

三维石墨烯-碳纳米管复合材料的制备及其氧还原催化性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.04.001

伍小波^{1,2} 姜利民¹
钟豪胤² 王鹏¹
谭栋梁¹ 何涛¹
郭怀湘¹ 谢志勇²

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

粉末冶金国家重点实验室

湖南 长沙 410083

摘要: 采用化学气相沉积法 (CVD) 制备了硼、氮共掺杂三维石墨烯与碳纳米管复合的非金属电催化材料 (B-N-G-CNT)。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、透射电子显微镜 (TEM) 对 B-N-G-CNT 的形貌、结构及成分进行了表征, 结果显示: 三维石墨烯-碳纳米管呈有序多孔网状结构, 石墨烯与碳纳米管形成稳定的化学结合, 具有质量高、缺陷少等优点。运用循环伏安法 (CV)、旋转圆盘电极 (RDE)、电流时间曲线 ($i-t$ curve) 等手段测试了 B-N-G-CNT 在碱性介质中的氧还原电化学性能, 结果表明: 在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中, B-N-G-CNT 复合材料具有比 B-N-G 更高的起始电位和半波势能, 其电子转移数接近 4 电子; 同时 B-N-G-CNT 比商业 Pt/C 具有更高的稳定性。

关键词: 三维石墨烯; 碳纳米管; 氧还原催化; 燃料电池

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)04-0001-07

引文格式: 伍小波, 姜利民, 钟豪胤, 等. 三维石墨烯-碳纳米管复合材料的制备及其氧还原催化性能研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(4): 1-7.

1 研究背景

传统能源日益枯竭, 化石燃料已不能满足人类的需求, 因此制造清洁高效的储能供能材料成为各国研发的热点。氧还原 (oxygen reductive reaction, ORR) 催化剂在能量转化与储存装置如燃料电池、金属空气电池、氧传感器中起着至关重要的作用^[1-2]。目前, 贵金属铂及其合金催化剂是最高效的 ORR 催化材料, 但是, 铂的价格高昂、储存量低导致生产成本偏高, 并且该催化剂的抗 CO 中毒能力弱, 阻碍了其大规模商业化应用^[3]。因此, 开发性能优良、价格适中的非铂催化剂成为研究热点。掺杂碳材料由于具有高催化

活性、高稳定性和成本低廉等优点, 被认为是最有可能替代贵金属铂的一类 ORR 催化剂^[4-6]。

石墨烯是碳原子通过 sp^2 杂化而形成的单层碳原子层^[7], 是优良的二维碳材料, 且凭借超高比表面积、高电子传输率和高机械性能而受到广泛关注^[8]。研究表明通过物理或者化学方法对石墨烯进行修饰改性, 可以提高其催化性能。原子掺杂是一种调整和提高石墨烯性能非常科学且有效的方法。通过引入外界原子, 可以改变石墨烯狄拉克点位置和费米能级, 从而使载流子转变为 P 型或 N 型, 进而有效拓宽石墨烯的能隙^[9]。目前氮 (N) 和硼 (B) 在掺杂碳材料中研究最广并且取得了重大成果。N 原子的引入可

收稿日期: 2020-05-22

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (19C0581), 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ5142), 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 (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研究, E-mail: wuxiaobo176@126.com

以改变石墨烯的电负性,使与之结合的C原子携带更多正电荷,从而提高石墨烯吸附氧的能力,使石墨烯 ORR 活性更优异^[10]。Qu L. T. 等^[11]采用化学气相沉淀法(chemical vapor deposition, CVD)制备了N掺杂石墨烯,结果表明在碱性环境中N掺杂石墨烯表现出良好的 ORR 催化活性,并且相比于商用的Pt/C 催化剂,其具有优异的耐甲醇毒害能力。B 作为缺电子原子具有强吸附电子能力,掺杂效果好。B 掺杂石墨烯为 P 型掺杂。Sheng Z. H. 等^[12]制备了B掺杂石墨烯,B 的原子百分数达到 3.2%,B 掺杂石墨烯的 ORR 活性与商用 Pt/C 催化剂相当,并且具有更好的稳定性和耐 CO 中毒能力。最近,以掺杂石墨烯与碳纳米管复合材料作为 ORR 催化剂在非铂类催化性能和强度上表现出了优异的性能。Chen P. 等^[13]采用水热法制备的 NG/CNT (nitrogen-doped graphene/carbon nanotube) 展示了近 4 电子的 ORR 途径以及高起始电位、高峰值电流和强稳定性的特性。S. Ratso 等^[14]采用在尿素中高温分解 GO/MWCNT (graphene oxide/multi-walled carbon nanotube) 制备 N 掺杂纳米碳材料,结果表明在碱性溶液中该材料表现了优良的 ORR 催化活性,可以与商业 Pt/C 催化剂相媲美,且稳定性更高。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^[15]。Xue Y. H. 等^[16]以三聚氰胺为 N 源,以硼酸为 B 源,通过 CVD 法制备 N, B 掺杂石墨烯泡沫,其 ORR 催化活性均高于单元素掺杂石墨烯。虽然二维石墨烯薄片在碳平面间有强的 σ 共价键,但在横向层与层之间的范德华力较弱,导致二维纳米材料的方向依赖特性强,非平面外导率较低。因此,学者们又提出通过构建特定三维结构的石墨烯以赋予材料更高的活性、比表面积和电子传输能力。三维石墨烯不仅具有二维石墨烯固有的性质,独特的三维结构还使其稳定性更高、柔韧性更好。这些优异的性质使三维石墨烯成为理想的燃料电池催化剂和催化剂载体,在能量储存、环境保护、电极催化等方面具备比二维石墨烯更广阔的发展潜力和应用前景^[17-19]。同时,大部分掺杂三维石墨烯与碳纳米管(3D G-CNT)复合材料的制备是以 rGO 为原料,其工艺复杂耗时,且氧化石墨烯在还原过程中容易发生堆积^[19]。但赵冬梅等^[20]通过 CVD 法制备的 3D G-CNT 不但制备工艺简单,而且生长面积大,稳定性好,环境污染小。

因此,本研究以 CVD 法制备 N, B 原子掺杂三维石墨烯与碳纳米管纳米复合材料(B-N-G-CNT)。先用 CVD 法制备三维石墨烯,选用脲为 N 源、硼酸为 B 源、硝酸镍为 Ni 源,再次通过 CVD 法在三维石墨烯中生长碳纳米管和掺杂 N, B 原子,即得 B-N-G-CNT,并对该复合材料的结构和性能进行表征和分析,探讨了其 ORR 催化性能。

2 实验部分

2.1 原料、试剂与检测设备

泡沫镍,上海众维新型材料有限公司;盐酸、浓硫酸,株洲化学试剂公司;脲、硼酸、氢氧化钾均为分析纯,天津致远化学试剂有限公司;硝酸镍,天津金汇太亚化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制;Nafion 溶液,质量分数为 5%,Alfa Aesar 公司。

扫描电子显微镜(SEM),JSM-6360LV 型,配有能谱仪(EDS),JEOL 公司;透射电子显微镜(TEM),TECNAI G220ST 型,FEI 公司;X-ray 衍射仪(XRD),RIGAKU-3014 型,株式会社理学;拉曼光谱仪,inVia 型,雷尼绍公司;电化学工作站,CHI660D 型,上海振华仪器公司。

2.2 催化剂的制备

图 1 阐明了 B-N-G-CNT 的制备流程。该制备过程主要分为两步,即三维石墨烯的制备和 B-N-G-CNT 的制备。

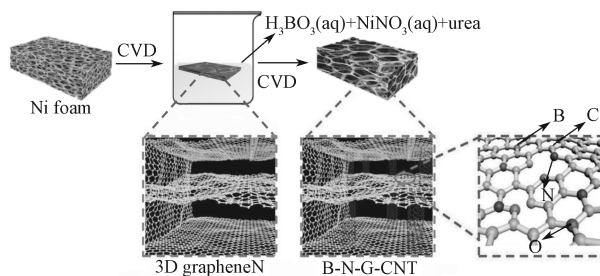


图 1 B-N-G-CNT 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of the B-N-G-CNT

2.2.1 三维石墨烯的制备

以甲烷为碳源,采用 CVD 法得到三维石墨烯。具体工艺如下:将泡沫镍折叠放入管式炉中,在氩气环境中升温至 1000 °C,在 H_2/Ar ($V_{H_2}:V_{Ar}=1:1$) 下保温 30 min,随后通入甲烷沉积 10 min,关闭电源,停止充入甲烷,在 H_2/Ar 保护下快速冷却,放入盐酸溶液 ($V_{H_2O}:V_{HCl}=3:1$) 中,在 80 °C 下保温 12 h 后过滤干燥,得到三维石墨烯。

2.2.2 B-N-G-CNT 的制备

在烧杯中配制硼酸(浓度为 0.2 mol/L)、脲(1.0 g)与硝酸镍(浓度为 0.1 mol/L)的混合溶液,再浸入三维石墨烯,80 ℃下保温 24 h 后,干燥;再放入管式炉,在氩气气氛下升温至 500 ℃,通入 H₂,保温 2 h;随后升温至 700 ℃,通入丙烯保温 1 h 后关炉冷却,即制得 B-N-G-CNT。

2.3 材料结构表征及电化学性能测试

采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜和 TECNAI G220ST 型透射电子显微镜得到材料的形貌及成分表征;采用 RIGAKU-3014 型 X-ray 衍射仪分析表面元素化学成分和化学态;采用拉曼光谱仪测定拉曼光谱;电化学测量采用三电极体系。

称取 4 mg B-N-G-CNT 研成粉后,分散在 0.1 mL Nafion 溶液和 0.9 mL 去离子水的混合溶液中,超声 30 min;取 7.5 μL 悬浊液滴至玻碳电极表面,室温下自然晾干后待用。每次测试前,先在电解质溶液中通入高纯 O₂ 或 N₂ 30 min,电解质溶液是浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液。用电化学工作站测试循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线时,电位扫描范围为 -1.2~0.2 V;线性伏安扫描法(linear sweep voltammetry, LSV)在旋转圆盘电极上进行,扫描速率为 0.01 V·s⁻¹,电机转速为 625, 900, 1225, 1600, 2025 r·min⁻¹;测定时间电流曲线(*i-t* curve)的

参数设定为输入电压 0.7 V、测试时间 25 000 s。

根据 Koutecky-Levich (K-L) 方程计算 B-N-G-CNT 表面 ORR 催化的电子转移数目。K-L 方程的表达式如下:

$$1/J = 1/J_k + 1/J_L = 1/J_k + 1/(B\omega^{1/2}), \quad (1)$$

$$B = 0.2nFCO_2(DO_2)^{2/3}\nu^{-1/6}. \quad (2)$$

式中: J 为旋转圆盘电极的电流密度; J_L 为动力学控制电流; J_k 为稳态电流扩散密度; B 为极限电流; ω 为旋转圆盘电极的转速, r·min⁻¹; n 为 O₂ 还原的电子转移数目; F 为法拉第常数, 96 485 C·mol⁻¹; CO_2 为 O₂ 在浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液中的饱和浓度, $CO_2 = 1.2 \times 10^{-6}$ mol·cm⁻³; DO_2 为 O₂ 在浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液中的扩散系数, $DO_2 = 1.9 \times 10^{-5}$ cm²·s⁻¹; ν 为浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液下的动力学黏度, $\nu = 0.01$ cm²·s⁻¹。

3 实验结果分析与讨论

3.1 B-N-G-CNT 的表征

3.1.1 B-N-G-CNT 的 SEM 分析

图 2 为三维石墨烯和 B-N-G-CNT 的 SEM 图像以及元素 C, N, B 相应的 EDS 图。从图可以看出, 三维石墨烯为网状结构, 其孔径约为 500 μm; 在三维石墨烯表面生长着大量碳纳米管, 石墨烯-碳纳米管保持了三维形态; B, N 原子被均匀引入 B-N-G-CNT 中。

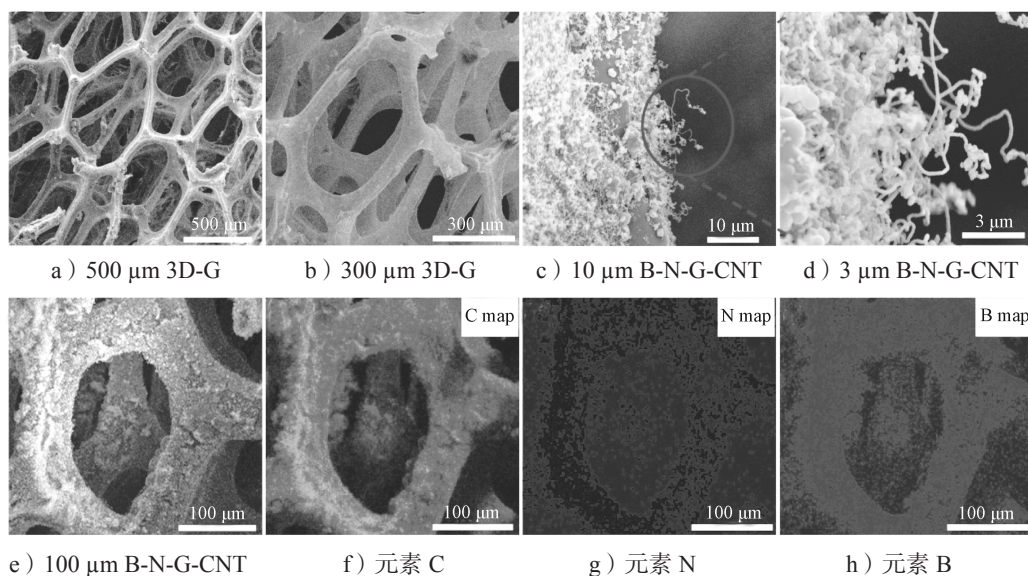


图 2 三维石墨烯和 B-N-G-CNT SEM 图及元素 C, N, B 的 EDS 图

Fig. 2 SEM images of the typical 3D graphene and B-N-G-CNT, and the corresponding EDS maps of C, N, B elements

3.1.2 N-B-G-CNT 的 TEM 分析

N-B-G-CNT 的透射电镜图与拉曼光谱图如图 3

所示。

由图 3 可知: 1) 石墨烯呈透明薄纱状, CNT 呈

典型竹节状,表明氮原子已掺入碳纳米管中,掺杂碳纳米管直径约为40~50 nm,管壁厚约为20~25 nm。2) B-N-G-CNT呈现两个明显的峰,分别位于 1580 cm^{-1} 和 2700 cm^{-1} ,即G峰和2D峰^[21]。2D峰是石墨烯在拉曼光谱中最显著的特征峰,它的位置和形状可以用来表征石墨烯层数与完整度。通过对比2D峰与G峰的高度可知,B-N-G-CNT中的石墨烯为少数层石墨烯^[11,22]。

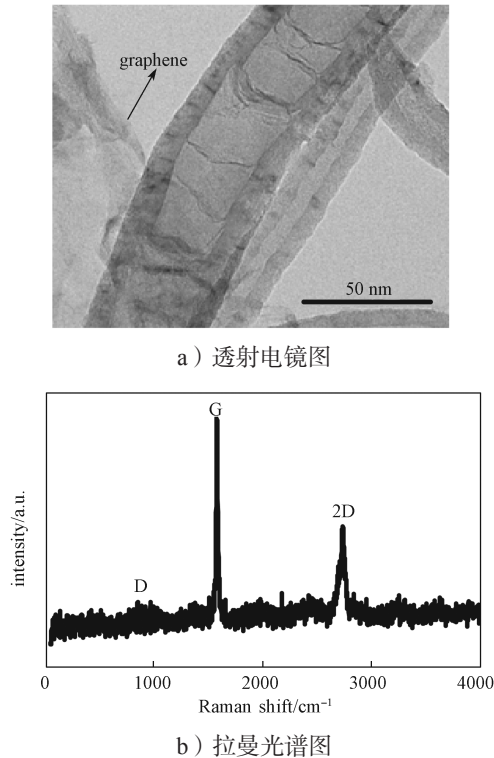
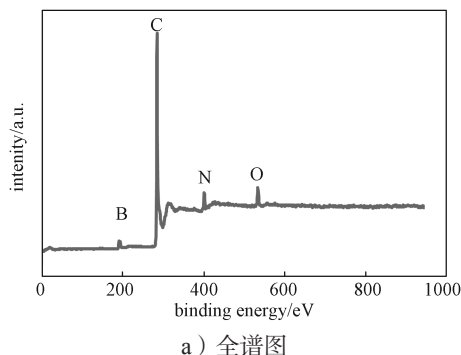


图3 B-N-G-CNT的透射电镜图与拉曼光谱图
Fig. 3 HRTEM image and Raman spectra of the typical B-N-G/CNT

3.1.3 N-B-G-CNT的XPS分析

为了表征B-N-G-CNT的元素组成,采用XPS对B-N-G-CNT样品进行检测,结果如图4所示。



a) 全谱图

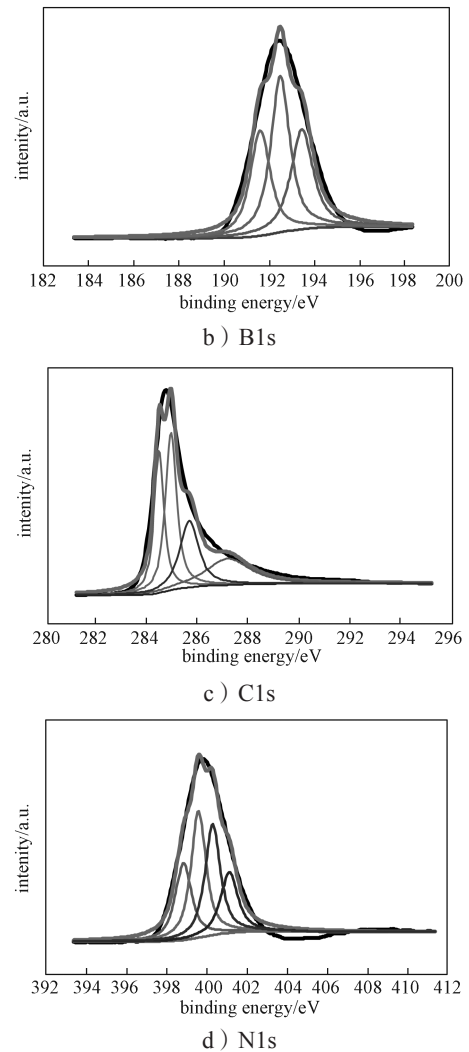


图4 B-N-G-CNT的XPS谱图

Fig. 4 XPS survey scan spectras of B-N-G-CNT

由图4a可以看出,B-N-G-CNT含有B,N,C,O原子。XPS全谱中没有出现Ni峰,证明所加入的金属催化剂颗粒在酸洗过程中已经被完全除去,同时也没出现其它金属峰,表明所制催化材料为非金属材料。图4b~d分别为B1s,C1s,N1s的XPS详细谱,通过对其进行分峰拟合可以发现:B-N-G-CNT结构中的B主要以 B_4C (187.7 eV)、 BC_3 (189.0 eV)、 BC_2O (190.4 eV)、 BCO_2 (191.9 eV)的形式存在,表明在热处理过程中B原子被成功掺杂进入 sp^2 -C网络,生成了B—C键^[23];C1s峰位于284.8 eV,B-N-G-CNT结构中的C主要以C—C或 $\text{C}=\text{C}$ (~284.8 eV)、C—OH (285.3 eV)、C—N (287.5 eV)、C—B (285.8 eV)的形式存在^[23];N原子掺杂主要有4种,即吡啶氮 (398.6 eV)、吡咯氮 sp^3 -C—N (399.4 eV)、

季氮 (400.5 eV)、石墨氮 (401.4 eV) [22]。由 XPS 数据可知, N, B 的原子百分数分别为 3.2% 和 1.13%。以上结果证明了 N 原子和 B 原子被成功掺入石墨烯/碳纳米管中, 形成 B-N-G-CNT 材料。

图 5 是在饱和 O_2 或 N_2 、浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中 B-N-G-CNT 和 B-N-G 的 CV 曲线图。由图可知, 在 O_2 气氛中, B-N-G-CNT 和 B-N-G 都表现出了明显的 ORR 过程。B-N-G 的 ORR 起始电位约为 0.8 V, 峰值电位为 0.65 V; 显然, B-N-G-CNT 具有比 B-N-G 更正的 ORR 起始电位 (0.9 V) 和峰值电位 (0.78 V), 这说明 ORR 反应在 B-N-G-CNT 表面的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 N、B 原子所产生的协同效应, 以及比表面积的有效提高提高了 B-N-G-CNT 的氧吸附能力。不仅 N、B 原子能作为 ORR 电荷传输活性位点, 而且邻近的 N、B 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 ORR 催化性能 [24-25]。而在 N_2 气氛中, 两者均观察不到 ORR 峰。

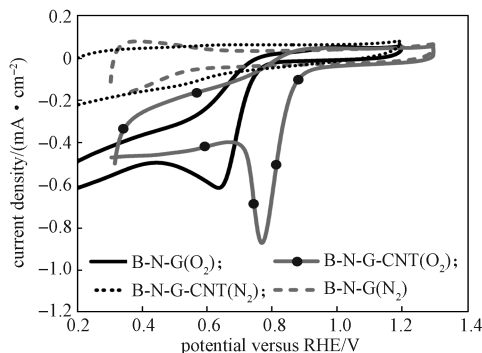


图 5 B-N-G-CNT 和 B-N-G 的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of B-N-G-CNT and B-N-G

图 6 是在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下 B-N-G-CNT、B-N-G 与商业 Pt/C 三种电极材料的 LSV 曲线。由图可知, B-N-G-CNT 和 B-N-G 的曲线只出现了单一的台阶, 而 B-N-G-CNT 具有更正的起始电位 (0.9 V) 和更高的电流密度, 因此, 其 ORR 活性更高。其原因可能有: 1) CNT 的生长提高了三维石墨烯的比表面, 从而有利于氧的吸附; 2) N 与 CNT 的结合提高了整体的氮含量, 促进了 ORR 活性的提高; 3) 碳纳米管本身就是一种良好的导电碳材料, 有利于电子的传输与转移; 4) 石墨烯-碳纳米管构成新结构, 其协同作用有利于整体材料的传导与物质的转移从而提高了其电催化性能。而与商业 Pt/C 电极的起始电位 (0.95 V) 相比, B-N-G-CNT 的起始电位与其

相近。这同样表明了三维石墨烯复合碳纳米管后与 N、B 原子的协同效应对电化学性能的增强作用。

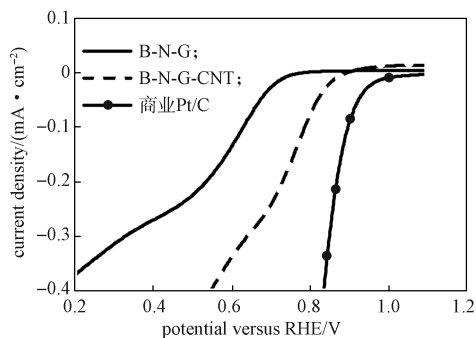


图 6 在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下 B-N-G-CNT、B-N-G 与商业 Pt/C 的 LSV 曲线

Fig. 6 LSV curves of B-N-G-CNT, B-N-G and Pt/C electrodes at a rotation rate of $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图 7 是在饱和 O_2 、浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中不同转速下 B-N-G-CNT 的 LSV 曲线。由图可知, 随着电极转速增大, 电流密度相应增大, 起始电位约为 0.9 V, 这与图 4 的测试结果一致。根据 K-L 方程, 可得 0.5~0.7 V 时, 电子转移数 $n \approx 4$, 证明了 O_2 在 B-N-G-CNT 表面的电催化反应接近 4 电子过程。

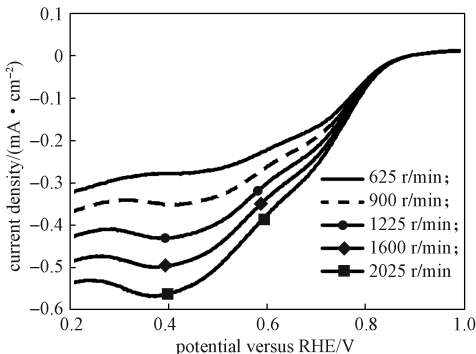


图 7 在饱和 O_2 、浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中不同转速下 B-N-G-CNT 的 LSV 曲线

Fig. 7 LSV curves of B-N-G-CNT at different rotating speeds in oxygen-saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte

图 8 是在 0.7 V、 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下 B-N-G-CNT 和商业 Pt/C 运行 25 000 s 的稳定性评价图。由图 8 可知, 经历 25 000 s 的腐蚀后, B-N-G-CNT 电极的电流密度仅下降了 10%, 而在同样的环境中, 商业 Pt/C 电极的电流密度下降了 20%。这证明了 B-N-G-CNT 材料电催化活性比商业 Pt/C 更稳定, 其原因可能有: 1) 在石墨烯或碳纳米管上形成的 B-N-C 有强的抗碱腐蚀性能与催化活性 [24-25]; 2) 非金属碳基复合材料有良好的耐酸碱腐蚀性能。

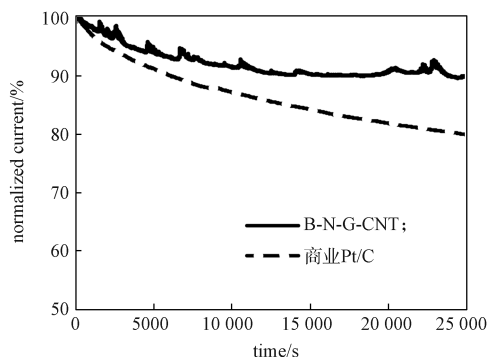


图8 在0.7 V, 400 r·min⁻¹下B-N-G-CNT和商业Pt/C运行25 000 s的稳定性评价图

Fig. 8 Durability evaluation of B-N-G-CNT and Pt/C electrodes for 25 000 s at 0.7 V and a rotation rate of 400 r·min⁻¹

4 结语

本课题组以脲为氮源、硼酸为硼源、硝酸镍为镍源,采用CVD法制备了三维非金属B-N-G-CNT材料。电化学测试表明:1) B-N-G-CNT具有比N-B-G更高的ORR催化活性。这主要归因于N原子、B原子、碳纳米管以及三维石墨烯之间产生的协同效应,另外三维石墨烯与碳纳米管的复合,可以有效阻止石墨烯片层的团聚,增大材料比表面积,从而有助于提高氧的吸附能力。2)在碱性介质中,N-B-G-CNT的起始电位与商业Pt/C接近,电化学活性位点更稳定,电子转移数接近4电子。可见,本材料的制备为相似材料的制备方法能提供参考。

参考文献:

- [1] HUANG H J, YANG S B, VAJTAI R, et al. Pt-Decorated 3D Architectures Built from Graphene and Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Methanol Oxidation Catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(30): 5160–5165.
- [2] DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative Energy Technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 332–337.
- [3] GEWIRTH A A, THORUM M S. Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(8): 3557–3566.
- [4] LIU Z W, PENG F, WANG H J, et al. Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O₂ Reduction in an Alkaline Medium[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(14): 3315–3319.
- [5] SEROV A, KWAK C. Review of Non-Platinum Anode Catalysts for DMFC and PEMFC Application[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3/4): 313–320.
- [6] SU D S, ZHANG J, FRANK B, et al. Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(2): 169–180.
- [7] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(8): 2073–2086.
HU Yaojuan, JIN Juan, ZHANG Hui, et al. Graphene: Synthesis, Functionalization and Applications in Chemistry[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(8): 2073–2086.
- [8] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2458–2462.
- [9] GUO B D, FANG L, ZHANG B H, et al. Graphene Doping: A Review[J]. *Insciences Journal*, 2011, 1(2): 80–89.
- [10] 彭三, 郭慧林, 亢晓峰. 氮掺杂石墨烯的制备及其对氧还原反应的电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(9): 1778–1786.
PENG San, GUO Huilin, KANG Xiaofeng. Preparation of Nitrogen-Doped Graphene and Its Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(9): 1778–1786.
- [11] QU L T, LIU Y, BAEK J B, et al. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1321–1326.
- [12] SHENG Z H, GAO H L, BAO W J, et al. Synthesis of Boron Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(2): 390–395.
- [13] CHEN P, XIAO T Y, QIAN Y H, et al. A Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposite with Synergistically Enhanced Electrochemical Activity[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(23): 3192–3196.
- [14] RATSO S, KRUUSENBERG I, VIKKISK M, et al. Highly Active Nitrogen-Doped Few-Layer Graphene/Carbon Nanotube Composite Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media[J]. *Carbon*, 2014, 73: 361–370.
- [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] XUE Y H, YU D S, DAI L M, et al. Three-Dimensional B,

- N-Doped Graphene Foam as a Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 5(29): 12220.
- [17] 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.
- [18] DONG X C, XU H, WANG X W, et al. 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3206–3213.
- [19] ZHANG Y J, CHU M, YANG L, et al. Synthesis and Oxygen Reduction Properties of Three-Dimensional Sulfur-Doped Graphene Networks[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(48): 6382.
- [20] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. *化学学报*, 2014, 72(2): 185–200.
ZHAO Dongmei, LI Zhenwei, LIU Lingdi, et al. Progress of Preparation and Application of Graphene/Carbon Nanotube Composite Materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(2): 185–200.
- [21] WU Z S, WINTER A, CHEN L, et al. Three-Dimensional Nitrogen and Boron Co-Doped Graphene for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(37): 5130–5135.
- [22] KIM S Y, PARK J, CHOI H C, et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and First Principles Calculation of BCN Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(6): 1705–1716.
- [23] PANCHAKARLA L S, SUBRAHMANYAM K S, SAHA S K, et al. Synthesis, Structure and Properties of Boron and Nitrogen Doped Graphene[J]. 2009, 21(46): 4726–4730.
- [24] WANG S Y, ZHANG L P, XIA Z H, et al. BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(17): 4209–4212.
- [25] WANG S Y, IYYAMPERUMAL E, ROY A, et al. Vertically Aligned BCN Nanotubes as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Synergetic Effect by Co-Doping with Boron and Nitrogen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(49): 11756–11760.

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation of 3D Graphene and Carbon Nanotubes Composites with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reactions

WU Xiaobo^{1,2}, JIANG Limin¹, ZHONG Haoyin², WANG Peng¹,
TAN Dongliang¹, HE Tao¹, GUO Huaixiang¹, XIE Zhiyong²

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

Abstract: 3D Boron and Nitrogen dual-doped graphene and carbon nanotubes (B-N-G-CNTs) was fabricated by chemical vapour deposition (CVD) method. The structure and morphology of the B-N-G-CNTs were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the B-N-G-CNTs were of 3D porous graphene structure, the graphene and carbon nanotubes formed into a stable chemical bonding, showing the features of high quality and less defects. The electrocatalytic activity for oxygen reduction was demonstrated by cyclic voltammetry (CV), the rotating disk electrode (RDE) and Amperometric (*i-t* curve) method. The electrochemical measurements showed the B-N-G-CNT was more efficient than B-N-G for ORR in terms of the onset/peak potential while a typical four-step pathway was seen for the B-N-G-CNT in an O_2 -saturated $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution, and the catalytically active sites on the B-N-G-CNTs were much more durable than the commercial Pt/C electrode.

Keywords: 3D graphene; carbon nanotube; oxygen reduction reaction; fuel cell