

氮掺杂氧化石墨烯的制备及其氧还原催化性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.02.003

石璞 陈真
李文

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要:以腺嘌呤为掺杂氮源,以均苯三酸为辅助碳源,采用水热法对多层氧化石墨烯进行氮掺杂,在惰性气氛下煅烧得到氮掺杂氧化石墨烯(NGO),重点研究了腺嘌呤用量对产物的氧还原催化性能的影响。利用上海辰华电化学工作站,采用线性扫描伏安法对其氧还原催化性能进行测试分析,并利用 Koutecky-Levich 方程对其氧还原电子转移数进行计算。结果表明,以腺嘌呤作为氮源能够大幅度地提高氧化石墨烯的催化性能,当腺嘌呤用量为 6 mmol 时,所制得的氮掺杂氧化石墨烯 NGO-3 的催化性能最好,催化氧气还原以 $4e^-$ 途径进行。

关键词:水热法;氮掺杂;氧化石墨烯;氧还原反应

中图分类号: TQ152 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2020)02-0016-06

引文格式: 石璞,陈真,李文.氮掺杂氧化石墨烯的制备及其氧还原催化性能研究[J].包装学报,2020,12(2):16-21.

1 研究背景

金属-空气电池具有原材料丰富、比能量高、寿命长、安全无污染、无需充电设备、能快速更换金属燃料和电解液、搁置性能优良等特点^[1-3]。但其缓慢的阴极氧还原反应制约了金属-空气电池的广泛商业化应用^[4]。因此,寻找原材料价格低廉、制作工艺简单、性能优良的氧还原催化剂非常关键。

氧化石墨烯是用强酸(如硫酸、硝酸等)与强氧化剂(如高锰酸钾、双氧水等)的混合物对天然石墨进行处理,使其键接上大量含氧基团,如羟基、环氧基、羰基、羧基等^[5]。羟基和环氧官能团主要位于石墨的基面上,而羰基和羧基则处在石墨烯的边缘处。因此,含氧官能团处在石墨层与层之间,使石墨层间距离增大,然后通过物理剥离、高温膨胀等方法对氧化石墨烯粉体进行剥离,制得氧化石墨烯(graphene oxide,

GO)。氧化石墨烯与石墨烯一样,是由六边形排列的碳原子组成的单原子层薄片状物质,具有极好的电导率、稳定性和极高的比表面积(约 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$)^[6]。

研究者们对氧化石墨烯基电催化剂做了不少研究,如 N、P、S、B 等杂原子掺杂研究,发现异质元素掺杂可以提高电子流动性、增加氧还原反应活性位点^[7-12]。如 N 和 S 双掺杂石墨烯(S2N2-GN100)的催化氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)以四电子转移反应途径进行,其活性比单一 N 掺杂石墨烯(N3-GN800)要好,并且表现出比质量分数为 20% 的商业 Pt/C 更好的稳定性^[7]。一种薄片状金(Au)纳米颗粒/还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)复合材料显示出 3 倍于 Au 的 ORR 催化性能,且比商业 Pt/C 有更好的稳定性^[11-12]。但是,与一元掺杂相比,二元掺杂制作成本更高、工艺更复杂,且活性位点与催化机理难以精确把控,

收稿日期:2019-11-15

基金项目:国家重点研发计划政府间国际科技创新合作/港澳台科技创新合作重点专项基金资助项目(2018YFE0110200)

作者简介:石璞(1976-),男,安徽宿松人,湖南工业大学副教授,主要从事高分子材料与新型能源材料方面的研究,
E-mail:739603197@163.com

随机性比较大。故而,本研究以腺嘌呤为氮源、均苯三酸为辅助碳源,对氧化石墨烯进行一元氮掺杂,以期制备反应速度合适、工艺简单、催化性能优良的氧还原催化剂。

2 实验材料与方法

2.1 实验主要药品与仪器

均苯三酸,优顿(天津)精细化工有限公司;腺嘌呤,上海柏卡化学技术有限公司;多层氧化石墨烯,质量分数为98%,上海源叶生物有限公司。

电热鼓风干燥箱,DHG-9625A,上海一恒科学仪器有限公司;管式炉,Sk4-5-12B,武汉亚华电炉有限公司;电化学工作站,CHI760E,上海辰华有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 氮掺杂石墨烯的制备方法

准确称取氧化石墨烯0.20 g、均苯三酸1.12 g、2~8 mmol的腺嘌呤(分别为0.27, 0.54, 0.81, 1.08 g),溶于70 mL蒸馏水并持续搅拌30 min,装于100 mL水热反应釜中(详细配比见表1)。将水热反应釜置于电热鼓风干燥箱中,升温至140 °C反应24 h。自然冷却至室温,减压蒸馏至水分快要蒸干为止,80 °C下真空干燥至恒重。将干燥后的物质小心刮出,充分研磨,置于磁舟中,在氮气保护下,以5 °C/min的速率升至800 °C,煅烧1 h,即得氮掺杂石墨烯(nitrogen doped graphene oxide, NGO)。

表1 各药品的用量表

Table 1 Material dosages

样品名	氧化石墨烯/g	均苯三酸/g	腺嘌呤/mmol	蒸馏水/mL
NGO-1	0.2	1.12	2(0.27 g)	70
NGO-2	0.2	1.12	4(0.54 g)	70
NGO-3	0.2	1.12	6(0.81 g)	70
NGO-4	0.2	1.12	8(1.08 g)	70

2.2.2 氧还原催化性能测试方法

以浓度为0.1 mol/L的KOH水溶液为电解液,持续通高纯氧气使其达到氧气饱和状态。电化学工作站是以Ag/AgCl为参比电极、铂丝电极为对电极、旋转玻碳电极为工作电极。准确称取6 mg上述所制的氮掺杂石墨烯,加入950 μL无水乙醇,超声20 min,再加入50 μL质量分数为5%的萘酚黏合剂,超声20 min,得到催化剂测试液。利用移液枪准确移取10 μL测试液,小心滴到旋转玻碳电极上,使之

铺满整个电极,自然干燥后即得待测工作电极。将待测工作电极安装在Pine型旋转圆盘装置上,在不同转速(400, 625, 900, 1225, 1600 r/m)下进行线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)测试,并根据测试结果计算电子转移数(n),分析比较各个催化剂的氧还原催化效果^[13]。

3 实验结果与分析

3.1 氧化石墨烯的氧还原催化性能分析

根据2.2.2节中所述方法对氧化石墨烯在不同转速(400, 625, 900, 1225, 1600 r/m)下进行线性扫描伏安测试,结果见图1。

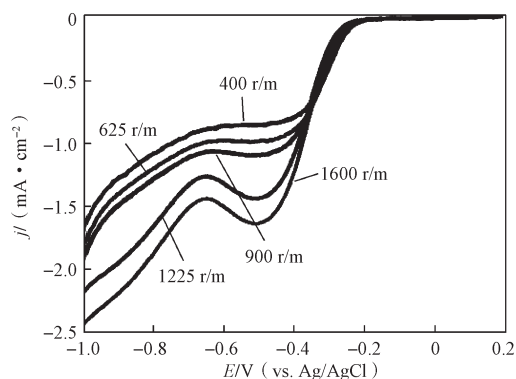


图1 氧化石墨烯的LSV图

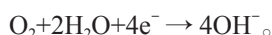
Fig. 1 The LSV plots of graphene oxide

起始电位、极限电流密度、半波电位常用来衡量ORR催化性能的好坏^[14-15]。一般来说,起始电位与半波电位越正、极限电流密度越大,催化剂性能越好,反之越差^[16]。

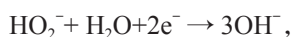
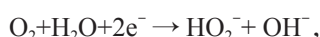
从图1可知,氧化石墨烯在催化氧气还原时,动力控制区较长,起始电位较负,约为-0.25 V;并且在扩散控制区域没有极限电流平台。由此可以推断氧化石墨烯的ORR催化性能比较差。

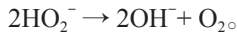
此外,氧还原反应的电子转移数也是评价ORR催化剂性能的一个重要依据。氧还原过程比较复杂,从电子转移数角度来说,通常分为两类:四电子($4e^-$)还原过程和二电子($2e^-$)还原过程^[17]。

四电子转移方程式:



二电子转移方程式:





通常用 Koutechy-Levich 方程 (K-L 方程) [18-20] 计算 ORR 过程中的电子转移数。图 2 为氧化石墨烯的 K-L 曲线图。

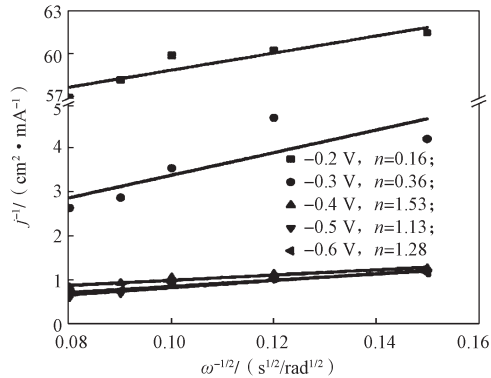


图 2 氧化石墨烯的 K-L 曲线

Fig. 2 The K-L plots of graphene oxide

由图 2 可知, 该催化剂在电压为 $-0.4, -0.5, -0.6$ V 下的电子转移数小于但接近 2, 说明氧还原反应主要以两电子途径进行; 在 $-0.2, -0.3$ V 处的电子转移数非常小, 说明在该电压处氧还原反应难以进行; 此外还可观察到, 氧化石墨烯在 -0.4 V 处反应效率最佳, 之前之后都不理想。由此可知, 氧化石墨烯的 ORR 电催化性能较差。

3.2 氮掺杂氧化石墨烯催化氧还原的线性扫描伏安分析

根据 2.2.1 节所述方法对氧化石墨烯进行氮掺杂, 制得 4 种氮掺杂氧化石墨烯, 分别记为 NGO-1、NGO-2、NGO-3、NGO-4。根据 2.2.2 节所述方法对 4 种催化剂进行 LSV 测试, 以分析其氧还原催化性能, 结果见图 3~6。

图 3 为催化剂 NGO-1 在不同转速下测得的 LSV 图。该图主要分为 3 段, 由右向左至第一个拐点为动力控制区, 由第一个拐点至第二个拐点为混合控制区, 由第二个拐点至最左端为扩散控制区 [21]。

由图 3 可知, 催化剂 NGO-1 在不同转速下的 LSV 图, 其动力控制区长度不变, 几乎重合, 而且不同转速下的起始电位也没有变化, 这说明转速对于动力学反应影响甚微; 在扩散控制区, 极限电流密度随着转速的增大而增大, 且 4 条线分得较开, 这说明在扩散控制区域受转速的影响较大, 转速越大, 浓差极化影响越小, 电流密度越大, 但是在扩散控制区没有出现极限电流平台, 这说明 NGO-1 在实验电

位区间还不足以达到最大催化效率, 即其氧还原催化性能比较弱。

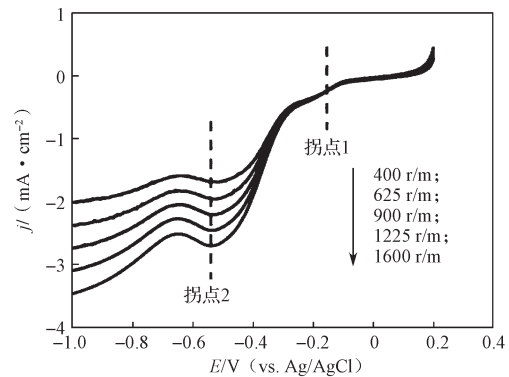


图 3 催化剂 NGO-1 的 LSV 图

Fig. 3 The LSVs of NGO-1

图 4 为催化剂 NGO-2 在不同转速下所测得的 LSV 图。其中 A 段为动力控制区, B 段为混合控制区, C 段为扩散控制区。

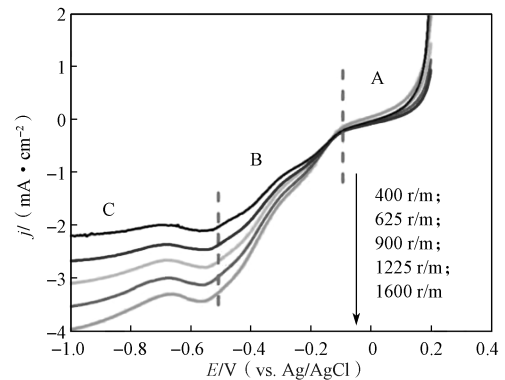


图 4 催化剂 NGO-2 的 LSV 图

Fig. 4 The LSVs of NGO-2

由图 4 可知, 不同转速下 LSV 曲线的动力控制区重合不变, 转速对于动力学反应影响甚微, 而扩散控制区受转速的影响较大, 这与 NGO-1 基本一致。与图 3 相比不难发现, 催化剂 NGO-2 与 NGO-1 在转速为 1600 r/m 下的 LSV 曲线起始电位均约为 -0.1 V, 但 NGO-2 的极限电流密度为 -4.0 mA/cm², 比 NGO-1 (-3.5 mA/cm²) 大。所以, 催化剂 NGO-2 的催化性能要稍稍优越于 NGO-1。

图 5 为催化剂 NGO-3 在不同转速下测得的 LSV 图。从图 5 可知, 在转速为 1600 r/m 下 LSV 曲线的起始电位为 -0.1 V, 极限电流密度为 -5.0 mA/cm²。与图 3 和图 4 相比, 催化剂 NGO-3 对氧还原反应的催化活性更好。

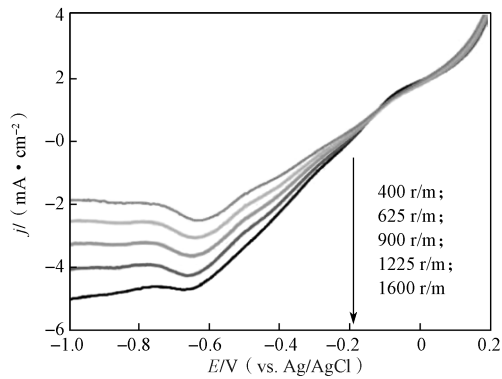


图5 催化剂 NGO-3 的 LSV 图

Fig. 5 The LSVs of NGO-3

图6为催化剂 NGO-4 在不同转速下所测得的 LSV 图。显然, NGO-4 的催化性能与 NGO-1 类似, 但不如 NGO-2 与 NGO-3。

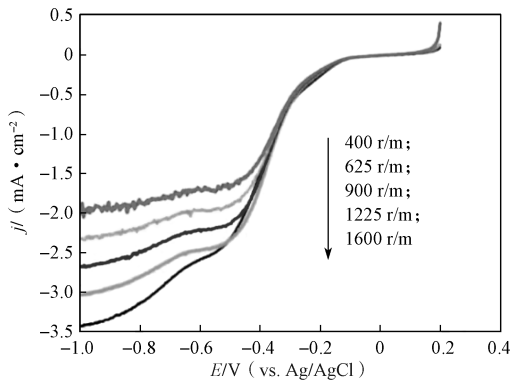


图6 催化剂 NGO-4 的 LSV 图

Fig. 6 The LSVs of NGO-4

图7为4种掺氮氧化石墨烯在转速为1600 r/m 下所测得的 LSV 图。

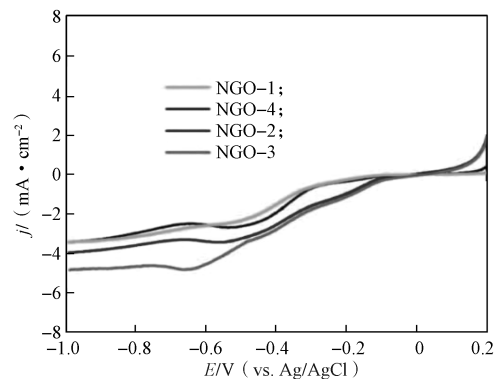


图7 4种催化剂在转速为1600 r/m 下的 LSV 图

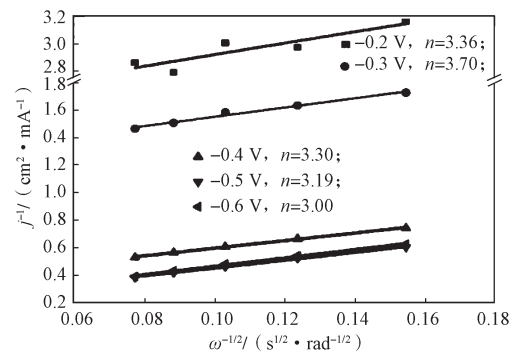
Fig. 7 The LSVs of NGO- x ($x=1, 2, 3, 4$) at 1600 r/m

由图7可知, 在转速为1600 r/m 下 NGO-1、NGO-2、NGO-3、NGO-4 起始电位基本一致, 均约

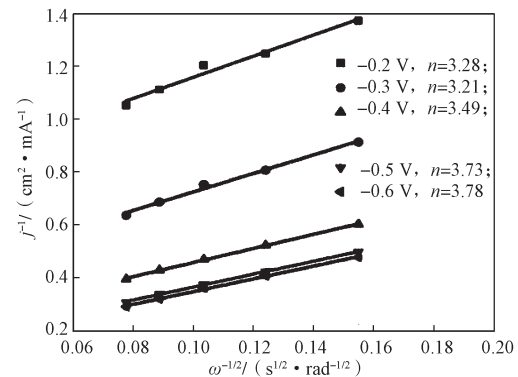
为 -0.1 V, 比掺氮前 (-0.25 V) 好, 这说明氮掺杂提高了氧还原反应动力学速度, 使其在更正的电压下就能发生。此外, 本实验条件下, NGO-3 的极限电流为 -5.0 mA/cm², 比 NGO-1 (-3.5 mA/cm²)、NGO-4 (-3.5 mA/cm²)、NGO-2 (-4.0 mA/cm²) 都要大。由此可见, 在本实验条件下, 催化剂 NGO-3 对氧还原反应的催化活性最大。

3.3 电子转移数分析

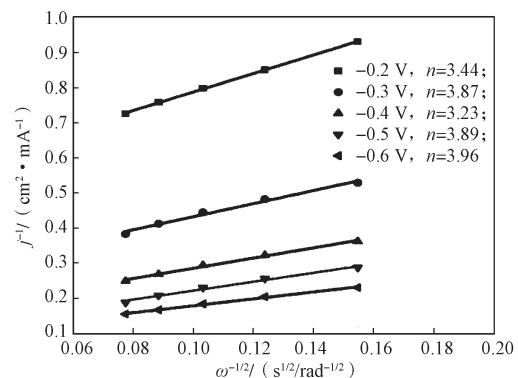
根据上述4种催化剂的 LSV 图, 利用 K-L 方程^[18-20]计算氧还原反应过程中所涉及的电子转移数, 结果见图8。



a) NGO-1



b) NGO-2



c) NGO-3

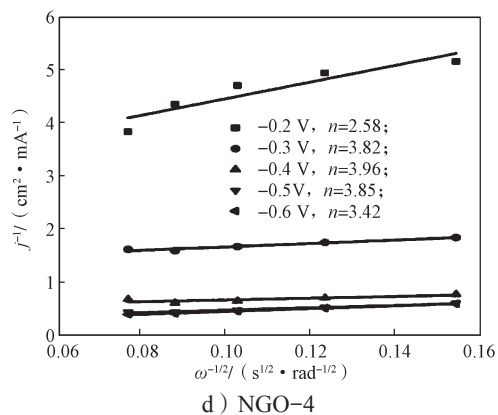


图8 4种催化剂的K-L图

Fig. 8 The K-L plot of NGO-x (x=1, 2, 3, 4)

由图8可知: 1) 在-0.2~-0.6 V电压范围内, NGO-1催化氧气还原的电子转移数在3.00~3.70之间, 说明该催化剂的催化氧气还原主要以 $4e^-$ 途径进行。2) 在-0.2~-0.6 V电压范围内, NGO-2催化氧气还原内电子转移数为3.21~3.78之间, 说明该催化剂催化氧气还原主要以 $4e^-$ 途径进行。3) 在-0.2~-0.6 V电压范围内, NGO-3催化氧气还原内电子转移数在3.23~3.96之间, 这说明该催化剂催化氧气还原主要以 $4e^-$ 途径进行, 且催化效率高于NGO-1、NGO-2。4) 在-0.2~-0.6 V电压范围内, NGO-4催化氧气还原内电子转移数在2.58~3.96之间, 在电压为-0.2 V时, 电子转移数仅为2.58, 这表明此时氧还原反应主要以 $2e^-$ 途径进行, 在其他电压值时, NGO-4催化氧气还原主要以 $4e^-$ 途径进行。由此可见, NGO-4在实验电压范围内的氧还原催化性能不如NGO-1、NGO-2、NGO-3。

3.4 氧化石墨烯与氮掺杂石墨烯的氧还原电性能对比

本课题组分析比较了催化剂GO、NGO-1、NGO-2、NGO-3、NGO-4的LSV曲线性质(数据来源于图1与图7), 结果见表2。

表2 各催化剂LSV图的数据分析结果

Table 2 LSV results of different catalysts

催化剂	起始电位/V (vs. Ag/AgCl)	极限电流密度/ (mA·cm ⁻²)	半波电位/V (vs. Ag/AgCl)
GO	-0.25	-2.5	-0.40
NGO-1	-0.10	-3.5	-0.38
NGO-2	-0.10	-4.0	-0.32
NGO-3	-0.10	-5.0	-0.32
NGO-4	-0.10	-3.5	-0.36

由表2可知, 从起始电位、半波电位、极限电流密度综合性能来看, 催化剂NGO-3的催化效果最佳, 即当腺嘌呤的掺杂量为6 mmol (0.81 g) 时所制得的

氮掺杂石墨烯的催化性能最佳。

GO、NGO-1、NGO-2、NGO-3、NGO-4的 $n-V$ 关系图如图9所示。由图可知, 催化剂NGO-3的电子转移数最佳, 氧还原催化效率最好。

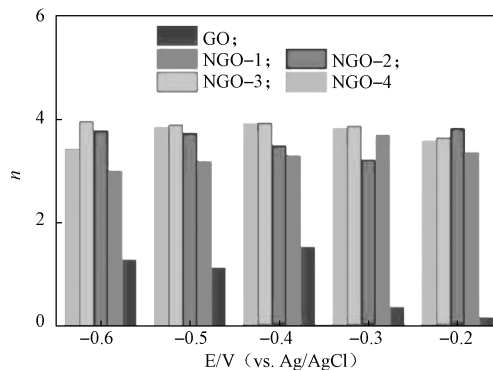


图9 各催化剂的n-V图

Fig. 9 The n-V plots of NGO-x (x=1, 2, 3, 4)

4 结语

本研究以腺嘌呤为氮源对多层氧化石墨烯进行氮掺杂, 主要探讨了不同腺嘌呤掺杂量对氧还原催化性能的影响。实验结果表明, 腺嘌呤的掺杂可以大大影响氧化石墨烯的氧还原催化性能, 当掺杂量为0.2 g氧化石墨烯、6 mmol腺嘌呤时, 氧还原催化性能最佳, 其在1600 r/m转速下的起始电位为-0.1 V (vs Ag/AgCl), 半波电位为-0.32 V (vs Ag/AgCl), 极限电流密度为-5.0 mA·cm⁻², 并且电子转移数在本实验范围内为3.23~3.96之间, 催化氧气还原主要以 $4e^-$ 途径进行, 催化效率较高; 当腺嘌呤掺杂量大于或小于6 mmol时, 氧还原催化性能均变差, 但相对于掺杂前的氧化石墨烯来说都有所提高。

参考文献:

- [1] LI Q F, BJERRUM N J. Aluminum as Anode for Energy Storage and Conversion: A Review[J]. Journal of Power Sources, 2002, 110(1): 1-10.
- [2] YAN D F, LI Y X, HUO J, et al. Defect Chemistry of Nonprecious-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reactions[J]. Advanced Materials, 2017, 29(48): 1606459.
- [3] GE X M, SUMBOJA A, WUU D, et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015,

- 5(8): 4643–4667.
- [4] WANG M, CHEN K, LIU J, et al. Efficiently Enhancing Electrocatalytic Activity of α - MnO_2 Nanorods/N-Doped Ketjenblack Carbon for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction Using Facile Regulated Hydrothermal Treatment[J]. *Catalysts*, 2018, 8(4): 138.
- [5] TANG L H, WANG Y, LI Y M, et al. Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17): 2782–2789.
- [6] DONG L F, GARI R R S, LI Z, et al. Graphene-Supported Platinum and Platinum-Ruthenium Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity for Methanol and Ethanol Oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 781–787.
- [7] YOU J M, AHMED M S, HAN H S, et al. New Approach of Nitrogen and Sulfur-Doped Graphene Synthesis Using Dipyrrolemethane and Their Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Alkaline Media[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 73–79.
- [8] GOVINDHAN M, CHEN A C. Simultaneous Synthesis of Gold Nanoparticle/Graphene Nanocomposite for Enhanced Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 928–936.
- [9] GHANBARLOUH, ROWSHANZAMIRS, KAZEMINASAB B, et al. Non-Precious Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Graphene as a Promising Catalyst for Oxygen Reduction Reaction: Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 981–989.
- [10] BAI J C, ZHU Q Q, LV Z, et al. Nitrogen-Doped Graphene as Catalysts and Catalyst Supports for Oxygen Reduction in both Acidic and Alkaline Solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1413–1418.
- [11] GOVINDHAN M, CHEN A C. Simultaneous Synthesis of Gold Nanoparticle/Graphene Nanocomposite for Enhanced Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 928–936.
- [12] IMRAN JAFRI R, RAJALAKSHMI N, RAMAPRABHU S. Nitrogen Doped Graphene Nanoplatelets as Catalyst Support for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 7114.
- [13] LI F Z, CHEN Z, SHI P, et al. Facile Preparation of Trace-Iron Doped Manganese Oxide/N-Doped Ketjenblack Carbon Composite for Efficient ORR Electrocatalyst[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 100: 230–238.
- [14] LAI Y Q, WANG Q Y, WANG M R, et al. Facile Synthesis of Mesoporous Fe-N-C Electrocatalyst for High Performance Alkaline Aluminum-Air Battery[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 801: 72–76.
- [15] XING R H, ZHOU T S, ZHOU Y, et al. Creation of Triple Hierarchical Micro-Meso-Macroporous N-Doped Carbon Shells with Hollow Cores Toward the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction[J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10: 3.
- [16] XIA W, MAHMOOD A, LIANG Z B, et al. Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(8): 2650–2676.
- [17] NIU W H, LI Z, MARCUS K, et al. Composite Materials: Surface-Modified Porous Carbon Nitride Composites as Highly Efficient Electrocatalyst for Zn-Air Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(1): 1870002.
- [18] LI J S, ZHOU Z, LIU K, et al. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co-N-C}$ Modified Ketjenblack Carbon as an Advanced Electrocatalyst for Al-Air Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 343: 30–38.
- [19] XIA B Y, YAN Y, LI N, et al. A Metal-Organic Framework-Derived Bifunctional Oxygen Electrocatalyst[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 15006.
- [20] LI F Z, FU L, LI J S, et al. $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -N-Doped Ketjenblack Carbon Composite as Highly Efficient Oxygen Reduction Catalyst in Al-Air Batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): A3595–A3601.
- [21] LIANG Y Y, WANG H L, DIAO P, et al. Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Strongly Coupled Cobalt Oxide Nanocrystals and Carbon Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38): 15849–15857.

(责任编辑: 邓 彬)

(下转第 29 页)



Preparation and Properties of Scratch-Resistant Polypropylene Materials for Vehicles

PENG Simei¹, FENG Jianxiang¹, LIU Yuejun¹, LEI Xin¹, LUO Linyuan¹, MAO Long²

(1. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Materials Science and Technology, Xiamen University of Technology, Xiamen Fujian 361024, China)

Abstract: Automotive polypropylene (PP) is susceptible to scratches, which cause appearance and performance loss during use. Studying the factors affecting PP scratch resistance and improving PP scratch resistance are important prerequisite for the market demand of scratch-resistant PP for vehicles. Using PP as substrate, the effects of four kinds of scratch-resistant agents with different action mechanisms (erucamide, silicone masterbatch, talc powder and polysiloxane) on mechanical properties, crystallization properties and scratch resistance of PP were investigated. The morphology of the scraped surface of the material was observed by polarizing microscope and ultra-depth-of-field three-dimensional microscope. The results showed that four kinds of scratch-resistant agents significantly improved the impact strength or bending strength of some PP materials, but the tensile strength decreased slightly. Erucamide, silicone masterbatch and polysiloxane did not change the crystallization morphology and crystallization behavior of PP, while talc destroyed the crystallization properties of PP. Four kinds of scratch-resistant agents all reduced the friction coefficient and color difference of PP (ΔL) and improved its scratch resistance, among which polysiloxane could not only improve the scratch resistance of PP, reduce its ΔL by about 89%, but effectively inhibit the precipitation, stickiness and whitening of PP.

Keywords: polypropylene (PP); polysiloxane; scratch resistance; friction coefficient

.....

(上接第 21 页)

Preparation and Catalytic Performance of Nitrogen-Doped Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction

SHI Pu, CHEN Zhen, LI Wen

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Nitrogen doped graphene oxides (NGOs) were prepared by hydrothermal method with adenine as nitrogen source, trimesic acid as auxiliary carbon resource, and through calcinating precursors in an inert atmosphere. The dosage effects of adenine were deeply studied. The catalytic performance for oxygen reduction reaction (ORR) of as-prepared catalysts was analyzed by linear sweep voltammetry on the electrochemical workstation CHI760E (ChenHua, ShangHai), and the electron transfer numbers of oxygen reduction reactions were calculated by Koutecky-Levich equation. As results, the oxygen reduction catalytic performance of NGOs was greatly improved with different usages of adenine. When adenine was 6mmol, the catalytic performance was the best with catalyzed oxygen reduction through a $4e^{-1}$ pathway.

Keywords: hydro-thermal method; nitrogen doping; graphene oxide; oxygen reduction reaction