

三维石墨烯基 B-N-Fe/Co-G 材料的制备及其 氧还原催化性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.01.001

伍小波^{1,2} 姜利民¹
谢志勇² 梁美辰²
吴金波¹ 左祺¹
黄佳帝¹ 彭海波¹

1. 湖南工业大学

冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

2. 中南大学

粉末冶金研究院
粉末冶金国家重点实验室
湖南 长沙 410083

摘要: 采用脲、硼酸、硝酸铁、硝酸钴分别作为 N、B、Fe、Co 源, 与 GO (氧化石墨烯) 通过快速冷冻干燥与热解法, 制得了三维石墨烯基 B-N-Fe/Co-G 催化材料, 并对其结构和性能进行了测试和表征, 研究其氧还原的活性物质与活性点。透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱 (Raman)、X 射线衍射 (XRD) 及 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果显示, 所制得掺杂石墨烯表面褶皱呈三维孔洞结构, 掺杂原子 N、B、Fe、Co 均匀掺杂于石墨烯中。通过循环伏安法 (CV)、线性扫描伏安法 (LSV) 等手段对三维石墨烯基 B-N-Fe/Co-G 催化材料进行电化学性能测试, 结果表明: B-N-Fe/Co-G 在 0.1 mol/L 的 KOH 碱性电解质中有较高的氧还原 (ORR) 催化活性, 起始电位在 1.0 V 左右, 为 4 电子转移, 相比质量分数 20% 的商用 Pt/C 催化剂有更好的电化学稳定性。

关键词: 三维石墨烯; 多原子掺杂; 电催化; 氧还原反应

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)01-0001-08

引文格式: 伍小波, 姜利民, 谢志勇, 等. 三维石墨烯基 B-N-Fe/Co-G 材料的制备及其氧还原催化性能研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(1): 1-8.

1 研究背景

燃料电池是一种高效、洁净的能量转化装置, 深得国内外普遍重视, 已被广泛应用于宇宙飞船、航天飞机及潜艇动力源中, 并在汽车、电站及便携式电源等民用领域成功被应用。目前燃料电池使用铂及其合金为催化剂, 但铂资源匮乏、稳定性差且成本昂贵, 从而制约了燃料电池技术的推广, 并阻碍了其商业化进程^[1-2]。

在寻找可替代燃料电池催化剂材料的过程中,

非铂金属催化剂逐渐被科学家们重视。1964 年, R. Jasinski^[3] 发现, 氮掺杂碳基催化剂具有优良的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 催化活性, 酸性条件下酞菁和钴的复合物对氧还原反应具有催化活性。因为掺杂原子与碳原子间不同电负性所引起的电荷转移增加了碳的 *n*-型导电性与正电荷, 改变了碳六环原有完整结构, 形成了杂化共轭体系。E. Proietti 等^[4] 所制备的过渡金属铁掺杂碳基催化剂有较好的催化活性。而在质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 阴极非贵金属

收稿日期: 2019-12-20

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (19C0581), 湖南创新型省份建设专项基金资助项目 (2019RS2067), 国家重点研发计划基金资助项目 (2018YFB1502500)

作者简介: 伍小波 (1984-), 男, 湖南娄底人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事 C/C 材料与粉末冶金材料方面的教学与研究, E-mail: wuxiaobo176@126.com

属催化剂中,由非金属氮、磷、硫、硼等元素与碳、铁、钴以及贵金属钯等元素键合的二元、三元或多元化合物,是最有可能替代铂金属催化剂的潜在催化材料。单电池在 H_2-O_2 条件下, C. W. B. Bezerra 等^[5]通过裂解三吡啶基三嗪 (tripyrindyl-triazine, TPTZ) 为 N 源,与铁、碳元素键合成 $Fe-N_x/C$ 催化剂,其单电池的有效功率密度达到 70 mW/cm^2 。以 TPTZ 为配体,通过双过渡金属掺杂合成了二元钴铁双金属系列催化剂,不仅进一步提高了其催化活性而且也改善了其耐久性^[6]。M. Lefèvre 等^[7]以 $Fe-C$ 催化活性物为研究对象时发现,其起始电位活性提高到 0.8 V 。Wu G. 等^[8]在研究氮掺杂 Fe/Co 基复合物时, $N-Fe-Co$ 催化剂功率密度可达 550 mW/cm^2 。Wu G.^[8-9]课题组用聚苯胺在活性 C 表面聚合并掺杂过渡金属 Fe 和 Co,该催化剂具有优异的活性和稳定性,在碱性条件下该催化剂的起始电位为 0.93 V ,在 0.4 V 条件下运行 100 h ,其电流未见明显的衰减。掺杂纳米碳材料的化学催化活性,取决于元素的种类、存在形态、组成方式和分布。

掺杂纳米催化材料的制备、结构、计算及应用成为了新的研究热点,主要体现在制备新方法、掺杂机制、结构-性能关联等方面。理论和研究表明,多元掺杂由于具有协同效应,比单掺杂得到的催化材料 ORR 活性更高,电化学稳定性更好。

原子的掺杂提供了催化剂的氧气还原催化活性位,载体碳材料本身对催化剂的催化活性也有着重要影响。载体碳材料的表面积是催化反应的场所,也为反应过程提供尽量多的催化活性位;载体碳材料内部的结构如孔洞、缺陷能有效降低催化能势垒,如多孔碳材料展示出了更多内部催化活性位通道,因此载体碳材料的选用显得尤为重要^[10-12]。

目前,多孔碳、石墨烯和碳纳米管等碳材料是催化剂载体的研究重点。二维石墨烯碳材料拥有优秀的导热性、柔韧性,超高的电子迁移率和极大的理论比表面积^[13-14]。虽然二维石墨烯薄片间在碳平面有较强的 σ 共价键,但是在层与层之间的横向相互之间只存在弱的范德华力,从而导致了这些二维纳米材料展示出非常强的方向依赖特性和极低的非平面电导率。通过构建特定三维结构的石墨烯,可以赋予材料更高的活性、比表面积和电子传输能力。

石墨烯作为碳载体得到了广泛关注^[15-16],然而由于石墨烯没有能带隙,使得其电导性不能像传统的

半导体一样完全被控制,而且石墨烯表面光滑且呈惰性,不利于与其他材料的复合,从而阻碍了石墨烯的应用。近年来,石墨烯掺杂在拓展其应用领域方面起着关键作用。掺杂石墨烯可打开能带隙并调整导电类型,改善其电子力学性能和拓宽能隙,改变石墨烯的电子结构,提高石墨烯的自由载流子密度,从而提高石墨烯的导电性能和稳定性,其中硼 (B) 和氮 (N) 是研究最多的碳材料的掺杂元素,分别为 p 型和 n 型掺杂^[17-18]。N 掺杂石墨烯还可以应用在电池、传感器和超级电容器中,而且随着技术的进步,使得多原子掺杂石墨烯催化剂取代 Pt 基贵金属催化剂成为可能^[19-21]。

三维材料的发展为催化材料提供了良好的电子传导与运输条件,三维石墨烯的出现为解决还原石墨烯的团聚提供了新的思路,由于其特殊的三维结构赋予了该材料有别于其组成原材料的性能,如多孔、高比表面、高通量、高效传导等特殊性能。三维纳米电极材料既拥有大的比表面积又能促进离子/电子快速扩散、传输的性能。多原子掺杂三维石墨烯的强强结合性能让人期待,但其结合原理有待进一步研究。

氧还原反应 (ORR) 在燃料电池和其它电化学器件中非常重要,因此掺杂 N、B、Fe、Co 的三维石墨烯作为一种特殊的碳材料也被应用在 ORR 电催化剂领域中。本文选用低成本的工业原料脲、硼酸、硝酸铁、硝酸钴分别作为 N、B、Fe、Co 源,直接与 GO (graphene oxide) 热解制得三维石墨烯基 B-N-Fe/Co-G 材料,且对其结构和性能进行测试和表征,并探讨其氧还原电催化机制。

2 实验部分

2.1 实验试剂

石墨片 (天然磷片石墨), 80 目, 纯度大于 99%, 宁波鼎创新送福有限公司; 脲, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 g, 天津市致远化学试剂有限公司; 硼酸, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 g, 天津市致远化学试剂有限公司; 硝酸钴、分析纯, 纯度 99.9%, 25 g, 天津金汇太亚化学试剂有限公司; 硝酸铁, 分析纯, 纯度 99.9%, 25 g, 天津金汇太亚化学试剂有限公司; 浓硫酸, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 mL, 株洲化学试剂公司; 硝酸钠, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 g, 天津市致远化学试剂有限公司; 高锰酸钾, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 g, 天津市致远化学试剂有限

公司; 双氧水, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 mL, 株洲化学试剂公司; 稀盐酸, 分析纯, 纯度 99.9%, 500 mL, 株洲化学试剂公司; Nafion 溶液, 分析纯, 纯度 99.9%, 25 mL, 美国杜邦中国有限公司; 去离子水, 实验室自制。

2.2 催化剂的制备

采用 Hummers^[22] 法制备三维 B-N-Fe/Co-G 催化剂, 其制备流程如图 1 所示, 主要分为如下两步:

1) 氧化石墨烯分散液的制备

在干燥的烧杯中加入质量分数为 98% 浓硫酸 (H_2SO_4) 115 mL 和硝酸钠 (NaNO_3) 2.5 g, 冰浴条件下降温, 当体系的温度低于 5 °C 时, 搅拌中加入石墨片 5 g。混合均匀后, 缓慢加入高锰酸钾 (KMnO_4) 15 g, 控制反应液温度不超过 5 °C, 然后将烧杯置于 35 °C 左右的恒温水浴中, 均匀搅拌。待混合液温度升至 35 °C, 并且反应 2 h, 加入去离子水 250 mL,

控制反应液温度在 95 °C 左右, 继续搅拌 15 min; 然后再加入去离子水 700 mL, 同时加入质量分数为 30% 的双氧水 (H_2O_2) 25 mL, 溶液从黑褐色变为鲜亮的黄褐色, 反应结束。趁热将黄褐色溶液过滤, 并用体积比为 10 : 1 的稀盐酸对其进行洗涤, 然后在 60 °C 的恒温干燥箱中干燥过夜, 称重, 用蒸馏水充分洗涤, 将获得的氧化石墨烯水溶液分散液置于细口瓶中保存。

2) 三维 B-N-Fe/Co-G 的制备

取已制备的氧化石墨烯分散液 5 mL 于烧杯中, 加入 20 mL 蒸馏水、2.02 g (即 0.005 mol) 硝酸铁、7.25 g (即 0.005 mol) 硝酸钴、0.31 g (即 0.005 mol) 硼酸, 用磁力搅拌混合均匀后再加入 1 g 脲。待反应 3 h 后, 对其进行干燥和热处理, 所得到的产品即为三维 B-N-Fe/Co-G 催化剂。其中热处理条件为: Ar 气氛下 9 °C, 保温 2 h。

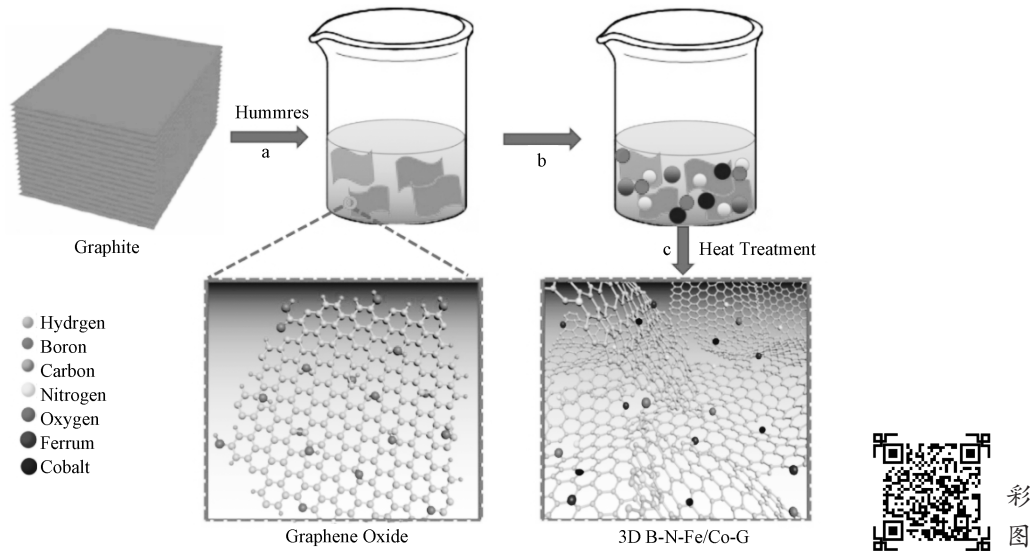


图 1 三维 B-N-Fe/Co-G 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of the 3D B-N-Fe/Co-G

2.3 催化剂的电化学性能测试

采用三电极体系对三维 B-N-Fe/Co-G 催化剂进行电化学性能测试。在进行电化学测试前向电解液中通 30 min 高纯 N_2 或高纯 O_2 , 测试时以铂电极为对电极, 以饱和甘汞电极为参比电极。工作电极制备方法如下: 将 4 mg 三维 B-N-Fe/Co-G 催化剂分散在 0.9 mL 体积比为 3 : 1 的超纯水 - 异丙醇混合溶剂中, 并加 0.1 mL 质量分数 5% 的 Nafion 溶液, 超声 1 h 形成均匀的分散液; 取 7.5 μL 催化剂溶液滴在直径为 5 mm 的玻碳电极表面, 室温自然晾干制得工

作电极。

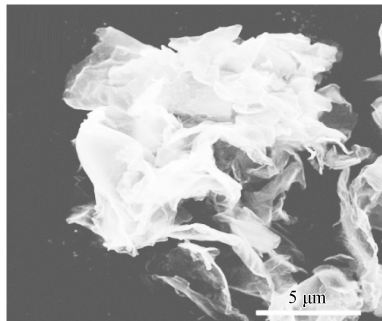
3 结果与讨论

3.1 三维 B-N-Fe/Co-G 的 SEM 及 TEM 分析

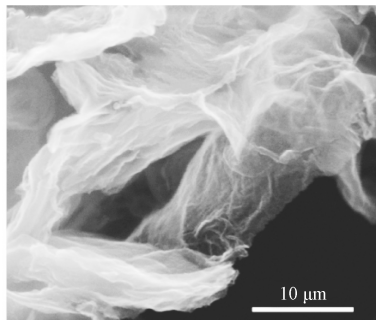
为了研究三维 B-N-Fe/Co-G 的结构, 对其进行 SEM (scanning electron microscope) 和 TEM (transmission electron microscope) 分析, 结果分别如图 2 和图 3 所示。

从图 2 可知, B-N-Fe/Co-G 保持了 3D-G 的三维形态, 但氧化石墨烯剥离后所得产物是剥离开石墨

烯，因此石墨烯薄片杂乱无序地分布，呈三维多孔网络结构，N原子的掺杂使石墨烯表面出现大量褶皱^[23]。



a) 放大 3800 倍



b) 放大 38000 倍

图2 三维 B-N-Fe/Co-G 的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of 3 DB-N-Fe/Co-G

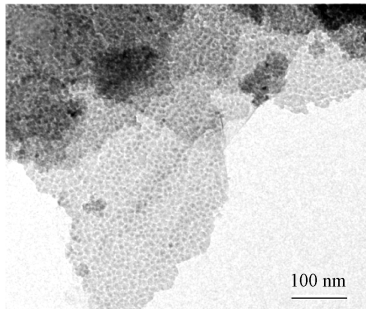
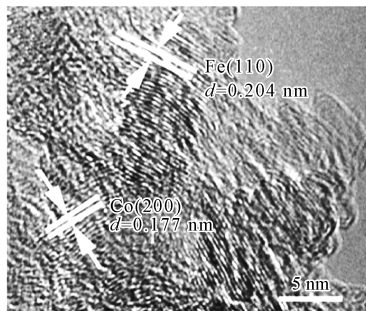
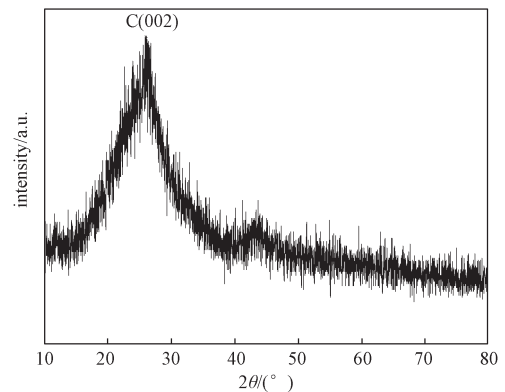
a) 放大 1×10^5 倍b) 放大 2×10^6 倍

图3 三维 B-N-Fe/Co-G 的 TEM 图
Fig. 3 TEM image of 3D B-N-Fe/Co-G

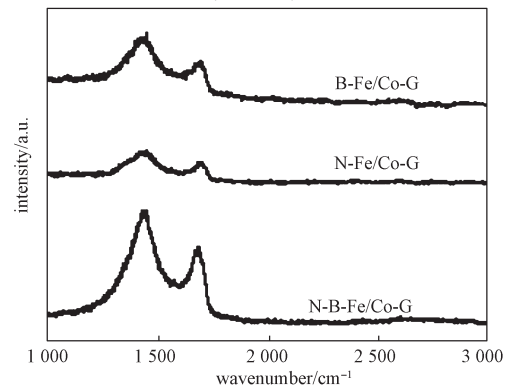
从图3可知，B-N-Fe/Co-G片层呈无序、褶皱的薄纱状，部分薄片层叠在一起，形成多层结构。从图3b还可以看出明显的Fe晶格条纹，(110)晶格间距约0.204 nm^[24]；钴晶面(200)间距约0.177 nm^[25-26]。

3.2 三维 B-N-Fe/Co-G 的 XRD 及 Raman 表征

为了研究三维 B-N-Fe/Co-G 的物相组成，采用 XRD (X-ray diffraction) 和 Raman 法对其进行表征，结果如图4所示。



a) XRD 图



b) 拉曼图

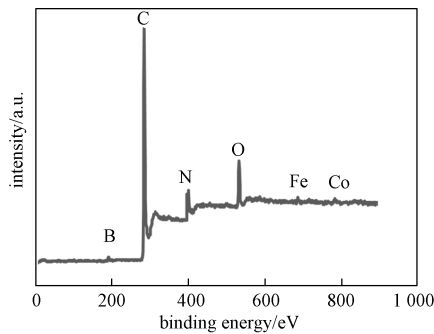
图4 B-N-Fe/Co-G 的 XRD 和拉曼光谱图
Fig. 4 The XRD patterns and Raman spectra of the B-N-Fe/Co-G

由图4a可知：在 2θ 为 26.4° 附近出现一个很尖很强的衍射峰，这与石墨晶体(002)的衍射信号 26.5° 非常相近，这表明B-N-Fe/Co-G中的C在一定程度上有恢复成石墨结构的倾向；衍射峰变宽、强度减弱，说明还原后晶体结构被破坏，片层排列的规整性严重下降，这就证明了氧化石墨已被还原剥离成了石墨烯^[27]。在 2θ 为 44.8° 附近出现一个较弱 Fe_xN ($x=1, 2$) 峰^[25-26]，这表明铁、氮原子成功掺杂在石墨烯的结构中，且与TEM分析所得结论一致。

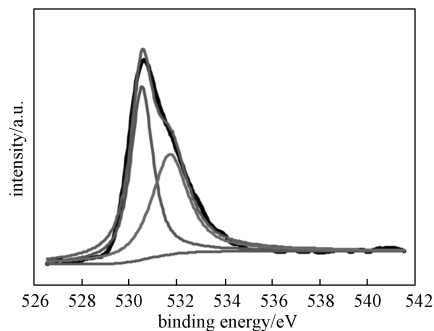
由图 4b 可知: 在约 1600 cm^{-1} 处有强峰, 在约 1350 cm^{-1} 处有更明显的峰, 分别称为 G 带和 D 带。D 带和 G 带的强度比表明石墨层结构的紊乱程度 (例如, 完美且无限的石墨稀层, 该比值为 0)。对比图中 3 种掺杂材料谱线, G 带的强度均弱于 D 带的, 这说明 Fe、Co 的掺杂在微纳米尺度上扰乱了石墨晶格的对称性, 使碳结构的缺陷增多、无序程度增加, 且仅掺杂 N 引起的缺陷效果低于仅掺杂 B 或 N、B 共掺杂的情形。因此, 制得的 B-N-Fe/Co-G 晶格缺陷较大^[25-26]。

3.3 三维 B-N-Fe/Co-G 的 XPS 分析

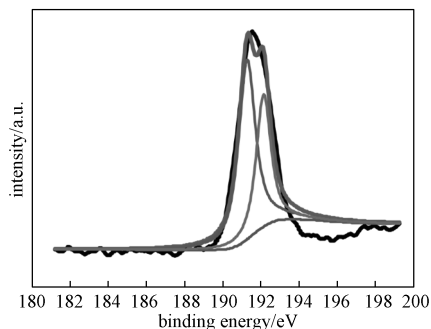
为进一步表征 B-N-Fe/Co-G 的元素组成, 利用了 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 对样品进行定性和定量分析, 结果如图 5 所示。



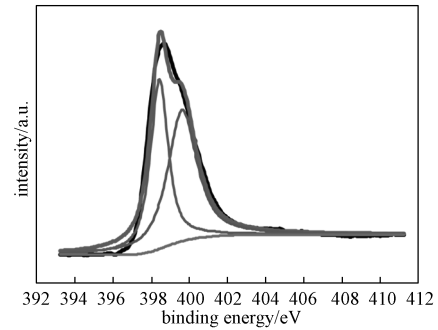
a) B-N-Fe/Co-G 全谱图



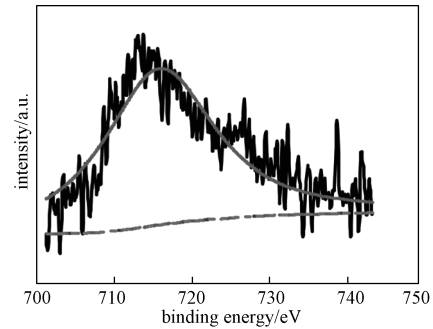
b) O 1s 拟合 XPS 谱图



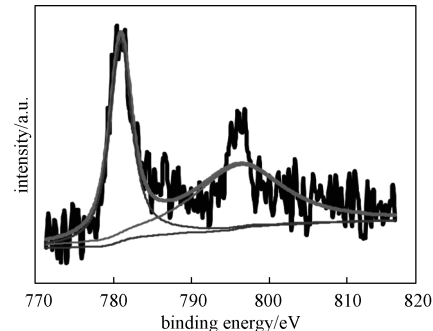
c) B 1s 拟合 XPS 谱图



d) N 1s 拟合 XPS 谱图



e) Fe 2p 拟合 XPS 谱图



f) Co 2p 拟合 XPS 谱图

图 5 B-N-Fe/Co-G 的 XPS 谱图

Fig. 5 The XPS spectra of B-N-Fe/Co-G

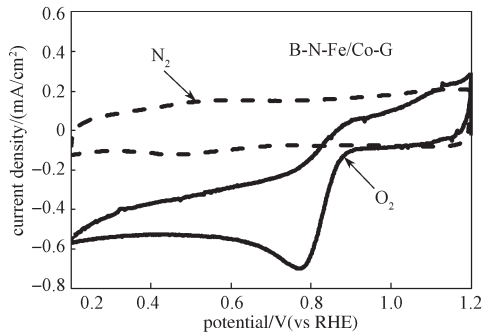
XPS 全谱图 5a 可清楚地表明, 在 B-N-Fe/Co-G 中有 B、C、O、N、Fe、Co 原子存在。图 5b 中, 在 532.83 eV 处存在氧原子峰, 可能是来自于吸附的 O_2 。这说明高温使得含氧官能团裂解, 且 B-N-Fe/Co-G 的三维孔洞结构具有足够大的比表面, 为氧还原反应的催化提供了场所。经掺杂后, 能观察到新增的 N 1s 峰、Fe 2p 峰、Co 2p 峰, 其中 N 1s 特征峰最强, 这说明热解之后有碳氮键形成, N 原子已成功掺杂到石墨烯中^[27-28]。

通过对 B 1s、N 1s、Fe 2p、Co 2p XPS 谱图进行分峰拟合后, 图 5d 表征了 N 原子在 Fe/Co-N-C 中的存在形式主要有两种, 即吡啶-N ($\sim 398.6\text{ eV}$)、吡咯-N ($\sim 400.5\text{ eV}$)。此外, 为了确认氮和金属 (Fe、

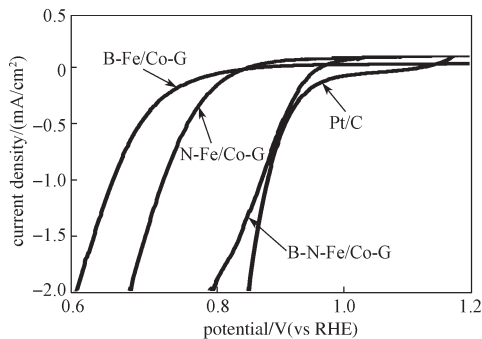
Co) 之间化学相互作用的性质, 对 Fe 2p 进一步进行精细谱分析。图 5e 中的光谱显示, 存在一个宽峰 (714.8 eV), 这证实了 Fe^{2+} -N 键的存在, 即掺杂材料中铁和氮之间的键合。同样, 对 Co 2p 进行精细谱分析, 图 5f 中的光谱显示两个子峰, 一个峰值已经确定在 781.7 eV, 对应于 N 对 Co 的约束^[25], 可能是以氮化钴的形式存在, 另一个峰值已经确定在 796.5 eV, 对应于 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 。

3.4 三维 B-N-Fe/Co-G 的电化学催化性能测试

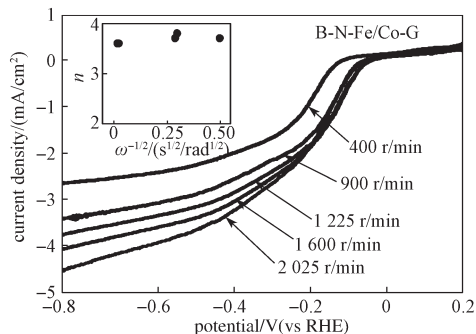
为检测所制得的三维 B-N-Fe/Co-G 材料的电化学催化性能, 采用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV)、线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 进行相关测试, 其中电解质为 0.1 mol/L 的 KOH, 所得结果如图 6 所示。



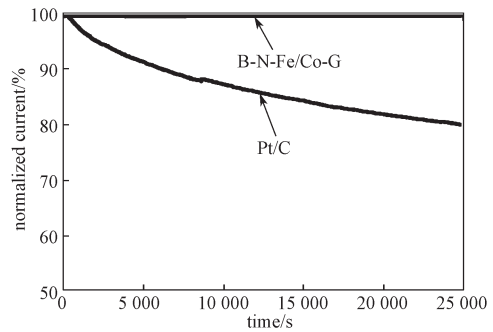
a) 在 O_2 与 N_2 气氛下的 CV 曲线



b) 在 O_2 气氛下 1600 r/min 时不同材料的 LSV 曲线



c) 在 O_2 气氛下不同转速下的 LSV 曲线



d) 0.7 V、400 r/min、运行 25 000 s 时的稳定性

图 6 B-N-Fe/Co-G 的电化学催化性能测试结果图

Fig. 6 Electrochemical catalytic test results of B-N-Fe/Co-G

由图 6a 可知, 在 O_2 气氛中, B-N-G-CNT 和 B-N-G 都表现出了明显的氧还原过程。B-N-Fe/Co-G 的 ORR 起始电位约为 1.0 V; 显然, B-N-Fe/Co-G 具有比 B-Fe/Co-G 与 N-Fe/Co-G 更正的 ORR 起始电位, 说明氧还原反应在 B-N-Fe/Co-G 表面的 ORR 电子转移速率和催化活性更高。这归因于三维石墨烯与碳纳米管复合后与氮、硼原子所产生的协同效应。氮、硼原子的掺杂不仅能作为 ORR 电荷传输活性位点, 邻近的氮、硼原子发生相互作用还可以使相邻碳原子电荷传输能力增强, 从而显著提高了 ORR 催化性能。而在 N_2 气氛中, 两者均观察不到氧还原峰。

图 6b 是在 1600 r/min 转速下三种电极材料的 LSV 曲线。从图中可以观察到, B-N-Fe/Co-G、B-Fe/Co-G 和 N-Fe/Co-G 的曲线只出现了单一的台阶, 而 B-N-Fe/Co-G 具有更正的起始电位 (1.0 V) 和更高的电流密度, 因此其 ORR 活性更高。其原因可能有: 1) N、B、C 原子间不同电荷能所引起的线性吸引力不平衡, 提高了碳原子对氧的吸附力。2) N、B、C 原子间的相互协同作用, 促进了氧还原活性的提高。与 Pt/C 电极的起始电位 (0.95 V) 相比, B-N-Fe/Co-G 的起始电位与其相近, 这同样表明了三维石墨烯与氮、硼掺杂原子的协同效应对电化学性能的增强作用。

图 6c 所示是 B-N-Fe/Co-G 在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 中不同转速下的 LSV 曲线。随着电极转速增大, 电流密度相应增大, 起始电位约为 1.0 V, 与图 6a 的结果一致。根据 Koutecky-Levich 方程计算在 0.5~0.7 V 范围内, 电子转移数 $n \approx 4$, 证明了 O_2 在 B-N-Fe/Co-G 表面的电催化反应为一步 4 电子过程。

从图 6d 中可以明显看出, 在连续经历 25 000 s 的腐蚀后, B-N-Fe/Co-G 电极的电流密度几乎没变,

而在同样的环境中, Pt/C 电极的电流密度下降了约 20%。这证明了 B-N-Fe/Co-G 材料电催化活性比商业 Pt/C 更稳定, 其原因可能有: 1) 由于 B、N 原子的掺入在石墨烯上形成的 BCN 有强的抗碱腐蚀性能与催化活性^[29-30]; 2) 非金属碳基复合材料有良好的耐酸碱腐蚀性能。

4 结论

本论文采用低成本的工业原料: 脲、硼酸、硝酸铁、硝酸钴分别作为 N、B、Fe、Co 源与 GO 通过快速冷冻干燥与热解法制得了三维石墨烯基 B-N-Fe/Co-G 催化材料。所制得的三维掺杂石墨烯表面呈三维孔洞结构。实验结果表明, 在浓度为 0.1 mol/L 的 KOH 碱性电解质中, 三维 B-N-Fe/Co-G 有较高的氧还原催化活性, 其起始电位在 1.0 V 左右, 相对商用的 Pt/C 催化剂有更好的电化学稳定性。其原因可能有: 1) 三维多孔结构为氧还原催化提供了良好的氧吸附及电子传输条件; 2) N、B、C 原子间的相互协同作用, 促进了氧还原活性的提高; 3) B、N 原子的掺入在石墨烯上形成的 BCN 有较强的抗碱腐蚀性能。

参考文献:

- [1] GASTEIGER H A, KOCHA S S, SOMPALLI B, et al. Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1/2): 9-35.
- [2] DEBE M K. Electrocatalyst Approaches and Challenges for Automotive Fuel cells[J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43-51.
- [3] JASINSKI R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst[J]. *Nature*, 1964, 201(4925): 1212-1213.
- [4] PROIETTI E, JAOUEN F, LEFÈVRE M, et al. Iron-Based Cathode Catalyst with Enhanced Power Density in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1): 416.
- [5] BEZERRA C W B, ZHANG L, 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]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(26): 7703-7710.
- [6] LI S, ZHANG L, KIM J, et al. Synthesis of Carbon-Supported Binary FeCo-N Non-Noble Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(24): 7346-7353.
- [7] LEFÈVRE M, PROIETTI E, JAOUEN F, et al. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 71a174.
- [8] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt[J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443a1447.
- [9] WU G, JOHNSTON C M, MACK N H, et al. Synthesis-Structure-Performance Correlation for Polyaniline-Me-C Non-Precious Metal Cathode Catalysts for Oxygen Reduction in Fuel Cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11392-11405.
- [10] WOOD T E, TAN Z G, SCHMOECKEL A K, et al. Non-Precious Metal Oxygen Reduction Catalyst for PEM Fuel Cells Based on Nitroaniline Precursor[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(2): 510-516.
- [11] CHOI J Y, HSU R S, CHEN Z W. Highly Active Porous Carbon-Supported Nonprecious Metal-N Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(17): 8048-8053.
- [12] LIU H S, Song C J, Tang Y H, et al. High-Surface-Area CoTMPP/C Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis for PEM Fuel Cell Electrocatalysts[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(13): 4532-4538.
- [13] STOLLER M D, PARK S, et al. Graphene-Based Ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [14] CHEN J H, JANG C, XIAO S D, et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(4): 206-209.
- [15] WANG X, WANG J, WANG D L, et al. One-Pot Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Chemical communications*, 2014, 50(37): 4839-4842.
- [16] JIANG S, ZHU C Z, DONG S J. Cobalt and Nitrogen-Cofunctionalized Graphene as a Durable Non-Precious Metal Catalyst with Enhanced ORR Activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3593-3599.
- [17] JUNG N, KIM N, JOCKUSCH S, et al. Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes: Charge Distribution and Band Gap Formation[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4133-4137.
- [18] ATTACCALITE C, RUBIO A. Fermi Velocity

- Renormalization in Doped Graphene[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2009, 246(11/12): 2523–2526.
- [19] ARAVA L M R, SRIVASTAVA A, GOWDA S R, et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application[J]. *American Chemical Society Nano*, 2010, 4(11): 6337–6342.
- [20] WANG H B, ZHANG C J, Liu Z H, et al. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Excellent Lithium Storage Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(14): 5430–5434.
- [21] CHENG C, JIANG G P, GARVEY C J, et al. Ion Transport in Complex Layered Graphene-Based Membranes with Tuneable Interlayer Spacing[J]. *Science Advances*, 2016, 2(2): e1501272.
- [22] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [23] SHENG Z H, SHAO L, CHEN J J, et al. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis[J]. *American Chemical Society Nano*, 2011, 5(6): 4350–4358.
- [24] CUI X Y, YANG S B, YAN X X, et al. Pyridinic-Nitrogen-Dominated Graphene Aerogels with Fe-N-C Coordination for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(31): doi: org/10.1002/adfm.201601492.
- [25] PALANISELVAM T, KASHYAP V, BHANGE S N, et al. Nanoporous Graphene Enriched with Fe/Co-N Active Sites as a Promising Oxygen Reduction Electrocatalyst for Anion Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(13): doi: 10.1002/adfm.201504765.
- [26] PENG S Q, Jiang H M, Zhang Y M, et al. Facile Synthesis of Cobalt and Nitrogen Co-Doped Graphene Networks from Polyaniline for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Solutions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3678–3682.
- [27] SHAO Y Y, WANG J, Engelhard M H, et al. Facile and Controllable Electrochemical Reduction of Graphene Oxide and Its Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(4): 743–748.
- [28] SCHIRO S T, NORDLUND D, PÁLOVÁ L, et al. Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4025–4031.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation of 3D Graphene B-N-Fe/Co-G and Research on Its Catalytic Performance of Oxygen Reduction

WU Xiaobo^{1,2}, JIANG Limin¹, XIE Zhiyong², LIANG Meichen², WU Jinbo¹,
ZUO Qi¹, HUANG Jiadi¹, PENG Haibo¹

(1. College of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The fabrication of three dimensional (3D) graphene doped by Nitrogen, Boron, Ferrum and Cobalt atomics (B-N-Fe/Co-G) was demonstrated by using quick-frozen-drying and pyrolysis methods through the reactions between rGO and low cost industrial raw materials (urea, boric acid, iron nitrate, and cobalt acetate) to study the active substances of the oxygen reduction. The structure and morphology of the B-N-Fe/Co-G were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy. The results showed the 3D porous graphene structure of B-N-Fe/Co-G with fold surface overlapping and these atoms (N、B、Fe and Co) were equally doped in graphene. The electrocatalytic activity of the hybrid material for oxygen reduction was demonstrated by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The electrochemical measurements indicated that the B-N-Fe/Co-G showed an initial potential around 1.0 V with four-electron reductions way and superior stability compared with 20% of the commercial Pt/C catalyst in acidic solutions.

Keywords: three-dimensional graphene; heteroatom doped; electrocatalysis; oxygen reduction reaction