

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2017.06.013

PbO₂/NRGO 复合材料的氧还原催化性能研究

余培锴¹, 李月婵²

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361024)

摘要: 以二氧化铅(PbO₂)和还原氧化石墨烯(RGO)为原料,采用水热法制备掺氮还原氧化石墨烯(NRGO)负载 PbO₂ 纳米复合材料 PbO₂/NRGO,并采用线性扫描伏安法(LSV)检测其氧还原(ORR)电催化性能。研究表明,该纳米复合物在碱性条件下具有较好的催化活性($E_{1/2} = 0.68\text{ V}$); 12 000 s后,在碱性介质中相关电流比仍有 62.35%(商业 Pt/C 催化剂的相关电流比值为 49.91%),其稳定性和甲醇抗毒性均优于商业 Pt/C 催化剂。扫描电镜和拉曼的样品表征结果显示,其反应机理是 PbO₂ 颗粒作为助催化剂,增大了 NRGO 的比表面积,使活性位点增加,进而增加了其催化活性。

关键词: 复合材料; 二氧化铅; 掺氮还原氧化石墨烯; 纳米催化剂; 氧还原反应

中图分类号: N33

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2017)06-0568-09

PbO₂/NRGO composites as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction

Yu Peikai¹, Li Yuechan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

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

Abstract: The nanocomposites of PbO₂ nanoparticles and N-doped reduced graphene oxide(PbO₂/NRGO)were synthesized by the hydrothermal method. PbO₂ and N-doped reduced graphene oxide were used as the starting materials. The electrocatalytic performance of the nanocomposite in ORR was tested by linear sweep voltammetry (LSV).Results show that that PbO₂/NRGO-0.9 exhibit remarkable catalytic activity in the alkaline solution ($E_{1/2} = 0.68\text{ V}$). The relative current ratio in alkaline medium was still 62.35% after 12 000 seconds while that of the commercial Pt/C was 49.91% after 12 000 seconds. Such results indicate that the stability and methanol tolerance of this sample are better than those of commercial Pt/C. The scanning electron microscope and Raman sample characterization reveal the mechanism, i.e., when PbO₂ granules are used as the catalyst, the specific surface area of NRGO is increased and the active sites are increased, thus facilitating the catalytic activity.

Keywords: composite; lead oxide (PbO₂); nitrogen-doped reduced graphene oxide (NRGO); nanocatalyst; oxygen reduction reaction (ORR)

甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、能量转换率高、环境友好等优点,被认为是未来便携电子产品的主要代替能源之一^[1]。目前,DMFC 阴

极催化剂以 Pt 或者 Pt 基合金催化剂为主。但是 Pt 价格昂贵,在地球上储量有限,且易毒化,耐久性差,这严重制约了 DMFC 的商业化发展^[2-3]。

收稿日期: 2017-09-30

基金项目: 福建自然科学基金项目(2012J05101); 华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目(1511302066)

通讯作者: 李月婵(1983-),女,福建厦门人,副教授,博士,研究方向:假合金。

非贵金属氧还原催化剂的研究是解决 DMFC 供能效率问题的关键因素,主要集中在氮^[4]、硫^[5]、磷^[6]等非金属元素掺杂的碳材料负载过渡金属或复合金属氧化物^[7-8]等方向。氮掺杂还原氧化石墨烯(NRGO)负载金属氧化物对于氧还原反应(ORR)具有高活性和高选择性,并对甲醇氧化呈惰性,成为近年来一个研究热点。二氧化铅(PbO_2)晶体内部有空穴,电子在空穴之间跳跃,具有良好的导电性,常用于制备电池的电极^[9-10]。同时,Pb基催化剂在碱性介质中化学性质较稳定,具有优于Pt基催化剂的催化性能,有利于提高其对包括甲醇在内的有机小分子氧化的电催化活性, PbO_2 价格低廉,易于合成。Buzzo等人^[11]将铅的氧化物(PbO_x)作为助催化剂,固载于商业Pt/C上,用于乙酸催化氧化,其催化活性高于商业Pt/C催化剂。但尚未有将 PbO_2 或者 PbO_x 用于ORR催化剂的制备。本文选用掺氮还原氧化石墨烯为载体,以 PbO_2 颗粒作为一种助催化剂,采用水热法合成掺氮还原氧化石墨烯负载 PbO_2 复合物(PbO_2/NRGO),以考察 PbO_2/NRGO 在碱性条件下的ORR电催化活性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:CHI 760E 电化学工作站;Panalytical X'pert PRO X射线衍射仪;Vario EL III元素分析仪;DXR2 Micro 显微拉曼光谱仪;PHI Quantum-2000 XPS 电子能谱仪;Milli-Q 超纯水。

试剂:多孔石墨、高锰酸钾、硝酸钠、硼氢化钠、氨水、氢氧化钠、双氧水、硝酸铅、次氯酸钠、实验试剂均为分析纯。

1.2 还原氧化石墨烯(RGO)的制备

采用改性的Hummers法^[12]制备氧化石墨烯(GO),并配制成 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的GO溶液。取1 800 mL的GO溶液于烧杯中,在室温下超声1 h后,加入配制好的50 mL的 $8\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液并搅拌30 min。称取13.5 g NaBH_4 粉末缓慢加入烧杯中,在80℃下持续搅拌加热2 h。最后用乙醇和去离子水对最终产物进行多次洗涤后干燥,得到RGO,储存备用。

1.3 掺氮还原氧化石墨烯(NRGO)的合成

取800 mg RGO溶解于120 mL乙醇中,在室温下超声1 h后,依次加入20 mL氨水和20 mL

超纯水。然后将混合液在80℃水浴的条件下持续搅拌2 h后,转移至150 mL反应釜内衬中,于160℃下水热6 h。用乙醇和去离子水对最终产物进行多次洗涤后,于60℃下真空干燥,得到氮掺杂氧化还原石墨烯(NRGO)。

1.4 PbO_2/NRGO 和 PbO_2/RGO 的合成

利用Cao等人^[13]的方法合成 PbO_2 ,再配制成 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PbO_2 悬浊液备用。取800 mg RGO溶解于150 mL乙醇中,在室温下超声1 h后,依次加入0.9 mL PbO_2 悬浊液、20 mL氨水和20 mL超纯水。将混合液在持续搅拌的条件下80℃水浴2 h,转移至150 mL反应釜内衬中,160℃下水热6 h。用乙醇和去离子水对最终产物进行多次洗涤后,60℃下真空干燥。根据所加入的 PbO_2 悬浊液体积的不同(0.8、0.9、1.0 mL),将所制样品分别命名为 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.8$ 、 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 和 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-1.0$ 。

RGO负载 PbO_2 纳米复合材料(PbO_2/RGO)的制备方式与 PbO_2/NRGO 相似,制备过程中将20 mL氨水替换成20 mL的 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液。

1.5 氧还原测试工作电极制备

电化学实验采用传统的对电极、参比电极、工作电极三电极体系测试,其中,对电极采用铂丝电极,参比电极使用饱和甘汞电极,工作电极使用旋转圆盘电极(RDE)。将催化剂滴至玻碳电极表面,待干燥后,进行测试。

利用分析天平准确称取5 mg催化剂粉末,置于2 mL样品瓶中,再依次加入750 μL 超纯水,250 μL 异丙醇。超声分散后,用微量注射器取10 μL 滴在玻碳电极上,室温阴干。最后滴加5 μL 、0.5%NaOH溶液于电极上,室温阴干。

1.6 氧还原电催化性能测试

材料的氧还原催化活性主要用线性扫描伏安法(LSV)、旋转环盘电极测试(RRDE)表征的三电极体系,电解液为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH,测试温度为室温。在线性扫描伏安测试前,向电解液中通高纯氧气30 min,使电解液中的氧气达到饱和状态,以转速 $1\text{ 600 r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、扫描速率 $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电化学窗口 $-0.8 \sim 0.2\text{ V}$ (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{饱和KCl}$)直接进行扫描。RRDE测试时,转速设定为 $1\text{ 600 r} \cdot \text{min}^{-1}$,扫描速率为 $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,范围同LSV测试。扫至稳定,得到圆盘电极的电流曲线

I_{disk} 和 Pt 环上的电流曲线 I_{ring} 。根据公式(1)和(2)计算出催化剂氧还原过程中的 H_2O_2 产率(η)和平均转移电子数 n 。

$$\eta = \frac{200 \frac{I_{\text{ring}}}{N}}{\frac{I_{\text{ring}}}{N} + I_{\text{disk}}} \tag{1}$$

$$n = \frac{4 I_{\text{disk}}}{\frac{I_{\text{ring}}}{N} + I_{\text{disk}}} \tag{2}$$

其中, N 代表 Pt 环电极的收集效率,该值为 37%。通过式(2),即可算出一分子的氧气发生还原所转移的电子数。若 $n=4$,则为完全 4 电子转移过程;若 $n=2$,则为 2 电子过程;若 n 在 2~4 之间,则同时存在二者, n 越接近于 4 即催化剂对 ORR 的 4 电子过程的选择性越大。

ORR 反应过程中所涉及的电子转移动力学可用 Koutecky-Levich 公式(K-L 公式)进行分析。K-L 公式如下:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \omega^{\frac{1}{2}}} \tag{3}$$

其中, i 为表观电流密度; i_k 为动力学电流密度; i_L 为极限电流密度。 B 的计算公式^[14]如下

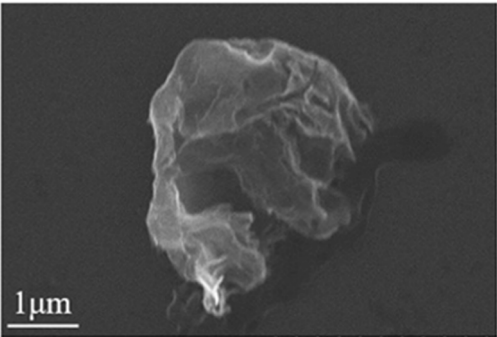
$$B = 0.2nF C_{\text{O}_2} (D_{\text{O}_2})^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \tag{4}$$

其中, n 代表单个氧原子的电子转移数; $F = 96\,485\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{O}_2} = 1.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (D_{O_2} 为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中氧分子的扩散系数); $\nu = 0.01\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (ν 为动力学粘性系数); $C_{\text{O}_2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中氧气浓度)。

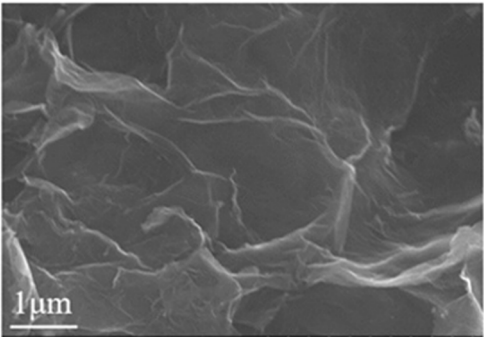
2 结果与讨论

2.1 形貌分析

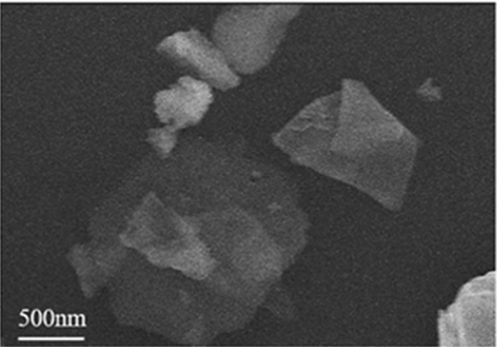
图 1 为 RGO 和 NRGO 的扫描电镜图。从图 1(a) 可见,石墨烯纳米片为互相交联的层状结构^[15]。从图 1(b) 可见,氮掺杂对 RGO 的结构没有太大影响,石墨烯纳米片依然保持交联的单片层结构。从图 1(c)、(d) 进行对比,观察 $\text{PbO}_2/\text{RGO}-0.9$ 和 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 的微观形貌。 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 呈现颗粒状分布的形貌特点。



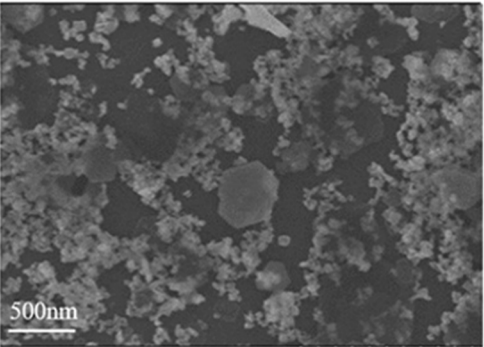
(a) RGO 的 SEM 图



(b) NRGO 的 SEM 图



(c) $\text{PbO}_2/\text{RGO}-0.9$ 的 SEM 图



(d) $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 的 SEM 图

图 1 样品的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of catalyst samples

2.2 X 射线粉末衍射分析

从图 2 可以发现,GO 的 XRD 谱图在 $2\theta = 11.0^\circ$ 出现一个尖峰,氧化过程中此峰向低衍射角度方向移动。根据布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知,片层间距加大,说明含氧官能团插入石墨烯片层是发生在氧化过程中。RGO 和 NRGO 样品的 XRD 谱图均在 $2\theta = 24.4^\circ$ 为中心处有一个宽峰,该

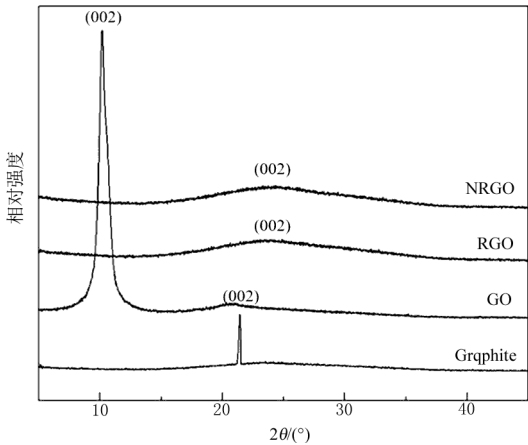


图 2 GO、RGO 和 NRGO 的 X 射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of GO, RGO and NRGO

峰归属于石墨烯(002)晶面。

2.3 元素分析

如表 1 所示, NRGO 所测得的碳氮比为 26.5%,RGO 为 1 558%,证明成功合成 NRGO 样品。PbO₂/NRGO-0.9 的 N 元素含量为 88.83%,而 PbO₂/RGO-0.9 的 N 元素含量约为 0,说明在化学反应过程中,PbO₂ 颗粒掺入过程对石墨烯掺杂氮元素的过程并没有造成太大的影响。可见,本文制备 PbO₂/NRGO-0.9 催化剂的方法是可行的。

2.4 拉曼光谱分析

在 NRGO 和 3 种 PbO₂/NRGO 纳米复合物的拉曼光谱(见图 3)中,D 峰位于 $1\,360\text{ cm}^{-1}$,G 峰位于 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 。sp²键的伸缩振动导致了 G 峰的产生,而 D 峰则由碳骨架中的 sp³ 缺陷造成。 I_D/I_G 表示材料中缺陷的量。PbO₂/NRGO-0.9 的 $I_D/I_G = 1.47$,PbO₂/NRGO-0.8 的 $I_D/I_G = 1.22$,比 NRGO 对应的 I_D/I_G 要高。推测 PbO₂/NRGO 催化剂的催化机理是 PbO₂ 纳米颗粒负载于 NRGO 层上,造成缺陷,增加了反应活性位点,从而提高了催化活性。

表 1 GO、RGO、NRGO、PbO₂/RGO-0.9 和 PbO₂/NRGO-0.9 的元素含量
Tab 1 EA results of GO,RGO,NRGO,PbO₂/RGO-0.9 and PbO₂/NRGO-0.9

元素	GO	RGO	NRGO	PbO ₂ /RGO-0.9	PbO ₂ /NRGO-0.9
N	0.048	0.048	3.020	0.000	0.888
C	40.09	75.14	80.02	14.54	28.36
H	2.173	1.541	1.682	0.590	0.709
C/N	827.7	1 558	26.50	—	31.93

2.5 电化学性能测试

2.5.1 ORR 电催化性能测试

通过 RDE 对 NRGO、PbO₂、PbO₂/NRGO-0.8、PbO₂/NRGO-0.9、PbO₂/NRGO-1.0 和商业 Pt/C 的电催化性能进行测试,测试结果如图 4。如图 4(a) 所示,PbO₂/NRGO-0.9 的半坡电位为 0.68 V,而 PbO₂/NRGO-0.8 和 PbO₂/NRGO-1.0 的半坡电位分别为 0.66 V 和 0.63 V,说明 PbO₂/NRGO-0.9 的催化活性高于 PbO₂/NRGO-0.8 和 PbO₂/NRGO-1.0。PbO₂/NRGO-0.9 的极限电流密度为 $2.69\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,明显高于 PbO₂(极限电流

密度为 $1.88\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和 NRGO(极限电流密度为 $1.87\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。相比之下,PbO₂/NRGO-0.9 纳米复合材料有显著良好的催化活性。说明在特定条件下,PbO₂ 与 NRGO 之间具有协同作用,将 PbO₂ 纳米颗粒负载于 NRGO 表面有利于提高催化活性。

为了研究 ORR 反应过程中的反应动力学过程,图 4(b) 显示了 PbO₂/NRGO-0.9 催化剂在几种不同转数下的 ORR 极化曲线。如图 4(c) 所示,在 ORR 反应进程中,PbO₂/NRGO-0.9 催化剂在几种不同转数和不同的电压下,都符合 K-L 公

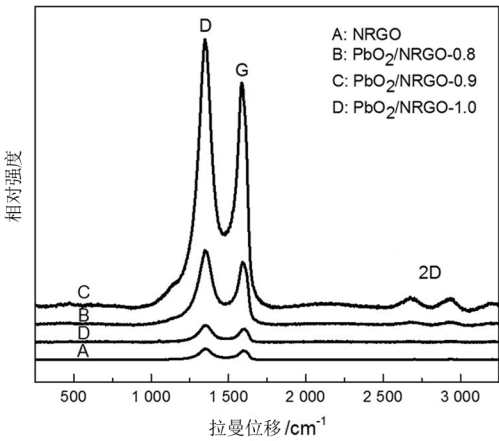


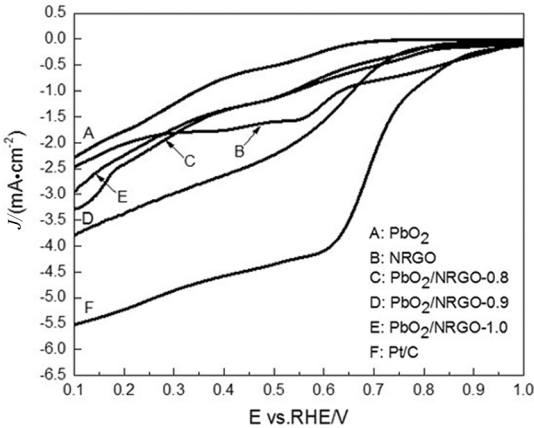
图 3 NRGO、PbO₂/NRGO-0.8、PbO₂/NRGO-0.9 和 PbO₂/NRGO-1.0 的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of NRGO, PbO₂/NRGO-0.8, PbO₂/NRGO-0.9 and PbO₂/NRGO-1.0

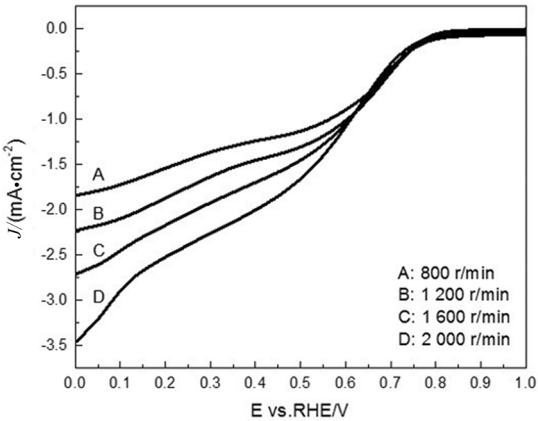
式。根据公式(2)推算出所有样品的转移电子数,如图 4(d)所现,所有催化剂样品中 PbO₂/NRGO-0.9 催化剂在 ORR 进程中最接近 4 电子转移过程。相反, NRGO 的转移电子数大约为 3.75,说明当用 NRGO 作为催化剂来催化 ORR 进程,反应过程是 4 电子路径和 2 电子路径的结合。

2.5.2 电化学稳定性测试

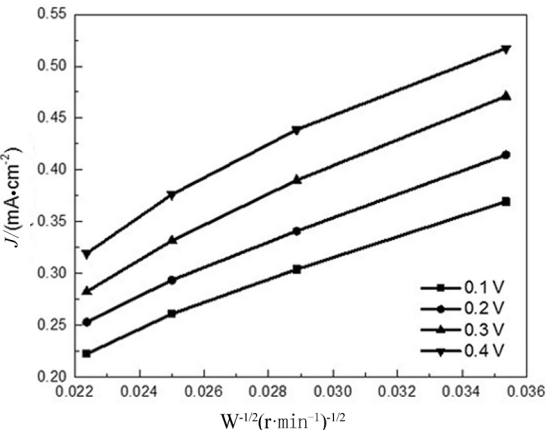
在实际应用过程中,催化剂的稳定性和抗毒性也是研究的重点。将 PbO₂/NRGO-0.9 和商业 Pt/C 两种催化剂在 0.1 mol · L⁻¹ KOH 溶液中进行稳定性测试,通过图 5(a)可看出,12 000 s 后, PbO₂/NRGO-0.9 的相关电流比值为 62.35%,商业 Pt/C 的相关电流比值为 49.91%,说明在碱性条件下, PbO₂/NRGO-0.9 的电化学稳定性比商业 Pt/C 催化剂的稳定性好。图 5(b)中,将



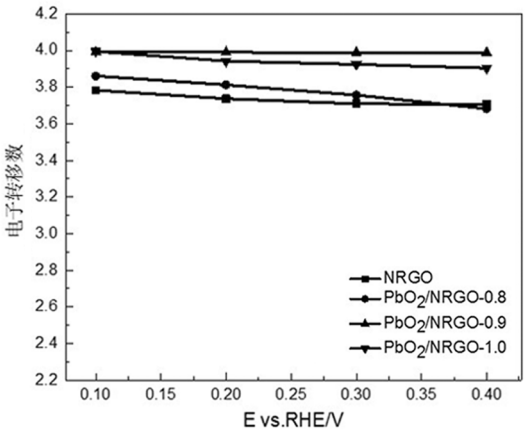
(a)不同的催化剂在氧饱和的0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中的ORR极化曲线



(b)PbO₂/NRGO-0.9催化剂在不同转速下的ORR曲线



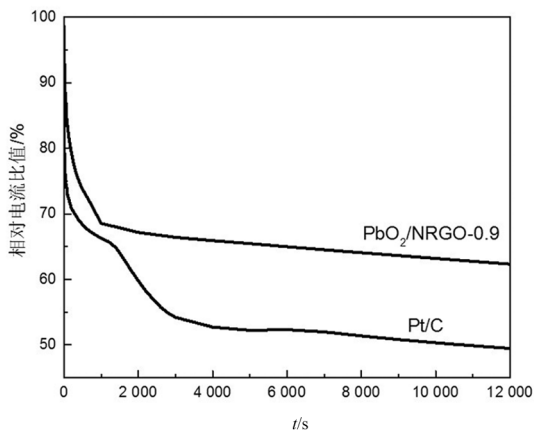
(c)PbO₂/NRGO-0.9催化剂在不同转速和不同电压下的K-L关系图



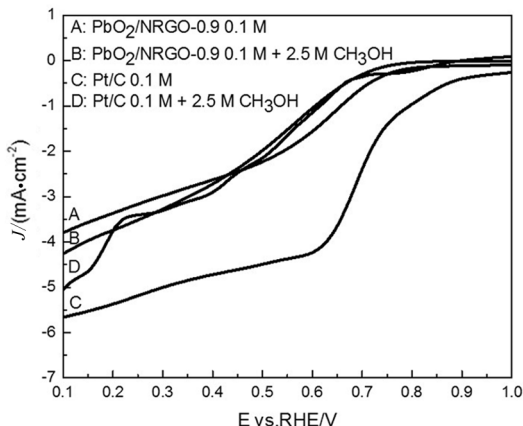
(d)四种催化剂修饰工作电极的电子转移数

图 4 不同催化剂的电化学性能测试

Fig.4 Electrochemical measurement results of the catalysts



(a) PbO_2/NRGO -0.9 和商业 Pt/C 催化剂在氧饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中 -0.7 V 下的时间电流反应结果



(b) PbO_2/NRGO -0.9 和商业 Pt/C 催化剂分别在加入或者未加入 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 的氧饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中的 ORR 曲线

图 5 不同催化剂稳定性测试

Fig.5 Test results of stability and methanol tolerance of the catalysts

PbO_2/NRGO -0.9 和商业 Pt/C 催化剂分别在含有 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 和未加入 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 O_2 饱和的 KOH 溶液中进行电化学 LSV 测试,可看出, PbO_2/NRGO -0.9 催化剂在两种不同情况下曲线没有太大变化。然而,商业 Pt/C 催化剂在含有 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 O_2 饱和的 KOH 溶液,催化活性下降明显。说明 PbO_2/NRGO -0.9 催化剂的稳定性和甲醇抗毒性都优于商业 Pt/C 催化剂。

2.5.3 过氧化氢产率和转移电子数比较

实验过程中,用 RRDE 进行 ORR 性能测试并利用公式(1)计算 H_2O_2 的产率。从图 6(c)、(d) 中可知, PbO_2/NRGO -0.9 催化剂的 ORR 反应过程中 H_2O_2 的生成率小于 7.5%。利用公式(2)计算出 PbO_2/NRGO -0.9 催化剂进程中电子转移数为 3.91。图 6 为商业 Pt/C 催化剂的 RRDE 测量结果。其电子转移数大约为 3.95,ORR 反应过程中, H_2O_2 的生成率小于 7.3%。

研究人员发现,纳米复合材料有较好的 ORR 电催化活性归因于氮掺杂^[16-19]和适当投料比的 PbO_2 颗粒,氮掺杂可以提高电子传输性能和石墨烯的电流密度,降低氧分子之间的 $\text{O}-\text{O}$ 结合能。所以,氮掺杂在 ORR 方面占据重要的地位^[19]。

从图 4(a) 可以分析出, NRGO 相比 PbO_2 颗粒有更明显的催化活性,说明 PbO_2/NRGO -0.9 催

剂的主要活性位点在 NRGO 层状结构上。另外,控制 PbO_2 纳米颗粒的投料量也是非常重要的影响因素,一定数量的 PbO_2 纳米颗粒负载于 NRGO 表面有利于防止层状结构团聚,催化剂样品有更多的活性位点暴露出来,从而提高了 ORR 催化活性。然而,在 PbO_2 纳米颗粒不足的情况下,不能有效地减少 NRGO 层状结构团聚,不利于暴露出更多的活性位点。而过量的 PbO_2 纳米颗粒会降低催化剂单位面积上的活性位点,也不利于 ORR 反应进程。

2.6 X 射线光电子能谱分析

利用 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 进行样品分析,如图 6 所示。根据 XPS 峰信号可以分析出 Pb 和 N 负载于石墨烯层上及其各原子之间的成键方式。 PbO_2/NRGO -0.9 样品的 XPS 谱图上有 $\text{C } 1s$ 、 $\text{O } 1s$ 、 $\text{N } 1s$ 和 $\text{Pb } 4f$ 的信号。

图 8(a) 为 $\text{C } 1s$ 的 XPS 扫描图谱,从中可以看出 $\text{C } 1s$ 由 284.8、285.7 和 285.8 eV 的 3 个峰组成。284.8 eV 位置的主峰为 sp^2 杂化碳碳键的信号。285.7 eV 和 285.8 eV 位置的峰分别代表 $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键^[7,16]。图 8(b) 所示,在 $\text{N } 1s$ 谱图中,分别在 398.1 eV 和 399.3 eV 位置有两个峰,分别对应的是吡啶氮和吡咯氮。说明嵌入碳材料中的氮元素存在两种不同的形态。同时,吡啶氮的峰信号也证明了 $\text{Pb}-\text{N}-\text{C}$ 化学键的存在。如

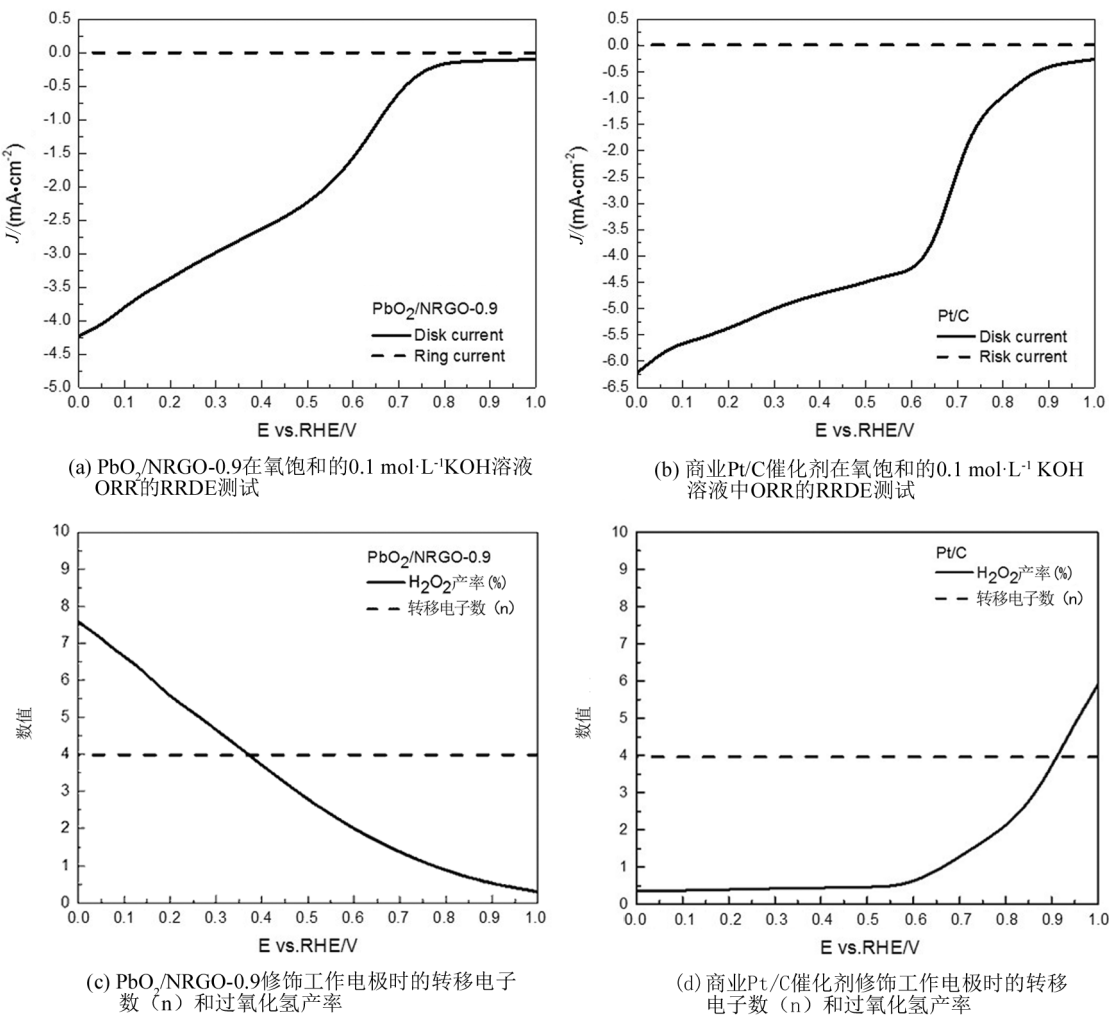


图 6 不同的催化剂 RRDE 测试
Fig.6 RRDE test results of the catalysts

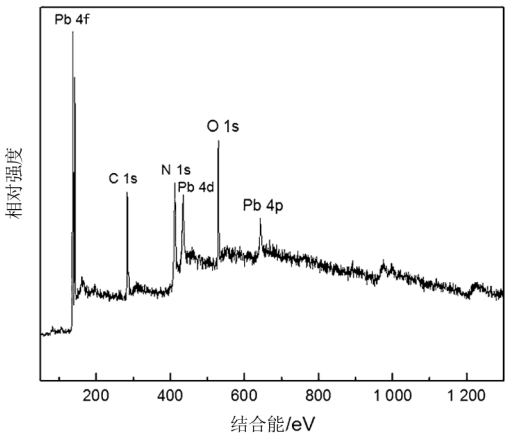


图 7 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 的 XPS 谱图
Fig.7 XPS spectrum of sample $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$

图 8(c)所示,通过分析 $\text{O } 1\text{ s}$ 高分辨谱图来确认 O 原子的化学形态。 529.5 eV 位置的强峰是由于 PbO_2 中的 $\text{Pb}-\text{O}$ 化学键的信号。图 4(d)是 $\text{Pb } 4\text{f}$ 的 XPS 扫描图谱, Pb 的特征峰是 $4\text{f}_{7/2}$, $4\text{f}_{5/2}$ 只是伴峰。其自旋轨道分裂 $\Delta(4\text{f}_{(7/2)} \sim 4\text{f}_{(5/2)})$ 为 4.84 eV 。

综合 XPS 数据,得出 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 样品中 Pb 元素的价态为 $+4$ 。 PbO_2 纳米颗粒负载位置是 NRGO 层状结构中由氮元素所形成的缺陷。由于 PbO_2 纳米颗粒的负载,使得 PbO_2/NRGO 复合物的催化活性得到提高。 PbO_2 纳米颗粒起到了助催化作用。

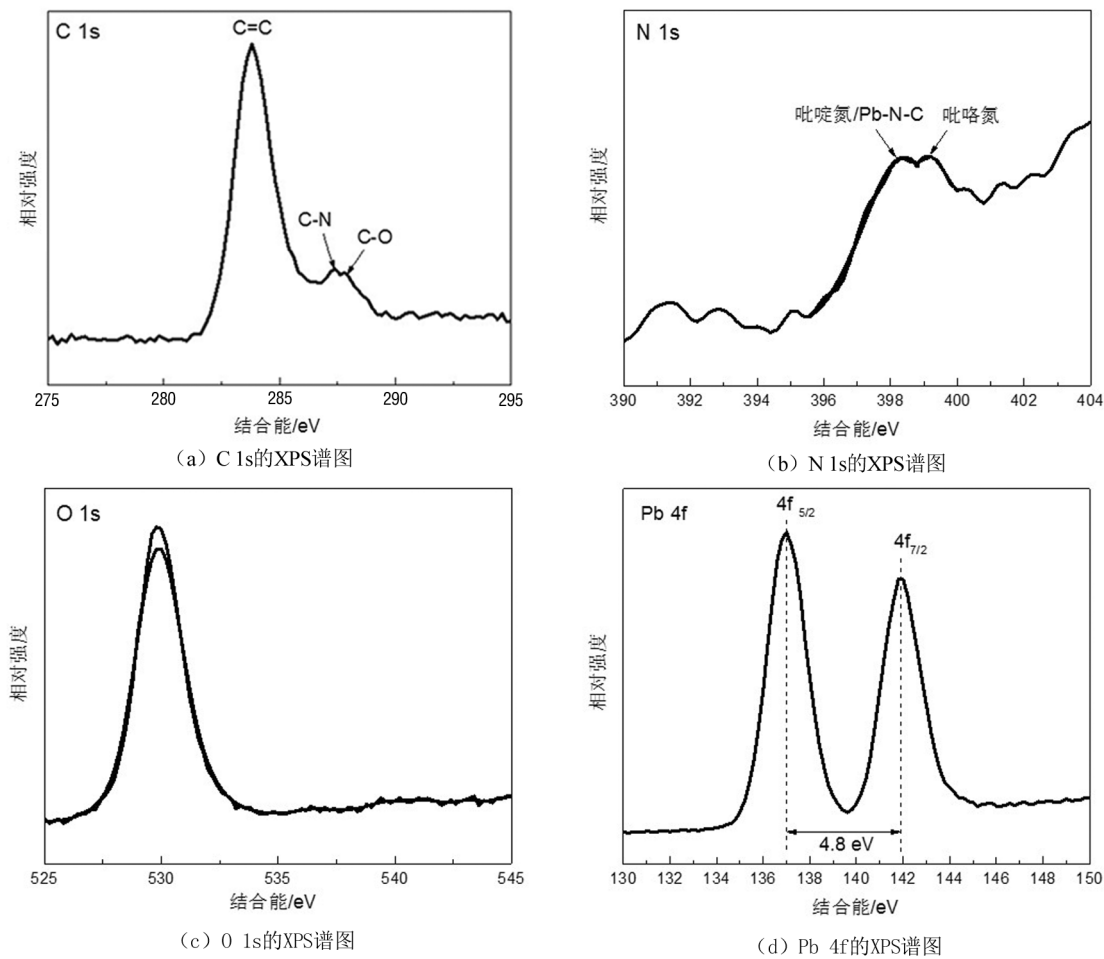


图 8 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 中 C、N、O 和 Pb 的 XPS 谱图

Fig.8 XPS survey spectrum of C, N, O and Pb in sample $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$

3 结论

- 1) 通过 RDE 测试结果可知, $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 催化剂的半坡电位为 0.68 V, NRGO 的半坡电位为 0.61 V。说明虽然 PbO_2 纳米颗粒本身没有催化活性, 却可以负载于 NRGO 层上, 增加其催化活性, 起到助催化作用。
- 2) 通过 I-T 曲线图可知, 12 000 s 后, $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 的相关电流比值为 62.35%, 商业 Pt/C

的相关电流比值为 49.91%, 说明在碱性条件下, $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 的电化学稳定性比商业 Pt/C 的稳定性好。

3) $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 催化剂在 ORR 反应过程中 H_2O_2 的生成率小于 7.5%, $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 催化剂进程中电子转移数为 3.91。说明 $\text{PbO}_2/\text{NRGO}-0.9$ 催化剂在 ORR 反应过程中更趋向于 4 电子过程。

参考文献:

[1] Yousafa B, Imran M, Uwitonze N, et al. Enhanced electrocatalytic performance of Pt_3Pd_1 alloys supported on CeO_2/C for methanol oxidation and oxygen reduction reactions[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(4): 2069–2079.

[2] Shinde S S, Lee C H, Sami A, et al. Scalable 3-D carbon nitride sponge as an efficient metal-free bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. ACS Nano, 2017, 11(1): 347–357.

[3] Wang J, Hao J, Liu D, et al. Porous boron carbon nitride nanosheets as efficient metal-free catalysts for the oxygen reduction

- reaction in both alkaline and acidic solutions[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(2): 306–312.
- [4] Li J, Zhang Y, Zhang X, et al. S, N dual-doped graphene-like carbon nanosheets as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9(1): 398–405.
- [5] Vij V, Tiwari J N, Kim K S. Covalent versus charge transfer modification of graphene/carbon-nanotubes with vitamin B1: Co/N/S-C catalyst toward excellent oxygen reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(25): 16045–16052.
- [6] Chen Z, Li K, Pu L. The performance of phosphorus (P)-doped activated carbon as a catalyst in air-cathode microbial fuel cells[J]. Bioresource Technology, 2014, 170(5): 379–384.
- [7] Kumar K, Canaff C, Rousseau J, et al. Effect of the oxide-carbon heterointerface on the activity of Co_3O_4 /NRGO nanocomposites toward ORR and OER[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(15): 7949–7958.
- [8] Ma X, He X. An enhanced oxygen electrode catalyst by incorporating CoO/SnO_2 nanoparticles in crumpled nitrogen-doped graphene in alkaline media[J]. Rsc Advances, 2016, 6(55): 50017–50026.
- [9] Lei Y, Zhao G, Zhang Y, et al. Highly efficient and mild electrochemical incineration: mechanism and kinetic process of refractory aromatic hydrocarbon pollutants on superhydrophobic PbO_2 anode[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(20): 7921–7927.
- [10] Zhang Y, Lin Y. Elevated Pb(II) release from the reduction of Pb(IV) corrosion product PbO_2 induced by bromide-catalyzed monochloramine decomposition[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19): 10931–10938.
- [11] Buzzo G S, Niquirilo R V, Suffredini H B. Active $\text{Pt-PbO}_x/\text{C}$ anodes to promote the formic acid oxidation in presence of sulfuric acid[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, 21(1): 185–190.
- [12] He W, Lu L. Revisiting the structure of graphene oxide for preparing new-style graphene-based ultraviolet absorbers[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(12): 2542–2549.
- [13] Cao M, Hu C, Peng G, et al. Selected-control synthesis of PbO_2 and Pb_3O_4 single-crystalline nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(17): 4982–4983.
- [14] Huang Y, Wu D, Arezod D, et al. Bipolar nitrogen-doped graphene frameworks as high-performance cathodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(4): 1588–1594.
- [15] Li Z, Wang Y, Chen Y. Controllable growth of MnO_x dual-nanocrystals on N-doped graphene as lithium-ion battery anode[J]. Rsc Advances, 2017, 7(11): 6396–6402.
- [16] Yuan W, Li J, Wang L, et al. Nanocomposite of N-doped TiO_2 nanorods and graphene as an effective electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 6(24): 21978–21985.
- [17] Zhang T, He C, Sun F, et al. Co_3O_4 nanoparticles anchored on nitrogen-doped reduced graphene oxide as a multifunctional catalyst for H_2O_2 reduction, oxygen reduction and evolution reaction[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 43638.
- [18] Zhang B, Xiao C, Xiang Y, et al. N-doped graphene quantum dots anchored on thermally reduced graphene oxide as an electrocatalyst for the oxygen reduction Reaction[J]. ChemElectrochem, 2016, 3(6): 864–870.
- [19] Chen P, Wang L, Wang G, et al. N-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(12): 4095–4103.

(责任编辑: 陈雯)