,一直被认为是促进 ORR 的最佳催化剂[5]。然而贵金属 Pt 价格高昂,资源匮乏,限制了燃料电池的规模化生产和商业化应用。因此,人们在开发低成本、高性能催化剂[6]-[8]方面进行了积极探索,其中,在碱性介质中具有良好性能的掺氮碳基复合材料受到了广泛关注[1]。石墨烯因具有优异的电学性能[9] [10]常被用来制备 ORR 催化剂材料,然而石墨烯制备工艺复杂、所需强酸对环境污染严重,且生产成本较高。因此,掺氮石墨烯/碳基复合材料不仅体现出石墨烯优异电学性能,也大大降低了催化生产成本。

本研究以氧化石墨烯、明胶为原料,在明胶水溶液中充分分散,经冷冻干燥及高温碳化后得到掺氮石墨烯/碳基氧气还原催化剂。利用 XRD 和 SEM、TEM 对催化剂的相结构和微观形貌进行表征。在氧气饱和的 0.10 mol/L 的 KOH 电解液中,利用 RRDE 技术评价了复合催化剂对 ORR 的催化性能。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

明胶(宁波化学纯 cp500G); 氧化石墨烯(传统方法制备); 二次蒸馏水。

2.2. 催化剂的合成

将明胶在溶解在 60℃的二次蒸馏水中,电磁恒温搅拌(79-1 型磁力加热搅拌器) 3 h,再加入氧化石墨烯,继续搅拌 3 h,使氧化石墨烯充分分散在明胶水溶液中。然后,在冷冻机中于-16℃下冷冻 12 h,然后转移到冷冻干燥机中(北京博医康实验仪器有限公司)干燥 48 小时得到明胶/氧化石墨烯气凝胶。最后,把气凝胶样品置于 OTF-1200X 的型号的石英碳化炉中碳化,碳化温度 900℃,通氨气保护碳化 1.5 h,得到掺氮石墨烯/碳基氧气还原复合催化剂。

2.3. 结构与性能表征

采用 TM3000 型桌上显微镜(SEM)和 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察复合催化剂的表面形貌。催化剂的微观结构分析在 DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD)中进行,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 。

2.4. 电极的制备

采用 HP-1 型旋转环盘电极(RRDE)为工作电极, 圆盘选用直径为 4 mm (横截面积为 0.1256 cm²)玻璃碳。电极使用前需用 Al₂O₃ 粉抛光, 用不同粒径 Al₂O₃ 粉打磨。除去电极表面杂质, 并在超纯水中超声清洗三次, 干燥备用。将 0.3 mg 的 GGO 催化剂粉末分散在 250 μL 去离子水、250 μL 乙醇和 25 μL Nafion (5 wt%)的混合液中, 然后在室温下超声 30 min, 使催化剂粉末均匀分散成悬浊液, 制成催化剂墨水体系。取 7 μL 催化剂墨水均匀涂在 RRDE 表面, 在空气中干燥, 制成薄膜电极。

2.5. 电化学测试

电化学测试在三电极电解池中进行, RRDE 为工作电极, Pt 丝和 Ag/AgCl 电极分别为辅助电极和参比电极, 电解液为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液, 实验温度是 25℃。利用 CHI 750E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行线性扫描伏安(LSV)和循环伏安曲线(CV)测试。电极的活化处理: 将电解液通 N₂ 气 30 min, 在 0.78~0.13 V (vs. NHE)电位范围内, 以 25 mV/s 的速度对电极进行循环扫描 20 min, 使电极活化。再通 O₂ 气 30 min, 使电解质被氧气所饱和, 待电位稳定后进行 LSV 和 CV 测定, 测试过程中始终保持电解液液面上方的氧气氛围。LSV 实验电位扫描速率为 10 mV/s, 扫描范围为-1.20~0.20 V (vs. NHE), RRDE 转速选择为 400、625、900、1225、1600、2025、2500 r/min; CV 实验扫描速率是 25 mV/s; 电位扫描范围位-1.20~0.00 V (vs. NHE)。

3. 结果与讨论

3.1. 复合催化剂的结构与形貌

图 1 中(a)、(b)是复合催化剂的 SEM 照片, 可以看出催化剂呈现疏松的棉花状结构, 颗粒大小比较均匀, 粒径在 320~560 nm; 图 1 中(c)、(d)是催化剂的 TEM 照片, 可以看出复合催化剂是以石墨烯片层结构作为骨架的复合材料。并且具有类似气凝胶的表面形貌, 说明所得的复合催化剂具有很大的比表面积, 这在气体吸附及氧还原催化作用方面将会起到非常重要的作用。

3.2. 复合催化剂活性分析

在氧气饱和的 0.1 mol/L 的 KOH 电解质溶液中, 在电位扫描速率为 10 mV/s 的条件下, 利用 LSV 技术[11]-[13]测定复合催化剂在 RRDE 不同转速时对 ORR 的极化曲线, 如图 2 所示。可以看出催化剂对 ORR 显示出明显的催化活性。电位在-0.10 V (vs. NHE)以上时, 电流密度不随 RRDE 的转速而变化, ORR 处于电荷传递过程控制的动力学区域; 在-0.10~-0.40 V (vs. NHE)电位范围内, 氧还原由电荷传递和扩散过程混合控制; 在低于-0.40 V (vs. NHE)时, ORR 主要由扩散过程控制。在此电位区域内, 随着 RRDE 旋转速度的增加, 通过圆盘电极的表面氧扩散增加, 使反应的扩散电流明显增大。在 0.1 mol/L 的 KOH 电解质溶液中, 复合催化剂的起始电压为-0.11 V。同样在氧气饱和的 0.1 mol/L 的 KOH 电解质溶液中, 在电位扫描速率为 25 mV/s 的条件下, 测定复合催化剂的循环伏安曲线。如图 3 所示, 在-1.2~0.0 V (vs. NHE) [14]电位范围内, 复合催化剂对阴极氧还原的峰电流为 7.5 V, 峰电位为-0.4 V。表明复合催化剂对 ORR 有较高的电催化活性。

根据 Koutecky-Levich 方程[15], 盘电极的总电流与扩散电流 j_d 和动力学电流 j_k 之间存在下列关系。

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

式(1)中, ω 是电极的转速(r/min); B 是 Levich 斜率。

$$B = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

式(2)中, n 是每个氧分子还原转移的电子数; F 是法拉第常数; D_0 是氧扩散系数; C_0 是氧溶解度; ν 是动黏度。

根据图 2 的数据可以得到复合催化剂的 Koutecky-Levich 图, 见图 4。可知, 在 0.02~0.15 V (vs. NHE) 电位范围内, j^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 给出一系列基本平行的直线, 斜率 B 的实验平均值是 $8.18 \times 10^{-2} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{r}^{-1/2}\cdot\text{min}^{1/2}$, 与 4 电子氧还原 B 的理论值 $9.41 \times 10^{-2} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{r}^{-1/2}\cdot\text{min}^{1/2}$ [16] 比较, 得出每个氧分子还原转移的电子数是 3.48。说明在掺氮石墨烯/碳基氧气还原催化剂上 ORR 可能按照 2 电子和 4 电子转移混合机理进行, 并以 4 电子机理为主[11] [12]。

3.3. 复合催化剂的 XRD 分析

图 5 是复合催化剂的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 催化剂粉末含有不同的相, 在 $2\theta = 26.7^\circ$ 、 42.3° 出现了衍射峰, 表明催化剂中存在石墨碳和无定型碳。

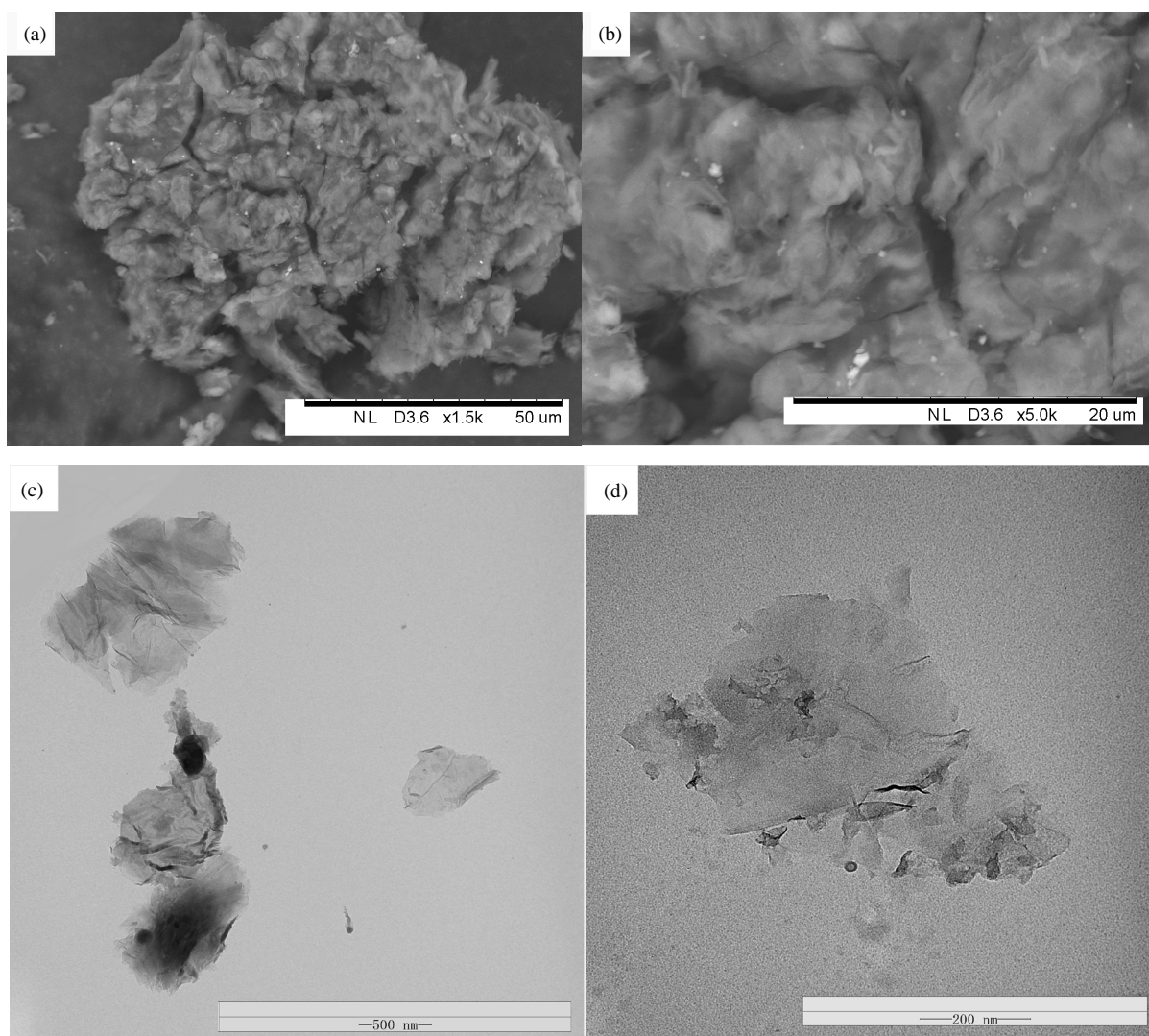


Figure 1. The SEM photo of the composite catalyst ((a), (b)); the TEM photo of composite catalyst ((c), (d))

图 1. 复合催化剂的 SEM 照片((a)、(b)); 复合催化剂的 TEM 照片((c)、(d))

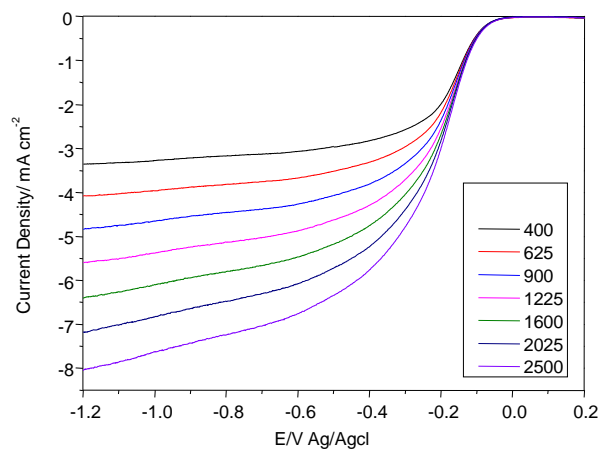


Figure 2. The polarization curves of the composite catalyst for oxygen reduction reaction

图 2. 复合催化剂对氧还原反应的极化曲线

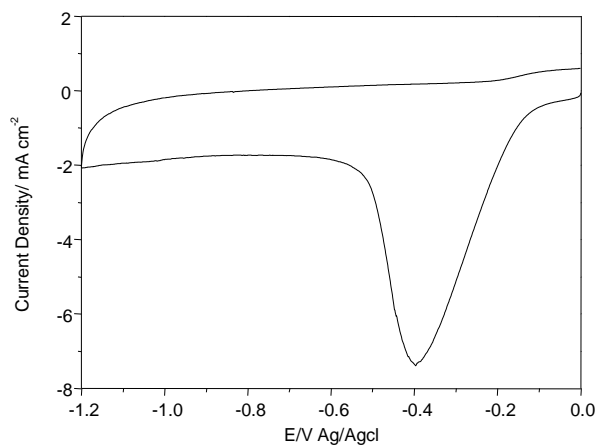


Figure 3. Cyclic voltammetry curve of the composite catalysts for oxygen reduction reaction

图 3. 复合催化剂对氧还原反应的循环伏安曲线

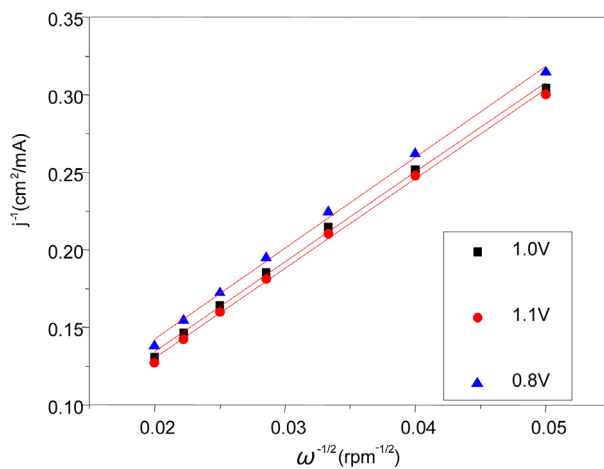


Figure 4. Koutecky-Levich diagram of the composite catalyst

图 4. 复合催化剂的 Koutecky-Levich 图

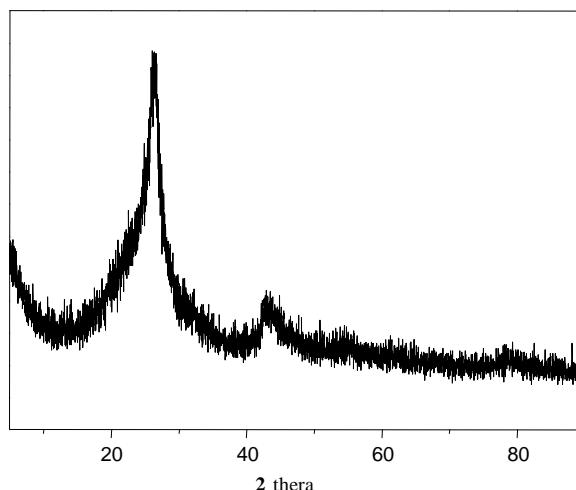


Figure 5. XRD spectra of the composite catalyst
图 5. 复合催化剂的 XRD 谱图

4. 结论

我们以制备气凝胶的方法制备的复合催化剂,呈现出蜂窝状的表面形貌,以石墨烯层状结构为骨架,含有石墨碳和无定型碳,即含有晶型和无定型结构。在氧气饱和的 0.1 mol/L 的 KOH 电解质溶液中,催化剂的起始电压是 -0.11 V (vs. NHE),每个氧分子还原过程中转移的电子数是 3.48。各种结果均表明掺氮石墨烯/碳基氧气还原催化剂具有较好的催化活性。

参考文献 (References)

- [1] Nam, G., Park, J., Kim, S.T., Shin, D.B., Park, N., Kim, Y., Lee, J.S. and Cho, J. (2014) Metal-free Ketjenblack incorporated nitrogen-doped carbon sheets derived from gelatin as oxygen reduction catalysts. *Nano Letters*, **14**, 1870-1876. <http://dx.doi.org/10.1021/nl404640n>
- [2] 涂盛辉, 梁海营, 朱细平, 杜军, 万金保 (2013) TiO₂ 负载 ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能. *化工新型材料*, **41**, 75-77.
- [3] 徐莉, 潘国顺, 梁晓璐, 罗桂海, 邹春莉, 陈高攀 (2014) 氮/硫双杂化非贵金属碱性阴离子膜燃料电池阴极非铂催化剂. *高等学校化学学报*, **5**, 1029-1036.
- [4] 孙瑾华, 刘建好, 黄呈珠, 张礼霞, 李伟善 (2008) 二氧化锰为阴极催化剂的微生物燃料电池. *电源技术*, **32**, 838-840, 844.
- [5] 赵东江, 马松艳, 董艳萍, 赵洪波, 尹鸽平, 王振波 (2013) 阴极氧还原催化剂 Co_{0.9}Fe_{0.1}Se_{2.0} 化合物的制备与性能. *化工新型材料*, **41**, 88-91.
- [6] 王琪, 陆兴, 辛勤, 孙公权 (2014) 多元醇法合成的 Pt_{2.6}Sn₁Ru_{0.4}/C 用作直接乙醇燃料电池高性能阳极催化剂. *催化学报*, **8**, 1394-1401.
- [7] 党岱, 高海丽, 彭良进, 苏允兰, 廖世军, 王晔 (2011) 高性能核壳结构催化剂 PdRu@Pt/CNT 的制备. *物理化学学报*, **27**, 2379-2384.
- [8] Yang, Z., Berber, M.R. and Nakashima, N. (2015) Design of polymer-coated multi-walled carbon nanotube/carbon black-based fuel cell catalysts with high durability and performance under non-humidified condition. *Electrochimica Acta*, **170**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.122>
- [9] 李绍娟, 甘胜, 沐浩然, 徐庆阳, 乔虹, 李鹏飞, 薛运周, 鲍桥梁 (2014) 石墨烯光电子器件的应用研究进展. *新型炭材料*, **5**, 329-356.
- [10] 贾海鹏, 苏勋家, 侯根良, 郭锋, 刘朝辉, 梅冰 (2012) 石墨烯/聚合物纳米复合材料制备与微波吸收性能研究进展. *化工学报*, **63**, 1663-1668.
- [11] 齐学强 (2012) 燃料电池电催化剂催化机理与可控制备. 博士论文, 重庆大学, 重庆.

- [12] 胡耀娟 (2012) 金属 - 石墨烯纳米复合催化剂的制备及在燃料电池中的应用. 博士论文, 南京师范大学, 南京.
- [13] Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S. and Balani, K. (2015) Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, **72**, 141-337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
- [14] Jeng, K.-T., Hsu, N.-Y. and Chien, C.-C. (2011) Synthesis and evaluation of carbon nanotube-supported RuSe catalyst for direct methanol fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 3997-4006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.062>
- [15] Zhao, D.J., Ma, S.Y. and Yin, G.P. (2013) Synthesis and performance of CoSeO₃ compound as a cathodic catalyst for oxygen reduction. *Journal of Inorganic Materials*, **28**, 644-648. <http://dx.doi.org/10.3724/sp.j.1077.2013.12444>
- [16] Lu, G.Q., Crown, A. and Wieckowski, A. (1999) Formic acid decomposition on polycrystalline platinum and palladized platinum electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 9700-9711. <http://dx.doi.org/10.1021/jp992297x>