

# 铁掺杂聚苯胺/功能化石墨烯制备 高效 Fe-N-C 型氧还原催化剂研究

樊 荣 薛建军\* 赵 媛 赵清清 陈志雄

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

**摘 要** 以对苯二胺(PPD)改性的氧化石墨烯(GO)为碳载体,三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )为金属源,聚苯胺(PANI)为氮源,经高温热处理和酸蚀制备了结构均匀的铁-聚苯胺/功能化石墨烯(Fe-PANI/PGO)催化剂,并考察其对氧气( $\text{O}_2$ )的催化还原性能。结果表明:Fe-PANI/PGO 催化还原的起始电位和半波电位可分别达到 $-0.057\text{V}$ 和 $-0.122\text{V}$ ,极限电流密度更是达到了 $-5.145\text{mA}/\text{cm}^2$ 。同时,阐明了 Fe-PANI/PGO 催化剂的催化活性提升主要归因于碳结构无序性的增大。

**关键词** 对苯二胺,功能化石墨烯,聚苯胺,氧还原反应

## Preparation of Fe-N-C oxygen-reduction catalyst via tuning iron-doped polyaniline supported on functionalized graphene

Fan Rong Xue Jianjun Zhao Yuan Zhao Qingqing Chen Zhixiong

(College of Material Science and Science Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106)

**Abstract** Fe-polyaniline/functionalized graphene (Fe-PANI/PGO) was prepared by heat treatment and acid etching using *p*-phenylenediamine (PPD) functionalized graphene oxide (GO) as the support, ferric trichloride ( $\text{FeCl}_3$ ) as the metal precursor and polyaniline (PANI) as the nitrogen precursor, and studied the oxygen reduction performance. The results showed that Fe-PANI/PGO was able to achieve improved onset potential of  $-0.057\text{V}$  and half-wave potential of  $-0.122\text{V}$  as well as limited current of  $-5.145\text{mA}/\text{cm}^2$ . At the same time, it was clarified that the excellent oxygen reduction performance of Fe-PANI/PGO was mainly attributed to the increase of defects in carbon structural, which was beneficial to increase the content of pyridinic nitrogen and graphitic nitrogen in the catalysts.

**Key words** P-phenylenediamine, functionalized graphene, polyaniline, oxygen reduction reaction

燃料电池因其较高的能量转化效率、环境友好等特点成为能源领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>,但受制于燃料电池阴极反应过电位较大,电流较小和高昂催化剂成本等因素,燃料电池的商业化生产一直难以实现<sup>[3]</sup>。性能较佳且使用较广的氧还原催化剂主要有铂(Pt)类金属,但是有诸多不足,限制了其商业化的应用,如 Pt 储量有限、价格昂贵、稳定性能较差以及易被毒化<sup>[4-6]</sup>。因此,研究具有高催化活性、稳定性以及抗甲醇毒化性能的非贵金属催化剂(NPMCs)对燃料电池商业化的发展起到决定性作用<sup>[7]</sup>。

NPMCs 主要分为以下两类:金属氧化物(MO)和金属、氮共掺杂碳材料(M-N-C)<sup>[8-9]</sup>。相比其他 NPMCs,由含氮前驱体、金属盐和碳载体直接热解生成的 M-N-C 复合材料拥有许多优势,如低成本、易改性、高比表面积、优异的机械和电导性能以及卓越的电化学稳定性<sup>[10-11]</sup>。近年来,对 M-N-C 复合催化剂已有很多研究成果,2011 年, Wu 等<sup>[12]</sup>使用碳黑(CB)为碳载体,三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )为金属源,聚苯胺(PANI)为氮前驱体,高温热解制备的 M-N-C 催化剂在酸性和碱性条件下都有较高的氧还原性能和

**基金项目:** 研究生创新基地(实验室)开放基金(KFJJ20160611);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政发[2010]118号);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(KYLX15-0305)

**作者简介:** 樊荣(1993-),男,硕士,研究方向为燃料电池阴极催化剂。

**联系人:** 薛建军(1958-),男,博士,教授,研究方向为电化学。

优异的稳定性。2015 年, Li 课题组<sup>[13]</sup>以硝酸钴( $\text{CoNO}_3$ )为金属源, 聚苯胺(PANI)为氮前驱体, 直接热解制备了氮掺杂碳载钴/八硫化九钴( $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8\text{-N-C}$ )催化剂。2017 年, Gupata 课题组<sup>[14]</sup>研究了不同氮前驱体组合对催化剂形貌及性能的影响。在已报道的 M-N-C 材料中, 以 CB、碳纳米管(CNT)和石墨烯(GR)为碳载体的体系存在碳载体分散不均匀以及团聚堆叠问题<sup>[15]</sup>。因此, 为了提高体系均匀分散程度, 充分暴露催化活性位点, 研制价格低廉、分散均匀的前驱体体系对制备高催化活性的 M-N-C 催化剂至关重要。

本研究以  $\text{FeCl}_3$  为金属源, 以原位聚合生成的 PANI 为氮源, 以对苯二胺(PPD)改性的氧化石墨烯(GO)为碳载体, 制备了铁-聚苯胺/功能化石墨烯( $\text{Fe-PANI/PGO}$ )催化剂。在前驱体体系里, 因 PGO 中氨基的存在, 使其在水溶液体系中更加均一稳定, 同时也可在一定程度上增加了碳载体中的含氮量。再经过热解, 得到含氮量较高, 且表面形貌均一的材料。对其进行电化学性能测试, 证明其在碱性条件下对氧气( $\text{O}_2$ )具有良好的电催化、抗毒以及稳定性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

鳞片石墨(C), 分析纯, 青岛金日来石墨有限公司; 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、盐酸(HCl)、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )、氢氧化钾(KOH)、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 均为分析纯, 南京试剂有限公司; 铂碳催化剂( $\text{Pt/C}$ ), 上海河森电气有限公司; PPD、亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )、苯胺( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ )、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、 $\text{FeCl}_3$ , 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 全氟磺酸溶液, 美国杜邦公司。

超声波仪(VGT-1990QT 型), 深圳市固特宏业机械设备有限公司; 电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 210 型), VG scientific 公司; 扫描电子显微镜(SEM, HITACHI SU-4800 型), 日本 HITACHI 公司; X 射线衍射仪(XRD, Empyrean 型), 荷兰 PANalytical 公司; 显微激光拉曼光谱仪(Raman, Renishaw inVia 型), 英国 Renishaw 公司; 电化学工作站(CHI760D 型), 上海辰华公司。

### 1.2 Fe-PANI/PGO 催化剂的制备

PGO 制备: 将 1.0g 采用热膨胀法<sup>[16]</sup>制备的

GO 分散在 1L 超纯水中, 采用超声波仪(VGT-1990QT 型, 深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声震荡 30min, 在剧烈搅拌条件下往 GO 分散液中先后加入 16mmol PPD 和 16mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 用一定量的超纯水溶解 16mmol  $\text{NaNO}_2$ , 再将  $\text{NaNO}_2$  溶液缓慢加入反应体系中, 60℃保温 4h。产物经过离心、水洗后冷冻干燥得到 PGO<sup>[17]</sup>。

Fe-PANI/PGO 制备: 首先称取 0.2g PGO 分散在 200mL 0.5mol/L HCl 溶液中, 加入一定量的  $\text{FeCl}_3$  充分搅拌使其溶解; 在冰水浴条件下加入 1mL  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , 混合均匀后, 缓慢滴入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液, 采用电动搅拌器(RW 20 型, 德国 IKA 公司)持续搅拌 24h, 使之充分聚合, 旋转蒸发固液混合物得到催化剂前驱体。将上述固体在惰性气氛保护下 900℃热处理 1h 后, 随后将得到的产物在 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 80℃浸泡 8h, 抽滤, 去离子水多次冲洗、干燥后, 再对产物进行二次热处理 3h, 研磨得到最终的 Fe-PANI/PGO 催化剂。

### 1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI SU-4800 型, 日本 HITACHI 公司)对样品的形貌进行观察。采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean 型, 荷兰 PANalytical 公司)对样品进行测试。采用显微激光拉曼光谱仪(Raman, Renishaw inVia 型, 英国 Renishaw 公司)对样品进行测试。采用旋转圆盘电极(RDE)和电化学工作站(CHI760D 型, 上海辰华公司)对样品进行电化学性能测试, 采用传统三电极体系, 在 0.1mol/L KOH 电解液中, 以样品电极为研究电极, 铂(Pt)为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 进行循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)电化学测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

Fe-PANI/PGO 催化剂的 SEM 图见图 1。从图可以看出, Fe-PANI/PGO 的片层状结构分布均匀, 片层直接相互交联形成丰富的孔洞结构并均匀

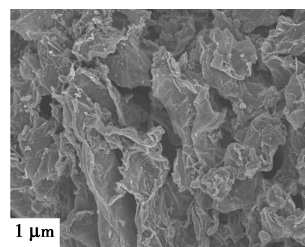


图 1 Fe-PANI/PGO 催化剂的 SEM 图

分散在催化剂中。由此可知,以 PGO 为碳载能够使得催化剂前驱体分布更加均匀,有利于催化活性位点的暴露,同时形成的多孔结构也会促进对  $O_2$  的吸附脱附过程,从而提高催化剂的催化活性。

## 2.2 XRD 分析

不同催化剂的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,碳化铁( $Fe_3C$ )在  $29.5^\circ$  (111)、 $35.2^\circ$  (200) 和  $42.9^\circ$  (211) 处出现的特征峰分别与标准卡片(JCPDS: 035—0772)一致;此外,所有催化剂在  $26.1^\circ$  附近都有一明显宽化峰,归结为 GR 的(002)晶面,出现的宽化峰是由 N、O 等杂原子掺杂进碳结构中引起碳结构的缺陷和无序而导致的。

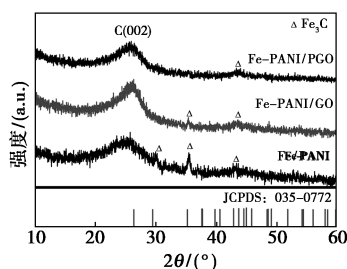


图2 不同催化剂的 XRD 谱图

## 2.3 拉曼分析

不同催化剂的拉曼谱图见图 3。从图可以看出,有两个明显的缺陷峰(D 峰,  $1350\text{cm}^{-1}$ ) 和石墨峰(G 峰,  $1590\text{cm}^{-1}$ ),说明经高温热解步骤后所形成的石墨化碳有明显的缺陷和无序性,且材料石墨化程度常用 D 峰和 G 峰的强度比值( $I_D/I_G$ )来表示<sup>[18]</sup>;相比 Fe-PANI 催化剂,Fe-PANI/GO 和 Fe-PANI/PGO 催化剂的  $I_D/I_G$  比值都明显增大,说明随着碳载体加入导致碳结构的缺陷和无序性增加;此外在  $2700\text{cm}^{-1}$  也存在一个相对平缓的峰,被称为  $G'$  峰, G 峰与  $G'$  峰( $I_G/I_{G'}$ ) 的比值常用来说明片层的层数或是片层堆叠的厚度<sup>[19-20]</sup>,从图中可知  $I_G/I_{G'}$  比值从大到小依次为 Fe-PANI/GO、Fe-PANI 和 Fe-PANI/PGO,即 Fe-PANI/PGO 催化剂拥有最厚的碳结构。

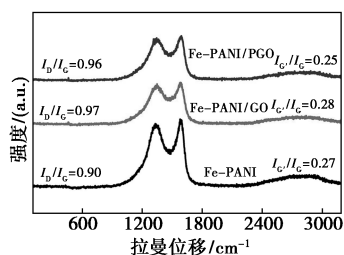


图3 不同催化剂的拉曼谱图

## 2.4 XPS 分析

Fe-PANI/PGO 催化剂的 XPS 谱图见图 4。从图可以看出,Fe-PANI/PGO 催化剂中主要由 C、N、O、Fe 四种元素组成,其含量分别为 92.97%、2.99%、3.77% 和 0.27%,在经过高温热处理后这四种元素依旧能够稳定存在,说明 Fe 和 N 都已成功掺杂进催化剂中;从图中的插图可知,催化剂中 N 主要以氧化型氮、石墨型氮、吡咯型氮和吡啶型氮形式存在,且所有 N 类型中石墨型氮和吡啶型氮所占比例最大,这是由于催化剂中所含大量的缺陷和无序结构有利于促进吡啶型氮的生成,吡啶型氮对提高氧还原性能至关重要<sup>[21]</sup>,同时石墨型氮也可通过调节 C 周围电子的分布,从而促进  $O_2$  的吸附和脱附,因此对氧还原性能的提高也做出了一定的贡献<sup>[22-23]</sup>。

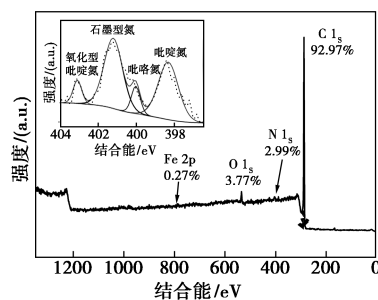


图4 Fe-PANI/PGO 催化剂的 XPS 谱图

## 2.5 电化学性能分析

### 2.5.1 CV 分析

在氮气( $N_2$ )和  $O_2$  饱和条件下,Fe-PANI/PGO 催化剂的 CV 曲线见图 5。从图可以看出,在  $N_2$  饱和条件下 Fe-PANI/PGO 催化剂的 CV 曲线中无任何的氧化还原峰,说明在测试窗口范围内无氧化还原反应发生,但是在  $O_2$  饱和条件下 Fe-PANI/PGO 催化剂的 CV 曲线在  $-0.2\text{V}$  处存在明显的还原峰,结合两条曲线可知在  $-0.2\text{V}$  出现的峰为  $O_2$  的还原峰,说明 Fe-PANI/PGO 具有一定的氧还原性能。

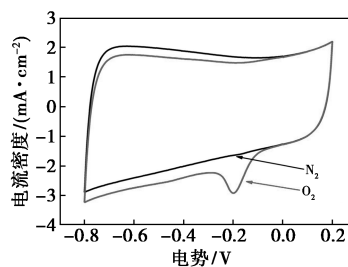


图5 PANI/PGO 催化剂的 CV 曲线图

### 2.5.2 LSV 分析

不同催化剂的 LSV 曲线见图 6,不同催化剂电催化性能参数见表 1。结合图 6 和表 1 可知,Fe-

PANI/PGO 催化剂拥有更高的起始电位、半波电位和极限电流密度,分别达到 $-0.057\text{V}$ 、 $-0.122\text{V}$ 和 $-5.145\text{mA}/\text{cm}^2$ ,相比 Fe-PANI/GO 催化剂和 Fe-PANI 催化剂,起始电位分别提高了  $7\text{mV}$  和  $19\text{mV}$ ,半波电位分别提高了  $15\text{mV}$  和  $30\text{mV}$ ,极限电流密度分别提高了  $39.9\%$  和  $5.22\%$ 。

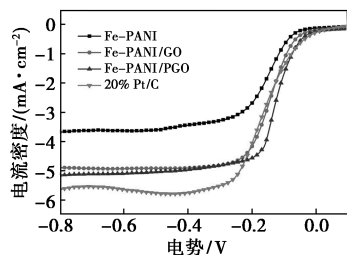


图 6 PANI/PGO 催化剂的 LSV 曲线图

表 1 不同催化剂电催化性能参数

| 样品          | 起始电位/<br>V | 半波电位/<br>V | 极限电流密度/<br>( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) |
|-------------|------------|------------|-----------------------------------------------|
| Fe-PANI     | $-0.076$   | $-0.152$   | $-3.678$                                      |
| Fe-PANI/GO  | $-0.069$   | $-0.137$   | $-4.890$                                      |
| Fe-PANI/PGO | $-0.057$   | $-0.122$   | $-5.145$                                      |
| 20% Pt/C    | $-0.055$   | $-0.156$   | $-5.648$                                      |

### 3 结论

以 PGO 为碳载体,  $\text{FeCl}_3$  为金属源, PANI 为氮源制得的 Fe-PANI/PGO 催化剂,其催化  $\text{O}_2$  还原的起始电位和半波电位分别可达  $-0.057\text{V}$  和  $-0.122\text{V}$ ,极限电流密度为  $-5.145\text{mA}/\text{cm}^2$ ,且拥有较高的电子转移效率。PGO 碳载体的加入不仅会影响前驱体体系分散的均匀程度,更会影响制得的 Fe-PANI/PGO 催化剂中 N 元素的存在类型,这对提升催化剂氧还原催化性能至关重要。

### 参考文献

[1] Xia B, Yan Y, Wang X, et al. Recent progress on graphene-based hybrid electrocatalysts[J]. Materials Horizons, 2014 (1): 379-399.

[2] Chen Z, Higgins D, Yu A, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2011(9): 3167-3192.

[3] Shao M, Chang Q, Dodelet J P, et al. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(6): 3594-3657.

[4] Jaouen F, Proietti E, Lefèvre M, et al. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen reduction reaction in poly-

mer electrolyte fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 4(1): 114-130.

[5] Guo S, Zhang S, Su D, et al. Seed-mediated synthesis of core/shell FePtM/FePt (M=Pd, Au) nanowires and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(37): 13879-13884.

[6] Guo S, Li D, Zhu H, et al. FePt and CoPt nanowires as efficient catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie, 2013, 52(12): 3465-3468.

[7] Banham D, Ye S, Pei K, et al. A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285(1): 334-348.

[8] Zhao Y, Watanabe K, Hashimoto K, et al. Self-supporting oxygen reduction electrocatalysts made from a nitrogen-rich network polymer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(48): 19528-19531.

[9] Wang H, Xie M, Thia L, et al. Strategies on the design of nitrogen-doped graphene[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(1): 119-125.

[10] Zhu Y, Zhang B, Liu X, et al. Unravelling the structure of electrocatalytically active Fe-N complexes in carbon for the oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(40): 10673-10677.

[11] Chang S T, Wang C H, Du H Y, et al. Vitalizing fuel cells with vitamins: pyrolyzed vitamin B12 as a non-precious catalyst for enhanced oxygen reduction reaction of polymer electrolyte fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 5(1): 5305-5314.

[12] 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): 443-457.

[13] Li R, Dai Y, Chen B, et al. Nitrogen-doped Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/partly-graphitized carbon as durable catalysts for oxygen reduction in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 307(1): 1-10.

[14] Gupata S, Zhao S, Ogoke O, et al. Engineering favorable morphology and structure of Fe-N-C oxygen reduction catalysts via tuning nitrogen/carbon precursors[J]. Chemsuschem, 2017, 10(4): 774-785.

[15] Liang H W, Wei W, Wu Z S, et al. Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 135(43): 16002-16005.

[16] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.

[17] Chen Y, Zhang X, Yu P, et al. Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers[J]. Chemical Communications, 2009, 30(30): 4527-4529.